



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102201563 A

(43) 申请公布日 2011.09.28

(21) 申请号 201010135152.4

(22) 申请日 2010.03.24

(71) 申请人 深圳市比克电池有限公司

地址 518119 广东省深圳市龙岗区葵涌街道
比克工业园

(72) 发明人 任秀斌 黄加军 韦磊

(74) 专利代理机构 深圳鼎合诚知识产权代理有
限公司 44281

代理人 罗瑶

(51) Int. Cl.

H01M 2/36(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

锂离子电池电解液注液方法及制备得到的电
池

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电池电解液注液方
法,所述方法包括采用二次注液方式,第一次注液
后进行预充电,之后再进行第二次注液,所述第一
次注液的电解液 S1 中含有成膜添加剂,所述第二
次注液的电解液 S2 中含有异丙基碳酸酯(PC),且
S1 中不含有 PC。采用本发明的注液方式,能够提
高锂离子电池的高温膨胀性能,减小负极材料的
膨胀,同时能保证电池容量和循环性能不受影响。

1. 一种锂离子电池电解液注液方法,所述方法包括采用二次注液方式,第一次注液后进行预充电,之后再进行第二次注液,其特征在于:所述第一次注液的电解液 S1 中含有成膜添加剂,所述第二次注液的电解液 S2 中含有异丙基碳酸酯 (PC),且 S1 中不含有 PC。

2. 根据权利要求 1 所述的一种锂离子电池电解液注液方法,其特征在于:所述第一次注液的电解液占总注液质量的 60%~90%,第二次注液的电解液占总注液质量的 10%~40%。

3. 根据权利要求 1 所述的一种锂离子电池电解液注液方法,其特征在于:所述成膜添加剂包括亚乙烯碳酸酯 (VC)、亚硫酸丙酯 (PS) 中的至少一种,且所述成膜添加剂在 S1 中的体积百分含量为 0.5~3%,在 S2 中的体积百分含量为 0~3%。

4. 根据权利要求 1~3 任意一项所述的一种锂离子电池电解液注液方法,其特征在于:所述 S1 和 S2 还含有乙烯碳酸酯 (EC)、碳酸二甲酯 (EMC) 及碳酸二乙酯 (DEC),三者的体积比为 EC : EMC : DEC = 1.5~2.5 : 2~3 : 1, S2 中,PC 与 DEC 的体积比为 PC : DEC = 2.5~3.5 : 1。

5. 根据权利要求 4 所述的一种锂离子电池电解液注液方法,其特征在于:所述 S1 和 S2 的溶质包括 0.8~1.2M 的 LiPF_6 。

6. 根据权利要求 4 所述的一种锂离子电池电解液注液方法,其特征在于:所述第一次注液后进行预充电的步骤包括以 0.04~0.06C 的充电电流充电 10~50 分钟,然后以 0.25~0.35C 的充电电流充电 10~60 分钟。

7. 根据权利要求 6 所述的一种锂离子电池电解液注液方法,其特征在于:所述方法还包括,第二次注液后对电池封口,并在常温放置 5 天以上。

8. 根据权利要求 4 所述的一种锂离子电池电解液注液方法,其特征在于:所述锂离子电池的负极材料为石墨。

9. 根据权利要求 1~8 任意一项所述的锂离子电池电解液注液方法制备得到的锂离子电池。

锂离子电池电解液注液方法及制备得到的电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池制造领域,特别是涉及一种锂离子电池电解液的注液方法以及制备得到的锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池在预充电的过程中会产生气体,其成分包括 C_2H_4 、 CO_2 、 CO 等。与此同时,锂离子在负极的嵌入还会导致电池的尺寸发生变化。为了降低预充电过程中尺寸和安全问题,现有的方型锂离子电池的制造的过程中普遍采用二次注液的方式:注液-预充电-补液-封口。这一技术的采用大幅度的提高了电池的安全性能和降低了尺寸改变的幅度。

[0003] 其中在初始的预充电过程中主要是为了形成一层酯酸锂、碳酸锂等构成的固体电解质界面膜(SEI)。SEI膜在电池中起到至关重要的作用:防止电解液与锂离子的共嵌入,提高电池的安全性能。随后的补液过程是为了补充预充电过程中溢出和消耗的电解液。

[0004] 随着电池制造工艺的成熟和客户要求的提高,高温膨胀性能成为一个重要的电池测试指标。解决高温膨胀问题的方法主要有两个方面:电极材料和电解液。Xiangming He(Xiangming He, Jianguo Ren, Li Wang, Weihua Pu, Changyin Jiang, Chunrong Wan. Expansion and shrinkage of the sulfur composite electrode in rechargeable lithium batteries. Journal of Power Sources, Volume 190, Issue 1, 1 May 2009, Pages 154-156)等提出采用含硫复合材料来消除电池的尺寸变化。但是材料的变化相对于电池来说需要考察的参数较多,而电解液的改变可能会相对容易实现。目前普遍采用的高温电解液的溶剂主要是EC、DEC、PC等,而弃用沸点较低的DMC。虽然高温膨胀电解液的高温膨胀会减小一些,但是PC等溶剂会显著影响负极材料,导致石墨粉化,产生一些不可预知的安全隐患。与此同时采用高温电解液还会牺牲电池的容量和循环性能等方面,并且粘度的增大也给电池的注液带来的较大的难度。

发明内容

[0005] 本发明的目的是针对现有技术的不足,提供一种在保证电池容量和循环性能基础上解决电池高温膨胀问题的锂离子电池电解液注液方式。

[0006] 本发明的另一目的在于提供采用上述电解液注液方式制备得到的锂离子电池。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用了以下技术方案:

[0008] 本发明公开了一种锂离子电池电解液注液方法,所述方法包括采用二次注液方式,第一次注液后进行预充电,之后再进行第二次注液,所述第一次注液的电解液S1中含有成膜添加剂,所述第二次注液的电解液S2中含有高低温溶剂异丙基碳酸酯(PC),且S1中不含有PC。

[0009] 优选的,所述第一次注液的电解液占总注液质量的60%~90%,第二次注液的电解液占总注液质量的10%~40%。

[0010] 所述成膜添加剂包括亚乙烯碳酸酯(VC)、亚硫酸丙酯(PS)中的至少一种,且所述

成膜添加剂在 S1 中的体积百分含量为 0.5 ~ 3%，在 S2 中的体积百分含量为 0 ~ 3%。

[0011] 所述 S1 和 S2 还含有乙烯碳酸酯 (EC)、碳酸二甲酯 (EMC) 及碳酸二乙酯 (DEC)，三者的体积比为 EC : EMC : DEC = 1.5 ~ 2.5 : 2 ~ 3 : 1，S2 中，PC 与 DEC 的体积比为 PC : DEC = 2.5 ~ 3.5 : 1。

[0012] 所述 S1 和 S2 的溶质包括 0.8 ~ 1.2M 的 LiPF_6 。

[0013] 在本发明优选的实施方式中，所述第一次注液后进行预充电的步骤包括以 0.04 ~ 0.06C 的充电电流充电 10 ~ 50 分钟，然后以 0.25 ~ 0.35C 的充电电流充电 10 ~ 60 分钟。优选在预充电之前陈化 2 ~ 17 小时，优选 $12 \pm 2\text{h}$ 。所述方法优选还包括，第二次注液后对电池封口，并在常温放置 5 天以上。

[0014] 在本发明具体的实施方式中，所述锂离子电池的负极材料为石墨。

[0015] 本发明进一步公开了根据上述锂离子电池电解液注液方法制备得到的锂离子电池。

[0016] 由于采用了以上技术方案，使本发明具备的有益效果在于：

[0017] 采用本发明的注液方式，能够提高锂离子电池的高温膨胀性能，减小负极材料的膨胀，同时能保证电池容量和循环性能不受影响。

具体实施方式

[0018] 本发明采用分次注入不同电解液的方式，将电解液成膜添加剂、功能添加剂和部分溶剂分开，分批次注入电池中，从而在保证电池容量和循环性能的基础上解决了电池的高温膨胀问题。

[0019] 本发明的方法是采用二次注液的方式，第一次注液的电解液占总注液质量的 60% ~ 90%，优选 70% ~ 80%，第二次注液的电解液占总注液质量的 10% ~ 40%，优选 20% ~ 30%。第一次注液的电解液含有成膜添加剂，如 PS 或 VC 中的一种或两种，优选含有 PS。第一次注液的电解液中，成膜添加剂的体积百分含量为 0.5 ~ 3%，优选为 1 ~ 2%。且第一次注液的电解液中不含 PC。PC 具有优良的耐高温及耐低温性能，因此称为高低温溶剂。该高低温溶剂 PC 包含于第二次注液的电解液中。第二次注液的电解液可含有或不含有成膜添加剂，当含有成膜添加剂时，其体积百分含量应不超过 3%。

[0020] 除此之外，两次注液的电解液还含有的有机溶剂包括通常使用的乙烯碳酸酯 (EC)、碳酸二甲酯 (EMC) 及碳酸二乙酯 (DEC)，三者的体积比为 EC : EMC : DEC = 1.8 ~ 2.4 : 2 ~ 3 : 1，S2 中，PC 与 DEC 的体积比为 PC : DEC = 2.5 ~ 3.5 : 1。电解液的溶质可以选用常规使用的 0.8 ~ 1.2M 的 LiPF_6 。

[0021] 在第一次注液之后，将电池陈化 $12 \pm 2\text{h}$ ，然后进行预充电，以 0.04 ~ 0.06C 优选 0.05C 的充电电流充电 10 ~ 50 分钟优选 30 ~ 50 分钟，然后以 0.25 ~ 0.35C 优选 0.3C 的充电电流充电 10 ~ 60 分钟优选 30 ~ 50 分钟。此后将电池在真空条件下进行第二次注液，最后对电池封口，并在常温放置 5 天以上。

[0022] 本发明的锂离子电池电解液注液方式，对于常用的锂离子电池均适用，特别适用于对体积变化敏感的方形锂离子电池。所适用的锂离子电池中，正极材料可以为常规使用的正极材料，比如 LiCoO_2 、NMC ($\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) 以及它们的混合体系；负极可以为常规使用的石墨材料。

[0023] 下面通过具体实施例对本发明作进一步详细说明。

[0024] 实施例 1：

[0025] S1 溶液：1M LiPF_6 ，EC：EMC：DEC：PS = 36：44：18：2

[0026] S2 溶液：1M LiPF_6 ，EC：EMC：DEC：VC：PC = 23：28：11.5：2.5：35

[0027] 上述比例为体积比。

[0028] 对锂离子电池进行注液，首次注入预先确定的工艺要求所需电解液总质量的 70% 的 S1，然后陈化 12 小时，然后将电池上充电柜，0.05C 预充 45 分钟，0.3C 充电 45 分钟然后电芯真空条件下补液，即注入预先确定的工艺要求所需电解液总质量的 30% 的 S2，最后转入封口工序。

[0029] 正极采用 LiCoO_2 和 NMC ($\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) 混合体系，负极采用石墨，电池型号为 423443，标称容量 700mA·h。测定按本实施例方法制备得到的同批次电池膨胀率及循环保持数据。结果如表 1 和表 2，表 1 中尺寸单位为 mm。

[0030] 表 1 实施例 1 电池的高温膨胀数据

[0031]

电池编号	初始尺寸 mm	60°C 尺寸	常温尺寸	内阻	60°C 膨胀率	常温膨胀率	内阻变化率
1	4.52	5.06	4.74	48.8	12%	5.0%	15.1%
2	4.52	5.16	4.76	47.6	14%	5.3%	13.8%
3	4.6	5.2	4.82	47.9	13%	4.8%	14.0%

[0032] 表 2 实施例 1 电池的循环保持数据

[0033]

电池编号	初始容量 (mAh)	100 次循环	200 次循环	300 次循环	300 次循环保持率
4	741.7	704.3	678.9	663.3	89.43%
5	739.9	700.9	675.8	657.9	88.92%
6	739.6	703.5	682.2	666.2	90.08%

[0034] 通过上面循环数据可以发现电池的循环基本可以满足要求。

[0035] 通过照片可以发现电池没有出现负极极片的粉化现象。

[0036] 对比例：

[0037] S1 溶液：1M LiPF_6 ，EC：EMC：DEC：PS：VC：PC = 31：40：14.5：2：2.5：10

[0038] S2 溶液：同 S1

[0039] 上述比例为体积比。

[0040] 对锂离子电池进行注液,首次注入预先确定的工艺要求所需电解液总质量的 70% 的 S1,然后陈化 12 小时,然后将电池上预充柜,0.05C 预充 45 分钟,0.3C 充电 45 分钟然后电芯真空条件下补液,即注入预先确定的工艺要求所需电解液总质量的 30% 的 S2,最后转入封口工序。

[0041] 正极采用 LiCoO_2 和 NMC ($\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) 混合体系,负极采用石墨,电池型号为 423443,标称容量 $700\text{mA} \cdot \text{h}$ 。测定按本对比例方法制备得到的同批次电池膨胀率及循环保持数据。结果如表 3、表 4。表 3 中尺寸单位为 mm。

[0042] 表 3 对比例电池的高温膨胀数据

[0043]

电池编号	初始尺寸	60℃ 尺寸	常温尺寸	内阻	60℃ 膨胀率	常温膨胀率	内阻变化率
7	4.67	5.80	5.58	49.8	24.2%	19.5%	14.9%
8	4.6	5.62	5.42	48.1	22.1%	17.8%	15.8%
9	4.68	5.72	5.56	48.9	22.2%	18.8%	15.0%

[0044] 表 4 对比例电池的循环保持数据

[0045]

电池编号	初始容量 (mAh)	100 次循环	200 次循环	300 次循环	300 次循环保持率
10	704.8	669.7	650.2	641.9	91.08%
11	700.9	666.7	650.3	635.5	90.67%
12	697.9	665.8	649.1	636.5	91.20%

[0046] 通过照片可以发现电池负极极片出现明显的粉化现象

[0047] 本对比例的电解液 S1 和 S2 中,各溶剂比例与实施例 1 经两次注液后合并的总电解液中各溶剂比例相同。通过上面的数据表明相对于实施例 1 的二次注入不同电解液来说,本对比例电池的高温膨胀率明显变大,而且初始容量明显的降低。这是由于负极的粉化造成的。但是容量保持率还是比较高的。

[0048] 实施例 2:

[0049] S1 溶液:1M LiPF_6 , EC : EMC : DEC : PS = 32 : 49 : 18 : 2

[0050] S2 溶液:1M LiPF_6 , EC : EMC : DEC : VC : PC = 22 : 33.5 : 12 : 2.5 : 31

[0051] 上述比例为体积比。

[0052] 对锂离子电池进行注液,首次注入预先确定的工艺要求所需电解液总质量的 60% 的 S1,然后陈化 12 小时,然后将电池上预充柜,0.05C 预充 45 分钟,0.3C 充电 45 分钟然后电芯真空条件下补液,即注入预先确定的工艺要求所需电解液总质量的 40% 的 S2,最后转

入封口工序。

[0053] 正极采用 LiCoO_2 和 $\text{NMC}(\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2)$ 混合体系, 负极采用石墨, 电池型号为 423443, 标称容量 $700\text{mA} \cdot \text{h}$ 。测定按本实施例方法制备得到的同批次电池膨胀率及循环保持数据。结果如表 5、表 6。表 5 中尺寸单位为 mm。

[0054] 表 5 实施例 2 电池的高温膨胀数据

[0055]

电池编号	初始尺寸	60℃ 尺寸	常温尺寸	内阻	60℃ 膨胀率	常温膨胀率	内阻变化率
13	4.48	5.16	4.74	48.8	15.2%	6.7%	14.1%
14	4.52	5.12	4.76	47.6	13.3%	6.2%	13.8%
15	4.42	5.01	4.82	47.9	13.4%	6.8%	15.0%

[0056] 表 6 实施例 2 电池的循环保持数据

[0057]

电池编号	初始容量	100 次循环	200 次循环	300 次循环	300 次循环保持率
16	723.7	679.1	659.4	651.8	90.06%
17	731.3	688.1	667.3	654.3	89.47%
18	732.4	692.6	665.4	648.8	88.59%

[0058] 通过上面循环数据可以发现电池的循环基本可以满足要求。

[0059] 通过照片可以发现电池没有出现负极极片的粉化现象。

[0060] 实施例 3:

[0061] S1 溶液: 1M LiPF_6 , EC : EMC : DEC : PS = 43 : 37 : 18 : 2

[0062] S2 溶液: 1M LiPF_6 , EC : EMC : DEC : VC : PC = 27 : 23.5 : 11 : 2.5 : 38

[0063] 上述比例为体积比。

[0064] 对锂离子电池进行注液, 首次注入预先确定的工艺要求所需电解液总质量的 80% 的 S1, 然后陈化 12 小时, 然后将电池上预充柜, 0.05C 预充 45 分钟, 0.3C 充电 45 分钟然后电芯真空条件下补液, 即注入预先确定的工艺要求所需电解液总质量的 20% 的 S2, 最后转入封口工序。

[0065] 正极采用 LiCoO_2 和 $\text{NMC}(\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2)$ 混合体系, 负极采用石墨, 电池型号为 423443, 标称容量 $700\text{mA} \cdot \text{h}$ 。测定按本实施例方法制备得到的同批次电池膨胀率及循环保持数据。结果如表 7、表 8。尺寸单位为 mm。

[0066] 表 7 实施例 2 电池的高温膨胀数据

[0067]

电池编号	初始尺寸	60℃尺寸	常温尺寸	内阻	60℃膨胀率	常温膨胀率	内阻变化率
19	4.54	5.02	4.72	48.3	10.6%	4.0%	17.2%
20	4.54	5.14	4.78	49.6	13.2%	5.3%	21.6%
21	4.55	5.26	4.82	49.6	15.6%	5.9%	21.9%

[0068] 表 8 实施例 3 电池的循环保持数据

[0069]

电池编号	初始容量	100 次循环	200 次循环	300 次循环	300 次循环保持率
22	724.7	678.1	659.0	650.8	89.80%
23	732.3	688.5	666.7	653.2	89.20%
24	736.4	690.6	667.4	647.9	87.98%

[0070] 通过上面循环数据可以发现电池的循环基本可以满足要求。

[0071] 通过照片可以发现电池没有出现负极极片的粉化现象。

[0072] 实施例 4：

[0073] S1 溶液：1M LiPF₆, EC : EMC : DEC : PS : VC = 34.5 : 42 : 21 : 2 : 0.5[0074] S2 溶液：1M LiPF₆, EC : EMC : DEC : PC = 23 : 28 : 14 : 35

[0075] 上述比例为体积比。

[0076] 对锂离子电池进行注液,首次注入预先确定的工艺要求所需电解液总质量的 70% 的 S1,然后陈化 12 小时,然后将电池上预充柜,0.05C 预充 45 分钟,0.3C 充电 45 分钟然后电芯真空条件下补液,即注入预先确定的工艺要求所需电解液总质量的 30% 的 S2,最后转入封口工序。

[0077] 正极采用 LiCoO₂,负极采用石墨,电池型号为 423443,标称容量 700mA·h。测定按本实施例方法制备得到的同批次电池膨胀率及循环保持数据。结果如表 9,表 10。

[0078] 表 9 实施例 4 电池的高温膨胀数据

[0079]

电池编号	初始尺寸	60℃尺寸	常温尺寸	内阻	60℃膨胀率	常温膨胀率	内阻变化率
25	4.28	4.64	4.4	45.5	8.4%	2.8%	17.2%
26	4.28	4.7	4.45	45.6	9.8%	4.0%	17.9%

27	4.28	4.62	4.41	46.2	7.9%	3.0%	18.9%
----	------	------	------	------	------	------	-------

[0080] 表 10 实施例 4 电池的循环保持数据

[0081]

电池编号	初始容量	100 次 循环	200 次 循环	300 次 循环	300 次循 环保持率
28	722.5	679.1	659.0	650.8	90.07%
29	719.3	678.5	656.7	649.9	90.35%
30	719.8	680.6	657.4	646.9	89.87%

[0082] 通过上面循环数据可以发现电池的循环基本可以满足要求。

[0083] 通过照片可以发现电池没有出现负极极片的粉化现象。

[0084] 以上内容是结合具体的实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。