



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101926032 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 02

(21) 申请号 200880125507. 2

(22) 申请日 2008. 08. 07

(30) 优先权数据

10-2008-0035012 2008. 04. 16 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 07. 23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2008/004596 2008. 08. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/128589 EN 2009. 10. 22

(73) 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 吴垠锡 金英玟 金玉善 姜敬姮

(74) 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理

有限公司 11225

代理人 朱梅 刘晔

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101023543 A, 2007. 08. 22,

CN 101103475 A, 2008. 01. 09,

CN 1412870 A, 2003. 04. 23,

US 2006263688 A1, 2006. 11. 23,

JP 2002056896 A, 2002. 02. 22,

审查员 罗文辉

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

包含丙烯腈-丙烯酸共聚物作为粘合剂的阳极组合物、制备该阳极组合物的方法以及使用该阳极组合物的锂二次电池

(57) 摘要

本发明提供了一种用于锂二次电池的阳极组合物。所述阳极组合物包含阳极活性材料、导电材料和作为粘合剂的高分子量丙烯腈-丙烯酸共聚物。所述丙烯腈-丙烯酸共聚物中的丙烯腈与丙烯酸的摩尔比为 1 : 0.01 ~ 2。本发明进一步提供了一种制备该阳极组合物的方法以及使用该阳极组合物的锂二次电池。由于其增强的粘合强度, 所述粘合剂对于电解质溶液具有改进的抗性。此外, 所述阳极组合物的使用防止了活性材料层在充放电过程中从集流体上剥落或分离, 从而获得改进的电池容量和循环寿命性能。

1. 一种用于锂二次电池的阳极组合物,其包含阳极活性材料、粘合剂和导电材料,其中,所述粘合剂为丙烯腈与丙烯酸酯的摩尔比为 1:0.205 ~ 2 的丙烯腈-丙烯酸共聚物;

所述丙烯腈-丙烯酸共聚物的分子量在 1,030,000 ~ 5,000,000 的范围内;以及基于所述阳极组合物的总重量,所述粘合剂的含量为 1 ~ 30wt%。

2. 根据权利要求 1 所述的阳极组合物,其中,所述阳极活性材料选自碳材料;能够与锂形成合金的金属和含有该金属的化合物;金属或金属化合物与碳材料的复合材料;以及氮化锂。

3. 根据权利要求 1 所述的阳极组合物,其中,所述阳极活性材料选自碳材料;能够与锂形成合金的金属和含有该金属的化合物;金属或金属化合物与石墨材料的复合材料;以及氮化锂。

4. 根据权利要求 1 所述的阳极组合物,其中,所述阳极活性材料选自石墨材料;能够与锂形成合金的金属和含有该金属的化合物;金属或金属化合物与碳材料的复合材料;以及氮化锂。

5. 根据权利要求 1 所述的阳极组合物,其中,所述阳极活性材料选自石墨材料;能够与锂形成合金的金属和含有该金属的化合物;金属或金属化合物与石墨材料的复合材料;以及氮化锂。

6. 根据权利要求 1 所述的阳极组合物,其中,所述导电材料为石墨、炭黑、导电纤维、金属粉末、导电须晶、导电金属氧化物或导电聚合物。

7. 根据权利要求 6 所述的阳极组合物,其中,基于所述阳极组合物的总重量,所述导电材料的含量为 1 ~ 50wt%。

8. 根据权利要求 1 所述的阳极组成物,其进一步包含填料。

9. 一种制备锂二次电池的阳极的方法,该方法包括以下步骤:

在溶剂中溶解作为粘合剂的丙烯腈-丙烯酸共聚物,其中,该共聚物中的丙烯腈与丙烯酸的摩尔比为 1:0.205 ~ 2;

向该溶液中加入阳极活性材料和导电材料的混合物以制备阳极组合物,其中,所述阳极活性材料选自碳材料;能够与锂形成合金的金属和含有该金属的化合物;金属或金属化合物和碳材料的复合材料;以及氮化锂;

将该阳极组合物涂覆到集流体上;以及

在 200℃以下的温度下烘干所述组合物和集流体。

10. 一种制备锂二次电池的阳极的方法,该方法包括以下步骤:

在溶剂中溶解作为粘合剂的丙烯腈-丙烯酸共聚物,其中,该共聚物中的丙烯腈与丙烯酸的摩尔比为 1:0.205 ~ 2;

向该溶液中加入阳极活性材料和导电材料的混合物以制备阳极组合物,其中,所述阳极活性材料选自碳材料;能够与锂形成合金的金属和含有该金属的化合物;金属或金属化合物和石墨材料的复合材料;以及氮化锂;

将该阳极组合物涂覆到集流体上;以及

在 200℃以下的温度下烘干所述组合物和集流体。

11. 一种制备锂二次电池的阳极的方法,该方法包括以下步骤:

在溶剂中溶解作为粘合剂的丙烯腈-丙烯酸共聚物,其中,该共聚物中的丙烯腈与丙烯酸的摩尔比为 1:0.205 ~ 2;

向该溶液中加入阳极活性材料和导电材料的混合物以制备阳极组合物,其中,所述阳极活性材料选自石墨材料;能够与锂形成合金的金属和含有该金属的化合物;金属或金属化合物和碳材料的复合材料;以及氮化锂;

将该阳极组合物涂覆到集流体上;以及

在 200°C 以下的温度下烘干所述组合物和集流体。

12. 一种制备锂二次电池的阳极的方法,该方法包括以下步骤:

在溶剂中溶解作为粘合剂的丙烯腈-丙烯酸共聚物,其中,该共聚物中的丙烯腈与丙烯酸的摩尔比为 1:0.205 ~ 2;

向该溶液中加入阳极活性材料和导电材料的混合物以制备阳极组合物,其中,所述阳极活性材料选自石墨材料;能够与锂形成合金的金属和含有该金属的化合物;金属或金属化合物和石墨材料的复合材料;以及氮化锂;

将该阳极组合物涂覆到集流体上;以及

在 200°C 以下的温度下烘干所述组合物和集流体。

13. 一种锂二次电池,其使用根据权利要求 1 ~ 8 中任一项所述的阳极组合物。

14. 一种锂二次电池,其包括用权利要求 9 至 12 中任一项所述的方法制备的阳极。

包含丙烯腈 - 丙烯酸共聚物作为粘合剂的阳极组合物、制备该阳极组合物的方法以及使用该阳极组合物的锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种包含高分子量丙烯腈 - 丙烯酸共聚物作为粘合剂的阳极组合物、制备该阳极组合物的方法以及使用该阳极组合物的锂二次电池。由于其增强的粘合强度，所述粘合剂对于电解质溶液具有改进的抗性。此外，所述阳极组合物的使用防止了活性材料层在充放电过程中从集流体上剥落或分离，从而获得改进的电池容量和循环寿命性能。

背景技术

[0002] 随着最近的科技发展和对移动设备需求的增加，对作为能源的二次电池的需求有了显著的增长。尤其是，锂二次电池，以其高能量密度和高电压在当下被广泛应用。典型的锂二次电池使用锂过渡金属氧化物作为阴极活性材料，以及锂、碳基材料、硅基材料或锡基材料作为阳极活性材料。

[0003] 由于锂的低电位和每单位重量的高电容量，其作为二次电池的阳极最受关注。实际上，过去三十年间，锂已被最广泛地用作一次电池的阳极材料。

[0004] 然而，锂由于在反复充放电循环中枝晶的生长而导致具有安全性差和循环性能差的缺点，从而不适合用在二次电池中。虽然在二次电池的生产中对于锂的应用已进行了大量的研究，仍然有许多问题未解决。

[0005] 自从 20 世纪 90 年代初索尼能源技术（日本）报导了用于锂二次电池的能够取代锂的硬碳基阳极活性材料以来，许多碳基阳极活性材料已投入实际应用。目前实现了 350mAh/g 容量的电池，其已接近于理论容量。

[0006] 在碳基电极中的充放电循环通过与那些锂离子反复电沉积和电溶解的锂基电极中的充放电循环不同的方式进行。也就是说，锂离子反复在碳电极中插入和脱出。此步骤通常称为‘嵌入 / 脱嵌’。电化学反应受到各种因素的影响，包括碳的结晶度、形状和晶体生长方向。已知一些碳的同素异形体。在这些同素异形体当中，具有不规则排列结构的石墨和硬碳特别适合于锂离子电池的实际应用。

[0007] 然而，由碳基材料制备的阳极的理论最大容量为 372mAh/g (844mAh/cc)，因此在容量的增加上有限制。此限制使阳极不可能起到充分的作用作为正在迅速发展的下一代移动设备的能源。在 1000°C 以下对软碳进行退火处理在高容量 (500-1,000mAh/g) 方面是有利的，但容量的不可逆部分相当大。因此，通常使用具有大可逆容量的石墨。

[0008] 已知硅基阳极活性材料通过硅或硅的钴、镍或铁合金与锂之间的反应可逆地吸收和释放大量的锂以形成化合物。关于这一点，目前在进行进一步的研究。硅基阳极活性材料的理论最大容量为约 4,200mAh/g，这是碳基材料的十倍。因此，由于其高容量，硅基阳极活性材料是能够替代碳基材料的有希望的材料。

[0009] 另一方面，锡基阳极活性材料的理论电容量是 990mAh/g，是石墨电极的 2.7 倍。锡基阳极活性材料最近也是能够替代石墨电极的瞩目的阳极活性材料。

[0010] 然而,当硅基和锡基阳极活性材料在充放电过程中与锂反应时,他们经过 200 ~ 300%的显著的体积增长。由于这种体积变化,阳极活性材料与集流体分离或者阳极活性材料颗粒在连续充放电过程中破裂成小片,导致电接触的损坏。此外,接近 50%初始容量的不可逆放电容量导致容量随充放电循环的进行明显下降,引起了循环寿命特性差。

[0011] 锂二次电池的典型阳极组合物包含阳极活性材料、粘合剂和导电材料。关于这一点,于 2000 年 8 月 2 日提交的韩国专利申请第 10-2000-0044901A 号列举了用于经历快速电化学反应的锂-硫电池的各种聚合物,包括聚丙烯腈和聚偏二氟乙烯,并公开了作为粘合剂的聚合物的选择的混合物(见实施例部分)。于 1997 年 11 月 27 日提交的韩国专利申请第 10-1997-0063299A 号公开了一种与活性材料粘合的粘合剂,以制备锂二次电池的阳极片(见第 7 页,24-26 行)。

[0012] 随着充放电循环的进行,阳极活性材料的体积通常发生变化。此体积变化导致使用此阳极活性材料的电池的性能劣化(如循环寿命缩短)。在阳极组合物中的粘合剂的种类和含量影响随着充放电循环的阳极活性材料的体积变化。通常活性材料的体积变化倾向于随粘合剂的用量的增加而降低。

[0013] 如上所述,为了在充放电中减少活性材料的体积变化而过量使用粘合剂往往能防止活性材料与集流体的分离,但会引入许多问题,例如,由于粘合剂的电绝缘性能导致阳极电阻增加和由于相对少量的活性材料导致电池容量下降。

[0014] 因此,存在着开发如下粘合剂的迫切需求,这种粘合剂即使在少量使用时,仍能显示出高粘合强度和优异的机械性能而足以承受锂二次电池中硅基或锡基阳极活性材料的大体积变化。

发明内容

[0015] 技术问题

[0016] 为了解决上述问题,本发明人进行了认真彻底的研究。结果,本发明人发现在用于锂二次电池的阳极组合物的制备中,使用特定的丙烯腈-丙烯酸共聚物作为粘合剂会导致阳极组合物的粘合强度增强,并会导致对电解质溶液抗性的提高。

[0017] 因此,本发明的一个目的是提供一种用于锂二次电池的阳极组合物,其包含特定的丙烯腈-丙烯酸共聚物以防止活性材料层在充放电过程中从集流体上剥落或分离,抑制容量保持随充放电循环的下降并延长电池的寿命。

[0018] 技术方案

[0019] 根据本发明的一个方面,提供了一种用于锂二次电池的阳极组合物,其包含阳极活性材料、粘合剂和导电材料,其中,所述粘合剂为丙烯腈与丙烯酸的摩尔比为 1 : 0.01 ~ 2 的丙烯腈-丙烯酸共聚物。

[0020] 所述丙烯腈-丙烯酸共聚物的分子量优选在 100,000 ~ 5,000,000 的范围内。

[0021] 基于阳极组合物的总重量,粘合剂的含量优选为 1 ~ 30wt%。

[0022] 阳极活性材料优选选自碳和石墨材料;能够与锂形成合金的金属和含有该金属的化合物;金属或金属化合物与碳或石墨材料的复合材料;以及氮化锂中。

[0023] 导电材料优选为石墨、炭黑、导电纤维、金属粉末、导电须晶、导电金属氧化物或导电聚合物。

[0024] 基于阳极组合物的总重量,导电材料的含量优选为 1 ~ 50wt%。

[0025] 所述阳极组合物进一步包含填料。

[0026] 根据本发明的另一方面,提供了一种制备锂二次电池的阳极的方法,该方法包括以下步骤:在溶剂中溶解作为粘合剂的高分子量丙烯腈-丙烯酸共聚物,其中,该共聚物中的丙烯腈与丙烯酸的摩尔比为 1 : 0.01 ~ 2;向该溶液中加入阳极活性材料和导电材料的混合物以制备阳极组合物,其中,所述阳极活性材料选自碳和石墨材料;能够与锂形成合金的金属和含有该金属的化合物;金属或金属化合物与碳或石墨材料的复合材料;以及氮化锂中;将该阳极组合物涂覆到集流体上;以及在 200℃ 以下的温度下烘干所述组合物和集流体。

[0027] 根据本发明的另一方面,提供了一种使用上述阳极组合物的锂二次电池。

[0028] 根据本发明的再一方面,提供了一种包括用上述方法制备的阳极的锂二次电池。

[0029] 有益效果

[0030] 根据本发明,使用高分子量丙烯腈-丙烯酸共聚物作为阳极粘合剂改善了电极组合物和集流体的粘合,并减少了电极在有机电解质溶液中的溶解或溶胀,从而尽管在反复充放电时仍能够防止活性材料从集流体上剥落或分离。因此,包括使用该粘合剂制备的阳极的锂二次电池可有效地抑制容量和输出保持力的减少。

具体实施方式

[0031] 本发明提供了一种用于锂二次电池的阳极组合物,其包含阳极活性材料、粘合剂和导电材料,其中,所述粘合剂为高分子量的丙烯腈-丙烯酸共聚物。

[0032] 由于腈和羧基的重复排列,所述丙烯腈-丙烯酸共聚物对于作为集流体的铜箔表面显示出超强的粘合性。因此,与常规粘合剂相比,即使是少量的所述粘合剂,仍能够使活性材料与集流体的表面粘合,并能防止活性材料随充放电循环的进行从集流体表面上分离。基于该粘合剂的这些优点,本发明的阳极组合物可以用于制备具有超强循环性能的电极。

[0033] 随着充放电循环的进行,聚合度低的常规丙烯腈聚合物部分溶解在含有锂盐的碳酸酯电解质溶液中或者被其过度浸渍。这种部分溶解或浸渍不可避免地导致电极的溶胀和活性材料从集流体上的剥落或分离。另一方面,高聚合度的常规丙烯腈聚合物的优点在于粘合强度方面,并可以防止电解质溶液的溶解和过度浸渍。然而,高聚合度丙烯腈聚合物的使用导致电池具有的电解质溶液的量略微大于那些能达到最佳电池性能的水平,这导致随着充放电循环的进行,充放电容量降低。通过使用高分子量的丙烯腈-丙烯酸共聚物能够解决常规粘合剂的这些问题。具体来说,丙烯腈-丙烯酸共聚物具有常规高聚合度聚丙烯腈的优点(即,在集流体和活性材料之间的良好的粘合性),并且在丙烯腈-丙烯酸共聚物中丙烯酸单元的存在能够防止电极由有机电解质溶液的浸渍导致的溶胀,从而能够制备出具有高充放电容量和超强循环性能的电极。

[0034] 本发明还提供了一种使用上述阳极组合物制备阳极的方法。

[0035] 根据本发明的方法,通过向集流体涂覆在溶剂中含有活性材料、粘合剂和导电材料的混合物,并干燥该混合物以去除溶剂,从而制备阳极。

[0036] 在上述方法中使用的合适的阳极活性材料的例子包括:碳和石墨材料,如天然石

墨、人工石墨、膨胀石墨、碳纤维、非石墨化碳、炭黑、碳纳米管、富勒烯和活性碳；能够与锂形成合金的金属，如 Al、Si、Sn、Ag、Bi、Mg、Zn、In、Ge、Pb、Pd、Pt 和 Ti，和含有该金属元素的化合物；金属或金属化合物与碳或石墨材料的复合材料；以及氮化锂。

[0037] 所述粘合剂为高分子量的丙烯腈-丙烯酸共聚物。所述共聚物可通过作为反应物的丙烯腈 (C_3H_3N) 和丙烯酸 ($C_3H_4O_2$) 单体的聚合反应制备。此聚合方法包括但不限于，溶液聚合法、悬浮聚合法、沉淀聚合法和乳液聚合法。在本发明中，丙烯腈-丙烯酸共聚物通过在 70℃ 和氮气气氛下的单体的溶液聚合制备。共聚物中的丙烯酸单元与丙烯腈单元的摩尔比优选调整为 1 : 0.01 ~ 2，但并不限于此范围。如果共聚物中丙烯酸单元的比例低于下限，共聚物对于有机电解质溶液的抗性的提高就不能达到预期。同时，如果共聚物中丙烯酸单元的比例大于上限（即，粘合剂中丙烯腈单元的含量相对低时），则阳极的粘合强度趋于劣化。

[0038] 所述丙烯腈-丙烯酸共聚物的分子量在 100,000 ~ 5,000,000 的范围内，优选在 200,000 ~ 3,000,000 的范围内。使用分子量低于 100,000 的丙烯腈-丙烯酸共聚物减少了粘合剂的粘合强度，并导致阳极在有机电解质溶液中溶解或溶胀。因此，电极容易随充放电循环的进行而从集流体上剥落或分离，这导致最终电池的容量保持减少。同时，使用分子量大于 5,000,000 的丙烯腈-丙烯酸共聚物会使阳极的内部电阻增加并使电极组合物粘度增加，造成难以加工所述电极组合物。

[0039] 基于阳极组合物的总重量，粘合剂的含量为约 1 ~ 约 30wt%，且优选为 2 ~ 20wt%。如果粘合剂的加入量少于 1wt%，则不能达到预期的足够的粘合效果。同时，如果粘合剂的加入量超过 30wt%，则阳极的内阻增加，导致最终电池的性能劣化。

[0040] 以溶液状态提供粘合剂。溶液中粘合剂的量可以为 1 ~ 15wt%。溶液状态下的粘合剂使阳极组合物均一，并用以控制阳极组合物的粘度，从而有助于阳极组合物的混合和阳极组合物向集流体上的涂覆。用于制备粘合剂溶液的优选的溶剂的例子包括但不限于，有机溶剂，如二甲亚砜 (DMSO)、N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 和乙二醇，以及蒸馏水。

[0041] 根据本发明的阳极组合物的粘合剂可以用于阴极活性材料。

[0042] 导电材料是用作改进阳极活性材料的导电性的组分。任何导电材料，只要其具有导电性且在最终电池中不造成化学变化，就可以使用。基于阳极组合物的总重量，导电材料的加入量优选为 1 ~ 50wt%。用于本发明的合适的导电材料的例子包括：石墨材料，如天然石墨和人工石墨；炭黑产品，如炭黑、乙炔黑、科琴黑 (Ketjen black)、槽法炭黑、炉法炭黑，灯黑和热裂炭黑；导电纤维，如碳纤维和金属纤维；金属粉末，如氟化碳、铝和镍粉；导电须晶，如氧化锌和钛酸钾；导电金属氧化物，如氧化钛；以及导电聚合物，如聚亚苯基衍生物。

[0043] 可选地，阳极组合物可进一步包含用于抑制阳极的溶胀的填料。对于填料的种类没有特殊限制，只要填料为在最终电池中不会造成化学变化的纤维材料即可。适用于本发明的合适的填料的例子包括：烯烃聚合物，如聚乙烯和聚丙烯；以及纤维材料，如玻璃纤维和碳纤维。

[0044] 本发明还提供了一种使用上述阳极组合物的二次电池。

[0045] 所述二次电池通过向集流体涂覆所述阳极组合物、干燥该阳极组合物，然后辊压以制备。此时，需要在 200℃ 以下，且优选 150℃ 以下的温度下干燥阳极组合物。共聚物在高于 200℃ 的干燥温度下迅速分解，导致不能达到想要的效果。

[0046] 阳极集流体制成 $3 \sim 500 \mu\text{m}$ 的厚度。在本发明中可以不受限制地使用任何具有导电性且不会在电池内引起化学变化的阳极集流体。例如,可以使用下列材料作为阳极集流体:铜,不锈钢,铝,镍,钛,烧结碳,表面用碳、镍、钛或银处理的铜或不锈钢,铝镉合金等。与在阴极集流体中一样,可以在阳极集流体的表面形成细微的不平整以增强阳极活性材料的粘合强度。阳极集流体可以具有不同的形式,包括膜、片、箔、网、多孔结构、泡沫结构和无纺织物结构。

[0047] 以下将解释锂二次电池中的其他组成元件。

[0048] 除了阳极以外,锂二次电池还包括阴极、隔膜和含有锂盐的非水电解质。阴极通过向阴极集流体涂覆阴极活性材料、导电材料和粘合剂的混合物,并干燥该混合物而制备。如果需要,还可向混合物中进一步加入填料。合适的阴极材料包括但不限于,层状化合物,如氧化钴锂 (LiCoO_2) 和氧化镍锂 (LiNiO_2),以及由一种或多种过渡金属取代的化合物;氧化锰锂,如由 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.33$) 表示的化合物、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 和 LiMnO_2 ;氧化铜锂 (Li_2CuO_2);钒的氧化物,如 LiV_3O_8 、 LiFe_3O_4 、 V_2O_5 和 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$;由 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 表示的镍位锂化的镍氧化物 ($\text{M} = \text{Co}$ 、 Mn 、 Al 、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 B 或 Ga , 且 $0.01 \leq x \leq 0.3$);由 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 、 Cr 、 Zn 或 Ta , 且 $0.01 \leq x \leq 0.1$) 和 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ ($\text{M} = \text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 、 Cu 或 Zn) 表示的锂锰复合氧化物;其中 Li 被碱土金属离子部分替换的 LiMn_2O_4 ;二硫化物类化合物;以及 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 。

[0049] 阴极集流体通常制成 $3 \sim 500 \mu\text{m}$ 的厚度。在本发明中可以不受限制地使用任何具有导电性且不会在电池内引起化学变化的阴极集流体。例如,可以使用下列材料作为阴极集流体:不锈钢,铝,镍,钛,烧结碳,表面由碳、镍、钛或银处理的铝或不锈钢等。可以在阴极集流体的表面形成细微的不平整以增强阴极活性材料的粘合强度。阴极集流体可以具有不同的形式,包括膜、片、箔、网、多孔结构、泡沫结构和无纺织物结构。

[0050] 阴极活性材料的粘合剂是帮助将活性材料和导电材料粘合在一起并使活性材料粘合到阴极集流体上的组分。基于阴极组合物的总重量,粘合剂的加入量通常为 $1 \sim 50\text{wt}\%$ 。所述粘合剂可以为高分子量的丙烯腈-丙烯酸共聚物,但不限于此。其他合适的例子包括聚偏氟乙烯、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、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物 (EPDM)、磺化 EPDM、丁苯橡胶、氟橡胶和其他共聚物。导电材料和填料与阳极组合物中所述的相同。

[0051] 隔膜置于阴极和阳极之间。隔膜是具有高离子渗透性和高机械强度的绝缘薄膜。隔膜通常具有 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 的孔直径和 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 的厚度。例如,可以使用选自烯烃聚合物(如聚丙烯)、玻璃纤维和聚乙烯中的耐化学腐蚀、疏水材料制成的片或无纺织物作为隔膜。在使用固体电解质(如聚合物)的情况下,该固体电解质也用作隔膜。

[0052] 含有锂盐的非水电解质由非水电解质和锂盐组成。例如,可以使用非水电解质溶液、有机固体电解质或无极固体电解质作为非水电解质。

[0053] 可以使用非质子有机溶剂作为非水电解质溶液,如 N-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁内酯、二甲氧基乙烷、四羟基呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲亚砜、1,3-二氧戊环、甲酰胺、二甲基甲酰胺、二氧戊环、乙腈、硝基甲烷、甲酸、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧戊环衍生物、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、碳酸丙烯酯衍生物、四氢呋喃衍生物、醚、丙酸

甲酯或丙酸乙酯。

[0054] 例如,可以使用聚乙烯衍生物、聚环氧乙烷衍生物、聚环氧丙烷衍生物、磷酸酯聚合物、搅拌聚赖氨酸、聚酯硫化物、聚乙烯醇、聚偏氟乙烯,或含有可离子化离解基团的聚合物作为有机固体电解质。

[0055] 例如,可以使用锂的氮化物、卤化物或硫酸盐作为无极固体电解质,如 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 或 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 。

[0056] 锂盐易溶于非水电解质,其例子包括 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、氯硼烷锂,低级脂肪酸锂,四苯基硼酸锂和酰亚胺锂。

[0057] 为了改善电池的充放电性能和阻燃性,可以向非水电解质中加入选自吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、n- 甘醇二甲醚、六磷酰三胺、硝基苯衍生物、硫、酞亚胺染料、N- 取代咪唑烷酮、N, N- 取代咪唑烷、乙二醇二烷基醚、铵盐、吡咯、2- 甲氧基乙醇和三氯化铝中的至少一种化合物。如果需要,非水电解质可进一步包括选自四氯化碳和三氟乙烯中的至少一种卤化溶剂以使电池具有不易燃性。此外,非水电解质可进一步包含二氧化碳气体以得到改进的高温储存性能。

[0058] 以下,本发明将以下述实施例更详细地解释。然而,这些例子仅为说明而举例,而非限制本发明的范围。

[0059] 实施例

[0060] [实施例 1]

[0061] 向 2.5g 的丙烯腈 - 丙烯酸共聚物 ($M_w = 1,120,000$, 丙烯腈 / 丙烯酸 = 9.4 : 0.6 (mol/mol)) 中加入 47.5g 的 NMP。将混合物在 10 分钟以内在搅拌下加热到 80°C 。保持温度在 80°C , 使混合物完全溶解 2 小时。将溶液冷却至室温以得到 5wt% 粘合剂溶液。将粘合剂溶液以 1mm 厚涂覆到铜箔上,然后在 130°C 下干燥 2 小时以得到粘合膜。

[0062] [实施例 2]

[0063] 除了使用 2.5g 的丙烯腈 - 丙烯酸共聚物 ($M_w = 1,030,000$, 丙烯腈 / 丙烯酸 = 8.3 : 1.7 (mol/mol)) 以外,以与实施例 1 相同的方法制备粘合膜。

[0064] [实施例 3]

[0065] 除了使用 2.5g 的丙烯腈 - 丙烯酸共聚物 ($M_w = 1,050,000$, 丙烯腈 / 丙烯酸 = 7.3 : 2.7 (mol/mol)) 以外,以与实施例 1 相同的方法制备粘合膜。

[0066] [对比实施例 1]

[0067] 除了使用 2.5g 的丙烯腈聚合物 ($M_w = 2,100,000$, 即丙烯腈 / 丙烯酸 = 10 : 0 (mol/mol)) 以外,以与实施例 1 相同的方法制备粘合膜。

[0068] [对比实施例 2]

[0069] 除了使用 2.5g 的丙烯腈 - 丙烯酸共聚物 ($M_w \geq 500,000$, 丙烯腈 / 丙烯酸 = 2.8 : 7.2 (mol/mol)) 以外,以与实施例 1 相同的方法制备粘合膜。

[0070] [对比实施例 3]

[0071] 除了使用 2.5g 的丙烯腈 - 丙烯酸共聚物 ($M_w \geq 500,000$, 丙烯腈 / 丙烯酸 = 1.3 : 8.7 (mol/mol)) 以外,以与实施例 1 相同的方法制备粘合膜。

[0072] [实施例 4]

[0073] 将 10g 在实施例 1 中制备的丙烯腈 - 丙烯酸共聚物溶液、9.4g 的基于硅的活性材料和 0.1g 的作为导电材料的炭黑共同混合以制备电极组合物。向电极组合物中加入 NMP 直到总固含量达到 30wt%。将得到的组合物使用刮刀以 150 μm 的厚度涂覆在铜箔上,在 130℃干燥箱中干燥 30 分钟,并辊压到合适的厚度以得到阳极。

[0074] [实施例 5]

[0075] 除了使用 10g 在实施例 2 中制备的丙烯腈 - 丙烯酸共聚物溶液以外,以与实施例 4 相同的方法制备电极。

[0076] [实施例 6]

[0077] 除了使用 10g 在实施例 3 中制备的丙烯腈 - 丙烯酸共聚物溶液以外,以与实施例 4 相同的方法制备电极。

[0078] [对比实施例 4]

[0079] 除了使用 10g 在对比实施例 1 中制备的丙烯腈聚合物溶液以外,以与实施例 4 相同的方法制备电极。

[0080] [对比实施例 5]

[0081] 除了使用 10g 在对比实施例 2 中制备的丙烯腈 - 丙烯酸共聚物溶液以外,以与实施例 4 相同的方法制备电极。

[0082] [对比实施例 6]

[0083] 除了使用 10g 在对比实施例 3 中制备的丙烯腈 - 丙烯酸共聚物溶液以外,以与实施例 4 相同的方法制备电极。

[0084] [实施例 7]

[0085] 将在实施例 4 中制备的阳极片穿孔以形成圆形孔 (表面积 = 1.49 cm^2), 然后将其用作工作电极。将氧化钴锂箔穿孔以形成圆形孔 (表面积 = 1.77 cm^2), 然后将其用作对电极。将工作电极与对电极组装成扣式全电池。将由微孔聚烯烃膜制成的隔膜置于工作电极和对电极之间。然后,将作为电解质的 LiPF₆ 溶于碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC) 和碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合溶剂 (4 : 3 : 3(v/v/v)) 中以制备 1M 电解质溶液。将电解质溶液注入到电极组件中以制备锂二次电池。

[0086] [实施例 8]

[0087] 除了使用实施例 5 中制备的阳极以外,以与实施例 7 相同的方法制备锂二次电池。

[0088] [实施例 9]

[0089] 除了使用实施例 6 中制备的阳极以外,以与实施例 7 相同的方法制备锂二次电池。

[0090] [对比实施例 7]

[0091] 除了使用对比实施例 4 中制备的阳极以外,以与实施例 7 相同的方法制备锂二次电池。

[0092] [对比实施例 8]

[0093] 除了使用对比实施例 5 中制备的阳极以外,以与实施例 7 相同的方法制备锂二次电池。

[0094] [对比实施例 9]

[0095] 除了使用对比实施例 6 中制备的阳极以外,以与实施例 7 相同的方法制备锂二次

电池。

[0096] 实验实施例 1

[0097] 测试对电解质溶液的抗性

[0098] 通过以下方法测量聚合物膜在电解质溶液中的溶胀度。首先,将碳酸乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)以4:3:3(v/v/v)比例混合以制备电解质溶液。将在实施例1~3和对比实施例1~3中制备的各个聚合物膜切成直径为1.8cm的圆形样品。对样品称重并在10mL的电解质溶液中浸泡,密封并在25℃恒温浴中储存。储存七天以后,将样品由电解质溶液中取出,用干纸擦拭以取出残留的电解质溶液,并称重。通过以下公式计算聚合物膜在电解质溶液中的溶胀率。

[0099] 溶胀率(%) = (在电解质溶液中浸泡以后的样品的重量 - 在电解质溶液中浸泡之前的样品的重量) / (在电解质溶液中浸泡之前的样品的重量) × 100。

[0100] 膜的溶胀率(%)通过测量并平均至少四个样品的溶胀率以确定。其结果示于下表1中。一般来说,溶胀率越低,对电解质溶液的抗性越好。

[0101] 表 1

[0102]

	粘合膜(丙烯腈/丙烯酸)	溶胀率(%)
实施例 1	9.4/0.6	11.83
实施例 2	8.3/1.7	7.22
实施例 3	7.3/2.7	8.95
对比实施例 1	10/0	11.89
对比实施例 2	2.8/7.2	11.26
对比实施例 3	1.3/8.7	19.54

[0103] 粘合剂材料必须被一定量的电解质溶液浸渍以使得锂离子在电极中顺利地迁移。如果粘合剂材料被过量的电解质溶液浸渍,则它们会开始溶胀,这将粘合强度差的一个原因。

[0104] 表1中的结果显示,粘合膜(实施例1~3)(所述粘合膜使用高分子量的丙烯腈-丙烯酸共聚物制备,其中丙烯酸单元的比例相对较少)的溶胀率随着丙烯酸相对于丙烯腈含量的增加而降低,表明对电解质溶液的抗性的提高。相反,使用高分子量聚丙烯腈制备的粘合膜(对比实施例1)由于没有丙烯酸而显示出高溶胀率。此外,丙烯酸单元的比例相对较高的粘合膜(对比实施例2和3)的溶胀率随着丙烯酸含量的增加而增加,表明对电解质溶液的抗性差。

[0105] 由这些结果得出结论:丙烯酸单元的比例相对较低的高分子量丙烯腈-丙烯酸共聚物由对电解质溶液的抗性的角度最适合于作为锂二次电池的粘合剂。

[0106] 实验实施例 2

[0107] 粘合强度测试

[0108] 根据以下方法测量在使用高分子量共聚物制备的阳极组合物和相应的集流体之间的粘合强度。首先,将各个阳极片切成给定的尺寸并贴在载玻片上。然后,将集流体由阳

极片上剥离以测量 180° 剥离强度。将在实施例 4 ~ 6 中制备的电极的粘合强度值与申请人提交的专利申请 (2007 年 10 月 24 日提交的韩国专利申请第 10-2007-0106974A 号) 中描述的使用高分子量丙烯腈聚合物制备的电极的粘合强度值相当。此外,使用丙烯酸单元比例相对与丙烯腈单元较高的共聚物制备的电极 (对比实施例 5 和 6) 相比实施例 4 ~ 6 的电极显示出略低的粘合强度。

[0109] 即,通过使用丙烯酸单元的比例相对于丙烯腈单元较少的高分子量丙烯腈 - 丙烯酸共聚物作为粘合剂,即使是少量,也能确保在特定水平以上的高粘合强度。因此,使用高分子量粘合剂制备的电池与使用常规碳基电极 (其使用聚偏氟乙烯或丁苯橡胶作为粘合剂 (见实验实施例 1) 制备) 制备的电池相比具有相对较高的容量。

[0110] 实验实施例 3

[0111] 电池测试

[0112] 根据以下方法对在实施例 7 ~ 9 和对比实施例 7 ~ 9 中组装的扣式电池进行充放电测试。首先,对每个电池以充放电电流密度 0.1C、充电截止电压 4.2V(Li/Li⁺) 以及放电截止电压 2.5V(Li/Li⁺) 进行充放电测试两次。随后,以充放电电流密度 0.5C、充电截止电压 4.2V(Li/Li⁺) 以及放电截止电压 2.5V(Li/Li⁺) 进行充放电测试四十八次。电池在恒流 / 恒压条件充电,且恒压充电的截止电流设置为 0.005C。计算第一次循环后电池的充放电效率 (初始效率 = 放电容量 / 充电容量)。通过以第 40 次循环以后的电池的充电容量除以第 1 次循环以后的电池的充电容量计算电池的容量比 (40th/1st)。该容量比被定义为容量保持率 (%)。其结果示于下表 2 中。

[0113] 表 2

[0114]

	初始效率(%)	40 次循环后的容量保持率(%)
实施例 7	71.6	80.8
实施例 8	71.8	82.6
实施例 9	71.8	83.6
对比实施例 7	71.9	79.0
对比实施例 8	71.8	80.2
对比实施例 9	71.7	79.3

[0115] 由表 2 中的结果可以看出,使用高分子量的丙烯腈 - 丙烯酸共聚物作为粘合剂制备的实施例 7 ~ 9 的电池显示出几乎恒定的初始效率,但随着丙烯酸单元的含量而显示出略微不同的容量保持率。如上文所述,我们认为丙烯腈与丙烯酸的共聚合改进了粘合剂对于基于碳酸酯的电解质溶液的抗性。

[0116] 实施例 7 ~ 9 的电池与使用常规碳基阳极 (其使用聚偏氟乙烯或丁苯橡胶作为粘合剂制备 (见表 2 和实验实施例 2)) 制备的电池相比在初始容量、效率和循环容量保持率方面显示出优异的性能。

[0117] 如已在实验实施例 2 中解释的,这些结果被认为是由于高分子量的丙烯腈 - 丙烯酸粘合剂的粘合强度大大高于在常规碳基活性材料中使用的聚合物粘合剂的粘合强度。

[0118] 虽然本发明的优选的实施方式出于说明的目的已被公开,但在上述教导的启示下,所属领域技术人员将认识到在不超出本发明的技术实质的范围内,可以做出各种变化和修改。