

如何压缩锂离子电池化成时间

浸润、化成和老化是锂离子电池生产过程中的重要环节，为了制备性能良好的锂离子电池，通常我们需要3-7天完成锂离子电池的浸润和化成，同时为了剔除漏电流过大的锂离子电池，在完成化成后还需要进行2周左右的老化，这一过程构成了锂离子电池生产过程中相当数量的成本，同时还需要占据25%的场地。

为了在保证锂离子电池良好性能的同时，尽量降低锂离子电池的成本，近日，美国橡树岭国家实验室的David L. Wood

III（第一作者，通讯作者）对锂离子电池在浸润、化成和老化过程中面临的技术问题和解决方法进行了总结和分析。

在锂离子电池化成过程中，高反应活性的正、负极活性物质会与电解液溶剂、添加剂和锂盐等发生反应，在正负极活性物质的表面形成一层惰性层，从而达到阻止正负极活性物质与电解液之间进一步反应的目的，提升锂离子电池的循环性能。因此正负极表面，特别是负极表面的界面膜的质量对于锂离子电池的性能具有至关重要的影响，为了形成性能更好的界面膜通常需要从两个方面进行着手：

1) 浸润

为了在电极表面形成均匀、致密的SEI膜首先需要保证电解液与活性物质充分接触，提升电解液的浸润效果可以通过提升浸润温度的方式来实现。将浸润温度提高到40-60°C可以有效降低电解液与活性物质的接触角，促进电解液进入到电极的内部的微孔之中。在工业生产中，为了保证大尺寸锂离子电池的浸润效果，通常会设计多步的浸润工艺，保证良好的浸润效果。同时为了减少浸润过程中的铜箔腐蚀现象，通常还会在注液后对电池进行预充电，以降低负极的电势，减少负极铜箔溶解的风险。

2) 化成

化成的过程实际上是对锂离子电池首次充电的过程，为了保证在负极表面形成均匀、致密的SEI膜，通常化成过程会采用非常小的电流对电池进行充电，以降低界面膜的成膜速度，从而使得形成的界面膜更加致密。

在完成了浸润和化成后，为了将漏电流较大的电池剔除，通常还需要对电池进行1-2周的老化筛选。在电池刚刚化成结束时锂离子电池内部的漏电流通常在20-50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

，在经过几个小时的稳定后漏电流会下降到2-5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

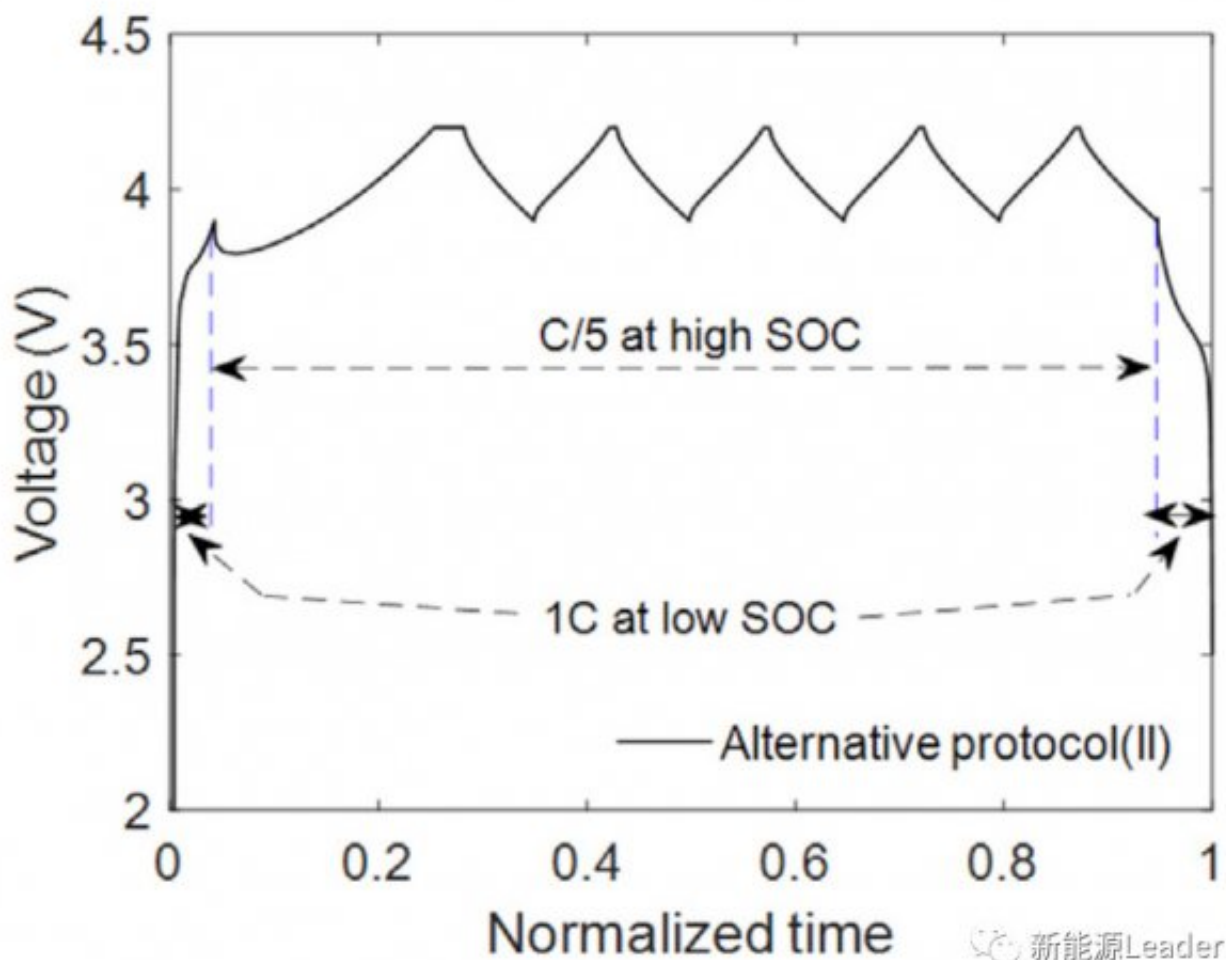
，在经过数周后最终电池内部的漏电流会下降到1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

以下。但是部分锂离子电池因为制造缺陷和电解液杂质等因素导致漏电流会持续较高，一旦进入组合之中会造成单体电池之间的电压偏差过大，影响电池组的性能，为了保成成组电池的一致性，需要通过筛选将这部分电池进行剔除。

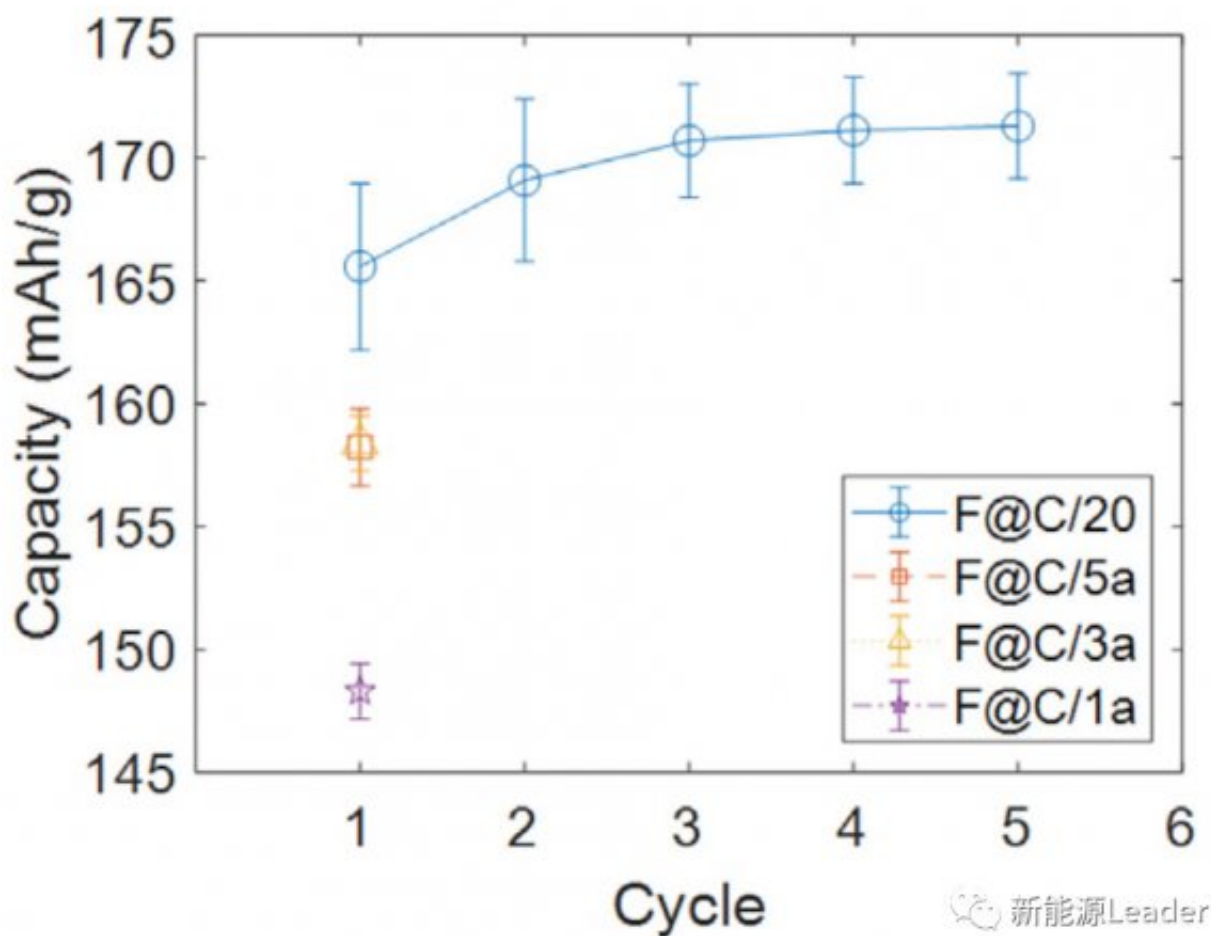
上述的浸润、化成和老化过程由于时间较慢，占用设备、场地较多，因此成为锂离子电池成本的重要组成部分，为了降低锂离子电池成本，需要提升效率，进而缩短浸润、化成和老化所需要的时间。

追溯到1990s年代，锂离子电池在诞生的初期，浸润过程通常需要进行数天，随后以0.05C/0.05C的倍率对锂离子电池进行充放电，这一方面严重制约了锂离子电池的生产效率，同时也增加了锂离子电池的生产成本。尽管近年来锂离子电池技术得到了较大的提升，但是一个典型的锂离子电池浸润和化成通常会包含室温下6-24h的第一步浸润，然后是0.1C-0.2C倍率下的1-2个循环，然后室温下12-24h的浸润，然后以0.2C-0.5C倍率循环1-2次，最后在40-60°C下再次浸润12-24h。

为了压缩化成时间，降低生产成本，美国橡树岭国家实验室在1.5Ah的NCM/石墨软包锂离子电池上设计了一种快速化成的制度（如下图所示），在这一制度下首先以较大的电流（1C）将锂离子电池充电到3.9V，然后以C/5倍率在3.9-4.2V的范围内对锂离子电池进行充放电循环，最后将电池放电到3.0V，相比于以0.05C倍率进行3次循环，该制度下电池的化成时间仅需要14h，化成速度提高8.5倍。这一化成制度的设计思路主要是将负极在较低电势范围内时，充电电流尽量尽可能的小，以使负极形成更为致密和稳定的SEI膜。



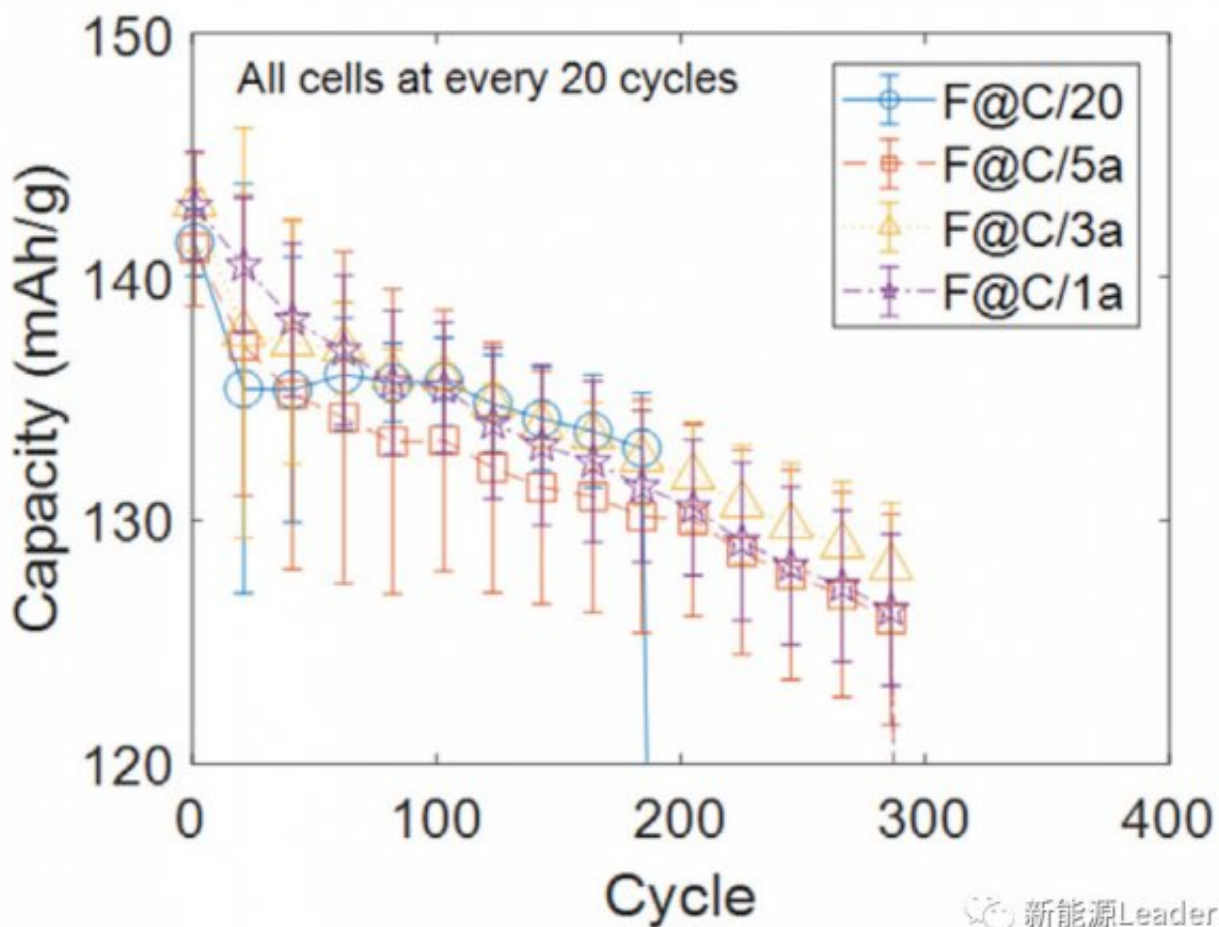
上述的制度虽然大幅压缩了化成时间，但是却导致电池的容量发挥有所降低，以上述的制度的电池为例，化成后电池正极的容量发挥为146mAh/g，而采用0.05C倍率化成的电池的正极材料容量发挥则达到了168mAh/g，因此快速化成制度使得电池的容量降低了13%，而如果我们把上述制度中低电压范围内快速充电的电流降低到0.2C或0.33C，则电池正极的比容量会比0.05C化成下降12mAh/g（7%）。造成这一结果的主要因素来自于快速化成下SEI膜结构的改变，研究表明在快速充电的过程中负极表面形成的SEI膜是点状、非连续状态的，而在较低电流密度下形成的SEI膜则是连续的、均匀的SEI膜，有利于提升负极的稳定性。



新能源Leader

虽然不同的化成电流会导致不同的化成容量发挥，但是在循环过程中我们发现这些电池之间没有明显的差距，在1 C/1C倍率下循环的几种电池的容量发挥和循环稳定性几乎相同，表明不同电流下化成的电池，最终负极表面都形成了稳定的SEI膜。因此作者认为采用上述的分段式快速化成制度能够在化成过程中部分的形成SEI膜，然后在锂离子电池使用的前几次循环中最终完成稳定SEI膜的构建，从而在大幅压缩化成时间、降低成本的同时还能够获得相近的循环寿命。

近年来一些先进技术的发展，例如原子层沉积技术（ALD），使得进一步的压缩浸润和化成时间成为可能，橡树岭国家实验室的研究表明通过在正负极材料表面增加原子层沉积层能够将化成时间进一步压缩到10h以内，甚至我们可以直接采用原子层沉积技术直接在正负极表明生成SEI膜，取代传统意义上的SEI膜，从而进一步减少化成所需要的时间。



新能源Leader

锂离子电池的浸润、化成和老化时锂离子电池生产过程中耗时最长，占用场地、设备最多的过程，因此是锂离子电池生产过程中成本较高的环节。David L. Wood III的研究表明通过负极高电势阶段采用较大电流，在较低电势下采用较小电流进行化成，可以有效的压缩化成时间，该方法在化成阶段能够部分的形成SEI膜，在锂离子电池使用过程中最终完成SEI膜的构建，对最终锂离子电池的循环性能没有显著的影响。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/151620.html>