



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117174890 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 05

(21) 申请号 202311306824.7 *H01M 4/587* (2010.01)
(22) 申请日 2020.02.19 *H01M 4/62* (2006.01)
(30) 优先权数据 *H01M 4/36* (2006.01)
10-2019-0024134 2019.02.28 KR *H01M 4/134* (2010.01)
(62) 分案原申请数据 *H01M 4/133* (2010.01)
202010101140.3 2020.02.19 *H01M 10/052* (2010.01)
(71) 申请人 三星SDI株式会社 *B82Y 30/00* (2011.01)
地址 韩国京畿道龙仁市 *B82Y 40/00* (2011.01)
(72) 发明人 金荣敏 申昌洙 安淳昊 罗载潑
金载明
(74) 专利代理机构 北京铭硕知识产权代理有限公司 11286
专利代理师 杨帆 尹淑梅
(51) Int. Cl.
H01M 4/38 (2006.01)

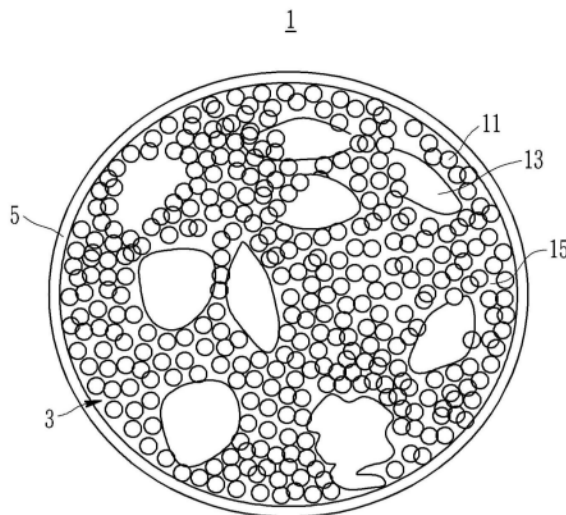
权利要求书1页 说明书15页 附图6页

(54) 发明名称

负极活性物质复合物、其制备方法、负电极和锂电池

(57) 摘要

公开了一种负极活性物质复合物、其制备方法、负电极和锂电池。所述负极活性物质复合物包括核和围绕核的包覆层。核包括结晶碳、非晶碳和硅纳米颗粒，包覆层包括非晶碳，并且硅纳米颗粒之间的相邻距离小于或等于约100nm。



1. 一种负极活性物质复合物,所述负极活性物质复合物包括核和位于核周围的包覆层,
核包括结晶碳和硅纳米颗粒,
包覆层包括非晶碳,
硅纳米颗粒之间的相邻距离小于或等于100nm,
其中,负极活性物质复合物具有小于或等于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。
2. 根据权利要求1所述的负极活性物质复合物,其中,硅纳米颗粒的(111)面的X射线衍射峰具有 0.3° 至 7° 的半峰全宽。
3. 根据权利要求1所述的负极活性物质复合物,其中,结晶碳包括颗粒,每个颗粒的尺寸大于每个硅纳米颗粒的尺寸。
4. 根据权利要求1所述的负极活性物质复合物,其中,硅纳米颗粒具有50nm至150nm的平均粒径D50。
5. 根据权利要求1所述的负极活性物质复合物,其中,硅纳米颗粒具有2至8的长径比。
6. 根据权利要求1所述的负极活性物质复合物,其中,基于负极活性物质复合物的总重量,以20wt%至80wt%的量包括硅纳米颗粒。
7. 根据权利要求1所述的负极活性物质复合物,其中,非晶碳选自于软碳、硬碳、中间相沥青碳化产物、煅烧焦和它们的组合。
8. 根据权利要求1所述的负极活性物质复合物,其中,基于负极活性物质复合物的总重量,以20wt%至80wt%的量包括非晶碳。
9. 根据权利要求1所述的负极活性物质复合物,其中,结晶碳选自于天然石墨、人造石墨和它们的组合。
10. 根据权利要求1所述的负极活性物质复合物,其中,基于负极活性物质复合物的总重量,以20wt%至80wt%的量包括结晶碳。
11. 根据权利要求1所述的负极活性物质复合物,其中,负极活性物质复合物具有 $2\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 的平均粒径D50。
12. 根据权利要求1所述的负极活性物质复合物,其中,包覆层具有1nm至900nm的厚度。
13. 根据权利要求1所述的负极活性物质复合物,其中,负极活性物质复合物的平均孔尺寸小于或等于200nm。
14. 根据权利要求1所述的负极活性物质复合物,其中,核还包括非晶碳。
15. 一种负电极,所述负电极包括:
集流体;以及
负极活性物质层,位于集流体上,并且包括负极活性物质,
其中,负极活性物质包括根据权利要求1所述的负极活性物质复合物。
16. 根据权利要求15所述的负电极,其中,基于负极活性物质层的总重量,以1wt%至30wt%的量包括负极活性物质复合物中的硅纳米颗粒。

负极活性物质复合物、其制备方法、负电极和锂电池

[0001] 本申请是申请日为2020年2月19日、申请号为202010101140.3、发明名称为“负极活性物质复合物、其制备方法、负电极和锂电池”的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本公开的示例实施例的一个或多个方面涉及一种负极活性物质复合物、制备该负极活性物质复合物的方法、包括该负极活性物质复合物的负电极以及包括该负极活性物质复合物的可再充电锂电池。

背景技术

[0003] 可再充电锂电池作为小型便携式电子装置的电源近来已经引起关注。可再充电锂电池使用有机电解质溶液,从而具有使用碱水溶液的常规电池的放电电压的两倍高的放电电压,以及相应地高的能量密度。

[0004] 已经使用具有能够嵌入/脱嵌锂离子的结构的锂-过渡金属氧化物(诸如 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 等)作为可再充电锂电池中的正极活性物质。

[0005] 已经使用能够嵌入/脱嵌锂离子的各种碳基材料(诸如人造石墨、天然石墨、硬碳等)作为负极活性物质。近来,为了获得高容量,已经研究了诸如硅和锡的非碳基负极活性物质。

发明内容

[0006] 本公开的实施例的一个或多个方面涉及一种负极活性物质复合物,该负极活性物质复合物由于抑制了与电解质的(多种)副反应而具有减小的膨胀。

[0007] 本公开的实施例的一个或多个方面涉及一种制备该负极活性物质复合物的方法。

[0008] 本公开的实施例的一个或多个方面涉及一种包括该负极活性物质复合物的负电极。

[0009] 本公开的实施例的一个或多个方面涉及一种可再充电锂电池,该可再充电锂电池通过包括该负电极而具有改善的初始效率和循环寿命特性。

[0010] 本公开的一个或多个示例实施例提供一种负极活性物质复合物,所述负极活性物质复合物包括核和位于核周围(例如,围绕核)的包覆层,核包括结晶碳、非晶碳和硅纳米颗粒,包覆层包括非晶碳,并且硅纳米颗粒之间的相邻距离(例如,相邻硅纳米颗粒之间的距离)小于或等于约100nm。

[0011] 结晶碳可以包括颗粒(例如,以颗粒的形式被包括),每个颗粒的尺寸大于每个硅纳米颗粒的尺寸。

[0012] 硅纳米颗粒可以具有约50nm至约150nm的平均粒径(D50)。

[0013] 与硅纳米颗粒的(111)面对应的X射线衍射(XRD)峰可以具有约 0.3° 至约 7° 的半峰全宽(FWHM)测量值。

- [0014] 硅纳米颗粒可以具有约2至约8的长径比。
- [0015] 基于负极活性物质复合物的总重量,可以以约20wt%至约80wt%的量包括硅纳米颗粒。
- [0016] 非晶碳可以为软碳、硬碳、中间相沥青碳化产物、煅烧焦或它们的任何组合。
- [0017] 基于负极活性物质复合物的总重量,可以以(例如总共)约20wt%至约80wt%的量包括非晶碳。
- [0018] 结晶碳可以为天然石墨、人造石墨和它们的组合中的至少一种。
- [0019] 基于负极活性物质复合物的总重量,可以以约20wt%至约80wt%的量包括结晶碳。
- [0020] 负极活性物质复合物可以具有约2 μm 至约15 μm 的平均粒径(D50)。
- [0021] 包覆层可以具有约1nm至约900nm的厚度。
- [0022] 负极活性物质复合物的平均孔尺寸可以小于或等于约200nm。
- [0023] 负极活性物质复合物的总孔体积可以小于或等于约 $3.0 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$ 。
- [0024] 负极活性物质复合物可以具有小于或等于约 $10 \text{m}^2/\text{g}$ 的Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积。
- [0025] 可以以约20:80至约80:20的重量比包括硅纳米颗粒和非晶碳。
- [0026] 本公开的一个或更多个示例实施例提供一种制备负极活性物质复合物的方法,所述方法包括:将结晶碳、硅纳米颗粒和非晶碳混合;使结晶碳、硅纳米颗粒和非晶碳分散,以制备混合物;对混合物进行喷雾、干燥和压制,以提供成型体;以及对成型体进行热处理。
- [0027] 可以在约50MPa至约150MPa的压力下执行压制。
- [0028] 可以在约700 $^{\circ}\text{C}$ 至约1100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下执行热处理。
- [0029] 本公开的一个或更多个示例实施例提供一种负电极,所述负电极包括:集流体;以及负极活性物质层,位于集流体上,并且包括负极活性物质,其中,负极活性物质包括所述负极活性物质复合物。
- [0030] 基于负极活性物质层的总重量,可以以约1wt%至约30wt%的量包括负极活性物质复合物中的硅纳米颗粒。
- [0031] 本公开的一个或更多个示例实施例提供一种可再充电锂电池,所述可再充电锂电池包括:正电极,包括正极活性物质;所述负电极;以及电解质,与正电极和负电极在一起。
- [0032] 控制或选择负极活性物质复合物内部形成的孔体积,以抑制或减少电解质与硅纳米颗粒之间的(多种)副反应,从而提供具有改善的初始效率和循环寿命特性的可再充电锂电池。

附图说明

- [0033] 图1A是根据本公开的实施例的负极活性物质复合物的示意图。
- [0034] 图1B是相关技术中的负极活性物质复合物的示意图。
- [0035] 图2是根据本公开的实施例的负极活性物质复合物的两个相邻硅纳米颗粒的示意图。
- [0036] 图3是根据本公开的实施例的可再充电锂电池的透视图。
- [0037] 图4是示出示例2中制备的负极活性物质复合物的相邻硅纳米颗粒之间的示例距

离测量的透射电子显微镜 (TEM) 图像。

[0038] 图5是示例3中制备的负极活性物质复合物的粒径体积分布 (其中,峰最大值与D50对应)的图。

[0039] 图6是示例3中制备的负极活性物质复合物的扫描电子显微镜 (SEM) 照片。

具体实施方式

[0040] 在下文中,更详细地描述本公开的实施例。然而,这些实施例是示例,本公开不限于此,本公开由权利要求的范围限定。

[0041] 在附图中,为了清楚,可以夸大层、膜、面板、区域等的厚度。同样的附图标记始终表示同样的元件,并且可以不提供其重复描述。将理解的是,当诸如层、膜、区域、板等的元件被称作“在”另一元件“上”,或者被称作“围绕”另一元件时,该元件可以直接在所述另一元件上或直接围绕所述另一元件,或者也可以存在(多个)中间元件。相反,当元件被称作“直接在”另一元件“上”时,不存在中间元件。

[0042] 当诸如“……中的至少一种(个)(者)”、“……中的一种(个)(者)”、“从……中选择”、“从……中选择的至少一种(个)(者)”和“从……中选择的一种(个)(者)”的表述位于一系列元件(元素)之后或与一系列元件(元素)一起使用时,修饰整列元件(元素),而不是修饰该列中的个别元件(元素)。此外,当描述本公开的实施例时,“可以(可)”的使用指“本公开的一个或更多个实施例”。

[0043] 根据本公开的实施例的负极活性物质复合物包括核和位于核周围(例如,围绕核)的包覆层,其中,核包括结晶碳、非晶碳和硅纳米颗粒,包覆层包括非晶碳,硅纳米颗粒之间的相邻距离(例如,相邻硅纳米颗粒之间的距离)小于或等于约100nm。如这里使用的,术语“在……周围”(例如,“围绕”)描述了包覆层定位在核的最外侧表面的至少一部分、外表面的至少一部分或表面区域(表面积)的至少一部分上,使得在从外部观察负极活性物质复合物的颗粒时,包覆层至少部分地覆盖或包围核。在一些实施例中,包覆层可以基本上围绕核(例如,基本上覆盖核的外表面区域(外表面积),例如,外表面区域(外表面积)的约50%至约100%、外表面区域(外表面积)的约70%至约95%或外表面区域(外表面积)的约80%至约90%)。

[0044] 结晶碳可以包括颗粒(例如,结晶碳可以以颗粒的形式被包括),(结晶碳的)每个颗粒的尺寸大于每个硅纳米颗粒的尺寸。下面更详细地描述结晶碳、硅纳米颗粒和非晶碳的尺寸。

[0045] 在下文中,参照图1A和图2描述根据本公开的实施例的负极活性物质复合物和硅纳米颗粒,并且参照图1B描述相关技术中的负极活性物质复合物。

[0046] 图1A是根据本公开的实施例的负极活性物质复合物的示意图;图1B是相关技术的负极活性物质复合物的示意图;图2是根据本公开的实施例的负极活性物质复合物的两个相邻硅纳米颗粒的示意图。

[0047] 根据本公开的实施例的负极活性物质复合物1包括核3以及位于核周围或围绕核的包覆层5,其中,核3包括结晶碳13、非晶碳和硅纳米颗粒11;包覆层5包括非晶碳。由此核3中形成有孔15。

[0048] 如这里使用的,术语硅纳米颗粒11之间的“相邻距离”d指相邻硅纳米颗粒11的中

心之间的距离。在一些实施例中,相邻距离 d 可以小于或等于约100nm(例如,约1nm至约100nm、约10nm至约100nm或约20nm至约100nm)、小于或等于约90nm、小于或等于约80nm、小于或等于约70nm、小于或等于约65nm、小于或等于约60nm、小于或等于约55nm、小于或等于约50nm、小于或等于约45nm或者小于或等于约40nm。

[0049] 此外,如这里使用的,硅纳米颗粒之间的相邻距离 d 描述了包括在负极活性物质复合物的核中的硅纳米颗粒的总数量的约50%至约100%(例如,约60%至约100%、约70%至约100%或约80%至约100%)被定位为具有在上述范围内的硅纳米颗粒之间的一个或更多个相邻距离 d 。在一些实施例中,术语“相邻距离” d 可以指如根据相邻距离的分布曲线确定的平均相邻距离。

[0050] 参照图1A和图1B,当根据本公开的实施例的负极活性物质复合物1具有在上述范围内的硅纳米颗粒之间的相邻距离时,包括在核3中的孔15的平均尺寸(直径)以及总孔体积减小。相比之下,根据相关技术的负极活性物质复合物1a具有相对大的平均尺寸(直径)的孔15a以及相对大的总孔体积。例如,当硅纳米颗粒之间的相邻距离在上述范围内时,由于负极活性物质复合物内的孔体积减小并且硅纳米颗粒之间的相邻距离变窄,因此可以防止或减少在电池的运行期间电解质渗入到负极活性物质复合物的核中。结果,可以抑制或减少电解质与负极活性物质复合物的(多种)副反应,因此可以改善电池循环寿命。

[0051] 硅纳米颗粒11可以具有约50nm至约150nm,例如大于或等于约50nm、大于或等于约60nm、大于或等于约70nm或者大于或等于约80nm且小于或等于约150nm、小于或等于约140nm、小于或等于约130nm或者小于或等于约115nm的平均粒径(D_{50})。当硅纳米颗粒11具有在上述范围内的平均粒径时,可以抑制与电解质的(多种)副反应,可以减小硅纳米颗粒11的膨胀,因此可以改善初始效率和循环寿命特性。如这里使用的,术语“平均粒径(D_{50})”可以指如使用粒度分析仪(例如,激光衍射粒度分析仪)确定的粒度分布中的中值。

[0052] 当通过CuK α X射线衍射(XRD)分析时,XRD光谱中的与硅纳米颗粒的(111)面对应的峰可以具有约0.3°至约7°(2θ)的半峰全宽(FWHM)。当FWHM测量值在上述范围内时,可以改善电池的循环寿命特性。

[0053] 通过适当地控制或选择硅纳米颗粒的尺寸(例如通过适当地改变或选择硅纳米颗粒的制造工艺),可以实现上面的XRD半峰全宽(FWHM)。

[0054] 硅纳米颗粒11可以具有约2至约8(例如,约2至约6)的长径比(b/a),其中,硅纳米颗粒11的短直径长度 a 可以为约20nm至约50nm,并且其长直径长度 b 可以为约50nm至约300nm。当硅纳米颗粒11具有在各个上述范围内的长径比(b/a)、长直径长度 b 和短直径长度 a 时,可以抑制或减少负极活性物质复合物与电解质之间的(多种)副反应,可以减小硅纳米颗粒的膨胀,因此可以改善电池的初始效率和循环寿命特性。

[0055] 基于负极活性物质复合物1的总重量,可以以约20wt%至约80wt%、约30wt%至约70wt%、约30wt%至约60wt%或约30wt%至约50wt%的量包括硅纳米颗粒11。当包括上述范围内的硅纳米颗粒时,可以改善电池容量。

[0056] 结晶碳13可以是天然石墨、人造石墨或它们的组合,在一些实施例中,结晶碳13可以是人造石墨。基于负极活性物质复合物1的总重量,可以以约20wt%至约80wt%、约20wt%至约70wt%、约20wt%至约60wt%、约20wt%至约50wt%或约20wt%至约40wt%的量包括结晶碳13。当包括上述范围内的结晶碳时,可以减小硅纳米颗粒的膨胀,因此可以改

善电池的初始效率和循环寿命特性。

[0057] 非晶碳可以是软碳、硬碳、中间相沥青碳化产物、煅烧焦或它们的任何组合。

[0058] 当核中包括非晶碳时,通过减小负极活性物质复合物的孔体积,可以抑制或减少与电解质的(多种)副反应。另外,当负极活性物质复合物中的硅纳米颗粒(例如,在掺杂期间和/或掺杂之后)膨胀时,非晶碳可以缓冲硅纳米颗粒的膨胀,并因此抑制或减少电池膨胀(胀大)。另外,非晶碳可以充当粘合剂,以因此减轻负极活性物质复合物颗粒的破裂并保持其形状。

[0059] 包覆层5包括非晶碳(例如,核可以包括非晶碳的第一部分,而包覆层可以包括非晶碳的第二部分)。另外,包覆层5可以具有约1nm至约900nm(例如,约5nm至约800nm)的厚度。因此,通过减小复合物的比表面积,可以防止或减少电解质溶液渗透到负极活性物质复合物的核中,通过使电解质溶液与负极活性物质复合物的(多种)副反应最少化或减少电解质溶液与负极活性物质复合物的(多种)副反应,可以改善电池的循环寿命特性。

[0060] 在一些实施例中,包括在包覆层5中的非晶碳可以是与包括在核3中的非晶碳(例如,组成和/或来源)相同的化合物或不同的化合物。

[0061] 基于负极活性物质复合物1的总重量,可以以约20wt%至约80wt%,例如约20wt%至约70wt%、约20wt%至约60wt%、约20wt%至约50wt%或约20wt%至约40wt%的量(例如,总量)包括非晶碳。当包括上述范围内的非晶碳时,可以防止或减少负极活性物质复合物与电解质溶液的(多种)副反应。

[0062] 根据本公开的实施例的负极活性物质复合物1可以具有约2 μ m至约15 μ m(例如,约3 μ m至约13 μ m或约5 μ m至约10 μ m)的平均粒径(D50)。类似于上面的描述,可以使用粒度分析仪来确定平均粒径(D50)。当负极活性物质复合物具有在上述范围内的平均粒径时,锂离子可以容易地扩散到负极活性物质复合物中和/或从负极活性物质复合物中扩散出来,因此,可以改善电池单体电阻和/或倍率特性。此外,可以通过抑制或减小负极活性物质复合物的比表面积(例如,过度增大)来减少与电解质的(多种)副反应。

[0063] 在一些实施例中,可以通过在负极活性物质复合物的制备过程中适当地或合适地控制粉碎条件和破碎条件来获得负极活性物质复合物的平均粒径。

[0064] 负极活性物质复合物1中的孔15的总孔体积可以小于或等于约 $3.0 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$,例如小于或等于约 $2.5 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$ 、小于或等于约 $2.3 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$ 、小于或等于约 $2.0 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$ 、小于或等于约 $1.9 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$ 、小于或等于约 $1.8 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$ 、小于或等于约 $1.7 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$ 、小于或等于约 $1.6 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$ 、小于或等于约 $1.5 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$ 、小于或等于约 $1.4 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$ 、小于或等于约 $1.3 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$ 、小于或等于约 $1.2 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$ 、小于或等于约 $1.1 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$ 、小于或等于约 $1.0 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$ 、小于或等于约 $0.9 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$ 或者小于或等于约 $0.8 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$ 。上述的孔体积可以是所有孔(例如,如下面更详细地描述的具有小于或等于约200nm或更小的孔尺寸的孔)的总体积。当负极活性物质复合物的孔体积被控制在上述范围内时,可以通过抑制或减少电解质与硅纳米颗粒的(多种)副反应来改善初始效率和/或循环寿命特性。

[0065] 在一些实施例中,可以使用BJH(Barrett-Joyner-Halenda)分析设备来定量地测量总孔体积(例如,具有小于或等于约200nm的尺寸的孔的总孔体积)。

[0066] 在一些实施例中,负极活性物质复合物1可以具有小于或等于约200nm(例如,约

1nm至约200nm或约10nm至约200nm),例如小于或等于约170nm、小于或等于约150nm、小于或等于约130nm、小于或等于约100nm或者小于或等于约50nm的孔尺寸(例如,平均孔尺寸,或者在一些实施例中,最大孔尺寸)。当负极活性物质复合物具有在上述范围内的孔尺寸时,可以减少电解质与硅纳米颗粒的(多种)副反应,因此,可以改善电池的初始效率和/或循环寿命特性。

[0067] 负极活性物质复合物1可以具有小于或等于约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积。当BET比表面积在上述范围内时,可以通过抑制或减少与电解质的(多种)副反应来改善电池的效率特性。此外,当平均孔尺寸、总孔体积和BET比表面积一起(例如,同时)被选择为在上述范围内时,由于与电解质的副反应减少,因此可以改善电池的效率。

[0068] 硅纳米颗粒11和非晶碳可以以约8:2至约2:8(例如约7:3至约3:7、约6:4至约4:6、约6:4至约5:5或约4:3至约3:4)的重量比来使用(例如,包括在负极活性物质复合物1中)。当在上述范围内使用硅纳米颗粒和非晶碳时,可以减小内部孔体积,并且非晶碳可以均匀地或基本上均匀地分散在负极活性物质复合物内部且沉积在其表面上。例如,非晶碳可以均匀地或基本上均匀地分散在负极活性物质复合物的整个内部和表面上。结果,可以抑制或减少与电解质的(多种)副反应,并且可以改善负极活性物质复合物的性能。

[0069] 在下文中,下面描述根据本公开的另一实施例的制备负极活性物质复合物的方法。

[0070] 制备负极活性物质复合物的方法包括:将结晶碳、硅纳米颗粒和非晶碳混合;使结晶碳、硅纳米颗粒和非晶碳分散,以制备混合物;对混合物进行喷雾、干燥和压制,以提供成型体;以及对成型体进行热处理。

[0071] 首先,将结晶碳、硅纳米颗粒和非晶碳混合并使其分散,以制备混合物。结晶碳、硅纳米颗粒和非晶碳可以与上述相同。

[0072] 接下来,(例如,在基板上)对混合物进行喷雾、干燥,然后压制,以制备成型体。

[0073] 可以使用喷雾干燥器在约 50°C 至约 150°C 下执行干燥。

[0074] 可以在约50MPa至约150MPa(例如约75MPa至约150MPa或约75MPa至约125MPa)的压力下执行压制。当在上述压力范围内对混合物进行压制时,可以通过保持硅纳米颗粒之间的适当的或合适的距离并控制负极活性物质复合物的孔体积来抑制或减少电解质与硅纳米颗粒的(多种)副反应。因此,可以改善可再充电锂电池的初始效率和/或循环寿命特性。

[0075] 随后,可以对成型体进行热处理,以制备根据本公开的实施例的负极活性物质复合物。

[0076] 可以在约 700°C 至约 1100°C (例如,约 800°C 至约 1050°C 或约 900°C 至约 1000°C)下执行热处理。当在上述温度范围内执行热处理时,非晶碳被碳化(例如,从液态或膏状的粘稠性(consistency)转变为固态、刚性的状态),并因此可以增强或增大负极活性物质复合物的强度。此外,可以增大负极活性物质复合物的导电性和/或可以改善电池的初始效率。

[0077] 在一些实施例中,可以在氮(N_2)气氛下的炉中执行热处理。

[0078] 本公开的另一实施例提供了一种负电极,该负电极包括集流体和设置在集流体上并包括负极活性物质的负极活性物质层,其中,负极活性物质包括所述负极活性物质复合物。

[0079] 集流体可以例如选自于铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜、涂覆有导电

电池容量。

[0092] 在负极活性物质层中,基于负极活性物质层的总重量,可以以约1wt%至约20wt%,例如约1wt%至约17wt%、约1wt%至约15wt%、约1wt%至约10wt%或约1wt%至约8wt%的量包括负极活性物质复合物中的结晶碳。当包括上述范围内的结晶碳时,可以减少硅纳米颗粒的膨胀,从而改善电池的初始效率和/或循环寿命特性。

[0093] 在负极活性物质层中,基于负极活性物质层的总重量,可以以约1wt%至约20wt%,例如约1wt%至约17wt%、约1wt%至约15wt%、约1wt%至约10wt%或约1wt%至约8wt%的量包括负极活性物质复合物中包括的非晶碳。当非晶碳的量在上述范围内时,可以控制负极活性物质复合物的孔体积以更有效地抑制或减少(例如,与电解质的)(多种)副反应。

[0094] 负极活性物质层可以包括所述负极活性物质,并且还可以可选择地包括粘合剂和导电材料。这里,基于负极活性物质层的总重量,可以均独立地以约1wt%至约5wt%的量包括粘合剂和导电材料。

[0095] 粘合剂用于将负极活性物质颗粒彼此粘附并且将负极活性物质粘附到集流体。粘合剂可以是非水性粘合剂、水性粘合剂或它们的组合。

[0096] 例如,非水性粘合剂可以是或包括聚丙烯腈、聚苯乙烯、聚氯乙烯、羧化聚氯乙烯、聚氟乙烯、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、聚酰亚胺或它们的任何组合。

[0097] 水性粘合剂可以是或包括苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯酸酯化的苯乙烯-丁二烯橡胶(ABR)、丙烯腈-丁二烯橡胶、丙烯酸橡胶、丁基橡胶、含氧化乙烯的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯、乙烯丙烯共聚物、聚环氧氯丙烷、聚磷腈、乙烯丙烯二烯共聚物、聚乙烯基吡啶、氯磺化聚乙烯、胶乳、聚酯树脂、丙烯酸树脂、酚树脂、环氧树脂、聚乙烯醇或它们的任何组合。

[0098] 当水性粘合剂用作负电极粘合剂时,还可以使用纤维素类化合物作为增粘剂来提供或增大粘性。纤维素类化合物包括羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素、甲基纤维素和它们的碱金属盐中的一种或更多种。碱金属可以是Na、K或Li。基于100重量份的负极活性物质,可以以0.1重量份至3重量份的量包括增粘剂。

[0099] 包括导电材料以提供电极导电性。可以使用任何导电的材料作为导电材料,除非它引起不期望的化学变化。导电材料的非限制性示例包括碳基材料(诸如天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等);包括铜、镍、铝、银等的金属粉末和/或金属纤维的金属基材料;导电聚合物(诸如聚亚苯基衍生物);或它们的混合物。

[0100] 本公开的另一实施例提供了一种可再充电锂电池,可再充电锂电池包括:正电极,包括正极活性物质;所述负电极;以及电解质,与正电极和负电极在一起(位于正电极与负电极之间)。

[0101] 正电极包括集流体和形成在集流体上的包括正极活性物质的正极活性物质层。正极活性物质可以包括被构造为可逆地嵌入和脱嵌锂离子的锂嵌入化合物。例如,可以使用从钴、锰、镍和它们的组合中选择的金属且还包括锂的一种或更多种复合氧化物。例如,可以使用下面的化学式中的一个表示的化合物: $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5$); $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq$

$b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{E}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.5, 0 < \alpha \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0.001 \leq d \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5, 0 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{G}_e\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5, 0 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5, 0.001 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-b}\text{G}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-g}\text{G}_g\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq g \leq 0.5$); 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 Li_aFePO_4 ($0.90 \leq a \leq 1.8$)。

[0102] 在上面的化学式中, A选自于Ni、Co、Mn和它们的组合; X选自于Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、稀土元素和它们的组合; D选自于O、F、S、P和它们的组合; E选自于Co、Mn和它们的组合; T选自于F、S、P和它们的组合; G选自于Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V和它们的组合; Q选自于Ti、Mo、Mn和它们的组合; Z选自于Cr、V、Fe、Sc、Y和它们的组合; J选自于V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu和它们的组合。

[0103] 所述化合物可以在表面上具有涂层, 或者可以与具有涂层的另一化合物混合。涂层可以包括从由涂覆元素的氧化物、涂覆元素的氢氧化物、涂覆元素的羟基氧化物、涂覆元素的碳酸氧盐 (oxycarbonate) 和涂覆元素的羟基碳酸盐 (hydroxyl carbonate) 组成的组中选择的至少一种涂覆元素化合物。用于涂层的化合物可以是非晶的和/或结晶的。包括在涂层中的涂覆元素可以包括Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zr或它们的混合物。可以使用任何合适的方法 (例如, 通过在化合物中使用这些元素, 对正极活性物质的性质没有负面影响的方法) 来应用涂层。例如, 所述方法可以包括在相关技术中可用的任何涂覆方法。

[0104] 在正电极中, 基于正极活性物质层的总重量, 可以以约90wt%至约98wt%的量包括正极活性物质。

[0105] 在本公开的实施例中, 正极活性物质层还可以包括粘合剂和导电材料。在此, 基于正极活性物质层的总量, 可以均独立地分别以约1wt%至约5wt%的量包括粘合剂和导电材料。

[0106] 粘合剂用于使正极活性物质颗粒彼此附着, 并且使正极活性物质附着到集流体。粘合剂的非限制性示例包括聚乙烯醇、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、含氧化乙烯的聚合物、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、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯酸酯化的苯乙烯-丁二烯橡胶、环氧树脂、尼龙等。

[0107] 包括导电材料以提供或增大电极导电性。可以使用任何导电的材料作为导电材料, 除非它引起不期望的化学变化。导电材料的非限制性示例包括碳基材料 (诸如天然石

墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等)；包括铜、镍、铝、银等的金属粉末和/或金属纤维的金属基材料；导电聚合物(诸如聚亚苯基衍生物)；或它们的混合物。

[0108] 集流体可以为或包括A1,但是本公开的实施例不限于此。

[0109] 电解质包括非水有机溶剂和锂盐。

[0110] 非水有机溶剂用作用于传输参与电池的电极反应的离子的介质。

[0111] 非水有机溶剂可以包括碳酸酯类溶剂、酯类溶剂、醚类溶剂、酮类溶剂、醇类溶剂和/或非质子溶剂。

[0112] 碳酸酯类溶剂的非限制性示例包括碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸甲乙酯(MEC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)等。酯类溶剂的非限制性示例包括乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、癸内酯、甲羟戊酸内酯、己内酯等。醚类溶剂的非限制性示例可以包括二丁醚、四甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃等。酮类溶剂的非限制性示例包括环己酮等。醇类溶剂的非限制性示例包括乙醇、异丙醇等,非质子溶剂的非限制性示例包括腈(诸如R-CN,其中,R为包括双键、芳香环和/或醚键的C2至C20直链烃、支链烃和/或环烃)、酰胺(诸如二甲基甲酰胺)、二氧化戊环(诸如1,3-二氧化戊环)、环丁砜等。

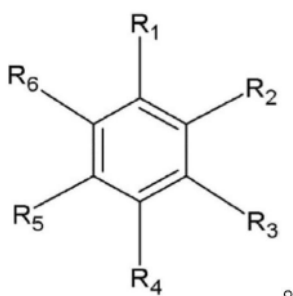
[0113] 有机溶剂可以作为一种或更多种类型或种类的溶剂的混合物使用。如相关领域的普通技术人员所理解的,当使用两种或更多种类型或种类的溶剂的混合物时,可以根据期望的或合适的电池性能来适当地或合适地调节混合比。

[0114] 在一些实施例中,碳酸酯类溶剂可以包括环状碳酸酯和链型碳酸酯的混合物。例如,当环状碳酸酯和链型碳酸酯以约1:1至约1:9的体积比混合在一起时,可以提高电解质溶液的性能。

[0115] 除了碳酸酯类溶剂之外,有机溶剂还可以包括芳香烃类有机溶剂。在此,碳酸酯类溶剂和芳香烃类有机溶剂可以以约1:1至约30:1的体积比进行混合。

[0116] 芳香烃类有机溶剂可以是化学式1的芳香烃类化合物:

[0117] 化学式1



[0118]

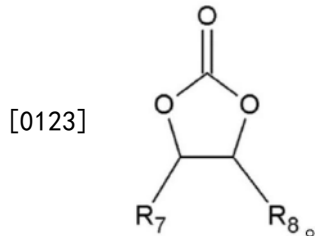
[0119] 在化学式1中,R₁至R₆是相同的或不同的,并且均独立地选自于氢、卤素、C1至C10烷基和卤代烷基。

[0120] 芳香烃类有机溶剂的非限制性示例包括苯、氟苯、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、甲苯、氟甲苯、2,3-二氟甲苯、2,4-二氟甲苯、2,5-二氟甲苯、2,3,4-三氟甲苯、2,3,5-三氟甲苯、氯甲苯、2,3-二氯甲苯、2,4-二氯甲苯、2,5-二氯甲苯、2,3,4-三氯甲苯、2,3,

5-三氯甲苯、碘甲苯、2,3-二碘甲苯、2,4-二碘甲苯、2,5-二碘甲苯、2,3,4-三碘甲苯、2,3,5-三碘甲苯、二甲苯和它们的组合。

[0121] 为了改善电池的循环寿命,电解质还可以包括添加剂,例如,碳酸亚乙烯酯和/或化学式2的碳酸亚乙酯类化合物:

[0122] 化学式2



[0124] 在化学式2中, R_7 和 R_8 是相同的或不同的,并且均独立地选自于氢、卤素、氰基(CN)、硝基(NO_2)和氟代C1至C5烷基,前提条件是 R_7 和 R_8 中的至少一个选自于卤素、氰基(CN)、硝基(NO_2)和氟代C1至C5烷基;并且 R_7 和 R_8 不同时为氢。

[0125] 碳酸亚乙酯类化合物的非限制性示例包括碳酸二氟亚乙酯、碳酸氯代亚乙酯、碳酸二氯亚乙酯、碳酸溴代亚乙酯、碳酸二溴亚乙酯、碳酸硝基亚乙酯、碳酸氰基亚乙酯和碳酸氟代亚乙酯。如本领域普通技术人员所理解的,可以以适当的或合适的量使用用于改善循环寿命的添加剂的量。

[0126] 溶解在有机溶剂中的锂盐给电池供应锂离子,促进可再充电锂电池的基本运行,并改善锂离子在正电极与负电极之间的传输。锂盐可以包括从 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{Li}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 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,例如是1至20范围内的整数)、 LiCl 、 LiI 和 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (双(草酸)硼酸锂: LiBOB)中选择的至少一种支持盐。锂盐的浓度可以为约0.1M至约2.0M。当以上面的浓度范围包括锂盐时,由于优化的或合适的电解质导电性和/或粘度,电解质可以具有优异的性能和/或锂离子迁移率。

[0127] 根据可再充电锂电池的类型或种类,可以在正电极与负电极之间包括隔膜。隔膜材料可以包括聚乙烯、聚丙烯、聚偏二氟乙烯和它们的多层,诸如聚乙烯/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。

[0128] 图3是根据本公开的实施例的可再充电锂电池的透视图。图3中的可再充电锂电池被示出为棱柱形电池,但本公开的实施例不限于此,并且可以是任何合适形状的电池(诸如圆柱形电池、袋型电池等)。

[0129] 参照图3,根据本公开的实施例的可再充电锂电池100包括:电极组件50,通过卷绕置于正电极20与负电极30之间的隔膜40而制造;以及壳体60,容纳电极组件50。电解质可以浸渍在正电极20、负电极30和隔膜40中。

[0130] 在下文中,更详细地描述本公开的示例实施例和对比示例。然而,本公开的实施例不限于此。

[0131] 示例

[0132] 示例1

[0133] 将硅纳米颗粒(长径比:5,平均粒径:约100nm)、人造石墨和石油基沥青(非晶碳)以40:30:30的重量比在异丙醇溶剂中混合,并使用均化器分散以制备分散体(混合物)。使

用喷雾干燥器在120℃下对制备的分散体进行喷雾。将喷雾干燥的产物(前驱体)用压粉机在50MPa下进行加压,并在N₂气氛下的炉中在1000℃下进行热处理以制备反应产物,反应产物包括核和包覆层,核包括人造石墨、非晶碳和硅纳米颗粒,包覆层位于核的表面上包括非晶碳。将反应产物粉碎并用325目筛筛分,以制备负极活性物质复合物粉末。

[0134] 示例2

[0135] 除了将前驱体在75MPa下进行加压之外,根据与示例1的方法基本相同的方法来制备负极活性物质复合物。

[0136] 示例3

[0137] 除了将前驱体在120MPa下进行加压之外,根据与示例1的方法基本相同的方法来制备负极活性物质复合物。

[0138] 示例4

[0139] 除了将前驱体在150MPa下进行加压之外,根据与示例1的方法基本相同的方法来制备负极活性物质复合物。

[0140] 对比示例1

[0141] 除了将前驱体在20MPa下进行加压之外,根据与示例1的方法基本相同的方法来制备负极活性物质复合物。

[0142] 对比示例2

[0143] 除了不对前驱体进行加压之外,根据与示例1的方法基本相同的方法来制备负极活性物质复合物。

[0144] 评价示例

[0145] 评价示例1:硅纳米颗粒之间的相邻距离和负极活性物质复合物的平均粒径(D50)的测量

[0146] 通过透射电子显微镜(TEM)来分析根据示例1至示例4以及对比示例1至对比示例2的每种负极活性物质复合物粉末的剖面,以测量相邻硅纳米颗粒之间的平均相邻距离。结果示出在表1中,图4是根据示例2的负极活性物质复合物的硅纳米颗粒之间的相邻距离的示例TEM照片。

[0147] 通过测量硅纳米颗粒的中心之间的距离来获得硅纳米颗粒之间的相邻距离。

[0148] 使用PSA(粒度分析)设备(贝克曼库尔特公司,Beckman Coulter, Inc.)测量每种负极活性物质复合物的平均粒径(D50)。结果示出在表1中。图5是示出根据示例3的负极活性物质复合物的平均粒径(D50)的图。

[0149] 表1

	硅纳米颗粒之间的 相邻距离 (nm)	负极活性物质复合物的平均粒径 (D50) (μm)
示例 1	65	14.5
示例 2	50	14.4
示例 3	35	13.6
示例 4	30	13.3
对比示例 1	115	14.9
对比示例 2	200	15.5

[0151] 参照表1和图4,根据示例1至示例4的负极活性物质复合物表现出小于或等于65nm且大于或等于30nm的硅纳米颗粒之间的相邻距离,这与根据对比示例1和对比示例2的负极活性物质复合物相比减小。另外,参照表1和图5,根据示例1至示例4的负极活性物质复合物的平均粒径(D50)位于13 μm 至15 μm 之间。

[0152] 评价示例2:负极活性物质复合物的SEM(扫描电子显微镜)图像分析

[0153] 使用扫描电子显微镜(SEM)分析示例3的负极活性物质复合物,结果示出在图6中。

[0154] 参照图6,人造石墨(Gr)和硅纳米颗粒(Si)均匀混合并分布在负极活性物质复合物内。尽管在打印的SEM图像中可见度差,但是包括在负极活性物质复合物中的核和包覆层中的非晶碳以薄膜存在。

[0155] 评价示例3:可再充电锂电池单体的比容量、初始效率和室温循环寿命特性

[0156] 将97.5wt%的混合物(该混合物是根据示例1至示例4以及对比示例1至对比示例2的每种负极活性物质复合物与天然石墨以20:80的重量比混合的混合物)、1.0wt%的羧甲基纤维素和1.5wt%的苯乙烯-丁二烯橡胶在作为溶剂的水中混合,以制备负极活性物质浆料。

[0157] 将制备的负极活性物质浆料涂覆在铜箔集流体上,然后干燥并压制以制造负电极。

[0158] 将97.3wt%的作为正极活性物质的锂钴氧化物(LiCoO_2)、1.4wt%的作为粘合剂的聚偏二氟乙烯和1.3wt%的作为导电材料的科琴黑在作为溶剂的N-甲基吡咯烷酮中混合,以制备正极活性物质浆料。

[0159] 将正极活性物质浆料涂覆在Al箔集流体的一个表面上,然后干燥并压制,以制造正电极。

[0160] 使用电解质以及制造的负电极和正电极来制造可再充电锂电池单体。

[0161] 通过将1M LiPF_6 溶解在碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯的混合溶剂(体积比为3:7)中来制备电解质。

[0162] 将可再充电锂电池单体在0.1C下进行一次充电和放电,并且评价其比容量以及初始充电和放电效率,其结果示出在表2中。

[0163] 在25 $^{\circ}\text{C}$ 下以0.5C对可再充电锂电池单体进行充电和放电100次。计算第100次循环的放电容量相对于第1次循环的放电容量的比率,结果示出在表2中。

[0164] 表2

	比容量 (mAh/g)	初始充电和放电 效率 (%)	室温循环寿命(25°C, 0.5C, 第 100 次循环) (%)	
[0165]	示例 1	500	90.1	81.5
	示例 2	501	90.9	82.7
	示例 3	504	91.1	83.7
	示例 4	503	90.8	83.0
[0166]	对比示例 1	495	85.8	65.4
	对比示例 2	482	84.2	60.2

[0167] 参照表2,与分别包括根据对比示例1至对比示例2的负极活性物质复合物的可再充电锂电池单体相比,分别包括根据示例1至示例4的负极活性物质复合物的可再充电锂电池单体均表现出改善的比容量、改善的初始充电和放电效率以及改善的室温循环寿命特性。

[0168] 评价示例4:孔体积测量

[0169] 对评价示例3中在0.1C下进行一次充电和放电的可再充电锂电池单体进行拆解,并且将电极的位于非反应区域中的部分放置在孔测量设备(ASAP系列,麦克默瑞提克仪器公司,Micromeritics Instrument Corp)中。作为预处理,将孔测量设备的温度以10K/min升高至623K,然后保持2小时至10小时(在小于或等于100mmHg的真空下)。这里,可以根据负极活性物质复合物粉末适当地或合适地调节温度和时间。

[0170] 随后,在调节为具有小于或等于0.01的相对压力(P/P_0)的液氮中测量电极部分的孔体积。例如,通过测量相对压力从0.01到0.995的32个点的氮吸附(增量)之后,测量相对压力降至0.14的24个点的氮解吸(减量)来获得孔体积。在一些实施例中,可以使用BET在相对压力(P/P_0)达到0.1下计算孔体积。表3中示出了具有小于或等于200nm的尺寸的孔的总体积测量结果。

[0171] 表3

	孔体积($\times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$)	
[0172]	示例1	2.0
	示例2	1.1
	示例3	0.5
	示例4	0.3
	对比示例1	4.2
	对比示例2	5.5

[0173] 参照表3,在孔尺寸小于或等于200nm的情况下,根据示例1至示例4的负极活性物质复合物具有小于或等于 $2.0 \times 10^{-2} \text{cm}^3/\text{g}$ 的总孔体积,这与根据对比示例1至对比示例2的负极活性物质复合物相比减小。

[0174] 如这里使用的,可以认为术语“使用”及其变型分别与术语“利用”及其变型同义。如这里使用的,术语“基本(上)”、“大约(约)”和类似的术语被用作近似术语而不是程度术

1

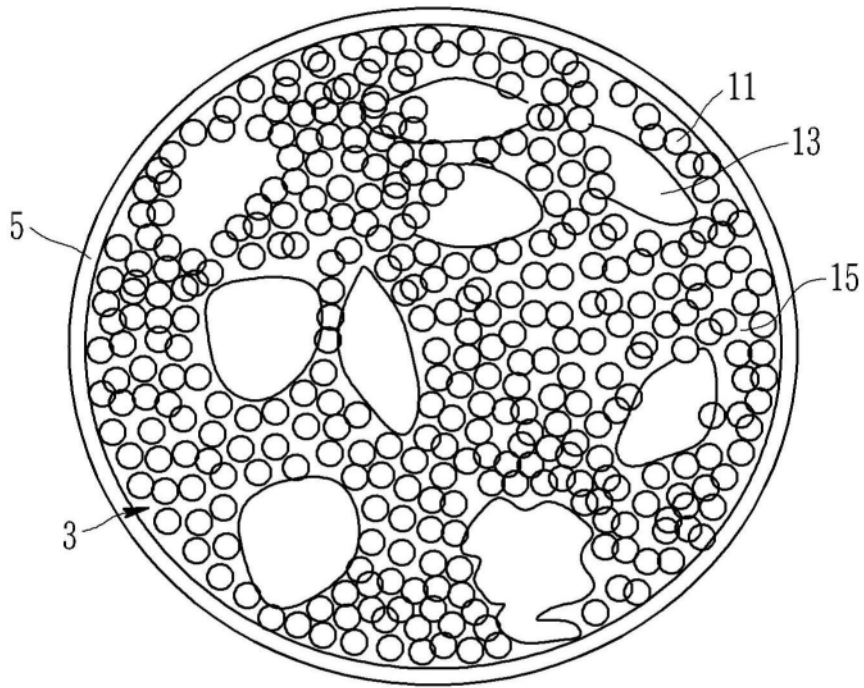


图1A

1a

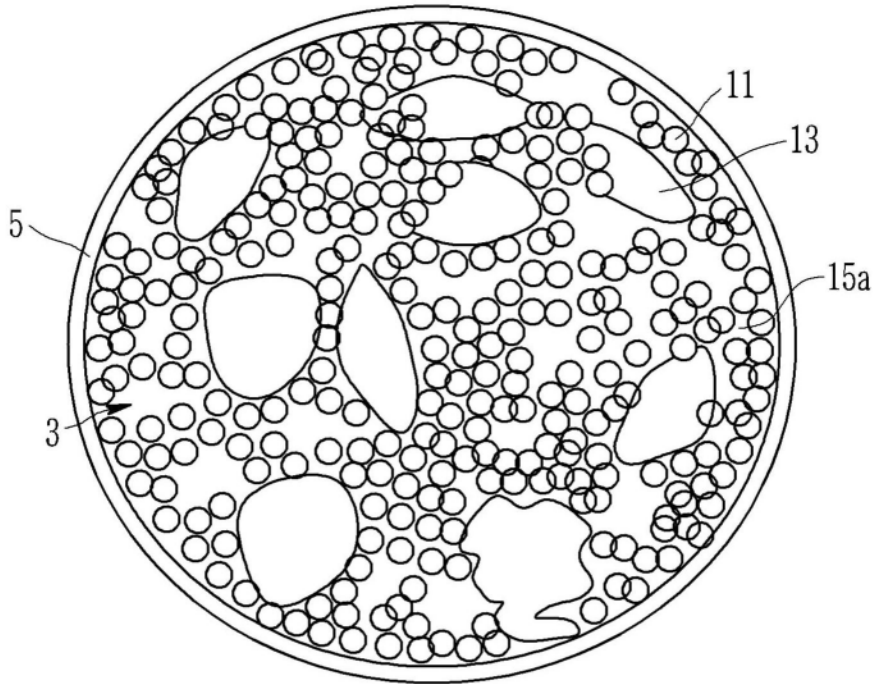


图1B

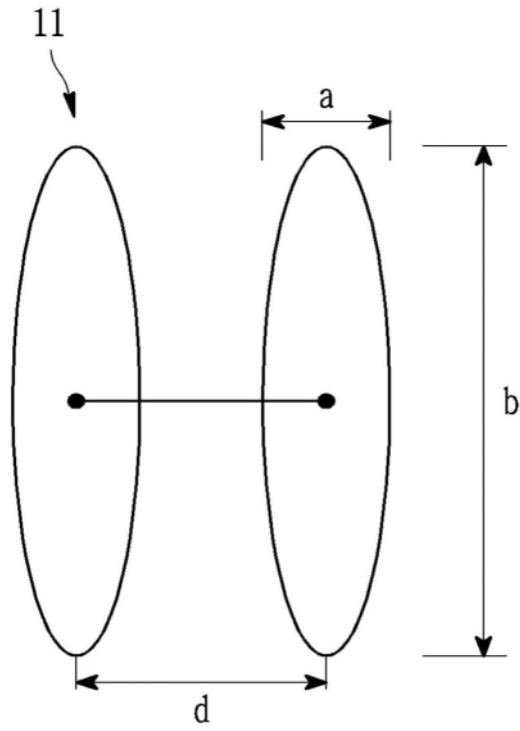


图2

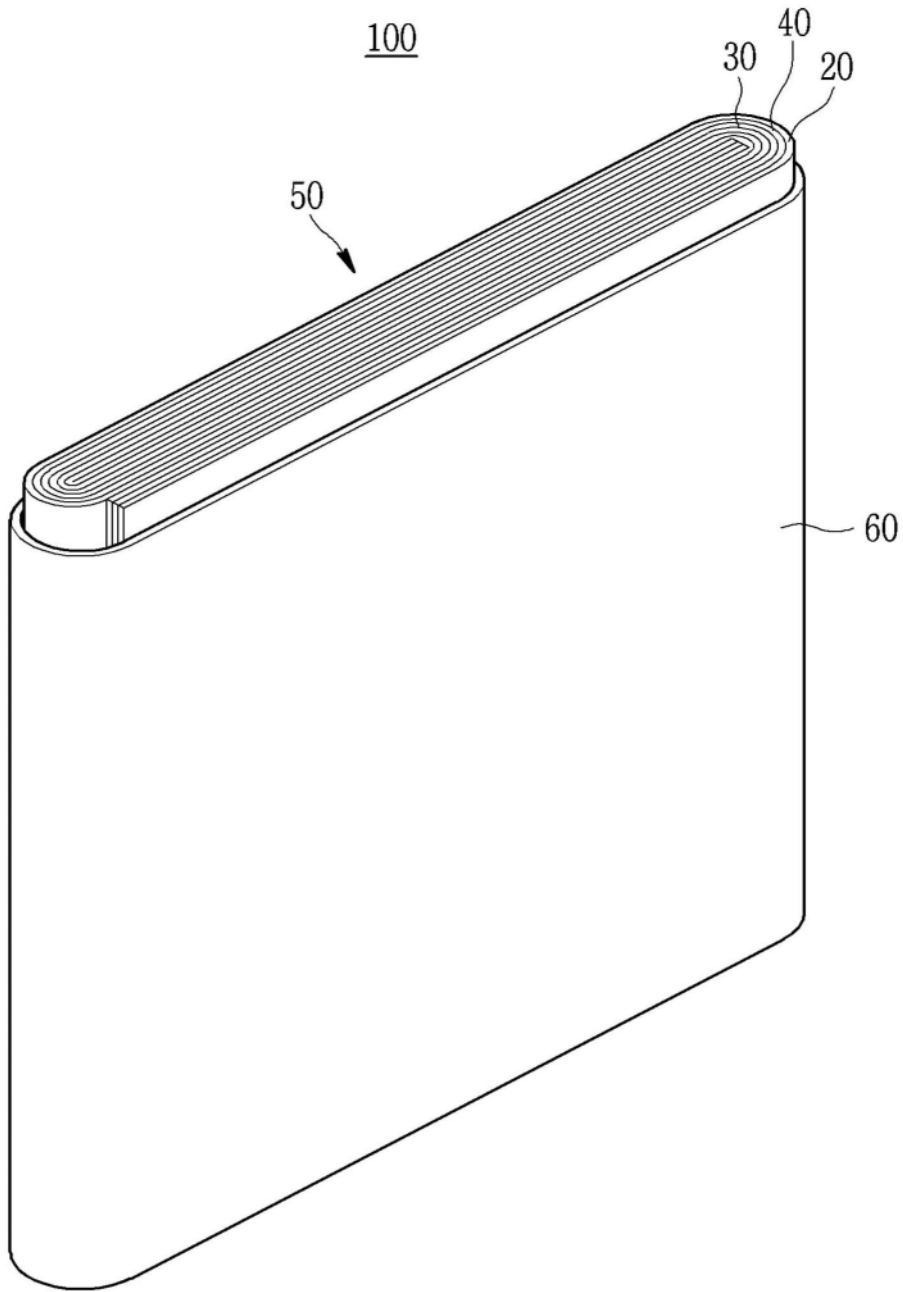


图3

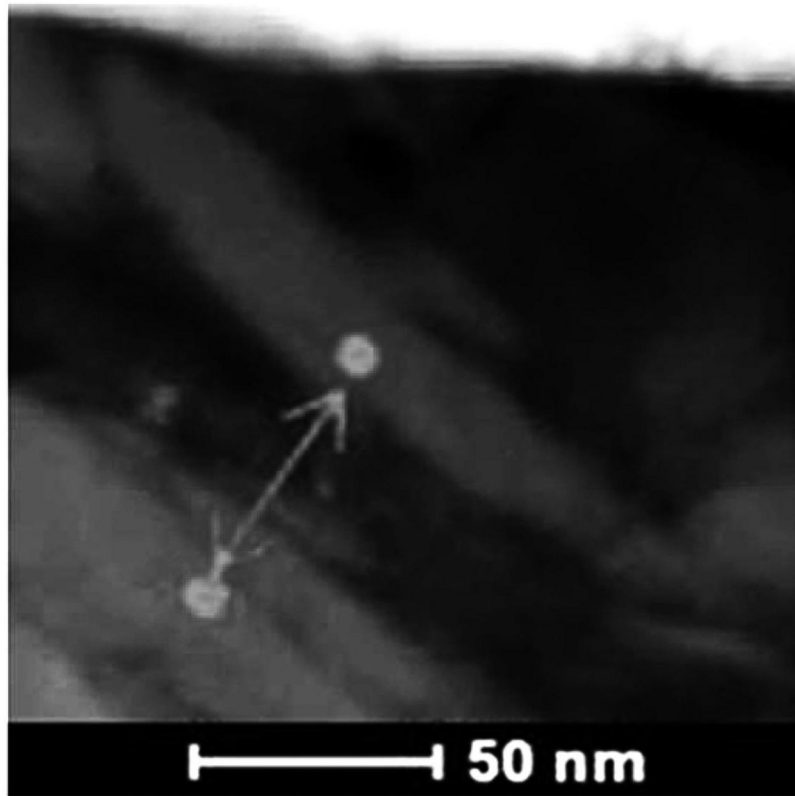


图4

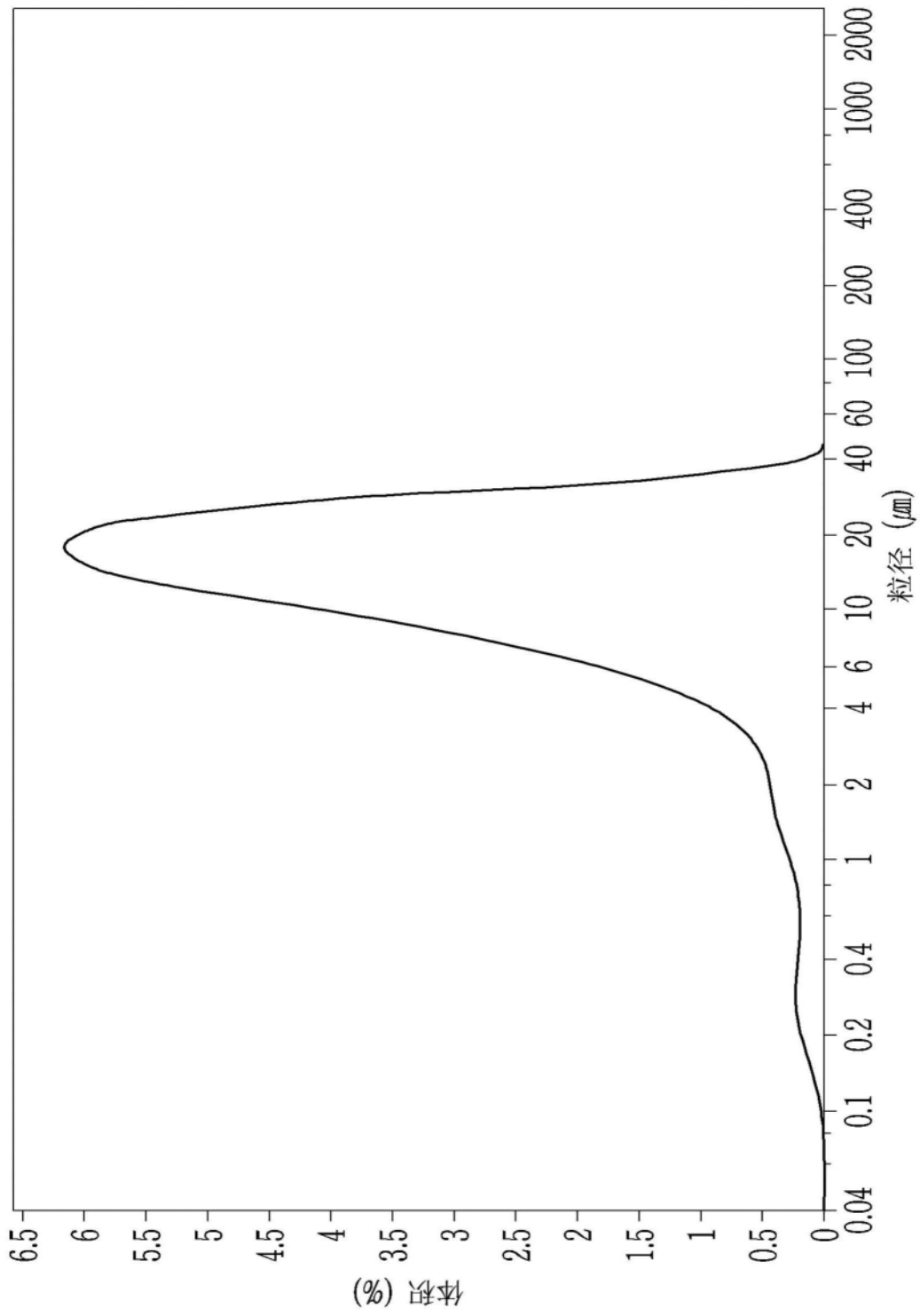


图5

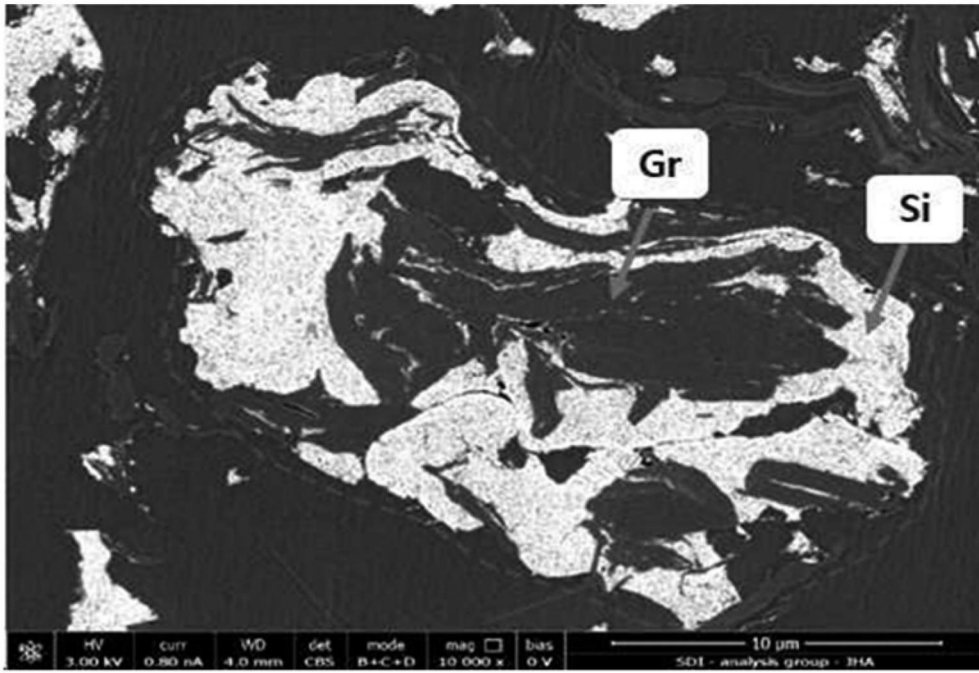


图6