



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108028385 A

(43)申请公布日 2018.05.11

(21)申请号 201680055542.6

(22)申请日 2016.11.23

(30)优先权数据

10-2015-0163882 2015.11.23 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.03.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2016/013513 2016.11.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/104996 K0 2017.06.22

(71)申请人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(72)发明人 金炫民 郑熙锡 金珠利 吴世燧

(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 杨海荣 穆德骏

(51)Int.Cl.

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/13(2006.01)

H01M 4/139(2006.01)

H01M 2/10(2006.01)

H01M 10/052(2006.01)

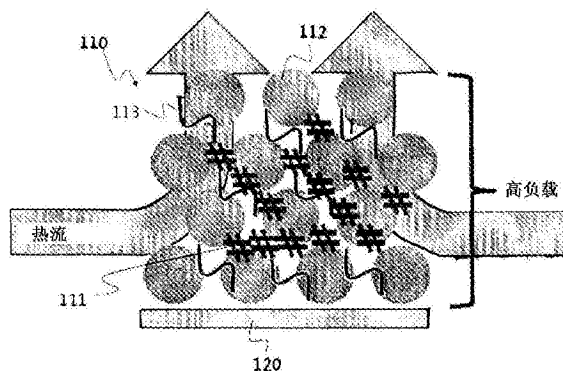
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

粘附性改善的锂二次电池用电极及其制造方法

(57)摘要

本发明涉及一种二次电池用电极及其制造方法,该电极包含:用于在外部导线和电极活性材料之间传递电子的集电器;以及施涂到集电器上的电极混合物层,其中电极混合物层包含交联聚合物、电极活性材料和粘合剂,并且所述交联聚合物通过使第一聚合单体和第二聚合单体交联而形成从而具有互穿聚合物网络(IPN)结构。



1. 一种二次电池用电极,包含:  
位于外部导线和电极活性材料之间传递电子的集电器;以及  
涂覆在所述集电器上的电极混合物层,  
其中所述电极混合物层包含交联聚合物、电极活性材料和粘合剂,并且  
所述交联聚合物通过第一聚合单元和第二聚合单元之间的交联键形成为具有互穿聚合物网络(IPN)。
2. 根据权利要求1所述的二次电池用电极,其中所述第一聚合单元和所述第二聚合单元彼此独立地包含单体、低聚物或聚合物。
3. 根据权利要求2所述的二次电池用电极,其中所述单体是丙烯酸类单体、含羟基单体、胺类单体、具有乙烯基的源自直链腈类化合物的单体和羧酸类单体中的至少一种。
4. 根据权利要求2所述的二次电池用电极,其中所述低聚物是氨基甲酸酯类低聚物。
5. 根据权利要求2所述的二次电池用电极,其中所述聚合物是聚乙烯醇和聚氨酯中的至少一种。
6. 根据权利要求2所述的二次电池用电极,其中所述第一聚合单元和所述第二聚合单元是不同的氨基甲酸酯类低聚物或聚合物。
7. 根据权利要求6所述的二次电池用电极,其中所述第一聚合单元是氨基甲酸酯丙烯酸酯类低聚物或聚合物,而所述第二聚合单元是氨基甲酸酯乙烯基醚类低聚物或聚合物。
8. 根据权利要求7所述的二次电池用电极,其中所述氨基甲酸酯丙烯酸酯类低聚物或聚合物是双酚A类氨基甲酸酯丙烯酸酯、或6F双酚A类氨基甲酸酯丙烯酸酯。
9. 根据权利要求7所述的二次电池用电极,其中所述氨基甲酸酯丙烯酸酯类低聚物或聚合物的重均分子量在100至500,000的范围内。
10. 根据权利要求7所述的二次电池用电极,其中所述氨基甲酸酯乙烯基醚类低聚物或聚合物是硅氧烷类氨基甲酸酯乙烯基醚。
11. 根据权利要求10所述的二次电池用电极,其中所述硅氧烷类氨基甲酸酯乙烯基醚是聚二甲基硅氧烷类氨基甲酸酯乙烯基醚。
12. 根据权利要求7所述的二次电池用电极,其中所述氨基甲酸酯乙烯基醚类低聚物或聚合物的重均分子量在100至500,000的范围内。
13. 根据权利要求7所述的二次电池用电极,其中所述第一聚合单元和第二聚合单元以5:95至95:5的重量比进行交联反应而具有IPN结构。
14. 根据权利要求1所述的二次电池用电极,其中所述交联聚合物具有使得能够进行离子传导的性质。
15. 根据权利要求14所述的二次电池用电极,其中所述交联聚合物的离子传导率在 $10^{-6}$ S/cm至 $10^{-2}$ S/cm范围内。
16. 根据权利要求1所述的二次电池用电极,其中所述交联聚合物对于水或非水系电解液表现出5%以下的耐溶剂性。
17. 根据权利要求1所述的二次电池用电极,其中基于所述电极混合物层的总重量,所述交联聚合物的含量为0.1重量%至30重量%。
18. 一种二次电池用电极的制造方法,所述方法包括:
  - (i) 通过在溶剂中混合第一聚合单元、第二聚合单元、光引发剂、电极活性材料和粘合

剂来制造电极浆料；

(ii) 将所述电极浆料施涂至集电器；

(iii) 通过对所述电极浆料进行紫外线处理而形成互穿聚合物网络 (IPN)；以及

(iv) 干燥并轧制。

19. 根据权利要求18所述的制造方法，其中所述光引发剂包含苯偶姻醚类、二苯甲酮类、苯乙酮类和噻吨酮类光引发剂中的至少一种。

20. 根据权利要求18所述的制造方法，其中通过紫外线照射50至300秒来进行所述紫外线处理。

21. 一种二次电池用电极的制造方法，所述方法包括：

(i) 通过在溶剂中混合第一聚合单元、第二聚合单元、热引发剂、电极活性材料和粘合剂来制造电极浆料；

(ii) 将所述电极浆料施涂至集电器；

(iii) 通过对所述电极浆料进行热处理而形成互穿聚合物网络 (IPN)；以及

(iv) 干燥并轧制。

22. 根据权利要求21所述的制造方法，其中所述热引发剂是偶氮类化合物和过氧化物类化合物中的至少一种。

23. 根据权利要求21所述的制造方法，其中所述干燥和用于形成互穿聚合物网络 (IPN) 的热处理作为同一工序一起进行。

24. 一种锂二次电池，包含权利要求1至17中任一项所述的二次电池用电极。

25. 一种电池模块，包含权利要求24所述的锂二次电池作为单元电池。

26. 一种电池组，包含至少一个权利要求25所述的电池模块作为单元电池。

27. 一种装置，包含权利要求26所述的电池组作为电源。

## 粘附性改善的锂二次电池用电极及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本申请基于2015年11月23日的韩国专利申请第10-2015-0163882号要求优先权的权益,并且在韩国专利申请的文献中公开的所有信息被包含作为本说明书的一部分。

[0002] 本发明涉及粘附性改善的锂二次电池用电极及其制造方法。

### 背景技术

[0003] 随着移动装置的技术发展和需求增加,对作为能源的电池的需求已在迅速增加,因此,已经对能够满足各种需求的电池进行了许多研究。

[0004] 通常,在电池材料方面,对具有高能量密度、放电电压、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有高度需求。

[0005] 这样的锂二次电池正在根据消费者的需求开发为能够实现高电压和高容量的模型,并且为了具有高容量,要求在有限的空间中进行锂二次电池的四大要素——正极材料、负极材料、隔膜和电解液的优化工序。

[0006] 一般而言,实现高容量的最简单方法是在集电器上提供大量的电极活性材料,但在该方法中,如果确保了特定水平的电极粘附性,则在电极涂覆、干燥和轧制工序期间可能发生电极脱离,这可能导致电池性能和稳定性的劣化。

[0007] 因此,为了制造在实现高容量的同时具有优异的电池性能和稳定性的电池,相关技术中已经积极进行了对改善电极粘附性的方法的研究,并且已经广泛使用在电极中包含粘合剂以改善电极粘附性的方法。

[0008] 构成电极的电极活性材料、导电材料和集电器在室温下是固体并具有不同的表面特性,因此难以在室温下轻易结合。然而,当使用聚合粘合剂时,电极的构成要素之间的结合力增加,并且在电极涂覆、干燥和轧制工序期间可以抑制电极的电极脱离现象。

[0009] 然而,粘合剂在构成电极的材料中具有相对低的密度,因此使得涂覆电极后在100℃以上的高温下的干燥工序中,粘合剂与溶剂一起向溶剂挥发的方向(远离集电器的方向)上移动,从而分布在电极上部,使得电极集电器与电极材料之间的粘附力减弱。结果,电池寿命缩短。

[0010] 为了解决这个问题,使用具有高分子量的粘合剂。然而,在这种情况下,在工序中存在问题,例如在浆料混合时粘度增加和进料过滤器堵塞。因此,开发了混合两种粘合剂的方法。然而,尚未发现能够在电极集电器和电极材料之间显示足够的粘附力且没有任何工序问题的明确解决方案。

[0011] 因此,对下述的二次电池用电极有高度的需求:其在具有高理论容量的同时,能够通过电极内提供优异的粘合剂分布,通过电极集电器和电极材料之间以及电极材料之间的粘附性来改善电池的性能。

### 发明内容

[0012] 【技术问题】

[0013] 本发明致力于解决现有技术的上述问题和过去以来的技术问题而做出。

[0014] **【技术方案】**

[0015] 本申请的发明人进行了深入研究和各种实验,并发现当电极混合物层包含具有互穿聚合物网络的交联聚合物时,可以在通过在电极混合物层中均匀分布粘合剂来确保集电器和电极材料的粘附性而实现高电池容量的同时,防止电池性能的劣化。

[0016] 本发明的示例性实施方式提供了一种二次电池用电极,其包含:位于外部导线和电极活性材料之间传递电子的集电器;以及涂覆在所述集电器上的电极混合物层,其中所述电极混合物层包含交联聚合物、电极活性材料和粘合剂,并且所述交联聚合物通过第一聚合单元和第二聚合单元之间的交联键形成为具有互穿聚合物网络(IPN)。

[0017] 如上所述,在常规电极的结构中,在电极干燥工序中大量粘合剂上浮到电极混合物层的表面层,并且不能在电极集电器和电极混合物层的电极材料之间提供足够的粘附,从而导致寿命特性的劣化和其他电池性能问题。

[0018] 相比之下,在本发明电极的结构中,在干燥工序之前交联聚合物在电极中形成互穿聚合物网络结构,使得交联聚合物在网络结构中结合电极活性材料和粘合剂并物理地抑制其迁移,因此即使在干燥工序之后粘合剂和电极活性材料也可以均匀分布在电极内。因此,本申请的发明人确认了,可以使集电器界面和粘合剂之间的距离最小化,以防止电极活性材料和集电器之间的粘附性劣化,从而改善电池性能。

[0019] 基于电极混合物层的总重量,形成互穿聚合物网络的交联聚合物的含量以重量计为0.1重量%至30重量%,具体为0.1重量%至10重量%,更具体为0.3重量%至5重量%。

[0020] 当交联聚合物的含量在上述范围之外且小于0.1重量%时,不形成交联聚合物,从而阻碍电极活性材料和粘合剂之间的迁移,因此难以获得期望的效果。当交联聚合物的含量大于30重量%时,虽然交联聚合物具有电解质性质,但电极材料例如电极活性材料的含量相对降低,导致整体电池性能的劣化。

[0021] 所述交联聚合物不会与锂离子发生副反应,并且为了不因如上所述包含交联聚合物而使其他电极材料减少导致电池性能劣化的问题,所述交联聚合物可以具有电解质特性,即具有使得能够传导离子的性质,这样的离子传导率优选是 $10^{-6}\text{S/cm}$ 至 $10^{-2}\text{S/cm}$ ,并更具体地是 $10^{-6}\text{S/cm}$ 至 $10^{-4}\text{S/cm}$ 。

[0022] 当离子传导率小于 $10^{-6}\text{S/cm}$ 时,超出上述范围,可能不会表现出足够的电解质特性。也就是说,由于其他电极材料的量因电极中的交联聚合物的比率而降低,可能导致电池性能的劣化。离子传导率通过使用电导率计来测量。

[0023] 此外,所述交联聚合物对于水或非水电解液可表现出5%以下的耐溶剂性。具体而言,将制造的电极在室温下浸入预定量的水或非水电解液中12小时后,通过 $^1\text{H-NMR}$ 定量分析在水或有机溶剂中溶出的聚合物物质、或利用热重分析(TGA)通过在溶剂分解温度后的残留质量来计算溶剂中交联聚合物的溶解浓度,它可以表现出5%以下的耐溶剂性。在这种情况下,溶解浓度越低表明耐溶剂性越好。因而,在具有优异的耐溶剂性的情况下,可以通过防止在电极中所述交联聚合物随时间流逝溶解到电解质中从而保持电极材料的均匀分布。

[0024] 为了形成具有这种特性的交联聚合物,所述聚合单元可以通过交联而具有上述性质的物质。

[0025] 第一聚合单元和第二聚合单元可以彼此独立地独立包含单体、低聚物或聚合物，并且没有限制，只要它们能够形成互穿聚合物网络结构即可。

[0026] 具体地，所述单体可以是丙烯酸类 (acrylate-based) 单体、含羟基单体、胺类单体、具有乙烯基的源自直链腈类化合物的单体和羧酸类单体中的至少一种，所述低聚物可以是氨基甲酸酯类低聚物，所述聚合物可以是聚乙烯醇和聚氨酯中的至少一种。

[0027] 可以使用所述单体的任何组合，只要是能够满足本发明的条件的组合即可。然而，负极可以包含通过聚乙烯基醇与聚氨酯交联、含羟基单体或胺基单体与羧酸单体交联、具有乙烯基的源自直链腈化合物的单体与羧酸类单体交联、或氨基甲酸酯类低聚物交联而形成的交联聚合物。正极可以包含通过氨基甲酸酯类低聚物交联而形成的交联聚合物。当然，其中上述单体或低聚物聚合而得的聚合物也用作交联聚合单元是在本发明范围内的。

[0028] 然而，第一聚合单元和第二聚合单元可以是不同的氨基甲酸酯类低聚物或氨基甲酸酯系列聚合物，使得在具有上述电解质特性的离子传导率的同时形成稳定的交联聚合物。

[0029] 具体地，第一聚合单元可以是氨基甲酸酯丙烯酸酯 (acryl urethane) 类低聚物或聚合物，而第二聚合单元可以是氨基甲酸酯乙烯基醚类低聚物或聚合物。更具体地，所述氨基甲酸酯丙烯酸酯类低聚物或聚合物可以是双酚A类氨基甲酸酯丙烯酸酯、或6F双酚A类氨基甲酸酯丙烯酸酯，并且所述氨基甲酸酯乙烯基醚类低聚物或聚合物可以是硅氧烷类氨基甲酸酯乙烯基醚，或者更详细地说，聚二甲基硅氧烷类氨基甲酸酯乙烯基醚。

[0030] 所述氨基甲酸酯丙烯酸酯类低聚物或聚合物的重均分子量可以在100至500,000的范围内。

[0031] 当各聚合单元的重均分子量过低、超出上述范围时，则电极形成用浆料的粘度急剧下降。当它过高时，则在电极浆料形成用的溶剂中溶解时的溶解度太低，这使得难以形成均匀分布的电极，并且不能平稳地发生交联反应。

[0032] 形成具有互穿聚合物网络的交联聚合物的第一聚合单元和第二聚合单元的混合比根据聚合单元的类型而变化。在这种情况下，当使用氨基甲酸酯类低聚物或聚合物时，第一聚合单元和第二聚合单元以5:95至95:5的重量比、或具体地是以80:20至95:5的重量比通过交联反应形成IPN结构。

[0033] 作为一个例子，使用第一聚合单元和第二聚合单元进行的根据本发明的二次电池用电极的制造方法可以包括：

[0034] (i) 通过在溶剂中混合第一聚合单元、第二聚合单元、光引发剂、电极活性材料和粘合剂来制造电极浆料；

[0035] (ii) 将所述电极浆料施涂至集电器；

[0036] (iii) 通过对电极浆料进行紫外线处理而形成互穿聚合物网络 (IPN)；以及

[0037] (iv) 干燥并轧制。

[0038] 为了便于理解电极的形成过程，图1示意性地示出了根据本发明示例性实施方式的电极制造方法，而图2示出了所制造的电极在干燥工序期间的形状。

[0039] 首先，参照图1，将通过第一聚合单元、第二聚合单元、光引发剂、电极活性材料和粘合剂在溶剂中混合而获得的电极浆料101涂覆在电极集电器120上，并将其立即由紫外线处理装置130进行处理来形成IPN结构。然后，通过使其通过干燥装置140来蒸发溶剂，以制

造其中在电极集电器120中形成包含具有IPN结构的交联聚合物的电极混合物层110的电极。

[0040] 参照图2,对于所制造的电极,即使在干燥工序期间电极集电器120的电极活性材料112负载高时,利用通过紫外线处理构成互穿聚合物网络的交联聚合物111,防止了电极活性材料112和粘合剂113上浮到更远离电极集电器120的电极表面,从而均匀分布在电极上而保持其位置,由此防止了电极活性材料与集电器之间粘附性的劣化。

[0041] 执行上述作用的交联聚合物通过使包含所述第一聚合单元、第二聚合单元和光引发剂的电极浆料交联来进行。

[0042] 在这种情况下,第一聚合单元和第二聚合单元的例子及其混合比可以与上述相同,并且它们可以是通过紫外线处理形成交联的单元。例如,它们可以是氨基甲酸酯类低聚物。

[0043] 通过紫外线处理引发交联的光引发剂没有限制,只要它发挥通过紫外线处理形成第一聚合单元和第二聚合单元自由基的作用即可。例如,光引发剂可以是苯偶姻醚类、二苯甲酮类、苯乙酮类和噻吨酮类光引发剂中的至少一种。

[0044] 紫外线处理是通过照射紫外线区域中的光,具体地,通过紫外线照射50至300秒来进行的。

[0045] 通过这种紫外线处理形成的第一聚合单元和第二聚合单元被聚合而形成完整的互穿聚合物网络结构。

[0046] 作为一个例子,二次电池用电极的制造方法可以包括:

[0047] (i) 通过在溶剂中混合第一聚合单元、第二聚合单元、热引发剂、电极活性材料和粘合剂来制造电极浆料;

[0048] (ii) 将所述电极浆料施涂至集电器;

[0049] (iii) 通过对电极浆料进行热处理而形成互穿聚合物网络(IPN);以及

[0050] (iv) 干燥并轧制。

[0051] 在这种情况下,形成互穿聚合物网络结构(IPN)的热处理和电极的干燥可以在同一工序中一起进行。

[0052] 这样的电极的制造方法与以热处理代替图1中的紫外线处理的方法相同,并且所得结构与图2相同。因此,将省略其详细描述。

[0053] 在此,第一聚合单元和第二聚合单元的例子及其混合比可以与上述相同,并且它们可以是容易通过热处理形成交联的单元。例如,它们可以是丙烯酸类单体、含羟基单体、胺类单体、具有乙烯基的源自直链腈类化合物的单体、羧酸类单体、聚乙烯醇和聚氨酯中的两种。

[0054] 通过热处理引发交联的热引发剂没有限制,只要它发挥通过热处理形成第一聚合单元和第二聚合单元自由基的作用即可。例如,热引发剂可以是偶氮类化合物和过氧化物类化合物中的至少一种。

[0055] 在与电极的干燥工序相似的温度或更高的温度下进行热处理,具体地,通过在80℃至200℃范围内的热处理进行。

[0056] 通过利用所述热处理,第一聚合单元和第二聚合单元通过缩合反应形成交联,由此形成具有互穿聚合物网络的交联聚合物,并且由此产生的水由于热处理期间的高热而蒸

发。当热处理温度低于80℃时,不能顺利发生缩合反应,这不是优选的。当热处理温度超过200℃时,电极中的粘合剂可能分解,这不是优选的。

[0057] 电极浆料的施涂方法、干燥、轧制等可以没有特别限制地应用,例如本领域已知的电极制造方法中的涂覆、干燥和轧制。

[0058] 这样的结构的电极对于高负载电极更有效,在所述高负载电极中,由于其中电极集电器和电极活性材料之间的粘附力可因粘合剂上浮而显著降低的结构,即集电器与远离集电器的电极表面之间的距离大的结构,寿命特性可显著降低。例如,它对于3mAh/cm<sup>2</sup>至8mAh/cm<sup>2</sup>、特别是5mAh/cm<sup>2</sup>至8mAh/cm<sup>2</sup>的高负载电极可能更有效。

[0059] 以下,将描述构成电极和包含所述电极的锂二次电池的其他材料。

[0060] 除了所述交联聚合物之外,构成电极的电极活性材料根据电极是正极还是负极而不同。当所述二次电池用电极为正极时,作为正极活性材料,它可以包含例如层状化合物如锂钴氧化物(LiCoO<sub>2</sub>)或锂镍氧化物(LiNiO<sub>2</sub>),或被一种或多种过渡元素取代的化合物;锂锰氧化物例如化学式Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>(其中x在0至0.33的范围内)、LiMnO<sub>3</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和LiMnO<sub>2</sub>之一;锂铜氧化物(Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>);钒氧化物例如LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、LiFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>;由化学式LiNi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>(其中M=Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、B、或Ga,并且x=0.01-0.3)表示的Ni位点型锂镍氧化物;由化学式LiMn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>(其中M=Co、Ni、Fe、Cr、Zn、或Ta,并且x=0.01-0.1)或Li<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>MO<sub>8</sub>(其中M=Fe、Co、Ni、Cu或Zn)表示的锂锰复合氧化物;具有由LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub>表示的尖晶石结构的锂锰复合氧化物;LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,其中所述化学式中的一部分Li被碱土金属离子取代;二硫化物化合物;或Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>。当二次电池用电极为负极时,作为负极活性材料,所述电极活性材料可以包括,例如,金属复合氧化物例如结晶人造石墨、结晶天然石墨、无定形硬碳、低结晶软碳、炭黑、乙炔黑、科琴黑、Super P、石墨烯和纤维状碳中的至少一种碳类材料;Si类材料;Li<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0≤x≤1);Li<sub>x</sub>WO<sub>2</sub>(0≤x≤1);Sn<sub>x</sub>Me<sub>1-x</sub>Me'<sub>y</sub>O<sub>z</sub>(Me:Mn、Fe、Pb、Ge;Me':Al、B、P、Si、元素周期表第1、2和3族元素、卤素;0<x≤1;1≤y≤3;1≤z≤8);锂金属;锂合金;硅类合金;锡类合金;金属氧化物例如SnO、SnO<sub>2</sub>、PbO、PbO<sub>2</sub>、Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、GeO、GeO<sub>2</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、和Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;导电聚合物例如聚乙炔;Li-Co-Ni类材料;钛氧化物;以及锂钛氧化物。

[0061] 所述粘合剂没有限制,只要它是表现出预定粘附力的聚合物即可,而不管所述二次电池用电极是正极还是负极,并且基于含有所述电极活性材料的电极混合物的总重量,通常以1至30重量%的量添加。所述粘合剂的例子包括聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚乙烯醇(PVA)、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、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、苯乙烯丁烯橡胶、氟橡胶和各种共聚物。

[0062] 除了交联聚合物、电极活性材料和粘合剂之外,所述电极混合物层还可以包含为电极赋予导电性的导电材料,或者根据需要包含作为用于抑制正极膨胀的组分的填料。

[0063] 例如,所述导电材料可以包括石墨例如天然石墨或人造石墨;炭黑例如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽黑、炉黑或灯黑;导电纤维例如碳纤维或金属纤维;金属粉末例如氟化碳、铝和镍粉末;导电晶须例如锌氧化物或钛酸钾;导电金属氧化物例如钛氧化物;或导电材料例如聚亚苯基衍生物。市售导电材料的具体例子包括乙炔黑系列例如雪佛龙公司(Chevron Chemical Company),丹卡新加坡私人有限公司(DenkaSingapore Private Limited),和海



湾石油公司(Gulf Oil Company)的产品,科琴黑,EC系列(Armak公司),Vulcan XC-72(卡博特(Cabot)公司)和Super P(特密高公司)。

[0064] 填料没有特别的限制,只要它是不引起电池中任何化学变化的纤维状材料即可。填料的例子包括烯烃聚合物例如聚乙烯和聚丙烯,纤维状材料例如玻璃纤维和碳纤维等。

[0065] 涂有电极混合物层的电极集电器根据电极是正极还是负极而不同。

[0066] 正极集电器一般制成3至500 $\mu\text{m}$ 的厚度。正极集电器没有特别的限制,只要它具有高导电性并在电池中不引起化学变化即可,并且,可以由例如不锈钢,铝,镍,钛,烧成碳,或者在其上具有用碳、镍、钛或银处理的表面的铝或不锈钢制成。所述集电器可以在其表面上形成微细凹凸以增加正极活性材料的粘附力,并且可以呈各种形态例如膜、片、箔、网、多孔体和泡沫体。

[0067] 负极集电器一般制成3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并且在电池中不引起任何化学变化即可,并可以由例如铜,不锈钢,铝,镍,钛,烧成碳,或者在其上具有用碳、镍、钛或银处理的表面的不锈钢制成。类似于正极集电器,负极集电器可以在其表面上形成微细凹凸以增加正极活性材料的粘附力,并且呈各种形态例如膜、片、箔、网、多孔体和泡沫体。

[0068] 本发明还提供了包含所述二次电池用电极的锂二次电池。

[0069] 所述锂二次电池具有其中含有锂盐的非水电解质浸渍在电极组件中的结构,所述电极组件具有置于正极和负极之间的隔膜。

[0070] 隔膜是置于正极和负极之间并具有高离子渗透性和机械强度的绝缘薄膜。隔膜的孔径通常在0.01-10 $\mu\text{m}$ 范围内,并且其厚度通常在5-300 $\mu\text{m}$ 范围内。作为这样的隔膜,例如,使用由耐化学性且疏水性的烯烃类聚合物例如聚丙烯、玻璃纤维、聚乙烯等制成的片材或无纺布。

[0071] 在一些情况下,凝胶聚合物电解质可以涂在隔膜上以提高电池的稳定性。这样的凝胶聚合物的代表性例子包括聚环氧乙烷、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈等。当使用固体电解质例如聚合物作为电解质时,所述固体电解质也可以作为隔膜。

[0072] 含锂盐的非水电解液包含非水电解液和锂盐,并使用非水有机溶剂、有机固体电解质和无机固体电解质作为所述非水电解液,但是本发明不限于此。

[0073] 作为非水系有机溶剂,例如,可以使用非质子有机溶剂例如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、碳酸乙甲酯、 $\gamma$ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲亚砜、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二噁烷、二乙醚、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、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、碳酸亚丙酯衍生物、四氢呋喃衍生物、醚、丙酸甲酯或丙酸乙酯。

[0074] 作为有机固体电解质,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,聚搅拌赖氨酸,聚酯硫化物,聚乙烯醇,聚偏二氟乙烯,或含有离子解离基团的聚合物。

[0075] 作为无机固体电解质,例如,可以使用氮化物、卤化物、硫酸盐等,例如 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 $\text{LiSiO}_4$ 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 和 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 。

[0076] 所述锂盐作为可溶于所述非水电解质中的物质,例如可以使用LiCl、LiBr、LiI、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、LiSCN、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi、氯硼烷锂、低级脂肪族羧酸锂、4-苯基硼酸锂或亚氨基锂。

[0077] 为了改善充/放电特性和阻燃性的目的,所述含锂盐的非水电解质中可以添加有例如吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、正甘醇二甲醚、六磷酸三酰胺、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、N-取代的咪唑烷酮、N,N-取代的咪唑烷、乙二醇二烷基醚、铵盐、吡咯、2-甲氧基乙醇或三氯化铝。在一些情况下,可以进一步添加含卤素溶剂例如四氯化碳或三氟化乙烯以赋予不燃性,或者可以进一步添加二氧化碳气体以改善高温储存特性。

[0078] 在一个例子中,含锂盐的非水系电解质可以通过向作为高介电溶剂的环状碳酸酯EC或PC和作为低粘度溶剂的直链碳酸酯DEC、DMC或EMC的混合溶剂中添加锂盐例如LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>或LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>来制造。

[0079] 本发明提供了包含所述锂二次电池作为单元电池(unit battery)的电池模块,包含所述电池模块的电池组,以及包含所述电池组作为电源的装置。

[0080] 所述装置的具体例子包括小型装置例如移动电话、可穿戴电子装置、智能电话、智能平板、上网本、膝上型电脑和平板PC;由电动机供电的电动工具;电动车辆例如混合动力电动车辆(HEV)、插电式混合动力电动车辆(PHEV)和增程电动车辆(EREV);电动自行车例如电动自行车(E-自行车)或电动滑板车(E-滑板车);电动高尔夫球车;以及蓄电系统,但是本发明不限于此。

[0081] 这样的装置的结构和制造方法在本领域中是公知的,从而在此将省略对其的详细描述。

## 附图说明

[0082] 图1是示出根据本发明示例性实施方式的电极制造方法的示意图。

[0083] 图2是示出根据本发明示例性实施方式的二次电池用电极在干燥工序中的形状的示意图。

## 具体实施方式

[0084] 以下,将参照附图描述本发明的示例性实施方式。然而,本发明的范围不受本发明的示例性实施方式的限制。

[0085] <实施例1>

### [0086] 1. 负极的制造

[0087] 将双酚A类氨基甲酸酯丙烯酸酯(重均分子量(Mw):1000)、聚二甲基硅氧烷类氨基甲酸酯乙烯基醚(重均分子量(Mw):3000)和光引发剂(二苯甲酮)以94.9:5:0.1的重量混合,并以4:93.5:1:1.5的重量比称量所述混合物:人造石墨:炭黑:SBR,在水中混合,以制造用于制造负极混合物层的负极混合物浆料。将其涂覆在厚度为108μm的铜箔上,并用波长为250至400nm的紫外线照射240秒后,然后将其干燥和轧制以制造负极。

### [0088] 2. 正极的制造

[0089] 将Li(Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>)O<sub>2</sub>、炭黑和PVdF以96:1.5:2.5的重量比混合,并在NMP中混合

以制造用于制造正极混合物层的正极混合物浆料。然后,将其涂覆在厚度为80 $\mu\text{m}$ 的铝箔上并干燥和轧制以制造正极。

[0090] <实施例2>

[0091] 在实施例2中,除了当制造负极浆料时混合物、人造石墨、炭黑和SBR的重量比为2:95:1:2之外,通过与实施例1相同的方法制造负极和正极。

[0092] <实施例3>

[0093] 将溶于水中的羧甲基纤维素(重均分子量(Mw) = 90,000)和溶于水中的聚丙烯酸(重均分子量(Mw) = 100,000)均匀混合(羧甲基纤维素对聚丙烯酸的混合摩尔比 = 73.5:26.5),并以4:93.5:1:1.5的重量比称量所述混合物、人造石墨、炭黑和SBR并在NMP中混合,以制造用于制造负极混合物层的负极混合物浆料。然后,将其涂覆在厚度为100 $\mu\text{m}$ 的铜箔上,在90 $^{\circ}\text{C}$ 下进行第一次热处理,在真空下在200 $^{\circ}\text{C}$ 进行第二次热处理,然后轧制以制造负极。所述正极以与实施例1中相同的方式制造。

[0094] <实施例4>

[0095] 在实施例4中,除了当制造负极浆料时混合物、人造石墨、炭黑和SBR的重量比为2:95:1:2之外,通过与实施例3相同的方法制造负极和正极。

[0096] <比较例1>

[0097] 在比较例1中,除了以95:1:1:3的重量比称量人造石墨、炭黑、CMC和SBR并与水混合以制造用于制造负极混合物层的负极混合物浆料,然后将其涂覆在厚度100 $\mu\text{m}$ 的铜箔上并进行干燥和轧制之外,通过与实施例1相同的方法制造负极。通过与实施例1相同的方法制造正极。

[0098] <实验例1>粘附性的比较评价

[0099] 进行下面的实验以评价根据本发明电极的粘附力。

[0100] 将实施例1至4和比较例1中制造的各负极放入DMC电解液溶剂中,然后确定从集电器的剥离强度并在表1中示出。

[0101] 表1

[0102]

	180 $^{\circ}$ 剥离强度 (gf/cm)	%
实施例1	17.7	123%
实施例2	15.8	110%
实施例3	16.4	114%
实施例4	15.5	108%
比较例1	14.3	100%

[0103] 如表1所示,可看出根据实施例1至4的包含交联聚合物的负极具有比根据比较例1的不包含所述交联聚合物的负极更好的粘附性。

[0104] 特别可以看出,根据实施例2和4的包含较少粘合剂含量的负极具有比根据比较例1的包含较大粘合剂含量的负极更好的粘附性,并且可以看出,根据实施例1和3的包含大量交联聚合物的负极具有与根据实施例2和4的电极相似的粘附性。

[0105] 可以看出,使用氨基甲酸酯丙烯酸酯类低聚物和硅氧烷类氨基甲酸酯乙烯基醚作为负极用交联聚合物的实施例1和2的正极和负极与使用至少一种其他种类的聚合物作为

交联聚合物的实施例3和4相比具有优异的粘附性。

[0106] <实验例2>电池寿命特性评价

[0107] 在实施例1至4和比较例1中制造的正极和负极之间插入聚乙烯膜 (Celgard, 厚度: 20mm) 作为分隔膜, 并使用其中将1M LiPF<sub>6</sub>溶解在EC、DMC和EMC的混合溶液中的电解液制造电池单体 (battery cell), 评价其寿命特性。在4.2V至2.5V之间在1/3C $\rightleftharpoons$ 1/3C (1次充/放电) 的条件下评价寿命特性。从放电容量保持率评价寿命特性, 并将放电容量保持率表示为将充/放电重复200次后的容量对其初始容量之比。结果示于表2中。

[0108] 表2

	寿命特性	
	初始放电容量	100次容量保持率
实施例 1	100 %, 59.1 mAh/g	88.0
[0109] 实施例 2	100 %, 58.8 mAh/g	86.3
实施例 3	100 %, 59.0 mAh/g	87.4
实施例 4	100 %, 58.5 mAh/g	85.0
比较例 1	100 %, 59.6 mAh/g	84.8

[0110] 参照表2可以看出, 使用本发明的电极的二次电池的寿命特性优于使用比较例1的电极的二次电池的寿命特性。这是因为如实验例1所示, 电极集电器与电极混合物层之间的粘附性改善。

[0111] 可以看出, 使用氨基甲酸酯丙烯酸酯类低聚物和硅氧烷类氨基甲酸酯乙烯基醚作为正极和负极二者的交联聚合物的实施例1和2的负极与使用至少一种其他种类的聚合物作为交联聚合物的实施例3和4相比具有优异的粘附性。

[0112] 虽然已经结合目前被认为是实用的示例性实施方式描述了本发明, 但是应理解, 本发明不限于所公开的实施方式, 而是相反, 旨在覆盖包括在所附权利要求的主旨和范围内的各种修改和等效布置。

[0113] 工业实用性

[0114] 如上所述, 本发明的二次电池用电极还可以包含交联聚合物, 其中电极混合物层具有互穿聚合物网络从而将粘合剂均匀分布在电极混合物层中。因此, 即使在电池容量高的二次电池的情况下, 也能够确保集电器与电极材料之间的粘附力, 从而改善电池的整体性能特别是寿命特性。

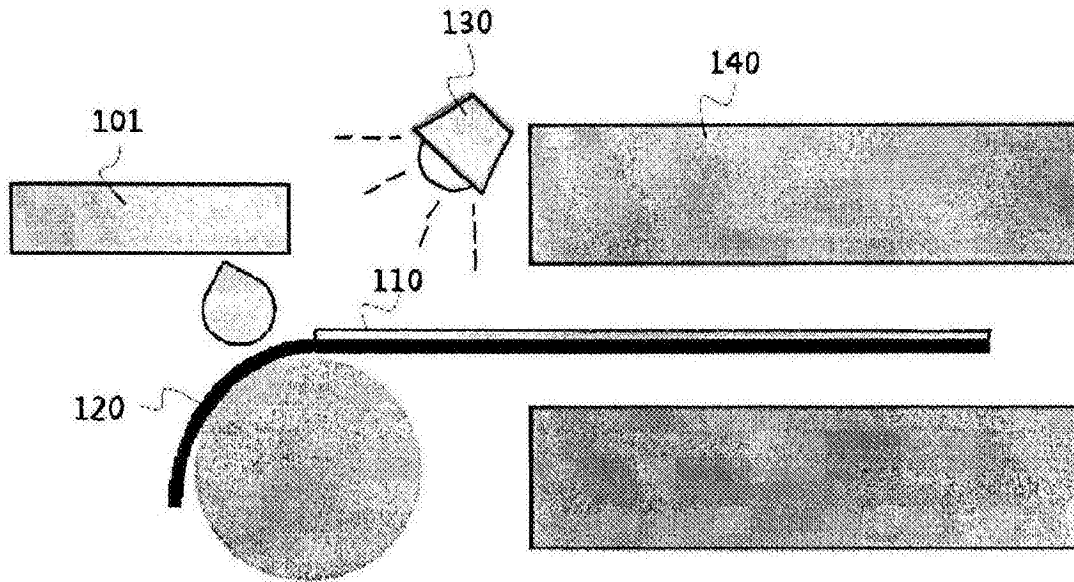


图1

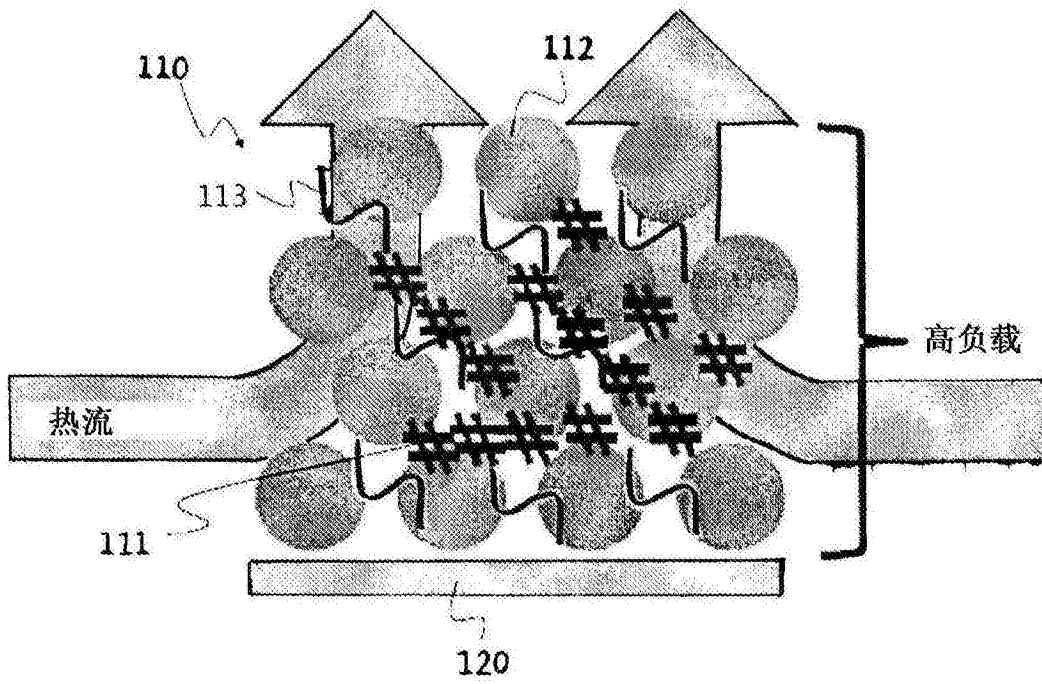


图2