



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 111406339 B

(45) 授权公告日 2023. 07. 04

(21) 申请号 201980005948.7	(73) 专利权人 株式会社LG新能源
(22) 申请日 2019.02.01	地址 韩国首尔
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 111406339 A	(72) 发明人 申元景 安庆昊 李哲行
(43) 申请公布日 2020.07.10	(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司 11006
(30) 优先权数据 10-2018-0016527 2018.02.09 KR	专利代理师 徐金国
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2020.05.25	(51) Int.Cl. H01M 10/056 (2006.01) H01M 10/0565 (2006.01) H01M 10/052 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/KR2019/001477 2019.02.01	(56) 对比文件 CN 104380516 A, 2015.02.25 KR 20110087880 A, 2011.08.03
(87) PCT国际申请的公布数据 W02019/156460 KO 2019.08.15	审查员 李明

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

固体聚合物电解质和包含该固体聚合物电解质的锂二次电池

(57) 摘要

本发明涉及一种固体聚合物电解质和一种包括所述固体聚合物电解质的锂二次电池,该固体聚合物电解质包括由包含烯键式不饱和基的无机纤维形成的多孔基板;结合至所述无机纤维且包含聚合物网络的聚合物化合物,在所述聚合物网络中,包含(甲基)丙烯酸酯基的低聚物以三维结构进行结合;以及锂盐。

1. 一种固体聚合物电解质, 包括:

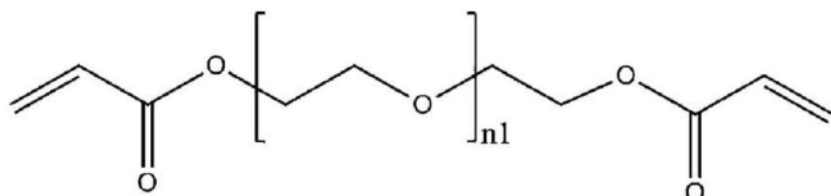
由包含烯键式不饱和基的无机纤维形成的多孔基板;

结合至所述无机纤维且包含聚合物网络的聚合物化合物, 在所述聚合物网络中, 包含(甲基)丙烯酸酯基的低聚物以三维结构进行结合; 以及

锂盐;

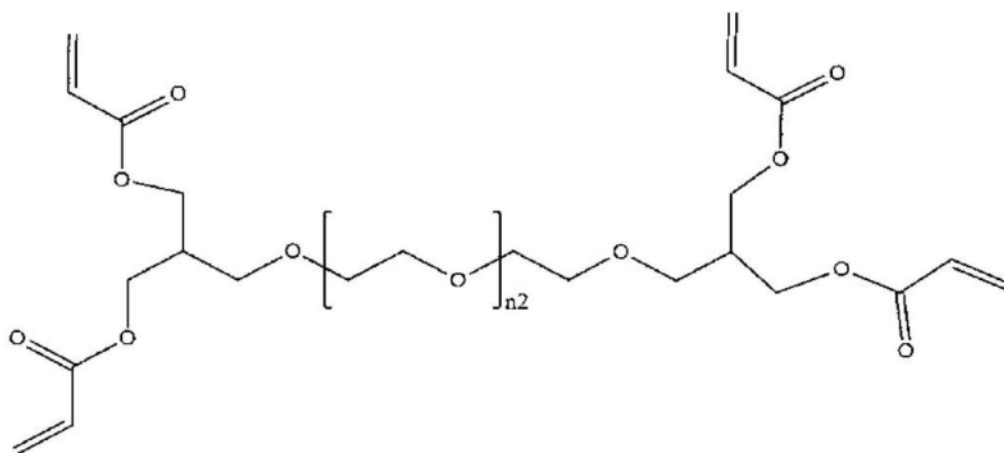
其中所述低聚物包括选自由式1-1至式1-5表示的化合物中的至少一者:

[式1-1]



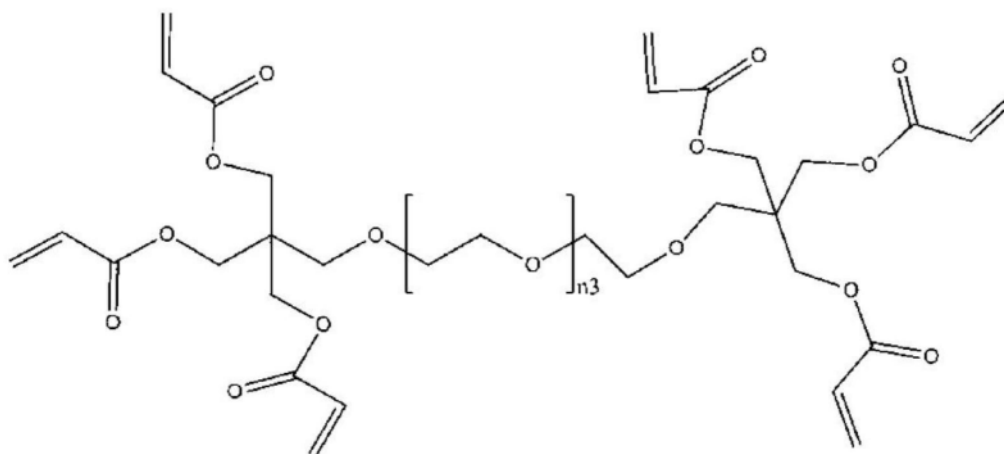
在式1-1中,  $n_1$  是1至2,000;

[式1-2]



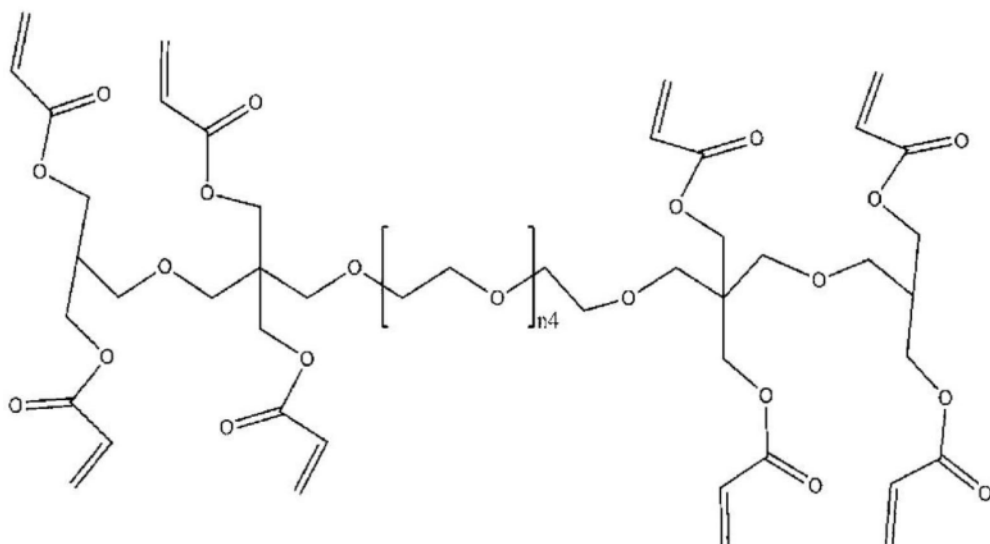
在式1-2中,  $n_2$  是1至2,000;

[式1-3]

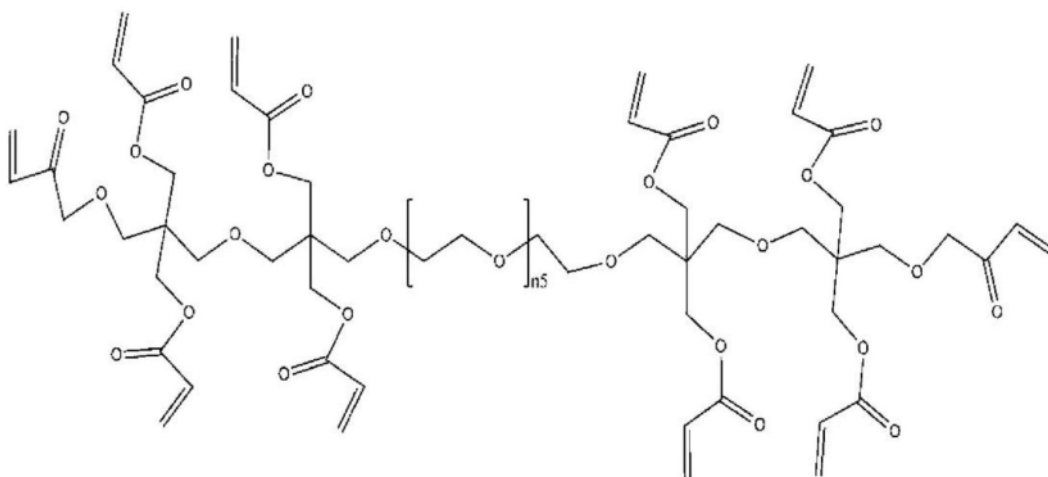


在式1-3中,  $n_3$  是1至2,000;

[式1-4]



在式1-4中,所述 $n_4$ 是1至2,000;[式1-5]



在式1-5中,所述 $n_5$ 是1至2,000。

2.如权利要求1所述的固体聚合物电解质,其中所述烯键式不饱和基是选自由乙烯基、丙烯酰氧基、和甲基丙烯酰氧基组成的群组中的至少一者。

3.如权利要求1所述的固体聚合物电解质,其中所述低聚物进一步包含氧烷撑基。

4.如权利要求1所述的固体聚合物电解质,其中所述无机纤维的直径是 $0.01\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。

5.如权利要求1所述的固体聚合物电解质,其中所述多孔基板的厚度是 $1\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 。

6.如权利要求1所述的固体聚合物电解质,其中所述多孔基板的孔隙度是10%至80%。

7.一种制备权利要求1所述的固体聚合物电解质的方法,所述方法包括:

通过将包含(甲基)丙烯酸酯基的低聚物和锂盐溶解在溶剂中来制备聚合物电解质组合物;

用所述聚合物电解质组合物涂布由包含烯键式不饱和基的无机纤维形成的多孔基板;以及

将经涂布的多孔基板进行干燥然后进行固化。

8.一种锂二次电池,包括根据权利要求1所述的固体聚合物电解质。

## 固体聚合物电解质和包含该固体聚合物电解质的锂二次电池

### 技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2018年2月9日在韩国知识产权局提交的10-2018-0016527的权益，通过引用将上述专利申请的公开内容作为整体结合在此。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及一种固体聚合物电解质和一种包含所述固体聚合物电解质的锂二次电池，且更具体地，涉及一种包括了由包含烯键式不饱和基的无机纤维形成的多孔基板的固体聚合物电解质以及一种包含所述固体聚合物电解质的锂二次电池。

### 背景技术

[0004] 随着移动装置的技术进步以及对移动装置需求的增加，对于作为能源的二次电池的需求已迅速增加。在这些二次电池中，具有高的能量密度和操作电位、长循环寿命、以及低自放电率的锂二次电池已商品化且广泛使用。

[0005] 近年来，为了克服液体电解质的稳定性问题，使用固体电解质的锂二次电池受到关注。

[0006] 一般而言，固体电解质包含由聚环氧乙烷(PEO)系列、聚醋酸乙烯酯(PVA, polyvinyl acetate)、聚乙烯亚胺(PEI, polyethyleneimine)、聚偏二氟乙烯(PVDF)系列、聚丙烯腈(PAN)系列、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)系列、或它们的共聚物构成的聚合物化合物作为其主要组分。

[0007] 此外，仅由聚合物构成的固体聚合物电解质具有显著低的机械性质，因而常常与无机材料一起使用而非单独地使用聚合物。然而，使用无机材料可能严重干扰锂离子的移动，从而离子电导率可能降低，并且当无机材料和有机聚合物化合物混合时，形成了界面电阻，从而电池性能可能劣化。

[0008] (专利文献1)韩国专利待审公开第10-2012-0139058号。

### 发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 本发明的一个方面提供一种固体聚合物电解质，通过使用由能够结合至聚合物化合物的无机纤维形成的多孔基板，所述固体聚合物电解质能够在将离子电导率维持在预定水平或更高水平的同时改善高温安全性和机械性能，以及提供一种包含所述固体聚合物电解质的锂二次电池。

[0011] 技术方案

[0012] 根据本发明的一个方面，提供一种固体聚合物电解质，包括：由包含烯键式不饱和基的无机纤维形成的多孔基板；结合至所述无机纤维且包含聚合物网络的聚合物化合物，在所述聚合物网络中，包含(甲基)丙烯酸酯基的低聚物以三维结构进行结合；以及锂盐。

[0013] 此时，所述烯键式不饱和基可以是选自由乙烯基、丙烯酰氧基、和甲基丙烯酰氧基

组成的群组中的至少一者。

[0014] 根据本发明的另一方面,提供一种制备固体聚合物电解质的方法,所述方法包括:通过将包含(甲基)丙烯酸酯基的低聚物和锂盐溶解在溶剂中来制备聚合物电解质组合物;用所述聚合物电解质组合物涂布由包含烯键式不饱和基的无机纤维形成的多孔基板;以及将经涂布的多孔基板进行干燥然后进行固化。

[0015] 根据本发明的又一方面,提供一种包括所述固体聚合物电解质的锂二次电池。

[0016] 有益效果

[0017] 根据本发明的固体聚合物电解质使用纤维形式的无机材料以改善固体聚合物电解质中的锂离子的移动率,并因此可改善离子电导率。

[0018] 此外,根据本发明的无机纤维包含烯键式不饱和基,由此对于有机聚合物化合物具有高的结合力。因此,当与无机材料和有机聚合物化合物仅被简单地混合并使用的情况相比时,在无机材料和有机聚合物化合物之间的界面处的电阻形成被降至最低,从而可改善高温安全性并且可改善电池的机械性质。

[0019] 最佳实施方式

[0020] 在下文中,将更详细地描述本发明。

[0021] 将理解的是,在说明书和权利要求书中使用的词语或术语不应解读为具有在通常使用的词典中定义的含义。还将理解的是,基于发明人为了最佳解释本发明而可以合适地定义这些词语或术语的含义的原则,这些词语或术语应当解读为具有与在相关技术的语境和本发明的技术构思中它们的含义相一致的含义。

[0022] 本文使用的专门用语仅仅出于描述具体的示例性实施方式的目的而非意在限制本发明。单数形式的术语可包括复数形式,除非上下文另有明确说明。

[0023] 将进一步理解的是,当在本说明书中使用术语“包含”、“包括”或者“具有”时,具体说明了所述特征、数量、步骤、元件、或它们的组合的存在,但并不排除存在或添加一个或多个其他特征、数量、步骤、元件、或它们的组合。

[0024] 此外,除非在本发明中另有说明,“\*”指在相同或者不同的原子或化学式的末端或化学式之间连接的部分。

[0025] 在本说明书中,重均分子量可指通过凝胶渗透色谱法(GPC,Gel Permeation Chromatograph)测量的标准聚苯乙烯的转换值,并且除非另有说明,分子量可指重均分子量。此时,重均分子量可通过凝胶渗透色谱法(Gel Permeation Chromatography:GPC)来测量。例如,制备预定浓度的样品试样,然后稳定GPC测量系统Alliance 4装置。当该装置稳定时,将标准试样和样品试样注入该装置中以获得色谱图,并根据分析方法计算重均分子量(系统:Alliance 4;色谱柱:Ultrahydrogel Linear×2;洗脱剂:0.1M NaNO<sub>3</sub> pH 7.0磷酸盐缓冲液;流速:0.1mL/min;温度:40℃;注入:100μm)。

[0026] <固体聚合物电解质>

[0027] 根据本发明的固体聚合物电解质包括多孔基板、聚合物化合物、以及锂盐。

[0028] 多孔基板由包含烯键式不饱和基的无机纤维形成。

[0029] 在通常使用的液体电解质的情况下,极其可能电极材料退化以及有机溶剂挥发,并且还可能存在因电池自身内以及其周围中的温度上升而导致的例如热生成、着火、以及诸如此类的安全性问题。因此,近来已进行有关固体聚合物电解质的研究。

[0030] 此外,在固体聚合物电解质的情况下,仅由聚合物化合物构成的固体聚合物电解质具有显著低的机械性质,因而常常与无机材料一起使用。此时,通过将无机颗粒分散在聚合物化合物中来制备固体聚合物电解质。然而,无机颗粒对于有机聚合物化合物具有弱的结合力,从而无机颗粒相互间团聚或分离。

[0031] 除此之外,当将无机颗粒和诸如组成聚合物化合物的低聚物之类的有机化合物进行物理混合时,有机化合物和无机颗粒并未完全结合,从而可能存在锂离子难以在未结合的有机化合物和无机颗粒之间移动的空间(无效区(dead space))。因此,一直存在以下问题:由于锂离子的移动可能受阻而使离子电导率低下、和由于无机颗粒和有机化合物之间可能生成额外的界面电阻而使电池性能劣化。

[0032] 为了克服这些限制,本发明使用由无机纤维而非无机颗粒形成的多孔基板,从而防止了无机材料的分离并抑制了锂离子移动的阻碍,从而可改善离子电导率。

[0033] 除此之外,本发明的由无机纤维形成的多孔基板在无机纤维的表面上进一步包括烯键式不饱和基,并因此,可通过聚合反应而与构成聚合物化合物的低聚物直接结合。因此,在聚合物化合物和无机材料之间可能生成的界面电阻被最小化,从而可改善电池的性能。

[0034] 无机纤维(fiber)可包括本领域中通常使用的无机材料。例如,无机纤维可包括选自由Si、Al、Ti、Zr、Sn、Ce、Mg、Ca、Zn、Y、Pb、Ba、Hf、和Sr组成的群组中的至少一种元素,且优选地,可包括选自由Si、Al、Ti、和Zr组成的群组中的至少一种元素。

[0035] 更具体而言,无机纤维的实例可包括 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT)、 $\text{Pb}_{(1-a)}\text{La}_a\text{Zr}_{(1-b)}\text{Ti}_b\text{O}_3$  ( $0 \leq a \leq 1, 0 \leq b \leq 1$ , PLZT)、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT)、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{HfO}_2$  (氧化铪, hafnia)、和 $\text{SrTiO}_3$ , 并且以上列出的无机材料的特征在于其物理性质即使在 $200^\circ\text{C}$ 或更高的高温下也不会改变。更优选地,无机纤维可包括选自由 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、和 $\text{ZrO}_2$ 组成的群组中的至少一种无机材料。

[0036] 此外,无机纤维的直径可以是 $0.01\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 、优选 $0.01\mu\text{m}$ 至 $9\mu\text{m}$ 、更优选 $0.01\mu\text{m}$ 至 $8\mu\text{m}$ 。当无机纤维的直径在以上范围内时,由无机纤维形成的多孔基板的厚度可受控,从而可以防止电池的能量密度降低并改善多孔基板的机械性质。此外,可利用诸如场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)之类的装置通过观测无机纤维来测量无机纤维的直径。

[0037] 此外,为了改善无机纤维和聚合物化合物之间的界面粘附力,可利用包含烯键式不饱和基的偶联剂(coupling agent)使烯键式不饱和基位于无机纤维的内部或表面上。此时,包含烯键式不饱和基的偶联剂可直接地用于无机纤维中、或者包含烯键式不饱和基的偶联剂可在用无机纤维形成多孔基板之后再使用。

[0038] 具体而言,烯键式不饱和基可包括选自由乙烯基、丙烯酰氧基、和甲基丙烯酰氧基组成的群组中的至少一者。

[0039] 典型地,作为包含烯键式不饱和基的偶联剂,可使用硅烷类化合物。例如,可使用甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷、以及诸如此类。然而,偶联剂的类型不限于以上列出的化合物。

[0040] 此外,由无机纤维形成的多孔基板可以通过使用无机纤维制造的片或无纺布,并充当根据本发明的固体聚合物电解质的骨架(back bone)。

[0041] 例如,多孔基板可通过以下方法来制造。然而,本发明不限于以下制造方法。

[0042] 首先,将熔融无机纤维组合物通过由数千个微孔构成的衬套(bushing)装置挤出。在此之后,该挤出的无机纤维组合物被卷绕装置拉伸并同时在空气中迅速淬灭以制造成具有待制造的直径的无机纤维。所制造的无机纤维然后经历涂布工序(上浆工序,sizing)、卷绕工序、和后处理工序、以及选择性地经历诸如此类的工序,以制造成诸如片或无纺布之类的各种形式的多孔基板。

[0043] 多孔基板的厚度可以是1 $\mu\text{m}$ 至200 $\mu\text{m}$ 、优选5 $\mu\text{m}$ 至200 $\mu\text{m}$ 、更优选10 $\mu\text{m}$ 至200 $\mu\text{m}$ 。当多孔基板的厚度在以上范围内时,可抑制正极和负极的短路,并且可通过将锂离子的移动率保持在预定水平或更高水平来改善电池的性能。

[0044] 多孔基板的孔隙度可以是10%至80%、优选15%至80%、更优选10%至80%。利用作为测量透气性能的指标的Gurley值(gurley value)来测量多孔基板的孔隙度。Gurley值是基于当在均匀压力下气流(100 $\text{cm}^3$ )通过标准面积时耗费的时间测量的指数。当孔隙度在以上范围内时,固体聚合物电解质的机械性质较高,并且可改善锂离子电导率。

[0045] 接下来,将描述聚合物化合物。聚合物化合物结合至无机纤维且包括聚合物网络,在所述聚合物网络中,包含(甲基)丙烯酸酯基的低聚物以三维结构进行结合。

[0046] 例如,所述低聚物可进一步包含氧烷撑基。具体而言,所述低聚物由以下式1表示。

[0047] [式1]

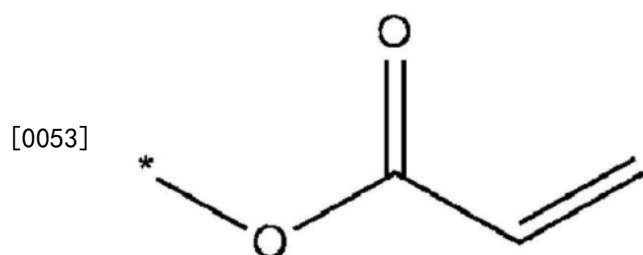
[0048] A-B-A'

[0049] 在式1中,A和A'各自独立地是包含(甲基)丙烯酸酯基的单元,B是包含氧烷撑基的单元。

[0050] 具体而言,单元A和单元A'是包含(甲基)丙烯酸酯基的单元,从而低聚物可以以三维结构进行结合以便形成聚合物网络。单元A和单元A'可衍生自包括单官能化的或多官能化的(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸的单体。

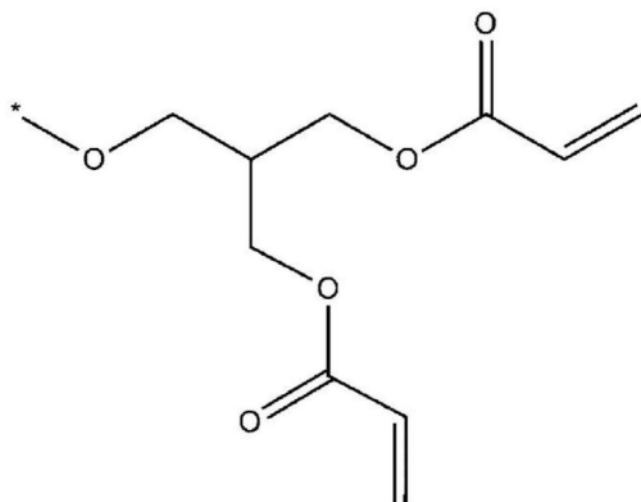
[0051] 例如,单元A和单元A'可各自独立地包含由以下式A-1至式A-5表示的单元中的至少一者。

[0052] [式A-1]



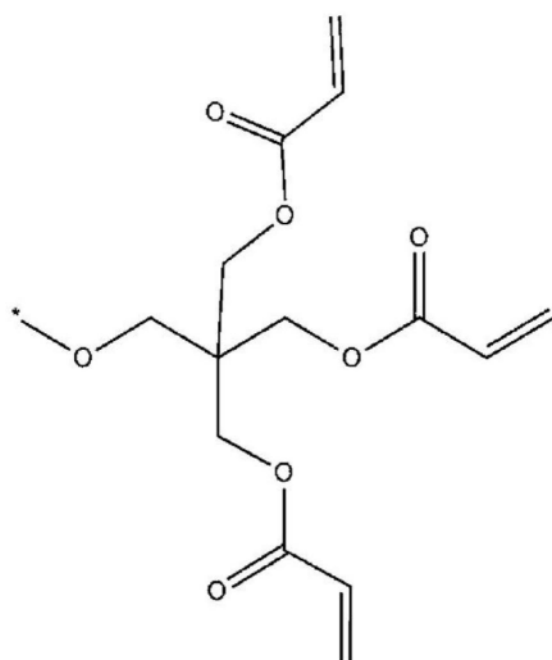
[0054] [式A-2]

[0055]



[0056] [式A-3]

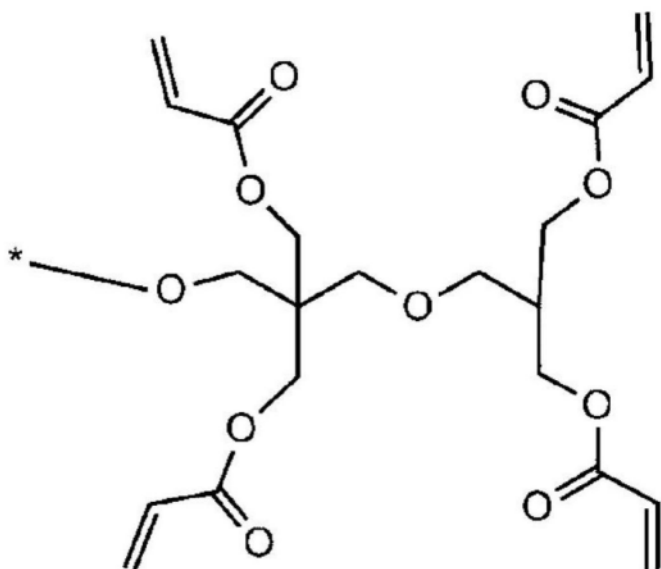
[0057]



[0058] [式A-4]

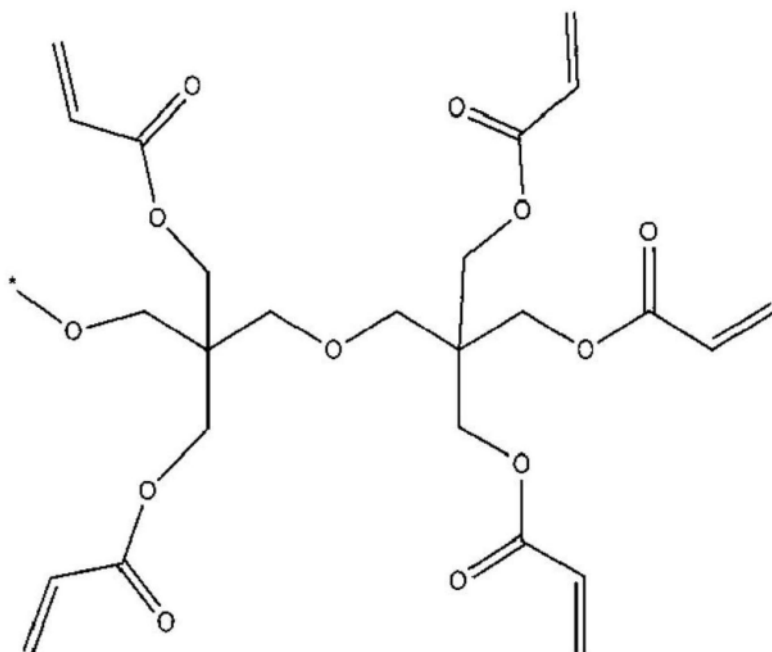


[0059]



[0060] [式A-5]

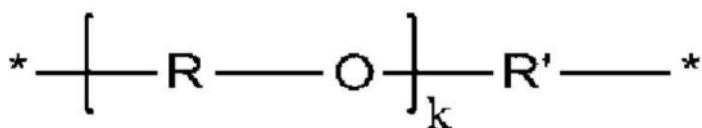
[0061]



[0062] 单元B可包括由式B-1表示的单元。

[0063] [式B-1]

[0064]



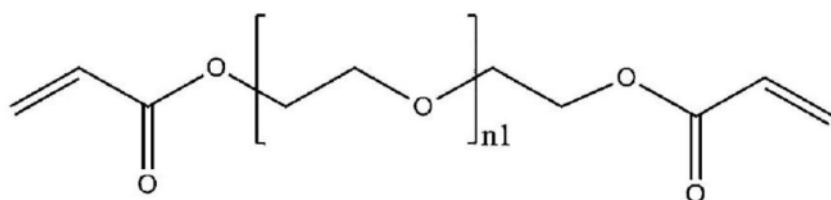
[0065] 在式B-1中,R和R'各自独立地是取代的或未取代的直链型或支链型具有1至10个碳原子的烷撑基,且k是1至30的整数。

[0066] 在另一实例中,在式B-1中,R和R'可各自独立地是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CHCH}_3\text{CH}_2-$ 。

[0067] 例如,根据本发明的一个实施方式,形成聚合物网络的低聚物可以是选自由以下式1-1至式1-5组成的群组中的至少一种化合物。

[0068] [式1-1]

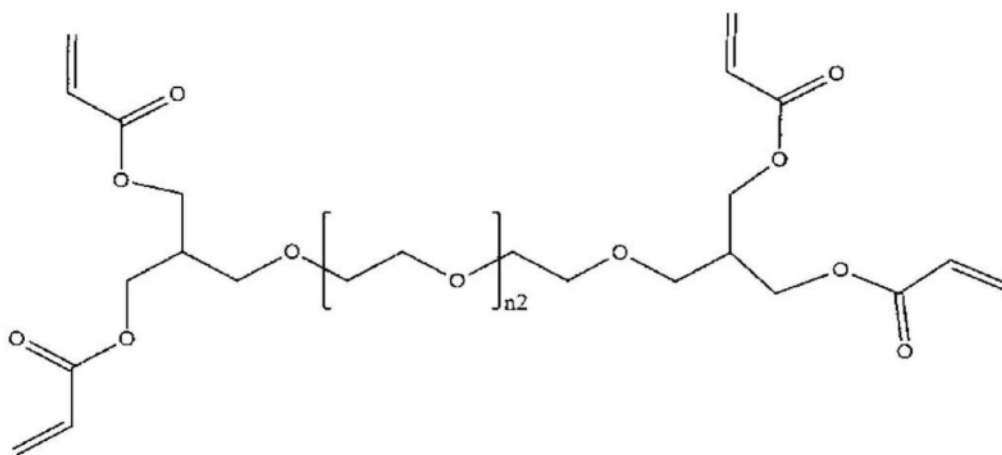
[0069]



[0070]

[式1-2]

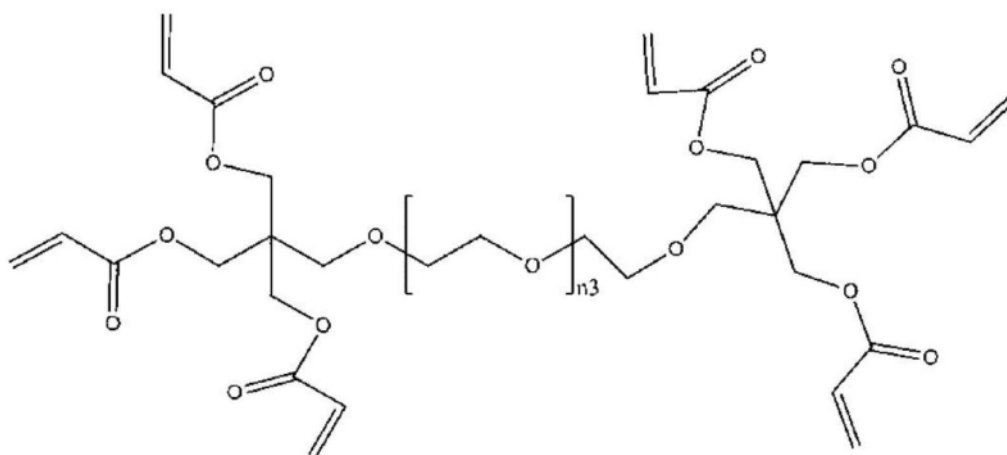
[0071]



[0072]

[式1-3]

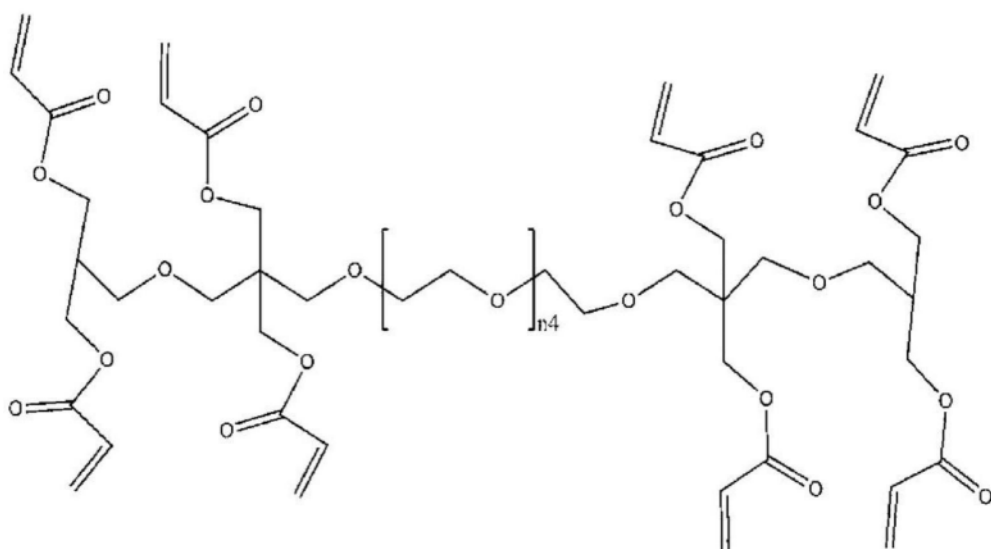
[0073]



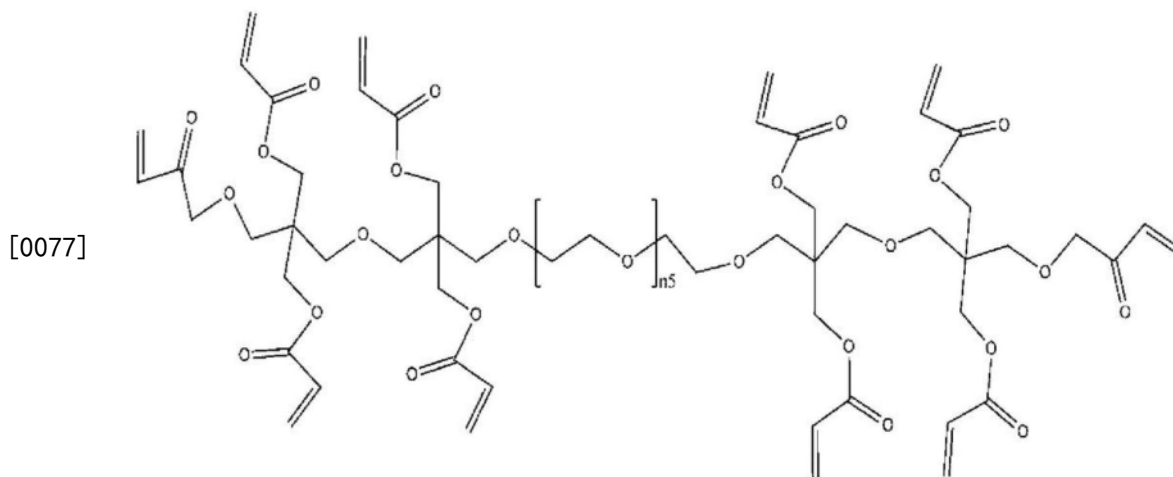
[0074]

[式1-4]

[0075]



[0076] [式1-5]



[0078] 在式1-1至式1-5中,  $n_1$ 至 $n_5$ 各自独立地是1至2,000的整数、优选1至1,500的整数、且更优选1至1,000的整数。

[0079] 根据本发明的低聚物可具有约1,000至100,000、优选1,000至70,000、更优选1,000至50,000的重均分子量。当低聚物的重均分子量在以上范围内时,改善了包括由低聚物形成的聚合物网络在内的固体聚合物电解质的机械性质,并也可改善锂离子电导率。

[0080] <固体聚合物电解质的制备>

[0081] 接下来,将描述根据本发明的固体聚合物电解质的制备方法。所述制备方法包括(1)制备聚合物电解质组合物,(2)用所述聚合物电解质组合物涂布多孔基板,以及(3)固化经涂布的所述多孔基板。

[0082] (1) 聚合物电解质组合物的制备

[0083] 可通过将包含(甲基)丙烯酸酯基的低聚物和锂盐与溶剂、聚合引发剂等进行混合来制备聚合物电解质组合物。

[0084] 此时,基于100重量份聚合物电解质组合物中的除溶剂之外的固体,低聚物可以以60重量份至95重量份、更优选65重量份至95重量份的量被包括。当低聚物以以上范围被包括时,可改善固体聚合物电解质的机械性质,并且可将锂离子迁移性质保持在预定水平或更高水平。低聚物的其他描述与以上描述的那些相同,因此将被省略。

[0085] 可没有特别限制地使用任何锂盐,只要它是在用于锂二次电池的电解质中通常使用的即可。例如,锂盐可包括 $\text{Li}^+$ 作为正离子,并可包括选自 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{AlO}_4^-$ 、 $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ 、 $\text{BCl}_4\text{O}_8^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{F}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、和 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 组成的群组中的至少一者作为负离子。当需要时,锂盐可包括单一材料、或者两种或更多种材料的混合物。锂盐的含量可在通常可用的范围内进行合适地调整。

[0086] 溶剂没有特别地限制,可使用四氢呋喃(THF)、乙腈、N-甲基-2-吡咯烷酮(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)、丙酮、以及诸如此类。

[0087] 聚合引发剂可用是本领域已知的任何典型的聚合引发剂,并且可以是选自偶氮基化合物、过氧化物基化合物、或它们的混合物组成的群组中的至少一者。

[0088] 例如,聚合引发剂可以是有机过氧化物或氢过氧化物,诸如过氧化苯甲酰

(benzoyl peroxide)、过氧化乙酰(acetyl peroxide)、过氧化二月桂酰(dilauryl peroxide)、二叔丁基过氧化物(di-tert-butyl peroxide)、叔丁基过氧-2-乙基己酸酯(t-butyl peroxy-2-ethyl-hexanoate)、过氧化氢异丙苯(cumyl hydroperoxide)、和过氧化氢(hydrogen peroxide),或者是选自2,2'-偶氮双(2-氰基丁烷)、二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)、2,2'-偶氮双(甲基丁腈)、2,2'-偶氮双(异丁腈)(AIBN;2,2'-Azobis(iso-butyronitrile))、和2,2'-偶氮双二甲基戊腈(AMVN;2,2'-Azobisdimethyl-Valeronitrile)组成的群组中的至少一种偶氮化合物,但不限于此。

[0089] 基于100重量份低聚物,聚合引发剂可以以0.01重量份至10重量份、更优选0.01重量份至5重量份的量被包括。当聚合引发剂以上述范围被包括时,聚合物化合物的分子量可受控以保持固体聚合物电解质的机械形状恒定。

[0090] (2) 多孔基板的涂布

[0091] 接下来,将描述涂布多孔基板的步骤。

[0092] 首先,将构成多孔基板的无机纤维用包含烯键式不饱和基的偶联剂进行处理,从而该无机纤维包含烯键式不饱和基。更具体而言,将由无机纤维形成的多孔基板浸渍在溶解有用烯键式不饱和基取代的偶联剂的溶液中,以将构成多孔基板的无机纤维与偶联剂进行结合。当偶联剂进行结合时,利用偶联剂作为媒介,无机纤维和偶联剂中所包含的烯键式不饱和基被连接起来,从而可将烯键式不饱和基位于多孔基板的内部或表面上。

[0093] 在此之后,将由包含烯键式不饱和基的无机纤维所形成的多孔基板用聚合物电解质组合物进行涂布。

[0094] 涂布方法不限于特定的方法,可使用诸如浸渍、狭缝涂布(slot die)、凹面涂布、旋涂、喷涂、辊式涂布、幕涂、挤出、浇铸、丝网印刷、或喷墨印刷之类的任何已知涂布方法。

[0095] 随着多孔基板经历涂布聚合物电解质组合物的步骤,位于多孔基板内部或表面上的烯键式不饱和基与低聚物反应,并因此,多孔基板与低聚物进行结合。多孔基板、聚合物电解质组合物、和偶联剂与以上描述的那些相同,因此其描述将被省略。

[0096] (3) 涂布的多孔基板的固化

[0097] 最后,将描述将涂布的多孔基板进行干燥然后进行固化的步骤。

[0098] 即使在使用聚合物电解质组合物涂布多孔基板时,聚合物电解质组合物中所包含的低聚物和构成多孔基板的无机纤维也不能仅在这种状态下进行结合。因此,应执行固化步骤,使得无机纤维中所包含的烯键式不饱和基和低聚物中所包含的(甲基)丙烯酸酯基通过自由基聚合反应然后通过交联反应进行结合。

[0099] 藉由UV照射E-BEAM、伽马射线、室温/高温老化工序、以及诸如此类,通过低聚物之间的交联反应和通过低聚物和无机纤维之间的交联反应两者,可在低聚物和无机纤维之间形成三维结构的网络的同时执行固化步骤。

[0100] <锂二次电池>

[0101] 接下来,将描述根据本发明的锂二次电池。根据本发明又一实施方式的锂二次电池包括正极、负极、和所述固体聚合物电解质。具体而言,固体聚合物电解质可通过被涂布在电极或多孔基板上制备并被引入,或者可以自立式(free standing)的形式插置于正极和负极之间。自立式固体聚合物电解质并不是通过将构成电解质的固体聚合物涂布在电极或者多孔基板上并固化该固体聚合物而形成成为固体形式,而是在插置于电池内之前通过

交联反应被固化的以膜形式存在的固体聚合物电解质。

[0102] 可通过将包括正极活性材料、粘合剂、导电剂、和溶剂在内的正极活性材料浆料涂布在正极集电器上来制备正极。

[0103] 正极集电器通常具有 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的厚度,且没有特别的限制,只要它具有导电性且不会在电池内导致化学变化即可。例如,可使用不锈钢、铝、镍、钛、烧制碳、或用碳、镍、钛、银、以及诸如此类中的一者进行表面处理的铝或不锈钢。

[0104] 正极活性材料是能够可逆地嵌入和脱嵌锂的化合物,且具体而言,可包括包含一种或多种诸如钴、锰、镍、或铝之类的金属、和锂的锂复合金属氧化物。更具体而言,锂复合金属氧化物可以是锂锰基氧化物(例如, $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等)、锂钴基氧化物(例如, $\text{LiCoO}_2$ 等)、锂镍基氧化物(例如, $\text{LiNiO}_2$ 等)、锂镍锰基氧化物(例如, $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Mn}_{Y1}\text{O}_2$ (其中 $0<Y1<1$ )、 $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Ni}_{Z1}\text{O}_4$ (其中 $0<Z1<2$ )等)、锂镍钴基氧化物(例如, $\text{LiNi}_{1-Y2}\text{Co}_{Y2}\text{O}_2$ (其中 $0<Y2<1$ )等)、锂锰钴基氧化物(例如, $\text{LiCo}_{1-Y3}\text{Mn}_{Y3}\text{O}_2$ (其中 $0<Y3<1$ )、 $\text{LiMn}_{2-Z2}\text{Co}_{Z2}\text{O}_4$ (其中 $0<Z2<2$ )等)、锂镍锰钴基氧化物(例如, $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ (其中 $0<p1<1, 0<q1<1, 0<r1<1, p1+q1+r1=1$ )、或 $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (其中 $0<p2<2, 0<q2<2, 0<r2<2, p2+q2+r2=2$ )等)、或锂镍钴过渡金属(M)氧化物(例如, $\text{Li}(\text{Ni}_{p3}\text{Co}_{q3}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{s1})\text{O}_2$ (其中M选自由Al、Fe、V、Cr、Ti、Ta、Mg、和Mo组成的群组,且 $p3, q3, r3$ 、和 $s1$ 各自是独立元素的原子分数,其中 $0<p3<1, 0<q3<1, 0<r3<1, 0<s1<1, p3+q3+r3+s1=1$ ))、以及诸如此类,并且可以包括它们中的任一者或它们中两者或更多者的混合物。

[0105] 在这些之中,由于可以增加电池的容量和稳定性这一事实,锂复合金属氧化物可以是 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、锂镍锰钴氧化物(例如, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、或 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 等)、或者锂镍钴铝氧化物(例如, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 等)。当考虑到依照对形成锂复合金属氧化物的构成元素的类型和含量比的控制的显著改善效果时,锂复合金属氧化物可以是 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 、或者 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 、以及诸如此类,并且可使用它们中的任一者或它们中的两者或更多者的混合物。

[0106] 基于正极活性材料浆料中的除溶剂之外的固体的总重量,正极活性材料可以以60重量%至98重量%、优选70重量%至98重量%、更优选80重量%至98重量%的量被包括。

[0107] 粘合剂是有助于活性材料和导电剂之间的结合以及有助于结合至集电器的组分。具体而言,粘合剂的实例可包括聚偏二氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯(PE)、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯单体(EPDM)、磺化的EPDM、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氟橡胶、它们的各种共聚物、以及诸如此类。典型地,基于正极活性材料浆料中的除溶剂之外的固体的总重量,粘合剂可以以1重量%至20重量%、优选1重量%至15重量%、更优选1重量%至10重量%的量被包括。

[0108] 导电剂是用于进一步改善正极活性材料的导电性的组分。导电剂没有特别的限制,只要它具有导电性且不会在电池内导致化学变化即可。导电剂的实例可包括:石墨;碳基材料,诸如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑、和热炭黑;导电纤维,诸如碳纤维和金属纤维;金属粉末,诸如氟化碳粉末、铝粉、和镍粉;导电晶须,诸如氧化锌和钛酸钾;导电金属氧化物,诸如钛氧化物;或者诸如聚苯撑衍生物之类的导电材料;以及诸如此类。商品可得的导电材料的具体实例可包括乙炔黑系列(Chevron Chemical Company的产

品)、Denka black(Denka Singapore Private Limited、Gulf Oil Company等的产品)、科琴黑和EC系列(Armak Company的产品)、Vulcan XC-72(Cabot Company的产品)、和Super P(Timcal Company的产品)。基于正极活性材料浆料中的除溶剂之外的固体的总重量,导电剂可以以1重量%至20重量%、优选1重量%至15重量%、更优选1重量%至10重量%的量被包括。

[0109] 溶剂可包括诸如N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP,N-methyl-2-pyrrolidone)之类的有机溶剂,并且可以以使得当包括正极活性材料、以及选择性地包括粘合剂和导电剂和类似物时实现优选的粘度的量进行使用。例如,可以以使得包括正极活性材料、以及选择性地包括粘合剂和导电剂在内的固体的浓度是50重量%至95重量%、优选70重量%至95重量%、更优选70重量%至90重量%的量来包括溶剂。

[0110] 此外,可通过将包括负极活性材料、粘合剂、导电剂和溶剂在内的负极活性材料浆料涂布在负极集电器上来制备负极。

[0111] 负极集电器通常具有3 $\mu\text{m}$ 至500 $\mu\text{m}$ 的厚度。负极集电器没有特别的限制,只要它具有高导电性且不会在电池内导致化学变化即可。例如,可使用铜、不锈钢、铝、镍、钛、烧制碳、用碳、镍、钛、银、以及诸如此类中的一者进行表面处理的铜或不锈钢、铝镉合金、以及诸如此类。此外,如在正极集电器的情况下一样,可在负极集电器的表面上形成微观的不平整,以改善负极活性材料的结合力,并且负极集电器可以以诸如膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体、和无纺布体之类的各种形式来使用。

[0112] 负极活性材料的实例可包括选自天然石墨、人工石墨、碳质材料;诸如含锂钛复合氧化物(LTO)、Si、Sn、Li、Zn、Mg、Cd、Ce、Ni、或Fe之类的金属(Me);由这些金属(Me)构成的合金;该金属(Me)的氧化物(Meox);以及该金属(Me)和碳的复合物组成的群组中的一种或者两种或更多种负极活性材料。

[0113] 基于负极活性材料浆料中的除溶剂之外的固体的总重量,负极活性材料可以以60重量%至98重量%、优选70重量%至98重量%、更优选80重量%至98重量的量被包括。

[0114] 粘合剂、导电剂、和溶剂的描述与以上描述的那些相同,并因此,其详细描述将被省略。

[0115] 根据本发明的另一实施方式,提供一种包括所述锂二次电池作为单元电池的电池模块和一种包括所述电池模块的电池组。所述电池模块和所述电池组包括具有高容量、高倍率性质和循环性质的锂二次电池,因此可被用作选自电动汽车、混合电动汽车、插电式混合电动汽车和电力存储系统组成的群组中的中型和大型装置的电源。

## 具体实施方式

[0116] 在下文中,将参照具体实施例更详细地描述本发明。然而,以下实施例仅图解本发明,且并非意在限制本发明的范围。对于本领域技术人员来说显而易见的是,在不脱离本发明的范围和精神的情况下,可以作出各种调整和改进,而且显然这些变体和改进也在随附的权利要求书的范围内,这也是显而易见的。

[0117] [实施例]

[0118] 实施例1:固体聚合物电解质的制备

[0119] (1)包含烯键式不饱和基的多孔基板的制备

[0120] 将由 $\text{SiO}_2$ 和直径为 $1.6\mu\text{m}$ 的无机纤维形成的多孔基板(GE Healthcare Life Sciences Co., Whatman, 厚度= $90\mu\text{m}$ )浸渍在涂布溶液(将甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷偶联剂加入至乙醇溶剂中)中,然后进行干燥,以制备包括含有甲基丙烯酰氧基的无机纤维的多孔基板。

[0121] (2) 固体聚合物电解质的制备

[0122] 将90g由式1-1表示的低聚物( $n1:3$ )、10g锂盐( $\text{LiTFSI}$ )、0.18g作为聚合引发剂的过氧苯甲酰加入至丙酮中,以制备聚合物电解质组合物。

[0123] 在此之后,将该聚合物电解质组合物涂布在多孔基板上,在 $40^\circ\text{C}$ 进行干燥,然后用UV进行照射,以制备厚度为 $100\mu\text{m}$ 的固体聚合物电解质。

[0124] (3) 锂二次电池的制备

[0125] 将94重量%作为正极活性材料的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 、3重量%作为导电剂的炭黑(carbon black)、和3重量%作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVDF)加入至作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,以制备正极活性材料浆料。将该正极活性材料浆料施加至作为正极集电器的厚度为约 $20\mu\text{m}$ 的铝(Al)薄膜,进行干燥然后进行辊压(roll press),以制造正极。

[0126] 将96重量%作为负极活性材料的碳粉、3重量%作为粘合剂的PVDF、和1重量%作为导电剂的炭黑(carbon black)加入至作为溶剂的NMP中,以制备负极活性材料浆料。将该负极活性材料浆料施加至作为负极集电器的厚度为约 $10\mu\text{m}$ 的铜(Cu)薄膜,进行干燥然后进行辊压(roll press),以制造负极。

[0127] 将正极、负极、以及位于该正极和该负极之间的固体聚合物电解质顺序地层压,然后放置在袋内部,以制造锂二次电池。

[0128] 实施例2

[0129] 以与实施例1中相同的方式制造固体聚合物电解质和锂二次电池,不同之处在于:通过使用乙烯基三甲氧基硅烷而非甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷作为偶联剂以使得无机纤维包含乙烯基来制备多孔基板。

[0130] 比较例

[0131] 比较例1

[0132] 以与实施例1中相同的方式制造固体聚合物电解质和锂二次电池,不同之处在于:多孔基板未用添加有偶联剂的涂布溶液进行涂布。

[0133] 比较例2

[0134] (1) 电解质的制备

[0135] 通过将1M锂盐( $\text{LiPF}_6$ )加入至碳酸乙烯酯和碳酸甲乙酯以3:7的体积比混合的溶液中来制备电解质。

[0136] (2) 锂二次电池的制造

[0137] 以与实施例1中相同的方式制造正极和负极,然后将聚乙烯隔板插置在该正极和该负极之间并放置在袋内部。在此之后,将 $300\mu\text{m}$ 步骤(1)制备的电解质注入其中以制备锂二次电池。

[0138] [试验例]

[0139] 试验例1:离子电导率的测量

[0140] 测量根据实施例1和2以及比较例1的每一个固体聚合物电解质的离子电导率,结果示出在表1中。具体而言,将固体聚合物电解质放置在不锈钢电极之间,然后通过100MHz至0.1Hz频段内的交流阻抗测量法利用VMP3测量装置和4294测量离子电导率( $\delta$ ) ( $\delta = 1/(R \times A)$ ),  $\delta$ 是离子电导率(mS/cm),  $l$ 是电解质的厚度(cm),  $R$ 是所测量的电阻(mS),  $A$ 是电解质的面积( $\text{cm}^2$ )

[0141] [表1]

[0142]		离子电导率(mS/cm)
	实施例1	0.85
	实施例2	0.74
	比较例1	0.12

[0143] 如表1中所示,与比较例1的离子电导率相比,实施例1和2的离子电导率显著优异。这是由于实施例1和2的电解质中锂离子移动性质相较于比较例1的电解质中锂离子移动性质得到进一步改善。

[0144] 试验例2:检测多孔基板和低聚物之间的结合程度

[0145] 在制备根据实施例1和2的每一个固体聚合物电解质期间,用聚合物电解质组合物涂布多孔基板,然后仅于40℃进行干燥。此时,在UV照射反应之前和之后测量低聚物和多孔基板之间的结合力。具体而言,通过将可确认为FT-IR中碳碳双键( $-\text{C}=\text{C}-$ )的峰( $1640\text{cm}^{-1}$ )下的积分面积除以可确认为偶联剂中包含的硅氧烷官能团( $-\text{Si}-\text{O}-$ )的峰( $1050\text{cm}^{-1}$ )下的积分面积得到的值分别示出在表2中。此时,偶联剂中包含的硅氧烷官能团( $-\text{Si}-\text{O}-$ )未与低聚物反应,并因此,在UV照射反应之前和之后该峰下的积分面积没有变化。因此,基于此可确认反应的程度。

[0146] [表2]

[0147]	在 UV 反应之前峰 $1650\text{cm}^{-1}$ 的积分面积/峰 $1050\text{cm}^{-1}$ 的积分面积的比例	在 UV 反应之后峰 $1650\text{cm}^{-1}$ 的积分面积/峰 $1050\text{cm}^{-1}$ 的积分面积的比例
	实施例 1	0.75
	实施例 2	0.01
	0.67	0.02

[0148] 参照表2,在UV照射反应之前和之后,实施例1和2中 $1640\text{cm}^{-1}$ 峰下的积分面积相对于 $1050\text{cm}^{-1}$ 峰下的积分面积的比例显著降低。这是由于位于多孔基板的表面上的双键结合至低聚物,并且难以测量。

[0149] 试验例3:初始容量的测量

[0150] 实施例1和2中制造的锂二次电池以及比较例1和2中制造的锂二次电池分别经受6.5mA的电流(0.05C倍率)下的化成工序。在此之后,重复三次4.2V、13mA(0.1C,0.05C截止)CC/CV充电和3V、13mA(0.1C)CC放电,并将第三次放电容量定义为初始容量。结果示出在表3中。

[0151] [表3]

[0152]	初始容量(mAh)
--------	-----------



实施例1	128
实施例2	126
比较例1	97
比较例2	130

[0153] 参照表3,实施例1和2的锂二次电池是用稳定的固体电解质的形成的,因此表现出相较于比较例1的锂二次电池更高的初始容量、和与应用液体电解质的比较例2的锂二次电池类似的初始容量。

[0154] 此外,如表2中所示,比较例1的锂二次电池具有比实施例1和2的锂二次电池更低的锂离子电导率,从而可以看出其初始容量相对较低。

[0155] 试验例4:钉穿透测试(Nail penetration test)

[0156] 当实施例1和2以及比较例1和2中制造的每一个完全充电的锂二次电池用直径为2.5mm的金键式钉以600mm/分钟的速率刺入时,测量电池的热生成温度和着火状态以执行二次电池的安全性评价测试。测量结果示出在表4中。由于金属钉的刺入而发生了锂二次电池的內部短路,导致电池被加热。热生成温度越高,着火的可能性越大,从而安全性被评价为低劣。此外,当这种热生成导致着火时,二次电池的安全性被评价为非常低劣。

[0157] [表4]

[0158]

	热生成温度(℃)	着火与否
实施例1	40	X
实施例2	40	X
比较例1	70	X
比较例2	180	0

[0159] 如表4中所示,本发明的实施例1和2的二次电池具有相对低的40℃的热生成温度,因此具有优异的安全性。然而,尽管没有着火,但比较例1的二次电池具有更高的热生成温度,并因此具有比根据实施例的锂二次电池更差的安全性。可以确认的是,比较例2的二次电池具有更高的热生成温度并甚至着火。

[0160] 试验例5:电池膨胀测试(swelling test,高温存储测试)

[0161] 测量实施例1和2以及比较例1和2中制造的每一个完全充电的锂二次电池的厚度,然后将这些二次电池在120℃下静置24小时,再次测量这些锂二次电池的厚度。此时,通过比较在将电池静置之前/之后所测量的厚度,测量出电池的膨胀(swelling),结果示出在表5中。

[0162] [表5]

[0163]

	电池厚度变化率(%)
实施例1	>1
实施例2	>1
比较例1	>1
比较例2	120

[0164] 如表5中所示,在使用液体电解质的比较例2的情况下,电池的厚度变化率显著增加。这是因为液体电解质在高温下易于挥发且在电极的界面处导致生成大量气体的氧化反应。另一方面,在实施例1和实施例2的情况下,使用了固体聚合物电解质,从而即使当电池

在高温下存储或者静置时,也未生成气体,并且也未发生电池的膨胀。因此,可以确认的是,电池厚度几无改变。