



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104868079 B

(45)授权公告日 2017.05.03

(21)申请号 201510234123.6

(22)申请日 2015.05.11

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104868079 A

(43)申请公布日 2015.08.26

(73)专利权人 河南师范大学

地址 453007 河南省新乡市牧野区建设东路46号

(72)发明人 李苞 李永君 代冬梅 李凡  
常照荣

(74)专利代理机构 新乡市平原专利有限责任公司 41107

代理人 路宽

(51)Int.Cl.

H01M 2/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图6页

(54)发明名称

一种高浸润性锂离子电池隔膜的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种高浸润性锂离子电池隔膜的制备方法，属于锂离子电池隔膜的改性技术领域。本发明的技术方案要点为：一种高浸润性锂离子电池隔膜的制备方法，具体步骤为：将锂离子电池隔膜浸泡于硝酸与过氧化氢、过硫酸钾或高锰酸钾形成的混合溶液中，密封后置于25–60℃的恒温水浴中反应24–72h，然后用清洗剂清洗干净后自然晾干，切边后于30–60℃真空干燥12–72h得到高浸润性锂离子电池隔膜。本发明制得的高浸润性锂离子电池隔膜孔径均匀、浸润性好且离子导电率高，提高了锂离子电池隔膜的亲水性和亲电解液性，制得的高浸润性锂离子电池隔膜耐电解液腐蚀，工艺简单，稳定性强且易于产业化运用。

(56)对比文件

CN 102629675 A, 2012.08.08,

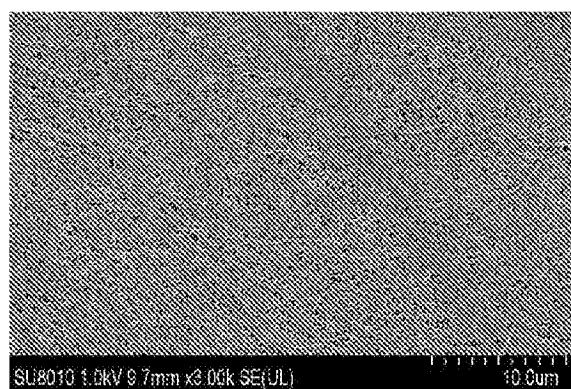
CN 102888016 A, 2013.01.23,

CN 101434708 A, 2009.05.20,

石俊黎等.锂离子电池用聚烯烃隔膜的改性.《膜科学与技术》.2013,第33卷(第2期),第109–116页.

巫晓鑫等.锂离子电池聚烯烃隔膜改性及功能化研究.《合成材料老化与应用》.2012,第41卷(第4期),第43–48页.

审查员 见姬



1. 一种高浸润性锂离子电池隔膜的制备方法，其中锂离子电池隔膜为PP微孔膜，该PP微孔膜的厚度小于25μm并且其孔隙率为40%-70%，其特征在于具体步骤为：将锂离子电池隔膜浸泡于硝酸与过氧化氢、过硫酸钾或高锰酸钾形成的混合溶液中，其中硝酸的质量浓度为98%或65%，密封后置于25-60℃的恒温水浴中反应24-72h，然后用清洗剂清洗干净后自然晾干，切边后于30-60℃真空干燥12-72h得到锂离子电池隔膜。
2. 根据权利要求1所述的高浸润性锂离子电池隔膜的制备方法，其特征在于：所述的清洗剂为去离子水、无水乙醇或丙酮中的一种或多种。

## 一种高浸润性锂离子电池隔膜的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池隔膜的改性技术领域,具体涉及一种高浸润性锂离子电池隔膜的制备方法。

### 背景技术

[0002] 因为锂电池能量密度高、单体电压高、倍率性能好、自放电小和绿色环保等特点,所以被大量应用于数码产品、电动车和电动汽车等领域。锂离子电池的隔膜材料大部分是通过聚烯烃材料单向或双向拉伸制备而成的。但是由于所用多是聚烯烃类材料,本身是非极性的,所以使得其对水、电解液的浸润性很差,从而严重影响其对电解液的吸液率、保液率及离子电导率等电化学性能,也影响到对隔膜表面的进一步修饰。因此提高聚烯烃微孔膜对电解液的浸润性具有相当重要的意义。目前提高隔膜对电解液的浸润性的方法多是等离子处理接枝、紫外光照射接枝及其他射线辐照接枝等手段在隔膜的表面引入亲水性基团来提高隔膜的浸润性。然而这些方法的加工设备价格相对较高、程序繁琐且原料成本也比较高,因此影响其大规模的工业化使用。

### 发明内容

[0003] 本发明解决的技术问题是提供了一种成本低廉且操作简单的高浸润性锂离子电池隔膜的制备方法,该方法通过低成本氧化法对锂离子电池隔膜进行改性增强了聚烯烃微孔膜对电解液的润湿性,有助于锂离子的通过。

[0004] 本发明为解决上述技术问题采用如下技术方案,一种高浸润性锂离子电池隔膜的制备方法,其特征在于具体步骤为:将锂离子电池隔膜浸泡于硝酸与过氧化氢、过硫酸钾或高锰酸钾形成的混合溶液中,密封后置于25-60℃的恒温水浴中反应24-72h,然后用清洗剂清洗干净后自然晾干,切边后于30-60℃真空干燥12-72h得到高浸润性锂离子电池隔膜。

[0005] 进一步限定,所述的锂离子电池隔膜为PP微孔膜、PE微孔膜或PP/PE/PP复合微孔膜。

[0006] 进一步限定,所述的锂离子电池隔膜的厚度小于25μm并且其孔隙率为40%-70%。

[0007] 进一步限定,所述的硝酸与过氧化氢、过硫酸钾或高锰酸钾形成的混合溶液中对应的HNO<sub>3</sub>与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 或KMnO<sub>4</sub>的摩尔浓度为0.004-0.04mol/L,混合溶液的pH值为0.1-2。

[0008] 进一步限定,所述的硝酸的质量浓度为98%或65%,双氧水的质量浓度为35%。

[0009] 进一步限定,所述的清洗剂为去离子水、无水乙醇或丙酮中的一种或多种。

[0010] 本发明具有以下有益效果:(1)制得的高浸润性锂离子电池隔膜孔径均匀、浸润性好且离子导电率高;(2)提高了锂离子电池隔膜的亲水性;(3)提高了锂离子电池隔膜的亲电解液性;(4)制得的高浸润性锂离子电池隔膜耐电解液腐蚀,工艺简单,稳定性强且易于产业化运用;(5)制备高浸润性锂离子电池隔膜的过程中设备简单、操作方便且成本低廉。

### 附图说明

[0011] 图1是未改性的聚丙烯微孔膜的SEM图,图2是本发明实施例1制得的聚丙烯微孔膜的SEM图,图3是本发明实施例2制得的聚丙烯微孔膜的SEM图,图4是本发明实施例3制得的聚丙烯微孔膜的SEM图,图5是本发明实施例4制得的聚丙烯微孔膜的SEM图,图6是本发明实施例5制得的聚丙烯微孔膜的SEM图,图7是本发明实施例6制得的聚丙烯微孔膜的SEM图。

## 具体实施方式

[0012] 以下通过实施例对本发明的上述内容做进一步详细说明,但不应该将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例,凡基于本发明上述内容实现的技术均属于本发明的范围。

### [0013] 实施例1

[0014] 将聚丙烯微孔膜浸泡在硝酸与双氧水的混合溶液中(其中硝酸和双氧水的体积比为1:5,硝酸的质量浓度为98%,双氧水的质量浓度为35%),密封置于25℃水浴中反应48h,用去离子水/乙醇清洗干净,自然晾干,切边后放入40℃真空干燥箱中干燥24h得到高浸润性锂离子电池隔膜。

### [0015] 实施例2

[0016] 将聚丙烯微孔膜浸泡在硝酸和高锰酸钾的混合溶液中(其中硝酸与高锰酸钾的质量比为100:1,硝酸的质量浓度为98%),密封置于25℃水浴中反应48h,用去离子水/乙醇清洗干净,自然晾干,切边后放入40℃真空干燥箱中干燥24h得到高浸润性锂离子电池隔膜。

### [0017] 实施例3

[0018] 将聚丙烯微孔膜浸泡在硝酸和过硫酸钾的混合溶液中(其中硝酸与过硫酸钾的质量比为100:2.5,硝酸的质量浓度为98%),密封置于25℃水浴中反应48h,用去离子水/乙醇清洗干净,自然晾干,切边后放入40℃真空干燥箱中干燥24h得到高浸润性锂离子电池隔膜。

### [0019] 实施例4

[0020] 将聚丙烯微孔膜浸泡在硝酸和双氧水的混合溶液中(其中硝酸与双氧水的体积比为1:5,硝酸的质量浓度为65%,双氧水的质量浓度为35%),密封置于25℃水浴中反应48h,用去离子水/乙醇清洗干净,自然晾干,切边后放入40℃真空干燥箱中干燥24h得到高浸润性锂离子电池隔膜。

### [0021] 实施例5

[0022] 将聚丙烯微孔膜浸泡在硝酸和高锰酸钾的混合溶液中(其中硝酸与高锰酸钾的质量比为100:1,硝酸的质量浓度为65%),密封置于25℃水浴中反应48h,用去离子水/乙醇清洗干净,自然晾干,切边后放入40℃真空干燥箱中干燥24h得到高浸润性锂离子电池隔膜。

### [0023] 实施例6

[0024] 将聚丙烯微孔膜浸泡在硝酸和过硫酸钾的混合溶液中(其中硝酸与过硫酸钾的质量比为100:2.5,硝酸的质量浓度为65%),密封置于25℃水浴中反应48h,用去离子水/乙醇清洗干净,自然晾干,切边后放入40℃真空干燥箱中干燥24h得到高浸润性锂离子电池隔膜。

[0025] 对以上各种实验样品进行亲水性和亲电解液性接触角测试,结果见表1。接触角测试:分别采用去离子水和六氟磷酸锂电池电解液进行接触角测试,将液滴(液滴体积为3μL)滴于

薄膜表面,每个样品取相距间距5mm的三个点进行测量,共6次读数,取算术平均值。

[0026] 表1 不同的改性方法制得的聚丙烯微孔膜对水和电解液的接触角测试

[0027]

反应条件(25℃水浴,48h)	HNO <sub>3</sub> (98%) 和 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub> (98%) 和 KMnO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub> (98%) 和 K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	HNO <sub>3</sub> (65%) 和 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub> (65%) 和 KMnO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub> (65%) 和 K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
对水的接触角	75.1°	71.7°	75.2°	68.6°	73.2°	71.9°
对电解液的接触角	30.6°	27.8°	26.4°	33.5°	36.6°	34.4°

[0028] 借助于复配氧化剂水溶液的配比,进而控制氧化剂的作用强度,便于通过时间参数来调节隔膜的化学氧化程度。在对隔膜的其他性能影响不大的前提下,获得高浸润性的锂离子电池隔膜。聚烯烃微孔膜对水的接触角从89.2°可提高至68.6°,对电解液的接触角从原始的33.5°可提高至26.4°。本发明所用方法具有工艺简单、操作方便、易于调控以及成本低廉等优点,处理后的锂电池隔膜性能优良,既便于进一步在隔膜表面修饰其他材料,比如离子导电聚合物、无机阻燃材料等等,也可以直接用作高性能锂离子电池隔膜,因此具有较好的应用前景。

[0029] 以上实施例描述了本发明的基本原理、主要特征及优点,本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明原理的范围内,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进均落入本发明保护的范围内。

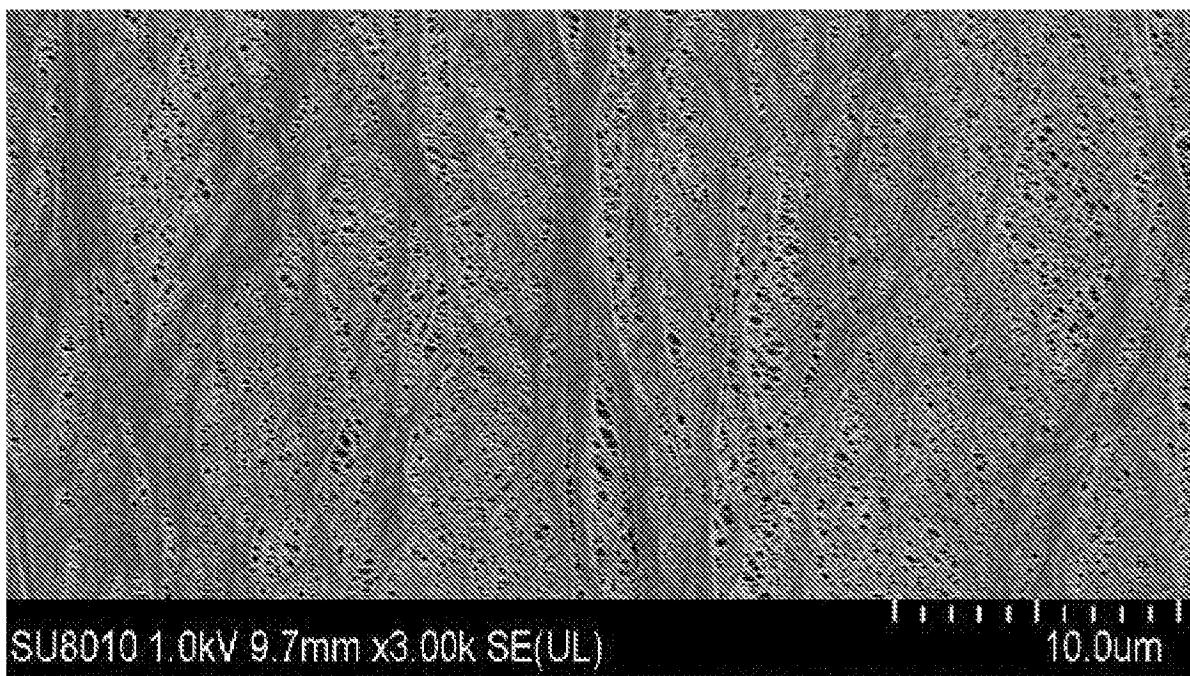


图1

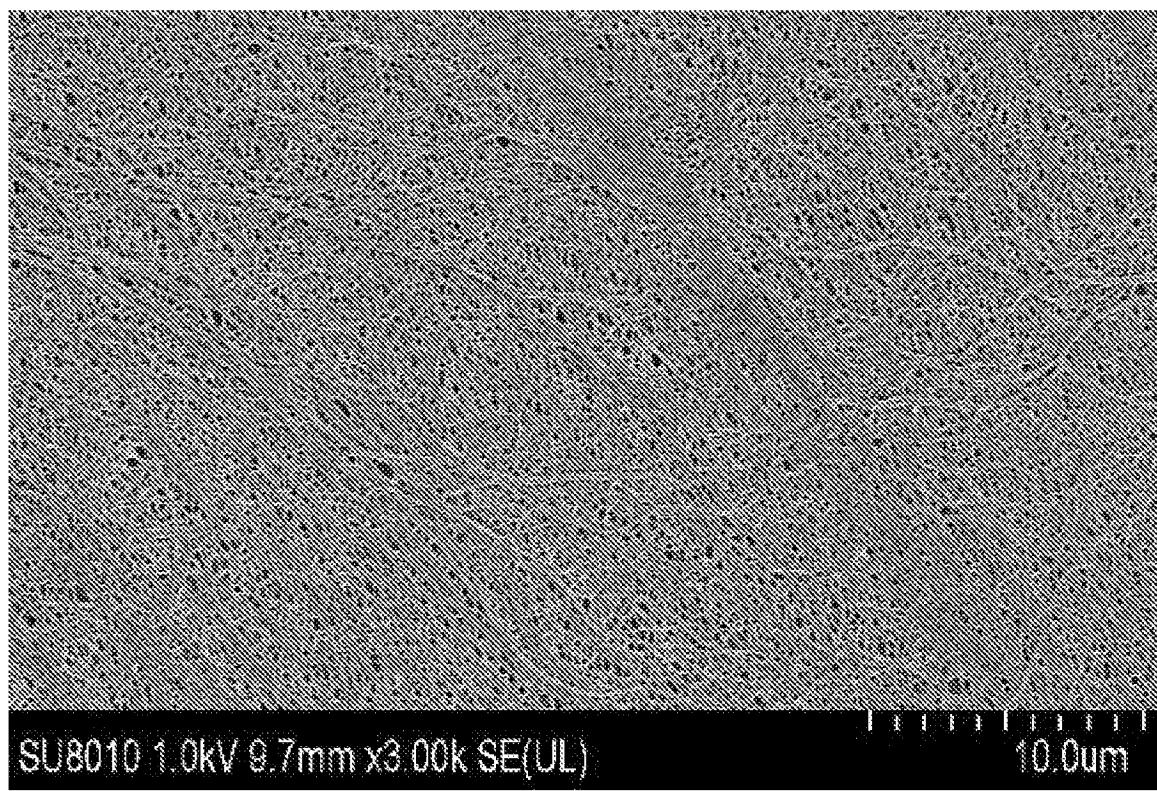


图2

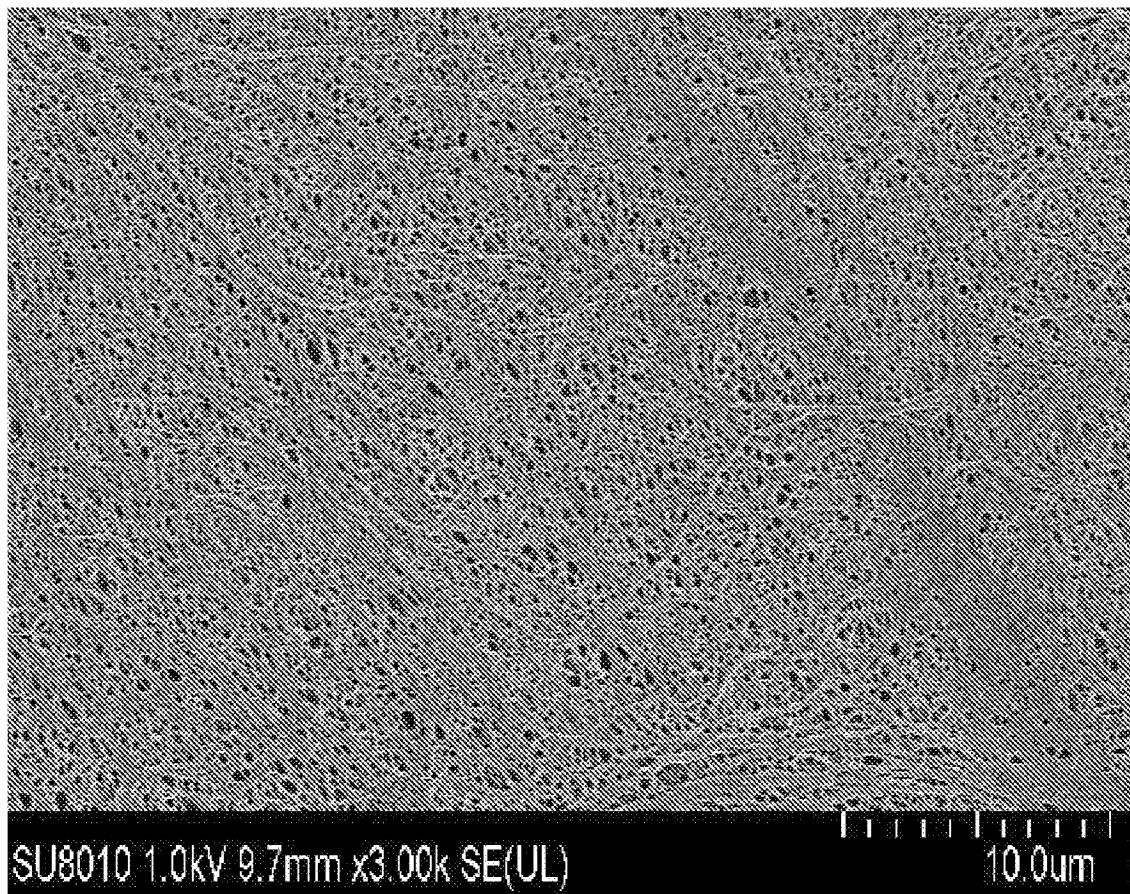


图3

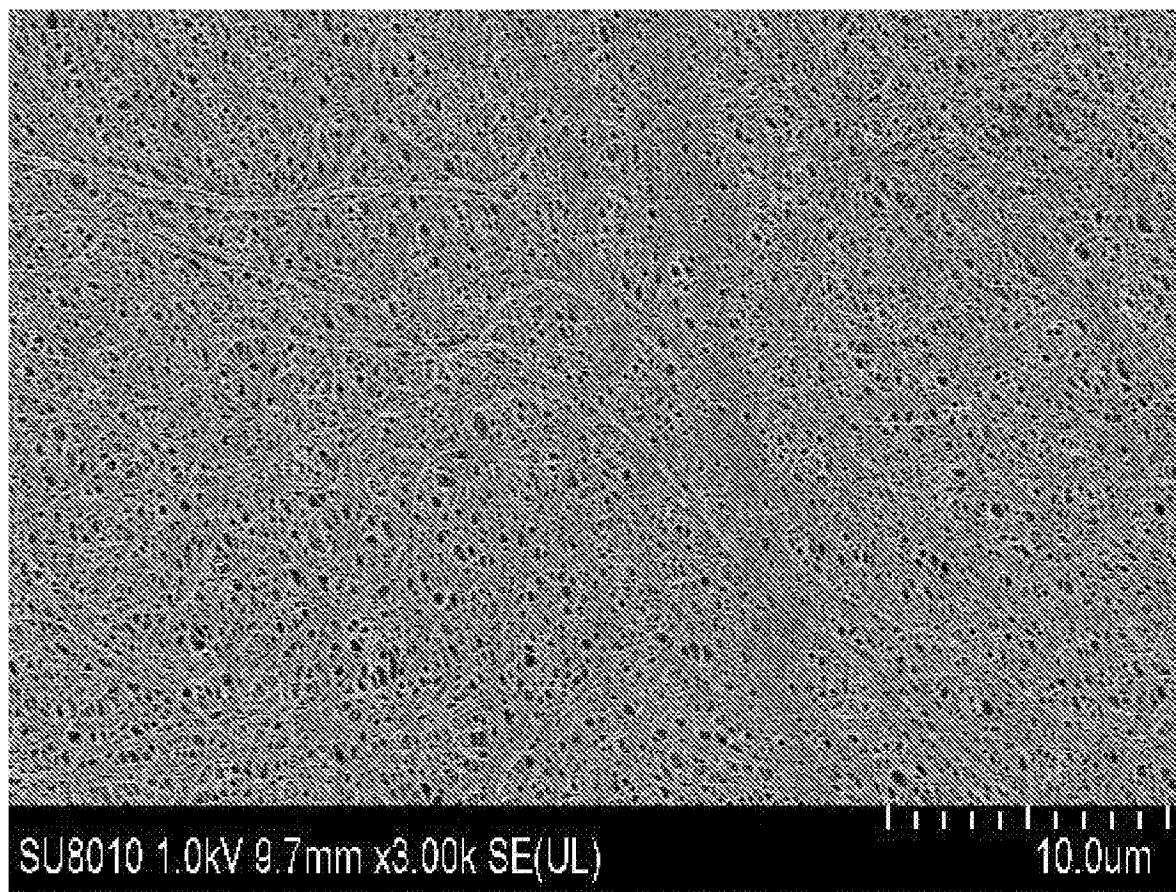


图4

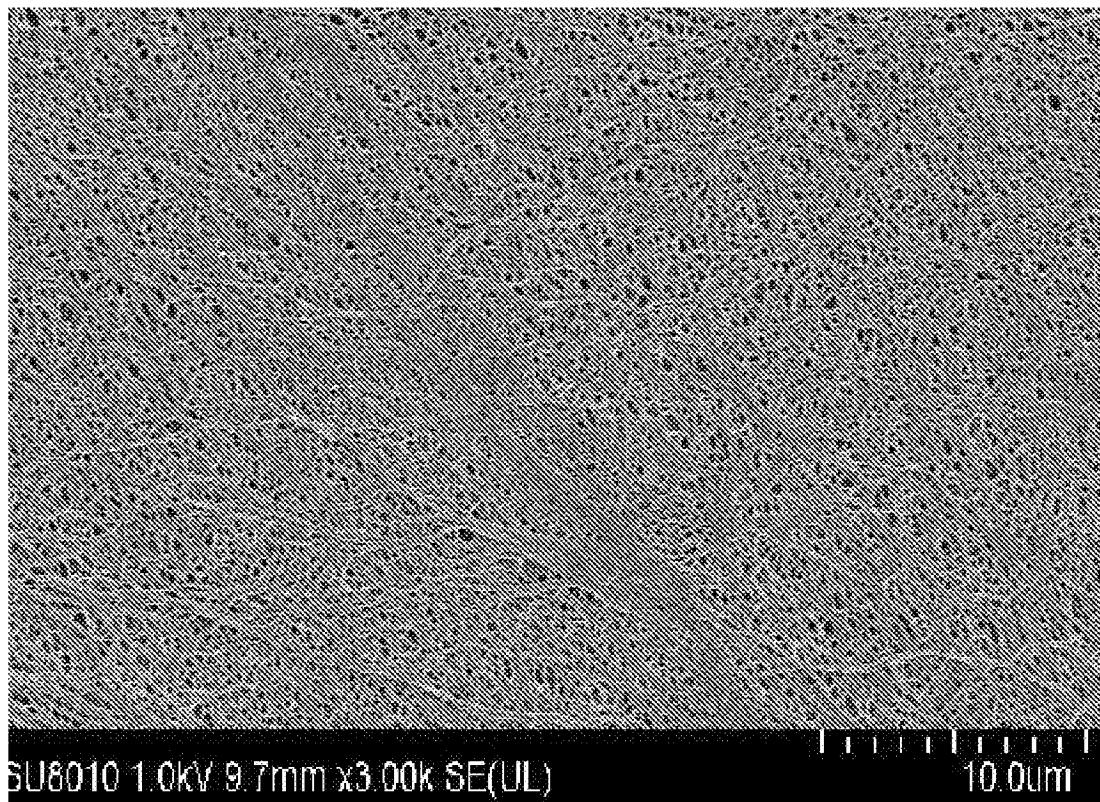


图5

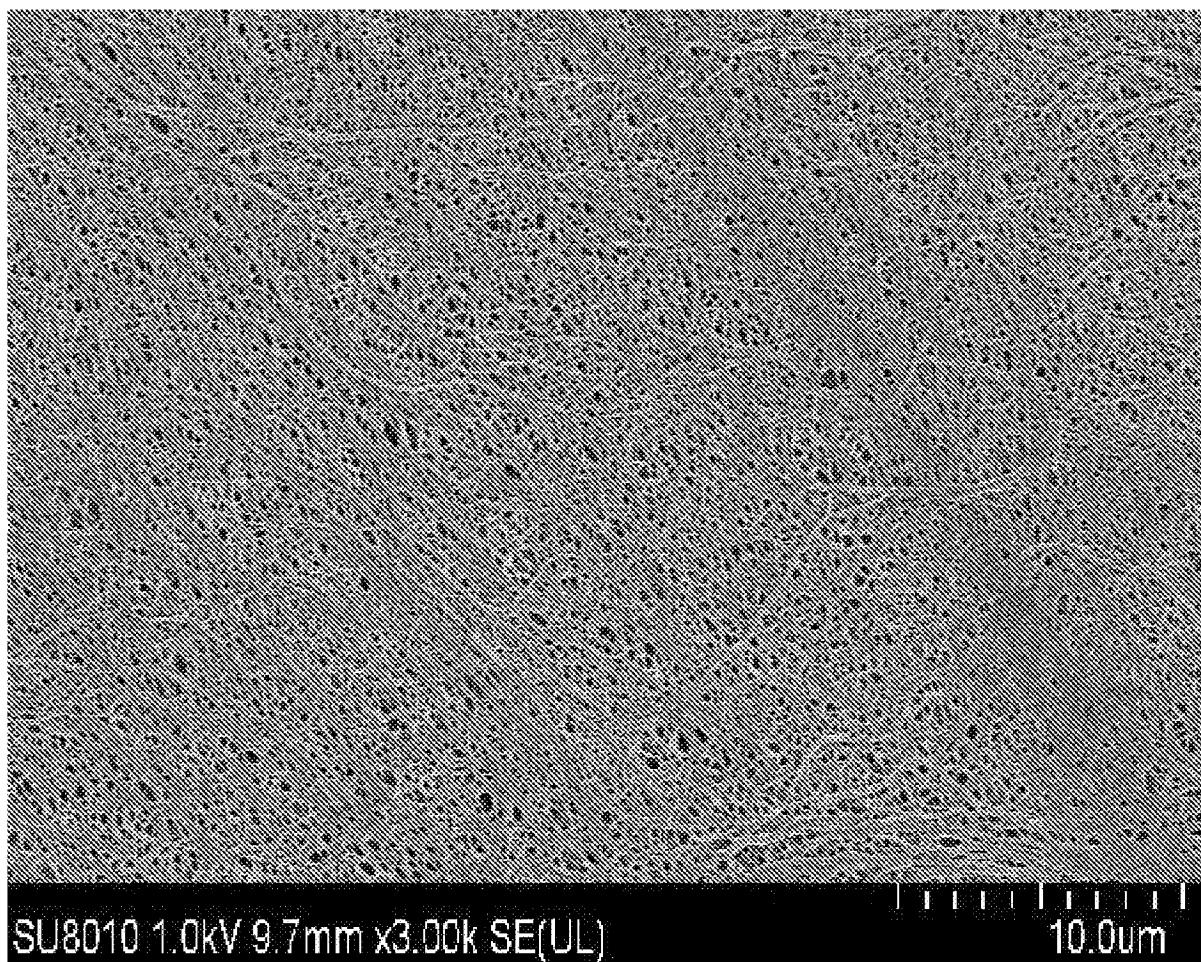


图6

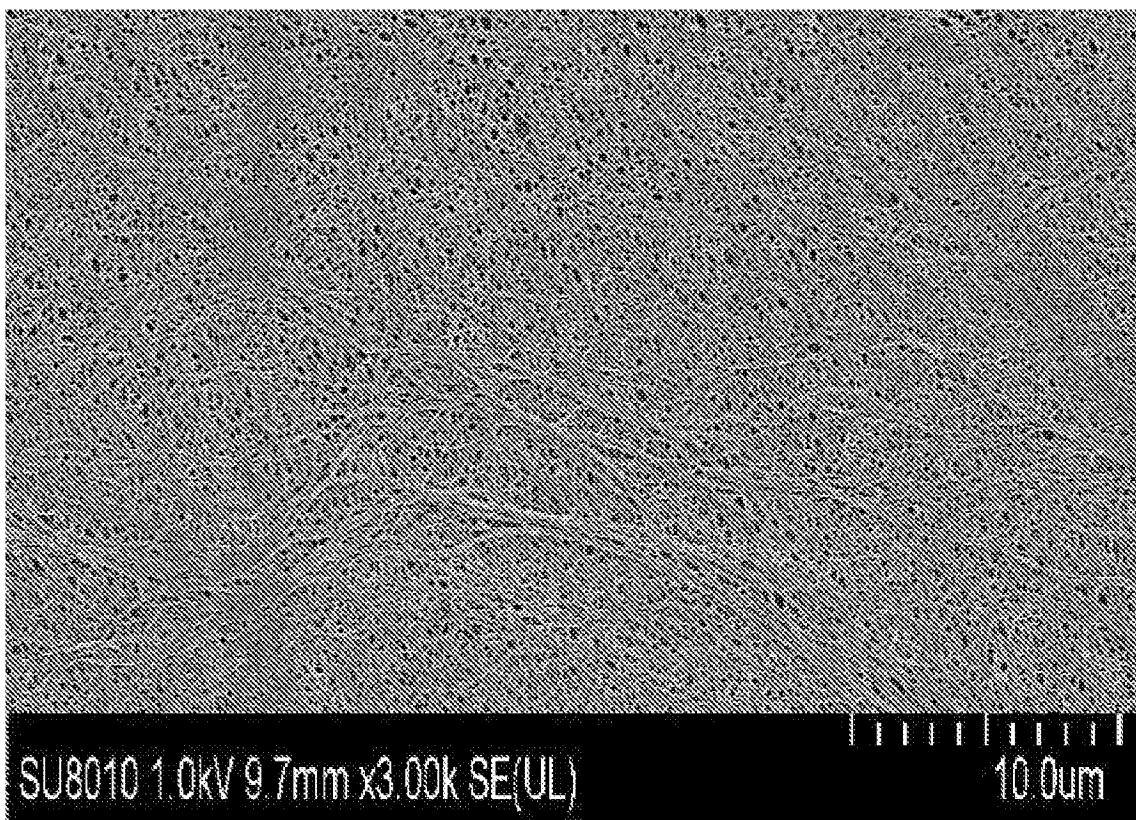


图7