



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111225888 A

(43)申请公布日 2020.06.02

(21)申请号 201880053281.3

刘承宰 金炯槿 李尚恩 李灿宇

(22)申请日 2018.08.01

赵贤哲 金明起

(30)优先权数据

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

10-2017-0104302 2017.08.17 KR

代理人 蔡胜有 孙雅雯

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.02.17

(51)Int.Cl.

(86)PCT国际申请的申请数据

C04B 35/52(2006.01)

PCT/KR2018/008762 2018.08.01

C04B 35/634(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/035580 KO 2019.02.21

C04B 35/622(2006.01)

C04B 35/626(2006.01)

H01M 4/587(2006.01)

H01M 10/0525(2006.01)

(71)申请人 株式会社POSCO

地址 韩国庆尚北道

申请人 浦项产业科学研究院

浦项化工技术公司

(72)发明人 安廷哲 朴世敏 李载银 金兵柱

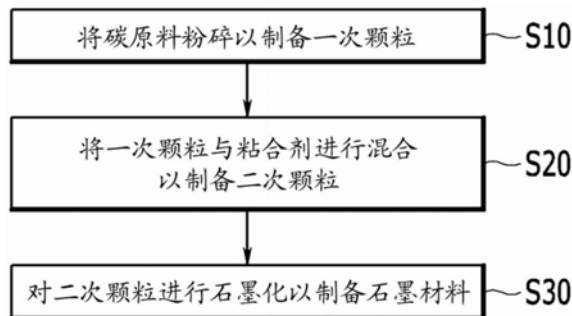
权利要求书2页 说明书10页 附图3页

(54)发明名称

负极活性材料的制备方法及包含它的锂二次电池

(57)摘要

本发明公开一种放电容量高、充放电效率高以及高输出特性优异且充放电过程中体积变化小的负极活性材料的制备方法。根据本发明的一个实施方案的锂二次电池负极活性材料的制备方法包含：将碳原料粉碎以制备一次颗粒的步骤，所述碳原料包含4重量%至10重量%的挥发分；将一次颗粒与粘合剂进行混合以制备二次颗粒的步骤；以及对二次颗粒进行石墨化以制备石墨材料的步骤。



1. 一种锂二次电池负极活性材料的制备方法,其包含:
将碳原料粉碎以制备一次颗粒的步骤,所述碳原料包含4重量%至10重量%的挥发分;
将所述一次颗粒与粘合剂进行混合以制备二次颗粒的步骤;以及
对所述二次颗粒进行石墨化以制备石墨材料的步骤。
2. 根据权利要求1所述的锂二次电池负极活性材料的制备方法,其中,
所述碳原料包含绿色焦炭或生焦炭。
3. 根据权利要求1所述的锂二次电池负极活性材料的制备方法,其中,
所述一次颗粒的D50粒径为10 μm 或更小。
4. 根据权利要求1所述的锂二次电池负极活性材料的制备方法,其中,
所述一次颗粒的球化率为0.75至1。
5. 根据权利要求1所述的锂二次电池负极活性材料的制备方法,其中,
在所述制备一次颗粒的步骤之后,还包含将所述一次颗粒碾碎的步骤。
6. 根据权利要求1所述的锂二次电池负极活性材料的制备方法,其中,
在所述制备一次颗粒的步骤之后,还包含对所述一次颗粒以1 $^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 至10 $^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速度进行升温的步骤。
7. 根据权利要求1所述的锂二次电池负极活性材料的制备方法,其中,
在所述制备一次颗粒的步骤之后,还包含对所述一次颗粒进行热处理以去除所述一次颗粒中的挥发分的步骤。
8. 根据权利要求7所述的锂二次电池负极活性材料的制备方法,其中,
在所述去除所述一次颗粒中的挥发分的步骤中,热处理温度为800 $^{\circ}\text{C}$ 至1500 $^{\circ}\text{C}$ 。
9. 根据权利要求1所述的锂二次电池负极活性材料的制备方法,其中,
在所述制备二次颗粒的步骤中,相对于100重量份的所述一次颗粒,混合所述粘合剂2重量份至20重量份。
10. 根据权利要求1所述的锂二次电池负极活性材料的制备方法,其中,
所述粘合剂包含煤沥青或石油沥青。
11. 根据权利要求1所述的锂二次电池负极活性材料的制备方法,其中,
所述粘合剂的软化点为80 $^{\circ}\text{C}$ 至300 $^{\circ}\text{C}$ 。
12. 根据权利要求1所述的锂二次电池负极活性材料的制备方法,其中,
所述制备二次颗粒的步骤在110 $^{\circ}\text{C}$ 至500 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下利用剪切力进行1小时至5小时。
13. 根据权利要求1所述的锂二次电池负极活性材料的制备方法,其中,
所述二次颗粒的D50粒径为14 μm 至25 μm 。
14. 根据权利要求1所述的锂二次电池负极活性材料的制备方法,其中,
在所述制备二次颗粒的步骤之后,还包含对所述二次颗粒进行碳化的步骤。
15. 根据权利要求14所述的锂二次电池负极活性材料的制备方法,其中,
所述碳化的步骤在800 $^{\circ}\text{C}$ 至1500 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。
16. 根据权利要求1所述的锂二次电池负极活性材料的制备方法,其中,
所述制备石墨材料的步骤是在2800 $^{\circ}\text{C}$ 至3200 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行。
17. 根据权利要求1所述的锂二次电池负极活性材料的制备方法,其中,
所述石墨材料的比表面积为1.7 m^2/g 或更小,振实密度为0.7 g/cc 或更大。

18. 一种锂二次电池,其包含:

正极;

负极;以及

电解质,

所述负极包含通过根据权利要求1至17中任何一项所述的方法制备的锂二次电池负极活性材料。

负极活性材料的制备方法及包含它的锂二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂二次电池负极活性材料的制备方法及包含该负极活性材料的锂二次电池。

背景技术

[0002] 近来,由于便携式电子设备如移动电话和平板电脑的高性能化和功能集成化造成的耗电量增加,电池向高容量化发展,而且随着电动工具(特别是HEV(混合动力车辆)、EV(电动车辆)需要高输出电源,对充放电速度优异的具有高输出特性的二次电池的需求正在大大增加。另外,随着使用时间的增加,电池的充电/放电周期减小,需要大幅改善电池循环寿命,而且电池材料劣化导致的电池体积变化(膨胀和收缩)的最小化也是重要的必要特性。

[0003] 在二次电池中,锂二次电池具有高能量密度、高电压等特征,因而得到广泛使用,商用锂二次电池通常使用金属氧化物类正极活性材料和碳类负极活性材料如石墨。

[0004] 负极活性材料的石墨分为从矿山开采后经过物理筛选和高纯度化处理加工而成的天然石墨和对煤炭或石油残渣(residue)等有机物热处理而得到的碳体焦炭(coke)进行加工和高温热处理而得到的人造石墨。

[0005] 与人造石墨相比,天然石墨类负极材料有利于高容量的电池结构,但是存在随着充电/放电循环容量减少程度变差的问题。天然石墨通常具有鳞状(片状)形状,因此通常加工成球化(spheroidization)形状后使用,以在制备电极时增加填充密度以及改善输出特性。对鳞状石墨进行球化加工时,通常采用碾磨(milling)等,因该工艺而产生的石墨颗粒内部的应力增加以及缺陷(defect)导致电池的反复充放电过程中容量减少,进而寿命特性变差。

[0006] 另一方面,虽然人造石墨存在容量比天然石墨稍差以及工艺成本导致价格较高的缺点,但是具有寿命特性相对好的优点,因此作为要求长寿命特性的便携式电子设备电池的材料受到关注,正在快速替代天然石墨。通常,为了制备人造石墨负极材料,用煤炭或石油残渣或加工品沥青(pitch)通过碳化和高温热处理(石墨化)工艺来制备,并且采用少量加入可以催化石墨化的物质进行石墨化热处理的工艺,以增加容量。为了根据应用目的弥补两种材料的缺陷,也会使用天然石墨和人造石墨的混合形式的复合负极材料。

[0007] 例如,有一种工艺是将球化天然石墨和人造石墨粉末进行混合后,通过利用所加入的催化剂材料的催化剂石墨化热处理制备具有高容量、高输出、长寿命特征的负极材料。另外,还有一种工艺是将用作人造石墨原料的焦炭和球化天然石墨混合后进行复合化,最终通过石墨化热处理制备负极材料。有一种方法是将天然石墨和人造石墨分别用沥青材料涂覆后进行碳化,在表面上形成碳质层,并加入催化剂进行混合后,最终通过石墨化热处理制备复合负极材料。

[0008] 通常,为了人造石墨材料的高容量化,将石墨化热处理温度保持较高,以增加石墨化程度或者加入催化剂材料进行热处理以引发催化剂石墨化反应。为了改善充放电效率,

还有一种方法是通过人造石墨表面涂覆或者颗粒碾碎 (grinding) 等使颗粒表面的石墨边缘 (edge) 部的暴露最小化, 从而抑制通过电解液的分解等所产生的钝化膜 (passivated film) 过度形成。为了改善快速充放电性能, 将人造石墨加工品中石墨颗粒彼此之间的取向调节成不规则或者也会在颗粒表面形成碳质涂层。为了减少充放电导致的人造石墨材料和电极体积变化, 也会采用制备成人造石墨加工品中石墨颗粒彼此之间的取向呈不规则形态或者通过提高材料本身的强度来改善充放电反应时尺寸稳定性的方法。除了已经提到的事例之外, 还在开发各种技术, 以改善人造石墨的电池材料性能。然而, 通常在性能之间存在权衡 (trade-off) 关系, 当改善特定性能时, 将会出现其他性能下降的问题。例如, 为了增加容量, 制备工艺中导入催化剂进行催化剂石墨化热处理时, 由于催化剂热分解时所生成的气孔等, 人造石墨内部和表面的气孔分数会增加, 并且所造成的比表面积以及与电解液的副反应性增加导致产生电池寿命特性变差的副作用。当通过减小人造石墨颗粒的尺寸来缩短锂离子的扩散距离时, 可以改善快速充放电特性, 但是小颗粒尺寸所造成的比表面积增加也会导致产生电池寿命降低的问题。为了抑制充放电过程中产生的材料和电极体积的变化, 使粒径小的颗粒凝聚和复合化成一定尺寸而形成二次颗粒形式的负极材料时, 由于二次颗粒中的具有不规则的取向性的一次颗粒, 充放电导致的材料体积变化被抵消, 从而具有电极整体体积变化减小的优点。然而, 根据单个一次颗粒的加工形式或者二次颗粒化工艺条件, 颗粒的不规则的取向度不充分, 而且比表面积增加或者二次颗粒形状不均匀, 因此充放电导致的材料和电极膨胀率的减小不充分, 还有可能产生电池寿命降低等副作用。

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 本发明公开一种放电容量高、充放电效率高以及高输出特性优异且充放电过程中体积变化小的负极活性材料的制备方法。

[0011] 技术方案

[0012] 根据本发明的一个实施方案的锂二次电池负极活性材料的制备方法包含: 将碳原料粉碎以制备一次颗粒的步骤, 所述碳原料包含4重量%至10重量%的挥发分; 将一次颗粒与粘合剂进行混合以制备二次颗粒的步骤; 以及对二次颗粒进行石墨化以制备石墨材料的步骤。

[0013] 碳原料可包含绿色焦炭或生焦炭。

[0014] 一次颗粒的D50粒径可为10 μ m或更小。

[0015] 一次颗粒的球化率可为0.75至1。

[0016] 在制备一次颗粒的步骤之后, 还可包含将一次颗粒碾碎的步骤。

[0017] 在制备一次颗粒的步骤之后, 还可包含对一次颗粒以1 $^{\circ}$ C/分钟至10 $^{\circ}$ C/分钟的速度进行升温的步骤。

[0018] 在制备一次颗粒的步骤之后, 还可包含对一次颗粒进行热处理以去除一次颗粒中的挥发分的步骤。

[0019] 在去除一次颗粒中的挥发分的步骤中, 热处理温度可为800 $^{\circ}$ C至1500 $^{\circ}$ C。

[0020] 在制备二次颗粒的步骤中, 相对于100重量份的一次颗粒, 粘合剂可以混合2重量份至20重量份。

- [0021] 粘合剂可包含煤沥青或石油沥青。
- [0022] 粘合剂的软化点可为80℃至300℃。
- [0023] 制备二次颗粒的步骤可在110℃至500℃的温度下利用剪切力进行1小时至5小时。
- [0024] 二次颗粒的D50粒径可为14μm至25μm。
- [0025] 在制备二次颗粒的步骤之后,还可包含对二次颗粒进行碳化的步骤。
- [0026] 碳化的步骤可在800℃至1500℃的温度下进行。
- [0027] 制备石墨材料的步骤可在2800℃至3200℃的温度下进行。
- [0028] 所制备的石墨材料,其比表面积可为1.7m²/g或更小,振实密度可为0.7g/cc或更大。
- [0029] 根据本发明的一个实施方案的锂二次电池包含:正极;负极;以及电解质,负极包含通过前述的方法制备的锂二次电池负极活性材料。
- [0030] 发明效果
- [0031] 当使用通过根据本发明的一个实施方案的制备方法来制备的锂二次电池负极活性材料时,放电容量和初始充放电效率高。同时,充电放电导致的电极膨胀率低,并且改善快速放电特性。

附图说明

- [0032] 图1是根据本发明的一个实施例的锂二次电池负极活性材料的制备方法的流程图示意图。
- [0033] 图2是实施例1中粉碎和碾碎的一次颗粒的扫描电子显微镜 (SEM) 图片。
- [0034] 图3是实施例1中制备的负极活性材料的扫描电子显微镜 (SEM) 图片。
- [0035] 图4是实施例3中粉碎的一次颗粒的扫描电子显微镜 (SEM) 图片。
- [0036] 图5是比较例1中粉碎和碾碎的一次颗粒的扫描电子显微镜 (SEM) 图片。

具体实施方式

- [0037] 术语第一、第二、第三等用于描述各部分、成分、区域、层和/或段,但这些部分、成分、区域、层和/或段不应该被这些术语限制。这些术语仅用于区分某一部分、成分、区域、层和/或段与另一部分、成分、区域、层和/或段。因此,在不脱离本发明的范围内,下面描述的第一部分、成分、区域、层和/或段也可以被描述为第二部分、成分、区域、层和/或段。
- [0038] 本文所使用的术语只是出于描述特定实施例,并不意在限制本发明。除非上下文中另给出明显相反的含义,否则本文所使用的单数形式也意在包含复数形式。还应该理解的是,术语“包含”可以具体指某一特性、领域、整数、步骤、动作、要素及/或成分;但并不排除其他特性、领域、整数、步骤、动作、要素、成分及/或组的存在或附加。
- [0039] 虽然没有另作定义,但本文使用的所有术语(包含技术术语和科学术语)的含义与本发明所属技术领域的普通技术人员通常理解的意思相同。对于常用辞典里面有定义的术语,应该被解释为具有与相关技术文献和本文中公开的内容一致的意思,而不应该以理想化或过于正式的含义来解释它们的意思。
- [0040] 同时,在本说明书中,D50粒径是指将分布有各种颗粒尺寸的活性材料颗粒以体积比累积至50%时的颗粒尺寸。

[0041] 下面,参照附图详细描述本发明的实施例,以使本发明所属领域的普通技术人员容易实施本发明。然而,本发明能够以各种不同方式实施,并不局限于下述实施例。

[0042] 图1示意性地示出了根据本发明的一个实施例的锂二次电池负极活性材料的制备方法的流程图。图1的锂二次电池负极活性材料的制备方法的流程图只是用于例示本发明,本发明不限于此。因此,可以对锂二次电池负极活性材料的制备方法做出各种变形。

[0043] 如图1所示,锂二次电池负极活性材料的制备方法包含:将碳原料粉碎以制备一次颗粒的步骤S10,所述碳原料包含4重量%至10重量%的挥发分;将一次颗粒与粘合剂进行混合以制备二次颗粒的步骤S20;以及对二次颗粒进行石墨化以制备石墨材料的步骤S30。除此之外,锂二次电池负极活性材料的制备方法可根据需要包含其他步骤。

[0044] 首先,在步骤S10中,将碳原料粉碎以制备一次颗粒,所述碳原料包含4重量%至10重量%的挥发分。挥发分(volatile matter)是指通常碳原料中存在的没有固体碳化的低分子量有机化合物,是惰性环境下加热时转化为气态可从碳原料分离出的成分。在本发明的一个实施例中,将适量包含挥发分的碳原料作为起始材料。当使用未包含挥发分或者少量包含挥发分的碳原料如煅烧(calcination)或碳化(carbonization)的焦炭作为碳原料时,粉碎步骤S10中颗粒表面变粗且破裂面的暴露增加。结果,最终制备的负极活性材料的比表面积变大,振实密度变小,从而导致电极膨胀率变大以及快速放电特性变差。相反地,如果碳原料中的挥发分过多,则制备二次颗粒时颗粒表面与粘合剂材料的亲和性降低,进而在增加制备的二次颗粒的粒径方面会受到限制,而且在制备二次颗粒后进行热处理的步骤中,由于产生过多挥发分导致颗粒内部和表面形成气孔,可能会出现颗粒气孔率和比表面积增加的问题。

[0045] 具体地,碳原料可包含绿色焦炭或生焦炭。对于绿色焦炭或生焦炭,可由煤炭或石油残渣或加工品沥青在高压和高温条件下通过焦化反应来制备。根据原料的组分和焦化工艺条件获得单轴方向上碳质组织取向度高的各向异性或针状焦炭(anisotropic or needle coke)或者获得碳质组织取向度低的各向同性或沥青焦炭(isotropic or pitch coke)。绿色或生是指焦化工艺后得到的状态,是未经煅烧(calcination)或碳化(carbonization)等热处理而包含一定分数的挥发分的状态。在本说明书中,对绿色焦炭或生焦炭进行煅烧或碳化去除挥发分的热处理产品称为煅烧焦炭(calced coke)以作区分。

[0046] 步骤S10中粉碎的一次颗粒的D50粒径可为10 μm 或更小。如果一次颗粒的D50粒径过大,则可能会出现利用一次颗粒制备的二次颗粒的粒径过于增加或者组成单个二次颗粒的一次颗粒的数量过少的问题。更具体地,一次颗粒的D50粒径可为3 μm 至8 μm 。

[0047] 如前所述,步骤S10中粉碎包含挥发分的碳原料,因此可以制备粗糙度低的一次颗粒。此外,由于步骤S10中粉碎包含挥发分的碳原料,可以制备球化率高的一次颗粒。此时,球化率是表示颗粒是否接近球形的值,越接近1表示越近似于球形。具体地,可以制备球化率为0.75至1的一次颗粒。当通过步骤S10制备的一次颗粒的球化率不充分时,还可包含将一次颗粒碾碎的步骤。当一次颗粒的球化率满足适当的范围时,振实密度变大,电极膨胀率降低,快速放电特性变得优异。对用于碾碎工艺的装置没有特别限制,可以使用普通粉碎设备(pulverizer)或者可以改善球化效果以及细粉分级的改进的粉碎设备(modified pulverizer)。

[0048] 在步骤S10中,对用于粉碎碳原料的粉碎机没有特别限制。具体地,可以使用气流粉碎机(jet-mill)、滚压粉碎机(roller mill)或者粉碎的同时可风力分级(air classification)的常规形式的连续式或间歇(batch)式粉碎设备(pulverizer)。

[0049] 在步骤S10之后,还可包含对一次颗粒以1°C/分钟至10°C/分钟的速度进行升温的步骤。经过步骤S10的一次颗粒以常温(10至30°C)状态存在。为了使该常温状态的一次颗粒升温至用于去除一次颗粒中的挥发分的热处理温度,在步骤S10之后需要经过升温的步骤。在本发明的一个实施例中,通过调节升温步骤中的升温速度,可以进一步提高负极活性材料的放电容量。具体地,升温速度可为1°C/分钟至10°C/分钟。如果升温速度过快,则石墨网面有规则地层叠的程度或结晶度会降低,放电容量可能会下降。

[0050] 在步骤S10之后,还可包含对一次颗粒进行热处理以去除一次颗粒中的挥发分的步骤。

[0051] 热处理温度可为800°C至1500°C。如果热处理温度过低,则可能无法适当地去除挥发分。如果热处理温度过高,虽然挥发分的去除效果相同,但是设备组件和运行成本会过于增加。

[0052] 通过热处理步骤一次颗粒可包含0.5重量%或更少的挥发分。

[0053] 接下来,在步骤S20中,将一次颗粒与粘合剂进行混合以制备二次颗粒。二次颗粒是指一次颗粒之间凝聚而形成的颗粒。

[0054] 具体地,在步骤S20中,相对于100重量份的一次颗粒,粘合剂可以混合2重量份至20重量份。如果粘合剂的量过少,则粘结效果小,因此可能无法顺利地二次颗粒化。如果粘合剂的量过多,则可能会出现电池的容量和寿命特性降低的问题。粘合剂可包含煤沥青或石油沥青。与高分子类粘合剂相比,沥青类材料通常与原料碳材料表面的湿润性(wettability)优异,因此具有容易形成致密的粘合界面的优点,而且热处理后碳化或石墨化的收率高,还具有工业上容易廉价获得的优点。粘合剂的软化点可为80°C至300°C。如果软化点过低,则粘结力低,因此难以顺利地实现一次颗粒之间的结合以及形成二次颗粒,而且由于碳化收率低,可能难以实现经济实惠的制备工艺。相反地,如果软化点过高,则用于熔化粘合剂材料的设备的运行温度高,因此设备制作成本会增加,而且可能会引发高温导致部分样品的热变性和碳化的问题。

[0055] 步骤S20可在110°C至500°C的温度下进行1小时至5小时。如果温度过低或时间过短,则一次颗粒和粘合剂之间的均匀混合会变得困难。如果温度过高或时间过长,则太过热导致沥青变性(氧化和热变性),可能会发生最终完成热处理工艺后生成的石墨质表征的容量和效率特性降低的问题。

[0056] 通过步骤S20制备的二次颗粒的D50粒径可为14 μm 至25 μm 。如果二次颗粒的D50粒径过小,则负极活性材料的比表面积过于增加,电池效率可能会降低。相反地,如果二次颗粒的D50粒径过大,则振实密度变得过低,可能难以形成表征适当的电池性能的二次电池电极如形成具有适当的电极密度的电极层存在困难的问题等。更具体地,二次颗粒的D50粒径可为16 μm 至23 μm 。

[0057] 对于D50粒径,可以通过一次颗粒和粘合剂的混合比例、步骤S20的温度、时间和粘合剂的种类进行调节。

[0058] 对实施步骤S20的设备没有特别限制,可以放入能够以高温混合高粘度糊状混合

物的设备中实施该步骤S20。更具体地,可以利用旋转的一对叶片等产生剪切力的设备使一次颗粒和粘合剂均匀地混合并结合后放入能够制备高粘度糊状混合物的设备中实施所述步骤S20。

[0059] 在步骤S20中,如果制备的二次颗粒的D50粒径过大,则为了破碎利用针磨机(pin mill)等进行粉碎,从而可以调节粒度。为了调节凝聚粉的适当粒度,可以调节粉碎机的旋转数(rpm)。然而,本发明不限于此,可以使用各种粉碎机以达到目标粒度。

[0060] 在步骤S20之后,还可包含对二次颗粒进行碳化的步骤。由此,去除粘合剂中的挥发分并引导热分解、固化以及向碳质转化。碳化的步骤可在800℃至1500℃的温度下进行。环境气体可使用惰性气体,可在氮气或氩气环境下进行。碳化的步骤可进行30分钟至5小时。

[0061] 接下来,在步骤S30中,对二次颗粒进行石墨化以制备石墨材料。步骤S30可在2800℃至3200℃的温度下进行。对实施步骤S30的设备没有特别限制,可使用艾奇逊(Acheson)炉。通常,在没有另使用环境气体的情况下,可以按照艾奇逊(Acheson)炉的操作方式进行石墨化,但是当使用环境气体时,可以使用惰性气体,并且可在氮气或氩气环境下进行。步骤S30可进行30分钟至20天。

[0062] 对于完成步骤S30的石墨材料,根据需要可经捣碎或破碎工艺进行细粉化。

[0063] 通过本发明的一个实施例来制备的锂二次电池负极活性材料,其比表面积小,振实密度高,因此电极层的高密度化和能量密度增加。具体地,通过本发明的一个实施例来制备的锂二次电池负极活性材料,其比表面积可为1.7m²/g或更小,振实密度可为0.7g/cc或更大。更具体地,比表面积可为0.8至1.6m²/g,振实密度可为0.8g/cc至1.0g/cc。

[0064] 本发明的另一个实施方案提供一种锂二次电池,其包含正极;负极;以及电解质,所述负极包含通过前述的方法制备的负极活性材料。

[0065] 具体地,电解质可进一步包含选自包含氟代碳酸乙烯酯(fluoro ethylene carbonate,FEC)、碳酸亚乙烯酯(vinylene carbonate,VC)、乙烯磺酸酯(ethylene sulfonate,ES)及它们的组合的组中的至少一种电解质添加剂。

[0066] 这是因为,通过应用FEC等电解质添加剂,可以进一步改善其循环特性,通过所述电解质添加剂可以形成稳定的固体电解质界面(solid electrolyte interphase,SEI)。这些事实得到了下述实施例的支持。

[0067] 负极活性材料及基于该活性材料的锂二次电池的特性如前所述。另外,除了负极活性材料之外,其他电池结构与通常所知的相同,因此不再赘述。

[0068] 下面描述本发明的优选实施例、与此对比的比较例和它们的评价例。然而,下述实施例是本发明的一个优选实施例而已,本发明不限于下述实施例。

[0069] 实施例1

[0070] 作为碳原料使用煤炭类优质针状焦炭产品绿色焦炭(VM含量约为5.0重量%)。对绿色焦炭用风力分级磨(air classifying mill)进行一次粉碎使D50达到7μm,从而制备出一次颗粒。对粉碎颗粒用带有气流分级装置的粉碎机(pulverizer)型粉碎设备进一步碾碎,所得到的一次颗粒的D50为7.5μm。

[0071] 图2中示出一次颗粒的SEM图片。

[0072] 将升温速度调节成5℃/分钟对一次颗粒进行升温后,在1200℃的氮气环境下热处

理1小时以去除挥发分。将获得的一次颗粒与软化点为120℃的沥青以100:10的重量比进行混合后,利用可加热的混合搅拌机混合2小时,从而制备出二次颗粒。此时,二次颗粒的D50为19.5 μm 。在1200℃的氮气环境下碳化1小时后,升温至3000℃进行石墨化1小时,从而制备出负极活性材料。图3中示出最终制备的负极活性材料的SEM图片。

[0073] 实施例2

[0074] 除了省略实施例1中去除挥发分的热处理步骤之外,通过与实施例1相同的方法制备了负极活性材料。

[0075] 实施例3

[0076] 除了省略实施例1中的碾碎工艺之外,通过与实施例1相同的方法制备了负极活性材料。图4中示出实施例3的制备工艺中的一次颗粒的SEM图片。

[0077] 实施例4

[0078] 除了使实施例1中的一次颗粒和沥青的重量比为100:20之外,通过与实施例1相同的方法制备了负极活性材料。

[0079] 实施例5

[0080] 除了使实施例1中一次颗粒粉碎和碾碎后D50为10 μm 之外,通过与实施例1相同的方法制备了负极活性材料。

[0081] 实施例6

[0082] 除了使实施例1中一次颗粒粉碎和碾碎后D50为5.5 μm 之外,通过与实施例1相同的方法制备了负极活性材料。

[0083] 实施例7

[0084] 除了使实施例1中一次颗粒粉碎和碾碎后升温速度调节成20℃/分钟之外,通过与实施例1相同的方法制备了负极活性材料。

[0085] 比较例1

[0086] 除了作为原料焦炭使用煅烧焦炭(calced coke)(VM含量约为0.25重量%)而非实施例1中使用的绿色焦炭以及省略对一次颗粒进行碳化的步骤之外,通过与实施例1相同的方法制备了负极活性材料。图5中示出粉碎和碾碎的一次颗粒的扫描电子显微镜(SEM)图片。如图2、图4和图5所示,实施例1和实施例3中的一次颗粒与比较例1的一次颗粒相比,破碎的颗粒面不尖利,具有近似于较平缓的椭圆形的一次颗粒形状。与如实施例3仅执行粉碎的一次颗粒相比,经过粉碎和碾碎的实施例1的一次颗粒的粗糙度进一步降低。

[0087] 比较例2

[0088] 除了使比较例1中煅烧焦炭和沥青的重量比为100:20之外,通过与比较例1相同的方法制备了负极活性材料。

[0089] 比较例3

[0090] 除了使比较例1中一次颗粒的粉碎和碾碎后D50为10 μm 之外,通过与比较例1相同的方法制备了负极活性材料。

[0091] 实验例1:测定比表面积和D50粒径

[0092] 测定实施例1至实施例7和比较例1至比较例3中制备的负极活性材料的比表面积(BET)和D50粒径后整理于下表1中。比表面积是通过氮吸附法来测定的。

[0093] 【表1】

[0094]

	比表面积 (m ² /g)	振实密度 (g/cc)	D50 粒径 (μm)
实施例 1	1.38	0.9	19.5
实施例 2	1.46	0.87	19.1
实施例 3	1.68	0.83	18.7
实施例 4	1.21	0.85	20.6
实施例 5	1.26	0.85	22.1
实施例 6	2.13	0.98	15.3
实施例 7	1.57	0.89	19.2
比较例 1	2.05	0.83	18.6
比较例 2	1.88	0.83	19.9
比较例 3	1.58	0.8	21.8

[0095] 如实施例1和实施例2获得一次颗粒时,经过粉碎和碾碎步骤制成的负极活性材料的振实密度大体上较高,而比表面积较低。此外,一次颗粒的粒径越增加,所制备的负极活性材料的比表面积大体上减小,而二次颗粒化的负极活性材料的粒径成比增加。负极活性材料的振实密度越高,可以期待电极层的高密度化和能量密度的增加,因此其结果对制备高容量的负极活性材料很有用。

[0096] 实验例2:制作锂二次电池(Half-cell)以及测定初始放电容量、效率

[0097] 作为溶剂使用蒸馏水均匀地混合,以使实施例1至实施例7和比较例1至比较例3中制备的负极活性材料、粘合剂(羧甲基纤维素和丁苯橡胶)、导电材料(Super P)的重量比为97:2:1(记载顺序为负极活性材料:粘合剂:导电材料)。

[0098] 将所述混合物均匀地涂在铜(Cu)集流体上,然后在辊压机中压制,再于100℃真空烘箱中真空干燥12小时制成负极。此时,使得电极密度达到1.4g/cc至1.6g/cc。

[0099] 作为对电极使用锂金属(Li-metal),作为电解液使用碳酸亚乙酯(EC,Ethylene Carbonate):碳酸二甲酯(DMC,Dimethyl Carbonate)的体积比为1:1的混合溶剂中溶解1摩尔LiPF₆溶液的电解液。

[0100] 采用所述各构成要素,并按照常规制备方法制作了CR2032半电池(half coin cell)。

[0101] 按照0.1C,5mV,0.005C截止(cut-off)充电以及0.1C,1.5V截止(cut-off)放电的条件驱动电池,测定初始放电容量、效率并整理于下表2中。

[0102] 【表2】

[0103]

	放电容量 (mAh/g)	效率 (%)
实施例1	354	93.1
实施例2	353	92.9
实施例3	352	92.9
实施例4	348	92.5
实施例5	354	93.2
实施例6	354	91.2

实施例7	348	93
比较例1	353	92
比较例2	347	92.2
比较例3	353	92.8

[0104] 参见表2,如实施例1作为原料使用绿色焦炭获得一次颗粒时经过粉碎和碾碎步骤,在升温速度相对低的碳化条件下去除挥发分的条件下,电池的放电容量和效率优异。

[0105] 相比之下,如实施例7在升温速度相对快的碳化条件下去除挥发分的负极活性材料的放电容量相对低。

[0106] 如实施例4在二次颗粒化时使用的粘合剂材料的量增加时,所制备的负极活性材料的放电容量减小。

[0107] 如实施例6在一次颗粒的尺寸减小时电池的效率降低,这是因为负极活性材料的比表面积相对高,钝化膜的形成更加活跃。

[0108] 实验例3:测定膨胀率和快速放电特性

[0109] 通过实验例2中记载的方法制作了电池。

[0110] 对于膨胀率,按照0.1C,5mV,0.005C截止(cut-off)充电以及0.1C,1.5V截止(cut-off)放电的条件驱动电池做10次循环,算出拆解电池后测定的电极的厚度变化率,由此测定出膨胀率。

[0111] 对于放电速度,在3C和0.2C的条件下测定电池容量后表示了相对值。

[0112] 膨胀率和快速放电特性整理于下表3中。

[0113] **【表3】**

	膨胀率 (%)	快速放电特性 (%)
实施例1	45	87
实施例2	39	88
实施例3	48	84
实施例4	51	88
实施例5	43	77
实施例6	56	93
实施例7	46	87
比较例1	58	80
比较例2	49	74
比较例3	50	70

[0115] 参见表3,粉碎后的一次颗粒尺寸和二次颗粒的尺寸越小,快速放电特性越优异,颗粒的尺寸越大,电极膨胀率大体上减小。

[0116] 实验例4:测定快速充电特性

[0117] 通过实验例2中记载的方法制作了电池。

[0118] 对于快速充电特性,按照0.1C,5mV,0.005C截止(cut-off)充电以及0.1C,1.5V截止(cut-off)放电的条件确认初始放电容量后,按照0.1C、0.2C、0.5C、1.0C、2.0C的条件顺序改变充电速度(C-rate),分别重复三次充电和放电循环,在2C和0.1C的条件下测定电池充电容量并示出相对值。

[0119] 快速充电特性整理于下表4中。

[0120] **【表4】**

[0121]

	快速充电特性 (%)
实施例1	39.2
实施例2	41.5
实施例3	37.5
实施例4	41.9
实施例5	31.1
实施例6	45.3
实施例7	40.8
比较例1	35.2
比较例2	36.4
比较例3	30.5

[0122] 参见表4,粉碎后的一次颗粒尺寸和二次颗粒的尺寸越小,快速充电特性越优异。

[0123] 本发明能以各种不同方式实施并不局限于上述的实施例,本发明所属领域的普通技术人员可以理解在不变更本发明的技术思想或必要特征的情况下能够通过其他具体方式实施本发明。因此,应该理解上述的实施例是示例性的,而不是用来限制本发明。

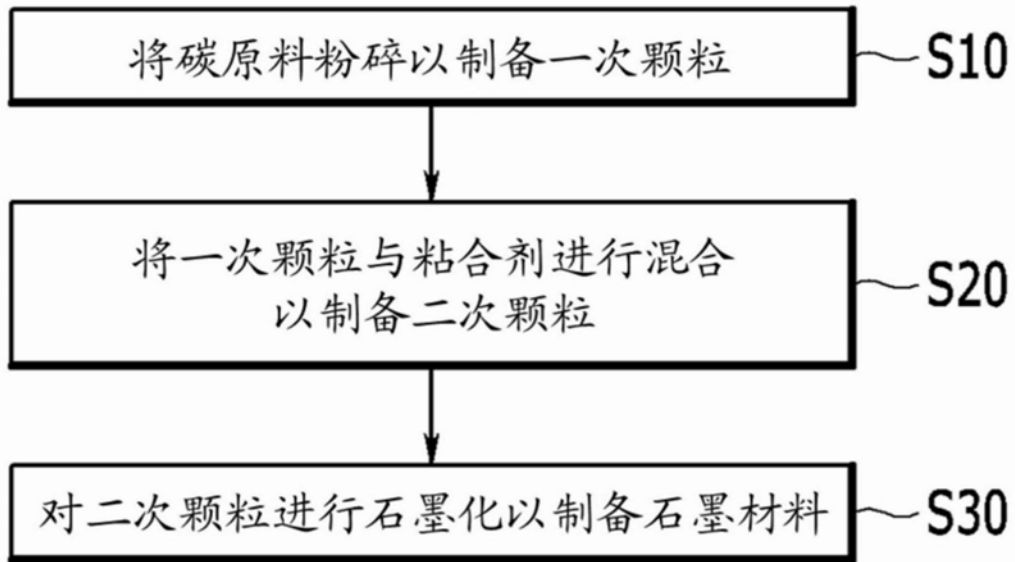


图1



图2

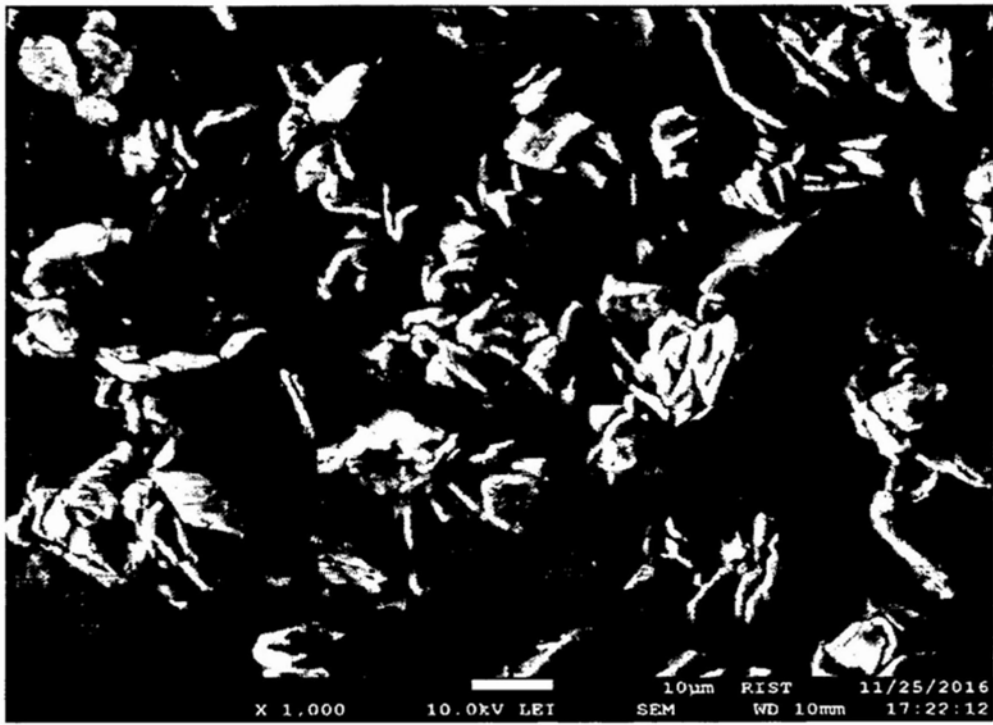


图3



图4

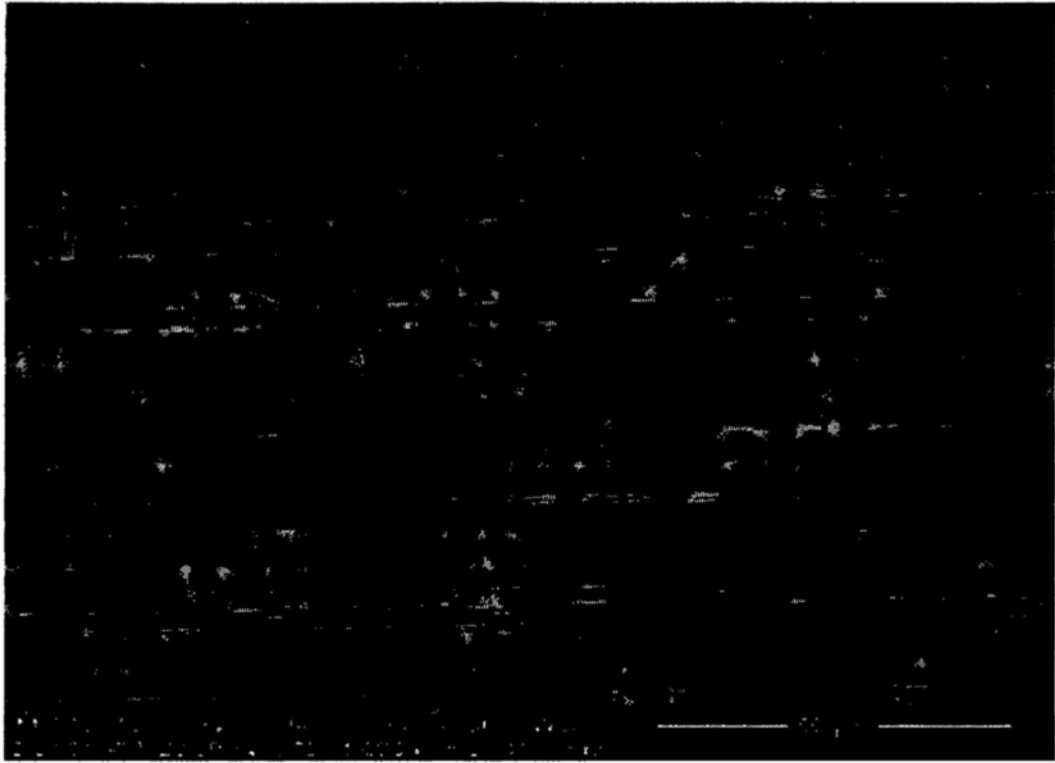


图5