



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114512706 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 04

(21) 申请号 202111603930.2

(22) 申请日 2021.12.24

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114512706 A

(43) 申请公布日 2022.05.17

(73) 专利权人 合肥国轩高科动力能源有限公司
地址 230000 安徽省合肥市新站区岱河路
599号

(72) 发明人 屈杨 王义飞 夏伦鹏 项胜
汪品

(74) 专利代理机构 合肥市长远专利代理事务所
(普通合伙) 34119
专利代理师 余婧

(51) Int. Cl.

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 50/403 (2021.01)

H01M 50/446 (2021.01)

H01M 50/449 (2021.01)

G08J 7/04 (2020.01)

G08J 7/06 (2006.01)

G08L 23/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 111769242 A, 2020.10.13

CN 102810657 A, 2012.12.05

CN 112582749 A, 2021.03.30

CN 108550762 A, 2018.09.18

CN 105514482 A, 2016.04.20

CN 110391087 A, 2019.10.29

US 2012308872 A1, 2012.12.06

CN 113725555 A, 2021.11.30

CN 110690435 A, 2020.01.14

CN 111630688 A, 2020.09.04

WO 2021225831 A1, 2021.11.11

JP 2013056825 A, 2013.03.28

审查员 杨其迪

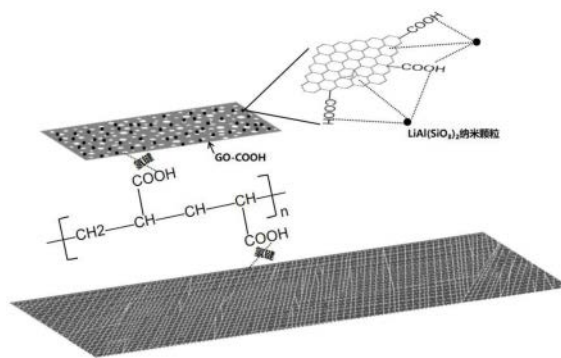
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种锂离子电池隔膜浆料及锂离子电池隔膜

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电池隔膜浆料,包括孔洞化羧基化氧化石墨烯、多孔LiAl(SiO₃)₂纳米颗粒、粘结剂和去离子水。本发明还公开了上述锂离子电池隔膜浆料的制备方法和以其为原料制备的锂离子电池隔膜。本发明的锂离子电池隔膜浆料制成的隔膜不仅能够高效阻止锂离子电池热失控的快速扩散,保障电池安全,而且能够提升电池的倍率和循环性能,其制备工艺简单,易于工业化生产应用。



1. 一种锂离子电池隔膜,其特征在于,包括基膜和位于基膜至少一个表面上的涂覆层,所述涂覆层由隔膜浆料干燥得到;所述隔膜浆料包括孔洞化羧基化氧化石墨烯、多孔LiAl(SiO₃)₂纳米颗粒、粘结剂和去离子水,所述粘结剂的分子式为[C₃H₄O₂]_n;

所述多孔LiAl(SiO₃)₂纳米颗粒与粘结剂的质量比为(0.15-0.5):1;所述粘结剂与孔洞化羧基化氧化石墨烯的质量比为(800-1500):1。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池隔膜,其特征在于,所述孔洞化羧基化氧化石墨烯中,氧元素的质量占孔洞化羧基化氧化石墨烯总质量的30-45%,且所述孔洞化羧基化氧化石墨烯的羧基中氧元素的质量占孔洞化羧基化氧化石墨烯中氧元素总质量的25-45%。

3. 根据权利要求1所述的锂离子电池隔膜,其特征在于,所述多孔LiAl(SiO₃)₂纳米颗粒的D50为10-30nm。

4. 根据权利要求1所述的锂离子电池隔膜,其特征在于,所述粘结剂的分子式中,n是45-65的整数。

5. 根据权利要求1所述的锂离子电池隔膜,其特征在于,所述隔膜浆料的固含量为2-5%。

6. 根据权利要求1所述的锂离子电池隔膜,其特征在于,所述隔膜浆料的制备方法包括下述步骤:

S1、将孔洞化羧基化氧化石墨烯分散在溶剂中,得到分散液I;

S2、将粘结剂加入所述分散液I中,充分溶解,得到分散液II;

S3、将多孔LiAl(SiO₃)₂纳米颗粒加入所述分散液II中,分散均匀,得到锂离子电池隔膜浆料。

7. 根据权利要求1所述的锂离子电池隔膜,其特征在于,所述涂覆层的厚度为0.4-0.8μm。

8. 一种如权利要求1所述的锂离子电池隔膜的制备方法,其特征在于,包括:将所述隔膜浆料涂覆在基膜的至少一个表面上,在70-90℃干燥处理2-3h,即得。

一种锂离子电池隔膜浆料及锂离子电池隔膜

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池隔膜材料技术领域,尤其涉及一种锂离子电池隔膜浆料及锂离子电池隔膜。

背景技术

[0002] 锂离子电池隔膜是锂离子电池的四大关键材料之一,隔膜置于电池正负两极之间,在电池中起着防止正负极接触短路的隔绝作用,同时在充放电过程中提供离子传输通道的作用,是锂离子电池的核心部件,其性能的好坏直接影响电池的容量、循环性能以及安全性能。随着电池能量密度的提高和单体电芯容量的增加,对电池的一致性和安全性能的要求也越来越高。其中,对聚烯烃隔膜进行表面涂覆是提高电池的一致性和安全性能的有效手段,通过一定工艺在传统隔膜表面涂覆氧化铝陶瓷和PVDF胶层是一种被广泛使用的手段。作为技术含量最高、最晚实现国产化的材料,国产隔膜的发展对我国锂离子电池的发展起到至关重要的作用。

发明内容

[0003] 基于背景技术存在的技术问题,本发明提出了一种锂离子电池隔膜浆料及锂离子电池隔膜,能够增强隔膜强度及其受热熔断性能,同时提供 Li^+ 转移通道并可为电解液补充 Li^+ 。

[0004] 本发明提出的一种锂离子电池隔膜浆料,包括孔洞化羧基化氧化石墨烯、多孔 $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ 纳米颗粒、粘结剂和去离子水,所述粘结剂为聚丙烯酸,其分子式为 $[\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2]_n$ 。

[0005] 优选地,所述孔洞化羧基化氧化石墨烯中,氧元素的质量占孔洞化羧基化氧化石墨烯总质量的30-45%,且所述孔洞化羧基化氧化石墨烯的羧基中氧元素的质量占孔洞化羧基化氧化石墨烯中氧元素总质量的25-45%。

[0006] 在本发明中,孔洞化羧基化氧化石墨烯(GO-COOH)可以采用常规方法制备,具体可以是:将羧基化氧化石墨烯进行常规的造孔处理,得到孔洞化羧基化氧化石墨烯;也可以是将经过造孔处理得到的孔洞化氧化石墨烯进行羧基化处理,得到孔洞化羧基化氧化石墨烯。

[0007] 在本发明中,造孔方法为常规方法,具体可以是采用双氧水进行化学刻蚀处理造孔。

[0008] 在本发明中,羧基化的方法为常规方法,具体可以是采用氯乙酸处理进行羧基化。

[0009] 优选地,所述多孔 $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ 纳米颗粒的D50为10-30nm。

[0010] 在本发明中,多孔 $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ 纳米颗粒是以锂辉石矿石为原料,经过提纯后高温煅烧转型、球磨制得;其中,煅烧温度为900-1200℃、球磨方法为常规方法。

[0011] 优选地,所述粘结剂的分子式中,n是45-65的整数。

[0012] 优选地,所述多孔 $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ 纳米颗粒与粘结剂的质量比为(0.15-0.5):1;所述粘结剂与孔洞化羧基化氧化石墨烯的质量比为(800-1500):1。

- [0013] 优选地,所述隔膜浆料的固含量为2-5%。
- [0014] 一种所述的锂离子电池隔膜浆料的制备方法,包括下述步骤:
- [0015] S1、将孔洞化羧基化氧化石墨烯分散在溶剂中,得到分散液I;
- [0016] S2、将粘结剂加入所述分散液I中,充分溶解,得到分散液II;
- [0017] S3、将多孔LiAl(SiO₃)₂纳米颗粒加入所述分散液II中,分散均匀,得到锂离子电池隔膜浆料。
- [0018] 一种锂离子电池隔膜,包括基膜和位于基膜至少一个表面上的涂覆层,所述涂覆层由所述的隔膜浆料干燥得到。
- [0019] 优选地,所述涂覆层的厚度为0.4-0.8μm。
- [0020] 一种所述的锂离子电池隔膜的制备方法,包括:将所述隔膜浆料涂覆在基膜的至少一个表面上,在70-90℃干燥处理2-3h,即得。
- [0021] 本发明的有益效果如下:
- [0022] 该发明在隔膜浆料的配方中添加了功能添加剂多孔LiAl(SiO₃)₂纳米颗粒,其多孔结构为Li⁺快速转移提供通道,且可吸收电池发生热失控时释放的H₂;当电解液发生副反应消耗掉Li⁺时,其可向电解液补充Li⁺;当电池发生热失控大量产热时,其能够快速吸收热量并转化释放Al₂O₃和SiO₂保护基膜防止熔断;添加了孔洞化羧基化氧化石墨烯,可以增加隔膜强度,锚定更多的多孔LiAl(SiO₃)₂纳米颗粒,且可以涂敷更薄的涂层;而[C₃H₄O₂]_n粘结剂的使用可以通过粘结剂中的羧基与孔洞化GO-COOH中的羧基之间形成的氢键加强孔洞化GO-COOH与基膜的附着能力,增强隔膜稳定性。本发明的隔膜浆料用于制备锂离子电池隔膜,其制备的锂离子电池隔膜能够高效阻止锂离子电池热失控的快速扩散,保障电池安全,而且能够提升电池的倍率和循环性能,其制备工艺简单,易于规模化制备生产。

附图说明

- [0023] 图1为本发明提出的锂离子电池隔膜的结构示意图。

具体实施方式

- [0024] 下面,通过具体实施例对本发明的技术方案进行详细说明。
- [0025] 实施例1
- [0026] 制备锂离子电池隔膜浆料:
- [0027] 将5g孔洞化GO-COOH分散在去离子水中,得到分散液I,上述孔洞化GO-COOH中氧元素的质量占孔洞化GO-COOH总质量的30%,且孔洞化GO-COOH的羧基中氧元素的质量占孔洞化GO-COOH中氧元素总质量的25%;将4kg[C₃H₄O₂]₄₅加入分散液I中,充分溶解,得到分散液II;将800g D50为15nm的多孔LiAl(SiO₃)₂纳米颗粒加入分散液II中,搅拌分散均匀,得到固含量为3%的锂离子电池隔膜浆料。
- [0028] 制备锂离子电池隔膜:
- [0029] 将上述锂离子电池隔膜浆料涂覆在PE基膜的其中一个表面上,在75℃干燥处理2.5h形成0.4μm的涂覆层,得到锂离子电池隔膜。
- [0030] 实施例2
- [0031] 制备锂离子电池隔膜浆料:

[0032] 将5g孔洞化GO-COOH分散在去离子水中,得到分散液I,上述孔洞化GO-COOH中氧元素的质量占孔洞化GO-COOH总质量的35%,且孔洞化GO-COOH的羧基中氧元素的质量占孔洞化GO-COOH中氧元素总质量的30%;将5kg $[C_3H_4O_2]_{50}$ 加入分散液I中,充分溶解,得到分散液II;将850g D50为20nm的多孔LiAl(SiO₃)₂纳米颗粒加入分散液II中,搅拌分散均匀,得到固含量为3.2%的锂离子电池隔膜浆料。

[0033] 制备锂离子电池隔膜:

[0034] 将上述锂离子电池隔膜浆料涂覆在PE基膜的其中一个表面上,在75℃干燥处理2h形成0.4μm的涂覆层,得到锂离子电池隔膜。

[0035] 实施例3

[0036] 制备锂离子电池隔膜浆料:

[0037] 将5g孔洞化GO-COOH分散在去离子水中,得到分散液I,上述孔洞化GO-COOH中氧元素的质量占孔洞化GO-COOH总质量的36%,且孔洞化GO-COOH的羧基中氧元素的质量占孔洞化GO-COOH中氧元素总质量的40%;将5.5kg $[C_3H_4O_2]_{50}$ 加入分散液I中,充分溶解,得到分散液II;将1000g D50为20nm的多孔LiAl(SiO₃)₂纳米颗粒加入分散液II中,搅拌分散均匀,得到固含量为3.5%的锂离子电池隔膜浆料。

[0038] 制备锂离子电池隔膜:

[0039] 将上述锂离子电池隔膜浆料涂覆在PE基膜的其中一个表面上,在80℃干燥处理2h形成0.5μm的涂覆层,得到锂离子电池隔膜。

[0040] 实施例4

[0041] 制备锂离子电池隔膜浆料:

[0042] 将5g孔洞化GO-COOH分散在去离子水中,得到分散液I,上述孔洞化GO-COOH中氧元素的质量占孔洞化GO-COOH总质量的40%,且孔洞化GO-COOH的羧基中氧元素的质量占孔洞化GO-COOH中氧元素总质量的42%;将6kg $[C_3H_4O_2]_{48}$ 加入分散液I中,充分溶解,得到分散液II;将900g D50为25nm的多孔LiAl(SiO₃)₂纳米颗粒加入分散液II中,搅拌分散均匀,得到固含量为4%的锂离子电池隔膜浆料。

[0043] 制备锂离子电池隔膜:

[0044] 将上述锂离子电池隔膜浆料涂覆在PE基膜的其中一个表面上,在80℃干燥处理2h形成0.5μm的涂覆层,得到锂离子电池隔膜。

[0045] 实施例5

[0046] 制备锂离子电池隔膜浆料:

[0047] 将5g孔洞化GO-COOH分散在去离子水中,得到分散液I,上述孔洞化GO-COOH中,氧元素的质量占孔洞化GO-COOH总质量的42%,且孔洞化GO-COOH的羧基中氧元素的质量占孔洞化GO-COOH中氧元素总质量的40%;将6.5kg $[C_3H_4O_2]_{45}$ 加入分散液I中,充分溶解,得到分散液II;将1300g D50为25nm的多孔LiAl(SiO₃)₂纳米颗粒加入分散液II中,搅拌分散均匀,得到固含量为4.5%的锂离子电池隔膜浆料。

[0048] 制备锂离子电池隔膜:

[0049] 将上述锂离子电池隔膜浆料涂覆在PE基膜的其中一个表面上,在85℃干燥处理2.5h形成0.8μm的涂覆层,得到锂离子电池隔膜。

[0050] 实施例6

[0051] 制备锂离子电池隔膜浆料:

[0052] 将5g孔洞化GO-COOH分散在去离子水中,得到分散液I,上述孔洞化GO-COOH中,氧元素的质量占孔洞化GO-COOH总质量的45%,且孔洞化GO-COOH的羧基中氧元素的质量占孔洞化GO-COOH中氧元素总质量的44%;将7kg $[C_3H_4O_2]_{45}$ 加入分散液I中,充分溶解,得到分散液II;将1400g D50为28nm的多孔LiAl(SiO₃)₂纳米颗粒加入分散液II中,搅拌分散均匀,得到固含量为5%的锂离子电池隔膜浆料。

[0053] 制备锂离子电池隔膜:

[0054] 将上述锂离子电池隔膜浆料涂覆在PE基膜的其中一个表面上,在70℃干燥处理2h形成0.4μm的涂覆层,得到锂离子电池隔膜。

[0055] 对比例

[0056] 将50g氧化铝陶瓷粉(D50=30-50nm)加入15kg NMP中分散均匀,得到第一溶液;将600g P(VDF-HFP)粉末加入5kg NMP中充分搅拌溶解,得到第二溶液;将第一溶液和第二溶液混合后,搅拌均匀,涂覆在PE隔膜的其中一个表面上,干燥形成厚度为2μm的涂覆层,得到锂离子电池隔膜。

[0057] 分别采用上述实施例1-6和对比例制得的隔膜与市售PP基膜、PE基膜组装锂离子电池,保持正负极材料、电解液以及设计一致,组装得到相同规格型号的全电池。对电池的性能进行测试,其中热失控温度的测试方法参照GB38031-2020,1500周容量保持率的测试条件为1C@RT;测试结果如表1所示:

[0058] 表1

[0059]

| 编号 | 热失控温度/℃ | 3C放电容量保持率/% | 1500周容量保持率/% |
|------|---------|-------------|--------------|
| 实施例1 | 316 | 95.60% | 91.30% |
| 实施例2 | 317 | 95.70% | 91.50% |
| 实施例3 | 315 | 96.20% | 90.90% |
| 实施例4 | 319 | 95.90% | 91.20% |
| 实施例5 | 318 | 96.30% | 90.80% |
| 实施例6 | 320 | 96.10% | 91.40% |
| 对比例 | 210 | 82.30% | 80.20% |
| PP基膜 | 150 | 82.40% | 80.40% |
| PE基膜 | 120 | 82.20% | 80.50% |

[0060] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

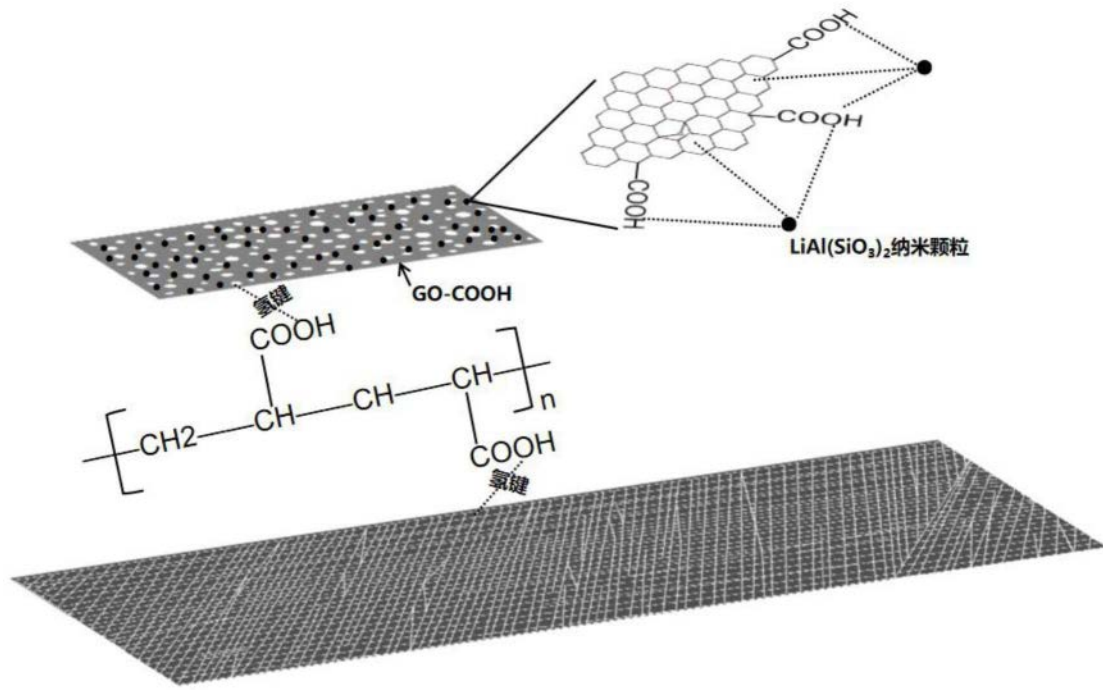


图1