



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 107123766 B

(45)授权公告日 2019.11.19

(21)申请号 201710199531.1

H01M 2/16(2006.01)

(22)申请日 2017.03.29

H01M 10/0525(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107123766 A

(56)对比文件

CN 103460443 A,2013.12.18,

CN 105789539 A,2016.07.20,

CN 205406613 U,2016.07.27,

CN 103915591 A,2014.07.09,

US 2009181292 A1,2009.07.16,

(43)申请公布日 2017.09.01

(73)专利权人 浙江谜蝶新材料有限公司

地址 312500 浙江省绍兴市新昌县新涛路
31号4幢

审查员 苏佳

(72)发明人 王秀丽 梁文明 黄丁岚 黄亚东
涂江平

(74)专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司 33224

代理人 朱滕琪

(51)Int.Cl.

H01M 2/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种锂离子电池用隔膜及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种锂离子电池用隔膜,包括基材,还包括复合在基材至少一个表面的超薄多孔软陶瓷层;所述超薄多孔软陶瓷层包含由一水软铝石纳米细鳞片或一水软铝石纳米纤维与氢氧化铝的共混物经交叉平铺形成的多孔结构,厚度为0.5~1.0 μm。本发明提供了一种锂离子电池用隔膜,其拉伸强度和穿刺强度得到显著提高,并明显降低了隔膜的热收缩率;以其制备得到的锂离子电池,具有高安全性和优异的循环稳定性。

1. 一种锂离子电池用隔膜, 包括基材, 其特征在于, 还包括复合在所述基材至少一个表面的超薄多孔软陶瓷层;

所述超薄多孔软陶瓷层包含由一水软铝石纳米细鳞片或一水软铝石纳米纤维与氢氧化铝的共混物经交叉平铺形成的多孔结构, 厚度为 $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$;

所述的锂离子电池用隔膜的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 将一水软铝石纳米细鳞片或一水软铝石纳米纤维与六水合氯化铝混合, 加入去离子水, 经机械球磨, 得到表面改性的一水软铝石纳米细鳞片或表面改性的一水软铝石纳米纤维;

(2) 将粘结剂、溶剂与步骤(1)制备的表面改性的一水软铝石纳米细鳞片或表面改性的一水软铝石纳米纤维混合, 搅拌均匀后得到浆料;

(3) 将步骤(2)所述的浆料涂覆在所述基材的至少一个表面, 经连续烘干后得到所述的锂离子电池用隔膜。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池用隔膜, 其特征在于, 所述氢氧化铝的质量为所述共混物总质量的 $1\sim 2\text{wt.}\%$ 。

3. 根据权利要求1所述的锂离子电池用隔膜, 其特征在于, 所述一水软铝石纳米细鳞片的厚度为 $10\sim 40\text{nm}$, 长度为 $1\sim 3\mu\text{m}$, 宽度为 $0.4\sim 1.0\mu\text{m}$;

所述一水软铝石纳米纤维的直径为 $20\sim 50\text{nm}$, 长度为 $1\sim 3\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求1所述的锂离子电池用隔膜, 其特征在于, 所述超薄多孔软陶瓷层的孔隙率为 $40\sim 55\%$ 。

5. 根据权利要求1所述的锂离子电池用隔膜, 其特征在于, 所述基材选自多孔聚乙烯膜或多孔聚丙烯膜;

所述基材的孔隙率为 $40\sim 60\%$ 。

6. 根据权利要求1所述的锂离子电池用隔膜, 其特征在于, 步骤(1)中, 以所述一水软铝石纳米细鳞片或一水软铝石纳米纤维与六水合氯化铝的总质量计, 所述六水合氯化铝的加入量为 $3\sim 6\text{wt.}\%$, 所述去离子水的加入量为 $5\sim 10\text{wt.}\%$;

所述机械球磨的转速为 $370\sim 510\text{rpm}$, 时间为 $4\sim 6$ 小时。

7. 根据权利要求1所述的锂离子电池用隔膜, 其特征在于, 步骤(2)中, 所述粘结剂为羧甲基纤维素钠/丁苯胶乳混合物, 所述溶剂为水。

8. 根据权利要求1所述的锂离子电池用隔膜, 其特征在于, 步骤(2)中, 所述表面改性的一水软铝石纳米细鳞片或表面改性的一水软铝石纳米纤维在浆料中的固含量为 $55\sim 65\text{wt.}\%$;

所述搅拌温度为 $35\sim 45^\circ\text{C}$ 。

9. 根据权利要求1所述的锂离子电池用隔膜, 其特征在于, 步骤(3)中, 所述连续烘干温度为 $75\sim 105^\circ\text{C}$, 速度为 $15\sim 50\text{m/min}$ 。

一种锂离子电池用隔膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池隔膜技术领域,具体涉及一种锂离子电池用隔膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池主要由正极材料、负极材料、隔膜和电解液等构成,隔膜是其核心关键材料之一。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、循环和安全性能,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。然而,锂离子电池在向储能、电动汽车等领域应用的同时,所表现出来的安全问题不容忽视。一方面,当电池在过充、过放及高温等状态下会发生内部膨胀,通常锂离子电池所用的多孔聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)隔膜收缩可能造成局部开裂,某些热失控点扩大形成整体电池热失控,极易引起火灾等安全问题。另一方面,电池在高倍率充放电过充中,锂离子在电解液中穿梭传导过程中易在负极表面析锂,析锂枝晶会穿透隔膜造成电池正负极直接接触从而发生短路,产生安全隐患。因此,研究高机械强度和穿刺强度、高离子电导率、高破膜温度的隔膜对提高锂离子电池的安全性尤为重要。

[0003] 将纳米级陶瓷粉末均匀涂覆在多孔PP或PE隔膜上,其作用主要是提高隔膜耐热收缩性,防止隔膜收缩造成大面积短路。另外,陶瓷热传导率低,可以防止电池中的某些热失控点扩大形成整体热失控。PP或PE隔膜在经过涂覆陶瓷薄层后,隔膜的拉伸强度和穿刺强度显著提高。

[0004] 除了提高电池的安全性能外,对于化学稳定性高的多孔陶瓷薄层而言,其优点还有以下几个方面:

[0005] (1) 多孔陶瓷薄层保持了较高的离子电导率和高锂离子迁移系数,不存在与有机电解液的化学副反应;

[0006] (2) 多孔陶瓷薄层具有良好的吸液储液功能,降低了界面反应阻抗,提高了电池的功率密度;

[0007] (3) 多孔陶瓷薄层的应用可以降低PP或PE基膜的厚度,减小电池体积,提高电池的能量密度;

[0008] (4) 多孔陶瓷薄层提高了隔膜的工作温度,可适用于高温等工作条件。

[0009] 如公开号为CN105514328A的中国专利文献公开了一种锂离子电池用陶瓷隔膜及其制备方法,其中,包括步骤:a、采用纳米多孔 SiO_2 、多孔 Al_2O_3 或其混合物作为陶瓷原料,与粘结剂和溶剂进行混合,使用机械搅拌方式制备成均匀的浆料;b、将浆料均匀涂覆在隔膜上,然后在70~90℃干燥2h~24h,便可得到厚度为1~10 μm 的陶瓷隔膜。

[0010] 现有技术中,通常采用硬度较高的氧化物如 SiO_2 或者 Al_2O_3 ,控制颗粒材料尺寸如纳米化,通过纳米颗粒的平面堆积构筑多孔结构。然而颗粒状的材料要实现连续的多孔结构,需要较多的涂覆量,因而无法制备超薄陶瓷隔膜。同时硬度较高的氧化物容易在充放电

过程中造成对电极的损伤。

发明内容

[0011] 本发明提供了一种锂离子电池用隔膜,该复合有超薄多孔软陶瓷层的隔膜,其拉伸强度和穿刺强度得到显著提高,并明显降低了隔膜的热收缩率;以其制备得到的锂离子电池,具有高安全性和优异的循环稳定性。

[0012] 具体技术方案如下:

[0013] 一种锂离子电池用隔膜,包括基材,还包括复合在所述基材至少一个表面的超薄多孔软陶瓷层;

[0014] 所述超薄多孔软陶瓷层包含由一水软铝石纳米细鳞片或一水软铝石纳米纤维与氢氧化铝的共混物经交叉平铺形成的多孔结构,厚度为 $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ 。

[0015] 一水软铝石(结构式: $\text{AlO}(\text{OH})$,分子式: $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$)具有密度小($3.01\sim 3.06\text{g}/\text{cm}^3$),硬度低(莫氏硬度3.6),无毒,不溶于水及有机溶剂,化学稳定性高等特点, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在高温下($>480^\circ\text{C}$)会发生热分解,产生强烈的吸热现象,有利于提高电池热失控下的安全性能,同时硬度较低的 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 层降低了充放电过程中对电极的损伤几率。

[0016] 但由于其亲水性不好,无法与粘结剂、溶剂混合均匀形成用于涂覆的浆料,因此,通过改性处理将氢氧化铝均匀分散于一水软铝石纳米细鳞片或一水软铝石纳米纤维表面,以显著提高其表面亲水性。氢氧化铝本身不溶于水,少量添加时难以实现对一水软铝石的均匀改性,本发明采用六水合氯化铝作为改性原材料,溶于水产生氢氧化铝和盐酸,中间产物盐酸在后续烘干过程中挥发去除。

[0017] 作为优选,所述氢氧化铝的质量为所述共混物总质量的 $1\sim 2\text{wt.}\%$ 。

[0018] 作为优选,所述一水软铝石纳米细鳞片的厚度为 $10\sim 40\text{nm}$,长度为 $1\sim 3\mu\text{m}$,宽度为 $0.4\sim 1.0\mu\text{m}$;

[0019] 所述一水软铝石纳米纤维的直径为 $20\sim 50\text{nm}$,长度为 $1\sim 3\mu\text{m}$ 。

[0020] 作为优选,所述超薄多孔软陶瓷层的孔隙率为 $40\sim 55\%$ 。

[0021] 作为优选,所述基材选自多孔聚乙烯膜或多孔聚丙烯膜;所述基材的孔隙率为 $40\sim 60\%$ 。

[0022] 本发明还公开了所述的锂离子电池用隔膜的制备方法,包括以下步骤:

[0023] (1) 将一水软铝石纳米细鳞片或一水软铝石纳米纤维与六水合氯化铝混合,加入去离子水,经机械球磨,得到表面改性的一水软铝石纳米细鳞片或表面改性的一水软铝石纳米纤维;

[0024] (2) 将粘结剂、溶剂与步骤(1)制备的表面改性的一水软铝石纳米细鳞片或表面改性的一水软铝石纳米纤维混合,搅拌均匀后得到浆料;

[0025] (3) 将步骤(2)所述的浆料涂覆在所述基材的至少一个表面,经连续烘干后得到所述的锂离子电池用隔膜。

[0026] 作为优选,步骤(1)中,以所述一水软铝石纳米细鳞片或一水软铝石纳米纤维与六水合氯化铝的总质量计,所述六水合氯化铝的加入量为 $3\sim 6\text{wt.}\%$,所述去离子水的加入量为 $5\sim 10\text{wt.}\%$;

[0027] 作为优选,所述机械球磨的转速为 $370\sim 510\text{rpm}$,时间为 $4\sim 6$ 小时。进一步优选,转

速为450rpm,时间为5h。

[0028] 经机械球磨后,六水合氯化铝与水反应生成氢氧化铝,均匀分散于一水软铝石纳米细鳞片或一水软铝石纳米纤维表面,即为所述的表面改性的一水软铝石纳米细鳞片或表面改性的一水软铝石纳米纤维。表面改性后的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米细鳞片或纳米纤维在去离子水介质中分散性良好。

[0029] 作为优选,步骤(2)中,所述粘结剂选自羧甲基纤维素钠(CMC)/丁苯胶乳(SBR)混合物,所述溶剂选自水。进一步优选,所述羧甲基纤维素钠与丁苯胶乳的质量比为2:1。再优选,所述水溶液中羧甲基纤维素钠的浓度为10wt.%。

[0030] 作为优选,步骤(2)中,所述表面改性 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米细鳞片或 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米纤维在浆料中的固含量为55~65wt.%;

[0031] 所述搅拌温度为35~45℃。

[0032] 作为优选,步骤(3)中,所述连续烘干温度为75~105℃,速度为15~50m/min。

[0033] 本发明通过湿法球磨,采用 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 改性 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米细鳞片或纳米纤维,形成表面亲水性的氧化物粉末,在CMC和SBR混合水溶液中有良好的分散均匀性。经过连续挤压涂覆和烘干,在多孔PP或PE隔膜表面形成细鳞片或纳米纤维分布均匀的超薄多孔软陶瓷层,基本保持了原基膜的通气度和孔隙率,以及隔膜的高离子电导率和电化学稳定性,但显著提高了隔膜的拉伸强度和穿刺强度,并明显降低了隔膜的热收缩率,用于制备锂离子电池,既提高了电池的安全性能和循环性能,又可以提高电池能量密度。

[0034] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0035] (1) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 呈纳米细鳞片或纳米纤维结构,交叉平铺,可以以较少的面密度覆盖在多孔基膜表面,以更薄的涂层厚度达到现有较高厚度的氧化铝、氧化硅、氧化锆颗粒陶瓷层的防护效果,显著提高了隔膜的拉伸强度和穿刺强度,降低隔膜热收缩率,并能基本保持原多孔PP或PE基膜的孔隙率和通气度。

[0036] (2) 所制备的涂覆多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 薄层的隔膜具有良好的电化学稳定性与吸液储液能力,与基膜结合力高,满足电池组装应用。

[0037] (3) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 薄层在高温下(>480℃)热分解,产生吸热现象,有利于提高电池热失控下的安全性能。

[0038] (4) 通过水系浆料涂覆多孔 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 软陶瓷薄层的隔膜,硬度较低的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 层降低了充放电过程中对电极的损伤几率克服了现有涂覆高硬度氧化铝、氧化硅、氧化锆颗粒陶瓷层在充放电过程中易损伤电极极片的劣势,提高了锂离子电池的整体电化学性能。

附图说明

[0039] 图1为实施例1所制备的涂覆超薄 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 层隔膜的扫描电镜照片。

具体实施方式

[0040] 下面通过实施例对本发明做出进一步的具体说明,但本发明并不局限于下述实例。

[0041] 实施例1

[0042] (1) 将3wt.% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与97wt.% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米细鳞片混合,加入5wt.%去离子水,在转速为450rpm下机械球磨5小时,对 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米细鳞片进行表面改性,经表面改性的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米细鳞片具有良好的亲水性,在去离子水介质中分散性良好;

[0043] (2) 将表面改性 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米细鳞片加入到浓度10wt.% CMC和5wt.% SBR混合水溶液中,表面改性 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米细鳞片在浆料中固含量为55wt.%,在温度40℃下搅拌混合成均匀浆料;

[0044] (3) 将上述浆料连续挤压涂敷在孔隙率51%、厚度16.2μm的湿法PE基膜单面表面,在烘箱温度75~105℃下连续烘干,烘干速度40m/min,去离子水挥发并形成孔隙,烘干后改性 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米细鳞片在多孔PE基膜表面粘结形成高结合强度、厚度为0.8μm的多孔涂层;

[0045] 经元素分析测试,陶瓷薄层中未检测到氯元素,添加的六水合氯化铝已转化成氢氧化铝,制备得到的多孔涂层中,氢氧化铝的含量为1wt.%。

[0046] 图1为本实施例制备的涂覆 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米细鳞片薄层隔膜的扫描电镜照片。

[0047] 实施例2

[0048] (1) 将4wt.% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与96wt.% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米纤维混合,加入8wt.%去离子水,在转速为450rpm下机械球磨5小时,对 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米纤维进行表面改性。经表面改性的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米纤维具有良好的亲水性,在去离子水介质中分散性良好;

[0049] (2) 将表面改性 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米纤维加入到浓度10wt.% CMC和5wt.% SBR混合水溶液中,表面改性 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米纤维在浆料中固含量为60wt.%,在温度40℃下搅拌混合成均匀浆料;

[0050] (3) 将上述浆料连续挤压涂敷在孔隙率46%、厚度16.1μm的干法PP基膜单面表面,在烘箱温度75~105℃下连续烘干,烘干速度40m/min,去离子水挥发并形成孔隙,烘干后改性 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米纤维在多孔PP基膜表面粘结形成高结合强度、厚度为0.6μm的多孔涂层;

[0051] 经元素分析测试,陶瓷薄层中未检测到氯元素,添加的六水合氯化铝已转化成氢氧化铝,制备得到的多孔涂层中,氢氧化铝的含量为1.3wt.%。

[0052] 实施例3

[0053] (1) 将6wt.% $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与94wt.% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米细鳞片混合,加入10wt.%去离子水,在转速为450rpm下机械球磨5小时,对 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米细鳞片进行表面改性。经表面改性的 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米细鳞片具有良好的亲水性,在去离子水介质中分散性良好;

[0054] (2) 将表面改性 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米细鳞片加入到浓度10wt.% CMC和5wt.% SBR混合水溶液中,表面改性 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米细鳞片在浆料中固含量为65wt.%,在温度40℃下搅拌混合成均匀浆料;

[0055] (3) 将上述浆料连续挤压涂敷在孔隙率48%、厚度12.3μm的湿法PE基膜单面表面,在烘箱温度75~105℃下连续烘干,烘干速度40m/min,去离子水挥发并形成孔隙,烘干后改性 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米细鳞片在多孔PE基膜表面粘结形成高结合强度、厚度为1.0μm的多孔涂层;

[0056] 经元素分析测试,陶瓷薄层中未检测到氯元素,添加的六水合氯化铝已转化成氢氧化铝,制备得到的多孔涂层中,氢氧化铝的含量为2wt.%。

[0057] 对比例1:湿法PE多孔隔膜;

[0058] 对比例2:湿法PP多孔隔膜;

[0059] 对比例3:湿法PE多孔隔膜。

[0060] 性能测试

[0061] 将上述实施例1~3以及对比例1~3进行厚度、孔隙率、穿刺强度、通气度、拉伸强度和热收缩率测试;并将上述实施例1~3以及对比例1~3与正负电极各组装成20只26650钢壳圆柱型电池(523三元材料正极)和20只38120铝壳圆柱型电池(磷酸铁锂正极),在充满电状态下进行针刺试验。

[0062] 实施例1~3以及对比例1~3的物性指标如表1和表2所示。

[0063] 实施例1~3以及对比例1~3组装成26650钢壳圆柱型电池(正极材料:523三元材料)和38120铝壳圆柱型电池(正极材料:磷酸铁锂)在充满电状态进行针刺试验,结果如表3和表4所示。

[0064] 表1

[0065]

物性		实施例 1	实施例 2	实施例 3
厚度 μm		17.0	16.7	13.3
孔隙率 %		48	44	44
穿刺强度 g		756	489	773
通气度 s/100cc		115	278	102
拉伸强度 MPa	横向	153	71	175
	纵向	191	202	209
延伸率 %	横向	129	97	131
	纵向	65	43	66
热收缩 105°C, 1h	横向	1.97	0.08	1.47
	纵向	0.06	0.13	0.02

[0066] 表2

[0067]

物性		对比例 1	对比例 2	对比例 3
厚度 μm		16.2	16.1	12.3
孔隙率 %		51	46	48
穿刺强度 g		523	336	564
通气度 s/100cc		126	325	121
拉伸强度 MPa	横向	131	45	147
	纵向	179	181	186
延伸率 %	横向	142	112	146
	纵向	69	51	72
热收缩 105°C, 1h	横向	3.02	0.21	2.84
	纵向	0.13	0.93	0.07

[0068] 表3

[0069]

电池	实施例1	实施例2	实施例3
26650型	通过	通过	通过
38120型	通过	通过	通过

[0070] *通过:无爆炸、无起火

[0071] 表4

[0072]

电池	对比例1	对比例2	对比例3
26650型	通过	2只未通过	1只未通过
38120型	1只未通过	3只未通过	2只未通过

[0073] *通过:无爆炸、无起火。

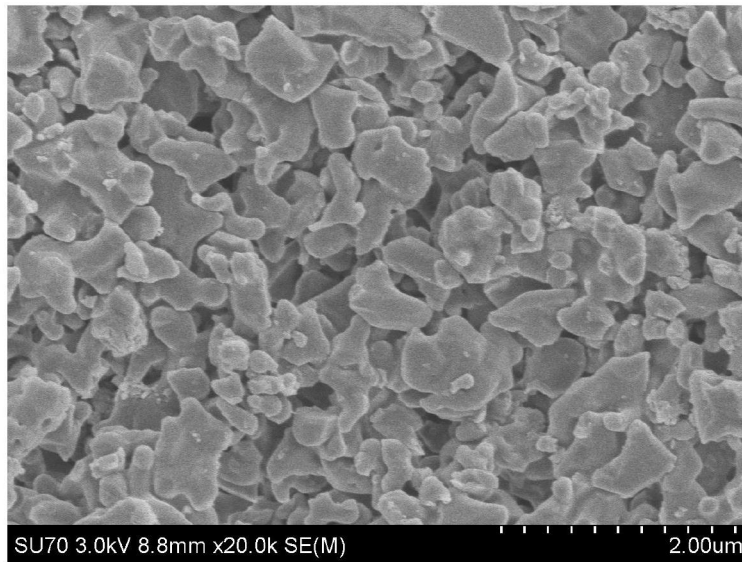


图1