



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115881883 A

(43) 申请公布日 2023. 03. 31

(21) 申请号 202210422048.6

(22) 申请日 2022.04.21

(30) 优先权数据

10-2021-0127849 2021.09.28 KR

(71) 申请人 SK新能源株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 金敏焕 李东勋

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司

11002

专利代理师 蒋洪之 安玉

(51) Int. Cl.

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/04 (2006.01)

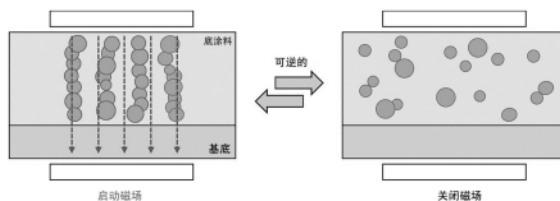
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

二次电池用多层电极及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种制备二次电池用多层电极的方法,其包括以下步骤:(a)将包含磁性颗粒的粘合剂溶液涂布在集流体上;(b)向涂布有所述粘合剂溶液的集流体施加磁场;以及(c)将包含电极活性物质的电极浆料涂布在所述粘合剂溶液上。



1. 一种制备二次电池用多层电极的方法,其包括以下步骤:

- (a) 将包含磁性颗粒的粘合剂溶液涂布在集流体上;
- (b) 向涂布有所述粘合剂溶液的集流体施加磁场;以及
- (c) 将包含电极活性物质的电极浆料涂布在所述粘合剂溶液上。

2. 根据权利要求1所述的制备二次电池用多层电极的方法,其中,所述粘合剂溶液中的固形物含量为0.5-50重量%。

3. 根据权利要求1所述的制备二次电池用多层电极的方法,其中,所述步骤(a)的粘合剂溶液的粘度为500cp以下。

4. 根据权利要求1所述的制备二次电池用多层电极的方法,其中,所述粘合剂溶液中的磁性颗粒和粘合剂的重量比为1:20至1:80。

5. 根据权利要求3所述的制备二次电池用多层电极的方法,其中,所述粘合剂溶液中的磁性颗粒的含量为0.1-5重量%。

6. 根据权利要求1所述的制备二次电池用多层电极的方法,其中,所述磁性颗粒包含选自铁(Fe)、镍(Ni)及钴(Co)中的一种以上。

7. 根据权利要求1所述的制备二次电池用多层电极的方法,其中,所述粘合剂为水溶性粘合剂。

8. 根据权利要求1所述的制备二次电池用多层电极的方法,其中,所述步骤(b)中以与所述集流体垂直的方向施加磁场。

9. 根据权利要求1所述的制备二次电池用多层电极的方法,其中,所述步骤(b)中施加的磁场为通过位于所述集流体的上部和下部的磁性装置形成的单向磁场。

10. 根据权利要求9所述的制备二次电池用多层电极的方法,其中,所述磁场的强度为100-5000G,磁场的施加时间为1-60秒。

11. 根据权利要求1所述的制备二次电池用多层电极的方法,其中,施加所述磁场前后的粘合剂溶液的粘度满足以下关系式1:

[关系式1]

$$1.2 < A_2 / A_1 < 5$$

所述关系式1中, A_1 是施加磁场前的粘合剂溶液的粘度, A_2 是施加磁场后涂布电极浆料时的粘合剂溶液的粘度。

12. 根据权利要求1所述的制备二次电池用多层电极的方法,其中,所述步骤(c)后,还包括(d)干燥步骤,所述干燥时的粘合剂溶液的粘度为100-5000cp。

13. 一种二次电池用多层电极,所述多层电极包括:

集流体;

电极活性物质层,其形成在所述集流体上,并含有磁性颗粒和粘合剂,

其中,在所述电极活性物质层的宽度方向上具有规定间隔的至少5个以上的位置处的所述电极活性物质层的负载最大值与负载最小值之差为总负载平均值的10%以下。

14. 根据权利要求13所述的二次电池用多层电极,其中,所述多层电极满足以下关系式2:

[关系式2]

$$0.2 < B_2 / B_1 < 0.8$$

所述关系式2中, B_1 是整个电极活性物质层中的粘合剂的重量, B_2 是从所述集流体到所述电极活性物质层的总厚度的15%的区域中的粘合剂的重量。

15. 根据权利要求13所述的二次电池用多层电极, 其中, 对于所述集流体的所述电极活性物质层的粘合力为0.2N/cm以上。

16. 根据权利要求15所述的二次电池用多层电极, 其中, 所述多层电极满足以下关系式3:

[关系式3]

$$-30\% \leq (C-D) / D \leq +30\%$$

所述关系式3中, C是在电极活性物质层的宽度方向上选择的任意位置处测量的集流体与电极活性物质层之间的界面粘合力, D是所述集流体与电极活性物质层之间的界面粘合力的平均值。

17. 一种二次电池, 其包括:

权利要求13至16中任一项所述的多层电极;

隔膜; 以及

电解液。

二次电池用多层电极及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种二次电池用多层电极及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,随着移动设备等电子设备的需求增加,用于提高电子设备的便携性的电化学电池(二次电池)的轻量化和小型化的开发正在扩大。这种趋势之外,随着全球范围内汽车燃油效率和尾气相关法规的加强趋势,电动汽车(EV)市场的增长正在加速,因此需要开发用于这种电动汽车的高功率大容量电池。

[0003] 为了改善电池的质量和性能,正在开发粘合力高的粘合剂,并开发利用该粘合剂来降低粘合剂含量的技术,但在粘合力高的粘合剂的种类及降低粘合剂含量方面存在局限性,如果过于降低粘合剂含量,则发生在切割(Notching)工艺或充放电过程中电极混合物层从集流体脱离的严重的问题。

[0004] 因此,正在开发在电极内部有效地分布粘合剂的技术,在这种情况下,集流体的界面上会形成高含量的粘合剂,从而可以抑制电极混合物层的脱离的同时降低电极混合物层和表面的粘合剂含量,因此可以改善电池性能。为此,正在开发一种在双层(Dual layer)的下层形成粘合剂含量高的粘合剂溶液或电极浆料并在上层形成粘合剂含量低的电极浆料的技术,但不仅难以将下层中的粘合剂分布保持均匀,而且涂布上层液时由于高的排出压力,发生下层液堆积等问题,从而发生集流体-电极混合物层之间的粘合力降低的问题。

[0005] 因此,需要开发一种二次电池,其通过解决上述问题,并优化电极中的粘合剂分布,从而提高集流体-电极混合物层之间的粘合力,因此快速充电性能得到改善。

发明内容

[0006] 要解决的技术问题

[0007] 本发明的目的在于改善如下问题:在将粘合剂溶液和电极浆料涂布在集流体上以形成电极活性物质层的过程中,将所述电极浆料涂布在粘合剂溶液上部时,无法保持下部粘合剂溶液中的固形物的均匀分布而导致的问题,即改善集流体与电极活性物质层之间的粘合力降低的问题。

[0008] 技术方案

[0009] 本发明提供一种制备二次电池用多层电极的方法,其包括以下步骤:(a)将包含磁性颗粒的粘合剂溶液涂布在集流体上;(b)向涂布有所述粘合剂溶液的集流体施加磁场;以及(c)将包含电极活性物质的电极浆料涂布在所述粘合剂溶液上。

[0010] 根据一个实施方案,所述粘合剂溶液中的固形物含量可以为0.5-50重量%。

[0011] 根据一个实施方案,所述步骤(a)的粘合剂溶液的粘度可以为500cp以下。

[0012] 根据一个实施方案,所述粘合剂溶液中的磁性颗粒和粘合剂的重量比可以为1:20至1:80。

[0013] 根据一个实施方案,所述粘合剂溶液中的磁性颗粒的含量可以为0.1-5重量%。

[0014] 根据一个实施方案,所述磁性颗粒可以包含选自铁(Fe)、镍(Ni)及钴(Co)中的一种以上。

[0015] 根据一个实施方案,所述粘合剂可以为水溶性粘合剂。

[0016] 根据一个实施方案,所述步骤(b)中可以以与所述集流体垂直的方向施加磁场。

[0017] 根据一个实施方案,所述步骤(b)中施加的磁场可以为通过位于所述集流体的上部和下部的磁性装置形成的单向磁场。

[0018] 根据一个实施方案,所述磁场的强度可以为100-5000G,磁场的施加时间可以为1-60秒。

[0019] 根据一个实施方案,施加所述磁场前后的粘合剂溶液的粘度可以满足以下关系式1。

[0020] [关系式1]

$$[0021] \quad 1.2 < A_2 / A_1 < 5$$

[0022] 所述关系式1中, A_1 是施加磁场前的粘合剂溶液的粘度, A_2 是施加磁场后涂布电极浆料时的粘合剂溶液的粘度。

[0023] 根据一个实施方案,所述步骤(c)后,还可以包括(d)干燥步骤,所述干燥时的粘合剂溶液的粘度可以为100-5000cp。

[0024] 本发明还提供一种二次电池用多层电极,所述多层电极包括:集流体;电极活性物质层,其形成在所述集流体上,并含有磁性颗粒和粘合剂,其中,在所述电极活性物质层的宽度方向上具有规定间隔的至少5个以上的位置处的所述电极活性物质层的负载(loadings)最大值与负载最小值之差为总负载平均值的10%以下。

[0025] 根据一个实施方案,所述多层电极可以满足以下关系式2。

[0026] [关系式2]

$$[0027] \quad 0.2 < B_2 / B_1 < 0.8$$

[0028] 所述关系式2中, B_1 是整个电极活性物质层中的粘合剂的重量, B_2 是从所述集流体到所述电极活性物质层的总厚度的15%的区域中的粘合剂的重量。

[0029] 根据一个实施方案,对于所述集流体的所述电极活性物质层的粘合力可以为0.2N/cm以上。

[0030] 根据一个实施方案,所述多层电极可以满足以下关系式3。

[0031] [关系式3]

$$[0032] \quad -30\% \leq (C-D) / D \leq +30\%$$

[0033] 所述关系式3中,C是在电极活性物质层的宽度方向上选择的任意位置处测量的集流体与电极活性物质层之间的界面粘合力,D是所述集流体与电极活性物质层之间的界面粘合力的平均值。

[0034] 此外,本发明提供一种二次电池,其包括:根据本发明的一个实施方案的多层电极;隔膜;以及电解液。

[0035] 有益效果

[0036] 本发明可以提高集流体与电极活性物质层之间的界面粘合力,改善如电极脱离的工艺性/外观不良,并且提高快速充电性能。

附图说明

[0037] 图1是示出根据本发明的一个实施方案施加磁场时粘合剂溶液中的固形物颗粒的排列变化的图。

[0038] 图2是示出根据本发明的一个实施方案的制备二次电池多层电极的工艺图。

[0039] 图3是为了评价电极活性物质层的均匀度而在电极活性物质层的宽度方向上选择具有规定间隔的5个位置,并冲裁为直径为38mm的圆形的试片的示意图。

具体实施方式

[0040] 通过参照附图和详细方案的实施方案,可以清楚地理解本发明的优点和特征以及实现它们的方法。然而,本发明并不限于以下公开的实施方案,而是通过彼此不同的各种实施方案实现,本实施方案仅仅是为了更完整地公开本发明且向本发明所属技术领域的技术人员更完整地说明发明的范围而提供,本发明仅由权利要求的范围定义。参照以下附图,对具体实施方式进行详细说明。与附图无关地,相同的附图标记表示相同的构成要素,并且“和/或”包括所提及的项中的每一个以及一个以上的项的所有组合。

[0041] 除非另有定义,否则本说明书中使用的所有术语(包括技术术语和科学术语)可以具有与本发明所属技术领域的技术人员通常理解的含义相同的含义。说明书全文中,除非另有相反的特别记载,否则描述某部分“包含”或“包括”某构成要素是指还可以包含其它构成要素,而不是排除其它构成要素。此外,除非另有特别说明,否则单数形式还包括复数形式。

[0042] 本说明书中,当描述层、膜、区域、板等部分在另一部分“上”或“上部”时,这不仅包括“直接”在另一部分的“上”的情况,而且还包括其中间还有其它部分的情况。

[0043] 本说明书中,“粘度”是在常温常压条件下利用博勒飞(Brookfield)旋转粘度计以 1s^{-1} 的剪切速率(Shear Rate)进行测量的值,公差为 $\pm 100\text{cP}$ 。

[0044] 本发明提供一种制备二次电池用多层电极的方法,其包括以下步骤:(a)将包含磁性颗粒的粘合剂溶液涂布在集流体上;(b)向涂布有所述粘合剂溶液的集流体施加磁场;以及(c)将包含电极活性物质的电极浆料涂布在所述粘合剂溶液上。

[0045] (a1)首先,制备包含磁性颗粒、粘合剂及溶剂的粘合剂溶液。所述粘合剂溶液是指粘合剂以未溶解的状态下以颗粒状存在于溶剂中的混合物,根据需要可以进一步混合增稠剂、导电材料等而使用。此时,除了溶剂之外的所述粘合剂溶液中的固形物含量可以为0.5-50重量%,具体可以为10-40重量%。在用于将所述粘合剂溶液均匀地涂布在集流体上的方面,所述粘合剂溶液的粘度可以为500cp以下,具体可以为100-500cp。

[0046] 所述粘合剂可以为水溶性粘合剂,具体可以为丁苯橡胶、丙烯酸酯化丁苯橡胶(Acrylated Styrene-Butadiene Rubber)、聚乙烯醇、聚丙烯酸钠、丙烯和碳原子数为2-8的烯烃的共聚物、(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物或它们的组合。

[0047] 所述粘合剂溶液相对于总重量可以包含0.1-50重量%的所述粘合剂,优选可以包含10-30重量%的所述粘合剂。本发明中,通过在集流体与电极活性物质层的界面上分布多数粘合剂,并降低电极表面侧的粘合剂含量,从而可以显著降低整个活性物质层中所包含的粘合剂的总量。由此,可以提高集流体和电极活性物质层之间的界面粘合力的同时,还可以改善快速充电性能。

[0048] 所述磁性颗粒可以包含选自颗粒大小为50nm至5 μ m的铁(Fe)、镍(Ni)及钴(Co)中的一种以上。通过施加磁场时所产生的磁力,所述磁性颗粒可以在粘合剂溶液中与固形物颗粒形成聚集体,所述聚集体在溶液中形成链(chain)结构以增加所述粘合剂溶液的粘度。因此,根据本发明的制备二次电池用多层电极的方法可以抑制后续的在涂布上部电极浆料的过程中所发生的下部粘合剂溶液中的固形物(特别是粘合剂)的不均匀的分布现象。

[0049] 根据本发明的一个实施方案,所述磁性颗粒可以以涂布在导电材料的状态存在。对所述涂布方法不做特别限制,但作为非限定性的实例,可以利用溶液法。具体地,相对于100重量份的所述导电材料,可以包含0.5-20重量份的所述磁性颗粒,优选可以包含1-10重量份的所述磁性颗粒。

[0050] 所述导电材料是为了向电极赋予导电性而使用的,只要是在电池中不引起化学变化的现有的电子导电性材料,则不受特别限制。作为一个实例,可以使用选自天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维、碳纳米管及它们的组合中的材料,但不限于此。

[0051] 在所述粘合剂溶液中,在用于有效地形成所述磁性颗粒和固形物的聚集体的方面,所述粘合剂溶液中的磁性颗粒和粘合剂的重量比可以为1:20至1:80,优选可以为1:40至1:80。更具体地,所述粘合剂溶液中的磁性颗粒的含量可以为0.1-5重量%,优选可以为0.1-1重量%。

[0052] 所述溶剂可以是选自水、纯水、去离子水、蒸馏水、乙醇、异丙醇、甲醇、丙酮、正丙醇及叔丁醇中的至少一种,但不限于此。

[0053] 所述粘合剂溶液还可以包含增稠剂以赋予粘性而制备稳定的溶液。作为一个实例,所述增稠剂可以使用纤维素类化合物,具体地,可以将羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素或它们的碱金属盐等中的一种以上进行混合并使用。所述碱金属可以使用Na、K或Li。

[0054] 所述集流体可以使用选自铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫(foam)镍、泡沫铜、涂布有导电性金属的聚合物基材及它们的组合中的物质,但不限于此。

[0055] (a2)接着,将制备的粘合剂溶液涂布在集流体上。

[0056] 所述粘合剂溶液可以涂布为1-20 μ m的厚度。更具体地,所述粘合剂溶液的涂布厚度可以为1-5 μ m。当所涂布的粘合剂溶液的厚度过厚时,粘合剂溶液与电极浆料不能很好地混合,干燥后它们的层间区别明显,并且形成作为绝缘体的粘合剂层,从而可能增加界面电阻。另一方面,当粘合剂溶液的涂布厚度小于1 μ m时,可能很难达到本发明的目的。即,在上述的厚度范围内,可以减少界面电阻的同时,提高集流体与电极活性物质层之间的界面粘合力,并改善如电极脱离的工艺不良。

[0057] 作为非限定性的一个实例,所述涂布使用通常已知的用于涂布液相而形成膜的任何涂布方法即可。例如,可以利用喷涂、浸涂、旋涂、凹版涂布、狭缝式挤压涂布、刮刀涂布、辊涂、喷墨印刷、平版印刷、丝网印刷、电流体动力印刷、微接触印刷、压印、反向胶印(reverse offset printing)、棒涂、凹版胶印(gravure offset printing)等,但并不限于此。

[0058] 步骤(b)中,向涂布有所述粘合剂溶液的集流体施加磁场。

[0059] 所述磁场的特征在于可以通过位于集流体的上部和下部的磁性装置形成的单向磁场。图1是示出根据本发明的一个实施方案施加磁场时粘合剂溶液中的固形物颗粒的

排列变化的图。如图1所示,施加磁场时,所述粘合剂溶液中的固形物颗粒通过磁性颗粒以磁场方向排列而形成链结构,从而具有与固体相似的特征,由此可以增加粘合剂溶液的粘度。另外,未施加磁场时,所述粘合剂溶液中的固形物颗粒恢复到原来的流体状态,从而可以将粘合剂溶液的粘度降低至初始状态即500cp以下。

[0060] 所述磁场的强度可以为100-5000G,优选可以为500-3000G,更优选可以为2000-3000G,磁场的施加时间可以为1-60秒,优选可以为10-60秒,更优选可以为30-60秒。在上述条件下,在集流体上涂布的粘合剂溶液(下部)上涂布电极浆料(上部)时,增加下部粘合剂溶液的粘度,从而即使在上部涂布电极浆料后也可以均匀地保持粘合剂溶液中的固形物的分布。由此,可以抑制由于集流体的中心部(center)和边缘部(edge)的所述固形物的负载量无法保持为初始的均匀状态而导致集流体和电极活性物质层之间的界面粘合力降低的现象。

[0061] 更具体地,在上述条件下,施加磁场前后的粘合剂溶液的粘度可以满足以下关系式1。

[0062] [关系式1]

[0063] $1.2 < A_2/A_1 < 5$

[0064] 所述关系式1中, A_1 是施加磁场前的粘合剂溶液的粘度, A_2 是施加磁场后涂布电极浆料时的粘合剂溶液的粘度。

[0065] 所述关系式1中, A_1 是施加磁场前的粘合剂溶液的粘度,可以为500cp以下,具体可以为100-500cp,所述 A_2 是施加磁场后涂布电极浆料时的粘合剂溶液的粘度,具体可以为干燥工艺前的粘合剂溶液的粘度。

[0066] 更具体地,所述关系式1可以是 $2.0 < A_2/A_1 < 3.5$ 或 $2.2 < A_2/A_1 < 3$ 。

[0067] 随着满足所述关系式1,不仅可以保持下部粘合剂溶液中的粘合剂的均匀分布而提高粘合力,而且还可以抑制在量产工艺中由于上部电极浆料的强排出压力导致下部粘合剂溶液堆积等问题。

[0068] 步骤(c)中,将包含电极活性物质的电极浆料涂布在所述粘合剂溶液上。

[0069] 所述电极活性物质可以是通常用于二次电池的电极活性物质。作为负极活性物质的一个实例,可以是碳基负极活性物质、硅基负极活性物质或它们的混合物,但不限于此。碳基负极活性物质可以是选自人造石墨、天然石墨及硬炭中的一种以上。硅基负极活性物质可以是Si、 SiO_x ($0 < x < 2$)、Si-Q合金(所述Q为选自碱金属、碱土金属、第十三族元素、第十四族元素、第十五族元素、第十六族元素、过渡金属、稀土类元素及它们的组合中的元素,不是Si)、Si-碳复合物及它们中的至少一种与 SiO_2 的混合物。正极活性物质可以是选自钴、锰、镍及它们的组合中的金属与锂的复合氧化物,但不限于此。

[0070] 所述电极浆料的涂布与上述的粘合剂溶液的涂布相同,制备所述电极浆料的方法使用公知的形成二次电池用电极浆料时所使用的任何方法即可。

[0071] 所述步骤(c)后还可以包括对所述步骤(c)的产物进行干燥的步骤(d)。

[0072] 此时,所述干燥可以在80-130℃下进行,优选可以在100-130℃的温度下干燥10-50分钟,更优选可以干燥15-30分钟。此时,所述干燥时的涂布在集流体上的粘合剂溶液的粘度可以为100-5000cp,优选可以为200-2000cp。

[0073] 接着,可以将完成干燥的电极辊压至适当的密度,从而制备集流体上形成有电极

活性物质层的电极。

[0074] 图2是示出根据本发明的一个实施方案的制备二次电池多层电极的工艺图。如图2所示,根据本发明的制备多层电极的方法包括以下步骤:一次涂布步骤,将包含磁性颗粒的粘合剂溶液涂布在集流体上;向涂布有所述粘合剂溶液的集流体施加磁场;二次涂布步骤,将电极浆料涂布在经一次涂布的所述粘合剂溶液上部;以及干燥步骤,因此具有可以容易应用于连续工艺和量产工艺的优点。

[0075] 本发明还提供一种二次电池用多层电极,所述多层电极包括:集流体;电极活性物质层,其形成在所述集流体上,并含有磁性颗粒和粘合剂,其中,在所述电极活性物质层的宽度方向上具有规定间隔的至少5个以上的位置处的所述电极活性物质层的负载最大值与负载最小值之差为总负载平均值的10%以下。

[0076] 此时,所述负载可以是指将涂布在电极集流体上的粘合剂溶液和电极浆料进行干燥后最终形成的电极活性物质层的重量,作为非限定性的一个实例,可以将电极宽度方向上具有规定间隔的至少5个位置冲裁为圆形而获得试片后,测量试片中的电极活性物质层的重量。

[0077] 因此,就根据本发明的多层电极而言,电极活性物质层中的固形物可以均匀分散地存在,从而对集流体具有提高的粘合力,因此优选。

[0078] 所述集流体、磁性颗粒、粘合剂及电极活性物质与上述相同。

[0079] 根据本发明的一个实施方案的多层电极可以满足以下关系式2。

[0080] [关系式2]

$$[0081] \quad 0.2 < B_2 / B_1 < 0.8$$

[0082] 所述关系式2中, B_1 是整个电极活性物质层中的粘合剂的重量, B_2 是从所述集流体到所述电极活性物质层的总厚度的15%的区域中的粘合剂的重量。

[0083] 所述关系式2中,就 B_2 / B_1 粘合剂重量比而言,当使用丁苯橡胶(SBR)基粘合剂时,可以将氧气(Os Gas)吸附到粘合剂上并应用相对于氧元素的含量(原子%(at%)),但其并不局限于氧元素,可以根据粘合剂的种类使用可以表示该粘合剂的元素。

[0084] 具体地,可以是 $0.2 < B_2 / B_1 < 0.6$,或者 $0.3 < B_2 / B_1 < 0.6$ 。

[0085] 由此,就本发明的多层电极而言,与以往相比,即使大幅降低粘合剂的含量以形成电极活性物质层,也可以改善诸如电极的界面脱离的工艺性/外观不良并提高快速充电性能。

[0086] 根据本发明的一个实施方案的多层电极的对于所述集流体的所述电极活性物质层的粘合力可以为0.2N/cm以上,具体可以为0.2-1.0N/cm。

[0087] 所述多层电极可以满足以下关系式3。

[0088] [关系式3]

$$[0089] \quad -30\% \leq (C-D) / D \leq +30\%$$

[0090] 所述关系式3中,C是在电极活性物质层的宽度方向上选择的任意位置处测量的集流体与电极活性物质层之间的界面粘合力,D是所述集流体与电极活性物质层之间的界面粘合力的平均值。

[0091] 具体地,可以是 $-25\% \leq (C-D) / D \leq +25\%$,或 $-20\% \leq (C-D) / D \leq +20\%$,或 $-15\% \leq (C-D) / D \leq +15\%$,或 $-10\% \leq (C-D) / D \leq +10\%$ 。所述关系式3中,C可以是在电极活性物质层

的宽度方向上具有规定间隔,例如具有0.1-0.5mm或0.2-0.3mm的间隔的位置处分别测量的,作为一个实例,在具有0.25mm的间隔的位置处分别测量的,但本发明并不限于此。

[0092] 根据一个实施方案,所述多层电极可以是正极。

[0093] 与此同时,本发明提供一种二次电池,其包括:所述多层电极;隔膜;以及电解液。

[0094] 所述多层电极可以根据包括在电极层中的电极活性物质的类型成为正极或负极,所述电极活性物质与上述相同。

[0095] 隔膜只要是本技术领域中公知的隔膜,则不受特别限制。例如,隔膜可以选自玻璃纤维、聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯或它们的组合物,可以是无纺布或织布形式,选择性地,可以以单层或多层结构使用。

[0096] 电解液包含非水基有机溶剂和电解盐。所述非水基有机溶剂可以是碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、1,2-二甲氧基乙烷(1,2-dimethoxyethane,DME)、 γ -丁内酯(BL)、四氢呋喃(THF)、1,3-二氧戊环(DOL)、二乙醚(DEE)、甲酸甲酯(MF)、丙酸甲酯(MP)、环丁砜(S)、二甲基亚砜(DMSO)、乙腈(AN)或它们的混合物,但不限于此。所述电解盐是一种溶解于非水基有机溶剂中,并在电池中起到电解金属离子的供应源的作用,从而可以实现二次电池的基本运行并促进正极与负极之间的电解金属离子的移动的物质。作为非限定性的一个实例,当所述电解金属为锂时,电解盐可以是 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiTFSI 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (其中,x、y为自然数)、 LiCl 、 LiI 或它们的混合物,但不限于此。此外,所述电解盐可以以符合目的浓度使用公知的物质,并且根据需要还可以包含公知的溶剂或添加剂,以改善充放电特性、阻燃特性等。

[0097] 以下,通过实施例对本发明进行详细的说明,但这仅用于更详细地说明本发明,本发明的权利范围并不限于下述实施例。

[0098] 实施例

[0099] (实施例1)

[0100] 步骤1:粘合剂溶液的制备

[0101] 在常温下,将10重量%的涂布有Ni的碳纳米管(CNT)(Ni含量:3重量%)、20重量%的SBR粘合剂与水进行混合,从而制备粘合剂溶液。此时,利用旋转粘度计在 1s^{-1} 的剪切速率下测量的所述制备的固形物粘合剂溶液的粘度为430cp。

[0102] 另外,所述涂布有Ni的碳纳米管是通过以下方法制备:在超声波下,在蒸馏水中以3:1的重量比混合Ni氧化物($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和碳纳米管后在 100°C 下进行干燥,然后在 300°C 下进行热处理。

[0103] 步骤2:负极浆料的制备

[0104] 将95重量%的人造石墨、1.2重量%的羧甲基纤维素(CMC)、0.5重量%的SBR进行混合,从而制备负极浆料(固形物为50重量%)。

[0105] 步骤3:负极的制备

[0106] 使用狭缝式挤压涂布机将所述步骤1中制备的粘合剂溶液以 $5\mu\text{m}$ 的厚度涂布在铜集流体(厚度为 $8\mu\text{m}$ 的铜箔)的一面。接着,使钕磁铁分别位于所述集流体的上部和下部,以与所述集流体垂直的方向按照下述条件施加单向磁场。

[0107] -磁场强度:2000G

[0108] -磁场的施加时间:30秒

[0109] -磁场的施加方向:从集流体下部到上部

[0110] 接着,将所述步骤2中制备的负极浆料以100 μm 的厚度涂布在所述粘合剂溶液上部。此时,利用旋转粘度计在 1s^{-1} 的剪切速率下测量的涂布所述负极浆料时的下部粘合剂溶液的粘度为1100cp。以下,将涂布有粘合剂溶液的集流体的一面称为集流体上部,将未涂布粘合剂溶液的集流体的另一面称为下部。

[0111] 将所述粘合剂溶液和电极浆料涂布在铜集流体上后立即在以130 $^{\circ}\text{C}$ 的热风加热的干燥炉中干燥30分钟,从而制备最终厚度为105 μm 的负极。

[0112] (比较例1)

[0113] 没有向实施例1中涂布有粘合剂溶液的集流体上施加磁场,并在130 $^{\circ}\text{C}$ 下进行1分钟的干燥过程后涂布负极浆料,然后在130 $^{\circ}\text{C}$ 下进一步进行30分钟的干燥过程,从而制备负极。

[0114] (比较例2)

[0115] 除了没有向涂布有粘合剂溶液的集流体上施加磁场而是直接涂布负极浆料之外,通过与实施例1相同的方法进行,从而制备负极。

[0116] 评价例1:负极活性物质层与集流体之间的粘合力的评价

[0117] 将实施例1和比较例1至比较例2中制备的负极切割成宽度为18mm/长度为150mm,并在负极的箔(foil)层上贴宽度为18mm的胶带(tape),然后用具有2kg的载荷的辊(roller)使其充分粘合。利用双面胶带将负极活性材料层贴在拉伸试验机的一侧。将贴在箔层上的胶带紧固到拉伸试验机的另一侧,进行粘合力的测量,并将其结果示于下表1中。其中,负极活性物质层是指涂布在集流体上的粘合剂溶液和负极浆料干燥后最终形成的活性物质层。

[0118] [表1]

| | 磁场强度(G) | 磁场的施加时间(秒) | 初级粘合剂层的粘度(cp) | | | 粘合力(N/cm) |
|--------------|---------|------------|----------------|------------------|---------------|-----------|
| | | | 施加磁场前(A_1) | 涂布负极浆料时(A_2) | 粘度比 A_2/A_1 | |
| [0119] 实施例 1 | 2000 | 30 秒 | 430 | 1100 | 2.6 | 0.7 |
| 比较例 1 | - | - | 430 | - | - | 0.7 |
| 比较例 2 | - | - | 430 | 430 | 1 | 0.2 |

[0120] 表1中, A_1 是施加磁场前的粘合剂溶液的粘度, A_2 是施加磁场后涂布负极浆料时的粘合剂溶液的粘度。

[0121] 参照表1,可以确认施加磁场的实施例1的情况下,涂布负极浆料时位于下部的粘合剂溶液的粘度高,颗粒的流动性降低,从而可以保持粘合剂的均匀分布,因此负极活性物质层与集流体之间的粘合力增加。

[0122] 另一方面,比较例2的情况下,判断为由于在粘度低的状态的粘合剂溶液上部涂布负极浆料,从而下部粘合剂溶液中的固形物颗粒移动,特别是集流体的中心部和边缘部上的固形物的负载量无法保持初始的均匀状态,因此粘合力降低。

[0123] 另外,比较例1的情况下,由于在经过粘合剂溶液的干燥过程之后形成负极浆料,上述现象得到抑制而显示出与实施例1相似的粘合力,但存在制备电极的工艺中需要额外

的干燥设备且受到空间约束的缺点。

[0124] 评价例2:基于磁场的施加条件的负极活性物质层的分散稳定性和均匀度的评价

[0125] (实施例2)

[0126] 除了将磁场的施加方向设为从集流体上部到下部之外,通过与实施例1相同的方法进行,从而制备负极。

[0127] (实施例3至实施例5)

[0128] 除了在制备粘合剂溶液时变更固形物含量而将固形物粘合剂溶液的粘度设为如下表2所示,并以下表2中的记载设置磁场的施加条件之外,通过与实施例1相同的方法进行,从而制备负极。此时,对实施例3至实施例5的固形物含量进行调节以使各个粘合剂溶液的粘度为400-500cp。

[0129] (实施例6)

[0130] 除了仅在集流体下部设置钕磁铁以使以集流体上部方向施加磁场之外,通过与实施例1相同的方法进行,从而制备负极。

[0131] *负极活性物质层的宽度方向上的涂布均匀度的分析

[0132] 为了分析实施例1至实施例6和比较例2中制备的负极活性物质层的宽度方向上的涂布均匀度,如图3所示,选择负极活性物质层的宽度方向上具有规定间隔的5个位置并冲裁成直径为38mm的圆形,然后测量已冲裁的试片中的负极活性物质层的重量(负极活性物质层组合物的负载量)。接着,将相对于所述5个位置处的负极活性物质层负载平均值(W)的上述位置处测量的负极活性物质层负载最大值(W_{\max})与负载最小值(W_{\min})之差($(W_{\max}-W_{\min})/W*100, \%$)示于下表2中。

[0133] [表2]

| | 磁场强度(G) | 磁场的施加时间(秒) | 下部粘合剂溶液的粘度(cp) | | | $(W_{\max}-W_{\min})/W*100, \%$ |
|--------------|---------|------------|----------------|----------------|---------------|---------------------------------|
| | | | 施加磁场前(A_1) | 涂布浆料时(A_2) | 粘度比 A_2/A_1 | |
| [0134] 实施例 1 | 2000 | 30 | 430 | 1100 | 2.6 | 1.2 |
| 实施例 2 | 2000 | 30 | 430 | 1100 | 2.6 | 1.2 |
| 实施例 3 | 500 | 30 | 400 | 710 | 1.5 | 3.8 |
| 实施例 4 | 2000 | 60 | 500 | 1200 | 2.4 | 1.5 |
| 实施例 5 | 3000 | 60 | 450 | 1270 | 2.8 | 1.4 |
| [0135] 实施例 6 | 2000 | 30 | 430 | 850 | 1.9 | 3.5 |
| 比较例 2 | - | - | 430 | 430 | 1 | 7.2 |

[0136] 表2中, A_1 是施加磁场前的粘合剂溶液的粘度, A_2 是施加磁场后涂布负极浆料时的粘合剂溶液的粘度。

[0137] 参照表2,可以确认施加磁场的实施例1至实施例6的情况下,涂布负极浆料时下部粘合剂溶液的粘度高,从而抑制粘合剂溶液中的固形物颗粒的移动,因此均匀度得到提高。

[0138] 另一方面,比较例2的情况下,判断为在下部粘合剂溶液的粘度低的状态下,在其上部涂布负极浆料,从而下部粘合剂溶液中的固形物颗粒的分布无法保持初始的均匀的状态,因此均匀度显著降低。

[0139] 具体地,从实施例1和实施例2的结果可以确认,与磁场的施加方向无关地,负极活

性物质层的均匀度高且显示出相似的值。

[0140] 另外,磁性装置仅位于集流体的一侧(下部)时(实施例6),判断为下部粘合剂溶液中的磁性颗粒(或者磁性颗粒-固形物颗粒聚集体)被吸到一侧(集流体的下部),从而导致粘合剂溶液中的分散颗粒的减少所引起的粘度减小,因此与实施例1相比显示出相对低的均匀度。

[0141] 此外,从实施例3至实施例5可以确认优选的磁场强度为2000-3000G,施加时间为30-60秒。

[0142] 评价例3:快速充电性能的评价

[0143] 对实施例1至实施例3和比较例2中制备的二次电池进行如下快速充电评价:在25℃的温度下,以2.5C的倍率(C-rate)进行充电,并以1/3C的倍率放电。重复100次循环和200次循环后测量快速充电容量保持率,并将其结果示于下表3中。

[0144] [表3]

| | | 快速充电容量保持率(%) | |
|--------|------|--------------|--------|
| | | 100次循环 | 200次循环 |
| [0145] | 实施例1 | 87.8 | 84.6 |
| | 实施例2 | 86.5 | 83.9 |
| | 实施例3 | 82.6 | 76.5 |
| [0146] | 比较例2 | 80.1 | 71.2 |

[0147] 参照表3,可以确认施加磁场的实施例1至实施例3的情况下,负极活性物质层的均匀度和负极活性物质层与集流体之间的粘合力优异,因此快速充电容量保持率提高。

[0148] 另一方面,比较例2的情况下,判断为在下部粘合剂溶液的粘度低的状态下,在其上部涂布负极浆料,从而负极活性物质层的均匀度和负极活性物质层与集流体之间的粘合力降低,因此随着充放电循环的进行,容量保持率显著减小。

[0149] 另外,可以确认满足本发明的优选的磁场强度(2000-3000G)和磁场的施加时间(30-60秒)的实施例1和实施例2的情况下,与实施例3相比,显示出优异的容量保持率。

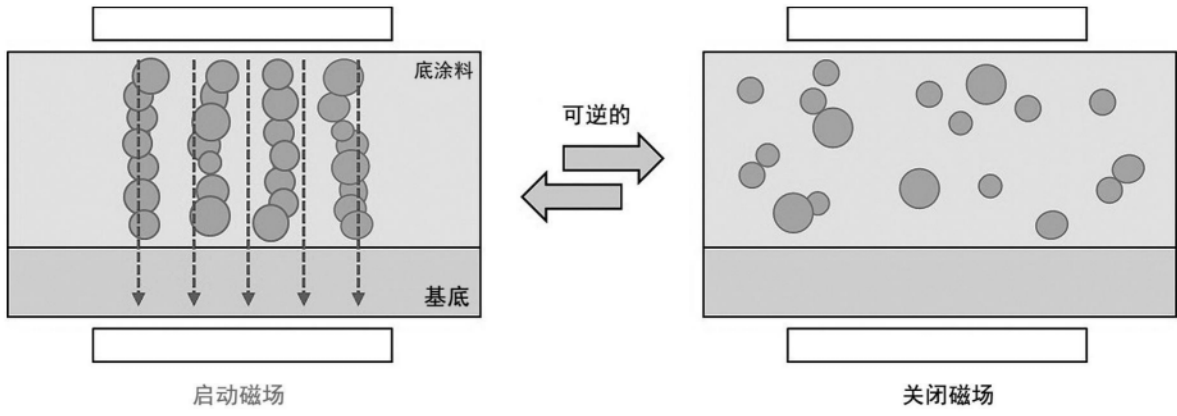


图1

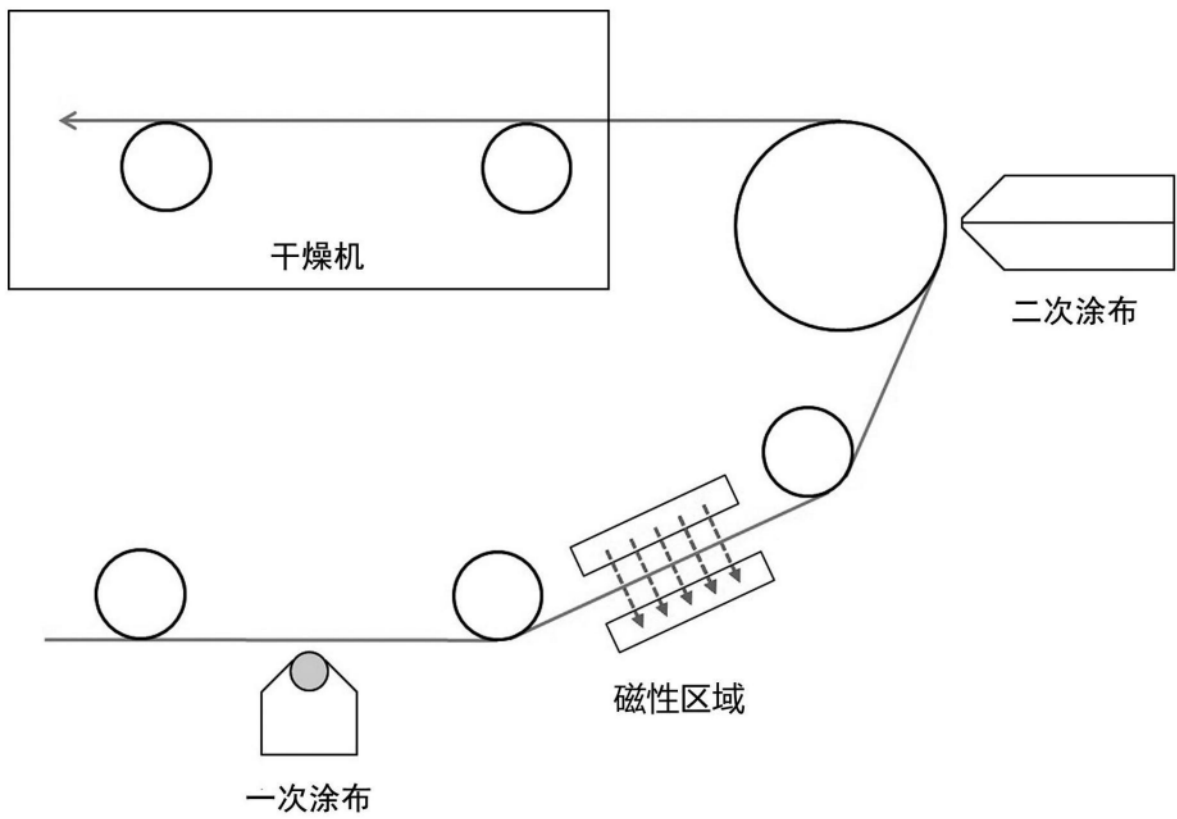


图2

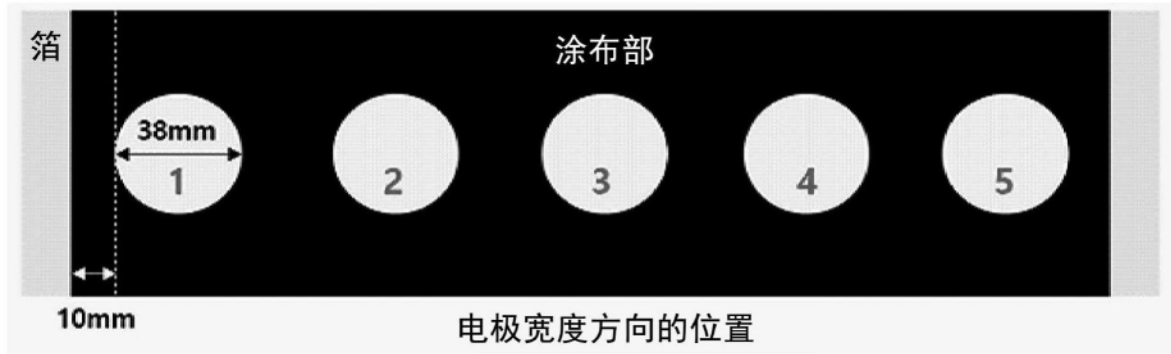


图3