

化成工艺对锂离子电池影响简介

周勇胜 2023.12.27.

一、化成定义与目的

二、化成工艺及其影响

三、化成工艺优化方向

四、总结



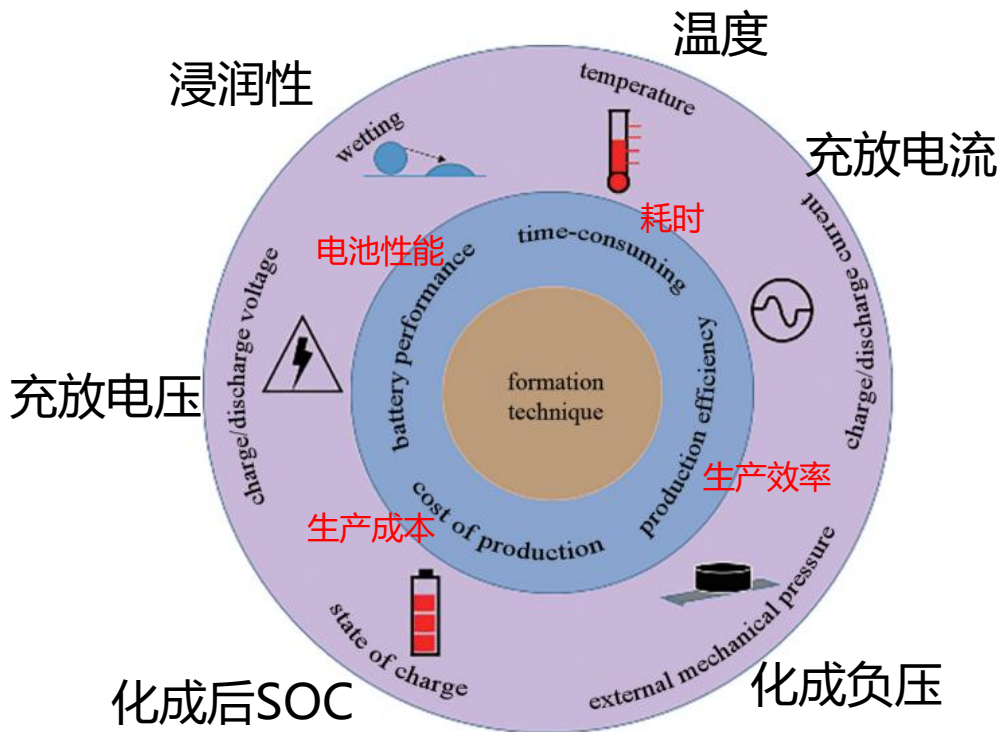
一、化成定义与目的



什么是化成：

锂电池化成是锂电池注液后对电池的**首次充电**过程。

该过程可以激活电池中的活性物质，使锂电池活化。同时，锂盐与电解液发生副反应，在锂电池的负极侧生成固态电解质界面（SEI）膜，该层膜可阻止副反应进一步的发生，从而减少锂电池中活性锂的损失。SEI的好坏对锂电池的循环寿命、初始容量损失、倍率性能等有着很大影响。



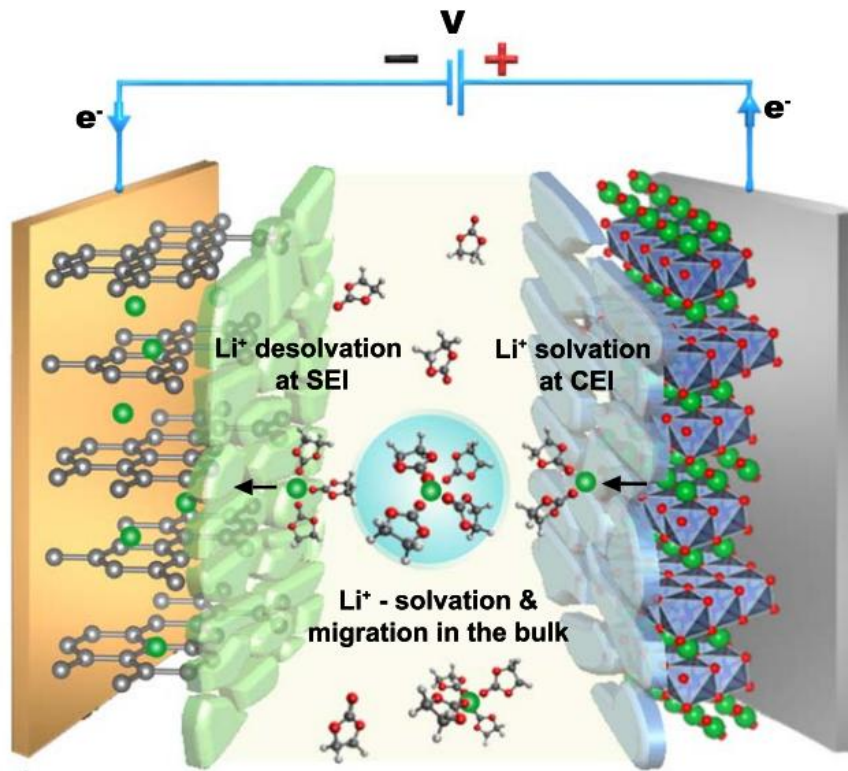
一、化成目的



SEI膜:

在首次充放电时, 电解液在负极(石墨)表面发生还原反应, 产生大量的有机或无机产物, 沉积在负极表面, 形成一层致密的钝化膜, 即SEI膜。

一般认为低温低电流有利于形成相较稳定致密无机组分多的SEI膜, 但其膜阻抗更大。一方面, SEI膜的形成消耗了部分锂离子, 使得首次充放电不可逆容量增加; 另一方面, SEI膜具有有机溶剂不溶性, 在有机电解质溶液中能稳定存在, 并且溶剂分子不能通过该层钝化膜, 从而能有效防止溶剂分子的共嵌入, 大大提高了电极的循环性能和使用寿命。



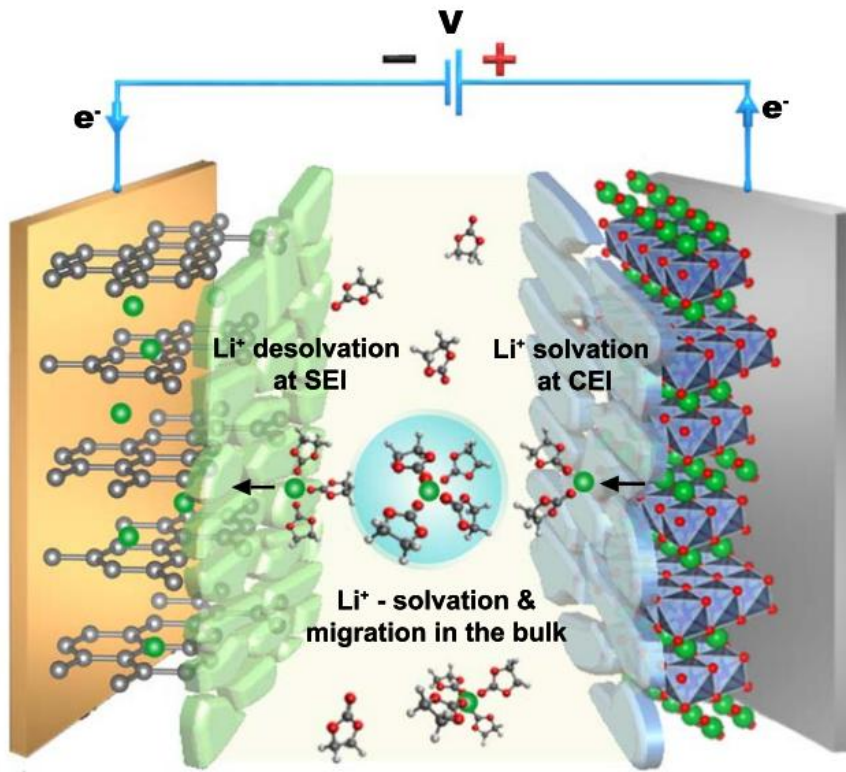
一、化成目的



CEI膜:

CEI膜的成分主要是由正极材料和电解液中的化学物质反应生成的。这些化学物质可以包括锂盐、溶剂中的溶解物和氧气等。在电池工作过程中，正极材料与电解液发生一系列的化学反应，从而形成CEI膜。

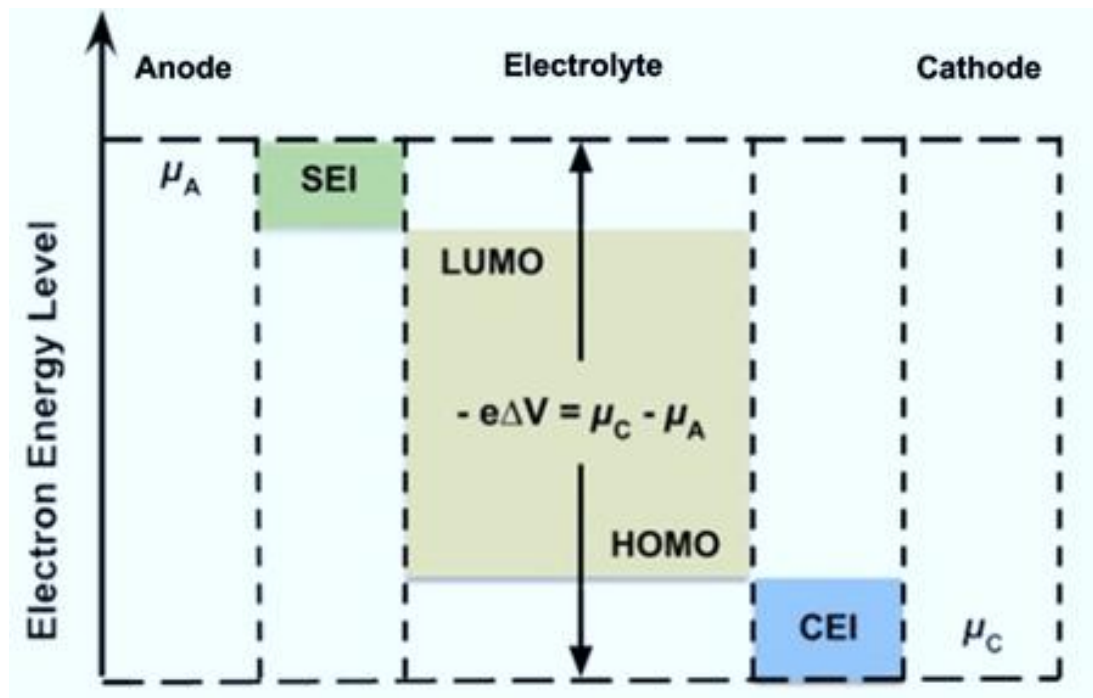
CEI膜需要高电压下稳定，不像SEI膜均匀分布在负极材料，因为大多数正极材料的工作电压($<4.2\text{ V}$)与电解质HOMO能级电压($\sim 4.0\text{ V}$)相近，CEI膜分布不连续。CEI膜不仅和电解液相关，还涉及正极材料的氧化分解，相转换，因此CEI膜界面从何开始从何结束难以界定。



一、化成目的



SEI膜CEI膜形成:



最低未占分子轨道(LUMO)能级低于负极处费米能级(EF)，电解质溶液将接受来自负极处电子，引发还原反应，并被还原。

如果电解质溶液的最高已占据分子轨道(HOMO)能级高于正极处费米能级，则电解质溶液会失去电子，触发氧化反应，而被氧化。

视频: <https://b23.tv/BheQ3a6> 9:19-11:50

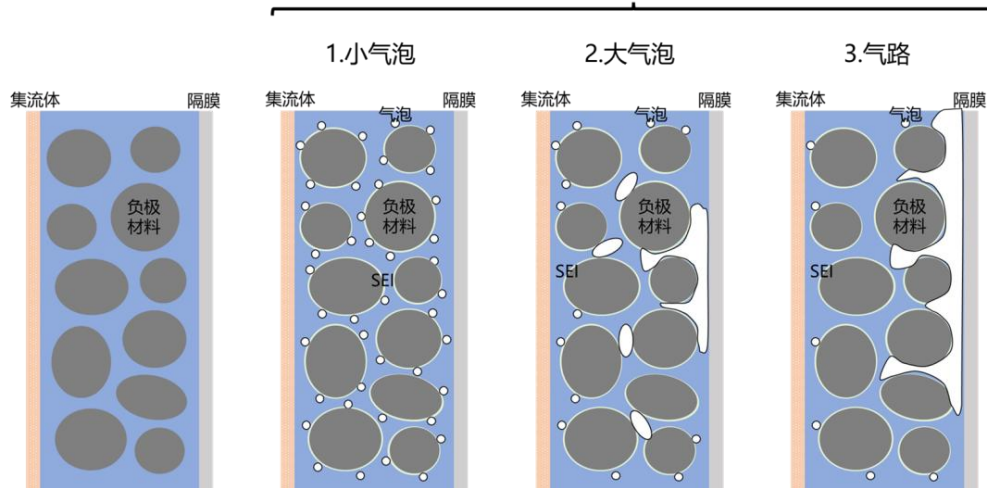
二、化成工艺及其影响



化成过程中电芯变化:

注液后; 化成前

化成中



第一阶段:

产生的气体首先以微小气泡形式附着在负极颗粒表面;

第二阶段:

随着化成的进行产生气体量逐渐增多, 微小气泡不断长大, 开始互相接触和合并长大;

第三阶段:

气泡持续长大, 较大的气泡依靠内部压力冲开隔膜与极片的间隙, 逐渐在二者间隙处聚集, 并向压力较低的极片边缘扩展; 当气泡扩展至边缘与大气连通, 便形成了稳定的气体溢出通道 (气路), 此后气体沿着这些通道不断溢出至壳体外。

二、化成工艺及其影响



: 化成工艺参数

化成工艺参数

```
graph TD; A[化成工艺参数] --> B[电流]; A --> C[电压]; B --- D[电流密度大，晶核形成速度快，会导致SEI膜的结构疏松，且在负极表面附着不牢固。相反，低电流密度下，晶核形成速度慢，则SEI膜的结构更加致密。但是，结构疏松的SEI膜可以浸润更多的电解液，从而使大电流密度下形成的SEI膜的离子导电率大于在低电流密度下形成的SEI膜。]; C --- E[随着充电的进行，电池内部电压升高，同时伴随着气体产生。一旦产气速率高于注液孔的排气速率，气体就会在电池内部的隔膜间聚集，导致隔膜与负极表面接触不均匀，从而影响锂离子在负极表面的嵌入过程，使得电化学反应过程中锂离子在负极表面不均匀分布，造成金属锂或锂的化合物在负极表面沉积。适当降低化成电压可以提高电池的首次充放电效率，降低电池内阻，改善电池循环性能。在实际生产中，降低化成电压还可以减少化成时间，节约电力成本、提高生产效率。];
```

电流

电流密度大，晶核形成速度快，会导致SEI膜的结构疏松，且在负极表面附着不牢固。相反，低电流密度下，晶核形成速度慢，则SEI膜的结构更加致密。但是，结构疏松的SEI膜可以浸润更多的电解液，从而使大电流密度下形成的SEI膜的离子导电率大于在低电流密度下形成的SEI膜。

电压

随着充电的进行，电池内部电压升高，同时伴随着气体产生。一旦产气速率高于注液孔的排气速率，气体就会在电池内部的隔膜间聚集，导致隔膜与负极表面接触不均匀，从而影响锂离子在负极表面的嵌入过程，使得电化学反应过程中锂离子在负极表面不均匀分布，造成金属锂或锂的化合物在负极表面沉积。

适当降低化成电压可以提高电池的首次充放电效率，降低电池内阻，改善电池循环性能。在实际生产中，降低化成电压还可以减少化成时间，节约电力成本、提高生产效率。

二、化成工艺及其影响



: 化成工艺参数

化成工艺参数

温度

温度一方面影响生成 SEI 膜生成速率及组成；另一方面，高温下SEI膜的部分组分会发生分解，造成SEI膜破裂，会进一步消耗锂来生成新的SEI膜。

压力

化成过程中会产生气体，如果气体没有及时排除，则会增加锂离子传输距离，阻抗增大，造成电池充电容量降低。若充电中间加上合适的滚压压力，则可以帮助消除气体，不仅能提高电池化成容量，而且电池的倍率和循环性能也明显提高。

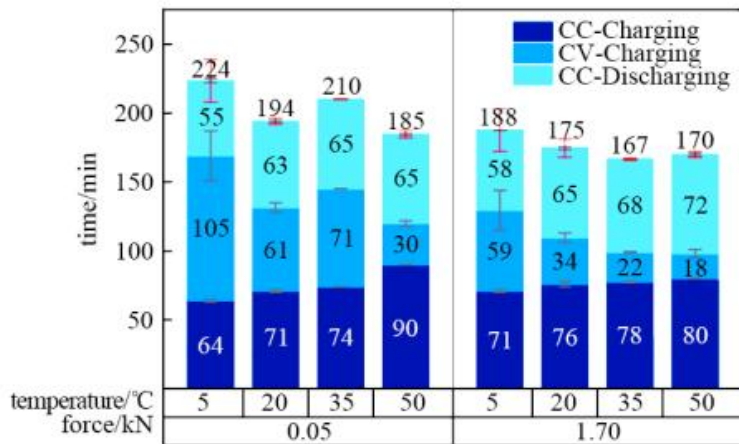


图2 热负载和机械负载对化成循环整个周期的影响^[38]

二、化成工艺及其影响



: 化成工艺参数

化成工艺参数

负压化成

化成产气可以及时排除，保证界面稳定一致，简化了后续的抽气工艺，缺点是对设备气密性要求较高，设备复杂且成本高，会有电解液损失，对环境相对湿度要求高。

开口化成

注液口始终开放状态，使化成产气可以部分排除。化成产气可部分被排除，从一定方面保证了界面的一致性，设备较简单，成本较低。但是抽气工艺相比负压化成较复杂，静置较长，对环境相对湿度要求高。

闭口化成

化成过程中，电芯注液嘴处始终处于密封状态，设备简单，成本低，对环境湿度没有要求。但是实际操作来看抽气工艺复杂，静置时间长，电芯壳体存在塑性变形风险。

三、化成工艺优化方向



平衡：

容量

循环

自放电

一致性

化成效果



化成成本

材料

时间

设备

场地

三、化成工艺优化方向



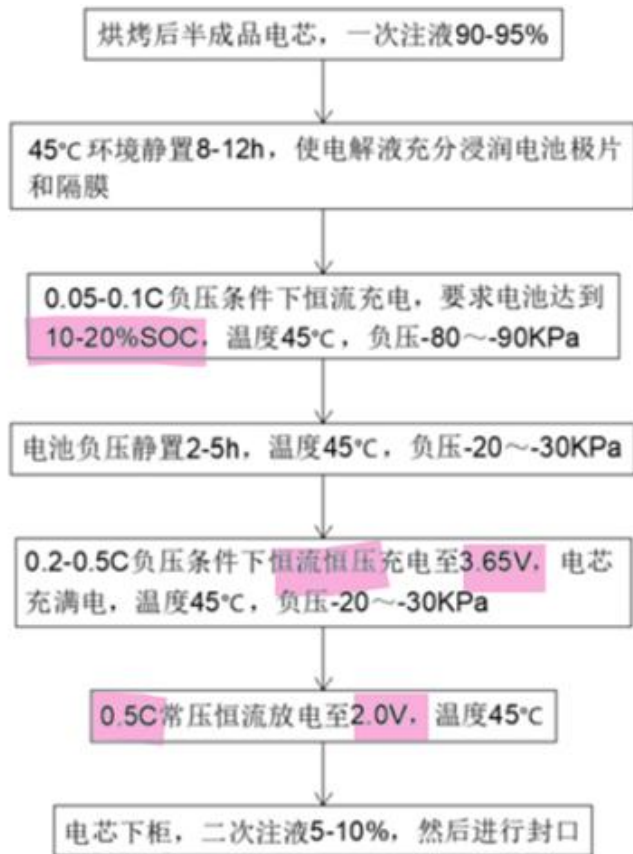
案例1：集成化成、老化、分容

(54) 发明名称

一种锂离子电池化成方法

(57) 摘要

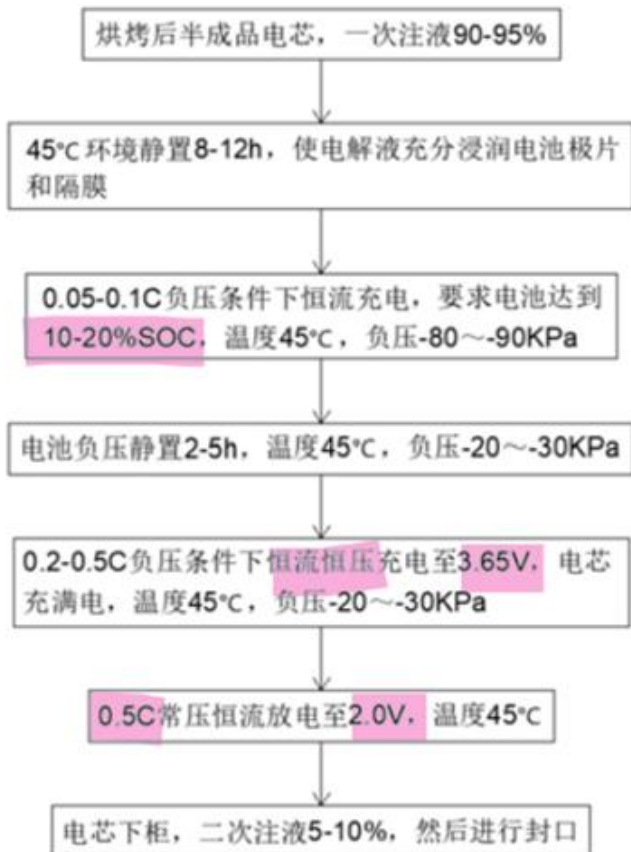
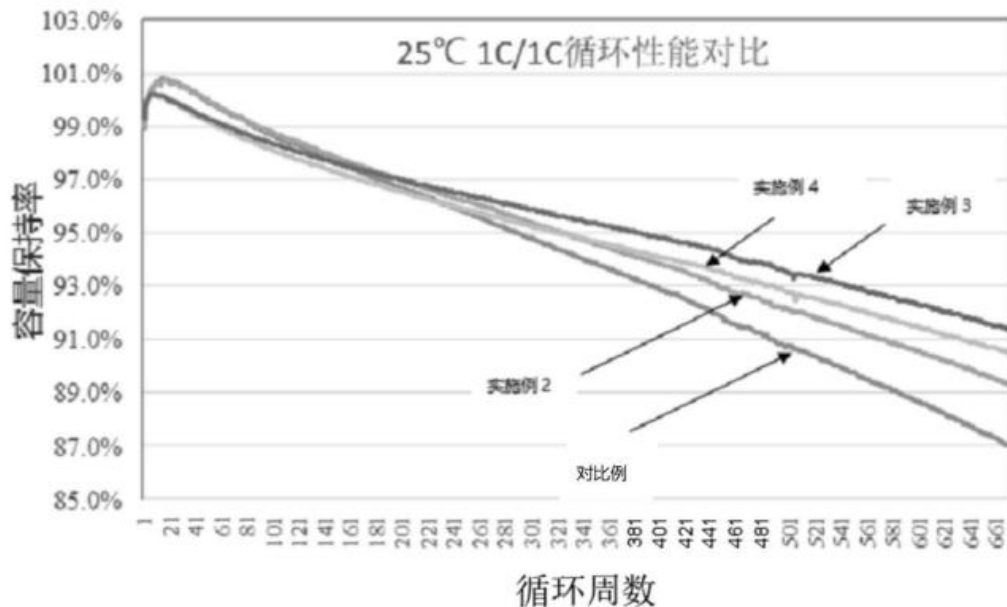
本发明公开了一种锂离子电池化成方法,涉及电池方法技术领域,是基于现有的锂离子电池化成工艺周期长、设备利用率低及投入面积大的问题提出的。本发明通过优化工艺参数将电池化成、老化以及分容三个工序集成于一个工序完成,这样大大缩短了电芯制程时间、提高设备利用率,减小厂房投入面积;在缩短电芯制程时间方面,优化之前电芯化成、老化和分容三个工序需要30h,而优化后则缩短为15h左右,时间减小50%;在设备利用率方面,优化前为化成和分容分开工序进行,而优化后化成分容一体进行,设备投入可减少30%,从而提高了设备利用率;在减少厂房设计投入方面,优化后由化成直接到二次注液,老化、分容车间取消。



三、化成工艺优化方向



案例1：集成化成、老化、分容



三、化成工艺优化方向



案例2：恒压化成

(54) 发明名称

一种锂电池的恒压化成工艺

(57) 摘要

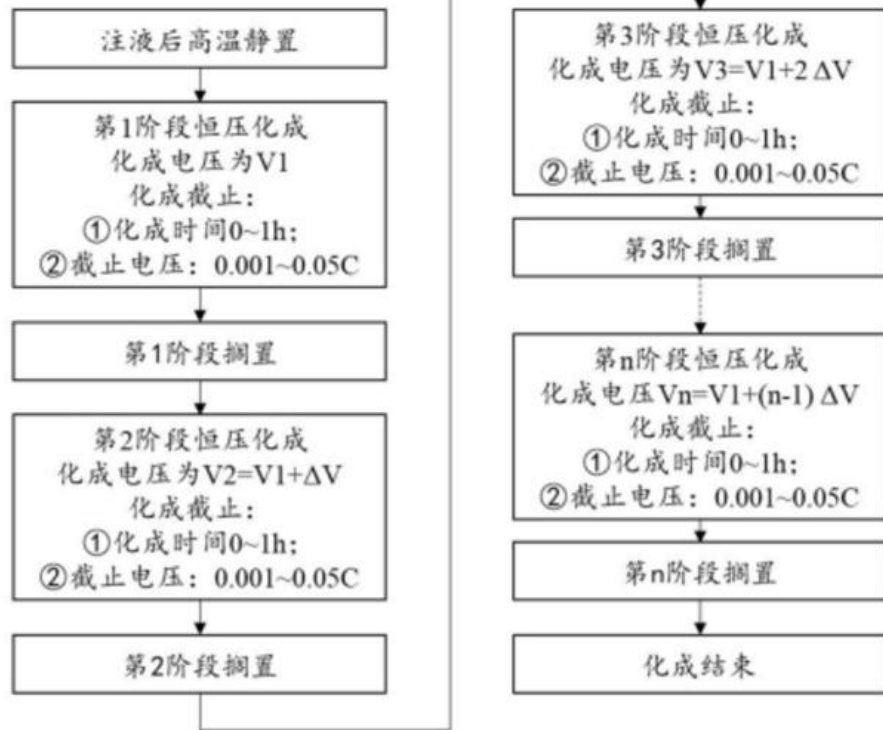
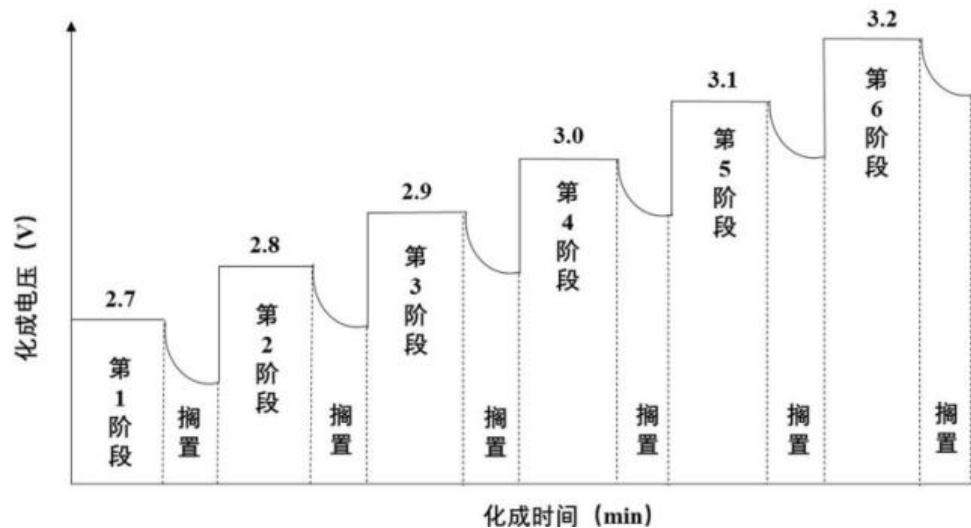
本发明提供了一种锂电池的恒压化成工艺，所述恒压化成工艺包括以下步骤：将锂电池静置后进行 n 个恒压化成阶段，每个恒压化成阶段包括恒压化成和搁置，每个相邻恒压化成阶段中恒压化成电压的差值为 ΔV ，其中， $n \geq 4$ ，本发明所述恒压化成工艺耗时短，化成效率高，**阶梯恒压化成可有效抑制化成产气，降低电池内阻，有效降低化成不可逆容量损失，提高电池能量密度、倍率性能和循环稳定性。**



三、化成工艺优化方向



案例2：恒压化成



三、化成工艺优化方向



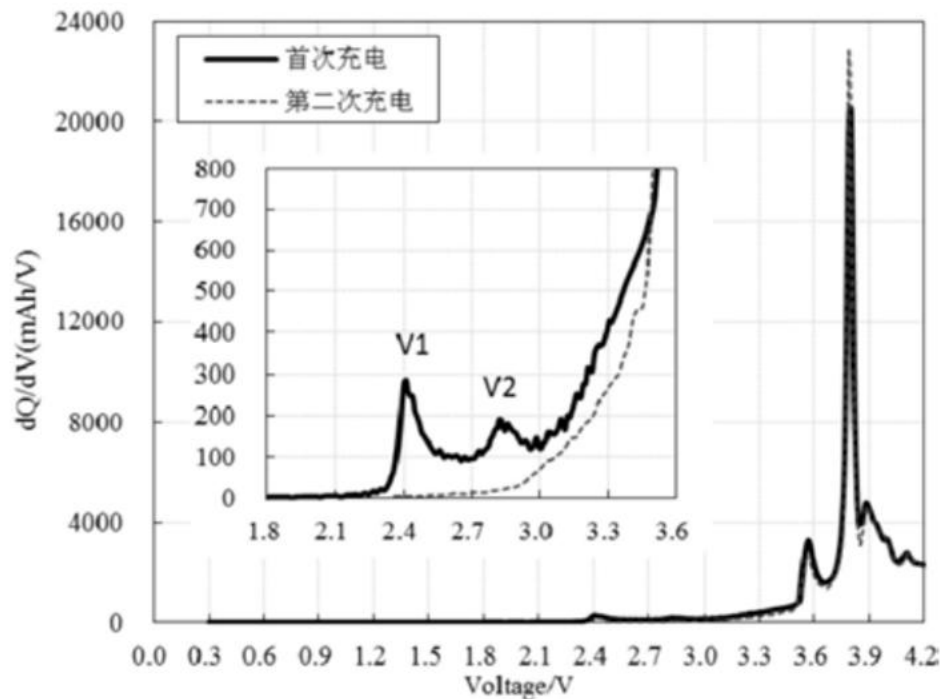
案例3：区间电位化成

(54)发明名称

一种可优化SEI膜性能的锂离子电池化成方法

(57)摘要

本发明涉及一种可优化SEI膜性能的锂离子电池化成方法,该方法首先取样本电池进行成膜电位的测定,然后在所有成膜电位处,设定正弦交变电流进行周期性的充放电,并反复多次,在不发生成膜的电位区间则可选择以较大电流进行充电。本发明可以对锂离子电池进行有针对性的化成工艺的设计,同时由于在不发生成膜的电位区间采取大电流充电,因此在提高电池整体性能的同时可节约化成时间,缩短电池制作周期。



三、化成工艺优化方向



案例3：区间电位化成

[0026] 本实施例中，待化成电池为圆柱形18650电池， $1C=2500\text{mA}$ ，正极为镍钴锰酸锂三元材料，负极为石墨，电解液为DMC/EMC/EC-LiPF₆，成膜添加剂有FEC和VC。

[0027] 第一步，首先对待化成电池进行小电流充放电测试，将所得的电池充放电数据以容量微分法进行分析，得到添加剂FEC和VC发生反应的成膜电位，计作V1，V2。

[0028] 本实施例中，优选采用的充放电电流为 $0.05C$ ，即 125mA ，设定充放电流程为： 125mA 恒流充电至 4.2V ，休眠 10min ， 125mA 恒流放电至 2.0V ，休眠 10min ， 125mA 恒流充电至 4.2V 。

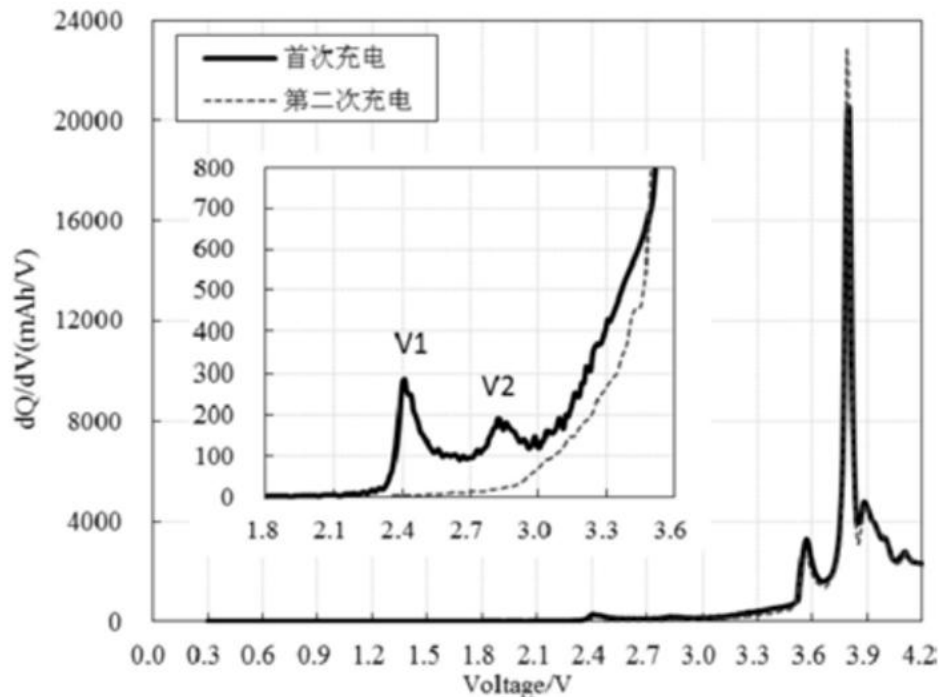
[0029] 以容量微分法对第一步获得的充放电数据进行分析，如图1，其中V1为添加剂FEC的成膜电位；V2为添加剂VC的成膜电位。通过对比电池在首次充电以及再次充电过程中的脱嵌锂峰位，即可得到添加剂FEC和VC发生反应的成膜电位V1=2.4V，V2=2.8V。

[0030] 第二步，以 125mA 电流将待化成电池充电至V1=2.4V，然后施加正弦交变电流（频率为 2mHz ，最大振幅 1000mA ），并反复3次，则电池在 $2.4\pm 0.08\text{V}$ 的电压范围内充放电，从而使添加剂FEC在 2.4V 电位下充分反应成膜；

[0031] 以较大电流 $0.2C=500\text{mA}$ 对电池继续充电至V2=2.8V，然后施加正弦交变电流（频率为 2mHz ，最大振幅 1000mA ），并反复5次，则电池在 $2.8\pm 0.08\text{V}$ 的电压范围内充放电，从而使添加剂VC在 2.8V 电位下充分反应成膜；

[0032] 继续以较大电流 $0.5C=1250\text{mA}$ 恒流充电至 4.2V ，恒压充电至 50mA ，完成电池的首次化成。

[0033] 第三步，以常规方法进行电池的老化及后处理，即可得到SEI膜性能优化后的成品电池。



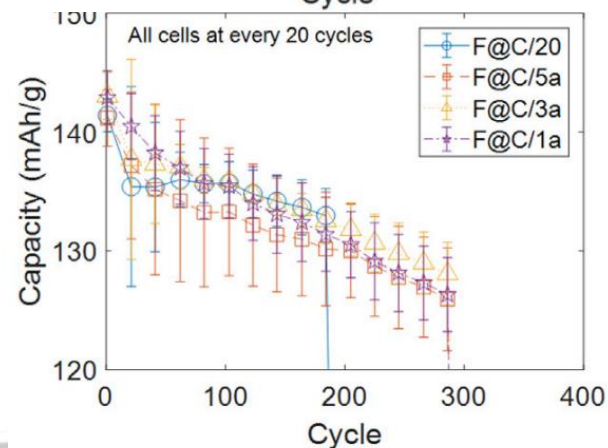
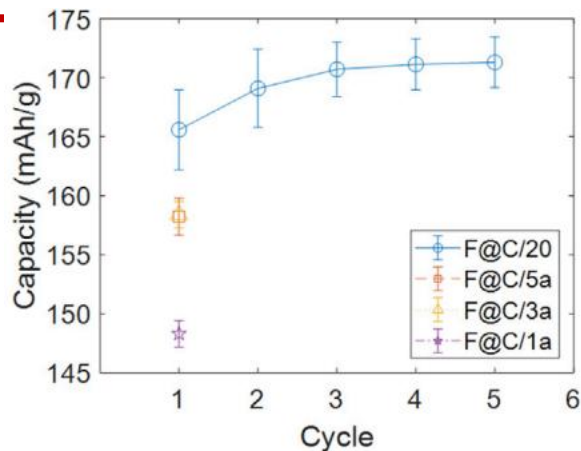
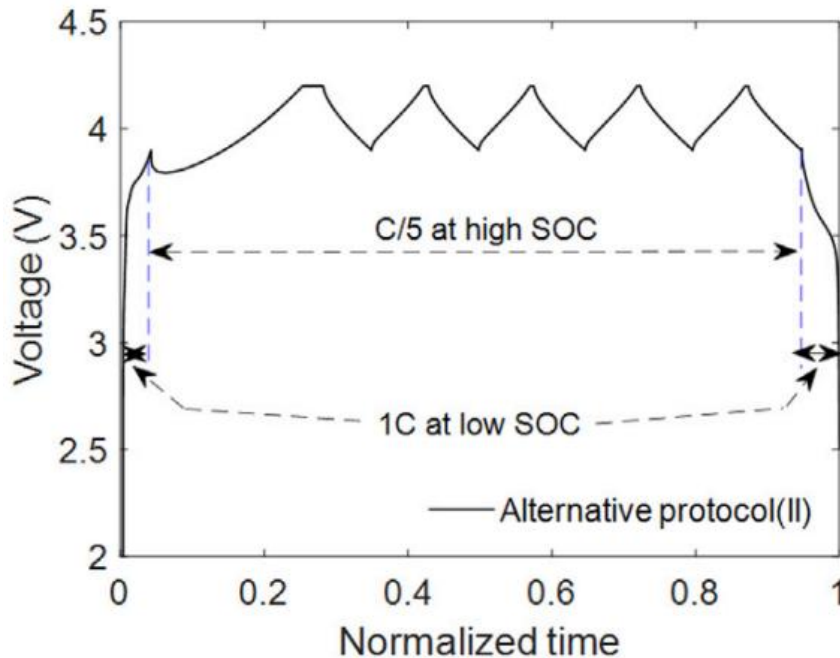
三、化成工艺优化方向



案例3：区间电位化成

低SOC大电流
高SOC小电流

快速化成，损失容量但循环趋势差异不大



三、化成工艺优化方向



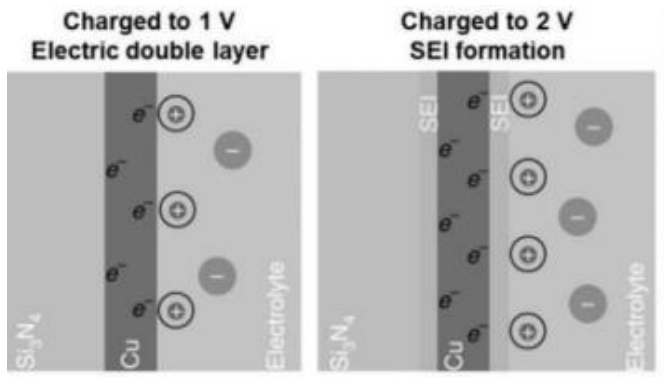
：材料层面

材料改性

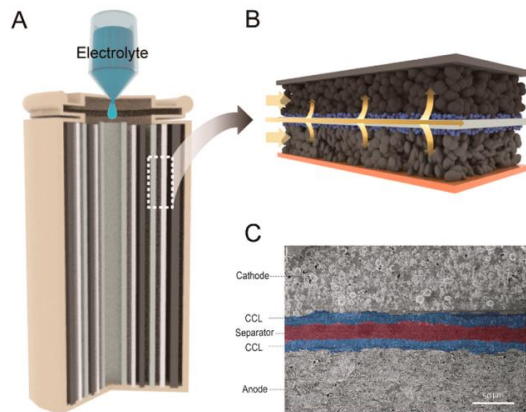
主材

隔膜

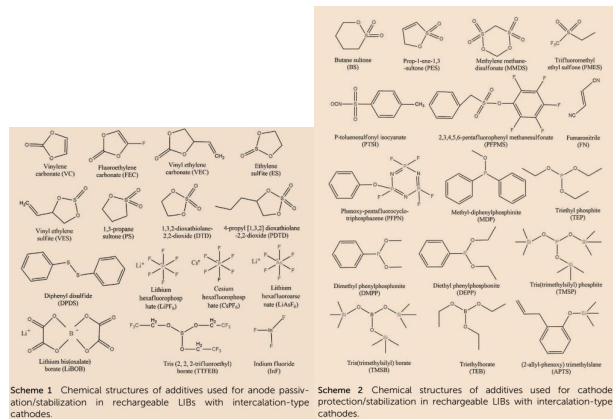
电解液



人工SEI膜



涂覆陶瓷



正极/负极成膜添加剂



Thank You



Shenzhen Center Power Tech. Co.,Ltd.

