

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610122368.0

[51] Int. Cl.

- H01M 4/64 (2006.01)*
- H01M 4/62 (2006.01)*
- H01M 4/48 (2006.01)*
- H01M 4/58 (2006.01)*
- H01M 4/02 (2006.01)*
- H01M 4/04 (2006.01)*

[43] 公开日 2007 年 5 月 9 日

[11] 公开号 CN 1960040A

[51] Int. Cl. (续)

- H01M 10/04 (2006.01)*
- H01M 10/40 (2006.01)*

[22] 申请日 2006.9.25

[21] 申请号 200610122368.0

[71] 申请人 广州市鹏辉电池有限公司

地址 511483 广东省广州市番禺区沙湾镇沙坑村沙坑第一工业区广州市鹏辉电池有限公司

[72] 发明人 高飞 薛建军 夏信德

[74] 专利代理机构 广州市华创源专利事务所有限公司
代理人 梁新杰

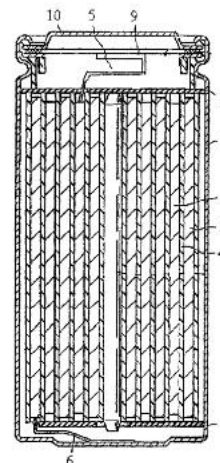
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称

大功率磷酸铁锂动力电池及其制作工艺

[57] 摘要

本发明大功率磷酸铁锂动力电池及其制作工艺属于电池领域，它包括壳体、正极片、负极片、隔膜、电解液，其中正极片和负极片分别由相同尺寸的正、负极集流体和涂覆于正、负极集流体上的活性物质组成。正极材料采用经过离子掺杂的磷酸铁锂，正极集流体采用斜拉铝网，导电剂选用碳黑、石墨、纳米 Al_2O_3 ，正极材料粘结剂选用丙烯酸—苯乙烯聚合物、丙烯酸—硅氧聚合物，电导性和离子扩散性能大大提高，从而导致电池大电流放电性能有效的提高，松装密度和振实密度得到有效的提高，极片涂覆比较容易实现，简化了工艺过程。



1、一种大功率磷酸铁锂动力电池，它包括壳体、正极片、负极片、隔膜、电解液，其中正极片和负极片分别由相同尺寸的正、负极集流体和涂覆于正、负极集流体上的活性物质组成，其特征是正极集流体采用斜拉铝网，导电剂选用碳黑、石墨、纳米 Al_2O_3 ，纳米 Ag，纳米 SiO_2 中的一种或几种混合物，正极材料粘结剂选用丙烯酸-苯乙烯聚合物、丙烯酸-硅氧聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯聚合物、苯乙烯-丁二烯聚合物、丁二烯-丙烯睛聚合物或丙烯酸类聚合物中的一种或几种混合物，正极材料选用采用经过离子掺杂的磷酸铁锂 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$ 。M 是 Co, Mn, Mg, Cr, Ti, Mo, Nd, Ni 其中之一， $0 \leq x \leq 0.1$ 。

2、根据权利要求 1 所述的大功率磷酸铁锂动力电池，其特征是

正极浆料的重量百分比配比：

正极材料 67%~90%

导电剂 0%~13%

丙烯酸类聚合物 5%~10%，

负极浆料的重量百分比配比：

负极材料 85%~96%

导电剂 1%~5%

羧甲基纤维素钠 2~5%

丁苯橡胶 1%~5%。

3、根据权利要求 1 所述的大功率磷酸铁锂动力电池，其特征是电池负极片包括石墨，导电剂和负极金属集流体，负极材料选用天然石墨，中间相炭微球，聚合物炭中的一种或几种混合物。

4、根据权利要求 1 所述的大功率磷酸铁锂动力电池，其特征是电池负极导电剂选用碳黑、石墨中的一种或几种混合物，负极材料粘结剂选用羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶粘结剂中的一种或几种混合物。

5、根据权利要求 1 所述的大功率磷酸铁锂动力电池，其特征是正极集流体是斜拉铝网，是由铝线编制成相互平行交叉的斜拉网，厚度 0.10—0.15mm，开孔率 20—40 孔/ cm^2 ，网形成的孔径 0.2—0.5mm。

6、一种大功率磷酸铁锂动力电池制作工艺，正极材料、导电剂与丙烯酸类

聚合物粘结剂的水溶液混合成浆料后，在金属集流体上涂覆，在 80—150 °C 下干燥后，经辊压后形成厚度为 150—250 μ 的极片，其压实密度为 1.8—2.5g/cm³，上述正极片与电池的盖帽接触，

负极材料、导电剂与羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶粘结剂的水溶液混合成浆料，在金属集流体上涂布，在 80—150°C 下干燥后，经辊压后形成厚度为 80—160 μ 的极片，其压实密度 1.3~1.8g/cm³，上述极片与电池壳体接触，

电池负极、隔膜和正极对叠和卷绕，制成螺旋状电池芯，螺旋状电池芯插入电池壳体，绝缘板置于螺旋状电池芯的上下表面，正极铝极耳与电池盖帽接触，负极镍极耳与电池壳体接触。向电池壳体内注入电解质溶液，化成分容后即得大功率磷酸铁锂动力电池，

其特征是正极集流体采用斜拉铝网，导电剂选用碳黑、石墨、纳米 Al₂O₃，纳米 Ag，纳米 SiO₂ 中的一种或几种混合物，正极材料粘结剂选用丙烯酸—苯乙烯聚合物、丙烯酸—硅氧聚合物、苯乙烯—丙烯酸酯聚合物、苯乙烯—丁二烯聚合物、丁二烯—丙烯晴聚合物或丙烯酸类聚合物中的一种或几种混合物，正极材料采用经过离子掺杂的磷酸铁锂 Li_{1-x}M_xFePO₄。M 是 Co, Mn, Mg, Cr, Ti, Mo, Nd, Ni 其中之一，0≤X≤0.1。

7、根据权利要求 6 所述的大功率磷酸铁锂动力电池制作工艺，其特征是

正极浆料的重量百分比配比：

正极材料 67%~90%

导电剂 0%~13%

丙烯酸类聚合物 5%~10%。

负极浆料的重量百分比配比：

负极材料 85%~96%

导电剂 1%~5%

羧甲基纤维素钠 2~5%

丁苯橡胶 1%~5% 。

8、根据权利要求 6 所述的大功率磷酸铁锂动力电池制作工艺，其特征是正极材料、粘结剂丙烯酸类共聚物与导电剂混合浆料后，在金属集流体上垂直双面刮涂，涂布温度为 100—150 °C，涂布速度：2—5 米/分钟，干燥后，经辊压后形成厚度为 150—250 μ 的极片，其压实密度为 1.8—2.5g/cm³。

大功率磷酸铁锂动力电池及其制作工艺

技术领域

本发明大功率磷酸铁锂动力电池及其制作工艺属于电池领域,特别是涉及一种为中小型电动工具,家用电子电器,电动自行车,电动摩托车以及电动汽车提供驱动能源的锂离子二次电池。

背景技术

随着经济发展和人民生活水平提高,人们对高能密度的大容量电池的需求愈来愈强烈,在电动工具可选用的几种电池中锂离子电池性能最好。锂离子电池与一般的普通酸性电池不同,有高电压、高比能量、循环寿命长、自放电率低等特点。然而,对于已经应用于手机、笔记本电脑等领域的锂离子电池,如何把它做大一直是困扰动力电池发展的技术难题。 LiCoO_2 是商品化锂离子电池最早使用的正极材料,因其易于合成、电压平台高、比能量适中、循环性能好等优点,已在小型电池中得到广泛应用,但除了钴资源的制约因素外,其过充不安全性也决定了它不可能在大容量电池中得到广泛应用。由于 LiCoO_2 离子电池能量密度高,在过充电状态下,电池温度上升、能量过剩,电池内压急剧上升而有发生自燃或爆炸的危险。人们期望尖晶石 LiMn_2O_4 能凭其价廉以及相对 LiCoO_2 安全的优势在大容量电池中发挥作用,但针对它的容量低及高温循环性能差的缺点一直未找到好的解决办法,仍未能在实际电池中广泛推广。 LiFePO_4 正极材料,不仅兼顾了 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 材料的优点,而且无毒、对环境友好,原材料来源丰富、比容量高,特别是其热稳定好、安全性能优越、循环性能好突出优点,因此被认为是成为锂离子电池的理想正极材料。下表是各种类型电池为动力驱动电源的性能比较:

技术参数	铅酸电池	镍镉电池	镍氢电池	锂离子电池	
				钴酸锂	磷酸铁锂
质量比容量 Wh/Kg	30	45	60	110	80

体积比能量 Wh/l	86	129	202	250	220
环境适应性	污染	污染	无污染	无污染	无污染
安全性	安全	安全	安全	可能燃烧或 爆炸	安全
循环寿命	300 次	500 次	500 次	500~800 次	≥1000 次

虽然磷酸铁锂动力电池具有其他材料无可比拟的一系列优点,但是它也存在一些不足之处,主要表现在:1、纯的 LiFePO_4 的电导性和离子扩散性能差,从而导致电池大电流放电性能差;2、 LiFePO_4 的松装密度和振实密度比较低,不易加工,导致生产过程中正极浆料的涂附比较困难,并且电池容量偏低。

发明的内容

本发明的目的在于避免现有技术中的不足之处而能够有效克服以上缺点,提供一种电导性和离子扩散性能好,电池大电流放电性能好,电池容量大,正极浆料的涂覆容易完成,简化了生产工艺的大功率磷酸铁锂动力电池及其制作工艺。

本发明的目的是通过以下措施来达到的,本发明的技术方案是:一种大功率磷酸铁锂动力电池,它包括壳体、正极片、负极片、隔膜、电解液,其中正极片和负极片分别由相同尺寸的正、负极集流体和涂覆于正、负极集流体上的活性物质组成。

电池正极包括具有橄榄石结构的磷酸铁锂,导电剂和正极金属集流体。

正极材料采用经过离子掺杂的磷酸铁锂 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_x\text{FePO}_4$, M 是 Co, Mn, Mg, Cr, Ti, Mo, Nd, Ni 其中之一, $0 \leq x \leq 0.1$ 。

正极集流体采用斜拉铝网,铝网厚度为 0.10—0.15mm。

导电剂选用碳黑、石墨、纳米三氧化二铝 (Al_2O_3), 纳米银 (Ag), 纳米二氧化硅 (SiO_2) 中的一种或几种混合物。

正极材料粘结剂选用丙烯酸—苯乙烯聚合物、丙烯酸—硅氧聚合物、苯乙烯—丙烯酸酯聚合物、苯乙烯—丁二烯聚合物、丁二烯—丙烯晴聚合物或丙烯酸类聚合物中的一种或几种混合物。

正极材料、粘结剂丙烯酸类共聚物与导电剂混合成浆料后,在金属集流体上

采用垂直双面刮涂工艺，涂布温度为 100—150 °C，涂布速度：2—5 米/分钟，干燥后，经辊压后形成厚度为 150—250 μ 的极片，其压实密度为 1.8—2.5g/cm³，上述正极片与电池的盖帽接触。

正极浆料的重量百分比配比范围：

正极材料 67%~90%

导电剂 0%~13%

丙烯酸类聚合物 5%~10%。

电池负极片包括石墨，导电剂和负极金属集流体。

负极材料选用天然石墨，中间相炭微球（MCMB），聚合物炭中的一种或几种混合物。

负极集流体采用铜箔。

导电剂选用碳黑、石墨中的一种或混合物。

负极材料粘结剂选用羧甲基纤维素钠（CMC）、丁苯橡胶（SBR）粘结剂中的一种或混合物。

负极材料、粘结剂羧甲基纤维素钠（CMC）、丁苯橡胶（SBR）与导电剂合成浆料后，在金属集流体上涂布，在 80—150°C 下干燥后，经辊压后形成厚度为 80—160 μ 的极片，其压实密度 1.3~1.8g/cm³，上述极片与电池壳体接触。

负极浆料的重量百分比配比范围：

负极材料 85%~96%

导电剂 1%~5%

羧甲基纤维素钠（CMC）2~5%

丁苯橡胶（SBR）1%~5%

电池负极、隔膜和正极对叠和卷绕，制成螺旋状电池芯，螺旋状电池芯插入电池壳体，绝缘板置于螺旋状电池芯的上下表面，正极铝极耳与电池铝盖帽接触，负极镍极耳与电池壳体接触。向电池壳体内注入电解质溶液。化成分容后即得大功率磷酸铁锂动力电池。

电解液由电解质和溶剂组成，其中电解质可以是六氟磷酸锂（LiPF₆），三氟甲基磺酸锂（LiCF₃SO₃），高氯酸锂（LiClO₄）中的一种或几种混合物。溶剂可以是碳酸二甲酯，碳酸二乙酯，碳酸乙烯酯，碳酸丙烯酯中的一种或几种混合物。

本发明所用以制备磷酸铁锂正极材料的原料包括锂源、铁源、磷源等均无特

别限制，可广泛选择。

本发明正极导电剂采用碳黑、石墨、纳米三氧化二铝(Al_2O_3)，纳米银(Ag)，纳米二氧化硅(SiO_2)中的一种或几种混合物，保证了电池能够大电流放电，特别是在导电碳黑与石墨中加入一定量的纳米三氧化二铝，电导性和离子扩散性能大大提高，从而导致电池大电流放电性能有效的提高。

本发明在正极集流体采用斜拉铝网；配合采用正极材料粘结剂丙烯酸-苯乙烯聚合物、丙烯酸-硅氧聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯聚合物、苯乙烯-丁二烯聚合物、丁二烯-丙烯腈聚合物或丙烯酸类聚合物中的一种或几种混合物；采用垂直双面刮涂工艺，有效解决了由于正极材料松装密度和振实密度偏低而不易加工的缺点，使得极片涂覆比较容易实现，简化了工艺过程。

本发明的制备磷酸铁锂电池的方法具有以下几个显著的特点：

- (1) 使用的原材料来源广泛，价格便宜，成本低，且替代物多。
- (2) 本发明工艺简单、容易控制和操作，安全性和稳定性好，易实现工业化规模生产。
- (3) 本发明电池，具有良好的电化学性能和加工性能。
- (4) 本发明电池结构稳定，与电解液相容性较好，具有良好的循环使用性能。
- (5) 本发明电池在制备过程中通过添加纳米物质，成功解决了磷酸铁锂的离子扩散性能方面不足的问题。

本发明所生产的锂离子电池可以广泛应用于包括电动汽车、电动摩托车、电动自行车、电动玩具、数码相机、摄像机、笔记本电脑、移动电话、智能芯片等在内的各种用电器具。

附图说明：

附图1为本发明的正极集流体斜拉铝网结构示意图。

附图2为本发明的电池结构示意图。

附图3是实施例1制备D型电池不同电流放电曲线。

附图4.是实施例1制备D型电池1C充放循环寿命。

附图5是实施例2制备D型电池不同电流放电曲线。

附图6.是实施例2制备D型电池1C充放循环寿命。

具体实施方式：

下面将结合具体实施例对本发明做进一步详细说明，

如附图 1 所示，本发明的正极集流体是斜拉铝网，是由铝线编制成相互平行交叉的斜拉网，厚度 0.10—0.15mm，开孔率：20—40 孔/cm²，网形成的孔径 0.2—0.5mm。

如附图 2 所示，本发明它包括壳体 1、正极片 2、负极片 3、隔膜 4、正极铝极耳 5，负极镍极耳 6，绝缘垫片 7，绝缘垫片 8，电池铝盖板 9，电池上盖帽 10，按次序负极 3、隔膜 4、正极 2、隔膜 4、负极 3、隔膜 4、正极 2 将极片对叠，卷绕成螺旋状，用胶带粘好，将粘好胶带的电池芯沿长边装入金属电池壳 1 中，绝缘垫片 7、8 置于螺旋状电池芯的上下表面，正极铝极耳 5 与电池铝盖板 9 接触，负极镍极耳 6 与电池壳体 1 接触。

为了进一步更加清楚地说明本发明，以 D 型电池为例，其大功率磷酸铁锂动力电池及其制作工艺详细过程如下：

1、正极：为了保证各部分组分中各物质混合的均匀性和颗粒大小尺寸的均匀性，对不同组分材料首先需要进行混合分散。磷酸铁锂、炭黑、石墨混合研磨、烘干预混、制成正极粉末。将混好的正极粉末与丙烯酸类聚合物（F103）的水溶液混合，制成浆料，固体活性材料的重量百分比配比范围：

磷酸铁锂（LiFePO ₄ ）	67%~90%
炭黑（Super-P）	5%~10%
石墨（KS-6）	0%~10%
三氧化二铝（Al ₂ O ₃ ）	0~3%
丙烯酸类聚合物（F103）	5%~10%。

采用垂直双面涂布工艺将浆料涂覆于铝网的两面，在 80—150℃ 下干燥后，辊压，经辊压后形成厚度为 200μ 的极片，其压实密度为 2.2g/cm³，得到正极极片。

2、负极：天然石墨或中间相碳微粒（MCMB）、炭黑混合研磨、烘干预混，制成负极粉末。将混好的负极粉末与羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶的水溶液粘结剂混合，制成浆料，负极固体活性材料的重量百分比配比范围：

天然石墨	85%~96%
炭黑	1%~5%
羧甲基纤维素钠	2~5%

丁苯橡胶 1~5%

将浆料均匀地涂覆于铜箔的两面，在 80—150 °C 下干燥后，辊压，经辊压后形成厚度为 120 μ 的极片，其压实密度为 1.6g/cm³，得到负极片。

3、将上述正、负极片进行裁减，具体尺寸如下：

正极极片 2 尺寸 (mm)：700×51×0.20

负极极片 3 尺寸 (mm)：740×52×0.12

隔膜 4 尺寸 (mm)：1500×54×0.025

4、按次序负极 3、隔膜 4、正极 2、隔膜 4、负极 3、隔膜 4、正极 2 将极片对叠，卷绕成螺旋状，用胶带粘好，将粘好胶带的电池芯沿长边装入金属电池壳 1 中，绝缘垫片 7、8 置于螺旋状电池芯的上下表面。如附图 2 所示。

5、将该电池经过极耳焊接后在 90°C 真空干燥 24 小时，其中正极铝极耳 5 与电池铝盖帽 9 接触，负极镍极耳 6 与电池壳体 1 接触。如附图 2 所示。

6、干燥后的电池注液、电解液为 LiPF₆-碳酸乙烯酯 (EC) /碳酸二甲酯 (DMC) /碳酸丙稀酯 (PC) (体积比 1: 0.8: 0.2)，注入量为 2—3g/500mAh，封装后化成得到 D 型磷酸铁锂动力电池。

实施例 1

1、磷酸铁锂 (85%)、炭黑 (5%)、石墨 (5%) 混合研磨、烘干预混、制成正极粉末。将混好的正极粉末与丙烯酸类聚合物 (5%) (F103 粘结剂) 的去离子水混合，制成浆料，粘度在 6000~9000mPaS 之间，将浆料涂覆于斜拉铝网的两面，在 110°C 下干燥后，辊压，经辊压后形成厚度为 200 μ 的极片，其压实密度为 2.2g/cm³，得到正极极片。

2、天然石墨 (93%) 与含有羧甲基纤维素钠 (2%)、丁苯橡胶 (5%) 粘结剂的去离子水混合，制成浆料，粘度在 3000~5000mPaS 之间，将浆料均匀地涂覆于铜箔的两面，在 120 °C 下干燥后，辊压，经辊压后形成厚度为 120 μ 的极片，其压实密度为 1.6g/cm³，得到负极片。将上述正、负极片进行裁减。

具体尺寸如下：

正极极片尺寸 (mm)：700×51×0.20

负极极片尺寸 (mm)：740×52×0.12

隔膜尺寸 (mm)：1500×54×0.025

4、按次序负极、隔膜、正极、隔膜、负极、隔膜、正极将极片对叠，卷绕

成螺旋状电池芯，将该电池经过极耳焊接后在 90℃真空干燥 24 小时，其中正极铝极耳与电池铝盖帽接触，负极镍极耳与电池壳体接触。

5、干燥后的电池注液、电解液为 LiPF_6 -碳酸乙烯酯（EC）/二甲基碳酸酯（DMC）/碳酸丙稀酯（PC）（体积比 1：0.8：0.2），注入量为 15 克，封装后化成得到 D 型磷酸铁锂动力电池。

经检测，充放电电压为 2.0—3.8V，以 1C 放电，放电平台 3.2V，电池容量 3500mAh 左右，循环 450 次容量保持率为 92.3%。电池以 10C 放电能够放出容量的 90.3%

如附图 3 所示，实施例 1 是.D 型电池不同电流放电曲线。

如附图 4 所示，实施例 1 是.D 型电池 1C 充放循环寿命。

实施例 2

如实施 1 所述步骤和工序制备组装电池，唯一不同的是正极，按磷酸铁锂（82%）、炭黑（5%）、石墨（5%）、纳米三氧化二铝（3%）的比例混合研磨，制成的正极粉末与丙烯酸类聚合物（5%）（F103 粘结剂）的去离子水混合，制成浆料。

经检测，充放电电压为 2.0—3.8V，以 1C 放电，放电平台 3.2V，电池容量 3200mAh 左右，循环 400 次容量保持率为 93.8%。电池以 10C 放电能够放出容量的 91.2%。

如附图 5 所示，实施例 2 制备.D 型电池不同电流放电曲线。

如附图 6 所示，实施例 2 制备.是.D 型电池 1C 充放循环寿命。

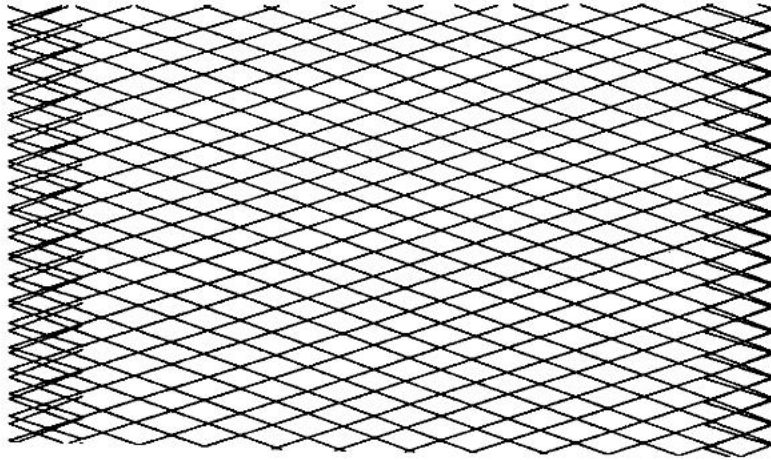


图 1

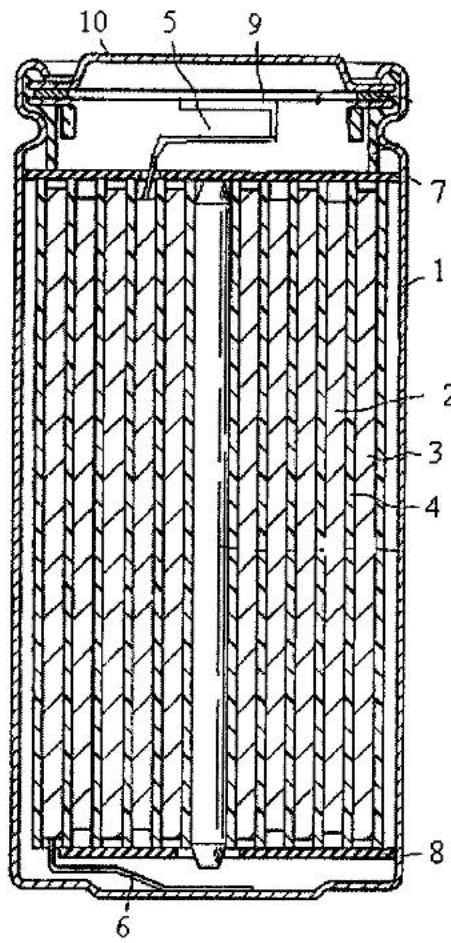


图 2

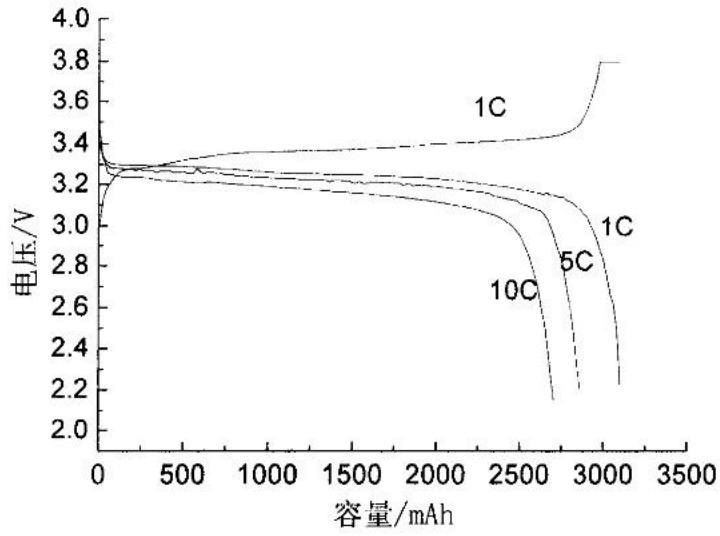


图 3

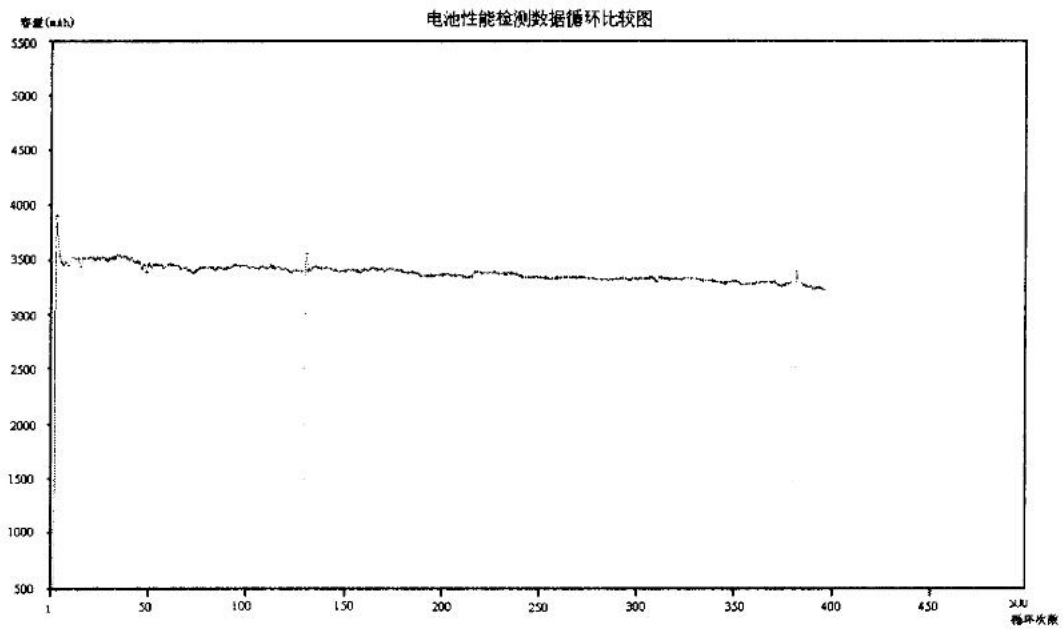


图 4

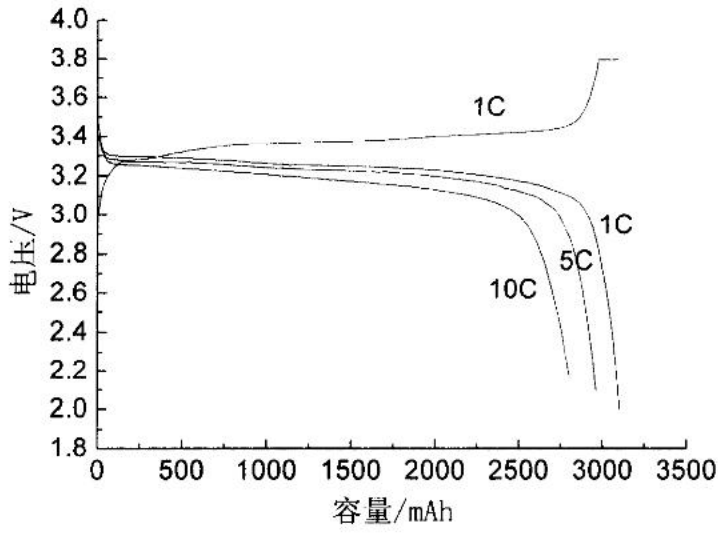


图 5

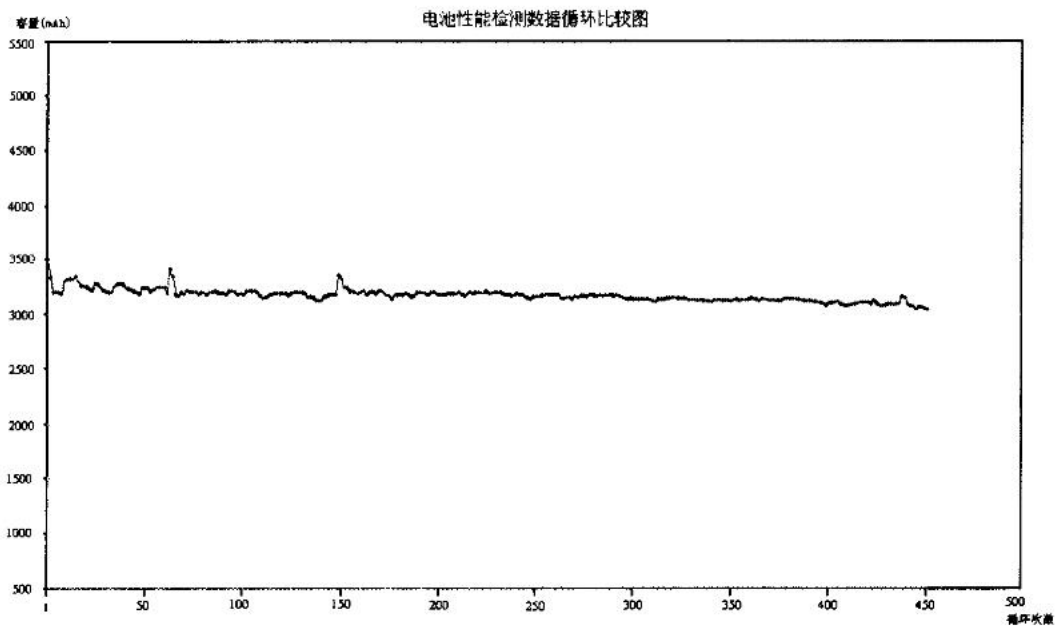


图 6