



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103187590 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201110442631. 5

审查员 余志敏

(22) 申请日 2011. 12. 27

(73) 专利权人 比亚迪股份有限公司

地址 518118 广东省深圳市坪山新区比亚迪路 3009 号

(72) 发明人 牟晓文 贾强仔 魏岩巍 鲁首明

(51) Int. Cl.

H01M 10/058(2010. 01)

H01M 10/44(2006. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

(56) 对比文件

US 2007/0072059 A1, 2007. 03. 29,

CN 101783424 A, 2010. 07. 21,

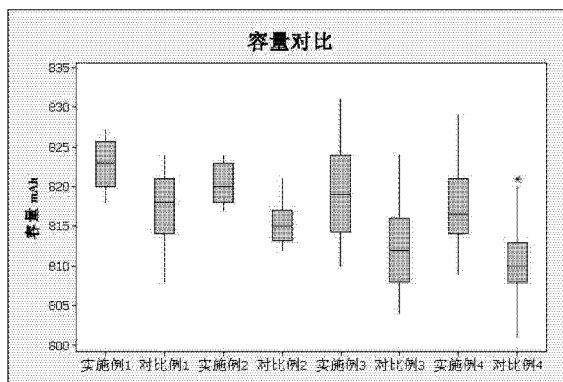
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

一种锂离子电池的化成方法及一种锂离子电池

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电池的化成方法, 包括下述步骤: 步骤 1、提供锂离子电池, 所述锂离子电池包含 n 种正极材料, n ≥ 2, 其中, 设定第一正极材料的充电容量为 C1...第 n 种正极材料的充电容量为 Cn, 并且, 第 n 种正极材料的平台电压 Vn 大于第 n-1 种正极材料的平台电压 Vn-1; 步骤 2、以电流 I1 对所述锂离子电池进行恒流限时充电, 再以电流 I1' 对所述锂离子电池进行恒流限压充电, 截止电压 V1' ...以电流 In 对进行恒流限时充电, 以电流 In' 对所述锂离子电池进行恒流限压充电, 截止电压 Vn'。本发明根据混合正极材料各自的平台及标称容量设置化成电流及时间, 可以充分活化混合正极材料, 改善容量、循环性能和厚度。



1. 一种锂离子电池的化成方法,其特征在于,包括下述步骤:

步骤 1、提供锂离子电池,所述锂离子电池包含 n 种正极材料, $n \geq 2$,其中,设定第一正极材料的充电容量为 C_1 ...第 n 种正极材料的充电容量为 C_n ,并且,第 n 种正极材料的平台电压 V_n 大于第 $n-1$ 种正极材料的平台电压 V_{n-1} ;

步骤 2、以电流 I_1 对所述锂离子电池进行恒流限时充电,再以电流 I_1' 对所述锂离子电池进行恒流限压充电,截止电压 V_1' ...以电流 I_n 对所述锂离子电池进行恒流限时充电,以电流 I_n' 对所述锂离子电池进行恒流限压充电,截止电压 V_n' ,并且截止电压 V_1' 为平台电压 V_1 的末端电压...截止电压 V_n' 为平台电压 V_n 的末端电压;所述电流 I_1 ... I_n 分别为 $0.05 \sim 0.5(C_1 \dots C_n)$,限时充电的时间为 1-6h,所述电流 I_1' ... I_n' 分别为 $0.1 \sim 1(C_1 \dots C_n)$ 。

2. 根据权利要求 1 所述锂离子电池的化成方法,其特征在于,所述 n 种正极材料分别包含下述正极活性物质中的一种: LiCoO_2 ; LiMn_2O_4 ; LiFePO_4 ; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; LiNiO_2 ; $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$, $0 < x+y < 1$, M 选自 Mn 、 Al 、 Ti 、 Mg 中的一种或几种。

3. 根据权利要求 1 所述锂离子电池的化成方法,其特征在于,所述第一正极材料的设计标称放电容量为 A_1 ...第 n 种正极材料的设计标称放电容量为 A_n ,所述第一正极材料的首次效率为 α_1 ...第 n 种正极材料的首次效率为 α_n ,所述第一正极材料的充电容量 $C_1 = A_1/\alpha_1$...第 n 种正极材料的充电容量 $C_n = A_n/\alpha_n$ 。

4. 根据权利要求 1 所述锂离子电池的化成方法,其特征在于,所述锂离子电池包含 n 种正极材料, $3 \geq n \geq 2$ 。

5. 根据权利要求 1 所述锂离子电池的化成方法,其特征在于,截止电压 V_{n-1}' 小于平台电压 V_n 的起始电压。

6. 根据权利要求 1-5 任意一项所述锂离子电池的化成方法,其特征在于,包括下述步骤:

步骤 1、提供锂离子电池,所述锂离子电池包含两种正极材料,其中,设定第一正极材料的充电容量为 C_1 、第二正极材料的充电容量为 C_2 ,并且,第二正极材料的平台电压 V_2 大于第一正极材料的平台电压 V_1 ;

步骤 2、以电流 I_1 对所述锂离子电池进行恒流限时充电,再以电流 I_1' 对所述锂离子电池进行恒流限压充电,截止电压 V_1' ;以电流 I_2 对所述锂离子电池进行恒流限时充电,再以电流 I_2' 对所述锂离子电池进行恒流限压充电,截止电压 V_2' ,截止电压 V_1' 为平台电压 V_1 的末端电压,截止电压 V_2' 为平台电压 V_2 的末端电压,并且截止电压 V_1' 小于平台电压 V_2 的起始电压。

7. 根据权利要求 6 所述锂离子电池的化成方法,其特征在于:所述电流 I_1 为 $0.05C_1 \sim 0.5C_1$,所述电流 I_2 为 $0.05C_2 \sim 0.5C_2$,限时充电的时间为 1-6h,所述电流 I_1' 为 $0.1C_1 \sim 1C_1$,电流 I_2' 为 $0.1C_2 \sim 1C_2$ 。

8. 根据权利要求 6 所述锂离子电池的化成方法,其特征在于:所述第一正极材料包含 LiFePO_4 ,所述第二正极材料包含下述正极活性物质中的一种: LiCoO_2 ; LiMn_2O_4 ; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; LiNiO_2 ; $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$, $0 < x+y < 1$, M 选自 Mn 、 Al 、 Ti 、 Mg 中的一种或几种。

9. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包含 n 种正极材料,所述锂离子电池通过如权利要求 1-8 任意一项所述的化成方法制备得到。

一种锂离子电池的化成方法及一种锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池的化成方法,更具体地说,涉及包含混合正极材料的锂离子电池的化成方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有长循环寿命、工作温度范围宽、工作电压范围宽、低自放电率、高效率及高比能量、以及无记忆效应等优点,已在电子、汽车等众多行业得到了广泛的应用。

[0003] 锂离子电池的化成步骤是制造电池的重要阶段,化成关系到电池的容量高低、循环寿命长短、安全性能等多方面的品质。化成是指对电池进行首次充电的过程。现有的锂离子二次电池的化成主要有两种方式,密封化成和开口化成。密封化成是在注完电解液后将注液孔密封,然后进行电池化成,在化成的过程中有乙烯、二乙烯、氟化磷、氟化氢等气体产生,这些气体在电池内部积聚会造成电池膨胀,外壳发鼓、变形,甚至会导致电池发生爆炸。为了克服这一问题,现有技术中通常采用开口化的方式进行化成,即在电池注液孔未密封的情况下进行电池化成,待电池化成之后再密封。

[0004] 锂离子电池的化成主要有两方面作用:一是锂离子电池中的活性物质借助第一次充电进行活化,转化成具有正常电化学反应的物质;二是使电极表面,主要是负极表面生成致密的钝化膜(SEI膜)。影响化成效果的重要条件包括化成时间/电流和化成温度。具体来说,在电池的化成过程中,有机电解液会在碳负极表面发生还原、分解,形成一层电子绝缘、锂离子可导的钝化层SEI膜(Surface Electrolyte Interface)。由于锂离子的嵌入过程必然经由覆盖在碳负极上的SEI膜,因此SEI膜的特性对整个锂离子电池的电化学性能,如电池容量、电池的法拉第效率、循环寿命、自放电性能(存储寿命)、低温性能、稳定性以及安全性等均有很大的影响,均匀和稳定的SEI膜能很好地适应锂离子的嵌入和脱出引起的体积改变,形成均匀和稳定的SEI膜对电池的各种电化学性能都是有利的,SEI膜的特性则直接取决于锂离子电池的化成方法的得当与否。

[0005] CN1181591C公开了一种锂离子开口正压化成方法,该方法包括:将已注入电解液并经陈化的电池,用胶纸将注液孔封住,放到充放电柜上,以0.01C-1C的电流进行小电流恒流充电,再以0.05C-10C的大电流恒流充电,然后在30-80°C陈化0.5-160小时。

[0006] 目前,应用于锂离子电池的正极材料主要有层状结构的锂钴氧化物(LiCoO₂)、锂镍氧化物(LiNiO₂)、尖晶石型锂锰氧化物(LiMn₂O₄)、橄榄石型的磷酸盐(LiFePO₄)等。其中,LiCoO₂电化学性能优良已经在小容量电池中得到了广泛的应用;但是由于Co资源缺乏使之成本较高,其过充时的不安全性能也限制了它朝向高容量电池的进一步发展。LiMn₂O₄由于其价格及相对LiCoO₂的安全性能成为动力电池的研发热点,但是其理论容量低、高温循环差使其难以作为单一的锂离子电池的正极材料得到广泛的应用。LiFePO₄具有成本低、对环境友好的正极材料而收到广泛关注,但是其实际容量偏低、循环性能相对较差,同时,由于其充放电平台较低并且变化不明显,实际应用时检测也较困难。

[0007] 由于单一正极材料都会存在一定的性能缺陷,近年来,将两种或两种以上的正极

材料混合制成混合正极材料成为一种发展趋势,混合正极材料可以从一定程度上弥补单一正极材料的缺点,并尽量发挥各自的优点,用混合正极材料制作锂离子电池,能够使锂离子电池的性能得以优化。然而,现有技术公开的化成方法均不适合应用于以混合正极活性物质制备得到的锂离子电池,化成后,以混合正极活性物质的锂离子电池的电化学性能并没有得到明显改善。

发明内容

[0008] 本发明为了解决现有的锂离子电池的化成方法不适合应用于以混合正极活性材料制作的锂离子二次电池,化成后锂离子电池的电化学性能不理想的缺点。

[0009] 据此,本发明提供了一种锂离子电池的化成方法,包括下述步骤:

[0010] 步骤 1、提供锂离子电池,所述锂离子电池包含 n 种正极材料, $n \geq 2$,其中,设定第一正极材料的充电容量为 C_1 ...第 n 种正极材料的充电容量为 C_n ,并且,第 n 种正极材料的平台电压 V_n 大于第 $n-1$ 种正极材料的平台电压 V_{n-1} ;

[0011] 步骤 2、以电流 I_1 对所述锂离子电池进行恒流限时充电,再以电流 I_1' 对所述锂离子电池进行恒流限压充电,截止电压 V_1' ...以电流 I_n 对所述锂离子电池进行恒流限时充电,以电流 I_n' 对所述锂离子电池进行恒流限压充电,截止电压 V_n' ,并且截止电压 V_1' 为平台电压 V_1 的末端电压...截止电压 V_n' 为平台电压 V_n 的末端电压。

[0012] 在所述锂离子电池的化成方法中,所述 n 种正极材料分别包含下述正极活性物质中的一种: LiCoO_2 ; LiMn_2O_4 ; LiFePO_4 ; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; LiNiO_2 ; $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$, $0 < x+y < 1$, M 选自 Mn 、 Al 、 Ti 、 Mg 中的一种或几种。

[0013] 在所述锂离子电池的化成方法中,所述第一正极材料的设计标称放电容量为 A_1 ...第 n 种正极材料的设计标称放电容量为 A_n ,所述第一正极材料的首次效率为 α_1 ...第 n 种正极材料的首次效率为 α_n ,所述第一正极材料的充电容量 $C_1 = A_1 / \alpha_1$...第 n 种正极材料的充电容量 $C_n = A_n / \alpha_n$ 。

[0014] 在所述锂离子电池的化成方法中,所述锂离子电池包含 n 种正极材料, $3 \geq n \geq 2$ 。

[0015] 在所述锂离子电池的化成方法中,截止电压 V_{n-1}' 小于平台电压 V_n 的起始电压。

[0016] 在所述锂离子电池的化成方法中,所述电流 I_1 ... I_n 分别为 $0.05 \sim 0.5 (C_1 \dots C_n)$,限时充电的时间为 $1 \sim 6\text{h}$,所述电流 I_1' ... I_n' 分别为 $0.1 \sim 1 (C_1 \dots C_n)$ 。

[0017] 在所述锂离子电池的化成方法,优选地,包括下述步骤:

[0018] 步骤 1、提供锂离子电池,所述锂离子电池包含两种正极材料,其中,设定第一正极材料的充电容量为 C_1 、第二正极材料的充电容量为 C_2 ,并且,第二正极材料的平台电压 V_2 大于第一正极材料的平台电压 V_1 ;

[0019] 步骤 2、以电流 I_1 对所述锂离子电池进行恒流限时充电,再以电流 I_1' 对所述锂离子电池进行恒流限压充电,截止电压 V_1' ;以电流 I_2 对所述锂离子电池进行恒流限时充电,再以电流 I_2' 对所述锂离子电池进行恒流限压充电,截止电压 V_2' ,截止电压 V_1' 为平台电压 V_1 的末端电压,截止电压 V_2' 为平台电压 V_2 的末端电压,并且截止电压 V_1' 小于平台电压 V_2 的起始电压。

[0020] 在所述锂离子电池的化成方法,优选地,所述电流 I_1 为 $0.05 C_1 \sim 0.5 C_1$,所述电流 I_2 为 $0.05 C_2 \sim 0.5 C_2$,限时充电的时间为 $1 \sim 6\text{h}$,所述电流 I_1' 为 $0.1 C_1 \sim 1 C_1$,电流 I_2'

为 0.1 C2~1C2。

[0021] 在所述锂离子电池的化成方法,优选地,所述第一正极材料包含 LiFePO_4 , 所述第二正极材料包含下述正极活性物质中的一种: LiCoO_2 ; LiMn_2O_4 ; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; LiNiO_2 ; $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$, $0 < x+y < 1$, M 选自 Mn、Al、Ti、Mg 中的一种或几种。

[0022] 本发明还提供了一种锂离子电池,所述锂离子电池包含 n 种正极材料,所述锂离子电池通过如上所述的化成方法制备得到。

[0023] 本发明的化成方法采用两种或两种以上的正极材料混合做为正极材料,可以弥补单一正极材料的性能缺陷,因为混合的正极材料的平台电压存在一定差异,化成时,根据混合正极材料各自的平台电压及标称容量设置化成电流及时间,可以充分活化混合正极材料,有利于容量的发挥,并且使循环性能优异;同时,化成至高电压段有利于将化成时产生的气体排出,使厚度和高温性能优异。

附图说明

[0024] 图 1 是实施例 1-4 和对比例 1-4 的电池初始容量的对比图。

[0025] 图 2 是实施例 1 和对比例 1 的电池容量保持率对比图。

[0026] 图 3 是实施例 2 和对比例 2 的电池容量保持率对比图。

[0027] 图 4 是实施例 3 和对比例 3 的电池容量保持率对比图。

[0028] 图 5 是实施例 4 和对比例 4 的电池容量保持率对比图。

具体实施方式

[0029] 为了使本发明所解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0030] 本领域的技术人员知道采用两种或两种以上的正极材料混合做为正极材料,可以弥补单一正极材料的性能缺陷,因为混合的正极材料的平台电压存在一定差异。本发明人经过长期的研究意外的发现,在化成时,根据混合正极材料各自的平台电压及标称容量设置化成电流及时间,可以充分活化混合正极材料,有利于容量的发挥,并且使循环性能优异;同时,化成至高电压段有利于将化成时产生的气体排出,厚度和高温性能优异。

[0031] 本发明提供了锂离子电池的化成方法采用多步恒流充电进行化成,其中,多步恒流的电流大小根据混合正极材料各自的标称容量设定,所述混合正极材料包括两种或两种以上的正极材料。

[0032] 具体来说,本发明的锂离子电池的化成方法,包括下述步骤:步骤 1、提供锂离子电池,所述锂离子电池包含 n 种正极材料, $n \geq 2$, 其中,设定第一正极材料的充电容量为 C_1 ...第 n 种正极材料的充电容量为 C_n , 并且,第 n 种正极材料的平台电压 V_n 大于第 n-1 种正极材料的平台电压 V_{n-1} 。

[0033] 如前所述,采用两种或两种以上的正极材料混合作为正极材料,可以弥补单一正极材料的性能缺陷,因而,本发明的锂离子电池包含 n 种正极材料, $n \geq 2$; 当 n 大于 3, 难以体现各种正极材料的平台差异,并且对工艺要求高,因而,在优选的情况下, $3 \geq n \geq 2$ 。

[0034] 本发明中的 n 种正极材料可以分别包含本领域常见的各种正极活性物质,只要能

够用于制作锂离子电池即可;在优选的情况下,所述 n 种正极材料分别包含下述正极活性物质中的一种:LiCoO₂;LiMn₂O₄;LiFePO₄;LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄;LiNiO₂;LiNi_xCo_yM_{1-x-y}O₂, 0<x+y<1, M 选自 Mn、Al、Ti、Mg 中的一种或几种;例如:第一正极材料为 LiFePO₄, 第二正极材料为 LiMn₂O₄。如本领域技术人员所公知的, LiCoO₂的平台电压为 3.6V-4.0V; LiMn₂O₄的平台电压为 3.9V-4.15V; LiFePO₄的平台电压为 3.2V-3.5V, LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄的平台电压为 4.3V-4.7V; LiNiO₂的平台电压为 3.5V-3.8V; LiNi_xCo_yM_{1-x-y}O₂的平台电压为 3.5V-3.9V。

[0035] 本领域的技术人员知道,设计标称容量一般为放电容量,而各种正极材料的首次效率是恒定的,因而,设定所述第一正极材料的设计标称放电容量为 A₁...第 n 种正极材料的设计标称放电容量为 A_n,所述第一正极材料的首次效率为 α₁...第 n 种正极材料的首次效率为 α_n,则所述第一正极材料的充电容量 C₁= A₁/α₁...第 n 种正极材料的充电容量 C_n= A_n/α_n。需要说明的是,特定的正极材料的首次效率是固定的,但不同牌号,不同厂家的同类材料很可能会有较大差异,首次效率作为选定正极活性材料的一个依据,需要在设计容量时进行确定。一般来说, LiCoO₂的首次效率大于 90%, LiMn₂O₄的首次效率为 80-90%, LiFePO₄的首次效率在 80% 左右, LiNiO₂的首次效率在 90% 左右。

[0036] 本发明的化成方法较为适用于包含具有平台电压差异的混合正极材料的锂离子电池,设定第二正极材料的平台电压 V₂ 大于第一正极材料的平台电压 V₁...第 n 种正极材料的平台电压 V_n 大于第 n-1 种正极材料的平台电压 V_{n-1}。为了使多步恒流充电分别用于对不同种的正极材料进行充电,在优选的情况下,截止电压 V₂' 小于平台电压 V₁ 的起始电压...截止电压 V_{n-1}' 小于平台电压 V_n 的起始电压。例如,以第一正极材料为 LiFePO₄, 第二正极材料为 LiMn₂O₄为例, LiFePO₄的平台电压为 3.2V-3.5V, LiMn₂O₄的平台电压为 3.9V-4.15V, 并且保证对 LiFePO₄进行恒流限压充电的截止电压小于 LiMn₂O₄的平台电压的起始电压(3.9V)。

[0037] 步骤 2、以电流 I₁ 对所述锂离子电池进行恒流限时充电,再以电流 I₁' 对所述锂离子电池进行恒流限压充电,截止电压 V₁' ...以电流 I_n 对进行恒流限时充电,以电流 I_n' 对所述锂离子电池进行恒流限压充电,截止电压 V_n' ,并且截止电压 V₁' 为平台电压 V₁ 的末端电压...截止电压 V_n' 为平台电压 V_n 的末端电压。

[0038] 在本步骤中,所述电流 I₁...I_n 分别为 0.05~0.5 (C₁...C_n), 限时充电的时间为 1-6h, 所述电流 I₁' ...I_n' 分别为 0.1~1 (C₁...C_n);即本发明先以具有较低平台电压的正极材料的容量的 0.05C~0.5C 充电 1-6H, 再以其容量的 0.1C~1C 充电至其平台结束,然后再以具有较高平台电压的正极材料的容量的 0.05C~0.5C 充电 1-6H, 再以其容量的 0.1C~1C 充电至其平台结束,依次进行 n 种具有不同平台电压的正极材料的充电。上述过程先以小电流恒流限时充电,可以使电池活化过程中的副反应减少,并且形成稳定、致密的负极保护膜;再以较大电流恒流限压充电,可以在原先负极保护膜上形成一层相对疏松的负极保护膜;良好的负极保护膜可以有效避免电解液与负极之间的接触,从而在电池中循环和存放时,有效抑制电池中电解液与负极之间的反应,同时也可以抑制部分气体的产生。

[0039] 值得一提的是,本发明的化成方法较为适用于包含具有平台电压差异的混合正极材料的锂离子电池,设定第二正极材料的平台电压 V₂ 大于第一正极材料的平台电压 V₁...第 n 种正极材料的平台电压 V_n 大于第 n-1 种正极材料的平台电压 V_{n-1}。为了使多步恒流充电分别用于对不同种的正极材料进行充电,在优选的情况下,截止电压 V₂' 小于平台电

压 V_1 的起始电压…截止电压 V_{n-1}' 小于平台电压 V_n 的起始电压。例如,以第一正极材料为 LiFePO_4 ,第二正极材料为 LiMn_2O_4 为例, LiFePO_4 的平台电压为 3.2V-3.5V, LiMn_2O_4 的平台电压为 3.9V-4.15V,需要保证对 LiFePO_4 进行恒流限压充电的截止电压小于 LiMn_2O_4 的平台电压的起始电压(3.9V),当然由于 LiFePO_4 自身的平台电压的末端电压(3.5V)小于 LiMn_2O_4 的平台电压的起始电压(3.9V),因而无需特别的控制,而对 LiMn_2O_4 进行恒流限压充电的截止电压为其平台电压的末端电压(4.15 V)。分别对不同平台电压的多种正极材料进行多步恒流充电,分别先以小电流进行恒流限时充电,再以较大电流进行恒流限压充电,可以使混合材料中的每种正极材料都充分活化,有利于容量的发挥及循环性能的提高。

[0040] 为了体现各种正极材料的平台差异,并且使多步恒流充电过程更方便,更好的活化混合正极材料,在优选的情况下,所述锂离子电池仅包含两种正极材料。本发明相应的提供了所述包含两种正极材料的锂离子电池的化成方法,包括下述步骤:

[0041] 步骤 1、提供锂离子电池,所述锂离子电池包含两种正极材料,其中,设定第一正极材料的充电容量为 C_1 、第二正极材料的充电容量为 C_2 ,并且,第二正极材料的平台电压 V_2 大于第一正极材料的平台电压 V_1 。

[0042] 本领域的技术人员知道, LiFePO_4 的平台电压较低,因为优选 LiFePO_4 作为第一正极材料,而第二正极材料选择下述正极材料中的一种: LiCoO_2 ; LiMn_2O_4 ; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; LiNiO_2 ; $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$, $0 < x+y < 1$, M 选自 Mn、Al、Ti、Mg 中的一种或几种。

[0043] 在本步骤中,以第一正极材料为 LiFePO_4 ,第二正极材料为 LiMn_2O_4 为例进行说明,两种正极材料的设计标称放电容量为 (A_1+A_2) ,其中 A_1 为 LiFePO_4 的放电容量, A_2 为 LiMn_2O_4 的放电容量,可根据锂离子电池的具体使用要求设计两种正极材料的标称放电容量。本领域的技术人员知道,特定的正极材料的首次效率是恒定的, LiFePO_4 的首次效率为 α_1 , LiMn_2O_4 的首次效率为 α_2 ,则 LiFePO_4 的充电容量 $C_1 = A_1 / \alpha_1$, LiMn_2O_4 的充电容量 $C_2 = A_2 / \alpha_2$ 。 LiFePO_4 的平台电压 V_1 为 3.2V-3.5V, LiMn_2O_4 的平台电压 V_2 为 3.9V-4.15V, LiMn_2O_4 的平台电压 V_2 大于 LiFePO_4 的平台电压 V_1 。需要说明的是,特定的正极材料的首次效率是固定的,但不同牌号,不同厂家的同类材料很可能会有较大差异,首次效率作为选定正极活性材料的一个依据,需要在设计容量时进行确定。一般来说, LiMn_2O_4 的首次效率为 80-90%, LiFePO_4 的首次效率在 80% 左右。

[0044] 步骤 2、以电流 I_1 对所述锂离子电池进行恒流限时充电,再以电流 I_1' 对所述锂离子电池进行恒流限压充电,截止电压 V_1' ;以电流 I_2 对所述锂离子电池进行恒流限时充电,再以电流 I_2' 对所述锂离子电池进行恒流限压充电,截止电压 V_2' ,截止电压 V_1' 为平台电压 V_1 的末端电压,截止电压 V_2' 为平台电压 V_2 的末端电压,并且截止电压 V_1' 小于平台电压 V_2 的起始电压。

[0045] 在本步骤中,所述电流 I_1 为 $0.05 C_1 \sim 0.5 C_1$,所述电流 I_2 为 $0.05 C_2 \sim 0.5 C_2$,限时充电的时间为 1-6h,所述电流 I_1' 为 $0.1 C_1 \sim 1 C_1$,电流 I_2' 为 $0.1 C_2 \sim 1 C_2$ 。即本发明先以具有较低平台电压的 LiFePO_4 的容量的 $0.05 C_1 \sim 0.5 C_1$ 充电 1-6h,再以 LiFePO_4 容量的 $0.1 C_1 \sim 1 C_1$ 充电至其平台结束(即充电至平台电压 V_1 的末端电压 3.5V),然后再以具有较高平台电压的 LiMn_2O_4 的容量的 $0.05 C_2 \sim 0.5 C_2$ 充电 1-6h,再以 LiMn_2O_4 容量的 $0.1 C_2 \sim 1 C_2$ 充电至其平台结束(即充电至平台电压 V_2 的末端电压 4.15V)。上述过程先以小电流恒流限时充电,可以使电池活化过程中的副反应减少,并且形成稳定、致密的负极保护膜;再以较大电流恒流

限压充电,可以在原先负极保护膜上形成一层相对疏松的负极保护膜;良好的负极保护膜可以有效避免电解液与负极之间的接触,从而在电池中循环和存放时,有效抑制电池中电解液与负极之间的反应,同时也可以抑制部分气体的产生;并且,将化成的上限电压提高,有利于化成时产生的气体排出,使电池的厚度及安全性能得以改善。可以理解的是,先以小电流恒流限时(0.05C~0.5C)充电,其充电的时间的长短应保证不会使正极材料充电至充满(即不会充电至设计的充电容量)。

[0046] 值得一提的是, LiFePO_4 的平台电压 V_1 为 3.2V-3.5V, LiMn_2O_4 的平台电压 V_2 为 3.9V-4.15V, LiMn_2O_4 的平台电压 V_2 大于 LiFePO_4 的平台电压 V_1 。需要保证对 LiFePO_4 进行恒流限压充电的截止电压小于 LiMn_2O_4 的平台电压的起始电压(3.9V),当然由于 LiFePO_4 自身的平台电压的末端电压(3.5V)小于 LiMn_2O_4 的平台电压的起始电压(3.9V),因而无需特别的控制,而对 LiMn_2O_4 进行恒流限压充电的截止电压为其平台电压的末端电压(4.15V)。分别对不同平台电压的两种正极材料进行多步恒流充电,分别先以小电流进行恒流限时充电,再以较大电流进行恒流限压充电,可以使混合材料中的每种正极材料都充分活化,有利于容量的发挥及循环性能的提高。

[0047] 由上可知,本发明以混合正极材料为正极的锂离子电池在化成过程中,根据各正极材料的平台及标称容量设定化成条件,可以使混合材料中的每种正极材料都充分活化,有利于容量的发挥及循环性能的提高;同时,将化成的上限电压提高,有利于化成时产生的气体排出,使电池的厚度及安全性能得以改善。

[0048] 本发明中电流单位 C 为本领域技术人员所公知的,例如电池容量为 1000mAh,则 0.01C 为 10mA;本发明中界定的 $C_1 \cdots C_n$ 仅是为了有效的区别各种正极材料的容量,采用 0.05 C_1 、0.05 C_2 的电流充电与 0.05C 的含义相似。

[0049] 本发明所采用的锂离子电池的化成设备为本领域技术人员所公知,并没有特殊限制,化成温度为常规的化成温度,优选为 20-50°C。

[0050] 本发明还提供了一种锂离子电池,其结构与现有的锂离子电池相似,包括电池壳体及位于电池壳体内的极芯和电解液;所述极芯包括正极、负极及处于正负极间的隔膜,其改进之处在于,所述正极包含 n 种正极材料,并且通过前述的化成方法制备得到。

[0051] 本发明所述的正极包括集流体及形成于所述集流体表面的混合正极材料层;所述正极的集流体可以为铝箔,所述混合正极材料采用如前所述的正极活性材料和常规的制备工艺制作。

[0052] 负极采用本领域常规的负极活性材料和制备工艺。负极活性材料可以为本领域常规的可嵌入释出锂的负极活性材料,例如碳材料,可以为非石墨化炭、石墨、硬碳或热解炭、焦炭、有机高分子烧结物、活性炭中的一种或几种。负极的制备工艺是将负极活性材料、导电剂、粘结剂按一定比例在溶剂中搅拌混合均匀得到所需的负极浆料,然后将该浆料涂敷在铜箔集流体上,经过干燥、压片处理即得到负极。所述粘接剂和溶剂没有特别的限制,通常是用于锂离子电池的负极制备的公知粘接剂和溶剂,例如:粘结剂常用 CMC(羧甲基纤维素钠)、溶剂常用 SBR(丁苯橡胶)。

[0053] 所述隔膜具有电绝缘性能和液体保持性能。隔膜可以选自本领域技术人员公知的锂离子二次电池中所用的各种隔膜,例如:聚烯烃微多孔膜、聚乙烯毡、玻璃纤维毡或超细玻璃纤维纸。

[0054] 所述的电解质没有特别的限制,可以采用本领域公知的用于锂离子电池的,例如,含有 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 或者 LiBr 电解质。这些材料可以单独使用,也可混合使用。

[0055] 本发明的电池壳体、电解液和隔膜,均采用本领域技术人员公知的各种电池壳体、电解液和隔膜,本发明没有特别限制;极芯结构和制备方式采用本领域常规的结构和制备方式,本发明的锂离子电池的制备方法为本领域的技术人员所公知,一般来说,包括以下具体步骤:将充分干燥的正极、负极、隔膜卷绕成极芯,经过焊接、套壳,焊接盖板后进行干燥;将干燥后的锂离子电池按具体工艺进行注液,注液后静置 24-48h 进行陈化;3、将陈化后的锂离子电池转移至化成设备上,按化成工艺进行化成;4、化成结束后对锂离子电池进行封口,静置 12-48h 后测试电池性能。本发明的锂离子电池的化成工艺采用前述的本发明的化成方法。

[0056] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步详细描述。

[0057] 实施例 1

[0058] 本实施例 1 包含两种正极材料,将 LiMn_2O_4 和 LiFePO_4 混合制作正极材料,正极材料的设计充电容量为 800mAh,其中 LiMn_2O_4 为 400 mAh, LiFePO_4 为 400mAh;天然石墨为负极,隔膜材质为聚乙烯膜,采用本发明的化成方法进行化成,具体包括下述步骤:

[0059] 1、电池的制作:

[0060] A、正极片的制作:按设计容量计算正极活性物质 LiMn_2O_4 和 LiFePO_4 的用量,正极材料按下述配比:93wt% 的正极活性物质,2wt% 的导电剂,3wt% 的 PVDF,然后以 NMP 为溶剂,制成浆料后涂覆在 Al 箔上,经过干燥、滚压等工艺制成正极片;

[0061] B、负极片的制作:以 85wt% 的石墨为负极活性物质,5wt% 的 CMC 为增稠剂,10wt% 的聚四氟乙烯树脂作为粘结剂, H_2O 为溶剂,制成浆料,涂覆在 Cu 箔上,经过干燥、滚压等工艺制成负极片;

[0062] C、电池的装配、注液和静置陈化:选用 $25\mu\text{m}$ 厚的隔膜与正、负极片卷绕成极芯,经过套壳、焊接等工艺制成极芯,将含有 LiPF_6 的电解液,注入极芯中,然后静置 24h 进行陈化;

[0063] 2、电池的化成:首先以 40mAh (即 LiFePO_4 容量的 $0.1\text{C}=400*0.1$) 充电 4h,再以 80mAh (即 LiFePO_4 容量的 $0.2\text{C}=400*0.2$) 充电至 3.5V,然后以 40mAh (即 LiMn_2O_4 容量的 $0.1\text{C}=400*0.1$) 充电 3h,再以 200mAh (即 LiMn_2O_4 容量的 $0.5\text{C}=400*0.5$) 充电 4.15V,化成结束后封口,得到化成后的锂离子电池 A1。

[0064] 对比例 1

[0065] 本对比例 1 包含两种正极材料,将 LiMn_2O_4 和 LiFePO_4 混合制作正极材料,将 LiMn_2O_4 和 LiFePO_4 混合制作正极材料,正极材料的设计充电容量为 800mAh;天然石墨为负极,隔膜材质为聚乙烯膜;采用现有的化成方法进行化成,具体包括下述步骤:

[0066] 1、电池的制作:与实施例 1 相同;

[0067] 2、电池的化成:首先以 80mAh (即正极材料总容量的 $0.1\text{C}=800*0.1$) 充电 4h,再以 160mAh (即正极材料总容量的 $0.2\text{C}=800*0.2$) 充电至总容量的 80% 截止,化成结束后封口,得到化成后的锂离子电池 B1。

[0068] 实施例 2

[0069] 本实施例 2 包含两种正极材料,将 LiCoO_2 和 LiFePO_4 混合制作正极材料,正极材料的设计充电容量为 800mAh,其中 LiCoO_2 为 400 mAh, LiFePO_4 为 400mAh;天然石墨为负极,隔膜材质为聚丙烯膜,采用本发明的化成方法进行化成,具体包括下述步骤:

[0070] 1、电池的制作:

[0071] A、正极片的制作:按设计容量计算正极活性物质 LiCoO_2 和 LiFePO_4 的用量,正极材料按下述配比:90wt%的正极活性物质,5wt%的导电剂,5wt%的 PVDF,然后以 NMP 为溶剂,制成浆料后涂覆在 Al 箔上,经过干燥、滚压等工艺制成正极片;

[0072] B、负极片的制作:以 90wt%的石墨为负极活性物质,2wt%的 CMC 为增稠剂,8wt%的聚四氟乙烯树脂作为粘结剂, H_2O 为溶剂,制成浆料,涂覆在 Cu 箔上,经过干燥、滚压等工艺制成负极片;

[0073] C、电池的装配、注液和静置陈化:选用 $35\mu\text{m}$ 厚的隔膜与正、负极片卷绕成极芯,经过套壳、焊接等工艺制成极芯,将含有 LiPF_6 的电解液,注入极芯中,然后静置 20h 进行陈化;

[0074] 2、电池的化成:首先以 40mAh (即 LiFePO_4 容量的 $0.1\text{C}=400*0.1$) 充电 4h,再以 80mAh (即 LiFePO_4 容量的 $0.2\text{C}=400*0.2$) 充电至 3.5V,然后以 80mAh (即 Li_2CoO_2 容量的 $0.2\text{C}=400*0.1$) 充电 2h,再以 200mAh (即 LiCoO_2 容量的 $0.5\text{C}=400*0.5$) 充电 4.0V,化成结束后封口,得到化成后的锂离子电池 A2。

[0075] 对比例 2

[0076] 本对比例 2 包含两种正极材料,将 LiCoO_2 和 LiFePO_4 混合制作正极材料,正极材料的设计充电容量为 800mAh,其中 LiCoO_2 为 400 mAh, LiFePO_4 为 400mAh;天然石墨为负极,隔膜材质为聚丙烯膜,采用现有的化成方法进行化成,具体包括下述步骤:

[0077] 1、电池的制作:与实施例 2 相同;

[0078] 2、电池的化成:首先以 80mAh (即正极材料总容量的 $0.1\text{C}=800*0.1$) 充电 3h,再以 160mAh (即正极材料总容量的 $0.2\text{C}=800*0.2$) 充电至总容量的 80% 截止,化成结束后封口,得到化成后的锂离子电池 B2。

[0079] 实施例 3

[0080] 本实施例 3 包含两种正极材料,将 LiNiO_2 和 LiFePO_4 混合制作正极材料,正极材料的设计充电容量为 800mAh,其中 LiNiO_2 为 600 mAh, LiFePO_4 为 200mAh;天然石墨为负极,隔膜材质为聚乙烯膜,采用本发明的化成方法进行化成,具体包括下述步骤:

[0081] 1、电池的制作:

[0082] A、正极片的制作:按设计容量计算正极活性物质 LiNiO_2 和 LiFePO_4 的用量,正极材料按下述配比:95wt%的正极活性物质,1wt%的导电剂,4wt%的 PVDF,然后以 NMP 为溶剂,制成浆料后涂覆在 Al 箔上,经过干燥、滚压等工艺制成正极片;

[0083] B、负极片的制作:以 95wt%的石墨为负极活性物质,1wt%的 CMC 为增稠剂,4wt%的聚四氟乙烯树脂作为粘结剂, H_2O 为溶剂,制成浆料,涂覆在 Cu 箔上,经过干燥、滚压等工艺制成负极片;

[0084] C、电池的装配、注液和静置陈化:选用 $40\mu\text{m}$ 厚的隔膜与正、负极片卷绕成极芯,经过套壳、焊接等工艺制成极芯,将含有 LiPF_6 的电解液,注入极芯中,然后静置 24h 进行陈化;

[0085] 2、电池的化成：首先以 40mAh（即 LiFePO_4 容量的 $0.2C=200*0.2$ ）充电 4h，再以 100mAh（即 LiFePO_4 容量的 $0.5C=200*0.5$ ）充电至 3.5V，然后以 60mAh（即 LiNiO_2 容量的 $0.1C=600*0.1$ ）充电 2h，再以 300mAh（即 LiNiO_2 容量的 $0.5C=600*0.5$ ）充电至 3.8V，化成结束后封口，得到化成后的锂离子电池 A3。

[0086] 对比例 3

[0087] 本对比例 3 包含两种正极材料，将 LiNiO_2 和 LiFePO_4 混合制作正极材料，正极材料的设计充电容量为 800mAh，其中 LiNiO_2 为 600mAh， LiFePO_4 为 200mAh；天然石墨为负极，隔膜材质为聚乙烯膜；采用现有的化成方法进行化成，具体包括下述步骤：

[0088] 1、电池的制作：与实施例 3 相同；

[0089] 2、电池的化成：首先以 80mAh（即正极材料总容量的 $0.1C=800*0.1$ ）充电 4h，再以 160mAh（即正极材料总容量的 $0.2C=800*0.2$ ）充电至总容量的 80% 截止，化成结束后封口，得到化成后的锂离子电池 B3。

[0090] 实施例 4

[0091] 本实施例 4 包含三种正极材料，将 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 和 LiFePO_4 混合制作正极材料，正极材料的设计充电容量为 800mAh，其中 LiMn_2O_4 为 200mAh， LiNiO_2 为 400mAh， LiFePO_4 为 200mAh；天然石墨为负极，隔膜材质为聚乙烯膜，采用本发明的化成方法进行化成，具体包括下述步骤：

[0092] 1、电池的制作

[0093] A、正极片的制作：按设计容量计算正极活性物质 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 和 LiFePO_4 的用量，正极材料按下述配比：93wt% 的正极活性物质，2wt% 的导电剂，3wt% 的 PVDF，然后以 NMP 为溶剂，制成浆料后涂覆在 Al 箔上，经过干燥、滚压等工艺制成正极片；

[0094] B、负极片的制作：以 85wt% 的石墨为负极活性物质，5wt% 的 CMC 为增稠剂，10wt% 的聚四氟乙烯树脂作为粘结剂， H_2O 为溶剂，制成浆料，涂覆在 Cu 箔上，经过干燥、滚压等工艺制成负极片；

[0095] C、电池的装配、注液和静置陈化：选用 25 μm 厚的隔膜与正、负极片卷绕成极芯，经过套壳、焊接等工艺制成极芯，将含有 LiPF_6 的电解液，注入极芯中，然后静置 24h 进行陈化；

[0096] 2、电池的化成：首先以 40mAh（即 LiFePO_4 容量的 $0.2C=200*0.2$ ）充电 4h，再以 100mAh（即 LiFePO_4 容量的 $0.5C=200*0.5$ ）充电至 3.5V，然后以 80mAh（即 LiNiO_2 容量的 $0.2C=400*0.2$ ）充电 2h，再以 100mAh（即 LiNiO_2 容量的 $0.5C=200*0.5$ ）充电至 3.8V，然后以 100mAh（即 LiMn_2O_4 容量的 $0.5C=200*0.5$ ）充电 1h，再以 200mAh（即 LiMn_2O_4 容量的 $1C=200*1$ ）充电至 4.15V，化成结束后封口，得到化成后的锂离子电池 A4。

[0097] 对比例 4

[0098] 本对比例 4 包含三种正极材料，将 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 和 LiFePO_4 混合制作正极材料，正极材料的设计充电容量为 800mAh，其中 LiMn_2O_4 为 200mAh， LiNiO_2 为 400mAh， LiFePO_4 为 200mAh；天然石墨为负极，隔膜材质为聚乙烯膜，采用现有的化成方法进行化成，具体包括下述步骤：

[0099] 1、电池的制作：与实施例 4 相同；

[0100] 2、电池的化成：首先以 80mAh（即正极材料总容量的 $0.1C=800*0.1$ ）充电 4h，再以

160mAh (即正极材料总容量的 0.2C=800*0.2) 充电至总容量的 80% 截止,化成结束后封口,得到化成后的锂离子电池 B4。

[0101] 性能测试

[0102] 对实施例 1-4 制得的化成后的锂离子电池 A1-A4 和对比例 1-4 制得的化成后的锂离子电池 B1-B4 分别进行如下性能测试,测试结果如表 1 所示。同时,如图 1-5 所示,图 1 为实施例 1-4 和对比例 1-4 的电池初始容量的对比图;图 2-5 分别为实施例 1-4 和对比例 1-4 的容量保持率对比图;

[0103] 1、容量测试:将化成后的电池以 800mAh (1C) 充电至 4.2V,转恒压充电至截止电流为 40mAh,然后再以 160mAh (0.2C) 放电至 2.8V,记录初始放电容量;

[0104] 2、循环性能测试:将化成后电池以 800mAh 放电至 2.8V,搁置 10min,再以 800mAh 充电至 4.2V,转恒压段截止电流为 40mAh,重复循环 500 次,计算容量保持率;

[0105] 3、厚度测试:按照循环性能测试的循环方法循环 500 次后,记录初始厚度和循环后厚度。

[0106] 表 1

[0107]

	实施例 1	对比例 1	实施例 2	对比例 2	实施例 3	对比例 3	实施例 4	对比例 4
电池编号	A1	B1	A2	B2	A3	B3	A4	B4
初始容量 /mAh	825	815	823	821	826	814	827	818
循环 500 次后的容量保持率 /%	88	78	91	85	89	77	91	83
初始厚度 /mm	5.4	5.41	5.39	5.46	5.42	5.48	5.42	5.46
循环 500 次后厚度 /mm	5.62	5.77	5.52	5.69	5.68	5.83	5.60	5.76
厚度变化 /mm	0.22	0.36	0.13	0.23	0.26	0.35	0.18	0.30

[0108] 从表 1 的测试结果可以看出,本发明实施例 1-4 的制备方法根据各正极活性材料的平台及标称容量设定化成条件,可以使混合正极材料中的每种正极活性材料都充分活化,有利于容量的发挥及循环性能的提高;同时,将化成的上限电压提高,有利于化成时产生的气体排出,使电池的厚度及安全性能得以改善。通过实施例 1-4 制得的锂离子电池具有更佳容量,并且厚度及循环性能得以改善。

[0109] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

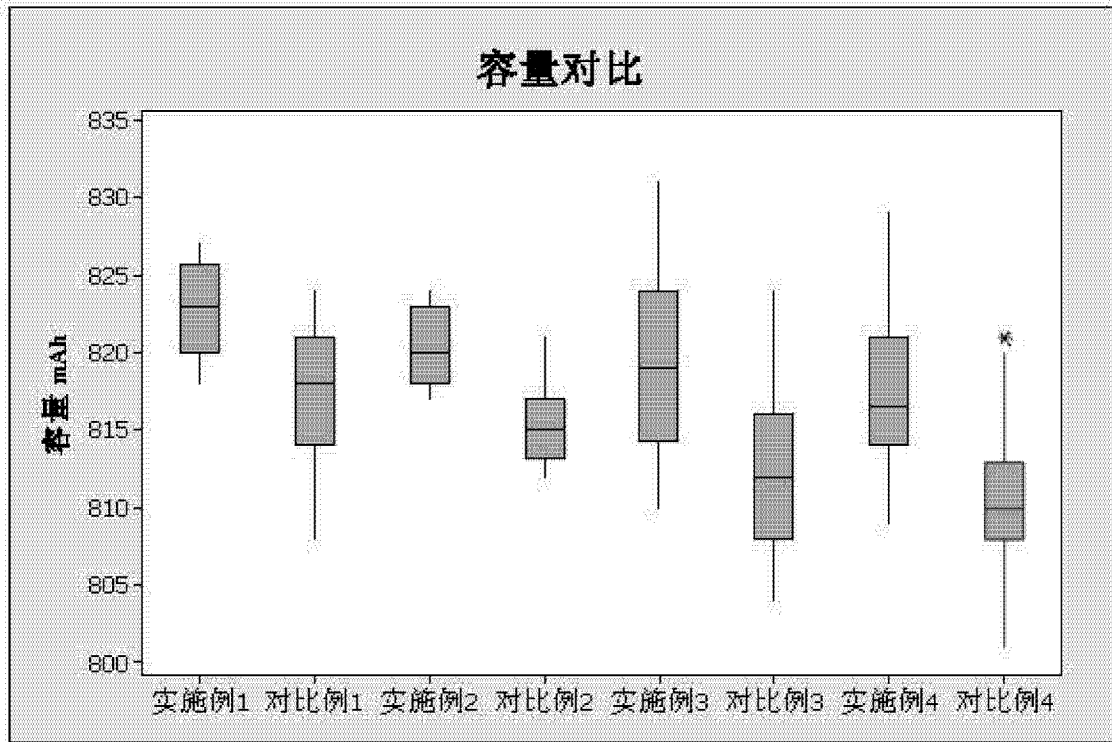


图 1

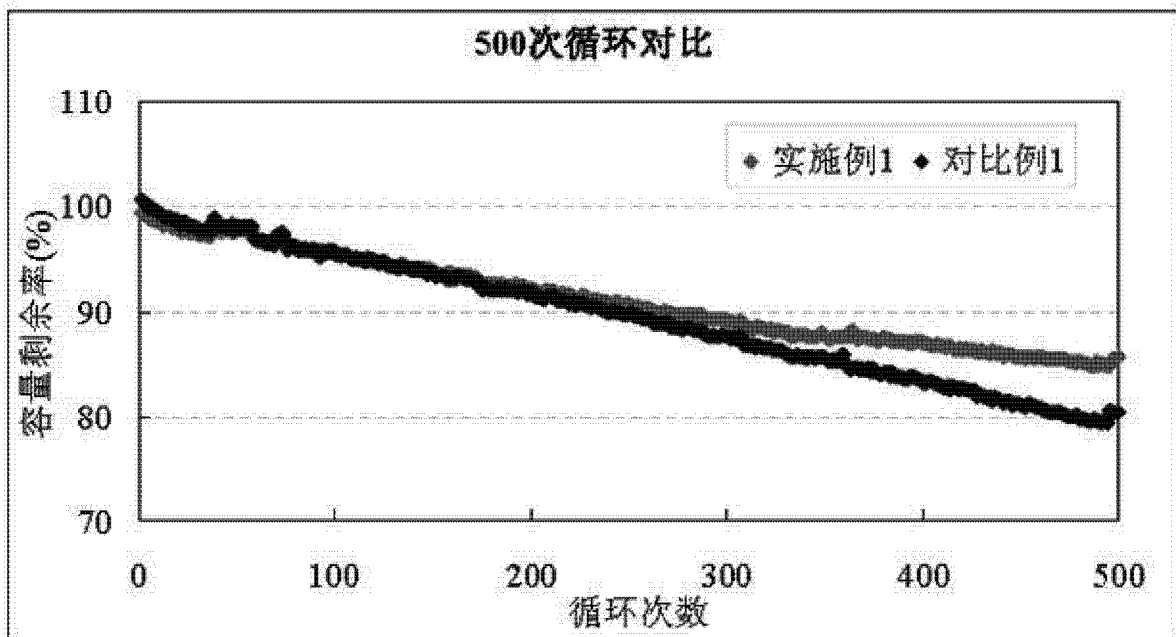


图 2

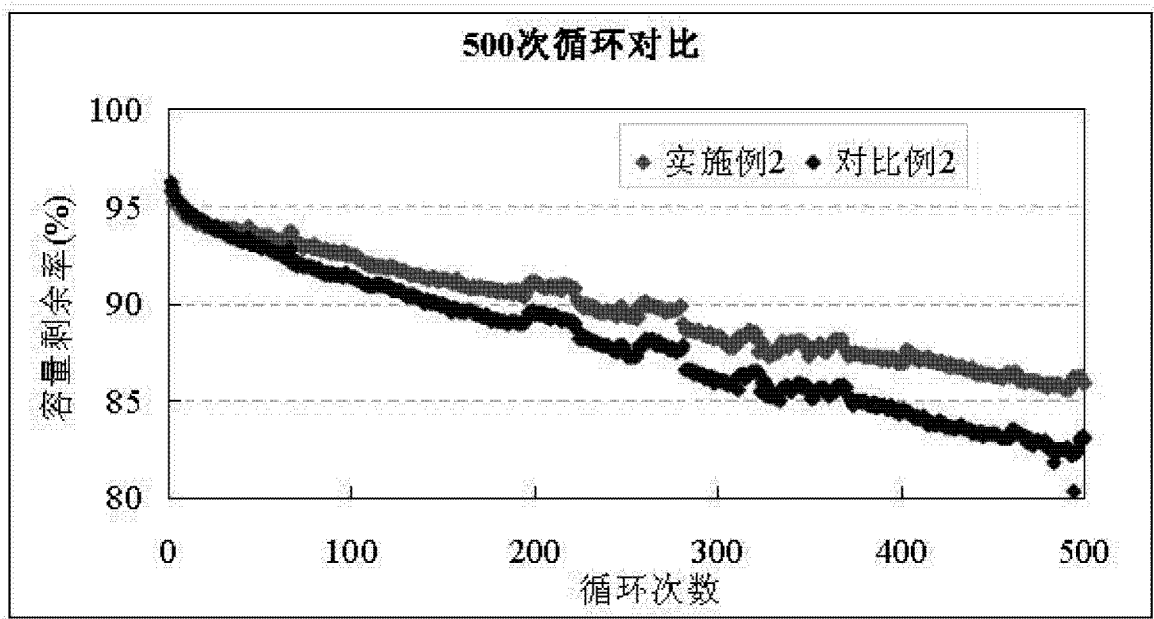


图 3

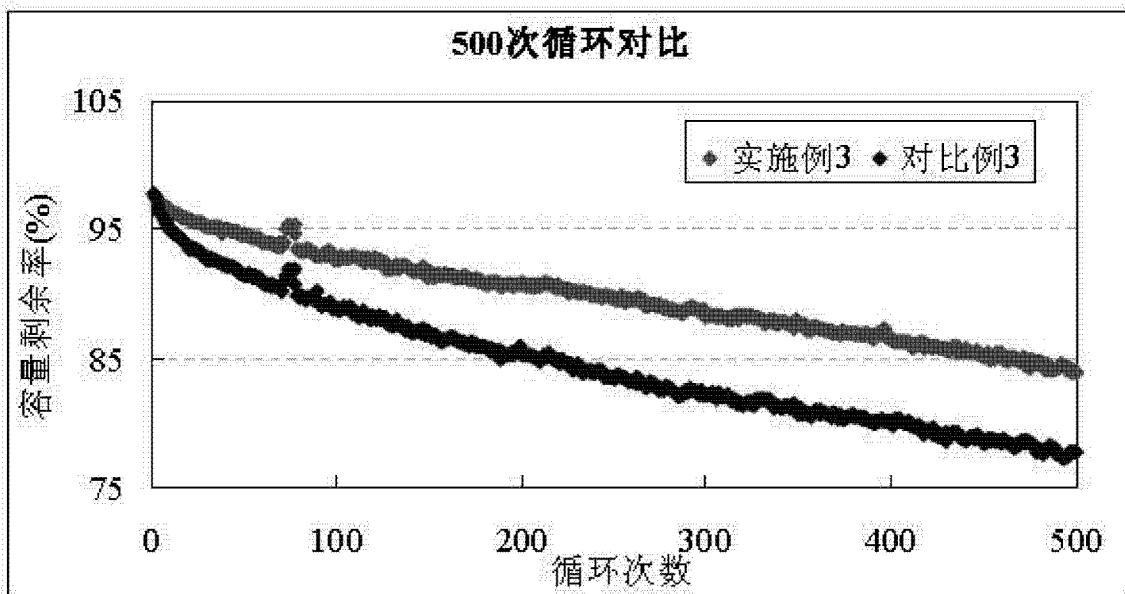


图 4

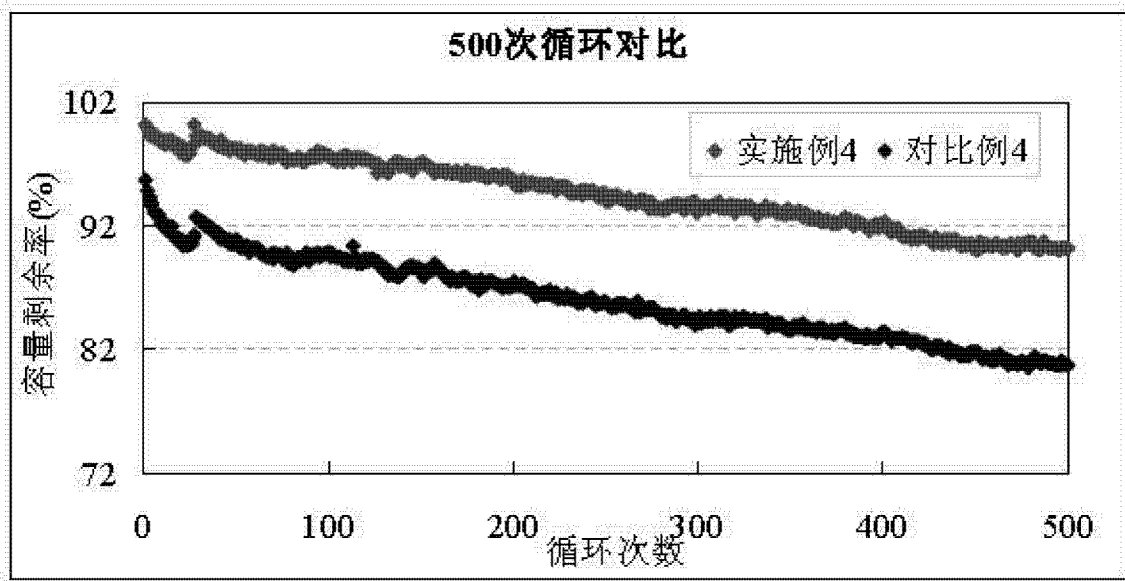


图 5