



(10) 申请公布号 CN 116830291 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 29

(21) 申请号 202280012333.9

(22) 申请日 2022.08.09

(30) 优先权数据

10-2021-0107510 2021.08.13 KR

10-2022-0008551 2022.01.20 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2022/011863 2022.08.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/018184 EN 2023.02.16

(71) 申请人 株式会社LG新能源

地址 韩国首尔

(72) 发明人 崔静贤 李秀民 申善英 李龙珠

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

专利代理师 杨海荣 曲盛

(51) Int.Cl.

H01M 4/131 (2006.01)

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

负极和包含负极的二次电池

(57) 摘要

一种负极以及包含所述负极的二次电池,所述负极包含负极活性材料层,其中所述负极活性材料层包含含硅负极活性材料和导电材料,所述含硅负极活性材料包含芯和在所述芯上的碳层,所述芯包含 $\text{SiO}_x$ 和至少一种金属原子,其中 $0 < x < 2$ ,所述至少一种金属原子包含选自自由Mg、Li、Al和Ca组成的组中的至少一者,所述含硅负极活性材料具有0.5以上的 $D_5/D_{50}$ 、3  $\mu\text{m}$ 以上的 $D_5$ 和4  $\mu\text{m}$ 以上且11  $\mu\text{m}$ 以下的 $D_{50}$ ,并且所述导电材料包含单壁碳纳米管。

1. 一种负极, 包含:  
 负极活性材料层, 包含含硅负极活性材料和导电材料,  
 其中所述含硅负极活性材料包含芯和在所述芯上的碳层,  
 所述芯包含 $\text{SiO}_x$ 和至少一种金属原子, 其中 $0 < x < 2$ ,  
 所述至少一种金属原子包含选自Mg、Li、Al和Ca组成的组中的至少一者,  
 所述含硅负极活性材料具有0.5以上的 $D_5/D_{50}$ ,  
 所述含硅负极活性材料具有 $3\mu\text{m}$ 以上的 $D_5$ 和 $4\mu\text{m}$ 以上且 $11\mu\text{m}$ 以下的 $D_{50}$ , 并且  
 所述导电材料包含单壁碳纳米管。
2. 根据权利要求1所述的负极, 其中所述含硅负极活性材料具有0.6以上的 $D_5/D_{50}$ 。
3. 根据权利要求1所述的负极, 其中所述含硅负极活性材料具有0.5以上且1以下的 $D_5/D_{50}$ 。
4. 根据权利要求1所述的负极, 其中所述含硅负极活性材料具有 $4.2\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下的 $D_{50}$ 。
5. 根据权利要求1所述的负极, 其中所述含硅负极活性材料具有 $3\mu\text{m}$ 以上且 $5.5\mu\text{m}$ 以下的 $D_5$ 。
6. 根据权利要求1所述的负极, 其中所述含硅负极活性材料具有 $35\mu\text{m}$ 以下的 $D_{\text{max}}$ 。
7. 根据权利要求1所述的负极, 其中相对于总计100重量份的所述含硅负极活性材料, 所述至少一种金属原子的含量为0.1重量份以上且40重量份以下。
8. 根据权利要求1所述的负极, 其中所述至少一种金属原子包含Mg或Li。
9. 根据权利要求1所述的负极, 其中相对于总计100重量份的所述含硅负极活性材料, 所述碳层的含量为0.1重量份以上且50重量份以下。
10. 根据权利要求1所述的负极, 其中所述单壁碳纳米管具有 $0.1\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 的平均长度。
11. 根据权利要求1所述的负极, 其中所述单壁碳纳米管具有1nm至20nm的平均直径。
12. 根据权利要求1所述的负极, 其中所述单壁碳纳米管具有 $200\text{m}^2/\text{g}$ 至 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。
13. 根据权利要求1所述的负极, 其中所述含硅负极活性材料对所述单壁碳纳米管的重量比为92:8至99.99:0.01。
14. 根据权利要求1所述的负极, 其中所述负极活性材料层进一步包含含碳负极活性材料。
15. 根据权利要求14所述的负极, 其中所述含硅负极活性材料和所述含碳负极活性材料满足下式A:  
 [式A]  

$$2.415 \leq D_{\text{Gr}}/D_{\text{SiO}} \leq 6.452$$
 其中在式A中,  $D_{\text{SiO}}$ 是指所述含硅负极活性材料的平均粒径( $D_{50}$ ), 并且 $D_{\text{Gr}}$ 是指所述含碳负极活性材料的平均粒径( $D_{50}$ )。
16. 根据权利要求1所述的负极, 其中当通过表面SEM分析所述负极时, 所测量的含硅负极活性材料的平均尺寸为 $4.5\mu\text{m}$ 以上, 并且  
 当通过截面SEM分析所述负极时, 所测量的含硅负极活性材料的平均尺寸为 $2\mu\text{m}$ 以上。
17. 一种二次电池, 包含权利要求1所述的负极。

## 负极和包含负极的二次电池

### 技术领域

[0001] 本申请要求于2021年8月13日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请10-2021-0107510号和于2022年1月20日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请10-2022-0008551号的优先权和权益,其全部内容通过引用并入本文中。

[0002] 本发明涉及一种负极以及包含所述负极的二次电池,所述负极包含具有特定粒度分布的含硅负极活性材料和单壁碳纳米管。

### 背景技术

[0003] 由于化石燃料的使用的快速增加,使用替代能源或清洁能源的需求正在增加,并且作为该趋势的一部分,最积极的研究领域是使用电化学反应的发电和储电领域。

[0004] 目前,使用这种电化能的电化学装置的代表性实例包括二次电池,并且其使用领域正在增加。近年来,随着技术发展和对便携式装置诸如便携式计算机、便携式电话和相机的需求增加,对作为能源的二次电池的需求急剧增加,已经对这样的二次电池中具有高能量密度、即高容量的锂二次电池进行了大量的研究,并且具有高容量的锂二次电池已商业化并被广泛使用。

[0005] 通常,二次电池包含正极、负极、电解质和隔膜。所述负极包含用于嵌入和脱嵌来自正极的锂离子的负极活性材料,作为所述负极活性材料,可以使用具有高放电容量的含硅活性材料。

[0006] 然而,含硅活性材料在驱动电池的过程中伴随着过度的体积变化。因此,发生电池使用寿命降低的问题。为了解决相关技术中的这些问题,使用如下方法:降低所使用的含硅活性材料的比率或者使用能够显示高负极粘附性的粘合剂,但是由于含硅活性材料本身没有得到改善,在解决该问题时存在局限。此外,尽管已经使用了通过使含硅活性材料成为多孔而能够内部容纳体积膨胀的技术,但是该技术具有的问题在于,由于负极的单位重量容量降低,并且当制备电极然后辊压时会将粒子破坏,因此降低了效果。

[0007] 因此,迫切需要开发一种能够在含硅负极活性材料的同时有效改善电池的使用寿命特性的负极。

[0008] [相关技术文献]

[0009] [专利文献]

[0010] (专利文献1)韩国专利10-1586816号

### 发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 本发明致力于提供能够改善电池的容量、效率和/或使用寿命特性的负极以及包含所述负极的二次电池。

[0013] 技术方案

[0014] 本发明的一个示例性实施方式提供了一种负极,其包含负极活性材料层,所述负

极活性材料层包含含硅负极活性材料和导电材料,所述含硅负极活性材料包含芯和在所述芯上的碳层,所述芯包含 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) 和至少一种金属原子,所述至少一种金属原子包含选自Mg、Li、Al和Ca组成的组中的至少一者,所述含硅负极活性材料具有0.5以上的 $D_5/D_{50}$ 、 $3\mu\text{m}$ 以上的 $D_5$ 和 $4\mu\text{m}$ 以上且 $11\mu\text{m}$ 以下的 $D_{50}$ ,并且所述导电材料包含单壁碳纳米管。

[0015] 本发明的另一个示例性实施方式提供了一种二次电池,其包含所述负极。

[0016] 发明的有益效果

[0017] 根据本发明的一个示例性实施方式的负极包含具有0.5以上的 $D_5/D_{50}$ 、 $3\mu\text{m}$ 以上的 $D_5$ 和 $4\mu\text{m}$ 以上且 $11\mu\text{m}$ 以下的 $D_{50}$ 的含硅负极活性材料以及单壁碳纳米管,使得因为在不引起与电解液的过度副反应的同时,锂离子在充电和放电期间易于嵌入和脱嵌,并且不引起过度膨胀,所以能够改善电池的使用寿命特性。此外,由于所述含硅负极活性材料包含至少一种金属原子,并且所述至少一种金属原子以金属化合物诸如金属硅酸盐的形式存在,因此能够改善电池的初始效率。

[0018] 组合使用具有上述粒度分布的含硅负极活性材料和单壁碳纳米管,可以改善负极活性材料粒子之间的导电路径,从而改善电池的容量、效率和使用寿命性能。

## 具体实施方式

[0019] 在下文中,将更详细地描述本发明以帮助理解本发明。

[0020] 在本说明书和权利要求书中使用的术语或词语不应解释为限于普通或词典含义,而应在本发明人能够适当地定义所述术语的概念以对他/她自己的发明进行最佳解释的原则的基础上,解释为符合本发明的技术主旨的含义和概念。

[0021] 本说明书中使用的术语仅用于描述特定实施方式,而不旨在限制本发明。除非上下文另有明确指示,否则单数表达包含复数表达。

[0022] 在本发明中,术语“包含”、“包括”或“具有”旨在表示所实现的特性、个数、步骤、构成要素或其任何组合的存在,并且应当理解为意味着不排除一个以上其它特性或个数、步骤、构成要素或其任何组合的存在或添加的可能性。

[0023] 在本说明书中, $D_5$ 和 $D_{50}$ 可以分别定义为对应于粒子的粒度分布曲线(粒度分布图的曲线)中体积累积量的5%和50%的粒度。此外,在本说明书中, $D_{\text{max}}$ 和 $D_{\text{min}}$ 可以分别对应于粒子的粒度分布曲线中的最大粒度和最小粒度。 $D_5$ 、 $D_{50}$ 、 $D_{\text{max}}$ 和 $D_{\text{min}}$ 可以分别使用例如激光衍射法来测量。所述激光衍射法通常能够测量从亚微米区域到大约几毫米的粒度,并且可以获得具有高再现性和高分辨率的结果。 $D_5$ 和 $D_{50}$ 的测量可以使用Microtrac设备(制造商:Microtrac公司,型号名称:S3500)使用水和Triton-X100分散剂在折射率为1.97的条件下来确认。

[0024] 在本说明书中,使用SEM或TEM测量导电材料的平均长度或直径。

[0025] 在本说明书中,比表面积可以通过使用BET测量设备(BEL-SORP-MAX,Nippon Bell公司)在 $130^\circ\text{C}$ 下将待测量对象脱气2小时,并在77K下进行 $\text{N}_2$ 吸附/解吸来测量。

[0026] 在本说明书中,负极活性材料中金属元素的有无和元素的含量可以通过ICP分析来确认,并且所述ICP分析可以使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(Perkin-Elmer 7300的ICP-OES AVIO 500)来进行。

[0027] <负极>

[0028] 根据本发明的一个示例性实施方式的负极是包含负极活性材料层的负极,并且是其中所述负极活性材料层包含含硅负极活性材料和导电材料的负极,所述含硅负极活性材料包含芯和在所述芯上的碳层,所述芯包含 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) 和至少一种金属原子,所述至少一种金属原子包含选自由Mg、Li、Al和Ca组成的组中的至少一者,所述含硅负极活性材料具有0.5以上的 $D_5/D_{50}$ 、 $3\mu\text{m}$ 以上的 $D_5$ 和 $4\mu\text{m}$ 以上且 $11\mu\text{m}$ 以下的 $D_{50}$ ,并且所述导电材料包含单壁碳纳米管。

[0029] 在本发明的一个示例性实施方式中,所述含硅负极活性材料包含芯和在所述芯上的碳层。

[0030] 在本发明的一个示例性实施方式中,所述芯包含 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )。

[0031] 所述 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) 可以对应于含硅负极活性材料中的基质。所述 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) 可以呈包含Si和 $\text{SiO}_2$ 的形式,并且所述Si也可以形成相。即,x对应于 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) 中所包含的O对Si的个数比。当所述含硅负极活性材料包含 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) 时,可以改善二次电池的放电容量。

[0032] 在本发明的一个示例性实施方式中,所述芯可以包含金属原子。所述至少一种金属原子在所述含硅负极活性材料中可以以金属原子、金属硅酸盐、金属硅化物和金属氧化物中的至少一者的形式存在。

[0033] 所述至少一种金属原子可以包含选自由Mg、Li、Al和Ca组成的组中的至少一者。由此,可以改善含硅负极活性材料的初始效率。

[0034] 具体地,所述金属原子可以包含Mg、Li或Al中的一种以上。本发明的含硅负极活性材料可以呈其中具有相对小尺寸的粒子被除去的形式,但是,当金属原子为Mg、Li或Al中的一种以上时,由于即使是芯的内部也可以均匀地掺杂,所以可以顺利制备具有上述特性的含硅负极活性材料。此外,在具有本发明粒度分布的含硅负极活性材料中,具有低原子序数的金属原子小,使得可以更均匀地掺杂芯的内部,因而所述金属原子最优选为Mg或Li。

[0035] 所述金属原子(Li、Mg等)呈其中含硅粒子掺杂有所述原子的形式,因此可以分布在含硅粒子的表面上和/或内部。所述金属原子分布在含硅粒子的表面上和/或内部,因此可以将所述含硅粒子的体积膨胀/收缩控制在适当水平,并且可以用于防止对所述活性材料的损坏。此外,从降低 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ) 粒子中的不可逆相(例如, $\text{SiO}_2$ )的比率以提高活性材料的效率的方面,可以含有所述金属原子。

[0036] 所述金属原子可以以金属硅酸盐的形式存在。所述金属硅酸盐可以分为结晶金属硅酸盐和无定形金属硅酸盐。

[0037] 当所述金属原子是Li时,Li可以以选自由 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 组成的组中的至少一种锂硅酸盐的形式存在于所述芯中。

[0038] 当所述金属原子是Mg时,Mg可以以 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ 和 $\text{MgSiO}_3$ 中的至少一种镁硅酸盐的形式存在于所述芯中。

[0039] 在本发明的一个示例性实施方式中,相对于总计100重量份的含硅负极活性材料,所述金属原子的含量可以为0.1重量份以上且40重量份以下,具体为1重量份以上且25重量份以下,更具体为2重量份以上且20重量份以下,或2重量份以上且10重量份以下。当所述金属原子的含量超出上述0.1重量份以上且40重量份以下的范围时,可能存在的问题在于,随着金属原子的含量增加,初始效率增加,但放电容量降低,使得当所述含量满足上述范围

时,可以实现适当的放电容量和初始效率。

[0040] 在本发明的一个示例性实施方式中,相对于总计100重量份的芯,所述金属原子的含量可以为1重量份以上且25重量份以下,更具体为2重量份以上且20重量份以下,或2重量份以上且10重量份以下。当所述金属原子的含量超出上述1重量份以上且25重量份以下的范围时,可能存在的问题在于,随着金属原子的含量增加,初始效率增加,但放电容量降低,使得当所述含量满足上述范围时,可以实现适当的放电容量和初始效率。

[0041] 在本发明的一个示例性实施方式中,所述含硅负极活性材料可以包含碳层。所述碳层设置在芯上,并且可以覆盖所述芯的表面的至少一部分。即,所述碳层可以呈部分地覆盖所述芯的表面或覆盖所述芯的整个表面的形式。通过所述碳层,可以赋予所述含硅负极活性材料导电性,并且可以改善二次电池的初始效率、使用寿命特性和电池容量特性。

[0042] 所述碳层可以包含无定形碳和结晶碳中的至少一者。

[0043] 所述结晶碳可以进一步改善所述含硅负极活性材料的导电性。所述结晶碳可以包含选自自由富勒烯、碳纳米管和石墨烯组成的组中的至少一者。

[0044] 所述无定形碳可以通过适当地保持碳层的强度来抑制所述含硅复合粒子的膨胀。所述无定形碳可以为选自自由焦油、沥青和其它有机材料组成的组中的至少一种物质的碳化物,或者可以为使用烃作为化学气相沉积方法的来源而形成的含碳材料。

[0045] 所述其它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、醛己糖或酮己糖的碳化物以及选自其组合的有机材料的碳化物。

[0046] 所述烃可以为取代或未取代的脂族或脂环族烃、或者取代或未取代的芳族烃。所述取代或未取代的脂族或脂环族烃的脂族或脂环族烃可以为甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丁烷、丁烯、戊烷、异丁烷、己烷等。所述取代或未取代的芳族烃的芳族烃的实例包括苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、乙苯、二苯基甲烷、萘、苯酚、甲酚、硝基苯、氯苯、茚、苯并呋喃、吡啶、蒽、菲等。

[0047] 在本发明的一个示例性实施方式中,相对于总计100重量份的含硅负极活性材料,所述碳层的含量可以为0.1重量份以上且50重量份以下、0.1重量份以上且30重量份以下、或0.1重量份以上且20重量份以下。更具体地,所述碳层的含量可以为0.5重量份以上且15重量份以下。当满足上述0.1重量份以上且50重量份以下的范围时,这可能可以防止负极活性材料的容量和效率降低。

[0048] 在本发明的一个示例性实施方式中,所述碳层可以具有1nm至500nm、具体为5nm至300nm的厚度。当满足上述1nm至500nm的范围时,可以改善含硅负极活性材料的导电性,从而存在改善电池的初始效率和使用寿命的效果。

[0049] 在本发明的一个示例性实施方式中,所述含硅负极活性材料可以具有 $4\mu\text{m}$ 以上且 $11\mu\text{m}$ 以下的 $D_{50}$ 。当所述含硅负极活性材料具有小于 $4\mu\text{m}$ 的 $D_{50}$ 时,粒度可能太小使得材料的比表面积增加,由于发生与电解液的许多副反应,从而可能存在使用寿命严重劣化的问题。当所述含硅负极活性材料具有大于 $11\mu\text{m}$ 的 $D_{50}$ 时,粒度可能过大使得电池可能不易充电和放电,从而可能存在存在充电放电期间难以实现容量/效率的问题。因此,当所述含硅负极活性材料具有 $4\mu\text{m}$ 以上且 $11\mu\text{m}$ 以下的 $D_{50}$ 时,电池可能易于充电和放电,使得可以存在充分实现容量和效率且使用寿命特性稳定的效果。特别地,所述含硅负极活性材料可以具有 $4.2\mu\text{m}$ 以上且 $10\mu\text{m}$ 以下、具体为 $4.5\mu\text{m}$ 以上且 $9\mu\text{m}$ 以下、更具体为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $7\mu\text{m}$ 以下的 $D_{50}$ 。在这种情况下

下,除了上述效果之外,还可以存在能够容易地制备电极的效果。

[0050] 在本发明的一个示例性实施方式中,所述含硅负极活性材料可以具有 $3\mu\text{m}$ 以上的 $D_5$ 。当所述含硅负极活性材料的 $D_5$ 小于 $3\mu\text{m}$ 时,由于粒度小,可能频繁发生氧化,从而可能存在于所实现的容量和效率相对小的问题。此外,由于粒度小,在充电/放电期间与电解液的副反应可能增加,因此可能存在使用寿命特性劣化的问题。因此,当满足上述 $3\mu\text{m}$ 以上的范围时,可以使负极中粒度过小的含硅负极活性材料的含量降低,从而可以通过减少与电解液的副反应来改善电池的使用寿命和稳定性。特别地,所述含硅负极活性材料可以具有 $3\mu\text{m}$ 以上且 $5.5\mu\text{m}$ 以下、具体为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $5\mu\text{m}$ 以下、更具体为 $3\mu\text{m}$ 以上且 $4\mu\text{m}$ 以下、或者 $3\mu\text{m}$ 以上且 $3.6\mu\text{m}$ 以下的 $D_5$ 。

[0051] 所述含硅负极活性材料可以具有0.5以上、具体为0.6以上的 $D_5/D_{50}$ 。当 $D_5/D_{50}$ 小于0.5时,负极中由尺寸过小的含硅负极活性材料所占据的体积可能增加,由于与电解液的副反应可能随着材料的比表面积可能的增加而增加,从而可能存在电池的使用寿命降低的问题。因此,使 $D_5/D_{50}$ 满足0.5以上,从而可以改善电池的使用寿命特性。所述含硅负极活性材料的 $D_5/D_{50}$ 上限可以为1。

[0052] 在这种情况下,当 $D_5/D_{50}$ 小于0.5时,即使含硅负极活性材料的 $D_5$ 和 $D_{50}$ 满足上述范围,由于负极中由尺寸甚至比 $D_{50}$ 更小的活性材料所占据的体积可能增加,与电解液的副反应也可能增加,从而可能降低电池的使用寿命。相反地,当 $D_5/D_{50}$ 满足0.5以上,但 $D_5$ 或 $D_{50}$ 不满足上述范围时,平均粒度可能过小或过大,从而出现难以实现使用寿命和/或效率的问题。当 $D_5$ 或 $D_{50}$ 小时,存在的问题在于,容量和效率由于大量的含硅负极活性材料粒子被氧化而降低,以及由于过多的电解液副反应而引起使用寿命特性劣化。当 $D_{50}$ 高时,粒度太大使得电池不易于充电和放电,因此存在在充电和放电期间难以实现容量/效率的问题。

[0053] 因此,如在本发明中那样,当所述含硅负极活性材料的 $D_5$ 、 $D_{50}$ 和 $D_5/D_{50}$ 满足上述范围时,可以改善电池的容量、效率和/或使用寿命。

[0054] 在本发明的一个示例性实施方式中,所述含硅负极活性材料可以具有 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $15\text{m}^2/\text{g}$ 以下、大于 $2\text{m}^2/\text{g}$ 且小于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、以及 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $8\text{m}^2/\text{g}$ 以下的BET比表面积。

[0055] 所述BET比表面积的上限可以为 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、 $18\text{m}^2/\text{g}$ 、 $15\text{m}^2/\text{g}$ 、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、 $8\text{m}^2/\text{g}$ 、 $5\text{m}^2/\text{g}$ 或 $4\text{m}^2/\text{g}$ ,下限可以为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $2\text{m}^2/\text{g}$ 或 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0056] 在本发明的一个示例性实施方式中,所述含硅负极活性材料可以具有 $35\mu\text{m}$ 以下、具体为 $30\mu\text{m}$ 以下、更具体为 $25\mu\text{m}$ 以下或 $20\mu\text{m}$ 以下的 $D_{\text{max}}$ 。当不满足上述 $35\mu\text{m}$ 以下的范围时,存在由于粒子过大,引起电极可能不易制备,在辊压期间电极可能不均匀制备的问题。

[0057] 所述含硅负极活性材料可以具有 $1.3\mu\text{m}$ 以上、具体为 $1.5\mu\text{m}$ 以上、更具体为 $1.7\mu\text{m}$ 以上或 $2\mu\text{m}$ 以上的 $D_{\text{min}}$ 。当满足上述 $1.3\mu\text{m}$ 以上的范围时,材料的比表面积可能不会变得太大,从而可能存在于能够减少与电解液的副反应的效果。

[0058] 在本发明的一个示例性实施方式中,所述含硅负极活性材料可以通过以下步骤形成:制备预备含硅负极活性材料;调节预备含硅负极活性材料的粒度;以及在粒度受控的预备含硅负极活性材料上形成碳层。

[0059] 具体地,在所述预备含硅负极活性材料的制备中,可以通过以下步骤形成所述预备含硅负极活性材料:将Si粉末、 $\text{SiO}_2$ 粉末和金属粉末混合,然后将该混合物气化;将该气

化的混合气体冷凝成固相;在惰性气氛中将该固相热处理。

[0060] 或者,可以通过以下步骤形成所述预备含硅负极活性材料:在真空下将Si粉末和SiO<sub>2</sub>粉末加热和气化,然后使所气化的混合气体沉积来形成含硅粒子;将所形成的含硅粒子与金属粉末混合,然后将所得的混合物热处理。

[0061] 所述热处理步骤可以在700℃至900℃下进行4小时至6小时,具体地,在800℃下进行5小时。

[0062] 所述金属粉末可以为Mg粉末或Li粉末。

[0063] 当将Mg粉末用作所述金属粉末时,可以通过将所述Mg粉末气化来制备负极活性材料。

[0064] 当将Li粉末用作所述金属粉末时,可以通过将含硅粒子和所述Li粉末混合,然后将所得的混合物热处理来制备负极活性材料。

[0065] 所述含硅粒子可以为SiO<sub>x</sub> (x=1)。

[0066] 在所述预备含硅负极活性材料中,Mg化合物相可以包含上述Mg硅酸盐、Mg硅化物、Mg氧化物等。

[0067] 在所述预备含硅负极活性材料中,所述Li化合物相可以包含上述Li硅酸盐、Li硅化物、Li氧化物等。

[0068] 在调节所述预备含硅负极活性材料的粒度时,可以通过诸如球磨机、喷射磨机或气流分级的方法调节所述粒度,方法不限于此。例如,当使用球磨机调节所述预备含硅负极活性材料的粒度时,可以添加5至20个不锈钢球介质,并且具体地可添加10至15个不锈钢球介质,但不锈钢球介质的个数不限于此。

[0069] 在调节所述粒度时,所述预备含硅负极活性材料的研磨时间可以为2小时至5小时,具体为2小时至4小时,更具体为3小时,但不限于此。

[0070] 在所述碳层的形成中,所述碳层可以使用利用烃气体的化学气相沉积(CVD)方法或者通过将用作碳源的材料碳化来制备。

[0071] 具体地,可以通过以下步骤形成所述碳层:将所述预备含硅负极活性材料引入反应炉中,然后在600℃至1200℃下对烃气进行化学气相沉积(CVD)。所述烃气体可以为选自甲烷、乙烷、丙烷和乙炔组成的组中的至少一种烃气体,并且可以在900℃至1000℃下热处理。

[0072] 在本发明的一个示例性实施方式中,所述负极可以进一步包含含碳负极活性材料。所述含碳负极活性材料可以包含选自天然石墨和人造石墨中的至少一者。

[0073] 在本发明的一个示例性实施方式中,所述含硅负极活性材料和所述含碳负极活性材料可满足以下式A。

[0074] [式A]

$$[0075] \quad 2.415 \leq D_{Gr}/D_{Si0} \leq 6.452$$

[0076] 在式A中, $D_{Si0}$ 是指所述含硅负极活性材料的平均粒径( $D_{50}$ ), $D_{Gr}$ 是指所述含碳负极活性材料的平均粒径( $D_{50}$ )。

[0077] 当满足式A的含碳负极活性材料与所述含硅负极活性材料一起使用时,所述含硅负极活性材料可以易于位于所述含碳负极活性材料之间的空间中,以改善负极的制备期间的接触特性,使得由于在所述电极之间的导电路径易于形成,可能存在所述电极中的电导

率变得优异的效果。

[0078] 在本发明的一个示例性实施方式中,  $D_{Gr}/D_{SiO}$  可以为2.5以上且5以下、2.5以上且4以下、或者3.0以上且3.5以下。

[0079] 在本发明的一个示例性实施方式中, 在所述负极中, 所述含硅负极活性材料对所述含碳负极活性材料的重量比可以为10:90至90:10, 具体为10:90至50:50, 更具体为10:90至30:70。

[0080] 具体地, 所述负极可以包含负极集电器和在所述负极集电器上的负极活性材料层。所述负极活性材料层可以包含所述负极活性材料。此外, 所述负极活性材料层可以进一步包含粘合剂和/或导电材料。

[0081] 所述负极集电器只要具有导电性而不对电池引起化学变化就是足够的, 没有特别限制。例如, 作为所述集电器, 可以使用铜, 不锈钢, 铝, 镍, 钛, 烧制碳, 或者其中铝或不锈钢的表面用碳、镍、钛、银等表面处理过的材料。具体地, 可以将良好地吸附碳的过渡金属诸如铜或镍用作集电器。所述集电器可以具有6 $\mu$ m至20 $\mu$ m的厚度, 但是所述集电器的厚度不限于此。

[0082] 在本发明的一个示例性实施方式中, 所述导电材料可以包含单壁碳纳米管(SWCNT)。所述单壁碳纳米管是指呈包含单个碳层的管的形式的碳结构。当所述负极活性材料层中的导电材料包含单壁碳纳米管时, 可以改善电池的充电和放电容量和/或使用寿命性能。具体地, 由于所述单壁碳纳米管将粒子之间的导电路径成功连接, 因此可以防止由上述含硅负极活性材料的膨胀引起的导电路径损失。结果, 当包含所述单壁碳纳米管时, 可以改善电池的使用寿命性能。

[0083] 在本说明书中, 所述碳纳米管的长度是指通过单根碳纳米管的中心的长轴的长度, 所述碳纳米管的直径是指通过单根碳纳米管的中心并垂直于所述长轴的短轴的长度。

[0084] 所述单壁碳纳米管可以具有0.1 $\mu$ m至50 $\mu$ m、具体为0.5 $\mu$ m至25 $\mu$ m或0.5 $\mu$ m至20 $\mu$ m的平均长度。更具体地, 所述平均长度可以为5 $\mu$ m至15 $\mu$ m。所述平均长度的下限可以为0.1 $\mu$ m、0.5 $\mu$ m、1 $\mu$ m、2 $\mu$ m、3 $\mu$ m、4 $\mu$ m、5 $\mu$ m、6 $\mu$ m、7 $\mu$ m或8 $\mu$ m, 其上限可以为50 $\mu$ m、30 $\mu$ m、25 $\mu$ m、20 $\mu$ m、15 $\mu$ m、14 $\mu$ m、13 $\mu$ m、12 $\mu$ m、11 $\mu$ m或10 $\mu$ m。

[0085] 对于所述单壁碳纳米管, 当将满足导电性、强度和上述0.1 $\mu$ m至50 $\mu$ m的平均长度范围的单壁碳纳米管与具有上述特性的含硅负极活性材料一起使用时, 由于确保了所述碳纳米管的长度与负极活性材料粒子之间的距离一样大, 因此可以变得更易于将所述粒子之间的导电路径连接, 从而可以改善所述负极的导电性、强度和/或电解液保持性能。相反地, 当所述碳纳米管的平均长度短时, 由于可能难以有效地形成所述导电路径, 因此存在导电性可能劣化的担忧, 并且当所述碳纳米管的平均长度过长时, 存在分散性可能劣化的担忧。

[0086] 所述单壁碳纳米管的平均长度可以通过由SEM观察到的结果的平均值来计算。

[0087] 所述单壁碳纳米管可以具有1nm至20nm、具体为1.5nm至15nm的平均直径。更具体地, 所述平均直径可以为1.5nm至5nm。所述平均直径的下限可以为1nm、1.5nm或2nm, 其上限可以为20nm、18nm、16nm、14nm、12nm、10nm、8nm、6nm或4nm。

[0088] 由于满足上述1nm至20nm平均直径范围的单壁碳纳米管具有柔性特性, 因此存在即使当所述单壁碳纳米管物理损伤时也不容易破坏负极活性材料粒子之间的接触的效果。相反地, 当所述碳纳米管的平均直径过大时, 可能存在电极密度可能降低的担忧, 并且当所

述碳纳米管的平均直径过小时,可能难以将所述碳纳米管分散,使得可能存在分散体的制备加工性可能劣化的担忧。

[0089] 所述单壁碳纳米管的平均直径可以通过由TEM观察的结果的平均值来计算。

[0090] 所述单壁碳纳米管可以具有 $200\text{m}^2/\text{g}$ 至 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 、具体为 $250\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 的BET比表面积。当使用满足上述 $200\text{m}^2/\text{g}$ 至 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 的范围的单壁碳纳米管时,所述单壁碳纳米管即使是使用少量的导电材料,也可能易于分散,使得存在能够有效连接所述粒子的效果。

[0091] 相对于总计100重量份的负极活性材料层,所述单壁碳纳米管的含量可以为0.005重量份至1重量份,具体为0.01重量份至0.1重量份或0.04重量份至0.06重量份。当满足上述0.005重量份至1重量份的范围时,可能存在促进所述含硅负极活性材料粒子之间的导电路径接触的同时,使由高比表面积引起的电解液的副反应最小化的效果。

[0092] 所述负极活性材料层中含硅负极活性材料对单壁碳纳米管的重量比可以为92:8至99.99:0.01,具体为97:3至99.98:0.02。更具体地,所述重量比可以为99:1至99.8:0.2。当满足上述92:8至99.99:0.01的范围时,可以更有效地确保所述含硅负极活性材料的导电路径。

[0093] 在本说明书中,所述含硅负极活性材料的平均尺寸是指全部含硅负极活性材料的尺寸的算术平均,并且计算为通过粒度分布(PSD)分析的个数分布测量的平均粒径值。即,所述含硅负极活性材料的平均尺寸是与 $D_{50}$ 不同的值, $D_{50}$ 是指粒度分布的中值。

[0094] 通常,由于在通过粒度分布(PSD)分析的体积分布测量的粒度分布中不考虑粒子形状的因素,因此所述含硅负极活性材料的平均尺寸是通过假设粒子是具有相同体积值的球体而计算的结果。因此,通过SEM观察和测量的粒度可以不同于通过PSD分析的体积分布测量的粒度分布结果。

[0095] 在本发明的一个示例性实施方式中,当通过表面SEM分析所述负极时,所测量的所述含硅负极活性材料的平均尺寸为 $4.5\mu\text{m}$ 以上。所述平均尺寸可以为 $20\mu\text{m}$ 以下、 $15\mu\text{m}$ 以下或 $10\mu\text{m}$ 以下。

[0096] 在本发明的一个示例性实施方式中,当通过截面SEM分析所述负极时,所测量的所述含硅负极活性材料的平均尺寸为 $2\mu\text{m}$ 以上。所述平均尺寸可以为 $15\mu\text{m}$ 以下、 $10\mu\text{m}$ 以下或 $8\mu\text{m}$ 以下。在截面SEM分析的情况下,根据粒子的位置,所测量的粒度倾向于小于表面SEM分析的粒度。

[0097] 包含具有如上所述的平均尺寸的含硅负极活性材料的电池具有改善充电/放电容量和/或使用寿命性能的效果。

[0098] 所述SEM分析可以用扫描电子显微镜(SEM)进行,并且在这种情况下,可以使用由Hitachi公司制造的扫描电子显微镜S-4800,但是扫描电子显微镜不限于此。

[0099] 所述负极活性材料层可以进一步包含粘合剂。所述粘合剂可以包含选自由以下组成的组中的至少一者:聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-共-HFP)、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸、乙烯-丙烯-二烯单体(EPDM)、磺化EPDM、丁苯橡胶(SBR)、氟橡胶、聚丙烯酸和用Li、Na、Ca等置换其氢的材料,并且还可以包含其各种共聚物。

[0100] 在本发明的一个示例性实施方式中,可以通过以下步骤制备负极:准备包含负极

活性材料、粘合剂、导电材料和溶剂的负极浆料；通过将所述负极浆料施涂到集电器的至少一个表面，干燥并辊压集电器来形成负极活性材料层；以及将其中形成有所述负极活性材料层的集电器干燥。

#### [0101] <二次电池>

[0102] 根据本发明又一示例性实施方式的二次电池可以包含上述示例性实施方式中的负极。具体地，所述二次电池可以包含负极、正极、插置在所述正极和所述负极之间的隔膜、以及电解质，并且所述负极与上述负极相同。由于已经详细描述了负极，因此将省略其具体描述。所述二次电池可以为锂离子二次电池。

[0103] 所述正极可以包含正极集电器和在所述正极集电器的至少一侧上并且包含正极活性材料的正极活性材料层。

[0104] 在所述正极中，所述正极集电器没有特别限制，只要所述正极集电器具有导电性而不对电池引起化学变化即可，例如，可以使用不锈钢，铝，镍，钛，烧制碳或其中铝或不锈钢的表面用碳、镍、钛、银等表面处理过的材料。此外，所述正极集电器通常可以具有 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的厚度，并且也可以通过在所述集电器的表面上形成微细凹凸来增强正极活性材料的粘附性。例如，所述正极集电器可以以各种形式使用，例如膜、片、箔、网、多孔体、发泡体和无纺布体。

[0105] 所述正极活性材料可以为常用的正极活性材料。具体地，所述正极活性材料包含：层状化合物，例如锂钴氧化物( $\text{LiCoO}_2$ )和锂镍氧化物( $\text{LiNiO}_2$ )或用一种以上过渡金属置换的化合物；锂铁氧化物，例如 $\text{LiFe}_3\text{O}_4$ ；锂锰氧化物，例如化学式 $\text{Li}_{1-c1}\text{Mn}_{2-c1}\text{O}_4$  ( $0 \leq c1 \leq 0.33$ )、 $\text{LiMnO}_3$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_3$ 和 $\text{LiMnO}_2$ ；锂铜氧化物( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ )；钒氧化物，例如 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 和 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ；Ni位点型锂镍氧化物，表示为化学式 $\text{LiNi}_{1-c2}\text{M}_{c2}\text{O}_2$  (此处，M为选自自由Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、B和Ga组成的组中的至少一者，并且c2满足 $0.01 \leq c2 \leq 0.3$ )；锂锰复合氧化物，表示为化学式 $\text{LiMn}_{2-c3}\text{M}_{c3}\text{O}_2$  (此处，M为选自自由Co、Ni、Fe、Cr、Zn和Ta组成的组中的至少一者，并且c3满足 $0.01 \leq c3 \leq 0.1$ )或 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$  (这里，M是选自自由Fe、Co、Ni、Cu和Zn组成的组中的至少一者)；其中化学式中的Li用碱土金属离子部分地置换的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等，但不限于此。所述正极可以为Li金属。

[0106] 在包含上述正极活性材料的基础上，所述正极活性材料层还可以包含正极导电材料和正极粘合剂。

[0107] 在这种情况下，所述正极导电材料用于赋予电极导电性，并且可以没有特别限制地使用，只要所述正极导电材料具有电子传导性而不在待构成的电池中引起化学变化即可。其具体实例包括：石墨，例如天然石墨或人造石墨；含碳材料，例如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑、热裂法炭黑和碳纤维；诸如铜、镍、铝和银的金属粉末或金属纤维；导电晶须，例如氧化锌和钛酸钾；导电金属氧化物，例如钛氧化物；或者导电聚合物，例如聚亚苯基衍生物，可以使用其任一种或其两种以上的混合物。

[0108] 所述正极粘合剂用于改善正极活性材料粒子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。其具体实例可以包括：聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-共-HFP)、聚乙烯醇、聚丙烯腈、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯单体(EPDM)、磺化EPDM、丁苯橡胶(SBR)、氟橡胶或其各种共聚物，可以使用其任一种或其两种以

上的混合物。

[0109] 所述隔膜将负极和正极分隔并提供用于锂离子移动的路径,并且能够没有特别限制地使用,只要所述隔膜通常在二次电池中用作隔膜即可,特别地,具有优异的电解液保湿能力并且对电解质中离子移动的阻力低的隔膜是优选的。具体地,可以使用多孔聚合物膜,例如由聚烯烃系聚合物如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物和乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物形成的多孔聚合物膜,或其两层以上的层压结构。此外,也可以使用常规多孔无纺布,例如由具有高熔点玻璃纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维等制成的无纺布。此外,可以使用包含陶瓷组分或聚合物材料的涂覆隔膜以确保耐热性或机械强度,并且可以选择性地用作单层或多层结构。

[0110] 所述电解质的实例包括能够用于制备锂二次电池的有机液体电解质、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、熔融型无机电解质等,但不限于此。

[0111] 具体地,所述电解质可以包含非水有机溶剂和金属盐。

[0112] 作为所述非水有机溶剂,可以使用例如非质子有机溶剂,例如N-甲基-2-吡咯烷酮、碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、 $\gamma$ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲基亚砜、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、碳酸亚丙酯衍生物、四氢呋喃衍生物、醚、丙酸甲酯和丙酸乙酯。

[0113] 特别地,在所述碳酸酯系有机溶剂中,可以优选使用作为环状碳酸酯的碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯,因为环状碳酸酯作为高粘度的有机溶剂具有高介电常数从而将锂盐良好地解离,并且可以更优选地使用这样的环状碳酸酯,因为所述环状碳酸酯可以与低粘度且低介电常数的直链碳酸酯例如碳酸二甲酯和碳酸二乙酯以适当的比率混合并用于制备具有高电导率的电解质。

[0114] 作为所述金属盐,可以使用锂盐,所述锂盐为易于溶解在所述非水电解质中的材料,例如作为所述锂盐的阴离子,可以使用选自以下组成的组中的一种以上: $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $I^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $N(CN)_2^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2CH^-$ 、 $(SF_5)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ 、 $CF_3CO_2^-$ 、 $CH_3CO_2^-$ 、 $SCN^-$ 和 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 。

[0115] 在所述电解质中,为了改善电池的使用寿命特性、抑制电池容量的降低、改善电池的放电容量的目的,除了含有上述电解质构成组分以外,可以进一步包含一种以上添加剂,例如,碳酸卤代亚烷基酯系化合物,例如碳酸二氟代亚乙酯、吡啶、亚磷酸三乙酯、三乙醇胺、环醚、乙二胺、正甘醇二甲醚、六甲基磷酰三胺、硝基苯衍生物、硫、醌亚胺染料、N-取代的咪唑烷酮、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。

[0116] 根据本发明的又一示例性实施方式,提供了一种电池模块以及包含其的电池组,所述电池模块包含上述二次电池作为单体单元(unit cell)。所述电池模块和所述电池组包含具有高容量、高倍率特性和循环特性的上述二次电池,因此可以用作选自由电动汽车、混合动力机动车辆、插电式混合动力机动车辆和电力存储系统组成的组中的中大型装置的电源。

[0117] 实施本发明的方式

[0118] 在下文中,将提出优选实施方式以便于理解本发明,但是提供所述实施方式仅是为了示例本发明,并且对于本领域技术人员明显的是,在本发明的范围和技术主旨内,各种变更和变体是可能的,这样的变更和变体落入所附权利要求书内也是自然的。

[0119] <实施例和比较例>

[0120] 实施例1-1

[0121] (1) 含硅负极活性材料的制备

[0122] 在反应炉中将其中Si和SiO<sub>2</sub>以1:1的摩尔比混合的94g粉末以及6g的Mg混合之后,将所得混合物在真空下在1400℃的升华温度下加热。其后,使汽化的Si、SiO<sub>2</sub>和Mg的混合气体在具有800℃冷却温度的真空状态下在冷却区域中反应并冷凝成固相。其后,通过在惰性气氛中在800℃的温度(追加加热处理的温度)下进行热处理来制备预备含硅负极活性材料。其后,使用球磨机在将15个不锈钢球介质引入所述预备含硅负极活性材料中之后,通过将所述预备含硅负极活性材料粉碎3小时从而将所述预备含硅负极活性材料制备成具有D<sub>50</sub>=6μm的尺寸。其后,在通过使Ar气体流动来维持惰性气氛的同时,将所述预备含硅负极活性材料置于CVD设备的该热区中,并且使用Ar作为载气将甲烷吹入900℃的热区中,并在10<sup>-1</sup>托下反应20分钟以制备在表面上形成有碳层的含硅负极活性材料。

[0123] 所述含硅负极活性材料的D<sub>5</sub>/D<sub>50</sub>为0.5,D<sub>50</sub>为6μm,D<sub>max</sub>为19μm,D<sub>min</sub>为2μm。

[0124] (2) 负极的制备

[0125] 在将所述含硅负极活性材料、人造石墨以及作为粘合剂的羧甲基纤维素(CMC)与丁苯橡胶(SBR)添加至使用蒸馏水作为分散介质以及羧甲基纤维素(CMC)作为分散剂的单壁碳纳米管的分散液中后,搅拌所得混合物,然后通过向其中添加蒸馏水(固体含量=50重量份)来制备负极浆料。将所述负极浆料施涂至作为负极集电器且具有20μm厚度的铜(Cu)金属薄膜上并干燥。在这种情况下,循环空气的温度为60℃。随后,通过辊压所述负极集电器并在真空烘箱中在130℃下将负极集电器干燥12小时来制备在所述负极集电器上设置有负极活性材料层的负极。

[0126] 在所述负极活性材料层中,含硅负极活性材料、人造石墨(D<sub>50</sub>=18μm)、单壁碳纳米管、羧甲基纤维素(CMC)和丁苯橡胶的重量比为14.63:82.92:0.05:1.2:1.2。在这种情况下,在CMC中,作为粘合剂添加的CMC的重量:作为分散剂添加的CMC的重量=1.14:0.06。在所述负极活性材料层中,单根的单壁碳纳米管的平均长度为10μm,平均直径为2nm。

[0127] 实施例1-2

[0128] 以与实施例1-1中相同的方式制备含硅负极,不同之处在于,向其中添加10个不锈钢球介质。

[0129] 实施例1-3

[0130] 以与实施例1-1中相同的方式制备含硅负极,不同之处在于,使用平均长度为25μm且平均直径为16nm的单壁碳纳米管。

[0131] 实施例2-1

[0132] 在实施例1-1的方法中,不使用Mg,在合成94g的SiO粒子之后,向其中添加6g的Li金属粉末,在惰性气氛中在800℃的温度下进行热处理,以制备预备含硅负极活性材料。其后,使用球磨机在将15个不锈钢球介质引入所述预备含硅负极活性材料中之后,通过将所

述预备含硅负极活性材料粉碎3小时从而将所述预备含硅负极活性材料制备成具有 $D_{50}=6\mu\text{m}$ 的尺寸。其后,在通过使Ar气体流动来保持惰性气氛的同时,将所述预备含硅负极活性材料置于CVD设备的热区中,并且使用Ar作为载气将甲烷吹入900℃的该热区中,并在 $10^{-1}$ 托下反应20分钟以制备在表面上形成有碳层的含硅负极活性材料。

[0133] 接下来,使用通过上述方法制备的含硅负极活性材料代替实施例1-1的含硅负极活性材料来制备含硅负极。

[0134] 实施例2-2

[0135] 以与实施例2-1中相同的方式制备含硅负极,不同之处在于,向其中添加10个不锈钢球介质。

[0136] 比较例1-1

[0137] 以与实施例1-1中相同的方式制备含硅负极,不同之处在于,将粉碎时间改为8小时。

[0138] 比较例1-2

[0139] 以与实施例1-1中相同的方式制备含硅负极,不同之处在于,将粉碎时间改为1小时。

[0140] 比较例1-3

[0141] 以与实施例1-1中相同的方式制备含硅负极,不同之处在于,将粉碎时间改为5小时。

[0142] 比较例1-4

[0143] 以与实施例1-1中相同的方式制备含硅负极,不同之处在于,向其中添加10个不锈钢球介质,并且将粉碎时间改为5小时。

[0144] 比较例1-5

[0145] 以与实施例1-1中相同的方式制备含硅负极,不同之处在于,向其中添加30个不锈钢球介质,并且将粉碎时间改为8小时。

[0146] 比较例1-6

[0147] 以与实施例1-1中相同的方式制备含硅负极,不同之处在于,向其中添加30个不锈钢球介质,并且将粉碎时间改为1小时。

[0148] 比较例1-7

[0149] 以与实施例1-1中相同的方式制备含硅负极,不同之处在于,向其中添加30个不锈钢球介质。

[0150] 比较例2-1

[0151] 以与实施例2-1中相同的方式制备含硅负极,不同之处在于,将粉碎时间改为8小时。

[0152] 比较例2-2

[0153] 以与实施例2-1中相同的方式制备含硅负极,不同之处在于,将粉碎时间改为1小时。

[0154] 比较例2-3

[0155] 以与实施例2-1中相同的方式制备含硅负极,不同之处在于,将粉碎时间改为5小时。

[0156] 比较例2-4

[0157] 以与实施例2-1中相同的方式制备含硅负极,不同之处在于,向其中添加10个不锈钢球介质,并且将粉碎时间改为5小时。

[0158] 比较例2-5

[0159] 以与实施例2-1中相同的方式制备含硅负极,不同之处在于,向其中添加30个不锈钢球介质,并且将粉碎时间改为8小时。

[0160] 比较例2-6

[0161] 以与实施例2-1中相同的方式制备含硅负极,不同之处在于,向其中添加30个不锈钢球介质,并且将粉碎时间改为1小时。

[0162] 比较例2-7

[0163] 以与实施例2-1中相同的方式制备含硅负极,不同之处在于,向其中添加30个不锈钢球介质。

[0164] 比较例3-1

[0165] 以与实施方式1-1中相同的方式制备含硅负极,不同之处在于,使用炭黑代替单壁碳纳米管。

[0166] 在负极活性材料层中,含硅负极活性材料、人造石墨、炭黑、羧甲基纤维素、丁苯橡胶和分散剂的重量比为14.49:82.11:1:1.2:1.2。

[0167] 比较例3-2

[0168] 以与实施例1-1中相同的方式制备含硅负极,不同之处在于,使用多壁碳纳米管(MWCNT)代替单壁碳纳米管。

[0169] 在负极活性材料层中,含硅负极活性材料、人造石墨、多壁碳纳米管(MWCNT)、羧甲基纤维素、丁苯橡胶和分散剂的重量比为14.63:82.92:0.05:1.2:1.2。

[0170] 实施例和比较例中制备的含硅负极示于下表1中。

[0171] [表1]

[0172]

|        | 含硅负极活性材料的粒度分析                   |                        |                         |                          |                          | 含硅负极活性材料的比表面积(m <sup>2</sup> /g) | 相对于含硅负极活性材料的芯, 金属原子重量份 |                | 导电材料  |
|--------|---------------------------------|------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------------|------------------------|----------------|-------|
|        | D <sub>s</sub> /D <sub>50</sub> | D <sub>s</sub><br>(μm) | D <sub>50</sub><br>(μm) | D <sub>max</sub><br>(μm) | D <sub>min</sub><br>(μm) |                                  | Mg 含量<br>(重量份)         | Li 含量<br>(重量份) |       |
| 实施例1-1 | 0.5                             | 3                      | 6                       | 19                       | 2                        | 3.5                              | 6                      | -              | SWCNT |
| 实施例1-2 | 0.6                             | 3.6                    | 6                       | 17                       | 2.5                      | 2.5                              | 6                      | -              | SWCNT |
| 实施例1-3 | 0.5                             | 3                      | 6                       | 19                       | 2                        | 3.5                              | 6                      | -              | SWCNT |
| 实施例2-1 | 0.5                             | 3                      | 6                       | 19                       | 2                        | 3.5                              | -                      | 6              | SWCNT |
| 实施例2-2 | 0.6                             | 3.6                    | 6                       | 17                       | 2.5                      | 2.5                              | -                      | 6              | SWCNT |
| 比较例1-1 | 0.5                             | 1.5                    | 3                       | 20                       | 1                        | 5.0                              | 6                      | -              | SWCNT |
| 比较例1-2 | 0.5                             | 6                      | 12                      | 40                       | 5                        | 2.0                              | 6                      | -              | SWCNT |
| 比较例1-3 | 0.5                             | 2.5                    | 5                       | 17                       | 1.5                      | 4.0                              | 6                      | -              | SWCNT |
| 比较例1-4 | 0.6                             | 2.52                   | 4.2                     | 15                       | 1.5                      | 4.0                              | 6                      | -              | SWCNT |
| 比较例1-5 | 0.3                             | 0.9                    | 3                       | 20                       | 0.5                      | 6.0                              | 6                      | -              | SWCNT |
| 比较例1-6 | 0.3                             | 3.6                    | 12                      | 40                       | 2.5                      | 2.5                              | 6                      | -              | SWCNT |
| 比较例1-7 | 0.3                             | 1.8                    | 6                       | 20                       | 0.5                      | 4.0                              | 6                      | -              | SWCNT |
| 比较例2-1 | 0.5                             | 1.5                    | 3                       | 20                       | 1                        | 5.0                              | -                      | 6              | SWCNT |
| 比较例2-2 | 0.5                             | 6                      | 12                      | 40                       | 5                        | 2.0                              | -                      | 6              | SWCNT |
| 比较例2-3 | 0.5                             | 2.5                    | 5                       | 17                       | 1.5                      | 4.0                              | -                      | 6              | SWCNT |
| 比较例2-4 | 0.6                             | 2.52                   | 4.2                     | 15                       | 1.5                      | 4.0                              | -                      | 6              | SWCNT |
| 比较例2-5 | 0.3                             | 0.9                    | 3                       | 20                       | 0.5                      | 6.0                              | -                      | 6              | SWCNT |
| 比较例2-6 | 0.3                             | 3.6                    | 12                      | 40                       | 2.5                      | 2.5                              | -                      | 6              | SWCNT |
| 比较例2-7 | 0.3                             | 1.8                    | 6                       | 20                       | 0.5                      | 4.0                              | -                      | 6              | SWCNT |
| 比较例3-1 | 0.5                             | 3                      | 6                       | 19                       | 2                        | 3.5                              | 6                      | -              | 炭黑    |
| 比较例3-2 | 0.5                             | 3.6                    | 6                       | 19                       | 2                        | 3.5                              | 6                      | -              | MWCNT |

[0173] 含硅负极活性材料的粒度分析可以使用Microtrac设备(制造商:Microtrac公司, 型号名称:S3500)使用水和Triton-X100分散剂在折射率为1.97的条件下来确认。

[0174] 比表面积通过使用BET测量设备(BEL-SORP-MAX, Nippon Bell公司)在130°C下脱气2小时,并在77K下进行N<sub>2</sub>吸附/解吸来测量。

[0175] 金属原子的含量通过使用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(Perkin Elmer 7300公司的ICP-OES AVIO 500)的ICP分析来确认。

[0176] 实施例和比较例中使用的导电材料的物理性质示于下表2中。

[0177] [表2]

|        |         | 导电材料             |                       |            |                               |      |
|--------|---------|------------------|-----------------------|------------|-------------------------------|------|
|        | 导电材料类型  | 负极活性材料层中的含量(重量份) | 平均长度( $\mu\text{m}$ ) | 平均直径(nm)   | 比表面积( $\text{m}^2/\text{g}$ ) |      |
|        | 实施例 1-1 | SWCNT            | 0.05                  | 10         | 2                             | 1300 |
|        | 实施例 1-2 | SWCNT            | 0.05                  | 10         | 2                             | 1300 |
|        | 实施例 1-3 | SWCNT            | 0.05                  | 25         | 16                            | 500  |
|        | 实施例 2-1 | SWCNT            | 0.05                  | 10         | 2                             | 1300 |
|        | 实施例 2-2 | SWCNT            | 0.05                  | 10         | 2                             | 1300 |
|        | 比较例 1-1 | SWCNT            | 0.05                  | 10         | 2                             | 1300 |
|        | 比较例 1-2 | SWCNT            | 0.05                  | 10         | 2                             | 1300 |
|        | 比较例 1-3 | SWCNT            | 0.05                  | 10         | 2                             | 1300 |
|        | 比较例 1-4 | SWCNT            | 0.05                  | 10         | 2                             | 1300 |
| [0178] | 比较例 1-5 | SWCNT            | 0.05                  | 10         | 2                             | 1300 |
|        | 比较例 1-6 | SWCNT            | 0.05                  | 10         | 2                             | 1300 |
|        | 比较例 1-7 | SWCNT            | 0.05                  | 10         | 2                             | 1300 |
|        | 比较例 2-1 | SWCNT            | 0.05                  | 10         | 2                             | 1300 |
|        | 比较例 2-2 | SWCNT            | 0.05                  | 10         | 2                             | 1300 |
|        | 比较例 2-3 | SWCNT            | 0.05                  | 10         | 2                             | 1300 |
|        | 比较例 2-4 | SWCNT            | 0.05                  | 10         | 2                             | 1300 |
|        | 比较例 2-5 | SWCNT            | 0.05                  | 10         | 2                             | 1300 |
|        | 比较例 2-6 | SWCNT            | 0.05                  | 10         | 2                             | 1300 |
|        | 比较例 2-7 | SWCNT            | 0.05                  | 10         | 2                             | 1300 |
|        | 比较例 3-1 | 炭黑               | 1                     | 平均粒径: 30nm |                               | -    |
|        | 比较例 3-2 | 多壁碳纳米管(MWCNT)    | 0.05                  | 60         | 25                            | 150  |

[0179] 通过SEM测量所使用的导电材料的平均长度和/或粒度,通过TEM测量其平均直径,通过BET测量方法在 $\text{N}_2$ 吸附/解吸和在 $200^\circ\text{C}$ 下脱气8小时的条件下测量比表面积。

[0180] <实验例:放电容量、初始效率和使用寿命(容量保持率)特性的评价>

[0181] 分别使用实施例和比较例中的负极活性材料来制备负极和电池。

[0182] 将锂(Li)金属片切割成 $1.7671\text{cm}^2$ 的圆而获得的锂(Li)金属薄膜用作正极。将多孔聚乙烯隔膜插置在所述正极和所述负极之间,并将如下电解液注入其中以制备锂硬币半电池,在所述电解液中,碳酸亚乙烯基酯以0.5重量份溶解在混合体积比为7:3的碳酸乙甲酯(EMC)和碳酸亚乙酯(EC)的混合溶液中,并且还溶解有浓度为1M的 $\text{LiPF}_6$ 。

[0183] 通过将所制备的电池充电和放电来评价放电容量、初始效率和容量保持率,如下表3中所示。

[0184] 对于第1次和第2次循环,电池在0.1C下充电和放电,并且从第3次循环开始,电池在0.5C下充电和放电。第300次循环在充电状态下完成(负极中含有锂)。

[0185] 充电条件:CC(恒定电流)/CV(恒定电压)(5mV/0.005C电流截止)

[0186] 放电条件:CC(恒定电流)条件1.5V

[0187] 放电容量(mAh/g)和初始效率(%)由第一次充电/放电期间的结果导出。具体地,通过以下计算导出初始效率(%)。

[0188] 初始效率(%) = (第1次放电后的放电容量/第1次充电容量)  $\times$  100

[0189] 电荷保持率各自通过以下计算导出。

[0190] 容量保持率(%) = (第300次放电容量/第1次放电容量) × 100

[0191] [表3]

[0192]

|        | 放电容量(mAh/g) | 初始效率(%) | 容量保持率(%) |
|--------|-------------|---------|----------|
| 实施例1-1 | 512         | 87.1    | 90       |
| 实施例1-2 | 515         | 87.1    | 95       |
| 实施例1-3 | 511         | 86.9    | 88       |
| 实施例2-1 | 500         | 89.6    | 90       |
| 实施例2-2 | 502         | 89.6    | 95       |
| 比较例1-1 | 510         | 86.6    | 85       |
| 比较例1-2 | 505         | 86.2    | 83       |
| 比较例1-3 | 511         | 86.1    | 83       |
| 比较例1-4 | 511         | 86.1    | 83       |
| 比较例1-5 | 505         | 86.2    | 83       |
| 比较例1-6 | 503         | 86.1    | 81       |
| 比较例1-7 | 509         | 86.6    | 86       |
| 比较例2-1 | 496         | 89.0    | 85       |
| 比较例2-2 | 493         | 87.4    | 83       |
| 比较例2-3 | 496         | 88.7    | 83       |
| 比较例2-4 | 496         | 88.7    | 83       |
| 比较例2-5 | 495         | 88.7    | 83       |
| 比较例2-6 | 493         | 87.4    | 82       |
| 比较例2-7 | 496         | 89.1    | 85       |
| 比较例3-1 | 500         | 85.0    | 75       |
| 比较例3-2 | 505         | 86.3    | 80       |

[0193] 根据本发明的负极包含 $D_5/D_{50}$ 为0.5以上、 $D_5$ 为 $3\mu\text{m}$ 以上、 $D_{50}$ 为 $4\mu\text{m}$ 以上且 $11\mu\text{m}$ 以下的含硅负极活性材料并且包含作为导电材料的单壁碳纳米管。

[0194] 由于负极活性材料粒子具有适当的 $D_5$ 、 $D_{50}$ 和 $D_5/D_{50}$ 的粒度分布,因此所述负极具有抑制与电解液的副反应、促进充电和放电,从而容量/效率得以充分实现并且使用寿命特性稳定的效果。

[0195] 此外,当使用满足所述粒度分布的负极活性材料和单壁碳纳米管时,满足所述粒度分布的粒子之间的导电路径更易于连接,从而能够防止因所述含硅负极活性材料的膨胀而引起的导电路径损耗。

[0196] 当不满足所述粒度分布时,即将 $D_5/D_{50}$ 小于0.5、 $D_5$ 小于 $3\mu\text{m}$ 或 $D_{50}$ 小于 $4\mu\text{m}$ 的负极活性材料与单壁碳纳米管一起使用时,由于与电解液的副反应增加,在循环进行期间所述负极活性材料被过度使用,因此频繁发生劣化,因此存在使用寿命特性劣化的问题。当将 $D_{50}$ 大于 $11\mu\text{m}$ 的负极活性材料与单壁碳纳米管一起使用时,由于负极活性材料的膨胀现象引起的体积差异太大,由于不能防止导电路径断开,所以存在使用寿命降低的问题。

[0197] 在表3中,在实施例1-1至1-3以及2-1和2-2中,使用了包含满足特定粒度的负极活性材料和单壁碳纳米管作为导电材料的负极,能够确认放电容量、初始效率和容量保持率

均是优异的。

[0198] 能够确认实施例1-1和1-2是包含Mg的负极活性材料,并且与不满足 $D_5/D_{50}$ 值或者不满足 $D_5$ 值和 $D_{50}$ 值的比较例1-1至1-7相比,在放电容量、初始效率和容量保持率方面均是优异的。此外,能够确认实施例2-1和2-2是包含Li的负极活性材料,并且与比较例2-1至2-7相比,在放电容量、初始效率和容量保持率方面均是优异的。

[0199] 相反地,比较例1和5不满足本发明的 $D_5/D_{50}$ 、 $D_5$ 和 $D_{50}$ 。

[0200] 比较例1-1和1-4满足本发明的 $D_5/D_{50}$ ,但不满足 $D_5$ 或 $D_{50}$ ,能够确认与实施例相比,容量、效率和使用寿命降低。

[0201] 具体地,即使 $D_5/D_{50}$ 为0.5以上,当 $D_5$ 小于 $3\mu\text{m}$ 或 $D_{50}$ 小于 $4\mu\text{m}$ 时,整体粒度太小使得材料的比表面积变大并且频繁发生氧化。因此能够确认,由于在充电/放电期间频繁发生与电解液的副反应,容量、效率和使用寿命低于实施例中的容量、效率和使用寿命。

[0202] 此外,即使 $D_5/D_{50}$ 为0.5以上,当 $D_{50}$ 超过 $11\mu\text{m}$ 时,整体粒度太大使得能够确认,与实施例相比,由于电池不易充电和放电,容量、效率和使用寿命降低。

[0203] 此外,当 $D_5/D_{50}$ 小于0.5时,在负极中,由具有比 $D_{50}$ 小得多的尺寸的负极活性材料所占据的体积增加,从而能够确认,与实施例相比,由于与电解液的副反应增加,容量、效率和使用寿命降低。

[0204] 比较例3-1和3-2是使用点状导电材料炭黑或使用多壁碳纳米管代替单壁碳纳米管的情况,即使使用与实施例1中相同的负极活性材料,也不容易确保粒子之间的导电路径,从而能够确认,特别地,电池的使用寿命显著降低。

[0205] 因此,通过将调整了 $D_5$ 、 $D_{50}$ 和 $D_5/D_{50}$ 范围的负极活性材料与单壁碳纳米管导电材料一起使用以减少与电解液的副反应并确保导电路径,能够易于改善电池的容量、效率和/或使用寿命。