



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101195670 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 30

(21) 申请号 200710146864. 4

(22) 申请日 2007. 08. 24

(30) 优先权数据

10-2006-0092597 2006. 09. 25 KR

(73) 专利权人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 柳秀英 金银英 成周桓 金东明

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 王海川 樊卫民

(51) Int. Cl.

C08F 20/10 (2006. 01)

C08F 20/56 (2006. 01)

H01M 10/40 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 20040018431 A1, 2004. 01. 29, 全文.

WO 2004068618 A3, 2004. 08. 12, 全文.

CN 1604381 A, 2005. 04. 06, 全文.

CN 1554698 A, 2004. 12. 15, 全文.

H-S KIM 等. Electrochemical propertirs

of Li ion polymer battery withgel polymer
electrolyte based on polyurthane. Journal
of Applied Eletrochemistry 第 33 卷 第 6
期. 2003, 第 33 卷 (第 6 期), 491-496.

王久芬. 阳离子聚电解质 PAM. MG 的合成. 化
学世界 第 2 期. 2002, (第 2 期), 69-72.

审查员 石腾飞

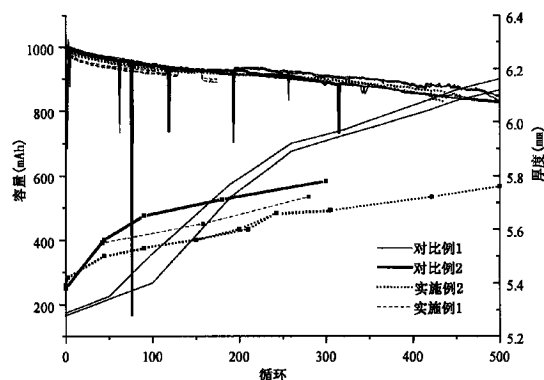
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 1 页

(54) 发明名称

含二丙烯酰胺基聚合材料的凝胶型聚合物电
解质和包含该电解质的电化学装置

(57) 摘要

提供一种含二丙烯酰胺基聚合材料的凝胶型
聚合物电解质和包含该电解质的电化学装置。根
据本发明的凝胶型聚合物电解质通过显著地降低
电池的厚度膨胀, 从而防止电解质泄漏, 因而能改
进电池安全性, 同时防止使用凝胶型电解质时可
能发生的充电-放电速率特性和循环特性变差。



1. 一种凝胶聚合物电解质,其包含二丙烯酰胺化合物作为用于形成交联聚合物的前体,

其中所述二丙烯酰胺化合物是由式 I 表示的单体或其低聚物:

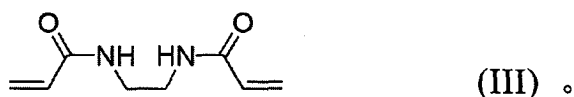
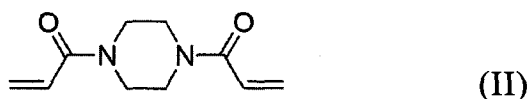


其中 R^1 和 R^2 各自独立地为氢或者未取代或取代的 C_1-C_6 烷基, R^1 和 R^2 可以合起来形成饱和或不饱和环;和

n 为 0 ~ 4 的整数,如果 n 为 0 则形成直接键,且

其中基于电解质的总重量,所述二丙烯酰胺化合物的含量为 0.1 ~ 10 重量%。

2. 如权利要求 1 所述的电解质,其中二丙烯酰胺化合物是由式 II 或 III 表示的单体或其低聚物:



3. 如权利要求 1 所述的电解质,所述电解质还包含可与二丙烯酰胺化合物聚合的化合物,

其中所述聚合性化合物是选自如下的至少一种:(甲基)丙烯酸酯化合物、不饱和羧酸化合物、和它们的混合物,且

其中(甲基)丙烯酸酯化合物是在分子结构中含有两个或更多个丙烯酸酯基团的(甲基)丙烯酸酯化合物。

4. 如权利要求 3 所述的电解质,其中(甲基)丙烯酸酯化合物是二丙烯酸酯化合物。

5. 如权利要求 4 所述的电解质,其中二丙烯酸酯化合物是由式 IV 表示的单体或其低聚物:



其中 R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地为氢或者未取代或取代的 C_1-C_4 烷基;和

m 为 1 ~ 20 的整数。

6. 如权利要求 3 所述的电解质,其中(甲基)丙烯酸酯化合物是选自如下的至少一种:二乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二甲基丙烯酸酯、乙氧基化(6)的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、丙氧基化(3)的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化(6)的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、和它们的混合物。

7. 如权利要求 1 所述的电解质,其中所述凝胶聚合物电解质含有聚合引发剂、电解质和锂盐。

8. 一种二次电池,其包含如权利要求 1 所述的凝胶聚合物电解质。

9. 如权利要求 8 所述的二次电池,其中所述二次电池用包括下列步骤的方法制造:

将电极组件安装在电池壳中;

将用于形成交联聚合物的前体、聚合引发剂、电解质和锂盐的混合物注入到电池壳中,接着

密封;和

使所述用于形成交联聚合物的前体聚合。

10. 如权利要求 9 所述的二次电池,其中制造所述二次电池的所述方法进一步包含用于电池活化的成形、和用于活化电池的稳定性老化。

含二丙烯酰胺基聚合材料的凝胶型聚合物电解质和包含该电解质的电化学装置

技术领域

[0001] 本发明涉及含二丙烯酰胺基聚合材料的凝胶聚合物电解质和包含该电解质的二次电池。更具体地,本发明涉及通过将特定的二丙烯酰胺基聚合材料引入到电解质溶剂中从而能够实现显著降低厚度膨胀,和通过防止电解质从电池中泄漏从而也能实现改进的电池安全性的二次电池。

背景技术

[0002] 技术发展和对移动设备需求的增加已经导致对作为能源的电池的需求迅速增加。为了应付这种趋势,大量的研发和研究已集中在能满足各种要求的电池上。其中,对具有高能量密度、高放电电压和优异的功率输出稳定性的锂二次电池,例如锂离子电池、锂离子聚合物电池等,存在持续增加的需求。

[0003] 一般地,根据使用的电解质类型,锂二次电池可以分为本身含有液体电解质的锂离子电池、含有凝胶形式的液体电解质的锂离子聚合物电池和含有固体电解质的锂聚合物电池。特别地,锂离子聚合物电池(或凝胶聚合物电池)具有许多优点,例如由于与液体电解质电池相比具有较低的流体泄漏可能性,所有具有高安全性,和电池形状的可行的超薄和致密性以及电池的相当的重量降低,从而导致其需求增加。

[0004] 作为制造锂离子聚合物电池的代表性方法,根据用于电解质浸渍的基质材料的种类,大致有非交联聚合物电池的制造方法和直接交联聚合物电池的制造方法。作为聚合物基质材料,大多使用具有优异的自由基聚合活性的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯基材料和具有优异的导电性的醚基材料。特别地,后种直接交联聚合物电池制造方法是如下地制造电池的方法:将由电极板和多孔性隔板构成的 Jelly-roll 型或堆积型电极组件放在袋中,向其中注入热聚合性聚氧化乙烯(PEO)基单体或低聚物交联剂和电解质组合物,和使注入的材料热固化。这样制造的电池具有的制造方法优点是,不经特别地修改和变化就可以直接使用常规锂离子电池的电极板和隔板。但是,已知这种方法具有如下缺点,当交联剂不完全固化并残留在电解质中时,由于粘度增加而难以得到均匀的浸渍,从而显著地降低电池特性。

[0005] 另外,含有这样的凝胶聚合物电解质的二次电池具有由于电解质泄漏而使电池安全性变差相关的问题,这是由于不能达到电解质均匀地分布到电极组件中,在电池重复充电/放电循环时,由于从阳极沉淀出锂金属,所以发生电池厚度局部膨胀,从而导致电解质泄漏(见图1)。

[0006] 因此,本领域强烈需要开发一种在维持电池性能的同时通过防止厚度膨胀而能够确保电池安全性的技术。

发明内容

[0007] 因此,本发明的一个目的是解决上述问题和还需要解决的其它技术问题。

[0008] 作为解决上述问题的大量的广泛深入的研究和实验的结果,本发明的发明人吃惊

地发现,在使用二丙烯酰胺单体和 / 或低聚物通过热聚合制备凝胶聚合物电解质时,通过显著地抑制电池厚度的膨胀,从而防止电解质泄漏,可以确保电池安全性,同时具有可与使用液体电解质的常规电池相比拟的容量性能。基于这些发现完成了本发明。

附图说明

[0009] 结合附图从下面的详细说明将更清楚地理解本发明的上述和其它目的、特点和和其它优点,其中:

[0010] 图 1 是描述常规棱柱电池中电池厚度相对于重复循环数而增加的视图;和

[0011] 图 2 是表示在使用实施例和对比例制造的电池的试验例 1 的试验中,充电容量和电池厚度相对于循环增加的变化图。

具体实施方式

[0012] 根据本发明的一个方面,提供包含二丙烯酰胺化合物作为用于形成交联聚合物的前体的凝胶聚合物电解质可以实现上述和其它目的。也就是说,本发明的凝胶聚合物电解质包含使用交联聚合物作为基质材料的凝胶形式的电解质,所述交联聚合物是使作为前体的二丙烯酰胺化合物交联而形成。

[0013] 因此,由于电解质非均匀地分布到电极组件中,在电池重复充电 / 放电循环时从阳极上沉淀出锂金属,从而导致电池厚度膨胀,通过防止这种厚度膨胀可以防止电解质泄漏,由此改进含有这种电解质的电池的安全性。

[0014] 更具体地,二丙烯酰胺化合物具有丙烯酰胺基团,因此表现出与自由基的高反应性。因此,认为二丙烯酰胺化合物通过改进反应程度而提高了最终的凝胶聚合物电解质的电化学稳定性。因此,因为在电池的重复充电 / 放电时电解质接触电极的接触面积降低,所以通过电解质接触电极的接触面积降低而抑制电极与电解质之间的副反应、和由于凝胶聚合物形式的电解质而导致的蒸汽压降低,从而抑制电池的厚度膨胀。

[0015] 另外,由于极性官能团即丙烯酰胺基团的存在,因而没有在常规凝胶聚合物电解质中可能发生的离解和锂离子迁移降低,所以可以使电池性能降低最小化。

[0016] 本发明利用的交联聚合物是指由二丙烯酰胺单体、其低聚物、或该单体与低聚物的聚合形成的交联产物。即,本发明的交联聚合物可以通过单独的单体或低聚物的交联聚合形成或者可以通过单体与低聚物的同时交联聚合形成。如这里使用的,术语“低聚物”是指由大于两个单体构成、并具有可以以溶液形式注射的粘度程度的低聚合度直链聚合物。

[0017] 但是,单一地使用低聚物化合物可以导致难以控制物理性能,而单一地使用单体可以导致难以得到所需水平的机械性能。因此,可以优选使用高分子量低聚化合物和单体化合物的混合物以克服这些问题。在这种情况下,单体与低聚物的混合比可以在 10:90 ~ 90:10 (w/w) 范围内。

[0018] 二丙烯酰胺化合物的优选例子可以包括但不限于由下式 I 表示的单体和其低聚物:

[0019]

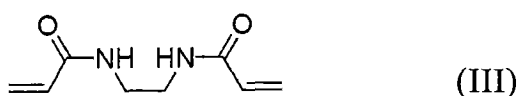
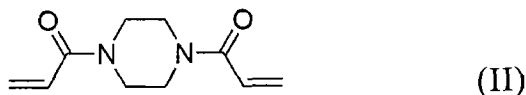


[0020] 其中 R^1 和 R^2 各自独立地为氢或者未取代或取代的 C_1-C_6 烷基, R^1 和 R^2 可以合起来形成饱和或不饱和环;和

[0021] n 为 0 ~ 4 的整数,如果 n 为 0,则形成直接键。

[0022] 二丙烯酰胺化合物的特别优选的例子可以包括由下式 II 和 III 表示的单体和其低聚物:

[0023]



[0024] 基于其化学结构,本领域的技术人员可以容易地制备根据本发明的上述化合物,因此这里不提供其制备的详细内容。

[0025] 在一个优选实施方案中,凝胶聚合物电解质可以进一步包含可以与作为交联聚合物形成用前体的二丙烯酰胺化合物聚合的化合物。

[0026] 对上述聚合性化合物没有特别限制,只要该化合物可与二丙烯酰胺化合物聚合就可以。优选地,可以提及(甲基)丙烯酸酯化合物、不饱和羧酸化合物、乙烯基化合物和它们的混合物,但不局限于这些。

[0027] 对(甲基)丙烯酸酯化合物没有特别限定,只要它们含有丙烯酸酯基团就可以。优选分子结构中含有两个或更多个丙烯酸酯基团的化合物。

[0028] 在一个优选实施方案中,分子结构中具有两个或更多个丙烯酸酯基团的化合物可以是二丙烯酸酯化合物。

[0029] 根据本发明人进行的实验的结果,证实在凝胶聚合物电解质制备时,通过将二丙烯酰胺化合物与二丙烯酸酯化合物结合使用,可以得到更灵活的物理性能。即,通过共同使用具有优异粘合力的二丙烯酰胺化合物与具有优异弹性的二丙烯酸酯化合物作为交联聚合物的前体,得到具有每种材料的电化学性能和机械性能的组合的凝胶聚合物电解质。

[0030] 当然,二丙烯酸酯化合物与二丙烯酰胺化合物的结合可以形成各种形式的共聚物,例如无规共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物等。

[0031] 二丙烯酸酯化合物的优选例子可以包括但不限于由下式 IV 表示的单体和其低聚物:

[0032]



[0033] 其中 R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立地为氢或者未取代或取代的 C_1-C_4 烷基;和

[0034] m 为 1 ~ 20 的整数。

[0035] 分子结构中具有两个或更多个丙烯酸酯基团的(甲基)丙烯酸酯化合物的例子可以包括但不局限于二乙二醇二丙烯酸酯(Di(EG)DA)、二乙二醇二甲基丙烯酸酯(Di(EG)DM)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDM)、二丙二醇二丙烯酸酯(Di(PG)DA)、二丙二醇二甲基丙烯酸酯(Di(PG)DM)、乙二醇二乙烯基醚(EGDVE)、乙氧基化(6)的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(ETMPTA)、二乙二醇二乙烯基醚(Di(EG)DVE)、三乙二醇二甲基丙烯酸酯(Tri(EG)DM)、二季戊四醇五丙烯酸酯(DPentA)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TMPTM)、丙氧基化(3)的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(PO(3)TMPTA)、丙氧基化(6)的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(PO(6)TMPTA)、聚乙二醇二丙烯酸酯(PA1, Mn = 700, 见式 III)、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯和它们的混合物。

[0036] 优选地, 凝胶聚合物电解质含有聚合引发剂、电解质和锂盐。

[0037] 聚合引发剂的例子可以包括偶氮化合物, 例如 2,2-偶氮双(2-氰基丁烷)、2,2-偶氮双(甲基丁腈)、2,2'-偶氮异丁腈(AIBN)、偶氮双二甲基戊腈(AMVN)等; 过氧化物, 例如过氧化苯甲酰、过氧化乙酰、二月桂基过氧化物、二叔丁基过氧化物、过氧化异丙苯、过氧化氢等; 和氢过氧化物。优选地, 可以使用 AIBN、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(V65)、二(4-叔丁基环己基)过氧基二碳酸酯(DBC)等。

[0038] 聚合引发剂在 40°C ~ 80°C 的特定温度下分解以形成自由基, 可以通过自由基聚合与单体反应以形成凝胶聚合物电解质。一般地, 自由基聚合通过由下列组成的顺序反应进行: 涉及形成具有高反应性或活性位的过渡分子的引发, 涉及将单体加到活性链末端而在链末端重新形成活性位的增长, 涉及将活性位转移到其它分子的链转移, 和涉及破坏活性链中心的终止。另一方面, 当然可以不使用聚合引发剂地进行聚合。

[0039] 电解质也可以充当增塑剂。作为本发明可以使用的电解质的例子, 可以提及非质子有机溶剂, 例如 N-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、 γ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、四羟基 Franc、2-甲基四氢呋喃、二甲基亚砜、1,3-二氧戊环、甲酰胺、二甲基甲酰胺、二氧戊环、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧戊环衍生物、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、碳酸亚丙酯衍生物、四氢呋喃衍生物、醚、丙酸甲酯和丙酸乙酯。这些材料可以单独地或它们任意组合地使用。

[0040] 锂盐是溶解在非水性电解质中从而导致锂离子离解的材料。锂盐的例子可以包括例如 LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、(CF₃SO₂)₂NLi、氯硼烷锂、低级脂肪族羧酸锂、四苯基硼酸锂和酰亚胺。这些材料可以单独地或它们任意组合地使用。

[0041] 另外, 为了改进充电/放电特性和阻燃性, 可以将例如吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、正甘醇二甲醚、六磷酸三酰胺、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、N-取代的咪唑啉酮、N,N-取代的咪唑啉、乙二醇二烷基醚、铵盐、吡咯、2-甲氧基乙醇、三氯化铝等加到电解质中。如果需要, 为了赋予不燃性, 电解质还可以包含含卤溶剂, 例如四氯化碳和三氟乙烯。另外, 为了改进高温储存特性, 电解质另外可以包含二氧化碳气体。

[0042] 由于根据本发明包含的凝胶聚合物电解质是凝胶型而不是液相, 所以为了达到电解质均匀地涂布在电极上, 电解质: 二丙烯酰胺化合物交联形成的交联聚合物的比例是重要的。

[0043] 尽管对二丙烯酰胺化合物的含量没有特别限定,但是基于电解质的总重量,优选以 0.1 重量%~10 重量%的量含有二丙烯酰胺化合物。

[0044] 当交联聚合物的比例低于 0.1 重量%时,不容易形成凝胶聚合物,因此导致在使用液体电解质时发生的电池显著膨胀,也可能会难以制备具有给定厚度的基质材料。另一方面,当交联聚合物的含量超过 10 重量%时,凝胶聚合物密度增加可以导致锂离子传递速率降低,这又引起锂离子沉淀,因此导致电池性能变差,且还可能导致粘度增加,从而难以达到将其均匀地涂布到目的位上。将二丙烯酸酯化合物加到二丙烯酰胺化合物中也具有上述相同问题。即,基于电解质的总重量,二丙烯酰胺化合物和二丙烯酸酯化合物的总重量优选为 1 重量%~10 重量%。

[0045] 根据本发明的另一方面,提供一种包含上述凝胶聚合物电解质的电化学装置。

[0046] 所述电化学装置包括进行电化学反应的所有种类的装置。作为电化学装置的具体例子,可以提及所有种类的一次电池、二次电池、燃料电池、太阳能电池、电容等。优选二次电池。

[0047] 一般地,通过将电解质包含在由阴极和阳极构成的电极组件中构造二次电池,阴极和阳极相互面对面,隔板放在之间。

[0048] 例如通过将阴极活性材料、导电材料和粘合剂的混合物涂布到阴极集电器上,接着干燥和压制来制造阴极。如果需要,还可以将填料加到上述混合物中。

[0049] 一般将阴极集电器制造成具有 $3\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 的厚度。对于用于阴极集电器的材料没有特别限定,只要它们具有高的电导率并在制造电池中不引起化学变化就可以。作为用于阴极集电器的材料的例子,可以提及不锈钢、铝、镍、钛、烧结碳和用碳、镍、钛或银表面处理的铝或不锈钢。可以将集电器制造成在其表面上具有细不规则,以便提高对阴极活性材料的附着性。另外,集电器可以呈许多形式,包括膜、片、箔、网、多孔性结构、泡沫和无纺织。

[0050] 可以用在本发明中的阴极活性材料的例子可以包括但不局限于如锂钴氧化物 (LiCoO_2) 和锂镍氧化物 (LiNiO_2) 等分层化合物或用一种或多种过渡金属取代的化合物;如式 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.33$) 的化合物、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 和 LiMnO_2 等锂锰氧化物;锂铜氧化物 (Li_2CuO_2);如 LiV_3O_8 、 V_2O_5 和 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 等钒氧化物;式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 或 Ga , 且 $0.01 \leq x \leq 0.3$) 的 Ni-位型锂镍氧化物;式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 或 Ta , 且 $0.01 \leq x \leq 0.1$) 或式 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 或 Zn) 的锂锰复合氧化物;其中一部分 Li 被碱土金属离子取代的 LiMn_2O_4 ;二硫化合物; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, LiFe_3O_4 等。

[0051] 基于包含阴极活性材料的混合物的总重量,通常以 1 重量%~50 重量%的量加入导电材料。对导电材料没有特别限定,只要它具有合适的电导率并在制造的电池中不引起化学变化就可以。作为导电材料的例子,可以提及导电材料,包括:石墨,例如天然或人工石墨;碳黑,例如碳黑、乙炔黑、科琴黑、槽法碳黑、炉黑、灯黑和热碳黑;导电性纤维,例如碳纤维和金属纤维;金属粉末,例如氟化碳粉末、铝粉末和镍粉末;导电性晶须,例如氧化锌和钛酸钾;导电性金属氧化物,例如二氧化钛;和聚苯撑衍生物。

[0052] 粘合剂是辅助活性材料和导电材料之间粘合和辅助与集电器粘合的组分。基于包括阴极活性材料的混合物的总重量,通常以 1 重量%~50 重量%的量加入粘合剂。作为粘合剂的例子,可以提及聚偏二氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素 (CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生的纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯三元共聚

物 (EPDM)、磺化的 EPDM、苯乙烯丁二烯橡胶、氟橡胶和各种共聚物。

[0053] 填料是用来抑制阴极膨胀的任选成分。对填料没有特别限定,只要它在制造的电池中不产生化学变化且是纤维材料就可以。作为填料的例子,可以使用如聚乙烯和聚丙烯等烯烃聚合物;和如玻璃纤维和碳纤维等纤维材料。

[0054] 通过将阳极活性材料涂布在阳极集电器上,接着干燥来制造阳极。如果需要,还可以包含如上述的其它组分。

[0055] 通常将阳极集电器制造成具有 $3\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ 的厚度。对用于阳极集电器的材料没有特别限制,只要它们具有合适的电导率且在制造的电池中不引起化学变化就可以。作为用于阳极集电器的材料的例子,可以提及铜、不锈钢、铝、镍、钛、烧结的碳,和用碳、镍、钛或银表面处理的铜或不锈钢,以及铝-镉合金。类似阴极集电器,也可以将阳极集电器加工成在其表面上形成细的不规则以便提高对阳极活性材料的粘附强度。另外,可以以许多形式使用阳极集电器,包括膜、片、箔、网、多孔性结构、泡沫和无纺布。

[0056] 作为可用在本发明中的阳极活性材料的例子,可以提及如非石墨化碳和石墨基碳等碳;如 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$) 和 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me:Mn、Fe、Pb 或 Ge;Me':Al、B、P、Si、元素周期表第 I、II 和 III 族元素、或卤素; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; 和 $1 \leq z \leq 8$) 等金属复合氧化物;锂金属;锂合金;硅基合金;锡基合金;金属氧化物,例如 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 GeO 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 和 Bi_2O_5 ;导电性聚合物,例如聚乙炔;和 Li-Co-Ni 基材料。

[0057] 根据本发明的二次电池可以为例如锂金属二次电池、锂离子二次电池、锂聚合物二次电池、锂离子聚合物二次电池等。二次电池可以制造成各种形式。例如,电极组件可以构造成 jelly-roll 结构、堆积结构、堆积/折叠结构等。电池可以采用将电极组件安装在圆柱形罐、棱柱形罐或包括金属层和树脂层的层积片的电池壳内。本领域广泛地知道这样的电池构造,因此这里忽略其详细内容。

[0058] 如上面讨论的,根据浸渍电解质的基质,将凝胶聚合物电解质分类成直链聚合物型和交联聚合物型。前者是通过将如 PEO、PAN、PVdF 等直链聚合物涂布在电极表面上,然后注入电解质进行浸渍来制造电池的方法。后者是通过构造电极组件和将含有单体和/或低聚物的电解质混合物注到电极组件中,接着高温胶凝来制造电池的方法。

[0059] 根据本发明的二次电池用如上述的后种方法制造。在一个优选实施方案中,二次电池可以用包括下列步骤的方法制造:

[0060] (1) 将电极组件安装在电池壳中;

[0061] (2) 将交联聚合性前体材料、聚合引发剂、电解质和电解质盐的混合物注入到电池壳中;和

[0062] (3) 使交联聚合性前体材料进行交联聚合。

[0063] 更具体地,首先将电极组件安装在电池壳中。向该电池壳内注入由含锂盐的电解质(增塑剂)和添加的聚合引发剂与给定量的交联聚合性前体材料构成的混合物。此后,将得到的结构加热到约 60°C 4~12 小时以通过热聚合引发交联反应,从而制造包含凝胶形式的电解质的二次电池。

[0064] 优选地,交联反应可以在惰性条件下进行。其结果,由于自由基与充当自由基清除剂的大气氧的反应在惰性气氛中被基本中断,所以可以将反应程度提高至基本没有未反应

的单体的水平。因此,可以防止因在电池内出现大量的未反应的单体而产生的充电 / 放电性能降低。

[0065] 对惰性气氛条件没有特别限定,因此可以使用具有低反应性的已知气体。例如,可以使用选自氮气、氩气、氦气和氙气的至少一种作为惰性气体。

[0066] 二丙烯酰胺化合物的丙烯酰胺基团通过交联聚合而相互结合,从而形成具有三维网状结构的交联聚合物,将电解质均匀地浸渍在这样形成的聚合物中。

[0067] 交联聚合物电解质是电化学稳定的,因此,甚至在充电 / 放电循环重复之后,也可以稳定地存在于电池中而不受损坏。其结果,可以改进电池安全性并得到优异的机械性能,例如优异的伸长和弯曲性能。另外,由于电解质中的锂离子通过具有极性的凝胶聚合物电解质连续迁移和转移,所以可以使电池性能的降低被最小化。

[0068] 在一个优选实施方案中,除了上述步骤,电池的制造方法还可以包括:

[0069] (4) 用于电池活化的成形;和

[0070] (5) 用于活化电池的稳定化的老化。

[0071] 所述成形步骤是重复电池的充电 / 放电循环而活化电池的过程。在成形步骤中,在电池充电时锂离子从用作阴极的锂金属氧化物中释放出来,迁移并嵌入到用作阳极的碳电极中。这里,由高反应性锂金属与碳阳极的反应产生的如 Li_2CO_3 , LiO , LiOH 等化合物在阳极表面上形成固体电解质界面 (SEI) 膜。另外,老化步骤是通过使在成形步骤活化的电池静止一定时间的稳定化过程。

[0072] 对成形步骤和老化步骤的条件没有特别限定,可以调节至本领域公知的常规范围内。

[0073] 在具体实施方案中,将混合物注入到电池壳 (初次注入) 中,使电池结构静止一定时间 (例如 3 小时),使得达到混合物被均匀地浸渍入电池壳中,使注入的混合物在上述指定的条件下进行热聚合,接着充电以活化电池。在电池的活化充电步骤中,移走在阳极用保护膜形成时产生的气体,补充一定量的混合物 (二次注入)。此后,使电池结构再静止一定的时间 (例如 12 小时),进行活化充电,从而制造最终的电池。

[0074] 实施例

[0075] 现在参照下列实施例更详细地描述本发明。提供这些实施例仅为了解释本发明,不应理解为限制本发明的范围和精神。

[0076] [实施例 1]

[0077] 含锂盐的非水性电解质的制备

[0078] 将 1M LiPF_6 加到由碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 和碳酸二乙酯 (DEC) (4:3:3, w/w) 的混合物构成的非水性电解质溶剂中。基于电解质的重量,将 1.5 重量%碳酸亚乙烯酯 (VC)、0.5 重量%丙烯腈 (PS)、2 摩尔%作为聚合引发剂的 AIBN 和 2 重量%由前述式 3 表示的亚乙基二丙烯酰胺加到得到的混合物中,从而制得非水性电解质。

[0079] 阴极的制造

[0080] 使用 LiCoO_2 作为阴极活性材料,将由 95.4 重量%具有 $18\mu\text{m}$ 粒径的 LiCoO_2 、1.6 重量%的 Super-P (导电材料) 和 3 重量%的 PVDF (粘合剂) 构成的阴极混合材料加到作为溶剂的 NMP (N-甲基-2-吡咯烷酮) 中制备阴极浆体。此后将得到的阴极浆体涂布在铝集电器上,从而制造阴极。

[0081] 阳极的制造

[0082] 将作为阳极活性材料的石墨和约 3.5 重量% PVDF 加到 NMP 中,从而制备阳极浆体。此后,将得到的阳极浆体涂布在铜集电器上,从而制造阳极。

[0083] 锂离子聚合物二次电池的制造

[0084] 将隔板布置在由此制造的阴极和阳极之间以制造电极组件。然后,将电极组件安装到棱柱形罐中,然后通过入口注入 2g 混合物,从而制造 523450 棱柱形电池。然后将得到的棱柱形电池在用氮气吹扫的烘箱中在 60℃ 的温度下加热 4 ~ 12 小时,从而进行交联聚合。

[0085] [实施例 2]

[0086] 除以 2 重量%的量加入式 II 的哌嗪二丙烯酰胺和聚乙二醇二丙烯酸酯 (Mn = 700, Aldrich) 代替亚乙基二丙烯酰胺外,以实施例 1 的相同方式制造二次电池。

[0087] [对比例 1]

[0088] 除加入聚乙二醇二丙烯酸酯代替亚乙基二丙烯酰胺外,以实施例 1 的相同方式制造二次电池。

[0089] [对比例 2]

[0090] 除不加入亚乙基二丙烯酰胺,因此不进行加热过程外,以实施例 1 的相同方式制造二次电池。

[0091] [实验例 1]

[0092] 将实施例 1 和 2 以及对比例 1 和 2 制造的电池以 1C, 50mA (断开) 的充电速率充电至 4.2V, 并以 1C 的放电速率放电至 3V (断开)。在室温下重复这些充电 / 放电循环 500 次。其间,为了检查电池的容量,将制造的电池在其制造之后在室温下老化 5 天。就在电池容量检测之后,进行循环试验。

[0093] 分别测定 300 ~ 500 次循环的电荷容量和电池厚度的变化。这样得到的结果显示在图 2 中。

[0094] 如图 2 所示,可以看到,根据本发明的电池 (实施例 1 和 2) 即便是凝胶聚合物电池系统,其也表现出几乎可以与锂离子二次电池 (对比例 2) 相比拟的容量,对比例 2 的锂离子二次电池对应于传统技术的液体电解质电池系统。

[0095] 另外,也可以看到,与传统的锂离子二次电池 (对比例 2) 以及由二丙烯酸酯基材料构成的锂离子聚合物电池 (对比例 1) 相比,根据本发明的电池 (实施例 1 和 2) 表现出显著的厚度膨胀降低。

[0096] 更具体地,根据本发明的实施例 1 和 2 的电池在 200 次循环时分别表现出约 5.65mm 和 5.60mm 的厚度,而对比例 1 和 2 的电池在相同循环之后表现出约 5.75mm 和 5.80mm 的厚度,这样表示它们之间具有高至 0.2mm 的显著厚度差。特别地,可以看到涉及将二丙烯酰胺化合物和二丙烯酸酯化合物组合使用作为交联聚合前体的实施例 2 的电池表现出显著的厚度膨胀降低。

[0097] 工业应用性

[0098] 如上述说明明显看到,根据本发明包含凝胶聚合物电解质的二次电池通过显著地抑制厚度膨胀,从而防止电解质泄漏,能显著地改进电池寿命和安全性,同时具有几乎可与含有液体电解质的二次电池相比拟的容量和循环特性。

[0099] 尽管为了说明性目的已经公开了本发明的优选实施方案,但是本领域的技术人员将认识到在不脱离附带的权利要求所公开的本发明的范围和精神下可以有许多修改、添加和替换。

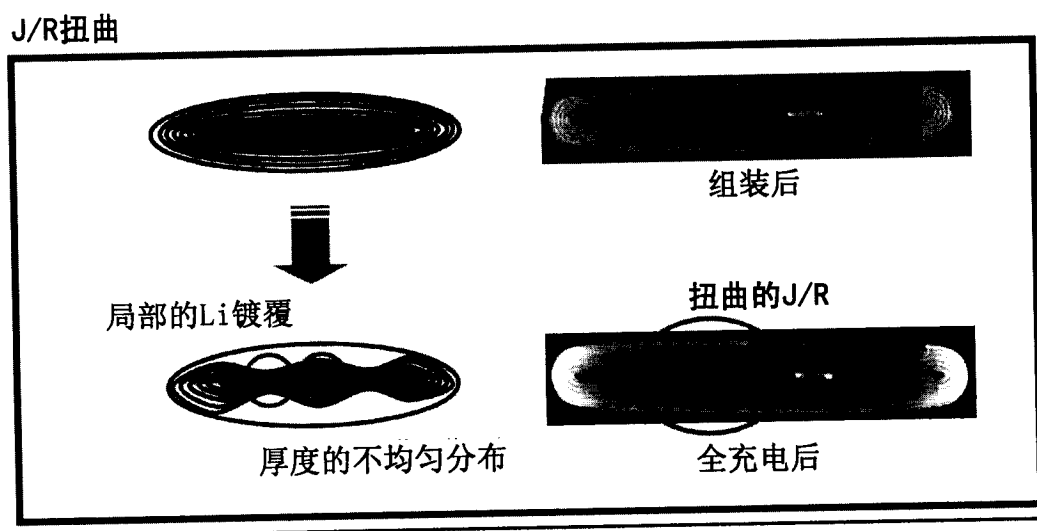


图 1

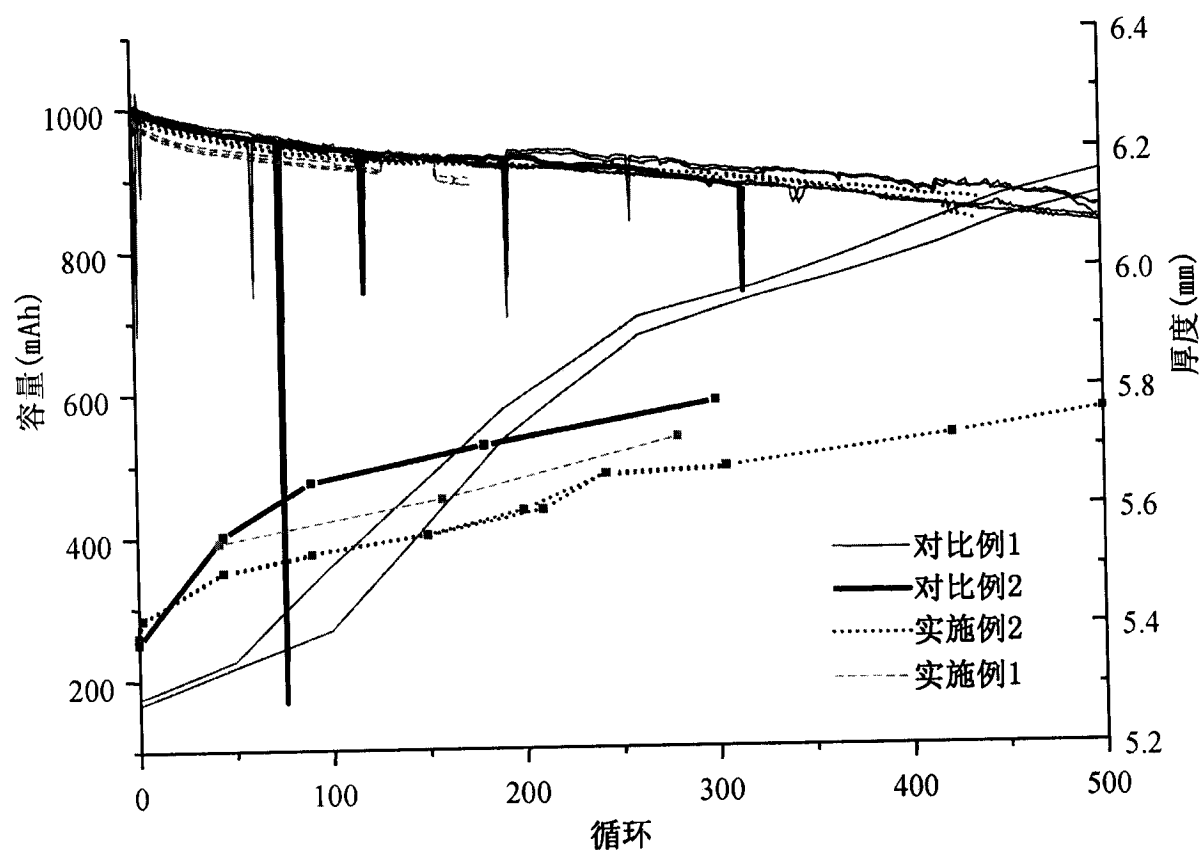


图 2