



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111418083 A

(43)申请公布日 2020.07.14

(21)申请号 201880076612.5

(22)申请日 2018.12.21

(30)优先权数据

10-2017-0178717 2017.12.22 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.05.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2018/016484 2018.12.21

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2019/125057 KO 2019.06.27

(71)申请人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(72)发明人 李炳九 金度均 李帝俊 郑湘锡

申允秀

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 刘久亮 黄纶伟

(51)Int.Cl.

H01M 2/06(2006.01)

H01M 10/48(2006.01)

C09J 7/22(2006.01)

C09J 11/06(2006.01)

C09J 133/06(2006.01)

C09J 121/00(2006.01)

C09J 183/00(2006.01)

G01N 31/22(2006.01)

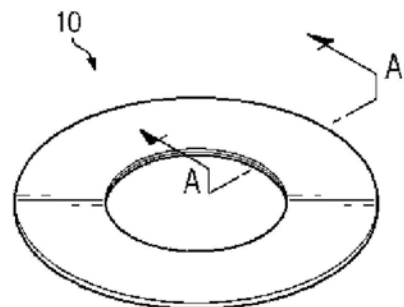
权利要求书2页 说明书10页 附图3页

(54)发明名称

二次电池的垫片、包括该垫片的二次电池以及制造二次电池的垫片的方法

(57)摘要

本发明涉及二次电池的垫片、包括该垫片的二次电池,以及制造该垫片的方法,所述垫片包括:膜层和设置在膜层的至少一个表面上的粘合层,其中,粘合层包括粘合剂成分和指示剂成分,并且所述指示剂成分是脂溶性的。



1. 一种用于二次电池的垫片,所述垫片包括:  
膜层,以及  
粘合层,所述粘合层设置在所述膜层的至少一个表面上,其中  
所述粘合层包含粘合剂成分和指示剂成分,并且  
所述指示剂成分是脂溶性的。
2. 根据权利要求1所述的垫片,其中,所述指示剂成分的颜色在pH 4.0或更低的酸性区域中变化。
3. 根据权利要求1所述的垫片,其中,所述指示剂成分包括对二甲基氨基偶氮苯、金莲橙00、结晶紫、散利通固紫6B和五甲氧基红中的至少任一种。
4. 根据权利要求1所述的垫片,其中,所包含的指示剂成分的量是基于所述粘合层的总重量的0.02wt%至30wt%。
5. 根据权利要求1所述的垫片,其中,所述粘合剂成分包括选自由丙烯酸类粘合剂化合物、橡胶类粘合剂化合物、硅酮类粘合剂化合物和乙烯基醚类粘合剂化合物组成的组中的至少任一种。
6. 根据权利要求5所述的垫片,其中,所述丙烯酸类粘合剂化合物包括以下中的至少任一种:
  - a) (甲基)丙烯酸酯类树脂;
  - b) 包含丙烯酸酯类单体衍生单元的均聚物或共聚物;以及
  - c) 包括选自丙烯酸酯类单体衍生单元、丙烯酸单体衍生单元、丙烯酸2-羟乙基酯单体衍生单元和乙酸乙烯酯单体衍生单元中的至少一种的共聚物。
7. 根据权利要求1所述的垫片,其中,所述膜层是能够从外部视觉观察所述粘合层的颜色变化的材料层,且所述膜层介于所述粘合层和外部之间。
8. 根据权利要求7所述的垫片,其中,所述膜层是透明材料层或半透明材料层。
9. 根据权利要求1所述的垫片,其中,所述膜层包括聚合物树脂,并且所述聚合物树脂包括选自由聚烯烃类聚合物树脂、丙烯酸类聚合物树脂、聚碳酸酯类聚合物树脂、乙烯基类聚合物树脂、ABS树脂、聚苯乙烯类聚合物树脂、聚碳酸酯类聚合物树脂、四氟乙烯、特氟隆、聚对苯二甲酸丁酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的组中的至少一种。
10. 一种制造用于二次电池的垫片的方法,所述方法包括以下步骤:  
制备包含粘合剂成分和第一有机溶剂的粘合剂溶液;  
制备包含指示剂成分和第二有机溶剂的指示剂溶液;  
通过混合所述粘合剂溶液和所述指示剂溶液来制备用于粘合层的组合物;以及  
将用于所述粘合层的组合物涂覆在基膜上,然后干燥所述基膜,其中  
所述指示剂成分是脂溶性的。
11. 一种二次电池,所述二次电池包括:  
电极组件,所述电极组件包括正极、隔膜和负极;  
罐,所述电极组件嵌入到所述罐中,所述罐包括在所述罐的顶部上的压接部分;以及  
垫片,所述垫片安装在所述压接部分上,其中  
所述垫片是根据权利要求1至9中任一项所述的用于二次电池的垫片。
12. 根据权利要求11所述的二次电池,其中,所述垫片以粘合方式或机械联接方式固定

在所述压接部分上。

## 二次电池的垫片、包括该垫片的二次电池以及制造二次电池的垫片的方法

### 技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2017年12月22日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请No.10-2017-0178717的权益,该专利申请的公开内容通过引用整体合并于此。

[0003] 技术领域

[0004] 本发明涉及用于二次电池的垫片、包括该垫片的二次电池以及用于制造二次电池的垫片的方法。具体地,垫片包括膜层和设置在所述膜层的至少一个表面上的粘合层,其中,所述粘合层包含粘合剂成分和指示剂成分,并且所述指示剂成分是脂溶性的。

### 背景技术

[0005] 典型地,通过将由正极、负极以及插置在正极和负极之间的隔膜构成的电极组件以电极组件被层压或卷绕的状态嵌入金属罐或层压片的电池壳体中,然后注入或浸渍电解液来形成二次电池。近来开发的锂二次电池广泛用于诸如蜂窝电话、笔记本计算机和电动汽车的电子设备中。

[0006] 这种二次电池根据电解液的种类分为液体电解液电池和聚合物电解液电池,使用液体电解液的电池通常称为锂离子电池,并且使用聚合物电解液的电池称为锂聚合物电池。此外,二次电池被制造成各种形状,并且其代表性形状可以包括圆柱形状、正棱柱形形状、袋形状等。

[0007] 通常,二次电池包括作为电池壳体的罐、容纳在罐内的电极组件、联接到罐的开口顶部的盖组件、用于将负极端子或正极端子电连接到保护电路的引线、以及联接到罐的压接部分的上部的垫片。然而,由于垫片位于罐的压接部分的上部上,所以电解液注入口被垫片覆盖。因此,为了检查电解液是否泄漏,必须移除垫片,这是不方便的。此外,当由微量的电解液和/或电解液副反应产生的气体泄漏时,从电池外部用肉眼不容易识别泄漏,从而存在电解液的泄漏被忽视的问题。

### 发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 为了解决该问题,可以考虑在垫片中包括指示剂成分,指示剂成分的颜色在由电解液和/或电解液副反应产生的气体形成的特定酸性区域中改变。具体地,指示剂成分可以被包括在粘合层中,该粘合层包含垫片的用于与罐的压边部分联接的粘合剂成分。然而,当使用水溶性指示剂时,应当使用水性溶剂(诸如水)来合成粘合剂成分,为此,应当使用乳化聚合。当进行乳化聚合时,应使用乳化剂将用于形成粘合剂成分的单体(诸如丙烯酸类单体)分散在水中。在这种情况下,用于形成粘合剂成分的单体被乳化剂包围以形成胶束(micelle)结构,并且所产生的粘合剂成分之间的内聚力由于胶束之间的弱粘合力而减小。因此,可能发生粘合剂成分的推动和转换现象,引起可能导致故障问题的制造设施的污染、

以及由于粘合剂成分引起的电池外部的污染。

[0010] 因此,本发明的一方面提供了一种用于二次电池的垫片、使用该垫片的二次电池、以及用于制造该垫片的方法,该垫片能够提高粘合剂成分之间的内聚力,以防止制造设施的污染和故障、以及电池外部的污染。

[0011] 技术方案

[0012] 根据本发明的一个方面,提供了一种用于二次电池的垫片,该垫片包括膜层和设置在所述膜层的至少一个表面上的粘合层,其中,所述粘合层包含粘合剂成分和指示剂成分,并且所述指示剂成分是脂溶性的。

[0013] 根据本发明的另一方面,提供了一种用于制造二次电池的垫片的方法,该方法包括以下步骤:制备包含粘合剂成分和第一有机溶剂的粘合剂溶液,制备包含指示剂成分和第二有机溶剂的指示剂溶液,通过混合粘合剂溶液和指示剂溶液来制备用于粘合层的组合物,并将用于粘合层的组合物涂覆在基膜上,然后干燥基膜,其中,指示剂成分是脂溶性的。

[0014] 根据本发明的另一方面,提供了一种二次电池,该二次电池包括:电极组件,所述电极组件包括正极、隔膜和负极;罐,所述电极组件嵌入到所述罐中,所述罐包括在所述罐的顶部上的压接部分;以及垫片,所述垫片安装在所述压接部分上。

[0015] 有益效果

[0016] 根据本发明的实施方式的用于二次电池的垫片包括粘合剂成分,并且粘合剂成分之间的内聚力大。因此,可以防止制造设施的污染和故障,并且可以防止电池外部的污染。此外,由于本发明的用于二次电池的垫片包括指示剂成分,因此可以用肉眼容易地识别由电解液和/或电解液副反应产生的气体泄漏。

## 附图说明

[0017] 附至说明书的以下附图通过示例示出本发明的优选实施方式,并且用于使本发明的技术概念能够与下面给出的本发明的详细描述一起被进一步理解,因此本发明不应当仅用这些附图中的内容来解释。

[0018] 图1是示意性地示出根据本发明的实施方式的垫片的构造的图;

[0019] 图2是图1的部分A-A'的截面图。

[0020] 图3是示意性地示出根据本发明的另一实施方式的二次电池的一部分的图;

[0021] 图4是示意性地示出根据本发明的另一实施方式的二次电池的图;

[0022] 图5是示例和比较例的垫片的照片;以及

[0023] 图6是示出示例1的垫片的颜色变化的照片。

## 具体实施方式

[0024] 在下文中,将更详细地描述本发明以便于理解本发明。

[0025] 应当理解,说明书和权利要求中使用的词语或术语不应被解释为在常用词典中定义的含义。还应当理解,基于发明人可以适当地定义词语或术语的含义以最好地解释本发明的原则,应当将词语或术语解释为具有与它们在相关技术和本发明的技术思想的上下文中的含义一致的含义。

[0026] 这里使用的术语仅用于描述特定示例性实施方式的目的,而不旨在限制本发明。

除非上下文另有明确规定,否则单数形式的术语可以包括复数形式。

[0027] 将进一步理解,当在本说明书中使用时,术语“包括”、“包含”或“具有”指定所述特征、数字、步骤、元件或其组合的存在,但不排除一个或更多个其它特征、数字、步骤、元件或其组合的存在或添加。

[0028] 根据本发明的实施方式的用于二次电池的垫片包括膜层和设置在所述膜层的至少一个表面上的粘合层,其中,所述粘合层包含粘合剂成分和指示剂成分,并且所述指示剂成分是脂溶性的。

[0029] 通常,安装在二次电池的盖组件上的垫片基本上用于补充电绝缘状态,并且可以用于保护电池单元免受外部冲击影响,并且补充安装在电池单元顶部上的构件的机械强度。此外,由于除了上述基本作用之外,本发明的用于二次电池的垫片还包括指示剂成分,因此本发明的垫片可用于用肉眼识别由电解液和/或电解液副反应产生的气体泄漏。

[0030] 图1和图2是分别示出根据本发明的实施方式的用于二次电池的垫片的示例的图。

[0031] 垫片10可以包括膜层11。膜层优选为能够从外部视觉观察粘合层的颜色变化的材料层,且膜层介于粘合层与外部之间。具体地,膜层可以是透明材料层或半透明材料层。

[0032] 膜层包括聚合物树脂,并且聚合物树脂可以包括选自由聚烯烃类聚合物树脂、丙烯酸类聚合物树脂、聚碳酸酯类聚合物树脂、乙烯基类聚合物树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂、聚苯乙烯类聚合物树脂、聚碳酸酯类聚合物树脂、四氟乙烯、特氟隆、聚对苯二甲酸丁二酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的组中的至少任一种。具体地,本发明的膜层的聚合物树脂可以是选自由聚丙烯、聚碳酸酯类聚合物树脂和聚对苯二甲酸乙二醇酯组成的组中的至少任一种。聚烯烃类聚合物树脂的示例包括但不限于低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、超高分子量聚乙烯(UHMWPE)、聚丙烯、聚丁烯、聚甲基戊烯及其共聚物。

[0033] 膜层的制造方法没有特别限制。例如,可以通过任何合适的混合方法将选自上述的聚合物树脂、添加剂等充分混合以制备树脂组合物,然后对树脂组合物进行膜成型来制备膜层。

[0034] 在本发明中,膜成型方法的示例可以包括任何合适的膜成型方法,诸如溶液流延方法(溶液柔度方法)、熔体挤出方法、压延方法和压缩成型方法。在这些膜成型方法中,溶液流延方法(溶液柔度方法)和熔体挤出方法是优选的。

[0035] 膜层可以包括未拉伸膜和/或拉伸膜。当膜层是拉伸膜时,膜层可以是单轴拉伸膜或双轴拉伸膜,而当膜层是双轴拉伸膜时,膜层可以是同时双轴拉伸膜或连续双轴拉伸膜中的任一种。当被双轴拉伸时,机械强度提高,因此膜性能提高。此外,为了使光学各向同性或机械性质稳定,可以在拉伸处理之后对膜层进行热处理(退火)等。热处理条件没有特别限制,可以使用本领域已知的任何合适条件。

[0036] 参照图2,粘合层12可以设置在膜层11的至少一个表面上。粘合层用于确保垫片的位置粘附到稍后将描述的顶盖或顶盖的压接部分,并且还用于帮助密封盖组件和电池罐之间的区域。

[0037] 粘合层可以包含粘合剂成分和指示剂成分。

[0038] 粘合层可以包含压敏粘合剂成分。粘合剂成分可包括选自由丙烯酸类粘合剂化合物、橡胶类粘合剂化合物、硅酮类粘合剂化合物和乙烯基醚类粘合剂化合物组成的组中的

至少任一种,但不限于此。由于可以使用粘合剂成分的压敏粘合剂成分,所以可以仅通过施加预定压力的简单工艺将垫片粘附到顶盖或盖板。因此,在工艺效率方面是有利的。

[0039] 丙烯酸类粘合剂化合物可以包括以下中的至少任一种:a) (甲基)丙烯酸酯类树脂(诸如包括丙烯酸酯衍生单元的聚合物);b) 包括丙烯酸酯类单体衍生单元的均聚物或共聚物(诸如丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸乙酯、丙烯腈、丙烯酰胺、苯乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸、丙烯酸、衣康酸、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸异壬酯、丙烯酸2-乙基己基酯);和c) 包括选自丙烯酸酯类单体衍生单元、丙烯酸单体衍生单元、丙烯酸2-羟乙基酯单体衍生单元和乙酸乙烯酯单体衍生重复单元中的至少一种的共聚物。

[0040] (甲基)丙烯酸酯类树脂包含含有(甲基)丙烯酸酯类单体衍生单元作为主要成分的树脂,并且不仅包括由(甲基)丙烯酸酯类单体衍生单元构成的均聚物树脂,还包括与除了(甲基)丙烯酸酯类单体衍生单元之外的其它单体衍生单元共聚的共聚物树脂和(甲基)丙烯酸酯类树脂与另一树脂混合的混合树脂。

[0041] (甲基)丙烯酸酯类单体衍生单元可以是例如(甲基)丙烯酸烷基酯类单体衍生单元。这里,(甲基)丙烯酸烷基酯类单体单元是指丙烯酸烷基酯类单体衍生单元和甲基丙烯酸烷基酯类单体衍生单元两者,并且(甲基)丙烯酸烷基酯类单体衍生单元中的烷基优选为1至10个碳原子,更优选为1至4个碳原子。

[0042] 橡胶类粘合剂化合物的示例包括但不限于合成聚异戊二烯橡胶、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、天然橡胶、聚异丁烯、聚丁烯等。

[0043] 指示剂成分用于用肉眼识别由电解液和/或电解液副反应产生的气体泄漏。

[0044] 当制造用于二次电池的垫片时,粘合剂成分以粘合剂溶液状态与用于粘合剂成分聚合的溶剂一起使用。包括指示剂成分和单独溶剂的指示剂溶液可以被引入该溶液并混合以形成用于粘合层的组合物。此时,由于在粘合剂成分的聚合中使用的溶剂原样使用,因此对于指示剂成分的溶解,溶剂的水溶性/脂溶性应当与指示剂成分的水溶性/脂溶性一致。因此,与本发明不同,在使用水溶性指示剂的情况下,应该使用诸如水等水性溶剂来合成粘合剂成分。为此,应使用乳化聚合。当进行乳化聚合时,应使用乳化剂将用于形成粘合剂成分的单体(诸如丙烯酸类单体)分散在水性溶剂中。在这种情况下,用于形成粘合剂成分的单体被乳化剂包围以形成胶束结构,并且所产生的粘合剂成分之间的内聚力由于胶束之间的弱粘合力而减小。因此,可能发生粘合剂成分的推动和转换现象,导致制造设施的污染(这可能导致故障问题)以及由于粘合剂成分引起的电池外部的污染。此外,当水溶性指示剂溶解在水性溶剂中时,在水溶性指示剂之间发生聚集,因此发生二次电池的垫片的外观缺陷。

[0045] 当考虑到上述因素时,本发明的重要技术特征是指示剂成分是脂溶性的。由于本发明中使用的指示剂成分是脂溶性的,因此当形成用于粘合层的组合物时,应当使用有机溶剂。此外,由于在粘合剂成分的聚合时使用的溶剂(即,构成包含粘合剂成分的粘合剂溶液的溶剂)应当与在形成用于粘合层的组合物时使用的有机溶剂混合,因此有机溶剂可以用作粘合剂溶液的溶剂。在这种情况下,由于可以通过溶液聚合而不是乳化聚合来合成粘合剂成分,因此不形成胶束结构,从而可以提高粘合剂成分之间的内聚力。此外,用于形成粘合剂成分的单体可以被聚合以形成长聚合物链,并且在一些情况下,聚合物链可以交联。因此,可以进一步提高粘合剂之间的内聚力。因此,可以减少粘合剂成分的推动和转换现

象,从而可以防止制造设施的污染和故障,并且可以防止电池外部的污染。

[0046] 指示剂成分可以包括对二甲基氨基偶氮苯、金莲橙00、结晶紫、散利通固紫6B和五甲氧基红中的至少任一种。

[0047] 此外,例如,脂溶性指示剂成分的颜色可以在pH 4.0或更低的酸性区域中变化。通常,由电解液和/或电解液副反应产生的气体显示pH 4.0或更低的酸度。因此,当使用颜色在pH 4.0或更低的酸性区域中变化的指示剂成分时,由电解液和/或电解液副反应产生的气体泄漏可以通过颜色变化用肉眼识别。具体地,酸性区域可以是pH 0.5至pH 4.0,更具体地pH 0.5至pH 3.0。

[0048] 指示剂成分的量可以为基于粘合层的总重量的0.02wt%至30wt%,具体地为0.02wt%至10wt%,更具体地为0.02wt%至3wt%。当满足上述范围时,相对充分地确保了粘合剂成分的含量,从而可以确保垫片和罐的压接部分之间的粘合力,并且可以用肉眼更精确地检测颜色变化。此外,在本发明中,使用有机溶剂溶解指示剂成分,即使当指示剂成分的含量低时,也可以识别是否发生了电解液相关泄漏。此外,粘合剂成分的含量相对增加,从而可以进一步提高粘合力。

[0049] 用于二次电池的垫片还可以包括能够吸收泄漏的电解液的吸湿性材料。吸湿性材料可以包括选自由人造丝、角纺、粘胶纤维和富强纤维组成的组中的至少任一种,并且可以具体地是富强纤维。

[0050] 用于二次电池的垫片的厚度可以根据其材料而变化,因此不受特别限制。然而,垫片的厚度可以优选为0.05mm至2mm、0.05mm至1.5mm、0.05mm至1mm或0.05mm至0.8mm。用于二次电池的垫片的厚度影响其机械刚度、弹性等。如果用于二次电池的垫片太薄,则可能不能表现出期望的机械刚度,并且甚至可能由于弱外部冲击而损坏垫片。相反,如果用于二次电池的垫片太厚,则电池的尺寸显著增大,所以是不期望的。因此,考虑到上述各点的组合,可以在上述范围内适当地确定垫片的厚度。

[0051] 根据本发明的另一方面的用于制造二次电池的垫片的方法包括:制备包含粘合剂成分和第一有机溶剂的粘合剂溶液,制备包含指示剂成分和第二有机溶剂的指示剂溶液,通过混合粘合剂溶液和指示剂溶液制备用于粘合层的组合物,并将用于粘合层的组合物涂覆在基膜上,然后干燥基膜,其中,指示剂成分是脂溶性的。具体地,指示剂成分与上述实施方式的指示剂成分相同。

[0052] 用于制造二次电池的垫片的方法的特征在于,将不是水性溶剂的有机溶剂用于粘合剂成分的聚合。

[0053] 在制备粘合剂溶液的步骤中,第一有机溶剂可以是选自以下中的至少任一种:诸如环己烷和正庚烷的脂族烃类溶剂;诸如甲苯、二甲苯、Solvesso 100、Solvesso 150等的芳族烃类溶剂;诸如甲醇、乙醇、异丙醇(IPA)和正丁醇(n-BuOH)的醇类溶剂;诸如乙酸乙酯和乙酸正丁酯的酯类溶剂;诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮的酮类溶剂;诸如乙基溶纤剂、dowanol PM、丁基溶纤剂、dowanol PMA、丁基卡必醇的二醇类溶剂。

[0054] 粘合剂成分与上述实施方式的粘合剂成分相同。例如,可以通过将用于形成粘合剂成分的单体聚合来形成粘合剂成分。用于形成粘合剂成分的单体可以是选自由(甲基)丙烯酸酯类单体、丙烯酸类单体和丙烯酸单体、丙烯酸2-羟乙基酯和乙酸乙烯酯单体组成的组中的至少任一种。用于形成粘合剂成分的单体可以通过使用引发剂的聚合方法聚合,但



是不限于此。引发剂可以是选自由偶氮二异丁酸腈、过氧化苯甲酰、过氧化二叔丁基、叔丁基过苯甲酸酯和碱性过硫酸盐(kali persulfate)组成的组中的至少任一种。

[0055] 用于形成粘合剂成分的单体可以通过溶液聚合来聚合。具体地,因为在聚合过程中使用不是水性溶剂的有机溶剂,所以聚合可以是溶液聚合。因此,在溶液聚合过程中不会形成在乳化聚合过程中产生的胶束结构,从而可以提高粘合剂成分之间的内聚力。此外,用于形成粘合剂成分的单体可以进行聚合形成长聚合物链,并且在一些情况下,聚合物链可以交联。因此,可以进一步提高粘合剂之间的内聚力。因此,可以减少粘合剂成分的推动和转换现象,从而可以防止制造设施的污染和故障,并且可以防止电池外部的污染。

[0056] 在制备含有指示剂成分和第二有机溶剂的指示剂溶液时,指示剂成分与上述实施方式中描述的指示剂成分相同,因此将省略其描述。

[0057] 第二有机溶剂可以是选自以下中的至少任一种:诸如环己烷和正庚烷的脂族烃类溶剂;诸如甲苯、二甲苯、Solvesso 100、Solvesso 150等的芳族烃类溶剂;诸如甲醇、乙醇、异丙醇(IPA)和正丁醇(n-BuOH)的醇类溶剂;诸如乙酸乙酯和乙酸正丁酯的酯类溶剂;诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮的酮类溶剂;诸如乙基溶纤剂、dowanol PM、丁基溶纤剂、dowanol PMA、丁基卡必醇的二醇类溶剂。具体地,第二有机溶剂可以与第一有机溶剂相同。

[0058] 在通过混合粘合剂溶液和指示剂溶液制备用于粘合层的组合物的步骤中,第一有机溶剂和第二有机溶剂两者都是有机溶剂。因此,当混合粘合剂溶液和指示剂溶液时,不会发生粘合剂溶液和指示剂溶液的层分离,并且可以顺利地进行混合。此外,脂溶性指示剂成分可以容易地溶解在第一有机溶剂和第二有机溶剂中。

[0059] 在将用于粘合层的组合物涂覆在基膜上并干燥的步骤中,基膜可以是上述实施方式的用于形成膜层的结构。具体地,可以通过切割基膜来形成上述实施方式的膜层。因此,基膜可以具有与上述膜层相同的构成材料。

[0060] 可以通过以下进行涂覆:辊涂机、逗号涂布机、诸如帘幕涂布机、滑动涂布机、狭缝式涂布机等模缝涂布机、微型凹版涂布等。

[0061] 可通过在70℃至200℃的温度下将涂覆有用于粘合层的组合物的基膜干燥约0.02小时至2小时来进行干燥。因此,可以去除用于粘合层的组合物的有机溶剂。

[0062] 在干燥之后,切割基膜和用于粘合层的干燥后的组合物,以形成本发明的二次电池的包括上述粘合层和膜层的垫片。即,基膜可以被切割为膜层,并且粘合层的干燥后的组合物可以被切割为粘合层。

[0063] 根据本发明的另一方面的二次电池包括:电极组件(电极组件包括正极、隔膜和负极)、电极组件嵌入到其中并且在其顶部包括压接部分的罐、以及安装在压接部分上的垫片,并且垫片与上述实施方式的用于二次电池的垫片相同。

[0064] 图3是示出二次电池的一部分的示意图。参照图3,根据本发明的另一实施方式的电池100可以通过以下步骤制造:将作为发电装置的电极组件300插入罐200中,将电解液注入罐中,将盖组件400安装在罐200的开口顶部上,在安装了盖组件400的状态下将罐200插入到热收缩管220中,并向其施加预定的热。此外,罐200可以包括在罐顶部上的压接部分230,该压接部分230通过使罐200的开口的一部分向内弯曲形成。在本发明中,罐可以是圆柱形罐或者正方形罐。在一个示例中,当罐是圆柱形罐时,盖组件具有连接到在其中心形成

的电极组件的正极突出端子,并且圆柱形罐和盖板可以具有用于在与正极端子绝缘的同时形成负极端子的结构。在另一示例中,当罐是正方形罐时,盖组件具有连接到形成在其中心的电极端子的负极突出端子,并且正方形罐和盖板可以具有用于形成正极端子且同时与负极端子绝缘的结构。

[0065] 盖组件400包括过电流防止PTC装置420和用于减小内部压力的安全排气口430。具体地,在要安装在罐200的上卷边部分210上的用于气密性的衬垫450的内部,用于阻止到顶盖410的过电流的PTC装置420和用于减小内部压力的安全排气口430彼此紧密接触地安装。顶盖410的中心向上突出,以通过与外部电路连接而用作正极端子。安全排气口430的底部通过电流阻挡构件440和正极引线310连接到发电装置300的正极。

[0066] 安全排气口430是薄导电板,并且安全排气口430的中心部分形成指向下的凹陷部分432。在凹陷部分432的上弯曲部分和下弯曲部分中分别形成具有不同深度的两个凹口。

[0067] 垫片500可以形成为盘状结构,以便在包裹盖组件400的顶盖410的同时安装在压接部分230上,但是不限于此。当热收缩管220收缩时,通过热收缩管包裹垫片500的外周表面来实现垫片500在压接部分230上的安装。

[0068] 垫片500防止由作为正极端子的顶盖410与作为负极端子的罐200接触引起的内部短路。此外,垫片500由电解液吸湿材料构成,因此当电解液由于圆柱形罐被外部冲击损坏而沿着压接部分230与卷边部分210和衬垫450之间的交界面泄漏时,垫片500用于吸收电解液。垫片可以以粘合方式或机械联接方式固定到盖组件的顶部。

[0069] 图4是根据本发明的另一实施方式的二次电池的分解立体图。图4的二次电池是棱柱形电池,但是本发明的二次电池不限于棱柱形电池。

[0070] 参照图4,二次电池101可以包括罐201、容纳在罐201内部的电极组件301、包括联接到罐201的开口顶部的盖板610以及安装在盖板610上的垫片501的盖组件。

[0071] 罐201是具有大致矩形形状金属材料,并且可以用作其自身的端子。盖组件可以包括盖板610、绝缘构件640、端子板650和电极端子620。

[0072] 盖板610由具有与罐201的开口顶部相对应的尺寸和形状的金属板制成,并且电极端子620所插入的第一端子开口611形成在盖板610的中心。电极端子620连接到第一电极接片311或第二电极接片321以用作负极端子。当电极端子620插入到第一端子开口611中时,为了使电极端子620和盖板610绝缘,管型密封垫630可联接到电极端子620的外表面并与其一起插入。

[0073] 在盖板610的一侧上,通过形成具有预定深度的凹槽以减小盖板610的厚度来形成安全带,或者通过形成孔,将孔与薄板焊接以密封孔,使得当电池内部的压力升高或爆炸发生时,盖板610在低于危险水平的压力下破裂。此外,在另一侧,形成预定尺寸的电解液注入口612,并且电解液注入口612成为在将盖组件600组装到罐101的开口之后注入电解液的路径,并且电解液注入口612由金属球615密封。

[0074] 绝缘构件640与密封垫630的情况一样由绝缘材料形成,并且联接到盖板610的底表面。绝缘构件640在与盖板610的第一端子开口611的位置对应的位置处具有第二端子开口641。

[0075] 端子板650联接到绝缘构件640的底表面,并且具有第三端子开口651,电极端子620在与盖板610的第一端子开口611的位置相对应的位置处插入到第三端子开口651中。因

此,电极端子620与盖板610电绝缘,并且通过密封垫630电连接到端子板650。

[0076] 此外,在电极组件301的顶表面上,安装覆盖电极组件301的顶部的顶部绝缘体660,以使电极组件301和盖组件600电绝缘,并且电极端子620连接到电极引线(未示出)以连接到外部端子。

[0077] 这里,当电极端子620连接到第二电极接片321时,盖板610连接到第一电极接片311,因此电极端子620应当与连接到电极端子620的盖板610绝缘。因此,在盖板610的上侧(即,在盖板610和电极端子620之间)安装垫片501。安装在压接部分230上的垫片可以通过各种方法固定在相应部分上。例如,可以使用安装在罐的外表面上的热收缩管收缩以固定垫片的外周表面的机械联接方法、将粘合材料添加在垫片的底表面或压接部分230的顶表面上以彼此粘合的粘合方法等。

[0078] 垫片501由具有电绝缘并且能够吸收电解液的吸湿性材料构成,并且在垫片501的中心部分具有电极端子孔511,使得连接到电极引线(未示出)的电极端子620暴露。安全排气孔521形成在垫片501的一侧,作为用于暴露安全排气口的暴露部分,注入孔531形成在另一侧,使得电解液注入口612暴露。

[0079] 因此,即使电解液由于各种原因泄漏到罐201的外部,泄漏的电解液也立即被垫片501吸收。因此,可以防止泄漏的电解液腐蚀例如要安装在电池101的顶部上的PCM(未示出),从而导致内部短路。

[0080] 在本发明中,电极组件300可以包括设置有正极和负极且隔膜插置在正极和负极之间的结构。此时,电极组件300可以具有缠绕有一个正极和一个负极且隔膜插置在正极和负极之间的结构或者多个正极和多个负极层叠且隔膜插置在它们之间的结构。另外,正极和负极可以各自形成成为活性材料浆料被涂覆在电极集流体上的结构,并且浆料通常通过在向其中添加溶剂的状态下搅拌粒状活性材料、辅助导体、结合剂和增塑剂而形成。

[0081] 另外,在电极组件300中,可以存在未在电极板上涂覆浆料的未涂布区域,并且对应于每个电极板的电极接片可以设置在未涂布区域中。即,正极接片(未示出)可以附接到电极组件200的正极板,并且负极接片可以附接到电极组件300的负极板,并且每个接片均连接到诸如电极引线的另一组件。

[0082] 根据本发明的二次电池可以优选地是锂二次电池。而且,本发明提供了包括二次电池作为单元电池的电池组或中型或大型电池模块。

[0083] 根据本发明的二次电池可以优选地用于需要长寿命和优异耐久性的高功率大容量电池,或者用于包括多个这种电池作为单元电池的中型或大型电池模块。中型或大型电池模块可以用作例如电动汽车、混合动力电动汽车、插入式混合动力电动汽车、电动摩托车、电动自行车等的电源。

[0084] 另外,除了二次电池之外,根据本发明的电池组还可以包括用于控制二次电池的充电和放电的各种保护装置,诸如电池管理系统(BMS)。

[0085] 在下文中,将参照示例和比较例更详细地描述本发明。然而,以下示例旨在说明本发明,并且本发明的范围不限于此。

[0086] 示例1:二次电池的垫片的制造

[0087] (1) 用于粘合层的组合物的形成

[0088] 使用甲基乙基酮和甲苯作为有机溶剂,将作为用于形成粘合剂成分的单体的丙烯

酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸2-乙基己酯聚合,以形成包含粘合剂成分和有机溶剂的粘合剂溶液。另外,将0.12g的对二甲氨基偶氮苯作为指示剂成分加入到甲基乙基酮和甲苯中,然后与其混合以形成指示剂溶液。此后,将粘合剂溶液和指示剂溶液混合以形成用于粘合层的组合物。基于用于粘合层的组合物的固体含量的总重量,指示剂成分为0.04wt%。

[0089] (2) 二次电池的垫片的制造

[0090] 通过逗号涂布机处理将用于粘合层的组合物涂覆在厚度为0.1mm、浊度为56%以下的透明聚对苯二甲酸乙二醇酯上。此后,将涂覆有用于粘合层的组合物的透明聚对苯二甲酸乙二醇酯在120℃下干燥10分钟。切割用于粘合层的干燥组合物和聚对苯二甲酸乙二醇酯以制造垫片。

[0091] 比较例1:二次电池的垫片的制造

[0092] (1) 用于粘合层的组合物的形成

[0093] 使用水作为有机溶剂,聚合作为用于形成粘合剂成分的单体的丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和丙烯酸2-乙基己酯,以形成包含粘合剂成分和水的粘合剂溶液。另外,将5g甲基橙作为指示剂成分加入水中,然后与水混合以形成指示剂溶液。此后,将粘合剂溶液和指示剂溶液混合以形成用于粘合层的组合物。指示剂成分为基于用于粘合层的组合物的固体含量的总重量的5wt%。

[0094] (2) 二次电池的垫片的制造

[0095] 通过逗号涂布机处理,将用于粘合层的组合物涂覆在厚度为0.1mm、浊度为56%以下的透明聚对苯二甲酸乙二醇酯上。此后,将涂覆有用于粘合层的组合物的透明聚对苯二甲酸乙二醇酯在120℃下干燥10分钟。切割用于粘合层的干燥后的组合物和聚对苯二甲酸乙二醇酯以制造垫片。

[0096] 实验例1:粘合力 and 粘合力分布的评估

[0097] 使用通用材料测试机(UTM),评估垫片的粘合力分布。

[0098] 具体而言,将示例1的垫片和比较例1的垫片分别放置在宽度为25mm的SUS板上,并且使2kg辊在SUS板上的垫片上以100mm/min的速度往复运动两次。将其上放置有垫片的SUS板在室温下储存20分钟以制备样本。此后,使用UTM,以180度的角度将垫片与SUS板分离,此时的速度为300mm/min。载荷单元的载荷为250N。通过测量30mm和90mm截面之间的粘合力并计算其平均值来获得平均粘合力。此外,通过针对每个样本按32点测量一值来计算工序能力指数(Cpk)。

[0099] 实验例2:粘合力保持时间的评估(粘合剂间的粘合力的评估)

[0100] 将示例1的垫片和比较例1的垫片分别放置在宽度为25mm的SUS板上,并且使2kg辊在SUS板上的垫片上以100mm/min的速度往复运动两次。将放置有垫片的SUS板在室温下储存20分钟以制备样本。

[0101] 对每个样本进行以下测试。通过夹子将1千克重物固定在垫片上,并将重物朝向重力方向安装在内部温度为80℃的反应器中。此后,在不打开反应器的情况下每5分钟用肉眼观察样本,以识别样本是否分离。该测试进行长达60分钟。

[0102] [表1]

[0103]	粘合力 and 粘合力分布			粘合力保持时间 (min)
	平均粘合力 (gf/25mm)	Cp	Cpk	
示例 1	1651.8	2.52	1.75	60 分钟或以上
比较例 1	1550.2	1.05	0.94	15-20 分钟

[0104] 根据表1,使用有机溶液和脂溶性指示剂制造的示例1的垫片显示出比使用作为水溶液的水和水溶性指示剂制造的比较例1的垫片更好的粘合力 and 粘合力分布(垫片的每个部分的粘合力相似)。此外,可以看出,示例1的粘合力保持时间比比较例1的粘合力保持时间长得多。

[0105] 实验例3:二次电池的外观缺陷率的评估(污染程度)

[0106] 使用示例1和比较例1的垫片制造二次电池并将其激活(部分充电和放电),并且在二次电池无人看管的两周期间,评估二次电池的外观缺陷率。

[0107] 具体地,按如下方式制造二次电池。使用镀镍SPCE(冷轧钢板)制造顶盖和圆柱形罐。将电极组件安装在圆柱形罐中,然后注入电解液。将示例1和比较例1中制备的垫片分别安装并粘附在压接部分的顶部,同时包裹盖组件的顶盖,以制造圆柱形二次电池。此后,使二次电池无人看管两周。

[0108] 通过检查200,000个样本来计算外观缺陷率,并且将外观缺陷率计算为具有外观缺陷的样本的数量与样本的总数的比率。这里,如果在不保持垫片的形状的同时存在粘合剂成分,或者在安装垫片之前不保持垫片的形状,则判定为外观存在缺陷。例如,参照图5,(a)对应于无缺陷垫片,(b)对应于有缺陷垫片,因为在垫片周围存在粘合剂成分被分离的部分。

[0109] [表2]

[0110]	刚安装垫片后的外观 缺陷率(%)	激活后的外观缺陷率 (%)	无人看管两周后的外 观缺陷率
	示例 1	0.6	7
比较例 1	25	34	4.6

[0111] 根据表2,当使用示例1的垫片时,垫片刚安装后、激活后和无人看管两周后的外观缺陷率显著低于使用比较例1的垫片时的外观缺陷率。

[0112] 实验例4:观察示例1的垫片的颜色变化

[0113] 使用镀镍SPCE(冷轧钢板)制造顶盖和圆柱形罐。将电极组件安装在圆柱形罐中,然后注入电解液。将示例1的垫片安装并粘附在压接部分的顶部,同时包裹盖组件的顶盖,以制造圆柱形二次电池。向电池内部施加30kgf的压力以产生电解液的泄漏,并且识别垫片的颜色变化。参见图6,使用示例1的垫片的电池显示穿过膜层的垫片的颜色变化(最左边的垫片是电解液泄漏之前的电池的垫片),并且垫片的颜色在黑白图和实际照片中为浅灰色。接下来,右侧示出了由于电解液的泄漏而导致的垫片的颜色变化,并且虽然垫片的颜色在黑白图中是深灰色,但是实际颜色是红色和紫色。因此,可以用肉眼容易地识别电解液的泄漏。

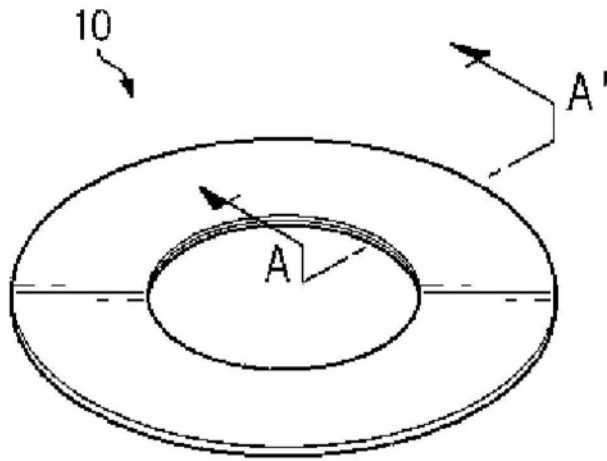


图1



图2

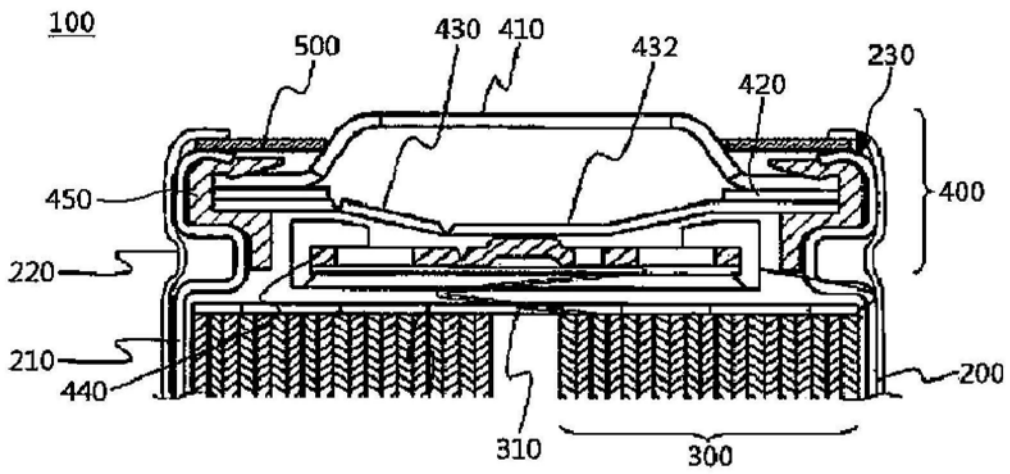


图3

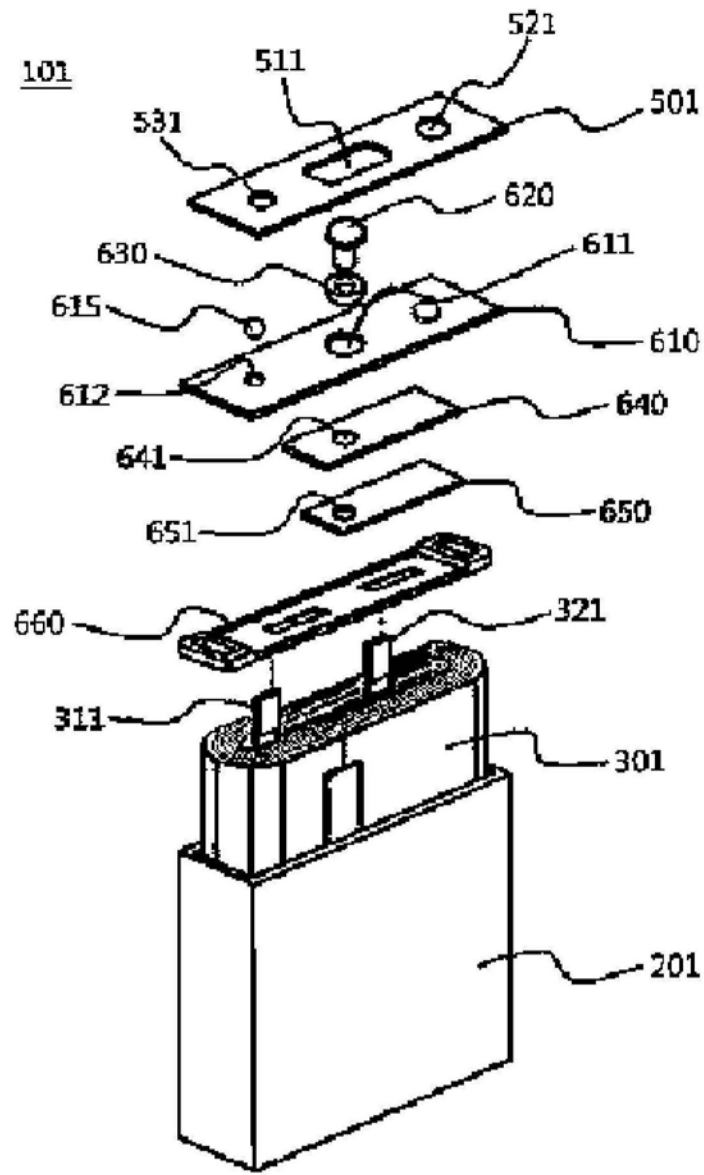


图4

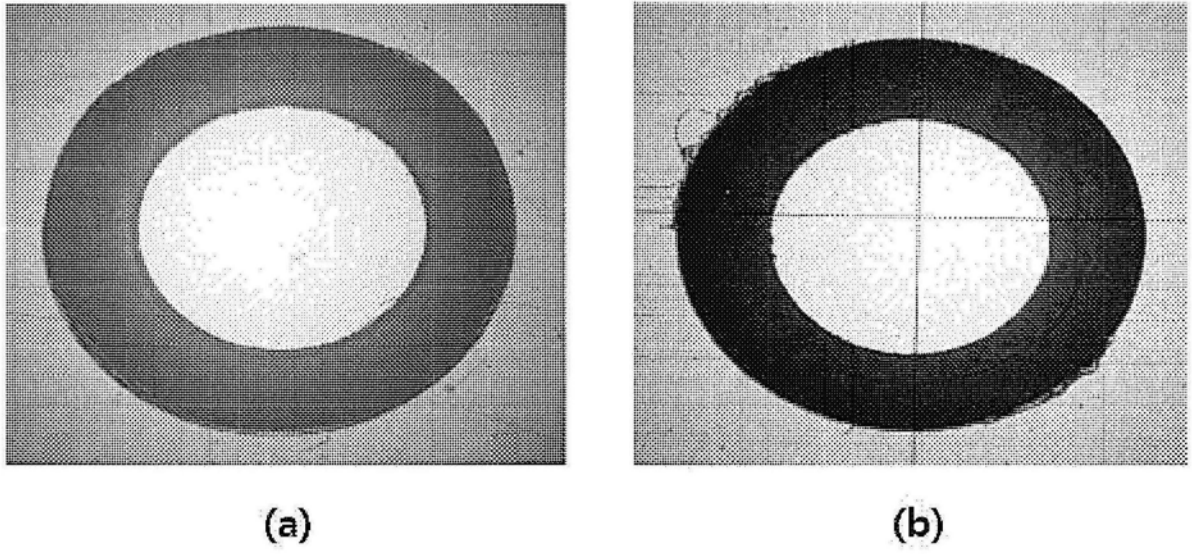


图5

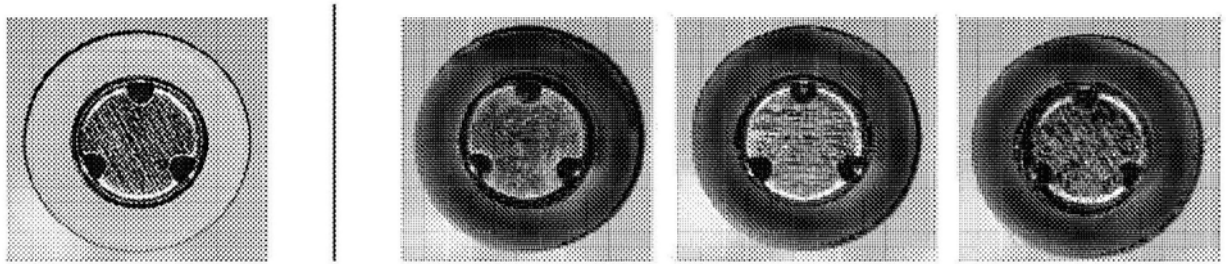


图6