



(21)申請案號：104130814 (22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 17 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/058 (2010.01)* *H01M10/52 (2006.01)*
H01M10/0567(2010.01) *H01M10/44 (2006.01)*
H01M2/10 (2006.01)

(30)優先權：2014/09/30 南韓 10-2014-0131746
 2015/09/02 南韓 10-2015-0124201

(71)申請人：L G 化學股份有限公司 (南韓) LG CHEM, LTD. (KR)
 南韓

(72)發明人：俞成勳 YU, SUNG HOON (KR)；姜有宣 KANG, YOO SUN (KR)；李敬美 LEE, KYUNG MI (KR)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW	200816541A	US	2010/0024204A1
US	2010/0297510A1	US	2011/0111306A1

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：33 項 圖式數：4 共 54 頁

(54)名稱

鋰二次電池之製法

MANUFACTURING METHOD OF LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)摘要

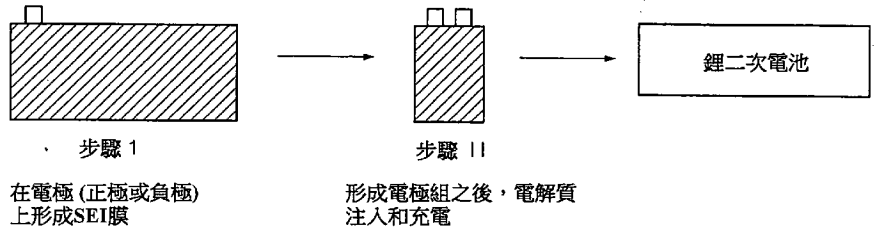
提出一種製備鋰二次電池之方法，其包括進行前處理，其中藉由將電極浸在用於形成 SEI(固態電解質中間相)膜之組成物(其包括鋰鹽、非水性有機溶劑、和能夠藉電化學氧化性或還原性分解反應而形成 SEI 膜之 SEI 成膜劑)中及對電極施加電壓，以於電極上形成 SEI 膜，及使用具有 SEI 膜形成於其上的電極製造電極組，將電極組置於電池殼中，及一或多次地進行電解質注入和充電的合併程序，根據此製法，藉由電極的前處理，事先在電極上形成 SEI 膜，將其上有 SEI 膜形成的電極置於電池殼中，並一或多次逐步注入電解質，可進一步改良鋰二次電池的輸出特性和壽命特性。

Provided is a method of preparing a lithium secondary battery including performing a pretreatment, in which an SEI (solid electrolyte interphase) film is formed on an electrode by impregnating the electrode in a composition for forming an SEI film, which includes a lithium salt, a non-aqueous organic solvent, and an SEI film-forming agent capable of forming the SEI film by an electrochemical oxidation or reduction decomposition reaction, and applying a voltage to the electrode, and preparing an electrode assembly using the electrode having the SEI film formed thereon, putting the electrode assembly in a battery case, and performing a combination process of electrolyte injection and charging one or more times.

According to the preparation method, output characteristics and lifetime characteristics of a lithium secondary battery may be further improved by forming an SEI film on an electrode in advance through the pretreatment of the electrode, putting the electrode having the SEI film formed thereon in a battery case, and stepwise injecting an electrolyte one or more times.

指定代表圖：

圖 1



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

鋰二次電池之製法

Manufacturing method of lithium secondary battery

相關申請案之交互參照

[0001] 此申請案聲明 2014 年 9 月 30 日向韓國智慧財產辦公室提出申請之韓國專利申請案第 2014-0131746 號及 2015 年 9 月 2 日提出申請的第 2015-0124201 號之優先權，茲將該案全文以引用方式納入本文中。

【技術領域】

[0002] 本發明係關於製備鋰二次電池之方法，其可同時改良鋰二次電池的輸出特性和壽命特性。

【先前技術】

[0003] 近來，在資訊和電信工業的發展中，電子裝置經微小化、輕質化、厚度降低、且可攜帶。結果，對於作為這樣的電子裝置的能源之高密度電池的需求提高。目前，積極開發最能滿足以上需求的電池之鋰二次電池。

[0004] 鋰二次電池係由正極、負極和電解質及隔件(其提供鋰離子介於正極和負極之間的移動路徑)所構成的電池，其中，當鋰離子儲存於正極和負極及自彼釋出時，

藉所發生的氧化和還原反應產生電能。

[0005] 鋰二次電池具有約 3.6 V 至約 3.7 V 的平均放電電壓，鋰二次電池的優點之一在於其所具有的放電電壓高於其他鹼性電池和鎳－鎘電池。欲達到此高操作電壓，須要在 0 V 至 4.2 V 的充電和放電電壓範圍具電化學安定性的電解質組成物。

[0006] 在鋰二次電池初次充電期間內，自正極活性材料(如鋰金屬氧化物)釋出的鋰離子移動至負極活性材料(如以石墨為底的材料)，嵌入於負極活性材料的層間。此情況中，由於鋰具高度反應性，所以鋰與電解質和構成負極活性材料的碳在負極活性材料(如以石墨為底的材料)表面上反應，以形成化合物(如 Li_2CO_3 、 Li_2O 、或 LiOH)。這些化合物會在負極活性材料(如以石墨為底的材料)表面上形成固態電解質中間相(SEI)膜。

[0007] 藉由作為離子通道，此 SEI 膜可以僅使鋰離子通過。由於離子通道效應，SEI 膜可防止負極結構因為具有高分子量的有機溶劑分子(其與電解質中的鋰離子一起移動)嵌入於負極活性材料層間而被破壞。因此，已報導可藉由避免電解質和負極活性材料之間的接觸而防止電解質發生分解反應，且藉由可逆性維持電解質中的鋰離子量而維持安定的充電和放電。

[0008] 但是，由於電解質中含括的添加劑或有機溶劑，鋰二次電池的 SEI 膜不安定，且雖然可安定地形成 SEI 膜，但會因為殘留添加劑的分解作用而產生氣體。

[0009] 即使在使用以醯亞胺為底的鹽之情況(藉由使得有機溶劑於低溫的黏度之提高最小化而可改良高溫儲存性和低溫輸出特性及改良鋰離子的移動性)，因為腐蝕的可能性，而使得鋰二次電池之使用明顯受限。

[0010] 因此，對於開發改良鋰二次電池的輸出特性和壽命特性且同時形成強壯和均勻的 SEI 膜並選擇性地選擇和使用電解質之方法有迫切需求。

【發明內容】

[所欲解決的技術問題]

[0011] 本發明提出一種製造鋰二次電池之方法，藉由前處理而製造有 SEI 膜形成於其上的電極，將包括此電極的電極組置於電池殼中，並注入電解質，可同時改良鋰二次電池的輸出特性和壽命特性。

[解決問題之技術手段]

[0012] 根據本發明的一個特點，提出一種製造鋰二次電池之方法，該方法包含：進行前處理，其中藉由將電極浸在用於形成 SEI (固態電解質中間相)膜之組成物(其包含鋰鹽、非水性有機溶劑、和藉電化學氧化性或還原性分解反應而形成 SEI 膜的 SEI 成膜劑)中及對電極施加電壓，以於電極上形成 SEI 膜；和使用具有 SEI 膜形成於其上的電極製備電極組，將電極組置於電池殼中，及一或多次地進行電解質注入和充電的合併程序。

[0013] 根據本發明的另一特點，提出藉以上方法製得的鋰二次電池。

[0014] 根據本發明的另一特點，提出一種電池模組，其包含鋰二次電池作為單元電池，及包括該電池模組之電池包。

[0015] 本發明之其他具體實施例的特點含括於以下的詳述中。

[發明之功效]

[0016] 根據本發明之具體實施例之製造鋰二次電池之方法，藉由事先對電極進行前處理，在電極上形成 SEI 膜，將有 SEI 膜形成於其上的電極置於電池殼中，和一或多次地逐步注入電解質，可進一步改良鋰二次電池的輸出特性和壽命特性。

[0017] 此外，在前處理步驟中，藉由僅使用用於形成 SEI 膜所須的小量添加劑，可減少所用之昂貴的添加劑的量，有助於釋出電池殼產生的氣體，藉由逐步注入電解質，可選擇性地使用各種電解質。因此，藉由克服因為使用鋰離子和添加劑之限制，可進一步改良鋰二次電池的性能。

【圖式簡單說明】

[0018] 說明書中的附圖舉例說明本發明之較佳例子，並藉以下提出之本發明的細節進一步瞭解本發明的技

術觀點，因此，本發明不應僅以附圖中者闡釋。

[0019] 圖 1 係舉例說明根據本發明的具體實施例之製造鋰二次電池之方法的流程圖。

[0020] 圖 2 係舉例說明根據本發明的具體實施例之製造鋰二次電池之方法中之電解質注入和充電的步驟 II 之流程圖。

[0021] 圖 3 係用於舉例說明實例 1 和 2 及比較例 1 和 4 中製造的鋰二次電池之輸出特性的實驗結果的圖。

[0022] 圖 4 係用於說明實例 1 至 5 和比較例 1 至 4 中製造的鋰二次電池之壽命特性的實驗結果的圖。

【實施方式】

[0023] 下文中，將更詳細地描述本發明以更清楚地瞭解本發明。

[0024] 將瞭解不應將本說明書和申請專利範圍中所用的字或詞闡釋為一般字典中定義的意義。將進一步瞭解字或詞應基於本發明者可合宜地定義字或詞的意義以最佳地解釋本發明，闡釋為與相關技術領域和本發明之技術理念中相符的意義。

[0025] 根據本發明之具體實施例用於製造鋰二次電池之方法包括：進行前處理，其中藉由將電極浸在用於形成 SEI 膜之組成物(其包括鋰鹽、非水性有機溶劑、和藉電化學氧化性或還原性分解反應而形成 SEI 膜的 SEI 成膜劑)中及對電極施加電壓，以於電極上形成 SEI 膜(步驟

I)；和使用具有 SEI 膜形成於其上的電極製備電極組，將電極組置於電池殼中，及一或多次地進行電解質注入和充電的程序(步驟 II)。

[0026] 根據本發明之具體實施例之製造鋰二次電池之方法，藉由事先對電極進行前處理，在電極上形成 SEI 膜，將有 SEI 膜形成於其上的電極置於電池殼中，和一或多次地逐步注入電解質，進一步改良鋰二次電池的輸出特性和壽命特性。

[0027] 在前處理步驟中，亦藉由僅使用用於形成 SEI 膜所須的小量添加劑，可減少所用之昂貴的添加劑的量，有助於釋出電池殼產生的氣體，藉由逐步注入電解質，可選擇性地使用各種電解質。因此，藉由克服使用鋰鹽和添加劑的典型限制，可進一步改良鋰二次電池的性能。

[0028] 圖 1 係舉例說明根據本發明之具體實施例之製造鋰二次電池之方法的流程圖。但是，圖 1 僅為用於描述本發明的例子且本發明不限於此。

[0029] 下文中，將對照圖 1，詳細描述本發明的各步驟。在根據本發明之具體實施例之製造鋰二次電池的方法中，步驟 I，作為製造二次電池的前處理步驟，可包括使用用於形成 SEI 膜之組成物在電極上形成 SEI 膜。

[0030] 即，步驟 I 係在正極或負極上形成 SEI 膜的步驟，其藉由將電極(即，正極或負極)放置在用於形成 SEI 膜的組成物(其包括因為對於電解質之良好的潤濕性而易形成 SEI 膜及藉電化學氧化性或還原性分解反應形成

SEI 膜的 SEI 成膜劑)中，及施用電壓以進行電化學反應。

[0031] 通常，由於鋰二次電池中所用的電極具有強烈的親脂性，所以電極不易被具有親水性的電解質所潤濕。在電解質未充分潤濕電極的狀態下進行電池活化的情況中，由於 SEI 膜未適當地形成於電極上，所以電池的壽命特性會衰退。

[0032] 本發明中，由於使用用於形成 SEI 膜(其可改良被電解質潤濕的性質)之組成物進行電極的前處理，因為良好的潤濕性，所以 SEI 膜事先充分地形成於電極上。

[0033] 未特別限制用於形成 SEI 膜之組成物，只要其為包括可在電極上形成 SEI 膜的化合物之溶液即可，且其可特定地包括 SEI 成膜劑、鋰鹽、和非水性有機溶劑。

[0034] 用於形成 SEI 膜之組成物之製備中可用的鋰鹽係鋰離子來源，其中可以無特別限制地使用鋰鹽，只要其為能夠提供鋰離子的化合物即可。該鋰鹽的特定例子可為 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiBF_4 、 LiBF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiSO_3CF_3 、或 LiClO_4 ，且可使用其中的任一者或其中的二或更多者之混合物。

[0035] 鋰鹽在用於形成 SEI 膜之組成物中之濃度亦可為 0.5 mol/l 至 2 mol/l。鋰鹽濃度低於 0.5 mol/l 時，提供的鋰離子量不足，而在鋰鹽濃度大於 2 mol/l 的情況中，由於用於形成 SEI 膜之組成物的黏度會提高，所以 SEI 膜的 formed 性會降低。考慮 SEI 膜中之鋰離子的導電性和 SEI 膜的 formed 性時，例如，鋰鹽在用於形成 SEI 膜之組

成物中的濃度可為 0.5 mol/l 至 1.6 mol/l。

[0036] 基本上，SEI 膜亦可藉包括鋰鹽的電解質和非水性有機電解質之電化學氧化－還原反應形成。但是，藉非水性有機電解質之分解反應形成的 SEI 膜厚並具有高電阻。

[0037] 反之，本發明中，由於藉由使用用於形成 SEI 膜之添加劑，使得所形成的 SEI 膜的厚度降低但密度提高，所形成的 SEI 膜具有改良的性質，例如，SEI 膜的電阻降低。

[0038] 在根據本發明之具體實施例之製造鋰二次電池的方法中，用於形成 SEI 膜之組成物之製備中可用的 SEI 成膜劑(可藉電化學氧化性或還原性分解反應形成 SEI 膜的化合物)可特定地包括含有不飽和鍵之以環狀碳酸酯為底的化合物；含鹵原子之以環狀或鏈狀碳酸酯為底的化合物；含草酸錯合物作為陰離子的鋰鹽；以醯亞胺為底的鋰鹽；以氟磷酸鹽為底的鋰鹽；以氟硼酸鹽為底的鋰鹽；分子中含有至少兩個氮原子的 6-員芳族雜環化合物；以磺內酯(sultone)為底的化合物；或以丙烯酸酯為底的化合物，且可使用其中的任一者或其中的二或更多者之混合物。除非本發明中另外指定，否則 SEI 成膜劑係與用於形成 SEI 膜之組成物之製備中所用的鋰鹽和非水性有機溶劑不同的化合物，並述於下文中。

[0039] 在 SEI 成膜劑中，含有不飽和鍵之以環狀碳酸酯為底的化合物可以特定地為以碳酸伸乙烯酯為底的化

合物，如碳酸伸乙烯酯、碳酸甲基伸乙烯酯、碳酸乙基伸乙烯酯、碳酸丙基伸乙烯酯、碳酸二甲基伸乙烯酯、或碳酸乙炔基伸乙酯；或以碳酸乙炔基伸乙酯為底的化合物，如碳酸乙炔基伸乙酯，且可使用其中的任一者或其中的二或更多者之混合物。

[0040] 在 SEI 成膜劑中，含鹵原子之以環狀或鏈狀碳酸酯為底的化合物亦可以特定地為分子中含有至少一個鹵原子之以環狀碳酸酯為底的化合物，如碳酸氟伸乙酯或碳酸二氟伸乙酯；和分子中含有至少一個鹵原子之以鏈狀碳酸酯為底的化合物，如碳酸氟甲酯甲酯或碳酸雙(氟甲基)酯，且可使用其中的任一者或其中的二或更多者之混合物。

[0041] 此外，在 SEI 成膜劑中，作為含有草酸錯合物作為陰離子的鋰鹽，可以無限制地使用任何鋰鹽，只要含有草酸基的陰離子化合物和鋰鹽經由配位鍵形成錯合物即可。含有草酸錯合物作為陰離子的鋰鹽的特定例子可為二氟(草酸)硼酸鋰(LiODFB)、四氟(草酸)磷酸鋰(LiTfOP)、參(草酸)磷酸鋰(LTOP)、或雙(草酸)硼酸鋰，且可使用其中的任一者或其中的二或更多者之混合物。

[0042] 在 SEI 成膜劑中，除了含草酸錯合物作為陰離子的鋰鹽以外，以醯亞胺為底的鋰鹽(如雙(氟磺醯基)亞胺鋰(LiFSI)、雙(三氟甲磺醯基)亞胺鋰(LiTFSI)、或雙(全氟乙基磺醯基)亞胺鋰(LiBETI))；和以氟磷酸鹽為底的鋰鹽(如 LiBF_4 、二氟磷酸鋰($\text{LiF}_2\text{O}_2\text{P}$)、或單氟磷酸鋰

($\text{Li}_2\text{PO}_3\text{F}$)可作為用於形成 SEL 膜的鋰鹽，且以上化合物可以單獨使用或以其中的二或更多者之混合物使用。

[0043] 含草酸錯合物作為陰離子的鋰鹽、以醯亞胺為底的鋰鹽、或以氟磷酸鹽為底的鹽(其可作為 SEI 成膜劑)亦可作為用於形成 SEI 膜之組成物中的鋰鹽。此情況中，含草酸錯合物作為陰離子的鋰鹽、以醯亞胺為底的鋰鹽、或以氟磷酸鹽為底的鹽之含量可為在用於形成 SEI 膜之組成物中所含鋰鹽的總濃度同時滿足用於形成 SEI 膜之組成物中的鋰鹽濃度條件及 SEI 成膜劑的量的條件。

[0044] 此外，在 SEI 成膜劑中，分子中含有至少兩個氮原子的 6-員芳族雜環化合物可特定地為嘓啶和 1,3,5-三吡，且可使用其中的任一者或其中的二或更多者之混合物。

[0045] 此外，在 SEI 成膜劑中，以磺內酯為底的化合物可特定地為 1,3-丙烷磺內酯(PS)、1,4-丁烷磺內酯、或 1,3-伸丙基磺內酯，且可使用其中的任一者或其中的二或更多者之混合物。

[0046] 以用於形成 SEI 膜之組成物總重計，SEI 成膜劑含量可為 0.1 重量%至 10 重量%。當 SEI 成膜劑的量在以上範圍內時，在電反應之後，自用於形成 SEI 膜之添加劑衍生之均勻且薄的膜形成於電極上，且因充電而產生的氣體量被最小化。此外，當考慮根據使用 SEI 成膜劑改良所形成之 SEI 膜的物理性質的效果時，SEI 成膜劑含量可特定地為 0.25 重量%至 5 重量%，例如，0.5 重量%至 3 重

量%，此以用於形成 SEI 膜之組成物總重計。

[0047] 在用於形成 SEI 膜之組成物中，非水性有機溶劑作為介質，涉及電化學反應的離子會經由彼而移動，其中適當的任何非水性有機溶劑可藉電池充電和放電期間內的氧化反應等而使得分解最小化並可展現 SEI 成膜劑所欲特性。

[0048] 特定言之，非水性有機溶劑可為以環狀碳酸酯為底的溶劑，碳酸伸乙酯(EC)、碳酸伸丙酯(PC)、和碳酸伸丁酯(BC)；以直鏈碳酸酯為底的溶劑，如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸乙酯甲酯(EMC)、碳酸甲酯丙酯(MPC)、和碳酸乙酯丙酯(EPC)；以酯為底的溶劑，如乙酸甲酯、乙酸乙酯、 γ -丁內酯、和 ϵ -己內酯；以醚為底的溶劑，如二丁醚或四氫呋喃；或以酮為底的溶劑，如環己酮，且可使用其中的任一者或其中的二或更多者之混合物。以上溶劑中，考慮 SEI 膜之形成性，有機溶劑可為環狀碳酸酯和直鏈碳酸酯之混合物，且例如，可為直鏈碳酸酯以比環狀碳酸酯的量來得大混合之的混合物。特定言之，直鏈碳酸酯對環狀碳酸酯的混合體積比可以在 5:5 至 8:2 的範圍內。

[0049] 非水性有機溶劑的含量可以使得用於形成 SEI 膜之組成物具有有助於 SEI 形成的黏度。

[0050] 藉用於形成 SEI 膜之組成物進行前處理的電極可為正極或負極。

[0051] 特定言之，在電極係正極的情況中，可用的

正極包括正極活性材料堆疊在電流收集器(如形成於鋁上的薄膜或以鋁為底的合金)上的構造。此情況中，正極活性材料層可包括正極活性材料、導電劑、和黏合劑，且正極活性材料和導電劑可藉黏合劑堆疊在電流收集器上。

[0052] 正極活性材料係能夠可逆性嵌入和脫嵌鋰的化合物(鋰化的嵌入化合物)，其中正極活性材料可以特定地為包括鋰和過渡金屬(如鈷、錳、鎳、或鋁)的鋰過渡金屬氧化物。此外，鋰過渡金屬氧化物可選自由下列所組成的群組：以鋰-鎳-錳-鈷為底的氧化物、以鋰-錳為底的氧化物、以鋰-鎳-錳為底的氧化物、和以鋰-錳-鈷為底的氧化物，且，例如，可包括 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ (其中 $0 < a < 1$ ， $0 < b < 1$ ， $0 < c < 1$ ，和 $a + b + c = 1$)、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (其中 $0 \leq y < 1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ (其中 $0 < a < 2$ ， $0 < b < 2$ ， $0 < c < 2$ ，和 $a + b + c = 2$)、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ 、和 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (其中 $0 < z < 2$)。

[0053] 在電極係負極的情況中，可使用的負極類似於正極地亦可包括負極活性材料層堆疊在電流收集器上的結構。此情況中，在負極活性材料層中，負極活性材料層和導電劑可藉黏合劑堆疊在電流收集器上。

[0054] 負極活性材料係能夠可逆性嵌入和脫嵌鋰的化合物(鋰化的嵌入化合物)，其中負極活性材料的特定例子可為碳質材料，如人造石墨、天然石墨、石墨化的碳纖維、和非晶狀碳；可與鋰形成合金的金屬化合物，如矽

(Si)，鋁(Al)、錫(Sn)、鉛(Pb)、鋅(Zn)、鉍(Bi)、銦(In)、鎂(Mg)、鎵(Ga)、鎘(Cd)、Si 合金、Sn 合金、或 Al 合金；金屬氧化物，其可摻雜和未摻雜鋰，如 SiO_x ($0 < x < 2$)、 SnO_2 、氧化鈮、和鋰鈮氧化物；或包括金屬化合物和碳質材料的複合物，如 Si-C 複合物或 Sn-C 複合物，且可使用其中的任一者或其中的二或更多者之混合物。金屬鋰薄膜亦可作為負極活性材料。此外，低晶狀碳和高晶狀碳可作為碳材料。低晶狀碳的典型例子可為軟碳和硬碳，而高晶狀碳的典型例子可為不規則、平面、薄片、球狀、或纖維狀天然石墨或人造石墨、Kish 石墨、熱解碳、以中間相瀝青為底的碳纖維、中間碳的微珠、中間相瀝青、和經高溫燒結的碳，如石油或煤焦油瀝青衍生的焦炭。

[0055] 在正極和負極中，未特別限制電流收集器，只要其具有導電性且不會引發電池中的負面化學變化即可，且，例如，可以使用銅、不銹鋼、鋁、鎳、鈦、經燃燒的碳、銅或以碳、鎳、鈦、銀等中之一者進行過表面處理的不銹鋼、鋁-鎳合金等。電流收集器亦可具有細微粗糙表面以改良與負極活性材料的結合強度，且此電流收集器可具有各種形狀，如膜、片、箔、網、多孔體、發泡體、非梭織織物主體等。

[0056] 以正極或負極活性材料層總重計，正極或負極活性材料中使用的導電劑可以 1 重量%至 20 重量%的量使用。任何導電劑可作為正極和負極中可用的導電劑，此無特別限制，只要其具有適當導電性且不會引發電池中之

負面化學變化即可。例如，導電劑可包括導電材料如：石墨，如天然石墨和人造石墨；碳黑，如乙炔黑、科琴碳黑(ketjen black)、槽黑(channel black)、爐黑、燈黑、和熱導電性碳黑(thermal black)；導電性纖維，如碳纖維和金屬纖維；金屬粉末，如氟化碳粉末、鋁粉、和鎳粉；導電性鬚狀物，如氧化鋅和鈦酸鉀鬚狀物；導電性氧化物，如氧化鈦；或聚伸苯基衍生物。

[0057] 正極或負極活性材料層中使用的黏合劑係輔助正極或負極活性材料和導電劑之間的黏合、和與電流收集器之黏合的組份，其中以正極或負極活性材料總重計，黏合劑添加量是 1 重量%至 20 重量%。黏合劑的例子可為聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-co-HEP)、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、羧甲基纖維素(CMC)、澱粉、羥丙基纖維素、再生的纖維素、聚乙烯基吡咯啉酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸酯、乙烯-丙烯-二烯單體(EPDM)、磺化的 EPDM、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、氟橡膠、或各種共聚物，且可使用其中的任一者或其中的二或更多者之混合物。

[0058] 正極或負極可藉以用於形成電極之組成物(其中各電極活性材料、導電劑和黏合劑分散於溶劑中)塗覆電流收集器，及之後乾燥經塗覆的電流收集器而製得，或可藉由將用於形成電極之組成物鑄於分隔用載體及之後將自載體分隔的膜積層於電流收集器上而製得。此情況中，溶劑的特定例子可為二甲亞砒(DMSO)、醇、N-甲基吡咯

啉酮(NMP)、丙酮、或水，且此溶劑可於後續乾燥程序中移除。

[0059] 在根據本發明之具體實施例製造鋰二次電池之方法中，使用具有上述組成之用於形成 SEI 膜之組成物形成 SEI 膜可藉由將電極浸在用於形成 SEI 膜之組成物中及之後施以電壓的方式進行。此情況中，電壓施用程序可藉施以在會發生 SEI 成膜劑之電化學氧化還原分解反應的範圍內之電壓的方式進行，且可特定地藉由使用電極和其相對電極施用 0.005 V 至 4.5V 的電壓的方式進行。

[0060] 關於正極，電壓施用程序可藉施用 1 V 至 4.5 V，例如，2 V 至 4.2 V，的電壓達約 1 小時至 24 小時的方式進行。關於負極，電壓施用程序亦可藉施用 0.005 V 至 4.5 V，例如，0.01 V 至 4.0 V，的電壓達約 1 小時至 24 小時的方式進行。

[0061] 在使用正極作為電極的情況中，鋰金屬箔片可作為其相對電極，而在負極作為電極的情況中，銅可作為其相對電極，但本發明不限於此。

[0062] 前述的電極前處理程序中，已有 SEI 膜形成於其上的正極或負極可藉由將正極或負極置於浸液中並進行電反應的方式製得，而，作為另一例子，已有 SEI 膜形成於其上的正極或負極可藉由分別將正極和負極置於兩個不同的浸液中及進行電化學反應的方式製得。

[0063] 在藉上述前處理方法，在浸液中使 SEI 膜形成於電極活性材料表面上的情況中，相較於在電池殼中形

成 SEI 膜的典型情況，前者有助於產生的氣體之釋出。例如，關於堆疊型電極或凍膠捲型電極，由於電極彼此接觸，氣體會陷在電極中間，氣體不易被排出。反之，根據本發明，在電極主要置於浸液中且僅在電極截面上形成 SEI 膜的情況中，由於可確保產生氣體之方向的空間，所以所有的氣體可被排出而不會陷在中間。

[0064] 根據本發明之具體實施例，根據製造鋰二次電池之方法，亦由於生成的氣體和所用添加劑的量可減少，所以可省略通常使用的脫氣程序和再密封程序。因此，就程序之簡化和易操作，此方法較優。

[0065] 再者，在根據本發明之具體實施例之製造鋰二次電池的方法中，步驟 II 包括將包括有 SEI 膜形成於其上的電極(如，正極或負極，或正極和負極)的電極組置於電池殼中，並進行電解質注入和一或多次充電的合併程序。

[0066] 特定言之，第一電解質注入電池殼(其中包括正極和/或負極的電極組具有步驟 I 中得到的 SEI 膜形成於其上)中，及將隔件置於其間。

[0067] 典型的多孔聚合物膜作為典型的隔件，例如，自以聚烯烴為底的聚合物(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)製造的多孔聚合物膜可以單獨使用或可藉由積層其中的二或多層而作為隔件。亦可以使用典型的多孔非梭織物，例如，高熔點玻璃纖維或聚對酞酸乙二酯纖

維形成的非梭織物，但本發明不限於此。

[0068] 根據本發明之具體實施例，根據製造鋰二次電池之方法，電極組可為選自凍膠捲型、堆疊型、或堆疊—折疊型中之任一者。

[0069] 亦可選擇此技術中基本上使用的任何電池殼作為本發明中使用的電池殼。未限制根據電池用途之電池殼的形狀，且例如，可使用使用罐的圓筒型、稜鏡型、小袋型、或硬幣型。

[0070] 根據本發明之具體實施例，由於具有步驟 I 中得到之 SEI 膜形成於其上的正極和/或負極在水中不安定，所以希望在防止與空氣接觸的環境中製造電池組電池，但本發明不限於此。

[0071] 根據本發明之具體實施例，當將在注入電解質之後的充電程序稱為一個循環時，電解質注入和充電的合併程序可進行一次，或可進行二或更多次，特別地，複數次，如二至三次。例如，電解質注入和充電的合併程序可進行一至三次，或一或二次。

[0072] 在電解質注入和充電的合併程序進行一次的情況中，包括電解質注入和充電的步驟 II 亦可包括藉由將第一電解質注入電池殼以製造電池組電池的第一注入步驟；和電池組電池充電的第一充電步驟。

[0073] 在根據本發明之另一具體實施例，電解質注入和充電的合併程序進行兩次的情況中，步驟 II 可包括藉由將第一電解質注入電池殼中以製造電池組電池的第一

注入步驟；電池組電池充電的第一充電步驟；將第二電解質注入已充電的電池組電池中之第二注入步驟；和已注入第二電解質之電池組電池充電的第二充電步驟。

[0074] 根據本發明之具體實施例，與用於形成 SEI 膜之組成物相同的溶液可作為用於各步驟的電解質，如第一電解質和第二電解質和，或可使用不同溶液。

[0075] 例如，根據本發明之具體實施例，在電解質注入和充電的合併程序係在電池殼(其包括具有 SEI 膜形成於其上的電極)上進行的情況中，在步驟 II 中，用於形成 SEI 膜所須的添加劑未用於第一電解質中。此添加劑可以有效地形成 SEI 膜，但當添加劑殘留時，也會因為分解反應而生成氣體。由於 SEI 膜已形成於電極上，所以因產生氣體而造成的限制可以透過第一電解質中未使用添加劑而獲得解決。因此，由於前處理期間內僅使用少量的昂貴添加劑，所以所用添加劑的量可被減少。

[0076] 在步驟 II 中之電解質注入和充電的合併程序進行一次的情況中，亦未特別限制所用鋰鹽和非水性有機溶劑且可選擇性地使用上述鋰鹽和非水性有機溶劑。

[0077] 此外，根據本發明之具體實施例，在步驟 II 中之電解質注入和充電的合併程序進行一或更多次的情況中，用於腐蝕保護的鋰鹽(其可防止電極電流收集器(例如，Al)的腐蝕)可作為鋰鹽。第一電解質可包括選自由下列所組成之群組中之至少一種用於腐蝕保護的鋰鹽： LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiBF_4 、 LiBF_6 、 LiSbF_6 、

LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiSO_3CF_3 、和 LiClO_4 ，且可以，例如，包括選自由 LiPF_6 和 LiBF_4 所組成之群組中之一者，或其中的二或更多者之混合物。

[0078] 在包括用於腐蝕保護的鋰鹽(例如， LiPF_6)之電解質漏至鋁層的情況中，電解質中含括的 LiPF_6 也會與電流收集器(例如，鋁層)接觸。前述與鋁層接觸的 LiPF_6 也會與處於電壓施用狀態的鋁層接觸，且，在此情況中，Al 和氟(F)會引發電化學反應而形成 AlF_3 膜。 AlF_3 膜是習知具有強耐蝕性的層，其中，在電解質漏至處於滿足前述電壓施用條件狀態下的鋁層的情況中， AlF_3 膜形成於洩漏區域或界面。藉此形成 AlF_3 膜，其為耐蝕層，可防止鋁層因為暴於電解質而被腐蝕且可作為避免發生溶脹現象的保護層。

[0079] 亦未限制可含括於第一電解質中之非水性有機溶劑，只要其可以使得在電池的充電和放電期間內因為氧化反應之類而造成的分解反應最小化並可展現與添加劑相關的所欲特性即可。例如，非水性有機溶劑可包括碳酸酯、酯、醚、或酮。這些材料可以單獨使用或以其中的二或更多者混合之混合物形式使用。

[0080] 這些材料中，有機溶劑，例如，可為以碳酸酯為底的有機溶劑。例如，以碳酸酯為底的有機溶劑可包括環狀碳酸酯，如碳酸仲乙酯(EC)、碳酸仲丙酯(PC)、或碳酸仲丁酯(BC)；或直鏈碳酸酯，如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸乙酯甲酯

(EMC)、碳酸甲酯丙酯(MPC)、或碳酸乙酯丙酯(EPC)，且可使用其中的任一者或其中的二或更多者之混合物。

[0081] 有機溶劑亦可為以酯為底的溶劑。此以酯為底的溶劑，例如，可包括，甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸異戊酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、或丁酸乙酯，且可使用其中的任一者或其中的二或更多者之混合物。

[0082] 根據本發明之具體實施例，鋰鹽在第一電解質中之濃度可在 0.8 M 至 2.5 M 的範圍內，且以注入的電解質總體積計，第一電解質用量可以在 5 體積%至 70 體積%的範圍內，特別是 10 體積%至 30 體積%。

[0083] 根據本發明之具體實施例，第一電解質亦可進一步包括添加劑，如磺酸酯，以改良鋰二次電池的安定性。

[0084] 磺酸酯的例子可為 1,3-丙烷磺內酯、1,4-丁烷磺內酯、或 2,4-丁烷磺內酯，且可使用其中的任一者或其中的二或更多者之混合物。亦可使用具有兩個磺醯基的環狀二磺酸酯作為磺酸酯，且具有兩個磺醯基的環狀二磺酸酯可以單獨使用或以與上述磺酸酯之混合物使用。

[0085] 根據本發明之具體實施例，在第一電解質包括磺酸酯的情況中，藉第一充電程序，可使磺酸酯衍生的膜形成於電極上。此情況中，當鋰錳氧化物，例如，作為正極活性材料時，因為電池的充電和放電可被抑制，所以錳溶於電解質層中。

[0086] 以 100 重量%第一電解質計，磺酸酯添加劑的用量可在 0.01 重量%至 10 重量%，特別地，0.05 重量%至 6 重量%的範圍內。當磺酸酯用量在以上範圍內時，由於可在電極層上形成均勻且薄之磺酸酯衍生的層，所以特定言之，有步驟 I 中得到的 SEI 膜形成於其上的電極，在第一充電之後，鋰二次電池的壽命特性可獲進一步改良。特別地，根據本發明之具體實施例，步驟 I 中形成 SEI 層，且之後在步驟 II 的第一充電步驟之後，形成磺酸酯衍生的膜。此情況中，由於在第一充電期間內抑制氣體之產生，所以可得到具有高安定性之極佳的鋰二次電池。

[0087] 此外，可進一步使用用於改良壽命之以伸乙烯為底的添加劑；用於改良安定性(例如，抑制溶脹、過度充電、和過度放電)、抑制低電壓、和改良壽命之以腈為底的添加劑；由於高氧化反應電壓而適用於高電壓電解質及用於改良壽命或輸出之以磷酸酯為底的添加劑；及具有能夠移除 HF 之官能基(如 O-Si 鍵)的 HF 清除劑。

[0088] 以腈為底的添加劑，例如，可為選自由丁二腈、己二腈、戊二腈、乙腈、和 2-甲基戊二腈所組成之群組中之一者，或其中的二或更多者之混合物，且，例如，氟磷酸烷酯可作為以磷酸酯為底的添加劑。這些添加劑亦可作為第二電解質中的溶劑。

[0089] 根據本發明之另一具體實施例，在電解質注入和充電的合併程序僅進行一次(即，未進行第二注入步驟和第二充電步驟)的情況中，第一電解質亦可包括用於

腐蝕保護的鋰鹽、非水性有機溶劑、和必要時的添加劑。

[0090] 根據本發明之具體實施例，作為以醯亞胺為底的鋰鹽之優點，藉由注入包括以醯亞胺為底的鋰鹽之第一電解質，可改良鋰二次電池的輸出特性和壽命特性。

[0091] 以醯亞胺為底的鋰鹽的特定例子可為雙(氟磺醯基)亞胺鋰(LiFSI)、雙(三氟甲磺醯基)亞胺鋰(LiTFSI)、或雙(全氟乙基磺醯基)亞胺鋰(LiBETI)，且可使用其中的任一者或其中的二或更多者之混合物。例如，以醯亞胺為底的鋰鹽可包括 LiFSI。

[0092] 根據本發明之具體實施例之製法，在電解質注入和充電的合併程序進行二或更多次的情況中，藉由使用不同類型的第一電解質和第二電解質，鋰二次電池的性能可獲進一步改良。例如，包括用於腐蝕保護的鋰鹽之電解質可作為第一電解質，而用於改良電池性能的鋰鹽可作為第二電解質。

[0093] 根據本發明之具體實施例，抗蝕膜可以安定地形成於電流收集器表面上，例如，電流收集器之介於活性材料和活性材料之間的表面上，此藉由使用包括用於腐蝕保護的鋰鹽之電解質作為第一電解質，進行第一充電步驟(第一活化步驟)的方式達成。藉由在前述安定地形成耐蝕膜的狀態下，注入包括用於改良電池性能的鋰鹽作為第二電解質，及之後進行第二充電步驟(第二活化步驟)，可同時改良鋰二次電池的輸出特性和壽命特性。

[0094] 例如，圖 2 係舉例說明在根據本發明之具體

實施例之製造鋰二次電池的方法中之包括電解質注入和充電的合併程序之步驟 II 的流程圖。

[0095] 當對照圖 2 詳細檢視時，在根據本發明之具體實施例之製造鋰二次電池的方法中，步驟 II 可包括注入第一電解質的第一注入步驟(步驟 i)；第一充電步驟(ii)；注入第二電解質的第二注入步驟(步驟 iii)和第二充電步驟(步驟 iv)。

[0096] 首先，第一注入步驟(步驟 i)係將第一電解質注入包括電池組之電池殼中的步驟。

[0097] 第一電解質可包括上述類型和量之用於腐蝕保護的鋰鹽、非水性有機溶劑、和必要時的添加劑。

[0098] 根據本發明之具體實施例，藉由使用主要包括用於腐蝕保護的鋰鹽之第一電解質，抗蝕膜安定地形成於電流收集器上。

[0099] 之後，步驟 II 的第一充電步驟(步驟 ii)係步驟 i)中得到的電池組電池主要充電的步驟。

[0100] 根據本發明之具體實施例，在電池組電池充電之前，在步驟 i)的第一注入步驟之後，電池殼的電解質注入孔可藉典型方法(如焊接或熱熔)捲封，或可以未密封。此情況中，此捲封可以是指用於在步驟 iii)中注入第二電解質的電解質注入孔的暫時密封。

[0101] 但是，根據本發明之具體實施例，由於電反應引發之有機溶劑的分解反應產生氣體(如 CO_2)，所以首次充電可以在電解質注入孔未密封的狀態下進行，以免因

為排出氣體而對鋰二次電池的性能造成負面影響。

[0102] 首次充電步驟係經由電反應而活化的步驟，其中充電可在 1 V 至 4.5 V 的充電電壓範圍內在 0.01 C 至 5 C，特別地，0.5 C 至 3 C，更特別地，0.2 C 至 2 C，和，例如，0.1 C 至 1 C 的恆定電流條件下進行。充電電壓亦可為，例如，在 2 V 至 4.2 V 的範圍內。由於第一充電步驟是在以上條件下進行，所以 AlF_3 膜(抗蝕膜)可以安定地形成於電流收集器上。

[0103] 之後，步驟 II 的第二注入步驟(步驟 iii)係將第二電解質注入包括電極組(其中，抗蝕膜安定地於步驟 ii)中形成)的電池組電池中的第二注入步驟。

[0104] 第二電解質，類似於第一電解質，可包括鋰鹽、非水性有機溶劑、和必要時的添加劑。

[0105] 根據本發明之具體實施例，第二電解質含括的鋰鹽係能夠改良鋰二次電池之性能的鋰鹽，其中由於步驟 ii)中形成抗蝕膜，鋰鹽能夠使得第二電解質中含括的鋰鹽展現最大優點，所以可同時改良鋰二次電池的輸出特性和壽命特性。

[0106] 第二電解質含括的鋰鹽係以醯亞胺為底的鋰鹽，其中以醯亞胺為底的鋰鹽特定地包括雙(氟磺醯基)亞胺鋰(LiFSI)、雙(三氟甲磺醯基)亞胺鋰(LiTFSI)、和雙(全氟乙基磺醯基)亞胺鋰(LiBETI)，且可使用其中的任一者或其中的二或更多者之混合物。例如，以醯亞胺為底的鋰鹽可包括 LiFSI。

[0107] 因為 HF 之生成不及 LiPF_6 之生成且其離子導電性高，所以醯亞胺鹽可提高輸出特性和壽命特性。但是，在醯亞胺鹽用於電解質的情況中，金屬(例如，鋁電流收集器)的腐蝕抑制能力會降低。在未安定和足夠地形成能夠抑制電極之腐蝕的膜的情況中，可能因為使用以醯亞胺為底的鋰鹽而進一步加速鋁的腐蝕。據此，根據本發明之具體實施例，以醯亞胺為底的鋰鹽的優點在於，在抗蝕膜安定地形成於電極上之後，藉由注入包括以醯亞胺為底的鋰鹽的第二電解質，可改良鋰二次電池的輸出特性和壽命特性。

[0108] 必要時，根據本發明之具體實施例，與用於第一電解質中之相同的非水性有機溶劑和添加劑亦可作為第二電解質中含括之非水性有機溶劑和所添加的添加劑。

[0109] 根據本發明之具體實施例，在以醯亞胺為底的鋰鹽用於第一電解質或第二電解質中的情況中，可提高碳酸伸丙酯(PC)在有機溶劑中的用量。由於 PC 的分解反應低於碳酸伸乙酯(EC)的分解反應，所以在壽命特性或儲存特性和降低溶脹方面，PC 有利。但是，使用典型之以石墨為底的負極時，由於 PC 引發剝離現象而使得負極分解，所以 PC 的量限制於 10 重量%內。但是，在使用以醯亞胺為底的鋰鹽的情況中，藉由在負極上形成保護膜，PC 用量可為 30 重量%。

[0110] 根據本發明之具體實施例，鋰鹽在第二電解質中之濃度可在 0.8 M 至 2.5 M 範圍內，第二電解質用量

可在 30 體積%至 95 體積%範圍內，例如，70 體積%至 90 體積%，此以注入的電解質總體積計。

[0111] 根據本發明之具體實施例，由於在注入第二電解質時，第二電解質係在步驟 i) 注入的第一電解質存在於電池組電池中的狀態下注入，所以第一電解質和第二電解質混合。

[0112] 可改變此情況中的混合比，且第一電解質對第二電解質的混合比，例如，可在 10:90 至 30:70 的範圍內，但本發明不限於此。

[0113] 之後，步驟 II 中的第二充電步驟(步驟 iv)係電池組電池(第二電解質已注入其中，得自步驟 iii))第二次充電的步驟。

[0114] 根據本發明之具體實施例，在步驟 iii) 的第二注入步驟之後，在利用慣用方法(如焊接或熱熔)密封電池殼的電解質注入孔之後，進行充電程序。

[0115] 第二充電步驟係經由電反應活化的步驟，其中充電可在 2 V 至 4.5 V 的充電電壓範圍內在 0.01 C 至 5 C，特別地，0.5 C 至 3 C，更特別地，0.2 C 至 2 C，和，例如，0.1 C 至 1 C 的恆定電流條件下進行。例如，充電電壓可在 2 V 至 4.2 V 的範圍內。

[0116] 根據本發明之具體實施例，藉第二充電步驟完全充電的狀態是指第一充電完全狀態。

[0117] 根據本發明之具體實施例，在電解質注入和充電步驟進行三或更多次的情況中，亦可選擇和使用適當

鋰鹽和添加劑以進一步改良電池的輸出特性和壽命特性，且本發明不限於此。

[0118] 本發明提供藉製造鋰二次電池之方法製得的鋰二次電池。

[0119] 在根據本發明之具體實施例之鋰二次電池中，所欲膜可形成於電極和電流收集器上，此藉由藉前處理事先在電極上形成 SEI 膜及將第一電解質或彼此不同的第一電解質和第二電解質的逐步注入電池殼(其包括具有 SEI 膜形成於其上的電極)中及根據上述製法充電而達成，結果，可進一步改良鋰二次電池的壽命特性和輸出特性。

[0120] 特定言之，根據以上製法製得的鋰二次電池可包括電極，其中，SEI 成膜劑衍生的 SEI 膜和藉電化學氧化還原反應形成的至少一個膜層連續地形成於電極表面上。

[0121] SEI 膜和膜之組成可藉相關的氣體分析(BGA)、傅立葉轉變紅外光分析、二維核磁共振、X-射線光電子光譜術、飛行時間-二次離子質譜術(TQF-SIMS)、和掃描式電子顯微術確認。

[0122] 例如，在使用碳酸伸乙烯酯作為 SEI 成膜劑的情況中，可形成 SEI 膜，其包括聚合物物質，包括聚(碳酸伸乙烯酯)、以碳酸伸乙烯酯為底的寡聚物、碳酸伸乙烯酯的開環聚合物、和聚乙炔)；和碳酸伸乙烯酯的還原產物，包括伸乙烯基二碳酸鋰(CHOCO_2Li)、二伸乙烯基二碳酸鋰($\text{CH}=\text{CHOCO}_2\text{Li}$)、二伸乙烯基二烷氧化鋰

($\text{CH}=\text{CHOLi}$)、和羧酸鋰(RCOOLi ，R 是氫或烷基)。

[0123] 在製造電池的期間內，藉由控制於各步驟注入之電解質中之添加劑的類型，鋰二次電池亦可包括二或更多層不同類型的膜(其衍生自加至電解質的添加劑)和 SEI 膜。

[0124] 特定言之，在製造鋰二次電池的期間內，SEI 成膜劑包括含有不飽和鍵之以環狀碳酸酯為底的化合物且第一電解質包括以磺酸酯為底的添加劑的情況中，鋰二次電池所包括的電極中，連續形成自含有不飽和鍵之以環狀碳酸酯為底的化合物衍生的 SEI 膜和以磺酸酯為底的添加劑衍生的膜。同樣地，此情況中，當第一電解質包括用於腐蝕保護的添加劑時，會在電極的電流收集器上形成 AlF_3 膜作為抗蝕膜。

[0125] 此外，在製造鋰二次電池的期間內，SEI 成膜劑包括含有不飽和鍵之以環狀碳酸酯為底的化合物，第一電解質包括以磺酸酯為底的添加劑且第二電解質包括以醯亞胺為底的鋰鹽的情況中，鋰二次電池所包括的電極中，連續形成自含有不飽和鍵之以環狀碳酸酯為底的化合物衍生的 SEI 膜；以磺酸酯為底的添加劑衍生的膜；和以醯亞胺為底的鋰鹽衍生的膜。

[0126] 如前述者，根據本發明之具體實施例之鋰二次電池可進一步改良鋰二次電池的壽命特性和輸出特性，此藉由在充分形成之 SEI 膜上形成所欲的膜而達成。因此，鋰二次電池適用於可攜裝置(如行動電話、筆記型電

腦、和數位相機)和電動車(如混合電動載具(HEV))。

[0127] 根據本發明之另一具體實施例，提出包括鋰二次電池作為單元電池之電池模組及包括電池模組之電池包。

[0128] 電池模組或電池包可作為至少一種具有電力工具的中尺寸和大尺寸裝置的電源：電動車，包括電動載具(EV)、混合型電動載具(HEV)、和插入式混合型電動載具(PHEV)；或電力儲存系統。

[0129] 下文中，將根據特定例，詳細描述本發明。但是，本發明可以許多其他形式體現且不應受限於以下所列的具體實施例。此外，提出這些具體實施例使得此描述貫通和完整，且將完全傳達關於此技術者本發明之範圍。

[0130] 實例 1

[0131] 步驟 I：前處理步驟

[0132] <電極之製造>

[0133] 藉由將 96 重量%作為正極活性材料的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})\text{O}_2$ 、2 重量%作為導電劑的碳黑、和 2 重量%作為黏合劑的聚偏二氟乙烯(PVdF)加至作為溶劑的 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)中，製得用於形成正極之組成物。將作為正極收集器之 20 μm 厚的鋁(Al)薄膜經用於形成正極之組成物塗覆並乾燥，之後 Al 薄膜經滾壓以製得正極。

[0134] 亦藉由將 96 重量%作為負極活性材料的碳粉、3 重量%作為黏合劑的 PVdF、和 1 重量%作為導電劑

的碳黑加至作為溶劑的 NMP 中，製得用於形成負極之組成物。將作為負極收集器之 10 μm 厚的銅(Cu)薄膜經用於形成負極之組成物塗覆並乾燥，之後 Cu 薄膜經滾壓以製得負極。

[0135] <用於形成 SEI 膜之組成物之製造>

[0136] 藉由將濃度為 1.0 M 之作為鋰鹽的 LiPF_6 添加至非水性有機溶劑(其組成中，碳酸伸乙酯(EC)：碳酸乙酯甲酯 (EMC)：碳酸二甲酯(DMC)的體積比是 3:3:4)中，之後添加以用於形成 SEI 膜之組成物總重計為 1 重量%的碳酸伸乙烯酯(VC)，製得用於形成 SEI 膜之組成物。

[0137] <前處理步驟：形成 SEI 膜的步驟>

[0138] 將藉此製得之用於形成 SEI 膜之組成物和負極置於 15 mL 浸液中，並於之後使用鋰金屬箔作為相對電極地進行電化學反應。用於電化學反應，在 2.5 V 至 0.005 V 的電壓範圍內，將 0.05 C 的恆定電流施加於負極和相對電極，且，當電壓是 0.005 V 時，在恆定電壓條件下施用電流直到電流值成為 1/20 C，藉此，SEI 膜形成於負極上。

[0139] 步驟 II：電解質注入和充電步驟(兩次注入)

[0140] 步驟 i) 第一電解質注入步驟

[0141] <第一電解質之製造>

[0142] 將 0.25 ml 作為鋰鹽的 1M LiPF_6 和以非水性電解質液總重計為 1 重量%作為添加劑的 1,3-丙烷磺內酯(PS)加至具有碳酸伸丙酯(PC)：碳酸伸乙酯(EC)：碳酸乙

酯甲酯(EMC)之體積比為 3:3:4 之組成的非水性有機溶劑中，製得第一電解質。

[0143] <第一電解質注入步驟>

[0144] 藉由將聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)三層所形成的隔件置於步驟 I 中製得的正極和具有 SEI 膜形成於其上的負極之間，製得電極組，此電極組置於電池殼中，並注入第一電解質。

[0145] 步驟 ii) 第一充電步驟

[0146] 作為第一充電程序，第一充電係在步驟 i)中得到的電池殼的電解質注入孔未密封的狀態下，於 0.1 C 的恆定電流進行至 4.2 V。

[0147] 步驟 iii) 第二電解質注入步驟

[0148] <第二電解質之製造>

[0149] 將基於非水性電解質液總重，0.25 ml 作為鋰鹽的 1M LiFSI 加至具有碳酸伸丙酯(PC)：碳酸伸乙酯(EC)：碳酸乙酯甲酯(EMC)之體積比為 3:3:4 之組成的非水性有機溶劑中，製得第二電解質，之後將此第二電解質注入已在步驟 ii)中進行過第一充電的電極組中。

[0150] 步驟 iv) 第二充電步驟

[0151] 步驟 iii)中得到之電池殼的電解質注入孔經密封，且，作為第二充電程序，之後於 0.2 C 的恆定電流進行第二充電至 4.2V。

[0152] 實例 2

[0153] 以與實例 1 相同的方式製得鋰二次電池，但

實例 1 中之步驟 II 的電解質注入和充電步驟僅如下地進行一次：

[0154] 步驟 II：電解質注入和充電步驟(單次注入)

[0155] 步驟 i) 第一電解質注入步驟

[0156] <第一電解質之製造>

[0157] 將 0.5 ml 作為鋰鹽的 1M LiPF_6 、和以非水性電解質液總重計為 1 重量%作為添加劑的 1,3-丙烷磺內酯(PS)加至具有碳酸伸丙酯(PC)：碳酸伸乙酯(EC)：碳酸乙酯甲酯(EMC)之體積比為 3:3:4 之組成的非水性有機溶劑中，製得第一電解質。

[0158] <第一電解質注入步驟>

[0159] 藉由將聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)三層所形成的隔件置於步驟 I 中製得的正極和具有 SEI 膜形成於其上的負極之間，製得電極組，此電極組置於電池殼中，並於之後注入第一電解質。

[0160] 步驟 ii) 第一充電步驟

[0161] 作為第一充電程序，第一充電係在步驟 i) 中得到的電池殼的電解質注入孔未密封的狀態下，於 0.1 C 的恆定電流進行至 4.2 V。

[0162] 實例 3 至 8

[0163] 以與實例 1 相同的方式製得鋰二次電池，但用於形成 SEI 膜之組成物和第一和/或第二電解質之組成係使用根據以下表 1 中所列的配方製得。

[0164] 比較例 1

[0165] i) 電解質注入步驟

[0166] <電解質之製造>

[0167] 將以非水性電解質液總重計總共為 0.5 ml 之 0.5M LiPF₆ 和 0.5 M LiFSI (作為鋰鹽)加至具有碳酸伸丙酯(PC)：碳酸伸乙酯(EC)：碳酸乙酯甲酯(EMC)之體積比為 3:3:4 之組成的非水性有機溶劑中，製得電解質。

[0168] <鋰二次電池之製造>

[0169] 藉由將 96 重量%作為正極活性材料的 Li(Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33})O₂、2 重量%作為導電劑的碳黑、和 2 重量%作為黏合劑的聚偏二氟乙烯(PVdF)加至作為溶劑的 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)中，製得用於形成正極之組成物。將作為正極收集器之 20 μm 厚的鋁(Al)薄膜經用於形成正極之組成物塗覆並乾燥，之後 Al 薄膜經滾壓以製得正極。

[0170] 亦藉由將 96 重量%作為負極活性材料的碳粉、3 重量%作為黏合劑的 PVdF、和 1 重量%作為導電劑的碳黑加至作為溶劑的 NMP 中，製得用於形成負極之組成物。將作為負極收集器之 10 μm 厚的銅(Cu)薄膜經用於形成負極之組成物塗覆並乾燥，之後 Cu 薄膜經滾壓以製得負極。

[0171] 藉由將聚丙稀/聚乙稀/聚丙稀(PP/PE/PP)三層所形成的隔件置於正極和負極之間，製得電極組，此電極組置於電池殼中，並於之後注入電解質。

[0172] ii) 充電步驟

[0173] 步驟 i)中得到的電池殼的電解質注入孔經密封，且，作為第一充電程序，於 0.1 C 的恆定電流充電至 4.2 V。

[0174] 比較例 2

[0175] 步驟 i) 第一電解質注入步驟

[0176] <第一電解質之製造>

[0177] 將 0.25 ml 作為鋰鹽的 1M LiPF₆ 和以非水性電解質液總重計為 1 重量%作為添加劑的 1,3-丙烷磺內酯 (PS)加至具有碳酸伸丙酯(PC)：碳酸伸乙酯(EC)：碳酸乙酯甲酯(EMC)之體積比為 3:3:4 之組成的非水性有機溶劑中，製得第一電解質。

[0178] <第一電解質注入步驟>

[0179] 藉由將聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯(PP/PE/PP)三層所形成的隔件置於比較例 1 中製得的正極和負極之間，製得電極組，此電極組置於電池殼中，並於之後注入第一電解質。

[0180] 步驟 ii) 第一充電步驟

[0181] 作為第一充電程序，第一充電係在步驟 i)中得到的電池殼的電解質注入孔未密封的狀態下，於 0.1 C 的恆定電流進行至 4.2 V。

[0182] 步驟 iii) 第二電解質注入步驟

[0183] <第二電解質之製造>

[0184] 將基於非水性電解質液總重，0.25 ml 作為鋰鹽的 1M LiFSI 加至具有碳酸伸丙酯(PC)：碳酸伸乙酯

(EC)：碳酸乙酯甲酯(EMC)之體積比為 3:3:4 之組成的非水性有機溶劑中，製得第二電解質，之後將此第二電解質注入已在步驟 ii)中進行過第一充電的電極組中。

[0185] 步驟 iv) 第二充電步驟

[0186] 步驟 iii)中得到之電池殼的電解質注入孔經密封，且，作為第二充電程序，之後於 0.2 C 的恆定電流進行第二充電至 4.2V。

[0187] 比較例 3

[0188] 以與比較例 2 相同的方式製得鋰二次電池，但在製造比較例 2 的鋰二次電池的方法中，在製造第一電解質的期間內，使用 LiFSI 代替 LiPF_6 作為鋰鹽，在製造第二電解質的期間內，使用 LiPF_6 代替 LiFSI 作為鋰鹽，且進一步使用 1,3-丙烷磺內酯(PS)作為添加劑。

[0189] 比較例 4

[0190] 以與比較例 1 相同的方式製得鋰二次電池，但在製造比較例 1 的鋰二次電池的方法中，所用的電解質係藉由將 0.5 ml 作為鋰鹽的 1M LiPF_6 、和作為添加劑之以非水性電解質液總重計為 1 重量%1,3-丙烷磺內酯(PS)和 1 重量%碳酸伸乙烯酯(VC)加至具有碳酸伸丙酯(PC)：碳酸伸乙酯(EC)：碳酸乙酯甲酯(EMC)之體積比為 3:3:4 之組成的非水性有機溶劑中而製得。

[0191] 比較例 5

[0192] 以與比較例 3 相同的方式製得鋰二次電池，但在製造比較例 3 的鋰二次電池的方法中，所用的電解質

係藉由將 0.5 ml 作為鋰鹽的 1M LiPF_6 、和作為添加劑之以非水性電解質液總重計為 1 重量%碳酸伸乙烯酯(VC)加至具有碳酸伸丙酯(PC)：碳酸伸乙酯(EC)：碳酸乙酯甲酯(EMC)之體積比為 3:3:4 之組成的非水性有機溶劑中而製得。

[0193] 實例 1 至 8 和比較例 1 至 5 中所用之用於形成 SEI 膜之組成物及第一和第二電解質之組成列於以下表 1。

[0194]

[表 1]

	用於形成負極 SEI 膜之組成物	第一電解質	第二電解質
實例 1	○ (組成物 A)	○ (PC/EC/EMC=3/3/4 , LiPF_6 1M , PS 1 重量%)	○ (PC/EC/EMC=3/3/4 , LiFSI 1M)
實例 2	○ (組成物 A)	○ (PC/EC/EMC=3/3/4 , LiPF_6 1M , PS 1 重量%)	×
實例 3	○ (組成物 B)	○ (PC/EC/EMC=3/3/4 , LiPF_6 1M , PS 1 重量%)	○ (PC/EC/EMC=3/3/4 , LiFSI 1M)
實例 4	○ (組成物 C)	○ (PC/EC/EMC=3/3/4 , LiPF_6 1M , PS 1 重量%)	×
實例 5	○ (組成物 D)	○ (PC/EC/EMC=3/3/4 , LiPF_6 1M , PS 1 重量%)	○ (PC/EC/EMC=3/3/4 , LiFSI 1M)
實例 6	○ (組成物 E)	○ (PC/EC/EMC=3/3/4 , LiPF_6 1M , PS 1 重量%)	×

實例 7	○ (組成物 F)	○ (PC/EC/EMC=3/3/4 , LiPF ₆ 1M , PS 1 重量%)	(PC/EC/EMC=3/3/4 , LiFSI 1M)
實例 8	○ (組成物 G)	○ (PC/EC/EMC=3/3/4 , LiPF ₆ 1M , PS 1 重量%)	×
比較例 1	×	○ (PC/EC/EMC=3/3/4 , LiPF ₆ 0.5M , LiFSI 0.5M)	×
比較例 2	×	○ (PC/EC/EMC=3/3/4 , LiPF ₆ 1M , PS 1 重量%)	(PC/EC/EMC=3/3/4 , LiFSI 1M)
比較例 3	×	○ (PC/EC/EMC=3/3/4 , LiFSI 1M)	(PC/EC/EMC=3/3/4 , LiPF ₆ 1M , PS 1 重量%)
比較例 4	×	○ (PC/EC/EMC=3/3/4 , LiPF ₆ 1M , PS 1 重量% , VC 1 重量%)	×
比較例 5	×	○ (EC/EMC/DMC =3/3/4 , LiPF ₆ 1M , VC 1 重量%)	○ (PC/EC/EMC=3/3/4 , LiPF ₆ 1M , PS 1 重量%)

[0195] 表 1 中，溶劑之混合比係基於體積比，且

[0196] 組成物 A：EC/EMC/DMC=3/3/4，LiPF₆ 1 M，VC 1 重量%；

[0197] 組成物 B：EC/EMC/DMC=3/3/4，LiPF₆ 1 M，FEC 1 重量%；

[0198] 組成物 C：EC/EMC/DMC=3/3/4，LiPF₆ 0.9 M，LiODFB 0.1 M；

[0199] 組成物 D：EC/EMC/DMC=3/3/4，LiPF₆ 0.9

M, LiFSI 0.1 M;

[0200] 組成物 E: EC/EMC/DMC=3/3/4, LiPF₆ 0.9 M, LiF₂O₂P 0.1 M;

[0201] 組成物 F: EC/EMC/DMC=3/3/4, LiPF₆ 1 M, 嘧啶 0.5 重量%; 和

[0202] 組成物 G: EC/EMC/DMC=3/3/4, LiPF₆ 1 M, PS 0.5 重量%。

[0203] 實驗例 1: 輸出特性試驗:

[0204] 自實例 1 和 2 及比較例 1 和 4 之鋰二次電池在充電狀態(SOC)於室溫以 0.5 C 放電 10 秒鐘所得的電壓差計算輸出。其結果示於圖 3。

[0205] 如圖 3 所示者, 相較於比較例 1 和 4 的鋰二次電池(其未進行過形成 SEI 膜之前處理步驟), 實例 1 和 2 (其進行過在電極上形成 SEI 膜的前處理步驟)的鋰二次電池的輸出特性獲明顯改良。

[0206] 特定言之, 關於實例 1 (其兩度進行電解質注入和充電步驟, 並進行在電極上形成 SEI 膜的前處理步驟), 可以瞭解, 相較於比較例 1 和 4, 實例 1 於 90% SOC 的輸出特性改良約 15%至約 70%。

[0207] 當比較實例 2 和比較例 4 時, 亦可瞭解相較於實例 2, 比較例 4 (其未進行過在電極上形成 SEI 膜的前處理步驟)的輸出特性降低約 15%至約 20%。

[0208] 因此, 可瞭解, 當在電解質注入和充電步驟之前進行在電極上形成 SEI 膜的前處理步驟時, 輸出特性

獲顯著改良。

[0209] 實驗例 2：壽命特性試驗

[0210] 實例 1 至 5 和比較例 1 至 4 的鋰二次電池於室溫在恆定電流/恆定電壓(CC/CV)條件下以 1 C 充電至 4.2 V/3.25 mA 及之後以恆定電流(CC)放電至 3.03 V 的電壓以測定放電能力。充電和放電重複 1 至 80 次循環且測得的放電能力示於圖 4。

[0211] 如圖 4 所示者，可瞭解，相較於比較例 1 至 4 的鋰二次電池(其未進行過前處理步驟)，實例 1 至 5 (其根據本發明，進行過在電極上形成 SEI 膜的前處理步驟)的壽命特性獲顯著改良。

[0212] 特定言之，關於實例 1 (其進行一或多次電解質注入和充電步驟且進行過 SEI 膜形成於電極上的前處理步驟)，可瞭解實例 1 的初始放電能力類似於比較例 1 至 4，但在約 10 次循環之後，實例 1 的放電能力相較於比較例 1 至 4 獲顯著改良。

[0213] 即，關於實例 1 至 5 的二次電池，自第一次循環至第 80 次循環所得的壽命特性圖的斜率緩慢，使得在第 80 次循環的放電能力與初始放電能力的差距很小。反之，關於比較例 1 至 4，證實在第 30 次循環之後的放電能力明顯下降，且相較於實例 1，第 80 次循環的壽命特性降低約 5%至約 15%。

[0214] 當比較比較例 1 和 2 (其中，在相同條件下，兩度進行電解質注入和充電步驟)，可觀察到壽命特性降

低約 11%，此取決於是否在電解質注入和充電步驟之前進行過在電極上形成 SEI 膜的前處理步驟。

[0215] 因此，可瞭解，當在電解質注入和充電步驟之前進行過在電極上形成 SEI 膜的前處理步驟時，壽命特性獲顯著改良。

[0216] 實驗例 3：溶脹特性試驗

[0217] 實例 2 至 8 及比較例 4 和 5 的鋰二次電池於室溫於恆定電流/恆定電壓(CC/CV)條件下以 1 C 充電至 4.2 V/3.25 mA 及之後置於以 1 小時將溫度提高至 85°C 的烘箱中。維持於此溫度 4 小時之後，測定各電池的厚度。自初始厚度的溶脹度示於表 2。

[0218]

[表 2]

	溶脹度(mm)
實例 2	0.31
實例 3	0.25
實例 4	0.44
實例 5	0.50
實例 6	0.36
實例 7	0.40
實例 8	0.38
比較例 4	1.40
比較例 5	1.55

[0219] 如表 2 所示者，可瞭解相較於比較例 4 和 5

者，實例 2 至 8 的溶脹特性顯著降低。

[0220] 例如，實例 2 的電池具有 0.31 nm 的溶脹度，而比較例 4 的電池具有 1.40 nm 的溶脹度，證實實例 2 的電池自其初始厚度之溶脹程度相較於比較例 4 降低約 351%。

公告本

發明摘要

※申請案號：104130814

※申請日：104年09月17日

※IPC分類：

【發明名稱】(中文/英文)

鋰二次電池之製法

Manufacturing method of lithium secondary battery

Holm 10/058 (2010.01)

Holm 10/052 (2010.01)

Holm 10/0567 (2010.01)

Holm 10/04

Holm 2/10

【中文】

提出一種製備鋰二次電池之方法，其包括進行前處理，其中藉由將電極浸在用於形成 SEI (固態電解質中間相)膜之組成物(其包括鋰鹽、非水性有機溶劑、和能夠藉電化學氧化性或還原性分解反應而形成 SEI 膜之 SEI 成膜劑)中及對電極施加電壓，以於電極上形成 SEI 膜，及使用具有 SEI 膜形成於其上的電極製造電極組，將電極組置於電池殼中，及一或多次地進行電解質注入和充電的合併程序，

根據此製法，藉由電極的前處理，事先在電極上形成 SEI 膜，將其上有 SEI 膜形成的電極置於電池殼中，並一或多次逐步注入電解質，可進一步改良鋰二次電池的輸出特性和壽命特性。

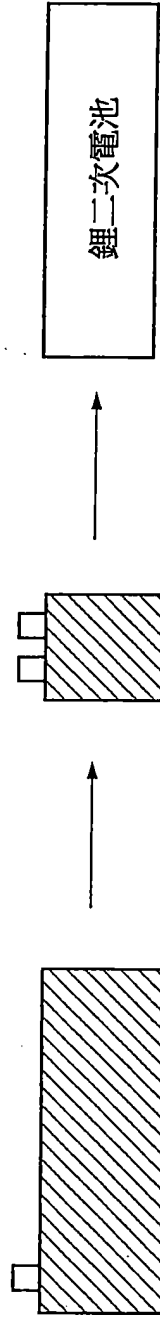
【英文】

Provided is a method of preparing a lithium secondary battery including performing a pretreatment, in which an SEI (solid electrolyte interphase) film is formed on an electrode by impregnating the electrode in a composition for forming an SEI film, which includes a lithium salt, a non-aqueous organic solvent, and an SEI film-forming agent capable of forming the SEI film by an electrochemical oxidation or reduction decomposition reaction, and applying a voltage to the electrode, and preparing an electrode assembly using the electrode having the SEI film formed thereon, putting the electrode assembly in a battery case, and performing a combination process of electrolyte injection and charging one or more times.

According to the preparation method, output characteristics and lifetime characteristics of a lithium secondary battery may be further improved by forming an SEI film on an electrode in advance through the pretreatment of the electrode, putting the electrode having the SEI film formed thereon in a battery case, and stepwise injecting an electrolyte one or more times.

圖 式

圖 1



步驟 1

在電極 (正極或負極) 上形成SEI膜

步驟 2

形成電極組之後，電解質注入和充電

鋰二次電池

圖 2

步驟 II

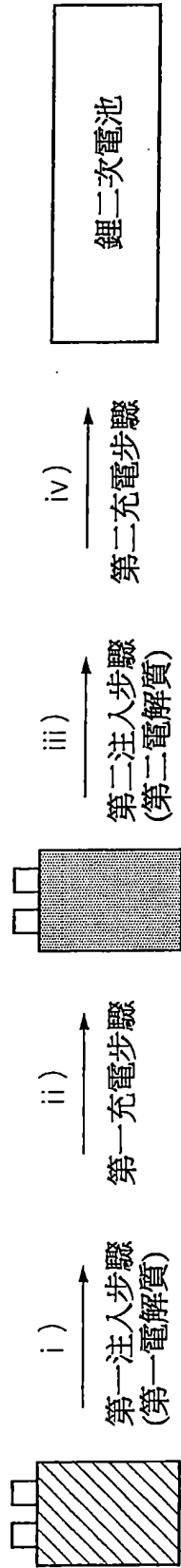


圖 3

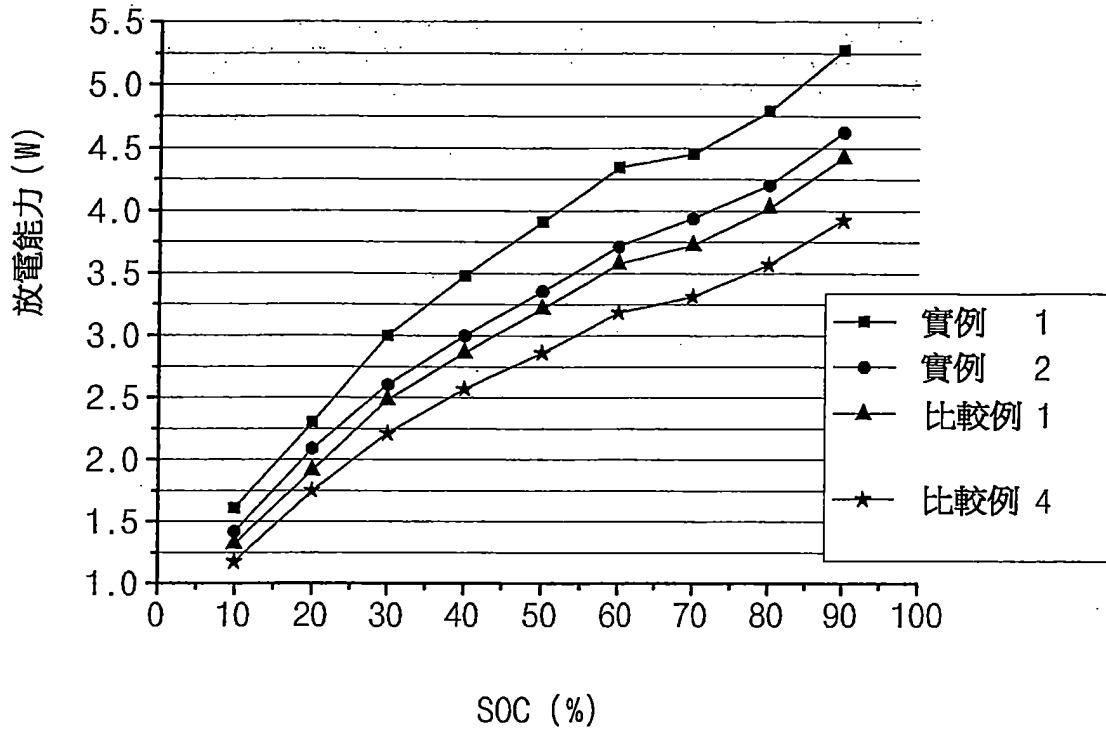
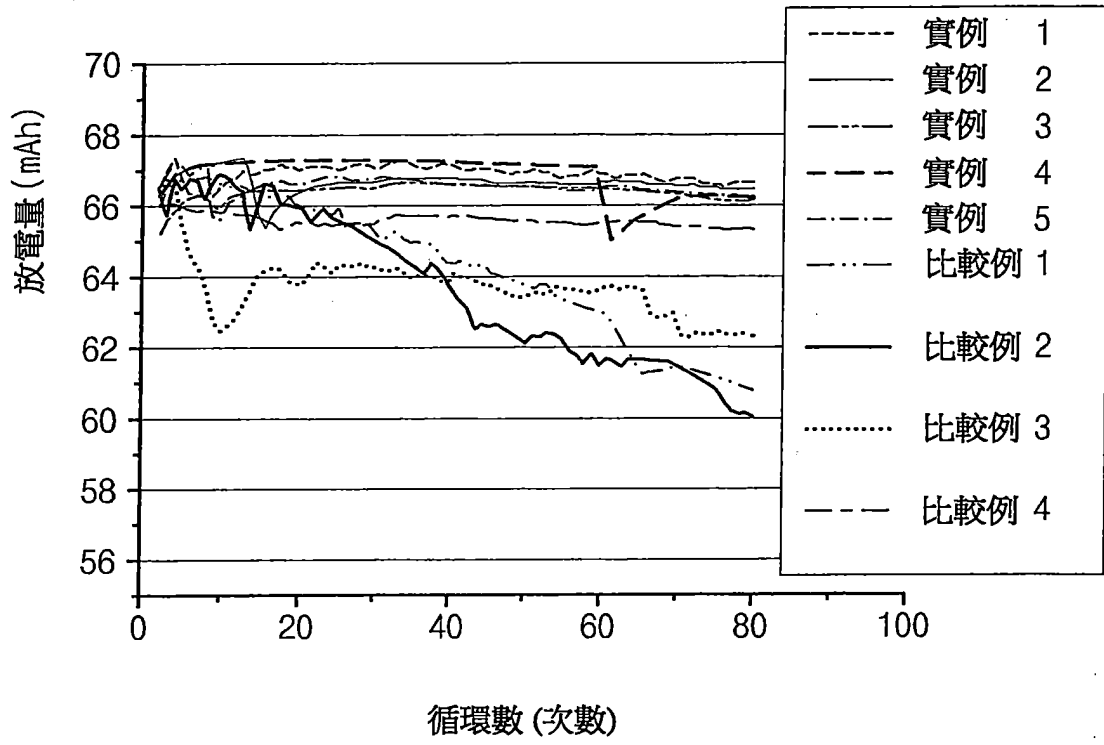


圖 4



【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

申請專利範圍

1. 一種製造鋰二次電池之方法，該方法包含：

進行前處理，其中藉由將電極浸在用於形成 SEI (固態電解質中間相)膜之組成物中及對該電極施加電壓，以於該電極上形成 SEI 膜；和

使用具有該 SEI 膜形成於其上的該電極製備電極組，將該電極組置於電池殼中，及一或多次地進行電解質注入和充電的合併程序，

其中用於形成 SEI 膜之組成物包含鋰鹽、非水性有機溶劑、和藉電化學氧化性或還原性分解反應而形成該 SEI 膜的 SEI 成膜劑，及

其中該 SEI 成膜劑包含選自由下列所組成之群組中之一者：含有不飽和鍵之以環狀碳酸酯為底的化合物；含鹵原子之以環狀或鏈狀碳酸酯為底的化合物；含草酸錯合物作為陰離子的鋰鹽；以醯亞胺為底的鋰鹽；以氟磷酸鹽為底的鋰鹽；分子中含有至少兩個氮原子的 6-員芳族雜環化合物；和以磺內酯(sultone)為底的化合物，或其中的二或更多者之混合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該含有不飽和鍵之以環狀碳酸酯為底的化合物包含選自由下列所組成之群組中之一者：碳酸伸乙烯酯、碳酸甲基伸乙烯酯、碳酸乙基伸乙烯酯、碳酸丙基伸乙烯酯、碳酸二甲基伸乙烯酯、和碳酸乙基伸乙烯酯，或其中的二或更多者之混合物。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中以該用於形成 SEI 膜之組成物總重計，該 SEI 成膜劑含量為 0.1 重量%至 10 重量%。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鋰鹽包含選自由下列所組成之群組中之一者：LiPF₆、LiAsF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAlO₄、LiAlCl₄、LiSO₃CF₃、和 LiClO₄，或其中的二或更多者之混合物。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該 SEI 膜之形成係以於 0.01 C 至 5 C 的恆定電流施加 0.005 V 至 4.5 V 的電壓的方式進行。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在該電極係正極的情況中，該 SEI 膜之形成係以於 0.01 C 至 5 C 的恆定電流施加 1 V 至 4.5 V 的電壓達 1 小時至 24 小時的方式進行。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在該電極係負極的情況中，該 SEI 膜之形成係以於 0.01 C 至 5 C 的恆定電流施加 0.005 V 至 4.5 V 的電壓達 1 小時至 24 小時的方式進行。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該電解質注入和充電的合併程序係進行一至三次。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該電解質注入和充電的合併程序包含：

藉由將第一電解質注入該電池殼中以製備電池組電池 (battery cell) 的第一注入步驟；和

將該電池組電池充電的第一充電步驟。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該電解質注入和充電的合併程序包含：

藉由將第一電解質注入電池殼中以製備電池組電池的第一注入步驟；

將該電池組電池充電的第一充電步驟；

將第二電解質注入經充電的電池組電池的第二注入步驟；和

將已注入該第二電解質之該電池組電池充電的第二充電步驟。

11. 如申請專利範圍第 9 或 10 項之方法，其中該第一電解質包含選自由下列所組成之群組中之至少一種鋰鹽： LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、和 LiSO_3CF_3 ，

該電極包含鋁電流收集器，和

該第一充電步驟之後， AlF_3 膜形成於該電流收集器上。

12. 如申請專利範圍第 9 或 10 項之方法，其中該第一電解質進一步包含以磺酸酯為底的添加劑。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該以磺酸酯為底的添加劑包含選自由下列所組成之群組中之一者：1,3-丙烷磺內酯、1,4-丁烷磺內酯、2,4-丁烷磺內酯、和環狀二磺酸酯，或其中的二或更多者之混合物。

14. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該第二電解質包含以醯亞胺為底的鋰鹽。

15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該以醯亞胺為底的鋰鹽包含選自由下列所組成之群組中之一者：雙(氟磺醯基)亞胺鋰、雙(三氟甲磺醯基)亞胺鋰、和雙(全氟乙基磺醯基)亞胺鋰，或其中的二或更多者之混合物。

16. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該第二電解質進一步包含選自由下列所組成之群組中之一者：以腈為底的化合物和以磷酸鹽為底的化合物，或其混合物。

17. 如申請專利範圍第 9 或 10 項之方法，其中該第一充電步驟係以於 0.01 C 至 5 C 的恆定電流施加 1.0 V 至 4.5 V 的電壓的方式進行。

18. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該第一充電步驟係在注入該第一電解質之後，該電池殼未密封的狀態下進行。

19. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該第二充電步驟係以於 0.01 C 至 5 C 的恆定電流施加 2.0 V 至 4.5 V 的電壓的方式進行。

20. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該第二充電步驟係在注入該第二電解質之後，該電池殼密封的狀態下進行。

21. 如申請專利範圍第 9 或 10 項之方法，其中該 SEI 成膜劑包含含有不飽和鍵之以環狀碳酸酯為底的化合物，和

該第一電解質包含至少一種選自由下列所組成之群組中之鋰鹽： LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、和

LiSO_3CF_3 。

22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該第一電解質進一步包含以磺酸酯為底的添加劑。

23. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該 SEI 成膜劑包含含有不飽和鍵之以環狀碳酸酯為底的化合物，

該第一電解質包含選自由下列所組成之群組中之至少一種鋰鹽： LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、和 LiSO_3CF_3 ；和以磺酸酯為底的添加劑，和

該第二電解質包含以醯亞胺為底的鋰鹽。

24. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該電極組係選自由下列所組成之群組中之任一者：凍膠捲型、堆疊型、和堆疊－折疊型。

25. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該鋰二次電池係圓筒型、稜鏡型、或小袋型。

26. 一種鋰二次電池，其係藉申請專利範圍第 1 項之方法製得。

27. 如申請專利範圍第 26 項之鋰二次電池，其包含電極，其中由 SEI 成膜劑衍生的 SEI 膜形成於該電極表面上，及藉電解質的電化學氧化或還原反應而形成的至少一層膜形成於該 SEI 膜上，

其中該 SEI 成膜劑包含選自由下列所組成之群組中之一者：含有不飽和鍵之以環狀碳酸酯為底的化合物；含鹵原子之以環狀或鏈狀碳酸酯為底的化合物；含草酸錯合物作為陰離子的鋰鹽；以醯亞胺為底的鋰鹽；以氟磷酸鹽為

底的鋰鹽；分子中含有至少兩個氮原子的 6-員芳族雜環化合物；和以磺內酯為底的化合物，或其中的二或更多者之混合物。

28. 如申請專利範圍第 26 項之鋰二次電池，其包含電極，其中自含有不飽和鍵之以環狀碳酸酯為底的化合物衍生的 SEI 膜形成於該電極表面上，及由以磺酸酯為底的添加劑衍生的膜形成於該 SEI 膜上。

29. 如申請專利範圍第 26 項之鋰二次電池，其包含電極，其中自含有不飽和鍵之以環狀碳酸酯為底的化合物衍生的 SEI 膜形成於該電極表面上，由以磺酸酯為底的添加劑衍生的膜形成於該 SEI 膜上，和由以醯亞胺為底的鋰鹽衍生的膜形成於由該以磺酸酯為底的添加劑衍生的膜上。

30. 一種電池模組，其包含如申請專利範圍第 26 項之鋰二次電池作為單元電池。

31. 一種電池包，其包含如申請專利範圍第 30 項之電池模組。

32. 如申請專利範圍第 31 項之電池包，其中該電池包作為中尺寸和大尺寸裝置的電源。

33. 如申請專利範圍第 32 項之電池包，其中該中尺寸和大尺寸裝置係選自由下列所組成之群組：電動載具、混合型電動載具、插入式混合型電動載具、和電力儲存系統。