



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109216632 B

(45)授权公告日 2020.08.28

(21)申请号 201811090848.2

(22)申请日 2018.09.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109216632 A

(43)申请公布日 2019.01.15

(73)专利权人 中国科学技术大学

地址 230026 安徽省合肥市包河区金寨路
96号

(72)发明人 胡源 王伟 阚永春 宋磊

(74)专利代理机构 安徽省合肥新安专利代理有
限责任公司 34101

代理人 乔恒婷

(51)Int.Cl.

H01M 2/14(2006.01)

H01M 2/16(2006.01)

(56)对比文件

CN 106953056 A,2017.07.14

CN 105789524 A,2016.07.20

Wei Xiao et al..Preparation and
performance of poly(vinyl alcohol) porous
separator for lithium-ion batteries.
《Journal of Membrane Science》.2015,(第487
期),第221-228页.

审查员 许成

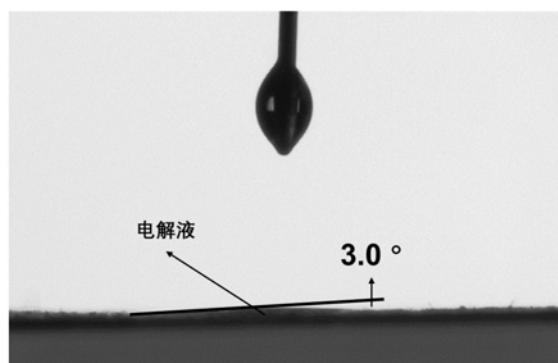
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

一种多孔聚乙烯醇电池隔膜的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种多孔聚乙烯醇电池隔膜的制备方法,是利用低温法抑制聚乙烯醇羟基之间氢键作用得到高孔隙率聚乙烯醇隔膜。本发明方法成功解决了聚乙烯醇隔膜在制备过程中由于氢键作用孔径减小或者完全消失的难题,制备得到的高孔隙率聚乙烯醇隔膜具有更大的孔径、更好的电解液相容性。



1. 一种多孔聚乙烯醇电池隔膜的制备方法,其特征在于:利用低温法抑制聚乙烯醇羟基之间氢键作用得到高孔隙率聚乙烯醇隔膜,包括如下步骤:

步骤1:向反应器中加入聚乙烯醇固体颗粒和水,在80-130℃下不断搅拌直至聚乙烯醇固体颗粒完全溶解,并形成无色透明溶液,冷却至室温待用;

步骤2:通过涂膜装置将步骤1所得聚乙烯醇溶液均匀涂覆于玻璃平板上,形成一定厚度的薄膜,并将其匀速浸入至非溶剂相液体中,静置3-24小时;

步骤3:将薄膜从非溶剂相液体中取出并从玻璃平板上剥离,置于容器内并保持平整,然后于0℃至-90℃保持4h-6h,最终得到高孔隙率聚乙烯醇隔膜;

步骤2中,所述非溶剂相液体为甲醇或乙醇;

步骤3中,薄膜于0℃至-90℃保持4h-6h的过程中,降低容器内部压强至1Pa。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

步骤1中,所述聚乙烯醇固体颗粒的醇解度是70%-99%。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

步骤1获得的聚乙烯醇溶液的质量浓度为1-15wt%。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

步骤2中,薄膜的厚度通过涂膜装置来调控,厚度是8μm-500μm。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于:

步骤3中,薄膜置于容器中的温度为低于-30℃。

一种多孔聚乙烯醇电池隔膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种新能源电池领域的聚合物隔膜的制备方法,具体是利用低温法抑制聚乙烯醇羟基之间氢键作用得到高孔隙率聚乙烯醇隔膜的制备方法。

背景技术

[0002] 聚乙烯醇作为一种生物可降解高分子材料,可以由非石油路径大规模生产,其价格低廉,同时具备耐油、耐溶剂和良好的机械性能等特性,在医药、食品方面有着广泛的应用。由于聚乙烯醇的延展性和高力学性能,常被用来制备薄膜类产品,其有望在新能源电池领域进行应用:作为电池隔膜。高性能、环保、低毒和安全的聚合物隔膜是目前电池隔膜领域的研究热点。

[0003] 聚乙烯醇电池隔膜在目前报道的极少。2015年,WeiXiao利用非溶剂相分离法制备了多孔聚乙烯醇隔膜并应用在锂电池中。然而这种常温干燥的方法得到的聚乙烯醇隔膜电解液相容性、孔径都是有限的,这是由于聚乙烯醇长链间的氢键作用导致。在常温干燥过程中随着非溶剂相乙醇的不断挥发,聚乙烯醇隔膜结构会由于氢键作用相互吸引而收缩。这一现象导致的低孔隙率会使得锂电池的电化学性能下降。目前,如何解决聚乙烯醇隔膜在制备过程中由于氢键作用导致的孔径收缩问题尚未得到报道。因此,探索简单有效的抑制聚乙烯醇隔膜制备过程中的氢键作用的方法迫在眉睫。

发明内容

[0004] 为了避免上述现有技术所存在的技术问题,本发明提供了一种多孔聚乙烯醇电池隔膜的制备方法,利用低温法抑制聚乙烯醇羟基之间氢键作用得到高孔隙率聚乙烯醇隔膜。

[0005] 本发明多孔聚乙烯醇电池隔膜的制备方法,包括如下步骤:

[0006] 步骤1:向反应器中加入聚乙烯醇固体颗粒和水,在80-130℃下不断搅拌直至聚乙烯醇固体颗粒完全溶解,并形成无色透明溶液,冷却至室温待用;

[0007] 步骤2:通过涂膜装置将步骤1所得聚乙烯醇溶液均匀涂覆于玻璃平板上,形成一定厚度的薄膜,并将其匀速浸入至非溶剂相液体中,静置3-24小时;

[0008] 步骤3:将薄膜从非溶剂相液体中取出并从玻璃平板上剥离,置于容器内并保持平整,然后于0℃至-90℃保持0.2h-6h,最终得到高孔隙率聚乙烯醇隔膜。

[0009] 步骤1中,所述聚乙烯醇固体颗粒的醇解度是70%-99%。

[0010] 步骤1获得的聚乙烯醇溶液的质量浓度为1-15wt%。

[0011] 步骤2中,薄膜的厚度通过涂膜装置来调控,厚度是8μm-500μm。

[0012] 步骤2中,所述非溶剂相液体为甲醇或乙醇。

[0013] 步骤3中,薄膜于0℃至-90℃保持0.2h-6h的过程中,降低容器内部压强至0.1Pa-10⁵Pa。

[0014] 步骤3中,薄膜置于容器中的温度优选为低于-30℃。

[0015] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

[0016] 1、本发明低温法制备高孔隙率聚乙烯醇隔膜,成本低、易于操作,具有产业化的可能性。

[0017] 2、本发明方法成功解决了聚乙烯醇隔膜在制备过程中由于氢键作用孔径减小或者完全消失的难题。

[0018] 3、本发明方法制备得到的高孔隙率聚乙烯醇隔膜具有更大的孔径、更好的电解液相容性。

附图说明

[0019] 图1为实施例1中低温法制备的高孔隙率聚乙烯醇隔膜数码照片。

[0020] 图2为实施例1中在25℃和-60℃条件下制备的聚乙烯醇隔膜断面扫描电镜图。

[0021] 图3为实施例1中商用电解液在低温法制备的高孔隙率聚乙烯醇隔膜表面的接触角测试。

具体实施方式

[0022] 以下结合附图和具体的实施例对本发明技术方案作进一步详细描述。

[0023] 实施例1:

[0024] 1、在装有磁子的单口烧瓶中加入10g聚乙烯醇固体颗粒(型号:1799,醇解度为99%)和90g水,在90℃下不断磁力搅拌直至聚乙烯醇固体颗粒完全溶解,并形成10wt%聚乙烯醇无色透明溶液,冷却至室温待用;

[0025] 2、将得到的聚乙烯醇水溶液通过涂膜装置,在玻璃平板上形成50μm厚度的薄膜,并将其匀速浸入无水乙醇中,静置12小时;将膜从乙醇中取出并从玻璃平板上剥离并置于-60℃的容器内,保持平整,并降低内部压强为1Pa保持4h,最终得到高孔隙率聚乙烯醇隔膜。

[0026] 3、在此添加对比试验,将从乙醇中取出的膜从玻璃平板上剥离并置于常温下(25℃)挥发,得到聚乙烯醇薄膜。

[0027] 图1为实施例1中低温法制备的高孔隙率聚乙烯醇隔膜数码照片。在图中可以看出,高孔隙率的聚乙烯醇隔膜呈现白色,且表面平整。

[0028] 图2为实施例1中在25℃和-60℃条件下制备的聚乙烯醇隔膜断面扫描电镜图。从图中可以看出,常温(25℃)下制备得到的聚乙烯醇薄膜断面几乎观察不到孔洞,而在-60℃下制备得到的聚乙烯醇薄膜截面上充满孔洞,孔洞直径约为0.5-1.5μm。这表明,通过低温法可以攻克聚乙烯醇长链间氢键作用而得到高孔隙率隔膜,证明了实验的成功。

[0029] 图3为实施例1中商用电解液在低温法制备的高孔隙率聚乙烯醇隔膜表面的接触角测试。所用电解液为一般常用的1M LiPF₆/EC:DMC 1:1v/v。从图中可以看出,电解液与低温法制备的聚乙烯醇隔膜之间的接触角仅为3.0°左右,体现了极强的电解液相容性。

[0030] 实施例2:

[0031] 1、在装有磁子的单口烧瓶中加入15g聚乙烯醇固体颗粒和85g水,在110℃下不断磁力搅拌直至聚乙烯醇固体颗粒完全溶解,并形成15wt%聚乙烯醇无色透明溶液,冷却至室温待用;

[0032] 2、将得到的聚乙烯醇水溶液通过涂膜装置,在玻璃平板上形成30μm厚度的薄膜,

并将其匀速浸入无水乙醇中,静置12小时;将膜从乙醇中取出并从玻璃平板上剥离并置于-80℃的容器内,保持平整,并降低内部压强为1Pa保持4h,最终得到高孔隙率聚乙烯醇隔膜。

[0033] 实施例3:

[0034] 1、在装有磁子的单口烧瓶中加入5g聚乙烯醇固体颗粒和95g水,在110℃下不断磁力搅拌直至聚乙烯醇固体颗粒完全溶解,并形成5wt%聚乙烯醇无色透明溶液,冷却至室温待用;

[0035] 2、将得到的聚乙烯醇水溶液通过涂膜装置,在玻璃平板上形成30μm厚度的薄膜,并将其匀速浸入无水甲醇中,静置6小时;将膜从甲醇中取出并从玻璃平板上剥离并置于-30℃的容器内,保持平整,并降低内部压强为1Pa保持6h,最终得到高孔隙率聚乙烯醇隔膜。

[0036] 实施例4:

[0037] 1、在装有磁子的单口烧瓶中加入2g聚乙烯醇固体颗粒和98g水,在100℃下不断磁力搅拌直至聚乙烯醇固体颗粒完全溶解,并形成2wt%聚乙烯醇无色透明溶液,冷却至室温待用;

[0038] 2、将得到的聚乙烯醇水溶液通过涂膜装置,在玻璃平板上形成200μm厚度的薄膜,并将其匀速浸入无水甲醇中,静置6小时;将膜从甲醇中取出并从玻璃平板上剥离并置于0℃的容器内,保持平整,并降低内部压强为1Pa保持12h,最终得到高孔隙率聚乙烯醇隔膜。

[0039] 实施例5:

[0040] 1、在装有磁子的单口烧瓶中加入2g聚乙烯醇固体颗粒(型号:1788,醇解度为88%)和98g水,在100℃下不断磁力搅拌直至聚乙烯醇固体颗粒完全溶解,并形成2wt%聚乙烯醇无色透明溶液,冷却至室温待用;

[0041] 2、将得到的聚乙烯醇水溶液通过涂膜装置,在玻璃平板上形成400μm厚度的薄膜,并将其匀速浸入无水乙醇中,静置12小时;将膜从乙醇中取出并从玻璃平板上剥离并置于-50℃的容器内,保持平整,并降低内部压强为1Pa保持12h,最终得到高孔隙率聚乙烯醇隔膜。

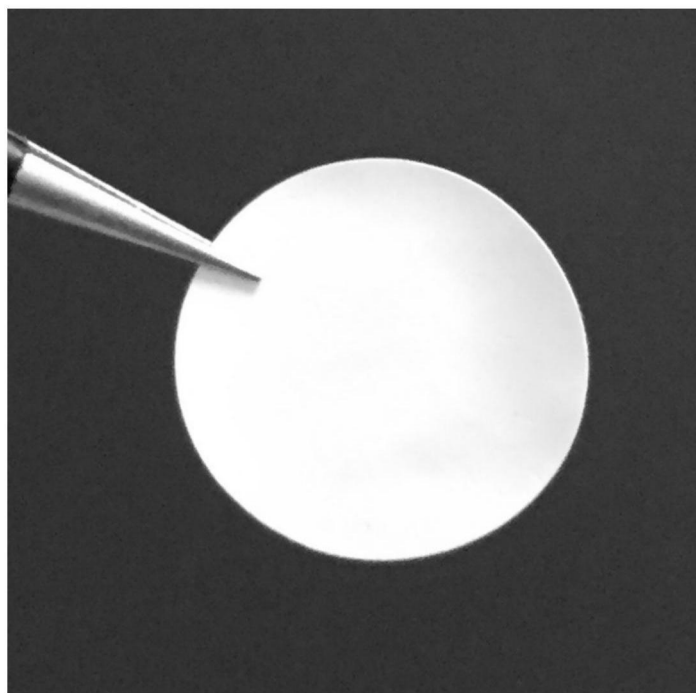


图1

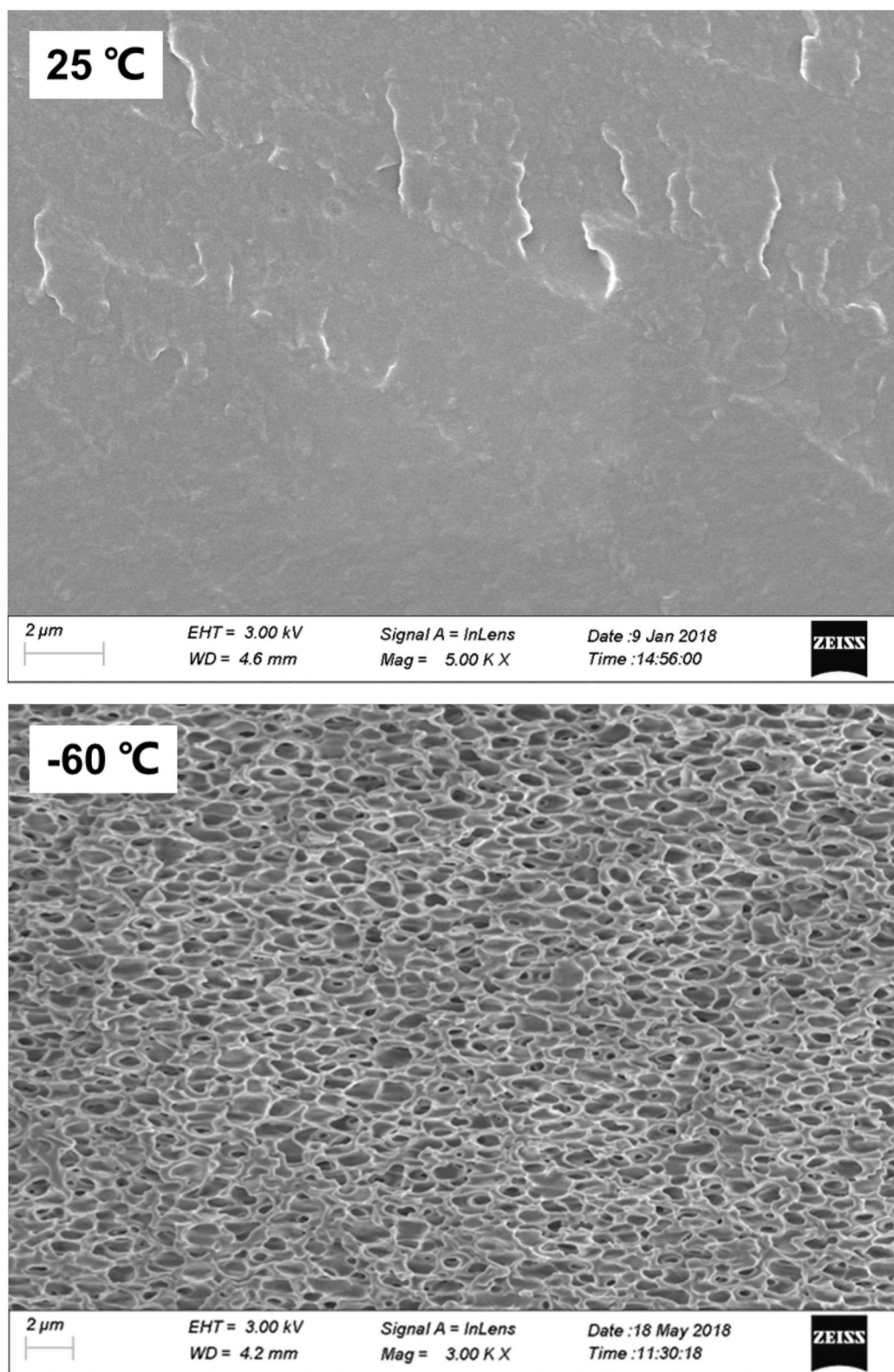


图2

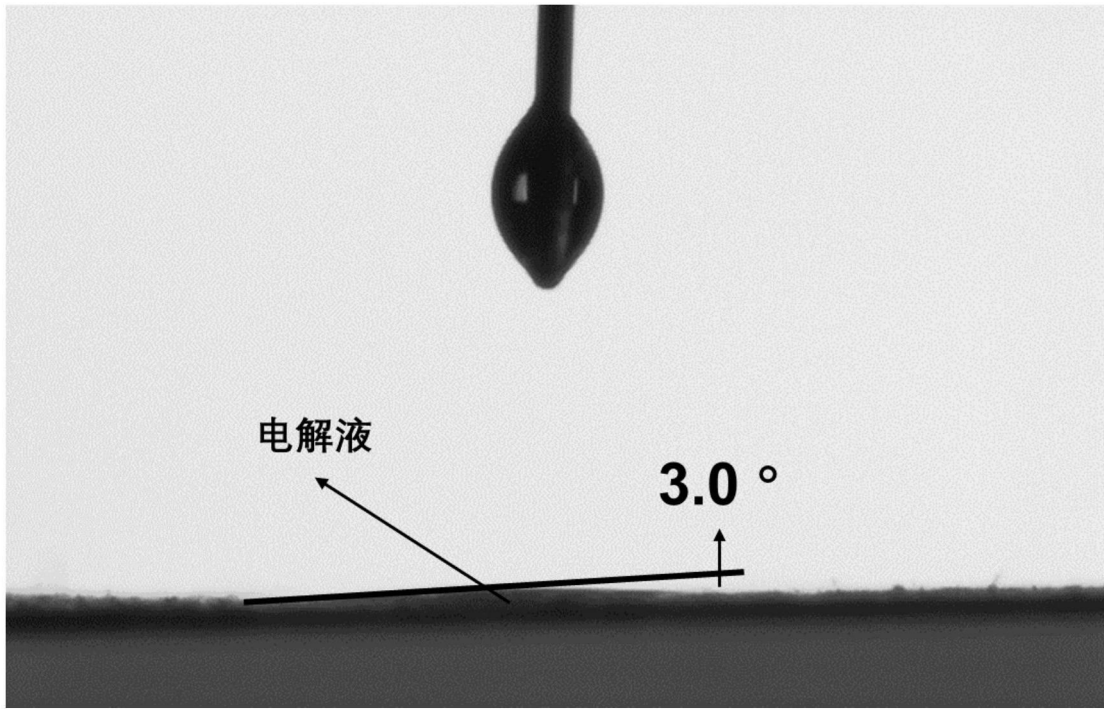


图3