



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110313095 A

(43)申请公布日 2019.10.08

(21)申请号 201880012401.5

(22)申请日 2018.08.27

(30)优先权数据

10-2017-0119815 2017.09.18 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.08.16

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2018/009852 2018.08.27

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2019/054666 KO 2019.03.21

(71)申请人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(72)发明人 金恩妃 李廷弼 郑慧利

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 高伟 王伟

(51)Int.Cl.

H01M 10/04(2006.01)

H01M 4/04(2006.01)

H01M 2/02(2006.01)

H01M 2/36(2006.01)

H01M 4/58(2006.01)

H01M 4/485(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 10/0525(2006.01)

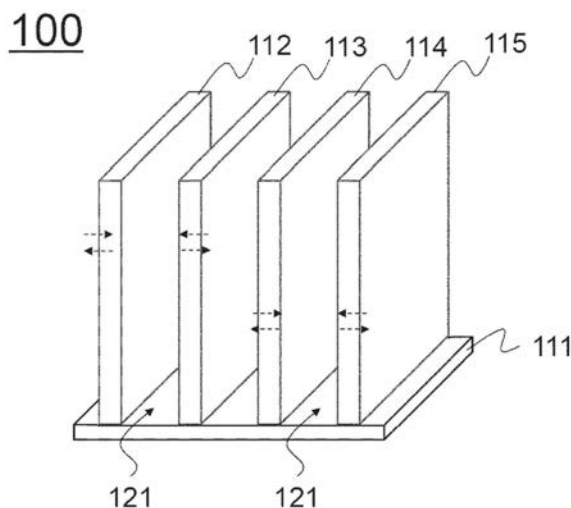
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54)发明名称

包括治具分级的制造袋形电池单体的方法

(57)摘要

本发明涉及一种制造包括硅基负电极活性材料的袋形电池单体的方法,包括:(a)将电解液注入到袋形电池壳体中的步骤,在所述袋形电池壳体中安装有电极组件;(b)对其中注入有所述电解液的所述袋形电池单体进行充电和放电的初级化成步骤;(c)将所述袋形电池单体定位在治具中,用于进行固定和挤压;以及(d)治具分级步骤,用于在对所述治具施加压力的状态下对所述袋形电池单体进行充电/放电。



1. 一种制造袋形电池单体的方法,所述方法包括:
 - (a) 将电解液注入到袋形电池壳体中,在所述袋形电池壳体中安装电极组件;
 - (b) 初级化成步骤,对其中注入有所述电解液的所述袋形电池单体进行充电和放电;
 - (c) 将所述袋形电池单体放置在治具中,所述治具被构造成固定并挤压所述袋形电池单体;以及
 - (d) 治具分级步骤,在对所述治具施加压力的状态下对所述袋形电池单体进行充电和放电。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述电极组件由包括硅基负电极活性材料的负电极构成。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中,
所述硅基负电极活性材料是从由SiC、SiO₂、SiM及其组合构成的组中选择的至少一种,并且
所述M包括从由Ni、Co、B、Cr、Cu、Fe、Mn、Ti、Y及其组合构成的组中选择的任何一种。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述治具被构造成具有能够接收多个袋形电池单体的结构。
5. 根据权利要求1所述的方法,还包括:
 - (e) 排气步骤,在步骤(d)之后从已经经过治具分级的所述电池单体中排出气体。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中,使用真空注入方法来注入所述电解液。
7. 根据权利要求1所述的方法,还包括:在所述初步化成步骤之前和之后,对所述袋形电池单体进行老化。
8. 一种袋形电池单体,所述袋形电池单体使用根据权利要求1至7中的任一项所述的制造袋形电池单体的方法来制造。
9. 根据权利要求8所述的袋形电池单体,其中,所述袋形电池单体具有3400mAh至3500mAh的容量。
10. 根据权利要求8所述的袋形电池单体,其中,所述袋形电池单体中的电解液的剩余量在从2.5g/Ah到3.0g/Ah或更高的范围内。

包括治具分级的制造袋形电池单体的方法

技术领域

[0001] 本申请要求2017年9月18日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请No.2017-0119815的权益,其公开内容通过引用整体并入本文。

[0002] 本发明涉及包括治具分级(jig grading)的制造袋形电池单体的方法,并且更具体地涉及一种如下制造袋形电池单体的方法,所述方法包括使用治具来固定袋形电池单体的过程以及在对治具施加压力的状态下执行治具分级的过程。

背景技术

[0003] 随着对移动设备的需求已经增加,对于作为用于移动设备的能源的二次电池的需求也已急剧增加。基于电池壳体的形状,可以将锂二次电池分类为圆柱形电池、棱柱形电池和袋形电池。圆柱形电池和棱柱形电池中的每一种均是被构造成具有将电极组件安装在金属罐中的结构的电池。袋形电池是通常被构造成具有将电极组件安装在由铝层压片制成的袋形电池壳体中的结构的电池。在这些电池当中,能够以高集成度堆叠的袋形电池具有高的每单位重量能量密度,价格低廉,且可易于修改,因此近年来备受关注。

[0004] 针对外表面较软的袋形电池的主要研究项目之一是增加袋形电池的容量与体积比,同时提高袋形电池的安全性。由于二次电池中的高温和高压,由电极组件构成的锂二次电池可能发生爆炸,二次电池中的所述高温和高压可能由二次电池的异常状态所引起,诸如二次电池中的短路、由于高于允许的电流或电压造成二次电池的过充电、二次电池暴露于高温、或由于二次电池掉落或者受到外部冲击而导致二次电池变形。

[0005] 通常,与使用石墨基负电极活性材料的情况相比,在硅基负电极活性材料被用作二次电池的负电极活性材料的情况下,负电极活性材料的体积变化大,并且在二次电池的充电和放电期间电解液量迅速减少,由此二次电池的循环特性劣化。

[0006] 此外,当执行用于对电池单体进行充电和放电以激活电池单体的化成过程时,因为硅基负电极活性材料的体积变化大,因此电池单体发生严重地变形,从而电池单体的缺陷率增加。

[0007] 对此,专利文件1公开了一种制造二次电池的方法,其中,在用于从电池单体移除气体的排气过程之前,执行用于设定电池的容量等级的充电和放电过程以及装运充电过程。然而,该专利文件未提出能够提高利用电解液浸渍电极组件的速率的详细技术。

[0008] 专利文件2公开了一种挤压夹具,所述挤压夹具用于在电池单体的充电和放电期间防止电池单体发生变形。然而,该专利文件未公开减少在对电池单体进行排气过程中排出的电解液量的方法。

[0009] 专利文件3公开了一种制造电池单体的方法,包括如下过程:挤压电池壳体的外表面,以在用于激活电池单体的充电和放电过程之前引发电极组件中的尖端压力,以便使得可能在激活过程中产生的电极组件的厚度变化最小,从而减小电池单体中的电阻,并且专利文件4公开了一种充电和放电治具,用于在由于电压测量构件的强制支撑而使得锂聚合物电池的电极与电流传导构件紧密接触的状态下、对锂聚合物电池进行充电和放电。

[0010] 然而,专利文件3和4未公开提高利用电极组件电解液浸渍的速率的方法。

[0011] 因此,迫切需要这样的技术:在制造袋形二次电池时,能够提高利用电解液浸渍电极组件的速率,从而改善电池的寿命特性,并且能够防止电池壳体的变形,从而减少电池的缺陷率。

[0012] (专利文件1) 韩国专利申请公开No.2017-0033601

[0013] (专利文件2) 日本专利申请公开No.2016-515291

[0014] (专利文件3) 韩国专利申请公开No.2016-0132572

[0015] (专利文件4) 韩国注册专利No.0987942

发明内容

[0016] 【技术问题】

[0017] 已鉴于上述问题和仍然待解决的其它技术问题做出了本发明,并且本公开的目的是提供一种制造袋形电池单体的方法,所述方法能够:对其中注入有电解液的袋形电池单体执行初级化成步骤,将所述袋形电池单体放置在治具中,并且执行治具分级步骤,以便制造所述袋形电池单体,由此可以防止所述电池单体在用于对所述电池单体进行充电和放电的化成过程中变形,以提高利用所述电解液浸渍电极组件的速率,增加所述袋形电池单体的容量,并且改善所述袋形电池单体的寿命特性。

[0018] 【技术方案】

[0019] 依照本发明的一个方面,可通过提供一种制造袋形电池单体的方法来实现上述和其它目的,所述方法包括:(a) 将电解液注入到袋形电池壳体中,在所述袋形电池壳体中安装有电极组件;(b) 初级化成步骤,对其中注入有所述电解液的所述袋形电池单体进行充电和放电;(c) 将所述袋形电池单体放置在治具中,所述治具被构造成固定并挤压所述袋形电池单体;以及(d) 治具分级步骤,在对所述治具施加压力的状态下,对所述袋形电池单体进行充电和放电。

[0020] 也就是说,根据本发明的所述制造袋形电池单体的方法包括如下过程:在通过治具来固定袋形电池单体的状态下,对所述袋形电池单体施加压力,同时对其中注入有电解液的所述袋形电池单体进行充电和放电。

[0021] 一般而言,在对所述袋形电池单体进行充电和放电时,所述电池壳体可能由于所述电极组件的膨胀或所述袋形电池单体中的气体的产生而膨胀或者扭曲。如本发明中所述,在所述袋形电池单体在被放置在所述治具中的状态下对其充电和放电的情况下,可以防止所述电池单体的变形,因此防止由于所述电池单体的外观劣化而导致的缺陷率增加。

[0022] 另外,在高容量电池的情况下,电解液在排气过程期间从所述电池中排出,由此所述电解液的剩余量减少,这可能降低所述电池的寿命。如本发明中所述,在所述袋形电池单体在被放置在所述治具中的状态下进行充电的情况下,所述电解液被引入到形成在所述膨胀电极中的孔隙中,由此增加了被浸渍的所述电解液量,因此可以减少在排气过程中排出的电解液量。因此,可以解决由于所述电解液的剩余量不足而导致所述电池单体的循环特性劣化的问题。

[0023] 在具体示例中,所述电极组件可以由包括硅基负电极活性材料的负电极构成。例如,所述硅基负电极活性材料可以是选自由SiC、SiO、SiM及其组合构成的组中的至少一

种,并且所述M可以包括从由Ni、Co、B、Cr、Cu、Fe、Mn、Ti、Y及其组合构成的组中选择的任何一种。

[0024] 一般而言,碳、锂过渡金属氧化物或硅基化合物可以被用作二次电池的负电极活性材料。在所述硅基化合物被用作所述负电极活性材料的情况下,硅颗粒可以电化学吸收、存储和排出锂原子,由此可以改变所述硅颗粒的晶体结构。随着所述硅颗粒电化学吸收、存储和排出所述锂原子,所述硅颗粒的组成和晶体结构被改变成Si(晶体结构:Fd3m)、LiSi(晶体结构:I41/a)、Li₂Si(晶体结构:C2/m)、Li₇Si₂(Pbam)或Li₂₂Si₅(F23)。随着所述硅颗粒的所述晶体结构发生改变,如上所述,所述硅颗粒的体积变为在锂被引入到所述硅颗粒中之前的所述硅颗粒的体积的大约4倍。随着形成在已膨胀的硅颗粒之间的孔隙的数目的增加,被浸渍的所述电解液量也增加。

[0025] 在包括硅的硅基化合物被用作所述负电极活性材料的情况下,如上所述,可以增加被浸渍的所述电解液量。因此,在防止所述电解液容易排出到外部的情况下,可以改进所述电池单体的所述寿命特性。

[0026] 所述治具可以被构造成具有能够接收多个袋形电池单体的结构。具体地,所述治具可以被构造成具有这样的结构:其中设置多个支撑构件,以在竖直方向上固定所述袋形电池单体,使得所述袋形电池单体的电极端子向上突出。

[0027] 在具体示例中,所述方法还可以包括:(e)排气步骤,在步骤(d)之后从已经经过治具分级的所述电池单体中排出气体。可以使用执行真空抽吸和施加压力的方法来执行所述排气过程,以在所述治具分级步骤中移除从所述电池单体产生的气体。然而,因为所述电解液以及所述气体被排出到外部,所以必须针对要求过量电解液的高容量电池谨慎地执行所述排气过程。

[0028] 在所述治具分级步骤之后执行所述排气步骤的情况下,在已膨胀的负电极活性材料中的电解液的剩余量增加之后,从所述电池单体排出气体。因此,可以减少在所述排气过程期间排出的电解液量。

[0029] 可以使用一般注入方法或真空注入方法来注入所述电解液。在所述一般注入方法中,在所述电池单体竖直竖立的状态下使用移液管来将预定量的电解液注入到袋中,然后在真空气氛中执行大约3至5分钟的润湿过程。

[0030] 所述真空注入方法被执行如下。

[0031] 在将板设置在电池单体的相反表面处的状态下,将所述电池单体放置在真空注入室中,然后在电解液注入喷嘴被插入到所述电池单体中的状态下、使所述室的内部在真空状态下保持1分钟。打开真空破坏阀,以便将所述室中的真空度调节到期望的水平,然后打开电解液注入阀,以将电解液注入到所述电池单体中。在注入所述电解液之后,打开所述真空破坏阀,以便打破所述真空,同时使所述电解液的表面维持大约1至5分钟,以改进润湿效率,然后从所述室中移除所述电池单体。

[0032] 因此,优选使用所述真空注入方法,以在用所述电解液浸渍所述电极组件时实现均匀效率。

[0033] 所述方法还可以包括:在所述初级化成步骤之前和之后,对所述袋形电池单体进行老化。此老化过程可以是这样的过程:用于均匀地维持所述电池单体的状态,或者缓慢地改变所述电池单体的状态,以对所述电池单体进行老化。

[0034] 所述老化过程可以包括常温老化过程和高温老化过程。可以在18℃至27℃的温度下执行所述常温老化过程,并且可以在至少50℃至70℃的温度下执行所述高温老化过程。

[0035] 具体地,在所述初步化成步骤之前注入所述电解液。为了用所述电解液充分地浸渍所述电极组件,可以在常温下使所述电池单体老化大约3天。在所述初步化成步骤之后,可以在常温下使所述电池单体老化大约1天,以便在所述电池单体被充电和放电之后稳定所述电池单体。

[0036] 依照本发明的另一方面,提供了一种使用所述制造袋形电池单体的方法制造的袋形电池单体。

[0037] 根据本发明的二次电池可以是锂二次电池,所述锂二次电池被构造成具有这样的结构:其中,利用包含锂盐的非水电解液浸渍电极组件,在所述电极组件中,分隔件被介于正电极与负电极之间。

[0038] 所述正电极例如通过如下方法制造:将包括正电极活性材料的正电极混合物施加至正电极集电器,并且对所述正电极混合物进行干燥。根据需要,所述正电极混合物还可以选择性地包括结合剂、导电剂和填料。

[0039] 一般而言,所述正电极集电器通常被制造成具有3至500 μm 的厚度。所述正电极集电器未特别限制,只要所述正电极集电器表现出高导电性,同时所述正电极集电器不会在应用有所述正电极集电器的电池中引发任何化学变化即可。例如,所述正电极集电器可以由不锈钢、铝、镍、钛或塑料碳制成。可替代地,所述正电极集电器可以由其表面用碳、镍、钛或银处理的铝或不锈钢制成。此外,所述正电极集电器可以具有形成在其表面上的微米级不均匀图案,以便以与所述负电极集电器相同的方式增加所述正电极活性材料的粘附力。可以以各种形式构造所述正电极集电器,诸如膜、片材、箔、网、多孔体、泡沫体和无纺布体。

[0040] 所述正电极活性材料是能够引发电化学反应的材料。所述正电极活性材料可以是包括两种或更多种过渡金属的锂过渡金属氧化物。例如,所述正电极活性材料可以是但不限于层状化合物,诸如用一种或多种过渡金属取代的锂钴氧化物(LiCoO_2)或锂镍氧化物(LiNiO_2);用一种或多种过渡金属取代的锂锰氧化物;通过化学式 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (其中 $\text{M}=\text{Co}$ 、 Mn 、 Al 、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 B 、 Cr 、 Zn 或 Ga ,包括其中至少一种,并且 $0.01 \leq y \leq 0.7$)所表示的锂镍基氧化物;通过化学式 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_{1-(b+c+d)}\text{M}_d\text{O}_{(2-e)}\text{A}_e$ 所表示的锂镍钴锰复合氧化物(其中 $-0.5 \leq z \leq 0.5$, $0.1 \leq b \leq 0.8$, $0.1 \leq c \leq 0.8$, $0 \leq d \leq 0.2$, $0 \leq e \leq 0.2$, $b+c+d < 1$, $\text{M}=\text{Al}$ 、 Mg 、 Cr 、 Ti 、 Si 或 Y ,并且 $\text{A}=\text{F}$ 、 P 或 Cl),诸如 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 或 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$;或通过化学式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{PO}_{4-z}\text{X}_z$ 所表示的橄榄石基锂金属磷酸盐(其中 $\text{M}=\text{过渡金属}$,优选 Fe 、 Mn 、 Co 或 Ni , $\text{M}'=\text{Al}$ 、 Mg 或 Ti , $\text{X}=\text{F}$ 、 S 或 N , $-0.5 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$,并且 $0 \leq z \leq 0.1$)。

[0041] 通常添加导电剂,使得所述导电剂占包括所述正电极活性材料在内的所述化合物的总重量的1至30个重量百分比。所述导电剂未特别限制,只要所述导电剂表现出高导电性而不会在应用有所述导电剂的电池中引发任何化学变化即可。例如,可以将以下材料用作导电剂:石墨,诸如天然石墨或人造石墨;炭黑,诸如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑或夏黑;导电纤维,诸如碳纤维或金属纤维;金属粉末,诸如氟化碳粉末、铝粉末或镍粉末;导电晶须,诸如氧化锌或钛酸钾;导电金属氧化物,诸如氧化钛;或导电材料,诸如聚亚苯基衍生物。

[0042] 所述结合剂是有助于所述活性材料与所述导电剂之间结合并且与所述集电器结

合的组分。一般地以包括所述正电极活性材料在内的所述化合物的总重量的1至30个重量百分比的量来添加所述结合剂。作为所述结合剂的示例,可以使用聚偏二氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物(EPDM)、磺化EPDM、丁苯橡胶、氟橡胶和各种共聚物。

[0043] 所述填料是用于抑制所述电极的膨胀的可选组分。对所述填料未特别限制,只要所述填料由纤维材料制成,同时所述填料不会在应用有所述填料的电池中引发化学变化即可。作为所述填料的示例,可以使用烯烃基聚合物,诸如聚乙烯和聚丙烯;以及纤维材料,诸如玻璃纤维和碳纤维。

[0044] 可以例如通过将包括负电极活性材料的负电极混合物施加至负电极集电器并且对所述负电极混合物进行干燥来制造所述负电极。根据需要,所述负电极混合物可以包括上述组分,诸如导电剂、结合剂和填料。

[0045] 一般而言,所述负电极集电器被制造为具有3至500 μm 的厚度。所述负电极集电器未特别限制,只要所述负电极集电器表现出高导电性,同时所述负电极集电器不会在应用有所述负电极集电器的电池中引发任何化学变化即可。例如,所述负电极集电器可以由铜、不锈钢、铝、镍、钛或塑料碳制成。可替代地,所述负电极集电器可以由其表面用碳、镍、钛或银或铝镉合金处理的铜或不锈钢制成。此外,所述负电极集电器可以具有形成在其表面上的微米级不均匀图案,以便以与所述正电极集电器相同的方式增加所述负电极活性材料的粘附力。可以以各种形式构造所述负电极集电器,诸如膜、片材、箔、网、多孔体、泡沫体和无纺布体。

[0046] 所述负电极活性材料包括上述的硅基化合物。作为所述负电极活性材料,例如可以使用碳,诸如硬碳或石墨基碳;金属复合氧化物,诸如 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$) 或 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ ($\text{Me}:\text{Mn}、\text{Fe}、\text{Pb}、\text{Ge}; \text{Me}':\text{Al}、\text{B}、\text{P}、\text{Si}$ 、元素周期表的第1、2和3族元素、卤素; $0 < x \leq 1; 1 \leq y \leq 3; 1 \leq z \leq 8$); 锂金属; 锂合金; 硅基合金; 锡基合金; 金属氧化物, 诸如 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 GeO 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 或 Bi_2O_5 ; 导电聚合物, 诸如聚乙炔; 或Li-Co-Ni基材料。

[0047] 根据需要添加的所述结合剂、所述导电剂和其它组分与关于所述正电极所描述的那些相同。

[0048] 根据情况,可以选择性地添加填料作为用于抑制所述负电极的膨胀的组分。对所述填料未特别限制,只要所述填料由纤维材料制成,同时所述填料不会在应用有所述填料的电池中引发化学变化即可。作为所述填料的示例,可以使用烯烃基聚合物,诸如聚乙烯和聚丙烯;以及纤维材料,诸如玻璃纤维和碳纤维。

[0049] 此外,可以单独或者作为两种或更多种组分的组合来选择性地进一步包括其它组分,诸如粘度控制剂和粘合促进剂。

[0050] 所述粘度控制剂是这样的组分:其用于控制所述电极混合物的粘度,以便促进所述电极混合物的混合及其在所述集电器上的涂覆。可以基于所述负电极混合物的总重量以多达30个重量百分比的量来添加所述粘度控制剂。所述粘度控制剂的示例包括但不限于羧甲基纤维素和聚偏二氟乙烯。然而,本发明不限于此。根据情况,上述的溶剂还可以充当所述粘度控制剂。

[0051] 所述粘合促进剂是这样的辅助组分：其被添加以改进所述电极活性材料与所述电极集电器之间的粘合性。可以基于所述结合剂的量按照10个重量百分比或更少的量来添加所述粘合促进剂。所述粘合促进剂的示例包括但不限于草酸、己二酸、甲酸、丙烯酸衍生物和衣康酸衍生物。

[0052] 所述分隔件被介于所述正电极与所述负电极之间。作为所述分隔件，例如，使用表现出高离子渗透性和机械强度的绝缘薄膜。所述分隔件一般具有0.01至10 μm 的孔隙直径和5至300 μm 的厚度。作为用于所述分隔件的材料，例如，使用由烯烃聚合物（诸如聚丙烯，其展示耐化学性和疏水性）、玻璃纤维或聚乙烯制成的片材或无纺布。在使用固体电解质（诸如聚合物）作为电解质的情况下，所述固体电解质还可以充当所述分隔件。

[0053] 所述包含锂盐的非水电解液由电解液和锂盐组成。可以将非水有机溶剂、有机固体电解质或无机固体电解质用作所述电解液。

[0054] 作为所述非水有机溶剂的示例，可以提及非质子有机溶剂，诸如N-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、四羟基萘、2-甲基四氢呋喃、二甲基亚砷、1,3-二氧戊环、甲酰胺、二甲基甲酰胺、二氧戊环、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧戊环衍生物、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、碳酸亚丙酯衍生物、四氢呋喃衍生物、醚、丙酸甲酯和丙酸乙酯。

[0055] 作为所述有机固体电解质的示例，可以提及聚乙烯衍生物、聚环氧乙烷衍生物、聚环氧丙烷衍生物、磷酸酯聚合物、聚搅拌赖氨酸、聚酯硫化物、聚乙烯醇、聚偏二氟乙烯和包含离子解离基团的聚合物。

[0056] 作为所述无机固体电解质的示例，可以提及锂(Li)的氮化物、卤化物和硫酸盐，诸如 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 和 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 。

[0057] 所述锂盐是可易溶于上述的非水电解质中的材料，并且可以包括例如 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、氯硼烷锂、低级脂肪族羧酸锂、四苯基硼酸锂和酰亚胺。

[0058] 此外，为了改进充电和放电特性及阻燃性，例如，可以将吡啶、三乙基亚磷酸酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、n-甘醇二甲醚、六磷酸三酰胺、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、N-取代恶唑烷酮、N,N-取代咪唑烷、乙二醇二烷基醚、铵盐、吡咯、2-甲氧基乙醇、三氯化铝等添加到所述非水电解液。根据情况，为了使其具有不燃性，所述非水电解液还可以包括含卤素的溶剂，诸如四氯化碳和三氟乙烯。此外，为了改进其高温保持特性，所述非水电解液还可以包括二氧化碳气体。此外，可以进一步包括氟代碳酸亚乙酯(FEC)和丙烯磺内酯(PRS)。

[0059] 在优选的示例中，可以将锂盐（诸如 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 或 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ）添加到环状碳酸酯（诸如EC或PC，其是高介电溶剂）和线性碳酸酯（诸如DEC、DMC或EMC，其是低粘度溶剂）的混合溶剂，以便制造包含锂盐的非水电解质。

[0060] 所述袋形电池单体通过如下方法制造：在所述袋形电池单体被所述治具固定的状态下，执行治具分级过程。与未经过上述过程的袋形电池单体相比较，可以制造具有更高容量的电池单体。例如，所述袋形电池单体可以具有3400mAh至3500mAh的容量。在制造所述袋形电池单体以便具有3426mAh的设计容量的情况下，可以制造具有上述范围容量的袋形电

池单体。

[0061] 此外,所述袋形电池单体中的所述电解液的剩余量可以在从2.5g/Ah到3.0g/Ah的范围内变动。在不使用所述治具的情况下,所述袋形电池单体中的所述电解液的剩余量是1.6g/Ah至1.7g/Ah。因此可以看到,如本发明中所述,在使用所述治具的情况下,可以提供利用增加量的电解液浸渍因此具有改进的寿命特性的二次电池。

附图说明

[0062] 图1是示出用于固定袋形电池单体的治具的立体图。

[0063] 图2是示出袋形电池单体通过图1的治具来固定的状态的前视图。

[0064] 图3是示出根据示例1和比较例1制造的袋形电池单体的变形的照片。

具体实施方式

[0065] 现在,将参考附图详细地描述本发明的优选实施例,使得本发明所属领域的普通技术人员能够容易地实现本发明的优选实施例。然而,在详细地描述本发明的优选实施例的操作的原理时,当对并入在本文中的已知功能和构造的详细描述可能使本发明的主题发生混淆时,将省略对这些已知功能和构造的详细描述。

[0066] 只要可能,将在所有附图中使用相同的附图标记来指代执行类似功能或操作的部件。同时,在本发明的以下描述中,对于一个部件“连接”到另一部件的情况,其不仅指的是一个部件可以直接连接到另一部件,而且还表示一个部件可以经由其它部件间接地连接到另一部件。此外,某个元件被“包括”意味着不排除其它元件,而是还可以包括其它元件,除非另有说明。

[0067] 现在将详细地参考本发明的优选实施例,其示例被示出在附图中。

[0068] 图1是示意性地示出根据本发明的用于固定袋形电池单体的治具的立体图。

[0069] 参考图1,由附图标记100所表示的治具包括:平坦型基部111,袋形电池单体位于其上表面上;支撑部112、113、114和115,所述支撑部112、113、114和115被固定到基部111,以便从基部111垂直地延伸,用于固定袋形电池单体;以及袋形电池单体接收部121。

[0070] 治具100被构造成具有包括四个支撑部112、113、114和115的结构。支撑部112和支撑部113配成一对,支撑部114和支撑部115配成另一对。支撑部112和113以及支撑部114和115中的每一个均朝向彼此移动,以挤压位于电池单体接收部121中的对应一个电池单体接收部中的电池单体。为了移除已经过挤压过程和化成过程的电池单体,支撑部112和113以及支撑部114和115中的每一个均彼此远离地移动。

[0071] 在图1中,治具100被示出为包括四个支撑部。然而,在根据本发明的制造方法中使用的治具的支撑部的数目未特别限制。被构造成具有被设置有两个或更多个支撑部以挤压位于其间的电池单体的结构的治具可以落入本发明的范围内。

[0072] 图2是示意性地示出袋形电池单体通过图1的治具来固定的状态的前视图。

[0073] 参考图2,袋形电池单体131被固定在支撑部112与支撑部113之间,并且另一袋形电池单体132被固定在支撑部114与支撑部115之间。

[0074] 支撑部112、113、114和115中的每个支撑部的高度大于袋形电池单体131和132中的对应一个袋形电池单体的高度。如图中所示,支撑部112、113、114和115被构造成挤压两

个电池单体。可替代地,治具可以被构造成具有这样的结构:其包括多个支撑部和多个电池单体接收部,以挤压一个电池单体或者同时地挤压两个或更多个电池单体。

[0075] 电池单体131和132中的每个电池单体均在沿着竖直方向竖立的状态下被固定在电池单体接收部121中的对应一个电池单体接收部中,使得其电极端子向上突出。可替代地,电极端子可以从电池单体横向地突出,只要电池单体在竖直方向上竖立。

[0076] 在电池单体位于治具100中的状态下对施加到电池单体的压力强度进行设定的情况下,支撑部朝向彼此移动,以挤压电池单体。在这种状态下,电池单体被充电和放电。

[0077] 在下文中,将参考以下示例描述本发明。这些示例仅提供用于示出本发明,而不应被解释为限制本发明的范围。

[0078] <示例1>

[0079] 将电极组件放置在袋形电池壳体中(所述电极组件被构造成具有这样的结构:在分隔件被介于正电极与负电极之间的状态下,对正电极和负电极进行堆叠,所述正电极包括作为正电极活性材料的锂钴氧化物,所述负电极包括作为负电极活性材料的氧化硅),然后在真空状态下将11g的电解液注入到电池壳体中,以便制造袋形电池单体。

[0080] 在常温下将袋形电池单体持续老化3天,然后利用包括电池单体接收部的治具来固定电池单体,以执行初级化成过程。以0.1C的放电速率来对电池单体进行放电,从而在以0.5kgf/cm²的压力挤压电池单体的同时具有17%的充电状态(SOC),然后以0.2C的充电速率对电池单体进行充电,从而在以3.4kgf/cm²的压力挤压电池单体的同时具有65%的SOC。

[0081] 随后,在常温下将电池单体持续老化1天,然后通过治具来固定电池单体,以便执行治具分级过程。以0.2C的充电速率来对电池单体进行完全充电,从而在以0.5kgf/cm²的压力挤压电池单体的同时具有55%的SOC,然后以0.2C的放电速率来对电池单体进行完全放电,从而在以0.5kgf/cm²的压力挤压电池单体的同时具有55%的SOC。重复所述完全充电过程和完全放电过程。

[0082] 从治具中移除电池单体,然后测量电池单体的容量和电解液的剩余量。结果被示出在表1中。

[0083] <示例2>

[0084] 除了在治具分级过程中在通过治具来固定电池单体的状态下以2kgf/cm²的压力来挤压电池单体之外,以与示例1中相同的方式来制造电池单体。

[0085] 从治具中移除所制造的电池单体,然后测量电池单体的容量和电解液的剩余量。结果被示出在表1中。

[0086] <比较例1>

[0087] 除了不执行治具分级过程之外,以与示例1中相同的方式来制造电池单体。

[0088] 从治具中移除所制造的电池单体,然后测量电池单体的容量和电解液的剩余量。结果被示出在表1中。

[0089] <比较例2>

[0090] 除了不执行治具分级过程并且使用一般注入方法来注入电解液之外,以与示例1中相同的方式来制造电池单体。

[0091] 从治具中移除所制造的电池单体,然后测量电池单体的容量和电解液的剩余量。结果被示出在表1中。

[0092] [表1]

[0093]

	电池单体的容量 (0.2C, mAh)	电解液的剩余量 (g)
示例 1	3438.2±6.3	10.30
示例 2	3410.0±5.3	10.25
比较例 1	3310.4±9.9	5.53
比较例 2	3280.0±16.0	5.20

[0094] 参考上表1,在执行治具分级过程之后测量的根据示例1和2制造的电池单体的容量分别为3438.2±6.3mAh和3410.0±5.3mAh。根据示例1和2制造的电池单体的容量比根据比较例1和2制造的电池单体的容量大至少大约100mAh。

[0095] 此外,当比较电解液的剩余量时,根据示例1和2制造的电池单体中的每个电池单体中的电解液的剩余量是10g或更多,然而根据比较例1和2制造的电池单体中的每个电池单体中的电解液的剩余量是大约5g。也就是说,根据示例1和2制造的电池单体中的每个电池单体中的电解液的剩余量比根据比较例1和2制造的电池单体中的每个电池单体中的电解液的剩余量增加了大约100%。

[0096] 同时,图3是示出根据示例1和比较例1制造的袋形电池单体的照片。根据示例1制造的电池单体稍微变形,然而根据比较例1制造的电池单体的中间部分凹陷。

[0097] 因此,在使用根据本发明的制造方法的治具来对电池单体进行充电和放电的情况下,电池单体很少变形,电池单体的容量得以提高,并且电池单体中剩下的电解液量得以增加。因此,可以提供具有改进的寿命特性的电池单体。

[0098] 本发明所属领域的技术人员将理解的是,在不脱离本发明的范围的情况下,可以基于上述说明进行各种应用和修改。

[0099] 100: 治具

[0100] 111: 治具的基部

[0101] 112、113、114、115: 治具的支撑部

[0102] 121: 治具的电池单体接收部

[0103] 131、132: 袋形电池单体

[0104] 工业适用性

[0105] 如从以上描述中显而易见的,在根据本发明的制造袋形电池单体的方法中,袋形电池单体经过初级化成步骤,用于在电解液被注入到袋形电池单体中的状态下对袋形电池单体进行首次充电和放电,然后执行治具分级,以在通过治具来固定袋形电池单体的状态下对袋形电池单体进行二次充电和放电。此时,电池单体被治具挤压。因此,可以防止电池单体在其充电和放电期间由于电极组件的膨胀而变形。

[0106] 此外,因为电池单体在被治具固定的状态下充电,所以被引入到形成在膨胀的负电极中的孔隙中的电解液量增加。结果,在排气过程中排出的电解液量减少,由此可以改进电池单体的寿命特性。

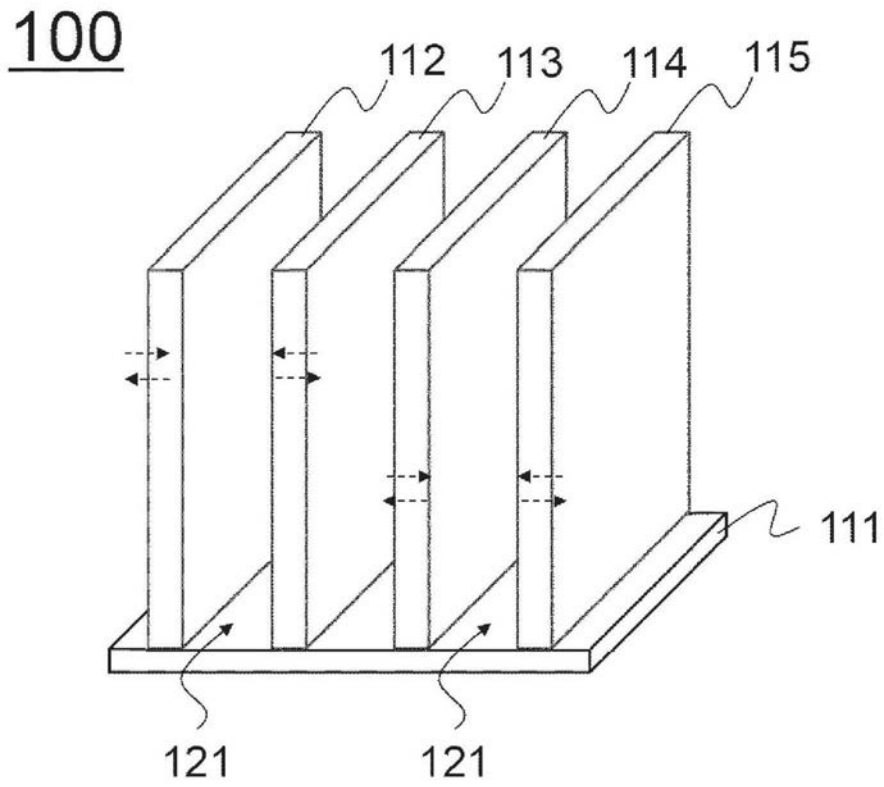


图1

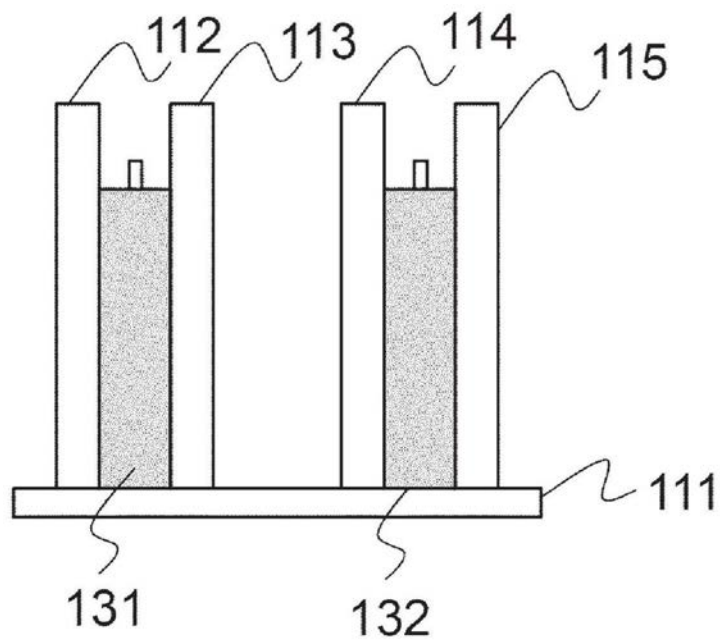
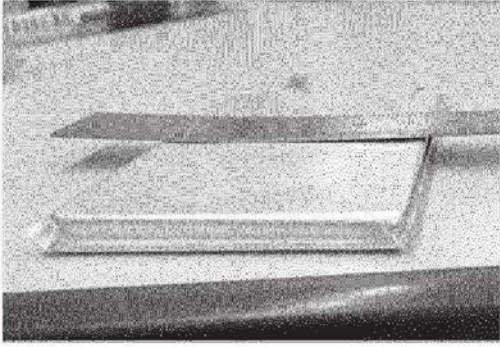
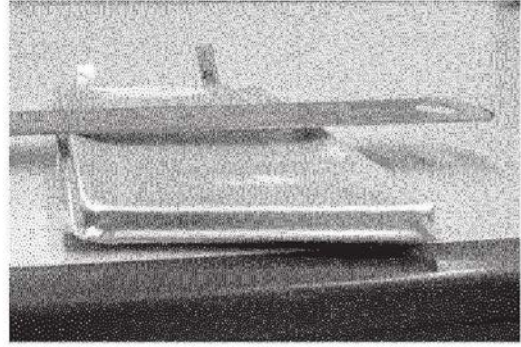


图2



< 示例1 >



< 比较例1 >

图3