



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112313819 A

(43) 申请公布日 2021.02.02

(21) 申请号 201980040294.1

(22) 申请日 2019.09.11

(30) 优先权数据

10-2018-0108961 2018.09.12 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.12.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2019/011860 2019.09.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/055183 KO 2020.03.19

(71) 申请人 株式会社LG化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 蔡午秉 禹相昱 金睿利

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司 11006

代理人 徐金国

(51) Int.Cl.

H01M 4/139 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/587 (2006.01)

H01M 10/058 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

权利要求书2页 说明书12页

(54) 发明名称

制造用于锂二次电池的负极的方法和制造  
锂二次电池的方法

(57) 摘要

本发明提供一种制造用于锂二次电池的负极的方法,所述方法包括:在负极集电器上形成负极活性材料层以制造负极组件;以及对所述负极组件进行预锂化,其中对所述负极组件进行预锂化包括:通过用第一预锂化溶液浸渍所述负极组件来执行预锂化的第一预锂化步骤;以及在第一预锂化步骤之后,通过用第二预锂化溶液浸渍所述负极组件来执行预锂化的第二预锂化步骤,所述第一预锂化溶液包括可电离的第一锂盐、第一有机溶剂、和第一添加剂,所述第二预锂化溶液包括可电离的第二锂盐、第二有机溶剂、和第二添加剂,并且第一预锂化溶液中的第一添加剂的重量比小于第二预锂化溶液中的第二添加剂的重量比。

1. 一种制造用于锂二次电池的负极的方法,所述方法包括:  
在负极集电器上形成负极活性材料层以制造负极组件;和  
对所述负极组件进行预锂化,

其中对所述负极组件进行预锂化包括:通过用第一预锂化溶液浸渍所述负极组件来执行预锂化的第一预锂化步骤;以及在所述第一预锂化步骤之后,通过用第二预锂化溶液浸渍所述负极组件来执行预锂化的第二预锂化步骤,

所述第一预锂化溶液包括可电离的第一锂盐、第一有机溶剂、和第一添加剂,

所述第二预锂化溶液包括可电离的第二锂盐、第二有机溶剂、和第二添加剂,并且

所述第一预锂化溶液中的所述第一添加剂的重量比小于所述第二预锂化溶液中的所述第二添加剂的重量比。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一添加剂和所述第二添加剂各自独立地包括选自以下各者构成的群组中的至少一者:氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、硫酸乙烯酯、碳酸烯丙乙酯、乙酸乙烯酯、己二酸二乙烷基酯、2-乙烷基吡啶、酸酐、肉桂酸甲酯、水杨酸、芳香酯、琥珀酰亚胺、N-苄氧基羰基氧琥珀酰亚胺、双(草酸)硼酸锂、和二氟(草酸)硼酸锂。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一添加剂以0.1重量%至2.5重量%的量包括在所述第一预锂化溶液中。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第二添加剂以3重量%至15重量%的量包括在所述第二预锂化溶液中。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中对所述负极组件进行预锂化是在10°C至200°C的温度下进行2小时至48小时。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中

所述负极活性材料层包括负极活性材料,并且

所述负极活性材料包括重量比为1:99至50:50的硅基负极活性材料和碳基负极活性材料。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中

所述第一预锂化步骤是通过用所述第一预锂化溶液浸渍所述负极组件、并使用锂金属作为对电极进行第一电化学充电来执行的,并且

所述第二预锂化步骤是通过用所述第二预锂化溶液浸渍已经进行了所述第一电化学充电的负极组件、并使用锂金属作为对电极进行第二电化学充电来执行的。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述第一电化学充电和所述第二电化学充电以0.1mA/cm<sup>2</sup>至10mA/cm<sup>2</sup>的电流强度独立地进行。

9. 根据权利要求7所述的方法,其中

所述第一电化学充电执行至所述负极组件的充电容量的5%至15%,并且

所述第二电化学充电执行至所述负极组件的充电容量的15%至35%。

10. 一种制造锂二次电池的方法,所述方法包括:

制造电极组件,所述电极组件包括通过权利要求1的制造用于锂二次电池的负极的方法制造的负极、面对所述负极的正极、以及插置在所述负极和所述正极之间的隔板;以及  
将所述电极组件容纳在电池壳中并向其中注入电解质溶液。

11. 根据权利要求10所述的方法, 其中  
所述电解质溶液包括可电离的第三锂盐、第三有机溶剂、和第三添加剂, 并且  
所述电解质溶液中的所述第三添加剂的重量比小于所述第二预锂化溶液中的所述第二添加剂的重量比。

12. 根据权利要求11所述的方法, 其中所述第三添加剂以0.1重量%至7重量%的量包括在所述电解质溶液中。

13. 根据权利要求11所述的方法, 其中所述第三添加剂包括选自由以下各者构成的群组中的至少一种: 氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、硫酸乙烯酯、碳酸烯丙乙酯、乙酸乙烯酯、己二酸二乙基酯、2-乙烯基吡啶、酸酐、肉桂酸甲酯、水杨酸、芳香酯、琥珀酰亚胺、N-苄氧基羰基氧琥珀酰亚胺、双(草酸)硼酸锂、和二氟(草酸)硼酸锂。

## 制造用于锂二次电池的负极的方法和制造锂二次电池的方法

### 技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2018年9月12日提交的韩国专利申请第10-2018-0108961号的优先权和权益,通过引用将上述专利申请的公开内容作为整体结合在此。

[0003] 技术领域

[0004] 本发明涉及一种制造用于锂二次电池的负极的方法和一种制造锂二次电池的方法,并且更具体地,涉及制造用于锂二次电池的负极和锂二次电池的方法,其中在负极的制造过程中,通过将预锂化步骤分为两个步骤来执行,并且在预锂化溶液中使用的添加剂的量在第一预锂化步骤中减少并在第二预锂化步骤中增加,使得可以在负极表面上更牢固地形成固体电解质界面(Solid Electrolyte Interface,SEI)膜,并且可以减少用于锂二次电池的电解质溶液的添加剂的量。

### 背景技术

[0005] 随着对移动装置的技术开发和需求的增加,对作为能源的二次电池的需求迅速增加,并且在这些二次电池中,具有高能量密度、高工作电压、长循环寿命和低自放电率的锂二次电池正被商业化并广泛使用。

[0006] 同时,诸如LiCoO<sub>2</sub>、LiMnO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>或LiCrO<sub>2</sub>的金属氧化物被用作构成锂二次电池的正极的正极活性材料,而诸如金属锂(metal lithium)、例如石墨(graphite)或活性炭(activated carbon)的碳基材料(carbon based material)、或氧化硅(SiO<sub>x</sub>)之类的材料被用作构成负极的负极活性材料。在用作负极活性材料的材料中,最初主要使用金属锂,但是随着充电和放电循环的进行,锂原子在金属锂的表面上生长,从而损坏隔板并损坏电池,因此,最近,通常使用碳基材料。然而,在碳基材料的情况下,由于理论容量仅为约400mAh/g,因此存在容量小的缺点。因此,已经进行了各种研究以用具有高理论容量(4,200mAh/g)的硅(silicon,Si)基材料代替碳基材料作为负极活性材料。

[0007] 在正极的正极活性材料的锂离子嵌入(intercalation)到负极的负极活性材料中以及从负极的负极活性材料中脱嵌(deintercalation)的同时,锂二次电池进行充电和放电。

[0008] 理论上,锂嵌入至负极活性材料中的反应和从负极活性材料脱嵌的反应是完全可逆的,但实际上消耗的锂比负极活性材料的理论容量多,并且在放电期间仅回收了一部分锂。因此,在第二次循环之后,在充电期间嵌入较少量的锂离子,而在放电期间大部分嵌入的锂离子被脱嵌。如上所述,在第一次充电和放电期间在反应中出现的容量差异被称为不可逆容量损失,并且由于商业化的锂二次电池是在仅从正极供给锂离子且负极中不存在锂的状态下制造的,因此重要的是使初始充放电时的不可逆容量损失最小化。

[0009] 已知这种初始不可逆容量损失主要是由负极活性材料表面上的电解质分解(electrolyte decomposition)反应引起的,并且通过经由电解质分解的电化学反应在负极活性材料表面上形成SEI膜。由于此类SEI膜的形成会消耗大量锂离子,所以SEI膜的形成

导致了不可逆容量损失的问题,但是在充电开始时形成的SEI膜会阻止锂离子在充电和放电期间与负极或其他材料发生反应,并且用作仅使锂离子通过的离子隧道(Ion Tunnel),从而进一步抑制了电解质分解反应,并且有助于改善锂二次电池的循环特性。

[0010] 因此,需要用于改善由SEI膜等的形成引起的初始不可逆性的方法,一种方法是在制造锂二次电池之前执行预锂化(pre-lithiation),以便预先经历在第一次充电期间发生的副反应。如上所述,在执行预锂化的情况下,当对实际制造的二次电池进行充电和放电时,优点在于:由于第一次循环是在不可逆性得到减少的状态下进行的,所以能够减少初始不可逆性。

[0011] 常规的预锂化方法例如可包括在负极上沉积锂的方法以及使锂与负极直接接触的方法。例如,可以在负极活性材料层上形成用于预锂化的锂化(lithiated)材料层,并且该锂化材料易于氧化并且当暴露于湿气或氧气时容易被氧化。

[0012] 因此,需要一种制造能够实现更有效的预锂化的用于锂二次电池的新负极的方法。

[0013] [现有技术文献]

[0014] [专利文献]

[0015] KR1219375 B

## 发明内容

[0016] [技术问题]

[0017] 本发明旨在提供高效且经济地制造用于锂二次电池的负极的方法和制造锂二次电池的方法,其中可以在负极的预锂化期间更牢固地形成固体电解质界面(SEI)膜,并且可以减少电池制造中昂贵的添加剂的使用量。

[0018] [技术方案]

[0019] 本发明的一个方面提供一种制造用于锂二次电池的负极的方法,所述方法包括:在负极集电器上形成负极活性材料层以制造负极组件;以及对所述负极组件进行预锂化,其中对所述负极组件进行预锂化包括:通过用第一预锂化溶液浸渍所述负极组件来执行预锂化的第一预锂化步骤;以及在第一预锂化步骤之后,通过用第二预锂化溶液浸渍所述负极组件来执行预锂化的第二预锂化步骤,所述第一预锂化溶液包括可电离的第一锂盐、第一有机溶剂、和第一添加剂,所述第二预锂化溶液包括可电离的第二锂盐、第二有机溶剂、和第二添加剂,并且第一预锂化溶液中的第一添加剂的重量比小于第二预锂化溶液中的第二添加剂的重量比。

[0020] 本发明的另一方面提供一种制造锂二次电池的方法,所述方法包括:制造电极组件,所述电极组件包括通过所述制造用于锂二次电池的负极的方法所制造的负极、面对负极的正极、以及插置在负极和正极之间的隔板;以及将所述电极组件容纳在电池壳中并向其中注入电解质溶液。

[0021] [有益效果]

[0022] 在本发明的制造用于锂二次电池的负极的方法中,用预锂化溶液浸渍负极,并通过分为两个步骤来执行预锂化,并且第一预锂化中使用的预锂化溶液中的添加剂的含量小于第二预锂化中使用的预锂化溶液中的添加剂的含量。通过在两步骤预锂化中使用具有不

同添加剂含量的预锂化溶液,可以在负极上以优异的水平牢固地形成固体电解质界面(SEI)膜。

[0023] 此外,本发明的制造用于锂二次电池的负极的方法通过应用上述两步骤预锂化,能够减少在制造锂二次电池所需的电解质溶液中使用的添加剂的量,从而能够高效且经济地制造用于锂二次电池的负极和锂二次电池。

### 具体实施方式

[0024] 在下文中,将进一步详细描述本发明。

[0025] 本说明书和权利要求书中使用的术语或词语不应解释为受限于常规含义或词典含义,而是应当基于发明人可适当地定义概念和术语以便通过最佳方式解释发明人的发明的原则,解释为与本发明的精神相一致的含义和概念。

#### [0026] 制造用于锂二次电池的负极的方法

[0027] 本发明提供一种制造用于锂二次电池的负极的方法。

[0028] 具体地,本发明的制造用于锂二次电池的负极的方法包括:在负极集电器上形成负极活性材料层以制造负极组件;以及对所述负极组件进行预锂化,其中对所述负极组件进行预锂化包括:通过用第一预锂化溶液浸渍所述负极组件来执行预锂化的第一预锂化步骤;以及在第一预锂化步骤之后,通过用第二预锂化溶液浸渍所述负极组件来执行预锂化的第二预锂化步骤。所述第一预锂化溶液包括可电离的第一锂盐、第一有机溶剂、和第一添加剂。所述第二预锂化溶液包括可电离的第二锂盐、第二有机溶剂、和第二添加剂。第一预锂化溶液中的第一添加剂的重量比小于第二预锂化溶液中的第二添加剂的重量比。

[0029] 根据本发明的制造用于锂二次电池的负极的方法,在负极的制造过程中进行两步骤预锂化,第一预锂化中使用的预锂化溶液中的添加剂的含量小于第二预锂化中使用的预锂化溶液中的添加剂的含量。通过在两步骤预锂化中使用具有不同添加剂含量的预锂化溶液,可以在负极上以优异的水平牢固地形成固体电解质界面(SEI)膜。

#### [0030] <负极组件的制造>

[0031] 本发明的制造用于锂二次电池的负极的方法包括:在负极集电器上形成负极活性材料层以制造负极组件。

[0032] 可以通过预锂化将负极组件制造为负极,具体地是用于锂二次电池的负极,将在下面进行描述。

[0033] 负极集电器没有特别限制,只要其具有高导电性且不在电池中引起化学变化即可。具体地,作为负极集电器,可以使用铜、不锈钢、铝、镍、钛、煅烧碳、表面经碳、镍、钛、银或类似物处理过的铜或不锈钢、铝镉合金、或类似物。

[0034] 负极集电器通常可具有 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的厚度。

[0035] 负极集电器可在其表面上形成细微的不规则度以增加负极活性材料的结合力。例如,负极集电器可以以诸如膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体、无纺布和类似的各种形式来使用。

[0036] 负极活性材料层形成在负极集电器上。

[0037] 负极活性材料层可包括负极活性材料。

[0038] 负极活性材料可包括选自由硅基负极活性材料和碳基负极活性材料构成的群组

中的至少一者。

[0039] 硅基负极活性材料可赋予优异的容量特性、耐久性和类似特性。具体地,硅基负极活性材料可包括由 $\text{SiO}_x$  ( $0 \leq x < 2$ ) 表示的化合物。由于 $\text{SiO}_2$ 可不与锂离子反应并由此不存储锂,因此 $x$ 优选地在上述范围内,并且更优选地,硅基氧化物可以是 $\text{SiO}$ 。

[0040] 从在充电和放电期间减少与电解质溶液的副反应同时提供结构稳定性的观点出发,硅基负极活性材料的平均粒径( $D_{50}$ )可以在 $1\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 的范围内,优选地在 $3\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 的范围内。

[0041] 碳基负极活性材料可赋予优异的循环特性或电池寿命性能,并且具体地,碳基负极活性材料可包括选自自由石墨、人造石墨、天然石墨、硬碳、软碳、炭黑、乙炔黑、科琴黑、Super P、石墨烯、和纤维碳构成的群组中的至少一者,并且优选地,碳基负极活性材料可包括选自自由石墨、人造石墨和天然石墨构成的群组中的至少一者。

[0042] 从在充电和放电期间减少与电解质溶液的副反应并提供结构稳定性的观点出发,碳基负极活性材料的平均粒径( $D_{50}$ )可以在 $10\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 的范围内,优选地在 $15\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ 的范围内。

[0043] 具体地,从同时改善容量特性和循环特性的观点出发,负极活性材料优选地使用硅基负极活性材料和碳基负极活性材料二者,并且具体地,负极活性材料可包括重量比为1:99至50:50、优选为20:80至40:60的硅基负极活性材料和碳基负极活性材料,并且从同时改善容量特性和循环特性的观点出发,上述范围是优选的。

[0044] 负极活性材料可以以基于负极活性材料层的总重量的60重量%至99重量%,优选地为75重量%至95重量%的量包括在负极活性材料层中。

[0045] 除了负极活性材料之外,负极活性材料层可进一步包括粘合剂和/或导电剂。

[0046] 粘合剂用于通过改善负极活性材料层与负极集电器之间的粘附性来改善电池的性能,并且例如可以是选自以下各者构成的群组中的至少一者:偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-co-HFP)、聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、丙烯聚合物、聚丙烯酸、乙烯-丙烯-二烯单体(EPDM)、碘化的EPDM、丁苯橡胶(SBR)、氟橡胶、以及上述材料中的氢被Li、Na或Ca取代的材料、或它们的各种共聚物。

[0047] 粘合剂可以以基于负极活性材料层的总重量的0.5重量%至10重量%,优选地为1重量%至5重量%的量包括在负极活性材料层中。

[0048] 导电剂没有特别限制,只要其具有导电性且不在电池中引起化学变化即可,并且例如可以使用:石墨,诸如天然石墨或人造石墨;炭黑,诸如乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑、或热炭黑;导电纤维,诸如碳纤维或金属纤维;导电管,诸如碳纳米管;金属粉末,诸如碳氟粉末、铝粉或镍粉;导电晶须,诸如氧化锌或钛酸钾;导电金属氧化物,诸如氧化钛;或诸如聚苯撑衍生物之类的导电材料。

[0049] 导电剂可以以基于负极活性材料层的总重量的0.5重量%至10重量%,优选地为1重量%至5重量%的量包括在负极活性材料层中。

[0050] 负极活性材料层的厚度可以在 $10\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 的范围内,优选地在 $50\mu\text{m}$ 至 $80\mu\text{m}$ 的范围内。

[0051] 可以通过以下方式来制备负极组件：将负极活性材料、粘合剂和导电剂分散在用于在负极集电器上形成负极浆料的溶剂中以制备负极活性材料浆料，用所述负极活性材料浆料涂覆所述负极集电器，然后进行干燥和轧制。

[0052] 从促进组分的分散的观点出发，用于形成负极活性材料浆料的溶剂可包括选自由蒸馏水、乙醇、甲醇、和异丙醇构成的群组中的至少一者，优选地为蒸馏水。

[0053] <负极组件的预锂化>

[0054] 本发明的制造用于锂二次电池的负极的方法包括对负极组件进行预锂化。

[0055] 对负极组件进行预锂化包括：通过用第一预锂化溶液浸渍所述负极组件来执行预锂化的第一预锂化步骤；以及在第一预锂化步骤之后，通过用第二预锂化溶液浸渍所述负极组件来执行预锂化的第二预锂化步骤。所述第一预锂化溶液包括可电离的第一锂盐、第一有机溶剂、和第一添加剂。所述第二预锂化溶液包括可电离的第二锂盐、第二有机溶剂、和第二添加剂。第一预锂化溶液中的第一添加剂的重量比小于第二预锂化溶液中的第二添加剂的重量比。

[0056] 根据本发明的制造用于锂二次电池的负极的方法，在负极组件上进行的预锂化是通过分为使用包括第一添加剂的第一预锂化溶液的第一预锂化步骤和使用包括第二添加剂的第二预锂化溶液的第二预锂化步骤来进行的，并且第一预锂化溶液中的第一添加剂的重量比小于第二预锂化溶液中的第二添加剂的重量比。在通过执行第一预锂化步骤和第二预锂化步骤而制造的负极中，可以在防止由于快速预锂化导致的活性材料的损坏和体积膨胀的同时，牢固地形成SEI膜，因此，就改善负极的寿命特性而言是理想的。

[0057] 对负极组件进行预锂化包括：通过用第一预锂化溶液浸渍所述负极组件来执行预锂化的第一预锂化步骤；以及在第一预锂化步骤之后，通过用第二预锂化溶液浸渍所述负极组件来执行预锂化的步骤。

[0058] 第一预锂化溶液包括可电离的第一锂盐、第一有机溶剂、和第一添加剂，第二预锂化溶液包括可电离的第二锂盐、第二有机溶剂、和第二添加剂，并且第一预锂化溶液中的第一添加剂的重量比小于第二预锂化溶液中的第二添加剂的重量比。

[0059] 根据本发明的制造用于锂二次电池的负极的方法，在负极的制造期间进行两步骤预锂化，并且在第一预锂化中使用的预锂化溶液中的添加剂的含量小于用于在第二预锂化中使用的预锂化溶液中的添加剂的含量。

[0060] 在预锂化溶液中使用的添加剂用作能够形成化学键的材料，例如使得在预锂化期间通过电化学充电在负极的表面上形成SEI膜。然而，当在预锂化的初期阶段过量使用添加剂时，添加剂会过度分解，导致SEI膜以高速率形成，因此难以均匀且牢固地形成SEI膜。此外，当在预锂化的初期阶段少量加入添加剂时，可以均匀地形成SEI膜，但是添加剂的量不足以实现预锂化的目的。

[0061] 因此，根据本发明，在第一预锂化步骤中，预锂化溶液中的添加剂的含量以相对较少的量使用，使得在负极的表面上形成薄且均匀的SEI膜，并且在第二预锂化步骤中，预锂化溶液中的添加剂的含量以相对较大的量使用，使得在第一预锂化步骤中均匀形成的膜上更加牢固且充分地形成SEI膜。通过在两步骤预锂化中使用具有不同添加剂含量的预锂化溶液，可以在负极上均匀且牢固地形成SEI膜，并且可以将负极的循环寿命特性提高到显著水平。



[0062] 可通过以下方式执行第一预锂化步骤：用第一预锂化溶液浸渍负极组件以执行预锂化，并且具体地，用第一预锂化溶液浸渍负极组件并使用锂金属作为对电极来执行第一电化学充电。

[0063] 第一预锂化溶液包括可电离的第一锂盐、第一有机溶剂、和第一添加剂，第二预锂化溶液包括可电离的第二锂盐、第二有机溶剂、和第二添加剂。

[0064] 第一锂盐和第二锂盐是可电离的，并且可各自独立地包括选自由LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiAlO<sub>4</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiCl、LiI、和LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>构成的群组中的至少一者，并且优选地可包括LiPF<sub>6</sub>。

[0065] 第一有机溶剂和第二有机溶剂可用于进行电化学反应并起到使离子能够移动的介质的作用，并且具体地，可包括：酯基溶剂，诸如乙酸甲酯(methyl acetate)、乙酸乙酯(ethyl acetate)、 $\gamma$ -丁内酯( $\gamma$ -butyrolactone)、和 $\epsilon$ -己内酯( $\epsilon$ -caprolactone)；醚基溶剂，诸如二丁醚(dibutyl ether)和四氢呋喃(tetrahydrofuran)；酮基溶剂，诸如环己酮(cyclohexanone)；芳烃基溶剂，诸如苯(benzene)和氟苯(fluorobenzene)；碳酸酯基溶剂，诸如碳酸二甲酯(dimethylcarbonate,DMC)、碳酸二乙酯(diethylcarbonate,DEC)、碳酸甲乙酯(methylethylcarbonate,MEC)、碳酸乙甲酯(ethylmethylcarbonate,EMC)、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate,EC)、和碳酸丙烯酯(propylene carbonate,PC)；醇基溶剂，诸如乙醇和异丙醇；腈类，诸如R-CN(R是直链、支链或环状C<sub>2</sub>至C<sub>20</sub>烃基，并且可包括双键芳环或醚键)；酰胺类，诸如二甲基甲酰胺；二氧戊环，诸如1,3-二氧戊环；环丁砜(sulfolane)；和类似者。就改善电化学稳定性而言，优选地，第一有机溶剂和第二有机溶剂可以是碳酸酯基溶剂，更优选地是选自由碳酸乙甲酯(ethylmethylcarbonate,EMC)和碳酸乙烯酯(ethylene carbonate,EC)构成的群组中的至少一者，并且更具体地是碳酸乙甲酯(ethylmethylcarbonate,EMC)和碳酸乙烯酯(ethylene carbonate,EC)。

[0066] 第一添加剂和第二添加剂例如是能够通过电化学反应而在负极表面上形成SEI膜的材料，并且可以各自独立地包括选自由以下各者构成的群组中的至少一者：氟代碳酸乙烯酯(FEC)、碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸乙烯亚乙酯(VEC)、硫酸乙烯酯(ethylene sulfate;Es)、碳酸烯丙乙酯、乙酸乙烯酯、己二酸二乙基酯、2-乙基吡啶、酸酐、肉桂酸甲酯、水杨酸、芳香酯、琥珀酰亚胺、N-苄氧基羰基氧琥珀酰亚胺、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、和二氟(草酸)硼酸锂(LiOdfB)，并且更优选地可包括氟代碳酸乙烯酯。

[0067] 第一添加剂可以以0.1重量%至2.5重量%，具体地是0.5重量%至2重量%的量包括在第一预锂化溶液中。上述范围是优选的，因为在第一预锂化步骤中由添加剂呈现的SEI膜可以以均匀的水平形成在负极的表面上。

[0068] 第二添加剂可以以3重量%至15重量%，具体地是5重量%至10重量%的量包括在第二预锂化溶液中。在上述范围内，由第二添加剂呈现的膜可以牢固地形成在第一预锂化中均匀形成的SEI膜上，并且防止了由于过度使用添加剂而使膜厚度过度增加并由此导致电阻增加的现象。

[0069] 可以通过用第一预锂化溶液浸渍负极组件并使用锂金属作为对电极执行第一电化学充电来执行对负极组件进行预锂化，并且可以通过用第二预锂化溶液浸渍已藉由第一电化学充电被充电的负极组件并使用锂金属作为对电极执行第二电化学充电来执行第二预锂化步骤。

[0070] 第一电化学充电和第二电化学充电可以彼此独立地以 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 至 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ ,优选地 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 至 $8\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流强度执行。从防止在电化学充电期间由于过高的电流强度引起的负极突然变形或镀锂(Li-Plating)现象,并且防止在电化学充电期间由于过低的电流强度引起的预锂化不足和副反应的观点来看,上述范围是优选的。

[0071] 第一电化学充电可以执行至负极组件的充电容量的5%至15%,优选为7%至13%。从在负极表面上均匀地形成更稳定且坚固的SEI膜的观点出发,优选在上述范围内执行第一电化学充电。

[0072] 第二电化学充电可以执行至负极组件的充电容量的15%至35%,优选为达17%至33%。当在上述范围内执行第二电化学充电时,可以在第一预锂化步骤中形成的膜上形成坚固的聚合物膜,并且可以防止由于过度充电而产生的厚聚合物膜而导致电阻增加的问题。

[0073] 在第一预锂化步骤中,在预期的预锂化量的20%至40%的范围内执行预锂化,在第二预锂化步骤中,在预期的预锂化量的60%至80%的范围内执行预锂化,当在上述范围内执行预锂化时,可以形成稳定且坚固的膜。当第一预锂化中的预锂化量的范围小于20%至40%的范围并且第二预锂化中的预锂化量的范围大于60%至80%的范围时,可能难以形成稳定的膜,并且当第一预锂化中的预锂化量的范围大于20%至40%的范围并且第二预锂化中的预锂化量的范围小大于60%至80%的范围时,则表面膜可能太薄而不牢固。

[0074] 预锂化步骤可以在 $10^\circ\text{C}$ 至 $200^\circ\text{C}$ 下进行2至48小时。具体地,第一预锂化步骤和第二预锂化步骤可以在 $10^\circ\text{C}$ 至 $200^\circ\text{C}$ 下进行2至48小时。当在上述范围内进行预锂化时,可以在充分进行预锂化的同时使锂金属顺畅地嵌入负极中。

[0075] 制造锂二次电池的方法

[0076] 此外,本发明提供一种制造锂二次电池的方法。

[0077] 具体地,本发明的制造锂二次电池的方法包括:制造电极组件,所述电极组件包括通过上述制造用于锂二次电池的负极的方法所制造的负极、面对所述负极的正极、以及插在负极和正极之间的隔板;以及将所述电极组件容纳在电池壳体中并向其中注入电解质溶液。

[0078] 电解质溶液可包括可电离的第三锂盐、第三有机溶剂、和第三添加剂。

[0079] 第三锂盐是可电离的,并且可包括选自自由 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 、和 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 构成的群组中的至少一者,并且优选地可包括 $\text{LiPF}_6$ 。

[0080] 第三有机溶剂可用于进行电化学反应并起到使离子能够移动的介质的作用,并且具体地,可包括:酯基溶剂,诸如乙酸甲酯(methyl acetate)、乙酸乙酯(ethyl acetate)、 $\gamma$ -丁内酯( $\gamma$ -butyrolactone)、和 $\epsilon$ -己内酯( $\epsilon$ -caprolactone);醚基溶剂,诸如二丁醚(dibutyl ether)和四氢呋喃(tetrahydrofuran);酮基溶剂,诸如环己酮(cyclohexanone);芳烃基溶剂,诸如苯(benzene)和氟苯(fluorobenzene);碳酸酯基溶剂,诸如碳酸二甲酯(dimethylcarbonate,DMC)、碳酸二乙酯(diethylcarbonate,DEC)、碳酸甲乙酯(methylethylcarbonate,MEC)、碳酸乙甲酯(ethylmethylcarbonate,EMC)、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate,EC)、和碳酸丙烯酯(propylene carbonate,PC);醇基溶剂,诸如乙醇和异丙醇;腈类,诸如R-CN(R是直链、支链或环状 $\text{C}_2$ 至 $\text{C}_{20}$ 烷基,并且可包括双键芳环或

醚键);酰胺类,诸如二甲基甲酰胺;二氧戊环,诸如1,3-二氧戊环;环丁砜(sulfolane);和类似者。就改善电化学稳定性而言,优选地,第三有机溶剂可以是碳酸酯基溶剂,更优选地是选自由碳酸乙甲酯(ethylmethylcarbonate,EMC)和碳酸乙烯酯(ethylene carbonate,EC)构成的群组中的至少一者,并且更具体地是碳酸乙甲酯(ethylmethylcarbonate,EMC)和碳酸乙烯酯(ethylene carbonate,EC)。

[0081] 可以添加第三添加剂以在长期循环充电和放电期间额外地形成表面膜,并且具体地,第三添加剂可包括选自由以下各者构成的群组中的至少一者:氟代碳酸乙烯酯(FEC)、碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸乙烯亚乙酯(VEC)、硫酸乙烯酯(ethylene sulfate;Es)、碳酸烯丙乙酯、乙酸乙烯酯、己二酸二乙基酯、2-乙基吡啶、酸酐、肉桂酸甲酯、水杨酸、芳香酯、琥珀酰亚胺、N-苄氧基羰基氧琥珀酰亚胺、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、和二氟(草酸)硼酸锂(LiOdfB),并且优选地可包括氟代碳酸乙烯酯。

[0082] 电解质溶液中的第三添加剂的重量比可小于第二预锂化溶液中的第二添加剂的重量比。一般而言,添加剂是昂贵的,但是由于在预锂化步骤中使用的预锂化溶液(第一预锂化溶液和第二预锂化溶液)可以重复使用数次,因此即使在锂二次电池的制造中使用的第三添加剂的量相对较少的情况下,也可以实现具有高循环寿命特性的锂二次电池,并且可以获得不低于使用含有大量添加剂的电解质溶液的二次电池的效果。

[0083] 第三添加剂可以以0.1重量%至7重量%,优选地0.2重量%至6重量%的量包括在电解质溶液中,并且在上述范围内,可以在长期循环中顺畅地形成附加表面膜的同时,防止由于过量添加引起的过电压所致的循环寿命劣化。

[0084] 正极包括正极集电器和形成在正极集电器上的正极活性材料层。

[0085] 可以根据本领域中公知的制造正极的方常规法来制造正极。例如,可以通过以下方式来制造正极:将构成正极活性材料层的组分(即,正极活性材料、导电剂、和/或粘合剂和类似物)溶解或分散在溶剂中以制备正极混合物,将所述正极混合物施加在正极集电器的至少一个表面上,然后干燥并压制所得产品,或者可以通过以下方式来制造正极:将所述正极混合物浇铸在单独的支撑体上,然后将从支撑体剥离的膜层压在正极集电器上。

[0086] 正极集电器没有特别限制,只要其具有导电性且不在电池中引起化学变化即可,并且例如,可以使用不锈钢、铝、镍、钛、煅烧碳、或表面经碳、镍、钛、或银处理过的铝或不锈钢。此外,正极集电器通常可具有3 $\mu$ m至500 $\mu$ m的厚度,并且可以在集电器表面上形成细微的不规则度,以增加正极活性材料的粘附力。例如,正极集电器可以以诸如膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体、无纺布和类似的各种形式来使用。

[0087] 正极活性材料的示例可包括:诸如锂钴氧化物(LiCoO<sub>2</sub>)和锂镍氧化物(LiNiO<sub>2</sub>)之类的层状化合物,或由一种或多种过渡金属取代的化合物;锂锰氧化物,诸如由式Li<sub>1+y</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>4</sub>(其中y为0至0.33)、LiMnO<sub>3</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、LiMnO<sub>2</sub>和类似者表示的化合物;锂铜氧化物(Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>);钒氧化物,诸如LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>、LiFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和类似者;由式LiNi<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>2</sub>(其中M=Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、B或Ga,且y=0.01至0.3)表示的Ni-位型锂镍氧化物;由式LiMn<sub>2-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>2</sub>(其中M=Co、Ni、Fe、Cr、Zn或Ta,且y=0.01至0.1)或式Li<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>MO<sub>8</sub>(其中M=Fe、Co、Ni、Cu或Zn)表示的锂锰复合氧化物;LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,其中式中Li的一部分被碱土金属离子取代;二硫化合物;Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>;和类似物,但本发明并不限于此。

[0088] 此外,粘合剂和导电剂可以与上述用于负极的粘合剂和导电剂相同。

[0089] 隔板没有特别限制,只要其通常用于二次电池中以将负极与正极分开并提供锂离子的移动路径即可,并且特别地,优选隔板对电解质的离子运动具有低阻力,并且具有优异的被电解质溶液浸渍的能力。具体地,可以使用多孔聚合物膜,例如,由诸如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物和乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物的聚烯烃基聚合物形成的多孔聚合物膜,或具有其两层或更多层的堆叠结构。此外,可以使用常规的多孔无纺布,例如,由高熔点玻璃纤维或聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维形成的无纺布。此外,可以使用包括陶瓷组分或聚合物材料的涂覆隔板以确保耐热性或机械强度,并且可以选择性地将其用于单层或多层结构中。

[0090] 除了上述内容以外,可以根据制造锂二次电池的常规方法来制造锂二次电池。

[0091] 上述制造的锂二次电池可用于诸如移动电话、笔记本电脑和数码相机之类的便携式装置以及诸如混合动力汽车(hybrid electric vehicle,HEV)之类的电动车辆领域。

[0092] 此外,锂二次电池可应用于包括二次电池作为单元电池的电池模块或包括所述电池模块的电池组。

[0093] 电池模块或电池组可以用作以下任何一种或多种中型到大型装置的电源:电动工具(Power Tool);电动汽车,包括电动汽车(Electric Vehicle,EV)、混合动力汽车和插电式混合动力汽车(Plug-in Hybrid Electric Vehicle,PHEV);或储能系统。

[0094] 在下文中,将详细描述本发明的实施例,以使本领域普通技术人员能够容易地实施本发明。然而,本发明可以以各种不同的形式实施,并且不限于以下描述的实施例。

[0095] 实施例

[0096] 实施例1.

[0097] 负极组件的制造

[0098] 通过将92重量%的负极活性材料(石墨:SiO=7:3)、3重量%的导电剂(Denka black)、3.5重量%的粘合剂(SBR)和1.5重量%的增稠剂(CMC)添加到水中来制备负极活性材料浆料。

[0099] 用上述制备的负极活性材料浆料涂覆铜集电器的一个表面,干燥并轧制以制造负极组件。

[0100] 负极组件的预锂化

[0101] 通过以下方式来制备第一预锂化溶液:将作为第一添加剂的1重量%的氟代碳酸乙烯酯(FEC)添加到其中碳酸乙烯酯(EC)和碳酸乙甲酯(EMC)以3:7的体积比混合的溶剂(第一有机溶剂)中,并将作为第一锂盐的LiPF<sub>6</sub>溶解在所述溶剂中,使其浓度为1M。

[0102] 通过以下方式来制备第二预锂化溶液:将作为第二添加剂的10重量%的氟代碳酸乙烯酯(FEC)添加到其中碳酸乙烯酯(EC)和碳酸乙甲酯(EMC)以3:7的体积比混合的溶剂(第二有机溶剂)中,并将作为第二锂盐的LiPF<sub>6</sub>溶解在所述溶剂中,使其浓度为1M。

[0103] 将以上制造的负极组件切割成10cm×10cm的尺寸,用第一预锂化溶液润湿3小时,然后在存在第一预锂化溶液的状态下,使用金属锂作为对电极来进行电化学充电,从而在负极上执行第一预锂化。在此,将电流强度设定为2mA/cm<sup>2</sup>,并且进行充电直到负极的充电容量的10%。

[0104] 从第一预锂化溶液中取出在第一预锂化溶液中完成了第一预锂化的负极组件,并将该负极组件放入第二预锂化溶液中润湿3小时,然后在存在第二预锂化溶液的状态下,使

用金属锂作为对电极来进行电化学充电,从而在负极上执行第二预锂化。在此,将电流强度设定为 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ ,并且进行充电直到负极组件的充电容量的15%。

[0105] 如上所述,通过两步骤预锂化,进行充电至负极组件的充电容量的25%。

[0106] 随后,将完成所有预锂化的负极组件用EMC洗涤,在室温下干燥,并将其用作实施例1的负极。

[0107] 锂二次电池的制造

[0108] 利用其中作为正极活性材料的 $\text{LiCoO}_2$ 、作为导电剂的Super C和作为粘合剂的PVdF以97:1.5:1.5的重量比混合的正极浆料涂覆铝集电器,并在 $130^\circ\text{C}$ 下轧制和干燥以制造正极。

[0109] 将丙烯聚合物隔板插置在上述制造的预锂化负极和正极之间,并注入通过将1重量%的FEC添加到其中EC和EMC以3:7的体积比混合的溶剂中并以1M的浓度溶解 $\text{LiPF}_6$ 而获得的电解质溶液,以制造硬币型全电池。

[0110] 实施例2.

[0111] 通过执行与实施例1相同的工序来制造负极和硬币型全电池,不同之处在于:在预锂化步骤的第二预锂化溶液中,作为用于电解质溶液的添加剂的FEC的含量为5重量%。

[0112] 比较例1.

[0113] 通过执行与实施例1相同的工序来制造负极和硬币型全电池,不同之处在于:使用第二预锂化溶液,而不使用第一预锂化中的第一预锂化溶液,来执行预锂化。

[0114] 比较例2.

[0115] 通过执行与实施例2相同的工序来制造负极和硬币型全电池,不同之处在于:使用第二预锂化溶液,而不使用第一预锂化中的第一预锂化溶液,来执行预锂化。

[0116] 比较例3.

[0117] 通过执行与实施例1相同的工序来制造负极和硬币型全电池,不同之处在于:使用第一预锂化溶液,而不使用第二预锂化中的第二预锂化溶液,来执行预锂化。

[0118] 比较例4.

[0119] 通过以下方式来制备预锂化溶液:将作为锂盐的 $\text{LiPF}_6$ 溶解在其中碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(EMC)以3:7的体积比混合的溶剂中,以使其浓度为1M。未向预锂化溶液中添加任何添加剂。

[0120] 将实施例1中制造的负极组件切割成 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 的尺寸,用预锂化溶液润湿3小时,然后在存在所述预锂化溶液的状态下,使用金属锂作为对电极来进行电化学充电,从而在负极上执行预锂化。在此,将电流强度设定为 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ ,并且进行充电直到负极的充电容量的25%。

[0121] 随后,将负极组件用EMC洗涤,在室温下干燥,并用作比较例4的负极。

[0122] 以与实施例1相同的方式制造硬币型全电池,不同之处在于:使用上述比较例4中制造的负极。

[0123] 比较例5.

[0124] 通过执行与实施例1相同的工序来制造负极和硬币型全电池,不同之处在于:未执行预锂化工序。

[0125] 试验例1.循环充电和放电试验

[0126] 使用电化学充放电装置对在实施例1和2以及比较例1至5中制造的硬币型全电池进行可逆性测试。通过以0.1C速率的电流密度施加电流进行充电,直至电压为4.2V,并且以相同的电流密度进行放电,直至电压为2.5V。在上述条件下进行充电和放电达100次循环后,根据等式1测量和计算实施例和比较例的各硬币型全电池的100次循环的容量保持率。

[0127] [等式1]

[0128] 容量保持率(%) = (第100次循环的放电容量/第1次循环的放电容量) × 100

[0129] 试验例2. 初始效率评估

[0130] 将各个实施例1和2以及比较例1至5中制造的负极冲压成硬币电池尺寸,将作为对电极的锂金属放置成面对负极,将丙烯聚合物隔板插置在负极和锂金属之间,并注入电解质溶液以制造各实施例和比较例的硬币型半电池。作为电解质溶液,使用通过将1重量%的FEC添加到其中碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(EMC)以3:7的体积比混合的溶剂中并以1M的浓度溶解LiPF<sub>6</sub>而获得的溶液。

[0131] 使用电化学充放电装置对以上制造的各个实施例和比较例的硬币型半电池以0.1C速率的电流密度施加电流进行充电,直至电压为0.005V(相对于Li/Li<sup>+</sup>),并且以相同的电流密度进行放电,直至电压为1.5V。此时,测量在第一次循环中,各个实施例和比较例的硬币型半电池的充电容量和初始放电容量,并且根据以下等式2计算初始效率(%)。结果在下表1中示出。

[0132] [等式2]

[0133] 初始效率(%) = (第1次循环的放电容量/第1次循环的充电容量) × 100

[0134] [表1]

[0135]

	第一预锂化溶液	第二预锂化溶液	电池电解质溶液	初始效率(%)	第100次循环的容量保持率(%)
实施例1	1 M LiPF <sub>6</sub> , EC:EMC=3:7, FEC=1 重量%	1 M LiPF <sub>6</sub> , EC:EMC=3:7, FEC=10 重量%	1 M LiPF <sub>6</sub> , EC:EMC=3:7, FEC=1 重量%	105	92
实施例2	1 M LiPF <sub>6</sub> , EC:EMC=3:7, FEC=1 重量%	1 M LiPF <sub>6</sub> , EC:EMC=3:7, FEC=5 重量%	1 M LiPF <sub>6</sub> , EC:EMC=3:7, FEC=1 重量%	104	89
比较例1	1 M LiPF <sub>6</sub> , EC:EMC=3:7, FEC=10 重量%		1 M LiPF <sub>6</sub> , EC:EMC=3:7, FEC=1 重量%	99	82
比较例2	1 M LiPF <sub>6</sub> , EC:EMC=3:7, FEC=5 重量%		1 M LiPF <sub>6</sub> , EC:EMC=3:7, FEC=1 重量%	99	83
比较例3	1 M LiPF <sub>6</sub> , EC:EMC=3:7, FEC=1 重量%		1 M LiPF <sub>6</sub> , EC:EMC=3:7, FEC=1 重量%	98	77
比较例4	1 M LiPF <sub>6</sub> , EC:EMC=3:7, FEC=0 重量%		1 M LiPF <sub>6</sub> , EC:EMC=3:7, FEC=1 重量%	97	72
比较例5	未执行预锂化		1 M LiPF <sub>6</sub> , EC:EMC=3:7, FEC=1 重量%	79	51

[0136]

[0137] 在实施例1和2的情况下,通过在具有1重量%的低浓度的FEC添加剂的预锂化溶液中对一部分负极活性材料进行预锂化,以在负极活性材料的表面上形成由FEC呈现的稳定的薄聚合物膜,然后在具有10重量%或5重量%的高浓度的FEC添加剂的预锂化溶液中对负极活性材料的其余部分进行预锂化,可以在负极活性材料的表面上更牢固地形成由FEC呈现的聚合物膜。

[0138] 因此,通过根据实施例的制造方法所制造的负极可表现出高的初始效率,因为锂离子可藉由稳定且坚固的聚合物膜而在预锂化期间稳定地进入负极,并且此外,第100次循环的容量保持率也很高,因为由于这种膜的作用,即使在进行长期循环充电和放电之后,也可以抑制负极活性材料的劣化。

[0139] 另一方面,可以确定,如在比较例1和2中那样,直接在具有高浓度的FEC添加剂的预锂化溶液中进行预锂化,而不在具有低浓度的FEC添加剂的预锂化溶液中进行第一预锂化的情况下,与执行第一预锂化的情况相比,可能会在负极活性材料的表面上形成不均匀且不稳定的聚合物膜。因此,与实施例1和2相比,使用这种负极制造的电池的初始效率和第100次循环的容量保持率较差。

[0140] 此外,在比较例3的其中仅在具有低浓度的FEC添加剂的预锂化溶液中进行预锂化情况下,可以确定由FEC呈现的聚合物膜在负极活性材料的表面上形成得太薄,因而电化学性能不佳。此外,在比较例4的其中在不包括FEC添加剂的预锂化溶液中进行预锂化的情况下,可以确定由于几乎没有FEC呈现的表面聚合物膜,因此电化学性能较差,在比较例5的其中未执行预锂化的情况下,发现由于没有预锂化本身的效果,所以初始效率和第100次循环的容量保持率显著降低。