



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109285997 B

(45) 授权公告日 2024. 03. 19

(21) 申请号 201810789238.5

(22) 申请日 2018.07.18

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109285997 A

(43) 申请公布日 2019.01.29

(30) 优先权数据
10-2017-0092785 2017.07.21 KR

(73) 专利权人 SK新能源株式会社
地址 韩国首尔市
专利权人 蔚山科学技术院

(72) 发明人 李智喜 金相珍 金俊燮 金南亨
李润光 曹在弼

(74) 专利代理机构 北京市中伦律师事务所
11410

专利代理师 杨黎峰 钟锦舜

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

US 2006134516 A1, 2006.06.22

US 2014220347 A1, 2014.08.07

CN 106133956 A, 2016.11.16

审查员 司莉敏

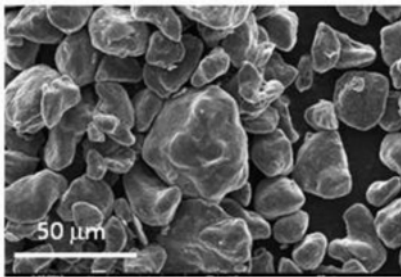
权利要求书1页 说明书14页 附图7页

(54) 发明名称

锂二次电池用负极活性物质、其制备方法及其包含的锂二次电池

(57) 摘要

本发明涉及锂二次电池用负极活性物质、其制备方法及其包含的锂二次电池。所述锂二次电池用负极活性物质包括：碳类粒子；复合层，其位于所述碳类粒子上并且通过使硅粒子分散到碳基体内而形成；以及碳涂层，其位于所述复合层上。



1. 一种用于锂二次电池的负极活性物质,由如下构成:

碳类粒子;

复合层,其位于所述碳类粒子上并且通过使硅粒子分散到碳基体内而形成;以及

碳涂层,其位于所述复合层上,

其中所述用于锂二次电池的负极活性物质是通过一种制备方法制备的,所述制备方法由如下步骤构成:在没有溶剂的情况下使碳类粒子、硅粒子及第一碳前体分散之后对分散所得的混合物进行搅拌,以获取所述硅粒子以被分散到所述第一碳前体内的形态位于所述碳类粒子上的第一复合前体的步骤;搅拌由所述第一复合前体和第二碳前体组成的混合物,以获取所述第二碳前体位于所述第一复合前体上的第二复合前体的步骤;以及烧成步骤,

其中所述碳类粒子是结晶性碳类粒子,所述复合层内的硅粒子为非晶质部分和晶质部分混合的形态且所述复合层内的硅粒子的结晶度为30%以上且75%以下,

其中所述第一碳前体是沥青类、聚丙烯腈类或它们的组合,所述第二碳前体是沥青类、聚丙烯腈类或它们的组合。

2. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极活性物质,其中,

相对于所述负极活性物质的总重量,包含10重量%以上且90重量%以下的碳类粒子、5重量%以上且50重量%以下的复合层及5重量%以上且40重量%以下的碳涂层。

3. 根据权利要求2所述的用于锂二次电池的负极活性物质,其中,

相对于所述负极活性物质的总重量,包含0.5重量%以上且30重量%以下的硅粒子。

4. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极活性物质,其中,

所述复合层的厚度为0.01 μm 以上且10 μm 以下。

5. 一种锂二次电池,包含含有根据权利要求1所述的负极活性物质的负极。

锂二次电池用负极活性物质、其制备方法及包含其的锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂二次电池,更详细而言,涉及用于锂二次电池的负极活性物质、它的制备方法及包含它的锂二次电池。

背景技术

[0002] 近年来,随着移动设备等电子设备的需求增加,不断扩大针对移动设备的技术开发。作为这种电子设备的驱动用电源,如锂电池、锂离子电池及锂离子聚合物电池等的锂二次电池的需求正在大幅增加。此外,从全球来看,随着强化与汽车燃料耗费率及废气相关联的规范的趋势,电动汽车市场的生长不断加速化,与此同时预测关于电动汽车(EV)用二次电池、储能装置(ESS)用二次电池等中大型二次电池的需求将会剧增。

[0003] 另外,作为二次电池的负极材料,通常使用具有优异的循环(cycle)特性和372mAh/g的理论容量的碳类负极材料。但是,随着逐渐要求中大型二次电池等二次电池的高容量化,如能够代替碳类负极材料的理论容量的具有500mAh/g以上的容量的硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)或锑(Sb)等的无机物类负极材料受到瞩目。这些无机物类负极材料中的硅类负极材料呈现出非常大的锂结合量(理论最大值:3580mAh/g, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$)。但是,硅类负极材料因在锂的插入/脱离即电池的充放电时引起大的体积变化而有可能会呈现粉碎化(pulverization)。其结果,由于产生经粉碎化的粒子凝聚的现象而负极活性物质有可能会从电流集电体电脱离,并且这有可能会在长循环下带来可逆容量的损失。为此,硅类负极材料及包含它的二次电池虽然具有高电荷容量的优点,但因呈现较低的循环寿命特性及容量维持率的缺点而在其实用化方面存在障碍。

[0004] 为了解决这种硅类负极材料的问题,正在活跃地进行关于碳/硅复合体等的基于硅的复合负极材料的研究。但是,这种复合负极材料中的硅越多则在二次电池的充放电时产生越严重的体积膨胀。由此,复合负极材料内的硅的新表面继续暴露于电解液中的同时,不断生成SEI(solid electrolyte interface,固体电解质界面)层而形成较厚的副反应层,并且导致电解液耗尽及电池电阻的增加。此外,这种较厚的副反应层不仅影响硅,而且还影响石墨,具有因引起来自负极活性物质粒子之间或集电体的电短路现象(peel off)而急剧降低循环寿命特性等的二次电池性能的问题。

[0005] 因此,为了实现高容量的基于硅的复合负极材料的实用化,有必要开发如下的技术:为了高容量化而增加硅的含量的同时,能够通过缓解随二次电池的充放电产生的体积膨胀而防止二次电池的性能下降。

发明内容

[0006] 技术问题

[0007] 本发明的一方面提供一种用于二次电池的负极活性物质,其具有高容量的同时还缓解随二次电池的充放电产生的体积膨胀而具有长寿命特性。

[0008] 本发明的一方面提供一种能够通过简单工序来经济地大量生产具有上述优点的负极活性物质的制备方法。

[0009] 本发明的一方面提供一种包含具有上述优点的负极活性物质的二次电池。

[0010] 技术方案

[0011] 本发明的一方面提供一种用于锂二次电池的负极活性物质,其包含:碳类粒子;复合层,位于所述碳类粒子上并且通过使硅粒子分散到碳基体内而形成;以及碳涂层,位于所述复合层上。

[0012] 所述复合层内的硅粒子可以是非晶质部分和晶质部分混合的形态。

[0013] 所述复合层内的硅粒子的结晶度可以是5%以上且75%以下。

[0014] 本发明的另一方面提供一种用于锂二次电池的负极活性物质的制备方法,其包括:搅拌碳类粒子、硅粒子及第一碳前体的混合物,以获取所述硅粒子以被分散到所述第一碳前体内的形态位于所述碳类粒子上的第一复合前体的步骤;搅拌所述第一复合前体和第二碳前体的混合物,以获取所述第二碳前体位于所述第一复合前体上的第二复合前体的步骤;以及烧成步骤。

[0015] 所述硅粒子可以是非晶硅粒子。

[0016] 在获取所述第一复合前体的步骤和/或获取所述第二复合前体的步骤中进行搅拌时,可以喷射(spray)溶剂。

[0017] 所述烧成步骤的烧成温度可以是600℃以上且700℃以下。

[0018] 本发明的又一方面提供一种包含负极的锂二次电池,所述负极包含上述本发明的一方面的用于锂二次电池的负极活性物质。

[0019] 有益效果

[0020] 本发明的一方面的用于锂二次电池的负极活性物质因硅含量较多而具有高容量特性的同时,也能够有效地阻止随硅的体积膨胀而产生的电隔离及剥离现象等。此外,能够通过阻止硅界面直接暴露于电解液中的情况而抑制硅界面与电解液之间的副反应产生及电解液耗尽。由此,能够实现二次电池的优异的寿命特性。

[0021] 此外,提供一种能够通过简单工序来经济地大量生产具有上述优点的负极活性物质的制备方法。

[0022] 此外,提供一种包含具有上述优点的负极活性物质的二次电池。

附图说明

[0023] 图1a及图1b是由实施例1制备的硅碳复合负极活性物质的扫描电子显微镜照片(Scanning Electron Microscope, SEM)。

[0024] 图2a是由实施例1制备的硅碳复合负极活性物质的截面扫描电子显微镜照片,图2b是进一步放大涂层部分后的截面扫描电子显微镜照片。

[0025] 图3a及图3b是由比较例1制备的硅碳复合负极活性物质的扫描电子显微镜照片。

[0026] 图4a及图4b是由比较例2制备的硅碳复合负极活性物质的扫描电子显微镜照片。

[0027] 图5a及图5b是分别由实施例6及实施例1制备的硅碳复合负极活性物质的透射电子显微镜照片(Transmission Electron Microscope, TEM)及快速傅里叶变换(Fast Fourier Transform, FFT)图案。

[0028] 图6是关于由实施例1及实施例6制备的硅碳复合负极活性物质的复合层的XRD(X射线衍射)图案数据。

[0029] 图7是实施例7至12的半电池的初始充放电曲线。

[0030] 图8是关于实施例7至12、比较例5及比较例6的半电池的寿命特性评价数据。

具体实施方式

[0031] 如果没有其他定义,则在本说明书中所使用的所有术语(包括技术术语及科技术语)能够以本发明所属技术领域的普通技术人员能够共同理解的含义使用。此外,只要在句子中未特别提及则单数形式也可以包括复数形式。

[0032] 在本说明书中,当提到层、膜、区域或板等部分位于其他部分的“上方”或“之上”时,这不仅包括“直接”位于其他部分的“上方”的情况,还包括在中间存在其他部分的情况。

[0033] 此外,在本说明书中“~上方”或“~之上”是指位于对象部分的上方或下方,并不一定指以重力方向为基准位于上侧。

[0034] 在本说明书中“B相对于A的比(率)”是指B/A。

[0035] 如前述,预测关于电动汽车(EV)用二次电池、储能装置(ESS)用二次电池等中大型二次电池的需求将会剧增。由此,开发高容量二次电池的必要性正在增加,作为该环节,为了实现呈现高容量特性的基于硅的复合负极材料的实用化,要求开发如下的技术:为了高容量化而增加硅的含量的同时,能够通过缓解随二次电池的充放电产生的体积膨胀而防止二次电池的性能下降。

[0036] 本发明涉及一种用于锂二次电池的负极活性物质,其与现有已知的用于二次电池的负极活性物质相比不仅通过增加硅的含量而实现高容量的同时,有效地阻止因随二次电池的充放电产生的硅的体积膨胀而导致的电隔离及剥离现象等,而且能够通过阻止硅界面直接暴露于电解液的情况并抑制硅界面与电解液之间的副反应产生及电解液耗尽,而实现二次电池的优异的寿命特性。

[0037] 具体而言,本发明的一方面提供一种用于锂二次电池的负极活性物质,其包括:碳类粒子;复合层,其位于所述碳类粒子上并且通过使硅粒子分散到碳基体内而形成;以及碳涂层,其位于所述复合层上。

[0038] 在本发明的一方面所涉及的负极活性物质中,硅粒子以被分散到碳基体内的形式位于碳类粒子上,因此能够使硅直接暴露于电解液的情况最小化并减小电解液副反应,在二次电池的充放电时能够缓解体积膨胀,从而能够缓解来自硅粒子之间或集电体的电短路产生等问题。此外,能提高二次电池的寿命特性。此外,由于能够相对于负极活性物质的总量含有多量的硅,因此能实现高容量。此外,由于硅粒子具有分散到碳类粒子上的碳基体内的形态而不是附着到碳类粒子的表面上的形态,因此能提高二次电池的寿命特性。

[0039] 此外,由于在复合层上还包括碳涂层,从而能够通过进一步包裹露出到复合层表面上的硅粒子来进一步防止硅粒子露出到外部,并且能够强化硅的体积膨胀抑制效果。

[0040] 在本发明的一方面所涉及的负极活性物质中,在复合层上的碳涂层上可形成有在制备负极活性物质时不可避免地扩散而断续性地位于所述碳涂层内的硅粒子,这种形式也包含在本发明的范围内。断续性地位于所述碳涂层内的硅粒子与分散位于所述复合层内的

硅粒子相区别,能够通过扫描电子显微镜照片来确认这种形态的复合层及碳涂层。

[0041] 这种本发明的一方面的硅碳复合形态的负极活性物质与现有已知的负极材料相比具有高容量,并且呈现出优异的寿命特性。

[0042] 在本发明的一方面所涉及的负极活性物质中,所述复合层内的硅粒子可以是非晶硅部分和晶质硅部分混合的形态。

[0043] 现有已知的硅碳复合负极活性物质的硅大部分具有结晶性,当在电池内硅与锂反应而实现合金时,这种硅的结晶性诱导特定结晶面上的选择性反应。这种选择性反应会引起硅的各向异性膨胀,当晶质硅与锂进行合金化反应时会受到较大的应力。这将立即导致负极活性物质的劣化及电池特性的下降。

[0044] 相反,非晶硅呈现与锂的非选择性合金化反应及各向同性膨胀,由此当非晶硅与锂进行合金化反应时会受到更少的应力。

[0045] 因此,在复合层内的硅粒子为非晶质部分和晶质部分混合的形态的情况下,与该硅粒子为晶质硅的情况相比具有更好的材料特性,并且能实现优异的电池特性。

[0046] 另外,不仅复合层内的各个硅粒子具有非晶质部分和晶质部分混合的形态的情况,而且复合层内的硅粒子为晶质硅粒子和非晶硅粒子物理混合的形态的情况等的硅的非晶质部分和晶质部分混合的形态均包含在本发明的范围内。

[0047] 在本发明中,非晶质部分和晶质部分混合的情况可指相对于复合层内的硅粒子的总体部分,结晶度小于95%的情况。更具体而言,可指结晶度大于0%且小于95%的情况。结晶度可由针对复合层硅的拉曼光谱来计算,具体而言,可通过将表示复合层内的晶质硅的拉曼峰值的面积除以表示包含复合层内的晶相及非晶相的硅总体的拉曼峰值的面积来计算结晶度。

[0048] 由于所述复合层内的硅粒子的结晶度小于95%,因此在硅粒子与锂之间的合金化反应时(即,二次电池的充放电时)复合层会受到更小的应力而能够缓解体积膨胀,其结果能够防止负极的劣化及寿命特性等电池特性的下降。

[0049] 作为如后述那样的一示例,在本发明的一方面的负极活性物质中,能够通过机械混合碳类粒子、非晶硅粒子及沥青等碳前体之后进行烧成而形成碳类材料上的复合层。此时,在烧成过程中非晶硅会产生局部结晶化,并且这有可能会根据烧成温度而不同,具有烧成温度越高则结晶度越大的倾向。

[0050] 从体积膨胀观点来看复合层的结晶度越低越优选,但如果同时考虑沥青等碳前体的适当碳化温度,则复合层的结晶度可以是90%以下、80%以下、75%以下、74.9%以下、70%以下、60%以下、50%以下、40%以下、30%以下或15%以下,更具体而言,优选为75%以下。复合层的结晶度例如可以是0%以上(0%的情况是指非晶质)、5%以上、10%以上、20%以上或30%以上。更具体而言,如后述的实施例所支持的那样,虽然在沥青等碳前体的碳化温度过低的情况下复合层的结晶度较低,但如果考虑因无法实现碳前体的充分碳化而二次电池的初始效率及寿命特性相对降低这一点,则复合层的结晶度优选为5%以上。

[0051] 本发明的一方面的负极活性物质并不特别受限,但相对于所述负极活性物质的总量,可包含10重量%以上且90重量%以下的碳类粒子、5重量%以上且50重量%以下的复合层以及5重量%以上且40重量%以下的碳涂层。更具体而言,可包含30重量%以上且90重量%以下的碳类粒子、5重量%以上且40重量%以下的复合层以及5重量%以上且30重量%

以下的碳涂层。

[0052] 此外,虽然并不特别限定,但相对于所述负极活性物质的总量,可包含0.5重量%以上且30重量%以下的硅粒子,优选包含5重量%以上且20重量%的硅粒子,更优选包含8重量%以上且20重量%以下、10重量%以上且20重量%以下、11重量%以上且20重量%以下或11重量%以上且15重量%以下的硅粒子。在以这种范围包含硅的情况下,与现有已知的硅碳复合负极活性物质相比能够实现高容量特性。

[0053] 本发明的一方面的负极活性物质的复合层的厚度并不受特别限定,但可以是0.01 μm 以上且10 μm 以下。但是,由于在复合层的厚度过厚的情况下,随着复合层变厚,在二次电池的充放电时因硅的体积膨胀施加到复合层的应力大小变大而产生负极劣化,并且二次电池的寿命特性有可能会变差,因此优选复合层的厚度为0.01 μm 以上且4 μm 以下。

[0054] 另外,能够通过截面扫描电子显微镜照片来确认碳类粒子与复合层及碳涂层的边界,由此能够测量各层的厚度。

[0055] 位于本发明的一方面的负极活性物质的复合层上的碳涂层的厚度并不特别受限,可以是0.01 μm 以上且10 μm 以下,优选可以是0.1 μm 以上且5 μm 以下,更优选可以是0.2 μm 以上且1 μm 以下。通过以这种厚度范围形成碳涂层,从而能够包裹露出到复合层表面上的硅粒子并防止硅粒子的表面露出。因此,能够缓解随硅粒子的体积膨胀产生的问题。

[0056] 本发明的一方面的负极活性物质的碳类粒子并不限定于此,例如可以是结晶性碳类粒子,更具体而言可以是石墨粒子。

[0057] 本发明的一方面的负极活性物质的碳类粒子的平均粒径并不特别受限,可以是1 μm 以上且100 μm 以下,优选可以是3 μm 以上且40 μm 以下,更优选可以是5 μm 以上且20 μm 以下。

[0058] 本发明的一方面的硅粒子的平均粒径并不特别受限,可以是1nm以上且500nm以下,优选可以是5nm以上且200nm以下,更优选可以是10nm以上且100nm以下。

[0059] 在这种碳类粒子及硅粒子的平均粒径范围内能够实现优异的容量特性及寿命特性。

[0060] 另外,在本说明书中,平均粒径为利用激光衍射法测量粒度分布时的体积平均值 D_{50} (即,累计体积为50%时的粒子直径),指的是测量值。

[0061] 本发明的另一方面提供一种用于锂二次电池的负极活性物质的制备方法,其包括:搅拌碳类粒子、硅粒子及第一碳前体的混合物,以获取所述硅粒子以被分散到所述第一碳前体内的形态位于所述碳类粒子上的第一复合前体的步骤;搅拌所述第一复合前体和第二碳前体的混合物,以获取所述第二碳前体位于所述第一复合前体上的第二复合前体的步骤;以及烧成步骤。

[0062] 该用于锂二次电池的负极活性物质的制备方法为能够制备前述本发明的一方面所涉及的负极活性物质的方法。此外,具有能够通过混合并搅拌碳类粒子、硅粒子及碳前体而以非常简单的工序大量生产本发明的负极活性物质的优点。

[0063] 下面,对上述制备方法进行更详细说明。省略前述针对碳类粒子的种类及平均粒径、硅粒子的平均粒径等物性说明的部分。

[0064] 首先,搅拌碳类粒子、硅粒子及第一碳前体的混合物,以获取所述硅粒子以被分散到所述第一碳前体内的形态位于所述碳类粒子上的第一复合前体。

[0065] 此时,所述硅粒子可以是非晶硅粒子。通过使用非晶硅粒子,能够在最终制备的负

极活性物质的复合层内以非晶质部分和晶质部分混合的形态形成硅。因此,如前述,由于在复合层中包含非晶硅而缓解随充放电产生的体积膨胀,并且能够提高寿命特性等电池特性。另外,不仅在复合层内的各个硅粒子具有非晶质部分和晶质部分混合的形态的情况下,而且在复合层内的硅粒子为晶质硅粒子和非晶硅粒子经物理混合而成的形态的情况等下,也可以形成硅的非晶质部分和晶质部分混合的多种形态的复合层。

[0066] 此外,通过搅拌使硅粒子及第一碳前体位于碳类粒子上,从而硅粒子可分散并位于第一碳前体内,并且能够使多量的硅位于碳类粒子上。因此,能够制备高容量的硅碳复合负极活性物质。

[0067] 另外,为了在搅拌时更顺畅地分散碳类粒子、硅粒子及第一碳前体,可以喷射(spray)有机溶剂。通过喷射少量的有机溶剂,能够在高粘度溶液状态下执行搅拌并获取第一复合前体。在该情况下,随着分散性的提高,硅粒子可被进一步分散并位于第一碳前体内,从而能够期待负极活性物质内的硅含量增加及电池特性的提高。所述有机溶剂例如可以是四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF),但并不限定于此。

[0068] 搅拌方式可以是机械搅拌,可通过粒子混合机来执行。作为粒子混合机并不特别受限,可通过自转搅拌机、公转搅拌机、叶片式搅拌机或粒子融合机来执行。

[0069] 第一碳前体可以是选自包含沥青类、PAN(聚丙烯腈)类、人造纤维类或它们的组合的碳前体,但并不限定于此。

[0070] 之后,搅拌获取到的第一复合前体和第二碳前体的混合物,从而使第二碳前体位于所述第一复合前体上。能够通过该步骤,利用第二碳前体来覆盖露出到第一复合前体的表面上的硅粒子,从而减少表面露出。因此,通过使露出到最终制备的负极活性物质表面上的硅粒子最小化,从而能够阻断硅直接露出到电解液中的情况并提高寿命特性。

[0071] 该步骤中的搅拌方式可以是机械搅拌,可通过粒子混合机来执行。作为粒子混合机并不特别受限,可通过自转搅拌机、公转搅拌机、叶片式搅拌机或粒子融合机来执行。

[0072] 第二碳前体可以是选自包含沥青类、PAN类、人造纤维类或它们的组合的碳前体,但并不限定于此。

[0073] 此外,第一碳前体和第二碳前体可以是彼此间相同的物质,当然也可以是不同的物质。

[0074] 在该步骤中,为了在搅拌时更顺畅地分散第一复合前体和第二碳前体,可以喷射(spray)有机溶剂。在该情况下,通过更顺畅的分散来提高由第二碳前体形成的碳涂层的致密性,并且能够期待电池特性的提高。

[0075] 另外,上述本发明的一方面的负极活性物质的制备方法并不特别受限,相对于碳类粒子、硅粒子、第一碳前体及第二碳前体的总混含量,可以混合10重量%以上且90重量%以下的碳类粒子、5重量%以上且50重量%以下的硅粒子和第一碳前体及5重量%以上且40重量%以下的第二碳前体。更具体而言,可以混合30重量%以上且90重量%以下的碳类粒子、5重量%以上且40重量%以下的硅粒子和第一碳前体及5重量%以上且30重量%以下的第二碳前体。

[0076] 此外,虽然并不特别限定,但相对于碳类粒子、硅粒子、第一碳前体及第二碳前体的总混含量,可以混合0.5重量%以上且30重量%以下的硅粒子,优选地可以混合5重量%以上且20重量%以下的硅粒子,更优选地可以混合8重量%以上且15重量%以下、10重量%

以上且20重量%以下、11重量%以上且20重量%以下或11重量%以上且15重量%以下的硅粒子。在以这种范围包含硅的情况下,与现有已知的硅碳复合负极活性物质相比能够实现高容量特性。

[0077] 另外,以重量为基准,第一碳前体及第二碳前体相对于所述硅粒子混合量的示意性混合比可以是0.6/1以上。

[0078] 此外,在第一碳前体及第二碳前体相对于硅粒子混合量的混合比过小的情况下,有可能会产生如下的问题:由于无法充分形成复合层及复合层上的碳涂层,从而石墨表面露出到外部或者硅粒子大量露出到表面,无法形成本发明的一方面所涉及的负极活性物质的结构。第一碳前体及第二碳前体相对于硅粒子混合量的混合比上限并不特别限定,可以小于2/1,更优选可以是1.5/1以下。

[0079] 下面,对烧成步骤进行详细说明。

[0080] 该步骤为如下的步骤:通过对第二碳前体位于经由上述制备步骤获取到的第一前体上而成的物质进行热处理,使第一碳前体及第二碳前体碳化,从而最终制备负极活性物质,所述负极活性物质包含:碳类粒子;复合层,位于所述碳类粒子上并且通过使硅粒子分散到碳基体内而形成;以及碳涂层,位于所述复合层上。

[0081] 该步骤的烧成可以在惰性气氛下执行,例如可以在氩(Ar)、氦(He)或氮(N₂)气氛下执行,但并不限于此。

[0082] 该步骤的烧成温度并不特别受限,可以是300℃以上且1200℃以下。更具体而言,可以是600℃以上且700℃以下。在烧成温度过低的情况下,因未充分进行碳前体的碳化而采用所制备的负极活性物质的二次电池的初始效率或寿命特性有可能会比按上述范围进行烧成的情况相对较差。在烧成温度过高的情况下,因过度产生非晶硅的结晶化而采用所制备的负极活性物质的二次电池的寿命特性有可能会比按上述范围进行烧成的情况相对较差。

[0083] 烧成步骤的压力及烧成时间并不限于特定范围。

[0084] 本发明的另一方面提供一种包含负极的锂二次电池,所述负极包含上述本发明的一方面所涉及的负极活性物质。

[0085] 该锂二次电池为如下的锂二次电池:由于包含具有上述特性的负极活性物质,因此即使重复进行充放电也保障安全性,并且能够缓解体积膨胀并改善锂二次电池的高容量化及寿命特性等电池特性。

[0086] 此时,所述锂二次电池可进一步包含正极及电解质,在正极与负极之间可进一步包括隔膜。

[0087] 所述锂二次电池根据所使用的隔膜和电解质的种类可被分类为锂离子电池、锂离子聚合物电池及锂聚合物电池,并且根据形态可被分类为圆筒形、角型、硬币型或袋形等,根据尺寸可分为块状型和薄膜型。由于这些电池的结构和制造方法在该领域中被广为人之,因此附加最低限度的说明。

[0088] 首先,所述负极包含集电体和形成在所述集电体上的负极活性物质层,所述负极活性物质层可包含上述本发明的一方面所涉及的负极活性物质。关于所述负极活性物质的说明与前述相同,因此省略说明。

[0089] 所述负极活性物质层还包含负极粘合剂,并且也可以选择性地进一步包含导电材

料。

[0090] 所述负极粘合剂发挥使负极活性物质粒子彼此很好地附着并且使负极活性物质很好地附着到电流集电体上的功能。作为所述粘合剂可使用非水溶性粘合剂、水溶性粘合剂或它们的组合。

[0091] 作为所述非水溶性粘合剂可列举聚氯乙烯、羧化聚氯乙烯、聚氟乙烯、包含环氧乙烷的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺或它们的组合。

[0092] 作为所述水溶性粘合剂可列举丁苯橡胶、丙烯酸酯丁苯橡胶、聚乙烯醇、聚丙烯酸钠、丙烯与碳原子数为2至8的烯烃共聚物、(甲基)丙烯酸与(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物或它们的组合。

[0093] 在作为所述负极粘合剂使用水溶性粘合剂的情况下,可进一步包含能够赋予粘性的纤维素系列化合物。作为该纤维素系列化合物,可通过混合羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素或它们的碱金属盐等中的一种以上而使用。作为所述碱金属可使用Na、K或Ni。相对于100重量份的粘合剂,这种增粘剂的使用含量可以是0.1至3重量份。

[0094] 此外,为了对电极赋予导电性使用所述导电材料,只要是在所构成的电池中不会引起化学变化并且为电子传导性材料,则也可以使用任何材料,作为该例可使用包含天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等的碳类物质;铜、镍、铝、银等金属粉末或金属纤维等的金属类物质;聚苯衍生物等的导电性聚合物;或者它们的混合物的导电性材料。

[0095] 与此同时,作为所述集电体可使用由选自铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、镍发泡体(foam)、铜发泡体、涂布有传导性金属的聚合物基材及它们的组合组成的组。

[0096] 另外,所述正极包括电流集电体及形成于所述电流集电体上的正极活性物质层。作为所述正极活性物质可使用能够进行锂的可逆嵌入和脱嵌的化合物(锂嵌入化合物)。具体而言,可使用选自钴、锰、镍及它们的组合的金属与锂的复合氧化物中的一者以上。作为更具体例,可使用由选自下述化学式中的任一种表示的化合物。

[0097] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5$); $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ ($0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0.001 \leq d \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5, 0.001 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiZrO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4

[0098] 在上述化学式中,A选自由Ni、Co、Mn及它们的组合组成的组;X选自由Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、稀土类元素及它们的组合组成的组;D选自由O、F、S、P及它们的组合组

成的组；E选自由Co、Mn及它们的组合组成的组；T选自由F、S、P及它们的组合组成的组；G选自由Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V及它们的组合组成的组；Q选自由Ti、Mo、Mn及它们的组合组成的组；Z选自由Cr、V、Fe、Sc、Y及它们的组合组成的组；J选自由V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu及它们的组合组成的组。

[0099] 当然，在该化合物的表面上可使用具有涂层的化合物，或者还可以通过混合所述化合物和具有涂层的化合物而使用。该涂层可包含选自由涂层元素的氧化物、氢氧化物、涂层元素的羟基氧化物、涂层元素的碳酸氧化物及涂层元素的羟基碳酸盐组成的组中的至少一个涂层元素化合物。构成这些涂层的化合物可以是非晶质或晶质。作为包含在所述涂层中的涂层元素可使用Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zr或它们的混合物。只要涂层形成工序是能够通过对所述化合物使用这种元素并利用不会对正极活性物质的物性带来不良影响的方法（例如，喷涂或浸渍法等）来进行涂布，则也可以使用任何涂布方法，并且由于该内容为本领域所属技术人员能够很好地理解的内容，因此省略详细说明。

[0100] 所述正极活性物质层还包含正极粘合剂和导电材料。

[0101] 所述粘合剂发挥使正极活性物质粒子彼此很好地附着并且使正极活性物质很好地附着到电流集电体上的功能，作为该代表性的例可使用聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟基丙基纤维素、二乙酰纤维素、聚氯乙烯、羧化聚氯乙烯、聚氟乙烯、包含环氧乙烷的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸酯丁苯橡胶、环氧树脂、尼龙等，但并不限于此。

[0102] 所述导电材料是为了对电极赋予导电性而使用，只要是在所构成的电池中不会引起化学变化并且为电子传导性材料则可使用任何材料，作为该例可以使用天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维、铜、镍、铝、银等金属粉末、金属纤维等，并且可通过混合一种或一种以上的聚亚苯基衍生物等导电性材料而使用。

[0103] 此外，作为所述电流集电体可使用Al，但并不限于此。

[0104] 可通过在溶剂中混合活性物质、导电材料及粘合剂而制备活性物质组合物，并且将该组合物涂布到电流集电体而分别制造所述负极及所述正极。由于这种电极制造方法为本领域公知的内容，因此在本说明书中省略详细说明。作为所述溶剂可使用N-甲基吡咯烷酮等，但并不限于此。

[0105] 此外，所述锂二次电池可以是非水类电解质二次电池，此时的非水电解质可包含非水性有机溶剂和锂盐。

[0106] 所述非水性有机溶剂发挥能够使参与电池的电极反应的离子移动的介质功能。

[0107] 此外，如前述，在所述正极与所述负极之间也可以存在隔膜。作为所述隔膜可使用聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯或它们的两层以上的多层膜，当然也可以使用如聚乙烯/聚丙烯双层隔膜、聚乙烯/聚丙烯/聚乙烯三层隔膜、聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层隔膜等的混合多层膜。

[0108] 下面，记载本发明的优选实施例及比较例。但是，下述实施例只是本发明的优选一实施例，本发明并不限于下述实施例。

[0109] 评价方法

[0110] (1) 测量初始放电容量

[0111] 在25℃下以0.1C-rate（充电率）的电流直至电池电压达到0.01V（相对于Li）为止

施加恒流,并且当电池电压达到0.01V时,直至电流达到0.01C-rate为止施加恒压而进行充电。在放电时,直至电压达到1.5V(相对于Li)为止以0.1C-rate的恒流进行放电。

[0112] (2) 评价寿命特性

[0113] 在25℃下以0.5C-rate的电流直至电池电压达到0.01V(相对于Li)为止施加恒流而进行充电,并且当电池电压达到0.01V(相对于Li)时直至电流达到0.01C-rate为止施加恒压而进行充电。在放电时反复进行50次直至电压达到1.5V为止以0.5C-rate的恒流放电的循环。

[0114] [实施例1]

[0115] 在没有溶剂的情况下使11重量%的平均粒径为200nm的非晶硅粒子、76重量%的平均粒径为20 μ m的石墨粒子和6.5重量%的沥青(25℃粘度: $\geq 10^5$ cP)分散之后,通过机械搅拌来获取以所述硅粒子分散到所述沥青内的形态位于所述石墨粒子上的第一复合前体。

[0116] 在所述第一复合前体中添加6.5重量%的沥青之后,通过机械搅拌使所述沥青位于所述第一复合前体上而获取第二复合前体。

[0117] 然后,在700℃的氮(N₂)气氛下烧成一小时,制备硅碳复合负极活性物质。所述负极活性物质为如下的结构:硅粒子被分散到碳基体内的形态的复合层位于石墨粒子上,并且具有包裹复合层的碳涂层。

[0118] 图1a及图1b是所制备的硅碳复合负极活性物质的扫描电子显微镜照片(模型名称:Verios 460、制造公司:FEI)。由于复合层被最外面的碳涂层包覆,能够确认不存在露出到负极活性物质表面上的硅粒子。

[0119] 图2a是所制备的硅碳复合负极活性物质的截面扫描电子显微镜照片,图2b是进一步放大涂层部分后的截面扫描电子显微镜照片。可确认到在石墨粒子上形成硅粒子均匀地分散到碳基体内而形成的复合层和在复合层上形成碳涂层。观察到复合层的厚度为约0.2 μ m以上且3 μ m以下,并且观察到最外面的碳涂层的厚度为200nm以上且1 μ m以下左右。

[0120] [实施例2]

[0121] 除将关于第二复合前体的烧成温度设为600℃这一点以外,与上述实施例1相同的方法制备硅碳复合负极活性物质。

[0122] [实施例3]

[0123] 除将关于第二复合前体的烧成温度设为500℃这一点以外,与上述实施例1相同的方法制备硅碳复合负极活性物质。

[0124] [实施例4]

[0125] 除将关于第二复合前体的烧成温度设为850℃这一点以外,与上述实施例1相同的方法制备硅碳复合负极活性物质。

[0126] [实施例5]

[0127] 除将关于第二复合前体的烧成温度设为300℃这一点以外,与上述实施例1相同的方法制备硅碳复合负极活性物质。

[0128] [实施例6]

[0129] 除作为硅粒子使用晶质硅粒子以外,与上述实施例1相同的方法制备硅碳复合负极活性物质。

[0130] [比较例1]

[0131] 除在第一复合前体获取步骤中使用11重量%的非晶硅粒子、83重量%的石墨粒子及3重量%的沥青,并且在第二复合前体合成步骤中使用3重量%的沥青这一点之外,与上述实施例1相同的方法制备硅碳复合负极活性物质。

[0132] 图3a及图3b是所制备的硅碳复合负极活性物质的扫描电子显微镜照片。可确认由于相对于硅粒子的含量整体沥青的含量较少,因此在石墨粒子表面上无法形成复合层及复合层上的碳涂层,并且为石墨粒子露出到表面或在表面露出有硅粒子的形态。

[0133] [比较例2]

[0134] 制备在复合层上未形成碳涂层的硅碳复合负极活性物质。即,在实施例1中获取第一复合前体之后不执行使第二碳前体位于第一复合前体上的步骤,而是通过以与实施例1相同的方法直接烧成第一复合前体,从而制备在石墨粒子上只形成有硅粒子被均匀地分散到碳基体内的形态的复合层的负极活性物质。

[0135] 图4a及图4b是所制备的硅碳复合负极活性物质的扫描电子显微镜照片。可确认由于在第一复合层上未形成碳涂层而在负极活性物质表面上露出有硅粒子。

[0136] [比较例3]

[0137] 通过化学气相沉积法在平均粒径为 $20\mu\text{m}$ 的石墨粒子上涂布碳。具体而言,在通过使50g的所述石墨粒子在惰性气氛(N_2)下按每分钟 5°C 从常温升温至 900°C ,在达到 900°C 时,以 1.5L/分钟 流入乙炔(C_2H_2)气体30分钟。

[0138] 然后,通过以 50sccm/60分钟 的速度化学沉积 $\text{SiH}_4(\text{g})$,从而在经由化学气相沉积法涂布的碳层上形成硅涂层。

[0139] 接着,在 900°C 的温度条件下以 1.5L/分钟 的速度使 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ 进行热分解,制备在硅涂层上涂布有碳层的负极活性物质。

[0140] 确认到相对于所制备的负极活性物质总量,86.5重量%的石墨、3.0重量%的石墨上的碳涂层、8.5重量%的硅及2.0重量%的最外面的碳涂层。

[0141] [比较例4]

[0142] 通过溶胶凝胶法在平均粒径为 $20\mu\text{m}$ 的石墨粒子上涂布碳。具体而言,将蔗糖(sucrose)作为碳前体使用,并且首先按9:1混合水和乙醇后使5g的蔗糖溶解。

[0143] 如果在稍后的高温惰性气氛下使蔗糖碳化,则只有总添加量的约30%作为碳残留,因此如果想要相对于50g的石墨+碳的总重量只残留约3.0重量%作为碳,则需要对50g的石墨加入5g的蔗糖。

[0144] 然后,在溶解所述蔗糖的溶液中加入50g的所述石墨粒子并继续搅拌的同时在 100°C 下使溶剂蒸发。通过在惰性气氛(N_2)炉中装入如此得到的固体并在 900°C 下使其碳化10分钟而获得粉末,并且通过微筛(micro sieve)筛取该粉末。

[0145] 之后,通过以 50sccm/60分钟 的速度化学沉积 $\text{SiH}_4(\text{g})$,从而在经由溶胶凝胶法涂布的碳层上形成硅涂层。

[0146] 接着,通过在 900°C 的温度条件下以 1.5L/分钟 的速度使 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ 进行热分解,从而制备在硅涂层上涂布有碳层的负极活性物质。

[0147] 相对于所制备的负极活性物质总重量,确认到86.5重量%的石墨、1.5重量%的石墨上的碳涂层、8.5重量%的硅及3.5重量%的最外面的碳涂层。

[0148] 图5a及图5b是分别由实施例6及实施例1制备的硅碳复合负极活性物质的透射电

子显微镜照片(TEM,模型名称:JEM-2100F,制造公司:FEI)及快速傅里叶变换(FFT,模型名称:Aztec,制造公司:Oxford)图案。

[0149] 可确认图5a的由晶质硅形成的实施例6的复合层内的硅为晶质硅,并且可知图5b的由非晶硅形成的实施例1的复合层内的硅为晶质部分和非晶质部分混合的形态。

[0150] 图6是关于由实施例1及实施例6制备的硅碳复合负极活性物质的复合层的XRD图案数据(模型名称:D/Max2000,制造公司:Rigaku)。可知在实施例6的情况下均维持由晶质硅呈现的峰值,但在实施例1的情况下由晶质硅呈现的峰值较弱或消失。这表示实施例1的复合层内的硅为晶质部分和非晶质部分混合的形态。

[0151] 表1示出从关于实施例1至6制备的硅碳复合负极活性物质的复合层的拉曼光谱(模型名称:NRS-5100,制造公司:JASCO)计算出的复合层的结晶度。

[0152] 在各实施例的拉曼光谱中将复合层内的晶质硅的峰值面积除以复合层内的晶相及非晶相的总体硅的峰值面积而计算出结晶度。

[0153] [表1]

[0154]	划分	结晶度(%)
	实施例1	74.9
	实施例2	5.0
	实施例3	0.0
	实施例4	91.0
	实施例5	0.0
	实施例6	95.0

[0155] [实施例7]

[0156] 通过按95:1:4的比率在蒸馏水中混合由上述实施例1制备的硅碳复合负极活性物质:导电材料:粘合剂而制备浆料。此时,作为所述导电材料使用炭黑(super-P),作为所述粘合剂按1:1的比率使用羧甲基纤维素钠(sodium carboxymethyl cellulose)和丁苯橡胶(styrene butadiene rubber)。

[0157] 在铜箔上均匀地涂布所述浆料,在80℃烘箱中干燥约两小时之后辊压为50 μ m,并且在110℃真空烘箱中进一步干燥约12小时,从而制造负极板。

[0158] 将所制造的负极板作为相对电极,将锂箔、多孔性聚乙烯膜作为隔膜,并且在按3:7的体积比混合碳酸亚乙酯(ethylene carbonate)和碳酸二乙酯(diethyl carbonate; DEC)后的溶剂中以1.3M的浓度溶解LiPF₆,并且使用含有10重量%的氟代碳酸乙烯酯(Fluoro-Ethylene carbonate; FEC)的液体电解液且根据通常已知的制造工序来制造CR2016硬币型半电池。

[0159] [实施例8至12]

[0160] 除作为负极活性物质使用由上述实施例2至6制备的物质这一点以外,以与上述实施例7相同的方法制造半电池。

[0161] [比较例5]

[0162] 除作为负极活性物质使用由上述比较例1制备的物质这一点以外,以与上述实施例7相同的方法制造半电池。

[0163] [比较例6]

[0164] 除作为负极活性物质使用由上述比较例2制备的物质这一点以外,以与上述实施例7相同的方法制造半电池。

[0165] [比较例7]

[0166] 除作为负极活性物质使用由上述比较例3制造的物质这一点以外,以与上述实施例7相同的方法制造半电池。

[0167] [比较例8]

[0168] 除作为负极活性物质使用由上述比较例4制备的物质这一点以外,以与上述实施例7相同的方法制造半电池。

[0169] 图7是实施例7至12的半电池的初始充放电曲线及测量结果,表2是实施例7至12、比较例7及比较例8的半电池的初始充放电容量测量结果。从图7及表2可知,本发明的硅碳负极活性物质呈现出600mAh/g以上的放电容量和83%以上的初始效率特性,可知具有与比较例7及8相比更优异的初始放电容量特性及初始效率。

[0170] [表2]

划分	初始放电容量 (mAh/g)	初始效率 (%)
实施例7	655	87.6
实施例8	658	86.2
实施例9	651	84.2
实施例10	660	88.4
实施例11	605	83.0
实施例12	660	88.2
比较例7	575	81.7
比较例8	553	82.2

[0172] 图8及表3是关于实施例7至12、比较例5及比较例6的半电池的寿命特性评价数据。

[0173] [表3]

划分	循环50次后的容量维持率 (%)
实施例7	91.5
实施例8	92.2
实施例9	83.6
实施例10	86.7
实施例11	82.3
实施例12	85.8
比较例5	71.2
比较例6	39.2

[0175] 参照该表3可知,在实施例7至12的情况下,即使重复进行电池的充放电,容量降低也较小,呈现改善的寿命特性。

[0176] 可确认在石墨粒子上未形成复合层及碳涂层的比较例5或在复合层上未形成碳涂层的比较例6的情况下寿命特性非常差。

[0177] 另外,在采用以晶质硅为原料制备或者关于第二复合前体的烧成温度超过700℃而复合层的结晶度高的负极活性物质的实施例10及12的情况下,呈现出寿命特性比实施例

7及8相对差的特性。

[0178] 此外,在采用关于第二复合前体的烧成温度低于600℃的负极活性物质的实施例9及11的情况下,呈现出初始效率及寿命特性比实施例7及8相对差的特性。这被认为是与实施例7及8相比未充分实现沥青的碳化的结果。

[0179] 从上述实施例确认如下的内容:在本发明的负极活性物质的情况下,包含碳类粒子、位于碳类粒子上并且通过使硅粒子分散到碳基体内而形成的复合层和复合层上的碳涂层,放电容量与现有已知的负极活性物质相比非常优异,并且寿命特性也优异。

[0180] 此外,确认在作为复合层的硅粒子的原料使用非晶硅粒子来制备的情况下寿命特性非常优异。

[0181] 进一步,可知在以600至700℃的温度烧成第二复合前体的情况下,与烧成温度更高或更低的情况相比呈现出优异的寿命特性。

[0182] [附图标记说明]

[0183] 1:碳涂层

[0184] 2:复合层

[0185] 3:石墨。

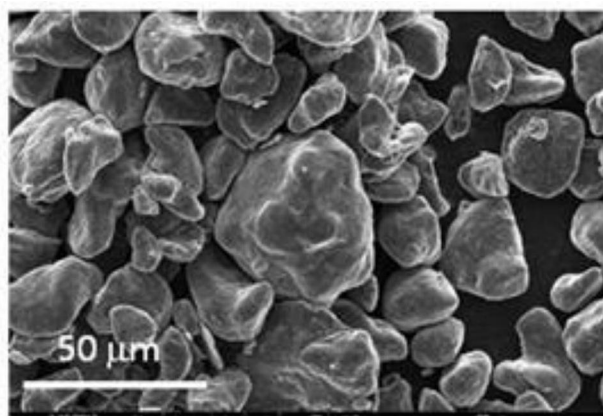


图1a

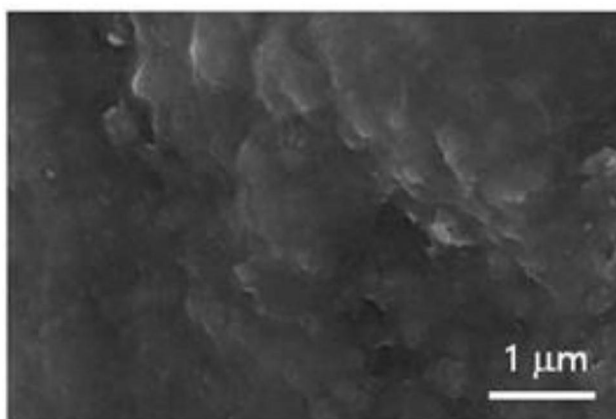


图1b

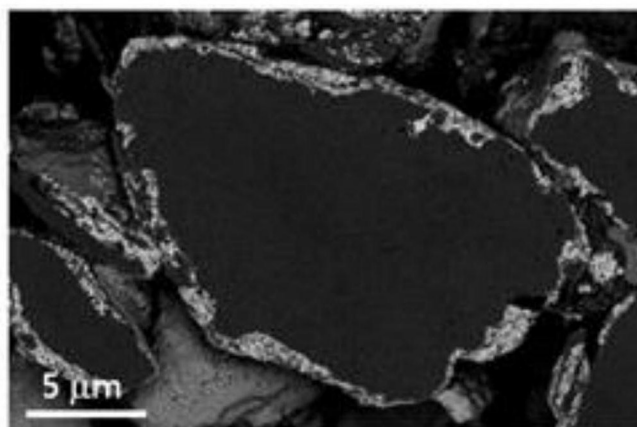


图2a

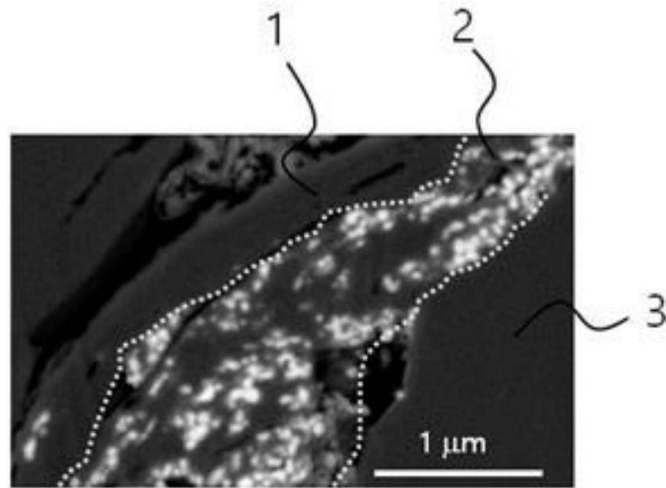


图2b

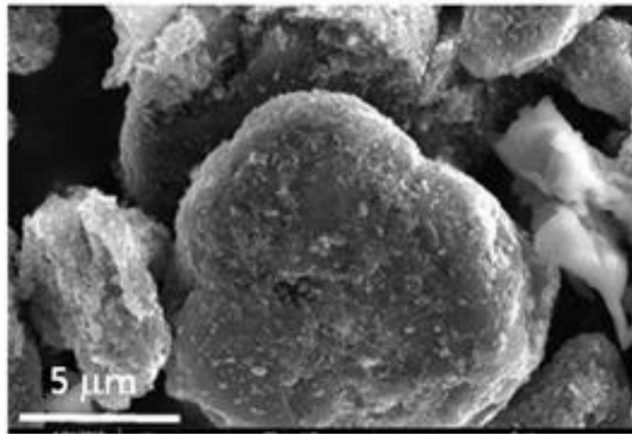


图3a

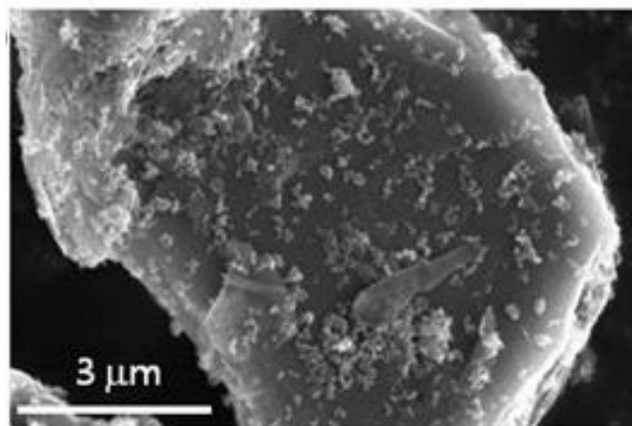


图3b

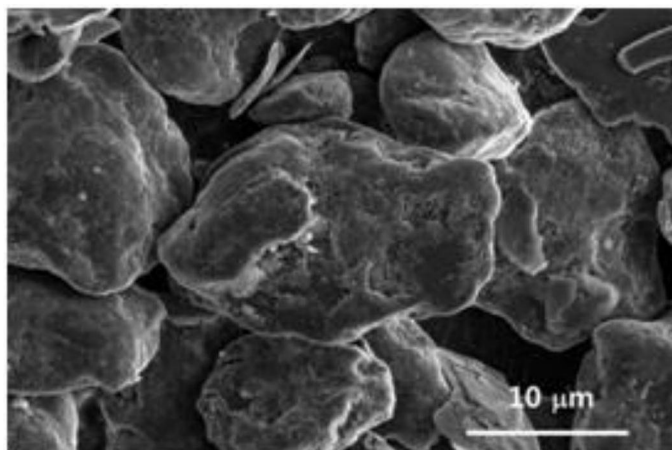


图4a

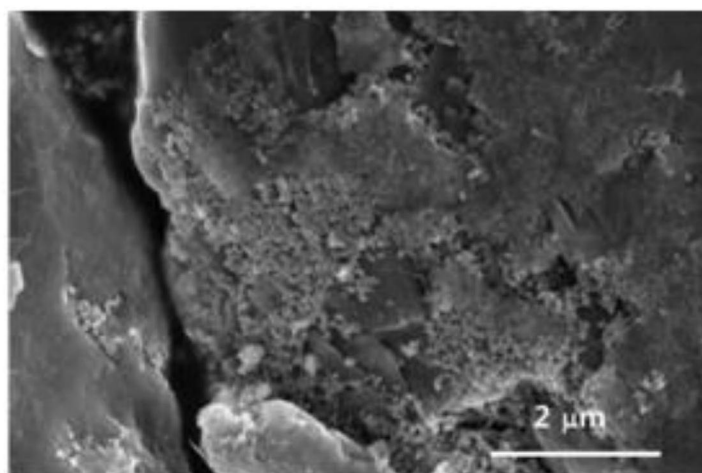


图4b

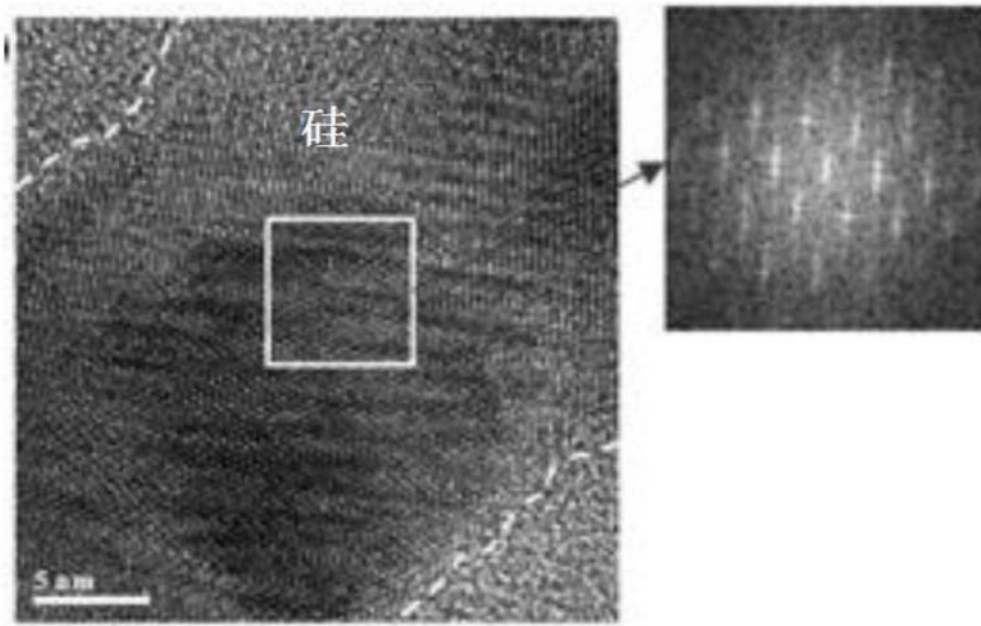


图5a

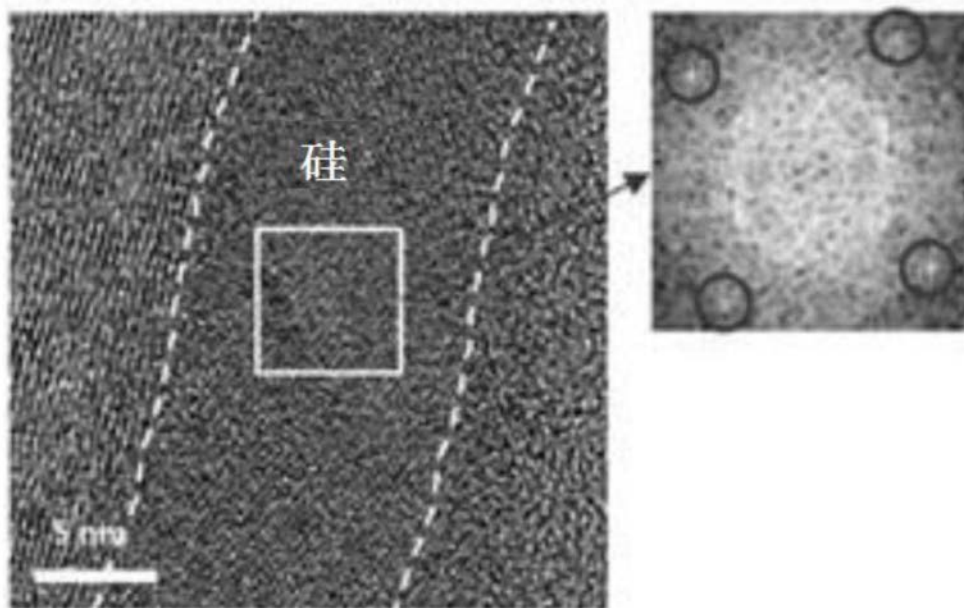


图5b

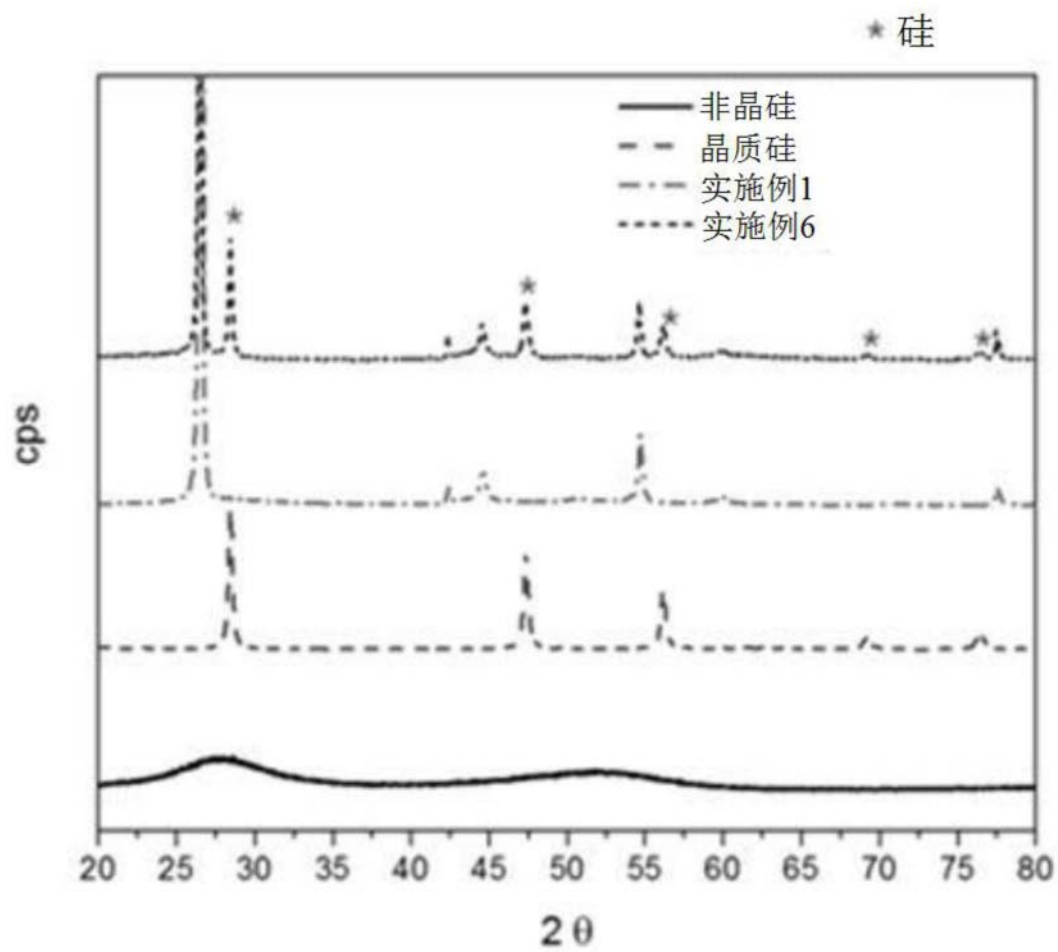


图6

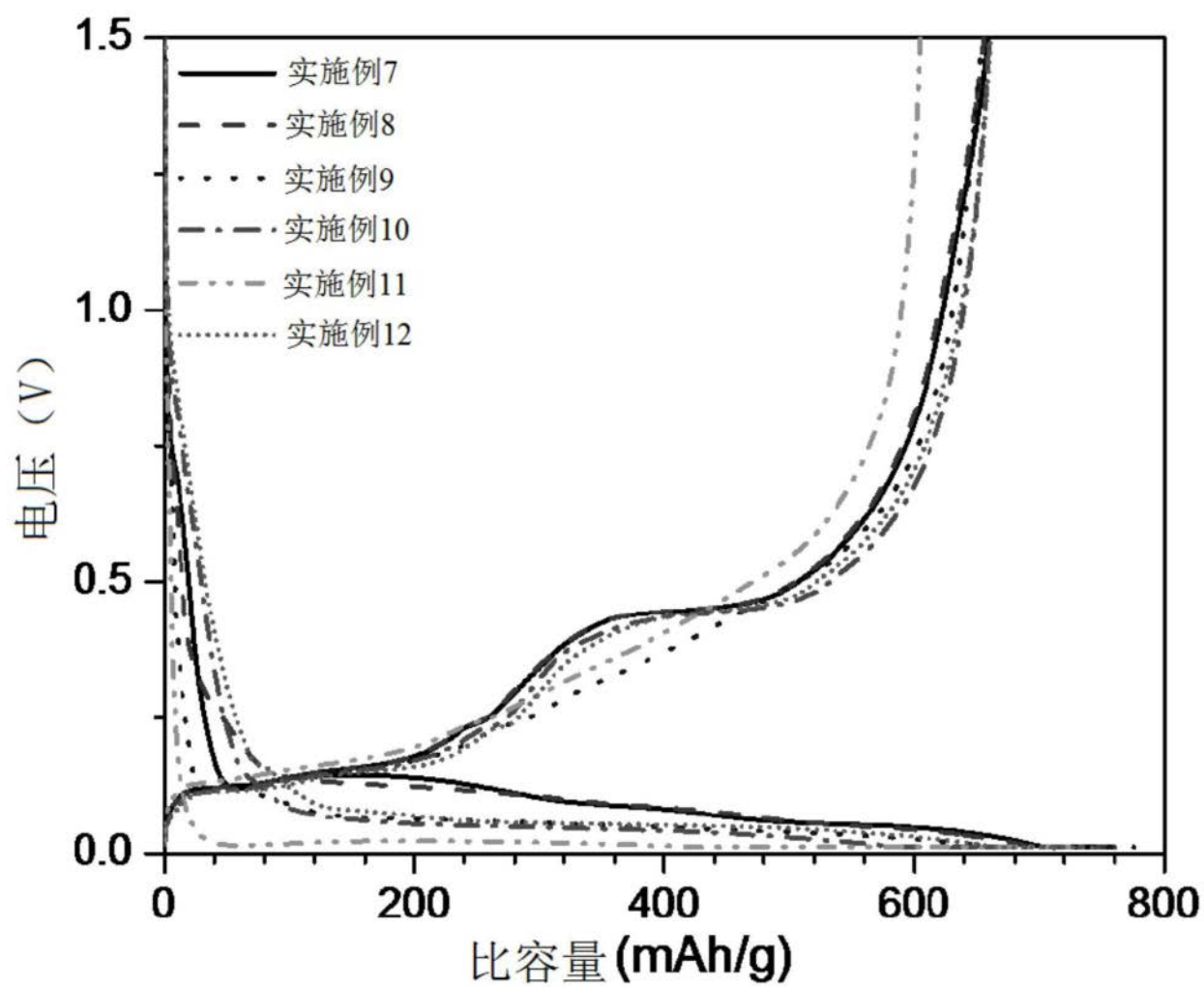


图7

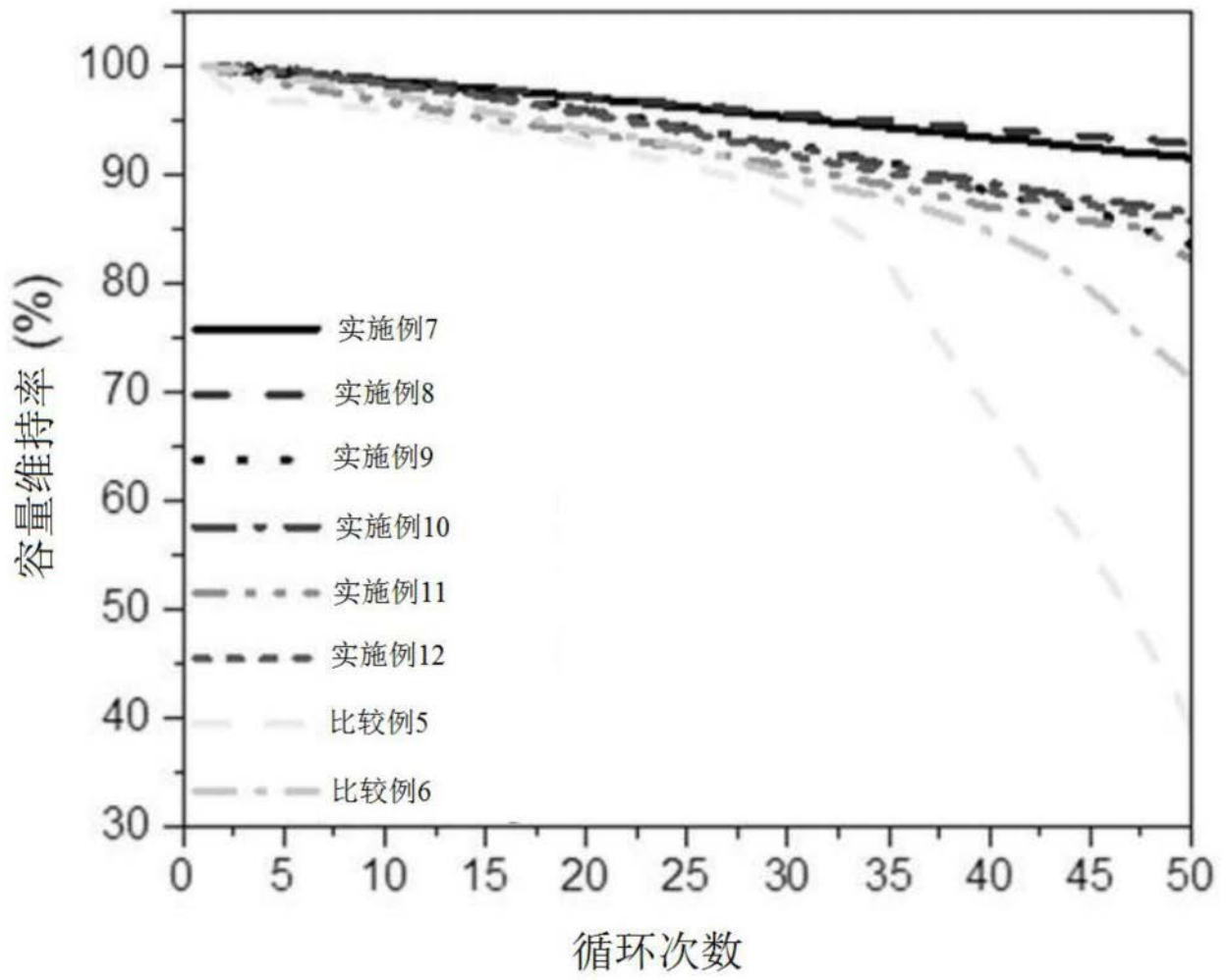


图8