



(10) 授权公告号 CN 110419128 B

(45) 授权公告日 2022. 12. 13

(21) 申请号 201880017060.0

(22) 申请日 2018.09.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110419128 A

(43) 申请公布日 2019.11.05

(30) 优先权数据
10-2017-0118693 2017.09.15 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.09.09

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2018/010877 2018.09.14

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/054811 KO 2019.03.21

(73) 专利权人 株式会社LG新能源
地址 韩国首尔

(72) 发明人 宋俊赫 李柱成 金银卿

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司 11006
专利代理师 徐金国

(51) Int.Cl.
H01M 4/133 (2010.01)
H01M 50/434 (2021.01)
H01M 50/489 (2021.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件
JP 2011009051 A, 2011.01.13
JP 2011192543 A, 2011.09.29
CN 101546822 A, 2009.09.30
JP 2017073328 A, 2017.04.13

审查员 井二宝

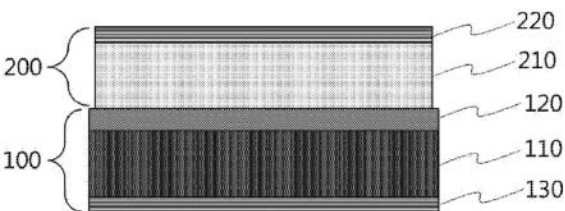
权利要求书1页 说明书14页 附图2页

(54) 发明名称

用于锂二次电池的负极以及包括该负极的
锂二次电池

(57) 摘要

提供一种具有增强的绝缘性的用于锂二次电池的负极以及一种包括该负极的锂二次电池，所述负极包括负极活性材料层和形成在所述负极活性材料层上的陶瓷分隔层，其中所述负极活性材料层具有0.01 μm 至0.3 μm 的算术平均表面粗糙度(Ra)，且所述陶瓷分隔层具有1 μm 至30 μm 的厚度。



1. 一种用于锂二次电池的负极,所述负极包括:
负极活性材料层;和形成在所述负极活性材料层上的陶瓷分隔层,
其中所述负极活性材料层具有 $0.01\mu\text{m}$ 至 $0.3\mu\text{m}$ 的算术平均表面粗糙度 R_a ,且
所述陶瓷分隔层具有 $1\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 的厚度;
其中所述负极活性材料层包括块状石墨基活性材料。
2. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中所述负极活性材料层是使用负极浆料形成并且在施加 $1,000\text{kg}/\text{m}^3$ 的压力时具有 $1.7\text{g}/\text{cc}$ 或更大的球粒密度。
3. 根据权利要求2所述的用于锂二次电池的负极,其中在所述负极活性材料层具有 $1.6\text{g}/\text{cc}$ 的球粒密度并且通过XRD来测量时,所述负极活性材料层的取向 I_{004}/I_{110} 为50或更大。
4. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中所述负极活性材料层包括平均粒径 D_{50} 为 $7\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 的负极活性材料。
5. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中所述陶瓷分隔层具有 $3\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 的厚度。
6. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中所述陶瓷分隔层包括平均粒径 D_{50} 为 10nm 至 $10\mu\text{m}$ 的无机颗粒。
7. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中所述陶瓷分隔层包括平均粒径 D_{50} 为 1nm 至 $50\mu\text{m}$ 的孔。
8. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中所述陶瓷分隔层具有5%至60%的孔隙度。
9. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中所述陶瓷分隔层包括选自由 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 CaCO_3 、 CaO 、 CeO_2 、 NiO 、 MgO 、 SnO_2 、 Y_2O_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 、 $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 、 $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 和氧化铅组成的群组中的一种或多种。
10. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中所述陶瓷分隔层包括选自由 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 和 TiO_2 组成的群组中的一种或多种。
11. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中所述负极活性材料层包括第一负极活性材料层和形成在所述第一负极活性材料层上的第二负极活性材料层,且所述第二负极活性材料层包括平均粒径 D_{50} 为 $0.03\mu\text{m}$ 至 $7\mu\text{m}$ 的负极活性材料。
12. 根据权利要求11所述的用于锂二次电池的负极,其中所述第一负极活性材料层包括平均粒径 D_{50} 为 $5\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 的负极活性材料。
13. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中所述负极活性材料层包括算术平均表面粗糙度 R_a 为 $0.05\mu\text{m}$ 至 $0.25\mu\text{m}$ 和平均粒径 D_{50} 为 $10\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ 的负极活性材料。
14. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极,其中所述陶瓷分隔层具有 $5\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的厚度且包括平均粒径 D_{50} 为 10nm 至 $10\mu\text{m}$ 的无机颗粒。
15. 一种锂二次电池,所述锂二次电池包括正极和根据权利要求1所述的负极,
其中,所述正极的正极活性材料层设置成与所述负极的陶瓷分隔层接触。

用于锂二次电池的负极以及包括该负极的锂二次电池

技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请主张在韩国知识产权局于2017年9月15日递交的韩国专利申请第10-2017-0118693号的权益,通过引用将上述专利申请的公开内容作为整体结合在此。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种用于锂二次电池的负极以及包括该负极的锂二次电池,且更特别是,涉及一种具有增强的绝缘性的用于统一堆叠电池型锂二次电池的负极以及包括该负极的锂二次电池。

背景技术

[0004] 随着技术发展以及对于移动装置的需求增长,对于作为能源的二次电池的需求已显著增长,在这些二次电池中,具有高能量密度、高运行电位、长循环寿命以及低自放电速率的锂二次电池已被商业化并广泛使用。

[0005] 锂二次电池是通常由包括正极活性材料的正极、包括负极活性材料的负极、隔板以及电解质构成且通过锂离子的嵌入-脱嵌(intercalation-deintercalation of lithium ions)来充电和放电的二次电池。由于锂二次电池的优势在于具有高能量密度(energy density)和大电动势,并且可表现出高容量,因而锂二次电池已被应用至各种领域。

[0006] 通常而言,锂二次电池通过如下方式制造:交替地重叠正极、负极和隔板,将所得的产品插入形成具有预定尺寸和形状的罐(can)或袋(pouch)的电池壳体中,并最终注入电解质。

[0007] 当这种二次电池如果超出常规充电条件而发生充电、或者电极组件的负极板和正极板发生短路时,锂盐和有机溶剂混合的电解质可能在正极板处分解,并且锂金属可能在负极板处析出,从而劣化电池性质并诱导内部短路。在普通锂二次电池中伴随着二次电池短路的缺陷将利用隔板的特性来解决。隔板是设置在正极和负极之间且具有多孔结构的聚合物膜,起到防止正极和负极之间接触的作用,并作为锂离子主动迁移的通道。

[0008] 近来,做出了引入薄膜型隔板的尝试以制造具有高能量密度的锂二次电池。由于非水电解质的离子电导率与液体电解质的离子电导率相比非常之低,因而需要增加电极的反应面积,同时降低电极板之间的距离,以实现电池中的高功率和高能量密度。相应地,已尝试通过降低隔板厚度来增加隔板附近的电解质浓度以促进材料的迁移。然而,随着隔板厚度的降低,在制造期间可能形成针孔(pinholes)、或者隔板可能破裂而增加诱导短路的可能性,由此产生了安全性劣化的局限。作为用于解决这些局限的方法,陶瓷层代替常规的聚烯烃隔板被插置在正极和负极之间的统一堆叠电池(unified stack cell)已受到关注。

[0009] 然而,当使用陶瓷层代替常规的聚烯烃隔板时,可能不会出现如在常规的聚烯烃隔板中般与产生针孔相关的缺陷,但需要陶瓷层具有一定程度或更大的厚度,因为当降低

厚度来改善能量密度时,绝缘性和安全性可能劣化。

[0010] 相应地,为了降低用作隔板的陶瓷层的厚度,需要发展一种新颖方法,以用于解决当陶瓷层的厚度为一定程度或者更小时与可能产生的绝缘性和安全性劣化相关的局限。

发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 本发明的一个方面提供了一种具有增强的绝缘性的用于统一堆叠电池型(unified stack cell)锂二次电池的负极。

[0013] 本发明的另一方面提供了一种统一堆叠电池型(unified stack cell)锂二次电池,其包括所述用于锂二次电池的负极且具有增强的绝缘性。

[0014] 技术方案

[0015] 根据本发明的一个方面,提供一种用于锂二次电池的负极,所述负极包括:负极活性材料层;和形成在所述负极活性材料层上的陶瓷分隔层,其中所述负极活性材料层具有 $0.01\mu\text{m}$ 至 $0.3\mu\text{m}$ 的算术平均表面粗糙度(Ra),且所述陶瓷分隔层具有 $1\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 的厚度。

[0016] 根据本发明的另一方面,提供一种锂二次电池,所述锂二次电池包括所述负极和正极,其中所述正极的正极活性材料层设置成与所述负极的陶瓷分隔层接触。

[0017] 有益效果

[0018] 本发明的用于锂二次电池的负极包括表面粗糙度被控制到一定程度或更小的负极活性材料层,改善了形成在所述负极活性材料层上的陶瓷分隔层的绝缘性,并且可实现改善的安全性。相应地,通过将所述陶瓷分隔层与正极接触来制造的锂二次电池也可表现出优异的安全性。

附图说明

[0019] 图1是示意性示出包括根据本发明实施方式的用于锂二次电池的负极的锂二次电池的截面图的图。

[0020] 图2是用SEM拍摄的实施例1的负极的堆叠表面的照片。

[0021] 图3是用SEM拍摄的实施例5的锂二次电池的堆叠表面的照片。

[0022] 最佳实施方式

[0023] 在下文中,将更详细地描述本发明。

[0024] 要理解的是,说明书和权利要求书中使用的词语或术语不应解读为通常使用的词典中定义的含义。还要理解的是,基于发明人可适当定义词语或术语的含义以最佳解释发明的原则,这些词语或术语应当解读为具有与它们在相关技术的语境以及本发明的技术理念中的含义相一致的含义。

[0025] 本发明的用于锂二次电池的负极包括负极活性材料层;和形成在所述负极活性材料层上的陶瓷分隔层,其中所述负极活性材料层具有 $0.01\mu\text{m}$ 至 $0.3\mu\text{m}$ 的算术平均表面粗糙度(Ra),且所述陶瓷分隔层具有 $1\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 的厚度。

[0026] 负极活性材料层的算术平均表面粗糙度(Ra)可以是 $0.01\mu\text{m}$ 至 $0.3\mu\text{m}$ 、特别是 $0.05\mu\text{m}$ 至 $0.25\mu\text{m}$ 、更特别是 $0.1\mu\text{m}$ 至 $0.2\mu\text{m}$ 。当负极活性材料层的算术平均表面粗糙度(Ra)满足以上范围时,陶瓷分隔层可均匀地形成在负极活性材料层上并且陶瓷分隔层在使用电池期间

可稳定地保持绝缘性,并因此,包括陶瓷分隔层的电池可表现出优异的安全性。除此之外,当负极活性材料层的算术平均表面粗糙度(Ra)满足以上范围时,即使陶瓷分隔层的厚度小,可起到锂二次电池隔板功能的陶瓷分隔层也可保持合适的机械强度,并可稳定地执行作为隔板的功能。相应地,陶瓷分隔层的厚度可小于由常规聚烯烃类树脂构成的隔板的厚度,陶瓷分隔层的厚度可以是从小于1 μm 至30 μm 。

[0027] 这就是说,由于在本发明的用于锂二次电池的负极中的负极活性材料层的表面粗糙度(roughness)被控制到具有一定的算术平均表面粗糙度(Ra),因而陶瓷分隔层可均匀地形成在负极活性材料层上,且陶瓷分隔层在使用电池期间可稳定地保持绝缘性。相应地,包括本发明的用于锂二次电池的负极的电池可表现出优异的安全性。

[0028] 包括在本发明的用于锂二次电池的负极中的负极活性材料层可包括平均粒径(D_{50})为7 μm 至30 μm 、特别是10 μm 至25 μm 、更特别是10 μm 至20 μm 的负极活性材料。

[0029] 当负极活性材料层包括具有比以上范围更小的粒径的负极活性材料时,负极的放电容量可能降低,且初始效率可能降低,当包括具有比以上范围更大的粒径的负极活性材料时,可能难以将负极浆料合适地涂布至均匀厚度,且可能难以使负极活性材料层具有合适的孔隙度且难以使表面粗糙度(roughness)具有以上范围的算术平均表面粗糙度(Ra)值。

[0030] 在根据本发明实施方式的用于锂二次电池的负极中,负极活性材料可包括石墨基活性材料。

[0031] 石墨基活性材料可以是选自由天然石墨、人工石墨、kish石墨(kish graphite)、热解碳(pyrolytic carbon)、中间相沥青基碳纤维(mesophase pitch based carbon fiber)、中间相碳微球(meso-carbon microbeads)、中间相沥青(mesophase pitches)、石油基焦炭、和煤基焦炭组成的群组中的一种或多种,特别是具有通过聚集或组合多个由石墨构成的初始颗粒(initial particle)而获得的球状二级颗粒(secondary particle)结构的块状石墨。在这种情况下,二级颗粒结构可通过将多个初始颗粒以非平行模式彼此聚集、组合、或组装来获得。

[0032] 本发明的描述中使用的术语“初始颗粒”是指在由某种种类的颗粒形成不同种类的颗粒,并且多个初始颗粒可聚集、组合、或组装以形成二级颗粒的情况下的原始颗粒。

[0033] 本发明中使用的术语“二级颗粒”是指可物理性分离且通过聚集、组合、或组装单独的初始颗粒形成的大颗粒。

[0034] 块状石墨的初始颗粒可以通过烧制选自由针状焦炭(needle cokes)、嵌镶状焦炭(mosaic cokes)和煤焦油沥青(coaltar pitch)组成的群组中的一种或多种碳原材料并结晶而获得的人工石墨,特别是通过使用非针状石油基沥青焦炭作为原材料而合成的具有各向异性晶体结构的人工石墨。

[0035] 初始颗粒的边缘部分可具有弯曲为多边形的层结构。相应地,尽管溶剂分子以与锂的配位态共嵌入石墨层之间,由于边缘部分的石墨层具有弯曲为多边形的结构,因而与具有高结晶度的石墨相比,石墨的层内距离可易于增加。相应地,可减少由空间位阻所致的效果,且可抑制溶剂分解。这就是说,由于石墨层在边缘部分具有弯曲为多边形的结构,因而可抑制非水电解质二次电池中诸如电解液之类的溶剂的分解反应。该结构可通过透射电子显微镜(TEM)确认。

[0036] 当将块状石墨应用至锂二次电池的负极活性材料时,在激活期间的不可逆容量小,迅速放电特性优异,且可制造具有优异循环特性的锂二次电池。特别是,在没有隔板涂层的情况下,负极活性材料层可具有在以上范围内的算术平均表面粗糙度(Ra)。

[0037] 在施加 $1,000\text{kg/m}^3$ 的压力下,负极活性材料层的球粒密度可以是 1.7g/cc 或更大、特别是 1.8g/cc to 2.2g/cc 、更特别是 1.8g/cc to 1.9g/cc 。

[0038] 球粒密度表示在将形成负极活性材料层的负极浆料放置在球粒夹具中、并施加 $1,000\text{kg/m}^3$ 的压力以形成球粒形状的情况下的球粒的密度。

[0039] 当负极活性材料层的球粒密度满足以上范围时,负极活性材料层可包括具有所述平均粒径(D_{50})范围的负极活性材料,并且可满足以上算术平均表面粗糙度(Ra)值范围。

[0040] 除此之外,在形成负极活性材料层的密度是 1.6g/cc 且通过XRD进行测量的情况下,负极活性材料层可具有50或更大、特别是50至70、更特别是50至65的取向(I_{004}/I_{110})。

[0041] 负极活性材料层的取向(I_{004}/I_{110})是在电极状态下通过X射线衍射分析得到的(004)表面和(110)表面的峰强度比(I_{004}/I_{110})。峰强度比可通过X射线衍射分析获得,且在电极状态下的X射线衍射分析是指将负极活性材料制造成负极状态、然后执行X射线衍射分析。X射线衍射分析可使用X射线衍射分析仪Bruker D4 Endeavor和使用Cu-K α -射线进行测量,并且数值可通过Topas3拟合程序进行修正。可使用具有高纯度的硅树脂作为内标试样来执行测量,并且可通过科学研究促进会的方法(由日本科学研究促进会第十七届委员会确立的测量方法)来执行计算。

[0042] 根据本发明实施方式的用于锂二次电池的负极选择并包括可形成具有一定球粒(pellet)密度和负极取向的负极活性材料层的负极活性材料作为负极活性材料,并且尽管未包括具有特别小平均粒径的负极活性材料或未在负极活性材料层上形成分隔涂层以降低表面粗糙度,所述负极活性材料层也可具有在以上范围内的算术平均表面粗糙度(Ra)。负极活性材料可特别是石墨基负极活性材料。

[0043] 这就是说,根据本发明实施方式的用于锂二次电池的负极选择具有合适粒径范围的特定负极活性材料作为负极活性材料,并且负极可具有一定的球粒密度值和负极取向值,并同时其表面的算术平均表面粗糙度(Ra)值可以在合适的范围内。藉此,可表现出合适的放电容量和优异的初始效率,且可改善陶瓷分隔层的绝缘性和安全性。

[0044] 此外,在根据本发明实施方式的用于锂二次电池的负极中,负极活性材料层可包括第一负极活性材料层和形成在第一负极活性材料层上的第二负极活性材料层。

[0045] 在这种情况下,第一负极活性材料层可包括平均粒径(D_{50})为 $5\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 、特别是 $6\mu\text{m}$ to $25\mu\text{m}$ 、更特别是 $7\mu\text{m}$ to $20\mu\text{m}$ 的负极活性材料。第二负极活性材料层可包括平均粒径(D_{50})为 $0.03\mu\text{m}$ 至 $7\mu\text{m}$ 、特别是 $0.03\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 的负极活性材料。

[0046] 包括在第一负极活性材料层中的负极活性材料可以是如上所述的石墨基活性材料,并且包括在第二负极活性材料层中的负极活性材料没有特别地限制,只要化合物可执行可逆的嵌入和脱嵌锂即可。特别是,包括在第一负极活性材料层中的负极活性材料可以是粉末石墨化的石墨,并且包括在第二负极活性材料层中的负极活性材料可以是块状石墨。

[0047] 粉末(粉末, powder)石墨化的石墨可通过聚集、组合或组装多个由石墨构成的初始颗粒来获得,并且可形成块状。粉末石墨的初始颗粒可以通过烧制和结晶选自由针状

焦炭 (needle cokes)、嵌镶状焦炭 (mosaic cokes) 和煤焦油沥青 (coaltar pitch) 组成的群组中的一种或多种碳材料而获得的人工石墨, 并且特别可以是具有使用非针状石油基沥青焦炭作为原材料而合成的各向异性晶体结构和高结晶度。粉末石墨化的石墨的初始颗粒的平均粒径可以是 $2\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。

[0048] 形成在负极活性材料层上的陶瓷分隔层可防止正极和负极之间的短路且可使电解质通过, 此外可提供用于在锂二次电池中包括的锂离子主动迁移的通道。相应地, 陶瓷分隔层可起到在普通锂二次电池中包括的隔板的作用。相应地, 包括根据本发明实施方式的用于锂二次电池的负极的锂二次电池可以是不包括额外隔板的统一堆叠电池型 (unified stack cell) 锂二次电池。

[0049] 陶瓷分隔层可包括在其表面处测量的平均直径 (D_{50}) 为 1nm 至 $50\mu\text{m}$ 的孔, 并且孔的平均直径 (D_{50}) 可特别是 10nm 至 $10\mu\text{m}$ 、更特别是 10nm 至 $5\mu\text{m}$ 。当孔的平均直径 (D_{50}) 是 1nm 或更大时, 电解质可容易地穿过陶瓷分隔层。当孔的平均直径 (D_{50}) 是 $50\mu\text{m}$ 或更小时, 可稳定地表现出正极和负极之间的绝缘性。

[0050] 在本发明中, 平均直径 (D_{50}) 或平均粒径 (D_{50}) 可定义为粒径分布中具有 50% 标准的粒径。平均直径或平均粒径没有特别地限制, 但可以利用激光衍射法 (laser diffraction method) 或者扫描电子显微镜 (SEM) 照片测量。通过激光衍射法, 通常而言, 可从亚微米 (submicron) 区域至数个 mm 量级测量粒径, 并且可获得具有高可重现性和高分辨率的结果。

[0051] 陶瓷分隔层可具有 5% 至 60% 的孔隙度 (porosity)、特别是 30% 至 50% 的孔隙度。当陶瓷分隔层具有在所述范围内的孔隙度时, 电解质可容易地穿过陶瓷分隔层, 并且陶瓷分隔层可稳定地表现出合适的机械强度以及正极和负极之间的绝缘性。

[0052] 陶瓷分隔层可包括选自 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 CaCO_3 、 CaO 、 CeO_2 、 NiO 、 MgO 、 SnO_2 、 Y_2O_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PLZT)、 $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT) 和氧化铪 (HfO_2) 组成的群组中的一种或多种无机颗粒, 并且特别可包括选自 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 组成的群组中的一种或多种无机颗粒。无机颗粒可以粉末形状来包括, 并且平均粒径 (D_{50}) 可以是 10nm 至 $10\mu\text{m}$ 、更特别是 100nm 至 $1\mu\text{m}$ 。

[0053] 当无机颗粒的平均粒径是 10nm 或更大时, 陶瓷分隔层中的无机颗粒表现出合适的可分散性从而不会聚集, 由此形成可作为电解质通道的合适的孔。当无机颗粒的平均粒径是 $10\mu\text{m}$ 或更小时, 陶瓷分隔层可形成为具有合适的厚度。

[0054] 陶瓷分隔层可通过喷涂或涂覆陶瓷分隔层中包括的材料的方法来形成。

[0055] 除无机颗粒以外, 陶瓷分隔层还可包括粘合剂, 并且在本发明的实施方式中, 陶瓷分隔层的形成可藉由包括将通过用溶剂与无机颗粒和粘合剂混合而获得的水性浆料或有机浆料涂覆在负极活性材料层上的湿 (wet) 型涂覆来执行。

[0056] 陶瓷分隔层可以以 99:1 至 80:20 的重量比、特别是以 95:5 至 90:10 的重量比包括无机颗粒和粘合剂。

[0057] 粘合剂可使用本领域中使用的任何粘合剂而没有特别限制, 例如, 可使用诸如羧甲基纤维素 (CMC)、羟丙基纤维素、二乙炔纤维素、聚丙烯酸、(甲基) 丙烯酸酯类粘合剂、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚乙烯吡咯烷酮、共轭二烯类粘合剂、丙烯腈-丁二烯橡胶、苯乙烯丁二烯橡胶 (SBR)、乙烯-丙烯-二烯单体 (EPDM)、磺化

的EPDM和酰亚胺类粘合剂之类的粘合剂。

[0058] 溶剂可包括诸如N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮和二甲基乙酰胺之类的有机溶剂、或者诸如水的水性溶剂。

[0059] 陶瓷分隔层的厚度可以是1 μm 至30 μm 、特别是3 μm 至15 μm 、更特别是5 μm 至10 μm 。当陶瓷分隔层的厚度是1 μm 或更大时,陶瓷分隔层可表现出合适的强度,当陶瓷分隔层的厚度是30 μm 或更小时,包括该负极的总电极组件的总厚度可能减小,并且包括该负极的锂二次电池的薄化可能实现。

[0060] 包括根据本发明实施方式的用于锂二次电池的负极的锂二次电池可以是不包括额外隔板的统一堆叠电池型(unified stack cell)锂二次电池。相应地,在本发明中提供一种包括根据本发明实施方式的用于锂二次电池的负极和正极的锂二次电池,其中所述正极的正极活性材料层设置成与所述负极的陶瓷分隔层接触。

[0061] 锂二次电池的负极和正极隔着陶瓷分隔层相对地设置,陶瓷分隔层起到隔板的作用。相应地,根据本发明实施方式的锂二次电池可不包括额外的隔板。

[0062] 图1示出示意性图解包括根据本发明实施方式的用于锂二次电池的负极的锂二次电池的截面的图。

[0063] 参照图1,在根据本发明实施方式的锂二次电池中,陶瓷分隔层(120)设置在负极(100)和正极(200)之间,并且在负极(100)和正极(200)中,负极活性材料层(110)和正极活性材料层(210)相对地设置在陶瓷分隔层(120)上。

[0064] 可通过本领域中已知的方法来制造负极,例如用通过混合负极活性材料、粘合剂、和诸如导电剂之类的添加剂并进行搅拌而获得的负极活性材料浆料涂布负极集电器、然后进行干燥和压制来制造负极。

[0065] 粘合剂可用于将负极活性材料颗粒结合在一起以保持成型体,并且可使用用于制备负极活性材料用浆料的任何常用粘合剂而没有特别限制,例如,可使用诸如聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙炔纤维素、聚氯乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚乙烯和聚丙烯之类的非水粘合剂,并且可使用选自作为水性粘合剂的丙烯腈-丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶和丙烯酸橡胶组成的群组中的任一种或者两种或更多种的混合物。水性粘合剂是经济的、对环境友好的且对工人无害的,并且当非水粘合剂相比水性粘合剂具有更佳的结合效果。相应地,可增加每相同体积的活性材料的比例以实现高容量。作为水性粘合剂,可优选使用苯乙烯-丁二烯橡胶。

[0066] 粘合剂可以以用于负极活性材料的浆料的总重量的10重量%或更少的量被包括,特别是0.1重量%至10重量%的量被包括。当粘合剂的量少于0.1重量%时,根据该粘合剂的使用效果可能并不显著且并非优选,当该量大于10重量%时,由于活性材料的相对量随着粘合剂的量的增加而减少,因而每体积的容量可能不如所愿地退化。

[0067] 导电剂没有特别的限制,只要它具有导电性且不会在电池中引发不利的化学变化即可,并且例如,导电材料可包括石墨,诸如天然石墨和人工石墨;炭黑,诸如乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑、和热炭黑;导电纤维,诸如碳纤维和金属纤维;金属粉末,诸如氟化碳粉末、铝粉和镍粉;导电晶须,诸如氧化锌晶须和钛酸钾晶须;导电金属氧化物,诸如钛氧化物;或聚苯撑衍生物。导电剂可以以相对于用于负极活性材料的浆料的总重量的1重量%至9重量%的量使用。

[0068] 在根据本发明实施方式的负极中所用的负极集电器可具有 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的厚度。任何材料可用作负极集电器,只要它具有导电性且不会在电池中引发不利的化学变化即可,并且例如,可使用铜、金、不锈钢、铝、镍、钛、烧制碳、用碳、镍、钛、银或类似物中的一种进行表面处理的铜或不锈钢、或铝镉合金。此外,负极集电器可具有不平坦表面以改善负极活性材料的粘合强度。负极集电器可以以诸如膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体、无纺布体以及类似物之类的各种形状使用。

[0069] 可通过本领域中已知的方法来制造正极,举例来说,用通过例如混合正极活性材料、溶剂、必要时的粘合剂、导电剂和分散剂并进行搅拌而获得的浆料涂布金属材料的集电器、然后进行压制和干燥来制造正极。

[0070] 可使用任何金属作为集电器的金属材料,只要它是正极活性材料浆料可容易粘附的、具有高导电性的、且不会在电池的电压范围内在电池中引发不利化学变化的金属即可,并且例如,可使用不锈钢、铝、镍、钛、烧制碳、或者用碳、镍、钛、银或类似物中的一种进行表面处理的铝或不锈钢。此外,正极集电器可具有不平坦表面以改善正极活性材料的粘合强度。正极集电器可以以诸如膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体、无纺布体以及类似物之类的各种形状使用,并且可具有 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的厚度。

[0071] 正极活性材料的实例可以是,例如,层状化合物,诸如锂钴氧化物(LiCoO_2);锂镍氧化物(LiNiO_2); $\text{Li}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}^1_d]\text{O}_2$ (其中是 M^1 是选自由Al、Ga和In组成的群组中的任一种、或者它们中的两种或更多种元素,且 $0.3 \leq a < 0.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.1$, 且 $a+b+c+d=1$); $\text{Li}(\text{Li}_{e-f}\text{M}^2_{f-e-f'}\text{M}^3_{f'})\text{O}_{2-g}\text{A}$ (其中 $0 \leq e \leq 0.2$, $0.6 \leq f \leq 1$, $0 \leq f' \leq 0.2$, 且 $0 \leq g \leq 0.2$, M^2 包括Mn和选自由Ni、Co、Fe、Cr、V、Cu、Zn和Ti组成的群组中的至少一种, M^3 是选自由Al、Mg和B组成的群组中的至少一种, 且A是选自由P、F、S和N组成的群组中的至少一种),或者用至少一种过渡金属进行取代的化合物;锂锰氧化物,诸如 $\text{Li}_{1+h}\text{Mn}_{2-h}\text{O}_4$ (其中 $0 \leq h \leq 0.33$)、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 和 LiMnO_2 ;锂铜氧化物(Li_2CuO_2);钒氧化物,诸如 LiV_3O_8 、 V_2O_5 和 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$;由化学式 $\text{LiNi}_{1-i}\text{M}^4_i\text{O}_2$ (其中 M^4 是Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、B或Ga, 且 $0.01 \leq i \leq 0.3$)表示的Ni位型锂镍氧化物;由化学式 $\text{LiMn}_{2-j}\text{M}^5_j\text{O}_2$ (其中 M^5 是Co、Ni、Fe、Cr、Zn或Ta, 且 $0.01 \leq j \leq 0.1$)或 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{M}^6\text{O}_8$ (其中 M^6 是Fe、Co、Ni、Cu或Zn)表示的锂锰复合氧化物;具有部分Li被碱土金属离子取代的 LiMn_2O_4 ;二硫化合物; LiFe_3O_4 和 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 。然而,正极活性材料不限于此。

[0072] 可以使用诸如N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮、和二甲基乙酰胺之类的有机溶剂和水作为用于形成正极的溶剂。这些溶剂可单独使用或者以它们中两种或更多种的混合物使用。考虑到浆料的涂布厚度和制造收率,如果溶剂可溶解并分散正极活性材料、粘合剂和导电剂,则所使用的溶剂的量可能是足够的。

[0073] 可以使用各种类型的粘合剂聚合物作为粘合剂,诸如聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-co-HEP)、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate)、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-二烯单体(EPDM)、磺化的EPDM、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、氟橡胶、聚丙烯酸(polyacrylic acid)、氢原子被Li、Na或Ca取代的聚合物、或者各种共聚物。

[0074] 可使用任何导电剂而没有特别的限制,只要它具有适当的导电性且不会在电池中引发不利的化学变化即可。例如,导电剂可包括导电材料,诸如:石墨,诸如天然石墨和人工

石墨;炭黑,诸如乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑、和热炭黑;导电纤维,诸如碳纤维和金属纤维;导电管,诸如碳纳米管;金属粉末,诸如氟化碳粉末、铝粉和镍粉;导电晶须,诸如氧化锌晶须和钛酸钾晶须;导电金属氧化物,诸如钛氧化物;或聚苯撑衍生物。导电剂可以以基于总正极浆料的总重量的1重量%至20重量%的量使用。

[0075] 水性分散剂或诸如N-甲基-2-吡咯烷酮之类的有机分散剂可用作分散剂。

[0076] 可没有限制地使用可作为本发明中使用的电解质而被包括的锂盐,只要它是在用于锂二次电池的电解质中常规使用的即可。例如,选自由 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 、和 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 组成的群组中的任一种可用作锂盐的阴离子。

[0077] 本发明中使用的电解质可以包括在制造锂二次电池中可使用的有机液体电解质、无机液体电解质、固体聚合物电解质、凝胶型聚合物电解质、固体无机电解质、和熔融无机电解质,但本发明不限于此。

[0078] 本发明的锂二次电池的形状没有特别的限制,并且例如,可使用利用罐的圆柱型、棱柱型、袋(pouch)型、或硬币(coin)型。

[0079] 根据本发明的锂二次电池不仅可用于用作小型装置的电源的电池单元中,还可在包括多个电池单元的中尺寸和大尺寸电池模块中用作单元电池。

[0080] 中尺寸和大尺寸装置的优选实例可以是电动汽车、混合电动汽车、插电式混合动力汽车、或电源存储系统,但中尺寸和大尺寸装置不限于此。

具体实施方式

[0081] 实施例

[0082] 在下文中,将根据具体的实施例和试验例详细地描述本发明。然而,本发明可以以多种不同的形式体现,并且不应解读为限制于本文阐述的实施方式。相反,提供这些示例实施方式以使得该描述全面和完整,并将本发明的范围完整地传递给本领域技术人员。

[0083] 实施例1

[0084] <负极制造>

[0085] 通过将96重量%平均粒径(D_{50})为15 μm 的人工石墨、1重量%Denka黑(导电剂)、2重量%SBR(粘合剂)和1重量%CMC(增稠剂)加入至水中,来制备负极浆料。将铜集电器的一侧用由此制备的负极浆料涂布至65 μm 厚度、进行干燥、压制,以实现1.72g/cc的电极密度,并冲压至恒定尺寸,以制造负极。所述人工石墨被组装成二级颗粒,且所述人工石墨是从焦炭通过利用石墨化催化剂在3,000 $^{\circ}C$ 或更高的温度下进行石墨化得到的块状石墨。

[0086] 在所述产品的形成有负极活性材料层的表面上,将通过混合5g平均粒径(D_{50})为500nm的 Al_2O_3 、以及2g羧甲基纤维素和100ml水而得到的混合物溶液使用P.D混合器进行均匀地混合,并利用狭缝涂布机以每分钟10m的速率从模具处进行喷涂,以形成厚度为10 μm 和平均孔直径(D_{50})为200nm的陶瓷分隔层。

[0087] 实施例2

[0088] <负极制造>

[0089] 通过与实施例1中相同的方法制造负极,区别之处在于:形成陶瓷分隔层至20 μm 厚

度。

[0090] 实施例3

[0091] <负极制造>

[0092] 通过与实施例1中相同的方法制造负极,区别之处在于:形成陶瓷分隔层至30 μ m厚度。

[0093] 实施例4

[0094] 通过与实施例1中相同的方法制造负极,区别之处在于:进行压制以实现1.81g/cc的电极密度。

[0095] 实施例5

[0096] 通过与实施例1中相同的方法制造负极,区别之处在于:进行压制以实现1.79g/cc的电极密度。

[0097] 实施例6

[0098] 通过与实施例1中相同的方法制造负极,区别之处在于:进行压制以实现1.76g/cc的电极密度。

[0099] 实施例7

[0100] 通过与实施例1中相同的方法制造负极,区别之处在于:进行压制以实现1.69g/cc的电极密度。

[0101] 实施例8

[0102] <负极制造>

[0103] 通过将96重量%平均粒径(D_{50})为15 μ m的人工石墨、1重量%Denka黑(导电剂)、2重量%SBR(粘合剂)和1重量%CMC(增稠剂)加入至水中,来制备第一负极浆料;并通过将96重量%平均粒径(D_{50})为4 μ m的人工石墨、1重量%Denka黑(导电剂)、2重量%SBR(粘合剂)和1重量%CMC(增稠剂)加入至水中来制备第二负极浆料。

[0104] 将铜集电器的一侧用由此制备的第一负极浆料涂布至60 μ m厚度、干燥、进行压制为1.72g/cc,并且将该第一负极浆料的涂布表面用由此制备的第二负极浆料涂布至5 μ m厚度、干燥、压制以实现1.72g/cc,并冲压至恒定尺寸,以制造负极。

[0105] 第一负极浆料的人工石墨被组装成二级颗粒,其为通过在3,000 $^{\circ}$ C或更高温度下进行石墨化而获得的粉末石墨化的石墨,并且第一负极浆料的人工石墨是由作为主要组分的针状焦炭构成。第二负极浆料的人工石墨被组装成二级颗粒,其为通过在3,000 $^{\circ}$ C或更高温度下利用催化剂进行石墨化而获得的块状石墨,并且第二负极浆料的人工石墨是由作为主要组分的针状焦炭构成。

[0106] 在所述产品的形成有负极活性材料层的表面上,将通过混合5g平均粒径(D_{50})为500nm的 Al_2O_3 、2g羧甲基纤维素和100ml水而得到的混合物溶液使用P.D混合器进行均匀地混合,并利用狭缝涂布机以每分钟10m的速率从模具处进行喷涂,以形成厚度为10 μ m和平均孔直径(D_{50})为200nm的陶瓷分隔层。

[0107] 比较例1

[0108] <负极制造>

[0109] 通过与实施例1中相同的方法制造负极,区别之处在于:使用平均粒径(D_{50})为15 μ m的人工石墨,所述人工石墨被组装成二级颗粒,其为通过在3,000 $^{\circ}$ C或更高温度下进行石墨

化而获得的粉末石墨化的石墨,并且所述人工石墨是由作为主要组分的嵌镶状焦炭构成。

[0110] 比较例2

[0111] <负极制造>

[0112] 通过与比较例1中相同的方法制造负极,区别之处在于:形成陶瓷分隔层至20 μm 厚度。

[0113] 比较例3

[0114] <负极制造>

[0115] 通过与比较例1中相同的方法制造负极,区别之处在于:形成陶瓷分隔层至30 μm 厚度。

[0116] 比较例4

[0117] <负极制造>

[0118] 通过与实施例1中相同的方法制造负极,区别之处在于:使用平均粒径(D_{50})为4 μm 的人工石墨,所述人工石墨被组装成二级球粒,其为通过在3,000 $^{\circ}\text{C}$ 或更高温度下进行石墨化而获得的粉末石墨化的石墨,并且所述人工石墨由作为主要组分的嵌镶状焦炭构成。

[0119] [表1]

[0120]

	电极密度 (g/cc)	陶瓷分隔层厚度 (μm)
实施例 1	1.72	10
实施例 2	1.72	20
实施例 3	1.72	30
实施例 4	1.81	10
实施例 5	1.79	10
实施例 6	1.76	10
实施例 7	1.69	10
实施例 8	1.72 / 1.72	10
比较例 1	1.72	10
比较例 2	1.72	20
比较例 3	1.72	30
比较例 4	1.72	10

[0121] 试验例1:球粒密度和负极取向的评价

[0122] 测量实施例1至8以及比较例1至4中制备的负极浆料的球粒密度,并且结果示出在下表2中。

[0123] 将在实施例1至8以及比较例1至4中制备的每一个负极浆料放置于由铝箔制成的碗中、放置在110 $^{\circ}\text{C}$ 下的烘箱中、并彻底干燥。将干燥的浆料粉末利用研钵和研杵精细地磨

碎,用250目的滤网(mesh sieve)进行筛滤。称量1g粉末,并放置在球粒夹具中,然后施加1,000kg/m³的压力以制造球粒。将由此完成的浆料球粒静置6小时,并测量球粒的重量和厚度。在这种情况下,利用测得的厚度和重量来计算球粒的密度。

[0124] 除此之外,通过X射线衍射分析(XRD)法评价在实施例1至8以及比较例1至4中制造的负极的取向,并且结果示出在下表2中。

[0125] 将在实施例1至8以及比较例1至4中制备的每一个负极浆料放置于由铝箔制成的碗中、放置在110℃下的烘箱中、并彻底干燥。将干燥的浆料粉末利用研钵和研杵精细地磨碎,用250目的滤网(mesh sieve)进行筛滤。称量1g粉末,并放置在球粒夹具中,然后施加压力以使得球粒的密度变为1.6g/cc以制造球粒。将由此制造的球粒填充在XRD仪器的专用支架中,并用载玻片进行压制以使表面平面化,然后进行XRD分析。

[0126] 通过测量包括在负极中的负极活性材料的(110)表面和(004)表面、对(110)表面和(004)表面的峰强度进行积分、并计算面积比((110)/(004))来获得取向。特别是,XRD测量条件如下所示。

[0127] -靶:Cu(K α -射线)石墨单色器

[0128] -狭缝 slit):发散狭缝=1度,接收狭缝=0.1mm,散射狭缝=1度

[0129] -测量部分以及步进角/测量时间:

[0130] (110)表面:76.5度<2 θ <78.5度,0.01度/3秒

[0131] (004)表面:53.5度<2 θ <56.0度,0.01度/3秒,其中2 θ 表示衍射角。

[0132] 试验例2:负极活性材料层的粗糙度的测量

[0133] 利用共聚焦激光显微镜测量在实施例1至8以及比较例1至4的每一个中制造的负极的负极活性材料层的表面的算术平均粗糙度(Ra),并且结果示出在下表2中。

[0134] 特别是,在实施例1至8以及比较例1至4的每一个中制造的负极的负极活性材料层的表面中,利用共聚焦激光显微镜针对512 $\times$ 512像素测量1mm $\times$ 1mm的视野,并从每个点的平均线,由算数均数来计算绝对值。

[0135] [表2]

[0136]

	球粒密度 (@ 1,000 kg/m ³)	取向 (I ₀₀₄ /I ₁₁₀)	算术平均粗糙度 (R _a , μm)
实施例 1	1.88 g/cc	58	0.2
实施例 2	1.88	58	0.2
实施例 3	1.88	58	0.2
实施例 4	1.95	67	0.03
实施例 5	1.93	64	0.09
实施例 6	1.91	60	0.16
实施例 7	1.80	53	0.25
实施例 8	1.70	25	0.2
比较例 1	1.67	16	1.5
比较例 2	1.67	16	1.5
比较例 3	1.67	16	1.5
比较例 4	1.55	8	2.8

[0137] 实施例1-1<锂二次电池制造>

[0138] <正极制造>

[0139] 通过将94重量%作为正极活性材料的Li(Li_{1.2}Co_{0.1}Ni_{0.1}Mn_{0.6})O₂、3重量%作为导电剂的炭黑(carbon black)、和3重量%作为粘合剂的PVdF加入至N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂中,来制备正极混合物浆料。将厚度为约20μm的作为正极集电器的铝(Al)薄膜用该正极混合物浆料涂布并干燥,以制造正极。然后将该正极进行辊压(roll press)。

[0140] 在实施例1中制造的负极的陶瓷分隔层上,相对地设置该正极,以制造电极组件,并将这一电极组件放置在袋型电池壳体中。然后注入通过将1M LiPF₆溶解在碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以30:70的体积比的混合物溶剂中而获得的电解质,以制造统一堆叠电池型锂二次电池。

[0141] 实施例2-1至8-1

[0142] 通过与实施例1-1中描述的相同方法制造锂二次电池,区别之处在于:分别使用实施例2至8中制造的负极,而非实施例1中制造的负极。

[0143] 比较例1-1至1-4

[0144] 通过与实施例1-1中描述的相同方法制造锂二次电池,区别之处在于:分别使用比较例1至4中制造的负极,而非实施例1中制造的负极。

[0145] 试验例3:SEM

[0146] 利用SEM获取实施例1的负极的横截面和实施例1-1的锂二次电池的电极组件的横截面,并分别示出在图2(实施例1)和图3(实施例1-1)中。

[0147] 参照图2发现:陶瓷分隔层均匀地形成在负极的负极活性材料层上。除此之外,参

照图3, 负极和正极用陶瓷分隔层边界相对地设置, 而且发现: 陶瓷分隔层稳定地定位在负极和正极之间。

[0148] 试验例4: 电化学性质的评价

[0149] <正极/负极绝缘电阻测量>

[0150] 在实施例1-1至8-1以及比较例1-1至4-1中制造的每一个锂二次电池的负极和袋之间、以及正极和袋之间, 施加50V电压, 并在1秒后测量电阻以检查泄漏电流的流动, 并评价对其的电阻级别, 以评价正极/负极和袋之间的绝缘性。

[0151] <寿命特性的评价>

[0152] 将由此制造的电池于45℃下在恒流/恒压(CC/CV)条件下用1C充电至4.2V/38mA, 并在此之后在恒流(CC)条件下用1C放电至2.5V, 并测量放电容量。这一循环重复1至100次循环。

[0153] 能量密度由Wh/L表示, 其表示在涂布有负极活性材料的情况下每1L体积的电池容量, 并且将100次循环后的放电容量除以1次循环后的放电容量以表示寿命特性。结果示出在下表3中。

[0154] [表3]

	正极/负极绝缘电阻 (MΩ)	寿命特性 (@ 100 循环, %)	能量密度 (Wh/L)
实施例 1-1	0.89	92	600
实施例 2-1	1.02	90	520
实施例 3-1	1.18	85	440
实施例 4-1	0.88	70	630
实施例 5-1	0.89	73	620
实施例 6-1	0.90	75	610
实施例 7-1	0.75	80	580
实施例 8-1	0.88	95	540
比较例 1-1	0.08	28	600
比较例 2-1	0.50	40	560
比较例 3-1	0.89	45	520
比较例 4-1	0.02	15	470

[0156] 参照图3发现: 实施例1-1至8-1的锂二次电池表现出优异的绝缘电阻和优异的寿命特性。相比之下, 比较例1-1至4-1排除形成有厚度为30μm的陶瓷分隔层的比较例3-1以外, 它们的锂二次电池表现出差的寿命特性, 并且绝缘电阻也很差。实施例1-1至3-1的锂二次电池包括负极, 在该负极上厚度为10μm、20μm、和30μm的陶瓷分隔层分别形成在算术平均粗糙度(Ra)为0.2μm的负极活性材料层上。随着陶瓷分隔层厚度的增加, 绝缘电阻增加, 但

寿命特性和能量密度下降。相应地,为了改善锂二次电池的寿命特性和能量密度,需要将陶瓷分隔层的厚度降低至尽可能的薄,但在通常的负极中,为了保持绝缘性,需要陶瓷分隔层的厚度具有一定程度或更大的厚度。特别是,根据比较例1-1至4-1的结果,使用通常人工石墨(即平均粒径(D_{50})为 $15\mu\text{m}$ 的人工石墨)作为负极活性材料的锂二次电池(比较例1-1至3-1)和使用平均粒径(D_{50})为 $4\mu\text{m}$ 的人工石墨作为负极活性材料的锂二次电池(比较例4-1)具有 $1.5\mu\text{m}$ 和 $2.8\mu\text{m}$ 的高负极算术平均粗糙度(Ra)。相应地,发现:当陶瓷分隔层的厚度是 $10\mu\text{m}$ 和 $20\mu\text{m}$ 时,绝缘电阻低,当厚度达到 $30\mu\text{m}$ 时,绝缘电阻表现出高的值。

[0157] 此外,比较例1-1至4-1的全部锂二次电池表现出差的寿命特性,特别是,尽管比较例3-1的锂二次电池具有 $0.89\text{M}\Omega$ 的正极/负极绝缘电阻,但100次循环寿命特性仅为45%。相应地,可以肯定的是:当负极的算术平均粗糙度(Ra)高时,发现难以使陶瓷分隔层保持合适的绝缘性。

[0158] 通过这一点,发现实施例1-1至8-1的锂二次电池实现了与陶瓷分隔层的薄化相一致的能量密度增加、并同时稳定维持了陶瓷分隔层的绝缘性。

[0159] 附图标记:

[0160] 100: 负极

[0161] 110: 负极活性材料层

[0162] 120: 陶瓷分隔层

[0163] 130: 负极集电器

[0164] 200: 正极

[0165] 210: 正极活性材料层

[0166] 220: 正极集电器

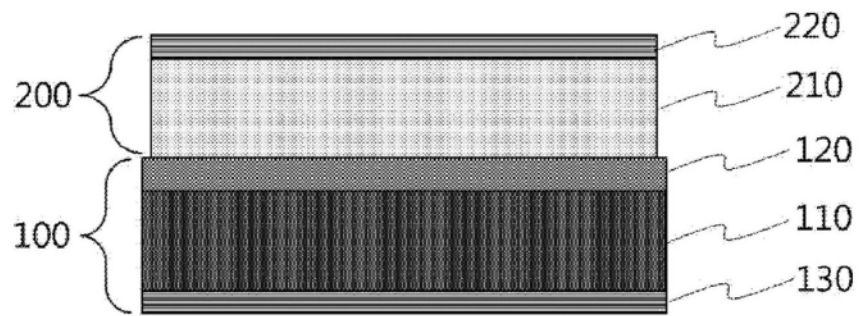


图1

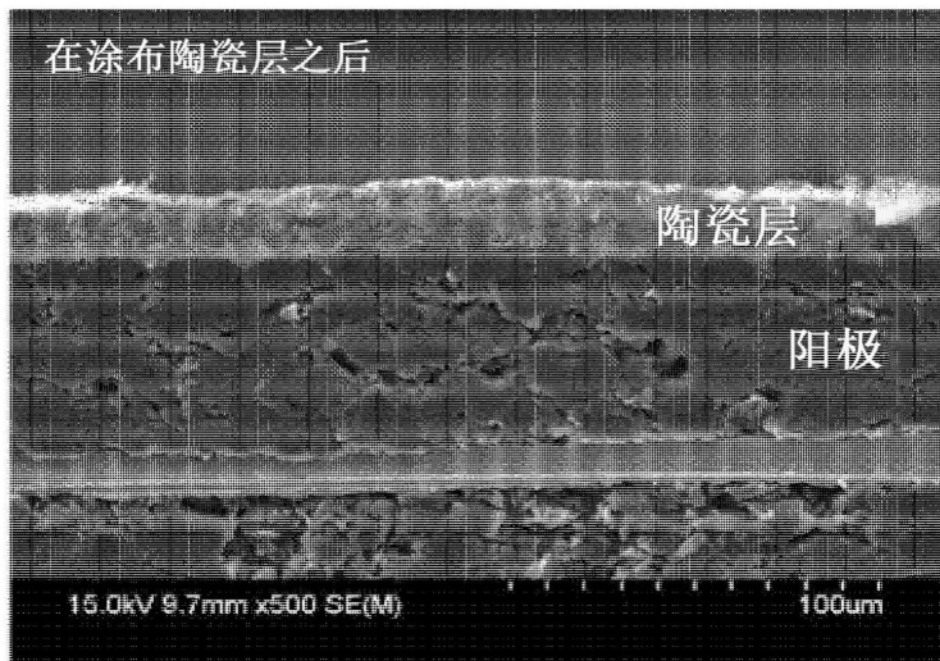


图2

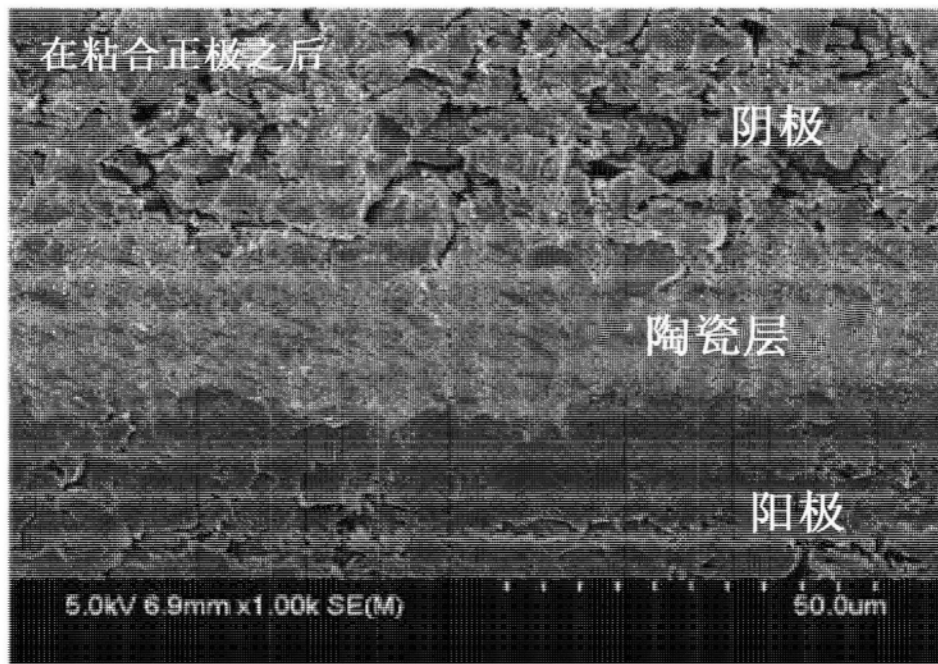


图3