



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104285319 B

(45)授权公告日 2017. 10. 27

(21)申请号 201480001083.4

(22)申请日 2014.04.30

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104285319 A

(43)申请公布日 2015.01.14

(30)优先权数据
10-2013-0050595 2013.05.06 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.10.24

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2014/003848 2014.04.30

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/182001 KO 2014.11.13

(73)专利权人 株式会社LG 化学
地址 韩国首尔

(72)发明人 朴成竣 全浩辰 金甫炫 崔大植
朴晶浩 尹载植 朴勇八 崔丞惇
康惠辰

(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 金龙河 穆德骏

(51)Int.Cl.
H01M 4/13(2006.01)
H01M 4/66(2006.01)
H01M 4/70(2006.01)
H01M 10/0525(2006.01)

(56)对比文件
CN 1783568 A, 2006.06.07, 说明书第2页第
8行-28行、第4页第4-31行、第7页第26-31行以及
附图3、6.

JP 2009123374 A, 2009.06.04, 说明书摘
要, 第4、8-16段以及附图1-2.

US 4622277 A, 1986.11.11, 说明书摘要, 第
2栏第47行-第4栏第30行, 附图1-8.

JP 2007095656 A, 2007.04.12, 说明书第
18-27、49、71-73、97段, 附图2-3, 11.

CN 101299456 A, 2008.11.05, 全文.

审查员 路婷婷

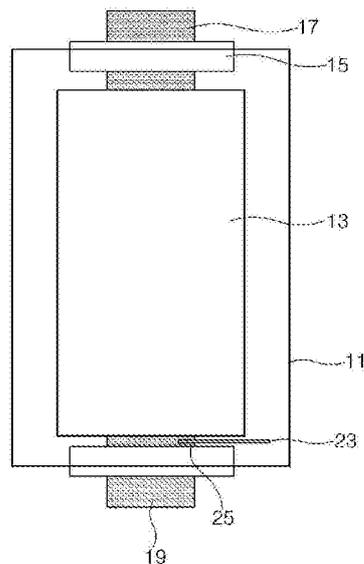
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

锂二次电池用负极及包含该负极的锂离子
二次电池

(57)摘要

本发明涉及二次电池用负极和包含该负极
的二次电池, 上述负极包括: 负极集电体; 负极活
性物质, 涂敷于上述负极集电体上; 以及未涂敷
部(负极极耳), 以上述负极集电体的一部分向一
侧突出的状态未涂敷负极活性物质, 上述二次电
池用负极包括金属部件, 该金属部件与上述未涂
敷部相接触, 并且, 与上述负极集电体相比, 对金
属氧化物的反应性或还原性高。



1. 一种二次电池用负极,包括:
负极集电体;
负极活性物质,涂敷于所述负极集电体上;以及
负极极耳,其以所述负极集电体的一部分向一侧突出的状态未涂敷负极活性物质,
其中所述负极集电体和负极极耳为铜,
所述二次电池用负极的特征在于,包括金属部件,该金属部件与所述负极极耳相接合,
并且,与所述负极集电体相比,对金属氧化物的反应性或还原性高,
所述金属部件为铝,
所述负极极耳与负极引线电连接,且所述金属部件不与所述负极引线结合。
2. 根据权利要求1所述的二次电池用负极,其特征在于,所述金属部件以一部分点接触于所述负极极耳一侧或覆盖负极极耳的整个表面的方式形成。
3. 根据权利要求1或2所述的二次电池用负极,其特征在于,所述金属部件利用激光、超声波或电阻焊接方法进行接合而形成。
4. 根据权利要求1所述的二次电池用负极,其特征在于,所述金属部件与所述负极集电体以无高度差的方式接合而形成。
5. 根据权利要求1所述的二次电池用负极,其特征在于,所述金属部件为四角形或椭圆形的薄片形部件或板形部件。
6. 根据权利要求5所述的二次电池用负极,其特征在于,所述金属部件的厚度为0.001mm至5mm,长度为0.1mm至10mm。
7. 一种二次电池,其特征在于,包括权利要求1所述的二次电池用负极。
8. 根据权利要求7所述的二次电池,包括:
电极组件,通过卷绕以在金属集电体的至少一面涂敷各个活性物质的方式形成的正极、负极和隔膜而成;以及
外置材料,用于收纳所述电极组件及非水类电解液,
所述二次电池的特征在于,包括:
多个正极极耳及负极极耳,其以所述金属集电体中的一部分以突出的状态未涂敷活性物质;
金属部件,以与所述负极极耳接合的方式位于外置材料的内部;以及
正极引线及负极引线,与所述正极极耳及负极极耳分别电连接,并向外置材料的外部突出。
9. 根据权利要求8所述的二次电池,其特征在于,所述非水类电解液为选自由包含碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯的环状碳酸酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二丙酯、二甲基亚砜、乙腈、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、四氢呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯及 γ -丁内酯组成的组中的单一物质或两种以上的混合物。

锂二次电池用负极及包含该负极的锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及能够防止在电池内形成枝晶的锂二次电池用负极和包含该负极的锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 最近,随着对数码相机、手机、笔记本电脑之类的便携式电子设备或对高功率的混合动力汽车等高科技领域的研发,代替作为它们的电源的无法进行充电的一次电池,对能够进行充电及放电的二次电池的研究正在活跃进行。

[0003] 二次电池可以举出镍-镉电池、镍-金属氢化物电池、镍-氢电池及锂二次电池等,其中,由于锂二次电池与镍-镉电池或镍-金属氢化物电池相比,工作电压高三倍(3.6V)以上,且每单位重量的能量密度特性优良,因此,正处于适用领域急剧扩大的趋势。

[0004] 为了长期稳定地使用这种锂二次电池,有必要抑制以针状形态形成于负极表面上的枝晶(dendrite)的形成。上述枝晶为制备电池时从电极形成的金属异物(Fe、Cu、Ni、Co、Mn、Zn、Sn、Zr等)被氧化并析出于负极表面而形成的物质。上述枝晶不仅会使电池的循环性能降低,使电池不良率增加,而且还因外部压力或振动而穿透隔膜,使得正极/负极相连接,从而引起电极的内部短路,降低电池的安全性。

[0005] 因此,为了制备安全性及稳定性得到改善的锂二次电池,需要研发能够抑制形成连接正极和负极的枝晶的二次电池。

发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 本发明提供能够抑制在表面上形成枝晶的二次电池用负极。

[0008] 并且,本发明提供包含上述负极的二次电池。

[0009] 用于解决问题的方法

[0010] 在本发明中,提供二次电池用负极,该负极包括:负极集电体;负极活性物质,涂敷于上述负极集电体上;以及未涂敷部(负极极耳),以上述负极集电体的一部分向一侧突出的状态未涂敷负极活性物质,其中,上述二次电池用负极包括金属部件,该金属部件与上述未涂敷部相接合,并且,与上述负极集电体相比,对金属氧化物的反应性或还原性高。

[0011] 并且,在本发明中,提供包含上述负极的二次电池。

[0012] 具体地,本发明提供二次电池,该二次电池包括:电极组件,通过卷绕在金属集电体的至少一面涂敷各个活性物质而成的正极、负极和隔膜而成;以及外置材料,用于收纳上述电极组件及非水类电解液,上述二次电池包括:多个正极未涂敷部及负极未涂敷部(正极大极耳及负极大极耳),上述金属集电体中的一部分以突出的状态未涂敷活性物质;金属部件,与上述负极未涂敷部相接合的方式位于外置材料的内部;以及正极引线及负极引线,与上述正极未涂敷部及负极未涂敷部分别电连接,并向外置材料的外部突出。

[0013] 发明效果

[0014] 在本发明中,制备二次电池时,抑制在负极未涂敷部上形成枝晶,并形成用于降低内部短路发生率的金属部件,由此能够带来电池安全性的提高。

附图说明

[0015] 图1为本发明一实施例的锂二次电池的俯视图。

[0016] [附图标记的说明]

[0017] 11:电池外壳

[0018] 13:电极组件

[0019] 15:绝缘膜

[0020] 17:正极引线

[0021] 19:负极引线

[0022] 23:金属部件

[0023] 25:负极集电体和金属部件的接合部分

具体实施方式

[0024] 以下,对本发明进行详细说明。

[0025] 具体地,在本发明中,提供二次电池用负极,该负极包括:负极集电体;负极活性物质,涂敷于上述负极集电体上;以及未涂敷部(负极极耳),以上述负极集电体的一部分向一侧突出的状态未涂敷负极活性物质,其中,上述二次电池用负极包括金属部件,该金属部件与上述未涂敷部相接合,并且,与上述负极集电体相比,对金属氧化物的反应性或还原性高。

[0026] 在本发明的负极中,上述负极集电体,只要是在充放电时不会引发化学变化,且具有导电性,则不受特殊限制,例如,可使用不锈钢、铝、铜、镍、钛、锻烧炭或由碳、镍、钛或银等进行表面处理的铝或不锈钢。

[0027] 并且,与负极集电体相比,上述金属部件,只要是对Fe、Cu、Ni、Co、Mn、Zn、Sn及Zr等金属氧化物的氧化反应性或还原性高,且具有不会在电池内引起副反应的特性的物质,则不受特殊限制,具体地,可以举出选自自由铝、金、银、铂及它们的合金组成的组中的单一物质或两种以上的混合物。更具体地,上述金属部件优选为铝或它的合金。

[0028] 并且,上述金属部件能够以点接触于上述未涂敷部一侧或覆盖未涂敷部的整个表面的方式形成。

[0029] 上述金属部件可借助常规的焊接方法来接合,例如,可利用激光、超声波或电阻焊接方法进行接合。

[0030] 进而,上述金属部件优选实质上以无高度差的方式接合。即,为了制备圆筒形电池而卷绕电极和隔膜的情况下,由于集电体的活性物质涂敷部位和未涂敷部之间尤其受到比其他部位多的压力,因而发生电断线的可能性高。因此,在负极活性物质涂敷部位和金属部件粘结的未涂敷部之间形成高度差的情况下,当负极集电体受到压力时,可在集电体的整个表面带来损伤。因此,优选地,将金属部件以实质上与负极集电体及负极集电体的未涂敷部无高度差的方式形成,从而使负极集电体的整个表面均匀地受到压力。此时,“实质上无高度差”是指如上所述为了使集电体的压力均匀而高度差充分小。

[0031] 具体地,上述金属部件优选为厚度为约0.001mm至约5mm、长度为约0.1mm至约10mm范围的四角形或椭圆形的薄片形部件或板形部件,除此之外,可呈条形或管形等。如果上述金属部件的厚度为0.001mm以下,则实质上难以进行接合,因此存在生产率降低的担忧,如果金属部件的厚度大于5mm,则存在不必要地增加电池的厚度,且形成严重的高度差的问题。

[0032] 像这样,本发明通过在制备负极时,在负极集电体的一部分,例如,在未涂敷部的一面还接合反应性高于负极集电体的金属部件,从而使充放电时被氧化的金属异物在负极表面析出之前与上述金属部件发生反应,并首先在金属部件的表面析出,由此能够抑制在负极表面上形成枝晶。

[0033] 例如,在利用铜的负极集电体的一部分接合利用铝的金属部件,或者接合利用金之类的还原性高的金属的金属部件的情况下,由于铝或上述还原性高的金属的反应性高于铜,因此,金属杂质在与负极表面发生反应之前,首先与作为金属部件的铝或还原性高的金属发生反应。其结果,在金属杂质被氧化的状态下,附着于负极表面之前,首先在金属部件的表面还原,并形成枝晶,因此,可以抑制在负极的表面上形成枝晶。

[0034] 并且,本发明提供包含上述负极的二次电池。

[0035] 具体地,本发明提供二次电池,该二次电池包括:电极组件,通过卷绕在金属集电体的至少一面涂敷各个活性物质而成的正极、负极和隔膜而成;以及外置材料,用于收纳上述电极组件及非水类电解液,上述二次电池包括:多个正极未涂敷部及负极未涂敷部(正极极耳及负极极耳),上述金属集电体中的一部分以突出的状态未涂敷活性物质;金属部件,以与上述负极未涂敷部相接合的方式位于外置材料的内部;以及正极引线及负极引线,与上述正极未涂敷部及负极未涂敷部分别电连接,并向外置材料的外部突出。

[0036] 此时,在本发明的二次电池中,上述正极集电体,只要是既不会在该电池中引起化学变化,又具有高的导电性,则不受特殊限制,例如,可使用不锈钢、铝、铜、镍、钛、锻烧炭或由碳、镍、钛或银等进行表面处理的铝或不锈钢。集电体能够通过在其表面形成细小的凹凸的方式提高正极活性物质的粘结力,并能呈膜、薄片、箔、网、多孔质体、发泡体及无纺布等多种形态。

[0037] 并且,上述正极活性物质,例如,可以举出由锂钴氧化物(LiCoO_2)、锂镍氧化物(LiNiO_2)等的层状化合物或由一种或一种以上的过渡金属取代的化合物;化学式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (其中, x 为 $0\sim 0.33$)、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 、 LiMnO_2 等锂锰氧化物;锂铜氧化物(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 、 V_2O_5 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 等钒氧化物;由化学式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (其中, $M=\text{Co}$ 、 Mn 、 Al 、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 B 或 Ga , $x=0.01$ 至 0.3)表示的Ni位型锂镍氧化物;由化学式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (其中, $M=\text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 、 Cr 、 Zn 或 Ta , $x=0.01$ 至 0.1)或 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ ($M=\text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 、 Cu 或 Zn)表示的锂锰复合氧化物;化学式的Li的一部分由碱土金属离子取代的 LiMn_2O_4 二硫化物化合物;以及 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 等,但并不局限于此。

[0038] 上述负极活性物质,可使用例如难石墨化碳、石墨类碳等碳; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0\leq x\leq 1$)、 Li_xWO_2 ($0\leq x\leq 1$)、 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ ($\text{Me}:\text{Mn}$ 、 Fe 、 Pb 、 Ge , $\text{Me}':\text{Al}$ 、 B 、 P 、 Si ,周期表的一族、二族、三族元素、卤素; $0<x\leq 1$, $1\leq y\leq 3$, $1\leq z\leq 8$)等金属复合氧化物;锂金属;锂合金;硅类合金;锡类合金; SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 GeO 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 及 Bi_2O_5 等氧化物;聚乙炔等导电性聚合物;以及Li-Co-Ni类材料。

[0039] 上述正极及负极活性物质还可以包含制备二次电池时通常使用的粘结剂、填充剂及导电材料等。

[0040] 并且,在本发明的二次电池中,上述隔膜通常可以由多孔性的聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等热塑性树脂形成。

[0041] 并且,优选地,上述电解液为含锂盐的非水类电解液,上述非水类电解液包含碳酸酯类化合物,用于防止上述金属部件的腐蚀。

[0042] 具体地,上述碳酸酯化合物,可以举出选自包含碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)的环状碳酸酯、包含碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)及碳酸二丙酯(DPC)的线性碳酸酯、二甲基亚砜、乙腈、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、四氢呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯及 γ -丁内酯(GBL)组成的组中的单一物质或两种以上的混合物。

[0043] 这种结构的本发明的二次电池可发挥高能量密度、高功率特性、得到提高的安全性及稳定性。

[0044] 以下,记载本发明的实施例及比较例。但是,以下实施例仅为记载本发明的优选一实施例,本发明不会因以下实施例而受到限制。

[0045] 实施例

[0046] (实施例)

[0047] 在制备通常的正极混合物浆料之后,在长长的薄片形铝箔上进行涂敷、干燥及压接,由此制备正极薄片。将通常的负极活性物质涂敷、干燥及压接于铜箔上而制备负极薄片。上述负极薄片的未涂敷部激光焊接铝金属部件。然后,在依次层叠负极、隔膜、正极、隔膜及负极之后,进行卷绕,并内置于圆筒形电池外壳。向电池外壳的内部注入1M的LiPF₆的碳酸酯类电解液,由此制备了圆筒形电池。

[0048] (比较例)

[0049] 除了不实施在上述负极薄片的未涂敷部接合铝金属部件的工序之外,以与实施例相同的方法制备了圆筒形电池。

[0050] (实验例) 低电压不良率及内部微短路实验

[0051] 在上述实施例及比较例中制备的二次电池的正极中添加1%的Cu氧化物之后,测定了各个电池的低电压不良率及内部的微短路的发生等。为了提高实验的可靠性,上述实验例及比较例的电池分别制备了10个。将结果示于表1中。

[0052] 表1

[0053]

区别	低电压不良率(样品数:10个)	内部发生微短路
实施例	0%	0%
比较例	40%	40%

[0054] 如表1所示,在本发明的实施例的具有接合有金属部件的未涂敷部的二次电池的情况下,可以确认与比较例的二次电池相比,低电压不良率及内部短路的发生频率显著减少。

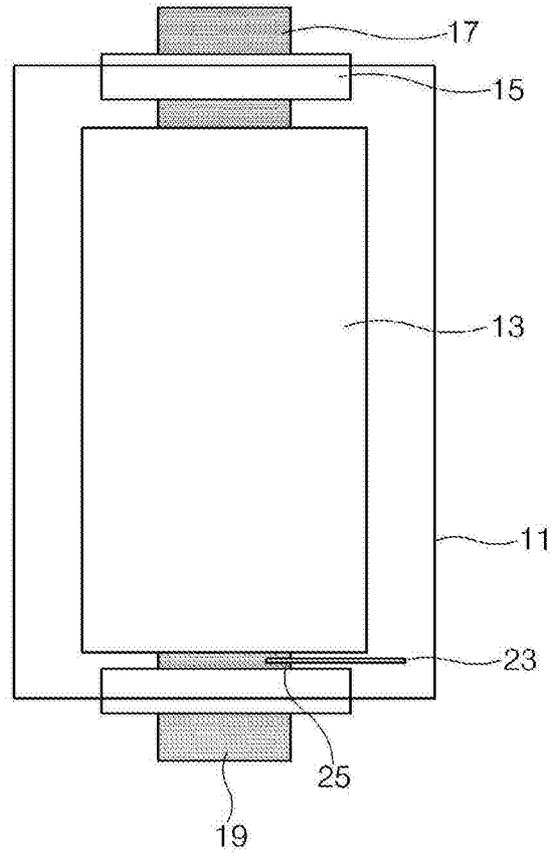


图1