

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 6 月 25 日 (25.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/124328 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0525 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/121573

(22) 国际申请日: 2018 年 12 月 17 日 (17.12.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 深圳先进研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 唐永炳 (TANG, Yongbing); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 张阁 (ZHANG, Ge); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 欧学武 (OU,

Xuewu); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市科进知识产权代理事务所 (普通合伙) (SHENZHEN KEJIN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国广东省深圳市南山区粤兴三道二号虚拟大学园产业化基地 A701室, Guangdong 518055 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: PRE-LITHIATED NEGATIVE ELECTRODE FABRICATION METHOD, FABRICATED PRE-LITHIATED NEGATIVE ELECTRODE, ENERGY STORAGE DEVICE, ENERGY STORAGE SYSTEM, AND ELECTRICAL DEVICE

(54) 发明名称: 预嵌锂负极的制备方法及制备得到的预嵌锂负极、储能器件、储能系统及用电设备

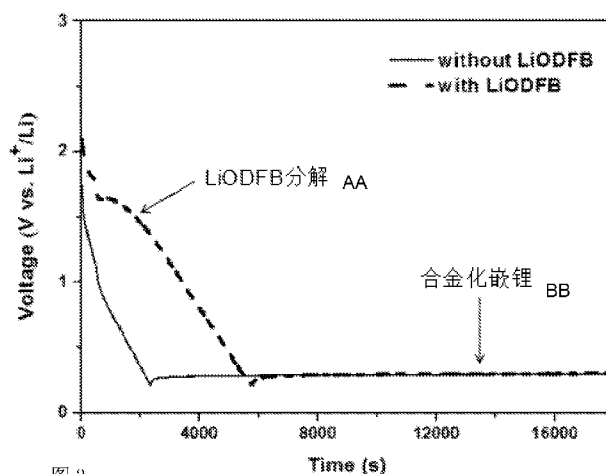


图 3

AA LiODFB DECOMPOSITION
BB ALLOYING LITHIATION

(57) Abstract: The present application relates to the field of new energy. Specifically, a pre-lithiated negative electrode fabrication method, a fabricated pre-lithiated negative electrode, an energy storage device, an energy storage system, and an electrical device are provided. The pre-lithiated negative electrode fabrication method comprises: providing a half-cell, and charging or discharging the half-cell. An operation electrode of the half-cell is a metal material, and a counter electrode is a material capable of providing a lithium source. An electrolyte is a lithium salt solution containing additives. The metal material is a metal, an alloy, or a metal composite material capable of reacting with lithium ions to form an alloy. The additives comprise a substance capable of decomposing and forming an SEI film on a surface of the metal material. The method has a simple process, and is low-cost. The method forms an SEI passivation

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

film on the surface of the metal material to prevent volume expansion and pulverization of the negative electrode, thereby improving the stability of the negative electrode. In addition, the alloy formed by means of pre-lithiation improves Coulombic efficiency, thereby improving discharging capacity and cycling performance.

(57) 摘要: 本申请涉及新能源领域, 具体而言, 提供了一种预嵌锂负极的制备方法及制备得到的预嵌锂负极、储能器件、储能系统及用电设备。所述预嵌锂负极的制备方法, 包括提供一半电池, 对所述一半电池进行充电或放电; 其中, 一半电池的工作电极为金属材料, 对电极为能够提供锂源的材料, 电解液为含有添加剂的锂盐溶液; 所述金属材料包括能够与锂离子发生合金化反应的金属、合金或金属复合材料; 所述添加剂包括能够分解并在所述金属材料表面形成SEI膜的物质。该方法工艺简单且成本低廉, 该方法能够在金属材料表面形成SEI钝化膜, 避免负极产生体积膨胀和被粉化, 从而提高负极的稳定性, 而预嵌锂形成的合金有助于提高库伦效率, 从而提高放电容量和循环性能。

预嵌锂负极的制备方法及其制备得到的预嵌锂负极、储能器件、储能系统及用电设备

技术领域

本申请涉及新能源领域，具体而言，涉及一种预嵌锂负极的制备方法及其制备得到的预嵌锂负极、储能器件、储能系统及用电设备。

背景技术

作为绿色储能器件，以锂离子电池为代表的二次电池通过电能与化学能之间的可逆转化实现储电和放电，被广泛应用于各个领域。锂离子电池主要由正负极活性材料、集流体、电解液环和隔膜等主要部分组成。锂离子电池依靠锂离子在正极与负极之间来回移动（嵌入和脱嵌过程）实现电池的充放电过程（因此又称为“摇椅式电池”），具体而言，在充电时，锂离子从正极脱出，经过电解液嵌入负极；放电过程则相反。由于受到正负极材料理论比容量的限制，商用锂离子电池的能量密度十分有限。其中，负极材料目前主要采用改性天然石墨和人造石墨等，然而，石墨电极的比容量有限（372 mAh/g）并且已经几乎达到了极限；同时石墨负极压实密度较低，极大地限制了电池高体积能量密度的获得。因此，对于更加廉价、高效以及低成本的负极材料关键技术的研发显得尤为迫切。

初步研究表明，以高容量和低成本的廉价金属箔材作为电池负极，利用金属与锂离子的合金化/去合金化过程实现电池的充放电反应，可以获得高比容量及高能量密度的新型锂离子电池。相比于传统商用石墨类负极，金属负极在提高电池容量方面具有非常明显的优势。以金属铝为例，其理论比容量高达 993 mAh/g（合金化形成 LiAl），约为石墨负极容量的 3 倍。此外，廉价金属铝具有优异的导电性，可以同时充当电池的负极活性材料和负极集流体，从而有利于减小电池体积重量，降低生产成本，同时增加锂离子电池的能量密度。中国科学院深圳先进技术研究院曾利用金属铝的高比容量和良好的导电特性，以金属铝箔同时作为负极活性材料和集流体，传统的钴酸锂、磷酸铁锂和三元材料为正极活性材料，组建了新型电池体系，并申请了相关的专利（CN106654289A；PCT/CN2016/081346）。这一体系可以极大提高锂离子电池的能量密度，显著降低电池的综合成本，因此具有良好的商业化前景；然而金属铝箔在发生合金化/去合金化的过程中，体积会发生膨胀，造成粉化，导致电池库伦效率不高，容量衰减快。

为了充分利用廉价、容量高和制备工艺简单的金属箔材作为电池负极，同时解决金属箔材作为电池负极而产生的库伦效率低以及容易粉化的问题，通常采用的办法是对箔材进行多孔化设计或者对其进行表面包覆。例如，专利 PCT/CN2016/081344 和 PCT/CN2016/081345 中提出，通过对金属铝箔进行多孔化设计，同时采用表面碳包覆的手段，能够有效抑制铝负极在充放电过程中的粉化，提高电池的循环使用寿命以及充放电倍

率性能。然而，上述的方法需要采用比较复杂的工艺手段，譬如激光穿孔、电化学腐蚀和高温碳化等，从而增加了电池的整体成本。

有鉴于此，特提出本申请。

发明内容

本申请的第一目的在于提供一种预嵌锂负极的制备方法，该方法工艺简单且成本低廉，该方法能够在金属材料表面形成 SEI 钝化膜，避免负极产生体积膨胀和被粉化，从而提高负极的稳定性，而预嵌锂形成的合金有助于提高库伦效率，从而提高放电容量和循环性能。

本申请的第二目的在于提供一种采用上述预嵌锂负极的制备方法制备得到的预嵌锂负极，该负极具有成本低廉、稳定性高、自重低、能量密度高、比容量高、库仑效率高和循环性能好的优点。

本申请的第三目的在于提供一种储能器件，该储能器件包括采用上述预嵌锂负极的制备方法制备而成的预嵌锂负极，具有器件成本低廉、结构稳定、库仑效率高、放电容量高、能量密度高和循环性能好的优点。

本申请的第四目的在于提供一种储能系统，该储能系统包括上述储能器件，具有成本低廉、结构稳定、库仑效率高、比容量高、能量密度高和循环性能好的优点。

本申请的第五目的在于提供一种用电设备，该用电设备包括上述储能器件，具有成本低廉、比容量高、能量密度高和循环性能好的优点，该用电设备在相同的充放电电流以及相同环境下使用时，使用寿命更长。

为了实现本申请的上述目的，特采用以下技术方案：

第一方面，本申请提供了一种预嵌锂负极的制备方法，提供一半电池，对所述半电池进行充电或放电；

其中，所述半电池的工作电极为金属材料，对电极为能够提供锂源的材料，电解液为含有添加剂的锂盐溶液；

所述金属材料包括能够与锂离子发生合金化反应的金属、合金或金属复合材料；

所述添加剂包括能够分解并在所述金属材料表面形成 SEI 膜的物质。

作为进一步优选的技术方案，所述金属为铝、锡、镁、锌、铜、铁、镍、钛、锰、锑或铋中的任意一种；

或，所述合金为至少包括铝、锡、镁、锌、铜、铁、镍、钛、锰、锑或铋中的任意一种的合金；

或，所述金属复合材料为至少包括铝、锡、镁、锌、铜、铁、镍、钛、锰、锑或铋中的任意一种的复合材料；

优选地，所述金属材料的厚度为 10-1000 μm 。

作为进一步优选的技术方案，所述能够提供锂源的材料包括金属锂或锂的化合物；

优选地，所述锂的化合物包括硫化锂、氧化锂、硒化锂、氟化锂、草酸锂、钴酸锂、碳酸锂或磷酸铁锂中的至少一种；

优选地，所述对电极为金属锂，对以金属锂作为对电极的半电池进行放电；

优选地，所述对电极为锂的化合物，对以锂的化合物作为对电极的半电池进行充电。

作为进一步优选的技术方案，所述添加剂包括 LiBOB、LiODFB、LiPO₂F₂、LiDFOP、LiBMB、LiDFMFMB、LiDFEFMB、LiDFPFMB 或 LiTFOP 中的至少一种；

优选地，所述添加剂在电解液中的质量分数为 0.1%-30%，优选为 8%-15%；

优选地，电解液中的锂盐包括六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、氯化锂、碳酸锂、硫酸锂、硝酸锂、氟化锂、三氟甲磺酸锂、双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂或高氯酸锂中的至少一种；

优选地，所述电解液中，锂盐的浓度为 0.1-10 mol/L；

优选地，所述电解液的溶剂包括酯类、砜类、醚类、腈类或烯烃类中的至少一种；

优选地，所述电解液的溶剂包括碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、甲酸甲酯(MF)、乙酸甲酯(MA)、N,N-二甲基乙酰胺(DMA)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)、乙酸乙酯(EA)、γ-丁内酯(GBL)、四氢呋喃(THF)、2-甲基四氢呋喃(2MeTHF)、1,3-二氧环戊烷(DOL)、4-甲基-1,3-二氧环戊烷(4MeDOL)、二甲氧甲烷(DMM)、1,2-二甲氧丙烷(DMP)、三乙二醇二甲醚(DG)、二甲基砜(MSM)、二甲醚(DME)、亚硫酸乙烯酯(ES)、亚硫酸丙烯酯(PS)、亚硫酸二甲酯(DMS)、亚硫酸二乙酯(DES)或冠醚(12-冠-4)中的至少一种。

作为进一步优选的技术方案，充电或放电的电流为 0.01-1 mA/cm²，充电或放电的时间为 100-1 小时；

优选地，所述半电池还包括隔膜，所述隔膜包括玻璃纤维、聚乙烯隔膜、聚丙烯隔膜、或聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯隔膜中的至少一种。

第二方面，本申请提供了一种采用上述预嵌锂负极的制备方法制备得到的预嵌锂负极。

第三方面，本申请提供了一种储能器件，包括采用上述预嵌锂负极的制备方法制备而成的预嵌锂负极。

作为进一步优选的技术方案，所述储能器件还包括正极材料；

优选地，储能器件为锂离子电池，正极材料包括锰酸锂、钴酸锂、磷酸铁锂或三元材料中的至少一种；

优选地，储能器件为锂离子电容器，正极材料包括活性炭、碳纳米管、活性碳纤维、

石墨烯、介孔碳、碳分子筛或炭泡沫中的至少一种；

优选地，储能器件为双离子电池，正极材料包括天然石墨和/或膨胀石墨。

第四方面，本申请提供了一种储能系统，包括上述储能器件。

第五方面，本申请提供了一种用电设备，包括上述储能器件。

与现有技术相比，本申请的有益效果为：

本申请所提供的预嵌锂负极的制备方法中采用金属材料作为工作电极、能够提供锂源的材料作为对电极和含有添加剂的锂盐溶液作为电解液组装而成的半电池进行充电或放电即可。上述预嵌锂的工作机理为：在充电或放电过程中，电解液中的添加剂首先分解，从而在金属材料表面形成 SEI 钝化膜，在进一步进行充电或放电过程中，锂离子通过钝化膜与金属材料发生合金化反应，形成金属材料与锂的合金，从而完成预嵌锂的过程。对电极主要是为了提供预嵌锂的锂源；采用金属材料的工作电极在预嵌锂完成后即为预嵌锂负极。

上述方法工艺简单且成本低廉。上述预嵌锂过程中形成的 SEI 钝化膜有利于提高负极的稳定性，减少负极在与锂离子发生合金化/去合金化的过程中而产生的体积膨胀，避免负极被粉化，而预嵌锂形成的合金有助于提高库伦效率，提高放电容量和循环性能。另外，由于负极为预嵌锂的金属材料，金属材料同时作为负极活性材料和负极集流体，能够有效减轻负极的自重，进一步增加储能器件的能量密度和比容量。

采用上述预嵌锂负极的制备方法得到的预嵌锂负极成本较低，且具有较高的稳定性，其在与锂离子发生合金化/去合金化的过程中而产生的体积膨胀小，不易被粉化，库仑效率高且循环性能好，且该负极具有自重低的优点，能够进一步增加储能器件的能量密度和比容量。

本申请提供的储能器件包括采用上述预嵌锂负极的制备方法制备而成的预嵌锂负极，因而具有器件成本低廉、结构稳定、库仑效率高、放电容量高、能量密度高和循环性能好的优点。

本申请提供的储能系统包括上述储能器件，因而至少具有与上述储能器件相同的优势，具有成本低廉、结构稳定、库仑效率高、比容量高、能量密度高和循环性能好的优点。

本申请提供的用电设备包括上述储能器件，因而至少具有与上述储能器件相同的优势，具有成本低廉、比容量高、能量密度高和循环性能好的优点，该用电设备在相同的充放电电流以及相同环境下使用时，使用寿命更长。

附图说明

图 1 为本申请一种实施方式的预嵌锂负极的制备方法中半电池的结构示意图；

图 2 为本申请一种实施方式的储能器件的结构示意图；

图 3 为实施例 1 和对比例 1 预嵌锂放电曲线；

图 4 (a) 为对比例 1 得到的预嵌锂负极的表面形貌;

图 4 (b) 为实施例 1 得到的预嵌锂负极的表面形貌。

图标: 1-工作电极; 2-对电极; 3-半电池电解液; 5-半电池隔膜; 6-预嵌锂负极; 7-储能器件电解液; 9-储能器件隔膜; 10-正极活性物质; 11-正极集流体。

具体实施方式

下面将结合实施例对本申请的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本申请,而不应视为限制本申请的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。

需要说明的是:

本申请中,如果没有特别的说明,本文所提到的所有实施方式以及优选实施方法可以相互组合形成新的技术方案。

本申请中,如果没有特别的说明,本文所提到的所有技术特征以及优选特征可以相互组合形成新的技术方案。

本申请中,如果没有特别的说明,百分数(%)或者份指的是相对于组合物的重量百分数或重量份。

本申请中,如果没有特别的说明,所涉及的各组分或其优选组分可以相互组合形成新的技术方案。

本申请中,除非有其他说明,数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示,其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0.01-1”表示本文中已经全部列出了“0.01-1”之间的全部实数,“0.01-1”只是这些数值组合的缩略表示。

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式,可以分别为一个或多个下限,和一个或多个上限。

本申请中,除非另有说明,各个反应或操作步骤可以顺序进行,也可以按照顺序进行。优选地,本文中的反应方法是顺序进行的。

除非另有说明,本文中所用的专业与科学术语与本领域熟练人员所熟悉的意义相同。此外,任何与所记载内容相似或均等的方法或材料也可应用于本申请中。

第一方面,在至少一个实施例中提供了一种预嵌锂负极的制备方法,提供一半电池,对所述半电池进行充电或放电;

其中,所述半电池的工作电极为金属材料,对电极为能够提供锂源的材料,电解液为含有添加剂的锂盐溶液;

所述金属材料包括能够与锂离子发生合金化反应的金属、合金或金属复合材料;

所述添加剂包括能够分解并在所述金属材料表面形成 SEI 膜的物质。

需要说明的是：

“能够与锂离子发生合金化反应的金属、合金或金属复合材料”是指能够与锂离子发生合金化反应的金属、能够与锂离子发生合金化反应的合金材料或能够与锂离子发生合金化反应的金属复合导电材料。

“合金”是指由两种或两种以上的金属与金属或非金属经一定方法所合成的具有金属特性的物质。

“金属复合材料”是指金属与其他非金属材料结合所形成的金属基复合导电材料。典型但非限制性的金属复合材料包括石墨烯-金属复合材料、碳纤维-金属复合材料或陶瓷-金属复合材料等。

“能够提供锂源的材料”是指含有锂的材料，并且材料中的锂在半电池充电或放电过程中能够以锂离子的形式进入电解液中，进而与工作电极发生合金化反应形成金属材料与锂的合金。

应当理解的是，不同的“能够提供锂源的材料”的标准电极电位不同，当标准电极电位低于工作电极时，该对电极作为半电池的负极，对半电池进行放电从而实现金属材料的预嵌锂；当标准电极电位高于工作电极时，该对电极作为半电池的正极，对半电池进行充电从而实现金属材料的预嵌锂。

“能够分解并在所述金属材料表面形成 SEI 膜”是指能够在半电池充电或放电过程中分解，然后在所述金属材料表面形成 SEI 钝化膜。

上述预嵌锂负极的制备方法中采用金属材料作为工作电极、能够提供锂源的材料作为对电极和含有添加剂的锂盐溶液作为电解液组装而成的半电池进行充电或放电即可。上述预嵌锂的工作机理为：在充电或放电过程中，电解液中的添加剂首先分解，从而在金属材料表面形成 SEI 钝化膜，在进一步进行充电或放电过程中，锂离子通过钝化膜与金属材料发生合金化反应，形成金属材料与锂的合金，从而完成预嵌锂的过程。对电极主要是为了提供预嵌锂的锂源；采用金属材料的工作电极在预嵌锂完成后即为预嵌锂负极。

SEI (Solid Electrolyte Interface) 膜是指“固体电解质界面膜”，其形成于储能器件首次放电过程中，是电极材料与电解液在固液相界面上发生反应，从而形成的一层覆盖于电极材料表面的钝化层。SEI 膜能在有机溶剂中稳定存在，并且能有效阻止溶剂分子的通过，避免溶剂分子与电极材料反应造成电极材料的破坏；而 Li^+ 却可以经过该 SEI 膜自由地嵌入和脱出，不会对电池的充放电以及循环性能产生不良影响。

上述方法工艺简单且成本低廉。上述预嵌锂过程中形成的 SEI 钝化膜有利于提高负极的稳定性，减少负极在与锂离子发生合金化/去合金化的过程中而产生的体积膨胀，避免负极被粉化，而预嵌锂形成的合金有助于提高负极的库伦效率，提高放电容量和循环性能。

另外，由于负极为预嵌锂的金属材料，金属材料同时作为负极活性材料和负极集流体，能够有效减轻负极的自重，进一步增加储能器件的能量密度和比容量。

在一种优选的实施方式中，所述金属为铝、锡、镁、锌、铜、铁、镍、钛、锰、锑或铋中的任意一种；

或，所述合金为至少包括铝、锡、镁、锌、铜、铁、镍、钛、锰、锑或铋中的任意一种的合金；

或，所述金属复合材料为至少包括铝、锡、镁、锌、铜、铁、镍、钛、锰、锑或铋中的任意一种的复合材料。

上述合金典型但非限制性的为铝锡合金、镁锌合金、铜铁合金、镍钛合金、锰锑合金、锑铋合金、铝锡镁合金、锌铜铁合金、镍钛锰合金或锰锑铋合金等。上述金属复合材料典型但非限制性的为铝/石墨烯复合箔片、锡/石墨烯复合箔片、镁/石墨烯复合箔片或锌/石墨烯复合箔片等。

进一步地，所述金属材料的厚度为 10~1000 μm 。上述金属材料的厚度典型但非限制性的为 10 μm 、50 μm 、100 μm 、150 μm 、200 μm 、250 μm 、300 μm 、350 μm 、400 μm 、450 μm 、500 μm 、550 μm 、600 μm 、650 μm 、700 μm 、750 μm 、800 μm 、850 μm 、900 μm 、950 μm 或 1000 μm 。

需要说明的是，上述金属材料的形态优选为箔材，制备得到的预嵌锂负极的形态优选为片状。

在一种优选的实施方式中，所述能够提供锂源的材料包括金属锂或锂的化合物。上述“锂的化合物”是指锂与其他一种或两种以上元素组成的物质。

优选地，所述锂的化合物包括硫化锂、氧化锂、硒化锂、氟化锂、草酸锂、钴酸锂、碳酸锂或磷酸铁锂中的至少一种。上述锂的化合物典型但非限制性的为硫化锂，氧化锂，硒化锂，氟化锂，草酸锂，钴酸锂，碳酸锂，磷酸铁锂，硫化锂和氧化锂的组合，硒化锂和氟化锂的组合，草酸锂和钴酸锂的组合，碳酸锂和磷酸铁锂的组合，硫化锂、氧化锂和硒化锂的组合，氟化锂、草酸锂和钴酸锂的组合，或，钴酸锂、碳酸锂和磷酸铁锂的组合等。

优选地，所述对电极为金属锂，对以金属锂作为对电极的半电池进行放电。金属锂的标准电极电位低于工作电极的标准电极电位，因此以金属锂作为对电极在半电池中实际为负极，对该半电池进行放电，金属锂中的锂离子即可溶入电解液中，对工作电极的金属材料进行预嵌锂。

优选地，所述对电极为锂的化合物，对以锂的化合物作为对电极的半电池进行充电。锂的化合物的标准电极电位高于工作电极的标准电极电位，因此以锂的化合物作为对电极

在半电池中实际为正极，对该半电池进行充电，锂的化合物中的锂离子即可脱出进入电解液中，对工作电极的金属材料进行预嵌锂。

需要说明的是，当以锂的化合物作为对电极时，对电极中包括电极材料和电极集流体，电极材料包括电极活性物质、溶剂、导电剂和粘结剂等，其中电极活性物质为上述锂的化合物，本申请对上述电极集流体、溶剂、导电剂和粘结剂不做特别限制，采用现有技术中的即可。

在一种优选的实施方式中，所述添加剂包括 LiBOB、LiODFB、LiPO₂F₂、LiDFOP、LiBMB、LiDFMFMB、LiDFEFMB、LiDFPFMB 或 LiTFOP 中的至少一种。LiBOB 为二草酸硼酸锂，LiODFB 为二氟草酸硼酸锂，LiPO₂F₂ 为二氟磷酸锂，LiDFOP 为二氟双草酸磷酸锂，LiBMB 为双丙二酸硼酸锂，LiDFMFMB 为二氟-2-甲基-2-氟代丙二酸锂，LiDFEFMB 为二氟-2-乙基-2-氟代丙二酸锂，LiDFPFMB 为二氟-2-丙基-2-氟代丙二酸锂，LiTFOP 为四氟草酸磷酸锂。上述添加剂在半电池充电或放电时易于分解，且分解后能在金属材料表面形成稳定且性能优良的 SEI 钝化膜。

上述添加剂典型但非限制性的为 LiBOB，LiODFB，LiPO₂F₂，LiDFOP，LiBMB，LiDFMFMB，LiDFEFMB，LiDFPFMB，LiTFOP，LiBOB 和 LiODFB 的组合，LiPO₂F₂ 和 LiDFOP 的组合，LiBMB 和 LiDFMFMB 的组合，LiDFEFMB 和 LiDFPFMB 的组合，LiDFPFMB 和 LiTFOP 的组合，LiBOB、LiODFB 和 LiPO₂F₂ 的组合，LiDFOP、LiBMB 和 LiDFMFMB 的组合，或，LiDFEFMB、LiDFPFMB 和 LiTFOP 的组合等。

在一种优选的实施方式中，所述添加剂在电解液中的质量分数为 0.1%-30%，优选为 8%-15%。上述质量分数典型但非限制性的为 0.1%、0.5%、1%、2%、4%、6%、8%、10%、12%、14%、16%、18%、20%、22%、24%、26%、28% 或 30%。通过调节添加剂的质量分数，可以调控 SEI 膜的厚度。当添加剂的质量分数为 0.1%-30% 时，SEI 膜的厚度较为合理，减少负极在首次放电时的不可逆的容量损失，保证负极具有良好的稳定性，同时不会影响负极的电化学性能。

进一步地，上述锂盐包括六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、氯化锂、碳酸锂、硫酸锂、硝酸锂、氟化锂、三氟甲磺酸锂、双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂或高氯酸锂中的至少一种。上述锂盐典型但非限制性的为六氟磷酸锂，四氟硼酸锂，氯化锂，碳酸锂，硫酸锂，硝酸锂，氟化锂，三氟甲磺酸锂，双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂，双氟磺酰亚胺锂，高氯酸锂，六氟磷酸锂和四氟硼酸锂的组合，氯化锂和碳酸锂的组合，硫酸锂和硝酸锂的组合，氟化锂和三氟甲磺酸锂的组合，双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂和双氟磺酰亚胺锂的组合，六氟磷酸锂、四氟硼酸锂和氯化锂的组合，碳酸锂、硫酸锂和硝酸锂的组合，氟化锂、三氟甲磺酸锂和双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂的组合，或，双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂、双氟磺

酰亚胺锂和高氯酸锂的组合等。

进一步地，所述电解液中，锂盐的浓度为 0.1-10 mol/L。上述锂盐的浓度典型但非限制性的为 0.1 mol/L、0.5 mol/L、1 mol/L、1.5 mol/L、2 mol/L、2.5 mol/L、3 mol/L、3.5 mol/L、4 mol/L、4.5 mol/L、5 mol/L、5.5 mol/L、6 mol/L、6.5 mol/L、7 mol/L、7.5 mol/L、8 mol/L、8.5 mol/L、9 mol/L、9.5 mol/L 或 10 mol/L。

进一步地，电解液的溶剂包括碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、甲酸甲酯(MF)、乙酸甲酯(MA)、N,N-二甲基乙酰胺(DMA)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)、乙酸乙酯(EA)、 γ -丁内酯(GBL)、四氢呋喃(THF)、2-甲基四氢呋喃(2MeTHF)、1,3-二氧环戊烷(DOL)、4-甲基-1,3-二氧环戊烷(4MeDOL)、二甲氧甲烷(DMM)、1,2-二甲氧丙烷(DMP)、三乙二醇二甲醚(DG)、二甲基砜(MSM)、二甲醚(DME)、亚硫酸乙烯酯(ES)、亚硫酸丙烯酯(PS)、亚硫酸二甲酯(DMS)、亚硫酸二乙酯(DES)或冠醚(12-冠-4)中的至少一种。

上述溶剂典型但非限制性的为碳酸丙烯酯，碳酸乙烯酯，碳酸二乙酯，碳酸二甲酯，碳酸甲乙酯，甲酸甲酯，乙酸甲酯，N,N-二甲基乙酰胺，氟代碳酸乙烯酯，丙酸甲酯，丙酸乙酯，乙酸乙酯， γ -丁内酯，四氢呋喃，2-甲基四氢呋喃，1,3-二氧环戊烷，4-甲基-1,3-二氧环戊烷，二甲氧甲烷，1,2-二甲氧丙烷，三乙二醇二甲醚，二甲基砜，二甲醚，亚硫酸乙烯酯，亚硫酸丙烯酯，亚硫酸二甲酯，亚硫酸二乙酯，冠醚(12-冠-4)，碳酸丙烯酯和碳酸乙烯酯的组合，碳酸二乙酯和碳酸二甲酯的组合，碳酸甲乙酯和甲酸甲酯的组合，乙酸甲酯和 N,N-二甲基乙酰胺的组合，氟代碳酸乙烯酯和丙酸甲酯的组合，丙酸乙酯和乙酸乙酯的组合， γ -丁内酯和四氢呋喃的组合，2-甲基四氢呋喃和 1,3-二氧环戊烷的组合，4-甲基-1,3-二氧环戊烷和二甲氧甲烷的组合，1,2-二甲氧丙烷和三乙二醇二甲醚的组合，二甲基砜和二甲醚的组合，亚硫酸乙烯酯和亚硫酸丙烯酯的组合，亚硫酸二甲酯和亚硫酸二乙酯的组合，碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯的组合，碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯和甲酸甲酯的组合，乙酸甲酯、N,N-二甲基乙酰胺和氟代碳酸乙烯酯的组合，丙酸甲酯、丙酸乙酯和乙酸乙酯的组合， γ -丁内酯、四氢呋喃和 2-甲基四氢呋喃的组合，1,3-二氧环戊烷、4-甲基-1,3-二氧环戊烷和二甲氧甲烷的组合，1,2-二甲氧丙烷、三乙二醇二甲醚和二甲基砜的组合，二甲醚、亚硫酸乙烯酯和亚硫酸丙烯酯的组合，或，亚硫酸二甲酯、亚硫酸二乙酯和冠醚(12-冠-4)的组合等。

在一种优选的实施方式中，充电或放电的电流为 0.01-1 mA/cm²，充电或放电的时间为 100-1 小时。

上述充电或放电的电流典型但非限制性的为 0.01 mA/cm²、0.1 mA/cm²、0.2 mA/cm²、

0.3 mA/cm²、0.4 mA/cm²、0.5 mA/cm²、0.6 mA/cm²、0.7 mA/cm²、0.8 mA/cm²、0.9 mA/cm²或 1 mA/cm²。通过调节充电或放电的电流大小，可以调控 SEI 膜的厚度。当充电或放电的电流为 0.01-1 mA/cm²时，SEI 膜的厚度较为合理，减少负极在首次放电时的不可逆的容量损失，保证负极具有良好的稳定性，同时不会影响负极的电化学性能。

上述充电或放电的时间典型但非限制性的为 100 小时、95 小时、90 小时、85 小时、80 小时、75 小时、70 小时、65 小时、60 小时、55 小时、50 小时、45 小时、40 小时、35 小时、30 小时、25 小时、20 小时、15 小时、10 小时、5 小时或 1 小时。通过调节充电或放电的时间，可以调控预嵌锂的深度。当充电或放电的时间为 100-1 小时，金属材料中预嵌锂的深度较为合理，保证负极具有较高的库仑效率，提高储能器件的放电容量。

进一步地，所述预嵌锂负极的制备方法包括以下步骤：

- (a) 将所需尺寸的金属箔片作为工作电极备用；
- (b) 将所需尺寸的金属锂作为对电极备用；
- (c) 配制含有添加剂的电解液备用；
- (d) 将工作电极、对电极和电解液组装成半电池；
- (e) 对半电池进行放电，放电完成后得到的预嵌锂的金属箔片即为预嵌锂负极。

进一步地，半电池还包括隔膜，所述隔膜包括但不限于玻璃纤维、聚乙烯隔膜、聚丙烯隔膜、或聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯隔膜等。

如图 1 所示为一种半电池的结构示意图，工作电极 1 和对电极 2 之间有半电池电解液 3 和半电池隔膜 5，半电池电解液 3 与工作电极 1 相接触，半电池隔膜 5 与对电极 2 相接触。

第二方面，在至少一个实施例中提供了一种采用上述预嵌锂负极的制备方法制备得到的预嵌锂负极。

采用上述预嵌锂负极的制备方法得到的预嵌锂负极成本较低，且具有较高的稳定性，其在与锂离子发生合金化/去合金化的过程中而产生的体积膨胀小，不易被粉化，库仑效率高且循环性能好，且该负极具有自重低的优点，能够进一步增加储能器件的能量密度和比容量。

第三方面，在至少一个实施例中提供了一种储能器件，包括采用上述预嵌锂负极的制备方法制备而成的预嵌锂负极。该储能器件包括采用上述预嵌锂负极的制备方法制备而成的预嵌锂负极，因而具有器件成本低廉、结构稳定、库仑效率高、放电容量高、能量密度高和循环性能好的优点。

上述储能器件包括但不限于锂离子电池、双离子电池或锂离子电容器等。

上述储能器件的核心在于包括采用上述预嵌锂负极的制备方法制备而成的预嵌锂负极，除此之外，该储能器件还包括现有储能器件的其他组件或部件，例如，与预嵌锂负极

相匹配的正极、电解液、隔膜和壳体等，本申请对此并不作特别限制；另外，该储能器件的制备方法采用现有的制备方法进行制备即可，本申请对此并不作特别限制。

优选地，储能器件为锂离子电池，正极材料包括锰酸锂、钴酸锂、磷酸铁锂或三元材料中的至少一种。其中三元材料包括镍钴锰三元材料和/或镍钴铝三元材料。

优选地，储能器件为锂离子电容器，正极材料包括活性炭、碳纳米管、活性碳纤维、石墨烯、介孔碳、碳分子筛或炭泡沫中的至少一种。

优选地，储能器件为双离子电池，正极材料包括天然石墨和/或膨胀石墨。

示例性地，正极集流体包括铝、铜、铁、锡、锌、镍、钛或锰中的任意一种或至少含有上述任意一种金属元素的合金，或至少含有上述任意一种金属元素的金属复合材料。

示例性地，储能器件的制备方法如下：

(a) 按一定比例称取正极活性材料、导电剂以及粘结剂，之后加入溶剂充分混合形成均匀浆料；其中，浆料中，正极活性材料的质量含量为 60%-95%，导电剂的质量含量为 5%-30%，粘结剂的质量含量为 5%-10%；

(b) 将所述浆料均匀涂覆于正极集流体表面，形成正极活性材料层，待完全干燥后压制并裁切，得到所需尺寸的储能器件正极；

(c) 配制常规的电解液，加入一定质量分数的添加剂；

(d) 以采用上述预嵌锂负极的制备方法制备而成的预嵌锂负极作为负极，通过涂片制备的极片作为正极装配储能器件。

步骤(c)中的添加剂为常规的电解液添加剂，包括酯类、砒类、醚类、腈类以及烯烃类有机溶剂，包括氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯亚乙酯、1,3-丙磺酸内酯、1,4-丁磺酸内酯、硫酸乙烯酯、硫酸丙烯酯、硫酸亚乙酯、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯、二甲基亚硫酸酯、二乙基亚硫酸酯、亚硫酸亚乙酯、氯代甲酸甲酯或二甲基亚砷中的至少一种。

如图2所示为一种储能器件，包括依次设置的预嵌锂负极6、储能器件隔膜9、储能器件电解液7、正极活性物质10和正极集流体11。

第四方面，在至少一个实施例中提供了一种储能系统，包括上述储能器件。该储能系统包括上述储能器件，因而至少具有与上述储能器件相同的优势，具有成本低廉、结构稳定、库仑效率高、比容量高、能量密度高和循环性能好的优点。

上述储能系统是指主要使用上述储能器件作为电力储存源的电力储存系统，包括但不限于家用储能系统或分布式储能系统等。例如，在家用储能系统中，使电力储存在用作电力储存源的上述储能器件中，并且根据需要消耗储存在上述储能器件中的电力以能够使用诸如家用电子产品的各种装置。

第五方面，在至少一个实施例中提供了一种用电设备，包括上述储能器件。该用电设备包括上述储能器件，因而至少具有与上述储能器件相同的优势，具有成本低廉、比容量高、能量密度高和循环性能好的优点，该用电设备在相同的充放电电流以及相同环境下使用时，使用寿命更长。

上述用电设备包括但不限于电子装置、电动工具或电动车辆等。电子装置是使用上述储能器件作为操作电源执行各种功能（例如，演奏音乐）的电子装置。电动工具是使用上述储能器件作为驱动电源移动部件（例如，钻头）的电动工具。电动车辆是依靠上述储能器件作为驱动电源运行的电动车辆（包括电动自行车和电动汽车），并且可以是除了上述储能器件之外还装备有其他驱动源的汽车（包括混合动力车）。

下面结合实施例和对比例对本申请做进一步详细的说明。

实施例 1

一种预嵌锂负极的制备方法，包括以下步骤：

- a) 取厚度为 50 μm 的铝箔，裁切成直径为 12mm 的圆片，用丙酮、乙醇清洗，干燥后置于手套箱中作为工作电极备用；
- b) 在手套箱中称取一定量的六氟磷酸锂，并加入到碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯（三者体积比为 1:1:1）的混合物中，配制成 1M 的六氟磷酸锂电解液；
- c) 称取一定量的二氟草酸硼酸锂，搅拌至完全溶解，配制成最后的添加剂含量为 10 wt.% 的电解液；
- d) 将玻璃纤维纸裁切成直径为 16mm 的圆片，80°C 真空干燥 12h 后置于手套箱中作为隔膜备用；
- e) 在氩气气氛的手套箱中，将金属锂、隔膜和金属铝电极依次紧密堆叠，滴加电解液使隔膜完全浸润，然后将上述堆叠部分封装入外壳，然后进行放电预嵌锂，放电的电流大小为 0.02 mA/cm²，放电时间为 15h，得到预嵌锂的金属铝电极，该电极即为预嵌锂负极。

实施例 2-13

一种预嵌锂负极的制备方法，与实施例 1 不同的是，实施例 2-13 中二氟草酸硼酸锂在电解液中的质量分数不同，其他步骤及其参数均与实施例 1 相同。

包括实施例 1-13 中制备得到的预嵌锂负极的锂离子电容器，制备方法包括以下步骤：

- a) 在手套箱中称取一定量的六氟磷酸锂，并加入到碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯（三者体积比为 1:1:1）的混合物中，配制成 1M 的六氟磷酸锂电解液；
- b) 将 0.8 g 活性炭（AC）、0.1 g 导电碳黑和 0.1 g 聚偏氟乙烯加入到 2 mL N-甲基吡咯烷酮中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铝箔表面，80°C 真空干燥 12 小时；对干燥所得电极片裁切成直径为 10 mm 的圆片，用油压机压实（10 MPa, 10 s），置于

手套箱中作为正极备用；

c) 将正极、隔膜和负极依次紧密堆叠，滴加电解液使隔膜完全浸润，然后将上述堆叠部分封装入外壳，完成电容器的组装。

分别对上述锂离子电容器采用 0.8A/g 的电流密度进行性能测试，测试结果见表 1。

表 1：包括实施例 1-13 制备得到的预嵌锂负极的锂离子电容器的性能参数表

实施例 编号	二氟草酸硼酸 锂的质量分数	循环 500 次 容量保持率	库伦效率	能量密度 (Wh/kg)	比电容 (F/g)
2	1%	75%	90.3%	155	121
3	2%	76%	90.7%	157	122
4	4%	79%	89.9%	160	125
5	5%	81%	91.2%	164	129
6	6%	83%	89.5%	167	134
7	8%	87%	92.6%	173	140
8	15%	85%	93.4%	170	136
9	18%	83%	91.0%	166	131
10	20%	76%	90.3%	163	129
11	22%	81%	89.7%	160	125
12	25%	77%	89.4%	157	124
13	30%	75%	89.9%	153	120
1	10%	90%	96.5%	177	143

实施例 14-21

一种预嵌锂负极的制备方法，与实施例 1 不同的是，实施例 14-21 中电解液的添加剂的种类不同，其他步骤及其参数均与实施例 1 相同。

将实施例 14-21 制备得到的预嵌锂负极制备成锂离子电容器，制备方法同实施例 1，分别对上述锂离子电容器采用 0.8A/g 的电流密度进行性能测试，测试结果见表 2。

表 2：包括实施例 14-21 制备得到的预嵌锂负极的锂离子电容器的性能参数表

实施例 编号	添加剂种类	循环 500 次 容量保持率	库伦效率	能量密度 (Wh/kg)	比电容 (F/g)
14	二草酸硼酸锂	81%	70.2%	152	114
15	二氟磷酸锂	78%	69.7%	162	121
16	二氟双草酸磷酸 锂	85%	85.9%	172	130

17	双丙二酸硼酸锂	83%	81.3%	145	119
18	二氟-2-甲基-2-氟代丙二酸锂	81%	79.5%	163	129
19	二氟-2-乙基-2-氟代丙二酸锂	84%	84.6%	157	126
20	四氟草酸磷酸锂	88%	90%	142	106
21	二氟-2-丙基-2-氟代丙二酸锂	82%	80.7%	173	132
1	二氟草酸硼酸锂	90%	96.5%	177	143

实施例 22-30

一种预嵌锂负极的制备方法，与实施例 1 不同的是，实施例 22-30 中采用的金属材料的种类不同，其他步骤及其参数均与实施例 1 相同。

将实施例 22-30 制备得到的预嵌锂负极制备成锂离子电容器，制备方法同实施例 1，分别对上述锂离子电容器采用 0.8A/g 的电流密度进行性能测试，测试结果见表 3。

表 3：包括实施例 22-30 制备得到的预嵌锂负极的锂离子电容器的性能参数表

实施例 编号	预嵌锂金属 箔材种类	循环 500 次 容量保持率	库伦效率	能量密度 (Wh/kg)	比电容 (F/g)
22	锡	83%	91.2%	136	104
23	锌	79%	88.3%	161	116
24	铜镁合金	81%	90.4%	149	123
25	铁镁合金	77%	89.0%	171	134
26	镍锡合金	73%	82.5%	140	129
27	钛锡合金	81%	91.2%	153	119
28	锰	83%	90.2%	147	106
29	铈	87%	93.3%	152	129
30	铋	88%	93.9%	163	130
1	铝	90%	96.5%	177	143

实施例 31

一种预嵌锂负极的制备方法，与实施例 1 不同的是，本实施例步骤 5) 中将碳酸锂电极、隔膜和金属铝电极依次紧密堆叠，进行充电预嵌锂，充电的电流大小为 0.02 mA/cm^2 ，充电时间为 15h；碳酸锂电极包括电极集流体铝箔和以碳酸锂为活性物质的电极材料；其余步骤及其参数均与实施例 1 相同。

实施例 32-38

一种预嵌锂负极的制备方法，与实施例 31 不同的是，将实施例 31 中的碳酸锂分别替换为硫化锂、氧化锂、硒化锂、氟化锂、草酸锂、钴酸锂和磷酸铁锂，其余步骤及其参数均与实施例 32 相同。

将实施例 31-38 制备得到的预嵌锂负极制备成锂离子电容器，制备方法同实施例 1，分别对上述锂离子电容器采用 0.8A/g 的电流密度进行性能测试，测试结果见表 4。

表 4：包括实施例 31-38 制备得到的预嵌锂负极的锂离子电容器的性能参数表

实施例编号	对电极种类	循环 500 次容量保持率	库伦效率	能量密度 (Wh/kg)	比电容 (F/g)
31	碳酸锂	77%	72.3%	150	117
32	硫化锂	79%	73.1%	147	115
33	氧化锂	85%	87.9%	163	139
34	硒化锂	83%	83.7%	162	137
35	氟化锂	88%	85.6%	170	140
36	草酸锂	79%	72.8%	149	119
37	钴酸锂	71%	69.9%	142	110
38	磷酸铁锂	75%	75.8%	151	119
1	金属锂	90%	96.5%	177	143

包括实施例 1-13 制备得到的预嵌锂负极的双离子电池，制备方法包括以下步骤：

a) 在手套箱中称取一定量的六氟磷酸锂，并加入到碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯（三者体积比为 1:1:1）的混合物中，配制成 1M 的六氟磷酸锂电解液；

b) 将 0.8 g 天然石墨 (NG)、0.1 g 导电碳黑和 0.1 g 聚偏氟乙烯加入到 2 mL N-甲基吡咯烷酮中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铝箔表面，80°C 真空干燥 12 小时；对干燥所得电极片裁切成直径为 10 mm 的圆片，用油压机压实 (10 MPa, 10 s)，置于手套箱中作为正极备用；

c) 将正极、隔膜和负极依次紧密堆叠，滴加电解液使隔膜完全浸润，然后将上述堆叠部分封装入外壳，完成双离子电池的组装。

分别对上述双离子电池采用 0.8A/g 的电流密度进行性能测试，测试结果见表 5。

表 5：包括实施例 1-13 制备得到的预嵌锂负极的双离子电池的性能参数表

实施例编号	二氟草酸硼酸锂的质量分数	循环 500 次容量保持率	库伦效率	能量密度 (Wh/kg)	比电容 (F/g)

2	1%	65%	85.6%	171	142
3	2%	69%	88.8%	174	144
4	4%	72%	92.4%	177	145
5	5%	75%	90.9%	179	152
6	6%	79%	91.2%	183	155
7	8%	83%	93.4%	185	161
8	15%	81%	90.7%	187	161
9	18%	80%	88.9%	173	141
10	20%	80%	87.3%	170	138
11	22%	78%	91.7%	168	135
12	25%	75%	89.4%	165	133
13	30%	85%	90.3%	160	130
1	10%	90%	95.1%	190	167

包括实施例 1-13 制备得到的预嵌锂负极的锂离子电池，制备方法包括以下步骤：

a) 在手套箱中称取一定量的六氟磷酸锂，并加入到碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯（三者体积比为 1:1:1）的混合物中，配制成 1M 的六氟磷酸锂电解液；

b) 将 0.8 g 磷酸铁锂、0.1 g 导电碳黑和 0.1 g 聚偏氟乙烯加入到 2 mL N-甲基吡咯烷酮中，充分研磨获得均匀浆料；然后将浆料均匀涂覆于铝箔表面，80°C 真空干燥 12 小时；对干燥所得电极片裁切成直径为 10 mm 的圆片，用油压机压实（10 MPa, 10 s），置于手套箱中作为正极备用；

c) 将正极、隔膜和负极依次紧密堆叠，滴加电解液使隔膜完全浸润，然后将上述堆叠部分封装入外壳，完成锂离子电池的组装。

分别对上述锂离子电池采用 0.8A/g 的电流密度进行性能测试，测试结果见表 6。

表 6：包括实施例 1-13 制备得到的预嵌锂负极的锂离子电池的性能参数表

实施例 编号	二氟草酸 硼酸锂的 质量分数	容量保持率	库伦效率	能量密度 (Wh/kg)	比电容 (F/g)
2	1%	67%	82.2%	170	153
3	2%	69%	84.4%	175	154
4	4%	71%	85.7%	178	158
5	5%	70%	84.8%	183	162
6	6%	81%	86.2%	188	168

7	8%	83%	87.6%	196	174
8	15%	79%	87.2%	190	168
9	18%	77%	87.7%	186	165
10	20%	77%	86.6%	184	163
11	22%	74%	84.3%	180	157
12	25%	78%	82.2%	176	152
13	30%	73%	85.9%	171	150
1	10%	85%	90.5%	210	179

对比例 1

一种预嵌锂负极的制备方法，与实施例 1 不同的是，本对比例的电解液中不含二氟草酸硼酸锂添加剂。

将对比例 1 制备得到的预嵌锂负极制备成锂离子电容器，制备方法同实施例 1，对上述锂离子电容器采用 0.8A/g 的电流密度进行性能测试，经测试，电容器循环 500 次容量保持率为 70%、库仑效率为 89.2%、能量密度为 150Wh/kg 以及比电容为 115F/g，以上性能均低于实施例 1。

如图 3 所示为实施例 1 和对比例 1 预嵌锂放电曲线，从曲线中可以看出，实施例 1 中含有 LiODFB，实施例 1 在放电时存在明显的还原峰，对应于 LiODFB 的分解，说明铝金属表面钝化膜的形成，而对比例 1 中不含 LiODFB，其在放电时不存在 LiODFB 分解过程。

图 4 (a) 和图 4 (b) 分别为对比例 1 和实施例 1 得到的预嵌锂负极的表面形貌，对比例 1 和实施例 1 中负极材料所使用的都是 50 μ m 的铝箔，可以看出对比例 1 中不含 LiODFB，负极表面颗粒较大，而实施例 1 含有 LiODFB，负极表面颗粒细小且均匀，说明形成了结构良好的 SEI 膜。

对比例 2

一种预嵌锂负极的制备方法，与实施例 1 不同的是，本对比例的电解液中的添加剂为硝酸锂，硝酸锂无法在金属材料表面形成 SEI 膜。

将对比例 2 制备得到的预嵌锂负极制备成锂离子电容器，制备方法同实施例 1，对上述锂离子电容器采用 0.8A/g 的电流密度进行性能测试，经测试，电容器循环 500 次容量保持率为 63%、库仑效率为 69.1%、能量密度为 128Wh/kg 以及比电容为 97F/g，以上性能均低于实施例 1。

对比例 3

一种预嵌锂负极的制备方法，包括以下步骤：

a) 取厚度为 50 μ m 的铝箔，裁切成直径为 12mm 的圆片，用丙酮、乙醇清洗，干燥后

置于手套箱中作为工作电极备用；

b) 在手套箱中称取一定量的六氟磷酸锂，并加入到碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯（三者体积比为 1:1:1）的混合物中，配制成 1M 的六氟磷酸锂电解液；

c) 将活性物质碳酸锂和添加剂二氟草酸硼酸锂（二者质量比为 9:1）制成浆料后涂覆在集流体铝箔上干燥，作为碳酸锂电极备用；

d) 将玻璃纤维纸裁切成直径为 16mm 的圆片，80°C 真空干燥 12h 后置于手套箱中作为隔膜备用；

e) 在氩气气氛的手套箱中，将碳酸锂电极、隔膜和金属铝电极依次紧密堆叠，滴加电解液使隔膜完全浸润，然后将上述堆叠部分封装入外壳，然后进行充电预嵌锂，充电的电流大小为 0.02 mA/cm^2 ，充电时间为 15h，得到预嵌锂的金属铝电极，该电极即为预嵌锂负极。

与实施例 31 不同的是，本对比例将二氟草酸硼酸锂添加剂添加到了对电极中。

将对比例 3 制备得到的预嵌锂负极制备成锂离子电容器，制备方法同实施例 1，对上述锂离子电容器采用 0.8 A/g 的电流密度进行性能测试，经测试，电容器循环 500 次容量保持率为 60%、库仑效率为 61.8%、能量密度为 131 Wh/kg 以及比电容为 99 F/g ，以上性能均低于实施例 32。

尽管已用具体实施例来说明和描述了本申请，然而应意识到，在不背离本申请的精神和范围的情况下可以作出许多其它的更改和修改。因此，这意味着在所附权利要求中包括属于本申请范围内的所有这些变化和修改。

权利要求书

1、一种预嵌锂负极的制备方法，其特征在于，提供一半电池，对所述半电池进行充电或放电；

其中，所述半电池的工作电极为金属材料，对电极为能够提供锂源的材料，电解液为含有添加剂的锂盐溶液；

所述金属材料包括能够与锂离子发生合金化反应的金属、合金或金属复合材料；

所述添加剂包括能够分解并在所述金属材料表面形成 SEI 膜的物质。

2、根据权利要求 1 所述的预嵌锂负极的制备方法，其特征在于，所述金属为铝、锡、镁、锌、铜、铁、镍、钛、锰、锑或铋中的任意一种；

或，所述合金为至少包括铝、锡、镁、锌、铜、铁、镍、钛、锰、锑或铋中的任意一种的合金；

或，所述金属复合材料为至少包括铝、锡、镁、锌、铜、铁、镍、钛、锰、锑或铋中的任意一种的复合材料；

优选地，所述金属材料的厚度为 10-1000 μm 。

3、根据权利要求 1 所述的预嵌锂负极的制备方法，其特征在于，所述能够提供锂源的材料包括金属锂或锂的化合物；

优选地，所述锂的化合物包括硫化锂、氧化锂、硒化锂、氟化锂、草酸锂、钴酸锂、碳酸锂或磷酸铁锂中的至少一种；

优选地，所述对电极为金属锂，对以金属锂作为对电极的半电池进行放电；

优选地，所述对电极为锂的化合物，对以锂的化合物作为对电极的半电池进行充电。

4、根据权利要求 1 所述的预嵌锂负极的制备方法，其特征在于，所述添加剂包括 LiBOB、LiODFB、LiPO₂F₂、LiDFOP、LiBMB、LiDFMFMB、LiDFEFMB、LiDFPFMB 或 LiTFOP 中的至少一种；

优选地，所述添加剂在电解液中的质量分数为 0.1%-30%，优选为 8%-15%；

优选地，电解液中的锂盐包括六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、氯化锂、碳酸锂、硫酸锂、硝酸锂、氟化锂、三氟甲磺酸锂、双(三氟甲基磺酰基)亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂或高氯酸锂中的至少一种；

优选地，所述电解液中，锂盐的浓度为 0.1-10 mol/L；

优选地，所述电解液的溶剂包括酯类、砜类、醚类、腈类或烯烃类中的至少一种；

优选地，所述电解液的溶剂包括碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯

(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、甲酸甲酯(MF)、乙酸甲酯(MA)、N,N-二甲基乙酰胺(DMA)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)、乙酸乙酯(EA)、 γ -丁内酯(GBL)、四氢呋喃(THF)、2-甲基四氢呋喃(2MeTHF)、1,3-二氧环戊烷(DOL)、4-甲基-1,3-二氧环戊烷(4MeDOL)、二甲氧甲烷(DMM)、1,2-二甲氧丙烷(DMP)、三乙二醇二甲醚(DG)、二甲基砜(MSM)、二甲醚(DME)、亚硫酸乙烯酯(ES)、亚硫酸丙烯酯(PS)、亚硫酸二甲酯(DMS)、亚硫酸二乙酯(DES)或冠醚(12-冠-4)中的至少一种。

5、根据权利要求1-4任一项所述的预嵌锂负极的制备方法，其特征在于，充电或放电的电流为0.01-1 mA/cm²，充电或放电的时间为100-1小时；

优选地，所述半电池还包括隔膜，所述隔膜包括玻璃纤维、聚乙烯隔膜、聚丙烯隔膜、或聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯隔膜中的至少一种。

6、采用权利要求1-5任一项所述的预嵌锂负极的制备方法制备得到的预嵌锂负极。

7、一种储能器件，其特征在于，包括采用权利要求1-5任一项所述的预嵌锂负极的制备方法制备而成的预嵌锂负极。

8、根据权利要求7所述的储能器件，其特征在于，所述储能器件还包括正极材料；

优选地，储能器件为锂离子电池，正极材料包括锰酸锂、钴酸锂、磷酸铁锂或三元材料中的至少一种；

优选地，储能器件为锂离子电容器，正极材料包括活性炭、碳纳米管、活性碳纤维、石墨烯、介孔碳、碳分子筛或炭泡沫中的至少一种；

优选地，储能器件为双离子电池，正极材料包括天然石墨和/或膨胀石墨。

9、一种储能系统，其特征在于，包括权利要求7或8所述的储能器件。

10、一种用电设备，其特征在于，包括权利要求7或8所述的储能器件。

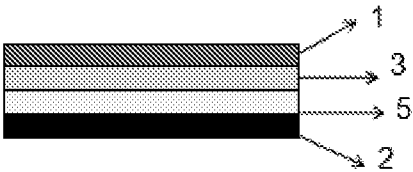


图 1

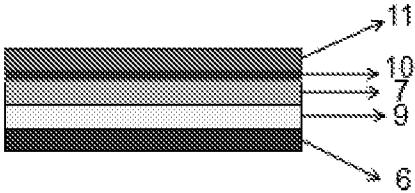


图 2

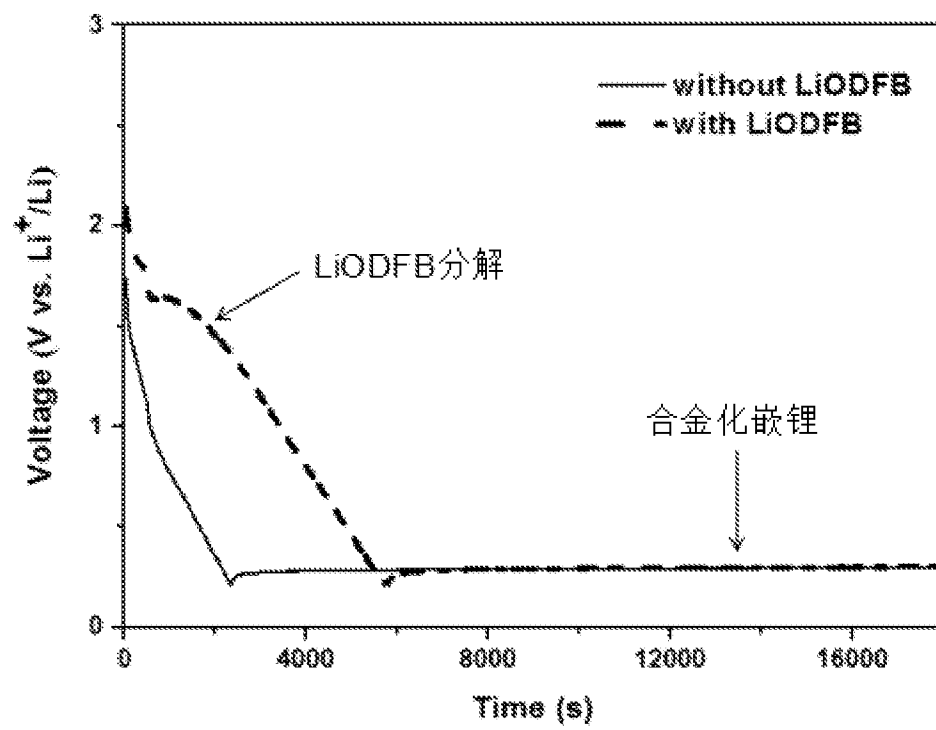


图 3

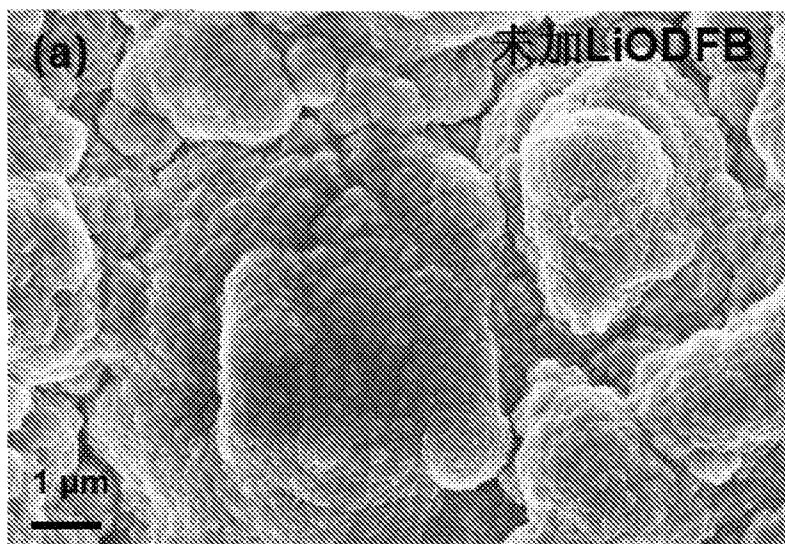


图 4 (a)

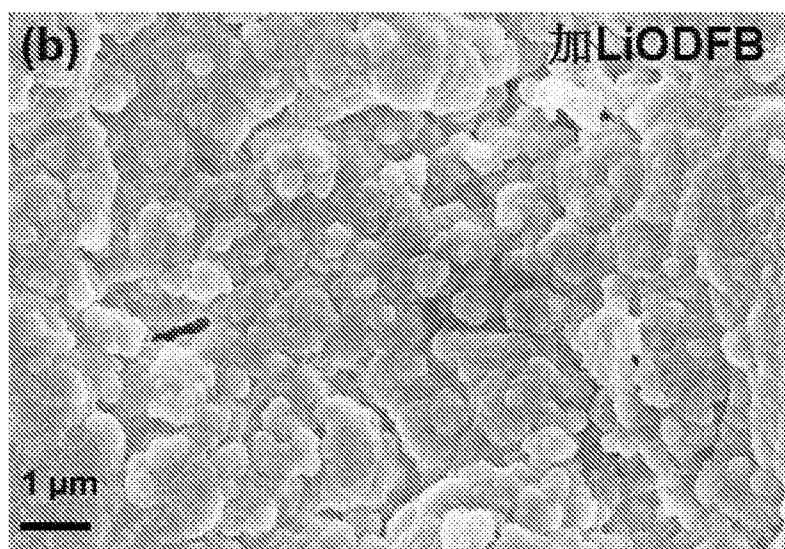


图 4 (b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/121573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/0525(2010.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M; H01G Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS, DWPI, SIPOABS, CNKI: 预嵌锂, 电解液, SEI膜, 添加剂, 金属, 半电池, 负极, lithium pre-embedding, electrolyte, SEI, additive, metal, half battery, negative electrode				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Y	CN 105097293 A (INSTITUTE OF ELECTRICAL ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 25 November 2015 (2015-11-25) description, paragraphs [0003]-[0022]	1-10		
Y	CN 104319115 A (HUIZHOU OMOXI TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 January 2015 (2015-01-28) description, paragraphs [0009]-[0033]	1-10		
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 15 August 2019		Date of mailing of the international search report 21 August 2019		
Name and mailing address of the ISA/CN National Intellectual Property Administration, PRC (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088 China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/121573

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	105097293	A	25 November 2015	None	
CN	104319115	A	28 January 2015	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/121573

A. 主题的分类 H01M 10/0525 (2010. 01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类											
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) H01M; H01G 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) CNABS, DWPI, SIPOABS, CNKI: 预嵌锂, 电解液, SEI 膜, 添加剂, 金属, 半电池, 负极, lithium pre-embedding, electrolyte, SEI, additive, metal, half battery, negative electrode											
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105097293 A (中国科学院电工研究所) 2015 年 11 月 25 日 (2015 - 11 - 25) 说明书第 [0003] - [0022] 段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104319115 A (惠州市鸣曦科技有限公司) 2015 年 1 月 28 日 (2015 - 01 - 28) 说明书第 [0009] - [0033] 段</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 105097293 A (中国科学院电工研究所) 2015 年 11 月 25 日 (2015 - 11 - 25) 说明书第 [0003] - [0022] 段	1-10	Y	CN 104319115 A (惠州市鸣曦科技有限公司) 2015 年 1 月 28 日 (2015 - 01 - 28) 说明书第 [0009] - [0033] 段	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求									
Y	CN 105097293 A (中国科学院电工研究所) 2015 年 11 月 25 日 (2015 - 11 - 25) 说明书第 [0003] - [0022] 段	1-10									
Y	CN 104319115 A (惠州市鸣曦科技有限公司) 2015 年 1 月 28 日 (2015 - 01 - 28) 说明书第 [0009] - [0033] 段	1-10									
☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。											
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 </td> <td> “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件 </td> </tr> </table>			* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件							
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件										
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期										
2019 年 8 月 15 日	2019 年 8 月 21 日										
ISA/CN 的名称和邮寄地址	授权官员										
中国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088	薛霏										
传真号 (86-10) 62019451	电话号码 62089126										

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/121573

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	105097293	A	2015年 11月 25日	无	
CN	104319115	A	2015年 1月 28日	无	