



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102779990 B

(45)授权公告日 2016.10.05

(21)申请号 201210140537.9

(22)申请日 2012.05.08

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102779990 A

(43)申请公布日 2012.11.14

(30)优先权数据

10-2011-0044074 2011.05.11 KR

(73)专利权人 三星SDI株式会社

地址 韩国京畿道

(72)发明人 李邵罗 申昌洙 都义松 金汎权

金载明

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 金拟聚

(51)Int.Cl.

H01M 4/505(2010.01)

H01M 4/525(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56)对比文件

CN 1697215 A, 2005.11.16,

CN 1697215 A, 2005.11.16,

CN 101572312 A, 2009.11.04,

CN 101456553 A, 2009.06.17,

CN 102015529 A, 2011.04.13,

JP 2009187924 A, 2009.08.20,

审查员 路婷婷

权利要求书2页 说明书14页 附图7页

(54)发明名称

负极活性材料、其制备方法和包括其的锂电池

(57)摘要

提供负极活性材料、其制备方法和包括所述负极活性材料的锂电池。所述负极活性材料包括具有约10ppm~900ppm的硫含量的碳质核；和连续地形成于所述碳质核的表面上的无定形碳层，其中所述碳质核具有晶体板结构和在所述碳质核的X-射线衍射谱中约10nm~约45nm的由关于面(002)的峰的半宽度测量的微晶尺寸。包括包含所述负极活性材料的负极的锂电池具有改善的容量特性和循环寿命特性。

1. 负极活性材料,包括:

包含10ppm~900ppm的硫含量的碳质核,其中所述硫含量表示在制备所述碳质核时用作膨胀剂的硫酸的残余含量;和

连续地形成于所述碳质核的表面上的无定形碳层,

其中所述碳质核具有晶体板结构和在所述碳质核的X-射线衍射谱中13nm~45nm的由关于面(002)的峰的半宽度测量的微晶尺寸。

2. 权利要求1的负极活性材料,其中所述碳质核在所述碳质核的X-射线衍射谱中在 $26.4^{\circ} \pm 0.1^{\circ}$ 的布拉格角 2θ 处具有关于面(002)的峰。

3. 权利要求1的负极活性材料,其中所述碳质核在所述碳质核的X-射线衍射谱中具有 $0.2^{\circ} \sim 0.6^{\circ}$ 的关于面(002)的峰的半宽度。

4. 权利要求1的负极活性材料,其中所述碳质核具有 $3.36\text{\AA} \sim 3.37\text{\AA}$ 的通过X-射线衍射测量的面(002)的层间间距(d_{002})。

5. 权利要求1的负极活性材料,其中所述无定形碳层为沥青包覆层。

6. 权利要求1的负极活性材料,其中所述负极活性材料是球形的或椭圆形的,且其较长方向颗粒尺寸 d_{50} 为 $1\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$ 。

7. 权利要求1的负极活性材料,其中所述负极活性材料在其中具有空隙。

8. 权利要求1的负极活性材料,其中所述负极活性材料的BET比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g} \sim 30\text{m}^2/\text{g}$ 。

9. 权利要求1的负极活性材料,其中所述负极活性材料的振实密度为 $0.2\text{g}/\text{cc} \sim 2.0\text{g}/\text{cc}$ 。

10. 权利要求1的负极活性材料,其中所述负极活性材料另外包括纳米颗粒。

11. 权利要求10的负极活性材料,其中所述纳米颗粒选自硅(Si)、锡(Sn)、镍(Ni)、及其混合物。

12. 权利要求10的负极活性材料,其中所述纳米颗粒的尺寸为 $1\text{nm} \sim 500\text{nm}$ 。

13. 制备权利要求1-12任一项的负极活性材料的方法,该方法包括:

制备碳质核;和

在所述碳质核上形成无定形碳层,

其中所述碳质核具有晶体板结构和在所述碳质核的X-射线衍射谱中13nm~45nm的由关于面(002)的峰的半宽度测量的微晶尺寸。

14. 权利要求13的方法,其中所述制备碳质核包括:

制备具有晶体板结构的碳质材料;和

使碳质材料以球形形状成形。

15. 权利要求14的方法,其中所述制备具有晶体板结构的碳质材料包括:

通过使用膨胀剂使石墨膨胀;和

热处理所述石墨。

16. 权利要求15的方法,其中所述膨胀剂包括选自硫酸、硝酸、盐酸、乙酸和高氯酸的至少一种。

17. 权利要求15的方法,其中基于100重量份所述石墨,所述膨胀剂的量为1~70重量

份。

18. 权利要求15的方法,其中所述热处理在400℃~800℃的温度下进行。

19. 权利要求13的方法,其中所述形成无定形碳层包括在700℃~2000℃的温度下热处理。

20. 锂电池,包括:

包含正极活性材料的正极;

包含权利要求1-12任一项的负极活性材料的负极;和

介于所述正极和负极之间的电解质。

负极活性材料、其制备方法和包括其的锂电池

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求在韩国知识产权局于2011年5月11日提交的韩国专利申请No.10-2011-0044074的权益,将其公开内容全部引入本文作为参考。

技术领域

[0003] 一个或多个实施方式涉及负极活性材料、其制备方法和包括所述负极活性材料的锂电池,且更具体地,涉及具有改善的容量特性和循环寿命特性的负极活性材料、其制备方法和包括所述负极活性材料的锂电池。

背景技术

[0004] 在用于信息交流的便携式电子装置例如个人数字助理(PDA)、移动电话或笔记本电脑,电动自行车,电动车等中使用的二次锂电池具有常规电池的至少2倍大的放电电压并由此呈现高的能量密度。

[0005] 二次锂电池包括正极、负极、以及填充正极和负极之间的空间的有机电解质或聚合物电解质,其中正极和负极各自包括容许锂离子嵌入和脱嵌的活性材料。在该结构中,当锂离子在正极和负极之间嵌入和脱嵌时,氧化和还原反应发生,且因此,产生电能。

[0006] 用于二次锂电池的正极活性材料的实例为包括锂和过渡金属并且具有使得能够嵌入锂离子的结构的氧化物。所述氧化物的实例为锂钴氧化物(LiCoO_2)、锂镍氧化物(LiNiO_2)和锂镍钴锰氧化物($\text{Li}[\text{NiCoMn}]_2\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]_2\text{O}_2$)。

[0007] 为了用作负极活性材料,对容许锂离子嵌入和脱嵌的各种碳质材料(包括人造和天然石墨、硬碳)和非碳质材料例如硅(Si)的研究正在进行。

[0008] 非碳质材料显示出石墨的容量密度的至少10倍大的非常高的容量密度。然而,由于在锂电池的充电和放电期间的体积膨胀和收缩,非碳质材料的容量保持率、充电/放电效率和寿命特性可降低。

[0009] 因此,存在开发具有改善的容量特性和循环寿命特性的高性能负极活性材料的需要。

发明内容

[0010] 一个或多个实施方式包括具有改善的容量特性和循环寿命特性的负极活性材料。

[0011] 一个或多个实施方式包括制备具有改善的容量特性和循环寿命特性的负极活性材料的方法。

[0012] 一个或多个实施方式包括具有改善的容量特性和循环寿命特性的锂电池。

[0013] 另外的方面将在随后的描述中部分地阐明,且部分地将从所述描述明晰,或者可通过所提供的实施方式的实践获知。

[0014] 根据一个或多个实施方式,负极活性材料包括:具有约10ppm~900ppm的硫含量的碳质核;和连续地形成于所述碳质核的表面上的无定形碳层,其中所述碳质核具有晶体(似

晶的,crystalloid)板结构和在所述碳质核的X-射线衍射谱中约10nm~约45nm的由关于面(002)的峰的半宽度测量的微晶尺寸。

[0015] 所述碳质核在所述碳质核的X-射线衍射谱中在 $26.4^{\circ} \pm 0.1^{\circ}$ 的布拉格角 2θ 处具有关于面(002)的峰。

[0016] 所述碳质核在所述碳质核的X-射线衍射谱中具有约 0.2° ~约 0.6° 的关于面(002)的峰的半宽度。

[0017] 所述碳质核具有约3.36Å~约3.37Å的通过X-射线衍射测量的面(002)的层间间距(d_{002})。

[0018] 所述无定形碳层可为沥青包覆层。

[0019] 所述负极活性材料可为球形的或椭圆形的,且其较长方向颗粒尺寸 d_{50} 为约1μm~约40μm。

[0020] 所述负极活性材料在其中具有空隙。

[0021] 所述负极活性材料的BET比表面积可为约 $1\text{m}^2/\text{g}$ ~约 $30\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0022] 所述负极活性材料的振实密度可为约 $0.2\text{g}/\text{cc}$ ~ $2.0\text{g}/\text{cc}$ 。

[0023] 所述负极活性材料可另外包括纳米颗粒。

[0024] 所述纳米颗粒可选自硅(Si)、锡(Sn)、镍(Ni)、及其混合物。

[0025] 所述纳米颗粒的尺寸可为约1nm~约500nm。

[0026] 根据一个或多个实施方式,制备负极活性材料的方法包括:制备碳质核;和在所述碳质核上形成无定形碳层,其中所述碳质核具有晶体板结构和在所述碳质核的X-射线衍射谱中约10nm~约45nm的由关于面(002)的峰的半宽度测量的微晶尺寸。

[0027] 所述制备碳质核可包括:制备具有晶体板结构的碳质材料;和使所述碳质材料以球形形状成形。

[0028] 所述制备具有晶体板结构的碳质材料可包括:通过使用膨胀剂使石墨膨胀;和热处理所述石墨。

[0029] 所述膨胀剂可包括选自硫酸、硝酸、盐酸、乙酸和高氯酸的至少一种。

[0030] 基于100重量份所述石墨,所述膨胀剂的量为约1~约70重量份。

[0031] 所述热处理可在约 400°C ~约 800°C 的温度下进行。

[0032] 根据一个或多个实施方式,锂电池包括:包含正极活性材料的正极;包含上述负极活性材料的负极;以及介于所述正极和负极之间的电解质。

附图说明

[0033] 从结合附图考虑的実施方式的下列描述,这些和/或其它方面将变得明晰和更容易理解,在附图中:

[0034] 图1A显示根据制备实施例1制备的碳质核的扫描电子显微镜(SEM)图像;

[0035] 图1B显示根据制备实施例1制备的碳质核的透射电子显微镜(TEM)图像;

[0036] 图2显示根据实施例1制备的负极活性材料的SEM图像;

[0037] 图3显示根据实施例1制备的负极活性材料在10x放大倍率下的放大的SEM图像;

[0038] 图4显示根据对比例1制备的负极活性材料的SEM图像;

[0039] 图5显示根据对比例1制备的负极活性材料在3.5x放大倍率下的放大的SEM图像;

- [0040] 图6显示根据实施方式的负极活性材料颗粒的横截面的TEM图像；
- [0041] 图7显示根据实施方式的负极活性材料的尺寸分布结果；
- [0042] 图8A显示根据制备实施例1和2以及制备对比例2制备的碳质核的X-射线衍射分析结果；
- [0043] 图8B显示根据制备对比例4制备的碳质核的X-射线衍射分析结果；
- [0044] 图9为根据实施方式的锂电池的分解透视图；和
- [0045] 图10示出显示根据实施例3和对比例5~7制备的锂电池的容量特性的图。

具体实施方式

[0046] 现在将对其实例说明于附图中的实施方式详细描述负极活性材料、其制备方法和包括所述负极活性材料的锂电池。在这点上，实施方式可具有不同的形式并且不应解释为限于本文中阐明的描述。因此，下面仅通过参照附图描述实施方式以解释本描述的各方面。

[0047] 作为本实施方式的一个方面，根据实施方式的负极活性材料包括具有约10ppm~900ppm的硫含量的碳质核；和连续地形成于所述碳质核的表面上的无定形碳层，其中所述碳质核具有晶体板结构和在所述碳质核的X-射线衍射谱中约10nm~约45nm的由关于面(002)的峰的半宽度测量的微晶尺寸。

[0048] 所述碳质核的硫含量可为约10ppm~约900ppm、或约10ppm~约700ppm、或约10ppm~约620ppm。

[0049] 所述硫含量表示在制备所述碳质核时用作膨胀剂的硫酸的残余含量，且可通过使用电感耦合等离子体(ICP)发射光谱仪量化。

[0050] 如果所述碳质核具有上述硫含量范围，则可防止副反应，例如，SO₂气体的产生，且因此，所述无定形碳层可连续地形成于所述碳质核的表面而没有裂纹。

[0051] 包括连续地形成于所述碳质核的表面上的所述无定形碳层的所述负极活性材料没有分成由界面限定的部分且因此具有稳定状态。因此，锂可容易地嵌入或脱嵌，且包括所述负极活性材料的锂电池具有改善的初始效率和寿命特性。

[0052] 所述碳质核可具有晶体板结构。

[0053] 所述碳质核的晶体结构也可通过参照图8A证实，其显示使用1.541Å的CuK-α特征X-射线波长获得的X-射线衍射分析结果。

[0054] 由所述碳质核的X-射线衍射谱中关于面(002)的峰的半宽度测量的微晶尺寸可为约10nm~约45nm，例如，约13nm~约40nm。所述碳质核的微晶尺寸可通过将所述X-射线衍射谱中关于面(002)的峰的半宽度的值代入到谢乐(Scherrer)方程计算。

$$[0055] \quad r = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

[0056] 所述碳质核可在所述碳质核的X-射线衍射谱中在 $26.4^\circ \pm 0.1^\circ$ ，例如， $26.4^\circ \sim 26.5^\circ$ 的布拉格角 2θ 处具有关于面(002)的峰。

[0057] 所述碳质核可具有约 $0.2^\circ \sim 0.6^\circ$ ，例如，约 $0.3^\circ \sim 0.5^\circ$ 的X-射线衍射谱中关于面(002)的峰的半宽度。

[0058] 所述碳质核可具有约3.36Å~约3.37Å，例如，约3.361Å~约3.37Å的通过X-射

线衍射测量的面(002)的层间间距(d_{002})。所述碳质核的面(002)的层间间隔(d_{002})可通过将在通过X-射线衍射分析获得的X-射线衍射谱中面(002)的峰存在于其处的布拉格角 2θ 的值代入到布拉格(Bragg)方程中计算。

[0059] 由上述结果,证实和典型的硬碳不同,所述碳质核是具有高的结晶度的碳质材料。

[0060] 所述碳质核可具有板结构。所述板结构可包括变形的板结构例如弯曲的板结构、具有弯曲末端的板结构、具有部分缺陷部分的板结构等。通过参照图1A中显示的碳质核可容易地理解所述碳质核的“板结构”。

[0061] 所述碳质核可包括包含排列在一个平面上的稠合碳原子环的多环纳米片,且 n 个多环纳米片可在与所述平面垂直的方向上堆叠。 n 可为2~50的整数、或2~40的整数、或2~30的整数。

[0062] 各碳原子环可指,例如,由以六边形形状连接的6个碳原子组成的环。

[0063] 本文中使用的术语“由以六边形形状连接的6个碳原子组成的环”是指其中碳位于各顶点的六边形环。在下文中,该术语将也被称作“6元碳环”。所述多环纳米片具有排列在一个平面上的稠合以形成蜂窝形状的多个6元碳环。在这种情况下,用语“排列在一个平面上”是指多个横向稠合的6元碳环的排列和延伸。例如,用语“排列在一个平面上”不包括垂直稠合的6元碳环的排列和延伸。

[0064] 在所述多环纳米片的碳之中,相邻的碳可经由 sp^2 键彼此结合。通过这样做,可在所述6元碳环中形成共振结构,且因此,电子容易地迁移。

[0065] 由于所述多环纳米片由稠合且排列在一个平面上的多个6元碳环组成,所述多环纳米片的厚度可为,例如,碳原子粒度 $\pm 0.1\text{nm}$ 。在这点上,所述多环纳米片的厚度,例如,碳原子粒度 $\pm 0.1\text{nm}$ 是考虑弯曲的多环纳米片、或具有弯曲末端的多环纳米片、或具有部分缺陷部分的多环纳米片的存在确定的。

[0066] 所述碳质核可具有如上所述的 n 个多环纳米片的堆叠物。在这种情况下,所述 n 个多环纳米片可在与所述多环纳米片的多个6元碳环稠合且排列在其上的平面垂直的方向上堆叠。

[0067] n 可为2~50的整数、或2~40的整数、或2~30的整数、或2~20的整数。

[0068] 关于所述碳质核,从所述 n 个多环纳米片的碳之中,选择满足不等式 $L_1 \geq L_2$ 的第一碳和第二碳(其中 L_1 是指所述第一碳与所述第二碳之间的距离,且 L_2 是指第三碳与第四碳之间的距离,其中所述第三碳选自所述 n 个多环纳米片的除了所述第一碳和所述第二碳以外的碳,且所述第四碳选自所述 n 个多环纳米片的除了所述第一碳、所述第二碳和所述第三碳以外的碳)。当所述第一碳位于具有 x 轴、 y 轴和 z 轴的三维坐标系的原点 $A(0,0,0)$ 时,所述第二碳可具有坐标 $B(a,b,c)$,其中 a 和 b 各自独立地为 $10\mu\text{m}$ 或更小,且 c 可为 100nm 或更小。在这点上, L_1 是指所述第一碳与所述第二碳之间的距离,且 L_2 是指所述第三碳与所述第四碳之间的距离,其中所述第三碳选自所述 n 个多环纳米片的除了所述第一碳和所述第二碳以外的碳,且所述第四碳选自所述 n 个多环纳米片的除了所述第一碳、所述第二碳和所述第三碳以外的碳。例如,所述第一碳和所述第二碳可指在选自所述 n 个多环纳米片的碳的任何两个碳之中彼此间隔最大的两个碳。

[0069] a 和 b 可各自独立地为 $10\mu\text{m}$ 或更小、或约 $0.1\mu\text{m}$ ~约 $10\mu\text{m}$ 。例如, a 和 b 可各自为约 $1\mu\text{m}$ ~约 $10\mu\text{m}$ 。 a 和 b 可分别表示在与所述碳质材料的厚度方向垂直的方向上的宽度和长度。

[0070] c可为100nm或更小、或约0.5nm~约100nm、或约0.5nm~约90nm、或约0.5nm~约50nm。例如,c可为约0.5nm~约20nm,但不限于此。c可表示所述碳质材料的厚度方向的长度。

[0071] 因此,所述碳质核可为,例如,具有板结构的纳米颗粒粉末。

[0072] 如果所述碳质核具有这样的a、b和c的范围,则尽管不希望限于特定的理论,但电子可容易地迁移且因此所述碳质核具有优异的传导性。

[0073] 形成于所述碳质核的表面上的所述无定形碳层可为沥青包覆层。

[0074] 在本文中可使用的沥青来源可为,例如,基于石油的材料或基于煤的材料,且其实例为煤焦油沥青、石油沥青、通过稠合多环芳族烃化合物的聚合-稠合制备的有机合成沥青、和通过含有杂原子的稠合多环芳族烃化合物的聚合-稠合获得的有机合成沥青。例如,所述沥青来源可为煤焦油沥青,但不限于此,且本文中可使用本领域中可利用的各种沥青来源的任一种。

[0075] 所述沥青包覆层可通过例如经过热处理使所述沥青来源碳化形成。由于所述热处理,所述负极活性材料的传导性可改善。

[0076] 所述无定形碳层可作为具有约1nm~约50nm,例如,约5nm~约20nm的厚度的沥青包覆层形成。

[0077] 如果所述沥青包覆层的厚度在上述范围内,则可形成具有改善的传导性的负极活性材料。

[0078] 所述负极活性材料可为例如球形的或椭圆形的,且所述负极活性材料的较长方向颗粒尺寸例如 d_{50} 可为约 $1\mu\text{m}$ ~约 $40\mu\text{m}$,例如约 $5\mu\text{m}$ ~约 $20\mu\text{m}$ 。通过参照将在下面描述的图2和3可了解所述负极活性材料的表面和形状的实例。 d_{50} 的定义可被本领域普通技术人员容易地理解,且可通过参照将在下面描述的图7了解。

[0079] 当所述负极活性材料是球形的或椭圆形的时,在制备浆料和电极板时,所述负极活性材料可提供灵活性。具有上述 d_{50} 范围的负极活性材料对于浆料的制备可为合适的,且可容许在制造负极时负极被均匀地表面涂覆。

[0080] 所述负极活性材料的所述核可具有空隙。所述空隙可为无定形的且可为至少两个空隙。孔可延伸至所述负极活性材料的表面且可暴露于外部。或者,所述孔可仅存在于所述负极活性材料内部。所述负极活性材料中的空隙的存在和形状通过参照图6证实。

[0081] 在用作负极活性材料的硬碳或常规石墨中不存在空隙。由于所述空隙,所述负极活性材料与锂离子之间的接触面积可扩大。因此,所述负极活性材料向包括所述负极活性材料的电池提供优异的容量特性和循环寿命特性。

[0082] 所述负极活性材料的孔隙率可为约1%~约40%、或约2%~约10%。所述孔隙率可指基于所述负极活性材料的总体积的空隙的总体积的百分数。

[0083] 所述负极活性材料的BET比表面积可为约 $1\text{m}^2/\text{g}$ ~约 $30\text{m}^2/\text{g}$ 、或约 $1\text{m}^2/\text{g}$ ~约 $18\text{m}^2/\text{g}$ 、或约 $1\text{m}^2/\text{g}$ ~约 $5\text{m}^2/\text{g}$ 。所述负极活性材料的BET比表面积通过由Micro Meritex Co.Ltd (Sayama City, Japan)制造的氮吸附BET比表面积测量装置(ASAP2400)'测量。

[0084] 具有上述BET比表面积范围的负极活性材料可具有优异的容量特性和循环寿命特性。

[0085] 所述负极活性材料的振实密度可为约 $1.0\text{g}/\text{cc}$ ~约 $2.0\text{g}/\text{cc}$,例如,约 $1.0\text{g}/\text{cc}$ ~约

1.9g/cc。所述振实密度是通过使用由Hosokawa Micron Co.,Ltd制造的‘粉末测试仪PT-R’根据JIS-K5101评价的。例如,使所述负极活性材料通过具有200 μ m的刻度间隔的筛子落至20cc容量的振实单元(tapping cell)直到该单元被完全充满。然后,以每秒一次18mm的行程长度对其进行振实3000次,且然后测量经振实的负极活性材料的振实密度。

[0086] 具有上述振实密度范围的负极活性材料可适于维持在所述碳质核中的约10ppm~约900ppm的硫含量和连续形成于所述碳质核上的所述无定形碳层。因此,锂可容易地嵌入和脱嵌,且因此,包括所述负极活性材料的锂电池可具有改善的初始效率和寿命特性。

[0087] 所述负极活性材料可进一步包括纳米颗粒。

[0088] 除了改善的容量特性和循环寿命特性之外,包括纳米颗粒的负极活性材料还可具有改善的传导性。

[0089] 纳米颗粒可选自硅(Si)、锡(Sn)、镍(Ni)、及其混合物。所述纳米颗粒的尺寸可为约1nm~约500nm。

[0090] 如果所述纳米颗粒的尺寸在上述范围内,则可有效地减少由于在充电和放电期间纳米颗粒例如Si颗粒的体积膨胀导致的所述负极活性材料的破坏。

[0091] 所述另外包括纳米颗粒的负极活性材料的平均颗粒尺寸可为约3 μ m~约60 μ m,例如,约3 μ m~约50 μ m。

[0092] 上述负极活性材料的平均颗粒尺寸范围对于浆料制备和处理是合适的。如果所述负极活性材料的平均颗粒尺寸在上述范围内,则最终的BET比表面积为约3m²/g~约20m²/g且因此,可适当地控制固体电解质界面(SEI)在负极表面上的形成。

[0093] 作为本实施方式的另一方面,根据实施方式的制备负极活性材料的方法包括制备碳质核;和在所述碳质核上形成无定形碳层,其中所述碳质核具有晶体板结构和在所述碳质核的X-射线衍射谱中约10nm~约45nm的由关于面(002)的峰的半宽度测量的微晶尺寸。

[0094] 所述制备碳质核可包括制备具有晶体板结构的碳质材料;和使所述碳质材料以球形形状成形。

[0095] 所述制备具有晶体板结构的碳质材料可包括通过使用膨胀剂使石墨膨胀;和热处理膨胀石墨。

[0096] 所述通过使用膨胀剂使石墨膨胀可包括将石墨浸渍在包含膨胀剂的溶液里约1~约24小时。然而,膨胀方法不限于此,且在本文中可使用用于制备膨胀石墨的各种方法的任一种。

[0097] 所述膨胀剂可包括选自硫酸、硝酸、盐酸、乙酸和高氯酸的至少一种。例如,所述膨胀剂可包括选自硫酸、硝酸和乙酸的至少一种。例如,所述膨胀剂可为以1:5~5:1的摩尔比包含硫酸和乙酸的混合溶液。

[0098] 基于100重量份石墨,所述膨胀剂的量可为约1~约70重量份、或约1~约50重量份。

[0099] 如果通过使用具有上述量范围的膨胀剂使石墨膨胀,则所述负极活性材料的所述碳质核可具有约10ppm~约900ppm的硫含量。因此,可防止副反应,例如SO₂气体的产生,且因此,所述无定形碳层可连续地形成于所述碳质核的表面上而没有裂纹。

[0100] 因此,锂容易地嵌入和脱嵌,这导致产生具有改善的初始效率和寿命特性的包括所述碳质核的锂电池。

[0101] 热处理温度可为约400℃~约800℃,例如,约400℃~约700℃。热处理时间可为约30分钟~约3小时,例如,30分钟~2小时。

[0102] 此外,可将溶剂添加至所述膨胀石墨并将在所述溶剂中的所述膨胀石墨粉碎。

[0103] 作为溶剂,可使用基本上不与所述膨胀石墨反应并提供流动性的材料。所述溶剂的非限制性实例为醇(例如,乙醇)。

[0104] 随后,将包含于所述溶剂中的所述膨胀石墨粉碎。作为粉碎方法,可采用使用均化器的方法、使用微流化器的方法等。可重复进行所述粉碎方法几次。或者,不同的粉碎方法可各自使用至少两次。同时,在粉碎所述膨胀石墨之前,可将所述膨胀石墨与酸混合。

[0105] 此后,从粉碎的产物除去所使用的溶剂,且使所得石墨颗粒聚集以形成球形碳质核。

[0106] 所述溶剂的除去可考虑例如溶剂的沸点通过使用多种方法进行。例如,将粉碎的产物过滤和洗涤,且然后在80℃的温度下热处理。

[0107] 所述碳质核可具有晶体板结构,且由所述碳质核的X-射线衍射谱中关于面(002)的峰的半宽度测量的微晶尺寸可为约10nm~约45nm,例如,约13nm~约40nm。

[0108] 在碳质核上形成无定形碳层时,例如,将沥青提供至所述碳质核的表面且然后热处理以形成无定形碳层。

[0109] 所述沥青的实例为煤焦油沥青、石油沥青、通过稠合多环芳族烃化合物的聚合-稠合制备的有机合成沥青、和通过含有杂原子的稠合多环芳族烃化合物的聚合-稠合获得的有机合成沥青。例如,所述沥青可为煤焦油沥青。例如,沥青可通过化学地沉积碳提供至所述碳质核的表面。然而,沥青形成方法不限于此,且可为本领域中可利用的各种方法的任一种。

[0110] 所述无定形碳层的形成可包括在约700℃~约2000℃,例如,800℃~2000℃的温度下热处理30分钟~72小时。然而,热处理温度和时间不限于此。可在惰性气体氛围或非酸性氛围中进行所述热处理过程以使提供至所述碳质核表面的沥青碳化。

[0111] 如果热处理温度和时间在上述范围内,则所述负极活性材料的结晶度可改善。包括所述负极活性材料的锂电池可具有改善的容量特性和寿命特性。

[0112] 作为本实施方式的另一方面,根据实施方式的锂电池包括包含正极活性材料的正极;包含如上所述的负极活性材料的负极;以及介于所述正极和所述负极之间的电解质。在这点上,所述负极活性材料可包括具有约10ppm~900ppm的硫含量的碳质核;和连续地设置于所述碳质核表面上的无定形碳层,其中所述碳质核具有晶体板结构和在所述碳质核的X-射线衍射谱中约10nm~约45nm的由关于面(002)的峰的半宽度测量的微晶尺寸。这样的负极活性材料可使得能够有效地嵌入和脱嵌锂离子,且因此,包括所述负极活性材料的锂电池可具有高的容量和长的寿命。

[0113] 所述正极包括集流体和设置于所述集流体上的正极活性材料层。用于形成所述正极活性材料层正极活性材料的实例为容许锂可逆地嵌入和脱嵌的化合物,例如,锂化的插层化合物。所述正极活性材料的实例为: $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ (其中 $0.95 \leq a \leq 1.1$,且 $0 \leq b \leq 0.5$); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (其中 $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$,且 $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (其中 $0 \leq b \leq 0.5$,且 $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (其中 $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$,且 $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{M}_a$ (其中 $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$,且 $0 < a < 2$);

$\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{M}_2$ (其中 $0.95 \leq a \leq 1.1, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$, 且 $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_a$ (其中 $0.95 \leq a \leq 1.1, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$, 且 $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{M}_a$ (其中 $0.95 \leq a \leq 1.1, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$, 且 $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{M}_2$ (其中 $0.95 \leq a \leq 1.1, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$, 且 $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (其中 $0.90 \leq a \leq 1.1, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5$, 且 $0.001 \leq d \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (其中 $0.90 \leq a \leq 1.1, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5$, 且 $0 \leq d \leq 0.5$, 且 $0 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (其中 $0.90 \leq a \leq 1.1$, 且 $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (其中 $0.90 \leq a \leq 1.1$, 且 $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (其中 $0.90 \leq a \leq 1.1$, 且 $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (其中 $0.90 \leq a \leq 1.1$, 且 $0 \leq b \leq 0.1$); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiZrO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4 ; 和钛酸锂。

[0114] 在这些化学式中, A选自Ni、Co、Mn、及其组合, 但不限于此; X选自Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V、稀土元素、及其组合, 但不限于此; D选自O、F、S、P、及其组合, 但不限于此; E选自Co、Mn、及其组合, 但不限于此; M选自F、S、P、及其组合, 但不限于此; G选自Al、Cr、Mn、Fe、Mg、La、Ce、Sr、V、及其组合, 但不限于此; Q选自Ti、Mo、Mn、及其组合, 但不限于此; Z选自Cr、V、Fe、Sc、Y、及其组合, 但不限于此; 且J选自V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、及其组合, 但不限于此。例如, 所述正极活性材料可为钛酸锂。

[0115] 根据晶体结构, 所述钛酸锂可包括尖晶石型钛酸锂、锐钛矿型钛酸锂、斜方锰矿型钛酸锂等。

[0116] 详细地, 所述正极活性材料可由 $\text{Li}_{4-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 表示。例如, 所述正极活性材料可为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 但不限于此。

[0117] 所述正极活性材料的详细实例可为 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (其中 $0.90 \leq a \leq 1.1, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5$, 且 $e=0$, 例如, $a=1, b=0.5, c=0.2, d=0.3$, 且 $e=0$), LiMn_2O_4 等, 但不限于此。

[0118] 同时, 可使用锂电极作为所述正极。

[0119] 在这些作为所述正极活性材料的化合物的表面上可另外形成包覆层。或者, 这些化合物可与包括包覆层的化合物混合。所述包覆层可包括选自如下的至少一种包覆元素化合物: 包覆原子的氧化物、包覆原子的氢氧化物、包覆原子的碳酸氧盐、和包覆原子的羟基碳酸盐。所述包覆层的所述包覆元素化合物可为无定形的或结晶的。所述包覆层中的所述包覆原子可为Mg、Al、Co、K、Na、Ca、Si、Ti、V、Sn、Ge、Ga、B、As、Zr或其混合物。

[0120] 在形成所述包覆层的方法中, 这些化合物可通过使用不影响所述正极活性材料的性质的任何方法用上述包覆元素包覆。这样的方法可为例如喷涂法或浸渍法。这些包覆方法对于本领域普通技术人员可为显而易见的且因此不在本文中详细描述。

[0121] 所述正极活性材料层还可包括粘合剂。

[0122] 所述粘合剂容许正极活性材料颗粒彼此附着, 而且使所述正极活性材料附着至所述集流体。所述粘合剂的实例为聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、包含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸(酯)改性的丁苯橡胶、环氧树脂和尼龙。然而, 所述粘合剂不限于这些材料。

[0123] 所述集流体可包括Al, 但不限于此。

[0124] 为了制备所述正极, 将正极活性材料和粘合剂(和选择性地导电材料)在溶剂中混

合以制备用于形成所述正极活性材料层的组合物,并将所述组合物涂布至集流体。由于所述制造正极的方法是本领域中公知的,因此将不在本说明书中详细描述所述方法。所述溶剂可为,但不限于,N-甲基吡咯烷酮。

[0125] 所述正极活性材料层还可包括导电材料。所述导电材料可包括选自炭黑、科琴黑、乙炔黑、人造石墨、天然石墨、铜粉末、镍粉末、铝粉末、银粉末和聚苯的至少一种,但不限于此。

[0126] 如上所述,所述负极可包括包含具有约10ppm~900ppm的硫含量的碳质核和连续地形成于所述碳质核的表面上的无定形碳层的负极活性材料。而且,根据锂电池的性能,所述负极活性材料可与选自如下的至少一种组合使用:天然石墨、硅/碳复合物(SiO_x)、硅、硅膜、锂金属、锂合金、锂化合物、碳质材料和石墨。所述锂化合物的实例为钛酸锂。根据晶体结构,所述钛酸锂可包括尖晶石型钛酸锂、锐钛矿型钛酸锂、斜方锰矿型钛酸锂等。

[0127] 在用于形成负极活性材料层的组合物中,粘合剂和溶剂可与关于所述正极所描述的相同。通过参照以上描述,可理解选择性地包含于所述用于形成负极活性材料层的组合物中的导电材料。在一些情况中,所述用于形成正极活性材料层的组合物和所述用于形成负极活性材料层的组合物可包含增塑剂以在电极板中形成孔。

[0128] 所述电解质包含非水有机溶剂和锂盐。

[0129] 所述非水有机溶剂可作为介质,所述锂电池的电化学反应中涉及的离子可传输穿过所述介质。

[0130] 所述非水有机溶剂可为基于碳酸酯的溶剂、基于酯的溶剂、基于醚的溶剂、基于酮的溶剂、基于醇的溶剂、或非质子溶剂。所述基于碳酸酯的溶剂的实例为碳酸二甲酯(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(EMC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)和碳酸亚丁酯(BC)。所述基于酯的溶剂的实例为乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、 γ -丁内酯、癸内酯、戊内酯、甲瓦龙酸内酯和己内酯。所述基于醚的溶剂的实例为二丁醚、四甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、二甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃和四氢呋喃。所述基于酮的溶剂的实例为环己酮。所述基于醇的溶剂的实例包括乙醇和异丙醇。所述非质子溶剂的实例为:腈例如R-CN,其中R为直链、支链或环状的 $\text{C}_2\sim\text{C}_{20}$ 烷基并且任选地具有双键芳环或醚键;酰胺例如二甲基甲酰胺;和二氧化戊环例如1,3-二氧化戊环;或环丁酮。

[0131] 这些非水有机溶剂可单独或者以其组合使用。如果这些非水有机溶剂组合使用,则混合比可根据所需电池性能适当地控制且对本领域普通技术人员可为显而易见的。

[0132] 所述锂盐溶解在有机溶剂中,作为所述锂电池中的锂离子供应体以使所述锂电池运行,并促进锂离子在所述正极和负极之间的移动。所述锂盐可包括选自如下的至少一种支持电解质盐: LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、其中x和y为自然数的 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ 、 LiCl 、 LiI 和 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ [双(草酸)硼酸锂; LiBOB]。所述锂盐的浓度可在约0.1~约2.0M的范围内。如果所述锂盐的浓度在该范围内,则电解质具有合适的电导率和粘度水平且因此呈现优异的电解质性能,且锂离子可有效地迁移。

[0133] 根据所述锂电池的类型,可在所述正极和负极之间进一步设置隔板。所述隔板的实例为聚乙烯单层、聚丙烯单层、聚偏氟乙烯单层、其组合、聚乙烯/聚丙烯双层结构、聚乙

烯/聚丙烯/聚乙烯三层结构、和聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯三层结构。

[0134] 根据所使用的隔板和所使用的电解质,所述锂电池可为锂离子电池、锂离子聚合物电池或锂聚合物电池。而且,根据电池形状,所述锂电池可为圆柱形锂电池、矩形锂电池、硬币状锂电池、或袋状锂电池。而且,根据电池尺寸,所述锂电池可为大体积锂电池或薄的锂电池。而且,根据本实施方式的锂电池可为一次电池或二次电池。制造上述电池的方法对于本领域普通技术人员是显而易见的且因此将不在本文中描述其详细描述。

[0135] 图9为根据实施方式的锂电池100的分解透视图。参照图9,锂电池100包括正极114,负极112,介于正极114与负极112的隔板113,用其浸渍正极114、负极112和隔板113的电解质(未示出),电池壳120,和用于密封电池壳120的密封部件140。图9的锂电池100通过顺序堆叠正极114、隔板113和负极112且然后将所得结构体卷起并将卷起的结构体置于电池壳140中而形成。

[0136] 现在将参照下列实施例进一步详细地描述本实施方式。这些实施例仅用于说明目的且不意在限制本实施方式的范围。

[0137] 实施例

[0138] 碳质核的制备

[0139] 制备实施例1

[0140] 将100重量份石墨(sp270, Japan graphite)浸渍在30重量份以1:2的摩尔比包含硫酸和乙酸的混合溶液的膨胀溶液中并搅拌120分钟,且然后洗涤膨胀石墨和酸性粉末,并通过在减压下过滤将其分离,由此分离膨胀石墨。

[0141] 将膨胀石墨在400℃的温度下加热1小时,并将从其产生的气体通过排气管排出,且将所得物分散于乙醇中并通过使用均化器以12000rpm的速率粉碎10分钟。将所得混合物通过使用微流化器另外粉碎,通过使用过滤装置过滤,使用乙醇洗涤,且然后在烘箱中在120℃的温度下干燥,由此制备碳质核粉末。

[0142] 图1A显示根据制备实施例1制备的碳质核粉末的扫描电子显微镜(SEM)图像。参照图1A,包含于所述碳质核粉末中的单独的碳质核纳米颗粒一般具有晶体板结构。

[0143] 图1B显示根据制备实施例1制备的碳质核的透射电子显微镜(TEM)图像。在图1B中,由虚线圆圈指示的部分表示例如图1A的晶体板结构的碳质核纳米颗粒的侧面,且证实该晶体板结构的碳质核纳米颗粒的厚度为约10nm。因此,由图1B,证实如上所述制备的碳质核纳米颗粒的c(“c”已在上面定义)为约10nm。

[0144] 同时,通过使用Melvern, Hydro2000评价碳质核纳米颗粒的尺寸分布。关于所述碳质核纳米颗粒的a或b(“a”和“b”已在上面定义),证实 d_{10} 为2.1微米, d_{50} 为4.11微米,且 d_{90} 为7.16微米。

[0145] 将碳质核粉末装到用于形成圆形的装置(Nara Machine Co., Ltd的产品,型号名称:NHS)中,且然后以13500rpm的速率驱动该装置10分钟以制备碳质核。

[0146] 制备实施例2

[0147] 以与制备实施例1中相同的方式制备碳质核,除了将具有300nm颗粒尺寸的Si颗粒粉末添加至所述碳质核之外。

[0148] 制备对比例1

[0149] 将100重量份石墨(sp270, Japan graphite)浸渍在30重量份硫酸的膨胀溶液中并

搅拌120分钟,且然后洗涤膨胀石墨和酸性粉末,并通过在减压下过滤将其分离,由此分离膨胀石墨。

[0150] 将膨胀石墨在400℃的温度下加热1小时,并将从其产生的气体通过排气管排出,且将所得物分散于乙醇中并通过使用均化器以12000rpm的速率粉碎10分钟。将所得混合物通过使用微流化器另外粉碎,通过使用过滤装置过滤,使用乙醇洗涤,且然后在烘箱中在120℃的温度下干燥,由此制备碳质核粉末。

[0151] 将碳质核粉末装到用于形成圆形的装置(Nara Machine Co.,Ltd的产品,型号名称:NHS)中,且然后以13500rpm的速率驱动该装置10分钟以制备碳质核。

[0152] 将所述碳质核在1000℃的温度下热处理1小时以制备具有破裂的表面部分的碳质核。

[0153] 制备对比例2

[0154] 以与制备实施例1中相同的方式制备碳质核,除了代替所述碳质核粉末,使用石墨(MSG产品)之外。

[0155] 制备对比例3

[0156] 以与制备实施例1中相同的方式制备碳质核,除了代替所述碳质核粉末,将100重量份石墨(MSG产品)浸渍在30重量份硫酸中并干燥之外。

[0157] 制备对比例4

[0158] 以与制备实施例1中相同的方式制备碳质核,除了代替所述碳质核粉末,将针状焦(Nippon Steel Corporation,25 μ m)在惰性气体气氛中在1100℃的温度下热处理以除去杂质之外。将5g针状焦源置于容纳包含包括37.5g氯酸钠(NaClO_3)和150mL硝酸(70%)的水溶液的反应器中并在25℃的温度下搅拌24小时,随后用蒸馏水洗涤以制备氧化的石墨粉末。

[0159] 负极活性材料的制备

[0160] 实施例1

[0161] 用20重量份煤焦油沥青处理100重量份根据制备实施例1制备的碳质核。将具有煤焦油沥青形成于其上的表面的碳质核在 N_2 气氛中在1000℃的温度下热处理1小时,由此制备其中煤焦油沥青连续地形成于碳质核的表面上的负极活性材料。

[0162] 图2和3显示根据实施例1制备的负极活性材料的SEM图像。参照图2和3,所述负极活性材料是球形的或椭圆形的,且所述负极活性材料具有光滑的表面。

[0163] 图6显示所述负极活性材料的透射电子显微镜(TEM)图像。参照图6,证实所述负极活性材料具有空隙。

[0164] 图7为通过使用Melvern,Hydro2000测量的所述负极活性材料的较长方向颗粒尺寸分布的图。参照图7,证实所述负极活性材料的较长方向颗粒尺寸例如 d_{50} 为12微米。

[0165] 实施例2

[0166] 以与实施例1中相同的方式制备负极活性材料,除了代替根据制备实施例1制备的碳质核,使用根据制备实施例2制备的碳质核之外。

[0167] 对比例1

[0168] 以与实施例1中相同的方式制备负极活性材料,除了代替根据制备实施例1制备的碳质核,使用煤焦油沥青处理根据制备对比例1制备的碳质核,并且将所得的其中煤焦油沥青形成于所述碳质核的表面上的产物在 N_2 气氛中在1000℃的温度下热处理1小时以在所述

碳质核的表面的一部分中形成裂纹。

[0169] 图4和5显示所述负极活性材料的SEM图像。参照图4和5,和图2和3的图像中显示的那些不同,所述负极活性材料具有裂纹表面。

[0170] 对比例2

[0171] 以与实施例1中相同的方式制备负极活性材料,除了代替根据制备实施例1制备的碳质核,使用根据制备对比例2制备的碳质核之外。

[0172] 对比例3

[0173] 以与实施例1中相同的方式制备负极活性材料,除了代替根据制备实施例1制备的碳质核,使用根据制备对比例3制备的碳质核之外。

[0174] 对比例4

[0175] 以与实施例1中相同的方式制备负极活性材料,除了代替根据制备实施例1制备的碳质核,使用根据制备对比例4制备的碳质核之外。

[0176] 锂电池的制造

[0177] 实施例3

[0178] 将作为负极活性材料的根据实施例1制备的负极活性材料与作为粘合剂的聚偏氟乙烯以94:6的重量比在N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合,由此制备负极浆料。将该负极浆料在锂(Li)箔上涂覆至90 μm 的厚度,由此形成薄的电极板,且然后,将该薄的电极板在135 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下干燥3小时或更长,且然后压制以将该薄的电极板的厚度减小至70 μm 。将所得电极板冲孔以形成13mm尺寸的圆形形状且然后记录所述板的重量。然后,形成电极以适于焊接且然后记录其重量。将所得物焊接在2032硬币电池的下部上,且然后,在真空炉中在250 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下对其进行排气5小时。然后,将锂电(正极)、具有20 μm 厚度的聚乙烯隔板(Star 20)、以及包括1.15M LiPF_6 和包含碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二乙酯(DEC)(EM:EMC:DEC的体积比为3:3:4)的混合物的电解质装配以制造电池(装配(组件)密度:1.3g/cc,厚度:40nm,L/L(装载量):4mg/ cm^2)。

[0179] 实施例4

[0180] 以与实施例3中相同的方式制造锂电池,除了代替根据实施例1制备的负极活性材料,使用根据实施例2制备的负极活性材料之外。

[0181] 对比例5

[0182] 以与实施例3中相同的方式制造锂电池,除了代替根据实施例1制备的负极活性材料,使用根据对比例1制备的负极活性材料之外。

[0183] 对比例6

[0184] 以与实施例3中相同的方式制造锂电池,除了代替根据实施例1制备的负极活性材料,使用根据对比例2制备的负极活性材料之外。

[0185] 对比例7

[0186] 以与实施例3中相同的方式制造锂电池,除了代替根据实施例1制备的负极活性材料,使用根据对比例3制备的负极活性材料之外。

[0187] 评价实施例

[0188] 评价实施例1:结晶度测试(XRD实验)

[0189] 对根据制备实施例1和2以及制备对比例2和4制备的碳质核各自进行XRD试验,且

其结果示于图8A、8B和表1中。使用1.541Å的CuK- α 特征X-射线波长进行所述测试。

[0190] 鉴别根据制备实施例1和2以及制备对比例2和4制备的碳质核各自的关于面(002)的峰,由所述峰测量的布拉格角 2θ 和半宽度、以及由所述半宽度测量的层间间距(d_{002})和微晶尺寸示于表1中。

[0191] 表1

[0192]

	布拉格角 2θ (°)	面间距 (Å)	半宽度 (°)	微晶尺寸 (nm)
制备实施例 1	26.45	3.365	0.4	26.5

[0193]

制备实施例 2	26.40	3.365	0.45	26.1
制备对比例 2	26.60	3.345	0.145	59.5
制备对比例 4	13	6.9	0.43	18.1

[0194] 参照X-射线衍射分析结果,根据制备实施例1和2制备的碳质核具有彼此相似的结晶度,并且根据制备实施例1和2制备的碳质核的结晶度不同于根据制备对比例2和4制备的碳质核的结晶度。

[0195] 评价实施例2:残余硫含量评价

[0196] 通过使用电感耦合等离子体质谱法(ELAN DRC-e,Perkin Elmer的产品)测量根据实施例1和对比例1~3制备的负极活性材料各自的硫含量。其结果示于下表2中。

[0197] 表2

[0198]

	残余硫含量(ppm)
实施例1	607
对比例1	1563
对比例2	200
对比例3	1500

[0199] 参照表2,证实根据实施例1制备的负极活性材料的硫含量小于根据对比例1和3制备的负极活性材料的那些。

[0200] 评价实施例3:循环寿命特性评价

[0201] 通过参照图10可理解根据实施例3和对比例5~7制造的锂电池的4C/4C循环寿命特性(当根据实施例3和对比例5~7制造的锂电池的装配密度为1.3g/cc时,评价图10的循环寿命)。

[0202] 参照图10,证实根据实施例3制造的锂电池具有优异的循环寿命。

[0203] 而且,关于根据实施例3和对比例5~7制造的锂电池,在室温下在相对于锂金属的2.5~4.1V的电压范围内以4C倍率的恒定电流充电和放电的同时测量容量保持率。经由方程式1计算在室温下的容量保持率:

[0204] <方程式1>

[0205] 容量保持率[%]=[在4C下在第50次循环中的放电容量/在4C下在第1次循环中的放电容量]×100

[0206] 如上所述,根据以上实施方式的一个或多个,负极活性材料包括具有相对小的硫含量的核和连续地设置于所述核的表面上的无定形碳层。由于包括碳质材料,锂离子可容易地嵌入和脱嵌。因此,包括所述负极活性材料的锂电池具有改善的容量特性和循环寿命特性。

[0207] 应理解本文中描述的示例性实施方式应仅在描述性的意义上考虑且不用于限制的目的。在各实施方式中的特征或方面的描述应典型地认为可用于其它实施方式中的其它类似特征或方面。

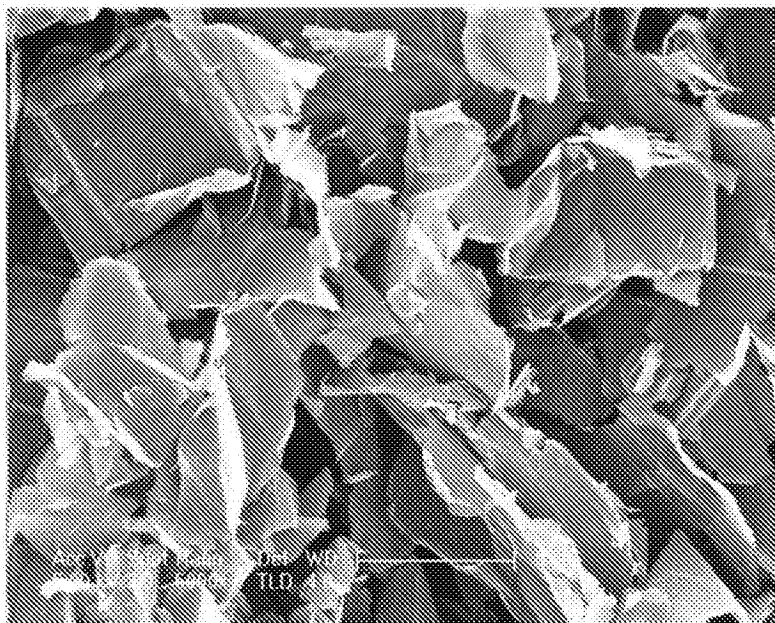


图1A

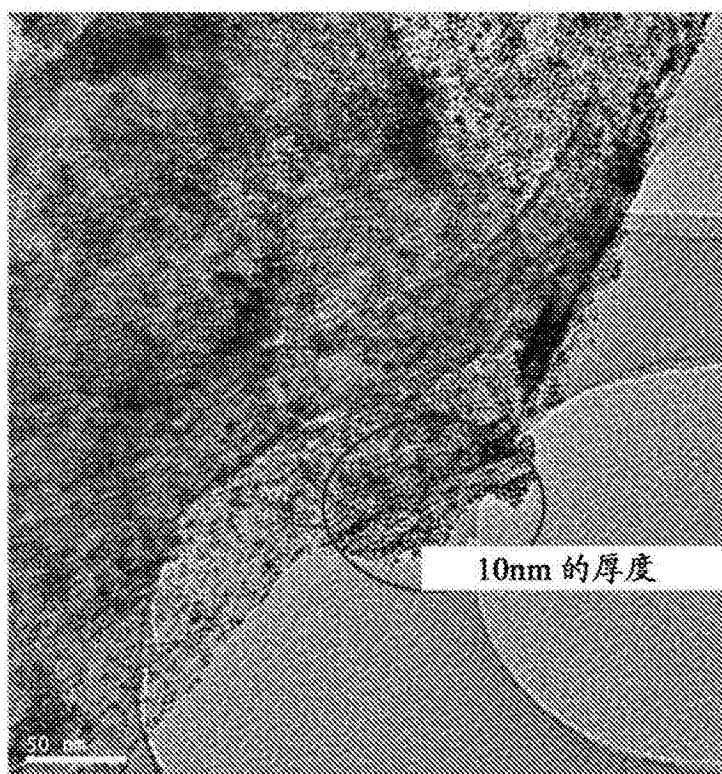


图1B

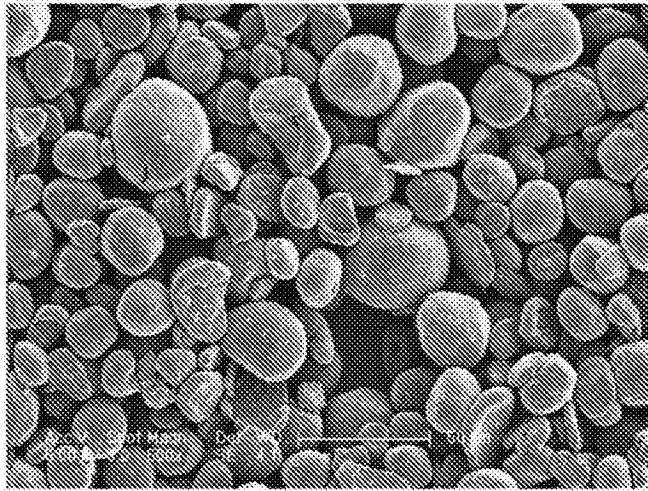


图2

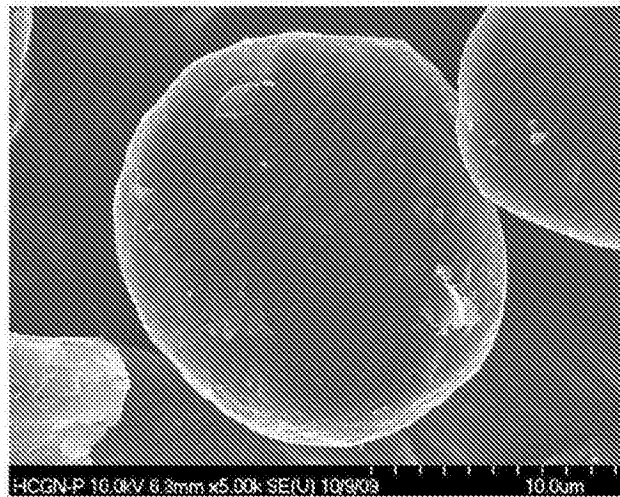


图3

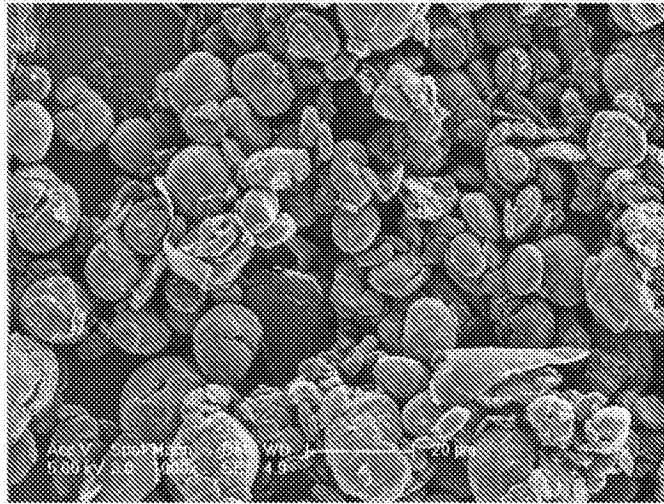


图4

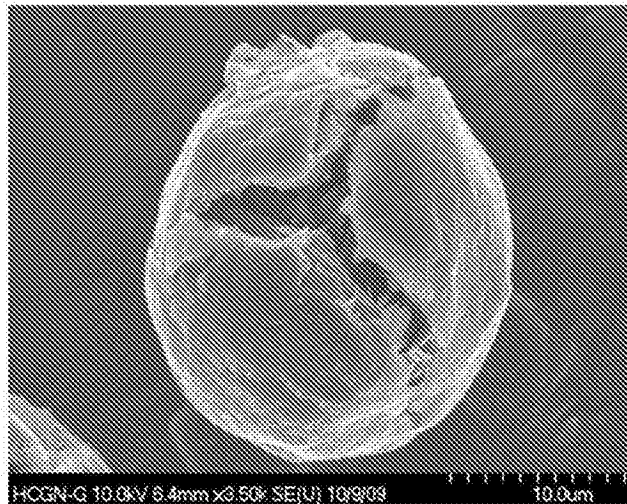


图5

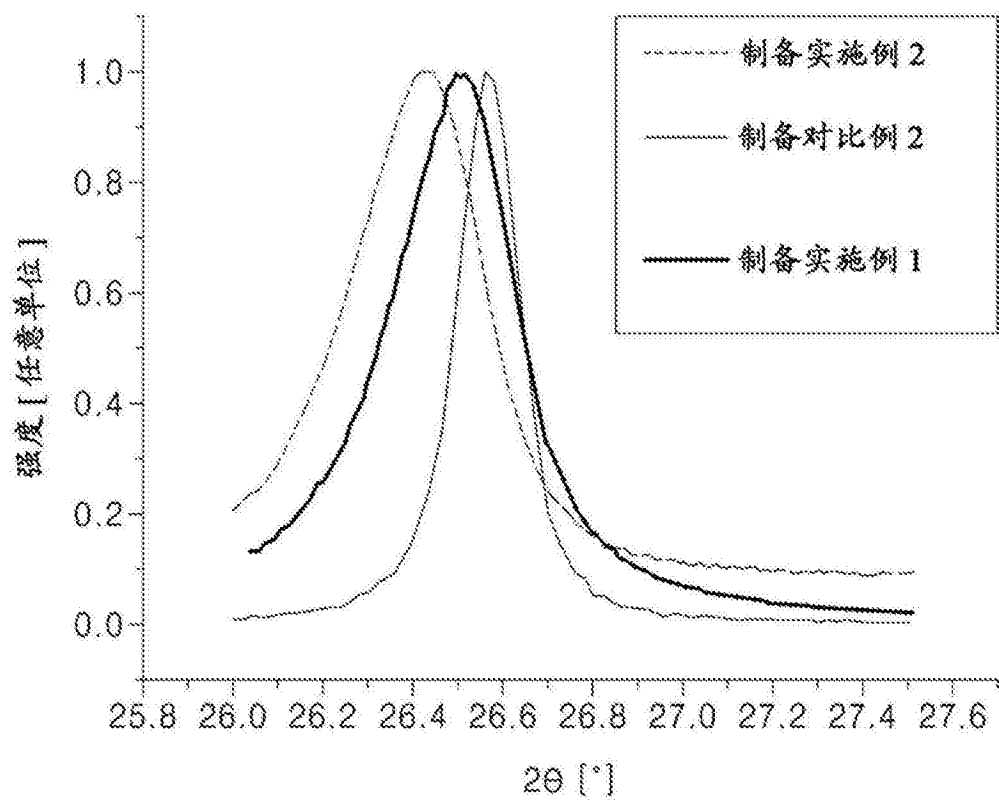


图8A

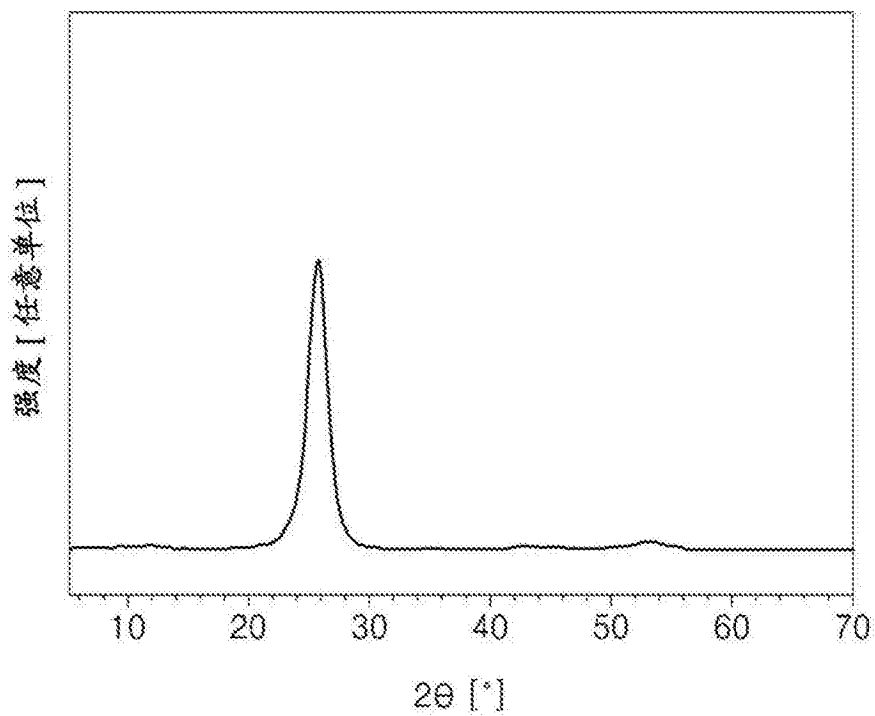


图8B

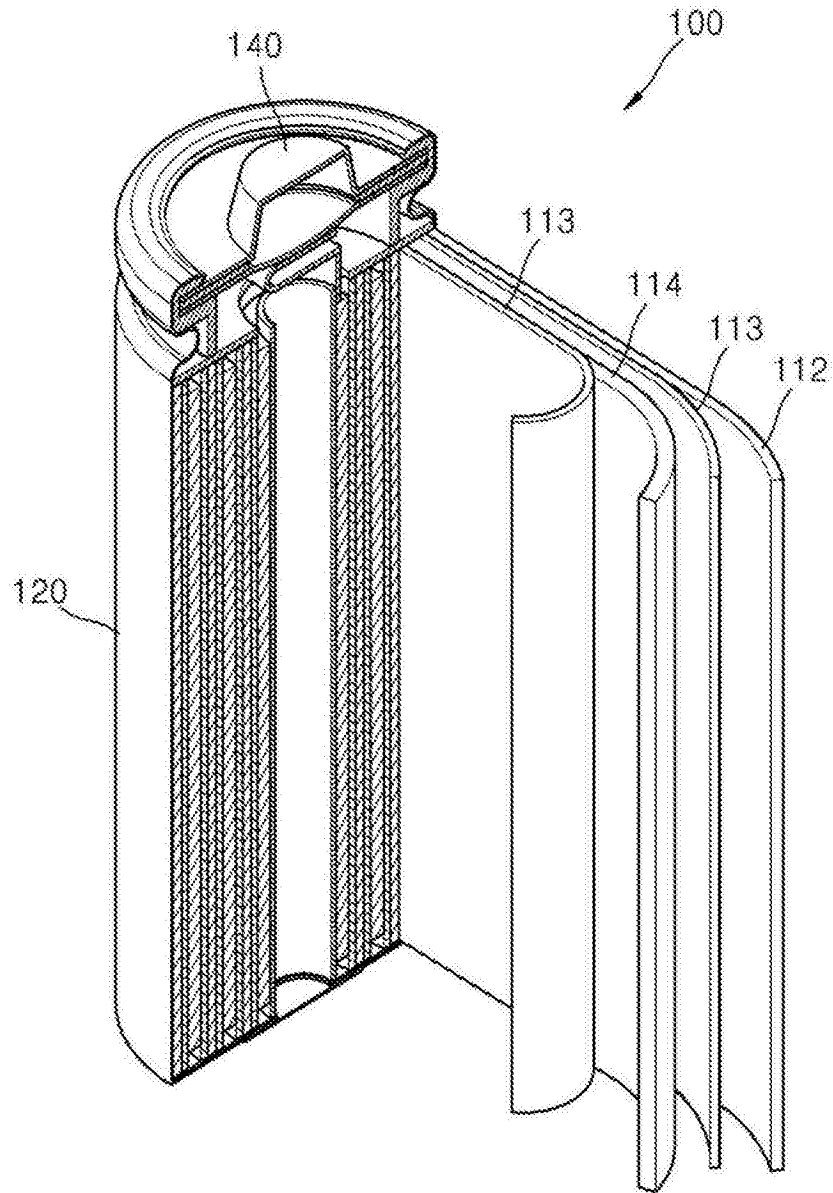


图9

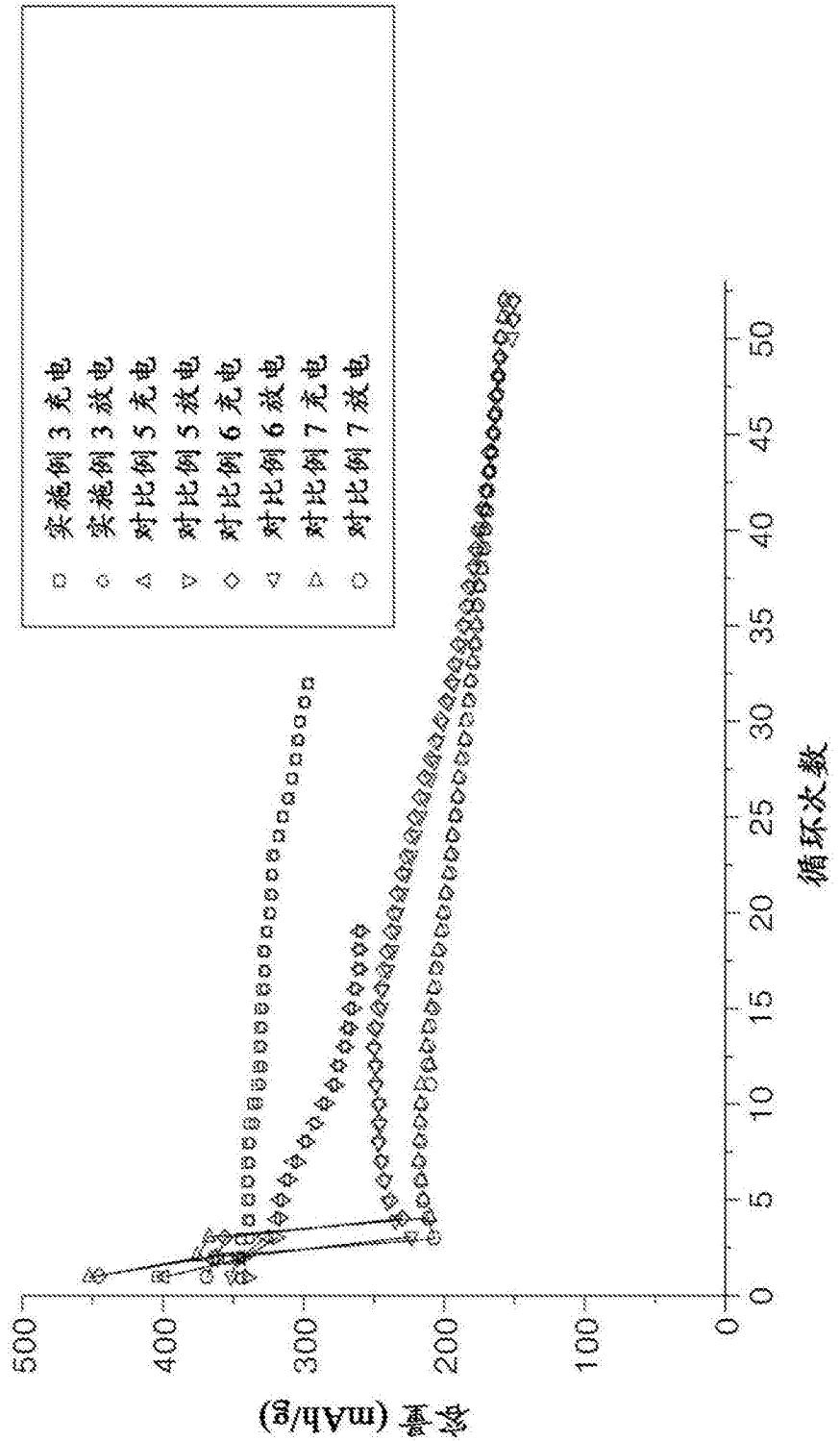


图10