(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112786971 A
(43)申请公布日 2021.05.11

(21)申请号 202110155503.6

(22)申请日 2021.02.04

(71)申请人 湖南立方新能源科技有限责任公司
地址 412000 湖南省株洲市天元区创业大道128号天易科技城自主创业园J地块

(72)发明人 杨少博 涂健 胡海波 朱登伟 徐雄文 王志斌

(74)专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代理事务所 12201
代理人 潘俊达 郭宝煊

(51)Int.Cl.
H01M 10/058(2010.01)
H01M 4/1393(2010.01)
H01M 4/1395(2010.01)
H01M 4/133(2010.01)
H01M 4/134(2010.01)
H01M 10/0525(2010.01)

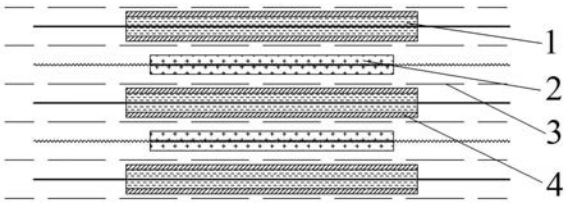
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种负极预锂化锂离子电池的制备方法及负极预锂化锂离子电池

(57)摘要

本发明涉及一种负极预锂化锂离子电池的制备方法:准备负极极片、正极极片和隔离膜;将金属锂复合到负极极片的至少一表面,得到复合负极极片;将复合负极极片、正极极片和隔离膜装配成裸电芯,注入电解液,得到锂离子电芯;对锂离子电芯进行正负极短路静置,以及双向脉冲电流处理加速预锂化过程中锂离子快速均匀扩散以及负极SEI膜的形成,化成后得到负极预锂化锂离子电池。本发明能够使部分通过自放电原理嵌入负极的锂离子脱出,降低负极锂离子浓度从而加快嵌锂速度以及锂离子扩散分布的均匀性,并在反复脉冲电流的电化学作用下形成部分SEI膜,实现高效、安全的负极补锂,达到负极均匀预锂化的目的。



CN 112786971 A

1.一种负极预锂化锂离子电池的制备方法,其特征在于,包括以下操作:

准备负极极片、正极极片和隔离膜;

将金属锂复合到所述负极极片的至少一表面,得到复合负极极片;

将所述复合负极极片、所述正极极片和所述隔离膜装配成裸电芯,注入电解液,得到锂离子电芯;

对所述锂离子电芯进行正负极短路静置,之后施加双向脉冲电流处理加速预锂化过程中锂离子快速均匀扩散以及负极SEI膜的形成;

化成后得到负极预锂化锂离子电池。

2.根据权利要求1所述的负极预锂化锂离子电池的制备方法,其特征在于,所述双向脉冲电流包括在恒定的电压窗口范围内,以恒定电流对所述锂离子电芯做充放电循环。

3.根据权利要求1所述的负极预锂化锂离子电池的制备方法,其特征在于,将所述锂离子电芯置于20～60℃的环境中进行正负极短路静置以及施加双向脉冲电流。

4.根据权利要求1所述的负极预锂化锂离子电池的制备方法,其特征在于,所述金属锂包括锂箔、锂块、锂片和锂粉中的至少一种。

5.根据权利要求1所述的负极预锂化锂离子电池的制备方法,其特征在于,所述负极极片、所述正极极片和所述隔离膜预先烘干放置。

6.根据权利要求1所述的负极预锂化锂离子电池的制备方法,其特征在于,所述金属锂复合在所述负极极片的两表面。

7.根据权利要求1所述的负极预锂化锂离子电池的制备方法,其特征在于,在得到所述裸电芯后,将所述裸电芯置于真空环境下干燥。

8.根据权利要求1所述的负极预锂化锂离子电池的制备方法,其特征在于,所述负极极片包括负极集流体以及设置于所述负极集流体至少一表面的负极活性物质层,所述负极活性物质层包括负极活性物质、负极粘结剂和负极导电剂,所述负极活性物质包括人造石墨、天然石墨、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管和碳基复合材料、硅、硅合金和硅基复合材料中的至少一种。

9.根据权利要求1所述的负极预锂化锂离子电池的制备方法,其特征在于,所述正极极片包括正极集流体以及设置于所述正极集流体至少一表面的正极活性物质层,所述正极活性物质层包括正极活性物质、正极粘结剂和正极导电剂。

10.一种负极预锂化锂离子电池,其特征在于,通过权利要求1～9任一项所述的方法制得。

一种负极预锂化锂离子电池的制备方法及负极预锂化锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于电池技术领域，尤其涉及一种负极预锂化锂离子电池的制备方法及负极预锂化锂离子电池。

背景技术

[0002] 随着锂离子电池生产技术、产品性能的不断提高，其应用领域更加广阔，高容量和能量密度、高安全性现已成为锂离子电池研发生产的重中之重。石墨作为主要的锂离子电池负极材料，已经有了非常成熟的制备生产工艺。但是石墨材料作为锂离子电池负极时存在不可逆锂损失，在锂离子电池首次充电过程中，电解液在石墨负极反应生成SEI膜同时消耗来自正极的锂离子，并且在后续使用中随着SEI膜的不断被破坏、修复会持续大量的消耗正极锂离子，导致电池容量降低，循环和日历寿命下降。

[0003] 负极补锂技术现已成为提高锂离子电池、能量密度、循环和日历寿命的主要途径。现有技术中负极补锂的方法会存在补锂不均匀的问题，补锂不均匀就会导致在后续的化成及循环过程中锂离子分布不均匀、负极表面电流密度不均匀的现象，在锂离子浓度较大的区域极易出现由于过充而析锂。此外负极的金属锂不能快速完全反应导致的金属锂残留对电池的性能及安全性也有一定的影响。所以负极金属锂的快速反应以及预补充到负极中的锂均匀分布是实现高效、安全补锂的前提。

[0004] 鉴于此，确有必要提供一种技术方案以解决上述技术问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的之一在于：针对现有技术的不足，而提供一种负极预锂化锂离子电池的制备方法，能够在负极补锂时实现金属锂快速反应并均匀分布到负极活性物质中，实现均匀快速预锂化。

[0006] 为了实现上述目的，本发明采用以下技术方案：

[0007] 一种负极预锂化锂离子电池的制备方法，包括以下操作：

[0008] 准备负极极片、正极极片和隔离膜；

[0009] 将金属锂复合到所述负极极片的至少一表面，得到复合负极极片；

[0010] 将所述复合负极极片、所述正极极片和所述隔离膜装配成裸电芯，注入电解液，得到锂离子电芯；

[0011] 对所述锂离子电芯进行正负极短路静置，之后施加双向脉冲电流处理加速预锂化过程中锂离子的快速均匀扩散以及负极SEI膜的形成；

[0012] 化成后得到负极预锂化锂离子电池。

[0013] 作为本发明所述的负极预锂化锂离子电池的制备方法的一种改进，所述双向脉冲电流包括在恒定的电压窗口范围内，以恒定电流对所述锂离子电芯做充放电循环。电压窗口与负极预锂化锂离子电池自身的设计要求有关，若正负电极之间的电压(电势)差较大，

正极活性物质的脱锂嵌入负极活性物质的速率远大于金属锂嵌入负极活性物质的速率，此两者存在竞争关系，所以在高电势差条件下负极主要的嵌锂反应来自于从正极脱出的锂离子，这使得负极中锂离子浓度增大，抑制了负极表面预补充的金属锂的嵌锂反应速率。

[0014] 作为本发明所述的负极预锂化锂离子电池的制备方法的一种改进，将所述锂离子电芯置于20～60℃的环境中进行正负极短路静置以及施加双向脉冲电流。其中，20～60℃的高温条件可以加速金属锂与电解液的反应速率以及锂离子的扩散速率，实现金属锂的快速离子化及均匀分布，锂离子与负极活性物质的快速反应。双向脉冲电流处理的温度不超过负极预锂化锂离子电池能够承受的最高温度，不影响负极预锂化锂离子电池的正常工作。

[0015] 作为本发明所述的负极预锂化锂离子电池的制备方法的一种改进，所述金属锂包括锂箔、锂块、锂片和锂粉中的至少一种。金属锂也可包括锂合金，优选为锂镁合金或锂铜合金。

[0016] 作为本发明所述的负极预锂化锂离子电池的制备方法的一种改进，所述负极极片、所述正极极片和所述隔离膜预先烘干放置。优选的，将负极极片、正极极片和隔离膜在干燥环境中60℃的条件下真空干燥24小时。

[0017] 作为本发明所述的负极预锂化锂离子电池的制备方法的一种改进，所述金属锂复合在所述负极极片的两表面。金属锂复合在负极极片表面的方法包括涂覆、喷洒、压合中的任意一种。

[0018] 作为本发明所述的负极预锂化锂离子电池的制备方法的一种改进，在得到所述裸电芯后，将所述裸电芯置于真空环境下干燥。由于金属锂复合在负极极片的表面，且对水分特别敏感，需要在露点<-35℃的条件下真空干燥24小时及以上。

[0019] 作为本发明所述的负极预锂化锂离子电池的制备方法的一种改进，所述负极极片包括负极集流体以及设置于所述负极集流体至少一表面的负极活性物质层，所述负极活性物质层包括负极活性物质、负极粘结剂和负极导电剂，所述负极活性物质包括人造石墨、天然石墨、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管和碳基复合材料、硅、硅合金和硅基复合材料中的至少一种。

[0020] 作为本发明所述的负极预锂化锂离子电池的制备方法的一种改进，所述正极极片包括正极集流体以及设置于所述正极集流体至少一表面的正极活性物质层，所述正极活性物质层包括正极活性物质、正极粘结剂和正极导电剂。

[0021] 本发明的目的之二在于，提供一种负极预锂化锂离子电池，通过说明书前文任一项所述的方法制得。

[0022] 相对于现有技术中，本发明至少具有以下有益效果：本发明提供了一种负极预锂化锂离子电池的制备方法，包括以下操作：准备负极极片、正极极片和隔离膜；将金属锂复合到所述负极极片的至少一表面，得到复合负极极片；将所述复合负极极片、所述正极极片和所述隔离膜装配成裸电芯，注入电解液，得到锂离子电芯；对所述锂离子电芯进行正负极短路静置以及施加双向脉冲电流处理加速预锂化过程中锂离子的快速均匀扩散以及负极SEI膜的形成；化成后得到负极预锂化锂离子电池。

[0023] 本发明先将金属锂复合到负极极片的至少一表面，得到复合负极极片，然后在化成前采用正负极短路静置以及双向脉冲电流对锂离子电芯进行处理，加速复合负极极片的

均匀预锂化，使部分通过自放电原理嵌入负极的锂离子脱出，降低负极锂离子浓度从而加快嵌锂速度以及锂离子扩散分布的均匀性，并在反复脉冲电流的电化学作用下形成部分SEI膜，实现高效、安全的负极补锂，达到负极均匀预锂化的目的，从而提高电池容量、能量密度以及循环寿命。

附图说明

[0024] 图1是本发明中负极预锂化锂离子电池的剖面图。

[0025] 图2是实施例1、对比例1和对比例2的循环放电比容量

[0026] 其中：1-负极极片、2-正极极片、3-隔离膜、4-金属锂。

具体实施方式

[0027] 如在说明书及权利要求当中使用了某些词汇来指称特定组件。本领域技术人员应可理解，硬件制造商可能会用不同名词来称呼同一个组件。本说明书及权利要求并不以名称的差异来作为区分组件的方式，而是以组件在功能上的差异来作为区分的准则。如在通篇说明书及权利要求当中所提及的“包含”为一开放式用语，故应解释成“包含但不限定于”。“大致”是指在可接受的误差范围内，本领域技术人员能够在一定误差范围内解决所述技术问题，基本达到所述技术效果。

[0028] 本申请的实施例将会被详细的描述在下文中。本申请的实施例不应该被解释为对本申请的限制。

[0029] 1、复合负极极片

[0030] 本申请的一方面提供一种复合负极极片，由金属锂4复合到负极极片1的至少一表面形成；

[0031] 其中，负极极片1包括负极集流体以及设置于负极集流体至少一表面的负极活性物质层，负极集流体的材质包括但不限于铜箔，负极活性物质层的具体种类不受到具体限制，可根据需求进行选择。

[0032] 在一些实施例中，负极活性物质层包括负极活性物质，负极活性物质包括人造石墨、天然石墨、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、中间相微碳球(简称为 MCMB)、硬碳、软碳、硅、硅-碳复合物、Li-Sn合金、Li-Sn-O合金、Sn、SnO、 SnO_2、尖晶石结构的锂化TiO_2-$Li_4Ti_5O_{12}$、Li-Al合金中的一种或几种。

[0033] 在一些实施例中，负极活性物质层可以包括负极粘结剂，负极粘合剂用于提高负极活性物质颗粒彼此间的结合和负极活性物质与集流体的结合。粘合剂的非限制性示例包括聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏1,1-二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸(酯)化的丁苯橡胶、环氧树脂、尼龙等。

[0034] 在一些实施例中，负极活性物质层还包括用于赋予电极导电性的负极导电剂。负极导电剂可以包括任何导电材料，只要它不引起化学变化。负极导电剂的非限制性示例包括基于碳的材料(例如，天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等)、基于金属的材料(例如，金属粉、金属纤维等，例如铜、镍、铝、银等)、导电聚合物(例如，聚亚苯基衍生物)和它们的混合物。

[0035] 在一些实施例中，金属锂4包括锂箔、锂块、锂片和锂粉中的至少一种。金属锂4也可包括锂合金，优选为锂镁合金或锂铜合金。

[0036] 金属锂4复合在负极极片1的两表面。金属锂4复合在负极极片1表面的方法包括涂覆、喷洒、压合中的任意一种。

[0037] 2、电池

[0038] 本申请的第二方面提供一种电池，其包含本申请所述的复合负极极片。

[0039] 在一些实施例中，本申请所述的电池包括正极极片、负极极片以及隔离膜，其中，负极极片为本申请所述的复合负极极片。

[0040] 正极极片

[0041] 在根据本申请所述的电池中，正极极片包括正极集流体和正极活性物质层，正极集流体的材质包括但不限于铝箔，正极活性物质层的具体种类不受到具体限制，可根据需求进行选择。

[0042] 在一些实施例中，正极活性物质层包括正极极活性物质，正极活性物质包括可逆地嵌入和脱嵌锂离子的化合物。在一些实施例中，正极活性物质可以包括复合氧化物，复合氧化物含有锂以及从钴、锰和镍中选择的至少一种元素。在又一些实施例中，正极活性物质选自钴酸锂($LiCoO_2$)、锂镍锰钴三元材料、锰酸锂($LiMn_2O_4$)、镍锰酸锂($LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$)、磷酸铁锂($LiFePO_4$)中的一种或几种。

[0043] 在一些实施例中，正极活性物质层还包含正极粘合剂，粘合剂用于提高正极活性物质颗粒彼此间的结合，并且还提高正极活性物质与极片主体的结合。正极粘合剂的非限制性示例包括聚乙烯醇、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏1,1-二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸(酯)化的丁苯橡胶、环氧树脂、尼龙等。

[0044] 在一些实施例中，正极活性物质层还包括正极导电剂，从而赋予电极导电性。正极导电剂可以包括任何导电材料，只要它不引起化学变化。导电材料的非限制性示例包括基于碳的材料(例如，天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等)、基于金属的材料(例如，金属粉、金属纤维等，包括例如铜、镍、铝、银等)、导电聚合物(例如，聚亚苯基衍生物)和它们的混合物。

[0045] 隔离膜

[0046] 在根据本申请所述的电池中，正极极片与负极极片之间设有隔离膜以防止短路。本申请的电池中使用的隔离膜的材料和形状没有特别限制，其可为任何现有技术中公开的技术。

[0047] 在一些实施例中，隔离膜可包括基材层和表面处理层。基材层为具有多孔结构的无纺布、膜或复合膜，基材层的材料选自聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚酰亚胺中的至少一种。具体的，可选用聚丙烯多孔膜、聚乙烯多孔膜、聚丙烯无纺布、聚乙烯无纺布或聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯多孔复合膜。基材层的至少一个表面上设置有表面处理层，表面处理层可以是聚合物层或无机物层，也可以是混合聚合物与无机物所形成的层。无机物层包括无机颗粒和粘结剂，无机颗粒选自氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化铪、氧化锡、二氧化铈、氧化镍、氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化钇、碳化硅、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙和硫酸钡中的一种或几种的组合。粘结剂选自聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙

烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯和聚六氟丙烯中的一种或几种的组合。聚合物层中包含聚合物，聚合物的材料选自聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸酯聚合物、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚偏氟乙烯、聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)中的至少一种。

[0048] 下面结合具体实施例，举例说明本申请的实施方案。应理解，这些实施例仅用于说明本申请而不意在限制本申请要求保护的范围。和说明书附图，对本发明作进一步详细的描述，但本发明的实施方式并不限于此。

[0049] 3、本申请的第三方面提供一种负极预锂化锂离子电池的制备方法，包括以下操作：

[0050] 准备预先烘干放置的负极极片1、正极极片2和隔离膜3；

[0051] 将金属锂4复合到负极极片1的至少一表面，得到复合负极极片；

[0052] 将复合负极极片、正极极片2和隔离膜3装配成裸电芯，将裸电芯置于真空环境下干燥，注入电解液，得到锂离子电芯；

[0053] 对锂离子电芯进行正负极短路静置以及施加双向脉冲电流处理加速预锂化过程中锂离子的快速均匀扩散以及负极SEI膜的形成；

[0054] 化成后得到负极预锂化锂离子电池。

[0055] 其中，双向脉冲电流包括在恒定的电压窗口范围内，以恒定电流对锂离子电芯做充放电循环。电压窗口与负极预锂化锂离子电池自身的设计要求有关，若电压较大，正极活性物质的脱锂嵌入负极活性物质的速率远大于金属锂4嵌入负极活性物质的速率，此两者存在竞争关系，所以在高电压条件下负极主要的嵌锂反应来自于从正极脱出的锂离子，这使得负极中锂离子浓度增大，抑制了负极表面复合的金属锂4的嵌锂反应速率。

[0056] 其中，将锂离子电芯置于20～60℃的环境中进行正负极短路静置以及施加双向脉冲电流。其中，20～60℃的高温条件可以加速金属锂4与电解液的反应速率以及锂离子的扩散速率，实现金属锂4在负极的快速反应及锂离子的均匀分布。双向脉冲电流处理的温度不超过负极预锂化锂离子电池能够承受的最高温度，不会影响负极预锂化锂离子电池的正常工作即可。

[0057] 下面结合具体实施例，举例说明本申请的实施方案。应理解，这些实施例仅用于说明本申请而不意在限制本申请要求保护的范围。

[0058] 实施例1

[0059] 本实施例提供一种负极预锂化锂离子电池的制备方法，包括以下操作：

[0060] 1)复合负极极片的制备

[0061] 负极活性物质浆料的制备：将负极活性材料人造石墨、导电剂SuperP、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)、粘结剂丁苯橡胶(SBR)按照重量比96.4:1.5:0.5:1.6 进行混合，加入去离子水，在真空搅拌机作用下获得固含量为54％的负极活性物质浆料。

[0062] 负极极片的制备：取一负极集流体，将负极集流体划分为极片主体区和极耳区，极耳区又再划分为连接区和极耳主体区，极耳主体区通过连接区与极片主体区连接；将负极活性物质浆料涂覆于极片主体区的两表面，在85℃下烘干，得到负极活性物质层；在干燥环境中60℃条件下真空干燥24小时，得到负极极片；

[0063] 复合负极极片的制备：在干燥环境中将面积2.8cm^2，厚度5um的金属锂箔压合到负

极活性物质层双面表面，得到复合负极极片。

[0064] 2)正极极片的制备：

[0065] 正极活性物质浆料的制备：将磷酸铁锂、导电剂SuperP、粘结剂聚偏二氟乙烯按照重量比96.4:2.0:1.6进行混合，加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)，在真空搅拌机作用下搅拌至体系均匀，获得固含量为59％正极活性物质浆料。

[0066] 正极极片：取一正极集流体，将正极集流体划分为极片主体区和极耳区，极耳区又再划分为连接区和极耳主体区，极耳主体区通过连接区与极片主体区连接；将正极活性物质浆料涂覆于极片主体区的至少一表面，在85℃下烘干，得到正极活性物质层；在干燥环境中60℃条件下真空干燥24小时，得到正极极片。

[0067] 3)隔离膜的制备

[0068] 取厚度为16μm的聚丙烯商业化薄膜作为隔离膜，干燥环境中60℃条件下真空干燥24小时。

[0069] 4)将复合负极极片、正极极片和隔离膜采用叠片工艺装配成裸电芯，注入电解液，得到锂离子电池芯；

[0070] 5)将组装好的电池芯置于45℃环境中正负极短路静置24小时，之后在 2.0-2.8V电压范围内，以0.2C电流做双向电流脉冲处理，即搁置10min、0.2C 恒流充电至2.8V、搁置3min、0.2C恒流放电至2.0V，循环此工步24小时，其中充电前搁置时间大于放电前搁置时间，设置2.0-2.8V电压范围主要目的在于防止在前处理过程中过多的正极活性锂脱出消耗，造成电池的容量损失。

[0071] 6)化成后得到负极预锂化锂离子电池。

[0072] 加速预锂化前处理结束后将电池拆解后可观察到复合负极极片表面的金属锂已完全反应嵌入到石墨负极。预锂化完成后的电池首次充电正极比容量可达到152.9mAh/g，较未进行预锂化电池比容量(139.8mAh/g)提高了9.37％。以0.5C倍率常温循环50圈后，预锂化电池的容量保持率为99.91％，未进行预锂化电池容量保持率为99.04％。

[0073] 对比例1

[0074] 本对比例提供一种负极预锂化锂离子电池的制备方法，与实施例1不同的是步骤5)、6)：

[0075] 5)将组装好的电池置于45℃环境中，在2.0-2.8V电压范围内，以0.2C电流做双向电流脉冲处理48小时，即搁置10min、0.2C恒流充电至2.8V、搁置 3min、0.2C恒流放电至2.0V。

[0076] 6)加速预锂化前处理结束后将电池拆解后可观察到复合负极极片表面的金属锂已完全反应嵌入到石墨负极。预锂化完成后的电池首次充电正极比容量可达到148.53mAh/g，较未进行预锂化电池比容量(139.8mAh/g)提高了6.24％。以0.5C倍率常温循环50圈后，预锂化电池的容量保持率为99.31％，未进行预锂化电池容量保持率为99.04％。

[0077] 对比例2

[0078] 本对比例提供一种负极预锂化锂离子电池的制备方法，与实施例1不同的是步骤5)、6)：

[0079] 5)将组装好的电池置于45℃环境中正负极短路静置48小时。

[0080] 6)加速预锂化前处理结束后将电池拆解后可观察到复合负极极片表面的金属锂

已完全反应嵌入到石墨负极。预锂化完成后的电池首次充电正极比容量可达到143.51mAh/g,较未进行预锂化电池比容量(139.8mAh/g)提高了2.65%。以0.5C倍率常温循环50圈后,预锂化电池的容量保持率为99.72%,未进行预锂化电池容量保持率为99.04%。

[0081] 对比例3

[0082] 本对比例提供一种负极预锂化锂离子电池的制备方法,与实施例1不同的是步骤5):将组装好的电池置于25℃环境中,在2.5-3.56V电压区间、50%荷电状态下,以0.05C电流进行双向脉冲电流处理60小时。

[0083] 其余与实施例1相同,这里不再赘述。

[0084] 双向脉冲电流处理结束后将处理后的电芯拆解可观察到负极表面约有75%的金属锂残留。

[0085] 对比例4

[0086] 本对比例提供一种负极预锂化锂离子电池的制备方法,与实施例1不同的是步骤5):将组装好的电池置于25℃环境中,在2.5-3.56V电压区间、50%荷电状态下,以0.1C电流进行双向脉冲电流处理30小时。

[0087] 其余与实施例1相同,这里不再赘述。

[0088] 双向脉冲电流处理结束后将处理后的电芯拆解可观察到负极表面约有80%的金属锂残留。

[0089] 对比例5

[0090] 本实施例提供一种负极预锂化锂离子电池的制备方法,与实施例1不同的是步骤5):将组装好的电池置于25℃环境中,在2.5-3.56V电压区间、50%荷电状态下,以0.2C电流进行双向脉冲电流处理15小时。

[0091] 其余与实施例1相同,这里不再赘述。

[0092] 双向脉冲电流处理结束后将处理后的电芯拆解可观察到负极表面约有81%的金属锂残留。

[0093] 对比例6

[0094] 本实施例提供一种负极预锂化锂离子电池的制备方法,与实施例1不同的是步骤5):

[0095] 将组装好的电池置于45℃环境中静置24小时。

[0096] 其余与实施例1相同,这里不再赘述。

[0097] 将静置结束后的电芯拆解可观察到负极表面约有27%的金属锂残留。

[0098] 对比例7

[0099] 本实施例提供一种负极预锂化锂离子电池的制备方法,与实施例1不同的是步骤5):

[0100] 将组装好的电池置于45℃环境中静置48小时。

[0101] 其余与实施例1相同,这里不再赘述。

[0102] 将静置结束后的电芯拆解可观察到负极表面的金属锂完全反应嵌入石墨负极。

[0103] 实施例1、对比例1-2结果如下表:

[0104]

组别	前处理方式	首次充电正极比容量(mAh/g)	首次放电正极比容量(mAh/g)	首次库伦效率（%）
实施例1	短路静置24小时+0.2C 2.0-2.8V双向脉冲电流	164.99	152.86	92.65%
对比例1	2.0-2.8V-0.2C双向脉冲电流	158.75	148.53	93.56%
对比例2	短路静置48小时	161.83	143.51	88.7%

[0105] 从实施例1和对比例1-2可以看出:正负极短路静置和双向脉冲电流处理均可以加快复合锂负极表面金属锂的快速反应以及锂离子的均匀扩散,但是单一的正负极短路静置过程中负极无法形成完整的SEI膜,且负极已经预嵌一部分锂离子,使得负极电位降低,在化成过程中截止电压的限制条件下正极的锂离子并未完全脱出,所以放电以及循环过程中正极处于浅充浅放状态,导致放电容量较低;单一的双向脉冲电流处理可以加速预锂化过程中锂离子的快速均匀扩散并且在负极表面形成均匀的SEI膜,但是在负极锂离子未扩散均匀前,反复的充放电过程会导致正极过嵌锂造成正极结构破坏,电池性能降低。所以对锂离子电芯先进行正负极短路静置,使负极的锂离子快速扩散均匀,再施加双向脉冲电流处理在负极表面形成完整的SEI膜,将负极补充的锂离子消耗完,此时正极的容量可完全发挥出来。

[0106] 从实施例1和对比例3-5可以看出:在较高的电压窗口(2.5-3.65V)做双向脉冲电流处理时,在电压较高时,正极材料的脱锂嵌入负极的速率远大于石墨负极复合的金属锂嵌入石墨负极的速率,此两者存在竞争关系,所以在高电压条件下负极主要的嵌锂反应来自于从正极脱出的锂离子,这使得负极中锂离子浓度增大,抑制了负极表面复合的金属锂的嵌锂反应速率,所以对比例1-3表现结果为在25℃双向脉冲电流处理60小时、30小时、15小时后依然有金属锂残留,说明选择合适的电压窗口最为重要。

[0107] 从实施例1和对比例6-7可以看出,不做双向脉冲电流处理,只进行45℃高温静置,这是为了说明高温静置可以达到加速负极复合的金属锂的嵌锂反应速率,但是相比于高温静置+双向脉冲电流处理依然需要较长的时间。

[0108] 本发明先将金属锂复合到负极极片的至少一表面,得到复合负极极片,然后在化成前进行正负极短路静置以及双向脉冲电流对锂离子电芯进行处理,加速复合负极极片的均匀预锂化,使部分通过自放电原理嵌入负极的锂离子脱出,降低负极锂离子浓度从而加快嵌锂速度以及锂离子扩散分布的均匀性,并在反复脉冲电流的电化学作用下形成部分SEI膜,实现高效、安全的负极补锂,达到负极均匀预锂化的目的,从而提高电池容量、能量密度以及循环寿命。

[0109] 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能够对上述实施方式进行变更和修改。因此,本发明并不局限于上述的具体实施方式,凡是本领域技术人员在本发明的基础上所作出的任何显而易见的改进、替换或变型均属于本发明的保护范围。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。

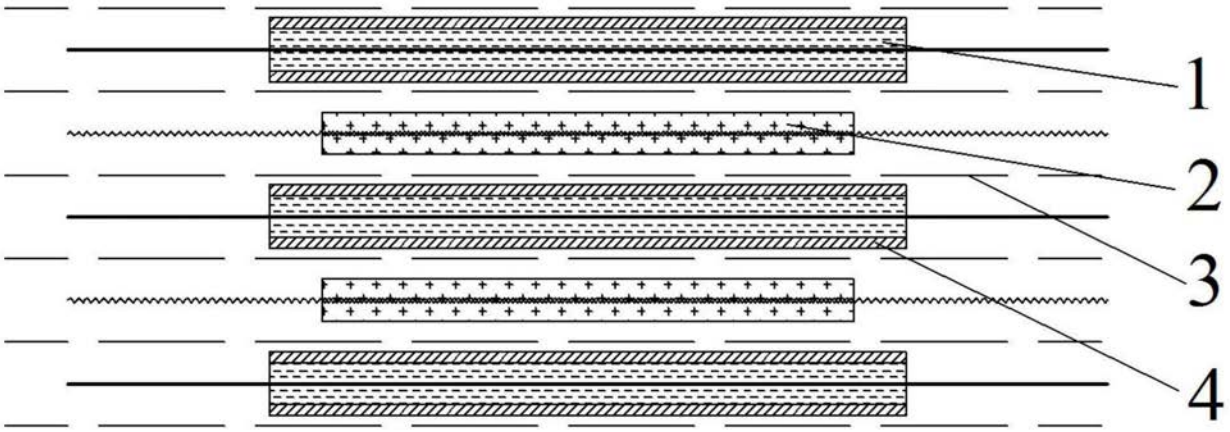

1
2
3
4

图1

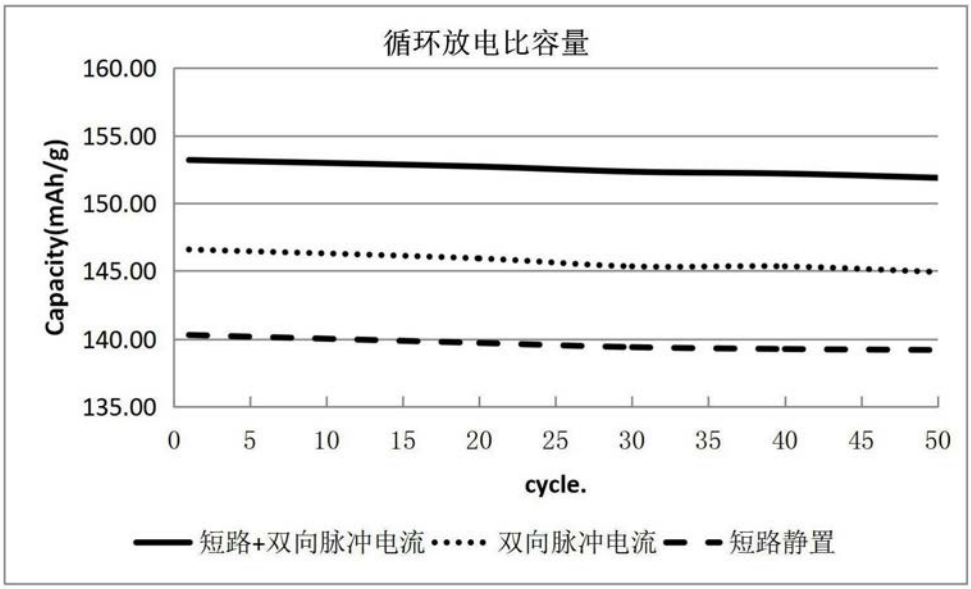

循环放电比容量
160.00
155.00
150.00
145.00
140.00
135.00
Capacity(mAh/g)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
cycle.
短路+双向脉冲电流
双向脉冲电流
短路静置

图2