



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112243540 A

(43) 申请公布日 2021.01.19

(21) 申请号 201980001866.5

(22) 申请日 2019.09.11

(30) 优先权数据

10-2019-0058161 2019.05.17 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2019.09.30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2019/011870 2019.09.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/235748 KO 2020.11.26

(71) 申请人 力弗能源有限公司

地址 韩国釜山

(72) 发明人 秦洪秀

(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事务
所(普通合伙) 11201

代理人 宋融冰

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/587 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

C01B 32/21 (2006.01)

C01B 33/027 (2006.01)

C23C 16/56 (2006.01)

C23C 16/24 (2006.01)

C23C 16/44 (2006.01)

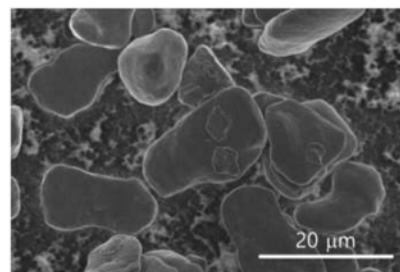
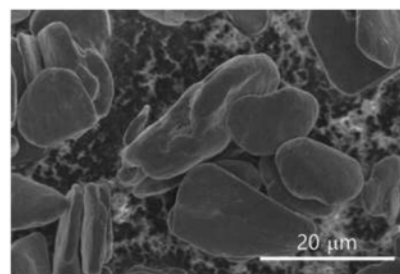
权利要求书2页 说明书10页 附图8页

(54) 发明名称

锂二次电池用硅-石墨复合电极活性材料、
包括其的电极和锂二次电池以及该硅-石墨复合
电极活性材料的制备方法

(57) 摘要

本发明的一实施例提供一种能够用于二次
电池的硅-石墨复合电极活性材料。本发明的一
实施例的二次电池用硅-石墨复合电极活性材料
可以将石墨材料与硅混合的硅-石墨复合物作为
单位粉末而成,硅-石墨复合物可以形成为使得
硅位于石墨材料内部且硅不露出在石墨材料的
外表面上。



1. 一种二次电池用硅-石墨复合电极活性材料,其是能够用于二次电池的硅-石墨复合电极活性材料,上述二次电池用硅-石墨复合电极活性材料的特征在于,

将石墨材料与硅混合的硅-石墨复合物作为单位粉末而成,

上述硅-石墨复合物形成为使得硅位于石墨材料内部且硅不露出于上述石墨材料的外表面上。

2. 根据权利要求1所述的二次电池用硅-石墨复合电极活性材料,其特征在于,在上述硅-石墨复合物中包含的硅中,硅的总重量的90%以上位于离硅-石墨复合物的外表面200nm以上的深度处。

3. 根据权利要求1所述的二次电池用硅-石墨复合电极活性材料,其特征在于,在上述硅-石墨复合物中包含的硅都位于离硅-石墨复合物的外表面200nm以上的深度处。

4. 根据权利要求1所述的二次电池用硅-石墨复合电极活性材料,其特征在于,在上述硅-石墨复合物中包含的硅位于离硅-石墨复合物的外表面1 μ m以上的深度处。

5. 根据权利要求1所述的二次电池用硅-石墨复合电极活性材料,其特征在于,在上述硅-石墨复合物中包含的硅位于离硅-石墨复合物的外表面3 μ m以上的深度处。

6. 根据权利要求2所述的二次电池用硅-石墨复合电极活性材料,其特征在于,上述硅-石墨复合物中包含的硅的含量相对于硅-石墨复合物的总重量大于10wt%。

7. 根据权利要求6所述的二次电池用硅-石墨复合电极活性材料,其特征在于,上述硅-石墨复合物中包含的硅的含量相对于硅-石墨复合物的总重量大于15wt%。

8. 根据权利要求7所述的二次电池用硅-石墨复合电极活性材料,其特征在于,上述硅通过使用包含SiH₄、Si₂H₆、Si₃H₈、SiCl₄、SiHCl₃、Si₂Cl₆、SiH₂Cl₂及SiH₃Cl中的一种以上的原料气体来沉积于石墨材料上。

9. 根据权利要求8所述的二次电池用硅-石墨复合电极活性材料,其特征在于,上述硅以具有20nm至500nm的厚度的薄膜层形式沉积于石墨材料上。

10. 根据权利要求9所述的二次电池用硅-石墨复合电极活性材料,其特征在于,上述硅通过同时供应包含SiH₄、Si₂H₆、Si₃H₈、SiCl₄、SiHCl₃、Si₂Cl₆、SiH₂Cl₂及SiH₃Cl中的一种以上的原料气体和包含碳、氮及锆中的一种以上的辅助气体来沉积于石墨材料上。

11. 根据权利要求10所述的二次电池用硅-石墨复合电极活性材料,其特征在于,沉积于石墨材料上的硅中还包括碳、氮及锆中的一种以上元素。

12. 根据权利要求11所述的二次电池用硅-石墨复合电极活性材料,其特征在于,形成在上述硅-石墨复合物上的硅薄膜层由非晶或准晶硅颗粒形成。

13. 根据权利要求12所述的二次电池用硅-石墨复合电极活性材料,其特征在于,在上述硅-石墨复合物的外表面上进一步形成表面涂层。

14. 一种锂二次电池用负极,其特征在于,包括权利要求1至13中任一项所述的硅-石墨复合电极活性材料。

15. 一种锂二次电池,其特征在于,包括:

正极;

权利要求14所述的负极;及

电解质,位于上述正极和上述负极之间。

16. 一种硅-石墨复合电极活性材料的制备方法,其是制备能够用于二次电池的硅-石

墨复合电极活性材料的方法,上述硅-石墨复合电极活性材料的制备方法的特征在于,包括:

石墨母材准备步骤,准备作为母材的石墨材料;

硅层形成步骤,在石墨母材上形成硅层;及

重新组装步骤,将形成有硅层的石墨球形化来以使硅仅存在于石墨内部的方式机械组装。

17. 根据权利要求16所述的硅-石墨复合电极活性材料的制备方法,其特征在于,在上述硅层形成步骤中,硅层通过化学气相沉积方法以薄膜层形式沉积于板状石墨上而形成。

18. 根据权利要求17所述的硅-石墨复合电极活性材料的制备方法,其特征在于,在上述硅层形成步骤中,作为原料气体使用 SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、 SiCl_4 、 SiHCl_3 、 Si_2Cl_6 、 SiH_2Cl_2 及 SiH_3Cl 中的一种以上来形成硅层。

19. 根据权利要求17所述的硅-石墨复合电极活性材料的制备方法,其特征在于,在上述硅层形成步骤中,在母材石墨上可以形成具有2nm至500nm的厚度的硅层。

20. 根据权利要求19所述的硅-石墨复合电极活性材料的制备方法,其特征在于,在上述硅层形成步骤中,通过同时供应上述原料气体和辅助气体来将硅层沉积于母材石墨上。

21. 根据权利要求20所述的硅-石墨复合电极活性材料的制备方法,其特征在于,上述辅助气体包括碳、氮及锆中的一种以上。

22. 根据权利要求21所述的硅-石墨复合电极活性材料的制备方法,其特征在于,在上述重新组装步骤中,可以将形成有硅层的母材石墨投入球形化设备中,然后在高速旋转的状态下对硅-石墨复合物进行机械重新组装。

23. 根据权利要求21所述的硅-石墨复合电极活性材料的制备方法,其特征在于,在上述重新组装步骤中,可以将形成有硅层的母材石墨投入球形化设备中,高速旋转,然后进一步投入石墨材料,在高速旋转的状态下对硅-石墨复合物进行机械重新组装。

24. 根据权利要求22或23所述的硅-石墨复合电极活性材料的制备方法,其特征在于,在上述重新组装步骤之后,还包括在表面上形成外涂层的表面涂敷步骤。

25. 根据权利要求24所述的硅-石墨复合电极活性材料的制备方法,其特征在于,在上述石墨母材准备步骤和上述硅层形成步骤之间还包括对石墨母材的表面进行改性的表面改性步骤。

26. 根据权利要求25所述的硅-石墨复合电极活性材料的制备方法,其特征在于,在上述石墨母材准备步骤中准备的母材石墨为具有 $2\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的厚度的天然或人造板状石墨。

锂二次电池用硅-石墨复合电极活性材料、包括其的电极和锂二次电池以及该硅-石墨复合电极活性材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂二次电池用电极活性材料、包括其的电极和二次电池以及上述硅-石墨复合电极活性材料的制备方法,更详细地,涉及通过复合石墨和硅来可以提供高容量、高效率的充放电特性的电极活性材料、包括其的电极和二次电池以及上述电极活性材料的制备方法。

背景技术

[0002] 最近,锂二次电池作为用于驱动电子设备的电源受到关注,这种锂二次电池正在被开发,以用于从如手机等的IT设备到电动车辆和能量存储设备的各种目的,且对其的需求也呈大增趋势。

[0003] 随着锂二次电池的应用领域和需求的增加,已经开发了多种锂离子电池结构,且积极进行用于提高电池的容量、寿命、性能、安全性等的各种研究开发。

[0004] 例如,以往,石墨基材料主要用作锂二次电池的电极活性材料(负极活性材料),但由于石墨的每单位质量的容量仅为372mAh/g,因此高容量化有局限性,由此难以充分改善二次电池的性能,因此,最近进行用硅(Si)、锡(Sn)、锑(Sb)及铝(Al)等与锂形成电化学合金的材料替代石墨基材料的研究。

[0005] 然而,这些材料具有在与锂形成电化学合金来充放电的过程中体积膨胀和收缩的特性,并且由于这种充放电引起的体积变化导致电极的体积膨胀,从而二次电池的循环特性劣化,因此,由这些材料制备的电极活性材料尚未得到积极商业化。

[0006] 例如,硅作为可替代石墨材料的二次电池用电极活性材料备受关注,且由于每个硅能够吸收最大4.4个锂而可以提供高容量,然而,在吸收锂离子的过程中硅的体积膨胀约四倍(作为参考,以往通常用作电极活性材料的石墨在充放电时表现出约1.2倍的膨胀率),因此,若二次电池继续充放电,则电极的膨胀加剧,导致二次电池的循环特性迅速恶化。

[0007] 作为解决这种问题的方法,最近提出了通过将硅与如石墨等的碳基材料混合来形成电极活性材料的技术。例如,参照专利文献1和专利文献2,其公开了通过在如石墨等的碳基材料上形成硅层来改善二次电池的性能的技术。

[0008] 具体而言,专利文献1公开了在如石墨等的碳基材料的表面上形成硅涂层,以确保比由石墨材料形成的现有电极活性材料更高的容量,同时,减少由于硅的膨胀和收缩引起的二次电池的循环性能劣化的试图。然而,由于专利文献1中公开的电极活性材料具有硅层形成在碳基材料的外表面上的结构,因此,外部的硅层在充放电过程中极大地膨胀和收缩,从而,电极活性材料与电极电短路或电极活性材料的表面未分化以加速与电解液的副反应等,仍然具有二次电池性能劣化的问题。

[0009] 另一方面,专利文献2公开了在如石墨等的碳基材料内部形成硅涂层来改善电极活性材料的性能的技术。具体而言,专利文献2公开了在使碳基材料球形化来其内部形成空腔之后,通过化学气相沉积(Chemical Vapor Deposition;CVD)沉积硅涂层,从而在碳基材

料内部的空腔沉积硅涂层的技术。然而,专利文献2中公开的技术也在将经过球形化处理而在其内部形成空腔的碳基材料放入反应室中并从外部注入原料气体来沉积硅涂层的过程中,硅涂层不仅形成在碳基材料内部的空腔,硅涂层还是自然形成在碳基材料外部,如此形成在碳基材料外表面的硅涂层在充放电过程中反复膨胀和收缩,从而与专利文献1类似地成为降低二次电池的循环特性的原因。

[0010] 为了改善这种问题,专利文献1和专利文献2公开了一种在碳基材料上形成有硅层的电极活性材料的表面上进一步形成碳或导电涂层的构成,但这种薄膜的涂层在为了形成电极而对电极活性材料进行压延的过程中破裂,从而硅通过破裂的表面被露出,如此向外露出的硅加速与电解液的副反应并成为降低二次电池的性能和寿命的原因。

[0011] 因此,在二次电池领域中仍然需要开发一种能够提高电池容量并确保良好的循环特性的电极活性材料及其制备方法。

[0012] (现有技术文献)

[0013] (专利文献)

[0014] (专利文献1) 韩国授权专利第10-1628873号(授权日:2016.06.02.)

[0015] (专利文献2) 韩国授权专利第10-1866004号(授权日:2018.06.01.)

发明内容

[0016] 技术问题

[0017] 本发明是为了解决现有二次电池用电极活性材料的上述问题而提出的,其目的在于提供能够提高二次电池的容量并提供良好的循环特性的二次电池用电极活性材料、包括其的电极和二次电池以及上述电极活性材料的制备方法。

[0018] 解决问题的方案

[0019] 为达到上述目的,本发明的代表性结构如下。

[0020] 本发明的一实施例提供一种能够用于二次电池的硅-石墨复合电极活性材料。本发明的一实施例的硅-石墨复合电极活性材料可以将硅与石墨材料混合的硅-石墨复合物作为单位粉末而成,硅-石墨复合物可以形成为使得硅位于石墨材料内部且硅不露出在石墨材料的外表面上。

[0021] 根据本发明的一实施例,在硅-石墨复合物中包含的硅中,硅的总重量的90%以上可以位于离硅-石墨复合物的外表面200nm以上的深度处。

[0022] 根据本发明的一实施例,在硅-石墨复合物中包含的硅都可以位于离硅-石墨复合物的外表面200nm以上的深度处。

[0023] 根据本发明的一实施例,在硅-石墨复合物中包含的硅可以位于离硅-石墨复合物的外表面1 μ m以上的深度处。

[0024] 根据本发明的一实施例,在硅-石墨复合物中包含的硅可以位于离硅-石墨复合物的外表面3 μ m以上的深度处。

[0025] 根据本发明的一实施例,在硅-石墨复合物中包含的硅的含量相对于硅-石墨复合物的总重量可以大于10wt%。

[0026] 根据本发明的一实施例,在上述硅-石墨复合物中包含的硅的含量相对于硅-石墨复合物的总重量可以大于15wt%。

[0027] 根据本发明的一实施例,硅可以通过使用包含 SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、 SiCl_4 、 SiHCl_3 、 Si_2Cl_6 、 SiH_2Cl_2 及 SiH_3Cl 中的一种以上的原料气体沉积于石墨材料上。

[0028] 根据本发明的一实施例,硅可以以具有20nm至500nm的厚度的薄膜层形式沉积于石墨材料上。

[0029] 根据本发明的一实施例,硅可以通过同时供应包含 SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、 SiCl_4 、 SiHCl_3 、 Si_2Cl_6 、 SiH_2Cl_2 及 SiH_3Cl 中的一种以上的原料气体和包含碳、氮及锆中的一种以上的辅助气体来沉积于石墨材料上。

[0030] 根据本发明的一实施例,沉积于石墨材料上的硅中还可包括碳、氮及锆中的一种以上元素。

[0031] 根据本发明的一实施例,形成在硅-石墨复合物上的硅薄膜层可以由非晶或准晶硅颗粒形成。

[0032] 根据本发明的一实施例,在硅-石墨复合物的外表面上可以进一步形成表面涂层。

[0033] 本发明的一实施例提供包括上述硅-石墨复合电极活性材料的锂二次电池用负极。

[0034] 本发明的一实施例提供一种锂二次电池,其特征在于,包括:正极;上述的负极;及电解质,位于正极和负极之间。

[0035] 本发明的一实施例提供一种能够用于二次电池的硅-石墨复合电极活性材料的制备方法。本发明的一实施例的硅-石墨复合电极活性材料的制备方法可以包括:石墨母材准备步骤,准备作为母材的石墨材料;硅层形成步骤,在石墨母材上形成硅层;及重新组装步骤,将形成有硅层的石墨球形化来以使硅仅存在于石墨内部的方式机械组装。

[0036] 根据本发明的一实施例,在硅层形成步骤中,硅层可以通过化学气相沉积方法以薄膜层形式沉积于板状石墨上而形成。

[0037] 根据本发明的一实施例,在硅层形成步骤中,可以作为原料气体使用 SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、 SiCl_4 、 SiHCl_3 、 Si_2Cl_6 、 SiH_2Cl_2 及 SiH_3Cl 中的一种以上来形成硅层。

[0038] 根据本发明的一实施例,在硅层形成步骤中,在母材石墨上可以形成具有2nm至500nm的厚度的硅层。

[0039] 根据本发明的一实施例,在硅层形成步骤中,可以通过同时供应上述原料气体和辅助气体来将硅层沉积于母材石墨上。

[0040] 根据本发明的一实施例,辅助气体可以包括碳、氮及锆中的一种以上。

[0041] 根据本发明的一实施例,在重新组装步骤中,可以将形成有硅层的母材石墨投入球形化设备中,然后在高速旋转的状态下对硅-石墨复合物进行机械重新组装。

[0042] 根据本发明的一实施例,在重新组装步骤中,可以将形成有硅层的母材石墨投入球形化设备中,高速旋转,然后进一步投入石墨材料,在高速旋转的状态下对硅-石墨复合物进行机械重新组装。

[0043] 根据本发明的一实施例,在重新组装步骤之后,可以进一步包括在表面上形成外涂层的表面涂敷步骤。

[0044] 根据本发明的一实施例,在石墨母材准备步骤和硅层形成步骤之间还可包括对石墨母材的表面进行改性的表面改性步骤。

[0045] 根据本发明的一实施例,在石墨母材准备步骤中准备的母材石墨可以为具有 $2\mu\text{m}$

至20 μm 的厚度的天然或人造板状石墨。除此之外,根据本发明的电极活性材料、包括其的电极(负极)和二次电池及电极活性材料的制备方法在不脱离本发明的技术思想的范围内还可包括其他额外结构。

[0046] 发明的效果

[0047] 根据本发明的一实施例制备的电极活性材料由在石墨材料中包括硅的硅-石墨复合物结构形成,且在硅-石墨复合物中包括的硅仅位于石墨材料的内部而不存在于石墨材料的外表面上,因此,通过电极活性材料中所含的硅材料改善二次电池的容量和性能,且减少由于硅的膨胀和收缩引起的电极的体积膨胀问题,显着抑制电极活性材料与电极之间发生电短路的风险,而且,可以减少加速暴露于电极活性材料表面上的硅与电解质溶液之间的副反应的现象,从而改善二次电池的寿命和循环特性。

附图说明

[0048] 图1示意性示出本发明的一实施例的二次电池用电极活性材料的扫描电子显微镜(Scanning electron microscope;SEM)照片。

[0049] 图2示意性示出能够用于制备本发明的一实施例的二次电池用电极活性材料的板状石墨的扫描电子显微镜照片。

[0050] 图3示意性示出在图2中示出的板状石墨上形成硅涂层的状态。

[0051] 图4示意性示出将形成有硅涂层的板状石墨球形化过程中的电极活性材料。

[0052] 图5示意性示出在表面改性工艺之前后的石墨的比表面积特性变化。

[0053] 图6示意性示出完成球形化的本发明的一实施例的硅-石墨复合物。

[0054] 图7示意性示出本发明的一实施例的硅-石墨复合物(完成球形化的状态)的截面结构。

[0055] 图8示意性示出在球形石墨上涂覆硅层之后用石油沥青进行表面涂覆的现有硅-石墨复合物[图10的(a)部分]和本发明的一实施例的硅-石墨复合物[图10的(b)部分]的压延后极板截面结构。

[0056] 图9和图10示意性示出现有硅-石墨复合物和本发明的一实施例的硅-石墨复合物的电化学性能测试结果。

具体实施方式

[0057] 以下,参照附图,以能够使本发明所属技术领域的普通技术人员容易实施的程度对本发明的优选实施例进行详细的说明。

[0058] 为了明确说明本发明而省略了与说明无关的部分,在说明书全文中,对于相同或类似的结构要素,标注了相同的附图标记。并且,为了说明便利,任意地示出了附图中所示出的各结构的大小等,因此本发明并不限于所示出的附图。即,需要理解的是,在不脱离本发明的思想及范围的情况下,在说明书中记载的特定形状、结构及特性可从一实施例变更成另一实施例,并且在不脱离本发明的思想及范围的情况下,也可变更个别结构要素的位置或配置。因此,后述的详细说明并不用于限制本发明,本发明的保护范围包括权利要求书中的权利要求所要保护的范围及与其等同的所有范围。

[0059] 根据本发明的电极活性材料、包括其的电极及二次电池

[0060] 本发明的一实施例提供通过混合石墨材料和硅而成的硅-石墨复合电极活性材料(负极活性材料)。

[0061] 如上所述,以往用作二次电池用电极活性材料的石墨材料具有容量限制,并且存在快速充电时输出特性劣化等的问题,而硅材料的问题在于导电性低且在充放电时发生显著的体积膨胀,因此严重损坏电极活性材料和电极板,导致大大降低二次电池的循环特性。

[0062] 与此相反,本发明的一实施例的电极活性材料具有石墨材料和硅相混合的复合结构,因此比由石墨制成的常规电极活性材料可以显著提高电池容量,如下面将描述,在电极活性材料中包含的硅不露出在石墨材料的外表面上而都位于石墨材料的内部(更优选地,位于石墨材料的相当深处),因此,可以防止在通过压延工序用电极活性材料形成电极的过程中硅露出到电解液而发生副反应的问题,且防止由于硅仅在石墨内部膨胀和收缩而硅的体积膨胀导致二次电池寿命和性能降低的问题。

[0063] 具体而言,本发明的一实施例的电极活性材料可以由混合有石墨材料和硅材料的硅-石墨复合物(图1中放大示出的粉末块)形成。

[0064] 上述硅-石墨复合物用作形成二次电池的电极活性材料的单位粉末,且可以形成使得硅以薄膜层等形成在石墨材料,根据二次电池的容量而多个上述硅-石墨复合物聚集以形成电极活性材料。

[0065] 根据本发明的一实施例,硅可以通过以化学气相沉积(CVD;Chemical Vapor Deposition)等方式沉积在石墨材料上而形成,且硅都可以位于石墨材料内部而硅不露出在石墨材料的外表面上。

[0066] 如上所述,当将用作形成电极活性材料的单位粉末的硅-石墨复合物被配置成使得所有硅位于石墨材料的内部而硅不露出在硅-石墨复合物的外表面上时,可以防止极板被向外露出的硅的膨胀/收缩损坏并防止向外露出的硅与电解液接触并加速副反应,从而能够大大改善二次电池的性能和寿命。

[0067] 根据本发明的一实施例,构成电极活性材料的硅-石墨复合物中所含的硅的含量相对于硅-石墨复合物的总重量可以大于10wt%,优选地,可以大于15wt%。由于硅可以提供比石墨更大的容量,因此电极活性材料中的硅含量越大,二次电池的容量就越高,但包含在电极活性材料中的硅可能由于在充放电时发生的膨胀而显著降低二次电池的循环特性,因此增加添加到电极活性材料中的硅量可能存在局限性。

[0068] 例如,在现有技术中已知的硅-石墨复合电极活性材料中,由于硅的膨胀/收缩导致的二次电池的循环特性劣化问题而电极活性材料实际上包含少量的硅。然而,本发明的一实施例的电极活性材料被配置成使得硅都位于石墨材料内部而不露出在石墨外部上,因此即使电极活性材料中包含大于10重量百分比(更优选地,大于15重量百分比)的硅,也可以防止由于硅的膨胀/收缩导致的表面裂缝,因此可以将更多的硅与硅-石墨复合物混合以进一步改善二次电池的容量。

[0069] 根据本发明的一实施例,构成电极活性材料的硅-石墨复合物中所含的硅可以具有非晶或准晶硅颗粒。与晶体硅不同,非晶或准晶态硅不具有锂的吸收方向性,从而体积可以均匀膨胀,且锂的移动速度较高,与晶体硅相比,锂的吸收或解吸所需的应力或应变较低,因此具有能够稳定保持结构的优点。因此,当硅由非晶或准晶颗粒形成时,即使在电极活性材料中含有更多量的硅,也可以防止二次电池由于硅的膨胀而被损坏的问题。

[0070] 根据本发明的一实施例,在构成电极活性材料的硅-石墨复合物中,位于石墨材料中的硅的总重量的90%以上可以位于离硅-石墨复合物的外表面200nm以上的深度处,更优选地,所有硅都可以位于离硅-石墨复合物的外表面200nm以上的深度处。

[0071] 如上所述,在形成电极活性材料的硅-石墨复合物中,当将硅位于比石墨材料的内侧更深的地处时,可以有效地防止硅露出在外表面并与电解液接触以产生副反应,从而能够进一步改善二次电池的性能和寿命。

[0072] 为了使效果更极大化,本发明的一实施例的硅-石墨复合物可以位于离硅-石墨复合物的外表面1 μ m以上的深度处,更优选地,可以位于离硅-石墨复合物的外表面3 μ m以上的深度处。

[0073] 进而,本发明的一实施例的电极活性材料可被配置成使得最外侧硅与硅-石墨复合物的外表面之间的厚度或距离大于从硅-石墨复合物的中心部分到最外侧硅的厚度或距离。根据这种结构,本发明的一实施例的电极活性材料可以形成石墨材料围绕硅和石墨混合而成的核周围的核-壳(core-shell)形状的结构,使得硅能够稳定位于石墨内部深处并起作用。

[0074] 根据本发明的一实施例,构成电极活性材料的硅-石墨复合物的外周面还可包括表面涂层。形成在硅-石墨复合物的外周面上的表面涂层可以提供电子传输路径来改善导电性,抑制在充放电时硅的体积变化,从而执行提高电极板的稳定性的功能。

[0075] 根据本发明的一实施例,形成在硅-石墨复合物的外周面上的表面涂层可以由与构成硅-石墨复合物的石墨不同的类型的碳材料(例如,煤焦油沥青、石油沥青、环氧树脂、酚醛树脂、聚乙烯醇、聚氯乙烯、乙烯、乙炔及甲烷中的一种以上的碳材料)形成。

[0076] 然而,表面涂层不是必需的,可以省略表面涂层而形成电极活性材料,或也可以在上述的碳材料的表面涂层上进一步形成额外的涂层(导电涂层等)。

[0077] 另一方面,本发明的一实施例可以提供包括上述的电极活性材料的电极(负极)及二次电池。

[0078] 具体而言,本发明的一实施例的电极和二次电池可以包括由上述的硅-石墨复合物形成的电极活性材料,且形成电极活性材料的硅-石墨复合物如上所述可以在石墨材料内部混合有硅的结构形成。

[0079] 根据这种构成,硅-石墨复合物可以形成硅位于石墨材料内侧并内插的结构,可以通过硅增加电池容量且有效地防止由于硅的体积膨胀和与电解液的接触而降低电极和二次电池的性能/寿命的问题。

[0080] 另一方面,本发明的一实施例的电极活性材料不仅可以单独用于形成二次电池,还可以与现有电极活性材料(例如,由石墨基材料形成的电极活性材料)一起混合来形成二次电池用电极活性材料。

[0081] 如上所述,本发明的一实施例的电极活性材料可以稳定控制由于硅的体积膨胀引起的电极损伤等问题,因此,与以往相比,在电极活性材料中包含更多量的硅,以能够充分放大容量,因此,即使与常规电极活性材料混合使用,也可以提供与以往相比充分提高的容量,反而通过如由石墨基材料形成的电极活性材料等的常规电极活性材料的混合,更有效地控制由于硅引起的体积膨胀问题。

[0082] 根据本发明的电极活性材料的制备方法

[0083] 本发明的一实施例提供对石墨材料添加硅的硅-石墨复合电极活性材料(具体而言,构成电极活性材料的硅-石墨复合物)的制备方法。

[0084] 根据本发明的一实施例,电极活性材料(构成电极活性材料的硅-石墨复合物)的制备方法可以包括:(i)母材石墨准备步骤,准备石墨材料(例如,板状石墨);(ii)硅层形成步骤,在所准备的石墨母材上形成硅层;及(iii)重新组装步骤,将形成有硅层的石墨球形化来以使硅仅存在于石墨内部的方式机械组装。

[0085] 母材石墨准备步骤是准备用作本发明的一实施例的硅-石墨复合物的基本材料的石墨母材的步骤,其中,母材可以是具有板状结构的天然或人造石墨,例如,可以由粒径为2 μm 至20 μm 的材料形成。

[0086] 硅层形成步骤是为了电极活性材料的高容量化而将硅材料涂覆于板状石墨母材上的步骤,其中,硅涂层可以通过化学气相沉积等形成。

[0087] 具体而言,硅涂层可以通过将含硅的原料气体注入高温反应室并沉积在母材石墨上的方式形成。例如,可以通过将如 SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、 SiCl_4 、 SiHCl_3 、 Si_2Cl_6 、 SiH_2Cl_2 、 SiH_3Cl 等的原料气体注入加热到400 $^\circ\text{C}$ 至700 $^\circ\text{C}$ 的温度的反应室来使硅涂层沉积在板状石墨材料上。

[0088] 根据上述方法,由于硅涂层是在相对低的温度(400 $^\circ\text{C}$ 至700 $^\circ\text{C}$ 的温度范围)下形成于石墨材料上的,因此硅涂层可以由非晶或准晶硅颗粒形成而不是由晶体硅颗粒形成。

[0089] 另一方面,可以通过同时注入上述的原料气体和含有碳、氮及锆等的辅助气体来形成硅涂层。如上所述,当以同时供应包含碳、氮及锆等的物质的辅助气体的方式进行硅沉积时,形成在石墨材料上的硅层中包含碳、氮及锆等的物质,在硅沉积层中包含的这些材料可以抑制在硅-石墨复合物中所含的硅原子凝聚而成为粗大,从而可以有效地防止硅的膨胀,且提高导电性和/或锂离子电导率来可以执行进一步减少二次电池的电极损坏和寿命缩短的功能。

[0090] 根据本发明的一实施例,在形成电极活性材料的硅-石墨复合物中包含的硅的含量相对于硅-石墨复合物的总重量可以大于10重量百分比,优选地,可以大于15重量百分比,且可以形成为具有20nm至500nm范围的厚度的薄膜层形式。

[0091] 重新组装步骤是将形成有硅层的石墨球形化的步骤,通过重新组装步骤沉积于母材石墨的硅层移动到石墨内部的位置且经过机械重新组装,从而可以形成硅层不露出在外表面上的硅-石墨复合物。

[0092] 根据本发明的一实施例,重新组装步骤可以通过(i)将形成有硅层的母材石墨投入球形化设备中,然后高速旋转以形成硅-石墨复合物的方式或(ii)首先,可以将形成有硅层的母材石墨投入到球形化设备中,并高速旋转,然后,在经过预定时间之后,投入额外的石墨材料并同时进行球形化的方式执行,通过这些工序过程可以形成硅层仅位于石墨材料内部而不露出在外表面上的硅-石墨复合物。

[0093] 另一方面,根据本发明的一实施例,在准备母材石墨之后,在母材石墨上形成硅涂层之前,还可包括对母材石墨材料的表面进行改性的表面改性步骤。表面改性执行通过填充形成于母材石墨的微孔来防止硅流入难以确保膨胀空间的微孔的功能。具体而言,当进行表面改性工艺时,在母材石墨上形成的50nm或更小的微孔被不同种类的非晶或结晶碳填充,从而母材石墨材料的比表面积会减少(当经过表面改性工艺时,母材石墨内部的微孔被

不同种类的非晶或结晶碳填充,从而,如图5所示,比表面积会减少至 $2\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1\sim 5\text{m}^2/\text{g}$),由此,硅涂层可以仅形成在母材石墨内部所存在的大空腔中和石墨外部。形成在微孔中的硅涂层由于不具有硅膨胀所需的充分空间而可能在膨胀时引起母材石墨的破裂,但若经过表面改性工艺,则防止硅涂层形成在上述微孔中,从而可以抑制如上所述的母材石墨的损伤。

[0094] 根据本发明的一实施例,表面改性工艺可以通过在母材石墨的表面上涂覆煤焦油沥青、煤沥青、树脂、沥青、甲烷、乙烯及乙炔等的前体的方式执行。例如,可以将煤焦油沥青、煤沥青、树脂、沥青等的前体通过使用旋转炉或气氛炉等涂覆在母材石墨上,并且可以通过在 N_2 、Ar等的惰性气体气氛中将材料保持在 600°C 至 $1,000^\circ\text{C}$ 的温度范围内2小时或更长时间来进行涂覆。另一方面,可以将如甲烷、乙烯及乙炔等的前体通过使用气相沉积设备或旋转炉等来涂覆在母材石墨上,并且在 800°C 至 $1,000^\circ\text{C}$ 的温度下针对板状石墨以每分钟3L至8L的流量供应前体来将前体涂覆在表面上。

[0095] 以如上所述的方式制备的本发明的一实施例的硅-石墨电极活性材料以硅稳定位于石墨材料内部的状态(更优选地,位于石墨材料内部的深处的状态)形成,因此可以减少硅与电解液接触以产生副反应的危险,且进一步提高电极和二次电池的性能和寿命。

[0096] 例如,如图8的(a)部分所示,在对沉积于石墨材料的表面上的硅层的现有硅-石墨复合物进行压延来形成电极的过程中,活性材料的组织大大破碎并破裂,与此相反,如图8的(b)部分所示,在本发明的一实施例的硅-石墨复合物的情况下,可以确认在压延工序之后也坚固保持组织结构,从而硅保持在石墨材料内部而不露出在外部。

[0097] 根据本发明的一实施例,在重新组装步骤之后,在惰性气氛中进行热处理来机械重新组装的硅-石墨复合物可以进一步一体化成一个结构体。这种热处理可以如下方式进行,即,在反应室中形成真空环境之后,在注入如Ar或 N_2 等的惰性气体的状态下,将反应室内部加热至 800°C 或更高的高温,进行热处理,然后通过空气冷却等进行冷却。

[0098] 根据本发明的一实施例,可以进一步进行通过前述的过程完成的硅-石墨复合物的表面上形成外涂层的表面涂敷步骤。这种表面涂敷可以提高导电性,以执行改善本发明的一实施例的电极活性材料和包括其的电极/二次电池的性能和寿命的功能。

[0099] 根据本发明的一实施例,表面涂敷可以用在形成电极活性材料的硅-石墨复合物的表面上涂敷碳材料(例如,与用作硅-石墨复合物的基本材料的板状石墨不同的类型的碳材料,即,煤焦油沥青、石油沥青、环氧树脂、酚醛树脂、聚乙烯醇、聚氯乙烯、乙烯、乙炔或甲烷等)来实现。然而,表面涂层不是必需的,可以省略表面涂层而形成电极活性材料,或也可以在上述的碳材料的表面涂层上进一步形成额外的涂层(导电涂层等)。

[0100] 根据本发明的电极活性材料(硅-石墨复合物)的具体实施方式

[0101] ①实施例1 (GPS-1)

[0102] 首先,制备平均粒径为 $4\mu\text{m}$ 的板状石墨材料。接着,将10g石墨加入旋转炉中,将旋转炉内部真空置换成氮气气氛,然后在将纯度为99.999%的氮气流过的同时升温至 580°C 。在达到 580°C 温度之后,然后将纯度为99.999%的 SiH_4 流过17分钟,且在将纯度为99.999%的氮气流过的同时进行空气冷却,从而将硅涂层涂覆在板状石墨上。之后,将沉积有硅涂层的板状石墨放入球形化装置中以进行重新组装步骤。重新组装步骤以如下方式进行,即,将沉积有硅涂层的板状石墨放入球形化装置中,并以16,000RPM的转速机械抛光10分钟,然后向

设备投入额外的石墨材料,以7,000RPM的转速进行旋转,以使硅涂层移动并位于石墨材料内部的方式对硅-石墨复合物进行机械重新组装。在重新组装之后,将完成重新组装的硅-石墨复合物放入反应室中,将反应室在真空和惰性气体环境下加热至900℃以进行热处理和空气冷却。

[0103] ②实施例2 (GPS-2)

[0104] 首先,制备平均粒径为4 μ m的板状石墨材料。接着,将10g石墨加入旋转炉中,将旋转炉内部真空置换成氮气氛,然后在将纯度为99.999%的氮气流过的同时升温至580℃。在达到580℃温度之后,将纯度为99.999%的SiH₄流过约20分钟,并将纯度为99.999%的氮气流过来进行空气冷却,从而将硅涂层涂覆在板状石墨上。之后,将沉积有硅涂层的板状石墨放入球形化装置中以进行重新组装步骤。重新组装步骤以如下方式进行,即,将沉积有硅涂层的板状石墨放入球形化装置中,并以16,000RPM的转速机械抛光10分钟,然后向设备投入额外的石墨材料,以7,000RPM的转速进行旋转,以使硅涂层移动并位于石墨材料内部的方式对硅-石墨复合物进行机械重新组装。在重新组装之后,将完成重新组装的硅-石墨复合物放入反应室中,将反应室在真空和惰性气体环境下加热至900℃以进行热处理和空气冷却。

[0105] ③实施例3 (GPS-3)

[0106] 首先,制备平均粒径为4 μ m的板状石墨材料。接着,将10g石墨加入旋转炉中,将旋转炉内部真空置换成氮气氛,然后在将纯度为99.999%的氮气流过的同时升温至580℃。在达到580℃温度之后,将纯度为99.999%的SiH₄流过约25分钟,并将纯度为99.999%的氮气流过来进行空气冷却,从而将硅涂层涂覆在板状石墨上。之后,将沉积有硅涂层的板状石墨放入球形化装置中以进行重新组装步骤。重新组装步骤以如下方式进行,即,将沉积有硅涂层的板状石墨放入球形化装置中,并以16,000RPM的转速机械抛光10分钟,然后向设备投入额外的石墨材料,以7,000RPM的转速进行旋转,以使硅涂层移动并位于石墨材料内部的方式对硅-石墨复合物进行机械重新组装。在重新组装之后,将完成重新组装的硅-石墨复合物放入反应室中,将反应室在真空和惰性气体环境下加热至900℃以进行热处理和空气冷却。

[0107] ④比较例 (PS)

[0108] 比较例是根据专利文献1中公开的实施例的工艺条件制备的硅-石墨复合物。将球形石墨作为原料,在其上分解SiH₄来沉积硅涂层,然后在表面上涂覆石油沥青来形成硅-石墨复合物。

[0109] 参照图9和图10,将根据本发明的一实施例制备的电极活性材料(硅-石墨复合物;实施例1至3)的性能和比较例的性能进行比较和总结。如图9所示,可以确认本发明的一实施例的硅-石墨复合物确保高容量并提供良好的循环特性,且如图10的图表所示,可以确认(即使为了提高容量对石墨材料添加硅)即使反复充放电,也由于硅的膨胀/收缩而电池的寿命不会大幅降低,保持高电池性能[例如,如图10的(b)部分所示,表现出95%或更高的50周期循环保持率,如图10的(c)部分所示,表现出更优异的反应速率特性]。

[0110] 上面利用如具体的结构要素等的特定细节和限定的实施例及图来说明了本发明,但这仅是为了帮助更加整体地理解本发明而提供的,本发明并不限于上述实施例,只要是本发明所属的技术领域的技术人员都能够根据这样的记述来进行各种修正和变更。

[0111] 因此,本发明的思想并不限于上述说明的实施例,不仅后述的专利要求范围属于本发明的思想范畴,与该专利范围均等或由此进行等价变更的所有范围也都属于本发明的思想范畴。

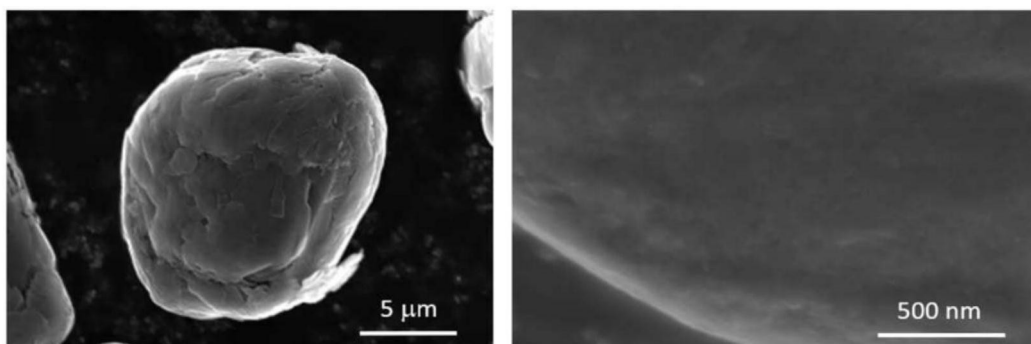


图1

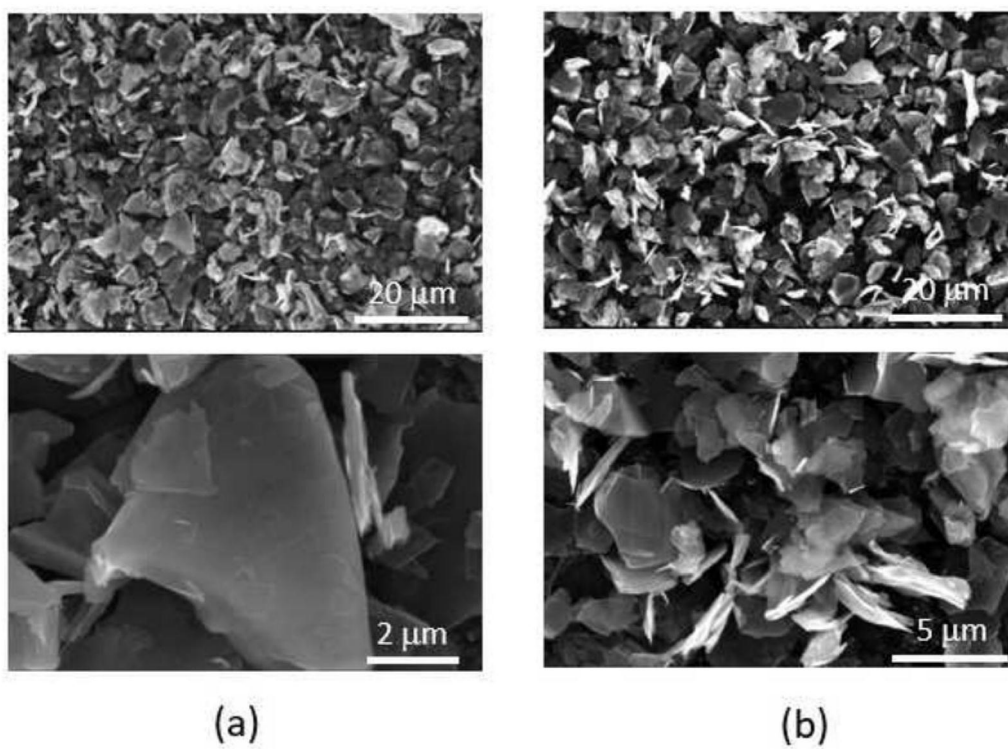


图2

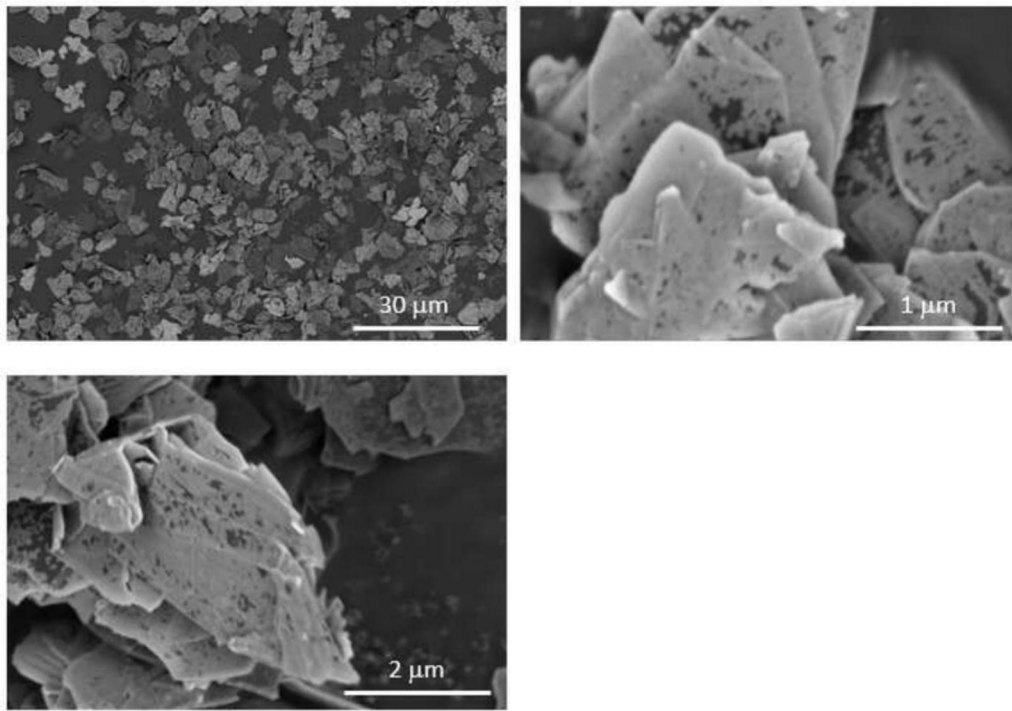


图3

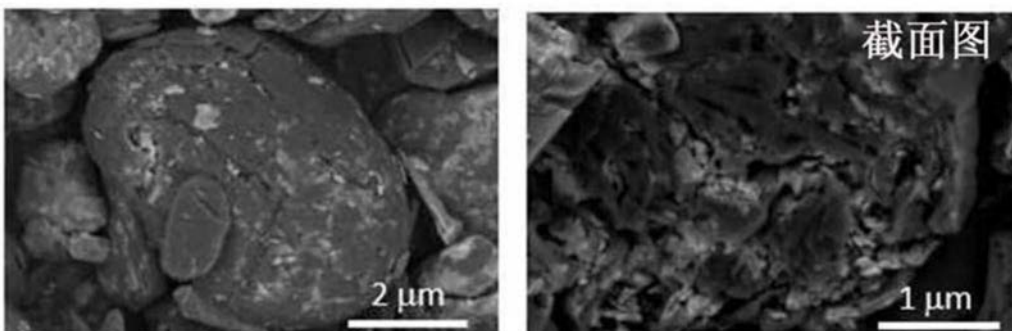


图4

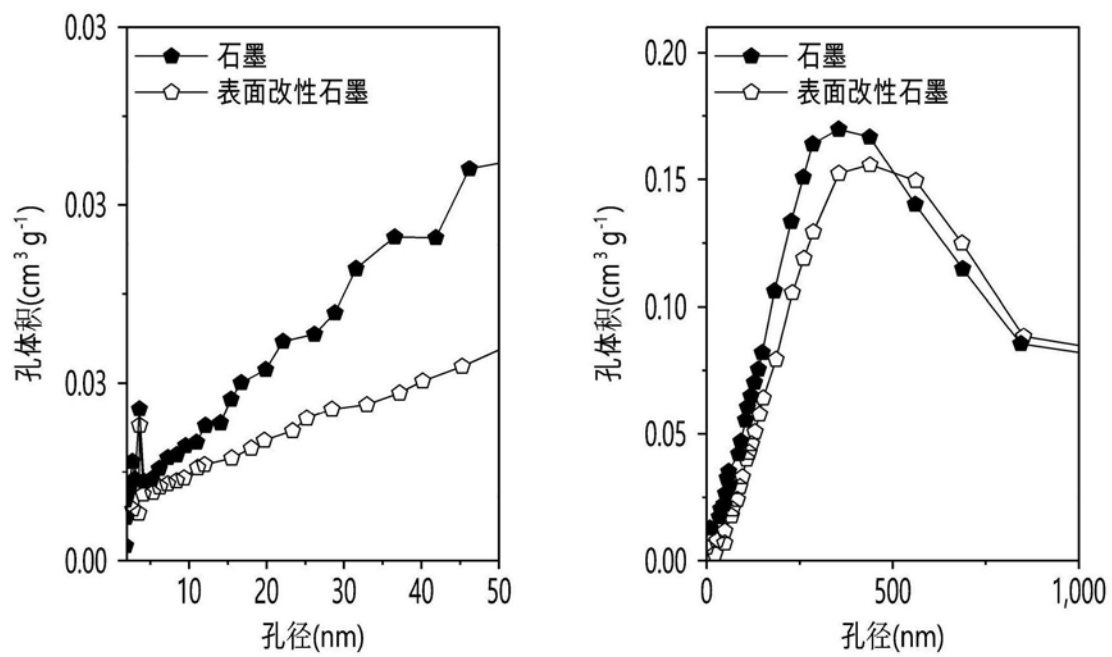


图5

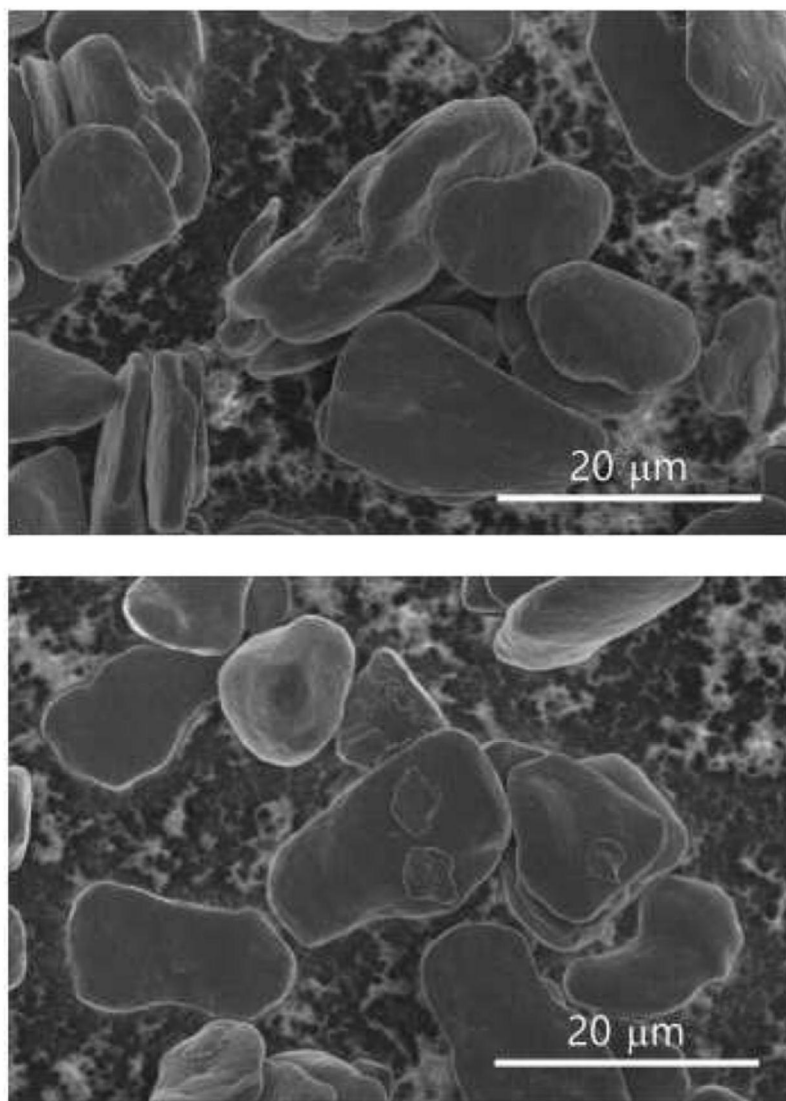


图6

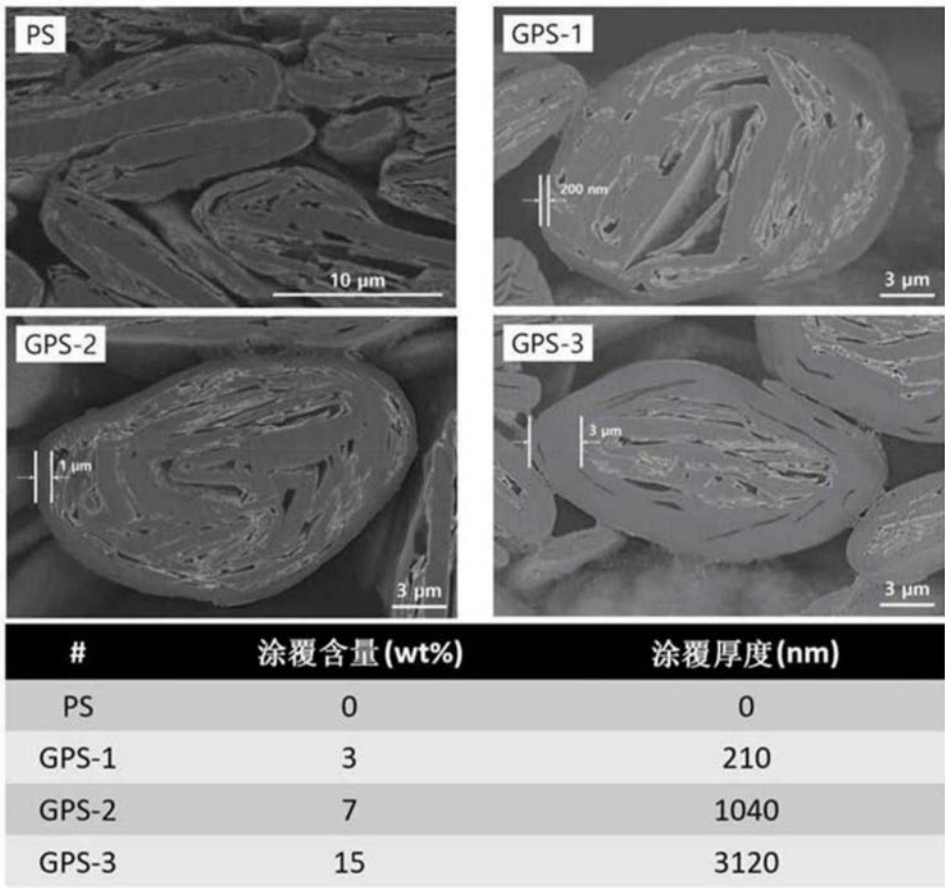


图7

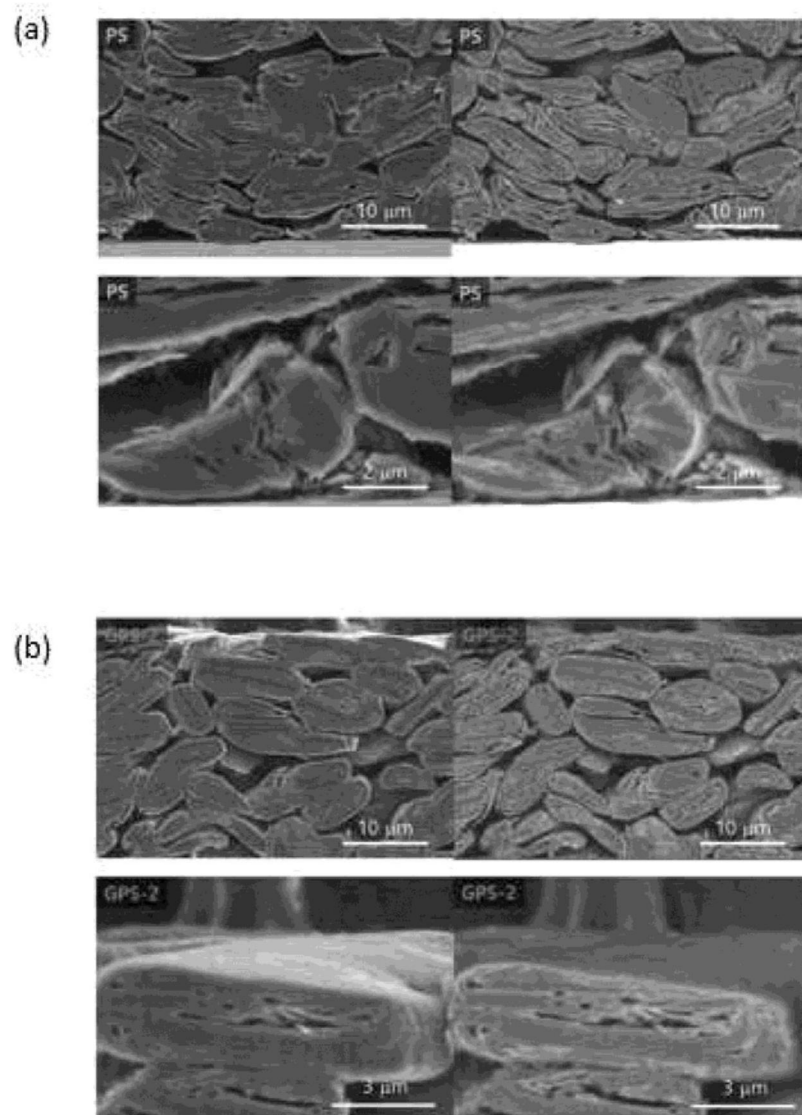


图8

#	电极信息		电化学数据			
	负荷等级 (mg/cm ²)	电极密度 (g/cc)	放电容量 (mAh/g)	充电容量 (mAh/g)	I.C.E. (%)	面积容量 (mAh/cm ²)
PS	6.42	1.49	638	698	91.4	3.17
GPS-1	6.37	1.48	642	706	90.9	3.11
GPS-2	6.42	1.46	640	696	92.0	3.09
GPS-3	6.35	1.46	633	695	91.1	3.09

图9

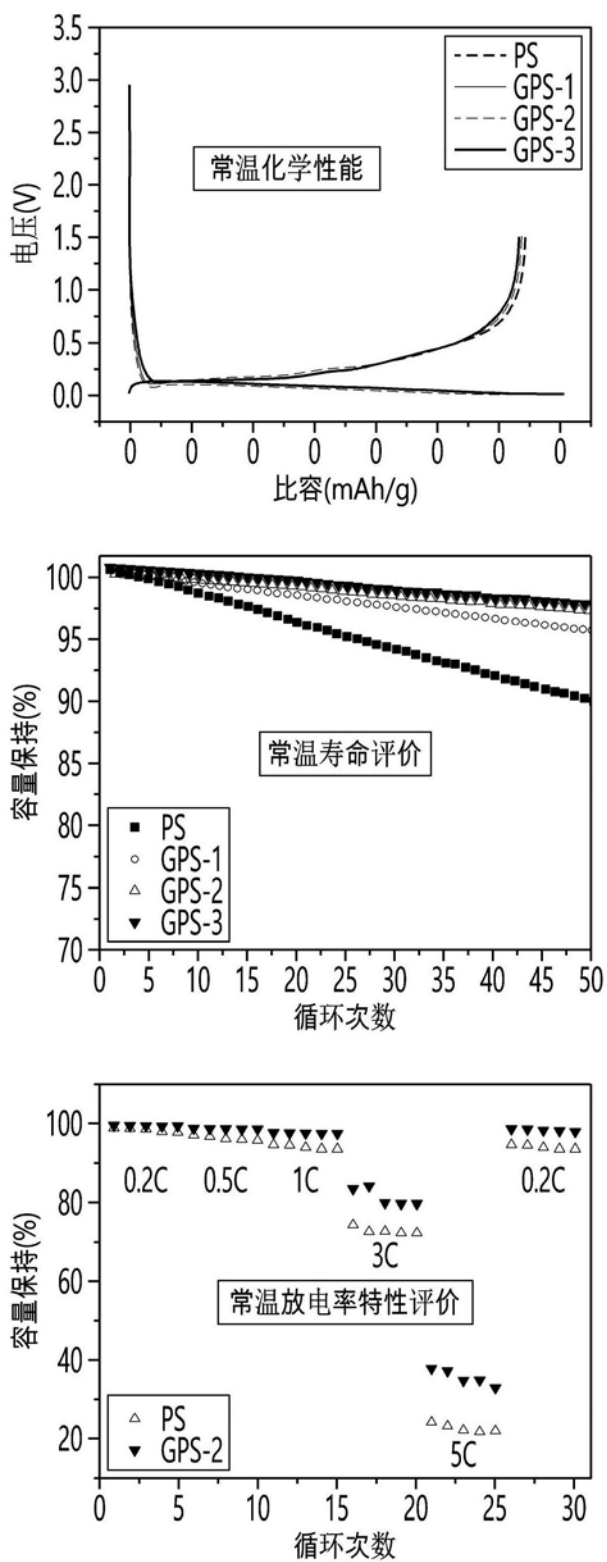


图10