



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113272995 A

(43) 申请公布日 2021.08.17

(21) 申请号 201980069661.0

(22) 申请日 2019.10.24

(30) 优先权数据

10-2018-0128789 2018.10.26 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.04.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2019/014094 2019.10.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/085823 KO 2020.04.30

(71) 申请人 株式会社LG新能源

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 10/44 (2006.01)

H01M 10/058 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

生产用于锂二次电池的负极的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种生产用于锂二次电池的负极的方法,并且本发明的生产方法包括在预锂化期间以低电流对负极进行充电的工序和在预锂化之后对负极进行充足时间的老化的工序,由此生产具有优异循环性能的用于锂二次电池的负极。

1. 一种生产用于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备负极;
用预锂化溶液浸渍所述负极;
在用所述预锂化溶液浸渍所述负极的同时,利用锂金属作为对电极,对所述负极进行电化学充电,以执行预锂化;以及
在所述预锂化之后老化所述负极90分钟至41小时,
其中所述充电包括以 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更大且 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度执行至少一次的低电流充电工序。
2. 根据权利要求1所述的生产用于二次电池的负极的方法,其中所述充电通过组合分别以 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更大且 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度执行至少一次的低电流充电工序和以大于 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 且 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度执行至少一次的高电流充电工序来执行。
3. 根据权利要求2所述的生产用于二次电池的负极的方法,进一步包括:在所述低电流充电工序和所述高电流充电工序之间使所述电极静置5分钟至10小时。
4. 根据权利要求1所述的生产用于二次电池的负极的方法,其中所述充电包括执行以 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更大且 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度执行的低电流充电工序,然后执行以大于 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 且 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度执行的高电流充电工序。
5. 根据权利要求1所述的生产用于二次电池的负极的方法,其中所述充电包括执行以 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更大且 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度执行的低电流充电工序,执行以大于 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 且 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度执行的高电流充电工序,然后执行以 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更大且 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度执行的低电流充电工序。
6. 根据权利要求1所述的生产用于二次电池的负极的方法,其中所述充电包括执行以大于 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 且 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度执行的高电流充电工序,然后执行以 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更大且 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度执行的低电流充电工序。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的生产用于二次电池的负极的方法,其中所述低电流充电以 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更大且 $0.7\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度来执行。
8. 根据权利要求2至6中任一项所述的生产用于二次电池的负极的方法,其中所述高电流充电以 $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更大且 $3.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度来执行。
9. 根据权利要求1至6中任一项所述的生产用于二次电池的负极的方法,其中当充电量是在整个低电流充电工序中充电的总量时,所述低电流充电在所述预锂化充电量的荷电状态为10%至80%下来执行。
10. 根据权利要求2至6中任一项所述的生产用于二次电池的负极的方法,其中当预锂化充电量是在整个高电流充电工序中充电的总量时,所述高电流充电在所述预锂化充电量的荷电状态为20%至90%下来执行。
11. 根据权利要求1所述的生产用于二次电池的负极的方法,其中所述浸渍在 10°C 至 200°C 的温度下执行2小时至48小时。
12. 一种生产锂二次电池的方法,所述方法包括:
在负极集电器上形成负极活性材料层以制备负极;
用预锂化溶液浸渍所述负极;
在用所述预锂化溶液浸渍所述负极的同时,执行至少一次低电流充电工序,其中锂金

属被用作对电极,以便以 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更大且 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度对所述负极进行充电;

在所述充电之后老化所述负极90分钟至41小时以生产预锂化的负极;

生产包括所述预锂化的负极、正极、和隔板的电极组件,并将所述电极组件存储在电池壳体中;以及

将电解质溶液注入所述电池壳体中。

生产用于锂二次电池的负极的方法

技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请基于并主张在韩国知识产权局于2018年10月26日递交的韩国专利申请第10-2018-0128789号的优先权权益,将上述专利申请的公开内容通过引用以其整体并入本文中。

技术领域

[0003]

[0004] 本发明涉及一种生产用于锂二次电池的负极的方法,并且本发明的生产方法包括在预锂化期间以低电流对负极进行充电的工序和在预锂化之后对负极进行充足时间的老化的工序,由此生产具有优异循环性能的用于锂二次电池的负极。

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。在这些二次电池中,代表高能量密度和高操作电压、具有长循环寿命、且具有低自放电率的锂二次电池已被商业化并被广泛使用。

[0006] 同时,诸如 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、或 LiCrO_2 之类的金属氧化物被用作形成锂二次电池正极的正极活性材料,而金属锂(metal lithium)、诸如石墨(graphite)或活性炭(activated carbon)之类的碳基材料(carbon based material)、或诸如硅氧化物(SiO_x)之类的材料被用作形成负极的负极活性材料。在负极活性材料中,最初主要使用金属锂,但随着充电/放电循环的进行,发生锂元素生长在金属锂的表面上、从而损坏隔板进而破坏电池的现象,并因此,近年来已主要使用碳基材料。然而,由于碳基材料的缺点在于理论容量仅为约400mAh/g的小容量,因而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] 锂二次电池通过重复将正极上的正极活性材料的锂离子嵌入(intercalation)负极上的负极活性材料中并脱嵌(deintercalation)锂离子的过程来进行充电和放电。

[0008] 理论上,锂嵌入负极活性材料层中的反应和锂从负极活性材料层脱嵌的反应是完全可逆的,但实际上,消耗了比负极活性材料的理论容量更多的锂,且在放电期间仅恢复了其中的一部分。因此,在第二次循环之后,在充电期间嵌入了较少量的锂离子,但是在放电期间几乎所有嵌入的锂离子都被脱嵌。正因如此,第一次充电和放电反应之间的容量差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这样一种状态下生产的:在正极处供应锂离子而在负极处没有锂,因此将在第一次充电和放电中的不可逆容量损失最小化是非常重要的。

[0009] 已知初始不可逆容量损失主要归因于负极活性材料表面上的电解质分解(electrolyte decomposition)反应,并且通过经由电解质分解的电化学反应在负极活性材料的表面上形成SEI膜(固体电解质界面, Solid Electrolyte Interface)。尽管SEI膜形成消耗了大量锂离子而导致不可逆容量损失,但在初始充电中形成的SEI膜防止了在充电/

放电期间锂离子与负极或其他材料的反应,并充当离子通道(Ion Tunnel)以具有仅使锂离子穿过的功能,由此抑制了进一步的电解质分解反应并有助于改善锂二次电池的循环特性。

[0010] 因此,需要一种改善由SEI膜的形成或类似者引起的初始不可逆性的方法,并且作为一种方法,存在着这样一种方法:在制造锂二次电池之前实施预锂化(pre-lithiation)以预先经历在第一次充电中发生的副反应。正因如此,在实施预锂化的情况下,当对实际生产的二次电池进行充电/放电时,该电池在具有相对降低的不可逆性的状态下经历第一次循环,由此降低初始不可逆性。

[0011] 常规预锂化方法的示例包括将锂沉积在负极上的方法、使负极与锂彼此直接接触的方法、以及类似者。例如,锂化的(lithiated)材料层可形成在用于预锂化的负极活性材料层上,但锂化的材料是易被氧化的,且在暴露于水汽或氧气时容易被氧化。

[0012] 因此,需要一种允许更有效的预锂化的新型生产用于锂二次电池的负极的方法。

[0013] [现有技术文献]

[0014] [专利文献]

[0015] JP5435469 B

发明内容

[0016] 技术问题

[0017] 本发明的一个方面提供了一种生产用于锂二次电池的负极的方法,该方法即使在负极的预锂化之后也防止了循环性能的劣化。

[0018] 技术方案

[0019] 根据本发明,一种生产用于二次电池的负极的方法包括:

[0020] 在负极集电器上形成负极活性材料层以制备负极;

[0021] 用预锂化溶液浸渍所述负极;

[0022] 在用所述预锂化溶液浸渍所述负极的同时,利用锂金属作为对电极,对所述负极进行电化学充电,以执行预锂化;以及

[0023] 在所述预锂化之后老化所述负极90分钟至41小时,

[0024] 其中所述充电包括以 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更大且 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度执行至少一次的低电流充电工序。

[0025] 根据本发明的另一示例性实施方式,一种包括所述生产用于锂二次电池的负极的方法的生产锂二次电池的方法包括:

[0026] 在负极集电器上形成负极活性材料层以制备负极;

[0027] 用预锂化溶液浸渍所述负极;

[0028] 在用所述预锂化溶液浸渍所述负极的同时,执行至少一次低电流充电工序,其中锂金属被用作对电极,以便以 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更大且 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度对所述负极进行充电;

[0029] 在所述充电之后老化所述负极90分钟至41小时以生产预锂化的负极;

[0030] 生产包括所述预锂化的负极、正极、和隔板的电极组件,并将所述电极组件存储在电池壳体中;以及

[0031] 将电解质溶液注入所述电池壳体中

[0032] 有益效果

[0033] 根据本发明的生产方法,包括了在预锂化期间以低电流对负极进行充电的工序和在预锂化之后对负极进行充足时间的老化的工序,由此生产具有优异循环性能的用于锂二次电池的负极。

具体实施方式

[0034] 在下文中,将详细地描述本发明。

[0035] 在本说明书和权利要求书中使用的术语或词语不被解释为通用含义或字典含义,而是在发明人能够为了以最佳模式描述他们的发明而适当定义术语概念的原则的基础上被解释为满足本发明的技术构思的含义和概念。

[0036] 生产负极的方法

[0037] 本发明提供了一种生产用于二次电池的负极的方法,所述方法包括:

[0038] 在负极集电器上形成负极活性材料层以制备负极;

[0039] 用预锂化溶液浸渍所述负极;

[0040] 在用所述预锂化溶液浸渍所述负极的同时,利用锂金属作为对电极,对所述负极进行电化学充电,以执行预锂化;以及

[0041] 在所述预锂化之后老化 (aging) 所述负极90分钟至41小时,

[0042] 其中所述充电包括以 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更大且 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度执行至少一次的低电流充电工序。

[0043] 形成负极活性材料层以制备负极的步骤可通过以下步骤来执行:将负极活性材料、导电材料、和/或粘合剂、以及类似者溶解或分散在溶剂中以制备负极浆料,并将所述负极浆料施加在负极集电器的至少一个表面,然后进行压制。

[0044] 负极活性材料是硅基负极活性材料和碳基负极活性材料的混合负极活性材料,在其中硅基负极活性材料相对于碳基负极活性材料的重量比可以是1:99至50:50、优选5:95至20:80。

[0045] 当以少于以上范围的量来包括硅基负极活性材料时,难以增加能量密度,从而可能难以实现电池的高容量,而当以大于以上范围的量来包括硅基负极活性材料时,负极的体积膨胀度可能增加。

[0046] 同时,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,例如,可以使用铜、不锈钢、铝、镍、钛、煅烧碳、经碳、镍、钛、银、或类似者表面处理过的铜或不锈钢、铝镉合金、和类似者。除此之外,负极集电器在其表面上可具有细微粗糙度以增加对负极活性材料的结合力,例如,负极集电器可以以膜、片、箔、网、多孔体、泡沫、无纺布体、和类似者的各种形式来使用。

[0047] 相对于负极活性材料层的总重量,负极活性材料可以以80至99重量%、更具体地85至98重量%的含量来包括。当以以上范围来包括负极活性材料时,可表现优异的容量特性。

[0048] 导电材料用于赋予电极导电性,并且可以没有特别限制地使用,只要其具有电子导电性且不在所构成的电池中引起化学变化即可。导电材料的具体示例包括:石墨,诸如天

然石墨或人造石墨；碳基材料，诸如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑、热炭黑、和碳纤维；金属粉末或金属纤维，诸如铜、镍、铝、和银；导电晶须，诸如氧化锌和钛酸钾；导电金属氧化物，诸如钛氧化物；导电聚合物，诸如聚苯撑衍生物；和类似者，并且这些可以单独使用或者以两者以上的组合使用。相对于负极活性材料层的总重量，可以以1重量%至30重量%来包括导电材料。除此之外，粘合剂用于改善负极活性材料颗粒之间的粘附性以及负极活性材料与集电器之间的粘附强度。粘合剂的具体示例包括聚偏二氟乙烯 (PVDF)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (PVDF-co-HFP)、聚乙烯醇、聚丙烯腈 (polyacrylonitrile)、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、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯聚合物 (EPDM)、磺化的EPDM、丁苯橡胶 (SBR)、氟橡胶、它们的各种共聚物、和类似者，并且这些可以单独使用或者以两者以上的组合使用。相对于负极活性材料层的总重量，可以以1重量%至30重量%来包括粘合剂。

[0049] 同时，在制备负极浆料中使用的溶剂可以是本领域中常用的那些，例如，二甲亚砜 (dimethyl sulfoxide, DMSO)、异丙醇 (isopropyl alcohol)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、丙酮 (acetone)、水、或类似者可以单独使用或者以它们的组合使用。溶剂的使用量可考虑浆料的涂布厚度、制备收率、密度、和类似者而进行适当地调节。

[0050] 预锂化工序可通过用预锂化溶液浸渍负极、然后利用锂金属作为对电极对负极进行电化学充电来执行。

[0051] 预锂化溶液是包含可电离的锂盐和有机溶剂的溶液，且相当于普通的电解质溶液。

[0052] 可电离的锂盐可包括 Li^+ 作为阳离子，和选自 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 AlO_4^- 、 AlCl_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 AsF_6^- 、 $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$ 、 $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ 、 BC_4O_8^- 、 $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$ 、 $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 CH_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- 、和 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 构成的群组中的一者作为阴离子。

[0053] 有机溶剂可以是选自由以下各者构成的群组中的一者或多者：环状碳酸酯基有机溶剂，选自由碳酸乙烯酯、碳酸1,2-丁烯酯、碳酸2,3-丁烯酯、碳酸1,2-戊烯酯、碳酸2,3-戊烯酯、碳酸亚乙烯酯、和氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 构成的群组；直链碳酸酯基有机溶剂，选自由碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、和碳酸乙丙酯构成的群组；和直链酯基有机溶剂，选自由乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、和丙酸丁酯构成的群组。

[0054] 浸渍可在10℃至200℃的温度下执行2小时至48小时、优选在20℃至70℃的温度下执行2小时至36小时。

[0055] 当浸渍温度和时间低于10℃且小于2小时时，可能未充分地执行预锂化，当温度高于200℃时，锂金属溶解，从而难以维持形状，而当时间是48小时时，充分地执行了预锂化，从而没有必要浸渍负极。

[0056] 在本发明的生产负极的方法中，用于预锂化的充电的特征在于包括以 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更大且 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度执行至少一次的低电流充电工序。

[0057] 具体而言，用于预锂化的充电可通过组合分别以 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更大且 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度执行至少一次的低电流充电工序和以大于 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 且 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密

度执行至少一次的高电流充电工序来执行,并且可在低电流充电工序和高电流充电工序之间包括使所述电极静置5分钟至10小时的步骤。相应地,用于预锂化的充电可包括分别至少一次的低电流充电工序、高电流充电工序、和在低电流充电工序和高电流充电工序之间执行的静置工序。在此,当静置时间小于5分钟时,预锂化且扩散至负极的锂可能未均匀地分布在负极中,而当静置时间大于10小时时,工序时间被过度延长,并且预锂化且扩散在负极中的锂可能会被消耗。

[0058] 在本发明的充电中,以 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更大且 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度执行的低电流充电工序可仅执行一次,但在如此执行该低电流充电工序之后,可执行以大于 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 且 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度执行的高电流充电工序。

[0059] 除此之外,作为充电的另一示例性实施方式,可执行以 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更大且 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度执行的低电流充电工序、以大于 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 且 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度执行的高电流充电工序、然后以 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更大且 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度执行的低电流充电工序。

[0060] 除此之外,作为充电的另一示例性实施方式,可执行以大于 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 且 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度执行的高电流充电工序、然后以 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更大且 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度执行的低电流充电工序。

[0061] 当低电流充电的电流密度小于 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,电流太低,从而副反应很严重,而当电流密度大于 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,可能难以形成稳定的SEI膜。低电流充电可具体地以 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更大且 $0.7\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度来执行。

[0062] 当充电量是在整个低电流充电工序中充电的总量时,低电流充电可在预锂化充电量(预锂化容量)的荷电状态为10%至80%、优选30%至70%下来执行,其中当电极在小于10%的预锂化充电量下充电时,难以形成稳定的SEI膜,而当在大于80%下充电时,因副反应而产生的产物可能大量形成在负极的表面上。“当充电量是在整个低电流充电工序中充电的总量时,……在预锂化充电量的荷电状态为10%至80%来执行”意即当低电流充电工序执行至少两次时,当充电量是在执行至少两次的整个低电流充电工序中充电的总量时,低电流充电可在预锂化充电量的荷电状态为10%至80%下来执行。

[0063] 在本说明书中,“预锂化充电量”意即预锂化所需的负极的电化学充电量,且具体地意即负极的荷电状态(State of Charge, SOC)为5%至50%、优选15%至35%。当负极进行电化学充电至上述范围以执行预锂化时,钝化膜可均匀且稳定地形成在负极结构的表面上以改善电池可逆容量,并相应地,可改善电池的循环特性,这因此是优选的。

[0064] 当高电流充电的电流密度是 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小时,SEI副反应产物增加,而当电流密度大于 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,难以发生均匀的预锂化。高电流充电可具体地以 $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更大且 $3.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度来执行。

[0065] 当充电量是在整个高电流充电工序中充电的总量时,高电流充电可在预锂化充电量的荷电状态为20%至90%、优选30%至70%下来执行。当电极在小于20%的预锂化充电量下充电时,副反应产物在负极表面上增加,而当在大于90%下充电时,可能难以形成稳定的SEI膜。“当充电量是在整个高电流充电工序中充电的总量时,……在预锂化充电量的荷电状态为20%至90%来执行”意即当高电流充电工序执行至少两次时,当充电量是在执行至少两次的整个高电流充电工序中充电的总量时,高电流充电可在预锂化充电量的荷电状

态为20%至90%下来执行。

[0066] 同时,在本发明的生产负极中预锂化之后的负极可进行老化或者静置90分钟至41小时、具体地2小时至24小时。当老化时间小于90分钟时,可能无法在负极表面上形成稳定的聚合物涂膜,并且锂离子在负极中的分布也不均匀,而且锂离子的浓度在特定的部分处可能增加而降低氧化稳定性。除此之外,当老化时间大于41小时时,预锂化且扩散至负极的锂被负极表面上与电解质溶液的副反应消耗,从而预锂化效果可能被锂的消耗量劣化。

[0067] 在本说明书中,预锂化之后的负极可以指电化学充电完成至期望水平的负极。例如,当电化学充电包括分别至少一次的低电流充电工序、高电流充电工序、和在低电流充电工序和高电流充电工序之间执行的静置工序时,预锂化之后的负极可以指预锂化通过执行低电流充电工序、高电流充电工序、和静置工序而完成至期望水平的负极。

[0068] 生产锂二次电池的方法

[0069] 在本发明中,提供了一种生产锂二次电池的方法,其包括上述的生产用于锂二次电池的负极的方法。

[0070] 例如,本发明的生产锂二次电池的方法包括:

[0071] 在负极集电器上形成负极活性材料层以制备负极;

[0072] 用预锂化溶液浸渍所述负极;

[0073] 在用所述预锂化溶液浸渍所述负极的同时,执行至少一次低电流充电工序,其中锂金属被用作对电极,以便以 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更大且 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 或更小的电流密度对所述负极进行充电;

[0074] 在所述充电之后老化所述负极90分钟至41小时以生产预锂化的负极;

[0075] 生产包括所述预锂化的负极、正极、和隔板的电极组件,并将所述电极组件存储在电池壳体中;以及

[0076] 将电解质溶液注入所述电池壳体中。

[0077] 锂二次电池可按照生产二次电池的通常方法来生产,不同之处在于通过本发明的生产方法来生产并使用负极。

[0078] 在二次电池中,正极包括正极集电器和设置在正极集电器的至少一个表面上的正极活性材料层。

[0079] 可按照本领域中通常已知的生产正极的通常方法来生产正极。例如,正极可通过以下方法来生产:将形成正极活性材料层的组分,即,正极活性材料、导电材料、和/或粘合剂、以及类似者溶解或分散在溶剂中以制备正极浆料,将正极浆料施加至正极集电器的至少一个表面,然后进行干燥和压制;或者将正极浆料浇铸在单独的载体上,并从该载体剥离膜以获得该膜,然后将该膜层压在正极集电器上。

[0080] 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,例如,可以使用不锈钢、铝、镍、钛、煅烧碳、或经碳、镍、钛、银、或类似者表面处理过的铝或不锈钢。除此之外,正极集电器可具有 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的厚度,并且可以在集电器的表面上形成细微的粗糙度以增加对正极活性材料的粘附强度。例如,可以使用诸如膜、片、箔、网、多孔体、泡沫、和无纺布体之类的各种形式。

[0081] 作为正极活性材料,可使用层状化合物或者用一种或多种过渡金属取代的化合物,诸如锂钴氧化物(LiCoO_2)和锂镍氧化物(LiNiO_2);由化学式 $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (其中 y 为0至

0.33)、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 和 LiMnO_2 表示的锂锰氧化物;锂铜氧化物(Li_2CuO_2);钒氧化物,诸如 LiV_3O_8 、 LiFe_3O_4 、 V_2O_5 和 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$;由化学式 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (其中 $\text{M}=\text{Co}$ 、 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;由化学式 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (其中 $\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 、 Cr 、 Zn 或 Ta ,且 $y=0.01$ 至 0.1)或 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (其中 $\text{M}=\text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 、 Cu 或 Zn)表示的锂锰复合氧化物;Li部分被碱土金属离子取代的 LiMn_2O_4 ;二硫化合物; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$;和类似者,但并不限于此。

[0082] 除此之外,粘合剂和导电材料可以与上述用于负极的相同。

[0083] 同时,在二次电池中,隔板将负极与正极分隔开,并提供锂离子的传输通道,可以使用任何隔板而没有特别限制,只要其通常用作二次电池中的隔板即可。特别地,优选具有对电解质的离子传输具有低阻力和优异的电解质溶液浸渍能力的隔板。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之类的聚烯烃基聚合物制成的多孔聚合物膜,或它们中两种或更多种膜的层压结构。除此之外,可以使用通常的多孔无纺布,例如,由具有高熔点的玻璃纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维和类似者制成的无纺布。除此之外,可以使用选择性地作为单层或多层结构的包括陶瓷组分或聚合物材料的涂布隔板以确保耐热性或机械强度。

[0084] 同时,电解质溶液可包括有机溶剂和锂盐。

[0085] 作为有机溶剂,可使用任何有机溶剂而没有特别的限制,只要它可充当电池的电化学反应中所涉及的离子可能迁移的介质即可。具体而言,作为有机溶剂,可使用酯基溶剂,诸如乙酸甲酯(methyl acetate)、乙酸乙酯(ethyl acetate)、 γ -丁内酯(γ -butyrolactone)、和 ϵ -己内酯(ϵ -caprolactone);醚基溶剂,诸如二丁基醚(dibutyl ether)或四氢呋喃(tetrahydrofuran);酮基溶剂,诸如环己酮(cyclohexanone);芳香烃基溶剂,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,诸如 Ra-CN (Ra 是具有2至20个碳原子的直链、支链、或环状烷基,并且可包括双键、芳环、或醚键);酰胺,诸如二甲基甲酰胺;二氧戊环,诸如1,3-二氧戊环;或环丁砜(sulfolane),以及类似者。在这些有机溶剂之中,优选的是碳酸酯基溶剂,更优选的是具有高离子导电性和高介电常数以增加电池的充电/放电性能的环状碳酸酯(例如,碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、或类似者)和具有低粘度的直链碳酸酯基溶剂(例如,碳酸乙甲酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、或类似者)的混合物。在这种情况下,当环状碳酸酯和直链碳酸酯以约1:1的体积比混合并使用,电解质溶液性能可以优异。

[0086] 可没有特别限制地使用锂盐,只要其能够提供锂二次电池中使用的锂离子即可。具体地,作为锂盐,可使用 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、或类似者。优选的是,锂盐的浓度可以在0.1M至2.0M的范围内。当锂盐的浓度在该范围内时,电解质溶液具有合适的导电性和粘度,从而电解质性能可以优异,并且锂离子可以有效地移动。

[0087] 为了改善电池的寿命特性、抑制电池容量的降低、改善电池的放电容量、以及类似者,除了所述的电解质溶液的组分之外,电解质溶液可进一步包括,例如,卤代碳酸烷撑酯

化合物,诸如二氟代碳酸乙烯酯;或者一种或多种添加剂,诸如吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、乙二醇二甲醚(glyme)、六磷酸三酰胺、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、N-取代的咪唑烷酮、N,N-取代的咪唑烷、乙二醇二烷基醚、铵盐、吡咯、2-甲氧基乙醇、或三氯化铝。在此,相对于电解质溶液的总重量,可以以0.1重量%至5重量%来包括添加剂。

[0088] 实施例

[0089] 在下文中,将通过实施例详细地描述本发明。然而,以下实施例仅为说明本发明,且并非限制本发明的范围。

[0090] 实施例1.

[0091] 负极的生产

[0092] 将92重量%的负极活性材料(石墨:SiO=7:3)、3重量%的导电材料(Denka黑)、3.5重量%的粘合剂(SBR)、和1.5重量%的增稠剂(CMC)加入至水中,以制备负极活性材料浆料。

[0093] 用这样制备的负极活性材料浆料涂布铜集电器的一个表面,将其进行干燥和轧制,以生产负极。

[0094] 电化学充电和预锂化

[0095] 将2重量%的氟代碳酸乙烯酯(FEC)加入至碳酸乙烯酯(EC)和碳酸乙甲酯(EMC)以3:7的体积比混合的溶剂中,并将 LiPF_6 溶解于其中使得浓度是1M,以制备预锂化溶液。

[0096] 将以上生产的负极切成 $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ 的尺寸,在 25°C 的温度下在预锂化溶液中润湿3小时,然后在存在预锂化溶液的同时利用锂金属作为对电极进行电化学充电,以预锂化该负极。

[0097] 在此,预锂化工序按如下来执行:

[0098] [以 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度充电30分钟(执行25%的预锂化充电量)→静置10分钟→以 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度充电12分钟(执行50%的预锂化充电量)→静置10分钟→以 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度充电30分钟(执行25%的预锂化充电量)→老化3小时]

[0099] 在此,将预锂化充电量设定为负极的荷电状态(SOC)为25%。

[0100] 利用EMC洗涤在通过如上所述的工序进行预锂化之后的负极,并在室温下干燥,以生产预锂化的负极。

[0101] 锂二次电池的生产

[0102] 将聚烯烃隔板插置在以上生产的预锂化的负极和 LiCoO_2 正极之间,以1重量%将FEC加入至EC和EMC以3:7的体积比混合的溶剂中,并将以1M的浓度溶解有 LiPF_6 的电解质溶液注入其中,以生产硬币型全电池。

[0103] 实施例2

[0104] 按与实施例1中相同的方式执行工序,区别之处在于预锂化工序按如下来执行:

[0105] [以 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度充电60分钟(执行50%的预锂化充电量)→静置10分钟→以 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度充电12分钟(执行50%的预锂化充电量)→老化3小时]

[0106] 实施例3

[0107] 按与实施例1中相同的方式执行工序,区别之处在于预锂化工序按如下来执行:

[0108] [以 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度充电12分钟(执行50%的预锂化充电量)→静置10分钟→以 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度充电60分钟(执行50%的预锂化充电量)→老化3小时]

[0109] 实施例4

[0110] 按与实施例1中相同的方式执行工序,区别之处在于预锂化工序按如下来执行:

[0111] [以 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度充电120分钟(执行100%的预锂化充电量)→老化3小时]

[0112] 比较例1

[0113] 按与实施例1中相同的方式执行工序,区别之处在于预锂化工序按如下来执行:

[0114] [以 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度充电24分钟(执行100%的预锂化充电量)→老化3小时]

[0115] 比较例2

[0116] 按与实施例1中相同的方式执行工序,区别之处在于预锂化工序按如下来执行:

[0117] [以 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度充电30分钟(执行25%的预锂化充电量)→静置10分钟→以 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度充电12分钟(执行50%的预锂化充电量)→静置10分钟→以 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度充电30分钟(执行25%的预锂化充电量)→老化10分钟]

[0118] 比较例3

[0119] 按与实施例1中相同的方式执行工序,区别之处在于预锂化工序按如下来执行:

[0120] [以 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度充电30分钟(执行25%的预锂化充电量)→静置10分钟→以 $2.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度充电12分钟(执行50%的预锂化充电量)→静置10分钟→以 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度充电30分钟(执行25%的预锂化充电量)→老化80小时]

[0121] 实验例1.循环充电/放电实验

[0122] 利用电化学充电器/放电器对在实施例和比较例中生产的硬币型全电池执行可逆性测试。在充电中,通过以 0.1C-rate 的电流密度施加电流至 4.2V (vs. Li/Li^+)的电压来对电池进行充电,并在放电期间,将电池以相同的电流密度放电至 2.5V 的电压。与第一次循环放电容量相比的100次循环容量保持率示出在下表1中:

[0123] [表1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2	比较例 3
[0124] 100 次循环容量保持率 (%)	93	91	92	89	84	81	79

[0125] 在预锂化工序期间,实施例1至3包括低电流($0.5\text{mA}/\text{cm}^2$)充电工序与高电流($2.5\text{mA}/\text{cm}^2$)充电工序一起,由此在负极表面上形成了稳定的聚合物涂膜,并且在预锂化之后充分地老化电池(老化3小时),锂浓度得以均匀地分布在电极中,从而电极具有氧化稳定性。相应地,利用这样生产的负极生产的电池表现出优异的循环性能,如表1中所示。

[0126] 同时,在未包括高电流充电工序且仅包括一次低电流($0.5\text{mA}/\text{cm}^2$)充电工序的实施例4中,充电时间长,且电解质溶液副反应产物大量残留在负极表面上而增加电池电阻,并因此,循环性能与实施例1至3相比稍微劣化。

[0127] 然而,在省略低电流($0.5\text{mA}/\text{cm}^2$)充电工序的比较例1中或者在预锂化之后未老化电池充足时间的比较例2中,未在负极表面上形成稳定的聚合物涂膜,锂离子未均匀分布在电极中,并且锂离子浓度在特定部分处高使得氧化稳定性劣化。相应地,利用该负极生产的电池具有劣化的循环性能。

[0128] 除此之外,当在预锂化之后将电池静置在电解质溶液中太长时间时,如在比较例3

中一样,预锂化且进入负极的锂被负极表面上与电解质溶液的副反应消耗。预锂化的效果被消耗的锂所劣化而劣化了循环性能。