

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019年9月6日 (06.09.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/165795 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 10/058 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/112959
- (22) 国际申请日: 2018年10月31日 (31.10.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201810168626.1 2018年2月28日 (28.02.2018) CN
- (71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。
- (72) 发明人: 王国宝 (WANG, Guobao); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号宁德时代新能源科技股份有限公司, Fujian 352100 (CN)。 刘江

(LIU, Jiang); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号宁德时代新能源科技股份有限公司, Fujian 352100 (CN)。 刘晓梅 (LIU, Xiaomei); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号宁德时代新能源科技股份有限公司, Fujian 352100 (CN)。 谢斌 (XIE, Bin); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号宁德时代新能源科技股份有限公司, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京五洲洋和知识产权代理事务所 (普通合伙) (BEIJING WUZHOUYANGHE & PARTNERS); 中国北京市西城区阜成门外大街2号A1908张向琨吕倩茹, Beijing 100037 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,

(54) Title: LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 锂离子二次电池及其制备方法

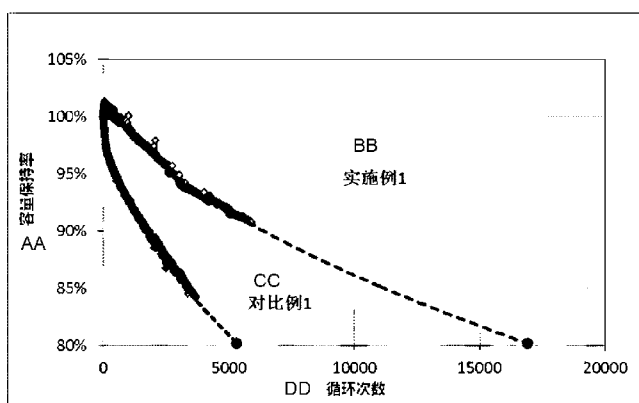


图 1

AA CAPACITY RETENTION RATE
BB EMBODIMENT 1
CC COMPARATIVE EXAMPLE
DD CYCLE NUMBER

(57) Abstract: The present invention provides a lithium ion secondary battery and a manufacturing method therefor. The negative electrode sheet of the lithium ion secondary battery is a lithium pre-intercalated negative electrode sheet; the negative electrode active material is a carbon-based negative electrode material, and the carbon-based negative electrode material and lithium metal pre-intercalated in the negative electrode sheet are lithiated to form a pre-intercalated lithium compound LiC_x , wherein $x=12-150$; the ratio of negative electrode active material capacity per unit area to positive electrode active material capacity per unit area is 1.2-2.1, and the ratio of the negative electrode active material capacity per unit area to (the positive electrode active material capacity per unit area plus the amount of deintercalable active lithium of pre-intercalated lithium compound LiC_x in the negative electrode film per unit area) is greater than or equal to 1.10. According to the present invention, after the lithium ion secondary battery is fully charged during use, the negative electrode active material may have sufficient space to receive all lithium ions from the positive electrode active material, and after the lithium ion secondary battery is fully discharged, the excess lithium ions are stored on the



WO 2019/165795 A1

JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

negative electrode, thereby effectively reducing capacity loss of the lithium ion secondary battery, and providing good cycle performance and storage performance to the lithium ion secondary battery.

(57) 摘要: 本发明提供一种锂离子二次电池及其制备方法。所述锂离子二次电池的负极片为预嵌锂的负极片, 负极活性物质为碳基负极材料, 且所述碳基负极材料与负极片中预嵌入的锂金属锂化形成预嵌锂化合物 LiC_x , $x = 12 \sim 150$; 单位面积负极活性物质容量/单位面积正极活性物质容量 = $1.2 \sim 2.1$, 单位面积负极活性物质容量/(单位面积正极活性物质容量+单位面积负极膜片中预嵌锂化合物 LiC_x 可脱嵌的活性锂量) ≥ 1.10 。本发明的锂离子二次电池在使用过程中满充后, 负极活性物质可有足够的空位接收来自正极活性物质脱出的所有锂离子, 并在满放后于负极储存过量的锂离子, 因此能有效降低锂离子二次电池的容量损失, 使锂离子二次电池具有较好的循环性能和存储性能。

锂离子二次电池及其制备方法

5 技术领域

本发明涉及电池领域，尤其涉及一种锂离子二次电池及其制备方法。

背景技术

在二次电池中，锂离子二次电池相对于其它种类的二次电池来说，其较高的能量密度优势使其在市场上占据主流地位。其中，以磷酸铁锂为正极活性物质的锂离子二次电池以其高安全性、低成本、长寿命的特点广泛应用于电动大巴动力系统，并在大规模储能领域拥有广泛的应用前景。

近年来，基于度电成本考虑，对锂离子二次电池寿命的要求越来越高。虽然磷酸铁锂具有较高的结构稳定性，但是在石墨负极表面会发生固体-电解质液界面膜（SEI膜）的溶解-修复平衡，导致可用于正负极之间穿梭的活性锂离子不断减少，从而不可避免地发生容量损失。以钛酸锂为负极活性物质、以磷酸铁锂为正极活性物质的锂离子二次电池由于不生成SEI膜，可以避免由SEI膜的溶解-修复平衡引起的负极副反应导致的容量损失，但是钛酸锂较高的电压平台导致锂离子二次电池的放电电压平台较低，能量密度过低，且钛酸锂昂贵的单价导致单位Wh成本过高，因此，需要有效的技术解决锂离子二次电池的长寿命问题。

目前改善锂离子二次电池寿命的主要手段有：选择循环性能和存储性能好的磷酸铁锂种类和石墨种类、优化电解液配方（改变有机溶剂、添加剂）、优化正极膜片和负极膜片配方、优化SEI膜成膜条件等。这些手段均从抑制由SEI膜的溶解-修复平衡引起的负极副反应角度考虑，通过节流的方式延缓活性锂离子的减少，因此能起到的作用有限，锂离子二次电池的循环寿命最高可以做到5000~6000次左右，与长寿命电动大巴和大规模储能系统10000次以上循环寿命的目标尚有较大差距。

30 发明内容

鉴于背景技术中存在的问题，本发明的目的在于提供一种锂离子二次电池及其制备方法，所述锂离子二次电池具有较好的循环性能和存储性能。

为了达到上述目的，在本发明的一方面，本发明提供了一种锂离子二次电池，其包括：电芯；电解液，浸渍电芯；以及包装壳。电芯包括负极片、正极片以及隔离膜，所述负极片包括负极集流体以及设置在负极集流体的表面且含有负极活性物质的负极膜片，所述正极片包括正极集流体以及设置在正极集流体的表面且含有正极活性物质的正极膜片，所述隔离膜间隔于相邻负极片和正极片之间。其中，所述负极片为预嵌锂的负极片，负极活性物质为碳基负极材料，且所述碳基负极材料与负极片中预嵌入的锂金属锂化形成预嵌锂化合物 LiC_x ， $x=12\sim 150$ ；单位面积负极活性物质容量/单位面积正极活性物质容量 $=1.2\sim 2.1$ ，单位面积负极活性物质容量/(单位面积正极活性物质容量+单位面积负极膜片中预嵌锂化合物 LiC_x 可脱嵌的活性锂量) ≥ 1.10 。

在本发明的另一方面，本发明提供了一种锂离子二次电池的制备方法，用于制备本发明一方面的锂离子二次电池，包括步骤：在正极集流体的表面涂覆正极浆料，干燥后，得到正极片；在负极集流体的表面涂覆负极浆料，干燥后，再在负极膜片的表面设置金属锂层，之后与隔离膜、正极片组装成电芯；将电芯置于包装壳中，注入电解液并封装，金属锂层在电解液作用下与负极活性物质中的碳基负极材料锂化转变为预嵌锂化合物 LiC_x ，之后经过预充化成，得到成品锂离子二次电池。

20 相对于现有技术，本发明至少包括如下有益效果：

本发明的锂离子二次电池在使用过程中满充后，负极活性物质可有足够的空位接收来自正极活性物质脱出的所有锂离子，并在满放后于负极储存过量的锂离子，因此能有效降低锂离子二次电池的容量损失，使锂离子二次电池具有较好的循环性能和存储性能。

25

附图说明

图 1 为实施例 1 和对比例 1 的常温循环性能曲线图。

具体实施方式

30 下面详细说明根据本发明的锂离子二次电池及其制备方法。

首先说明根据本发明第一方面的锂离子二次电池。

根据本发明第一方面的锂离子二次电池包括：电芯；电解液，浸渍电芯；以及包装壳。电芯包括负极片、正极片以及隔离膜，所述负极片包括负极集流体以及设置在负极集流体的表面且含有负极活性物质的负极膜片，所述正极片包括正极集流体以及设置在正极集流体的表面且含有正极活性物质的正极膜片，所述隔离膜间隔于相邻负极片和正极片之间。其中，所述负极片为预嵌锂的负极片，负极活性物质为碳基负极材料，且所述碳基负极材料与负极片中预嵌入的锂金属锂化形成预嵌锂化合物 LiC_x ， $x=12\sim 150$ ，即负极膜片中包含的碳基负极材料以预嵌锂化合物 LiC_x 形式存在于负极膜片中；单位面积负极活性物质容量/单位面积正极活性物质容量=1.2~2.1，单位面积负极活性物质容量/(单位面积正极活性物质容量+单位面积负极膜片中预嵌锂化合物 LiC_x 可脱嵌的活性锂量) ≥ 1.10 。

这里单位面积负极活性物质容量以尚未被锂化（或尚未嵌锂）的负极活性物质（即碳基负极材料）的可逆容量计，单位面积正极活性物质容量以正极活性物质的可逆克容量计。

单位面积负极膜片中预嵌锂化合物 LiC_x 可脱嵌的活性锂量可通过下述公式得到：单位面积负极膜片中预嵌锂化合物 LiC_x 可脱嵌的活性锂量=单位面积正极膜片可脱嵌的活性锂量+单位面积负极膜片可脱嵌的活性锂量-单位面积正极膜片可嵌入的活性锂量。

具体地，可将锂离子二次电池完全放电后拆解得到正极片、负极片，并分别裁切出单位面积的正极片和单位面积的负极片进行下述测试：

将单位面积的正极片与单位面积的锂金属片组成扣式半电池，以不大于 0.1C 倍率满充，得到充电容量，即为单位面积正极膜片可脱嵌的活性锂量；之后将扣式半电池静置一段时间（优选不小于 5min，更优选为 5~30min），再以不大于 0.1C 倍率（优选与充电倍率相同）满放，得到放电容量，即为单位面积正极膜片可嵌入的活性锂量；

将单位面积的负极片与单位面积的锂金属片组成扣式半电池，以不大于 0.1C 倍率满充，得到充电容量，即为单位面积负极膜片可脱嵌的活性锂量。

需要说明的是，正极片和负极片的裁切位置不受具体的限制，只要保证

正极膜片和负极膜片全覆盖即可。

在上述测试中，充放电电压区间根据正极活性物质和负极活性物质的具体种类确定，即根据商购正负极活性物质厂家建议电压确定，不同的正负极活性物质对应的充放电电压略有差异。

5 在上述测试中，组装的扣式半电池中电解液的组成以及隔离膜的种类在选择时并不受到具体的限制，优选在与锂离子二次电池相同的条件下进行测试即可，其具体种类的改变对计算得到的单位面积负极膜片中预嵌锂化合物 LiC_x 可脱嵌的活性锂量的影响可以忽略。

10 上述单位面积负极膜片中预嵌锂化合物 LiC_x 可脱嵌的活性锂量的计算方法以及测试方法既适用于新制备好的锂离子二次电池，也适用于已经循环了若干圈的锂离子二次电池（尤其是前期循环容量衰减较小，例如前 100 循环后的容量保持率 $\geq 98\%$ 的锂离子二次电池）。

15 在本发明第一方面的锂离子二次电池中，单位面积负极活性物质容量/单位面积正极活性物质容量 = 1.2~2.1，单位面积负极活性物质容量/(单位面积正极活性物质容量 + 单位面积负极膜片中预嵌锂化合物 LiC_x 可脱嵌的活性锂量) ≥ 1.10 ，这样当锂离子二次电池使用过程中满充后，负极活性物质可有足够的空位接收来自正极活性物质脱出的所有锂离子，并在满放后于负极储存过量的锂离子，因此能有效降低锂离子二次电池的容量损失，提高锂离子二次电池的循环性能和存储性能。优选地，单位面积负极活性物质容量/单位面积正极活性物质容量 = 1.3~2.1。

20 在本发明第一方面的锂离子二次电池中，在预嵌锂化合物 LiC_x 中，当 $x < 12$ 时，预嵌锂程度较高，在负极表面易发生锂金属残留，造成安全隐患；当 $x > 150$ 时，预嵌锂程度较低，对锂离子二次电池的循环寿命的改善效果不显著。优选地，预嵌锂化合物 LiC_x 中 $x = 12 \sim 50$ 。

25 在本发明第一方面的锂离子二次电池中，负极膜片可设置在负极集流体的其中一个表面上，也可以设置在负极集流体的两个表面上。

在本发明第一方面的锂离子二次电池中，所述碳基负极材料选自天然石墨、人造石墨、软碳、硬碳、中间相碳微球、纳米碳、碳纤维中的一种或几种。优选地，所述碳基负极材料选自天然石墨、人造石墨或二者的混合物。

30 在本发明第一方面的锂离子二次电池中，所述负极膜片还包括粘结剂以

及导电剂。粘结剂以及导电剂的种类均不受到具体的限制，可根据实际需求进行选择。优选地，所述粘接剂可选自丁苯橡胶乳液（SBR）、羧甲基纤维素钠（CMC）中的一种或几种。优选地，所述导电剂可选自导电炭黑、超导炭黑、导电石墨、乙炔黑、科琴黑、石墨烯、碳纳米管中的一种或几种。

5 在本发明第一方面的锂离子二次电池中，正极膜片可设置在正极集流体的其中一个表面上，也可以设置在正极集流体的两个表面上。

在本发明第一方面的锂离子二次电池中，所述正极活性物质可选自能接受、脱出锂离子的材料。优选地，所述正极活性物质可选自锂过渡金属氧化物、锂过渡金属氧化物添加其它过渡金属或非过渡金属或非金属得到的化合物中的一种或几种。具体地，所述正极活性物质可选自锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物、橄榄石结构的含锂磷酸盐中的一种或几种。

在本发明第一方面的锂离子二次电池中，优选地，所述正极活性物质为橄榄石结构的含锂磷酸盐。这是由于橄榄石结构的含锂磷酸盐本身具有较高的结构稳定性，不会像其它正极活性物质在锂离子二次电池循环过程中出现结构变化而导致容量损失，因此使用橄榄石结构的含锂磷酸盐的锂离子二次电池的容量衰减主要源自电池内部可穿梭于正负极之间的活性锂离子损失（例如参与形成负极 SEI 膜），由此，当正极活性物质为橄榄石结构的含锂磷酸盐时，可以有效降低锂离子二次电池的容量损失，大幅提高锂离子二次电池的循环性能和存储性能。优选地，橄榄石结构的含锂磷酸盐的通式为 $\text{LiFe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{M}'_y\text{PO}_4$ ， $0 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 0.1$ ， $0 \leq x+y \leq 1$ ，M' 选自除 Fe、Mn 外的其它过渡金属元素或非过渡金属元素中的一种或几种，M' 优选选自 Cr、Mg、Ti、Al、Zn、W、Nb、Zr 中一种或几种。进一步优选地，所述橄榄石结构的含锂磷酸盐选自磷酸铁锂、磷酸锰锂、磷酸锰铁锂中的一种或几种。

25 在本发明第一方面的锂离子二次电池中，所述正极膜片还包括导电剂以及粘结剂。粘结剂以及导电剂的种类并不受到具体的限制，可根据实际需求进行选择。优选地，所述粘接剂可选自聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、含氟丙烯酸酯树脂中的一种或几种。优选地，
30 所述导电剂可选自导电炭黑、超导炭黑、导电石墨、乙炔黑、科琴黑、石墨

烯、碳纳米管中的一种或几种。

在本发明第一方面的锂离子二次电池中，所述电解液包括锂盐、有机溶剂以及可选的添加剂。所述锂盐可为有机锂盐，也可无机锂盐，具体而言，所述锂盐中可含有氟元素、硼元素、磷元素中的至少一种。具体地，所述锂盐
5 盐可选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、四氟草酸磷酸锂、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_F)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{R}_F)$ 、双三氟甲烷磺酰亚胺、双(氟磺酰)亚胺锂、双草酸硼酸锂、二氟草酸硼酸锂中的一种或几种，优选为 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_F)_2$ 中的一种或几种，其中，取代基 R_F 表示为 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ， n 为 1~10 的
10 整数。所述有机溶剂可包括：碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸丙酯中的一种或几种；以及碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸亚乙烯酯、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、 γ -丁内酯、四氢呋喃中的一种或几种。此外，所述有机溶剂还可包括不同类别的离子液体等。
15 另外，对于本申请中使用的有机溶剂，可以单独使用一种，还可以根据用途以任意的组合、比率混合使用两种以上。

在本发明第一方面的锂离子二次电池中，隔离膜的种类并不受到具体的限制，可以是现有锂离子二次电池中使用的任何隔离膜材料，例如聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯以及它们的多层复合膜，但不仅限于这些。

20 其次说明根据本发明第二方面的锂离子二次电池的制备方法，用于制备本发明第一方面的锂离子二次电池，包括步骤：在正极集流体的表面涂覆正极浆料，干燥后，得到正极片；在负极集流体的表面涂覆负极浆料，干燥后，再在负极膜片的表面设置一层金属锂，之后与隔离膜、正极片组装成电芯；将电芯置于包装壳中，注入电解液并封装，金属锂在电解液作用下与负极活性物质中的碳基负极材料锂化转变为预嵌锂化合物 LiC_x ，之后经过预充化成，得到成品锂离子二次电池。
25

在本发明第二方面的锂离子二次电池的制备方法中，金属锂的重量为负极膜片的总重量的 0.5%~5%。金属锂的含量过高，容易导致负极析锂。

30 在本发明第二方面的锂离子二次电池的制备方法中，所述金属锂可采用辊压的方式设置于所述负极膜片的表面，利用锂金属与负极活性物质（诸如

石墨)的分子间作用力将使金属锂稳定地固定设置在负极膜片的表面。其中,金属锂的形式可选自锂粉、锂锭、锂片中的一种或几种。

下面结合实施例,进一步阐述本申请。应理解,这些实施例仅用于说明
5 本申请而不用来限制本申请的范围。

实施例 1-11 和对比例 1-7 的锂离子二次电池均按照下述流程制备:

(1) 正极片的制备

10 将正极活性物质磷酸铁锂(可逆克容量为 139mAh/g)、导电剂乙炔黑、
粘结剂 PVDF 按重量比 94:4:2 进行混合,加入溶剂 N-甲基吡咯烷酮,充分
搅拌混合均匀得到正极浆料,然后涂覆于正极集流体铝箔的两个表面上,然
后烘干、冷压,得到正极片。

(2) 负极片的制备

15 将负极活性物质人造石墨(可逆克容量为 340mAh/g)、导电剂乙炔黑、
粘结剂 SBR+CMC 按照重量比 95:1.5:3.1:0.4 进行混合,加入溶剂去离子水,
充分搅拌混合均匀得到负极浆料,然后涂覆于负极集流体铜箔的两个表面
上,经烘干、冷压后得到负极膜片,然后将锂片(理论克容量为 3861.3mAh/g)
采用辊压的方式复合到负极膜片的表面,得到负极片。

(3) 电解液制备

20 在含水量<10ppm 的氩气气氛手套箱中,将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙
烯酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)按照重量比为 EC:PC:DMC=3:3:3 进行混
合后,得到混合有机溶剂,再将充分干燥的锂盐 LiPF_6 溶解于上述混合有机
溶剂中,搅拌均匀后,获得电解液,其中 LiPF_6 的浓度为 1mol/L。

(4) 隔离膜的制备

25 以厚度 20 μm 聚乙烯多孔膜作为隔离膜。

(5) 锂离子二次电池的制备

将正极片、隔离膜、负极片按顺序叠好,使隔离膜处于正负极中间起到
隔离的作用,并卷绕得到电芯。将电芯置于包装壳中,注入配好的电解液并
封装,之后经过预充化成,获得成品锂离子二次电池。

30

实施例 1

采用上述方法制备锂离子二次电池 S1，其中，负极浆料的涂布重量为 0.120g/1540.25mm²（以不包含溶剂的重量计），正极浆料的涂布重量为 0.198g/1540.25mm²（以不包含溶剂的重量计），锂片的重量为 3.05mg/1540.25mm²。

单位面积（以面积为 1540.25mm² 计，以下实施例类似）负极活性物质容量=单位面积的负极涂布重量×负极活性物质重量比×负极活性物质的可逆克容量=0.120g×95%×340mAh/g=38.76mAh。

单位面积（以面积为 1540.25mm² 计，以下实施例类似）正极活性物质容量=单位面积的正极涂布重量×正极活性物质重量比×正极活性物质的可逆克容量=0.198g×94%×139mAh/g=25.87mAh。

实施例 2

采用上述方法制备锂离子二次电池 S2，其中，负极浆料的涂布重量为 0.136g/1540.25mm²，正极浆料的涂布重量为 0.198g/1540.25mm²，负极膜片表面的锂片的重量为 3.05mg/1540.25mm²。

单位面积负极活性物质容量=0.136g×95%×340mAh/g=43.93mAh。

单位面积正极活性物质容量=0.198g×94%×139mAh/g=25.87mAh。

20 实施例 3

采用上述方法制备锂离子二次电池 S3，其中，负极浆料的涂布重量为 0.104g/1540.25mm²，正极浆料的涂布重量为 0.198g/1540.25mm²，负极膜片表面的锂片的重量为 1.52mg/1540.25mm²。

单位面积负极活性物质容量=0.104g×95%×340mAh/g=33.59mAh。

25 单位面积正极活性物质容量=0.198g×94%×139mAh/g=25.87mAh。

实施例 4

采用上述方法制备锂离子二次电池 S4，其中，负极浆料的涂布重量 0.136g/1540.25mm²，正极浆料的涂布重量 0.224g/1540.25mm²，负极膜片表面的锂片的重量为 3.45mg/1540.25mm²。

单位面积负极活性物质容量= $0.136\text{g} \times 95\% \times 340\text{mAh/g} = 43.93\text{mAh}$ 。

单位面积正极活性物质容量= $0.224\text{g} \times 94\% \times 139\text{mAh/g} = 29.27\text{mAh}$ 。

实施例 5

- 5 采用上述方法制备锂离子二次电池 S5，其中，负极浆料的涂布重量 $0.136\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ ，正极浆料的涂布重量 $0.198\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ ，负极膜片表面的锂片的重量为 $3.45\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。

单位面积负极活性物质容量= $0.136\text{g} \times 95\% \times 340\text{mAh/g} = 43.93\text{mAh}$ 。

单位面积正极活性物质容量= $0.198\text{g} \times 94\% \times 139\text{mAh/g} = 25.87\text{mAh}$ 。

10

实施例 6

采用上述方法制备锂离子二次电池 S6，其中，负极浆料的涂布重量 $0.136\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ ，正极浆料的涂布重量 $0.177\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ ，负极膜片表面的锂片的重量为 $3.45\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。

- 15 单位面积负极活性物质容量= $0.136\text{g} \times 95\% \times 340\text{mAh/g} = 43.93\text{mAh}$ 。

单位面积正极活性物质容量= $0.177 \times 94\% \times 139\text{mAh/g} = 23.13\text{mAh}$ 。

实施例 7

- 20 采用上述方法制备锂离子二次电池 S7，其中，负极浆料的涂布重量为 $0.136\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ ，正极浆料的涂布重量为 $0.259\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ ，负极膜片表面的锂片的重量为 $1.99\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。

单位面积负极活性物质容量= $0.136\text{g} \times 95\% \times 340\text{mAh/g} = 43.93\text{mAh}$ 。

单位面积正极活性物质容量= $0.259\text{g} \times 94\% \times 139\text{mAh/g} = 33.84\text{mAh}$ 。

- 25 实施例 8

采用上述方法制备锂离子二次电池 S8，其中，负极浆料的涂布重量 $0.136\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ ，正极浆料的涂布重量为 $0.177\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ ，负极膜片表面的锂片的重量为 $5.44\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。

单位面积负极活性物质容量= $0.136\text{g} \times 95\% \times 340\text{mAh/g} = 43.93\text{mAh}$ 。

- 30 单位面积正极活性物质容量= $0.177 \times 94\% \times 139\text{mAh/g} = 23.13\text{mAh}$ 。

实施例 9

采用上述方法制备锂离子二次电池 S9，其中，负极浆料的涂布重量 0.136g/1540.25mm²，正极浆料的涂布重量为 0.160g/1540.25mm²，负极膜片
5 表面的锂片的重量为 6.16mg/1540.25mm²。

单位面积负极活性物质容量=0.136g×95%×340mAh/g=43.93mAh。

单位面积正极活性物质容量=0.160g×94%×139mAh/g=20.91mAh。

实施例 10

10 采用上述方法制备锂离子二次电池 S10，其中，负极浆料的涂布重量为 0.136g/1540.25mm²，正极浆料的涂布重量为 0.280g/1540.25mm²，负极膜片表面的锂片的重量为 1.10mg/1540.25mm²。

单位面积负极活性物质容量=0.136g×95%×340mAh/g=43.93mAh。

单位面积正极活性物质容量=0.280g×94%×139mAh/g=36.58mAh。

15

实施例 11

采用上述方法制备锂离子二次电池 S11，其中，负极浆料的涂布重量为 0.136g/1540.25mm²，正极浆料的涂布重量为 0.280g/1540.25mm²，负极膜片表面的锂片的重量为 0.68mg/1540.25mm²。

20 单位面积负极活性物质容量=0.136g×95%×340mAh/g=43.93mAh。

单位面积正极活性物质容量=0.280g×94%×139mAh/g=36.58mAh。

对比例 1

采用上述方法制备锂离子二次电池 DS1，其中，负极膜片的表面不设置
25 锂片，负极浆料的涂布重量为 0.120g/1540.25mm²，正极浆料的涂布重量为 0.198g/1540.25mm²。

单位面积负极活性物质容量=0.120g×95%×340mAh/g=38.76mAh。

单位面积正极活性物质容量=0.198g×94%×139mAh/g=25.87mAh。

30 对比例 2

采用上述方法制备锂离子二次电池 DS2，其中，负极膜片的表面不设置锂片，负极浆料的涂布重量为 $0.094\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ ，正极浆料的涂布重量为 $0.198\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ 。

单位面积负极活性物质容量= $0.094\text{g} \times 95\% \times 340\text{mAh/g} = 30.36\text{mAh}$ 。

5 单位面积正极活性物质容量= $0.198\text{g} \times 94\% \times 139\text{mAh/g} = 25.87\text{mAh}$ 。

对比例 3

采用上述方法制备锂离子二次电池 DS3，其中，负极膜片的表面不设置锂片，负极浆料的涂布重量为 $0.136\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ ，正极浆料的涂布重量为
10 $0.224\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ 。

单位面积负极活性物质容量= $0.136\text{g} \times 95\% \times 340\text{mAh/g} = 43.93\text{mAh}$ 。

单位面积正极活性物质容量= $0.224\text{g} \times 94\% \times 139\text{mAh/g} = 29.27\text{mAh}$ 。

对比例 4

15 采用上述方法制备锂离子二次电池 DS4，其中，负极膜片的表面不设置锂片，负极浆料的涂布重量为 $0.136\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ ，正极浆料的涂布重量为 $0.287\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ 。

单位面积负极活性物质容量= $0.136\text{g} \times 95\% \times 340\text{mAh/g} = 43.93\text{mAh}$ 。

单位面积正极活性物质容量= $0.287\text{g} \times 94\% \times 139\text{mAh/g} = 37.50\text{mAh}$ 。

20

对比例 5

采用上述方法制备锂离子二次电池 DS5，其中，负极浆料的涂布重量为 $0.136\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ ，正极浆料的涂布重量为 $0.280\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ ，负极膜片表面的锂片的重量为 $1.99\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。

25 单位面积负极活性物质容量= $0.136\text{g} \times 95\% \times 340\text{mAh/g} = 43.93\text{mAh}$ 。

单位面积正极活性物质容量= $0.280\text{g} \times 94\% \times 139\text{mAh/g} = 36.58\text{mAh}$ 。

对比例 6

30 采用上述方法制备锂离子二次电池 DS6，其中，负极浆料的涂布重量为 $0.104\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ ，正极浆料的涂布重量为 $0.198\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ ，负极膜片

表面的锂片的重量为 $3.05\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。

单位面积负极活性物质容量= $0.104\text{g} \times 95\% \times 340\text{mAh/g} = 33.59\text{mAh}$ 。

单位面积正极活性物质容量= $0.198\text{g} \times 94\% \times 139\text{mAh/g} = 25.87\text{mAh}$ 。

5 对比例 7

采用上述方法制备锂离子二次电池 DS7，其中，负极浆料的涂布重量 $0.136\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ ，正极浆料的涂布重量为 $0.287\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ ，负极膜片表面的锂片的重量为 $3.45\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。

单位面积负极活性物质容量= $0.136\text{g} \times 95\% \times 340\text{mAh/g} = 43.93\text{mAh}$ 。

10 单位面积正极活性物质容量= $0.287\text{g} \times 94\% \times 139\text{mAh/g} = 37.50\text{mAh}$ 。

接下来说明锂离子二次电池的测试过程。

15 (1) 单位面积负极膜片中预嵌锂化合物 LiC_x 可脱嵌的活性锂量的测试
将实施例 1-11 和对比例 1-7 预充化成后的成品锂离子二次电池以标称倍率 1C（即 1h 内完全放掉理论容量的电流值）满放后拆解得到正极片、负极片，并分别裁切出单位面积的正极片和单位面积的负极片进行测试。

20 将裁切好的单位面积的正极片与电解液（与实施例 1-11 和对比例 1-7 相同）、隔离膜（与实施例 1-11 和对比例 1-7 相同）和单位面积的锂金属片组成扣式半电池，以 0.1C 倍率满充至 3.75V，得到充电容量，即为单位面积正极膜片可脱嵌的活性锂量。之后将扣式半电池静置 30min，再以 0.1C 倍率满放电至 2.0V，得到放电容量，即为单位面积正极膜片可嵌入的活性锂量。

25 将裁切好的单位面积的负极片与电解液（与实施例 1-11 和对比例 1-7 相同）、隔离膜（与实施例 1-11 和对比例 1-7 相同）和单位面积的锂金属片组成扣式半电池，以 0.1C 倍率满充至 1.0V，得到充电容量，即为单位面积负极膜片可脱嵌的活性锂量。

单位面积正极膜片可脱嵌的活性锂量与单位面积负极膜片可脱嵌的活性锂量之和减去单位面积正极膜片可嵌入的活性锂量即为单位面积负极膜片中预嵌锂化合物 LiC_x 可脱嵌的活性锂量。

30 (2) LiC_x 中 x 的计算方法

$x = (\text{单位面积负极活性物质容量} / \text{石墨的可逆克容量} / \text{石墨摩尔质量}) / (\text{单位面积负极膜片中 } \text{LiC}_x \text{ 可脱嵌的活性锂量} / \text{锂金属的理论克容量} / \text{锂金属摩尔质量})$ 。

(3) 锂离子二次电池的常温循环性能测试

5 在 25℃ 下，将实施例 1 和对比例 1 预充化成后的成品锂离子二次电池先以标称倍率 1C 满放后进行测试。测试过程为：将锂离子二次电池以 1C 恒流充电至电压为 3.65V，然后以 3.65V 恒压充电至电流为 0.05C，静置 5min 之后，将锂离子二次电池以 1C 恒流放电至电压为 2.5V，此为一个充放电循环过程，此次的放电容量为首次循环的放电容量。将锂离子二次电池按上述方
10 法进行多次循环充放电测试，直至锂离子二次电池的放电容量衰减至 80%，记录锂离子二次电池的循环次数。

(4) 锂离子二次电池的高温循环性能测试

 在 60℃ 下，将实施例 1-11 和对比例 1-7 预充化成后的成品锂离子二次电池先以标称倍率 1C 满放后进行测试。测试过程为：将锂离子二次电池以
15 1C 恒流充电至电压为 3.65V，然后以 3.65V 恒压充电至电流为 0.05C，静置 5min 之后，将锂离子二次电池以 1C 恒流放电至电压为 2.5V，此为一个充放电循环过程，此次的放电容量为首次循环的放电容量。将锂离子二次电池按上述方法进行多次循环充放电测试，检测得到第 500 次循环的放电容量。

 锂离子二次电池 60℃ 循环 500 次后的容量保持率 = (第 500 次循环的放电
20 容量 / 首次循环的放电容量) × 100%。

(5) 锂离子二次电池的存储性能测试

 首先，在 25℃ 下，将实施例 1-11 和对比例 1-7 预充化成后的成品锂离子二次电池以标称倍率 1C 满放后进行测试。测试过程为：将锂离子二次电
25 池以 0.5C 恒流充电至电压为 3.65V，然后以 3.65V 恒压充电至电流为 0.05C，静置 5min 之后，将锂离子二次电池以 0.5C 恒流放电至电压为 2.5V，此次的放电容量为存储前的放电容量；而后以 0.5C 的充电电流将锂离子二次电池满充，并于 60℃ 下静置 90 天，之后取出并置于 25℃ 下静置 2 小时，再以 0.5C 恒流放电至电压为 2.5V，静置 5min 之后，以 0.5C 恒流充电至电压为 3.65V，然后以 3.65V 恒压充电至电流为 0.05C，静置 5min 之后，将锂离子二次电
30 池以 0.5C 恒流放电至电压为 2.5V，此时的放电容量为存储 90 天后的放电容量。

锂离子二次电池 60°C 存储 90 天后的容量保持率=(存储 90 天后的放电容量/存储前的放电容量)×100%。

表 1 实施例 1-11 以及对比例 1-7 的参数

	LiC _x	单位面积 正极膜片 可脱嵌的 活性锂量 (mAh)	单位面积 负极膜片 可脱嵌的 活性锂量 (mAh)	单位面 积正极 膜片可 嵌入的 活性锂 量(mAh)	单位面 积负极 膜片中 LiC _x 可 脱嵌的 活性锂 量(mAh)	单位面 积负极 活性物 质容量 (mAh)	单位面 积正极 活性物 质容量 (mAh)	公式 1	公式 2
对比例 1	/	27.55	0	27.68	/	38.76	25.87	1.50	1.50
对比例 2	/	27.55	0	27.68	/	30.36	25.87	1.17	1.17
对比例 3	/	31.17	0	31.32	/	43.93	29.27	1.50	1.50
对比例 4	/	39.93	0	40.13	/	43.93	37.50	1.17	1.17
对比例 5	LiC ₄₈	38.95	6.15	39.14	5.95	43.93	36.58	1.20	1.03
对比例 6	LiC ₂₄	27.55	9.42	27.68	9.28	33.59	25.87	1.30	0.96
对比例 7	LiC ₂₇	39.93	10.66	40.13	10.46	43.93	37.50	1.17	0.92
实施例 1	LiC ₂₇	27.55	9.42	27.68	9.28	38.76	25.87	1.50	1.10
实施例 2	LiC ₃₁	27.55	9.42	27.68	9.28	43.93	25.87	1.70	1.25
实施例 3	LiC ₄₈	27.55	4.70	27.68	4.56	33.59	25.87	1.30	1.10
实施例 4	LiC ₂₇	31.17	10.66	31.32	10.50	43.93	29.27	1.50	1.10
实施例 5	LiC ₂₇	27.55	10.66	27.68	10.52	43.93	25.87	1.70	1.21
实施例 6	LiC ₂₇	24.63	10.66	24.75	10.54	43.93	23.13	1.90	1.30
实施例 7	LiC ₄₈	36.03	6.15	36.21	5.97	43.93	33.84	1.30	1.10
实施例 8	LiC ₁₇	24.63	16.81	24.75	16.68	43.93	23.13	1.90	1.10
实施例 9	LiC ₁₅	22.26	19.03	22.38	18.92	43.93	20.91	2.10	1.10
实施例 10	LiC ₉₀	38.95	3.40	39.14	3.20	43.93	36.58	1.20	1.10
实施例 11	LiC ₁₅₀	38.95	2.10	39.14	1.91	43.93	36.58	1.20	1.14

5

注:

公式 1=单位面积负极活性物质容量/单位面积正极活性物质容量。

公式 2=单位面积负极活性物质容量/(单位面积正极活性物质容量+单位面积负极膜片中预嵌锂化合物 LiC_x 可脱嵌的活性锂量)。

表 2 实施例 1-11 以及对比例 1-7 的性能测试结果

	60°C 循环 500 次后的容量保持率	60°C 存储 90 天后的容量保持率
对比例 1	86.9%	84.8%
对比例 2	84.6%	85.1%
对比例 3	85.6%	84.7%
对比例 4	85.5%	85.7%
对比例 5	N/A (跳水)	N/A (跳水)
对比例 6	N/A (跳水)	N/A (跳水)
对比例 7	N/A (跳水)	N/A (跳水)
实施例 1	98.3%	97.7%
实施例 2	98.0%	98.1%
实施例 3	91.0%	92.3%
实施例 4	98.0%	97.3%
实施例 5	97.4%	97.8%
实施例 6	97.1%	98.1%
实施例 7	90.1%	91.2%
实施例 8	101.0%	102.2%
实施例 9	101.1%	102.4%
实施例 10	88.4%	88.7%
实施例 11	87.2%	86.2%

图 1 为实施例 1 和对比例 1 的常温循环性能曲线图。从图 1 可以得知，对比例 1 的锂离子二次电池在常温环境下容量衰减至 80% 时预期最多可以循环约 6000 次，而实施例 1 的锂离子二次电池在循环 6000 次以后还有 90% 的可逆放电容量，且容量衰减至 80% 时预期可以循环约 16000 次，因此可以满足长寿命电动大巴和大规模储能系统的使用需求。

从对比例 1-2 的比较可以得知，在正极活性物质容量一定的条件下，增加负极涂布重量进而增加负极活性物质容量后，对锂离子二次电池循环寿命和存储寿命影响不大，仍旧难以满足使用需求。从实施例 1-2 的比较可以得知，在负极膜片表面设置金属锂层后，显著提高了锂离子二次电池的循环寿命和存储寿命。

从对比例 3-4 的比较可以得知，在负极活性物质容量一定的条件下，减

少正极涂布重量进而减小正极活性物质容量后，对锂离子二次电池的循环寿命和存储寿命影响不大。从实施例 4-6 的比较可以得知，在负极膜片表面设置金属锂层后，显著提高了锂离子二次电池的循环寿命和存储寿命。

在对比例 5-7 中，若公式 2 的比值过低，锂离子二次电池的循环性能和存储性能均较差，这是由于该比值过低，正负极活性物质容量与预嵌锂化合物 LiC_x 可脱嵌的活性锂量不匹配，满充后负极活性物质没有足够的空位接收来自正极活性物质脱出的所有锂离子，造成负极析锂，从而导致锂离子二次电池胀气漏液，使锂离子二次电池的循环性能及存储性能变差。

10 下面改变扣式半电池的电解液以及隔离膜组成，观察其对实施例 1 的 LiC_x 可脱嵌的活性锂量的影响。

在测试 1 中：

15 电解液制备过程为：在含水量 $<10\text{ppm}$ 的氩气气氛手套箱中，将 EC、PC、DMC 按照重量比为 EC:PC:DMC=2:2:4 进行混合后，得到混合有机溶剂，再将充分干燥的锂盐 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 溶解于上述混合有机溶剂中，搅拌均匀后，获得电解液，其中 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 的浓度为 1mol/L 。

隔离膜采用以厚度 $20\mu\text{m}$ 聚丙烯多孔膜作为隔离膜。

20 在测试 2 中：

电解液制备过程为：在含水量 $<10\text{ppm}$ 的氩气气氛手套箱中，将 EC、PC、DMC 按照重量比为 EC:PC:DMC=4:2:2 进行混合后，得到混合有机溶剂，再将充分干燥的锂盐 LiPF_6 溶解于上述混合有机溶剂中，搅拌均匀后，获得电解液，其中 LiPF_6 的浓度为 1mol/L 。

25 隔离膜采用以厚度 $20\mu\text{m}$ 聚丙烯多孔膜作为隔离膜。

在测试 3 中：

30 电解液制备过程为：在含水量 $<10\text{ppm}$ 的氩气气氛手套箱中，将 EC、PC、DMC 按照重量比为 EC:PC:DEC=3:3:3 进行混合后，得到混合有机溶剂，再将充分干燥的锂盐 LiPF_6 溶解于上述混合有机溶剂中，搅拌均匀后，获得电

解液，其中 LiPF_6 的浓度为 1mol/L 。

隔离膜采用以厚度 $20\mu\text{m}$ 聚丙烯多孔膜作为隔离膜。

在测试 4 中：

- 5 电解液制备过程为：在含水量 $<10\text{ppm}$ 的氩气气氛手套箱中，将 EC、PC、DMC 按照重量比为 EC:PC:EMC=3:3:3 进行混合后，得到混合有机溶剂，再将充分干燥的锂盐 LiPF_6 溶解于上述混合有机溶剂中，搅拌均匀后，获得电解液，其中 LiPF_6 的浓度为 0.8mol/L 。

隔离膜采用以厚度 $20\mu\text{m}$ 聚乙烯多孔膜作为隔离膜。

10

在测试 5 中：

- 15 电解液制备过程为：在含水量 $<10\text{ppm}$ 的氩气气氛手套箱中，将 EC、PC、DMC 按照重量比为 EC:PC:EMC=2:2:4 进行混合后，得到混合有机溶剂，再将充分干燥的锂盐 LiPF_6 溶解于上述混合有机溶剂中，搅拌均匀后，获得电解液，其中 LiPF_6 的浓度为 1.2mol/L 。

隔离膜采用以厚度 $20\mu\text{m}$ 聚乙烯多孔膜作为隔离膜。

表 3 不同电解液组成对 LiC_x 可脱嵌的活性锂量的影响

	单位面积正极膜片可脱嵌的活性锂量(mAh)	单位面积负极膜片可脱嵌的活性锂量(mAh)	单位面积正极膜片可嵌入的活性锂量(mAh)	单位面积负极膜片中 LiC_x 可脱嵌的活性锂量(mAh)
实施例 1	27.55	9.42	27.68	9.28
测试 1	27.54	9.40	27.64	9.30
测试 2	27.56	9.39	27.66	9.29
测试 3	27.55	9.44	27.70	9.29
测试 4	27.57	9.44	27.69	9.32
测试 5	27.53	9.43	27.71	9.25

- 20 从表 3 可以看出：电解液的组成以及隔离膜的种类的改变对单位面积正极膜片可脱嵌的活性锂量、单位面积负极膜片可脱嵌的活性锂量、单位面积

正极膜片可嵌入的活性锂量以及单位面积负极膜片中预嵌锂化合物 LiC_x 可脱嵌的活性锂量的影响可以忽略。在本申请的测试中，组装扣式半电池时，电解液以及隔离膜的组成与全电池相同。

权 利 要 求 书

1.一种锂离子二次电池，包括：电芯；电解液，浸渍电芯；以及包装壳；其中，电芯包括：

5 负极片，包括负极集流体以及设置在负极集流体的表面且含有负极活性物质的负极膜片；

正极片，包括正极集流体以及设置在正极集流体的表面且含有正极活性物质的正极膜片；以及

隔离膜，间隔于相邻负极片和正极片之间；

10 其特征在于，

所述负极片为预嵌锂的负极片，负极活性物质为碳基负极材料，且所述碳基负极材料与负极片中预嵌入的锂金属锂化形成预嵌锂化合物 LiC_x ， $x=12\sim 150$ ；

单位面积负极活性物质容量/单位面积正极活性物质容量 $=1.2\sim 2.1$ ；

15 单位面积负极活性物质容量/(单位面积正极活性物质容量+单位面积负极膜片中预嵌锂化合物 LiC_x 可脱嵌的活性锂量) ≥ 1.10 。

2.根据权利要求 1 所述的锂离子二次电池，其特征在于，单位面积负极膜片中预嵌锂化合物 LiC_x 可脱嵌的活性锂量=单位面积正极膜片可脱嵌的活性锂量+单位面积负极膜片可脱嵌的活性锂量-单位面积正极膜片可嵌入的活性锂量。

20

3.根据权利要求 2 所述的锂离子二次电池，其特征在于，

将锂离子二次电池完全放电后拆解得到正极片、负极片，并分别裁切出单位面积的正极片和单位面积的负极片进行下述测试：

25

将单位面积的正极片与单位面积的锂金属片组成扣式半电池，以不大于 0.1C 倍率满充，得到充电容量，即为单位面积正极膜片可脱嵌的活性锂量；之后将扣式半电池静置一段时间，再以不大于 0.1C 倍率满放，得到放电容量，即为单位面积正极膜片可嵌入的活性锂量；

30 将单位面积的负极片与单位面积的锂金属片组成扣式半电池，以不大于

0.1C 倍率充满，得到充电容量，即为单位面积负极膜片可脱嵌的活性锂量。

4.根据权利要求 1 所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述碳基负极材料选自天然石墨、人造石墨、软碳、硬碳、中间相碳微球、纳米碳、碳纤维中的一种或几种，优选地，所述碳基负极材料选自天然石墨、人造石墨或二者的混合物。

5.根据权利要求 1 所述的锂离子二次电池，其特征在于，所述正极活性物质选自锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物、橄榄石结构的含锂磷酸盐中的一种或几种，优选地，所述正极活性物质为橄榄石结构的含锂磷酸盐。

6.根据权利要求 1 所述的锂离子二次电池，其特征在于，预嵌锂化合物 LiC_x 中 $x=12\sim 50$ 。

7.根据权利要求 1 所述的锂离子二次电池，其特征在于，单位面积负极活性物质容量/单位面积正极活性物质容量=1.3~2.1。

8.一种锂离子二次电池的制备方法，用于制备权利要求 1-7 中任一项所述的锂离子二次电池，其特征在于，包括步骤：

在正极集流体的表面涂覆正极浆料，干燥后，得到正极片；

在负极集流体的表面涂覆负极浆料，干燥后，再在负极膜片的表面设置一层金属锂，之后与隔离膜、正极片组装成电芯；

将电芯置于包装壳中，注入电解液并封装，金属锂在电解液作用下与负极活性物质中的碳基负极材料锂化转变为预嵌锂化合物 LiC_x ，之后再经过预充化成，得到成品锂离子二次电池。

9.根据权利要求 8 所述的锂离子二次电池的制备方法，其特征在于，所述金属锂的重量为所述负极膜片的总重量的 0.5%~5%。

10.根据权利要求 8 所述的锂离子二次电池的制备方法，其特征在于，金属锂的形式选自锂粉、锂锭、锂片中的一种或几种。

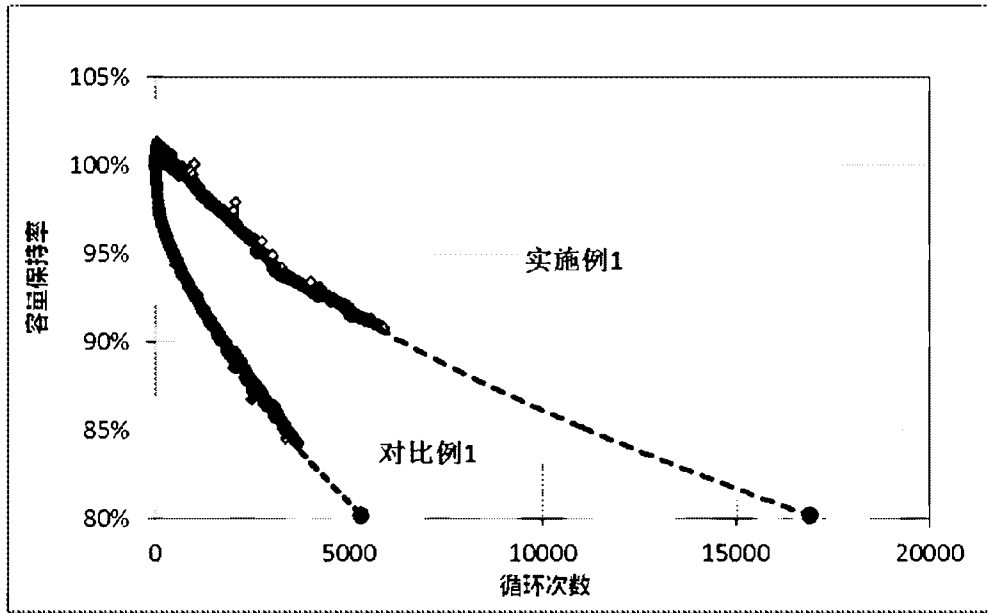


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/112959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/058(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

VEN; EPTXT; USTXT; WOTXT; CNABS; CNTXT; CNKI: 预嵌锂, 预锂化, 单位面积, 容量, 碳材料, 嵌入, 脱嵌, pre-embedded lithium, pre-lithiated, unit area, volume, carbon material, intercalation, de-intercalation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 105047986 A (GUANGDONG ZHUGUANG NEW ENERGY SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 11 November 2015 (2015-11-11) description, paragraphs [0006]-[0025], [0031]-[0034] and [0080]-[0082]	1-10
Y	CN 106663775 A (ROCKWOOD LITHIUM GMBH) 10 May 2017 (2017-05-10) description, paragraphs [0014] and [0063]	1-10
A	US 2015340691 A1 (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD.) 26 November 2015 (2015-11-26) entire document	1-10
A	CN 105609318 A (SHANGHAI CAPENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 25 May 2016 (2016-05-25) entire document	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 January 2019

Date of mailing of the international search report

11 February 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

**National Intellectual Property Administration, PRC (ISA/
CN)**
**No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088**
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/112959

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	105047986	A	11 November 2015	CN	105047986	B	09 February 2018
CN	106663775	A	10 May 2017	EP	3105804	A1	21 December 2016
				WO	2015121391	A1	20 August 2015
				US	2016351893	A1	01 December 2016
				KR	20160121564	A	19 October 2016
				DE	102015202611	A1	13 August 2015
				CA	2939157	A1	20 August 2015
				JP	2017513177	A	25 May 2017
				BR	112016018582	A2	08 August 2017
				IN	201647030664	A	04 November 2016
US	2015340691	A1	26 November 2015	TW	201607116	A	16 February 2016
				US	2018331357	A1	15 November 2018
				JP	2016001603	A	07 January 2016
				US	10026959	B2	17 July 2018
				WO	2015177665	A1	26 November 2015
CN	105609318	A	25 May 2016	CN	105609318	B	11 May 2018

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/112959

<p>A. 主题的分类 H01M 10/058(2010.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																	
<p>B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) VEN;EPTXT;USTXT;WOTXT;CNABS;CNTXT;CNKI:预嵌锂, 预锂化, 单位面积, 容量, 碳材料, 嵌入, 脱嵌, pre-embedded lithium, pre-lithiated, unit area, volume, carbon material, intercalation, de-intercalation</p>																	
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105047986 A (广东烛光新能源科技有限公司) 2015年 11月 11日 (2015 - 11 - 11) 说明书第6-25、31-34、80-82段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106663775 A (罗克伍德锂有限责任公司) 2017年 5月 10日 (2017 - 05 - 10) 说明书14、63段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2015340691 A1 (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO LTD) 2015年 11月 26日 (2015 - 11 - 26) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105609318 A (上海展梟新能源科技有限公司) 2016年 5月 25日 (2016 - 05 - 25) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 105047986 A (广东烛光新能源科技有限公司) 2015年 11月 11日 (2015 - 11 - 11) 说明书第6-25、31-34、80-82段	1-10	Y	CN 106663775 A (罗克伍德锂有限责任公司) 2017年 5月 10日 (2017 - 05 - 10) 说明书14、63段	1-10	A	US 2015340691 A1 (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO LTD) 2015年 11月 26日 (2015 - 11 - 26) 全文	1-10	A	CN 105609318 A (上海展梟新能源科技有限公司) 2016年 5月 25日 (2016 - 05 - 25) 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
Y	CN 105047986 A (广东烛光新能源科技有限公司) 2015年 11月 11日 (2015 - 11 - 11) 说明书第6-25、31-34、80-82段	1-10															
Y	CN 106663775 A (罗克伍德锂有限责任公司) 2017年 5月 10日 (2017 - 05 - 10) 说明书14、63段	1-10															
A	US 2015340691 A1 (SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO LTD) 2015年 11月 26日 (2015 - 11 - 26) 全文	1-10															
A	CN 105609318 A (上海展梟新能源科技有限公司) 2016年 5月 25日 (2016 - 05 - 25) 全文	1-10															
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																	
<p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>																	
国际检索实际完成的日期	2019年 1月 15日	国际检索报告邮寄日期 2019年 2月 11日															
ISA/CN的名称和邮寄地址	中国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 张闵 电话号码 86-(20)-28950420															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/112959

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	105047986	A	2015年 11月 11日	CN	105047986	B	2018年 2月 9日
CN	106663775	A	2017年 5月 10日	EP	3105804	A1	2016年 12月 21日
				WO	2015121391	A1	2015年 8月 20日
				US	2016351893	A1	2016年 12月 1日
				KR	20160121564	A	2016年 10月 19日
				DE	102015202611	A1	2015年 8月 13日
				CA	2939157	A1	2015年 8月 20日
				JP	2017513177	A	2017年 5月 25日
				BR	112016018582	A2	2017年 8月 8日
				IN	201647030664	A	2016年 11月 4日
US	2015340691	A1	2015年 11月 26日	TW	201607116	A	2016年 2月 16日
				US	2018331357	A1	2018年 11月 15日
				JP	2016001603	A	2016年 1月 7日
				US	10026959	B2	2018年 7月 17日
				WO	2015177665	A1	2015年 11月 26日
CN	105609318	A	2016年 5月 25日	CN	105609318	B	2018年 5月 11日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)