



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104011925 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 27

(21) 申请号 201280064649. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 12. 27

H01M 10/052 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 2/16 (2006. 01)

10-2011-0143839 2011. 12. 27 KR

H01M 4/04 (2006. 01)

10-2012-0154703 2012. 12. 27 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2012/011622 2012. 12. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/100653 KO 2013. 07. 04

(71) 申请人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 李哲行 梁斗景

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 侯婧 钟守期

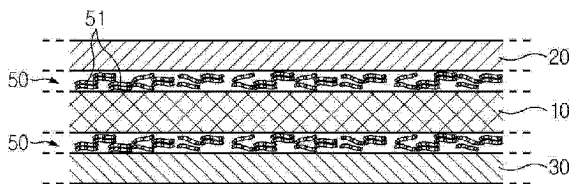
权利要求书2页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

锂二次电池及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种锂二次电池及其制备方法。更具体而言,一种锂二次电池,包含:具有阴极、阳极、及介于所述阴极与所述阳极之间的隔膜的电极组件;和浸到所述电极组件中的非水性电解质溶液,其中,所述隔膜进一步包含层,所述层分散有大量的破坏的囊,所述层在与所述阴极和所述阳极接触的所述隔膜的至少一个表面上形成,并且所述囊的被膜由分散有无机物颗粒的粘合剂聚合物形成。本发明的锂二次电池无需另外的非水性电解质溶液的注入工艺,并改善了隔膜的机械性能和电池的稳定性。



1. 一种锂二次电池, 包含:

具有阴极、阳极、及介于所述阴极和所述阳极之间的隔膜的电极组件; 和浸到所述电极组件中的非水性电解质溶液,

其中, 所述隔膜进一步包括层, 所述层分散有大量的破坏的囊, 所述层在所述隔膜与所述阴极和所述阳极接触的至少一个表面上形成, 并且所述破坏的囊的被膜由分散有无机物颗粒的粘合剂聚合物形成。

2. 权利要求 1 所述的锂二次电池, 其特征在于,

所述无机颗粒选自具有介电常数为 5 以上的无机颗粒、具有锂离子传递能力的无机颗粒, 及其混合物。

3. 权利要求 2 所述的锂二次电池, 其特征在于,

所述具有介电常数为 5 以上的无机颗粒选自  $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT)、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  (PLZT,  $0 < x < 1, 0 < y < 1$ )、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT)、二氧化铪 ( $\text{HfO}_2$ )、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{TiO}_2$  中的任意一个或其两种以上的混合物。

4. 权利要求 2 所述的锂二次电池, 其特征在于,

所述具有锂离子传递能力的无机颗粒选自磷酸锂 ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )、磷酸钛锂 ( $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 < x < 2, 0 < y < 3$ )、磷酸锂铝钛 ( $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 < x < 2, 0 < y < 1, 0 < z < 3$ )、 $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$  型玻璃 ( $0 < x < 4, 0 < y < 13$ )、钛酸锂镧 ( $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ ,  $0 < x < 2, 0 < y < 3$ )、硫磷酸锂锗 ( $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ ,  $0 < x < 4, 0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < w < 5$ )、氮化锂 ( $\text{Li}_x\text{N}_y$ ,  $0 < x < 4, 0 < y < 2$ )、 $\text{SiS}_2$  型玻璃 ( $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ ,  $0 < x < 3, 0 < y < 2, 0 < z < 4$ )、 $\text{P}_2\text{S}_5$  型玻璃 ( $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ ,  $0 < x < 3, 0 < y < 3, 0 < z < 7$ ) 中的任意一个或其两种以上的混合物。

5. 权利要求 1 的锂二次电池, 其特征在于,

所述粘合剂聚合物具有 1.0 至 100 的介电常数, 其是在 1kHz 的频率下测量的。

6. 权利要求 1 所述的锂二次电池, 其特征在于,

所述粘合剂聚合物选自聚乙烯、聚苯乙烯、聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯、聚偏二氟乙烯-共-三氯乙烯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇磷酸酯二丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸异丁基甲基酯、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯腈、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚乙烯-共-乙酸乙烯酯、聚氧化乙烯、聚芳酯、聚四氢呋喃、聚甲基丙烯酸锂、聚丙烯酸锂、聚顺丁烯二酸锂、聚乙烯基磺酸锂、聚乙烯基膦酸锂、纤维素乙酸酯、乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、氰乙基支链淀粉、氰乙基聚乙烯醇、氰乙基纤维素、氰乙基蔗糖、支链淀粉、羧甲基纤维素中的任意一种或其两种以上的混合物

7. 权利要求 1 所述的锂二次电池, 其特征在于,

所述无机颗粒与所述粘合剂聚合物的重量比在 1:1 至 10:1 范围内。

8. 权利要求 1 所述的锂二次电池, 其特征在于,

所述囊在被破坏之前储存有非水性电解质溶液。

9. 一种锂二次电池的制备方法, 包括:

在隔膜的至少一个表面上、或在与所述隔膜接触的阴极和阳极中的至少一个的表面上涂布大量的囊和分散介质的步骤, 所述囊具有由分散有无机物颗粒的粘合剂聚合物所形成的被膜, 并储存有非水性电解质溶液;

通过在所述阴极和所述阳极之间插入所述隔膜而形成电极组件的步骤;

将所述电极组件容纳于电池容器中的步骤 ;和

在将所述电极组件容纳于所述电池容器之前、之后或之前和之后均对所述电极组件进行热压,由此破坏所述囊,从而使储存的所述非水性电解质溶液浸到所述电极组件中的步骤。

10. 权利要求 9 所述的锂二次电池的制备方法,其特征在于,  
将所述囊涂布在全部所述隔膜、所述阴极和所述阳极。

## 锂二次电池及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂二次电池及其制备方法,更具体而言,涉及一种包含隔膜的锂二次电池及其制备方法,所述隔膜具有增强的机械性能,并且可在省略非水性电解质溶液的注入工艺的情况下简单地制备。

[0002] 本申请要求 2011 年 12 月 27 日在韩国提交的第 10-2011-0143839 号韩国专利申请和 2012 年 12 月 27 日提交的第 10-2012-0154703 号韩国专利申请的优先权,其公开内容通过引用的方式纳入本文中。

### 背景技术

[0003] 近来,人们对能量储存技术的兴趣正在增加。由于能量储存技术延伸到诸如便携式电话、便携式摄像机和笔记本个人计算机等设备,并进一步延伸到电动汽车的能源,所以对用作这些电子设备的供电电源的电池的高能量密度的需求正在增加。因此,最能满足所述需求的锂二次电池的研究和开发正在积极进行。

[0004] 在目前使用的二次电池中,开发于 1990 年代早期的锂二次电池包括由能够吸附和释放锂离子的碳材料制成的阳极、由含锂氧化物等制成的阴极和通过在混合有机溶剂中溶解合适量的锂盐而获得的非水性电解质溶液,并且该锂二次电池通过这些组分储存在壳体内而制备。

[0005] 该锂二次电池传统上通过如下方法制备:将在隔膜两侧具有电极的电极组件容纳于电池容器中,并向电池容器内注入非水性电解质溶液。

[0006] 然而,为了向电池容器中注入非水性电解质溶液,在注入之前需要对电池容器进行切割,随后在注入之后将电池箱封闭,这带来了极大的不便,并且还可能会损坏电池容器的材料。迄今为止,针对该问题还没有有效的解决方案。

[0007] 同时,锂二次电池的过热可能会导致热击穿,或者隔膜的穿孔可能会导致爆炸的危险增加。特别地,通常用作锂二次电池隔膜的多孔聚烯烃基底,由于其材料性能和包括拉伸的制备工艺而在 100°C 以上的温度下发生严重的热收缩。该热收缩可能会导致阴极与阳极之间的短路。

[0008] 因此,对即使在电池故障的情况下也能防止阴极与阳极之间的短路进行各种研究。

### 发明内容

#### [0009] 技术问题

[0010] 本发明目的在于解决上述问题,因此本发明的目的是提供一种锂二次电池及其制备方法,所述锂二次电池的非水性电解质可以简单的方式注入,即使在电池故障的情况下也可以防止阴极与阳极之间的短路。

#### [0011] 技术解决方案

[0012] 为了实现上述目的,根据本发明的一个方面,提供一种锂二次电池,其包含:具有

阴极、阳极、及介于所述阴极和所述阳极之间的隔膜的电极组件；和浸到所述电极组件中的非水性电解质溶液，其中，所述隔膜进一步包括层，所述层分散有大量的破坏的囊，所述层在与所述阴极和所述阳极接触的所述隔膜的至少一个表面上形成，并且所述破坏的囊的被膜由分散有无机颗粒的粘合剂聚合物形成。

[0013] 在本发明的锂二次电池中，所述无机颗粒优选选自介电常数为 5 以上的无机颗粒、具有锂离子传递能力的无机颗粒，及这些混合物。

[0014] 在本发明的锂二次电池中，所述粘合剂聚合物优选选自聚乙烯、聚苯乙烯、聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)、聚偏二氟乙烯-共-三氯乙烯 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene)、聚乙二醇二丙烯酸酯 (polyethyleneglycol diacrylate)、聚乙二醇磷酸酯二丙烯酸酯 (polyethyleneglycol phosphate diacrylate)、聚丙烯酸酯 (polyacrylate)、聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethylmethacrylate)、聚甲基丙烯酸异丁基甲基酯 (polyisobutylmethylmethacrylate)、聚丙烯酸丁酯 (polybutylacrylate)、聚丙烯腈 (polyacrylonitrile)、聚乙烯基吡咯烷酮 (polyvinylpyrrolidone)、聚乙酸乙烯酯 (polyvinylacetate)、聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol)、聚乙烯-共-乙酸乙烯酯 (polyethylene-co-vinyl acetate)、聚氧化乙烯 (polyethylene oxide)、聚芳酯 (polyarylate)、聚四氢呋喃 (polytetrahydrofuran)、聚甲基丙烯酸锂 (polymethacrylic acid lithium)、聚丙烯酸锂 (polyacrylic acid lithium)、聚顺丁烯二酸锂 (polymaleic acid lithium)、聚乙烯基磺酸锂 (polyvinyl sulfonic acid lithium)、聚乙烯基膦酸锂 (polyvinyl phosphonic acid lithium)、纤维素乙酸酯 (cellulose acetate)、乙酸丁酸纤维素 (cellulose acetate butyrate)、乙酸丙酸纤维素 (cellulose acetate propionate)、氰乙基支链淀粉 (cyanoethylpullulan)、氰乙基聚乙烯醇 (cyanoethylpolyvinylalcohol)、氰乙基纤维素 (cyanoethylcellulose)、氰乙基蔗糖 (cyanoethylsucrose)、支链淀粉 (pullulan)、羧甲基纤维素 (carboxyl methyl cellulose) 中的任意一种或其两种以上的混合物，但本发明不限于此。

[0015] 在本发明的锂二次电池中，所述无机颗粒和所述粘合剂聚合物的重量比可以在 1:1 至 10:1 的范围。

[0016] 在本发明的锂二次电池中，所述囊在破坏之前储存非水性电解质溶液。

[0017] 根据本发明的另一方面，提供了一种锂二次电池的制备方法，其包括：在隔膜的至少一个表面上或在与所述隔膜接触的阴极和阳极中的至少一个的表面上施用大量的囊和分散介质的步骤，所述囊具有由分散有无机颗粒的粘合剂聚合物所形成的被膜，并储存有非水性电解质溶液；通过在所述阴极与所述阳极之间插入所述隔膜而制备电极组件的步骤；将所述电极组件容纳于电池容器中的步骤；在将所述电极组件容纳于所述电池容器的步骤之前、之后或之前和之后均对所述电极组件进行热压，由此破坏所述囊，从而使储存的所述非水性电解质溶液浸到所述电极组件中的步骤。

[0018] 在本发明的锂二次电池的制备方法中，所述囊可均涂布于全部所述隔膜、所述阴极和所述阳极。

[0019] 有益效果

[0020] 本发明的锂二次电池通过如下方法制备：使用储存有非水性电解质溶液的囊而在电极组件的热压过程中使所述非水性电解质溶液自动地均匀地提供到所述电极组件的整

个区域,因此改善了所述电解质溶液对电极的润湿性(wetting)。根据本发明,不需要注入非水性电解质溶液的传统方法,因此可简化电池的制备工艺。

[0021] 另外,根据本发明,可在所述电池的阴极表面涂布含有抗氧化剂的囊,并且可在所述电池的阳极表面涂布含有抗还原剂的囊,从而提供电化学上更稳定的电解质。此外,即使在使用分离膜时,将其选择性地涂布在所述隔膜和所述阴极的界面或所述隔膜和所述阳极的界面,从而在电池的驱动过程中使所述电解质的分解最小化。

[0022] 此外,根据本发明的锂二次电池,由于囊的被膜材料是分散有无机物颗粒的聚合物,因此破坏的囊可增强所述隔膜的机械性能并在电池故障时防止阴极和阳极之间的短路而加强电池的安全性。

#### 附图说明

[0023] 本发明的其他目的和方面将参考附图在对实施方案的以下描述中表现,其中:

[0024] 图1为本发明一个实施方案的锂二次电池的单位电极组件的横截面示意图。

[0025] 图2为在本发明一个实施方案中获得的囊的SEM照片。

[0026] 图3为示出了在本发明的一个实施方案的、在热压方法之前的阳极表面的SEM照片。

[0027] 图4为示出了在本发明的一个实施方案的、在热压方法之后的阳极表面的SEM照片。

[0028] 图5为示出了在使实施例1和比较实施例1中得到的电池完全充电之后,在85°C储藏4小时之后的厚度变化的曲线图。

[0029] 图6为示出了实施例1和比较实施例1中得到的电池在1°C下的放电电压分布的曲线图。

[0030] 图7为示出了实施例1和实施例2中得到的电池在10°C下的高速率放电测试结果的曲线图。

#### 具体实施方式

[0031] 在下文中,将参考附图详细地描述本发明的优选实施方案。在描述之前,应理解本说明书和附加的权利要求中使用的术语不应理解为限于一般含义和字典含义,但应基于允许发明人为了最佳解释而对术语进行适当限定的原则、根据与本发明的技术现状相对应的含义和概念进行解释。

[0032] 图1概略地示出了本发明的一个实施方案的单位电极组件。然而,附图和实施方案中说明的结构只是仅针对说明目的的优选实施例,不意在限制本公开的范围,所以应理解在不偏离本公开的精神和范围的情况下,可以对其作出其他转换或修改。

[0033] 参照图1,本发明提供了具有阴极20、阳极30和隔膜10的电极组件。所述隔膜10可包含层50,在所述层50大量分散有破坏的囊51,所述层50在所述阴极20和所述隔膜10接触的部分、在所述阳极30和所述隔膜10接触的部分、或在两者均形成。图1表示了这样一种情况:所述隔膜10在其与所述阴极20和所述阳极30接触的部分均具备分散有破坏的囊51的层50。

[0034] 在本发明的锂二次电池中,所述囊51在其破坏之前在其内部储存有非水性电解

质的状态下,在与电极接触的所述隔膜的至少一个表面形成层。在制备电池的过程中,当向所述电极组件施加热和压力时,所述囊 51 被破坏,使得所储存的非水性电解质(未示出)浸到所述隔膜和所述阴极和所述阳极中的至少一个电极中,通过该过程仅所述囊的被膜残留在与所述阴极和所述阳极中的至少一个电极接触的所述隔膜的至少一个表面上,由此形成层 50。

[0035] 在本发明中,所述囊的被膜由粘合剂聚合物和无机颗粒形成。在所述囊被热压破坏之后,所述囊的被膜的粘合剂聚合物与所述隔膜之间粘结,从而增强所述隔膜的机械性能。所述无机颗粒充当能够维持所述破坏的囊层 50 的物理形式的一种间隔物(spacer)的作用,当电化学设备过热时以阻碍多孔基底的热收缩、或当热击穿发生时防止电极之间的短路。

[0036] 另外,在所述无机颗粒之间存在间隙体积(interstitial volume)以形成微孔。即,在所述破坏的囊层 50 中,所述粘合剂聚合物使所述无机颗粒粘结,以使所述无机颗粒可彼此附着(即,所述粘合剂聚合物使所述无机颗粒之间连接并固定),并且所述破坏的囊层 50 通过所述粘合剂聚合物来维持与多孔基底连接的状态。在所述破坏囊层 50 中,所述无机颗粒基本上彼此接触的状态以最紧密堆积的结构存在,在所述无机颗粒彼此接触的状态下产生的间隙体积(interstitial volume)成为多孔涂层的孔。

[0037] 此外,由于所述破坏的囊并非连续形成一个层,而是大量的囊分散而形成一层,因此所述破坏囊 51 之间的间隙体积(interstitial volume)可成为所述破坏的囊层 50 的孔。

[0038] 在本发明的锂二次电池中,形成所述囊的被膜的无机颗粒不特别限制,只要其是电化学稳定的即可。即,可在本发明中使用的无机颗粒不特别限制,只要在所应用的电化学设备的驱动电压范围(例如基于 Li/Li<sup>+</sup> 的 0V 至 5V)内部发生氧化-还原反应。特别地,具有高介电常数的无机颗粒可用来增加电解质盐(例如,锂盐)在液体电解质中的解离速率,从而改善电解质的离子导电性。

[0039] 基于前述原因,本发明中使用的无机颗粒优选包括具有介电常数为 5 以上、优选 10 以上的无机颗粒。

[0040] 具有介电常数为 5 以上的无机颗粒的非限制性实例包括以下无机颗粒及其混合物等:BaTiO<sub>3</sub>、Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>(PZT)、Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub>(PLZT, 0<x<1, 0<y<1)、Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>PbTiO<sub>3</sub>(PMN-PT)、二氧化铪(HfO<sub>2</sub>)、SrTiO<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>、MgO、NiO、CaO、ZnO、ZrO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiC、TiO<sub>2</sub>。

[0041] 另外,作为所述无机颗粒,可使用具有锂离子传递能力的无机颗粒(即,能传递锂离子并不对其进行储存的含锂无机颗粒)。具有锂离子传递能力的无机颗粒的非限制性实例包括磷酸锂(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)、磷酸钛锂(Li<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0<x<2, 0<y<3)、磷酸锂铝钛(Li<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>Ti<sub>z</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0<x<2, 0<y<1, 0<z<3)、(LiAlTiP)<sub>x</sub>O<sub>y</sub>型玻璃(0<x<4, 0<y<13)(如 14Li<sub>2</sub>O-9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-38TiO<sub>2</sub>-39P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)、钛酸锂镧(Li<sub>x</sub>La<sub>y</sub>TiO<sub>3</sub>, 0<x<2, 0<y<3)、硫磷酸锂锗(Li<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub>P<sub>z</sub>S<sub>w</sub>, 0<x<4, 0<y<1, 0<z<1, 0<w<5)(如 Li<sub>3.25</sub>Ge<sub>0.25</sub>P<sub>0.75</sub>S<sub>4</sub>)、氮化锂(Li<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, 0<x<4, 0<y<2)(如 Li<sub>3</sub>N)、SiS<sub>2</sub>型玻璃(Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, 0<x<3, 0<y<2, 0<z<4)(如 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>)、P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>型玻璃(Li<sub>x</sub>P<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, 0<x<3, 0<y<3, 0<z<7)(如 LiI-Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>),及其混合物等。

[0042] 此外,在本发明中,在所述囊中使用的粘合剂聚合物优选具有 -200℃ 至 200℃ 的

玻璃化转变温度 (T<sub>g</sub>), 这是因为可以改善最终形成的涂层的机械性能如挠曲性和弹性等。

[0043] 另外, 所述粘合剂聚合物不一定非要具有离子导电性, 然而, 可使用具有离子导电性的聚合物, 以进一步改善电化学设备的性能。因此, 在本发明中使用的粘合剂聚合物优选包括具有高介电常数的粘合剂聚合物。实际上, 盐在电解质溶液中的解离速率取决于所述电解质溶液的介电常数。因此, 所述粘合剂聚合物的介电常数越高, 盐在电解质溶液中的解离速率增加的越多。就这一点而言, 在本发明中, 所述粘合剂聚合物可具有 1.0 至 100、优选 10 以上的介电常数 (测量频率 = 1kHz)。

[0044] 所述粘合剂聚合物的非限制实例包括聚乙烯、聚苯乙烯、聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylen)、聚偏二氟乙烯-共-三氯乙烯、聚乙二醇二丙烯酸酯 (polyethyleneglycol diacrylate)、聚乙二醇磷酸酯二丙烯酸酯 (聚乙二醇二丙烯酸酯和双 [2- 丙烯酰氧基乙基] 磷酸酯)、聚丙烯酸酯 (polyacrylate)、聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethylmethacrylate)、聚甲基丙烯酸异丁基甲基酯 (polyisobutylmethacrylate)、聚丙烯酸丁酯 (polybutylacrylate)、聚丙烯腈 (polyacrylonitrile)、聚乙烯基吡咯烷酮 (polyvinylpyrrolidone)、聚乙酸乙烯酯 (polyvinylacetate)、聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol)、聚乙烯-共-乙酸乙烯酯 (polythylene-co-vinyl acetate)、聚氧化乙烯 (polyethylene oxide)、聚芳酯 (polyarylate)、聚四氢呋喃 (polytetrahydrofuran)、聚甲基丙烯酸锂 (polymethacrylic acid lithium)、聚丙烯酸锂 (polyacrylic acid lithium)、聚顺丁烯二酸锂 (polymaleic acid lithium)、聚乙烯基磺酸锂 (polyvinyl sulfonic acid lithium)、聚乙烯基膦酸锂 (polyvinyl phosphonic acid lithium)、纤维素乙酸酯 (cellulose acetate)、乙酸丁酸纤维素 (cellulose acetate butyrate)、乙酸丙酸纤维素 (cellulose acetate propionate)、氰乙基支链淀粉 (cyanoethylpullulan)、氰乙基聚乙烯醇 (cyanoethylpolyvinylalcohol)、氰乙基纤维素 (cyanoethylcellulose)、氰乙基蔗糖 (cyanoethylsucrose)、支链淀粉 (pullulan)、羧甲基纤维素 (carboxyl methyl cellulose), 及其混合物等。

[0045] 所述无机颗粒和所述粘合剂聚合物优选以 1:1 至 10:1、更优选 1.2:1 至 9:1 的重量比使用。当所述无机颗粒和所述粘合剂聚合物的重量比满足该范围时, 所述无机颗粒在储存非水性电解质溶液的囊中的分散性能得以维持, 并且所述囊的被膜的机械强度能得到提高。

[0046] 储存在所述囊中的非水性电解质溶液可以是本领域中常用的任意一种。

[0047] 本发明中使用的非水性电解质溶液包含锂盐作为电解质盐。所述锂盐可以是在用于锂二次电池的电解质溶液中常用的任意一种。例如, 所述锂盐的阴离子可选自下列的任一种: F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PF<sub>4</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>3</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PF<sub>2</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>)<sub>5</sub>PF<sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>P<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sup>-</sup>、(SF<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>、SCN<sup>-</sup> 和 (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>。

[0048] 在本发明中使用的非水性电解质溶液包含在用于锂二次电池的电解质溶液中常用的有机溶剂, 例如, 可以使用选自碳酸亚丙酯 (propylene carbonate, PC)、碳酸亚乙酯 (ethylene carbonate, EC)、碳酸二乙酯 (diethyl carbonate, DEC)、碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate, DMC)、碳酸乙基甲基酯 (EMC)、碳酸甲基乙基酯、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、环丁砜、 $\gamma$ -丁内酯、亚硫酸亚丙酯、四氢呋喃中的任意一种或两种以上的混合物等。特别地,在上述碳酸酯系有机溶剂中,诸如碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的环状碳酸酯具有高粘度和高介电常数,从而更容易地在电解质中解离锂盐,因此优选。该环状碳酸酯可与低粘度和低介电常数的直链碳酸酯(如碳酸二甲酯和碳酸二乙酯)以合适的比例混合,以提供具有高导电性的电解质溶液,因此更优选。

[0049] 储存所述非水性电解质溶液的囊可以由本领域已知的各种方法制备,例如,溶剂蒸发法(solvent evaporation)、凝聚法(coacervation)、界面缩聚法(interfacial polycondensation)、原位聚合法(in-situ polymerization)、微反应法(micro-reaction)、压电法(piezoelectric process)、喷雾干燥等。

[0050] 具体而言,所述囊可通过如下一种方法制备:在酮系或酯系溶剂中溶解纤维素系化合物以获得有机溶液;在所述有机溶液中加入并分散电解质溶液以获得混合溶液;将混合溶液与水溶性聚合物(如聚乙烯醇)的溶液混合,随后通过高速旋转使所述有机溶液扩散并形成乳液;和由所述乳液形成微囊。

[0051] 或者,所述囊可通过如下其他方法制备:向可含有电解质溶液的聚合物溶液中加入并均匀分散电解质溶液,所述聚合物如纤维素系化合物、聚乙烯、聚苯乙烯和聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯;之后通过传统喷雾法(spray)喷射含有所述电解质溶液分散于其中的聚合物溶液;并适当地维持反应容器内的压力和温度,以形成微珠(micro bead)形式的囊。

[0052] 此外,可通过使用能够形成气泡(bubble)形式的材料来制备微囊,所述气泡形式通过分散具有亲水或非亲水性能的胶束或胶体而形成。另外,可通过应用在药物传递系统(drug delivery system)中使用的胶囊化技术制备。

[0053] 呈现上述用于制备囊的方法是为了说明目的,所以本发明不限于此。此外,在本发明中,所述囊含有无机颗粒,所述囊通过向所述囊的被膜的聚合物溶液中加入并混合所述无机颗粒而制备。

[0054] 如此制备的囊通常可具有几微米至几十微米的微尺寸,但所述囊的尺寸可根据所储存的电解质溶液的量 and 形成所述囊膜的材料种类而变化。另外,所述囊的尺寸和形状可根据其所需具体用途及其制备过程而变化。

[0055] 在下文中,将描述根据本发明的一个实施方案通过使用上述囊制备锂二次电池的方法。然而,该制备方法只用于说明,所以本发明不限于此。

[0056] 首先,如果准备了含有本发明的非水性电解质溶液的囊,则将其分散在合适的分散介质中,随后涂布在隔膜的至少一个表面上或与所述隔膜接触的电极的表面上。在该情况下,可在所述隔膜和所述电极上均涂布该溶液。

[0057] 所述隔膜可由在本领域中通常用作隔膜的多孔聚合物基底获得,例如,由聚烯烃系聚合物制成的多孔聚合物基底,或由选自下列的任一电极制成的多孔基底:聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚酯、聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、聚乙烯萘,及其两种以上的混合物。由聚烯烃系聚合物制成的多孔聚合物基底可以是常用的任意一种。更具体而言,由选自下列的聚烯烃系聚合物制成的膜(membrane)或非织造布:聚乙烯,如高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、低密度聚乙烯和超高分子量聚乙烯,聚丙烯、聚丁烯、聚戊烯,及其混合物。

[0058] 另外,在本发明中,所述阴极和阳极可以是在锂二次电池的制备中常用的任意一

种。

[0059] 在本发明的锂二次电池中,作为所述阴极活性材料,可优选使用含锂过渡金属氧化物,例如,可使用选自下列的任意一种及其两种以上的混合物: $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ )、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ )、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ )、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0.5 < x < 1.3$ )、 $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$  ( $0.5 < x < 1.3, 0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a+b+c = 1$ )、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  ( $0.5 < x < 1.3, 0 < y < 1$ )、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0.5 < x < 1.3, 0 \leq y < 1$ )、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0.5 < x < 1.3, 0 \leq y < 1$ )、 $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$  ( $0.5 < x < 1.3, 0 < a < 2, 0 < b < 2, 0 < c < 2, a+b+c = 2$ )、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$  ( $0.5 < x < 1.3, 0 < z < 2$ )、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$  ( $0.5 < x < 1.3, 0 < z < 2$ )、 $\text{Li}_x\text{CoPO}_4$  ( $0.5 < x < 1.3$ )、 $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  ( $0.5 < x < 1.3$ )。所述含锂过渡金属氧化物可用诸如铝 (Al) 等的金属或金属氧化物涂布。此外,除了所述含锂过渡金属氧化物 (oxide) 之外,还可使用含锂过渡金属硫化物 (sulfide)、硒化物 (selenide) 即卤化物 (halide) 等。

[0060] 在这些含锂过渡金属氧化物中,优选地, $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ) 和  $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$  ( $0.5 < x < 1.3, 0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a+b+c = 1$ ) 的混合物或用铝涂布的  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ) 用作所述阴极活性材料。特别地,就在高压条件下提供高输出特性而言,优选为  $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$  ( $0.5 < x < 1.3, 0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a+b+c = 1$ )。

[0061] 作为所述阳极活性材料,可使用能常规地吸附和释放锂离子的碳基材料、金属锂、硅酮或锡等,还可使用对锂的电势小于 2V 的金属氧化物如  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SnO}_2$ 。在这些阳极活性材料中,优选使用碳基材料,且所述碳基材料可以是低结晶碳或高结晶碳。所述低结晶碳的代表性实例包括软碳 (soft carbon) 和硬碳 (hard carbon),且所述高结晶碳的代表性实例包括天然石墨、凝析石墨 (Kish graphite)、热解碳 (pyrolytic carbon)、中间相沥青基碳纤维 (mesophase pitch based carbon fiber)、中间相碳微珠 (meso-carbon microbeads)、中间相沥青 (Mesophase pitches) 和高温烧结碳 (如石油或煤焦油沥青衍生的焦炭 (petroleum or coal tar pitch derived cokes))。

[0062] 所述阴极和 / 或阳极可以包含粘合剂,且作为所述粘合剂,可使用各种粘合剂聚合物,包括偏二氟乙烯 - 六氟丙烯共聚物 (PVDF-co-HFP)、聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride)、聚丙烯腈 (polyacrylonitrile) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (polymethylmethacrylate) 等。

[0063] 在涂布所述囊之后,在所述阴极和所述阳极之间插入所述隔膜,以制备电极组件,并将所述电极组件容纳于电池容器。

[0064] 在这种情况下,进一步包括破坏所述囊而使储存的非水性电解质溶液浸到所述电极组件的步骤。这种破坏所述囊和浸在电极组件的步骤,根据用于破坏所述囊的热压工艺在所述电极组件容纳于电池容器的步骤之前、或在所述电极组件容纳于电池容器的步骤之后、或在所述电极组件容纳于电池容器的步骤之前和之后,可以分为三种方式。

[0065] 第一种方式是,在所述电极组件容纳于电池容器之前,对所述电极组件进行热压而破坏所述囊,由此将储存的非水性电解质溶液浸到所述电极组件的步骤。

[0066] 对于含有所述非水性电解质的囊的破坏,也可以在常规的热压条件下进行,并且根据形成所述囊的被膜的具体材料的种类可以在各种范围进行。

[0067] 在所述囊被破坏之后,由于储存的非水性电解质溶液流出并使所述隔膜和所述电极浸渍,因此不需要另外的所述非水性电解质溶液的注入工艺。

[0068] 因此,在热压工艺之后,将所述电极组件容纳于电池容器中以制备电池。在本发明中,所述锂二次电池可以是使用罐的圆柱形、棱柱形、袋 (pouch) 状或硬币 (coin) 状,但不特别限制其形状。

[0069] 第二种方式是,将所述电极组件容纳于电池容器,随后将所述电池箱热压而破坏所述囊,由此将储存的非水性电解质溶液浸到所述电极组件的步骤。

[0070] 在这种情况下,所述电池箱的热压工艺可在 80°C 和 10kgf/cm<sup>2</sup> 的条件下进行,但该条件可根据所使用的材料的玻璃化转变温度和沸点而适当地修改。这种方式也不需要所述非水性电解质溶液的注入工艺,这是因为,与所述电极组件的热压相同,储存的非水性电解质溶液被流出并使所述隔膜和所述电极浸渍。

[0071] 另外,第三种方式是,在所述电极组件容纳于电池容器之前和之后都进行热压以破坏所述囊的步骤。这种情况下,在所述电极组件容纳于所述电池容器之前对电池组件进行热压,以破坏所述电极组件内具备的一部分囊,并且在已热压的电极组件容纳于所述电池容器之后,重新对所述电池箱进行热压,以破坏剩余的未破坏的囊,从而将已储存在所述囊中的非水性电解质溶液浸到所述电极组件中。

[0072] 如果对所述电极组件直接进行热压,则理论上可获得电解质向所述电极组件的高含浸度,但是实际上难于量化在热压之后气化的电解质溶液中的溶剂组分,因此,在将所述电极组件容纳于电池箱并密封之后进行热压,有利于工艺均匀性的维持。另外,在将若干电极组件堆叠 (stacking) 的情况下,在堆叠之前预先以双电池 (bice11) 形式对所述电极组件进行热压的状态下,对电极组件进行堆叠,并且将整个电极组件放入至电池容器且另行进行热压的方法是更具有效率的。

[0073] 在下文中,将参照下列实施例更详细地解释本发明。然而,应理解所提供的实施例仅用于说明目的并为了向本领域普通技术人员更好地解释,而不旨在限制本发明的范围,所以在不偏离本发明的精神和范围的情况下,可以对其作出其他转换或修改。

[0074] < 实施例 >

[0075] 实施例 1

[0076] < 储存有电解质溶液的囊和包含其的涂布溶液的制备 >

[0077] 涂布溶液通过使用相分离和 UV 固化法制备。首先,将碳酸亚乙酯和碳酸乙基甲基酯以 5:5 的体积比混合,将 LiPF<sub>6</sub> 溶解在其中直到获得 1mol/L 浓度的 LiPF<sub>6</sub>,并向溶液中加入 PEGDA\_700 (聚乙二醇二丙烯酸酯) (Mn :700) 作为粘合剂聚合物,以使 PEGDA700 和所述溶液的重量比为 1:1,从而得到作为电解质溶液的第一溶液 (相 1)。

[0078] 随后,为了增强用于储存电解质溶液的囊的被膜的机械强度,向所述相 1 的电解质溶液中加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为无机颗粒,以使 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和所述粘合剂聚合物的重量比为 1.2:1,随后搅拌并分散。

[0079] 同时,向 100 重量份的庚烷中加入 5.9 重量份的脱水山梨醇单油酸酯 (Sorbitance monooleate, Span80) 作为非离子表面活性剂,并向其中加入 0.8 重量份的 MBF (苯乙酸) 作为光引发剂,以得到第二溶液 (相 2),其中戊醇用作主要溶剂。所述第一溶液 (相 1) 和所述第二溶液 (相 2) 以 40:100 的比例混合,并将混合物在 1000rpm 以上的速度下搅拌 30 分钟,随后用 365nm 的 UVA 光进行 UV 辐射。在 UV 辐射之后,蒸发庚烷以获得囊。所得的囊经 SEM 分析,由此观察到的 SEM 图像示于图 2 中。

### [0080] < 电池的制备 >

[0081] 为了制备阳极,将 93 重量%的碳基活性材料 (MCMB10-28, OSAKA GAS) 和 7 重量%的聚偏二氟乙烯 (PVDF) (Kynar761, Elf Atochem 公司) 溶解在作为溶剂的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 中,并在混合器 (Ika 公司的 Mixer) 中混合 2 小时,并将所得溶液涂布在作为集电器的铜箔上,随后在 130°C 下进行了干燥。

[0082] 为了制备阴极,将 91 重量%的  $\text{LiCoO}_2$ 、3 重量%的 PVDF (Kynar761) 和 6 重量%的导电碳 (KS-6, Lonza 公司) 溶解在作为溶剂的 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮 (NMP) 中,并在混合器 (Ika 公司的 Mixer) 中混合 2 小时,并将所得溶液涂布在作为集电器的铝箔上,随后在 130°C 下进行了干燥。同时,作为隔膜的裸露膜,使用基于聚丙烯的隔膜 (Celgard TM2400)。

[0083] 通过使用涂布机 (刮刀),将上述获得的储存有电解质溶液的囊以一定的量涂布在所述阳极的表面。在涂布之后,在真空、室温下干燥了 2 小时而除去了庚烷。将已干燥的阳极、阴极和隔膜放入至铝袋 (pouch) 中而获得了单电池。在可调整温度和压力的压机中,第一次冲压在 60°C 下进行了 10 分钟直到顶板和底板之间的距离变为 30  $\mu\text{m}$ ,以引起所述囊在室温下的破坏,从而导致所述非水性电解质溶液对所述电极和所述隔膜的良好润湿。随后,升温至 80°C,进行了第二次冲压,持续 20 分钟。与此同时,将最终温度和压力分别控制在 80°C 和 10kgf/cm<sup>2</sup>。将如此最终制备的单电池完全充电至 0.1C 并评估了其性能。

### [0084] 实施例 2

[0085] 除了在 UV 辐射之前将通过以 1:1 的重量比混合 PEGDA\_700 和双 [2-( 丙烯酰氧基 ) 乙基 ] 磷酸酯而得到的聚乙二醇磷酸酯二丙烯酸酯用作所述粘合剂聚合物之外,重复实施例 1 的过程,以制备含有非水性电解质溶液的囊和使用所述囊的电池。

### [0086] 比较实施例 1

[0087] 除了不使用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的无机颗粒之外,重复实施例 1 的过程,以制备含有非水性电解质溶液的囊和使用所述囊的电池。

### [0088] < 薄膜形式的电解质的观察 >

[0089] 为了证实具有球形颗粒结构的电解质溶液在阴极和阳极之间通过热压来很好地转变为薄膜形式,通过 SEM 图像分析并观察实施例 1 中制备的电池。在单电池形式的电池的表面,通过使用涂布机均匀涂布了具有球形颗粒结构的电解质溶液之后,观察在 80°C 和 10kgf/cm<sup>2</sup> 的条件下的热压工艺之前和之后的阳极表面状态,并且其结果在图 3 和图 4 中示出。图 3 示出了在热压工艺之前的阳极表面的 SEM 照片,且图 4 示出了在热压工艺之后的阴极表面的 SEM 照片。从图 3 和图 4 中可证实,所述电解质溶液在热压工艺之后在阳极表面以均匀的薄膜的形式形成。

### [0090] < 无机颗粒的效果评估 >

[0091] 在实施例 1 和比较实施例 1 的电池完全充电后,在 85°C 下储藏 4 小时,然后测量了电池的厚度,其结果在图 5 中示出。从图 5 中可证实,在所述囊含有作为无机颗粒的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的实施例中,在所述阴极和所述阳极之间所形成的电解质层具有增加的机械强度,当电池置于高温时,提供防止电池中厚度膨胀的效果。

[0092] 另外,在通过热压破坏含有非水性电解质溶液的囊之后,观察所述囊在 1C 的放电电压分布 (profile),并将其结果示于图 6 中,从图中证实不管含有或不含有无机颗粒电池都工作。

[0093] < 粘合剂聚合物对电池性能的影响的评估 >

[0094] 为了评估各种粘合剂聚合物对电池性能的影响,如在实施例 2 中,在制备囊的过程中,将聚乙二醇磷酸酯二丙烯酸酯—具有能够降低阳极表面电阻的磷酸酯 (phosphate,  $\text{PO}_4$ ) 官能团的聚乙二醇二丙烯酸酯和双 [2- 丙烯酰氧基乙基] 磷酸酯的共聚物—用作所述粘合剂聚合物,并将所得囊均匀涂布在所述阳极的表面,随后热压,以制备具有层的电极,被破坏的囊分散于所述层中。

[0095] 使如此制备的实施例 2 的电池和使用聚乙二醇二丙烯酸酯作为粘合剂聚合物的实施例 1 的电池经受 10C 的高速率放电测试,并将其结果示于图 7 中。从图 7 中可证实,在使用存在磷酸酯 (phosphate,  $\text{PO}_4$ ) 官能团的粘合剂聚合物的实施例 2 的电池中,与实施例 1 的电池相比,高速率放电特性已得到改善。因此,在囊的制备过程中,可向所述粘合剂聚合物中引入适合所述阳极 (还原) 或所述阴极 (氧化) 的合适官能团,从而提高电池的性能。

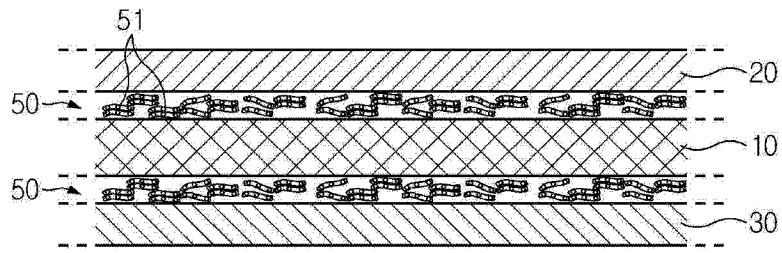


图 1

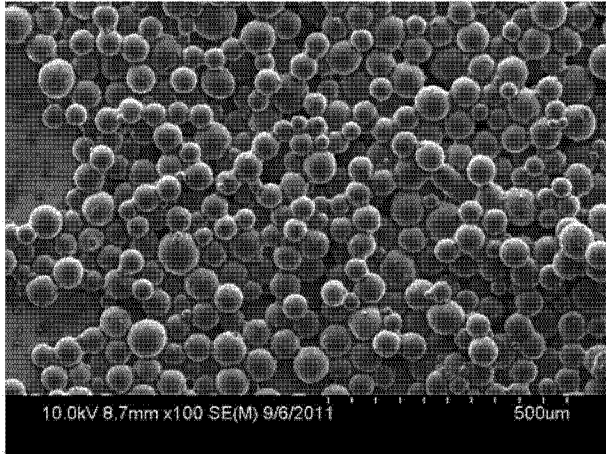


图 2

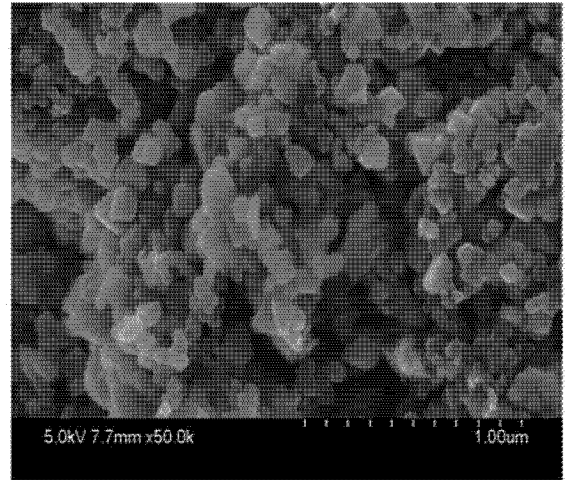


图 3

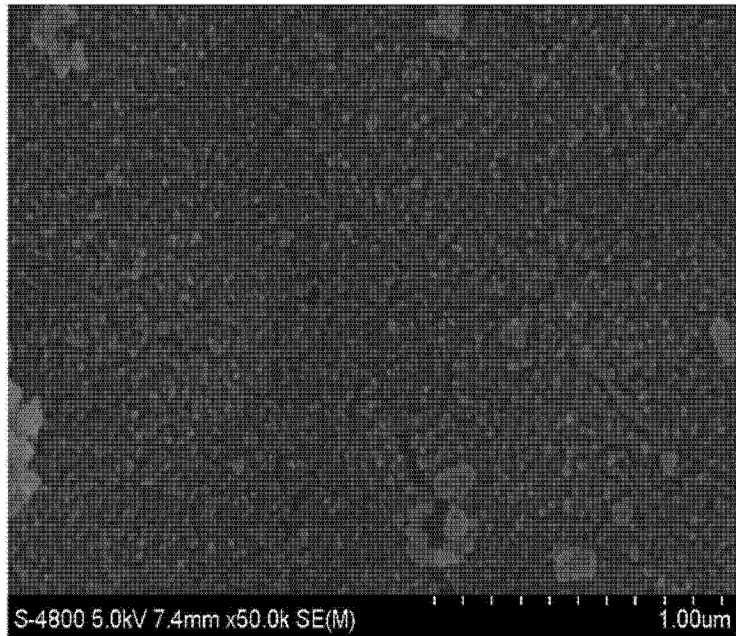


图 4

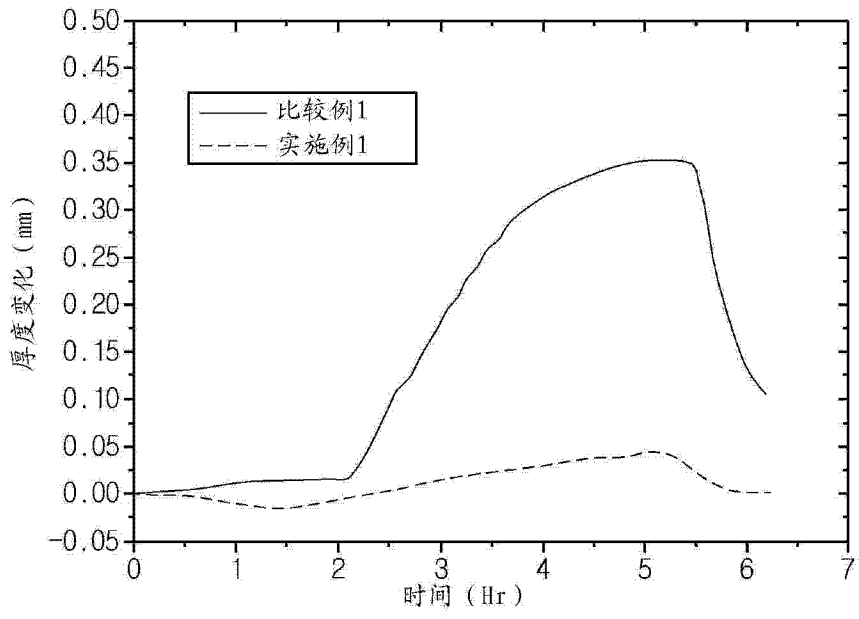


图 5

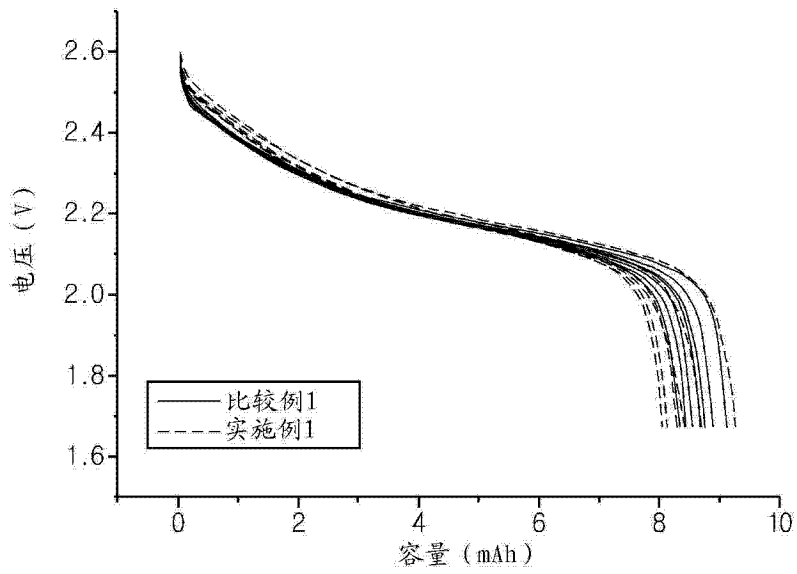


图 6

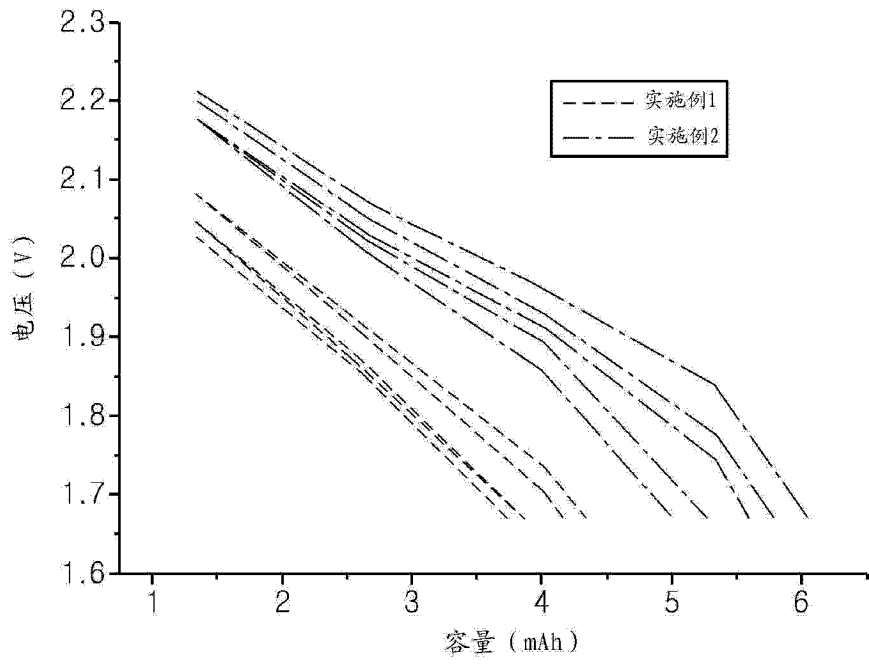


图 7