



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117581390 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 20

(21) 申请号 202280044626.5

(22) 申请日 2022.12.05

(30) 优先权数据

10-2022-0038662 2022.03.29 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2022/019556 2022.12.05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/191240 KO 2023.10.05

(71) 申请人 株式会社LG新能源

地址 韩国首尔

(72) 发明人 李汉荣

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 龚泽亮 解延雷

(51) Int.Cl.

H01M 4/04 (2006.01)

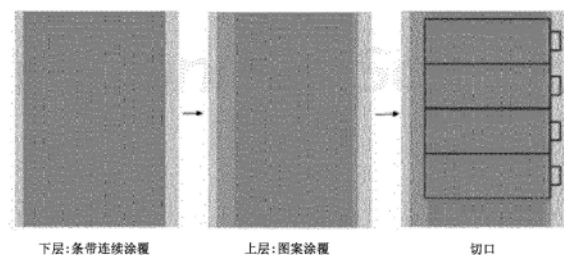
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

负极、负极的制备方法、包含负极的二次电池和二次电池的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及负极、负极的制备方法、包括该负极的二次电池以及该二次电池的制造方法。更具体而言,本发明涉及:包含金属箔和所述金属箔上涂覆的负极活性材料层的负极,其中,所述负极的上部和下部涂覆有粘合剂;所述负极的制备方法;包含该负极的二次电池;以及该二次电池的制造方法。根据本发明,本发明具有以下效果:提供在制造堆叠电芯时由于其与隔膜的优异粘附性而能够在不损害电池性能的情况下防止隔膜折叠的负极,该负极的制备方法,能够使由于低电压缺陷导致的制造良率的降低和事故的发生最小化的二次电池,以及该二次电池的制造方法。



1. 一种负极,其包含金属箔和其上涂覆的负极活性材料层,其中,所述负极的上部和下部涂覆有粘合剂。
2. 如权利要求1所述的负极,其中,所述粘合剂是PVdF类粘合剂。
3. 如权利要求1所述的负极,其中,所述负极活性材料层含有SBR类粘合剂。
4. 如权利要求1所述的负极,其中,所述负极的下部具有比其上部更大的粘合剂涂覆面积。
5. 如权利要求1所述的负极,其中,所述负极活性材料层含有硅类活性材料。
6. 如权利要求1所述的负极,其中,所述负极活性材料层包含碳类导电材料。
7. 一种负极的制备方法,其包括:
在金属箔上形成负极活性材料层;和
在所述负极活性材料层的上部和下部使用粘合剂进行图案涂覆。
8. 如权利要求7所述的方法,其中,所述图案涂覆是双模头涂覆。
9. 如权利要求7所述的方法,其中,所述负极活性材料层通过条带连续涂覆法形成。
10. 如权利要求7所述的方法,其包括在进行图案涂覆后进行切口。
11. 一种二次电池,其包括:包含金属箔和所述金属箔上涂覆的负极活性材料层的负极;包含金属箔和所述金属箔上涂覆的正极活性材料层的正极;以及隔膜,其中,所述负极的上部和下部涂覆有PVdF类粘合剂。
12. 如权利要求11所述的二次电池,其中,所述隔膜包含PVdF类粘合剂。
13. 一种二次电池的制造方法,该方法包括:
在金属箔上形成负极活性材料层;
在所述负极活性材料层的上部和下部使用粘合剂进行图案涂覆;
在所述图案涂覆后通过进行切口制备单电池;
在所述单电池上层压隔膜;和
在所述隔膜上堆叠正极,所述正极包含金属箔和所述金属箔上涂覆的正极活性材料层。
14. 如权利要求13所述的方法,其中,所述图案涂覆是双模头涂覆,或者所述负极活性材料层通过条带连续涂覆法形成。

负极、负极的制备方法、包含负极的二次电池和二次电池的制造方法

【技术领域】

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2022年3月29日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请10-2022-0038662号的优先权,其公开内容通过引用合并于此。

[0003] 本发明涉及负极、负极的制备方法、包括该负极的二次电池以及该二次电池的制造方法。更具体地,本发明涉及在制造堆叠电芯时由于其与隔膜的优异粘附性而能够在不损害电池性能的情况下防止隔膜折叠的负极,该负极的制备方法,由于不发生隔膜折叠因此能够使由于低电压缺陷导致的制造良率降低和事故最小化的二次电池,以及该二次电池的制造方法。

【背景技术】

[0004] 一般而言,锂二次电池由在铝箔等金属箔上涂覆正极活性材料层制备的正极和在铜箔等金属箔上涂覆负极活性材料层制备的负极、防止正极和负极混合的隔膜以及允许锂离子在正极和负极之间移动的电解质构成。

[0005] 锂二次电池的制造方法包括卷绕法和堆叠法,并且堆叠法包括堆叠折叠法(层压堆叠法)和Z折叠法(之字形堆叠法)。

[0006] 在卷绕法的情况下,由于锂二次电池通过卷绕电芯形成,因此可能形成空闲空间,于是能量密度可能较低。另外,当长时间充放电时,可能发生变形和膨胀。

[0007] 另一方面,在堆叠法的情况下,由于堆叠电芯形成锂二次电池,因此可以使空闲空间最小化,于是能量密度可以较高,并且可以减少变形和膨胀。

[0008] 然而,在堆叠法的情况下,例如,制造中间组件,如由隔膜/负极/隔膜/正极构成的半电池或由隔膜/负极/隔膜构成的单电池,然后将中间组件堆叠并贴合以形成堆叠电芯。此时,由于负极和隔膜之间的粘合力低,因此隔膜在堆叠电芯内部折叠,这导致锂二次电池中的低电压缺陷并降低制造良率。在制造过程中没有检测到缺陷时,消费者在使用过程中可能发生事故。

[0009] 因此,迫切需要开发一种具有高能量密度、不变形或膨胀并且由于隔膜的不折叠而没有低电压缺陷的二次电池。

[0010] [现有技术文献]

[0011] [专利文献]

[0012] KR 10-2017-0103208A(公开日:2017年9月13日)

【发明内容】

[0013] 【技术问题】

[0014] 因此,鉴于上述问题而完成了本发明,本发明的一个目的是提供在制造堆叠电芯时由于其与隔膜的优异粘附性而能够在不损害电池性能的情况下防止隔膜折叠的负极及

其制备方法。

[0015] 本发明的另一个目的是提供能够使通过隔膜折叠产生的低电压缺陷导致的制造良率降低和事故发生最小化的二次电池及其制造方法。

[0016] 上述和其他目的可以通过下面描述的本发明来实现。

[0017] **【技术方案】**

[0018] I) 根据本发明的一个方面,提供了一种负极,其包含金属箔和其上涂覆的负极活性材料层,其中,所述负极的上部和下部涂覆有粘合剂。

[0019] II) 所述粘合剂可以优选是PVdF类粘合剂。

[0020] III) 在I)至II)中,所述负极活性材料层可以优选含有SBR类粘合剂。

[0021] IV) 在I)至III)中,所述负极的下部可以优选具有比其上部更大的粘合剂涂覆面积。

[0022] V) 在I)至IV)中,所述负极活性材料层可以优选含有硅类活性材料。

[0023] VI) 在I)至V)中,所述负极活性材料层可以优选包含碳类导电材料。

[0024] VII) 根据本发明的另一方面,提供了一种负极的制备方法,该方法包括:在金属箔上形成负极活性材料层;以及在所述负极活性材料层的上部 and 下部使用粘合剂进行图案涂覆。

[0025] VIII) 在I)至VII)中,所述图案涂覆可以优选为双模头涂覆。

[0026] IX) 在I)至VIII)中,所述负极活性材料层可以优选通过条带连续涂覆法形成。

[0027] X) 在I)至IX)中,负极的制备方法可以优选包括在进行图案涂覆之后进行切口。

[0028] XI) 根据本发明的又一个方面,提供了一种二次电池,其包括:包含金属箔和所述金属箔上涂覆的负极活性材料层的负极;包含金属箔和所述金属箔上涂覆的正极活性材料层的正极;以及隔膜,其中,所述负极的上部和下部涂覆有PVdF类粘合剂。

[0029] XII) 在I)至XI)中,所述隔膜可以包含PVdF类粘合剂。

[0030] XIII) 根据本发明的再一方面,提供了一种二次电池的制造方法,该方法包括:在金属箔上形成负极活性材料层;在所述负极活性材料层的上部 and 下部使用粘合剂进行图案涂覆;在所述图案涂覆后通过进行切口制备单电池;在所述单电池上层压隔膜;以及在所述隔膜上堆叠正极,所述正极包含金属箔和所述金属箔上涂覆的正极活性材料层。

[0031] XIV) 在I)至XIII)中,所述图案涂覆可以优选是双模头涂覆,或者所述负极活性材料层可以通过条带连续涂覆法形成。

[0032] **【有益效果】**

[0033] 根据本发明,本发明具有以下效果:提供在制造堆叠电芯时由于其与隔膜的优异粘附性而能够在不损害电池性能的情况下防止隔膜折叠的负极及其制备方法。

[0034] 另外,根据本发明,本发明具有提供能够使由于低电压缺陷导致的制造良率降低和事故发生最小化的二次电池及其制造方法的效果。

【附图说明】

[0035] 图1包括通过将在金属箔(带)上连续涂覆负极活性材料层得到的负极片、在负极活性材料层的上部的上部 and 下部涂覆有粘合剂的负极片以及从负极片切出的负极板投影到水平面上而示意性显示的俯视图。

[0036] 图2是简要示出从电极制备到贴胶(Taping)的堆叠电芯组装过程的流程图。

[0037] 图3包括简要示出发生隔膜折叠的中间组件的截面的截面图。

【具体实施方式】

[0038] 本发明人确认,当负极活性材料层的上部的上部和下部薄薄地涂覆有预定粘合剂时,可以在不会使电池性能劣化的情况下防止粘合剂的折叠,从而大大改善锂二次电池的生产率和安全性。基于这些结果,本发明人进行了进一步的研究以完成本发明。

[0039] 在下文中,分别详细说明本发明的负极、负极的制备方法、包括负极的二次电池以及二次电池的制造方法。

[0040] 本说明书和所附权利要求书中使用的术语和词语不应被解释为限于常见含义或词典含义,而应被解释为具有与本发明的技术精神相匹配的含义和概念,从而以最佳方式说明本发明。另外,由于本说明书的实例和附图中所示的构成仅是本发明的实施方式,并不代表本发明的全部技术精神,因此应当理解,存在可以替代上述构成的许多等同物和变型,并且本发明可以以各种其他构成来布置、替代、组合、分离或设计。

[0041] 除非另有定义,否则本说明书中使用的所有技术和科学术语具有本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义。

[0042] 负极

[0043] 本发明的负极是包含金属箔和所述金属箔上涂覆的负极活性材料层的负极,其中,所述负极的上部和下部涂覆有粘合剂。在这种情况下,可以在不使电池性能劣化的情况下改善负极与隔膜的粘附力,从而防止在制造堆叠电芯时隔膜折叠。

[0044] 粘合剂优选为PVdF类粘合剂。作为具体实例,PVdF类粘合剂可包括选自由聚(偏二氟乙烯-co-六氟丙烯)(PVdF-HFP)、聚偏二氟乙烯-co-三氯乙烯(PVdF-TCE)、偏二氟乙烯-co-三氟氯乙烯(PVdF-CTFE)、偏二氟乙烯-co-四氟乙烯(PVdF-TFE)和偏二氟乙烯-co-三氟乙烯(PVdF-TrFE)组成的组中的一种或多种。在这种情况下,可以在不使电池性能劣化的情况下进一步改善对隔膜的粘附力,从而防止在制造堆叠电芯时隔膜折叠。特别是,当负极活性材料层包含SBR类粘合剂并且所述粘合剂为PVdF类粘合剂时,负极与含有PVdF类粘合剂的隔膜之间的粘附力可以是优异的,从而可以防止在制造堆叠电芯时隔膜折叠。

[0045] 涂覆有粘合剂的负极上部的面积可以优选为负极活性材料层的总面积的0.01至0.2倍,更优选为0.01至0.1倍,还更优选为0.015至0.05倍,再更优选为0.02至0.04倍。在这种情况下,可以在不使电池性能劣化的情况下进一步改善对隔膜的粘附力,从而防止在制造堆叠电芯时隔膜折叠。

[0046] 涂覆有粘合剂的负极下部的面积可以优选为负极活性材料层的总面积的0.01至0.3倍,更优选为0.05至0.2倍,还更优选为0.1至0.2倍,再更优选为0.1至0.15倍。在这种情况下,负极可以用于制造具有不同切口长度的各种堆叠电芯。另外,在不使电池性能劣化的情况下,与隔膜的粘附力不会降低,从而防止在制造堆叠电芯时隔膜折叠。

[0047] 涂覆有粘合剂的负极下部的面积优选不小于其上部的面积。更优选地,负极下部的面积大于其上部的面积。在这种情况下,负极可以用于制造具有不同切口长度的各种堆叠电芯。另外,可以在不使电池性能劣化的情况下进一步改善对隔膜的粘附力,从而防止在制造堆叠电芯时隔膜折叠。

[0048] 例如,具有用粘合剂图案涂覆的上部和下部的层(下文中称为“图案涂覆层”)的厚度可以为 $1\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$,优选 $1\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$,更优选 $2\mu\text{m}$ 至 $4\mu\text{m}$ 。在此范围内,可以在不使电池性能劣化的情况下进一步改善对隔膜的粘附力,从而防止在制造堆叠电芯时隔膜折叠。

[0049] 在本公开中,该层的厚度可以根据本发明所属领域中常用的层厚度测量方法来测量,而没有特别限制。

[0050] 所述负极活性材料层可以优选含有SBR类粘合剂。作为具体实例,SBR类粘合剂可包括选自由苯乙烯-丁二烯橡胶和丙烯酸酯类苯乙烯-丁二烯橡胶组成的组中的一种或多种。在这种情况下,可以在不使电池性能劣化的情况下进一步改善对隔膜的粘附力,从而防止在制造堆叠电芯时隔膜折叠。

[0051] 所述负极活性材料层优选含有硅类活性材料。作为具体实例,硅类活性材料可以包括选自由 Si 、 SiO_x ($0 < x < 2$) 和 SiC 组成的组中的一种或多种。在这种情况下,可以进一步改善对隔膜的粘附力,从而防止在制造堆叠电芯时隔膜折叠。另外,可以提高二次电池的放电容量。

[0052] 负极活性材料层优选包含导电材料。本发明所属领域中常用的导电材料可用作本发明的导电材料而没有特别限制。作为具体实例,导电材料可以包含选自由以下材料组成的组成中的一种或多种:石墨,包括天然石墨或人造石墨;炭黑,如乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑和热裂法炭黑;导电纤维,如碳纤维或金属纤维;导电管,如碳纳米管;碳氮化合物;导电金属粉末,如铝粉和镍粉;导电晶须,如氧化锌晶须和钛酸钾晶须;导电金属氧化物,如氧化钛;以及导电有机化合物,如聚亚苯基衍生物,优选碳类导电材料。在这种情况下,可以在不使电池性能劣化的情况下进一步改善对隔膜的粘附力,从而防止在制造堆叠电芯时隔膜折叠。

[0053] 当需要时,负极活性材料层还可以包含本发明所属领域中常用的增稠剂、表面活性剂和/或溶剂。

[0054] 负极的制备方法

[0055] 本发明的负极的制备方法包括:在金属箔上形成负极活性材料层的步骤;以及在所述负极活性材料层的上部和下部使用粘合剂进行图案涂覆的步骤。在这种情况下,可以在不使电池性能劣化的情况下改善负极与隔膜的粘附力,从而防止在制造堆叠电芯时隔膜折叠。

[0056] 优选地,可以将粘合剂与水或有机溶剂混合得到浆料或溶液,并且可以将该浆料或溶液用于图案涂覆。在这种情况下,可以容易地控制涂覆过程,并且图案涂覆层的再现性可以是优异的。

[0057] 能够将粘合剂制成浆料或溶液的任何有机溶剂均可用于本发明,而没有特别限制。例如,本发明所属领域中通常与粘合剂混合的有机溶剂可以用作本发明的有机溶剂。作为具体实例,有机溶剂可包括选自由二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)、四氢呋喃(THF)、丙酮、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和二甲基亚砜(DMSO)组成的组中的一种或多种。

[0058] 图案涂覆优选为狭缝模头涂覆,更优选为双模头涂覆。在这种情况下,由于可以使用一个涂覆装置来涂覆多层,因此可以简化涂覆工艺,并且可以降低工艺成本。另外,由于狭缝的宽度可以任意调节,因此可以在不更换整个涂覆装置的情况下针对各种宽度进行涂覆。

[0059] 作为具体实例,双模头涂覆装置包括狭缝模头和装配到狭缝中的垫片。在这种情况下,当涂覆溶液经过狭缝并且基材的表面涂覆有涂覆溶液时,垫片阻挡狭缝的一部分,从而调节涂覆层的宽度或划分。

[0060] 垫片可以装配在狭缝中的期望位置,可以设置一个或多个垫片,并且可以选择期望长度的垫片。在这种情况下,可以涂覆多个层,或者可以使用一个涂覆装置形成各种宽度的涂覆层。因此,当涂覆形状改变时,不需要更换涂覆装置。另外,可以简化涂覆工艺,并且可以降低涂覆成本。

[0061] 图案涂覆的上部的面积优选为负极活性材料层的总面积的0.01至0.2倍,更优选为0.01至0.1倍,还更优选为0.015至0.05倍,再更优选为0.02至0.04倍。在此范围内,即使在切口工序之后,由于粘合剂的厚度和负极的图案涂覆的上部的高度匹配,因此可以在不使电池性能劣化的情况下进一步改善与隔膜的粘附力,从而防止在制造堆叠电芯时隔膜折叠。

[0062] 图案涂覆的下部的面积优选为负极活性材料层的总面积的0.01至0.3倍,更优选为0.05至0.2倍,还更优选为0.1至0.2倍,再更优选为0.1至0.15倍。在此范围内,负极可以用于制造具有不同切口长度的各种堆叠电芯。即使在切口工序之后,粘合剂层也不会损坏或丧失,因此可以保持与隔膜的粘附力。因此,可以防止在制造堆叠电芯时隔膜折叠。

[0063] 当进行涂覆使得涂覆层基于负电极的上端和下端以“-”形或水平形成时,面积或宽度之比可以被解释为从下端横切上端的高度之比。

[0064] 例如,箔可以是铜箔。

[0065] 负极的制备方法可以优选包括在进行图案涂覆之后进行切口的步骤。在这种情况下,可以在不使电池性能劣化的情况下进一步改善对隔膜的粘附力,从而防止在制造堆叠电芯时隔膜折叠。

[0066] 在本发明中,切口是指利用切割装置沿着要被切割的部分对电极进行加工的过程。

[0067] 形成负极活性材料层的方法可以通过条带连续涂覆将浆料状的负极活性材料组合物涂覆在金属箔上的方法。在这种情况下,可以在不使电池性能劣化的情况下进一步改善对隔膜的粘附力,从而防止在制造堆叠电芯时隔膜折叠。

[0068] 在下文中,将参照附图详细说明具体实施方式。

[0069] 下图1包括通过将在金属箔(带)上连续涂覆负极活性材料层得到的负极片、在负极活性材料层的上部的上部和下部涂覆有粘合剂的负极片以及从负极片切出的负极板投影到水平面上而示意性显示的俯视图。

[0070] 参见图1,首先,通过按照连续涂覆法在作为负极集电体的金属箔(外侧部分;黄色区域)上涂覆负极活性材料层(内侧部分;灰色区域)来制备负极片。然后,用预定的粘合剂对负极活性材料层的上部的上部(较窄的浅灰色区域)和下部(较宽的浅灰色区域)进行图案涂覆。这里,图案涂覆层的高度可以通过双模头垫片的宽度来调节。接下来,对图案涂覆有粘合剂的负极片进行切口,从而最终制造本发明的能够防止隔膜折叠的负极。在图中,配置有四个负极。在优选的实施方式中,负极活性材料层和/或图案涂覆层可以在形成后立即干燥,并且在切口之前没有另外的干燥过程而压延以制造负极片。然而,当使用具有高沸点(bp)的溶剂时,在形成负极活性材料层和/或图案涂覆层之后在切口之前制备的负极片可

以在该溶剂的沸点以上的温度下干燥,然后压延。

[0071] 二次电池

[0072] 本发明的二次电池包括:包含金属箔和所述金属箔上涂覆的负极活性材料层的负极;包含金属箔和所述金属箔上涂覆的正极活性材料层的正极;以及隔膜,其中,所述负极的上部和下部涂覆有PVdF类粘合剂。在这种情况下,可以提供具有优异的电池性能并且由于不发生隔膜折叠能够使低电压缺陷导致的制造良率降低和事故最小化的二次电池。

[0073] 负极的说明可以包括上述负极和负极的制备方法的说明。

[0074] 正极活性材料层可以优选包括正极活性材料、粘合剂和导电材料。

[0075] 正极活性材料可以优选包括选自以下组成的组中的一种或多种:锂钴氧化物,如 LiCoO_2 ;锂锰氧化物,如 LiMnO_2 或 LiMn_2O_4 ;磷酸铁锂化合物,例如 LiFePO_4 ;锂镍钴铝氧化物(NCA);镍锂氧化物,如 LiNiO_2 ;在镍锂氧化物中用锰(Mn)代替部分镍(Ni)而制备的镍锰类锂复合金属氧化物;以及在锂镍氧化物中用锰(Mn)和钴(Co)代替部分镍(Ni)而制备的NCM类锂复合过渡金属氧化物,更优选镍锰类锂复合金属氧化物、NCM类锂复合过渡金属氧化物或其混合物。在这种情况下,可逆容量和热稳定性可以是优异的。

[0076] 作为具体实例,正极活性材料可以是以下化学式1表示的化合物:

[0077] [化学式1]

[0078] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_w\text{O}_{2+\delta}$

[0079] 在化学式1中,M包括选自B、W、Al、Ti和Mg组成的组中的一种或多种, $1 < a \leq 1.1$, $0 < x < 0.95$, $0 < y < 0.8$, $0 < z < 1.0$, $0 \leq w \leq 0.1$, $-0.02 \leq \delta \leq 0.02$, 且 $x+y+z+w=1$ 。

[0080] 正极活性材料可以优选为基于其金属元素的总重量的Ni含量为65mol%以上的高镍正极活性材料。

[0081] 例如,可以根据需要在上述导电材料中选择导电材料。优选地,导电材料可以是碳类导电材料,更优选炭黑、石墨或其混合物。

[0082] 例如,粘合剂可以是聚合物粘合剂,优选上述PVdF类粘合剂、SBR类粘合剂或其混合物,更优选聚偏二氟乙烯(PVdF)、丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)或其混合物,还更优选聚偏二氟乙烯。

[0083] 作为隔膜,可以使用具有高离子渗透性和机械强度的绝缘薄膜。通常,隔膜的加工直径可以为 $0.01\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$,其厚度可以为 $5\mu\text{m}$ 至 $300\mu\text{m}$ 。这种隔膜的非限制性实例可包括如聚丙烯等耐化学性且疏水性的烯烃类聚合物、由玻璃纤维或聚乙烯等制成的片材或无纺布等。

[0084] 隔膜可优选包含PVdF类粘合剂。在这种情况下,电池性能可以是优异的,并且可以通过与图案涂覆层的相互作用来防止隔膜折叠。因此,可以提供能够使由于低电压缺陷导致的制造良率降低和事故发生最小化的二次电池。

[0085] 二次电池可优选包含电解质,并且电解质可包含例如有机溶剂和锂盐。

[0086] 例如,有机溶剂可以是非质子溶剂。作为具体实例,有机溶剂可包括选自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、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

喃衍生物、醚类、丙酸甲酯和丙酸乙酯组成的组中的一种或多种。

[0087] 例如, 锂盐可以包括选自自由 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 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、氯硼酸锂、低级脂肪族羧酸锂、四苯基硼酸锂和酰亚胺组成的组中的一种或多种。

[0088] 例如, 二次电池可通过将交替堆叠正极和负极以及隔膜形成的电极组件与电解质一起容纳/密封在如电池外壳等外部材料中来制造。

[0089] 另外, 二次电池可以包括例如单元电芯、包括其的电池模组或包括其的电池包。

[0090] 二次电池可以优选用作电动车辆、混合动力电动车辆、插电式混合动力电动车辆和电力存储系统的电源。

[0091] 二次电池的制造方法

[0092] 本发明的二次电池的制造方法包括: 在金属箔上形成负极活性材料层的步骤; 在所述负极活性材料层的上部 and 下部使用粘合剂进行图案涂覆的步骤; 在所述图案涂覆后通过进行切口制备单电池的步骤; 在所述单电池上层压隔膜的步骤; 以及在所述隔膜上堆叠包含金属箔和所述金属箔上涂覆的正极活性材料层的正极的步骤。在这种情况下, 电池性能可以是优异的, 并且可以防止隔膜的折叠。因此, 可以提供能够使由于低电压缺陷导致的制造良率降低和事故发生最小化的二次电池。

[0093] 所述图案涂覆可以优选为双模头涂覆。在这种情况下, 电池性能可以是优异的, 并且可以防止隔膜的折叠。可以使由于低电压缺陷导致的制造良率降低和事故发生最小化。

[0094] 所述负极活性材料层可以优选通过条带连续涂覆法形成。在这种情况下, 电池性能可以是优异的, 并且可以防止隔膜的折叠。可以使由于低电压缺陷导致的制造良率降低和事故发生最小化。

[0095] 二次电池的制造方法的说明可以包括上述负极、负极的制备方法和二次电池的说明。

[0096] 正极活性材料层可以优选通过按照条带连续涂覆法将浆料状的正极活性材料组合物涂覆在金属箔上来形成。

[0097] 例如, 正极金属箔可以是铝箔。

[0098] 正极活性材料组合物浆料可以优选包含正极活性材料、粘合剂、导电材料和溶剂。必要时, 可以还包含分散剂和/或增稠剂。

[0099] 本发明所属领域中常用的溶剂、分散剂和增稠剂可用于本发明而没有特别限制。

[0100] 在下文中, 将参照附图详细说明具体实施方式。

[0101] 下图2示出了根据堆叠方法制造锂二次电池的方法, 并且示出了简要说明从电极制备到贴胶(Taping)的堆叠电芯组装过程的流程图。

[0102] 参见图2, 在电极制备步骤中, 用包含正极活性材料、导电材料和粘合剂的正极活性材料层涂覆长片状正极集电体的两面以制备正极片, 然后将正极片切割成一定尺寸, 得到正极。尽管图2中未示出, 但是在形成正极活性材料层之后, 可以在切割(即, 切口)之前将正极片在预定温度(例如, 135°C)下干燥数小时(例如, 3小时以上), 然后压延以制备正极。

[0103] 另外, 用包含负极活性材料、导电材料和粘合剂的负极活性材料层涂覆长片状负极集电体的两面, 然后涂覆包含粘合剂的图案涂覆层, 以制备负极片。然后, 将负极片切割成一定尺寸以获得负极。尽管图2中未示出, 但是在形成负极活性材料层和/或图案涂覆层

之后,可以在切割(即,切口)之前将负极片压延以制备负极。

[0104] 最后,制备切割成一定尺寸的锂二次电池用隔膜。

[0105] 接下来,在中间组装步骤中,将制备的隔膜层压在制备的负极的两面上以制备隔膜/负极/隔膜的单电池,然后将正极层压在制备的单电池的一面上以制备隔膜/负极/隔膜/正极的半电池。

[0106] 接下来,在堆叠电芯制造步骤中,在将多个制备的半电池堆叠并贴合后,通过用制备的单电池完成来制造堆叠电芯。然后,在贴胶步骤中,用胶带固定制备的堆叠电芯。

[0107] 下图3包括简要示出发生隔膜折叠的中间组件的截面的截面图。

[0108] 参见图3,在一些单电池和半电池中,负极和隔膜之间的弱粘附力使负极和隔膜翘起,隔膜末端卷起,导致在堆叠单电池和半电池来制造堆叠电芯时隔膜折叠。隔膜折叠可能导致二次电池中的低电压缺陷,从而降低制造良率并在使用期间导致事故。然而,本发明的负极和包括该负极的二次电池可以防止隔膜的折叠,从而防止低电压缺陷。

[0109] 隔膜折叠测试

[0110] 当使用常规方法(例如检查隔膜损伤的方法、检查电池绝缘不良的方法以及筛选有缺陷的低电压电池的方法)来确认本发明的堆叠电芯和二次电池中是否发生隔膜折叠时,间接证实了没有发生隔膜折叠。

[0111] 当上述常规方法在本发明所属的技术领域中公开时,可以在本发明中使用而没有特别限制。作为具体实例,当对堆叠电芯施加30至100V的恒定电压(CV)时,在检测到基准值以上的电流或基准值以下的绝缘电阻值时,可以评价为隔膜已折叠。在这种情况下,用于测量漏电流的装置或用于测量绝缘电阻值的装置没有特别限制,并且可以使用市售的测量装置。例如,可以使用ST5540(Hioki Co.制造)。

[0112] 在本公开中,基准值是指通过测量隔膜未折叠的正常堆叠电芯而获得的值。

[0113] 总之,在包括其上形成有本发明的图案涂覆层的负极的堆叠电芯(实施例)中,不会发生隔膜的折叠,从而电阻值为理想的无穷大,并且可获得数百M Ω 以上的大值。相反,在包括不具有本发明的图案涂覆层的负极的堆叠电芯(比较例)中,发生隔膜的折叠,并且正极和负极之间的绝缘被破坏,导致绝缘电阻值低。

[0114] 在描述本发明的负极、该负极的制备方法、包含该负极的二次电池以及该二次电池的制造方法时,应注意,可在本领域通常实施的范围内适当选择此处未明确说明的其他条件、工艺或设备,而没有特别限制。

[0115] 上述部件、要素或完整组件以及其方法和要素以及用于实施本发明的本发明各方面的变型可以彼此组合并且以任何组合进行修改。

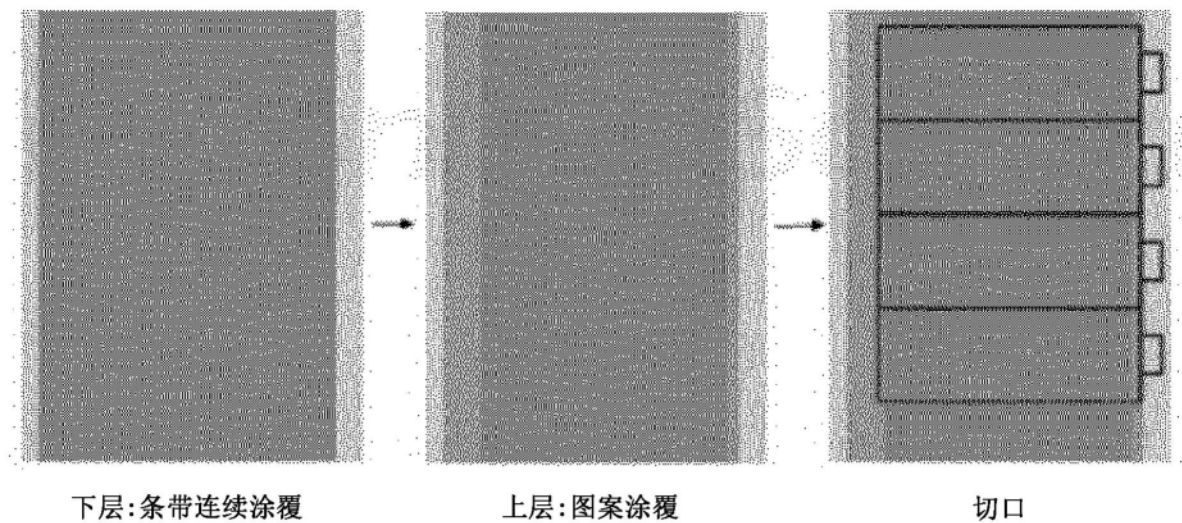


图1

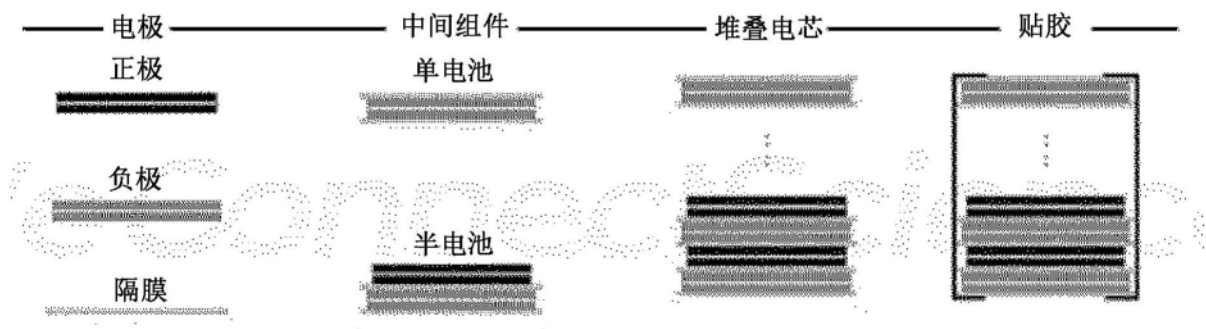


图2



发生隔膜折叠的中间组件

图3