

锂离子电池硅基负极预锂化方法及预锂化负极的使用方法

技术领域

本发明涉及高能量密度锂离子电池制造技术领域，尤其涉及一种锂离子电池硅基负极预锂化方法及预锂化负极的使用方法。

背景技术

锂离子电池是目前技术最为成熟的能量存储及转化器件，自上世纪 90 年代日本的索尼公司实现商业化开始，在手机、电脑以及相机等 3C 产品得到了广泛的应用。时至今日，锂离子电池已经覆盖了我们生活中移动储能的方方面面，除了便携设备外，也作为电动汽车及多种大型机械的“心脏”得到了广泛的应用。此外，随着通讯技术的快速发展，近年来在 5G 通讯基站、数据中心储能设备、智慧家电、无人机等多种物联网终端也得到了广泛的应用，这进一步扩大了锂离子电池的市场，促进了锂离子电池技术的快速发展。但是目前锂离子电池的能量密度及充电倍率遇到了技术瓶颈，难以满足动力电池对能量密度和续航里程的更高要求，因此，如何提升锂电池的体积能量密度和质量能量密度以及充放电效率已成为高性能锂离子电池的重点突破方向。

对于高容量锂离子电池体系的研究，含硅负极的电池具有高的能量密度，但是其容量衰减较常规石墨负极电池快。含硅负极材料的容量衰减有着很多的影响因素，硅粒子的持续膨胀粉化及新鲜电极-电解液界面的形成，使得负极表面持续 SEI 膜的形成消耗了大量的活性锂，造成了负极的极化。面对出现的上述这些问题，研究者们提出了从硅材料结构设计、电解液添加剂及正极材料的匹配等改进方案，一定程度上提升了全电池体系的稳定性，一定程度尚抑制了电池容量衰减的问题；但是，这仍旧难以解决首次充放电以及后续循环中因 SEI 膜持续不断形成而造成的活性锂的损失这个核心问题。所以针对基于硅基材料的补锂技术是一项极为必要的工作，对新型的硅基全电池的实际应用有着较大的指导意义。

发明内容

本发明的目的是提供一种锂离子电池硅基负极预锂化方法及预锂化负极的使用方法，通过对锂离子电池负极预锂化的方法，改善锂离子电池首次效率低的问题，提升电池的电化学性能。

本发明的锂离子电池硅基负极预锂化方法包括以下步骤：

- (1) 将干燥后的负极极片置于氩气气氛的手套箱内；所述的负极极片的材料为石墨负极、纳米硅负极或氧化亚硅负极；所述的负极极片为圆形，直径为 12~18mm；
- (2) 将电路板、电阻、导线和开关组成预锂化外接电路装置；将预锂化外接电路装置置

说明书

于上述手套箱内；所述的预锂化外接电路装置的电阻为固定阻值电阻或可变电阻；

(3) 在氩气气氛的手套箱内，用锂片与负极极片做对电极制作成扣式半电池；所述的锂片为圆形，其直径为 12~18 mm，厚度为 0.2~0.5mm；

(4) 将扣式半电池接入到预锂化外接电路装置中，形成短路进行预锂化，短路保持时间 $\leq 40\text{min}$ ，完成预锂化，使负极极片形成预锂化负极。

上述的步骤 (1) 中，所述的负极极片的厚度为 100~200 μm 。

上述的步骤 (2) 中，所述的外接电阻的阻值为 1~100 Ω 。

上述的步骤 (3) 中，所述的锂片的材质为纯度 $\geq 99.99\%$ 的金属锂。

上述的步骤 (4) 中，预锂化完成后，将扣式半电池从预锂化外接电路装置上拆除，然后将预锂化负极从扣式半电池上拆除，获得预锂化负极。

本发明的预锂化负极的使用方法为：

(1) 在氩气气氛的手套箱内，将预锂化负极与正极极片组装成锂电池；

(2) 将组装完成的锂电池静置 $\leq 3\text{h}$ 。

上述的使用方法中，所述的正极极片为磷酸铁锂材料、钴酸锂材料、锰酸锂材料或镍酸锂材料；所述的正极极片的厚度为 100~200 μm ；所述的正极极片为圆形，直径为 12~18mm。

上述的使用方法中，所述的正极极片的比容量为 100~300 mAh/g。

与现有技术相比，本发明的方法通过预锂化过程，使获得的负极组成的锂电池具有首次效率高、倍率性能和安全性能好、使用寿命长及容量密度高等的优点。

本发明的原理是，在正负极短路过程中，会在负极材料表面形成 SEI 膜，再将预锂化后的负极材料从半电池中取出，与正极材料组装成全电池，静置，由此得到的锂电池正极脱出的锂不会消耗形成 SEI 膜，从而减小了不可逆容量，提高了电池的首次效率及容量。

附图说明

图 1 为本发明的锂离子电池硅基负极预锂化方法电路图；图中，①为灵敏电流表，②为定值电阻或者滑动变阻器，③为电路开关，④为预锂化装置；

图 2 为本发明实施例 1~2 和对比例 1 的比容量-电压曲线图；图中，■为实施例 1，●为实施例 2，▲为对比例 1；

图 3 为本发明实施例 1~2 和对比例 1~2 的比容量-电压曲线图；图中，■为实施例 1，●为实施例 2，▲为对比例 1，◆为对比例 2；

图 4 为本发明实施例 1~2 和对比例 1、3 的比容量-电压曲线图；图中，■为实施例 1，●为实施例 2，▲为对比例 1，◆为对比例 3。

具体实施方式

下面将结合实施例对本申请的实施方案进行详细描述，下列实施例仅用于说明本申请，而不应视为限制本申请的范围。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

为了进一步理解本发明，下面结合实施例对本发明提供的锂离子电池负极预锂化的方法与锂离子电池的制备方法进行详细说明，本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

实施例 1

将干燥后的负极极片置于氩气气氛的手套箱内；所述的负极极片的材料为氧化亚硅负极；所述的负极极片为圆形，直径为 12mm；所述的负极极片的厚度为 100 μ m；

将电路板、电阻、导线和开关组成预锂化外接电路装置，结果如图 2 所示；将预锂化外接电路装置置于上述手套箱内；所述的预锂化外接电路装置的电阻为固定阻值电阻；所述的外接电阻的阻值为 50 Ω ；

在氩气气氛的手套箱内，用锂片与负极极片做对电极制作成扣式半电池；所述的锂片为圆形，其直径为 12mm，厚度为 0.2mm；所述的锂片的材质为纯度 $\geq 99.99\%$ 的金属锂；

将扣式半电池接入到预锂化外接电路装置中，形成短路进行预锂化，短路保持时间 20min，完成预锂化，使负极极片形成预锂化负极；

其中，预锂化完成后，将扣式半电池从预锂化外接电路装置上拆除，然后将预锂化负极从扣式半电池上拆除，获得预锂化负极；

本发明的预锂化负极的使用方法为：

在氩气气氛的手套箱内，将预锂化负极与正极极片组装成锂电池；

将组装完成的锂电池静置 60min；

其中，所述的正极极片为磷酸铁锂材料，组装成 2025 扣式锂电池；所述的正极极片的厚度为 100 μ m；所述的正极极片为圆形，直径为 12mm；正极极片的比容量为 157mAh/g；

检测结果如图 3、4、5 所示。

实施例 2

方法同实施例 1，不同点在于：

(1) 所述的外接电阻的阻值为 100 Ω ；

(2) 短路保持时间 40 min；

(3) 正极极片的比容量为 160mAh/g；

检测结果如图 3、4、5 所示。

实施例 3

方法同实施例 1，不同点在于：

(1) 所述的负极极片的材料为石墨负极；所述的负极极片为圆形，直径为 14mm；所述的负极极片的厚度为 140 μ m；

(2) 所述的预锂化外接电路装置的电阻为固定阻值电阻；所述的外接电阻的阻值为 60 Ω ；

(3) 所述的锂片为圆形，其直径为 14mm，厚度为 0.3mm；

(4) 短路保持时间 25min，完成预锂化；

使用方法同实施例 1，不同点在于：

(1) 将组装完成的锂电池静置 120min；

(2) 所述的正极极片为钴酸锂材料；所述的正极极片的厚度为 140 μ m；所述的正极极片为圆形，直径为 14mm；正极极片的比容量为 176mAh/g。

实施例 4

方法同实施例 1，不同点在于：

(1) 所述的负极极片的材料为纳米硅负极；所述的负极极片为圆形，直径为 16mm；所述的负极极片的厚度为 180 μ m；

(2) ；所述预锂化外接电路装置的电阻为固定阻值电阻；所述的外接电阻的阻值为 80 Ω ；

(3) 所述的锂片为圆形，其直径为 15 mm，厚度为 0.4mm；

(4) 短路保持时间 30min，完成预锂化；

使用方法同实施例 1，不同点在于：

(1) 将组装完成的锂电池静置 150min；

(2) 所述的正极极片为锰酸锂材料；所述的正极极片的厚度为 180 μ m；所述的正极极片为圆形，直径为 16mm；正极极片的比容量为 118mAh/g。

实施例 5

方法同实施例 1，不同点在于：

(1) 所述的负极极片的材料为纳米硅负极；所述的负极极片为圆形，直径为 18mm；所述的负极极片的厚度为 200 μ m；

(2) 所述的预锂化外接电路装置的电阻为固定阻值电阻；所述的外接电阻的阻值为 70 Ω ；

(3) 所述的锂片为圆形，其直径为 18 mm，厚度为 0.5mm；

(4) 短路保持时间 35min，完成预锂化；

使用方法同实施例 1，不同点在于：

(1) 将组装完成的锂电池静置 180min；

(2) 所述的正极极片为镍酸锂材料；所述的正极极片的厚度为 200 μ m；所述的正极极片为圆形，直径为 18mm；正极极片的比容量为 275mAh/g。

对比例 1

采用未预锂化的氧化亚硅负极极片制备 2025 的扣式电池并进行测试。

对比例 2

与实施例 1 区别在于，采用 150 Ω 定制电阻。

对比例 3

与实施例 1 区别在于，制作成的半电池接入到预锂化外接电路装置中静置（短路时间）60min。

对对比例 1~3 和实施例 1~2 的评价：

1、对比实例 1~2 与对比例 1~2 得到的扣式电池的库伦效率，通过图 1 可知，经过负极预锂化的扣式电池相对于未经过负极预锂化的扣式电池所得到的电池的首次库伦效率明显提高，因此证明本发明所述的方法可明显提高锂离子电池的首次库伦效率；

2、对比实例 1~2 与对比例 1~2 得到的扣式电池的库伦效率，通过图 2 可知，在实例 1~2 中外界电阻为 50 Ω 和 100 Ω 的情况下，预锂化效果明显，而对比例 2 的预锂化效果与未经过负极预锂化的对比例 1 的首次库伦效率相似，说明在外接电路自放电的过程中，由于外接电阻阻值过大，造成自放电电流过小，预锂化未能实现，因此选用 1~100 Ω 的外接电阻预锂化效果明显；

3、对比实例 1~2 与对比例 1~3 得到的扣式电池的库伦效率，通过图 3 可知，在实例 1~2 中外界电阻为 50 Ω 和 100 Ω 的情况下，预锂化效果明显，而对比例 3 的预锂化效果与未经过负极预锂化的对比例 1 以及经过负极预锂化的实例 1~2 的首次库伦效率过高，其首次放电比容量远低于未经过负极预锂化的对比例 1 所制得的扣式电池的放电比容量，进而造成过预锂化，由此说明通过本发明采用的预锂化时间可有效的提高库伦效率，而过长的预锂化时间，则会造成过预锂化，对锂离子电池造成负面影响；

表一 实施例 1~2 与对比例 1 的首次充放电比容量以及首次库伦效率：

100mA/g 下首 次放电比容量 /(mAh/g)	100mA/g 下首 次充电比容量 /(mAh/g)	首次库伦效率
----------------------------------	----------------------------------	--------

说明书

实例 1	1995	1475	76%
实例 2	1876	1734	96%
对比例 1	2307	1541	66%

；

表一 实施例 1~2 与对比例 1~2 的首次充放电比容量以及首次库伦效率。

	100mA/g 下首次放电比容量 /(mAh/g)	100mA/g 下首次充电比容量 /(mAh/g)	首次库伦效率
实例 1	1995	1475	76%
实例 2	1876	1734	96%
对比例 1	2307	1541	66%
对比例 2	2167	1435	66%

；

表一 实施例 1~2 与对比例 1 和 3 的首次充放电比容量以及首次库伦效率：

	100mA/g 下首次放电比容量 /(mAh/g)	100mA/g 下首次充电比容量 /(mAh/g)	首次库伦效率
实例 1	1995	1475	76%
实例 2	1876	1734	96%
对比例 1	2307	1541	66%
对比例 3	239	2333	976%

；

综上，上述实施例可有效的提高锂离子电池的首次库伦效率，提高锂离子电池的能量密度。

说明书

以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以对本发明进行若干改进和修饰，这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

对所公开的实施例的上述说明，使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的，本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下，在其它实施例中实现。因此，本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例，而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。