



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104956522 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201480006516. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 01. 29

H01M 4/13(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/758, 481 2013. 01. 30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 07. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/013514 2014. 01. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/120718 EN 2014. 08. 07

(71) 申请人 那诺思卡乐康母庞特公司

地址 美国新罕布什尔

(72) 发明人 R·W·格兰特 马修·斯威特兰德

A·M·阿查瑞吉 R·沃尔

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 过晓东

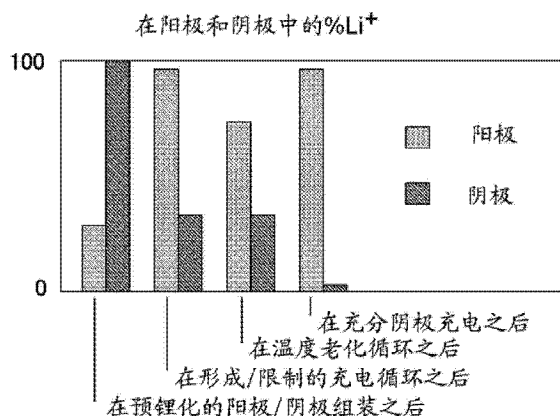
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

分阶段将锂导入锂离子电化学电池的预锂化
阳极

(57) 摘要

本发明涉及一种方法,该方法用于结合阳极预锂化、限制的电压形成循环、以及通过加热存储加速老化,从而使锂离子电化学电池的比容量、体积容量密度以及容量保持率最大化。



1. 一种用于使锂离子电池的比容量和容量保持率最大化的方法,包括:a) 预锂化阳极;b) 将阳极、阴极、隔离板以及电解质组装到密封的电池中;c) 将电池充电至高于电解质还原的电压,但是低于违背阳极最高安全锂容量的电压;d) 对电池进行放电或部分放电;以及 e) 将电池充电至正常全电压。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在放电和部分充电步骤中的电池是重复的,优选在递增地较高电压下,用来促进进一步的 SEI 损失。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在初始部分充电 1/2 天至 7 天或更多天之后,对电池应用一种高温。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中电池比容量和容积容量密度增加。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中电池容量保持率增加。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述形成循环在高温下进行。

7. 一种用于使锂离子电池的比容量和容量保持率最大化的方法,包括:a) 预锂化阳极;b) 将阳极、阴极、隔离板以及电解质组装到密封的电池中;c) 将电池加热至一种高温;d) 将电池充电至高于电解质还原的电压,但是低于违背阳极最高安全锂容量的电压;e) 任选地对电池进行放电,并重复上述部分充电步骤,可能在递增地较高电压下,用来促进进一步的 SEI 损失;f) 任选地对电池进行放电;以及 g) 将电池充电至正常全电压。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其中电池比容量和容积容量密度增加。

9. 根据权利要求 7 所述的方法,其中电池容量保持率增加。

10. 根据权利要求 7 所述的方法,其中在步骤 g 之前应用一种提高的存储步骤。

11. 一种用于使锂离子电池的比容量和容量保持率最大化的方法,包括:a) 阳极;b) 将阳极、阴极、隔离板以及电解质组装到密封的电池中;c) 将电池充电至高于电解质还原的电压,但是低于违背阳极最高安全锂容量的电压;d) 对电池进行放电或部分放电;以及 e) 将电池充电至正常全电压。

分阶段将锂导入锂离子电池的预锂化阳极

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求享有 2013 年 1 月 30 日提交的美国临时申请号为 61/758,481 的权益。上述申请的全部教导在此通过引证整体并入本文。

[0003] 发明背景

[0004] 在装配以及操作锂离子电池的过程中,通常会进行多种过程步骤用于优化性能:1) 组件;2) 真空干燥;3) 电解质和保护添加剂填充;4) 密封;5) 环境老化;6) 形成循环;7) 高温老化;8) 脱气和再密封;以及9) 性能测试。虽然还可能具有其它的过程步骤,但是它们可以被认为是与之相关的步骤。组件一般包括将至少一个阳极、一个阴极、一个隔离板、以及至少两个接触引线安装到一个袋中,一种容器,一种纽扣电池,或者其它的气密性附件。真空干燥通常包括在电解质填充之前的真空和加热的应用。这个过程可能持续大约 12 个小时至大约 3 天。电解质填充通常能够通过将电解质混合物注射到真空干燥袋组件中来实施,并且在之后真空密封所述袋。环境老化通常在第一次循环之前,允许所述真空密封电池充分吸收电解质。形成循环以一种低速率下通过使完成的电池进行充电来实施,通常在 12 个小时或者更长的时间段以上,为了在阳极表面上形成一种固体电解质中间相(SEI)或者钝化层。这些层会钝化锂活性表面以抵抗附加反应。在第一次形成循环中会损失大量的锂(根据阳极类型的 5%到 30%的初始容量),但是还会继续产生其它的损失。这些不间断的损失通常是非常显著的,并且可能高达、或者大于其它的 20%的全部消费者循环。对于某些消费者的目的,高温老化通常被用于预老化电池,以便使得从第一次消费者循环至第 200 次消费者循环的其它的循环变得更为稳定。所述高温老化步骤代表性的是在 50 摄氏度到 60 摄氏度下完成,并且可能持续一个星期。在这个步骤期间,其它的锂会与消耗的水分分子和电解质一起损失。然后所述电池在真空情况之下被打开、脱气,并且然后被再密封。当上述这些步骤完成之后,所述电池准备好进行性能测试,其中包括初始容量和容量保持率测试。性能测试通过在规定速率下循环该电池来实施,并且其中所述电池针对出售类别进行分类。

[0005] 锂的损失能够被分类为:(1) 由于电解质的分解导致的形成循环构建的 SEI 层(主要是在阳极上);(2) 从真空干燥过程和通过包装壁和密封扩散的水分子的还原反应;以及(3) 由于活性材料层的膨胀和收缩所需要的 SEI 层的重新构建(主要是在阳极上)。在标准(非预锂化的)的锂离子电池中,在第一次充电循环期间锂通过阴极被提供,并且某些阴极材料永远处于非活性状态,这是因为较少的锂会在随后的充电循环中会返回到阴极上。这种未使用过的阴极材料成为“静负载”。任何额外的锂损失将从比容量中直接消除。锂能够在组装之前被添加到电池中,正如美国专利申请号 13/688,912 所描述的,该专利申请以通过引用全部并入本文中,从而替换第一次循环的损失,预锂化的量通常被选择一边避免在阳极上的锂金属或枝晶;在任何充电循环其间不能超过最大阳极容量,并且特别是在初始充电循环其间。有必要延长阴极容量可用于循环,以及最大化针对消费者循环的目标次数的比容量。

[0006] 电解质的耗尽发生在下述其间:1) 形成循环和初始 SEI 层的形成,主要在阳极上;

2) 当其它的电解质被消耗时,高温老化循环;以及 3) 消费者循环。减少这些损耗能够增加电池的寿命。减少电解质的消耗能够稳定电池阻力,并且提高容量保持率。减少电解质添加剂的损耗能够降低电池的成本。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明的目的在于增加或提高在锂离子电池中的比容量、体积容量密度以及容量保持率(例如通过在第一次和第n次消费者循环之间测量的保持率所描述的),通过将锂分阶段引入到锂离子电池序列的预锂化的阳极中的应用。

发明内容

[0009] 本发明涉及用于锂化和/或充电一种锂离子电池的方法,并且涉及通过所述方法产生的电池。热和/或部分形成循环被用于加速以及控制在锂离子电池的早起操作中出现的锂损失。下文中所描述的操作步骤将阳极预锂化与控制的锂损失形成和在阴极与阳极之间的锂的控制的转移进行结合,以便使电池循环容量和保持率最大化。

[0010] 在一个实施方案中,所述方法包括下述步骤:a) 预锂化阳极;b) 将所述阳极、阴极、隔板以及电解质组装到一种密封的电池中;c) 使所述电池充电,优选部分充电所述电池;d) 任选地对所述电池进行放电,并且重复步骤c),可能以递增地更高的电压,从而促进进一步SEI损失;e) 任选地应用高温1/2天至7天或更多天;f) 任选地使所述电池放电;以及g) 将电池充电至正常的全电压。

[0011] 根据本发明优选的实施方案,所述阳极是预锂化的。本发明可以使用市售的预锂化的阳极,或者可以包括与锂化阳极的步骤。优选地,所述阳极根据USSN 13/688,912所描述的方法进行预锂化,其中所述专利申请以通过引用全部并入本文中。优选地与锂化的量可计算为大约等于(+/-10%)预测的初始形成循环损失与高温存储加速的老化步骤损失的总和。如果阴极到阳极负载平衡允许,那么更为优选的与锂化的量比偏移形成和老化损失所需的量大,从而保留一种锂存储器以便提高消费者循环期间的保持率。半-电池测量可用于评估阳极和阴极的可逆能力。

附图说明

[0012] 本发明的上述以及其它目的,特征和优点可以从下述更具体的对本发明的优选实施方案的描述中明显看出,正如举例说明的那样,在对应的附图中相同的参考数字在不同的视图指代相同的部件。附图不一定是按照比例绘制的,相反,其重点在于示出本发明的原理。

[0013] 附图1. 在分阶段将锂引入到锂离子电池的预锂化阳极其间,锂在阳极和阴极间运动的说明图。

[0014] 附图2. 电池的比较。在每个图中上部的线所表示的电池使用分阶段将锂引入到锂离子电池的预锂化阳极。在每个图中下部的线表示的是一种控制电池。

具体实施方式

[0015] 实施例预锂化计算

[0016] 阴极可逆容量

$$C_r = 3.2 \text{mAh/cm}^2$$

- [0017] 阳极最大容量（在附图 1 中 100%） $A_m = 3.5\text{mAh}/\text{cm}^2$
- [0018] 预锂化量 $P = 1.5\text{mAh}/\text{cm}^2$
- [0019] 形成容量损失 $F = 0.7\text{mAh}/\text{cm}^2$
- [0020] 高温老化损失 $E = 0.8\text{mAh}/\text{cm}^2$
- [0021] 不可逆阴极 Li^+ 供体 $I_c = 0.0\text{mAh}/\text{cm}^2$

[0022] 在预锂化量被确定之前，对于预期的阳极和阴极组合测量 F 和 E 的全电池容量值。所添加的预锂化的量优选根据下式： $P \geq F+E-I_c$ ，受到保留在阳极中的锂的总量必须一直小于 A_m 的约束。礼服，在实施例 1 的电池中， A_m 被测量为 $3.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ ，F 被测量为 $0.7\text{mAh}/\text{cm}^2$ ；E 被测量为 $0.8\text{mAh}/\text{cm}^2$ ， I_c 被估算为 $0.0\text{mAh}/\text{cm}^2$ ，并且 P 被确定为在 $1.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 至 $3.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 之间。

[0023] 预锂化在这里可以理解为是指在电池组装之前添加到阳极中的锂。锂的其它来源包括阴极的那些。对于阳极的最高的可逆锂容量能够通过与锂的分阶段引入来实现，通过与锂化、形成、老化所述电池，并且最终通过全电压从点步骤中从阴极中引入的锂。按照这个顺序，阳极可逆容量被优化，同时不会违背当会形成枝晶时的最大的锂含量。附图 2 表示，用新与锂化的顺序和一种控制器处理的电池的容量和保持率。在这里所使用的纽扣电池，例如是由石墨阳极和锂钴氧化物阴极构成。对于其它类型的阴极和阳极，改善的程度依据上述所示的计算而随着初始温度损失和高温损失所变化。在第一次不可逆地充电期间，某些阴极被设计用于提供额外的锂，但是这种策略会保留其它的静负载以作为一种结果。针对具有这种阴极的电池，这里所表述的用于限制第一次循环充电的方法还会有利于最终的电池容量，从而保护阳极以不违背最大锂含量的上限。多数阴极具有低水平的不可逆的和可逆的损失。某些阳极具有低的初始损失，但是这些类型的阳极典型地具备低额定容量。一般来说，这种锂的分阶段引入是最有价值的，其中在这种情况下除此之外会产生显著的损失。

[0024] 阳极典型地包括一种相容的阳极材料，其是一种在电解质电池中起阳极功能的材料。术语阳极旨在包括负电极、导电箔、阳极板、阳极基质或者非反应性可电镀的箔。在一个实施方案中，阳极是锂嵌入的阳极。包含锂嵌入的阳极的材料的实施例包括但不限于，碳、石墨、氧化锡、硅、氧化硅、聚偏二氟乙烯 (PVDF) 粘合剂、以及它们的混合物。在一个进一步的实施方案中，锂嵌入的阳极材料选自石墨、焦炭、中间相碳、碳纳米线、碳纤维、硅纳米颗粒或其他金属纳米材料、以及它们的混合物。在另一个实施方案中，合金化的材料例如锡或铝可被用于负载锂金属。

[0025] 在预锂化步骤期间，还原电流以这样一种方式施加到阳极，用以嵌入（或者除此之外的负载）锂。所述阳极在包括一种非水容积和至少一种溶解的锂盐（优选为 LiCl ）的溶液中进行电镀。术语非水溶剂指的是一种添加到电解质中的低分子量的有机溶剂，起祈祷溶解非有机的 Li 盐的目的。非水溶剂的典型的实例指的是酯、乙烯基碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲·乙酯、乙腈、 γ -丁内酯、三甘醇二甲醚、四乙醇二甲醚、二甲亚砜、二恶茂烷、噻吩烷、室温离子液体 (RTIL) 以及它们的混合物。在一个实施方案中，非水溶剂选自碳酸次乙酯、碳酸亚乙烯酯、乙烯基碳酸乙烯酯、 γ -丁内酯，以及它们的混合物。在另一种实施方案中，非水溶剂指的是 γ -丁内酯。在第三种实施方案中，添加剂可以被导入用于提供高质量的 SEI 形成。所述添加剂可以是酸亚乙烯酯、碳酸次乙

酯、氟代碳酸乙烯酯,或顺丁烯二酸酐。在第四种实施方案中,一种气体例如 CO_2 或 SO_2 被喷入到非水溶液中,以便:增加盐的溶解度;增加离子导电性;支持 Li_2CO_3 或者 Li_2SO_3 SEI 层的形成;以及提高锂化效率。

[0026] 具有气体分解产物的廉价的盐可以是卤化物,例如 LiCl 、 LiBr 、以及 LiF 。 LiCl 以及其它简单的盐在非水溶剂中可能是难于溶解或电离。溶剂(例如碳酸亚丙酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、以及乙腈)在溶剂中不是用络合剂例如 AlCl_3 的情况下仅支持痕量的 LiCl 。 AlCl_3 以及其它的络合剂可能对于水分管理和高腐蚀性而言难以操控。其次,某些能够溶解卤化物盐的溶剂,例如 DMSO 或者四氢呋喃(THF),并不容许实现所述盐的离子化,和/或容许攻击在阳极复合材料中结合的聚合物。 γ -丁内酯已经被发现用于促进所期望的碱金属卤化物盐的溶解和离子化。其将碱金属卤化物盐的良好溶解性与使用 TFE Teflonc、PVDF、丁二烯橡胶和其它的粘合剂的相容性相结合。具有气体电离产物的卤化物盐(例如 LiCl)的应用使锂化过程期间产生的固体沉淀最小化。由于锂化过程产物主要是锂离子和气体,很少有固体沉淀或者中间体化合物能够在非水溶剂溶液中积累。在一种生成系统的长时间连续运行过程中,从非水溶剂溶液中去除溶解的气体是优于固体沉淀物。

[0027] γ -丁内酯还具有有一种有用的电化学窗口,包括接近 -3volts 的锂电势 Vs 标准氢电极(SHE)。其是一种具有高介电常数和低凝固点的可能的电解质,并且可以溶解并离子化可达 1M 浓度的 LiCl 。适度的热量能够被用于达到所述值。在一种实施方案中,用于溶解和离子化可达 1M 浓度的 LiCl 的热量在大约 20°C 到 65°C 之间,例如在 38°C 到 55°C 之间。在一种更为优选的实施方案中,所述热量在大约 25°C 到 55°C 之间。在一种最为优选的实施方案中,所述热量为大约 25°C 。锂化槽可能还具备一种内部循环泵以及分配歧管,从而防止局部盐浓度剥夺。

[0028] 溶解的气体例如 CO_2 或 SO_2 能够增强锂化过程。其增加了盐的溶解度,非水溶剂的离子导电性,并且使锂化效率加倍。由于 CO_2 是廉价的,容易干燥,化学上安全,并且是一种用于高品质 SEI 层的潜在构建部件气体,因此 CO_2 已经被选择作为优选的溶解气体。 CO_2 在锂化过程期间优先与微量 H_2O 和 Li^+ 进行反应,从而产生稳定的、不溶性的 SEI 材料(Li_2O , Li_2CO_3 等)。根据这一过程,在锂化槽中的水分水平被 CO_2 和 H_2O 的消耗被驱动下降,并且注意控制在槽中的所述水分水平在大约 5 到 20ppm 之间。通过这种方式,连续产生具有质量 SEI 材料的阳极锂化。

[0029] 用于来源于 1 或 0.5M 的 LiCl 盐中的锂离子(或者一般称为锂化)的嵌入或电镀的方法,例如,在 γ -丁内酯溶剂中,将形成在阳极板和参考电极之间测量的大约 4.1volts,达到一种 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更多的减少的电流密度。由于嵌入速率增长的太快,远超过所述电流密度,因此可能开始形成枝晶或者锂化板,其会危害最终的电池或电化学电池的性能。这种电流密度限制将会根据石墨或其它阳极材料的孔隙度等而改变。为了精确地同时控制电流和有关电压,可能需要将场板分割成一些区域。其它的金属也可能用这种金属进行电镀或嵌入,包括作为实施例的钠。正如上文所提到的,当使用一种卤化物碱金属盐时,嵌入过程的副产物是在对置电极(场极板)上的不断出现的气体。在一种优选的实施方案中,所述不断出现的气体可选自 F_2 , Cl_2 , Br_2 以及它们的混合物。在一个更为优选的实施方案中,所述不断出现的气体是 Cl_2 。

[0030] 在浸入锂化电镀池之前,阳极材料可以预先浸泡在电解质溶液中。预先浸泡的阳

极材料将确保在锂化过程的开始之前材料全部润湿。这种预浸泡电镀池可以包含一种非水溶剂,具有或不具有一种锂盐,具有或不具有一种喷射气体,并且具有或不具有一种 SEI 促进添加剂。

[0031] 在场极板或反电极上的气体的变化可能导致释放的气体进入到电镀池溶液中,和/或从电镀溶液中被释放。作为结果,控制溶解和释放气体的极具是所希望的,用于避免服饰,因为,例如在一种假设的情况中微量的水污染与氯气进行反应,从而在氯气变化的过程中产生 HCl。所述槽的组装可被配置用于通过使用一种在液体顶部的干燥气体层从而控制将水分引入到系统中。在一个实施方案中,所述干燥气体(1-10ppm 的水分)选自氦(He)、氖(Ne)、氩(Ar)、氪(Kr)、氙(Xe)、六氟化硫(SF₆)、氮(N₂)、干燥空气、二氧化碳(CO₂)以及它们的混合物。在一个优选的实施方式中,干燥气体选自氮、氩、二氧化碳、干燥空气以及它们的混合物。水分渗入还可以通过具有一种对于阳极薄膜长而窄的间隙的入口和出口的通道来控制,在那里使用一种流动干燥气体的计数器以便减少气体进入到系统。

[0032] 所述方法和设备可以在连续锂化过程中优选地连续控制水分、气体以及少量锂化的有机化合物。液体可以通过一系列阀门获自电镀池。所述液体可以以分批方式递送到回流单元,或者所述液体可以通过一个包括蒸馏或反渗透的调节环进行连续循环。所述回流单元可以使分批的材料通过真空回流的过程,将液体中除去都积累的气体以及水分。在一个实施方式中,所述累积的气体选自 F₂、Cl₂、Br₂以及它们的混合物。在一个更为优选的实施方案中,所述累积的气体是 Cl₂。回流调节而不是蒸馏过程的应用能够防止在工作流体的盐浓度中的变化,工作流体的盐浓度会导致由于沉淀的盐含量的损失。一旦批量液体已经回流指定的时间段,所述的液体可以返回到电镀池中,其具备较低的水分和气体含量。所述的回流单元的尺寸和速率可与湿气侵入率相匹配,并且与气体产生率相匹配,以便将所述电镀液维持在最佳条件中。所述回流速率的提高可通过使用多个同时发生的批量以及通过使用高速路回流设备例如一种旋转蒸发以及高真空条件下来实现。所述回流批次水分含量典型地以一种指数方式进行衰减,并且周转率可被调节至用最小的能量输入和设备成本控制的最佳湿度。

[0033] 所述回流单元可以放置在盐配给单元之后。所述盐配给单元可被用于将所期望的盐添加并混合到非水溶剂溶液中。所述配给单元的温度可被保持用于使电解质中的盐的溶解度最大化,并且升高温度也能够被用于作为一种与加热步骤用于回流单元。在一个实施方案中,所述配给单元维持在大约 20℃至 65℃之间的升高的过程温度,例如在 30℃到 65℃之间或者在 38℃到 55℃之间。在一个更为优选的实施方案中,所述配给单元维持在大约 25℃至 55℃之间的升高的过程温度。在一种最为优选的实施方案中,所述配给单元维持大约 25℃的升高的过程温度。在回流设备之前以一个配给单元中的盐中的配给的好处是所述的盐不必处于一种完全地干燥的状态。从固态相的盐中移除水分可能使非常困难的。一旦一种盐被溶解到溶液中,但是所述盐的岁含量可痛哟回流过程而被除去。将配给单元维持在升高的温度下可增加锂盐在非水溶剂中的溶解度,并且确保在回流单元之前所述盐的完全溶解。

[0034] 所述调节/补充环路以一种连续的方式进行操作,并且也可以被用于从电镀液中去除溶解的气体,通过一种膜接触器的应用。从膜接触器以及回流单元输出的气体可通过一种洗涤器,从而捕获在所述过程中产生的任何流出物,例如氯气。在一个实施方案中,所

述溶解的气体选自 F_2 , Cl_2 , Br_2 , 以及它们的混合物。在一个更为优选的实施方案中, 所述溶解的气体 Cl_2 。为了移除不想要的气体, 电镀液也可以在膜接触器中被配对针对真空或者干燥气体。在一个实施方案中, 所述干燥气体选自氦 (He)、氖 (Ne)、氩 (Ar)、氪 (Kr)、氙 (Xe)、六氟化硫 (SF_6)、氮 (N_2)、二氧化碳 (CO_2)、干燥气体以及它们的混合物。在一个优选的实施方案中, 所述干燥气体选自氮气、氩气、二氧化碳、干燥气体以及它们的混合物。

[0035] 可使用内联加热器 / 冷却器来维持所期望的槽温度, 从而维持恒定的电镀操作状态, 即使在设施温度中有变化。控制的锂化槽温度可有助于高品质 SEI 层的形成。在一个实施方案中, 所述内联加热器 / 冷却器维持在大约 $20^{\circ}C$ 到 $55^{\circ}C$ 之间的槽温度。在一个更为优选的实施方案中, 所述内联加热器 / 冷却器维持在大约 $20^{\circ}C$ 到 $30^{\circ}C$ 之间的槽温度。在一个最为优选的实施方案中, 所述内联加热器 / 冷却器维持在大约 $25^{\circ}C$ 的升高的槽温度。

[0036] 一种过滤单元可以用于去除任何积累的微粒污染。所述过滤单元可以位于在包括泵之前和盐配给单元之后的中间的回路中的多种位置上。如果使用一种非卤化物锂盐 (例如 $LiNO_3$), 可以使用所述过滤单元从非水溶剂可以用于去除微粒, 从而可以在场极板上形成沉淀。

[0037] 卤化锂盐可以通过使用盐配给单元被添加到非水溶剂中。过量的固体锂盐可以保留在配给单元中, 从而在一段较长时间内保持回路中以及在电镀槽中的锂盐的浓度至一种期望的水平 (即, 大约 $0.5M$ 至 $1.0M$ 的饱和溶液)。所述配给单元被配给用于防止固态盐进入到电镀槽或回流单元中。通过在回流单元之前配给盐, 不需要分别对处于颗粒状态的具有高度水结合能力的盐进行干燥。在一个实施方案中, 在盐配给单元之内的锂盐选自 LiF 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、以及它们的混合物。在一个优选的实施方案中, 在盐配给单元之内的卤化锂盐是 $LiCl$ 。溶解的锂盐可以在回路的余部分实施进行。流体循环回路泵速率可以被匹配用于维持在槽中的恒定的锂盐浓度。对于一种给定的阳极基质过程速率, 一种匹配的回路循环速率将配给相同计量的锂盐用于锂化过程消耗。因为阳极过程速率的提高或降低, 所以所述循环速率可以被修饰以便在电镀池中维持一种平衡态。

[0038] 根据具体的槽状态, 电镀流体可以使用一种循环回路、回流单元或者蒸馏单元来处理。循环回路可以给予盐, 移除溶解的气体, 控制电镀温度, 并且去除颗粒污染物。回流单元有效用于去除溶解的气体, 并且用于水分含量而不是减少溶液的盐含量。蒸馏装置可有效用于去除溶解的气体, 去除水分含量、去除所有的盐含量、以及去除锂化的有机化合物。从蒸馏单元的输出可反馈会到配给和回流单元, 如果需要的话, 用于恢复盐含量。来自蒸馏单元的流出物可被收集并处理用于回收使用过的盐, 用于在锂化过程中再次使用。例如, DMC 溶剂将洗掉所有的物质, 除了不溶性的盐, 因此所述的盐可被再次引入到配给单元中。在循环回路、回流单元以及蒸馏单元可在多个槽中共同使用, 所述槽具备不同的输入和输出需求, 作为最大限度减少设备尺寸和成本的手段,

[0039] 当阳极锂化至不可逆的及持续的循环损失量以及预期的循环量的程度, 其可被组装到具有印记材料的电池或电化学电池中, 其中所述电池在最初不含有锂。印记材料的类型可能比含锂印记材料要便宜的多, 并且其实施例包括, 但不限于 MnO_2 , V_2O_5 以及聚苯胺。使用所述方法产生的蓄电池或电池的成本将会由于较低成本的原料锂盐而变得较为低廉。可代替的是, 所述阴极可以含有锂。

[0040] 阳极、阴极和隔离板随后被组装到电池壳中, 例如一种纽扣电池壳。所述电池优选

进行真空干燥。

[0041] 添加电解质,并且组装电池,优选在施加真空条件下。又玄的电解质包括 EC/DMC/DEC 和 1M 的 LiPF_6 和 1% 的 VC。然后将所述电池密封(例如,真空密封),并且优选在室温下存储(大约 15°C 到 30°C 之间,优选大约 20°C) 6 个小时到 24 个小时,优选在 12 个小时到 13 个小时之间,从而允许电解质吸收和溶胀。

[0042] 第一次形成循环充电步骤可以被执行至一种高于电解质还原(通常针对具有石墨电极的碳酸盐为基的电解质系统(例如 1/1/1 的 EC/DMC/DEC 和 1M 的 LiPF_6 和 1% 的 VC) 为大约 3.7volts) 的电压,但是低于当所得到的锂剂量将会高于阳极最大的锂容量的电压,或者低于可导致枝晶形成的电压。阳极最大的锂容量可在半电池中进行测量。合适的形成循环充电电压可通过测量容量凭常规技术手段来确定,并且确保阳极的最大的锂执行容量不被超过。这一步骤通常导致,或促进,SEI 层的部分形成。在优选实施方案中,形成的 SEI 层为大约 90%。

[0043] 上文所述的形成循环或者充电步骤,能够可任选地重复一次或多次从而进一步完成 SEI 的形成。当后续的循环表现出低电容损失的时候,优选的 SEI 层被判断为是更完整的,表示低的锂损失或大容量保存。可选择地,形成循环可以是在一种高温(例如, 50°C) 下进行,从而将形成循环的优势与下文中所提到的高温老化的优势进行结合。

[0044] 在形成循环完成之后,所述电池人选保留在充电或部分充电状态,并且在 25°C 至大约 60°C 或者更高温度下加热老化 12 个小时至 1 周(或更长)。优选地,老化步骤进行 1 至 10 天,更为优选地为 3 天。如果不会损伤电池的话,可以使用更高的温度。在电池被老化并且冷却返回到室温之后,所述电池任选地进行放电。

[0045] 之后所述电池可以充电至所期望的充电电压,用于阴极-阳极系统或电池。例如,在石墨阳极和 LiCoO_2 阴极系统中,充电电压通常为 4.2volts。

[0046] 所述电池此时已经准备好被放电用于性能测试。在这一点上,由于形成循环和加速老化导致产生阳极锂损失,并且已经通过与锂化的锂剂量得到补偿,不需要超过阳极锂负载限制并且避免了枝晶的形成(参见附图 2)。当所述电池此时进行循环时,阴极的可逆锂的量可以被循环,并且少量的静负载保留在阴极(在附图中显示的一个小的数值仅针对阴极存在下)。当没有锂的限制存在时,在半电池中显示一种相似的阴极容量。任选地,所述电池在此时可以被打开和真空密封。

[0047] 通过这种方式控制锂引入的来源和时间安排,锂离子电池可以安全地优化为具体并且体积的容量和容量保持率。任选地,新城循环可在高温下进行,例如约 35°C 至 50°C ,从而加速损失以及可能提升 SEI 材料的特性。

[0048] 对于标准(非预锂化的)和预锂化的阳极二者来说,所述方法不同于可替代的组装技术。在标准阳极条件下,阴极的质量被选择用于预防第一次充电期间阳极上锂(Li)的电镀,之后说明由于初始形成循环容量损失产生的锂损失。由于高温存储和消费者循环产生的第二次损失直接印象电池容量。如果初始阴极非常大的话,那么锂将会在第一次形成循环期间电镀到阳极上,其将会形成枝晶,并且将会由于阳极和阴极之间的短路导致早期电池衰竭。如果初始阴极非常小的话,那么电池具体的容量将会变得较低。在这两种情况下,在第一次形成循环之后,都将会存在与未使用的阴极容量相关的“静负载”,并且这种“静负载”将在加热温度存储和消费者循环期间提高。

[0049] 如果预锂化的阳极进行充电以对抗匹配阴极,但是不具有一个或多个容量限制的初始形成循环,其将会具有枝晶或者一种损失有机会用以支持具有最大容量保持率的全部阴极容量。仅用于补偿 SEI 损失仍然是超过标准非锂化的阳极情况的改进,但是在加热存储步骤和 / 或随后的循环期间产生的锂损失无法被恢复。

[0050] 预锂化一种阳极、限制初始形成循环以及通过加热存储和 / 或加热形成加速的老化的结合允许锂的最大量添加,从而在整个形成过程中补偿 SEI 和其它的锂损失。这导致了更高的特定的和体积的容量以及体积保持率 (参见附图 2)。

[0051] 除了在可选的高温存储之前的电池的单一限制的形成步骤植物,一系列的限定增量的形成步骤也可以进行,可能用于改变电池电压例如初始充电至 3.7V,随后通过放电,然后进行第二次充电至 3.8V。

[0052] 实施例

[0053] 下文是一种阳极制备和加工的详细的实施例。25 微米厚的铜箔可以用异丙醇和 Kimberly-Clark 的 Kimwipes 进行清洗,用于去除油污和碎片,并且之后在空气中干燥。通过将 2.1 克的获自 Arkema 的含氟聚合物 Div. 的 1,000,000 重量的 PVDF 粉末添加到 95ml 的获自 Aldrich Chemical 的干燥 NMP 溶剂中。所述溶液用搅拌棒混合一夜,从而全部溶解 PVDF 材料。所述溶液保存在黑暗中,用以防止光敏感溶剂进行反应。然后将 33.9ml 的所述 PVDF 溶液添加到 15 克的 Conoco Philips CPreme G5 石墨以及 0.33 克的乙炔炭黑中,并且在球磨机中搅拌 2 个小时,在用单个 3/8" 直径的不锈钢球以 600RPM 条件下。将所产生的研磨液浇铸到铜箔上,使用一种具有加热能力的真空夹持板。在 120°C 下浇铸及干燥之后,所完成的石墨厚度为大约 100 微米或 14mg/cm²。然后将所述阳极板冲压进入到 15 微米直径圆盘中,并且之后在大约 3000psi 以及 120°C 条件下进行压制,用于在 2032 纽扣电池组件中应用。然后将铜 / 石墨阳极圆盘在型号为 National Appliance Company model 5851 的真空炉中以 125°C 以及大约 1mTorr 的条件真空退火至少 12 个小时。

[0054] 然后将所述阳极圆盘转移到 Terra Universal 干燥手套式操作箱,其具备通过压缩干燥空气供应的 -65°C 的露点气体,穿过一种 Kaeser 两阶段再生干燥机。然后用具有 0.5M 浓度的 LiCl 盐溶液的 GBL 溶剂真空渗透所述阳极圆盘。这种电解质溶液通过加热到 90°C 进行制备,并且然后在大约 1mTorr 下真空回流 6 个小时,用来去除水分使其低至大约 10ppm。在任何电流通过之前,允许将阳极圆盘本身在真空条件下半个小时浸泡,在大气压力条件下浸泡半个小时,并且在锂化容器中浸泡半个小时。所述锂化容器包括一种恒定鼓泡的 CO₂ 气体,用以达到饱和水平和 30°C 的温度。将来自 Maccor 4300 的电池测试仪的测试线连接到阳极样本 (黑色工作) 电极以及玻璃化炭黑 (红色计数器) 电极上。在工作电极上的电压通过 Ag/AgNO₃ 非水参考电极进行监控。2mA/cm² 的还原电流可应用至始末阳极上直至完成总计 1.5mAh/cm²。然后在纯蒸馏的 GBL 中对预锂化的阳极圆盘进行洗涤,并且真空干燥。然后将所述阳极圆盘靠着 LiFePO₄ 或者 LiCoO₂ 的 12mm 直径的阴极圆盘装配。在组件中所使用的隔离板是 Celguard 2400,以及大约 0.2ml 的电解质。所述电解质是 1 : 1 : 1 EC : DMC : DEC,其具有 1M 的 LiPF₆ 盐和 1% 的 VC,并且具有大约 10ppm 的湿度水平。在用于干燥气体进行通气以及在 MTI 型号 MT-160D 的压接工具中进行压接之前,将真空装置应用于所组装的电池中,用来去除气泡。

[0055] 将所述石墨 / 氧化锂钴纽扣电池连接到 Maccor 序列 400 电池测试系统 (Maccor

Series 4000 Battery Test system) 上,进行下述步骤:1) 通过 $.25\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流进行第一次充电,至 3.7 的电压,以便使 $1.7\text{mAhr}/\text{cm}^2$ 额外的锂进入到阳极。配给(来自预锂化的 $1.5\text{mAhr}/\text{cm}^2$ 以及来自阴极的 $1.7\text{mAhr}/\text{cm}^2$) 到阳极中的锂的总剂量是安全地位于最大剂量 $3.5\text{mAhr}/\text{cm}^2$ 之下。在这种电压状态下,发生显著的 SEI 形成,并且消耗大约 $.7\text{mAhr}$ 的当量的锂。这种情况在附图 1 中表示为在形成/限制的充电循环之后。2) 然后所述电池经受 3 天大约 50°C 的高温,以便加速老化,其通常在开始 200 左右的消费者循环期间发生。这说明了一种另外的 $.8\text{mAhr}/\text{cm}^2$ 当量的锂损失。附图 1 将这一步骤表示为在温度老化循环之后。3) 现在将所述电池在试问条件下再次连接到 Maccor 4000 测试系统上,并且,充电至对于以 C/3 速率的阴极系统的正常电压。电压设定为 4.2V 用于充电并且设定为 2V 用于放电,电流为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 。这种情况在附图 1 中表示为在充分阴极充电之后。4) 然后,所述电池被放电和充电用于形成测试,所得结果记录在附图 2 中。

[0056] 虽然本发明已经前述提及的优选实施方案中被特别地说明和描述,但是对于本领域的那些技术人员而言,可以理解其中的形式和细节上的不同变化并不背离包含在所附的权利要求中的本发明的保护范围。

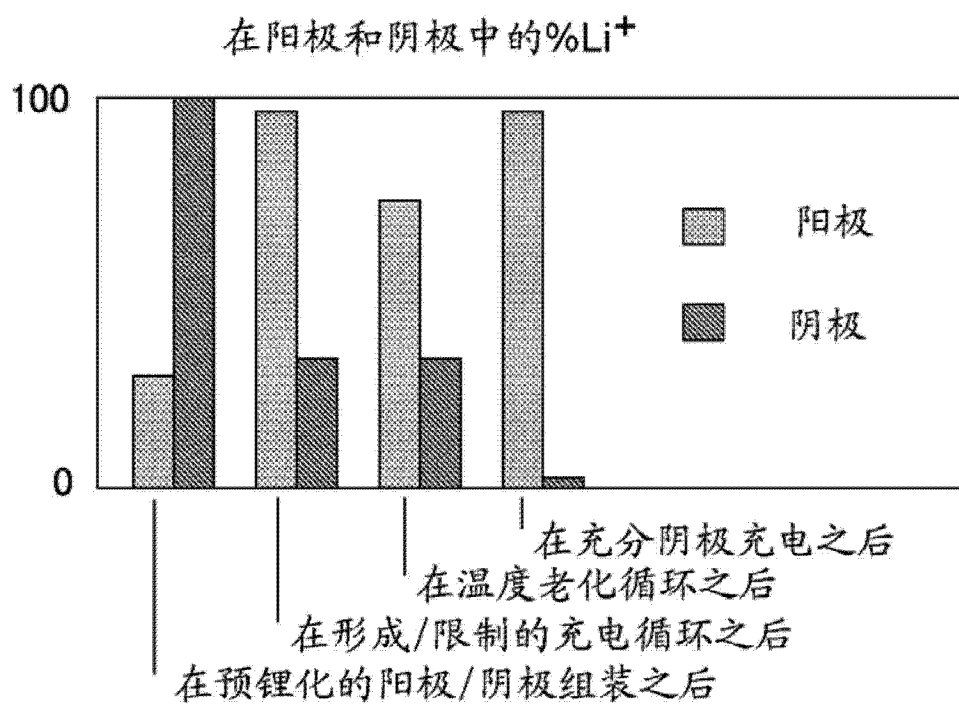


图 1

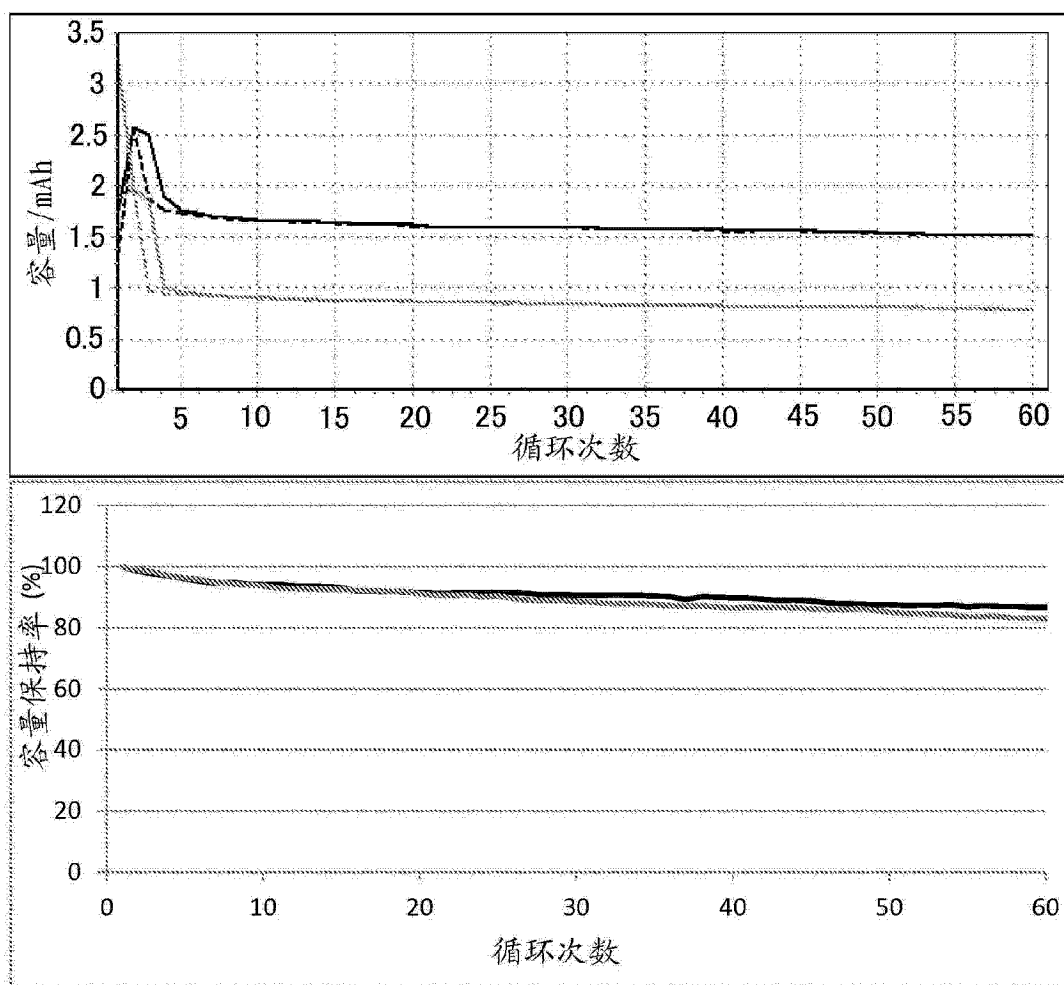


图 2