



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106920924 A

(43) 申请公布日 2017. 07. 04

(21) 申请号 201510993002. X

(22) 申请日 2015. 12. 27

(71) 申请人 深圳市沃特玛电池有限公司

地址 518000 广东省深圳市坪山新区坪山竹
坑社区工业区 9 栋 1-3 层

(72) 发明人 邓昌源 钱龙 饶睦敏 李瑶

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006. 01)

H01M 4/525(2010. 01)

H01M 4/58(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

H01M 10/058(2010. 01)

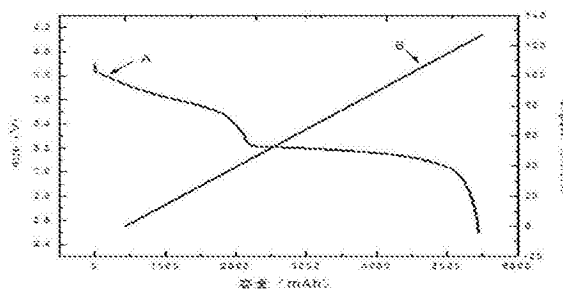
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

锂电池正极材料、锂电池正极片制备方法及
锂电池制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种锂电池正极材料, 包含磷酸铁锂及镍钴铝酸锂, 其中磷酸铁锂重量比 80% ~ 95%, 镍钴铝酸锂重量比 1% ~ 10%。本发明采用磷酸铁锂 (LiFePO_4)、镍钴铝酸锂 ($\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) 为正极材料, 镍钴铝酸锂克容量 170mAh/g, 压实密度 $3.50\text{g}/\text{cm}^3$, 利用镍钴铝酸锂高容量、高压实密度、高电压平台特点, 提高正极材料克容量发挥, 提高电池能量密度; 同时采用壁厚较薄的圆柱壳体, 减轻壳体重量, 降低电芯的总重量, 提高电池整体能量密度。本发明还提供一种锂电池正极片制备方法锂电池制备方法。



1. 一种锂电池正极材料, 包含磷酸铁锂及镍钴铝酸锂, 其中磷酸铁锂重量比80%~95%, 镍钴铝酸锂重量比1%~10%。

2. 一种锂电池正极片制备方法, 包括以下步骤:

步骤1、将重量比2%~4%聚偏二氟乙烯粘结剂与重量比80%~120%的甲基吡咯烷酮溶剂制成胶液, 加入重量比1%~3%导电炭黑(Super-P), 重量比1%~3%导电石墨(KS-6), 搅拌均匀制成导电母液; 再加入重量比80%~95%磷酸铁锂和1%~10%镍钴铝酸锂分散均匀制成正极浆料;

步骤2、将正极浆料均匀涂覆在铝箔上, 经过烘干、辊压、分切, 制成正极片。

3. 如权利要求2所述的锂电池正极片制备方法, 其特征在于: 步骤1中聚偏二氟乙烯为2.5%, 甲基吡咯烷酮为100%。

4. 如权利要求3所述的锂电池正极片制备方法, 其特征在于: 导电石墨为1%。

5. 如权利要求4所述的锂电池正极片制备方法, 其特征在于: 磷酸铁锂为89.5%和镍钴铝酸锂为5%。

6. 如权利要求3所述的锂电池正极片制备方法, 其特征在于: 导电石墨为2%。

7. 如权利要求6所述的锂电池正极片制备方法, 其特征在于: 磷酸铁锂为84.5%和镍钴铝酸锂为10%。

8. 一种锂电池制备方法, 在所述权利要求3的步骤2之后, 还包括以下步骤:

步骤3: 将负极活性物质人造石墨、导电炭黑(Super-P)、导电石墨(KS-6)按95:1.5:3.5的质量比例称取, 与羧甲基纤维素钠(CMC)、丁苯橡胶(SBR)、去离子水混合后搅拌均匀, 得到负极浆料; 将所得负极浆料均匀涂布在铜箔上, 经干燥, 对辊, 裁片、焊接负极极耳、贴胶纸后得到负极片; 以及

步骤4: 以16 μ m厚的聚乙烯双陶瓷层多孔膜为隔膜, 以溶解在体积比为1:1:1的碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)溶剂中的浓度为1.1mol/L的六氟磷酸锂(LiPF₆)为电解液, 将所得的正极片、负极片和隔膜按次序卷绕成电芯; 经过套面垫, 折极耳后, 装配进入钢壳中, 注入所述电解液, 再经过化成、高温老化、分容工序制得锂电池。

9. 如权利要求8所述的锂电池制备方法, 其特征在于: 所述钢壳规格为 $\varnothing 32\text{mm} \times 70\text{mm} \times 0.35\text{mm}$ 。

锂电池正极材料、锂电池正极片制备方法及锂电池制备方法

【技术领域】

[0001] 本发明涉及锂电池技术领域,尤其涉及一种锂电池正极材料、锂电池正极片制备方法及锂电池制备方法。

【背景技术】

[0002] 目前,锂电池已经越来越广泛地应用于电动汽车领域。磷酸铁锂由于具有高安全性、良好的高温特性、极长的循环寿命、对环境友好、无毒无害、价格相对低廉等优点引起人们的高度关注,成为动力电池领域的重要发展方向。但磷酸铁锂作为正极材料本身克容量较低,理论克容量170mAh/g,实际发挥克容量不超过145mAh/g;振实密度小 $1.0\sim 1.4\text{g}/\text{cm}^3$;电压平台较低 $3.2\sim 3.3\text{V}$;造成磷酸铁锂能量密度较低,例如普通32650圆柱动力电池能量密度在115wh/kg,电池容量5.2Ah,重量145g,电压平台3.2V。单体电池能量密度低导致模块能量密度不能满足要求。目前提高磷酸铁锂电池能量密度方法,主要通过增大极片压实,采用厚度更薄的隔膜、基材,选用克容量、压实更高的石墨,如人造石墨、硅碳类负极。由于铁锂本身压实密度不大,单纯增加压实密度容易造成极片性能下降,导致极片脆片、掉粉;同时隔膜厚度偏薄,导致拉伸强度降低、孔隙加大,影响电池加工性能,造成电池自放电加大;行业内动力电池选用隔膜厚度一般不低于 $16\mu\text{m}$;高容量、高压实的石墨,其倍率、循环性能较差,不能满足动力电池高倍率、长循环要求。

【发明内容】

[0003] 本发明所要解决的技术问题在于提供能量密度更高的锂电池正极材料及其制备方法、锂电池及其制备方法。

[0004] 为了实现上述目的,本发明提供一种锂电池正极材料,包含磷酸铁锂及镍钴铝酸锂,其中磷酸铁锂重量比 $80\%\sim 95\%$,镍钴铝酸锂重量比 $1\%\sim 10\%$ 。

[0005] 本发明还提供一种锂电池正极片制备方法,包括以下步骤:

[0006] 步骤1、将重量比 $2\%\sim 4\%$ 聚偏二氟乙烯粘结剂与重量比 $80\%\sim 120\%$ 的甲基吡咯烷酮溶剂制成胶液,加入重量比 $1\%\sim 3\%$ 导电炭黑(Super-P),重量比 $1\%\sim 3\%$ 导电石墨(KS-6),搅拌均匀制成导电母液;再加入重量比 $80\%\sim 95\%$ 磷酸铁锂和 $1\%\sim 10\%$ 镍钴铝酸锂分散均匀制成正极浆料;

[0007] 步骤2、将正极浆料均匀涂覆在铝箔上,经过烘干、辊压、分切,制成正极片。

[0008] 本发明还提供一种锂电池制备方法,在上述锂电池正极制备方法后,还包括以下步骤:

[0009] 步骤3:将负极活性物质人造石墨、导电炭黑(Super-P)、导电石墨(KS-6)按95:1.5:3.5的质量比例称取,与羧甲基纤维素钠(CMC)、丁苯橡胶(SBR)、去离子水混合后搅拌均匀,得到负极浆料;将所得负极浆料均匀涂布在铜箔上,经干燥,对辊,裁片、焊接负极极耳、贴胶纸后得到负极片;以及

[0010] 步骤4:以 $16\mu\text{m}$ 厚的聚乙烯双陶瓷层多孔膜为隔膜,以溶解在体积比为1:1:1的碳

酸二乙酯(DEC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)溶剂中的浓度为1.1mol/L的六氟磷酸锂(LiPF₆)为电解液,将所得的正极片、负极片和隔膜按次序卷绕成电芯;经过套面垫,折极耳后,装配进入钢壳中,注入所述电解液,再经过化成、高温老化、分容工序制得锂电池。

[0011] 本发明采用磷酸铁锂(LiFePO₄)、镍钴铝酸锂(LiNi_{0.85}Co_{0.1}Al_{0.05}O₂)为正极材料,镍钴铝酸锂克容量170mAh/g,压实密度3.50g/cm³,利用镍钴铝酸锂高容量、高压实密度、高电压平台特点,提高正极材料克容量发挥,提高电池能量密度;同时采用壁厚较薄的圆柱壳体,减轻壳体重量,降低电芯的总重量,提高电池整体能量密度。

【附图说明】

[0012] 图1为本发明锂电池制备方法实施例1制备的锂电池放电曲线及能量密度曲线图;图中A表示放电曲线,B表示能量密度曲线。

[0013] 图2为本发明锂电池制备方法实施例2制备的锂电池放电曲线及能量密度曲线图;图中C表示放电曲线,D表示能量密度曲线。

【具体实施方式】

[0014] 为了使本发明的目的、技术方案和有益技术效果更加清晰明白,以下结合附图和具体实施方式,对本发明进行进一步详细说明。应当理解的是,本说明书中描述的具体实施方式仅仅是为了解释本发明,并不是为了限定本发明。

[0015] 本发明提供一种锂电池正极材料,包含磷酸铁锂(LiFePO₄)及镍钴铝酸锂(LiNi_{0.85}Co_{0.1}Al_{0.05}O₂),其中磷酸铁锂重量比80%~95%,镍钴铝酸锂重量比1%~10%。磷酸铁锂与镍钴铝酸锂两种材料混合均匀作为正极活性材料制作正极片,能够提高正极材料克容量发挥,增大极片压实密度,提高放电平台电压,综合提升电池容量,提升电池能量密度。

[0016] 传统正极材料磷酸铁锂克容量不超过145mAh/g;压实密度在2.20g/cm³~2.3g/cm³,电压平台3.2V,由于磷酸铁锂克容量、压实密度、放电平台局限导致电池的能量密度不高。但本发明利用镍钴铝酸锂高容量170mAh/g,高压实密度3.50g/cm³,高电压平台3.7V特点,采用部分掺杂到磷酸铁锂材料中,制作成正极片,提高正极材料克容量发挥,提高电池能量密度。

[0017] 本发明还提供一种锂电池正极片制备方法,包括以下步骤:

[0018] 步骤1、将重量比2%~4%聚偏二氟乙烯粘结剂与重量比80%~120%的甲基吡咯烷酮溶剂制成胶液,加入重量比1%~3%导电炭黑(Super-P),重量比1%~3%导电石墨(KS-6),搅拌均匀制成导电母液;再加入重量比80%~95%磷酸铁锂和1%~10%镍钴铝酸锂分散均匀制成正极浆料;

[0019] 步骤2、将正极浆料均匀涂覆在铝箔上,经过烘干、辊压、分切,制成正极片。

[0020] 本发明还提供一种锂电池制备方法,在上述锂电池正极制备方法的步骤2之后,还包括以下步骤:

[0021] 步骤3:将负极活性物质人造石墨、导电炭黑(Super-P)、导电石墨(KS-6)按95:1.5:3.5的质量比例称取,与羧甲基纤维素钠(CMC)、丁苯橡胶(SBR)、去离子水混合后搅拌均匀,得到负极浆料;将所得负极浆料均匀涂布在铜箔上,经干燥,对辊,裁片、焊接负极极

耳、贴胶纸后得到负极片；以及

[0022] 步骤4：以16 μ m厚的聚乙烯双陶瓷层多孔膜为隔膜，以溶解在体积比为1:1:1的碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)溶剂中的浓度为1.1mol/L的六氟磷酸锂(LiPF₆)为电解液，将所得的正极片、负极片和隔膜按次序卷绕成电芯；经过套面垫，折极耳后，装配进入钢壳中，注入所述电解液，再经过化成、高温老化、分容工序制得锂电池。本步骤中，采用壳体规格为 $\varnothing 32\text{mm} \times 70\text{mm} \times 0.35\text{mm}$ （直径 $\times$ 高度 $\times$ 厚度）钢壳，壳体采用宝钢BDCK-SD材质，密度为7.85g/cm³，代替传统 $\varnothing 32\text{mm} \times 70\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 规格的钢壳，减薄壳体壁厚，减轻壳体重量，降低电芯的总重量，进一步提高电池整体能量密度。

[0023] 本发明的锂电池，正极磷酸铁锂活性物中掺入镍钴铝酸锂，制作成正极片，利用镍钴铝酸锂高容量、高压实密度、高电压平台特点，提高正极材料克容量发挥，提高电池能量密度；采用壁厚较薄的圆柱壳体，减轻壳体重量，降低电芯的总重量，提高电池整体能量密度。

[0024] 实施例1：

[0025] 1、将2.5%聚偏二氟乙烯与100%甲基吡咯烷酮溶剂制成胶液，加入2%导电碳黑，1%导电石墨制成导电母液，再加入89.5%磷酸铁锂和5%镍钴铝酸锂分散均匀制成正极浆料；

[0026] 2、将正极浆料均匀涂覆在铝箔上，经过烘干、辊压、分切，制成正极片；

[0027] 3、将人造石墨、导电炭黑、导电石墨按95:1.5:3.5的质量比例称取，与羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶、去离子水混合后搅拌均匀，得到负极浆料；将所得负极浆料均匀涂布在铜箔上，经干燥，对辊，裁片、焊接负极极耳、贴胶纸后得到负极片；

[0028] 4、将所得的正极片、负极片和隔膜按次序卷绕成电芯；经过套面垫，折极耳后，装配进入规格为 $\varnothing 32\text{mm} \times 70\text{mm} \times 0.35\text{mm}$ 钢壳中，注入上述电解液，再经过化成、高温老化、分容等工序制得锂电池。

[0029] 实施例2：

[0030] 1、将2.5%聚偏二氟乙烯与100%甲基吡咯烷酮溶剂制成胶液，加入2%导电碳黑，1%导电石墨制成导电母液，再加入84.5%磷酸铁锂和10%镍钴铝酸锂分散均匀制成正极浆料；

[0031] 2、将正极浆料均匀涂覆在铝箔上，经过烘干、辊压、分切，制成正极片；

[0032] 3、将人造石墨、导电炭黑、导电石墨按95:1.5:3.5的质量比例称取，与羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶、去离子水混合后搅拌均匀，得到负极浆料；将所得负极浆料均匀涂布在铜箔上，经干燥，对辊，裁片、焊接负极极耳、贴胶纸后得到负极片；

[0033] 4、将所得的正极片、负极片和隔膜按次序卷绕成电芯；经过套面垫，折极耳后，装配进入规格为 $\varnothing 32\text{mm} \times 70\text{mm} \times 0.35\text{mm}$ 钢壳中，注入上述电解液，再经过化成、高温老化、分容等工序制得锂电池。

[0034] 实施例1数据：

[0035] 电池能量密度

[0036]

项目数据	现有磷酸铁锂圆柱电池	实施例1
容量mAh	5135	5450
首效%	91.3	91.2
克容量发挥mAh/g	135.6	141.5
电池重量g	142.9	137.5
平台电压V	3.20	3.205
能量密度wh/kg	114.9	127.0

[0037] 实施例2数据:

[0038] 电池能量密度

[0039]

项目数据	现有磷酸铁锂圆柱电池	实施例2
容量mAh	5135	5507
首效%	91.3	91.1
克容量发挥mAh/g	135.6	143.0
电池重量g	142.9	137.6
平台电压V	3.20	3.21
能量密度wh/kg	114.9	128.5

[0040] 图1为本发明锂电池制备方法实施例1制备的锂电池放电曲线及能量密度曲线图;图中A表示放电曲线,B表示能量密度曲线。图2为本发明锂电池制备方法实施例2制备的锂电池放电曲线及能量密度曲线图;图中C表示放电曲线,D表示能量密度曲线。由图1及图可以看出,包含本发明正极材料制成的锂电池具有较高的能量密度,可以提高锂电池容量。

[0041] 本发明的有益效果是:

[0042] 1、镍钴铝酸锂容量、压实密度、电压平台较高,在磷酸铁锂中掺入部分镍钴铝酸锂制作正极片,可以提高磷酸铁锂放电容量及能量密度;同时通过控制镍钴铝酸加入量,降低

镍钴铝酸与电解液表面反应活性,保持电池良好安全性能。

[0043] 2、降低钢壳壁厚度到0.35mm,既保持壳体在滚槽、封口时有足够的强度,同时减轻了壳体重量,提高电池整体能量密度。

[0044] 本发明并不仅仅限于说明书和实施方式中所描述,因此对于熟悉领域的人员而言可容易地实现另外的优点和修改,故在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念的精神和范围的情况下,本发明并不限于特定的细节、代表性的设备和这里示出与描述的图示示例。

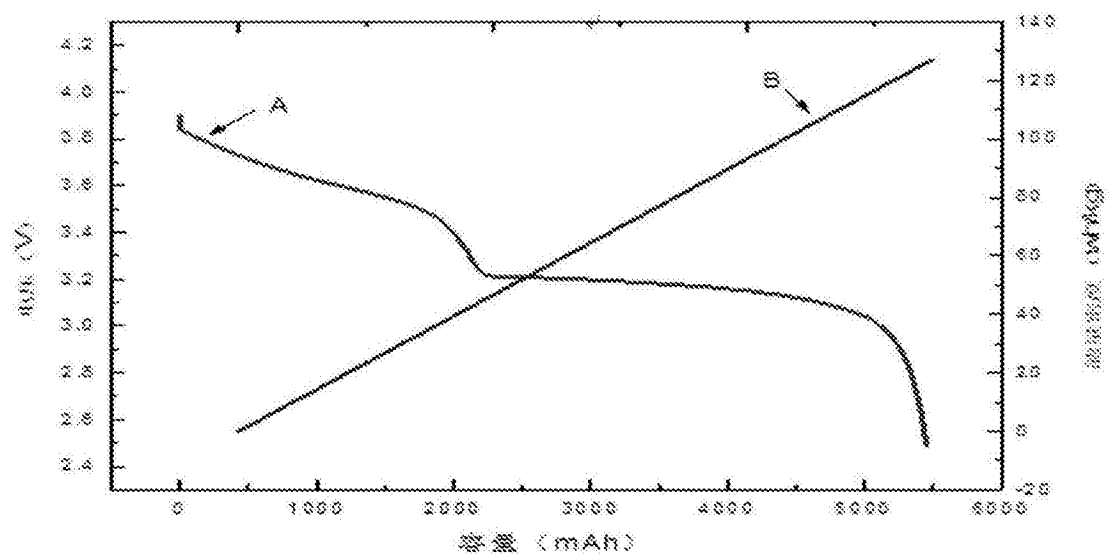


图1

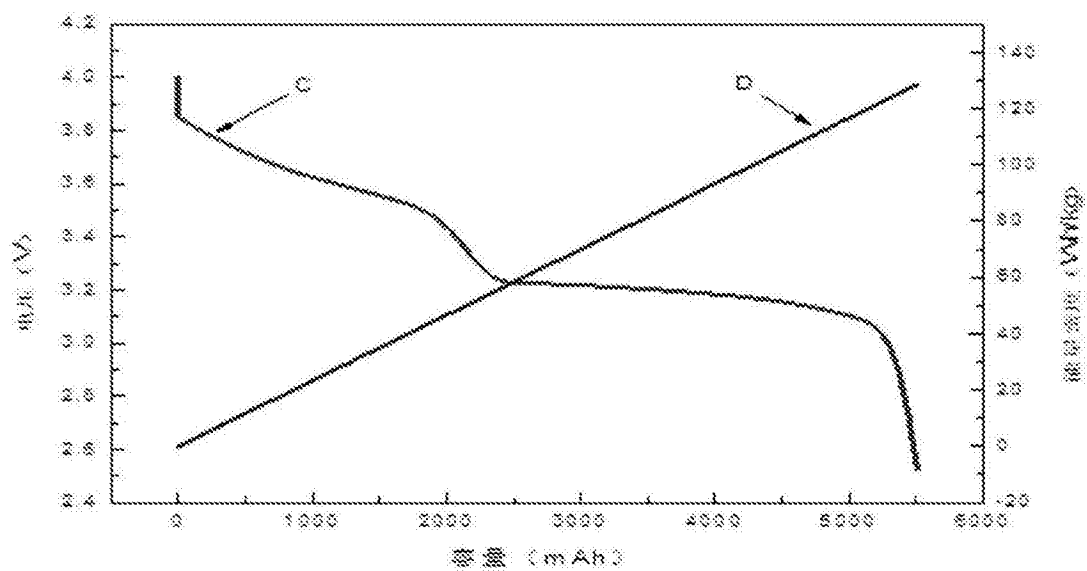


图2