



(21) 申请号 202211035651.5

(22) 申请日 2022.08.26

(71) 申请人 中国长江三峡集团有限公司

地址 100038 北京市海淀区玉渊潭南路1号

申请人 北京卫蓝新能源科技有限公司

(72) 发明人 王倩 丁秋凤 尹立坤 李文俊

孙长平 朱玉雪 俞会根

(74) 专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理

有限公司 11250

专利代理师 周淑歌

(51) Int.Cl.

H01M 50/403 (2021.01)

H01M 50/443 (2021.01)

H01M 50/446 (2021.01)

H01M 50/451 (2021.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种抑温隔膜及其制备方法

(57) 摘要

一种抑温隔膜及其制备方法,属于电池隔膜技术领域,解决了现有技术中的隔膜耐热性差的缺陷。本发明抑温隔膜,包括复合隔膜和设置在所述复合隔膜至少一侧的涂层;所述复合隔膜包括无机纳米颗粒和聚合物,所述无机纳米颗粒包括氮化镁或氮化铝中的至少一种;所述涂层包括功能性物质和粘合剂,所述功能性物质包括氢氧化铝或氢氧化镁中的至少一种。本发明抑温隔膜可提升电池的安全性能。

1. 一种抑温隔膜,其特征在于,包括复合隔膜和设置在所述复合隔膜至少一侧的涂层;
所述复合隔膜包括无机纳米颗粒和聚合物,所述无机纳米颗粒包括氮化镁或氮化铝中的至少一种;
所述涂层包括功能性物质和粘合剂,所述功能性物质包括氢氧化铝或氢氧化镁中的至少一种。
2. 根据权利要求1所述的抑温隔膜,其特征在于,所述聚合物与无机纳米颗粒的质量比为(5~49):(51~95)。
3. 根据权利要求1所述的抑温隔膜,其特征在于,所述功能性物质与粘合剂的质量比为(75~90):(10~25)。
4. 根据权利要求1-3任一项所述的抑温隔膜,其特征在于,所述聚合物包括聚偏氟乙烯、聚碳酸酯、聚氨酯、纤维素中的至少一种;和/或
所述无机纳米颗粒的粒径为1nm~50nm。
5. 根据权利要求1-3任一项所述的抑温隔膜,其特征在于,所述粘合剂包括聚乙烯吡咯烷酮、羧甲基纤维素钠、聚四氟乙烯、聚乙烯亚胺、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺中的至少一种。
6. 根据权利要求1-3任一项所述的抑温隔膜,其特征在于,所述涂层的厚度为1.5~5μm。
7. 根据权利要求1-3任一项所述的抑温隔膜,其特征在于,所述复合隔膜的厚度为15~40μm。
8. 一种权利要求1-7任一项所述的抑温隔膜的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
步骤1、将无机纳米颗粒、聚合物、第一溶剂混合,通过静电纺丝制得复合隔膜;
步骤2、将功能性物质、粘合剂、第二溶剂混合制备浆料,将所述浆料涂覆在复合隔膜的至少一侧。
9. 根据权利要求8所述的抑温隔膜的制备方法,其特征在于,第一溶剂包括N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、N-甲基丁二酰胺、乙腈、丙酮、乙醇中的至少一种;
第二溶剂包括N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、N-甲基丁二酰胺、乙腈、丙酮、乙醇中的至少一种。
10. 根据权利要求8或9所述的抑温隔膜的制备方法,其特征在于,所述涂覆为转移涂覆、刮涂、凹版涂覆、喷涂或喷雾造粒。

一种抑温隔膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电池隔膜技术领域,具体涉及一种抑温隔膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 对于电池单体的热失控过程,首先发生的是负极表面的固态电解质膜的分解,隔膜的熔化,然后是负极的分解与电解液的反应产热,然后是正极材料的分解与电解液的反应产热,电池发生短路,电池内部温度及压强过大,最终引起电池的起火、甚至爆炸。

[0003] 面对该问题,多是开发新型阻燃电解液添加剂,此方法会降低电解液中锂盐浓度,影响电解液流动性,进而影响电池的电性能。因此,解决电池热失控和热安全问题又不影响电池的电性能是本领域中急需解决的问题之一。

[0004] 现有技术中有采用有机/无机复合隔膜提高隔膜的耐热性,从而提高电池的安全性能。但有机/无机复合隔膜中的有机组分不可避免地随着温度升高分解,复合隔膜的耐热性提升有限。

发明内容

[0005] 因此,本发明要解决的技术问题在于克服现有技术中的隔膜耐热性差的缺陷,从而提供一种抑温隔膜及其制备方法。

[0006] 为此,本发明提供了以下技术方案。

[0007] 第一方面,本发明提供了一种抑温隔膜,包括复合隔膜和设置在所述复合隔膜至少一侧的涂层;

[0008] 所述复合隔膜包括无机纳米颗粒和聚合物,所述无机纳米颗粒包括氮化镁或氮化铝中的至少一种;

[0009] 所述涂层包括功能性物质和粘合剂,所述功能性物质包括氢氧化铝或氢氧化镁中的至少一种。

[0010] 进一步的,所述聚合物与无机纳米颗粒的质量比为(5~49):(51~95)。

[0011] 进一步的,所述功能性物质与粘合剂的质量比为(75~90):(10~25)。

[0012] 进一步的,所述聚合物包括聚偏氟乙烯、聚碳酸酯、聚氨酯、纤维素中的至少一种;和/或

[0013] 所述无机纳米颗粒的粒径为1nm~50nm。

[0014] 进一步的,所述粘合剂包括聚乙烯吡咯烷酮、羧甲基纤维素钠、聚四氟乙烯、聚乙烯亚胺、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺中的至少一种。

[0015] 进一步的,所述涂层的厚度为1.5~5 μ m。

[0016] 进一步的,所述复合隔膜的厚度为15~40 μ m。

[0017] 第二方面,本发明提供了一种抑温隔膜的制备方法,包括以下步骤:

[0018] 步骤1、将无机纳米颗粒、聚合物、第一溶剂混合,通过静电纺丝制得复合隔膜;

[0019] 步骤2、将功能性物质、粘合剂、第二溶剂混合制备浆料,将所述浆料涂覆在复合隔

膜的至少一侧。

[0020] 进一步的,第一溶剂包括N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、N-甲基丁二酰胺、乙腈、丙酮、乙醇中的至少一种;

[0021] 第二溶剂包括N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺、N-甲基丁二酰胺、乙腈、丙酮、乙醇中的至少一种。

[0022] 进一步的,所述涂覆为转移涂覆、刮涂、凹版涂覆、喷涂或喷雾造粒。

[0023] 所述纤维素为改性纤维素,如醋酸纤维素。

[0024] 进一步的,步骤1中,将无机纳米颗粒、聚合物、第一溶剂混合后,加热搅拌。

[0025] 优选地,所述加热温度为40~55℃,搅拌时间为15~60min。

[0026] 进一步的,形成透明溶液后,进行超声处理,进一步将无机纳米颗粒均匀分散在溶液中。超声功率300~600W,超声频率30~50kHz,超声时间为10~40min。

[0027] 本发明技术方案,具有如下优点:

[0028] 1. 本发明提供的抑温隔膜,包括复合隔膜和设置在所述复合隔膜至少一侧的涂层;所述复合隔膜包括无机纳米颗粒和聚合物,所述无机纳米颗粒包括氮化镁或氮化铝中的至少一种;所述涂层包括功能性物质和粘合剂,所述功能性物质包括氢氧化铝或氢氧化镁中的至少一种。

[0029] 本发明复合隔膜包括无机纳米颗粒,可提高复合隔膜的耐热性。复合隔膜表面涂覆有起抑温作用的涂层,当电池温度升高时,涂层中的功能性物质快速分解吸收大量热量,抑制电池及复合隔膜温度持续升高,避免复合隔膜中的聚合物受热分解,提高复合隔膜的热稳定性,复合隔膜具有极低的热收缩率,可以维持形态稳定,避免阴阳极接触短路;且功能性物质分解后生成保护层涂覆在极片表面。同时,无机纳米颗粒能够吸收消耗在电池使用过程中电解液分解所产生的痕量水,提高电池充放电效率,延长电池寿命,且无机纳米颗粒可以吸收功能性物质的分解副产物水,避免水引起电芯内部更剧烈的副反应。

[0030] 本发明抑温隔膜具有极低的热收缩率,可避免电池起火和爆炸,使得电池虽失效但其正负极材料依然能够回收再利用,避免了资源的浪费。

[0031] 本发明采用抑温隔膜在解决热失控和热安全问题的同时,还兼顾了电池的电化学性能。

[0032] 2. 本发明提供的抑温隔膜,聚合物与无机纳米颗粒的质量比为(5~49):(51~95)。无机纳米颗粒为复合隔膜的主要成分,使得复合隔膜具有极佳的耐热性以及电化学稳定性。

[0033] 3. 本发明提供的抑温隔膜的制备方法,包括以下步骤:步骤1、将无机纳米颗粒、聚合物、第一溶剂混合,通过静电纺丝制得复合隔膜;步骤2、将功能性物质、粘合剂、第二溶剂混合制备浆料,将所述浆料涂覆在复合隔膜的至少一侧。本发明隔膜设计操作简单,原料来源广泛,实用性强,易于大规模制备和技术转化。

具体实施方式

[0034] 提供下述实施例是为了更好地进一步理解本发明,并不局限于所述最佳实施方式,不对本发明的内容和保护范围构成限制,任何人在本发明的启示下或是将本发明与其他现有技术的特征进行组合而得出的任何与本发明相同或相近似的产物,均落在本发明的

保护范围之内。

[0035] 实施例中未注明具体实验步骤或条件者,按照本领域内的文献所描述的常规实验步骤的操作或条件即可进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规试剂产品。

[0036] 实施例1

[0037] 本实施例提供了一种抑温隔膜的制备方法,包括以下步骤:

[0038] 步骤1、将聚氨酯(厂家巴斯夫、型号1185A)、氮化镁(平均粒径为20nm)和二甲基亚砷混合,其中聚氨酯和氮化镁质量比为5:95,在45℃条件下进行磁力搅拌30min,再超声处理30min,超声功率为480W,超声频率为40kHz,制得分散液,分散液的固含量为13%。

[0039] 在室温25℃条件下,将上述分散液以0.5ml/h的速率进行静电喷雾纺丝,纺丝完成后将制备的膜取下,置于干燥箱中烘干,温度为90℃,时间为1.5h,获得复合隔膜,复合隔膜的厚度为21μm。

[0040] 步骤2、按照85:15的质量比,准确称取氢氧化镁和羧甲基纤维素钠(厂家亚什兰、型号Ambergum 1221),在高速分散机上将氢氧化镁和羧甲基纤维素钠均匀分散于溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,并通过溶剂NMP控制浆料中的固含量为60wt%,得到浆料。

[0041] 将浆料采用喷雾造粒技术均匀的喷涂在复合隔膜的一侧,70℃烘干10min,形成涂层,涂层厚度为3μm。

[0042] 实施例2

[0043] 本实施例提供了一种抑温隔膜的制备方法,包括以下步骤:

[0044] 步骤1、将纤维素(厂家伊士曼、型号530A)、氮化镁(平均粒径为20nm)和N-甲基吡咯烷酮混合,纤维素与氮化镁的质量比为10:90,在50℃条件下进行磁力搅拌40min,再超声处理30min,超声功率为480W,超声频率为40kHz,制得分散液,分散液的固含量为10%。

[0045] 在室温25℃条件下,将上述分散液以0.7ml/h的速率进行静电喷雾纺丝,纺丝完成后将制备的膜取下,置于干燥箱中烘干,温度为80℃,时间为2h,获得复合隔膜,复合隔膜的厚度为26μm。

[0046] 步骤2、按照45:45:10的质量比,准确称取采用超细化表面处理技术处理后的氢氧化铝(厂家科思潍、型号CX-1)和氢氧化镁(厂家力合、型号Q-KB-2)及聚乙烯吡咯烷酮(厂家茂发、型号K90)。在高速分散机上将氢氧化铝、氢氧化镁的混合物和聚乙烯吡咯烷酮分别均匀分散于溶剂N-甲基吡咯烷酮中,得到两者浆料后,再将两种浆料混合搅拌均匀得到混合浆料,并通过溶剂NMP控制混合浆料中的固含量为45wt%。

[0047] 将混合浆料采用转移涂覆技术均匀的涂敷在复合隔膜两侧,70℃烘干10min,在复合隔膜两侧均形成涂层,两侧涂层厚度分别为5μm。

[0048] 实施例3

[0049] 本实施例提供了一种抑温隔膜的制备方法,包括以下步骤:

[0050] 步骤1、将纤维素(厂家伊士曼、型号530A)、氮化镁(平均粒径为20nm)和N-甲基吡咯烷酮混合,纤维素和氮化镁质量比为10:90,在50℃条件下进行磁力搅拌30min,再超声处理30min,超声功率为480W,超声频率为40kHz,制得分散液,分散液的固含量为11%。

[0051] 在室温25℃条件下,将上述分散液以1ml/h的速率进行静电喷雾纺丝,纺丝完成后将制备的膜取下,置于干燥箱中烘干,温度为80℃,时间为2h,获得复合隔膜,复合隔膜的厚

度为32 μm 。

[0052] 步骤2、按照30:45:25的质量比,准确称取采用氢氧化铝(厂家科思潍、型号CX-1)、氢氧化镁(厂家力合、型号Q-KB-2)及聚乙烯亚胺(厂家力昂、型号LA-7Q)。在高速分散机上将氢氧化铝、氢氧化镁和聚乙烯亚胺均匀分散于溶剂N-甲基吡咯烷酮中制得浆料,并通过溶剂NMP控制浆料中的固含量为55wt%。

[0053] 将浆料采用凹版涂覆技术均匀的涂敷在复合隔膜一侧,70℃烘干10min,形成涂层,涂层厚度为3 μm 。

[0054] 实施例4

[0055] 本实施例提供了一种抑温隔膜的制备方法,包括以下步骤:

[0056] 步骤1、将纤维素(厂家伊士曼、型号530A)和氮化镁(平均粒径为20nm)和N甲基吡咯烷酮混合,纤维素和氮化镁质量比为30:70,在50℃条件下进行磁力搅拌30min,再超声处理30min,超声功率为480W,超声频率为40kHz,制得分散液,分散液的固含量为8%。

[0057] 在室温25℃条件下,将上述分散液以0.7ml/h的速率进行静电喷雾纺丝,纺丝完成后将制备的膜取下,置于干燥箱中烘干,温度为80℃,时间为2h,获得复合隔膜,复合隔膜的厚度为24 μm 。

[0058] 步骤2、按照85:15的质量比,准确称取氢氧化镁和羧甲基纤维素钠(厂家亚什兰、型号Ambergum 1221),在高速分散机上将氢氧化镁和羧甲基纤维素钠均匀分散于溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,并通过溶剂NMP控制浆料中的固含量为60wt%,得到浆料。

[0059] 将浆料采用凹版涂覆技术均匀的涂敷在复合隔膜一侧,70℃烘干10min,形成涂层,涂层厚度为3 μm 。

[0060] 对比例1

[0061] 本对比例提供了一种隔膜的制备方法,包括以下步骤:

[0062] 将聚氨酯(厂家巴斯夫、型号1185A)和氮化镁(平均粒径为20nm)和二甲基亚砷混合,聚氨酯和氮化镁质量比为5:95,在45℃条件下进行磁力搅拌30min,再超声处理30min,超声功率为480W,超声频率为40kHz,制得分散液,分散液的固含量为13%。

[0063] 在室温25℃条件下,将上述分散液以0.5ml/h的速率进行静电喷雾纺丝,纺丝完成后将制备的膜取下,置于干燥箱中烘干,温度为90℃,时间为1.5h,获得复合隔膜,复合隔膜的厚度为21 μm 。

[0064] 对比例2

[0065] 本对比例提供了一种隔膜的制备方法,包括以下步骤:

[0066] 按照85:15的质量比,准确称取氢氧化镁和羧甲基纤维素钠(厂家亚什兰、型号Ambergum 1221),在高速分散机上将氢氧化镁和羧甲基纤维素钠均匀分散于溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,并通过溶剂NMP控制浆料中的固含量为60wt%,得到浆料。

[0067] 以厚度为21 μm 的PE为基膜,将浆料采用喷雾造粒技术均匀的喷涂在基膜的一侧,70℃烘干10min,形成涂层,涂层厚度为3 μm 。

[0068] 对比例3

[0069] 本对比例的隔膜为PE膜。

[0070] 试验例

[0071] 1、测试隔膜的热收缩性能

[0072] 取实施例1~4制备的抑温隔膜和对比例1~3的隔膜分别置于温度为80℃、100℃、120℃、140℃、160℃的烘箱中2h,测定不同温度下隔膜的热收缩率。结果如表1所示。

[0073] 表1隔膜的热收缩性能

隔膜种类	不同温度下的热收缩率 (%)					
	80℃	100℃	120℃	140℃	160℃	
[0074]	实施例 1	0	0	0	0.1	0.4
	实施例 2	0	0	0	0.2	0.6
	实施例 3	0	0	0	0.1	0.5
[0075]	实施例 4	0	0	0.1	0.2	0.8
	对比例 1	0	0	0	0.2	0.5
	对比例 2	0.2	1.3	4.2	10.7	37.0
	对比例 3	1.1	3.5	24.2	59.5	86.3

[0076] 从表1可以看出,本发明制备的抑温隔膜在不同的温度下均表现出较小的热收缩,具有良好的热稳定性。

[0077] 2、测试电池的安全性能

[0078] 采用GB/T 31485-2015的方法(电动汽车用动力蓄电池安全要求及试验方法)对实施例1~4制备的抑温隔膜及对比例1~3的隔膜组装同体系的三元电池进行安全性能测试,结果见表2。

[0079] 表2电池安全测试结果

	挤压	针刺	过充	短路
[0080] 实施例1	不起火,不爆炸	不起火,不爆炸	不起火,不爆炸	不起火,不爆炸
实施例2	不起火,不爆炸	不起火,不爆炸	不起火,不爆炸	不起火,不爆炸
实施例3	不起火,不爆炸	不起火,不爆炸	不起火,不爆炸	不起火,不爆炸
实施例4	不起火,不爆炸	不起火,不爆炸	不起火,不爆炸	不起火,不爆炸
对比例1	不起火,不爆炸	起火,不爆炸	起火,不爆炸	不起火,不爆炸
对比例2	起火、不爆炸	起火、爆炸	起火、爆炸	起火、不爆炸
对比例3	起火、爆炸	起火、爆炸	起火、爆炸	起火、爆炸

[0081] 从表2可以看出,应用实施例1~4抑温隔膜制备的锂离子电池具有优越的安全性。

[0082] 3、电性能测试

[0083] 采用电化学工作站测试隔膜的离子电导率,测试结果见表3。

[0084] 表3隔膜电性能测试结果

	离子电导率/ $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
[0085] 实施例 1	2.73
实施例 2	2.64
实施例 3	2.41
实施例 4	2.33

[0086]	对比例 1	2.59
	对比例 2	2.86
	对比例 3	2.48

[0087] 本发明抑温隔膜的离子电导率与普通膜相当,采用本申请抑温隔膜不会影响电池的电性能。

[0088] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。