



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104334496 B

(45)授权公告日 2018.09.25

(21)申请号 201480001449.8

(22)申请日 2014.05.15

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104334496 A

(43)申请公布日 2015.02.04

(30)优先权数据

10-2013-0055885 2013.05.16 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.12.04

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2014/004370 2014.05.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/185730 KO 2014.11.20

(73)专利权人 株式会社LG 化学

地址 韩国首尔

(72)发明人 韩玼范 朴洪奎 郑王谟 姜盛中

赵治皓 柳志勋

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 金龙河 穆德骏

(51)Int.Cl.

C01B 33/12(2006.01)

C01B 33/023(2006.01)

B82B 1/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 102576857 A, 2012.07.11, 说明书第0027-0050, 0067段.

CN 102576857 A, 2012.07.11, 说明书第0027-0050, 0067段.

CN 101299989 A, 2008.11.05, 说明书第12-13页实施例1.

Jian Yang et al. Synthesis of Hollow Silica and Titania Nanospheres.《Chem. Mater.》.2008, 第20卷(第9期), 2875-2877.

审查员 杨坤

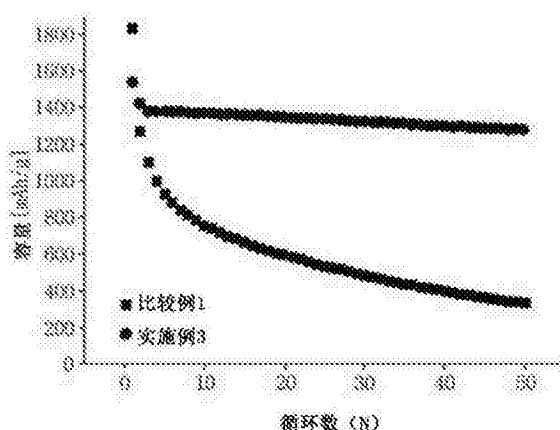
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54)发明名称

中空型硅类粒子及其制备方法和包括该粒子的锂二次电池用负极活性物质

(57)摘要

本发明涉及中空型硅类粒子及制备方法及其锂二次电池用负极活性物质,上述中空型硅类粒子包含在内部包括空芯部的硅(Si)粒子或硅氧化物(SiO_x , $0 < x < 2$)粒子,上述空芯部的大小为5nm至45 μm 。本发明在硅类粒子的内部形成有中空,从而能够向硅类粒子的内部/外部两方向引导体积膨胀,因而最小化体积向硅类粒子的外部膨胀,由此能够提高锂二次电池的容量特性及寿命特性。并且,本发明的中空型硅类粒子的新的制备方法能够进行批量生产,且与现有的通过化学气相沉淀法或气-液-固法的工序相比,生产速度快,在工序或安全性方面有利。



1. 一种中空型硅类粒子的制备方法,其特征在于,包括:
步骤i),制备聚合物模板;
步骤ii),使用硅类前体,在所述聚合物模板的表面涂敷 SiO_2 ;
步骤iii),去除所述聚合物模板,获得中空型 SiO_2 粒子;以及
步骤iv),在使用碱金属或碱土金属使所述中空型 SiO_2 粒子还原之后,对还原的产物进行酸处理,由此获得中空型硅粒子或硅氧化物 SiO_x 粒子,其中 $0 < x < 2$,
其中所述聚合物模板包含聚(丙烯腈-[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵)。
2. 根据权利要求1所述的中空型硅类粒子的制备方法,其特征在于,以 300°C 至 1400°C 的热处理来执行所述步骤iii)的聚合物模板的去除。
3. 根据权利要求2所述的中空型硅类粒子的制备方法,其特征在于,在大气条件下执行所述步骤iii)的聚合物模板的去除。
4. 根据权利要求2所述的中空型硅类粒子的制备方法,其特征在于,在非活性气氛下执行所述步骤iii)的聚合物模板的去除。
5. 根据权利要求1所述的中空型硅类粒子的制备方法,其特征在于,在所述步骤iv)之后,还包括将中空型硅粒子或硅氧化物 SiO_x 粒子与碳前体混合之后进行热处理,利用碳来涂敷中空型硅粒子或硅氧化物 SiO_x 粒子的外壁的步骤,其中 $0 < x < 2$ 。
6. 根据权利要求5所述的中空型硅类粒子的制备方法,其特征在于,所述碳前体为沥青或烃类物质。
7. 根据权利要求5所述的中空型硅类粒子的制备方法,其特征在于,在 300°C 至 1400°C 的温度范围内执行所述热处理。
8. 根据权利要求1所述的中空型硅类粒子的制备方法,其特征在于,所述聚(丙烯腈-[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵)为使用丙烯腈和[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵作为单体,并在 50°C 至 70°C 条件下进行乳液聚合而形成的。
9. 根据权利要求1所述的中空型硅类粒子的制备方法,其特征在于,所述硅类前体为芳香族硅醇盐化合物或线性硅醇盐化合物。
10. 根据权利要求9所述的中空型硅类粒子的制备方法,其特征在于,所述芳香族硅醇盐化合物为选自由苯基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷及二苯基二甲氧基硅烷组成的组中的一种或它们中的两种以上的混合物。
11. 根据权利要求9所述的中空型硅类粒子的制备方法,其特征在于,所述线性硅醇盐化合物为选自由原硅酸四乙酯、原硅酸四甲酯、原硅酸四丙酯及原硅酸四丁酯组成的组中的一种或它们中的两种以上的混合物。
12. 根据权利要求1所述的中空型硅类粒子的制备方法,其特征在于,以重量为基准,所述硅类前体与所述聚合物模板的使用比为1:1至1:19。
13. 根据权利要求1所述的中空型硅类粒子的制备方法,其特征在于,所述碱金属为锂、钠、钾、铷、铯或钫。
14. 根据权利要求1所述的中空型硅类粒子的制备方法,其特征在于,所述碱土金属为铍、镁、钙、锶、钡或镭。

中空型硅类粒子及其制备方法和包括该粒子的锂二次电池用 负极活性物质

技术领域

[0001] 本发明涉及中空型硅类粒子及其制备方法以及包含该粒子的锂二次电池用负极活性物质。

背景技术

[0002] 最近,作为便携式小型电子设备的电源而备受瞩目的锂二次电池为使用有机电解液来呈现出比以往的使用碱性水溶液的电池高两倍以上放电电压,从而呈现出高的能量密度的电池。

[0003] 作为锂二次电池的负极材料,主要使用石墨,但石墨的每单位质量的容量为372mAh/g,较小,且难以实现锂二次电池的高容量化。

[0004] 比石墨呈现出高容量的负极活性物质,例如,硅、锡及它们的氧化物等以电化学方式与锂构成合金的材料(锂合金材料)呈现出约1000mAh/g以上的高容量及0.3至0.5V的低充放电电位,从而作为锂二次电池用负极活性物质而备受瞩目。

[0005] 但这些材料在以电化学方式与锂构成合金时,会引起结晶结构的变化而存在体积膨胀的问题。在这种情况下,当进行充放电时,由于在通过涂敷粉末来制备的电极的活性物质之间或活性物质和集电体之间发生物理性接触的损坏,因而随着充放电循环的进行,存在锂二次电池的容量减少越来越大的问题。

[0006] 因此,为了锂二次电池的高容量化,有必要研发出能够有效地控制体积变化的硅类材料,并且,能够通过满足容量、效率及循环寿命的特性,来代替现有的负极。

发明内容

[0007] 发明要解决的技术问题

[0008] 本发明要解决的第一技术问题在于,提供中空型硅类粒子,所述中空型硅类粒子能够通过最小化硅类粒子的体积膨胀来提高锂二次电池的容量特性及寿命特性。

[0009] 本发明要解决的第二技术问题在于,提供上述中空型硅类粒子的制备方法。

[0010] 本发明要解决的第三技术问题在于,提供包括上述中空型硅类粒子的负极活性物质及负极。

[0011] 本发明要解决的第四技术问题在于,提供包括上述负极的锂二次电池。

[0012] 解决技术问题的手段

[0013] 为了解决上述技术问题,本发明提供一种中空型硅类粒子,该中空型硅类粒子包含内部包括空芯部的硅(Si)粒子或硅氧化物(SiO_x , $0 < x < 2$)粒子,所述空芯部的大小为5nm至45 μm 。

[0014] 并且,根据本发明一实施例,提供一种中空型硅类粒子的制备方法,包括:步骤i),制备聚合物模板(template);步骤ii),使用硅类前体,在所述聚合物模板的表面涂敷 SiO_2 粒子;步骤iii),去除所述聚合物模板,来获得中空型 SiO_2 粒子;以及步骤iv),在使用碱金属

或碱土金属来使所述中空型 SiO_2 粒子还原之后,对还原的产物进行酸处理,由此获得中空型硅(Si)粒子或硅氧化物(SiO_x , $0 < x < 2$)粒子。

[0015] 并且,本发明提供根据上述制备方法来制备的中空型硅类粒子。

[0016] 进而,本发明提供包含上述中空型硅类粒子的负极活性物质、负极及锂二次电池。

[0017] 发明的效果

[0018] 根据本发明的一实施例,由于在硅类粒子的内部形成有中空(hollow),能够向硅类粒子的内部方向引导体积膨胀,最小化硅类粒子的体积向外部膨胀,从而能够提高锂二次电池的容量特性及寿命特性。

[0019] 本发明另一实施例的中空型硅类粒子,在粒子的内壁还包括第一碳涂层,强化了机械物性,因而即使在进行压延时,也能稳定地维持粒子结构。

[0020] 本发明另一实施例的中空型硅类粒子,还在粒子的外壁或在粒子的内壁包括碳涂层,因而不仅能够强化机械物性,而且在进行充放电,电极膨胀之后,也能够赋予优良的导电性,且通过抑制与电解液之间的副反应,能够进一步提高锂二次电池的性能。

[0021] 并且,本发明的中空型硅类粒子的新的制备方法,能够进行批量生产,且与现有的通过化学气相沉淀法(chemical vapor deposition;CVD)或气-液-固法(vapor-liquid-solid;VLS)的工序相比,生产速度快,在工序或安全性方面有利。

附图说明

[0022] 本说明书所附的以下附图用于例示本发明的优选实施例,并与所述的发明内容一同起到更好地理解本发明的技术思想的作用,因此,本发明不应仅限于这种附图所记载的事项来解释。

[0023] 图1为根据本发明的一实施例来示出中空型硅类粒子的制备方法的图。

[0024] 图2为根据本发明的一实施例来示出在硅粒子或硅氧化物粒子的内壁包括第一碳涂层的中空型硅类粒子的制备方法的图。

[0025] 图3为根据本发明一实施例来示出在硅粒子或硅氧化物粒子的外壁包括第二碳涂层的中空型硅类粒子的制备方法的图。

[0026] 图4为根据本发明一实施例来示出在硅粒子或硅氧化物粒子的内壁及外壁包括第一碳涂层及第二碳涂层的中空型硅类粒子的制备方法的图。

[0027] 图5为根据本发明一实施例来表示1)形成中空之前的聚合物模板及2)涂敷于聚合物模板的表面的 SiO_2 粒子的表面扫描电子显微镜(SEM)照片的图。

[0028] 图6为表示在本发明实施例1及实施例2中制备的中空型硅类粒子的剖面扫描电子显微镜照片的图。

[0029] 图7为表示基于本发明实施例3中制备的锂二次电池的循环数的容量特性的图表。

具体实施方式

[0030] 以下,为了帮助对本发明的理解,对本发明进行更详细的说明。

[0031] 在本说明书及发明要求的保护范围中所使用的术语或单词不应仅限于通常或词典上的意义来解释,而是应立足于发明人员可以为了以最佳的方法说明自己的发明而适当地定义术语的概念的原则,以符合本发明的技术思想的意义和概念来解释。

[0032] 本发明一实施例的中空型硅类粒子包含在内部包括空芯部的硅(Si)或硅氧化物(SiO_x , $0 < x < 2$), 所述空芯部的大小为5nm至45 μm 。

[0033] 通常, 硅(Si)类材料与碳类材料相比, 呈现出高容量特性, 但在吸收并储存锂时, 会引起结晶结构的变化而存在体积膨胀的问题。在硅类材料的情况下, 若最大限度地吸收并储存锂, 则被转换为 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$, 从而构成基于充电的体积膨胀, 在这种情况下, 基于充电的体积增加率与体积膨胀前的硅的体积相比, 可以膨胀至约4.12倍。

[0034] 本发明一实施例的上述中空型硅类粒子, 由于在硅类粒子的内部形成有中空(hollow), 能够向硅类粒子的内部方向引导体积膨胀, 因而能够最小化硅类粒子的体积向外部膨胀, 从而能够提高锂二次电池的容量特性及寿命特性。

[0035] 在本发明一实施例的上述中空型硅类粒子中, 硅类粒子可以为硅(Si)粒子或硅氧化物(SiO_x , $0 < x < 2$)粒子。

[0036] 在本发明一实施例的上述中空型硅类粒子中, 上述空芯部的大小为5nm至45 μm , 优选为100nm至10 μm , 此时, 空芯部的大小可以是指中空直径。

[0037] 在上述空芯部的粒径小于5nm的情况下, 由于中空大小过小而在进行充放电时, 中空型硅类粒子向外部膨胀的膨胀率相对提高, 从而使硅类粒子的整个体积膨胀最小化的效果变得甚微, 在上述空芯部的粒径大于45 μm 的情况下, 随着空芯部的粒径变大, 整个中空型硅类粒子的大小变大, 而在这种情况下, 随着锂二次电池反复进行充放电, 粒子之间的结合性和粒子与电极集电体之间的结合性会降低, 从而可能大大减少循环特性。

[0038] 并且, 本发明一实施例的中空型硅类粒子的整个直径为10nm至50 μm , 优选为100nm至15 μm 。此时, 在上述中空型硅类粒子中, 硅氧化物粒子的粒径以能够防止由锂离子的充电引起的粒子的膨胀的方式, 为了最大化对各个粒子的膨胀方向的无秩序度, 最大限度地将其粒径制备得越小越有利, 若中空型硅类粒子的整个直径大于50 μm , 则因膨胀加深, 随着充放电的反复, 粒子之间的结合性和粒子与集电体之间的结合性降低, 从而可能大大减少循环特性。

[0039] 本发明一实施例的中空型硅类粒子还可以在上述硅(Si)粒子或硅氧化物(SiO_x , $0 < x < 2$)粒子的内壁包括第一碳涂层。

[0040] 根据本发明的一实施例, 通过上述硅粒子或硅氧化物粒子的内壁还包括第一碳涂层, 能够强化机械物性, 从而在进行压延时, 也能防止粒子受损或变形而稳定地维持粒子结构及特性。

[0041] 上述第一碳涂层的厚度为5nm至100nm, 优选为5nm至50nm, 上述第一碳涂层的厚度应小于中空的半径长度。在上述第一碳涂层的厚度大于100nm的情况下, 当进行充放电时, 能够向中空的内部方向引导体积膨胀的效果可能甚微。

[0042] 根据本发明的一实施例, 在中空型硅类粒子中, 上述硅粒子或硅氧化物粒子内包含一部分的碳, 而相对于整个中空型硅类粒子, 碳含量可以为约0至5质量百分比。

[0043] 并且, 相对于整个中空型硅类粒子, 包括形成于粒子的内壁的第一碳涂层的中空型硅类粒子可含有5至50质量百分比的碳。

[0044] 本发明一实施例的中空型硅类粒子还可以在上述硅(Si)粒子或硅氧化物(SiO_x , $0 < x < 2$)粒子的外壁包括第二碳涂层。

[0045] 根据本发明的一实施例, 通过上述硅粒子或硅氧化物粒子的外壁还包括第二碳

涂层,能够强化机械物性,从而在进行压延时,也能防止粒子受损或变形而稳定地维持粒子结构及特性,并且,通过在粒子的外壁具有传导性优良的碳涂层,能够进一步提高导电度。

[0046] 上述第二碳涂层的厚度可以为与5nm至100nm,优选地,可以为5nm至50nm。在上述第二碳涂层的厚度小于5nm的情况下,基于上述碳涂层的导电性的上升效果甚微,当适用活性物质时,由于与电解液之间的反应性高而存在初始效率降低的问题。在上述第二碳涂层的厚度大于100nm的情况下,由于非晶质碳层的厚度过于增加而使锂离子的移动性成为障碍,从而电阻增加,并且,由于表面变硬而可以在电极工序方面存在困难。

[0047] 本发明一实施例的中空型硅类粒子可在上述硅粒子或硅氧化物粒子的内壁包括第一碳涂层,并能在上述硅粒子或硅氧化物粒子的外壁包括第二碳涂层。

[0048] 相对于整个中空型硅粒子,以涂敷于上述硅粒子或硅氧化物粒子的内壁及外壁的方式形成的第一碳涂层及第二碳涂层的总碳含量可以为约0.5至70质量百分比。

[0049] 根据本发明一实施例,通过在上述硅粒子或硅氧化物粒子的内壁及外壁均包括碳涂层,不仅能够赋予物性强化及优良的传导性,而且通过抑制与电解液之间的副反应,能够进一步提高锂二次电池的性能。

[0050] 本发明一实施例的上述中空型硅类纳米粒子的制备方法示于图1及图2,对此进行具体说明如下。

[0051] 如参照图1及图2所示,本发明一实施例的中空型硅类纳米粒子的制备方法,可包括:步骤i),制备聚合物模板(template);步骤ii),使用硅类前体,在上述聚合物模板的表面涂敷 SiO_2 粒子;步骤iii),去除上述聚合物模板,获得中空型 SiO_2 粒子;以及步骤iv),在使用碱金属或碱土金属使上述中空型 SiO_2 粒子还原之后,对还原的产物进行酸处理,由此获得中空型硅(Si)粒子或硅氧化物(SiO_x , $0 < x < 2$)粒子。

[0052] 具体来说,上述步骤i)为制备聚合物模板的步骤。能够根据本发明一实施例的来使用的聚合物模板为选自由聚合了聚丙烯腈类、聚乙烯类、聚苯乙烯类、聚氯乙烯类、聚(甲基)丙烯酸类、聚(甲基)丙烯酸甲酯类、聚(甲基)丙烯酸乙酯类、聚(甲基)丙烯酸丁酯类、聚(甲基)丙烯酸正己酯类、聚(甲基)丙烯酸十二烷基酯类、聚(甲基)丙烯酸十八酯类、聚(甲基)丙烯酸苄酯类、聚(甲基)丙烯酸环己酯类、聚丙烯酰胺类、聚乙酸乙烯酯类及乙烯基类单体的聚合物组成的组中的一种或它们中的两种以上的混合物,优选聚丙烯腈类。优选地,上述聚丙烯腈类为聚(丙烯腈-[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵)(P(AN-MTC))。尤其,上述聚(丙烯腈-[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵)由于在中空型硅或硅氧化物粒子的内壁形成第一碳涂层时,能够获得高的碳化收率,因而更加优选。

[0053] 根据本发明的一实施例,上述聚合物模板能够使用聚合引发剂,通过乳液聚合来制备。例如,聚(丙烯腈-[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵)(P(AN-MTC))能够使用丙烯腈(acrylonitrile)和[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(MTC)作为单体,并使用例如水作为介质,与聚合引发剂一同在50℃至70℃条件下,通过乳液聚合来形成。上述聚合引发剂不受特殊限制,例如,可以使用2,2'-偶氮双(2-甲基丙脞)二盐酸盐(AIBA)。

[0054] 上述步骤ii)为将聚合物模板与硅类前体相混合,并在上述聚合物模板的表面涂敷 SiO_2 的步骤。

[0055] 上述硅类前体可以为芳香族硅醇盐化合物或线性硅醇盐化合物,可将上述聚合物模板和上述硅类前体与有机溶剂相混合,搅拌约10分钟至72小时并进行干燥,从而在聚合

物模板的表面形成 SiO_2 。

[0056] 上述搅拌可在大气气氛下执行,或者在氩等非活性气氛下执行,且并不局限于此。

[0057] 上述有机溶剂可使用例如乙醇或四氢呋喃(THF)等。

[0058] 根据本发明的一实施例,优选地,上述芳香族硅醇盐化合物可以为选自由苯基三乙氧基硅烷(Phenyl Tri Ethoxy Silane;PTES)、苯基三甲氧基硅烷(Phenyl Tri Methoxy Silane;PTMS)、二苯基二乙氧基硅烷(Di Phenyl Di Ethoxy Silane;DDES)及二苯基二甲氧基硅烷(Diphenyl Di Methoxy Silane;DDMS)组成的组中一种或它们当中的两种以上的混合物。

[0059] 本发明一实施例的上述线性硅醇盐化合物可以为选自由原硅酸四乙酯(Tetra Ethyl Ortho Silicate;TEOS)、原硅酸四甲酯(Tetra Methyl Ortho Silicate;TMOS)、原硅酸四丙酯(Tetra Propyl Ortho Silicate;TPOS)及原硅酸四丁酯(Tetra Butyl Ortho Silicate;TBOS)组成的组中的一种或它们当中的两种以上的混合物,优选地,可以为原硅酸四乙酯或原硅酸四甲酯。

[0060] 根据本发明的一实施例,相对于100重量份的有机溶剂,上述芳香族硅醇盐化合物或线性硅醇盐化合物可使用0.1重量份至20重量份,优选使用0.5重量份至10重量份。在上述芳香族硅醇盐化合物或线性硅醇盐化合物的使用量大于20重量份的情况下,由于形成在聚合物模板的表面的 SiO_2 粒子的大小可能不均衡而并不优选,在上述芳香族硅醇盐化合物或线性硅醇盐化合物的使用量小于0.1重量份的情况下,由于无法进行水解反应而可能在工序方面存在困难。

[0061] 根据本发明的一实施例,以重量为基准,上述硅类前体与聚合物模板的使用比可以为1:1至1:19。

[0062] 上述步骤iii)为去除上述聚合物模板,形成中空型 SiO_2 粒子的步骤。

[0063] 去除上述聚合物模板,在硅粒子内形成中空的方法,能够通过约 300°C 至 1400°C 的热处理来去除聚合物模板的方式形成。

[0064] 图1示出的是,根据本发明的一实施例,在大气条件下借助热处理来去除聚合物模板,从而在硅粒子或硅氧化物粒子的内部形成有空芯部的中空型硅类粒子的制备方法,图2示出的是,通过惰性气氛下的碳化工序来去除聚合物模板,从而在硅(Si)粒子或硅氧化物(SiO_x , $0 < x < 2$)粒子的内壁包括第一碳涂层的中空型硅类粒子的制备方法。

[0065] 在图1的情况下,可以将涂敷于从步骤ii)中获得的聚合物模板的表面的 SiO_2 粒子在大气条件下执行1小时至24小时的热处理,从而去除聚合物模板,上述热处理在 300°C 至 1400°C ,优选在 300°C 至 1000°C ,更优选在 400°C 至 800°C 条件下执行。

[0066] 在图2的情况下,可以将涂敷于从步骤ii)中获得的聚合物模板的表面的 SiO_2 粒子在氩、氦或氮等非活性气氛下,以 300°C 至 1400°C ,优选以 300°C 至 1200°C ,更优选以 400°C 至 1000°C 的温度范围使其碳化,从而去除聚合物模板。

[0067] 根据本发明的一实施例,如图2所示,借助基于碳化工序的聚合物模板的去除,可以在硅粒子或硅氧化物粒子的内壁还形成第一碳涂层。

[0068] 上述步骤iv)作为二氧化硅(SiO_2)还原及酸处理步骤,将在上述步骤iii)中获得的中空型 SiO_2 粒子或在内壁包括第一碳涂层的中空型 SiO_2 粒子与碱金属或碱土金属相混合之后,在非活性气氛下对其进行热处理,从而能够使 SiO_2 还原。例如,上述还原可优选在氩等

非活性气氛下执行,并且,可在350℃至1400℃,优选在500℃至1000℃的温度范围的热处理温度下执行1分钟至100小时。在超出上述热处理条件的情况下,由于无法实现SiO₂的充分的还原或由所超出的温度或时间引起的无经济利益而并不优选。

[0069] 根据本发明的一实施例,上述碱金属或碱土金属用作还原剂,上述碱金属可以为锂、钠、钾、铷、铯或铊,上述碱土金属可以为铍、镁、钙、锶、钡或镭。相对于整个中空型SiO₂粒子,上述碱金属或碱土金属的使用量可以为10重量百分比至200重量百分比。

[0070] 并且,通过对上述还原的产物进行酸处理,能够获得中空型Si或SiO_x(此时,0<x<2)(图1),或者在内壁包括第一碳涂层的中空型Si或SiO_x(此时,0<x<2)(图2)。作为用于上述酸处理的酸,可以举出盐酸、硫酸、磷酸、醋酸或硝酸等,且能够以酸水溶液形态使用。

[0071] 根据本发明的一实施例,可以直接使用以如图1及图2所示的方式制备的中空型硅粒子或硅氧化物粒子及在上述粒子的内壁包括第一碳涂层的中空型硅类粒子作为负极活性物质,但如图3至图4所示,也能制备利用碳来涂敷在上述图1及图2中制备的硅粒子或硅氧化物粒子的外壁,从而在粒子的外壁还包括第二碳涂层的中空型硅类粒子,并将其用作负极活性物质。

[0072] 具体地,如图3及图4所示,在上述步骤iv)之后,还包括将中空型硅(Si)粒子或硅氧化物SiO_x(0<x<2)粒子与碳前体相混合之后进行热处理,并利用碳来涂敷中空型硅粒子或硅氧化物粒子的外壁的步骤,由此,还可以在上述中空型硅粒子或硅氧化物粒子的外壁包括第二碳涂层。

[0073] 本发明一实施例的碳涂层,能够将碳前体分散于溶剂,并将其与上述中空型硅粒子或硅氧化物粒子进行混合之后,通过干燥及热处理来形成。

[0074] 上述碳前体,只要是能够借助热处理生成碳的,可以不受限制地使用,例如,可以使用沥青(pitch)或烃类物质等。作为上述烃类物质,可以例举出糠醇(furfuryl alcohol)或苯酚类树脂等。

[0075] 并且,可使用例如四氢呋喃(THF)或乙醇等作为用于形成碳涂层的溶剂,并且,可在例如300℃至1400℃的温度范围内的热处理温度下进行煅烧来涂敷。

[0076] 本发明的中空型硅类粒子的制备方法,能够进行批量生产,且与现有的通过化学气相沉淀法或气-液-固法的工序相比,生产速度快,在工序或安全性方面有利。

[0077] 并且,根据本发明的一实施例,包含通过上述制备方法来制备的中空型硅类粒子。

[0078] 并且,本发明包含含有上述硅类粒子的负极活性物质。

[0079] 并且,本发明包括含有上述负极活性物质的负极。

[0080] 本发明一实施例的负极可通过所属领域公知的常规方法来制备。例如,在包含上述中空型硅类粒子的负极活性物质中混合溶剂,根据需要,混合粘合剂及导电剂并进行搅拌,从而制备浆料之后,将其涂敷(涂布)于金属材料的集电体,并进行压缩,之后通过干燥来制备负极。

[0081] 根据本发明的一实施例,上述粘合剂是为了使负极活性物质粒子相结合,从而维持成形体而使用的物质,可使用聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)、丁苯橡胶(styrene-butadiene rubber; SBR)等粘合剂。粘合剂分为以聚偏氟乙烯作为代表的溶剂类粘合剂(即,以有机溶剂为溶剂的粘合剂)和作为选自由丙烯腈-丁二烯橡胶、丁苯橡胶及丙

烯酸酯橡胶组成的组中的一种或它们当中的两种以上的混合物的水性粘合剂(即,以水为溶剂的粘合剂)。水性粘合剂与溶剂类粘合剂不同,既经济,又环保,对工作人员的健康也无害,且与溶剂类粘合剂相比,结合效果也大,因此,能够提高每相同体积的活性物质的比率,能够实现高容量化。水性粘合剂优选为丁苯橡胶。

[0082] 根据本发明的一实施例,为了调节粘度,可在锂二次电池的负极包含增稠剂。上述增稠剂可以为纤维素类化合物,例如,可以为选自由羧甲基纤维素(CMC)、羟甲基纤维素、羟乙基纤维素及羟丙基纤维素组成的组中的一种或它们中的两种以上的混合物。根据本发明的一实施例,上述增稠剂优选为羧甲基纤维素。

[0083] 根据本发明的一实施例,上述导电剂可以为选自由天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、槽黑、炉黑、灯黑、热黑、碳纳米管、富勒烯、碳纤维、金属纤维、氟化碳、铝、镍粉末、氧化锌、钛酸钾、氧化钛和聚苯撑衍生物组成的组中的一种或它们中的两种以上的混合物,优选为碳黑。

[0084] 作为本发明一实施例的负极集电体的非限制性的例,具有通过铜、金、镍或铜合金或通过它们的组合来制备的箔等。

[0085] 并且,本发明利用上述负极来提供锂二次电池,该锂二次电池包括正极、负极、隔板及电解质,上述隔板介于上述正极和负极之间,在上述电解质中溶解有锂盐。

[0086] 本发明一实施例的锂二次电池可包括锂金属二次电池、锂离子二次电池、锂聚合物二次电池或锂离子聚合物二次电池等常规的锂二次电池。

[0087] 本发明的锂二次电池可根据所属领域公知的常规的方法来制备。例如,在正极和负极之间放入多孔性的隔板,并投入溶解有锂盐的电解质来制备。

[0088] 本发明一实施例的正极可通过所属领域公知的常规的方法来制备。例如,在正极活性物质中混合溶剂,根据需要,混合粘合剂、导电剂及分散剂并进行搅拌,从而制备浆料之后,将其涂敷于金属材料的集电体,并进行压缩,之后通过干燥来制备正极。

[0089] 上述正极通过在将正极活性物质涂敷于正极集电体上之后进行干燥的步骤来制备。此时,上述正极活性物质能够优选使用含锂过渡金属氧化物,例如,可以使用选自由 Li_xCoO_2 ($0.5 < x < 1.3$)、 Li_xNiO_2 ($0.5 < x < 1.3$)、 Li_xMnO_2 ($0.5 < x < 1.3$)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$)、 $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3, 0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a+b+c=1$)、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3, 0 < y < 1$)、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3, 0 \leq y < 1$)、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3, 0 \leq y < 1$)、 $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3, 0 < a < 2, 0 < b < 2, 0 < c < 2, a+b+c=2$)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3, 0 < z < 2$)、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3, 0 < z < 2$)、 Li_xCoPO_4 ($0.5 < x < 1.3$)及 Li_xFePO_4 ($0.5 < x < 1.3$)组成的组中的一种或它们当中的两种以上的混合物,上述含锂过渡金属氧化物可被铝(Al)等金属或金属氧化物涂敷。并且,除了上述含锂过渡金属氧化物(oxide)之外,还可以使用硫化物(sulfide)、硒化物(selenide)及卤化物(halide)等。

[0090] 金属材料的集电体,只要是传导性高的金属,能够容易地粘结上述电极活性物质的浆料,且在电池的电压范围内没有反应性的金属,就可以不受限制地使用。作为正极集电体的非限制性的例,具有铝、镍或通过它们的组合来制备的箔等。

[0091] 作为用于形成上述正极的溶剂,具有NMP(N-甲基吡咯烷酮)、DMF(二甲基甲酰胺)、丙酮及二甲基乙酰胺等有机溶剂或水等,这些溶剂可单独使用或混合两种以上来使用。考

考虑到浆料的涂敷厚度、制备收率,溶剂的使用量只要能够溶解及分散上述电极活性物质、粘合剂及导电体的程度就充分。

[0092] 并且,作为隔板,可单独或层叠以往用作隔板的常规的多孔性聚合物膜,例如,利用乙烯均聚物,丙烯均聚物,乙烯/丁烯共聚物,乙烯/己烯共聚物及乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物等聚烯烃类聚合物制备的多孔性聚合物膜,或者可使用常规的多孔性无纺布,例如,由高熔点的玻璃纤维、聚对苯二甲酸乙二酯纤维等组成的无纺布,但并不局限于此。

[0093] 可作为在本发明中所使用的电解质来包含的锂盐能够不受限制地使用通常使用于锂二次电池用电解质的物质,例如,作为上述锂盐的负离子,可以为选自由 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 SCN^- 及 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 组成的组中的一种。

[0094] 作为在本发明中所使用的电解质,可以举出能够在制备锂二次电池时使用的有机类液体电解质、无机类液体电解质、固体聚合物电解质、凝胶型聚合物电解质、固体无机电解质及熔融型无机电解质等,但并不局限于此。

[0095] 本发明的锂二次电池的外形不受特殊限制,但可以为利用罐的圆筒形、方形、袋(pouch)形或硬币(coin)形等。

[0096] 本发明的锂二次电池可以作为各种电子产品的电源来使用。例如,可用于便携式电话、手机、游戏机、便携式电视、笔记本电脑及计算器等,但并不局限于此。

[0097] 以下,为了对本发明进行具体说明而例举出实施例进行详细说明。但本发明的实施例能够变形为多种形态,本发明的范围不应解释为局限于以下所述的实施例。本发明的实施例为了使所属领域的普通技术人员更完整地理解本发明而提供。

[0098] 实施例1:中空型硅氧化物粒子的制备

[0099] <步骤i>:制备聚合物模板的步骤>

[0100] 以50:1重量份使用丙烯腈(acrylonitrile)和[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵(MTC),以水为介质,与作为聚合引发剂的2,2'-偶氮双(2-甲基丙脞)二盐酸盐(AIBA)0.4g一同在60℃条件下执行18小时的乳液聚合,并通过对所获得的产物进行离心分离来去除残留物,从而获得了作为聚合物模板的聚(丙烯腈-[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵)(P(AN-MTC))。

[0101] <步骤ii>:在聚合物模板的表面涂敷 SiO_2 的步骤>

[0102] 以1:1的重量比混合在上述步骤i)中制备的聚(丙烯腈-[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵)(P(AN-MTC))和原硅酸四乙酯(TEOS),并与1400g的乙醇一同进行了混合。在大气气氛下,以常温条件对该混合物进行5分钟的搅拌之后,慢慢滴加氨水和去离子水(deionized water:DIW)的混合物,并在搅拌3小时之后,使其在常温环境下发生反应,直至产生凝胶化。对该凝胶化物进行干燥,从而获得了涂敷于聚合物模板的表面的 SiO_2 粒子。

[0103] <步骤iii>,去除上述聚合物模板的步骤>

[0104] 在大气气氛下,在800℃下,对在上述步骤ii)中获得的涂敷于聚合物模板的表面的 SiO_2 粒子进行10小时的热处理,从而去除聚合物模板,由此获得了具有300nm粒径的空芯部的中空型 SiO_2 粒子。

[0105] <步骤iv>,形成中空型硅粒子的步骤>

[0106] 对在上述步骤 iii) 中获得的中空型 SiO₂ 粒子 50g 和镁粒子 100g 进行混合, 并在氩气氛下, 以约 650℃ 的温度进行 2 小时 30 分钟的热处理之后, 在 0.1M 盐酸水溶液中将其搅拌 24 小时, 并利用滤纸对其进行过滤, 从而去除了 MgO, 并在 80℃ 的烘箱中进行干燥, 由此获得了具有 300nm 粒径的空芯部的中空型硅氧化物粒子。

[0107] 实施例 2: 在内壁包括第一碳涂层的中空型硅氧化物粒子的制备

[0108] <步骤 iii): 使聚合物模板碳化的步骤>

[0109] 在氩气氛下, 以 700℃ 的温度对在上述步骤 ii) 中获得的涂敷于聚合物模板表面的 SiO₂ 粒子进行 6 小时的热处理, 从而使聚合物模板碳化。结果, 获得了具有 300nm 粒径的空芯部, 并在内壁包括第一碳涂层的 SiO₂ 粒子。

[0110] <步骤 iv): 形成中空型硅粒子的步骤>

[0111] 对在上述步骤 iii) 中获得的在内壁包括第一碳涂层的中空型 SiO₂ 粒子 50g 和镁粒子 100g 进行混合, 并在氩气氛下, 以约 650℃ 的温度进行 2 小时 30 分钟的热处理之后, 在 0.1M 盐酸水溶液中将其搅拌 24 小时, 并利用滤纸对此进行过滤, 从而去除了 MgO, 并在 80℃ 的烘箱中进行干燥, 由此获得了具有 300nm 粒径的空芯部的中空型硅氧化物粒子。

[0112] 实施例 3: 负极及锂二次电池的制备

[0113] 负极的制备

[0114] 使用在实施例 1 中制备的中空型硅粒子作为负极活性物质, 使用 super-P 作为导电剂, 使用聚偏氟乙烯 (PVDF) 作为粘合剂, 并将这些以 80:10:10 的重量比进行混合, 制备了均匀的负极活性物质组合物。

[0115] 将所制备的上述负极活性物质组合物以 65μm 的厚度涂敷于铜集电体的一面, 并在进行干燥及压延之后, 按规定大小进行冲裁 (pouch ing), 制备了负极

[0116] 锂二次电池的制备

[0117] 在以 30:70 的体积比混合碳酸乙烯酯及碳酸二乙酯来制备的非水电解液溶剂中添加 LiPF₆, 从而制备了 1M 的 LiPF₆ 非水电解液。

[0118] 使用锂金属箔 (foil) 作为对电极 (counter electrode), 并在两电极之间设置聚烯烃隔板之后, 注入电解液, 制备了硬币形半电池。

[0119] 实施例 4: 负极及锂二次电池的制备

[0120] 除了使用在实施例 2 中制备的在内壁包括第一碳涂层的中空型硅粒子作为负极活性物质之外, 以与实施例 3 相同的方法制备了硬币形半电池。

[0121] 比较例 1

[0122] 除了使用硅粒子 (Sigma-Aldrich) 作为负极活性物质之外, 以与实施例 3 相同的方法制备了硬币形半电池。

[0123] 实验例 1

[0124] <扫描电子显微镜照片>

[0125] 通过扫描电子显微镜照片分别确认了在上述实施例 1 的步骤 i)、步骤 ii) 及实施例 1 及实施例 2 中制备的硅粒子, 并将其结果示于图 5 和图 6。

[0126] 首先, 图 5 的 1) 为在实施例 1 的步骤 i) 中获得的作为聚合物模板的聚 (丙烯腈-[2-(甲基丙烯酰氧基) 乙基] 三甲基氯化铵) (P (AN-MTC)) 的表面扫描电子显微镜照片, 图 5 的 2) 为在实施例 1 的步骤 ii) 中获得的涂敷于聚 (丙烯腈-[2-(甲基丙烯酰氧基) 乙基] 三甲基氯

化铵) (P (AN-MTC)) 的表面的 SiO_2 粒子的表面扫描电子显微镜照片。

[0127] 如图5所示,可以确认形成了没有中空의球形的聚合物粒子。

[0128] 图6的1) 为在实施例1中制备的中空型硅氧化物粒子的剖面扫描电子显微镜照片,图6的2) 为在实施例2中制备的在内壁包括第一碳涂层的中空型硅氧化物粒子的剖面扫描电子显微镜照片。

[0129] 如图6所示,可以确认与图5的扫描电子显微镜照片不同,在硅粒子的内部形成有中空。

[0130] 实验例2

[0131] <测定中空型硅氧化物粒子的碳含量>

[0132] 利用碳/硫含量分析仪 (CS analyzer) 分别对在上述实施例1及实施例2中制备的中空型硅氧化物粒子进行了碳含量测定。

[0133] 其结果,可以确认,在实施例1中制备的中空型硅氧化物粒子的碳含量为整个中空型硅粒子的约2%,在实施例2中制备的内壁包括第一碳涂层的中空型硅氧化物粒子的碳含量为整个中空型硅粒子的约25质量百分比左右。

[0134] 实验例3

[0135] <容量特性实验>

[0136] 为了了解在实施例3及比较例1中制备的硬币形半电池的电压等级(V) 的容量及基于充放电循环的容量而在23℃的恒定电流(CC) 条件下,以1.5V、0.1C对在实施例3中制备的硬币形半电池进行充电之后,在恒定电流(CC) 条件下,以0.1C放电至0.005V,并测定了容量。将其反复实施了1至49循环。其结果示于图7。

[0137] 如图7所示,可以确认,在本发明的实施例3中制备的硬币形半电池的情况下,从第1次循环至第49次循环,没有容量变化。由于对循环特性产生最大影响的因素为体积膨胀,因而可以间接地推测对体积膨胀的问题得到了改善。相反,在比较例1的情况下,从第0次循环至第5次循环开始,容量大大降低,在第49次循环中,与实施例3相比,呈现出约3.5倍以上的容量差异。

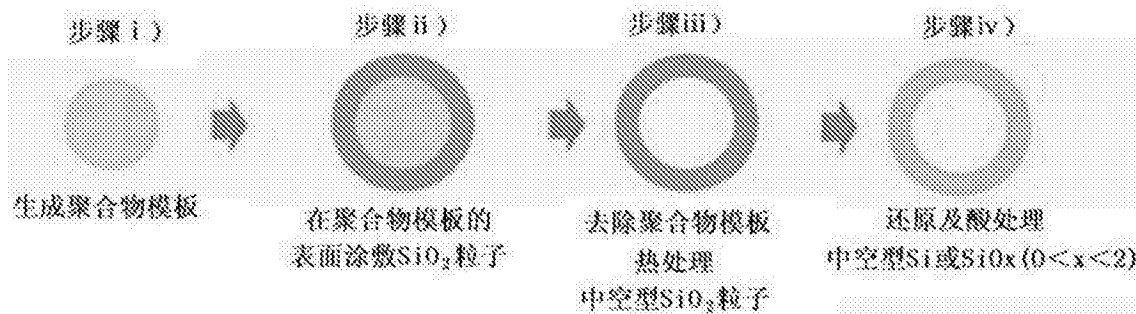


图1

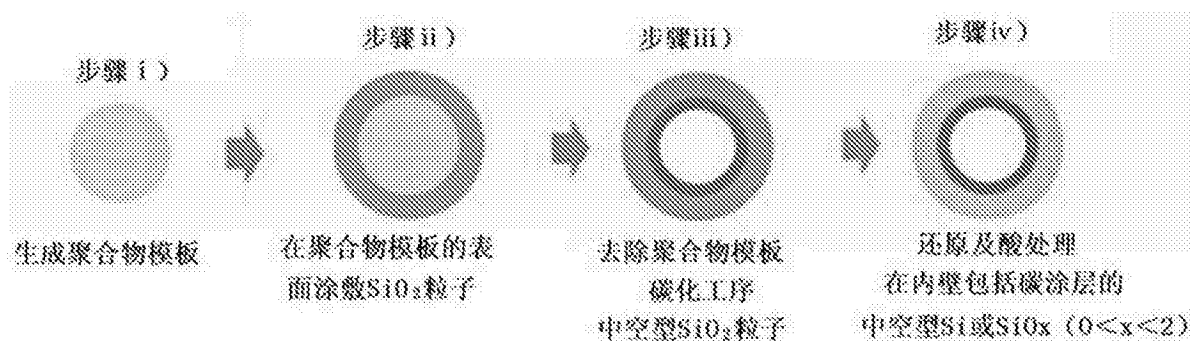


图2

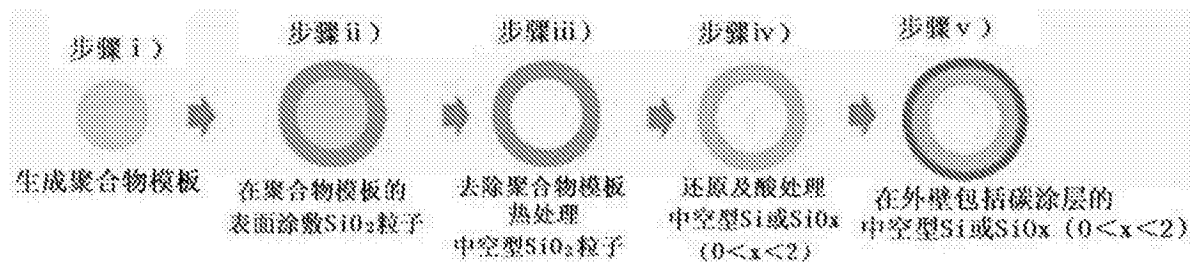


图3

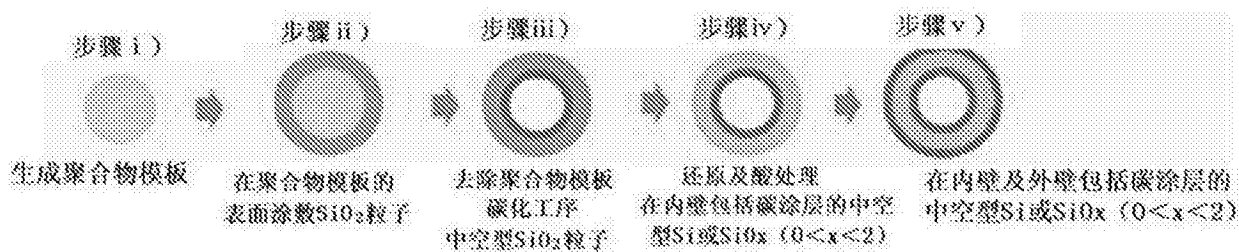


图4

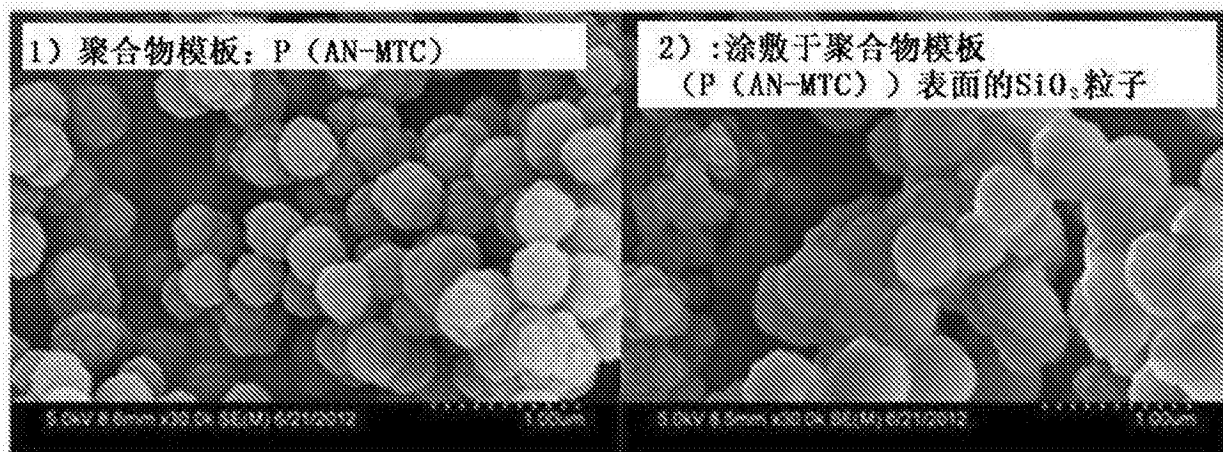


图5

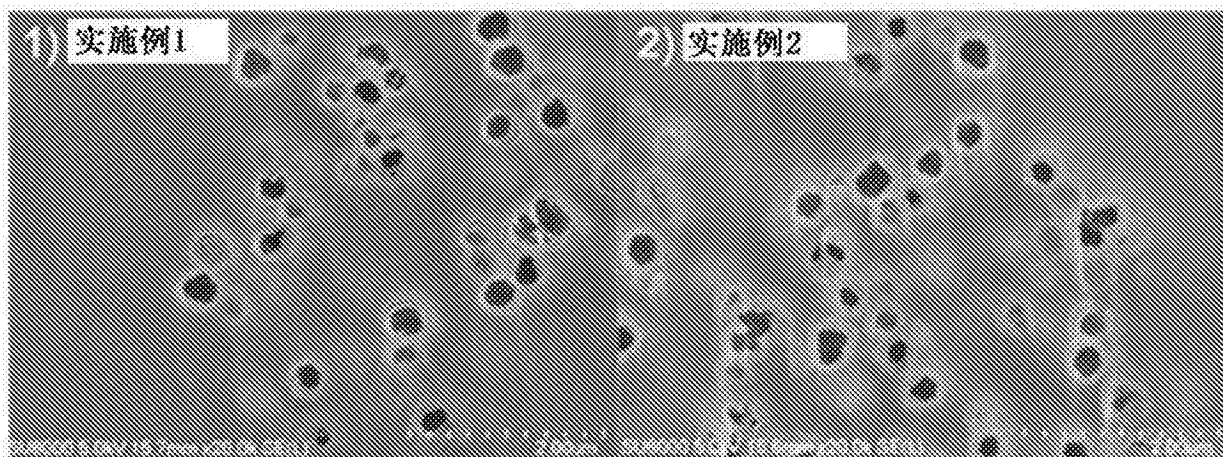


图6

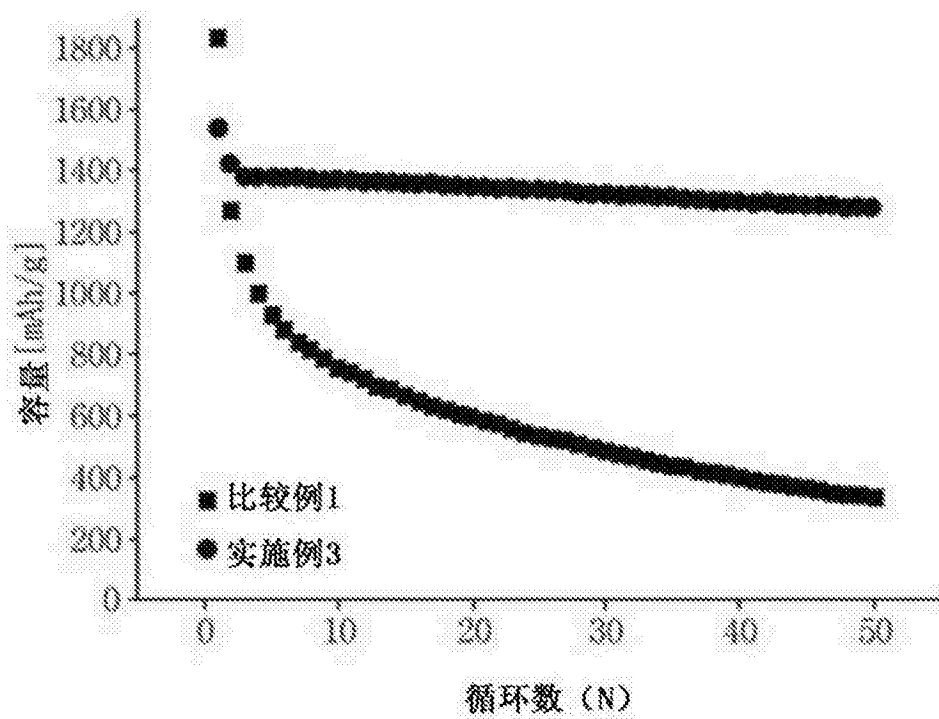


图7