

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01123114.9

[43] 公开日 2002年3月27日

[11] 公开号 CN 1341977A

[22] 申请日 2001.7.13 [21] 申请号 01123114.9

[30] 优先权

[32]2000.9.5 [33]KR [31]52364/00

[32]2000.9.5 [33]KR [31]52365/00

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 李镛范

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

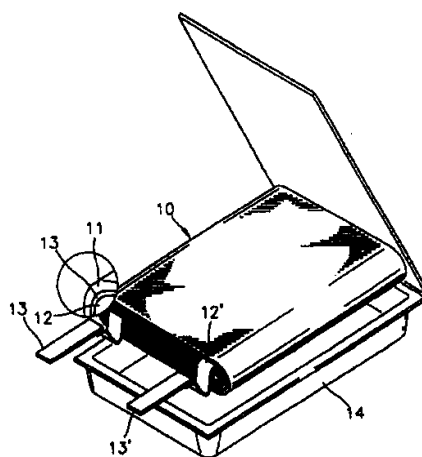
代理人 卢新华 王其灏

权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图页数 3 页

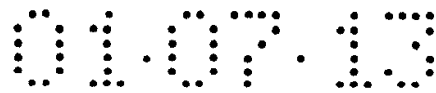
[54] 发明名称 锂电池

[57] 摘要

提供一种锂电池。该锂电池包括一个有阴极、阳极和置于阴极、阳极之间隔膜的电极装置,一种由固化一种组合物而制得的聚合凝胶电解质,该组合物由聚硅氧烷化合物或聚硅氧烷-聚氧化烯化合物,聚乙二醇衍生物和含锂盐的有机溶剂组成。由于有效地制止了由电解液引起的溶胀现象并防止了电解液的泄漏,该锂电池可制止电池可靠性和安全性下降。



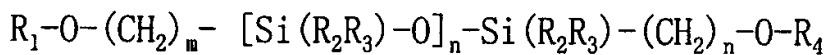
ISSN 1008-4274



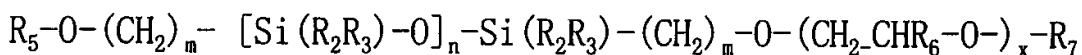
权 利 要 求 书

1. 一种由固化一种如下组合物而制备的聚合凝胶电解质, 该组合物由化学式 1 代表的聚硅氧烷化合物或化学式 2 代表的聚硅氧烷-聚氧化烯化合物, 化学式 3 代表的聚乙二醇衍生物和一种含锂盐的有机溶剂组成:

5 [化学式 1]



[化学式 2]



[化学式 3]

10 $H_2C=C(R')C(=O)(OCH_2CH_2)_n-OR''$

其中 R_1 是 $-C(O)CR_8=CR_9$ 或 $-CR_{10}=R_{11}$; R_2 和 R_3 独立是选自其中 a 是 1-5 的整数的 $C_aH_{(2a+1)}$ 、苯基、苄基和烯丙基之一; R_4 是选自 $-C(O)CR_{12}=CR_{13}R_{14}$ 、 $-CR_{15}=CR_{16}R_{17}$ 和 $C_aH_{(2a+1)}$ (此处 a 是 1-5 的整数) 之一; R_5 和 R_7 独立是 $-C(O)CR_{18}=C(R_{19}R_{20})$ 或 $-CR_{21}(R_{22}R_{23})$; R_6 是氢或 $-C_aH_{(2a+1)}$ (此处 a 是 1-5 的整数); m 是 1-5 的整数, n 是 1-20 的整数, x 是 1-15 的整数; $R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}$ 和 R_{23} 独立是氢或 $-C_bH_{(2b+1)}$, 其中 b 是 1-5 的整数; R' 是氢或 CH_3 ; R'' 是氢、 $-C(=O)CH=CH_2$ 或 $-C(=O)C(CH_3)=CH_2$.

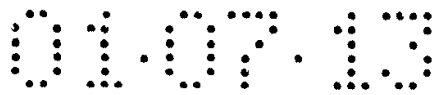
20 2. 根据权利要求 1 的聚合凝胶电解质, 其中聚乙二醇衍生物是选自聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇单丙烯酸酯和聚乙二醇二丙烯酸酯的至少之一。

25 3. 根据权利要求 1 的聚合凝胶电解质, 其中, 以组合物的重量为 100 份计, 化学式 1 代表的聚硅氧烷化合物或化学式 2 代表的聚硅氧烷-聚氧化烯化合物的量是 0.1-10 重量份; 化学式 3 代表的聚乙二醇衍生物的量是 0.4-100 重量份; 含锂盐的有机溶剂的量是 50-97 重量份。

4. 根据权利要求 1 的聚合凝胶电解质, 其中该组合物还包括乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

5. 根据权利要求 4 的聚合凝胶电解质, 其中乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的量, 以组合物的重量为 100 份计, 为 >0 、 ≤ 5 重量份。

30 6. 根据权利要求 1 的聚合凝胶电解质, 其中该组合物还包括, 以组合物的重量为 100 份计, 0.1-5 重量份选自二苯甲酮、过氧化苯甲酰、过氧化乙酰、过氧化月桂酰和偶氮二异丁腈的至少一种聚合引发剂。



7. 根据权利要求 1 的聚合凝胶电解质, 其中固化靠选自热聚合、电子束聚合和紫外线聚合的至少一种方法进行,

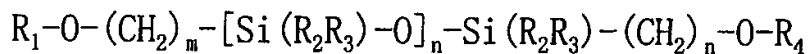
8. 根据权利要求 1 的聚合凝胶电解质, 其中热聚合在温度 60-100 °C 进行.

5 9. 根据权利要求 1 的聚合凝胶电解质, 锂盐选自高氯酸锂(LiClO₄)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、六氟磷酸锂(LiPF₆)、六氟砷酸锂(LiAsF₆)、三氟甲磺酸锂(LiCF₃SO₃)和双三氟甲磺酰氨基锂(LiN(CF₃SO₂)₂)的至少一种, 而有机溶剂选自碳酸异丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸亚乙烯酯、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚和γ-丁内酯的至少一种.

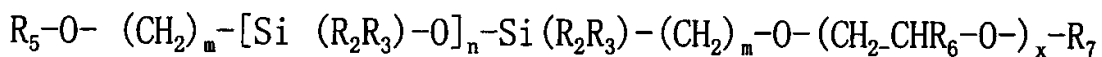
10 10. 一种锂电池, 包括一个具有阴极、阳极和置于阴极、阳极之间的隔膜的电极装置;

一种由固化一种组合物而制得的聚合凝胶电解质, 其组合物由化学式 1 代表的聚硅氧烷化合物或化学式 2 代表的聚硅氧烷-聚氧化烯化合物, 化学式 3 代表的聚乙二醇衍生物和含锂盐的有机溶剂组成:

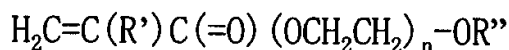
[化学式 1]



[化学式 2]



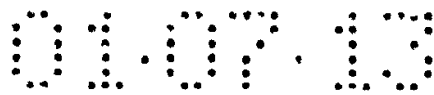
20 [化学式 3]



其中 R₁ 是 -C(O)CR₈=CR₉ 或 -CR₁₀=R₁₁; R₂ 和 R₃ 独立是选自其中 a 是 1-5 的整数的 C_aH_(2a+1)、苯基、苄基和烯丙基之一; R₄ 是选自 -C(O)CR₁₂=CR₁₃R₁₄、-CR₁₅=CR₁₆R₁₇ 和 C_aH_(2a+1) (此处 a 是 1-5 的整数) 之一; R₅ 和 R₇ 独立是 -C(O)CR₁₈=C(R₁₉R₂₀) 或 -CR₂₁(R₂₂R₂₃); R₆ 是氢或 -C_aH_(2a+1) (此处 a 是 1-5 的整数); m 是 1-5 的整数, n 是 1-20 的整数, x 是 1-15 的整数; R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂ 和 R₂₃ 独立是氢或 -C_bH_(2b+1), 其中 b 是 1-5 的整数; R' 是氢或 CH₃; R'' 是氢, -C(=O)CH=CH₂ 或 -C(=O)C(CH₃)=CH₂; 和一种容纳电极装置和电解质的外壳.

30 11. 根据权利要求 10 的锂电池, 其中聚乙二醇衍生物是选自聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇单丙烯酸酯和聚乙二醇二丙烯酸酯的至少之一.

12. 根据权利要求 10 的锂电池, 其中以组合物的重量为 100 份计, 化学式 1 代表的聚硅氧烷化合物或化学式 2 代表的聚硅氧烷-聚氧化烯化合物的量是 0.1-10 重量份; 化学式 3 代表的聚乙二醇衍生物的量是 0.4-100 重量份; 含锂盐的有机溶剂的量是 50-97 重量份.
- 5 13. 根据权利要求 10 的锂电池, 其中该组合物还包括乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯.
14. 根据权利要求 13 的锂电池, 其中乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的量, 以组合物的重量为 100 份计, 为 >0 、 ≤ 5 重量份.
- 15 15. 根据权利要求 10 的锂电池, 其中该组合物还包括, 以组合物的重量为 100 份计, 是 0.1-5 重量份选自二苯甲酮、过氧化苯甲酰、过氧化乙酰、过氧化月桂酰和偶氮二异丁腈的至少一种聚合引发剂.
16. 根据权利要求 10 的锂电池, 其中固化靠选自热聚合、电子束聚合和紫外线聚合的至少一种方法进行.
17. 根据权利要求 16 的锂电池, 其中热聚合在温度 60-100 °C 进行.
- 15 18. 根据权利要求 10 的锂电池, 其中锂盐选自高氯酸锂(LiClO_4)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、六氟磷酸锂(LiPF_6)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、三氟甲磺酸锂(LiCF_3SO_3)和双三氟甲磺酰氟化锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)至少一种, 而有机溶剂选自碳酸异丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸亚乙烯酯、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚和 γ -丁内酯的至少一种.
- 20 19. 根据权利要求 10 的锂电池, 其中电极装置是卷绕型, 外壳是一种盒.
20. 根据权利要求 10 的锂电池, 其中的隔膜是由聚乙烯薄片、聚丙烯薄膜或它们组合而成.



说明书

锂电池

发明背景

1. 发明领域

5 本发明涉及锂电池，更具体而言，本发明涉及一种由于使用了凝胶电解质而改进了安全性和可靠性的锂电池。

2. 相关技术描述

10 锂电池组靠锂离子在阴极和阳极之间的迁移而产生电。锂电池组比锂镉电池或镍氢电池有较高的体积能量密度和较高的电压。锂电池组重量轻，与锂镉电池或镍氢电池相比，重量大约是它们的一半。因此，锂电池组正好适用于小型的、长时间使用的电子设备。

15 如上所述，由于锂电池组比常用的锂镉电池或镍氢电池有较高的电压特性，有较好的充电/放电循环寿命，也不引起环境问题，因而十分被看重把它作为最有希望的高性能电池。但是，由于锂电池组的爆炸危险，安全是一个关键问题。

20 按所用电解质种类，锂电池组可分成锂离子电池和锂离子聚合物电池。锂离子电池一般用圆柱形或棱柱形外壳作为封接电极装置的外壳。但是，最近，一种盒已广泛地替代这种外壳。用盒作外壳的原因是重量和体积能量密度增加，可得到薄而轻的电池，并且作外壳用的材料费用可以减少。

图 1 是用盒作外壳的锂离子电池样品的分解透视图。

25 参看图 1，锂离子电池包括一个有阴极 11、阳极 12 和隔膜 13 的电极装置 10，以及围着并气密封接电极装置 10 的外壳 14。在这里，电极装置是这样构成的，隔膜 13 置于阴极 11 和阳极 12 之间并卷绕着。阴极抽头 12 和阳极抽头 12' 用作电极装置 10 和外界之间的通路，它们分别从阴极 11 和阳极 12 引出，形成电极终端 13 和 13'。

图 2 是普通锂离子聚合物电池样品的分解透视图。

30 参看图 2，锂离子聚合物电池包括一个有阴极、阳极和隔膜的电极装置 21，以及围着并气密封接电极装置 21 的外壳 22。用于引导电极装置 21 所产生的电流到外界的电通路的电极终端(或引线) 24 和 24'，连接到阴极和阳极分别提供的阴极抽头 23 和阳极抽头 23' 上，靠预定的长度露在外壳 22 外面。

如上所述，在图 1 所示锂离子电池和图 2 所示锂离子聚合物电池中，电极装置 10 和 21 放在外壳 14 和 22 之中。电解液注入其中，电极终端 13、13' 和 24、24' 部分露出。然后，施加热和压力，使外壳上、下部分边缘上的热粘合剂粘结密封，由此完成该电池。

5 如上所述，由于电解液是在后续过程中注入的，在使用熔点低的有机溶剂情况下，电极装置和盒可能溶胀，导致电池可靠性和安全性的降低。

为了解决上述问题，提出了几种制作电池的方法，如在美国专利 No. 5972539、5279910、5437942 和 5340368 中公开的那样，普通电池用紫外线或电子束固化，或者用凝胶涂敷电极板而非分开注入电解液。实际上，
10 电极装置和盒的溶胀可能稍微减缓，但还不能满意。

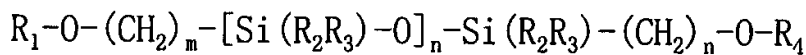
发明概述

为了解决上述问题，本发明的第一个目的是提供一种聚合凝胶电解质，它能有效地制止由电解液造成的电池溶胀。

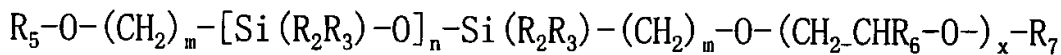
15 本发明的第二个目的是提供一种锂电池，由于使用了凝胶电解质，它可防止电池可靠性和安全性下降。

为了达到第一个目的，提供一种由固化一种如下组合物而制得的聚合凝胶电解质，该组合物由化学式 1 代表的聚硅氧烷化合物或化学式 2 代表的聚硅氧烷-聚氧化烯化合物、化学式 3 代表的聚乙二醇衍生物和一种含锂盐的有机溶剂组成：

20 [化学式 1]



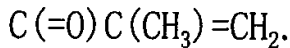
[化学式 2]



[化学式 3]

25 $H_2C=C(R')C(=O)(OCH_2CH_2)_n-OR''$

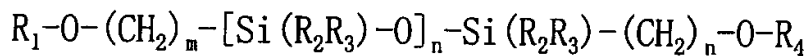
其中 R_1 是 $-C(O)CR_8=CR_9$ 或 $-CR_{10}=R_{11}$ ； R_2 和 R_3 独立是选自其中 a 是 1-5 的整数的 $C_aH_{(2a+1)}$ 、苯基、苄基和烯丙基之一； R_4 是选自 $-C(O)CR_{12}=CR_{13}R_{14}$ 、 $-CR_{15}=CR_{16}R_{17}$ 和 $C_aH_{(2a+1)}$ (此处 a 是 1-5 的整数) 之一； R_5 和 R_7 独立是 $-C(O)CR_{18}=C(R_{19}R_{20})$ 或 $-CR_{21}(R_{22}R_{23})$ ； R_6 是氢或 $-C_aH_{(2a+1)}$ (此处 a 是 1-5 的整数)； m 是 1-5 的整数， n 是 1-20 的整数， x 是 1-15 的整数； $R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}$ 和 R_{23} 独立是氢或 $-C_bH_{(2b+1)}$ ，其中 b 是 1-5 的整数； R' 是氢或 CH_3 ； R'' 是氢、 $-C(=O)CH=CH_2$ 或-



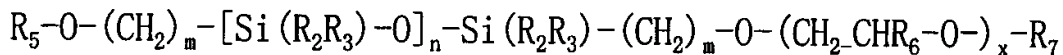
化学式 3 代表的聚乙二醇衍生物是选自聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇单丙烯酸酯和聚乙二醇二丙烯酸酯至少之一。该组合物还可包括乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。在该组合物中，
5 化学式 1 代表的聚硅氧烷化合物或化学式 2 代表的聚硅氧烷-聚氧化烯化合物的量，以组合物重量为 100 份计，优选为 0.1-10 份。化学式 3 代表的聚乙二醇衍生物的量，以组合物重量为 100 份计，优选为 0.4-50 份。乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的量，以组合物重量为 100 份计，优选为 >0、≤5 份。

10 为了达到本发明第二个目的，提供一种锂电池，它包括一个有阴极、阳极和置于阴极、阳极之间的隔膜的电极装置，由固化一种组合物而制得的聚合凝胶电解质，含锂盐的有机溶剂和容纳该电极装置和电解质的外壳，其组合物包括化学式 (1) 代表的聚硅氧烷化合物或化学式 (2) 代表的聚硅氧烷-聚氧化烯化合物，化学式 (3) 代表的聚乙二醇衍生物：

15 [化学式 1]



[化学式 2]



[化学式 3]

20 $H_2C=C(R')C(=O)(OCH_2CH_2)_n-OR''$

其中 R_1 是 $-C(O)CR_8=CR_9$ 或 $-CR_{10}=R_{11}$ ； R_2 和 R_3 独立是选自其中 a 是 1-5 的整数的 $C_aH_{(2a+1)}$ 、苯基、苄基和烯丙基之一； R_4 是选自 $-C(O)CR_{12}=CR_{13}R_{14}$ 、 $-CR_{15}=CR_{16}R_{17}$ 和 $C_aH_{(2a+1)}$ (此处 a 是 1-5 的整数) 之一； R_5 和 R_7 独立是 $-C(O)CR_{18}=C(R_{19}R_{20})$ 或 $-CR_{21}(R_{22}R_{23})$ ； R_6 是氢或 $-C_aH_{(2a+1)}$ (此处 a 是 1-5 的整数)； m 是 1-5 的整数， n 是 1-20 的整数， x 是 1-15 的整数； $R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}$ 和 R_{23} 独立是氢或 $-C_bH_{(2b+1)}$ ，其中 b 是 1-5 的整数； R' 是氢或 CH_3 ； R'' 是氢、 $-C(=O)CH=CH_2$ 或 $-C(=O)C(CH_3)=CH_2$ 。
25

在锂电池中，以组合物的重量为 100 份计，组合物还优选包括 0.1-5 份至少一种选自二苯甲酮、过氧化苯甲酰、过氧化乙酰、过氧化月桂酰和偶氮二异丁腈的聚合引发剂。

在锂电池中，固化优选靠选自热聚合、电子束聚合和紫外线聚合至少一



种方法进行，热聚合优选在温度 60-100 °C 进行。

而且，锂盐优选是选自高氯酸锂(LiClO₄)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、六氟磷酸锂(LiPF₆)、六氟砷酸锂(LiAsF₆)、三氟甲磺酸锂(LiCF₃SO₃)和双三氟甲磺酰氨基化锂(LiN(CF₃SO₂)₂)至少之一。

5 此外，有机溶剂优选是选自碳酸异丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸亚乙烯酯、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚和γ-丁内酯的至少一种溶剂。

优选地，电极装置是卷绕型，外壳是一种盒。而且，隔膜优选由聚乙烯薄片、聚丙烯薄片或其组合而成。

10 附图简述

通过参考附图、详细描述优选实施方案，本发明的上述目的和优点将变得更为明显，其中：

图 1 是说明普通锂离子电池实例的局部分解透视图。

图 2 是说明普通锂离子聚合物电池实例的分解透视图。

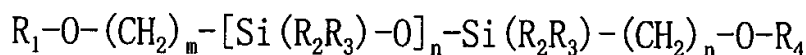
15 图 3 是表示本发明电池和比较实例电池的寿命特性曲线图。

优选实施方案的描述

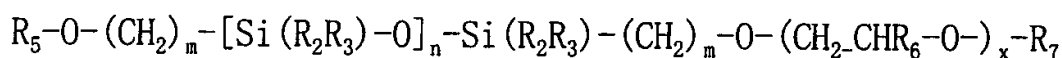
20 常规聚合凝胶电解质是由含具有聚环氧烷，如聚环氧乙烷或聚环氧丙烷作主链，具有如丙烯酰基，乙烯基或环氧基官能团的聚合物形成的。在本发明中，由于除聚环氧烷外，使用了含硅氧烷单元和/或氧化烯单元的聚硅氧烷化合物或聚硅氧烷-聚氧化烯化合物，电解质的物理和电化学性能有所改进。

本发明的聚合凝胶电解质由固化一种组合物而制得，此组合物包括化学式(1)代表的聚硅氧烷化合物或化学式(2)代表的聚硅氧烷-聚氧化烯化合物，化学式(3)代表的聚乙二醇衍生物和含锂盐的有机溶剂：

25 [化学式 1]



[化学式 2]



[化学式 3]

30 $H_2C=C(R')C(=O)(OCH_2CH_2)_n-OR''$

其中 R₁ 是 -C(O)CR₈=CR₉ 或 -CR₁₀=R₁₁；R₂ 和 R₃ 独立是选自其中 a 是 1-5 的整数的 C_aH_(2a+1)、苯基、苄基和烯丙基之一；R₄ 是选自 C(O)CR₁₂=CR₁₃R₁₄、-

$CR_{15}=CR_{16}R_{17}$ 和 $C_a H_{(2a+1)}$ (此处 a 是 1-5 的整数) 之一; R_5 和 R_7 独立是 $C(0)$
 $CR_{18}=C(R_{19}R_{20})$ 或 $-CR_{21}(R_{22}R_{23})$; R_6 是氢或 $-C_a H_{(2a+1)}$ (此处 a 是 1-5 的整
 数); m 是 1-5 的整数, n 是 1-20 的整数, x 是 1-15 的整数; $R_8, R_9, R_{10}, R_{11},$
 $R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}$ 和 R_{23} 独立是氢或 $-C_b H_{(2b+1)}$,
 5 其中 b 是 1-5 的整数; R' 是氢或 CH_3 ; R'' 是氢、 $-C(=O)CH=CH_2$ 或
 $-C(=O)C(CH_3)=CH_2$.

这里, 组合物中化学式 (3) 代表的聚乙二醇衍生物是选自聚乙二醇单甲
 基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇单丙烯酸酯和聚乙二醇
 二丙烯酸酯及其混合物。

10 在化学式 (1) 中, n 是 1-20 的整数, 从溶解度、反应能力和电池性能观
 点来看, 优选 1-10。

该组合物还可包括乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。在该组合物中,
 化学式 1 代表的聚硅氧烷化合物或化学式 2 代表的聚硅氧烷-聚氧化烯化合
 物的量, 以组合物的重量为 100 份计, 优选为 0.1-10 份。假如化学式 1 代
 15 表的聚硅氧烷化合物或化学式 2 代表的聚硅氧烷-聚氧化烯化合物的量, 以
 组合物的重量为 100 份计, 少于 0.1 份, 改进电池性能的效果微乎其微; 假
 如大于 10 份, 电池性能下降。聚乙二醇衍生物的量, 以组合物的重量为
 100 份计, 优选为 0.4-50 份。假如聚乙二醇衍生物的量少于 0.4 份, 固化
 性能降低; 假如大于 100 份, 电池性能可能衰退。聚乙二醇衍生物优选聚
 20 乙二醇二甲基丙烯酸酯和聚乙二醇单甲基丙烯酸酯的混合物。这里, 聚乙
 二醇二甲基丙烯酸酯的量, 以组合物的重量为 100 份计, 优选为 0.5-50 份;
 聚乙二醇单甲基丙烯酸酯的量, 以组合物的重量为 100 份计, 优选为 0.4-50
 份。

假如加甲基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯到组合物中, 与不加情形相比,
 25 可以达到改进固化性能的效果。甲基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的量, 以
 组合物的重量为 100 份计, 优选为 $>0, \leq 5$ 份。

在本发明用于形成聚合凝胶电解质的组合物中, 含锂盐的有机溶剂, 以
 组合物的重量为 100 份计, 优选为 50-95 份, 这里所含锂盐优选为 4-15 mol。
 假如有机溶剂的量超出这个范围, 电池性能可能降低。

30 该组合物还可包括至少一种选自二苯甲酮、过氧化苯甲酰、过氧化乙
 酰、过氧化月桂酰和偶氮二异丁腈的聚合引发剂。这里聚合引发剂的量, 以
 组合物的重量为 100 份计, 一般可接受范围为 0.1-5 份。

现在描述用此组合物制备凝胶电解质的方法。

化学式(1)代表的聚硅氧烷化合物或化学式(2)代表的聚硅氧烷-聚氧化烯化合物可用各种方法制备。例如聚硅氧烷化合物可由端接二羟基的聚硅氧烷和烯丙酰氯反应而制得。聚硅氧烷-聚氧化烯化合物可由烯丙酰氯与由
5 端接二羟基的聚硅氧烷和环氧乙烷反应而产生的聚硅氧烷-聚氧化烯之间反应而制得。

化学式(1)代表的聚硅氧烷化合物或化学式(2)代表的聚硅氧烷-聚氧化烯化合物，化学式(3)代表的聚乙二醇衍生物以及乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯以上述比例混合。该比例是考虑了锂电池的电化学安全性和电池
10 性能而作出的最佳选择。

组合物还可包括至少一种选自二苯甲酮、过氧化苯甲酰、过氧化乙酰、过氧化月桂酰和偶氮二异丁腈的聚合引发剂。

其后，再把含锂盐的有机溶剂加到组合物中，并搅拌使其混合均匀。

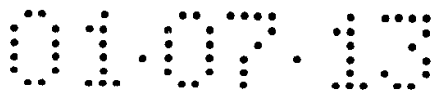
用热聚合、电子束聚合或紫外线聚合使混合物聚合，得到一种凝胶电
15 解质。用热聚合时，聚合温度优选为 60-100 °C。

本技术领域熟知的任何锂盐和有机溶剂都可用作本发明电解质中包括的锂盐和有机溶剂而没有限定。锂盐优选为 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 和 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_4)_2$ 中至少一种。有机溶剂优选选自碳酸异丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸亚乙烯酯、三甘
20 醇二甲醚、四甘醇二甲醚和 γ -丁内酯。

现在描述按本发明制备包含该电解液的锂电池方法。

首先，用包含电极活性材料、粘合剂、导电剂和溶剂的电极活性材料组合物在集电器上形成电极活性材料层。这里，电极活性材料层靠直接在集电器上涂布电极活性材料组合物而形成。除此之外，可把电极活性材料
25 组合物涂布在单独的支承物上，干燥，然后从支承物上剥离薄膜，并可以把薄膜覆盖在集电器上。这里，任何一种可支承活性材料层的物体都可用作支承物，详细实例包括聚酯薄膜或聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜。

在本发明中，锂复合氧化物，如 LiCoO_2 可用作阴极活性材料，碳和石墨可用作阳极活性材料。炭黑也用作导电剂。这里导电剂的量，以电极活
30 性材料，如 LiCoO_2 的重量为 100 份计，优选为 1-20 份。假如导电剂的量大于 20 份，电极活性材料层的电导率相对减小，假如导电剂量少于 1 份，电极活性材料量则不合需要地缩减。



1, 1-二氟乙烯-六氟丙烯(VdF/HFP)共聚物、聚偏 1, 1-二氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯及其混合物都可用作粘合剂, 粘合剂的量, 以电极活性材料重量为 100 份计, 优选为 2-30 份. 粘合剂重量在此范围之内时, 集电器和电极活性材料层之间的粘结是卓越的.

5 常规锂电池中所用的所有溶剂都可用作溶剂, 详细实例包括丙酮和 N-甲基吡咯烷酮.

本发明隔膜没有特别限定, 可用的隔膜包括容易卷绕的聚乙烯隔膜和聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层隔膜.

10 置隔膜于以上述方法制得的阴极和阳极板之间, 用涂果冻卷薄饼的方法卷绕成电极装置(图 1)或双元电池电极装置(图 2). 随后, 把电极装置放入外壳.

15 下一步, 把组合物注入外壳, 此组合物包括 0.1-10 份化学式(1)代表的聚硅氧烷化合物或化学式(2)代表的聚硅氧烷-聚氧化烯化合物, 0.4-100 份聚乙二醇衍生物, 具体是 0.5-50 份聚乙二醇二甲基丙烯酸酯和 0.4-50 份聚乙二醇单甲基丙烯酸酯的混合物, >0、≤ 5 份乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和 50-97 份含锂盐的有机溶剂. 另一方面, 组合物还可包括 0.1-5 份选自二苯甲酮、过氧化苯甲酰、过氧化乙酰、过氧化月桂酰和偶氮二异丁腈的至少一种聚合引发剂, 注入外壳.

20 此后, 此盒被不透气地密封, 然后, 把所得物放在炉内, 在预定温度维持预定的时间. 炉内维持温度优选为 60-100 °C.

因此, 反应结果可得到一种凝胶电解质. 只要电解液以凝胶形式存在, 不可能泄漏到外面, 因而阻此了由于电解液泄漏而引起的电池可靠性和安全性下降.

25 在本发明另一个实施方案中, 锂电池可如下制造. 可以把包括化学式(1)代表的聚硅氧烷化合物或化学式(2)代表的聚硅氧烷-聚氧化烯化合物, 化学式(3)代表的聚乙二醇衍生物, 乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 含锂盐的有机溶剂以及至少一种选自二苯甲酮、过氧化苯甲酰、过氧化乙酰、过氧化月桂酰和偶氮二异丁腈的聚合引发剂的组合物铸型, 然后用电子束或紫外线聚合. 这里, 该组合物各组分的量如上所述.

30 本发明的锂电池类型没有特别限定, 既包括锂一次性原电池也包括锂二次电池组. 锂二次电池组包括锂离子聚合物电池和锂离子电池等等.

现在通过下列实例描述本发明, 但不局限于此.

[实例 1]

加 15g 聚偏 1,1-二氟乙烯到 600 ml 丙酮中, 球磨混合 2 小时使其溶解, 加 470gLiCoO₂ 和 15g Super-P 到该混合物中, 然后混合 5 小时, 形成阴极活性材料组合物。

- 5 用具有 320 μ m 凹槽的刮刀把该阴极活性材料组合物涂布在厚 147 μ m、宽 4.9cm 的铝箔上, 然后干燥制得一个单元阴极板。

然后如下制造阳极板。

- 10 加 50g 聚偏 1,1-二氟乙烯到 600 ml 丙酮中, 球磨混合 2 小时使其溶解, 加 449g mezocarbon 纤维(MCF)和 1g 草酸到该混合物中, 然后混合 5 小时, 形成阳极活性材料组合物。

用具有 420 μ m 凹槽的刮刀把该阳极活性材料组合物涂布在厚 178 μ m、宽 5.1cm 的铜箔上, 然后干燥制得一单元阳极板。

与上分开, 用聚乙烯隔膜(Asahi 化学工业有限公司)作隔膜。此处, 隔膜宽 5.25cm、厚 18 μ m。

- 15 置聚乙烯隔膜于阴极和阳极之间, 以涂果冻卷薄饼的形式卷绕, 制成电极装置。把制得的电极放入盒中。

- 20 混合 0.2g 化学式(1)代表的聚硅氧烷化合物, 其中 m 是 3, n 是 3, R₁, R₂, R₃ 独立是甲基, R₄ 是 CH₂=C(CH₃)-C(=O)、1.8g 聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、0.5g 聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、0.5g 乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、0.1g 偶氮二异丁腈和 30g 含 1M LiPF₆ 和以体积计 3:3:1 混合比的 EC/DMC/DEC 的溶剂, 制备形成凝胶电解质的组合物, 把 3g 组合物注入制得的盒电池中, 并且不透气地密封。然后, 制得物放在 80 °C 的炉内维持 4 小时, 由此完成了锂二次电池组。

[实例 2]

- 25 加 15g 聚偏 1,1-二氟乙烯到 600 ml 丙酮中, 球磨混合 2 小时使其溶解, 加 470gLiCoO₂ 和 15g Super-P 到该混合物中, 然后混合 5 小时, 形成阴极活性材料组合物。

用具有 320 μ m 凹槽的刮刀把该阴极活性材料组合物涂布在厚 147 μ m、宽 4.9cm 的铝箔上, 然后干燥制得一个单元阴极板。

- 30 下一步, 混合 0.2g 化学式(1)代表的, 与实例 1 相同的聚硅氧烷化合物、1.8g 聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、0.5g 聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、0.5g 乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、0.1g 二苯甲酮和 30g 含 1M LiPF₆ 和以体积

计 3:3:1 混合比的 EC/DMC/DEC 溶液的组合物, 制备形成凝胶电解质的组合物。随后, 用刮刀在阴极板上铸型, 然后靠照射紫外固化。

然后, 如下制造阳极板。

加 50g 聚偏 1, 1-二氟乙烯到 600 ml 丙酮中, 球磨混合 2 小时使其溶解, 加
5 449g mezocarbon 纤维(MCF)和 1g 草酸到该混合物中, 然后混合 5 小时, 形成阳极活性材料组合物。

用具有 420 μ m 凹槽的刮刀把该阳极活性材料组合物涂布在厚 178 μ m、宽 5.1cm 的铜箔上, 然后干燥制得一个单元阳极板。

与上分开, 用聚乙烯隔膜(Asahi 化学工业有限公司)作隔膜。此处, 隔
10 膜宽 5.25cm、厚 18 μ m。

置聚乙烯隔膜于阴极和阳极之间, 以涂果冻卷薄饼的构型卷绕, 制成电极装置。把制得的电极放入盒中。由此完成了锂二次电池组。

[实例 3]

除了形成凝胶电解质的组合物在阳极板而不是在阴极板上铸型外, 以与
15 实例 2 同样的方法完成锂二次电池组。

[实例 4]

除了形成凝胶电解质的组合物既在阴极板又在阳极板上铸型外, 以与实例 2 同样的方法完成锂二次电池组。

[实例 5]

加 15g 聚偏 1, 1-二氟乙烯到 600 ml 丙酮中, 球磨混合 2 小时使其溶解, 加
20 470gLiCoO₂ 和 15g Super-P 到该混合物中, 然后混合 5 小时, 形成阴极活性材料组合物。

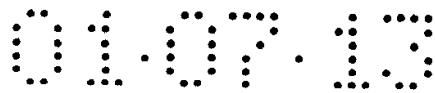
用具有 320 μ m 凹槽的刮刀把该阴极活性材料组合物涂布在厚 147 μ m、宽 4.9cm 的铝箔上, 然后干燥制得一个单元阴极板。

25 然后如下制造阳极板。

加 50g 聚偏 1, 1-二氟乙烯到 600 ml 丙酮中, 球磨混合 2 小时使其溶解, 加 449g mezocarbon 纤维(MCF)和 1g 草酸到该混合物中, 然后混合 5 小时, 形成阳极活性材料组合物。

用具有 420 μ m 凹槽的刮刀把该阳极活性材料组合物涂布在厚 178 μ m、宽
30 5.1cm 的铜箔上, 然后干燥制得一个单元阳极板。

与上分开, 用聚乙烯隔膜(Asahi 化学工业有限公司)作隔膜。此处, 隔膜宽 5.25cm, 厚 18 μ m。



置聚乙烯隔膜于阴极和阳极之间，以涂果冻卷薄饼的形式卷绕，制成电极装置。把制得的电极放入盒中。

混合 0.2g 化学式(2)代表的聚硅氧烷-聚氧化烯化合物，其中 m 是 3，n 是 3，x 是 5， R_2 ， R_3 和 R_7 独立是甲基， R_5 是 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ ， R_6 是氢、
5 1.8g 聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、1g 聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、0.05g 乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、0.01g 偶氮二异丁腈和 30g 含 1M LiPF_6 和以体积计 3:3:1 混合比的 EC/DMC/DEC 的溶液，制备形成凝胶电解质的组合物，把 3g 组合物注入制得的盒形电池中，并且不透气地密封。然后，制得物放在 80 °C 的炉内维持 4 小时，由此完成了锂二次电池组。

10 [实例 6]

加 15g 聚偏 1,1-二氟乙烯到 600 ml 丙酮中，球磨混合 2 小时使其溶解，加 470g LiCoO_2 和 15g Super-P 到该混合物中，然后混合 5 小时，形成阴极活性材料组合物。

15 用具有 320 μm 凹槽的刮刀把该阴极活性材料组合物涂布在厚 147 μm 、宽 4.9cm 的铝箔上，然后干燥制得一个单元阴极板。

下一步，混合包括 0.2g 化学式(2)代表的，与实例 5 相同的聚硅氧烷-聚氧化烯化合物、1.8g 聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、1g 聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、0.05g 乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、0.01g 二苯甲酮和含 1M LiPF_6 和以体积计 3:3:1 混合比的 EC/DMC/DEC 溶液，制备形成凝胶电解质的组合物。随后，用刮刀在阴极板上铸型，然后靠照射紫外固化。
20

然后如下制造阳极板。

加 50g 聚偏 1,1-二氟乙烯到 600 ml 丙酮中，球磨混合 2 小时使其溶解，加 449g mezocarbon 纤维(MCF)和 1g 草酸到该混合物中，然后混合 5 小时，形成阳极活性材料组合物。

25 用具有 420 μm 凹槽的刮刀把该阳极活性材料组合物涂布在厚 178 μm 、宽 5.1cm 的铜箔上，然后干燥制得一个单元阳极板。

与上分开，用聚乙烯隔膜(Asahi 化学工业有限公司)作隔膜。此处，隔膜宽 5.25cm、厚 18 μm 。

30 置聚乙烯隔膜于阴极和阳极之间，以涂果冻卷薄饼的形式卷绕，制成电极装置。把制得的电极放入盒中。由此完成了锂二次电池组

[实例 7]

除了形成凝胶电解质的组合物在阳极板而不是在阴极板上铸型外，以

与实例 6 同样的方法完成锂二次电池组。

[实例 8]

除了形成凝胶电解质的组合物既在阴极板又在阳极板上铸型外，以与实例 6 同样的方法完成锂二次电池组。

5 [比较例]

除了使用含 1M LiPF_6 和 EC/DMC/DEC(3:3:4) (Ube 工业有限公司)的混合溶液替代形成凝胶电解质的组合物外，以与实例 1 同样的方法完成锂二次电池组。

10 测定由实例 1-8 和比较例制得的锂二次电池组的可靠和安全性。这里，为了测量电池的可靠性，测定了电池的寿命特性曲线。为了测量电池的安全性，也进行了刺穿试验、在高温(85°C)下的溶胀试验和在 40kgf/cm² 下的泄漏试验。

15 试验结果表明，按实例 1-8 制得的锂二次电池组具有基本上相同的可靠性，亦即具有与使用常规的有机电解液比较例制得的电池有基本上相同的电池寿命特性曲线。特别是，按实例 1-8 和比较例制得的电池寿命特性曲线表示在图 3 中，图中两种电池的电池容量变化对 100 次循环几乎是相同的。

20 由安全性来看，也证明按实例 1-8 制得的锂二次电池比按比较例制得的锂二次电池好。这是因为使用凝胶电解质阻止了电解液往外泄漏或防止了电极装置或盒由于电解液而溶胀。

根据本发明，靠有效地制止由电解液引起的溶胀现象并防止了电解液的泄漏，可以获得一种锂电池，它可制止电池可靠性和安全性下降。

25 虽然，参阅优选实例已描述了本发明，上述公开内容应该说仅是解说性的，而且应该理解为在不违反本发明精神的条件下，本领域技术人员可容易地进行各种改进和变更。此外，本发明的真正范围和精神应由下列权利要求申请来确定。

说明书附图

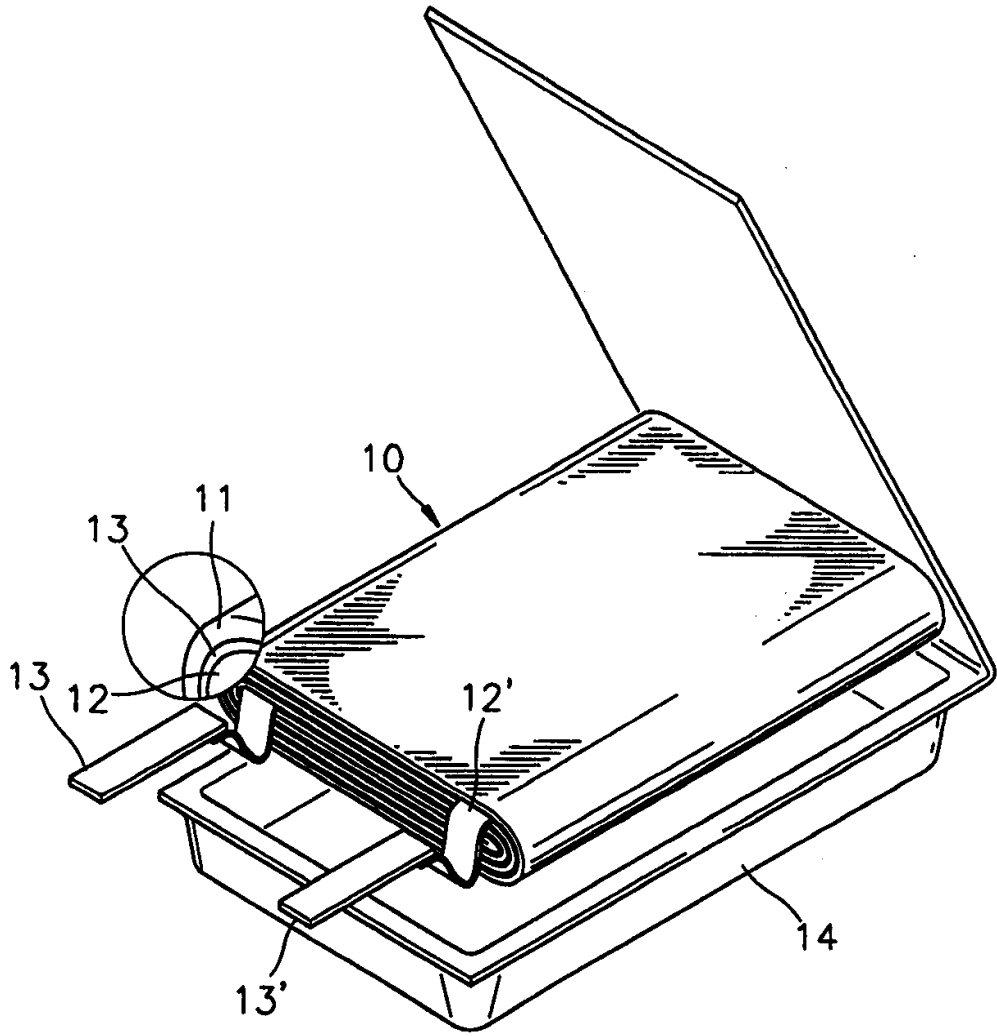


图 1

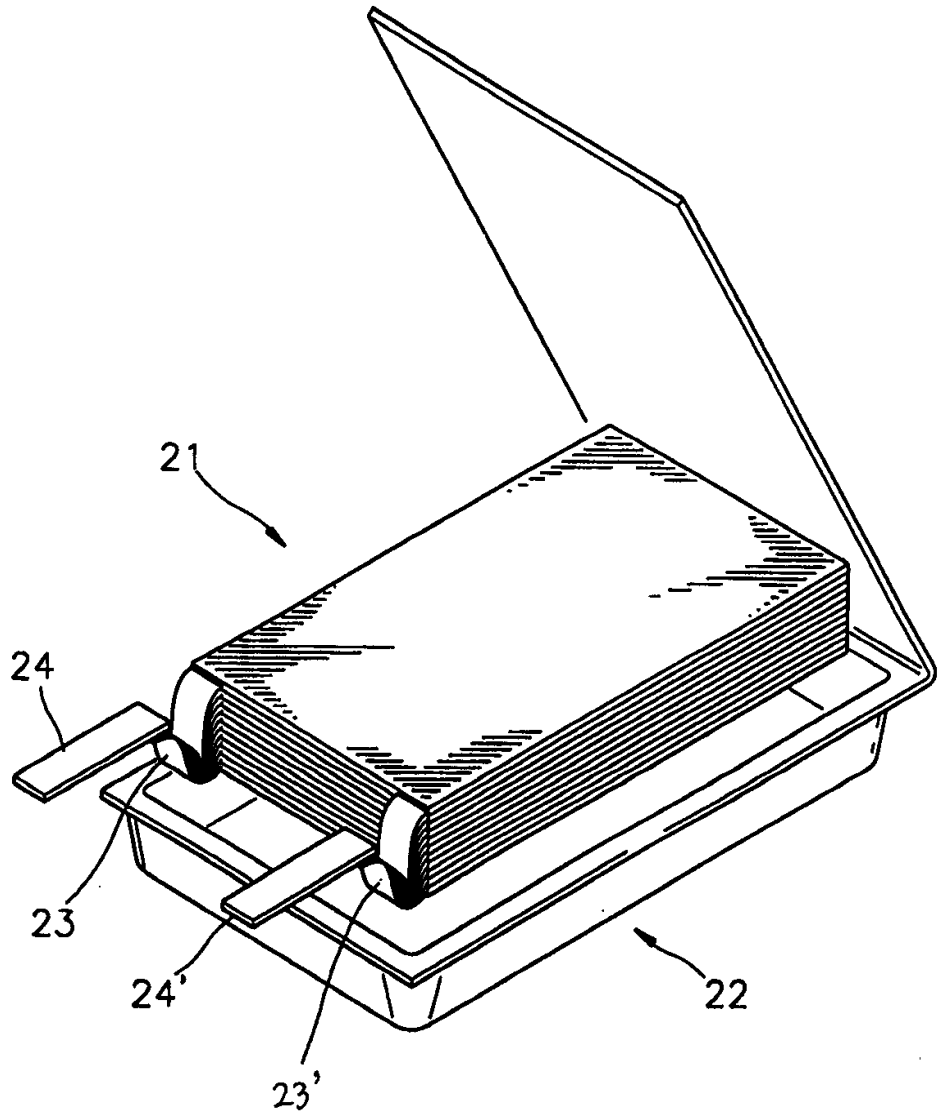


图 2

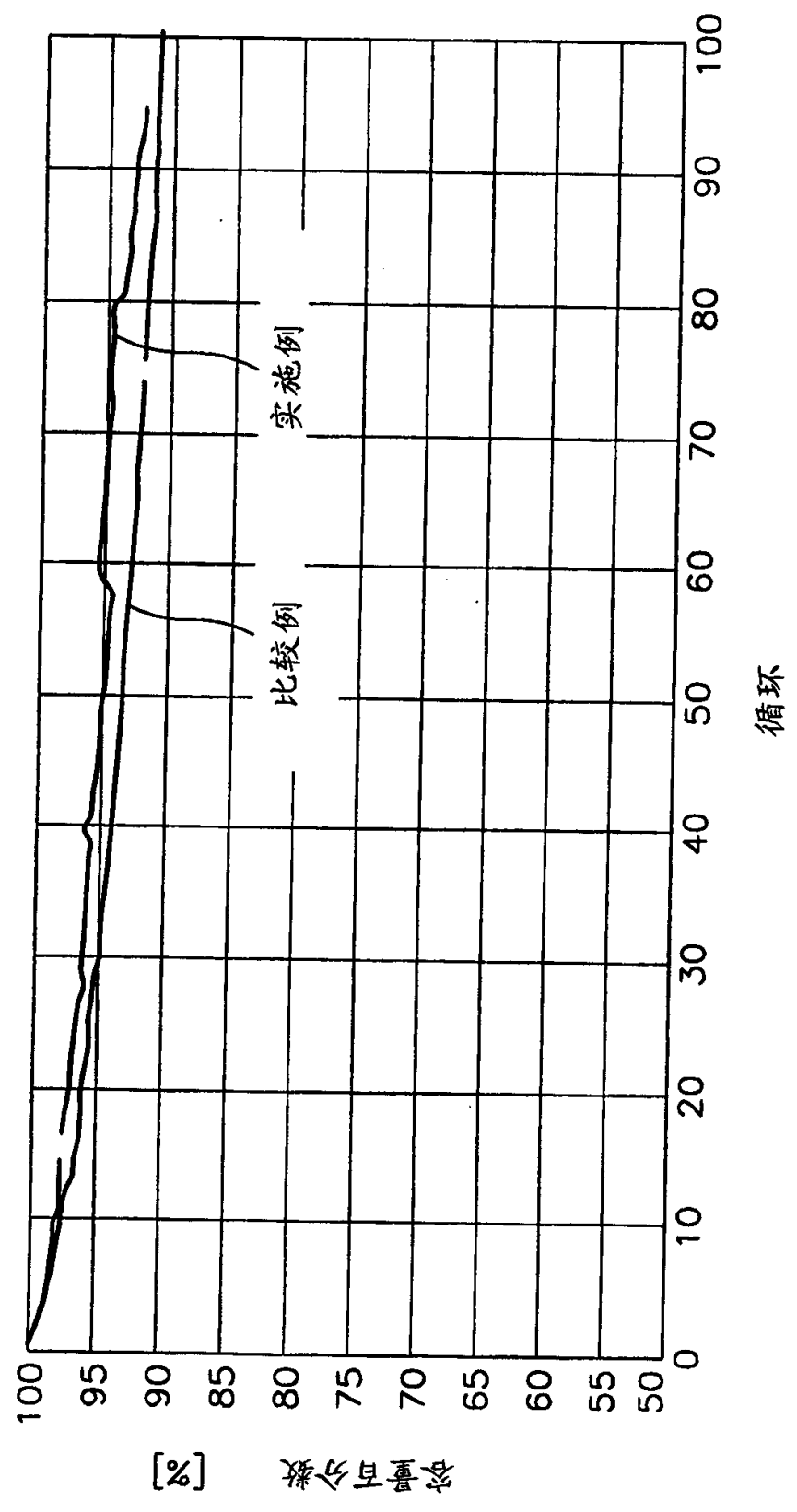


图 3