

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 10/058 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810216527.2

[43] 公开日 2010年3月31日

[11] 公开号 CN 101685883A

[22] 申请日 2008.9.23

[21] 申请号 200810216527.2

[71] 申请人 深圳市比克电池有限公司

地址 518119 广东省深圳市龙岗区葵涌街道  
比克工业园

[72] 发明人 高威 黄东 段栋 陈向魁  
高宁泽

[74] 专利代理机构 深圳鼎合诚知识产权代理有限公司

代理人 陈俊斌

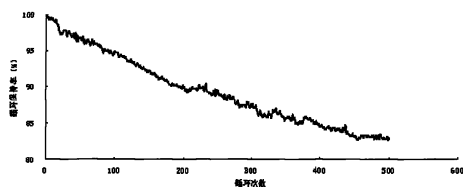
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

## [54] 发明名称

一种聚合物锂离子电池的制备方法及电池

## [57] 摘要

本发明公开了一种聚合物锂离子电池的制备方法及电池，其方法包括以下步骤：a) 制备正极片，将镍钴锰酸锂、导电剂、粘合剂溶解于正极溶剂中，制成正极浆料，将正极浆料涂覆于正极集流体上；b) 制备负极片，将石墨、导电剂、粘合剂、增粘添加剂溶解于负极溶剂中，制成负极浆料，将负极浆料涂覆于负极集流体上；c) 制备 PVDF 的 DMC 溶液，将聚偏氟乙烯 (PVDF) 溶解于碳酸二甲酯 (DMC) 中，制成 PVDF 的 DMC 溶液；d) 将正极片和/或负极片放入 PVDF 溶液中浸泡；e) 对正、负极片进行烘烤、热压后与备好的隔膜装配，注入备好的锂盐电解液。本发明可以显著改善电池的电化学性能，提高电池的循环保持率，保证电池的安全性能，且降低电池的制造成本。



1. 一种聚合物锂离子电池的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

a) 制备正极片，将作为正极活性材料的镍钴锰酸锂、导电剂、粘合剂溶解于正极溶剂中，制成正极浆料，将正极浆料涂覆于正极集流体上，制成正极片；

b) 制备负极片，将作为负极活性材料的石墨、导电剂、粘合剂、增粘添加剂溶解于负极溶剂中，制成负极浆料，将负极浆料涂覆于负极集流体上，制成负极片；

c) 制备 PVDF 的 DMC 溶液，将聚偏氟乙烯 (PVDF) 溶解于碳酸二甲酯 (DMC) 中，制成 PVDF 溶液；

d) 将正极片和/或负极片放入 PVDF 的 DMC 溶液中浸泡；

e) 浸泡后，对正、负极片进行烘烤、热压后与备好的隔膜装配，注入备好的锂盐电解液。

2. 如权利要求 1 所述的聚合物锂离子电池的制备方法，其特征在于：步骤 c) 中，所述聚偏氟乙烯 (PVDF) 与碳酸二甲酯 (DMC) 的质量比是 4.5~5.5: 98~102。

3. 如权利要求 2 所述的聚合物锂离子电池的制备方法，其特征在于：步骤 c) 中，所述聚偏氟乙烯 (PVDF) 与碳酸二甲酯 (DMC) 的质量比是 5: 100。

4. 如权利要求 2 所述的聚合物锂离子电池的制备方法，其特征在于：所述镍钴锰酸锂的分子式为  $\text{LiNi}_{1/5\sim 2/5}\text{Co}_{1/5\sim 2/5}\text{Mn}_{1/5\sim 2/5}\text{O}_2$ 。

5. 如权利要求 2 所述的聚合物锂离子电池的制备方法，其特征在于：步骤 a) 中，所述正极溶剂为 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)，所述镍钴锰酸锂、导电剂、粘合剂、N-甲基吡咯烷酮的质量比为 100: 2.5~3.5: 4.5~5.5: 40~50。

6. 如权利要求 2 所述的聚合物锂离子电池的制备方法，其特征在于：步骤 b) 中，所述负极溶剂为蒸馏水或去离子水，所述石墨、导电剂、粘合剂、增粘添加剂、蒸馏水或去离子水的质量比为 100: 0.5~105: 1~2: 2~4: 100~200。

7. 如权利要求 6 所述的聚合物锂离子电池的制备方法，其特征在于：步骤 c)中还 对溶液进行加热以促进聚偏氟乙烯（PVDF）在碳酸二甲酯（DMC）中的溶解。

8. 如权利要求 7 所述的聚合物锂离子电池的制备方法，其特征在于：所述步骤 c)在全氮气环境中进行。

9. 如权利要求 8 所述的聚合物锂离子电池的制备方法，其特征在于：步骤 d)中，所述浸泡的时间大于 12 小时。

10. 采用权利要求 1 至 9 中任意一种聚合物锂离子电池的制备方法所制备的聚合物锂离子电池。

## 一种聚合物锂离子电池的制备方法及其电池

### 技术领域

本发明涉及锂离子电池制造领域，具体是涉及一种聚合物锂离子电池的制备方法及其电池。

### 背景技术

锂离子电池的基本构造包括正极、负极与电解质三项要素。一般锂离子电池技术使用液体或无机胶体电解液，因此需要坚固的外壳来容纳活性成分，这就增加了电池的重量和成本，也限制了电池尺寸大小和造型的灵活性。如目前市场上普遍采用的液态锂离子电池 18650 和 103450，作为笔记本电池，虽然国际上对其在安全、存储、循环等方面均有较高的要求，但由于液态电解液本身的缺陷性使得其在安全性方面存有较大的隐患，且生产成本较高，质量较重，这与笔记本电脑轻型化发展的趋势相悖。

聚合物锂电池是指正极、负极或电解质中有一项或一项以上的材料使用了聚合物材质的锂离子电池。聚合物锂离子电池是新型绿色环保锂离子电池，具有更薄、更轻、更安全、高容量、高放电平台、长循环寿命、大电流放电、小电阻以及良好的低温性能和低膨胀率等优点。另外，聚合物笔记本电池采用一种厚度仅为 0.1mm 左右的铝塑包装膜来包装，很好的解决了笔记本电脑设计厚度的个性化问题。目前，聚合物锂离子电池在笔记本电脑上已有初步的应用，随着其应用领域的不断拓宽和技术的不断改进，其生产成本也会随之降低，聚合物笔记本电池必将飞速发展。

现有的以钴酸锂作为正极材料的二次电池已经实现了商品化，但由于钴资源短缺、价格偏高、有毒而限制其推广使用。相比之下，三元材料有着低成本、高容量、高循环性、高安全性、结构稳定等优点。因此，采用三元材料作为电池正极材料制作聚合物电池，则实现了电池价格与性能的双赢，具有很好的开发前景。

### 发明内容

本发明的目的就是提出一种聚合物锂离子电池及其制备方法，正极采

用镍钴锰酸锂三元材料，所制作的电池具有高安全性和高电化学性能。

为实现上述目的，本发明采用了以下技术方案。

这种聚合物锂离子电池的制备方法包括以下步骤：a)制备正极片，将作为正极活性材料的镍钴锰酸锂、导电剂、粘合剂溶解于正极溶剂中，制成正极浆料，将正极浆料涂覆于正极集流体上，制成正极片；b)制备负极片，将作为负极活性材料的石墨、导电剂、粘合剂、增粘添加剂（CMC）溶解于负极溶剂中，制成负极浆料，将负极浆料涂覆于负极集流体上，制成负极片；制备PVDF的DMC溶液，将聚偏氟乙烯（PVDF）溶解于碳酸二甲酯（DMC）中，制成PVDF溶液；d)将正极片和/或负极片放入PVDF溶液中浸泡；e)对正、负极片进行烘烤、热压后与备好的隔膜装配，注入备好的锂盐电解液。

上述聚合物锂离子电池的制备方法中，所述镍钴锰酸锂的分子式为 $\text{LiNi}_{n1}\text{Co}_{n2}\text{Mn}_{n3}\text{O}_2$ ，其中 $n1=1/5\sim 2/5$ ， $n2=1/5\sim 2/5$ ， $n3=1/5\sim 2/5$ 。

上述聚合物锂离子电池的制备方法，步骤a)中，所述正极溶剂为N-甲基吡咯烷酮（NMP），所述镍钴锰酸锂、导电剂、粘合剂、N-甲基吡咯烷酮的质量比为100：2.5~3.5：4.5~5.5：40~50，优选为100：3：5：50。

步骤b)中，所述负极溶剂为蒸馏水或去离子水，所述石墨、导电剂、粘合剂、增粘添加剂、蒸馏水或去离子水的质量比为100：0.5~1.5：1~2：2~4：100~200，优选为100：1：1.5：3：150。

步骤c)中，聚偏氟乙烯（PVDF）与碳酸二甲酯（DMC）的质量比是4.5~5.5：98~102，优选为5：100。

步骤c)中还对溶液进行加热以促进聚偏氟乙烯（PVDF）在碳酸二甲酯（DMC）中的溶解。

所述步骤c)在全氮气环境中进行。

步骤d)中，所述浸泡的时间大于12小时。

本发明还公开了采用上述制备方法所制备的聚合物锂离子电池。

本发明与现有技术对比所具有的有益效果是：本发明采用镍钴锰酸锂三元材料作为电池正极活性材料，其分子式为 $\text{LiNi}_{1/5\sim 2/5}\text{Co}_{1/5\sim 2/5}\text{Mn}_{1/5\sim 2/5}\text{O}_2$ ，而三元材料镍钴锰酸锂的容量比较高，其比容量比钴酸锂高出30%以上，

和钴酸锂有相同的上下限电压，安全性稳定，同时价格便宜，与锂盐电解液的相容性好，循环性能优异。在制备过程中，采用两次注液方法，第一次将极片浸泡在 PVDF 的 DMC 溶液中，以利于首先在电池极片上形成凝胶，再注入液态电解液，使得凝胶充分吸收电解液，形成凝胶聚合物电池。采用本发明方法可以显著改善电池的电化学性能，提高电池的循环保持率，保证电池的安全性能，且降低电池的制造成本。

## 附图说明

图 1 是实施例 1 中的电池循环性能测试结果曲线图。

## 具体实施方式

### 实施例 1

电池正极活性材料：选用深圳市天骄科技开发有限公司生产的镍钴锰酸锂三元材料，分子式为  $\text{LiNi}_{1/5}\text{Co}_{2/5}\text{Mn}_{2/5}\text{O}_2$ 。其理化性能如下：D50：4.5~7.0 $\mu\text{m}$ ；比表面积：1.0~1.5 $\text{m}^2/\text{g}$ ；极片压实密度：3.0~3.50 $\text{g}/\text{cm}^3$ ；1C 容量发挥：140~150 $\text{mA}/\text{g}$ ；50 次循环保持：99%。

负极活性材料：选用天然石墨。其理化性能如下：D50：16~20 $\mu\text{m}$ ；比表面积：1.2~1.8  $\text{m}^2/\text{g}$ ；极片压实密度：1.5~1.7 $\text{g}/\text{cm}^3$ ；1C 容量发挥 310~350 $\text{mA}/\text{g}$ 。

电池的制备过程包括以下步骤。

a)制备正极片。按质量计算，将 100 份作为正极活性材料的三元材料镍钴锰酸锂、3 份作为导电剂的乙炔黑（选用 Cabot 公司的 BP2000）、5 份作为粘合剂的聚偏氟乙烯 PVDF（选用 KF7200，日本吴羽化学有限公司）溶解于 50 份的正极溶剂 N-甲基吡咯烷酮（NMP）中，制成正极浆料。将正极浆料涂覆于正极集流体铝箔上，采用背辊式间隙双面涂布，制成正极片。

b)制备负极片。按质量计算，将 100 份作为负极活性材料的天然石墨、1 份作为导电剂的乙炔黑（选用特密高石墨和碳有限公司产品）、1.5 份作为粘合剂的苯乙烯丁二烯橡胶（SBR）、3 份作为增粘添加剂羧甲基纤维素（CMC）溶解于 150 份负极溶剂蒸馏水中，制成负极浆料，将负极浆料涂覆于负极集流体铜箔上，采用背辊式间隙双面涂布，制成负极片，负极容

量根据正极容量限制计算。

c)制备隔膜和电解液。隔膜采用 PP/PE/PP 三层复合膜。按 EMC/DEC/MPC/EC (体积比) 1.8~2.2: 0.8~1.2: 6.8~7.2: 3.8~4.2 配置电解液溶剂,加入电解质六氟磷酸锂 (LiPF<sub>6</sub>) 制成电解液,其中六氟磷酸锂在电解液中的浓度为 1.0~1.3mol/L。

d)制备 PVDF 的 DMC 溶液。在充满氮气 (N<sub>2</sub>) 的手套箱中 (环境温度 25±3℃),将聚偏氟乙烯 (PVDF) 溶解于碳酸二甲酯 (DMC) 中,制成 PVDF 溶液,其中聚偏氟乙烯 (PVDF) 与碳酸二甲酯 (DMC) 的比例是 5: 100。可适当加热促使其溶解,最终制成无色透明的 PVDF 的 DMC 溶液,并测得溶液黏度为 30~45mPas。聚偏氟乙烯 (PVDF) 选用 KYNAR FLEX 2801,阿科玛 (中国) 投资有限公司产品;碳酸二甲酯 (DMC) 选用福祿 (苏州) 新型材料有限公司产品。

e)将分切好的正极片和负极片放入 PVDF 的 DMC 溶液中浸泡 12h 以上。

f)将正、负极片取出后放入 85℃烘箱中烘烤 4h 以上;再用热板热压电芯,上、下热板温度为 55℃,压力为 0.3Mpa;然后用铝塑膜包装并对其进行顶侧封。之后在充满氮气的手套箱中注入液态电解液,紧接着对电池进行一封。一封后将电池置于常温 (25±3℃) 条件下陈化 24h 以上,再对电池进行预充电和二封,最终化成、分容即制成聚合物锂离子电池。

按照上述方法制作 300 组同批次电池,进行下述测试:

- 1) 电池内阻测试。经测试,电池内阻为 20 mΩ~25mΩ,表现低内阻。
- 2) 大电流放电性能测试。单体电芯 2C 放电容量达 0.5C 放电容量的 96%左右,大电流放电性能良好。
- 3) 过充性能 3C/5V 测试。

取 50 只电池,试验条件及过程:首先,将电池放电至 2.75V,然后以 3C 恒定电流对电池进行充电,当电池电压达到 5V 后,由恒流充电变为恒压充电,并维持 5V 电压 2 小时不变。

测试结果:电池不漏液、不冒烟、不起火、不爆炸,电池过充性能合格。

- 4) 130℃热冲击测试。

取 50 只电池,实验条件及过程:首先,以 1C (3800mA) 充电,当电芯端电压达到 4.2V 时,改为恒压充电,直至充电电流小于或等于 0.01C,

停止充电，最长充电时间不大于 8h。然后，将电池置于自然对流或流动空气烘箱中加热，烘箱温度以  $5 \pm 2^\circ\text{C}$  ( $9 \pm 3.6^\circ\text{F}$ ) /min 速度升温到  $130 \pm 2^\circ\text{C}$  ( $282 \pm 3.6^\circ\text{F}$ )，保持 30 分钟后停止。

测试结果：电池外观无变化，不起火、不爆炸，电池热冲击测试合格。

#### 5) 循环性能测试。

取 50 只电池，试验条件、过程：用蓝电检测柜测试电池循环性能，具体工步如下：

- (1) 1C 恒流放电至 2.75V；
- (2) 1C 恒流充电至 4.2V；
- (3) 4.2V 恒压充电至电流小于 10mA 止；
- (4) 静置 2min；
- (5) 1C 恒流放电至 2.75V；

(6) 然后再从工步 (2) 开始新的循环，直至 500 次终止。具体循环曲线如图 1 所示。

测试结果：300 次循环容量保持率为 87.47%，500 次循环容量保持率为 82.88%，电池循环性能良好。

#### 实施例 2

其与实施例 1 不同之处在于，制备的 PVDF 的 DMC 溶液中，聚偏氟乙烯 (PVDF) 与碳酸二甲酯 (DMC) 的比例是 4.5: 102，其他步骤和配方同实施例 1。

按上述方法制作 100 只同型号的电池。取 50 只电池按照实施例 1 中同样的方法进行热冲击测试，测试结果：电池外观无变化，不起火、不爆炸，电池热冲击测试合格。再取 50 只电池按照实施例 1 中的同样的方法进行循环性能测试，测试结果：300 次循环容量保持率为 86.21%，500 次循环容量保持率为 82.62%，电池循环性能良好。

#### 实施例 3

其与实施例 1 不同之处在于，制备的 PVDF 的 DMC 溶液中，聚偏氟乙烯 (PVDF) 与碳酸二甲酯 (DMC) 的比例是 5.5: 98，其他步骤和配方同实施例 1。



按上述方法制作 100 只同型号的电池。取 50 只电池按照实施例 1 中同样的方法进行热冲击测试，测试结果：电池外观无变化，不起火、不爆炸，电池热冲击测试合格。再取 50 只电池按照实施例 1 中的同样的方法进行循环性能测试，测试结果：300 次循环容量保持率为 87.15%，500 次循环容量保持率为 82.59%，电池循环性能良好。

#### 实施例 4

其与实施例 2 不同之处在于，步骤 a) 中，制备正极片时，镍钴锰酸锂、导电剂、粘合剂、N-甲基吡咯烷酮的质量比为 100: 2.5: 4.5: 40。步骤 b) 中，制备负极片时，石墨、导电剂、粘合剂、增粘添加剂、蒸馏水或去离子水的质量比为 100: 0.5: 1: 2: 100。其他步骤和配方同实施例 2。

按上述方法制作 100 只同型号的电池。取 50 只电池按照实施例 1 中同样的方法进行热冲击测试，测试结果：电池外观无变化，不起火、不爆炸，电池热冲击测试合格。再取 50 只电池按照实施例 1 中的同样的方法进行循环性能测试，测试结果：300 次循环容量保持率为 86.98%，500 次循环容量保持率为 82.05%，电池循环性能良好。

#### 实施例 5

其与实施例 3 不同之处在于，步骤 a) 中，制备正极片时，镍钴锰酸锂、导电剂、粘合剂、N-甲基吡咯烷酮的质量比为 100: 3.5: 5.5: 50。步骤 b) 中，制备负极片时，石墨、导电剂、粘合剂、增粘添加剂、蒸馏水或去离子水的质量比为 100: 1.5: 2: 4: 200。其他步骤和配方同实施例 3。

按上述方法制作 100 只同型号的电池。取 50 只电池按照实施例 1 中同样的方法进行热冲击测试，测试结果：电池外观无变化，不起火、不爆炸，电池热冲击测试合格。再取 50 只电池按照实施例 1 中的同样的方法进行循环性能测试，测试结果：300 次循环容量保持率为 87.30%，500 次循环容量保持率为 82.25%，电池循环性能良好。

#### 实施例 6

其与实施例 2 不同之处在于，电池正极活性材料选用深圳市天骄科技

开发有限公司生产的镍钴锰酸锂三元材料，分子式为  $\text{LiNi}_{2/5}\text{Co}_{1/5}\text{Mn}_{2/5}\text{O}_2$ 。其他步骤和配方同实施例 2。

按上述方法制作 100 只同型号的电池。取 50 只电池按照实施例 1 中同样的方法进行热冲击测试，测试结果：电池外观无变化，不起火、不爆炸，电池热冲击测试合格。再取 50 只电池按照实施例 1 中的同样的方法进行循环性能测试，测试结果：300 次循环容量保持率为 86.96%，500 次循环容量保持率为 82.35%，电池循环性能良好。

### 实施例 7

其与实施例 3 不同之处在于，电池正极活性材料选用深圳市天骄科技开发有限公司生产的镍钴锰酸锂三元材料，分子式为  $\text{LiNi}_{2/5}\text{Co}_{2/5}\text{Mn}_{1/5}\text{O}_2$ 。其他步骤和配方同实施例 3。

按上述方法制作 100 只同型号的电池。取 50 只电池按照实施例 1 中同样的方法进行热冲击测试，测试结果：电池外观无变化，不起火、不爆炸，电池热冲击测试合格。再取 50 只电池按照实施例 1 中的同样的方法进行循环性能测试，测试结果：300 次循环容量保持率为 86.30%，500 次循环容量保持率为 82.45%，电池循环性能良好。

以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明，不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干简单推演或替换，都应当视为属于本发明的保护范围。

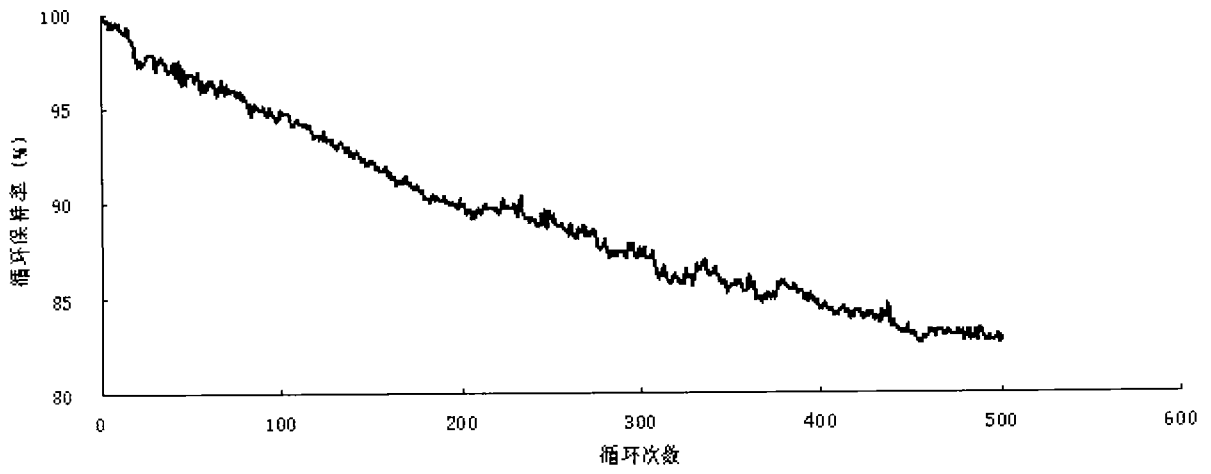


图 1