



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115084459 A

(43) 申请公布日 2022.09.20

(21) 申请号 202210235479.1

H01M 10/052 (2010.01)

(22) 申请日 2022.03.11

(30) 优先权数据

10-2021-0032100 2021.03.11 KR

10-2021-0093032 2021.07.15 KR

(71) 申请人 SK新能源株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 朴贵玉 俞硕根 郑周昊

(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 安玉 刘翠娥

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/583 (2010.01)

权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

用于锂二次电池的负极活性物质、其形成方法及包含其的锂二次电池

(57) 摘要

本发明提供了一种用于锂二次电池的负极活性物质和锂二次电池。该负极活性物质包括：碳基颗粒，其中该碳基颗粒包括在颗粒内部和颗粒表面的至少之一中形成的孔并且该碳基颗粒的孔径为20nm以下；和形成在该碳基颗粒的孔的内部或该碳基颗粒的表面上的硅。硅具有无定形结构或通过XRD分析测得的硅的微晶尺寸为7nm以下。本发明可以减小碳和硅的体积膨胀率之间的差异以提高二次电池的寿命特性。

1. 一种用于锂二次电池的负极活性物质,其包括:

碳基颗粒,所述碳基颗粒包括在颗粒内部和颗粒表面的至少之一中形成的孔,其中所述碳基颗粒的孔径为20nm以下;和

形成在所述碳基颗粒的孔的内部或所述碳基颗粒的表面上的硅,

其中硅具有无定形结构或通过X射线衍射分析测得的硅的微晶尺寸为7nm以下。

2. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极活性物质,其中所述硅的微晶尺寸通过等式1测量:

[等式1]

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

其中,在等式1中,L是微晶尺寸,单位为nm, λ 是X射线波长,单位为nm, β 是硅的(111)面的峰的半峰全宽,单位为弧度,并且 θ 是衍射角,单位为弧度。

3. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极活性物质,其中所述碳基颗粒包括选自活性炭、碳纳米管、碳纳米线、石墨烯、碳纤维、炭黑、石墨、多孔碳、热解晶胶、热解干凝胶和热解气凝胶中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极活性物质,其中所述碳基颗粒的孔径小于10nm。

5. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极活性物质,其中所述碳基颗粒具有无定形结构。

6. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极活性物质,其还包括形成在所述碳基颗粒的孔的内部或所述碳基颗粒的表面上的硅氧化物 SiO_x 和碳化硅(SiC)中的至少一种,其中 $0 < x < 2$ 。

7. 根据权利要求6所述的用于锂二次电池的负极活性物质,其中,硅氧化物中所含的硅的微晶尺寸为7nm以下。

8. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极活性物质,其中硅的微晶尺寸为4nm以下。

9. 一种锂二次电池,其包括:

负极,所述负极包含根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极活性物质;和与所述负极相对的正极。

10. 一种形成用于锂二次电池的负极活性物质的方法,其包括:

制备碳基颗粒,所述碳基颗粒包括孔径为20nm以下的孔;

向所述碳基颗粒注入硅基化合物气体;和

将所述碳基颗粒与所述硅基化合物气体一起烧制以将硅沉积在所述碳基颗粒的孔的内部或所述碳基颗粒的表面上,

其中硅具有无定形结构或通过X射线衍射分析测得的硅的微晶尺寸为7nm以下。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述烧制在低于600°C的温度下进行。

用于锂二次电池的负极活性物质、其形成方法及包含其的锂二次电池

[0001] 相关申请的交叉引用和优先权要求

[0002] 本申请要求于2021年3月11日向韩国知识产权局(KIPO)提交的第10-2021-0032100号韩国专利申请和2021年7月15日向韩国知识产权局提交的第10-2021-0093032号韩国专利申请的优先权,其全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于锂二次电池的负极活性物质、其形成方法以及包含其的锂二次电池。

背景技术

[0004] 随着信息技术和显示技术的发展,可重复充电和放电的二次电池已被广泛用作例如便携式摄像机、移动电话、笔记本电脑等的移动电子设备的电源。近来,正在开发包括二次电池的电池组,并将其用作例如混合动力汽车的环保车辆的电源。

[0005] 二次电池包括例如锂二次电池、镍镉电池、镍氢电池等。锂二次电池由于工作电压和每单位重量的能量密度高、充电率高、尺寸紧凑等而备受瞩目。

[0006] 例如,锂二次电池可以包括:电极组件以及浸渍电极组件的电解液,电极组件包括正极、负极和隔膜层(隔膜)。锂二次电池可以进一步包括具有例如软包(pouch)形的外壳。

[0007] 近来,随着锂二次电池的应用范围的扩大,正在开发具有更高容量和功率的锂二次电池。特别地,提供高容量的硅与碳结合以用作负极活性物质。

[0008] 然而,在反复充电和放电过程中,硅-碳复合负极活性物质中可能会出现体积膨胀率的差异,从而导致负极活性物质中的裂纹并暴露于电解液。

[0009] 因此,需要开发一种负极活性物质来防止其中的裂纹并且同时保持容量特性。例如,韩国专利公开第10-1591698号公开了一种含有硅氧化物(silicon oxide)的负极活性物质,其可能无法提供足够的寿命和功率特性。

发明内容

[0010] 根据本发明的一个方面,提供了一种用于锂二次电池的负极活性物质,其具有改善的功率特性和容量效率。

[0011] 根据本发明的一个方面,提供了一种形成具有改善的功率特性和容量效率的负极物质的方法。

[0012] 根据本发明的一个方面,提供了一种锂二次电池,其包括具有改善的功率特性和容量效率的负极活性物质。

[0013] 根据示例性实施方案的用于锂二次电池的负极活性物质包括:碳基颗粒,其中该碳基颗粒包括在颗粒内部和颗粒表面的至少之一中形成的孔,并且具有20nm以下的孔径;和形成在该碳基颗粒的孔的内部或该碳基颗粒的表面上的硅。硅具有无定形结构或通过X

射线衍射 (XRD) 分析测得的硅的微晶尺寸为7nm以下。

[0014] 在一些实施方案中,硅的微晶尺寸可以通过等式1测量:

[0015] [等式1]

$$[0016] \quad L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

[0017] 其中,在等式1中,L是微晶尺寸 (nm), λ 是X射线波长 (nm), β 是硅的 (111) 面的峰的半峰全宽 (弧度 (rad)),并且 θ 是衍射角 (弧度)。

[0018] 在一些实施方案中,碳基颗粒可包括活性炭、碳纳米管、碳纳米线、石墨烯、碳纤维、炭黑、石墨、多孔碳、热解晶胶 (pyrolyzed cryogel)、热解干凝胶 (pyrolyzed xerogel) 和/或热解气凝胶 (pyrolyzed aerogel)。

[0019] 在一些实施方案中,碳基颗粒的孔径可以小于10nm。

[0020] 在一些实施方案中,碳基颗粒可以具有无定形结构。

[0021] 在一些实施方案中,负极活性物质还可以包括形成在碳基颗粒的孔的内部或碳基颗粒的表面上的硅氧化物 (SiO_x , $0 < x < 2$) 和碳化硅 (SiC) 中的至少一种。

[0022] 在一些实施方案中,包含在硅氧化物中的硅的微晶尺寸可以为7nm以下。

[0023] 在一些实施方案中,硅的微晶尺寸可为4nm以下。

[0024] 锂二次电池包括包含根据如上所述的实施方案的用于锂二次电池的负极活性物质的负极和与负极相对的正极。

[0025] 在形成用于锂二次电池的负极活性物质的方法中,制备包括孔径为20nm以下的孔的碳基颗粒。将硅基化合物气体注入碳基颗粒。碳基颗粒与硅基化合物气体一起被烧制 (fired) 以在碳基颗粒的孔的内部或碳基颗粒的表面上沉积硅。硅具有无定形结构或通过X射线衍射 (XRD) 分析测得的硅的微晶尺寸为7nm以下。

[0026] 在一些实施方案中,可以在低于600°C的温度下进行烧制。

[0027] 根据本发明的示例性实施方案,碳基颗粒可以包括孔。例如,碳基颗粒可以是包括多个孔的多孔颗粒。在这种情况下,硅可以设置在碳基颗粒的孔的内部和碳基颗粒的表面的至少一个之上。因此,可以防止在二次电池的充电和放电期间由于碳和硅之间的体积膨胀率不同而引起裂纹。

[0028] 在示例性实施方案中,碳基颗粒的孔径可以为20nm以下。在这种情况下,硅可以充分沉积在孔的内部,从而可以充分减小碳和硅之间的体积膨胀率差异。

[0029] 在示例性实施方案中,通过XRD分析测得的硅的微晶尺寸可以为7nm以下。在这种情况下,可以在保持足够小的微晶尺寸的同时充分实现硅的高容量特性。因此,可以在保持容量特性的同时获得提高的寿命特性。

[0030] 在示例性实施方案中,硅的拉曼光谱中的峰强度比可以为1.2以下。在这种情况下,可以增加硅的无定形结构的比例,从而可以提高负极活性物质的结构稳定性。因此,可以实现二次电池的寿命特性。

附图说明

[0031] 图1和图2分别是示意性俯视图和示意性截面图,示出了根据示例性实施方案的锂

二次电池。

具体实施方式

[0032] 根据本发明的示例性实施方案,提供了一种用于锂二次电池的负极活性物质,其包括多孔碳基颗粒和硅。根据本发明的示例性实施方案,还提供了形成该负极活性物质的方法和包含该负极活性物质的锂二次电池。

[0033] 在下文中,将参照示例性实施方案和附图详细描述本发明。然而,本领域技术人员将理解,提供这样的实施方案是为了进一步理解本发明的精神,而不是限制如在详细描述和所附权利要求中公开的要保护的主题。

[0034] 例如,负极活性物质可以包括硅和碳基颗粒。在这种情况下,碳成分可以部分减少或减轻硅的体积膨胀。然而,由于二次电池的充电和放电可以重复进行,硅(例如,体积膨胀率大约400%以上)和碳(例如,体积膨胀率大约150%以下)的体积膨胀率之间的差异可能会增加,从而导致负极活性物质中的裂纹。结果,负极活性物质可能暴露于电解液,并且在重复充电和放电期间可能发生例如产气的副反应,从而使二次电池的寿命特性劣化。

[0035] 根据本发明的示例性实施方案,碳基颗粒可以在颗粒的表面和颗粒内部的至少一中包括孔。例如,碳基颗粒可以是包括多个孔的多孔颗粒。在示例性实施方案中,硅可以形成在孔的内部。因此,可以防止在二次电池的重复充电和放电期间由于碳和硅之间的体积膨胀率的差异而导致的裂纹。

[0036] 在示例性实施方案中,碳基颗粒的孔径可为20nm以下,优选小于10nm。如果孔径过大(例如,大于20nm),则在二次电池的充电和放电期间碳和硅的体积膨胀率差异可能无法充分减小。

[0037] 在一些实施方案中,碳基颗粒的孔径的最小值可以是0.1nm。

[0038] 例如,上述碳基颗粒可以包括活性炭、碳纳米管(CNT)、碳纳米线、石墨烯、碳纤维、炭黑、石墨、多孔碳(微孔/中孔/大孔碳)、热解晶胶、热解干凝胶、热解气凝胶等。这些物质可以单独使用或组合使用。

[0039] 在一些实施方案中,上述碳基颗粒可以具有无定形结构或晶体结构。优选地,碳基颗粒可以具有无定形结构。在这种情况下,可以增加负极活性物质的耐久性以抑制可能由充电/放电或外部冲击引起的裂纹的产生。因此,可以提高二次电池的寿命特性。

[0040] 在示例性实施方案中,负极活性物质可以包括形成在上述碳基颗粒的孔的内部或碳基颗粒的表面上的硅。因此,可以减小与碳的体积膨胀率的差异,同时利用硅的高容量特性。因此,可以防止由于二次电池的重复充电和放电而导致的微裂纹和电解液暴露,从而在保持二次电池的功率特性的同时提高寿命特性。

[0041] 在示例性实施方案中,上述硅可以具有无定形结构或者通过X射线衍射(XRD)分析测得的硅的微晶尺寸可以为7nm以下。在一个优选的实施方案中,微晶尺寸可以为4nm以下。

[0042] 如果微晶尺寸过大(例如大于7nm),则容易因例如制造二次电池的压制工艺或重复充电和放电而在负极活性物质中产生裂纹。此外,容量保持率可能劣化,因此二次电池的寿命特性也可能劣化。

[0043] 此处使用的术语“无定形结构”是指位于颗粒内部的单硅(single silicon)的形状是无定形的或在X射线衍射(XRD)分析中通过等式1表示的Scherrer方程的尺寸测量可能

基本上无法实施的范围内较小的情况

[0044] 在示例性实施方案中，“微晶尺寸”是通过XRD分析测得的值。微晶尺寸可以通过使用包括通过XRD分析获得的半峰全宽 (FWHM) 的Scherrer方程 (如下面的等式1所示) 计算而获得。

[0045] [等式1]

$$[0046] \quad L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

[0047] 在上述等式1中,L是微晶尺寸, λ 是X射线波长, β 是对应峰的半峰全宽, θ 是衍射角。在示例性实施方案中,用于测量微晶尺寸的XRD分析中的半峰全宽可以从(111)平面的峰测得。

[0048] 在一些实施方案中,在上面的等式1中, β 可以是校正从设备衍生的值的半峰全宽。在一个实施方案中, S_i 可以用作反映设备衍生值(device-derived value)的标准物质。在这种情况下,可以拟合整个 2θ 范围内的 S_i 的半峰全宽曲线(FWHM profile),并且可以将设备衍生的半峰全宽表示为 2θ 的函数。此后,通过减去由上述函数获得的相应 2θ 处的设备衍生的半峰全宽值而校正获得的值可以用作 β 。

[0049] 在一些实施方案中,上述硅可以包括无定形结构。在这种情况下,硅的微晶尺寸和稍后将描述的拉曼光谱的峰强度比可以保持在适当的范围内。因此,可以在保持如上所述的容量特性的同时实现提高的寿命特性。

[0050] 在一些实施方案中,氧化硅(SiO_x , $0 < x < 2$)和碳化硅(SiC)中的至少一种可以进一步形成在碳基颗粒的孔中或碳基颗粒的表面上。

[0051] 在一些实施方案中,碳化硅(SiC)可能不会形成在碳基颗粒的孔中或碳基颗粒的表面上。例如,可以仅在碳基颗粒的孔中或在碳基颗粒的表面上形成硅或氧化硅。因此,可以提高锂二次电池的容量特性。

[0052] 例如,可以通过在硅沉积工艺期间控制温度和时间来抑制碳化硅的形成。

[0053] 例如,包含在氧化硅中的硅的微晶尺寸可以为7nm以下,优选4nm以下。

[0054] 在示例性实施方案中,定义为以下等式2的硅的拉曼光谱的峰强度比可以为1.2以下,优选为1.0以下。

[0055] [等式2]

[0056] 拉曼光谱的峰强度比 = $I(515) / I(480)$

[0057] 在等式2中, $I(515)$ 是在拉曼光谱中具有 515nm^{-1} 的波数的区域中硅的峰强度,并且 $I(480)$ 是在拉曼光谱中具有 480nm^{-1} 的波数的区域中的硅的峰强度。

[0058] 例如,等式2中的 $I(515)$ 可以表示具有晶体结构的硅的比率,并且等式2中的 $I(480)$ 可以表示具有无定形结构的硅的比率。

[0059] 例如,在上述峰强度比范围内,可以增加硅中无定形结构的比例,从而可以提高负极活性物质的结构稳定性。因此,可以获得二次电池的寿命特性。

[0060] 在一些实施方案中,负极活性物质可具有上述微晶尺寸范围和硅的拉曼光谱的峰强度比范围。在这种情况下,可以进一步提高硅的无定形性质,从而可以提高负极活性物质的稳定性。因此,可以提供负极活性物质的寿命特性的额外改善。

[0061] 在下文中,提供了一种形成根据示例性实施方案的用于锂二次电池的负极活性物

质的方法。

[0062] 在示例性实施方案中,可以制备包括尺寸为20nm以下的孔的碳基颗粒。

[0063] 在一些实施方案中,可以将含有羟基的芳族化合物和醛基化合物混合以制备甲阶酚醛树脂低聚物(resol oligomer)。例如,具有羟基的芳族化合物可以是苯酚,醛基化合物可以是甲醛。上述甲阶酚醛树脂低聚物可以通过添加固化剂来固化,在进行分级(classification)、洗涤和烧制之后可以获得包括20nm以下的孔的碳基颗粒。

[0064] 在一些实施方案中,芳族化合物和乙烯基化合物可以混合和聚合。此后,可以进行洗涤和烧制工艺以获得包括20nm以下的孔的碳基颗粒。例如,芳族化合物可以是聚苯乙烯,乙烯基化合物可以是二乙烯基苯。

[0065] 在一些实施方案中,碳基颗粒的形成可以进一步包括活化过程。在这种情况下,可以容易地控制碳基颗粒的孔结构的活性。

[0066] 例如,活化过程可以包括物理活化方法,其中可以引入与碳具有反应性的气体(蒸汽、二氧化碳,或蒸汽、二氧化碳和惰性气体的混合气体)并在700°C至1000°C的温度下加热。

[0067] 例如,活化过程可以包括化学活化方法,其中可以使用酸性或碱性化学物质如KOH、 Na_2CO_3 、NaOH、 H_3PO_4 等作为活化剂。化学活化法可以在低于物理活化法的温度下进行。

[0068] 通过上述方法获得的碳基颗粒的孔径可以小于10nm。

[0069] 在示例性实施方案中,可以将硅基化合物气体引入反应器中,在该反应器中装载碳基颗粒,然后烧制以在碳基颗粒的孔的内部或碳基颗粒的表面上沉积硅。

[0070] 例如,硅基化合物气体可以包括硅烷气体。

[0071] 在一些实施方案中,可以在低于600°C的温度下进行烧制。在该温度范围内,硅可以充分地包括无定形结构并且可以有效地沉积在碳基颗粒上。因此,可以在满足定义为等式2的拉曼峰强度比范围的同时获得提高的寿命特性。

[0072] 图1和图2分别是示意性俯视图和示意性截面图,示出了根据示例性实施方案的锂二次电池。

[0073] 在下文中,将参照图1和图2描述包括由如上所述的用于锂二次电池的负极活性物质制备的负极的锂二次电池。

[0074] 参考图1和图2,锂二次电池可以包括电极组件,该电极组件包括正极100、负极130和介于正极和负极之间的隔膜层140。电极组件可以与浸渍电极组件的电解液一起容纳在外壳160中。

[0075] 正极100可以包括正极活性物质层110,其通过将含有正极活性物质的混合物涂布在正极集流体105上而形成。

[0076] 正极集流体105可以包括不锈钢、镍、铝、钛、铜或它们的合金。优选地,可以使用铝或其合金。正极集流体105可以使用碳、镍、钛、银等进行表面处理。

[0077] 正极活性物质可以包括能够使锂离子可逆地嵌入和脱嵌的化合物。

[0078] 在示例性实施方案中,正极活性物质可以包括锂-过渡金属氧化物。例如,锂-过渡金属氧化物可以包括镍(Ni),并且还可以包括钴(Co)和锰(Mn)中的至少一种。

[0079] 例如,锂-过渡金属氧化物可以由以下化学式1表示。

[0080] [化学式1]

[0081] $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_z\text{O}_{2+z}$

[0082] 化学式1中, $0.9 \leq x \leq 1.2$, $0 \leq y \leq 0.7$, $-0.1 \leq z \leq 0.1$ 。M可以为选自Na、Mg、Ca、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Co、Fe、Cu、Ag、Zn、B、Al、Ga、C、Si、Sn或Zr中的至少一种元素。

[0083] 在一些实施方案中,化学式1中Ni的摩尔比或浓度(1-y)可为0.8以上,优选大于0.8。

[0084] 可以将正极活性物质与粘合剂、导电材料和/或分散剂在溶剂中混合并搅拌以制备混合物。可以将混合物涂布在正极集流体105上,然后干燥并压制以形成正极100。

[0085] 溶剂可以包括非水溶剂。溶剂的非限制性实例可包括N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N,N-二甲基氨基丙胺、环氧乙烷、四氢呋喃等。

[0086] 可以使用相关领域中公知的粘合剂。例如,粘合剂可包括有机基粘合剂,例如聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-co-HFP)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯等,或水性粘合剂,例如丁苯橡胶(SBR),其可与羧甲基纤维素(CMC)等增稠剂一起使用。

[0087] 例如,PVDF基粘合剂可以用作正极粘合剂。在这种情况下,可以减少用于形成正极活性物质层的粘合剂的量,并且可以相对增加正极活性物质的量。因此,可以进一步提高锂二次电池的容量和功率。

[0088] 可以添加导电材料以促进活性物质颗粒之间的电子迁移率。例如,导电材料可以包括碳基材料,例如石墨、炭黑、石墨烯或碳纳米管等,和/或例如锡的金属基材料、氧化锡、氧化钛、例如LaSrCoO₃或LaSrMnO₃的钙钛矿材料等。

[0089] 在示例性实施方案中,可以由上述包含碳基颗粒和硅的负极活性物质制备负极活性物质浆料。例如,可以通过将负极活性物质与负极粘合剂、导电材料和增稠剂在溶剂中混合和搅拌来制备负极活性物质浆料。

[0090] 例如,负极粘合剂可以是聚合物材料,例如丁苯橡胶(SBR)。增稠剂可以包括羧甲基纤维素(CMC)。

[0091] 例如,也可以使用与用于形成正极活性物质层的材料基本相同或相似的导电材料。

[0092] 在一些实施方案中,负极130可包括负极集流体125和负极活性物质层120,该负极活性物质层120通过将负极活性物质浆料涂布在负极集流体125的至少一个表面上、干燥和压制而形成。

[0093] 负极集流体125可以包括具有高导电性和对负极活性物质浆料的改进的粘附性并且在电池的电压范围内不具有反应性的金属。例如,负极集流体125可包括不锈钢、镍、铜、钛或它们的合金,优选地可使用铜或铜合金。负极集流体125可以用碳、镍、钛、银等进行表面处理。

[0094] 隔膜层140可以插入在正极100和负极130之间。隔膜层140可以包括多孔聚合物膜,该多孔聚合物膜由例如聚烯烃基聚合物制得,该聚烯烃基聚合物例如为乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物等。隔膜层也可以包括由高熔点玻璃纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维等形成的非织造织物。

[0095] 在一些实施方案中,负极130的面积和/或体积(例如,与隔膜层140的接触面积)可

以大于正极100的面积和/或体积。因此,从正极100产生的锂离子可以容易迁移到负极130而不会因例如沉淀或沉降而损失。因此,通过采用上述负极活性物质可以更有效地实现容量和寿命特性的提高。

[0096] 在示例性实施方案中,电极单元(electrode cell)可以由正极100、负极130和隔膜层140限定,并且可堆叠多个电极单元以形成具有例如果冻卷(jelly roll)形状的电极组件150。例如,可以通过将隔膜层140卷绕、层叠(laminating)或折叠来形成电极组件150。

[0097] 电极组件150可以与电解液一起容纳在外壳160中以限定锂二次电池。在示例性实施方案中,非水电解液可用作电解液。

[0098] 例如,非水电解液可以包括锂盐和有机溶剂。可以使用锂二次电池的电解液中常用的锂盐,可以用 Li^+X^- 表示。锂盐 X^- 的阴离子可以包括例如 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^- 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等。

[0099] 有机溶剂可以包括例如碳酸丙烯酯(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)、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、四氢呋喃等。这些有机溶剂可以单独使用或以它们的组合使用。

[0100] 如图1所示,极耳(正极极耳和负极极耳)可以从包括在每个电极单元中的正极集流体105和负极集流体125突出到外壳160的一侧。极耳可以与外壳160的一侧焊接在一起,以连接到延伸或暴露于外壳160外部的电极引线(正极引线107和负极引线127)。

[0101] 锂二次电池可以制造成例如圆柱形(使用罐)、方形、软包形或硬币形。

[0102] 在下文中,提出优选实施方案以更具体地描述本发明。然而,以下实施例仅用于说明本发明,并且相关领域的技术人员将清楚地理解,在本发明的范围和精神内可以进行各种改变和修改。这样的改变和修改应当包括在所附权利要求内。

[0103] 实施例1

[0104] 碳基颗粒的制备

[0105] i) 甲阶酚醛树脂低聚物的合成:将苯酚和甲醛以1:2的摩尔比混合,加入1.5重量%的三乙胺,然后在85°C和160rpm的搅拌速率下反应4小时。

[0106] ii) 甲阶酚醛树脂低聚物的悬浮稳定化:将1g PVA分散在水分散性介质中,然后加入到上述甲阶酚醛树脂低聚物中。

[0107] iii) 甲阶酚醛树脂低聚物的固化:加入3g固化剂HMTA,在98°C和400rpm的搅拌速率下反应12小时。

[0108] iv) 获得碳材料:使用筛子将固化的甲阶酚醛树脂低聚物分级,然后用 H_2O 洗涤。

[0109] v) 使用乙醇从洗涤过的甲阶酚醛树脂低聚物中除去未反应的单体和低聚物,然后干燥。

[0110] vi) 碳化和活化:将干燥的甲阶酚醛树脂低聚物在氮气气氛下在900°C烧制1小时,同时以1L/分钟的流速引入 CO_2 气体以在900°C诱导碳化。

[0111] 硅的沉积

[0112] 将硅烷气体以50-100mL/分钟的流速注入CVD涂布机,并以5-20°C/分钟的升温速

率在低于600°C的温度下保持约120-240分钟以在碳基颗粒上沉积硅以制备负极活性物质。

[0113] 负极的制造

[0114] 将95.5重量%的由15重量%的制备的负极活性物质和80.5重量%的人造石墨组成的混合物、1重量%的作为线型(linear type)导电材料的CNT、2重量%的作为粘合剂的丁苯橡胶(SBR)和1.5重量%的作为增稠剂的羧甲基纤维素(CMC)混合以获得负极活性物质浆料。

[0115] 将负极活性物质浆料涂布在铜基材上,干燥并压制以制备负极。

[0116] 锂半电池的制造

[0117] 制备锂二次电池,其包括按上述方法制备的负极和作为对电极(正极)的锂金属。

[0118] 通过在负极和锂金属(厚度:1mm)之间插入隔膜(聚乙烯,厚度20 μ m)来构造锂硬币型半电池(lithium coin half-cell)。

[0119] 将锂金属/隔膜/负极的组件放置在硬币型电池板中,注入电解液,然后盖上盖子并夹紧。使用EC/FEC/EMC/DEC(20/10/20/50;体积比)的混合溶剂中的1M LiPF₆溶液作为电解液。夹持并浸渍12小时以上后,在0.1C下进行3次充电和放电循环(充电条件CC-CV 0.1C 0.01V 0.01C截止,放电条件CC 0.1C 1.5V截止)

[0120] 实施例2

[0121] 碳基颗粒的制备

[0122] i) 从苯乙烯(PS)和二乙烯基苯(DVB)中分别去除聚合抑制剂。

[0123] ii) 此后,苯乙烯和二乙烯基苯通过进行无乳化剂乳液聚合(emulsion-free emulsion polymerization)而聚合。具体而言,将360mL的蒸馏水、43.2mL的乙醇、40mL的苯乙烯和4mL的DVB置于配备有回流冷凝器的双夹套反应器中,并在室温下在氮气气氛下以300rpm搅拌30分钟。

[0124] 随后,将溶解在50mL蒸馏水中的0.37g过硫酸钾(KPS)水溶液添加到反应器中并在70°C以300rpm搅拌24小时。

[0125] iii) 使用乙醇从搅拌的聚合物中除去未反应的单体和低聚物并干燥。

[0126] vi) 碳化和活化:将干燥的聚合物在氮气气氛下在900°C烧制1小时,同时以1L/分钟的流速引入CO₂气体以在900°C诱导碳化。

[0127] 除了如上所述制备碳基颗粒的方法之外,通过与实施例1相同的方法制造负极和锂半电池。

[0128] 实施例3和实施例4

[0129] 通过与实施例1中相同的方法制造负极和锂半电池,不同之处在于通过控制甲阶酚醛树脂低聚物的合成过程中的温度和搅拌时间以及控制碳化和活化中的烧制温度来制备具有表1所示孔径的碳基颗粒。

[0130] 实施例5

[0131] 通过与实施例1中相同的方法制造负极和锂半电池,不同之处在于如下操作:

[0132] i) 在碳基颗粒的制备中,控制甲阶酚醛树脂低聚物的合成过程中的温度和搅拌时间以及碳化和活化中的烧制温度以制备具有表1所示孔径的碳基颗粒。

[0133] ii) 在硅沉积中烧制温度为600°C。

[0134] 比较例1

[0135] 通过与实施例1中相同的方法制造负极和锂半电池,不同之处在于通过控制甲阶酚醛树脂低聚物的合成过程中的温度和搅拌时间以及控制碳化和活化中的烧制温度来制备具有表1所示孔径的碳基颗粒。

[0136] 比较例2

[0137] 通过与实施例1中相同的方法制造负极和锂半电池,不同之处在于如下操作:

[0138] i) 在碳基颗粒的制备中,通过控制甲阶酚醛树脂低聚物的合成过程中的温度和搅拌时间以及控制碳化和活化中的烧制温度来制备具有表1所示孔径的碳基颗粒。

[0139] ii) 在硅沉积中,将硅烷气体以100-500mL/分钟的流速注入CVD涂布机,同时以5-20°C/分钟的升温速率在600°C以上保持约30-120分钟,以在碳基颗粒上沉积硅。

[0140] 比较例3

[0141] 通过与实施例1中相同的方法制造负极和锂半电池,不同之处在于制备碳基颗粒的操作。

[0142] 碳基颗粒的制备

[0143] i) 将平均粒径为150nm的二氧化硅(SiO_2)颗粒和由石油/煤基烃残渣形成的沥青以7:3的重量比混合并用高能机械搅拌。

[0144] ii) 将搅拌的混合物在氮气气氛下在900°C烧制1小时。

[0145] iii) 将烧制的混合物在3M NaOH溶液中搅拌6小时以除去二氧化硅。

[0146] 比较例4

[0147] 通过与比较例3中相同的方法制造负极和锂半电池,不同之处在于,在硅的沉积中,硅烷气体以100-500mL/分钟的流速注入CVD涂布机,同时以5-20°C/分钟的升温速率在600°C以上的温度下保持约30-120分钟,以在碳基颗粒上沉积硅。

[0148] 比较例5

[0149] 通过与实施例1中相同的方法制造负极和锂半电池,不同之处在于通过与对比例4中相同的方法沉积硅。

[0150] 实验例

[0151] (1) 碳基颗粒的孔径测量

[0152] 使用由Micromeritics制造的表面积分析仪(ASAP-2420)测量根据上述实施例和比较例制备的碳基颗粒的孔径。具体而言,使用来自实施例和比较例的样品测量由氮气吸附等温曲线获得的Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 孔径分布曲线的最大峰位置,以测量碳基颗粒的孔径。

[0153] (2) 硅的无定形性质和微晶尺寸的测量

[0154] 使用如上所述的XRD分析和等式1计算根据实施例和比较例制备的负极活性物质的微晶尺寸。

[0155] 如果硅颗粒尺寸过小而无法通过XRD分析测量,则该情况被认定为无定形。

[0156] 具体的XRD分析设备/条件如下表1所示。

[0157] [表1]

XRD(X 射线衍射仪) EMPYREAN	
制造商	帕纳科(PANalytical)
负极材料	Cu
K- α 1 波长	1.540598 Å
发电机电压	45 kV
管电流	40 mA
扫描范围	10~120°
扫描步长	0.0065°
发散狭缝	1/4°
防散射狭缝	1/2°

[0159] (3) 来自拉曼光谱的峰强度比的测量

[0160] 对于根据上述实施例和比较例制备的负极活性物质,使用532nm激光拉曼光谱仪测量硅的拉曼光谱。在得到的拉曼光谱中,测定了波数为 515nm^{-1} 的区域中的硅的峰强度和波数为 480nm^{-1} 的区域中的硅的峰强度。将测得的峰强度应用于上述等式2以计算拉曼光谱的峰强度比。

[0161] 结果示于下表2中。

[0162] [表2]

编号	孔径(nm)	微晶尺寸(nm)	峰强度比
实施例 1	9.5	无定形	0.581
实施例 2	6	4	0.897
实施例 3	11	无定形	0.903
实施例 4	19	无定形	0.771
实施例 5	9	5	1.053
比较例 1	20.5	6	1.081
比较例 2	13	7.5	1.230
比较例 3	150	无定形	0.95
比较例 4	200	25	1.21
比较例 5	25	8	1.37

[0165] (4) 相对于负极活性物质的容量的体积膨胀率的测量

[0166] 对实施例和比较例的锂二次电池进行充电(CC/CV 0.1C 0.01V 0.01C截止)。将充电后的负极体积相对于初始负极体积的增加率计算为百分比,然后除以充电容量以评估体积膨胀率。

[0167] (5) 反复充电和放电期间的容量保持率(寿命特性)的测定

[0168] 对实施例和比较例的锂二次电池进行充电(CC/CV 0.5C 0.01V 0.01C截止)和放电(CC 0.1C 3.0V截止)50次。以第500次循环时的容量相对于第1次循环时的容量的百分比来评价容量保持率。

[0169] 结果示于下表3中。

[0170] [表3]

编号	体积膨胀率(%) /充电容量(mAh/g)	容量保持率(%)
实施例 1	3.25	98
实施例 2	2.5	95
实施例 3	3.6	90
实施例 4	3.8	90
实施例 5	3.5	87
比较例 1	5.8	83
比较例 2	4.6	81
比较例 3	7.7	80
比较例 4	8.1	63
比较例 5	6.9	75

[0172] 参考表3,其中硅沉积在孔径为20nm以下的碳基颗粒上以具有无定形结构或7nm以下的微晶尺寸的实施例通常提供比比比较例更低的体积膨胀率和更高的容量保持率。

[0173] 在将实施例1-实施例4与实施例5进行比较时的相对方面中,实施例1-实施例4提供了与微晶尺寸超过4nm的情况(例如实施例5)相比更高的容量保持率。

[0174] 在将实施例1和实施例2与实施例3和实施例4进行比较时的相对方面中,实施例1和实施例2提供的性能优于孔径超过10nm(例如实施例3和实施例4)时的性能。

[0175] 在另一方面,其中硅沉积在孔径为20nm以下的碳基颗粒上以使硅的拉曼光谱峰强度比为1.2以下的实施例通常提供与比较例相比更低的体积膨胀率和更高的容量保持率。

[0176] 在将实施例1-实施例4与实施例5进行比较时的相对方面中,实施例1-实施例4提供与具有超过1.0的拉曼光谱的峰强度比的情况(例如实施例5)相比更高的容量保持率。

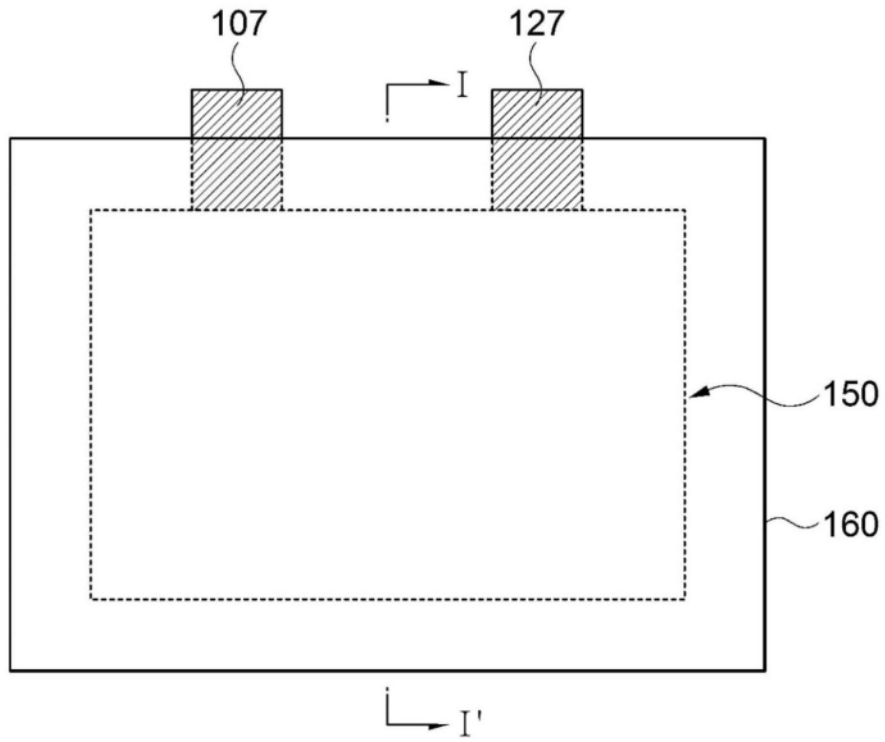


图1

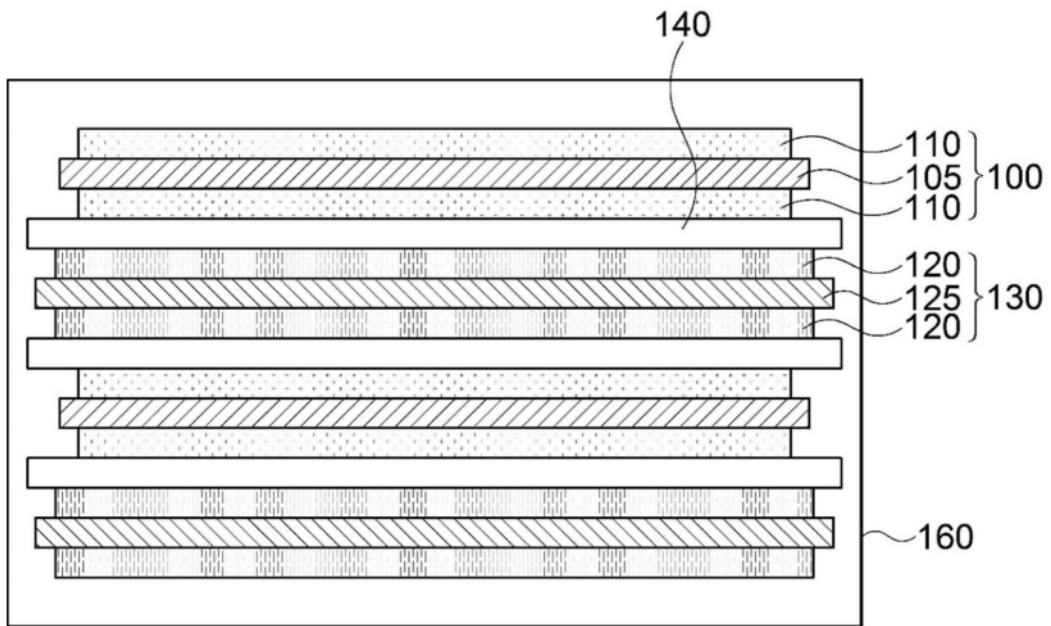


图2