



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118020194 A

(43) 申请公布日 2024. 05. 10

(21) 申请号 202280065721.3

金秀珍

(22) 申请日 2022.10.14

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

(30) 优先权数据

专利代理师 龚泽亮 武肅

10-2021-0136709 2021.10.14 KR

10-2022-0049184 2022.04.20 KR

10-2022-0121173 2022.09.23 KR

(51) Int. Cl.

H01M 10/0587 (2006.01)

H01M 4/131 (2006.01)

H01M 4/525 (2006.01)

H01M 4/505 (2006.01)

H01M 50/533 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/587 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.03.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2022/015624 2022.10.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/063785 KO 2023.04.20

(71) 申请人 株式会社LG新能源

地址 韩国首尔

(72) 发明人 李炳九 柳德铉 李宽熙 李明安

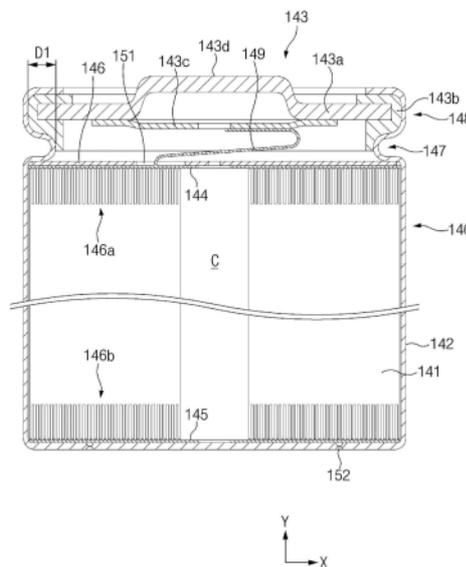
权利要求书2页 说明书15页 附图6页

(54) 发明名称

锂二次电池

(57) 摘要

本发明公开了一种锂二次电池,其包含:正极板、负极板和插入正极板和负极板之间的隔膜沿一个方向卷绕的电极组件;容纳电极组件的电池罐;以及用于密封电池罐的开放端的密封体。正极板包含正极活性材料,正极活性材料包含平均粒径 D_{50} 为 $5\mu\text{m}$ 以下的单颗粒或准单颗粒。



1. 一种锂二次电池,其包含:
正极板、负极板和插入所述正极板和所述负极板之间的隔膜沿一个方向卷绕的电极组件;
容纳所述电极组件的电池罐;以及
密封所述电池罐的开放端的密封体,
其中,所述正极板包含正极活性材料层,并且
其中,所述正极活性材料层包含基于所述正极活性材料层中存在的正极活性材料的总重量为95重量%至100重量%的由单颗粒、准单颗粒或其组合组成的正极活性材料,并且
所述正极活性材料的平均粒径 D_{50} 为 $5\mu\text{m}$ 以下。
2. 如权利要求1所述的锂二次电池,其中,所述正极活性材料由单颗粒、准单颗粒或其组合组成。
3. 如权利要求1所述的锂二次电池,其中,所述正极活性材料层包含具有在体积累积粒径分布图中显示单峰的单峰粒径分布的正极活性材料。
4. 如权利要求1所述的锂二次电池,其中,所述正极活性材料包含基于过渡金属的总摩尔数含有80mol%以上的Ni的含锂镍氧化物。
5. 如权利要求1所述的锂二次电池,其中,所述正极活性材料包含由以下化学式1表示的含锂镍氧化物,
$$\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}^1_d\text{M}^2_e\text{O}_2$$
 [化学式1]
其中,在化学式1中, M^1 是选自由Mn和Al组成的组中的至少一种, M^2 是选自由Zr、W、Ti、Mg、Ca、Sr和Ba组成的组中的至少一种, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.83 \leq b < 1$, $0 < c < 0.17$, $0 < d < 0.17$, $0 \leq e \leq 0.1$ 。
6. 如权利要求1所述的锂二次电池,其中,所述正极活性材料的一次粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 。
7. 如权利要求1所述的锂二次电池,其中,所述负极板包含含硅负极活性材料。
8. 如权利要求1所述的锂二次电池,其中,所述负极板包含含硅负极活性材料和含碳负极活性材料。
9. 如权利要求8所述的锂二次电池,其中,所述含硅负极活性材料和所述含碳负极活性材料以1:99至20:80的重量比存在。
10. 如权利要求1所述的锂二次电池,其中,所述锂二次电池是形状因子之比为0.4以上的圆柱形电池。
11. 如权利要求10所述的锂二次电池,其中,所述圆柱形电池是46110电池、4875电池、48110电池、4880电池或4680电池。
12. 如权利要求1所述的锂二次电池,其中,所述正极板和所述负极板各自包含没有形成活性材料层的无涂层部,
其中,所述锂二次电池是具有所述正极板或所述负极板的无涂层部的至少一部分界定电极极耳的结构 of 的电池。
13. 如权利要求12所述的锂二次电池,其中,所述正极板无涂层部和所述负极板无涂层部沿着所述电极组件卷绕的方向分别形成在所述正极板的一侧的端部和所述负极板的一侧的端部,

其中,集电板分别与所述正极板无涂层部和所述负极板无涂层部结合,并且所述集电板与电极端子连接。

14.如权利要求13所述的锂二次电池,其中,所述正极板无涂层部和所述负极板无涂层部各自被加工成能够独立弯曲的多个区段形式,并且

所述多个区段的至少一部分朝向所述电极组件的卷绕中心弯曲。

15.如权利要求14所述的锂二次电池,其中,弯曲的所述多个区段的至少一部分与所述电极组件的上端和下端重叠,并且

所述集电板与重叠的所述多个区段结合。

16.如权利要求13所述的锂二次电池,其中,在所述正极板上,还设置有绝缘层,所述绝缘层沿着与卷绕方向平行的方向覆盖所述正极活性材料层的一部分和所述无涂层部的一部分。

17.包含权利要求1至权利要求16中的任一项所述的锂二次电池的电池包。

18.包含权利要求17所述的电池包的汽车。

锂二次电池

技术领域

[0001] 本申请要求2021年10月14日在韩国提交的韩国专利申请10-2021-0136709号、2022年4月20日在韩国提交的10-2022-0049184号和2022年9月23日在韩国提交的10-2022-0121173号的优先权,其全部内容通过引用合并于此。

[0002] 本发明涉及一种锂二次电池,更具体地,涉及一种应用了包含单颗粒或准单颗粒的正极活性材料从而即使体积增加也能实现优异的热稳定性的锂二次电池。

背景技术

[0003] 随着电动车辆和便携式电子设备等技术的发展,对作为能源的锂二次电池的需求迅速增加。

[0004] 锂二次电池根据电池外壳的形状分为如圆柱形或棱柱形等罐型电池,以及袋型电池。在这些电池中,罐型电池通过将果冻卷型电极容纳在电池罐中之后用盖板覆盖和密封电池罐的顶部制成。果冻卷型电极通过将片状的正极板、隔膜和负极板依次堆叠,然后沿一个方向卷绕堆叠体而制造。条状的正极极耳和负极极耳分别设置于正极板和负极板中。正积极耳和负极极耳与电极端子连接,从而与外部电源电连接。作为参考,正极端子是盖板,负极端子是电池罐。然而,在现有技术的具有上述结构的罐型电池中,电流集中在条状的电极极耳上,因此电阻增加,产生大量热量,集电效率劣化。

[0005] 同时,随着近年来汽车技术的进步,对大容量电池的需求也在增加。因此,需要研发大体积的大型电池。在现有技术中常用的小型圆柱形电池(即具有1865或2170形状因子的圆柱形电池)中,其容量较小,因此电阻或发热并没有对电池性能产生显著的影响。然而,当将现有技术中的小型电池的规格直接应用于大型电池时,可能出现严重的电池安全性问题。

[0006] 当电池的尺寸增加时,电池内部产生的热和气体量也会增加。电池内部的温度和压力由于热和气体而升高,电池可能会起火或爆炸。为了防止这种情况,电池内部的热和气体必须适当地排出到外部。因此,作为将热量排出到电池外部的通道的电池截面积必须随体积的增加而增大。然而,由于截面积的增量通常小于体积的增量,因此电池内部产生的热量随着电池变大而增加。因此,爆炸的风险增加,输出劣化。并且,在高电压下进行快速充电时,在短时间内在电极极耳周围产生大量热量,电池可能起火。

[0007] 因此,为了实现大容量,需要研发一种在具有较大体积的同时显示高安全性的电池。

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 为了解决上述问题,本发明提供了一种锂二次电池,其中,包含单颗粒和/或准单颗粒作为正极活性材料,即使电池体积增加也能实现优异的热稳定性。

[0010] 技术方案

[0011] 根据一个实例,本发明提供了一种锂二次电池,其包含:正极板、负极板和插入正极板和负极板之间的隔膜沿一个方向卷绕的电极组件;容纳电极组件的电池罐;以及密封电池罐的开放端的密封体,其中,正极板包含正极活性材料层,正极活性材料层包含平均粒径 D_{50} 为 $5\mu\text{m}$ 以下并包含单颗粒、准单颗粒或其组合的正极活性材料。基于正极活性材料层中存在的正极活性材料的总重量,单颗粒和/或准单颗粒的存在量可以为95重量%至100重量%、优选98重量%至100重量%、更优选99重量%至100重量%。

[0012] 正极活性材料层可以包含具有在体积累积粒径分布图中显示单峰的单峰粒径分布的正极活性材料。

[0013] 此外,正极活性材料可以包含基于过渡金属的总摩尔数含有80mol%以上的Ni的含锂镍氧化物,例如,可以包含由以下化学式1表示的锂镍类氧化物:

[0014] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}^1_d\text{M}^2_e\text{O}_2\dots$ [化学式1]

[0015] 其中,在化学式1中, M^1 是选自由Mn和Al组成的组中的至少一种, M^2 是选自由Zr、W、Ti、Mg、Ca、Sr和Ba组成的组中的至少一种, $0.8\leq a\leq 1.2$, $0.83\leq b<1$, $0<c<0.17$, $0<d<0.17$, $0\leq e\leq 0.1$ 。

[0016] 此外,正极活性材料的一次粒径可以为 $0.5\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 。

[0017] 同时,负极板可以包含含硅负极活性材料。

[0018] 此外,负极板可以包含含硅负极活性材料和含碳负极活性材料。此处,含硅负极活性材料和含碳负极活性材料可以以1:99至20:80的重量比提供。

[0019] 同时,二次电池可以是形状因子之比为0.4以上的圆柱形电池,例如可以是46110电池、4875电池、48110电池、4880电池或4680电池。

[0020] 此外,在本发明的二次电池中,正极板和负极板各自可以包含没有形成活性材料层的无涂层部。圆柱形锂二次电池可以是具有无极耳结构的电池,其中,无涂层部的正极板或负极板的至少一部分界定电极极耳。

[0021] 正极板无涂层部和负极板无涂层部可以分别沿着与电极组件卷绕的方向平行的正极板一侧的端部和负极板一侧的端部布置。集电板可以与正极板无涂层部和负极板无涂层部各自结合,集电板可以连接到电极端子。

[0022] 同时,正极板无涂层部和负极板无涂层部可以被加工成可独立弯曲的多个区段的形式,并且所述多个区段的至少一部分可以界定电极极耳并朝向电极组件的卷绕中心C弯曲。此外,弯曲的所述多个区段的至少一部分可以与电极组件的上端和下端重叠,并且集电板可以与重叠的所述多个区段结合。

[0023] 同时,在正极板上,还可以设置绝缘层,其沿着与卷绕方向平行的方向覆盖正极活性材料层的一部分和无涂层部的一部分。

[0024] 根据另一实例,本发明提供了:包含本发明的锂二次电池的电池包;以及包含该电池包的汽车。

[0025] 有益效果

[0026] 在本发明的锂二次电池中,包含单颗粒和/或准单颗粒作为正极活性材料,因此可以在制造电池时由于颗粒破裂而产生的气体以及在充电和放电期间产生的内部裂纹最小化。因此,即使在体积增加的大型电池中,也可以实现优异的安全性。

[0027] 此外,在本发明的锂二次电池中,可以使用平均粒径 D_{50} 为 $5\mu\text{m}$ 以下且具有单峰粒径

分布的正极活性材料中包含的单颗粒和/或准单颗粒,因此可以因单颗粒或准单颗粒的应用而使电阻增加最小化。因此,可以实现优异的容量特性和输出特性。

[0028] 此外,在本发明的锂二次电池中,可以包含具有大容量的含硅负极活性材料作为该负极活性材料。在这种情况下,可以实现更高的能量密度。

[0029] 此外,本发明的锂二次电池可以没有单独的电极极耳,可以具有正极板无涂层部和负极板无涂层部充当电极极耳的无极耳结构。对于现有技术中形成有电极极耳的电池而言,在充电期间大量电流集中在电极极耳上,因此在电极极耳周围产生大量热量。特别是,在快速充电期间,这种现象更加严重,因此存在电池起火或爆炸的风险。另一方面,在本发明的具有无极耳结构的锂二次电池中,在正极板和负极板各自的端部形成了没有活性材料层的无涂层部。无涂层部通过贴合到具有大截面积的集电板而与电极端子连接。与现有技术中具有电极极耳的电池相比,具有无极耳结构的电池的电流集中较少,因此可以有效地降低电池内部的发热。因此,可以改善电池的热稳定性。

附图说明

[0030] 图1是示出了本发明的电极组件被卷绕之前的堆叠状态的图。

[0031] 图2是示出了本发明的一个实施方式的电极组件的电极板结构的截面图。

[0032] 图3是示出了本发明的一个实施方式的具有无极耳结构的电池的结构的截面图。

[0033] 图4是示出了本发明的另一实施方式的具有无极耳结构的电池的结构的截面图。

[0034] 图5是示出了实施例1和2的锂二次电池的热箱测试结果的图。

[0035] 图6是示出了比较例1的锂二次电池的热箱测试结果的图。

[0036] 图7是说明本发明的一个实施方式的电极组件的结构的图。

[0037] 图8是说明本发明的一个实施方式的电池包的图。

[0038] 图9是说明包含本发明的一个实施方式的电池包的汽车的图。

具体实施方式

[0039] 下文中,将更具体地描述本发明。

[0040] 本说明书和权利要求书中使用的术语或词语不应被限制性地解释为普通含义或基于词典的含义,而应基于发明人可以恰当地定义术语的概念以最佳方式描述和解释其发明的原则,解释为符合本发明技术精神的含义和概念。

[0041] 在本发明中,“一次颗粒”表示利用扫描电子显微镜或者背向散射电子衍射仪(Electron Back Scatter Diffraction;EBSD)在5000倍至20000倍的视野中观察时没有可观察到的晶界的颗粒单元。“一次颗粒的平均粒径”表示通过测量和计算在扫描电子显微镜图像中观察到的一次颗粒的粒径而获得的算术平均值。

[0042] 在本发明中,“二次颗粒”是由多个一次颗粒凝集形成的颗粒。在本发明中,为了与现有技术中由数十至数百个一次颗粒凝集形成的二次颗粒区别开来,将10个以下的一次颗粒凝集的二次颗粒称为准单颗粒。

[0043] 在本发明中,“平均粒径 D_{50} ”表示基于正极活性材料粉末的体积累积粒径分布的50%的粒径,可以通过使用激光衍射方法进行测量。例如,将正极活性材料粉末分散在分散介质中,然后投入到商用激光衍射粒径测量仪(例如Microtrac MT 3000)中,并用频率为约

28kHz、输出为60W的超声波照射,获得体积累积粒径分布图。然后,可以通过计算对应于体积累积的50%的粒径以测量平均粒径 D_{50} 。

[0044] 在本发明中,“基本上由A组成”是指包含A成分以及对本发明的基本且新颖的特征不产生实质影响的任何未提及成分。本发明的基本和新颖的特征包含使电池制造期间的颗粒破裂最小化、使由这类颗粒破裂产生的气体最小化以及使内部裂纹的产生最小化中的至少一种。在这类性质的背景下,实质影响由技术人员进行解释。

[0045] 在本发明的一个实施方式中,基于正极活性材料层中存在的正极活性材料的总重量,单颗粒、准单颗粒或其组合的存在量可以为例如95重量%至100重量%、优选98重量%至100重量%、更优选99重量%至100重量%。

[0046] 作为研发在显示高容量的同时具有优异安全性的大型电池的反复研究的结果,本发明人发现,通过使用具有由一个一次颗粒组成的单颗粒和/或作为10个以下的一次颗粒的凝集体的准单颗粒的正极活性材料作为一个实施方式中的正极活性材料,可以显著增强大型电池的安全性。由此,完成了本发明的实施方式。

[0047] 具体地,本发明的锂二次电池包含:正极板、负极板和插入正极板和负极板之间的隔膜沿一个方向卷绕的电极组件;容纳电极组件的电池罐;以及密封电池罐的开放端的密封体。正极板包含正极活性材料层,正极活性材料层包含平均粒径 D_{50} 为 $5\mu\text{m}$ 以下的含有单颗粒和/或准单颗粒的正极活性材料。

[0048] 电极组件

[0049] 电极组件具有正极板、负极板以及插入正极板和负极板之间的隔膜沿一个方向卷绕的结构。例如,电极组件可以是果冻卷型电极组件。

[0050] 图1示出了本发明的电极组件被卷绕之前的堆叠结构,图2示出了本发明的电极板(正极板或负极板)的截面结构。

[0051] 参照图1和图2,本发明的电极组件可以通过沿一个方向X卷绕堆叠体来制造,堆叠体通过将隔膜12、正极板10、隔膜12和负极板11依次堆叠至少一次而形成。

[0052] 此处,正极板10和负极板11各自具有如图2所示的结构,其中,活性材料层21形成在片状的集电体20上,集电体20的部分区域可以具有没有形成活性材料层21的无涂层部22。

[0053] 如上所述,当使用包含无涂层部22的正极板10和负极板11时,可以实现没有单独的电极极耳的无极耳结构的电池,其中,正极板10和负极板11的无涂层部的至少一部分界定电极极耳。

[0054] 具体地,无涂层部22可以形成在集电体20的一侧的端部,沿着卷绕方向X伸长。集电板与正极板无涂层部和负极板无涂层部各自结合,集电板与电极端子连接。由此,可以获得具有无极耳结构的电池。

[0055] 例如,具有无极耳结构的电池可以通过以下方法制造。首先,将隔膜、正极板、隔膜和负极板依次堆叠,使得正极板10和负极板11的无涂层部22位于相反的方向,然后沿一个方向堆叠以制造电极组件。然后,将正极板和负极板的无涂层部22沿朝向卷绕中心C的方向弯曲,然后将集电板焊接并结合到正极板的无涂层部和负极板的无涂层部各自上。将集电板连接到电极端子,因此可以制造出具有无极耳结构的电池。同时,集电板具有比条状电极极耳更大的截面积,电阻与电流流经路径的截面积成反比。因此,当形成上述结构的二次电

池时,可以显著降低电池电阻。

[0056] 同时,正极板无涂层部和负极板无涂层部可以被加工成可独立弯曲的多个区段形式,并且所述多个区段的至少一部分可以朝向电极组件的卷绕中心C弯曲。

[0057] 可以通过金属箔切割工序(例如激光开槽、超声波切割和冲压)加工正极板和负极板的集电体来形成区段。

[0058] 当正极板和负极板的无涂层部被加工成多个区段的形式时,可以降低弯曲时作用在无涂层部上的应力,以防止无涂层部变形或损坏,从而改善与集电板之间的焊接特性。

[0059] 集电板和无涂层部通常通过焊接相互结合,为了增强焊接特性,可以通过向无涂层部的焊接表面施加强压力,使无涂层部尽可能均匀地弯曲。然而,在该弯曲过程中,无涂层部的形状可能发生不规则地扭曲和变形。变形区域可能与极性相反的电极接触,导致无涂层部的内部短路或微裂纹。然而,当正极板和负极板的无涂层部被加工成可独立弯曲的多个区段的形式时,可以减轻在弯曲过程中作用在无涂层部上的应力,从而使无涂层部的变形和损坏最小化。

[0060] 此外,当如上所述将无涂层部加工成区段形式时,所述多个区段在弯曲过程中相互重叠,从而增加了与集电板的焊接强度。当使用如激光焊接等先进技术时,激光可以穿透到电极组件中,并防止隔膜或活性材料熔化和蒸发的问题。优选地,弯曲的所述多个区段的至少一部分可以与电极组件的上端和下端重叠,并且集电板可以与重叠的多个区段结合。

[0061] 同时,本发明的电极组件可以具有如图7所示的在正极板10上进一步形成绝缘层24的结构。具体地,绝缘层24可以沿着与电极组件的卷绕方向平行的方向形成为覆盖正极活性材料层21c的一部分和无涂层部的一部分。

[0062] 在正极板10的无涂层部22c和负极板11的无涂层部22a用作电极极耳的无极耳结构的电池的情况下,电极组件被形成为使得正极板10可以从隔膜12向上方突出,负极板11可以从隔膜12向下方突出,突出的正极板10和/或负极板11弯曲,然后结合到集电板。然而,当正极板10或负极板11如上所述弯曲时,正极板10或负极板11的集电体越过隔膜并靠近相反极性的电极。因此,存在正极板和负极板相互电接触并导致内部短路的可能性。然而,如图7所示,当形成覆盖正极活性材料层和无涂层部的一部分的绝缘层24时,绝缘层24可以防止正极板10和负极板11相互电接触,从而防止电池内部发生短路。

[0063] 优选地,绝缘层24可以设置在正极板10的集电体的至少一个表面上,优选地,可以设置在正极板10的两个表面上。

[0064] 此外,绝缘层24可以形成在正极板10的可能面向负极板11的活性材料层21a的区域中。例如,在正极板10的无涂层部22c弯曲后面面向负极板11的表面上,绝缘层24可以形成为延伸到无涂层部22c的远端。然而,对于弯曲后与面向负极板11的表面相反的表面,理想的是绝缘层24仅形成在无涂层部22c的一部分中,例如达到无涂层部22c的弯曲点之前。这是因为,当绝缘层24形成在无涂层部的与面向负极板11的表面相反的表面上的整个区域上时,无法与集电板电接触,因此无涂层部不能用作电极极耳。

[0065] 同时,绝缘层24的材料或成分没有特别限制,只要其可以附着到正极板上并同时确保绝缘性能即可。例如,绝缘层可以是绝缘涂层或绝缘带,绝缘涂层可以包含有机粘合剂和无机颗粒。此处,有机粘合剂可以是例如丁苯橡胶(SBR),无机颗粒可以是氧化铝,但不限于此。

[0066] 下文中,将详细描述本发明的电极组件的各个部件。

[0067] (1) 正极板

[0068] 正极板可以具有在片状的正极集电体的一个表面或两个表面上形成有正极活性材料层的结构,正极活性材料层可以包含正极活性材料、导电材料和粘合剂。

[0069] 具体地,通过将正极活性材料、导电材料和粘合剂分散在例如二甲基亚砜(DMSO)、异丙醇、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙酮和水等溶剂中以制造正极浆料。将正极浆料涂覆在片状的正极集电体的一个表面或两个表面上,通过干燥工序去除正极浆料中的溶剂。然后,可以通过辊压工序制造正极板。同时,在涂覆正极浆料期间,正极浆料没有被涂覆到正极集电体的部分区域,例如正极集电体的一端。由此,可以制造具有无涂层部的正极板。

[0070] 本领域中使用的各种正极集电体可以用作所述正极集电体。例如,可以将不锈钢、铝、镍、钛、焙烧碳或者表面用碳、镍、钛或银等处理过的铝或不锈钢作为正极集电体。正极集电体通常的厚度可以为 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$,可以在正极集电体表面上形成细微的凹凸,从而提高正极活性材料的粘附力。正极集电体可以以多种方式使用,例如,膜、片、箔、网、多孔结构、泡沫和无纺布。

[0071] 在本发明中,正极活性材料具有由单个一次颗粒制成的单颗粒型和/或作为10个以下的一次颗粒的凝集体的准单颗粒。

[0072] 根据现有技术,数十至数百个一次颗粒凝集的球形二次颗粒通常被用作锂离子电池的正极活性材料。然而,对于上述具有许多一次颗粒凝集的二次颗粒类型的正极活性材料,在制造正极期间,在辊压工序期间发生颗粒破裂,一次颗粒脱离。此外,在充电和放电过程中,颗粒内部产生裂纹。当发生正极活性材料的颗粒破裂或颗粒内部的裂纹时,与电解质的接触面积增加。因此,由于与电解质的副反应而产生的气体增加。当电池内部产生的气体增加时,电池内部的压力增加。因此,存在电池爆炸的风险。特别是,当圆柱形电池的体积增加时,电池内部的活性材料的量也会因体积的增加而增加。因此,气体产生量也显著增加,因此电池起火和/或爆炸的风险更高。

[0073] 另一方面,具有由一次颗粒制成的单颗粒型和/或10个以下的一次颗粒凝集的准单颗粒的正极活性材料具有比具有数十至数百个一次颗粒凝集的二次颗粒类型的现有正极活性材料更高的颗粒强度。因此,在辊压期间几乎不会发生颗粒破裂。此外,对于具有单颗粒或准单颗粒的正极活性材料,构成颗粒的一次颗粒的数量很少。因此,在充电和放电过程中由于一次颗粒的体积膨胀和收缩引起的变化很小,从而显著降低了颗粒内部的裂纹产生。

[0074] 因此,当如本发明这样使用由单颗粒和/或准单颗粒制成的正极活性材料时,可以显著降低由于颗粒破裂和内部裂纹产生所致的气体产生量,因此即使在大型电池中也可以实现优异的安全性。

[0075] 同时,基于正极活性材料层中存在的正极活性材料的总重量,优选单颗粒和/或准单颗粒在正极活性材料中的存在量为95重量%至100重量%、优选98重量%至100重量%、更优选99重量%至100重量%、还更优选100重量%。在单颗粒和/或准单颗粒的含量满足上述范围时,在应用于大型电池时能够获得充分的安全性。当二次颗粒形式的正极活性材料的含量超过全部正极活性材料的5重量%时,由于在电极制造和充放电期间由二次颗粒产生的粉末,与电解质的副反应增加,抑制气体产生的效果降低。因此,当应用于大型电池时,

改善稳定性的效果可能降低。

[0076] 同时,本发明的正极活性材料的平均粒径 D_{50} 可以为 $5\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 或 $2\mu\text{m}$ 以下,例如 $0.5\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$,优选为 $1\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$,更优选为 $2\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 。当正极活性材料的平均粒径 D_{50} 满足 $5\mu\text{m}$ 以下的此范围时,则可以使电阻的增加最小化。

[0077] 在具有单颗粒和/或准单颗粒的正极活性材料中,作为颗粒内部锂离子扩散路径的一次颗粒之间的界面很小。因此,与具有二次颗粒的正极活性材料相比,锂迁移率降低,因此电阻增加。随着粒径增加,电阻增加也会加强。当电阻增加时,容量和输出特性都会受到不利影响。因此,在本发明中,应用了平均粒径 D_{50} 为 $5\mu\text{m}$ 以下的单颗粒和/或准单颗粒的正极活性材料。因此,颗粒内部锂离子的扩散距离被最小化,并且可以抑制电阻的增加。

[0078] 在正极活性材料中,一次颗粒的平均粒径可以为 $5\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 或 $2\mu\text{m}$ 以下,例如 $0.5\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$,优选为 $1\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$,更优选为 $2\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 。当一次颗粒的平均粒径满足 $5\mu\text{m}$ 以下的范围时,就可以形成显示优异的电化学性能的具有单颗粒和/或准单颗粒的正极活性材料。当一次颗粒的平均粒径非常小时,形成正极活性材料的一次颗粒的凝集数变多,抑制辊压期间颗粒破裂发生的效果降低。当一次颗粒的平均粒径非常大时,一次颗粒内的锂扩散路径变长,电阻可能增加,输出特性可能劣化。

[0079] 在本发明中,优选正极活性材料层中包含的正极活性材料具有单峰粒径分布。根据现有技术,双峰正极活性材料已经被广泛用于提高正极活性材料层的电极密度。将平均粒径较大的大粒径正极活性材料和平均粒径较小的小粒径正极活性材料混合并用于双峰正极活性材料。然而,对于如上所述的具有单颗粒或准单颗粒的正极活性材料,当粒径增加时,锂的移动路径变长,因此电阻显著增加。因此,当将粒径较大的颗粒混合使用时,容量和输出特性可能降低。因此,在本发明中使用了具有单峰分布的正极活性材料,因此可以使电阻的增加最小化。

[0080] 同时,正极活性材料可以包含含锂镍氧化物,具体地,可以包含基于过渡金属的总摩尔数含有 $80\text{mol}\%$ 以上的Ni的含锂镍氧化物。优选地,锂镍类氧化物可以包含 $80\text{mol}\%$ 以上且小于 $100\text{mol}\%$ 、 $82\text{mol}\%$ 以上且小于 $100\text{mol}\%$ 、或 $83\text{mol}\%$ 以上且小于 $100\text{mol}\%$ 的Ni。当如上所述使用含有高Ni含量的含锂镍氧化物时,可以实现高容量。

[0081] 更具体地,正极活性材料可以包含由以下化学式1表示的含锂镍氧化物。

[0082] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}^1_d\text{M}^2_e\text{O}_2$ [化学式1]

[0083] 在化学式1中, M^1 可以为选自由Mn和Al组成的组中的一种或多种,并且优选为Mn或Mn和Al。

[0084] M^2 可以是选自由Zr、W、Y、Ba、Ca、Ti、Mg、Ta和Nb组成的组中的一种或多种,优选为选自由Zr、Y、Mg和Ti组成的组中的一种或多种,更优选为Zr、Y或其组合。不一定包含 M^2 元素,但当包含适量的 M^2 元素时,可以用于促进烧制过程中的晶粒生长或改善晶体结构的稳定性。

[0085] a表示含锂镍氧化物中锂的摩尔分数,可以满足 $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.85 \leq a \leq 1.15$,或 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 。当锂的摩尔分数满足 $0.8 \leq a \leq 1.2$ 的此范围时,可以稳定地形成含锂镍氧化物的晶体结构。

[0086] b表示含锂镍氧化物中除锂以外的全部金属中镍的摩尔分数,可以满足 $0.8 \leq b < 1$, $0.82 \leq b < 1$,或 $0.83 \leq b < 1$ 。当镍的摩尔分数满足 $0.8 \leq b < 1$ 的此范围时,会出现高能量密度,

并且可能实现高容量。

[0087] c 表示含锂镍氧化物中除锂以外的全部金属中钴的摩尔分数,可以满足 $0 < c < 0.2$, $0 < c < 0.18$, 或 $0.01 \leq c \leq 0.17$ 。当钴的摩尔分数满足 $0 < c < 0.2$ 的此范围时,可以获得良好的电阻特性和输出特性。

[0088] d 表示含锂镍氧化物中除锂以外的全部金属中 M^1 元素的摩尔分数,可以满足 $0 < d < 0.2$, $0 < d < 0.18$, 或 $0.01 \leq d \leq 0.17$ 。当 M^1 元素的摩尔分数满足 $0 < d < 0.2$ 的此范围时,正极活性材料的结构稳定性表现优异。

[0089] e 表示含锂镍氧化物中除锂以外的全部金属中 M^2 元素的摩尔分数,可以满足 $0 \leq e \leq 0.1$ 或 $0 \leq e \leq 0.05$ 。

[0090] 同时,本发明的正极活性材料还可以根据需要在含锂镍氧化物的颗粒表面上包含含有选自Al、Ti、W、B、F、P、Mg、Ni、Co、Fe、Cr、V、Cu、Ca、Zn、Zr、Nb、Mo、Sr、Sb、Bi、Si和S组成的组中的一种或多种涂层元素的涂层。优选地,涂层元素可以是Al、B、Co或其组合。

[0091] 当含锂镍氧化物的颗粒表面上存在涂层时,电解质和锂复合过渡金属氧化物之间的接触被涂层抑制。因此,可以降低由于与电解质的副反应引起的过渡金属的溶出或气体的产生。

[0092] 基于正极活性材料层的总重量,正极活性材料的含量可以为80重量%至99重量%,优选85重量%至99重量%,更优选90重量%至99重量%。

[0093] 导电材料用于赋予电极导电性,没有特别限制,只要其具有电子传导性而不引起构成的电池的化学变化即可。作为具体实例,可以有:石墨,例如天然石墨和人造石墨;含碳材料,例如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽黑、炉黑、灯黑、热裂炭黑、碳纤维和碳纳米管;金属粉末或金属纤维,例如铜、镍、铝和银;导电晶须,例如氧化锌和钛酸钾;导电金属氧化物,例如氧化钛;或导电聚合物,例如聚亚苯基衍生物。其中,可以使用任何一种或两种以上的混合物。基于正极活性材料层的总重量,导电材料的含量通常可以为1重量%至30重量%,优选1重量%至20重量%,更优选1重量%至10重量%。

[0094] 粘合剂用于提高正极活性材料颗粒之间的附着以及正极活性材料与正极集电体之间的粘附力。对于具体实例,可以有聚偏二氟乙烯(PVDF)、偏二氟乙烯-co-六氟丙烯(PVDF-co-HFP)、聚乙烯醇、聚丙烯腈、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、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯单体(EPDM橡胶)、磺化EPDM、丁苯橡胶(SBR)、氟橡胶或其各种共聚物。其中,可以使用任何一种或两种以上的混合物。基于正极活性材料层的总重量,粘合剂的含量通常可以为1重量%至30重量%,优选1重量%至20重量%,更优选1重量%至10重量%。

[0095] 同时,在本发明的正极板上,可以根据需要进一步形成用于覆盖正极活性材料层和无涂层部的一部分的绝缘层。绝缘层可以沿着与电极组件的卷绕方向平行的方向形成。

[0096] (2) 负极板

[0097] 负极板可以具有在片状的负极集电体的一个表面或两个表面上形成有负极活性材料层的结构,负极活性材料层可以包含负极活性材料、导电材料和粘合剂。

[0098] 具体地,通过将负极活性材料、导电材料和粘合剂分散在例如二甲基亚砜(DMSO)、异丙醇、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙酮和水等溶剂中以制造负极浆料。将负极浆料涂覆在片状的负极集电体的一个表面或两个表面上,通过干燥工序去除负极浆料中的溶剂。然后,可

以通过辊压工序制造负极板。同时,在涂覆负极浆料期间,负极浆料没有被涂覆到负极集电体的部分区域,例如负极集电体的一端。由此,可以制造具有无涂层部的负极板。

[0099] 可以使用能够可逆地嵌入和脱嵌锂的化合物作为负极活性材料。作为负极活性材料的具体实例,可以有:碳质材料,例如人造石墨、天然石墨、石墨化碳纤维和无定形碳;含硅材料,例如Si、Si-Me合金(其中Me是选自由Al、Sn、Mg、Cu、Fe、Pb、Zn、Mn、Cr、Ti和Ni组成的组中的一种或多种)、 SiO_y (其中, $0 < y < 2$)和Si-C复合物;锂金属薄膜;以及能够与锂形成合金的金属材料,例如Sn和Al。其中,可以使用任何一种或两种以上的混合物。

[0100] 优选地,本发明的负极板可以包含含硅负极活性材料。含硅负极活性材料可以是Si、Si-Me合金(其中,Me是选自由Al、Sn、Mg、Cu、Fe、Pb、Zn、Mn、Cr、Ti以及Ni组成的组中的一种或多种)、 SiO_y (其中, $0 < y < 2$)、Si-C复合物或其组合,优选 SiO_y (其中, $0 < y < 2$)。含硅负极活性材料具有较高的理论容量。因此,当包含含硅负极活性材料时,可以增强容量特性。

[0101] 同时,含硅负极活性材料可以掺杂有 M^b 金属。此处, M^b 金属可以是第1族金属元素或第2族金属元素,具体地,可以是Li或Mg等。具体地,硅负极活性材料可以是掺杂有 M^b 金属的Si、 SiO_y (其中, $0 < y < 2$)、Si-C复合物等。对于掺杂有金属的含硅负极活性材料,活性材料的容量由于掺杂元素而略有降低,但效率变高。因此,可以实现高能量密度。

[0102] 含硅负极活性材料在颗粒表面还可以包含碳涂层。此处,基于含硅负极活性材料的总重量,碳涂层的量可以是20重量%以下,优选1重量%至20重量%。

[0103] 此外,负极板还可以根据需要包含含碳负极活性材料作为负极活性材料。含碳负极活性材料可以是例如人造石墨、天然石墨、石墨化碳纤维、无定形碳、软碳或硬碳等,但不限于此。

[0104] 同时,当将含硅负极活性材料和含碳负极活性材料的混合物用作负极活性材料时,含硅负极活性材料和含碳负极活性材料的混合比可以是1:99至20:80,优选1:99至15:85,更优选1:99至10:90(以重量计)。

[0105] 基于负极活性材料层的总重量,负极活性材料的含量可以为80重量%至99重量%,优选85重量%至99重量%,更优选90重量%至99重量%。

[0106] 同时,本领域中常用的负极集电体可以用作该负极集电体。例如,可以使用铜、不锈钢、铝、镍、钛、焙烧碳、用碳、镍、钛或银进行过表面处理的铜或不锈钢或铝镉合金。负极集电体的厚度通常可以为 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$,与正极集电体类似,可以在集电体表面形成细微的凹凸以强化负极活性材料的粘附力。例如,可以使用各种形式,例如膜、片、箔、网、多孔结构、泡沫和无纺布。

[0107] 导电材料用于赋予负极导电性,没有特别限制,只要它具有电子传导性而不引起构成的电池的化学变化即可。作为具体实例,可以有:石墨,例如天然石墨和人造石墨;含碳材料,例如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽黑、炉黑、灯黑、热裂炭黑、碳纤维和碳纳米管;金属粉末或金属纤维,例如铜、镍、铝和银;导电晶须,例如氧化锌和钛酸钾;导电金属氧化物,例如氧化钛;或导电聚合物,例如聚亚苯基衍生物。其中,可以使用任何一种或两种以上的混合物。基于负极活性材料层的总重量,导电材料的含量通常可以为1重量%至30重量%,优选1重量%至20重量%,更优选1重量%至10重量%。

[0108] 粘合剂用于提高负极活性材料颗粒之间的附着以及负极活性材料与负极集电体之间的粘附力。对于具体实例,可以有聚偏二氟乙烯(PVDF)、偏二氟乙烯-co-六氟丙烯

(PVDF-co-HFP)、聚乙烯醇、聚丙烯腈、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、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯单体(EPDM橡胶)、磺化EPDM、丁苯橡胶(SBR)、氟橡胶或其各种共聚物。其中,可以使用任何一种或两种以上的混合物。基于负极活性材料层的总重量,粘合剂的含量通常可以为1重量%至30重量%,优选1重量%至20重量%,更优选1重量%至10重量%。

[0109] (3) 隔膜

[0110] 隔膜将负极和正极隔开,并提供锂离子的移动通道,没有特别限制,只要其通常用作锂二次电池中的隔膜即可。具体地,可以使用多孔聚合物膜,例如由聚烯烃类聚合物(例如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物和乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物)制备的多孔聚合物膜作为隔膜,或者可以使用其两层以上的层叠结构。另外,可以使用常规的多孔无纺布作为隔膜,例如由具有高熔点的玻璃纤维或聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维等制成的无纺布。此外,为了确保耐热性或机械强度,可以使用包含陶瓷成分或聚合物材料的涂层隔膜。

[0111] 锂二次电池

[0112] 接下来,将描述本发明的锂二次电池。

[0113] 本发明的电池可以包含:正极板、负极板和插入正极板和负极板之间的隔膜沿一个方向卷绕的电极组件;容纳电极组件的电池罐;以及密封电池罐的开放端的密封体。

[0114] 优选地,本发明的锂二次电池可以是圆柱形电池,优选形状因子之比为0.4以上的大型圆柱形电池(通过将圆柱形电池的直径除以高度获得的值,即定义为直径 ϕ 与高度H之比)。此处,形状因子表示指代圆柱形电池的直径以及高度的值。

[0115] 本发明的圆柱形电池可以是例如46110电池(直径46mm,高度110mm,形状因子比0.418)、4875电池(直径48mm,高度75mm,形状因子比0.640)、48110电池(直径48mm,高度110mm,形状因子比0.436)、4880电池(直径48mm,高度80mm,形状因子比0.600)和4680电池(直径46mm,高度80mm,形状因子比0.575)。在表示形状因子的数值中,前两个数字表示电池的直径,后两个或三个数字表示电池的高度。

[0116] 在本发明的锂二次电池中,应用了具有单颗粒和/或准单颗粒的正极活性材料,因此与现有技术相比,气体产生量显著降低。因此,即使在形状因子之比为0.4以上的大型圆柱形电池中,也可以实现优异的安全性。

[0117] 同时,本发明的电池可以是不包含电极极耳的无极耳结构的电池,但优选不限于此。

[0118] 具有无极耳结构的电池可以具有例如正极板和负极板各自含有未形成活性材料层的无涂层部的结构。正极板无涂层部和负极板无涂层部分别位于电极组件的上端和下端。集电板与正极板无涂层部和负极板无涂层部各自结合。集电板与电极端子连接。

[0119] 图3示出了本发明的一个实施方式的具有无极耳结构的电池的截面图。下文中,将参照图3描述本发明的实施方式的圆柱形电池。然而,图3仅示出了本发明的一个实施方式,本发明的电池的结构不限于图3所示的范围。

[0120] 本发明的实施方式的电池140包含果冻卷型的电极组件141、容纳电极组件141的电池罐142和密封电池罐142的开放端的密封体143。

[0121] 此处,电极组件的正极板和负极板各自可以包含没有形成活性材料层的无涂层

部,并且可以堆叠和卷绕,使得正极板无涂层部和负极板无涂层部分别位于电极组件的上端和下端。上文已经描述了电极组件,因此在下文中,将仅描述除电极组件之外的其他部件。

[0122] 电池罐142是在上侧形成有开口的容器,由例如铝或钢等导电金属材料制成。电池罐通过上部开口而在内部空间容纳电极组件141并一起容纳电解质。

[0123] 作为本发明中使用的电解质,可以使用可用于锂二次电池的各种电解质,例如有机液体电解质、无机液体电解质、固体聚合物电解质、凝胶状聚合物电解质、固体无机电解质或熔融无机电解质。然而,其类型没有特别限制。

[0124] 具体地,电解质可以包含有机溶剂和锂盐。

[0125] 有机溶剂没有特别的限制,只要其可以作为参与电池的化学反应的离子移动的介质即可。具体地,作为有机溶剂,可以使用:酯类溶剂,例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、 γ -丁内酯或 ϵ -己内酯;醚类溶剂,例如二丁醚或四氢呋喃;酮类溶剂,例如环己酮;含芳香烃溶剂,例如苯或氟苯;碳酸酯类溶剂,例如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙甲酯(MEC)、碳酸亚乙酯(EC)或碳酸亚丙酯(PC);醇类溶剂,例如乙醇、异丙醇;腈类,例如R-CN(其中R是直链、支链或环状C2-C20烃基,可以包含双键、芳环或醚键);酰胺类,例如二甲基甲酰胺;二氧戊环类,例如1,3-二氧戊环;或环丁砜。其中,优选使用碳酸酯类溶剂。更优选地,使用具有高离子导电性和高介电常数以改善电池的充放电性能的环状碳酸酯(例如,碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯)和低粘度的线性碳酸酯化合物(例如碳酸乙甲酯、碳酸二甲酯或碳酸二乙酯)的混合物。

[0126] 锂盐没有特别限制,只要其是能够提供用于锂二次电池的锂离子的化合物即可。具体地,锂盐可以使用 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCl 、 LiI 或 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 等。锂盐可以在0.1M至5.0M的浓度范围内使用,优选0.1M至3.0M。当锂盐的浓度在0.1M至5.0M的范围内时,电解质具有合适的导电性和粘度。因此,可以获得优异的电解质性能,锂离子可以有效地迁移。

[0127] 除了这些电解质成分之外,电解质还可以包含添加剂,用于改善电池的寿命特性,抑制电池容量的降低,改善电池的放电容量。例如,作为添加剂,可以使用如二氟碳酸亚乙酯等卤代碳酸亚烷基酯类化合物、吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、n-甘醇二甲醚、六甲基磷酰三胺、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、N-取代的噁唑烷酮、N,N-取代的咪唑烷、乙二醇二烷基醚、铵盐、吡咯、2-甲氧基乙醇或三氯化铝等,可以使用其中任何一种或其混合物。然而,添加剂不限于此。基于电解质的总重量,添加剂的含量可以为0.1重量%至10重量%,优选0.1重量%至5重量%。

[0128] 电池罐142电连接到负极板的无涂层部146b,并与外部电源接触,用作将外部电源施加的电流输送到负极板的负极板端子。

[0129] 根据需要,可以在电池罐142的上端设置卷边部147和压接部148。卷边部147可以通过将电池罐142的外周面的周长压入D1的距离来形成。卷边部147防止电池罐142内部容纳的电极组件141通过电池罐142的上部开口脱离,可以用作密封体143的支持体。

[0130] 压接部148可以形成在卷边部147的上方,并且具有延伸和弯曲以围绕设置在卷边部147上方的盖板143a的外周面的一部分和盖板143a的顶面的一部分的形状。

[0131] 接下来,密封体143将电池罐142的开放端密封,并且包含盖板143a和向盖板143a与电池罐142之间的空间提供气密性且具有绝缘特性的第一垫片143b,根据需要还可以包含与盖板143a电气和机械结合的连接板143c。盖板143a可以压靠在电池罐142中形成的卷边部147,并由压接部148固定。

[0132] 盖板143a是由具有导电性的金属材料制成并覆盖电池罐142的上部开口的部件。盖板143a与电极组件141的正极板电连接,并通过第一垫片143b与电池罐142电绝缘。因此,盖板143a可以用作二次电池的正极端子。盖板143a可以包含从其卷绕中心C向上方突出的突出部143d。突出部143d与外部电源接触,并允许从外部电源施加电流。

[0133] 第一垫片143b可以插入盖板143a与压接部148之间,以确保电池罐142的气密性以及电池罐142与盖板143a之间的电绝缘。

[0134] 同时,本发明的电池140可以根据需要进一步包含集电板144和145。集电板结合到正极板无涂层部146a和负极板无涂层部146b,并与电极端子(即,正极端子和负极端子)连接。

[0135] 具体地,本发明的电池140可以包含结合到电极组件141上部的第一集电板144和结合到电极组件141下部的第二集电板145。

[0136] 还可以包含第一集电板144和/或第二集电板145。

[0137] 第一集电板144结合到电极组件141的上部。第一集电板144可以由铝、铜或镍等导电金属材料制成,与正极板的无涂层部146a电连接。引线149可与第一集电板144连接。引线149从电极组件141向上延伸,并且可以结合到连接板143c或直接结合到盖板143a的底面。例如,引线149与其他部件之间的结合可以通过焊接来实现。优选地,第一集电板144可以与引线149一体形成。在该情况下,引线149可以具有从第一集电板144的卷绕中心C向外延伸的板状。

[0138] 同时,第一集电板144结合到正极板的无涂层部146a的端部。这种结合可以通过激光焊接、电阻焊接、超声波焊接或钎焊等实现。

[0139] 第二集电板145结合到电极组件141的下部。第二集电板145可以由铝、铜或镍等导电金属材料制成,并与负极板的无涂层部146b电连接。第二集电板145的一个表面可以与负极板的无涂层部146b结合,另一个表面可以与电池罐142的内部底面结合。此处,这种结合可以通过激光焊接、电阻焊接、超声波焊接或钎焊等实现。

[0140] 同时,本发明的电池140可以根据需要进一步包含绝缘体146。绝缘体146可以设置成覆盖第一集电板144的顶面。绝缘体146覆盖第一集电板144,因此可以防止第一集电板144和电池罐142相互直接接触。

[0141] 绝缘体146包含从第一集电板144向上延伸的引线149可以由此引出的引线孔151。引线149通过引线孔151向上引出而结合到连接板143c的底面或盖板143a的底面。

[0142] 绝缘体146可以由具有绝缘特性的聚合物树脂制成,例如聚乙烯、聚丙烯、聚酰亚胺或聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚合物树脂材料。

[0143] 同时,本发明的电池140还可以根据需要包含在电池罐142的底面中形成的通气部152。通气部152对应于电池罐142的底面的与周边区域相比厚度较小的区域。通气部152厚度较小,因此与周边区域相比在结构上比较脆弱。因此,当电池140内的压力上升到一定水平以上时,通气部152破裂,电池罐152内的气体向外排出,从而防止电池爆炸。

[0144] 图4示出了本发明的另一实施方式的具有无极耳结构的电池的截面图。下文中,将参照图4描述本发明的另一实施方式的圆柱形电池。然而,图4仅示出了本发明的一个实施方式,本发明的电池的结构不限于图4所示的范围。

[0145] 参照图4,与图3所示的电池140相比,本发明的另一实施方式的圆柱形电池170的电池罐和密封体的结构不同,但是电极组件和电解质的构成基本相同。

[0146] 具体地,电池170包含电池罐171,铆钉端子172由此穿过并安装。铆钉端子172安装在电池罐171的部分封闭面(图中的上表面),其可以是电池罐的第一端。铆钉端子172在具有绝缘特性的第二垫片173插入其中的状态下铆接在电池罐171的通孔(第一端的第一开口)中。铆钉端子172沿着与重力方向相反的方向向外露出。

[0147] 铆钉端子172包含端子露出部172a和端子插入部172b。端子露出部172a从电池罐171的封闭面向外露出。端子露出部172a可以位于电池罐171的部分封闭面的大致卷绕中心C处。端子露出部172a的最大直径可以形成为大于电池罐171中形成的通孔的最大直径。端子插入部172b穿过电池罐171的部分封闭面的大致卷绕中心C,并且可以与正极板的无涂层部146a电连接。端子插入部172b可以铆接到电池罐171的内表面上。即,端子插入部172b可以具有向电池罐171的内表面弯曲的形状。端子插入部172b的端部的最大直径可以大于电池罐171的通孔的最大直径。

[0148] 端子插入部172b的下端面可以焊接到与正极板的无涂层部146a连接的第一集电板144。由绝缘材料制成的绝缘盖174可以插入第一集电板144与电池罐171的内表面之间。绝缘盖174覆盖第一集电板144的上部和电极组件141的上端边缘部分。因此,可以防止当电极组件141外周的无涂层部与极性不同的电池罐171的内表面相接触时发生短路。铆钉端子172的端子插入部172b穿过绝缘盖174,并且可以焊接到第一集电板144。

[0149] 第二垫片173插入电池罐171与铆钉端子172之间,防止极性相互不同的电池罐171和铆钉端子172之间电接触。由此,具有大致平坦的形状的电池罐171的顶面可以作为电池170的正极端子。

[0150] 第二垫片173包含垫片露出部173a及垫片插入部173b。垫片露出部173a插入铆钉端子172的端子露出部172a与电池罐171之间。垫片插入部173b插入铆钉端子172的端子插入部172b与电池罐171之间。在铆接端子插入部172b时,垫片插入部173b可能一起变形并与电池罐171的内表面紧密接触。第二垫片173可以由例如具有绝缘特性的聚合物树脂制成。

[0151] 第二垫片173的垫片露出部173a可以具有延伸以覆盖铆钉端子172的端子露出部172a的外周面的形状。当第二垫片173覆盖铆钉端子172的外周面时,能够防止在将汇流条等电连接部件结合到电池罐171的顶面和/或铆钉端子172的过程中发生短路。尽管未示出,垫片露出部173a可以具有延伸以覆盖端子露出部172a的顶面的一部分以及其外周面的形状。

[0152] 当第二垫片173由聚合物树脂制成时,第二垫片173可以通过热熔接而与电池罐171及铆钉端子172结合。在该情况下,能够强化第二垫片173与铆钉端子172的结合界面及第二垫片173与电池罐171的结合界面上的气密性。另一方面,当第二垫片173的垫片露出部173a具有延伸到端子露出部172a的顶面的形状时,铆钉端子172可以通过嵌件注射成型而与第二垫片173一体结合。

[0153] 除了在电池罐171的顶面上由铆钉端子172及第二垫片173所占据的区域之外,其

余区域175对应于与铆钉端子172极性相反的负极端子。

[0154] 第二集电板176结合到电极组件141的下部。第二集电板176由铝、钢、铜或镍等导电性金属材料制成并与负极板的无涂层部146b电连接。

[0155] 优选地,第二集电板176与电池罐171电连接。为此,第二集电板176的边缘部的至少一部分可以插入并固定在电池罐171的内表面与第一垫片178b之间。在一个实例中,第二集电板176的边缘部的至少一部分可以通过焊接固定到在电池罐171的下端形成同时由卷边部180的下端面支撑的卷边部180。在变型例中,第二集电板176的边缘部的至少一部分可以直接焊接到电池罐171的内壁面。

[0156] 第二集电板176可以包含在面向无涂层部146b的表面上放射状形成的多个凹凸。当形成凹凸时,可以通过压制第二集电板176将凹凸压配到无涂层部146b中。

[0157] 优选地,第二集电板176和无涂层部146b的端部可以通过焊接(例如激光焊接)结合。

[0158] 用于密封电池罐171的下部开放端(具有第二开口的第二端)的密封体178包含盖板178a和第一垫片178b。第一垫片178b将盖板178a和电池罐171电气上分离。压接部181将盖板178a的边缘和第一垫片178b一起固定。在盖板178a中设置有通气部179。通气部179具有与上述实施方式基本相同的构成。

[0159] 优选地,盖板178a可以由导电金属材料制成。然而,由于在盖板178a与电池罐171之间插入有第一垫片178b,因此盖板178a没有电极性。密封体178用于密封电池罐171的下部开放端并在电池电芯170的内部压力上升到阈值以上时排放气体。

[0160] 优选地,将电连接到正极板的无涂层部146a的铆钉端子172用作正极端子。并且,将通过第二集电板176电连接到负极板的无涂层部146b的电池罐171的顶面上除铆钉端子172之外的部分175用作负极端子。如上所述,当两个电极端子位于圆柱形电池的上部时,可以仅在电池170的一侧设置汇流条等电连接部件。这可以简化电池包的结构并提高能量密度。此外,用作负极端子的部分175具有大致平坦的形状,因此在汇流条等电连接部件结合时可以确保充分的结合面积。因此,在电池170中,电连接部件的结合部位的电阻可以降低到优选水平。

[0161] 当锂二次电池以上述无极耳结构形成时,与现有技术中具有电极极耳的电池相比,电流集中度变小,因此可以有效降低电池内部的发热。因此,可以改善电池的热稳定性。

[0162] 如上所述的本发明的锂二次电池可用于制造电池包。图8示意性地示出了本发明的实施方式的电池包的构成。参照图8,本发明的实施方式的电池包3包含:将二次电池1电连接的组件;以及容纳其的包外壳2。二次电池1是上述实施方式的电池电芯。在该图中,为了便于说明,省略了例如用于电连接二次电池1的汇流条、冷却单元和外部端子等部件。

[0163] 电池包3可以安装于汽车。汽车可以是例如电动车辆、混合动力车辆或插电式混合动力车辆。汽车包含四轮车辆或两轮车辆。

[0164] 图9是用于说明包含图8的电池包3的汽车的图。

[0165] 参照图9,本发明的实施方式的汽车5包含本发明的实施方式的电池包3,并通过从电池包3接收电能来运行。

[0166] 在下文中,将参照具体实施方式更详细地描述本发明。

[0167] 实施例1

[0168] 将平均粒径 D_{50} 为 $3\mu\text{m}$ 的具有单峰粒径分布且具有单颗粒的正极活性材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ 、碳纳米管和PVDF粘合剂以97.8:0.6:1.6的重量比混合在N-甲基吡咯烷酮中。结果,制造了正极浆料。将正极浆料涂覆在铝集电体片的一面,在 120°C 下进行干燥,然后进行辊压。结果,制造了正极板。

[0169] 将负极活性材料(石墨:SiO=95:5重量比的混合物)、导电材料(super C)、丁苯橡胶(SBR)和羧甲基纤维素(CMC)以96:2:1.5:0.5的重量比在水中混合。结果,制造了负极浆料。将负极浆料涂覆在铜集电体片的一面,在 150°C 下干燥,然后辊压。结果,制造了负极板。

[0170] 将隔膜插入如上所述制造的正极板和负极板之间,然后依次堆叠隔膜/正极板/隔膜/负极板,然后卷绕。结果,制造了具有果冻卷型的电极组件。将如上所述制造的电极组件插入圆柱形电池罐中,然后将电解质注入其中。结果,制造了4680电池。

[0171] 比较例1

[0172] 通过与实施例1相同的方法制造4680电池,不同之处在于将具有二次颗粒和大颗粒平均粒径 D_{50} 为 $9\mu\text{m}$ 且小颗粒平均粒径 D_{50} 为 $4\mu\text{m}$ 的双峰粒径分布的 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.04}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ 作为正极活性材料。

[0173] 实验例

[0174] 对于在实施例1和比较例1中制造的4680电池进行了热箱测试。

[0175] 具体而言,进行热箱评估,其中,将实施例1和比较例1中制造的4680电池中放入室温下的热箱室中,以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速率加热至 130°C ,然后保持30分钟。此外,测量电池温度随时间的变化。为了进行准确评估,对实施例1的电池进行了两次热箱评估。图4以及图5示出了测量结果。

[0176] 图5是示出实施例1中制造的4680电池的热箱测试结果的图,图6是示出比较例1中制造的4680电池的热箱测试结果的图。

[0177] 通过图5和图6,可以确认,对于使用单颗粒正极活性材料的实施例1的锂二次电池,直到经过65分钟,电池的电压和温度都稳定地维持。然而,对于比较例1的锂二次电池,35分钟后电池温度急剧上升。

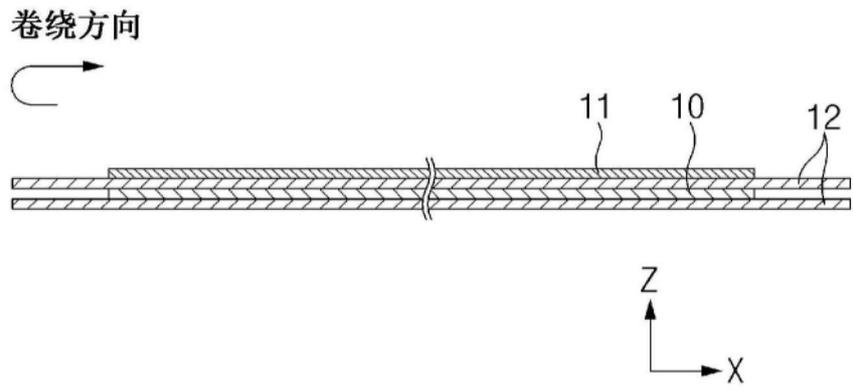


图1

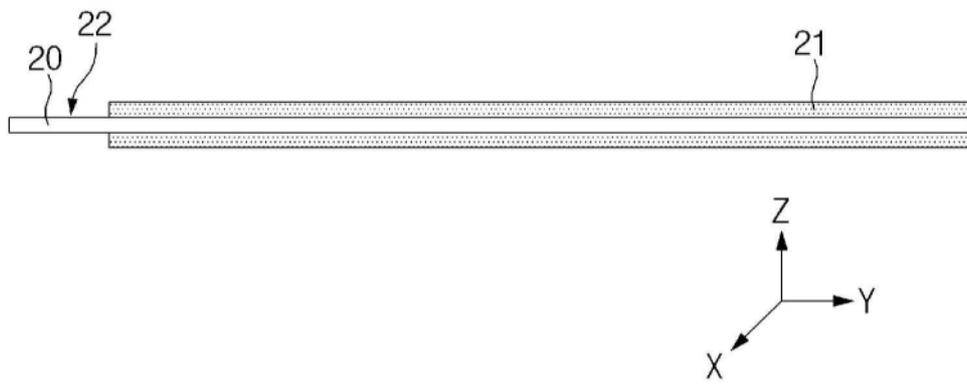


图2

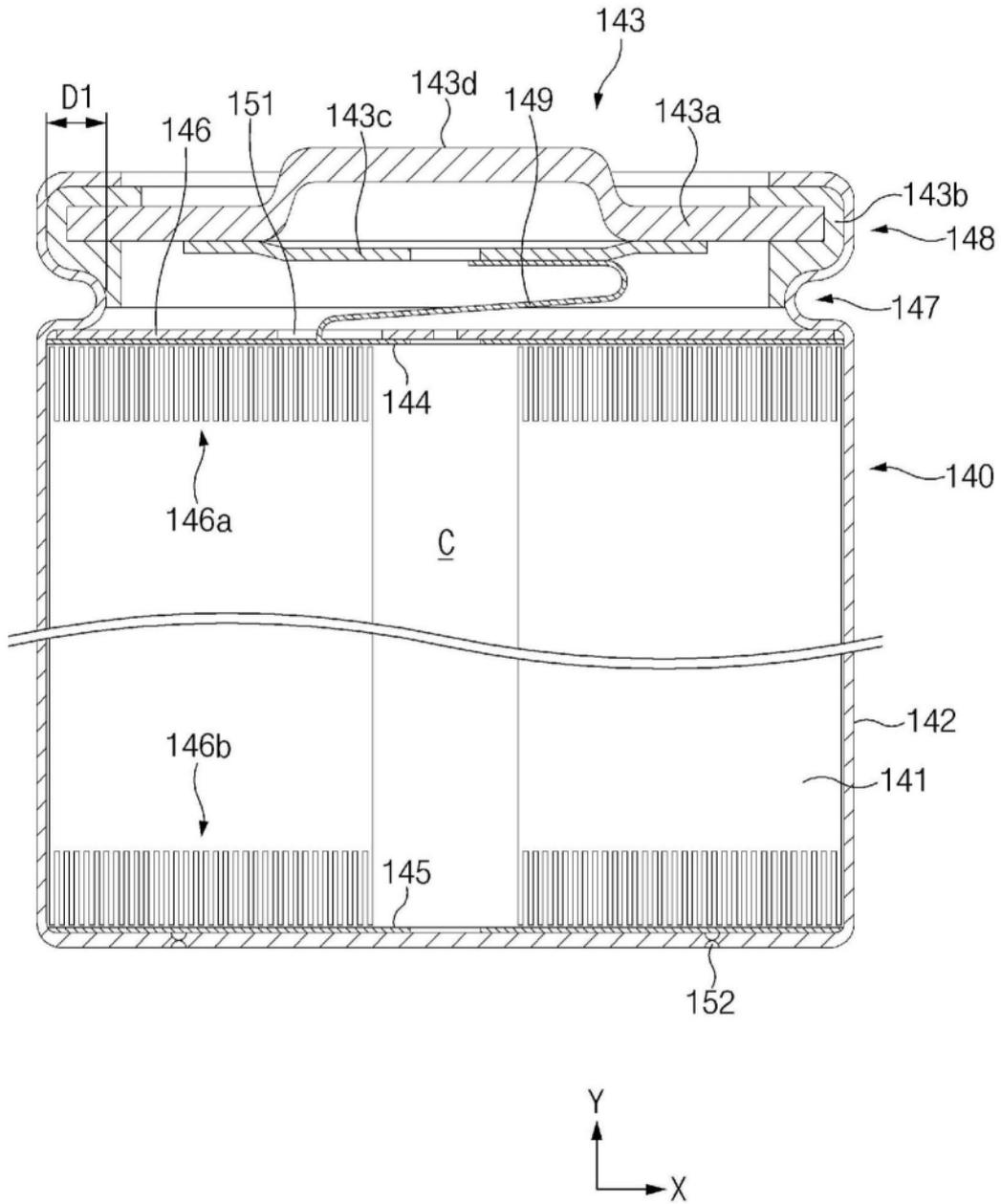


图3

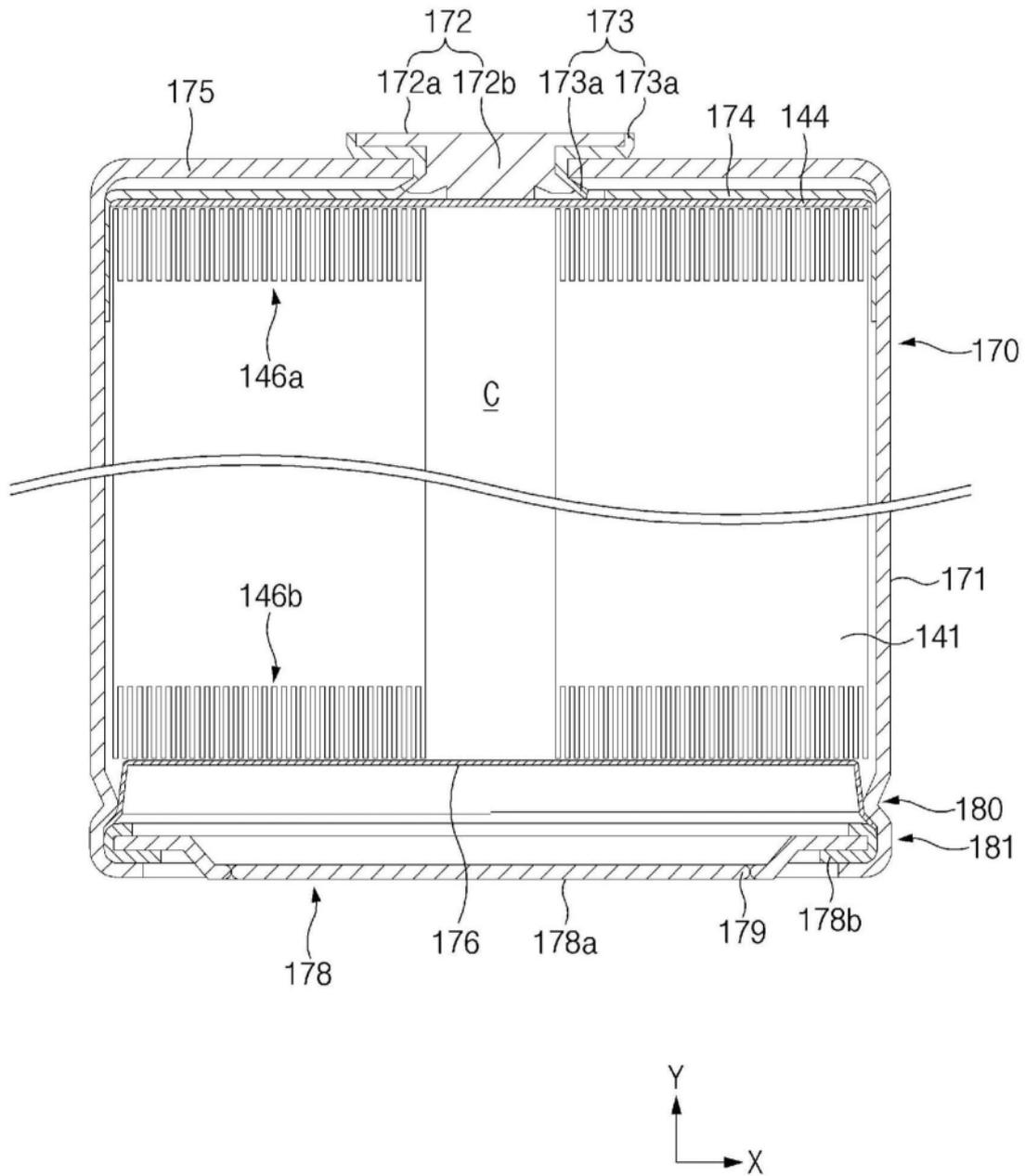


图4

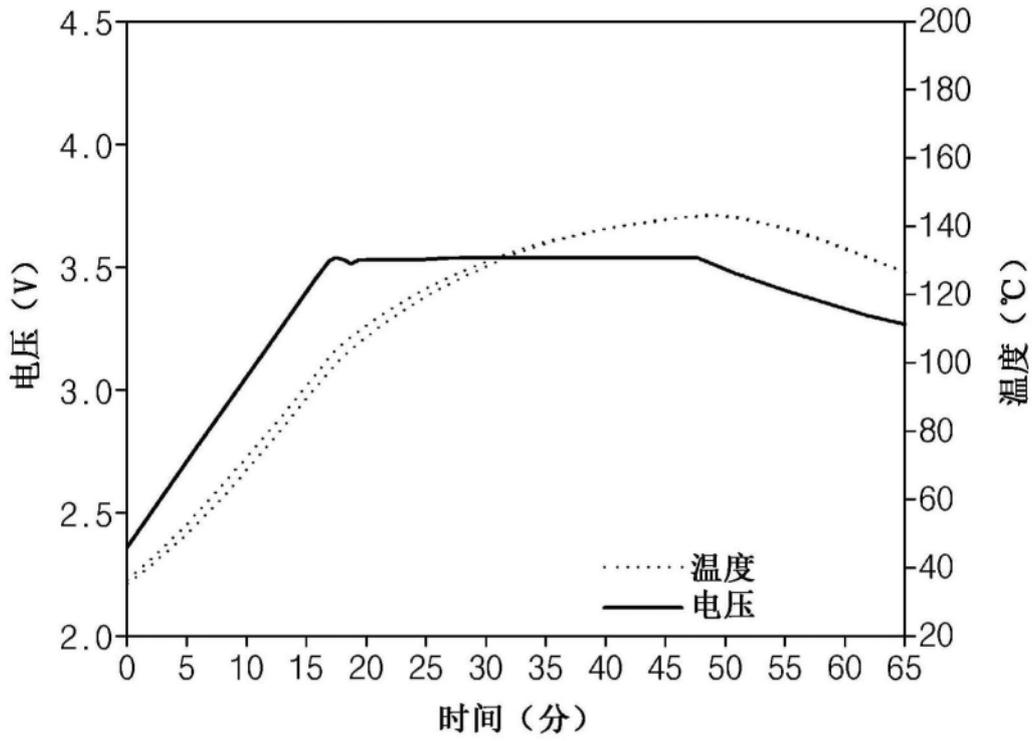


图5

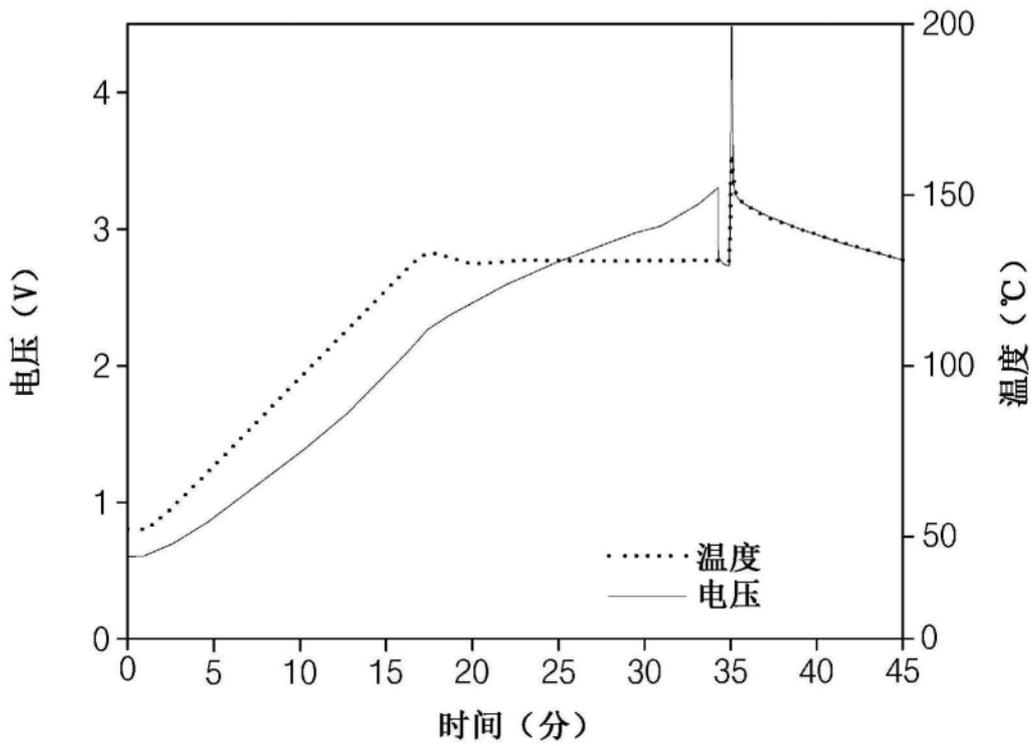


图6

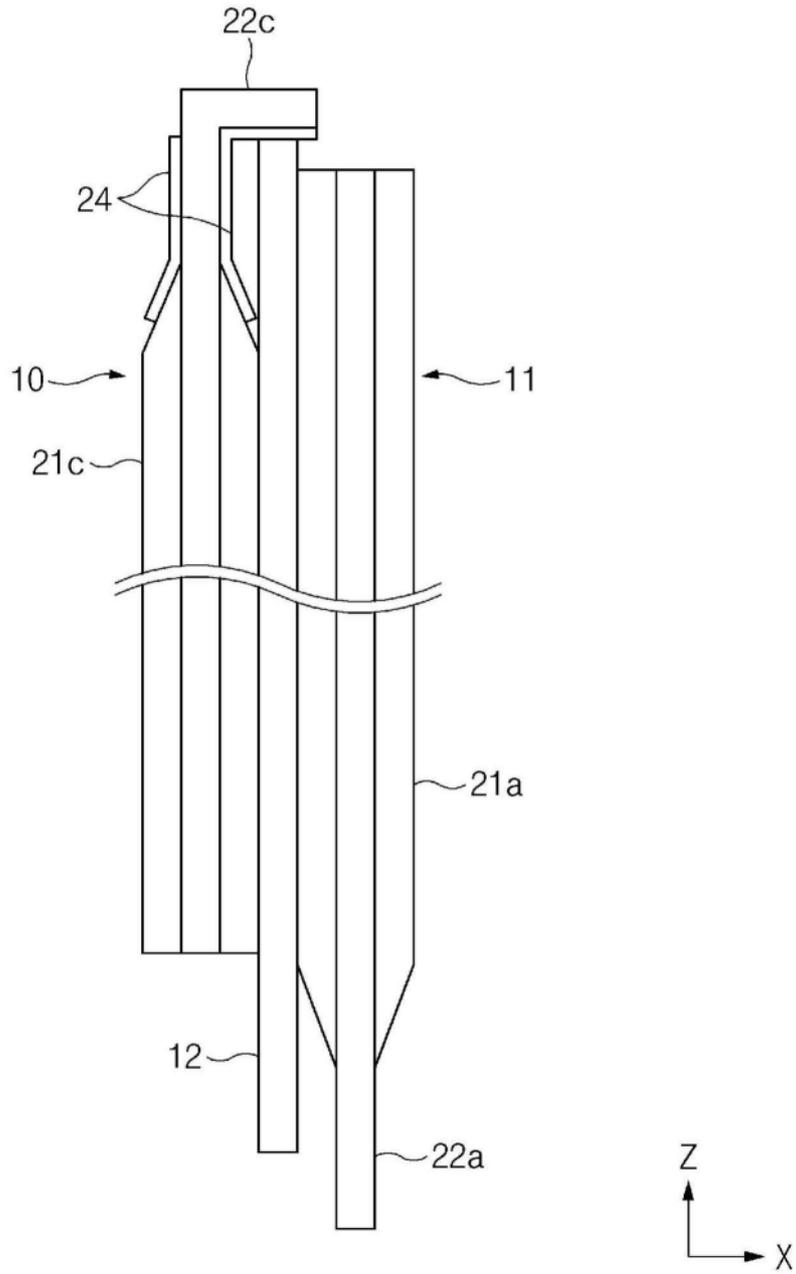


图7

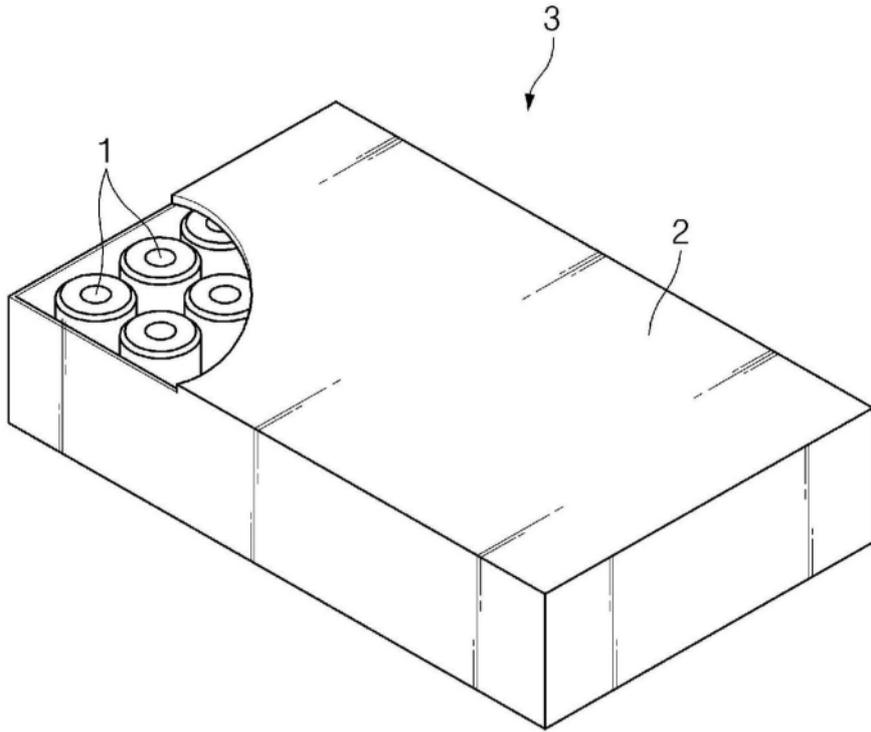


图8

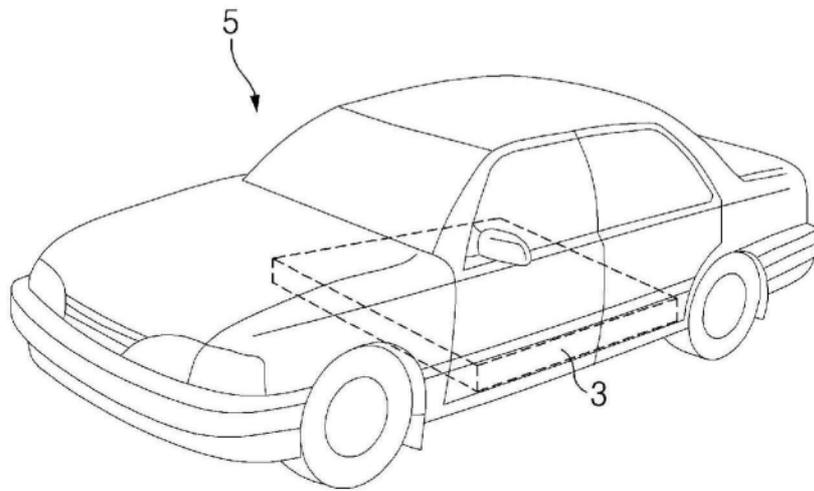


图9