



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113036246 B

(45) 授权公告日 2023. 02. 10

(21) 申请号 202110247135.8

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2021.03.05

H01M 10/058 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113036246 A

(56) 对比文件

CN 107863578 A, 2018.03.30

CN 106229572 A, 2016.12.14

(43) 申请公布日 2021.06.25

审查员 王可可

(73) 专利权人 惠州亿纬锂能股份有限公司

地址 516006 广东省惠州市仲恺高新区惠
风七路38号

(72) 发明人 徐秋红 郝强强 宋鹏元 曾汉民
刘建华 刘金成

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

专利代理师 巩克栋

(51) Int. Cl.

H01M 10/44 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种提高锂离子电池性能的方法及锂离子
电池

(57) 摘要

本发明公开了一种提高锂离子电池性能的方法及锂离子电池。所述方法包括以下步骤:对电芯注液,封口后化成,然后进行充放电循环,所述充放电循环为恒流充电恒流放电,所述充放电循环的周数为至少3周。本发明的方法,通过在化成之后增加至少3周的恒流充放电循环,可以降低电芯的K值及提高电芯的性能,所述电芯的性能包括循环性能,尤其是低温循环性能。而且,通过选取充放电的电压区间可以降低能耗和时间的增加,达到提升电芯性能的效果,解决了多次循环会带来时间及能量的消耗的问题。

1. 一种提高锂离子电池低温性能的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

对电芯注液,封口后化成,然后进行充放电循环,所述充放电循环为恒流充电恒流放电,所述充放电循环的周数为至少3周,所述充放电循环的电压的区间为3.6V-3.8V,充电电流和放电电流独立地在0.55C-1C之间;

所述化成的工艺为以1C的电流对电芯充电,静置,以0.1C的电流对电芯充电至电压为3.4V-3.9V,静置;

所述电芯的正极活性物质为镍钴铝三元材料或镍钴锰三元材料,所述注液采用的电解液中包括腈类添加剂。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述充放电过程的循环周数为4周-5周。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述腈类添加剂占电解液总质量的1wt%-2wt%。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述腈类添加剂为丁二腈。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

对电芯注液封口,电芯完成化成后进行充放电循环,所述充放电循环为恒流充电恒流放电,所述充放电循环的电压在3.6V-3.8V范围内,所述充放电循环为恒流充电恒流放电,且充电电流和放电电流均为1C,充放电循环周数为4周-5周。

6. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池采用权利要求1-5任一项所述的方法处理得到。

一种提高锂离子电池性能的方法及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,涉及一种提高锂离子电池性能的方法及锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有电压高、自放电率低、对环境污染小等优点,被广泛应用于工业和生活的各领域,比如动力汽车、便携式电器和航空航天等,随着锂离子电池应用的不断深入和技术的发展,人们对锂离子电池提出了更高的要求,不仅要求其在常温下具有高的比能量、优良的循环性能、大倍率充放电性能,而且要求其在低温下具备同样的性能。一般认为锂离子电池的低温性能主要由锂离子在电解液中的导电能力、电极界面性质及电池活性材料中锂离子的扩散能力决定,现有技术一般通过研发低温电解液,或者向电极浆料中添加低温添加剂以解决电池的低温性能,例如CN 110085801A公开了一种提高锂离子电池低温性能的方法,在锂离子电池制备过程中的正极合浆工序中加入低温添加剂,所述正极合浆工序具体包括以下步骤:步骤一,将正极活性物质、导电剂以及粘结剂按设定比例干混搅拌均匀;步骤二,加入非水性溶剂,并搅拌、分散均匀;步骤三,上述浆料分散均匀后,加入低温添加剂,并低速搅拌均匀;步骤四,真空消泡后涂布。本发明能够保证低温添加剂的良好分散以及性能的更好发挥,有效地提高锂离子电池的低温性能。又如CN 106159325A公开了一种锂离子电池用低温电解液及低温锂离子电池,该低温电解液由有机溶剂、电解质盐和添加剂组成,电解质盐在低温电解液中的浓度为 1.0mol/L - 1.2mol/L ,添加剂在低温电解液中的质量百分比为 0.5% - 20% ,余量为有机溶剂;有机溶剂由以下体积百分比的组分组成:线性羧酸酯类溶剂 55% - 90% 、碳酸酯类溶剂 10% - 45% ;电解质盐为 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 中的任意一种或组合。

[0003] 但是,上述方法通过对电芯的材料体系和结构调整存在一定的局限性,因而,提供一种通过工艺优化,提高了电芯的性能的方法具有重要意义。

发明内容

[0004] 针对现有技术中存在的上述问题,本发明的目的在于提供一种提高锂离子电池性能的方法及锂离子电池。

[0005] 为达上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0006] 第一方面,本发明提供一种提高锂离子电池性能的方法,所述方法包括以下步骤:

[0007] 对电芯注液,封口后化成,然后进行充放电循环,所述充放电循环为恒流充电恒流放电,所述充放电循环的周数为至少3周。

[0008] 本发明的方法中,充放电循环的周数为至少3周,例如3周、4周、5周或6周等。

[0009] 本发明的方法中, $V_1 \geq 2.5\text{V}$,例如 2.5V 、 2.7V 、 2.8V 、 3.0V 、 3.3V 、 3.6V 、 3.62V 、 3.65V 或 3.7V 等。

[0010] 本发明的方法,通过在化成之后增加至少3周的恒流充放电循环,可以降低电芯的

K值及提高电芯的性能,所述电芯的性能包括循环性能,尤其是低温循环性能。

[0011] 以下作为本发明优选的技术方案,但不作为对本发明提供的技术方案的限制,通过以下优选的技术方案,可以更好的达到和实现本发明的技术目的和有益效果。

[0012] 优选地,所述充放电的电压最小值为 V_1 , $V_1 \geq 3.6V$,通过选取充放电的电压区间(充放电的电压最小值 $\geq 3.6V$,上限不作限定)可以降低能耗和时间的增加,达到提升电芯性能的效果,解决了多次循环会带来时间及能量的消耗的问题。

[0013] 优选地,所述充放电循环的电压在 $3.6V-4.2V$ 的范围内,例如 $3.6V-3.8V$ 、 $3.6V-3.9V$ 、 $3.6V-4.0V$ 、 $3.6V-4.1V$ 、 $3.6V-4.2V$ 、 $3.7V-3.8V$ 、 $3.7V-4.0V$ 、 $3.7V-4.2V$ 、 $3.8V-4.0V$ 或 $3.8V-4.2V$ 等。

[0014] 本发明的方法对充电电流和放电电流不作限定,本领域技术人员可根据需要和经验进行选择,优选充电电流和放电电流独立地在 $0.5C-1C$ 之间,例如 $0.5C$ 、 $0.55C$ 、 $0.6C$ 、 $0.65C$ 、 $0.7C$ 、 $0.8C$ 、 $0.85C$ 、 $0.9C$ 或 $1C$ 等。

[0015] 本发明的方法中,充放电在常温下进行,例如 $23^{\circ}C$ 、 $24^{\circ}C$ 、 $25^{\circ}C$ 或 $26^{\circ}C$ 等。

[0016] 优选地,所述充放电过程的循环周数为4周-5周。在此范围内可以更好地达到降低电芯的K值及提高电芯的性能的效果。

[0017] 优选地,所述电芯的正极活性物质为三元材料。所述三元材料例如可以是镍钴锰三元材料或镍钴铝三元材料,具体地可以是NCM811、NCM622、NCM523和NCA811等

[0018] 作为本发明所述方法的优选技术方案,所述注液采用的电解液中包括腈类添加剂,所述腈类添加剂为丁二腈(SN)。本发明的方法更适合搭配含有腈类添加剂的电解液,因为,腈类化合物经过上述循环在正极表面能形成比较有效的保护膜,覆盖其活性位点,可以降低正极对电解液的反应活性,腈类化合物的加入起到了很好的保护作用,保护效果好。同时,经过本发明的方法,充放电循环后(尤其是循环4周-5周),腈类化合物在正极表面形成稳定的CEI膜,能在一定程度上缓解过渡金属(比如Mn、Ni或Co)的溶出、抑制电解液的分解以及正极沉积现象。

[0019] 优选地,所述腈类化合物占电解液总质量的 $1wt\%-2wt\%$,例如 $1wt\%$ 、 $1.1wt\%$ 、 $1.2wt\%$ 、 $1.3wt\%$ 、 $1.4wt\%$ 、 $1.5wt\%$ 、 $1.6wt\%$ 、 $1.7wt\%$ 、 $1.8wt\%$ 或 $2wt\%$ 等。在此优选范围内,在兼顾上述效果的同时,可以更好地提升电解液的分解温度,减缓电解液分解速率,而且腈类化合物的-CN官能团与正极表面形成稳定的络合物,提高电解液的热稳定性。

[0020] 本发明对电解液中的其他组分不作限定,本领域技术人员可根据需要进行选择,一般电解液包括溶剂、锂盐以及可选的添加剂,溶剂例如可以选自碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸乙烯酯(EC)和乙酸乙酯(EA)等,锂盐例如可以选自 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiBOB$ 、 $LiTFSI$ 、 $LiFSI$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiFOB$ 和 $LiPO_2F_2$ 等。添加剂例如氟代碳酸乙烯酯(FEC)、碳酸亚乙烯酯(VC)和甲烷二磺酸亚甲酯(MMDS)和硫酸乙烯酯(DTD)等。

[0021] 作为本发明所述方法的进一步优选技术方案,所述方法包括以下步骤:

[0022] 对电芯注液,封口后进行充放电循环,所述充放电循环为恒流充电恒流放电,所述充放电循环的电压在 $3.6V$,电压最大值为 $3.8V-4.0V$,所述充放电循环为恒流充电恒流放电,且充电电流和放电电流均为 $1C$,充放电循环周数为4周-5周。

[0023] 第二方面,本发明提供一种锂离子电池,所述锂离子电池采用第一方面所述的方法处理得到。

[0024] 与已有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0025] (1) 本发明的方法,通过在化成之后增加至少3周的恒流充放电循环,可以降低电芯的K值及提高电芯的性能,所述电芯的性能包括循环性能,尤其是低温循环性能。而且,通过选取充放电的电压区间(充放电的电压最小值 $\geq 3.6\text{V}$,上限不作限定)来降低能耗和时间的增加,达到同样提升电芯性能的效果,解决了多次循环会带来时间及能量的消耗的问题。

[0026] (2) 本发明的方法更适合搭配含有腈类添加剂的电解液,因为,腈类化合物经过上述循环在正极表面能形成比较有效的保护膜,覆盖其活性位点,可以降低正极对电解液的反应活性,腈类化合物的加入起到了很好的保护作用,保护效果好。同时,经过本发明的方法,充放电循环后(尤其是循环至4周-5周),腈类化合物在正极表面形成稳定的CEI膜,能在一定程度上缓解过渡金属(比如Mn、Ni或Co)的溶出、抑制电解液的分解以及正极沉积现象。

具体实施方式

[0027] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0028] 检测:

[0029] ①测试前:测试常温测试电池的容量,记为初始容量;

[0030] ②低温循环:步骤①之后进行低温循环,测试条件为3A/10A,测试温度 -10°C ,循环周数100周,计算容量保持率=循环100周容量/首次循环容量;

[0031] ③测试后:待步骤②低温循环完成后,在常温循环,计算容量恢复率=恢复容量/初始容量。

[0032] 实施例1

[0033] 本实施例提供一种提高锂离子电池性能的方法,所述方法包括以下步骤:

[0034] (1) 采用NCM811为正极活性物质,负极活性物质使用石墨。通过添加导电剂,粘结剂,溶剂,分别制备成正极浆料和负极浆料,将正极浆料和负极浆料分别涂覆在铝箔和铜箔上,在干燥环境下烘干,冷压、分切和制片,得到正极片和负极片。按照隔膜、负极、隔膜、正极的顺序,叠加并卷绕成柱状极组,然后放入钢壳内,对电芯注液,电解液由溶剂、锂盐和丁二腈构成,溶剂按体积百分比包括60%DMC、20%EMC和20%EC;锂盐为 LiPF_6 ,含量为电解液总质量的15wt%;丁二腈为电解液总质量的1wt%。

[0035] (2) 封口后化成,化成工艺为:以1C电流对电芯充电30s;静置30h;以0.1C的电流对电芯充电电压为3.4-3.9V;使电芯在 60°C 环境下静置12h,常温环境下静置12h;(3) 对化成后的电芯进行充放电,所述充放电循环为恒流充电恒流放电,所述充放电的电压区间为4.2V-2.5V,充放电循环周数为5周,充电电流和放电电流均为1C,得到电池,额定容量为2.0Ah,然后进行检测。

[0036] 本实施例所得电池的检测结果见表1。

[0037] 表1

序号	测试前	低温循环			测试后		增加循环 用时/h	K 值 /mV/d
	常温容量 /mAh	首次循环 容量/mAh	循环 100 次 容量/mAh	容量保持 率/%	恢复容量 /mAh	容量恢 复率/%		
[0038]	1#	1.959	1.668	1.56	93.5	1.778	11.85	0.081
	2#	1.969	1.678	1.573	93.7	1.778		
	3#	1.966	1.674	1.549	92.6	1.757		
	4#	1.954	1.658	1.54	92.9	1.764		
	均值	1.962	1.669	1.556	93.2	1.769		

[0039] 注:表中1#、2#、3#、4#代表同一批次的四个样品。

[0040] 实施例2

[0041] 与实施例1的区别在于:步骤(3)充放电循环周数为3周。

[0042] 本实施例所得电池的检测结果见表2。

[0043] 表2

序号	测试前	低温循环			测试后		增加循环 用时/h	K 值 /mV/d
	常温容量 /mAh	首次循环 容量/mAh	循环 100 次 容量/mAh	容量保持 率/%	恢复容量 /mAh	容量恢 复率/%		
[0044]	1#	1.929	1.605	1.509	94.1	1.717	7.14	0.083
	2#	1.95	1.62	1.504	92.8	1.721		
[0045]	3#	1.94	1.604	1.465	91.3	1.692		
	4#	1.952	1.617	1.495	92.5	1.713		
	均值	1.943	1.611	1.493	92.7	1.711		

[0046] 注:表中1#、2#、3#、4#代表同一批次的四个样品。

[0047] 通过实施例1和实施例2的对比可知,循环周次对低温循环性能有重要影响,循环5周相比于循环3周,低温循环性能和容量恢复率均有提升,同时循环用时增加。

[0048] 实施例3

[0049] 与实施例1的区别在于:步骤(3)充放电的电压区间为3.8V-3.6V。

[0050] 本实施例所得电池的检测结果见表3。

[0051] 表3

序号	测试前	低温循环			测试后		增加循环 用时/h	K 值 /mV/d
	常温容量 /mAh	首次循环 容量/mAh	循环 100 次 容量/mAh	容量保持 率/%	恢复容量 /mAh	容量恢 复率/%		
[0052]	1#	1.92	1.655	1.572	95.0	1.784	1.5	0.085
	2#	1.936	1.68	1.616	96.2	1.81		
	3#	1.942	1.683	1.612	95.8	1.807		
	4#	1.942	1.678	1.606	95.7	1.82		
	均值	1.937	1.676	1.602	95.5	1.806		

[0053] 注:表中1#、2#、3#、4#代表同一批次的四个样品。

[0054] 实施例4

[0055] 与实施例1的区别在于:步骤(3)充放电的电压区间为4.0V-3.6V。

[0056] 本实施例所得电池的检测结果见表4。

[0057] 表4

序号	测试前	低温循环			测试后		增加循环 用时/h
	常温容量 /mAh	首次循环 容量/mAh	循环100次 容量/mAh	容量保持 率/%	恢复容量 /mAh	容量恢复 率/%	
[0058]	1#	1.928	1.666	1.579	94.8	1.794	3.55
	2#	1.947	1.699	1.622	92.3	1.827	
	3#	1.932	1.665	1.569	96.3	1.781	
	4#	1.935	1.707	1.603	92.7	1.813	
	5#	1.934	1.688	1.583	94.9	1.806	
	均值	1.935	1.685	1.591	94.2	1.804	

[0059] 注:表中1#、2#、3#、4#、5#代表同一批次的五个样品。

[0060] 实施例5

[0061] 与实施例1的区别在于:步骤(3)充放电的电压区间为4.2V-3.6V。

[0062] 本实施例所得电池的检测结果见表5。

[0063] 表5

序号	测试前	低温循环			测试后		增加循环 用时/h
	常温容量 /mAh	首次循环 容量/mAh	循环100次 容量/mAh	容量保持 率/%	恢复容量 /mAh	容量恢复 率/%	
[0064]	1#	1.936	1.683	1.602	95.8	1.811	5.2
	2#	1.935	1.708	1.612	94.8	1.812	
	3#	1.949	1.693	1.619	95.6	1.84	
	均值	1.94	1.695	1.611	95.4	1.821	

[0065] 注:表中1#、2#、3#代表同一批次的三个样品。

[0066] 通过实施例1、实施例3、实施例4和实施例5的对比可知,循环电压区间的设定对低温循环性能有重要影响,实施例1电压区间过宽且电压最低值过小,导致增加循环时长而且改善低温循环性能效果不佳,而提高电压最低值并在较窄的电压区间循环有利于改善低温循环性能,电压区间为4.2-3.6V时改善低温循环性能效果最佳但循环用时较长,电压区间为3.8-3.6V时改善低温循环性能效果仍较好且循环用时最短。

[0067] 实施例6

[0068] 与实施例1的区别在于:步骤(3)充电电流和放电电流均为0.5C。

[0069] 本实施例所得电池的检测结果见表5。

[0070] 表5

序号	测试前	低温循环			测试后		增加循环 用时/h	K 值 /mV/d
	常温容量 /mAh	首次循环 容量/mAh	循环100次 容量/mAh	容量保持 率/%	恢复容量 /mAh	容量恢复 率/%		
[0071]	1#	1.926	1.663	1.537	92.4	1.736	3.1	0.089
	2#	1.922	1.658	1.557	93.9	1.76		
	3#	1.927	1.658	1.546	93.2	1.757		
	4#	1.938	1.658	1.537	92.7	1.747		
	5#	1.929	1.66	1.533	92.3	1.744		
	均值	1.928	1.659	1.542	92.9	1.749		

[0072] 注:表中1#、2#、3#、4#、5#代表同一批次的五个样品。

[0073] 通过实施例1和实施例6的对比可知,充放电过程中的充电电流和放电电流的设定对低温循环性能有重要影响,1C/1C的改善效果优于0.5C/0.5C的改善效果。

[0074] 对比例1

[0075] 与实施例1的区别在于:步骤(3)充放电循环周数为0周,也即在化成之后没有进行充放电步骤。

[0076] 本对比例所得电池的检测结果见表6。

[0077] 表6

序号	测试前	低温循环			测试后		增加循环 用时/h	K 值 /mV/d
	常温容量 /mAh	首次循环 容量/mAh	循环100次 容量/mAh	容量保 持率/%	恢复容量 /mAh	容量恢 复率/%		
[0078]	1#	1.881	1.572	1.397	88.9	1.626	0	0.142
	2#	1.912	1.597	1.404	87.9	1.636		
	3#	1.91	1.603	1.417	88.4	1.64		
	4#	1.904	1.59	1.373	86.4	1.618		
	均值	1.902	1.591	1.398	87.9	1.63		

[0079] 注:表中1#、2#、3#、4#代表同一批次的四个样品。

[0080] 对比例2

[0081] 与实施例1的区别在于:步骤(3)充放电循环周数为2周。

[0082] 本对比例所得电池的检测结果见表7。

[0083] 表7

序号	测试前	低温循环			测试后		增加循环 用时/h	K 值 /mV/d
	常温容量 /mAh	首次循环 容量/mAh	循环100次 容量/mAh	容量保 持率/%	恢复容量 /mAh	容量恢 复率/%		
[0084]	均值	1.921	1.635	1.408	90.4	1.659	4.74	0.126

[0085] 注:表中均值代表同一批次的四个样品的测试结果均值。

[0086] 通过上述实施例1-6和对比例1-2的对比可知,本发明的方法可以有效降低电芯的K值并提升电池的低温循环性能。

[0087] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法,但本发明并不局限于上述详细方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。