



(45) 授权公告日 2024.06.04

权利要求书2页 说明书6页 附图1页

[illegible]

1. 一种电池极片的SEI膜制备及补锂方法,其特征在于,包括如下步骤:

将锂金属块浸入电解液中;

将极片浸入所述电解液中;

将所述极片和所述锂金属块接入电源通电;

向所述电解液中通入反应气体,且所述反应气体流向所述极片,让所述极片上形成SEI膜且让锂离子嵌入所述极片中;

其中,浸入所述电解液中的极片与水平面倾斜,倾斜角度大于 $0^{\circ}$ 且小于 $90^{\circ}$ 。

2. 根据权利要求1所述的电池极片的SEI膜制备及补锂方法,其特征在于,浸入所述电解液中的极片与所述锂金属块平行,且浸入所述电解液中的极片位于所述锂金属块的上方。

3. 根据权利要求1所述的电池极片的SEI膜制备及补锂方法,其特征在于,所述反应气体的通入方向正对浸入在所述电解液中的极片的下表面,且位于浸入在所述电解液中的极片较低的一侧。

4. 根据权利要求1所述的电池极片的SEI膜制备及补锂方法,其特征在于,还包括如下步骤:对浸入在所述电解液中的极片发射射线。

5. 根据权利要求4所述的电池极片的SEI膜制备及补锂方法,其特征在于,所述射线朝向浸入在所述电解液中的极片的下表面发射。

6. 根据权利要求1所述的电池极片的SEI膜制备及补锂方法,其特征在于,所述反应气体包括 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{HF}$ 的一种或多种。

7. 一种用于电池极片的SEI膜制备及补锂系统,其特征在于,包括:

可封闭的仓体,所述仓体内具有用于容纳电解液和极片的容纳室,所述容纳室的顶部为开口区,所述容纳室的至少一侧壁与所述仓体的至少一仓壁相隔开形成与所述开口区相连通的气流通道;且所述容纳室内可操作地被通入反应气体;所述仓体上具有用于极片进入的进口和极片出去的出口;以及,

气体循环装置,所述气体循环装置设置在形成所述气流通道的所述容纳室的侧壁上,用于将从所述开口区排出的反应气体通过所述气流通道抽入所述容纳室中;

射线发射装置,设置在所述仓体上,所述射线发射装置用于向所述容纳室内发射射线;以及,

输送装置,包括:用于放开所述极片的放卷件和用于卷绕收回在所述容纳室内反应后极片的收卷件;

该补锂系统的补锂方法包括如下步骤:

将锂金属块浸入电解液中;

将极片浸入所述电解液中;

将所述极片和所述锂金属块接入电源通电;

向所述电解液中通入反应气体,且所述反应气体流向所述极片,让所述极片上形成SEI膜且让锂离子嵌入所述极片中;

其中,浸入所述电解液中的极片与水平面倾斜,倾斜角度大于 $0^{\circ}$ 且小于 $90^{\circ}$ 。

8. 根据权利要求7所述的用于电池极片的SEI膜制备及补锂系统,其特征在于,所述气体循环装置具有出气口,所述出气口朝向所述开口区,且与水平面平行。

9.根据权利要求7所述的用于电池极片的SEI膜制备及补锂系统,其特征在于,所述容纳室中设置用于传送所述极片的第一传送轴和第二传送轴,且所述第一传送轴高于所述第二传送轴,所述第一传送轴比所述第二传送轴靠近所述放卷件。

10.根据权利要求9所述的用于电池极片的SEI膜制备及补锂系统,其特征在于,还包括:设置在所述仓体外的烘干装置和清洗装置,且所述烘干装置位于所述清洗装置和所述收卷件之间,所述清洗装置位于所述烘干装置和所述第二传送轴之间。

11.根据权利要求7所述的用于电池极片的SEI膜制备及补锂系统,其特征在于,还包括:用于向所述容纳室内输送反应气体的吹气装置,且所述吹气装置的吹气口朝向所述开口区并与水平面平行;所述吹气口靠近形成所述气流通道的所述容纳室的侧壁。

## 电池极片的SEI膜制备及补锂方法、及其系统

### 技术领域

[0001] 本发明实施例涉及电池领域,特别涉及一种电池极片的SEI膜制备及补锂方法、及其系统。

### 背景技术

[0002] 随着人们对移动终端以及新能源汽车的需求越来越大,对续航的要求也越来越高,这就要求配套的电池能量密度需要大大提升。然而,在负极为石墨体系的情况下,负极比容量逐渐达到瓶颈,导致能量密度提升较为困难。近些年来,为显著提升电池能量密度,“掺硅补锂”成了各家锂电企业的重大也是必经开发路线,即使用更高比容量的硅负极材料体系作为负极活性材料,以及在电池或材料中进行额外补锂。然而由于电池在首次充电时,负极由于形成SEI膜,需要消耗正极脱出的活性锂,会产生大量锂损失,尤其较低首效的硅基材料的加入,会导致更多的首次充电锂损失,导致电池能量密度降低。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种电池极片的SEI膜制备及补锂方法、及其系统,实现高效生产,在提高电池能量密度的同时,电池的性能也大大提升。

[0004] 为解决上述技术问题,本发明的实施方式提供了一种电池极片的SEI膜制备及补锂方法,包括如下步骤:

[0005] 将锂金属块浸入所述电解液中;

[0006] 将极片浸入所述电解液中;

[0007] 将所述极片和所述锂金属块接入电源通电;

[0008] 向所述电解液中通入反应气体,且所述反应气体流向所述极片,让所述极片上形成SEI膜且让锂离子嵌入所述极片中。

[0009] 在一实施例中,浸入所述电解液中的极片与所述锂金属块平行,且浸入所述电解液中的极片位于所述锂金属块的上方。

[0010] 在一实施例中,浸入所述电解液中的极片与水平面倾斜,倾斜角度大于 $0^{\circ}$ 且小于 $90^{\circ}$ 。

[0011] 在一实施例中,所述反应气体的通入方向正对浸入在所述电解液中的极片的下表面,且位于浸入在所述电解液中的极片较低的一侧。

[0012] 在一实施例中,电池极片的SEI膜制备及补锂方法还包括如下步骤:对浸入在所述电解液中的极片发射射线。

[0013] 在一实施例中,所述射线朝向浸入在所述电解液中的极片的下表面发射。

[0014] 在一实施例中,所述反应气体包括 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{HF}$ 的一种或多种。

[0015] 本发明的实施方式还提供了一种用于电池极片的SEI膜制备及补锂系统,包括:

[0016] 可封闭的仓体,所述仓体内具有用于容纳电解液和极片的容纳室,所述容纳室的顶部为开口区,所述容纳室的至少一侧壁与所述仓体的至少一仓壁相隔开形成与所述开口

区相连通的气流通道;且所述容纳室内可操作地被通入反应气体;所述仓体上具有用于极片进入的进口和极片出去的出口;以及,

[0017] 气体循环装置,所述气体循环装置设置在形成所述气流通道的所述容纳室的侧壁上,用于将从所述开口区排出的反应气体通过所述气流通道抽入所述容纳室中;

[0018] 射线发射装置,设置在所述仓体上,所述射线发射装置用于向所述容纳室内发射射线;以及,

[0019] 输送装置,包括:用于放开所述极片的放卷件和用于卷绕收回在所述容纳室内反应后极片的收卷件。

[0020] 在一实施例中,所述气体循环装置具有出气口,所述出气口朝向所述开口区,且与水平面平行。

[0021] 在一实施例中,所述容纳室中设置有用于传送所述极片的第一传送轴和第二传送轴,且所述第一传送轴高于所述第二传送轴,所述第一传送轴比所述第二传送轴靠近所述放卷件。

[0022] 在一实施例中,用于电池极片的SEI膜制备及补锂系统还包括:设置在所述仓体外的烘干装置和清洗装置,且所述烘干装置位于所述清洗装置和所述收卷件之间,所述清洗装置位于所述烘干装置和所述第二传送轴之间。

[0023] 在一实施例中,用于电池极片的SEI膜制备及补锂系统还包括:用于向所述容纳室内输送反应气体的吹气装置,且所述吹气装置的吹气口朝向所述开口区并与水平面平行;所述吹气口靠近形成所述气流通道的所述容纳室的侧壁。

[0024] 本发明实施方式相对于现有技术而言,该电化学补锂法可实现极片均匀预补锂,补锂量可通过充电制度来设定,可满足不同材料体系的补锂需求,大大提高电池能量密度。且反应气体也是十分有效地SEI膜成膜添加剂,改善SEI成分,有利于电池性能提升。通过该方法制备的电芯由于形成了质量较好的SEI膜以及对活性材料提前预锂化激活,电芯的内阻较低,循环容量衰减速率较慢,电池性能有明显改善。

## 附图说明

[0025] 一个或多个实施例通过与之对应的附图中的图片进行示例性说明,这些示例性说明并不构成对实施例的限定,附图中具有相同参考数字标号的元件表示为类似的元件,除非有特别申明,附图中的图不构成比例限制。

[0026] 图1是根据本发明第一实施例中电池极片的SEI膜制备及补锂方法的流程图;

[0027] 图2是根据本发明第二实施例中用于电池极片的SEI膜制备及补锂系统的结构示意图。

[0028] 其中,1、仓体;2、气体循环装置;21、出气口;3、射线发射装置;5、容纳室;50、开口区;10、气流通道;41、放卷件;42、收卷件;43、第一传送轴;44、第二传送轴;6、烘干装置;7、清洗装置;8、吹气装置;11、弹簧;12、密封件;91、极片;92、锂金属块

## 具体实施方式

[0029] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图对本发明的各实施方式详细的阐述。然而,本领域的普通技术人员可以理解,在本发明各实施方

式中,为了使读者更好地理解本申请而提出了许多技术细节。但是,即使没有这些技术细节和基于以下各实施方式的种种变化和修改,也可以实现本申请所要求保护的技术方案。

[0030] 在下文的描述中,出于说明各种公开的实施例的目的阐述了某些具体细节以提供对各种公开实施例的透彻理解。但是,相关领域技术人员将认识到可在无这些具体细节中的一个或多个细节的情况来实践实施例。在其它情形下,与本申请相关联的熟知的装置、结构和技术可能并未详细地示出或描述从而避免不必要地混淆实施例的描述。

[0031] 除非语境有其它需要,在整个说明书和权利要求中,词语“包括”和其变型,诸如“包含”和“具有”应被理解为开放的、包含的含义,即应解释为“包括,但不限于”。

[0032] 以下将结合附图对本发明的各实施例进行详细说明,以便更清楚理解本发明的目的、特点和优点。应理解的是,附图所示的实施例并不是对本发明范围的限制,而只是为了说明本发明技术方案的实质精神。

[0033] 在整个说明书中对“一个实施例”或“一实施例”的提及表示结合实施例所描述的特定特点、结构或特征包括于至少一个实施例中。因此,在整个说明书的各个位置“在一个实施例中”或“在一实施例”中的出现无需全都指相同实施例。另外,特定特点、结构或特征可在一个或多个实施例中以任何方式组合。

[0034] 如该说明书和所附权利要求中所用的单数形式“一”和“所述”包括复数指代物,除非文中清楚地另外规定。应当指出的是术语“或”通常以其包括“和/或”的含义使用,除非文中清楚地另外规定。

[0035] 在以下描述中,为了清楚展示本发明的结构及工作方式,将借助诸多方向性词语进行描述,但是应当将“前”、“后”、“左”、“右”、“外”、“内”、“向外”、“向内”、“上”、“下”等词语理解为方便用语,而不应当理解为限定性词语。

[0036] 下文参照附图描述本发明的实施例。

[0037] 本发明的第一实施例涉及一种电池极片的SEI膜制备及补锂方法,如图1所示,该方法包括如下步骤:

[0038] 步骤100,将锂金属块浸入电解液中;电解液为电化学补锂专用有机电解液,且可控制槽内电解液温度可在10~100℃之间。

[0039] 步骤200,将极片浸入电解液中;具体的说,极片活性材料可为石墨、 $\text{SiO}_x$ 、Si以及其混合物以任意比例混合,锂金属块与极片间距离可调整,但不接触。

[0040] 步骤300,将极片和锂金属块接入电源通电;将极片的极耳接正极,锂金属块接负极。

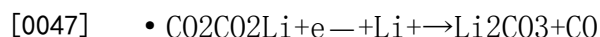
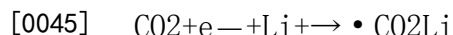
[0041] 步骤400,向电解液中通入反应气体,且反应气体流向极片,让极片上形成SEI膜且让锂离子嵌入极片中。

[0042] 进一步的,反应气体包括 $\text{CO}_2$ 、CO、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、NO、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、HF的一种或多种。

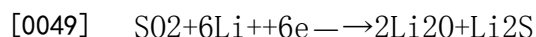
[0043] 具体的说,锂金属块作为锂源,源源不断释放锂离子,最终嵌入待补锂极片活性材料内或形成SEI膜。锂金属块为方形块状,与极片平行放置,且与水平面呈一定倾角,倾角可在0~90°之间调整,优选的,可为45°或30°。

[0044] 以反应气体为 $\text{CO}_2$ 为例,当电解液被 $\text{CO}_2$ 所饱和时 $\text{CO}_2$ 在较高电位下于碳负极上还原生成 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 将能极大地改善碳负极的性能如可逆容量、循环效率、自放电率等。几乎在所有的烷基碳酸酯、醚、羧酸酯基电解液中 $\text{CO}_2$ 都能够优先还原为 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 和CO,从而改善了锂

电极的循环效率抑制枝晶的生成。 $\text{CO}_2$ 存在能够改变SEI膜内层组成使其内层含有较多的 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 组分。从而使其沉积形态变得光滑和具有较低过电位。 $\text{CO}_2$ 改善锂电极在PC基电解液中的循环寿命,阻止大量水的存在对锂电极的破坏。 $\text{CO}_2$ 主要经历以下还原过程:



[0048]  $\text{Li}_2\text{SO}_3$ 与 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 具有相似的性质,而且其导电性能高于后者。因此与 $\text{CO}_2$ 一样, $\text{SO}_2$ 也是一种优良的成膜添加剂,在PC基电解液中 $\text{SO}_2$ 的存在,石墨负极的充放电性能可大幅度提高。与 $\text{CO}_2$ 不同的是, $\text{SO}_2$ 具有更强的反应活性,可在许多其它添加剂或电解液本身还原之前,在石墨负极上形成稳定的SEI膜。 $\text{SO}_2$ 在碳负极上的还原反应比 $\text{CO}_2$ 复杂,其还原产物除 $\text{Li}_2\text{SO}_3$ 外,还含有 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 等。此外,含有 $\text{SO}_2$ 的有机电解液与不含有 $\text{SO}_2$ 的有机电解液相比,还具有较高的电导率。在电解液中 $\text{SO}_2$ 的浓度即使很低时也能明显改善石墨负极的性能。在碳负极上 $\text{SO}_2$ 主要经历以下还原过程:



[0051] 通常 $\text{CO}_2$ 或 $\text{SO}_2$ 参与成膜是降气体溶解于电解液中,再注入电芯中化成,但 $\text{CO}_2$ 或 $\text{SO}_2$ 在电解液中溶解度很低,且电芯中电解液较少,无法有较多 $\text{CO}_2$ 或 $\text{SO}_2$ 参与成膜。本实施例在极片装配前,通过电化学补锂的同时,使 $\text{CO}_2$ 或 $\text{SO}_2$ 参与成膜,可使 $\text{CO}_2$ 或 $\text{SO}_2$ 充分反应成膜,成膜质量好,成分均匀,原因为:①气体时时在通入,并与极片不断直接接触,同时,电解液体量大,可溶解足量的 $\text{CO}_2$ 与 $\text{SO}_2$ ,保证了反应产物的充足。②补锂的过程中,施加高能射线,有助于活化反应产物的化学键,SEI电化学成膜反应更易进行。

[0052] 另外,常规电池首次充电成膜过程中,会有诸如烷烃、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 等多副产物,不但消耗电解液溶剂与添加剂成分,还会影响后期添加剂对SEI膜的修复等,并产生诸如电解液变质、锂盐水解、粘度变高、电导率变差等副作用,本实施例涉及的方法可提前形成SEI膜,可大大减小极片首次充电成膜时副产物对电解液成分与品质的影响,改善电池长期性能。

[0053] 通过上述内容不难发现,该电化学补锂法可实现极片均匀预补锂,补锂量可通过充电制度来设定,可满足不同材料体系的补锂需求,大大提高电池能量密度。且反应气体也是十分有效地SEI膜成膜添加剂,改善SEI成分,有利于电池性能提升。通过该方法制备的电芯由于形成了质量较好的SEI膜以及对活性材料提前预锂化激活,电芯的内阻较低,循环容量衰减速率较慢,电池性能有明显改善。

[0054] 进一步的,反应气体的通入方向正对浸入在电解液中的极片的下表面,且位于浸入在电解液中的极片到容纳室的底部较低的一侧。可在仓体下方设置吹气装置,且吹气装置可为气泵,向电解液中通入气体,气体可不断从吹气装置出来并在浮力作用下沿着极片流动,从而可均匀的作用至极片上,且气体流动时形成气泡,气泡之间的间隙可让锂离子穿过至极片上。

[0055] 另外,如图1所示,电池极片的SEI膜制备及补锂方法还包括如下步骤:步骤500:对浸入在电解液中的极片发射射线。该步骤可与步骤400同步进行,或在步骤400之前或之后。射线可为高能X射线,高能X射线原位干预SEI膜,通过通入 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 等气体,在高能X射线干

预下,激活化学键的活性,促进CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>等气体的反应,改善SEI膜成分,有利于电池性能提升,且该装置实现了气体循环利用,对环境危害小。

[0056] 进一步的,射线朝向浸入在电解液中的极片的下表面发射。

[0057] 上面各种方法的步骤划分,只是为了描述清楚,实现时可以合并为一个步骤或者对某些步骤进行拆分,分解为多个步骤,只要包括相同的逻辑关系,都在本专利的保护范围内;对流程中添加无关紧要的修改或者引入无关紧要的设计,但不改变其算法和流程的核心设计都在该专利的保护范围内。

[0058] 本发明的第二实施例涉及一种用于电池极片的SEI膜制备及补锂系统。如图2所示,该系统用于第一实施例中电池极片91的SEI膜制备及补锂,该系统包括:可封闭的仓体1、气体循环装置2、射线发射装置3和输送装置。仓体1内具有用于容纳电解液和极片91的容纳室5,容纳室5的顶部为开口区50,容纳室5的至少一侧壁与仓体1的至少一仓壁相隔开形成与开口区50相连通的气流通道10,且容纳室5内可操作地被通入反应气体。仓体1上具有用于极片91进入的进口和极片91出去的出口,进口和出口处均设设置有一对密封组件,密封组件具有连接在仓体1上的弹簧11和与弹簧11相连的密封件12,极片91从一对密封组件滑入滑出仓体1时,一对密封件12夹持着极片91,且弹簧11对其相连的密封件12提供弹力,让密封件12贴紧极片91,使得仓体1内的气体不会外漏。仓体1包括本体和盖板,进口和出口开设在盖板上,盖板可打开封闭本体,方便电解液和锂金属块92放入或取出容纳室5。气体循环装置2设置在形成气流通道10的容纳室5的侧壁上,用于将从开口区50排出的反应气体通过气流通道10抽入容纳室5中,其中图2中的箭头A为反应气体从开口区50流出后在气流通道10中流入容纳室5的流向。射线发射装置3设置在仓体1上,且仓体1上贴有防辐射膜,射线发射装置3用于向容纳室5内发射射线,其中图2中的箭头B为射线照射方向。输送装置包括:用于放开极片91的放卷件41和用于卷绕收回在容纳室5内反应后极片91的收卷件42。

[0059] 进一步的,如图2所示,气体循环装置2包括气泵,且具有出气口21,出气口21朝向开口区50,且与水平面平行。

[0060] 另外,如图2所示,容纳室5中设置有用用于传送极片91的第一传送轴43和第二传送轴44,且第一传送轴43高于第二传送轴44,第一传送轴43比第二传送轴44靠近放卷件41。

[0061] 进一步的,如图2所示,用于电池极片91的SEI膜制备及补锂系统还包括:设置在仓体1外的烘干装置6和清洗装置7,且烘干装置6位于清洗装置7和收卷件42之间,清洗装置7位于烘干装置6和第二传送轴44之间。清洗装置7可通过使用易挥发非水溶剂,如DMC等,将补锂后极片91中残余的电解液及锂盐清洗干净的作用。烘干装置6可将极片91中残余的溶剂烘干,得到干燥的补锂后的极片91,烘干温度可根据需求调整,范围为25℃~200℃。

[0062] 进一步的,如图2所示,用于电池极片91的SEI膜制备及补锂系统还包括:用于向容纳室5内输送反应气体的吹气装置8,且吹气装置8的吹气口朝向开口区50并与水平面平行,吹气口靠近形成气流通道10的容纳室5的侧壁。

[0063] 具体的说,如图2所示,放卷件41放开极片91,让收卷件42收卷极片91,让极片91经过容纳室5内的电解液中,让极片91连续浸泡入电解液中形成SEI膜和补锂。锂金属块92平行且与水平面保持一定夹角与距离,极片91与锂金属块92通过极耳与电源连接,开始通电进行电化学预锂,其中电流大小、时间以及电压可根据需要进行设定。与此同时,吹气装置8将反应气体通向极片91,并在射线的作用下,增加电化学反应的能量,使反应气体也参与

SEI膜的形成。反应气体可不断从吹气装置8出来并在浮力作用下沿着极片91流动,从容纳室5的开口区50流出并进入气流通道10中,被气体循环装置2再次送入电解液中,后续进一步循环使用。极片91的SEI膜和补锂均完成后,进一步被收卷件42传送到清洗装置7与烘干装置6,最终收卷待用。整个过程为连续化生产,生产效率高且自动化,并实现SEI膜的原位干预与改善。

[0064] 以上已详细描述了本发明的较佳实施例,但应理解到,若需要,能修改实施例的方面来采用各种专利、申请和出版物的方面、特征和构思来提供另外的实施例。

[0065] 考虑到上文的详细描述,能对实施例做出这些和其它变化。一般而言,在权利要求中,所用的术语不应被认为限制在说明书和权利要求中公开的具体实施例,而是应被理解为包括所有可能的实施例连同这些权利要求所享有的全部等同范围。

[0066] 本领域的普通技术人员可以理解,上述各实施方式是实现本发明的具体实施例,而在实际应用中,可以在形式上和细节上对其作各种改变,而不偏离本发明的精神和范围。

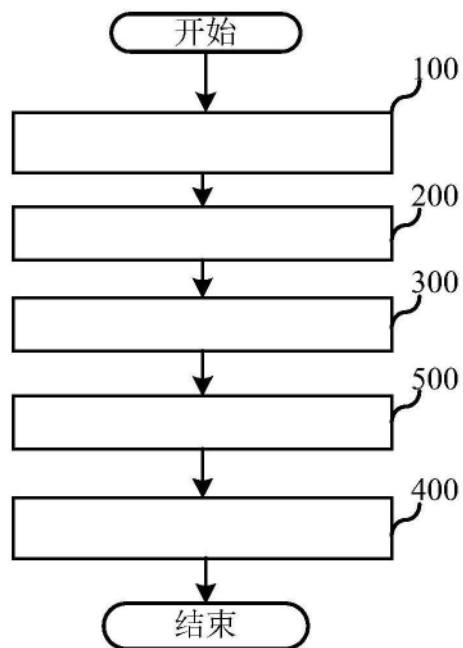


图1

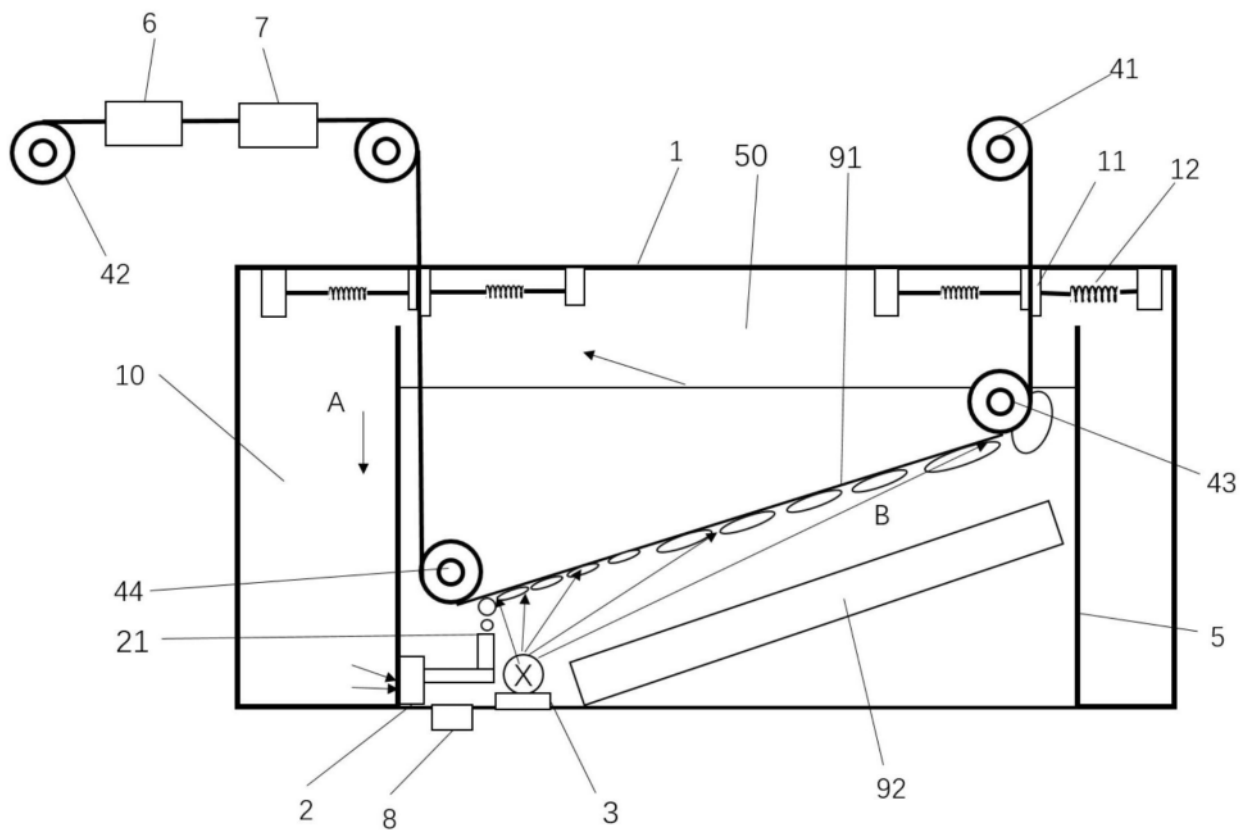


图2