



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101246958 B

(45) 授权公告日 2010.08.11

(21) 申请号 200810300652.1

(56) 对比文件

US 5368614 A, 1994.11.29, 全文.

CN 1428363 A, 2003.07.09, 全文.

US 5478677 A, 1995.12.26, 全文.

CN 1073302 A, 1993.06.16, 全文.

(22) 申请日 2008.03.21

审查员 朱科

(73) 专利权人 成都中科来方能源科技有限公司  
地址 610200 四川省成都市蛟龙工业港双流  
园区南海大道 15 座

(72) 发明人 潘中来 邓正华 邓佳闽 李仁贵  
陈勉忠 熊俊威 杜鸿昌 王璐  
王凯 秦华 汪沣

(74) 专利代理机构 成都虹桥专利事务所 51124  
代理人 武森涛

(51) Int. Cl.

H01M 4/02(2006.01)

H01M 4/04(2006.01)

H01M 10/40(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

锂离子电池用复合电极及其制备方法和锂离子电池

(57) 摘要

本发明涉及应用于锂离子电池的复合电极片及其制备方法，属于电池制造领域。目的在于为锂电池领域提供一种新的隔膜与负极二合一电极片。本发明提供的复合电极片是由疏水性单体 30 ~ 500 份和亲水性单体 0 ~ 200 份在含有 100 份水溶性聚合物的水溶液中由 1 ~ 5 份引发剂引发接枝共聚合得到聚合物胶体乳液；然后按聚合物胶体乳液中固形物含量 100% 计，加入 0 ~ 100% 的无机填料和 20 ~ 100% 的增塑剂，所得浆料涂覆在碳负极极片上，干燥即得。该电极片具有优良的热稳定性和电化学稳定性，吸液性高，吸液速度快，并在整个循环使用寿命期间保持较高的吸液率，电池具有可靠安全性和循环寿命，为锂电池领域提供了一条新的思路。

1. 复合电极片,其特征在于:它是由疏水性单体30~500份和亲水性单体0~200份在含有100份水溶性聚合物的水溶液中由1~5份引发剂引发接枝共聚合得到水性聚合物胶体乳液;或疏水性单体100~200份和亲水性单体20~70份,在水中由1~5份引发剂引发共聚合得到水性聚合物胶体乳液;

然后按水性聚合物胶体乳液中固形物含量100%计,加入0~100%的无机填料和20~100%的增塑剂,所得浆料涂覆在碳负极极片上,干燥即得复合电极片。

2. 根据权利要求1所述的复合电极片,其特征在于:

所述的水溶性聚合物为:聚合度为1700~2400之间,水解度50~99的聚乙烯醇;分子量为10万至200万的聚氧化乙烯或分子量为500至10万聚乙烯基吡咯烷酮;

所述疏水性单体结构式为: $\text{CH}_2 = \text{CR}^1\text{R}^2$ ,其中, $\text{R}^1 = -\text{H}$ 或 $-\text{CH}_3$ ;

$\text{R}^2 = -\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$   
 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $-\text{CN}$ ;疏水性单体为上述疏水性单体中的至少一种;

所述亲水性单体结构式为: $\text{CHR}^3 = \text{CR}^4\text{R}^5$ ,其中,

$\text{R}^3 = -\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{COOLi}$ ;

$\text{R}^4 = -\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 或 $-\text{COOLi}$ ;

$\text{R}^5 = -\text{COOLi}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOLi}$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHCH}_3$ 、 $-\text{CONHCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ;亲水性单体为上述亲水性单体中的至少一种;

所述的引发剂为过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化氢或偶氮二异丁脒;或前述引发剂与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 或 $\text{FeSO}_4$ 构成的氧化还原引发体系;

所述的无机填料为气相法白炭黑、三氧化二铝、二氧化钛、二氧化锆、氧化镁或碳酸钙;

所述增塑剂为丙二醇、苯甲醇、正丁醇、异丙醇、磷酸二乙酯、磷酸三乙酯、磷酸三甲酯或磷酸三丁酯中的至少一种。

3. 根据权利要求2所述的复合电极片,其特征在于:聚乙烯基吡咯烷酮分子量为1万~3万。

4. 制备权利要求1所述复合电极片的方法,其特征在于:包括以下步骤:

a、水性聚合物胶体乳液的制备:

将水溶性聚合物、亲水性单体加水,加热搅拌直到完全溶解,于30~90℃温度下,采用一次、分次或滴加的方式依次加入疏水性单体和引发剂,聚合反应4~35小时,得到水性聚合物胶体乳液;

b、水性聚合物胶体浆料的制备:

按聚合物胶体乳液中固形物含量100%计,水性聚合物胶体乳液中加入0~100%的无机填料和20~100%的增塑剂,搅拌分散均匀,碾磨2~10小时,碾磨后的浆料再通过<200目的筛网过滤即得;

c、复合电极片的制备:

将水性聚合物胶体浆料涂覆在碳负极极片上,烘干即得锂离子电池复合电极片;聚合物涂层厚度20~50μm,干燥温度60~130℃。

5. 根据权利要求4所述的制备复合电极片的方法,其特征在于:聚合物涂层厚度30~40μm,干燥温度80~110℃。

6. 根据权利要求4所述的制备复合电极片的方法,其特征在于:步骤a加入不超过3重量份的助剂;所述助剂为十二烷基磺酸盐、十二烷基苯磺酸盐或乙烯基磺酸盐。
7. 权利要求1~3任一项所述的复合电极片在制备锂离子电池中的应用。
8. 锂离子电池,其特征在于:它是以权利要求1~3任一项所述复合电极片与锂离子电池正极极片卷绕或叠片成型。

## 锂离子电池用复合电极及其制备方法和锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及应用于锂离子电池的复合电极片及其制备方法，属于电池制造领域。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池是近十年来处于高速发展的一种新型高性能的蓄电池，它具有体积小、重量轻、能量密度大等特性，已广泛应用于移动通讯、摄像机、笔记本电脑等电子电器中，近年来大力研究与开发电动工具、电动自行车、电动汽车、卫星定位系统及国防、航空航天等领域应用的大功率、高容量的锂离子电池。

[0003] 锂离子电池由正极、负极、隔离膜以及电解液组成，正极是锂源的提供者，其正极材料主要是  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{LiFePO}_4$  等，负极主要是石墨化碳，而电解液是 1M  $\text{LiPF}_6$  溶于 EC/DMC 或 EC/DEC 等的有机溶液。在充电时，锂离子从正极材料中脱出，进入电解液，穿过隔膜，嵌入到负极碳材料结构中。在此过程中，电子从被氧化的过渡金属中脱出，通过外电路进入到负极，在负极上发生还原反应，电能转化成化学能贮存在电池中。而放电过程正相反，电子通过外电路做功，将贮存的化学能转化成电能，推动设备工作。

[0004] 锂离子电池在作为电动自行车、电动汽车动力电源场合，需电池具有大功率、高容量之特性。对于大功率、高容量锂离子电池来说安全性和长寿命是必须解决的两个关键问题。最近几年来，手机、笔记本电脑电池相继发生爆炸事故，对人们财产和生命安全产生威胁。对于只有几个电池芯的笔记本电脑起火燃烧是很危险的，对车载电池组中包含了成千上万个电池芯的电动汽车，一旦起火燃烧后果会更加严重。一般来说，电池安全性是和电池中储存的能量成反比的，即所能释放的能量越大，其安全性就越差，换句话说就是和电池的重量成反比的。所以，将锂离子电池做成动力电池，就必须提高其安全性能；其容量愈大，其要求达到的安全性指标也就愈高。到目前为止锂离子动力电池还没有被广泛应用于汽车电池领域，其中安全问题也是主要原因之一。

[0005] 非水电解质电池如锂离子电池，金属锂电池，超级电容器等所使用的隔膜多为微孔聚合物膜，它在储能器件中既要保持离子传导的畅通又要将电池内部正负电极相互隔开。因此微孔聚合物膜所使用的材料特性、微孔结构、理化特性对锂离子电池的电性能、安全性和循环寿命密切相关。已商品化的非水电解质电池所用隔膜主要是微孔聚烯烃膜、微孔聚偏氟乙烯膜以及微孔聚烯烃膜 / 聚偏氟乙烯膜复合膜。

[0006] 聚烯烃属于非极性材料，与电解质溶液的极性有机溶剂相容性差，在正负极间只起到简单的机械隔离作用，隔膜对电解液没有固定作用，使得电解质溶液大部分以游离状态存在于电池中，充放电循环使用过程中这种游离的电解液不可避免地与正负极材料发生氧化还原副反应，消耗电池中的电解液，造成电池贫锂，从而使得电池极化增大，在充放电时容易形成锂的沉积结晶，出现隔膜刺穿现象；因为隔膜对电解液吸收不好，容易出现电解液干区，发生静电击穿现象。上述两种现象严重时都易导致锂离子电池燃烧、爆炸。锂离子电池的安全隐患制约了它在大容量、大功率动力型电源应用中的发展空间。

[0007] 微孔聚烯烃膜、微孔聚偏氟乙烯膜、微孔聚烯烃 / 聚偏氟乙烯复合膜存在的主要

缺点是其耐热性较低,当电池内部温度一旦超过 150℃,尽管聚烯烃基材产生熔化、微孔消失。阻断离子传导既所谓熔断保护效应;但由于微孔聚合物膜发生熔化时,必伴随着产生大量的体积收缩,膜面积收缩变小,从而使电池内部有可能发生正负之间直接短路,引发电池安全性问题如燃烧、爆炸等现象。

[0008] 为了克服微孔聚烯烃膜耐热性问题,降低在高温情况下隔膜的收缩性,提高电池的安全性。德国的德古萨公司以高聚物非织布为支撑体制备了无机陶瓷多孔膜(CN1735983A),这种非织布支撑膜采用了大量的无机填料,这些填料通过硅烷粘胶剂复合到非织布上。这种无机膜可以提高隔膜的耐热性,减小高温情况下隔膜的收缩性。但这种复合方式在膜片干燥和使用过程中,由于振动、弯曲、折叠,不可避免的会出现掉粉现象,导致膜片涂层凹凸不平,电池充放电时,因为电流分布不均,局部电压升高,可能引发电流击穿现象。

[0009] 总之到目前为止尚无适用于锂离子电池在较高温度下,既要保证隔膜对离子传导具有阻断作用,同时隔膜尺寸变化不会发生较大变化,以保证电池正负极相互之间具有良好的隔离作用,确保电池的安全性,以及价格低廉的微孔聚合物膜。

[0010] 在本发明以前工作(ZL01133737.0)中表明,采用丙烯腈单体在EVA(聚醋酸乙烯酯)共聚物)甲苯溶液中合成聚丙烯腈胶体乳液,以这种聚合物胶体乳液流延成膜后,可获得保持聚丙烯腈胶体粒子凝聚构成的微孔聚合物膜。该膜在较高温度下(大于150度)依然能保持较稳定的几何尺寸,不会发生较大的体积和面积收缩。另外,吸收电解质溶液后形成的聚合物电解质膜在温度70~90℃,EVA组份熔融,可阻断离子传导,使之变成无离子电导的绝缘膜。使用该膜制作的锂离子电池具有优异的安全可靠性。另外,由于微孔聚合物膜中氰基(-CN)和酯基(-C-O-)对电解质溶液具有很好的亲和性,所制备的锂离子电池具有优良的电池充放电性和循环寿命。这种膜所具有的高安全性和优良的电池性能归因于该膜的特定粒子微孔结构,化学组成和性质。另外,聚丙烯腈胶体合成制备中使用甲苯作为反应介质,在成膜过程中存在较大的环境污染问题。

[0011] 发明人在进一步改进的研究基础上意外发现,也可以在水介质中合成出包含丙烯腈的极性单体的聚合物胶体乳液。由这种水性聚合物胶体乳液制备的微孔聚合物膜除了继续保留由甲苯溶剂制备的聚丙烯腈微孔聚合物膜的优点外,提高了微孔聚合物膜的软化点温度和机械强度(专利申请号:200710203338.7),以水作为反应介质在制膜过程中没有环境污染问题,是一种清洁环保的制备微孔聚合物膜的生产工艺技术。

## 发明内容

[0012] 在本发明提供的目的在于提供一种新的复合电极片,将含极性单体的水性聚合物胶体乳液胶直接涂覆在锂离子电池碳负极极片上形成具有微孔涂层的复合电极片,应用于锂离子动力电池具有很好的安全性和优异的循环使用寿命。且制备方法简单、成本低廉、绿色环保,为锂电池领域提供了一种新的电极片。

[0013] 本发明的技术方案:

[0014] 它是由疏水性单体30~500份和亲水性单体0~200份在含有100份水溶性聚合物的水溶液中由1~5份引发剂引发接枝共聚合得到水性聚合物胶体乳液;或疏水性单体100~200份和亲水性单体20~70份,在水中由1~5份引发剂引发共聚合得到水性

聚合物胶体乳液；

[0015] 然后按水性聚合物胶体乳液中固形物含量 100% 计，加入 0 ~ 100% 的无机填料和 20 ~ 100% 的增塑剂，所得浆料涂覆在碳负极极片上，干燥即得复合电极片。

[0016] 其中，所述的水溶性聚合物为聚乙烯醇、聚氧化乙烯、聚乙烯基吡咯烷酮或聚乙烯基吡咯烷酮水可溶共聚物；聚乙烯醇聚合度为 1700 ~ 2400 之间，水解度 50 ~ 99，聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基吡咯烷酮水可溶共聚物分子量为 500 至 10 万，优选 1 ~ 3 万，聚氧化乙烯分子量为 10 万至 200 万。

[0017] 其中，所述疏水性单体结构式为： $\text{CH}_2 = \text{CR}^1\text{R}^2$ ，其中， $\text{R}^1 = -\text{H}$  或  $-\text{CH}_3$ ；

[0018]  $\text{R}^2 = -\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  或  $-\text{CN}$ ；疏水性单体为上述疏水性单体中的至少一种。

[0019] 为了提高水性聚合物胶体对电解液的亲合性，反应中可加入亲水性单体。所述亲水性单体结构式为： $\text{CHR}^3 = \text{CR}^4\text{R}^4$ ，其中，

[0020]  $\text{R}^3 = -\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$  或  $-\text{COOLi}$ ；

[0021]  $\text{R}^4 = -\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$  或  $-\text{COOLi}$ ；

[0022]  $\text{R}^5 = -\text{COOLi}$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOLi}$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_6\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHCH}_3$ 、 $-\text{CONHCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ ；亲水性单体为上述亲水性单体中的至少一种。

[0023] 所述的引发剂为过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化氢或偶氮二异丁脒等水溶性引发剂或它们与  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{FeSO}_4$  等构成的氧化还原引发体系。

[0024] 进一步的，为了提高微孔聚合物耐热性，孔隙率，可在水性聚合物胶体乳液中加入超细无机填料和增塑剂制成水性聚合物胶体浆料。超细无机填料具有较高的比表面积和较强的表面吸附能力，有利于电解液的吸附和增大电解质盐的离解并由此提高膜的离子导电性。

[0025] 所述的无机填料为无机氧化物如气相法白炭黑、三氧化二铝、二氧化钛、二氧化锆、氧化镁或碳酸钙。

[0026] 所述增塑剂为丙二醇、苯甲醇、正丁醇、异丙醇、磷酸二乙酯、磷酸三乙酯、磷酸三甲酯或磷酸三丁酯中的至少一种。

[0027] 本发明所要解决的另外一个技术问题是提供一种复合电极片的制备方法。

[0028] 本发明提供的复合电极片的制备方法，包括以下步骤：

[0029] a、水性聚合物胶体乳液的制备：

[0030] 将水溶性聚合物、亲水性单体加水，加热搅拌直到完全溶解，于 30 ~ 90℃ 温度下，采用一次、分次或滴加的方式依次加入疏水性单体和引发剂，聚合反应 4 ~ 35 小时，得到水性聚合物胶体乳液；

[0031] b、水性聚合物胶体浆料的制备：

[0032] 按水性聚合物胶体乳液中固形物含量 100% 计，水性聚合物胶体乳液中加入 0 ~ 100% 的无机填料和 20 ~ 100% 的增塑剂，搅拌分散均匀，碾磨 2 ~ 10 小时，碾磨后的浆料再通过 < 200 目的筛网过滤即得；

[0033] c、复合电极片的制备：

[0034] 将水性聚合物胶体浆料涂覆在碳负极极片上，烘干即得复合电极片；聚合物涂层厚度 20 ~ 50  $\mu\text{m}$ ，优选 30 ~ 40  $\mu\text{m}$ ，干燥温度 60 ~ 130℃，优选 80 ~ 110℃。

[0035] 步骤 a 反应中还可加入不超过 3 重量份的助剂充当乳化剂的作用,对胶体乳液起到一定的稳定作用。所述助剂选自十二烷基磺酸盐、十二烷基苯磺酸盐或乙烯基磺酸盐。

[0036] 进一步地,本发明第三个所要解决的技术问题是提供复合电极片在制备锂离子电池中的应用。

[0037] 本发明复合电极片,其聚合物涂层材料是采用含有强极性基团(如 -CN-、-COOH、-NH<sub>2</sub>、-O- 等)高分子为基材,含有极性基团的高分子与非水电解质具有良好的相溶性,可形成聚合物溶胶,以及极性基团与非水电解质的超级溶剂可形成化学缔合作用,使电池中的电解质呈固态特性,并能保持良好的隔膜湿润状态。

[0038] 本发明的复合电极片将作为电池隔离膜的微孔聚合物膜与电池碳负极极片二合一,使得微孔聚合物膜与碳负极一体化,具有优良的热稳定(热收缩小,尺寸变形小),受热冲击时膜的几何尺寸稳定性,电化学稳定性,吸液性高,吸液速度快,并在整个循环使用寿命期间保持较高的吸液率。

[0039] 本发明的复合电极片不但材料来源丰富、价格低廉、可采用常规设备制造,而且操作简单、性能稳定,具有商业化价值。

## 具体实施方式

[0040] 以下具体描述本发明复合电极片的具体实施方式。

[0041] 本发明以水为反应介质,疏水性单体或(和)亲水性单体在含有水溶性聚合物溶液中由引发剂引发接枝共聚合得到水性聚合物胶体乳液。合成得到的水性聚合物胶体乳液加入无机填料和增塑剂,并用砂磨或球磨机等分散设备进行充分混合均匀,得到水性聚合物胶体浆料。采用涂布工艺将水性聚合物胶体浆料涂覆在已制备好的以铜箔为基带与集流体的碳负极极片上,通过烘道干燥后得到本发明的具有微孔涂层的复合电极片。本发明复合电极片的聚合物涂层的孔隙形成是在成膜过程中各组分相互作用参数不同,挥发速度不同使得成膜过程中形成微相分离,最终形成微孔孔隙。

[0042] 一、水性聚合物胶体乳液的制备

[0043] 具体的制备方法:

[0044] a、将水溶性聚合物、亲水性单体加水,加热搅拌直到完全溶解;

[0045] b、于 30 ~ 90℃ 温度下,依次将疏水性单体和引发剂采用一次、分次或滴加方式加入步骤 a 配制溶液中,聚合反应 4 ~ 35 小时,以 5 ~ 20 小时为佳,得到水性聚合物胶体乳液;

[0046] 水性聚合物胶体乳液的各原料重量配比为:水溶性聚合物 100 份,亲水性单体 0 ~ 200 份,疏水性单体 30 ~ 500 份,引发剂 1 ~ 5 份;

[0047] 其中,所述的水溶性聚合物为聚乙烯醇、聚氧化乙烯、聚乙烯基吡咯烷酮或聚乙烯基吡咯烷酮水可溶共聚物;聚乙烯醇聚合度为 1700 ~ 2400 之间,水解度 50 ~ 99,聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基吡咯烷酮水可溶共聚物分子量为 500 至 10 万,优选 1 ~ 3 万,聚氧化乙烯分子量为 10 万至 200 万。

[0048] 其中,所述疏水性单体结构式为:CH<sub>2</sub> = CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>,其中, R<sup>1</sup> = -H 或 -CH<sub>3</sub>;

[0049] R<sup>2</sup> = -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、-OCOCH<sub>3</sub>、-COOCH<sub>3</sub>、-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-COOCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 或 -CN;疏水性单体为上述疏水性单体中的至少一种。

[0050] 为了提高水性聚合物胶体对电解液的亲合性,反应中可加入亲水性单体。所述亲水性单体结构式为:CHR<sup>3</sup> = CR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>,其中,

[0051] R<sup>3</sup> = -H、-CH<sub>3</sub>或-COOLi;

[0052] R<sup>4</sup> = -H、-CH<sub>3</sub>或-COOLi;

[0053] R<sup>5</sup> = -COOLi、-CH<sub>2</sub>COOLi、-COO(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>Li、-CONH<sub>2</sub>、-CONHCH<sub>3</sub>、-CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、-CON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、-CON(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;亲水性单体为上述亲水性单体中的至少一种。

[0054] 所述的引发剂为过硫酸铵、过硫酸钾、过氧化氢或偶氮二异丁脒等水溶性引发剂或它们与Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>、FeSO<sub>4</sub>等构成的氧化还原引发体系。

[0055] 反应中还加入不超过3重量份的助剂充当乳化剂的作用,对胶体乳液起到一定的稳定作用。所述助剂选自十二烷基磺酸盐、十二烷基苯磺酸盐或乙烯基磺酸盐。

[0056] 二、水性聚合物胶体浆料的制备

[0057] 为了提高微孔聚合物耐热性,孔隙率,可在水性聚合物胶体乳液中加入超细无机填料和增塑剂制成水性聚合物胶体浆料。超细无机填料具有较高的比表面积和较强的表面吸附能力,有利于电解液的吸附和增大电解质盐的离解并由此提高膜的离子导电性。

[0058] 水性聚合物胶体浆料的制备是在上述合成的水性聚合物胶体乳液按固形物含量100%计,加入0~100%无机填料和20~100%的增塑剂,先用高速搅拌机分散均匀,然后使用球磨机或砂磨机或搅拌球磨机碾磨2~10小时,优选3~5小时,碾磨后的浆料再通过<200目的筛网过滤以除去未碾细的较大颗粒的物料。

[0059] 所述的无机填料为无机氧化物如气相法白炭黑、三氧化二铝、二氧化钛、二氧化锆、氧化镁或碳酸钙。

[0060] 所述增塑剂为丙二醇、苯甲醇、正丁醇、异丙醇、磷酸二乙酯、磷酸三乙酯、磷酸三甲酯或磷酸三丁酯中的至少一种。

[0061] 三、复合电极片的制备

[0062] 将上述合成的水性聚合物胶体浆料涂覆在碳负极极片上,烘干即得;聚合物涂层厚度20~50μm,优选30~40μm,干燥温度60~130℃,优选80~110℃。

[0063] 使用涂覆设备为刮涂、坡流涂布、流延涂布等。

[0064] 其中碳负极极片的制作按本行业专业技术人员均熟悉的方法制备。在本发明中对碳负极粉末材料、粘合剂及分散介质并无特殊限定。具体地,碳负极极片的制备是将锂离子电池用的碳负极粉末材料与粘合剂及分散介质在搅拌分散设备中充分分散混合均匀制备碳负极浆料,然后使用涂布设备将碳负极浆料涂覆在铜箔上并烘干,烘干后的碳负极极片用强力碾压机对碳负极极片进行碾压,碳涂层的压实表观密度1.3~1.7g/cm<sup>3</sup>,优选1.45~1.55g/cm<sup>3</sup>。碾压后的碳负极极片按本发明的三步骤制备复合电极片。

[0065] 四、锂离子电池的制备

[0066] 将本发明复合电极片根据电池容量规格和电芯制作方式分裁成片条状。复合电极片已有一层可作为正负间隔离作用的微孔聚合物涂层,因此,只要将复合电极片直接与锂离子正极极片进行卷绕或叠片成型,无需在正负极之间另加入微孔聚合物膜。本发明中正极材料无特殊限定可以是LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、Li Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>或LiFePO<sub>4</sub>中的任一种。成型后电芯包装、干燥、注液、化成均按本行业技术人员所熟悉的工艺进行,无特殊限定。

[0067] 以下通过具体实施例的方式对本发明做进一步详述,但不代表本发明只能以以下

方式实施。

[0068] 实施例 1 本发明具有微孔涂层的复合电极片制备

[0069] 第一步水性聚合物胶体乳液的合成

[0070] 本实施例中以聚乙烯醇 (PVA) 1750 和亲油性单体醋酸乙烯酯 (VAc) / 丙烯酸乙酯 (EA) / 丙烯腈 (AN) 在水相中进行接枝共聚, 制出用于锂电池隔膜的水性聚合物胶体乳液, 其共聚组成为 PVA : Vac : EA : AN = 10 : 2 : 2 : 5(重量比, 下同), 共聚物含量为 17%, 产物为白色不透明乳液。

[0071] 该水性聚合物胶体乳液的具体制法是: 在带冷凝水的四口反应容器中, 加入 1000 份蒸馏水和 100 份聚乙烯醇 (PVA) 1750, 反应釜升温到 75℃, 搅拌溶解, 转速为 100 转 / 分, 3 小时后, 物料呈透明状时, 可视为溶解完毕, 关闭加热, 自然冷却至 55℃。一次性加入 40 份的亲油性单体醋酸乙烯酯 (Vac) 和丙烯酸乙酯 (EA) 1 : 1 的共混物, 搅拌分散 10 分钟, 加入 0.5 份水性引发剂过硫酸铵 (aps), 约 20 分钟后, 物料呈浅蓝色, 30 分钟后转为白色乳状, 共聚反应 2 小时, 得到反应中间体。

[0072] 将上述反应液和 50 份亲油性单体丙烯腈 (AN) 混合分散, 补加 1.5 份引发剂和 0.5 份乙烯基磺酸锂 (SVSLi) 进行聚合, 反应时间为 10 小时, 即得水性聚合物胶体乳液。

[0073] 第二步浆料制备

[0074] 制得的水性聚合物胶体乳液加入 10 份的白炭黑填料和 160 份苯甲醇增塑剂, 球磨 5 小时。T = 20.6℃, RH = 64% 环境温度下测定浆料粘度: T 浆料 = 35℃, 粘度 = 2500mpa · s。

[0075] 第三步涂覆

[0076] 采用涂布设备将水性聚合物浆料涂覆在已制备好的碳负极极片上, 随即通过所规定温度的热风和红外辐照的烘道挥发水分和增塑剂。在下面的实验中均应用相同方法或设备进行涂覆。最后得到聚合物涂层厚度约 30 μm 的复合电极片。

[0077] 实施例 2 本发明具有微孔涂层的复合电极片制备

[0078] 第一步胶体乳液的合成

[0079] 本实施例中, 聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP) 水溶液中加入亲油性单体苯乙烯 (St) / 丙烯酸丁酯 (Ba) / 丙烯腈 (AN) 在水相中进行三元共聚, 其共聚组成为 PVP : St : Ba : AN = 10 : 2 : 4 : 2(重量比), 共聚物含量为 15%。

[0080] 该水性聚合物乳液采用分步聚合: 在带冷凝水的四口反应容器中, 加入 1000 份蒸馏水和 100 份聚乙烯基吡咯烷酮, 反应釜升温到 90 度, 搅拌溶解至物料呈透明状时。加入苯乙烯 (St) 单体和 2 份过硫酸铵引发剂, 反应 20 小时, 变白色乳液, 加入丙烯酸丁酯 (Ba) 40 份继续反应 2 小时。再向上述反应液中加入 20 份丙烯腈单体, 并补加 1.5 份引发剂继续聚合 12 小时。即得水性聚合物胶体乳液。

[0081] 第二步浆料制备

[0082] 制得的水性聚合物胶体乳液加入 15 份白炭黑和 100 份磷酸三乙酯增塑剂, 球磨 5 小时, 调节浆料粘度 = 2500mpa · s。

[0083] 第三步同实施例 1, 该实施例所得到聚合物涂层厚度约 30 μm 的复合电极片。

[0084] 实施例 3

[0085] 水性聚合物胶体浆料合成与实施例 2 相同, 唯不同的是将步骤一合成的胶体乳液

加入磷酸三乙酯增塑剂搅拌混合均匀,然后涂覆制备复合电极片。

[0086] 实施例 4 本发明具有微孔涂层的复合电极片制备

[0087] 第一步胶体乳液的合成

[0088] 本实施例以 PVA, 亲水性单体为丙烯酸锂盐, 亲油性单体丙烯腈 (AN) 在水相中聚合, 制出水性聚合物胶体乳液, 其共聚组成为 PVA : MAALi : AN = 10 : 2 : 5 (重量比)。

[0089] 该水性聚合物胶体乳液具体制法是:第一步, 在 90℃ 温度下 100 份聚乙烯醇 1788 溶解于 1000 份蒸馏水中, 待温度降至 50 度后, 一次性加入丙烯酸盐 20 份和丙烯腈单体 50 份, 聚合方法同前例, 时间 12 小时, 聚合完毕后。

[0090] 第二步浆料制备

[0091] 制得的水性聚合物胶体乳液加入 30 份的三氧化二铝填料和 120 份磷酸三乙酯增塑剂, 球磨 5 小时, 调节浆料粘度到 3500mpa · s。

[0092] 第三步同实施例 1, 该实施例所得到聚合物涂层厚度约 30 μm 的复合电极片。

[0093] 实施例 5 本发明具有微孔涂层的复合电极片制备

[0094] 第一步胶体乳液的合成

[0095] 本实施例中以亲水性单体丙烯酰胺 (AM) 和亲油性单体醋酸乙烯酯 (VAc) / 丙烯酸乙酯 (EA) / 丙烯腈 (AN) 在水相中进行四元共聚, 制出水性聚合物胶体乳液, 其共聚组成为 AM : (VAc+EA) : AN = 2 : 3 : 3 (重量比), 共聚物含量为 17%。

[0096] 该水性聚合物乳液的具体制法是:在带冷凝水的四口反应容器中, 加入 1000 份蒸馏水和 50 份亲水性丙烯酰胺 (AM) 单体, 搅拌溶解, 转速为 100 转 / 分, 反应器中物料呈透明状时, 分次或一次加入 75 份亲油性单体醋酸乙烯酯 (VAc) 和丙烯酸乙酯 (EA) 共混物 (1 : 1), 搅拌分散 10 分钟, 加入 1 份水性引发剂过硫酸铵 (aps), 5 份调节剂, 共聚反应 2 小时, 得到反应中间体。

[0097] 将上述反应液, 和 75 份亲油性单体丙烯腈 (AN) 混合分散, 补加 0.5 份引发剂和 2 份乙烯基磺酸锂 (svsLi) 进行聚合, 反应时间为 10 小时, 即得水性聚合物胶体乳液。

[0098] 第二步浆料制备同实施例 1。

[0099] 第三步同实施例 1, 该实施例所得到聚合物涂层厚度约 30 μm 的复合电极片。

[0100] 实施例 6 本发明具有微孔涂层的复合电极片制备

[0101] 第一步胶体乳液的合成

[0102] 在带冷凝水的四口反应器中, 加入 1000 份蒸馏水, 和 100 份聚乙烯醇 1788, 升温到溶解温度 80℃ 搅拌溶解, 浓度为 10%。

[0103] 待完全溶解后 (呈透明状), 降温到反应温度 50℃。加入亲油性混合单体:丙烯酸锂 20 份和醋酸乙烯酯 80 份, 通氮气保护, 一次性加入 3 份过硫酸铵和 1 份调节剂, 采用缓慢滴加方式引入第三单体丙烯腈 (AN) 100 份, 接枝共聚 10 小时以上, 得到水性聚合物胶体乳液。

[0104] 第二步浆料制备同实施例 2。

[0105] 第三步同实施例 1, 该实施例所得到聚合物涂层厚度约 30 μm 的复合电极片。

[0106] 实施例 7 本发明具有微孔涂层的复合电极片制备

[0107] 第一步胶体乳液的合成

[0108] 在四口烧瓶中加入 1000 份蒸馏水, 加入 80 份的聚乙烯醇 1788,, 加热至溶液澄清,

将 40 份的亲水性单体丙烯酸狸和 80 份的亲油性单体丙烯烃分次加入到溶液中, 再滴加 1 份的过氧化物引发剂, 保持温度在 55 度, 反应时间为 12 小时, 既得到浓度为 20% 的水性聚合物胶体乳液。

[0109] 第二步浆料制备同实施例 2。

[0110] 第三步同实施例 1, 该实施例所得到聚合物涂层厚度约 30  $\mu\text{m}$  的复合电极片。

[0111] 实施例 8 本发明具有微孔涂层的复合电极片制备

[0112] 第一步胶体乳液的合成

[0113] 25 份丙烯酰胺 (AM) 单体搅拌溶解在 1000 份水中, 加入 30 份甲基丙烯酸锂、12 份异丙醇 (IPA)、125 份磷酸三乙酯 (TEP) 和 75 份醋酸乙烯酯 (VAc), 60℃通  $\text{N}_2$  除氧 40min 后, 加入过硫酸铵引发剂 1.2 份, 体系粘度逐渐增大, 1.0h 后滴加剩余 100 份 VAc, 共聚得到水性聚合物胶体乳液。

[0114] 第二步浆料制备同实施例 2。

[0115] 第三步同实施例 1, 该实施例所得到聚合物涂层厚度约 30  $\mu\text{m}$  的复合电极片。

[0116] 实施例 9 复合电极片的锂离子电池

[0117] 将实施例 1 制备复合电极片组装成铝塑膜包装的锂离子电池, 该电池由  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极材料、复合电极片和由碳酸乙烯酯 / 碳酸二乙酯和  $\text{LiPF}_6$  组成的电解液构成。该电池在 1C 条件下进行 DOD100% 充放电循环, 实验表明经 1000 次循环其容量还有初始容量的 78% 以上。以 3C/10 伏做过充电、150℃热冲击、挤压、短路安全试验, 电池不燃烧, 不爆炸。

[0118] 作为对比, 以商品微孔聚丙烯膜组装的锂离子电池在相同条件下, 400 次循环后其容量仅为初始容量的 75% 左右, 电池内阻增大 35% 以上。在安全试验中 3C/10 伏做过充电、150℃热冲击电池均发生起火燃烧。

[0119] 本发明的复合电极片组装成铝塑膜包装的锂离子电池之所以具有长循环寿命和较小的电池极化, 这归因于复合电极片, 采用含有强极性基团 (如  $-\text{CN}-$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-0-$  等) 高分子为聚合物涂层基材, 含有极性基团的高分子与非水电解质具有良好的相溶性, 可形成聚合物溶胶, 以及极性基团与非水电解质的溶剂可形成化学缔合作用, 使电池中的电解质呈固态特性, 并能保持良好的隔膜湿润状态。在安全测试中与碳负极紧密结合的聚合物涂层可以有效隔离气化的电解液溶剂与高化学活性的锂碳化合物直接接触, 降低它们之间化学反应, 减少热量积累。因此, 表现出优良电池安全性。

[0120] 实施例 10 复合电极片的锂离子电池

[0121] 将实施例 5 制备的复合电极片组装成铝塑膜包装的锂离子电池, 该电池由  $\text{LiCoO}_2$  正极材料、复合电极片和由碳酸乙烯酯 / 碳酸二乙酯和  $\text{LiPF}_6$  组成的电解液构成。该电池在 1C 条件下进行 DOD100% 充放电循环, 实验表明经 1000 次循环其容量还有初始容量的 80% 以上, 其电池内阻增大不到 10%。按实施例 8 进行安全性试验均不发生起火燃烧和爆炸。

[0122] 实施例 11 复合电极片的锂离子电池

[0123] 将实施例 5 制备的复合电极片组装成铝塑膜包装的锂离子电池, 该电池由  $\text{LiFePO}_4$  正极材料、复合电极片和由碳酸乙烯酯 / 碳酸二乙酯和  $\text{LiPF}_6$  组成的电解液构成。该电池在 1C 条件下进行 DOD100% 充放电循环, 实验表明经 2000 次循环其容量还有初始容量的 85% 以上, 其电池内阻增大不到 20%。按实施例 8 进行安全性试验均不发生起火燃烧和爆炸。