(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114730859 B
(45)授权公告日 2024.10.01

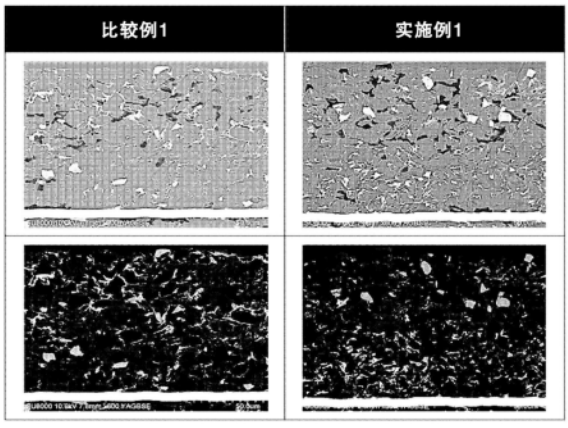
(21)申请号 202180006436.X
(22)申请日 2021.04.21
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114730859 A
(43)申请公布日 2022.07.08
(30)优先权数据
10-2020-0048940 2020.04.22 KR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.05.11
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2021/005040 2021.04.21
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/215830 KO 2021.10.28
(73)专利权人 株式会社LG新能源
地址 韩国首尔
(72)发明人 金泰坤 成耆元 白柱烈 郭玟
(74)专利代理机构 北京市集佳律师事务所 16095
专利代理师 顾晋伟
(51)Int.Cl.
H01M 4/131(2006.01)
H01M 4/02(2006.01)
H01M 10/052(2006.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 4/48(2006.01)
(56)对比文件
JP 2015011959 A,2015.01.19
JP 2017084759 A,2017.05.18
KR 20190065172 A,2019.06.11
KR 20190117387 A,2019.10.16
审查员 吕兆倩
权利要求书1页 说明书18页 附图5页

(54)发明名称

负极和包括所述负极的二次电池

(57)摘要

本发明涉及一种负极以及一种包括该负极的二次电池,所述负极包括负极集电器、设置在所述负极集电器上的第一负极活性材料层、和设置在所述第一负极活性材料层上的第二负极活性材料层,其中所述第二负极活性材料层包括第二负极活性材料和第二导电剂,其中所述第二负极活性材料包括硅基活性材料,所述硅基活性材料包括SiO_x(0≤x<2),所述第二导电剂包括其中2至5,000个单壁碳纳米管单元并排结合的碳纳米管结构,并且所述碳纳米管结构以0.01重量%至1.0重量%的量被包括在所述第二负极活性材料层中。



CN 114730859 B

1.一种负极,包括负极集电器、设置在所述负极集电器上的第一负极活性材料层、和设置在所述第一负极活性材料层上的第二负极活性材料层,

其中所述第一负极活性材料层包括第一负极活性材料和第一导电剂,并且其中所述第二负极活性材料层包括第二负极活性材料和第二导电剂,

其中所述第二负极活性材料包括硅基活性材料,

所述硅基活性材料包括SiO_x($0 \leqslant x < 2$),

所述第二导电剂包括其中2至5,000个单壁碳纳米管单元并排结合的碳纳米管结构,

所述碳纳米管结构以0.01重量%至1.0重量%的量被包括在所述第二负极活性材料层中,并且

所述第一导电剂包括选自由所述碳纳米管结构和多壁碳纳米管单元构成的群组中的至少一种。

2.如权利要求1所述的负极,其中所述碳纳米管结构在所述第二负极活性材料层中互连以形成网络结构。

3.如权利要求1所述的负极,其中,在所述碳纳米管结构中,所述单壁碳纳米管单元在所述单壁碳纳米管单元的长轴彼此平行布置的状态下结合。

4.如权利要求1所述的负极,其中所述碳纳米管结构的平均长度为1μm至500μm。

5.如权利要求1所述的负极,其中所述碳纳米管结构的平均长度为2μm至50μm。

6.如权利要求1所述的负极,其中所述碳纳米管结构的平均直径为2nm至500nm。

7.如权利要求1所述的负极,其中所述碳纳米管结构的平均直径为5nm至200nm。

8.如权利要求1所述的负极,其中,在所述碳纳米管结构中,所述单壁碳纳米管单元的平均直径为0.5nm至10nm。

9.如权利要求1所述的负极,其中所述碳纳米管结构是其中彼此结合有2至50个单壁碳纳米管单元的碳纳米管结构。

10.如权利要求1所述的负极,其中所述第一负极活性材料层的厚度为1μm至100μm。

11.如权利要求1所述的负极,其中所述第二负极活性材料层的厚度为1μm至100μm。

12.一种二次电池,包括权利要求1所述的负极。

负极和包括所述负极的二次电池

技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2020年04月22日提交的韩国专利申请第10-2020-0048940号的优先权,通过引用将上述专利申请的公开内容并入本文。

[0003] 技术领域

[0004] 本发明涉及一种负极以及一种包括该负极的二次电池,所述负极包括负极集电器、设置在所述负极集电器上的第一负极活性材料层、和设置在所述第一负极活性材料层上的第二负极活性材料层,其中所述第二负极活性材料层包括第二负极活性材料和第二导电剂,其中所述第二负极活性材料包括硅基活性材料,所述硅基活性材料包括SiO_x($0 \leq x < 2$),所述第二导电剂包括其中2至5,000个单壁碳纳米管单元并排结合的碳纳米管结构,并且所述碳纳米管结构以0.01重量%至1.0重量%的量被包括在所述第二负极活性材料层中。

背景技术

[0005] 随着近来对移动装置的技术开发和需求的增加,对作为能源的电池的需求已经显著地增加,并且相应地对能够满足各种需求的电池进行了各种研究。特别地,已经对作为此类装置的电源的具有优异的寿命和循环特性以及高能量密度的锂二次电池进行了积极地研究。

[0006] 锂二次电池表示一种在电极组件中包括含有锂离子的非水电解质的电池,所述电极组件包括:含有能够嵌入/脱嵌锂离子的正极活性材料的正极、含有能够嵌入/脱嵌锂离子的负极活性材料的负极、以及设置在正极和负极之间的微孔隔板。

[0007] 由于仅通过负极活性材料不能确保负极的导电性,所以电池的电阻可能过高,因此,负极通常另外包括导电剂。通常,主要使用诸如炭黑的点型导电剂,也使用诸如碳纳米管和碳纳米纤维的线型导电剂以通过进一步提高导电性来提高电池容量。

[0008] 单壁碳纳米管是线型导电剂之一,并且由于其细长形状而提高了负极活性材料层中的导电性。因此,通常,在使用单壁碳纳米管完全分散的分散液制备负极浆料之后,通过使用该负极浆料制备负极活性材料层。

[0009] 然而,当反复地进行电池的充放电时,随着负极活性材料的体积膨胀和收缩的重复,单壁碳纳米管断裂,因此,可能难以保持在负极活性材料层中的导电网络。特别地,在使用硅基活性材料作为负极活性材料以提高电池容量的情况下,因为硅基活性材料的体积由于电池的充放电而过度膨胀,因此单壁碳纳米管的断裂现象更为严重。因此,导电网络被阻断或减少,这劣化了电池的寿命特性。此外,由于单壁碳纳米管围绕硅基活性材料的表面,因此它可能无法顺利地起到将相邻负极活性材料彼此电连接的作用。

[0010] 在使用碳纳米管作为导电剂的情况下,为了使碳纳米管在负极活性材料层中均匀布置,必须使用低固体含量的碳纳米管分散体。然而,如果使用具有低固体含量的碳纳米管分散体,则存在的问题在于,具有比负极活性材料相对较低的密度的粘合剂和导电剂在负

极干燥期间容易移动到负极活性材料层的上部(远离集电器且靠近表面的方向),由于发生这种迁移现象(migration)而负极粘附性和导电性显著降低。

[0011] 因此,本发明引入了一种负极,在该负极中,即使负极活性材料的体积变化很大,也可以连接导电网络,并且可以最小化由粘合剂的迁移现象引起的问题。

发明内容

[0012] 技术问题

[0013] 本发明的一个方面提供一种可以通过最小化由粘合剂的迁移现象引起的问题同时保持导电网络顺畅来改善输入/输出特性和寿命特性的负极。

[0014] 本发明的另一方面提供一种包括该负极的二次电池。

[0015] 技术方案

[0016] 根据本发明的一个方面,提供一种负极,包括负极集电器、设置在所述负极集电器上的第一负极活性材料层、和设置在所述第一负极活性材料层上的第二负极活性材料层,其中所述第二负极活性材料层包括第二负极活性材料和第二导电剂,其中所述第二负极活性材料包括硅基活性材料,所述硅基活性材料包括SiO_x($0\leq x<2$),所述第二导电剂包括其中2至5,000个单壁碳纳米管单元并排结合的碳纳米管结构,并且所述碳纳米管结构以0.01重量%至1.0重量%的量被包括在所述第二负极活性材料层中。

[0017] 根据本发明的另一方面,提供一种包括所述负极的二次电池。

[0018] 有益效果

[0019] 由于根据本发明的负极的第二负极活性材料层包括长绳(rope)形式的其中2至5,000个单壁碳纳米管单元并排结合的碳纳米管结构,因此在进行辊压期间,即使第二负极活性材料层的SiO_x($0\leq x<2$)的体积变化大,碳纳米管结构也可以在连接第二负极活性材料颗粒的同时将第二负极活性材料颗粒牢固地保持在一起,并且SiO_x($0\leq x<2$)可以抑制损坏(例如,裂纹(crack))。此外,由于负极具有按照各自浆料依次设置的第一负极活性材料层和第二负极活性材料层,因此可以最小化上述粘合剂和导电剂的迁移现象。此外,由于第二负极活性材料层包括碳纳米管结构,因此可以加强第一负极活性材料层和第二负极活性材料层之间的粘附性。因此,可以改善电池的输入/输出特性和寿命特性。

附图说明

[0020] 图1为比较例1的负极和实施例1的负极中的粘合剂分布的分析图;

[0021] 图2为实施例1的负极的第二负极活性材料层的扫描电子显微镜(SEM)影像;

[0022] 图3为实施例2的负极的第二负极活性材料层的SEM影像;

[0023] 图4为比较例3的负极的第二负极活性材料层的SEM影像;

[0024] 图5为实施例1的负极的第二负极活性材料层的SEM影像;和

[0025] 图6为比较例2的负极的第二负极活性材料层的SEM影像。

具体实施方式

[0026] 将理解的是,本说明书和权利要求书中使用的词语或术语不应被解释为常用词典中所定义的含义,并将进一步理解的是,基于发明人可以适当地定义词语或术语的含义以

便最好地解释本发明的原则,词语或术语应被解释为具有与相关领域和本发明的技术构思的上下文中的含义一致的含义。

[0027] 本文中所用的术语仅用于描述特定的示例实施方式的目的,并不旨在限制本发明。在本说明书中,单数形式的术语可以包括复数形式,除非另有说明。

[0028] 将进一步理解的是,术语“包含”、“包括”、或“有”在用于本说明书中时,指定声称的特征、数值、步骤、元素、或其组合的存在,但不排除一个或多个其他特征、数值、步骤、元素、或其组合的存在或添加。

[0029] 在本说明书中,除非另有明确地说明,否则表述“%”表示重量%。

[0030] 在本说明书中,表述“比表面积”是通过Brunauer-Emmett-Teller(BET)法测量的,其中,具体而言,比表面积可以使用Bel Japan有限公司的BELSORP-mini II从液氮温度(77K)下的氮气吸附量来计算。

[0031] 本说明书中的表述“平均粒径(D_{50})”可被定义为粒度分布曲线中累积体积为50%时的粒径。例如,平均粒径(D_{50})可以通过使用激光衍射法(laser diffraction method)来测量。激光衍射法通常可以测量从亚微米(submicron)级至几毫米的粒径,并且可以获得高再现性和高分辨率的结果。

[0032] 在本发明中,表述“单壁碳纳米管单元”表示由碳原子组成的单壁(wall)管形式的单元,表述“多壁碳纳米管单元”表示由碳原子组成的多壁管形式的单元。

[0033] 在下文中,将详细地描述本发明。

[0034] <负极>

[0035] 根据本发明实施方式的负极包括负极集电器、设置在所述负极集电器上的第一负极活性材料层、和设置在所述第一负极活性材料层上的第二负极活性材料层,其中所述第二负极活性材料层包括第二负极活性材料和第二导电剂,其中所述第二负极活性材料包括硅基活性材料,所述硅基活性材料包括SiO_x($0\leq x<2$),所述第二导电剂包括其中2至5,000个单壁碳纳米管单元并排结合的碳纳米管结构,并且所述碳纳米管结构以0.01重量%至1.0重量%的量被包括在所述第二负极活性材料层中。

[0036] 负极集电器没有特别限制,只要其具有导电性且不在电池中引起化学变化即可。例如,可以使用铜、不锈钢、铝、镍、钛、煅烧碳、或者经碳、镍、钛、银和类似物中之一表面处理过的铝或不锈钢作为负极集电器。具体地,可以使用很好地吸收碳的诸如铜和镍的过渡金属作为负极集电器。

[0037] 负极可以包括负极活性材料层。负极活性材料层可以设置在负极集电器的一个表面或两个表面上。

[0038] 负极活性材料层可以包括第一负极活性材料层和第二负极活性材料层。第一负极活性材料层可以设置在负极集电器上,并且具体地可以与负极集电器接触。第二负极活性材料层可以设置在第一负极活性材料层上,并且第一负极活性材料层可以设置在第二负极活性材料层和负极集电器之间。

[0039] 通常,在使用碳纳米管作为导电剂的情况下,可以使用低固体含量的碳纳米管分散体以使碳纳米管在负极活性材料层中均匀布置。然而,当使用具有低固体含量的碳纳米管分散体时,存在的问题在于,具有比负极活性材料相对较低的密度的粘合剂和导电剂在负极浆料干燥期间容易移动到负极活性材料层的上部(远离集电器且靠近表面的方向),由

于发生这种现象(迁移现象,migration)而负极粘附性和导电性显著降低。相比之下,由于本发明的负极具有按照各自浆料依次设置的第一负极活性材料层和第二负极活性材料层,因此可以最小化上述的粘合剂和导电剂的迁移现象。因此,可以改善电池的输入/输出特性和寿命特性。

[0040] (1)第一负极活性材料层

[0041] 第一负极活性材料层可以包括第一负极活性材料。

[0042] 第一负极活性材料可以是本领域中通常使用的负极活性材料,其类型没有特别限制。

[0043] 具体地,第一负极活性材料可以包括碳基活性材料和硅基活性材料中的至少一种,可以使用选自由人造石墨、天然石墨、石墨化碳纤维、和石墨化中间相碳微珠构成的群组中的至少一种作为碳基活性材料,特别是当使用人造石墨时可以提高倍率性能。可以使用选自由SiO_x(0≤x<2)、Si-C复合物、和Si-Y合金(其中Y是选自由碱金属、碱土金属、过渡金属、第13族元素、第14族元素、稀土元素、及其组合构成的群组中的元素)构成的群组中的至少一种作为硅基活性材料,特别是当使用SiO_x(0≤x<2)时,可以获得高的电池容量。更具体地,第一负极活性材料可以是碳基活性材料。

[0044] 第一负极活性材料可以以70重量%至99.5重量%、例如80重量%至99重量%的量被包括在第一负极活性材料层中。当第一负极活性材料的量满足上述范围时,可以提高负极的能量密度,可以增加负极粘附性,并且可以提高负极的导电性。

[0045] 第一负极活性材料层可以进一步包括第一导电剂。

[0046] 第一导电剂可以包括选自由碳纳米管结构、多壁碳纳米管单元、石墨烯和炭黑构成的群组中的至少一种。稍后将详细地描述碳纳米管结构。

[0047] 第一导电剂可以以0.01重量%至2.0重量%、特别是0.01重量%至1.5重量%、且更特别是0.05重量%至1.0重量%的量被包括在第一负极活性材料层中。在第一导电剂的量满足上述范围的情况下,即使使用少量的第一导电剂,也可以显著地提高负极的粘附性和导电性,并且可以实现具有优异的输入/输出特性和寿命特性的电池。

[0048] 第一负极活性材料层的厚度可以为1μm至100μm、特别是5μm至90μm、且更特别是10μm至80μm。在第一负极活性材料层的厚度满足上述范围的情况下,可以最小化上述的粘合剂和导电剂的迁移现象。因此,可以显著地提高负极的粘附性和导电性,并且可以改善电池的输入/输出特性和寿命特性。

[0049] (2)第二负极活性材料层

[0050] 第二负极活性材料层可以包括第二负极活性材料和第二导电剂。

[0051] 第二负极活性材料可以包括硅基活性材料。

[0052] 硅基活性材料可以包括SiO_x(0≤x<2)。SiO_x(0≤x<2)具体地可以是SiO。由于第二负极活性材料包括SiO_x(0≤x<2),因此可以提高电池的容量。特别地,由于第二负极活性材料层而非第一负极活性材料层包括SiO_x(0≤x<2),因此可以提高负极的耐久性并且可以提高电解液浸渍性。更具体地,在负极中具有最弱结合力的负极集电器和负极活性材料层之间的界面处,存在着由于在电池的充放电期间负极活性材料的收缩和膨胀而导致负极活性材料容易从负极剥离的问题,当SiO_x(0≤x<2)位于负极集电器附近时,上述剥离现象加剧。因此,负极的耐久性降低,并且电池的容量和寿命特性劣化。

[0053] 在负极制备过程的辊压期间,负极表面附近的密度变得过高,并因此电解液浸渍性降低,其中,如果SiO_x(0≤x<2)位于负极表面附近,由于在电池初次充电期间SiO_x(0≤x<2)的体积膨胀,导致负极的密度降低到合适的水平,并且可以提高电解液浸渍性。

[0054] 硅基活性材料可以进一步包括形成在SiO_x(0≤x<2)上的碳涂层。碳涂层可以设置在SiO_x(0≤x<2)上。碳涂层提高了SiO_x(0≤x<2)的导电性,并起到抑制SiO_x(0≤x<2)的体积过度膨胀的作用。

[0055] 碳涂层可以包括无定形碳和结晶碳中的至少一种。

[0056] 结晶碳可以进一步提高负极活性材料的导电性。结晶碳可以包括选自由富勒烯、碳纳米管和石墨烯构成的群组中的至少一种。

[0057] 无定形碳可以通过适当地保持涂层的强度来抑制天然石墨的膨胀。无定形碳可以是选自由焦油、沥青和其他有机材料构成的群组中的至少一种的碳化物,或者可以是通过使用烃作为化学气相沉积源而形成的碳基材料。

[0058] 其他有机材料的碳化物可以是蔗糖、葡萄糖、半乳糖、果糖、乳糖、甘露糖、核糖、己醛糖或己酮糖的碳化物,以及选自它们的组合的有机材料的碳化物。

[0059] 烃可以是取代或未取代的脂肪族烃或脂环族烃、或取代或未取代的芳族烃。取代或未取代的脂肪族烃或脂环族烃可以包括菊酯、乙菊酯、乙烯、乙炔、丙烷、丁烷、丁烯、戊烷、异丁烷或己烷。取代或未取代的芳族烃可以包括苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、乙苯、二苯甲烷、萘、苯酚、甲酚、硝基苯、氯苯、茚、香豆酮、吡啶、蒽或菲。

[0060] 硅基活性材料的平均粒径(D_{50})可以为0.1μm至20μm、例如1μm至10μm。在平均粒径满足上述范围的情况下,可以抑制SiO_x(0≤x<2)与电解液之间的副反应,可以通过控制SiO_x(0≤x<2)的硅酸锂形成反应来防止初始效率的降低,并可以最大化电池的初始容量。

[0061] 第二负极活性材料可进一步包括碳基活性材料。碳基活性材料可以包括选自由人造石墨、天然石墨和石墨化中间相碳微珠构成的群组中的至少一种。具体地,就人造石墨可以有效地控制负极的体积膨胀同时保持与稍后描述的碳纳米管结构的电网络这一事实而言,碳基活性材料可以是人造石墨,但是碳基活性材料不限于此。

[0062] 硅基活性材料与碳基活性材料的重量比可以在0.5:99.5至20:80、例如1:99至10:90的范围内。在满足上述范围的情况下,可以提高电池的容量,同时可以抑制第二负极活性材料的体积过度膨胀。

[0063] 第二负极活性材料可以以90重量%至99重量%、例如95重量%至99重量%的量被包括在所述第二负极活性材料层中。在满足上述范围的情况下,可以高度保持负极的能量密度,并且可以提高负极的导电性和粘附性。

[0064] 第二导电剂可以进一步包括碳纳米管结构。

[0065] 碳纳米管结构可以包括多个单壁碳纳米管单元。具体地,碳纳米管结构可以是其中2至5,000个单壁碳纳米管单元彼此并排结合的碳纳米管结构。更具体地,考虑到第二负极活性材料层的导电网络和耐久性,碳纳米管结构可以是其中2至4,500个单壁碳纳米管单元、优选2至4,000个单壁碳纳米管单元、且更优选2至200个单壁碳纳米管单元彼此结合的碳纳米管结构。考虑到碳纳米管结构的分散性和负极的耐用性的改善,碳纳米管结构可以是其中2至50个单壁碳纳米管单元并排布置并结合在一起的碳纳米管结构。

[0066] 在碳纳米管结构中,单壁碳纳米管单元可以并排布置并结合(呈束形式的圆柱形

结构,其中各单元的长轴彼此平行结合以具有柔性)以形成碳纳米管结构。碳纳米管结构可以互连以在第二负极活性材料层中形成网络(network)结构。

[0067] 包括碳纳米管的常规电极通常是这样制备的:将束型(bundle type)或缠结型(entangled type)碳纳米管(其中单壁碳纳米管单元或多壁碳纳米管单元彼此附着或缠绕的形式)在分散介质中分散以制备导电剂分散体,然后使用该导电剂分散体。在这种情况下,碳纳米管完全分散在传统的导电剂分散体中以作为其中分散有单链形式的碳纳米管单元的导电剂分散体存在。在这种情况下,在传统的导电剂分散体中,碳纳米管单元很容易通过过度的分散工序而被切断,使得碳纳米管单元的长度比初始长度短。另外,碳纳米管单元在负极的辊压工序中也很容易被切断,以及另外一个限制在于碳纳米管单元(特别是单壁碳纳米管单元)因在电池的运行期间的硅基活性材料的体积变化过大而被切断。因此,负极的导电性会降低,从而劣化电池的寿命特性。此外,对于多壁碳纳米管单元,由于节点生长的机制(不是平滑的线性形状,而是由于在生长工序期间产生的缺陷而存在节点),因此结构缺陷高。因此,在分散工序期间,多壁碳纳米管单元更容易被切断,并且切短的多壁碳纳米管单元很可能经由该单元的碳的π-π堆积(π-πstacking)而彼此团聚(aggregation)。因此,多壁碳纳米管单元难以更均匀地分散和存在于负极浆料中。

[0068] 或者,对于包含在本发明的第二负极活性材料层中的碳纳米管结构,由于碳纳米管结构是其中2至5,000个保持相对高的结晶度且相对没有结构缺陷的单壁碳纳米管单元并排布置并结合在一起的绳状,因此即使第二负极活性材料的体积发生变化,单壁碳纳米管单元也不会被切断,并且它们的长度可以顺畅地保持,并因此,即使在电池的连续充电/放电工序期间也可以保持负极的导电性。此外,由于具有高结晶度的单壁碳纳米管单元的高导电性导致增加了负极的导电性,因此可以降低负极的电阻并且可以显著地提高电池的输入/输出特性和寿命特性。此外,由于碳纳米管结构可以在辊压期间直接在压力下互连以在第二负极活性材料层中具有网络结构,因此可以抑制第二负极活性材料的损坏(例如,诸如裂纹的断裂现象)。此外,即使在第二负极活性材料中产生裂纹,由于碳纳米管结构可以在跨越裂纹的同时连接第二负极活性材料,因此可以保持导电网络。此外,由于碳纳米管结构不易断裂并且可以保持其长的形状,因此可以在整个第二负极活性材料层上增强导电网络。此外,通过抑制第二负极活性材料的剥落,可以显著地提高负极粘附性。

[0069] 此外,由于在第二负极活性材料层中包括碳纳米管结构,因此可以显著地提高第一负极活性材料层和第二负极活性材料层之间的粘附性。由于通过在碳纳米管结构内的单壁碳纳米管单元的横向结合而形成的长绳的形式,第二负极活性材料颗粒可以经由范德华力很好地彼此连接,负极可以牢固地配置。此外,由于碳纳米管结构和第一负极活性材料层的碳基活性材料的表面可以通过相同类型的碳之间发生的π-π键合(stacking,堆叠)而更紧密地结合,因此可以进一步增强第一负极活性材料层和第二负极活性材料层之间的粘附力。

[0070] 在碳纳米管结构中,单壁碳纳米管单元的平均直径可以为0.5nm至10nm、例如1nm至9nm。在满足所述平均直径的情况下,即使使用极少量的导电剂,也具有使负极的导电性最大化的效果。当通过透射电子显微镜(TEM)观察所制备的负极时,平均直径对应于具有大直径的前100个单壁碳纳米管单元和后100个单壁碳纳米管单元的直径的平均值。

[0071] 在碳纳米管结构中,单壁碳纳米管单元的平均长度可以是1μm至100μm、例如5μm至

50μm。在满足所述平均长度的情况下,由于可以形成用于第二负极活性材料颗粒之间的导电连接的长的导电路径,并且可以形成独特的网络结构,因此即使使用极少量的导电剂,也具有使负极的导电性最大化的效果。当通过TEM观察所制备的负极时,平均长度对应于具有长的长度的前100个单壁碳纳米管单元和的平均值。

[0072] 单壁碳纳米管单元的比表面积(BET)可以为500m^2/g至1,000m^2/g、例如600m^2/g至800m^2/g。当满足上述范围时,由于比表面积大,可以顺畅地确保负极中的导电路径,因此即使使用极少量的导电剂,也具有使负极的导电性最大化的效果。单壁碳纳米管单元的比表面积可以使用BEL Japan有限公司的BELSORP-mini II从液氮温度(77K)下的氮气吸附量来计算。

[0073] 碳纳米管结构的平均直径可以为2nm至200nm、特别是5nm至200nm、且更特别是5nm至50nm。当满足上述范围时,由于有效地形成导电网络(network)并且有利于第二负极活性材料颗粒之间的连接,因此可以实现优异的导电性。当通过扫描电子显微镜(SEM)观察所制备的负极时,平均直径对应于具有大直径的前100个碳纳米管结构和后100个碳纳米管结构的直径的平均值。

[0074] 碳纳米管结构的平均长度可以是1μm至500μm、特别是1μm至100μm、且更特别是2μm至50μm。当满足上述范围时,由于有效地形成导电网络(network)并且有利于第二负极活性材料颗粒之间的连接,因此可以实现优异的导电性。当通过SEM观察所制备的负极时,平均长度对应于具有长的长度的前100个碳纳米管结构和后100个碳纳米管结构的长度的平均值。

[0075] 碳纳米管结构可以以0.01重量%至1.0重量%、特别是0.01重量%至0.5重量%、且特别是0.01重量%至0.2重量%的量被包括在第二负极活性材料层中。当满足上述范围时,因为可以确保第二负极活性材料层的导电路径,因此可以提高电池的寿命特性,同时保持低水平的负极电阻。

[0076] 在制备导电剂分散体期间完全分散束型碳纳米管(作为通用的分散方法,进行分散以使单链碳纳米管单元尽可能地相互分离)的情况下,没有形成碳纳米管结构,或者,即使无意中形成了碳纳米管结构,碳纳米管结构的形成量也非常少(例如,0.0005重量%)。即,通过通用方法可能永远无法达到上述含量范围。由于碳纳米管结构具有其中2至5,000个单壁碳纳米管单元并排布置并结合在一起的形式,因此即使第二负极活性材料的体积发生变化,单壁碳纳米管单元也不会被切断,并且它们的长度可以顺畅地保持。因此,可以保持第二负极活性材料层的导电网络,并且由于碳纳米管结构的高导电性,可以顺畅地确保第二负极活性材料层的导电性。因此,即使第二负极活性材料层中的碳纳米管结构的含量很低,电池的输入/输出特性和寿命特性也可以是优异的。

[0077] 在某些情况下,可以通过氧化处理或氮化处理对单壁碳纳米管单元进行表面处理以提高与分散剂的亲和性。

[0078] 第二导电剂可以进一步包括选自由富勒烯、炭黑、碳纳米管和石墨烯构成的群组中的至少一种。在这种情况下,由于通过上述材料和碳纳米管结构的复合应用,一维线性导电网络可以变成二维或更高维的导电网络,因此可以提高第二负极活性材料层的导电性,并且可以改善电池的输入/输出特性和寿命特性。

[0079] 第二负极活性材料层的厚度可以为1μm至100μm、特别是5μm至90μm、且更特别是10

μm至80μm。在第二负极活性材料层的厚度满足上述范围的情况下,可以最小化上述的粘合剂和导电剂的迁移现象。因此,可以显著地提高负极的粘附性(负极活性材料层与集电器之间的粘附性)、第一负极活性材料层与第二负极活性材料层之间的粘附性、和负极的导电性,并且可以改善电池的输入/输出特性和寿命特性。

[0080] 第二负极活性材料层的厚度可以大于或等于第一负极活性材料层的厚度。第一负极活性材料层的厚度与第二负极活性材料层的厚度的比例可以在10:90至50:50、特别是20:80至50:50、且更特别是25:75至50:50的范围内。在该比例不满足上述范围的情况下,抑制上述的粘合剂和导电剂的迁移(migration)现象的效果降低,并且通过提高第二负极活性材料层的孔隙率(Porosity)来提高扩散阻力的效果降低。即使当第一负极活性材料层的厚度在上述范围之外并且过于薄时,由于抑制上述的粘合剂和导电剂的迁移现象的效果降低,因此提高负极粘附性和提高界面电阻的效果变得微不足道。

[0081] 在第一负极活性材料层和第二负极活性材料层之间存在界面。这可以通过所制备的负极的横截面来证实。相比之下,如果负极活性材料层形成为单层结构(通过使用单一负极浆料仅进行一次涂覆)而不是多层结构,则观察不到界面。

[0082] 第一负极活性材料层和第二负极活性材料层各自可以进一步包括粘合剂,并且第一负极活性材料层的粘合剂和第二负极活性材料层的粘合剂可以是相同的或可以彼此不同。粘合剂是用于确保负极活性材料之间的粘附性或负极活性材料对集电器的粘附性,其中可以使用本领域中常用的粘合剂,并且对其类型没有特别限制。例如,粘合剂可以包括聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-co-HFP)、聚乙烯醇、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯聚合物(EPDM)、磺化的EPDM、羧甲基纤维素(carboxymethyl cellulose:CMC)、丁苯橡胶(SBR)、氟橡胶、或它们的各种共聚物,可以使用它们中的任一种或两种以上的混合物。

[0083] 粘合剂可以以10重量%或更少、例如0.1重量%至5重量%的量被包括在第一负极活性材料(或第二负极活性材料层)中。在粘合剂的含量满足上述范围的情况下,在粘合剂的量满足上述范围的情况下,可以在使负极电阻的增加最小化的同时实现优异的负极粘附性。

[0084] 制备负极的方法

[0085] 接下来,将描述制备本发明的负极的方法。

[0086] 制备本发明的负极的方法包括以下步骤:制备第一负极浆料和第二负极浆料;使用第一负极浆料在负极集电器上形成第一负极活性材料层;和使用第二负极浆料在第一负极活性材料层上形成第二负极活性材料层,其中第二负极浆料包括第二负极活性材料和第二导电剂,其中第二负极活性材料包括硅基活性材料,所述硅基活性材料包括SiO_x($0 \leq x < 2$),所述第二导电剂包括其中2至5,000个单壁碳纳米管单元并排结合的碳纳米管结构,并且所述碳纳米管结构以0.01重量%至1.0重量%的量被包括在所述第二负极活性材料层中。第一负极活性材料层、第二负极活性材料层、第二负极活性材料、第二导电剂、和碳纳米管结构与上述实施方式中的那些相同。

[0087] (1)第一负极浆料和第二负极浆料的制备

[0088] 制备第一负极浆料的方法可以与常规的制备负极浆料的方法相同。例如,在制备包含第一负极活性材料(与上述实施方式的第一负极活性材料相同)、第一导电剂(与上述

实施方式的第一导电剂相同)和溶剂(可以进一步包括粘合剂)的混合物之后,搅拌该混合物以制备第一负极浆料。

[0089] 然而,在第一负极浆料包括碳纳米管结构的情况下,可以制备稍后描述的碳纳米管结构分散体。

[0090] 例如,所述溶剂可以包括:水;酰胺基极性有机溶剂,诸如二甲基甲酰胺(DMF)、二乙基甲酰胺、二甲基乙酰胺(DMAc)、和N-甲基吡咯烷酮(NMP);醇,诸如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇(异丙醇)、1-丁醇(n-丁醇)、2-甲基-1-丙醇(异丁醇)、2-丁醇(仲丁醇)、1-甲基-2-丙醇(叔丁醇)、戊醇、己醇、庚醇或辛醇;二醇,诸如乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙烯甘醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、或己二醇;多元醇,诸如丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、或山梨糖醇;乙二醇醚,诸如乙二醇单甲醚、二乙二醇单甲醚、三乙二醇单甲醚、四乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、二乙二醇单乙醚、三乙二醇单乙醚、四乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇单丁醚、三乙二醇单丁醚、或四乙二醇单丁醚;酮,诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基丙基酮、或环戊酮;和酯,诸如乙酸乙酯、γ-丁基内酯、和ε-丙内酯,可以使用它们中的任一种或两种以上的混合物,但本发明不限于此。溶剂可以与用于导电剂分散体的分散介质相同或不同,并且溶剂可以优选是水。

[0091] 在制备包含第二负极活性材料、碳纳米管结构分散体和溶剂的混合物之后,可以通过搅拌该混合物来制备第二负极浆料。

[0092] 可以如下制备碳纳米管结构分散体。

[0093] 碳纳米管结构分散体的制备可以包括以下步骤:制备含有分散介质、分散剂和束状单壁碳纳米管(单壁碳纳米管单元的结合体或团聚体)的混合溶液(S1-1);和通过对该混合溶液施加剪切力,使束状单壁碳纳米管分散,以形成其中2至5,000个单壁碳纳米管单元并排结合的碳纳米管结构(S1-2)。

[0094] 在步骤S1-1中,可以通过向分散介质中加入束型单壁碳纳米管和分散剂来制备混合溶液。束型单壁碳纳米管以上述单壁碳纳米管单元结合在一起的束的形式存在,其中束型碳纳米管通常包括2个或更多、基本上500个或更多、例如5,000个或更多的单壁碳纳米管单元。

[0095] 束型单壁碳纳米管的比表面积可以是500m^2/g至1,200m^2/g、例如500m^2/g至1,000m^2/g。当满足上述范围时,由于宽的比表面积可以顺畅地确保第二负极活性材料层中的导电路径,因此即使使用极少量的导电剂,也具有使第二负极活性材料层的导电性最大化的效果。此外,为了增强第一负极活性材料层与第二负极活性材料层之间的粘附性,比表面积优选为在500m^2/g至800m^2/g的范围。

[0096] 束型单壁碳纳米管可以以0.1重量%至1.0重量%、例如0.2重量%至0.5重量%的量被包括在混合溶液中。当满足上述范围时,由于以适当的水平分散了束型单壁碳纳米管,因此可以以适当的水平形成碳纳米管结构并且可以提高分散稳定性。

[0097] 例如,所述分散介质可以包括:水;酰胺基极性有机溶剂,诸如二甲基甲酰胺(DMF)、二乙基甲酰胺、二甲基乙酰胺(DMAc)、和N-甲基吡咯烷酮(NMP);醇,诸如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇(异丙醇)、1-丁醇(n-丁醇)、2-甲基-1-丙醇(异丁醇)、2-丁醇(仲丁醇)、1-甲基-2-丙醇(叔丁醇)、戊醇、己醇、庚醇或辛醇;二醇,诸如乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙烯甘醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、或己二醇;多元醇,诸如丙三醇、三羟甲基丙烷、

季戊四醇、或山梨糖醇;乙二醇醚,诸如乙二醇单甲醚、二乙二醇单甲醚、三乙二醇单甲醚、四乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、二乙二醇单乙醚、三乙二醇单乙醚、四乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇单丁醚、三乙二醇单丁醚、或四乙二醇单丁醚;酮,诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基丙基酮、或环戊酮;和酯,诸如乙酸乙酯、γ-丁基内酯、和ε-丙内酯,可以使用它们中的任一种或两种以上的混合物,但本发明不限于此。具体地,分散介质可以与用于制备负极浆料的溶剂相同或不同,并且分散介质可以优选是水。

[0098] 分散剂可以包括选自氢化丁腈橡胶、聚偏二氟乙烯、聚苯乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、芘丁酸、芘磺酸、单宁酸、芘甲胺、十二烷基硫酸钠、和羧甲基纤维素中的至少一种,且具体地可以是羧甲基纤维素、聚偏二氟乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、或氢化丁腈橡胶。

[0099] 碳纳米管结构分散体中的束型碳纳米管与分散剂的重量比可以在1:0.1至1:10、例如1:1至1:10的范围内。在满足上述范围的情况下,由于以适当的水平分散了束型单壁碳纳米管,因此可以以适当的水平形成碳纳米管结构并且可以提高分散稳定性。

[0100] 混合溶液中的固体含量可以在0.1重量%至20重量%、例如1重量%至10重量%的范围内。在满足上述范围的情况下,由于以适当的水平分散了束型单壁碳纳米管,因此可以以适当的水平形成碳纳米管结构并且可以提高分散稳定性。此外,第二负极浆料(用于制备第二负极活性材料层的浆料)可以具有适合于形成第二负极活性材料层的粘度和弹性,并且也有助于增加第二负极活性材料层的固体含量。

[0101] 在步骤S1-2中,可以通过使用诸如均质机、珠磨机、球磨机、篮式磨机、磨碎机、通用搅拌器、透明混合器、针碎机、TK混合器、或超声(sonification)设备之类的混合装置来进行将束型碳纳米管分散在混合溶液中的工序。其中,优选珠磨(beads mill)法,因为它可以精确地控制碳纳米管结构的直径,可以实现碳纳米管结构的均匀分布,并且可以在成本方面具有优势。

[0102] 珠磨法可以如下。可以将混合溶液放入含有珠粒(bead)的容器中,并且可以旋转该容器以分散束型单壁碳纳米管。

[0103] 在这种情况下,进行珠磨法的条件如下。

[0104] 珠粒的平均直径可以是0.5mm至1.5mm、例如0.5mm至1.0mm。在平均直径满足上述范围的情况下,可以在分散工序期间不破坏碳纳米管结构的情况下适当地控制碳纳米管结构的直径,并且可以制备具有均匀组成的分散液。

[0105] 容器的旋转速度可以在500RPM至10,000RPM、例如2,000RPM至6,000RPM的范围内。在转速满足上述范围的情况下,可以在分散工序期间不破坏碳纳米管结构的情况下适当地控制碳纳米管结构的直径,并且可以制备具有均匀组成的分散液。

[0106] 进行珠磨的持续时间可以在0.5小时至2小时、特别是0.5小时至1.5小时、且更特别是0.8小时至1小时的范围内。在时间满足上述范围的情况下,可以在分散工序期间不破坏碳纳米管结构的情况下适当地控制碳纳米管结构的直径,并且可以制备具有均匀组成的分散液。珠磨的运行时间是指使用珠磨机的总时间,并且因此,例如,如果进行数次珠磨,则运行时间是指进行数次珠磨所需的总时间。

[0107] 上述珠磨条件是为了将束型单壁碳纳米管分散到合适的水平,且具体排除了束型单壁碳纳米管完全分散成单链单壁碳纳米管的情况。即,上述珠磨条件是用于在通过适当分散束型单壁碳纳米管所制备的导电剂分散体中形成其中2至5,000个单壁碳纳米管单元

并排结合在一起的碳纳米管结构。这仅在严格控制了混合溶液的组成和分散工序(例如珠磨工序)条件时才能实现。

[0108] 可以通过上述方法形成碳纳米管结构分散体。

[0109] 如果需要,在负极浆料(第一负极浆料和第二负极浆料)中可以进一步包括粘合剂。在这种情况下,可以使用上述实施方式的粘合剂作为粘合剂。

[0110] (2)使用第一负极浆料在负极集电器上形成第一负极活性材料层和使用第二负极浆料在第一负极活性材料层上形成第二负极活性材料层

[0111] 接下来,通过使用如上所述制备的第一负极浆料形成第一负极活性材料层。具体地,可以通过将第一负极浆料涂覆在负极集电器上并干燥该涂覆的负极集电器的方法来制备第一负极活性材料层,或者可以通过将第一负极浆料浇铸在单独的支撑体上然后将从该支撑体分离的薄膜层压在负极集电器上的方法来制备第一负极活性材料层。如果需要,通过上述方法形成第一负极活性材料层,然后可以进一步进行辊压工序。在这种情况下,考虑到要最终制备的负极的物理性质,可以在适当的条件下进行干燥和辊压,并且没有特别限制。

[0112] 此后,通过使用如上所述制备的第二负极浆料形成第二负极活性材料层。具体地,可以通过将第二负极浆料涂覆在第一负极活性材料层上并干燥第二负极浆料的方法来制备第二负极活性材料层,或者可以通过将第二负极浆料浇铸在单独的支撑体上然后将从该支撑体分离的薄膜层压在第一负极活性材料层上的方法来制备第二负极活性材料层。如果需要,通过上述方法形成第二负极活性材料层,然后可以进一步进行辊压工序。在这种情况下,考虑到要最终制备的负极的物理性质,可以在适当的条件下进行干燥和辊压,并且没有特别限制。

[0113] 二次电池

[0114] 接下来,将描述根据本发明另一实施方式的二次电池。

[0115] 根据本发明另一实施方式的二次电池可以包括上述实施方式的负极。

[0116] 具体地,二次电池可以包括所述负极、正极、插置于正极和负极之间的隔板、和电解质,其中所述负极与上述实施方式的负极相同。由于上面已经描述了负极,因此将省略其详细描述。

[0117] 正极可以包括正极集电器、和形成在正极集电器上并包括正极活性材料的正极活性材料层。

[0118] 在正极中,对正极集电器没有特别限制,只要其具有导电性而不引起电池中的化学变化即可,并且例如,可以使用不锈钢、铝、镍、钛、煅烧碳、或经碳、镍、钛、或银之一表面处理过的铝或不锈钢。此外,正极集电器通常可以具有3μm至500μm的厚度,并且可以具有细微粗糙度的表面以提高对正极活性材料的粘附性。正极集电器可以以例如膜、片、箔、网、多孔体、泡沫体、无纺布体等的各种形式来使用。

[0119] 正极活性材料可以是通常使用的正极活性材料。具体地,正极活性材料可以包括:层状化合物,诸如锂钴氧化物($LiCoO_2$)或锂镍氧化物($LiNiO_2$)、或由一种或多种过渡金属所取代的化合物;锂铁氧化物,诸如$LiFe_3O_4$;锂锰氧化物,诸如$Li_{1+c1}Mn_{2-c1}O_4$($0\leq c1\leq 0.33$)、$LiMnO_3$、$LiMn_2O_3$和$LiMnO_2$;锂铜氧化物(Li_2CuO_2);钒氧化物,诸如LiV_3O_8、V_2O_5、和$Cu_2V_2O_7$;由化学式$LiNi_{1-c2}M_{c2}O_2$(其中M是选自由Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、B和Ga构成的群组中的至少一种,

且c2满足0.01≤c2≤0.3)所表示的Ni位型锂镍氧化物;由化学式$LiMn_{2-c3}M_{c3}O_2$(其中M是选自由Co、Ni、Fe、Cr、Zn和Ta构成的群组中的至少一种,且c3满足0.01≤c3≤0.1)或由化学式$Li_2Mn_3MO_8$(其中M是选自由Fe、Co、Ni、Cu和Zn构成的群组中的至少一种)所表示的锂锰复合氧化物;具有部分Li被碱土金属离子所取代的$LiMn_2O_4$;但正极活性材料不限于此。正极可以是锂金属。

[0120] 正极活性材料层可以包括正极导电剂和正极粘合剂以及上述正极活性材料。

[0121] 在这种情况下,正极导电剂用于向所述电极提供导电性,其中可以使用任何导电剂而没有特别限制,只要其具有电子导电性而不引起电池中的不利的化学变化即可。正极导电剂的具体实例可以是石墨,诸如天然石墨和人工石墨;碳基材料,诸如炭黑、乙炔黑、Ketjen黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑、热炭黑和碳纤维;金属粉末,诸如铜粉、粉镍、铝粉和银粉,或金属纤维;导电晶须,诸如氧化锌晶须和钛酸钾晶须;导电金属氧化物,诸如钛氧化物;或者导电聚合物,诸如聚苯撑的衍生物,可以单独使用它们中的一种或者使用它们中的两种以上的混合物。

[0122] 此外,正极粘合剂用于改善正极活性材料颗粒之间的结合以及正极活性材料与正极集电器之间的粘附性。正极粘合剂的具体实例可以是聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-co-HFP)、聚乙烯醇、聚丙烯腈(polyacrylonitrile)、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯聚合物(EPDM)、磺化的EPDM、丁苯橡胶(SBR)、氟橡胶、或它们的各种共聚物,可以单独使用它们中的一种或者使用它们中的两种以上的混合物。

[0123] 隔板将负极和正极分隔并提供锂离子的移动路径,其中可以使用任何隔板作为隔板而没有特别限制,只要其是二次电池中通常使用的隔板即可,特别地,可以使用对电解质具有高保湿能力以及对电解质离子的转移具有低阻力的隔板。具体地,可以使用多孔聚合物膜,例如,由诸如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/已烯共聚物、和乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物之类的聚烯烃基聚合物所制备的多孔聚合物膜,或者可以使用具有两层以上的层叠结构。此外,可以使用典型的多孔无纺布,例如由高熔点玻璃纤维或聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维形成的无纺布。此外,可以使用包括陶瓷组分或聚合物材料的涂覆隔板以确保耐热性或机械强度,并且可以选择性地使用具有单层结构或多层结构的隔板。

[0124] 电解质可以包括可用于锂二次电池的制备中的有机液体电解质、无机液体电解质、固体聚合物电解质、凝胶型聚合物电解质、固体无机电解质、或熔融型无机电解质,但本发明不限于此。

[0125] 具体地,电解质可以包括非水有机溶剂和锂盐。

[0126] 非水有机溶剂的实例可以是非质子有机溶剂,诸如N-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、γ-丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲亚砜、1,3-二氧戊环、甲酰胺、二甲基甲酰胺、二氧戊环、乙腈、硝基甲烷、甲酸甲酯、乙酸甲酯、磷酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧戊环衍生物、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、碳酸丙烯酯衍生物、四氢呋喃衍生物、醚、丙酸甲酯、以及丙酸乙酯。

[0127] 特别地,碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯是碳酸酯基有机溶剂中的环状碳酸酯,作为高粘度有机溶剂的环状碳酸酯由于高介电常数而在电解液中很好地离解锂盐,并因此可以优

选地使用环状碳酸酯。由于当以适当的比例将环状碳酸酯与低粘度、低介电常数的直链碳酸酯诸如碳酸二甲酯和碳酸二乙酯进行混合时，可以制备出具有高导电性的电解液，因此更为优选地使用环状碳酸酯。

[0128] 可以使用锂盐作为金属盐，锂盐是易于溶于非水电解液的材料，其中，例如，可以使用选自由F^-、Cl^-、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^-、和$(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$构成的群组中的任一种作为锂盐的阴离子。

[0129] 出于提高善电池的寿命特性、防止电池容量的降低、以及提高电池的放电容量的目的，除了上述电解质组分以外，可以进一步在电解质中包括至少一种添加剂，例如，诸如二氟代碳酸乙烯酯的卤代碳酸亚烷基酯类化合物、吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、正甘醇二甲醚(glyme)、六磷酸三酰胺、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、N-取代的恶唑烷酮、N,N-取代的咪唑烷、乙二醇二烷基醚、铵盐、吡咯、2-甲氧基乙醇、或三氯化铝。

[0130] 根据本发明的又一实施方式，提供了一种包括所述二次电池作为单元电池的电池模块以及一种包括该电池模块的电池组。所述电池模块和所述电池组包括具有高容量、高倍率特性和高循环特性的二次电池，可以使用所述电池模块和所述电池组作为选自由电动汽车、混合动力电动汽车、插电式混合动力电动汽车、和电力存储系统构成的群组中的中型和大型装置的电源。

[0131] 在下文中，将根据具体实施例来更详细地描述本发明。

[0132] 制备例1:制备炭黑分散体

[0133] 将0.4重量份平均粒径为35nm的炭黑(Imerys Graphite&Carbon,Super C65)和0.6重量份羧甲基纤维素(重均分子量:100,000g/mol,取代度:1.0)在99.0重量份的作为分散介质的水中进行混合，以制备混合溶液，使得固体含量为1.0重量％。通过珠磨(beads-mill)法搅拌该混合溶液，将炭黑分散在溶剂中，并由此制备炭黑分散体。在这种情况下，珠粒的直径为1mm，含有珠粒的容器的旋转速度为3,000RPM，搅拌60分钟。

[0134] 在炭黑分散体中，炭黑的量为0.4重量％，羧甲基纤维素的量为0.6重量％。

[0135] 制备例2:制备碳纳米管结构分散体

[0136] 将0.4重量份由平均直径为1.5nm、平均长度为5μm或更长的单壁碳纳米管单元构成的束型碳纳米管(比表面积为650m^2/g)和0.6重量份的羧甲基纤维素(重均分子量:100,000g/mol,取代度:1.0)在99.0重量份的作为分散介质的水中进行混合，以制备混合物，使得固体含量为1.0重量％。

[0137] 通过珠磨(beads-mill)法搅拌该混合物，将束型单壁碳纳米管分散在溶剂中，并由此制备碳纳米管结构分散体。在这种情况下，珠粒的直径为1mm，含有珠粒的容器的旋转速度为3,000RPM，搅拌60分钟。碳纳米管结构分散体包括其中2至5,000个单壁碳纳米管单元并排结合的碳纳米管结构。

[0138] 在碳纳米管结构分散体中，碳纳米管结构的量为0.4重量％，羧甲基纤维素的量为0.6重量％。

[0139] 制备例3:制备碳纳米管结构分散体

[0140] 以与制备例2相同的方式制备碳纳米管结构分散体，不同之处在于，将制备例2中

的羧甲基纤维素的重均分子量改为400,000g/mol(取代度:1.0)。在该分散体中,碳纳米管结构的量为0.4重量%,羧甲基纤维素的量为0.6重量%。

[0141] 制备例4:制备单壁碳纳米管单元分散体

[0142] 将0.2重量份由平均直径为1.5nm、平均长度为5μm或更长的单壁碳纳米管单元构成的束型碳纳米管(比表面积为650m^2/g)和1.2重量份的羧甲基纤维素(重均分子量:100,000g/mol,取代度:1.0)在98.6重量份的作为分散介质的水中进行混合,以制备混合物,使得固体含量为1.4重量%。

[0143] 通过珠磨(beads-mill)法搅拌该混合物,将束型单壁碳纳米管分散在溶剂中,并由此制备单壁碳纳米管单元分散体。在这种情况下,珠粒的直径为1mm,含有珠粒的搅拌容器的旋转速度为3,000RPM。将在此条件下搅拌60分钟设定为1个循环,共进行4个循环(每个循环之间进行60分钟的自然冷却)。因此,制备了单壁碳纳米管单元分散体。在该分散体中,由于束型单壁碳纳米管完全分散,单壁碳纳米管单元仅作为单链单元存在,但未检测到上述碳纳米管结构。此外,在单壁碳纳米管单元分散体中,单壁碳纳米管单元的量为0.2重量%,羧甲基纤维素的量为1.2重量%。

[0144] 制备例5:制备多壁碳纳米管单元分散体

[0145] 将4.0重量份由平均直径为10nm、平均长度为1μm的多壁碳纳米管单元构成的束型碳纳米管(比表面积为185m^2/g)和0.6重量份的羧甲基纤维素(重均分子量:100,000g/mol,取代度:1.0)在95.4重量份的作为分散介质的水中进行混合,以制备混合液,使得固体含量为4.6重量%。

[0146] 将该混合溶液加入到其中80%填充有尺寸为0.65mm的珠粒的针碎机中,进行分散,并以2kg/min的出料速度排放。通过进行两次该工序使束型多壁碳纳米管完全分散,以制备多壁碳纳米管单元分散体。在该分散体中,多壁碳纳米管单元(平均直径:10nm)的量为4.0重量%,羧甲基纤维素的量为0.6重量%。

[0147] 实施例和比较例

[0148] 实施例1:制备负极

[0149] (1)形成第一负极活性材料层

[0150] 将制备例1的炭黑分散体、平均粒径(D_{50})为21μm的人造石墨、以及作为粘合剂的丁苯橡胶(SBR)和羧甲基纤维素(CMC)(重均分子量:100,000g/mol,取代度:1.0)与水进行混合,以制备第一负极浆料。将该负极浆料涂覆在20μm厚的负极集电器(铜(Cu)薄膜)上,在130℃下干燥,然后辊压,以形成第一负极活性材料层(厚度:50μm)。

[0151] 在第一负极活性材料层中包括94.80重量%人造石墨、3.5重量%SBR、1.2重量%CMC、和0.50重量%炭黑。

[0152] (2)形成第二负极活性材料层

[0153] 将制备例2的碳纳米管结构分散体、负极活性材料(平均粒径(D_{50})为21μm的人造石墨:平均粒径(D_{50})为6.6μm的SiO的重量比=94:6)、以及作为粘合剂的SBR和羧甲基纤维素(CMC)(重均分子量:100,000g/mol,取代度:1.0)与水进行混合,以制备第二负极浆料。将第二负极浆料涂覆在第一负极活性材料层上,在130℃下干燥,然后辊压,以形成第二负极活性材料层(厚度:50μm)

[0154] 在第二负极活性材料层中总共包括96.25重量%负极活性材料、2.5重量%SBR、

1.2重量％CMC、和0.05重量％碳纳米管结构。

[0155] 实施例2:制备负极

[0156] 以与实施例1相同的方式制备负极,不同之处在于,当形成实施例1的第二负极活性材料层时,使用制备例3的碳纳米管结构分散体而非制备例2的碳纳米管结构分散体。

[0157] 实施例3:制备负极

[0158] 以与实施例1相同的方式制备负极,不同之处在于,在形成实施例1的第一负极浆料期间,使用制备例5的多壁碳纳米管单元分散体而非制备例1的炭黑分散体。

[0159] 实施例4:制备负极

[0160] 以与实施例1相同的方式制备负极,不同之处在于,在形成实施例1的第一负极浆料期间,使用制备例2的碳纳米管结构分散体和制备例5的多壁碳纳米管单元分散体而非制备例1的炭黑分散体。在所制备的第一负极活性材料层中的碳纳米管结构与多壁碳纳米管的重量比为10:90。在第一负极活性材料层中包括94.80重量％人造石墨、3.5重量％SBR、1.2重量％CMC、0.05重量％碳纳米管结构、和0.45重量％的多壁碳纳米管单元。

[0161] 实施例5:制备负极

[0162] 以与实施例1相同的方式制备负极,不同之处在于,在形成实施例1的第一负极浆料期间,使用制备例2的碳纳米管结构分散体而非制备例1的炭黑分散体。

[0163] 在第一负极活性材料层中包括95.25重量％人造石墨、3.5重量％SBR、1.2重量％CMC、和0.05重量％碳纳米管结构。

[0164] 比较例1:制备负极

[0165] 将制备例2的碳纳米管结构分散体、负极活性材料(平均粒径(D_{50})为21μm的人造石墨:平均粒径(D_{50})为6.6μm的SiO的重量比＝94:6)、以及作为粘合剂的SBR和羧甲基纤维素(CMC)(重均分子量:100,000g/mol,取代度:1.0)与水进行混合,以制备负极浆料。将该负极浆料涂覆在20μm厚的负极集电器(铜(Cu)薄膜)上,在130℃下干燥,然后辊压,以形成负极活性材料层(厚度:100μm)。

[0166] 在负极活性材料层中总共包括95.75重量％负极活性材料、3.0重量％SBR、1.2重量％CMC、和0.05重量％碳纳米管结构。

[0167] 比较例2:制备负极

[0168] 以与实施例1相同的方式制备负极,不同之处在于,在形成实施例1的第二负极活性材料层期间,使用制备例4的单壁碳纳米管单元分散体而非制备例2的碳纳米管结构分散体。

[0169] 在第二负极活性材料层中总共包括96.25重量％负极活性材料(平均粒径(D_{50})为21μm的人造石墨:平均粒径(D_{50})为6.6μm的SiO的重量比＝94:6)、2.5重量％SBR、1.2重量％CMC、和0.05重量％单壁碳纳米管单元。

[0170] 比较例3:制备负极

[0171] 以与实施例1相同的方式制备负极,不同之处在于,在形成实施例1的第二负极活性材料层期间,使用制备例5的多壁碳纳米管单元分散体而非制备例2的碳纳米管结构分散体。

[0172] 在第二负极活性材料层中总共包括95.80重量％负极活性材料(平均粒径(D_{50})为21μm的人造石墨:平均粒径(D_{50})为6.6μm的SiO的重量比＝94:6)、2.5重量％SBR、1.2重量％

CMC、和0.5重量％多壁碳纳米管单元。

[0173] [表1]

[0174]

	第一负极活性材料层			第二负极活性材料层		
	炭黑含量(重量%)	多壁碳纳米管单元含量(重量%)	碳纳米管结构含量(重量%)	碳纳米管结构含量(重量%)	单壁碳纳米管单元(完全分散形式) 含量(重量%)	多壁碳纳米管单元含量(重量%)
实施例 1	0.5	-	-	0.05	-	-
实施例 2	0.5	-	-	0.05	-	-
实施例 3	-	0.5	-	0.05	-	-
实施例 4	-	0.45	0.05	0.05	-	-
实施例 5	-	-	0.05	0.05	-	-
比较例 1	将负极活性材料层制备为单层，碳纳米管结构的量为整个负极活性材料层的 0.05 重量%					
比较例 2	0.5	-	-	-	0.05	-
比较例 3	0.5	-	-	-	-	0.5

[0175] 在实施例1、3至5和比较例1中,碳纳米管结构的平均直径为10nm,平均长度为8.2μm。在实施例2中,碳纳米管结构的平均直径为100nm,平均长度为15.6μm。在比较例2中,单壁碳纳米管单元的平均直径为1.6nm,平均长度为1.8μm。

[0176] 在实施例3、4和比较例3的负极中,多壁碳纳米管单元的平均直径为10.8nm,平均长度为1.3μm。

[0177] 当通过透射电子显微镜(TEM)观察所制备的负极时,平均直径和平均长度对应于具有大直径(或长度)的前100个碳纳米管结构(或多壁碳纳米管单元、或单壁碳纳米管单元)和后100个碳纳米管结构(或多壁碳纳米管单元、或单壁碳纳米管单元)的直径(或长度)的平均值。

[0178] 试验例1:观察负极

[0179] (1)粘合剂分布

[0180] 图1为比较例1(Comparative Example 1)的负极和实施例1(Example1)的负极中的粘合剂分布的分析图。通过氧化锇(OsO_4)染色法进行分析。具体地,通过在手套箱中准备的密封的特别舱室中于氧化锇的烟雾气氛中暴露/静置3天来将负极染色,并且用氩气(Ar)气氛替换该气氛。一天后,通过使用扫描电子显微镜-能量色散X射线光谱(SEM-EDX)的图像映射(image mapping)来分析用离子铣削切割的负极的横截面。

[0181] 图1是负极活性材料层形成为单层的比较例1(左)和形成有第一和第二两层负极活性材料层的实施例1(右)的分析的影响。参照右图,可以理解的是,在实施例1中,第一负

极活性材料层和第二负极活性材料层具有彼此不同的组成,并且可以理解的是,第一负极活性材料层和第二负极活性材料层的粘合剂分布比也彼此不同。特别地,在如实施例1中分别形成第一负极活性材料层和第二负极活性材料层的情况下,可以理解的是,SiO仅位于第二负极活性材料层中,并且可以理解的是,第一负极活性材料层中的粘合剂的含量较大。此外,可以理解的是,粘合剂分布沿着负极活性材料层的厚度方向变化。

[0182] (2)确认碳纳米管结构的存在

[0183] 图2为实施例1的负极的第二负极活性材料层的SEM影像,图3为实施例2的负极的第二负极活性材料层的SEM影像。图4为比较例3的负极的第二负极活性材料层的SEM影像。图6为比较例2的负极的第二负极活性材料层的SEM影像。

[0184] 参照图2和图3,可以确认存在长绳形式的碳纳米管结构,其中多个单壁碳纳米管单元并排布置并彼此结合。特别地,可以理解的是,在图2的实施例1的负极中,由于使用了具有相对低的重均分子量的氢化丁腈橡胶,因此形成了平均直径约为10nm的碳纳米管结构,并且参照图3,可以理解的是,形成了平均直径约100nm的碳纳米管结构。可以理解的是,在图2和图3中,碳纳米管结构彼此构成网络结构。

[0185] 相比之下,图4中仅显示出短长度的多壁碳纳米管单元,但未观察到碳纳米管结构。此外,在图6中,仅示出存在于单链单元中的单壁碳纳米管单元,但未观察到碳纳米管结构。

[0186] (3)确认藉由第二导电剂的网络

[0187] 图5为实施例1的负极的第二负极活性材料层的SEM影像。参照图5的(A),可以理解的是,可以通过碳纳米管结构抑制SiO中的裂纹。参照图5的(B),可以理解的是,在破裂的SiO上保持碳纳米管结构,从而导电网络没有被破坏。参照图5的(C),可以理解的是,由于碳纳米管结构的长度较长,形成了较长的导电网络。

[0188] 试验例2:评价负极粘附性

[0189] 在干燥条件下测量负极粘附性(负极活性材料层和集电器之间的粘附性)。具体而言,将双面胶带贴在载玻片上,将冲裁成尺寸为20mm×180mm的每一个负极置于其上之后,用2kg的辊往复运动10次,以将电极贴在胶带上,然后使用万能试验机(UTM,TA仪器)以200mm/min的速度拉动电极,以测量从载玻片上分离的力。在这种情况下,载玻片和负极之间的测量角度为90°。测量结果列于下表2中。

[0190] 试验例3:评价第一负极活性材料层和第二负极活性材料层之间的粘附性

[0191] 通过以下方法测量实施例1至4和比较例1至3的剪切强度(Shear strengths,N/mm^2)。使用SAICAS(Surface and Interfacial Characterization Analysis System,表面和界面特征分析系统)(SAICAS EN-EX,Daipla Wintes Japan)进行测量。具体地,当使用金刚石微刀片对每个负极从其表面向其内部进行斜切时,从施加在第一负极活性材料层和第二负极活性材料层之间的界面上的力来测量剪切强度,其结果列于下表2中。

[0192] 试验例4:根据C-Rate评价容量保持率和放电容量

[0193] 使用实施例1至5和比较例1至3的负极分别如下制备电池。

[0194] 使用$Li[Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}]O_2$作为正极活性材料。将重量比为94:4:2的正极活性材料、作为导电剂的炭黑、和作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVdF)在N-甲基-2-吡咯烷酮溶剂中进行混合,以制备正极浆料。

[0195] 将所制备的正极浆料涂覆在15μm厚的作为正极集电器的铝金属薄膜上,并进行干燥。在这种情况下,循环空气的温度为110℃。随后,将经涂布和干燥的正极集电器进行辊压并在真空烘箱中于130℃干燥2小时,以形成正极活性材料层。

[0196] 将实施例1至5和比较例1至3的每个负极、上述所制备的正极、和多孔聚乙烯隔板通过使用堆叠(Stacking)法进行组装,将电解液(碳酸乙烯酯(EC)/碳酸甲乙酯(EMC)=1/2(体积比)、六氟磷酸锂($LiPF_6$ 1mol))注入到该组装的电池中,以制备锂二次电池。

[0197] 1)根据C-Rate评价放电容量

[0198] 将充电C-Rate固定在0.2C,并且在将放电C-Rate从0.2C增加到2.0C的同时测量每个锂二次电池相对于0.2C放电容量的2.0C放电容量(%),,其结果列于表2中。

[0199] 2)评价容量保持率(寿命特性)

[0200] 在以下条件下进行每个锂二次电池的充电和放电。

[0201] 将每个锂二次电池在45℃、4.25V至2.8V的电压范围内的0.33C/0.33C的充放电设定为1次循环,共进行100次循环。其后,基于1次循环后100%的放电容量评价100次循环后的放电容量(容量保持率),并列于表2。

[0202] [表2]

[0203]

	负极粘附性(gf/20mm)	第一负极活性材料层和第二负极活性材料层之间的粘附性(N/mm^2)	2.0C放电容量(%)	容量保持率(%)
实施例1	38.9	2.2	93.4	96.6
实施例2	38.1	2.1	92.9	95.9
实施例3	37.3	2.2	94.1	97.2
实施例4	36.2	2.4	95.3	98.5
实施例5	40.2	2.5	93.0	96.2
比较例1	35.6	1.9	92.6	95.8
比较例2	36.5	0.6	88.4	92.9
比较例3	36.8	0.8	91.9	94.8

[0204] 参照表2,在第二负极活性材料层包括碳纳米管结构的情况下,可以理解的是,可以提高电池的输入/输出特性和寿命特性,并且可以提高负极粘附性以及第一负极活性材料层和第二负极活性材料层之间的粘附性。

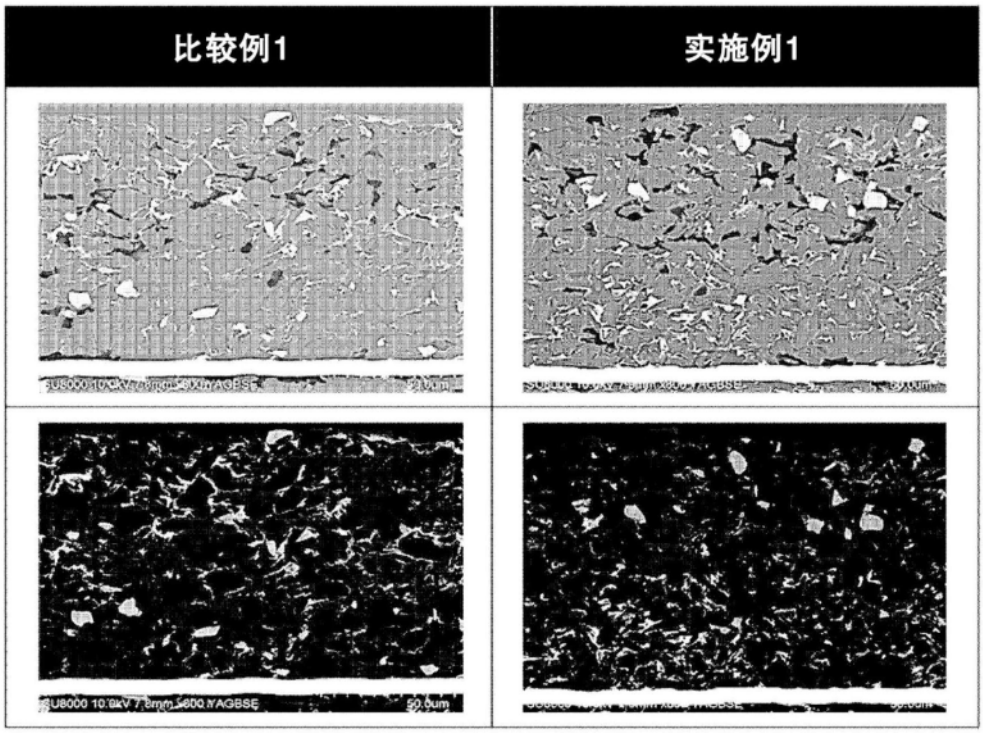


图1

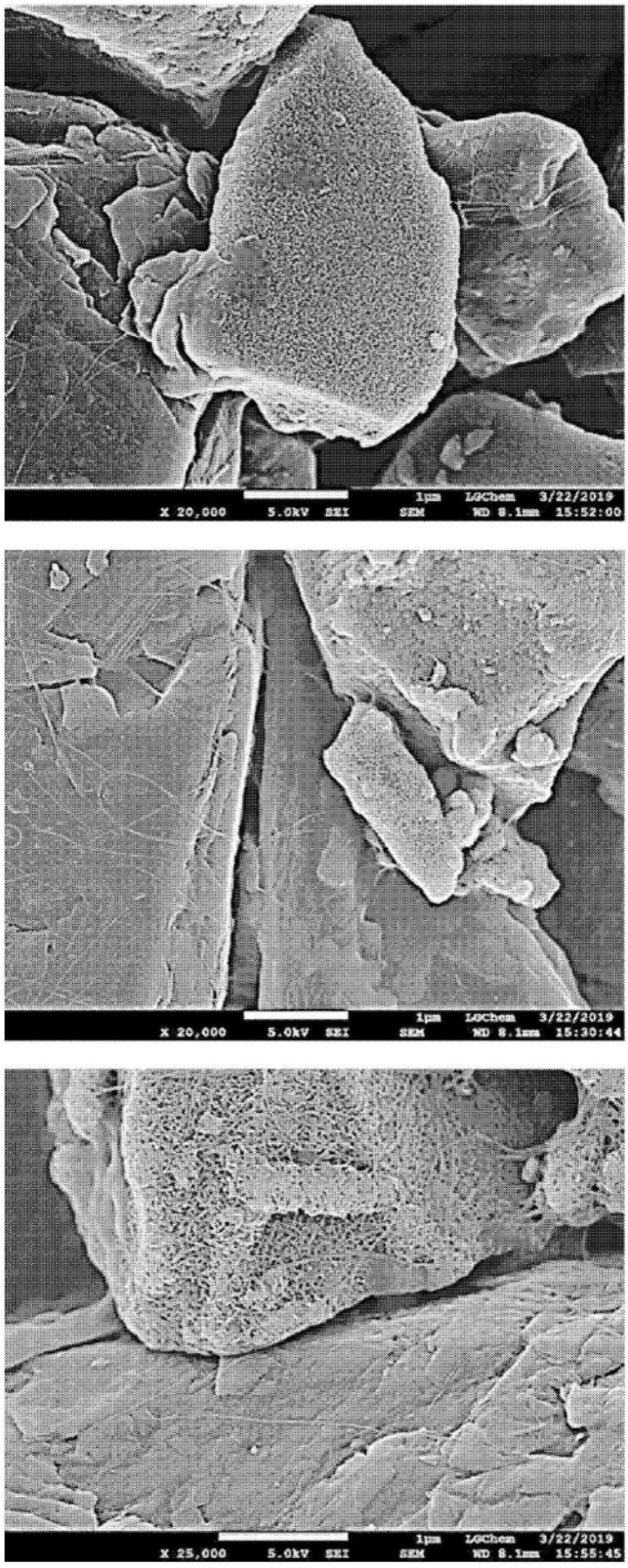

X 20,000 5.0kV SEI 1μm SEM LGChem 3/22/2019 WD 8.1mm 15:52:00
X 20,000 5.0kV SEI 1μm SEM LGChem 3/22/2019 WD 8.1mm 15:30:44
X 25,000 5.0kV SEI 1μm SEM LGChem 3/22/2019 WD 8.1mm 15:55:45

图2

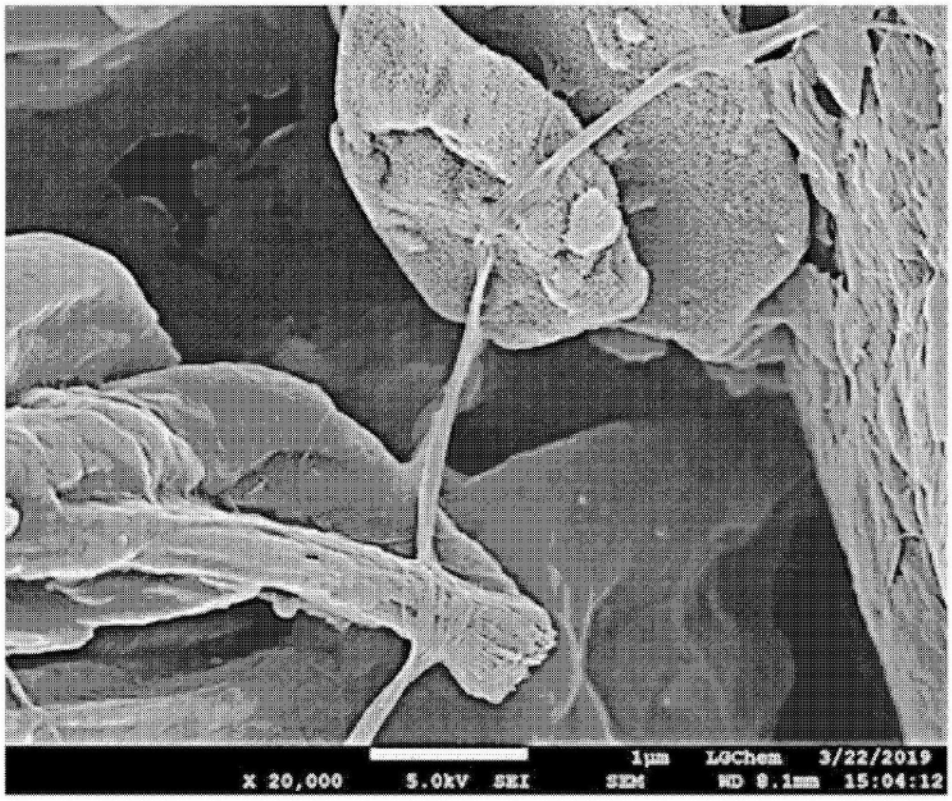


图3

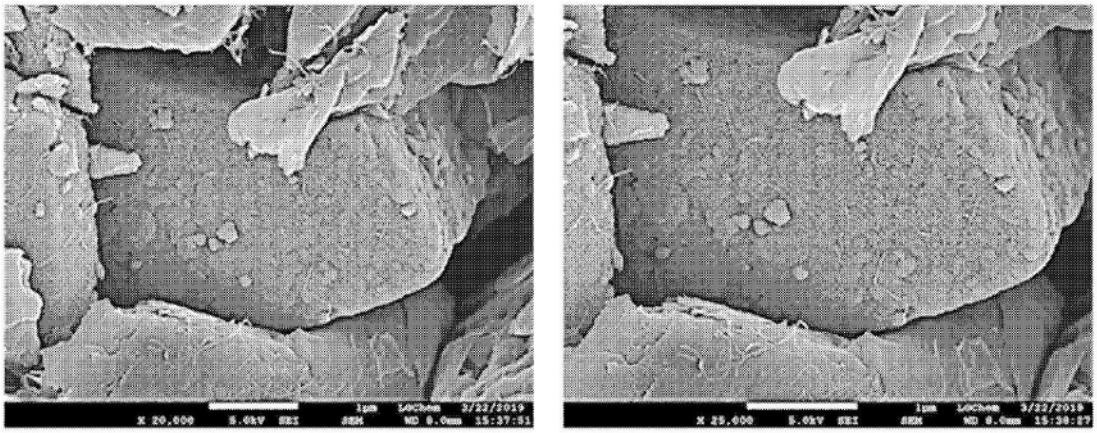
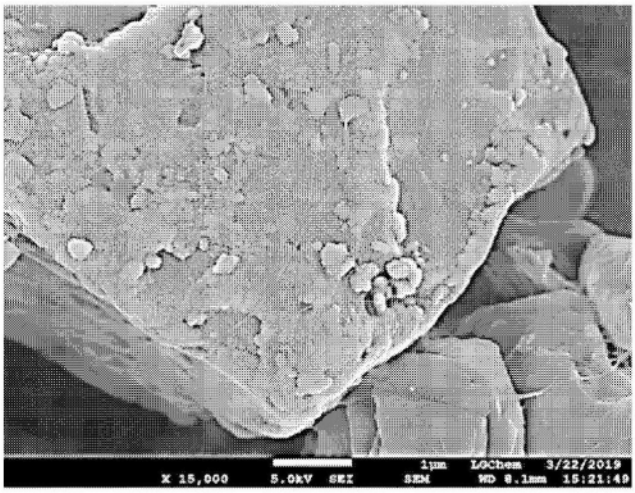
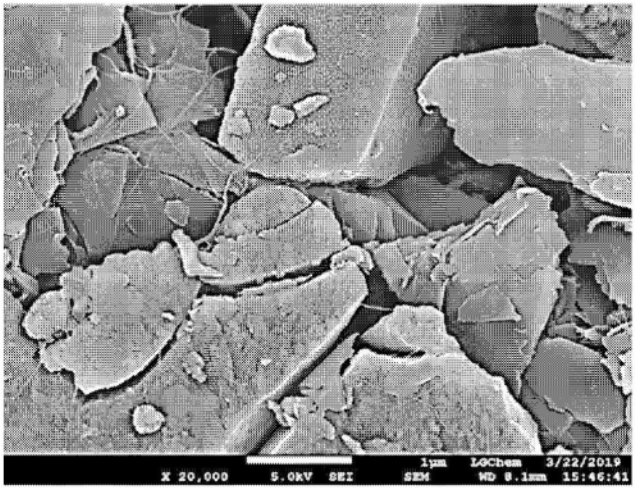


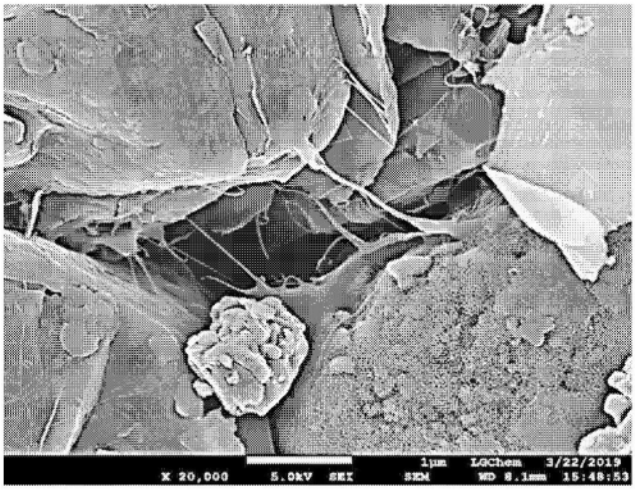
图4


X 15,000 5.0kV SEI 1μm SEM LGChem 3/22/2019 WD 8.1mm 15:21:49

(A)


X 20,000 5.0kV SEI 1μm SEM LGChem 3/22/2019 WD 8.1mm 15:46:41

(B)


X 20,000 5.0kV SEI 1μm SEM LGChem 3/22/2019 WD 8.1mm 15:48:53

(C)

图5

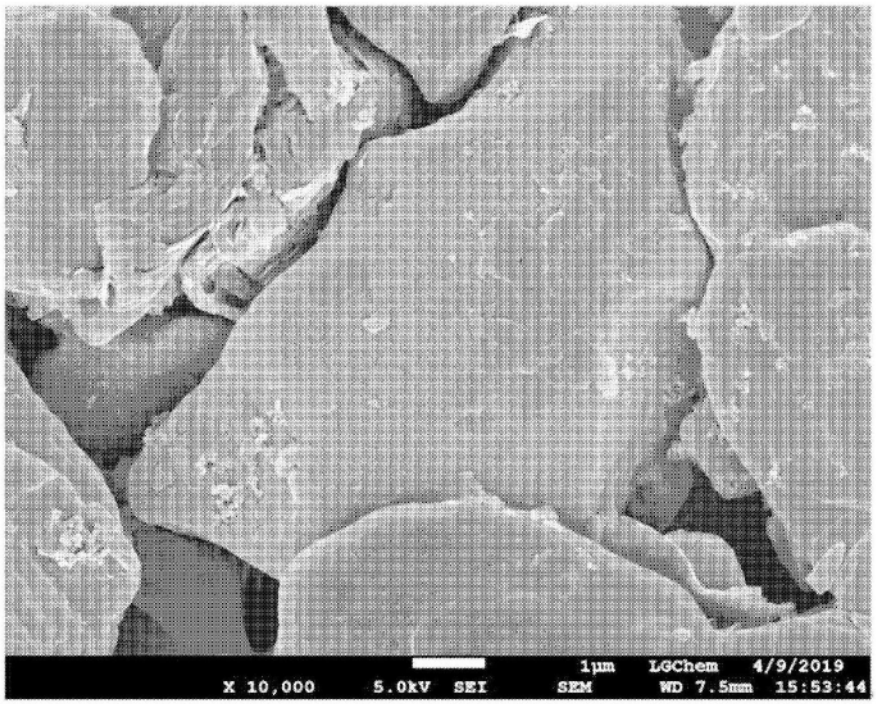


图6