



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105355457 B

(45)授权公告日 2018.01.19

(21)申请号 201510947373.4

H01G 11/86(2013.01)

(22)申请日 2015.12.16

H01M 10/44(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 宋伟峰

申请公布号 CN 105355457 A

(43)申请公布日 2016.02.24

(73)专利权人 上海奥威科技开发有限公司

地址 201203 上海市浦东新区自由贸易试
验区郭守敬路188号

(72)发明人 吴明霞 安仲勋 黄廷立 颜亮亮
范羚羚

(74)专利代理机构 上海三方专利事务所 31127

代理人 吴玮 杨懿

(51)Int.Cl.

H01G 11/50(2013.01)

H01G 11/06(2013.01)

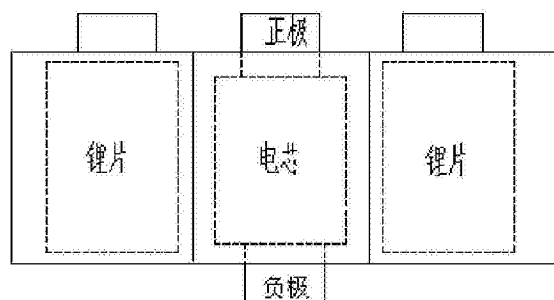
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

锂离子电容器及其化成方法

(57)摘要

本发明涉及一种锂离子电容器及其化成方法,该电容器正极包括多孔炭和嵌锂金属氧化物,负极为难石墨化碳,金属锂电极与电芯相对放置并用隔膜隔开,集流体采用有孔集流体,化成时,以正极中嵌锂氧化物为锂源对负极进行嵌锂,以第三极电极锂片对正极脱锂态金属氧化物进行锂离子补充。本发明采用两步骤对锂离子电容器进行化成,可以使负极的掺杂更加稳定高效均一,提高电容器的循环寿命,同时可以提高电容器的一致性,对模块和系统的组装都很有好处。



1. 一种锂离子电容器的化成方法, 锂离子电容器正极包括多孔炭和嵌锂金属氧化物, 负极为难石墨化碳, 金属锂电极与电芯相对放置并用隔膜隔开, 集流体采用有孔集流体, 其特征在于包括以下步骤:

步骤1, 以正极中嵌锂氧化物为锂源对负极进行嵌锂;

步骤2, 以第三极电极锂片对正极脱锂态金属氧化物进行锂离子补充。

2. 如权利要求1所述的锂离子电容器的化成方法, 其特征在于正极中的嵌锂金属氧化物包括钴酸锂、镍钴锰酸锂、亚锰酸锂、锰酸锂、高锰酸锂、镍钴铝酸锂、镍酸锂、磷酸铁锂和磷酸钒锂中的一种。

3. 如权利要求1所述的锂离子电容器的化成方法, 其特征在于极片尺寸为 $43 \times 30\text{mm}$, 正极面密度为 160g/m^2 , 负极面密度为 85g/m^2 , 正极极片为15片, 负极极片为16片, 采用纤维素酯隔膜进行包膜, 电芯两侧各放一片锂片。

4. 如权利要求1所述的锂离子电容器的化成方法, 其特征在于步骤1分两步:

第一步电流为 $0.01\text{C} \sim 0.05\text{C}$, 充电时间为 $2 \sim 10\text{h}$,

第二步电流为 $0.2 \sim 1\text{C}$ 。

5. 如权利要求1所述的锂离子电容器的化成方法, 其特征在于步骤2中的电流为 $0.2 \sim 1\text{C}$ 。

6. 如权利要求1所述的锂离子电容器的化成方法, 其特征在于步骤1的充电总容量为负极总容量的 $20\% \sim 50\%$ 。

7. 如权利要求1所述的锂离子电容器的化成方法, 其特征在于步骤2的充电容量与步骤1的充电容量相等。

锂离子电容器及其化成方法

[技术领域]

[0001] 本发明涉及一种锂离子电容器及其化成方法。

[背景技术]

[0002] 近年来,锂离子二次电池得到了很大的发展,这种电池负极一般使用石墨等炭素材料,正极使用钴酸锂、锰酸锂等含锂金属氧化物。这种电池组装以后,充电时正极向负极提供锂离子,而在放电时负极的锂离子又返回正极,因此被称为“摇椅式电池”。但是,由于负极材料在脱嵌锂的过程中容易发生结构的变形,因此,锂离子二次电池的循环寿命仍然受到制约。因此近年来,把锂离子二次电池和超级电容器结合在一起的体系研究成为新的热点。

[0003] 目前将超级电容器与锂离子二次电池这两种储能体系结合起来的方式有两种:一种是“外结合”,即将两者的单体通过电源管理系统组合成一个储能器件或系统;另一种是“内结合”,即将两者有机地结合在同一单体中。而“内结合”式的电源系统具有比功率高、重量和体积小、成本低的优点,而且能够保证单体的一致性,减少管理系统的复杂性,所以成为当今研究的重点。

[0004] 有一种锂离子电容器正电极上同时具有锂离子储能和双电层储能功能,负极为锂离子储能,该种体系电压较高可实现高功率,正极有双电层储能和锂离子化学储能,因此可以同时提高比能量,是最理想的体系,但由于正极具有不同的储能方式,而且储能的电位并不完全匹配,如何对其进行均匀的预掺杂是个难题。在目前日韩使用的预掺杂方法中,都是在正极和负极集流体上开孔使得处于电芯两端的锂片作为锂源进行预掺杂。该方法中锂片释放的锂离子能够穿过集流体表面的孔到达负极表面从而完成预掺杂。但是该方法需要有孔集流体(该种集流体成本高,且目前在国内还没有厂家能够量产),同时为了保证集流体的机械强度和电导率,由于该种有孔集流体本身孔不可能过多,因此锂离子的实际通过速率较低,无法快速完成预掺杂。同时在负极极片各个部位活性物质所处状态的均一性是电容器单体一致性的关键,决定了今后电容器能否进行多个串联成组使用。

[0005] 现有的锂离子电容器的技术一般分两种:使用有孔集流体和无孔集流体。前者的化成过程比较简单,但是集流体的工艺和成本都很高。后者一般采用第三极锂源进行预掺杂,但是很难达到均一的效果,对锂离子电容器的循环造成不好的影响。如中国科学院电工研究所申请的专利“锂离子电容器负极的预嵌锂方法”(CN201510522888)揭示了一种锂离子电容器负极的预嵌锂方法,预嵌锂过程是将金属锂电极与电芯相对放置并用隔膜隔开,在金属锂电极与负极之间施加偏置电压,以恒电压放电的方式对负极进行预嵌锂操作。

[发明内容]

[0006] 本发明的主要目的是解决现有技术预掺杂均一效果不好的缺陷。

[0007] 为了实现上述目的,提供一种锂离子电容器,正极包括多孔炭和嵌锂金属氧化物,负极为难石墨化碳,金属锂电极与电芯相对放置并用隔膜隔开。集流体使用成本低廉工艺

简单的有孔集流体。

[0008] 正极中的嵌锂金属氧化物包括钴酸锂、镍钴锰酸锂、亚锰酸锂、锰酸锂、高锰酸锂、镍钴铝酸锂、镍酸锂、磷酸铁锂和磷酸钒锂中的一种。

[0009] 极片尺寸为 $43 \times 30\text{mm}$, 正极面密度为 160g/m^2 , 负极面密度为 85g/m^2 , 正极极片为15片, 负极极片为16片, 采用纤维素酯隔膜进行包膜, 电芯两侧各放一片锂片。

[0010] 本发明还包括锂离子电池的化成方法, 其特征在于包括以下步骤:

[0011] 步骤1, 以正极中嵌锂氧化物为锂源对负极进行嵌锂;

[0012] 步骤2, 以第三极电极锂片对正极脱锂态金属氧化物进行锂离子补充。

[0013] 其中步骤1解决了集流体因为无孔而无法使得锂离子均匀垂直对负极进行掺杂的问题, 该步骤使得负极能够形成良好均一的SEI膜的同时, 使负极碳材料处于均一的嵌锂态。步骤2补充了正极脱锂态的恢复所需要的锂。同时两个步骤有利于正极含锂氧化物同正极活性炭电位的平衡匹配。

[0014] 进一步的, 步骤1分两步:

[0015] 第一步电流为 $0.01\text{C} \sim 0.05\text{C}$, 充电时间为 $2 \sim 10\text{h}$,

[0016] 第二步电流为 $0.2 \sim 1\text{C}$ 。

[0017] 步骤2中的用电流为 $0.2 \sim 1\text{C}$ 。

[0018] 步骤1的充电总容量为负极总容量的 $20\% \sim 50\%$ 。

[0019] 步骤2的充电容量与步骤1的充电容量相等。

[0020] 本发明同现有技术相比, 采用两步骤对锂离子电池进行化成(预掺杂), 可以使负极的掺杂更加稳定高效均一, 提高电容器的循环寿命, 同时可以提高电容器的一致性, 对模块和系统的组装都很有好处。

[附图说明]

[0021] 图1为实施例中锂离子电池的结构示意图;

[0022] 图2为实施例1~5,

[0023] 图3为实施例6~10, 续图2,

[0024] 图4为实施例11~12, 续图3。

[具体实施方式]

[0025] 以下, 结合实施例和附图对本发明做进一步说明, 实施例和附图仅用于解释说明而不用限定本发明的保护范围。

[0026] 本实施例中的锂离子电池的结构如下:

[0027] 如图1所示, 正极包括多孔炭和嵌锂金属氧化物, 负极为难石墨化碳, 金属锂电极与电芯相对放置并用隔膜隔开。集流体使用成本低廉工艺简单的有孔集流体。

[0028] 制备锂离子电池, 正极配方和负极配方如图2~4所示。极片尺寸为 $43 \times 30\text{mm}$, 正极面密度为 160g/m^2 , 负极面密度为 85g/m^2 , 正极极片为15片, 负极极片为16片。采用纤维素酯隔膜进行包膜, 电芯两侧各放一片锂片。

[0029] 对该锂离子电池进行化成, 步骤1: 以正极中嵌锂氧化物为锂源对负极进行嵌锂, 对中间的电芯进行充电, 先用小电流充电一定时间, 然后用大电流充电至负极总容量的

30%。步骤2:以第三极电极锂片对正极脱锂态金属氧化物进行锂离子补充,充电容量为步骤1的充电容量。化成的电流和充电时间如图2~4 所示。充电结束将两侧的锂片裁掉,封边,得到化成完毕可以充放电的锂离子电容器。测试初始容量内阻及循环50000次以后的容量和内阻。

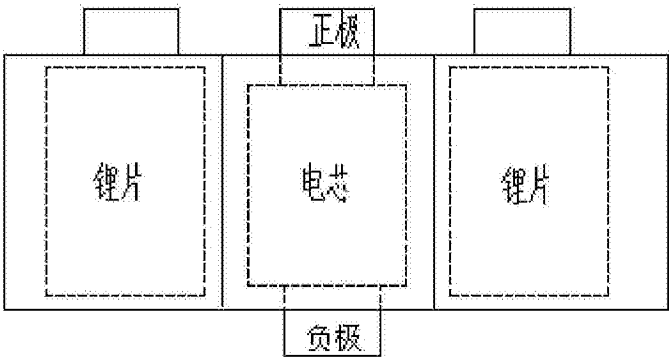


图1

实施例 编号	正极配 方	负极 配方	步骤 1 电流	步骤 2 电流	初始值			50000 个循环后		
					交流内 阻 (mΩ)	直流内 阻 (mΩ)	容量 (F)	交流内 阻 (mΩ)	直流内 阻 (mΩ)	容量保 持率%
实施例 1	镍钴锰 酸锂: 多孔 碳:SP: PVDF=6 0:20:1 0:10	硬 碳:S P:PV DF=9 2:2: 6	0.01C 充电 10h, 然后用 0.2C 充电至 负极总容量 的 30%	0.2C	11.1	19.1	505	14.1	27.3	80
实施例 2	镍钴锰 酸锂: 多孔 碳:SP: PVDF=6 0:20:1 0:10	硬 碳:S P:PV DF=9 2:2: 6	0.02C 充电 5h, 然后用 0.2C 充电至 负极总容量 的 30%	0.2C	11.3	17.9	509	15.9	28.1	83
实施例 3	镍钴锰 酸锂: 多孔 碳:SP: PVDF=6 0:20:1 0:10	硬 碳:S P:PV DF=9 2:2: 6	0.05C 充电 2h, 然后用 0.2C 充电至 负极总容量 的 30%	0.2C	11.6	18.5	516	13.9	28.9	73
实施例 4	镍钴锰 酸锂: 多孔 碳:SP: PVDF=6 0:20:1 0:10	硬 碳:S P:PV DF=9 2:2: 6	0.02C 充电 5h, 然后用 0.4C 充电至 负极总容量 的 30%	0.2C	11.4	18.3	511	13.6	28.3	82
实施例 5	镍钴锰 酸锂: 多孔 碳:SP: PVDF=6 0:20:1 0:10	硬 碳:S P:PV DF=9 2:2: 6	0.02C 充电 5h, 然后用 0.8C 充电至 负极总容量 的 30%	0.2C	11.2	18.1	518	13.8	29.3	75

图2

实施例 6	镍钴锰 酸锂: 多孔 碳:SP: PVDF=6 0:20:1 0:10	硬 碳:S P:PV DF=9 2:2: 6	0.02C 充电 5h, 然后用 1C 充电至负极 总容量的 30%	0.4C	11.3	18.2	519	14.8	28.9	82
实施例 7	镍钴锰 酸锂: 多孔 碳:SP: PVDF=6 0:20:1 0:10	硬 碳:S P:PV DF=9 2:2: 6	0.02C 充电 5h, 然后用 0.2C 充电至 负极总容量 的 30%	0.6C	11.4	18.1	520	14.0	27.3	80
实施例 8	镍钴锰 酸锂: 多孔 碳:SP: PVDF=6 0:20:1 0:10	硬 碳:S P:PV DF=9 2:2: 6	0.02C 充电 5h, 然后用 0.2C 充电至 负极总容量 的 30%	0.8C	11.2	18.5	524	14.8	27.3	82
实施例 9	镍钴锰 酸锂: 多孔 碳:SP: PVDF=6 0:20:1 0:10	硬 碳:S P:PV DF=9 2:2: 6	0.02C 充电 5h, 然后用 0.2C 充电至 负极总容量 的 30%	1C	11.1	17.9	508	13.5	27.8	77
实施例 10	镍钴锰 酸锂: 多孔 碳:SP: PVDF=6 0:20:1 0:10	硬 碳:S P:PV DF=9 2:2: 6	0.02C 充电 5h, 然后用 0.2C 充电至 负极总容量 的 50%	0.2C	11.2	17.6	521	13.9	27.6	90

图3

实施例 11	镍钴锰 酸锂: 多孔 碳:SP: PVDF=6 0:20:1 0:10	硬 碳:S P:PV DF=9 2:2: 6	0.02C 充电 5h, 然后用 0.2C 充电至 负极总容量 的 20%	0.2C	11.2	18.8	511	13.6	28.3	79
实施例 12	锰酸 锂:多 孔 碳:SP: PVDF=6 0:20:1 0:10	硬 碳:S P:PV DF=9 2:2: 6	0.02C 充电 5h, 然后用 0.2C 充电至 负极总容量 的 20%	0.2C	13.0	20.6	480	15.8	32.3	74

图4