



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116780098 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 19

(21) 申请号 202310971915.6

H01M 50/403 (2021.01)

(22) 申请日 2023.08.03

(71) 申请人 河北金力新能源科技股份有限公司

地址 057150 河北省邯郸市永年县工业园区装备制造区建设路6号

(72) 发明人 袁海朝 徐锋 单真真 苏碧海
贾亚维 乔方园 李钦钦

(74) 专利代理机构 天津赛凌知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 12270

专利代理师 李蕊

(51) Int. Cl.

H01M 50/409 (2021.01)

H01M 50/411 (2021.01)

H01M 50/449 (2021.01)

H01M 50/446 (2021.01)

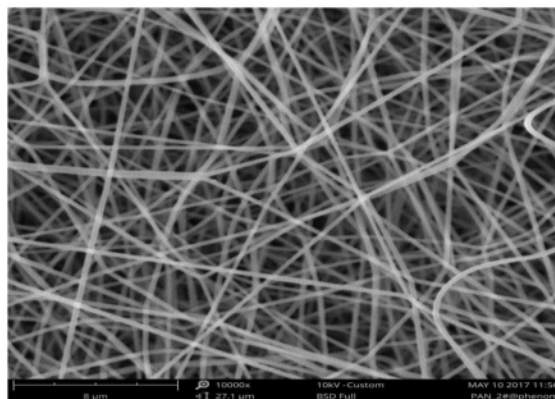
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜及其制备方法,耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜包括:PI纤维膜以及覆盖在其上的涂层,涂层包括六氟磷酸铵、二亚胺锂和聚氧化乙烯。耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜具有高孔隙率和良好的电解质润湿性,机械强度强且具有优异的耐高温性,收缩小,涂层可以降低锂离子电池中电解质和离子传输路径的阻抗;涂层中 NH_4PF_6 可确聚合物保浆料不燃,显著提高了锂离子电池的安全性;PI纤维的内部空间较窄,有效地抑制了聚合物浆料中PEO的结晶,将PI纤维和涂层有机结合后,结晶度的降低有利于离子传输,增加离子电导率。



1. 一种聚合物浆料,其特征在于,包括:六氟磷酸铵、二亚胺锂、聚氧化乙烯和溶剂。
2. 根据权利要求1所述的聚合物浆料,其特征在于,六氟磷酸铵的质量份数、二亚胺锂的质量份数、聚氧化乙烯的质量份数和溶剂的体积份数的比为 $(0.02\sim 0.06):(0.2\sim 0.6):(1\sim 3):(10\sim 20)$,所述质量份数的单位为g,体积份数的单位为mL。
3. 一种制备聚合物浆料的方法,其特征在于,包括:将六氟磷酸铵、二亚胺锂、聚氧化乙烯和溶剂混合均匀,得到聚合物浆料。
4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,六氟磷酸铵的质量份数、二亚胺锂的质量份数、聚氧化乙烯的质量份数和溶剂的体积份数的比为 $(0.02\sim 0.06):(0.2\sim 0.6):(1\sim 3):(10\sim 20)$,所述质量份数的单位为g,体积份数的单位为mL。
5. 根据权利要求3或4所述的方法,其特征在于,所述溶剂为乙腈。
6. 根据权利要求5所述的方法,其特征在于,所述混合均匀为于室温搅拌4~12h。
7. 一种耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜,其特征在于,包括:PI纤维膜以及覆盖在其上的涂层,所述涂层包括六氟磷酸铵、二亚胺锂和聚氧化乙烯。
8. 一种耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜的制备方法,其特征在于,包括:在PI纤维膜的一面或两面涂覆权利要求1或2的所述聚合物浆料,干燥,得到耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜。
9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述涂覆的方式为凹版涂布,所述凹版涂布的涂布速度为 $20\sim 50\text{m/min}$,所述涂覆的厚度为 $1\sim 2\mu\text{m}$ 。
10. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述干燥为于常温 $20\sim 25^{\circ}\text{C}$ 下干燥:先于空气中干燥2~6h,再于真空环境下干燥10~15h,最后于惰性气体环境中干燥10~15h。

耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电池隔膜技术领域,具体来说涉及一种耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池(LIBs)已被广泛用于能量转换和存储应用,包括但不限于电动车辆、电子产品、应急电源,以及由于高能量重量比密度的能量存储装置,低自放电和零记忆效应。尽管如此,锂离子电池仍面临一些不可预测的风险,如锂沉积不均匀、短路和机械挤压,导致火灾和爆炸危险。隔膜作为锂电池组成的重要构件,具有隔绝正负极片、防止短路和提供锂离子传输通道的作用。因此提高电池安全性能和降低隔膜生产成本是未来锂离子电池研究的主要目标之一。

[0003] 目前,聚烯烃微孔由于其具有较高的机械强度和电化学稳定性,已被广泛用作商业锂离子电池(LIBs)中的隔膜。然而,聚烯烃隔膜主要由烃链组成,具有非极性表面性质,难以被传统的极性溶剂快速润湿。并且其低孔隙率导致电解质的保留率较低。此外,聚烯烃隔膜在接近其熔点(PP/160°C, PE/135°C)时会迅速收缩,这无法保证电池在高温下运行的安全性。各种具有较高热稳定性的纳米纤维膜成为人们关注的焦点。聚酰亚胺(PI)作为综合性能良好的聚合物之一,具有优异的热稳定性,可以有效避免隔膜的融化和热收缩问题,极大地提高电池的高温安全性能。但是,现有PI类隔膜机械强度差,这限制了其在实际中的应用。

发明内容

[0004] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜。

[0005] 本发明的另一目的在于提供上述耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜的制备方法。

[0006] 本发明的目的是通过下述技术方案予以实现的。

[0007] 一种聚合物浆料,包括:六氟磷酸铵(NH_4PF_6)、二亚胺锂(LiTFSI)、聚氧化乙烯(PEO)和溶剂。

[0008] 在上述技术方案中,六氟磷酸铵(NH_4PF_6)的质量份数、二亚胺锂(LiTFSI)的质量份数、聚氧化乙烯(PEO)的质量份数和溶剂的体积份数的比为(0.02~0.06):(0.2~0.6):(1~3):(10~20),所述质量份数的单位为g,体积份数的单位为mL。

[0009] 一种制备聚合物浆料的方法,包括:将六氟磷酸铵(NH_4PF_6)、二亚胺锂(LiTFSI)、聚氧化乙烯(PEO)和溶剂混合均匀,得到聚合物浆料,其中,六氟磷酸铵(NH_4PF_6)的质量份数、二亚胺锂(LiTFSI)的质量份数、聚氧化乙烯(PEO)的质量份数和溶剂的体积份数的比为(0.02~0.06):(0.2~0.6):(1~3):(10~20),所述质量份数的单位为g,体积份数的单位为mL。

- [0010] 在上述技术方案中,所述溶剂为乙腈(CH_3CN)。
- [0011] 在上述技术方案中,所述混合均匀为于室温搅拌4~12h。
- [0012] 一种耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜,包括:PI纤维膜以及覆盖在其上的涂层,所述涂层包括六氟磷酸铵(NH_4PF_6)、二亚胺锂(LiTFSI)和聚氧化乙烯(PEO)。
- [0013] 一种耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜的制备方法,包括:在PI纤维膜的一面或两面涂覆所述聚合物浆料,干燥,得到耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜。
- [0014] 在上述技术方案中,所述涂覆的方式为凹版涂布。
- [0015] 在上述技术方案中,所述凹版涂布的涂布速度为20~50m/min。
- [0016] 在上述技术方案中,所述涂覆的厚度为1~2 μm 。
- [0017] 在上述技术方案中,所述干燥为于常温20~25℃下干燥:先于空气中干燥2~6h,再于真空环境下干燥10~15h,最后于惰性气体环境中干燥10~15h。
- [0018] 在上述技术方案中,所述PI纤维膜的制备方法,包括以下步骤:
- [0019] 步骤1,将单体4,4'-二氨基二苯醚(ODA)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)混合,得到第一溶液,向第一溶液中加入单体均苯四酸酐(PMDA),搅拌,得到聚酰胺酸(PAA)溶液,其中,按物质的量份数计,所述单体4,4'-二氨基二苯醚和单体均苯四酸酐的比为1:1;
- [0020] 在步骤1中,所述搅拌的速度为1000~2000rpm,搅拌的时间为4~12h。
- [0021] 在步骤1中,按质量份数计,所述N,N-二甲基甲酰胺和单体4,4'-二氨基二苯醚的比为(1~8):1。
- [0022] 步骤2,将聚酰胺酸溶液进行静电纺丝,得到PI纤维膜前驱体,将所述PI纤维膜前驱体干燥;
- [0023] 在步骤2中,静电纺丝的喷丝头的孔径为0.6~0.8mm。
- [0024] 在步骤2中,所述静电纺丝的电压为18~30KV。
- [0025] 在步骤2中,所述喷丝头与接收器之间的距离为15~25cm。
- [0026] 在步骤2中,所述聚酰胺酸溶液在喷丝头的流量为0.8~1.8mL/h。
- [0027] 在步骤2中,所述静电纺丝的时间为8~24h。
- [0028] 在步骤2中,所述干燥的温度为40~80℃,干燥的时间为4~10h。
- [0029] 步骤3,将干燥后的PI纤维膜前驱体于50~400℃保温0.5~3h,得到PI纤维膜。
- [0030] 在步骤3中,于50~400℃保温0.5~3h为:先于50~150℃保温0.5~1h,再于150~250℃保温0.5~1h,最后于200~400℃保温0.5~1h。
- [0031] 与现有技术相比,本发明有益效果在于:
- [0032] 1. 本发明通过将聚合物浆料涂覆于PI纤维膜上,得到耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜,耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜具有高孔隙率和良好的电解质润湿性,机械强度高且具有优异的耐高温性,收缩小,聚合物浆料可以降低锂离子电池中电解质和离子传输路径的阻抗;
- [0033] 2. 聚合物浆料中的 NH_4PF_6 可确聚合物保浆料不燃, NH_4PF_6 热分解产生的不可燃气体,如氨,可以稀释可燃气体,显著提高了锂离子电池的安全性;
- [0034] 3. PI纤维膜的内部空间较窄,有效地抑制了聚合物浆料中PEO的结晶,将PI纤维膜和聚合物浆料有机结合后,结晶度的降低有利于离子传输,增加耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜的离子电导率。

附图说明

[0035] 图1为实施例1制备所得PI纤维膜的表面扫描电镜图。

具体实施方式

[0036] 下面结合具体实施例进一步说明本发明的技术方案。

[0037] 本专利中所涉及的原料和仪器均为市面所售。

[0038] 下述实施例中,喷丝头安装在移液管的端部,移液管作为供液装置。

[0039] 实施例1

[0040] 一种制备PI纤维膜的方法,包括以下步骤:

[0041] 步骤1,将单体4,4'-二氨基二苯醚(ODA)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)混合,得到第一溶液,向第一溶液中分批加入单体均苯四酸酐(PMDA),以1200rpm的速度搅拌6h,得到均匀粘稠的聚酰胺酸(PAA)溶液,其中,ODA的质量为2.68g,PMDA的质量为2.92g(按物质的量份数计,单体4,4'-二氨基二苯醚和单体均苯四酸酐的比为1:1),N,N-二甲基甲酰胺和单体4,4'-二氨基二苯醚的质量比为5.4:1;

[0042] 步骤2,将聚酰胺酸溶液匀速的吸至移液管中(移液管的体积为5~15mL,在本实施例中移液管的体积为10mL)静电纺丝16h,聚酰胺酸溶液经喷丝头喷出,得到完整的PI纤维膜前驱体,将PI纤维膜前驱体于60℃的鼓风干燥箱中干燥6h,其中,移液管上喷丝头(不锈钢材质)的孔径为0.72mm,静电纺丝的电压为25KV,喷丝头与静电纺丝机的正极相连,静电纺丝机的负极与接收器相连,接收器上置有用于收集PI纤维膜前驱体的铝箔(在静电纺丝结束后通过镊子将PI纤维膜前驱体与铝箔分离),喷丝头的尖端与接收器之间的距离为20cm,聚酰胺酸溶液在喷丝头的流量为1.2mL/h;

[0043] 步骤3,将干燥后的PI纤维膜前驱体于100℃保温1h,再于200℃保温1h,最后于250℃保温1h,得到PI纤维膜。

[0044] 图1为上述方法获得的PI纤维膜的表面扫描电镜图,可以看到PI纳米纤维分布均匀,纤维的直径较为均一,呈三维网状结构。

[0045] 一种耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜的制备方法,包括:采用凹版涂布的方式以30m/min的涂布速度在PI纤维膜的一面涂覆聚合物浆料,涂覆的厚度为1.5μm,涂覆后先于空气环境常温静置干燥3h,再于真空烘箱(真空环境)常温静置干燥12h,最后于手套箱中(惰性气体环境)常温静置干燥12h,得到耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜,其中,聚合物浆料通过六氟磷酸铵(NH_4PF_6)、二亚胺锂(LiTFSI)、聚氧化乙烯(PEO)和乙腈(CH_3CN)混合于室温搅拌6h得到,六氟磷酸铵(NH_4PF_6)的质量份数、二亚胺锂(LiTFSI)的质量份数、聚氧化乙烯(PEO)的质量份数和乙腈(CH_3CN)的体积份数的比为0.0433:0.4:1:15,质量份数的单位为g,体积份数的单位为mL。

[0046] 实施例2

[0047] 一种制备PI纤维膜的方法,包括以下步骤:

[0048] 步骤1,将单体4,4'-二氨基二苯醚(ODA)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)混合,得到第一溶液,向第一溶液中分批加入单体均苯四酸酐(PMDA),以1400rpm的速度搅拌7h,得到均匀粘稠的聚酰胺酸(PAA)溶液,其中,ODA的质量为4.02g,PMDA的质量为4.38g(单体4,4'-二氨基二苯醚和单体均苯四酸酐的比为1:1),N,N-二甲基甲酰胺和单体4,4'-二氨基二苯醚

的质量比为5.4:1;

[0049] 步骤2,将聚酰胺酸溶液匀速的吸至移液管中(移液管的体积为5~15mL,在本实施例中移液管的体积为10mL)静电纺丝20h,聚酰胺酸溶液经喷丝头喷出,得到完整的PI纤维膜前驱体,将PI纤维膜前驱体于80℃的鼓风干燥箱中干燥8h,其中,移液管上喷丝头(不锈钢材质)的孔径为0.8mm,静电纺丝的电压为27KV,喷丝头与静电纺丝机的正极相连,静电纺丝机的负极与接收器相连,接收器上置有用于收集PI纤维膜前驱体的铝箔(在静电纺丝结束后通过镊子将PI纤维膜前驱体与铝箔分离),喷丝头的尖端与接收器之间的距离为22cm,聚酰胺酸溶液在喷丝头的流量为1.4mL/h;

[0050] 步骤3,将干燥后的PI纤维膜前驱体于150℃保温1h,再于250℃保温1h,最后于300℃保温1h,得到PI纤维膜。

[0051] 一种耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜的制备方法,包括:采用凹版涂布的方式以40m/min的涂布速度在PI纤维膜的一面涂覆聚合物浆料,涂覆的厚度为1.5μm,涂覆后先于空气环境常温静置干燥2h,再于真空烘箱(真空环境)常温静置干燥10h,最后于手套箱中(惰性气体环境)常温静置干燥10h,得到耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜,其中,聚合物浆料通过六氟磷酸铵(NH_4PF_6)、二亚胺锂(LiTFSI)、聚氧化乙烯(PEO)和乙腈(CH_3CN)混合于室温搅拌8h得到,六氟磷酸铵(NH_4PF_6)的质量份数、二亚胺锂(LiTFSI)的质量份数、聚氧化乙烯(PEO)的质量份数和乙腈(CH_3CN)的体积份数的比为0.05:0.45:1.5:20,质量份数的单位为g,体积份数的单位为mL。

[0052] 实施例3

[0053] 一种制备PI纤维膜的方法,包括以下步骤:

[0054] 步骤1,将单体4,4'-二氨基二苯醚(ODA)和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)混合,得到第一溶液,向第一溶液中分批加入单体均苯四酸酐(PMDA),以1600rpm的速度搅拌6h,得到均匀粘稠的聚酰胺酸(PAA)溶液,其中,ODA的质量为5.36g,PMDA的质量为5.84g(单体4,4'-二氨基二苯醚和单体均苯四酸酐的比为1:1),N,N-二甲基甲酰胺和单体4,4'-二氨基二苯醚的质量比为5.4:1;

[0055] 步骤2,将聚酰胺酸溶液匀速的吸至移液管中(移液管的体积为5~15mL,在本实施例中移液管的体积为10mL)静电纺丝16h,聚酰胺酸溶液经喷丝头喷出,得到完整的PI纤维膜前驱体,将PI纤维膜前驱体于40℃的鼓风干燥箱中干燥10h,其中,移液管上喷丝头(不锈钢材质)的孔径为0.6mm,静电纺丝的电压为30KV,喷丝头与静电纺丝机的正极相连,静电纺丝机的负极与接收器相连,接收器上置有用于收集PI纤维膜前驱体的铝箔(在静电纺丝结束后通过镊子将PI纤维膜前驱体与铝箔分离),喷丝头的尖端与接收器之间的距离为25cm,聚酰胺酸溶液在喷丝头的流量为1.8mL/h;

[0056] 步骤3,将干燥后的PI纤维膜前驱体于50℃保温1h,再于150℃保温1h,最后于200℃保温1h,得到PI纤维膜。

[0057] 一种耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜的制备方法,包括:采用凹版涂布的方式以50m/min的涂布速度在PI纤维膜的一面涂覆聚合物浆料,涂覆的厚度为1.5μm,涂覆后先于空气环境常温静置干燥5h,再于真空烘箱(真空环境)常温静置干燥14h,最后于手套箱中(惰性气体环境)常温静置干燥14h,得到耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜,其中,聚合物浆料通过六氟磷酸铵(NH_4PF_6)、二亚胺锂(LiTFSI)、聚氧化乙烯(PEO)和乙腈(CH_3CN)混

合于室温搅拌12h得到,六氟磷酸铵(NH_4PF_6)的质量份数、二亚胺锂(LiTFSI)的质量份数、聚氧化乙烯(PEO)的质量份数和乙腈(CH_3CN)的体积份数的比为0.055:0.5:2:10,质量份数的单位为g,体积份数的单位为mL。

[0058] 对比例1

[0059] 一种电池隔膜,为实施例1制备所得PI纤维膜。

[0060] 对比例2

[0061] 一种电池隔膜,为聚丙烯隔膜,其厚度为 $9\mu\text{m}$ 。

[0062] 对比例3

[0063] 一种电池隔膜的制备方法,与实施例1中耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜的制备方法基本相同,不同之处在于,将“PI纤维膜”替换为对比例2的聚丙烯隔膜。

[0064] 实施例4

[0065] 一种半电池,包括:实施例1~3制备所得耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜和对比例1~3中电池隔膜中的一种、正极、负极和电解液,其中,正极包括正极集流体和其上涂覆的正极涂层,正极涂层由正极浆料干燥获得,正极浆料为正极材料(三元材料)、导电炭黑和粘结剂(PVDF)的混合物,其中,按质量份数计,正极材料、导电炭黑和粘结剂(PVDF)的比为8:1:1;锂离子电池的负极包括负极集流体和其上涂覆的负极涂层,负极涂层由负极浆料干燥获得,负极浆料为石墨、导电剂(科琴碳黑)和粘结剂(丁苯胶乳(SBR))的混合物,其中,按质量份数计,石墨、导电剂(科琴碳黑)和粘结剂(丁苯胶乳)的比为8:0.8:1.2;锂离子电池的电解液为电解质和电解液溶剂的混合物,电解液中电解质的浓度为 1mol/L ,电解质为六氟磷酸锂(LiPF_6),电解液溶剂为碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)的混合物,其中,按质量份数计,EC和DMC的比为1:1。

[0066] 表1:实施例1~3制备所得耐高温、高安全性能的锂离子电池隔膜和由锂离子电池隔膜获得半电池的测试数据

	实施例	电解液接触角	离子电导率 (25°C)	100 圈循环的保 持率	热收缩% ($150^\circ\text{C}/1\text{h}$)
[0067]	实施例 1	14.62°	1.65	98.4%	1.8
	实施例 2	23.95°	1.52	97.5%	2.0
	实施例 3	26.41°	1.37	95.2%	2.0

[0068] 表2:对比例1~3制备所得电池隔膜和由电池隔膜获得半电池的测试数据

	对比例	电解液接触角	离子电导率 (25°C)	10 C 高倍循环的 保持率	热收缩% ($150^\circ\text{C}/1\text{h}$)
[0069]	对比例 1	18.4°	1.20	65.35%	27
	对比例 2	36.7°	0.48	18.25%	>30
	对比例 3	14.91°	1.34	65.48%	2.2
	实施例 1	14.62°	1.65	70.62%	1.8

[0070] 以上对本发明做了示例性的描述,应该说明的是,在不脱离本发明的核心的情况

下,任何简单的变形、修改或者其他本领域技术人员能够不花费创造性劳动的等同替换均落入本发明的保护范围。

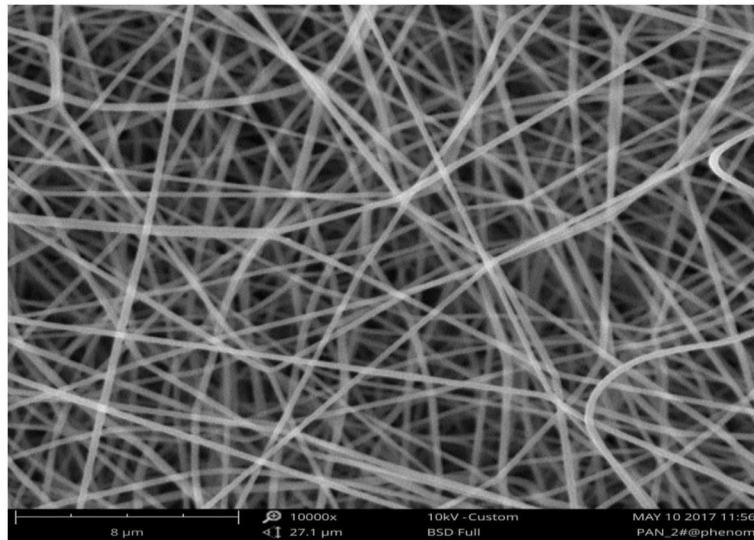


图1