



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104335397 B

(45)授权公告日 2016.11.16

(21)申请号 201380025281.X

(22)申请日 2013.05.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104335397 A

(43)申请公布日 2015.02.04

(30)优先权数据
10-2012-0057628 2012.05.30 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.11.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2013/004647 2013.05.28

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/180434 KO 2013.12.05

(73)专利权人 株式会社LG 化学
地址 韩国首尔

(72)发明人 姜允雅 金帝映 金寄泰 林振炯
郑薰 金起焕

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219
代理人 金龙河 穆德骏

(51)Int.Cl.
H01M 4/583(2006.01)
H01M 4/60(2006.01)
H01M 4/133(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)

(56)对比文件
JP 特开2002-42787 A,2002.02.08,
JP 特开2011-198710 A,2011.10.06,
审查员 王韶华

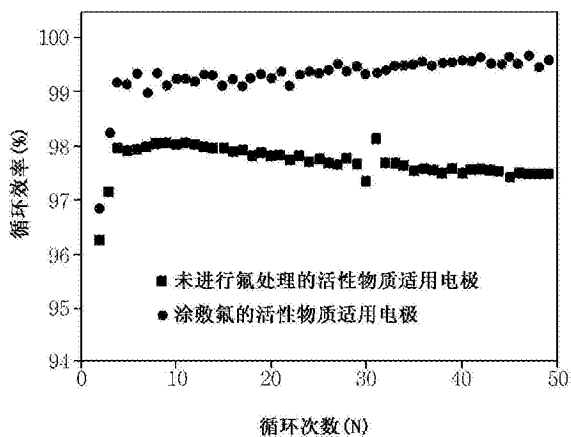
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

锂二次电池用负极活性物质及包含该物质的
锂二次电池

(57)摘要

本发明涉及负极活性物质,该负极活性物质
包括:(a)芯,包含碳类物质;以及(b)有机聚合物
涂敷层,在上述芯的表面由氟成分的含量为50重
量百分比以上的聚合物化合物形成。



1. 一种负极活性物质,其特征在于,包括:

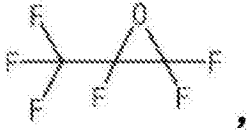
(a)芯,包含碳类物质;以及

(b)有机化合物涂敷层,形成于所述芯的表面,

其中所述有机化合物为选自由(a)含有氟成分的环氧化合物、(b)含有氟成分的丙烯酸酯类化合物以及(c)含有氟成分的硅烷类化合物组成的组中的化合物,

其中所述(a)含有氟成分的环氧化合物包含由以下化学式1表示的化合物,

[化学式1]



其中所述(b)含有氟成分的丙烯酸酯类化合物为选自由2,2,2-三氟乙基甲基丙烯酸酯、2-(全氟己基)乙基甲基丙烯酸酯、2-(全氟辛基)乙基甲基丙烯酸酯、2-(全氟癸基)乙基甲基丙烯酸酯及2-(全氟辛基)乙基丙烯酸酯组成的组中的化合物,且

所述(c)含有氟成分的硅烷类化合物为三氯(1H,1H,2H,2H-全氟辛基)硅烷或全氟癸基三氯硅烷。

2. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其特征在于,

所述碳类物质为选自由天然石墨、人造石墨、纤维状石墨、非晶质碳及覆盖有非晶质碳的石墨组成的组中的一种以上。

3. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其特征在于,

所述有机化合物涂敷层由氟成分的含量为50重量百分比以上的有机化合物形成。

4. 根据权利要求3所述的负极活性物质,其特征在于,

所述有机化合物涂敷层由氟成分的含量为50至95重量百分比的有机化合物形成。

5. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其特征在于,

所述有机化合物涂敷层由单层膜或多层膜形成。

6. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其特征在于,

所述有机化合物涂敷层的厚度为50nm至100nm。

7. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其特征在于,

所述有机化合物涂敷层借助化学气相沉积法、溶剂蒸发法、共沉淀法、沉淀法、溶胶凝胶法、吸附后过滤法或溅射法形成。

8. 一种锂二次电池,其特征在于,包含:

(i)正极,包含正极活性物质;

(ii)负极,包含权利要求1所述的负极活性物质;

(iii)隔膜;以及

(iv)电解质。

9. 根据权利要求8所述的锂二次电池,其特征在于,

所述(ii)负极,通过在集电体上涂敷负极活性物质并进行干燥来制成,或者通过将包含负极活性物质和粘合剂的组合物浇注于另外的支撑体上,之后将从该支撑体剥离而得的薄膜层压于集电体上来制成。

锂二次电池用负极活性物质及包含该物质的锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及呈现优良的容量特性及循环寿命的锂二次电池用负极活性物质及包含该负极活性物质的锂二次电池。

背景技术

[0002] 最近,随着电子装备的小型化及轻量化,且普遍使用便携式电子设备,对于作为它们的电源的具有高能量密度的锂二次电池的研究正在活跃进行。

[0003] 锂二次电池是通过在正极和负极之间填充有机电解液或聚合物电解液来制成,借助当锂离子插入正极及负极或从正极及负极脱离时的氧化、还原反应生成电能。

[0004] 锂二次电池使用有机电解液,因而与现有的使用碱性水溶液的电池相比,显示出呈现2倍以上的高的放电电压的高的能量密度。

[0005] 作为锂二次电池的正极活性物质,主要使用锂离子可插入的 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)等锂过渡金属氧化物。并且,作为锂二次电池的负极活性物质,使用维持结构及电性质,并可逆性地接受或供给锂离子的物质,例如,主要使用锂金属、含锂金属或与锂离子可插入/脱离的金属锂几乎类似的天然石墨、硬碳等碳类物质。

[0006] 另一方面,就单独利用碳类负极活性物质的电极而言,电荷容量低为 360mAh/g (理论值: 372mAh/g),因而在提供呈现优良的容量特性的锂二次电池方面受限。

[0007] 对此,作为可代替碳类负极活性物质的新的物质,正在研究可借助与锂(Li)的合金化反应吸藏/释放锂的硅(Si)、锗(Ge)、锑(Sb)或钛(Ti)等无机物类活性物质。但是,上述无机物类负极活性物质在锂的插入/脱离,即,当电池进行充放电时,引起大的体积变化,导致发生微粉化(pulverization)的粒子凝聚的现象。其结果,可使负极活性物质从电流集电体电脱离,这会在长的循环条件下,带来可逆容量的损失。由此,上述无机物类负极活性物质及包含该无机物类负极活性物质的锂二次电池,电荷容量高,但与其相反也存在循环寿命特性及容量维持率低的缺点。

[0008] 为了解决这种问题,曾提出了将碳及硅类纳米粒子复合体作为负极活性物质,或包括碳材料及金属或准金属碳化物(carbide)涂敷层的负极活性物质(参照专利文献1)、在含有锂-钒类氧化物的芯的表面包括含无机氧化物粒子的涂敷层的负极活性物质(参照专利文献2)、由络盐形态的氟类化合物涂敷的负极活性物质(参照专利文献3)、以及包含硅等非碳类物质的纳米管上形成有无定形碳层的负极活性物质(参照专利文献4)。但是,这种负极活性物质,在长的循环条件下,可逆容量的损失也比较大,导致循环寿命特性及容量维持率不充分。并且,因包含在纳米复合体中的不少量的碳而使容量特性本身也不充分。

[0009] 对此,当前,需要开发能制备可实现高容量及高效率的锂二次电池的新的负极活性物质。

[0010] 现有技术文献

[0011] (专利文献1)韩国登录特许公报10-0666822

[0012] (专利文献2)韩国登录特许公报10-0814880

[0013] (专利文献3)韩国登录特许公报10-0853327

[0014] (专利文献4)韩国登录特许公报10-1098518

发明内容

[0015] 发明要解决的技术问题

[0016] 本发明提供能够提高负极与电解质的界面稳定性、电池的充放电效率和寿命特性的锂二次电池用负极活性物质。

[0017] 并且,本发明提供包括含有上述锂二次电池用负极活性物质的负极的锂二次电池。

[0018] 解决技术问题的手段

[0019] 具体地,本发明提供负极活性物质,该负极活性物质包括:(a)芯,由碳类物质形成;以及(b)有机聚合物涂敷层,形成于上述芯的表面。

[0020] 此时,作为上述有机聚合物涂敷层,可包含聚合物整体重量中的氟成分的含量为50重量百分比以上,具体为50至95重量百分比的含氟聚合物化合物。

[0021] 具体地,上述含氟聚合物化合物可选自(a)含有氟成分的环氧化合物、(b)含有氟成分的丙烯酸酯类化合物以及(c)含有氟成分的硅烷类化合物组成的组。

[0022] 并且,本发明提供锂二次电池,该锂二次电池包含(i)含有正极活性物质的正极、(ii)含有本发明的负极活性物质的负极、(iii)隔膜以及(iv)电解质。

[0023] 上述锂二次电池可以为锂金属二次电池、锂离子二次电池、锂聚合物二次电池或锂离子聚合物二次电池等。

[0024] 发明的效果

[0025] 能够制备利用本发明的锂二次电池用负极活性物质及包含该锂二次电池用负极活性物质的锂二次电池用负极,来实现高容量及高效率的锂二次电池。

附图说明

[0026] 在本说明书中所附的以下图用于例示本发明的优选实施例,并与如上所述的发明内容一同起到进一步理解本发明的技术思想的作用,因而本发明不应仅局限于这种图中所记载的事项而解释。

[0027] 图1为比较包含由本发明的一实验例1的含氟聚合物涂敷层涂敷的负极活性物质和没有涂覆含氟聚合物的负极活性物质的锂二次电池的充放电效率的曲线图。

具体实施方式

[0028] 以下,详细说明本发明的优选实例。在此之前,在本说明书及发明要求保护范围中所使用的术语或单词不应局限于通常或词典上的含义而解释,从发明人为了以最佳的方法说明自己的发明而可以适当对术语的概念进行定义的原则出发,应解释为符合本发明的技术思想的含义和概念。因此,在本说明书中所记载的实施例中所示的结构仅属于本发明的最优选的实例,并不代表本发明的全部技术思想,因而能够理解的是,在本申请时间上,能够具有可代替这些的各种等同技术方案和变形例。

[0029] 首先,在本发明的一实施例中,提供负极活性物质,该负极活性物质包括:(a)芯,

由碳类物质形成;以及(b)有机聚合物涂敷层,形成于上述芯的表面。

[0030] 作为形成上述芯的碳类物质,可使用本领域中公知的通常的碳材料,作为其非限制性的例,有天然石墨、人造石墨、纤维(fiber)状石墨、非晶质碳或覆盖有非晶质碳的石墨等。并且,也可使用漂浮石墨(Kish graphite,KG)、SFG系列(SFG-6、SFG-15等)、高定向热解石墨(highly oriented pyrolytic graphite)、MPCF(中间相沥青基碳纤维, Mesophase pitch based carbon fiber)、MCMB系列(MCMB2800、MCMB2700、MCMB2500等)等仅由碳原子形成,且以2000℃以上的温度进行热处理而完全结晶化的结构(有序结构(ordered structure))的碳材料等。

[0031] 像这样,包含上述碳类物质的负极活性物质呈现高的初期效率,且电导率高,因而具有基于充放电的循环寿命也优良的优点。并且,具有与无机物类活性物质相比价格更低廉,且与电解液的反应性更少的优点。因此,当由碳类负极活性物质构成电极时,电极的稳定性高,因而能够获得基于锂二次电池的充放电的活性物质的体积变化引起的微粉化及电脱离减少的效果。

[0032] 并且,在本发明的负极活性物质中,上述有机聚合物涂敷层可包含氢原子的全部或部分由氟取代的聚合物碳氢化合物,即含氟聚合物化合物。

[0033] 具体地,上述含氟聚合物化合物为聚合物化合物整体重量中的氟成分的含量为50重量百分比以上,具体为50至95重量百分比的化合物,若上述聚合物化合物内的氟成分的含量小于50重量百分比,则与基于氟成分的电解液的反应效果不太好。

[0034] 更具体地,上述含氟聚合物化合物可选自由(a)含有氟成分的环氧化合物、(b)含有氟成分的丙烯酸酯类化合物以及(c)含有氟成分的硅烷类化合物组成的组。

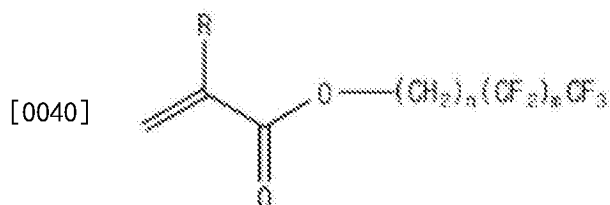
[0035] 更具体地,作为上述(a)含有氟成分的环氧化合物的例,可例举由以下化学式1表示的六氟-1,2-环氧丙烷。

[0036] [化学式1]



[0038] 作为上述(b)含有氟成分的丙烯酸酯类化合物的例,可例举由以下化学式2表示的丙烯酸酯化合物,作为更具体的例,可例举2,2,2-三氟乙基甲基丙烯酸酯、2-(全氟己基)乙基甲基丙烯酸酯、2-(全氟辛基)乙基甲基丙烯酸酯、2-(全氟癸基)乙基甲基丙烯酸酯、2-(全氟辛基)乙基丙烯酸酯。

[0039] [化学式2]



[0041] 在上述化学式中,R为氢或碳数1至2的烷基,n为1或2的整数,m为0或1至12的整数。

[0042] 并且,作为上述(c)含有氟成分的硅烷类化合物的例,可例举由以下化学式3表示的化合物,作为更具体的例,可例举三氯(1H,1H,2H,2H-全氟辛基)硅烷或全氟癸基三氯硅

烷。

[0043] [化学式3]

[0044] $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_o-(\text{CH}_2)_p-\text{SiCl}_3$

[0045] 在上述化学式中, o 为1至12的整数, p 为1或2的整数。

[0046] 在上述本发明的负极活性物质中, 上述有机聚合物涂敷层可呈单层膜或多层膜形态, 在用于增大电池的容量及效率的范围内, 厚度不受特别的限制, 但可以为100nm以下, 例如为50nm至100nm。上述厚度为50nm以下的情况下, 不能通过涂敷有机聚合物涂敷层来获得所需的效果, 上述厚度大于100nm的情况下, 参与形成SEI(固体电解质界面, solid electrolyte interface)膜的有机聚合物的量变大, 使得SEI膜变厚, 最终反而降低电池性能。

[0047] 并且, 本发明一实施例的上述锂二次电池用负极活性物质可通过在包含碳类物质的芯的表面利用本领域中公知的通常的涂敷方法涂敷有机聚合物来制成。

[0048] 上述涂敷方法除了化学气相沉积法之外, 作为非限制性的例, 可包括溶剂蒸发法、共沉淀法、沉淀法、溶胶凝胶法、吸附后过滤法或溅射法等。

[0049] 具体地, 在上述涂敷方法中, 将工序压力维持为0.5torr的状态下, 以650℃温度加热镍丝(Ni/Cr 80/20), 注入有机聚合物涂敷层用源气, 例如注入50sccm的六氟环氧丙烷(HFPO, hexafluoropropylene oxide), 并利用热丝化学气相沉积(HW CVD, Hot wire chemical vapor deposition)方法来在包含碳类物质(天然石墨)的芯的表面涂敷含氟有机聚合物物质, 例如六氟-1,2-环氧丙烷。

[0050] 此时, 为了使借助上述热分离的: CF_3 自由基可容易沉积在芯的表面而在执行上述涂敷工序期间, 同时实施在芯样品的下部注入冷却水来进行冷却的工序。并且, 为了在上述芯的表面整体上均匀涂敷含氟有机聚合物层, 可以将天然石墨装载于样品架, 在沉积30分钟之后, 混合天然石墨并重新进行沉积, 这样反复沉积3次或6次。

[0051] 此时, 当实施上述方法时, 有机聚合物涂敷层用源气应在15至100sccm范围内, 具体在50sccm供给, 工序压力应为1torr以下, 具体为约0.5torr, 丝加热温度应维持在550至700℃范围内, 具体地, 维持约650℃。源气供给量及工序压力小于上述范围的情况下, 薄膜沉积所需的时间较长, 丝加热温度为500℃以下的情况下, 薄膜的均匀性下降, 导致无法形成均匀的厚度的有机聚合物涂敷层, 使得电池的电化学性能下降。并且, 若源气供给量、丝加热温度等超过上述范围, 则与芯的表面相结合的氟成分的结合速度增加, 且涂敷层的粒子大小变大, 因而无法形成均匀的厚度的有机聚合物涂敷层, 使得电池的电化学性能下降。

[0052] 另一方面, SEI膜是当锂离子往复正极和负极而引发的第一次充放电时, 由负极活性物质的表面与电解液发生反应而成。SEI膜执行离子通道的作用, 仅使锂离子通过, 以防止锂离子重新与负极或其他物质发生副反应。即, 若形成SEI膜, 则抑制电解液进一步分解, 使得电解液中的锂离子的量以可逆性维持, 因而能够维持稳定的充放电, 以改善电池的寿命特性。

[0053] 但是, 当形成SEI膜时, 消耗一定量的锂, 因而可逆性锂的量减少, 最终电池的容量也会减少。尤其, 在锂供给源位于正极的当前的二次电池系统中, 负极的非可逆容量大的情况下, 通过负极的非可逆, 在正极一侧会产生死体积(dead volume), 因而成为与实际正极中可使用的容量相比, 电池的容量减少的原因。

[0054] 进而,将现有的碳材料使用为锂二次电池的负极活性物质的二次电池的情况下,在全充电态下高温储存时,随着时间的经过,SEI膜的耐久性慢慢下降,且负极露出,如此露出的负极的表面与周围的电解液发生反应,从而持续发生副反应,并产生CO、CO₂、CH₄等气体,因而不仅引起电池内的内压的上升,还产生如下问题,即,基于与电解液的副反应的低的充电容量、以及初期充放电循环中的非可逆容量的发生引起的循环寿命减少等。

[0055] 相反,在本发明中,在包含碳类物质的芯的表面形成与锂的反应性最小化的稳定的含氟有机聚合物涂敷层,由此当初期充放电时,借助锂离子和氟的反应,更加容易形成SEI膜,从而不仅可以提供对于电解液的副反应减少的负极活性物质,还在电池的充放电过程中,将在负极的表面形成SEI膜时所需的可逆性锂的量最小化,由此能够提高基于电池充放电循环的可逆效率及寿命特性,以实现电池的高容量及高效率。

[0056] 实际上,根据本发明的利用形成有碳-氟结合涂敷层的负极活性物质的二次电池的充放电效率的确认结果,可知本发明的二次电池具有约89%以上的初期充放电效率。

[0057] 并且,由含氟有机聚合物涂敷层表面处理的碳材料与现有的碳相比,更具有极性(polarity)的性质,因而与使用由极性溶剂形成的碳酸盐系列电解液时相比,可呈现更优良的湿润性(wetting)效果,由此快速实现锂的移动,使得电池的速度特性也可得到提高。

[0058] 并且,本发明提供锂二次电池,该锂二次电池包含(i)含有正极活性物质的正极、(ii)含有本发明的负极活性物质的负极、(iii)隔膜以及(iv)电解质。

[0059] 上述锂二次电池可以为锂金属二次电池、锂离子二次电池、锂聚合物二次电池或锂离子聚合物二次电池等。

[0060] 上述(i)正极以如下方式制成,即,在混合正极活性物质、粘合剂及溶剂而制备正极活性物质组合物之后,直接涂敷于铝集电体或浇注于另外的支撑体上,并将从该支撑体剥离的正极活性物质膜层压于铝集电体而成。

[0061] 此时,作为上述正极活性物质,可使用能将锂嵌入/脱嵌的材料,具体地,可例举金属氧化物、锂复合金属氧化物、锂复合金属硫化物及锂复合金属氮化物等,更具体地,可使用LiCoO₂、LiNiO₂、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiN(CF₃SO₂)₂或LiMn₂O₄等锂锰氧化物、锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂铁氧化物或由它们的组合而成的复合氧化物等锂吸附物质(lithium intercalation material)等,但并不局限于此。

[0062] 上述(ii)负极可通过在集电体上直接涂敷本发明的负极活性物质并进行干燥来制成,或者与上述正极一样,通过将包含本发明的负极活性物质、粘合剂及溶剂的组合物浇注于另外的支撑体上之后,将从该支撑体剥离而得的薄膜层压于集电体上来制成。

[0063] 此时,作为粘合剂,可使用偏氟乙烯六氟丙烯共聚物、聚偏氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯及其混合物,但并不局限于此。

[0064] 作为用于制备上述负极及正极的集电体用金属材料,只要是传导性高,且可容易粘结于上述材料的糊剂的金属,那么在使用方面不受限制。例如,作为正极电流集电体的非限制的例,可例举铝、镍或由它们的组合而成的箔等,且作为负极电流集电体的非限制性的例,可例举铜、金、镍或铜合金或由它们的组合而成的箔等。

[0065] 上述负极活性物质组合物及正极活性物质组合物可选择性地添加少量的导电剂、粘合剂和/或分散介质等。作为上述导电剂,只要是在构成的电池内不发生化学变化的电子传导性材料,就可使用任何一种。例如,使用乙炔黑、科琴黑、据内斯黑、热黑等碳黑、天然石

墨、人造石墨、金属粉末。作为上述粘合剂,可使用热塑性树脂、热固性树脂中的一种,也可组合这些来使用。其中,优选聚偏氟乙烯(PVdF)或聚四氟乙烯(PTFE)。并且,作为分散介质,可使用异丙醇、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙酮等。上述导电剂、粘合剂及溶剂等的含量能够在锂二次电池中通常所使用的水平使用。

[0066] 作为上述(iii)隔膜,只要是在锂二次电池中可起到阻断正极及负极的内部短路,并浸渍电解液的作用的膜,那么均能使用,而作为具体的例,可使用聚乙烯、聚丙烯、聚烯烃类多孔性隔膜、聚偏氟乙烯或它们的两层以上的多层膜,也可使用聚乙烯/聚丙烯两层隔膜、聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯三层隔膜、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层隔膜等混合多层膜。

[0067] 作为填充于上述(iv)锂二次电池的电解质,可使用非水性电解质或公知的固体电解质等,也可使用溶解有锂盐的。

[0068] 作为上述非水性电解质的溶剂,在本发明中可使用的电解液能够使用碳酸乙烯酯、二乙烯碳酸酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸亚乙烯酯等环状碳酸酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等链状碳酸酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、 γ -丁内酯等酯类、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃、1,2-二恶烷、2-甲基四氢呋喃等醚类、乙腈等腈类、二甲基甲酰胺等酰胺类等,但并不局限于此。可单独或组合多个而使用。尤其,可使用环状碳酸酯和链状碳酸酯的混合溶剂。或者,也可使用在聚氧化乙烯、聚丙烯腈等聚合物电解质浸渍电解液的凝胶状聚合物电解质或LiI、Li₃N等无机固体电解质,但并不局限于此。

[0069] 作为上述锂盐,可使用选自LiPF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAsF₆、LiClO₄、LiCF₃SO₃、Li(CF₃SO₂)₂N、LiC₄F₉SO₃、LiSbF₆、LiAlO₄、LiAlO₂、LiAlCl₄、LiCl及LiI组成的组中的盐,但并不局限于此。

[0070] 作为制备本发明的锂二次电池的方法,可使用在该领域中公知的通常的方法,若例举一实施例,则在上述正极和负极之间介入隔膜来组装之后,注入非水电解液来制成。

[0071] 通过上述方法制成的锂二次电池的外形不受限制,但优选为由罐形成的圆筒形、方形或袋形。

[0072] 用于实施发明的形态

[0073] 以下,为了具体说明本发明,例举实施例进行详细说明。但是,本发明的实施例能够以各种其他形态变形,不应解释为本发明的范围受以下详细说明的实施例的限制。本发明的实施例用于使本发明所属技术领域的普通技术人员更加完整地理解本发明。

[0074] [实施例]

[0075] 实施例1:负极活性物质(1)的制备

[0076] 在将工序压力维持为0.5torr的状态下,以650℃加热镍丝(Ni/Cr80/20),并注入50sccm的六氟环氧丙烷(HFPO),以HWCVD法在由碳类物质(天然石墨)形成的芯的表面形成了涂敷有六氟-1,2-环氧丙烷(50nm)的负极活性物质(1)。此时,在执行沉积工序期间,芯样品的下部利用冷却水进行了冷却。

[0077] 实施例2:负极活性物质(2)的制备

[0078] 除了使用2,2,2-三氟乙基甲基丙烯酸酯来代替上述六氟-1,2-环氧丙烷之外,实施与上述实施例1相同的方法,制备了负极活性物质(2)。

[0079] 实施例3:负极活性物质(3)的制备

[0080] 除了使用2-(全氟己基)乙基甲基丙烯酸酯来代替六氟-1,2-环氧丙烷之外,实施与上述实施例1相同的方法,制备了负极活性物质(3)。

[0081] 实施例4:负极(1)的制备

[0082] 在溶解有聚偏氟乙烯粘合剂的N-甲基-2-吡咯烷酮溶液中混合在实施例1中制成的负极活性物质和碳黑导电剂,来制备了负极活性物质浆料。利用刮片法将上述负极活性物质(1)浆料涂敷于厚度为12 μm 的铜集电体上,并在真空气氛、120 $^{\circ}\text{C}$ 温度下干燥10小时,来使N-甲基-2-吡咯烷酮挥发。之后,轧制所得生成物,制备了本发明的负极(1)。

[0083] 实施例5:负极(2)的制备

[0084] 除了使用实施例2的负极活性物质(2)来代替实施例1的负极活性物质之外,实施与上述实施例4相同的方法,制备了本发明的负极(2)。

[0085] 实施例6:负极(3)的制备

[0086] 除了使用实施例3的负极活性物质(3)来代替实施例1的负极活性物质之外,实施与上述实施例4相同的方法,制备了本发明的负极(3)。

[0087] 实施例7:二次电池(1)的制备

[0088] 混合锂钴氧化物(LiCoO_2)正极活性物质和碳黑的导电剂,制备了混合物。将聚偏氟乙烯粘合剂溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮溶剂,来制备粘合剂溶液,并在该粘合剂溶液中添加上述混合物,制备了正极活性物质浆料。利用刮片法将制成的正极活性物质浆料涂敷于厚度为20 μm 的铝箔,并在真空气氛、120 $^{\circ}\text{C}$ 温度下干燥10小时,来使N-甲基-2-吡咯烷酮挥发。之后,轧制所得生成物,制备了正极。

[0089] 利用制成的正极和上述实施例4的负极(1),以及作为电解质使用1M的 LiPF_6 /碳酸乙烯酯(EC):碳酸甲乙酯(EMC)(体积比为1:1),通常的方法制备了锂二次电池(1)。

[0090] 实施例8:二次电池(2)的制备

[0091] 除了使用实施例5的负极(2)来代替实施例4的负极之外,实施与上述实施例7相同的方法,制备了本发明的二次电池(2)。

[0092] 实施例9:二次电池(3)的制备

[0093] 除了使用实施例6的负极(3)来代替实施例4的负极之外,实施与上述实施例7相同的方法,制备了本发明的二次电池(3)。

[0094] 比较例1

[0095] 在将乙酸钴($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$)溶解于蒸馏水而制备乙酸钴水溶液之后,以碳材料与钴重量比(Co/C)的4重量百分比量向作为碳材料的人造石墨A(人造石墨系列)添加了该溶液。之后,进行搅拌并使溶剂蒸发,在完全去除溶剂之后,在真空烘箱中使获得的碳材料粉末干燥12小时。在填充有氩的电反应器中,在800 $^{\circ}\text{C}$ 温度下,对干燥过的粉末进行表面处理2小时,得到了由钴碳化物涂敷的碳材料。除了利用以这种方法获得的碳材料负极活性物质之外,执行与上述实施例4及实施例7相同的方法,制备了负极及二次电池。

[0096] [实验例]

[0097] 实验例1:锂二次电池的性能评价

[0098] 在本发明的实施例7中制成的二次电池(1)和在比较例1中制成的二次电池的性能评价执行如下。

[0099] 针对各电池,在2.0至0.005V(vs.Li/Li+)的充放电区域中测定了充放电效率。此

时,电流密度为0.1C,初期充放电效率(%)为相对于第一个放电容量,将第一个充电容量百分比化而得的。根据初期充放电效率的确认结果,可知使用形成有含氟涂敷层的碳材料的实施例7的锂二次电池与使用没有涂敷有机聚合物的碳负极活性物质的比较例1的锂二次电池相比,呈现了约1至3%的充放电效果的增大(参照图1)。

[0100] 基于这种结果,可以确认本发明的利用由含氟有机聚合物涂敷层涂敷的负极活性物质的二次电池的情况下,与使用现有的负极活性物质的二次电池相比,使负极的初期非可逆容量减少,来使电池的充放电效率显著增加,并且,可知通过非活性/高温处理的本发明的表面改性法能够强化卓越的负极特性。

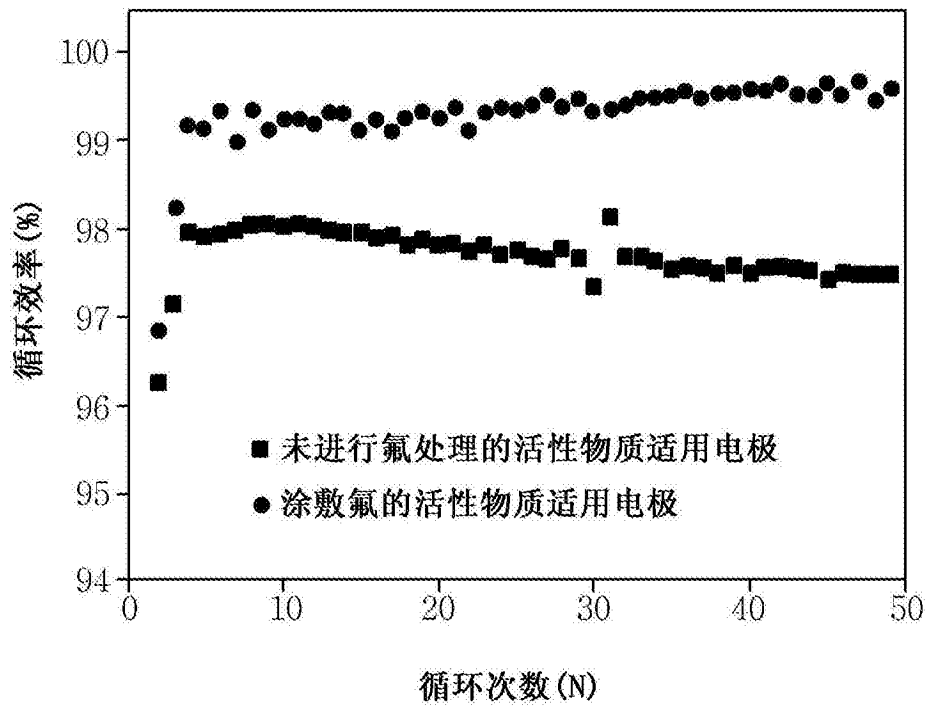


图1