



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110233301 A

(43)申请公布日 2019.09.13

(21)申请号 201910632847.4

(22)申请日 2019.07.14

(71)申请人 河南电池研究院有限公司

地址 453000 河南省新乡市华兰大道与牧野大道交叉口东南角

申请人 河南师范大学

(72)发明人 杨书廷 刘红涛 杨娟 董红玉

(74)专利代理机构 北京挺立专利事务所(普通合伙) 11265

代理人 叶树明

(51)Int.Cl.

H01M 10/44(2006.01)

H01M 10/058(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 4/485(2010.01)

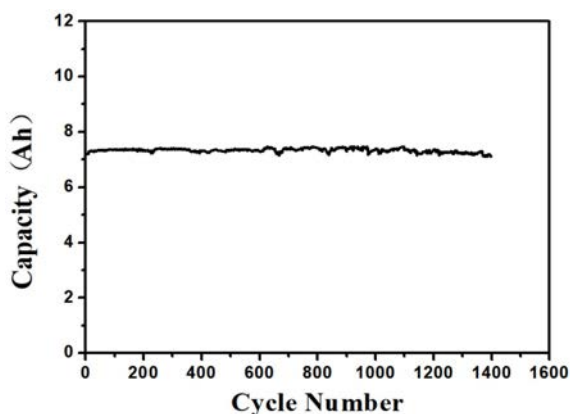
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种钛酸锂电池的制备方法

(57)摘要

本发明公开一种钛酸锂电池的制备方法,包括以下步骤:制作正负极片、制作电芯、注液封口、初次化成,其中,初次化成在30-40℃温度、0.4-0.7Mpa压力下按下以下步骤进行:1)以0.03C-0.04C恒流充电2h;2)以0.05C-0.06C恒流充电2h;3)以0.1C-0.2C恒流充电2h;4)以0.25C-0.33C恒流恒压充电至3V,截止电流为0.05C;然后,电池在30-40℃条件下老化24小时;二次化成;二次化成在30-40℃温度、0.4-0.7Mpa压力下按下以下步骤进行:1)以0.5C-1C恒流放电至1.3V;2)以0.5C-1C恒流恒压充电至2.7V;3)以0.5C-1C恒流放电至1.3V;4)以0.5C-1C充电20min;最后抽气封装,整形。本发明方法制备的钛酸锂电池有效减少了电池在循环使用过程中的气胀,并且大倍率充放电中,可以保持较好的循环特性。



1. 一种钛酸锂电池的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

a) 制作正、负极片:以正极活性物质制作正极极片;以钛酸锂为负极活性物质制作负极极片;

b) 制作电芯:将所述正、负极片烘干裁切后,按照负极、隔膜、正极的顺序制成叠片式电芯,焊接正负极极耳,并将所述电芯装入铝塑膜包装袋;

c) 注液、封口:所述电芯正极、负极、隔膜总体水分控制在200ppm以下时将电解液注入电芯,封口,并在30-40℃的条件下搁置24小时制得电池;

d) 初次化成:将上述制得的电池在30-40℃温度、0.4-0.7Mpa压力下,按以下步骤分步化成:

1) 以0.03C-0.04C恒流充电2h;

2) 以0.05C-0.06C恒流充电2h;

3) 以0.1C-0.2C恒流充电2h;

4) 以0.25C-0.33C恒流恒压充电至3V,截止电流为0.05C;

e) 老化:将上述电池在30-40℃条件下老化24小时;

f) 二次化成:将上述电池在30-40℃温度、0.4-0.7Mpa压力下,按以下步骤进行二次分步化成:

1) 以0.5C-1C恒流放电至1.3V;

2) 以0.5C-1C恒流恒压充电至2.7V;

3) 以0.5C-1C恒流放电至1.3V;

4) 以0.5C-1C充电20min;

g) 抽气封口,整形。

2. 如权利要求1所述的钛酸锂电池的制备方法,其特征在于,所述步骤a)中正极活性物质为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 中的一种。

一种钛酸锂电池的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池的制备方法,尤其涉及一种钛酸锂电池的制备方法。

背景技术

[0002] 目前商用锂离子电池使用的负极是碳材料,包括硬碳、软碳、天然石墨、人造石墨等。而石墨材料与锂的相对电位为0.15V左右,与有机电解液接触后,在首次化成过程中会产生固体电解质膜,从而消耗大量的锂离子。石墨在大倍率充放电过程中,会出现6%-8%的体积膨胀,这使得化成所形成的固体电解质膜破裂,且需要重新形成固体电解质膜,这使得电池容量快速衰减。钛酸锂材料与锂的相对电位在1.55V左右,在有机溶剂中可以不形成固体电解质膜,从而减少锂离子的损耗。钛酸锂材料本身是一种锂与过渡金属钛的的复合氧化物,在充放电过程中,体积变化很小,基本上可以称为零应变材料,因此钛酸锂材料具有很好的循环特性。锂离子在石墨材料的迁移率较小,在大倍率充放电过程中,存在较大的极化现象,会使得电池的充放电容量衰减,同时也会存在析锂,影响电池的安全性。钛酸锂材料是具有三维扩散通道的尖晶石结构,其扩散系数比石墨高很多,可以降低大倍率充放电过程的极化现象。因此钛酸锂材料在大倍率充放电中,能保持较好的循环特性。

[0003] 由于钛酸锂表面的特殊结构,在以钛酸锂为负极材料的电池的制备过程中很容易引入水分,水分分解以及在电解液中的有机溶剂很容易在电极表面发生催化分解反应都会产生气体,使得电池在循环过程中发生气胀,这严重影响了电池的循环性能。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种钛酸锂电池的制备方法,该方法制作的电池有效减少了钛酸锂电池在循环使用过程中的气胀,并且在大倍率充放电中可以保持较好的循环特性。

[0005] 本发明的技术方案如下:一种钛酸锂电池的制备方法,包括以下步骤:

[0006] a) 制作正、负极片:以正极活性物质制作正极极片;以钛酸锂为负极活性物质制作负极极片;

[0007] b) 制作电芯:将所述正、负极片烘干裁切后,按照负极、隔膜、正极的顺序制成叠片式电芯,焊接正负极极耳,并将所述电芯入铝塑膜包装袋;

[0008] c) 注液、封口:所述电芯正极、负极、隔膜总体水分控制在200ppm以下时将电解液注入电芯,封口,并在30-40℃的条件下搁置24小时制得电池;

[0009] d) 初次化成:将上述制得的电池在30-40℃温度、0.4-0.7Mpa压力下,按以下步骤分步化成:

[0010] 1) 以0.03C-0.04C恒流充电2h;

[0011] 2) 以0.05C-0.06C恒流充电2h;

[0012] 3) 以0.1C-0.2C恒流充电2h;

[0013] 4) 以0.25C-0.33C恒流恒压充电至3V,截止电流为0.05C;

[0014] e) 老化:电池在30-40℃条件下老化24小时;

[0015] f) 二次化成: 电池在30-40℃温度、0.4-0.7Mpa压力下, 按以下步骤进行二次分步化成:

[0016] 1) 以0.5C-1C恒流放电至1.3V;

[0017] 2) 以0.5C-1C恒流恒压充电至2.7V;

[0018] 3) 以0.5C-1C恒流放电至1.3V;

[0019] 4) 以0.5C-1C充电20min;

[0020] g) 抽气封口, 整形。

[0021] 优选的, 所述步骤a) 中正极活性物质为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 中的一种。

[0022] 本发明的有益效果:

[0023] 本发明通过控制电池制作过程中的水分, 降低了电池中副反应的发生。并且, 本发明采用两次分步化的方法, 两次化成均在30-40℃温度、0.4-0.7Mpa压力下进行。30-40℃的温度可以模拟电池使用时的温度, 且这样较高的温度又有利于电池中残留水分加速反应, 提前把水分消耗掉。另外, 本发明中, 初次化成采用阶梯递增的小电流充电, 可以最大程度抑制副反应的发生, 使电极上界面膜的生成反应更加缓慢, 从而使界面膜更加稳定和致密, 避免了在后续的充放电时界面膜的破坏和再次生成, 使得电池的循环性能更好。在二次化成时, 通过控制电压进行充电和放电, 使得电池中残留的水份进一步反应和消耗。在两次化成中, 均采用在0.4-0.7Mpa压力下挤压电池, 使得化成中产生的气体更加容易排出来。通过两次高温加压化成后, 再对电池进行抽气封装, 这样使得电池在生产过程中的水尽可能反应消耗完全, 并生成为气体在最后抽气过程中除掉。因此, 本发明的制备方法制得的钛酸锂电池, 有效地减少了在使用过程中的气胀, 具有较好的容量保持率。

附图说明

[0024] 图1为实施例1中的5C充放电循环曲线。

[0025] 图2为实施例2中的5C充放电循环曲线。

[0026] 图3为实施例3中的5C充放电循环曲线。

[0027] 图4为实施例4中的5C充放电循环曲线。

具体实施方式

[0028] 下面结合实施例对本发明做详细说明。在此需要说明的是, 对于这些实施方式的说明用于帮助理解本发明, 但并不构成对本发明的限定。此外, 下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互结合。另外以下仅为本发明的部分实施例, 而不是全部实施例, 基于本发明中的实施例, 本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例, 都属于本发明保护的范围。

[0029] 实施例1

[0030] 一、钛酸锂电池的制备

[0031] 1) 正极制浆: 将1质量份的碳纳米管、2质量份的超导炭黑组成的复合导电剂加入到固含量为8%的偏聚四氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮胶液中, 其中, 所述胶液用量为使偏聚四氟乙烯为2质量份, 搅拌均匀制得浆料。将95质量份的正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 加入到上

述浆料中,并混合均匀,得粘度在6000-7000MPa·S的正极浆料,用200目筛网过滤。

[0032] 2) 负极制浆:

[0033] 将1质量份的碳纳米管、2质量份的超导炭黑组成的复合导电剂加入到固含量为8%的偏聚四氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮胶液中,其中,所述胶液用量为使偏聚四氟乙烯为5质量份,搅拌均匀得浆料。将92质量份的钛酸锂加入到上述浆料中,并混合均匀,得粘度在6000-7000MPa·S的负极浆料,用200目筛网过滤。

[0034] 3) 极片制备:将制备的混合均匀的正、负极浆料分别涂覆在14 μ m涂炭铝箔上,涂炭成分为超导炭黑。按单位面积正极片容量/单位面积负极片容量理论值为107%配备正负极极片,然后进行辊压,正极片压实密度为3.2Kg/m³,负极片压实密度为2.1Kg/m³,分切,冲片。

[0035] 4) 极片烘烤:裁切得到的正负极极片,在真空状态下80℃烘烤24小时,期间每2小时换一次氮气。极片水分控制在200ppm以下。

[0036] 5) 电芯制备:在叠片机上按照负极、隔膜、正极的顺序将上述制得的极片制成叠片式电芯,其中隔膜采用湿法PE隔膜。焊接正负极极耳。将电芯入铝塑膜包装袋。

[0037] 6) 注液、封口:电芯正极、负极、隔膜水分总和控制在200ppm以下时将电解液注入电芯,并将铝塑膜包装袋的气囊封口,然后在40℃的条件下搁置24小时制得电池。其中电解液中溶剂为碳酸乙烯酯和碳酸甲乙酯,两者的质量比为1:1;锂盐为1mol/L的LiPF₆,其中添加剂为碳酸亚乙烯酯,其质量分数为1.5%。

[0038] 7) 初次化成:电池化成采用闭口化成,化成温度为30℃,化成时电池施加压力为0.7MPa,化成按以下步骤:

[0039] 1) 以0.03C恒流充电2h;

[0040] 2) 以0.05C恒流充电2h;

[0041] 3) 以0.1C恒流充电2h;

[0042] 4) 以0.25C恒流恒压充电至3V,截止电流为0.05C。

[0043] 8) 老化:电池在30℃条件下老化24小时。

[0044] 9) 二次化成:化成温度为30℃,化成时电池施加压力为0.6MPa,化成按以下步骤进行:

[0045] 1) 以0.5C恒流放电至1.3V;

[0046] 2) 以0.5C恒流恒压充电至2.7V;

[0047] 3) 以0.5C恒流放电至1.3V;

[0048] 4) 以0.5C充电20min;

[0049] 10) 抽气封装、整形。

[0050] 二、电性能的测试

[0051] 1、取上述制作的电池进行电池倍充性能测试,测试条件和结果见表1。

[0052] 由测试结果可以看出,本实施例制得的钛酸锂电池分别以1C、2C、3C、4C和5C充电,以1C放电,循环1400次容量保持率均大于98.0%,循环性能较好;并且在充放电过程中未发现明显的胀气现象。

[0053] 2、取上述制作的电池进行电池倍放性能测试,测试条件和结果见表2。

[0054] 由测试结果可以看出,本实施例制得的钛酸锂电池以1C充电,分别以1C、2C、3C、4C和5C放电,循环1400次容量保护率均大于95.0%,循环性能较好;并且在充放电过程中未发

现明显的胀气现象。

[0055] 3、取上述制作的电池进行5C充放电性能测试,测试曲线见图1。从图1曲线可以看出,本实施例制得的电池5C循环1400次,放电曲线比较平稳,无明显衰减。并且在测试过程中未发现明显的胀气现象。

[0056] 由此可见,用本实施例中的方法制作的电池,可以有效地减少充放电过程中的气胀,并且具有较好的容量保持率,循环性能好。

[0057] 表1

[0058]

充电倍率	放电倍率	循环1400次容量保持率
1C	1C	100%
2C	1C	100%
3C	1C	99%
4C	1C	98.5%
5C	1C	98.5%

[0059] 表2

[0060]

充电倍率	放电倍率	循环1400次容量保持率
1C	1C	100%
1C	2C	100%
1C	3C	99%
1C	4C	98%
1C	5C	97%

[0061] 实施例2

[0062] 采用和实施例1完全相同的方法制作电芯并且注液、封口,并在30℃的条件下搁置24小时制得电池。然后,将所制电池按以下步骤进行初次化成、老化、二次化成后,抽气封装,整形:

[0063] 初次化成:电池化成采用闭口化成,化成温度为40℃,化成时电池施加压力为0.4MPa,化成按以下步骤:

[0064] 1) 以0.04C恒流充电2h;

[0065] 2) 以0.06C恒流充电2h;

[0066] 3) 以0.2C恒流充电2h;

[0067] 4) 以0.33C恒流恒压充电至3V,截止电流为0.05C。

[0068] 老化:电池在40℃条件下老化24小时。

[0069] 二次化成:化成温度为40℃,化成时电池施加压力为0.7MPa,化成按以下步骤进行:

[0070] 1) 以1C恒流放电至1.3V;

[0071] 2) 以1C恒流恒压充电至2.7V;

[0072] 3) 以1C恒流放电至1.3V;

[0073] 4) 以1C充电20min;

[0074] 电性能测试:

[0075] 1、取本实施例所制作的电池,进行电池倍充性能测试和电池倍放性能测试,测试条件和测试结果见表3。由测试结果可以看出,本实施例制得的钛酸锂电池分别以1C、2C、3C、4C和5C充电,以1C放电,循环1400次容量保持率均大于97.0%,循环性能较好;并且在充放电过程中未发现明显的胀气现象。

[0076] 2、取上述制作的电池进行电池倍放性能测试,测试条件和测试结果见表4。由测试结果可以看出,本实施例制得的钛酸锂电池以1C充电,分别以1C、2C、3C、4C和5C放电,循环1400次容量保持率均大于97%,循环性能较好;并且在充放电过程中未发现明显的胀气现象。

[0077] 3、取本实施例所制作的电池,进行5C充放电性能测试,测试曲线见图2。从图2曲线可以看出,本实施例制得的电池5C循环1400次,放电曲线比较平稳,无明显衰减。并且在测试过程中未发现明显的胀气现象。

[0078] 由此可见,用本实施例中的方法制作的电池,可以有效地减少充放电过程中的气胀,并且具有较好的容量保持率,循环性能好。

[0079] 表3

充电倍率	放电倍率	放电容量与初始容量比值
1C	1C	100%
2C	1C	100%
3C	1C	99%
4C	1C	99%
5C	1C	97.5%

[0081] 表4

充电倍率	放电倍率	放电容量与初始容量比值
1C	1C	100%
1C	2C	100%
1C	3C	98.4%
1C	4C	97%
1C	5C	97%

[0083] 实施例3

[0084] 用 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 做正极材料,其它材料使用和实施例1完全相同,并采用和实施例1完全相同的方法制作钛酸锂电池,然后采用和实施例1完全相同的方法对本实施例制作的电池进行电性能测试,测试条件和测试结果见表5、表6。由测试结果可以看出,本实施例制得的钛酸锂电池分别以1C、2C、3C、4C和5C充电,以1C放电,循环1400次容量保持率均大于97.0%,循环性能较好;并且在充放电过程中未发现明显的胀气现象;本实施例制得的钛

酸锂电池以1C充电,分别以1C、2C、3C、4C和5C放电,循环1400次容量保护率均大于97%,循环性能较好;并且在充放电过程中未发现明显的胀气现象。

[0085] 取本实施例所制作的电池,进行5C充放电性能测试,测试曲线见图3。从图3曲线可以看出,本实施例制得的电池5C循环1400次,放电曲线比较平稳,无明显衰减。并且在测试过程中未发现明显的胀气现象。

[0086] 由此可见,用本实施例中的方法制作的电池,可以有效地减少充放电过程中的气胀,并且具有较好的容量保持率,循环性能好。

[0087] 表5

充电倍率	放电倍率	放电容量与初始容量比值
1C	1C	100%
2C	1C	100%
3C	1C	99.8%
4C	1C	99.5%
5C	1C	97.5%

[0089] 表6

充电倍率	放电倍率	放电容量与初始容量比值
1C	1C	100%
1C	2C	100%
1C	3C	98.6%
1C	4C	98.5%
1C	5C	97.3%

[0091] 实施例4

[0092] 用 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 做正极材料,其它材料使用和实施例2完全相同,并采用和实施例2完全相同的方法制作钛酸锂电池,然后采用和实施例2完全相同的方法对本实施例制作的电池进行电性能测试,测试条件和测试结果见表7、表8。由测试结果可以看出,本实施例制得的钛酸锂电池分别以1C、2C、3C、4C和5C充电,以1C放电,循环1400次容量保持率均大于98.0%,循环性能较好;并且在充放电过程中未发现明显的胀气现象;本实施例制得的钛酸锂电池以1C充电,分别以1C、2C、3C、4C和5C放电,循环1400次容量保护率仍大于97%,循环性能较好;并且在充放电过程中未发现明显的胀气现象。

[0093] 本实施例所制作的电池,进行5C充放电性能测试,测试曲线见图4。从图4曲线可以看出,本实施例制得的电池5C循环1400次,放电曲线比较平稳,无明显衰减。并且在测试过程中未发现明显的胀气现象。

[0094] 由此可见,用本实施例中的方法制作的电池,可以有效地减少充放电过程中的气胀,并且具有较好的容量保持率,循环性能好。

[0095] 表7

充电倍率	放电倍率	放电容量与初始容量比值
1C	1C	100%
2C	1C	100%
3C	1C	98.8%
4C	1C	99.0%
5C	1C	98.5%

[0097] 表8

充电倍率	放电倍率	放电容量与初始容量比值
1C	1C	100%
1C	2C	99.7%
1C	3C	98.6%
1C	4C	97.8%
1C	5C	97.6%

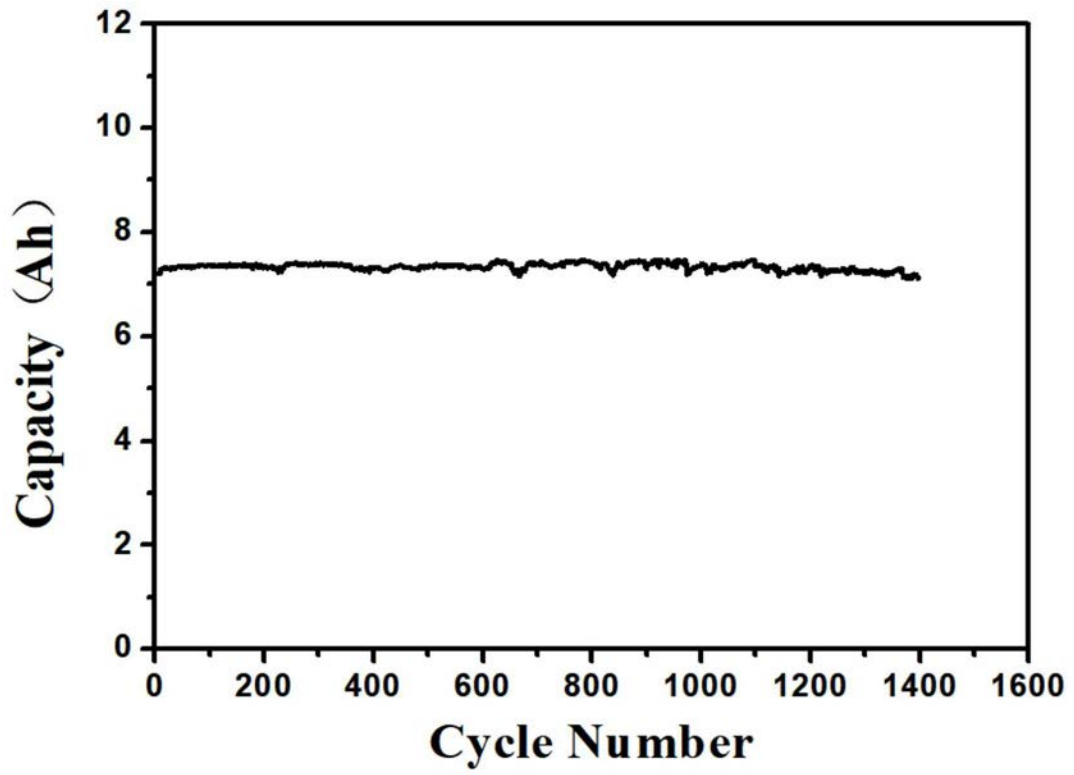


图1

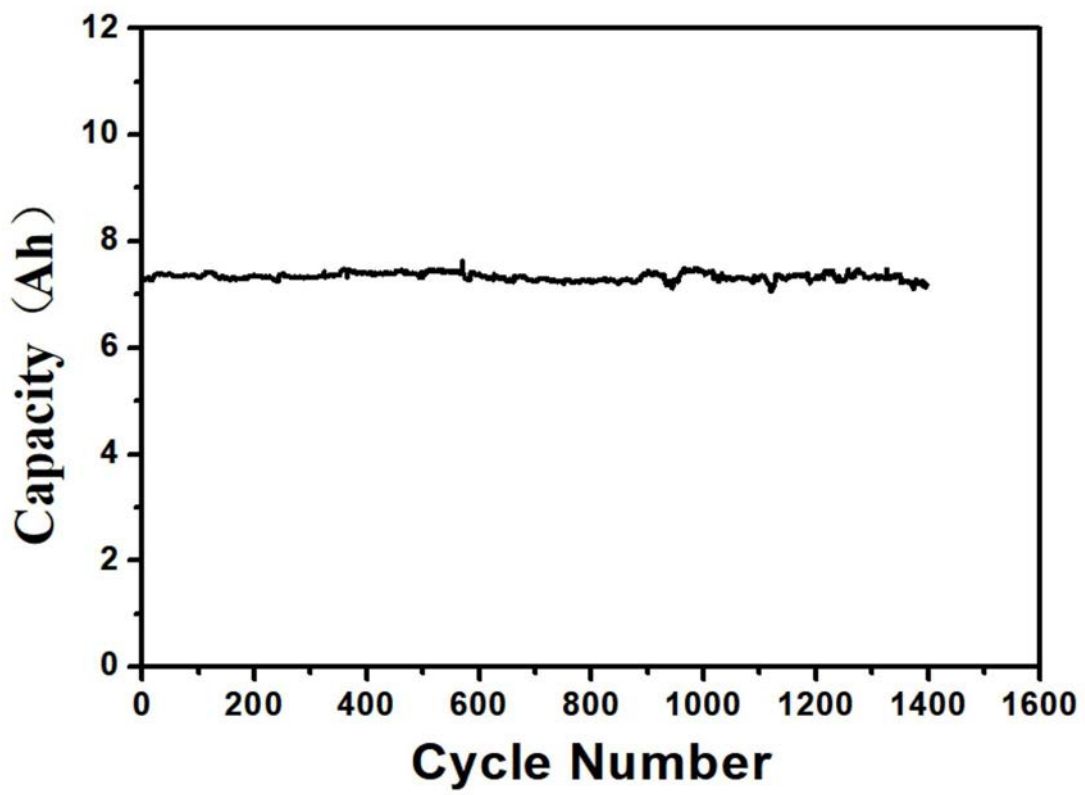


图2

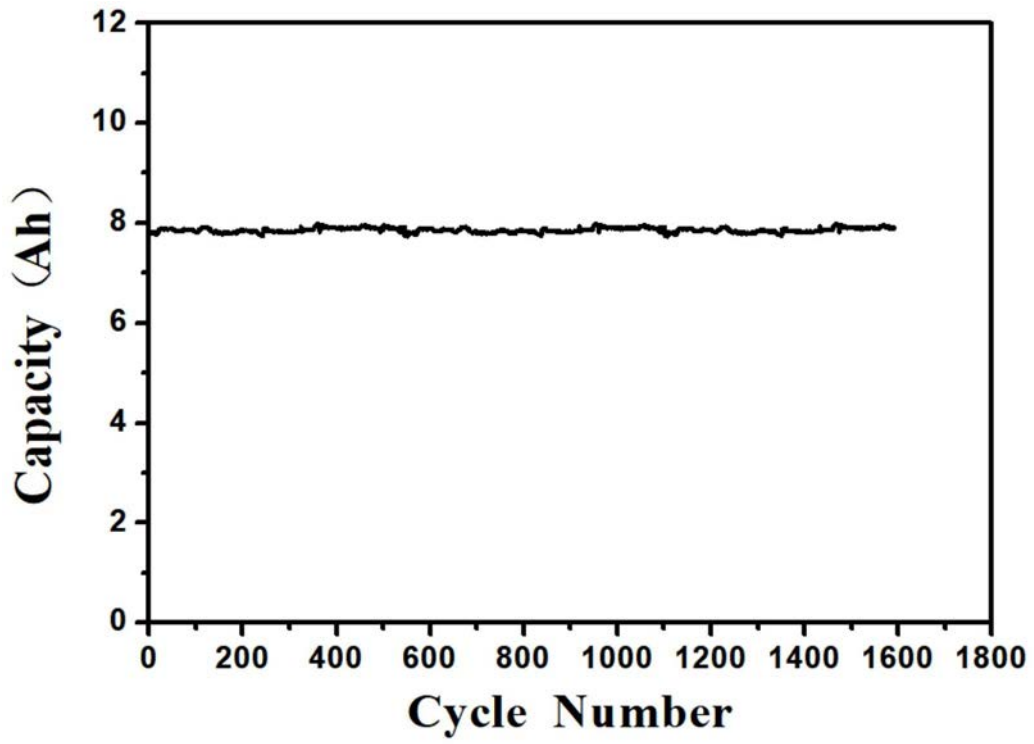


图3

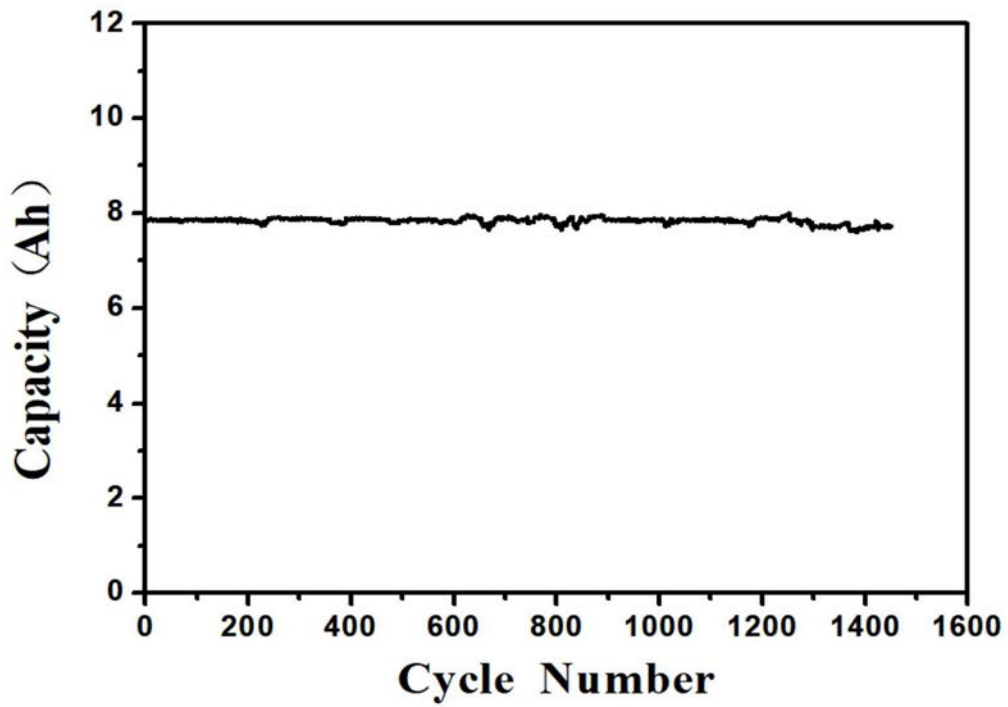


图4