

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
H01M 10/38



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03114039.4

[43] 公开日 2004年9月29日

[11] 公开号 CN 1532984A

[22] 申请日 2003.3.21 [21] 申请号 03114039.4
[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 张建昌 王传福 宋富兵 沈菊林

权利要求书2页 说明书5页

[54] 发明名称 锂离子二次电池的制造方法

[57] 摘要

本发明公开了一种正极采用水系拉浆制片的锂离子二次电池锂离子的制作方法。该方法是在拉浆制片过程中正极浆料通过将水溶性粘合剂溶解在去离子水中，再按照一定次序分别加入正极活性物质、碳系材料导电剂、增粘剂以及用以改善正极层密着性的添加剂，进行充分地分散后制成的。通过该方法生产锂离子二次电池可以降低生产成本并防止环境污染。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种制备锂离子二次电池的方法，其包含如下步骤：

(a) 正极浆料的配制；

(b) 将正极浆料均匀地涂布在电极集流体上，干燥、压延后得到一定厚度的正极片；

(c) 负极浆料的配制；

(d) 将负极浆料均匀地涂布在电极集流体上，干燥、压延后得到一定厚度的负极片；

(e) 将制备好的正、负极片与隔膜卷绕成电池芯，装入电池壳中并焊接。随后将电解液注入电池壳中，密封，制成锂离子二次电池；

其特征在于：

所述步骤(a)是将包括正极活性物质、碳系材料导电剂、水溶性粘合剂、增粘剂溶解在水中，搅拌均匀即制得正极浆料；该水溶性粘合剂由PTFE或SBR的其中之一或其混合物组成，用量为正极活性物质的0.5~15.0wt%；该增粘剂为MC、CMC、HPMC、CMHEC和HPC的其中之一或其混合物，用量为正极活性物质的0.2~10.0wt%。

2、根据权利要求1所述的制备锂离子二次电池的方法，其中所述步骤(a)的正极浆料中还包括甲基硅油或碳纤维添加剂其中之一或其混合物组成，甲基硅油的用量为正极活性物质的0.1~8.0wt%，碳纤维的用量为正极活性物质的0.1~15.0wt%。

3、根据权利要求1所述的制备锂离子二次电池的方法，其中步骤(b)所述正极片含有一种锂与过渡金属的层状复合氧化物，该层状复合氧化物包括下述化学式所表示的活性物质材料： $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (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， $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 1.0$)。

4、根据权利要求1所述的制备锂离子二次电池的方法，其中步骤(c)所述负极浆料的溶剂为水中，水溶性粘合剂为PTFE或SBR的其中之一或其混合物。

5、根据权利要求1所述的制备锂离子二次电池的方法，其特征在于：步骤(d)所述负极含有一种能够使锂离子反复嵌入和脱嵌的碳系材料，该碳系材料包括天然石墨、人造石墨、MCMB、MCF。

6、根据权利要求 1 所述的制备锂离子二次电池的方法，其特征在于：
步骤 (e) 所述电解液包含选自高氯酸锂、氯铝酸锂、六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、卤化锂、氟烷基氟氧磷酸锂及氟烷基磺酸锂的锂盐，可以使用其中之一或其混合物。

7、根据权利要求 1 所述的制备锂离子二次电池的方法，其特征在于：
步骤 (e) 所述电解液包含链状酸酯和环状酸酯的混合溶剂，链状酸酯选自碳酸二甲酯、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、丙酸甲酯、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，可以使用其中之一或其混合物。环状酸酯选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸亚乙烯酯、 γ -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，可以使用其中之一或其混合物。

锂离子二次电池的制造方法

【技术领域】

本发明涉及一种锂离子二次电池的制造方法，特别是涉及一种采用正极水系拉浆制片的锂离子二次电池的制造方法。

【背景技术】

自1980年提出“摇椅电池”(RCB)的概念后，日本索尼公司和三洋公司分别于1985年和1988年开始了锂离子二次电池实用化研究。由于锂离子二次电池具有工作电压高、比能量大、自放电小、应用温度范围宽、工作电压平稳、贮存寿命长等突出优点，世界各国均对锂离子二次电池在通讯领域、便携式电子产品、电动车和航空航天等方面的应用表示出极大的兴趣与热情，并且针对锂离子二次电池的性能及制造工艺进行了不断的探索和改进。

锂离子二次电池的制造工艺中必须使用合适的粘合剂来完成电极的制备，粘合剂在电池中主要用以将活性物质与电极集流体互相粘合在一起。目前，锂离子二次电池正极大都采用聚偏二氟乙烯(PVDF)作为粘合剂，用强极性有机化合物如N-二甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)等作为PVDF的溶剂，即采用有机系拉浆制片。有机系拉浆制片时需要用到昂贵且具有腐蚀性的有机溶剂如NMP等，使用量大且难以回收，大大地增加了生产的成本。同时，拉浆制片时需将有机溶剂加热除去，必须加装大量环保设备以防环境污染，给生产操作带来诸多不便。

【发明内容】

本发明的目的在于提供一种低成本、无污染的锂离子二次电池的制造方法。

为实现以上目的，本发明提出的技术方案是：

锂离子二次电池的正极采用水系拉浆制片方法，其特点是，在拉浆制片过程中正极浆料通过将水溶性粘合剂溶解在去离子水中，再按照一定次序分别加入正极活性物质、碳系材料导电剂、增粘剂以及用以改善正极层密着性的添加剂，进行充分地分散后制成的。将上述配制好的浆料均匀地涂布在正极集流体铝箔上，于一定温度下干燥，压延后即可得到一定厚度的正极片。

所述锂离子二次电池的正极片含有一种锂与过渡金属的层状复合氧化物，它们是具有一定特定结构的活性物质，可以与锂离子进行可逆的反应。

所述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，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。

所述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。

本发明的优点在于：在正极拉浆制片过程中可以用廉价、无污染的去离子水代替昂贵且具有腐蚀性的有机溶剂，无须加装环保设备，从而极大地降低了电池原料及生产设备投资的成本；并且由此方法制得的锂离子二次电池具有良好的高倍率放电特性和循环特性。

本发明的具体实施，性能及其优点由实施例进一步说明。

【具体实施方式】

本发明正极水系拉浆制片方法的锂离子二次电池，其由正极、负极、电解液和隔膜等主要部分所构成。其中：

所述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，它们是具有一定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， $0.9 \leq x \leq 1.1$ ， $0 \leq y \leq 1.0$ ）等。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、将正极材料粘结到电极集流体上的粘合剂、增粘剂以及用以改善正极层密着性的添加剂。其中碳系材料导电剂的实例包括炭黑、碳纤维和石墨等。

所述正极浆料是通过将一种合适的水溶性粘合剂溶解在去离子水中，再按照一定次序分别加入正极活性物质、碳系材料导电剂、增粘剂以及用以改善正极层密着性的添加剂，进行充分地分散后制成的。在本发明中所述的水溶性粘合剂选自PTFE与SBR，可以使用其中之一或其混合物，用量优选为正极活性物质的0.5~15.0wt%。增粘剂选自MC、CMC、HPMC、CMHEC和HPC等，可以使用其中之一或其混合物，用量优选为正极活性物质的0.2~10.0wt%。用以改善正极层密着性的添加剂为甲基硅油和碳纤维，其中甲基硅油的用量优选为正极活性物质的0.1~8.0wt%，碳纤维的用量优选为正极活性物质的0.1~15.0wt%。

将依照上述方法配制好的浆料均匀地涂布在正极集流体铝箔上，于一定

温度下干燥，压延后即可得到一定厚度的正极片。

在本发明中，加入甲基硅油添加剂的目的是为了减少配料和拉浆过程中气泡的产生，增强浆料与正极集流体铝箔的密着性，使极片表面更加平整光滑。同时，甲基硅油良好的表面活性也改善了电解液对极片的浸润性。在本发明中，加入碳纤维添加剂的目的是为了增强极片的柔性和机械强度，改善正极层的密着性。因此，通过加入上述两种添加剂，可以使正极层的附料更加紧密，从而提高了锂离子二次电池的循环特性和高倍率放电特性。

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、MCMB、MCF等。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，粘合剂的实例包括聚烯烃化合物如PTFE与SBR等。

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LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、卤化锂、氟铝酸锂、氟烷基氟氧磷酸锂及氟烷基磺酸锂等，可以使用其中之一或其混合物。链状酸酯的实例包括DMC、DEC、EMC、MPC、DPC、MA、EA、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EC、PC、VC、 γ -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。

【实施例1】

首先将LiCoO₂和乙炔黑在150℃下干燥2h，然后按照一定比例混料2h。在去离子水中分别加入甲基硅油、碳纤维、CMC和PTFE，再搅拌4h。最后加入混合好的LiCoO₂和乙炔黑，充分混合制成正极浆料。其组成为LiCoO₂:乙炔黑:PTFE:CMC:甲基硅油:碳纤维=90:3:3:1.5:0.5:2。将配制好的浆料均匀地涂布在20 μ m的铝箔上，于90℃下干燥。压延后得到厚度为140 μ m的正极片。

将一定量的PTFE以一定比率溶解在去离子水中，将人造石墨及CMC加入该溶液中，充分混合制成浆料，其组成为人造石墨:PTFE:CMC=90:7:3。再将浆料均匀地涂布在20 μ m的铜箔上，于90℃下干燥。压延后得到厚度为140 μ m的负极片。

将上述的正、负极片与25 μ m厚的聚丙烯微孔性隔膜卷绕成一个锂离子二次电池的电芯，装入电池壳中进行焊接，随后将LiPF₆按1mol/dm³的浓

度溶解在 EC/DMC = 1:1 的混合溶剂中所形成的电解液注入电池壳中,密封,制成锂离子二次电池。

【实施例 2】

使用与实施例 1 所类似的方法,但是正极浆料组成为 LiCoO₂: 乙炔黑: SBR: CMC: 甲基硅油: 碳纤维 = 90: 3: 3: 1.5: 0.5: 2。

【实施例 3】

使用与实施例 1 所类似的方法,但是正极浆料组成为 LiCoO₂: 乙炔黑: PTFE: HPMC: 甲基硅油: 碳纤维 = 90: 3: 3: 1.5: 0.5: 2。

【实施例 4】

使用与实施例 1 所类似的方法,但是正极浆料组成为 LiCoO₂: 乙炔黑: SBR: HPMC: 甲基硅油: 碳纤维 = 90: 3: 3: 1.5: 0.5: 2。

【比较例 5】

使用与实施例 1 所类似的方法,但是正极浆料组成为 LiCoO₂: 乙炔黑: PTFE: CMC: 甲基硅油: = 90: 4: 4: 1.5: 0.5。

【比较例 6】

使用与实施例 1 所类似的方法,但是正极浆料组成为 LiCoO₂: 乙炔黑: PTFE: CMC: 碳纤维 = 90: 3: 3: 1.5: 2.5。

【比较例 1】

使用与实施例 1 所类似的方法,但是正极片由以下方法得到: 将一定量的 PVDF 以一定比率溶解在 NMP 中,将 LiCoO₂ 和乙炔黑加入该溶液中,充分混合制成浆料,其组成为 LiCoO₂: 乙炔黑: PVDF = 92: 4: 4。将该浆料均匀地涂布在 20 μ m 的铝箔上,于 120 $^{\circ}$ C 下干燥。压延后得到厚度为 140 μ m 的正极片。

电池特性测试

【放电性能】

将按上述方法制成的锂离子二次电池以 400mA 的恒定电流充电至 4.2V,在电压升至 4.2V 后以恒定电压充电,截至电流 50mA;再以 400mA 的恒定电流放电,截至电压 2.75V。测定初始容量。

【循环特性】

将按上述方法制成的锂离子二次电池以上述的充放电机制充放电 500 次循环。测定在 500 次循环时的容量维持率。

【负荷特性】

将按上述方法制成的锂离子二次电池以 400mA 的恒定电流充电至 4.2V，在电压升至 4.2V 后以恒定电压充电，截至电流 50mA；再以 2000mA 的恒定电流放电，截至电压 2.75V。测定在高负荷条件下的容量维持率和放电中值电压。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

	粘合剂		增粘剂		添加剂含量 (wt%)		初始 放电 容量 (mA h)	500 次 循环后 容量维 持率 (%)	2A/0.4A 放电 容量维 持率 (%)
	种类	含量 (wt %)	种类	含量 (wt %)	甲基 硅油	碳 纤 维			
实施例 1	PTFE	3.0	CMC	1.5	0.5	2.0	752	86.2	92.1
实施例 2	SBR	3.0	CMC	1.5	0.5	2.0	756	88.7	94.7
实施例 3	PTFE	3.0	HPMC	1.5	0.5	2.0	748	84.5	90.2
实施例 4	SBR	3.0	HPMC	1.5	0.5	2.0	751	88.1	90.6
实施例 5	PTFE	4.0	CMC	1.5	0.5	-	747	80.4	79.2
实施例 6	PTFE	3.0	CMC	1.5	-	2.5	745	79.3	86.1
比较例 1	PVDF	4.0	-	-	-	-	765	78.5	81.4

根据以上结果可见，各实施例的锂离子二次电池与采用有机系拉浆制片方法的比较例 1 相比，在维持电池初始容量基本不变的情况下，具有更为优良的循环性能和高倍率放电性能。而实施例 5 和实施例 6 的综合性能相对实施例 1~4 有所下降，这说明了甲基硅油和碳纤维作为添加剂，对于改善正极层的密着性，增加附料强度，起着十分重要的作用。