



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116830304 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 29

(21) 申请号 202280014373.7

(22) 申请日 2022.07.26

(30) 优先权数据

10-2021-0098987 2021.07.28 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.08.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2022/010927 2022.07.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/008866 KO 2023.02.02

(71) 申请人 科乐思儿有限公司

地址 韩国忠清南道

(72) 发明人 金熙珍 朴铉基

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

专利代理师 蒋洪之 刘成春

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

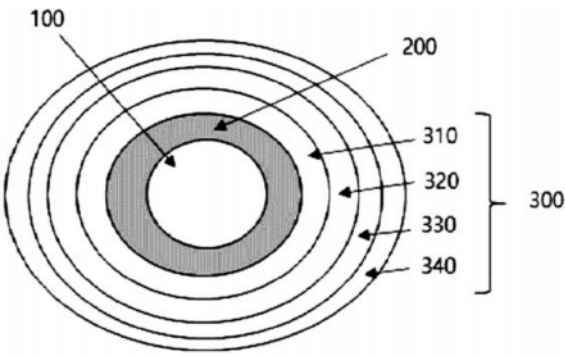
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

多层负极活性物质、其制备方法以及包含其的锂二次电池

(57) 摘要

本发明涉及一种多层负极活性物质、制备该负极活性物质的方法,以及包括该负极活性物质的锂二次电池,该多层的负极活性物质包括包含碳材料的芯,围绕该芯且包括硅颗粒的第一壳,以及围绕该第一壳且其中设置有第一结晶碳层、第一无定形碳层、第二结晶碳层和第二无定形碳层的第二壳。



1. 一种具有多层结构的负极活性物质,其包括:
包含碳材料的芯;
第一壳,所述第一壳围绕所述芯且包括硅颗粒,以及
第二壳,所述第二壳围绕所述第一壳且包含第一结晶碳层、第一无定形碳层、第二结晶碳层和第二无定形碳层。
2. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其中所述芯的粒径为 $1\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。
3. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其中所述第一结晶碳层包括宽度为 $1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 且厚度为 10nm 至 $2\mu\text{m}$ 的天然石墨。
4. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其中所述第二结晶碳层包括碳纤维。
5. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其中所述第二壳的厚度为 $1\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 。
6. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其中所述负极活性物质的平均粒径(D50)为 $1\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 。
7. 一种用于生产具有多层结构的负极活性物质的方法,所述方法包括:
(A) 使用碳材料制备芯;
(B) 将碳材料注入到包含硅颗粒和分散介质的硅浆料中,然后喷雾干燥,以在所述芯上形成第一壳;以及
(C) 围绕所述第一壳形成第二壳,所述步骤(C)包括:
(C-a) 将第一结晶碳涂覆在所述第一壳上,并将所得第一壳与第一无定形碳的前驱体混合,然后烧制以制备混合物;以及
(C-b) 在所述混合物上涂覆第二结晶碳,然后将所得混合物与第二无定形碳的前驱体混合,然后进行烧制。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中步骤(B)中的所述碳材料与所述硅颗粒的重量比为 $10:90$ 至 $60:40$ 。
9. 根据权利要求7所述的方法,其中所述喷雾干燥在 80°C 至 300°C 下进行。
10. 根据权利要求7所述的方法,其中步骤(C-a)包括将步骤(B)中喷雾干燥制得的粉末与第一结晶碳以 $80:20$ 至 $99:1$ 的重量比混合,并将所得混合物与第一无定形碳的前驱体以 $40:60$ 至 $99:1$ 的重量比混合,然后进行烧制以制备混合物。
11. 根据权利要求7所述的方法,其中所述第一结晶碳包括宽度为 $1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 且厚度为 10nm 至 $2\mu\text{m}$ 的天然石墨。
12. 根据权利要求7所述的方法,其中步骤(C-b)包括将所述混合物与第二结晶碳以 $98:2$ 至 $99.9:0.1$ 的重量比混合,并将所得混合物与第二无定形碳的前驱体以 $90:10$ 至 $99:1$ 的重量比混合,然后进行烧制。
13. 根据权利要求7所述的方法,其中所述第二结晶碳包括碳纤维。
14. 根据权利要求7所述的方法,其中步骤(C-a)和(C-b)中的烧制在 850°C 至 1100°C 下进行。
15. 一种锂二次电池,其包括根据权利要求1所述的负极活性物质。

多层负极活性物质、其制备方法以及包含其的锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种基于其多层结构而具有优异导电性的高容量负极活性物质、其制备方法以及包括其的具有优异长期稳定性、输出特性和安全性的锂二次电池。

背景技术

[0002] 锂二次电池被广泛用作包括移动电话在内的移动电子设备的电源,其应用领域正随着对电动车辆等大型设备需求的增加而不断扩大。

[0003] 同时,目前商业化的锂二次电池大多使用碳基材料作为负极活性物质。具体而言,由于基于石墨烯层(graphene layer)的单轴取向的非常可逆的充电和放电行为,因此石墨(graphite)具有优异的长期稳定性的优点;并且由于石墨的电压(电位)与金属锂的电压(电位)相似,因此石墨具有用于锂氧化物基正极和电池时可发挥高能量的优点。然而,尽管石墨具有这些优点,但其理论容量(372mAh/g)低于现代高容量电池的预期容量。

[0004] 因此,人们尝试使用如Si、Sn和Al等的金属材料,这些材料具有可以取代碳基负极活性物质的更高的容量。但是,这些金属材料在锂的嵌入和脱嵌过程中会产生很大的体积膨胀和收缩,其缺点是会导致微粉化、失去传导路径等,从而使电池的整体性能劣化。

[0005] 为了解决这一缺点,人们努力将各种碳材料与Si简单混合,使用硅烷偶联剂在碳表面化学固定细粉末Si,或通过CVD在Si表面固定无定形碳。

[0006] 但是,由于Si在充电和放电过程中会发生较大的体积膨胀和收缩,简单地与Si混合的碳材料中的碳可能会从Si中释放出来。因此,不利地,由于导电性劣化,长期稳定性会大大降低。

[0007] 此外,通过使用硅烷偶联剂、CVD等将细粉末Si化学固定在碳表面而制得的材料不能长时间保持使用硅烷偶联剂或CVD的结合,因此,随着充电/放电循环的进行而不利地导致长期稳定性的劣化,并且难以通过均匀的物理和化学结合获得质量稳定的负极材料。

[0008] 尽管进行了上述各种尝试,但在放电过程中由于硅的膨胀而导致电极损坏的问题仍然存在。

[0009] 因此,人们越来越需要一种具有优异导电性的高容量负极活性物质,以及一种具有优异的长期稳定性和输出特性以及高安全性的锂二次电池。

发明内容

技术问题

[0010] 本发明致力于克服现有技术的缺点和劣势以及解决现有技术中尚未解决的技术问题。

[0011] 具体而言,本发明的一个目的在于提供一种能够抑制电池充电和放电过程中的体积膨胀,同时表现出优异的导电性的高容量、多层负极活性物质。

[0012] 本发明的另一个目的是提供一种用于制备该负极活性物质的方法。

[0013] 本发明的另一个目的是提供一种包括该负极活性物质的具有优异的长期稳定性、

输出特性和安全性的锂二次电池。

技术方案

[0014] 根据本发明的一个方面,通过提供具有多层结构的负极活性物质可以实现上述和其他目的,该负极活性物质包括包含碳材料的芯,围绕芯且包括硅颗粒的第一壳,以及围绕第一壳且包括第一结晶碳层、第一无定形碳层、第二结晶碳层和第二无定形碳层的第二壳。

[0015] 芯的粒径可为 $1\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。

[0016] 第一结晶碳层可包括宽度为 $1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 且厚度为 10nm 至 $2\mu\text{m}$ 的天然石墨。

[0017] 第二结晶碳层可包括碳纤维。

[0018] 第二壳的厚度可为 $1\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 。

[0019] 负极活性物质的平均粒径(D50)可为 $1\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 。

[0020] 根据本发明的另一方面,提供了一种用于生产具有多层结构的负极活性物质的方法,该方法包括:

[0021] (A)使用碳材料制备芯;

[0022] (B)将碳材料注入到包括硅颗粒和分散介质的硅浆料中,然后喷雾干燥,以在芯上形成第一壳;以及

[0023] (C)围绕第一壳形成第二壳,步骤(C)包括:

[0024] (C-a)将第一结晶碳涂覆在第一壳上,并将所得第一壳与第一无定形碳的前驱体混合,然后烧制以制备混合物;以及

[0025] (C-b)在混合物上涂覆第二结晶碳,然后将所得混合物与第二无定形碳的前驱体混合,然后进行烧制。

[0026] 在步骤(B)中,碳材料与硅颗粒的重量比可以是10:90至60:40。

[0027] 喷雾干燥可在 80°C 至 300°C 下进行。

[0028] 步骤(C-a)可以包括将步骤(B)中喷雾干燥制得的粉末与第一结晶碳以80:20至99:1的重量比混合,并将所得混合物与第一无定形碳的前驱体以40:60至99:1的重量比混合,然后进行烧制以制备混合物。

[0029] 第一结晶碳可以包括宽度为 $1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 且厚度为 10nm 至 $2\mu\text{m}$ 的天然石墨。

[0030] 步骤(C-b)可以包括将混合物与第二结晶碳以98:2至99.9:0.1的重量比混合,并将所得混合物与第二无定形碳的前驱体以90:10至99:1的重量比混合,然后进行烧制。

[0031] 第二结晶碳可以包括碳纤维。

[0032] 步骤(C-a)和(C-b)中的烧制可在 850°C 至 1100°C 下进行。

[0033] 根据本发明的另一方面,提供了一种包括该负极活性物质的锂二次电池。

有益效果

[0034] 根据本发明的负极活性物质能够确保高强度,因为其具有包括芯、第一壳和第二壳的多层结构,其中第二壳通过交替地双重配置高导电性结晶碳和无定形碳层而形成,因此能够表现出优异的长期稳定性。包括该负极活性物质的锂二次电池具有输出特性。

[0035] 此外,根据本发明的负极活性物质由于即使位于第一壳中的硅颗粒在电池的充电和放电过程中反复收缩和膨胀,多层结构也起到缓冲作用而能够有效地抑制体积膨胀,并且因为能够阻止硅颗粒与电解液之间的接触,所以能够确保锂二次电池的安全性。

附图说明

[0036] 图1是示出根据本发明的一个实施方案的多层负极活性物质的横截面的示意图；

[0037] 图2的a是示出实施例1中喷雾干燥后制得的粉末的SEM图像，图2的b是示出二次烧制后制得的粉末的SEM图像；

[0038] 图3示出了实验例2中剩余容量的比例与循环次数的函数关系。

具体实施方式

[0039] 图1是示出根据本发明的一个实施方案的具有多层结构的负极物质的横截面的示意图，但不限于这种形式。

[0040] 本发明提供了一种具有多层结构的负极活性物质，该负极活性物质包括包含碳材料的芯100、围绕芯100且包括硅颗粒的第一壳200、以及围绕第一壳200且包括第一结晶碳层310、第一无定形碳层320、第二结晶碳层330和第二无定形碳层340的第二壳300。

[0041] 根据本发明的负极活性物质能够确保高强度，因为其具有多层结构，包括芯100、第一壳200和第二壳300，其中第二壳300由交替地双重配置的高导电性结晶碳和无定形碳层形成，因此能够表现出优异的长期稳定性。包括该负极活性物质的锂二次电池具有输出特性。

[0042] 此外，根据本发明的负极活性物质能够有效地抑制体积膨胀，因为即使位于第一壳200中的硅颗粒在电池的充电和放电过程中反复收缩和膨胀，多层结构也起到缓冲作用，并且因为可以阻止硅颗粒与电解液之间的接触，能够确保锂二次电池的安全性。

[0043] 芯100可以包括碳材料。

[0044] 碳材料可以是结晶碳或无定形碳，具体而言，是具有高导电性的结晶碳，并且可以例如选自由天然石墨、人造石墨、膨胀石墨、石墨烯、富勒烯烟灰(fullerene soot)及它们的组合组成的组，具体而言，是粒径在 $4\mu\text{m}$ 至 $8\mu\text{m}$ 范围内的天然石墨。

[0045] 芯100的粒径可为 $1\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 。当直径不在上述限定的范围内时，不利的是不能保证适当的导电性或制备工艺劣化。

[0046] 第一壳200可以通过在芯100的全部或部分表面上设置硅颗粒来形成。

[0047] 构成第一壳200的硅颗粒的平均粒径(D50)可为10nm至1000nm。不利的是，当硅颗粒的平均粒径过小(低于上述范围)时，工艺效率降低，而当平均粒径过大(高于上述范围)时，在充电和放电过程中可能发生微粉化、与电解液接触等情况。具体而言，平均粒径可为50nm至300nm。

[0048] 硅颗粒的量可以是基于负极活性物质总重量的30%至60%。不利的是，当硅颗粒的量过少，低于上述范围时，不能获得本发明预期的效果，例如提高长期稳定性，而当硅颗粒的量过大，高于上述范围时，在充电和放电过程中可能会严重微粉化。

[0049] 通过在芯-第一壳的结构中的碳材料的全部或部分表面上设置硅颗粒而形成的粉末的粒径取决于喷雾干燥条件，并且可以例如为 $1\mu\text{m}$ 至 $800\mu\text{m}$ ，具体为 $1\mu\text{m}$ 至 $600\mu\text{m}$ 。

[0050] 第二壳300是在涂覆第一壳200的同时，通过设置第一结晶碳层310、第一无定形碳层320、第二结晶碳层330和第二无定形碳层340而形成的，并且具有第一结晶碳层310、第一无定形碳层320、第二结晶碳层330和第二无定形碳层340按此顺序层叠的构造，从而确保适当的强度和高导电性。

[0051] 第一结晶碳层310可以形成在第一壳的全部或部分表面上。第一结晶碳层310可以包括选自高导电性天然石墨、人造石墨、膨胀石墨、石墨烯和富勒烯烟灰组成的组中的至少一种。具体地说,第一结晶碳层可以包括宽度为 $1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 且厚度为 10nm 至 $2\mu\text{m}$,更具体地说,宽度为 $3\mu\text{m}$ 至 $6\mu\text{m}$ 且厚度为 10nm 至 $1\mu\text{m}$ 的板状天然石墨。

[0052] 第一无定形碳层320可以形成在第一结晶碳层310的全部或部分表面上。第一无定形碳层320可以包括选自软碳、硬碳、沥青碳化物、中间相沥青碳化物和煅烧焦炭组成的组中的至少一种,但不限于此。

[0053] 第二结晶碳层330可以形成在第一无定形碳层320的全部或部分表面上。第二结晶碳层330可以包括碳纤维。例如,碳纤维可以包括选自碳纤维、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、碳纳米线及它们的改性形式中的至少一种,但不限于此。

[0054] 第二无定形碳层340可以形成在第二结晶碳层330的全部或部分表面上。第二无定形碳层340可以选自软碳、硬碳、沥青碳化物、中间相沥青碳化物、煅烧焦炭及它们的组合组成的组中的至少一种,但不限于此。

[0055] 第二壳300可以具有 $1\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 的厚度。在上述定义的范围内,由于锂离子的顺利运动,可以最小化体积膨胀并增加可逆容量。

[0056] 根据本发明的负极活性物质的平均粒径(D50)可以是 $1\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$,特别是 $10\mu\text{m}$ 至 $300\mu\text{m}$ 。负极活性物质的平均粒径取决于构成负极活性物质的碳材料、硅颗粒、结晶碳和无定形碳的含量;喷雾干燥条件;粉碎和筛选条件等。在上述范围内,可以获得本发明的最佳效果。

[0057] 同时,本发明提供了一种用于制备具有多层结构的负极活性物质的方法。

[0058] 具体而言,该方法包括:

[0059] (A)使用碳材料制备芯;

[0060] (B)将碳材料注入到含有硅颗粒和分散介质的硅浆料中,然后喷雾干燥,以在芯上形成第一壳;以及

[0061] (C)围绕第一壳形成第二壳,包括:

[0062] (C-a)将第一结晶碳涂覆在第一壳上,并将所得第一壳与第一无定形碳的前驱体混合,然后烧制以制备混合物;以及

[0063] (C-b)在混合物上涂覆第二结晶碳,然后将所得混合物与第二无定形碳的前驱体混合,然后进行烧制。

[0064] 根据本发明,可以制备具有包括芯、第一壳和第二壳的多层结构的负极活性物质。第二壳由于是由交替地双重配置的高导电性结晶碳和无定形碳层形成的,因此能够确保适当的强度,并且包括其的锂二次电池能够表现出优异的长期稳定性和输出特性。

[0065] 根据本发明制得的负极活性物质能够有效地抑制体积膨胀,因为即使位于第一壳中的硅颗粒在电池的充电和放电过程中反复收缩和膨胀,多层也起到缓冲作用。因为可以阻止颗粒与电解液之间的接触,所以能够确保锂二次电池的安全性。

[0066] 在步骤(A)中,芯是使用碳材料制备的。

[0067] 碳材料可以是结晶碳或无定形碳,并且可以例如选自天然石墨、人造石墨、膨胀石墨、石墨烯、富勒烯烟灰及它们的组合组成的组中的至少一种,具体而言,是粒径在 $4\mu\text{m}$ 至 $8\mu\text{m}$ 范围内的天然石墨。

[0068] 在步骤(B)中,可以将碳材料添加到含有硅颗粒和分散介质的硅浆料中,然后进行喷雾干燥,以在芯上形成第一壳。

[0069] 在加入碳材料之前,可以通过将硅颗粒在分散介质中充分分散来单独制备硅浆料。在这种情况下,硅颗粒不会暴露在大气中,而是以浆料使用。因此,可抑制氧化,并可进一步提高使用浆料的锂二次电池的容量。

[0070] 硅颗粒的平均粒径(D50)可为10nm至1,000nm。不利的是,当硅颗粒的平均粒径过小(低于该范围)时,工艺效率降低,而当平均粒径过大(高于该范围)时,在充电和放电过程中可能发生微粉化、与电解质溶液接触等的情况。具体而言,平均粒径可为50nm至300nm。

[0071] 例如,分散介质可以包括选自N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、四氢呋喃(THF)、水、乙醇、甲醇、环己醇、环己酮、甲乙酮、丙酮、乙二醇、辛炔、碳酸二乙酯、二甲基亚砷(DMSO)及它们的组合组成的组中的一种,但不限于此。

[0072] 硅颗粒与分散介质的重量比可以是1:99至30:70。当重量比不在上述限定的范围内时,不利的是硅颗粒或类似物团聚结块或硅颗粒难以在分散介质中均匀分散。具体而言,硅颗粒与分散介质的重量比可以为5:95至20:80。

[0073] 碳材料与硅颗粒的重量比可以为10:90至60:40。当超出上述范围而碳材料的含量过多或硅颗粒的含量少时,不能获得寿命特性提高等本发明所希望的效果,当碳材料的含量过少或硅颗粒的含量过多时,在充放电过程中微粉化现象加重或不能保证足够的导电性,因此不优选。

[0074] 喷雾干燥可以通过包括旋转喷雾、喷嘴喷雾、超声波喷雾或它们的组合的一般干燥方法进行,并且可以根据负极活性物质的平均粒径以适当的方式控制喷雾期间溶液的流速、喷雾压力、喷雾速度、温度等。例如,喷雾干燥可在80℃至300℃的入口温度或出口温度下进行。

[0075] 在步骤(c)中,可以形成第二壳以便包围第一壳。

[0076] 第二壳能够确保适当的强度以及高导电性,因为它是在涂覆第一壳的同时设置第一结晶碳层、第一无定形碳层、第二结晶碳层和第二无定形碳层而形成的,具体而言,包括其中第一结晶碳层310、第一无定形碳层320、第二结晶碳层330和第二无定形碳层340按此顺序层叠的构造。

[0077] 在步骤(C-a)中,可以通过将在步骤(B)中通过喷雾干燥制得的粉末与第一结晶碳以80:20至99:1的重量比混合,将第一结晶碳涂覆于该粉末。当上述限定的比例不在该范围内时,不利的是,无法获得本发明通过提高导电性来提高长期稳定性和输出特性的效果。

[0078] 然后,可以通过以40:60至99:1的重量比将第一结晶碳涂覆物与第一无定形碳的前驱体混合,然后进行烧制来制备混合物。不利的是,当第一无定形碳前驱体的含量过少,低于上述限定的范围时,难以提供适当的强度,从而难以保持粉末的形状,而当第一无定形碳前驱体的含量过大,高于上述限定的范围时,粉末可能会由于在制备工艺中使用粘合剂而团聚,导致粉碎过程延长,球形粉末转化为无定形粉末,以及使用该粉末的电池的整体特性劣化。

[0079] 第一结晶碳可以包括选自高导电性的天然石墨、人造石墨、膨胀石墨、石墨烯、富勒烯烟灰及它们的组合组成的组中的至少一种,并且可以包括宽度为1μm至10μm且厚度为10nm至2μm,更具体地,宽度为3μm至6μm且厚度为10nm至1μm的板状天然石墨。

[0080] 第一无定形碳可以形成在第一结晶碳的全部或部分表面上。第一无定形碳可包括选自软碳、硬碳、沥青碳氧化物、中间相沥青碳氧化物、煅烧焦炭及它们的组合中的至少一种,但不限于此。

[0081] 步骤(C-a)的烧制可在850℃至1150℃下进行。不利的是,当烧制温度低于下限或高于上限时,无定形碳未充分软化,孔隙未充分形成,使得难以达到本发明的预期效果。

[0082] 在步骤(C-b)中,可以通过将混合物与第二结晶碳以98:2至99.9:0.1的重量比混合,将第二结晶碳涂覆于混合物。不利的是,当该比例不在该范围内时,无法获得本发明所希望的通过提高导电性来提高长期稳定性和输出特性的效果。

[0083] 然后,可以按90:10至99:1的重量比将第二结晶碳涂覆物与第二无定形碳的前驱体混合,然后进行烧制。不利的是,当第二无定形碳前驱体的含量过少,低于上述范围时,难以适当地提供强度,从而难以保持粉末的形状,而当第二无定形碳前驱体的含量过大,高于上述范围时,粉末可能会由于在制备过程中使用粘合剂而团聚,导致粉碎过程延长,球形粉末转化为无定形粉末,以及使用该粉末的电池的整体特性劣化。

[0084] 第二结晶碳可以包括碳纤维。例如,碳纤维可以包括选自碳纤维、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、碳纳米线及它们的改性形式中的至少一种,但不限于此。

[0085] 第二无定形碳可以形成在第二结晶碳的全部或部分表面上。第二无定形碳可包括选自软碳、硬碳、沥青碳氧化物、中间相沥青碳氧化物、煅烧焦炭及它们的组合中的至少一种,但不限于此。

[0086] 步骤(C-b)的烧制可在850℃至1150℃下进行。不利的是,当烧制温度低于下限或高于上限时,无定形碳未充分软化,孔隙未充分形成,使得难以达到本发明的预期效果。

[0087] 在某些情况下,在步骤(C)之后,可以进行粉碎和筛选。例如,可以使用喷射磨机(jet mill)、针磨机(pin mill)或它们的组合进行粉碎,然后进行筛选以制备负极活性物质。

[0088] 负极活性物质的平均粒径(D50)可根据粉碎和筛选条件或喷雾干燥条件确定,例如可为1μm至500μm,特别为10μm至300μm。

[0089] 此外,本发明提供了一种包括负极活性物质的锂二次电池。

[0090] 锂二次电池包括包含正极活性物质的正极、包含负极活性物质的负极和电解液。

[0091] 正极是通过将包括正极活性物质的正极混合物涂覆到集流体上形成的,必要时,正极混合物还可包括粘合剂和导电材料。

[0092] 正极活性物质可以是例如锂金属氧化物,例如 $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0 < x < 1, 0 < y < 1$), 硫属化合物如 $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ 、 FeS 、 CoS 和 NiS , 钨、钼、钛、钒、钼、铬、锰、铁、钴、镍、铜和锌的氧化物、硫化物或卤化物等。更具体地说,正极活性物质可以是 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 TiS_2 、 ZrS_2 、 RuO_2 、 Co_3O_4 、 Mo_6S_8 或 V_2O_5 ,但不限于此。

[0093] 正极活性物质的形状没有特别限制,可以是颗粒形状,例如球形、椭圆形或长方体形状。正极活性物质的平均粒径可在1μm至50μm的范围内,但不限于此。正极活性物质的平均粒径可以通过例如测量用扫描电子显微镜观察到的活性物质的粒径并计算其平均值来获得。

[0094] 粘合剂没有特别限制,可以是含氟粘合剂,例如聚偏二氟乙烯(PVDF)或聚四氟乙

烯(PTFE),但不限于此。

[0095] 只要使正极活性物质能够固定,粘合剂的含量没有特别限制,相对于正极的总重量,粘合剂的含量可以在0至10重量%的范围内。

[0096] 导电材料没有特别限制,只要能够提高正极的导电性即可,其实例包括镍粉、氧化钴、氧化钛和碳。具体而言,碳可以包括选自科琴黑、乙炔黑、炉黑、石墨、碳纤维和富勒烯组成的组中的至少一种。

[0097] 导电材料的含量可在考虑导电材料类型等其他电池条件的情况下确定,并且例如,可在相对于正极总重量的1重量%至10重量%的范围内。

[0098] 通过将包括正极活性物质、粘合剂和导电材料的正极混合物涂覆到集流体上而获得的正极混合层的厚度可以是例如0.1 μm 至1000 μm 。

[0099] 如有必要,正极混合物可以包括根据本发明的固体电解质,其量为正极混合物总重量的0.1重量%至60重量%,具体为10重量%至50重量%。

[0100] 正极混合层的厚度可以是例如0.1 μm 至1000 μm 。

[0101] 对于正极集流体没有特别的限制,只要它具有高导电性而不会在制造的电池中引起不利的化学变化即可。正极集流体的实例包括不锈钢、铝、镍、钛、烧结碳以及用碳、镍、钛、银或等进行过表面处理的铝或不锈钢。此外,集流体可以以各种形式使用,包括在它们的表面上具有细微不规则性的膜、片、箔、网、多孔结构、泡沫和非织造织物。

[0102] 负极是通过将包括负极活性物质的负极混合物涂覆到负极集流体而形成的。负极活性物质可以是根据本发明的负极活性物质,但也可以与金属氧化物、金属、锂复合氧化物、结晶碳、无定形碳等结合使用。负极混合物还可包括粘合剂和具有上述构造的导电材料。

[0103] 对于负极集流体没有特别的限制,只要其具有高导电性,且不会在制造的锂二次电池中引起不利的化学变化即可。负极集流体的实例包括铜,不锈钢,铝,镍,钛,烧结碳,经碳、镍、钛、银等表面处理过的铜或不锈钢,铝镉合金等。此外,负极集流体可以以各种形式中的任何一种形式使用,这些形式选自在它们的表面上具有细微不规则性的膜、片、箔、网、多孔结构、泡沫和非织造织物。

[0104] 电解液包含有机溶剂和电解质。

[0105] 只要是常用的有机溶剂,均可用作有机溶剂,没有限制,其实例包括碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸二丙酯、二甲基亚砜、乙腈、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、碳酸亚乙烯酯、环丁砜、 γ -丁内酯、亚硫酸丙烯酯、四氢呋喃及它们的组合。

[0106] 任何常用的锂盐均可用作电解液中可能含有的锂盐,而不受限制,阴离子的实例可包括选自 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ 、 $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ 、 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- 和 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 组成的组中的至少一种。

[0107] 在负极和正极之间设置隔膜以形成电池结构,将电池结构卷绕或折叠并容纳在圆柱形电池外壳或角形电池外壳中,然后注入电解液以完成二次电池。或者,将具有双电芯结构的电池结构层叠并用电解液浸渍,然后将所得结构密封在袋中,完成锂二次电池。

[0108] 下面,将参照以下实施例更详细地描述本发明。但是,这些实施例不应被解释为限制本发明的范围。

[0109] <实施例1>

[0110] 制备直径为4 μm 至8 μm 的天然石墨。制备粘度为20-300厘泊(cps)、固含量浓度为11%至16%的Si浆料。将直径为4 μm 至8 μm 的天然石墨注入Si浆料中,以制备粘度为25-400cps的浆料,然后使用喷雾干燥器将浆料喷雾干燥,出口温度设置为80℃以上,制备粉末。在这种情况下,天然石墨与硅颗粒的重量比为45:55。

[0111] 将制得的粉末与宽度为3 μm 至6 μm 且厚度为1 μm 以下的板状天然石墨以95:5的重量比混合,以制备涂覆有板状天然石墨的粉末,并将粉末与沥青以95:5的重量比混合,然后在850℃至1100℃下进行一次烧制,以制备混合物。

[0112] 然后,以99.9:0.1的重量比将该混合物和长度为5 μm 至50 μm 的CNT混合以制备涂覆有CNT的混合物,然后以95:5的重量比将所得混合物与沥青混合,然后在850℃至1100℃下进行二次烧制。然后,对所得产品进行压延、粉碎和筛选,以制备负极活性物质。

[0113] <比较例1>

[0114] 以与实施例1相同的方式制备负极活性物质,但不进行二次烧制。

[0115] <比较例2>

[0116] 以与实施例1相同的方式制备负极活性物质,但不进行CNT涂覆。

[0117] <比较例3>

[0118] 制备石墨作为负极材料。

[0119] <实验例1>

[0120] 图2的a是示出实施例1中喷雾干燥后制得的粉末的SEM图像,图2的b是示出二次烧制、压延和粉碎后制得的粉末的SEM图像。

[0121] <实验例2>

[0122] 使用根据实施例1、比较例1和比较例2的负极活性物质、石墨、SBR和CMC以13:84:1.5:1.5的重量比混合制备的负极混合物生产的负极板,被切割成1.4875 cm^2 的圆形以生产负极,并且锂(Li)金属薄膜被切割成1.4875 cm^2 的圆形用作正极。此处,通过将负极板的压实密度设置为1.58克/立方厘米,电流密度为2.8 mA/cm^2 ,电极容量为480 mAh/g 来设计负极板。多孔聚乙烯隔膜介于正极和负极之间,并注入将 LiPF_6 溶解在0.5重量%碳酸亚乙烯酯溶液(在含有碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸乙烯酯(EC)以7:3的比例混合的混合溶液中)中制得的1M LiPF_6 电解液,制成锂硬币型半电池(coin half-cell)。半电池以0.1V/0.1C的恒定电流(CC)/恒定电压(CV)充电至0.01C的截止电流,然后以0.2C的CC(恒定电流)放电至1.5V的截止电压。在0.2C放电的基础上控制电流密度的放电率如表1所示。

[0123] [表1]

C-倍率	实施例 1	比较例 1	比较例 2
0.2C (基础)	100%	100%	100%
0.5C	99.5%	98.7%	99.1%
1.0C	97.5%	96.2%	96.3%
2.0C	95.5%	94.1%	93.1%

5.0C	93.8%	91.5%	90.3%
10C	87.5%	85.5%	83.1%

[0124] 从表1可以看出,实施例1的放电率随电流密度的变化而降低的幅度最小。

[0125] <实验例3>

[0126] 使用实施例1的负极活性物质和比较例3的负极活性物质(电极板容量为345mAh/g),按照实验例2的方法生产半电池,并在3C充电/1C放电下,测量作为循环次数的函数的剩余容量。结果如图3所示。

[0127] 从图3中可以看出,随着循环次数的增加,实施例1的容量下降幅度小于比较例3的容量下降幅度。

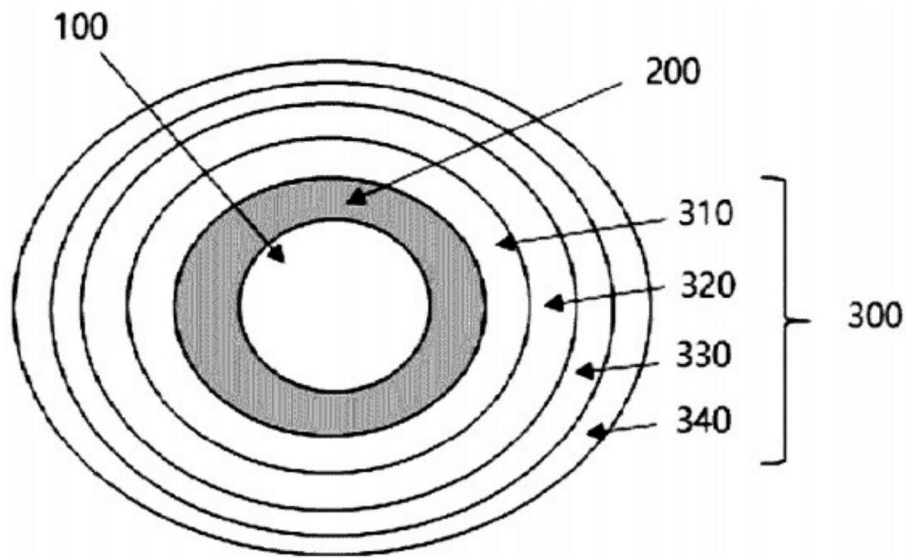


图1

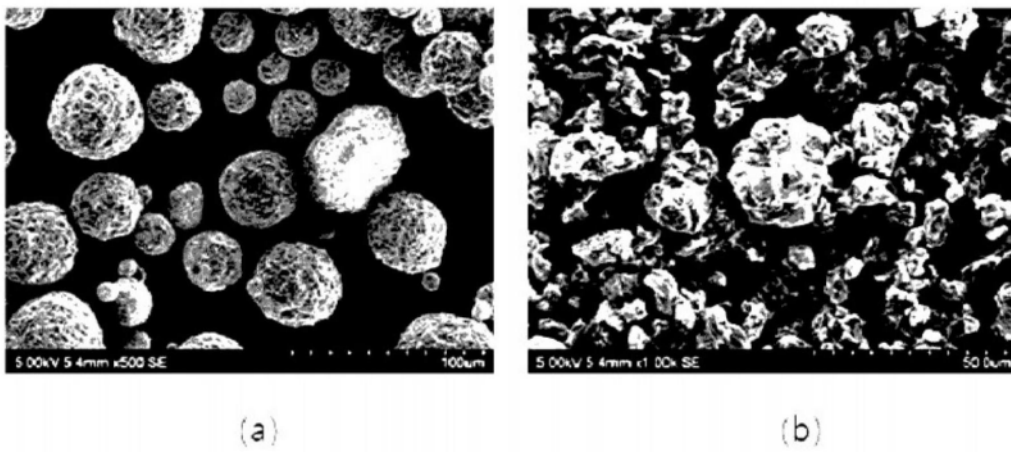


图2

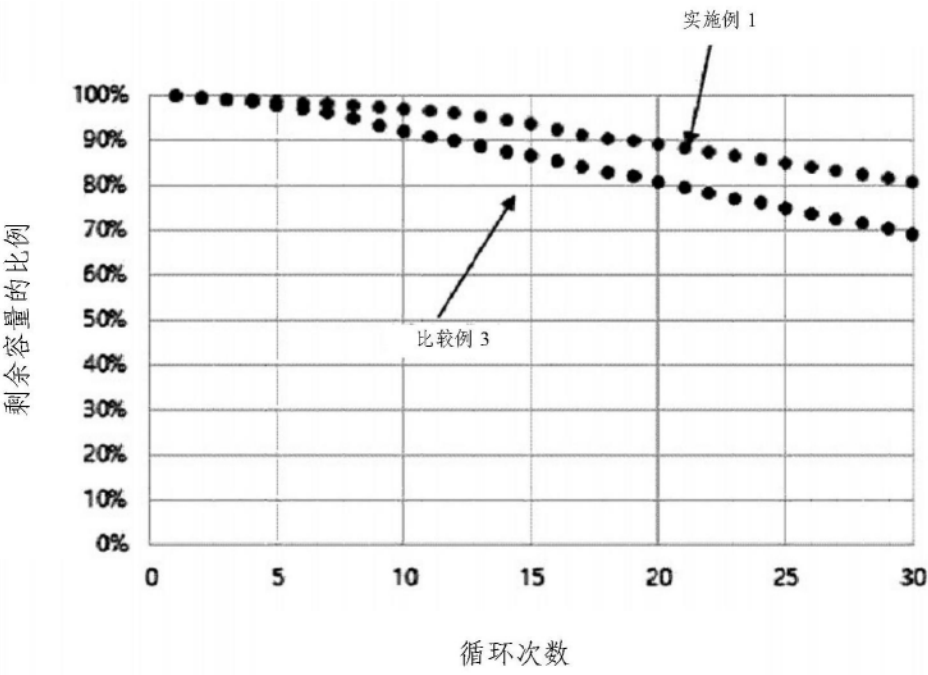


图3