

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 10/38 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02152803.9

[45] 授权公告日 2007 年 2 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1302575C

[22] 申请日 2002.11.22 [21] 申请号 02152803.9

[30] 优先权

[32] 2001.11.24 [33] KR [31] 73572/01

[73] 专利权人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 吴正元 韩秀振 郑铉济

[56] 参考文献

CN1303135A 2001.7.11

CN1194278A 1998.9.30

审查员 张晓琳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 马崇德

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 6 页

[54] 发明名称

制备包含多相隔膜的锂二次电池的方法

[57] 摘要

一种制备包含多相隔膜的锂二次电池的方法，所述隔膜中含有在其中均匀浸渍的胶凝聚合物。该方法包括通过把多孔薄膜浸渍到按有机溶剂重量计含有 5 重量%或更少的胶凝聚合物的胶凝聚合物溶液中对一种多孔隔膜进行表面处理，使得胶凝聚合物的涂敷重量为  $20\text{mg}/\text{cm}^2$  或更小。把该隔膜放入阴极和阳极之间来制备一种电极组合。把该电极组合放入一种外壳中，向该外壳中注入电解质溶液，然后密封并固化所得的结构，从而制备了锂二次电池。

1. 一种制备锂二次电池的方法，其包括：

通过把多孔隔膜浸渍到按有机溶剂重量计含有 5 重量%或更少的胶凝聚合物的胶凝聚合物溶液中对一种多孔隔膜进行表面处理，使得胶凝聚合物的涂敷重量为  $20 \text{ mg/cm}^2$  或更小；

把该隔膜放入阴极和阳极之间来制备一种电极组合；和

把该电极组合放入一种外壳中，注入电解质溶液，密封并固化所得的结构，

其中，所述多孔隔膜是选自聚乙烯、聚丙烯和聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯的一种，且所述胶凝聚合物溶液不含锂盐。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述胶凝聚合物是选自聚偏二氯乙烯、聚偏二氯乙烯-六氟丙烯共聚物、聚环氧乙烷、聚丙烯酸甲酯和聚丙烯腈的一种。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述电解质溶液中所含的锂盐是选自  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiSbF}_6$  和  $\text{LiAsF}_6$  的一种。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中，所述有机溶剂包含第一种溶剂和第二种溶剂，并且第一种溶剂的沸点高于第二种溶剂的沸点。

5. 根据权利要求 4 的方法，其中，所述第一种溶剂即使在组装电池后仍然保持在带有胶凝聚合物的隔膜的孔隙中。

6. 根据权利要求 4 的方法，其中，所述第二种溶剂在浸渍胶凝聚合物之后排出。

7. 根据权利要求 4 的方法，其中，所述第一种溶剂是选自聚碳酸乙二醇、碳酸乙二醇、碳酸丙二酯的环状碳酸酯与选自碳酸二甲酯和碳酸二乙酯的链型碳酸酯的混合物。

8. 根据权利要求 4 的方法，其中，所述第二种溶剂是选自丙酮、乙腈、N-甲基-2-吡咯烷酮之一和它们的混合物。

9. 根据权利要求 4 的方法，其中，所述第一种溶剂与第二种溶剂按 1:2-1:20 的重量比混合。

10. 根据权利要求 1 的方法，其中，在所述电解质溶液中含有溶剂，该溶剂是选自聚碳酸乙二醇、碳酸乙二醇、碳酸丙二酯的环状碳酸酯与选自碳酸二甲酯和碳酸二乙酯的链型碳酸酯的混合物。

11. 根据权利要求 1 的方法，其中，在  $50^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$  的温度进行所

**述固化步骤。**

## 制备包含多相隔膜的锂二次电池的方法

要求 2001 年 11 月 24 日提出的韩国专利申请 No. 01-73572 的优先权，其内容引入本文作为参考。

### 发明领域

本发明涉及锂电池，更特别地涉及一种制备包含多相隔膜的锂二次电池的方法。

### 技术背景

随着小型化、轻量和无线电子设备如蜂窝电话、摄像机、膝上型电脑等的快速持续发展，高能量密度的锂二次电池作为驱动这些电子设备的能源是广泛研究的焦点。根据所用电解质种类，锂二次电池可以分为使用液体电解质的锂离子电池，或使用固体电解质的锂离子聚合物电池。使用固体电解质的锂离子聚合物电池较不容易泄漏并且有适用于电池组的优异加工性能。

作为在锂离子电池中所用的聚合物电解质，一般使用凝胶聚合物电解质或混合聚合物电解质。凝胶电解质电池是指通过固化含有大量溶剂和/或增塑剂、锂盐和聚合物电解质的溶液所制备的电池。由于凝胶聚合物电解质电池机械强度差，电解质层的厚度通常为 75 微米或更大，这与锂离子电池相比太厚，导致能量密度下降。为了克服这一缺点，有一种已知的技术，其中使用具有良好机械强度的多孔隔膜，并且用能吸收电解质（具体是锂盐）的凝胶聚合物处理该隔膜。

在一种传统技术中，使用辅助溶剂把聚合物电解质涂敷在电极上，来制备电池。但是，根据这种技术，必须严格控制该过程中的湿度，并且对于阴极和阳极需要单独的涂敷步骤。

另一种传统技术包括把含有盐的胶凝聚合物涂敷在多孔隔膜上，但是，这也存在应该严格控制湿度的缺点。

还有一种已知的技术，即把胶凝聚合物涂敷在多孔隔膜上并把电解质溶液注入多孔隔膜中，然后固化。但是，这种方法有若干缺点。即延长了电解质溶液注入过程中电解质溶液均匀浸渍所需的时间。同

时在堆叠型电池的情况下，其中，电极糊应该紧密结合到隔膜上，在多孔隔膜的微孔不发生结构变形的温度和压力条件下，紧密地结合电极糊是相当困难的。

另外，另一种传统方法包括制备一种电池使得使用 EC 和 PC 的二元溶剂作为增塑剂来堆叠阴极、阳极和隔膜。但是，当该二元溶剂用于阴极或阳极时，在该过程中难以把电解质溶液注入电极中，并且机械强度降低，导致内部短路。

### 发明简述

为了解决上述问题，本发明提供了一种制备包含隔膜的锂二次电池的方法，其不需要湿度控制并且即使隔膜用胶凝聚合物处理后也能保持其中的孔隙，导致电解质溶液的快速浸渍，改善了电池性能。

在本发明的一个方面，制备锂二次电池的方法包括通过把多孔隔膜浸入按有机溶剂重量计含有 5 重量%或更少的胶凝聚合物的胶凝聚合物溶液中，把多孔隔膜表面处理，使得胶凝聚合物的涂敷量为  $20\text{mg}/\text{cm}^2$ ，把该隔膜放在阴极和阳极之间，以制备一种电极组合，并把该电极组合放入外壳中，注入电解质溶液，密封并固化所得的结构。

### 附图简述

通过参考附图详细描述其优选的实施方案，本发明的以上目的和优点将变得更清楚，其中：

图 1 是根据本发明的隔膜的示意图；

图 2 表示一种制备根据本发明的隔膜的方法；

图 3A 是根据本发明的隔膜的扫描电子显微镜 (SEM) 照片，图 3B 是未经表面处理的隔膜的 SEM 照片；

图 4 是表示根据本发明的锂电池的标准充电/放电容量的图；

图 5 是表示根据本发明的锂电池的平均高速 (2C) 放电容量的图；

图 6 是表示根据本发明的锂电池的循环的图；和

图 7 是表示根据本发明的锂电池的循环依赖性充电/放电效率 (1C) 的图。

### 发明详述

在本发明中所用的胶凝聚合物溶液不含锂盐，但是含有按有机溶剂的重量计含量为5重量%或更少的胶凝聚合物。由于锂盐是高度吸湿的，电池制备过程必须是无水过程，但是在本发明中不必如此。换言之，根据本发明，电池制备过程不必是无水过程，从而简化了该过程。如果胶凝聚合物含量为5重量%或更多，则多孔隔膜的大多数孔隙被胶凝聚合物堵塞，因此不能均匀浸渍电解质溶液，导致电池性能恶化。本发明的胶凝聚合物还包含一种增塑剂。增塑剂使得可以在低温和减压下进行叠层。换言之，增塑剂是在室温下为固相且在高于室温的温度下为液相的电解质溶剂。当在高于室温的温度进行叠层时，增塑剂转变成液相，使得电极糊和隔膜在较低温度下相互结合。

其次，把多孔隔膜浸入本发明中所用的胶凝聚合物溶液中并进行表面处理，使得胶凝聚合物量为 $20\text{ mg/cm}^2$ 或更少，然后把隔膜插在阴极和阳极之间，从而制备一种电极组合。如果胶凝聚合物的量大于 $20\text{ mg/cm}^2$ ，则多孔隔膜的孔隙被胶凝聚合物堵塞，导致电池性能恶化。

可以使用本领域熟知的任何浸渍方法，并且浸渍时间优选的是不大于20分钟。

把如此制备的电极组合用金属箔密封，以防潮气或水蒸汽渗入，然后注入含有锂盐的电解质溶液来生产电池，通过施加压力和加热来固化电池。在该步骤中，胶凝聚合物溶解在电解质溶液中并且通过冷却而胶凝，用于提供在电极与隔膜之间的结合性。

本发明中所用的多孔隔膜优选的是选自聚乙烯、聚丙烯、和聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯的一种，其是一种不能吸收电解质溶液而作为隔膜的主要支撑的聚合物。

本发明中所用的胶凝聚合物优选的是选自聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVdF-HFP)、聚环氧乙烷(PEO)、聚丙烯酸甲酯(PMA)和聚丙烯腈(PAN)的一种。胶凝聚合物分布在多孔隔膜的表面上并与第一种溶剂一起进入孔隙，使得隔膜和电极可以相互结合。

根据本发明，可用的锂盐包括 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 和 $\text{LiAsF}_6$ 。

在优选的实施方案中，有机溶剂的第一种溶剂的实例包括选自碳酸乙二酯、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯的环状碳酸酯和选自碳酸二甲

酯和碳酸二乙酯的的链型碳酸酯的化合物。即使在组装电池后仍然保持在电池中的第一种溶剂与电解质溶液电化学上相容。因此，第一种溶剂促进电解质溶液向电池中的注入，并促进在电极板与隔膜在低温低压下的结合。第二种溶剂是一种低沸点溶剂，其优选的是选自丙酮、乙腈、*n*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)的一种及其混合物。第二种溶剂的沸点低于第一种溶剂，并且用来与第一种溶剂共同溶解胶凝聚合物。当应用到多孔隔膜的胶凝聚合物和第一种溶剂被干燥时，排出第二种溶剂。换言之，第二种溶剂用于精细均匀地分布并浸渍胶凝聚合物和第一种溶剂进入多孔隔膜中。第一种溶剂和第二种溶剂按 1:2-1:20 的重量比混合。如果混合比在该范围之外，不希望地把过大或过小量的聚合物涂敷在隔膜上。

在本发明中所用的电解质溶液中含有的第三种溶剂优选的是与第一种溶剂相同，目的是通过解决在电解质溶液注入过程中由于不同材料之间的表面张力产生的问题，短时间内均匀活化电极板内的电解质溶液。另一个优点是没有必要单独分离第一种溶剂。

在本发明的一个实施方案中，固化步骤优选的是在约 50℃-约 80℃进行，其中，不影响隔膜的微孔。如果固化温度低于 50℃，则不能充分进行固化。如果固化温度高于 80℃，则不利地影响多孔隔膜的微孔结构。

这样制备的隔膜示意表示在图 1 中。如图 1 所示，由于胶凝聚合物和第一种溶剂微细地结合到多孔隔膜 2 的孔隙 1 的微孔结构中，可以解决在电解质溶液注入过程中由于不同材料之间的表面张力产生的问题，从而使得电解质溶液在短时间内均匀活化进入电极板中。还由于第一种溶剂存在于胶凝聚合物中，所以在干燥该溶剂时不发生多孔隔膜的收缩。另外，在堆叠型电池的情况下，第一种溶剂可以降低结合阴极和阳极的温度和压力，因为第一种溶剂在室温为固相并且在高于室温的温度为液相，所以，这是可能的。即在叠层过程中，甚至在较低温度下，第一种溶剂转变成液相，使得阴极与阳极相互结合。

### 具体实施方式

下面参考典型的实施例更详细描述本发明。但是，这些典型的实施例仅用于说明，应该理解本发明不限于这些实施例。

## 实施例 1

### 1-(1) 电极的制备

把 20 g 的偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物(含有 15 重量%的六氟丙烯)作为结合剂加入到通过混合 250 ml 环己酮和 250 ml 丙酮制备的有机溶剂中, 并使用球磨机混合 2 小时进行溶解。把 1000 g 作为阴极活性材料的  $\text{LiCoO}_2$  和 20 g 作为导电剂的炭黑加入到所得的混合物中, 然后混合 8 小时, 以形成阴极活性材料组合物。然后, 把 20 g 偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物(含有 15 重量%六氟丙烯)和 20 g 炭黑加入到通过混合 250 ml 环己酮和 250 ml 丙酮制备的有机溶剂中, 并混合 8 小时以制备预处理组合物。通过喷涂把该预处理组合物涂敷在厚 147 微米、宽 4.9 cm 的铝箔上, 进行铝箔的预处理。最后, 使用间隙为 320 微米的流延法把阴极活性材料组合物涂敷在该铝箔上并干燥形成阴极板。

阳极板制备如下。

把 20 g 的偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物(含有 15 重量%的六氟丙烯)作为结合剂加入到通过混合 300 ml N-甲基吡咯烷酮和 100 ml 丙酮制备的有机溶剂中, 并使用球磨机混合 2 小时进行溶解。把 1000 g 作为阳极活性材料的中碳纤维(MCF)加入到所得的混合物中, 然后混合 3 小时, 以形成阳极活性材料组合物。然后, 把 50 g 偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物(含有 15 重量%六氟丙烯)和 5 g 炭黑加入到通过混合 300 ml N-甲基吡咯烷酮和 100 ml 丙酮制备的有机溶剂中, 并混合 2 小时以制备预处理组合物。通过喷涂把该预处理组合物涂敷在厚 178 微米、宽 5.1 cm 的铜箔上, 进行铜箔的预处理。最后, 使用间隙为 420 微米的流延法把阳极活性材料组合物涂敷在该铜箔上并干燥形成阳极板。

### 1-(2) 隔膜的制备

根据本发明的隔膜制备如下: 使用一种基材非编织聚乙烯(PE)纤维板(Web Dynamics, Px 0074)。该制造商的材料说明包括 2.5 密耳的厚度且孔隙尺寸不大于 0.1 mm。该产品在一侧具有粗糙的表面, 在另一侧具有光滑的表面。材料密度实验测定为  $28 \text{ g/m}^2$ 。这些纤维板由 STET 制造。使用聚碳酸丙二酯作为第一种溶剂, 乙腈作为第二种溶剂, 混合比按重量计为 10:165。如图 2 所示, 把 5 g 作为胶凝聚合物的 PEO 溶解在 500 g 该有机溶剂中, 以制备 1 重量%的胶凝聚合物溶液, 放入容器 7 中。然后, 把非编织 PE 纤维板从隔膜退绕机 4 供给到容器 7 中



并浸渍约 1 秒，然后使用隔膜重绕机 5 缠绕，利用厚度调节狭缝 6 调节其厚度。然后，干燥第二种溶剂乙腈，从而制成隔膜。这里，胶凝聚合物的涂敷重量为  $10 \text{ mg/cm}^2$ 。图 3A 是所制备的隔膜的扫描电子显微 (SEM) 照片。为了比较，未表面处理的隔膜的 SEM 照片表示于图 3B 中。

### 1-(3) 电池的组装

通过分别冲切 (blanking) 阴极和阳极板制备阴极和阳极，并且把隔膜放入其间，然后在约  $50^\circ\text{C}$  结合隔膜和电极，装入多层薄膜制成的外壳中，向该外壳中注入电解质溶液，从而制备了一种电池。该电池通过按如下顺序堆叠 7 片阳极和 6 片阴极制成：阳极、隔膜、阴极、隔膜和阳极；阳极用作两个最外层的电极。作为电池壳所用的外壳是厚度为 115 微米的多层薄膜。

### 实施例 2

用与实施例 1 相同的方法制备电池，但是使用 1.5 重量%的 PEO 溶液作为胶凝聚合物溶液。胶凝聚合物的涂敷重量为  $0.1 \text{ mg/cm}^2$ 。

### 实施例 3

用与实施例 1 相同的方法制备电池，但是使用 2 重量%的 PEO 溶液作为胶凝聚合物溶液。胶凝聚合物的涂敷重量为  $0.5 \text{ mg/cm}^2$ 。

### 实施例 4

用与实施例 1 相同的方法制备电池，但是使用 4 重量%的 PEO 溶液作为胶凝聚合物溶液。胶凝聚合物的涂敷重量为  $1 \text{ mg/cm}^2$ 。

### 实施例 5

用与实施例 1 相同的方法制备电池，但是使用 5 g PVdF 代替 PEO。胶凝聚合物的涂敷重量为  $1 \text{ mg/cm}^2$ 。

### 对比实施例 1

用与实施例 1 相同的方法制备电池，但是使用 10 重量%的 PEO 溶液作为胶凝聚合物溶液。胶凝聚合物的涂敷重量为  $750 \text{ mg/cm}^2$ 。

### 对比实施例 2

用与实施例 1 相同的方法制备电池，但是把隔膜浸渍在胶凝聚合物溶液中约 1 小时。胶凝聚合物的涂敷重量为  $800 \text{ mg/cm}^2$ 。

### 评价实施例：电池性能测试

评价实施例 1-5 和对比实施例 1-2 的电池并且其结果表示如下：

表 1

|         | 平均标准放电容量<br>(mAh) | 相对于标准放<br>电容量的平均<br>高速 (2C) 放电<br>容量 (%) | 相对于标准放<br>电容量的平均<br>1C 放电容量<br>(%) |
|---------|-------------------|------------------------------------------|------------------------------------|
| 实施例 1   | 555               | 97.4                                     | 99.6                               |
| 实施例 2   | 540               | 95.2                                     | 99.0                               |
| 实施例 3   | 548               | 93.1                                     | 97.4                               |
| 实施例 4   | 510               | 87.2                                     | 95.1                               |
| 实施例 5   | 511               | 82                                       | 94.1                               |
| 对比实施例 1 | 300               | 1.2                                      | 9.1                                |
| 对比实施例 2 | 300               | 0                                        | 10.0                               |

参见表 1，证明了根据本发明的电池的标准放电容量优于传统电池。

图 4-7 分别表示标准充电/放电容量曲线，由速度表示的放电曲线、循环特性、由循环表示的效率。

根据本发明的隔膜包含微孔，用于促进电解质溶液的浸渍。还由于该隔膜不含盐，所以，在注入电解质溶液之前不必严格控制湿度，即简化了隔膜的处理过程。此外，该隔膜在低温和减压下堆叠，不会不利地影响微孔结构。根据本发明制备的锂二次电池性能良好，耐泄漏性良好，并且可以减少内部短路的发生。

虽然参考其优选的实施方案具体表示和描述了本发明，本领域技术人员应该理解，其中可以在形式和细节方面进行各种变化而不脱离由所附权利要求书限定的本发明的实质和范围。

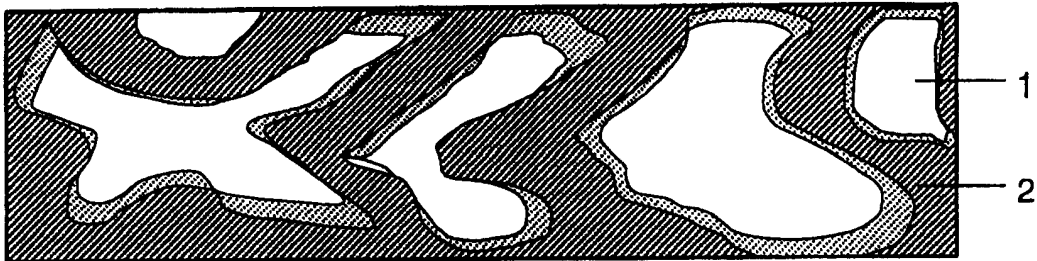


图 1

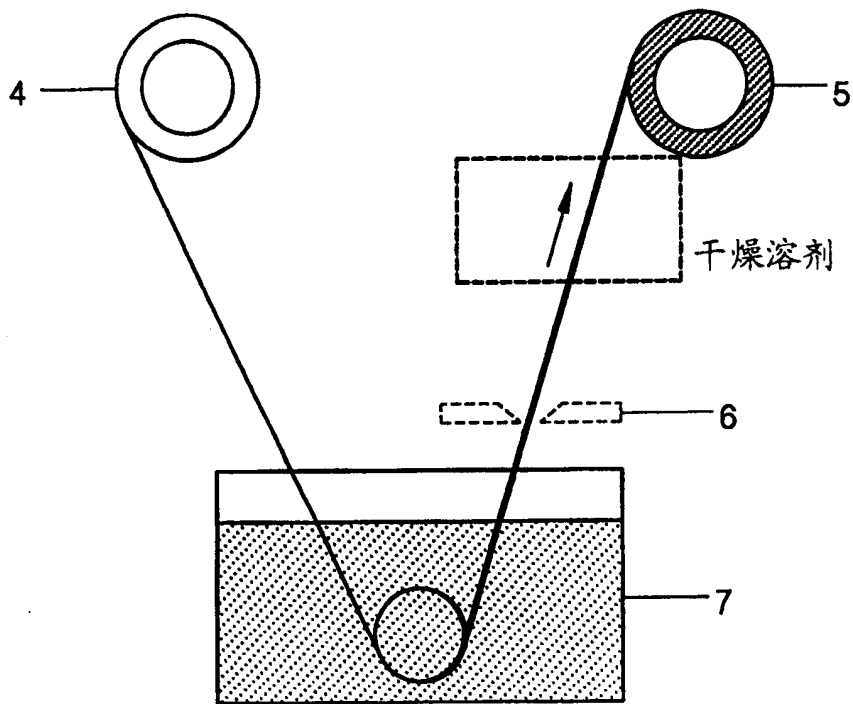


图 2

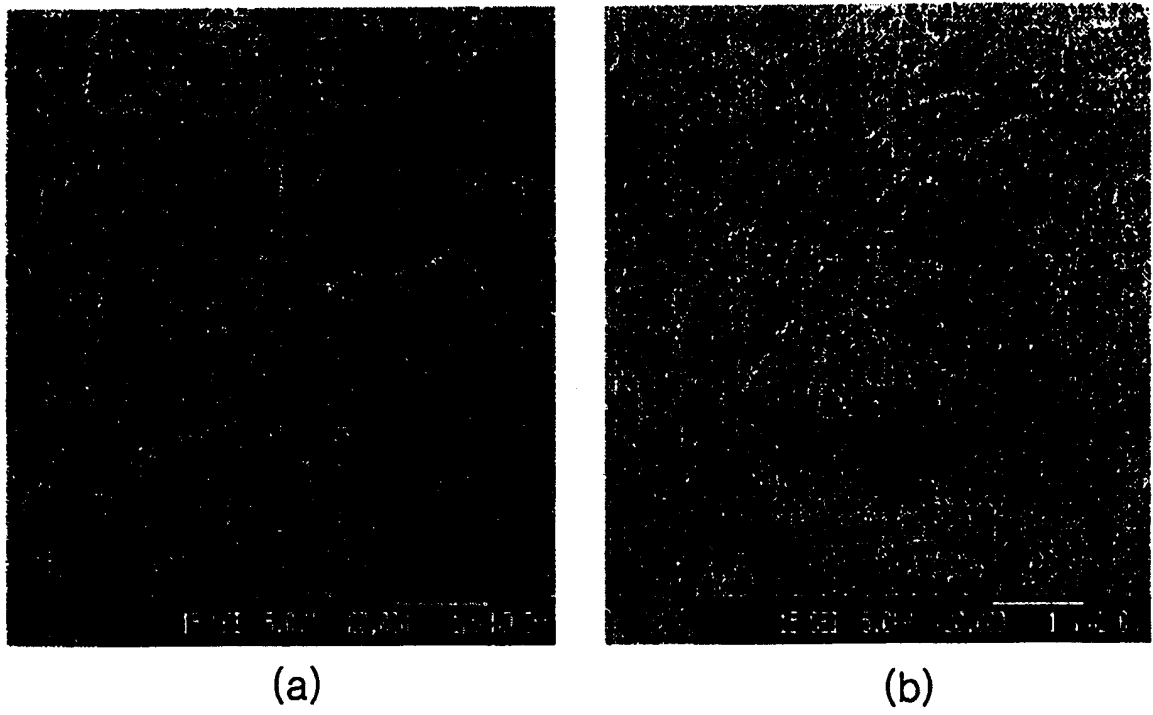


图 3

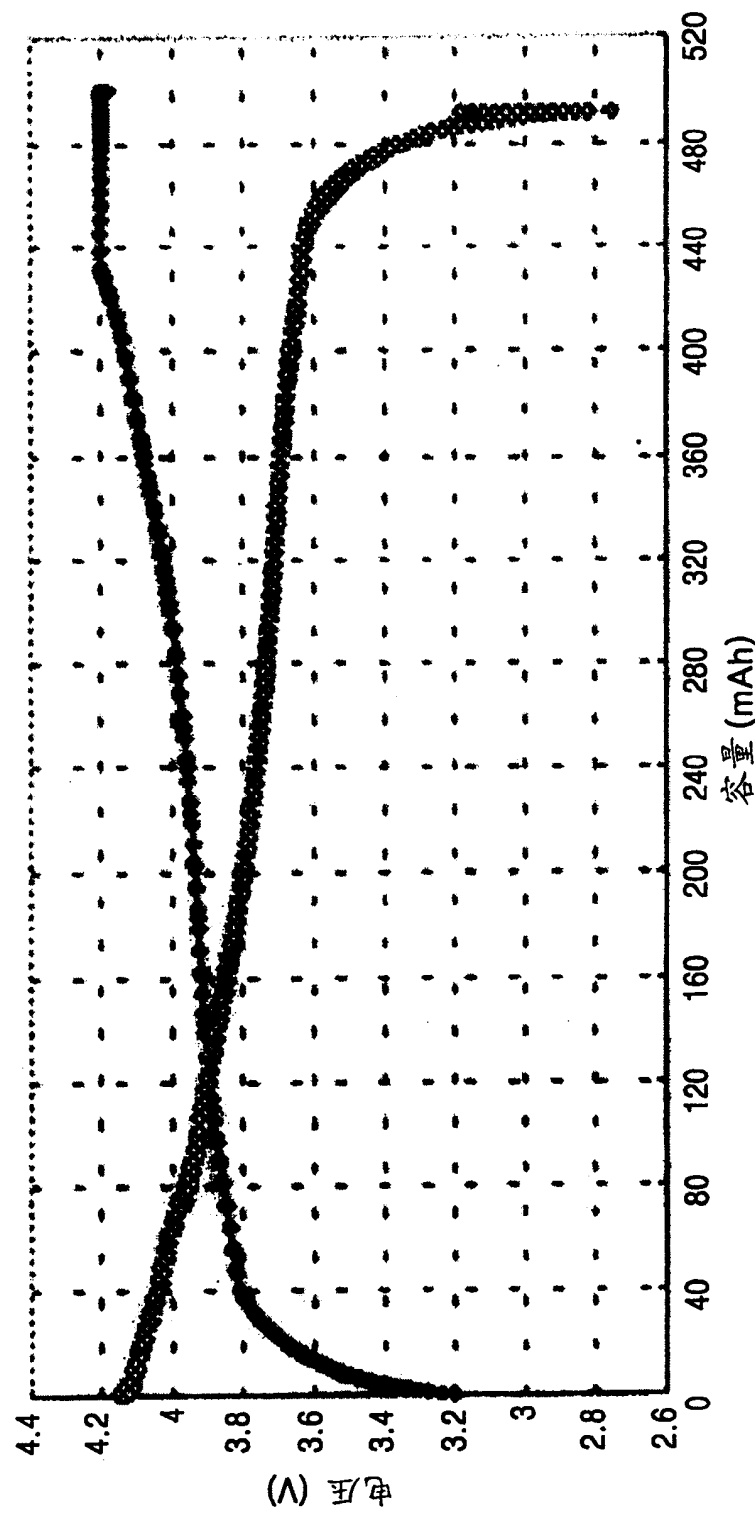


图 4

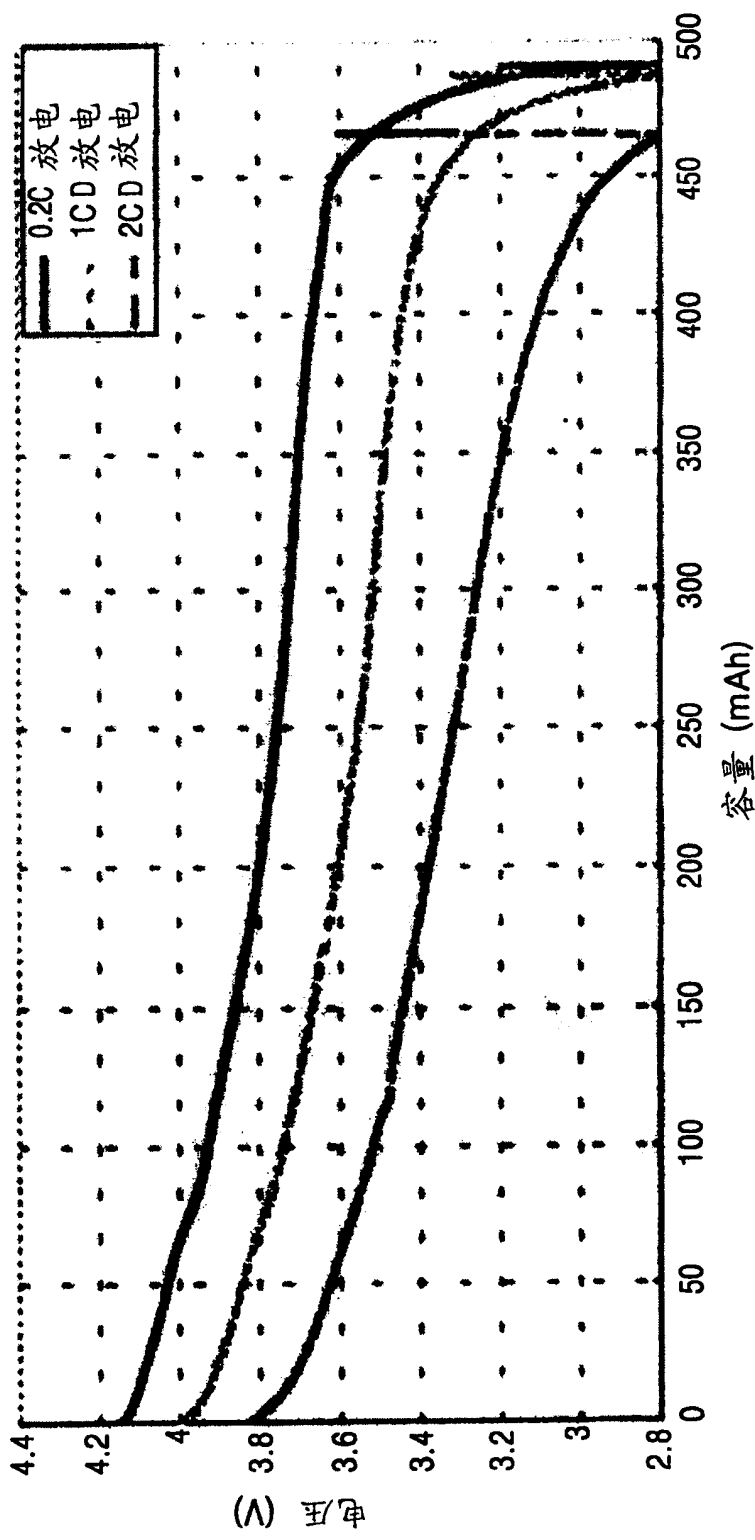


图 5

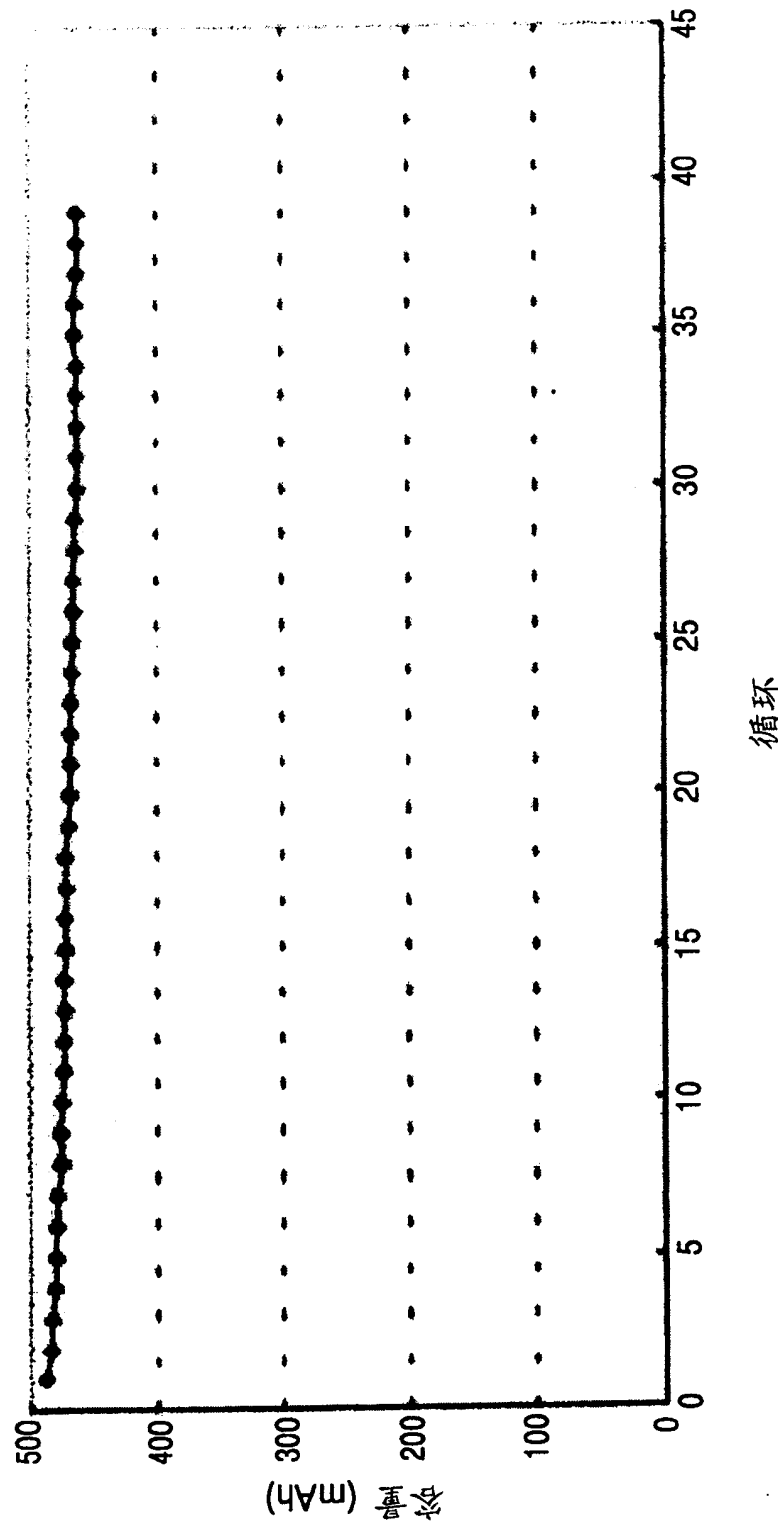


图 6

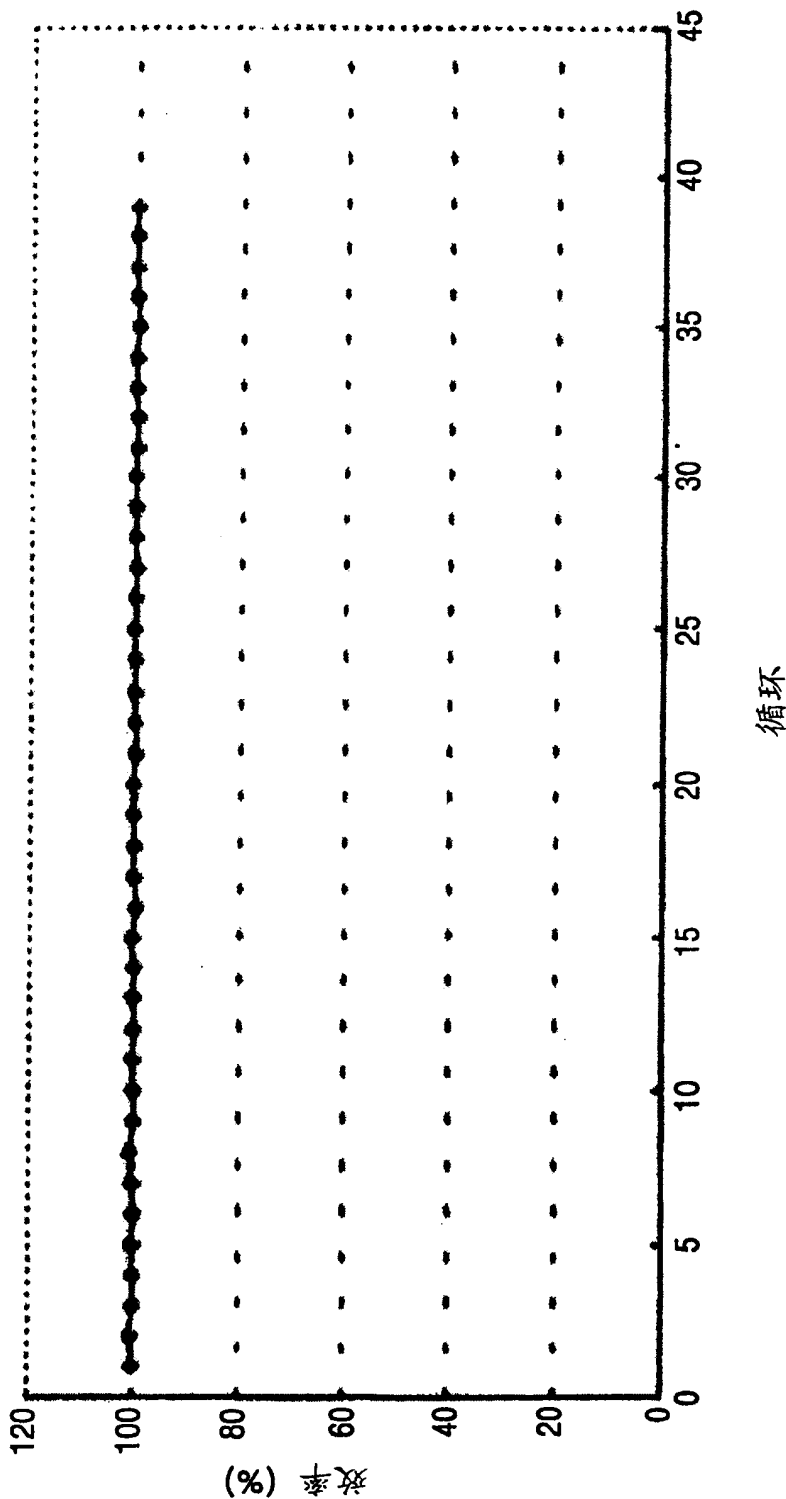


图 7