

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710169308.9

[51] Int. Cl.

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

C01G 31/00 (2006.01)

H01M 10/36 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 5 月 28 日

[11] 公开号 CN 101188291A

[22] 申请日 2007.11.22

[21] 申请号 200710169308.9

[30] 优先权

[32] 2006.11.22 [33] KR [31] 115864/06

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 柳京汉 崔南顺 金性洙 朴修泳

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 3 页

[54] 发明名称

锂电池用负极活性材料、其制备方法及包括其的锂电池

[57] 摘要

本发明的用于可再充电锂电池的负极活性材料包括能够进行可逆的电化学氧化和还原的锂 - 钒氧化物核材料和配置在该核材料表面上的无机氧化物涂布层。该负极活性材料可改善在负极和电解质之间界面处的稳定性、充电和放电效率以及循环寿命，并可与各种水性和非水粘合剂一起应用。

1. 用于可再充电锂电池的负极活性材料，包括：

核，其由包括能够进行可逆的电化学氧化和还原的锂-钒氧化物的材料制成；和

配置在该核表面上的涂布层，该涂布层由包括无机氧化物的材料制成。

2. 权利要求 1 的负极活性材料，其中该锂-钒氧化物由化学式 1 表示：

化学式 1



其中 $0.1 \leq x \leq 2.5$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0.5 \leq z \leq 1.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, 和 M 为选自 Al、Cr、Mo、Ti、W、Zr 及其组合的金属。

3. 权利要求 1 的负极活性材料，其中该无机氧化物选自二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛及其混合物。

4. 权利要求 1 的负极活性材料，其中该涂布层具有约 50nm 或更小的厚度。

5. 权利要求 4 的负极活性材料，其中该涂布层具有约 30nm 或更小的厚度。

6. 权利要求 5 的负极活性材料，其中该涂布层具有约 5nm-约 20nm 的厚度。

7. 权利要求 1 的负极活性材料，其中该无机氧化物具有直径为约 50nm 或更小的颗粒。

8. 权利要求 7 的负极活性材料，其中该无机氧化物具有直径为约 30nm 或更小的颗粒。

9. 权利要求 8 的负极活性材料，其中该无机氧化物具有直径为约 5nm-约 20nm 的颗粒。

10. 权利要求 1 的负极活性材料，其中该无机氧化物的存在量为 1-30 重量份，基于 100 重量份的核材料。

11. 权利要求 10 的负极活性材料，其中该无机氧化物的存在量为 1-10 重量份，基于 100 重量份的核材料。

12. 制备用于可再充电锂电池的负极活性材料的方法，包括：

通过将锂-钒氧化物分散在包括无机氧化物和溶剂的涂布液中制备分散

液；

从该分散液中挥发该溶剂；和
热处理该溶剂挥发后的分散液，该锂-钒氧化物形成核。

13. 权利要求 12 的方法，其中该锂-钒氧化物由化学式 1 表示：

化学式 1



其中 $0.1 \leq x \leq 2.5$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0.5 \leq z \leq 1.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, 和 M 为选自 Al、Cr、Mo、Ti、W、Zr 及其组合的金属。

14. 权利要求 12 的方法，其中该无机氧化物选自二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛及其混合物。

15. 权利要求 12 的方法，其中该无机氧化物的存在量为 1-30 重量份，基于 100 重量份的核材料。

16. 权利要求 15 的方法，其中该无机氧化物的存在量为 1-10 重量份，基于 100 重量份的核材料。

17. 权利要求 12 的方法，其中该溶剂为选自水、甲醇、乙醇、丙醇及其混合物中的一种。

18. 权利要求 12 的方法，其中该溶剂的挥发在 50°C-100°C 下进行。

19. 权利要求 12 的方法，其中该热处理在 300°C-600°C 下进行。

20. 可再充电锂电池，包括：

包含正极活性材料的正极；

电解质；和

包括负极活性材料的负极，该负极活性材料包括：

核，其由包括能够进行可逆的电化学氧化和还原的锂-钒氧化物的材料制成；和

配置在该核表面上的涂布层，该涂布层由包括无机氧化物的材料制成。

21. 权利要求 20 的可再充电锂电池，其中该锂-钒氧化物由化学式 1 表示：

化学式 1



其中 $0.1 \leq x \leq 2.5$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0.5 \leq z \leq 1.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, 和 M 为选自 Al、Cr、

Mo、Ti、W、Zr及其组合的金属。

22. 权利要求 20 的可再充电锂电池，其中该无机氧化物选自二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛及其混合物。

23. 权利要求 20 的可再充电锂电池，其中该涂布层具有约 50nm 或更小的厚度。

24. 权利要求 20 的可再充电锂电池，其中该无机氧化物具有直径为约 50nm 或更小的颗粒。

锂电池用负极活性材料、其制备方法及包括其的锂电池

技术领域

本发明涉及用于可再充电锂电池的负极活性材料、其制备方法及包括其的可再充电锂电池。更具体地，本发明涉及用于可再充电锂电池的负极活性材料，其可改善负极和电解质之间界面处的稳定性、充电和放电效率以及循环寿命，并可与许多种类的粘合剂一起应用，还涉及该负极活性材料的制备方法和包括其的可再充电锂电池。

背景技术

锂可再充电电池作为小的便携式电子设备的电源近来已经引起注意。其使用有机电解质溶液，且因此放电电压高达使用碱性水溶液的常规电池的两倍，因此具有高能量密度。

用于锂电池的负极活性材料可以可逆地接受和提供锂离子，同时保持其结构性质和电性质。对于负极活性材料，通常使用锂金属、含锂合金或碳基材料，当锂离子嵌入/脱嵌时，该碳基材料的化学势与锂金属水平类似。使用锂金属或锂合金作为负极活性材料的电池称作锂金属电池，且使用碳材料的电池称作锂离子电池。

将锂金属或锂合金用于负极的锂金属电池，由于可能由枝晶的形成导致的电池短路而具有爆炸的风险。因此，锂金属电池正在被使用碳材料作为其负极活性材料且不具有这种风险的锂离子电池代替。锂离子电池在充电/放电过程中仅转移锂离子，且其按照原样保持该电极活性材料。因此，锂离子电池具有改善的稳定性和循环寿命。

在锂离子电池中，通常使用其中聚偏二氟乙烯(PVDF)溶于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)或有机丙酮溶剂中的非水体系。该非水体系作为用于常规负极板的粘合剂是众所周知的。但是，当PVDF/NMP非水体系用作粘合剂时，有机溶剂如NMP或丙酮会污染自然环境。而且，由于有机溶剂昂贵，所以锂电池的制造成本增加。另外，由于大部分有机溶剂是高度挥发性的，所以当它们用于封闭空间时有爆炸的风险。为了防止爆炸，另外需要防爆单元。

为了克服这些问题，研究者正在积极地研究开发当制造负极板时使用其中丁苯橡胶(SBR)与增稠剂例如羧甲基纤维素(CMC)一起分散在水中的水性体系的方法。由于 SBR 粘合剂可以乳液的形式分散在水中，所以其不必使用有机溶剂，且 SBR 粘合剂具有强的粘合性。采用 SBR 粘合剂，粘合剂的量减小，且负极活性材料的量增加，这在制造高容量锂电池中是有利的。

当水性溶剂与水性粘合剂一起使用时，水性溶剂的高表面张力使负极活性材料浆料的涂布性能劣化，由此降低负极的平面性。负极的低平面性使负极的表面不均匀，由此减小反应表面积并恶化循环寿命特性。

发明内容

本发明的一个实施方式提供用于可再充电锂电池的负极活性材料，其可改善在负极和电解质之间界面处的稳定性、充电和放电效率以及循环寿命，并可与各种水性和非水粘合剂一起应用，还提供制备该负极活性材料的方法。

本发明的另一实施方式提供可再充电锂电池，其包括该负极活性材料并具有优异的充电和放电效率以及循环寿命。

根据本发明的一个实施方式，提供用于可再充电锂电池的负极活性材料，其包括能够进行可逆的电化学氧化和还原的锂-钒氧化物核，和配置在该核材料表面上的无机氧化物涂布层。

锂-钒氧化物由化学式 1 表示：

[化学式 1]



其中 $0.1 \leq x \leq 2.5$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0.5 \leq z \leq 1.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, 和 M 为选自 Al、Cr、Mo、Ti、W、Zr 及其组合的金属。

无机氧化物选自二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛及其混合物。

无机氧化物具有直径为 50nm 或更小的纳米尺寸颗粒。根据一个实施方式，无机氧化物具有直径为 30nm 或更小的纳米尺寸颗粒。根据另一实施方式，无机氧化物具有直径为 5-20nm 的纳米尺寸颗粒。

无机氧化物涂布层具有 50nm 或更小的厚度。根据一个实施方式，无机氧化物涂布层具有 30nm 或更小的厚度。根据另一实施方式，无机氧化物涂布层具有 5-20nm 的厚度。

无机氧化物的存在量为 1-30 重量份，基于 100 重量份的核材料。根据一个实施方式，无机氧化物的存在量为 1-10 重量份，基于 100 重量份的核材料。无机氧化物可以 5 重量份或 7 重量份的量涂布，基于 100 重量份的核材料。

根据本发明的另一实施方式，提供制备用于可再充电锂电池的负极活性材料的方法，其包括以下步骤：通过将锂-钒氧化物分散在包括无机氧化物和溶剂的涂布液中，制备分散液，从该分散液中挥发溶剂，和热处理该溶剂挥发后的分散液。锂-钒氧化物形成核。

根据本发明的再一实施方式，提供可再充电锂电池，其包括包含该负极活性材料的负极、包含正极活性材料的正极和电解质。

附图说明

当结合附图考虑时，通过参考以下详细描述，本发明更完整的理解以及其许多伴随的优点将容易地显现并更好理解，在附图中相同的附图标记表示相同或相似的部件，其中：

图 1 示意性地显示作为本发明一个实施方式而构造的用于可再充电锂电池的负极活性材料；

图 2 示意性地显示作为本发明一个实施方式而构造的使用该负极活性材料的可再充电锂电池；和

图 3 是根据本发明原理制备的负极活性材料的扫描电子显微镜照片。

具体实施方式

本发明涉及具有核-壳结构的用于可再充电锂电池的负极活性材料。

核由锂-钒氧化物制成，其能够进行可逆的电化学氧化和还原，且为由以下化学式 1 表示的化合物。

化学式 1



其中，在以上化学式 1 中， $0.1 \leq x \leq 2.5$ ， $0 \leq y \leq 0.5$ ， $0.5 \leq z \leq 1.5$ ， $0 \leq d \leq 0.5$ ，和 M 为选自 Al、Cr、Mo、Ti、W、Zr 及其组合的金属。

在核表面上的壳(涂布层)包括包含选自 Si、Ti、Zr、Al 及其组合的元素的氧化物、或其混合物。

氧化物包括选自二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛及其混合物的无机氧化物。

无机氧化物的存在量为 1-30 重量份，基于 100 重量份的核材料。根据一个实施方式，无机氧化物的存在量为 1-10 重量份，基于 100 重量份的核材料。无机氧化物可以 5 重量份或 7 重量份的量涂布，基于 100 重量份的核材料。如果无机氧化物量小于 1 重量份，涂布效果可忽略。如果无机氧化物的量大于 30 重量份，厚的涂布层可形成在核表面上，导致电极阻抗的增加。

无机氧化物具有直径为 50nm 或更小的纳米尺寸颗粒。根据一个实施方式，无机氧化物具有直径为 30nm 或更小的纳米尺寸颗粒。根据另一实施方式，无机氧化物具有直径为 5-20nm 的纳米尺寸颗粒。如果无机氧化物的粒径超过 50nm，在核上的涂布性能恶化。相反，如果粒径小于 5nm，无机氧化物可彼此凝结，或当进行涂布时分散性能差。因此，难以形成均匀的涂布层。

无机氧化物涂布层具有纳米尺寸的厚度，其可传导锂离子，而不引起阻抗。根据一个实施方式，无机氧化物涂布层具有 50nm 或更小的厚度。根据另一实施方式，无机氧化物涂布层具有 30nm 或更小的厚度。根据再一实施方式，无机氧化物涂布层具有 5-20nm 的厚度。如果涂布层厚度超过 50nm，涂布层起到阻碍的作用，其降低电子向形成核的活性材料表面中的迁移速度并降低锂离子向活性材料内部的迁移速度。最后，涂布层显著降低活性材料的电化学特性如高效率特性和循环寿命特性。因此，这是不期望的。相反，如果涂布层厚度小于 5nm，不能获得上述效果。

活性材料的结构示于图 1 中。如图 1 所示，活性材料 10 包括包含核 20 和配置在核 20 上的涂布层(壳)30 的核-壳结构。

SEI(固体电解质界面)膜通过在常规电池体系中电解质和负极活性材料之间的界面处的电解质的电化学分解形成。根据本发明的一个实施方式，配置在核的表面上的无机氧化物涂布层在充电和放电过程中使 SEI 膜的形成最小化，由此改善可逆效率和循环寿命。

具有以上结构的负极活性材料可以与锂金属、含锂合金、能够可逆地嵌入和脱嵌锂离子的材料或能够通过与锂离子反应可逆地形成含锂化合物的材料的混合物使用。

能够可逆地嵌入和脱嵌锂离子的材料可为碳基负极活性材料如结晶碳、

无定形碳或其组合。

能够通过与锂离子反应形成含锂化合物的材料可包括 Si、Si 氧化物、Sn、Sn 氧化物、锡合金复合物、过渡元素氧化物、锂金属氮化物或未涂有无机氧化物的锂-钒氧化物。

含锂合金可为锂与选自 Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Al、Fe 和 Sn 的金属的合金。

作为本发明一个实施方式开发的负极活性材料如下制备。

首先，通过将锂-钒氧化物分散在其中分散有纳米尺寸的无机氧化物颗粒的涂布液中，制备分散液。由于纳米尺寸的无机氧化物颗粒具有高表面能，它们吸附到以大颗粒形式存在的核材料表面上以保持稳定性。

无机氧化物的存在量为 1-30 重量份，基于 100 重量份的核材料。根据一个实施方式，无机氧化物的存在量为 1-10 重量份，基于 100 重量份的核材料。根据另一实施方式，无机氧化物的存在量为 5 重量份或 7 重量份，基于 100 重量份的核材料。当无机氧化物的量小于 1 重量份时，涂布效果可忽略，而当无机氧化物的量大于 30 重量份时，厚的涂布层可形成在核表面上，导致电极阻抗的增加。

核材料的用量为 1-10g/1000ml 溶剂。

这里，分散液的溶剂可包括选自水、甲醇、乙醇、丙醇及其混合物的材料。

随后，从制备的分散液中挥发溶剂，然后进行热处理以获得涂有无机氧化物的锂-钒氧化物。

挥发溶剂的过程可以通过在 50-100°C 且更具体地约 60°C 的温度下加热分散液而进行。挥发温度可根据用于分散液的溶剂的醇的种类而改变。如果挥发在低于 50°C 的温度下进行时，挥发时间变长。如果在高于 100°C 的温度下进行时，效果上没有大的差异。因此，其是不经济的。

热处理可在范围为 300-600°C 的温度下进行。当热处理在低于 300°C 下进行时，杂质存在于核材料中。当在高于 600°C 下进行时，该过程是不经济的。

另外，添加剂如分散剂和表面活性剂可加入该分散液中以帮助锂-钒氧化物的分散。添加剂稳定纳米尺寸的无机氧化物的表面。由于具有稳定化表面的无机氧化物不能吸附到锂-钒氧化物上，添加剂应当以这样的量使用，

使得添加剂不抑制吸附。添加剂的种类和量是本发明所属领域的技术人员公知的。

可再充电锂电池包括包含上述负极活性材料的负极、正极和电解质。

负极包括集电体和配置在集电体上的负极活性材料层。负极活性材料层由包括上述负极活性材料的材料制成。

负极可如下制造。将包括混合在溶剂中的本发明的负极活性材料、粘合剂和任选的导电剂的组合物涂布在由如铜的材料制成的负极集电体上。

本发明的负极活性材料与上述相同。根据本发明的一个实施方式，基于负极活性材料层的总重量，以 50 重量%-99 重量% 的量包括负极活性材料。根据另一实施方式，基于负极活性材料层的总重量，以 80 重量%-98 重量% 的量包括负极活性材料。当负极活性材料的量小于 50 重量% 时，电池容量会降低，而当其超过 99 重量% 时，粘合剂的相对量降低，由此负极活性材料层和集电体之间的粘合力会降低。

基于负极活性材料层的总重量，粘合剂的量范围为 0.8-5 重量%。根据一个实施方式，粘合剂的量范围为 1-5 重量%。根据另一实施方式，粘合剂的量范围为 1-2 重量%。当粘合剂的量小于 0.8 重量% 时，粘合剂含量显著地低，且负极活性材料和集电体之间的粘合不足。相反，当其超过 5 重量% 时，负极活性材料的量低，由此不能获得高容量电池。

这里，可使用水性或非水粘合剂。

对于水性粘合剂，可使用选自丁苯橡胶(SBR)、聚乙烯基醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酸纤维素及其混合物的至少一种。由于丁苯橡胶粘合剂可以乳液的形式分散在水中，所以其不必使用有机溶剂。而且，由于其是高度粘性的，所以所要使用的粘合剂的量可减少，且负极活性材料的量可增加。因此，其在高容量锂电池的制造中是有利的。水性粘合剂与水或水和醇溶剂的水性溶剂一起使用。

当使用水性粘合剂时，可向其中添加增稠剂以调节厚度。增稠剂可为选自羧甲基纤维素、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素及其组合的至少一种。基于整个负极活性材料层，增稠剂的量范围可为 0.8 重量%-5 重量%，特别地为 1 重量%-5 重量%，和更特别地为 1 重量%-2 重量%。

如果增稠剂的量小于 0.8 重量%，会有这样的问题：在负极活性材料的涂布过程中负极活性材料可能太不固定并流下。如果增稠剂的量大于 5 重量

%, 负极活性材料对于涂布变得太厚, 并起到阻滞器(resistor)的作用。而且, 由于负极活性材料的量减少得与增稠剂过量的量一样多, 所以有这样的问题: 制造的电池不具有高容量。

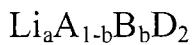
非水粘合剂的实例包括选自聚氯乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯及其混合物的至少一种。这些粘合剂与非水溶剂如 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺、四氢呋喃及其混合物一起使用。

任何导电材料可用作导电剂, 除非其引起化学变化。导电剂的实例包括天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴(ketjen)黑、碳纤维、包括铜、镍、铝、银等的金属粉末或金属纤维、聚苯衍生物或其组合。

集电体可选自铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、镍泡沫体、铜泡沫体、涂有导电金属的聚合物基底及其组合。

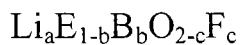
正极包括正极活性材料, 该正极活性材料能够进行可逆的电化学氧化和还原反应, 并为在可再充电锂电池中使用的锂化的插层化合物。锂化的插层化合物包括以下化学式 2-25 的化合物。

化学式2



其中, 在上式 2 中, $0.95 \leq a \leq 1.1$ 和 $0 \leq b \leq 0.5$ 。

化学式3



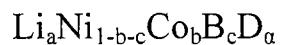
其中, 在上式 3 中, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$ 和 $0 \leq c \leq 0.05$ 。

化学式4



其中, 在上式 4 中, $0 \leq b \leq 0.5$ 和 $0 \leq c \leq 0.05$ 。

化学式5



其中, 在上式 5 中, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 和 $0 < \alpha \leq 2$ 。

化学式6



其中, 在上式 6 中, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 和 $0 < \alpha < 2$ 。

化学式7



其中，在上式 7 中， $0.95 \leq a \leq 1.1$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ， $0 \leq c \leq 0.05$ 和 $0 < \alpha < 2$ 。

化学式8



其中，在上式 8 中， $0.95 \leq a \leq 1.1$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ， $0 \leq c \leq 0.05$ 和 $0 < \alpha \leq 2$ 。

化学式9



其中，在上式 9 中， $0.95 \leq a \leq 1.1$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ， $0 \leq c \leq 0.05$ 和 $0 < \alpha < 2$ 。

化学式10



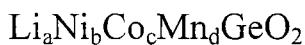
其中，在上式 10 中， $0.95 \leq a \leq 1.1$ ， $0 \leq b \leq 0.5$ ， $0 \leq c \leq 0.05$ 和 $0 < \alpha < 2$ 。

化学式11



其中，在上式 11 中， $0.90 \leq a \leq 1.1$ ， $0 \leq b \leq 0.9$ ， $0 \leq c \leq 0.5$ 和 $0.001 \leq d \leq 0.1$ 。

化学式12



其中，在上式 12 中， $0.90 \leq a \leq 1.1$ ， $0 \leq b \leq 0.9$ ， $0 \leq c \leq 0.5$ ， $0 \leq d \leq 0.5$ 和 $0.001 \leq e \leq 0.1$ 。

化学式13



其中，在上式 13 中， $0.90 \leq a \leq 1.1$ 和 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 。

化学式14



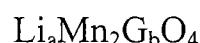
其中，在上式 14 中， $0.90 \leq a \leq 1.1$ 和 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 。

化学式15



其中，在上式 15 中， $0.90 \leq a \leq 1.1$ 和 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 。

化学式16



其中，在上式 16 中， $0.90 \leq a \leq 1.1$ 和 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 。

化学式17

QO_2

化学式18

QS_2

化学式19

LiQS_2

化学式20

V_2O_5

化学式21

LiV_2O_5

化学式22

LiIO_2

化学式23

LiNiVO_4

化学式24

$\text{Li}_{3-f}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 3$)

化学式25

$\text{Li}_{3-f}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$)

在上式 2-25 中，“A”选自 Ni、Co、Mn 及其组合。“B”选自 Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、稀土元素及其组合。“D”选自 O、F、S、P 及其组合。“E”选自 Co、Mn 及其组合。“F”选自 F、S、P 及其组合。“G”选自 Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V、镧系元素及其组合。“Q”选自 Ti、Mo、Mn 及其组合。“I”选自 Cr、V、Fe、Sc、Y 及其组合。“J”选自 V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu 及其组合。

电解质包括非水有机溶剂和锂盐。

锂盐溶于非水有机溶剂中以在电池中提供锂离子。其可操作可再充电锂电池的基本运行，且其促进正极和负极之间的锂离子的传输。锂盐的非限制性实例包括选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (其中 x 和 y 是自然数)、 LiCl 、 LiI 、双草酸根合硼酸锂的至少一种支持电解质盐。锂盐可以 0.1-2.0M 的浓度使用。当锂盐浓

度低于 0.1M 时，由于低的电解质传导率，电解质性能会退化，而当其大于 2.0M 时，由于电解质粘度的增加，锂离子迁移率会降低。

非水有机溶剂作为用于传输参与电池的电化学反应的离子的介质。非水有机溶剂可包括，但不限于，苯、甲苯、氟代苯、1,2-二氟苯、1,3-二氟苯、1,4-二氟苯、1,2,3-三氟苯、1,2,4-三氟苯、氯代苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯、1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、碘代苯、1,2-二碘苯、1,3-二碘苯、1,4-二碘苯、1,2,3-三碘苯、1,2,4-三碘苯、氟代甲苯、1,2-二氟甲苯、1,3-二氟甲苯、1,4-二氟甲苯、1,2,3-三氟甲苯、1,2,4-三氟甲苯、氯代甲苯、1,2-二氯甲苯、1,3-二氯甲苯、1,4-二氯甲苯、1,2,3-三氯甲苯、1,2,4-三氯甲苯、碘代甲苯、1,2-二碘甲苯、1,3-二碘甲苯、1,4-二碘甲苯、1,2,3-三碘甲苯、1,2,4-三碘甲苯、R-CN(其中 R 是 C2-C50 直链、支链或环状烃、双键、芳族环或醚键)、二甲基甲酰胺、二甲基乙酸酯、二甲苯、环己烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、环己酮、乙醇、异丙醇、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、二甲氧基乙烷、1,3-二氧戊环、二甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、 γ -丁内酯、环丁砜、戊内酯、癸内酯和甲羟戊内酯。非水有机溶剂可单独使用或以混合物使用。当有机溶剂以混合物使用时，可根据所需电池性能控制混合比。

图 2 显示具有作为本发明实施方式构造的上述结构的可再充电锂电池。

参考图 2，可再充电锂电池 3 由包括全部位于电池壳 8 中的正极 5、负极 6 以及插入在正极 5 和负极 6 之间的隔膜 7 的电极组件 4 构成。电池壳 8 的上部用盖板(cap plate)11 和衬垫 12 密封。本实施方式的可再充电锂电池不限于上述形状，且可具有棱柱形、袋状等。

可再充电锂电池通常包括正极、负极和电解质。如需要，电池可进一步包括隔膜。隔膜可包括在常规锂二次电池中使用的任何材料。合适的隔膜材料的非限制性实例包括聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯、及其多层如聚乙烯/聚丙烯双层隔膜，聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯三层隔膜，和聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层隔膜。

以下实施例更详细地说明本发明。但是，应理解本发明不限于这些实施例。

实施例 1

通过如下制备涂布液：将平均粒径为 12nm 的二氧化硅分散在乙醇中并对其进行超声波处理 1 小时。

通过将 $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 分散在涂布液中制备分散液。这里，基于 100 重量份 $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ ，使用 1 重量份二氧化硅。在 60℃下加热分散液以挥发乙醇。然后，通过在 450℃下进行热处理制备具有形成在 $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 表面上的 20nm 厚的二氧化硅涂布层的负极活性材料。

实施例 2

根据与实施例 1 相同的方法制备负极活性材料，除了形成 22nm 厚的二氧化硅涂布层，基于 100 重量份 $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ ，使用 3 重量份二氧化硅，且二氧化硅的平均粒径为 10nm 以外。

实施例 3

通过如下制备涂布液：将平均粒径为 12nm 的氧化铝分散在乙醇中并对其进行超声波处理 1 小时。

通过将 $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 分散在涂布液中制备分散液。这里，基于 100 重量份 $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ ，使用 1 重量份氧化铝。在 60℃下加热分散液以挥发乙醇。然后，通过在 450℃下进行热处理制备具有形成在 $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 表面上的 24nm 厚的氧化铝涂布层的负极活性材料。

实施例 4

根据与实施例 3 相同的方法制备负极活性材料，除了通过基于 100 重量份 $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ ，使用 7 重量份平均粒径为 15nm 的氧化铝形成 35nm 厚的氧化铝涂布层以外。

实施例 5

通过如下制备涂布液：将平均粒径为 10nm 的氧化锆分散在丙醇中并对其进行超声波处理 1 小时。

通过将 $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 分散在涂布液中制备分散液。这里，基于 100 重量份 $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ ，使用 5 重量份氧化锆。在 80℃下加热分散液以挥发丙醇。然后，通过在 450℃下进行热处理制备具有形成在 $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 表面上的 25nm 厚的氧化锆涂布层的负极活性材料。

实施例 6

根据与实施例 5 相同的方法制备负极活性材料，除了通过基于 100 重量份 $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ ，使用 3 重量份平均粒径为 15nm 的氧化锆形成 24nm 厚的

氧化锆涂布层以外。

实施例 7

通过如下制备涂布液：将平均粒径为 7nm 的二氧化钛分散在乙醇中并对其进行超声波处理 1 小时。

通过将 $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 分散在涂布液中制备分散液。这里，基于 100 重量份 $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ ，使用 15 重量份二氧化钛。在 80℃下加热分散液以挥发乙醇。然后，通过在 450℃下进行热处理制备具有形成在 $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 表面上的 34nm 厚的二氧化钛涂布层的负极活性材料。

实施例 8

根据与实施例 7 相同的方法制备负极活性材料，除了通过基于 100 重量份 $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ ，使用 15 重量份平均粒径为 15nm 的二氧化钛形成 45nm 厚的二氧化钛涂布层以外。

比较例 1

未涂有二氧化硅纳米颗粒的 $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 代替如实施例 1-8 中所述的纳米颗粒涂布的 $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 用作负极活性材料。

实验实施例 1

用扫描电子显微镜(SEM)观察根据实施例 1 制备的负极活性材料，且其照片示于图 3 中。

图 3 显示了根据实施例 1 制备的负极活性材料的 SEM 照片。参考图 3，在热处理后， $\text{Li}_{1.1}\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 表面涂有二氧化硅。

电池的制造

通过将正极活性材料如锂钴氧化物(LiCoO_2)和导电剂例如炭黑混合以制备混合物。通过将聚偏二氟乙烯粘合剂溶于 N-甲基-2-吡咯烷酮溶剂中以制备粘合剂液体，并通过将该混合物加入粘合剂液体中制备正极活性材料浆料。

通过使用刮刀法将正极活性材料浆料涂布在具有 20 μm 厚度的铝箔上。正极通过如下制备：在真空气氛中在 120℃下干燥涂有正极活性材料浆料的铝箔 10 小时以由此挥发 N-甲基-2-吡咯烷酮，并将其压缩。

通过将根据实施例 1-3 和比较例 1 制备的负极活性材料和炭黑导电剂在其中溶解了聚偏二氟乙烯粘合剂的 N-甲基吡咯烷酮溶液中混合以制备负极活性材料浆料。

通过使用刮刀法将负极活性材料浆料涂布在具有 $12\mu\text{m}$ 厚度的铜箔上。然后，负极通过如下制备：在真空气氛中在 120°C 下干燥涂有负极活性材料浆料的铜箔 10 小时以挥发 N-甲基-2-吡咯烷酮，并将其压缩。

通过使用该正极、负极和基于聚烯烃的隔膜例如聚乙烯隔膜和聚丙烯隔膜以常规方法制造可再充电锂电池。

实验实施例 2

将包括根据实施例 1-3 以及比较例 1 制备的负极活性材料的可再充电锂电池在 0.5C 下充电到上至 4.2V ，然后在 0.5C 下放电到下至 3.0V 。进行充电/放电 50 次。测量库仑效率以评价初始可逆效率，并在进行充电/放电 50 次后测量容量保持率。结果示于下表 1 中。在进行充电/放电 50 次后的容量保持率表示在 50 次充电/放电后的放电容量与在第 1 次充电/放电后的放电容量的比，其在表 1 中称作第 50 次循环寿命。

表 1

	库仑效率	第 50 次循环寿命
实施例 1	92.5%	80.8%
实施例 2	91.9%	78.3%
实施例 3	92.2%	79.1%
比较例 1	91.7%	76%

如表 1 所示，与比较例 1 的电池相比，实施例 1-3 的电池具有高的库仑效率和优异的循环寿命。

这些结果显示出，由于在负极活性材料表面上的无机氧化物涂布层，在电池工作过程中负极和电解质之间界面处的反应性得到改善。由此可再充电锂电池的充电和放电效率以及循环寿命也得到改善。

用于可再充电锂电池的负极活性材料可与水性粘合剂一起使用，并可提供具有高容量、充电和放电效率以及改善的循环寿命和特别是在高速率下充电和放电过程中的高容量的可再充电锂电池。

尽管已就目前被认为是实践的示例性实施方式的内容描述了本发明，但应理解本发明不限于公开的实施方式，而是相反，旨在覆盖在所附权利要求的精神和范围内的各种改进和等价配置。

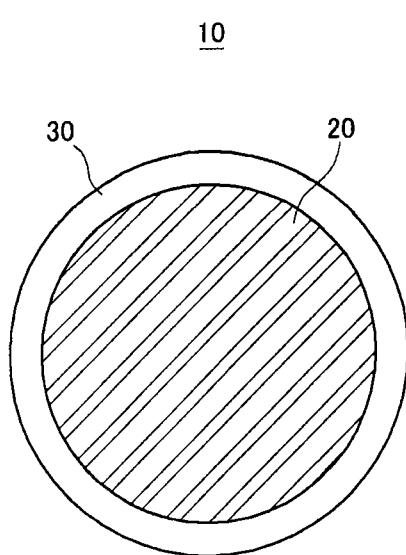


图 1

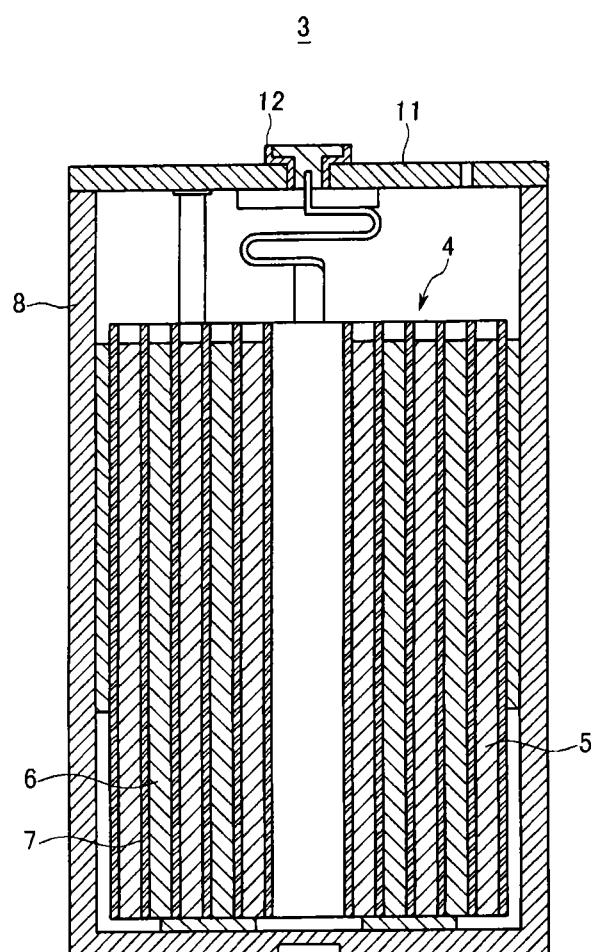


图 2

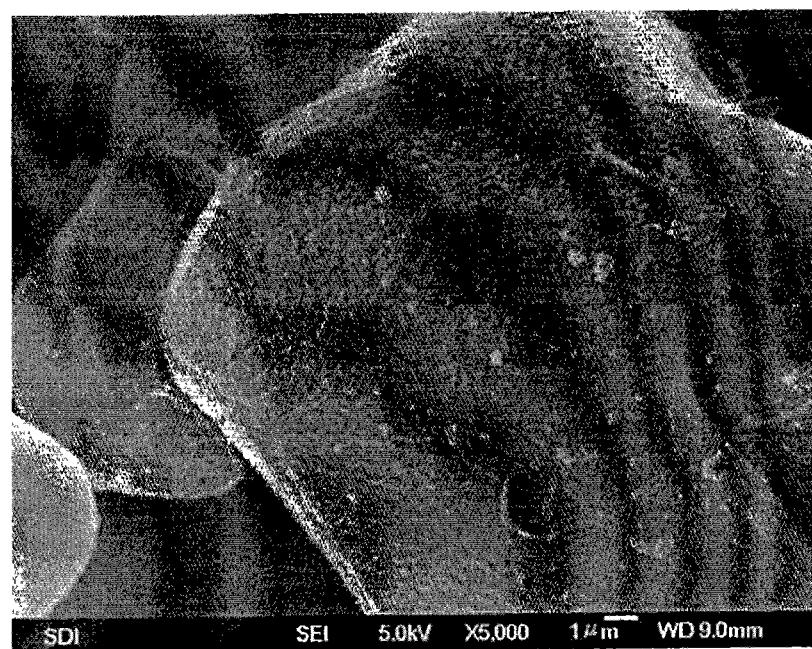


图 3