

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
H01M 4/02
H01M 4/66



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410047713. X

[43] 公开日 2005 年 2 月 2 日

[11] 公开号 CN 1574424A

[22] 申请日 2004. 3. 5
[21] 申请号 200410047713. X
[30] 优先权
[32] 2003. 5. 27 [33] KR [31] 0033819/2003
[71] 申请人 三星 SDI 株式会社
地址 韩国京畿道
[72] 发明人 黄德哲 黄胜湜 赵重根 李相睦

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 赵仁临 张平元

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 3 页

[54] 发明名称 可充电锂电池的负极以及具有该负极的可充电锂电池

[57] 摘要
负极包括第一聚合物层，在第一聚合物层上的第二聚合物层，在第二聚合物层上的金属层以及在金属层上的负极活性物质层。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、可充电锂电池的负极，包括：

第一聚合物层；

5 在第一聚合物层上的第二聚合物层；

在第二聚合物层上的金属层；以及

在金属层上的负极活性物质层。

2、权利要求 1 所述的负极，其中第二聚合物层用刮刀涂、直接辊涂、逆向辊涂、凹槽辊涂、辊隙涂覆、喷涂和缝模涂覆中的一种涂覆方法形成。

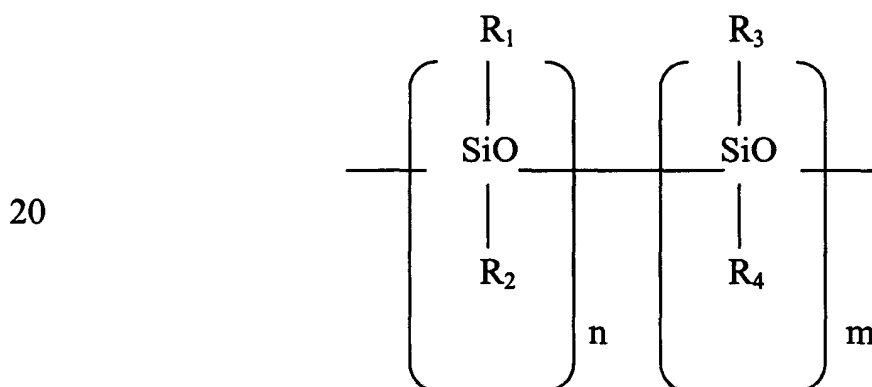
10 3、权利要求 1 所述的负极，其中第二聚合物层的厚度为 $0.01-10\mu\text{m}$ 。

4、权利要求 2 所述的负极，其中第二聚合物层的厚度为 $0.02-7.5\mu\text{m}$ 。

5、权利要求 3 所述的负极，其中第二聚合物层的厚度为 $0.03-5\mu\text{m}$ 。

6、权利要求 1 所述的负极，其中第二聚合物层包括从由含硅化合物、聚氧化烯、聚烯烃、聚二烯、多氟烃以及它们的混合物和共聚物组成的组中
15 选出的一种材料。

7、权利要求 6 所述的负极，其中含硅化合物由通式 1 表示：



25 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 同样地或者独立地选自 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 直链烷基、或者支链烷基、环烷烃、链烯基、芳基、芳烷基、卤代烷烃、卤代芳基、卤代芳烷基、苯基、硫醇、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、环氧基、或者乙烯基醚；以及
 n 和 m 是 $1-100,000$ 的相同或者不同的整数。

8、权利要求 1 所述的负极，其中第一聚合物层选自由聚丙烯、聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚烯烃、聚酯、聚缩醛、聚碳酸
30 酯、聚砒、聚氯乙稀、聚乙烯醇和聚乙酸乙烯酯构成的组。

9、权利要求 1 所述的负极，其中第一聚合物层的厚度为 $1-200\mu\text{m}$ 。

-
- 10、权利要求 8 所述的负极，其中第一聚合物层的厚度为 2-100 μm 。
- 11、权利要求 9 所述的负极，其中第一聚合物层的厚度为 3-50 μm 。
- 12、权利要求 1 所述的负极，其中金属层的厚度为 1-10,000 μm 。
- 13、权利要求 12 所述的负极，其中金属层的厚度为 5-5,000 μm 。
- 5 14、权利要求 12 所述的负极，其中金属层的厚度为 10-1,000 μm 。
- 15、权利要求 1 所述的负极，其中金属层包括选自于由 Ni、Ti、Cu、Ag、Au、Pt、Fe、Co、Cr、W 和 Mo 组成的组中的一种金属。
- 16、权利要求 1 所述的负极，其中金属层包括能够与锂形成合金的一种金属。
- 10 17、权利要求 16 所述的负极，其中金属层包括选自由 Al、Mg、K、Na、Ca、Sr、Ba、Si、Ge、Sb、Pb、In 和 Zn 组成的组中的一种金属。
- 18、权利要求 1 所述的负极，其中负极活性物质层的厚度为 1-100 μm 。
- 19、权利要求 18 所述的负极，其中负极活性物质层的厚度为 2-80 μm 。
- 20、权利要求 18 所述的负极，其中负极活性物质层的厚度为 3-50 μm 。
- 15 21、权利要求 1 所述的负极，其中负极用在锂-硫电池中。
- 22、权利要求 1 所述的负极，其中负极还包括在第一聚合物层与第二聚合物层相对的一侧依次形成的另一个第二聚合物层、金属层和负极活性物质层。

可充电锂电池的负极以及具有该负极的可充电锂电池

5 相关申请的交叉参考

本申请基于 2003 年 5 月 27 日向韩国知识产权局提交的 2003-33819 号申请, 所述申请的公开在这里引用作为参考。

发明背景

10 1、技术领域

本发明涉及可充电锂电池的负极以及具有该负极的可充电锂电池, 尤其涉及具有改进的循环寿命性能的可充电锂电池的负极以及具有该负极的可充电锂电池。

2、相关技术描述

15 便携式电子设备的持续发展已经导致对具有更轻重量和更高容量的可充电电池需求的相应增长。为了满足这些需求, 最有希望的途径是可充电锂电池如锂-硫电池和锂离子电池。在这些可充电锂电池中, 锂-硫电池已经变得具有吸引力, 因为它们具有比锂离子电池高的容量。

锂-硫电池使用具有硫-硫键的硫基化合物作为正极活性物质, 以及锂金属或碳基化合物作为负极活性物质。该碳基化合物是可逆地嵌入或脱嵌金属离子, 如锂离子的化合物。在放电(即电化学还原)时, 硫-硫键断开, 导致硫(S)的氧化值减少。当充电(电化学氧化)时, 硫-硫键重新形成, 导致 S 的氧化值增加。在充电期间电能作为化学能储存在电池中, 并且在放电期间转换为电能。

25 锂金属较轻和较高的能量密度使其广泛地用作锂-硫电池的负极活性物质。锂金属作为活性物质和集流体, 所以在锂-硫电池中可以不使用额外的集流体。然而, 考虑到循环寿命性能, 适当地使用淀积金属的聚合物集流体。聚合物可以是聚对苯二甲酸乙二酯、聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚烯烃或聚酰亚胺, 并且金属可以是铜。金属用来避免锂金属和聚合物之间的反应, 30 锂金属和聚合物之间的反应导致聚合物黑化或变质以致使聚合物性能降低。为了获得上述效果, 金属应当淀积到聚合物上直至厚度达到约 3000 Å, 因为

厚度小于约 3000 Å 的金属具有微孔, 这样使得锂离子移动通过其中, 从而导致不能完全避免锂金属和聚合物膜之间的反应, 因而引起循环寿命性能的降低。然而, 铜的高熔点使得要淀积到上述厚度在高温下经一段延长时间, 这样导致聚合物膜性能降低和聚合物膜起皱。

5

发明概述

本发明一个方面是提供可充电锂电池的负极, 其有效地并完全地避免了聚合物膜与负极活性物质之间的反应。

10 本发明另一个方面是提供可充电锂电池的负极, 其具有薄金属层并且没有损坏聚合物膜。

本发明再一个方面是提供具有该负极的可充电锂电池。

这些和/或其它目的可以通过包括第一聚合物层, 在第一聚合物层上的第二聚合物层, 在第二聚合物层上的金属层, 以及在金属层上的负极活性物质的可充电锂电池的负极来实现。

15 为了实现这些和/或其它方面, 本发明提供包括负极、含有正极活性物质的正极和电解液的可充电锂电池。

本发明其它的方面和优点一部分将在下面的描述中陈述, 一部分将从描述中显而易见, 或者可以通过本发明的实施中得知。

20 附图简要说明

本发明这些和/或其它方面和优点通过下面结合附图对优选实施方案的说明将变得显而易见和容易理解:

图 1 为表示根据本发明一个实施方案的可充电锂电池负极的侧截面视图;

25 图 2 为表示根据本发明另一个实施方案的可充电锂电池负极的侧截面视图;

图 3 为表示根据本发明实施例 1 负极的负极活性物质层表面的照片;

图 4 为表示根据本发明实施例 1 负极集流体层表面的照片;

图 5 为表示根据本发明比较例 1 负极的负极活性物质层表面的照片;

30 图 6 为表示根据本发明比较例 1 负极集流体层表面的照片。

优选实施方案的详细说明

现在将详细参考本发明优选实施方案，用附图说明本发明的实施方案，其中全文中相同的参考标号表示相同的组件。为了解释本发明，下面参照附图对实施方案进行说明。

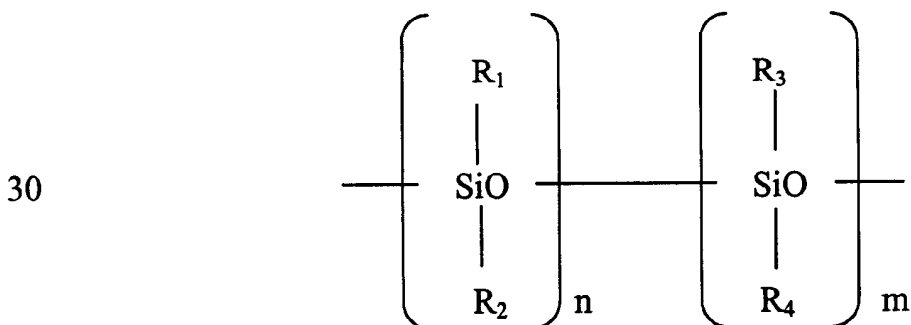
- 5 本发明涉及可充电锂电池的负极。该负极包括保护作为集流体的聚合物层的保护层。保护层避免负极活性物质和集流体之间的反应，这归因于负极活性物质在高温下的高反应活性。

- 10 本发明负极的一个实施方案包括第一聚合物层 1、第二聚合物层 3、金属层 5，以及负极活性物质层 7。该负极的另一个实施例包括第一聚合物层 1，分别在第一聚合物层两侧的两个第二聚合物层 3、3'，在第二聚合物层上的金属层 5、5'以及在金属层上的负极活性物质层 7、7'。图 2 所示的负极除了第二层、金属层以及负极活性物质层成对出现外，与图 1 所示的负极相似。因而，在本说明书中，将不再对图 2 所示的负极做详细说明。

- 15 第二聚合物层 3 设置在第一聚合物层 1 和金属层 5 之间以避免存在于第一聚合物层中的任何未反应单体通过金属层 5 上的孔移动，这种移动会引起未反应单体与负极活性物质之间反应。和仅利用金属层 5 相比，第二聚合物层更有效地避免第一聚合物层 1 和负极活性物质之间的反应。第二聚合物层使得金属层 5 的厚度减小，这样导致淀积温度的降低和淀积时间的减少，因而维持平展的聚合物膜。

- 20 第二聚合物层的厚度优选 0.01-10 μm ，更优选的是 0.02-07.5 μm ，最优选的 0.03-5 μm 。厚度小于 0.01 μm 不能完全地避免未反应单体和负极活性物质之间的反应，厚度大于 10 μm 会导致负极活性物质层太薄，降低能量密度。

- 25 第二聚合物层 3 包括任何材料，只要形成密实层并且在金属层制备期间尤其就高温和高压而言是稳定的材料。其实例是含硅化合物、聚环氧烷、聚烯烃、聚二烯、多氟烃、它们的混合物以及共聚物。通常，可以使用含硅化合物。含硅化合物由通式 1 表示。



- 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 同样地或独立地选自 C_1 - C_{18} 直链烷基、或者支链烷基、环烷基、链烯基、芳基、芳烷基、卤代烷烃、卤代芳基、卤代芳烷基、苯基、硫醇、甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯、环氧基、或者乙烯基醚；以及 n 和 m 是
- 5 1-100,000 的相同或者不同的整数。

含硅化合物是热固性树脂，在高温时不熔化和流动。此外，在热固期间，含硅化合物中形成 Si-O-Si 键，致使该化合物更加耐热。比较高的热固温度减少了热固时间，但是温度要适当控制在不会发生聚合物膜变质的温度范围内。

- 10 可以用涂覆方法如刮刀涂、直接辊涂、逆向辊涂、凹槽辊涂、辊隙涂覆 (gap coating)、喷涂和缝模涂覆，然后干燥如热空气干燥在第一层上形成第二聚合物层。通常使用缝模涂覆或凹槽辊涂，因为它们形成防护剂薄膜。另外，在第一聚合物层上的第二聚合物层可以通过购买商品得到。

- 第一聚合物层可以是承载负极活性物质并且不参与电池反应的聚合物膜，并且代表性地聚合物用金属淀积。聚合物实例包括但不限于聚丙烯、
- 15 聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚烯烃、聚酯、聚缩醛、聚碳酸酯、聚砷、聚氯乙稀、聚乙烯醇或聚乙酸乙烯酯。

- 第一层聚合物层的厚度优选 1-200 μm ，更优选 2-100 μm ，最优选 3-50 μm 。如果第一聚合物层的厚度小于 1 μm ，则很难操作。如果第一聚合物层的厚度
- 20 大于 200 μm ，则因为比较强的应力难以卷绕。通常，电极以显著大于最终所要求的尺寸生产并以卷绕状态贮存。

- 在第一聚合物层 3 上的金属层 5 避免了第一聚合物层 1 和负极活性物质层 7 之间的直接接触。金属层的厚度通常为 1-10,000 μm ，更通常为 5-5,000 μm ，以及最通常为 10-1,000 μm 。如果金属层 5 厚度小于 1 μm ，则并
- 25 不会实现金属层 5 产生的效果。如果金属层 5 的厚度大于 10,000 μm ，则电池能量密度会减少。

金属层 5 通常包括一种选自 Ni、Ti、Cu、Ag、Au、Pt、Fe、Co、Cr、W 或 Mo 的金属，或能和锂形成合金的一种金属，如 Al、Mg、K、Na、Ca、Sr、Ba、Si、Ge、Sb、Pb、In 或 Zn。

- 30 金属层 5 上的负极活性物质层 7 的厚度通常为 1-100 μm ，较通常为 2-80 μm ，更通常为 3-50 μm 。如果负极活性物质层 7 的厚度小于 1 μm ，则电

池容量会降低。如果负极活性物质层 7 的厚度大于 100 μm ，则能量密度会降低。

负极活性物质层 7 包括负极活性物质，其选自能与锂离子反应形成含锂化合物的物质、金属锂或锂合金。

- 5 与锂离子反应形成含锂化合物的物质实例包括但并不局限氧化锡(SnO_2)、硝酸钛或 Si。锂合金包括锂和一种选自 Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Al 或 Sn 的金属的合金。

- 具有本发明负极的可充电电池也包括正极和电解液。正极包括正极活性物质，其包括元素硫(S_8)、硫基化合物或其混合物。硫基化合物选自有机硫化合物或碳硫聚合物($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$: $x=2.5-50$, $n\geq 2$)。可选择地，正极活性物质可以包括可逆嵌入锂的锂化金属氧化物。也就是说，如在相关技术中已知的一样，所有用在可充电锂电池中的正极活性物质都可以在本发明中使用。
- 10

电解液包括电解质盐和有机溶剂。

- 有机溶剂可以是单一溶剂或至少两种成分形成的混合有机溶剂。混合有机溶剂包括至少选自弱极性溶剂组、强极性溶剂组或锂保护溶剂组中的两组的溶剂。
- 15

- 这里所引用的术语“弱极性溶剂”定义为能够溶解元素硫和介电常数小于 15 的溶剂。弱极性溶剂选自芳基化合物、双环醚、脂肪族碳化合物。其中所使用的术语“强极性溶剂”定义为能够溶解多硫锂并且介电常数大于 15 的溶剂。强极性溶剂选自双环碳酸酯化合物、亚砷化合物、内酯化合物、酮化合物、酯化合物、硫酸盐化合物或亚硫酸盐化合物。这里所引用的术语“锂保护溶剂”定义为在锂表面形成良好的保护层，即稳定的固体电解液界面(SEI)层的溶剂，并显示出至少为 50%的循环效率。锂保护溶剂选自饱和醚化合物、不饱和醚化合物或含 N、O 和 S 的杂环化合物。
- 20

- 弱极性溶剂的例子包括二甲苯、二甲氧乙烷、2-甲基四氢呋喃、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、甲苯、二甲基醚、二乙基醚、二甘醇二甲醚或四甘醇二甲醚。
- 25

- 强极性溶剂的例子包括六甲基磷酰三胺、 γ -丁内酯、乙腈、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、N-甲基吡咯烷酮、3-甲基-2-噁唑烷酮、二甲基甲酰胺、环丁砜、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、硫酸二甲酯、乙二醇二乙酸酯、亚硫酸二甲酯或乙二醇亚硫酸酯。
- 30

锂保护溶剂的例子包括四氢呋喃、1, 3-二氧戊环、3, 5-二甲基异噁唑、2, 5-二甲基呋喃、呋喃、2-甲基呋喃、1, 4-二噁烷和 4-甲基二氧戊环。

电解质盐的例子包括三氟甲烷磺酰亚胺锂、三氟甲磺酸锂、高氯酸锂、 LiPF_6 、 LiBF_4 、四烷基化胺盐如四丁基胺四氟硼酸盐(TBABF_4)、室温下为液态的盐例如咪唑onium盐如 1-乙基-3-甲基咪唑onium双-(全氟乙基磺酰基)酰亚胺(EMIBeti)或它们的混合物。

下面的实施例更为详细地对本发明进行说明，但是当然本发明并不受这些实施例的限制。

实施例 1

10 硅树脂组合物(包括 22.5wt%的 Syl-off7900(道康宁公司商标)、2.5%的 Syl-off7922(道康宁公司商标)和 75%的水)通过迈尔刮条涂覆方法被覆在厚度为 $25\mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二酯膜上，然后在 180°C 的烘干炉中烘干 2 分钟，制得涂覆有厚度为 $0.3\mu\text{m}$ 的第二聚合物层的聚对苯二甲酸乙二酯膜。

在该聚对苯二甲酸乙二酯膜上所涂覆的第二聚合物层上淀积铜，铜层的厚度控制在 $3000\text{ \AA}$ 。此后，在铜层上淀积厚度为 $1\mu\text{m}$ 的锂金属以制得负极。

使最终制得的负极在真空中 100°C 保持 3 小时，以测定第二聚合物层的作用，第二聚合物层避免高温下锂金属和聚对苯二甲酸乙二酯膜之间反应。该温度设置为 100°C 以模拟在高压下的大规模电极生产环境。图 3 和 4 分别表示锂金属表面和聚对苯二甲酸乙二酯膜的侧面照片。正如图 3 和 4 所示，20 锂金属的表面和聚对苯二甲酸乙二酯膜的侧面并没有褪色。这些结果表明硅树脂第二聚合物层避免了锂金属和聚对苯二甲酸乙二酯膜之间的反应。

实施例 2

采用与实施例 1 相同的方法制备和评价负极，除了将厚度为 $1000\text{ \AA}$ 铜层淀积在涂覆有厚度为 $25\mu\text{m}$ 聚对苯二甲酸乙二酯膜的第二聚合物层上。25 锂金属的表面和聚对苯二甲酸乙二酯膜的侧面并没有褪色。

比较例 1

将铜直接淀积在厚度为 $25\mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二酯膜上。在此时，铜层的厚度控制在 $1500\text{ \AA}$ 。此后，在铜层上淀积厚度为 $1\mu\text{m}$ 的锂金属以制得负极。

30 使得到的负极在真空中 100°C 保持 3 小时，以确定缺少第二聚合物层的影响。图 5 和 6 分别表示锂金属表面和聚对苯二甲酸乙二酯膜的侧面照片。

正如图 5 和 6 所示, 锂金属的表面部分红色褪色并且聚对苯二甲酸乙二酯膜变黑。这些结果表明由于锂离子移动穿过厚度为 1500 Å 的铜层, 锂金属和聚对苯二甲酸乙二酯膜之间发生了反应。

比较例 2

- 5 采用与比较例 1 相同的方法制备和评价负极, 除了将厚度为 2000 Å 铜层淀积在厚度为 25 μm 无涂覆的聚对苯二甲酸乙二酯膜上。

比较例 3

采用与比较例 1 相同的方法制备和检测负极, 除了将厚度为 3000 Å 铜层淀积在厚度为 25 μm 无涂覆的聚对苯二甲酸乙二酯膜上。

- 10 将根据实施例 1 和 2 和比较例 1-3 的负极在 100℃ 保持 3 小时之后负极的锂金属表面和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜侧面的颜色变化列在表 1。

表 1

		颜色变化*	
		锂金属层 表面	PET 膜 侧面
比较例 1	PET(25μm)/ Cu(1500 Å)/Li(1 μm)	×	×
比较例 2	PET(25μm)/ Cu(2000 Å)/Li(1 μm)	O	△
比较例 3	PET(25μm)/ Cu(3000 Å)/Li(1 μm)	ε	O
实施例 1	PET(25μm)/ 硅(0.3μm), Cu(3500 Å)/Li(1 μm)	ε	ε
实施例 2	PET(25μm)/ 硅(0.3μm), Cu(1000 Å)/Li(1 μm)	ε	ε

*颜色变化程度: 最差(×), 差(△), 好(O), 最好(ε)

- 15 如表 1 所示, 根据实施例 1 和 2 的负极比常规的铜层薄, 并没有褪色, 但是根据比较例 3 的负极, 表示 PET 膜的侧面褪色。此外, 根据比较例 1 和 2 的负极比常规铜层薄, 在锂金属表面和 PET 膜侧面都褪色了。

- 20 使用根据实施例 1 和比较例 1 的负极, 通过一般生产方法制备锂-硫盒式电池。正极由在异丙醇溶剂中混合 60wt% 的元素硫(S₈)正极活性物质、20wt% 的碳导电剂和 20wt% 的聚乙烯吡咯烷酮粘结剂制得正极活性物质浆料, 并且将浆料涂覆在经碳涂覆的 Al 集流体上, 接下来在室温干燥 2 个小时并进一步在 50℃ 干燥 12 个小时。正极尺寸为 25mm×50mm。电池是比硬币电池具有更高容量的测试电池。作为电解液, 使用二甲氧基乙烷和 1, 3-二氧戊环(体积比 80: 20)的混合溶剂中的 1M LiN(SO₂CF₃)₂。

电池在 0.2C 充电以及在 0.5C 放电，测定容量和循环寿命性能。结果列于表 2。

表 2

	首次循环的容量 (mAh/g)	第 20 次循环的容 量(mAh/g)	第 20 次循环的循 环寿命(%)
比较例 1	830	736	88.7
实施例 1	834	826	99.0

- 5 从表 2 中可以明显看出，根据实施例 1 的电池具有与比较例 1 电池相当的容量，但是比较而言，其具有显著改善的循环寿命。

虽然已经示出并说明了本发明的几个实施方案，但是本领域的技术人员会意识到在不脱离本发明的原则和精神下，可以对这些实施方案进行改变，本发明的范围限定在权利要求书及其等同物中。

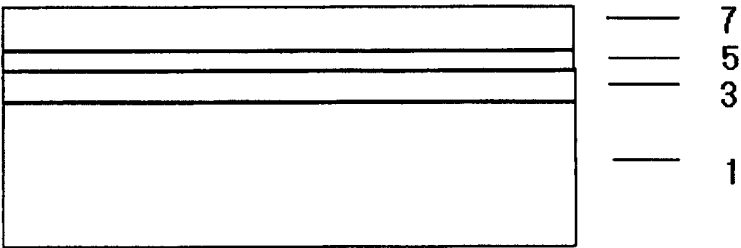


图 1

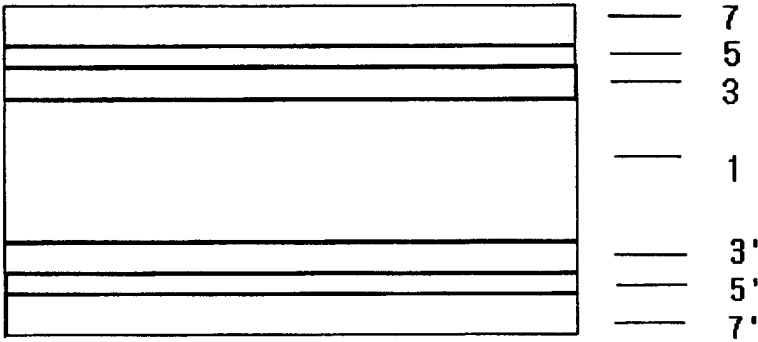


图 2

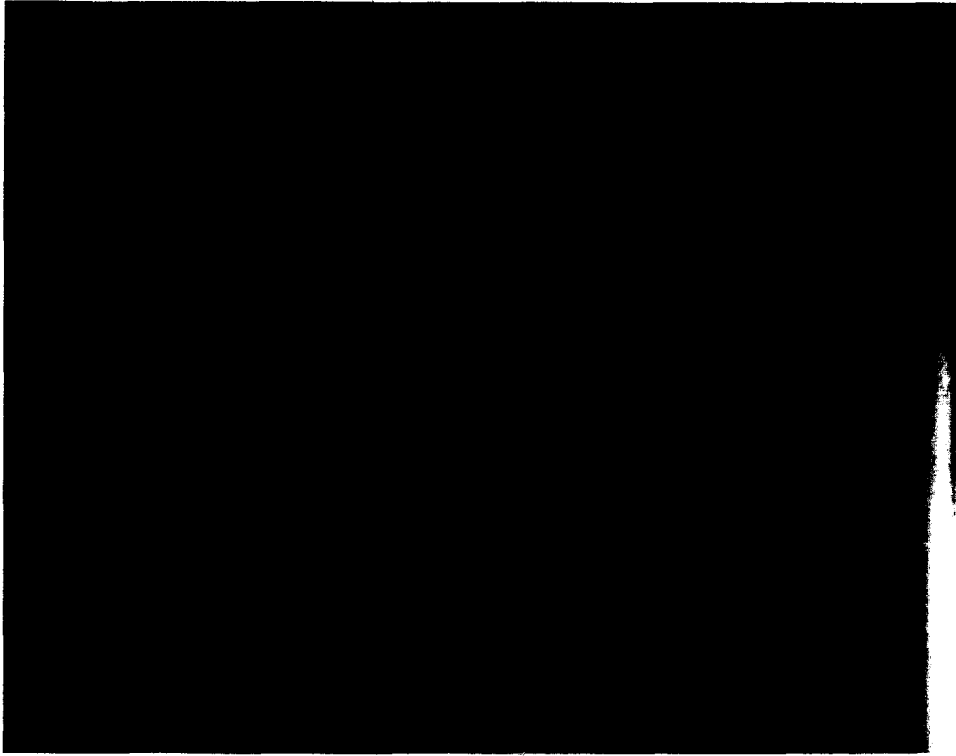


图 3



图 4



图 5

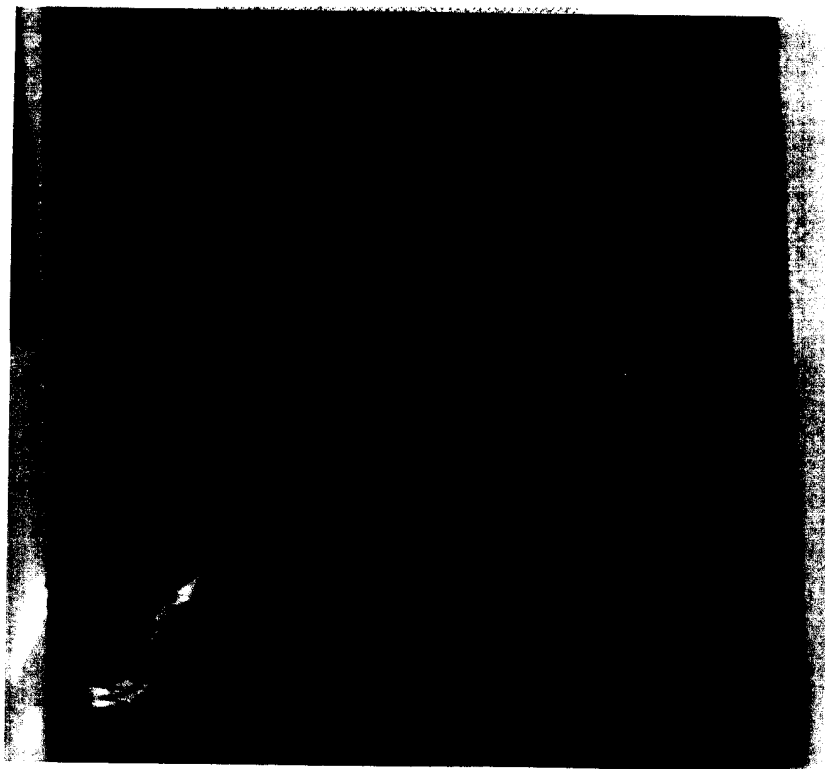


图 6