



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112430833 A

(43)申请公布日 2021.03.02

(21)申请号 201910791466.0

H01M 4/1395(2010.01)

(22)申请日 2019.08.26

H01M 10/0525(2010.01)

(71)申请人 郑州深澜动力科技有限公司

地址 450000 河南省郑州市经济技术开发区
宇工路88号办公楼1022室

(72)发明人 赵星 李师 刘辉 李鹏 马留可
朱冰

(74)专利代理机构 郑州睿信知识产权代理有限公司 41119

代理人 郭佳效

(51)Int.Cl.

G25D 3/54(2006.01)

G25D 5/18(2006.01)

G25D 7/00(2006.01)

H01M 4/04(2006.01)

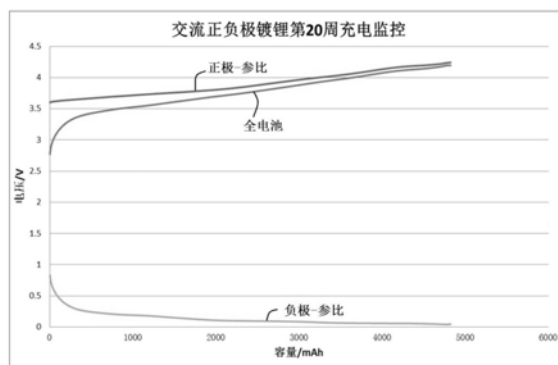
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54)发明名称

一种用作三电极锂离子电池参比电极的金属镀锂方法

(57)摘要

本发明涉及一种用作三电极锂离子电池参比电极的金属镀锂方法,属于三电极锂离子电池领域。该方法包括以下步骤:以电池正极为镀锂正极,金属电极为镀锂负极,先对金属电极进行充电镀锂,再对金属电极进行放电溶锂,充电镀锂的充电容量大于放电溶锂的放电容量;对金属电极依次交替进行所述充电镀锂、放电溶锂,直至达到预设的充电镀锂和放电溶锂的总时间。该方法以充电、放电为一个循环的交流脉冲信号对金属电极进行镀锂,有利于在金属电极表面形成致密的锂层,提高参比电极的电化学稳定性,进而提高电压监控的准确性。



1. 一种用作三电极锂离子电池参比电极的金属镀锂方法,其特征在于,是利用正极、负极、金属电极构成的锂离子电池对所述金属电极进行镀锂,金属电极镀锂后用作参比电极,并与所述正极、负极构成三电极锂离子电池;

对所述金属电极的镀锂包括以下步骤:以电池正极为镀锂正极,金属电极为镀锂负极,先对金属电极进行充电镀锂,再对金属电极进行放电溶锂,充电镀锂的充电容量大于放电溶锂的放电容量;对金属电极依次交替进行所述充电镀锂、放电溶锂,直至达到预设的充电镀锂和放电溶锂的总时间。

2. 如权利要求1所述的用作三电极锂离子电池参比电极的金属镀锂方法,其特征在于,还包括以电池负极为镀锂正极,金属电极为镀锂负极的负极镀锂过程,所述负极镀锂过程是先对金属电极进行充电镀锂,再对金属电极进行放电溶锂,充电镀锂的充电容量大于放电溶锂的放电容量;对金属电极依次交替进行所述充电镀锂、放电溶锂,直至达到预设的充电镀锂和放电溶锂的总时间。

3. 如权利要求1所述的用作三电极锂离子电池参比电极的金属镀锂方法,其特征在于,以电池正极为镀锂正极,金属电极为镀锂负极的镀锂过程为正极镀锂过程,正极镀锂过程中,充电镀锂的电流为0.001-0.1mA,充电镀锂时间为1-30s,放电溶锂的电流为0.001-0.1mA,放电溶锂时间为1-30s,充电容量为放电容量的1-3倍;充电镀锂和放电溶锂的总时间为5-20h。

4. 如权利要求3所述的用作三电极锂离子电池参比电极的金属镀锂方法,其特征在于,所述正极镀锂过程中,充电镀锂和放电溶锂均采用恒定电流,充电镀锂时间为10s,放电溶锂时间为5s。

5. 如权利要求2所述的用作三电极锂离子电池参比电极的金属镀锂方法,其特征在于,所述负极镀锂过程中,充电镀锂的电流为0.001-0.1mA,充电镀锂时间为1-30s,放电溶锂的电流为0.001-0.1mA,放电溶锂时间为1-30s,充电容量为放电容量的1-3倍;充电镀锂和放电溶锂的总时间为5-20h。

6. 如权利要求5所述的用作三电极锂离子电池参比电极的金属镀锂方法,其特征在于,所述负极镀锂过程中,充电镀锂和放电溶锂均采用恒定电流,充电镀锂时间为10s,放电溶锂时间为5s。

7. 如权利要求2或5或6所述的用作三电极锂离子电池参比电极的金属镀锂方法,其特征在于,在进行所述负极镀锂过程之前,至少进行一次电池充放电。

8. 如权利要求1-6中任一项所述的用作三电极锂离子电池参比电极的金属镀锂方法,其特征在于,所述金属电极为金属丝。

9. 如权利要求8所述的用作三电极锂离子电池参比电极的金属镀锂方法,其特征在于,所述金属丝为铜丝。

一种用作三电极锂离子电池参比电极的金属镀锂方法

技术领域

[0001] 本发明属于三电极锂离子电池领域，具体涉及一种用作三电极锂离子电池参比电极的金属镀锂方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池在消费电子领域、动力电池领域获得了广泛应用，三电极锂离子电池是进行正负极匹配性、电解液适用性、电池失效分析等工作机理研究的重要工具。三电极锂离子电池的电极由正极、负极和参比电极构成，三电极互不接触且共同浸润在电解液中，参比电极的存在可原位监控电极间的电压、阻抗等信息。

[0003] 公告号为CN206976495U的中国实用新型专利公开了一种三电极电池，包括外壳、正极、负极、隔膜、电解液、参比电极、镍极耳，参比电极设于正极、负极之间，隔膜分别设于正极与参比电极之间、参比电极与负极之间，整体封装于外壳中，外壳中填充电解液。参比电极一端为裸露铜丝，完全置于正极和负极之间，在测试之前进行镀锂处理。现有镀锂方法是在0.01-2mA的恒定电流下，对金属电极进行镀锂，镀锂时间为20-30min。该镀锂方法对铜丝镀锂后，在电池循环1-3次内，正负极对参比电极的电压可以实现精确监控，但在经历更多次循环后，会出现电压监控不准确的现象，失去参比电极的意义。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种用作三电极锂离子电池参比电极的金属镀锂方法，以解决现有方法对金属电极镀锂容易造成电压监控不准确的问题。

[0005] 为实现上述目的，本发明的用作三电极锂离子电池参比电极的金属镀锂方法所采用的技术方案是：

[0006] 一种用作三电极锂离子电池参比电极的金属镀锂方法，是利用正极、负极、金属电极构成的锂离子电池对所述金属电极进行镀锂，金属电极镀锂后用作参比电极，并与所述正极、负极构成三电极锂离子电池；

[0007] 对所述金属电极的镀锂包括以下步骤：以电池正极为镀锂正极，金属电极为镀锂负极，先对金属电极进行充电镀锂，再对金属电极进行放电溶锂，充电镀锂的充电容量大于放电溶锂的放电容量；对金属电极依次交替进行所述充电镀锂、放电溶锂，直至达到预设的充电镀锂和放电溶锂的总时间。

[0008] 现有的直流镀锂方法形成的锂层不够致密，随着金属锂的溶解，以及正负极膨胀对隔膜内参比电极上锂层的磨损，会造成参比电极在电化学反应中的稳定性变差直至失效。本发明提供的用作三电极锂离子电池参比电极的金属镀锂方法，以充电、放电为一个循环的交流脉冲信号对金属电极进行镀锂，有利于在金属电极表面形成致密的锂层，提高参比电极的电化学稳定性，进而提高电压监控的准确性。

[0009] 为进一步提高电压监控的准确性，优选的，还包括以电池负极为镀锂正极，金属电极为镀锂负极的负极镀锂过程，所述负极镀锂过程是先对金属电极进行充电镀锂，再对金

属电极进行放电溶锂,充电镀锂的充电容量大于放电溶锂的放电容量;对金属电极依次交替进行所述充电镀锂、放电溶锂,直至达到预设的充电镀锂和放电溶锂的总时间。在正极镀锂的基础上进一步增加负极镀锂过程,可使金属电极的负极侧生成致密的锂层,提高参比电极在电池大电流放电下的适应性,减少浓差极化现象的发生,进一步提高参比电极的电化学稳定性。

[0010] 为促进形成致密、细腻的镀层,优选的,以电池正极为镀锂正极,金属电极为镀锂负极的镀锂过程为正极镀锂过程,正极镀锂过程中,充电镀锂的电流为0.001-0.1mA,充电镀锂时间为1-30s,放电溶锂的电流为0.001-0.1mA,放电溶锂时间为1-30s,充电容量为放电容量的1-3倍;充电镀锂和放电溶锂的总时间为5-20h。为进一步优化镀层的电化学稳定性,优选的,所述正极镀锂过程中,充电镀锂和放电溶锂均采用恒定电流,充电镀锂时间为10s,放电溶锂时间为5s。

[0011] 为促进在负极镀锂过程中,在金属电极的负极侧形成致密、细腻的锂层,优选的,所述负极镀锂过程中,充电镀锂的电流为0.001-0.1mA,充电镀锂时间为1-30s,放电溶锂的电流为0.001-0.1mA,放电溶锂时间为1-30s,充电容量为放电容量的1-3倍;充电镀锂和放电溶锂的总时间为5-20h。正极镀锂及负极镀锂过程中,充电镀锂和放电溶锂的总时间单独核算,两者均可在5-20h之间灵活确定,相应的总时间可相同或不同。为进一步优化负极镀锂层的电化学稳定性,优选的,所述负极镀锂过程中,充电镀锂和放电溶锂均采用恒定电流,充电镀锂时间为10s,放电溶锂时间为5s。

[0012] 为进一步优化电池状态,提高负极镀锂质量,优选的,在进行所述负极镀锂过程之前,至少进行一次电池充放电。

[0013] 可用作参比电极的金属基体选择可参考相关现有技术,为简化参比电极的制作,优选的,所述参比电极为金属丝。金属丝可选择金丝、银丝、铜丝、铂丝等,从原料成本方面考虑,优选的,所述金属丝为铜丝。

附图说明

[0014] 图1为本发明实施例1的脉冲充电电流图;

[0015] 图2为对比例1的直流充电电流图;

[0016] 图3为对比例2的直流单正极镀锂第1周充电监控图;

[0017] 图4为对比例2的直流单正极镀锂第3周充电监控图;

[0018] 图5为本发明实施例2的交流单正极镀锂第1周充电监控图;

[0019] 图6为本发明实施例2的交流单正极镀锂第17周充电监控图;

[0020] 图7为对比例1的直流正负极镀锂第1周充电监控图;

[0021] 图8为对比例1的直流正负极镀锂第4周充电监控图;

[0022] 图9为本发明实施例1的交流正负极镀锂第1周充电监控图;

[0023] 图10为本发明实施例1的交流正负极镀锂第20周充电监控图。

具体实施方式

[0024] 下面结合具体实施例对本发明的实施方式作进一步说明。以下实施例中,正极、负极、金属电极构成的锂离子电池可按照现有技术进行组装,如按照公告号为CN206976495U

的中国实用新型专利公开的进行组装。具体地,三电极锂离子电池包括正极、负极、隔膜、电解液和参比电极,隔膜位于正极、负极之间;参比电极由漆包铜线的一端去除漆皮后制得,去除漆皮的一端浸入电解液中并通过隔膜与正极、负极隔离。以叠片电池为例,在堆叠隔膜后,将参比电极的去除漆皮的一端放置在隔膜上,然后使用另一隔膜条对参比电极裸露铜丝部分进行覆盖,再进行极片的堆叠、热压及注液等常规工序,即得完成三电极锂离子电池的组装。对于卷绕电池,可参考以上叠片电池的方法相应制备。

[0025] 一、本发明的用作三电极锂离子电池参比电极的金属镀锂方法的实施例

[0026] 实施例1

[0027] 本实施例的用作三电极锂离子电池参比电极的金属镀锂方法,采用以下步骤:以电池正极为正极,铜丝为负极,用0.005mA的恒定电流,以10s充电,5s放电为一个循环的交流脉冲信号对金属电极镀锂18h(正极镀锂);对电池进行一次充放电之后,以电池负极为正极,参比电极为负极,用0.005mA的恒定电流,以10s充电,5s放电为一个循环的交流脉冲信号对金属电极镀锂18h(负极镀锂),完成参比电极的制作。该实施例中,采用的脉冲充电电流图如图1所示。

[0028] 实施例2

[0029] 本实施例的用作三电极锂离子电池参比电极的金属镀锂方法,采用以下步骤:以电池正极为正极,铜丝为负极,用0.005mA的恒定电流,以10s充电,5s放电为一个循环的交流脉冲信号对金属电极镀锂18h,完成参比电极的制作。

[0030] 实施例3-8

[0031] 实施例3-8的用作三电极锂离子电池参比电极的金属镀锂方法,与实施例1的方法的区别仅在于正极镀锂过程和负极镀锂过程的工艺参数有差异,区别列于表1中。

[0032] 表1实施例3-8的工艺参数差异

[0033]

镀锂过程		实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
正极镀锂-交流 脉冲信号	充电镀锂电流, mA	0.1	0.05	0.001	0.01	0.01
	充电镀锂时间, s	10	10	20	15	25
	放电溶锂电流, mA	0.1	0.05	0.001	0.008	0.008
	放电溶锂时间, s	5	10	8	10	8
正极镀锂总耗时, h		5	10	20	8	13
负极镀锂-交流 脉冲信号	充电镀锂电流, mA	0.1	0.05	0.001	0.01	0.008
	充电镀锂时间, s	10	10	20	15	20
	放电溶锂电流, mA	0.1	0.05	0.001	0.008	0.008
	放电溶锂时间, s	5	5	8	10	10
负极镀锂总耗时, h		5	5	20	8	14

[0034] 二、对比例

[0035] 对比例1

[0036] 对比例1的三电极锂离子电池的镀锂方法,采用以下步骤:以电池正极为正极,铜

丝为负极,用0.005mA的恒定电流,直流充电8h;对电池进行一次充放电之后,以电池负极为正极,参比电极为负极,用0.005mA的恒定电流,直流充电8h,完成参比电极的制作。对比例的直流充电电流图如图2所示。

[0037] 对比例2

[0038] 对比例2的三电极锂离子电池的镀锂方法,采用以下步骤:以电池正极为正极,铜丝为负极,用0.005mA的恒定电流,直流充电8h;完成参比电极的制作。

[0039] 三、实验例

[0040] 对电池进行充放电循环20周的测试,充放电过程中用数据采集仪对三电极锂离子电池在充放电过程中的正负极电压、正极与参比电极电压、负极与参比电极电压进行分析,考察监控效果。

[0041] 对比例2的三电极锂离子电池的第1周和第3周的充电监控图如图3和图4所示。图中,电池的首周正负极电压监控正常,但循环至第3周时,正极与参比电极电压小于电池的正负极电压,负极与参比电极电压出现小于0的现象,这种电池的正常运行工况不符,说明参比电极出现问题,造成正负极的电压监控同时出现异常现象。

[0042] 实施例2的三电极锂离子电池的第1周和第17周的充电监控图如图5和图6所示。其首周正负极电压监控正常,循环至第17周时,参比电极出现了监控不稳的现象,造成正负极的电压监控出现一段时间的异常。

[0043] 对比例1的三电极锂离子电池的第1周和第4周的充电监控图如图7和图8所示。图中,电池的首周正负极电压监控正常,但循环至第4周时,正极与参比电极电压曲线与电池的正负极电压曲线相交,负极与参比电极电压出现小于0的现象,这种电池的正常运行工况不符,说明参比电极出现问题,造成正负极的电压监控同时出现异常现象。

[0044] 实施例1的三电极锂离子电池的第1周和第20周的充电监控图如图9和图10所示。图中,在循环至20周时,正负极的电压监控依然准确,参比电极的参比效果依然稳定,显示出更加优异的性能,能够更好的为锂离子电池循环过程中电化学分析提供支持。

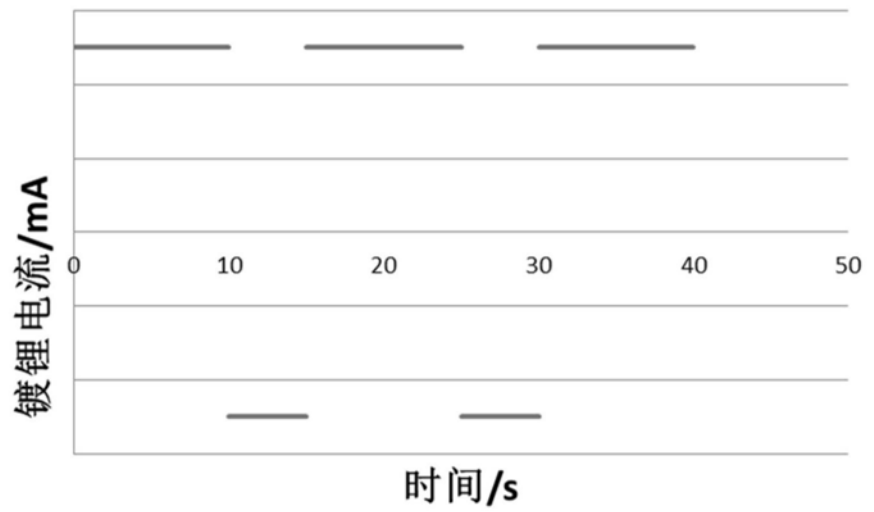


图1

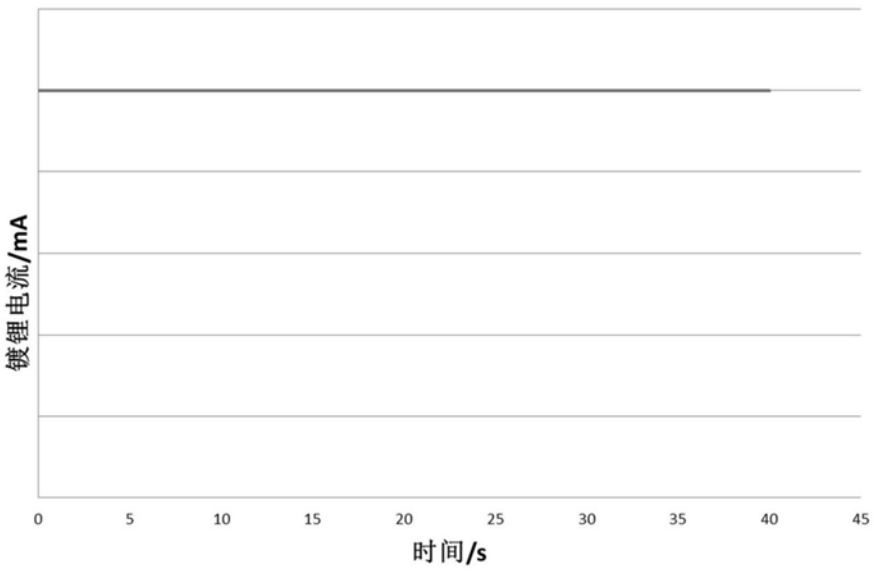


图2

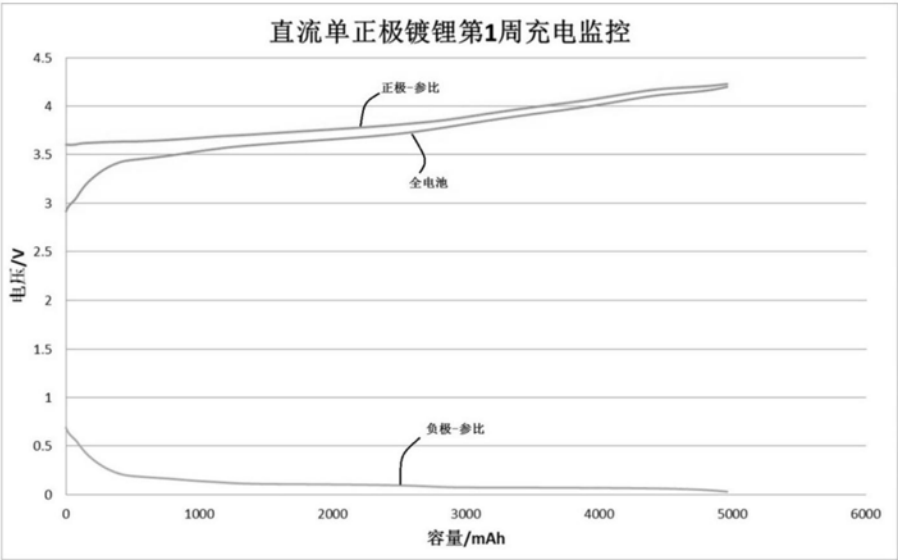


图3

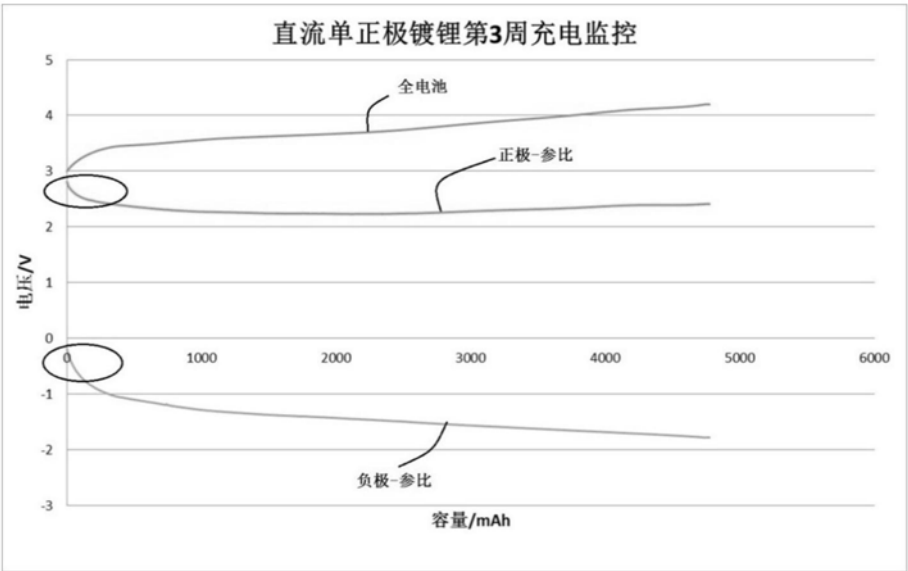


图4

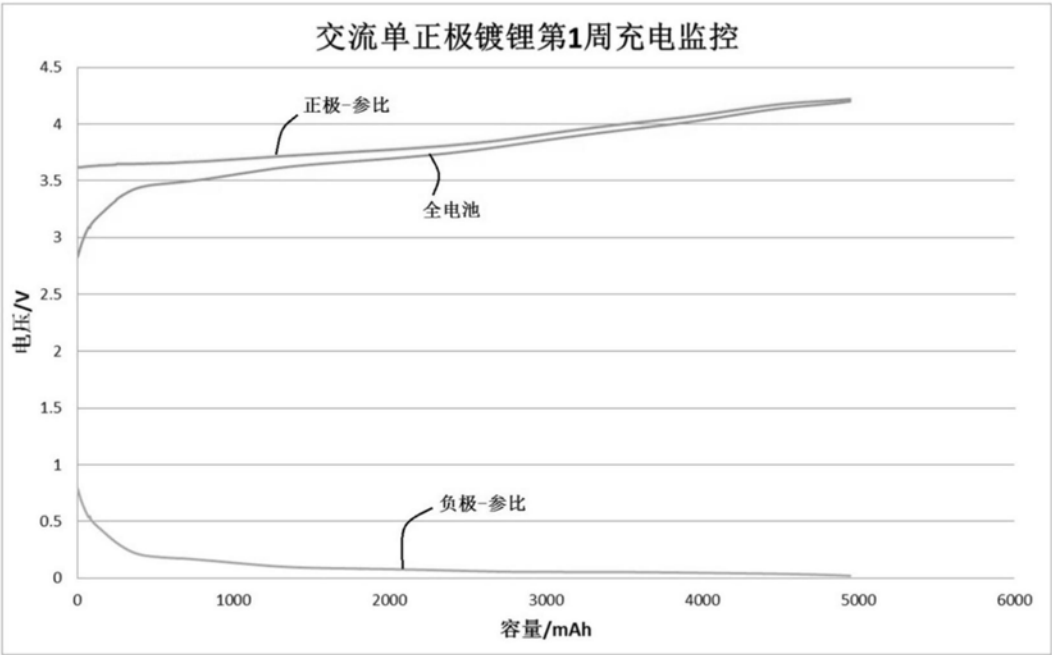


图5

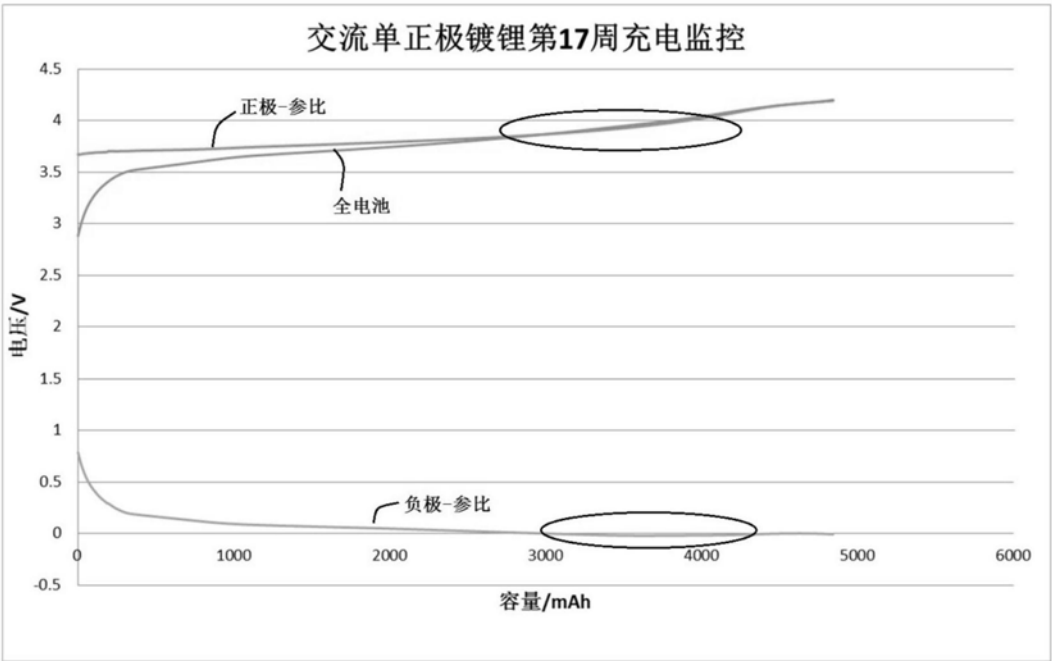


图6

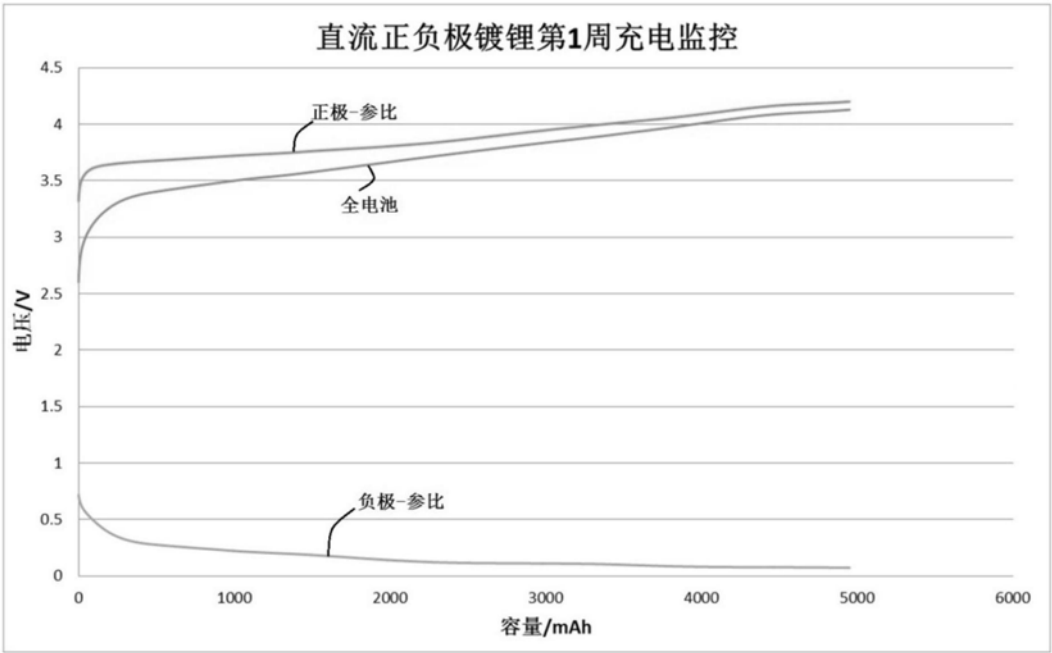


图7

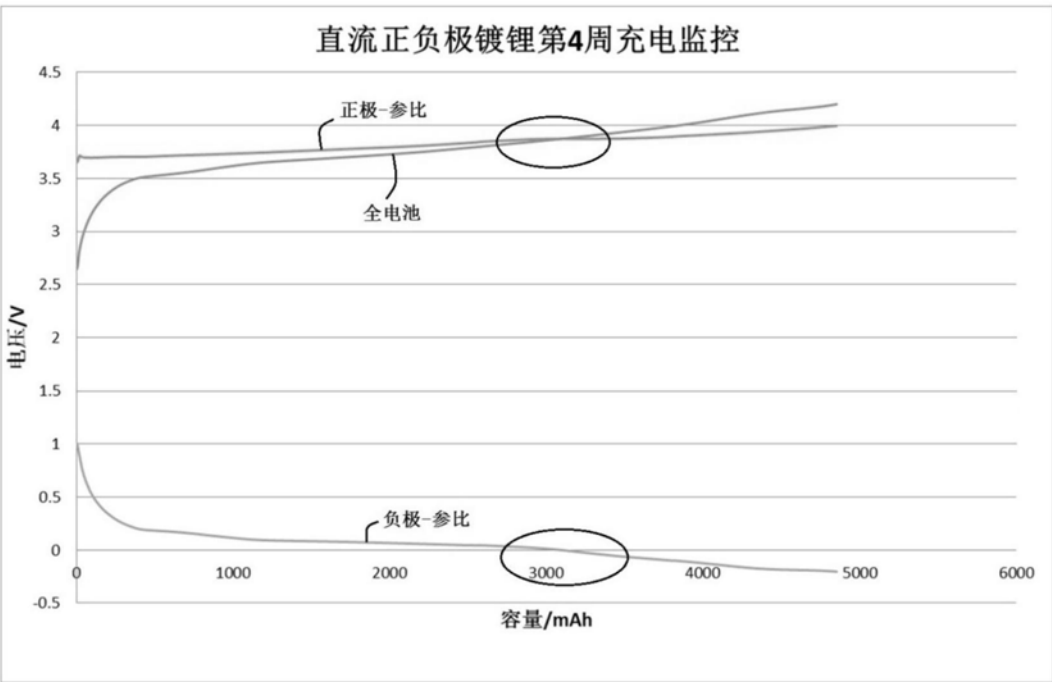


图8

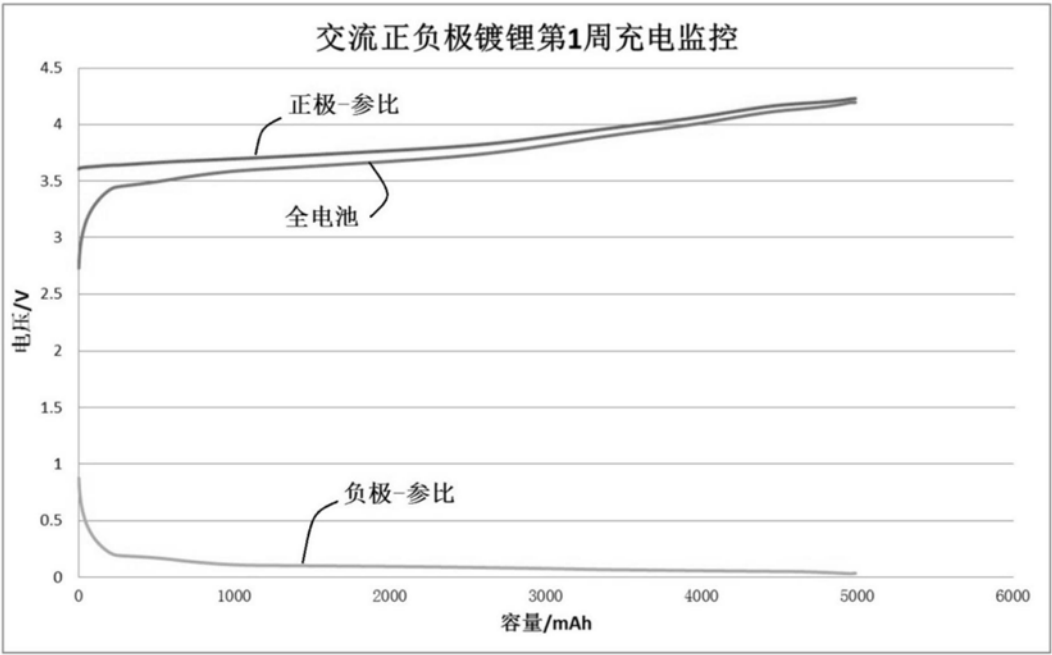


图9

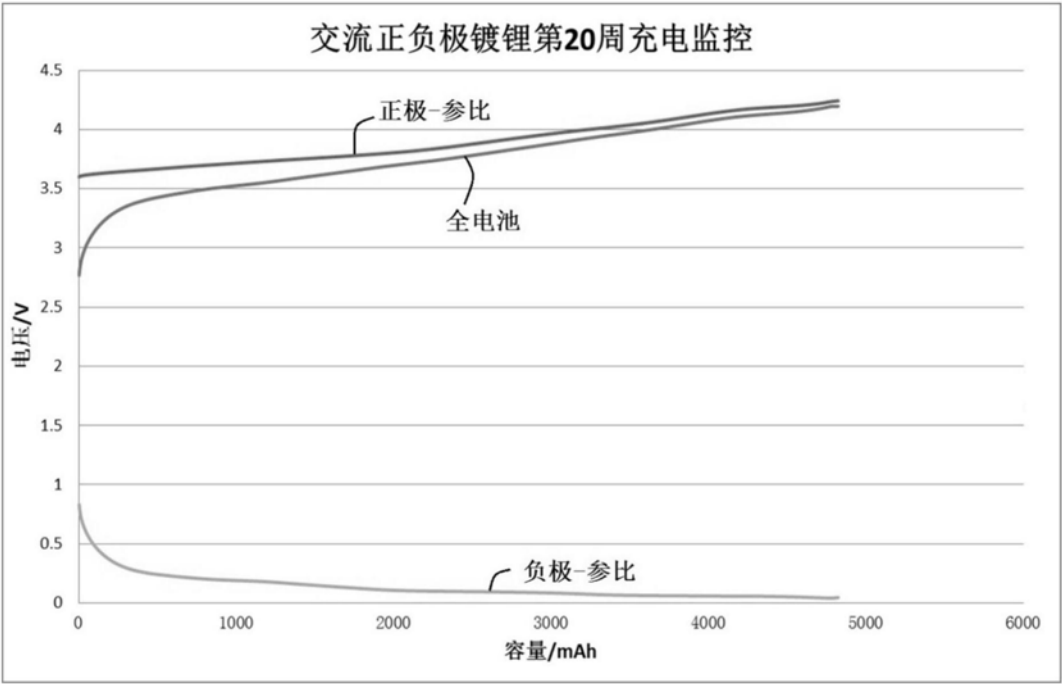


图10