



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104681764 A

(43) 申请公布日 2015.06.03

(21) 申请号 201510068558.8

(22) 申请日 2015.02.10

(71) 申请人 龙岩紫荆创新研究院

地址 364000 福建省龙岩市新罗区东肖镇东
肖北路1号龙岩学院行政中心楼106室

(72) 发明人 刘向文 李文锋

(74) 专利代理机构 厦门市新华专利商标代理有
限公司 35203

代理人 李宁

(51) Int. Cl.

H01M 2/16(2006.01)

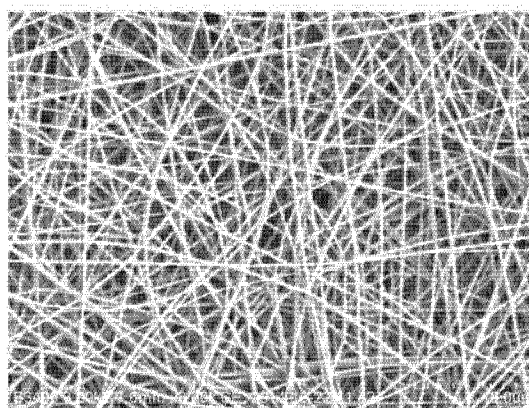
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种复合型锂离子电池陶瓷隔膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种复合型锂离子电池陶瓷隔膜,在陶瓷涂覆隔膜上进行单面或双面静电纺丝。制备方法:第1步,静电纺丝溶液制备;第2步,静电纺丝;第3步,将纺丝完成后得到的复合膜进行处理。本发明在现有的聚烯烃陶瓷涂覆隔膜和无纺布陶瓷涂覆隔膜表面进行静电纺丝,静电纺丝不但可以加固束缚陶瓷颗粒,防止脱落,而且,可以作为软质的缓冲层改善隔膜与电极表面的接触,降低隔膜与电池极片的界面阻抗,有利于提高电池的倍率放电和循环寿命等性能。



1. 一种复合型锂离子电池陶瓷隔膜,其特征在於:在陶瓷涂覆隔膜上进行单面或双面静电纺丝。

2. 如权利要求 1 所述的一种复合型锂离子电池陶瓷隔膜,其特征在於:所述的陶瓷涂覆隔膜为聚乙烯陶瓷涂层隔膜、聚丙烯陶瓷涂层隔膜、PP/PE/PP 陶瓷涂层隔膜和无纺布陶瓷涂层隔膜中的一种。

3. 如权利要求 1 所述的一种复合型锂离子电池陶瓷隔膜,其特征在於:所述陶瓷涂覆隔膜中所用的陶瓷为纳米无机颗粒,具体为三氧化二铝、二氧化硅、二氧化钛、钛酸钡、氧化镁、氧化锆、氧化锌、氮化硼、碳化硅和氮化硅中的一种或多种。

4. 如权利要求 1 所述的一种复合型锂离子电池陶瓷隔膜,其特征在於:所述静电纺丝采用聚乙烯醇 PVA、聚氧乙烯 PEO、纤维素、羟甲基纤维素、羧甲基纤维素、聚酰亚胺 PI、芳纶、聚丙烯腈 PAN、聚偏氟乙烯 PVDF、聚偏氟乙烯-六氟丙烯 PVDF-HFP、聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA 和芳砜纶中的一种或多种聚合物。

5. 如权利要求 1 所述的一种复合型锂离子电池陶瓷隔膜,其特征在於:所述静电纺丝的单面厚度范围为 1-15 μm ,静电纺丝的纤维直径范围为 10-1500nm。

6. 如权利要求 1 所述的一种复合型锂离子电池陶瓷隔膜,其特征在於制备方法包括以下步骤:

第 1 步,静电纺丝溶液制备:将静电纺丝所用聚合物溶解在溶剂中,其中聚合物在溶液中的质量百分比浓度为 5-30wt%,测定所述溶液的粘度在 100-3000mPa. S 之间;

第 2 步,静电纺丝:将配制好的静电纺丝溶液通过纳米纤维纺丝机在陶瓷隔膜上进行单面或双面连续静电纺丝,得到无纺布 / 纳米纤维复合膜,所述静电纺丝的条件为:温度 10-40 $^{\circ}\text{C}$,电压 20-50kV,纺丝速度为每分钟每米宽幅 1-10g,纳米纤维膜的单面厚度为:1-10 μm ;

第 3 步,将纺丝完成后得到的复合膜进行处理:在 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 1-5 分钟,得到一种复合型锂离子电池陶瓷隔膜。

一种复合型锂离子电池陶瓷隔膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电池隔膜技术领域,具体涉及一种复合型锂离子电池陶瓷隔膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池隔膜是用于阻隔锂离子电池正负极,避免短路。随着新能源汽车等领域的发展,传统锂离子电池隔膜如 PE (聚乙烯)、PP (聚丙烯)隔膜熔点低(低于 150℃)的缺点影响到了大功率锂离子电池的安全性,为此在传统聚烯烃隔膜的基础上,发展了陶瓷涂覆聚烯烃隔膜及陶瓷涂覆无纺布隔膜。如专利 CN104064713 公开的在聚烯烃隔膜和无纺布基础上进行陶瓷涂覆,提高隔膜使用安全性的同时,提高隔膜保持电解液的能力。但是在制作电池过程中,我们发现陶瓷涂覆隔膜容易发生掉粉(陶瓷粒子脱落)现象,陶瓷颗粒吸湿性强,且陶瓷涂覆面与电池极片的接触属于硬-硬接触,隔膜与电池极片的界面阻抗较大,影响电池的综合性能。

[0003] 静电纺丝是一种高效制备高分子纳米纤维隔膜技术,该技术利用聚合物高分子溶液在几千至几万伏的高压静电场作用下,克服高分子溶液的表面张力形成带电射流,并不断会出现加速、拉伸现象,伴随溶剂挥发,最终在接收装置上得到纳米级纤维膜。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种复合型锂离子电池陶瓷隔膜及其制备方法,以提高电池的倍率放电和循环寿命等性能。

[0005] 为了实现上述目的,本发明所采用的技术方案如下:

一种复合型锂离子电池陶瓷隔膜,在陶瓷涂覆隔膜上进行单面或双面静电纺丝。

[0006] 所述的陶瓷涂覆隔膜为聚乙烯陶瓷涂层隔膜、聚丙烯陶瓷涂层隔膜、PP/PE/PP 陶瓷涂层隔膜(上下两层 PP,中间 PE)和无纺布陶瓷涂层隔膜中的一种。

[0007] 所述陶瓷涂覆隔膜中所用的陶瓷为纳米无机颗粒,具体为三氧化二铝、二氧化硅、二氧化钛、钛酸钡、氧化镁、氧化锆、氧化锌、氮化硼、碳化硅和氮化硅中的一种或多种。

[0008] 所述静电纺丝采用聚乙烯醇(PVA)、聚氧乙烯(PEO)、纤维素、羟甲基纤维素、羧甲基纤维素、聚酰亚胺(PI)、芳纶、聚丙烯腈(PAN)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和芳砜纶中的一种或多种聚合物。

[0009] 所述静电纺丝的单面厚度范围为 1-15 μm ,静电纺丝的纤维直径范围为 10-1500nm。

[0010] 一种复合型锂离子电池陶瓷隔膜,其制备方法包括以下步骤:

第 1 步,静电纺丝溶液制备:将静电纺丝所用聚合物溶解在溶剂中,其中聚合物在溶液中的质量百分比浓度为 5-30wt%,测定所述溶液的粘度在 100-3000mPa. S 之间;

第 2 步,静电纺丝:将配制好的静电纺丝溶液通过纳米纤维纺丝机在陶瓷隔膜上进行单面或双面连续静电纺丝,得到无纺布/纳米纤维复合膜,所述静电纺丝的条件为:温

度 10-40℃, 电压 20-50kV, 纺丝速度为每分钟每米宽幅 1-10g, 纳米纤维膜的单面厚度为: 1-10 μm;

第 3 步, 将纺丝完成后得到的复合膜进行处理: 在 120℃烘箱中干燥 1-5 分钟, 得到一种复合型锂离子电池陶瓷隔膜。

[0011] 采用上述方案后, 本发明在现有的聚烯烃陶瓷涂覆隔膜和无纺布陶瓷涂覆隔膜表面进行静电纺丝, 静电纺丝不但可以加固束缚陶瓷颗粒, 防止脱落, 而且, 可以作为软质的缓冲层改善隔膜与电极表面的接触, 降低隔膜与电池极片的界面阻抗, 有利于提高电池的倍率放电和循环寿命等性能。

附图说明

[0012] 图 1 是一种复合型锂离子电池陶瓷隔膜表面的电镜照片。

具体实施方式

[0013] 实施例 1

1) 静电纺丝溶液制备: 将 PMMA 溶于 NMP (N-甲基吡咯烷酮) 中, 聚酰亚胺质量体积比浓度为 5wt %, 测定所述聚酰亚胺溶液的粘度为 100mPa. S。

[0014] 2) 静电纺丝: 将配制好的 PMMA 溶液静电纺丝溶液通过纳米纤维纺丝机在 PET 无纺布陶瓷隔膜上进行单面连续静电纺丝, 所述静电纺丝的条件为: 温度 10℃, 电压 20kV、纺丝速度为每分钟每米宽幅 1g, 纳米纤维膜的单面厚度为 1 μm。

[0015] 3) 将纺丝完成后得到的复合膜进行处理: 在 120℃烘箱中干燥 1 分钟, 到一种复合型锂离子电池陶瓷隔膜, 如图 1 所示。

[0016] 实施例 2

1) 静电纺丝溶液制备: 将 PVA 溶于去离子水中, PVA 质量体积比浓度为 5wt %, 测定所述 PVA 溶液的粘度为 1500mPa. S。

[0017] 2) 静电纺丝: 将配制好的 PVA 溶液静电纺丝溶液通过纳米纤维纺丝机在聚乙烯陶瓷隔膜上进行双面连续静电纺丝, 所述静电纺丝的条件为: 温度 40℃, 电压 50kV、纺丝速度为每分钟每米宽幅 10g, 纳米纤维膜的单面厚度为 10 μm。

[0018] 3) 将纺丝完成后得到的复合膜进行处理: 在 120℃烘箱中干燥 5 分钟, 到一种复合型锂离子电池陶瓷隔膜。

[0019] 实施例 3

1) 静电纺丝溶液制备: 静电纺丝溶液制备: 将聚酰亚胺溶于 DMAc (N, N-二甲基乙酰胺) 中, 聚酰亚胺质量体积比浓度为 30wt %, 测定所述聚酰亚胺溶液的粘度为 3000mPa. S。

[0020] 2) 静电纺丝: 将配制好的聚酰亚胺溶液静电纺丝溶液通过纳米纤维纺丝机在 PP/PE/PP 陶瓷涂层隔膜上进行双面连续静电纺丝, 所述静电纺丝的条件为: 温度 30℃, 电压 40kV、纺丝速度为每分钟每米宽幅 5g, 纳米纤维膜的单面厚度为 5 μm。

[0021] 3) 将纺丝完成后得到的复合膜进行处理: 在 120℃烘箱中干燥 5 分钟, 得到一种复合型锂离子电池陶瓷隔膜。

[0022] 实施例 4

1) 静电纺丝溶液制备: 静电纺丝溶液制备: 将 PVDF-HFP 溶于丙酮中, PVDF-HFP 质量体

积比浓度为 15wt %，测定所述聚 PVDF-HFP 溶液的粘度为 1500mPa. S。

[0023] 2) 静电纺丝：将配制好的聚丙烯腈溶液静电纺丝溶液通过纳米纤维纺丝机在 PP 无纺布基材上进行单面连续静电纺丝，所述静电纺丝的条件为：温度 25℃，电压 35kV、纺丝速度为每分钟每米宽幅 6g，纳米纤维膜的单面厚度为 7 μm。

[0024] 3) 将纺丝完成后得到的复合膜进行处理：在 120℃烘箱中干燥 3 分钟，得到一种复合型锂离子电池陶瓷隔膜。

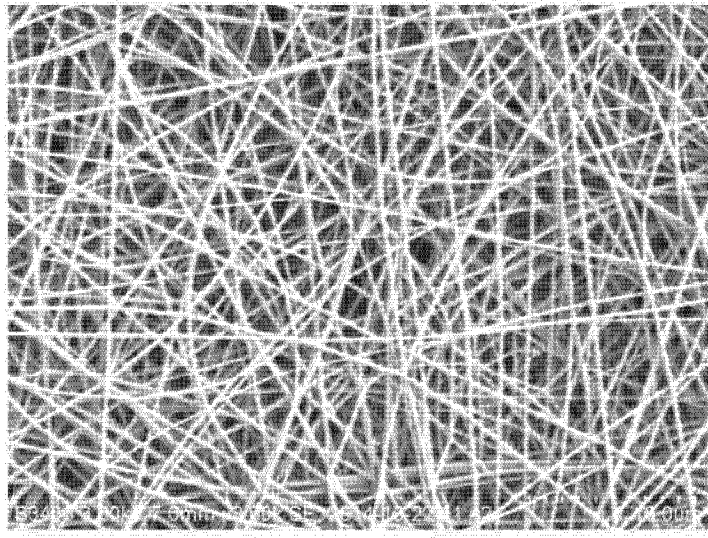


图 1