



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108508067 A

(43)申请公布日 2018.09.07

(21)申请号 201810142740.7

(22)申请日 2018.02.11

(71)申请人 多氟多(焦作)新能源科技有限公司

地址 454191 河南省焦作市工业产业集聚
区西部园区新园路北侧标准化厂房

(72)发明人 李莉 赵永锋 李云峰 许飞
李亚南 刘兴福 罗传军 戚凤晓
席凯凯 王玉峰

(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 张兵兵

(51)Int.Cl.

G01N 27/26(2006.01)

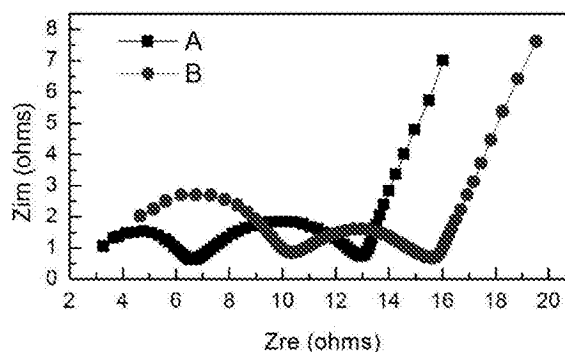
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法

(57)摘要

本发明涉及一种采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法,属于锂离子电池技术领域。本发明的采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法,包括如下步骤:1)将锂离子电池拆解得到极片,取同性极片组装对称电池;2)将步骤1)得到的对称电池进行电化学测试;3)根据步骤2)的电化学测试结果对电池材料进行评价。本发明的采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法,能够对锂离子电池全电池在不同状态时的电极材料的性能进行准确的测试,避免处于不同状态的电极材料受到周围环境的影响而无法直接测试其性能。



1. 一种采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法,其特征在于,包括如下步骤:
 - 1) 将锂离子电池拆解得到极片,取同性极片组装对称电池;
 - 2) 将步骤1)得到的对称电池进行电化学测试;
 - 3) 根据步骤2)的电化学测试结果对电池材料进行评价。
 2. 根据权利要求1所述的采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法,其特征在于:步骤1)中的锂离子电池的荷电状态为10-90%SOC。
 3. 根据权利要求1所述的采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法,其特征在于:步骤1)中的对称电池为扣式电池或软包电池。
 4. 根据权利要求3所述的采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法,其特征在于:步骤1)中组装对称电池的方法包括如下步骤:将极片与隔膜依次交替叠放,入壳,加电解液,封口,压制,静置,即得。
 5. 根据权利要求4所述的采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法,其特征在于:所述压制的压力为0.09-0.1MPa。
 6. 根据权利要求4所述的采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法,其特征在于:所述静置的时间为20-24h。
 7. 根据权利要求1所述的采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法,其特征在于:所述电化学测试为交流阻抗测试。
 8. 根据权利要求7所述的采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法,其特征在于:所述交流阻抗测试时的扰动交流电的频率为100kHz-0.01Hz,振幅为5mV。
 9. 根据权利要求1-8任意一项所述的采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法,其特征在于:取与步骤1)中的锂离子电池具有不同电化学状态的锂离子电池,重复步骤1)-2)的操作,得到对比电化学测试结果,将对比电化学测试结果与步骤2)中的电化学测试结果进行对比,评价电池材料的电化学性能;
- 所述与步骤1)中的锂离子电池具有不同电化学状态的锂离子电池为下述任意一种:a)与步骤1)中的锂离子电池材料组成相同但循环状态不同的锂离子电池;b)与步骤1)中的锂离子电池材料组成不同但循环状态相同的锂离子电池;c)与步骤1)中的锂离子电池材料组成相同但是经过高温处理或低温处理的锂离子电池。

一种采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法,属于锂离子电池技术领域。

背景技术

[0002] 锂离子电池从实现商品化应用以来,在3C类便携式电子设备领域取得了广泛的应用。近年来,在电动汽车等领域也得到了快速发展。

[0003] 锂离子电池充电时,锂离子从正极脱出,嵌入负极在负极形成锂;放电时,锂从负极脱出,重新嵌入正极。因此锂离子电池的正负极电极材料充放电容量、材料的循环稳定性和材料的倍率性能,均与锂离子的嵌入和脱出有关。通过对锂离子电池电极材料锂离子的脱出和嵌入的研究,对欧姆阻抗、电荷传递及锂离子在固体中的扩散阻抗即研究电化学阻抗谱的研究,对称电池的循环伏安性能的研究,能够对研究锂离子电池整体的性能有很大意义。

[0004] 目前,对于锂离子电池制备前正负极材料研究的比较充分,但是对于制备成锂离子电池后电极材料的研究就比较欠缺。主要是因为制备成电池后,发生充放电后,电极材料已经无法回到最初的状态,如负极材料不能完全脱锂等,在这种情况下对锂离子电池电极材料的评价无法准确反映材料的实际状态。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种能够对锂离子电池的电池材料的状态进行准确评价的采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法。

[0006] 为实现上述目的,本发明的采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法的技术方案是:

[0007] 一种采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法,包括如下步骤:

[0008] 1) 将锂离子电池拆解得到极片,取同性极片组装对称电池;

[0009] 2) 将步骤1)得到的对称电池进行电化学测试;

[0010] 3) 根据步骤2)的电化学测试结果对电池材料进行评价。

[0011] 本发明的采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法,能够对锂离子电池全电池在不同状态时的电池材料的性能进行准确的测试,避免处于不同状态的电池材料受到周围环境的影响而无法直接测试其性能。

[0012] 步骤1)中的锂离子电池的荷电状态为10-90%SOC。

[0013] 步骤1)中的对称电池为扣式电池或软包电池。制成扣式电池或软包电池时,需要对步骤1)中拆解得到的极片进行冲压制成合适形状和大小的小极片。如制成扣式电池时,冲压制成圆片。

[0014] 步骤1)中的对称电池的制备方法包括如下步骤:将极片与隔膜依次交替叠放,入壳,加电解液,封口,压制,静置,即得。

[0015] 所述压制的压力为0.09-0.1MPa。

[0016] 所述静置的时间为20-24h。

[0017] 所述电化学测试为交流阻抗测试。

[0018] 所述交流阻抗测试时的扰动交流电的频率为100kHz-0.01Hz,振幅为5mV。

[0019] 取与步骤1)中的锂离子电池具有不同电化学状态的锂离子电池,重复步骤1)-2)的操作,得到对比电化学测试结果,将对比电化学测试结果与步骤2)中的电化学测试结果进行对比,评价电池材料的电化学性能;

[0020] 所述与步骤1)中的锂离子电池具有不同电化学状态的锂离子电池为下述任意一种:a)与步骤1)中的锂离子电池材料组成相同但循环状态不同的锂离子电池;b)与步骤1)中的锂离子电池材料组成不同但循环状态相同的锂离子电池;c)与步骤1)中的锂离子电池材料组成相同但是经过高温处理或低温处理的锂离子电池。

[0021] 所述评价电池材料的电化学性能是指评价电池材料的循环性能或者评价不同电池材料对电池循环性能的影响或者评价温度对电池材料的电化学性能的影响。温度对电池材料的电化学性能的影响是指温度对采用该电池材料制备的电池的内阻的影响。

[0022] 所述与步骤1)中的锂离子电池材料组成相同是指与步骤1)中的锂离子电池采用相同的电池材料、相同的制造工艺制备的相同规格的锂离子电池。相同规格是指电池的额定容量、额定电压、额定内阻均相同。

[0023] 所述与步骤1)中的锂离子电池材料组成不同是指步骤1)中的锂离子电池采用不同的电池材料但是相同的制造工艺制备的相同规格的锂离子电池。不同的电池材料是指正极材料、负极材料、隔膜、电解液中的任意一种不相同。

[0024] 所述高温处理是指在高于室温的温度下保温处理。所述低温处理是指在低于室温的温度下保温处理。所述保温处理的时间为2-10d。保温处理时每隔2-3d进行一次交流阻抗测试。

[0025] 本发明采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法,能够有效地、准确地评价电池在不同循环周期后电池材料的电化学性能,对预期电池的循环寿命、对锂离子电池失效机理的研究等都有很大的意义。

附图说明

[0026] 图1为实施例1中的交流阻抗谱测试对比图;

[0027] 图2为实施例2中的交流阻抗谱测试对比图。

具体实施方式

[0028] 下面结合具体实施例对本发明的技术方案作进一步说明。

[0029] 实施例1

[0030] 本发明的采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法,包括如下步骤:

[0031] 1)取刚生产的合格锂离子电池A,以1C的倍率充放电循环50周后,再以0.1C的倍率充电至50%SOC的荷电量。

[0032] 2)在手套箱中对步骤1)中充电至50%SOC的锂离子电池进行拆解,取出正极片,将正极片冲压制得直径为12.5mm的圆片。取两片正极片圆片组装扣式电池,具体步骤为:按照

正极壳、正极片、直径为16mm的隔膜、正极片、弹簧片、负极壳的顺序组装,滴加4滴锂离子电池电解液,封口。然后在扣式电池两个侧面施加0.09MPa的压力压制1s,然后再常温常压静置24h。

[0033] 3) 取步骤2) 中静置过的电池,进行交流阻抗谱测试。交流阻抗谱测试的扰动交流电的频率为100kHz-0.01Hz,振幅为5mV。

[0034] 测得的交流阻抗图谱如图1所示。由图中可以看出,上述扣式电池的阻抗值为11.01 Ω 。

[0035] 4) 取刚生产的合格锂离子电池B,电池B与电池A是采用相同制造工艺制备的同一批次的电池,使用的正极材料为同一规格的三元材料,二者采用的其他电池材料也均相同,以1C的倍率充放电循环100周后,再以0.1C的倍率充电至50%SOC的荷电量。重复上述步骤1)-步骤3) 中的操作。测得的阻抗图谱如图1所示,测得电池B对应的扣式电池的阻抗值为12.46 Ω 。

[0036] 将电池B对应的对称电池与电池A对应的对称电池的测试结果进行对比,得到两个对称电池的阻抗差值为1.45 Ω 。可以看出,与循环50次后的电池相比,循环100次后的电池由正极材料引起的阻抗变化较大。而依据阻抗差值与电池A对应的对称电池的阻抗值的比值,也可以判断上述锂离子电池在循环过程材料结构发生的变化程度较大。

[0037] 使用ZSimpwin软件对阻抗结果进行拟合,由拟合结果可以发现,欧姆阻抗两者相差不大,SEI膜阻抗A大于B,电荷传递阻抗A小于B,但整体A的阻抗小于B的阻抗,材料的电荷传递阻抗对材料的影响在此处比较明显。所以为了改善电池的性能应着重减小正极材料的电荷传递阻抗。

[0038] 实施例2

[0039] 本发明的采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法,包括如下步骤:

[0040] 1) 取刚生产的合格锂离子电池C,以1C的倍率充放电循环50周后,再以0.1C的倍率充电至50%SOC的荷电量。

[0041] 2) 在手套箱中对步骤1) 中充电至50%SOC的锂离子电池进行拆解,取出负极片,将负极片冲压制得直径为12.5mm的圆片。取两片负极片圆片组装扣式电池,具体步骤为:按照正极壳、负极片、直径为16mm的隔膜、负极片、弹簧片、负极壳的顺序组装,滴加2滴锂离子电池电解液,封口。然后在扣式电池两个侧面施加0.1MPa的压力压制1s,然后常温常压静置20h。

[0042] 3) 取步骤2) 中静置过的电池,进行交流阻抗谱测试。交流阻抗谱测试的扰动交流电的频率为100kHz-0.01Hz,振幅为5mV。

[0043] 测得的交流阻抗图谱如图2所示。由图2可知,电池C对应的对称电池的阻抗值为85.8 Ω 。

[0044] 4) 取刚生产的合格锂离子电池D,电池D与电池C使用的是不同厂家的不同规格的石墨负极材料,但是采用相同制造工艺制备的同一批次的电池,二者采用的其他电池材料均相同,以1C的倍率充放电循环50周后,再以0.1C的倍率充电至50%SOC的荷电量。重复上述步骤1)-步骤3) 中的操作。测得的阻抗图谱如图2所示,测得电池D对应的扣式电池的阻抗值为122.42 Ω 。

[0045] 根据交流阻抗谱测试数据,判断电池的不同材料在相同循环状态下对电池的影响

大小,电池C和电池D使用不同的负极材料,二者其他的电池材料一致。取电池C和电池D分别测试其初始阻抗值为 $3.16\text{m}\Omega$ 和 $3.11\text{m}\Omega$,再以1C的倍率充放电循环50周后测试其阻抗值为 $3.56\text{m}\Omega$ 和 $3.48\text{m}\Omega$ 。从全电池的内阻判断不出那种材料更好,或者说工艺更合适。

[0046] 根据图2所示的测试结果可知,在相同的循环状态下,与电池D对应的负极材料相比,电池C对应的负极材料在循环后引起的总阻抗值要大,可以判断最终电池C的循环性能会比电池D的循环性能差。而且,采用对称电池来判断时,电池C对应的对称电池的阻抗差值变化更加明显。从图中可以看出负极材料C比负极材料D的SEI膜阻抗大,根据拟合结果可以得到C比D的SEI阻抗大 20Ω 。

[0047] 实施例3

[0048] 本发明的采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法,包括如下步骤:

[0049] 1) 取刚生产的合格锂离子电池E,以1C的倍率充放电循环50周后,再以0.1C的倍率充电至50%SOC的荷电量。

[0050] 2) 在手套箱中对步骤1)中充电至50%SOC的锂离子电池进行拆解,取出正极片,将正极片冲压制得直径为 12.5mm 的圆片。取两片正极片圆片组装扣式电池,具体步骤为:按照正极壳、正极片、直径为 16mm 的隔膜、正极片、弹簧片、负极壳的顺序组装,滴加3滴锂离子电池电解液,封口。然后在扣式电池两个侧面施加 0.1MPa 的压力压制 1s ,然后在常温常压静置 22h 。

[0051] 3) 取步骤2)中静置过的电池,进行交流阻抗谱测试。交流阻抗谱测试的扰动交流电的频率为 $100\text{kHz}-0.01\text{Hz}$,振幅为 5mV 。具体测试为:

[0052] 取步骤2)中静置过的电池,置于 55°C 的烘箱中,每隔3天,进行一次交流阻抗测试,总共测试3次;交流阻抗谱测试的扰动交流电的频率为 $100\text{kHz}-0.01\text{Hz}$,振幅为 5mV 。三次测得的阻抗值分别为 11.83Ω 、 20.56Ω 、 28.15Ω 。

[0053] 4) 根据步骤3)中测试所得结果对电池所用的电极材料进行评价。具体为根据交流阻抗谱测试数据可知,正极对称电池随着在 55°C 下保存的时间的增长,阻抗值逐渐增大,即高温下导致正极材料的性能变差。

[0054] 取刚生产的合格锂离子电池E,以1C的倍率充放电循环50周后,再以0.1C的倍率充电至50%SOC的荷电量。按照步骤1)-2),拆解电池使用负极片制备负极对称扣电,置于 55°C 的烘箱中,每隔3天,进行一次交流阻抗测试,总共测试3次;交流阻抗谱测试的扰动交流电的频率为 $100\text{kHz}-0.01\text{Hz}$,振幅为 5mV 。三次测得的阻抗值分别为 27.94Ω 、 29.9Ω 、 32.88Ω 。可以看出,负极对称电池随着在 55°C 下保存的时间的增长,阻抗值逐渐增大,但是阻值的增幅没有正极材料大,即高温下正极材料的性能变差导致全电芯在高温下性能差,即在高温下,相对于负极材料来说,正极材料起到的作用更加关键。

[0055] 实施例4

[0056] 本发明的采用对称电池评价锂离子电池的电池材料的方法,包括如下步骤:

[0057] 1) 取刚生产的合格锂离子电池E,以1C的倍率充放电循环50周后,再以0.1C的倍率充电至50%SOC的荷电量。

[0058] 2) 在手套箱中对步骤1)中充电至50%SOC的锂离子电池进行拆解,取出正极片,将正极片冲压制得直径为 12.5mm 的圆片。取两片正极片圆片组装扣式电池,具体步骤为:按照正极壳、正极片、直径为 16mm 的隔膜、正极片、弹簧片、负极壳的顺序组装,滴加3滴锂离子电

池电解液,封口。然后在扣式电池两个侧面施加0.1MPa的压力压制1s,然后在常温常压静置22h。

[0059] 3) 取步骤2) 中静置过的电池,进行交流阻抗谱测试。具体为:

[0060] 取步骤2) 中静置过的电池,置于零下10℃的低温箱中,每隔3天,进行一次交流阻抗谱测试,总共测试3次。其中交流阻抗谱测试的扰动交流电的频率为100kHz-0.01Hz,振幅为5mV。

[0061] 4) 根据步骤3) 中测试所得结果对电池所用的电极材料进行评价。具体为:根据交流阻抗谱测试数据346.04 Ω 、356.52 Ω 、378.23 Ω 可知,对称电池随着在-10℃下保存的时间的增长,阻抗值逐渐增大,即低温会导致电池材料的循环性能下降,但是正极对称扣电的阻值变化并不太大。

[0062] 取刚生产的合格锂离子电池E,以1C的倍率充放电循环50周后,再以0.1C的倍率充电至50%SOC的荷电量。按照步骤1) 到步骤2) 使用拆解负极片制备负极对称扣电,置于55℃的烘箱中,每隔3天,进行一次交流阻抗测试,总共测试3次;交流阻抗谱测试的扰动交流电的频率为100kHz-0.01Hz,振幅为5mV。三次测得的阻抗值分别为221.85 Ω 、351.34 Ω 、436.59 Ω 。可以看出,采用对称电池测得的阻抗值的变化较大,更能反映出电池材料在低温对电池阻抗的影响。

[0063] 通过交流阻抗结果数据对比可以看出,正极扣电在低温下阻抗变化不大,而负极扣电阻抗值增大比较多,所以在低温条件下负极材料是影响电池性能的关键电极材料。

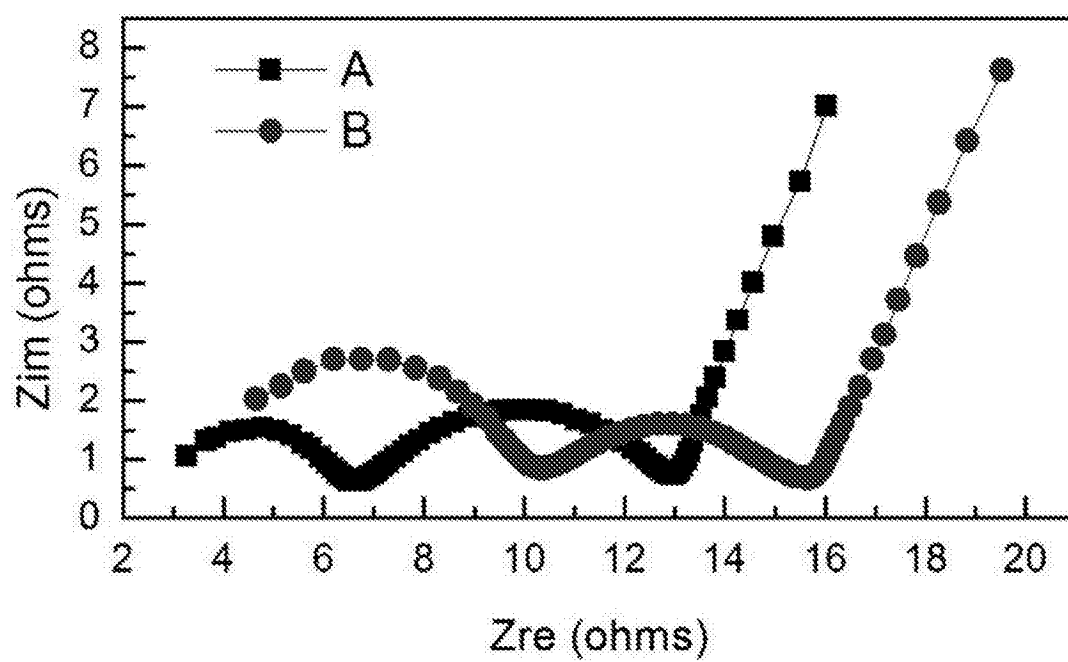


图1

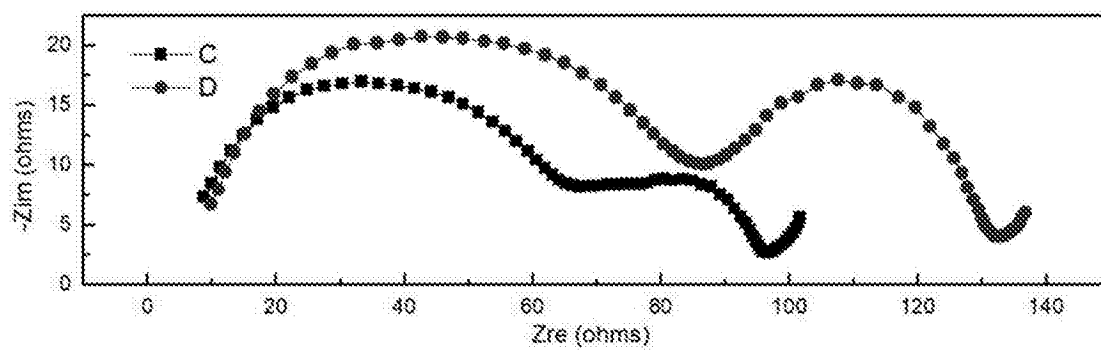


图2