

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710000091.9

[51] Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/58 (2006.01)
H01M 10/04 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01)
H01M 10/40 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 9 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100539259C

[22] 申请日 2007. 1. 10

[21] 申请号 200710000091.9

[30] 优先权

[32] 2006. 1. 16 [33] KR [31] 10-2006-0004415

[73] 专利权人 LS 电线有限公司

地址 韩国首尔

共同专利权人 卡波尼克斯株式会社

[72] 发明人 金浩建 金宗成 申东宪 廉哲
吴政勳

[56] 参考文献

CN1339838A 2002. 3. 13

CN1682392A 2005. 10. 12

CN1274957A 2000. 11. 29

JP2005-19399A 2005. 1. 20

CN1672275A 2005. 9. 21

审查员 刘子晓

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰 李建忠

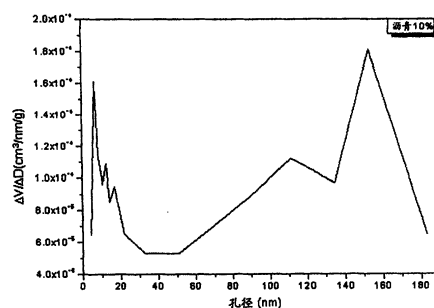
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称

用于二次电池的阳极材料、其制造方法和使
用所述阳极材料的二次电池

[57] 摘要

本发明公开了一种用于二次电池的阳极材料、制造所述阳极材料的方法和使用所述阳极材料的二次电池。本发明提供用于二次电池的阳极材料，所述阳极材料是通过用含碳涂覆材料涂覆高结晶度碳质芯材并且将所述高结晶度碳质芯材煅烧来制造的，其中所述阳极材料的比容为 $0.002\text{cm}^3/\text{g}$ 以下。本发明的用于二次电池的阳极材料可以通过用含碳涂覆材料涂覆高结晶度碳质芯材并且经历预定的煅烧处理来制造，并且所述阳极材料可以具有高容积比的微孔。于是，由于在所述阳极材料中的锂离子的吸附作用得到改善，所以本发明的二次电池可用于改善充电/放电容量和效率。



1. 一种用于二次电池的阳极材料, 所述阳极材料是通过用含碳涂覆材料涂覆高结晶度碳质芯材并且将所述高结晶度碳质芯材煅烧来制造的,

其中, 用于二次电池的阳极材料的全部孔的比容积为 $0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下, 孔径小于 40 nm 的孔或微孔的容积为总孔容积的 10% 以上, 并且孔径为 $40 \text{ nm} \sim 180 \text{ nm}$ 的孔或微孔的容积为总孔容积的 90% 以下。

2. 如权利要求 1 所述的用于二次电池的阳极材料, 其中用于涂覆所述碳质芯材的所述含碳涂覆材料在煅烧前占 5 重量% 以上。

3. 如权利要求 1 所述的用于二次电池的阳极材料, 其中所述用于二次电池的阳极材料的振实密度为 1.0 g/cm^3 以上。

4. 如权利要求 1 所述的用于二次电池的阳极材料, 其中所述用于二次电池的阳极材料的 BET 比表面积为 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。

5. 如权利要求 1 所述的用于二次电池的阳极材料, 其中所述高结晶度碳质芯材为天然石墨。

6. 如权利要求 5 所述的用于二次电池的阳极材料, 其中所述天然石墨为经球化处理的天然石墨, 并且其振实密度为 0.8 g/cm^3 以上。

7. 如权利要求 1 所述的用于二次电池的阳极材料, 其中所述含碳涂覆材料的软化温度为 100°C 以上。

8. 一种二次电池, 该二次电池是通过使用权利要求 1~7 中任一项所述的用于二次电池的阳极材料作为电池阳极来制造的。

9. 如权利要求 8 所述的二次电池, 其中所述用于二次电池的阳极材料的放电容量为 340 mAh/g 以上, 并且其充电/放电效率为 90% 以上。

10. 一种用于二次电池的阳极材料的制造方法, 该方法包括:

(S1) 制备碳质芯材和含碳涂覆材料, 所述碳质芯材的振实密度为 0.8 g/cm^3 以上并且其含量为 95 重量% 以下, 所述含碳涂覆材料的软化温度为 100°C 以上并且其含量为 5 重量% 以上;

(S2) 利用湿式搅拌将所述碳质芯材和含碳涂覆材料混合以得到用

所述含碳涂覆材料涂覆所述碳质芯材的混合物；和

(S3) 将所述混合物煅烧以得到用所述含碳涂覆材料涂覆所述碳质芯材的阳极材料，

其中，用于二次电池的阳极材料的全部孔的比容积为 $0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下，孔径小于 40 nm 的孔或微孔的容积为总孔容积的 10% 以上，并且孔径为 40 nm~180 nm 的孔或微孔的容积为总孔容积的 90% 以下。

11. 如权利要求 10 所述的用于二次电池的阳极材料的制造方法，其中所述步骤 (S1) 的碳质芯材为天然石墨。

12. 如权利要求 10 所述的用于二次电池的阳极材料的制造方法，其中所述步骤 (S3) 的煅烧在 $1000^\circ\text{C} \sim 2500^\circ\text{C}$ 的温度进行。

13. 如权利要求 10 所述的用于二次电池的阳极材料的制造方法，其中所述步骤 (S3) 的煅烧在不同温度条件下顺序进行。

14. 如权利要求 13 所述的用于二次电池的阳极材料的制造方法，其中在不同温度条件下顺序进行所述煅烧时，后面的步骤中的煅烧温度相对高于前面的步骤中的煅烧温度。

用于二次电池的阳极材料、其制造方法 和使用所述阳极材料的二次电池

技术领域

本发明涉及一种用于二次电池的阳极材料、制造所述阳极材料的方法和使用所述阳极材料的二次电池，更具体地说，涉及能够用于二次电池制造过程的用于二次电池的阳极材料，所述阳极材料可以通过调节所述二次电池中的微孔的数量来改善电池的放电容量和充电/放电效率，其中，用于二次电池的阳极材料是通过用含碳涂覆材料涂覆高结晶度碳质芯材并且将所述高结晶度碳质芯材煅烧来制造的；本发明还涉及所述阳极材料的制造方法和使用所述阳极材料的二次电池。

背景技术

最近，对于具有相对较高的容量的小型轻量的二次电池的需求正在增长，并且诸如移动电话、移动笔记本电脑、电动车辆等使用电池的电子设备的广泛应用加速了这种趋势。

由使用金属锂作为二次电池的阳极材料的锂离子二次电池可以实现高充电/放电效率，但是锂离子二次电池具有以下缺点：由于充电时使锂离子沉积在金属锂表面的过程中形成树枝状晶体，因而会引起内部短路。由于所述缺点，人们提出了另外的技术，其中使用诸如锂/铝合金等锂合金代替金属锂。然而，锂合金具有以下缺点：由于当长时间重复充电/放电循环时会引起合金离析，因而如果较长时间使用该合金，就不能确保稳定的电性能。同时，具有高碳化程度的碳质材料被认为是一种有前景的材料，该材料由于碳质材料具有高充电/放电效率而具有优异的电池的充电/放电循环特性和较高的电池稳定性，以及放电时具有较小的电压变化。然而，包括从石墨到无定形碳在内的碳质材料具有各种结构和形态，由于电池的电极性能取决于碳的不同物理特性和不同微结构，因此人们

提出了各种形态的碳质材料，这些碳质材料根据碳的物理特性或不同的微结构而具有不同特性。近年来使用的用于二次电池的锂阳极材料包括在约 1000℃煅烧的碳基材料和在约 2800℃煅烧的石墨基材料。如果将所述碳基材料用作阳极材料，则所述碳基材料由于与电解质的反应性低而具有电解质不被分解的优点，然而，所述碳基材料的缺点是，由于锂离子的散发而导致它们的电势变化增大。此外，所述石墨基材料的优点是，由于锂离子的散发导致的电势变化小，然而石墨基材料的缺点是，其与电解质反应而使电解质分解，这将进一步破坏电极材料。结果，造成电池的充电/放电效率和循环特性的劣化和对电池的稳定性的损害。

为了解决上述问题，人们提出了对碳质材料表面进行改性的方法，结果发现，具有特定物理性能的表面改性碳质材料由于抑制了碳质材料与电解质的反应，因而具有高的电池容量和改善的循环特性。因此，人们已经尝试开发这样一种碳质材料，所述碳质材料能够用作可以确保最佳电池特性的二次电池的阳极材料，本发明是基于上述事实而设计的。

发明内容

本发明是为了解决现有技术的问题而设计的，因此本发明的目的在于提供用于二次电池的阳极材料、所述阳极材料的制造方法和使用所述阳极材料的二次电池，所述阳极材料能够解决用作上述传统二次电池的阳极材料的碳质材料的各种问题，例如防止当所述阳极材料与电解质反应时电解质被分解，从而防止由于所述电解质的分解而造成的电池特性的劣化。

为了实现上述目的，本发明提供一种用于二次电池的阳极材料，所述阳极材料是通过用含碳涂覆材料涂覆高结晶度碳质芯材并且将所述高结晶度碳质芯材煅烧来制造的，其中用于二次电池的阳极材料的全部孔的比容积为 $0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下，孔径小于 40 nm 的孔（微孔）的容积为总孔容积的 10%以上，并且孔径为 40 nm~180 nm 的孔（微孔）的容积为总孔容积的 90%以下。

基于所述碳质芯材和所述含碳涂覆材料的混合物的总重，所述含碳

涂覆材料优选占 5 重量%以上。用于二次电池的阳极材料的振实密度优选为 1.0 g/cm^3 以上。用于二次电池的阳极材料的 BET 比表面积优选为 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。所述高结晶度碳质芯材优选为天然石墨。所述天然石墨优选为经球化处理的天然石墨，并且其振实密度为 0.8 g/cm^3 以上。所述含碳涂覆材料的软化温度优选为 100°C 以上。

为了实现上述目的，本发明提供一种二次电池，其使用用于二次电池的阳极材料作为电池阳极以满足上述要求。二次电池的阳极材料的放电容量优选为 340 mAh/g 以上，并且其充电/放电效率优选为 90% 以上。

为了实现上述目的，本发明提供用于二次电池的阳极材料的制造方法，该方法包括：(S1) 制备碳质芯材和含碳涂覆材料，所述碳质芯材的振实密度为 0.8 g/cm^3 以上并且其含量为 95 重量%以下，所述含碳涂覆材料的软化温度为 100°C 以上并且其含量为 5 重量%以上；(S2) 利用湿式搅拌将所述材料混合以得到用所述含碳涂覆材料涂覆所述碳质芯材的混合物；和 (S3) 将所述混合物煅烧以得到用所述含碳涂覆材料涂覆所述碳质芯材的阳极材料，其中，用于二次电池的阳极材料的全部孔的比容积为 $0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下，孔径小于 40 nm 的孔（微孔）的容积为总孔容积的 10% 以上，并且孔径为 40 nm~180 nm 的孔（微孔）的容积为总孔容积的 90% 以下。

此时，所述步骤 (S1) 的碳质芯材优选为天然石墨。所述步骤 (S3) 的煅烧优选在 1000°C ~ 2500°C 的温度进行，优选在不同温度条件下顺序进行所述煅烧，特别优选的是，在不同温度条件下顺序进行所述煅烧时，后面的步骤中的煅烧温度相对高于前面的步骤中的煅烧温度。如果所述煅烧温度不在上述范围内，则用于二次电池的阳极材料可能不具有期待的物理性能，因此应该将所述温度维持在上述范围内。

参考附图并根据以下实施例的描述，将可以明显看出本发明的其他目的和方面。然而，应该理解，在此所做的描述只是仅仅以说明为目的的优选实施例，而并不是为了限制本发明的范围。

附图说明

图 1 是由根据本发明的实施例 1 的组合物制备的阳极材料的容积对孔径分布的曲线图。

图 2 是由根据本发明的实施例 2 的组合物制备的阳极材料的容积对孔径分布的曲线图。

图 3 是由与本发明的实施例对应的比较例 1 的组合物制备的阳极材料的容积对孔径分布的曲线图。

具体实施方式

在下文中，将参考附图对本发明的优选实施例进行详细说明。然而，在此所做的描述只是以说明为目的的优选实施例，而并不是为了限制本发明的范围，因此应该理解，在不脱离本发明的精神和范围的前提下，可以对其进行其他等同替换和变更。下面将对本发明的优选实施例进行详细说明，但本领域的技术人员清楚，这只是为了更好地理解本发明。

<实施例 1 和 2 以及比较例 1 和 2>

如以下表 1 所示，分别将实施例 1 和 2 以及比较例 1 和 2 中的碳质材料用作阳极材料。此外，碳质材料相对于溶解在四氢呋喃（THF）中的沥青的重量比如下表 1 所示。其他项目分别根据后述基于实施例 1 的制造电极的方法确定。

表 1

	实施例		比较例	
	1	2	1	2
碳质材料种类	球状石墨基碳质材料	球状石墨基碳质材料	球状石墨基碳质材料	球化程度较低的天然石墨基碳
碳质材料的振实密度 (g/cm ³)	0.92	0.92	0.92	0.76
沥青的软化温度 (°C)	275	275	-	-
碳质材料：沥青 (重量比)	9:1	9.5:0.5	10:0	10:0

使用阳极材料的电池的制造

为了评价根据本发明的用于二次电池的阳极材料的电池特性，如下所述，在使用根据本发明的用于二次电池的阳极材料制造电极的过程中，通过顺序地进行步骤（S1）～（S5）来制造所述电极。

材料的制备（S1）

所有的合成石墨和天然石墨可以用于所述碳质芯材，但是在此更优选使用天然石墨。在天然石墨的情况中，优选经过球化处理步骤之后，制备出处理过的振实密度为 0.8 g/cm^3 以上的天然石墨。用作涂覆材料的沥青的软化温度优选为 100°C 以上。由于在煅烧时所述沥青的少量降解，因而所述沥青的涂覆程度可以被适当地控制，并且由于沥青中的碳化产率或碳含量随软化温度提高而提高，所述沥青的软化温度更优选为 $100^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 。为了得到有效的涂覆程度，基于所述晶态碳质芯材和所述含碳涂覆材料的总重，优选以 5 重量%以上，更优选以 5 重量%～30 重量%的量使用所述含碳涂覆材料。如果以 30 重量%以上的量使用所述含碳涂覆材料，所述煅烧后可能需要粉碎处理，并且难以控制涂覆程度。

涂覆步骤（S2）

通过使用湿式搅拌将所制备的材料混合，从而得到用所述含碳涂覆材料涂覆所述碳质芯材的混合物。更具体地说，优选将由高结晶度石墨构成的碳质芯材加入到所制备的含碳涂覆材料中，在室温下进行 2 小时湿式搅拌，然后在减压下搅拌 4 小时的同时，在 $80^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 进行干燥。

煅烧步骤（S3）

随后，将所述涂覆的混合物首先在 1100°C 进行 1 小时煅烧，然后在 1500°C 进行 1 小时煅烧。所述涂覆的混合物的煅烧优选在 1000°C 以上的温度进行 1 小时～24 小时。如果所述煅烧温度低于 1000°C ，则由于所述沥青的碳化程度不足，因而很难控制涂覆程度。所述煅烧温度优选为 $1000^\circ\text{C} \sim 2500^\circ\text{C}$ 。煅烧可以在一个步骤中或多个步骤中进行，但是可以在用来控制期望的涂覆程度的适合的范围内，用多种方式进行煅烧。所

述煅烧优选在不同条件下顺序进行，特别优选后一个步骤的煅烧温度高于前一个步骤的煅烧温度。在该两步煅烧工序之后，优选将所述煅烧过的材料分配，以去除细粉，从而得到用于二次电池的阳极材料。

混合步骤 (S4)

将 100 g 的无细粉的混合物加入到 500 ml 的小瓶中，将其与少量 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 混合。

电极制作步骤 (S5)

将混合后的混合物挤压在铜网上，然后干燥以制作出电极，该电极可以在后面用于电池。然后，将 1 mol/L 的 LiPF_6 溶解在体积比为 1:1 的碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯中的混合溶液用作电解液。

如下测定实施例 1 和 2 以及比较例 1 和 2 的用于二次电池的阳极材料的各种物理性质，例如比表面积、振实密度和电池特性（放电容量和充电/放电效率）。同时，将测定结果列于下述表 2 中。测定所述用于二次电池的阳极材料的与孔容积相关的物理性质，例如孔容积比和总孔容积，将所述结果也列于下述表 2 中。

比表面积的测定

如果使用天然石墨作为碳质芯材，则电池具有高比表面积，而如果由于来自沥青等的碳的附着或涂覆，所述碳质芯材的微孔被封闭，则所述电池的比表面积趋于减小。

比表面积分析仪 (Brunauer-Emmett-Teller, 下文中称为 “BET”) 是测定粉末的比表面积或者存在于多孔物质中的孔径和孔径分布的设备，并且可以通过测定吸附于测试材料的表面和孔中的氮气的量，根据 BET 方程（由下述的方程 1 表示）计算出表面积和孔径。

方程 1

$$q = \frac{V_m A_m C}{(C_s - C)[1 + (A_m - 1)(C/C_s)]}$$

其中,“q”代表所吸附的氮气量;

V_m 和 A_m 分别代表常数值;

“C”代表平衡浓度;并且

“ C_s ”代表饱和浓度。

同时,在本发明中,使用 ASAP 2400 比表面积分析仪 (Micrometrics, Norcross, GA) 来测定测试材料的比表面积。

用于二次电池的阳极材料的 BET 比表面积优选为 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。如果所述 BET 比表面积大于 $4 \text{ m}^2/\text{g}$, 则由于其不可逆的容量增大, 所述二次电池的可用容量减小。

振实密度的测定

含碳材料的振实密度与碳质材料粉末的直径、形状、表面等相关, 因此即使碳质材料的颗粒具有相同的平均粒径, 振实密度也会根据碳质材料的粒径分布的不同而不同。通常, 如果颗粒被涂覆, 则振实密度增大, 但是如果存在大量的鳞片形状的或微细的颗粒, 则振实密度不会增大。由于当颗粒被碾磨成尽可能微细的粉末时, 本发明中所用的石墨具有高的振实密度, 因此可以通过促进电解液渗透进孔中来增大表观密度。

振实密度是指通过在指定条件下搅拌振实有试样的池, 然后测定样品密度而得到的值。在本发明中, 根据 JIS-K5101 方法对所述振实密度进行如下测定。首先, 在此使用粉末检测器 PT-R (Hosokawa Micron), 并且使用刻度间隔为 $200 \mu\text{m}$ 的网筛来调整试样的粒径。使作为试样的石墨粉末落入振实池, 用所述石墨粉末充满 20 cm^3 的振实池, 并且在每秒钟实施一次振实振动的同时, 以 18 mm 的振实距离将所述振实池振实 3000 次, 然后测定振实密度。如果石墨粉末的振实密度为 0.7 g/cm^3 以下, 则用于二次电池的阳极材料具有低容量。由于所述石墨粉末的振实密度为 1.0 g/cm^3 以上, 所以根据本发明的用于二次电池的阳极材料具有高放电容量和效率。然而, 如果所述石墨粉末的振实密度为 1.0 g/cm^3 以下, 则根据本发明的用于二次电池的阳极材料具有低容量。

孔容积的测定（孔容积比和总孔容积）

使用 Quantachrome 的 Autosorb-1 测定孔容积，然后通过液氮温度下使氮气附着来得到 BET 曲线。使用 Horvat-Kawazoe 方程来分析所得到的曲线图，以分别测定所述的孔在阳极材料中的孔容积和具有指定直径的孔的容积比。所述结果列于下述的表 2 中，并且为了更好地理解，将其绘在附图中。

图 1 是由根据本发明的实施例 1 的组合物制备的阳极材料的容积对孔径分布的曲线图。图 2 是由根据本发明的实施例 2 的组合物制备的阳极材料的容积对孔径分布的曲线图。用于与实施例 1 和 2 比较的比较例 1 的曲线显示在图 3 中。图 3 是由与本发明的实施例对应的比较例 1 的组合物制备的阳极材料的容积对孔径分布的曲线图。

在本发明中的术语“总孔容积”是指通过将在如上所述得到的曲线图中对 180 nm 以下的孔径进行积分而得到的容积。上述孔容积显示了阳极材料的固有的物理性质，该物理性质依赖于阳极材料的种类、涂覆状况和温度。

如图 1 和图 2 所示，如果用沥青涂覆所述碳质材料，则所述阳极材料的表面形成的孔的总容积减小，于是，由于可以调节所述孔的总容积，因此所述阳极材料的物理性质可以得到改善。此外可以看出，用于电池的阳极材料包括具有各种直径的孔，并且当改变孔径为 40 nm 以上的微孔的容积比和孔径小于 40 nm 的微孔的容积比时，所述电池的充电/放电容量和充电/放电效率可以得到改善。即，由于随着所述微孔的容积提高，由所述碳质材料制作的阳极材料包藏锂离子的能力得到提高，因此电池特性得到改善。同时，如比较例 1 的图 3 所示，如果孔径小于 40 nm 的孔的容积为所述总孔容积的 10% 以下，并且孔径为 40 nm~180 nm 的孔的容积为所述总孔容积的 90% 以上，则所述二次电池的充电/放电效率可能劣化。

电池特性的测定（放电容量和充电/放电效率）

进行涂覆了所述沥青的球状石墨基碳材料的充电/放电测试，将电位

限制在 0 V~1.5 V 的范围, 即以 0.5 mA/cm^2 的充电电流将所述二次电池充电到 0.01 V 的电压, 然后维持 0.01 V 的所述电压的同时, 继续充电到 0.02 mA/cm^2 的充电电流。然后, 用 0.5 mA/cm^2 的放电电流将所述二次电池放电到 1.5 V 的电压。在下述的表 2 中, 充电/放电效率表示放电电容与充电电容的比例。同时, 所述二次电池的放电容量优选为 340 mAh/g 以上, 其充电/放电效率优选为 90% 以上。

表 2

		实施例		比较例	
		1	2	1	2
比表面积(m^2/g)		1.6	1.8	7.5	8.7
振实密度(g/cm^3)		1.10	1.05	0.92	0.76
40 nm 以下	容积(cm^3/g)	0.00029	0.000156	0.00067	0.00085
	容积比	17	13	9.1	9.2
40 ~ 180 nm	容积(cm^3/g)	0.00141	0.001044	0.00063	0.000835
	容积比	83	87	91.9	91.8
总容积(cm^3/g)		0.0017	0.0012	0.0073	0.0092
放电容量(mAh/g)		348.2	342.5	330.4	321.7
充电/放电效率 (%)		94.2	94.5	81.2	77.4

如表 2 所示, 可以发现在实施例 1 和 2 中的物理性质的全部测定值均优于在比较例 1 和 2 中的测定值。具体地说, 可以看出, 关于在所述实施例 1 和 2 中的孔容积比, 孔径小于 40 nm 的孔的容积为所述总孔容积的 10% 以上, 并且孔径为 40 nm~180 nm 的孔的容积为所述总孔容积的 90% 以下。如上所述, 由于随着所述微孔的容积提高, 由所述碳质材料制作的阳极材料包藏锂离子的能力得到提高, 因此电池的充电/放电容量和充电/放电效率得到改善。

以上公开了本发明的最佳实施例。这样，尽管在说明书和附带的权利要求中使用了特定的术语，但是应该理解，在此所做的描述只是以说明为目的的优选实施例，而不是为了限制本发明的范围。

工业实用性

如上所述，已经发现，可以通过用含碳涂覆材料涂覆高结晶度碳质芯材并且经历预定的煅烧处理，由此来制造本发明的用于二次电池的阳极材料，所制得的阳极材料将具有高的微孔容积比。因此，如果由该用于二次电池的阳极材料制得电池，则由于该阳极材料吸附的锂离子增加，本发明的二次电池可用来提高充电/放电容量和充电/放电效率。

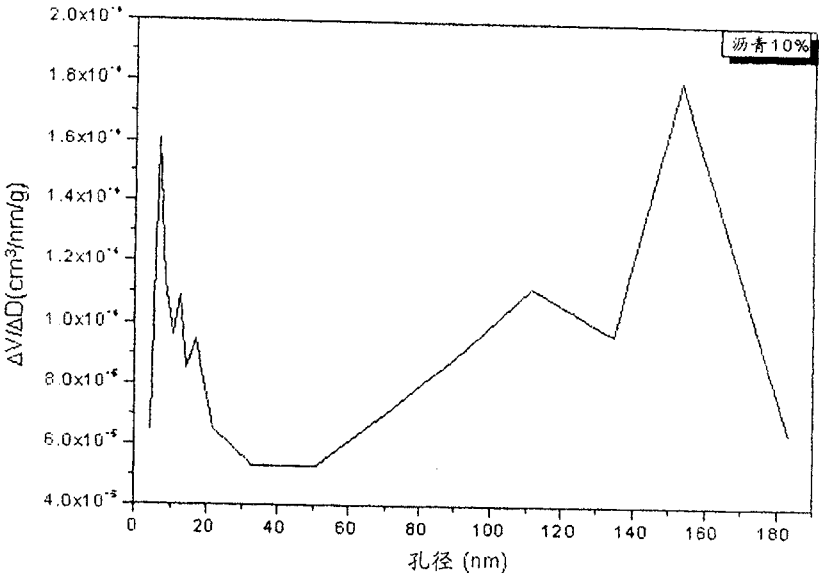


图 1

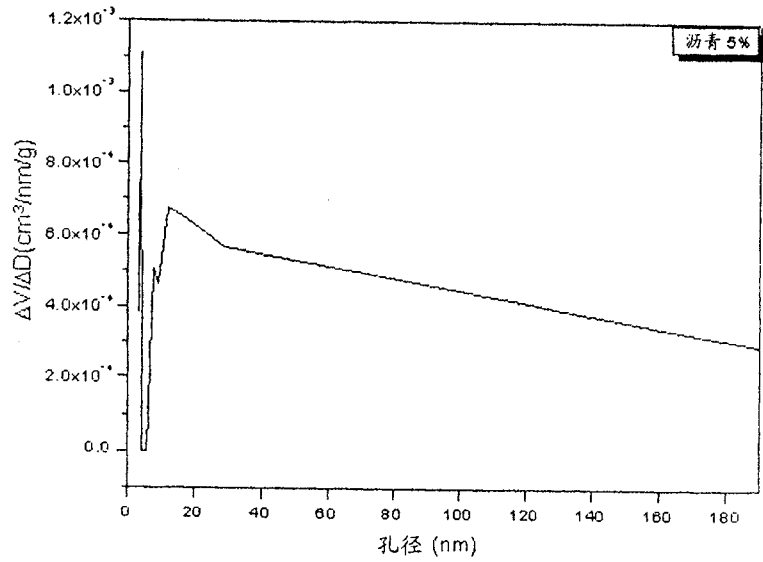


图 2

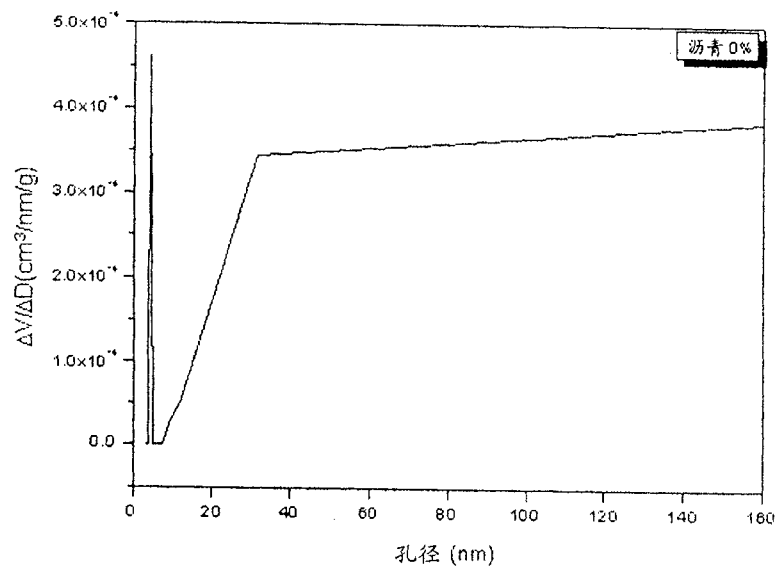


图 3