



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109904404 B

(45) 授权公告日 2024. 03. 15

(21) 申请号 201811476485.6

(22) 申请日 2018.12.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109904404 A

(43) 申请公布日 2019.06.18

(30) 优先权数据
10-2017-0167486 2017.12.07 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 金俊燮 金南亨 孙永旭
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 4/38 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(56) 对比文件

KR 20150137946 A, 2015.12.09

KR 20170134134 A, 2017.12.06

CN 103594677 A, 2014.02.19

US 2017110722 A1, 2017.04.20

CN 1790779 A, 2006.06.21

CN 103137953 A, 2013.06.05

KR 20170076501 A, 2017.07.04

KR 20150102713 A, 2015.09.07

KR 20170111725 A, 2017.10.12

审查员 何璧

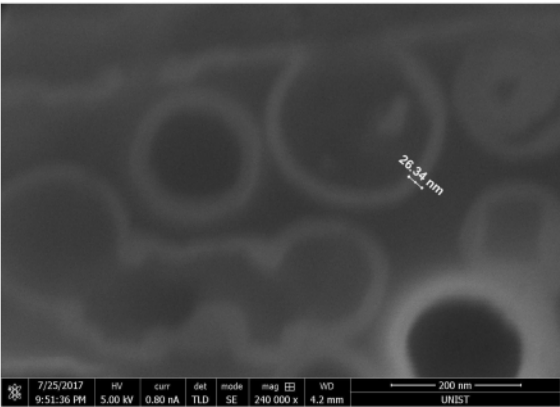
权利要求书2页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

锂二次电池负极活性材料、其制备方法及其含
其锂二次电池

(57) 摘要

所提供的是一种用于锂二次电池的负极活性材料、其制备方法以及包含该负极活性材料的锂二次电池。本发明提供了包括碳基颗粒、位于碳基颗粒上并包括孔的第一碳涂层、位于第一碳涂层的孔和/或无孔表面上的硅涂层以及位于硅涂层上的第二碳涂层的一种用于锂二次电池的负极活性材料、其制备方法以及含有该负极活性材料的锂二次电池。



1. 一种用于锂二次电池的负极活性材料,所述负极活性材料包括:
结晶碳基颗粒;
第一碳涂层,所述第一碳涂层位于所述碳基颗粒上并包括孔;
硅涂层,所述硅涂层位于所述第一碳涂层的所述孔上和/或所述第一碳涂层的无孔表面上;和
第二碳涂层,所述第二碳涂层位于所述硅涂层上,并且所述第一碳涂层由第一碳前体形成,所述第一碳前体选自由沥青基、PAN基、人造丝基或其组合组成的组。
2. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中所述第一碳涂层在所述第一碳涂层的内部和表面中包括所述孔。
3. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中所述第一碳涂层的所述孔的平均孔径为30nm以上至900nm以下。
4. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中所述负极活性材料满足以下式1:
[式1] $0.005 \leq D_a/D_b \leq 0.02$,
在式1中, D_a 是所述第一碳涂层的所述孔的平均孔径,且 D_b 是所述碳基颗粒的平均粒径。
5. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中与仅所述碳基颗粒的比表面积相比,当在所述碳基颗粒上形成所述第一碳涂层时的比表面积增加超过43%。
6. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中所述硅涂层的厚度为10nm以上至100nm以下。
7. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中所述硅涂层通过化学气相沉积(CVD)方法形成。
8. 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,所述负极活性材料包含30重量%以上至80重量%以下的所述碳基颗粒、5重量%以上至30重量%以下的所述第一碳涂层、5重量%以上至40重量%以下的所述硅涂层、以及5重量%以上至30重量%以下的所述第二碳涂层。
9. 一种制备用于锂二次电池的负极活性材料的方法,所述方法包括:
 - (a) 将碳基颗粒、用于形成孔的陶瓷颗粒、和第一碳前体彼此混合和搅拌以获得第一前体,在所述第一前体中,所述用于形成孔的陶瓷颗粒分散在位于所述碳基颗粒上的所述第一碳前体的内部和/或表面上;
 - (b) 将所述第一前体与所述用于形成孔的陶瓷颗粒的蚀刻溶液混合,通过所述蚀刻溶液蚀刻分散在所述第一前体的内部和/或表面上的所述用于形成孔的陶瓷颗粒而在所述碳基颗粒上形成包括孔的第一碳涂层,以获得第二前体;
 - (c) 通过化学气相沉积(CVD)方法在所述第二前体的所述第一碳涂层的所述孔上和/或所述第一碳涂层的无孔表面上形成硅涂层,以获得第三前体;
 - (d) 将所述第三前体与第二碳前体混合并搅拌,以使所述第二碳前体位于所沉积的所述硅涂层上;和
 - (e) 将步骤(d)得到的材料进行烧结,以使所述第二碳前体碳化。
10. 根据权利要求9所述的方法,其中在步骤(b)中,在所述第一碳涂层的内部和表面中形成所述孔。
11. 根据权利要求9所述的方法,其中所述用于形成孔的陶瓷颗粒的平均粒径为30nm以

上至900nm以下。

12. 根据权利要求9所述的方法,其中所述负极活性材料满足以下式1:

[式1] $0.005 \leq D_a/D_b \leq 0.02$,

在式1中, D_a 是所述第一碳涂层的所述孔的平均孔径,且 D_b 是所述碳基颗粒的平均粒径。

13. 根据权利要求9所述的方法,其中在步骤(c)中,以10nm以上至100nm以下的厚度沉积所述硅涂层。

14. 根据权利要求9所述的方法,所述方法在步骤(a)和步骤(b)之间还包括:(a-1)进行烧结。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中步骤(a-1)和/或步骤(e)中的烧结温度为600℃以上至1000℃以下。

16. 根据权利要求9所述的方法,其中在步骤(a)和/或步骤(d)中搅拌时,喷洒溶剂。

17. 一种锂二次电池,包括根据权利要求1所述的负极活性材料。

锂二次电池负极活性材料、其制备方法及其含锂二次电池

技术领域

[0001] 以下公开涉及锂二次电池,更具体地,涉及用于锂二次电池的负极活性材料、其制备方法以及包含该负极活性材料的锂二次电池。

背景技术

[0002] 近来,随着对诸如移动设备等电子设备的需求增加,对用于移动设备的技术的开发已经展开。对作为这些电子设备的驱动电源的诸如锂电池、锂离子电池和锂离子聚合物电池等锂二次电池的需求已显著增加。此外,随着汽车燃料经济性和排气相关法规在全球范围内不断强化,电动汽车市场正在迅速发展。因此,预计对诸如用于电动车辆(EV)的二次电池和用于能量存储设备(ESS)的二次电池等中型到大型二次电池的需求将迅速增加。

[0003] 同时,作为二次电池的负极材料,通常使用具有优异循环特性且理论容量为372mAh/g的碳基负极材料。然而,逐渐地,诸如中型到大型二次电池的二次电池需要具有高容量,能够具有500mAh/g以上容量(用以代替碳基负极材料的理论容量)的诸如硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)、锑(Sb)等无机负极材料已经受到关注。在这些无机负极材料当中,硅基负极材料具有显著大的锂结合量。然而,硅基负极材料可能在锂的嵌入/脱嵌时,即在电池充电和放电时引起显著的体积变化,因此可能发生粉碎。结果,粉碎的颗粒可能聚集,因此,负极活性材料可能从集电器电性脱嵌,这在长循环期间可能导致可逆容量的损失。因此,尽管具有依赖于高充电容量的优点,但由于低循环寿命特性和低容量保持率的缺点,在硅基负极材料和包含其的二次电池实际应用方面存在困难。

[0004] 为了解决如上所述的硅基负极材料的问题,已经积极地进行了对诸如碳/硅复合物等硅基复合负极材料的研究。然而,在复合负极材料中,随着硅的量增加,在二次电池的充电和放电时,可能发生更严重的体积膨胀。因此,随着复合负极材料中的硅的新表面持续暴露于电解质,持续形成固体电解质界面(SEI)层,因此形成厚的副反应层,从而导致电解质耗尽并且电池电阻增加。此外,如上所述的厚的副反应层的问题在于它影响石墨以及硅并且在负极活性材料颗粒之间或从集电器引起电剥离(electric peel-off)现象而使二次电池的性能(例如循环寿命特性等)快速劣化。

[0005] 因此,为了使高容量硅基复合负极材料商用化,需要开发如下一种技术:其能够在增加硅的含量以获得高容量的同时缓解由二次电池的充电和放电引起的体积膨胀,以防止二次电池的性能劣化。

发明内容

[0006] 本发明的一个实施方式旨在提供一种用于锂二次电池的负极活性材料,其通过缓解由二次电池的充电和放电引起的体积膨胀而具有高容量和长循环寿命特性。

[0007] 本发明的另一个实施方式旨在提供一种制备用于锂二次电池的负极活性材料的方法,所述方法能够以薄的厚度在石墨颗粒上沉积大量的硅,以允许负极活性材料具有高容量并缓解由二次电池的充电和放电引起的体积膨胀。

[0008] 本发明的另一个实施方式旨在提供一种锂二次电池,其包含具有上述优点的用于锂二次电池的负极活性材料。

[0009] 在一个总体方面,用于锂二次电池的负极活性材料包括:碳基颗粒;第一碳涂层,其位于碳基颗粒上并包括孔;硅涂层,其位于第一碳涂层的孔和/或无孔表面上;和第二碳涂层,其位于硅涂层上。

[0010] 第一碳涂层可以在其内部和表面包括孔。

[0011] 第一碳涂层的孔的平均孔径可以为30nm以上至900nm以下。

[0012] 负极活性材料可满足以下式1:

[0013] [式1] $0.005 \leq D_a/D_b \leq 0.02$

[0014] (在式1中, D_a 是第一碳涂层的孔的平均孔径, D_b 是碳基颗粒的平均粒径)。

[0015] 与仅碳基颗粒的比表面积相比,当在碳基颗粒上形成第一碳涂层时的比表面积可以增加超过43%。

[0016] 硅涂层的厚度可以是10nm以上至100nm以下。

[0017] 可以通过化学气相沉积(CVD)方法形成硅涂层。

[0018] 基于负极活性材料的总重量,负极活性材料可包含:30重量%以上至80重量%以下的碳基颗粒、5重量%以上至30重量%以下的第一碳涂层、5重量%以上至40重量%以下的硅涂层、以及5重量%以上至30重量%以下的第二碳涂层。

[0019] 在另一个总体方面,制备用于锂二次电池的负极活性材料的方法包括:(a)将碳基颗粒、用于形成孔的陶瓷颗粒、和第一碳前体彼此混合和搅拌;(b)通过混合用于形成孔的陶瓷颗粒蚀刻溶液,在碳基颗粒上形成包括孔的第一碳涂层;(c)通过化学气相沉积(CVD)方法在第一碳涂层的孔和/或无孔表面上形成硅涂层;(d)混合并搅拌第二碳前体;和(e)进行烧结。

[0020] 在步骤(b)中,可以在第一碳涂层的内部和表面中形成孔。

[0021] 用于形成孔的陶瓷颗粒的平均粒径可以为30nm以上至900nm以下。

[0022] 负极活性材料可满足以下式1:

[0023] [式1] $0.005 \leq D_a/D_b \leq 0.02$

[0024] (在式1中, D_a 是第一碳涂层的孔的平均孔径, D_b 是碳基颗粒的平均粒径)。

[0025] 在步骤(c)中,可以以10nm以上至100nm以下的厚度沉积硅涂层。

[0026] 该方法还可以在步骤(a)和步骤(b)之间包括:(a-1)进行烧结。

[0027] 步骤(a-1)和/或步骤(e)中的烧结温度可以是600℃以上至1000℃以下。

[0028] 在步骤(a)和/或步骤(d)中搅拌时,可以喷洒溶剂。

[0029] 在另一个总体方面,锂二次电池包含上述负极活性材料。

附图说明

[0030] 图1是在实施例1中制备的负极活性材料的扫描电子显微镜照片。

[0031] 图2是在实施例1中制备的负极活性材料的一部分(第一碳涂层和硅涂层位于其中)的横截面的扫描电子显微镜照片。

具体实施方式

[0032] 除非另外定义,否则本说明书中使用的所有术语(技术术语和科学术语)具有本发明所属领域的技术人员所理解的一般含义。除非明确地相反地描述,否则单数形式在本说明书中包括复数形式。

[0033] 在整个说明书中,当诸如层、膜、区域或基板等元件被称为在另一元件“上”或“上方”时,它可以直接在另一元件上或者可以具有介于其间的中间元件。

[0034] 另外,在整个说明书中,术语“上方”或“上”不一定意味着任何元件基于重力方向位于上侧,而是意味着任何元件位于目标部分的上方或下方。

[0035] 如上所述,预期对诸如用于电动车辆(EV)的二次电池、用于能量存储设备(ESS)的二次电池等中型到大型二次电池的需求将迅速增加。因此,开发高容量二次电池的必要性已经增加,并且作为其一部分,为了使展现高容量特性的高容量硅基复合负极材料商用化,需要开发如下一种技术:其能够在增加硅的含量以获得高容量的同时缓解由二次电池的充电和放电引起的体积膨胀,以防止二次电池的性能劣化。

[0036] 本发明涉及一种用于锂二次电池的负极活性材料,与本领域已知的用于二次电池的负极活性材料相比,其能够通过增加硅含量来实现高容量,有效地防止由于由二次电池的充电和放电引起的硅涂层的体积膨胀而导致的电绝缘和分层现象,并且通过阻止硅界面直接暴露于电解质来抑制与电解质的副反应和电解质的耗尽,从而实现二次电池的优异的循环寿命特性。

[0037] 更具体地,本发明的一个方面提供了一种用于锂二次电池的负极活性材料,其包括:碳基颗粒;第一碳涂层,其位于碳基颗粒上并包括孔;硅涂层,其位于第一碳涂层的孔上和/或第一碳涂层的无孔表面上;和第二碳涂层。

[0038] 在根据本发明的该方面的负极活性材料中,包括孔的多孔第一碳涂层位于碳基颗粒上,并且硅涂层位于第一碳涂层的孔上和/或第一碳涂层的无孔表面上,使得硅涂层可以薄薄地位于具有宽表面积的第一碳涂层上并且因此负极活性材料可以包含大量的硅。因此,可以增加负极活性材料的容量,并且可以降低由于由锂二次电池的充电和放电引起的硅涂层的体积膨胀而导致的应力。因此,可以缓解诸如来自集电器的硅的电剥离现象等问题,并且可以实现优异的循环寿命特性。

[0039] 此外,由于第二碳涂层位于硅涂层上,因此可以使硅对电解质的直接暴露最小化从而减少电解质的副反应,并且还可以在二次电池的充电和放电时缓解体积膨胀,以改善锂二次电池的循环寿命特性。

[0040] 根据本发明的该方面的用于锂二次电池的负极活性材料中的硅涂层可以通过化学气相沉积(CVD)方法形成。

[0041] 在通过化学气相沉积(CVD)方法在碳基颗粒上或不存在孔的第一碳涂层上直接形成硅涂层的情况下,由于为了涂覆所需量的硅而不得不使硅涂层的厚度增厚,所以存在大问题,例如由于由锂二次电池的充电和放电引起的硅涂层的体积膨胀而导致的应力。

[0042] 根据本发明的该方面的含有多孔第一碳涂层的用于锂二次电池的负极活性材料可以解决相关技术中的问题。更具体地,可以在使用有利于均匀涂覆硅涂层的化学气相沉积(CVD)方法时以薄厚度涂覆大量硅。因此,在根据本发明的该方面的用于锂二次电池的负极活性材料中,由于可以均匀地且薄薄地涂覆大量的硅,因此可以增加容量,并且可以减小

由于由锂二次电池的充电和放电引起的硅涂层的体积膨胀而导致的应力。结果,可以实现锂二次电池的优异的循环寿命特性。

[0043] 具体地,包括孔的第一碳涂层可以在其内部和表面中包括孔。第一碳涂层在其内部以及表面中包括孔,并且硅被沉积在第一碳涂层的内部、表面孔和无孔表面上,根据本发明的该方面的用于锂二次电池的负极活性材料可以以薄的厚度包含大量硅。如上所述的涂层形态可以通过下面描述的实施例中的扫描电子显微镜照片来确认。

[0044] 此外,硅涂层位于第一碳涂层内部的孔上,使得尽管由锂二次电池的充电和放电引起硅涂层的体积膨胀和硅部分分层,但硅不会损失,而是可以保留在内部孔中的空间中,并且可以防止与电解质的接触。因此,即使重复充电和放电,也可以保持高容量。

[0045] 第一碳涂层中的孔的平均孔径可以为30nm以上至900nm以下。然而,本发明不限于此。更具体地,平均孔径可以是50nm以上至700nm以下,50nm以上至600nm以下,50nm以上至500nm以下,100nm以上至400nm以下,150nm以上至350nm以下,或200nm以上至300nm以下。在这种情况下,锂二次电池的循环寿命特性可以更优异。

[0046] 原因如下。当第一碳涂层的孔的平均孔径相对较小时,填充在第一碳涂层的内部空间中的硅涂层的比例增加,使得减小由充电和放电引起的应力的影响相对较小,并且因此,由于体积膨胀和分层,可能部分地产生容量损失。同时,当第一碳涂层的孔的平均孔径相对较大时,存在其中硅涂层未被牢固地涂覆在第一碳涂层的表面上的部分,使得可能由于由充电和放电引起的体积膨胀以及由分层引起的硅损失而部分地产生容量损失。

[0047] 根据本发明的该方面的用于锂二次电池的负极活性材料可以满足以下式1。然而,本发明不限于此。

[0048] [式1] $0.005 \leq D_a/D_b \leq 0.02$

[0049] (在式1中, D_a 是第一碳涂层的孔的平均孔径, D_b 是碳基颗粒的平均粒径。)

[0050] 式1中的 D_a/D_b 的下限可以是0.0075或0.01,并且其上限具体可以是0.0175或0.015。在这种情况下,锂二次电池的循环寿命特性可以更优异。

[0051] 在根据本发明的该方面的用于锂二次电池的负极活性材料中,与通过BET分析仪(型号名称:TriStar II,由Micromeritics制造)测量的仅碳基颗粒的比表面积相比,当在碳基颗粒上形成第一碳涂层时的比表面积增加超过43%。更具体地,比表面积可以增加50%以上至200%以下,50%以上至150%以下,54%以上至150%以下,104%以上至150%以下,或80%以上至120%以下。然而,本发明不必限于此。

[0052] 该结果是由于:如在根据本发明的该方面的负极活性材料中,第一碳涂层包括孔。如在下面描述的实施例中所证明,与第一碳涂层不包括孔的情况相比,硅涂层的涂层表面积可以显著增加。

[0053] 因此,可以在第一碳涂层上薄薄地且均匀地涂覆大量的硅,使得与碳基材料相比可以增加容量,并且可以减小由于由锂二次电池的充电和放电引起的硅涂层的体积膨胀而导致的应力。结果,可以实现锂二次电池的优异循环寿命特性。

[0054] 根据本发明的该方面的用于锂二次电池的负极活性材料可以基于负极活性材料的总重量而包含30重量%以上至80重量%以下的碳基颗粒、5重量%以上至30重量%以下的第一碳涂层、5重量%以上至40重量%以下的硅涂层、以及5重量%以上至30重量%以下的第二碳涂层,但不特别限于此。

[0055] 根据该方面的用于锂二次电池的负极活性材料的硅涂层的厚度没有特别限制,但可以为10nm以上至100nm以下。更具体地,硅涂层的厚度可以是10nm以上至80nm以下,10nm以上至50nm以下,10nm以上至40nm以下,或10nm以上至30nm以下。

[0056] 该范围可以是包括多孔第一碳涂层的结果,使得可以以薄的厚度涂覆大量的硅。因此,由于可以在第一碳涂层的表面上薄薄地涂覆大量的硅,因此可以实现优异的容量特性和循环寿命特性。

[0057] 同时,碳基颗粒、第一碳涂层、硅涂层和第二碳涂层之间的边界可以通过横截面扫描电子显微镜(SEM)照片来确认,且可以从其测量各层的厚度。

[0058] 根据本发明的该方面的用于锂二次电池的负极活性材料的第一碳涂层的厚度没有特别限制,但可以为0.01 μm 以上至10 μm 以下,具体地,为0.1 μm 以上至5 μm 以下,更具体地,为0.2 μm 以上至1 μm 以下。第一碳涂层的厚度在上述范围内,使得可以在其中形成足够的孔,因此,可以增加其比表面积。

[0059] 根据本发明的该方面的用于锂二次电池的负极活性材料的第二碳涂层的厚度没有特别限制,但可以为0.01 μm 以上至10 μm 以下,具体地,为0.1 μm 以上至5 μm 以下,更具体地,为0.1 μm 以上至1 μm 以下。第二碳涂层具有上述厚度,从而使得可以防止硅涂层与电解质直接接触。

[0060] 根据本发明的该方面的负极活性材料的碳基颗粒可以是例如结晶碳基颗粒,更具体地,为石墨颗粒,但不限于此。

[0061] 根据本发明的该方面的负极活性材料的碳基颗粒的平均粒径可以是1 μm 以上至100 μm 以下,具体地,为3 μm 以上至40 μm 以下,更具体地,为5 μm 以上至20 μm 以下,但不特别限于此。

[0062] 同时,如本文所用,术语“平均粒径”是指在通过激光衍射法的粒径分布测量中作为体积平均值D50(即,当累积体积为50%时的粒径)所测量的值。

[0063] 本发明的另一方面提供一种制备用于锂二次电池的负极活性材料的方法,包括:
(a) 将碳基颗粒、用于形成孔的陶瓷颗粒和第一碳前体彼此混合和搅拌; (b) 通过混合用于形成孔的陶瓷颗粒蚀刻溶液,在碳基颗粒上形成包括孔的第一碳涂层; (c) 通过化学气相沉积(CVD)法在第一碳涂层的孔和/或无孔表面上形成硅涂层; (d) 混合并搅拌第二碳前体; 和
(e) 进行烧结。

[0064] 该方法是能够制备根据本发明的上述方面的负极活性材料的方法。此外,该方法的优点在于,通过混合和搅拌碳基颗粒、硅颗粒和碳前体,可以通过非常简单的方法大量生产根据本发明的负极活性材料。此外,即使在使用有利于均匀涂覆硅涂层的CVD方法时,也可以以薄的厚度涂覆大量的硅。因此,可以增加负极活性材料的容量,并且可以减小由于由锂二次电池的充电和放电引起的硅涂层的体积膨胀而导致的应力,使得可以实现锂二次电池的高容量和优异的循环寿命特性。

[0065] 在下文中,更详细地描述了制备负极活性材料的方法。将省略对上述材料成分(例如碳基颗粒的种类、其平均粒径等)的描述。

[0066] 首先,在步骤(a)中,将碳基颗粒、用于形成孔的陶瓷颗粒和第一碳前体彼此混合并搅拌。在该步骤中,可以获得用于形成孔的陶瓷颗粒分散在位于碳基颗粒上的第一碳前体的内部和/或表面上而成的第一前体。

[0067] 在该步骤中,可以喷洒有机溶剂,从而在搅拌时更均匀地分散碳基颗粒、用于形成孔的陶瓷颗粒和第一碳前体。可以通过喷洒少量有机溶剂以在高粘度溶液状态下进行搅拌来获得第一前体。在这种情况下,由于分散性的提高,因此用于形成孔的陶瓷颗粒可以在第一碳前体中进一步分散并定位,使得在后续工艺中可以在第一碳涂层中更均匀地形成孔。有机溶剂可以是例如四氢呋喃(THF),但不限于此。

[0068] 搅拌方法可以是机械搅拌方法,并且可以通过颗粒混合器进行。颗粒混合器没有特别限制,但可以是旋转(rotating)搅拌器、螺旋(revolution)搅拌器、叶片式混合器或颗粒熔合装置。

[0069] 第一碳前体可以是选自由基于沥青的碳前体、基于PAN(聚丙烯腈)的碳前体、基于人造丝的碳前体及其组合所组成的组中的碳前体,但不限于此。

[0070] 此后,在步骤(b)中,可以通过混合用于形成孔的陶瓷颗粒蚀刻溶液以在碳基颗粒上形成包括孔的第一碳涂层来获得第二前体。

[0071] 在该步骤中,通过蚀刻溶液对分散在位于碳基颗粒上的第一碳前体的内部和/或表面上的用于形成孔的陶瓷颗粒进行蚀刻,使得可以在第一碳前体的内部和/或表面中形成孔。因此,可以形成具有高比表面积的第一碳涂层,并且可以通过对应于后续工艺的化学气相沉积来以薄厚度沉积大量的硅。

[0072] 用于形成孔的陶瓷颗粒和用于形成孔的蚀刻溶液的材料没有特别限制,只要可以通过蚀刻溶液来蚀刻陶瓷颗粒,则可以使用任何陶瓷颗粒和任何蚀刻溶液而没有限制。作为非限制性实例,作为用于形成孔的陶瓷颗粒,可以使用二氧化硅(SiO_2),并且作为蚀刻溶液,可以使用氢氧化钠(NaOH)溶液。

[0073] 用于形成孔的陶瓷颗粒的平均粒径可以为30nm以上至900nm以下。然而,本发明不限于此。更具体地,陶瓷颗粒的平均粒径可以是50nm以上至700nm以下,50nm以上至600nm以下,50nm以上至500nm以下,100nm以上至400nm以下,150nm以上至350nm以下,或200nm以上至300nm以下。在这种情况下,使用所制备的负极活性材料的锂二次电池的循环寿命特性可以更优异。

[0074] 此外,在步骤(b)中形成的第一碳涂层的孔的平均孔径、和碳基颗粒的平均粒径可以满足以下式1。然而,如上所述,本发明不一定限于此。

[0075] [式1] $0.005 \leq D_a/D_b \leq 0.02$

[0076] (在式1中, D_a 是第一碳涂层的孔的平均孔径, D_b 是碳基颗粒的平均粒径。

[0077] 式1中的 D_a/D_b 的下限可以更具体地为0.0075或0.01,并且其上限可以更具体地为0.0175或0.015。在这种情况下,锂二次电池的循环寿命特性可以更优异。

[0078] 此外,该方法还可以在步骤(a)和步骤(b)之间包括:(a-1)进行烧结。步骤(a-1)中的烧结可以在惰性气氛下进行。例如,烧结可以在氩(Ar)、氦(He)、或氮(N_2)气氛下进行。然而,本发明不限于此。另外,步骤(a-1)中的烧结时的烧结温度没有特别限制,可以是600℃以上至1000℃以下。烧结压力和烧结时间可以根据目的被适当调整,并且不限于特定范围。

[0079] 然后,在步骤(c)中,可以通过经化学气相沉积在第一碳涂层的孔和/或无孔表面上形成硅涂层来获得第三前体。通过该步骤,即使在使用有利于均匀涂覆硅涂层的CVD方法时,也可以以薄的厚度涂覆大量的硅。因此,可以在多孔的第一碳涂层上薄薄地且均匀地涂覆大量的硅,使得可以增加容量,并且可以减少由于由锂二次电池的充电和放电引起的硅

涂层的体积膨胀而导致的应力。结果,可以实现锂二次电池的优异循环寿命特性。

[0080] 在该步骤中,作为硅前体,可以使用硅烷(SiH_4)气体,但硅前体不一定限于此。

[0081] 此外,硅前体气体的引入速度和沉积时间不限于特定范围。

[0082] 作为示例,在步骤(c)中,可以以10nm以上至100nm以下的厚度沉积硅涂层。更具体地,可以以10nm以上至80nm以下,10nm以上至50nm以下,10nm以上至40nm以下,或10nm以上至30nm以下的厚度沉积硅涂层。

[0083] 该范围可能是由于:包括多孔第一碳涂层,使得可以以薄的厚度涂覆大量的硅。因此,由于可以在第一碳涂层的表面上薄薄地涂覆大量的硅,因此可以实现优异的容量特性和循环寿命特性。

[0084] 接着,在步骤(d)中,将第二碳前体混合并搅拌。通过该步骤将第二碳前体置于所沉积的硅涂层上。因此,通过用第二碳前体覆盖硅涂层,可以使硅不暴露于表面。因此,暴露于最终制备的负极活性材料表面的硅颗粒得以显著减少,使得可以阻止硅直接暴露于电解质,从而可以改善循环寿命特性。

[0085] 该步骤中的搅拌方法可以是机械搅拌方法,并且可以通过颗粒混合器进行。颗粒混合器没有特别限制,但可以是自传式搅拌器、公转式搅拌器、叶片式混合器或颗粒熔合装置。

[0086] 第二碳前体可以是选自由基于沥青的碳前体、基于PAN的碳前体、基于人造丝的碳前体及其组合所组成的组中的碳前体,但不限于此。

[0087] 此外,步骤(a)中的第一碳前体和步骤(d)中的第二碳前体也可以彼此相同或不同。

[0088] 在该步骤中,可以在搅拌时喷洒有机溶剂以使分散更顺畅。在这种情况下,可以通过更顺畅的分散来改善由第二碳前体形成的碳涂层的致密性,并且可以期望电池特性的改善。

[0089] 同时,在根据本发明的该方面的制备负极活性材料的方法中,尽管没有特别限制,但是可以按混合量混合碳基颗粒、第一碳前体和第二碳前体并且可以按沉积量沉积硅,该混合量和沉积量使得待最终制备的负极活性材料,基于负极活性材料的总重量,含有30重量%以上至80重量%以下的碳基颗粒、5重量%以上至30重量%以下的第一碳涂层、5重量%以上至40重量%以下的硅涂层和5重量%以上至30重量%以下的第二碳涂层。

[0090] 此后,在步骤(e)中,进行烧结。该步骤是通过如下方式来最终制备负极活性材料的步骤:通过对上面描述的制备步骤获得的、其中第二碳前体位于第三前体上的材料进行热处理来碳化第二碳前体。

[0091] 步骤(e)中的烧结可以在惰性气氛下进行。例如,烧结可以在氩(Ar)、氦(He)或氮(N_2)气氛下进行。然而,本发明不限于此。另外,步骤(e)中的烧结时的烧结温度没有特别限制,可以是600℃以上至1000℃以下。步骤(e)中的烧结时的压力和烧结时间没有特别限制。

[0092] 本发明的另一方面提供一种锂二次电池,其包含根据本发明的上述方面的负极活性材料。

[0093] 锂二次电池是通过在负极中包含具有上述特征的负极活性材料而具有如下能力的锂二次电池:即使在重复充电和放电的情况下也确保稳定性,缓解体积膨胀,并且具有改善的电池特性,例如高容量和优异的循环寿命特性。

[0094] 这里,锂二次电池还可包括正极和电解质,并且还包括在正极和负极之间的隔膜。

[0095] 根据本发明的锂二次电池可以根据其中使用的隔膜和电解质的种类被分类为锂离子电池、锂离子聚合物电池和锂聚合物电池;根据其形状被分类为圆柱形电池、棱柱形电池、纽扣型电池、袋型电池等;并根据其尺寸被分类为大块型电池和薄膜型电池。由于这些电池的结构和制造这些电池的方法在本领域中是众所周知的,因此将加以最低限度的描述。

[0096] 首先,负极包括集电器和形成在集电器上的负极活性材料层,负极活性材料层可以包含根据本发明的上述方面的负极活性材料。由于对负极活性材料的描述如上所述,因此将省略其描述。

[0097] 此外,负极活性材料层还可以包含负极粘合剂并且还可以选择性地包含导电材料。

[0098] 负极粘合剂可用于使负极活性材料颗粒彼此良好粘附并使负极活性材料良好地粘附到集电器上。作为粘合剂,可以使用水不溶性粘合剂、水溶性粘合剂或它们的组合。

[0099] 水不溶性粘合剂的实例可包括聚氯乙烯、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、聚酰亚胺或其组合。

[0100] 水溶性粘合剂的实例可包括丁苯橡胶、丙烯酸酯化丁苯橡胶、聚乙烯醇、聚丙烯酸钠、丙烯与具有2至6个碳原子的烯烃的共聚物、(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物或其组合。

[0101] 在使用水溶性粘合剂作为负极粘合剂的情况下,负极粘合剂还可以包含能够赋予粘度的纤维素类化合物。作为纤维素类化合物,可以使用羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素、或其碱金属盐中的一种或多种的混合物。作为碱金属,可以使用Na、K或Li。基于100重量份的粘合剂,该增稠剂的用量可以为0.1至3重量份。

[0102] 另外,使用导电材料从而赋予电极导电性,并且可以使用任何导电材料,只要其不会在待配置的电池中引起化学变化并且具有电气导电性即可。作为一个例子,可以使用碳基材料,例如天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等;金属基材料,例如铜、镍、铝、银等的金属粉末或金属纤维;导电聚合物,例如聚亚苯基衍生物等;或者含有其混合物的导电材料。

[0103] 此外,作为集电器,可以使用选自铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、镍泡沫、铜泡沫、涂有导电金属的聚合物基板及其组合所组成的组中的集电器。

[0104] 同时,正极包括集电器和形成在集电器上的正极活性材料层。作为正极活性材料,可以使用能够可逆地将锂嵌入和脱嵌的化合物(锂化嵌入化合物)。具体地,可以使用锂和选自钴、锰、镍及其组合中的金属的一种或多种复合氧化物。作为正极活性材料的具体实例,可以使用由以下化学式中的任一个表示的化合物:

[0105] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$ 并且 $0 \leq b \leq 0.5$); $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5$, 并且 $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0 \leq b \leq 0.5$ 并且 $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ ($0 \leq b \leq 0.5$ 并且 $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$, 并且 $0 < \alpha \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$, 并且 $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$, 并且 $0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_\alpha$ ($0.90 \leq$

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

[0106] 在这些化学式中, A选自Ni、Co、Mn及其组合所组成的组; X选自Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、稀土元素及其组合所组成的组; D选自O、F、S、P及其组合所组成的组; E选自Co、Mn及其组合所组成的组; T选自F、S、P及其组合所组成的组; G选自Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V及其组合所组成的组; Q选自Ti、Mo、Mn及其组合所组成的组; Z选自Cr、V、Fe、Sc、Y及其组合所组成的组; J选自V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu及其组合所组成的组。

[0107] 当然, 可以使用在上述化合物的表面上具有涂层的正极活性材料, 或者也可以使用该化合物和具有涂层的化合物的混合物。涂层可含有选自以下组成的组中的至少一种涂层元素化合物: 涂层元素的氧化物、氢氧化物、羟基氧化物、氧碳酸盐 (oxycarbonate) 和碱式碳酸盐。构成这些涂层的化合物可以是无定形的或结晶的。作为涂层中包含的涂层元素, 可以使用Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zr及其混合物。在形成涂层的过程中, 可以使用任何涂覆方法 (例如, 喷涂方法、浸渍方法等), 只要该方法可以涂布使用上述元素的化合物而对正极活性材料的物理性质没有负面影响。这对于本领域技术人员是很好理解的, 将省略其详细描述。

[0108] 正极活性材料层还可包含正极粘合剂和导电材料。

[0109] 粘合剂用于使正极活性材料颗粒彼此良好粘附并使正极活性材料很好地粘附到集电器上。作为其代表性实例, 聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰纤维素、聚氯乙烯、羧化聚氯乙烯、聚氟乙烯、包括环氧乙烷的聚合物、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、丙烯酸酯化的丁苯橡胶、环氧树脂、尼龙等, 但粘合剂不限于此。

[0110] 使用导电材料以赋予电极导电性, 并且可以使用任何导电材料, 只要其不会导致待配置的电池中的化学变化并且具有电气导电性即可。作为例子, 可以使用天然石墨, 人造石墨, 炭黑, 乙炔黑, 科琴黑, 碳纤维, 由铜、镍、铝、银等制成的金属粉末或金属纤维。另外, 可以使用一种或多种导电材料 (例如聚亚苯基衍生物) 的混合物。

[0111] 另外, 作为集电器, 可以使用Al, 但是集电器不限于此。

[0112] 可以通过分别将活性材料、导电材料和粘合剂在溶剂中混合以制备活性材料组合物并将组合物涂布在集电器上来制造负极和正极。由于如上所述的制造电极的方法在本领域中是公知的, 因此在本说明书中将省略其详细描述。作为溶剂, 可以使用N-甲基吡咯烷酮等, 但溶剂不限于此。

[0113] 同时, 锂二次电池可以是非水性电解质二次电池, 其中非水性电解质可以包含非水性有机溶剂和锂盐。

[0114] 非水性有机溶剂用作可以供参与电池的电极反应的离子移动的介质。

[0115] 此外,如上所述,隔膜可以存在于正极和负极之间。作为隔膜,可以使用聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚偏二氟乙烯膜或由其两层或更多层组成的多层膜,并且也可以使用混合多层隔膜,例如聚乙烯/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。

[0116] 在下文中,将描述本发明的优选实施例和比较实施例。然而,以下实施例仅是本发明的优选实施例,并且本发明不限于此。

[0117] 评价方法

[0118] (1) 初始放电容量的测量

[0119] 通过在25℃下施加0.1C速率的恒定电流来对电池充电,直到电池的电压达到0.01V(相对于Li),并且当电池的电压达到0.01V(相对于Li)时,施加电流电压以对电池充电,直到电流达到0.01C速率。在放电时,以0.1C速率的恒定电流使电池放电,直到电压达到1.5V(相对于Li)。

[0120] (2) 循环寿命特性的评价

[0121] 通过在25℃下施加0.5C速率的恒定电流来对电池充电,直到电池的电压达到0.01V(相对于Li),并且当电池的电压达到0.01V(相对于Li)时,施加电流电压以对电池充电,直到电流达到0.01C速率。将在放电时以0.5C速率的恒定电流使电池放电直到电压达到1.5V(相对于Li)的循环重复50次。

[0122] [实施例1]

[0123] 将平均粒径为250nm的二氧化硅(SiO_2)颗粒20重量%、平均粒径为20 μm 的石墨颗粒70重量%和没有溶剂的沥青(25℃下的粘度: $\geq 10^5 \text{cP}$) 10重量%分散后,通过机械搅拌获得第一前体,在该第一前体中,二氧化硅颗粒以在沥青的内部和表面上的分散状态位于石墨颗粒上。

[0124] 将第一前体在氮气(N_2)气氛下在900℃下烧结1小时,并将其与1M NaOH溶液混合并搅拌1小时,从而蚀刻二氧化硅颗粒。之后,通过离心和洗涤除去剩余的NaOH,从而获得第二前体,在该第二前体中,第一碳涂层(在其内部和表面中包括孔)位于石墨颗粒上。

[0125] 在惰性(N_2)气氛下,在600℃下以50sccm的速率进行 SiH_4 (g)的化学沉积1小时,以通过化学气相沉积方法形成硅涂层,从而获得第三前体。

[0126] 基于100重量份的整个第一前体,将10重量份的沥青与第三前体混合,并将混合物在氮气(N_2)气氛下在700℃下烧结1小时,从而最终获得负极活性材料。

[0127] 所获得的负极活性材料具有如下结构:包括第一涂层,该第一涂层在其内部和表面上包括孔并位于石墨颗粒上;硅涂层,其位于第一碳涂层的内部和表面孔和/或无孔表面上;和包围硅涂层的第二碳涂层。

[0128] 经证实,基于制备的负极活性材料的总重量,负极活性材料的组分为:77重量%的石墨、9重量%的第一碳涂层、8重量%的硅涂层和6重量%的第二碳涂层。

[0129] 图1是制备的负极活性材料的扫描电子显微镜照片(型号名称:Verios 460,由FEI制造)。可以确认,由于位于最外部的第二碳涂层,没有硅颗粒暴露于负极活性材料的表面。

[0130] 图2是制备的负极活性材料的一部分(第一碳涂层和硅涂层位于其中)的横截面的扫描电子显微镜照片。可以确认,在第一碳涂层的内部孔、表面孔和无孔表面上形成有厚度为26nm的硅涂层,其中该第一碳涂层在其内部和表面中具有孔。

[0131] [实施例2]

[0132] 除了使用平均粒径为150nm的二氧化硅颗粒之外,以与实施例1中相同的方法制备负极活性材料。

[0133] [实施例3]

[0134] 除了使用平均粒径为350nm的二氧化硅颗粒之外,以与实施例1中相同的方法制备负极活性材料。

[0135] [比较例1]

[0136] 在惰性气体(N_2)气氛下,在600℃下在平均粒径为20 μm 的石墨颗粒上以50sccm的速率进行 SiH_4 (g)的化学沉积1小时,从而通过化学气相沉积法形成硅涂层。

[0137] 此后,基于100重量份的全部石墨颗粒,将10重量份的沥青与所得物混合,并在氮气(N_2)气氛下在900℃下将该混合物烧结1小时,从而最终获得负极活性材料。

[0138] 所获得的负极活性材料具有如下的结构:其中硅涂层位于石墨颗粒上,且碳涂层位于硅涂层上。

[0139] 经证实,基于制备的负极活性材料的总重量,负极活性材料的组分为:86重量%的石墨、8重量%的硅涂层和6重量%的碳涂层。

[0140] [比较例2]

[0141] 当在惰性气体(N_2)气氛下将平均粒径为20 μm 的石墨颗粒的温度以5℃/min从室温升至900℃时,使乙烯(C_2H_4)气体以1.5L/min的流速流向其,持续30分钟。

[0142] 此后,以50sccm的速率在其上进行 SiH_4 (g)的化学沉积1小时,从而通过化学气相沉积方法在碳涂层上形成硅涂层。

[0143] 接着,在900℃的温度下以1.5L/min的速率热解 C_2H_2 气体,从而制备在硅涂层上涂覆有碳层的负极活性材料。

[0144] 所获得的负极活性材料具有如下的结构:其中没有孔的第一碳涂层位于石墨颗粒上,硅涂层位于第一碳涂层上,且第二碳涂层位于硅涂层上。

[0145] 经证实,基于制备的负极活性材料的总重量,负极活性材料的组分为:87重量%的石墨、3重量%的第一碳涂层、8重量%的硅涂层和2重量%的第二碳涂层。

[0146] [实施例4-6和比较例3和4]

[0147] 将实施例1-3和比较例1和2中制备的每种负极材料、导电材料和粘合剂在蒸馏水中以95:1:4的比例彼此混合,从而制备浆料。这里,作为导电材料,使用炭黑(super-P);并且作为粘合剂,以1:1比例使用羧甲基纤维素钠和丁苯橡胶。

[0148] 将浆料均匀地涂布到铜箔上,在80℃的烘箱中干燥约2小时,然后,以50 μm 的厚度辊压,并另外在110℃的真空烘箱中干燥约12小时,从而制备负极板。

[0149] 使用制造的负极板、作为对电极的锂箔、作为隔膜的多孔聚乙烯膜和液体电解质,通过本领域公知的制造方法制造CR2016纽扣型半电池,在液体电解液中, $LiPF_6$ 以1.3M的含量溶解在通过如下获得的混合溶剂中:将以3:7的体积比的碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯(DEC)与10重量%的氟代-碳酸亚乙酯(FEC)混合。

[0150] 表1示出了通过测量实施例4至6以及比较例3和4中的半电池的初始充电和放电容量而获得的结果。

[0151] 使用BET分析仪(型号名称:TriStar II,由Micromeritics制造)测量表1中的比表

面积增加率,其表示与在实施例和比较例中采用的各负极活性材料中使用的石墨颗粒的比表面积相比在形成碳涂层之后比表面积的增加程度。

[0152] 更具体地,在实施例4至6中,比表面积增加率是指与实施例1-3的石墨颗粒的比表面积相比,在第一碳涂层形成在石墨颗粒上的状态下比表面积的增加程度,在比较例3的中,由于在比较例1的负极活性材料中,在石墨上没有碳涂层,所以增加率为0%,并且在比较例4中,比表面积增加率是指与比较例2的石墨颗粒的比表面积相比,在无孔的第一碳涂层形成在石墨颗粒上的状态下比表面积的增加程度。

[0153] 如表1所示,可以了解,根据本发明的负极活性材料展现600mAh/g以上的放电容量和85%以上的优异初始效率特性,从而与比较例3和比较例4中的初始放电容量特性和初始效率相比具有更优异的初始放电容量特性和初始效率。

[0154] [表1]

类别	初始放电容量 (mAh/g)	初始效率 (%)	比表面积增加率 (%)	D_a/D_b
实施例 4	660	88.7	104	0.0125
实施例 5	658	87.8	150	0.0075
实施例 6	653	87.6	54	0.0175
比较例 3	582	81.1	0	-
比较例 4	575	79.6	43	-

[0156] -在表1中, D_a 是负极活性材料的第一碳涂层的孔的平均孔径, D_b 是碳基颗粒的平均粒径。

[0157] 表2示出了通过评价实施例4-6和比较例3-4中的每个半电池的循环寿命特性而获得的日期。

[0158] [表2]

类别	50 个循环后的容量保持率 (%)	比表面积增加率 (%)	D_a/D_b
实施例 4	92.8	104	0.0125
实施例 5	89.7	150	0.0075
实施例 6	88.8	54	0.0175
比较例 3	78.2	0	-
比较例 4	77.1	43	-

[0160] -在表2中, D_a 是负极活性材料的第一碳涂层的孔的平均孔径, D_b 是碳基颗粒的平均粒径。

[0161] 参考表2,可以了解,在实施例4-6中,即使重复充电和放电,容量的降低也很小,并且展现出改善的循环寿命特性。

[0162] 可以确认,与实施例3相比,在不包括石墨颗粒上的第一碳涂层的比较例3中或在包括第一碳涂层但是在第一碳涂层中没有孔的比较例4中,循环寿命特性劣化。

[0163] 同时,在第一碳涂层的孔的平均孔径为200nm以上至300nm以下并且 D_a/D_b 为0.01以上至0.015以下的实施例4中,展现出90%以上的显著优异的循环寿命特征。

[0164] 在第一碳涂层的孔的平均孔径相对较小的实施例5中,推测如下:填充在第一碳涂层的内部空间中的硅涂层的比例增加,使得减小由充电和放电引起的应力的效果相对较

小,因此,部分地产生由于体积膨胀和分层而引起的容量损失。

[0165] 在第一碳涂层的孔的平均孔径相对较大的实施例6中,推测如下:存在其中硅涂层未牢固地涂覆在第一碳涂层的表面上的部分,使得由于由充电和放电引起的体积膨胀和由分层引起的硅损失而部分地产生了容量损失。

[0166] 根据本发明的上述方面的负极活性材料可以通过包含具有薄的厚度的硅涂层而减少由于在电池充电和放电时发生的硅涂层的体积膨胀而施加到硅涂层的应力,同时通过包含高含量的硅而具有高容量特性。因此,可以改善采用该负极活性材料的锂二次电池的循环寿命特性。

[0167] 此外,根据本发明的上述方面的负极活性材料可以有效地防止由于在电池充电和放电时硅涂层的体积膨胀而发生的电绝缘现象、分层现象等。另外,通过阻挡硅界面直接暴露于电解质,可以抑制与电解质的副反应的发生和电解质的耗尽。因此,可以改善采用该负极活性材料的锂二次电池的循环寿命特性。

[0168] 利用根据本发明的上述方面的制备用于锂二次电池的负极活性材料的方法,可以以薄的厚度在石墨颗粒上沉积大量的硅,从而可以制备具有上述优点的负极活性材料。

[0169] 根据本发明的上述方面的锂二次电池包含根据本发明的上述方面的用于锂二次电池的负极活性材料,从而可以展现出优异的放电容量和循环寿命特性。

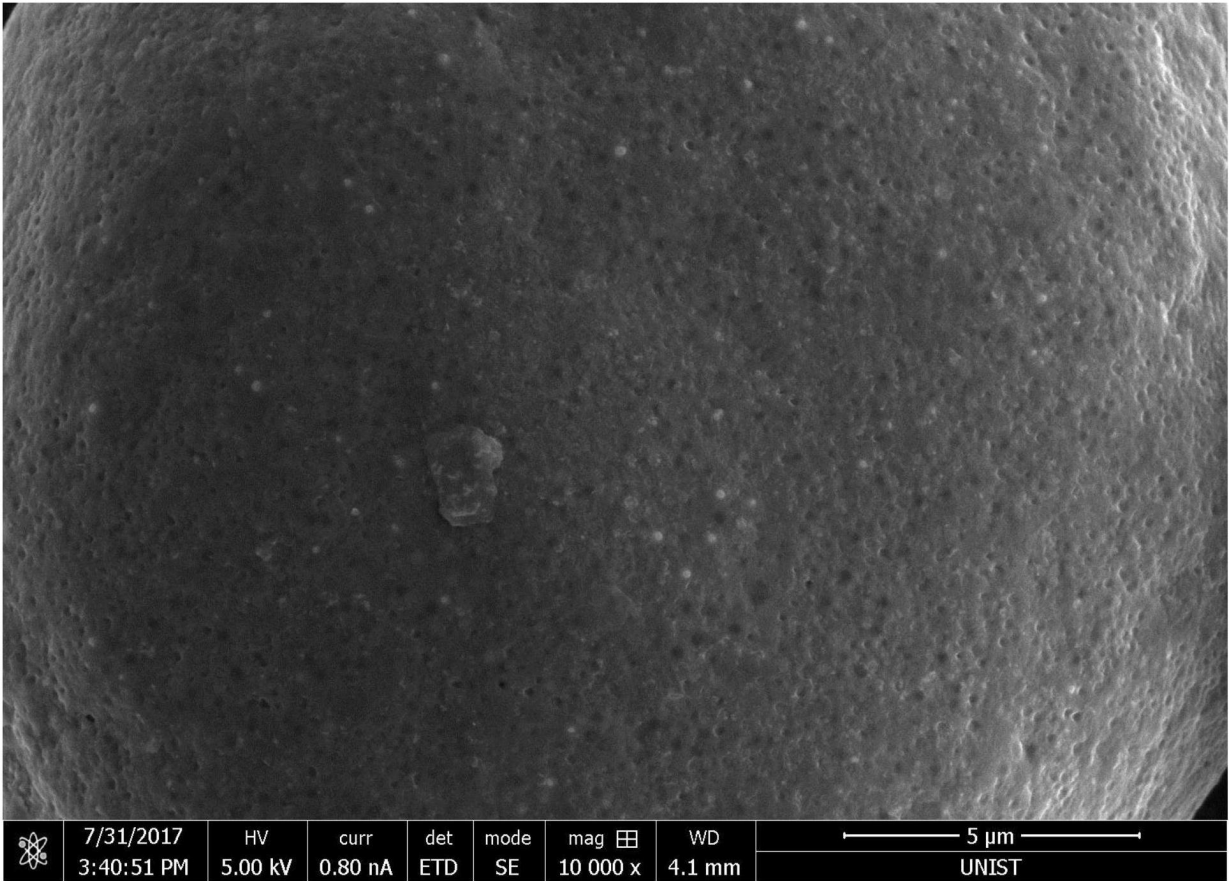


图1

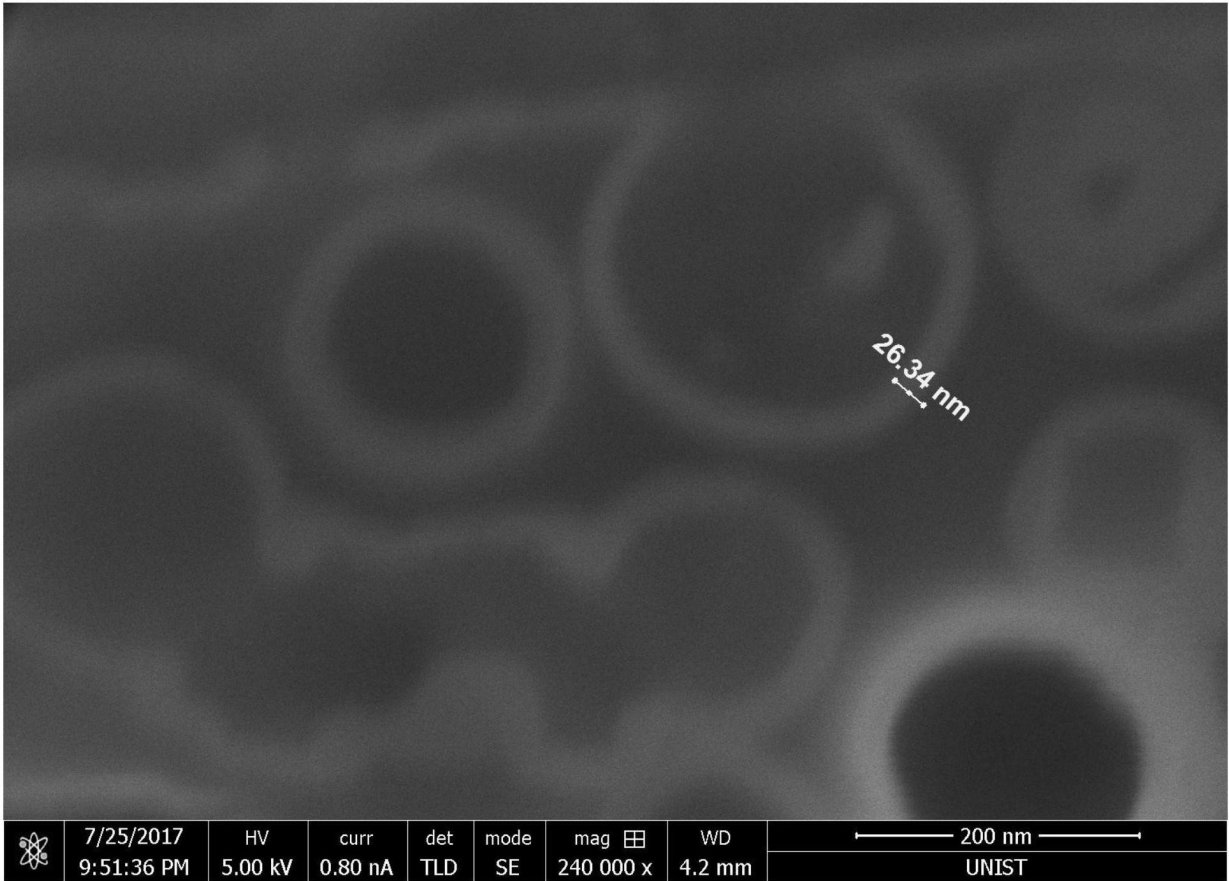


图2