

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/02

H01M 4/36 H01M 10/40



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410003853.7

[43] 公开日 2004 年 8 月 18 日

[11] 公开号 CN 1521873A

[22] 申请日 2004.1.6

[21] 申请号 200410003853.7

[30] 优先权

[32] 2003.1.6 [33] JP [31] 447/2003

[32] 2004.1.5 [33] KR [31] 263/2004

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 沈揆允 松原惠子 津野利章
高棕辉

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

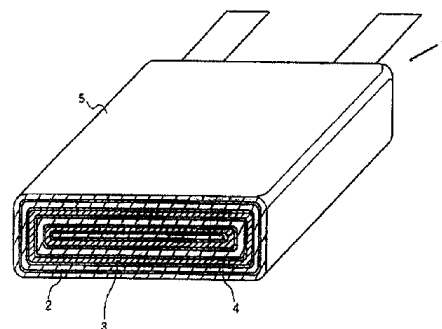
代理人 范明娥 张平元

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称 可再充电锂电池的负极活性材料和
可再充电锂电池

[57] 摘要

公开了一种可再充电锂电池中的负极活性材料，其中含有一种可以与锂形成合金的元素的超细颗粒。该颗粒的直径在 1nm - 200nm 之间，由拉曼光谱法测得的拉曼位移为 480cm^{-1} - 520cm^{-1} 以及半峰全宽为 10cm^{-1} - 30cm^{-1} 。



ISSN 1008-4274

1. 一种用于可再充电锂电池的负极活性材料，包括：
含有一种可以与锂形成合金的元素的超细颗粒，其中各颗粒的直径在
5 1nm-200nm 之间，由拉曼光谱法测得的拉曼位移为 480cm^{-1} - 520cm^{-1} 以及半峰全宽为 10cm^{-1} - 30cm^{-1} 。
2. 根据权利要求 1 所述的负极活性材料，其中超细颗粒是在气体气氛下蒸发而制得的。
3. 根据权利要求 1 所述的负极活性材料，其中超细颗粒包括 Si。
- 10 4. 根据权利要求 1 所述的负极活性材料，其中超细颗粒选自由分隔的超细颗粒、线性连接的超细颗粒、聚集的超细颗粒和它们的组合物。
5. 一种可再充电锂电池包括：
一种含有负极活性材料的负极，该活性材料包括含有一种可以与锂形成合金的元素的超细颗粒，其中各颗粒的直径在 1nm-200nm 之间，由拉曼
15 光谱法测得的拉曼位移为 480cm^{-1} - 520cm^{-1} 以及半峰全宽为 10cm^{-1} - 30cm^{-1} ；
包含正极活性材料的正极，以及
电解质。
6. 根据权利要求 5 所述的可充锂电池，其中超细颗粒是在气体气氛下蒸发制得的。
- 20 7. 根据权利要求 5 所述的可充锂电池，其中超细颗粒包括 Si。
8. 根据权利要求 5 所述的可充锂电池，其中，超细颗粒选自由分隔的超细颗粒、线性连接的超细颗粒、聚集的超细颗粒和它们的组合物。

可再充电锂电池的负极活性
材料和可再充电锂电池

5

相关申请的交叉参考

本申请要求于 2003 年 1 月 6 日向日本专利局提出的日本申请 NO.2003-447 和于 2004 年 1 月 5 日向韩国知识产权局提出的韩国专利申请 NO10-2004-263 的优先权，其全部公开列入本文作参考。

10

发明领域

本发明涉及一种再充电锂电池的负极活性材料和包含该负极活性材料的可再充电锂电池，尤其涉及用于显示出良好循环寿命性能的可再充电锂电池的负极活性材料。

15

发明背景

虽然已经积极地进行开发基于金属物质如 Si、Sn 和 Al 的高容量负极活性材料的研究，但是这种研究仍然没有成功地将金属应用到负极活性材料中。这主要归因于在充放电期间金属物质如 Si、Sn 和 Al 与锂形成合金而导致循环寿命性能降低的问题，因为合金体积的膨胀和收缩，形成了过小的微粒。

为了试图解决这些问题，由 CVD 和溅射方法得到的无定形或微晶 Si 箔作为负极活性材料金属已经在日本专利特开 NO.2002-83594 中提出。无定形 Si 在反复充放电期间不能转变成微粒并且得到改善的循环寿命性能，
25 因为无定形 Si 和锂的合金的体积膨胀小于晶形 Si。

然而，比常规石墨负极更大的容量需要厚 Si 箔，这就需要长的形成时间和高成本，并且降低导电性，降低电池性能。

因此，通过在强剪切力下的机械粉化将块状晶体 Si 粉化，致使 Si 的晶格畸变而转化成无定形态并且使它们的平均直径减到最小，从而得到无定
30 形 Si 粉末。

然而，无定形 Si 粉在大约几百 nm 到 1 μ m 之间具有宽的直径分布，并

且由于在充放电期间严重的膨胀和收缩使颗粒尺寸变成最小, 约 $1\mu\text{m}$ 的粗颗粒恶化了循环寿命性能。

也试图使用机械粉化的 Si 粉末和石墨的混合物。但是, 机械粉化的 Si 粉末具有宽的直径分布, 并且它包括直径约为 $1\mu\text{m}$ 的粗颗粒, 这些粗颗粒经常发生体积膨胀和收缩, 导致负极性能恶化。

发明概述

本发明的一方面是提供一种用于可充电锂电池负极活性材料, 其中不发生体积膨胀和收缩。

10 本发明的另一个方面是提供一种显示良好循环寿命性能的负极活性材料。

本发明的再一个方面是提供包括新颖负极活性材料的可再充电锂电池。

这些和其他目的可以通过可再充电锂电池用的负极活性材料而实现, 其中负极活性材料的直径为 1nm - 200nm 、通过拉曼光谱法测得的拉曼位移为 480cm^{-1} - 520cm^{-1} 以及半峰全宽为 10cm^{-1} - 30cm^{-1} 、并且包括含有一种能与锂形成合金的元素的微粒。优选的是, 这元素是 Si。

负极活性材料包括在气体气氛下由蒸发过程得到的微粒, 并且微粒具有 $1\text{-}200\text{nm}$ 之间的窄直径分布和 200nm 的最大直径。微粒的窄直径分布使它们具有与 Si 不同的晶体结构。在充放电期间微粒与锂形成的合金并不膨胀, 从而显示了良好的循环寿命性能。

微粒包括分隔的微粒、线性连接的微粒和聚集的微粒中的至少一种。分隔的微粒、线性连接的微粒和聚集的微粒优选具有 $1\text{-}200\text{nm}$ 的直径。

负极活性材料通过拉曼光谱法测得的拉曼位移为 480cm^{-1} - 520cm^{-1} 以及半峰全宽为 10cm^{-1} - 30cm^{-1} 。负极活性材料具有无定形态。这些物理性质在充放电期间有助于阻止体积膨胀, 并且改善循环寿命性能。

本发明也提供一种包括负极活性材料的可再充电锂电池。

附图简要说明

30 本发明更完整的理解以及其所附的许多优点当参考附图一起考虑时, 通过参考下面的详细说明, 将更易于明白并更好理解, 其中

图 1 为表示根据本发明一个实施方案的含于负极活性材料中的微粒的示意图;

图 2 为表示根据本发明另一个实施方案的含于负极活性材料中的微粒的示意图, 作为一个侧视(透视)图;

5 图 3(a)和 3(b)为表示根据本发明其它实施方案的含于负极活性材料中的微粒的示意图; 以及

图 4 说明根据本发明制备的电池。

发明详细说明

10 本发明的负极活性材料是在气体气氛下由蒸发过程得到的, 并且包含一种可以与锂形成合金的元素的微粒。负极活性材料的微粒其直径为 1nm-200nm。优选的元素包括 Si、Pb、Al 和 Sn, 最优选的是 Si。

当含有负极活性材料的可再充电锂电池充电时, 锂从正极迁移到负极以与负极中的锂和微粒形成合金。形成合金的微粒不会引起其体积膨胀, 15 因而改善了循环寿命性能。

不会发生体积膨胀的原因就是微粒非常小的直径和窄的直径分布。

微粒有几种形式, 诸如图 1 所示的分隔的微粒, 图 2 所示的线连接的微粒, 或者如图 3(a)和 3(b)所示聚集的微粒。分隔的微粒由单个颗粒组成, 而直线连接和聚集的微粒是由多个纳米颗粒组成。如图 2、3(a)和 3(b)所示, 20 纳米微粒不必要具有相同的直径。本发明的负极活性材料包括分隔的微粒、线性连接的微粒和聚集成团的微粒中的至少一种。

不考虑其形状, 微粒优选具有 1-200nm 的直径。线性连接的微粒的直径就是线性连接方向上的长度, 以及聚集微粒的直径定义为其中最大的直径。

25 分离的微粒、线性连接的微粒和聚集的微粒不会引起体积膨胀, 因为它们具有窄的粒度分布和非常小的颗粒尺寸。

负极活性材料优选具有由拉曼光谱法测得的拉曼位移 480cm^{-1} - 520cm^{-1} 以及半峰全宽为 10cm^{-1} - 30cm^{-1} 。

一般来说, 无定形物质的拉曼位移比晶体物质的拉曼位移低。例如, 30 晶体 Si 的拉曼位移超过 520cm^{-1} , 而无定形 Si 具有比较低的拉曼位移。此外, 与晶体 Si 相比, 无定形 Si 的峰更宽。物理性质有助于阻止体积膨胀和

改善循环寿命性能。

可选择的是，作为负极活性材料，材料可以通过微粒附着在石墨表面而得到。

根据本发明的一个实施方案，可再充电锂电池包括具有所描述的负极
5 活性材料的负极、正极和电解质。

负极例如可通过添加粘结剂将聚集体的负极活性材料固定成片状而制得。粘结剂粘结超细颗粒的聚集体。聚集体可以固化成柱形、圆盘形、片状或圆柱状的颗粒。

而粘结剂可以由有机或无机物质组成，粘结剂可以和微粒一起分散和
10 溶解在溶剂中，并且在除去溶剂后粘结每个微粒。或者，它可以是一种能够通过例如与超细颗粒一起压制而固化并且相互粘结成聚集体的粘结剂。这种粘结剂可以包括乙烯基树脂、纤维素基树脂、苯基树脂、热塑性树脂、热固性树脂或者类似的粘结剂。具体的实例包括聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素或丁基丁二烯橡胶。

15 本发明的负极除了负极活性材料和粘结剂外还可以包括导电剂如碳黑。

正极可以包括能够嵌入和脱嵌的锂离子的正极活性材料。正极活性材料的实例可以列举有机二硫化化合物和有机聚硫化化合物如 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 V_2O_5 、 TiS 和 MoS 。正极还可以包括诸如聚偏氟乙烯的粘
20 结剂和诸如碳黑的导电剂。

正极和负极都可以通过在金属箔的集流体上涂覆正极活性材料和负极活性材料以形成薄片而制备。

电解质可以包括能够在非质子溶剂中溶解锂盐的有机电解质。非质子溶剂可以包括但不限于，碳酸丙稀酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、苯基氰、
25 乙氰、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、 γ -丁内酯、二氧戊环、4-甲基二氧戊环、N, N-二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、二噁烷、1, 2 二甲氧基乙烷、环丁砜、二氯乙烷、氯苯、硝基庚烷、碳酸二甲酯、碳酸甲基乙基酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基丙基酯、碳酸甲基异丙基酯、碳酸乙丁酯、碳酸二丙基酯、碳酸二异丙基酯、碳酸二丁基酯、乙二醇、二甲基醚或者
30 它们的混合物。优选非质子溶剂包括碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丁烯酯、碳酸二甲基酯(DMC)、碳酸甲基乙基酯(MEC)或者碳酸二乙基酯

(DEC)。

使用的锂盐包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li N}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)$ ($\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2$) (其中 x 和 y 是自然数)、 LiCl 或者 LiI 或者它们的混合物, 并且

5 优选 LiPF_6 或 LiBF_4 。

此外, 电解质可以包括用于制备锂电池所公知的任一常规有机电解质。

电解质还可以包括锂盐与聚合物如 PEO 或 PVA 混合的聚合物电解质, 或者在高度润胀的聚合物中浸渍的有机电解质。

根据本发明, 可再充电锂电池还可以包括除正极、负极和电解质之外的任何其它所需物质。例如, 可以包括分隔正极与负极的隔板。

根据本发明的一个实施例, 负极活性材料可以在气体气氛下由蒸发过程得到。该蒸发过程包括将惰性气体注入真空槽和使蒸发的分子与惰性气体分子碰撞。蒸发的分子是通过加热各种物质蒸发或升华而得到的。生成物慢慢地冷却, 从而聚集分子以得到微粒粉末并回收它们。

15 根据本发明的一个实施例, 惰性气体在压力为 $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ - $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 下注入到真空槽中。其后, 通过在惰性气氛下经电弧放电加热硅锭或硅粉而蒸发 Si, 控制回压为 $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ - $5 \times 10^{-6}\text{Pa}$ 。蒸发的硅分子与惰性气体分子碰撞并慢慢冷却。这时, 分子聚集以形成超细颗粒并回收它们。

惰性气体可以是氦气、氩气或者诸如不与硅反应的氮气的其它气体。

20 可以通过电弧放电、电感加热、激光加热、电阻加热或者电子枪加热以实施加热过程。通常, 加热温度设置在高于被加热的物质熔点的 100 - 200°C 。如果温度更低, 难于蒸发, 并且如果温度更高, 因为难以冷却, 而不能适当地形成无定形物质。对于 Si, 加热温度优选为 1550 - 1700°C 。

这种慢的冷却过程可以形成无定形硅, 其中硅分子是无序地聚集。无定形硅的直径为 1nm - 200nm , 拉曼位移为 480cm^{-1} - 520cm^{-1} 以及半峰全宽为 10cm^{-1} - 30cm^{-1} 。

图 3 示出了根据本发明的一个锂-硫电池的例子。该锂-硫电池 1 包括正极 3、负极 4 和置于正极 3 和负极 4 之间的隔板 2。正极 3、负极 4 和隔板 2 容纳在电池外壳 5 中。电解质存在于正极 3 和负极 4 之间。

30 下面的实施例进一步详细说明本发明, 但不构成对其保护范围的限制。

负极活性材料制备

实施例 1

将预先置于真空槽中的硅在压力为 $5 \times 10^4 \text{Pa}$ 的氦气氛围中通过电弧加热至 1700°C 以产生硅气氛。所形成的硅气氛在氦气氛围下冷却以聚集并形成超细颗粒。超细颗粒附着在真空槽的内表面。将这个过程持续进行 4 小时以制成作为负极活性材料的硅超细颗粒。

使用电子显微镜测量得到的颗粒的直径，并且测得直径为 10nm - 200nm ，以及它们似乎构成如图 1 所示的分隔的超细颗粒、如图 2 所示的线性连接的超细颗粒和如图 3 所示聚集成团的超细颗粒。拉曼光谱法测得的拉曼位移在 500cm^{-1} 处显示一峰以及半峰全宽为 15cm^{-1} 。

10 比较例 1

将平均直径为 $1\mu\text{m}$ 的硅的粗粉末用有氧化锆珠的球磨机研磨 24 小时以制备作为负极活性材料的硅粉末。用电子显微镜检测硅粉末的直径，结果是平均直径为 250nm 。然而，硅粉末具有大约 $0.9\mu\text{m}$ 的颗粒。拉曼光谱法测得的拉曼位移在 490cm^{-1} 处显示一峰以及半峰全宽为 40cm^{-1} 。

15 比较例 2

使用平均直径为 $1\mu\text{m}$ 的硅粉末作为负极活性材料。拉曼光谱法测得的拉曼位移在 520cm^{-1} 处显示一峰以及半峰全宽为 9cm^{-1} 。

锂电池的制作

根据实施例 1、比较例 1 和 2，将各 70 份重量的负极活性材料，20 份重量的平均直径为 $2\mu\text{m}$ 的石墨粉末作为导电剂，以及 10 份重量的聚偏氟乙烯粘结剂在 N-甲基吡咯烷酮中混合以制备浆料。将浆料涂覆在厚度为 $14\mu\text{m}$ 的铜箔上并且压制后干燥，从而制得厚度为 $80\mu\text{m}$ 的负极。将负极切成直径为 $13\mu\text{m}$ 的圆形。将各负极放入装有聚丙烯隔板、锂金属反电极和电解液的外壳中，其中电解液为在体积比为 3: 3: 1 的碳酸乙烯酯、碳酸二甲基酯和碳酸二乙基酯的混合溶液中的 1mole/L 的 LiPF_6 。

负极活性材料的性能

实施例 1 的负极活性材料颗粒直径为 10nm - 200nm ，而比较例 1 的平均颗粒直径为 250nm ，大于实施例 1 中的直径，并且具有直径为 $0.9\mu\text{m}$ 的粗颗粒，而实施例 1 的负极活性材料中并不包括这种粗颗粒。

30 实施例 1 和比较例 1 的差别是因制备不同所引起的。根据本发明，可以得到比由机械粉化得到的硅粉末具有更小的直径和更窄的直径分布的负

极活性材料。机械粉化导致形成 $1\mu\text{m}$ 直径,这可引起形成具有大直径和宽的直径分布的负极活性材料。

根据实施例 1 的负极活性材料显示出的拉曼位移为 500 cm^{-1} ,以及半峰全宽为 15 cm^{-1} ,这意味着它为无定形。根据比较例 2 中的负极活性材料显示出的拉曼位移为 520 cm^{-1} ,以及半峰全宽为 9 cm^{-1} ,这意味着比实施例 1 有更高的结晶度。根据比较例 1 中的负极活性材料显示出的拉曼位移为 490 cm^{-1} ,以及半峰全宽为 40 cm^{-1} ,这意味着比实施例 1 有更低的结晶度并且它是无定形。根据比较例 1 的结果的认为,由于机械粉化而引起硅的结晶度的变形所致。

10 锂电池的性能

1 次循环的放电容量(起始放电容量)以及与第 1 次循环放电容量相比的 10 次循环的放电容量保持率列于表 1

表 1

	放电容量(起始放电容量)(mAh/g)	放电容量保持率(%)
实施例 1	1750	90
比较例 1	1870	68
比较例 2	2350	20

15 由表 1 可以看出,实施例 1 的起始放电容量低于比较例 1 和 2,但是放电容量保持率高于比较例 1 和 2。认为这些结果是由许多原因造成。

根据实施例 1 的负极活性材料的相对低的结晶度可在充电期间减小颗粒的体积膨胀,从而阻止了电池的恶化,并且直径为 200 nm 或者更小的超细颗粒与高结晶度 Si 相比具有独特的性质,那就是尺寸效应。而且,实施例 1 的负极活性材料由于是由 Si 蒸汽聚集而得到的,因此具有不同于高结晶度 Si 的原子配位。

20 根据本发明可充电锂电池的负极活性材料包括在气体气氛下由蒸发得到的超细颗粒,而超细颗粒具有 $1\text{--}200\text{ nm}$ 的窄的直径分布和 200 nm 的最大直径。即使在充放电期间超细颗粒与锂形成合金,也不会发生体积膨胀。因而,负极活性材料显示了良好的循环寿命性能。

尽管参考优选实施例对本发明进行详细说明,本领域技术人员应理解在不脱离所附权利要求的本发明的精神和范围下可作出各种修改和替代。

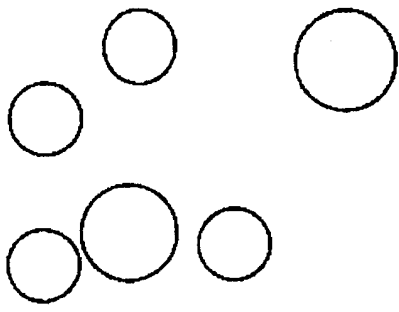


图 1

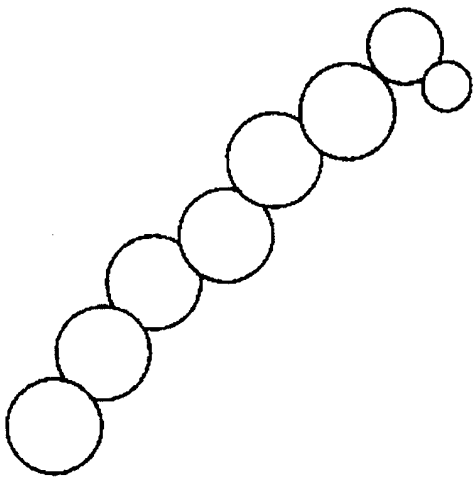
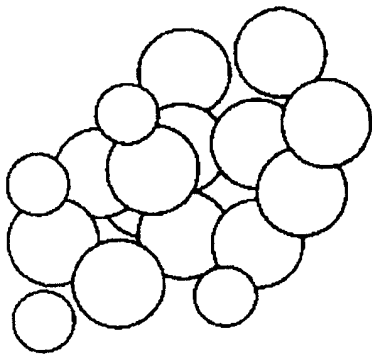


图 2

(a)



(b)

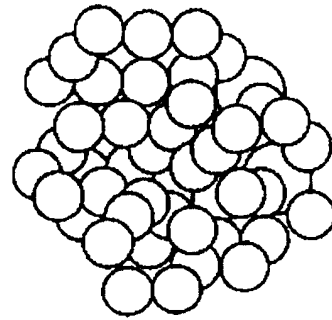


图 3

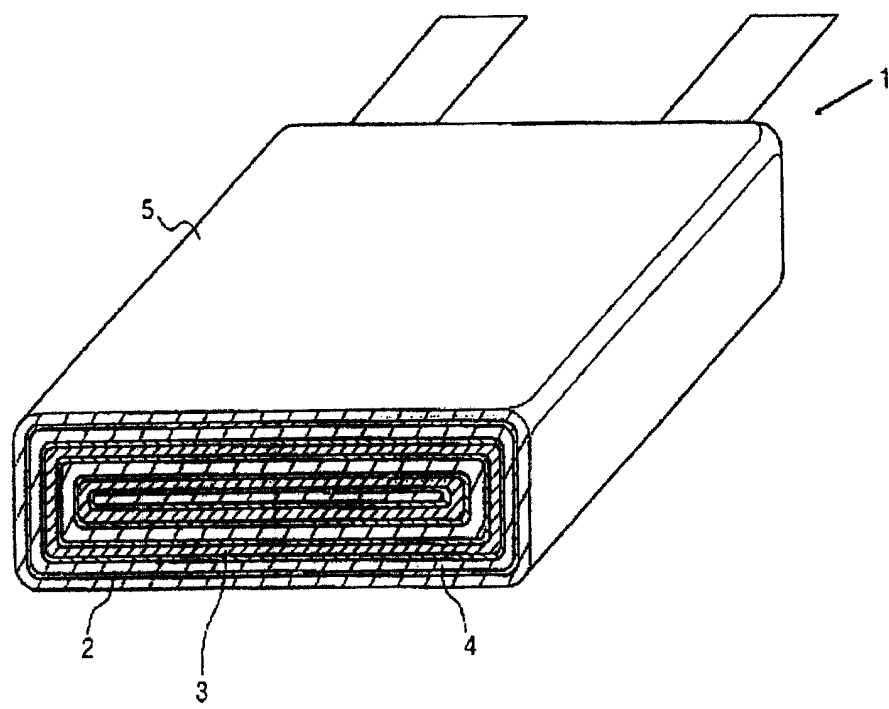


图 4