[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610034052.6

[51] Int. Cl.
H01M 10/36 (2006.01)
H01M 10/40 (2006.01)
H01M 4/58 (2006.01)
H01M 4/48 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 8 月 16 日

[11] 公开号 CN 1819321A

[22] 申请日 2006.3.6
[21] 申请号 200610034052.6
[71] 申请人 深圳市力多威电池有限公司
地址 518111 广东省深圳市龙岗区平湖镇山厦杉坑工业区 B15 栋
[72] 发明人 雷远兵 黄正耀

[74] 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司
代理人 满 群

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称

一种高倍率锂离子电池

[57] 摘要

本发明涉及一种可进行高倍率电流放电的软包装锂离子电池，该电池的正、负材料及导电添加剂采用特殊选定材料，使电池放电电流由原来的小电流(1－3C)提升到大电流(12－15C)放电。特别是所述正极涂布混合物中活性物质、导电剂、粘接剂的重量百分含量分别为 75～93%、1～20%、2～9%，并将活性物质和导电剂采用特殊的干粉混合方式进行预混；所述负极涂布混合物中活性物质、导电剂、粘接剂的重量百分含量分别为 90～97%、0～3%、2～6%，并将活性物质和导电剂采用特殊的干粉混合方式进行预混；所述隔膜为表面涂布有聚合物粘性微粒的隔离膜；所述电解液为添加了导电添加剂的特殊电解液；该锂离子电池在 5C、7C、10C、15C 放电倍率下的容量与 1C 容量的比值分别可达 98%、96%、90%、86%。

1、一种高倍率锂离子电池，包括正负极片、隔膜、电解液以及外包装膜，其中正极是将活性物质、导电剂以及粘接剂组成的混合物涂布在金属铝箔两面上而制成，负极是将活性物质、导电剂以及粘接剂组成的混合物涂布在金属铜箔两面上而制成，其特征在于：所述正极涂布混合物中活性物质、导电剂、粘接剂的重量百分含量分别为 75~93%、1~20%、2~9%；所述负极涂布混合物中活性物质、导电剂、粘接剂的重量百分含量分别为 90~97%、0~3%、2~6%；所述隔膜为表面涂布有聚合物粘性微粒的隔离膜。

2、根据权利要求 1 所述的高倍率锂离子电池，其特征在于：所述正极活性物质为一种或一种以上锂插层氧化物的组合，如锂钴氧化物（$LiCoO_2$）、锂锰氧化物（$LiMn_2O_4$）、锂钴镍锰氧化物（$LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$）的一种物质或一种以上的组合物；导电剂为具有高电导率的导电碳黑、导电石墨、碳纤维、碳纳米管中的一种或一种以上物质，如乙炔黑、超级导电碳黑（Super P）、导电石墨（KS-6）、气相生长碳纤维（VGCF）中的一种物质或一种以上组合物；粘接剂为聚偏氟乙烯的均聚物 PVDF 或聚偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物（PVDF-HFP）。

3、根据权利要求 1 所述的高倍率锂离子电池，其特征在于：所述负极活性物质为一种或一种以上碳素材料，如改性天然球型石墨、中间相碳微球、中间相沥青碳纤维中的一种物质或一种以上的组合物，导电剂为具有高电导率的导电碳黑、导电石墨、碳纤维、碳纳米管中的一种或一种以上物质，如超级导电碳黑（Super P）、导电石墨（SFG-6）、导电石墨（SFG-15）、气相生长碳纤维（VGCF）中的一种物质或一种以上组合物，粘接剂为水性粘接剂丁苯橡胶乳（ SBR）和羧甲基纤维素（CMC）的组合物或油性粘接剂 PVDF。

4、根据权利要求 1 所述的高倍率锂离子电池，其特征在于：所述隔膜为 PP-PE-PP 三层隔膜或单层 PE 隔膜。

5、根据权利要求 1 或 4 所述的高倍率锂离子电池，其特征在于：所述隔膜上聚合物粘性微粒为聚偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物（PVDF-HFP），其厚度为 0.016~0.025mm，孔率为 40~55%。

6、根据权利要求 1 所述的高倍率锂离子电池，其特征在于：所述正负极组为叠片式或卷绕式，电极压实厚度为 70-150um。

7、根据权利要求 1 所述的高倍率锂离子电池，其特征在于：所述电解液由电解质六氟磷酸锂（$LiPF_6$）或四氟硼酸锂（$LiBF_4$）与有机溶剂组成；

8、根据权利要求 7 所述的高倍率锂离子电池，其特征在于：所述有机溶剂为碳酸乙烯酯 EC、碳酸丙烯酯 PC、碳酸二甲酯 DMC、碳酸甲乙酯 EMC 以及碳酸二乙酯 DEC 中的两种或两种以上物质的混合物。

9、根据权利要求 1 所述的高倍率锂离子电池，其特征在于： 所述电解液中添加 0.1~0.5%的$[(CF_3)CHO]_3B$ 导电添加剂。

10、根据权利要求 1 所述的高倍率锂离子电池，其特征在于：所述正、负极活性物质和导电剂采用干粉混合方式进行预混。

一种高倍率锂离子电池

技术领域

本发明涉及一种高倍率锂离子电池。

背景技术

锂离子电池自1990年实现规模生产以来，以比其它二次电池（铅酸电池、镍氢电池、镍镉电池）所不能比拟的优越电性能及外型可变优势迅速占领了许多市场领域，得到了迅猛的发展。已广泛应用于手机、笔记本电脑、PDA、摄像机、数码相机、移动DVD、MP3等领域，已成为各种现代化移动通讯设备和电子设备不可缺少的部件。

但是，随着技术的更新和发展，市场对移动电子设备提出了更高的要求，例如更薄、更轻、任意形状、更高能量密度、更高功率密度。作为便携式电动工具和航模玩具以前一直使用镍镉和镍氢电池，但由于它们存在重量重、体积大、对环境不友好、有记忆效应等问题，电动工具厂商一直在寻求一种重量轻、体积小、对环境友好、无记忆效应的且能大电流放电（5-15C）的产品。

但是现有的锂离子电池的放电倍率一般只能达到1-3C电流，3C以上电流放电时基本上放不出电，而一般的电动工具要求放电倍率达到5C以上，飞行玩具却要求放电倍率达到7C以上，航模玩具更要求放电倍率达到12C以上，为此需要对的锂离子电池的倍率放电性能作进一步的改进。

发明内容

本发明的目的是为了克服上述难题，提出了一种具有大倍率放电性能的锂离子电池，使锂离子电池能应用于高倍率放电的特殊领域。

本发明的目的可以通过以下措施来达到：

这种高倍率锂离子电池，包括正负极片、隔膜、电解液以及外包装膜，其中正极是将活性物质、导电剂以及粘接剂组成的混合物涂布在金属铝箔两面上而制成，负极是将活性物质、导电剂以及粘接剂组成的混合物涂布在金属铜箔两面上而制成，其特征在于：所述正极涂布混合物中活性物质、导电剂、粘接剂的重量百分含量分别为 75~93%、1~20%、2~9%；所述负极涂布混合物中活性物质、导电剂、粘接剂的重量百分含量分别为 90~97%、0~3%、2~6%；所述隔膜为表面涂布有聚合物粘性微粒的隔离膜。

本发明的目的还可以通过如下措施达到：

所述正极活性物质为一种或一种以上锂插层氧化物的组合，如锂钴氧化物（$LiCoO_2$）、锂锰氧化物（$LiMn_2O_4$）、锂钴镍锰氧化物（$LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$）的一种物质或一种以上的组合物；导电剂为具有高电导率的导电碳黑、导电石墨、碳纤维、碳纳米管中的一种或一种以上物质，如乙炔黑、超级导电碳黑（Super P）、导电石墨（KS-6）、气相生长碳纤维（VGCF）中的一种物质或一种以上组合物；粘接剂为聚偏氟乙烯的均聚物 PVDF 或聚偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物（PVDF-HFP）。

所述负极活性物质为一种或一种以上碳素材料，如改性天然球型石墨、中间相碳微球、中间相沥青碳纤维中的一种物质或一种以上的组合物，导电剂为具有高电导率的导电碳黑、导电石墨、碳纤维、碳纳米管中的一种或一种以上物质，如超级导电碳黑（Super P）、导电石墨（SFG-6）、导电石墨（SFG-15）、气相生长碳纤维（VGCF）中的一种物质或一种以上组合物，粘接剂为水性粘接剂丁苯橡胶乳（ SBR）和羧甲基纤维素（CMC）的组合物或油性粘接剂 PVDF。

所述隔膜为 PP-PE-PP 三层隔膜或单层 PE 隔膜。

所述隔膜上聚合物粘性微粒为聚偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物（PVDF-HFP），其厚度为 0.016~0.025mm，孔率为 40~55%。

所述正负极组为叠片式或卷绕式，电极压实厚度为 70-150um。

所述电解液由电解质六氟磷酸锂（$LiPF_6$）或四氟硼酸锂（$LiBF_4$）与有机溶

剂组成；

所述有机溶剂为碳酸乙烯酯 EC、碳酸丙烯酯 PC、碳酸二甲酯 DMC、碳酸甲乙酯 EMC 以及碳酸二乙酯 DEC 中的两种或两种以上物质的混合物。

所述电解液中添加 0.1~0.2%的$[(CF_3)CHO]_3B$ 导电添加剂。

所述正、负极活性物质和导电剂采用干粉混合方式进行预混。

本发明相比现有技术具有如下优点：

1、其放电电流可以达到 5~15C 放电，大大提高了放电倍率。

2、采用该方法制作的锂离子电池 5C、7C、10C、15C 放电容量与 1C 放电容量的比值分别可达 98%、96%、90%、86%。

3、制作工艺简单，电池的安全性好。

附图说明

图 1 为本发明高倍率锂离子电池的电池外形示意图。

图 2 为本发明高倍率锂离子电池的卷绕式极片形状。

图 3 为本发明高倍率锂离子电池的卷绕式极组示意图。

图 4 为本发明高倍率锂离子电池的叠片式极片形状。

图 5 为本发明高倍率锂离子电池的叠片式极组示意图。

图 6 为本发明高倍率锂离子电池的 7C 放电曲线图。

图 7 为本发明高倍率锂离子电池的 10C 放电曲线图。

图 8 为本发明高倍率锂离子电池的 12C 放电曲线图。

注释：1 表示附粉位，2 表示固定胶纸。

具体实施方式

实施案 1

以 100~2500mAh 高倍率锂离子电池的制作过程为例加以说明，电池结构如图 1 所示，电池的制作按如下方法进行实施：

正极浆料的配制：以 N-二甲基吡咯烷酮（NMP）为溶剂，活性物质为钴酸锂（$LiCoO_2$）、导电剂为超级导电碳黑（Super P）和导电石墨（KS-6）的混合物、粘结剂为聚偏氟乙烯（PVDF），NMP 根据使用的钴酸锂的粒径大小、粒度分布等进行添加，其添加比例在 45~75%之间，本实施例所用比例为：$LiCoO_2$：Super P：KS-6：PVDF：NMP=80：7：7：6：55。首先将 $LiCoO_2$、Super P、KS-6 在惰性气体保护下进行分散混合处理，将导电剂均匀分散在 $LiCoO_2$ 颗粒表面；然后将 PVDF 加入到 NMP 中，搅拌 2-3h，将处理好的正极混合物质分次加入到上述 PVDF 的 NMP 溶液中，搅拌均匀后真空脱泡，然后将配制好的浆料涂布在集流体铝箔上，经干燥、辊压、分切后进行极耳点焊，完成正极片的制作（如图 2 所示）。

负极片制作方法与正极制作步骤一致。以 H_2O 为溶剂，活性物质为中间相碳微球 CMS，导电剂为超级导电碳黑（Super P）和导电石墨（SFG-6）的混合物，粘接剂为 SBR 与 CMC 的混合物，水的用量根据使用的石墨粒径大小、粒度分布等进行添加，其添加比例在 110~170 之间，本实施例所用比例为：CMS：Super P：SFG-6：SBR：CMC：H_2O=94：1：1：2：2：130。首先将 CMS、Super P、SFG-6 在惰性气体保护下进行分散混合处理，将导电剂均匀分散在 CMS 颗粒表面；然后将 CMC 加入到 H_2O 中，搅拌 2-3h，将处理好的负极混合物质分次加入到上述 CMC 的 H_2O 溶液中，搅拌均匀后加入 SBR，再搅拌均匀后真空脱泡，然后将配制好的浆料涂布在集流体铜箔上，经干燥、辊压、分切后进行极耳点焊，完成负极片的制作（如图 2 所示）。

电解液配制，锂盐为六氟磷锂 $LiPF_6$,溶剂为重量比为 EC：DMC：EMC=1：

1：1 的混合液，往其中添加 0.5%的$[(CF_3)CHO]_3B$ 的导电添加剂，用磁力搅拌机搅拌均匀。

将分切好后的正、负极片和处理后的隔膜卷绕成极组（如图 3 所示意），注入上述高电导率电解液并进行封口，完成电池制作（见图 1）。

制作高功率锂离子电池的具体流程为：配料 → 涂布 → 辊压→制片卷绕 →入壳 → 注液 → 化成 → 分容

实施案 2

其正、负极片、隔膜纸、电解液的配制方法与实施案 1 中一致，但正、负极片的形状与组装方式与实施案 1 不一致，实施案 1 中按卷绕方式进行，实施案 2 按叠片方式进行；按实施案 1 方式涂布好极片，将极片使用冲片机冲切为附图 4 所示形状，按正极、隔膜、负极、隔膜、正极、隔膜、负极顺序层叠组合成极组（如图 5 所示意），注入电解液并进行封口，完成电池制作（见图 1）。

实施案 3

本实施案例的隔膜纸与电解液的制作方法与实施例 1 一致。

正极浆料的配制。以 N-二甲基吡咯烷酮（NMP）为溶剂，活性物质为钴酸锂（$LiCoO_2$）与锰酸锂（$LiMn_2O_4$）的混合物、导电剂为超级导电碳黑（Super P）、导电石墨（KS-6）和气相生长碳纤维（VGCF）的混合物、粘结剂为聚偏氟乙烯（PVDF），NMP 根据使用的钴酸锂的粒径大小、粒度分布等进行添加，其添加比例在 45~75%之间，本实施例所用比例为：$LiCoO_2$：$LiMn_2O_4$：Super P：KS-6：VGCF：PVDF：NMP=48：40：4：2：2：4：55。首先将 $LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、Super P、KS-6、VGCF 在惰性气体保护下进行分散混合处理，将导电剂均匀分散在 $LiCoO_2$ 颗粒表面；然后将 PVDF 加入到 NMP 中，搅拌 2-3h，将处理好的

正极混合物质分次加入到上述 PVDF 的 NMP 溶液中，搅拌均匀后真空脱泡，然后将配制好的浆料涂布在集流体铝箔上，经干燥、辊压、分切后进行极耳点焊，完成正极片的制作（如图 2 所示）。

负极片制作方法与正极制作步骤一致。以 H_2O 为溶剂，活性物质为中间相沥青基碳纤维（MCF），导电剂为气相生长碳纤维（VGCF），粘接剂为 SBR 与 CMC 的混合物，水的用量根据使用的石墨粒径大小、粒度分布等进行添加，其添加比例在 110~170 之间，本实施例所用比例为：MCF：VGCF：SBR：CMC：H_2O=93：2：3：2：120。首先将 MCF、VGCF 在惰性气体保护下进行分散混合处理，将导电剂均匀分散在 MCF 表面；然后将 CMC 加入到 H_2O 中，搅拌 2-3h，将处理好的负极混合物质分次加入到上述 CMC 的 H_2O 溶液中，搅拌均匀后加入 SBR，再搅拌均匀后真空脱泡，然后将配制好的浆料涂布在集流体铜箔上，经干燥、辊压、分切后进行极耳点焊，完成负极片的制作（如图 2 所示）。

将分切好后的正、负极片通过隔膜卷绕成极组（如图 3 所示意），注入电解液并进行封口，完成电池制作（见图 1）。

实施案 4

正极浆料的配制。以 N-二甲基吡咯烷酮（NMP）为溶剂，活性物质为钴酸锂（$LiCoO_2$）、导电剂为超级导电碳黑（Super P）和气相生长碳纤维（VGCF）的混合物、粘结剂为聚偏氟乙烯（PVDF），NMP 根据使用的钴酸锂的粒径大小、粒度分布等进行添加，其添加比例在 45~75%之间，本实施例所用比例为：$LiCoO_2$：Super P：VGCF：PVDF：NMP=90：3：2：5：55。首先将 $LiCoO_2$、Super P、VGCF 在惰性气体保护下进行分散混合处理，将导电剂均匀分散在 $LiCoO_2$ 颗粒表面；然后将 PVDF 加入到 NMP 中，搅拌 2-3h，将处理好的正极混合物质分次加入到上述 PVDF 的 NMP 溶液中，搅拌均匀后真空脱泡，然后将

配制好的浆料涂布在集流体铝箔上，经干燥、辊压、分切后进行极耳点焊，完成正极片的制作（如图 2 所示）。

负极片制作方法与正极制作步骤一致。以 H_2O 为溶剂，活性物质为中间相碳微球 CMS，导电剂为气相生长碳纤维（VGCF）与导电石墨（SFG-15）的混合物，粘接剂为 SBR 与 CMC 的混合物，水的用量根据使用的石墨粒径大小、粒度分布等进行添加，其添加比例在 110~170 之间，本实施例所用比例为：CMS：VGCF：SFG-15：SBR：CMC：H_20=92：1：2：3：2：130。首先将 CMS、VGCF、SFG-15 在惰性气体保护下进行分散混合处理，将导电剂均匀分散在 CMS 表面；然后将 CMC 加入到 H_2O 中，搅拌 2-3h，将处理好的负极混合物质分次加入到上述 CMC 的 H_2O 溶液中，搅拌均匀后加入 SBR，再搅拌均匀后真空脱泡，然后将配制好的浆料涂布在集流体铜箔上，经干燥、辊压、分切后进行极耳点焊，完成负极片的制作（如图 2 所示），

将分切好后的正、负极片通过隔膜纸进行卷绕后组合成电池（如图 3 所示意），注入电解液并进行封口，完成电池制作（见图 1）。

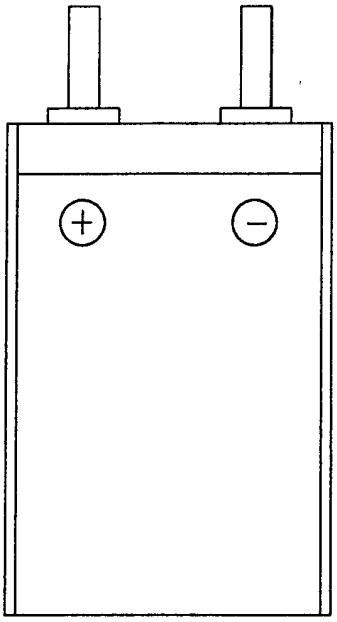


图1

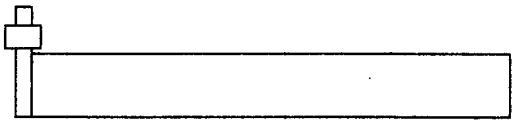


图2

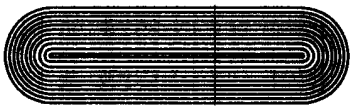


图3

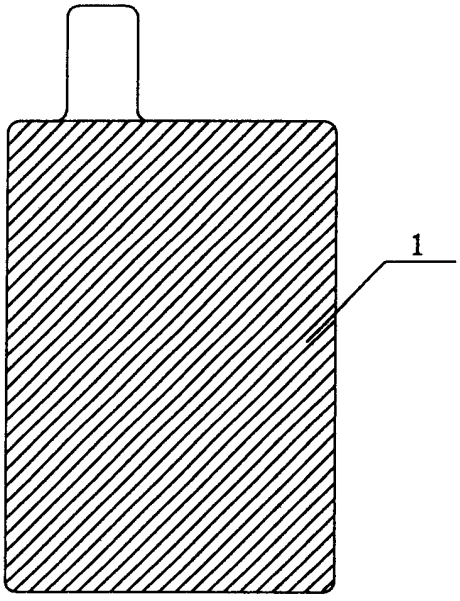


图4

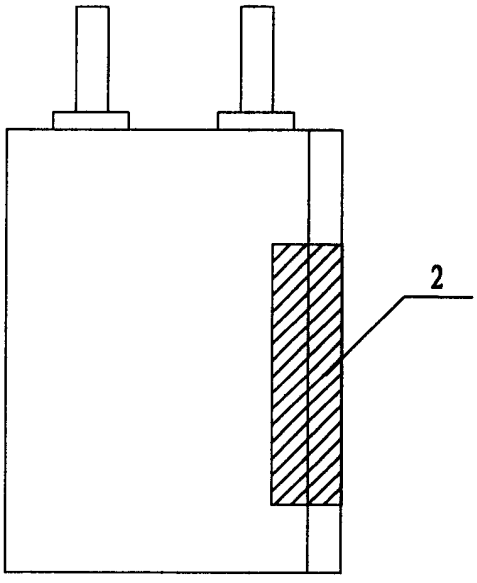


图5

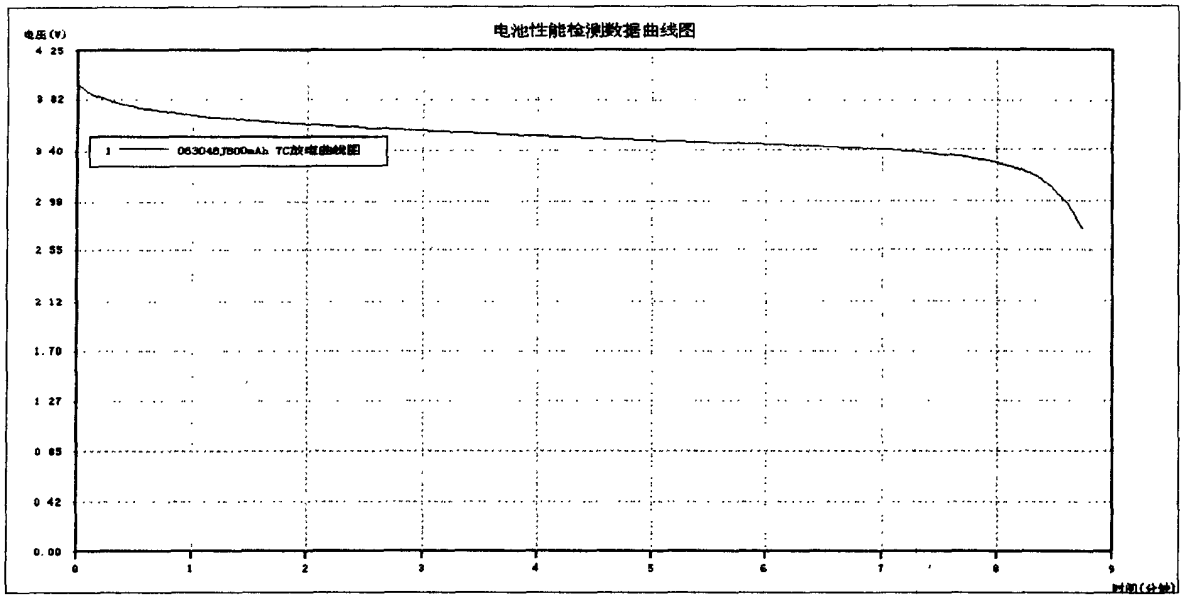

电池性能检测数据曲线图
电压(V)
4.25
3.82
3.40
2.98
2.55
2.12
1.70
1.27
0.85
0.42
0.00
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
时间(分钟)

图 6

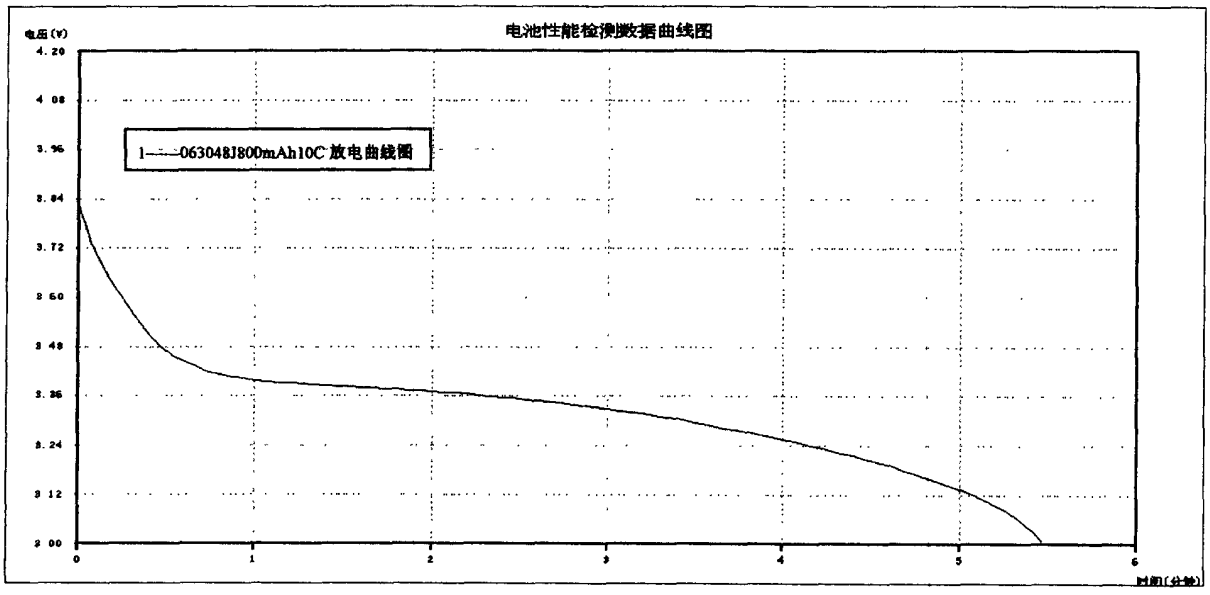

电池性能检测数据曲线图
电压(V)
4.20
4.08
3.96
3.84
3.72
3.60
3.48
3.36
3.24
3.12
3.00
1——063048J800mAh10C 放电曲线图
0
1
2
3
4
5
6
时间(分钟)

图 7

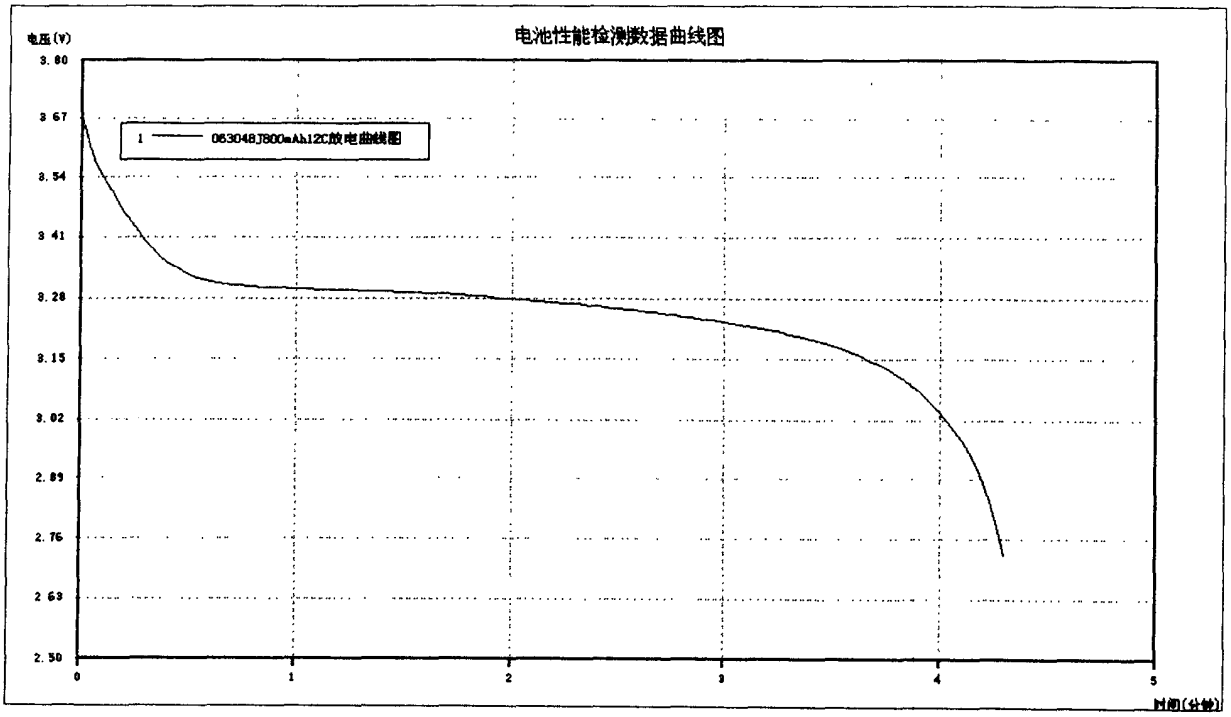

电池性能检测数据曲线图
电压(V)
3.80
3.67
3.54
3.41
3.28
3.15
3.02
2.89
2.76
2.63
2.50
1 063048J800mAh12C放电曲线图
0
1
2
3
4
5
时间(分钟)

图 8