



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108511684 A

(43)申请公布日 2018.09.07

(21)申请号 201810287976.X

(22)申请日 2018.03.30

(71)申请人 北京国能电池科技股份有限公司

地址 102488 北京市房山区城关街道顾八路1区6号1幢、2幢

(72)发明人 苏凯 乔乔 陆文宁

(74)专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理
事务所(普通合伙) 11371

代理人 王宏

(51)Int.Cl.

H01M 4/131(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 10/058(2010.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

锂离子电池三元正极材料、正极片、软包锂离子电池及其驱动的装置和制备方法

(57)摘要

本发明涉及软包锂离子电池领域,具体而言,提供了一种锂离子电池三元正极材料、正极片、软包锂离子电池及其驱动的装置和制备方法。该锂离子电池三元正极材料中NCA,正极粘结剂和正极导电剂的配比合理,正极粘结剂和正极导电剂的含量比例低,在保证锂离子电池三元正极材料性能稳定的同时,提高了NCA的含量比例,进而锂离子电池三元正极材料具有能量密度高,循环性能好,稳定性好并且成本低的优点。本发明提供的软包锂离子电池应用上述正极材料,具有容量高,能量密度高和安全性能高的优点。本发明提供上述软包锂离子电池驱动的装置。本发明提供的制备上述软包锂离子电池的制备方法。

1. 一种锂离子电池三元正极材料,其特征在于,原料按照重量份数计包括93-97份NCA, 1-3份正极粘结剂和1-3份正极导电剂;

所述NCA的化学式为 $\text{LiNi}_{1-0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池三元正极材料,其特征在于,正极材料按照重量份数计包括95-97份NCA, 1-1.5份正极粘结剂和1.5-2.5份正极导电剂。

3. 根据权利要求1或2所述的锂离子电池三元正极材料,其特征在于,所述正极粘结剂包括PVDF, 聚偏二氟乙烯-六氟丙烯, 聚四氟乙烯或丙烯酸;

优选地,所述正极导电剂包括碳纳米管、导电炭黑或石墨烯中的一种或多种。

4. 一种锂离子电池正极片,其特征在于,包括权利要求1-3任一项所述的锂离子电池三元正极材料。

5. 一种软包锂离子电池,其特征在于,包括权利要求1-3任一项所述的锂离子电池三元正极材料或者权利要求4所述的锂离子电池正极片。

6. 根据权利要求5所述的软包锂离子电池,其特征在于,所述软包锂离子电池还包括负极材料,所述负极材料包括负极活性物质, 负极粘结剂和负极导电剂;

优选地,所述负极材料按照重量份数计包括94-96份负极活性物质, 1-8份负极粘结剂和0.5-2份负极导电剂;

优选地,所述负极材料按照重量份数计包括94-95份负极活性物质, 1-5份负极粘结剂和1-2份负极导电剂。

7. 根据权利要求5所述的软包锂离子电池,其特征在于,所述负极活性物质包括石墨;

优选地,所述负极导电剂包括碳纳米管、导电炭黑或石墨烯中的一种或多种;

优选地,所述石墨包括天然石墨或人造石墨。

8. 根据权利要求6所述的软包锂离子电池,其特征在于,所述负极粘结剂包括CMC和/或SBR;

优选地,所述负极粘结剂按照重量份数计包括0.5-2份CMC和0.5-6份SBR;

优选地,所述负极粘结剂按照重量份数计包括1-2份CMC和0.5-4份SBR。

9. 一种权利要求5-8任一项所述的软包锂离子电池的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(a) 分别将正极材料和负极材料分别涂覆于正极集流体和负极集流体的正反两侧,然后进行干燥、辊压、裁切成所需合适尺寸的正极片和负极片;

(b) 将经烘烤后的正极片、隔离膜、负极片以叠片形式制成电芯,其中负极片较正极片多一片;

(c) 用经冲坑后的铝塑膜将叠好的电芯包膜,一侧不封口,另一侧和上一侧封口,经一定时间烘烤后,经不封口一侧向电芯内注入适量电解液;

(d) 经化成,老化,抽气后再将未封口一侧热封,即得所述锂离子电池。

10. 一种由权利要求5-8任一项所述的软包锂离子电池驱动的装置。

锂离子电池三元正极材料、正极片、软包锂离子电池及其驱动的装置和制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及软包锂离子电池领域,具体而言,涉及一种锂离子电池三元正极材料、正极片、软包锂离子电池及其驱动的装置和制备方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池是一种二次电池,即充电电池,它主要依靠锂离子在正极和负极之间脱嵌来工作。在充放电过程中, Li^+ 在两个电极之间往返嵌入和脱出:充电时, Li^+ 从正极脱出,经过电解质嵌入负极,负极处于富锂状态;放电时则相反。电池一般采用含有锂元素的材料作为电池正极,是现代高性能电池的代表。

[0003] 高镍系正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCA) 是由多元过渡金属固溶体演化出来的,兼具 LiNiO_2 和 LiCoO_2 两者的优点,同时掺入少量的Al元素来稳定结构。镍、钴和铝三种金属元素在三元正极材料中起到的作用不同,镍是活性物质,具有电化学活性,镍的含量越高,表面材料的比容量发挥的较高,但是镍含量过高会引起镍离子与锂离子的严重混排。目前NCA作为原料制备的正极材料性能不稳定同时研发成本高,应用范围小,不能广泛应用来满足各类需求。所以在保证正极材料及其制备的电池性能的前提下,提供高能量密度,性能优异且高安全性能的正极材料和锂离子电池具有重要意义。

[0004] 有鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0005] 本发明的第一目的在于提供一种锂离子电池三元正极材料,本发明的第二目的在于提供一种锂离子电池正极片,本发明的第三目的在于提供一种软包锂离子电池,本发明的第四目的在于提供上述软包锂离子电池的制备方法,本发明的第五目的在于提供上述软包锂离子电池驱动的装置,以缓解现有技术中缺少一种能量密度高,性能好同时成本低又安全性高的正极材料和软包锂离子电池的技术问题。

[0006] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0007] 本发明提供一种锂离子电池正极材料,原料按照重量份数计包括93-97 份NCA,1-3份正极粘结剂和1-3份正极导电剂;

[0008] 所述NCA的化学式为 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0009] 进一步地,正极材料按照重量份数计包括95-97份NCA,1-1.5份正极粘结剂和1.5-2.5份正极导电剂。

[0010] 进一步地,所述正极粘结剂包括PVDF,聚偏二氟乙烯-六氟丙烯,聚四氟乙烯或丙烯酸;

[0011] 优选地,所述正极导电剂包括碳纳米管、导电炭黑或石墨烯中的一种或多种。

[0012] 本发明提供一种锂离子电池正极片,包括上述的锂离子电池三元正极材料。

[0013] 本发明提供一种软包锂离子电池,包括上述的锂离子电池三元正极材料或者锂离子

子电池正极片。

[0014] 进一步地,所述软包锂离子电池还包括负极材料,所述负极材料包括负极活性物质,负极粘结剂和负极导电剂;

[0015] 优选地,所述负极材料按照重量份数计包括94-96份负极活性物质,1-8 份负极粘结剂和0.5-2份负极导电剂;

[0016] 优选地,所述负极材料按照重量份数计包括94-95份负极活性物质,1-5 份负极粘结剂和1-2份负极导电剂。

[0017] 进一步地,所述负极活性物质包括石墨;

[0018] 优选地,所述负极导电剂包括碳纳米管、导电炭黑或石墨烯中的一种或多种;

[0019] 优选地,所述石墨包括天然石墨或人造石墨。

[0020] 进一步地,所述负极粘结剂包括CMC和/或SBR;

[0021] 优选地,所述负极粘结剂按照重量份数计包括0.5-2份CMC和0.5-6 份SBR;

[0022] 优选地,所述负极粘结剂按照重量份数计包括1-2份CMC和0.5-4份 SBR。

[0023] 本发明又提供一种上述的软包锂离子电池的制备方法,包括以下步骤:

[0024] (a) 分别将正极材料和负极材料分别涂覆于正极集流体和负极集流体的正反两侧,然后进行干燥、辊压、裁切成所需合适尺寸的正极片和负极片;

[0025] (b) 将经烘烤后的正极片、隔离膜、负极片以叠片形式制成电芯,其中负极片较正极片多一片;

[0026] (c) 用经冲坑后的铝塑膜将叠好的电芯包膜,一侧不封口,另一侧和上一侧封口,经一定时间烘烤后,经不封口一侧向电芯内注入适量电解液;

[0027] (d) 经化成,老化,抽气后再将未封口一侧热封,即得所述锂离子电池。

[0028] 本发明提供一种由上述的软包锂离子电池驱动的装置。

[0029] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0030] 本发明提供的锂离子电池三元正极材料包含NCA,正极粘结剂和正极导电剂。该锂离子电池三元正极材料中NCA,正极粘结剂和正极导电剂的配比合理,正极粘结剂和正极导电剂的含量比例低,在保证锂离子电池三元正极材料性能稳定的同时,提高了NCA的含量比例,进而锂离子电池三元正极材料具有能量密度高,循环性能好并且稳定性好的优点。

[0031] 本发明提供的锂离子电池正极片和软包锂离子电池应用上述锂离子电池三元正极材料,具有容量高,能量密度高和安全性能高的优点。

[0032] 本发明提供的上述软包锂离子电池驱动的装置,通过降低了软包锂离子电池的成本从而降低了装置的成本,并提高了装置的安全性,减少了装置中由于电池带来的安全隐患,并且使用寿命更长。

[0033] 本发明提供的制备上述软包锂离子电池的制备方法工艺简单,应用范围广,制备得到的软包锂离子电池具有安全性高和成本低的优点。

具体实施方式

[0034] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。

[0035] 本发明提供了一种锂离子电池三元正极材料,原料按照重量份数计包括93-97份NCA,1-3份正极粘结剂和1-3份正极导电剂,其中NCA的化学式为 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0036] 该锂离子电池三元正极材料中NCA,正极粘结剂和正极导电剂的配比合理,正极粘结剂和正极导电剂的含量比例低,在保证锂离子电池三元正极材料性能稳定的同时,提高了NCA的含量比例,进而锂离子电池三元正极材料具有能量密度高,循环性能好并且稳定性好的优点。

[0037] NCA典型但非限制性的为93份、94份、95份、96份或97份;正极粘结剂典型但非限制性的为1份、1.3份、1.5份、1.7份、2.0份、2.3份、2.5份、2.7份或3份;正极导电剂典型但非限制性的为1份、1.3份、1.5份、1.7份、2.0份、2.3份、2.5份、2.7份或3份。

[0038] 在本发明的一个优选地实施方式中,正极粘结剂包括PVDF,聚偏二氟乙烯-六氟丙烯,聚四氟乙烯或丙烯酸。PVDF(Polyvinylidene Fluoride)为聚偏氟乙稀。

[0039] 在本发明的一个优选地实施方式中,正极导电剂包括碳纳米管、导电炭黑或石墨烯中的一种或多种。正极导电剂能够提高正极浆料与正极集流体之间的电子传输,降低电极的界面接触电阻,起到去极化的作用。优选导电炭黑作为正极导电剂可以更进一步地起到去极化的作用,提高正极材料的性能。

[0040] 本发明提供一种锂离子电池正极片,包括上述的锂离子电池三元正极材料。

[0041] 本发明提供一种软包锂离子电池,包括上述正极材料或正极片。该软包锂离子电池具有容量高,能量密度高和安全性能高的优点。

[0042] 在本发明的一个优选地实施方式中,软包锂离子电池还包括负极材料,负极材料包括负极活性物质,负极粘结剂和负极导电剂,负极材料按照重量份数计包括94-96份负极活性物质,1-8份负极粘结剂和0.5-2份负极导电剂。

[0043] 当用上述原料和配比制备负极浆料时,该负极浆料的均一性,粘度和流动性更好,制备的软包锂离子电池能量密度高。负极活性物质典型但非限制性的为94份、94.5份、95份、95.5份或96份;负极粘结剂典型但非限制性的为1份、2份、3份、4份、5份、6份、7份或8份;负极导电剂典型但非限制性的为0.5份、1份、1.5份或2份。

[0044] 在本发明的一个优选地实施方式中,负极活性物质包括石墨,石墨包括天然石墨或人造石墨。天然石墨负极材料是采用天然鳞片状品质石墨经粉碎、球化、分级、钝化、表面等工序处理得到,其高结晶度是天然形成的。人造石墨负极材料是将易石墨化的碳(如石油焦、针状焦、沥青焦等)在一定温度下煅烧,再经粉碎、分级、高温石墨化制得,其高结晶度是通过高温石墨化形成的。石墨材料导电性好,结晶度高,具有良好的层状结构,适合锂离子的嵌入和脱嵌。

[0045] 在本发明的一个优选地实施方式中,负极导电剂包括碳纳米管、导电炭黑或石墨烯中的一种或多种。

[0046] 在本发明的一个优选地实施方式中,负极粘结剂包括CMC和/或SBR。羧甲基纤维素钠(CMC)是葡萄糖聚合度为100-2000的纤维素衍生物,是良好的乳化稳定剂和增稠剂,具有优异的冻结和熔化稳定性。SBR是一种丁苯胶乳,水性粘结剂,是由苯乙烯(Styrene)和丁二烯(Butadiene)单体以水为介质加入乳化剂和引发剂等经过乳液聚合共聚生成,状态为固含量50%左右的水乳液。

[0047] 在本发明的一个优选地实施方式中,负极粘结剂按照重量份数计包括0.5-2份CMC

和0.5-6份SBR。CMC典型但非限制性的为0.5份、0.7份、0.9份、1份、1.2份、1.4份、1.6份、1.8份或2份；SBR典型但非限制性的为0.5份、1份、1.5份、2份、2.5份、3份、3.5份、4份、4.5份、5份、5.5份或6份。

[0048] 本发明提供一种上述软包锂离子电池的制备方法,包括以下步骤:

[0049] (a) 分别将正极材料和负极材料分别涂覆于正极集流体和负极集流体的正反两侧,然后进行干燥、辊压、裁切成所需合适尺寸的正极片和负极片;

[0050] (b) 将经烘烤后的正极片、隔离膜、负极片以叠片形式制成电芯,其中负极片较正极片多一片;

[0051] (c) 用经冲坑后的铝塑膜将叠好的电芯包膜,一侧不封口,另一侧和上一侧封口,经一定时间烘烤后,经不封口一侧向电芯内注入适量电解液;

[0052] (d) 经化成,老化,抽气后再将未封口一侧热封,即得所述锂离子电池。

[0053] 本发明又提供一种由上述的软包锂离子电池驱动的装置。该软包锂离子电池驱动的装置,通过降低了软包锂离子电池的成本从而降低了装置的成本,并提高了装置的安全性,减少了装置中由于电池带来的安全隐患,并且使用寿命更长。

[0054] 为了有助于进一步理解本发明,现结合优选实施例对本发明的技术方案进行详细说明。

[0055] 实施例1

[0056] 本实施例提供一种锂离子电池三元正极材料,按重量份数计包括93份 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$,3份PVDF和1份导电剂。

[0057] 实施例2

[0058] 本实施例提供一种锂离子电池三元正极材料,按重量份数计包括97份 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$,1份PVDF和3份导电剂。

[0059] 实施例3

[0060] 本实施例提供一种锂离子电池三元正极材料,按重量份数计包括95份 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$,1.5份PVDF和1.5份导电剂。

[0061] 对比例1

[0062] 本对比例提供了一种锂离子电池三元正极材料,按重量份数计包括90份 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$,5份PVDF和0.5份导电剂。

[0063] 对比例2

[0064] 本对比例提供了一种锂离子电池三元正极材料,按重量份数计包括99份 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$,0.5份PVDF和5份导电剂。

[0065] 对比例3

[0066] 本对比例提供了一种锂离子电池三元正极材料,按重量份数计包括95份 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$,1.5份PVDF和1.5份导电剂。

[0067] 对比例4

[0068] 本对比例提供了一种锂离子电池三元正极材料,按重量份数计包括95份 LiNiO_2 ,1.5份PVDF和1.5份导电剂。

[0069] 实施例4

[0070] 本实施例提供一种软包锂离子电池,包括负极材料和实施例1中的正极材料;负极

材料包括94份天然石墨,1份CMC和2份导电剂。

[0071] 实施例5

[0072] 本实施例提供一种软包锂离子电池,包括负极材料和实施例2中的正极材料;负极材料包括96份人造石墨,1份SBR和1份导电剂。

[0073] 实施例6

[0074] 本实施例提供一种软包锂离子电池,包括负极材料和实施例3中的正极材料;负极材料包括95份天然石墨,1.5份CMC,2.5份SBR和1份导电剂。

[0075] 实施例7

[0076] 本实施例提供一种软包锂离子电池,包括负极材料和实施例1中的正极材料;负极材料包括96份人造石墨,2份CMC,0.5份SBR和1份导电剂。

[0077] 实施例8

[0078] 本实施例提供一种软包锂离子电池,包括负极材料和实施例2中的正极材料;负极材料包括95份天然石墨,1.5份CMC,4份SBR和1.5份导电剂。

[0079] 实施例9

[0080] 本实施例提供一种软包锂离子电池,包括负极材料和实施例3中的正极材料;负极材料包括90份天然石墨,4份CMC,10份SBR和0.5份导电剂。

[0081] 对比例5

[0082] 本对比例提供一种软包锂离子电池,包括负极材料和对比例1中的正极材料;负极材料包括94份人造石墨,4份SBR和2份导电剂。

[0083] 对比例6

[0084] 本对比例提供一种软包锂离子电池,包括负极材料和对比例2中的正极材料;负极材料包括94份天然石墨,4份CMC和2份导电剂。

[0085] 对比例7

[0086] 本对比例提供一种软包锂离子电池,包括负极材料和对比例3中的正极材料;负极材料包括94份人造石墨,3份CMC,1份SBR和2份导电剂。

[0087] 对比例8

[0088] 本对比例提供一种软包锂离子电池,包括负极材料和对比例4中的正极材料;负极材料包括94份天然石墨,2份CMC,2份SBR和2份导电剂。

[0089] 实施例4-9和对比例5-8的软包锂离子电池,其制备方法包括以下步骤:

[0090] (a) 分别将正极材料和负极材料分别涂覆于正极集流体和负极集流体的正反两侧,然后进行干燥、辊压、裁切成所需合适尺寸的正极片和负极片;

[0091] (b) 将经烘烤后的正极片、隔离膜、负极片以叠片形式制成电芯,其中负极片较正极片多一片;

[0092] (c) 用经冲坑后的铝塑膜将叠好的电芯包膜,一侧不封口,另一侧和上一侧封口,经一定时间烘烤后,经不封口一侧向电芯内注入适量电解液;

[0093] (d) 经化成,老化,抽气后再将未封口一侧热封,即得所述锂离子电池。

[0094] 试验例

[0095] 对实施例4-9和对比例5-8的软包锂离子电池进行电化学性能测试,结果如表1所示。

[0096] 表1 软包锂离子电池的性能测试

性能测试	电池容量/Ah	能量密度 (Wh/kg)	电池内阻 (mΩ)	循环次数 (次, 容量保持 80%)
实施例 4	30	240	1.121	1320
实施例 5	30	240	1.101	1363
实施例 6	30	240	1.103	1427
实施例 7	30	240	1.134	1335
实施例 8	30	240	1.112	1286
实施例 9	30	240	1.122	1390
对比例 5	30	210	1.145	953
对比例 6	30	210	1.153	976
对比例 7	30	200	1.141	1038
对比例 8	30	210	1.135	1127

[0098] 由上面结果可知,通过相同的组装方法制备软包锂离子电池,实施例 4-9的软包锂离子电池在能量密度和循环次数的性能检测上都优于对比例 5-8的软包锂离子电池。同时,实施例4-9的软包锂离子电池的电池内阻也小于对比例5-8的软包锂离子电池。上述说明本发明提供的软包锂离子电池能量密度高,性能好,同时自身损耗低。

[0099] 进一步的分析可知,实施例5-8与对比例5-8的软包锂离子电池负极材料分别对应相同,但是正极材料不同。测试结果可知实施例5-8的各项性能均优于对比例5-8,说明本发明提供的正极材料原料和配比合理,制备的软包锂离子电池性能高同时安全性好。

[0100] 更进一步的分析可知,实施例6和实施例9的软包锂离子电池的正极材料相同,但是负极材料不同。测试结果可知实施例6的各项性能均优于实施例9,说明本发明提供的负极材料配比合理,制备的软包锂离子电池性能高同时安全性好。

[0101] 尽管已用具体实施例来说明和描述了本发明,然而应意识到,在不背离本发明的精神和范围的情况下可以作出许多其它的更改和修改。因此,这意味着在所附权利要求中包括属于本发明范围内的所有这些变化和修改。