



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 108023117 A

(43)申请公布日 2018.05.11

(21)申请号 201711249048.6

(22)申请日 2017.11.30

(71)申请人 北京国能电池科技有限公司

地址 102400 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 李雅静

(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 苏胜

(51)Int.Cl.

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

高能量密度的锂离子电池及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及锂离子电池领域,具体而言,提供了一种高能量密度的锂离子电池及其制备方法。所述高能量密度锂离子电池的电芯最外层的负极片为单面设置有负极浆料的负极片,且无浆料的一侧朝外。上述高能量密度锂离子电池的电芯最外层的负极片为单面设置有负极浆料的负极片,而现有的电芯最外层的负极片为双面设置有负极浆料的负极片,因此电芯的质量相对于现有的电芯质量更小,而电池的容量不变,能量密度为容量除以质量,因此能量密度得以提高,且成本更低。

CN 108023117 A

1. 一种高能量密度锂离子电池, 其特征在于, 所述锂离子电池的电芯最外层的负极片为单面设置有负极浆料的负极片, 且无浆料的一侧朝外。

2. 权利要求1所述的高能量密度锂离子电池的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(a) 分别将正极浆料和负极浆料涂覆于正极集流体和负极集流体的两侧, 然后进行干燥和压实, 形成双面正极片和双面负极片;

(b) 将负极浆料涂覆于负极集流体的一侧, 然后进行干燥和压实, 形成单面负极片;

(c) 将双面正极片、双面负极片和单面负极片分别裁成所需要的尺寸并组装成电芯, 其中单面负极片设置于最外层, 且无浆料的一侧朝外;

(d) 将电芯装入壳体内, 然后向壳体内注入电解液, 再封口, 最后进行化成和分容即得所述高能量密度锂离子电池。

3. 根据权利要求2所述的高能量密度锂离子电池的制备方法, 其特征在于, 步骤(a)中, 将正极浆料涂覆于正极集流体的两侧, 然后在110-140℃的温度下干燥, 再采用对辊滚压, 压实密度为2.3-2.8g/cm<sup>3</sup>, 形成双面正极片。

4. 根据权利要求2所述的高能量密度锂离子电池的制备方法, 其特征在于, 步骤(a)中, 将负极浆料涂覆于负极集流体的两侧, 然后在95-110℃的温度下干燥, 再采用对辊滚压, 压实密度为1.5-2g/cm<sup>3</sup>, 形成双面负极片。

5. 根据权利要求2所述的高能量密度锂离子电池的制备方法, 其特征在于, 步骤(b)中, 将负极浆料涂覆于负极集流体的一侧, 然后在95-110℃的温度下干燥, 再采用对辊滚压, 压实密度为1.5-2g/cm<sup>3</sup>, 形成单面负极片。

6. 根据权利要求2-5任一项所述的高能量密度锂离子电池的制备方法, 其特征在于, 正极浆料包括正极材料, 正极材料包括钴酸锂、锰酸锂、镍钴锰三元电池材料或磷酸铁锂中的至少一种。

7. 根据权利要求6所述的高能量密度锂离子电池的制备方法, 其特征在于, 所述正极材料包括锰酸锂和磷酸铁锂的混合物。

8. 根据权利要求7所述的高能量密度锂离子电池的制备方法, 其特征在于, 锰酸锂和磷酸铁锂的质量比为1:1~1:5。

9. 根据权利要求2-5任一项所述的高能量密度锂离子电池的制备方法, 其特征在于, 负极浆料包括负极材料, 负极材料包括天然石墨、人造石墨、碳硅负极材料、软碳或硬碳中的至少一种。

10. 根据权利要求9所述的高能量密度锂离子电池的制备方法, 其特征在于, 所述负极材料包括人造石墨和硬碳的混合物。

## 高能量密度的锂离子电池及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,具体而言,涉及一种高能量密度的锂离子电池及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着锂电池技术的不断更新和发展,其质轻、高容、长寿命的优点逐渐得到消费者的青睐。锂电池市场已经由手机扩展到相机、DVD、航膜、玩具等多种领域。近年来,锂离子电池由于具有电压高、循环使用次数多、存储时间长等优点,不仅在便携式电子设备上得到广泛应用,而且也广泛应用于电动汽车、电动自行车以及电动工具等大中型电动设备方面。

[0003] 随着智能手机和笔记本电脑等移动互联网设备的普及,电动自行车和电动摩托车等电动交通工具的推广,以及无人机和太空探测器等航空航天技术的发展,锂离子电池性能面临着更高的发展要求,而高能量密度已成为高性能锂离子电池的研究方向之一。

[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高能量密度锂离子电池,所述锂离子电池具有能量密度高和成本低的优点。

[0006] 本发明的第二目的在于提供一种高能量密度锂离子电池的制备方法,该方法工艺科学简单,可操作性强,采用上述方法制备得到的高能量密度锂离子电池具有能量密度更高、成本更低的优点。

[0007] 为了实现本发明的上述目的,特采用以下技术方案:

[0008] 第一方面,本发明提供了一种高能量密度锂离子电池,所述锂离子电池的电芯最外层的负极片为单面设置有负极浆料的负极片,且无浆料的一侧朝外。

[0009] 第二方面,本发明提供了一种上述高能量密度锂离子电池的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (a) 分别将正极浆料和负极浆料涂覆于正极集流体和负极集流体的两侧,然后进行干燥和压实,形成双面正极片和双面负极片;

[0011] (b) 将负极浆料涂覆于负极集流体的一侧,然后进行干燥和压实,形成单面负极片;

[0012] (c) 将双面正极片、双面负极片和单面负极片分别裁成所需要的尺寸并组装成电芯,其中单面负极片设置于最外层,且无浆料的一侧朝外;

[0013] (d) 将电芯装入壳体内,然后向壳体内注入电解液,再封口,最后进行化成和分容即得所述高能量密度锂离子电池。

[0014] 作为进一步优选的技术方案,步骤(a)中,将正极浆料涂覆于正极集流体的两侧,然后在110-140℃的温度下干燥,再采用对辊滚压,压实密度为2.3-2.8g/cm<sup>3</sup>,形成双面正极片。

[0015] 作为进一步优选的技术方案,步骤(a)中,将负极浆料涂覆于负极集流体的两侧,然后在95-110℃的温度下干燥,再采用对辊滚压,压实密度为1.5-2g/cm<sup>3</sup>,形成双面负极片。

[0016] 作为进一步优选的技术方案,步骤(b)中,将负极浆料涂覆于负极集流体的一侧,然后在95-110℃的温度下干燥,再采用对辊滚压,压实密度为1.5-2g/cm<sup>3</sup>,形成单面负极片。

[0017] 作为进一步优选的技术方案,正极浆料包括正极材料,正极材料包括钴酸锂、锰酸锂、镍钴锰三元电池材料或磷酸铁锂中的至少一种。

[0018] 作为进一步优选的技术方案,所述正极材料包括锰酸锂和磷酸铁锂的混合物。

[0019] 作为进一步优选的技术方案,锰酸锂和磷酸铁锂的质量比为1:1~1:5。

[0020] 作为进一步优选的技术方案,负极浆料包括负极材料,负极材料包括天然石墨、人造石墨、碳硅负极材料、软碳或硬碳中的至少一种。

[0021] 作为进一步优选的技术方案,所述负极材料包括人造石墨和硬碳的混合物。

[0022] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

[0023] 本发明提供的高能量密度锂离子电池的电芯最外层的负极片为单面设置有负极浆料的负极片,而现有的电芯最外层的负极片为双面设置有负极浆料的负极片,因此电芯的质量相对于现有的电芯质量更小,而电池的容量不变,能量密度为容量除以质量,因此能量密度得以提高,且成本更低。其中,电池的容量不变的原因是:锂离子电池中正极片的个数少于负极片,即负极片是相对富裕的,因此电池的容量主要由正极片中的有效物质决定,其有效物质的含量并未改变,因此电池容量不变。

[0024] 本发明提供的高能量密度锂离子电池的制备方法中制备了两种不同的负极片,即双面负极片和单面负极片,工艺科学简单,可操作性强,采用上述方法制备得到的高能量密度锂离子电池具有能量密度更高、成本更低的优点。

## 具体实施方式

[0025] 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。

[0026] 第一方面,本发明提供了一种高能量密度锂离子电池,所述锂离子电池的电芯最外层的负极片为单面设置有负极浆料的负极片,且无浆料的一侧朝外。

[0027] 上述高能量密度锂离子电池的电芯最外层的负极片为单面设置有负极浆料的负极片,而现有的电芯最外层的负极片为双面设置有负极浆料的负极片,因此电芯的质量相对于现有的电芯质量更小,而电池的容量不变,能量密度为容量除以质量,因此能量密度得以提高,且成本更低。其中,电池的容量不变的原因是:锂离子电池中正极片的个数少于负极片,即负极片是相对富裕的,因此电池的容量主要由正极片中的有效物质决定,其有效物质的含量并未改变,因此电池容量不变。

[0028] 本发明中,“设置有负极浆料的负极片”应做广义理解:当电池为叠片式,上述负极片独立于其他负极片;当电池为卷绕式,上述负极片为整个负极片的端部,该端部仅单面设置有负极浆料。

[0029] 应当理解的是,“电芯最外层的负极片”是指所有负极片中位于电芯最外层的负极片;“无浆料的一侧朝外”是指没有设置负极浆料的一侧朝向电芯的外侧。

[0030] 第二方面,本发明提供了一种上述高能量密度锂离子电池的制备方法,包括以下步骤:

[0031] (a) 分别将正极浆料和负极浆料涂覆于正极集流体和负极集流体的两侧,然后进行干燥和压实,形成双面正极片和双面负极片;

[0032] (b) 将负极浆料涂覆于负极集流体的一侧,然后进行干燥和压实,形成单面负极片;

[0033] (c) 将双面正极片、双面负极片和单面负极片分别裁成所需要的尺寸并组装成电芯,其中单面负极片设置于最外层,且无浆料的一侧朝外;

[0034] (d) 将电芯装入壳体内,然后向壳体内注入电解液,再封口,最后进行化成和分容即得所述高能量密度锂离子电池。

[0035] 上述高能量密度锂离子电池的制备方法中制备了两种不同的负极片,即双面负极片和单面负极片,工艺科学简单,可操作性强,采用上述方法制备得到的高能量密度锂离子电池具有能量密度更高、成本更低的优点。

[0036] 上述方法制备得到的为叠片式锂离子电池,相对于卷绕式锂离子电池,具有内阻低、高倍率放电容量高、放电平台高、容量密度高、能量密度高、厚度可控性高、不易变形和尺寸灵活的优点,应用范围更加广泛。

[0037] 电极片的干燥温度对于电极片有一定影响,干燥温度过低会增加干燥时间、延长生产周期,干燥温度过高则容易产生裂纹,影响产品性能;压实密度对电池性能有较大影响,压实密度与电极片比容量、效率、内阻以及电池循环性能有密切关系,在一定范围内,压实密度越大,电池的容量越高,然而当压实密度过大或过小,会不利于锂离子的嵌入和脱出。

[0038] 基于上述考量,在一种优选的实施方式中,步骤(a)中,将正极浆料涂覆于正极集流体的两侧,然后在110-140℃的温度下干燥,再采用对辊滚压,压实密度为2.3-2.8g/cm<sup>3</sup>,形成双面正极片。上述干燥时的温度典型但非限制性的为110℃、115℃、120℃、125℃、130℃、135℃或140℃;上述压实密度典型但非限制性的为2.3g/cm<sup>3</sup>、2.4g/cm<sup>3</sup>、2.5g/cm<sup>3</sup>、2.6g/cm<sup>3</sup>、2.7g/cm<sup>3</sup>或2.8g/cm<sup>3</sup>。

[0039] 基于上述考量,在一种优选的实施方式中,步骤(a)中,将负极浆料涂覆于负极集流体的两侧,然后在95-110℃的温度下干燥,再采用对辊滚压,压实密度为1.5-2g/cm<sup>3</sup>,形成双面负极片。上述干燥时的温度典型但非限制性的为95℃、96℃、98℃、100℃、102℃、104℃、106℃、108℃或110℃;上述压实密度典型但非限制性的为1.5g/cm<sup>3</sup>、1.6g/cm<sup>3</sup>、1.7g/cm<sup>3</sup>、1.8g/cm<sup>3</sup>、1.9g/cm<sup>3</sup>或2g/cm<sup>3</sup>。

[0040] 基于上述考量,在一种优选的实施方式中,步骤(b)中,将负极浆料涂覆于负极集流体的一侧,然后在95-110℃的温度下干燥,再采用对辊滚压,压实密度为1.5-2g/cm<sup>3</sup>,形成单面负极片。上述干燥时的温度典型但非限制性的为95℃、96℃、98℃、100℃、102℃、104℃、106℃、108℃或110℃;上述压实密度典型但非限制性的为1.5g/cm<sup>3</sup>、1.6g/cm<sup>3</sup>、1.7g/cm<sup>3</sup>、1.8g/cm<sup>3</sup>、1.9g/cm<sup>3</sup>或2g/cm<sup>3</sup>。

[0041] 在一种优选的实施方式中,正极浆料包括正极材料,正极材料包括钴酸锂、锰酸

锂、镍钴锰三元电池材料或磷酸铁锂中的至少一种。钴酸锂外观呈灰黑色粉末,电化学性能优越,首次放电比容量大于135mAh/g,振实密度大,有助于提高电池体积比容量,产品性能稳定、一致性好;锰酸锂具有价格低、电位高、环境友好、安全性能高等优点;镍钴锰三元电池材料成本低廉,克容量高(>150mAh/g),工作电压与现有电解液匹配性好(4.1V),安全性好;磷酸铁锂的理论比容量高达170mAh/g,是目前最安全的锂离子电池正极材料,不含任何对人体有害的重金属元素,寿命长,在100%DOD条件下,可以充放电2000次以上。

[0042] 本发明中的正极材料典型但非限制性的为钴酸锂,锰酸锂,镍钴锰三元电池材料,磷酸铁锂,钴酸锂和锰酸锂的混合物,锰酸锂和磷酸铁锂的混合物,镍钴锰三元电池材料和磷酸铁锂的混合物,钴酸锂、锰酸锂和镍钴锰三元电池材料的混合物,锰酸锂、镍钴锰三元电池材料和磷酸铁锂的混合物等。

[0043] 在一种优选的实施方式中,所述正极材料包括锰酸锂和磷酸铁锂的混合物。以锰酸锂和磷酸铁锂的混合物作为正极材料,不但能够使电池价格更加适中,而且高低温的循环性能更好。

[0044] 在一种优选的实施方式中,锰酸锂和磷酸铁锂的质量比为1:1~1:5。上述质量比典型但非限制性的为1:1、1:2、1:3、1:4或1:5。上述质量比的锰酸锂和磷酸铁锂的混合物为正极材料能够使电池的各项性能更加优异。

[0045] 在一种优选的实施方式中,负极浆料包括负极材料,负极材料包括天然石墨、人造石墨、碳硅负极材料、软碳或硬碳中的至少一种。天然石墨负极材料是采用天然鳞片状晶质石墨经粉碎、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;碳硅负极材料即碳硅复合负极材料,其结构主要有包覆型、嵌入型和掺杂型,纳米级的硅碳负极材料具有高储锂容量(其室温理论容量高达3580mAh/g),远超石墨(372mAh/g),具有良好的电子通道、较小的应变及促使SEI膜稳定生长的环境;软碳即易石墨化碳,是指在2000℃以上的高温条件下能石墨化的无定形碳,结晶度低、晶粒尺寸小、晶面间距较大、与电解液的相容性好、首次充放电的不可逆容量较高,输出电压较低,无明显的充放电平台电位,常见的软碳有石油焦和针状焦等;硬碳又称为难石墨化碳,是高分子聚合物的热解碳,这类碳在3000℃的高温也难以石墨化,硬碳有树脂碳、有机聚合物热解碳、碳黑等,其中聚糠醇树脂碳用作锂离子负极材料,比容量可达400mAh/g,其晶面间距适当,有利于锂的嵌入而不会引起结构显著膨胀,具有很好的充放电循环性能。

[0046] 本发明中的负极材料典型但非限制性的为天然石墨,人造石墨,碳硅负极材料,软碳,硬碳,天然石墨和人造石墨的混合物,人造石墨和硬碳的混合物,碳硅负极材料和软碳的混合物,软碳和硬碳的混合物,天然石墨、人造石墨和碳硅负极材料的混合物,碳硅负极材料、软碳和硬碳的混合物等。

[0047] 在一种优选的实施方式中,所述负极材料包括人造石墨和硬碳的混合物。进一步优选地,人造石墨和硬碳的质量比为4:1~1:2。上述质量比典型但非限制性的为4:1、3:1、2:1、1:1或1:2。上述质量比的人造石墨和硬碳的混合物为负极材料能够使电池的各项性能更加优异。

[0048] 应当理解的是,本发明中未提及的制备步骤及参数,如正极材料或负极材料的粒

径、正极浆料或负极浆料中导电剂、粘结剂和溶剂的选用和加入量等均按照本领域的常规选择即可,本发明对此并不作特别限制。

[0049] 下面结合实施例和对比例对本发明做进一步的说明。

[0050] 实施例1

[0051] 一种高能量密度锂离子电池,所述锂离子电池的电芯最外层的负极片为单面设置有负极浆料的负极片,且无浆料的一侧朝外;

[0052] 上述高能量密度锂离子电池的制备方法包括以下步骤:

[0053] (a) 分别将正极浆料和负极浆料涂覆于正极集流体和负极集流体的两侧,然后进行干燥和压实,形成双面正极片和双面负极片;双面正极片的干燥温度为105℃,压实密度为3.0g/cm<sup>3</sup>;双面负极片的干燥温度为115℃,压实密度为2.5g/cm<sup>3</sup>;

[0054] (b) 将负极浆料涂覆于负极集流体的一侧,然后进行干燥和压实,形成单面负极片;单面负极片的干燥温度为115℃,压实密度为2.5g/cm<sup>3</sup>;

[0055] 正极材料为钴酸锂;负极材料为天然石墨;

[0056] (c) 将双面正极片、双面负极片和单面负极片分别裁成所需要的尺寸并组装成电芯,其中单面负极片设置于最外层,且无浆料的一侧朝外;

[0057] (d) 将电芯装入壳体内,然后向壳体内注入电解液,再封口,最后进行化成和分容即得所述高能量密度锂离子电池。

[0058] 经锂电池分容柜检测,实施例1中的锂离子电池的容量为30.51Ah,能量密度为190.35Wh/kg,1C循环次数为2267次。

[0059] 实施例2

[0060] 一种高能量密度锂离子电池,与实施例1不同的是,双面正极片的干燥温度为120℃,压实密度为2.5g/cm<sup>3</sup>;双面负极片的干燥温度为100℃,压实密度为1.8g/cm<sup>3</sup>;单面负极片的干燥温度为100℃,压实密度为1.8g/cm<sup>3</sup>;其余各步骤及参数均与实施例1相同。

[0061] 经锂电池分容柜检测,实施例2中的锂离子电池的容量为31.48Ah,能量密度为189.92Wh/kg,1C循环次数为2146次。

[0062] 实施例3

[0063] 一种高能量密度锂离子电池,与实施例1不同的是,双面正极片的干燥温度为110℃,压实密度为2.3g/cm<sup>3</sup>;双面负极片的干燥温度为95℃,压实密度为1.5g/cm<sup>3</sup>;单面负极片的干燥温度为95℃,压实密度为1.5g/cm<sup>3</sup>;其余各步骤及参数均与实施例1相同。

[0064] 经锂电池分容柜检测,实施例3中的锂离子电池的容量为32.44Ah,能量密度为191.28Wh/kg,1C循环次数为2071次。

[0065] 实施例4

[0066] 一种高能量密度锂离子电池,与实施例1不同的是,双面正极片的干燥温度为140℃,压实密度为2.8g/cm<sup>3</sup>;双面负极片的干燥温度为110℃,压实密度为2g/cm<sup>3</sup>;单面负极片的干燥温度为110℃,压实密度为2g/cm<sup>3</sup>;其余各步骤及参数均与实施例1相同。

[0067] 经锂电池分容柜检测,实施例4中的锂离子电池的容量为31.85Ah,能量密度为190.39Wh/kg,1C循环次数为2154次。

[0068] 实施例5

[0069] 一种高能量密度锂离子电池,与实施例1不同的是,正极材料为锰酸锂和磷酸铁锂

的混合物, 锰酸锂和磷酸铁锂的质量比为1:3; 其余各步骤及参数均与实施例1相同。

[0070] 经锂电池分容柜检测, 实施例5中的锂离子电池的容量为30.48Ah, 能量密度为191.72Wh/kg, 1C循环次数为2089次。

[0071] 实施例6

[0072] 一种高能量密度锂离子电池, 与实施例1不同的是, 负极材料为人造石墨和硬碳的混合物, 人造石墨和硬碳的质量比为2:1; 其余各步骤及参数均与实施例1相同。

[0073] 经锂电池分容柜检测, 实施例6中的锂离子电池的容量为31.34Ah, 能量密度为192.19Wh/kg, 1C循环次数为2248次。

[0074] 实施例7

[0075] 一种高能量密度锂离子电池, 与实施例1不同的是, 正极材料为锰酸锂和磷酸铁锂的混合物, 锰酸锂和磷酸铁锂的质量比为1:3; 负极材料为人造石墨和硬碳的混合物, 人造石墨和硬碳的质量比为2:1; 其余各步骤及参数均与实施例1相同。

[0076] 经锂电池分容柜检测, 实施例7中的锂离子电池的容量为32.98Ah, 能量密度为191.56Wh/kg, 1C循环次数为2469次。

[0077] 对比例1

[0078] 一种锂离子电池, 其制备方法包括以下步骤:

[0079] (a) 分别将正极浆料和负极浆料涂覆于正极集流体和负极集流体的两侧, 然后进行干燥和压实, 形成双面正极片和双面负极片; 双面正极片的干燥温度为105℃, 压实密度为3.0g/cm<sup>3</sup>; 双面负极片的干燥温度为115℃, 压实密度为2.5g/cm<sup>3</sup>;

[0080] 正极材料为钴酸锂; 负极材料为天然石墨;

[0081] (c) 将双面正极片和双面负极片分别裁成所需要的尺寸并组装成电芯, 其中单面负极片设置于最外层, 且无浆料的一侧朝外;

[0082] (d) 将电芯装入壳体内, 然后向壳体内注入电解液, 再封口, 最后进行化成和分容即得所述高能量密度锂离子电池。

[0083] 经锂电池分容柜检测, 对比例1中的锂离子电池的容量为31.69Ah, 能量密度为170.43Wh/kg, 1C循环次数为2058次。

[0084] 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。