



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113136121 B

(45) 授权公告日 2022.04.19

(21) 申请号 202110399634.9

(22) 申请日 2021.04.14

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113136121 A

(43) 申请公布日 2021.07.20

(73) 专利权人 合肥利夫生物科技有限公司

地址 230000 安徽省合肥市创新产业园二期E3楼A区8层、9层

(72) 发明人 李锋 柯卓 徐海 徐强 刘涛
姜娜

(74) 专利代理机构 合肥中博知信知识产权代理有限公司 34142

代理人 管秋香

(51) Int.Cl.

C09D 127/16 (2006.01)

C09D 177/06 (2006.01)

C09D 7/61 (2018.01)

H01M 50/417 (2021.01)

(56) 对比文件

CN 108023050 A, 2018.05.11

CN 112538162 A, 2021.03.23

CN 111029514 A, 2020.04.17

CA 2097422 A1, 1992.06.01

JP 2018026266 A, 2018.02.15

Yadav, Neha, et al., Polymers Based on Cyclic Carbonates as Trait d'Union Between Polymer Chemistry and Sustainable CO2 Utilization.《CHEMSUSCHEM》.2019,第12卷(第4期),第724-754页.

杜世媛等.芳香族聚酰胺膜材料研究进展.《膜科学与技术》.2016,第36卷(第5期),第124-131页.

Cureton, LT, et al., The effect of furan molecular units on the glass transition and thermal degradation temperatures of polyamides.《JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE》.2017,第134卷(第46期),第45514页.

审查员 吴海燕

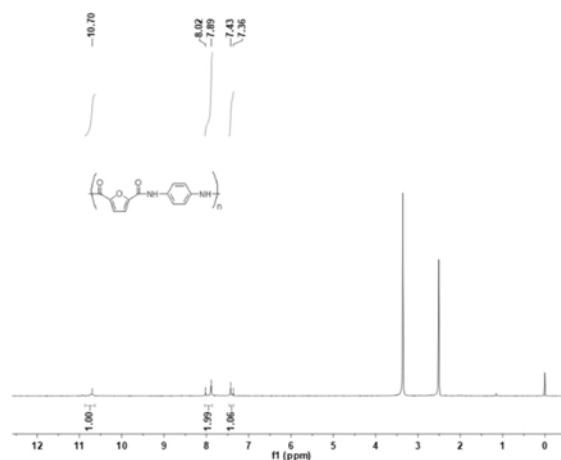
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种生物基隔膜涂敷液及其制备方法和在锂电池中的应用

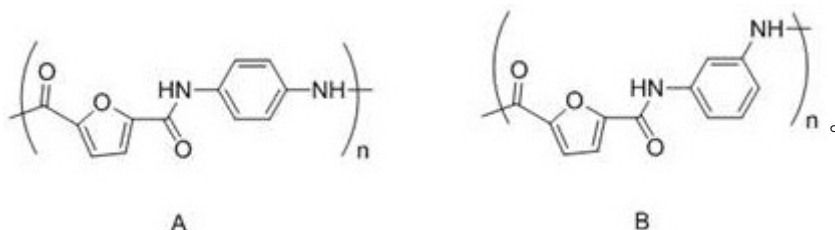
(57) 摘要

本发明公开了一种生物基隔膜涂敷液及其制备方法和在锂电池中的应用,涉及电池隔膜技术领域,本发明以呋喃基聚酰胺类高分子化合物作为生物基聚合物,并添加PVDF、陶瓷颗粒和粘度调节剂制备生物基涂敷液;所制生物基涂敷液可以用于锂电池隔膜的制备,利用聚合物A和聚合物B的优良特性来提高锂电池隔膜的综合应用性能,拓宽锂电池隔膜的应用范围,提高锂电池的使用安全性,延长锂电池的使用寿命。



1. 一种生物基隔膜涂敷液在锂电池隔膜中的应用,其特征在于:所述生物基隔膜涂敷液由PVDF、生物基聚合物、陶瓷颗粒、粘度调节剂制成;

所述生物基聚合物为聚合物A和/或聚合物B,结构式如下:



2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:所述陶瓷颗粒为氧化铝、二氧化硅、氢氧化镁中的一种或几种;所述陶瓷颗粒的粒径为0.3-0.8 μ m。

3. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于:所述粘度调节剂为乙醇、N,N-二甲基乙酰胺、碳酸二甲酯、碳酸二苯酯中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述生物基涂敷液的制备方法包括以下步骤:

(1) 向聚合反应釜中加入有机溶剂,再加入生物基聚合物,然后依次加入陶瓷颗粒、PVDF,搅拌混合,得到混合液;

(2) 向混合液中加入粘度调节剂,搅拌混合,调节体系的粘度,得到生物基涂敷液。

5. 根据权利要求4所述的应用,其特征在于:所述有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮中的一种或几种。

6. 根据权利要求4所述的应用,其特征在于:所述生物基聚合物、有机溶剂的重量比为(10-80) : 100;所述陶瓷颗粒、有机溶剂的重量比为(5-30) : 100;所述PVDF、有机溶剂的重量比为(5-50) : 100。

7. 根据权利要求4所述的应用,其特征在于:所述粘度调节剂、混合液的重重量比为(5-10) : 100。

8. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述锂电池隔膜的制备方法为:将生物基涂敷液涂布于基膜的一侧,再采用溶剂对所形成的涂层进行萃取,随后将涂层于30-160 $^{\circ}$ C下烘干。

9. 根据权利要求8所述的应用,其特征在于:所述溶剂为水、乙醇、碳酸二甲酯中的一种或几种。

一种生物基隔膜涂敷液及其制备方法和在锂电池中的应用

技术领域：

[0001] 本发明涉及电池隔膜技术领域，具体涉及一种生物基隔膜涂敷液及其制备方法和在锂电池中的应用。

背景技术：

[0002] 锂电池是指在电极材料中使用锂元素为主要活性物质的电池，由于锂是所有金属元素中原子量最小、密度最小、电化学当量最小、电极电势最负的电极材料，因此以金属锂或者锂合金作为负极材料的锂电池普遍具有开路电压高、比能量高、寿命长等优点，应用范围广。

[0003] 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。

[0004] 传统的锂电池隔膜涂敷材料主要包括芳纶和PVDF（聚偏氟乙烯）。虽然芳纶和PVDF都各有优点，但是芳纶的粘结性差，PVDF的耐热性能低，强度低，致使隔膜的安全性能低。

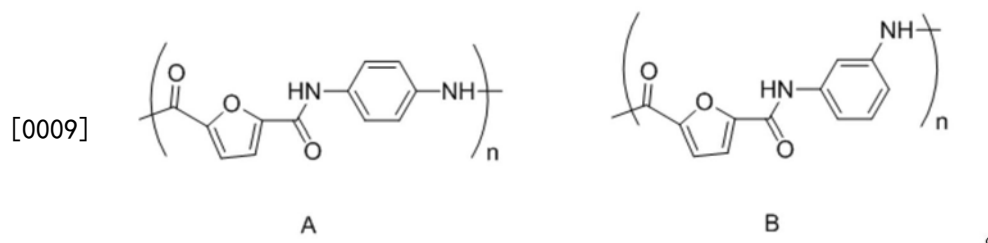
[0005] 本发明添加生物基聚合物作为涂覆液的组分，该生物基聚合物属于呋喃基聚酰胺高分子化合物，可以制得综合应用性能优异的锂电池隔膜，提高锂电池的安全性，延长锂电池的使用寿命。

发明内容：

[0006] 本发明所要解决的技术问题在于提供一种生物基隔膜涂敷液及其制备方法，并将得到的生物基隔膜涂敷液应用于锂电池的加工，可以制得拉伸强度高、穿刺强度和剥离强度高以及热稳定性好的锂电池隔膜，从而优化锂电池隔膜的应用性能，拓宽锂电池隔膜的应用范围。

[0007] 本发明的一个目的在于提供一种生物基隔膜涂敷液，由PVDF、生物基聚合物、陶瓷颗粒、粘度调节剂制成；

[0008] 所述生物基聚合物为聚合物A和/或聚合物B，结构式如下：



[0010] 以上分子结构的聚合物A、聚合物B可以单独作为生物基聚合物用于隔膜涂敷液的制备，也可以同时将聚合物A和聚合物B作为生物基聚合物用于隔膜涂敷液的制备。

[0011] 所述陶瓷颗粒为氧化铝、二氧化硅、氢氧化镁中的一种或几种。陶瓷颗粒的添加一方面可以提高涂敷液所形成涂层的强度，还可以减少PVDF和生物基聚合物的用量，从而降

低涂敷液的制备成本。

[0012] 所述陶瓷颗粒的粒径为0.3-0.8 μm 。

[0013] 所述粘度调节剂为乙醇、N,N-二甲基乙酰胺、碳酸二甲酯、碳酸二苯酯中的一种或几种。通过与涂敷液相容性好的粘度调节剂来调节涂敷液的粘度,保证涂覆液在基膜上的均匀涂布,从而在基膜上形成组成和厚度均一的涂层。

[0014] 本发明的另一个目的在于提供一种上述生物基涂敷液的制备方法,包括以下步骤:

[0015] (1) 向聚合反应釜中加入有机溶剂,再加入生物基聚合物,然后依次加入陶瓷颗粒、PVDF,搅拌混合,得到混合液;

[0016] (2) 向混合液中加入粘度调节剂,搅拌混合,调节体系的粘度,得到生物基涂敷液。

[0017] 所述有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮中的一种或几种。

[0018] 所述生物基聚合物、有机溶剂的重量比为(10-80):100。

[0019] 当所述生物基聚合物同时选用聚合物A和聚合物B时,聚合物A、聚合物B的质量比为(0.5-2):1。

[0020] 所述陶瓷颗粒、有机溶剂的重量比为(5-30):100。

[0021] 所述PVDF、有机溶剂的重量比为(5-50):100。

[0022] 所述粘度调节剂、混合液的重量比为(5-10):100。

[0023] 本发明的又一目的在于提供上述生物基涂敷液在锂电池隔膜中的应用。

[0024] 所述锂电池隔膜的制备方法为:将上述制备的生物基涂覆液涂布于基膜的一侧,再采用溶剂对所形成的涂层进行萃取,随后将涂层于30-160 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干。

[0025] 所述溶剂为水、乙醇、碳酸二甲酯中的一种或几种。

[0026] 本发明将本公司生产的呋喃基聚酰胺类高分子化合物作为涂覆液主要组分用于锂电池隔膜的制备,目的是优化锂电池隔膜的综合应用性能,以解决现有芳纶和PVDF锂电池隔膜涂敷材料所存在的粘结性差、耐热性能低和强度低的问题,从而提高锂电池的安全性。并且,上述呋喃基聚酰胺类高分子化合物来源广泛,绿色环保,与PVDF相容性好,可以很好地与PVDF通过协同作用来增强锂电池隔膜的应用性能,同时解决PVDF所存在的缺陷。

[0027] 本发明的有益效果是:本发明以呋喃基聚酰胺类高分子化合物作为生物基聚合物,并添加PVDF、陶瓷颗粒和粘度调节剂制备生物基涂敷液;所制生物基涂敷液可以用于锂电池隔膜的制备,利用聚合物A和聚合物B的优良特性来提高锂电池隔膜的综合应用性能,拓宽锂电池隔膜的应用范围,提高锂电池的使用安全性,延长锂电池的使用寿命。

附图说明:

[0028] 图1为本发明制备的聚合物A的核磁图谱;

[0029] 图2为本发明制备的聚合物B的核磁图谱。

具体实施方式:

[0030] 为了使本发明实现的技术手段、创作特征、达成目的与功效易于明白了解,下面结合具体实施例和图示,进一步阐述本发明。

[0031] PVDF购自东莞卡达尔塑胶原料有限公司。

[0032] 聚乙烯基膜购自深圳聚光电子有限公司(未涂覆)。

[0033] 聚合物A的制备:25℃下向聚合反应釜依次加入溶剂N,N-二甲基乙酰胺10L,2,5-呋喃二甲酰氯192g,对苯二胺108g,反应5h,减压蒸干溶剂,得到聚合物A。

[0034] 聚合物B的制备:25℃向聚合反应釜依次加入溶剂N,N-二甲基乙酰胺10L,2,5-呋喃二甲酰氯192g,加入间苯二胺108g,反应5h,减压蒸干溶剂,得到聚合物B。

[0035] 实施例1

[0036] 25℃下向聚合反应釜中加入N,N-二甲基乙酰胺1000g,再加入聚合物A 500g,然后依次加入氧化铝100g、PVDF 200g,搅拌混合,得到混合液;向混合液中加入碳酸二甲酯80g,搅拌混合,调节体系的粘度,得到生物基涂覆液。

[0037] 实施例2

[0038] 25℃下向聚合反应釜中加入N-甲基吡咯烷酮1000g,再加入聚合物A 520g,然后依次加入二氧化硅100g、PVDF 150g,搅拌混合,得到混合液;向混合液中加入N,N-二甲基乙酰胺酯50g,搅拌混合,调节体系的粘度,得到生物基涂覆液。

[0039] 实施例3

[0040] 25℃下向聚合反应釜中加入N,N-二甲基乙酰胺1000g,再加入聚合物B 500g,然后依次加入氧化铝100g、PVDF 250g,搅拌混合,得到混合液;向混合液中加入碳酸二甲酯80g,搅拌混合,调节体系的粘度,得到生物基涂覆液。

[0041] 实施例4

[0042] 25℃下向聚合反应釜中加入N,N-二甲基乙酰胺1000g,再加入聚合物B 500g,然后依次加入氧化铝120g、PVDF 300g,搅拌混合,得到混合液;向混合液中加入碳酸二甲酯80g,搅拌混合,调节体系的粘度,得到生物基涂覆液。

[0043] 实施例5

[0044] 25℃下向聚合反应釜中加入N,N-二甲基乙酰胺1000g,再加入聚合物A 300g、聚合物B 200g,然后依次加入氧化铝100g、PVDF 200g,搅拌混合,得到混合液;向混合液中加入碳酸二甲酯80g,搅拌混合,调节体系的粘度,得到生物基涂覆液。

[0045] 实施例6

[0046] 25℃下向聚合反应釜中加入N,N-二甲基乙酰胺1000g,再加入聚合物A 250g、聚合物250g,然后依次加入氧化铝100g、PVDF 200g,搅拌混合,得到混合液;向混合液中加入碳酸二甲酯100g,搅拌混合,调节体系的粘度,得到生物基涂覆液。

[0047] 对比例1

[0048] 将实施例1中的聚合物A替换为相同质量的芳纶1414,涂覆液的制备步骤同实施例1。

[0049] 对比例2

[0050] 将实施例1中聚合物A的用量叠加到PVDF的用量上,即不添加生物基聚合物,仅添加PVDF,涂覆液的制备步骤同实施例1。

[0051] 锂电池隔膜的制备:

[0052] 分别将上述实施例和对比例制备的生物基涂覆液涂布在厚度12μm的聚乙烯基膜的一侧,再采用水对所形成的涂层进行萃取,随后将涂层于90℃烘干,得到锂电池隔膜。

[0053] 测试所制隔膜的性能,结果如表1。

[0054] 穿刺强度、拉伸强度、热收缩率的测试方法参照标准GB/T 36363-2018《锂离子电池用聚烯烃隔膜》。

[0055] 剥离强度的测试方法:将隔膜沿纵向裁切成尺寸20mm×200mm的样品,再用3M胶带与隔膜带有涂层的一面粘合,并加压使其紧密贴合,然后采用拉力机将样品一端固定,另一端拉住3M胶带,开启拉力机,测试剥离强度。

[0056] 表1隔膜的性能测试结果

[0057]		穿刺强度	拉伸强度		剥离强度	热收缩率 (150℃, 1h)
			纵向	横向		
	单位	N/μm	MPa	MPa	N/m	%
	实施例 1	0.61	175.3	176.5	25	9.2
[0058]	实施例 2	0.60	174.6	176.2	24	9.3
	实施例 3	0.52	161.3	163.5	29	10.0
	实施例 4	0.59	173.6	172.2	23	11.2
	实施例 5	0.56	166.5	167.3	26	9.5
	实施例 6	0.58	167.1	168.3	27	9.4
	对比例 1	0.43	152.5	154.5	15	10.8
	对比例 2	0.34	149.6	151.2	32	17.6

[0059] 由表1中的数据可知,利用本发明所述生物基高分子涂覆液制备的锂电池隔膜的拉伸强度大,剥离强度大,穿刺强度大,热收缩率低,这将有效提高锂电池的安全性,延长使用寿命。

[0060] 以上显示和描述了本发明的基本原理和主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。

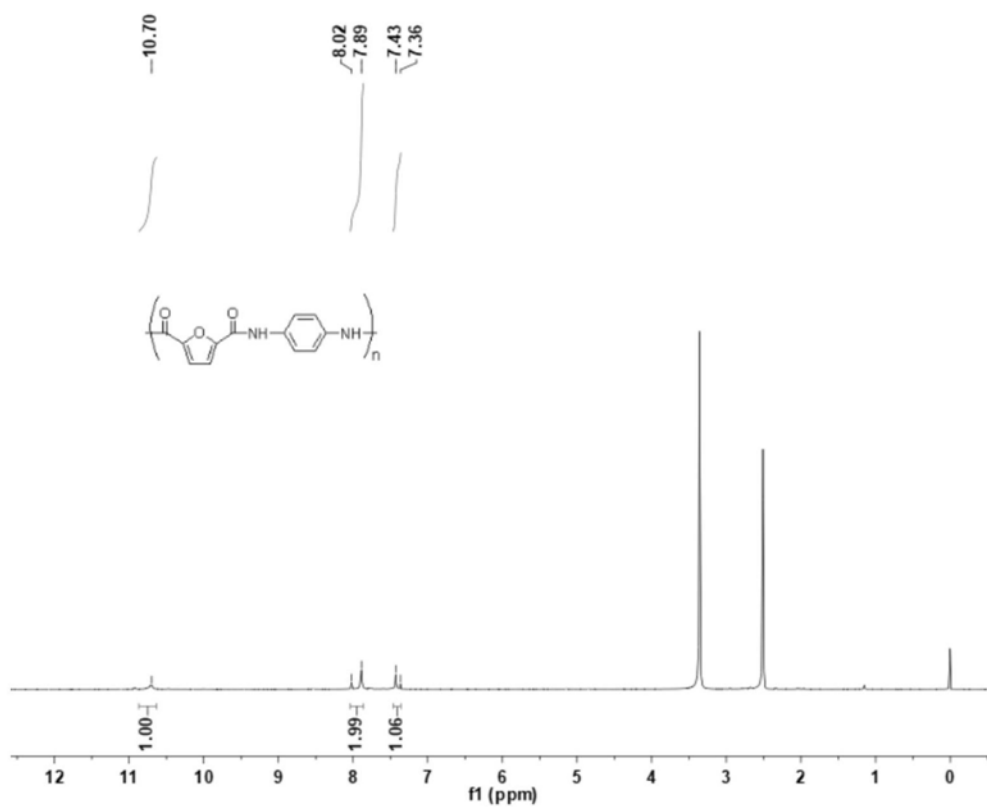


图1

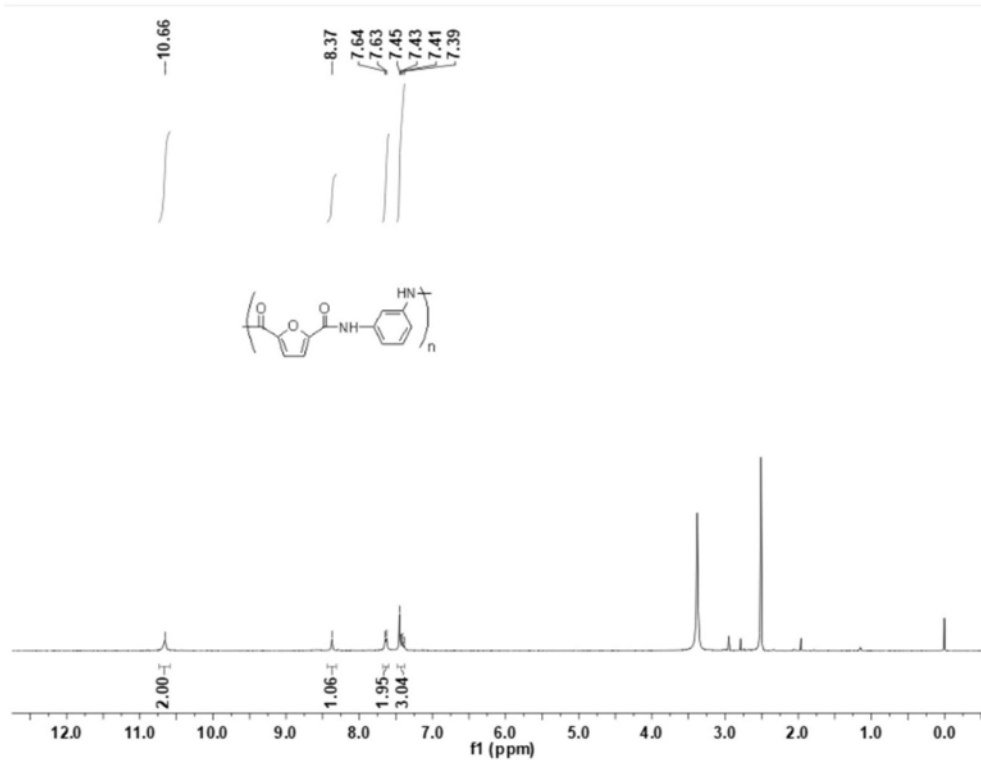


图2