



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108780882 A

(43)申请公布日 2018.11.09

(21)申请号 201780019911.0

(22)申请日 2017.03.31

(30)优先权数据

10-2016-0039238 2016.03.31 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.09.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2017/003586 2017.03.31

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/171494 K0 2017.10.05

(71)申请人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(72)发明人 李修林 金秀贤 郑惠元 李在宪

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 陈海涛 穆德骏

(51)Int.Cl.

H01M 4/13(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/42(2006.01)

H01M 10/0525(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

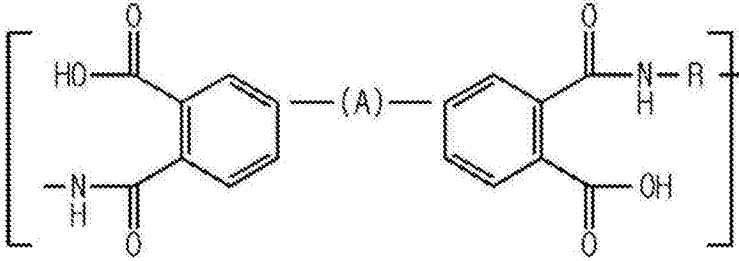
具有改善的安全性的正极和包含所述正极的锂二次电池

(57)摘要

本发明涉及一种包含正极活性材料和聚(酰胺酸)的正极。当包含所述正极的锂二次电池处于160℃以上的异常操作范围内时,发生聚(酰胺酸)的缩合反应以形成聚酰亚胺。聚酰亚胺以涂膜的形式围绕正极活性材料粒子,并防止锂离子和电子的传输以中断电流,并抑制由附加反应引起的异常发热和热失控或燃烧。

1. 一种正极,所述正极包含正极活性材料和由如下化学式1a代表的聚(酰胺酸):

[化学式1a]



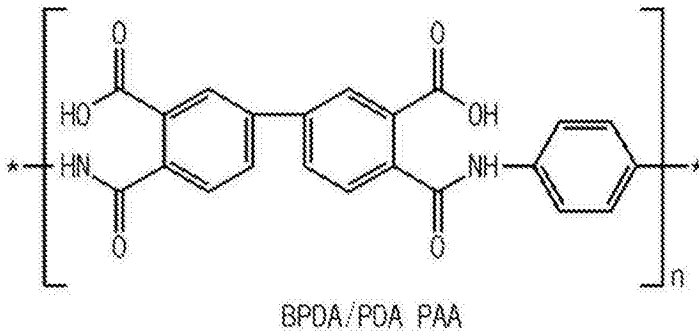
其中R独立地代表C1~C12烯基或C6~C12芳环,并且所述烯基或芳环的碳原子或氢原子可以是未替代的或可以根据原子价被氧、硫或卤素原子替代;以及

A独立地代表键、C1~C12烯基或C6~C12芳环,并且所述烯基或芳环的碳原子或氢原子可以是未替代的或可以根据原子价被氧、硫或卤素原子替代。

2. 根据权利要求1所述的正极,其中所述聚(酰胺酸)在160℃以上的温度下转化为聚酰亚胺。

3. 根据权利要求1所述的正极,其中所述聚(酰胺酸)由如下化学式2a代表:

[化学式2a]



4. 根据权利要求1所述的正极,其中基于100重量份的所述正极活性材料,所述聚(酰胺酸)的用量为0.5~5重量份。

5. 根据权利要求1所述的正极,其中,作为粘合剂聚合物,仅包含由上述化学式1a代表的聚(酰胺酸)。

6. 根据权利要求1所述的正极,其中所述聚(酰胺酸)具有5,000~200,000的分子量。

7. 根据权利要求1所述的正极,其还包含微胶囊,所述微胶囊包含:具有160℃的玻璃化转变温度或熔点的壳;和存在于所述壳内的吡啶和二乙酸酐。

8. 一种锂二次电池,所述锂二次电池包含权利要求1~6中任一项的正极。

具有改善的安全性的正极和包含所述正极的锂二次电池

技术领域

[0001] 本申请要求于2016年3月31日在韩国提交的韩国专利申请10-2016-0039238号的优先权,通过参考将其内容并入本文中。

[0002] 本发明涉及具有改善的安全性的正极和包含所述正极的锂二次电池。

背景技术

[0003] 随着技术发展和对移动仪器的需求的增加,对作为能源的二次电池的需求迅速增加,并且已经对满足各种需求的电池进行了许多研究。特别地,越来越需要具有高的能量密度、放电电压和输出稳定性的锂二次电池,例如锂离子电池和锂离子聚合物电池。

[0004] 当锂二次电池经受诸如钉刺、过充电、外部短路和挤压的异常环境时,由于内部短路和各种化学反应引起的放热反应而导致电池的温度升高,且温度升高会加速这种放热反应,导致电池着火。

[0005] 为了解决该问题,在电池具有具有预定体积的电池壳体如圆柱形或棱柱形电池壳体的情况下,在电池中提供电路中断装置(CID)元件以在滥用的状况下产生气体,从而在热失控之前通过使得CID元件运行,可以增加电池的内部压力以防止电池着火和爆裂。另外,正温度系数(PTC)元件是在特定温度下具有相当高的电阻值的热活性导体,并且是一种自动中断短路电流和过充电电流的过电流保护装置。特别地,这种PTC元件是一种在特定温度下经历电阻快速增加以中断供应给电池的电流、并且当温度降低时经历电阻减小以向电池供应电流的电装置,并且被应用到圆柱形电池。

[0006] 然而,难以应用具有袋型电池壳体的常规CID和PTC元件。因此,需要一种即使在电池的异常环境下也能确保安全性的根本解决方案。

发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 本发明旨在解决上述公开的问题,并解决过去需要解决的技术问题。

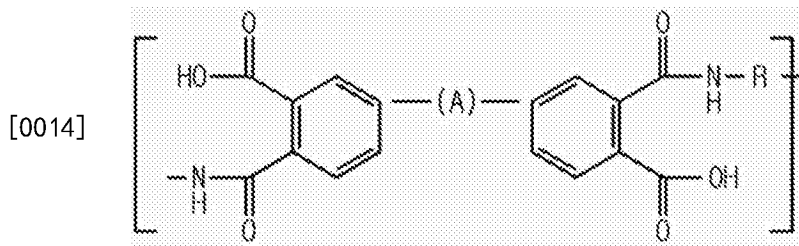
[0009] 本发明的一个方面旨在提供一种正极,当电池在异常环境下遭受滥用的状况时,所述正极使得电流中断并防止由附加反应引起的散热。

[0010] 本发明的另一方面旨在提供一种包含所述正极的锂二次电池。

[0011] 技术方案

[0012] 在本发明的一个方面,提供一种正极,所述正极包含正极活性材料和由如下化学式1a表示的聚(酰胺酸):

[0013] [化学式1a]



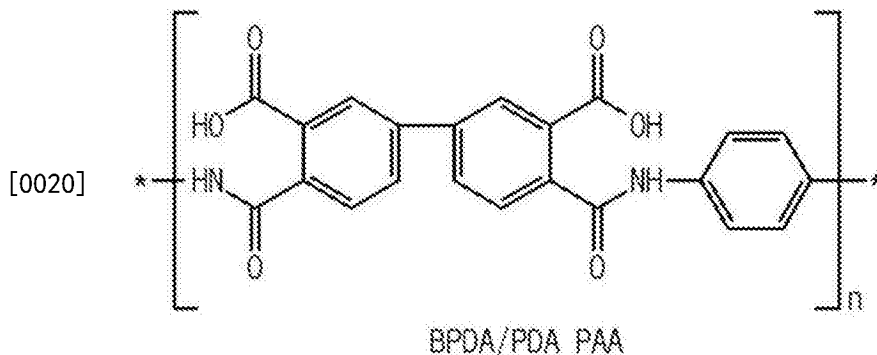
[0015] 其中R可以独立地代表C1~C12烷基或C6~C12芳环,并且所述烯基或芳环的碳原子或氢原子可以是未替代的或可以根据原子价被氧、硫或卤素原子替代;且

[0016] A独立地代表键、C1~C12烯基或C6~C12芳环,并且所述烯基或芳环的碳原子或氢原子可以是未替代的或可以根据原子价被氧、硫或卤素原子替代。

[0017] 聚(酰胺酸)可以在160℃以上的温度下转化为聚酰亚胺。

[0018] 聚(酰胺酸)可由如下化学式2a表示:

[0019] [化学式2a]



[0021] 基于100重量份的正极活性材料,所述聚(酰胺酸)的用量可以为的量使用。

[0022] 在本发明的正极的实施方案中,由上述化学式1a代表的聚(酰胺酸)可以单独用作粘合剂聚合物。

[0023] 所述聚(酰胺酸)可具有5,000~200,000的分子量。

[0024] 所述正极可还包含微胶囊,所述微胶囊包含:具有160℃的玻璃化转变温度或熔点的壳;和存在于所述壳内的吡啶和二乙酸酐。

[0025] 在本发明的另一方面,还提供一种包含上述正极的锂二次电池。

[0026] 有益效果

[0027] 当包含根据本发明实施方案的正极的锂二次电池处于160℃以上的异常操作范围内时,发生聚(酰胺酸)的缩合反应以形成聚酰亚胺。聚酰亚胺以涂膜的形式围绕正极活性材料粒子,并防止锂离子和电子的传输以中断电流,并抑制由附加反应引起的异常发热和热失控或燃烧。

[0028] 因为从聚(酰胺酸)到聚酰亚胺的转化反应仅在160℃以上的温度下发生,所以优势在于,在使用电池的温度范围内不发生这种转化反应。另外,即使活性材料层不包含热引发剂,也会发生反应。由此,存在另外的优势,即在电池中可能不会发生由热引发剂引起的副反应。

具体实施方式

[0029] 下文中,将详细描述本发明。在这方面,应理解,说明书和所附权利要求书中使用

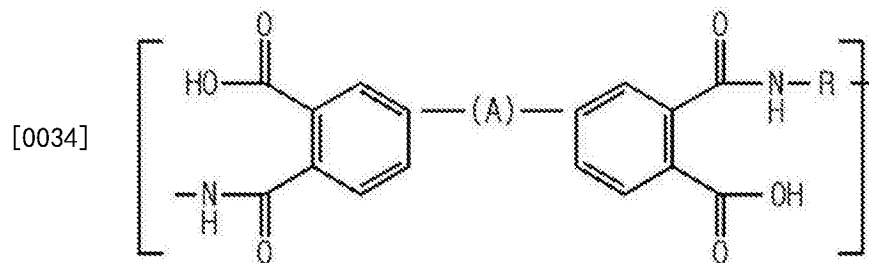
的术语不应解释为限于一般和字典的含义,而是应在允许发明人适当定义术语以进行最佳解释的原则的基础上,基于与本发明的技术方面相对应的含义和概念来解释。因此,本文中提出的描述仅是用于说明目的的优选实例,并不旨在限制本发明的范围,因此应理解,在不脱离本发明的范围的情况下,可以使用其他等价物和变体。

[0030] 根据本发明一个实施方案的正极包含正极活性材料和聚(酰胺酸)。当聚(酰胺酸)用于正极时,在滥用的状况下所述聚(酰胺酸)聚合成聚酰亚胺,由此能够起到中断电流的绝缘材料的作用。当在负极使用聚(酰胺酸)时,由于负极活性材料本身的导电性,即使聚(酰胺酸)发生聚合,用少量聚(酰胺酸)中断电流的效果仍很小或没有影响。由此,在这种情况下,聚(酰胺酸)在用作绝缘材料方面具有局限性。因此,当在正极中使用聚(酰胺酸)时,所述聚(酰胺酸)在滥用的状况下用于更有效地中断电流。

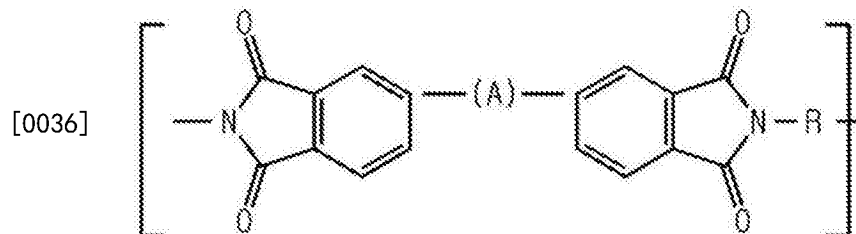
[0031] 可在此使用的聚(酰胺酸)能够在异常操作条件下即在160°C以上的温度下转化成聚酰亚胺。

[0032] 聚(酰胺酸)和聚酰亚胺可分别包含如下化学式1a和化学式1b作为重复单元:

[0033] [化学式1a]



[0035] [化学式1b]



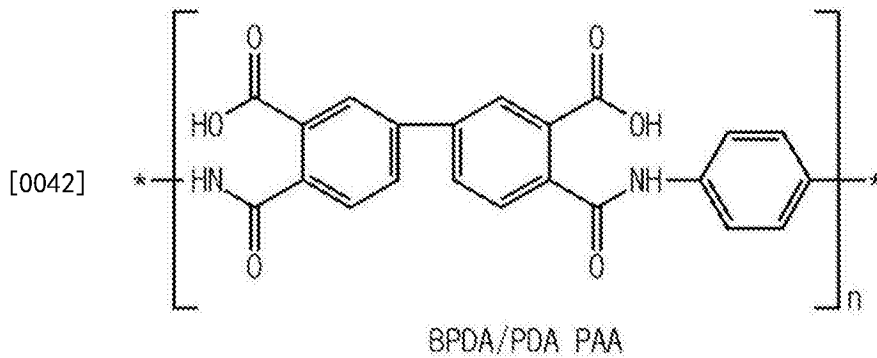
[0037] 其中,在各个上述化学式1a和化学式1b中,R可以独立地代表C1~C12烯基或C6~C12芳环,并且烯基或芳环的碳原子或氢原子可以是未替代的或根据原子价被氧、硫或卤素原子替代;以及

[0038] A独立地代表键、C1~C12烯基或C6~C12芳环,并且所述烯基或芳环的碳原子或氢原子可以是未替代的或可以根据原子价被氧、硫或卤素原子替代。

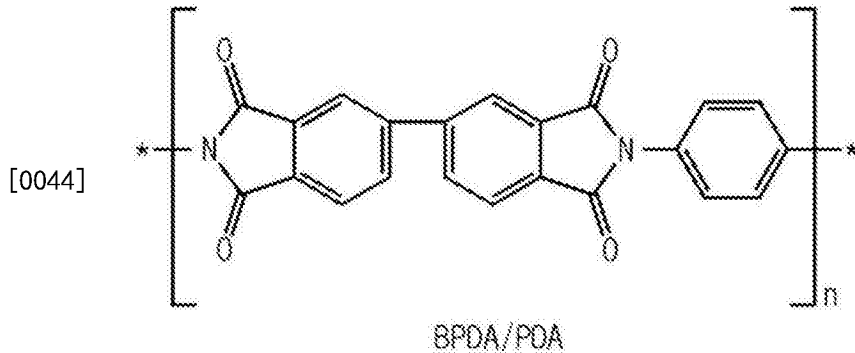
[0039] R或A各自中的芳环可独立地代表苯基。

[0040] 由化学式1a和化学式1b代表的化合物的非限制性实例可分别由如下化学式2a和化学式2b代表:

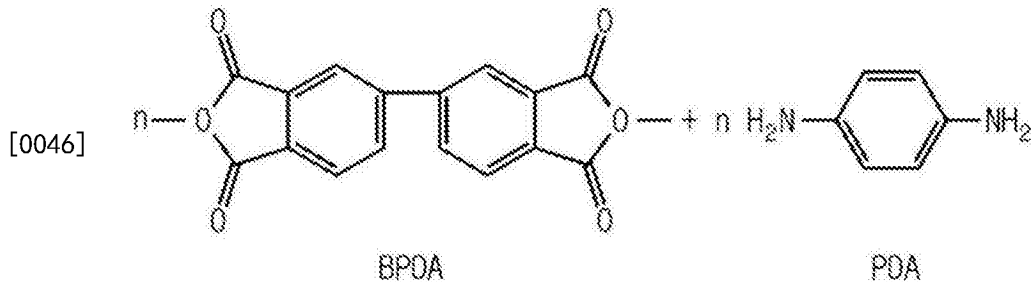
[0041] [化学式2a]



[0043] [化学式2b]



[0045] 由以上化学式2a代表的化合物可以通过如以下反应方案中描述的化合物的反应获得,但不限于此:



[0047] 根据本发明,聚酰亚胺以绝缘涂膜的形式围绕正极活性材料粒子,并防止锂离子和电子的传输以中断电流,并抑制由附加反应引起的异常发热和热失控或燃烧。

[0048] 基于100重量份的正极活性材料,聚(酰胺酸)的用量可以为0.5~5重量份。当聚(酰胺酸)的使用量大于上限时,可能不期望地增加电阻。当聚(酰胺酸)的使用量低于下限时,不能在正极活性材料上充分形成涂膜,由此在异常环境下可能无法确保安全性。聚(酰胺酸)也可以起粘合剂聚合物的作用。因此,当制备正极混合物浆料时,可以使用较少量的另外的其他粘合剂聚合物或可以不使用。

[0049] 此外,聚(酰胺酸)可具有5,000~200,000的分子量。当聚(酰胺酸)具有大于上限的分子量时,混合不易进行,锂离子的传输可能延迟,并且电阻可能不期望地升高。当聚(酰胺酸)的分子量小于下限时,在正极活性材料上不能充分形成涂膜,由此在异常环境下可能无法确保安全性。

[0050] 根据本发明的一个实施方案,聚(酰胺酸)的酰亚胺化是在160℃以上的温度下发生的热酰亚胺化。在这种情况下,正极混合物浆料不应含有可使聚(酰胺酸)发生化学酰亚胺化的任何添加剂如吡啶或乙酸酐。

[0051] 根据另一个实施方案,聚(酰胺酸)的酰亚胺化可以在化合物的存在下发生。在这种情况下,正极混合物浆料中可包含诸如吡啶和二乙酸酐的添加剂。本文中,添加剂可以存在于正极混合物浆料中,使得聚(酰胺酸)重复单元、二乙酸酐和吡啶的摩尔比为1:5:5~1:20:20。例如,正极混合物浆料可以以1:10:10的摩尔比包含聚(酰胺酸)重复单元、二乙酸酐和吡啶。添加剂对于提高酰亚胺化度是有效的,同时提供使得在诸如40°C的低温下发生酰亚胺化的效果。由此,优选使吡啶或二乙酸酐参与聚(酰胺酸)在160°C以上温度下的酰亚胺化。例如,可以将微胶囊并入到正极混合物浆料中,所述微胶囊包含具有160°C以上的所需玻璃化转变温度或熔点的壳以及存在于所述壳内部的吡啶和二乙酸酐。壳可以由本领域目前使用的材料形成,并且所述材料没有特别限制,只要其具有160°C以上的所需玻璃化转变温度或熔点即可。例如,所述壳可以是聚烯烃膜,例如聚乙烯或聚丙烯。聚(酰胺酸)均匀地分散在正极混合物浆料中,并且也均匀分散在由正极混合物浆料形成的整个正极中。

[0052] 正极可以通过如下得到:将正极混合物浆料施加到正极集电器上,然后干燥,所述正极混合物浆料包含分散在分散介质中的导电材料和粘合剂,并还任选地包含其他填料。

[0053] 正极活性材料的非限制性实例包括锰基尖晶石活性材料、锂金属氧化物或它们的组合。另外,锂金属氧化物可选自:锂-钴基氧化物、锂-锰基氧化物、锂-镍-锰基氧化物、锂-锰-钴基氧化物和锂-镍-锰-钴基氧化物。正极活性材料的非限制性具体实例包括但不限于: LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (其中 x 为0~0.33)、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ (其中 $0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a+b+c=1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Al}_d)\text{O}_2$ (其中 $0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, 0 \leq d < 0.1, a+b+c+d=1$)、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (其中 $0 \leq y < 1$)、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{Al}_a\text{O}_2$ (其中 $0 \leq y < 1, 0 < a < 0.1$)、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (其中 $0 \leq y < 1$)、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (其中 $0 \leq y < 1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2, 0 < b < 2, 0 < c < 2, a+b+c=2$)、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ (其中 $0 < z < 2$)和 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (其中 $0 < z < 2$)。除上述之外,还可以使用如下物质作为正极活性材料:锂铜氧化物(Li_2CuO_2);钒氧化物如 LiV_3O_8 、 LiFe_3O_4 、 V_2O_5 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 等;由化学式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (其中 $M=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 或 Ga ,且 $x=0.01\sim 0.3$)代表的Ni位点型锂镍氧化物;由化学式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (其中 $M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 或 Ta ,且 $x=0.01\sim 0.1$)或 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (其中 $M=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 或 Zn)代表的锂锰复合氧化物; LiMn_2O_4 ,其中一部分Li被碱土金属离子置换;二硫化物化合物; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 等。

[0054] 通常,正极集电器具有 $3\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 的厚度。正极集电器没有特别限制,只要其具有高导电性并同时不会在相应的电池中引起任何化学变化即可。例如,可以使用:不锈钢、铝、镍、钛、焙烧碳;或其表面经碳、镍、钛、银等处理的铝或不锈钢。集电器可具有细小的表面不平整处以增加正极活性材料对其的粘附性,并可以具有各种形状,例如膜、片、箔、网、多孔体、泡沫和无纺体。

[0055] 通常,基于正极混合物浆料的总重量,可以以0.05重量%~5重量%的量添加导电材料。导电材料没有特别限制,只要其具有导电性并同时不会引起与电池的其他元件的任何副反应即可。导电材料的具体实例可包括:石墨如天然石墨或人造石墨;炭黑类材料如炭黑(Super-P)、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑或热裂法炭黑;导电纤维如碳纤维或金属纤维;金属粉末如碳氟化合物、铝或镍粉;导电晶须如氧化锌或钛酸钾;导电金属氧化物如钛氧化物;导电材料如聚亚苯基衍生物等。另外,作为导电材料,可以使用选自如下物质中的任意一种或其两种以上的组合:碳纳米管(CNT)、石墨烯、碳纳米纤维(CNF)和碳纤维。

[0056] 粘合剂是有助于活性材料与导电材料等的粘合以及对集电器的粘合的成分。通

常,基于包含正极活性材料的混合物的总重量,以0.5重量%~10重量%的量添加粘合剂。粘合剂的具体实例包括: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、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、各种共聚物等。

[0057] 填料是抑制正极溶胀的成分,并且任选使用。填料没有特别限制,只要它在相应的电池中不引起化学变化并且是纤维材料即可。填料的具体实例包括:烯烃聚合物如聚乙烯或聚丙烯;和纤维材料如玻璃纤维或碳纤维。

[0058] 分散介质可选自:N-甲基-2-吡咯烷酮、二丙酮醇、二甲基甲醛、丙二醇单甲醚、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、异丙基溶纤剂、乙酰丙酮、甲基异丁基酮、乙酸正丁酯、乙酸溶纤剂、甲苯、二甲苯及其混合物。

[0059] 根据本发明的锂二次电池可以包含与负极、隔膜和电解质组合的正极。

[0060] 负极通过如下得到,将负极活性材料施加到负极集电器上,然后干燥。如果需要,还可以包含上述成分。

[0061] 通常,负极集电器形成为具有 $3\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 的厚度。负极集电器没有特别限制,只要其具有导电性并同时不会在相应的电池中引起任何化学变化即可。例如,可以使用如下物质作为负极集电器:铜、铝、不锈钢、镍、钛、焙烧碳;经碳、镍、钛、银等表面处理的铜或不锈钢;铝-镉合金等。另外,与正极集电器一样,负极集电器可以具有细小的表面不平整处以增强负极活性材料的结合力,并且可以具有各种形状,例如膜、片、箔、网、多孔体、泡沫、无纺体等。

[0062] 负极活性材料的具体实例包括:碳如非石墨化碳或石墨类碳;金属复合氧化物如 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn、Fe、Pb、Ge; Me': Al、B、P、Si, 第1、2或3族的元素,卤素; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$); 锂金属; 锂合金; 硅基合金; 锡基合金; 金属氧化物如 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 GeO 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 和 Bi_2O_5 ; 导电聚合物如聚乙炔; Li-Co-Ni型材料等。

[0063] 隔膜设置在正极与负极之间,并且将具有高离子透过性和机械强度的绝缘薄膜用作隔膜。隔膜的孔径通常为 $0.01\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$,且厚度为 $3\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 。隔膜的具体实例包括:烯烃聚合物,例如耐化学性和疏水性聚丙烯;选自聚酰亚胺(PI)、芳族聚酰胺、聚四氟乙烯(PTFE)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)和聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)中的聚合物,或它们中两种以上的组合;由玻璃纤维或聚乙烯制成的片材或无纺网等。另外,可以使用包含无机粒子与粘合剂聚合物的混合物的复合隔膜,所述混合物涂布在由烯烃类聚合物形成的膜或无纺网状多孔基材的至少一个表面上。当使用诸如聚合物的固体电解质作为电解质时,固体电解质还可以充当隔膜。

[0064] 电解质可包含锂盐和有机溶剂。另外,可以使用固体电解质、无机固体电解质等。

[0065] 非水电解质的具体实例可包括非质子有机溶剂,如N-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、二甲基亚砜、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、甲酸甲酯、乙酸甲酯、三磷酸酯、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-咪唑烷酮、碳酸亚丙酯衍生物、四氢呋喃衍生物、醚、丙酸甲酯、丙酸乙酯等。

[0066] 有机固体电解质的实例可包括聚乙烯衍生物、聚环氧乙烷衍生物、聚环氧丙烷衍

生物、磷酸酯聚合物、聚海藻酸盐-赖氨酸 (poly-agitationlysine)、聚酯硫醚、聚乙烯醇、聚偏二氟乙烯和含有离子离解基团的聚合物等。

[0067] 无机固体电解质的具体实例可包括Li的氮化物、卤化物和硫酸盐,如Li₃N、LiI、Li₅Ni₂、Li₃N-LiI-LiOH、LiSiO₄、LiSiO₄-LiI-LiOH、Li₂SiS₃、Li₄SiO₄、Li₄SiO₄-LiI-LiOH、Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂等。

[0068] 锂盐是易溶于非水电解质的材料,且其具体实例可包括LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、(CF₃SO₂)₂NLi、氯硼酸锂、低级脂族羧酸锂、四苯基硼酸锂、酰亚胺锂等。

[0069] 此外,为了改善充电/放电特性、阻燃性等,可以向非水电解质中添加吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、正甘醇二甲醚、六甲基磷酰三胺、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、N-取代的噁唑烷酮、N,N-取代的咪唑烷、乙二醇二烷基醚、铵盐、吡咯、2-甲氧基乙醇、三氯化铝等。任选地,为了赋予不燃性,还可以添加含卤素的溶剂如四氯化碳或三氟代乙烯。为了改善高温储存特性,还可以添加二氧化碳气体。

[0070] 如果需要,锂二次电池可以容纳在袋型电池壳体、棱柱形电池壳体或圆柱形电池壳体中,但不限于此。如本文中所使用的,“袋型锂二次电池”是指以铝层压板的形式容纳在电池壳体中的锂二次电池。与棱柱形或圆柱形电池壳体不同,难以将CID或PTC元件应用于袋型电池壳体。因此,确保使用本发明正极的电池的热安全性的效果对于袋型锂二次电池特别有用。然而,根据本发明的正极不限于应用于袋型锂二次电池。

[0071] 优选实施方案

[0072] 下文中,将参考实施例和比较例对本发明进行更详细地解释。如下实施例和比较例仅用于说明目的,并不意图限制本发明的范围。

[0073] 实施例1

[0074] 首先,将95重量%作为正极活性材料的Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂、3重量%作为导电材料的炭黑和2重量%作为粘合剂聚合物的聚偏二氟乙烯(PVdF)与0.5重量%由上述化学式2a代表的BDPA/PDA PAA一起添加到作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中以提供正极混合物浆料。接下来,将浆料涂布到厚度为20μm的作为正极集电器的铝箔上,然后干燥以得到正极。然后,通过辊压机进行压制以提供正极。

[0075] 实施例2

[0076] 除了使用1重量%的PVdF和1重量%的BDPA/PDA PAA之外,以与实施例1相同的方式得到了正极。

[0077] 实施例3

[0078] 除了不使用PVdF并使用2重量%的BDPA/PDA PAA之外,以与实施例1相同的方式得到了正极。

[0079] 实施例4

[0080] 除了不使用PVdF并使用3重量%的BDPA/PDA PAA之外,以与实施例1相同的方式得到了正极。

[0081] 实施例5

[0082] 除了不使用PVdF并使用5重量%的BDPA/PDA PAA之外,以与实施例1相同的方式得到了正极。

[0083] 比较例1

[0084] 除了不使用BDPA/PDA PAA之外,以与实施例1相同的方式得到了正极。

[0085] 比较例2

[0086] 除了使用0.2重量%的BDPA/PDA PAA之外,以与实施例1相同的方式得到了正极。

[0087] 比较例3

[0088] 除了不使用PVdF并使用7重量%的BDPA/PDA PAA之外,以与实施例1相同的方式得到了正极。

[0089] 试验例:

[0090] 对根据实施例1~5和比较例1~3的各种正极的粘附力进行了测量。将结果示于表1中。另外,对根据实施例1~5和比较例1~3的各种正极确定了在室温下的体积电阻和在170℃下热处理时的体积电阻,并计算了在170℃下热处理时体积电阻的变化率。将结果示于下表1中。

[0091] [表1]

[0092]

	PVdF粘合剂的添加量(重量%)	聚(酰胺酸)的添加量(重量%)	粘附力(gf/1.5cm)	电极的初始体积电阻(欧姆)	在170℃下热处理时的体积电阻(欧姆)	在170℃下热处理时的体积电阻变化率(R170/R25)
实施例1	2	0.5	7.2	3.31	3.63	1.10
实施例2	1	1	6.9	3.19	4.36	1.37
实施例3	0	2	7	3.27	9.35	2.86
实施例4	0	3	8.3	3.85	21.53	5.59
实施例5	0	5	11.1	9.45	46.33	4.90
比较例1	2	0	7.1	3.05	2.58	0.85
比较例2	2	0.2	6.9	3.06	2.69	0.88
比较例3	0	7	11.7	27.53	76.21	2.77

[0093] 已经对本发明进行了详细描述。然而,本领域技术人员应理解,本发明可以在本发明的基本特征内以修改的形式实现。本发明的范围不是由详细描述限定,而是由所附权利要求书限定,并且应注意,与其等效的各种改变和修改都在本发明的范围内。