



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111916632 A

(43) 申请公布日 2020.11.10

(21) 申请号 202010723970.X

H01M 2/14 (2006.01)

(22) 申请日 2020.07.24

H01M 10/0525 (2010.01)

(71) 申请人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区双清路30号清华大学

申请人 北京理工大学

(72) 发明人 刘凯 袁梦琦

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

代理人 陈征

(51) Int.Cl.

H01M 2/16 (2006.01)

H01M 10/659 (2014.01)

H01M 10/613 (2014.01)

H01M 10/654 (2014.01)

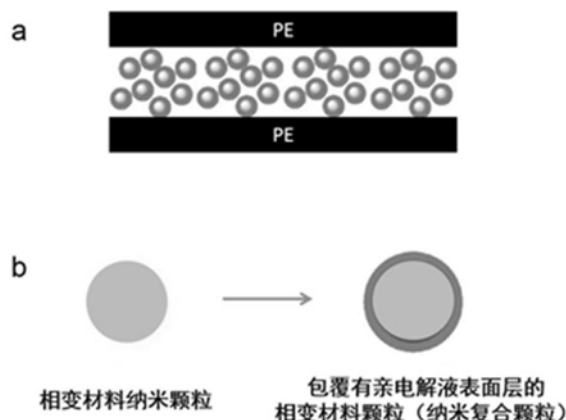
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

电池用复合颗粒、电池隔膜和锂离子电池

(57) 摘要

本发明属于电池领域,具体涉及一种电池用复合颗粒、电池隔膜和锂离子电池。所述电池用复合颗粒包括:相变颗粒,及包覆在所述相变颗粒表面的无机化合物包覆层;其中,所述相变颗粒为石蜡、结晶水合盐或熔融盐;所述无机化合物包覆层为二氧化硅、凹凸棒石、高岭石、蒙脱石、水滑石、蛭石、海泡石、云母、伊利石、硅藻土、二氧化钛、氧化锌、氧化铝或纳米纤维素。本发明提供的所述电池用复合颗粒可以有效控制锂离子电池的内部温度,减小锂离子电池在充放电时内部的温度波动,在热失控时可以吸收部分热量,在一定程度上减小电池的放热量,保障锂离子电池安全,并且不会影响电池的电化学性能。



1. 一种电池用复合颗粒,其特征在于,包括:
相变颗粒,及
包覆在所述相变颗粒表面的无机化合物包覆层;
其中,所述相变颗粒为石蜡、结晶水合盐或熔融盐;
所述无机化合物包覆层为二氧化硅、凹凸棒石、高岭石、蒙脱石、水滑石、蛭石、海泡石、云母、伊利石、硅藻土、二氧化钛、氧化锌、氧化铝或纳米纤维素。
2. 根据权利要求1所述的电池用复合颗粒,其特征在于,所述复合颗粒的粒径为500nm以下。
3. 根据权利要求1所述的电池用复合颗粒,其特征在于,所述无机化合物包覆层的厚度为2~50nm。
4. 权利要求1-3任一项所述电池用复合颗粒的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
将石蜡、表面活性剂和至少4个碳原子的直链醇超声分散在有机溶剂中,得到混合液A;
向混合液A中加入正硅酸乙酯进行反应,得到混合液B;
向混合液B中加入氨水后继续反应,即得。
5. 一种电池隔膜,其特征在于,包括基膜和负载于所述基膜的至少部分表面的涂层,所述涂层的涂覆物料包括权利要求1-3任一项所述的电池用复合颗粒。
6. 根据权利要求5所述的电池隔膜,其特征在于,以所述涂层的面积计,所述涂层中包含的所述电池用复合颗粒的质量为0.1~10mg/cm²,优选为2~4mg/cm²。
7. 权利要求5或6所述电池隔膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
(1) 将权利要求1-3任一项所述的电池用复合颗粒和粘合剂分散在有机溶剂中,得到浆料;
(2) 将步骤(1)的浆料刮涂在基膜的一侧表面,干燥后形成负载有涂层的基膜;
(3) 将两个步骤(2)得到的负载有涂层的基膜以涂层一侧相互贴合的方式进行层叠复合。
8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述电池用复合颗粒与粘合剂的质量比为1:1~9:1,优选为7:1~9:1;
和/或,所述粘合剂为聚丙烯酸、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚羧甲基纤维素钠、聚乙烯醇、丁苯橡胶、聚胺酯或聚酰亚胺。
9. 根据权利要求7或8所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述电池用复合颗粒和所述有机溶剂的质量比为0.1~10:100;
和/或,所述有机溶剂为醇类化合物或N-甲基吡咯烷酮。
10. 一种锂离子电池,包括正极、负极、隔膜和电解液,其特征在于,所述隔膜为权利要求5或6所述电池隔膜或权利要求7-9任一项所述制备方法制备得到的电池隔膜。

电池用复合颗粒、电池隔膜和锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于电池领域,具体涉及一种电池用复合颗粒、电池隔膜和锂离子电池。

背景技术

[0002] 随着锂离子电池的能量密度逐渐提高,其安全性成为了限制其大规模应用的瓶颈问题。当锂离子电池在滥用条件下(如机械滥用,热滥用等),其内部易发生内短路等,造成电池的失控。而电池中储存的电能将在此很短的时间内以内能的方式释放出来,造成电池内部温度剧烈升高,电池发生热失控,触发起火和爆炸。另外,在电池运行过程中,也难免会经常遇到温度过热等行为(如在大功率充放电,短时高温环境暴露等)。由于电池内部有很多亚稳态材料,在电池过热时,易诱发电池内部部分材料的分解。如保护负极的SEI膜在80度左右会发生分解,正负极之间的隔膜在100度以上就发生明显的收缩,电解液中的锂盐容易受热分解,这些都不仅会造成电池的电化学性能的衰减,同时还会给电池带来严重的安全隐患。因此,如何有效的控制电池内部温度,对于提升锂离子电池的循环寿命和安全性能有着重要的意义。

[0003] 对于控制电池温度,现有的技术方案包括在电芯外部加入冷却系统,如相变材料,循环水冷,气冷等等,但是这些都只能在电池外部对温度进行调控,无法深入内部。然而,电池是一个导热性能很差的材料,电池外部和内部的热传导阻力大,内外温差会很大。因此,外部控温在实际应用中的效果不佳。因此,发展内置于电芯中的内部控温材料,对于电芯内部的热脆弱部分(如正负极,电解液,隔膜等区域)进行及时、有效的温度控制,进而避免温度飙升而引发的热失控,具有重要的意义。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种电池用复合颗粒,其可以有效控制锂离子电池的内部温度,减小锂离子电池在充放电时内部温度波动,在热失控时可以吸收部分热量,在一定程度上减小电池的放热量,保障锂离子电池安全,并且不会影响电池的电化学性能。

[0005] 具体来说,本发明提供了如下技术方案:

[0006] 一种电池用复合颗粒,包括:

[0007] 相变颗粒,及

[0008] 包覆在所述相变颗粒表面的无机化合物包覆层;

[0009] 其中,所述相变颗粒为石蜡、结晶水合盐或熔融盐;

[0010] 所述无机化合物包覆层为二氧化硅、凹凸棒石、高岭石、蒙脱石、水滑石、蛭石、海泡石、云母、伊利石、硅藻土、二氧化钛、氧化锌、氧化铝或纳米纤维素。

[0011] 本发明提供的可内置于电池内部(如隔膜)的可控制电池内部温度的复合颗粒,在锂离子电池运行时,不影响锂离子电池正常的电化学性能。然而,在电池温度发生波动时,可以原位的吸收电池产生热量,以及时控制电池内部的温度,防止温度过高,阻止热失控进一步发生,保证电池在过热条件下的安全性。

[0012] 优选的,上述电池用复合颗粒中,所述复合颗粒的粒径为500nm 以下。本发明将复合颗粒纳米化,若颗粒尺寸太大(>500nm)将会减小电解液与复合颗粒的接触面积,不利于传热。

[0013] 优选的,上述电池用复合颗粒中,所述无机化合物包覆层的厚度为2~50nm。

[0014] 本发明还提供上述电池用复合颗粒的制备方法,包括以下步骤:

[0015] 将石蜡、表面活性剂和至少4个碳原子的直链醇超声分散在有机溶剂中,得到混合液A;

[0016] 向混合液A中加入正硅酸乙酯进行反应,得到混合液B;

[0017] 向混合液B中加入氨水后继续反应,即得。

[0018] 本发明还提供一种电池隔膜,包括基膜和负载于所述基膜的至少部分表面的涂层,所述涂层的涂覆物料包括上述复合颗粒。

[0019] 优选的,上述电池隔膜中,以所述涂层的面积计,所述涂层中包含的所述复合颗粒的质量为0.1~10mg/cm²,进一步优选为 2~4mg/cm²。

[0020] 本发明还提供一种上述电池隔膜的制备方法,包括以下步骤:

[0021] (1) 将上述电池用复合颗粒和粘合剂分散在有机溶剂中,得到浆料;

[0022] (2) 将步骤(1)的浆料刮涂在基膜的一侧表面,干燥后形成涂层;

[0023] (3) 将两个步骤(2)得到的一侧带有涂层的基膜以涂层相对的方式进行层叠复合,即得。

[0024] 优选的,上述制备方法中,步骤(1)中,所述电池用复合颗粒与粘合剂的质量比为1:1~9:1,更优选为7:1~9:1;

[0025] 和/或,所述粘合剂为聚丙烯酸、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚羧甲基纤维素钠、聚乙烯醇、丁苯橡胶、聚胺酯或聚酰亚胺。

[0026] 优选的,上述制备方法中,步骤(1)中,所述电池用复合颗粒和所述有机溶剂的质量比为0.1~10:100;

[0027] 和/或,所述有机溶剂为醇类化合物或N-甲基吡咯烷酮。

[0028] 本发明还提供一种锂离子电池,包括正极、负极、隔膜和电解液,所述隔膜为上述电池隔膜或上述制备方法制备得到的电池隔膜。

[0029] 本发明所取得的有益效果:

[0030] (1) 本发明的电池用复合颗粒可以原位感知电芯内部敏感成分的温度,并加以控制,避免电池内部温度过高。这比传统的利用控温冷却材料在电芯外部控制电池温度要快速、灵敏、及时。

[0031] (2) 一般情况下,因控温材料与电解液不浸润、不亲和,若直接将其根植于电芯内部,一般都会提升电池的内阻,不利于电池容量的发挥。本发明在相变颗粒表面包覆了一层电化学惰性的亲电解液的无机化合物包覆层,这就大大降低了电解液与控温相变颗粒的不兼容,降低了电池的内阻,在提升电池安全性的同时,保证了其良好的电化学性能。

[0032] (3) 本发明的电池用复合颗粒可以抵抗外部热冲击,有望提升电芯对于外界温度波动的忍耐度。即使在电池热失控时,其也有望降低电池内部的最大温度,降低电池热失控的升温速率,这都可以提升电池的安全性。

[0033] (4) 本发明的电池用复合颗粒由于具有比较大的比表面积,因此与电解液接触面

积增大,传热速率快,可以快速吸收电池释放的热量。

[0034] 总之,本发明提供的电池用复合颗粒在不牺牲电池性能的基础上提供了电芯内部环境的热稳定性,这使得它具有进一步应用的前景。

附图说明

[0035] 图1是本发明电池用复合颗粒和电池隔膜的示意图,其中,a 为电池隔膜的结构示意图,b为电池用复合颗粒的制备示意图。

[0036] 图2是实施例1制备的复合颗粒的扫描电镜图像。

[0037] 图3为复合颗粒(Wax@SiO₂)和纯石蜡纳米颗粒(Wax)的热失重曲线(TGA)。

[0038] 图4是实施例1制备的复合颗粒(Paraffin Wax@SiO₂)和纯石蜡纳米颗粒(Paraffin Wax)的差示扫描量热(DSC)曲线。

[0039] 图5是在模拟电池中受到的热冲击时,常规电解液(Control)与接触了复合颗粒的电解液(模拟电池中电解液与复合颗粒的接触,Wax@SiO₂)的温度变化。

[0040] 图6是在模拟电池中受到的热冲击时,常规电解液(每组柱状图左侧)与接触了复合颗粒的电解液(模拟电池中电解液与复合颗粒的接触,每组柱状图右侧)所能达到的最高温度比较。

[0041] 图7是在模拟电池中受到高温条件加热时,常规电解液(Control)与接触了复合颗粒的电解液(模拟电池中电解液与复合颗粒的接触,Wax@SiO₂)的温度变化。

[0042] 图8是实施例1制备的钴酸锂电池的电化学充放电曲线。

具体实施方式

[0043] 在一种优选的实施方式中,如图1所示,其中,a为电池隔膜的结构示意图,在常规的聚乙烯多孔隔膜(PE)之间,涂覆有控温涂层,所述控温涂层的涂覆物料包括电池用复合颗粒,b为电池用复合颗粒的制备示意图,在相变材料纳米颗粒的表面,修饰亲电解液表面层。我们将相变材料用乳化的方法制备纳米球,之后将其表面修饰二氧化硅薄层,得到以相变材料为核、二氧化硅为壳的复合颗粒。将此颗粒植入电池内部(如涂覆于商业的PE隔膜上),即可制备可控制电池内部温度的材料。在装配有此种复合材料的锂离子电池正常运行时,由于二氧化硅表面是亲电解液的,因此隔膜上的复合颗粒不会对电解液的浸润和电池内电阻产生影响,进而不会影响电池的电化学性能。而当电池的温度发生波动,电解液温度升高。此时若不加控制,电池内部的成分将发生危险的变化。而此时复合颗粒中的相变材料可以吸收电池的热量,进而实现调控和恒定电池温度的目的。此外,当电池由于不可预见的原因(如电池碰撞,隔膜缺陷等造成电池内短路,过热运行环境等)发生内短路和热失控,电池中储存的电量以内能形式释放,其中的部分热量被相变材料吸收,电解液维持温度恒定,不再继续升高。随着时间推移,若相变材料吸收的热量达到其所能容纳的极限,此时电池温度虽会进一步升高,但由于电池所携带的总能量有限,因此,其所能达到的最高温度将明显降低,从而大大降低安全风险。

[0044] 以下结合具体实施例对本发明作进一步详细说明,但不用来限制本发明的范围。

[0045] 以下实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法。以下实施例中所用的实验原料和相关设备等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0046] 实施例1

[0047] 1、复合颗粒的制备：

[0048] 石蜡 (2g)，十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB, 1.5g) 和正戊醇 (10mL) 与无水乙醇混合 (100毫升) 在三颈烧瓶 (250毫升) 中超声分散，之后在60℃下搅拌60分钟。然后，将10毫升正硅酸乙酯滴入瓶中。保持温度60℃，搅拌30分钟，通过滴入2毫升氨水 (25wt%)，然后将混合物继续在60℃下搅拌2小时。最终的沉淀用乙醇充分清洗，通过真空过滤收集，最后在50℃下干燥12h，即得。

[0049] 2、可控温隔膜的制备：

[0050] 将上述制备的复合颗粒和聚偏氟乙烯 (质量比9:1) 分散在N-甲基吡咯烷酮中 (复合颗粒与N-甲基吡咯烷酮的质量比为1:20)，制成浆料。将浆料搅拌过夜，然后用刮刀将其涂在市售的12μmPE 隔膜的一侧 (复合颗粒的负载量为3mg/cm²)。分别在真空和充氩手套箱中干燥此隔膜。最后，将两片干燥的隔膜叠放在一起，使涂有复合颗粒的薄层相对，得到可控温隔膜。

[0051] 3、电池制造和测试：

[0052] 电池是通过堆叠钴酸锂 (LCO) 正极 (面积1cm²，负载量约1.5 mg/cm²)、可控温隔膜 (面积2.1cm²) 和锂金属箔 (面积1cm²，厚度750μm) 组装而成的。用锂箔作对电极和参比电极。在100μL 电解液碳酸乙烯酯/碳酸二乙酯 (1:1v/v) (BASF Selectilyte LP40) 中，电解质为1M LiPF₆。

[0053] 图2是实施例1制备的复合颗粒的扫描电镜图像，可以看出相变材料 (石蜡) 纳米颗粒表面被一层二氧化硅均匀包覆。

[0054] 图3为复合颗粒 (Wax@SiO₂) 和纯的石蜡纳米颗粒 (Wax) 的热失重曲线 (TGA)，可以看出，复合颗粒中，石蜡与二氧化硅的质量比约为4:1。

[0055] 图4是实施例1制备的复合颗粒 (Paraffin Wax@SiO₂) 和纯石蜡纳米颗粒 (Paraffin Wax) 的差示扫描量热 (DSC) 曲线。

[0056] 图5是在模拟电池中受到的热冲击时，常规电解液 (Control) 与接触了复合颗粒的电解液 (模拟电池中电解液与复合颗粒的接触，Wax@SiO₂) 的温度变化 (外部环境初始温度150℃)。模拟热冲击为3KJ，电解液质量为2.0g，复合颗粒质量为2.1g。

[0057] 图6是在模拟电池中受到的热冲击时，常规电解液 (每组柱状图左侧) 与接触了复合颗粒的电解液 (模拟电池中电解液与复合颗粒的接触，每组柱状图右侧) 所能达到的最高温度比较。模拟热冲击为3KJ，电解液质量为2.0g，复合颗粒质量为2.1g。横坐标为模拟热冲击实验时的环境最高温度 (即开始实验时的外部环境初始温度，开始试验后自然降温)，纵坐标为电解液在此热冲击实验中所能达到的最高温度。可以看出，复合颗粒对于电池的内部温度具有很好的控制和保护。

[0058] 图7是在模拟电池中受到高温条件加热时，常规电解液 (Control) 与接触了复合颗粒的电解液 (模拟电池中电解液与复合颗粒的接触，Wax@SiO₂) 的温度变化。外部环境保持恒定温度:150℃。可以看出，在恒温热源的加热下，复合颗粒可以大大延缓电池的内部温度的升高速率，提升电池的安全性。

[0059] 图8是表征实施例1制备的钴酸锂电池的电化学充放电曲线。可以看出，将复合颗粒涂覆于聚乙烯隔膜上对钴酸锂正极的性能影响很小。而作为对比，若将纯相变颗粒石蜡

(粒径大小范围与复合颗粒的一致)涂覆于聚乙烯隔膜上,虽也有控温效果,但是电池的容量被严重影响。如在实施例1同等的相变颗粒负载量下,电池(无二氧化硅的包覆层)容量已基本降为0。这说明本发明的复合颗粒外表面的二氧化硅包覆层对于保证电池的正常运行是至关重要的。

[0060] 虽然,上文中已经用一般性说明、具体实施方式及试验,对本发明作了详尽的描述,但在本发明基础上,可以对其作一些修改或改进,这对本领域技术人员而言是显而易见的。因此,在不偏离本发明精神的基础上所做的这些修改或改进,均属于本发明要求保护的

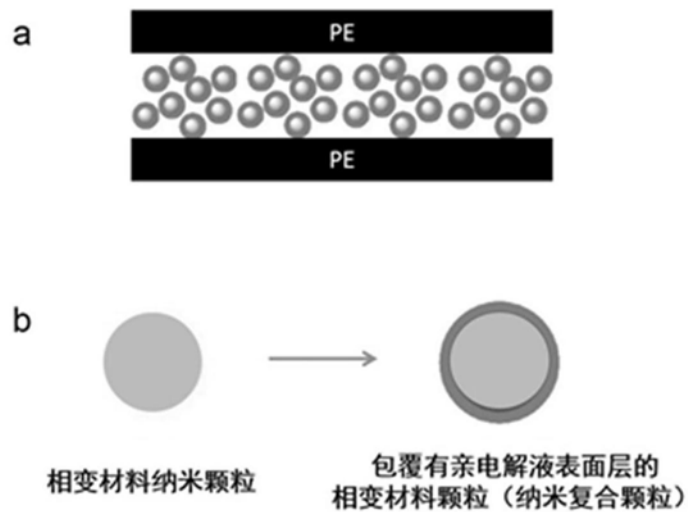


图1

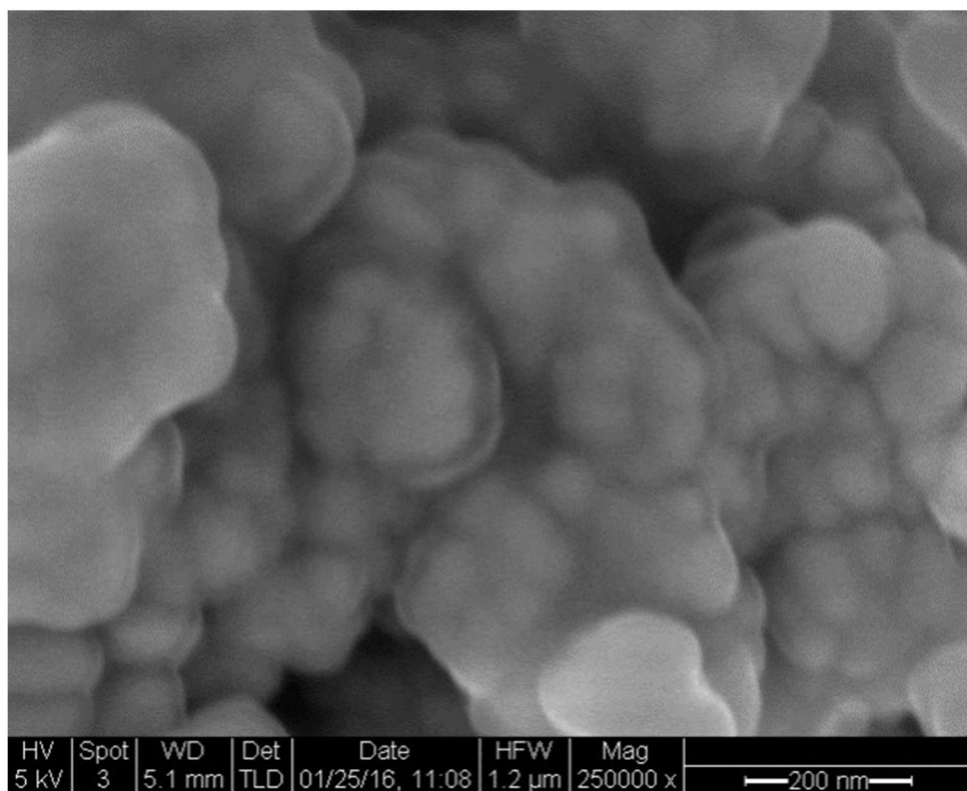


图2

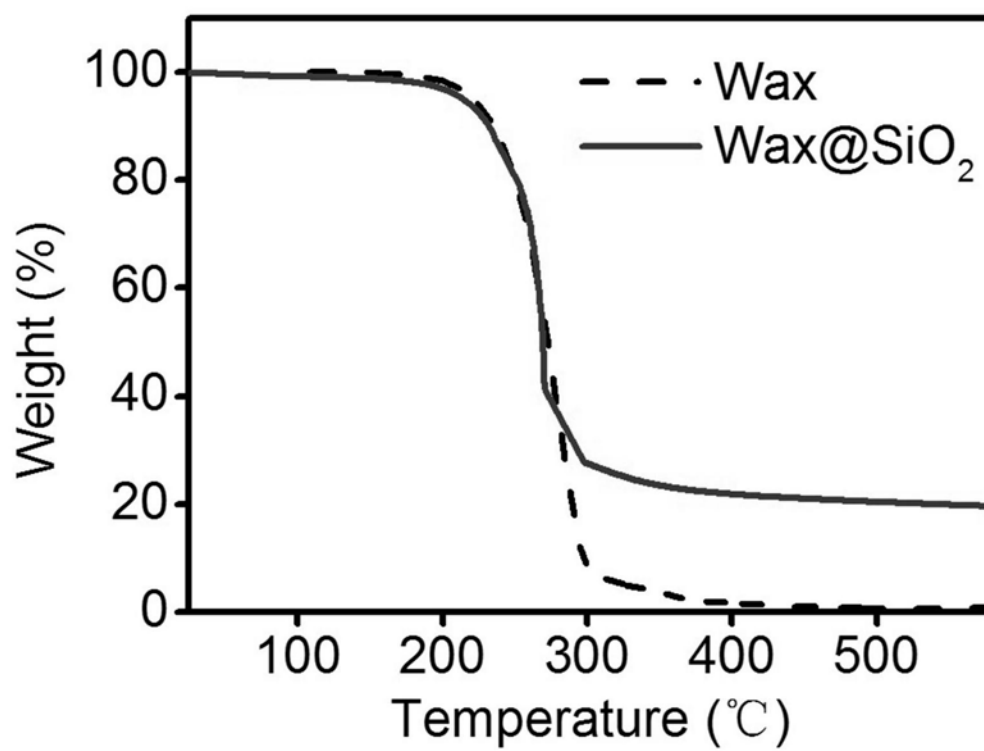


图3

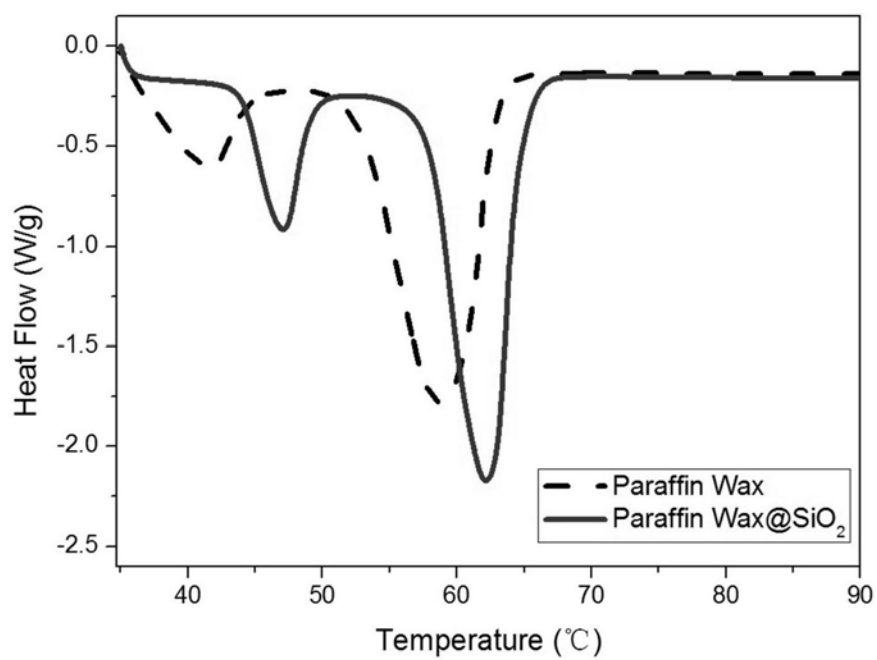


图4

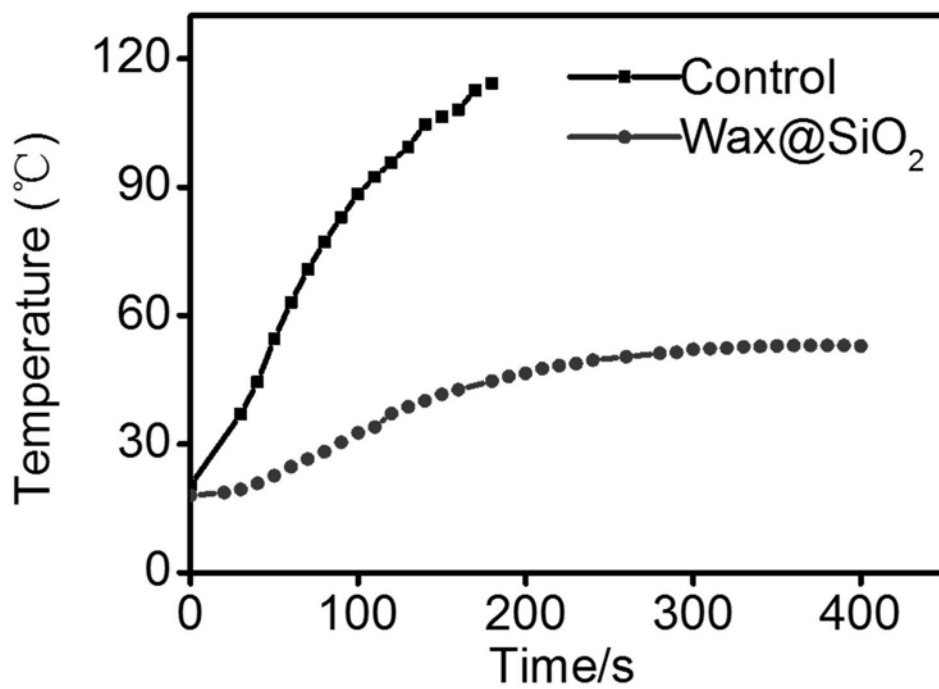


图5

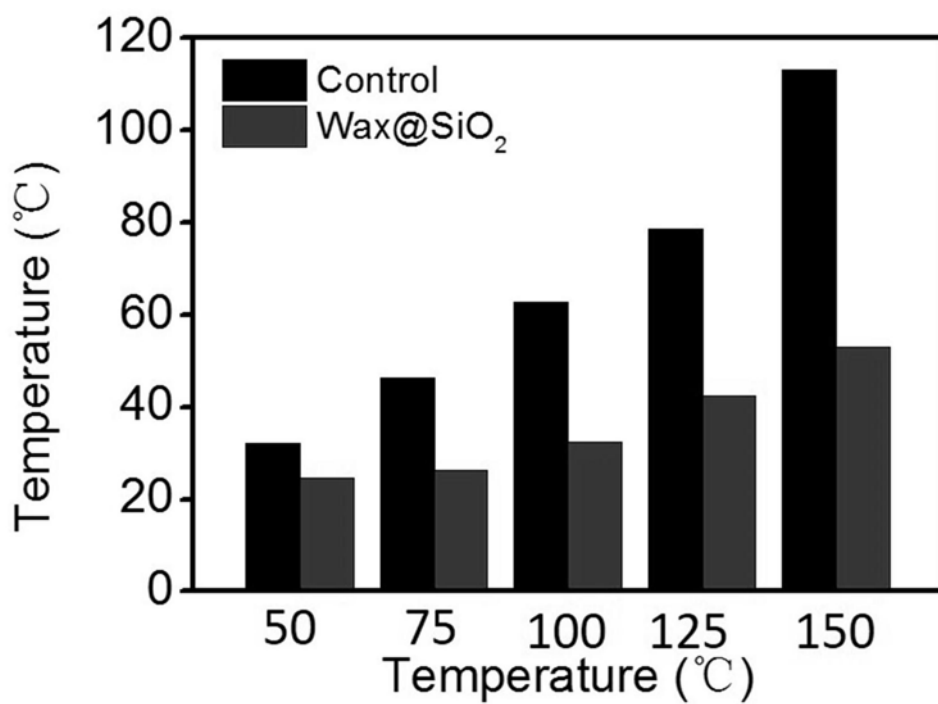


图6

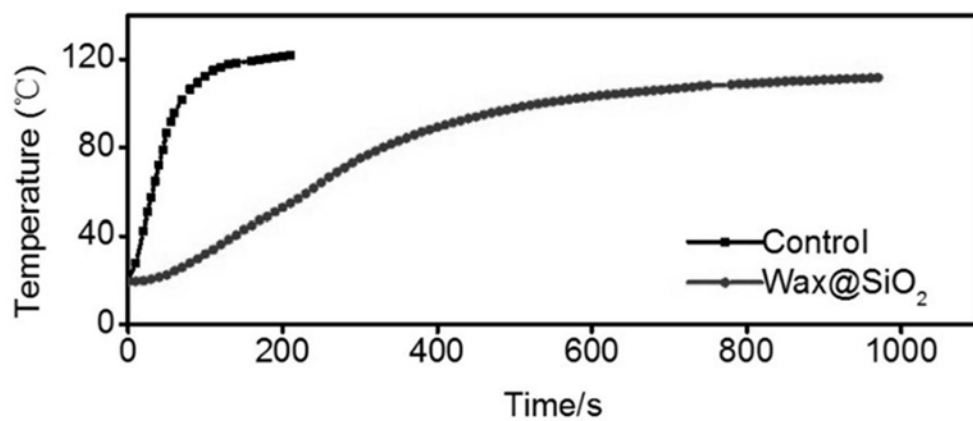


图7

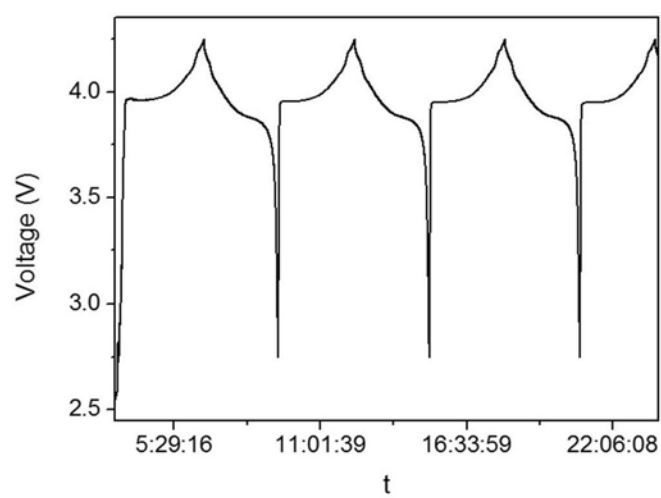


图8