



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102315417 A

(43) 申请公布日 2012. 01. 11

(21) 申请号 201110299339. 2

(22) 申请日 2011. 09. 30

(71) 申请人 湖南大学

地址 410082 湖南省长沙市岳麓区麓山南路
1 号

(72) 发明人 王太宏 王耀玲 陈立宝 罗雨
黄睿

(51) Int. Cl.

H01M 2/36 (2006. 01)

H01M 10/44 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种新型锂离子电池的注液活化方法

(57) 摘要

本发明涉及一种新型的锂离子电池注液、浸润、预充电工艺,它包括(S1)注液时先对电池进行真空操作,然后再注入预定量的电解液;在注完电解液后再向电池内部充入适当量的成膜添加剂气体;(S2)再采用循环变动负压浸润方式,负压的变化采用波形函数形式,而非简单的一次线性函数形式;(S3)采用变负压变温度化成,其中负压和温度都随化成时间梯度替增变化;充电电流也非恒定,采用小梯度替增变化形式。本发明能够使预定量的电解液能够更为迅速的被电池正负极材料、隔膜所吸收,吸收时间短而且充分,提高了电解液的利用率,缩短了注液时间;适量成膜添加剂气体的加入有利于SEI膜的形成,可以减少电池首次充电过程的不可逆容量损失;该发明提出的预充电方法可以使电极表面形成均一、稳定的SEI膜,提高了锂离子电池的安全性能和电化学性能;并且该工艺过程较简单,容易控制、设备投成本较低,容易实现。

1. 一种锂离子电池的新型注液预充电方法,其特征在于,它包括如下几个步骤:

A1) 采用一次注液方式;

A2) 注液时先对电池进行真空操作,使其具有一定低于外部气压的负压,然后再注入预定量的电解液;

A3) 在注完电解液后向电池内部充入适当量的成膜添加剂气体;

A4) 采用循环变动负压浸润方式,负压的变化采用类似正弦波形函数形式,而非简单的一次线性函数形式;其特征是负压浸润为在 -0.1Mpa - 0.02Mpa 真空度下负压循环变化浸润。

A5) 采用变负压变温度化成,其中负压和温度都随化成时间梯度替增变化;充电电流非恒定,采用小梯度替增变化形式:

1) 对于容量为 2000mAh 的电池,充电电流初始值选定为小电流 100mA ,温度初始值选定为 20°C ,负压的初始值为 -0.02Mpa ,维持 2min ,之后梯度增加 1mA 、 0.1°C 、 0.0001Mpa ,再维持 2min ;依次这样梯度替增至截至电压 3.0V ;

2) 至截至电压 3.0V 时,采用较大电流充电,电流的值需做适度调整,初始值设定为 400mA ,其他值按第一步结束时的值为初始值,且变化规律同上,温度、负压变为恒定的条件是:温度达到 35°C 、负压达到 -0.04Mpa ,充电截止条件为达到终止电压 4.2V 。

A6) 待充电结束后,断开真空系统,对电芯进行封口,整形。

2. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池电芯的注液工艺,其特征在于,在所述步骤 A1 中,它是一次注入全部的预定量电解液。

3. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池电芯的注液工艺,其特征在于,在所述步骤 A2 中,它在注液前先对电池进行适当的负压操作,一般负压值不宜太大,取在 -0.02 - 0.05Mpa 左右即可。

4. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池电芯的注液工艺,其特征在于,在所述步骤 A3 中,它在电解液注入电池后还向电池内部充入成膜添加剂气体。

5. 根据权利要求 4 所述的锂离子电池电芯的注液工艺,其特征在于,它所采用的成膜添加剂气体为 CO_2 ,且最佳通入量为 20% 。

6. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池电芯的注液工艺,其特征在于,在所述步骤 A4 中,它采用类似正弦波形变化形式的循环负压浸润,在 -0.01 - 0.02Mpa 的真空度范围下负压循环变化浸润。

7. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池电芯的注液工艺,其特征在于,在所述步骤 A5 中,它是在小梯度替增变化的负压、温度下化成,且充电电流也采用小梯度替增变化形式。

8. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池电芯的注液工艺,其特征在于,在所述步骤 A5-1 中,电流初始值为 100mA ,温度初始值选定为 20°C ,负压的初始值为 -0.02Mpa ,维持 2min ,之后它们分别梯度增加 1mA 、 0.1°C 、 0.0001Mpa ,再维持 2min ;依次这样梯度替增至截至电压 3.0V ;

9. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池电芯的注液工艺,其特征在于,在所述步骤 A5-2 中,化成第二工步电流初始值变为 400mA ,各量变化规律不变;充电截止条件为达到终止电压 4.2V 。

一种新型锂离子电池的注液活化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型的锂离子电池注液、浸润、预充电工艺。

背景技术

[0002] 锂离子电池可被称为性能最为优越的可充电电池,号称“终极池”。它具有极高的电压平台、极好的充放电容量的重要优点,同时具有循环寿命长、安全性好等特点,使其在便携式电子设备、电动汽车、航天技术、国防、军工工业等领域具有极为广阔的应用。

[0003] 充电或放电速率通常根据电池容量来表示。这一速度称为 C 速率。C 速率等于特定条件下的充电或放电电流,定义如下:

[0004] $I = M \times Cn$

[0005] 其中:

[0006] $I =$ 充电或放电电流, A

[0007] $M = C$ 的倍数或分数

[0008] $C =$ 额定容量的数值, Ah

[0009] $n =$ 小时数 (对应于 C)。

[0010] 以 1 倍 C 速率放电的电池将在一个小时内释放标称的额定容量。例如,如果标称容量是 1000mAh,那么 1C 的放电速率对应于 1000mA 的放电电流,C/10 的速率对应 100mA 的放电电流。

[0011] 锂离子电池最适合的充电过程可以分为四个阶段:涓流充电、恒流充电、恒压充电以及充电终止。

[0012] 阶段 1:涓流充电——涓流充电用来先对完全放电的电池单元进行预充(恢复性充电)。在电池电压低于 3V 左右时,先采用最大 0.1C 的恒定电流对电池进行充电。

[0013] 阶段 2:恒流充电——当电池电压上升到涓流充电阈值以上时,提高充电电流进行恒流充电。恒流充电的电流在 0.2C 至 1.0C 之间。恒流充电时的电流并不要求十分精确,准恒定电流也可以。在线性充电器设计中,电流经常随着电池电压的上升而上升,以尽量减轻传输晶体管上的散热问题。

[0014] 大于 1C 的恒流充电并不会缩短整个充电周期时间,因此这种做法不可取。当以更高电流充电时,由于电极反应的过压以及电池内部阻抗上的电压上升,电池电压会更快速地上升。恒流充电阶段会变短,但由于下面恒压充电阶段的时间会相应增加,因此总的充电周期时间并不会缩短。

[0015] 阶段 3:恒压充电——当电池电压上升到 4.2V 时,恒流充电结束,开始恒压充电阶段。为使性能达到最佳,稳压容差应当优于 +1%。

[0016] 阶段 4:充电终止——与镍电池不同,并不建议对锂离子电池连续涓流充电。连续涓流充电会导致金属锂出现极板电镀效应。这会使电池不稳定,并且有可能导致突然的自动快速解体。

[0017] 锂离子电池的生产厂商对充电过程有严格的要求,一个标准的锂离子电池的充电

过程包括恒流充电过程和恒压充电过程。首先,由一个恒定的电流对电池进行供电,电池的电压将会逐渐上升,当电池电压上升到锂离子电池的中止电压时,保持中止电压恒定不变,锂离子电池的充电的电流将会慢慢减小,当电流减少到一定程度时我们认为充电就结束了。

[0018] 在电芯生产中,电池的注液、浸润、预充电工艺对电池性能起着重要的影响。传统注液一般采用一次注液方式,需要在电池一侧预留较长的气囊,造成铝塑膜的浪费;同时电解液很难迅速被电池吸收,有时甚至溢出电池壳体,造成电解液的浪费。发明专利 200710030564.X 提出了一种二次注液方法解决了电解液难迅速被吸收、注液时间长的问题,但工艺相对复杂,效率不高。在浸润方面,有的公司采用恒定负压浸润的方法,该方法耗时长,有时甚至造成电池浸润不充分,影响电池的性能,使得电池效率难于提高。发明专利 200810023757.7 提供了一种新的浸润方式。它采用循环变动负压浸润,使得电芯吸收电解液浸润均匀,速度快,可以较原恒定负压浸润节省一定的时间;并且电池内阻和容量一致性也有一定程度的提高,但总的效果不是很明显。

[0019] 此外,很多电池生产商在生产电池时采用常压、恒温化成充电,且充电制度为恒流、恒压或是恒流、恒压两者相结合的化成制度。发明专利 200710077330.0 提出了一种预充电的方法,但是,在化成过程中仍会产生一定量的气体,既会对锂离子的迁移造成一定的阻力,也会破坏 SEI 膜的稳定性;另外气体排出的过程中还可能会使得电解液溢出电池,造成电解液的浪费以及环境的污染。采用恒温,恒流、恒压或是恒流、恒压两者相结合的化成制度也不利于形成均一、稳定的 SEI 膜,最终影响电池的性能。

发明内容

[0020] 本发明的目的是提供一种一种新型的锂离子电池注液、浸润、预充电工艺,解决锂离子注液过程中电解液难于吸收、注液时间长以及电解液的浪费问题;同时该方法在电解液注完后通入成膜添加剂气体,有利于 SEI 膜的形成,可以减少首次充放电容量损失,提高电池性能;同时采用类似正弦波形变化规律的负压循环浸润方式,可以解决浸润不充分且不均匀的问题;采用微小梯度变化的负压、微小梯度变化的温度、电流化成方法,可以形成均一、稳定的 SEI 膜,从而可以提高电池的一致性,同时电池内阻小,倍率性能优异,电池的安全性能、电化学性能也有所提高。

[0021] 本发明在化成过程中所采用的微小梯度负压是这样实现的:负压的初始值为 -0.02Mpa ,维持 2min,之后梯度增加 0.0001Mpa ,再维持恒定 2min;再梯度增加 0.0001Mpa ;这样依次循环变化下去,直到截至压强为 -0.04Mpa 。这些设定需要编制一定的程序与化成的程序一起实施。

[0022] 本发明在化成过程中所采用的微小梯度温度是这样实现的:温度初始值选定为 20°C ,之后梯度增加 0.1°C ,再维持恒定 2min;再梯度增加 0.1°C ,依次这样梯度替增至截至温度达到 35°C 、负压达到 -0.04Mpa ;这些设定同样需要编制一定的程序与化成的程序一起实施。

[0023] 本发明在化成过程中所采用的微小梯度电流是这样实现的:在化成第一工步时电流初始值设定为 100mA ,之后梯度增加 1mA ,再维持恒定 2min;之后再梯度增加 1mA ;依次这样循环增加下去,梯度替增至截至电压 3.0V ;在化成第二工步时电流初始值设定为 400mA ,

之后梯度增加 1mA,再维持恒定 2min ;之后再梯度增加 1mA ;依次这样循环增加下去,梯度替增至截至电压 4.2V。

[0024] 本发明所采用的电解液是一种含有成膜添加剂的电解液 ;所选用的锂离子电池是 2000mAh 的 105065 型号的锂离子电池。

[0025] 为了达到上述目的,本发明所采取的技术方案是 :一种对锂离子电池的新型注液预充电方法,它包括电芯注液前的负压操作 ;电芯的注液 ;通入成膜添加剂气体 ;采用类似正弦波形函数形式循环变动负压方式浸润 ;将电芯装入化成柜的步骤 ;对电芯进行预充电的步骤 ;还包括形成梯度变化负压、温度、充电电流的步骤,此处所述形成负压的步骤是指在化成过程中同时将电池化成所产生的气体从电芯内排除。

[0026] 在该发明中,负压的形成过程由抽真空操作实现。

[0027] 采用上述技术方案,本发明的有益的技术效果在于 :

[0028] 1) 由于在注液时就使得电池内部相对于注液体系已具有一定的负压状态,这使得注入的电解液能够在短时间内就很容易的注入到电池内,预定量的电解液能够更为迅速的被电池正负极材料、隔膜所吸收,电解液经过一次注入就顺利的进入到了电池内部,吸收时间短且充分,不会有电解液由于难快速进入电池内而溢出电池,既节省了时间,也不会造成电解液的浪费,相对于采用二次注液工艺过程更简单。

[0029] 2) 在注液完成后再向电池内部通入适度饱和的 CO₂ 气体,这有利于 SEI 膜的形成。这是由于 CO₂ 可以在一定程度上改善负极与电解液的相容性,可发生如下反应 :

[0030] $CO_2 + Li^+ + e \rightarrow Li_2CO_3 \downarrow$

[0031] 电极过程中生成的 Li₂CO₃ 是 SEI 膜的重要成分,有助于阻止电解液组分在电极表面的还原反应,减少电池首次充电过程的不可逆容量损失。在没通 CO₂ 气体时,SEI 膜的主要成分是 EC 基电解液的还原产物烷氧基碳酸锂 (ROCO₂Li) 和少量的 Li₂CO₃ 的混合物。通入 CO₂ 后, Li₂CO₃ 成了主要部分,只有少量的溶剂的分解产物 (ROCO₂Li),这种 SEI 膜有更好 Li⁺ 迁移性,同时也可以减少电解液的分解还原,提高了利用率。

[0032] 3) 由于注液浸润时电池内部的反应速率非简单的一次线性函数形式,采用类似正弦波形变化的循环负压,负压变动的速率与电池内部反应的速率匹配得更好,电池浸润得更均匀、充分,并且电池内阻和容量一致性也有较大的提高。

[0033] 4) 一般的化成过程都是在恒温恒内压条件下,采用恒流、恒压或两者相结合的方法。若采用上述方法化成,在充电的过程中形成梯度变化负压,更有利于化成过程中气体即使从电芯内排出,锂离子在充电过程中不会受气阻影响而自由穿行,从而有利于锂离子在负极表面的嵌入与脱出,形成均一的 SEI 膜,从而提高电池的性能 ;

[0034] 5) 在充电过程中,若温度很高,则电解液易发生分解反应,同时在电极表面形成钝化层,钝化层增大了电极电阻,造成电极极化增强,并且导致充电不完全,即明显的容量损失 ;若温度较低,电解液与正负极活性材料的性能不能得到好的发挥,同样电池性能较差。采用梯度变化温度化成,电池充电的温度范围更广,且变化的速率相对平缓,通过对化成处理的电池进行了梯度温度处理,可以有效的增强电极表面的稳定性,使电极表面的 SEI 膜更加致密、稳固,从而提高了锂离子电池的安全性能和电化学性能,使得电池后续的循环性能更优异 ;同时在一定的温度范围内,随着温度的提高,电池内部反应活性增强,有利于电池首次充放电容量的提高 ;并且过程较简单,容易控制、设备投成本较低,容易实现。

[0035] 6) 采用大电流充电时, 电流密度大, 电池内部反应剧烈, 电解液极易分解还原, 电池内部极化作用大; 采用小电流化成时, 电池内部虽然极化作用减小, 但电池充电所需时间长, 影响生产效率。进行阶梯式替增变化电流充电, 与单纯的 C-C 充电方式相比, 该充电方式电流小幅度增加, 电流密度均匀增加, 且有一定的缓冲时间, 这使得电池内部的发生电化学反应相对平稳, 电池的极化作用减小, 所形成的 SEI 膜更稳定, 电池内阻较小, 倍率性能好; 同时该方法在同样条件下较单纯的小电流 C-C 充电方式可以缩短充电时间, 提高效率。

具体实施方式

[0036] 实例 1

[0037] 采用锰酸锂作为正极活性物质, 石墨作为负极, 集流体采用铜箔与铝箔, 制得型号为 2000mAh 的 105065 型号的锂离子电池电芯, 用铝塑膜进行封装; 将电池放入真空干燥箱内干燥后进行注液; 本案例采用 EC 基的电解液, 在注液前先对电池进行适度的抽真空操作, 控制真空度在 -0.02 — -0.04 Mpa 范围内, 然后在向电池内部注入待注的电解液; 注完后再向电池内部通入饱和的 CO_2 气体; 搁置 10min 后, 开始对电池进行循环变动负压浸润; 经过一定的程序操作, 使得真空系统控制的真空度成波形循环变化, 波形幅值范围为 -0.02 — -0.1 Mpa, 重复浸润三次; 活化后将电池装入预充电柜, 将真空系统的真空管与电池的注液孔相连, 开始抽真空, 同时对电池进行预充电; 将预充电的温度、负压、电流按权利要求书所提及的进行操作; 待充电结束后, 断开真空系统、温度系统、预充电柜电源, 将电芯从预充电柜取下, 密封注液孔, 外观整形后得到锂离子电池。

[0038] 实例 2

[0039] 采用钴酸锂作为正极活性物质, 石墨作为负极, 集流体采用铜箔与铝箔, 制得型号为 2000mAh 的 105065 型号的锂离子电池电芯, 用铝塑膜进行封装; 将电池放入真空干燥箱内干燥后进行注液; 本案例采用 EC 基的电解液, 在注液前先对电池进行适度的抽真空操作, 控制真空度在 -0.02 — -0.04 Mpa 范围内, 然后在向电池内部注入待注的电解液; 注完后再向电池内部通入饱和的 CO_2 气体; 搁置 10min 后, 开始对电池进行循环变动负压浸润; 经过一定的程序操作, 使得真空系统控制的真空度成波形循环变化, 波形幅值范围为 -0.02 — -0.1 Mpa, 重复浸润三次; 活化后将电池装入预充电柜, 将真空系统的真空管与电池的注液孔相连, 开始抽真空, 同时对电池进行预充电; 将预充电的温度、负压、电流按权利要求书所提及的进行操作; 待充电结束后, 断开真空系统、温度系统、预充电柜电源, 将电芯从预充电柜取下, 密封注液孔, 外观整形后得到锂离子电池。

[0040] 实例 3

[0041] 采用锰酸锂作为正极活性物质, 石墨作为负极, 集流体采用铜箔与铝箔, 制得型号为 2000mAh 的 105065 型号的锂离子电池电芯, 用铝塑膜进行封装; 将电池放入真空干燥箱内干燥后进行注液; 本案例采用 PC 基的电解液, 在注液前先对电池进行适度的抽真空操作, 控制真空度在 -0.02 — -0.04 Mpa 范围内, 然后在向电池内部注入待注的电解液; 注完后再向电池内部通入饱和的 CO_2 气体; 搁置 10min 后, 开始对电池进行循环变动负压浸润; 经过一定的程序操作, 使得真空系统控制的真空度成波形循环变化, 波形幅值范围为 -0.02 — -0.1 Mpa, 重复浸润三次; 活化后将电池装入预充电柜, 将真空系统的真空管与电池的注液孔相连, 开始抽真空, 同时对电池进行预充电; 将预充电的温度、负压、电流按权

利要求书所提及的进行操作 ;待充电结束后,断开真空系统、温度系统、预充柜电源,将电芯从预充柜取下,密封注液孔,外观整形后得到锂离子电池。

[0042] 实例 4

[0043] 采用钴酸锂作为正极活性物质,石墨作为负极,集流体采用铜箔与铝箔,制得型号为 2000mAh 的 105065 型号的锂离子电池电芯,用铝塑膜进行封装 ;将电池放入真空干燥箱内干燥后进行注液 ;本案例采用 PC 基的电解液,在注液前先对电池进行适度的抽真空操作,控制真空度在 -0.02 — -0.04 MPa 范围内,然后在向电池内部注入待注的电解液 ;注完后再向电池内部通入饱和的 CO_2 气体 ;搁置 10min 后,开始对电池进行循环变动负压浸润 ;经过一定的程序操作,使得真空系统控制的真空度成波形循环变化,波形幅值范围为 -0.02 — -0.1 MPa,重复浸润三次 ;活化后将电池装入预充电柜,将真空系统的真空管与电池的注液孔相连,开始抽真空,同时对电池进行预充电 ;将预充电的温度、负压、电流按权利要求书所提及的进行操作 ;待充电结束后,断开真空系统、温度系统、预充柜电源,将电芯从预充柜取下,密封注液孔,外观整形后得到锂离子电池。