



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104716307 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 17

(21) 申请号 201410225244. X

(22) 申请日 2014. 05. 26

(30) 优先权数据

10-2013-0154825 2013. 12. 12 KR

(71) 申请人 国立大学法人 蔚山科学技术大学校
产学协力团

地址 韩国蔚山广域市

申请人 SJ 新素材有限公司

(72) 发明人 朴寿真 李相英 高承希 李贞仁
朴张勳 李汉浩 尹智铉 方柄漫
李昶来 郑鎰教

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

代理人 康泉 王珍仙

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006. 01)

H01M 4/62(2006. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

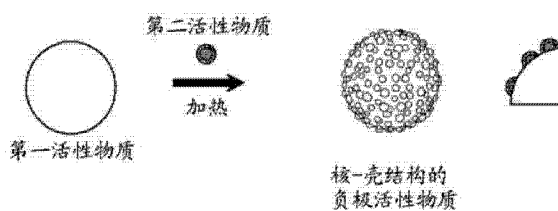
权利要求书2页 说明书9页 附图6页

(54) 发明名称

负极活性物质、其制备方法以及包含它的可再充电锂电池

(57) 摘要

本发明公开了用于可再充电锂电池的负极活性物质、其制备方法及包括它的可再充电锂电池，所述用于可再充电锂电池的负极活性物质包括含有能够嵌入和脱嵌锂离子的材料的核以及位于所述核表面的壳，其中所述壳包括掺杂锑的氧化锡。



1. 一种用于可再充电锂电池的负极活性物质,包含:
包括能够嵌入和脱嵌锂离子的材料的核以及位于所述核表面上的壳,
其中所述壳包含掺杂铈的氧化锡。
2. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其中,所述掺杂铈的氧化锡被碳涂布或不被碳涂布。
3. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其中,所述壳进一步包含碳。
4. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其中,所述壳进一步包含非晶碳。
5. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其中,所述壳包含含有掺杂铈的氧化锡的第一壳和含有碳的第二壳。
6. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其中,所述壳具有约10nm至约500nm的厚度。
7. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其中,基于所述负极活性物质的总量,所述壳的含量为约5wt%至约25wt%。
8. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其中,所述能够嵌入和脱嵌锂离子的材料包含碳基材料、合金类材料、金属氧化物类材料或它们的组合。
9. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其中,所述能够嵌入和脱嵌锂离子的材料包含天然石墨、人造石墨、软碳、硬碳、碳纤维、碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯或它们的组合。
10. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其中,所述能够嵌入和脱嵌锂离子的材料为选自硅、锡、锗、铈、铋或它们的组合中的金属的合金或氧化物。
11. 一种制备用于可再充电锂电池的负极活性物质的方法,包含:
制备能够嵌入和脱嵌锂离子的材料;
制备包括掺杂铈的氧化锡的壳组合物;
将所述能够嵌入和脱嵌锂离子的材料和所述壳组合物加入溶剂中以获得混合物;
热处理所述混合物。
12. 根据权利要求11所述的方法,其中,能够嵌入和脱嵌锂离子的材料的制备进一步包含活化所述能够嵌入和脱嵌锂离子的材料的表面。
13. 根据权利要求11所述的方法,其中,包括掺杂铈的氧化锡的壳组合物的制备包含使用碳涂布所述掺杂铈的氧化锡。
14. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述壳组合物包含所述掺杂铈的氧化锡和碳前驱体。
15. 根据权利要求14所述的方法,其中,所述碳前驱体为蔗糖、柠檬酸、葡萄糖、琼脂糖、多糖、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯醇或它们的组合。
16. 根据权利要求11所述的方法,其中,基于所述用于可再充电锂电池的负极活性物质的总量,所述壳组合物的含量为约5wt%至约25wt%。
17. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述溶剂为水、醇、丙酮、四氢呋喃、环己烷、四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮或它们的组合。
18. 根据权利要求11所述的方法,其中,在约400℃至约700℃的温度下进行所述热处理,并且进行约1小时至约6小时。
19. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述热处理在惰性气体气氛下进行。

20. 一种可再充电锂电池,包含:
包括根据权利要求 1 所述的负极活性物质的负极;
正极;和
电解液。

负极活性物质、其制备方法以及包含它的可再充电锂电池

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2013 年 12 月 12 日向韩国知识产权局提交的韩国专利申请 10-2013-0154825 的优先权和权益,其全部内容通过引用合并于此。

技术领域

[0003] 公开了用于可再充电锂电池的负极活性物质、其制备方法及包括它的可再充电锂电池。

背景技术

[0004] 可再充电锂电池作为操作电子装置的能源已经受到关注。可在充电锂电池主要用石墨作为负极材料,但是石墨具有每质量单位约 372mAh/g 的小容量,因而很难达到可再充电锂电池的高容量。

[0005] 实现比石墨更高容量的负极材料可包含锂和金属的化合物形成的材料,所述金属例如,硅、锡、它们的氧化物等。具体地,如硅等的金属可实现电池的高容量并缩小电池的大小。

[0006] 然而,当这些材料在锂被吸收或存储时产生晶体结构变化,从而产生体积膨胀的问题。硅产生等于膨胀前硅体积的约 4.12 倍的体积膨胀。因此,硅具有使电池循环寿命急剧劣化的问题。

[0007] 因此,已经积极做出了解决这些碳基和非碳基负极活性物质的问题的研究。

发明内容

[0008] 本发明的一个实施方式提供了用于可再充电锂电池的负极活性物质、所述负极活性物质的制备方法及包括所述负极活性物质的可再充电锂电池。所述负极活性物质具有增加的锂离子存储能力、优异的电导率,并且可实现稳定的循环和高功率特性。

[0009] 本发明的一个实施方式中,用于可再充电锂电池的负极活性物质包括含有能够嵌入和脱嵌锂离子的材料的核和位于所述核表面的壳,其中所述壳包括掺杂锑的氧化锡。

[0010] 所述掺杂锑的氧化锡可被碳涂布。所述掺杂锑的氧化锡可不被碳涂布。

[0011] 所述壳可进一步包括碳。具体地,所述壳可进一步包括非晶碳。

[0012] 所述壳可包括含有所述掺杂锑的氧化锡的第一壳和含有碳的第二壳。

[0013] 所述壳可具有约 10nm 至约 500nm 的厚度。

[0014] 基于所述负极活性物质的总量,所述壳的含量可为约 5wt% 至约 25wt%。

[0015] 所述能够嵌入和脱嵌锂离子的材料可包括碳基材料、合金类材料、金属氧化物类材料、或它们的组合。

[0016] 所述能够嵌入和脱嵌锂离子的材料的实例可包括天然石墨、人造石墨、软碳、硬碳、碳纤维、碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯或它们的组合。

[0017] 作为另一个实例,所述能够嵌入和脱嵌锂离子的材料可为选自硅、锡、锗、锑、铋或

它们的组合的金属的合金或氧化物。

[0018] 本发明的另一个实施方式中,制备用于可再充电锂电池的负极活性物质的方法包括:制备能够嵌入和脱嵌锂离子的材料;制备包括掺杂铈的氧化锡的壳组合物;将所述能够嵌入和脱嵌锂离子的材料和所述壳组合物加入溶剂中以获得混合物;和热处理所述混合物。

[0019] 所述制备能够嵌入和脱嵌锂离子的材料的方法可进一步包括活化所述能够嵌入和脱嵌锂离子的材料的表面。

[0020] 所述制备包括掺杂铈的氧化锡的壳组合物的方法可进一步包括使用碳涂布所述掺杂铈的氧化锡。

[0021] 所述壳组合物可包括所述掺杂铈的氧化锡和碳前驱体。

[0022] 所述碳前驱体可为,例如,蔗糖、柠檬酸、葡萄糖、琼脂糖、多糖、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯醇或它们的组合。

[0023] 基于所述用于可再充电锂电池的负极活性物质的总量,所述壳组合物的用量可在约 5wt%至约 25wt%的范围内。

[0024] 所述溶剂可包括水、醇(alcohol)、丙酮、四氢呋喃、环己烷、四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮或它们的组合。

[0025] 所述热处理可在约 400℃至约 700℃的温度下进行。

[0026] 所述热处理可进行约 1 小时至约 6 小时。

[0027] 所述热处理可在还原气氛下进行,换句话说,所述热处理可在惰性气氛下进行。

[0028] 本发明的又一个实施方式提供了可再充电电池,所述可再充电电池包括:包括负极活性物质的负极;正极;和电解液。

[0029] 根据一个实施方式的负极活性物质显示出增加的锂离子存储能力和优异的电导率。包括所述负极活性物质的可再充电锂电池可显示出高容量、高功率、高倍率性能、以及稳定的循环特性。

附图说明

[0030] 图 1 为简要显示根据实施例 1 制备负极活性物质的方法的图。

[0031] 图 2 为显示根据实施例 1 和 2 的负极活性物质的表面的扫描电子显微镜照片。

[0032] 图 3 为显示根据实施例 1 和 2 的负极活性物质的 X 射线衍射分析图。

[0033] 图 4 为显示根据实施例 3 和 4 的负极活性物质的表面的扫描电子显微镜照片。

[0034] 图 5 为显示根据实施例 3 和 4 的负极活性物质的 X 射线衍射分析图。

[0035] 图 6 为显示根据实施例 5 和 6 的负极活性物质的表面的扫描电子显微镜照片。

[0036] 图 7 为显示根据实施例 5 和 6 的负极活性物质的 X 射线衍射分析图。

[0037] 图 8 为显示根据对比例 1 和实施例 1 至 3 的电压随电池单元的循环容量变化的图。

[0038] 图 9 为显示根据对比例 1 和实施例 1 至 3 的电池单元的容量保留的图。

[0039] 图 10 为显示根据对比例 2 和实施例 5 的电压随电池单元的第一循环容量变化的图。

[0040] 图 11 为显示根据对比例 2 和实施例 5 的电池单元的容量保留的图。

[0041] 图 12 为显示根据对比例 1 和实施例 1 至 3 的电池单元的倍率充电和放电循环寿

命特性的图。

具体实施方式

[0042] 下文,详细说明了本发明的实施方式。然而,这些实施方式仅为示例性,并且本公开不限于此。

[0043] 在本发明的一个实施方式中,用于可再充电锂电池的负极活性物质包括含有能够嵌入和脱嵌锂离子的材料的核、位于所述核表面的壳,其中所述壳包括掺杂锑的氧化锡(ATO)。

[0044] 换句话说,一个实施方式提供了被 ATO 表面修饰的负极活性物质。

[0045] 所述 ATO 与锂发生可逆反应因此贡献锂离子存储能力,且还具有优异的电导率,并且当所述 ATO 被引入到负极活性物质的表面上时,所述负极活性物质可显示出增加的锂离子存储能力并且实现优异的循环寿命特性、高功率特性、高倍率性能等。

[0046] 所述负极活性物质可弥补碳基负极活性物质的低容量和低倍率性能以及非碳基负极活性物质的低电导率,并因而满足高功率特性。

[0047] 所述负极活性物质可具有除了 ATO 外进一步包括碳的壳。所述壳可包括各种形式的碳。

[0048] 例如,所述掺杂锑的氧化锡可被碳涂布。换句话说,所述壳可包括被碳涂布的 ATO。作为另一个实例,所述壳可具有其中 ATO 与碳混合的结构。被包括在所述壳中的碳可具体为非晶碳。

[0049] 除此以外,所述壳可包括含有 ATO 的第一壳和含有碳的第二壳。

[0050] 当所述壳进一步包括碳时,负极活性物质的电导率增加,从而改善电池的循环寿命以及充电和放电特性。

[0051] 所述壳可具有约 10nm 至约 500nm 的厚度,具体地,约 10nm 至约 400nm,约 10nm 至约 300nm,约 50nm 至 500nm,或者约 100nm 至约 500nm。在这种情况下,负极活性物质可显示出高容量、高功率特性和优异的循环特性。

[0052] 基于负极活性物质的总量,所述壳的含量可为约 5wt% 至约 25wt% 的,具体地,约 5wt% 至约 20wt%,或约 10wt% 至约 25wt%。在这种情况下,负极活性物质可显示出高容量、高功率特性和优异的循环特性。

[0053] 所述能够嵌入和脱嵌锂离子的材料可包括通常被用于可充电锂电池的负极活性物质的任何材料。

[0054] 具体地,所述含有能够嵌入和脱嵌锂离子的材料可为碳基材料或非碳基材料。

[0055] 所述碳基材料可为,例如,天然石墨、人造石墨、软碳、硬碳、碳纤维、碳纳米管、碳纳米纤维、石墨烯或它们的组合。

[0056] 所述非碳基材料可为合金类材料、金属氧化物类材料或它们的组合。

[0057] 所述合金类材料可为选自硅、锡、锗、锑、铋或它们的组合中的金属的合金。所述金属氧化物类材料可为选自硅、锡、锗、锑、铋或它们的组合中的金属的氧化物。

[0058] 所述非碳基材料可为,例如,硅基材料。所述硅基材料可为硅、氧化硅或硅基合金。

[0059] 本发明的另一个实施方式中,制备用于可再充电锂电池的负极活性物质的方法包括:制备能够嵌入和脱嵌锂离子的材料;制备包括掺杂锑的氧化锡的壳组合物;将所述能

够嵌入和脱嵌锂离子的材料和所述壳组合物加入溶剂中以得到混合物；和热处理所述混合物。

[0060] 所述制备方法可提供负极活性物质，所述负极活性物质具有包括能够嵌入和脱嵌锂离子的材料的核和位于所述核表面上并且包括 ATO 的壳。

[0061] 具体说明制备负极活性物质的方法。

[0062] 所述制备用于可再充电锂电池的负极活性物质的方法可进一步包括活化所述能够嵌入和脱嵌锂离子的材料的表面，以改善在制备能够嵌入和脱嵌锂离子的材料之后所述能够嵌入和脱嵌锂离子的材料与其他材料的反应性。

[0063] 可使用酸、催化剂等活化所述能够嵌入和脱嵌锂离子的材料的表面。例如，如硝酸、硫酸、过氧化氢或它们的组合这样的溶剂可被用于活化所述能够嵌入和脱嵌锂离子的材料的表面。

[0064] 所述掺杂锑的氧化锡可以，例如，被碳涂布。换句话说，包括所述掺杂锑的氧化锡的壳组合物的制备可进一步包括使用碳涂布所述掺杂锑的氧化锡。

[0065] 所述用碳涂布掺杂锑的氧化锡可包括将掺杂锑的氧化锡和碳前驱体与溶剂混合，干燥所述混合物，并且对其热处理。

[0066] 所述碳前驱体可为，例如，柠檬酸、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯醇、葡萄糖、蔗糖等，但是通过热处理而碳化的任何材料可无具体限制。

[0067] 所述溶剂可为水；如乙醇、甲醇等醇类；或如四氢呋喃、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺等的极性溶剂；或它们的组合。

[0068] 在使用碳涂布掺杂锑的氧化锡的过程中，所述碳前驱体的含量可为 ATO 的量约 1 至 10 倍的质量份。

[0069] 在使用碳涂布掺杂锑的氧化锡的过程中，所述热处理可在惰性气体气氛下进行，并且所述热处理的温度可被逐渐增加至碳前驱体碳化的点。

[0070] 根据另一个实施方式，除了 ATO 外，所述壳组合物可进一步包括碳或碳前驱体。换句话说，所述壳组合物可包括所述掺杂锑的氧化锡和所述碳前驱体。将包括所述 ATO 和所述碳前驱体的壳组合物与所述能够嵌入和脱嵌锂离子的材料在溶剂中混合，并且烧结所述混合物以制备被碳涂布的 ATO 作为负极活性物质。

[0071] 所述碳前驱体可为，例如，蔗糖、柠檬酸、葡萄糖、琼脂糖、多糖、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯醇或它们的组合。

[0072] 这里，所述涂布的碳可为非晶碳。基于用于可再充电锂电池的负极活性物质的总量，所述壳组合物的量可为约 5wt% 至约 25wt%，具体地为约 5wt% 至约 20wt%，并且更具体地为约 10wt% 至 25wt%。该负极活性物质可显示出高容量、高功率特性、以及优异的循环特性。

[0073] 所述溶剂可为水、醇、丙酮、四氢呋喃、环己烷、四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮或它们的组合。

[0074] 所述热处理可在约 400°C 至约 700°C，并且具体地可在约 400°C 至约 600°C 的温度下进行。

[0075] 所述热处理可提供负极活性物质，所述负极活性物质具有包括能够嵌入和脱嵌锂离子的材料的核以及在所述核上包括 ATO 的壳。

[0076] 所述热处理可进行约 1 小时至约 6 小时,具体地,为约 2 小时至约 6 小时,并且更具具体地,为约 3 小时至约 6 小时。

[0077] 另外,所述热处理可在还原气氛下进行。所述还原气氛可包括如氩气等惰性气体气氛或真空气氛。

[0078] 另一方面,所述制备负极活性物质的方法可进一步包括在热处理前干燥所述混合物以去除其中的溶剂。

[0079] 本发明另一个实施方式中,提供了包括负极活性物质的负极。所述负极包括集电器和在形成在所述集电器上的负极活性物质层,并且所述负极活性物质层包括负极活性物质。

[0080] 所述负极活性物质层可进一步包括粘结剂和 / 或导电材料。

[0081] 所述粘结剂可使负极活性物质颗粒彼此粘连,并且也将负极活性物质与集电器粘连。所述粘结剂可为非水溶性粘结剂、水溶性粘结剂、或它们的组合。

[0082] 所述非水溶性粘结剂可为聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺或它们的组合。

[0083] 所述水溶性粘结剂可为苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯酸酯化的苯乙烯-丁二烯橡胶、聚乙烯醇、聚丙烯酸钠、丙烯和 C2 至 C8 烯烃的共聚物、(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物、或它们的组合。

[0084] 所述导电材料改善了电极的电导率。除非它引起化学变化,否则可使用任何电导材料作为导电材料。其实例可为碳基材料,例如天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等;金属类材料,例如铜、镍、铝、银等的金属粉末、金属纤维等;导电聚合物,例如聚亚苯基衍生物等;或它们的混合物。

[0085] 所述集电器可选自铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、镍泡沫、铜泡沫、用导电金属涂布的聚合物基板和它们的组合。

[0086] 本发明的另一个实施方式中,提供了包括正极以及上述负极的可再充电锂电池。

[0087] 所述正极可包括正极集电器和形成在所述正极集电器上的正极活性物质层。正极活性物质可包括可逆地嵌入和脱嵌锂离子的嵌锂化合物。具体地,可使用钴、包括钴、锰、镍、或它们的组合中的至少一种以及锂的复合氧化物。更多具体实例可为以下化学式表示的化合物。

[0088] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5$); $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ ($0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0.001 \leq d \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5, 0.001 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$)

$b \leq 0.1$) ; $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$) ; $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$) ; QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiZrO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$) ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$) ; LiFePO_4 .

[0089] 以上化学式中, A 选自 Ni、Co、Mn 和它们的组合 ; X 选自 Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、稀土金属和它们的组合 ; D 选自 O、F、S、P 和它们的组合 ; E 选自 Co、Mn 和它们的组合 ; T 选自 F、S、P 和它们的组合 ; G 选自 Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V 和它们的组合 ; Q 选自 Ti、Mo、Mn 和它们的组合 ; Z 选自 Cr、V、Fe、Sc、Y 和它们的组合 ; 并且 J 选自 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu 和它们的组合。

[0090] 所述化合物可具有在表面上的涂层, 或者可与其它具有涂层的化合物混合。所述涂层可包括选自由涂布元素的氧化物、涂布元素的氢氧化物、涂布元素的羟基氧化物、涂布元素的碱式碳酸盐和涂布元素的水合碳酸盐组成的组中至少一种涂布元素化合物。用于涂层的化合物可为非晶或晶体。包括在涂层中的涂布元素可为 Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zr 或它们的混合物。可使用化合物中的这些涂布元素以对正极活性物质的性能无不利影响的方法配置所述涂层。例如, 所述方法可包括如喷涂、浸渍等的任何涂布方法, 由于本领域技术人员已知, 就不再详细说明。

[0091] 所述正极活性物质层还可包括粘结剂和导电材料。

[0092] 所述粘结剂改善了正极活性物质颗粒彼此间及对集电器的粘合性能, 其实例可为聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯酸酯化的苯乙烯-丁二烯橡胶、环氧树脂和尼龙等的至少一种, 但不限于此。

[0093] 所述导电材料可改善电极的电导率。除非它引起化学变化, 否则可使用任何导电材料作为导电材料。其实例可为天然石墨, 人造石墨, 碳黑, 乙炔黑, 科琴黑, 碳纤维, 铜、镍、铝、银等的金属粉末或金属纤维、或如聚亚苯基衍生物等的导电材料等中的一种或多种。

[0094] 所述集电器可为 Al, 但不限于此。

[0095] 可以通过包括将活性物质、导电材料和粘接剂混合入活性物质组合物中以及在集电器上涂布所述组合物的方法分别制备负极和正极。电极的制备方法已知, 因而本说明书中不详细说明。所述溶剂包括 N-甲基吡咯烷酮等, 但不限于此。

[0096] 在根据本发明的一个实施方式的非水电解液可再充电电池中, 非水电解液包括非水有机溶剂和锂盐。

[0097] 所述非水有机溶剂用作传递参与电池的电极反应的离子的介质。

[0098] 隔板可在根据几种可再充电锂电池的正极和负极之间。所述隔板可为聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯或者它们的多层, 例如, 聚乙烯 / 聚丙烯双层隔板、聚乙烯 / 聚丙烯 / 聚乙烯三层隔板、聚丙烯 / 聚乙烯 / 聚丙烯三层隔板等。

[0099] 下文, 说明根据本发明的实施例和对比例。然而, 这些实施例在任何意义上不应解释为限制本发明的范围。

[0100] 实施例 1

[0101] (负极活性物质的制备)

[0102] 将碳基材料天然石墨用于核, 并将碳涂布的 ATO 用于制备壳。

[0103] 活化天然石墨的表面以改善不同于天然石墨的材料的反应性。在容器中将天然石墨加入由硝酸、硫酸、过氧化氢或它们的组合组成的溶剂中,并且用搅拌器搅拌混合物多于或等于 30 分钟。搅拌之后,用离心机分离天然石墨,并且在真空烤箱中干燥其中存留的溶剂。

[0104] 使用碳涂布所述 ATO 的操作如下。在其中分散有约 30 质量%的 ATO 的水溶液中加入约 1 至 10 质量份的碳前驱体,如柠檬酸、聚乙烯基吡咯烷酮等。搅拌混合物并使其反应,以在 ATO 表面上均一地形成壳。在充分的搅拌后,去除其中存留的溶剂,并且在惰性气氛中热处理存留的反应物。逐渐升高热处理的温度至碳前驱体碳化。

[0105] 以约 30wt%的浓度将所述碳涂布的 ATO 在甲醇溶剂中分散。

[0106] 将 0.5g 的碳涂布的 ATO 溶液 (0.15g ATO) 与 1.5g 表面活化的天然石墨混合。搅拌混合物并使其反应,以在天然石墨表面上均一地形成壳层。

[0107] 在充分的搅拌后,去除其中存留的有机溶剂,并且在氩气气氛中热处理存留的反应物。通过将温度逐渐升高至 450°C 来进行热处理,以将 ATO 稳定保持在天然石墨的表面上。

[0108] 这样,制备了用于可再充电锂电池的负极活性物质,所述负极活性物质具有在天然石墨表面上的作为壳的碳涂布的 ATO。

[0109] 可以通过控制 ATO 溶液的浓度容易地调整 ATO 的量。

[0110] 图 1 为简要显示根据实施例 1 制备负极活性物质的方法的图。

[0111] (半电池的制备)

[0112] 通过以 90:2:8 的重量比混合作为负极活性物质的粉末、作为导电材料的 Super P、作为粘结剂的聚丙烯酸 (PAA)/羧甲基纤维素钠盐 (CMC) 的混合物、并以水作为溶剂,制备负极活性物质浆料。

[0113] 所述负极活性物质浆料被均一地涂布在铜箔上并且在 90°C 的恒温烤箱中真空干燥 10 分钟以及在 150°C 的真空烤箱中真空干燥 2 小时,制备负极。

[0114] 将作为反电极的锂金属箔放置于在包括小于或等于 2ppm 湿气的氩气气氛的手套箱中,并且使用聚丙烯 (PP) 作为分离膜。通过混合 1.3mol 的包括 10wt% FEC 作为添加剂的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}$ (体积比 3:7) 制备电解液,制备纽扣电池。

[0115] 实施例 2

[0116] 除了通过使用 0.25g 碳涂布的 ATO 溶液 (0.075g ATO) 将天然石墨与壳的比率调整至 20:1 外,以与制备实施例 1 相同的方法制备负极活性物质和电池单元。

[0117] 实施例 3

[0118] (负极活性物质的制备)

[0119] 实施例 3 采用在同时混合核材料、ATO 和碳基前驱体之后的烘烤。根据实施例 1 所述活化天然石墨的表面。将 1.5g 的活化石墨和 0.5g 的分散在甲醇中的 ATO 溶液 (0.15g ATO) 以及 0.75g 的柠檬酸充分混合 2 至 3 小时。

[0120] 在 80°C 下干燥所述混合物以去除其中存留的甲醇,然后在 450°C 氩气气氛中热处理 5 小时。热处理之后,制备在石墨表面上具有 ATO 和碳层的负极活性物质。

[0121] 此处,在热处理过程中在惰性气氛下能够被碳化的材料为柠檬酸,但是可使用聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯醇、葡萄糖、蔗糖等代替柠檬酸。

[0122] (半电池的制备)

[0123] 此后, 以与实施例 1 相同的方法制备半电池。

[0124] 实施例 4

[0125] 除了通过使用 0.25g 碳涂布的 AT0 溶液 (0.075g AT0) 将天然石墨与壳的比率调整至 20:1 外, 以与实施例 3 相同的方法制备负极活性物质和电池单元。

[0126] 实施例 5

[0127] (负极活性物质的制备)

[0128] 实施例 5 使用向硅基活性物质引入作为壳的 AT0 的方法。

[0129] 将 1.5g 硅、0.5g 分散在甲醇中的 AT0 溶液 (0.15g AT0) 和 0.75g 聚乙烯基吡咯烷酮充分混合 2 至 3 小时。在 80℃ 下干燥该混合物以去除其中存留的甲醇, 然后在 450℃ 氩气气氛中热处理 5 小时。热处理之后, 制备在天然石墨表面上具有 AT0 和碳层的负极活性物质。

[0130] (半电池的制备)

[0131] 此后, 以与实施例 1 相同的方法制备半电池。

[0132] 实施例 6

[0133] 除了通过使用 0.25g 碳涂布的 AT0 溶液 (0.075g AT0) 将天然石墨与壳的比率调整至 20:1 外, 以与实施例 5 相同的方法制备负极活性物质和电池单元。

[0134] 对比例 1

[0135] 除了使用不经任何处理的天然石墨作为负极活性物质外, 以与实施例 1 相同的方法制备电池单元。

[0136] 对比例 2

[0137] 除了使用不经任何处理的硅纳米颗粒作为负极活性物质外, 以与实施例 1 相同的方法制备电池单元。

[0138] 评价例 1: 表面扫描电子显微镜照片

[0139] 使用扫描电子显微镜 (SEM) 检查根据实施例 1 至 6 的负极活性物质的表面。

[0140] 图 2 显示实施例 1 和 2 的照片, 图 4 显示实施例 3 和 4 的照片, 且图 6 显示实施例 5 和 6 的照片。

[0141] 评价例 2: X 射线衍射分析

[0142] 对根据实施例 1 至 6 的负极活性物质进行 X 射线衍射分析 (XRD) 以用于定性 / 定量分析。

[0143] 图 3 提供了实施例 1 和 2 的结果, 图 5 提供了实施例 3 和 4 的结果, 且图 7 提供了实施例 5 和 6 的结果。

[0144] 评价例 3: 充电和放电循环寿命特性

[0145] 在 25℃ 下通过使用能够控制恒定的电流 / 正电势的充电和放电装置对根据对比例 1 和实施例 1 至 3 的纽扣电池进行恒定电流实验。

[0146] 在此, 施加至纽扣电池中的恒定电流对应于通过使用具有 AT0 作为壳的天然石墨而制备的纽扣电池的容量的 C/5 (嵌入锂, 充电) - C/5 (脱嵌锂, 放电) 倍率, 并且将放电 (脱嵌锂) 截止电压和充电 (嵌入锂) 截止电压分别固定为 3.0V (vs. Li/Li+) and 0.005V (vs. Li/Li+)。

[0147] 图 8 为显示根据对比例 1 和实施例 1 至 3 的电压随纽扣电池单元的循环容量变化的图。

[0148] 图 9 为显示根据对比例 1 和实施例 1 至 3 的电池单元的容量保留的图。

[0149] 当对电池充电和放电 50 次时,不具有壳的对比例 1 的电池保持小于 360mAh/g 的初始容量,而实施例 1 至 3 的电池显示比对比例 1 更好的初始容量,并且在此,具有基于天然石墨的 15% 的 AT0 作为壳的天然石墨保持大于或等于 400mAh/g 的容量。

[0150] 因此,与未被修饰为核-壳结构的负极活性物质相比,具有 AT0 作为壳的天然石墨负极活性物质显示出优异的容量。

[0151] 评价例 4:充电和放电循环寿命特性

[0152] 对根据对比例 2 和实施例 5 的电池进行恒定电流实验。

[0153] 在此,施加于纽扣电池中的恒定电流对应于通过使用具有 AT0 作为壳的硅制备的纽扣电池的容量的 C/2(嵌入锂,充电)-C/2(脱嵌锂,放电)倍率,并且将放电(脱嵌锂)截止电压和充电(嵌入锂)截止电压分别固定为 1.2V(vs. Li/Li+) and 0.01V(vs. Li/Li+)。

[0154] 图 10 为显示根据对比例 2 和实施例 5 的电压随第一循环容量变化的图。

[0155] 图 11 为显示根据对比例 2 和实施例 5 的容量保留的图。

[0156] 当对电池充电和放电 100 次时,具有 AT0 作为壳的硅负极活性物质(实施例 5)保持大于或等于 1200mAh/g 的容量。然而,没有 AT0 作为壳的对比例 2 的硅负极活性物质显示 900mAh/g 的劣化的容量。

[0157] 因此,与未被修饰为核-壳结构的负极活性物质相比,具有 AT0 作为壳的硅负极活性物质显示出优异的容量或循环寿命特性。

[0158] 评价例 5:倍率充电和放电循环寿命特性

[0159] 通过在 25℃ 下使用能够控制恒定电流/正电势的充电和放电装置对根据对比例 1 和实施例 3 的纽扣电池进行恒定电流实验。在此,通过参照每个纽扣电池的容量以 0.2-0.5-1-2-3-5C 的倍率改变恒定电流而将恒定电流施加于纽扣电池中,并且将放电(脱嵌锂)截止电压和充电(嵌入锂)截止电压分别固定为 3.0V(vs. Li/Li+) and 0.005V(vs. Li/Li+)。

[0160] 图 12 为显示根据对比例 1 和实施例 1 至 3 的电池单元的倍率充电和放电循环寿命特性的图。

[0161] 相对于第一循环(0.2C),没有 AT0 作为壳的负极活性物质在 5C 时显示出 43% 的容量保留,而具有 15% AT0 作为壳(NG:AT0 = 10:1)的天然石墨负极活性物质(实施例 1)在 5C 时显示 73% 的容量保留。

[0162] 另外,具有非晶碳层(NG:AT0 = 10:1,具有柠檬酸)的负极活性物质(实施例 3)在 5C 时显示最高的容量保留。

[0163] 因此,与未被修饰为核-壳结构的负极活性物质相比,具有 AT0 作为壳的天然石墨负极活性物质在电导率和容量方面显示出优异的倍率特性。

[0164] 虽然已经结合目前认为可实施的示例性实施方式描述了本发明,但是应理解本发明不限于公开的实施方式,而是相反,旨在涵盖包括在所附权利要求的精神和范围内的各种修改和等同的设置。因此,前述实施方式应该被理解为示例性的但并不以任何方式限制本发明。

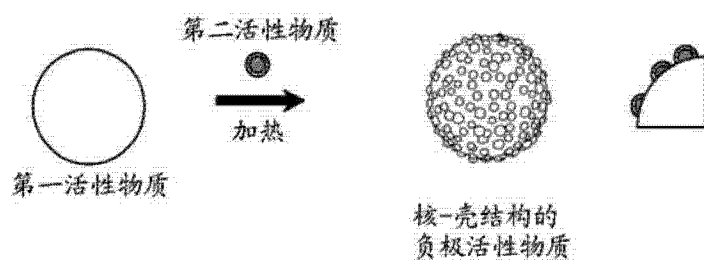


图 1

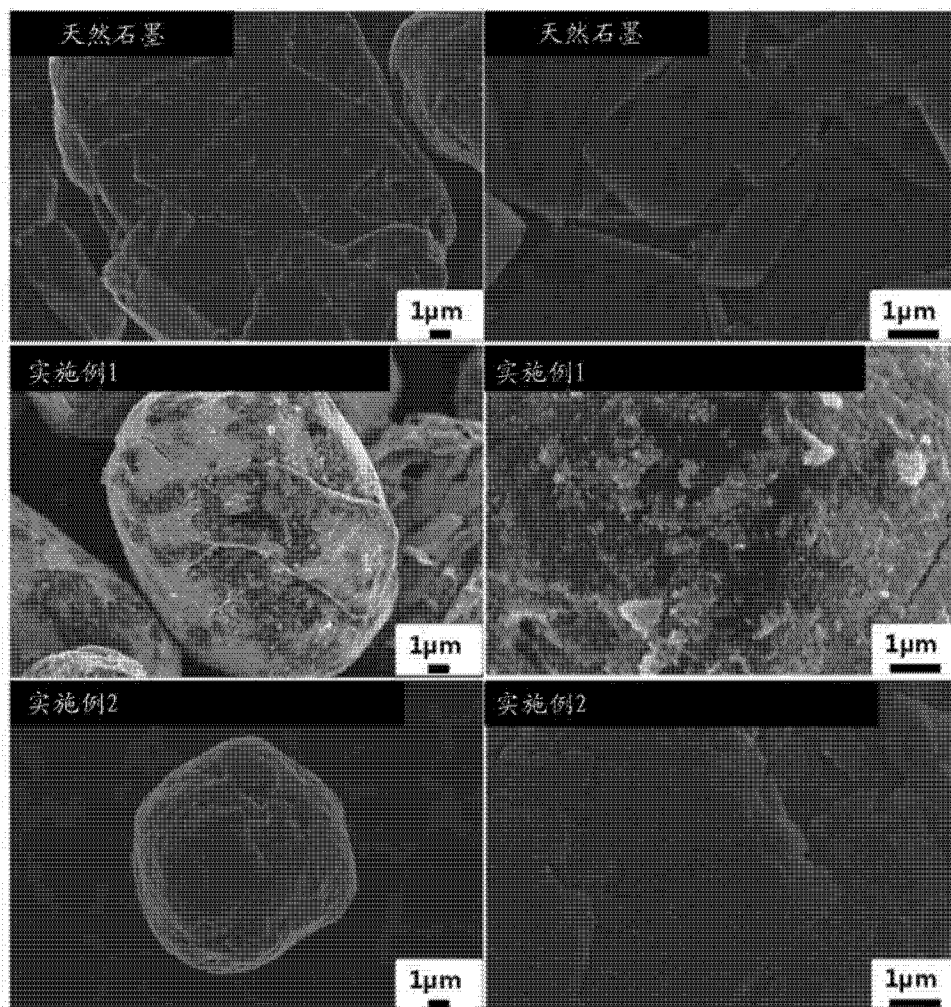


图 2

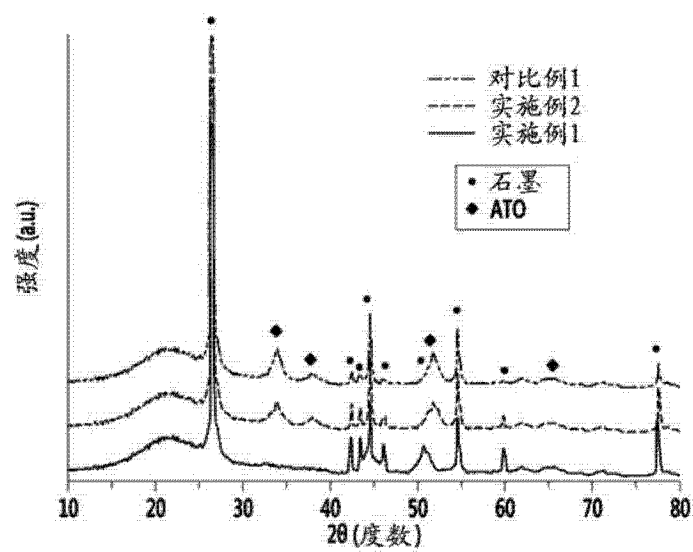


图 3

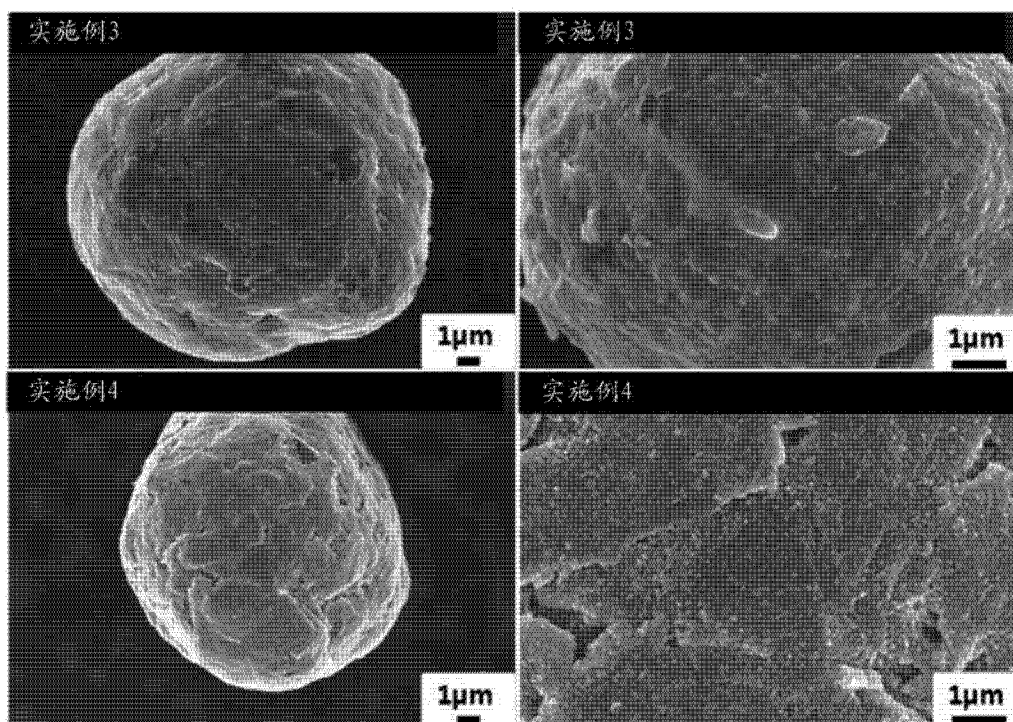


图 4

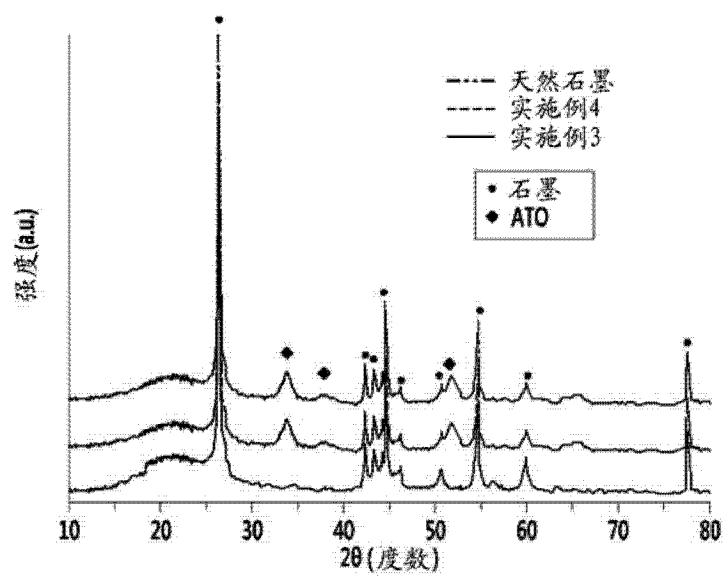


图 5

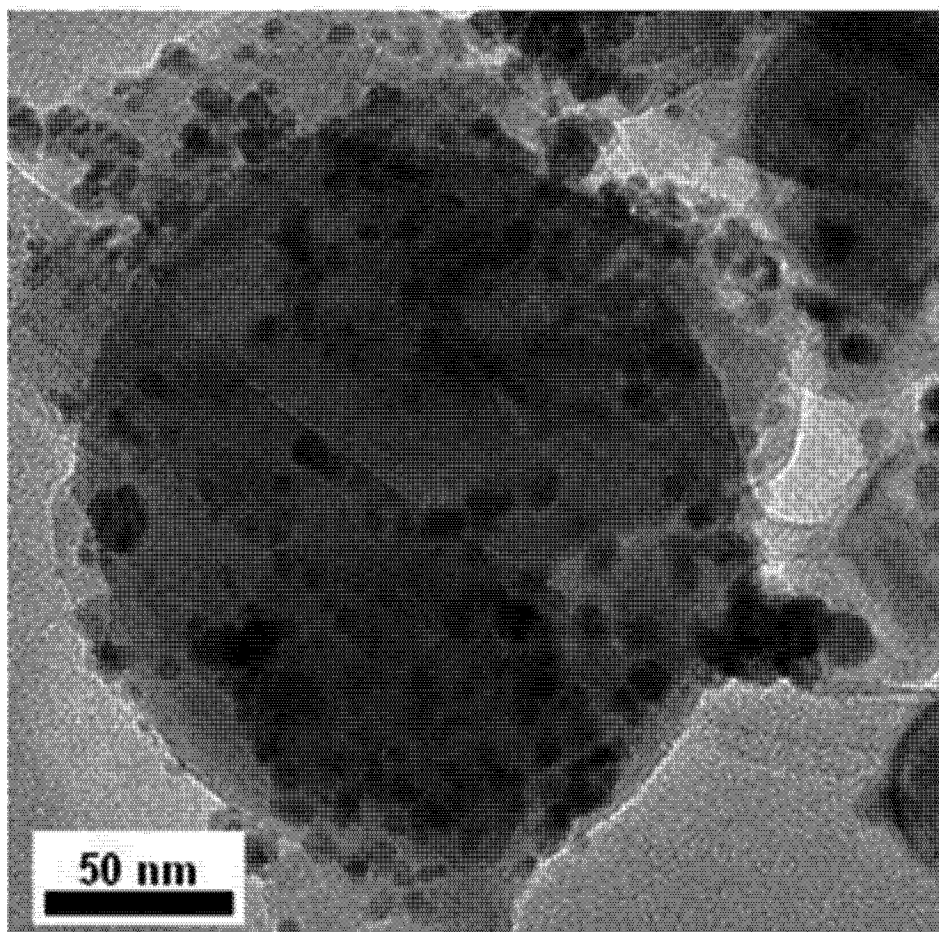


图 6

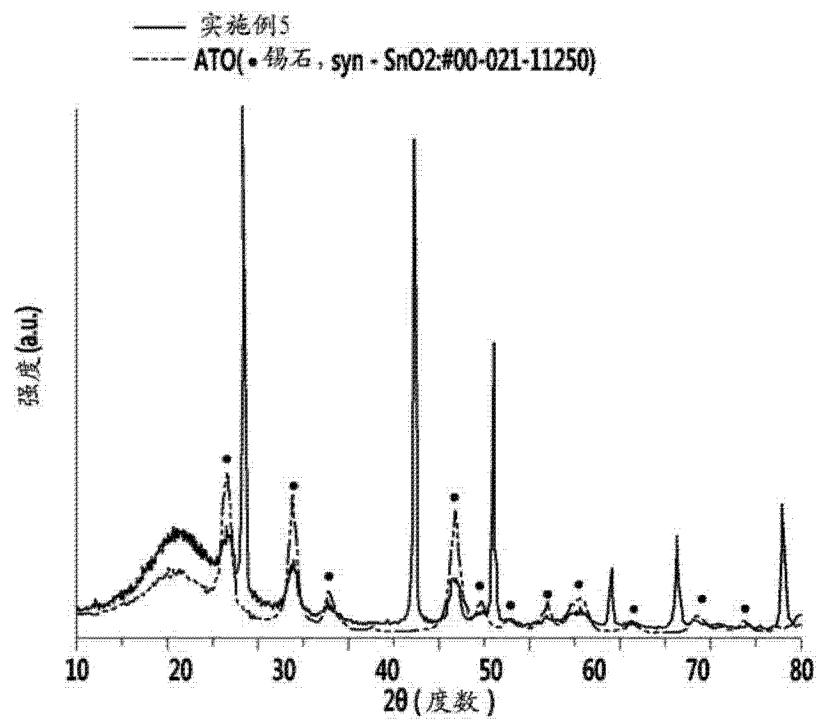


图 7

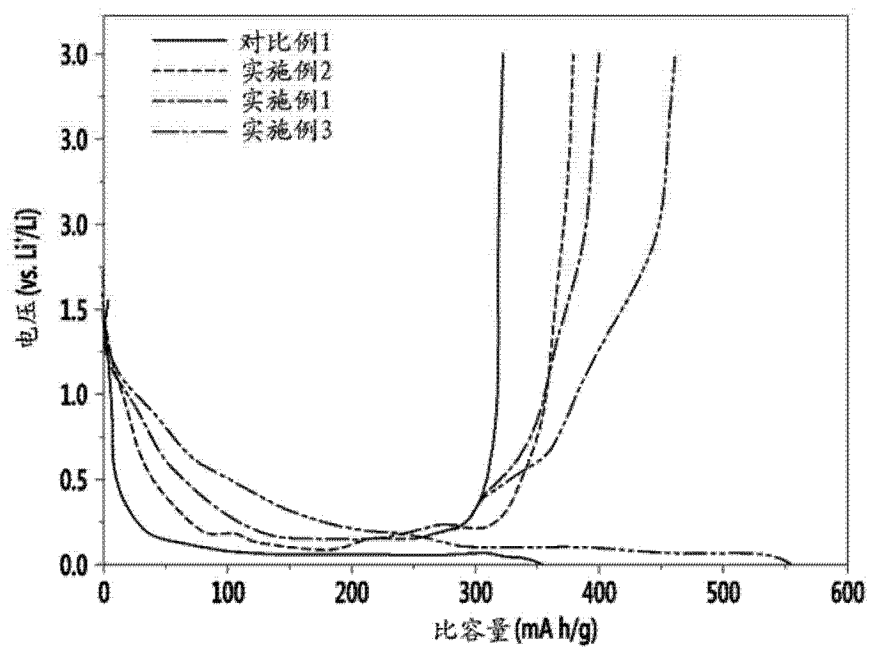


图 8

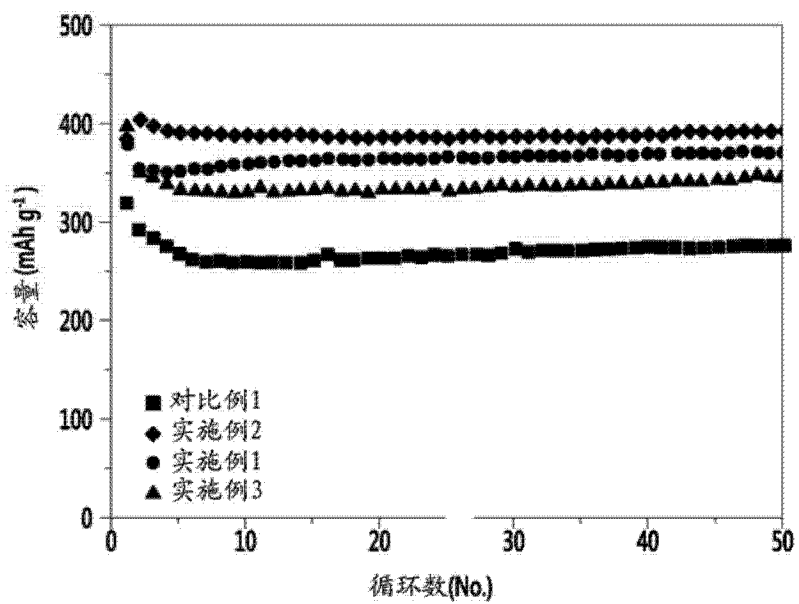


图 9

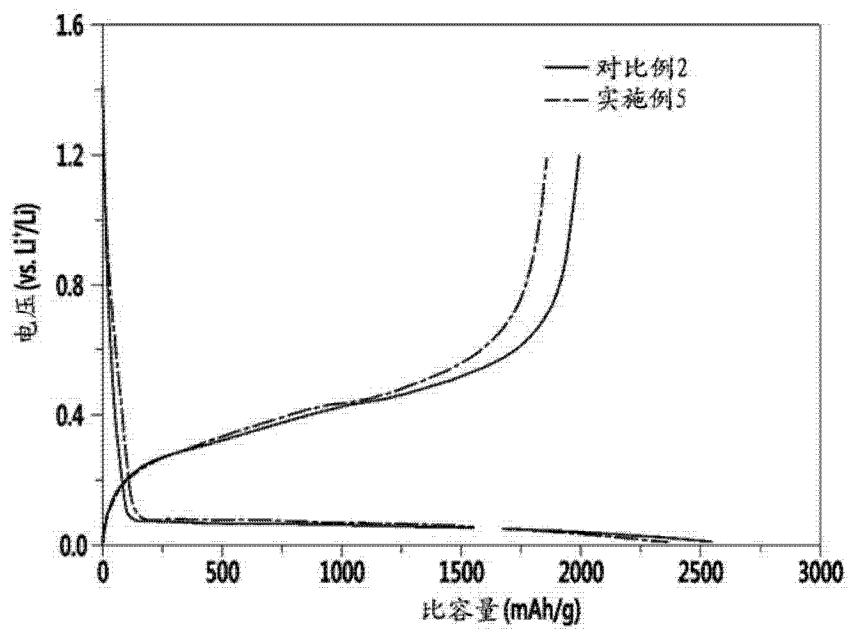


图 10

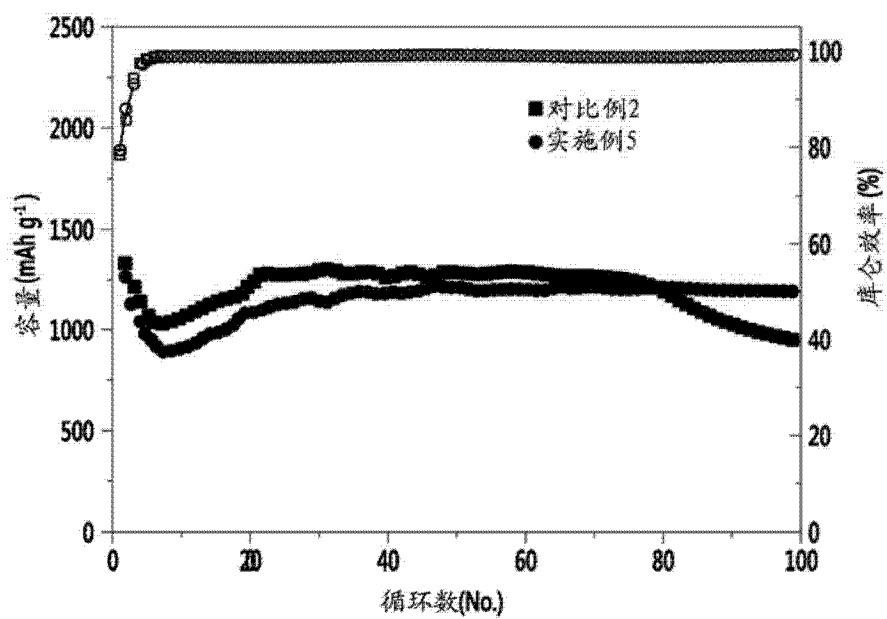


图 11

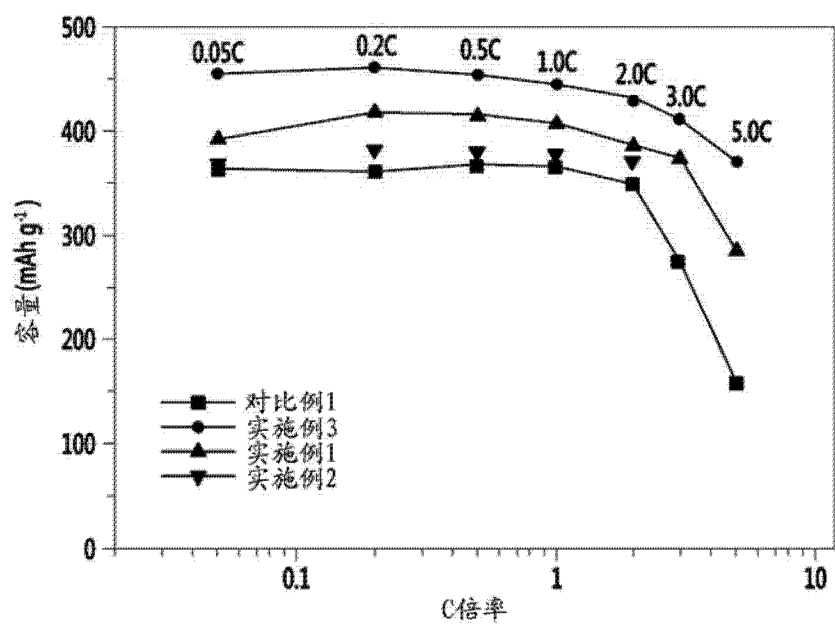


图 12