



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106384853 B

(45)授权公告日 2019.03.12

(21)申请号 201611041341.9

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2016.11.24

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 105633472 A, 2016.06.01,

申请公布号 CN 106384853 A

CN 103545567 A, 2014.01.29,

(43)申请公布日 2017.02.08

CN 104090241 A, 2014.10.08,

(73)专利权人 山东精工电子科技有限公司

JP 2009281916 A, 2009.12.03,

地址 277800 山东省枣庄市泰国工业园复
元五路

US 2001022518 A1, 2001.09.20,

审查员 钱云霞

(72)发明人 李涛 张敬捧 周会 李航
关成善

(74)专利代理机构 济南泉城专利商标事务所
37218

代理人 张世静

(51)Int.Cl.

H01M 10/44(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种锂离子电池分步化成及一致性筛选方
法

(57)摘要

一种锂离子电池分步化成及一致性筛选方
法,第一步预充电;第二步高温搁置;第三步二次
充电;第四步高温搁置;第五步电压内阻筛选;第
六步三次充电;第七步高温搁置;第八步放电容
量筛选;第九步高温搁置;第十步反弹电压筛选
测试;第十一步分容配组。化成过程采用分步三
次充电,且每次充电都采用相应的温度搁置,使
电解液浸润更彻底,有效提高的化成过程中形成
SEI膜的稳定性,显著改善电池的循环性能。利用
化成过程中的放电余电电量判断电池自放电情
况,更准确有效且有效的减少了传统的充放电过
程。通过放电后电池的反弹电压来筛选电池,进
一步提高了一致性筛选效果。

1.一种锂离子电池分步化成及一致性筛选方法,其特征在于,包括以下步骤:

第一步预充电,电池注液封口后搁置4~6h,采用0.02C~0.1C电流充电1h,

第二步高温搁置,首先35~40℃搁置24~36h,然后45~50℃搁置24~36h,

第三步二次充电,采用0.1~0.3C电流充电至设计容量的50~60%,

第四步高温搁置,搁置温度为40~45℃,搁置时间为36~72h,

第五步电压内阻筛选,对电池进行电压内阻筛选,

第六步三次充电,采用0.4~0.6C电流充电至设计容量的70~85%,

第七步高温搁置,搁置温度为40~45℃,搁置时间为168~192h,

第八步放电容量筛选,在25~28℃环境下,采用0.4~0.6C电流放电至2.0~2.5V,根据放电容量进行筛选,

第九步高温搁置,搁置温度为40~45℃,搁置时间为24~72h,

第十步反弹电压筛选测试,对放电结束搁置电池反弹后的电压进行筛选测试,

第十一步分容配组,采用0.5~1C电流进行充满电,再采用0.5~1C进行放电,再采用0.5~1C充至30~60%电量,以该步放电容量进行容量分档。

2.根据权利要求1所述一种锂离子电池分步化成及一致性筛选方法,其特征在于,第五步电压内阻筛选方式为:选取110只电池测试电压内阻,电压筛选按照

$$(\bar{U} - \Delta U) \leq U \leq (\bar{U} + \Delta U), \text{ 其中 } \Delta U \leq 10 \text{ mV}, \bar{U} = \frac{1}{100} \left(\sum_{i=1}^{100} U_i \right), \bar{U} \text{ 指去掉最高电压5只电池数}$$

据,去掉最低电压5只电池数据,计算出剩余100只电池电压平均值,内阻筛选按照

$$\bar{R}(1-\kappa) \leq R \leq \bar{R}(1+\kappa) \text{ 其中 } \kappa \leq 0.18, \bar{R} = \frac{1}{100} \left(\sum_{i=1}^{100} R_i \right), \bar{R} \text{ 指去掉最高内阻5只电池数据,去掉最}$$

低内阻5只电池数据,计算出剩余100只电池内阻平均值。

3.根据权利要求1所述一种锂离子电池分步化成及一致性筛选方法,其特征在于,第八步放电容量筛选,要求放电容量 $\geq C_2$ 为合格电池, $C_2 = C_1 \cdot (1-\alpha) \cdot \bar{\eta}$,其中 C_1 为第一步至

第六步总的充电量, α 为自放电率, $\alpha \leq 10\%$, $\bar{\eta}$ 为平均放电效率, $\bar{\eta} = \frac{1}{100} \left(\sum_{i=1}^{100} \eta_i \right)$,即在第六步

三次充电结束时选取110只电池,进行放电至2.0~2.5V,计算出电池的放电效率,并去掉最高和最低效率值各5组数据,计算剩余100只电池放电效率平均值。

4.根据权利要求1所述一种锂离子电池分步化成及一致性筛选方法,其特征在于,第十步反弹电压筛选测试,电压筛选按照 $(\bar{U}_o - \Delta U_o) \leq U_o \leq (\bar{U}_o + \Delta U_o)$,其中 $\Delta U_o \leq 50 \text{ mV}$,

$$\bar{U}_o = \frac{1}{100} \left(\sum_{i=1}^{100} U_{oi} \right), \bar{U}_o \text{ 指取110只电池测试电压,去掉最高电压5只电池数据,去掉最低电压}$$

5只电池数据,计算出剩余100只电池电压平均值。

5.根据权利要求1所述一种锂离子电池分步化成及一致性筛选方法,其特征在于,所述锂离子电池正极材料体系为磷酸铁锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂或锰酸锂,负极材料体系为石墨或硅-碳复合材料。

一种锂离子电池分步化成及一致性筛选方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,涉及一种锂离子电池分步化成及一致性筛选方法。

背景技术

[0002] 目前锂离子电池成熟体系有磷酸铁锂电池、锰酸锂电池、镍钴锰酸锂电池、镍钴铝酸锂电池等,由于锂离子电池具有能量密度高、自放电小、循环性能优越等优点,锂离子电池广泛应用于备用电源、储能设备、电动汽车、电动自行车、电动工具中。通常锂离子电池都需要进行初次充电激活,也称为化成,在化成过程中电池以小电流充电,使负极形成SEI膜,进而改善电池的充放电性能、循环等电性能。但初次充电过程中电流大小、环境温度及充电工艺对SEI膜的影响较大。电池在化成后进行分容,再通过搁置来筛选电池的一致性,中间搁置时间较长达1个月或更长的时间。需要解决SEI膜形成不稳定的问题和电池一致性筛选周期长、生产效率低的问题。

发明内容

[0003] 本发明提供一种锂离子电池分步化成及一致性筛选方法,采用分步三次充电提高SEI膜的致密性、稳定性,并利用电池容量自耗情况和反弹电压特点相结合快速筛选一致性。解决SEI膜形成不稳定和电池一致性筛选周期长的问题。

[0004] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0005] 锂离子电池分步化成及一致性筛选方法包括以下步骤:

[0006] 第一步预充电,电池注液封口后搁置4~6h,采用0.02C~0.1C电流充电1h。

[0007] 第二步高温搁置,首先35~40℃搁置24~36h,然后45~50℃搁置24~36h。

[0008] 第三步二次充电,采用0.1~0.3C电流充电至设计容量的50~60%。

[0009] 第四步高温搁置,搁置温度为40~45℃,搁置时间为36~72h。

[0010] 第五步电压内阻筛选,对电池进行电压内阻筛选。

[0011] 第六步三次充电,采用0.4~0.6C电流充电至设计容量的70~85%。

[0012] 第七步高温搁置,搁置温度为40~45℃,搁置时间为168~192h。

[0013] 第八步放电容量筛选,在25~28℃环境下,采用0.4~0.6C电流放电至2.0~2.5V,根据放电容量进行筛选。

[0014] 第九步高温搁置,搁置温度为40~45℃,搁置时间为24~72h。

[0015] 第十步反弹电压筛选测试,对放电结束搁置电池反弹后的电压进行筛选测试。

[0016] 第十一步分容配组,采用0.5~1C电流进行充满电,再采用0.5~1C进行放电,再采用0.5~1C充至30~60%电量。以该步放电容量进行容量分档。

[0017] 通过以上方法来完成电池的分步化成和一致性筛选,最多需要18天的时间。在上述一些步骤中的详细方法如下:

[0018] 在第五步电压内阻筛选方式为:选取110只电池测试电压内阻,电压筛选按照

$(\bar{U} - \Delta U) \leq U \leq (\bar{U} + \Delta U)$ ，其中 $\Delta U \leq 10\text{mV}$ ， $\bar{U} = \frac{1}{100} \left(\sum_{i=1}^{100} U_i \right)$ ， \bar{U} 指去掉最高电压5只电池数据，去掉最低电压5只电池数据，计算出剩余100只电池电压平均值。内阻筛选按照 $\bar{R}(1-\kappa) \leq R \leq \bar{R}(1+\kappa)$ 其中 $\kappa \leq 0.18$ ， $\bar{R} = \frac{1}{100} \left(\sum_{i=1}^{100} R_i \right)$ ， \bar{R} 指去掉最高内阻5只电池数据，去掉最低内阻5只电池数据，计算出剩余100只电池内阻平均值。

[0019] 在第八步放电容量筛选，要求放电容量 $\geq C_2$ 为合格电池， $C_2 = C_1 \cdot (1-\alpha) \cdot \bar{\eta}$ ，其中 C_1 为第一步至第六步总的充电量， α 为自放电率， $\alpha \leq 10\%$ 。 $\bar{\eta}$ 为平均放电效率， $\bar{\eta} = \frac{1}{100} \left(\sum_{i=1}^{100} \eta_i \right)$ ，即在第六步三次充电结束时选取110只电池，进行放电至2.0~2.5V，计算出电池的放电效率，并去掉最高和最低效率值各5组数据，计算剩余100只电池平均值。

[0020] 在第十步反弹电压筛选测试，电压筛选按照 $(\bar{U}_o - \Delta U_o) \leq U_o \leq (\bar{U}_o + \Delta U_o)$ ，其中 $\Delta U_o \leq 50\text{mV}$ ， $\bar{U}_o = \frac{1}{100} \left(\sum_{i=1}^{100} U_{oi} \right)$ ， \bar{U}_o 指取110只电池测试电压，去掉最高电压5只电池数据，去掉最低电压5只电池数据，计算出剩余100只电池电压平均值。

[0021] 本方法适合的锂离子电池主要类型是，锂离子电池正极材料体系为磷酸铁锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂或锰酸锂，负极材料体系为石墨或硅-碳复合材料。

[0022] 本发明的有益技术效果是：

[0023] 1、化成过程采用分步三次充电，且每次充电都采用相应的温度搁置，使电解液湿润更彻底，有效提高的化成过程中形成SEI膜的稳定性，显著改善电池的循环性能。

[0024] 2、利用化成过程中的放电余电电量判断电池自放电情况，更准确有效且有效的减少了传统的充放电过程。

[0025] 3、通过放电后电池的反弹电压来筛选电池，进一步提高了一致性筛选效果。

[0026] 4、将化成、内阻、电压筛选、分容有效结合最多需要18天时间，大大缩短了流程时间，提高了效率、节约了成本。

具体实施方式

[0027] 实施例1

[0028] 以圆柱型18650-2.2Ah-3.6V电池为例，正极材料镍钴锰酸锂、负极材料为石墨。其分步化成及一致性筛选过程如下：

[0029] 第一步预充电，电池注液封口后搁置5h，采用0.05C电流充电1h。

[0030] 第二步高温搁置，首先35℃搁置36h，然后45℃搁置24h。

[0031] 第三步二次充电，采用0.2C电流充电至设计容量的50%。

[0032] 第四步高温搁置，搁置温度为40~45℃，搁置时间为48h。

[0033] 第五步电压内阻筛选，对电池进行电压内阻筛选。根据该型号电池电压特点取 $\Delta U = 7\text{mV}$ ， $k = 0.12$ 根据表1计算出 $\bar{U} = 3.702\text{V}$ ， $\bar{R} = 16.05\text{m}\Omega$ 。则电池电压筛选范围为：

$3.695V \leq U \leq 3.709V$; 内阻筛选范围为: $14.12m\Omega \leq R \leq 17.98m\Omega$ 。

[0034] 表1

序号	U/V	R/mΩ	序号	U/V	R/mΩ	序号	U/V	R/mΩ	序号	U/V	R/mΩ
1	3.698	15.7	29	3.7	15.3	57	3.704	15.8	85	3.699	15.6
2	3.705	15.3	30	3.703	15.6	58	3.701	16.2	86	3.7	16.9
3	3.701	15.6	31	3.697	15.9	59	3.7	16.5	87	3.705	15.8
4	3.679	15.9	32	3.37	14.8	60	3.704	16.3	88	3.704	16.2
5	3.706	15.8	33	3.698	16.2	61	3.7	15.4	89	3.705	15.5
6	3.708	16.2	34	3.704	16.5	62	3.705	15.6	90	3.7	16.6
7	3.704	16.5	35	3.702	16.3	63	3.701	15.9	91	3.702	15.9
8	3.705	16.3	36	3.691	15.4	64	3.697	16.3	92	3.707	15.6
9	3.7	15.4	37	3.701	15.6	65	3.702	15.7	93	3.708	16.5
10	3.703	16.6	38	3.702	15.9	66	3.709	15.3	94	3.698	17.5
11	3.71	15.6	39	3.7	16.3	67	3.703	15.6	95	3.71	17.4
12	3.7	16.5	40	3.7	15.7	68	3.699	15.9	96	3.703	15.8
13	3.701	15.8	41	3.702	15.3	69	3.701	15.8	97	3.698	17.9
14	3.703	16.8	42	3.7	15.6	70	3.703	16.2	98	3.698	16.6
15	3.709	18.6	43	3.702	15.9	71	3.7	16.3	99	3.707	16.9
16	3.701	15.3	44	3.705	15.8	72	3.705	16.5	100	3.702	15.8
17	3.699	15.6	45	3.702	16.2	73	3.7	15.9	101	3.698	16.2
18	3.7	15.9	46	3.7	16.5	74	3.701	15.6	102	3.704	17.5
19	3.7	16.8	47	3.706	16.3	75	3.703	15.8	103	3.703	16.6
20	3.705	16.2	48	3.706	15.4	76	3.699	16.2	104	3.709	15.2
21	3.702	16.5	49	3.695	15.6	77	3.702	16.5	105	3.693	15.8
22	3.686	17.3	50	3.702	16.7	78	3.702	16.3	106	3.703	15.9
23	3.708	15.4	51	3.703	17.6	79	3.702	15.4	107	3.695	16.1
24	3.704	15.6	52	3.706	17.4	80	3.704	15.6	108	3.697	15.7
25	3.697	16.7	53	3.7	15.8	81	3.705	15.9	109	3.705	15.2
26	3.703	17.6	54	3.7	16.9	82	3.705	16.3	110	3.704	14.6
27	3.7	15.7	55	3.709	16.6	83	3.704	15.7			
28	3.706	15.9	56	3.704	15.9	84	3.699	15.3			

根据平均电压及内阻的计算方法得出:

$$\bar{U} = 3.702V, \bar{R} = 16.05m\Omega$$

[0036] 第六步三次充电,采用0.5C电流充电至设计容量的85%。

[0037] 第七步高温搁置,搁置温度为40~45℃,搁置时间为192h。

[0038] 第八步放电容量筛选,在25~28℃环境下,采用0.5C电流放电至2.5V,根据放电容量进行筛选。第一步到第六步总的充电量为1870mAh,取 $\alpha=5\%$,根据表2计算出平均放电效率 $\bar{\eta}=88.73\%$,则 $C_2=1870 \cdot (1-5\%) \cdot 88.73\% = 1576mAh$,即放电容量 $\geq 1576mAh$ 为该步骤容量筛选的条件。

[0039] 表2

[0040]

序号	η/%	序号	η/%	序号	η/%	序号	η/%	序号	η/%
1	89.2	23	88.5	45	89.1	67	88.5	89	88.6
2	88.9	24	88.7	46	88.8	68	88.7	90	89.3
3	88.7	25	88.2	47	88.5	69	88.6	91	88.8
4	88.9	26	88.1	48	88.9	70	88.8	92	88.7
5	88.6	27	88.5	49	89	71	88.5	93	89.1
6	88.8	28	88.5	50	88.6	72	88.5	94	88.8
7	88.8	29	88.4	51	88.1	73	88.2	95	88.5
8	88.7	30	88.6	52	88.4	74	88.1	96	88.9
9	89.1	31	88.5	53	89.2	75	88.5	97	88.7
10	88.8	32	88.7	54	89.6	76	88.5	98	89.1
11	88.5	33	88.6	55	89.5	77	88.4	99	88.8
12	88.9	34	88.8	56	89.1	78	88.6	100	88.5
13	89	35	88.5	57	88.7	79	88.9	101	88.9
14	88.6	36	88.5	58	88.6	80	88.7	102	89
15	88.3	37	89.2	59	88.5	81	88.6	103	88.6
16	88.4	38	88.9	60	88.7	82	88.8	104	88
17	89.2	39	88.7	61	88.2	83	88.5	105	88.4
18	89.6	40	88.9	62	88.1	84	88.5	106	89.2
19	89.5	41	88.6	63	88.5	85	89.2	107	89.6
20	89.1	42	88.8	64	89.5	86	88.9	108	89.5
21	88.7	43	88.8	65	88.4	87	88.7	109	89.1
22	88.6	44	88.7	66	88.6	88	88.9	110	88.7

根据平均放电效率的计算方法得出：

$$\bar{\eta} = 88.73\%$$

- [0041] 第九步高温搁置,搁置温度为40~45℃,搁置时间为48h。
- [0042] 第十步反弹电压筛选测试,对放电结束搁置电池反弹后的电压进行筛选测试。
- [0043] 根据该型号电池电压特点取 $\Delta U_0=20\text{mV}$,根据表3计算出 $\bar{U}_0=3.298\text{V}$,电池反弹电压筛选范围为: $3.278\text{V} \leq U_0 \leq 3.318\text{V}$;
- [0044] 第十一步分容配组,采用0.5C电流充满电,再采用0.5C进行放电至2.5V,再采用0.5C充至50%电量。以该步放电容量进行容量分档容量差为20mAh。
- [0045] 通过以上方法来完成电池的分步化成和一致性筛选,供需15天的时间。
- [0046] 表3

序号	电压/V	序号	电压/V	序号	电压/V	序号	电压/V	序号	电压/V
1	3.297	23	3.301	45	3.309	67	3.306	89	3.312
2	3.312	24	3.284	46	3.282	68	3.309	90	3.316
3	3.31	25	3.278	47	3.306	69	3.304	91	3.3
4	3.293	26	3.312	48	3.299	70	3.308	92	3.302
5	3.304	27	3.283	49	3.29	71	3.303	93	3.303
6	3.305	28	3.296	50	3.285	72	3.298	94	3.31
7	3.305	29	3.302	51	3.303	73	3.276	95	3.328
8	3.277	30	3.296	52	3.304	74	3.307	96	3.279
9	3.299	31	3.283	53	3.306	75	3.3	97	3.3
10	3.302	32	3.279	54	3.287	76	3.3	98	3.308
11	3.3	33	3.289	55	3.286	77	3.291	99	3.287
12	3.306	34	3.3	56	3.294	78	3.305	100	3.295
13	3.297	35	3.291	57	3.292	79	3.302	101	3.3
14	3.292	36	3.304	58	3.293	80	3.304	102	3.288
15	3.309	37	3.301	59	3.284	81	3.289	103	3.304
16	3.311	38	3.307	60	3.262	82	3.297	104	3.301
17	3.299	39	3.276	61	3.304	83	3.295	105	3.299
18	3.292	40	3.273	62	3.303	84	3.299	106	3.282
19	3.284	41	3.275	63	3.283	85	3.312	107	3.297
20	3.3	42	3.294	64	3.289	86	3.299	108	3.299
21	3.301	43	3.312	65	3.281	87	3.313	109	3.293
22	3.294	44	3.315	66	3.307	88	3.291	110	3.296

[0047] 根据反弹电压平均值的计算方法得出:

$$\overline{U_e} = 3.298V$$