



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111373581 B

(45) 授权公告日 2022.07.08

(21) 申请号 201880072271.4

(22) 申请日 2018.11.09

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111373581 A

(43) 申请公布日 2020.07.03

(30) 优先权数据
10-2017-0148838 2017.11.09 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.05.08

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2018/013650 2018.11.09

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/093825 KO 2019.05.16

(73) 专利权人 株式会社LG新能源
地址 韩国首尔

(72) 发明人 崔静贤 李龙珠 金银卿 赵来焕
李秀民 金东赫 朴世美 吴一根

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 王海川 陈海涛

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/485 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2006.01)

H01M 4/134 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105981206 A, 2016.09.28

KR 20170048211 A, 2017.05.08

CN 106537663 A, 2017.03.22

US 2010176337 A1, 2010.07.15

US 2010176337 A1, 2010.07.15

CN 102394294 A, 2012.03.28

CN 103165862 A, 2013.06.19

Yong Yang等.Effects of lithium
fluoride coating on the performance of
nano-silicon as anode material for
lithium-ion batteries.《Materials
Letters》.2016,第184卷

审查员 崔彩艳

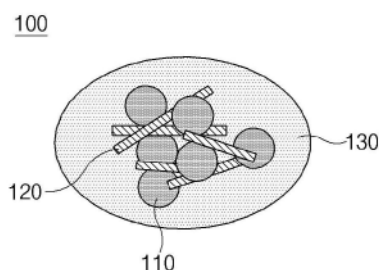
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

负极活性材料、包含所述负极活性材料的负
极和包含所述负极的二次电池

(57) 摘要

本发明涉及一种负极活性材料,所述负极活
性材料包含含有第一粒子和第二粒子的碳质基
质,其中:所述第一粒子包含硅核、设置在所述硅
核上并且包含 SiO_x ($0 < x \leq 2$) 的氧化物层以及覆
盖所述氧化物层的表面的至少一部分并且包含
LiF的涂层;并且所述第二粒子包含石墨烯。



1. 一种负极活性材料,所述负极活性材料包含含有第一粒子和第二粒子的碳质基质,其中

所述第一粒子具有:

硅核;

氧化物层,所述氧化物层设置在所述硅核上并且包含 SiO_x ,其中 $0 < x \leq 2$;和

涂层,所述涂层覆盖所述氧化物层的表面的至少一部分并且包含LiF,并且

所述第二粒子包含石墨烯,

其中基于所述负极活性材料的总重量,所述LiF的含量为0.5重量%至15重量%,

其中所述第一粒子和所述第二粒子通过所述石墨烯相互结合。

2. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中

所述硅核的平均粒径 D_{50} 为40nm至400nm。

3. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中

所述氧化物层的厚度为0.01nm至20nm。

4. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中

所述涂层的厚度为0.01nm至50nm。

5. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中

所述石墨烯的BET比表面积值为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 。

6. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中

所述石墨烯的尺寸为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中

所述第一粒子与所述第二粒子的重量比为1:9至9:1。

8. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中

基于所述负极活性材料的总重量,所述碳质基质的含量为5重量%至50重量%。

9. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中

所述氧化物层还包含锂硅酸盐。

10. 根据权利要求9所述的负极,其中

所述锂硅酸盐包含如下中的至少任一种: Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 。

11. 根据权利要求1所述的负极活性材料,包含所述第一粒子和所述第二粒子彼此接触以形成复合物的结构。

12. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中

所述第二粒子还包含鳞片状石墨。

13. 一种负极,所述负极包含根据权利要求1至12中任一项所述的负极活性材料。

14. 一种二次电池,所述二次电池包含:

根据权利要求13所述的负极;

正极;

隔膜,所述隔膜设置在所述正极与所述负极之间;和

电解质。

负极活性材料、包含所述负极活性材料的负极和包含所述负极的二次电池

技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2017年11月9日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请10-2017-0148838号的权益,其公开内容通过引用被整体并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明涉及负极活性材料、包含所述负极活性材料的负极和包含所述负极的二次电池。具体地,所述负极活性材料包含含有第一粒子和第二粒子的碳质基质,其中所述第一粒子包含:硅核;氧化物层,所述氧化物层设置在硅核上并且包含 SiO_x ($0 < x \leq 2$);和涂层,所述涂层覆盖氧化物层的表面的至少一部分并且包含LiF,并且所述第二粒子包含石墨烯。

背景技术

[0004] 由于化石燃料的使用的快速增加,对使用替代能源或清洁能源的需求正在增加,并且作为这种趋势的一部分,最积极研究的领域是使用电化学反应的发电和蓄电的领域。

[0005] 目前,使用这种电化学能的电化学装置的典型实例是二次电池,并且其使用领域越来越大。近年来,随着便携式装置(如便携式计算机、移动电话和照相机)的技术发展和需求的增加,对作为能源的二次电池的需求显著增加。

[0006] 通常,二次电池由正极、负极、电解质和隔膜构成。负极包含用于嵌入和脱嵌来自正极的锂离子的负极活性材料,并且作为负极活性材料,可以使用具有高放电容量的硅类粒子。然而,诸如 SiO_x ($0 \leq x < 2$)的硅类粒子具有低的初始效率,并且其体积在充电和放电期间过度变化,从而引起与电解质的副反应。因此,出现了电池的寿命和安全性劣化的问题。

[0007] 通常,为了解决这样的问题,已经使用了在硅类粒子的表面上形成涂层的技术。例如,使用了在硅类粒子的表面上形成碳涂层的技术(韩国专利特开10-2015-0112746号)。

[0008] 然而,仅通过碳涂层不容易控制硅类粒子的过度体积膨胀,并且没有有效地控制电解质与硅类粒子的副反应。

[0009] 因此,需要一种能够有效地控制二次电池的充电和放电期间的体积变化以及与电解质的副反应的负极活性材料。

[0010] [现有技术文献]

[0011] [专利文献]

[0012] (专利文献1) 韩国专利特开10-2015-0112746号

发明内容

[0013] 技术问题

[0014] 本发明的一个方面提供了负极活性材料、包含所述负极活性材料的负极和包含所述负极的二次电池,所述负极活性材料能够有效地控制在二次电池的充电和放电期间的体积变化以及与电解质的副反应。

[0015] 技术方案

[0016] 根据本发明的实施方案,提供了一种负极活性材料,所述负极活性材料包含具有第一粒子和第二粒子的碳质基质,其中所述第一粒子包含:硅核;氧化物层,所述氧化物层设置在硅核上并且包含 SiO_x ($0 < x \leq 2$);和涂层,所述涂层覆盖氧化物层的表面的至少一部分并且包含LiF,并且所述第二粒子包含石墨烯。

[0017] 根据本发明的另一个方面,提供了包含所述负极活性材料的负极和包含所述负极的二次电池。

[0018] 有益效果

[0019] 根据按照本发明的实施方案的负极活性材料,可以通过包含LiF的涂层来提高电池的初始效率和放电容量,并且电极厚度变化率可以是小的。另外,可以通过石墨烯有助于第一粒子和第二粒子的结合,使得容量保持率提高,并且电极厚度变化率还可以更小。

附图说明

[0020] 图1是本发明的负极活性材料的示意图。

[0021] 图2是根据本发明的负极活性材料中所包含的第一粒子的示意图;并且

[0022] 图3是实施例1和比较例1的ToF-SIMS结果的图。

具体实施方式

[0023] 下文中,将更详细地描述本发明,以有助于理解本发明。

[0024] 应理解,说明书和权利要求中所使用的词语或术语不应被解释为具有常用词典中所定义的含义。应将进一步理解,基于发明人可以适当定义词语或术语的含义以对本发明进行最佳解释的原则,所述词语或术语应被解释为具有与其在本发明的相关领域背景和技术理念中的含义一致的含义。

[0025] 本文中所使用的术语仅用于描述特定示例性实施方案的目的,而并不旨在限制本发明。在说明书中,除非有相反指示,否则单数形式的术语可以包括复数形式。

[0026] 应进一步理解,当用在本说明书中时,术语“包括”、“包含”或“具有”表明所述特征、数字、步骤、元素或其组合的存在,但不排除一个或多个其它特征、数字、步骤、元素或其组合的存在或添加。

[0027] 参考图1和图2,根据本发明的实施方案的负极活性材料(100)包含具有第一粒子(110)和第二粒子(120)的碳质基质(130),其中第一粒子(110)可以包含:硅核(111);氧化物层(112),所述氧化物层(112)设置在硅核(111)上并且包含 SiO_x ($0 < x \leq 2$);和涂层(113),所述涂层(113)覆盖氧化物层(112)的表面的至少一部分并且包含LiF,并且第二粒子(120)可以包含石墨烯。

[0028] 硅核(111)可以包含Si,并且特别地,可以由Si制成。因此,可以增加二次电池的容量。

[0029] 硅核(111)的平均粒径(D_{50})可以是40nm至400nm,特别是60nm至200nm,更特别是80nm至150nm。当满足上述范围时,纳米尺寸的硅核不容易在电池的充电和放电期间破裂,并且可以有效地进行锂的嵌入和脱嵌。在本说明书中,平均粒径(D_{50})可以被定义为与粒子的粒径分布曲线中的50%体积累积对应的粒径。可以通过使用例如激光衍射法来测量平均

粒径(D_{50})。激光衍射法通常能够测量从亚微米级别到几毫米的粒径,从而可以获得高再现性和高分辨率的结果。

[0030] 氧化物层(112)可以设置在硅核(111)上。特别地,氧化物层(112)可以覆盖至少一部分硅核(111)。

[0031] 氧化物层(112)可以包含 SiO_x ($0 < x \leq 2$),并且特别地,可以包含 SiO_2 。因此,在二次电池的充电和放电期间,可以控制硅核(111)的过度体积变化。

[0032] 氧化物层(112)的厚度可以是0.01nm至20nm,特别是0.05nm至15nm,更特别是0.1nm至10nm。当满足上述范围时,二次电池的容量得以保持,并且可以有效地控制硅核(111)的过度体积变化。

[0033] 涂层(113)可以覆盖氧化物层(112)的表面的至少一部分。特别地,涂层(113)可以被设置成覆盖氧化物层(112)的全部表面,或者被设置成覆盖所述表面的一部分。

[0034] 涂层(113)可以包含LiF,并且特别地,可以由LiF制成。涂层(113)的LiF可以充当一种SEI膜,使得可以防止硅核(111)与电解质之间的副反应,并且可以改善锂离子传导性。此外,可以控制硅核(111)的过度体积膨胀。因此,可以提高负极的初始效率。特别地,尽管不限于此,但涂层(113)中所包含的LiF可以通过在负极活性材料的制备期间施加的热处理而由结晶相和非晶相制成。此时,可以通过结晶相与非晶相之间的界面来改善锂离子传导性。

[0035] 基于负极活性材料(100)的总重量,可以以0.05重量%至25重量%、特别是0.1重量%至20重量%、更特别是0.5重量%至15重量%的量包含LiF。当满足上述范围时,可以有效地防止硅核(111)与电解质之间的副反应,并且可以有效地改善锂离子传导性。此外,可以有效地控制硅核(111)的过度体积膨胀。结果是,可以有效地提高负极的初始效率。

[0036] 涂层(113)的厚度可以是0.01nm至50nm,特别是0.05nm至15nm,更特别是0.1nm至10nm。当满足上述范围时,可以进一步改善上述涂层(113)的效果。

[0037] 氧化物层(112)还可以包含锂硅酸盐。当在碳质基质的形成中在特定的热处理温度下对适当比例的氧化物层和涂层进行热处理时,可以形成锂硅酸盐。也就是说,锂硅酸盐可以通过LiF和氧化物层(112)的反应而形成的副产物。因为可以通过锂硅酸盐来降低电池的初始不可逆容量,所以可以提高电池的初始效率。锂硅酸盐可以包括如下中的至少任一种: Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,并且特别地,可以包括 Li_2SiO_3 。

[0038] 第二粒子(120)可以包含石墨烯,并且特别地,第二粒子(120)可以由石墨烯制成。因为将石墨烯包含在负极活性材料中,所以可以确保活性材料内部的导电路径。此外,当与典型的球形石墨进行比较时,石墨烯具有非常薄的片的形状,使得第一粒子和第二粒子能够在第一粒子和第二粒子的结合期间以更高的密度聚集。因此,可以提高所制备的负极的能量密度,并且可以制备更薄的电极。此外,可以降低电池电阻。另外,因为可以通过石墨烯来提高负极的导电性,所以即使当导电材料的含量小于典型情况下的含量时,也可以确保负极的足够的导电性。在本发明中,石墨烯是指厚度为200nm以下、特别是10nm至200nm、更特别是10nm至80nm的薄膜状碳质结构。

[0039] 石墨烯的BET比表面积值可以是 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至 $3000\text{m}^2/\text{g}$,特别是 $75\text{m}^2/\text{g}$ 至 $2000\text{m}^2/\text{g}$,更特别是 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 。当满足上述范围时,第一粒子(110)可以有效地设置在第二粒子(120)之间,使得可以有助于第一粒子和第二粒子的结合。

[0040] 石墨烯的尺寸可以是 $0.1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$,特别是 $0.2\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$,更特别是 $0.5\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。当满足上述范围时,通过第一粒子(110)和第二粒子(120)的结合形成的粒子的尺寸可以是均匀的。另外,当满足上述范围时,在制备负极期间粒子容易分散,并且可以抑制粒子之间的聚集。此时,石墨烯的尺寸是指当将石墨烯放置在平面上并且在垂直于该平面的方向上观察时假定从石墨烯平面上一个点到另一个点绘制的直线的最长长度。

[0041] 第一粒子(110)和第二粒子(120)的重量比可以是1:9至9:1,特别是2:8至8:2,更特别是4:6至7:3。当满足所述重量比时,可以提高电池的容量,同时,因为可以稳定地实现第一粒子(110)和第二粒子(120)的结合,所以可以改善电池的稳定性。

[0042] 参考图1,负极活性材料(100)可以包括第一粒子(110)和第二粒子(120)彼此接触以形成复合物的结构。

[0043] 碳质基质(130)可以以覆盖至少一部分的第一粒子(110)和第二粒子(120)的形式存在,并且特别地,碳质基质(130)可以以覆盖全部的第一粒子(110)和第二粒子(120)的形式存在。

[0044] 碳质基质(130)可以包含无定形碳和结晶碳中的至少任一种。

[0045] 结晶碳可以进一步改善负极活性材料(100)的导电性。结晶碳可以包括选自如下中的至少任一种:富勒烯、碳纳米管和石墨烯。

[0046] 无定形碳可以适当地保持碳质基质(130)的强度,从而抑制硅核(111)的膨胀。无定形碳可以是选自如下中的至少任一种的碳化物:焦油、沥青和其它有机材料,或者是通过使用烃作为化学气相沉积源而形成的碳类材料。

[0047] 其它有机材料的碳化物可以是选自如下中的有机材料的碳化物及其组合:蔗糖、葡萄糖、半乳糖、果糖、乳糖、甘露糖、核糖、己醛糖或己酮糖碳化物。

[0048] 烃可以是取代或未取代的脂族或脂环族烃或者是取代或未取代的芳烃。所述取代或未取代的脂族或脂环族烃中的脂族或脂环族烃可以是甲烷、乙烯、乙炔、丙烯、丁烷、丁烯、戊烯、异丁烯或己烷等。所述取代或未取代的芳烃中的芳烃可以是苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、乙苯、二苯甲烷、萘、苯酚、甲酚、硝基苯、氯苯、茚、香豆酮、吡啶、蒽或菲等。

[0049] 基于负极活性材料(100)的总重量,可以以5重量%至50重量%、特别是10重量%至45重量%、更特别是12重量%至40重量%的量包含碳质基质(130)。当满足上述范围时,可以有效地确保导电路径。同时,因为碳质基质(130)可以有效地保持第一粒子(110)和第二粒子(120)的结合,所以可以有效地控制负极活性材料(100)的体积膨胀。

[0050] 除了第二粒子还包含鳞片状石墨之外,根据本发明的另一个实施方案的负极活性材料与上述实施方案的负极活性材料相同。因此,将针对不同之处来描述本发明。

[0051] 鳞片状石墨可以是选自如下中的至少任一种:天然石墨、人造石墨或通过压碎人造石墨而制造的石墨类粒子等。当第二粒子还包含鳞片状石墨时,可以有助于第一粒子和第二粒子的结合,使得所制备的负极活性材料的形状可以是均匀的。另外,能够制备具有更均匀尺寸的负极活性材料。

[0052] 鳞片状石墨的BET比表面积值可以是 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\text{m}^2/\text{g}$,特别是 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $100\text{m}^2/\text{g}$,更特别是 $2\text{m}^2/\text{g}$ 至 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。当满足上述范围时,第一粒子可以有效地设置在第二粒子之间,使得可以有助于第一粒子和第二粒子的结合。

[0053] 鳞片状石墨的厚度可以是250nm至 $5\mu\text{m}$,特别是400nm至 $3\mu\text{m}$,更特别是500nm至 $2.5\mu\text{m}$

m。

[0054] 根据本发明的另一个实施方案的制备负极活性材料的方法可以包括如下步骤:制备硅核,所述硅核具有设置在其表面上的包含 SiO_x ($0 < x \leq 2$) 的氧化物层;在氧化物层上形成包含LiF的涂层,以形成第一粒子;以及形成包含粒子的碳质基质,在所述粒子中组合了第一粒子和包含石墨烯的第二粒子。

[0055] 在制备具有设置在其表面上的包含 SiO_x ($0 < x \leq 2$) 的氧化物层的硅核时,可以通过在氧气或空气中对硅核进行热处理来形成氧化物层,或者可以通过研磨工艺来在硅核上形成氧化物层。然而,本发明不必限于此。

[0056] 当在氧化物层上形成包含LiF的涂层以形成纳米粒子时,可以通过如下方法形成涂层。

[0057] 可以通过如下方法形成涂层:在该方法中,将具有形成在其上的氧化物层的硅核与LiF研磨,然后粉碎并混合。可替代地,可以通过将硅核分散在溶剂中、然后与乙酸锂和氟化铵混合在一起形成涂层。可替代地,可以通过由溅射将LiF设置在氧化物层上来形成涂层。然而,本发明不必限于此。

[0058] 碳质基质的形成可以包括如下方法。

[0059] 将第一粒子分散在溶剂中,以制备混合溶液。然后,将第二粒子和有机溶液(可以是沥青或碳源)分散在所述混合溶液中,以制备浆料。对所述浆料进行热处理,然后将其粉碎以形成碳质基质,并且可以同时实现结合。可替代地,可以对所述浆料进行喷雾干燥并粉碎,以形成碳质基质,并且可以同时实现结合。可替代地,可以仅将第一粒子和第二粒子混合并热处理,以形成二次粒子,然后通过使用化学气相沉积法(CVD)或者通过对诸如沥青的有机材料进行混合并将其碳化,可以在二次粒子的表面上形成碳质基质。然而,本发明不必限于此。

[0060] 根据本发明的另一个实施方案的负极可以包含负极活性材料,并且在这种情况下,负极活性材料可以与上述实施方案的负极活性材料相同。特别地,负极可以包含集电器和设置在集电器上的负极活性材料层。负极活性材料层可以包含负极活性材料。此外,负极活性材料层可以包含粘合剂和/或导电材料。

[0061] 集电器不受特别限制,只要其具有导电性且不会在电池中引起化学变化即可。例如,作为集电器,可以使用:铜;不锈钢;铝;镍;钛;焙烧碳;或者用碳、镍、钛、银等中的一种表面处理过的铝或不锈钢。特别地,可以使用良好地吸附碳的过渡金属(如铜和镍)作为集电器。集电器的厚度可以为 $6\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$,但是集电器的厚度不限于此。

[0062] 粘合剂可以包括选自如下中的至少任一种及其组合:聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-共-HFP)、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、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、聚丙烯酸、乙烯-丙烯-二烯单体(EPDM)、磺化EPDM、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、氟橡胶、聚丙烯酸、其氢被Li、Na或Ca等替代的材料。另外,粘合剂可以包括以上材料的各种共聚物。

[0063] 导电材料不受特别限制,只要其具有导电性且不会在电池中引起化学变化即可。例如,可以使用:石墨,如天然石墨或人造石墨;碳类材料,如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽黑、炉黑、灯黑和热裂法炭黑;导电纤维,如碳纤维和金属纤维;导电管,如碳纳米管;碳氟化合物;金属粉末,如铝粉和镍粉;导电晶须,如氧化锌和钛酸钾;导电金属氧化物,如氧化钛;导电

材料,如聚亚苯基衍生物等。

[0064] 根据本发明的另一个实施方案的二次电池可以包含负极、正极、设置在正极与负极之间的隔膜以及电解质。该负极与上述负极相同。因为上文已经对负极进行了描述,所以将省略其详细描述。

[0065] 正极可以包含正极集电器和形成在正极集电器上且包含正极活性材料的正极活性材料层。

[0066] 在正极中,正极集电器不受特别限制,只要其具有导电性而不会在电池中引起化学变化即可。例如,可以使用:不锈钢;铝;镍;钛;焙烧碳;或用碳、镍、钛、银等中的一种表面处理过的铝或不锈钢。此外,正极集电器通常可以具有 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的厚度,并且可以在正极集电器的表面上制出微小的凹凸,以改善正极活性材料的粘附性。可以以诸如膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体和无纺布体的各种形式来使用正极集电器。

[0067] 正极活性材料可以是本领域中常用的正极活性材料。具体地,正极活性材料可以是:层状化合物,如锂钴氧化物(LiCoO_2)和锂镍氧化物(LiNiO_2)或者是被一种或多种过渡金属替代的化合物;锂铁氧化物,如 LiFe_3O_4 ;锂锰氧化物,如 $\text{Li}_{1+c1}\text{Mn}_{2-c1}\text{O}_4$ ($0 \leq c1 \leq 0.33$)、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 和 LiMnO_2 ;锂铜氧化物(Li_2CuO_2);钒氧化物,如 LiV_3O_8 、 V_2O_5 和 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$;由式 $\text{LiNi}_{1-c2}\text{M}_{c2}\text{O}_2$ (其中M是Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、B或Ga中的任一种,并且 $0.01 \leq c2 \leq 0.3$)表示的Ni位点型锂镍氧化物;由式 $\text{LiMn}_{2-c3}\text{M}_{c3}\text{O}_2$ (其中M是Co、Ni、Fe、Cr、Zn或Ta中的任一种,并且 $0.01 \leq c3 \leq 0.1$)或者由式 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (其中M是Fe、Co、Ni、Cu或Zn中的任一种)表示的锂锰复合氧化物;式中的一部分Li被碱土金属离子替代的 LiMn_2O_4 等,但不限于此。正极可以是Li-金属。

[0068] 正极活性材料层可以包含正极导电材料和正极粘合剂以及上述正极活性材料。

[0069] 此时,正极导电材料用于赋予电极导电性,并且可以不受特别限制地使用任何正极导电材料,只要其具有电子传导性且不会在待构成的电池中引起化学变化即可。正极导电材料的具体实例可以包括:石墨,如天然石墨或人造石墨;碳类材料,如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽黑、炉黑、灯黑、热裂法炭黑和碳纤维;金属粉末或金属纤维,如铜、镍、铝和银;导电晶须,如氧化锌晶须和钛酸钾晶须;导电金属氧化物,如氧化钛;或者导电聚合物,如聚亚苯基衍生物,并且可以使用以上材料中的任一种或其两种以上的混合物。

[0070] 此外,粘合剂用于改善正极活性材料粒子之间的结合以及正极活性材料与正极集电器之间的粘附性。粘合剂的具体实例可以包括聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-共-HFP)、聚乙烯醇、聚丙烯腈、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-二烯单体(EPDM)、磺化EPDM、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、氟橡胶或以上材料的各种共聚物,并且可以使用以上材料中的任一种或其两种以上的混合物。

[0071] 隔膜用于将负极和正极隔开并提供锂离子的移动路径。可以不受特别限制地使用任何隔膜,只要其是二次电池中常用的隔膜即可。特别地,具有对电解质的优异保湿性以及离子移动的低阻力的隔膜是优选的。特别地,可以使用:多孔聚合物膜,例如使用聚烯烃类聚合物如由乙烯均聚物、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制备的多孔聚合物膜;或者具有以上多孔聚合物膜中的两层以上的层压结构。此外,作为隔膜,可以使用典型的多孔无纺布,例如由具有高熔点的玻璃纤

维或聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维形成的无纺布等。此外,可以使用包含陶瓷成分或聚合物材料的被涂覆过的隔膜,以确保耐热性或机械强度,并且可以选择性地以单层或多层结构的方式来使用所述被涂覆过的隔膜。

[0072] 电解质可以是可以用在锂二次电池的制备中的有机液体电解质、无机液体电解质、固体聚合物电解质、凝胶型聚合物电解质、固体无机电解质、熔融型无机电解质等,但不限于此。

[0073] 特别地,电解质可以包含非水有机溶剂和锂盐。

[0074] 作为非水有机溶剂,可以使用例如非质子有机溶剂,如N-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 γ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲基亚砜、1,3-二氧戊环、甲酰胺、二甲基甲酰胺、二氧戊环、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧戊环衍生物、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、碳酸亚丙酯衍生物、四氢呋喃衍生物、醚、丙酸甲酯和丙酸乙酯。

[0075] 特别地,在碳酸酯类有机溶剂中,可以优选使用环状碳酸酯,如碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯,因为它们是具有高介电常数以良好离解锂盐的高粘度有机溶剂。此外,因为环状碳酸酯可以以适当的比例与具有低粘度和低介电常数的线性碳酸酯(如碳酸二甲酯和碳酸二乙酯)混合以制备具有高导电性的电解质,所以可以更优选使用这种环状碳酸酯。

[0076] 作为金属盐,可以使用锂盐。锂盐是容易溶解在非水电解质中的材料。例如,作为锂盐的阴离子,可以使用选自如下中的一种或多种: F^- 、 Cl^- 、 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 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 。

[0077] 在电解质中,除了上述电解质成分之外,为了改善电池的寿命特性、抑制电池容量的降低并提高电池的放电容量,还可以包含一种或多种添加剂,例如:卤代碳酸亚烷酯类化合物(如二氟碳酸亚乙酯)、吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、正甘醇二甲醚、六甲基磷酰三胺、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、N-取代的唑烷酮、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等。

[0078] 根据本发明的另一个实施方案,提供了一种包含所述二次电池作为单元电池的电池模块和一种包含所述电池模块的电池组。电池模块和电池组包含具有高容量、高倍率特性和循环特性的二次电池,所以可以用作选自如下中的中型和大型装置的电源:电动汽车、混合动力电动车辆、插电式混合动力电动车辆和电力存储系统。

[0079] 下文中,将详细描述本发明的优选实施方案,以有助于理解本发明。然而,这些实施方案仅仅是对本发明的说明,由此对于本领域技术人员来说显而易见的是,在不脱离所附权利要求中所公开的本发明的范围和精神的情况下,可以进行各种变型和变体。明显的是,这样的变体和变型落在所附权利要求的范围内。

[0080] 实施例和比较例

[0081] 实施例1:电池的制备

[0082] (1) 负极活性材料的制备

[0083] 将10g最大粒径(D_{\max})为45 μm 的硅(Si)和0.2g LiF添加到30g异丙醇中,以制备混

合溶液。之后,使用由氧化锆制成的珠粒(平均粒径:0.3mm)以1200rpm的珠粒旋转速度将混合物粉碎30小时。此时,生成的硅的平均粒径(D_{50})为100nm,形成在硅的表面的 SiO_2 的厚度为10nm,并且设置在 SiO_2 上的LiF的厚度为0.01nm至10nm。

[0084] 之后,将1.54g比表面积为 $500\text{m}^2/\text{g}$ 且尺寸为 $5\mu\text{m}$ 的石墨烯和3.85g固相沥青添加到所述混合溶液中并分散,以制备浆料。

[0085] 将所述浆料和乙醇/水(体积比=1:9)以1:10的体积比混合,以制备用于喷雾干燥的分散体。在入口温度为 180°C 、吸气器为95%且进料速率为12的条件下,通过微型喷雾干燥器(制造商:Buchi,型号:B-290Mini Spray-Dryer)将所述分散体喷雾干燥。之后,将10g已喷雾干燥的混合物(复合物)在氮气氛下以 950°C 热处理,以制备负极活性材料。基于负极活性材料的总重量,所制备的负极活性材料中的LiF(对应于本发明的涂层)为1.3重量%。通过ICP测量Li含量,并且通过离子色谱法测量F含量,然后计算总和。

[0086] (2) 负极的制备

[0087] 将所制备的负极活性材料、作为导电材料的细石墨和作为粘合剂的聚丙烯腈以7:2:1的重量比混合,以制备0.2g混合物。将3.1g作为溶剂的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)添加到所述混合物中,以制备负极浆料。将所述负极浆料涂布在作为负极集电器的厚度为 $20\mu\text{m}$ 的铜(Cu)金属薄膜上,然后将其干燥。此时,循环空气的温度为 80°C 。之后,将涂布有负极浆料、然后干燥的铜(Cu)金属薄膜辊压,并将其在 130°C 下在真空烘箱中干燥12小时,以制备负极。

[0088] (3) 二次电池的制备

[0089] 通过将所制备的负极切割成 1.7671cm^2 的圆形形状而制备的锂(Li)金属薄膜被制备成正极。将多孔聚乙烯隔膜设置在正极与负极之间,然后将碳酸亚乙烯酯以0.5重量%溶解在以7:3的混合体积比混合碳酸二甲酯(EMC)和碳酸亚乙酯(EC)的混合溶液中。之后,注入溶解有1.0M浓度的 LiPF_6 的电解质,以制造锂硬币式半电池。

[0090] 实施例2:电池的制备

[0091] (1) 负极活性材料的制备

[0092] 将10g最大粒径(D_{max})为 $45\mu\text{m}$ 的硅(Si)和0.2g LiF添加到30g异丙醇中,以制备混合溶液。之后,使用由氧化锆制成的珠粒(平均粒径:0.3mm)以1200rpm的珠粒旋转速度将混合物粉碎30小时。此时,生成的硅的平均粒径(D_{50})为100nm,形成在硅的表面的 SiO_2 的厚度为10nm,并且设置在 SiO_2 上的LiF的厚度为0.01nm至30nm。

[0093] 之后,将1.54g比表面积为 $500\text{m}^2/\text{g}$ 且尺寸为 $5\mu\text{m}$ 的石墨烯和3.85g固相沥青添加到所述混合溶液中并分散,以制备浆料。

[0094] 将所述浆料和乙醇/水(体积比=1:9)以1:10的体积比混合,以制备用于喷雾干燥的分散体。在入口温度为 180°C 、吸气器为95%且进料速率为12的条件下,通过微型喷雾干燥器(制造商:Buchi,型号:B-290Mini Spray-Dryer)将所述分散体喷雾干燥。之后,将10g已喷雾干燥的混合物(复合物)在氮气氛下以 950°C 热处理,以制备负极活性材料。基于负极活性材料的总重量,所制备的负极活性材料中的LiF(对应于本发明的涂层)为16重量%。通过ICP测量Li含量,并且通过离子色谱法测量F含量,然后计算总和。

[0095] (2) 负极和二次电池的制备

[0096] 除了使用所述负极活性材料之外,以与实施例1中相同的方式制备负极和二次电

池。

[0097] 实施例3:电池的制备

[0098] (1) 负极活性材料的制备

[0099] 将10g最大粒径(D_{\max})为45 μm 的硅(Si)和0.05g LiF添加到30g异丙醇中,以制备混合溶液。之后,使用由氧化锆制成的珠粒(平均粒径:0.3mm)以1200rpm的珠粒旋转速度将混合物粉碎30小时。此时,生成的硅的平均粒径(D_{50})为100nm,形成在硅的表面的 SiO_2 的厚度为10nm,并且设置在 SiO_2 上的LiF的厚度为0.01nm至10nm。

[0100] 之后,将1.54g比表面积为500 m^2/g 且尺寸为5 μm 的石墨烯和3.85g固相沥青添加到所述混合溶液中并分散,以制备浆料。

[0101] 将浆料和乙醇/水(体积比=1:9)以1:10的体积比混合,以制备用于喷雾干燥的分散体。在入口温度为180 $^{\circ}\text{C}$ 、吸气器为95%且进料速率为12的条件下,通过微型喷雾干燥器(制造商:Buchi,型号:B-290Mini Spray-Dryer)将所述分散体喷雾干燥。之后,将10g已喷雾干燥的混合物(复合物)在氮气氛下以950 $^{\circ}\text{C}$ 热处理,以制备负极活性材料。基于负极活性材料的总重量,所制备的负极活性材料中的LiF(对应于本发明的涂层)为0.3重量%。通过ICP测量Li含量,并且通过离子色谱法测量F含量,然后计算总和。

[0102] (2) 负极和二次电池的制备

[0103] 除了使用所述负极活性材料之外,以与实施例1中相同的方式制备负极和二次电池。

[0104] 实施例4:电池的制备

[0105] (1) 负极活性材料的制备

[0106] 将10g最大粒径(D_{\max})为45 μm 的硅(Si)和0.2g LiF添加到30g异丙醇中,以制备混合溶液。之后,使用由氧化锆制成的珠粒(平均粒径:0.3mm)以1200rpm的珠粒旋转速度将混合物粉碎30小时。此时,生成的硅的平均粒径(D_{50})为100nm,形成在硅的表面的 SiO_2 的厚度为10nm,并且设置在 SiO_2 上的LiF的厚度为0.01nm至10nm。

[0107] 之后,将0.77g比表面积为500 m^2/g 且尺寸为5 μm 的石墨烯、0.77g比表面积为45 m^2/g 且厚度为2 μm 的鳞片状石墨以及3.85g固相沥青添加到所述混合溶液中并分散,以制备浆料。

[0108] 将浆料和乙醇/水(体积比=1:9)以1:10的体积比混合,以制备用于喷雾干燥的分散体。在入口温度为180 $^{\circ}\text{C}$ 、吸气器为95%且进料速率为12的条件下,通过微型喷雾干燥器(制造商:Buchi,型号:B-290Mini Spray-Dryer)将所述分散体喷雾干燥。之后,将10g已喷雾干燥的混合物(复合物)在氮气氛下以950 $^{\circ}\text{C}$ 热处理,以制备负极活性材料。基于负极活性材料的总重量,所制备的负极活性材料中的LiF(对应于本发明的涂层)为1.3重量%。通过ICP测量Li含量,并且通过离子色谱法测量F含量,然后计算总和。

[0109] (2) 负极和二次电池的制备

[0110] 除了使用所述负极活性材料之外,以与实施例1中相同的方式制备负极和二次电池。

[0111] 实施例5:电池的制备

[0112] (1) 负极活性材料的制备

[0113] 将10g最大粒径(D_{\max})为45 μm 的硅(Si)和0.2g LiF添加到30g异丙醇中以制备混合

溶液。之后,使用由氧化锆制成的珠粒(平均粒径:0.3mm)以1200rpm的珠粒旋转速度将混合物粉碎5小时。此时,生成的硅的平均粒径(D_{50})为430nm,形成在硅的表面上的 SiO_2 的厚度为10nm,并且设置在 SiO_2 上的LiF的厚度为0.01nm至10nm。

[0114] 之后,将10g比表面积为 $500\text{m}^2/\text{g}$ 且尺寸为 $5\mu\text{m}$ 的石墨烯和5g固相沥青添加到所述混合溶液中并分散,以制备浆料。

[0115] 将浆料和乙醇/水(体积比=1:9)以1:10的体积比混合,以制备用于喷雾干燥的分散体。在入口温度为 180°C 、吸气器为95%且进料速率为12的条件下,通过微型喷雾干燥器(制造商:Buchi,型号:B-290Mini Spray-Dryer)将所述分散体喷雾干燥。之后,将10g已喷雾干燥的混合物(复合物)在氮气氛下以 950°C 热处理,以制备负极活性材料。基于负极活性材料的总重量,所制备的负极活性材料中的LiF(对应于本发明的涂层)为0.8重量%。通过ICP测量Li含量,并且通过离子色谱法测量F含量,然后计算总和。

[0116] (2) 负极和二次电池的制备

[0117] 使用所述负极活性材料以与实施例1中相同的方式制备负极和二次电池。

[0118] 比较例1电池的制备

[0119] (1) 负极活性材料的制备

[0120] 除了当在实施例1的负极活性材料的制备中制备浆料时不添加LiF之外,以与实施例1中相同的方式制备负极活性材料。

[0121] (2) 负极和二次电池的制备

[0122] 使用所述负极活性材料以与实施例1中相同的方式制备负极和二次电池。

[0123] 比较例2电池的制备

[0124] (1) 负极活性材料的制备

[0125] 将10g最大粒径(D_{max})为 $45\mu\text{m}$ 的硅(Si)和0.2g LiF添加到30g异丙醇中,以制备混合溶液。之后,使用由氧化锆制成的珠粒(平均粒径:0.3mm)以1200rpm的珠粒旋转速度将混合物粉碎30小时。此时,生成的硅的平均粒径(D_{50})为100nm,形成在硅的表面上的 SiO_2 的厚度为10nm,并且设置在 SiO_2 上的LiF的厚度为0.01nm至10nm。

[0126] 之后,将1.54g比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的球形石墨和3.85g固相沥青添加到所述混合溶液中并分散,以制备浆料。

[0127] 将浆料和乙醇/水(体积比=1:9)以1:10的体积比混合,以制备用于喷雾干燥的分散体。在入口温度为 180°C 、吸气器为95%且进料速率为12的条件下,通过微型喷雾干燥器(制造商:Buchi,型号:B-290Mini Spray-Dryer)将所述分散体喷雾干燥。之后,将10g已喷雾干燥的混合物(复合物)在氮气氛下以 950°C 热处理,以制备负极活性材料。基于负极活性材料的总重量,所制备的负极活性材料中的LiF(对应于本发明的涂层)为1.3重量%。通过ICP测量Li含量,并且通过离子色谱法测量F含量,然后计算总和。

[0128] (2) 负极和二次电池的制备

[0129] 使用所述负极活性材料以与实施例1相同的方式制备了负极和二次电池。

[0130] 比较例3电池的制备

[0131] (1) 负极活性材料的制备

[0132] 将10g最大粒径(D_{max})为 $45\mu\text{m}$ 的硅(Si)和0.2g LiF添加到30g异丙醇中,以制备混合溶液。之后,使用由氧化锆制成的珠粒(平均粒径:0.3mm)以1200rpm的珠粒旋转速度将混

合物粉碎30小时。此时,生成的硅的平均粒径(D_{50})为100nm,形成在硅的表面上的 SiO_2 的厚度为10nm,并且设置在 SiO_2 上的LiF的厚度为0.01nm至10nm。

[0133] 之后,将1.54g比表面积为 $50m^2/g$ 的鳞片状石墨和3.85g固相沥青添加到所述混合溶液中并分散,以制备浆料。

[0134] 将浆料和乙醇/水(体积比=1:9)以1:10的体积比混合,以制备用于喷雾干燥的分散体。在入口温度为180℃、吸气器为95%且进料速率为12的条件下,通过微型喷雾干燥器(制造商:Buchi,型号:B-290Mini Spray-Dryer)将所述分散体喷雾干燥。之后,将10g已喷雾干燥的混合物(复合物)在氮气氛下以950℃热处理,以制备负极活性材料。基于负极活性材料的总重量,所制备的负极活性材料中的LiF(对应于本发明的涂层)为1.3重量%。通过ICP测量Li含量,并且通过离子色谱法测量F含量,然后计算总和。

[0135] (2) 负极和二次电池的制备

[0136] 使用所述负极活性材料以与实施例1中相同的方式制备负极和二次电池。

[0137] 实验例1:放电容量、初始效率、容量保持率和电极厚度变化率的评价

[0138] 对实施例1至5和比较例1至3的电池进行充电和放电,以评价放电容量、初始效率、容量保持率和电极厚度变化率,并将结果示于下表1中。

[0139] 同时,对于第一次循环和第二次循环,以0.1C进行充电·放电,并且从第三次循环到第49次循环,以0.5C进行充电放电。在充电状态(锂在负极中的状态)下终止第50次循环。然后拆解电池并测量其厚度,以计算电极厚度变化率。

[0140] 充电条件:CC(恒定电流)/CV(恒定电压)(5mV/0.005C电流截止)

[0141] 放电条件:CC(恒定电流)条件1.5V

[0142] 从一次充电/放电的结果推导出放电容量(mAh/g)和初始效率(%)。具体地,通过如下计算推导出初始效率(%)。

[0143] 初始效率(%)=(第1次放电后的放电容量/第1次充电容量)×100

[0144] 通过如下计算分别推导出容量保持率和电极厚度变化率。

[0145] 容量保持率(%)=(第49次的放电容量/第1次的放电容量)×100

[0146] 电极厚度变化率(%)=(最终负极厚度变化/初始负极厚度)×100

[0147] [表1]

[0148]

电池	放电容量 (mAh/g)	初始效率(%)	容量保持率 (%)	电极厚度变化 率(%)
实施例 1	1750	83	53	160
实施例 2	1700	82	51	167
实施例 3	1650	82	51	166
实施例 4	1750	83	53	161
实施例 5	1750	83	49	169
比较例 1	1500	78	40	180
比较例 2	1300	80	38	190
比较例 3	1400	81	48	170

[0149] 参考表1,在实施例1至5的情况下,当与比较例1至3进行比较时,放电容量、初始效率、容量保持率和电极厚度变化率都是良好的。在比较例1的情况下,因为负极活性材料不包含LiF,所以不能确保导电路径,从而降低了初始效率和放电容量。另外,在实施例1的情况下,当与不存在LiF和锂硅酸盐的比较例1进行比较时,因为由LiF和 SiO_2 形成的锂硅酸盐(Li_2SiO_3)可以存在于负极活性材料中,所以可以进一步提高初始效率和放电容量(参见图3)。同时,在比较例2中,由于第二粒子仅包含球形天然石墨,所以不能稳定地实现第一粒子和第二粒子的结合,由此容量保持率和电极厚度变化率较差。在比较例3的情况下,由于第二粒子仅包含鳞片状石墨而不含石墨烯,所以放电容量、初始效率、容量保持率和电极厚度变化率比实施例1差。同时,当对实施例进行比较时,能够看出,满足LiF的适当含量的实施例1在放电容量、初始效率、容量保持率和电极厚度变化率方面优于包含相对较少或较多LiF的实施例2和3。另外,能够看出,与包含硅核的第一粒子的尺寸相对大的实施例5相比,第一粒子满足适当尺寸的实施例1的容量保持率和电极厚度变化率是更优选的。

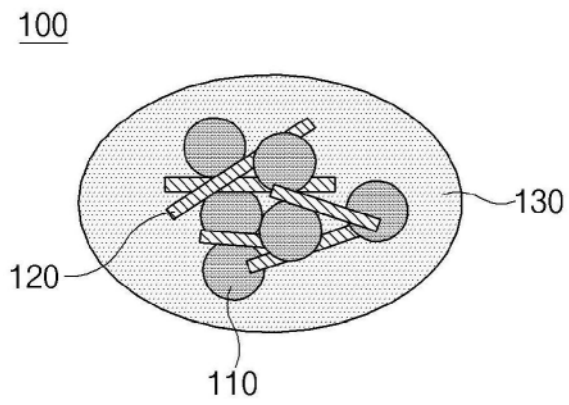


图1

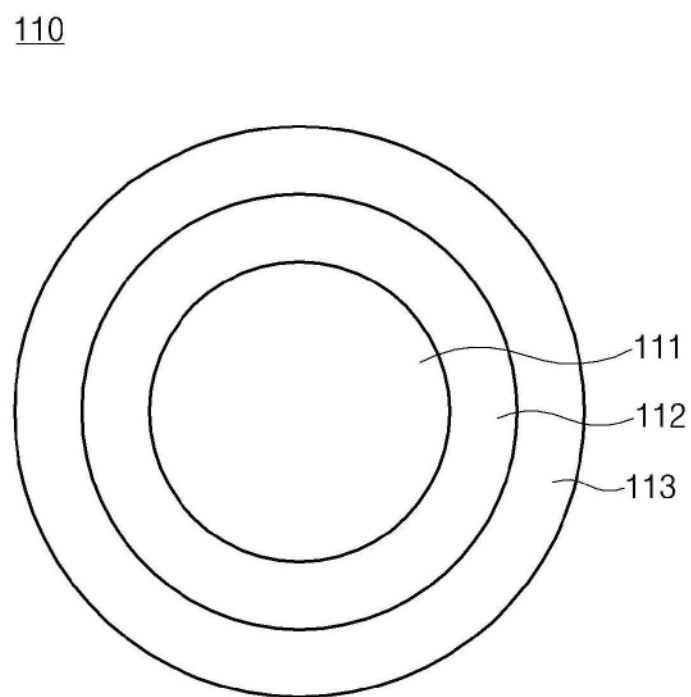


图2

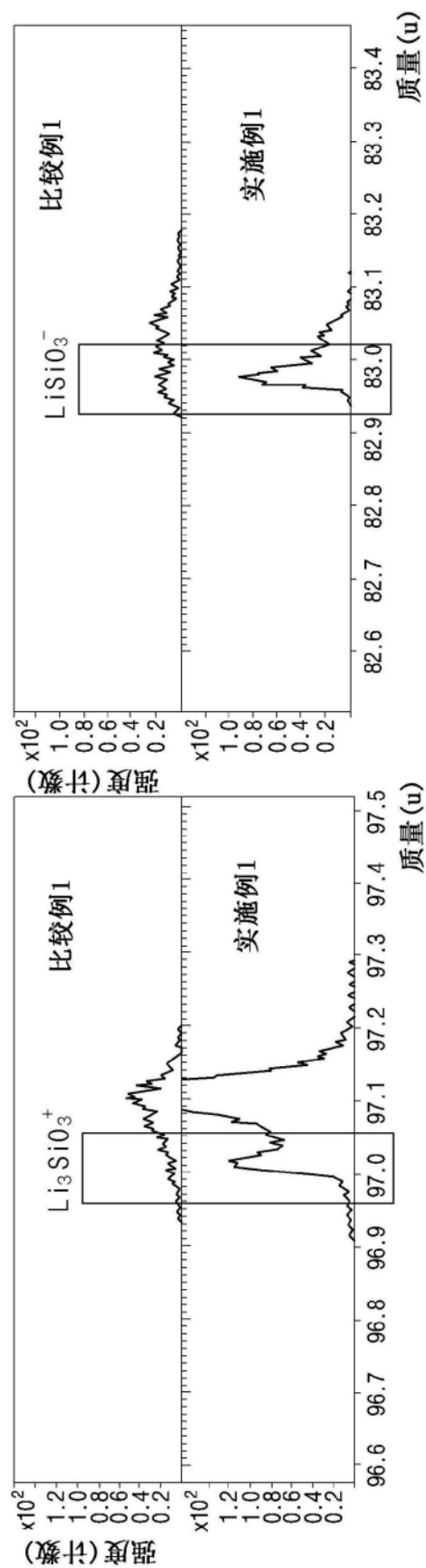


图3