



(10) 授权公告号 CN 114342111 B

(45) 授权公告日 2025.06.06

(21) 申请号 202080061998.X

蔡午秉 黄丞彗

(22) 申请日 2020.11.11

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司 11006

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114342111 A

专利代理师 徐金国

(43) 申请公布日 2022.04.12

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

H01M 4/133 (2010.01)

10-2019-0144564 2019.11.12 KR

H01M 4/134 (2010.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.03.03

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

PCT/KR2020/095145 2020.11.11

(56) 对比文件

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 105845894 A, 2016.08.10

W02021/096338 KO 2021.05.20

JP 2014120555 A, 2014.06.30

WO 2019035580 A1, 2019.02.21

(73) 专利权人 株式会社LG新能源
地址 韩国首尔

审查员 贾小丽

(72) 发明人 崔希原 金睿利 朴燦基 曹美如

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

预锂化负极和包括该预锂化负极的二次电
池

(57) 摘要

披露了一种预锂化负极,包括:负极集电器;
以及形成在负极集电器的至少一个表面上的负
极活性材料层,其中所述负极活性材料层包括无
碳涂层的高容量人造石墨,所述负极活性材料层
是经预锂化的,并且基于当预锂化负极充电至
100%时嵌入的锂的含量,嵌入到经预锂化的负
极活性材料层中的锂的含量为3%至5%。

1. 一种预锂化负极,包括:负极集电器;以及形成在所述负极集电器的至少一个表面上的负极活性材料层,

其中所述负极活性材料层包括高容量人造石墨和经预锂化嵌入的锂,

其中所述高容量人造石墨是通过以下工序获得的,所述工序包括对碳前驱体进行热处理以获得初级颗粒;和将所述初级颗粒与沥青粘合剂混合并进行热处理以获得次级颗粒的步骤,并且不包括在所述次级颗粒上形成碳涂层的步骤;所述高容量人造石墨的容量为360mAh/g或以上且无碳涂层,并且

其中所述预锂化是通过使用锂离子供应金属片经由直接电接触进行至基于当所述预锂化负极充电至100%时嵌入的锂的含量,嵌入到所述经预锂化的负极活性材料层中的锂的含量为3.5%至4.5%。

2. 根据权利要求1所述的预锂化负极,其中所述高容量人造石墨的平均粒径 D_{50} 为18 μm 或以上。

3. 根据权利要求1所述的预锂化负极,其中所述经由直接电接触进行预锂化包括:将初始负极和锂离子供应金属片浸入电解质中,并通过施加电流进行充电,使得从所述锂离子供应金属片分离出来的锂离子嵌入到所述初始负极的负极活性材料层中。

4. 一种二次电池,所述二次电池包括如权利要求1至3中任一项所限定的所述预锂化负极、正极、以及插置在所述预锂化负极和所述正极之间的隔板。

5. 根据权利要求4所述的二次电池,所述二次电池在第500次循环时的容量保持率(%)比包括未预锂化人造石墨负极的二次电池在第500次循环时的容量保持率(%)高10%,并且在用于测定高温存储性能的测试中的第四周,所述二次电池的高温存储性能保持率(%)比包括未预锂化人造石墨负极的二次电池的高温存储性能保持率(%)高5%。

6. 根据权利要求4所述的二次电池,其中所述正极包括锂钴氧化物。

7. 根据权利要求4所述的二次电池,所述二次电池为袋型二次电池。

8. 一种用于制造预锂化负极的方法,包括以下步骤:

制备高容量人造石墨:对碳前驱体进行热处理以获得初级颗粒,将所述初级颗粒与沥青粘合剂混合并进行热处理以获得次级颗粒,并且不包括在所述次级颗粒上形成碳涂层,以得到容量为360mAh/g或以上且无碳涂层的所述高容量人造石墨;

将所述高容量人造石墨用作负极活性材料以制备具有负极活性材料层的初始负极;和

将所述初始负极和作为对电极的锂离子供应金属片浸入电解质中,并向其施加电流以通过锂离子嵌入所述负极活性材料层进行预锂化至基于当所述预锂化负极充电至100%时嵌入的锂的含量,嵌入到所述经预锂化的负极活性材料层中的锂的含量为3.5%至4.5%,以制造所述预锂化负极。

9. 根据权利要求8所述的用于制造预锂化负极的方法,其中所述电解质包括锂盐和非水溶剂。

预锂化负极和包括该预锂化负极的二次电池

技术领域

[0001] 本公开内容涉及一种预锂化负极和一种包括该预锂化负极的二次电池。具体地,本公开内容涉及一种具有高的容量和能量密度并显示出改善的循环特性的预锂化负极,以及一种包括该预锂化负极的二次电池。

[0002] 本申请要求于2019年11月12日在韩国提交的韩国专利申请第10-2019-0144564号的优先权,通过引用将上述专利申请的公开内容结合在此。

背景技术

[0003] 近来,储能技术受到越来越多的关注。随着储能技术的应用扩展到手机、摄像机和笔记本电脑的能源、甚至电动汽车的能源,电化学装置的研究和开发工作已经越来越多地付诸实施。在这种情况下,电化学装置最受关注。在这些电化学装置中,可充电二次电池的开发已成为焦点。最近,人们积极地研究设计一种新型电极和电池,以提高开发此类电池的容量密度和比能量。

[0004] 在市售的二次电池中,于20世纪90年代早期开发的锂二次电池备受关注,因为与使用液体电解质的诸如镍氢、镍镉和硫酸铅电池之类的传统电池相比,锂二次电池具有更高的工作电压、显著更高的能量密度、更长的循环寿命和更低的自放电率。

[0005] 由于传统的锂二次电池使用诸如 LiCoO_2 或 LiMn_2O_4 的锂嵌入化合物作为正极,因此通过使用未嵌入锂的碳电极作为负极来制造此类电池。在碳电极的情况下,在初始充电时在其表面上形成钝化涂膜,并且该涂膜阻止有机溶剂插入碳晶格层之间的间隙并抑制有机溶剂的分解。以这种方式,可以提高碳结构的稳定性和碳电极的可逆性,以允许将碳电极用作锂二次电池的负极。

[0006] 然而,由于这种涂膜的形成是不可逆的反应,因此锂离子被消耗,从而导致电池容量不希望地降低。此外,由于碳电极和正极的充电/放电效率并非完全100%,因此随着循环次数的增加,锂离子会发生消耗,从而导致电极容量下降和循环寿命下降的问题。

发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 设计本公开内容以解决现有技术的问题,因此本公开内容旨在提供一种能够提供具有增加的容量和能量密度并且能够改善循环特性的二次电池的预锂化负极。

[0009] 本公开内容还旨在提供一种包括所述预锂化负极的二次电池。

[0010] 此外,本公开内容旨在提供一种用于制造所述预锂化负极的方法。

[0011] 技术方案

[0012] 在本公开内容的一个方面,提供一种根据以下实施方式中的任一项的预锂化负极。

[0013] 根据第一实施方式,提供一种预锂化负极,包括:

[0014] 负极集电器;以及形成在负极集电器的至少一个表面上的负极活性材料层,其中

所述负极活性材料层包括无碳涂层的高容量人造石墨，

[0015] 所述负极活性材料层是经预锂化的，

[0016] 并且基于当预锂化负极充电至100%时嵌入的锂的含量，嵌入到所述经预锂化的负极活性材料层中的锂的含量为3%至5%。

[0017] 根据本公开内容的第二实施方式，提供如在第一实施方式中限定的预锂化负极，

[0018] 其中所述高容量人造石墨的容量为360mAh/g或以上。

[0019] 根据本公开内容的第三实施方式，提供如在第一实施方式或第二实施方式中限定的预锂化负极，

[0020] 其中所述高容量人造石墨的平均粒径(D_{50})为18 μm 或以上。

[0021] 根据本公开内容的第四实施方式，提供如在第一实施方式至第三实施方式中的任一项中限定的预锂化负极，

[0022] 其中通过使用锂离子供应金属片经由直接接触(Direct electric contact)进行预锂化。

[0023] 根据本公开内容的第五实施方式，提供一种二次电池，其包括如在第一实施方式至第四实施方式中的任一项中限定的预锂化负极、正极、以及插置在预锂化负极和正极之间的隔板。

[0024] 根据本公开内容的第六实施方式，提供如在第五实施方式中限定的二次电池，

[0025] 所述二次电池在第500次循环时的容量保持率(%)比包括未预锂化人造石墨负极的二次电池在第500次循环时的容量保持率(%)高10%，并且在用于测定高温存储性能的测试中的第四周，所述二次电池的高温存储性能保持率(%)比包括未预锂化人造石墨负极的二次电池的高温存储性能保持率(%)高5%。

[0026] 根据本公开内容的第七实施方式，提供如在第五实施方式或第六实施方式中限定的二次电池，

[0027] 其中所述正极包括锂钴氧化物。

[0028] 根据本公开内容的第八实施方式，提供如在第五实施方式至第七实施方式中的任一项中限定的二次电池，

[0029] 所述二次电池为袋型二次电池。

[0030] 根据本公开内容的第九实施方式，提供一种用于制造预锂化负极的方法，包括以下步骤：

[0031] 制备具有负极活性材料层的初始负极，所述负极活性材料层包括无碳涂层的高容量人造石墨；和

[0032] 将初始负极和作为对电极的锂离子供应金属片浸入电解质中，并向其施加电流以通过锂离子嵌入负极活性材料层进行预锂化，其中基于当预锂化负极充电至100%时嵌入的锂的含量，嵌入到经预锂化的负极活性材料层中的锂的含量为3%至5%。

[0033] 根据本公开内容的第十实施方式，提供如在第九实施方式中限定的用于制造预锂化负极的方法，

[0034] 其中所述高容量人造石墨是通过以下工序获得的，所述工序包括：

[0035] 对碳先驱体进行热处理以获得初级颗粒；和

[0036] 将初级颗粒与沥青粘合剂混合并进行热处理以获得次级颗粒的步骤，并且不包括

在次级颗粒上形成碳涂层的步骤。

[0037] 根据本公开内容的第十一实施方式,提供如在第九实施方式或第十实施方式中限定的用于制造预锂化负极的方法,其中所述电解质包括锂盐和非水溶剂。

[0038] 有益效果

[0039] 根据本公开内容的实施方式,通过电化学充电工序将包括无碳涂层的高容量人造石墨的负极活性材料层初步地预锂化至负极充电至100%时所嵌入的锂的含量的3%至5%。结果,可以提供具有改善的循环特性、显示出高容量和高能量特性并且具有改善的高温存储稳定性的预锂化负电极以及包括该预锂化负电极的二次电池。

具体实施方式

[0040] 在下文中,将详细描述本公开内容的优选实施方式。在描述之前,应当理解的是,说明书和随附的权利要求书中使用的术语不应被解读为受限于通用含义和词典含义,而是在允许发明人为了最佳解释而合适地定义术语的原则的基础上基于对应本公开内容技术方面的含义和概念进行解读。

[0041] 在本公开内容的一个方面,提供一种预锂化负极,包括:

[0042] 负极集电器;以及形成在负极集电器的至少一个表面上的负极活性材料层,

[0043] 其中所述负极活性材料层包括无碳涂层的高容量人造石墨,

[0044] 所述负极活性材料层是经预锂化的,

[0045] 并且基于当预锂化负极充电至100%时嵌入的锂的含量,嵌入到经预锂化的负极活性材料层中的锂的含量为3%至5%。

[0046] 负极集电器没有特别限制,只要其具有导电性,同时不在相应的电池中引起任何化学变化即可。负极集电器的具体示例包括铜、不锈钢、铝、镍、钛、煅烧碳、经碳、镍、钛、银等表面处理过的铜或不锈钢、铝镉合金、或类似者。此外,与正极集电器类似,可以在负极集电器的表面上形成细微的表面不规则度,以增强与负极活性材料的结合力。负极集电器可以以包括膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体、无纺布或类似形状在内的各种形状使用。

[0047] 负极集电器通常具有 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的厚度。

[0048] 负极活性材料层可包括负极活性材料、导电材料、粘合剂或类似者。根据需要,负极活性材料层可进一步包括填料。

[0049] 根据本公开内容的实施方式,负极活性材料包括无碳涂层的高容量人造石墨,即100%的人造石墨。

[0050] 在此,高容量人造石墨的容量可为 360mAh/g 或以上,或者 361mAh/g 至 365mAh/g 。

[0051] 相对而言,低容量人造石墨是指容量小于 355mAh/g 的人造石墨。

[0052] 当传统人造石墨具有形成于其上的碳涂层时,形成碳涂层的软碳的缺点在于其消耗容量。因此,由于根据本公开内容的高容量人造石墨没有碳涂层,因此它可以用作负极活性材料以提供具有增加的容量和能量密度的二次电池。

[0053] 根据本公开内容的实施方式,高容量人造石墨的平均粒径(D_{50})可以为 $18\mu\text{m}$ 或以上、 $12\mu\text{m}$ 至 $22\mu\text{m}$ 、或 $15\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。当高容量人造石墨的平均粒径在上述范围内时,借助于这种足够大的粒径,可以实现 360mAh/g 或以上的容量。

[0054] 在此, D_{50} 是作为粒径的函数的颗粒数累积分布中50%点处的粒径。 D_{50} 可以通过使

用激光衍射法 (laser diffraction method) 来确定。具体地, 将待分析的粉末分散在分散介质中并引入市售的激光衍射粒度分析仪 (例如 Microtrac S3500), 以在颗粒通过激光束时测量取决于粒度的衍射图案差异, 然后可以计算粒度分布。然后, 可以通过计算依赖于分析仪系统中的粒径的颗粒数累积分布中 50% 点处的粒径来确定 D_{50} 。

[0055] 根据本公开内容的实施方式, 除了上述大容量人造石墨之外, 负极可包括碳质材料、硅基材料 (例如 SiO_x ($0 < x < 2$) 的氧化硅)、Si、或类似者作为负极活性材料。

[0056] 碳质材料可以是选自自由结晶天然石墨、无定形硬碳、低结晶软碳、炭黑、乙炔黑、科琴黑、Super P、石墨烯 (graphene) 和纤维状碳构成的组中的至少一种。

[0057] 根据本公开内容的实施方式, 除了上述大容量人造石墨之外, 负极活性材料的具体示例包括金属复合氧化物, 诸如 $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)、 Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn、Fe、Pb、Ge; Me': Al、B、P、Si、周期表中第 1 族、第 2 族或第 3 族的元素、或卤素; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$)、或类似者; 锂金属; 锂合金; 硅基合金; 锡基合金; 金属氧化物, 诸如 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 GeO 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、 Bi_2O_5 、或类似者; 导电聚合物, 诸如聚乙炔; Li-Co-Ni 型材料; 钛氧化物; 锂钛氧化物; 或类似者。具体地, 负极活性材料可包括碳质材料和/或 Si。

[0058] 通常以基于包括负极活性材料的混合物的总重量的 1 重量% 至 50 重量% 的量来添加导电材料。这种导电材料没有特别限制, 只要其具有导电性, 同时不在相应的电池中引起任何化学变化即可。导电材料的具体示例包括: 石墨, 诸如天然石墨或人造石墨; 炭黑, 诸如炭黑、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; 金属粉末, 诸如氟化碳粉末、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, 诸如钛氧化物; 和诸如聚苯撑衍生物之类的导电材料; 或类似者。

[0059] 同时, 可以将具有弹性的石墨材料可选地与上述材料组合用作导电材料。

[0060] 粘合剂是有助于活性材料与导电材料的结合以及结合至集电器的成分, 并且通常以基于包括负极活性材料的混合物的总重量的 1 重量% 至 50 重量% 的量进行添加。粘合剂的具体示例包括聚偏二氟乙烯、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、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯三元共聚物 (EPDM)、磺化的 EPDM、丁苯橡胶、氟橡胶、各种共聚物、或类似者。

[0061] 分散介质可包括水、醇类 (诸如乙醇)、丙酮、或类似者。

[0062] 填料是抑制负极膨胀的成分, 并且是可选地使用的。这种填料没有特别限制, 只要其是纤维材料, 同时不在相应的电池中引起任何化学变化即可。填料的具体示例包括: 烯烃聚合物, 诸如聚乙烯或聚丙烯; 和纤维材料, 诸如玻璃纤维或碳纤维。

[0063] 根据本公开内容的实施方式, 基于 100 重量份的作为负极活性材料的高容量人造石墨, 负极活性材料层可包括 1.5 重量份至 3.0 重量份或 2 重量份至 2.5 重量份的量的粘合剂, 以及 0.2 重量份至 1.0 重量份或 0.5 重量份至 0.7 重量份的量的导电材料。

[0064] 根据本公开内容的实施方式, 可通过使用锂离子供应金属片经由直接电接触 (Direct electric contact) 进行预锂化。

[0065] 在此, 表述“经由直接电接触进行预锂化”是指包括以下步骤的工序: 将预锂化前的负极 (初始负极) 和锂离子供应金属片浸入电解质中, 并通过施加电流等进行充电, 使得从锂离子供应金属片分离出来的锂离子可以嵌入到初始负极的负极活性材料层中。

[0066] 锂离子供应金属片用作供给掺杂到负极活性材料层的锂离子的源,并且可包括选自锂、锂合金和它们的混合物的含锂离子材料。锂合金可包括Li-Al、Li-Cu、Li-Si、或类似者,但不限于此。

[0067] 金属片可单独包含选自锂、锂合金和它们的混合物的金属,或者可进一步包含附接至金属的一个表面以支撑金属的基板。基板可包括不锈钢(sus)、铝、镍、钛、煅烧碳、铜、或类似者。

[0068] 金属片可具有15 μm 至300 μm 或20 μm 至100 μm 的厚度。

[0069] 基于当预锂化负极充电至100%时嵌入的锂的含量,嵌入到经预锂化的负极活性材料层中的锂的含量为3%至5%。根据本公开内容的实施方式,锂的含量可以为3.5%至4.5%、3%至4.5%或4.5%至5%。

[0070] 表述“嵌入到经预锂化的负极活性材料层中的锂的含量”是指在使用根据本公开内容的预锂化负极形成的电池运行之前嵌入到负极活性材料层中的锂离子的含量,并且也可以称为负极活性材料层的锂化剂量(Lithiation dosage)(%)。

[0071] 当嵌入到经预锂化的负极活性材料层中的锂的含量小于3%时,由于可逆锂源的不足,导致存在循环特性的改善受限的问题。当锂的含量大于5%时,存在的问题是,由于锂源过多,导致负极显示出电位降低,因此锂金属可能沉积在负极表面,并且沉积的锂金属可能会作为电阻增加电极电阻和电池电阻,从而导致二次电池的容量和能量密度降低。

[0072] 嵌入到经预锂化的负极活性材料层中的锂的含量可以通过使用允许电流在低倍率(Low-rate)充电条件下流过工作电极(Working electrode)和对电极(Counter electrode)之间的连接的装置来确定。

[0073] 在本公开内容的另一方面,提供一种用于制造预锂化负极的方法,包括以下步骤:

[0074] 制备具有负极活性材料层的初始负极,所述负极活性材料层包括无碳涂层的高容量人造石墨;和

[0075] 将初始负极和作为对电极的锂离子供应金属片浸入电解质中,并向其施加电流以通过锂离子嵌入负极活性材料层进行预锂化,其中基于当预锂化负极充电至100%时嵌入的锂的含量,嵌入到经预锂化的负极活性材料层中的锂的含量为3%至5%。

[0076] 在下文中,将更详细地解释每个步骤。

[0077] 制备具有负极活性材料层的初始负极,所述负极活性材料层包括无碳涂层的高容量人造石墨。

[0078] 通过将负极活性材料、导电材料和粘合剂分散在分散介质中来制备负极浆料,通过将所述负极浆料施加到负极集电器、随后进行干燥来获得初始负极。根据需要,所述负极浆料可进一步包括填料。

[0079] 将无碳涂层的高容量人造石墨用作负极活性材料。

[0080] 根据本公开内容的实施方式,高容量人造石墨是通过以下工序获得的,所述工序包括对碳前驱体进行热处理以获得初级颗粒;和将初级颗粒与沥青粘合剂混合并进行热处理以获得次级颗粒的步骤,并且不包括在次级颗粒上形成碳涂层的步骤。

[0081] 任何材料都可以用作碳前驱体,只要其可以通过热处理石墨化即可。碳前驱体的具体示例可包括焦炭、针状焦炭、镶嵌型焦炭(mosaic coke)、或它们中的两种或更多种的混合物。用于获得初级颗粒的热处理温度可以是1,200 $^{\circ}\text{C}$ 至1,800 $^{\circ}\text{C}$ 、或1,500 $^{\circ}\text{C}$ 至1,700 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0082] 接着,将所得初级颗粒与沥青粘合剂混合,并进行热处理以获得次级颗粒,其中热处理温度可为2,200°C至2,800°C、或2,400°C至2,600°C。沥青粘合剂可包括煤焦油沥青(Coal Tar Pitch)、石油沥青(Petroleum Pitch)、或类似者。

[0083] 根据本公开内容的实施方式,基于100重量份的初级颗粒,沥青粘合剂可以以3重量份至5重量份的量与初级颗粒混合。

[0084] 此外,关于负极集电器、高容量人造石墨、导电材料、粘合剂和填料可参照以上描述。

[0085] 分散介质可包括水、醇类(诸如乙醇)、丙酮、或类似者。

[0086] 接着,将初始负极和作为对电极的锂离子供应金属片浸入电解质中,并向其施加电流,使得锂离子可以嵌入到负极活性材料层中。以这种方式,进行预锂化。

[0087] 在此,基于当预锂化负极充电至100%时嵌入的锂的含量,嵌入到经预锂化的负极活性材料层中的锂的含量为3%至5%。

[0088] 锂离子供应金属片用作供给掺杂到负极的锂离子的源,并且可包括选自锂、锂合金和它们的混合物的含锂离子材料。锂合金可包括Li-Al、Li-Cu、Li-Si、或类似者,但不限于此。金属片可单独包含选自锂、锂合金和它们的混合物的金属,或者可进一步包含附接至金属的一个表面以支撑金属的基板。基板可包括不锈钢(sus)、铝、镍、钛、煅烧碳、铜、或类似者。金属片可具有15 μm 至300 μm 、或20 μm 至-100 μm 的厚度。

[0089] 用于预锂化的电解质可包括锂盐和非水溶剂。

[0090] 锂盐可包括LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、(CF₃SO₂)₂NLi、氯硼酸锂、低级脂肪族羧酸锂、4-苯基硼酸锂、或它们中的两种或更多种。

[0091] 非水溶剂可以是本领域中常规使用的任何有机溶剂而没有特别限制。优选地,可以使用高沸点有机溶剂以最小化预锂化过程中由蒸发引起的用于预锂化的电解质的消耗。

[0092] 非水溶剂可包括碳酸酯溶剂、酯溶剂、或它们中的两种或更多种。非水溶剂的具体示例包括但不限于:碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、二甲亚砜、乙腈、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、四氢呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、碳酸甲乙酯(EMC)、 γ -丁内酯、丙酸乙酯、和丙酸甲酯,但不限于此,并且这些溶剂可以单独或结合使用。

[0093] 用于预锂化的电解质可进一步包括添加剂。

[0094] 添加剂可包括碳酸亚乙烯酯(vinylene carbonate)、乙烯基碳酸乙烯酯(vinylethylene carbonate)、氟代碳酸乙烯酯(fluoroethylene carbonate)、水杨酸(salicylic acid)、LiBF₄、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂(Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, LITFSI)、双(草酸)硼酸锂(Lithium bis(oxalate)borate, LiBOB)、二氟(草酸)硼酸锂(Lithium difluoro(oxalate)borate, LiODFB)、或它们中的两种或更多种。

[0095] 根据本公开内容的实施方式,可以将初始负极和锂离子供应金属片浸入电解质中进行预锂化5小时至10小时,使得初始负极可以被用于预锂化的电解质充分润湿。当浸渍时间满足以上限定的范围时,负极活性材料可以被用于预锂化的电解质充分润湿,从而促进后续工序--预锂化。此外,可以防止由浸渍时间过长引起的问题,包括电极耐久性降低和在

加工过程中活性材料容易从集电器上脱离的问题。当用于预锂化的电解质通过润湿均匀地渗入负极时,从锂离子供应金属片中分离出来的锂离子可以均匀地扩散到负极,由此可以在整个负极上以均匀的锂离子浓度进行预锂化。

[0096] 为了促进将初始负极浸入用于预锂化的电解质中/使用用于预锂化的电解质浸湿初始负极,可将用于进行润湿的反应器转换为小于760mmHg的真空状态。在此,用来润湿初始负极的用于预锂化的电解质可具有30°C至60°C的温度。

[0097] 然后,通过向浸入用于预锂化的电解质中的初始负极和作为对电极的锂离子供应金属片施加电流来进行电化学充电。以这种方式,初始负极可以被预锂化。

[0098] 根据本公开内容的实施方式,可以通过使用充电器进行电化学充电,在将初始负极和作为对电极的锂离子供应金属片浸入用于预锂化的电解质中之后,甚至初始负极的负极活性材料层的内部被用于预锂化的电解质充分润湿。

[0099] 在此,充电期间的电流大小可以是0.1mA/cm²至10mA/cm²、0.5mA/cm²至3mA/cm²、或0.5mA/cm²至2mA/cm²。当充电期间的电流大小满足上述限定的范围时,锂离子可与负极稳定且均匀地反应。

[0100] 电化学充电以如下方式进行,即,基于当预锂化负极充电至100%时嵌入的锂的含量,嵌入到经预锂化的负极活性材料层中的锂的含量可以为3%至5%。根据本公开内容的实施方式,嵌入到经预锂化的负极活性材料层中的锂的含量可以为3.5%至4.5%。

[0101] 当嵌入到经预锂化的负极活性材料层中的锂的含量满足3%至5%的范围时,可以提高电池的容量、初始效率和循环特性,从而增加能量密度,并减少循环重复造成的膨胀(Cycle swelling)。

[0102] 当嵌入到经预锂化的负极活性材料层中的锂的含量小于3%时,由于锂的量过少,无法获得充分的改善循环特性的效果。当嵌入到经预锂化的负极活性材料层中的锂的含量大于5%时,可能发生锂的电沉积而导致稳定性下降,并且由于锂的量过多,电池的电阻可能会增加。

[0103] 嵌入到经预锂化的负极活性材料层中的锂的含量可以通过使用允许电流在低倍率(Low-rate)充电条件下流过工作电极(Working electrode)和对电极(Counter electrode)之间的连接的装置来确定。

[0104] 然后,可以将预锂化的初始负极从用于预锂化的电解质中取出,用有机溶剂洗涤,然后干燥。用于洗涤的有机溶剂可包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、或类似者。以这种方式,可以充分溶解锂盐并洗涤负极,同时不会对负极造成损坏。

[0105] 可以通过本领域技术人员公知的方法进行干燥。例如,可以在干燥室中于20°C至40°C将负极干燥10分钟至5小时。

[0106] 在本公开内容的另一方面,提供一种包括上述预锂化负极的锂二次电池。换言之,可以通过使用包括正极活性材料的正极、隔板和所述预锂化负极形成电极组件,并且可以将电极组件和电解质引入电池壳体中以提供锂二次电池。

[0107] 根据本公开内容的实施方式,提供一种包括所述预锂化负极、正极、以及插置在预锂化负极和正极之间的隔板的二次电池。

[0108] 根据本公开内容的实施方式,包括预锂化负极的二次电池在第500次循环时的容量保持率(%)可比包括未预锂化人造石墨负极的二次电池在第500次循环时的容量保持率

(%)高10%、或高10%至14%。

[0109] 在根据本公开内容的实施方式的二次电池中,随着充电/放电循环的进行,在负极上预锂化的可逆锂防止劣化并改善循环特性。结果,与未预锂化二次电池相比,该二次电池可具有更高的容量保持率(%)。

[0110] 此外,在用于测定高温存储性能的测试中的第四周,包括预锂化负极的二次电池的高温存储性能保持率(%)可比包括未预锂化人造石墨负极的二次电池的高温存储性能保持率(%)高5%、或高5%至8%。

[0111] 基于以0.33C和室温下充电/放电后完全充电时实现的容量,在第四周进行锂的自放电并使电池在恒定电流(CC)模式下以0.33C放电后,通过测定二次电池的剩余容量而将高温存储性能保持率计算为容量保持率(%)。根据本公开内容的实施方式的二次电池之所以具有较高的存储性能保持率(%) ,是因为通过负极的预锂化而额外供应的可逆锂源减少了锂源在自放电期间的损失,从而使得剩余容量保持率(%)增加。

[0112] 与包括未预锂化人造石墨的二次电池相比,包括根据本公开内容的实施方式的预锂化负极的二次电池可具有增加的能量密度,例如能量密度增加4%至7%。换言之,根据本公开内容的实施方式,包括所述负极的二次电池的能量密度可以通过应用反映预锂化负极中的锂的含量的负极的电池容量和标称电压(Nominal voltage)来计算。

[0113] 正极活性材料的具体示例可包括但不限于:诸如锂钴氧化物(LiCoO₂)和者锂镍氧化物(LiNiO₂)之类的层状化合物、或者用一种或多种过渡金属进行取代的那些化合物;诸如由化学式Li_{1+y}Mn_{2-y}O₄(其中y=0-0.33)、LiMnO₃、LiMn₂O₃、和LiMnO₂表示的锂锰氧化物;锂铜氧化物(Li₂CuO₂);诸如LiV₃O₈、LiV₃O₄、V₂O₅、或Cu₂V₂O₇之类的钒氧化物;由化学式LiNi_{1-y}M_yO₂(其中M是Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、B、或Ga,并且y=0.01-0.3)表示的锂镍氧化物;由化学式LiMn_{2-y}M_yO₂(其中M=Co、Ni、Fe、Cr、Zn、或Ta,并且y=0.01-0.1)或Li₂Mn₃MO₈(其中M=Fe、Co、Ni、Cu、或Zn)表示的三元锂锰复合氧化物;Li部分由碱土金属离子取代的LiMn₂O₄;二硫化物;和Fe₂(MoO₄)₃;三元锂过渡金属复合氧化物,诸如Li(Ni_aCo_bMn_c)O₂(0<a<1,0<b<1,0<c<1,a+b+c=1);或类似者。

[0114] 根据本公开内容的实施方式,正极活性材料可包括锂钴氧化物,诸如LiCoO₂或类似者。当使用锂钴氧化物作为正极活性材料时,其他金属如镍和锰不会在负极中发生溶解。

[0115] 正极活性材料可与粘合剂聚合物、导电材料以及其他添加剂一起分散在溶剂中以形成正极混合物浆料。然后,可以将该正极混合物浆料涂覆在正极集电器的至少一个表面上,接着进行干燥和压制,以形成正极。

[0116] 正极集电器的非限制性示例包括由铝、镍、或者它们的组合制成的箔或类似者,而负极集电器的非限制性示例包括由铜、金、镍、铜合金、或者它们的组合制成的箔或类似者。

[0117] 用于正极的粘合剂聚合物、导电材料、以及其他添加剂可与用于负极的那些相同或者不同。关于粘合剂聚合物和导电材料可参照以上描述。

[0118] 隔板插置在正极和负极之间,并且具有高离子渗透性和机械强度的绝缘薄膜用作隔板。隔板通常具有0.01μm至10μm的孔径和5μm至300μm的厚度。隔板可单独包括多孔聚合物基板,诸如多孔聚合物膜基板或多孔聚合物无纺网基板,或者可进一步包括设置在多孔聚合物基板的至少一个表面上并且包含无机颗粒和粘合剂聚合物的多孔涂层。多孔聚合物膜基板可以是由诸如聚乙烯或聚丙烯的聚烯烃制成的多孔聚合物膜。除聚烯烃外,多孔聚

合物膜基板可以由聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethyleneterephthalate)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(polybutyleneterephthalate)、聚酯(polyester)、聚缩醛(polyacetal)、聚酰胺(polyamide)、聚碳酸酯(polycarbonate)、聚酰亚胺(polyimide)、聚醚醚酮(polyetheretherketone)、聚醚砜(polyethersulfone)、聚苯醚(polyphenyleneoxide)、聚苯硫醚(polyphenylenesulfide)、聚乙烯萘(polyethylenenaphthalene)、或类似者单独或组合制成。

[0119] 粘合剂聚合物的非限制性示例包括但不限于:聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)、聚偏二氟乙烯-共-三氯乙烯(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene)、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate)、聚丙烯酸丁酯(polybutylacrylate)、聚甲基丙烯酸丁酯(polybutylmethacrylate)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone)、聚乙酸乙烯酯(polyvinylacetate)、聚乙烯-共-乙酸乙烯酯(polyethylene-co-vinyl acetate)、聚环氧乙烷(polyethylene oxide)、聚芳酯(polyarylate)、乙酸纤维素(cellulose acetate)、乙酸丁酸纤维素(cellulose acetate butyrate)、乙酸丙酸纤维素(cellulose acetate propionate)、氰乙基支链淀粉(cyanoethylpullulan)、氰乙基聚乙烯醇(cyanoethylpolyvinylalcohol)、氰乙基纤维素(cyanoethylcellulose)、氰乙基蔗糖(cyanoethylsucrose)、支链淀粉(pullulan)、羧甲基纤维素(carboxy methyl cellulose)、或类似者。

[0120] 根据本公开内容的实施方式,粘合剂聚合物可分为也用作分散剂的分散剂粘合剂聚合物和非分散剂粘合剂聚合物。分散剂粘合剂聚合物是在聚合物的主链或侧链中具有至少一个有助于分散的官能团的聚合物,并且有助于分散的官能团包括OH基团、CN基团或类似者。分散剂粘合剂聚合物的具体示例包括乙酸纤维素(cellulose acetate)、乙酸丁酸纤维素(cellulose acetate butyrate)、乙酸丙酸纤维素(cellulose acetate propionate)、氰乙基支链淀粉(cyanoethylpullulan)、氰乙基聚乙烯醇(cyanoethylpolyvinylalcohol)、氰乙基纤维素(cyanoethylcellulose)、氰乙基蔗糖(cyanoethylsucrose)、支链淀粉(pullulan)、羧甲基纤维素(carboxy methyl cellulose)、或类似者。除了分散剂粘合剂聚合物的示例之外,非分散剂粘合剂聚合物的具体示例包括上面列出的粘合剂聚合物。

[0121] 例如,无机颗粒与粘合剂聚合物和交联聚合物的总重量的重量比可为50:50至99:1,特别是70:30至95:5。当无机颗粒与粘合剂聚合物和交联聚合物的总重量的重量比满足上述范围时,可以防止由粘合剂聚合物和交联聚合物的含量增加引起的所得涂层的孔径和孔隙率降低的问题。还可以解决由粘合剂聚合物和交联聚合物的含量减少引起的所得涂层的抗剥离性下降的问题。

[0122] 无机颗粒的非限制性示例包括介电常数为5或更大,特别是10或更大的无机颗粒、具有锂离子传输能力的无机颗粒、或它们的混合物。

[0123] 介电常数为5或更大的无机颗粒的非限制性示例可包括 BaTiO_3 、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)、 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT)、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT)、二氧化铪(hafnia, HfO_2)、 SrTiO_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiC 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、或它们的混合物。

[0124] 如本文所使用的,术语“具有锂离子传输能力的无机颗粒”是指含有锂元素且不存储锂但传输锂离子的无机颗粒。具有锂离子传输能力的无机颗粒的非限制性示例包括磷酸锂(Li_3PO_4);磷酸钛锂($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$);磷酸钛铝锂($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$);(LiAlTiP) $_x\text{O}_y$ 基玻璃($1 < x < 4$, $0 < y < 13$),诸如 $14\text{Li}_2\text{O}-9\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{TiO}_2-39\text{P}_2\text{O}_5$;钛酸镧锂($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$);硫代磷酸锗锂($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$),诸如 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$;氮化锂(Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$),诸如 Li_3N ; SiS_2 基玻璃($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$),诸如 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$;和 P_2S_5 基玻璃($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$),诸如 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$;或它们的混合物。

[0125] 尽管对多孔涂层的厚度没有特别限制,但是其厚度可以是 $1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 、或 $1.5\mu\text{m}$ 至 $6\mu\text{m}$ 。此外,多孔涂层的孔隙率没有特别限制,但可以优选为35%至65%。

[0126] 电解质包括常规的电解质成分,诸如有机溶剂和电解质盐。可使用的电解质盐是具有 A^+B^- 结构的盐,其中 A^+ 包括诸如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、或它们的组合之类的碱金属阳离子,并且 B^- 包括诸如 PF_6^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 CH_3CO_2^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_3^-$ 、或它们的组合之类的阴离子。特别是,优选锂盐。例如,可使用 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、或它们的混合物。

[0127] 用于电解质的有机溶剂可包括本领域技术人员通常已知的溶剂,诸如包含或不包含卤素取代基的环状碳酸酯溶剂、直链碳酸酯溶剂、酯溶剂、腈溶剂、磷酸酯溶剂、或它们的混合物。可使用的溶剂的具体示例包括碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、二甲亚砜、乙腈、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、四氢呋喃、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、碳酸甲乙酯(EMC)、伽马-丁内酯(GBL)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸戊酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯、或它们的混合物。

[0128] 根据最终产品的制造工序和最终产品所需的性能,可以在制造电池的工艺期间的适当步骤中进行电解质的注入。换言之,电解质的注入可以在电池组装之前或在电池组装的最后步骤中进行。

[0129] 根据本公开内容的实施方式的二次电池的外观或壳体没有特别限制。例如,二次电池可具有使用罐的圆柱形状、棱柱形状、袋状(pouch)形状或硬币(coin)状形状。根据本公开内容的实施方式的二次电池可以是袋状形状。

[0130] 此外,根据本公开内容的实施方式的二次电池可以是锂二次电池。锂二次电池可包括任何常规的锂二次电池,诸如锂金属二次电池、锂离子二次电池、锂聚合物二次电池、或锂离子聚合物二次电池。

[0131] 下文中将更全面地描述实施例,使得能够容易地理解本公开内容。然而,以下实施例可以以多种不同的形式体现,并且不应被解读为受限于本文所阐述的示例性实施方式。相反,提供这些示例性实施方式,以使得本公开内容将是彻底且完整的,并将本公开内容的范围全面地传递给本领域技术人员。

[0132] 在以下实施例和比较例中,“平均粒径, D_{50} ”是作为粒径的函数的颗粒数累积分布中50%点处的粒径,并且通过使用激光衍射法(laser diffraction method)来确定。具体地,将待分析的粉末分散在分散介质中并引入市售的激光衍射粒度分析仪(例如Microtrac S3500),以在颗粒通过激光束时测量取决于粒度的衍射图案差异,然后可以计算粒度分布。

然后,可以通过计算依赖于分析仪系统中的粒径的颗粒数累积分布中50%点处的粒径来确定平均粒径, D_{50} 。

[0133] 实施例1

[0134] <负极的制造>

[0135] 首先,将针状焦炭在 $1,500^{\circ}\text{C}$ 下热处理和石墨化12小时以获得初级颗粒。接着,将初级颗粒与沥青粘合剂混合并在 $2,900^{\circ}\text{C}$ 的温度下热处理12小时以增加活性材料的结晶度并形成次级颗粒,从而提供人造石墨。

[0136] 所得人造石墨未被碳涂覆,是容量为 360mAh/g 、平均粒径为 $18\mu\text{m}$ 的高容量人造石墨。

[0137] 然后,将该人造石墨、作为导电材料的Super C65、作为粘合剂的丁苯橡胶(SBR)和作为增稠剂的羧甲基纤维素(CMC)以96:1:2:1的重量比混合,向所得混合物中加入水,从而获得负极浆料。

[0138] 将负极浆料以 3.6mAh/cm^2 的负载量涂覆在铜箔(集电器)的一个表面上。然后,将涂覆有浆料的集电器压制并在约 130°C 下真空干燥8小时,从而获得包括形成在集电器上的负极活性材料层的初始负极。

[0139] 之后,通过将 1M LiPF_6 加入到包括以3:7的体积比混合的碳酸乙烯酯和碳酸甲乙酯的非水电解质溶剂中来制备非水电解质。

[0140] 将初始负极和作为对电极的锂离子供应金属片(通过在不锈钢(sus)基板上沉积锂金属而形成的锂金属/sus)引入用于预锂化的电解质中,并以 0.1C 向其施加电流8小时以对负极活性材料层进行锂嵌入。以此方式进行预锂化。在此,基于当预锂化负极充电至100%时嵌入的锂的含量,嵌入到经预锂化的负极活性材料层中的锂的含量为4.5%。以此方式,完成了预锂化的初始负极。

[0141] <正极的制造>

[0142] 首先,将作为正极活性材料的钴酸锂 LiCoO_2 、作为导电材料的炭黑(carbon black)、和作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVdF)以96:2:2的重量比加入作为溶剂的N-甲基吡咯烷酮(NMP)中以制备正极活性材料浆料。将该浆料涂覆在厚度为 $15\mu\text{m}$ 的铝集电器的一个表面上,然后在与负极相同的条件下干燥和压制以获得正极。在此,将正极活性材料层以基于干重的 20mg/cm^2 的量负载。

[0143] <袋型二次电池的制造>

[0144] 首先,将 1M LiPF_6 加入到包括以3:7的体积比混合的碳酸乙烯酯和碳酸甲乙酯的非水电解质溶剂中来制备非水电解质。

[0145] 接着,将聚烯烃隔板插置在如上所述获得的正极和负极之间,将所得结构引入袋型壳体,然后向其中注入电解质以获得二次电池。

[0146] <硬币型半电池二次电池的制造>

[0147] 使用如上所述获得的负极和作为对电极的锂金属。此外,将聚烯烃隔板插置在负极和锂金属之间以形成电极组件。

[0148] 然后,通过将 1M LiPF_6 加入到包括以3:7的体积比混合的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)的非水电解质溶剂中来制备电解质,将所述电解质注入电极组件中以获得硬币型半电池二次电池。

[0149] 比较例1

[0150] <负极的制造>

[0151] 首先,将针状焦炭在1,500°C下热处理和石墨化12小时以获得初级颗粒。接着,将初级颗粒与沥青粘合剂混合并在2,900°C的温度下热处理12小时以增加活性材料的结晶度并形成次级颗粒,从而提供人造石墨。

[0152] 所得人造石墨未被碳涂覆,是容量为360mAh/g、平均粒径为18 μ m的高容量人造石墨。

[0153] 然后,将该人造石墨、作为导电材料的Super C65、作为粘合剂的丁苯橡胶(SBR)和作为增稠剂的羧甲基纤维素(CMC)以96:1:2:1的重量比混合,向所得混合物中加入水,从而获得负极浆料。

[0154] 将负极浆料以3.6mAh/cm²的负载量涂覆在铜箔(集电器)的一个表面上。然后,将涂覆有浆料的集电器压制并在约130°C下真空干燥8小时,从而获得包括形成在集电器上的负极活性材料层的未预锂化的初始负极。换言之,使用以与实施例1中所描述的相同的方式获得的初始负极作为负极。

[0155] 以与实施例1相同的方式获得袋型二次电池和硬币型二次电池,不同之处在于:使用所述负极。

[0156] 比较例2

[0157] 以与实施例1相同的方式获得初始负极。

[0158] 将初始负极和作为对电极的锂离子供应金属片(通过在不锈钢(sus)基板上沉积锂金属而形成的锂金属/sus)引入用于预锂化的电解质中,并以0.1C向其施加电流4小时以对负极活性材料层进行锂嵌入。以此方式进行预锂化。在此,基于当预锂化负极充电至100%时嵌入的锂的含量,嵌入到经预锂化的负极活性材料层中的锂的含量为2%。以此方式,完成了预锂化的初始负极。

[0159] 以与实施例1相同的方式获得袋型二次电池和硬币型二次电池,不同之处在于:使用所述负极。

[0160] 比较例3

[0161] 以与实施例1相同的方式获得初始负极。

[0162] 将初始负极和作为对电极的锂离子供应金属片(通过在不锈钢(sus)基板上沉积锂金属而形成的锂金属/sus)引入用于预锂化的电解质中,并以0.1C向其施加电流15小时以对负极活性材料层进行锂嵌入。以此方式进行预锂化。在此,基于当预锂化负极充电至100%时嵌入的锂的含量,嵌入到经预锂化的负极活性材料层中的锂的含量为8%。以此方式,完成了预锂化的初始负极。

[0163] 以与实施例1相同的方式获得袋型二次电池和硬币型二次电池,不同之处在于:使用所述负极。

[0164] 比较例4

[0165] 以与实施例1相同的方式获得初始负极。

[0166] 将初始负极和作为对电极的锂离子供应金属片(通过在不锈钢(sus)基板上沉积锂金属而形成的锂金属/sus)引入用于预锂化的电解质中,并以0.1C向其施加电流30小时以对负极活性材料层进行锂嵌入。以此方式进行预锂化。在此,基于当预锂化负极充电至

100%时嵌入的锂的含量,嵌入到经预锂化的负极活性材料层中的锂的含量为15%。以此方式,完成了预锂化的初始负极。

[0167] 以与实施例1相同的方式获得袋型二次电池和硬币型二次电池,不同之处在于:使用所述负极。

[0168] 比较例5

[0169] 以与实施例1相同的方式获得初始负极。

[0170] 将初始负极和作为对电极的锂离子供应金属片(通过在不锈钢(sus)基板上沉积锂金属而形成的锂金属/sus)引入用于预锂化的电解质中,并以0.1C向其施加电流40小时以对负极活性材料层进行锂嵌入。以此方式进行预锂化。在此,基于当预锂化负极充电至100%时嵌入的锂的含量,嵌入到经预锂化的负极活性材料层中的锂的含量为20%。以此方式,完成了预锂化的初始负极。

[0171] 以与实施例1相同的方式获得袋型二次电池和硬币型二次电池,不同之处在于:使用所述负极。

[0172] <放电容量的测试>

[0173] 以0.5C的速率、4.4V的充电截止电压和以0.5C的速率、3.3V的放电截止电压对根据实施例1和比较例1至5的每个袋型二次电池进行充电/放电,以确定充电/放电过程中的充电容量和放电容量。结果如下表1所示。

[0174] <高温循环特性测试>

[0175] 根据实施例1和比较例1至5的每一个袋型二次电池在45°C的温度下以0.5C的速率、4.4V的充电截止电压和以0.5C的速率、3.3V的放电截止电压经受500次充电/放电循环。将最后一次循环的放电容量与第一次循环的放电容量的比例计算作为高温循环特性(%)。结果如下表1所示。

[0176] <室温循环特性测试>

[0177] 根据实施例1和比较例1至5的每一个袋型二次电池在25°C的温度下以0.5C的速率、4.4V的充电截止电压和以0.5C的速率、3.3V的放电截止电压经受500次充电/放电循环。将最后一次循环的放电容量与第一次循环的放电容量的比例计算作为室温循环特性(%)。结果如下表1所示。

[0178] <高温存储测试>

[0179] 将根据实施例1和比较例1至5的每一个硬币型半电池于25°C在0.1C和5mV的恒定电流(CC)/恒定电压(CV)模式下充电,截止电流为0.005C,然后在0.1C的CC模式下放电至1.5V。将上述充电/放电循环重复两次。然后,在第三次循环中,将每个电池以0.05C放电至5%的荷电状态(SOC)并将充电状态设置为95%的SOC。

[0180] 将SOC设置为95%的硬币型半电池在60°C的高温腔室中存储4周,并以0.1C放电,以确定剩余容量保持率(%)。结果如下表1所示。

[0181] <能量密度>

[0182] 根据实施例1和比较例1至5的每一个袋型二次电池在25°C的温度下以0.5C的速率、4.4V的充电截止电压和以0.5C的速率、3.3V的放电截止电压经受500次充电/放电循环。然后,确定最后一次循环的放电容量。以最后一次循环的放电容量作为电池容量,以Wh/L为单位计算能量密度,表示每升负极的电池容量。结果如下表1所示。

[0183] [表1]

[0184]	实施例1	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
放电容量 (mAh)	2340	2200	2150	2170	2120	2110
高温循环特性 (%)	80	70	65	68	63	66
室温循环特性 (%)	91	81	76	79	74	71
高温容量保持率 (%)	91	87	86	85	80	77
能量密度 (Wh/L)	706	700	698	697	678	669

[0185] 参照表1,根据实施例1的二次电池使用预先进行预锂化的负极,以使得基于当预锂化负极充电至100%时嵌入的锂的含量,通过电化学充电过程嵌入到包括无碳涂层的高容量人造石墨的负极活性材料层的锂的含量为4.5% (在3-5%范围内),从而表现出改善的循环特性、高容量和高能量密度以及改善的高温存储稳定性。相反,与根据实施例1的二次电池相比,包括根据比较例1的未预锂化的负极、和根据比较例2的经历预锂化至2% (小于3%至5%的范围) 和根据比较例3至5的经历预锂化至8%、15%和20% (大于3%至5%的范围) 的每个负极的每一个二次电池在高温和室温循环特性、高温存储特性和能量密度方面显示出劣化的结果。

[0186] 已经详细描述了本公开内容。然而,应当理解,详细描述和具体示例虽然指示了本公开内容的优选实施方式,但仅作为举例说明给出,因为根据该详细描述,在本公开内容的范围内的各种变化和修改对于本领域技术人员来说将是显而易见的。