



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109817473 B

(45) 授权公告日 2021.08.27

(21) 申请号 201811526447.7

H01M 10/058 (2010.01)

(22) 申请日 2018.12.13

H01M 10/0585 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 10/0587 (2010.01)

申请公布号 CN 109817473 A

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 16/00 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.05.28

(56) 对比文件

(73) 专利权人 中国科学院电工研究所

CN 103413692 A, 2013.11.27

地址 100015 北京市海淀区中关村北二条6号

CN 104037458 A, 2014.09.10

姚建华等. 锂离子电容器预嵌锂技术及其研究进展.《电池工业》.2018,第22卷(第3期),

(72) 发明人 孙现众 马衍伟 张熊 安亚斌

审查员 曹小丽

(74) 专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理有限公司 11250

代理人 吴黎

(51) Int. Cl.

H01G 11/84 (2013.01)

H01G 11/06 (2013.01)

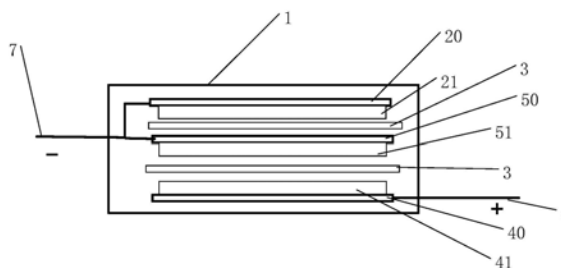
权利要求书2页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

一种锂离子电化学储能器件的预嵌锂方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电化学储能器件的预嵌锂方法。该预嵌锂方法在将电芯的负极与金属锂电极短接的同时，将电芯的正极外接电源正极，电芯的负极外接电源负极，通过施加一个电场，使Li<sup>+</sup>快速进入电解液中，提高了扩散效应，从而显著缩短预嵌锂时间。同时，通过施加电场能保证Li<sup>+</sup>均匀地嵌插至负极的活性成分中，避免Li<sup>+</sup>在负极的活性成分中的不均匀分布所带来的锂离子电化学储能器件的性能的下降；同时，该特定的连接方式与负极的预嵌锂量、金属锂电极中金属锂的质量、负极活性成分层的厚度和正极活性成分层的厚度等相互配合，使电化学储能器件具有适宜的充放电体系，从而有利于器件在多次充放电循环后，仍具有高的容量保持率。



1. 一种锂离子电化学储能器件的预嵌锂方法,包括如下步骤:

将电芯的负极与金属锂电极短接,并在所述电芯与金属锂电极之间设置分隔两者的隔膜;所述负极由负极集流体和设置其上的负极活性成分层组成;所述电芯的正极由正极集流体和设置其上的正极活性成分层组成;

所述负极活性成分层的厚度为20-90微米;

所述正极活性成分层的厚度20-180微米;

将所述电芯、金属锂电极和隔膜封装于壳体内,并在所述壳体内注入电解液,封口后迅速将所述电芯的正极外接电源正极,所述电芯的负极外接电源负极,以一次充电后进行一次放电作为一个循环、或者以一次充电后进行搁置作为一个循环、或者以恒电流充电后进行恒电压充电作为一个循环,对所述电芯的负极进行充放电处理,完成所述电芯的负极的预嵌锂;

所述金属锂电极中金属锂的质量为 $m$ , $m$ 满足如下公式:

$m=3.6*(A*Q)/(F*Z)$ ,其中, $m$ 的单位为g, $A$ 为金属锂原子量,单位为g/mol, $F$ 为法拉第常数, $Z=1$ , $Q$ 为预嵌锂容量,取值为负极容量的10-90%, $Q$ 的单位为mAh。

2. 根据权利要求1所述的预嵌锂方法,其特征在于,所述循环的次数为1-500次。

3. 根据权利要求1或2所述的预嵌锂方法,其特征在于,所述充放电处理为以0.01-0.5C的电流充电至上限电压,搁置1-24h。

4. 根据权利要求1或2所述的预嵌锂方法,其特征在于,所述充放电处理为以0.01-0.5C的电流充电至上限电压,再以上限电压恒压充电1-24h。

5. 根据权利要求1或2所述的预嵌锂方法,其特征在于,所述充放电处理为以0.01-0.5C的电流充电至上限电压,再以上限电压恒压充电0.1-1h,再以0.01-0.5C的电流放电至截止电压,如此重复1-10次。

6. 根据权利要求1或2所述的预嵌锂方法,其特征在于,所述充放电处理为以1-30C的电流充电至上限电压,再以1-30C的电流放电至截止电压,搁置1-10min,如此重复10-500次。

7. 根据权利要求3所述的预嵌锂方法,其特征在于,所述上限电压为3.8-4.2V。

8. 根据权利要求4所述的预嵌锂方法,其特征在于,所述上限电压为3.8-4.2V。

9. 根据权利要求5所述的预嵌锂方法,其特征在于,所述上限电压为3.8-4.2V;所述截止电压为2.0-2.5V。

10. 根据权利要求6所述的预嵌锂方法,其特征在于,所述上限电压为3.8-4.2V;所述截止电压为2.0-2.5V。

11. 根据权利要求1或2所述的预嵌锂方法,其特征在于,所述金属锂电极由金属锂电极集流体和设置其上的金属锂箔组成。

12. 根据权利要求1或2所述的预嵌锂方法,其特征在于,所述负极活性成分层中的负极活性成分为石墨、中间相碳微球、硬碳、软碳、氧化亚硅、纳米晶硅中的至少一种;

所述正极活性成分层中的正极活性成分为镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、钴酸锂、磷酸铁锂、多孔碳材料中的至少一种;

所述金属锂电极集流体为具有贯穿孔铜箔、具有贯穿孔镍箔、铜网、镍网、泡沫金属铜或泡沫金属镍。

13. 根据权利要求1或2所述的预嵌锂方法,其特征在于,所述负极集流体为具有贯穿孔

的铜箔或者具有贯穿孔的镍箔；  
所述正极集流体为具有贯穿孔的铝箔。

## 一种锂离子电化学储能器件的预嵌锂方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂电技术领域,具体涉及一种锂离子电化学储能器件的预嵌锂方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子电化学储能器件包括锂离子电池、具有内并联结构的锂离子电容电池和具有内串联结构的锂离子电化学电容器。对于锂离子电池,其是一种摇椅电池,正负极采用了可逆插嵌/脱嵌锂离子的电极材料。锂离子电容电池是一种新型的电化学储能器件,负极采用了可逆插嵌锂的石墨类阳极材料,正极采用了可逆插嵌锂的过渡金属氧化物阴极材料和少量可以电化学吸脱附阴离子的多孔碳材料。锂离子电化学电容器负极采用了可逆插嵌锂的石墨类阳极材料,正极为电化学吸脱附阴离子的多孔碳材料,电解液为锂离子有机电解液。

[0003] 为了提高上述锂离子电化学储能器件的能量密度,需要对其进行预嵌锂或补锂操作。但是目前即预嵌锂工艺的瓶颈在于预嵌锂时间过长,储能器件性能有待改善。例如中国专利文献CN101310350A公开了一种预嵌锂方法,其是将正极、隔板、负极叠置,在最上层部分和最下层部分上各设置隔板,用胶带将四边固定,并通过超声波焊接法将正极集电体的端子焊接部分和负极集电体的端子焊接部分分别焊接到铝正极端子和铜负极端子上,得到电极叠层单元;再在电极叠层单元的上部和下部各设置一个锂电极,通过电阻焊接法将锂极集电体的端子焊接部分焊接到负极端子部分上。注入电解液、封口后,放置20天后,金属锂才被完全消耗,加之蓄电装置内部存在欧姆极化、电化学极化和浓差极化等不利因素,因此造成预嵌锂时间过长,同时电池性能也有待改善。

### 发明内容

[0004] 因此,本发明要解决的技术问题是锂离子电化学储能器件的预嵌锂时间长、锂离子电化学储能器件的性能有待改善的缺陷,从而提出了一种锂离子电化学储能器件的预嵌锂方法。

[0005] 为此,本申请采取的技术方案为:

[0006] 一种锂离子电化学储能器件的预嵌锂方法,包括如下步骤:

[0007] 将电芯的负极与金属锂电极短接,并在所述电芯与金属锂电极之间设置分隔两者的隔膜;所述负极由负极集流体和设置其上的负极活性成分层组成;所述电芯的正极由正极集流体和设置其上的正极活性成分层组成;

[0008] 所述负极活性成分层的厚度为20-90微米;

[0009] 所述正极活性成分层的厚度20-180微米;

[0010] 将所述电芯、金属锂电极和隔膜封装于壳体内,并在所述壳体内注入电解液,封口后迅速将所述电芯的正极外接电源正极,所述电芯的负极外接电源负极,以一次充电后进行一次放电作为一个循环、或者以一次充电后进行搁置作为一个循环、或者以恒电流充电后进行恒电压充电作为一个循环,对所述电芯的负极进行充放电处理,完成所述电芯的负

极的预嵌锂；

[0011] 所述金属锂电极中金属锂的质量为m,m满足如下公式：

[0012]  $m=3.6*(A*Q)/(F*Z)$ ，其中：m的单位为g,A为金属锂原子量,单位为g/mol,F为法拉第常数(96500C/mol),Z=1,Q为预嵌锂容量,取值为负极容量的10-90%,Q的单位为mAh。

[0013] 进一步地,所述负极集流体为具有贯穿孔的铜箔或者具有贯穿孔的镍箔;所述正极集流体为具有贯穿孔的铝箔。

[0014] 进一步地,所述金属锂电极由金属锂电极集流体和设置其上的金属锂箔组成。

[0015] 进一步地,所述具有贯穿孔的铜箔和具有贯穿孔的镍箔的开孔率均为2%-30%;

[0016] 所述具有贯穿孔的铝箔的开孔率为2-30%;

[0017] 进一步地,所述循环的次数为1-500次。

[0018] 进一步地,所述充放电处理为以0.01-0.5C的电流充电至上限电压,搁置1-24h。

[0019] 进一步地,所述充放电处理为以0.01-0.5C的电流充电至上限电压,再以上限电压恒压充电1-24h。

[0020] 进一步地,所述充放电处理为以0.01-0.5C的电流充电至上限电压,再以上限电压恒压充电0.1-1h,再以0.01-0.5C的电流放电至截止电压,如此重复1-10次。

[0021] 进一步地,所述充放电处理为以1-30C的电流充电至上限电压,再以1-30C的电流放电至截止电压,搁置1-10min,如此重复10-500次。

[0022] 进一步地,所述上限电压为3.8-4.2V;上限电压是指充电的截止电压。

[0023] 所述截止电压为2.0-2.5V.优选为2.0V。

[0024] 进一步地,所述电芯的负极的预嵌锂量为负极容量的10-90%,优选为75-85%;这里,负极在电解液中相对于金属锂电极的开路电位约为3.0V,负极容量指的是以金属锂电极作为对电极,负极以25mA/g的电流密度(基于负极活性成分的质量)从开路电位放电至0.01V的放电容量。

[0025] 进一步地,所述负极活性成分层中的负极活性成分为石墨、中间相碳微球、硬碳、软碳、氧化亚硅、纳米晶硅中的至少一种;

[0026] 所述正极活性成分层中的正极活性成分为镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、钴酸锂、磷酸铁锂、多孔碳材料中的至少一种;优选地,所述多孔碳材料为活性炭、碳气凝胶或石墨烯中的至少一种;所述镍钴锰酸锂也称为三元正极材料,可用化学式 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ 表示,按过渡金属元素组成不同可分为: $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 、 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 、 $LiNi_{0.7}Co_{0.2}Mn_{0.1}O_2$ 、 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ ,可分别用NCM111、NCM523、NCM622、NCM721和NCM811表示。以上材料均为市售材料。

[0027] 所述金属锂电极集流体为具有贯穿孔铜箔、具有贯穿孔镍箔、铜网、镍网、泡沫金属铜或泡沫金属镍,优选具有贯穿孔铜箔或铜网。

[0028] 进一步地,所述电芯由负极、隔膜、正极、隔膜依次层叠或卷绕后形成;例如叠片做电芯的结构:隔膜/负极/隔膜/正极/隔膜/负极/隔膜;卷绕做电芯的结构:隔膜/负极/隔膜/正极;

[0029] 所述壳体内所述电芯至少为两个,所述金属锂电极位于相邻电芯之间。

[0030] 进一步地,所述电解液由含锂电解质盐和溶剂组成,所述含锂电解质盐为六氟磷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、双-三氟甲磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂中的至少一种,所述

溶剂为碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸亚乙烯酯中的至少一种；所述电解液的注入量为适量，以充分浸润电芯为准。电解质盐、溶剂、锂离子电解液以及隔膜均可商业购买。

[0031] 此外，正极（正极电极片）和负极（负极电极片）的制备方法如下：

[0032] 正极是将包含正极活性成分、导电剂和粘结剂的浆料涂布到含有2-30%开孔率的具有贯穿孔的铝箔上；负极是将包含负极活性成分、导电剂和粘结剂的浆料涂布到含有2-30%开孔率的具有贯穿孔的铜箔或镍箔上。所述开孔率是指集流体上孔的面积与集流体的面积的比值；

[0033] 所述的粘结剂为聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、羧甲基纤维素钠（CMC）、丁苯橡胶（SBR）或成都茵地乐产的LA系列水性粘结剂中的至少一种等；所述的导电剂选自导电炭黑、导电石墨或碳纳米管中的至少一种。

[0034] 进一步地，所述金属锂箔的厚度为0.9-1.5mm。

[0035] 此外，C的意义，根据《QB/T 2502-2000锂离子蓄电池总规范》，C表示电池以5h率放电至终止电压时的容量，也即是说，1C表示1倍容量的电流值，5C表示5倍容量的电流值。

[0036] 由于金属锂是一种非常活泼的元素，金属锂电极与负极在电解液中电势相差很大（可达3V），两个电极短接或接触后，负极与金属锂电极形成一对电极偶，两者会发生自发的电化学反应，锂离子从金属锂电极溶解，插嵌到负极层间，也即无外加电场的情况下， $\text{Li}^+$ 即可通过电解液扩散至负极并对负极嵌锂。但是由于电芯内部、负极与金属锂电极之间，尤其是对于由多片极片组成的电芯，电化学极化较大，此自发预嵌锂过程很缓慢，甚至可达20天。

[0037] 本发明预嵌锂方法的方案是：金属锂电极与负极相短接后，金属锂溶解，锂离子进入锂离子电解液中，可以通过扩散至负极并插嵌到负极的活性材料中。锂离子的扩散时间正比于 $L^2/D$ ，即与扩散距离L的平方成正比，与扩散系数D成反比，对于锂离子储能器件，扩散距离一定的情况下，提高扩散效应可以缩短扩散时间。因此，在自发短接预嵌锂的同时，通过在正极与负极之间施加充电过程和放电过程，可以在器件内部施加一个外加电场，从而提高扩散效应，显著缩短预嵌锂时间。同时，金属锂电极作为锂源溶解后， $\text{Li}^+$ 进入电解液中，可以维持电解液内锂离子浓度稳定不变，不致于产生锂离子尝试降低的情况，也不需要加入过量电解液提供额外的锂离子。

[0038] 本发明技术方案，具有如下优点：

[0039] 1、本发明提供的锂离子电化学储能器件的预嵌锂方法，在将电芯的负极与金属锂电极短接的同时，将电芯的正极外接电源正极，电芯的负极外接电源负极，通过施加一个电场，使 $\text{Li}^+$ 快速进入电解液中，提高了扩散效应，从而显著缩短预嵌锂时间。同时，通过施加电场能保证 $\text{Li}^+$ 均匀地嵌插至负极的活性成分中，避免 $\text{Li}^+$ 在负极的活性成分中的不均匀分布所带来的锂离子电化学储能器件的性能（例如容量保持率）的下降；

[0040] 同时，该特定的连接方式与负极的预嵌锂量、金属锂电极中金属锂的质量、负极活性成分层的厚度和正极活性成分层的厚度等相互配合，使电化学储能器件具有适宜的充放电体系，从而有利于器件在多次充放电循环后，仍具有高的容量保持率。

[0041] 2、本发明提供的锂离子电化学储能器件的预嵌锂方法，进一步地，通过控制充放电处理的参数，在保证预嵌锂过程顺利进行的同时，缩短预嵌锂过程的时间，提高器件性能

(容量保持率)。同时通过按照特定公式控制金属锂电极中金属锂的质量,使金属锂电极具有适宜的金属锂的量,避免过多过少对锂离子电化学储能器件性能的影响,最终通过锂离子的插嵌和离子输运过程将化学能转化为电能并存储能量。

### 附图说明

[0042] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,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的附图。

[0043] 图1为本发明实施例中锂离子电化学电容器的结构示意图;

[0044] 图2为本发明实施例中锂离子电化学电容器的预嵌锂过程示意图;

[0045] 图3为本发明对比例1中锂离子电化学电容器的预嵌锂过程中电压随时间的变化图;

[0046] 图4为本发明实施例1中锂离子电化学电容器的预嵌锂过程中电压随时间的变化图;

[0047] 图5为本发明实施例2中锂离子电化学电容器的预嵌锂过程中电压随时间的变化图;

[0048] 其中附图标记表示为:

[0049] 1-壳体;20-金属锂电极集流体;21-金属锂箔;3-隔膜;40-正极集流体;41-正极活性成分层;50-负极集流体;51-负极活性成分层;6-正极极耳;7-负极极耳;8-电源。

### 具体实施方式

[0050] 下面对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0051] 如图1和2所示,将负极、隔膜、正极、隔膜依次层叠或卷绕形成电芯,负极由负极集流体50和设置其上的负极活性成分层51组成,例如负极活性成分层51可为负极涂层,负极活性成分层51的厚度为20-90微米,负极集流体50为具有贯穿孔的铜箔或者具有贯穿孔的镍箔,具有贯穿孔的铜箔和具有贯穿孔的镍箔的开孔率均为2%-30%;正极由正极集流体40和设置其上的正极活性成分层41组成,例如正极活性成分层可为正极涂层,正极活性成分层的厚度20-150微米,正极集流体为具有贯穿孔的铝箔,具有贯穿孔的铝箔的开孔率为2-30%;

[0052] 再在电芯的外侧放置金属锂电极用来补锂,金属锂电极由金属锂电极集流体20和设置其上的金属锂箔21组成,使金属锂电极与负极相短接,金属锂电极与电芯之间用隔膜3隔开;

[0053] 将电芯、金属锂电极和隔膜3封装于壳体1内,例如用铝塑膜封口,并将正极极耳6、负极极耳7均伸出壳体1外且此两边封口,另一个侧边封口,剩下一个侧边未封口,从未封口的侧边注入适量电解液以充分浸润电芯后将此侧边封口,随即,将正极和负极分别连接电源8的正极和负极,例如电源为充放电测试仪。

[0054] 实施例1

[0055] 本实施例提供了一种锂离子电化学电容器的预嵌锂方法,包括如下步骤:

[0056] 1) 将隔膜叠成Z字型,并将1片正极、1片负极和1个金属锂电极用隔膜分隔开,做成叠片式电芯,负极与金属锂电极短接,注入适量电解液并封口,将锂离子电化学电容器的正极和负极分别接充放电测试仪的正极和负极,以0.03C电流对器件充电,4.3天后充电至4.1V,并搁置24小时,拆解器件后发现金属锂箔完全溶解,预嵌锂过程完成,再次封口后制成锂离子电化学电容器,如图4所示;

[0057] 其中,正极的正极活性成分为活性炭,正极活性成分层41的厚度100微米,正极集流体为开孔率为18%的具有贯穿孔的铝箔;

[0058] 负极的负极活性成分为硬碳,负极活性成分层51的厚度为60微米,负极集流体50为开孔率为18%的具有贯穿孔的铜箔;

[0059] 金属锂电极为金属锂箔压覆在金属锂电极集流体上得到,金属锂电极集流体为具有贯穿孔铜箔;金属锂箔的质量为m,m满足如下公式: $m = 3.6 * (A * Q) / (F * Z)$ ,A为金属锂原子量,F法拉第常数,Z=1,Q为预嵌锂容量,m的单位为g,Q为mAh;电芯的负极的预嵌锂量为负极容量的80%;

[0060] 电解液为1mol/L的LiPF<sub>6</sub>的溶液,电解液中的溶剂为体积比为1:1:1的碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯的混合溶剂。

[0061] 实施例2

[0062] 本实施例提供了一种锂离子电化学电容器的预嵌锂方法,包括如下步骤:

[0063] 1) 将隔膜叠成Z字型,并将1片正极、1片负极和1个金属锂电极用隔膜分隔开,做成叠片式电芯,负极与金属锂电极短接,注入适量电解液并封口,将锂离子电化学电容器的正极和负极分别接充放电测试仪的正极和负极,以3C电流对器件充电至4.1V,以3C电流对器件放电至2.0V,搁置5分钟,循环10次,将器件搁置,发现电压趋于稳定,嵌锂的电化学过程完成,再次封口后制成锂离子电化学电容器,如图5;

[0064] 其中,正极的正极活性成分为活性炭,正极活性成分层41的厚度50微米,正极集流体为开孔率为28%的具有贯穿孔的铝箔;

[0065] 负极的负极活性成分为石墨,负极活性成分层51的厚度为85微米,负极集流体50为开孔率为5%的具有贯穿孔的铜箔;

[0066] 金属锂电极为金属锂箔压覆在金属锂电极集流体上得到,金属锂电极集流体为铜网;金属锂箔的质量为m,m满足如下公式: $m = 3.6 * (A * Q) / (F * Z)$ ,A为金属锂原子量,F法拉第常数,Z为1,Q为预嵌锂容量,m的单位为g,Q为mAh;电芯的负极的预嵌锂量为负极容量的80%;

[0067] 电解液为1.0mol/L的LiPF<sub>6</sub>的溶液,电解液中的溶剂为体积比为1:1:1的碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯的混合溶剂。

[0068] 实施例3

[0069] 本实施例提供了一种锂离子电化学电容器的预嵌锂方法,同实施例2,不同之处在于:预嵌锂过程中充放电的电流为1C。

[0070] 实施例4

[0071] 本实施例提供了一种锂离子电化学电容器的预嵌锂方法,同实施例2,不同之处在



于:预嵌锂过程中充放电的电流为5C。

[0072] 实施例5

[0073] 本实施例提供了一种锂离子电化学电容器的预嵌锂方法,同实施例2,不同之处在于:预嵌锂过程中充放电的电流为10C。

[0074] 实施例6

[0075] 本实施例提供了一种锂离子电化学电容器的预嵌锂方法,同实施例2,不同之处在于:预嵌锂过程中充放电的电流为30C。

[0076] 实施例7

[0077] 本实施例提供了一种锂离子电化学电容器的预嵌锂方法,包括如下步骤:

[0078] 1) 用8片正极、9片负极用隔膜分隔开,做成Z字型叠片式电芯,将两个这样的叠片电芯与3个金属锂电极按三明治结构组合在一起,具体做法是:两个电芯中间夹一个金属锂电极,两侧各放置1个金属锂电极,负极与金属锂电极短接,注入适量电解液并封口;将锂离子电化学电容器的正极和负极分别接充放电测试仪的正极和负极,以20C电流对器件充电至3.8V,以20C电流对器件放电至2.0V,搁置5分钟,循环300次;然后,以20C电流对器件充电至4.1V,以20C电流对器件放电至2.0V,搁置5分钟,循环200次,拆解器件后发现金属锂箔完全溶解,预嵌锂过程完成,再次封口后制成锂离子电化学电容器;

[0079] 其中,正极为双面电极,正极活性成分为活性炭,正极活性成分层41单面的厚度120微米,正极集流体为开孔率为5%的具有贯穿孔的铝箔;

[0080] 负极为双面电极,负极活性成分为硬碳,负极活性成分层51单面的厚度为25微米,负极集流体50为开孔率为28%的具有贯穿孔的镍箔;

[0081] 金属锂电极的金属锂箔压覆在金属锂电极集流体上得到,金属锂电极集流体为镍网;金属锂箔的质量为m,m满足如下公式: $m = 3.6 * (A * Q) / (F * Z)$ ,A为金属锂原子量,F法拉第常数,Z为1,Q为预嵌锂容量,m的单位为g,Q为mAh;电芯的负极的预嵌锂量为负极容量的80%;

[0082] 电解液为1mol/L的LiPF<sub>6</sub>的溶液,电解液中的溶剂为体积比为1:1:1的碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯的混合溶剂。

[0083] 实施例8

[0084] 本实施例提供了一种锂离子电化学电容器的预嵌锂方法,包括如下步骤:

[0085] 1) 将隔膜叠成Z字型,并将1片正极、1片负极和1个金属锂电极用隔膜分隔开,做成叠片式电芯,负极与金属锂电极短接,注入适量电解液并封口,将锂离子电化学电容器的正极和负极分别接充放电测试仪的正极和负极,以0.25C的电流充电至4.2V,再以4.2V恒压充电24h,拆解器件后发现金属锂箔完全溶解,预嵌锂过程完成,再次封口后制成锂离子电化学电容器;

[0086] 其中,正极的正极活性成分为活性炭,正极活性成分层41的厚度50微米,正极集流体为开孔率为28%的具有贯穿孔的铝箔;

[0087] 负极的负极活性成分为石墨,负极活性成分层51的厚度为85微米,负极集流体50为开孔率为5%的具有贯穿孔的铜箔或者具有贯穿孔的镍箔;

[0088] 金属锂电极的金属锂箔压覆在金属锂电极集流体上得到,金属锂电极集流体为铜网;金属锂箔的质量为m,m满足如下公式: $m = 3.6 * (A * Q) / (F * Z)$ ,A为金属锂原子量,F法拉第

常数,  $Z$ 为1,  $Q$ 为预嵌锂容量,  $m$ 的单位为g,  $Q$ 为mAh;电芯的负极的预嵌锂量为负极容量的85%;

[0089] 电解液为1.5mol/L的四氟硼酸锂的溶液,电解液中的溶剂为体积比为1:1:1的碳酸丙烯酯、碳酸亚乙烯酯和碳酸二乙酯的混合溶剂。

[0090] 实施例9

[0091] 本实施例提供了一种锂离子电化学电容器的预嵌锂方法,包括如下步骤:

[0092] 1) 将隔膜叠成Z字型,并将1片正极、1片负极和1个金属锂电极用隔膜分隔开,做成叠片式电芯,负极与金属锂电极短接,注入适量电解液并封口,将锂离子电化学电容器的正极和负极分别接充放电测试仪的正极和负极,以0.5C的电流充电至3.8V,再以3.8V恒压充电0.5h,再以0.1C的电流放电至2.0V,如此重复5次,拆解器件后发现金属锂箔完全溶解,预嵌锂过程完成,再次封口后制成锂离子电化学电容器;

[0093] 其中,正极的正极活性成分为磷酸铁锂,正极活性成分层41的厚度80微米,正极集流体为开孔率为22%的具有贯穿孔的铝箔;

[0094] 负极的负极活性成分为中间相碳微球和氧化亚硅,两者的质量比为99.5:0.5,负极活性成分层51的厚度为30微米,负极集流体50为开孔率为15%的具有贯穿孔的铜箔;

[0095] 金属锂电极为金属锂箔压覆在金属锂电极集流体上得到,金属锂电极集流体为泡沫金属镍;金属锂箔的质量为 $m$ , $m$ 满足如下公式: $m=3.6*(A*Q)/(F*Z)$ , $A$ 为金属锂原子量, $F$ 法拉第常数, $Z$ 为1, $Q$ 为预嵌锂容量, $m$ 的单位为g, $Q$ 为mAh;电芯的负极的预嵌锂量为负极容量的10%;

[0096] 电解液为0.5mol/L的高氯酸锂的溶液,电解液中的溶剂为体积比为1:1:1的碳酸丙烯酯、碳酸亚乙烯酯和碳酸乙酯的混合溶剂。

[0097] 对比例1

[0098] 本对比例提供了一种锂离子电化学电容器的预嵌锂方法,包括如下步骤:

[0099] 1) 将隔膜叠成Z字型,并将1片正极、1片负极和1个金属锂电极用隔膜分隔开,做成叠片式电芯,负极与金属锂电极短接,注入适量电解液并封口,制成锂离子电化学电容器;

[0100] 其中,正极的正极活性成分为活性炭,正极活性成分层41的厚度100微米,正极集流体为开孔率为18%的具有贯穿孔的铝箔;

[0101] 负极的负极活性成分为硬碳,负极活性成分层51的厚度为60微米,负极集流体50为开孔率为18%的具有贯穿孔的铜箔;

[0102] 金属锂电极为金属锂箔压覆在金属锂电极集流体上得到,金属锂电极集流体为具有贯穿孔铜箔;金属锂箔的质量为 $m$ , $m$ 满足如下公式: $m=3.6*(A*Q)/(F*Z)$ , $A$ 为金属锂原子量, $F$ 法拉第常数, $Z$ 为1, $Q$ 为预嵌锂容量, $m$ 的单位为g, $Q$ 为mAh;电芯的负极的预嵌锂量为负极容量的80%;

[0103] 电解液为1mol/L的 $\text{LiPF}_6$ 的溶液,电解液中的溶剂为体积比为1:1:1的碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯的混合溶剂;

[0104] 2) 采用武汉兰电公司CT2001A的电池测试仪,监测正负极电压,而未外接充放电测试仪进行充电或放电操作,如图3所示,随预嵌锂过程的进行电压逐渐升高,搁置10.5天后电压达到2.8V并趋于稳定,预嵌锂过程完成。

[0105] 对比例2

[0106] 本对比例提供了一种锂离子电化学电容器的预嵌锂方法,包括如下步骤:

[0107] 1) 将隔膜叠成Z字型,并将1片正极、1片负极和1个金属锂电极用隔膜分隔开,做成叠片式电芯,负极与金属锂电极短接,注入适量电解液并封口,制成锂离子电化学电容器,放置20天后进行充放电测试;

[0108] 其中,正极的正极活性成分为活性炭,正极活性成分层41的厚度100微米,正极集流体为开孔率为18%的具有贯穿孔的铝箔;

[0109] 负极的负极活性成分为硬碳,负极活性成分层51的厚度为60微米,负极集流体50为开孔率为18%的具有贯穿孔的铜箔;

[0110] 金属锂电极金属锂箔压覆在金属锂电极集流体上得到,金属锂电极集流体为具有贯穿孔铜箔;金属锂箔的质量为m,m满足如下公式: $m = 3.6 * (A * Q) / (F * Z)$ ,A为金属锂原子量,F法拉第常数,Z=1,Q为预嵌锂容量,m的单位为g,Q为mAh;电芯的负极的预嵌锂量为负极容量的80%;

[0111] 电解液为1mol/L的 $\text{LiPF}_6$ 的溶液,电解液中的溶剂为体积比为1:1:1的碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯的混合溶剂。

[0112] 对比例3

[0113] 本对比例提供了一种锂离子电化学电容器的预嵌锂方法。采用中国专利文献CN 103915262A中实施例9的预嵌锂方法。

[0114] 对比例4

[0115] 本对比例提供了一种锂离子电化学电容器的预嵌锂方法。采用中国专利文献CN 104681311A中实施例3的预嵌锂方法。

[0116] 试验例1

[0117] 由于在预嵌锂过程中会产生少量气体,导致极片间贴合不紧、电化学极化增加、内阻增大,因此在最后需对实施例1-9和对比例1-4所得器件进行一次真空封口,得到成品的锂离子电化学储能器件,再分别用5C和10C对其进行充放电,记录其容量保持率,其中,容量保持率是循环后的容量与初始容量之间的比值,表征了器件的循环稳定性。结果如下表1所示:

[0118] 表1

[0119]

	充放电电流	容量保持率	
		500 次	10000 次
实施例 1	5C	99.6%	95.1%
	10C	99.4%	93.6%
实施例 2	5C	99.8%	95.6%
	10C	99.5%	93.3%
实施例 3	5C	99.6%	95.2%
	10C	99.5%	92.8%
实施例 4	5C	99.8%	95.8%
	10C	99.7%	93.7%
实施例 5	5C	99.9%	96.4%
	10C	99.6%	94.2%
实施例 6	5C	99.9%	96.6%
	10C	99.7%	94.7%
实施例 7	5C	99.8%	96.1%
	10C	99.7%	94.2%
实施例 8	5C	99.7%	95.9%

	10C	99.5%	93.6%
实施例 9	5C	99.8%	96.2%
	10C	99.6%	94.3%
对比例 1	5C	92.4%	86.7%
	10C	91.5%	85.3%
对比例 2	5C	91.0%	85.4%
	10C	90.7%	84.6%
对比例 3	5C	96.9%	87.8%
	10C	96.0%	86.4%
对比例 4	5C	97.8±0.4%	88.8%
	10C	97.3±0.8%	85.9%

[0120]

[0121] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

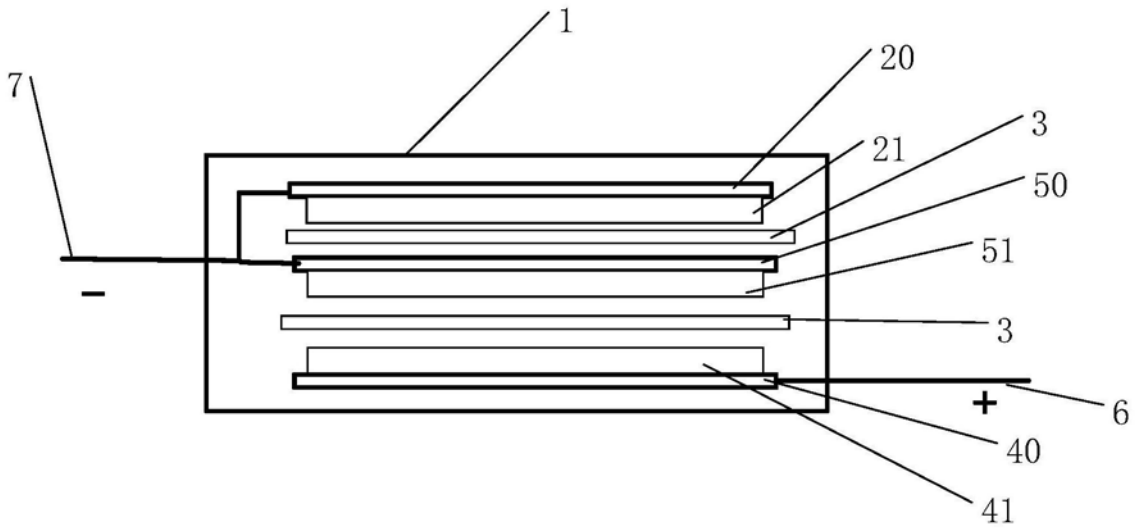


图1

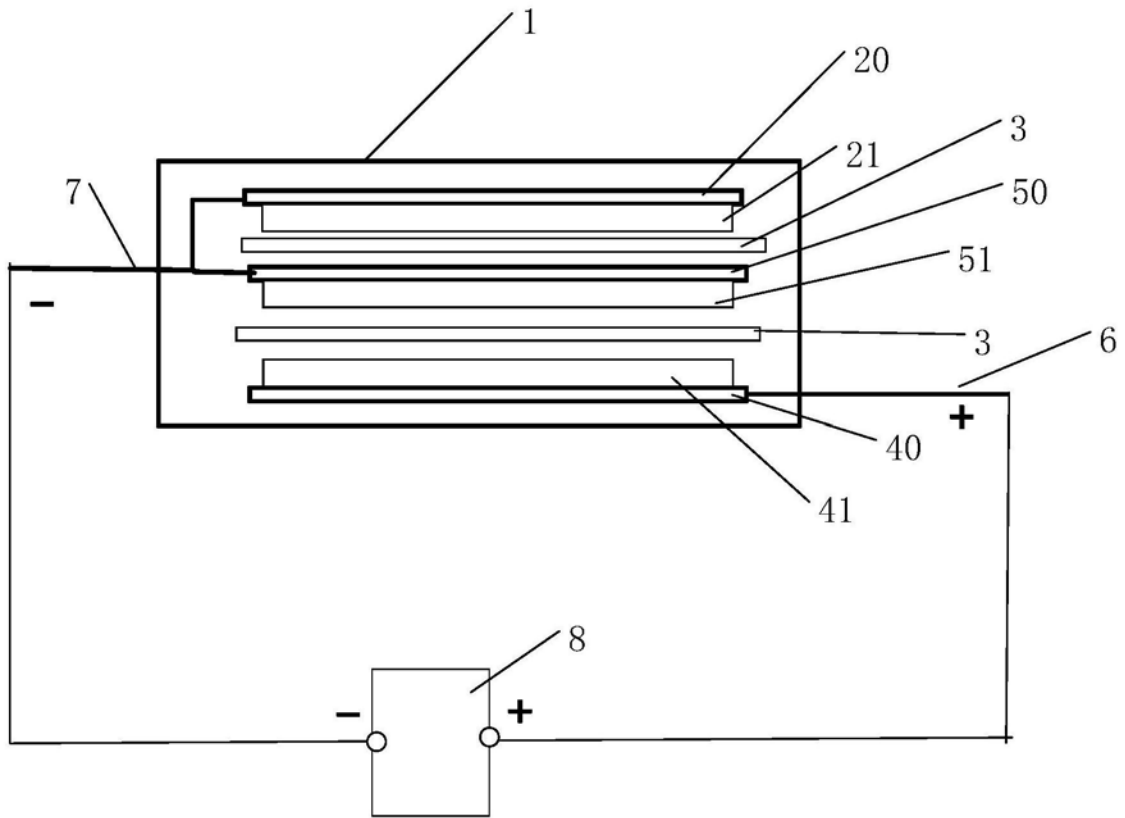


图2

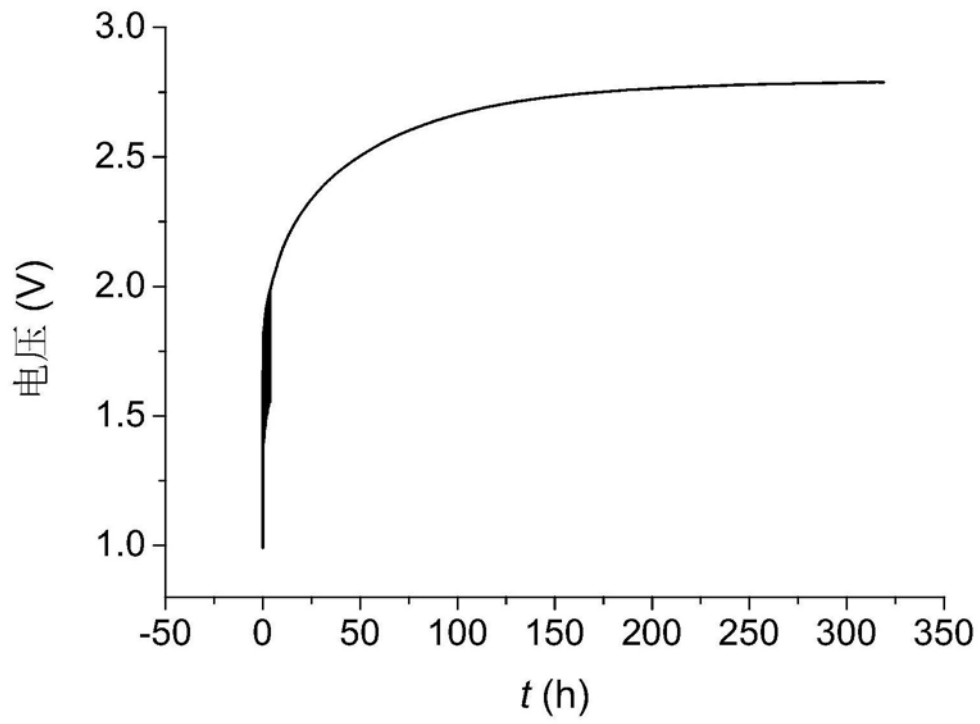


图3

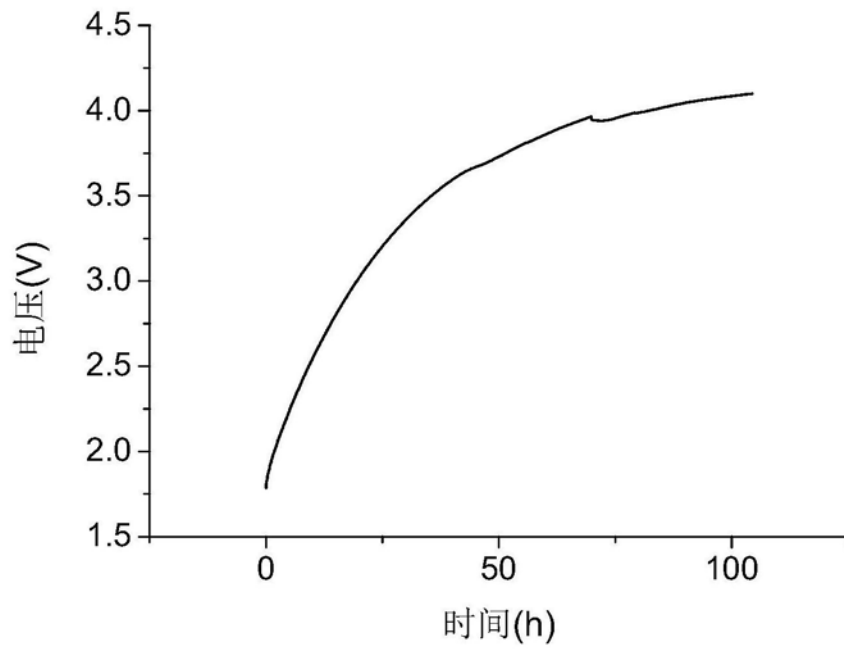


图4

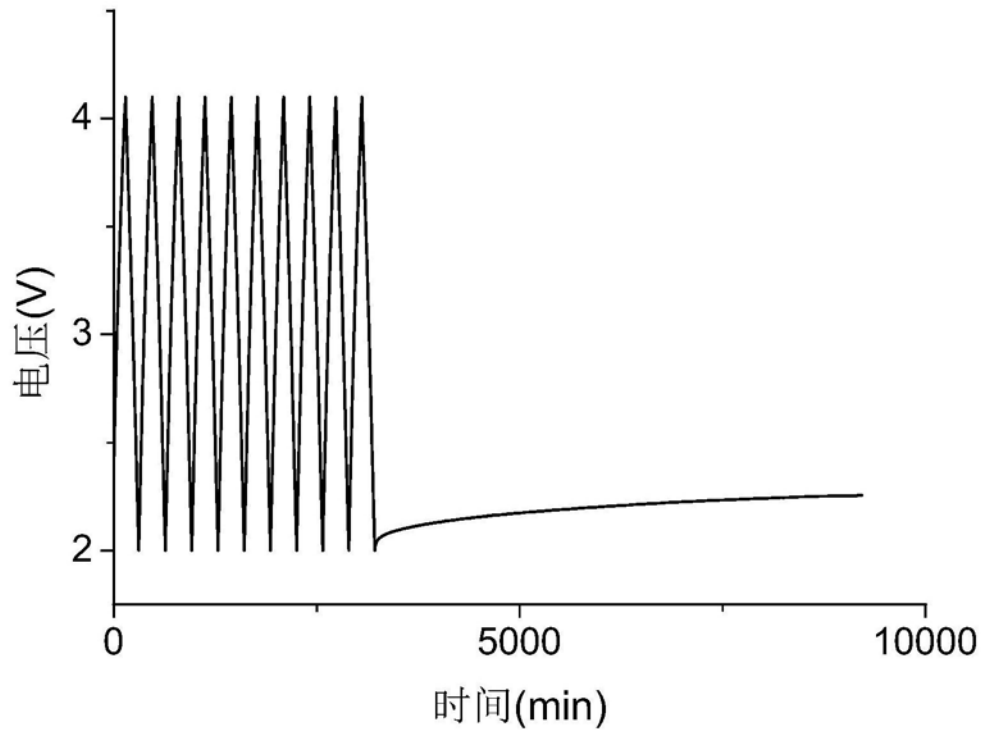


图5