



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113036070 A

(43) 申请公布日 2021.06.25

(21) 申请号 202110235795.4

H01M 10/052 (2010.01)

(22) 申请日 2021.03.03

H01M 10/42 (2006.01)

(71) 申请人 昆山宝创新能源科技有限公司

地址 215300 江苏省苏州市昆山市昆山开  
发区蓬溪中路1号

(72) 发明人 赵育松 邱昭政 李文龙 梁世硕

(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务  
所(特殊普通合伙) 11463

代理人 唐菲

(51) Int. Cl.

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

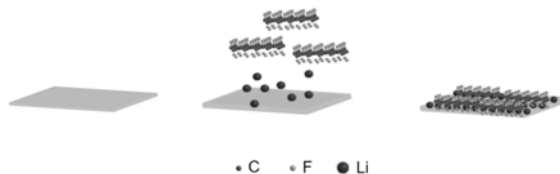
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54) 发明名称

负极活性膜层及其制备方法、预锂化方法、  
负极极片及锂电池

(57) 摘要

一种负极活性膜层及其制备方法、预锂化方法、负极极片及锂电池,属于电池领域。负极活性膜层的制备方法包括:在保护气氛下,将氟化碳与熔融锂液混合,然后涂覆于平面载体形成涂层并静置不少于2h,以使涂层中形成氟化碳层-氟化锂层-锂层的三明治结构;氟化碳与熔融锂液的质量比为10:(0.5-1),且氟化碳的化学式为 $CF_x$ , $0.5 \leq x \leq 0.99$ ,保护气氛用于抑制熔融锂液氧化。上述制备方法简单可控,形成由CF层-LiF层-Li层依次连接的负极活性膜层,含有负极活性膜层的预锂化方法、负极极片和锂电池均具有优异的首次效率,能够使负极极片在环境空气中长期保持稳定并具有优异的首次效率。



1. 一种负极活性膜层的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

在保护气氛下,将氟化碳与熔融锂液混合,然后涂覆于平面载体形成涂层并静置不少于2h,以使所述涂层中形成氟化碳层-氟化锂层-锂层的三明治结构;

其中,所述氟化碳与所述熔融锂液的质量比为10:(0.5-1),且所述氟化碳的化学式为 $CF_x$ , $0.5 \leq X \leq 0.99$ ;

所述保护气氛用于抑制所述熔融锂液氧化。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述在保护气氛下将氟化碳与熔融锂液混合,然后涂覆于平面载体形成涂层并静置不少于2h的步骤包括:

将所述氟化碳与所述熔融锂液于第一保护气氛下混合,然后涂覆于平面载体后在第一保护气氛或第二保护气氛中静置;

其中,所述第一保护气氛为惰性气氛或氩氢气氛;

所述第二保护气氛为 $O^2 < 0.1\text{ppm}$ 且 $H_2O < 0.1\text{ppm}$ 的非惰性气氛。

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于, $0.1\mu\text{m} \leq$ 所述氟化碳的平均粒径 $Dv50 \leq 0.5\mu\text{m}$ ;

可选地,所述氟化碳包括氟化石墨、氟化硬碳以及氟化石墨烯中的一种或多种;

可选地,所述氟化碳的纯度在98%及以上。

4. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,将混合的所述氟化碳与所述熔融锂液静置2-5h;

可选地,所述混合的步骤中以不大于200rpm的转速进行搅拌。

5. 一种负极活性膜层,其特征在于,其包括依次连接的氟化碳层、氟化锂层以及锂层。

6. 一种预锂化方法,其特征在于,包括:

在保护气氛下,将氟化碳与熔融锂液混合,然后涂覆于集流体形成涂层并静置不少于2h,以使所述涂层中形成氟化碳层-氟化锂层-锂层的三明治结构;

其中,所述氟化碳与所述熔融锂液的质量比为10:(0.5-1),且所述氟化碳的化学式为 $CF_x$ , $0.5 \leq X \leq 0.99$ ;

所述保护气氛用于抑制所述熔融锂液氧化。

7. 一种负极极片,其特征在于,包括集流体以及和负极活性物质层,所述负极活性物质层包括如权利要求1-4任意一项所述的制备方法制得的负极活性膜层或权利要求5所述的负极活性膜层,所述负极活性膜层的锂层附着于所述集流体。

8. 根据权利要求7所述的负极极片,其特征在于,所述负极活性物质层由单层的所述负极活性膜层构成。

9. 根据权利要求7所述的负极极片,其特征在于,所述负极活性物质层包括作为补锂剂的所述负极活性膜层和由负极活性物质构成的负极物质层,所述负极活性膜层位于所述负极活性物质层和所述集流体之间;

可选地,所述负极活性膜层的厚度为 $0.5-1.0\mu\text{m}$ 。

10. 一种锂电池,其特征在于,包括权利要求7-9任意一项所述的负极极片。

## 负极活性膜层及其制备方法、预锂化方法、负极极片及锂电池

### 技术领域

[0001] 本申请涉及电池领域,具体而言,涉及一种负极活性膜层及其制备方法、预锂化方法、负极极片及锂电池。

### 背景技术

[0002] 当前,锂离子电池作为成熟的储能单元,已经逐渐融入生活的每一个部分。生活中的手机、笔记本等电器均使用锂离子电池作为其储能单元,且近年来锂离子电池也逐渐被用在动力储能方面,如电动汽车。

[0003] 对锂离子电池来说,对其能量密度影响最多的因素应该是正极材料和负极材料。目前商品化使用的锂离子电池石墨负极材料存在较低的理论容量,进一步提升其容量的空间很小,远不能满足未来高容量长寿命电子设备的需求。金属及合金类材料是近年来研究较多的新型高效储锂负极材料体系,其中,硅氧材料因具有极高的理论比容量而备受关注,但其在首次充电时会形成一些不可逆容量的副产物,从而导致电池的首次效率远远达不到应用标准。

[0004] 为克服这些缺陷,目前通常采用电化学预锂以及化学法预锂等方式来提高硅氧碳锂离子电池的首次效率,但是上述操作难度大且安全系数低。

### 发明内容

[0005] 本申请提供了一种负极活性膜层及其制备方法、预锂化方法、负极极片及锂电池,其能够解决上述至少一个技术问题。

[0006] 本申请的实施例是这样实现的:

[0007] 在第一方面,本申请示例提供了一种负极活性膜层的制备方法,其包括以下步骤:

[0008] 在保护气氛下,将氟化碳与熔融锂液混合,然后涂覆于平面载体形成涂层并静置不少于2h,以使涂层中形成氟化碳层-氟化锂层-锂层的三明治结构。

[0009] 其中,氟化碳与熔融锂液的质量比为10:(0.5-1),且氟化碳的化学式为 $CF_x$ , $0.5 \leq x \leq 0.99$ 。

[0010] 保护气氛用于抑制熔融锂液氧化。

[0011] 上述制备方法简单可控,通过氟化碳与熔融锂液混合后,基于二者重量不一致等原因导致二者进行分层,此时由于氟化碳为低氟碳比,因此能够与熔融锂液进行氟化反应,以在氟化碳层与锂层之间形成氟化锂的过渡层,即获得CF层-LiF层-Li层的三明治结构的负极活性膜层。应理解的是,保护气氛是指基本不含有与熔融锂液反应的气氛。静置过程可以在保护气氛的保护下进行,避免氧化,有效降低制作成本。上述制备方法制得的负极活性膜层呈CF层-LiF层-Li层的三明治结构,其利用CF层-LiF层作为保护Li层的保护层,防止外界环境对于Li层的影响,使Li层置于空气中能够保持长期稳定,避免被氧化;并且由于CF层-LiF层具有较佳的疏水性,因此,将该负极活性膜层应用于负极极片后,即使该负极极片暴露在潮湿大气中12h,也能够具有优异的首次效率,显示出优异的电性能。

[0012] 在第二方面,本申请示例提供了一种负极活性膜层,其包括依次连接的氟化碳层、氟化锂层以及锂层。

[0013] 其中,负极活性膜层呈CF层-LiF层-Li层的三明治结构,其利用CF层-LiF层作为保护Li层的保护层,防止外界环境对于Li层的影响,使Li层置于空气中能够保持长期稳定,避免被氧化;并且由于CF层-LiF层具有较佳的疏水性,因此,将该负极活性膜层应用于负极极片后,即使该负极极片暴露在潮湿大气中,也能够具有优异的首次效率,显示出优异的电性能。

[0014] 在第三方面,本申请示例提供了一种预锂化方法,其包括:

[0015] 在保护气氛下,将氟化碳与熔融锂液混合,然后涂覆于集流体形成涂层并静置不少于2h,以使涂层中形成氟化碳层-氟化锂层-锂层的三明治结构。

[0016] 其中,氟化碳与熔融锂液的质量比为10:(0.5-1),且氟化碳的化学式为 $CF_x$ , $0.5 \leq X \leq 0.99$ 。

[0017] 保护气氛用于抑制熔融锂液氧化。

[0018] 上述制备方法简单可控,直接获得直接附着在集流体负极活性膜层CF层-LiF层-Li层的三明治结构的负极活性膜层。其中,Li层附着于集流体的表面,相比于锂粉补锂和锂箔补锂安全性更高。

[0019] 在第四方面,本申请示例提供了一种负极极片,其包括集流体以及和负极活性物质层,负极活性物质层包括本申请第一方面提供的实施例制得的负极活性膜层或第二方面提供的负极活性膜层,负极活性膜层的锂层与集流体连接。

[0020] 具有上述负极活性膜层的阴极极片,基于负极活性膜层的设置,即使在潮湿大气中暴露12h,也能够显示出优异的首次效率。

[0021] 第五方面,本申请示例提供了一种锂电池,其包括本申请第四方面提供的负极极片。

## 附图说明

[0022] 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本申请的某些实施例,因此不应被看作是对范围的限定,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

[0023] 图1为本申请预锂化方法示意图;

[0024] 图2为实施例1提供的负极活性膜层的扫描电镜图;

[0025] 图3为负极极片在潮湿环境中放置不同时间下的首次充放电比容量曲线图。

## 具体实施方式

[0026] 下面将结合实施例对本申请的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,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。

[0027] 以下针对本申请实施例的负极活性膜层及其制备方法、预锂化方法、负极极片及

锂电池进行具体说明：

[0028] 本申请实际提供一种负极活性膜层，其包括依次连接的氟化碳层、氟化锂层以及锂层。也即是，负极活性膜层呈三明治结构。

[0029] 其中，氟化碳层、氟化锂层以及锂层可以分别基于先后顺序独立地叠加设置，但基于氟化锂层以及锂层性质活泼，因此制备工艺较为复杂，为了解决上述问题，本申请提供的一些实施例中，氟化锂层是由氟化碳层以及锂层反应形成的过渡层，进而有效简化制备难度以及工艺。

[0030] 具体地，本申请提供一种负极活性膜层的制备方法，其包括以下步骤：

[0031] S1、获得熔融锂液。

[0032] 由于杂质对最终获得的产品的性质的影响较大，因此具体地，熔融锂液的获得方式为：将锂箔进行表面抛光，除去表面杂质，将其放置到惰性气氛保护的熔融装置中，加热至熔融所得。

[0033] 可选地，锂箔纯度 $\geq 99.99\%$ 。

[0034] 通过上述设置方式，避免锂箔本身含有的杂质的干扰，同时由于锂性质活泼，因此采用上述惰性气氛下熔融的方式，可有效避免熔融过程中因锂与空气中的水分、氧等发生反应以引入杂质，影响最终的产品性能。

[0035] 其中，加热至熔融的温度可以为 $245^{\circ}\text{C}$ - $260^{\circ}\text{C}$ ，具体例如为 $245^{\circ}\text{C}$ 、 $250^{\circ}\text{C}$ 、 $255^{\circ}\text{C}$ 、 $257^{\circ}\text{C}$ 或 $260^{\circ}\text{C}$ 等。

[0036] S2、将氟化碳与熔融锂液于保护气氛下混合，获得混合物。

[0037] 其中，熔融锂液与保护气氛基本不发生反应。

[0038] 保护气氛包括但不局限于惰性气氛或氩氢气氛，还可以为例如 $\text{O}^2 < 0.1\text{ppm}$ 且 $\text{H}_2\text{O} < 0.1\text{ppm}$ 的非惰性气氛。

[0039] 为了避免杂质的引入，可选地，将氟化碳与熔融锂液于第一保护气氛下混合，其中第一保护气氛为惰性气氛或氩氢气氛等。

[0040] 其中，上述惰性气氛包括但不局限于氩气，还可以为氮气等，具体例如为氩气（纯度 $\geq 99.99\%$ ），利用高纯度的惰性气氛下进行熔融锂液的获取，以及氟化碳与熔融锂液的混合，可有效避免锂被氧化等以产生杂质，影响最终产品的性能。

[0041] 其中，氟化碳的化学式为 $\text{CF}_x$ ， $x$ 为氟碳比， $0.5 \leq x \leq 0.99$ ，具体例如 $x$ 为 $0.5$ 、 $0.6$ 、 $0.7$ 、 $0.75$ 、 $0.8$ 或 $0.99$ 等，也即是，氟化碳为低氟碳比的氟化碳，利用上述合适的氟碳比保证后续氟化反应效率及效果佳，保证氟化碳层与锂层之间能够形成氟化锂过渡层，进而提高负极活性膜层应用于负极极片后提高其首次效率等。

[0042] 可选地， $0.1\mu\text{m} \leq$ 氟化碳的平均粒径 $D_{v50} \leq 0.5\mu\text{m}$ 。其中，氟化碳由不同粒径的氟化碳颗粒组成， $D_{v50}$ 是指在体积基准的粒度分布中，从小粒径侧起、达到体积累积 $50\%$ 的粒径，上述粒径可保证获得的CF层-LiF层较为疏松。

[0043] 氟化碳可直接购买于市面，也可以自行制备，在此不做限定。

[0044] 可选地，氟化碳包括氟化石墨、氟化硬碳以及氟化石墨烯中的一种或多种，例如氟化碳为单独的氟化石墨、氟化硬碳或氟化硬碳，也可以为氟化硬碳以及氟化石墨烯的混合物，或者为氟化硬碳以及氟化石墨烯的混合物，本领域技术人员可根据实际的需求进行具体原料的选择，在此不做限定。

[0045] 可选地,氟化碳的纯度在98%及以上,进而避免杂质的引入。

[0046] 可选时,氟化碳与熔融锂液的质量比为10:(0.5-1),具体例如氟化碳与熔融锂液的质量比为10:0.5、10:0.6、10:0.7、10:0.8、10:0.9或10:1等。通过上述氟化碳与熔融锂液的合理配比,保证最终获得的产品具有较佳的比容量和循环稳定性。

[0047] 其中,混合的步骤包括但不局限于将氟化碳加入熔融锂液进行混合,还可以为将熔融锂液加入氟化碳中进行混合,或者将二者同步加入混合容器中进行。

[0048] 为了简化工艺以及便于操作,可选地,将氟化碳直接加入位于熔融装置内的熔融锂液进行混合。

[0049] 为了保证混合均匀,可选地,混合的步骤中以不大于200rpm的速度进行缓慢搅拌,例如混合的步骤中以50rpm、100rpm、120rpm、150rpm、170rpm或200rpm等的转速进行搅拌。

[0050] S3、在保护气氛下,将氟化碳与熔融锂液混合,然后涂覆于平面载体形成涂层并静置不少于2h,以使涂层中形成氟化碳层-氟化锂层-锂层的三明治结构。

[0051] 其中,保护气氛用于抑制熔融锂液氧化。

[0052] 保护气氛包括但不局限于惰性气氛或氩氢气氛,还可以为 $O_2 < 0.1\text{ppm}$ 且 $H_2O < 0.1\text{ppm}$ 的非惰性气氛。

[0053] 可选地,在保护气氛下将氟化碳与熔融锂液混合,然后涂覆于平面载体后静置的步骤包括:

[0054] 将氟化碳与熔融锂液于第一保护气氛下混合,然后涂覆于平面载体后在第一保护气氛或第二保护气氛中静置。

[0055] 其中,第一保护气氛为惰性气氛或氩氢气氛,第二保护气氛为 $O_2 < 0.1\text{ppm}$ 且 $H_2O < 0.1\text{ppm}$ 的非惰性气氛。

[0056] 需要说明的是,静置过程中,由于氟化碳上浮形成氟化碳层,氟化碳层可避免微量的水和氧直接与锂接触发生干扰反应,因此静置可在 $O_2 < 0.1\text{ppm}$ 且 $H_2O < 0.1\text{ppm}$ 的低氧低湿的环境中静置,在降低成本及生产难度的前提下获得较佳的性能。

[0057] 可选地,将混合的氟化碳与熔融锂液静置2h-5h,例如静置2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h或5h等,时间低于该范围,导致氟化反应不完全,无法保证获得上述结构,超过该时间范围,降低制作效率。

[0058] 平面载体的材质不进行限定。

[0059] 可选地,制备方法还包括在静置完成后,根据实际需求,自平面载体剥离负极活性膜层。

[0060] 具体例如,当平面载体为非集流体时,可以将形成的负极活性膜层从平面载体剥离,然后将负极活性膜层与集流体形成在一起,具体例如采用压设的方式使负极活性膜层与集流体形成在一起,其中负极活性膜层的锂层与集流体的表面连接。

[0061] 当平面载体为铜箔等集流体时,可不进行剥离,将附着有负极活性膜层的集流体整体作为制作负极极片的原料使用。

[0062] 综上,基于上述负极活性膜层的性能,其适用于应用于负极极片中,发明人发现,其可以直接作为负极活性物质,也可以作为补锂剂,用于补充首次充放电时负极形成SEI膜和循环过程中的Li源消耗,并且通过上述CF层-LiF层的存在提高预锂后的负极极片在电池组装过程中的安全性能,降低预锂带来的易燃等危险。

[0063] 因此,如图1所示,本申请提供一种本申请提供一种预锂化方法,其包括:

[0064] 在保护气氛下,将氟化碳与熔融锂液混合,然后涂覆于集流体形成涂层并静置不少于2h,以使涂层中形成氟化碳层-氟化锂层-锂层的三明治结构。

[0065] 其中,氟化碳与熔融锂液的质量比为10:(0.5-1),且氟化碳的化学式为 $CF_x$ , $0.5 \leq X \leq 0.99$ ;保护气氛用于抑制熔融锂液氧化。

[0066] 具体细节可参考负极活性膜层的制备方法,在此不做赘述。

[0067] 进一步地,本申请提供一种负极极片,其包括集流体以及和负极活性物质层,负极活性物质层包括上述负极活性膜层,其中,负极活性膜层的锂层附着于集流体。

[0068] 上述集流体包括但不局限于裁剪为目标形状的集流体,还包括裁剪前的集流体。

[0069] 其中,上述负极活性膜层不仅可以单独作为负极活性物质用于负极极片中,同时也可以作为负极活性膜层用在现有的负极体系,也即是负极活性物质层可以仅由上述负极活性膜层构成,也可以由作为补锂剂的上述负极活性膜层和负极活性物质构成。

[0070] 可选地,在本申请一些具体的实施例提供的负极极片中,负极活性物质层为由单层的负极活性膜层构成,此时负极活性膜层直接作为负极活性物质层单独使用。

[0071] 可选地,在本申请另一些具体的实施例提供的负极极片中,负极活性物质层包括作为补锂剂的负极活性膜层和由负极活性物质构成的负极物质层,负极活性膜层位于负极活性物质层和集流体之间。此时负极活性物质是指常规的负极活性物质,具体例如 $SiO$ 、CNT等等,在此不做限定。

[0072] 此时,作为补锂剂的负极活性膜层的厚度可为0.5-1.0 $\mu m$ ,例如负极活性膜层的厚度为0.5 $\mu m$ 、0.6 $\mu m$ 、0.9 $\mu m$ 或1.0 $\mu m$ 等,也即是刮涂在集流体上时控制刮涂的厚度在0.5-1.0 $\mu m$ 。

[0073] 需要说明的是,无论上述哪种设置方式下的负极极片,负极活性膜层均可以仅设置于集流体的单侧,也可以设置于集流体的双侧,具体在此不做限定。

[0074] 需要说明的是,集流体主要包括但不局限于为箔状,还可以为网状等,且集流体的材质包括但不局限于铜。

[0075] 一般而言,当集流体为网状,此时,负极极片可采用第一种制备方式,第一种制备方式包括:先将氟化碳与熔融锂液于第一保护气氛下混合,然后涂覆于平面载体后在第一保护气氛或第二保护气氛中,静置不少于2h后,将形成的负极活性膜层与平面载体剥离,然后将网状集流体与负极活性膜层叠合并压制,使负极活性膜层稳定的附着在网状集流体的表面。

[0076] 当集流体为箔状,此时负极极片可以采用上述第一种制备方式,也可以采用第二种制备方式,其中第二种制备方式包括:先在集流体表面预理化获得具有负极活性膜层的集流体,然后将构成负极活性物质层的浆液涂覆在负极活性膜层的表面,干燥。该制备方法操作简单,且保证预锂化的均匀性,进一步提高安全性。

[0077] 最后,本申请提供一种锂电池,其包括上述负极极片。

[0078] 其中,锂电池包括锂金属电池和锂离子电池中的任一种,在此不做限定。

[0079] 以下结合实施例对本申请的负极活性膜层及其制备方法、预锂化方法、负极极片及锂电池作进一步的详细描述。

[0080] 实施例1

[0081] S1.将锂箔进行表面抛光,放置到氩气(纯度 $\geq 99.99\%$ )保护的熔融装置中,加热至 $250^{\circ}\text{C}$ 获得熔融锂液。

[0082] S2.将氟化石墨粉以150rpm的转速缓慢加入至液态熔融锂中,缓慢搅动,使其充分混合,然后将其倒出,用四面刮刀将其刮涂在 $8\mu\text{m}$ 厚的铜箔的上表面,刮涂厚度为 $1.5\mu\text{m}$ ,然后将其放置在 $\text{O}_2 < 0.1\text{ppm}$ 和 $\text{H}_2\text{O} < 0.1\text{ppm}$ 环境中,静置5h,使其在铜箔表面形成负极活性膜层,作为预锂化稳定涂锂铜箔。

[0083] 其中,负极活性膜层的扫描电镜图如图2所示,可以看出,负极活性膜层为CF层-LiF层-Li层的三明治结构。

[0084] 负极活性膜层中的Li层与铜箔表面连接,氟化石墨粉与液态熔融锂的质量比为0.5:10,氟化石墨粉的粒度及氟碳比如表1所示。

[0085] 实施例2

[0086] S1.将锂箔进行表面抛光,放置到氩气(纯度 $\geq 99.99\%$ )保护的熔融装置中,加热至 $250^{\circ}\text{C}$ 获得熔融锂液。

[0087] S2.将氟化石墨粉以150rpm的转速缓慢加入至液态熔融锂中,缓慢搅动,使其充分混合,然后将其倒出,用四面刮刀将其刮涂在 $8\mu\text{m}$ 厚的铜箔的上表面,刮涂厚度为 $0.5\mu\text{m}$ ,然后将其放置在 $\text{O}_2 < 0.1\text{ppm}$ 和 $\text{H}_2\text{O} < 0.1\text{ppm}$ 环境中,静置5h,使其在铜箔表面形成均匀的CF层-LiF层-Li层的负极活性膜层,作为预锂化稳定涂锂铜箔。

[0088] 其中,负极活性膜层中的Li层与铜箔表面连接,氟化石墨粉与液态熔融锂的质量比为1:10,氟化石墨粉的粒度及氟碳比如表1所示。

[0089] 实施例3

[0090] S1.将锂箔进行表面抛光,放置到氩气(纯度 $\geq 99.99\%$ )保护的熔融装置中,加热至 $250^{\circ}\text{C}$ 获得熔融锂液。

[0091] S2.将氟化石墨粉以100rpm的转速缓慢加入至液态熔融锂中,缓慢搅动,使其充分混合,然后将其倒出,用四面刮刀将其刮涂在 $8\mu\text{m}$ 厚的铜箔的上表面,刮涂厚度为 $1.0\mu\text{m}$ ,然后将其放置在 $\text{O}_2 < 0.1\text{ppm}$ 和 $\text{H}_2\text{O} < 0.1\text{ppm}$ 环境中,静置5h,使其在铜箔表面形成均匀的CF层-LiF层-Li层的负极活性膜层,作为预锂化稳定涂锂铜箔。

[0092] 其中,负极活性膜层中的Li层与铜箔表面连接,氟化石墨粉与液态熔融锂的质量比为0.7:10,氟化石墨粉的粒度及氟碳比如表1所示。

[0093] 实施例4

[0094] 其与实施例1的区别仅在于,其采用氟化硬碳替换氟化石墨粉。其中氟化硬碳的平均粒径 $D_{v50}$ 为 $0.5\mu\text{m}$ ,氟化硬碳的氟碳比为0.6。采用相同的方式制得预锂化稳定涂锂铜箔。

[0095] 对比例1

[0096] 按照SiO:PVPDF:CNT:NMP=96%:3%:1%:10%匀浆后涂敷在未处理的铜箔的上表面,刮涂厚度为 $90\mu\text{m}$ ,进行干燥辊压,作为负极极片。

[0097] 对比例2

[0098] 其与实施例1的区别仅在于,氟化石墨粉中氟碳比为0.45,并采用相同的方式制得预锂化稳定涂锂铜箔。

[0099] 对比例3

[0100] 其与实施例1的区别仅在于,氟化石墨粉中氟碳比为1,并采用相同的方式制得预

锂化稳定涂锂铜箔。

[0101] 对比例4

[0102] 其与实施例1的区别仅在于,步骤S2中,氟化石墨粉与液态熔融锂的质量比为1.1:10,并采用相同的方式制得预锂化稳定涂锂铜箔。

[0103] 对比例5

[0104] 其与实施例1的区别仅在于,步骤S2中,氟化石墨粉与液态熔融锂的质量比为0.4:10,并采用相同的方式制得预锂化稳定涂锂铜箔。

[0105] 试验例1

[0106] 截取实施例1-4以及对比例2-5获得的预锂化稳定涂锂铜箔,获得各实施例以及对比例对应的大小相同的负极极片基体,按照SiO:PVDF:CNT:NMP=96%:3%:1%:10%匀浆后涂敷在各负极极片基体的负极活性膜层的表面,刮涂厚度为90 $\mu$ m,进行干燥辊压,作为各实施例以及对比例对应的负极极片。

[0107] 组装8Ah的软包电池:负极极片:为实施例1-4以及对比例1-5对应获得的负极极片;电解液:LiPF<sub>6</sub>:EC:DEC:PP:FEC=1:1.78:3.57:1.4:8;正极配比:NCM:SP:PVDF=97:1.0:2.0。

[0108] 在电压范围为2.75-4.25V,电流密度为0.5C的测试条件下进行充放电测试,以获得各电池的电化学性能,并且测试各电池的循环性能。

[0109] 循环性能的测试方法为:环境温度为25 $^{\circ}$ C,测试电压范围2.75V-4.2V,进行如下步骤:(1)静置10min;(2)以0.5C恒流充电到4.2V,恒压到0.05C;(3)静置30min;(4)以0.5C恒流放电到2.75V;(5)重复步骤(2)至步骤(4),循环50周。

[0110] 实施例1-4以及对比例1-5对应获得的上述各软包电池的电化学性能及循环性能测试结果见下表1。

[0111] 表1试验结果

组别	氟化碳 粒度 D50 ( $\mu$ m)	氟碳比	软包电池			
			首次充电容 量(mAh)	首次放电容 量(mAh)	首次效率(%)	50周循环容 量(mAh)
实施例 1	300nm	1: 0.5	9.292	8.114	87.32	7.48
实施例 2			9.254	8.025	86.71	7.45
实施例 3			9.237	7.933	85.88	7.32
实施例 4	450nm	1: 0.5	9.289	8.089	87.1	7.43
对比例 1	—	—	9.322	7.857	84.28	7.25
对比例 2	300nm	1: 0.45	9.199	8.101	88.1	6.52
对比例 3	300nm	1: 1	9.297	8.063	86.7	6.38
对比例 4	300nm	1: 0.5	9.225	7.924	85.9	7.02
对比例 5			9.331	8.008	85.8	6.95

[0113] 根据表1可以发现,实施例1-4组装的软包电池的首次充电容量比对比例1对应的软包电池的首次充电容量低,即在嵌锂过程中,过量锂会参与嵌入负极活性物质中,提高电

池内部活性锂离子含量;而实施例1-4组装的首次放电容量对比比例1高,也即是说明实施例1-4组装的电池在SEI膜生成时不会大量消耗活性锂离子,可脱出的Li<sup>+</sup>更多。也即是,负极活性膜层能够作为补锂剂,有效提高锂电池首次充放电效率,CF层-LiF层的存在不会影响负极片中负极活性膜层的容量发挥。

[0114] 根据表1,可以看出虽然对比比例2-3的首次效率与实施例1相当,但是其50周循环容量显著降低,说明氟碳比在超出本申请的范围后,无法获得本申请提供的负极活性膜层。

[0115] 根据表1,可以看出,相比于实施例1,对比比例4以及对比例5组装的电池的首次效率以及50周循环容量均降低,说明本申请采用合理的原料配比,以使其具有较佳的电化学性能及循环性能。

[0116] 综上,本申请实施例制得的负极活性膜层用于负极极片后,能够提升电池的首次效率和放电容量,实现电池能量密度的提升。

[0117] 试验例2

[0118] 将由实施例2制备的预锂化稳定涂锂铜箔暴露在相对湿度为40%的环境中,选择暴露时间为0h、4h、8h以及12h时,分别裁取相同大小的预锂化稳定涂锂铜箔作为负极极片,然后以对电极为光铜箔,隔膜为PE基膜,将其组装为扣电池,以0.02C的充放电倍率,测试电压为0.05V-2.5V的条件下进行首次充放电测试,结果如图3所示。

[0119] 根据图3,无论将预锂化稳定涂锂铜箔在相对湿度为40%的空气中放置4h、8h还是12h制得的阴极极片,其充放电比容量相比于放置时间为0的预锂化稳定涂锂铜箔制得的阴极极片(也即是图3中的Fresh)的变化均极小,基本保持不变。

[0120] 也即是,由于负极活性膜层的存在,使得预锂化稳定涂锂铜箔能够在湿度为40%的空气中长时间稳定放置,其制得的负极电极具有与未暴露在高湿环境中预锂化稳定涂锂铜箔制得的负极极片发挥的克容量接近,具有同等的比容量和循环稳定性,表明负极活性膜层在相对湿度为40%的环境中能够稳定存在。

[0121] 以实施例1、3及4为例重复上述试验例2,获得相似的结果。

[0122] 也即是,本申请提供的负极极片,基于负极活性膜层的存在,即使将负极极片暴露于在高湿的空气中也能够保持稳定,并且具有优异的首次效率。

[0123] 综上,本申请提供的负极活性膜层及含有上述负极活性膜层负极极片及锂离子电池,具有优异的首次效率,能够使负极活性膜层中的锂层在环境空气中长期保持稳定,避免被氧化,同时即使将其暴露在相对湿度为40%的潮湿大气中12小时,也能够具有优异的首次效率,显示出优异的电性能,并且相对于现有补锂方式安全性更高,该负极活性膜层的制备方法简单可控,加工难度小。

[0124] 以上仅为本申请的具体实施例而已,并不用于限制本申请,对于本领域的技术人员来说,本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。

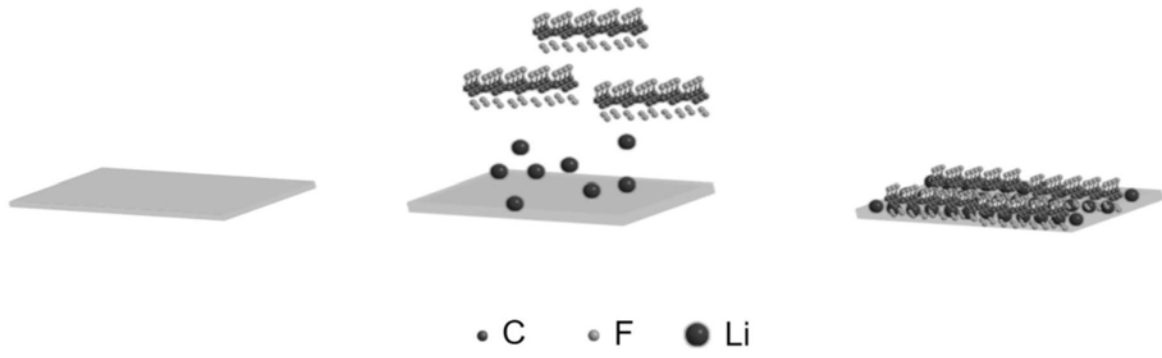


图1

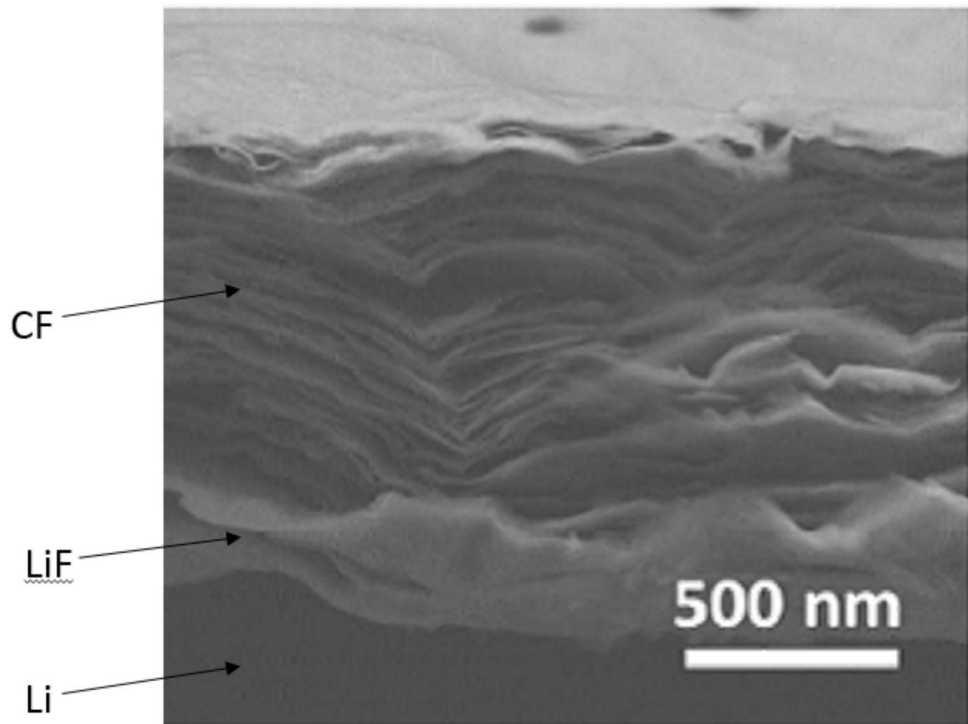


图2

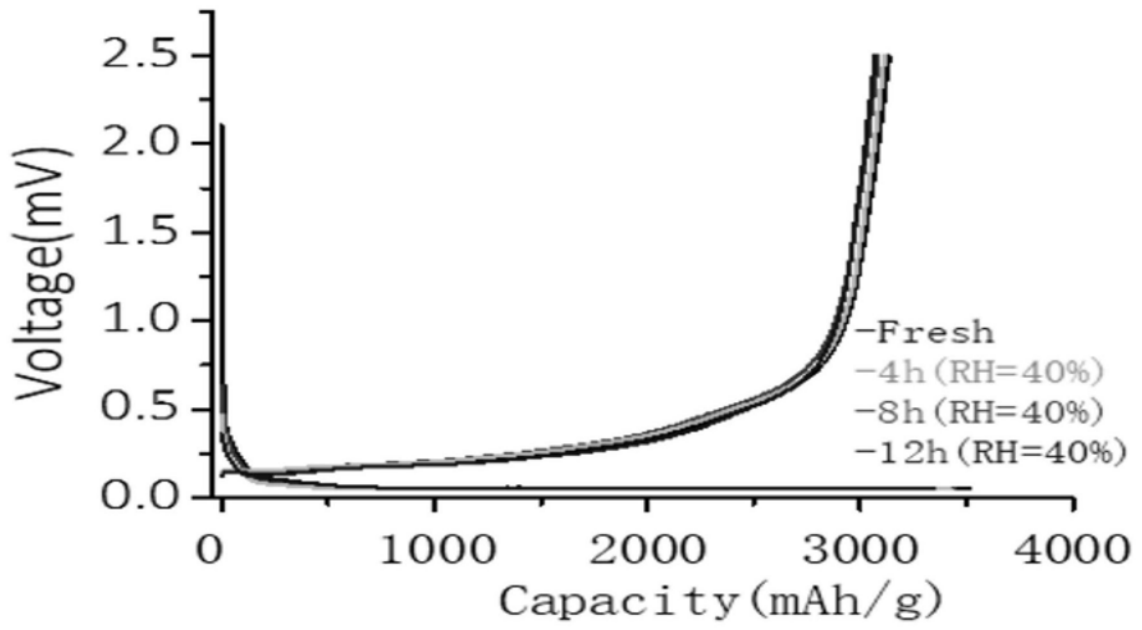


图3