



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105226289 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 06

(21) 申请号 201510587128. 7

*H01M 10/0525*(2010. 01)

(22) 申请日 2015. 09. 15

(71) 申请人 盐城工学院

地址 224051 江苏省盐城市希望大道中路 1 号

(72) 发明人 陶泽天 侯贵华 张勤芳 岳鹿  
曹月斌

(74) 专利代理机构 南京苏高专利商标事务所  
(普通合伙) 32204

代理人 郑立发

(51) Int. Cl.

*H01M 4/62*(2006. 01)

*H01M 4/13*(2010. 01)

*H01M 4/139*(2010. 01)

*H01M 4/04*(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种锂离子电池正极片及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开一种锂离子电池正极片及其制备方法和应用,所述正极片基底表面上具有复合涂层材料制成的涂层,所述复合涂层材料主要由以下重量份比例的组分所制成:无机颗粒 20-40 份、粘结剂 0.2-0.6 份、具有溶胀性能的有机颗粒 4-8 份、增塑剂 0.4-0.8 份以及溶剂 60-66 份。与现有技术相比,本发明采用了新型的双层电极材料,在传统电极材料基础上加入一层无机有机保护层,提高了电池的机械强度和热稳定性,在极端情况下可以规避阴阳极之间的接触,从而避免发生燃烧现象。和采用有机无机层的隔膜技术相比,采用双层电极只需要在正极一端涂布一层就可以达成目的,简化了涂布的工艺,节约了成本。

1. 一种锂离子电池正极片,其特征在于,其基底表面上具有复合涂层材料制成的涂层,所述复合涂层材料主要由以下重量份比例的组分所制成:

无机颗粒 20-40 份、粘结剂 0.2-0.6 份、具有溶胀性能的有机颗粒 4-8 份、增塑剂 0.4-0.8 份以及溶剂 60-66 份。

2. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池正极片,其特征在于,所述涂层的厚度为 1 $\mu$ m-100 $\mu$ m。

3. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池正极片,其特征在于,所述无机颗粒为三氧化二铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、二氧化铈、氧化钙、碳酸钙和钛酸钡中的至少一种,其平均粒径为 1-3  $\mu$ m。

4. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池正极片,其特征在于,所述粘接剂为苯乙烯-丁二烯聚合物、聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、偏氟乙烯-六氟丙烯聚合物、聚丙烯腈、羧甲基纤维素钠、丁二烯-丙烯腈聚合物、聚丙烯酸、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯和聚丙烯酸-苯乙烯聚合物中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池正极片,其特征在于,所述具有溶胀性能的有机颗粒为聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚丙烯腈、聚酰亚胺、丙烯腈-丁二烯共聚物、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸-苯乙烯共聚物、聚二甲基硅氧烷、聚丙烯酸钠、羧甲基纤维素钠中的至少一种。

6. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池正极片,其特征在于,所述增塑剂为甲基异丁基甲酮、乙酸正丁酯、环乙酮、双丙酮醇、二异丁基甲酮、乙酰乙酸乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯和碳酸二甲酯中的至少一种。

7. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池正极片,其特征在于,所述溶剂为去离子水,且其与所述锂离子正极片的多孔基材不相浸润。

8. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池正极片,其特征在于,所述复合涂层材料主要由以下步骤所制成:将增塑剂和具有溶胀性能的有机颗粒加入溶剂进行搅拌,等有机颗粒充分溶胀后加入粘结剂进行搅拌混合,搅拌均匀后加入无机颗粒,再搅拌均匀,控制浆料粘度在 100mpa. s-5000mpa. s,即得。

9. 权利要求 1-8 任一项所述锂离子电池正极片的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:首先制备锂离子电池正极片,然后将所述复合涂层材料涂布在正极片基底表面上,40 $^{\circ}$ C-200 $^{\circ}$ C干燥,形成涂层,即得。

10. 权利要求 1-8 任一项所述锂离子电池正极片在制备锂离子电池中的应用,其特征在于,制备隔膜和负极片,与所述正极片卷绕成电芯,隔膜位于相邻的正极片和负极片之间,正极以铝极耳点焊引出,负极以镍极耳点焊引出,然后将电芯置于铝塑包装袋中,注入电解液,封装,即得。

## 一种锂离子电池正极片及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池正极片及其制备方法和应用,属于电池新材料技术领域。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池由于具有较高的质量能量密度和体积能量密度、较高的工作电压、较宽的使用温度、使用寿命长、对环境友好等等,被广泛的应用到移动电话、笔记本电脑以及各种电动汽车,甚至航空航天、风能太阳能储能设备上。然而,锂离子电池在应用的时候存在一定的安全隐患,尤其是在高温和碰到尖锐体的情况下会发生剧烈燃烧,在动力电池领域会带来巨大的危害。为了解决这个问题,有必要提供一种具有较高安全性能和机械性能的聚合物锂离子电池,以提升聚合物锂离子电池的安全性能、循环性能。

[0003] 2012年7月2日公布的中国专利申请公布号 CN102610773A 公开了一种聚合物锂离子电池隔膜,隔膜主要包括多孔基材、无机物涂层和有机物涂层。然而在该专利申请的技术方案中,涂层涂覆时采用的是 NMP、乙醇等有机溶剂,另外无机涂层和有机物涂层需要分开涂布,工序相对复杂。

[0004] 2013年8月21日公布的中国专利申请公布号 103441230A 公开了一种有机/无机复合多孔隔离膜,包括多孔基材和有机/无机复合涂层,工序相对上面的专利要简单,可以一次涂布完成,且采用了水作为溶剂,然而由于基材是有机多孔的隔膜材料,涂布干燥过程需要精确控制,否则会引起隔膜的单边翘起且容易堵塞隔膜的孔道。

### 发明内容

[0005] 发明目的:为了克服现有技术中存在的不足,本发明提供了一种锂离子电池正极片及其制备方法和应用。

[0006] 技术方案:为实现上述目的,本发明提供一种锂离子电池正极片,其基底表面上具有复合涂层材料制成的涂层,所述复合涂层材料主要由以下重量份比例的组分所制成:

[0007] 无机颗粒 20-40 份、粘结剂 0.2-0.6 份、具有溶胀性能的有机颗粒 4-8 份、增塑剂 0.4-0.8 份以及溶剂 60-66 份。

[0008] 作为优选,所述涂层的厚度为 1 $\mu$ m-100 $\mu$ m。

[0009] 作为另一种优选,所述无机颗粒为三氧化二铝、二氧化硅、二氧化钛、二氧化锆、二氧化铈、氧化钙、碳酸钙和钛酸钡中的至少一种,其平均粒径为 1-3  $\mu$ m。

[0010] 作为另一种优选,所述粘接剂为苯乙烯-丁二烯聚合物、聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、偏氟乙烯-六氟丙烯聚合物、聚丙烯腈、羧甲基纤维素钠、丁二烯-丙烯酸聚合物、聚丙烯酸、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯和聚丙烯酸-苯乙烯聚合物中的至少一种;

[0011] 作为另一种优选,所述具有溶胀性能的有机颗粒可为聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚丙烯腈、聚酰亚胺、丙烯腈-丁二烯共聚物、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚

物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸-苯乙烯共聚物、聚二甲基硅氧烷、聚丙烯酸钠、羧甲基纤维素钠中的至少一种。

[0012] 作为另一种优选,所述增塑剂为甲基异丁基甲酮、乙酸正丁酯、环乙酮、双丙酮醇、二异丁基甲酮、乙酰乙酸乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯和碳酸二甲酯中的至少一种。

[0013] 作为另一种优选,所述溶剂为去离子水,且其与所述锂离子正极片的多孔基材不相浸润;

[0014] 作为另一种优选,所述复合涂层材料主要由以下步骤所制成:将增塑剂和具有溶胀性能的有机颗粒加入溶剂进行搅拌,等有机颗粒充分溶胀后加入粘结剂进行搅拌混合,搅拌均匀后加入无机颗粒,再搅拌均匀,控制浆料粘度在 100mpa. s-5000mpa. s,即得。

[0015] 本发明还提供了所述锂离子电池正极片的制备方法,包括以下步骤:首先制备锂离子电池正极片,然后将所述复合涂层材料涂布在正极片基底表面上,40℃-200℃干燥,形成涂层,即得。

[0016] 本发明最后还提供了所述锂离子电池正极片在制备锂离子电池中的应用,制备隔膜和负极片,与所述正极片卷绕成电芯,隔膜位于相邻的正极片和负极片之间,正极以铝极耳点焊引出,负极以镍极耳点焊引出,然后将电芯置于铝塑包装袋中,注入电解液,封装,即得。

[0017] 本发明通过加入一层具有高强度和高化学稳定性的无机材料,并通过有机体的粘结性能和溶胀性能使得无机物可以很好的附着在电极表面,在电芯卷绕过程中可以起到阴阳极隔绝层的作用。本发明涂层涂布工艺简单,只需要在电极正极一端表面涂布一层复合层即可,简化了以前需要在隔膜两端涂覆复合层的工艺。在实际应用中,可以有效的提高锂动力电池的稳定性,为动力电池的实际应用的安全提供保障。

[0018] 首先,所述涂层,即有机/无机复合多孔涂层在正极材料表面上,从而降低了隔膜被有机颗粒堵孔的风险,有利于提高隔离膜的透气性。

[0019] 其次,在复合涂层的制备方法中,充分溶胀的有机颗粒可以有效改善正极材料与无机材料之间的作用力,提高了无机颗粒的附着性能,有利于提高机械强度;此外该方法一次涂布即可制备正极材料涂层,工艺简单、条件温和、适合量产。另外,在该制备过程中优选地采用去离子水作为溶剂,且优选地多孔基材与去离子水不相浸润。由于去离子水与多孔基材不相浸润,由此更大程度地降低了堵孔的风险,且对环境良好,成本低。

[0020] 最后,在所述锂离子电池电化学装置中,由于采用了具有有机无机复合涂层的正极材料,隔膜不需要进行处理,保留了隔膜本身良好的透气性、导电率,且通过正极涂层使得电化学装置具有较好的热稳定性、机械强度和抗氧化性;此外涂层材料中充分溶胀的有机颗粒可以有效改善正极材料与有机隔膜间的作用力,提高了正极与隔膜之间的界面特性。因此具有该正极材料涂层的电化学装置具有解变形能力,较强的硬度及较好的电学性能。

[0021] 有益效果:与现有技术相比,本发明采用了新型的双层电极材料,在传统电极材料基础上加入一层无机有机保护层,提高了电池的机械强度和热稳定性,在极端情况下可以规避阴阳极之间的接触,从而避免发生燃烧现象。和采用有机无机层的隔膜技术相比,采用双层电极只需要在正极一端涂布一层就可以达成目的,简化了涂布的工艺,节约了成本。

## 具体实施方式

[0022] 下面结合实施例对本发明作更进一步的说明。

[0023] 比较例：

[0024] 正极片的制备：

[0025] 将钴酸锂（正极活性物质）、导电剂超导碳（Super-P）、粘接剂聚偏氟乙烯（PVDF）按质量比 96：2.0：2.0 混合均匀制成具有一定粘度的锂离子电池正极浆料，将浆料涂布在集流体铝箔上，在 85℃ 下烘干后进行冷压并裁剪成合适大小；然后焊接极耳，制成锂离子电池正极片。

[0026] 负极片的制备：

[0027] 将石墨与导电剂超导碳（Super-P）、增稠剂羧甲基纤维素钠（CMC）、粘接剂丁苯橡胶（SBR）按质量比 96.5：1.0：1.0：1.5 制成浆料，涂布在集流体铜箔上，在 85℃ 下烘干并裁剪成合适大小；焊接极耳，制成锂离子电池负极片。

[0028] 隔膜的制备：取聚丙烯微孔膜 Celgard2400 作为隔膜。

[0029] 电解液的制备：电解液和有机溶剂张家港国泰华荣化工新材料有限公司提供。

[0030] 聚合物锂离子电池的制备：将上述正极片、隔膜和负极片卷绕成电芯，隔膜位于相邻的正极片和负极片之间，正极以铝极耳点焊引出，负极以镍极耳点焊引出；然后将电芯置于铝塑包装袋中，注入上述电解液，封装，制成聚合物锂离子电池。

[0031] 实施例 1：

[0032] 正极片的制备：

[0033] 将钴酸锂（正极活性物质）、导电剂超导碳（Super-P）、粘接剂聚偏氟乙烯（PVDF）按质量比 96：2.0：2.0 混合均匀制成具有一定粘度的锂离子电池正极浆料，将浆料涂布在集流体铝箔上，在 85℃ 下烘干后进行冷压并裁剪成合适大小；然后焊接极耳，制成锂离子电池正极片。

[0034] 正极片涂层制备：

[0035] 将 0.6 质量份的碳酸二甲酯（增塑剂）、6 质量份聚偏氟乙烯（PVDF）粉末和 63 质量份去离子水加入到双行星搅拌机中搅拌 1 小时；加入 0.4 质量份的羧甲基纤维素，在 45℃ 下混合 0.5 小时；接着加入 30 质量份氧化铝（平均粒径为 2 μm），室温下搅拌 2 小时，得到有机/无机复合浆料。

[0036] 采用丝网印刷的方式对正极极片表面进行涂布，涂布完成后在 50 度烘箱烘干，干燥后涂层的厚度为 10um。

[0037] 负极片的制备：

[0038] 将石墨与导电剂超导碳（Super-P）、增稠剂羧甲基纤维素钠（CMC）、粘接剂丁苯橡胶（SBR）按质量比 96.5：1.0：1.0：1.5 制成浆料，涂布在集流体铜箔上，在 85℃ 下烘干并裁剪成合适大小；焊接极耳，制成锂离子电池负极片。

[0039] 隔膜的制备：取聚丙烯微孔膜 Celgard2400 作为隔膜。

[0040] 电解液的制备：电解液和有机溶剂张家港国泰华荣化工新材料有限公司提供。

[0041] 聚合物锂离子电池的制备：将上述正极片、隔膜和负极片卷绕成电芯，隔膜位于相邻的正极片和负极片之间，正极以铝极耳点焊引出，负极以镍极耳点焊引出；然后将电芯置

于铝塑包装袋中,注入上述电解液,封装,制成聚合物锂离子电池。

[0042] 实施例 2:

[0043] 正极片、负极片、隔离膜、非水电解液、电芯成型同对比例,仅正极片涂层采取如下方式制备:

[0044] 将 0.6 质量份的碳酸二甲酯(增塑剂)、6 质量份聚偏氟乙烯(PVDF)粉末和 63 质量份去离子水加入到双行星搅拌机中搅拌 1 小时;加入 0.4 质量份的羧甲基纤维素,在 45℃下混合 0.5 小时;接着加入 30 质量份碳酸钙(平均粒径为 2 μm),室温下搅拌 2 小时,得到有机/无机复合浆料。

[0045] 采用丝网印刷的方式对正极极片表面进行涂布,涂布完成后在 50 度烘箱烘干,干燥后涂层的厚度为 12um。

[0046] 实施例 3:

[0047] 正极片、负极片、隔离膜、非水电解液、电芯成型同对比例,仅正极片涂层采取如下方式制备:

[0048] 将 0.4 质量份的甲基异丁基甲酮、4 质量份聚丙烯腈粉末和 60 质量份去离子水加入到双行星搅拌机中搅拌 1 小时;加入 0.2 质量份的聚丙烯酸甲酯,在 45℃下混合 0.5 小时;接着加入 20 质量份氧化钙(平均粒径为 1 μm),室温下搅拌 2 小时,得到有机/无机复合浆料。

[0049] 采用丝网印刷的方式对正极极片表面进行涂布,涂布完成后在 50 度烘箱烘干,干燥后涂层的厚度为 1um。

[0050] 实施例 4:

[0051] 正极片、负极片、隔离膜、非水电解液、电芯成型同对比例,仅正极片涂层采取如下方式制备:

[0052] 将 0.8 质量份的环乙酮、8 质量份聚甲基丙烯酸甲酯粉末和 66 质量份去离子水加入到双行星搅拌机中搅拌 1 小时;加入 0.6 质量份的羧甲基纤维素钠,在 45℃下混合 0.5 小时;接着加入 40 质量份钛酸钡(平均粒径为 3 μm),室温下搅拌 2 小时,得到有机/无机复合浆料。

[0053] 采用丝网印刷的方式对正极极片表面进行涂布,涂布完成后在 50 度烘箱烘干,干燥后涂层的厚度为 100um。

[0054] 实施例 5:

[0055] 正极片、负极片、隔离膜、非水电解液、电芯成型同对比例,仅正极片涂层采取如下方式制备:

[0056] 将 0.6 质量份的乙酰乙酸乙酯、6 质量份聚丙烯酸甲酯粉末和 63 质量份去离子水加入到双行星搅拌机中搅拌 1 小时;加入 0.4 质量份的聚乙烯吡咯烷酮,在 45℃下混合 0.5 小时;接着加入 30 质量份二氧化硅(平均粒径为 2 μm),室温下搅拌 2 小时,得到有机/无机复合浆料。

[0057] 采用丝网印刷的方式对正极极片表面进行涂布,涂布完成后在 50 度烘箱烘干,干燥后涂层的厚度为 50um。

[0058] 实验例电池性能测定:

[0059] 对比例和实施例 1 和 2 的锂离子电池性能测试如表 1 所示。

[0060]

	容量保持率 (%)	厚度膨胀率 (%)
对比例	81.2	24.5
实施例 1	88.3	6.7
实施例 2	87.6	7.2

[0061] 其中：锂离子电池的循环性能的测试：将锂离子二次电池在室温下 0.5C 倍率充电，0.5C 倍率放电，依次进行 500 个循环。容量保持率 = (500 个循环后电池的容量 / 循环前电池的室温容量) × 100%。

[0062] 高温存储测试：锂离子二次电池在满充 (4.2V) 下进行 80℃ 30 天存储。厚度膨胀率 = (存储前后电池厚度变化 / 存储前电芯的厚度) × 100%

[0063] 实施例 1-2 中的锂离子电池，有机 / 无机复合涂层极大地提高了极片与隔膜间的粘接性，从而抑制了电池的热膨胀，改善了电池的循环性能和高温存储性能。