

(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
2025 年 1 月 2 日 (02.01.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/000867 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0525 (2010.01) **H01M 10/0566** (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/134415

(22) 国际申请日: 2023 年 11 月 27 日 (27.11.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310794171.5 2023年6月30日 (30.06.2023) 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: 吴凯 (**WU, Kai**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 蒋昊

(**JIANG, Hao**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 杨成龙 (**YANG, Chenglong**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 高靖宇 (**GAO, Jingyu**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 陈傲赛 (**CHEN, Aosai**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 张海明 (**ZHANG, Haiming**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 喻鸿钢 (**YU, Honggang**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 金海族 (**JIN, Haizu**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 罗莉 (**LUO, Li**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(54) **Title:** LITHIUM ION BATTERY AND ELECTRIC APPARATUS

(54) 发明名称: 锂离子电池及用电装置

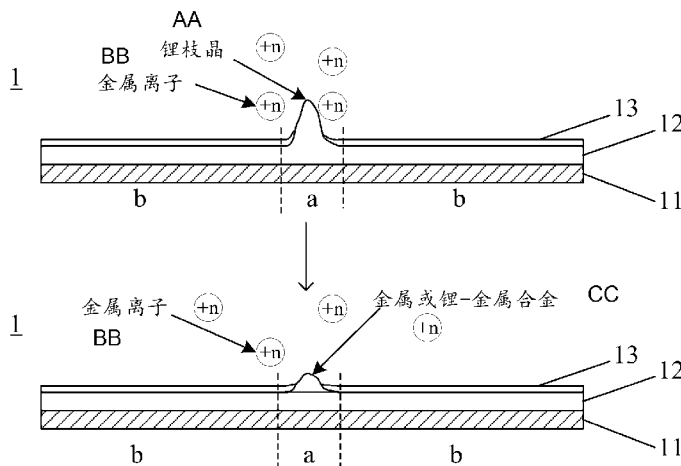


图 1

AA Lithium dendrite
BB Metal ion
CC Metal or lithium-metal alloy

(57) **Abstract:** Disclosed in the embodiments of the present application are a lithium ion battery and an electric apparatus. The lithium ion battery comprises: an electrolyte, which comprises metal ions, wherein the reduction potential of the metal ions is higher than the reduction potential of lithium ions; and a low CB value region, wherein the CB value of the lithium ions in the low CB value region satisfies: $0 < CB < 1$, and the CB value is the ratio of the capacity of an anode active material per unit area to the capacity of a cathode active material per unit area. The lithium ion battery provided in the present application can effectively ameliorate the problem of lithium plating in the low CB value region.

[见续页]

(74) 代理人: 北京龙双利达知识产权代理有限公司 (**LONGSUN LEAD IP LTD.**); 中国北京市海淀区北清路 81 号院二区 3 号楼 8 层 801-1 室, Beijing 100094 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))。

(57) 摘要: 本申请实施例公开了一种锂离子电池及用电装置, 该锂离子电池包括电解液, 该电解液包括金属离子, 该金属离子的还原电位高于锂离子的还原电位; 低CB值区, 该锂离子在该低CB值区的CB值满足: $0 < CB < 1$, CB值为单位面积的负极活性物质的容量与单位面积的正极活性物质的容量的比值。本申请提供的锂离子电池能够有效改善低CB值区析锂的问题。

锂离子电池及用电装置

5 相关申请的交叉引用

[0001] 本专利文件要求于 2023 年 6 月 30 日提交的发明名称为“锂离子电池及用电装置”的申请号为 202310794171.5 的中国专利申请的优先权和权益。上述专利申请的全部内容通过引用并入本专利文件公开内容的一部分。

10 技术领域

[0002] 本申请涉及电池领域，更为具体地，涉及一种锂离子电池及用电装置。

背景技术

[0003] 近年来，锂离子电池被广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等
15 储能电源系统，以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域，从而得到了极大的发展。

[0004] 在锂离子电池的制备过程中，由于工艺限制，不可避免地会出现正负极容量不匹配的位置，即存在低 CB 值区。低 CB 值区对应的负极极片上容易发生析锂，对锂离子电池的容量和安全性产生不利影响。因此，如何改善析
20 锂对离子电池性能的影响是一项亟待解决的技术问题。

发明内容

[0005] 本申请是鉴于上述技术问题而进行的，其目的在于，提供一种锂离子电池及用电装置。该锂离子电池包括含有金属离子的电解液，能够有效改善
25 低 CB 值区的析锂问题。

[0006] 第一方面，提供一种锂离子电池，所述锂离子电池包括：电解液，所述电解液包括金属离子，所述金属离子的还原电位高于锂离子的还原电位；低 CB 值区，所述锂离子电池在所述低 CB 值区的 CB 值满足： $0 < CB < 1$ ，所述 CB 值为单位面积的负极活性物质的容量与单位面积的正极活性物质的
30 容量的比值。

[0007] 在锂离子电池的低 CB 值区处, CB 值小于 1, 换言之, 在低 CB 值区, 单位面积的正极活性物质的容量大于单位面积的负极活性物质的容量。因此, 在循环过程中, 低 CB 值区对应的负极极片处容易发生析锂。本申请的实施例中, 电解液中引入了还原电位高于锂离子的金属离子, 在低 CB 值区对应的

5 的负极极片处发生析锂的情况下, 电解液中的金属离子能够自由移动至析锂的位置, 被锂还原成金属单质, 由此, 改善低 CB 值区析锂的情况, 帮助提高锂离子电池的可逆容量和循环性能。

[0008] 在一种可能的实现方式中, 所述锂离子电池包括负极极片, 所述低 CB 值区对应的负极极片的面积占所述负极极片的面积的百分比 X 满足: $0\% < X$;

10 可选地, $0\% < X \leq 10\%$; 可选地, $0\% < X \leq 2\%$ 。

[0009] 在一种可能的实现方式中, 所述锂离子电池在所述低 CB 值区的 CB 值满足: $0.5 < CB < 1$ 。

[0010] 在一种可能的实现方式中, 所述金属离子的还原电位 $\varphi(M^{n+}/M)$ 满足: $\varphi(M^{n+}/M) + (RT \ln C)/F \geq \varphi(Li^+/Li)$; 其中, M^{n+} 代表所述金属离子, n 代表所述金属离子的化合价, C 代表所述金属离子在所述电解液中的摩尔浓度, R 代表理想气体常数, T 代表温度, F 代表法拉第常数, $\varphi(Li^+/Li)$ 代表锂离子的标准电极电势。

15

[0011] 本申请的实施例中, 通过选择还原电位满足上述条件的金属离子, 能够使得金属离子被析出的锂还原成金属单质, 从而改善低 CB 值区的析锂问题。

20

[0012] 在一种可能的实现方式中, 所述金属离子的还原电位 $\varphi(M^{n+}/M)$ 满足: $\varphi(M^{n+}/M) + (RT \ln C)/F \leq 3 \text{ V vs. } Li^+/Li$ 。

[0013] 本申请的实施例中, 通过选择还原电位满足上述条件的金属离子, 在金属离子能够被锂还原的同时, 有助于降低金属离子的氧化性, 从而降低金属离子对电解液以及正、负极极片的影响。

25

[0014] 在一种可能的实现方式中, 所述金属离子在所述电解液中的摩尔浓度 C 满足: $0.001 \text{ M} \leq C \leq 0.2 \text{ M}$ 。

[0015] 本申请的实施例中, 通过控制金属离子在电解液中的浓度在合适的范围内, 在抑制析锂的同时, 还有助于降低锂离子电池的自放电。

[0016] 在一种可能的实现方式中, 所述金属离子包括 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Sb^{2+}

30

中的至少一种。

[0017] 第二方面，提供一种锂离子电池，所述锂离子电池包括：低 CB 值区，所述锂离子电池在所述低 CB 值区的 CB 值满足： $0.5 < CB < 1$ ；负极极片，所述低 CB 值区对应的所述负极极片处单位面积内的金属元素的含量大于高 CB 值区对应的所述负极极片处单位面积内的所述金属元素的含量；其中，所述锂离子电池在所述高 CB 值区的 CB 值满足： $CB \geq 1$ ；所述 CB 值为单位面积的负极活性物质的容量与单位面积的正极活性物质的容量的比值；所述金属元素对应的金属离子的还原电位高于锂离子的还原电位。

[0018] 在一种可能的实现方式中，所述低 CB 值区对应的所述负极极片的面积占所述负极极片的面积的百分比 X 满足： $0\% < X$ ；可选地， $0\% < X \leq 10\%$ ；可选地， $0\% < X \leq 2\%$ 。

[0019] 在一种可能的实现方式中，所述锂离子电池在所述低 CB 值区处的 CB 值满足： $0.5 < CB < 1$ 。

[0020] 在一种可能的实现方式中，所述金属元素包括 Mg、Al、Zn、Sb 中的至少一种。

[0021] 在一种可能的实现方式中，所述锂离子电池包括：电解液，所述电解液包括金属离子，所述金属离子为所述金属元素对应的离子。

[0022] 在一种可能的实现方式中，所述金属离子在所述电解液中的摩尔浓度 C' 满足： $0 \text{ M} \leq C' < 0.2 \text{ M}$ 。

[0023] 第三方面，提供一种用电装置，所述用电装置包括第一方面任一可能的实现方式中的锂离子电池和/或第二方面任一可能的实现方式中的锂离子电池。

附图说明

[0024] 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案，下面将对本申请实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面所描述的附图仅仅是本申请的一些实施例，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，还可以根据附图获得其他的附图。

[0025] 图 1 为金属离子抑制锂枝晶的示意性原理图。

[0026] 图 2 为一种低 CB 值区的示意图。

[0027] 图 3 为一种电池单体的示意图。

[0028] 图 4 为一种电池模块的示意图。

[0029] 图 5 为一种电池的示意图。

[0030] 图 6 为一种电池的另一示意图。

5

具体实施方式

[0031] 以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请锂离子电池及用电装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

[0032] 本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和如果列出了最大范围值 3，4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本申请中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为 ≥ 2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

[0033] 在本申请的描述中，需要说明的是，除非另有说明，“多个”的含义是两个以上；术语“上”、“下”、“左”、“右”、“内”、“外”等指示的方位或位置关系仅是为了便于描述本申请和简化描述，而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作，因此不能理解为对本申请的限制。此外，术语“第一”、“第二”、“第三”等仅用于描述目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性。

[0034] 如果没有特别的说明，在本申请中，短语“A 和/或 B”表示“A，B，或 A 和 B 两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A 和/或 B”：A 为真（或存在）并且 B 为假（或不存在）；A 为假（或不存在）而 B 为真（或存在）；或 A 和 B 都为真（或存在）。

- 5 [0035] 如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，所述提到所述方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c)，也可包括步骤(a)、(c)和(b)，
10 也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

[0036] 如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

[0037] 如果没有特别的说明，以下术语具有以下含义。任何未定义的术语具有它们在技术上公认的含义。

- 15 [0038] 如有提及，“CB (Cell balance) 值”指的是电池中正对面的负极容量和正极容量的比值，也被称作 N/P (Negative/Positive) 比。换言之，CB 值等于单位面积负极活性物质的容量与单位面积正极活性物质的容量的比值。

[0039] 如有提及，“低 CB 值区”指的是电池中 CB 值小于 1 的区域。

[0040] 如有提及，“高 CB 值区”指的是电池中 CB 值大于等于 1 的区域。

- 20 [0041] 如有提及，“ $\phi(\text{Li}^+/\text{Li})$ ”指的是锂离子的标准电极电势。某物质的标准电极电势指的是该物质与标准氢电极组成原电池，测得的该物质的电极电势。例如，锂相对于氢的标准电极电势为-3.04 V。本申请中，电极电势也称为还原电位。

- 25 [0042] 如有提及，“3 V vs. Li^+/Li ”指的是以锂作为对电极，相对于锂电极的电极电势为 3 V。

[0043] 接下来，对本申请的实施例进行介绍。

[0044] 近年来，二次电池由于其较高的能量密度、较长的使用寿命被广泛应用于电动工具、电子产品、电动汽车、航空航天等多个领域，从而得到了长足的发展。通常情况下，二次电池包括正极极片、负极极片、电解液和隔离件。

- 30 在电池的充放电过程中，活性离子在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱

出。其中，电解液在正极极片和负极极片之间起到传导活性离子的作用。隔离件设置于正极极片和负极极片之间，在防止正负极短路的同时使得活性离子能够从中通过，使得二次电池电化学反应正常进行。

[0045] 以锂离子电池为例，锂离子电池是一种典型的二次电池，由于其依靠锂离子在正负极之间脱嵌的化学反应进行充放电，锂离子电池又被成为摇椅式电池。锂离子电池的充电过程中，锂离子从正极活性材料中脱出，经过电解液的传导移动至负极并嵌入到负极活性材料中；而放电过程中，锂离子从负极活性材料中脱出，经过电解液的传导移动至正极并嵌入到正极活性材料中。

[0046] 应理解，本申请所述“嵌锂”、“嵌入”过程指锂离子由于电化学反应在正极活性材料或负极活性材料中嵌入的过程，本申请所述“脱出”、“脱锂”、“脱嵌”过程指锂离子由于电化学反应在正极活性材料或负极活性材料中脱出的过程。

[0047] 在锂离子电池的生产过程中，需要将含有活性物质的浆料涂布至集流体上，以形成极片。由于涂布工艺、涂布后极片上不同位置的浆料干燥速度不同等因素的限制，通常无法获得厚度完全均一的极片。这使得锂离子电池中出现低 CB 值区。在锂离子电池的循环过程中，由于低 CB 值区对应的负极极片处容量较低，无法完全容纳低 CB 值区对应的正极极片处脱出的锂离子，使得多余的锂离子无法嵌入负极活性材料中，出现析锂的现象。随着锂离子的进一步析出，锂枝晶的生长不断地消耗活性锂离子，导致电池的容量和循环寿命的衰减。

[0048] 有鉴于此，本申请实施例提供一种锂离子电池及用电装置，该锂离子电池的电解液包括金属离子，能够在锂离子电池的循环过程中改善析锂、抑制锂枝晶的生长，帮助提高锂离子电池的容量保持率和循环性能。

[0049] 通常情况下，锂离子电池包括正极极片、负极极片、电解液和隔离件。接下来对本申请提供的锂离子电池以及锂离子电池中的各个部分进行介绍。

[0050] 首先，提供一种锂离子电池，该锂离子电池包括电解液，该电解液包括金属离子，该金属离子的还原电位高于锂离子的还原电位；低 CB 值区，锂离子电池在该低 CB 值区的 CB 值满足： $0 < CB < 1$ ，CB 值为单位面积的负极活性物质的容量与单位面积的正极活性物质的容量的比值。

[0051] 具体来说，低 CB 值区的 CB 值可以为 0-1 之间的任一数值，或 0-1 之间的任意两个数值组合所获得的范围之内。锂离子电池的低 CB 值区由于 CB 值小于 1，容易在循环过程中发生析锂。图 1 为本申请实施例提供的锂离子电池抑制析锂的示意性原理图。

5 [0052] 如图 1 所示，负极极片 1 包括负极集流体 11 和设置于负极集流体 11 上的负极活性材料层 12。在锂离子电池化成后，负极极片 1 还包括形成于负极活性材料层 12 的表面的固体电解质界面（Solid electrolyte interface, SEI）膜 13。区域 a 为低 CB 值区对应的区域，区域 b 为高 CB 值区对应的区域。随着低 CB 值区不断析锂，锂枝晶 14 生长从而刺破 SEI 膜 13。

10 [0053] 本实施例中，通过在锂离子电池中引入还原电位高于锂离子的金属离子，使得金属离子能够被锂还原。由此，一旦锂枝晶生长、刺破 SEI 膜，电解液中游离的金属离子将移动至锂枝晶处，被析出的锂还原成金属单质，该金属单质可进一步与锂形成合金或，从而抑制析锂，帮助提高锂离子电池的容量保持率和循环性能。

15 [0054] 应理解，图 1 中的低 CB 值区 a 仅作为一种低 CB 值区的示例，其展示了负极极片 1 上负极活性材料层 12 厚度均一，但由于正极极片上活性材料层厚度较厚（图中未示出）导致该位置为低 CB 值区 a 的情况。图 2 展示了形成低 CB 值区 a 的另一种示例。如图 2 所示，正极极片 2 包括正极集流体 21 和设置于正极集流体 21 上的正极活性材料层 22。在正极活性材料层 22 厚度
20 均一的情况下，负极活性材料层的厚度较薄也会导致该位置成为低 CB 值区 a。

[0055] 在另一种可能的情况中，正极活性材料层和负极活性材料层在某一位置的厚度均不均一，例如，正极活性材料层较厚的同时，负极活性材料层较薄，也可能造成该位置成为低 CB 值区 a。

25 [0056] 在一个实施例中，锂离子电池包括负极极片，低 CB 值区对应的负极极片的面积占该负极极片的面积的百分比 X 满足： $0\% < X$ ；可选地， $0\% < X \leq 10\%$ ；可选地， $0\% < X \leq 2\%$ 。

[0057] 具体来说，X 可以是 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%，或其数值
30 范围在上述任意两个数值组合所获得的范围之内。

[0058] 低 CB 值区的产生是由于锂离子电池生产过程中的工艺限制，因此，通常情况下， $0\% < X$ 。另一方面，基于现有的锂离子电池的生产工艺，低 CB 值区的面积不会无限的大，基于对锂离子电池产品良率等因素的考虑，X 的值还需要满足： $X \leq 10\%$ 。应理解，通常情况下，低 CB 值区的面积越小，X 越小，负极极片上容易发生析锂或锂枝晶生长的区域越小，越有利于锂离子电池的产品良率。

[0059] 在一个示例中，由于低 CB 值区对应的负极极片的位置极易发生析锂。因此，可以通过拆解循环后的锂离子电池，测量负极极片上析锂区域的面积从而将其近似为低 CB 值区对应的负极极片的面积。在另一个示例中，为了便于测试，还可以在制备锂离子电池的过程中人为制造部分低 CB 值区，使得该部分低 CB 值区的面积可以被人为控制和调整。测试过程中，可以通过测量正极极片、负极极片指定区域的容量从而计算该指定区域的 CB 值，由此，判断该区域是否为低 CB 值区。

[0060] 在一个实施例中，锂离子电池在低 CB 值区处的 CB 值满足： $0.5 < CB < 1$ 。

[0061] 具体来说，低 CB 值区处的 CB 值可以是 0.5-1 之间的任一数值，或 0.5-1 之间的任意两个数值组合所获得的范围之内。

[0062] 在一个实施例中，金属离子的还原电位 $\varphi(M^{n+}/M)$ 满足： $\varphi(M^{n+}/M) + (RT \ln C)/F \geq \varphi(Li^+/Li)$ 。

[0063] 其中， M^{n+} 代表金属离子，n 代表金属离子的化合价，C 代表金属离子在电解液中的摩尔浓度，R 代表理想气体常数，T 代表温度，F 代表法拉第常数， $\varphi(Li^+/Li)$ 代表锂离子的标准电极电势。通常情况下，R 等于 $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，T 的单位为 K，F 等于 $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

[0064] 在一个实施例中，金属离子的还原电位 $\varphi(M^{n+}/M)$ 满足： $\varphi(M^{n+}/M) + (RT \ln C)/F \leq 3 \text{ V vs. } Li^+/Li$ 。

[0065] 本实施例中，通过选择还原电位满足上述条件的金属离子，在金属离子的还原电位高于锂离子的还原电位，能够被锂还原的情况下；通过控制金属离子还原电位的上限，能够选择氧化性相对较弱的金属离子，从而减少金属离子对电解液、正极极片、负极极片的影响。

[0066] 在一个实施例中，金属离子在电解液中的摩尔浓度 C 满足： $0.001 \text{ M} \leq$

$C \leq 1M$; 可选地, $0.001 M \leq C \leq 0.2 M$ 。

[0067] 具体来说, C 可以是 $0.001 M$ 、 $0.002 M$ 、 $0.003 M$ 、 $0.004 M$ 、 $0.005 M$ 、 $0.006 M$ 、 $0.007 M$ 、 $0.008 M$ 、 $0.009 M$ 、 $0.01 M$ 、 $0.02 M$ 、 $0.03 M$ 、 $0.04 M$ 、 $0.05 M$ 、 $0.06 M$ 、 $0.07 M$ 、 $0.08 M$ 、 $0.09 M$ 、 $0.1 M$ 、 $0.2 M$ 、 $0.3 M$ 、 $0.4 M$ 、 $0.5 M$ 、 $0.6 M$ 、 $0.7 M$ 、 $0.8 M$ 、 $0.9 M$ 、 $1M$, 或其数值在上述任意两个数值组合所获得的范围之内。

[0068] 一方面, 电解液中金属离子的摩尔浓度过低, 其对锂枝晶的抑制效果有限, 无法在锂离子电池的长循环过程中实现对锂枝晶的持续性抑制。另一方面, 电解液中金属离子的摩尔浓度过高, 被锂还原的金属离子过多, 负极极片的表面金属过多, SEI 膜的绝缘性能下降, 使得锂离子电池自放电增大。

[0069] 由此, 本实施例中, 通过控制电解液中的金属离子浓度在合适的范围内, 能够在抑制锂枝晶的同时, 降低被还原的金属离子对 SEI 膜绝缘性能的影响, 从而帮助减少锂离子电池的自放电。

[0070] 在一个实施例中, 金属离子包括 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Sb^{2+} 中的至少一种。

[0071] 应理解, 金属离子可以由能够溶解于电解液的盐提供。以镁离子为例, 可以通过在电解液中加入硝酸镁从而引入镁离子。金属盐包括阴离子, 示例性地, 阴离子可以是醋酸根离子、硝酸根离子、六氟磷酸根离子、双氟磺酰亚胺根离子。

[0072] 上述实施例中, 介绍了能够长效抑制锂枝晶的锂离子电池。接下来, 对上述锂离子电池经过循环后的锂离子电池进行介绍。

[0073] 本申请的实施例还提供一种循环后的锂离子电池, 包括低 CB 值区, 锂离子电池在低 CB 值区的 CB 值满足: $0.5 < CB < 1$; 负极极片, 低 CB 值区对应的该负极极片处单位面积内的金属元素的含量大于高 CB 值区对应的负极极片处单位面积内的金属元素的含量; 其中, 锂离子电池在高 CB 值区的 CB 值满足: $CB \geq 1$; CB 值为负极活性物质的容量与正极活性物质的容量的比值; 金属元素对应的金属离子的还原电位高于锂离子的还原电位。

[0074] 应理解, 本申请的实施例中, 循环后的锂离子电池可以被认为是已经发生了析锂现象的锂离子电池, 即析锂后的锂离子电池。前述实施例中已经提到, 锂离子电池的电解液中包括金属离子。因此, 循环后的锂离子电池在低 CB 值区对应的负极极片处析锂, 析出的锂被金属离子消耗, 使得循环后

的锂离子电池中，低 CB 值区对应的负极极片处单位面积内的金属元素含量大于高 CB 值区对应的负极极片处单位面积内的金属元素含量。

[0075] 在一个实施例中，低 CB 值区对应的负极极片的面积占该负极极片的面积的百分比 X 满足： $0\% < X$ ；可选地， $0\% < X \leq 10\%$ ；可选地， $0\% < X \leq 2\%$ 。

[0076] 在一个实施例中，锂离子电池在低 CB 值区处的 CB 值满足： $0.5 < CB < 1$ 。

[0077] 在一个实施例中，金属元素包括 Mg、Al、Zn、Sb 中的至少一种。

[0078] 在一个实施例中，锂离子电池包括：电解液，该电解液包括金属离子，该金属离子为金属元素对应的离子。

[0079] 具体来说，随着锂离子电池循环圈数增加，电解液中的金属离子被析出的锂消耗，由此，金属离子的浓度逐渐降低。因此，在循环后的锂离子电池中，电解液中还可以包括部分还未被锂还原的金属离子。

[0080] 在一个实施例中，金属离子在电解液中的摩尔浓度 C' 满足： $0 \text{ M} \leq C' < 0.2 \text{ M}$ 。

[0081] 应理解，循环后的锂离子电池中金属离子可以被完全消耗，也可以有部分残留，因此 C' 可以为 0，也可以不为 0。具体来说， C' 可以是 0 M、0.02 M、0.04 M、0.06 M、0.08 M、0.1 M、0.12 M、0.14 M、0.16 M、0.18 M、0.2 M，或其数值范围在上述任意两个数值组合所获得的范围之内。

[0082] 接下来，对锂离子电池中的正极极片、负极极片、隔离件以及电解液进行详细介绍。

[0083] [负极极片]

[0084] 负极极片通常包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极活性材料层。

[0085] 作为示例，负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，负极活性材料层设置在负极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

[0086] 在一个实施例中，负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材

(如聚丙烯 (PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、聚苯乙烯 (PS)、聚乙烯 (PE) 等的基材) 上而形成。

[0087] 在一个实施例中, 负极活性材料可采用本领域公知的用于电池的负极活性材料。作为示例, 负极活性材料可包括以下材料中的至少一种: 人造石墨、天然石墨、软碳、硬碳、硅基材料、锡基材料和钛酸锂等。硅基材料可选自单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅氮复合物以及硅合金中的至少一种。锡基材料可选自单质锡、锡氧化合物以及锡合金中的至少一种。但本申请并不限于这些材料, 还可以使用其他可被用作电池负极活性材料的传统材料。这些负极活性材料可以仅单独使用一种, 也可以将两种以上组合使用。

5 [0088] 在一个实施例中, 负极活性材料层还包括粘结剂。粘结剂可选自丁苯橡胶 (SBR)、聚丙烯酸 (PAA)、聚丙烯酸钠 (PAAS)、聚丙烯酰胺 (PAM)、聚乙烯醇 (PVA)、海藻酸钠 (SA)、聚甲基丙烯酸 (PMAA) 及羧甲基壳聚糖 (CMCS) 中的至少一种。

15 [0089] 在一个实施例中, 负极活性材料层还包括导电剂。导电剂可选自超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

[0090] 在一个实施例中, 负极活性材料层还包括其他助剂, 例如增稠剂 (如羧甲基纤维素钠 (CMC-Na)) 等。

20 [0091] 在一个实施例中, 可以通过以下方式制备负极极片: 将上述用于制备负极极片的组分形成负极浆料。例如将负极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他的组分分散于溶剂 (例如 N-甲基吡咯烷酮) 中, 形成负极浆料。然后将负极浆料涂覆在负极集流体上, 经烘干、冷压等工序后, 即可得到负极极片。

[0092] [正极极片]

25 [0093] 正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极活性材料层。

[0094] 作为示例, 正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面, 正极活性材料层设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

30 [0095] 在一个实施例中, 正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如, 作为金属箔片, 可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高

分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料(铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等)形成在高分子材料基材(如聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)等的基材)上而形成。

- 5 [0096] 在一个实施例中, 正极活性材料可采用本领域公知的用于电池的正极活性材料。作为示例, 正极活性材料可包括以下材料中的至少一种: 橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物。但本申请并不限定于这些材料, 还可以使用其他可被用作电池正极活性材料的传统材料。这些正极活性材料可以仅单独使用一种, 也可以将两种以上组合使用。其中,
- 10 锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物(如 LiCoO_2)、锂镍氧化物(如 LiNiO_2)、锂锰氧化物(如 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4)、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物(如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM333)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM523)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM211)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM622)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM811)、锂镍钴铝氧化物(如 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) 及其改性化合物等中的至少一种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂(如 LiFePO_4 (也可以简称为 LFP))、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂(如 LiMnPO_4)、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料中的至少一种。电池
- 15 在充放电过程中会伴随 Li 的脱嵌及消耗, 电池在放电到不同状态时正极活性材料中的 Li 的摩尔含量不同。本申请关于正极活性材料的列举中, Li 的摩尔含量为材料初始状态, 即投料前状态, 正极活性材料应用于电池体系中, 经过充放电循环, Li 的摩尔含量会发生变化。本申请关于正极活性材料的列举中, O 的摩尔含量仅为理想状态值, 晶格释氧会导致 O 的摩尔含量发生变化,
- 20 实际 O 的摩尔含量会出现浮动。

[0097] 在一个实施例中, 正极活性材料层还包括粘结剂。作为示例, 粘结剂可以包括聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、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-六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。

- 30 [0098] 在一个实施例中, 正极活性材料层还包括导电剂。作为示例, 导电剂

可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

[0099] 在一个实施例中，可以通过以下方式制备正极极片：将上述用于制备正极极片的组分分别形成正极浆料。例如将第一正极活性材料和/或第二正极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他的组分分散于溶剂（例如 N-甲基吡咯烷酮）中，形成正极浆料。然后将正极浆料涂覆在正极集流体上，经烘干、冷

[0100] [电解液]

[0101] 电解液在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。本申请对电解液的种类没有具体的限制，可根据需求进行选择。电解液包括电解质盐、溶剂以及金属离子，该金属离子的还原电位高于锂离子的还原电位。

[0102] 在一个实施例中，电解质盐可选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟甲磺酰亚胺锂、三氟甲磺酸锂、二氟磷酸锂、二氟草酸硼酸锂、二草酸硼酸锂、二氟二草酸磷酸锂及四氟草酸磷酸锂中的至少一种。

[0103] 在一个实施例中，溶剂可选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸亚丁酯、氟代碳酸亚乙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、1,4-丁内酯、环丁砜、二甲砜、甲乙砜及二乙砜中的至少一种。

[0104] 在一个实施例中，金属离子包括 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Sb^{2+} 中的至少一种。

[0105] 在一个实施例中，金属离子由无机盐提供。换言之，电解液包括无机盐，无机盐包括该金属离子和阴离子。示例性地，阴离子包括醋酸根、硝酸根、六氟磷酸根、高氯酸根中的至少一种。

[0106] 在一个实施例中，金属离子的还原电位 $\varphi(M^{n+}/M)$ 满足： $\varphi(M^{n+}/M) + (RT \ln C)/F \geq \varphi(Li^+/Li)$ ；其中， M^{n+} 代表金属离子， n 代表金属离子的化合价， C 代表金属离子在电解液中的摩尔浓度， R 代表理想气体常数， T 代表温度， F 代表法拉第常数， $\varphi(Li^+/Li)$ 代表锂离子的标准电极电势。

[0107] 在一个实施例中，金属离子的还原电位 $\varphi(M^{n+}/M)$ 满足：

$\varphi(M^{n+}/M) + (RT \ln C)/F \leq 3 \text{ V vs. } Li^+/Li$ 。

[0108] 在一个实施例中，在循环前的锂离子电池中，金属离子在电解液中的摩尔浓度 C 满足： $0.001\text{ M} \leq C \leq 1\text{ M}$ ；可选地， $0.001\text{ M} \leq C \leq 0.2\text{ M}$ 。

[0109] 在一个实施例中，在循环后的锂离子电池中，金属离子在电解液中的摩尔浓度 C' 满足： $0\text{ M} \leq C' < 0.2\text{ M}$ 。

- 5 [0110] 在一个实施例中，电解液还可以包括添加剂，添加剂可以包括负极成膜添加剂、正极成膜添加剂，还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂，例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温或低温性能的添加剂等。

[0111] [隔离件]

- 10 [0112] 在一个实施例中，电池中还包括隔离件。本申请对隔离件的种类没有特别的限制，例如，可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。

- 15 [0113] 在一个实施例中，隔离膜的材质可选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的至少一种。隔离膜可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜，没有特别限制。在隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料可以相同或不同，没有特别限制。

[0114] 在一个实施例中，负极极片、正极极片和隔离件可以通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

[0115] 在一个实施例中，电池单体可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解液。

- 20 [0116] 在一个实施例中，电池单体的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。电池单体的外包装也可以是软包，例如袋式软包。软包的材质可以是塑料，作为塑料，可列举出聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及聚丁二酸丁二醇酯等。

- 25 [0117] 本申请对电池单体的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。例如，图 3 是作为一个示例的方形结构的电池单体 300。

[0118] 应理解，电池单体 300 可以包括前述实施例中的锂离子电池。

- 30 [0119] 图 4 是作为一个示例的电池模块 400。参照图 4，在电池模块 400 中，多个电池单体 300 可以是沿电池模块 400 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个电池单体 300 进行固定。多个电池单体 300 可以是相同化学体系的电池单体 300，

也可以不同化学体系的电池单体 300。

[0120] 可选地，在一个实施例中，电池模块 400 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个电池单体 300 容纳于该容纳空间。

5 [0121] 可选地，在一个实施例中，上述电池模块 400 还可以组装成电池，电池所含电池模块 400 的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池的应用和容量进行选择。

10 [0122] 图 5 和图 6 是作为一个示例的电池 500。参照图 5 和图 6，在电池 500 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 400。电池箱包括上箱体 501 和下箱体 502，上箱体 501 能够盖设于下箱体 502，并形成用于容纳电池模块 400 的封闭空间。多个电池模块 400 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

[0123] 应理解，在另一些实施例中，上述电池 500 又称作电池包。电池单体 300 可以先组成电池模块 400，电池 500 由电池模块 400 组成。也可以直接由电池单体 300 组成电池 500，省去电池模块 400 这一中间形态。

15 [0124] 另外，本申请还提供一种用电装置，该用电装置包括前述实施例中的锂离子电池。

[0125] 在另一个实施例中，用电装置包括本申请提供的电池单体 300、电池模块 400、或电池 500 中的至少一种。电池单体 300、电池模块 400、或电池 500 可以用作用电装置的电源，也可以用作用电装置的能量存储单元。用电装置
20 可以包括移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、电动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等，但不限于此。

[0126] 作为用电装置，可以根据其使用需求来选择电池单体 300、电池模块 400、或电池 500。

25 [0127] 作为一个示例的用电装置。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对二次电池的高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

[0128] 作为另一个示例的装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该装置通常要求轻薄化，可以采用二次电池作为电源。

30 [0129] 以下，说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于

解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

[0130] [实施例 1-10 及对比例 1]

5 [0131] 实施例 1

[0132] (1) 负极极片的制备

[0133] 将负极活性材料人造石墨 (1 kg, 粒径 15 μm)、导电剂乙炔黑 (10 g)、粘结剂丁苯橡胶 (30 g)、增稠剂羧甲基纤维素钠 (20 g) 溶解于溶剂去离子水 (1 kg) 中，混合均匀后得到负极浆料。随后将负极浆料均匀涂覆于负极集流体铜箔上。再经过烘干、辊压、分切得到负极极片。

[0134] (2) 正极极片的制备

[0135] 将正极活性材料 $\text{LiNi}_5\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_2$ (1 kg)、导电剂碳纳米管 (20 g)、粘结剂聚偏二氟乙烯 (20 g) 溶解于溶剂 N-甲基吡咯烷酮 (1 kg) 中，混合均匀后得到正极浆料。随后将正极浆料均匀涂覆于正极集流体铝箔上。再经过烘

15 干、辊压、分切得到正极极片。

[0136] (3) 电解液的制备

[0137] 在氩气气氛手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 0.1\text{ppm}$, $\text{O}_2 < 0.1\text{ppm}$)，配置电解液 E1 和 E2，其中 E1 用于锂离子电池首次注液，E2 用于锂离子电池化成后的二次注液；化成后的锂离子电池中，E1 和 E2 的体积比 4: 1。

20 [0138] 电解液 E1 配置：将有机溶剂碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC) 以及碳酸二乙酯 (DEC) 按照体积比 1:1:1 混合均匀，再加入 1.25 M 六氟磷酸锂 (LiPF_6) 溶解于溶剂中，搅拌均匀，得到电解液 E1。

[0139] 电解液 E2 配置：将有机溶剂碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC) 以及碳酸二乙酯 (DEC) 按照体积比 1:1:1 混合均匀，再加入 0.25 M 双三氟

25 甲基磺酰亚胺镁溶解于溶剂中，搅拌均匀，得到电解液 E2。

[0140] (4) 锂离子电池的制备

[0141] 将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠放，使得隔离膜出于正极极片和负极极片之间并能够隔离正极极片和负极极片；然后将上述叠放好的部件卷绕并至于壳体中，干燥后注入电解液 E1。

30 [0142] 对上述电池进行化成，化成条件具体为：使用蓝电测试系统，将正极

和负极连接，静置 1 分钟，在 0.33C 电流下恒流充电到 4.2 V，再在 4.2 V 下恒压充电，截止电流为 0.05C，然后静置 10 分钟后，在 0.33C 电流下恒流放电，截止电压为 2.5V，静置 50 小时。电池的化成过程中形成了 SEI 膜并有助于减轻电池的极化。

5 [0143] 对化成后的上述电池进行二次注液，将电解液 E2 注入到电池中，封装后得到锂离子电池。

[0144] 对实施例 1 中的锂离子电池进行测试，低 CB 值区对应的负极极片的面积 S1 占负极极片总面积 S 的 5%，即 $S1/S=5\%$ 。低 CB 值区的 CB 值为 0.95，高 CB 值区的 CB 值为 1.1，电解液中锂离子浓度为 1M，镁离子的摩尔
10 浓度 $C=0.05\text{ M}$ ，镁离子的还原电位为 0.59 V vs. Li^+/Li 。

[0145] 实施例 2

[0146] 与实施例 1 相比，实施例 2 的锂离子电池中， $S1/S=0.1\%$ 。

[0147] 实施例 3

[0148] 与实施例 1 相比，实施例 3 的锂离子电池中 $S1/S=10\%$ 。

15 [0149] 实施例 4

[0150] 与实施例 1 相比，实施例 4 的锂离子电池中，低 CB 值区的 CB 值为 0.9。

[0151] 实施例 5

[0152] 与实施例 1 相比，实施例 5 的锂离子电池中，低 CB 值区的 CB 值为
20 0.8。

[0153] 实施例 6

[0154] 与实施例 1 相比，实施例 6 的锂离子电池中，低 CB 值区的 CB 值为 0.7。

[0155] 实施例 7

25 [0156] 与实施例 1 相比，实施例 7 的锂离子电池中，低 CB 值区的 CB 值为 0.5。

[0157] 实施例 8

[0158] 与实施例 1 相比，实施例 8 的锂离子电池中， $C=0.001\text{ M}$ 。

[0159] 实施例 9

30 [0160] 与实施例 1 相比，实施例 9 的锂离子电池中， $C=0.2\text{ M}$ 。

[0161] 实施例 10

[0162] 与实施例 1 相比, 实施例 10 的锂离子电池的电解液中的金属离子为铝离子, 铝离子的摩尔浓度 $C=0.05\text{ M}$, 铝离子的还原电位为。

[0163] 对比例 1

- 5 [0164] 与实施例 1 相比, 对比例 1 的锂离子电池的电解液中不包括金属离子。对比例 1 中制备 E2 电解液的过程如下: 在氩气气氛手套箱中 ($\text{H}_2\text{O}<0.1\text{ppm}$, $\text{O}_2<0.1\text{ppm}$), 将有机溶剂碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC) 以及碳酸二乙酯 (DEC) 按照体积比 1:1:1 混合均匀得到 E2 电解液。

[0165] 实施例 1-10 以及对比例 1 的产品参数及性能测试参数详见表 1。

- 10 [0166] 表 1: 实施例 1-10 以及对比例 1 的产品及性能参数

	金属离子	S1/S	CB 值	C (M)	m1/m2	C' (M)	500 圈容量保持率(%)	锂离子电池自放电(mV/h)
实施例 1	Mg^{2+}	5%	0.95	0.05	32	0.02	89.4%	0.08
实施例 2	Mg^{2+}	0.1%	0.95	0.05	31	0.04	92.1%	0.02
实施例 3	Mg^{2+}	10%	0.95	0.05	33	0.009	85.9%	0.11
实施例 4	Mg^{2+}	5%	0.9	0.05	64	0.016	89.1%	0.13
实施例 5	Mg^{2+}	5%	0.8	0.05	129	0.011	86.4%	0.15
实施例 6	Mg^{2+}	5%	0.7	0.05	193	0.005	83.6%	0.18
实施例 7	Mg^{2+}	5%	0.5	0.05	322	0.003	78.3%	0.23
实施例 8	Mg^{2+}	5%	0.95	0.001	5.1	0.0002	85.2%	0.12
实施例 9	Mg^{2+}	5%	0.95	0.2	42	0.13	89.3%	0.19
实施例 10	Al^{3+}	5%	0.95	0.95	26	0.03	86.2%	0.1
对比例 1	/	5%	0.95	0.95	/	/	72%	0.67

[0167] 表 1 中, “金属离子” 代表电解液中还原电位高于离子还原电位的金属离子。“S1/S” 代表低 CB 值区对应的负极极片的面积占负极极片的面积的百分比。“C” 代表金属离子在电解液中的摩尔浓度。“500 圈的容量保持率” 指的是将锂离子电池循环 500 圈后的放电容量和首圈放电容量的比值, 具体计算过程将在后边的测试方法中介绍, 此处先不赘述。“m1/m2” 表示单位面积内, 低 CB 值区对应的负极极片上金属元素的含量 m1 和高 CB 值区对应的负极极片上金属元素的含量 m2 的比值。“C'” 表示循环后的锂离子电池的电解

液中金属离子的摩尔浓度。

[0168] 对于表 1 中的“ $m1/m2$ ”和“ C' ”，可以对循环了 500 圈后的实施例 1-10 中的锂离子电池进行拆解，得到循环后的负极极片、电解液等部分，由此，可以检测低 CB 值区对应的负极极片中金属离子的含量 $m1$ 和高 CB 值区对应的负极极片中金属离子的含量 $m2$ ，以及电解液中金属离子的浓度 C' 。

[0169] 根据实施例与对比例的对比分析可知，通过在电解液中引入金属离子，能够有效抑制锂枝晶的生长，提高锂离子电池的容量保持率和循环性能。

[0170] 根据实施例 1-3 的分析对比可知，锂离子电池中的低 CB 值区对应的负极极片的面积占负极极片的面积的百分比越高，低 CB 值区的面积越大，锂离子电池循环后负极极片上出现析锂现象的区域面积越大，在其他条件相同的情况下，锂离子电池的容量保持率将随着低 CB 值区对应的负极极片的面积占负极极片的面积的百分比增大而下降。但从实施例 3 和对比例 1 可以看出，尽管实施例 3 的低 CB 值区对应的负极极片的面积占负极极片的面积的百分比大于对比例 1，但实施例 3 的容量保持率仍高于对比例，说明了金属离子对析锂和锂枝晶的有效抑制。另外，低 CB 值区对应的负极极片的面积占负极极片的面积的百分比越高的锂离子电池，循环后 $m1/m2$ 越大，电解液中金属离子的含量 C' 越小。由此，说明低 CB 值区对应的负极极片的面积占负极极片的面积的百分比越高的锂离子电池中，更多的金属离子被锂还原成金属单质，再次验证了金属离子对析锂和锂枝晶的抑制效果。

[0171] 根据实施例 1、4-7 的分析对比可知，低 CB 值区的 CB 值越小，单位面积的正极活性物质的容量超过单位面积的负极活性物质的容量越多，低 CB 值区对应的负极极片上析出的锂越多。在其他条件相同的情况下，可以看到实施例 4-7 的容量保持率呈逐渐下降的趋势。由此，通过控制低 CB 值区的 CB 值在合适的范围内，能够降低 CB 值过小导致的电池严重析锂的概率。另外，低 CB 值区的 CB 值越小的锂离子电池，循环后 $m1/m2$ 越大，电解液中金属离子的含量 C' 越小。再次验证了金属离子对析锂和锂枝晶的抑制效果。

[0172] 根据实施例 1、8-9 的对比分析可知，电解液中的金属离子浓度越高，锂离子电池的自放电越大；电解液中金属离子的浓度过小（例如实施例 8），对锂枝晶的抑制作用有限。由此，说明通过控制电解液中金属离子的浓度在合适的范围内，有助于在抑制析锂和锂枝晶的同时，改善锂离子电池的自放

电。

[0173] 实施例 10 中的金属离子是 Al^{3+} ，由此，说明还原电位高于锂离子的金属离子均可以有效抑制锂枝晶。

5 [0174] 以下对本申请实施例涉及的理化参数、性能参数的测试方法进行简单介绍。应理解，以下测试方法仅作为示例，也可以采用本领域公知的其他测试方法进行测试。

[0175] 1.金属离子的还原电位的测试方法

10 [0176] 金属离子的还原电位可以通过测量其与标准电极之间的电势差得到，也可以根据浓度和能斯特方程计算得到。示例性地，可以将待测金属或金属离子溶液、标准氢电极或锂电极分别作为对电极组成原电池，测试两个电极之间的电势差，从而得到金属离子的还原电位。

[0177] 2.CB 值的测试方法

15 [0178] 取单位面积的正极极片、负极极片，表面用 DMC 清洗后，分别与锂片组装成正极或负极对锂的半电池，以 0.04C 电流充电/放电循环 2 圈，取第二圈的阴极的充电容量和阳极的放电容量即为单位面积的正极或负极的活性物质容量。CB 值=（单位面积负极活性物质的容量）/（单位面积正极活性物质的容量）。

[0179] 3.摩尔浓度的测试方法

20 [0180] 可以通过滴定法、电化学分析法、分光光度法、电感耦合等离子法等多种方法测定电解液中金属离子的摩尔浓度。

[0181] 示例性地，ICP（Inductively coupled plasma，电感耦合等离子法）测试方法过程如下：采用王水（浓盐酸：浓硝酸=3：1）或逆王水（浓硝酸：浓盐酸 3：1）对待测样品进行消解后通过 ICP 测试仪进行元素含量。

[0182] 4.负极极片中金属离子的含量的测试方法

25 [0183] 取部分待测样品（负极极片），通过 ICP 测试，直接测得目标元素在样品中的含量。

[0184] 5.锂离子电池自放电的测试方法

30 [0185] 使用蓝电测试系统，将锂离子电池以 8mA 恒流充电至 3.8 V；然后进行静置，静置时间 $T=48h$ ；静置前后的电池电压分别为 $V1$ 和 $V2$ ；K 值（自放电率）的计算方法为 $(V1-V2)/T$ 。

[0186] 6.锂离子电池 500 圈容量保持率的测试方法

[0187] 使用蓝电测试系统，首先对电池进行首圈充放电。

[0188] 首圈充电指的是电池在化成后，先以 60 mA 恒流充电到 4.2 V，再在 4.2 V 下恒压充电到截止电流为 2 mA；首圈放电容量指的是电池在化成后以

5 60 mA 恒流放电到电压为 2.5 V 时电池放出的容量 W1。

[0189] 然后对电池进行充放电测试。测试过程为：以 60 mA 恒流充电，截止电压为 4.2 V；在 4.2 V 下恒压充电，截止电流为 2 mA；静置 10 分钟后，以 60 mA 恒流放电，截止电压 2.5 V，然后循环 500 圈后再充电至 4.2V 测试停止。循环 500 圈后的放电容量为 W2。锂离子电池 500 圈容量保持率为

10 $W2/W1 \times 100\%$ 。

[0190] 虽然已经参考优选实施例对本申请进行了描述，但在不脱离本申请的范围的情况下，可以对其进行各种改进并且可以用等效物替换其中的部件。

尤其是，只要不存在结构冲突，各个实施例中所提到的各项技术特征均可以任意方式组合起来。本申请并不局限于文中公开的特定实施例，而是包括落

15 入权利要求的范围内的所有技术方案。

权 利 要 求 书

1、一种锂离子电池，其特征在于，所述锂离子电池包括：

5 电解液，所述电解液包括金属离子，所述金属离子还原电位高于锂离子的还原电位；

低 CB 值区；

所述锂离子电池在所述低 CB 值区的 CB 值满足： $0 < CB < 1$ ，所述 CB 值为单位面积的负极活性物质的容量与单位面积的正极活性物质的容量的比值。

10 2、根据权利要求 1 所述的锂离子电池，其特征在于，所述锂离子电池包括：

负极极片，所述低 CB 值区对应的负极极片的面积占所述负极极片的面积的百分比 X 满足： $0\% < X$ ；可选地， $0\% < X \leq 10\%$ ；可选地， $0\% < X \leq 2\%$ 。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的锂离子电池，其特征在于，所述锂离子电池在所述低 CB 值区处的 CB 值满足： $0.5 < CB < 1$ 。

15 4、根据权利要求 1-3 中任一项所述的锂离子电池，其特征在于，所述金属离子的还原电位 $\varphi(M^{n+}/M)$ 满足： $\varphi(M^{n+}/M) + (RT \ln C)/F \geq \varphi(Li^+/Li)$ ；

其中， M^{n+} 代表所述金属离子，n 代表所述金属离子的化合价，C 代表所述金属离子在所述电解液中的摩尔浓度，R 代表理想气体常数，T 代表温度，F 代表法拉第常数， $\varphi(Li^+/Li)$ 代表锂离子的标准电极电势。

20 5、根据权利要求 1-4 中任一项所述的锂离子电池，其特征在于，所述金属离子的还原电位 $\varphi(M^{n+}/M)$ 满足： $\varphi(M^{n+}/M) + (RT \ln C)/F \leq 3 \text{ V vs. } Li^+/Li$ 。

6、根据权利要求 1-5 中任一项所述的锂离子电池，其特征在于，所述金属离子在所述电解液中的摩尔浓度 C 满足： $0.001 \text{ M} \leq C \leq 0.2 \text{ M}$ 。

25 7、根据权利要求 1-6 中任一项所述的锂离子电池，其特征在于，所述金属离子包括 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Sb^{2+} 中的至少一种。

8、一种锂离子电池，其特征在于，所述锂离子电池包括：

低 CB 值区，所述锂离子电池在所述低 CB 值区的 CB 值满足： $0 < CB < 1$ ；

30 负极极片，所述低 CB 值区对应的所述负极极片处单位面积内的金属元素的含量大于高 CB 值区对应的所述负极极片处单位面积内的所述金属元素

的含量；

其中，所述锂离子电池在所述高 CB 值区的 CB 值满足： $CB \geq 1$ ；所述 CB 值为单位面积的负极活性物质的容量与单位面积的正极活性物质的容量的比值；所述金属元素对应的金属离子的还原电位高于锂离子的还原电位。

- 5 9、根据权利要求 8 所述的锂离子电池，其特征在于，所述低 CB 值区对应的所述负极极片的面积占所述负极极片的面积的百分比 X 满足： $0\% < X$ ；可选地， $0\% < X \leq 10\%$ ；可选地， $0\% < X \leq 2\%$ 。

10 10、根据权利要求 8 或 9 所述的锂离子电池，其特征在于，所述锂离子电池在所述低 CB 值区处的 CB 值满足： $0.5 < CB < 1$ 。

- 10 11、根据权利要求 8-10 中任一项所述的锂离子电池，其特征在于，所述金属元素包括 Mg、Al、Zn、Sb 中的至少一种。

12、根据权利要求 8-11 中任一项所述的锂离子电池，其特征在于，所述锂离子电池包括：

- 15 电解液，所述电解液包括金属离子，所述金属离子为所述金属元素对应的离子。

13、根据权利要求 12 所述的锂离子电池，其特征在于，所述金属离子在所述电解液中的摩尔浓度 C' 满足： $0 \leq C' < 0.2M$ 。

14、一种用电装置，其特征在于，所述用电装置包括如权利要求 1-7 中任一项所述的锂离子电池，和/或如权利要求 8-13 中任一项所述的锂离子电池。

1/3

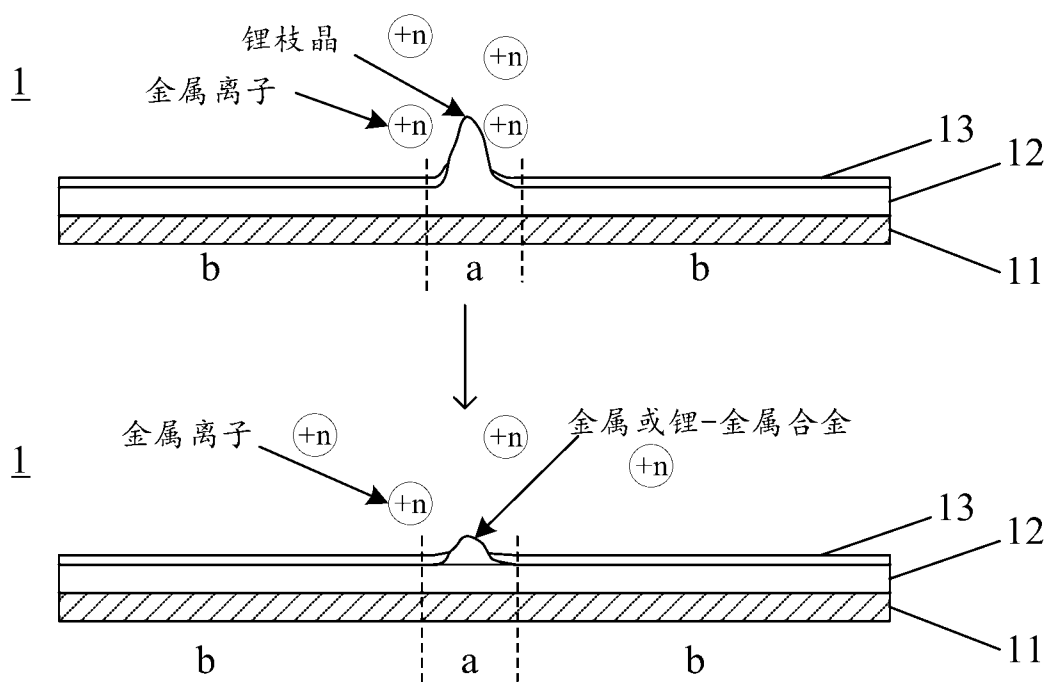


图 1

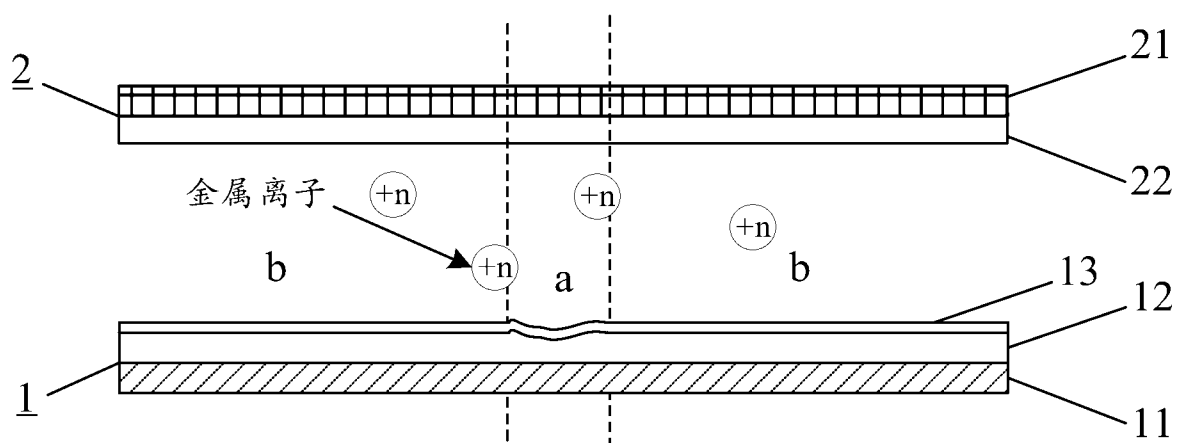


图 2

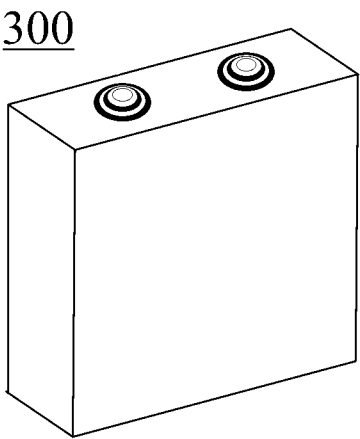


图 3

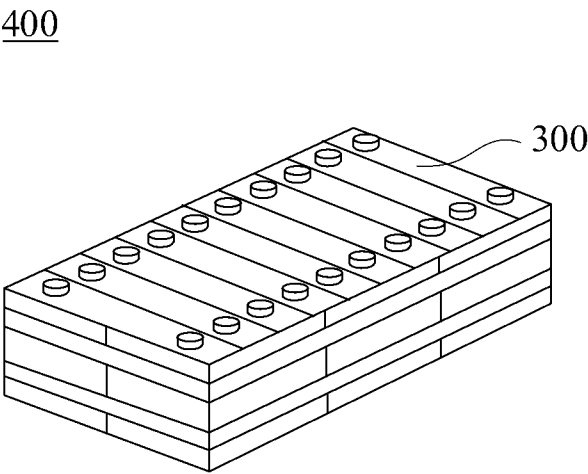


图 4

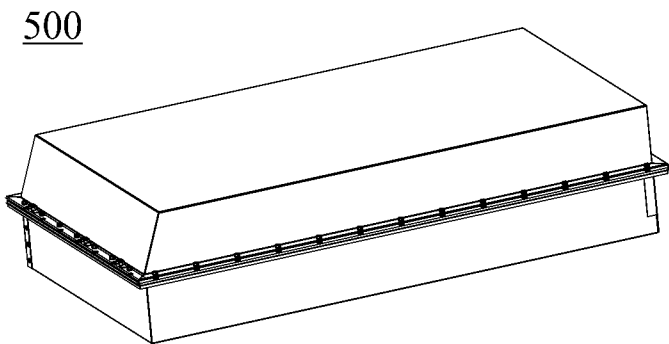


图 5

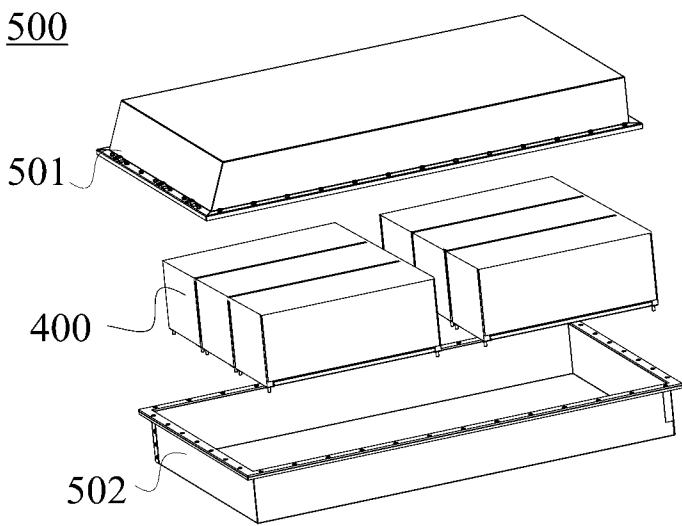


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/134415

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0525(2010.01)i; H01M10/0566(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)

IPC: 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)

CNABS; CNTXT; CNKI; VEN; USTXT; EPTXT; WOTXT: 电解液, 负极, 金属离子, 镁离子, 铝离子, 锌离子, 铅离子, 析锂, 枝晶, CB, N/P, 容量, 多, 少, 不相等, 不平衡, 大于, 小于, 不相同, cathode, capacity, electrolyte, imbalance, more, smaller, lithium, metal ions, Mg ions, Al ions, Zn ions, Sb ions

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000100468 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 07 April 2000 (2000-04-07) description, paragraphs [0002]-[0031]	1-14
A	CN 115838163 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 24 March 2023 (2023-03-24) entire document	1-14
A	CN 112640185 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 09 April 2021 (2021-04-09) entire document	1-14
A	CN 114388811 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 22 April 2022 (2022-04-22) entire document	1-14
A	CN 115810797 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 17 March 2023 (2023-03-17) entire document	1-14
A	CN 115732760 A (SUZHOU INSTITUTE OF NANO-TECH AND NANO-BIONICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 03 March 2023 (2023-03-03) entire document	1-14



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
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “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

19 February 2024

Date of mailing of the international search report

07 March 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/134415

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2000100468	A	07 April 2000	JP	4556250	B2	06 October 2010
CN	115838163	A	24 March 2023	None			
CN	112640185	A	09 April 2021	WO	2022027223	A1	10 February 2022
				EP	3979392	A1	06 April 2022
				EP	3979392	A4	03 August 2022
				US	2022224141	A1	14 July 2022
				CN	112640185	B	26 April 2022
CN	114388811	A	22 April 2022	CN	114388811	B	12 July 2022
				EP	4250390	A1	27 September 2023
				US	2023307709	A1	28 September 2023
CN	115810797	A	17 March 2023	WO	2023082918	A1	19 May 2023
CN	115732760	A	03 March 2023	None			

A. 主题的分类

H01M10/0525(2010.01)i; H01M10/0566(2010.01)i

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

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

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))

CNABS;CNTXT;CNKI;VEN;USTXT;EPTXT;WOTXT: 电解液, 负极, 金属离子, 镁离子, 铝离子, 锌离子, 铅离子, 析锂, 枝晶, CB, N/P, 容量, 多, 少, 不相等, 不均衡, 大于, 小于, 不相同, cathode, capacity, electrolyte, imbalance, more, smaller, lithium, metal ions, Mg ions, Al ions, Zn ions, Sb ions

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	JP 2000100468 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD) 2000年4月7日 (2000 - 04 - 07) 说明书第[0002]-[0031]段	1-14
A	CN 115838163 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2023年3月24日 (2023 - 03 - 24) 全文	1-14
A	CN 112640185 A (宁德新能源科技有限公司) 2021年4月9日 (2021 - 04 - 09) 全文	1-14
A	CN 114388811 A (宁德新能源科技有限公司) 2022年4月22日 (2022 - 04 - 22) 全文	1-14
A	CN 115810797 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2023年3月17日 (2023 - 03 - 17) 全文	1-14
A	CN 115732760 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所) 2023年3月3日 (2023 - 03 - 03) 全文	1-14

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 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

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“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

“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

国际检索实际完成的日期

2024年2月19日

国际检索报告邮寄日期

2024年3月7日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

胡彦玲

电话号码 (+86) 0512-88995664

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/134415

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)
JP	2000100468	A	2000年4月7日	JP	4556250	B2	2010年10月6日
CN	115838163	A	2023年3月24日	无			
CN	112640185	A	2021年4月9日	WO	2022027223	A1	2022年2月10日
				EP	3979392	A1	2022年4月6日
				EP	3979392	A4	2022年8月3日
				US	2022224141	A1	2022年7月14日
				CN	112640185	B	2022年4月26日
CN	114388811	A	2022年4月22日	CN	114388811	B	2022年7月12日
				EP	4250390	A1	2023年9月27日
				US	2023307709	A1	2023年9月28日
CN	115810797	A	2023年3月17日	WO	2023082918	A1	2023年5月19日
CN	115732760	A	2023年3月3日	无			