



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935772 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(21)申请号 201710274280.9

(22)申请日 2017.04.25

(71)申请人 湖南中智优库科技有限公司

地址 410000 湖南省长沙市高新区尖山路
39号长沙中电软件园总部大楼6楼601
室(集群注册)

(72)发明人 赵新华

(51)Int.Cl.

H01M 2/14(2006.01)

H01M 2/16(2006.01)

H01M 10/052(2010.01)

权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种动力电池用锂电池隔膜及其制备方法

(57)摘要

本发明一方面提供一种动力汽车用锂电池隔膜,其具有四层,自下而上依次为基膜、纳米阻燃层、静电纺丝纳米纤维层和热闭合层,其中,基膜为厚度 $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 的PET核孔膜,纳米阻燃层为 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的阻燃陶瓷浆料,静电纺丝纳米纤维层厚度为 $2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$,热闭合层为厚度 $5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的耐高温环氧树脂;本发明还提供了该锂电池隔膜的制备方法;按照本发明方法所制备的锂电池隔膜耐热收缩性能大幅提高,热稳定性和热闭合性显著提高,安全性非常好。



1. 一种动力汽车用锂电池隔膜,其特征在于,具有四层,自下而上依次为基膜(1)、纳米阻燃层(2)、静电纺丝纳米纤维层(3)和热闭合层(4),其中,基膜(1)为厚度 $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 的PET核孔膜,纳米阻燃层(2)为 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的阻燃陶瓷浆料,静电纺丝纳米纤维层(3)厚度为 $2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$,热闭合层(4)为厚度 $5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的耐高温环氧树脂。

2. 根据权利要求1所述的动力汽车用锂电池隔膜,其特征在于,所述PET核孔膜的蚀刻孔径为 $0.1\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$,密度为 $1\times 10^5\sim 5\times 10^6/\text{cm}^2$ 。

3. 根据权利要求1所述的动力汽车用锂电池隔膜,其特征在于,所述静电纺丝纳米纤维层的聚合物材料为聚丙烯腈、聚酰亚胺或聚偏氟乙烯。

4. 权利要求1~3任一项所述的动力汽车用锂电池隔膜的制备方法,其特征在于,包含以下步骤:

步骤(1):基膜的制备

采用重离子加速器对PET膜进行辐照加工,然后对辐照后的PET核孔膜进行化学蚀刻,蚀刻液为氢氧化钠水溶液,蚀刻温度为 $70^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$,蚀刻时间为30分钟,蚀刻后用去离子水清洗后获得PET核孔膜即基膜;

步骤(2):涂覆阻燃陶瓷浆料

将阻燃陶瓷粉体在溶剂中搅拌均匀,经球磨后依次加入粘结剂、增稠剂,再次搅拌均匀得到阻燃陶瓷浆料,将阻燃陶瓷浆料均匀涂覆在步骤(1)制得的PET核孔膜表面,干燥后得到二层复合膜;

步骤(3):沉淀加设静电纺丝纳米纤维层

用聚合物材料和静电纺丝溶剂配制静电纺丝溶液,设置静电纺丝参数,将静电纺丝溶液形成射流喷洒在步骤(2)所得的二层复合膜上,沉淀干燥处理后得到三层复合膜;

步骤(4):喷涂热闭合层

将熔融状态的耐高温环氧树脂喷涂在步骤(3)制得的三层复合膜上,冷却后就得到锂电池隔膜。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)PET核孔膜的制备,具体为:

采用重离子加速器提供窗前能量为 $10\text{MeV/u}\sim 50\text{MeV/u}$ 的 $^{86}\text{Kr}^{26+}$ 离子对PET膜进行辐照加工,扫描电流为 $120\text{nA}\sim 200\text{nA}$,然后对辐照后的PET核孔膜进行化学蚀刻,蚀刻液为浓度 1M 的氢氧化钠水溶液,蚀刻温度设置为 $70^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$,蚀刻时间为30分钟,蚀刻后用去离子水清洗后即获得PET核孔膜层。

6. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)涂覆阻燃陶瓷浆料,所使用的阻燃陶瓷浆料的原料配方,按照重量份数计为:

乙烯基三甲氧基硅烷 0.05 份 ~ 3 份,无机陶瓷颗粒 10 份 ~ 40 份,三聚氰胺聚磷酸盐 5 份 ~ 30 份,溶剂 30 份 ~ 50 份,粘结剂 2 份 ~ 10 份,增稠剂 0.5 份 ~ 2 份;

其中,所述无机陶瓷颗粒具体为纳米二氧化钛或纳米二氧化硅,

所述粘结剂为丁苯橡胶或聚丙烯酸,

所述增稠剂为聚氨酯或纤维素衍生物,

所述溶剂为二甲基乙酰胺、丙酮或 N -甲基吡咯烷酮。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)涂覆阻燃陶瓷浆料,具体

制备过程为：

(2-1) 用90%的乙醇水溶液稀释乙烯基三甲氧基硅烷得到改性剂溶液，乙醇水溶液和乙烯基三甲氧基硅烷的体积比为1:3；

(2-2) 将无机陶瓷颗粒和三聚氰胺聚磷酸盐加入搅拌器中，升温至55℃后，向其中加入改性剂溶液，搅拌均匀后，将混合物置于60℃下真空干燥，得到阻燃陶瓷粉体；

(2-3) 将阻燃陶瓷粉体在溶剂中搅拌均匀，经球磨后依次加入粘结剂、增稠剂，再次搅拌均匀得到阻燃陶瓷浆料，将阻燃陶瓷浆料均匀涂覆在步骤(1)制得的PET核孔膜表面，干燥后得到三层复合膜。

8. 根据权利要求4所述的制备方法，其特征在于，所述步骤(3)沉淀加设静电纺丝纳米纤维层，具体为：

用聚合物材料和静电纺丝溶剂配制静电纺丝溶液，设置静电纺丝参数为纺丝温度30℃~40℃，相对湿度45%~60%，电压10KV~25KV，接受距离10厘米~20厘米，溶液流速0.8mL/h~4mL/h，接受器转速300rpm~400rpm，将静电纺丝溶液形成射流喷洒在步骤(2)所得的二层复合膜上，沉淀干燥处理后得到三层复合膜；

所述聚合物材料为聚丙烯腈、聚酰亚胺或聚偏氟乙烯；

所述静电纺丝溶剂为二甲基乙酰胺或N-甲基吡咯烷酮；

所述聚合物材料与静电纺丝溶剂的质量分数比为10%~20%:80%~90%。

一种动力电池用锂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,具体涉及一种动力电池用锂电池隔膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 在全球重点发展电动车、储能电池等新能源产业的今天,锂电池作为公认的理想储能元件,得到了更高的关注。然而近年来,一系列屡见不鲜的锂电池电动车着火事故表明,安全问题已成为制约电动车用动力锂电池发展的首要瓶颈。锂电池的结构中,隔膜是关键的内层组件之一。隔膜的性能决定了电池的界面结构、内阻等,直接影响电池的容量、循环以及安全性能等特性,性能优异的隔膜对提高电池的综合性能具有重要的作用。隔膜的主要作用是使电池的正、负极分隔开来,防止两极接触而短路,此外还具有能使电解质离子通过的功能。充电时,锂离子从负极中脱嵌而嵌入正极,过度充电或者温度升高时,隔膜还能通过闭孔来阻隔离子传导,防止爆炸。所以隔膜在很大程度上决定了锂电池的安全性。

[0003] 隔膜材质应具有化学稳定性,能够耐电解液腐蚀,并与正负极接触时不发生反应;隔膜还用具有一定的孔径和孔隙率,保证低的电阻和高的离子电导率,对锂离子较好的透过性;隔膜还应具有好的热稳定性和力学性能,例如拉伸强度。由于电解液为有机溶剂体系,隔膜还需要有耐有机溶剂的隔膜材料。

[0004] 市场化的隔膜材料主要是以聚乙烯 (polyethylene, PE)、聚丙烯 (polypropylene, PP) 为主的聚烯烃 (Polyolefin) 类隔膜,其中PE产品主要由湿法工艺制得,PP产品主要由干法工艺制得。隔膜材料产品主要有单层PP、单层PE、PP+陶瓷涂覆、PE+陶瓷涂覆、双层PP/PE、双层PP/PP和三层PP/PE/PP等,其中前两类产品主要用于3C小电池领域,后几类产品主要用于动力锂电池领域。锂电池隔膜属于国家鼓励发展的电池配套材料,同时属于国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006-2020年)中所列的前沿技术第11项:高效能源材料技术中的高效二次电池材料及关键技术专题。

[0005] 现有的产业化锂电池隔膜各项性能指标不可兼顾,聚烯烃隔膜本体材料的熔点相对较低,大约 $130^{\circ}\text{C}\sim 165^{\circ}\text{C}$,当电池受热达到隔膜材料的熔点温度附近时,隔膜会出现明显的尺寸收缩,产生孔洞,导致正负极接触而短路,进而引发电池燃烧爆炸的事故。因此,安全性一直是制约动力型锂离子电池发展的主要原因之一。

[0006] 综上所述,高安全性的锂电池隔膜的研究具有重要的市场价值。

发明内容

[0007] 为了解决现有技术中动力电池中锂电池隔膜在受热时会出现明显的尺寸收缩,产生孔洞,导致正负极接触而短路,进而引发电池燃烧等事故的缺陷,本发明设计制备了一种安全性较好的动力电池用锂电池隔膜。

[0008] 一方面,本发明提供一种动力汽车用锂电池隔膜,其具有四层,自下而上依次为基膜、纳米阻燃层、静电纺丝纳米纤维层和热闭合层,其中,基膜为厚度 $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 的PET核孔

膜,纳米阻燃层为 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的阻燃陶瓷浆料,静电纺丝纳米纤维层厚度为 $2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$,热闭合层为厚度 $5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的耐高温环氧树脂。

[0009] 进一步地,本发明所述的动力汽车用锂电池隔膜中,所述PET核孔膜的蚀刻孔径为 $0.1\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$,密度为 $1\times 10^5\sim 5\times 10^6/\text{cm}^2$ 。

[0010] 进一步地,本发明所述的动力汽车用锂电池隔膜中,所述静电纺丝纳米纤维层的聚合物材料为聚丙烯腈、聚酰亚胺或聚偏氟乙烯。

[0011] 另一方面,本发明还提供了所述动力汽车用锂电池隔膜的制备方法,其包含以下步骤:

[0012] 步骤(1):基膜的制备

[0013] 采用重离子加速器对PET膜进行辐照加工,然后对辐照后的PET核孔膜进行化学蚀刻,蚀刻液为氢氧化钠水溶液,蚀刻温度为 $70^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$,蚀刻时间为30分钟,蚀刻后用去离子水清洗后获得PET核孔膜即基膜;

[0014] 步骤(2):涂覆阻燃陶瓷浆料

[0015] 将阻燃陶瓷粉体在溶剂中搅拌均匀,经球磨后依次加入粘结剂、增稠剂,再次搅拌均匀得到阻燃陶瓷浆料,将阻燃陶瓷浆料均匀涂覆在步骤(1)制得的PET核孔膜表面,干燥后得到二层复合膜;

[0016] 步骤(3):沉淀加设静电纺丝纳米纤维层

[0017] 用聚合物材料和静电纺丝溶剂配制静电纺丝溶液,设置静电纺丝参数,将静电纺丝溶液形成射流喷洒在步骤(2)所得的二层复合膜上,沉淀干燥处理后得到三层复合膜;

[0018] 步骤(4):喷涂热闭合层

[0019] 将熔融状态的耐高温环氧树脂喷涂在步骤(3)制得的三层复合膜上,冷却后就得到锂电池隔膜。

[0020] 进一步地,本发明所述的动力汽车用锂电池隔膜的制备方法中,所述步骤(1) PET核孔膜的制备,具体为:

[0021] 采用重离子加速器提供窗前能量为 $10\text{MeV/u}\sim 50\text{MeV/u}$ 的 $^{86}\text{Kr}^{26+}$ 离子对PET膜进行辐照加工,扫描电流为 $120\text{nA}\sim 200\text{nA}$,然后对辐照后的PET核孔膜进行化学蚀刻,蚀刻液为浓度 1M 的氢氧化钠水溶液,蚀刻温度设置为 $70^\circ\text{C}\sim 90^\circ\text{C}$,蚀刻时间为30分钟,蚀刻后用去离子水清洗后即获得PET核孔膜层。

[0022] 进一步地,本发明所述的动力汽车用锂电池隔膜的制备方法中,所述步骤(2)涂覆阻燃陶瓷浆料,所使用的阻燃陶瓷浆料的原料配方,按照重量份数计为:

[0023] 乙烯基三甲氧基硅烷 $0.05\text{份}\sim 3\text{份}$,无机陶瓷颗粒 $10\text{份}\sim 40\text{份}$,三聚氰胺聚磷酸盐 $5\text{份}\sim 30\text{份}$,溶剂 $30\text{份}\sim 50\text{份}$,粘结剂 $2\text{份}\sim 10\text{份}$,增稠剂 $0.5\text{份}\sim 2\text{份}$;

[0024] 其中,所述无机陶瓷颗粒具体为纳米二氧化钛或纳米二氧化硅,

[0025] 所述粘结剂为丁苯橡胶或聚丙烯酸,

[0026] 所述增稠剂为聚氨酯或纤维素衍生物,

[0027] 所述溶剂为二甲基乙酰胺、丙酮或N-甲基吡咯烷酮。

[0028] 进一步地,本发明所述的动力汽车用锂电池隔膜的制备方法中,所述步骤(2)涂覆阻燃陶瓷浆料,具体制备过程为:

[0029] (2-1)用90%的乙醇水溶液稀释乙烯基三甲氧基硅烷得到改性剂溶液,乙醇水溶

液和乙烯基三甲氧基硅烷的体积比为1:3;

[0030] (2-2) 将无机陶瓷颗粒和三聚氰胺聚磷酸盐加入搅拌器中,升温至55℃后,向其中加入改性剂溶液,搅拌均匀后,将混合物置于60℃下真空干燥,得到阻燃陶瓷粉体;

[0031] (2-3) 将阻燃陶瓷粉体在溶剂中搅拌均匀,经球磨后依次加入粘结剂、增稠剂,再次搅拌均匀得到阻燃陶瓷浆料,将阻燃陶瓷浆料均匀涂覆在步骤(1)制得的PET核孔膜表面,干燥后得到三层复合膜。

[0032] 进一步地,本发明所述的动力汽车用锂电池隔膜的制备方法中,所述步骤(3)沉淀加设静电纺丝纳米纤维层,具体为:

[0033] 用聚合物材料和静电纺丝溶剂配制静电纺丝溶液,设置静电纺丝参数为纺丝温度30℃~40℃,相对湿度45%~60%,电压10KV~25KV,接受距离10厘米~20厘米,溶液流速0.8mL/h~4mL/h,接受器转速300rpm~400rpm,将静电纺丝溶液形成射流喷洒在步骤(2)所得的二层复合膜上,沉淀干燥处理后得到三层复合膜;

[0034] 所述聚合物材料为聚丙烯腈、聚酰亚胺或聚偏氟乙烯;

[0035] 所述静电纺丝溶剂为二甲基乙酰胺或N-甲基吡咯烷酮;

[0036] 所述聚合物材料与静电纺丝溶剂的质量分数比为10%~20%:80%~90%。

[0037] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0038] 1、本发明的锂电池隔膜在基膜上涂覆纳米阻燃层,以提高隔膜耐热收缩性,防止隔膜收缩造成大面积短路;防止电池中某些热失控点扩大而形成整体热失控,电池隔膜在高温循环过程中的热稳定性,提升安全性。

[0039] 2、本发明的锂电池隔膜增设静电纺丝纳米纤维层,纳米纤维层与相邻膜层牢固结合,并可以防止纳米阻燃层中的无机颗粒“掉粉”,静电纺丝纳米纤维层可以改善电池隔膜的孔径结构,进一步提高动力电池隔膜在高温循环过程中的热稳定性。

[0040] 3、本发明的锂电池隔膜的基膜采用了PET膜,PET膜的耐热性优于PP材料,增设热闭合层,使得温度达到热闭合温度后,即使温度再进一步提高,也不会出现基膜完全破坏,造成大面积短路,甚至引发爆炸,热闭合层采用耐高温环氧树脂,进一步提高动力电池隔膜在高温循环过程中的热稳定性和热闭合性,提高了安全性。

附图说明

[0041] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0042] 图1为本发明动力汽车用锂电池隔膜的结构示意图。

[0043] 1-基膜、2-纳米阻燃层、3-静电纺丝纳米纤维层、4-热闭合层。

具体实施方式

[0044] 为进一步阐述本发明达成预定目的所采取的技术手段及功效,以下结合附图及实施例对本发明的具体实施方式、结构特征及其功效,详细说明如下。

[0045] 实施例1:

[0046] 如图1所示的动力汽车用锂电池隔膜,其具有四层,自下而上依次为基膜1、纳米阻燃层2、静电纺丝纳米纤维层3和热闭合层4,其中,基膜1为厚度 $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 的PET核孔膜,纳米阻燃层2为 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的阻燃陶瓷浆料,静电纺丝纳米纤维层3厚度为 $2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$,热闭合层4为厚度 $5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的耐高温环氧树脂。其中,PET核孔膜的蚀刻孔径为 $0.1\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$,密度为 $1\times 10^5\sim 5\times 10^6/\text{cm}^2$ 。静电纺丝纳米纤维层的聚合物材料为聚丙烯腈、聚酰亚胺或聚偏氟乙烯。

[0047] 制备实施例1:动力汽车用锂电池隔膜制备

[0048] 步骤(1) PET核孔膜的制备

[0049] 采用重离子加速器提供窗前能量为 10MeV/u 的 $^{86}\text{Kr}^{26+}$ 离子对PET膜进行辐照加工,扫描电流为 120nA ,然后对辐照后的PET核孔膜进行化学蚀刻,蚀刻液为浓度 1M 的氢氧化钠水溶液,蚀刻温度设置为 70°C ,蚀刻时间为30分钟,蚀刻后用去离子水清洗后即获得PET核孔膜层。

[0050] 步骤(2) 涂覆阻燃陶瓷浆料

[0051] 阻燃陶瓷浆料的原料配方,按照重量份数计为:

[0052] 乙烯基三甲氧基硅烷0.05份,纳米二氧化钛10份,三聚氰胺聚磷酸盐5份,二甲基乙酰胺30份,丁苯橡胶2份,聚氨酯0.5份;

[0053] 涂覆阻燃陶瓷浆料的过程为:

[0054] (2-1)用90%的乙醇水溶液稀释乙烯基三甲氧基硅烷得到改性剂溶液,乙醇水溶液和乙烯基三甲氧基硅烷的体积比为1:3;

[0055] (2-2)将纳米二氧化钛和三聚氰胺聚磷酸盐加入搅拌器中,升温至 55°C 后,向其中加入改性剂溶液,搅拌均匀后,将混合物置于 60°C 下真空干燥,得到阻燃陶瓷粉体;

[0056] (2-3)将阻燃陶瓷粉体在二甲基乙酰胺中搅拌均匀,经球磨后依次加入丁苯橡胶、聚氨酯,再次搅拌均匀得到阻燃陶瓷浆料,将阻燃陶瓷浆料均匀涂覆在步骤(1)制得的PET核孔膜表面,干燥后得到三层复合膜。

[0057] 步骤(3) 沉淀加设静电纺丝纳米纤维层

[0058] 用聚丙烯腈和二甲基乙酰胺按照10%和90%的质量百分比配制静电纺丝溶液,设置静电纺丝参数为纺丝温度 40°C ,相对湿度60%,电压 25KV ,接受距离20厘米,溶液流速 4mL/h ,接受器转速 400rpm ,将静电纺丝溶液形成射流喷洒在步骤(2)所得的二层复合膜上,沉淀干燥处理后得到三层复合膜。

[0059] 步骤(4):喷涂热闭合层

[0060] 将熔融状态的耐高温环氧树脂喷涂在步骤(3)制得的三层复合膜上,冷却后就得到锂电池隔膜产品。

[0061] 经检测,制备实施例1得到的复合锂电池隔膜的电解质保有率达315%,热闭合温度达 280°C ,升温至 500°C ,隔膜不会冲破,拉伸强度为 45MPa ,穿刺强度为 378g/mil , 0.5C 电池循环容量保持率达98%,热收缩率在 140°C/h 的条件下为0.08%。

[0062] 制备实施例2:动力汽车用锂电池隔膜制备

[0063] 步骤(1) PET核孔膜的制备

[0064] 采用重离子加速器提供窗前能量为 50MeV/u 的 $^{86}\text{Kr}^{26+}$ 离子对PET膜进行辐照加工,扫描电流为 200nA ,然后对辐照后的PET核孔膜进行化学蚀刻,蚀刻液为浓度 1M 的氢氧化钠

水溶液,蚀刻温度设置为90℃,蚀刻时间为30分钟,蚀刻后用去离子水清洗后即获得PET核孔膜层。

[0065] 步骤(2) 涂覆阻燃陶瓷浆料

[0066] 阻燃陶瓷浆料的原料配方,按照重量份数计为:

[0067] 乙烯基三甲氧基硅烷3份,纳米二氧化硅40份,三聚氰胺聚磷酸盐30份,溶剂50份,聚丙烯酸10份,羧甲基纤维素钠2份;

[0068] 涂覆阻燃陶瓷浆料的过程为:

[0069] (2-1) 用90%的乙醇水溶液稀释乙烯基三甲氧基硅烷得到改性剂溶液,乙醇水溶液和乙烯基三甲氧基硅烷的体积比为1:3;

[0070] (2-2) 将纳米二氧化硅和三聚氰胺聚磷酸盐加入搅拌器中,升温至55℃后,向其中加入改性剂溶液,搅拌均匀后,将混合物置于60℃下真空干燥,得到阻燃陶瓷粉体;

[0071] (2-3) 将阻燃陶瓷粉体在N-甲基吡咯烷酮中搅拌均匀,经球磨后依次加入聚丙烯酸、羧甲基纤维素钠,再次搅拌均匀得到阻燃陶瓷浆料,将阻燃陶瓷浆料均匀涂覆在步骤(1)制得的PET核孔膜表面,干燥后得到三层复合膜。

[0072] 步骤(3) 沉淀加设静电纺丝纳米纤维层

[0073] 用聚偏氟乙烯和N-甲基吡咯烷酮按照20%和80%的质量百分比配制静电纺丝溶液,设置静电纺丝参数为纺丝温度30℃,相对湿度45%,电压10KV,接受距离10厘米,溶液流速0.8mL/h,接受器转速300rpm,将静电纺丝溶液形成射流喷洒在步骤(2)所得的二层复合膜上,沉淀干燥处理后得到三层复合膜。

[0074] 步骤(4):喷涂热闭合层

[0075] 将熔融状态的耐高温环氧树脂喷涂在步骤(3)制得的三层复合膜上,冷却后就得到锂电池隔膜产品。

[0076] 经检测,制备得到的复合锂电池隔膜的电解质保有率达345%,热闭合温度达320℃,升温至500℃,隔膜不会冲破,拉伸强度为40MPa,穿刺强度为396g/mil,0.5C电池循环容量保持率达96%,热收缩率在140℃/h的条件下为0.05%。

[0077] 制备实施例3:动力汽车用锂电池隔膜制备

[0078] 步骤(1) PET核孔膜的制备

[0079] 采用重离子加速器提供窗前能量为30MeV/u的 $^{86}\text{Kr}^{26+}$ 离子对PET膜进行辐照加工,扫描电流为180nA,然后对辐照后的PET核孔膜进行化学蚀刻,蚀刻液为浓度1M的氢氧化钠水溶液,蚀刻温度设置为85℃,蚀刻时间为30分钟,蚀刻后用去离子水清洗后即获得PET核孔膜层。

[0080] 步骤(2) 涂覆阻燃陶瓷浆料

[0081] 阻燃陶瓷浆料的原料配方,按照重量份数计为:

[0082] 乙烯基三甲氧基硅烷1.5份,纳米二氧化硅25份,三聚氰胺聚磷酸盐20份,二甲基乙酰胺35份,丁苯橡胶8份,羟丙基纤维素1.5份;

[0083] 涂覆阻燃陶瓷浆料的过程为:

[0084] (2-1) 用90%的乙醇水溶液稀释乙烯基三甲氧基硅烷得到改性剂溶液,乙醇水溶液和乙烯基三甲氧基硅烷的体积比为1:3;

[0085] (2-2) 将纳米二氧化硅和三聚氰胺聚磷酸盐加入搅拌器中,升温至55℃后,向其中

加入改性剂溶液,搅拌均匀后,将混合物置于60℃下真空干燥,得到阻燃陶瓷粉体;

[0086] (2-3)将阻燃陶瓷粉体在二甲基乙酰胺中搅拌均匀,经球磨后依次加入丁苯橡胶、羟丙基纤维素,再次搅拌均匀得到阻燃陶瓷浆料,将阻燃陶瓷浆料均匀涂覆在步骤(1)制得的PET核孔膜表面,干燥后得到三层复合膜。

[0087] 步骤(3)沉淀加设静电纺丝纳米纤维层

[0088] 用聚偏氟乙烯和二甲基乙酰胺按照16%和84%的质量百分比配制静电纺丝溶液,设置静电纺丝参数为纺丝温度35℃,相对湿度55%,电压20KV,接受距离16厘米,溶液流速2.8mL/h,接受器转速300rpm,将静电纺丝溶液形成射流喷洒在步骤(2)所得的二层复合膜上,沉淀干燥处理后得到三层复合膜。

[0089] 步骤(4):喷涂热闭合层

[0090] 将熔融状态的耐高温环氧树脂喷涂在步骤(3)制得的三层复合膜上,冷却后就得到锂电池隔膜。

[0091] 经检测,制备得到的复合锂电池隔膜的电解质保有率达375%,热闭合温度达280℃,升温至500℃,隔膜不会冲破,拉伸强度为65MPa,穿刺强度为348g/mil,0.5C电池循环容量保持率达97%,热收缩率在140℃/h的条件下为0.03%。

[0092] 制备实施例4:动力汽车用锂电池隔膜制备

[0093] 步骤(1)PET核孔膜的制备

[0094] 采用重离子加速器提供窗前能量为40MeV/u的 $^{86}\text{Kr}^{26+}$ 离子对PET膜进行辐照加工,扫描电流为160nA,然后对辐照后的PET核孔膜进行化学蚀刻,蚀刻液为浓度1M的氢氧化钠水溶液,蚀刻温度设置为80℃,蚀刻时间为30分钟,蚀刻后用去离子水清洗后即获得PET核孔膜层。

[0095] 步骤(2)涂覆阻燃陶瓷浆料

[0096] 阻燃陶瓷浆料的原料配方,按照重量份数计为:

[0097] 乙烯基三甲氧基硅烷2份,纳米二氧化钛35份,三聚氰胺聚磷酸盐15份,丙酮40份,聚丙烯酸6份,聚氨酯1份;

[0098] 涂覆阻燃陶瓷浆料的过程为:

[0099] (2-1)用90%的乙醇水溶液稀释乙烯基三甲氧基硅烷得到改性剂溶液,乙醇水溶液和乙烯基三甲氧基硅烷的体积比为1:3;

[0100] (2-2)将纳米二氧化钛和三聚氰胺聚磷酸盐加入搅拌器中,升温至55℃后,向其中加入改性剂溶液,搅拌均匀后,将混合物置于60℃下真空干燥,得到阻燃陶瓷粉体;

[0101] (2-3)将阻燃陶瓷粉体在丙酮中搅拌均匀,经球磨后依次加入聚丙烯酸、聚氨酯,再次搅拌均匀得到阻燃陶瓷浆料,将阻燃陶瓷浆料均匀涂覆在步骤(1)制得的PET核孔膜表面,干燥后得到三层复合膜。

[0102] 步骤(3)沉淀加设静电纺丝纳米纤维层

[0103] 用聚酰亚胺和N-甲基吡咯烷酮按照12%和88%的质量百分比配制静电纺丝溶液,设置静电纺丝参数为纺丝温度30℃,相对湿度50%,电压20KV,接受距离18厘米,溶液流速3.5mL/h,接受器转速400rpm,将静电纺丝溶液形成射流喷洒在步骤(2)所得的二层复合膜上,沉淀干燥处理后得到三层复合膜。

[0104] 所述聚合物材料与静电纺丝溶剂的质量分数比为10%~20%:80%~90%。

[0105] 步骤(4):喷涂热闭合层

[0106] 将熔融状态的耐高温环氧树脂喷涂在步骤(3)制得的三层复合膜上,冷却后就得到锂电池隔膜。

[0107] 经检测,制备得到的复合锂电池隔膜的电解质保有率达315%,热闭合温度达280℃,升温至500℃,隔膜不会冲破,拉伸强度为45MPa,穿刺强度为378g/mil,0.5C电池循环容量保持率达98%,热收缩率在140℃/h的条件下为0.07%。

[0108] 根据制备实施例1-4的实验结果,按照本发明方法制备得到的锂电池隔膜具有非常优异的热收缩性能,正在受热时热收缩很小,在温度高达500℃时也不会破裂,确保了电池隔膜的安全性,同时电池循环容量保持率达到96%以上,整体性能显著优于目前的同类产品。

[0109] 以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。

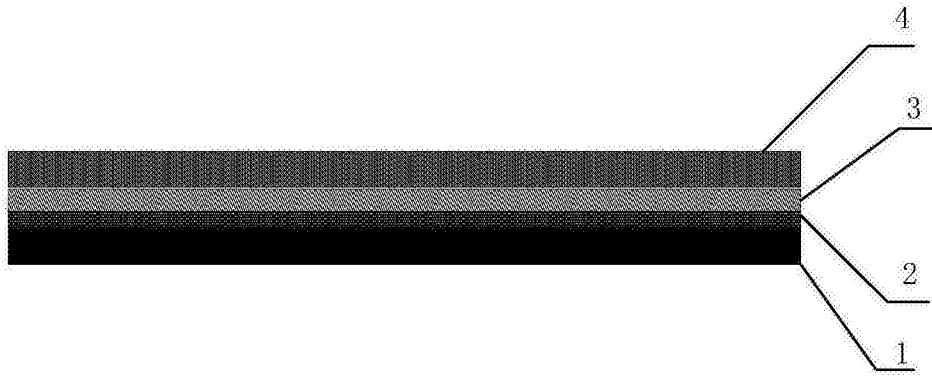


图1