



(10) 授权公告号 CN 110800142 B

(45) 授权公告日 2022.08.05

(21) 申请号 201880038126.4

(22) 申请日 2018.12.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110800142 A

(43) 申请公布日 2020.02.14

(30) 优先权数据
10-2017-0168436 2017.12.08 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.12.09

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2018/015566 2018.12.07

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/112390 KO 2019.06.13

(73) 专利权人 株式会社LG新能源
地址 韩国首尔

(72) 发明人 吴一根 崔静贤 金帝映 李龙珠

(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 杨海荣 曲盛

(51) Int.Cl.
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/485 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/131 (2006.01)
H01M 10/0525 (2006.01)
C01B 33/113 (2006.01)
C01B 33/32 (2006.01)
C01D 15/04 (2006.01)
C01B 32/05 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2016062860 A, 2016.04.25
US 2016336592 A1, 2016.11.17
CN 103259019 A, 2013.08.21
US 2017117543 A1, 2017.04.27
KR 20110046076 A, 2011.05.04

审查员 陈燕

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

锂二次电池用负极活性材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及：一种负极活性材料，由核、中间层和壳层组成，其中所述核由硅氧化物 SiO_x ($0 < x < 2$) 形成，所述中间层是位于所述硅氧化物的表面上的含有锂硅酸盐的层，且所述壳层是位于含有锂硅酸盐的层的表面上的LiF涂层，其中基于负极活性材料的总重量，所述含有锂硅酸盐的层的含量为5-15重量%；其制备方法；以及负极和包含所述负极的锂二次电池。根据本发明的负极活性材料具有优异的初始效率和寿命特性。

1. 一种负极活性材料, 包含核、中间层和壳层, 其中所述核包含硅氧化物 SiO_x , 其中 $0 < x < 2$; 所述中间层是置于所述硅氧化物的表面上的含有锂硅酸盐的层; 所述壳层是置于所述含有锂硅酸盐的层的表面上的LiF涂层; 并且基于所述负极活性材料的总重量, 所述含有锂硅酸盐的层的存在量为5-15重量%, 其中所述锂硅酸盐是通过热处理由 SiO_x 表面与LiF反应而形成的, 并且通过 SiO_x -锂硅酸盐-LiF的化学结合而形成具有结合力的LiF涂层。
2. 根据权利要求1所述的负极活性材料, 其中所述硅氧化物包含其中Si与 SiO_2 组合存在的纳米复合结构。
3. 根据权利要求1所述的负极活性材料, 其中所述含有锂硅酸盐的层包含由式 $\text{Li}_a\text{Si}_b\text{O}_c$ 表示的锂硅酸盐和 SiO_y , 其中 $2 < a \leq 4$, $0 < b \leq 2$, $2 < c \leq 5$, 且 $0 < y < 2$ 。
4. 根据权利要求3所述的负极活性材料, 其中所述锂硅酸盐包含 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 Li_2SiO_3 和 Li_4SiO_4 。
5. 根据权利要求1所述的负极活性材料, 其中所述含有锂硅酸盐的层的厚度为1-1,000nm。
6. 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LiF涂层的存在量为0.1-3重量%。
7. 根据权利要求1所述的负极活性材料, 其中所述LiF涂层的厚度为10-200nm。
8. 根据权利要求1所述的负极活性材料, 还包含在所述LiF涂层上的碳涂层。
9. 一种制备负极活性材料的方法, 所述方法包括以下步骤:
S1将硅氧化物 SiO_x 的粒子分散在分散介质中以准备悬浮液, 其中 $0 < x < 2$;
S2向所述悬浮液中添加氟化锂溶液以获得混合物, 并将所述混合物搅拌和过滤以获得形成有LiF涂层的 SiO_x 粒子; 和
S3将所述形成有LiF涂层的 SiO_x 粒子进行热处理, 以在所述 SiO_x 粒子和所述LiF涂层之间的界面处形成含有锂硅酸盐的层, 其中, 步骤S3中的热处理在低于LiF熔点的温度下进行。
10. 根据权利要求9所述的制备负极活性材料的方法, 其中步骤S2中的搅拌在25-100℃下进行0.5-1小时。
11. 根据权利要求9所述的制备负极活性材料的方法, 其中步骤S3中的热处理在700-780℃下进行。
12. 根据权利要求9所述的制备负极活性材料的方法, 还包括在步骤S3之后, 在所述LiF涂层上形成碳涂层的步骤。
13. 一种负极, 包含集电器和在所述集电器的至少一个表面上形成的电极层, 其中所述电极层包含如权利要求1至8中任一项所限定的负极活性材料。
14. 一种锂二次电池, 包含如权利要求13所限定的负极。

锂二次电池用负极活性材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本申请要求于2017年12月8日在韩国提交的韩国专利申请号10-2017-0168436的优先权,所述韩国专利申请的公开内容通过引用并入本文。

[0002] 本公开内容涉及一种锂二次电池用负极活性材料及其制备方法。更特别地,本公开内容涉及一种赋予优异的寿命特性的锂二次电池用负极活性材料,及其制备方法。

背景技术

[0003] 随着对移动设备的技术开发和需求增加,作为能源的可再充电二次电池的需求日益增长。在这样的二次电池当中,具有高能量密度和电压、长循环寿命和低放电率的锂二次电池已经商业化并被广泛使用。

[0004] 锂二次电池具有其中含锂盐的电解质被注入到电极组件中的结构,所述电极组件包含通过将各电极活性材料施涂至电极集电器上而形成的正极和负极以及介于这两个电极之间的多孔隔膜。在此,各电极是通过将包含活性材料、粘合剂和导电材料的浆料施涂至集电器上、然后干燥并压制而获得的。

[0005] 锂二次电池的基本特性,例如容量、输出和寿命显著受到负极材料的影响。为了使电池的性能最大化,要求负极活性材料具有接近锂金属电位的电化学反应电位以及与锂离子反应的高可逆性,并且在所述活性材料中显示出高的锂离子扩散速率。作为满足这样的要求的材料,碳质材料已被频繁使用。

[0006] 虽然这样的碳质活性材料具有高稳定性和可逆性,但它们在容量方面受限。因此,理论容量高的Si类材料近来已经应用于需要高容量电池的领域,例如电动车辆、混合动力电动车辆等。然而,Si的问题在于它在反复充放电期间导致寿命特性下降以及显示快速体积膨胀。因此,已经进行了一些研究,通过使用硅氧化物(SiO_x)来改善寿命特性并减轻体积膨胀。然而,硅氧化物具有高放电容量,但在锂嵌入后形成不可逆相而导致锂的耗竭,致使初始效率低。

[0007] 同时,已经进行了如下的一些尝试:当应用包含硅氧化物的电极时,通过使用氟代碳酸亚乙酯(FEC)作为电解质用添加剂来改善寿命特性。然而,就成本而言这不是优选的,并且导致在高温下储存期间产生气体的问题。

[0008] 结果,仍然存在对于改善Si类负极活性材料的需求。

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 本公开内容旨在解决相关技术的问题,因此,本公开内容旨在提供一种具有改善的初始效率和寿命特性的锂二次电池用负极活性材料,及其制备方法。

[0011] 本公开内容还旨在提供一种包含所述负极活性材料的负极以及具备所述负极的二次电池。

[0012] 技术方案

[0013] 在本公开内容的一个方面,提供了一种负极活性材料,包含核、中间层和壳层,其中所述核包含硅氧化物 SiO_x ($0 < x < 2$);所述中间层是置于所述硅氧化物的表面上的含有锂硅酸盐的层;所述壳层是置于所述含有锂硅酸盐的层的表面上的LiF涂层,并且基于所述负极活性材料的总重量,所述含有锂硅酸盐的层的存在量为5-15重量%。根据本公开内容的一个实施方式,所述负极活性材料具有粒子样形状。

[0014] 所述硅氧化物 SiO_x ($0 < x < 2$)是指其中Si与 SiO_2 组合存在的纳米复合结构,并且在本文中出于描述简单的目的,可以由 SiO_x ($0 < x < 2$)或 SiO 表示,并且 SiO_x ($0 < x < 2$)中的x可以由Si与 SiO_2 的混合比确定。因此,实质上仅由 SiO_x ($0 < x < 2$)组成、而不是Si与 SiO_2 的组合的负极活性材料的实施方式,例如具有实质上仅由SiO组成的核的负极活性材料的实施方式,不包括在本公开内容的范围内。

[0015] 所述含有锂硅酸盐的层可以包含由式 $\text{Li}_a\text{Si}_b\text{O}_c$ ($2 < a \leq 4, 0 < b \leq 2, 2 < c \leq 5$)表示的锂硅酸盐和 SiO_y ($0 < y < 2$),并且所述锂硅酸盐可以包括 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 Li_2SiO_3 和 Li_4SiO_4 。存在于所述含有锂硅酸盐的层中的 SiO_y ($0 < y < 2$)中的氧源自所述核中存在的 SiO_2 。因此, SiO_y ($0 < y < 2$)中的y满足 $0 < y < x$ 的关系,小于由所述核中组合存在的Si和 SiO_2 确定的 SiO_x ($0 < x < 2$)中的x。

[0016] 所述含有锂硅酸盐的层的厚度可以为1-1,000nm、10-800nm、或100-500nm。

[0017] 基于所述负极活性材料的总重量,所述LiF涂层的存在量可以为0.1-3重量%。

[0018] 所述LiF涂层的厚度可以为10-200nm、20-150nm、或30-100nm。

[0019] 根据本公开内容的一个实施方式的负极活性材料还可以包含在所述LiF涂层上的碳涂层。

[0020] 在本公开内容的另一个方面,提供了一种制备负极活性材料的方法,所述方法包括以下步骤:

[0021] (S1) 将硅氧化物 SiO_x ($0 < x < 2$)的粒子分散在分散介质中以准备悬浮液;

[0022] (S2) 向所述悬浮液中添加氟化锂溶液以获得混合物,并将所述混合物搅拌和过滤以获得其上形成有LiF涂层的 SiO_x 粒子;和

[0023] (S3) 将所述其上形成有LiF涂层的 SiO_x 粒子进行热处理,以在所述 SiO_x 粒子和所述LiF涂层之间的界面处形成含有锂硅酸盐的层,

[0024] 其中,步骤(S3)中的热处理在低于LiF熔点的温度下进行。

[0025] 在本公开内容的又一个方面,提供了一种包含集电器和在所述集电器的至少一个表面上形成的电极层的负极,其中所述电极层包含上述负极活性材料;以及提供一种包含所述负极的锂二次电池。

[0026] 有益效果

[0027] 根据本公开内容的一个实施方式的负极活性材料由粒子形成,所述粒子包含含有硅氧化物 SiO_x ($0 < x < 2$)的核、以及在其表面上形成的含有锂硅酸盐的层和LiF涂层。借助于所述含有锂硅酸盐的层,可以在使所述负极活性材料的结构瓦解最小化的同时,提供优异的初始效率。此外,借助于所述LiF涂层,可以减轻 SiO_x ($0 < x < 2$)的体积膨胀,同时防止充电时在负极表面上发生电解质分解期间的电解质耗竭。由此,可以协助形成稳定的固体电解质界面(SEI)层以改善电池的寿命特性。

具体实施方式

[0028] 在下文中,应该了解在说明书和所附权利要求书中使用的术语不应该被解释为限于一般的和词典的含义,而是在允许发明人为了最佳解释而恰当定义术语的原则的基础上,根据与本公开内容的技术方面相对应的含义和概念来解读。

[0029] 在本公开内容的一个方面,提供了一种负极活性材料,包含核、中间层和壳层,其中所述核包含硅氧化物 SiO_x ($0 < x < 2$);所述中间层是置于所述硅氧化物的表面上的含有锂硅酸盐的层;所述壳层是置于所述含有锂硅酸盐的层的表面上的LiF涂层,并且基于所述负极活性材料的总重量,所述含有锂硅酸盐的层的存在量为5-15重量%。

[0030] 根据本公开内容的一个实施方式,所述硅氧化物 SiO_x ($0 < x < 2$) 可以包含其中Si与 SiO_2 组合存在的纳米复合结构,其中组成(x)可以由硅和氧之间的比例确定。例如,当Si与 SiO_2 以1:1的摩尔比组合存在于硅氧化物 SiO_x ($0 < x < 2$) 中时,所述硅氧化物可以用 SiO 表示,其中 $x=1$ 。

[0031] 所述硅氧化物 SiO_x ($0 < x < 2$) 中所含的Si是当充电期间从正极活性材料释放的锂离子嵌入/脱嵌时能够实质上引起电化学反应的成分。Si可以是结晶的或非晶的。当Si是结晶的时, Si晶体尺寸可以为500nm以下,优选300nm以下,更优选0.05-20nm。在此, Si晶体尺寸通常可以通过X射线衍射法(XRD)或电子显微镜(扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM))来确定。

[0032] 另外,所述硅氧化物 SiO_x ($0 < x < 2$) 中所含的 SiO_2 可以是结晶的或非晶的。结晶 SiO_2 的例子包括石英、方石英或磷石英,并且晶体尺寸可以为1-100nm,优选1-80nm,并更优选1-50nm。当 SiO_2 为非晶的时,在进行XRD时它以非晶结构显现。

[0033] 根据本公开内容的一个实施方式,所述含有锂硅酸盐的层是在所述包含硅氧化物 SiO_x ($0 < x < 2$) 的核的至少一部分、优选全部表面上形成的中间层,并且是指其中作为由硅氧化物 SiO_x ($0 < x < 2$) 与锂反应生成的产物,由锂硅酸盐与硅氧化物组合存在的层。

[0034] 所述锂硅酸盐由 $\text{Li}_a\text{Si}_b\text{O}_c$ ($2 < a \leq 4, 0 < b \leq 2, 2 < c \leq 5$) 表示,其特定例子包括 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 Li_2SiO_3 和 Li_4SiO_4 。这样的锂硅酸盐形成到能够降低初始不可逆性的水平,并由此能够在使所述负极活性材料的结构瓦解最小化的同时改善初始效率。

[0035] 基于所述负极活性材料粒子的总重量,所述锂硅酸盐的存在量可以为5-15重量%,优选5-12重量%,并更优选6-10重量%。当所述锂硅酸盐的含量小于5重量%时,不能充分改善初始效率。当所述锂硅酸盐的含量大于15重量%时,非活性相过度反应导致结构瓦解、扩散阻力增加和每单位重量的放电容量减少,并且所述负极活性材料可能处于不稳定状态。

[0036] 存在于所述含有锂硅酸盐的层中的硅氧化物是指在通过所述硅氧化物 SiO_x ($0 < x < 2$) 与锂反应形成锂硅酸盐后残留的硅氧化物。由于在锂硅酸盐形成期间消耗了氧,所以该硅氧化物以硅氧化物 SiO_y ($0 < y < 2$) 的形式存在。

[0037] 另外,所述含有锂硅酸盐的层的厚度可以为1-1,000nm、10-800nm或50-500nm。当满足上述限定的厚度范围时,可以理想地确保锂离子扩散速率。

[0038] 根据本公开内容的一个实施方式,通过将所述硅氧化物 SiO_x ($0 < x < 2$)、锂盐溶液和氟化物盐溶液混合并热处理,并在真空下或惰性气氛下进行干燥(例如在150°C下),使得Li离子可以集中在 SiO_x 表面上的OH官能团周围,由此可以将所述LiF涂层形成为均匀的LiF涂

层。另外,通过热处理, SiO_x 表面与LiF反应形成锂硅酸盐,并且能够通过 SiO_x -锂硅酸盐-LiF的化学结合而形成具有强结合力的LiF涂层。这样的LiF涂层可以起到人造SEI层的作用,并提供了与为了改善电池寿命特性而常规用作电解质用添加剂的氟代碳酸亚乙酯(FEC)的效果相似的效果。换句话说,所述LiF涂层防止了充电时在负极表面上发生电解质分解期间的电解质耗竭,从而协助形成稳定的固体电解质界面(SEI)层,从而改善电池的寿命特性。另外,所述LiF涂层可以帮助减轻 SiO_x 的体积膨胀。

[0039] 基于所述负极活性材料的总重量,可以在 SiO_x 的表面上以0.1-3重量%、优选0.3-1重量%、更优选0.4-1重量%的量形成所述LiF涂层。当所述LiF涂层的含量满足上述限定的范围时,可以提供显著改善电池寿命特性的效果,并且可以使每单位重量放电容量的减少最小化。此外,考虑到该方面,所述LiF涂层的厚度宜为10-200nm、20-150nm、或30-100nm。

[0040] 根据本公开内容的一个实施方式的负极活性材料粒子的平均粒径(D50)可以为1-10 μm ,优选3-7 μm ,其中所述负极活性材料粒子的平均粒径(D50)是指通过激光散射法或库尔特计数法(Coulter counter method)确定的粒度分布中累积50体积%的直径。

[0041] 另外,根据本公开内容的一个实施方式的负极活性材料粒子还可以根据需要在所述LiF涂层上包含碳涂层以赋予导电性。

[0042] 所述碳涂层可以包含结晶或非晶碳涂层。

[0043] 所述结晶碳涂层可以通过将无机粒子或无机氧化物粒子与结晶碳以固相或液相混合并进行热处理而形成。所述非晶碳涂层可以通过用非晶碳前体将无机粒子或无机氧化物粒子的表面进行涂覆并进行热处理和碳化而形成。

[0044] 所述结晶碳的典型例子可包括石墨烯和石墨。所述非晶碳前体的典型例子可包括:树脂,例如酚醛树脂、萘树脂、聚乙烯醇树脂、聚氨酯树脂、聚酰亚胺树脂、呋喃树脂、纤维素树脂、环氧树脂和聚苯乙烯树脂;煤类沥青;焦油;低分子量重油;等。

[0045] 基于负极活性材料粒子的总重量,所述碳涂层的存在量可以为20重量%以下,特别是1-10重量%。当所述碳涂层的含量大于20重量%时,碳涂层的厚度过大以致中断了锂的嵌入/脱嵌,从而导致放电容量减少。此外,在这种情况下,由于非晶碳和Li之间的不可逆反应,初始效率不理想地降低。

[0046] 根据本公开内容的一个实施方式的负极活性材料可以通过包括以下步骤的方法获得:

[0047] (S1) 将硅氧化物 SiO_x ($0 < x < 2$) 的粒子分散在分散介质中以准备悬浮液;

[0048] (S2) 向所述悬浮液中添加氟化锂溶液以获得混合物,并将所述混合物搅拌和过滤以获得其上形成有LiF涂层的 SiO_x 粒子;和

[0049] (S3) 在真空下或惰性气氛下将所述其上形成有LiF涂层的 SiO_x 粒子进行热处理,以在所述 SiO_x 粒子和所述LiF涂层之间的界面处形成含有锂硅酸盐的层。

[0050] 在步骤(S1)中,将硅氧化物 SiO_x ($0 < x < 2$) 的粒子分散在分散介质例如乙醇中来准备悬浮液。例如,可以将硅氧化物 SiO_x ($0 < x < 2$) 的粒子以10重量%分散在分散介质例如乙醇中来准备悬浮液。即使当LiF的用量为硅氧化物 SiO_x ($0 < x < 2$) 的粒子的重量的约10倍时,大部分LiF也会通过过滤除去。由此,在硅氧化物 SiO_x ($0 < x < 2$) 的粒子的表面上形成含有少量LiF的层。根据本公开内容的一个实施方式,当Si和 SiO_2 以1:1的摩尔比组合存在时,可以准备其中分散有硅氧化物 SiO ($x=1$) 的粒子的悬浮液。

[0051] 在步骤(S2)中,将氟化锂溶液添加到所述硅氧化物粒子的悬浮液中以获得混合物。然后,在搅拌和过滤所述混合物之后,可以在 SiO_x 粒子的表面与由所述锂盐与所述氟化物盐反应形成的LiF接触的同时,形成LiF涂层。在本文中,在所述混合物中,所述硅氧化物粒子的悬浮液和氟化锂溶液可以按1:1-1:10、1:1-1:2或1:1的重量比使用。当满足上述限定的比率时,可以提供足量的LiF并且可以用LiF更完全地涂覆所述硅氧化物表面。

[0052] 所述搅拌可以在25-100°C、优选25-60°C下进行0.5-1小时,优选0.6-1小时,以形成所述LiF涂层。

[0053] 所述氟化锂溶液可以通过将锂盐溶液与氟化物盐溶液混合而获得。

[0054] 所述锂盐溶液可以包含以1-5重量%、1-3重量%或1重量%溶解在水或乙醇中的锂盐,例如乙酸锂(LiCH_3COO)、三氟乙酸锂(LiCF_3COO)或辛酸锂。

[0055] 所述氟化物盐溶液可以包含以1-5重量%、1-3重量%或1重量%溶解在水中的氟化物盐,例如氟化铵、四甲基氟化铵或四丁基氟化铵。

[0056] 在如上所述获得的负极活性材料粒子中,所述LiF涂层的含量可以为0.1-3重量%、0.1-2重量%或0.1-1重量%。当以上述范围内的量形成所述LiF涂层时,可以提供显著改善电池寿命特性的效果,并且可以使每单位重量放电容量的减少最小化。

[0057] 在步骤(S3)中,对由步骤(S2)形成的具有LiF涂层的硅氧化物粒子在真空下或惰性气氛例如氮气或氩气下进行热处理。通过热处理可以诱导硅氧化物(SiO_x)的合金化,从而在所述硅氧化物(SiO_x)的粒子和所述LiF涂层之间的界面处形成锂硅酸盐。在此,形成所述LiF涂层的Li的一部分参与锂的合金化。

[0058] 所述热处理可以在低于LiF熔点、例如小于800°C的温度下,优选在700-780°C的温度下,进行1-3小时,以确保由硅氧化物(SiO_x)的粒子与LiF之间的接触带来的反应性,同时将反应性控制在期望的水平。当在等于或高于LiF熔点的温度下进行热处理时,反应性过度增加,从而使得难以保持LiF涂层。在这种情况下, SiO_x 粒子中含有的Si晶体可能会生长,从而导致电池寿命下降。例如,在充放电期间结晶Si转化为非晶硅时,可能发生结构瓦解,导致电池寿命下降。因此,根据本公开内容,在相对低的温度下进行热处理,由此可以将LiF涂层保持在期望的水平并使Si晶体的生长最小化。同时,当在过低的温度下、例如在低于750°C的温度下进行热处理时,LiF和 SiO_x 之间不会发生反应,不会形成锂硅酸盐。于是,结合力差的LiF涂层不理想地作为未反应的材料残留。

[0059] 换句话说,根据本公开内容的方法,步骤(S3)的热处理在相对低的温度下进行,以使锂硅酸盐形成至可以在最小化Si晶体生长的同时降低初始不可逆性这样的水平,即,基于负极活性材料的总重量,形成的锂硅酸盐的量为5-15重量%。以这种方式,可以在使所述负极活性材料的结构瓦解最小化的同时改善初始效率。

[0060] 另外,当由步骤(S2)形成的LiF涂层以基于硅氧化物的重量为0.1-1重量%的量保持在硅氧化物(SiO_x)的表面上时,所述LiF涂层可以起到人造SEI的作用,从而提供与为了改善电池的寿命特性而常规用作电解质用添加剂的氟代碳酸亚乙酯(FEC)的效果相似的效果。因此,所述LiF涂层不仅减轻了 SiO_x 的体积膨胀,而且还通过防止充电时在负极表面上发生电解质分解期间电解质的耗竭来帮助形成稳定的固体电解质界面(SEI),从而改善寿命特性。

[0061] 同时,根据本公开内容的方法还可以包括在步骤(S3)之后在所述LiF涂层上形成

碳涂层的步骤。

[0062] 所述碳涂层可以通过化学气相沉积 (CVD) 法或沥青涂覆法, 使用软碳、硬碳、石墨烯、非晶碳或结晶碳来形成。

[0063] 基于所述负极活性材料的总重量, 所述碳涂层的存在量可以为5重量%以下, 特别是1-3重量%。当所述碳涂层的含量大于5重量%时, 所述碳涂层的厚度过大, 因此中断了锂的嵌入/脱嵌。结果, 放电容量减少, 并且由于非晶碳和Li之间的不可逆反应使初始效率降低。

[0064] 在本公开内容的另一个方面, 提供了一种包含如上所述获得的负极活性材料的负极。

[0065] 特别地, 根据本公开内容的一个实施方式的负极包含集电器和电极层, 所述电极层包含根据本公开内容的负极活性材料并形成在所述集电器的至少一个表面上。

[0066] 所述电极层可以通过将负极浆料施涂至集电器的至少一个表面上、然后干燥和压制而获得, 所述负极浆料通过将根据本公开内容的负极活性材料、粘合剂和导电材料分散在溶剂中而制备。

[0067] 所述集电器没有特别限制, 只要它具有导电性同时在相应的电池中不引起任何化学变化即可。所述集电器的特定例子包括铜, 不锈钢, 铝, 镍, 钛, 焙烧碳, 用碳、镍、钛、银等表面处理过的铜或不锈钢, 铝-镉合金, 等等。虽然对所述集电器的厚度没有特别限制, 但是所述集电器的厚度通常可以为3-500 μm 。

[0068] 所述负极活性材料包含硅氧化物 SiO_x ($0 < x < 2$) 和锂硅酸盐, 并且还包含在锂硅酸盐的表面上形成的LiF涂层, 由此在使负极活性材料的结构瓦解最小化的同时改善初始效率, 防止了充电时在负极表面上发生电解质分解期间电解质的耗竭, 以帮助形成稳定的固体电解质界面 (SEI), 从而改善寿命特性。

[0069] 基于负极浆料组合物的总重量, 所述负极活性材料的用量可以为80-99重量%。

[0070] 所述粘合剂是协助活性材料与导电材料之间的粘合以及对集电器的粘合的成分。通常, 基于负极浆料组合物的总重量, 所述粘合剂的添加量为0.1-20重量%。所述粘合剂的特定例子包括聚偏二氟乙烯-共-六氟丙烯 (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、聚乙烯基吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸酯、丁苯橡胶 (SBR) 等。

[0071] 所述导电材料没有特别的限制, 只要它具有导电性同时在相应的电池中不引起任何化学变化即可。所述导电材料的特定例子包括: 炭黑类, 例如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑或热裂法炭黑; 导电纤维, 例如碳纤维或金属纤维; 金属粉末, 例如碳氟化合物、铝或镍粉末; 导电晶须, 如氧化锌或钛酸钾; 导电金属氧化物, 例如钛氧化物; 以及聚亚苯基衍生物等导电材料。基于负极浆料组合物的总重量, 所述导电材料的添加量可以为0.1-20重量%。

[0072] 所述溶剂可以包括水或有机溶剂, 例如N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP), 并且可以以使得包含所述负极活性材料和任选的粘合剂和导电材料的负极浆料可以具有期望的粘度水平的量使用。例如, 所述负极浆料的固体含量为50-95重量%, 优选70-90重量%。

[0073] 另外, 所述负极浆料的涂覆方法没有特别限制, 只要它是本领域中通常使用的方法即可。例如, 可以使用利用缝模 (slot die) 的涂覆法, 或可以使用迈耶棒 (Mayer bar) 涂

覆法、凹版涂覆法、浸涂法、喷涂法等。

[0074] 在本公开内容的又一个方面,提供了一种包含所述负极的锂二次电池。特别地,所述锂二次电池可通过将含锂盐的电解质注入到包含正极、上述负极以及介于正极和负极之间的隔膜的电极组件中而获得。

[0075] 所述正极可通过以下方式获得:将正极活性材料、导电材料、粘合剂和溶剂混合以制备浆料,并将所述浆料直接涂覆在金属集电器上,或将所述浆料浇铸到单独的支撑体上并将从所述支撑体上剥离的正极活性材料膜层压在金属集电器上。

[0076] 用于正极的活性材料可以是选自由 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 和 $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_z\text{O}_2$ (其中M1和M2各自独立地表示选自由Al、Ni、Co、Fe、Mn、V、Cr、Ti、W、Ta、Mg和Mo组成的组中的任一种,并且x、y和z各自独立地表示形成氧化物的元素的原子比例,其中 $0 \leq x < 0.5$ 、 $0 \leq y < 0.5$ 、 $0 \leq z < 0.5$ 且 $0 < x+y+z \leq 1$)组成的组中的任一种的活性材料粒子及其组合。

[0077] 同时,可以使用与用于制造所述负极时相同的导电材料、粘合剂和溶剂。

[0078] 所述隔膜可以是通常用作隔膜的常规多孔聚合物膜,其特定例子包括由乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物或乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物等聚烯烃聚合物制成的多孔聚合物膜。这样的多孔聚合物膜可以单独使用或以层压体的形式使用。另外,可以使用具有高离子透过性和机械强度的绝缘薄膜。所述隔膜可以包括安全性强化隔膜(SRS),其中在隔膜的表面上涂覆有小厚度的陶瓷材料。另外,可以使用常规的多孔无纺布,例如由高熔点玻璃纤维或聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维制成的无纺布,但是本公开内容的范围不限于此。

[0079] 所述电解质包含作为电解质的锂盐和用于溶解所述电解质的有机溶剂。

[0080] 对所述锂盐没有特别限制,只要它通常用于二次电池用电解质即可。例如,所述锂盐的阴离子可以是选自由下列组成的组中的任一种: 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 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 。

[0081] 任何常规有机溶剂都可以用作所述电解质中所含的有机溶剂,没有特别的限制。所述有机溶剂的典型例子包括选自由碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸乙甲酯、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、碳酸亚乙烯基酯、环丁砜、 γ -丁内酯、亚硫酸亚丙酯和四氢呋喃组成的组中的至少一种。

[0082] 特别地,作为碳酸酯类有机溶剂中的环状碳酸酯的碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯具有高介电常数并使锂盐在电解质中良好地解离。另外,当将这样的环状碳酸酯与低粘度低介电常数的线性碳酸酯、例如碳酸二甲酯和碳酸二乙酯以适当的比例组合使用时,可以制备具有高导电性的电解质,因此这样的组合使用是更优选的。

[0083] 任选地,根据本公开内容使用的电解质还可以包含常规电解质中含有的添加剂,例如防过充电剂。

[0084] 根据本公开内容的一个实施方式的锂二次电池可通过以下方式获得:将隔膜介入正极和负极之间以形成电极组件,将所述电极组件引入袋、圆筒形电池壳或方形电池壳中,然后将电解质注入其中以完成二次电池。或者,可以通过将电极组件堆叠、用电解质浸渍所

述堆叠体、并将所得的产物引入电池壳中、然后密封来获得锂二次电池。

[0085] 根据本公开内容的一个实施方式,所述锂二次电池可以是堆叠型、卷绕型、堆叠折叠型、或线缆型电池。

[0086] 根据本公开内容的锂二次电池可以用于用作小型装置的电源的电池单体(battery cell),并且可以优选用作包含多个电池单体的中大型电池模块的单元电池(unit battery)。这样的中大型装置的特定例子包括机动车辆、混合动力机动车辆、插电式混合动力机动车辆、蓄电系统等。特别地,所述锂二次电池可用于要求高输出的混合动力电动汽车电池和新&可再生能源储存电池。

[0087] 本公开内容的模式

[0088] 在下文中将更全面地描述实施例,以便能够容易地理解本公开内容。然而,以下实施例可以用许多不同的形式来体现,而不应被解释为限于在其中阐述的示例性实施方式。相反,提供这些示例性实施方式是为使得本公开内容彻底和完整,并且将本公开内容的范围充分传达给本领域技术人员。

[0089] 实施例1

[0090] 步骤1

[0091] 首先,将SiO (Aldrich公司)添加到含有1重量%的乙酸锂(LiCH₃COO)和氟化铵(NH₄HF)的乙醇溶液中至浓度为1重量%。将所得的混合物在50℃下搅拌1小时并过滤以获得具有LiF涂层的SiO粒子。所得的粒子中LiF涂层的含量为1重量%。

[0092] 步骤2

[0093] 在Ar气氛、750℃下对由步骤1获得的涂覆有LiF涂层的SiO粒子进行热处理1小时,以在SiO粒子和所述LiF涂层之间的界面处形成包含锂硅酸盐(Li₂Si₂O₅、Li₂SiO₃和Li₄SiO₄)与SiO_y(y<1)组合的含有锂硅酸盐的层。以这种方式,获得负极材料粒子(平均粒径(D50): 5-6μm)。

[0094] 实施例2

[0095] 以与实施例1中所述相同的方式获得负极活性材料,不同之处在于,将由实施例1的步骤2获得的负极活性材料与基于负极活性材料总重量为2重量%的沥青混合并在1,000℃下进行1分钟热处理以在LiF涂层上形成碳涂层。

[0096] 比较例1

[0097] 将表面涂有碳(碳涂层比率:基于SiO粒子的重量为2重量%)的SiO粒子和LiF在粉末状态下以100:1的重量比混合,并将所得的混合物在Ar气氛下于800℃热处理10小时。用XRD图谱分析所述负极活性材料后,显示出由比较例1获得的负极活性材料包含在SiO粒子表面上的含有锂硅酸盐的层和在所述含有锂硅酸盐的层上形成的碳层,并且没有LiF涂层。

[0098] 比较例2

[0099] 以与实施例1中所述相同的方式获得负极活性材料,不同之处在于,使用表面涂有碳的SiO粒子代替实施例1中使用的SiO。用XRD图谱分析所述负极活性材料后,显示出由比较例2获得的负极活性材料粒子具有包含下述的结构:表面由SiO形成的核-含有锂硅酸盐的层-碳层-LiF层。

[0100] 试验例:锂二次电池性能评价

[0101] 使用根据实施例1和2以及比较例1和2的各负极活性材料获得锂二次电池,以评价

各锂二次电池的性能。

[0102] <负极的制造>

[0103] 将根据实施例1和2以及比较例1和2的任一种负极活性材料、石墨、作为导电材料的炭黑、以及作为粘合剂的羧甲基纤维素(CMC)和丁苯橡胶(SBR)以4.8:91:1:1.7:1.5的重量比进行混合,得到5g混合物。接下来,向所述混合物添加28.9g蒸馏水,得到负极浆料。将所述负极浆料施涂至作为负极集电器的铜(Cu)金属箔(厚度:20 μ m)上,然后干燥。在此,循环空气的温度为60 $^{\circ}$ C。然后,进行辊压并在真空烘箱中于130 $^{\circ}$ C进行12小时的干燥。之后,进行切割成为面积1.4875cm²的圆形,得到负极。

[0104] <锂二次电池的制造>

[0105] 将切割成面积为1.7671cm²的圆形的锂(Li)金属箔用作正极,并在所述正极和上述负极之间介入由多孔聚乙烯制成的隔膜。然后,向其中注入电解质从而获得硬币型锂半电池,所述电解质包含在碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸亚乙酯(EC)的7:3体积比的混合溶液中以0.5重量%的量溶解在其中的碳酸亚乙烯基酯、并且包含溶解在其中的1M LiPF₆。

[0106] 评价例1:涂层的厚度

[0107] 通过X射线光电子能谱深度分布测定根据实施例1和2以及比较例1和2的各负极活性材料中的所述含有锂硅酸盐的层和LiF涂层的厚度。测定后,显示出根据实施例1和2以及比较例1和2的各负极活性材料中的含有锂硅酸盐的层和LiF涂层各自具有的厚度如下表1所示。

[0108] [表1]

	含有锂硅酸盐的层的厚度 (nm)	LiF涂层的厚度 (nm)
实施例1	450	80
实施例2	480	70
比较例1	570	0
比较例2	100	150

[0110] 评价例2:涂层的含量

[0111] 通过电感耦合等离子体(ICP)-XPS测定根据实施例1和2以及比较例1和2的各负极活性材料中的所述含有锂硅酸盐的层和LiF涂层的含量。测定后,显示出基于负极活性材料的重量,根据实施例1和2以及比较例1和2的各负极活性材料中的含有锂硅酸盐的层和LiF涂层各自具有的含量如下表2所示。

[0112] [表2]

	基于负极活性材料重量时含有锂硅酸盐的层的含量(重量%)	基于负极活性材料重量时LiF涂层的含量(重量%)
[0113] 实施例1	6.1	0.52
实施例2	7.4	0.48
比较例1	8.6	0.00
比较例2	2.4	1.43

[0114] 评价例3:电池性能评价

[0115] 对各锂二次电池进行充放电。特别地,在第1次循环和第2次循环时,以0.1C进行充放电。然后,从第3次循环至第49次循环,以0.5C进行充放电。第50次循环在充电状态(锂嵌

入到负极中的状态)下终止。

[0116] 充电条件:恒定电流(CC)/恒定电压(CV) (5mV/0.005C电流截止)

[0117] 放电条件:CC条件,1.5V

[0118] 结果,根据以下数学式计算初始容量(mAh/g)、初始效率(%)和容量保持率(%)。结果示于下表3。

[0119] 初始容量(mAh/g) = 第1次循环的放电容量

[0120] 初始效率(%) = (第1次循环的放电容量/第1次循环的充电容量) × 100

[0121] 容量保持率(%) = (第49次循环的放电容量/第1次循环的放电容量) × 100

[0122] [表3]

	初始容量 (mAh/g)	初始效率 (%)	50次循环后的容量保持率 (%)
[0123] 实施例1	407.6	90.3	72.8
实施例2	405.3	90.6	76.1
比较例1	399.8	90.4	69.9
比较例2	402.4	89.2	70.9

[0124] 从表3中可以看出,使用根据实施例1和2以及比较例1的负极活性材料的电池在初始效率方面显示出相似的结果。然而,与没有LiF涂层的比较例1相比,设有LiF涂层的实施例1和2在初始容量和寿命特性方面显示出更高的电池性能。在比较例1的情况下,作为锂源的LiF转化为锂硅酸盐,并显示出高的初始效率。但是认为,由于没有LiF涂层,因此SiO_x的体积膨胀和电解质的耗竭与实施例1和2相比变得严重,并且在锂硅酸盐形成期间,有助于充放电的活性硅受损从而导致容量减少。

[0125] 在比较例2的情况下,少量的LiF在SiO表面上反应,形成锂硅酸盐,从而提供最低的效率。另外,形成了厚的LiF涂层而引起高电阻,导致在容量和寿命特性方面的电池性能差。