



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109585759 B

(45) 授权公告日 2021.11.09

(21) 申请号 201811282611.4

H01M 50/417 (2021.01)

(22) 申请日 2018.10.31

H01M 50/44 (2021.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 50/491 (2021.01)

申请公布号 CN 109585759 A

H01M 50/457 (2021.01)

(43) 申请公布日 2019.04.05

H01M 10/0525 (2010.01)

(73) 专利权人 东莞理工学院

H01M 10/0565 (2010.01)

地址 523808 广东省东莞市松山湖大学路  
一号

D04H 1/728 (2012.01)

专利权人 北京赛知科技有限公司

(56) 对比文件

(72) 发明人 彭辉 肖伟

CN 103700797 A, 2014.04.02

(74) 专利代理机构 北京知汇林知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11794

CN 204289580 U, 2015.04.22

代理人 杨华

CN 106356487 A, 2017.01.25

CN 106192369 A, 2016.12.07

CN 106784542 A, 2017.05.31

CN 108716025 A, 2018.10.30

审查员 韩晴晴

(51) Int. Cl.

H01M 50/403 (2021.01)

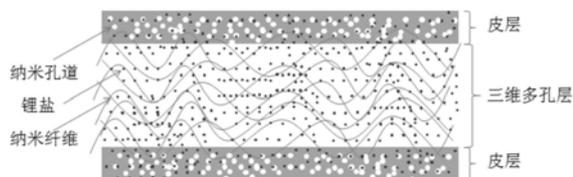
权利要求书3页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种类凝胶结构锂电隔膜、制备方法及其全固  
态锂电池

(57) 摘要

本发明提供了一种类凝胶结构锂电隔膜、制  
备方法及全固态锂电池。该锂电隔膜包括上、下  
表面皮层、中间三维孔道层,及填充在所述皮层  
和三维孔道层中的离子导电功能材料,所述的皮  
层具有纳米级孔道结构,所述的三维孔道层具有  
高孔隙率和微米级孔道结构,所述的离子导电功  
能材料为高分子树脂和锂盐的混合物。本发明通  
过在高孔隙率三维孔道层上、下表面复合皮层,  
在保持较高离子导电能力的基础上,可改善隔膜  
的电解液保持能力,保证隔膜在剧烈机械运动下  
电解液不发生显著流动,保持类凝胶状态,有望  
应用于全固态锂离子电池,且本制备方法成本  
低、工艺简单,便于连续化生产。



1. 一种类凝胶结构锂电隔膜,其特征在于,所述隔膜包括上、下表面皮层、三维孔道层和离子导电功能填充材料;所述上、下表面皮层分别位于三维孔道层的上、下表面;所述上、下表面皮层和三维孔道层均具有孔道结构,所述离子导电功能填充材料位于所述孔道结构中;

所述三维孔道层的制备原料包括熔点高于150℃耐热高分子树脂,孔道结构的平均孔径为10-50微米,孔隙率为80%-90%微米;厚度为15-50微米;将浓度为8%-25%的高分子树脂溶液通过静电纺丝技术制备成纳米纤维膜后干燥即得所述三维孔道层;

所述上、下表面皮层的制备原料包括熔点高于150℃耐热高分子树脂,孔道结构的平均孔径范围为0.2微米-1.0微米,厚度为0.5-5微米;上表面和下表面皮层的制备方法包括,将浓度为6%-18%的高分子树脂溶液刮制在三维孔道层的上表面和下表面,干燥后即得所述上、下表面皮层;

所述离子导电功能填充材料的制备原料包括具有良好的锂离子传递功能的高分子树脂和锂盐,高分子树脂和锂盐的质量比为1:2-1:10;将上、下表面具有上、下表面皮层的三维孔道层浸入高分子树脂和锂盐的混合溶液中,静置后取出干燥即得所述一种类凝胶结构锂电隔膜。

2. 根据权利要求1所述的一种类凝胶结构锂电隔膜,其特征在于,所述隔膜还包括下述1)-13)所述中的至少一种:

1) 所述上、下表面皮层的制备原料中的耐热高分子树脂为聚偏氟乙烯树脂;

2) 所述上或下表面皮层的厚度为0.6微米;

3) 所述三维孔道层的制备原料中的耐热高分子树脂为聚酰亚胺、聚酰胺酸、聚苯醚和/或聚丙烯腈;

4) 所述三维孔道层的孔道结构的平均孔径为26微米;

5) 所述三维孔道层的孔道结构的孔隙率为87%;

6) 所述三维孔道层的厚度为15微米;

7) 所述离子导电功能填充材料的制备原料中的高分子树脂为聚环氧乙烷和/或聚环氧丙烷;

8) 所述锂盐为 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiTFSI}$ 和/或 $\text{LiBOB}$ ;所述高分子树脂和锂盐之间属于物理和/或化学结合;

9) 所述上、下表面皮层和所述三维孔道层构成类凝胶状的骨架结构,且与所述离子导电功能填充材料间属于物理结合;

10) 所述静电纺丝的电压为12kV-35kV、纺丝针头直径为0.3mm-1.2mm、纳米纤维接收距离为10cm-22cm;和/或所述纳米纤维膜在80摄氏度-150摄氏度烘干干燥;

11) 将高分子树脂溶液刮制在三维孔道层的上和下表面后,夹在玻璃板或钢板间干燥;或在空气湿度为35%-95%、温度为80摄氏度-120摄氏度下处理12小时-48小时干燥;

12) 所述混合溶液的制备方法包括机械搅拌或球磨搅拌;

13) 所述静置包括密封后在50-60摄氏度下保持3-12小时,静置后在100-120摄氏度下烘干干燥。

3. 根据权利要求2所述的锂电隔膜,其特征在于,所述隔膜还包括下述1)-3)所述中的至少一种:

- 1) 所述三维孔道层的制备原料中的耐热高分子树脂为聚丙烯腈;
- 2) 所述离子导电功能填充材料的制备原料中的高分子树脂为聚环氧乙烷;
- 3) 所述锂盐为LiTFSI。

4. 一种类凝胶结构锂电隔膜的制备方法,其特征在于,包括下述步骤:

a将浓度为8%-25%的熔点高于150℃的耐热高分子树脂溶液通过静电纺丝技术制备成纳米纤维膜后干燥即得三维孔道层,所述三维孔道层的平均孔径为10-50微米、孔隙率为80%-90%微米、厚度为15-50微米;

b将浓度为6%-18%的熔点高于150℃的耐高温高分子树脂溶液刮制在三维孔道层的上和下表面,干燥后即得上和下表面皮层,所述上和下表面皮层的平均孔径范围为0.2微米-1.0微米、厚度为0.5-5微米;

c将上、下表面具有上、下表面皮层的三维孔道层浸入具有良好的锂离子传递功能的高分子树脂和锂盐的混合溶液中,静置后取出干燥即得类凝胶结构锂电隔膜;所述混合溶液中,高分子树脂和锂盐的质量比为1:2-1:10。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述制备方法还包括下述1)-14)所述中的至少一种:

- 1) 步骤a中,所述高分子树脂包括聚酰亚胺、聚酰胺酸、聚苯醚和/或聚丙烯腈;
- 2) 步骤a中,所述高分子树脂溶液的浓度为12%、18%、13%或25%;
- 3) 步骤a中,所述高分子树脂溶液的溶剂包括N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮或二甲基亚砷;
- 4) 步骤a中,所述高分子树脂溶液的制备方法包括机械搅拌;
- 5) 步骤a中,将所述纳米纤维膜夹在玻璃板或钢板间干燥;或在80摄氏度-150摄氏度烘干干燥;
- 6) 步骤b中,所述高分子树脂溶液的溶剂包括有机溶剂;
- 7) 步骤b中,所述高分子树脂溶液的制备方法包括在45摄氏度下、150转/分钟的机械搅拌下处理8-12小时;
- 8) 步骤b中,夹在玻璃板或钢板间干燥;或所述干燥包括在空气湿度为35%-95%、温度为80摄氏度-120摄氏度下处理12小时-48小时干燥;
- 9) 步骤c中,所述锂盐包括LiPF<sub>6</sub>、LiCl、LiAlCl<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiTFSI和/或LiBOB;
- 10) 步骤c中,所述混合溶液的溶剂为水;
- 11) 步骤c中,所述混合溶液的固含量为4%-10%;
- 12) 步骤c中,所述混合溶液的制备方法包括机械搅拌或球磨搅拌;
- 13) 步骤c中,所述静置包括密封后在50-60摄氏度下保持3-12小时;
- 14) 步骤c中,所述干燥包括在100-120摄氏度下烘干。

6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述制备方法还包括下述1)-8)所述中的至少一种:

- 1) 步骤a中,所述高分子树脂为聚丙烯腈;
- 2) 步骤a中,静电纺丝的电压为12kV-35kV、纺丝针头直径为0.3mm-1.2mm,纳米纤维接收距离为10cm-22cm;

- 3) 步骤b中,所述高分子树脂为聚偏氟乙烯树脂;
- 4) 步骤c中,所述高分子树脂包括聚环氧乙烷和/或聚环氧丙烷;
- 5) 步骤c中,所述锂盐包括 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 和/或 $\text{LiTFSI}$ ;
- 6) 步骤c中,所述干燥包括夹在玻璃板或钢板间干燥;
- 7) 步骤a制备得到的三维孔道层的厚度为15-30微米;
- 8) 步骤c中,所述干燥温度为100摄氏度。

7. 权利要求1-3任一项所述锂电隔膜或权利要求4-6任一方法的应用,其特征在于,所述应用包括用于制备锂电池或其相关产品。

8. 一种锂电池,其特征在于,所述锂电池包括权利要求1-3任一项所述锂电隔膜,或者权利要求4-6任一所述方法制备的锂电隔膜。

9. 根据权利要求8所述的锂电池,其特征在于,将权利要求1-3任一项所述锂电隔膜,或者权利要求4-6任一所述方法制备的锂电隔膜冲成一定尺寸的圆片,再将锂离子电池的正极片、所述圆片和负极片层叠在一起,装入电池壳中,然后封装即得。

## 一种类凝胶结构锂电隔膜、制备方法及全固态锂电池

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池用隔膜材料及锂电池的制备领域,具体涉及一种类凝胶结构锂电隔膜、制备方法及全固态锂电池。

### 背景技术

[0002] 自从1991年SONY公司率先实现锂离子电池商业化后,锂离子电池逐渐从手机电池拓展到其它消费电子,并不断拓展至电动自行车、电动汽车、规模储能、航空航天等应用领域,且性能不断提升。但是对于能量密度越来越高的采用液态电解质的锂离子电池,尽管从材料、电极、电芯、模组、电源管理、热管理、系统设计等各个层面采取了多种改进措施,安全性问题依然很突出,热失控难以彻底避免。近年来,在新能源汽车领域不断报道的汽车起火、爆炸事故不断向人们敲响警钟,开发新型电池材料或新型电池成为迫在眉睫的严峻问题。

[0003] 与液态锂离子电池不同,全固态锂离子电池采用固态电解质,有望从根本主解决电池安全性问题,是电动汽车和规模化储能理想的化学电源。与传统电解液锂离子电池相比具有的优势有:(1)完全消除了电解液腐蚀和泄露的安全隐患,热稳定性更高;(2)不必封装液体,支持串行叠加排列和双极结构,提高生产效率;(3)由于固体电解质的固态特性,可以叠加多个电极;(4)电化学稳定窗口宽(可达5V以上),可以匹配高电压电极材料。

[0004] 对于固态电池来说,选用合适的固态电解质材料是电池设计的核心内容,一般对电解质的性能要求有以下:(1)具有高的室温电导率;(2)电子无法通过,锂离子能够通过;(3)电化学窗口宽;(4)热稳定性好、耐潮湿环境、机械性能优良。

[0005] 目前,研究较多的聚合物固体电解质是PEO(聚环氧乙烷)及其衍生物络合锂盐类聚合物电解质。PEO类聚合物在较高的温度下也有很好的离子电导率,且加工性能好。但PEO类聚合物电解质也存在室温离子电导率低、与金属锂负极的相容性差等问题,同时存在机械强度低的问题。

### 发明内容

[0006] 本发明针对传统PEO基固态电解质的电导率低、机械强度低等问题,从材料选取和结构设计等角度大胆创新,提供一种类凝胶结构锂电隔膜、制备方法及全固态锂电池。本发明通过在高孔隙率三维孔道层上、下表面复合皮层,在保持较高离子导电能力的基础上,可改善隔膜的电解液保持能力,保证隔膜在剧烈机械运动下电解液不发生显著流动,保持类凝胶状态。用本发明方法制备的锂电隔膜显示出较高的离子电导率和良好机械强度和极好的耐高温性。用本发明方法制备的全固态锂电池显示出较好循环充放电性能和循环性能,且安全性较传统液态锂离子电池显著提高。本发明隔膜材料的开发有望为全固态锂电池的技术进步提供促进作用,且本发明方法生产工艺简单、成本低、环境友好,可满足大规模工业化生产的需要。

[0007] 本发明的一个目的在于提供一种锂电隔膜,所述隔膜包括上、下表面皮层、三维孔

道层和离子导电功能填充材料；所述上、下表面皮层分别位于三维孔道层的上、下表面；所述上、下表面皮层和三维孔道层均具有孔道结构，所述离子导电功能填充材料位于所述孔道结构中。

[0008] 具体的，所述隔膜还包括下述1) -13) 所述中的至少一种：

[0009] 1) 上、下表面皮层的制备原料包括高分子树脂；具体的，上、下表面皮层的制备原料包括耐热高分子树脂；所述耐热包括高分子树脂的熔点高于150℃；再具体的，上、下表面皮层的制备原料包括聚偏氟乙烯树脂；

[0010] 2) 上、下表面皮层的孔道结构为微米和/或纳米级孔道结构；具体的，所述孔道结构的平均孔径范围为0.2微米-1.0微米；

[0011] 3) 上或下表面皮层的厚度为0.5-5微米；具体的，上或下表面皮层的厚度为0.5、0.2、0.6或2.0微米；优选0.6微米；

[0012] 4) 上、下表面皮层和三维孔道层紧密结合；

[0013] 5) 三维孔道层的制备原料包括高分子树脂；具体的，三维孔道层的制备原料包括耐热高分子树脂；所述耐热包括高分子树脂的熔点高于150℃；再具体的，三维孔道层的制备原料包括聚酰亚胺、聚酰胺酸、聚苯醚和/或聚丙烯腈；优选聚丙烯腈；

[0014] 6) 三维孔道层的孔道结构为微米级孔道结构；具体的，三维孔道层的孔道结构的平均孔径大于10微米；再具体的，三维孔道层的孔道结构的平均孔径为10-50微米；还具体的，三维孔道层的孔道结构的平均孔径为22、45、26或10微米；优选26微米；

[0015] 7) 三维孔道层的孔道结构的孔隙率大于70%；再具体的，三维孔道层的孔道结构的孔隙率为80%-90%；还具体的，三维孔道层的孔道结构的孔隙率为84%、90%、87%或83%；优选87%；

[0016] 8) 三维孔道层的厚度为15-50微米；具体的，三维孔道层的厚度为25、20、15或30微米；优选15微米；

[0017] 9) 所述离子导电功能填充材料的制备原料包括高分子树脂和锂盐；具体的，所述高分子树脂包括具有良好的锂离子传递功能的高分子树脂；再具体的，所述高分子树脂包括聚环氧乙烷和/或聚环氧丙烷；优选聚环氧乙烷；具体的，所述锂盐包括LiPF<sub>6</sub>、LiCl、LiAlCl<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiTFSI和/或LiBOB；再具体的，所述锂盐包括LiPF<sub>6</sub>、LiCl、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>和/或LiTFSI；优选LiTFSI；具体的，所述高分子树脂和锂盐之间属于物理和/或化学结合；

[0018] 10) 上、下表面皮层和三维孔道层构成类凝胶状的骨架结构，且与离子导电功能填充材料间属于物理结合；

[0019] 11) 三维孔道层的制备方法包括，将高分子树脂溶液制备成纳米纤维膜后干燥即得；具体的，所述高分子树脂包括耐热高分子树脂；所述耐热包括高分子树脂的熔点高于150℃；再具体的，所述高分子树脂包括聚酰亚胺、聚酰胺酸、聚苯醚和/或聚丙烯腈；优选聚丙烯腈；

[0020] 具体的，所述高分子树脂溶液的浓度为8%-25%；再具体的，所述高分子树脂溶液的浓度为12%、18%、13%或25%；优选13%；

[0021] 具体的，所述高分子树脂溶液的溶剂包括有机溶剂；再具体的，所述有机溶剂包括N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮或二甲基亚砷；优选二甲基亚砷；

- [0022] 具体的,所述高分子树脂溶液的制备方法包括机械搅拌;
- [0023] 具体的,所述高分子树脂溶液为澄清溶液;
- [0024] 具体的,所述制备成纳米纤维膜包括通过静电纺丝技术制备纳米纤维膜;再具体的,所述静电纺丝的电压为12kV-35kV、纺丝针头直径为0.3mm-1.2mm和/或纳米纤维接收距离为10cm-22cm;还具体的,所述静电纺丝的电压为18kV、12kV或22kV;优选22kV;纺丝针头直径为0.5mm、0.9mm、0.6mm或1.2mm;优选1.2mm;和/或纳米纤维接收距离为14cm、10cm或16cm;优选16cm;
- [0025] 具体的,所述干燥包括将所述纳米纤维膜夹在玻璃板或钢板间干燥;和/或所述干燥包括在80摄氏度-150摄氏度烘干;再具体的,所述干燥包括在130摄氏度、150摄氏度或120摄氏度烘干;优选150摄氏度;
- [0026] 所述玻璃板包括2mm厚玻璃板;
- [0027] 12) 上或下表面皮层的制备方法包括,将高分子树脂溶液刮制在三维孔道层的上或下表面,干燥后即得;具体的,所述高分子树脂包括耐热高分子树脂;所述耐热包括高分子树脂的熔点高于150℃;再具体的,所述高分子树脂为聚偏氟乙烯树脂;
- [0028] 具体的,可根据设计需要调整高分子树脂溶液的浓度,进而调整上或下表面皮层与三维孔道层间的界面结合特性;
- [0029] 具体的,所述高分子树脂溶液的浓度为6%-18%;再具体的,所述高分子树脂溶液的浓度为10%、15%、9%或6%;优选9%;
- [0030] 具体的,所述高分子树脂溶液的溶剂包括有机溶剂;再具体的,所述有机溶剂为丙酮;
- [0031] 具体的,所述高分子树脂溶液的制备方法包括机械搅拌;再具体的,所述高分子树脂溶液的制备方法包括在45摄氏度下、150转/分钟的机械搅拌下处理8-12小时;
- [0032] 具体的,所述高分子树脂溶液为澄清溶液;
- [0033] 具体的,所述干燥包括夹在玻璃板或钢板间干燥;和/或所述干燥包括在空气湿度为35%-95%、温度为80摄氏度-120摄氏度下处理12小时-48小时;再具体的,所述干燥包括在空气湿度为55%、35%、60%或90%温度为80摄氏度、100摄氏度或120摄氏度下处理12小时、24小时或48小时;优选在空气湿度为60%温度为120摄氏度下处理24小时;
- [0034] 所述玻璃板包括2mm厚玻璃板;
- [0035] 13) 所述隔膜制备方法包括,将上、下表面具有上、下表面皮层的三维孔道层浸入高分子树脂和锂盐的混合溶液中,静置后取出干燥即得;具体的,所述高分子树脂包括具有良好的锂离子传递功能的高分子树脂;再具体的,所述高分子树脂包括聚环氧乙烷和/或聚环氧丙烷;优选聚环氧乙烷;
- [0036] 具体的,所述锂盐包括LiPF<sub>6</sub>、LiCl、LiAlCl<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiTFSI和/或LiBOB;再具体的,所述锂盐包括LiPF<sub>6</sub>、LiCl、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>和/或LiTFSI;优选LiTFSI;
- [0037] 具体的,所述混合溶液的溶剂为水;
- [0038] 具体的,所述混合溶液中,高分子树脂和锂盐的质量比为1:2-1:10;再具体的,所述混合溶液中,高分子树脂和锂盐的质量比为1:5、1:10、1:6或1:2;优选1:6;
- [0039] 具体的,所述混合溶液的固含量为4%-10%;再具体的,所述混合溶液的固含量为6%、15%、4.5%或10%;优选4.5%;

- [0040] 具体的,所述混合溶液的制备方法包括机械搅拌或球磨搅拌;
- [0041] 具体的,所述静置包括密封后在50-60摄氏度下保持3-12小时;优选50摄氏度下保持3小时;
- [0042] 具体的,所述干燥包括在100-120摄氏度下烘干;优选100摄氏度;
- [0043] 具体的,所述干燥包括夹在玻璃板或钢板间干燥。
- [0044] 本发明的另一个目的是提供一种锂电隔膜的制备方法,所述制备方法包括下述步骤a-c:
- [0045] a将高分子树脂溶液制备成纳米纤维膜后干燥即得三维孔道层;
- [0046] b将高分子树脂溶液刮制在三维孔道层的上或下表面,干燥后即得上或下表面皮层;
- [0047] c将上、下表面具有上、下表面皮层的三维孔道层浸入高分子树脂和锂盐的混合溶液中,静置后取出干燥即得锂电隔膜。
- [0048] 具体的,所述制备方法还包括下述1)-25)所述中的至少一种:
- [0049] 1) 步骤a中,所述高分子树脂包括耐热高分子树脂;
- [0050] 所述耐热包括高分子树脂的熔点高于150℃;
- [0051] 2) 步骤a中,所述高分子树脂溶液的浓度为8%-25%;具体的,所述高分子树脂溶液的浓度为12%、18%、13%或25%;优选13%;
- [0052] 3) 步骤a中,所述高分子树脂溶液的溶剂包括有机溶剂;具体的,所述有机溶剂包括N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮或二甲基亚砷;优选二甲基亚砷;
- [0053] 4) 步骤a中,所述高分子树脂溶液的制备方法包括机械搅拌;
- [0054] 具体的,所述高分子树脂溶液为澄清溶液;
- [0055] 5) 步骤a中,所述制备成纳米纤维膜包括通过静电纺丝技术制备纳米纤维膜;
- [0056] 6) 步骤a中,所述干燥包括将所述纳米纤维膜夹在玻璃板或钢板间干燥;和/或所述干燥包括在80摄氏度-150摄氏度烘干;具体的,所述干燥包括在130摄氏度、150摄氏度或120摄氏度烘干;优选150摄氏度;所述玻璃板包括2mm厚玻璃板;
- [0057] 7) 步骤b中,所述高分子树脂包括耐热高分子树脂;
- [0058] 所述耐热包括高分子树脂的熔点高于150℃;
- [0059] 8) 步骤b中,可根据设计需要调整高分子树脂溶液的浓度,进而调整上或下表面皮层与三维孔道层间的界面结合特性;
- [0060] 9) 步骤b中,所述高分子树脂溶液的浓度为6%-18%;具体的,所述高分子树脂溶液的浓度为10%、15%、9%或6%;优选9%;
- [0061] 10) 步骤b中,所述高分子树脂溶液的溶剂包括有机溶剂;具体的,所述有机溶剂为丙酮;
- [0062] 11) 步骤b中,所述高分子树脂溶液的制备方法包括机械搅拌;具体的,所述高分子树脂溶液的制备方法包括在45摄氏度下、150转/分钟的机械搅拌下处理8-12小时;
- [0063] 具体的,所述高分子树脂溶液为澄清溶液;
- [0064] 12) 步骤b中,所述干燥包括夹在玻璃板或钢板间干燥;和/或所述干燥包括在空气湿度为35%-95%、温度为80摄氏度-120摄氏度下处理12小时-48小时;具体的,所述干燥包括在空气湿度为55%、35%、60%或90%温度为80摄氏度、100摄氏度或120摄氏度下处理12

- 小时、24小时或48小时；优选在空气湿度为60%温度为120摄氏度下处理24小时；
- [0065] 所述玻璃板包括2mm厚玻璃板；
- [0066] 13) 步骤c中，所述高分子树脂包括具有良好的锂离子传递功能的高分子树脂；
- [0067] 14) 步骤c中，所述锂盐包括LiPF<sub>6</sub>、LiCl、LiAlCl<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiTFSI和/或LiBOB；
- [0068] 15) 步骤c中，所述混合溶液的溶剂为水；
- [0069] 16) 步骤c中，所述混合溶液中，高分子树脂和锂盐的质量比为1:2-1:10；具体的，所述混合溶液中，高分子树脂和锂盐的质量比为1:5、1:10、1:6或1:2；优选1:6；
- [0070] 17) 步骤c中，所述混合溶液的固含量为4%-10%；具体的，所述混合溶液的固含量为6%、15%、4.5%或10%；优选4.5%；
- [0071] 18) 步骤c中，所述混合溶液的制备方法包括机械搅拌或球磨搅拌；
- [0072] 19) 步骤c中，所述静置包括密封后在50-60摄氏度下保持3-12小时；优选50摄氏度下保持3小时；
- [0073] 20) 步骤c中，所述干燥包括在100-120摄氏度下烘干；优选100摄氏度；
- [0074] 21) 步骤a制备得到的三维孔道层的孔道结构为微米级孔道结构；
- [0075] 22) 步骤a制备得到的三维孔道层的孔道结构的孔隙率大于70%；
- [0076] 23) 步骤a制备得到的三维孔道层的厚度为15-50微米；
- [0077] 24) 步骤b制备得到的上或下表面皮层的孔道结构为微米和/或纳米级孔道结构；
- [0078] 25) 步骤b制备得到的上或下表面皮层的厚度为0.5-5微米；具体的，上或下表面皮层的厚度为0.5、0.2、0.6或2.0微米；优选0.6微米。
- [0079] 再具体的，所述制备方法还包括下述1)-10)所述中的至少一种：
- [0080] 1) 步骤a中，所述高分子树脂包括聚酰亚胺、聚酰胺酸、聚苯醚和/或聚丙烯腈；优选聚丙烯腈；
- [0081] 2) 步骤a中，所述制备成纳米纤维膜为通过静电纺丝技术制备纳米纤维膜，所述静电纺丝的电压为12kV-35kV、纺丝针头直径为0.3mm-1.2mm和/或纳米纤维接收距离为10cm-22cm；
- [0082] 具体的，所述静电纺丝的电压为18kV、12kV或22kV；优选22kV；纺丝针头直径为0.5mm、0.9mm、0.6mm或1.2mm；优选1.2mm；和/或纳米纤维接收距离为14cm、10cm或16cm；优选16cm；
- [0083] 3) 步骤b中，所述高分子树脂为聚偏氟乙烯树脂；
- [0084] 4) 步骤c中，所述高分子树脂包括聚环氧乙烷和/或聚环氧丙烷；优选聚环氧乙烷；
- [0085] 5) 步骤c中，所述锂盐包括LiPF<sub>6</sub>、LiCl、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>和/或LiTFSI；优选LiTFSI；
- [0086] 6) 步骤c中，所述干燥包括夹在玻璃板或钢板间干燥；
- [0087] 7) 步骤a制备得到的三维孔道层的孔道结构的平均孔径大于10微米；具体的，三维孔道层的孔道结构的平均孔径为10-50微米；再具体的，三维孔道层的孔道结构的平均孔径为22、45、26或10微米；优选26微米；
- [0088] 8) 步骤a制备得到的三维孔道层的孔道结构的的孔隙率为80%-90%微米；具体的，三维孔道层的孔道结构的孔隙率为84%、90%、87%或83%；优选87%；
- [0089] 9) 步骤a制备得到的三维孔道层的厚度为15-30微米；具体的，三维孔道层的厚度

为25、20、15或30微米；优选15微米；

[0090] 10) 步骤b制备得到的上或下表面皮层的孔道结构的平均孔径范围为0.2微米-1.0微米。

[0091] 本发明的再一个目的是提供本发明任一所述方法直接制备得到的锂电隔膜。

[0092] 本发明的再一个目的是提供本发明任一所述锂电隔膜的应用。具体的，所述应用包括用于制备锂电池和/或其相关产品。

[0093] 本发明的再一个目的是提供本发明任一所述方法的应用。具体的，所述应用包括用于制备锂电隔膜、锂电池和/或其相关产品。

[0094] 本发明的还一个目的是提供一种锂电池，所述锂电池包括下述1) -2) 所述中的至少一种：

[0095] 1) 本发明任一所述锂电隔膜；

[0096] 2) 制备方法包括：将本发明任一所述锂电隔膜冲成一定尺寸的圆片，再将锂离子电池的正极片、所述圆片和负极片层叠在一起，装入电池壳中，然后封装即得。

[0097] 所述一定尺寸包括适用于现有固态锂电池的尺寸。

[0098] 具体的，将市售锂离子电池正极片、本发明所述任一锂电隔膜冲成一定尺寸的圆片，在含有惰性气体的手套箱中将正极片、所述圆片和锂金属负极片层叠在一起，装入电池壳中，然后封装获得全固态锂电池

[0099] 如无特殊说明，本发明所涉及的百分数均为质量百分数。

[0100] 本发明提供的一种类凝胶结构锂电隔膜、制备方法及全固态锂电池，至少具有以下优点：

[0101] 根据本发明方法得到的类凝胶结构锂电隔膜显示出优越的离子导电性，在室温下锂离子电导率为0.6mS/cm，且该锂电隔膜的机械拉伸强度达到35MPa，完全满足全固态锂电池的装配需要；鉴于本发明锂电隔膜的微米-纳米梯度孔道结构，可显著改善固态锂电池中电解液与电极的界面关系，降低电池的界面接触电阻；本发明隔膜装配到全固态锂电池中，在0.5C-2C一系列充放电条件下均显示与液态锂离子电池相当的充放电容量，且循环300次后全固态电池的放电容量衰减百分比明显小于液态锂离子电池；在120摄氏度下对电池进行烘烤实验，全固态锂电池未发生起火、冒烟现象，而液态锂离子电池均不同程度发生起火、冒烟事故。即，本发明锂电隔膜既可以改善电池性能，又可以提高电池安全性。同时，本发明的制备方法工艺简单，适合规模化生产的特点。

## 附图说明

[0102] 此处所说明的附图用来提供对本申请的进一步理解，构成本申请的一部分，并不构成对本申请的不当限定。在附图中：

[0103] 图1为本发明提供的类凝胶结构锂电隔膜的结构示意图。

## 具体实施方式

[0104] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明，均为常规方法。

[0105] 下述实施例中所用的材料等，如无特殊说明，均可从商业途径得到。

[0106] 下述实施例及其具体说明用于解释和理解本发明，并不构成对本发明的不当限

定。

[0107] 下述实施例中如无特殊说明,涉及的百分数均为质量百分数。

[0108] 实施例1

[0109] 三维孔道层的制备:取适量聚酰亚胺树脂,室温下缓慢加至N,N-二甲基甲酰胺中,在200转/分钟的机械搅拌下处理6小时,获得浓度为12%的澄清树脂溶液;在18kV静电高压、14cm接收距离下,以0.5mm针头利用上述溶液进行静电纺丝制备纳米纤维膜,并将该膜用两块2mm厚玻璃板夹持,在150摄氏度下干燥处理6小时,最后获得厚度为25微米的三维孔道层,其平均孔径为22微米,孔隙率达到84%。

[0110] 表面皮层的制备:取适量聚偏氟乙烯,缓慢加至丙酮中,在45摄氏度下、150转/分钟的机械搅拌下处理8小时,获得浓度为10%的澄清溶液;利用刮刀在三维孔道层表面刮制厚度为1.0微米的皮层,将该膜用两块2mm厚玻璃板夹持,在温度为80摄氏度、湿度为55%的环境下干燥处理24小时,获得单侧皮层,采用同样方法在三维孔道层另一侧制备皮层。最终,获得本发明隔膜的三维骨架,单侧皮层厚度约为0.5微米。

[0111] 填充导电功能材料:按照质量比为1:5,配制聚环氧乙烷与LiPF<sub>6</sub>的水溶液,固含量为6%,采用600转/分钟机械搅拌混合该溶液6小时,并在45摄氏度下保持12小时,获得功能溶液;将上述三维骨架浸入过量的功能溶液中,密封后在60摄氏度下保持3小时,取出三维骨架,进一步在120摄氏度下烘干处理,最终获得本发明的类凝胶结构锂电隔膜,厚度约为26微米。

[0112] 隔膜基本性能测试:

[0113] 离子电导率:本发明隔膜的室温离子电导率为0.3mS/cm;

[0114] 机械强度:本发明隔膜的拉伸强度为25MPa;

[0115] 电池性能:本发明隔膜装配到全固态锂电池中,在0.5C电流下充放电,放电容量与同样正、负极的液态锂离子电池相当,循环300次后全固态电池的放电容量保持率较对比电池高3%;在120摄氏度下对电池进行烘烤实验,全固态锂电池未发生变化,而液态锂离子电池出现冒烟。

[0116] 实施例2

[0117] 三维孔道层的制备:取适量聚苯醚树脂,室温下缓慢加至N甲基吡咯烷酮中,在300转/分钟的机械搅拌下处理4小时,获得浓度为18%的澄清树脂溶液;在12kV静电高压、10cm接收距离下,以0.9mm针头利用上述溶液进行静电纺丝制备纳米纤维膜,并将该膜用两块2mm厚玻璃板夹持,在130摄氏度下干燥处理6小时,最后获得厚度为20微米的三维孔道层,其平均孔径为45微米,孔隙率达到90%。

[0118] 表面皮层的制备:取适量聚偏氟乙烯,缓慢加至丙酮中,在45摄氏度下、150转/分钟的机械搅拌下处理8小时,获得浓度为15%的澄清溶液;利用刮刀在三维孔道层表面刮制厚度为0.5微米的皮层,将该膜用两块2mm厚玻璃板夹持,在温度为100摄氏度、湿度为35%的环境下干燥处理24小时,获得单侧皮层,采用同样方法在三维孔道层另一侧制备皮层。最终,获得本发明隔膜的三维骨架,单侧皮层厚度约为0.2微米。

[0119] 填充导电功能材料:按照质量比为1:10,配制聚环氧乙烷与LiCl的水溶液,固含量为15%,采用600转/分钟球磨搅拌混合该溶液2小时,并在60摄氏度下保持8小时,获得功能溶液;将上述三维骨架浸入过量的功能溶液中,密封后在50摄氏度下保持3小时,取出三维

骨架,进一步在100摄氏度下烘干处理,最终获得本发明的类凝胶结构锂电隔膜,厚度约为20.4微米。

[0120] 隔膜基本性能测试:

[0121] 离子电导率:本发明隔膜的室温离子电导率为0.5mS/cm;

[0122] 机械强度:本发明隔膜的拉伸强度为32MPa;

[0123] 电池性能:本发明隔膜装配到全固态锂电池中,在0.5C电流下充放电,放电容量与同样正、负极的液态锂离子电池相当,循环300次后全固态电池的放电容量保持率较对比电池高5%;在120摄氏度下对电池进行烘烤实验,全固态锂电池未发生变化,而液态锂离子电池出现冒烟。

[0124] 实施例3

[0125] 三维孔道层的制备:取适量聚丙烯腈树脂,室温下缓慢加至二甲基亚砷中,在300转/分钟的机械搅拌下处理12小时,获得浓度为13%的澄清树脂溶液;在22kV静电高压、16cm接收距离下,以1.2mm针头利用上述溶液进行静电纺丝制备纳米纤维膜,并将该膜用两块2mm厚玻璃板夹持,在150摄氏度下干燥处理4小时,最后获得厚度为15微米的三维孔道层,其平均孔径为26微米,孔隙率达到87%。

[0126] 表面皮层的制备:取适量聚偏氟乙烯,缓慢加至丙酮中,在45摄氏度下、150转/分钟的机械搅拌下处理8小时,获得浓度为9%的澄清溶液;利用刮刀在三维孔道层表面刮制厚度为1.5微米的皮层,将该膜用两块2mm厚玻璃板夹持,在温度为120摄氏度、湿度为60%的环境下干燥处理24小时,获得单侧皮层,采用同样方法在三维孔道层另一侧制备皮层。最终,获得本发明隔膜的三维骨架,单侧皮层厚度约为0.6微米。

[0127] 填充导电功能材料:按照质量比为1:6,配制聚环氧乙烷与LiTFSI的水溶液,固含量为4.5%,采用200转/分钟机械搅拌混合该溶液6小时,并在50摄氏度下保持8小时,获得功能溶液;将上述三维骨架浸入过量的功能溶液中,密封后在50摄氏度下保持3小时,取出三维骨架,进一步在100摄氏度下烘干处理,最终获得本发明的类凝胶结构锂电隔膜,厚度约为16微米。

[0128] 隔膜基本性能测试:

[0129] 离子电导率:本发明隔膜的室温离子电导率为0.6mS/cm;

[0130] 机械强度:本发明隔膜的拉伸强度为35MPa;

[0131] 电池性能:本发明隔膜装配到全固态锂电池中,在2.0C电流下充放电,放电容量与同样正、负极的液态锂离子电池相当,循环300次后全固态电池的放电容量保持率较对比电池高8%;在120摄氏度下对电池进行烘烤实验,全固态锂电池未发生变化,而液态锂离子电池出现冒烟。

[0132] 实施例4

[0133] 三维孔道层的制备:取适量聚酰胺酸树脂,室温下缓慢加至N,N-二甲基乙酰胺中,在200转/分钟的机械搅拌下处理24小时,获得浓度为25%的澄清树脂溶液;在12kV静电高压、14cm接收距离下,以0.6mm针头利用上述溶液进行静电纺丝制备纳米纤维膜,并将该膜用两块2mm厚玻璃板夹持,在120摄氏度下干燥处理4小时,最后获得厚度为30微米的三维孔道层,其平均孔径为10微米,孔隙率达到83%。

[0134] 表面皮层的制备:取适量聚偏氟乙烯,缓慢加至丙酮中,在45摄氏度下、150转/分

钟的机械搅拌下处理12小时,获得浓度为6%的澄清溶液;利用刮刀在三维孔道层表面刮制厚度为4.5微米的皮层,将该膜用两块2mm厚玻璃板夹持,在温度为80摄氏度、湿度为90%的环境下干燥处理12小时,获得单侧皮层,采用同样方法在三维孔道层另一侧制备皮层。最终,获得本发明隔膜的三维骨架,单侧皮层厚度约为2.0微米。

[0135] 填充导电功能材料:按照质量比为1:2,配制聚环氧乙烷与LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>的水溶液,固含量为10%,采用800转/分钟球磨搅拌混合该溶液3小时,并在40摄氏度下保持6小时,获得功能溶液;将上述三维骨架浸入过量的功能溶液中,密封后在50摄氏度下保持12小时,取出三维骨架,进一步在100摄氏度下烘干处理,最终获得本发明的类凝胶结构锂电隔膜,厚度约为34微米。

[0136] 隔膜基本性能测试:

[0137] 离子电导率:本发明隔膜的室温离子电导率为0.45mS/cm;

[0138] 机械强度:本发明隔膜的拉伸强度为22MPa;

[0139] 电池性能:本发明隔膜装配到全固态锂电池中,在1.0C电流下充放电,放电容量与同样正、负极的液态锂离子电池相当,循环300次后全固态电池的放电容量保持率较对比电池高2%;在120摄氏度下对电池进行烘烤实验,全固态锂电池未发生变化,而液态锂离子电池出现冒烟。

[0140] 实施例1-4结果表明,本发明提供的类凝胶结构锂电隔膜、制备方法及全固态锂电池,克服了传统固态电池用隔膜材料电导率低、机械强度差的问题,实现了全固态锂电池综合性能的提高,所制备的全固态锂离子电池在循环充放电性能、耐高温性能、倍率性能等方面更优于传统电池,且具有隔膜制备工艺简单、成本低等优点,无需昂贵的生产设备,操作简单,生产效率高,可实现大规模工业化生产。

[0141] 以上所述实施例仅表达了本发明的实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制,但凡采用等同替换或等效变换的形式所获得的技术方案,均应落在本发明的保护范围之内。

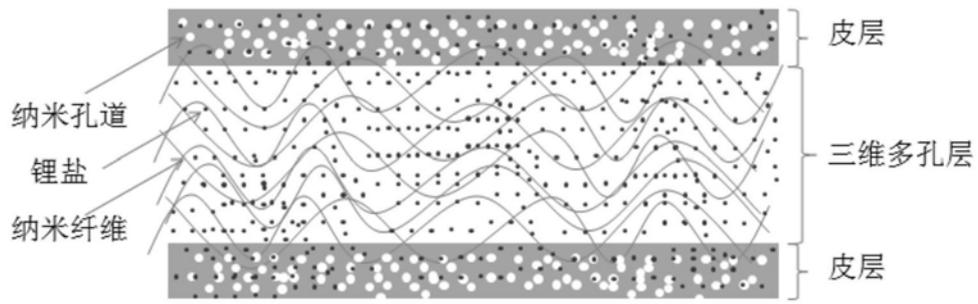


图1