



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101803071 A

(43) 申请公布日 2010. 08. 11

(21) 申请号 200880100485. 4

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

(22) 申请日 2008. 07. 25

代理人 王海川 穆德骏

(30) 优先权数据

10-2007-0075339 2007. 07. 26 KR

(51) Int. Cl.

10-2007-0075337 2007. 07. 26 KR

H01M 4/36(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 01. 26

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2008/004360 2008. 07. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02009/014399 EN 2009. 01. 29

(71) 申请人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 金帝映 金泰沿 李栖宰 张元硕

崔丞延

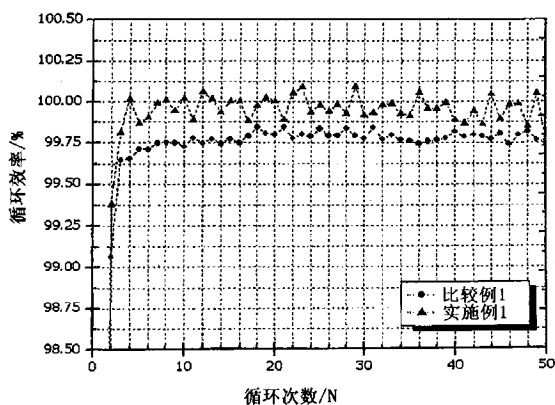
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 3 页

(54) 发明名称

具有核-壳结构的电极活性材料

(57) 摘要

本发明公开了一种具有核-壳结构的电极活性材料,其包括:(a)能够插入和放出锂离子的核;和(b)包含当用电解质浸渍时玻璃化转变温度为25℃以下的聚合物或低聚物的壳,其中所述核的表面由所述壳包覆。此外,公开了通过使用所述电极活性材料制造的电极和包含所述电极的二次电池。所述壳(b)在电池初始充电期间抑制SEI层的形成,并阻止了初始容量降低。因此,可以获得高容量电池。具有核-壳结构的电极活性材料、特别是具有核-壳结构的金属(准金属)基电极活性材料能够具有比常规电极活性材料、特别是常规金属(准金属)基电极活性材料稍高的电容量,并且能够使在充电/放电期间的气体产生最小化。



1. 一种具有核 - 壳结构的电极活性材料,其包含:
 - (a) 核,其能够插入和放出锂离子;和
 - (b) 壳,其包含当用电解质浸渍时玻璃化转变温度为 25℃以下的聚合物或低聚物,其中所述核的表面由所述壳包覆。
2. 如权利要求 1 所述的电极活性材料,其中所述壳 (b) 包含当用电解质浸渍时玻璃化转变温度为 -20℃以下的聚合物或低聚物。
3. 如权利要求 1 所述的电极活性材料,其中所述壳 (b) 的聚合物或低聚物包含醚 (-O-) 基。
4. 如权利要求 1 所述的电极活性材料,其中所述壳 (b) 包含选自包括如下物质的组的聚合物或低聚物:聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚乙二醇甲基醚、聚乙二醇二甲基醚、聚环氧丙烷、聚乙烯、聚丙烯、聚异丁烯和聚偏二氯乙烯。
5. 如权利要求 1 所述的电极活性材料,其中所述壳 (b) 的厚度为 0.001 μm ~ 1 μm。
6. 如权利要求 1 所述的电极活性材料,其中所述核 (a) 选自包括如下物质的组:碳、石油焦炭、活性炭、石墨、碳纤维和金属氧化物。
7. 如权利要求 1 所述的电极活性材料,其中所述核 (a) 包含:
 - (i) 选自包括如下物质的组的金属或准金属:Si、Al、Sn、Sb、Bi、As、Ge、Pb 和 Li;
 - (ii) 选自组 (i) 的金属或准金属的氧化物;
 - (iii) 选自组 (i) 的至少两种金属或准金属的合金;
 - (iv) 碳材料与选自组 (i) 的金属或准金属的复合材料;或
 - (v) 碳材料与选自组 (i) 的金属或准金属的氧化物的复合材料。
8. 通过使用权利要求 1 ~ 7 中任一项的电极活性材料制造的电极。
9. 包含权利要求 8 所述的电极的二次电池。
10. 如权利要求 9 所述的二次电池,其中所述电极为阳极。

具有核-壳结构的电极活性材料

技术领域

[0001] 本发明涉及为了提高电池的初始容量、在充电/放电期间稳定电化学性能并保持高容量而设计的电极活性材料。

背景技术

[0002] 人们对能量存储技术产生了日益增加的兴趣。已经广泛地将电化学装置用作便携式电话、便携式摄像机、笔记本电脑、PC和电动汽车的能源,从而导致深入的研究和开发。就此而言,电化学装置是至关重要的主题。特别地,开发可充电二次电池成为了关注的焦点。此外,在开发这类电池期间,最近已经对新型电极和新型电池的设计进行了研究,从而提高容量密度和比能量。

[0003] 在目前所使用的二次电池中,在20世纪90年代早期开发的锂二次电池的驱动电压和能量密度,通常比使用水性电解质的常规电池如Ni-MH电池、Ni-Cd电池、 H_2SO_4 -Pb电池高,因而它们在二次电池领域中令人瞩目。

[0004] 一般通过使用阴极和阳极以及电解质来制造锂二次电池,所述阴极和阳极包括能够插入/放出锂离子的电极活性材料,所述电解质充当锂离子的传导介质。同时,锂二次电池是可充电和可放电的,因为在充电过程期间从阴极活性材料中放出的锂离子会插入到阳极活性材料中,并在放电过程期间放出,使得锂离子在用来传递能量的同时在两个电极之间移动。

[0005] 然而,在锂二次电池中,存在的问题是在充电/放电期间,在电池内因在电极表面上充当电解质的非水电解质溶液、特别是碳酸酯有机溶剂发生分解而发生副反应。此外,当具有大分子量的电解质溶剂如碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)等共同插入在碳基阳极的石墨层之间时,阳极的结构可能会坍塌。

[0006] 已知通过在电池初始充电期间在阳极表面上形成的固体电解质界面(SEI)层,能够解决上述问题,所述SEI层允许锂离子通过,同时充当阳极表面的保护层。

[0007] 同时,推测在初始充电期间通过电解质成分的还原即电解质和碳基阳极活性材料之间的反应来形成SEI层,但是电池内的锂离子不可逆地参与所述形成,从而降低电池的初始容量。因此,难以获得高容量电池。

[0008] 作为阳极活性材料,主要使用碳材料。当使用碳材料时,由于碳的电势相对于锂的电势低而能够获得高电压电池,但是难以获得高容量电池,因为最大理论容量仅为约370mAh/g。

[0009] 作为获得高容量电池的尝试,对利用高电容量的金属或准金属基活性材料如Si来取代碳电极活性材料的方法进行了研究。然而,当使用金属(准金属)基活性材料时,体积因插入/放出锂离子而显著变化,从而引起待解决的问题,如因活性材料的分解而使循环性能下降、因在充电/放电期间气体大量产生而使电池稳定性下降等。

发明内容

[0010] 技术问题

[0011] 在解决二次电池初始容量下降问题的过程中,本发明的发明人发明了引入具有核-壳结构的电极活性材料代替常规的电极活性材料,所述核-壳结构具有(a)能够插入和放出锂离子的核和(b)包括特定聚合物或特定低聚物的壳。

[0012] 更具体地,本发明人发现,当将聚合物或低聚物(当用电解质浸渍时玻璃化转变温度为25°C以下)用于壳(b)时,所述壳(b)能够通过通过在电池初始充电期间抑制SEI层的形成而防止初始容量下降,且所述壳(b)能够包括常规SEI的功能。此外,已知壳(b)在电池工作温度范围内能够具有足够的弹性,因而不宜因电池充电/放电所引起的核体积变化而坍塌,从而能够有助于提高电池稳定性。

[0013] 此外,本发明人发现,在使用金属(准金属)基活性材料如Si作为电极活性材料过程中,当使用包含在金属(准金属)基活性材料表面上包覆的壳(b)的核-壳结构的电极活性材料时,使在电池充电/放电期间的气体产生最小化,从而解决因使用金属(准金属)基活性材料而引起的电池稳定性下降的问题。其中,所述壳包括当用电解质浸渍时玻璃化转变温度为25°C以下的聚合物或低聚物。

[0014] 本发明是以该发现为基础的。

[0015] 技术方案

[0016] 根据本发明的一个方面,提供一种具有核-壳结构的电极活性材料,其包含:

[0017] (a) 核,其能够插入和放出锂离子;和

[0018] (b) 壳,其包含当用电解质浸渍时玻璃化转变温度为25°C以下的聚合物或低聚物,

[0019] 其中所述核的表面由所述壳包覆。

[0020] 此外,本发明提供通过使用所述电极活性材料而制造的电极。

[0021] 此外,本发明提供包含所述电极的二次电池。

[0022] 下文中,将详细说明本发明。

[0023] 本发明的电极活性材料的特征在于具有核-壳结构,其中在能够插入和放出锂离子的核(a)的表面上,包覆有包含聚合物或低聚物(当用电解质浸渍时,玻璃化转变温度为25°C以下)的壳(b)。

[0024] 所述核(a)能够重复地插入/放出锂离子,使得电池进行充电/放电。此外,所述核(a)包括具有高容量的金属(准金属),因而可以获得高容量电池。

[0025] 在本发明中,所述壳(b)用电解质浸渍,因而不会阻止锂离子移入核(a)中。此外,所述壳(b)能够在初始充电期间抑制SEI层形成,因而阻止电池初始容量降低,从而使电池容量最大化。此外,所述壳(b)能够使在电池充电/放电期间的气体产生最小化,从而提高电池的稳定性。

[0026] 通常,在电池充电/放电期间,电解质在阴极和阳极之间传递锂离子,并且通过在初始充电期间在电池内与锂离子进行反应可在阳极活性材料表面上形成钝化层(SEI层)。

[0027] 然而,一般,在二次电池工作期间,在初始循环期间,发生电容量降低。推测这是因为在电池初始充电期间SEI层形成消耗电解质内的许多锂离子。特别地,在理论容量小的碳基电极活性材料中这种初始容量降低更有问题。

[0028] 此外,所述SEI层通常包括无机材料如LiF、Li₂CO₃等,因而不能阻止因在电池充

电 / 放电期间由插入放出锂离子插入和放出而引起的电极活性材料的体积变化。因此,在 SEI 层上,会产生裂纹,通过所述裂纹,阳极活性材料和电解质可能相互连续地接触 / 反应,从而降低电池性能。具体地,在阳极活性材料与电解质反应期间,电解质可能会发生分解,因而可能会连续地产生气体如 CO_2 。然后,所述气体可能会降低电池稳定性,并增加电池厚度,从而在装置如蜂窝式电话、笔记本 PC 等中产生问题。特别地,当使用体积因锂离子的插入 / 放出而可变化高达 200 ~ 300% 的金属 (准金属) 基电极活性材料时,这种问题更明显。

[0029] 然而,根据本发明,壳 (b) 抑制能够插入 / 放出锂离子的核 (a) 与非水电解质的直接接触,因而能够阻止在电池初始充电期间 SEI 层的形成。因此,在本发明中,可阻止电池初始容量下降,并使电极活性材料的容量最大化。

[0030] 此外,在本发明中,壳 (b) 能够包括常规 SEI 层的功能,因为所述壳用电解质浸渍,从而向核 (a) 传递锂离子,并保护所述核 (a),从而抑制核与电解质之间的副反应。尽管在本发明中能够在核 (a) 的表面上形成 SEI 层,但是用电解质浸渍的壳 (b) 保护所述 SEI 层或阻挡所述 SEI 层以免受到外部损害,从而减少 SEI 层上裂纹的发生。因此,在本发明中,可抑制电极活性材料与电解质之间的副反应,并使气体产生最小化。

[0031] 同时,在电池充电 / 放电期间,核 (a) 插入 / 放出锂离子,这可能会明显引起体积变化。因此,当使用在电池工作温度范围内缺少链柔性的聚合物或低聚物 (例如,当用电解质浸渍时,玻璃化转变温度为 25°C 以上的聚合物或低聚物) 作为壳 (b) 的成分而不考虑这种体积变化时,壳 (b) 不能承受核的体积变化,因而可能会产生裂纹。由此,可能会降低电池的循环性能和稳定性。

[0032] 然而,在本发明中,壳 (b) 包含当用电解质浸渍时玻璃化转变温度为 25°C 以下的聚合物和低聚物,因而能够在电池工作温度范围内具有足够的弹性。因此,充当核保护层的本发明的壳 (b),不易因电池充电 / 放电所引起的核体积变化而坍塌,从而能够有助于提高电池稳定性。

[0033] 在本发明中,壳 (b) 材料的碳数、取代基和单体等没有特殊限制,只要所述材料包含当用电解质浸渍时玻璃化转变温度为 25°C 以下的聚合物或低聚物。在此,电解质是本领域中常规已知的,并应用于根据本发明制造的电池中。

[0034] 此外,尽管电池通常在约室温 (25°C) 下工作,但是考虑到在低于室温的温度下工作,所述聚合物或低聚物当用电解质浸渍时的玻璃化转变温度优选为 -20°C 以下。

[0035] 此外,在所述壳 (b) 中,聚合物或低聚物优选包含醚 (-O-) 基。包含在所述聚合物或低聚物中的醚基,通过化学键合至相邻的醚基和锂离子来选择性地传导锂离子,从而有助于锂离子向核 (a) 的移动。含醚基 (-O-) 的聚合物或低聚物的非限制性实例包括聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚乙二醇甲基醚、聚乙二醇二甲基醚、聚环氧丙烷、聚乙烯、聚丙烯、聚异丁烯、聚偏二氯乙烯等,且所述材料可以单独或组合使用。

[0036] 此外,所述壳 (b) 的厚度优选为 $0.001\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ 。如果厚度低于 $0.001\ \mu\text{m}$,则电池性能改进效果不明显,如果厚度大于 $1\ \mu\text{m}$,则锂离子向核 (a) 的移动可能会受到阻止。

[0037] 同时,可用于本发明中的核 (a) 没有限制,只要所述核能够插入或放出锂离子。作为核,可以使用用于常规电极活性材料的材料、优选用于阳极活性材料的材料,其能够用于常规二次电池的电极、优选阳极。

[0038] 阳极活性材料的实例包括碳材料如碳、石油焦炭、活性炭、石墨、碳纤维等或金属氧化物。所述金属氧化物的非限制性实例包括 TiO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等,其相对于锂电势的电势小于 2V。所述材料可以单独或组合使用。

[0039] 此外,可以用于本发明中的核 (a) 没有限制,只要所述核为能够插入 / 放出锂离子的金属 (准金属) 材料,并包含金属或准金属。

[0040] 金属 (准金属) 材料的非限制性实例包括 (i) 选自包括如下的组的金属或准金属 :Si、Al、Sn、Sb、Bi、As、Ge、Pb 和 Li ;(ii) 选自组 (i) 的金属或准金属的氧化物 ;(iii) 选自组 (i) 的至少两种金属或准金属的合金 ;(iv) 碳材料与选自组 (i) 的金属或准金属的复合材料 ;或 (v) 碳材料与选自组 (i) 的金属或准金属的氧化物的复合材料等,且所述材料可以单独或组合使用。

[0041] 通过本领域中常规已知的聚合物涂布方法,可以制备本发明的电极活性材料,且所述方法的实施方案可以包括如下步骤 :i) 在含聚合物或低聚物 (用于形成壳) 和溶剂的分散体中添加核形成材料 ;ii) 对步骤 i) 得到的溶液进行搅拌 ;和 iii) 将具有核 - 壳结构的电极活性材料从步骤 ii) 得到的溶液中分离出来。

[0042] 在步骤 i) 中,所述聚合物或低聚物 (用于形成壳) 对核形成材料的重量比为 0.01 : 99.99 ~ 10 : 90,且相对于 100 重量份的溶液,所述材料的含量分别优选为 0.01 ~ 10 重量份。如果聚合物或低聚物 (用于形成壳) 和核形成材料中的任意一种的含量过多,则难以薄且均匀地在所述核表面上形成壳。

[0043] 此外,步骤 i) 中的溶剂没有特殊限制,只要所述溶剂能够用于常规化合物制备方法中。所述溶剂的非限制性实例包括 :亲水性溶剂如水、甲醇、乙醇、异丙醇等 ;有机极性溶剂如二氯甲烷、乙腈、乙酸乙酯、甲乙酮、氯仿、氯苯、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲亚砜等 ;和有机非极性溶剂如戊烷、己烷、庚烷、二乙醚、甲苯、苯、二甲苯、环己烷、环戊烷、四氯化碳、四氢呋喃等。所述材料可以单独或组合使用。

[0044] 步骤 ii) 中的搅拌优选实施 1 分钟 ~ 12 小时。如果搅拌时间太短,则难以在核表面上形成壳,此外过长时间搅拌不利于壳形成。

[0045] 可以通过本领域技术人员常规已知的方法如离心法来实施步骤 iii) 中的分离。

[0046] 此外,本发明提供通过使用具有核 - 壳结构的电极活性材料制造的电极,优选阳极。

[0047] 除了使用根据本发明制备的核 - 壳电极活性材料之外,通过本领域中已知的常规方法,可以制造本发明的电极。在这类常规方法的一个实施方案中,通过将所述核 - 壳电极活性材料和溶剂、任选地与粘合剂、导电剂和分散剂混合并搅拌,制备浆料,然后将所述浆料施加 (涂布) 在金属集电体上,然后压缩并干燥。其中,所述粘合剂对所述电极活性材料的重量比可以为 1 ~ 10,且所述导电剂对所述电极活性材料的重量比可以为 1 ~ 30。

[0048] 所述金属集电体包括具有高电导率的金属。能够使用电极活性材料浆料可以容易地粘附至其上的任意一种金属,只要其在使用所述金属的电池的驱动电压范围内不显示反应性。阴极集电体的非限制性实例可以包括由铝、镍或其组合制成的箔。所述阳极集电体的非限制性实例可以包括由铜、金、镍、铜合金或其组合制成的箔。

[0049] 可以用于本发明中的粘合剂的实例包括聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏二氟乙烯 (PVdF) 等。

[0050] 导电剂没有特殊限制,只要所述导电剂为在二次电池中不引发化学变化的电子传导材料。通常,可以用于本发明中的导电剂包括炭黑、石墨、碳纤维、碳纳米管、金属粉、导电金属氧化物、有机导电剂等。市售的导电剂包括:乙炔黑基导电剂(得自于雪佛龙化学公司(Chevron Chemical Company)或海湾石油公司(Gulf Oil Company))、科琴黑(Ketjen Black) EC系列(得自于ArmaK Company)、Vulcan XC-72(得自于卡博特公司(Cabot Company))和 Super P(得自于MMM公司(MMMCo.))。

[0051] 在制造电极过程中的溶剂的非限制性实例包括有机溶剂如N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮、二甲基乙酰胺等或水,所述溶剂可以单独或组合使用。考虑到所施加浆料的厚度和收率,溶剂的用量应足以溶解和分散所述电极活性材料、粘合剂和导电剂。

[0052] 此外,本发明提供包括本发明电极的二次电池,优选包括阴极、根据本发明制造的阳极、隔膜和电解质的二次电池。

[0053] 二次电池的非限制性实例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。

[0054] 可用于本发明二次电池中的阴极没有特殊限制,且可根据本领域中已知的常规方法,通过将阴极活性材料粘附至阴极集电体上制造所述阴极。所述阴极活性材料可以包括可用于常规二次电池阴极中的常规阴极活性材料,且所述阴极活性材料的非限制性实例可以包括:锂过渡金属复合氧化物如 LiM_xO_y ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c$) (例如锂锰复合氧化物如 LiMn_2O_4 、锂镍氧化物如 LiNiO_2 、锂钴氧化物如 LiCoO_2 、锂铁氧化物、用其它过渡金属置换的氧化物、含锂的钒氧化物等)、硫属元素化物(例如二氧化锰、二硫化钛、二硫化钼等)等。优选地,所述实例包括: LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a+b+c = 1$)、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (条件是 $0 \leq y < 1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2, 0 < b < 2, 0 < c < 2, a+b+c = 2$)、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (条件是 $0 < z < 2$)、 LiCoPO_4 、 LiFePO_4 或其混合物。所述阴极集电体的非限制性实例包括得自于铝、镍或其组合的箔等。

[0055] 电解质为本领域中已知的常规电解质,可以包含电解质盐和电解质溶剂。电解质盐没有特殊限制,只要所述电解质盐常用于非水电解质。能够用于本发明中的电解质盐的非限制性实例包括具有诸如 A^+B^- 结构的盐,其中 A^+ 包含选自碱金属阳离子如 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 及其组合的离子,且 B^- 包含选自阴离子如 PF_6^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 CH_3CO_2^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 和 $\text{C}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_3^-$ 及其组合的离子。特别地,优选锂盐。所述电解质盐可以单独或组合使用。

[0056] 电解质溶剂没有特殊限制,只要所述电解质溶剂常用作非水电解质的有机溶剂,所述电解质溶剂的实例可以包括环状碳酸酯、链状碳酸酯、内酯、醚、酯、亚砜、乙腈、内酰胺和/或酮。环状碳酸酯的实例包括碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸氟代亚乙酯(FEC)等;且链状碳酸酯的实例包括碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸甲丙酯(MPC)等。内酯的实例包括 γ -丁内酯(GBL);醚的实例包括二丁基醚、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,4-二氧杂环己烷、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷等。酯的实例包括甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丁酯、新戊酸甲酯等。此外,亚砜可以包括二

甲亚砷；内酰胺可以包括 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)；酮可以包括聚甲基乙烯基酮。此外，可以使用所述有机溶剂的卤素衍生物。所述有机溶剂可以单独或组合使用。

[0057] 能够用于本发明中的隔膜不限于任何具体的隔膜，但是优选多孔隔膜，其非限制性实例包括多孔聚丙烯、聚乙烯或聚烯烃隔膜。

[0058] 根据本领域中已知的常规方法，可以获得本发明的二次电池。例如，通过在阳极和阴极之间插入隔膜并向其中注入电解质，可以获得电池。

[0059] 本发明二次电池的外形没有特殊限制。所述二次电池可以为使用罐的圆柱形电池、方形电池 (prismatic battery)、袋型电池或纽扣型 (coin-type) 电池。

[0060] 有益效果

[0061] 由于本发明具有核-壳结构的电极活性材料使用当用电解质浸渍时玻璃化转变温度为 25°C 以下的聚合物或低聚物作为壳的成分，所以通过抑制在电池初始充电期间 SEI 层的形成可以阻止初始容量降低并使电极活性材料的容量最大化。

[0062] 此外，在本发明中，所述壳在电池工作温度范围内能够具有足够的弹性，因而不易因电池充电/放电引起的核体积变化而坍塌，从而能够有助于提高电池稳定性。

[0063] 此外，本发明具有核-壳结构的电极活性材料、特别是具有核-壳结构的金属（准金属）基电极活性材料，能够具有比常规电极活性材料、特别是常规金属（准金属）基电极活性材料稍高的电容量，并能够使在充电/放电期间的气体产生最小化。因此，通过本发明，可获得高容量电池，并解决因使用常规金属（准金属）基电极活性材料而引起的稳定性降低。

附图说明

[0064] 图 1 为显示在实验例 2 中测得的相对于循环次数的放电容量保持率的图；

[0065] 图 2 为显示在实验例 2 中测得的相对于循环次数的充电/放电效率的图；

[0066] 图 3 为显示在实验例 3 中测得的相对于循环次数的放电容量保持率的图；

[0067] 图 4 为显示在实验例 3 中测得的相对于循环次数的充电/放电效率的图；

[0068] 图 5 为显示在实验例 4 中测得的相对于循环次数的放电容量保持率的图；

[0069] 图 6 为显示在实验例 4 中测得的相对于循环次数的充电/放电效率的图；

具体实施方式

[0070] 现在将详细地对本发明的优选实施方案进行说明。然而，下列实施例仅是示例性的，且本发明的范围不限于此。

[0071] 实施例 1

[0072] 1-1. 制备电极活性材料

[0073] 将 0.1 重量份的聚乙二醇甲基醚溶于 100 重量份的乙醇中，并以相对于每 100 重量份溶液 10 重量份的量向所述溶液中添加石墨粉，然后搅拌 12 小时。然后，对混合溶液进行过滤，从而得到核-壳结构电极活性材料，所述电极活性材料包含以约 25nm 的厚度包覆在石墨粉上的聚乙二醇甲基醚。

[0074] 1-2. 制备电极

[0075] 将实施例 1-1 得自于的电极活性材料、SBR(丁苯橡胶)和 CMC(羧甲基纤维素)以

96 : 2 : 2 的重量比进行混合,向其中添加水以制备浆料。将制备的浆料施加至 10 μ m 厚的铜箔上,并进行干燥过程,从而得到电极,随后进行辊压。

[0076] 1-3. 制造电池

[0077] 使用得自于实施例 1-2 的电极和作为对电极的锂金属薄膜,在阳极和阴极之间插入聚乙烯隔膜,并向其中注入电解质,从而得到二次电池。其中,作为电解质,使用含 EC/EMC(按体积比计,碳酸亚乙酯:碳酸二乙酯(DEC) = 1 : 2) 的 1M LiPF₆ 溶液。

[0078] 比较例 1

[0079] 除了使用含常规石墨粉(未包覆聚乙二醇甲基醚)作为电极活性材料的电极来代替得自于实施例 1-2 的电极之外,按照与实施例 1-3 中所述相同的方式获得了二次电池。

[0080] 实验例 1 测量玻璃化转变温度

[0081] 通过使用 DSC(差示扫描量热计)来测量玻璃化转变温度,通过利用电解质浸渍用于实施例 1-1 中的聚乙二醇甲基醚,并以 5°C / 分钟的速率将温度从 -100°C 升至 150°C,来实施所述测量。本说明书中,作为电解质,使用与实施例 1-3 中相同的含 EC/EMC(按体积比计,碳酸亚乙酯:碳酸二乙酯(DEC) = 1 : 2) 的 1M LiPF₆ 溶液。

[0082] 结果,聚乙二醇甲基醚的玻璃化转变温度的测量值为 -56°C。

[0083] 实验例 2 电池性能试验

[0084] 以 0.1C 的速率将得自于实施例 1 和比较例 1 的各个二次电池充电至 5mV 并在 5mV 下充电至 0.005C 的电流,然后在 25°C 下以 0.1C 的速率放电至 1V。这种充电 / 放电进行两次。然后,与上述相同的方式以 0.5C/0.5C 进行充电 / 放电,并且测量充电 / 放电循环的放电容量保持率和充电 / 放电效率。表 1 及图 1 和 2 显示结果。

[0085] 表 1

		实施例 1	比较例 1
[0086] 充电/放电效率	第 1 次的效率(%)	94.3	93
	第 50 次的效率(%)	100	100

[0087] 结果,与得自于使用常规阳极活性材料(石墨粉)的比较例 1 的电池相比,得自于使用本发明核-壳结构阳极活性材料的实施例 1 的电池,在初始充电 / 放电循环期间显示了更高的充电 / 放电效率。然后,在随后的循环期间,得自于实施例 1 的电池的初始容量和充电 / 放电效率与得自于比较例 1 的电池类似(参见图 1 和 2)。

[0088] 因此,从所述结果能够看出,当使用本发明的核-壳结构阳极活性材料时,在电池初始充电期间抑制 SEI 层的形成,从而阻止初始容量的降低。此外,确定了壳未阻止锂离子的移动,因而未使电池性能退化。

[0089] 实施例 2

[0090] 2-1. 制备电极活性材料

[0091] 将 0.1 重量份的聚乙二醇甲基醚溶于 100 重量份的乙醇中,并以相对于每 100 重量份溶液 10 重量份的量向所述溶液中添加 Si/ 石墨复合粒子(直径为 20 μ m),然后搅拌 12 小时。然后,对混合溶液进行过滤,从而得到核-壳结构 Si/ 石墨复合电极活性材料,所述 Si/ 石墨复合电极活性材料包覆有厚度为约 25nm 的聚乙二醇甲基醚。

[0092] 除了使用石墨粉代替 Si/ 石墨复合粒子之外,按照与实施例 2-1 中所述相同的方式

式制备了核-壳结构石墨基电极活性材料。

[0093] 2-2. 制备电极

[0094] 将得自于实施例 2-1 的核-壳结构 Si/ 石墨复合电极活性材料、核-壳结构石墨基电极活性材料、SBR(丁苯橡胶)和 CMC(羧甲基纤维素)以 4.8 : 91.2 : 2 : 2 的重量比进行混合,并向其中添加水以制备浆料。将制备的浆料施加至 10 μm 厚的铜箔上,并进行干燥过程,从而得到电极,随后进行辊压。

[0095] 2-3. 制造电池

[0096] 使用得自于实施例 2-2 的电极和作为对电极的锂金属薄膜,在两个电极之间插入聚乙烯隔膜,并向其中注入电解质,从而得到二次电池。其中,作为电解质,使用含 EC/EMC(按体积比计,碳酸亚乙酯:碳酸二乙酯(DEC) = 1 : 2)的 1M LiPF₆ 溶液。

[0097] 实施例 3

[0098] 除了以相对于 100 重量份乙醇为 0.5 重量份的量使用聚乙二醇甲基醚来制备核-壳结构 Si/ 石墨复合电极活性材料之外,按照与实施例 2 中所述相同的方式制造了电极活性材料、电极和二次电池,所述 Si/ 石墨复合电极活性材料包覆有厚度为约 43nm 的聚乙二醇甲基醚。

[0099] 比较例 2

[0100] 除了在制备电极过程中使用常规的 Si/ 石墨复合粒子作为电极活性材料来代替得自于实施例 2-1 的核-壳结构 Si/ 石墨复合电极活性材料和核-壳结构石墨基电极活性材料之外,按照与实施例 2-3 中所述相同的方式制造了二次电池。

[0101] 实验例 3 电池性能试验

[0102] 以 0.1C 的速率将得自于实施例 2 和 3 及比较例 2 的各个二次电池充电至 5mV 并在 5mV 下充电至 0.005C 的电流,然后在 25°C 下以 0.1C 的速率放电至 1V。这种充电/放电进行两次。然后,按照与上述相同的方式以 0.5C/0.5C 进行充电/放电。其中,在 50 个循环之后,测量电池厚度的增加率,并将结果记录在表 2 中。此外,测量了充电/放电循环的放电容量保持率和充电/放电效率。表 3 及图 3 和 4 中显示了结果。

[0103] 表 2

[0104]

	初始电极厚度 (μm)	50 次循环后的电极 厚度 (μm)	50 次循环后厚度增 加率 (%)
实施例 2	66	86	26.5
实施例 3	68	80	18.2
比较例 2	62	90	45.6

[0105] 表 3

[0106]

	第 1 次充电容量 (mAh/g)	第 1 次放电容量 (mAh/g)	第 1 次充电 / 放电效率 (%)
实施例 2	452.7	414.8	91.3
实施例 3	454.8	415.8	91.5
比较例 2	465.5	419.1	90.1

[0107] 结果,得自于使用本发明核-壳结构 Si/ 石墨复合电极活性材料的实施例 2 和 3 的各个电池,与得自于使用常规 Si/ 石墨复合电极活性材料的比较例 2 的电池相比,显示了低约 1.7 ~ 约 2.5 倍的电极厚度增加率(参见表 2)。此外,得自于实施例 2 的电池的初始充电 / 放电效率比得自于比较例 2 的电池稍高(参见表 3)。

[0108] 因此,从所述结果能够看出,本发明的核-壳结构金属(准金属)阳极活性材料能够显示比常规金属(准金属)电极活性材料高的电容量,同时通过明显降低充电 / 放电期间的气体产生而提高电池的稳定性。

[0109] 同时,如图 3 和 4 中所示,从循环性能和充电 / 放电效率的观点来看,本发明的电池(得自于实施例 2)显示了与得自于比较例 2 的电池相似的性能。因此可以确定:引入本发明的核-壳结构电极活性材料(特别是壳)不会引起电池性能的降低。

[0110] 实施例 4

[0111] 4-1. 制备电极活性材料

[0112] 将 0.1 重量份的聚乙二醇甲基醚溶于 100 重量份的乙醇中,并以相对于每 100 重量份溶液 10 重量份的量向所述溶液中添加 SiO/ 石墨复合粒子(直径为 20 μ m),然后搅拌 12 小时。然后,对混合溶液进行过滤,从而得到核-壳结构 SiO/ 石墨复合电极活性材料,所述 SiO/ 石墨复合电极活性材料包覆有厚度为约 25nm 的聚乙二醇甲基醚。

[0113] 除了使用石墨粉代替 SiO/ 石墨复合粒子之外,按照与实施例 4-1 中所述相同的方式制备了核-壳结构石墨基电极活性材料。

[0114] 4-2. 制备电极

[0115] 将得自于实施例 4-1 的核-壳结构 SiO/ 石墨复合电极活性材料、核-壳结构石墨基电极活性材料、SBR(丁苯橡胶)和 CMC(羧甲基纤维素)以 14.6 : 82.4 : 1.5 : 1.5 的重量比进行混合,并向其中添加水以制备浆料。将制备的浆料施加至 10 μ m 厚的铜箔上,并进行干燥过程,从而得到电极,随后进行辊压。

[0116] 4-3. 制造电池

[0117] 除了使用得自于实施例 4-2 的电极代替得自于实施例 2-2 的电极之外,按照与实施例 2-3 中所述相同的方式制造了二次电池。

[0118] 比较例 3

[0119] 除了在制备电极过程中使用常规的 SiO/ 石墨复合粒子作为电极活性材料代替得自于实施例 4-1 的核-壳结构 SiO/ 石墨复合电极活性材料和核-壳结构石墨基电极活性材料之外,按照与实施例 4-3 中所述相同的方式制造了二次电池。

[0120] 实验例 4 电池性能试验

[0121] 以 0.1C 的速率将得自于实施例 4 和比较例 3 的各个二次电池充电至 5mV 并在 5mV 下充电至 0.005C 的电流,然后在 25°C 下以 0.1C 的速率放电至 1.5V。这种充电 / 放电进行两次。然后,按照与上述相同的方式以 0.5C/0.5C 进行充电 / 放电。其中,在 50 个循环之后,测量电池厚度的增加率,并将结果记录在表 4 中。此外,测量了充电 / 放电循环的放电容量保持率和充电 / 放电效率。表 5 及图 5 和 6 显示了结果。

[0122] 表 4

[0123]

	初始电极厚度 (μm)	50 次循环后的电极 厚度 (μm)	50 次循环后厚度增 加率 (%)
实施例 4	65	80	31.1
比较例 3	64	83	41.0

[0124] 表 5

[0125]

	第 1 次充电容 量 (mAh/g)	第 1 次放电容量 (mAh/g)	第 1 次充电 / 放电效 率 (%)
实施例 4	661.5	535.8	81.0
比较例 3	666.8	536.2	80.3

[0126] 结果,得自于使用本发明核 - 壳结构 SiO/ 石墨复合电极活性材料的实施例 4 的各个电池,与得自于使用常规 SiO/ 石墨复合电极活性材料的比较例 3 的电池相比,显示了低约 1.3 倍的电极厚度增加率 (参见表 4)。此外,得自于实施例 4 的电池的初始充电 / 放电效率比得自于比较例 3 的电池稍高 (参见表 5)。

[0127] 同时,如图 5 和 6 中所示,从循环性能和充电 / 放电效率的观点来看,本发明的电池 (得自于实施例 4) 显示了与得自于比较例 3 的电池相似的性能。因此,确定了引入本发明的金属氧化物基阳极活性材料如核 - 壳结构电极活性材料 (特别是壳) 不会引起电池性能的降低。

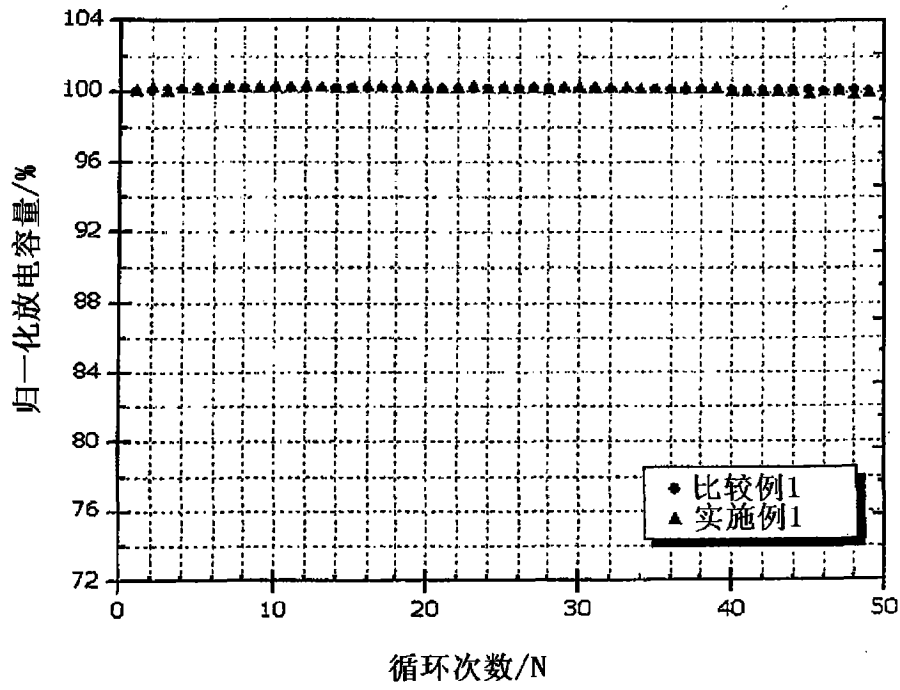


图 1

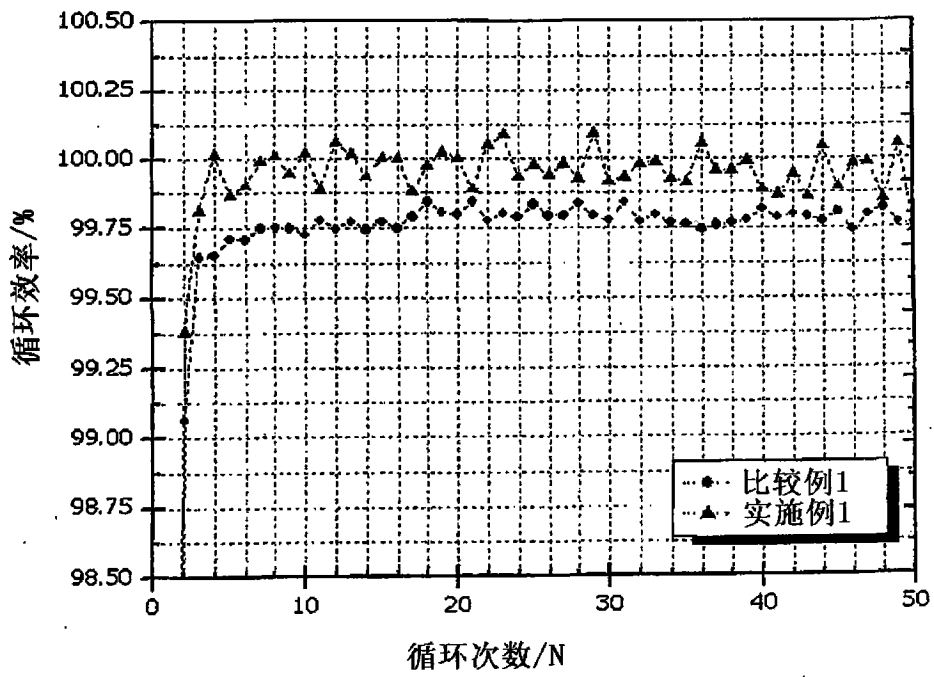


图 2

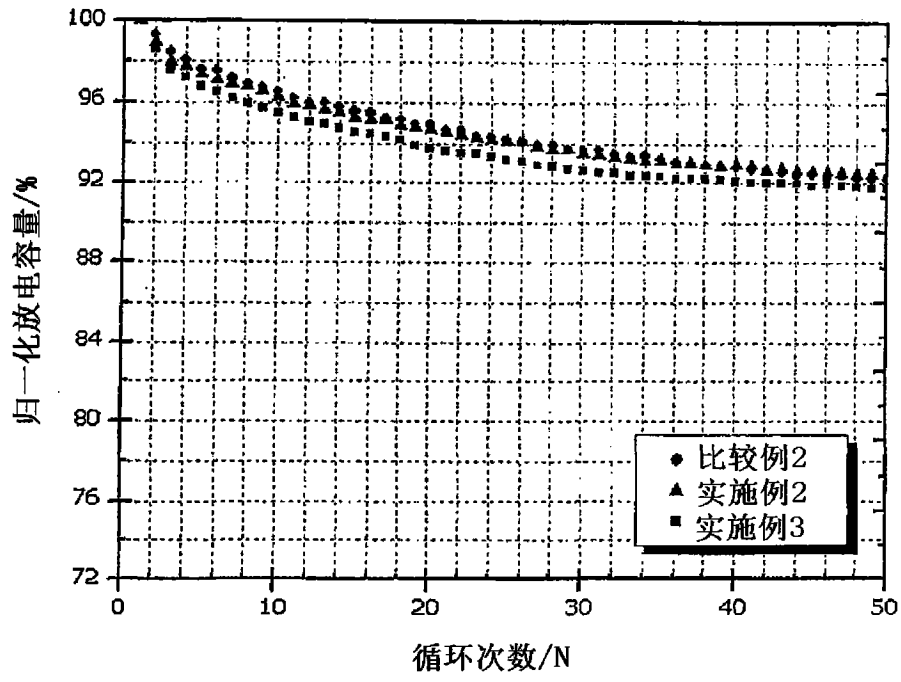


图 3

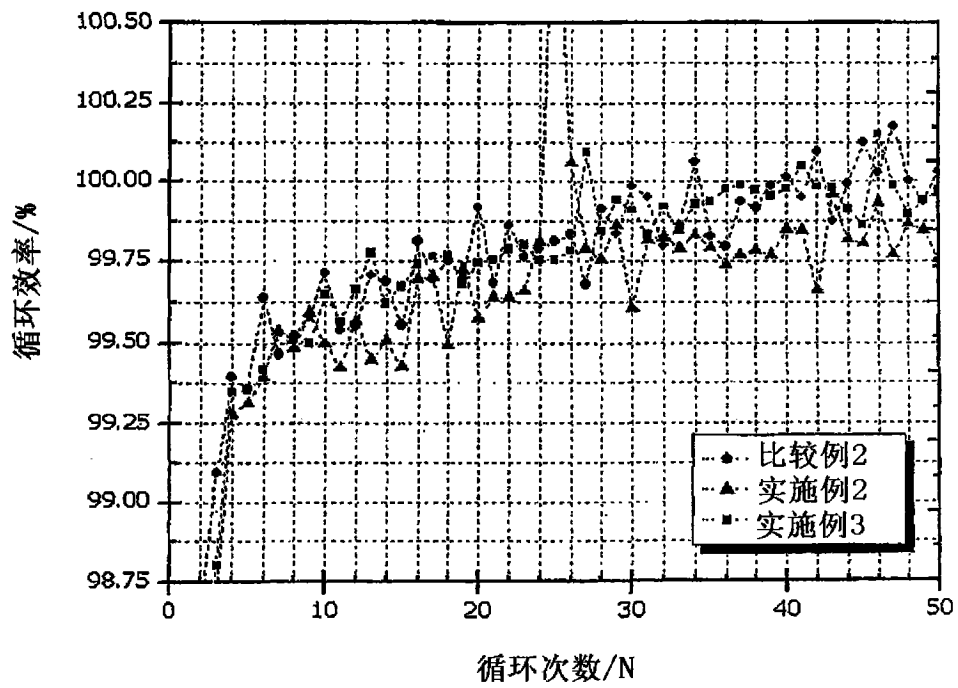


图 4

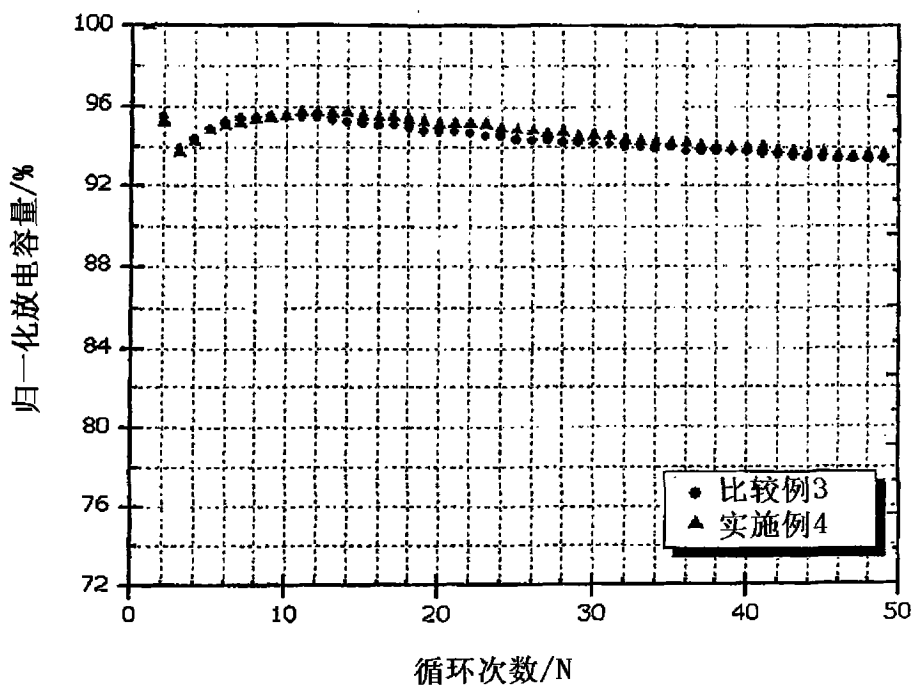


图 5

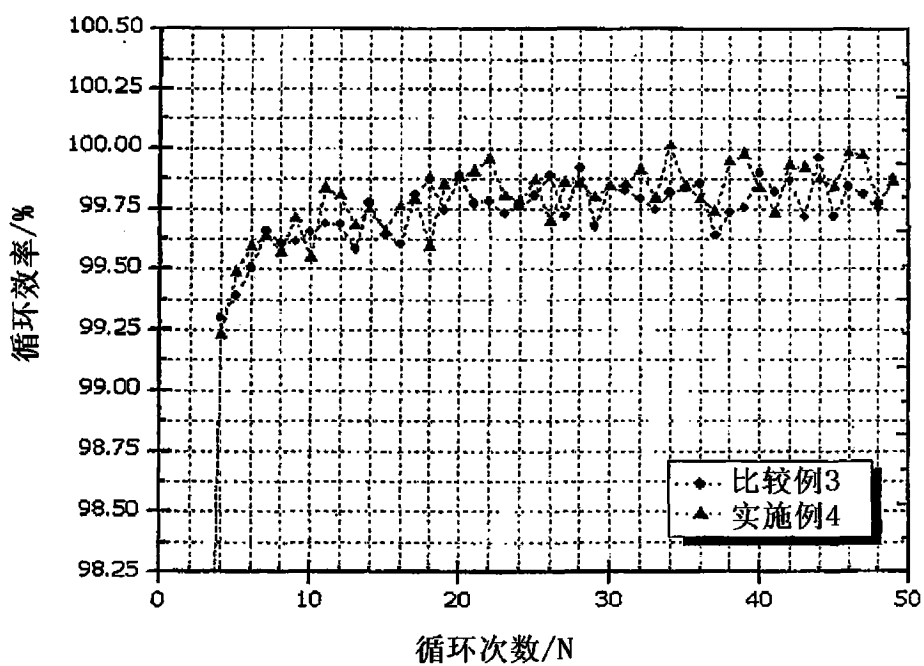


图 6