

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02120206.0

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1237652C

[22] 申请日 2002.5.16 [21] 申请号 02120206.0

[30] 优先权

[32] 2001.5.16 [33] KR [31] 0026757/2001

[71] 专利权人 株式会社 SKC

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 卢权善 崔钟赫 任铜俊 李存夏

审查员 王 芳

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 戴建波

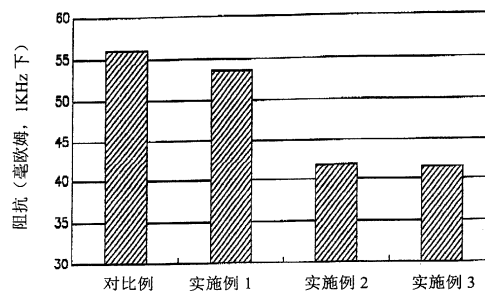
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 4 页

[54] 发明名称

阻抗改善的聚合物电解质母体

[57] 摘要

本发明涉及一种用于制备钟芯式聚合物电池组的聚合物电解质母体，其包括 VdF - HFP 共聚物、锂盐和增塑剂，它能改善阻抗、低温特性、周期寿命和自放电等性质。



1、一种用于聚合物电池组的聚合物电解质母体，其包括六氟丙烯含量在 0.1~8 重量%之间的 1,1-二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、锂盐和增塑剂，其中所述锂盐选自于以下组中： LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 和 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ，且以 100 重量份的 1,1-二氟乙烯-六氟丙烯共聚物计，该锂盐的用量为 0.1—20 重量份。

2、一种制备如权利要求 1 所述的聚合物电解质母体的方法，其包括如下步骤：在一基体上涂覆和干燥由 1,1-二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、锂盐、增塑剂和有机溶剂构成的组合物，然后从所涂覆的组合物中脱除部分增塑剂。

3、如权利要求 2 所述的方法，其中，所述干燥步骤在 25~80℃下进行的。

4、如权利要求 2 所述的方法，其中，所述脱除增塑剂步骤是在温度为 20~150℃、压力为 $700\sim 10^3$ 托的真空下干燥进行的。

5、如权利要求 2 所述的方法，其中，以每 100 重量份 1,1-二氟乙烯-六氟丙烯共聚物为基准，所述组合物所包括的锂盐、增塑剂和有机溶剂的含量范围分别是 0.1 ~ 20 重量份、100~300 重量份和 500~2000 重量份。

6、如权利要求 2 的方法，其中，所述锂盐选自以下组中： LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 和 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 。

7、如权利要求 2 所述的方法，其中，所述增塑剂选自以下组中：碳酸异丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯和 γ -丁内酯。

8、如权利要求 2 所述的方法，其中，所述有机溶剂选自以下组中：丙酮、甲乙酮和四氢呋喃。

9、如权利要求 2 所述的方法，其中，所述组合物可以进一步包括填料，以每 100 重量份 1,1-二氟乙烯-六氟丙烯共聚物为基准，其数量为 10~150 重量份。

10、如权利要求 9 所述的方法，其中，所述填料选自以下组中：二氧化硅、高岭土和二氧化钛。

11、一种包括阴极、阳极和插在阴极和阳极之间的聚合物电解质的聚合物电池组，其中，所述聚合物电解质由权利要求 1 的聚合物电解质母体和一种液体电解质构成。

12、如权利要求 11 所述的电池组，其中，所述液体电解质由锂盐和有机溶剂构成。

13、如权利要求 12 所述的电池组，其中，所述锂盐选自以下组中： LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 和 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 。

14、如权利要求 12 所述的电池组，其中，所述有机溶剂选自以下组中：碳酸异丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二丙酯、二甲亚砜、乙腈、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、碳酸亚乙烯酯、 γ -丁内酯、亚硫酸亚乙酯、亚硫酸亚丙酯和四氢呋喃。

阻抗改善的聚合物电解质母体

技术领域

本发明涉及一种用于钟芯（bellcore）式聚合物电池组的聚合物电解质母体（precursor），它能改善阻抗、低温特性、周期寿命（cycle life）和自放电等性质；本发明还涉及一种制备所述聚合物电解质母体的工艺以及一种包括所述聚合物电解质母体的钟芯式聚合物电池组。

背景技术

锂基可充电电池组具有普通的结构特性，即包括一个阴极、一个阳极、一种有机电解质和一个置于电极之间的可渗透锂离子的隔板。电能是通过在电极上发生氧化还原反应产生的。常规锂基可充电电池组，尤其是当其采用有机电解质溶液时，存在因形成锂的树枝状结晶而产生内部短路的问题。

为了克服树枝状结晶的问题，已提出了一种锂基聚合物电池组，其在阴极和阳极之间插入由聚合物膜构成的隔板作为电极的离子导电中间层即电解质。这样的聚合物电解质很少、或没有可使锂枝晶扩展的低黏度流体的连续自由通路。

但是，这种聚合物电解质的离子导电性一般比有效的离子导电性范围（即超过大约 10^{-5} ~ 10^{-3} S/cm）要低。

据此，为了改善离子导电性，目前的电池组研究集中于这样一种技术：通过抽提，从由聚合物和增塑剂构成的聚合物基体组合物中脱除部分增塑剂，且采用浸透一种锂盐电解质溶液来取代它。一种适用该技术的可充电聚合物电池组，被称为“钟芯式聚合物电池组”，是由贝尔通讯研究公司开发首制的。

例如，美国专利 US5,460,904、5,456,000 和 5,418,091 披露了一种由 1,1-二氟乙烯与 8~25wt%的六氟丙烯的共聚物和一种增塑剂构成的隔膜，其基本上没有电解质盐，并且通过脱除部分增塑剂，在预处理的状态下促进吸收电解质溶液。

但是，上述钟芯式聚合物电池组，由于隔膜的高阻抗，仍然表现出有限的离子导电性，从而仍然有必要开发用于钟芯式聚合物电池组的低阻抗聚合物电解质母体。

发明内容

因此，本发明的目的之一是提供一种改善了阻抗的用于钟芯式聚合物电池组的聚合物电解质母体。

本发明的另一个目的是提供一种制备所述聚合物电解质母体的工艺方法。

本发明进一步的目的是提供一种包括所述聚合物电解质母体的聚合物电池组。

一方面，本发明提供了一种用于聚合物电池组的聚合物电解质母体，该母体包括一种六氟丙烯含量在 0.1~8wt%之间的 1,1-二氟乙烯 (VdF)-六氟丙烯 (HFP) 共聚物、一种锂盐以及一种增塑剂。

根据本发明的用于聚合物电池组的聚合物电解质母体，包括一种 VdF-HFP 共聚物、一种锂盐和一种增塑剂。尽管迄今用于钟芯式聚合物电池组的聚合物电解质母体基本上没有电解质锂盐，但是本发明的电解质母体包括一定数量均匀分布的锂盐，其阻抗也降低了。

另一方面，本发明提供了一种制备聚合物电解质母体的工艺，其步骤包括：在一种基体上涂覆由 VdF-HFP 共聚物、锂盐、增塑剂和有机溶剂构成的组合物并进行干燥，然后从涂层中脱除部分增塑剂。

涂覆的基体可以是电极或任何支撑板，例如聚酯薄层和聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 薄膜。当采用支撑板作为基体时，可将干燥的涂膜

从板上剥下，以预层压方式应用于电极上。干燥过程可以在 25~80℃ 下进行，优选通入 50℃ 的空气。脱除增塑剂的过程可以在温度 20~150℃、压力 700~10⁻³ 托优选约 10⁻² 托条件下真空干燥实施。当温度和压力超过上述范围时干燥效率可能变差。

本发明可以使用的典型锂盐是 LiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂ 及其混合物。可以存在于组合物中的锂盐，数量范围是每 100 重量份 1,1-二氟乙烯 (VdF) -六氟丙烯 (HFP) 共聚物中 0.1 ~ 20 重量份。当锂盐数量不足 0.1 重量份时，阻抗没有明显降低；而超过 20 重量份时，过量锂盐对形成的电解质母体膜会有不良影响。

本发明所用 VdF-HFP 共聚物中 HFP 含量范围是 0.1~8wt%，当共聚物中 HFP 含量不足 0.1wt% 时，共聚物在溶剂中难以溶解；而超过 8wt% 时，在真空干燥脱除增塑剂时会导致不良的机械性能。

本发明可用的代表性增塑剂的例子包括碳酸异丙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯和 γ-丁内酯。组合物中增塑剂含量范围是每 100 重量份 1,1-二氟乙烯 (VdF) -六氟丙烯 (HFP) 共聚物中 100~300 重量份。当增塑剂含量不足 100 重量份时，聚合物电解质离子导电性不良；而超过 300 重量份时，所形成的聚合物电解质母体膜抗冲击性能不良。

本发明可用的代表性有机溶剂的例子包括丙酮、甲乙酮和四氢呋喃。本发明所用有机溶剂的含量范围是每 100 重量份 VdF-HFP 共聚物 500~2000 重量份。当有机溶剂含量偏离上述范围时，组合物的涂覆性能变差。

另外，为了提高机械强度，组合物可以进一步包括填料，例如二氧化硅、高岭土和二氧化钛，其量是每 100 重量份 VdF-HFP 共聚物 10~150 重量份。当填料数量超过 150 重量份时，所形成的聚合物电解质母体膜可能太脆。

另一方面，本发明提供了一种聚合物电池组，包括一个阴极、一个阳极，和一种夹在阴极和阳极之间的聚合物电解质，它由所述聚合物电解质母体和一种液体电解质构成。

干燥的聚合物涂膜可以插在阴极和阳极板之间，形成双池型（bicell）电极叠片，涂层组合物可以直接涂在阳极上，或以膜的形式层压在阴极上，然后再把阳极板层压到涂膜上。脱除电极组中的增塑剂，例如采用真空干燥，形成聚合物电解质母体。得到的电极叠片置于电池组壳体中并加以密封，随后向内注入液体电解质，制备由含聚合物电解质母体和液体电解质的聚合物电解质构成的钟芯式聚合物电池组。

典型地说，阴极组合物，即阴极活性材料、导电剂、黏合剂和溶剂的混合物，可以直接涂在铝集电器上，或以膜的形式层压到铝集电器上，形成阴极板。

阴极活性材料可以是含锂的金属氧化物，例如 LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ 和 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ （其中 x 是 1 或 2）。导电剂可以是炭黑；黏合剂可以是 1,1-二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚 1,1-二氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯或聚四氟乙烯；溶剂可以是 N-甲基吡咯烷酮或丙酮。以每 100 重量份阴极活性材料为基准，导电剂、黏合剂和溶剂的用量范围分别是 1~10 重量份、2~10 重量份和 30~100 重量份。

同样，阳极组合物，即阳极活性材料、导电剂、黏合剂和溶剂的混合物，可以直接涂在铜集电器上，或以膜的形式层压到铜集电器上，形成阳极板。

阳极活性材料有代表性的例子可以包括锂金属、锂合金、碳基材料和石墨。导电剂、黏合剂和溶剂可以是与阴极组合物中相同的材料，其用量范围以每 100 重量份阳极活性材料为基准分别是小于 10 重量份、2~10 重量份和 30~100 重量份。如果需要，可以进一步将增塑剂添加到所述的阴极和阳极组合物中，形成多孔电极板。

在本发明中可以使用的液体电解质由锂盐和有机溶剂构成。锂盐可以与聚合物电解质母体中所用的相同，其在所述电解质中的浓度是0.5~2.0M。当锂盐浓度不足0.5M时，电容不够；而超过2.0M时，周期寿命变差。有机溶剂代表性的例子包括碳酸异丙酯、碳酸乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二丙酯、二甲亚砜、乙腈、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、碳酸亚乙酯、 γ -丁内酯、亚硫酸亚乙酯、亚硫酸亚丙酯和四氢呋喃。

附图说明

本发明的上述和其他目的及特点，当与附图一并进行说明时将变得显而易见，这些附图分别表示：

图 1：在实施例和对比例中获得的锂基聚合物电池组，在 1KHz 下的阻抗值（毫欧姆）；

图 2：在实施例和对比例中获得的锂基聚合物电池组的常规放电量（%）随放电速度（C）的变化；

图 3：在实施例和对比例中获得的锂基聚合物电池组，在 1C 放电速度下的低温性质值（-10°C 电容/室温电容，%）；和

图 4：在实施例和对比例中获得的锂基聚合物电池组的常规放电量（%）随循环周期数的变化。

具体实施方式

下面给出的实施例和对比例仅是为了进行说明，并非是对本发明范围的限制。

实施例 1

88 g LiCoO_2 、6.8 g 炭黑、5.2 g 聚 1,1-二氟乙烯和 52.5 g N-甲基吡咯烷酮混合形成阴极组合物，涂覆在铝箔上并且干燥制成阴极板。

93.76 g 中间相微球碳 (mesocarbon microbeads, MCMB)、6.24 g 聚 1,1-二氟乙烯和 57.5 g N-甲基吡咯烷酮混合成阳极组合物, 涂覆在铜箔上并且干燥制成阳极板。

22.2 g 的 94:6 的 VdF-HFP 共聚物 (Solvay 20615)、22.2 g 二氧化硅 (Aldrich)、55.6 g 碳酸异丙烯酯 (三菱化学公司)、0.67 g LiBF_4 和 220 g 丙酮混合形成聚合物电解质母体的组合物。该组合物涂覆在聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 膜上, 在 50°C 空气流下干燥 1 分钟, 形成的膜绕成卷。

上述阳极和阴极板可以切割成预定尺寸, 涂覆的 PET 膜不卷绕, 且干燥的涂膜预先层压在阴极板的两侧。然后, 具有两层层压膜的阴极板放在阳极板上。这样的双电池 (bicell) 和阳极板交替叠置, 形成一个在最高端有阳极板的双电池型电极叠片。该电极叠片在 100°C 和 1×10^{-2} 托条件下真空干燥一天以脱除增塑剂。形成的电极叠片放入一个铝盒中并密封, 随后注入液体电解质 (Merck, 在体积比 1:1:1 的碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯 (EC/DMC/DEC) 的混合物中含 1M LiPF_6), 获得一种聚合物电池组。然后, 电池组在 100°C 下用 700 kg 力压制 10 秒。

实施例 2 和 3

重复实施例 1 的过程, 只是制备聚合物电解质母体的组合物时所用 LiBF_4 的数量分别改为 2.22 g 和 3.33 g, 获得另外两种聚合物电池组。

对比例

重复实施例 1 的程序, 只是在聚合物电解质母体的组合物中不用 LiBF_4 , 获得一种对比聚合物电池组。

电池组性能特点

对实施例和对比例获得的锂聚合物电池组，测量其在 1KHz 下的阻抗值（毫欧姆，mOhm）、规定放电量（%）相对于放电速度（C）的变化、在 1C 放电速度下的低温性能值（-10℃电容/室温电容，%）以及规定放电量（%）相对于周期数的变化，结果分别示于图 1、2、3 和 4。

将实施例 1、2 和 3 获得的电池组与对比例获得的电池组进行比较，从阻抗、自放电、低温特性和周期寿命看，显示出大大改进的性质。

因此，本发明聚合物电解质母体用于制备改善的钟芯式聚合物电池组很有利。

尽管已经根据上述具体实施方案对本发明进行了说明，但是应该理解，由本行业技术熟练人员对本发明做出的各种改进和变化也落入所附权利要求书的保护范围内。

图 1

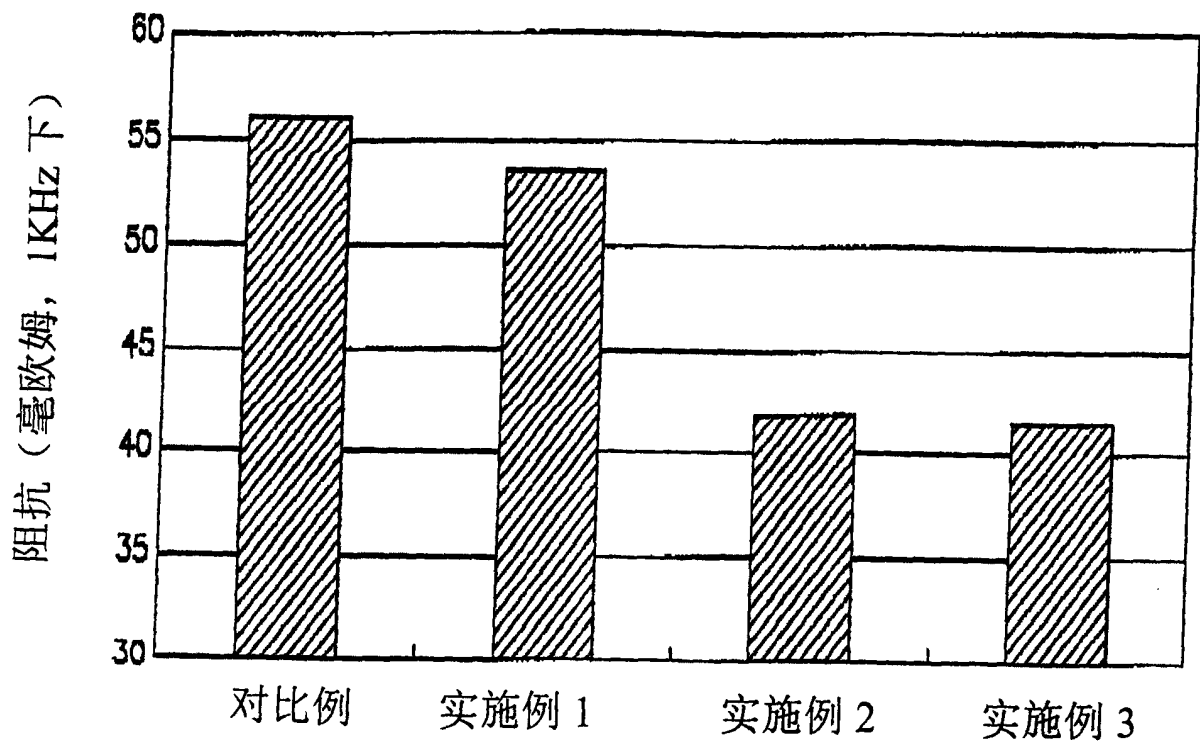


图 2

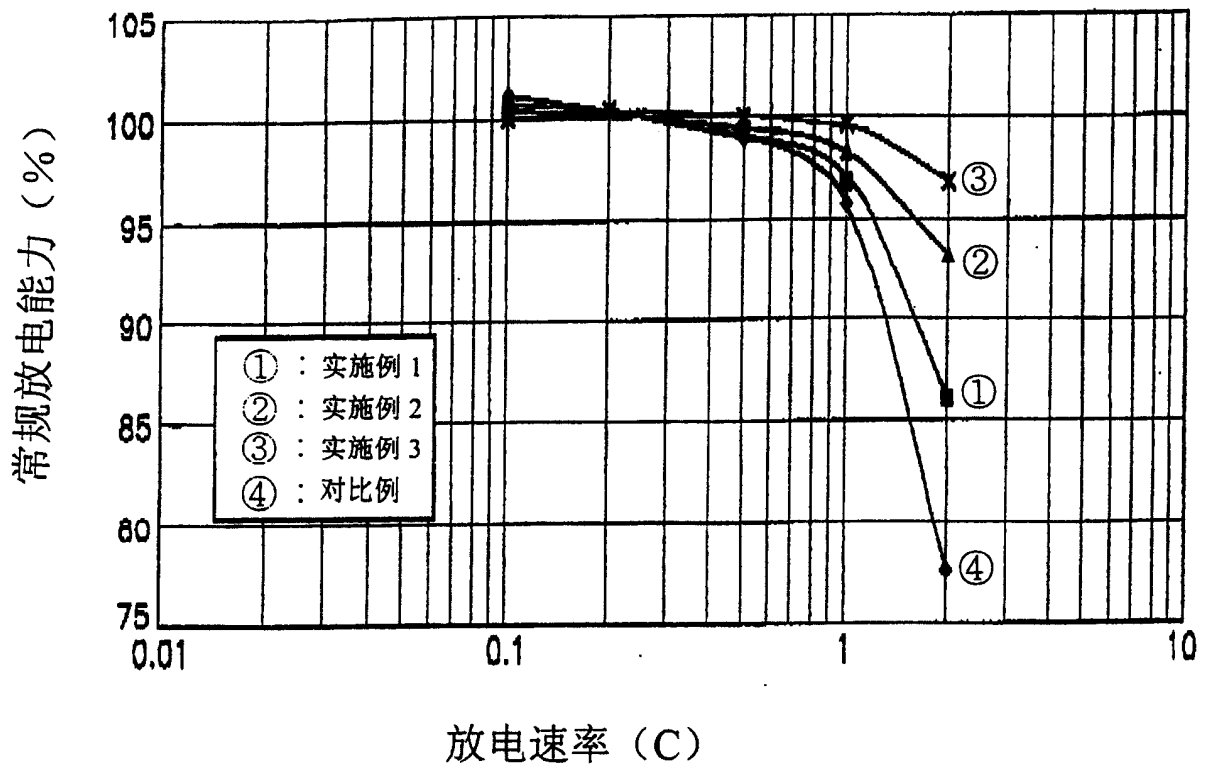


图 3

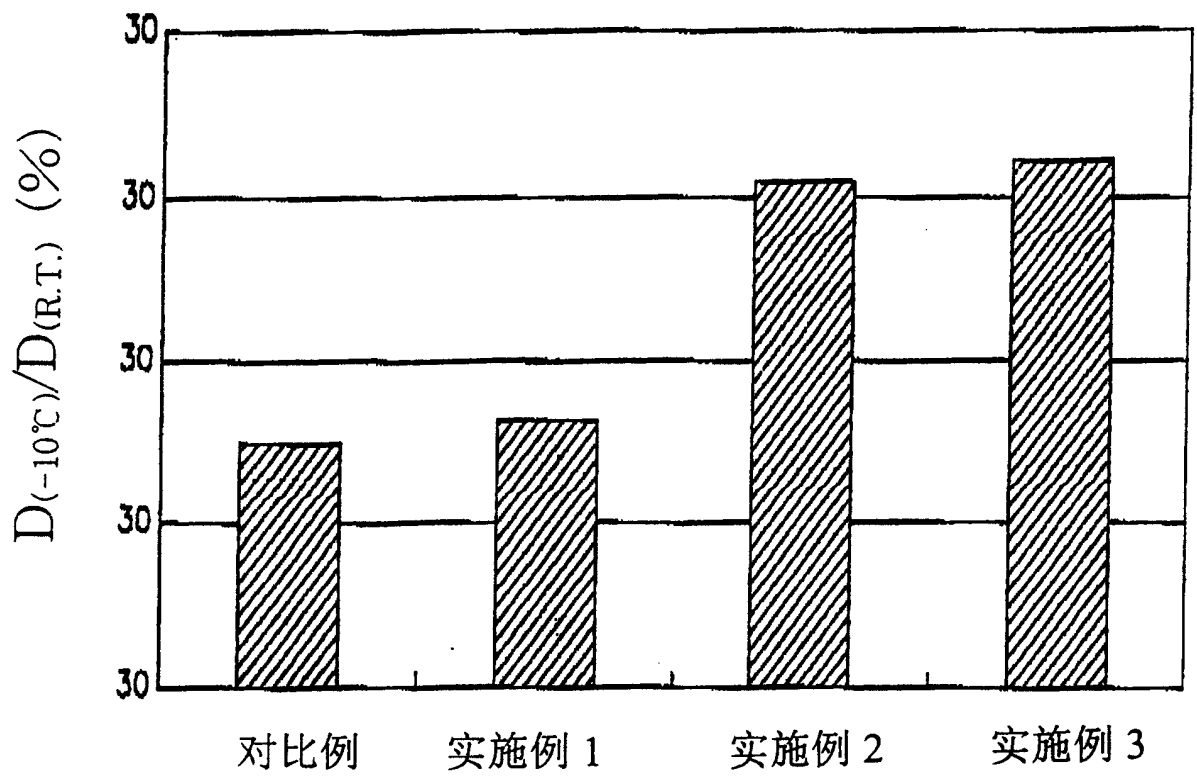


图 4

