



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110896143 B

(45) 授权公告日 2021.08.06

(21) 申请号 201811068056.5

(22) 申请日 2018.09.13

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110896143 A

(43) 申请公布日 2020.03.20

(73) 专利权人 宁德时代新能源科技股份有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇
新港路2号

(72) 发明人 周翔 刘晓梅 黎世鹏 刘江
王国宝

(74) 专利代理机构 北京五洲洋和知识产权代理
事务所(普通合伙) 11387

代理人 吕倩茹 张向琨

(51) Int.Cl.

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2002061446 A1, 2002.05.23

CN 108140894 A, 2018.06.08

CN 104247136 A, 2014.12.24

CN 1185860 A, 1998.06.24

CN 105938902 A, 2016.09.14

CN 105702941 A, 2016.06.22

WO 2018112801 A1, 2018.06.28

CN 106537652 A, 2017.03.22

CN 101609908 A, 2009.12.23

审查员 胡菁菁

权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

锂离子电池

(57) 摘要

本发明提供了一种锂离子电池,所述锂离子电池包括电芯、电解液以及包装壳。所述电解液浸渍电芯且包括锂盐和有机溶剂,其中,所述电解液中的有机溶剂包含环状酯,且所述环状酯的质量占所述电解液中有机溶剂总质量的10%以下。所述电芯包括负极片、正极片以及隔离膜,其中,所述负极活性物质至少包括碳基负极材料,且所述碳基负极材料在所述负极膜片中以与锂金属锂化形成预嵌锂化合物 LiC_x 的形式存在, $12 \leq x \leq 150$;单位面积负极活性物质容量/(单位面积正极活性物质容量+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 。

1. 一种锂离子电池,包括:电芯;电解液,浸渍电芯且包括锂盐和有机溶剂;以及包装壳;

其中,所述电芯包括:

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;

其特征在于,

所述负极活性物质至少包括碳基负极材料,且所述碳基负极材料在所述负极膜片中以与锂金属锂化形成预嵌锂化合物 LiC_x 的形式存在, $12 \leq x \leq 150$;

单位面积负极活性物质容量/(单位面积正极活性物质容量+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 ;

单位面积负极活性物质容量=单位面积的负极涂布质量 $\times$ 负极活性物质质量百分比 $\times$ 负极活性物质的克容量;

单位面积正极活性物质容量=单位面积的正极涂布质量 $\times$ 正极活性物质质量百分比 $\times$ 正极活性物质的克容量;

所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=(单位面积正极片可脱嵌的活性锂量+单位面积负极片可脱嵌的活性锂量)-单位面积正极片可容纳的活性锂量;

其中,单位面积正极片可脱嵌的活性锂量、单位面积负极片可脱嵌的活性锂量以及单位面积正极片可容纳的活性锂量是将锂离子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获得的:

将单位面积的正极片与单位面积的锂片组成扣式半电池,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,即为单位面积正极片可容纳的活性锂量;

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

所述电解液中的有机溶剂包含环状酯,且所述环状酯的质量占所述电解液中有机溶剂总质量的10%以下;

所述电解液的电导率小于等于8.5mS/cm。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于, $12 \leq x \leq 50$ 。

3. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于,所述环状酯的质量占所述电解液中有机溶剂总质量的0.5%~9%。

4. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于,所述电解液的电导率为4mS/cm~7mS/cm。

5. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于,

所述环状酯选自环状碳酸酯、环状硫酸酯、环状亚硫酸酯、环状羧酸酯中的一种或几种。

6. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于,
所述环状酯选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸亚乙烯酯、硫酸亚乙酯、亚硫酸乙酯、亚硫酸丙烯酯、 γ -丁内酯中的一种或几种。
7. 根据权利要求1或5所述的锂离子电池,其特征在于,
所述电解液中的有机溶剂还包含链状酯。
8. 根据权利要求7所述的锂离子电池,其特征在于,
所述环状酯与所述链状酯的质量比为0.5:99~9:90。
9. 根据权利要求7所述的锂离子电池,其特征在于,
所述链状酯选自链状碳酸酯、链状羧酸酯中的一种或几种。
10. 根据权利要求7所述的锂离子电池,其特征在于,
所述链状酯选自碳酸二甲酯、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、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯中的一种或几种。
11. 根据权利要求1所述的锂离子电池,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、碳纤维中的一种或几种。
12. 根据权利要求1或11所述的锂离子电池,其特征在于,所述负极活性物质还包括硅基材料、锡基材料、钛酸锂中的一种或几种。
13. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于,
所述负极活性物质为碳基负极材料。
14. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于,
所述负极活性物质为天然石墨、人造石墨或二者的混合物。
15. 根据权利要求1所述的锂离子电池,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。
16. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于,
所述正极活性物质为橄榄石结构的含锂磷酸盐。
17. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于,
 $1.2 \leq \text{单位面积负极活性物质容量} / \text{单位面积正极活性物质容量} \leq 2.1$ 。
18. 根据权利要求1所述的锂离子电池,其特征在于,
 $1.3 \leq \text{单位面积负极活性物质容量} / \text{单位面积正极活性物质容量} \leq 2.1$ 。

锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及电池领域,尤其涉及一种锂离子电池。

背景技术

[0002] 在二次电池中,锂离子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。

[0003] 近年来,基于度电成本考虑,对锂离子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电池由于不生成SEI膜,可以避免负极副反应导致的容量损失,但是负极较高的电压平台导致锂离子电池的放电电压平台较低,能量密度过低,且其昂贵的单价导致单位瓦时成本过高。

[0004] 因此,需要有效的技术解决锂离子电池的长寿命问题。目前改善锂离子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。

发明内容

[0005] 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电池,其能兼具高能量密度、长循环寿命以及长存储寿命的特点。

[0006] 为了达到上述目的,本发明提供了一种锂离子电池,其包括电芯、电解液以及包装壳。所述电解液浸渍电芯且包括锂盐和有机溶剂,其中,所述电解液中的有机溶剂包含环状酯,且所述环状酯的质量占所述电解液中有机溶剂总质量的10%以下。所述电芯包括负极片、正极片以及隔离膜,其中,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,所述负极活性物质至少包括碳基负极材料,且所述碳基负极材料在所述负极膜片中以与锂金属锂化形成预嵌锂化合物 LiC_x 的形式存在, $12 \leq x \leq 150$; 单位面积负极活性物质容量/(单位面积正极活性物质容量+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 。

[0007] 相对于现有技术,本发明至少包括如下所述的有益效果:

[0008] (1) 在本发明的锂离子电池中,所述环状酯的质量占所述电解液中有机溶剂总质

量的10%以下,可以使负极成膜更稳定,锂离子溶剂化速率以及迁移速率适中,负极片的结构稳定性更高,从而有利于延长锂离子电池的循环寿命和存储寿命;

[0009] (2) 本发明的锂离子电池通过合理匹配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 可脱嵌的活性锂量之间的关系,可以保证锂离子电池在使用过程中满充后,负极活性物质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,进而有效降低锂离子电池的容量损失,延长锂离子电池的循环寿命和存储寿命;

[0010] (3) 本发明的锂离子电池可以满足长寿命电动大巴和大规模储能系统10000次以上循环寿命的使用需求。

附图说明

[0011] 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

[0012] 下面详细说明根据本发明的锂离子电池。

[0013] 首先说明根据本发明第一方面的锂离子电池。

[0014] 根据本发明第一方面的锂离子电池包括电芯、电解液以及包装壳。

[0015] 在本发明第一方面的锂离子电池中,所述电解液浸渍电芯且包括锂盐和有机溶剂,其中,所述电解液中的有机溶剂包含环状酯,且所述环状酯的质量占所述电解液中有机溶剂总质量的10%以下。此时负极成膜更稳定,锂离子溶剂化速率以及迁移速率适中,负极片的结构稳定性更高,从而有利于延长锂离子电池的循环寿命和存储寿命。由于环状酯有机溶剂的介电常数通常较高,当其在有机溶剂中的使用量过高时,电解液解离常数偏高,从正极脱出的锂离子溶剂化速率快,由此溶剂化锂离子会迅速向负极表面迁移,大量锂离子在短时间内快速嵌入负极活性物质中,使得负极膜片膨胀过快,负极膜片逐步与负极集流体剥离,负极活性物质与负极集流体之间的电子通路被阻断,电池内部活性锂离子损失速率加快,进而锂离子电池难以具有长的循环寿命。

[0016] 优选地,所述环状酯的质量占所述电解液中有机溶剂总质量的0.5%~9%。

[0017] 在本发明第一方面的锂离子电池中,所述环状酯可选自环状碳酸酯、环状硫酸酯、环状亚硫酸酯、环状羧酸酯中的一种或几种;优选地,所述环状酯具体选自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸亚乙烯酯、硫酸亚乙酯、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、 γ -丁内酯中的一种或几种。

[0018] 在本发明第一方面的锂离子电池中,优选地,所述电解液中的有机溶剂还包含链状酯,所述链状酯可优选选自链状碳酸酯、链状羧酸酯中的一种或几种;更优选地,所述链状酯可具体选自碳酸二甲酯、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、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯中的一种或几种。

[0019] 更优选地,所述环状酯与所述链状酯的质量比为0.5:99~9:90。

[0020] 在本发明第一方面的锂离子电池中,所述电解液中的有机溶剂还可包括不同类别的离子液体等。

[0021] 在本发明第一方面的锂离子电池中,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。优选地,所述锂盐可具体选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、四氟草酸磷酸锂、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_\text{F})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{R}_\text{F})$ 、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;更优选地,所述锂盐选自 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}_\text{F})_2$ 中的一种或几种。其中,取代基 R_F 表示为 $\text{C}_\text{n}\text{F}_{2\text{n}+1}$, n 为1~10的整数。

[0022] 在本发明第一方面的锂离子电池中,优选地,所述电解液还可包括添加剂,添加剂种类没有特别的限制,可以为负极成膜添加剂,也可为正极成膜添加剂,也可以为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、改善电池高温性能的添加剂、改善电池低温性能的添加剂等。

[0023] 在本发明第一方面的锂离子电池中,优选地,所述电解液的电导率控制为小于等于 8.5mS/cm ;更优选地,所述电解液的电导率为 $4\text{mS/cm}\sim 7\text{mS/cm}$ 。由于补锂电芯的特殊成膜工艺,电芯在注液后,负极膜片表面立即开始嵌锂形成SEI膜,通过控制电解液的电导率,可以一定程度上控制SEI膜的成膜速率,提高SEI膜的结构稳定性,从而更好地延长锂离子电池的循环寿命和存储寿命。

[0024] 在本发明第一方面的锂离子电池中,所述电芯包括负极片、正极片以及隔离膜,其中,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,所述负极活性物质至少包括碳基负极材料,且所述碳基负极材料在所述负极膜片中以与锂金属锂化形成预嵌锂化合物 LiC_x 的形式存在, $12\leq x\leq 150$;单位面积负极活性物质容量/(单位面积正极活性物质容量+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 。

[0025] 在本发明第一方面的锂离子电池中,在预嵌锂化合物 LiC_x 中,当 $x<12$ 时,碳基负极材料预嵌锂程度较高,在负极表面易发生锂金属残留,造成安全隐患;当 $x>150$ 时,碳基负极材料预嵌锂程度较低,对锂离子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 $12\leq x\leq 50$ 。

[0026] 在本发明第一方面的锂离子电池中,单位面积负极活性物质容量/(单位面积正极活性物质容量+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电池的容量损失,并提高锂离子电池的循环寿命和存储寿命。

[0027] 为了使锂离子电池在具有长循环寿命以及长存储寿命的基础上更好地兼具高能量密度优势,优选地, $1.2\leq$ 单位面积负极活性物质容量/单位面积正极活性物质容量 ≤ 2.1 ;更优选地, $1.3\leq$ 单位面积负极活性物质容量/单位面积正极活性物质容量 ≤ 2.1 。

[0028] 在本发明第一方面的锂离子电池中,所述碳基负极材料可选自天然石墨、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。

[0029] 除碳基负极材料外,所述负极活性物质还可包括硅基材料、锡基材料、钛酸锂中的一种或几种。其中,优选地,硅基材料选自单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅合金中的一种或几种,锡基材料选自单质锡、锡氧化合物、锡碳复合物、锡合金中的一种或几种。

[0030] 在本发明第一方面的锂离子电池中,优选地,所述负极活性物质可仅为碳基负极

材料;更优选地,所述负极活性物质为天然石墨、人造石墨或二者的混合物。

[0031] 在本发明第一方面的锂离子电池中,所述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。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和含量均不受到具体的限制,可根据实际需求进行选择。优选地,所述粘结剂可选自丁苯橡胶(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。所述负极集流体的种类也不受具体的限制,可根据实际需求进行选择,优选可使用铜箔。

[0032] 在本发明第一方面的锂离子电池中,单位面积负极活性物质容量=单位面积的负极涂布质量 $\times$ 负极活性物质质量百分比(即负极活性物质在负极膜片中的质量百分比) $\times$ 负极活性物质的克容量。即,这里单位面积负极活性物质容量是以尚未被锂化的负极活性物质(例如碳基负极材料)的容量计。单位面积正极活性物质容量=单位面积的正极涂布质量 $\times$ 正极活性物质质量百分比(即正极活性物质在正极膜片中的质量百分比) $\times$ 正极活性物质的克容量。其中,正、负极活性物质的克容量可参照相关国家标准进行测试。

[0033] 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=(单位面积正极片可脱嵌的活性锂量+单位面积负极片可脱嵌的活性锂量)-单位面积正极片可容纳的活性锂量。

[0034] 具体地,可将锂离子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:

[0035] 将单位面积的正极片与单位面积的锂片(作为负极)组成扣式半电池,以不大于0.1C倍率充满,得到充电容量,即为单位面积正极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,即为单位面积正极片可容纳的活性锂量;

[0036] 将单位面积的负极片与单位面积的锂片(作为负极)组成扣式半电池,以不大于0.1C倍率充满,得到充电容量,即为单位面积负极片可脱嵌的活性锂量。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] 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。电解液的组成以及隔离膜的种类也可参考国家标准或行业标准制备。

[0040] 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电池,也适用于已经循环了若干圈的锂离子电池(尤其是前期循环容量衰减较小,例如前100个循环后的容量保持率 $\geq 98\%$ 的锂离子电池)。

[0041] 在本发明第一方面的锂离子电池中,所述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。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,所述粘结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,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。所述正极集流体的种类也不受具体的限制,可根据实际需求进行选择,优选可使用铝箔。

[0042] 其中,所述正极活性物质的具体种类没有特别的限制,只要能满足接受、脱出锂离子即可。所述正极活性物质既可为层状结构材料,使锂离子在二维空间扩散,也可为尖晶石结构,使锂离子在三维空间扩散。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优选选自锂钴氧化物、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。

[0043] 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(例如锂离子参与了负极表面SEI膜的形成过程而损失掉),由此,当正极活性物质为橄榄石结构的含锂磷酸盐时,可以进一步降低锂离子电池的容量损失,大幅提高锂离子电池的循环寿命和存储寿命。

[0044] 其中,所述橄榄石结构的含锂磷酸盐的通式可为 $\text{LiFe}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{M}'_y\text{PO}_4$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq x+y \leq 1$, 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。更优选地,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。

[0045] 在本发明第一方面的锂离子电池中,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。隔离膜既可以使用这些材料制成的裸膜,也可以在这些裸膜上进行涂层处理,涂层因隔离膜使用条件的不同而不同,例如可为陶瓷涂层也可为有机物涂层。

[0046] 其次说明根据本发明第二方面的锂离子电池的制备方法,用于制备本发明第一方面的锂离子电池,包括步骤:在正极集流体的表面涂覆正极浆料,干燥后,得到正极集流体表面设置有正极膜片的正极片;在负极集流体的表面涂覆负极浆料,干燥后,得到负极集流体表面设置有负极膜片的负极片,然后再在负极膜片的表面设置一层锂金属,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,得到成品锂离子电池。其中,电芯入壳并注入电解液之后,负极膜片表面的锂金属会与负极活性物质(或部分负极活性物质)发生快速嵌锂反应,进而负极膜片表面的锂金属将以预嵌锂化合物 LiC_x 的形式存在于成品锂离子电池中。

[0047] 在本发明第二方面的锂离子电池的制备方法中,优选地,所述锂金属的质量为所述负极膜片的总质量的0.5%~5%。锂金属的相对含量越高,负极越容易析锂。

[0048] 在本发明第二方面的锂离子电池的制备方法中,所述负极膜片表面设置的一层锂金属的来源和形状不受限制。锂金属的来源可选自粉状锂形式、锂片形式中的一种或几种。

当锂金属是粉状锂形式时,通常可通过震动的方法使粉状锂均匀地分布在负极膜片表面,然后通过对辊冷压使粉状锂粘附到负极膜片表面形成一层锂金属。当锂金属是锂片形式时,通常是将来料较厚的锂片充分延展为较薄的锂片后再均匀平铺在负极膜片表面,然后通过对辊冷压使锂片粘附到负极膜片表面形成一层锂金属,来料较厚的锂片充分延展后可以充分控制锂片的实际厚度,进而精确控制补锂质量。

[0049] 在本发明第二方面的锂离子电池的制备方法中,所述负极膜片表面设置的一层锂金属不一定完全密集均匀分布在负极膜片表面。例如当锂金属是粉状锂形式时,负极膜片表面的粉状锂颗粒之间可以存在一定的间隙,间隙大小可控制在 $1\mu\text{m}\sim 5000\mu\text{m}$ 之间。当锂金属是锂片形式时,也可以采用间隙设置的方式使多个锂片(或锂带)间断式的覆盖在负极膜片表面,各锂片(或锂带)之间的间距可控制在 $1\mu\text{m}\sim 5000\mu\text{m}$ 之间,注入电解液后,经过足够长时间的浸润扩散,富锂区(锂片或锂带位置)的锂会向贫锂区(间隙位置)扩散,最终负极膜片中的锂含量仍可达到均匀。

[0050] 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本申请而并不用于限制本申请的范围。

[0051] 实施例1

[0052] (1) 正极片的制备

[0053] 将正极活性物质磷酸铁锂(克容量为 139mAh/g)、导电剂乙炔黑、粘结剂PVDF按质量比94:4:2进行混合,加入溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP),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。其中,正极浆料的涂布质量为 $0.198\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ (以不包含溶剂的固体组分质量计)。

[0054] (2) 负极片的制备

[0055] 将负极活性物质人造石墨(克容量为 340mAh/g)、导电剂乙炔黑、粘结剂SBR+CMC按照质量比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(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。其中负极浆料的涂布质量为 $0.120\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ (以不包含溶剂的固体组分质量计),锂片的质量为 $3.05\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。

[0056] (3) 电解液制备

[0057] 在含水量 $<10\text{ppm}$ 的氩气气氛手套箱中,将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC)按照质量比为EC:PC:EMC=5:3:90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 。

[0058] (4) 隔离膜的制备

[0059] 以厚度 $20\mu\text{m}$ 聚乙烯多孔膜作为隔离膜。

[0060] (5) 锂离子电池的制备

[0061] 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,获得成品锂离子电池。

[0062] 其中,单位面积(以面积为 1540.25mm^2 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质量 $\times$ 负极活性物质质量百分比 $\times$ 负极活性物质的克容量 $=0.120\text{g}\times 95\%\times 340\text{mAh/g}=38.76\text{mAh}$ 。

[0063] 单位面积(以面积为 1540.25mm^2 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质量 $\times$ 正极活性物质质量百分比 $\times$ 正极活性物质的克容量 $=0.198\text{g}\times 94\%\times 139\text{mAh/g}=25.87\text{mAh}$ 。

[0064] 实施例2

[0065] 采用与实施例1相同的方法制备锂离子电池,不同之处在于:

[0066] (3) 电解液制备

[0067] 在含水量 $<10\text{ppm}$ 的氩气气氛手套箱中,将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC)按照质量比为 $\text{EC}:\text{PC}:\text{EMC}=3:5:90$ 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 。

[0068] 实施例3

[0069] 采用与实施例1相同的方法制备锂离子电池,不同之处在于:

[0070] (3) 电解液制备

[0071] 在含水量 $<10\text{ppm}$ 的氩气气氛手套箱中,将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC)按照质量比为 $\text{EC}:\text{PC}:\text{EMC}=1:1:96$ 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 。

[0072] 对比例1

[0073] 采用与实施例1相同的方法制备锂离子电池,不同之处在于:

[0074] (3) 电解液制备

[0075] 在含水量 $<10\text{ppm}$ 的氩气气氛手套箱中,将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC)按照质量比为 $\text{EC}:\text{PC}:\text{EMC}=15:35:48$ 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 。

[0076] 对比例2

[0077] 采用与实施例1相同的方法制备锂离子电池,不同之处在于:

[0078] 在含水量 $<10\text{ppm}$ 的氩气气氛手套箱中,将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC)按照质量比为 $\text{EC}:\text{PC}:\text{EMC}=10:40:48$ 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 。

[0079] 接下来说明锂离子电池的测试过程。

[0080] (1) 锂离子电池的常温循环性能测试

[0081] 在 25°C 下,将实施例1和对比例1制备的成品锂离子电池先以标称倍率 1C (即 1h 内完全放掉理论容量的电流值)满放后进行测试。测试过程为:将锂离子电池以 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。将锂离子电池按上述方法进行多次循环充放电测试,直至锂离子电池的放电容量衰减至

80%，记录锂离子电池的循环次数。

[0082] (2) 锂离子电池的高温循环性能测试

[0083] 在60℃下，将实施例和对比例制备的成品锂离子电池先以标称倍率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。

[0084] 锂离子电池60℃循环500次后的容量保持率=（第500次循环的放电容量/首次循环的放电容量）×100%。

[0085] (3) 锂离子电池的高温存储性能测试

[0086] 首先，在25℃下，将实施例和对比例制备的成品锂离子电池以标称倍率1C满放后进行测试。测试过程为：将锂离子电池以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，将锂离子电池以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。

[0087] 锂离子电池60℃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%。

[0088] 表1 实施例1-3以及对比例1-2的性能测试结果

[0089]		电解液电导率(mS/cm)	60℃循环 500 次的容量保持率	60℃存储 90 天的容量保持率
	实施例 1	5.2	103.6%	98.4%
	实施例 2	5.0	102.7%	97.2%
	实施例 3	2.2	100.9%	96.3%
	对比例 1	9.1	93.5%	88.9%
	对比例 2	8.9	92.1%	89.1%

[0090] 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的锂离子电池在常温环境下容量衰减至80%时预期最多可以循环约3000次，而实施例1的锂离子电池在循环6000次以后还有94%的可逆放电容量，且容量衰减至80%时预期可以循环约12000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。对比例1有机溶剂中环状酯的含量过高，电解液电导率高、解离常数高，注液后，负极片上的锂金属大量嵌入石墨层中，使得石墨首次嵌锂后出现较大的体积膨胀；此外，在后续电池循环使用过程中，由于电解液解离常数高，从正极脱出的锂离子溶剂化速率过快，溶剂化锂离子迅速向石墨表面迁移，大量锂离子在短时间内快速嵌入石墨，导致负极膜片膨胀过快，负极膜片逐步与负极集流体剥离，阻断了石墨与负极集流体之间的电子通路，加速了活性锂离子损失速率，因此锂离子电池难以具有长的循环寿命。

[0091] 从对比例1-2的比较可以得知，在电解液中环状酯含量一定的条件下，改变环状酯中EC和PC的相对含量对锂离子电池的循环性能和存储性能的影响不大。

[0092] 从实施例1-3的比较可以得知,控制有机溶剂中环状酯的含量在10%以下可以有效改善锂离子电池的循环性能和存储性能。

[0093] 实施例4-13和对比例3-9按照与实施例1相同的方法制备锂离子电池。区别如下:

[0094] 实施例4

[0095] 负极浆料的涂布质量为 $0.136\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,正极浆料的涂布质量为 $0.198\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,负极膜片表面的锂片质量为 $3.05\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。

[0096] 单位面积负极活性物质容量 $=0.136\text{g}\times 95\%\times 340\text{mAh}/\text{g}=43.93\text{mAh}$ 。

[0097] 单位面积正极活性物质容量 $=0.198\text{g}\times 94\%\times 139\text{mAh}/\text{g}=25.87\text{mAh}$ 。

[0098] 实施例5

[0099] 负极浆料的涂布质量为 $0.104\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,正极浆料的涂布质量为 $0.198\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,负极膜片表面的锂片质量为 $1.52\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。

[0100] 单位面积负极活性物质容量 $=0.104\text{g}\times 95\%\times 340\text{mAh}/\text{g}=33.59\text{mAh}$ 。

[0101] 单位面积正极活性物质容量 $=0.198\text{g}\times 94\%\times 139\text{mAh}/\text{g}=25.87\text{mAh}$ 。

[0102] 实施例6

[0103] 负极浆料的涂布质量 $0.136\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,正极浆料的涂布质量 $0.224\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,负极膜片表面的锂片质量为 $3.45\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。

[0104] 单位面积负极活性物质容量 $=0.136\text{g}\times 95\%\times 340\text{mAh}/\text{g}=43.93\text{mAh}$ 。

[0105] 单位面积正极活性物质容量 $=0.224\text{g}\times 94\%\times 139\text{mAh}/\text{g}=29.27\text{mAh}$ 。

[0106] 实施例7

[0107] 负极浆料的涂布质量 $0.136\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,正极浆料的涂布质量 $0.198\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,负极膜片表面的锂片质量为 $3.45\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。

[0108] 单位面积负极活性物质容量 $=0.136\text{g}\times 95\%\times 340\text{mAh}/\text{g}=43.93\text{mAh}$ 。

[0109] 单位面积正极活性物质容量 $=0.198\text{g}\times 94\%\times 139\text{mAh}/\text{g}=25.87\text{mAh}$ 。

[0110] 实施例8

[0111] 负极浆料的涂布质量 $0.136\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,正极浆料的涂布质量 $0.177\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,负极膜片表面的锂片质量为 $3.45\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。

[0112] 单位面积负极活性物质容量 $=0.136\text{g}\times 95\%\times 340\text{mAh}/\text{g}=43.93\text{mAh}$ 。

[0113] 单位面积正极活性物质容量 $=0.177\text{g}\times 94\%\times 139\text{mAh}/\text{g}=23.13\text{mAh}$ 。

[0114] 实施例9

[0115] 负极浆料的涂布质量为 $0.136\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,正极浆料的涂布质量为 $0.259\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,负极膜片表面的锂片质量为 $1.99\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。

[0116] 单位面积负极活性物质容量 $=0.136\text{g}\times 95\%\times 340\text{mAh}/\text{g}=43.93\text{mAh}$ 。

[0117] 单位面积正极活性物质容量 $=0.259\text{g}\times 94\%\times 139\text{mAh}/\text{g}=33.84\text{mAh}$ 。

[0118] 实施例10

[0119] 负极浆料的涂布质量 $0.136\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,正极浆料的涂布质量为 $0.177\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,负极膜片表面的锂片质量为 $5.44\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。

[0120] 单位面积负极活性物质容量 $=0.136\text{g}\times 95\%\times 340\text{mAh}/\text{g}=43.93\text{mAh}$ 。

[0121] 单位面积正极活性物质容量 $=0.177\text{g}\times 94\%\times 139\text{mAh}/\text{g}=23.13\text{mAh}$ 。

[0122] 实施例11

- [0123] 负极浆料的涂布质量 $0.136\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,正极浆料的涂布质量为 $0.160\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,负极膜片表面的锂片质量为 $6.16\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。
- [0124] 单位面积负极活性物质容量 $=0.136\text{g}\times 95\%\times 340\text{mAh}/\text{g}=43.93\text{mAh}$ 。
- [0125] 单位面积正极活性物质容量 $=0.160\text{g}\times 94\%\times 139\text{mAh}/\text{g}=20.91\text{mAh}$ 。
- [0126] 实施例12
- [0127] 负极浆料的涂布质量为 $0.136\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,正极浆料的涂布质量为 $0.280\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,负极膜片表面的锂片质量为 $1.10\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。
- [0128] 单位面积负极活性物质容量 $=0.136\text{g}\times 95\%\times 340\text{mAh}/\text{g}=43.93\text{mAh}$ 。
- [0129] 单位面积正极活性物质容量 $=0.280\text{g}\times 94\%\times 139\text{mAh}/\text{g}=36.58\text{mAh}$ 。
- [0130] 实施例13
- [0131] 负极浆料的涂布质量为 $0.136\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,正极浆料的涂布质量为 $0.280\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,负极膜片表面的锂片质量为 $0.68\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。
- [0132] 单位面积负极活性物质容量 $=0.136\text{g}\times 95\%\times 340\text{mAh}/\text{g}=43.93\text{mAh}$ 。
- [0133] 单位面积正极活性物质容量 $=0.280\text{g}\times 94\%\times 139\text{mAh}/\text{g}=36.58\text{mAh}$ 。
- [0134] 对比例3
- [0135] 负极膜片的表面不设置锂片,负极浆料的涂布质量为 $0.120\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,正极浆料的涂布质量为 $0.198\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ 。
- [0136] 单位面积负极活性物质容量 $=0.120\text{g}\times 95\%\times 340\text{mAh}/\text{g}=38.76\text{mAh}$ 。
- [0137] 单位面积正极活性物质容量 $=0.198\text{g}\times 94\%\times 139\text{mAh}/\text{g}=25.87\text{mAh}$ 。
- [0138] 对比例4
- [0139] 负极膜片的表面不设置锂片,负极浆料的涂布质量为 $0.094\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,正极浆料的涂布质量为 $0.198\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ 。
- [0140] 单位面积负极活性物质容量 $=0.094\text{g}\times 95\%\times 340\text{mAh}/\text{g}=30.36\text{mAh}$ 。
- [0141] 单位面积正极活性物质容量 $=0.198\text{g}\times 94\%\times 139\text{mAh}/\text{g}=25.87\text{mAh}$ 。
- [0142] 对比例5
- [0143] 负极膜片的表面不设置锂片,负极浆料的涂布质量为 $0.136\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,正极浆料的涂布质量为 $0.224\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ 。
- [0144] 单位面积负极活性物质容量 $=0.136\text{g}\times 95\%\times 340\text{mAh}/\text{g}=43.93\text{mAh}$ 。
- [0145] 单位面积正极活性物质容量 $=0.224\text{g}\times 94\%\times 139\text{mAh}/\text{g}=29.27\text{mAh}$ 。
- [0146] 对比例6
- [0147] 负极膜片的表面不设置锂片,负极浆料的涂布质量为 $0.136\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,正极浆料的涂布质量为 $0.287\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ 。
- [0148] 单位面积负极活性物质容量 $=0.136\text{g}\times 95\%\times 340\text{mAh}/\text{g}=43.93\text{mAh}$ 。
- [0149] 单位面积正极活性物质容量 $=0.287\text{g}\times 94\%\times 139\text{mAh}/\text{g}=37.50\text{mAh}$ 。
- [0150] 对比例7
- [0151] 负极浆料的涂布质量为 $0.136\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,正极浆料的涂布质量为 $0.280\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,负极膜片表面的锂片质量为 $1.99\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。
- [0152] 单位面积负极活性物质容量 $=0.136\text{g}\times 95\%\times 340\text{mAh}/\text{g}=43.93\text{mAh}$ 。
- [0153] 单位面积正极活性物质容量 $=0.280\text{g}\times 94\%\times 139\text{mAh}/\text{g}=36.58\text{mAh}$ 。

[0154] 对比例8

[0155] 负极浆料的涂布质量为 $0.104\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,正极浆料的涂布质量为 $0.198\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,负极膜片表面的锂片质量为 $3.05\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。

[0156] 单位面积负极活性物质容量 $=0.104\text{g}\times 95\%\times 340\text{mAh}/\text{g}=33.59\text{mAh}$ 。

[0157] 单位面积正极活性物质容量 $=0.198\text{g}\times 94\%\times 139\text{mAh}/\text{g}=25.87\text{mAh}$ 。

[0158] 对比例9

[0159] 负极浆料的涂布质量 $0.136\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,正极浆料的涂布质量为 $0.287\text{g}/1540.25\text{mm}^2$,负极膜片表面的锂片质量为 $3.45\text{mg}/1540.25\text{mm}^2$ 。

[0160] 单位面积负极活性物质容量 $=0.136\text{g}\times 95\%\times 340\text{mAh}/\text{g}=43.93\text{mAh}$ 。

[0161] 单位面积正极活性物质容量 $=0.287\text{g}\times 94\%\times 139\text{mAh}/\text{g}=37.50\text{mAh}$ 。

[0162] 在实施例4-13和对比例3-9中:

[0163] (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

[0164] 将实施例和对比例制备的成品锂离子电池以标称倍率1C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。

[0165] 将裁切好的单位面积的正极片与电解液(与实施例1相同)、隔离膜(与实施例1相同)和单位面积的锂片(作为负极)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,即为单位面积正极片可容纳的活性锂量。

[0166] 将裁切好的单位面积的负极片与电解液(与实施例1相同)、隔离膜(与实施例1相同)和单位面积的锂片(作为负极)组成扣式半电池,以0.1C倍率满充至1.0V,得到充电容量,即为单位面积负极片可脱嵌的活性锂量。

[0167] 单位面积正极片可脱嵌的活性锂量与单位面积负极片可脱嵌的活性锂量之和减去单位面积正极片可容纳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。

[0168] (2) LiC_x 中x的计算方法

[0169] $x=(\text{单位面积负极活性物质容量}/\text{石墨克容量}/\text{石墨摩尔质量})/(\text{单位面积负极膜片中}\text{LiC}_x\text{可脱嵌的活性锂量}/\text{锂金属理论克容量}/\text{锂金属摩尔质量})$ 。

[0170] 表2 实施例4-13以及对比例3-9的参数

[0171]

	LiC _x	单位面积正极片可脱嵌的活性锂量 (mAh)	单位面积负极片可脱嵌的活性锂量 (mAh)	单位面积正极片可容纳的活性锂量 (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 3	/	27.55	0	27.68	/	38.76	25.87	1.50	1.50
对比例 4	/	27.55	0	27.68	/	30.36	25.87	1.17	1.17
对比例 5	/	31.17	0	31.32	/	43.93	29.27	1.50	1.50
对比例 6	/	39.93	0	40.13	/	43.93	37.50	1.17	1.17
对比例 7	LiC ₄₈	38.95	6.15	39.14	5.95	43.93	36.58	1.20	1.03
对比例 8	LiC ₂₄	27.55	9.42	27.68	9.28	33.59	25.87	1.30	0.96
对比例 9	LiC ₂₇	39.93	10.66	40.13	10.46	43.93	37.50	1.17	0.92
实施例 4	LiC ₃₁	27.55	9.42	27.68	9.28	43.93	25.87	1.70	1.25
实施例 5	LiC ₄₈	27.55	4.70	27.68	4.56	33.59	25.87	1.30	1.10
实施例 6	LiC ₂₇	31.17	10.66	31.32	10.50	43.93	29.27	1.50	1.10
实施例 7	LiC ₂₇	27.55	10.66	27.68	10.52	43.93	25.87	1.70	1.21
实施例 8	LiC ₂₇	24.63	10.66	24.75	10.54	43.93	23.13	1.90	1.30

[0172]

实施例 9	LiC ₄₈	36.03	6.15	36.21	5.97	43.93	33.84	1.30	1.10
实施例 10	LiC ₁₇	24.63	16.81	24.75	16.68	43.93	23.13	1.90	1.10
实施例 11	LiC ₁₅	22.26	19.03	22.38	18.92	43.93	20.91	2.10	1.10
实施例 12	LiC ₉₀	38.95	3.40	39.14	3.20	43.93	36.58	1.20	1.10
实施例 13	LiC ₁₅₀	38.95	2.10	39.14	1.91	43.93	36.58	1.20	1.14

[0173] 注：

[0174] 单位面积以面积为1540.25mm²计。

[0175] 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。

[0176] 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)。

[0177] 表3 实施例4-13以及对比例3-9的性能测试结果

[0178]

	60℃循环500次后的容量保持率	60℃存储90天后的容量保持率
对比例3	86.9%	84.8%
对比例4	84.6%	85.1%
对比例5	85.6%	84.7%
对比例6	85.5%	85.7%
对比例7	N/A(跳水)	N/A(跳水)
对比例8	N/A(跳水)	N/A(跳水)
对比例9	N/A(跳水)	N/A(跳水)
实施例4	98.0%	98.1%
实施例5	91.0%	92.3%

实施例6	98.0%	97.3%
实施例7	97.4%	97.8%
实施例8	97.1%	98.1%
实施例9	90.1%	91.2%
实施例10	101.0%	102.2%
实施例11	101.1%	102.4%
实施例12	88.4%	88.7%
实施例13	87.2%	86.2%

[0179] 从对比例3-4的测试结果比较可以得知,在正极活性物质容量一定的条件下,增加负极涂布质量进而增加负极活性物质容量后,对锂离子电池循环性能和存储性能影响不大,仍旧难以满足使用需求。从对比例5-6的比较可以得知,在负极活性物质容量一定的条件下,减少正极涂布质量进而减小正极活性物质容量后,对锂离子电池的循环性能和存储性能影响不大。从实施例4-9的测试结果比较可以得知,在负极膜片表面设置一层锂金属后,显著提高了锂离子电池的循环性能和存储性能。这说明,仅从单位面积负极活性物质容量与单位面积正极活性物质容量的比值出发考虑,难以得到循环性能和存储性能均较优的锂离子电池,而在负极膜片表面设置一层锂金属后,可以显著提高锂离子电池的循环性能和存储性能。

[0180] 在对比例7-9中,公式2的比值过低,锂离子电池的循环性能和存储性能仍旧较差,这是由于该比值过低,正极活性物质容量、负极活性物质容量与负极膜片中预嵌锂化合物 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,造成了负极析锂,锂离子电池还容易胀气漏液,进而使锂离子电池的循环性能及存储性能均变得很差。这说明,在负极膜片表面设置的锂金属的含量要保证负极膜片中预嵌锂化合物 LiC_x 可脱嵌的活性锂量与正极活性物质容量、负极活性物质容量合理匹配。

[0181] 根据上述说明书的揭示和教导,本发明所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行适当的变更和修改。因此,本发明并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式,对本发明的一些修改和变更也应当落入本发明的权利要求的保护范围内。此外,尽管本说明书中使用了一些特定的术语,但这些术语只是为了方便说明,并不对本发明构成任何限制。

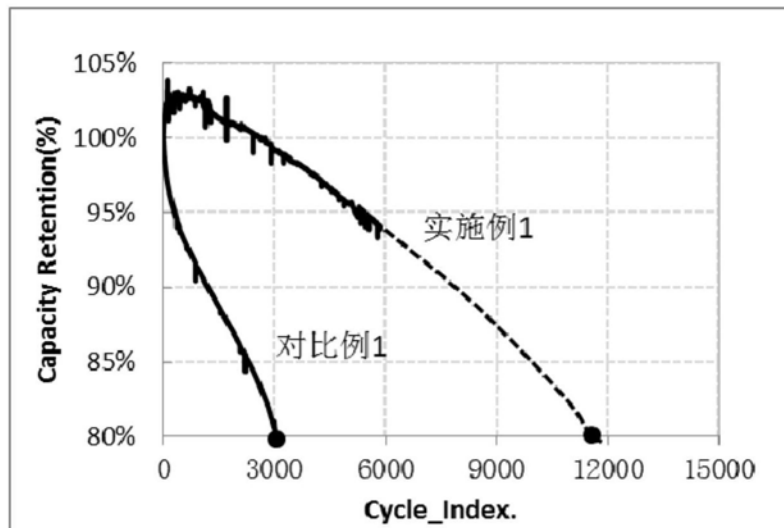


图1