

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 10/38

H01M 10/40



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03103954.5

[43] 公开日 2004 年 8 月 18 日

[11] 公开号 CN 1521882A

[22] 申请日 2003.2.15 [21] 申请号 03103954.5

[71] 申请人 比亚迪股份有限公司

地址 518119 广东省深圳市龙岗区葵涌镇延安路比亚迪工业园

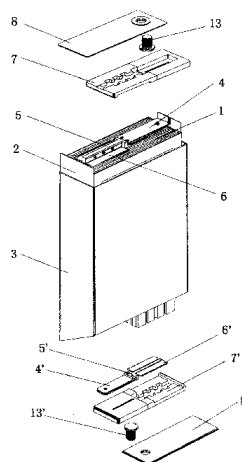
[72] 发明人 沈 晞 朱建华 王传福 董俊卿

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称 锂离子二次电池

[57] 摘要

一种锂离子二次电池，其包括正极、负极、电解液和隔膜。该电池极芯由插入袋式隔膜套的正、负极片层叠而成，并由上下端开口盒式结构的夹紧具夹紧形成极芯体。正、负极集流体采用螺钉紧固或铆钉铆合的方式形成集电结构，并通过特定的连接部件与电池的上下盖板相连。极芯体与电池壳及电池盖板紧密配合从而形成一极芯牢固的电池体。该锂离子二次电池，具有安全性能高、高倍率放电特性优良、生产工艺简便等突出优点，适用于高容量、高功率的应用场合如电动汽车动力电池等。



1、一种锂离子二次电池，主要包括：正、负极片，隔膜，电解液及电池壳，由正极片、隔膜和负极片层叠排布形成层叠式极芯由夹紧具固定收纳于电池壳，其特征在于：该夹紧具为上下端开口的盒式结构，通过单侧边螺钉紧固方式夹紧极芯。

2、如权利要求1所述的锂离子二次电池，其特征在于：所述夹紧具两端均有突出部位，其突出高度与夹紧具侧壁高度之和等于电池高度减去其上下盖板厚度。

3、如权利要求1或2所述的锂离子二次电池，其特征在于：所述夹紧具由不锈钢板或铜板或铝板材质制成，外侧壁打有凹印痕。

4、如权利要求1所述的锂离子二次电池，其特征在于：所述隔膜为单边开口袋式隔膜套，层叠排布的正、负极极片至少其中之一极的极片插入该袋式隔膜套中并形成层叠式极芯。

5、如权利要求1所述的锂离子二次电池，其特征在于：所述锂离子二次电池两端各包括一集电部件，该集电部件包括连接块、夹片及连接片，夹片是沿极片重叠方向将电池的正、负电极集流体夹紧在连接块侧壁上的并通过连接片与电池极柱相连导通。

6、根据权利要求5所述的锂离子二次电池，其特征在于：所述正、负电极集流体、连接块、夹片、连接片与电池极柱之间是通过螺钉紧固或铆钉铆合或螺钉紧固加焊接或铆钉铆合加焊接的方式连接为一体。

7、根据权利要求5所述的锂离子二次电池，其特征在于：所述连接片是由多层金属箔重叠而成的软性连接片。

8、根据权利要求1所述的锂离子二次电池，其特征在于：所述正极活性物质选自通式为： $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ （其中， $0.9 \leq x \leq 1.1$ ， $0 \leq y \leq 1.0$ ）、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_2$ （其中，B为过渡金属， $0.9 \leq x \leq 1.1$ ， $0 \leq y \leq 1.0$ ）的锂与过渡金属的层状复合氧化物。

9、根据权利要求1所述的锂离子二次电池，其特征在于：所述负极活性物质选自为天然石墨、人造石墨、中间相碳微球、中间相碳纤维，属于能够使锂离子反复嵌入和脱嵌的石墨化碳系材料。

10、根据权利要求1所述的锂离子二次电池，其特征在于：所述电解液

为含有锂盐的链状酸酯和环状酸酯的混合溶液，其中锂盐包括高氟酸锂、六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、氟铝酸锂、卤化锂、氟烷基氟氧磷酸锂及氟烷基磺酸锂之一或其混合物；链状酸酯包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸乙丙酯、碳酸二苯酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷以及其它含氟、含硫或含不饱和键的链状有机酯类其中之一或其混合物；环状酸酯包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸亚乙烯酯、 $\gamma$ -丁内酯、磺内酯以及其它含氟、含硫或含不饱和键的环状有机酯类其中之一或其混合物。

## 锂离子二次电池

### 【技术领域】

本发明涉及二次电池，特别是关于一种具有高安全性能、优越的高倍率放电特性和循环特性的锂离子动力电池。

### 【背景技术】

随着各种便携式电子产品的广泛使用，锂离子二次电池以其诸多优越的性能如电压高、比能量大、自放电小以及无记忆效应等备受青睐。在民用领域，容量数百至数千毫安时、中低功率输出的锂离子二次电池已经成功实现商品化，全世界总产量已达每年5亿只左右。近来，高容量、高功率输出的锂离子电池也已开始研究，其应用方向主要是电动汽车动力电池、航空航天飞行器电源以及工业和家用贮能体系。符合这些应用要求的锂离子电池必须具备以下特点：（1）安全可靠（2）容量高（3）高倍率放电特性和循环特性优良。

目前，锂离子二次电池普遍采用卷绕式结构。对于中小容量的电池，其制造工艺非常简便。但对于高容量的电动汽车动力电池，如采用卷绕式结构，其极片长达十几米甚至几十米，卷绕难度极高。而且，该结构散热面积小，不利于电池内部热量的排散，影响了电池的高倍率放电特性。故在经常需要以较大电流充放电的场合中也不宜采用卷绕式结构的电池。在CN 2433736Y中公开了一种锂离子二次电池，其方形电池极片由隔膜相隔而层叠排布，电池极片两端由不锈钢板或铜板或镍板联接和固定。此结构电池虽改善了上述难题，但为使极片与隔膜在电池加工过程中保持正确的位置，并以正确的程序放置时在生产中较为复杂，且费用很高。一旦隔膜错位，将导致短路，必将影响电池的安全性能。而且对电池极芯采用两端联接和固定，大大减少了电池内部的有效空间，势必影响电池的容量。同时此极芯固定装置很难固定于电池壳内，这样在振动较大的场合使用，将给电池的安全性带来很大的威胁。这是高容量的动力电池不能允许的。

此外，与其它二次电池相比，锂离子电池的内阻较高，因此在高倍率放电时电压急剧下降，放电时间大大缩短，电池容量大幅降低。而常规电极的

低通导能力是造成锂离子二次电池内阻偏高的主要原因之一。目前,大多数商品锂离子二次电池均采用单个或多个极耳作为电流引出方式,但是这样电流的导出和引入局限在有限的几个焊接点上,通导能力较低,且电池充放电过程中的电流分布不够均匀。因此,高容量、高倍率放电特性和循环特性优良的动力电池不易采用此种电流引出方式。

更为重要的是在大容量电池设计中,如动力电池,其安全性能是必须考虑的首要因素。在常见的锂离子二次电池中,用作电流引出的极耳是以焊接方式连接到正负极盖板上。电池在跌落、振荡过程中,极芯极易发生窜动,致使正负极片发生形变,造成电池内部短路。同时,受力部位集中在极耳的焊接点上,易使焊点脱落,从而引发一系列安全问题。因此,必须在设计上采取有效的措施以杜绝此类安全隐患。

#### 【发明内容】

本发明的目的是要改善现有技术锂离子二次电池内阻较大,高倍率放电性能及安全性能差的问题,从而提供一种具有高安全性能、高倍率放电特性和循环特性优良、生产工艺简便等突出优点的锂离子动力电池。

本发明的目的是通过下列技术方案实现的:

一种锂离子二次电池,主要包括:正、负极片,隔膜,电解液及电池壳,由正极片、隔膜和负极片层叠排布形成层叠式极芯由夹紧具固定收纳于电池壳,该夹紧具为上下端开口的盒式结构,通过单侧边螺钉紧固方式夹紧极芯。

其中所述夹紧具进一步改进为两端均有突出部位,突出高度与夹紧具侧壁高度之和等于电池高度减去其上下盖板厚度。

所述夹紧具还可以进一步改进为由不锈钢板或铜板或铝板材材质制成,外侧壁打有凹印痕。

所述隔膜进一步改进为单边开口袋式隔膜套,层叠排布的正、负极极片至少其中之一极的极片插入该袋式隔膜套中并形成层叠式极芯。

所述锂离子二次电池上下两端各包括一集电部件,该集电部件包括连接块、夹片及连接片,夹片是沿极片重叠方向将电池的正、负极集流体夹紧在连接块侧壁上并通过连接片与电池极柱相连导通。

所述正、负极集流体、连接块、夹片、连接片与电池极柱之间是通过螺钉紧固或铆钉铆合或螺钉紧固加焊接或铆钉铆合加焊接的方式连接为一体。

所述连接片进一步改进为由多层金属箔重叠而成的软性连接片。

本发明锂离子二次电池的正极含有一种锂与过渡金属的层状复合氧化物，它们是具有特定结构的活性物质，可以与锂离子进行可逆的反应。此类活性物质材料的实例包括： $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ （其中， $0.9 \leq x \leq 1.1$ ， $0 \leq y \leq 1.0$ ）、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{B}_y\text{O}_2$ （其中，B为过渡金属， $0.9 \leq x \leq 1.1$ ， $0 \leq y \leq 1.0$ ）。并且正极还含有金属材质的电极集流体（通常均为铝箔）、碳系材料导电剂以及将正极材料粘结到电极集流体上的粘合剂，碳系材料导电剂的实例包括炭黑、碳纤维和石墨，粘合剂的实例包括含氟树脂和聚烯烃化合物如PVDF、PTFE、VDF-HFP-TFE共聚物与SBR。

本发明锂离子二次电池的负极活性物质为能够使锂离子反复嵌入和脱嵌的碳系材料，其实例包括天然石墨、人造石墨、中间相碳微球（MCMB）、中间相碳纤维（MCF）。并且负极还含有金属材质的电极集流体（通常均为铜箔）以及将负极材料粘结到电极集流体上的粘合剂，粘合剂的实例包括含氟树脂和聚烯烃化合物如PVDF、PTFE、VDF-HFP-TFE共聚物与SBR。

本发明锂离子二次电池的电解液为含有锂盐的链状酸酯和环状酸酯的混合溶液。锂盐的实例包括高氯酸锂（ $\text{LiClO}_4$ ）、六氟磷酸锂（ $\text{LiPF}_6$ ）、四氟硼酸锂（ $\text{LiBF}_4$ ）、氯铝酸锂、卤化锂、氟烷基氟氧磷酸锂及氟烷基磺酸锂，可以使用其中之一或其混合物。链状酸酯的实例包括碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸乙丙酯（EPC）、碳酸二苯酯（DPC）、乙酸甲酯（MA）、乙酸乙酯（EA）、丙酸乙酯（PA）、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷以及其它含氟、含硫或含不饱和键的链状有机酯类，可以使用其中之一或其混合物。环状酸酯的实例包括碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）、碳酸亚乙烯酯（VC）、 $\gamma$ -丁内酯（ $\gamma$ -BL）、磺内酯以及其它含氟、含硫或含不饱和键的环状有机酯类，可以使用其中之一或其混合物。

本发明锂离子二次电池的优点在于：该电池内阻较低，具有优良的高倍率放电性能，大电流放电时的温度上升也不明显，同时安全性能良好。此种结构制作的电池，适用于高容量、高功率输出的应用场合，尤其适用于汽车用动力电池。

下面参照附图结合实施例对本发明作进一步的描述。

#### 【附图说明】

图1为本发明锂离子二次电池的结构示意图。

图2为本发明锂离子二次电池的电池极片示意图。

图3为本发明锂离子二次电池的夹紧具结构图。

图4为本发明锂离子二次电池的极芯体与电池壳及电池盖板的配合示意图。

标号的说明如下：

|         |         |       |      |
|---------|---------|-------|------|
| 1       | 层叠式电池极芯 | 2     | 夹紧具  |
| 3       | 电池壳     | 4, 4' | 连接片  |
| 5, 5'   | 连接块     | 6, 6' | 夹片   |
| 7, 7'   | 隔圈      | 8, 8' | 电池盖板 |
| 9       | 袋式隔膜套   | 10    | 极片   |
| 11      | 电极集流体   | 12    | 突出部位 |
| 13, 13' | 极柱      |       |      |

#### 【具体实施方式】

请参考图1，本发明锂离子二次电池，其包括一层叠式电池极芯1，一夹紧具2，一电池壳3，上下端各一连接片4，4'，各一连接块5，5'，各一夹片6，6'，各一隔圈7，7'，各一电池盖板8，8'，各一极柱13，13'。

请参考图2，本发明锂离子二次电池通过袋式隔膜套9形成层叠式电池极芯1，即通过将正、负极片10至少其中之一极插入袋式隔膜套9中并层叠放置。这样就可以将原本很长的极片分成若干个小片，从而大大降低电池装配难度。该袋式隔膜套9是通过高温熔接隔膜周边方式形成单边开口袋式结构的。极片10由开口边插入，电极集流体11露在外面，袋式隔膜套9的其它周边熔接牢固，完全地隔离了电池正、负极片10。因此，袋式隔膜套9的优越性在于：（1）生产工艺简单易行；（2）可以有效地防止电池内部短路，提高安全性能。另外，方型叠层式结构增加了散热面积，有利于提高电池的高倍率放电特性。

请参考图3，该夹紧具2为上下端开口的盒式结构，用于夹紧上述层叠式极芯1，该夹紧具2由不锈钢板或铜板或铝板材质制成，外侧壁打有凹印痕，通过单侧边螺钉紧固方式夹紧极芯。这样不仅能有效地防止极芯的窜动，避免正负极片在电池跌落、振荡过程中发生形变而造成电池内部短路，而且盒式单边紧固的方式有效地节省了电池的內部有效空间，为电池的大容量提供便利。与此同时，夹紧具两侧均有突出部位12，在电池装配中（请参考图4），上下两电池盖板8，8'与电池壳3焊接的同时，两端的突出部位12顶

在电池盖板 8, 8' 的两侧, 使整个极芯体不能上下窜动, 同时夹紧具外壁与电池壳内壁紧密配合从而形成一具有牢固极芯的电池体。

连接片 4, 4' 是由多层金属箔重叠而成的软性连接片, 在导电性能及柔韧性上均优于常用的其他方式。这样结构的电池在震动较大的环境下使用时, 电池集电结构各部位受力得到进一步分散。连接片连接点处几乎不受力的作用, 不易脱落, 极大的提高了电池的安全性能。

在本发明中, 所述锂离子二次电池两端的正、负电极集流体分别通过夹片 6, 6' 沿极片重叠方向夹紧在连接块 5, 5' 的侧壁上, 并以焊接加螺钉紧固或焊接加铆钉铆合的方式连接为一体, 从而形成集电结构。连接块 5, 5' 为铝或铜材质的 T 型结构, 该种连接块的受力面决定了其不受正、负极集流体强度的影响, 而且工艺简单, 既充分地保证了充放电过程中电流的均匀分布, 又有效地消除了接触电阻的影响, 使电池内阻大大降低。

本发明锂离子二次电池的正极片的制备过程: 将 PVDF 溶解在 NMP 中, 将  $\text{LiCoO}_2$  和乙炔黑加入该溶液中, 充分混合制成浆料, 其组成为  $\text{LiCoO}_2$ : 乙炔黑: PVDF = 92: 4: 4。将该浆料均匀地涂布在  $20\mu\text{m}$  的铝箔两侧, 于  $120^\circ\text{C}$  下干燥 3 小时。压延后得到大小为  $220\times 120\text{mm}^2$ , 厚度为  $160\mu\text{m}$  的正极片。再将正极片端缘的敷料层刮去, 露出宽 20 mm 的铝箔。

本发明锂离子二次电池的负极片的制备过程: 将 PVDF 溶解在 NMP 中, 将人造石墨加入该溶液中, 充分混合制成浆料, 其组成为人造石墨: PVDF = 95: 5。再将该浆料均匀地涂布在  $20\mu\text{m}$  的铜箔两侧, 于  $120^\circ\text{C}$  下干燥 3 小时。压延后得到大小为  $220\times 120\text{mm}^2$ , 厚度为  $160\mu\text{m}$  的负极片。再将此负极片端缘的敷料层刮去, 露出宽 20 mm 的铜箔。

本发明锂离子二次电池的组装方法是将上述的正、负极片分别装入以  $40\mu\text{m}$  厚的微孔性聚丙烯材料制成的袋式隔膜袋中, 层叠放置整齐并由夹紧具 2 夹紧制成电池极芯体。此时极芯体两端分别露出铝箔和铜箔的正、负电极集流体, 沿极片重叠方向分别对电池的正、负电极集流体用螺钉及夹片紧固于上下连接块上以形成正、负两极的集电结构。将电池极芯体套进电池壳, 两端分别装配电池连接片 4, 4'、隔圈 7, 7'、盖板 8, 8' 等配件后把电池盖板焊接在电池壳端口。极芯体外壁与电池壳内壁紧密配合, 极芯体上夹紧具两端的突出部位顶在电池盖板两侧。当装配好电池后, 将  $\text{LiPF}_6$  按  $1\text{mol}/\text{dm}^3$  的浓度溶解在  $\text{EC}/\text{DEC} = 1: 1$  的混合溶剂中所形成的电解液注入电池壳中,

密封，制成100Ah方型层叠式锂离子动力电池。

### 电池特性测试

#### 【放电性能】

将按上述方法制成的方型锂离子动力电池以20A的恒定电流充电至4.1V，在电压升至4.1V后以恒定电压充电，截至电流0.5A；再以20A的恒定电流放电，截至电压3.0V。测量初始容量和电池内阻。

#### 【负荷特性】

将按上述方法制成的方型锂离子二次电池以20A的恒定电流充电至4.1V，在电压升至4.1V后以恒定电压充电，截至电流0.5A；再以100A的恒定电流放电，截至电压3.0V。测定在高负荷条件下的容量维持率和放电时温度上升的幅度。

#### 【安全特性】

跌落测试：将按上述方法制成的方型锂离子动力电池以20A的恒定电流充电至4.1V，在电压升至4.1V后以恒定电压充电，截至电流0.5A；测量跌落前电池的内阻和电压；然后将电池以其中一个面水平地从高度为1m的跌落平台自由跌落至混凝土地面上，每六个面分别向下水平自由跌落一次为1个循环，每跌落一个循环后分别测量电池的内阻和电压，同时在跌落过程中仔细观察电池有无漏液、发热、冒烟及爆炸等现象发生；先后共跌落3个循环。

以上试验的结果如下表所示。

锂离子二次电池性能测试结果

|     | 结构类型 | 初始放电容量 (Ah) | 电池内阻 (mΩ) | 100A/20A 放电容量维持率 (%) | 100A 放电时温升 (°C) | 跌落前后 电池内阻、电压有无变化 | 跌落前后 电池有无漏液、发热冒烟、爆炸 |
|-----|------|-------------|-----------|----------------------|-----------------|------------------|---------------------|
| 实施例 | 方型层叠 | 102         | 2.3       | 93.2                 | 1.5             | 无                | 无                   |

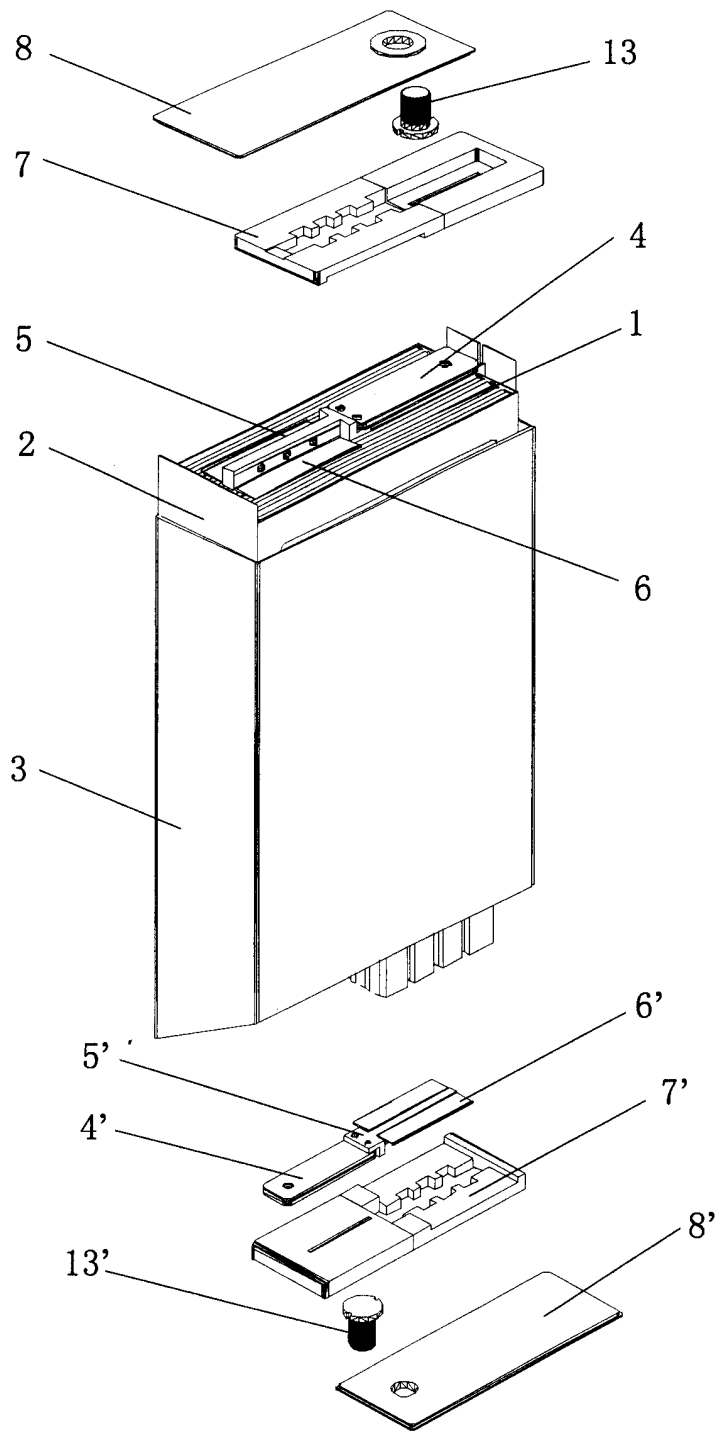


图 1

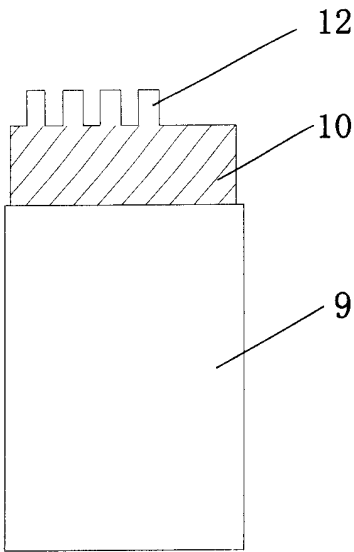


图 2

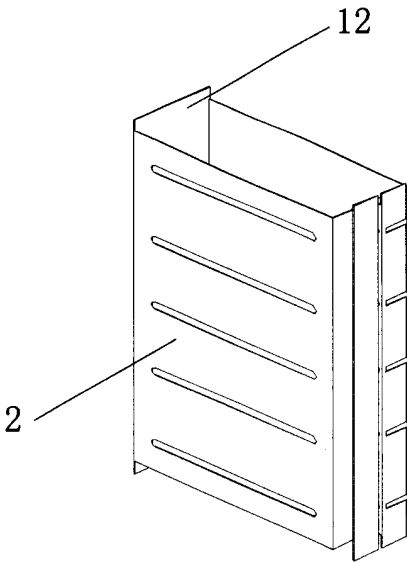


图 3

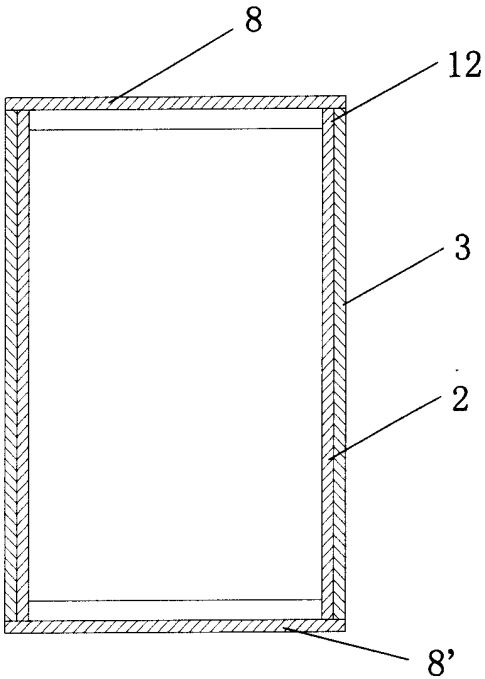


图 4