



(21) 申请号 202080058824.8

(22) 申请日 2020.09.28

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114303260 A

(43) 申请公布日 2022.04.08

(30) 优先权数据
10-2019-0120840 2019.09.30 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.02.18

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2020/013218 2020.09.28

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/066458 KO 2021.04.08

(73) 专利权人 株式会社LG新能源
地址 韩国首尔

(72) 发明人 吴一根 李龙珠 金东赫 金荣宰
金馥隣

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 武肱 解延雷

(51) Int.Cl.

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 101513997 A, 2009.08.26

CN 103702929 A, 2014.04.02

CN 103891014 A, 2014.06.25

CN 104094453 A, 2014.10.08

CN 105702941 A, 2016.06.22

CN 108155350 A, 2018.06.12

CN 108461723 A, 2018.08.28

CN 109638229 A, 2019.04.16

WO 2018146865 A1, 2018.08.16

Mingru Su.High cycling performance
Si/CNTs@C composite material prepared by
spray - drying method.Ionics.2016,第23卷
(第2期),405-410页.

审查员 吕兆倩

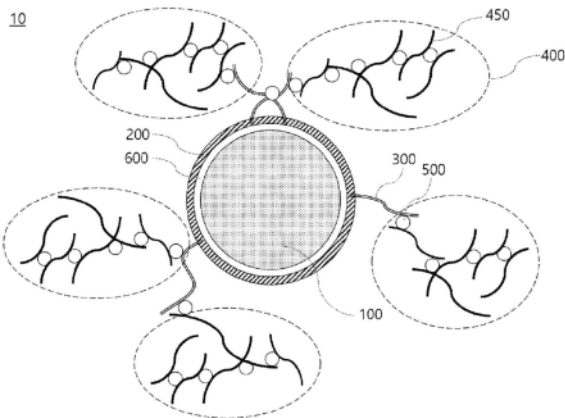
权利要求书2页 说明书19页 附图2页

(54) 发明名称

复合负极活性材料及其制造方法和包括该
复合负极活性材料的负极

(57) 摘要

提供了一种复合负极活性材料,其包括:硅
基核颗粒;位于所述硅基核颗粒上的外部碳涂
层;与所述外部碳涂层接触且从所述外部碳涂层
突出的第一单壁碳纳米管;与所述外部碳涂层间
隔开且包括第二单壁碳纳米管的导电结构;和结
合至所述第一单壁碳纳米管和至少一个所述第
二单壁碳纳米管的交联材料,其中所述至少一个
所述第二单壁碳纳米管通过所述交联材料与所
述第一单壁碳纳米管交联,并因此所述导电结构
和所述第一单壁碳纳米管彼此连接。



1. 一种复合负极活性材料,包括:

硅基核颗粒;

位于所述硅基核颗粒上的外部碳涂层,和与所述外部碳涂层接触且从所述外部碳涂层突出的第一单壁碳纳米管,其中所述外部碳涂层包含35重量%至55重量的氧;和

与所述外部碳涂层间隔开且包括第二单壁碳纳米管的导电结构;和

结合至所述第一单壁碳纳米管和至少一个所述第二单壁碳纳米管的交联材料,

其中所述至少一个所述第二单壁碳纳米管通过所述交联材料与所述第一单壁碳纳米管交联,并因此所述导电结构和所述第一单壁碳纳米管彼此连接;

其中所述交联材料是选自自由炭黑、天然石墨和人工石墨构成的群组中的一者或多者。

2. 根据权利要求1所述的复合负极活性材料,其中所述硅基核颗粒包括由下述化学式1表示的化合物:

[化学式1]



其中,在化学式1中,M是选自自由Li、Mg和Al构成的群组中的一者或多者,且 $0 \leq x \leq 0.4$, $0 \leq y < 2$ 。

3. 根据权利要求1所述的复合负极活性材料,进一步包括形成在所述硅基核颗粒和所述外部碳涂层之间的内部碳涂层。

4. 根据权利要求1所述的复合负极活性材料,其中所述第一单壁碳纳米管和所述第二单壁碳纳米管的重量的总和为基于所述复合负极活性材料的0.04重量%至0.7重量%。

5. 根据权利要求1所述的复合负极活性材料,其中所述交联材料以0.6重量%至5重量%的量被包括在所述复合负极活性材料中。

6. 根据权利要求1所述的复合负极活性材料,其中所述交联材料为球状。

7. 根据权利要求1所述的复合负极活性材料,其中所述交联材料的平均颗粒直径(D_{50}) 在 $0.01\mu\text{m}$ 至 $3\mu\text{m}$ 的范围内。

8. 根据权利要求1所述的复合负极活性材料,其中所述第一单壁碳纳米管和所述第二单壁碳纳米管的重量的总和与所述交联材料的重量的比例为1:99至40:60。

9. 一种制造权利要求1所述的复合负极活性材料的方法,包括:

混合硅基核颗粒、用于形成外部碳涂层的前体、两种或更多种单壁碳纳米管、和交联材料,以形成混合物;和

热处理所述混合物;

其中所述混合物的热处理是通过喷雾干燥法来实施,其中惰性气体的温度在 150°C 至 350°C 的范围内;

其中所述用于形成外部碳涂层的前体是选自自由羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟丙基纤维素、甲基羟丙基纤维素、乙基羟乙基纤维素、甲基乙基羟乙基纤维素、和纤维素胶构成的群组中的一者或多者。

10. 根据权利要求9所述的方法,进一步包括,在进行混合之前,在所述硅基核颗粒上形成内部碳涂层,并且所述内部碳涂层的形成是通过利用选自自由甲烷、乙烷和乙炔构成的群组中的一种或多种类型的烃气体的化学气相沉积(CVD)法来实施。

11. 一种负极,包括:

负极集电器;和
形成在所述负极集电器上的负极活性材料层,
其中所述负极活性材料层包括:
包括权利要求1所述的复合负极活性材料的负极材料;
粘合剂;和
导电材料。

12. 根据权利要求11所述的负极,其中所述负极材料进一步包括碳基活性材料,并且所述负极材料包括重量比为1:99至35:65的所述复合负极活性材料和所述碳基活性材料。

复合负极活性材料及其制造方法和包括该复合负极活性材料的负极

技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2019年9月30日提交的韩国专利申请第10-2019-0120840号的优先权和权益,通过引用将上述专利申请的公开内容作为整体结合在此。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种复合负极活性材料、一种制造该复合负极活性材料的方法、和一种包括该复合负极活性材料的负极。

背景技术

[0004] 近来,随着诸如移动电话、笔记本电脑和电动汽车之类的使用电池的电子装置的迅速传播,对于小型、轻量且具有相对高容量的二次电池的需求正迅速增加。特别是,锂二次电池是轻量的且具有高能量密度,并因此作为用于便携式装置的驱动电源而备受关注。相应地,正在进行积极的研究和开发工作,以改善锂二次电池的性能。

[0005] 一般而言,锂二次电池包括正极、负极、插置在所述正极和所述负极之间的隔板、电解质、有机溶剂等。除此之外,在每一个正极和负极中,包括正极活性材料或负极活性材料的活性材料层可形成在集电器上。在正极中,诸如 LiCoO_2 或 LiMn_2O_4 之类的含锂的金属氧化物通常被用作正极活性材料,而相应地,在负极中,不包含锂的碳基活性材料或硅基负极活性材料被用作负极活性材料。

[0006] 特别是,在这些负极活性材料之中,硅基负极活性材料备受关注,因为硅基负极活性材料具有约10倍于碳基负极活性材料的容量,并因为高容量,存在着即使利用薄电极也可实现高能量密度的优势。然而,硅基负极活性材料具有诸如由充电和放电导致的体积膨胀、由此造成的活性材料颗粒的破裂/损坏、和由此造成的寿命特性的降低之类的问题,并因此尚未得到广泛应用。

[0007] 特别是,硅基负极活性材料具有这样的问题:随着体积因充电和放电而膨胀或收缩,活性材料颗粒之间的距离增加,并发生了电短路,导致电荷转移路径消失和锂离子被俘获,结果,容量会减小并且寿命的缩短会加快。

[0008] 因此,需要开发一种具有改善的寿命特性且在其中实现了硅基负极活性材料的高容量和能量密度的二次电池。

[0009] 韩国专利公开第10-2017-0074030号涉及一种用于锂二次电池的负极活性材料及其制造方法和包括该负极活性材料的锂二次电池,尽管公开了包括多孔硅-碳复合物的负极活性材料,但在解决上述问题方面仍存在限制。

[0010] [现有技术文献]

[0011] [专利文献]

[0012] 韩国专利公开第10-2017-0074030号

发明内容

[0013] 技术问题

[0014] 本发明涉及提供一种使用硅基活性材料且能够有效地防止因充电和放电而在活性材料中发生电短路并改善寿命特性的复合负极活性材料。

[0015] 此外,本发明涉及提供一种制造所述复合负极活性材料的方法。

[0016] 此外,本发明涉及提供一种包括所述复合负极活性材料的负极。

[0017] 技术方案

[0018] 本发明的一个方面提供了一种复合负极活性材料,其包括:硅基核颗粒;位于所述硅基核颗粒上的外部碳涂层;与所述外部碳涂层接触且从所述外部碳涂层突出的第一单壁碳纳米管;与所述外部碳涂层间隔开且包括第二单壁碳纳米管的导电结构;和结合至所述第一单壁碳纳米管和至少一个所述第二单壁碳纳米管的交联材料,其中所述至少一个所述第二单壁碳纳米管通过所述交联材料与所述第一单壁碳纳米管交联,并因此所述导电结构和所述第一单壁碳纳米管彼此连接。

[0019] 本发明的另一方面提供了一种制造上述复合负极活性材料的方法,其包括:混合硅基核颗粒、用于形成外部碳涂层的前体、两种或更多种单壁碳纳米管、和交联材料,以形成混合物;和热处理所述混合物。

[0020] 本发明的又一方面提供了一种负极,其包括:负极集电器;和形成在所述负极集电器上的负极活性材料层,其中所述负极活性材料层包括:包括上述复合负极活性材料的负极材料;粘合剂;和导电材料。

[0021] 有益效果

[0022] 本发明的复合负极活性材料包括:硅基核颗粒;位于所述硅基核颗粒上的外部碳涂层;与所述外部碳涂层接触且从所述外部碳涂层突出的第一单壁碳纳米管;与所述外部碳涂层间隔开且包括第二单壁碳纳米管的导电结构;和结合至所述第一单壁碳纳米管和至少一个所述第二单壁碳纳米管的交联材料,其中所述至少一个所述第二单壁碳纳米管通过所述交联材料与所述第一单壁碳纳米管交联,并因此所述导电结构和所述第一单壁碳纳米管彼此连接。导电材料通过第一单壁碳纳米管和第二单壁碳纳米管的交联结构而连接至外部碳涂层并被固定。由于连接至外部碳涂层并被固定,导电结构在负极中均匀且稳定地形成导电网络,并因此改善负极和二次电池的寿命特性。此外,由于导电结构在暴露于复合负极活性材料的外部上的同时形成导电网络,因而防止了活性材料之间发生电短路,并因此即使活性材料的体积因充电和放电而膨胀或收缩,也可防止活性材料之间发生电短路。交联材料充当用于使两种或更多种单壁碳纳米管(第一单壁碳纳米管和/或第二单壁碳纳米管)交联的桥连剂(bridge agent),并且可有助于单壁碳纳米管更稳定且均匀地形成导电网络。

[0023] 此外,根据本发明的制造复合负极活性材料的方法,复合负极活性材料通过如下方式来制造:混合硅基核颗粒、用于形成外部碳涂层的前体、两种或更多种单壁碳纳米管、和交联材料,以形成混合物,以及热处理所述混合物并因此形成复合物。利用这种方法,可制造上述复合负极活性材料,并且通过热处理形成复合物使包括第二单壁碳纳米管的导电结构能经由第一单壁碳纳米管附接至外部碳涂层,并且使导电结构能在活性材料之间形成导电网络。

附图说明

[0024] 图1是用于示意性图解本发明的复合负极活性材料的截面图。

[0025] 图2是实施例1的负极的SEM图像。

[0026] 图3是比较例4的负极的SEM图像。

具体实施方式

[0027] 本说明书和权利要求书中使用的术语和词语不应被解读为受限于通常使用的含义或者词典中的含义,并且,基于发明人可适当地定义术语的概念以便以最佳方式描述他们的发明的原则,这些术语和词语应当用与本发明的技术精神一致的含义和概念进行解读。

[0028] 本文中使用的术语仅用于描述示例性实施方式,且并非意欲限制本发明。除非在上下文中另外清楚地指示,否则单数的表述也包括复数的表述。

[0029] 要理解的是,在本文中使用时,术语“包括”、“包含”、“含有”、“含”、“有”和/或“具有”指明声称的特征、整数、步骤、元件、和/或其群组的存在,且并未排除一个或多个其他特征、整数、步骤、元件、和/或其群组的存在或添加。

[0030] 如本文中所使用,平均颗粒直径(D_{50})可被定义为在颗粒直径分布曲线中对应50%的累积体积的颗粒直径。可利用例如激光衍射法(laser diffraction method)测量平均颗粒直径(D_{50})。激光衍射法通常允许测量从亚微米(submicron)级至数个mm的颗粒直径,并且能够产生具有高再现性和高分辨率的结果。

[0031] 在下文中,将详细地描述本发明。

[0032] <复合负极活性材料>

[0033] 本发明的一个方面提供了一种复合负极活性材料。该复合负极活性材料可适当地用于锂二次电池。

[0034] 在下文中,将参照附图详细地描述本发明的复合负极活性材料。在针对每幅附图的元件给定的参考数字中,即使在不同的附图中图解这些元件时,相同的元件可尽可能具有相同的数字。此外,在描述本发明中,当已经确定相关已知的配置或功能的详细描述可能掩盖本发明的要点时,可省略该详细的描述。

[0035] 图1是用于示意性图解本发明的复合负极活性材料(10)的截面图。

[0036] 参照图1,本发明的复合负极活性材料(10)包括:硅基核颗粒(100);位于所述硅基核颗粒(100)上的外部碳涂层(200);与所述外部碳涂层(200)接触且从所述外部碳涂层(200)突出的第一单壁碳纳米管(300);与所述外部碳涂层(200)间隔开且包括第二单壁碳纳米管(450)的导电结构(400);和结合至所述第一单壁碳纳米管(300)和至少一个所述第二单壁碳纳米管(450)的交联材料(500),其中所述至少一个所述第二单壁碳纳米管(450)通过所述交联材料(500)与所述第一单壁碳纳米管(300)交联,并因此所述导电结构(400)和所述第一单壁碳纳米管(300)彼此连接。

[0037] 通常已知硅基负极活性材料具有约10倍于碳基活性材料的容量,并相应地,当硅基负极活性材料被用于负极中时,预计可实现尽管具有小厚度但具有高能量密度水平的薄膜电极。然而,硅基负极活性材料具有这样的问题:随着体积因在充电和放电期间锂的嵌入/脱嵌而膨胀或收缩,寿命减少。特别是,当硅基活性材料的体积因充电和放电而膨胀或

收缩时,由于活性材料之间的距离增加,因而电接触减少且发生了电短路,并相应地,由于电荷转移路径消失和锂离子被俘获,因而负极的寿命和容量可能迅速地减小。

[0038] 因此,本发明的复合负极活性材料包括硅基核颗粒、位于所述硅基核颗粒上的外部碳涂层、部分地附接至所述外部碳涂层的第一单壁碳纳米管(在下文中被称为第一SWCNT)、包括第二单壁碳纳米管(在下文中被称为第二SWCNT)的导电结构、和交联材料,并且第一SWCNT可通过所述交联材料与至少一个所述第二SWCNT交联,并因此与所述外部碳涂层间隔开的导电结构可通过第一SWCNT连接至所述外部碳涂层并被固定。由于连接至外部碳涂层并被固定,因而导电结构在负极中均匀且稳定地形成导电网络,并因此改善了负极和二次电池的寿命特性。此外,导电结构在暴露于复合负极活性材料的外部上的同时形成导电网络,从而防止活性材料之间发生电短路,并因此即使当活性材料的体积因充电和放电而膨胀或收缩时,也可防止活性材料之间发生电短路。交联材料充当用于使两种或更多种SWCNT(第一SWCNT和/或第二SWCNT)交联的桥连剂(bridge agent),并且可有助于SWCNT更稳定且均匀地形成导电网络。

[0039] 此外,由于导电结构在与外部碳涂层间隔开的同时连接至外部碳涂层并被固定,因而即使当硅基核颗粒的体积因充电和放电而膨胀时,也因通过导电材料形成的导电网络而防止了活性材料之间发生电短路,并因此,改善了负极的寿命特性,并减小了电阻。

[0040] 此外,根据本发明,由于导电结构通过第一SWCNT连接至外部碳涂层并被固定,因而当在负极中包括该复合负极活性材料时,在负极中均匀地设置了导电结构,并因此,在负极中形成了均匀且稳定的导电网络。

[0041] 硅基核颗粒(100)能够嵌入锂/脱嵌锂并且可充当复合负极活性材料的核颗粒。

[0042] 所述硅基核颗粒(100)可包括由化学式1表示的化合物。

[0043] [化学式1]

[0044] M_xSiO_y

[0045] 在化学式1中,M可以是选自由Li、Mg和Al构成的群组中的一者或多者,且 $0 \leq x \leq 0.4$,并且 $0 \leq y < 2$ 。

[0046] 当该化合物是 SiO_2 (即,在化学式1中 $x=0$ 且 $y=2$)时,由于 SiO_2 未与锂离子反应且未存储锂,因而优选的是,在化学式1中,y满足上述范围。具体而言,在化学式1中,为了活性材料的结构稳定性, $0.5 \leq y \leq 1.5$ 。

[0047] 在化学式1中,为了通过降低硅基核颗粒中不可逆相(例如, SiO_2)的比例来改善活性材料的效率而可包括M,并且M可以是选自由Li、Mg和Al构成的群组中的一者或多者,优选地是选自由Li和Mg构成的群组中的一者或多者,且更优选地是Mg。在化学式1中, $0 < x \leq 0.5$ 。

[0048] 为了确保活性材料在充电和放电期间的结构稳定性、在硅基核颗粒(100)与SWCNT一起使用时更好地维持电接触、且防止体积膨胀/收缩度随着颗粒直径变得过大而增加和初始效率因过小的颗粒直径而降低的问题,硅基核颗粒(100)的平均颗粒直径(D_{50})可以是 $1 \mu m$ 至 $10 \mu m$ 、且优选是 $3 \mu m$ 至 $8 \mu m$ 。

[0049] 硅基核颗粒(100)可以以90重量%至99.9重量%且优选93重量%至99重量%的量被包括在复合负极活性材料中。当满足这一范围时,这由于可改善负极的容量而是优选的,并且由于可通过SWCNT和交联材料顺利地形成以下待述的导电网络,因而可防止因活性材

料的体积膨胀而发生的电短路,并且可改善寿命特性。

[0050] 外部碳涂层(200)位于硅基核颗粒(100)上,并且使得硅基核颗粒(100)因充电和放电所致的体积膨胀/收缩可被适当地控制,由于通过第一SWCNT(300)连接至导电结构(400),这将在下面进行描述,因此使得硅基核颗粒(100)和导电结构(400)可组合成复合物。

[0051] 外部碳涂层(200)包括碳元素(C)。除此之外,外部碳涂层(200)除了碳元素(C)以外还可包括氧元素(O)、氢(H)等。

[0052] 具体而言,外部碳涂层(200)可包括氧(O),且具体而言,氧可以以35重量%至55重量%的量被包括在外部碳涂层(200)中。具体而言,可通过混合硅基核颗粒、两种或更多种SWCNT、交联材料、和用于形成外部碳涂层的前体、然后热处理所得的混合物来形成外部碳涂层(200),并且作为热处理的结果,用于形成外部碳涂层的前体中的氧含量可能减少。当复合负极活性材料(10)包括已将氧含量调整至在上述范围内的外部碳涂层(200)时,由于很容易使得第一SWCNT(300)在与外部碳涂层(200)接触的同时从外部碳涂层(200)突出,因而可容易地形成连接外部碳涂层(200)和导电结构(400)的结构,并因此,导电网络可通过导电结构(400)而更均匀且稳定地形成在复合负极活性材料之间。此外,当复合负极活性材料(10)包括已将氧含量调整至在上述范围内的外部碳涂层(200)时,由于两种或更多种SWCNT(第一SWCNT和/或第二SWCNT)可通过交联材料(500)而顺利地彼此交联,因而可稳定地形成导电网络。

[0053] 优选地,氧以40重量%至55重量%的量被包括在外部碳涂层中,并且当满足这一范围时,第一SWCNT(300)的一部分可适当地附接至外部碳涂层(200),使得第一SWCNT(300)的主体的一部分从外部碳涂层突出或与外部碳涂层间隔开,并且通过第一SWCNT(300)和导电结构(400)的连接而能形成具有高自由度和高柔性的导电网络。

[0054] 上述氧含量可通过选择用于形成外部碳涂层的前体并控制热处理温度而实现。

[0055] 外部碳涂层(200)中的氧含量可通过X射线光电子能谱(XPS, X-ray photoelectron spectroscopy)来测量。

[0056] 外部碳涂层(200)可以以0.001重量%至0.2重量%且优选0.01重量%至0.1重量%的量被包括在复合负极活性材料(10)中,并且当满足这一范围时,这是优选的,因为SWCNT可充分地附接至外部碳涂层,使得SWCNT的主体的一部分可从外部碳涂层突出且与外部碳涂层间隔开。

[0057] 复合负极活性材料包括第一SWCNT(300)。如图1中所示,第一SWCNT(300)与外部碳涂层(200)接触且从外部碳涂层(200)突出。相应地,第一SWCNT(300)使与外部碳涂层(200)间隔开的导电结构(400)能通过交联材料(500)连接至外部碳涂层(200)并被固定。

[0058] SWCNT(Single Wall Carbon Nano Tube,单壁碳纳米管)是一种具有单个圆柱形壁的碳纳米管,并且具有纤维状。与多壁碳纳米管(Multi Wall Carbon Nano Tube,在下文中被称为MWCNT)相比,SWCNT因为其在生长期间未被切断而具有长的纤维长度,并且具有高的石墨化度和结晶度。

[0059] 如图1中所示,第一SWCNT(300)可与外部碳涂层(200)接触,且可从外部碳涂层(200)突出。此外,第一SWCNT(300)可与外部碳涂层(200)接触,并且可以以第一SWCNT(300)的主体的一部分与外部碳涂层(200)间隔开的方式突出。具体而言,如图1中所示,第一

SWCNT (300) 的主体的一部分可与外部碳涂层 (200) 接触或者附接至外部碳涂层 (200), 同时主体中未与外部碳涂层 (200) 接触的剩余部分与外部碳涂层 (200) 间隔开或者从外部碳涂层 (200) 突出。

[0060] 第一SWCNT (300) 的平均长度可以是 $1\mu\text{m}$ 或更大、且优选是 $3\mu\text{m}$ 或更大、更优选是 $4\mu\text{m}$ 或更大、且甚至更优选是在 $4.5\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的范围内。当满足这一范围时, 这是优选的, 因为可确保足以用于促进部分附接至外部碳涂层 (200) 以及导电结构 (400) 的连接和交联的长度, 并因此可容易地维持通过导电结构 (400) 在活性材料之间形成的导电网络。

[0061] 在本说明书中, 按下述测量第一SWCNT (300) 的平均长度。将在其中第一SWCNT和羧甲基纤维素 (CMC) 以40:60的重量比添加至水中的溶液 (固含量为基于该溶液的总重量的1重量%) 在水中稀释1,000倍。随后, 使20mL稀释的溶液穿过过滤器, 并将包含SWCNT残留物的过滤器进行干燥。在用SEM拍摄100幅干燥的过滤器的图像之后, 利用ImageJ软件测量第一SWCNT的长度, 并将这些长度的平均值作为第一SWCNT的平均长度。

[0062] 第一SWCNT (300) 的平均直径可以在0.1nm至15nm且优选2nm至7nm的范围内。当第一SWCNT的平均直径满足这一范围时, 这是优选的, 因为可防止第一SWCNT的断裂并可确保高柔性。

[0063] 在本说明书中, 按下述测量第一SWCNT (300) 的平均直径。将在其中第一SWCNT和CMC以40:60的重量比添加至水中的溶液 (固含量为基于该溶液的总重量的1重量%) 在水中稀释1,000倍。将一滴稀释的溶液施加至透射电子显微镜 (TEM) 格栅上, 并将TEM格栅进行干燥。用TEM仪器 (由Hitachi High-Tech Corporation制造的H7650) 观测干燥的TEM格栅, 并测量第一SWCNT的平均直径。

[0064] 第一SWCNT (300) 的平均长度和平均直径的比可以是500:1或更大、优选在500:1至10,000:1的范围内、且更优选在750:1至2,000:1的范围内, 并且当满足这一范围时, 这是优选的, 因为第一SWCNT具有高导电性, 防止了断裂, 并且改善了柔性。

[0065] 复合负极活性材料包括导电结构 (400)。如图1中所示, 复合负极活性材料中包括的导电结构 (400) 的数量可以是一个或多个。

[0066] 导电结构 (400) 可与外部碳涂层 (200) 间隔开。

[0067] 导电结构 (400) 包括第二SWCNT (450)。导电结构 (400) 中包括的第二SWCNT (450) 的数量可以是一个或多个, 并且优选的是在导电结构 (400) 中包括多个第二SWCNT (450)。如以下将述, 两个或更多个第二SWCNT (450) 可通过交联材料 (500) 而彼此交联。

[0068] 如以下将述, 导电结构 (400) 可通过至少一个第二SWCNT (450) 和第一SWCNT (300) 之间的交联结构而连接至外部碳涂层 (200), 并且可通过第一SWCNT (300) 而被固定。由于SWCNT的纤维长度长、柔性高和结晶度高, 因而可通过导电结构形成有助于复合负极活性材料之间的电接触的导电网络。相应地, 在本发明的复合负极活性材料中, 即使当负极中的活性材料的体积因充电和放电而膨胀时, 也可通过SWCNT稳定地维持电接触。因此, 本发明的复合负极活性材料是优选的, 因为有效地防止了因活性材料的膨胀而发生电短路以及所造成的活性材料的寿命的降低, 改善了负极的寿命特性, 并且由于容易通过SWCNT维持活性材料之间的电接触, 因而减小了电阻并改善了效率。

[0069] 第二SWCNT (450) 的平均长度可以是 $1\mu\text{m}$ 或更大、优选是 $3\mu\text{m}$ 或更大、更优选是 $4\mu\text{m}$ 或更大、且甚至更优选是在 $4.5\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的范围内。当满足这一范围时, 由于可通过导电结构

而在复合负极活性材料之间顺利地形成导电网络,因而复合负极活性材料之间可能发生的电短路的问题可以在很大程度上得到防止。

[0070] 第二SWCNT (450) 的平均直径可以在0.1nm至15nm且优选在2nm至7nm的范围内。当第二SWCNT的平均直径满足这一范围时,这由于可防止第二SWCNT的断裂并且可确保高柔性而是优选的。

[0071] 第二SWCNT (450) 的平均长度和平均直径的比可以是500:1或更大、优选在500:1至10,000:1的范围内、且更优选在750:1至2,000:1的范围内,并且当满足这一范围时,这是优选的,因为第二SWCNT可具有高导电性,可防止断裂,并且可改善柔性。

[0072] 第二SWCNT可以与第一SWCNT相同。

[0073] 第二SWCNT的平均长度和平均直径可以以与上述第一SWCNT的平均长度和平均直径相同的方式进行测量。

[0074] 交联材料 (500) 可结合至第一SWCNT和至少一个第二SWCNT。交联材料 (500) 可通过范德华力 (Van der waals force) 结合至第一SWCNT和至少一个第二SWCNT。

[0075] 当仅利用SWCNT形成导电网络而没有交联材料时,存在着这样的顾虑:由于两个或更多个SWCNT缠结并聚集在一起,因而可能难以顺利地形成导电网络。此外,当仅利用SWCNT形成导电网络而没有交联材料时,存在着这样的可能性:SWCNT被过度地吸附至硅基核颗粒,使得第一SWCNT难以突出。由于SWCNT通过交联材料在本发明的复合负极活性材料中交联,因而可防止SWCNT的缠结和聚集,并且可在负极中形成并维持更广泛的导电网络。

[0076] 如图1中所示,由于交联材料 (500) 结合至第一SWCNT (300) 和至少一个第二SWCNT (450),因而第一SWCNT (300) 和第二SWCNT (450) 之间的交联、两个或更多个第一SWCNT (300) 之间的交联、以及两个或更多个第二SWCNT (450) 之间的交联是可行的。

[0077] 具体而言,交联材料 (500) 可使得第一SWCNT (300) 和第二SWCNT (450) 彼此交联。根据本发明,一个或多个第二SWCNT (450) 可通过交联材料 (500) 与第一SWCNT (300) 交联,并因此导电结构 (400) 和第一SWCNT (300) 可彼此连接。通过这种方式,由于导电结构 (400) 在与外部碳涂层 (200) 间隔开的同时可通过第一SWCNT (300) 连接至外部碳涂层 (200),因而在复合负极活性材料 (10) 中,可在活性材料之间形成均匀且稳定的导电网络,并相应地,可防止在负极的充电和放电期间可能发生的电短路,并且可改善寿命特性。

[0078] 此外,交联材料 (500) 使得两个或更多个第一SWCNT (300) 彼此交联。如图1中所示,第一SWCNT (300) 可包括通过交联材料 (500) 彼此交联的两个或更多个第一SWCNT (300)。当两个或更多个第一SWCNT (300) 交联时,由于导电结构 (400) 和外部碳涂层 (200) 可更稳定地连接,因而可适当地维持导电网络。

[0079] 此外,交联材料 (500) 使得两个或更多个第二SWCNT (450) 彼此交联。具体而言,第二SWCNT (450) 可包括未与第一SWCNT (300) 交联的第二SWCNT (450),并且如图1中所示,未与第一SWCNT (300) 交联的两个或更多个第二SWCNT (450) 可通过交联材料 (500) 彼此交联,或者这种第二SWCNT (450) 可与与第一SWCNT (300) 交联的第二SWCNT (450) 交联。更具体而言,第二SWCNT (450) 可包括未与第一SWCNT (300) 交联的第二SWCNT (450),并且该未与第一SWCNT (300) 交联的第二SWCNT (450) 可与未与第一SWCNT (300) 交联的另一第二SWCNT (450)、与第一SWCNT (300) 交联的第二SWCNT (450)、或者未与第一SWCNT (300) 交联的该另一第二SWCNT (450) 和与第一SWCNT (300) 交联的第二SWCNT (450) 交联。因此,导电结构 (400) 可延

伸,并相应地,在活性材料之间可适当地形成导电网络,并且可进一步改善防止电短路的效果。

[0080] 如本文中所用,诸如“未与第一SWCNT交联的第二SWCNT”和“另一个未与第一SWCNT交联的第二SWCNT”之类的表述用来指明第一SWCNT和第二SWCNT是彼此独立的不同SWCNT。

[0081] 交联材料(500)可以是选自由炭黑、天然石墨和人工石墨构成的群组中的一者或多者,并且优选是炭黑,因为炭黑具有足够的聚集特性并因此具有优异的与SWCNT的粘合能力和交联能力。

[0082] 交联材料(500)可以为球状。当交联材料为球状时,交联材料可更容易地与线性的SWCNT交联或者粘附。具体而言,尽管本发明的复合负极活性材料可通过混合硅基核颗粒、两种或更多种SWCNT、交联材料、和用于形成外部碳涂层的前体、然后热处理所得的混合物来形成,但当交联材料为球状时,由于相较于可能为球状的硅基核颗粒,交联材料更容易粘附至线性的SWCNT,因此可通过SWCNT和交联材料更稳定地形成期望的导电网络。如本文中所用,术语“球状”可被理解为不仅包括完全的球状,也包括实质上球状。在此,“实质上球状”可被理解为包括颗粒接近于球状或者具有稍微变形的球状的情形的概念。

[0083] 交联材料(500)可以以两种或更多种交联材料聚集或结合的组合形式被包括在复合负极活性材料中,这是优选的,因为由于可结合SWCNT的位点的数量增加,因而两个或更多个SWCNT可更容易地交联。

[0084] 交联材料(500)可以以0.6重量%至5重量%且优选0.8重量%至3重量%的量被包括在复合负极活性材料中。当满足这一范围时,两个或更多个SWCNT可通过交联材料充分地交联,且可防止因过度交联所致的SWCNT的聚集,并且由于未减少复合负极活性材料中的SWCNT的自由度,因而可稳定地维持导电网络。

[0085] 交联材料(500)的平均颗粒直径(D_{50})可在0.01 μm 至3 μm 且优选0.05 μm 至0.5 μm 的范围内。当满足这一范围时,两个或更多个SWCNT可更容易地交联并彼此粘附,并且可防止SWCNT的聚集。

[0086] 第一SWCNT(300)和第二SWCNT(450)的重量的总和可以为基于复合负极活性材料的0.04重量%至0.7重量%且优选0.055重量%至0.45重量%,并且当满足这一范围时,这是优选的,因为防止了SWCNT因过度添加SWCNT而变成彼此缠结并导致活性材料也聚集的现象,并且在充分地改善导电性的同时可更均匀地形成导电网络。

[0087] 第一SWCNT(300)和第二SWCNT(450)的重量的总和与交联材料的重量的比例可在1:99至40:60、优选2.5:97.5至30:70、且更优选10:90至25:75的范围内,并且当满足这一范围时,由于在导电结构中形成了最佳的交联结构,因而可稳定地维持导电网络,并且可有效地防止因充电和放电所致的硅基活性材料的电短路的风险。

[0088] 如图1中所示,本发明的复合负极活性材料(10)可进一步包括形成在硅基核颗粒(100)和外部碳涂层(200)之间的内部碳涂层(600)。内部碳涂层(600)可充当用于抑制硅基核颗粒的体积膨胀并防止与电解质的副反应的保护层。

[0089] 内部碳涂层(600)可以以1重量%至10重量%且优选3重量%至7重量%的量被包括在复合负极活性材料(10)中,并且当满足这一范围时,这是优选的,因为内部碳涂层(600)可有效地控制硅基核颗粒(100)的体积膨胀,并同时可防止与电解质的副反应。

[0090] 内部碳涂层(600)可以以基于硅基核颗粒(100)和内部碳涂层(600)的重量的总和

的1重量%至10重量%且优选3重量%至7重量%的量被包括,并且当满足这一范围时,这是优选的,因为内部碳涂层可有效地控制硅基核颗粒(100)的体积膨胀,并同时可防止与电解质的副反应。

[0091] <制造复合负极活性材料的方法>

[0092] 本发明的另一方面提供了一种制造上述复合负极活性材料的方法。

[0093] 具体而言,本发明的制造复合负极活性材料的方法包括:混合硅基核颗粒、用于形成外部碳涂层的前体、两种或更多种SWCNT、和交联材料;和热处理所得的混合物。

[0094] 根据本发明的制造复合负极活性材料的方法,由于将硅基核颗粒、用于形成外部碳涂层的前体、两种或更多种SWCNT、和交联材料进行混合然后进行热处理,因而形成了位于硅基核颗粒上的外部碳涂层,并且可同时形成与所述外部碳涂层接触且从所述外部碳涂层突出的第一SWCNT、与所述外部碳涂层间隔开且包括第二SWCNT的导电结构、和结合至所述第一SWCNT和至少一个所述第二SWCNT的交联材料。在这种情况下,由于所述第一SWCNT和所述至少一个所述第二SWCNT通过所述交联材料交联,因而所述导电结构和所述第一SWCNT彼此连接,并因此可制造上述复合负极活性材料。

[0095] 本发明的制造复合负极活性材料的方法包括混合硅基核颗粒、用于形成外部碳涂层的前体、两种或更多种SWCNT、和交联材料。

[0096] 以上已描述了硅基核颗粒和交联材料的类型、特性、含量等。

[0097] 用于形成外部碳涂层的前体是能够形成复合负极活性材料的外部碳涂层的材料。

[0098] 用于形成外部碳涂层的前体可以是选自羧甲基纤维素(carboxy methyl cellulose,CMC)、甲基纤维素(methyl cellulose,MC)、羟丙基纤维素(hydroxypropyl cellulose,HPC)、甲基羟丙基纤维素(methyl hydroxypropyl cellulose,MHPC)、乙基羟乙基纤维素(ethyl hydroxyethyl cellulose,EHEC)、甲基乙基羟乙基纤维素(methyl ethyl hydroxyethyl cellulose,MEHEC)、和纤维素胶(cellulose gum)构成的群组中的一者或多者,且优选是羧甲基纤维素。

[0099] 为了制造本发明的复合负极活性材料,需要将交联材料与硅基核颗粒、用于形成外部碳涂层的前体、和两种或更多种SWCNT混合的工序。当通过将硅基核颗粒、用于形成外部碳涂层的前体、和两种或更多种SWCNT在没有添加交联材料的情形下进行混合并进行热处理来形成复合物时,存在这样的问题:由于SWCNT附接至整个硅基核和/或外部碳涂层表面或者过度地附接至硅基核和/或外部碳涂层表面,因而SWCNT的主体的一部分不能与外部碳涂层间隔开或者不能从外部碳涂层突出,并因此难以形成用于本发明的复合负极活性材料的第一SWCNT,并且难以使得导电结构和外部碳涂层连接。此外,当通过将硅基核颗粒、用于形成外部碳涂层的前体、和两种或更多种SWCNT在没有添加交联材料的情形下进行混合并进行热处理来形成复合物、然后将交联材料添加至复合物时,由于SWCNT可能已经附接至整个硅基核和/或外部碳涂层表面,因而两个或更多个SWCNT的主体的一部分不能通过交联材料彼此交联,因此难以形成根据本发明的导电结构。

[0100] 本发明的制造复合负极活性材料的方法可进一步包括在混合步骤之前在硅基核颗粒上形成内部碳涂层。内部碳涂层形成在硅基核颗粒上,并且可充当用于抑制因充电和放电所致的硅基核颗粒的体积膨胀并防止与电解质的副反应的保护层。

[0101] 形成内部碳涂层的步骤可通过化学气相沉积(CVD)法来实施,且具体地为利用选

自由甲烷、乙烷和乙炔构成的群组中的一种或多种类型的烃气体的化学气相沉积 (CVD) 法。以这种方式, 由于内部碳涂层可均匀地形成在硅基核颗粒上, 因而可顺利地控制硅基核颗粒的体积膨胀, 并且可防止因电解质所致的副反应。

[0102] 形成内部碳涂层的步骤可在 800℃ 至 1,100℃ 且优选 900℃ 至 1,000℃ 的温度下实施。

[0103] 以上已详细地描述了内部碳涂层的其他细节。

[0104] 本发明的制造复合负极活性材料的方法包括热处理上述混合物。通过本发明的制造方法制造的复合负极活性材料的组分可通过热处理步骤组合为复合物。当混合物未进行热处理时, 不能顺利地实施形成外部碳涂层、SWCNT 附接至外部碳涂层、和交联材料与 SWCNT 的交联。

[0105] 作为热处理的结果, 可形成外部碳涂层、第一 SWCNT、(包括第二 SWCNT 的) 导电结构、和交联材料。特别是, 作为热处理的结果, 混合物中包括的一些 SWCNT 可形成与外部碳涂层接触且从外部碳涂层突出的第一 SWCNT, 而混合物中包括的 SWCNT 的剩余部分可形成通过交联材料形成导电结构的第二 SWCNT。第一 SWCNT 和至少一个第二 SWCNT 可通过交联材料交联, 并因此导电结构和第一 SWCNT 可彼此连接。进一步通过交联材料, 可实现第一 SWCNT 和第二 SWCNT 之间的交联、第一 SWCNT 之间的交联、和第二 SWCNT 之间的交联。

[0106] 具体而言, 热处理可通过喷雾干燥 (spray-drying) 法来实施。喷雾干燥法是喷洒液体进料 (feed)、同时用热气体高速地热处理或干燥该液体进料来生产干燥粉末的方法。当本发明的复合负极活性材料通过喷雾干燥法进行热处理时, 这是优选的, 因为由于该混合物可以以高速进行热处理或干燥, 因而可防止颗粒的聚集, 并且可改善复合负极活性材料的质量均匀性, 以及可防止 SWCNT 过度吸附至硅基核颗粒。

[0107] 喷雾干燥法可通过将混合物喷洒至干燥室 (drying chamber) 中、同时将 120℃ 至 350℃ 的惰性气体注入该干燥室中以热处理该混合物的方法来实施。

[0108] 在喷雾干燥法中, 惰性气体可以是选自自由氦气、氮气和氩气构成的群组中的一种或多种类型的非反应性气体。

[0109] 在喷雾干燥法中, 惰性气体的温度可以在 150℃ 至 350℃ 且优选 180℃ 至 250℃ 的范围内。当在这一温度范围内执行热处理时, 由于 SWCNT 可被充分地固定在碳涂层中, 因而可在负极中均匀地形成导电网络, 并且可防止碳涂层因高温热处理所致的碳化, 并且由于可防止 SWCNT 过度吸附至硅基核颗粒, 因而可改善 SWCNT 的柔性和自由度。

[0110] 根据本发明的制造复合负极活性材料的方法, 作为热处理的结果, 可减少用于形成外部碳涂层的前体中的氧的量, 并且用于形成外部碳涂层的前体可形成外部碳涂层, 使得 SWCNT 的一部分附接并被固定在外部碳涂层中。具体而言, 外部碳涂层可以以 35 重量% 至 55 重量% 且优选 40 重量% 至 55 重量% 的量包含氧。当满足这一氧含量范围时, SWCNT 的一部分可合适地附接并被固定至外部碳涂层, 并因此可以确定已适当地形成了本发明的复合负极活性材料的第一 SWCNT。

[0111] <负极>

[0112] 本发明的又一方面提供了一种包括上述复合负极活性材料的负极。

[0113] 具体而言, 本发明的负极包括: 负极集电器; 和形成在所述负极集电器上的负极活性材料层, 并且所述负极活性材料层包括负极活性材料、粘合剂和导电材料, 并且所述负极

材料包括上述复合负极活性材料。

[0114] 负极集电器没有特别地限制,只要它不在电池内引起化学变化且具有高导电性即可。具体而言,负极集电器可包括选自铜、不锈钢、铝、镍、钛、煅烧碳和铝镉合金构成的群组中的一者或多者,且优选铜。

[0115] 负极集电器通常可具有 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 的厚度。

[0116] 负极集电器可具有形成在其表面中的细微无规物以增加负极活性材料的粘附性。例如,负极集电器可以以诸如膜、片、箔、网、多孔材料、泡沫、和无纺织物之类的任意各种形式使用。

[0117] 负极活性材料层形成在负极集电器上。

[0118] 负极活性材料层可包括负极材料和粘合剂,并且负极材料可包括上述复合负极活性材料。

[0119] 复合负极活性材料被包括在负极中,并且可表现优异的容量特性,且由于包括通过SWCNT和交联材料形成的导电网络,因而复合负极活性材料可有助于改善负极的寿命特性。

[0120] 以上已详细地描述了复合负极活性材料的细节。

[0121] 除了上述复合负极活性材料之外,负极材料还可进一步包括碳基活性材料。在这种情况下,由于碳基活性材料因充电和放电所致的体积膨胀度较低,因而可降低负极材料的整体体积膨胀度,并且由于碳基活性材料可被由SWCNT在复合负极活性材料中形成的导电网络包围,因而为了改善电阻和效率,添加碳基活性材料是优选的。

[0122] 碳基活性材料可包括选自自由人工石墨、天然石墨、硬碳、软碳、炭黑、乙炔黑、科琴黑、Super P、石墨烯和纤维状碳构成的群组中的一者或多者,且优选选自自由人工石墨和天然石墨构成的群组中的一者或多者。

[0123] 为了确保在充电和放电期间的结构稳定性并且抑制与电解质的副反应,碳基活性材料的颗粒直径(D_{50})可在 $5\mu\text{m}$ 至 $35\mu\text{m}$ 且优选 $10\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的范围内。

[0124] 具体而言,优选的是,为了同时改善容量特性和循环特性,复合负极活性材料和碳基活性材料两者均被用于负极材料中,且更具体而言,优选的是,负极材料包括重量比为1:99至35:65、优选5:95至30:70、且更优选10:90至20:80的复合负极活性材料和碳基活性材料。当满足这一范围时,这由于同时改善了容量特性和循环特性而是优选的。

[0125] 负极材料可以以80重量%至99重量%且优选90重量%至98.5重量%的量被包括在负极活性材料层中。

[0126] 负极活性材料层包括粘合剂。

[0127] 为了进一步改善电极的粘附性并赋予对活性材料的体积膨胀/收缩充足的抗性,粘合剂可包括选自自由丁苯橡胶(SBR:styrene butadiene rubber)、丁腈橡胶(acrylonitrile butadiene rubber)、亚克力橡胶(acrylic rubber)、丁基橡胶(butyl rubber)、氟橡胶(fluoro rubber)、聚乙烯醇(PVA)、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯醇(PVA:polyvinyl alcohol)、聚丙烯酸(PAA:polyacrylic acid)、聚乙二醇(PEG:polyethylene glycol)、聚丙烯腈(PAN:polyacrylonitrile)、和聚丙烯酰胺(PAM:polyacryl amide)构成的群组中的一者或多者。粘合剂优选包括丁苯橡胶,因为丁苯橡胶具有高强度、对硅基负极活性材料的体积膨胀/收缩的高抗性、和通过赋予粘合剂优

异的柔性来防止电极弯曲或翘曲的能力。

[0128] 粘合剂可以以0.5重量%至10重量%的量被包括在负极活性材料层中,并且当满足这一范围时,这由于可更有效地控制活性材料的体积膨胀而是优选的。

[0129] 在必要时,负极活性材料层可进一步包括导电材料。导电材料可用于改善负极的导电性,并且优选是不在电池内引起化学变化且具有导电性的材料。具体而言,导电材料可以是选自天然石墨、人工石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑、热炭黑、导电纤维、氟化碳、铝粉、镍粉、氧化锌、钛酸钾、氧化钛、和聚苯撑衍生物构成的群组中的一者或多者,且为了实现高导电性而优选包括炭黑。

[0130] 导电材料可以以0.5重量%至10重量%的量被包括在负极活性材料层中。

[0131] 考虑到SWCNT等的上述影响,为了增加与负极材料的组分的电接触,负极活性材料层的厚度可以在30 μm 至100 μm 且优选40 μm 至80 μm 的范围内。

[0132] 负极可通过如下方式来制造:通过将负极材料、粘合剂和导电材料分散在用于形成负极浆料的溶剂中来制备负极浆料,将该负极浆料施加至负极集电器上,然后实施干燥和轧制。

[0133] 用于形成负极浆料的溶剂可包括选自蒸馏水、乙醇、甲醇和异丙醇构成的群组中的一者或多者,且为了促进组分的分散而优选蒸馏水。

[0134] <二次电池>

[0135] 本发明的又一方面提供了一种包括上述负极的二次电池,具体而言是锂二次电池。

[0136] 具体而言,本发明的二次电池包括:上述负极;与所述负极相对的正极;插置在所述负极和所述正极之间的隔板;和电解质。

[0137] 正极可包括:正极集电器;和形成在正极集电器上的正极活性材料层。

[0138] 正极集电器没有特别地限制,只要它不在电池内引起化学变化且具有导电性即可。具体而言,正极集电器可包括选自铜、不锈钢、铝、镍、钛、煅烧碳和铝镉合金构成的群组中的一者或多者,且优选铝。

[0139] 正极集电器通常可具有3 μm 至500 μm 的厚度。

[0140] 正极集电器可具有形成在其表面中的细微无规物以增加正极活性材料的粘附性。例如,正极集电器可以以诸如膜、片、箔、网、多孔材料、泡沫、和无纺布物之类的任意各种形式使用。

[0141] 正极活性材料层可包括正极活性材料。

[0142] 正极活性材料是能够允许可逆的嵌入和脱嵌锂的化合物,并且可具体地包括含锂和选自镍、钴、锰和铝构成的群组中的一种或多种过渡金属的锂过渡金属复合氧化物,且优选含锂和诸如镍、钴和锰之类的过渡金属的锂过渡金属复合氧化物。

[0143] 更具体而言,锂过渡金属复合氧化物可以是锂锰氧化物(例如, LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等)、锂钴氧化物(例如, LiCoO_2 等)、锂镍氧化物(例如, LiNiO_2 等)、锂镍锰氧化物(例如, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (在此, $0 < Y < 1$)、 $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (在此, $0 < Z < 2$) 等)、锂镍钴氧化物(例如, $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$ (在此, $0 < Y1 < 1$) 等)、锂锰钴氧化物(例如, $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$ (在此, $0 < Y2 < 1$)、 $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$ (在此, $0 < Z1 < 2$) 等)、锂镍锰钴氧化物(例如, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ (在此, $0 < p < 1, 0 < q < 1, 0 < r1 < 1$, 且 $p+q+r1=1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (在此, $0 < p1 < 2, 0 < q1 < 2, 0 < r2$

<2, 且 $p_1+q_1+r_2=2$)等)、或者锂镍钴过渡金属(M)氧化物(例如, $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_2})\text{O}_2$ (在此,M选自自由Al、Fe、V、Cr、Ti、Ta、Mg和Mo构成的群组,且对于作为彼此独立的元素的原子分数 p_2 、 q_2 、 r_3 和 s_2 , $0<p_2<1$, $0<q_2<1$, $0<r_3<1$, $0<s_2<1$,且 $p_2+q_2+r_3+s_2=1$)等)、或类似者,并且可以包括这些化合物中的任一者或多者。在这些之中,为了改善电池的容量特性和稳定性,锂过渡金属复合氧化物可以是 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、锂镍锰钴氧化物(例如, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 等)、锂镍钴铝氧化物(例如, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 等)、或类似者,并且考虑到控制锂过渡金属复合氧化物组成元素的类型和含量比对于改善电池的容量特性和稳定性具有巨大影响,锂过渡金属复合氧化物可以是 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 、或类似者,并且可使用它们中的任一者或者两者或更多者的组合。

[0144] 为了使得正极活性材料表现充足的容量,正极活性材料可以以80重量%至99重量%且优选92重量%至98.5重量%的量被包括在正极活性材料层中。

[0145] 除了上述正极活性材料之外,正极活性材料层还可包括粘合剂和/或导电材料。

[0146] 粘合剂是辅助活性材料、导电材料等彼此粘合和辅助粘合至集电器的组分,且具体而言,粘合剂可包括选自聚偏二氟乙烯、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、乙烯-丙烯-二烯单体(EPDM)、磺化的EPDM、丁苯橡胶、和氟橡胶构成的群组中的一者或多者,且优选聚偏二氟乙烯。

[0147] 为了确保诸如正极活性材料之类的组分之间充分粘合,粘合剂可以以1重量%至20重量%且优选1.2重量%至10重量%的量被包括在正极活性材料层中。

[0148] 导电材料可用于补充并提高二次电池的导电性,且没有特别地限制,只要它不在电池内引起化学变化且具有导电性即可。具体而言,导电材料可包括选自以下各者构成的群组中的一者或多者:诸如天然石墨或人工石墨之类的石墨;诸如乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑或热炭黑之类的炭黑;诸如碳纤维或金属纤维之类的导电纤维;诸如碳纳米管之类的导电管;诸如铝粉或镍粉之类的金属粉末;诸如氧化锌或钛酸钾之类的导电晶须;诸如氧化钛之类的导电金属氧化物;和聚苯撑衍生物,且为了提高导电性而优选包括炭黑。

[0149] 为了确保充足的导电性,导电材料可以以1重量%至20重量%且优选1.2重量%至10重量%的量被包括在正极活性材料层中。

[0150] 正极活性材料层的厚度可以在30 μm 至400 μm 且优选50 μm 至110 μm 的范围内。

[0151] 正极可通过如下方式来制造:将包括正极活性材料且选择性地包括粘合剂、导电材料、和用于形成正极浆料的溶剂的正极浆料施加至正极集电器上,然后实施干燥和轧制。

[0152] 用于形成正极浆料的溶剂可包括诸如NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)之类的有机溶剂并且可以在添加有正极活性材料且选择性地添加有粘合剂、导电材料等时造成期望粘度的量进行使用。例如,在正极浆料中,用于形成正极浆料的溶剂可以以使得包括正极活性材料且选择性地包括粘合剂和导电材料的固体成分的浓度在50重量%至95重量%且优选70重量%至90重量%的范围内的量被包括。

[0153] 隔板用于隔离负极和正极并提供锂离子迁移的通道。作为隔板,通常用于二次电

池中的隔板可没有特别限制地使用,并且特别地,对电解质离子迁移表现出低抗性且具有优异的电解质浸渍能力的隔板是优选的。具体而言,可使用多孔聚合物膜,例如,由诸如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物、或乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物之类的聚烯烃基聚合物形成的多孔聚合物膜、或者具有其两层或更多层的堆叠结构。除此之外,可使用通常的多孔无纺布物,例如,由高熔点玻璃纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维、或类似者制成的无纺布物。此外,为了确保耐热性或机械强度,可使用包括陶瓷组分或聚合物材料且任选地为单层或多层结构的经涂布的隔板。

[0154] 此外,本发明中使用的电解质的示例可包括可用于制造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、无机固体电解质、熔融型无机电解质、和类似者,但本发明不限于此。

[0155] 具体而言,电解质可包括有机溶剂和锂盐。

[0156] 作为有机溶剂,任何可以作为电池的电反应中锂离子可藉由其移动的介质的有机溶剂都可不受特别限制地使用。具体而言,作为有机溶剂,可使用:诸如乙酸甲酯、乙酸乙酯、伽马-丁内酯、或 ϵ -己内酯之类的酯基溶剂;诸如二丁基醚或四氢呋喃之类的醚基溶剂;诸如环己酮之类的酮基溶剂;诸如苯或氟苯之类的芳香烃基溶剂;诸如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸乙烯酯(EC)、或碳酸丙烯酯(PC)之类的碳酸酯基溶剂;诸如乙醇或异丙醇之类的醇基溶剂;诸如R-CN(R是C2-C20直链、支链、或环状烃并且可包含双键的芳香环或醚键)之类的腈;诸如二甲基甲酰胺之类的酰胺;诸如1,3-二氧戊环之类的二氧戊环;环丁砜(sulfolane);或类似者。在这些之中,优选碳酸酯基溶剂,并且更优选能够改善电池的充电/放电性能的具有高离子导电性和高介电常数的环状碳酸酯(例如,碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等)和具有低粘度的直链碳酸酯(例如,碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等)的混合物。在这种情况下,当以体积比为约1:1至约1:9混合环状碳酸酯和链状碳酸酯并使用时,电解质的性能可为优异的。

[0157] 作为锂盐,任何能够提供锂二次电池中使用的锂离子的化合物可不受特别限制地使用。具体而言,作为锂盐,可使用 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCl 、 LiI 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、或类似者。优选以在0.1M至2.0M的范围内的浓度使用锂盐。当锂盐的浓度满足这一范围时,由于电解质具有适当的导电性和粘度,因而电解质的性能可为优异的,并且锂离子可有效地移动。

[0158] 可根据用于制造二次电池的常规方法,通过将隔板插置在上述负极和正极之间然后注入电解质来制造二次电池。

[0159] 本发明的二次电池可用于诸如移动电话、笔记本计算机、和数码摄像机之类的便携装置和诸如混合动力电动汽车(hybrid electric vehicle, HEV)之类的电动汽车(EV)的领域中,并且特别优选用于中型到大型的电池模块的组成电池。因此,本发明还提供了一种包括所述二次电池作为单元电池的中型到大型的电池模块。

[0160] 这种中型到大型的电池模块优选地应用于诸如电动汽车、混合动力电动汽车、或电力存储装置之类的需要高输出和大容量的电源。

[0161] 在下文中,将详细地描述本发明的示例性实施方式,以使得本领域技术人员可容易地实现本发明。然而,本发明可以以各种不同的形式来实现,且并非受限于本文中描述的

实施方式。

[0162] 实施例

[0163] 实施例1:复合负极活性材料的制造

[0164] 提供掺杂有Mg的 $Mg_{0.1}SiO$ 颗粒(平均颗粒直径(D_{50}): $6\mu m$)作为硅基核颗粒。

[0165] 在 $950^{\circ}C$ 下通过化学气相沉积(CVD)将作为烃气体的甲烷沉积在硅基核颗粒上,在硅基核颗粒上形成内部碳涂层。形成的内部碳涂层具有基于硅基核颗粒和内部碳涂层的总重量的5重量%的重量。

[0166] 以98.85:0.09:0.06:1.00的重量比将其上形成有内部碳涂层的硅基核颗粒、作为用于形成外部碳涂层的前体的羧甲基纤维素、SWCNT、和作为交联材料的球状炭黑(平均颗粒直径(D_{50}): $0.1\mu m$)进行混合。

[0167] SWCNT具有 $5\mu m$ 的平均长度和5nm的平均直径,并且平均长度相对于平均直径的比为1,000。

[0168] 以上化合物通过喷雾干燥法进行热处理。具体而言,通过喷雾器将该混合物喷洒至干燥室中,同时将 $200^{\circ}C$ 氩气注入该干燥室中并因此高速地进行热处理。收集热处理过的混合物以获得实施例1的复合负极活性材料。

[0169] 在实施例1的复合负极活性材料中,外部碳涂层形成在内部碳涂层上,一些SWCNT形成了与外部碳涂层接触且从外部碳涂层突出的第一SWCNT,并且随着SWCNT的剩余部分形成了与外部碳涂层间隔开的第二SWCNT,形成了导电结构。随着第一SWCNT通过交联材料与至少一个第二SWCNT交联,第一SWCNT变成与导电结构连接。此外,通过交联材料,第一SWCNT彼此交联并且第二SWCNT彼此交联。

[0170] 复合负极活性材料以98.87:0.07:0.06:1的重量比包括其上形成有内部碳涂层的硅基核颗粒、外部碳涂层、SWCNT(第一SWCNT和第二SWCNT)、和交联材料。

[0171] 此外,外部碳涂层中的氧含量为基于外部碳涂层的总重量的45重量%。外部碳涂层中的氧含量通过XPS深度剖面(XPS depth profiling)来测定。利用XPS深度剖面,基于是否检测到氧而测定了内部碳涂层和外部碳涂层之间的边界,并且测定了外部碳涂层中的氧含量。

[0172] 实施例2:复合负极活性材料的制造

[0173] 以与实施例1中相同的方式制造实施例2的复合负极活性材料,不同之处在于:以98.25:0.45:0.30:1.00的重量比将其上形成有内部碳涂层的硅基核颗粒、作为用于形成外部碳涂层的前体的羧甲基纤维素、SWCNT、和作为交联材料的球状炭黑(平均颗粒直径(D_{50}): $0.1\mu m$)进行混合。

[0174] 复合负极活性材料以98.34:0.36:0.30:1的重量比包括其上形成有内部碳涂层的硅基核颗粒、外部碳涂层、SWCNT(第一SWCNT和第二SWCNT)、和交联材料。

[0175] 实施例3:复合负极活性材料的制造

[0176] 以与实施例1中相同的方式制造实施例3的复合负极活性材料,不同之处在于:以97.85:0.09:0.06:2.00的重量比将其上形成有内部碳涂层的硅基核颗粒、作为用于形成外部碳涂层的前体的羧甲基纤维素、SWCNT、和作为交联材料的球状炭黑(平均颗粒直径(D_{50}): $0.1\mu m$)进行混合。

[0177] 复合负极活性材料以97.87:0.07:0.06:2的重量比包括其上形成有内部碳涂层的

硅基核颗粒、外部碳涂层、SWCNT (第一SWCNT和第二SWCNT)、和交联材料。

[0178] 实施例4:复合负极活性材料的制造

[0179] 以与实施例1中相同的方式制造实施例4的复合负极活性材料,不同之处在于:以97.5:0.9:0.6:1.0的重量比将其上形成有内部碳涂层的硅基核颗粒、作为用于形成外部碳涂层的前体的羧甲基纤维素、SWCNT、和作为交联材料的球状炭黑(平均颗粒直径(D_{50}):0.1 μ m)进行混合。

[0180] 复合负极活性材料以97.68:0.72:0.60:1的重量比包括其上形成有内部碳涂层的硅基核颗粒、外部碳涂层、SWCNT (第一SWCNT和第二SWCNT)、和交联材料。

[0181] 实施例5:复合负极活性材料的制造

[0182] 以与实施例1中相同的方式制造实施例5的复合负极活性材料,不同之处在于:以98.8875:0.0675:0.0450:1.0000的重量比将其上形成有内部碳涂层的硅基核颗粒、作为用于形成外部碳涂层的前体的羧甲基纤维素、SWCNT、和作为交联材料的球状炭黑(平均颗粒直径(D_{50}):0.1 μ m)进行混合。

[0183] 复合负极活性材料以98.90:0.05:0.05:1的重量比包括其上形成有内部碳涂层的硅基核颗粒、外部碳涂层、SWCNT (第一SWCNT和第二SWCNT)、和交联材料。

[0184] 实施例6:复合负极活性材料的制造

[0185] 以与实施例1中相同的方式制造实施例6的复合负极活性材料,不同之处在于:以95.85:0.09:0.06:4.00的重量比将其上形成有内部碳涂层的硅基核颗粒、作为用于形成外部碳涂层的前体的羧甲基纤维素、SWCNT、和作为交联材料的球状炭黑(平均颗粒直径(D_{50}):0.1 μ m)进行混合。

[0186] 复合负极活性材料以95.87:0.07:0.06:4的重量比包括其上形成有内部碳涂层的硅基核颗粒、外部碳涂层、SWCNT (第一SWCNT和第二SWCNT)、和交联材料。

[0187] 实施例7:复合负极活性材料的制造

[0188] 以与实施例1中相同的方式制造实施例7的复合负极活性材料,不同之处在于:以99.15:0.09:0.06:0.70的重量比将其上形成有内部碳涂层的硅基核颗粒、作为用于形成外部碳涂层的前体的羧甲基纤维素、SWCNT、和作为交联材料的球状炭黑(平均颗粒直径(D_{50}):0.1 μ m)进行混合。

[0189] 复合负极活性材料以99.17:0.07:0.06:0.70的重量比包括其上形成有内部碳涂层的硅基核颗粒、外部碳涂层、SWCNT (第一SWCNT和第二SWCNT)、和交联材料。

[0190] 比较例1:负极活性材料的制造

[0191] 以98.85:0.09:0.06:1.00的重量比将实施例1中使用的其上形成有内部碳涂层的硅基核颗粒、作为用于形成外部碳涂层的前体的羧甲基纤维素、SWCNT、和作为交联材料的球状炭黑(平均颗粒直径(D_{50}):0.1 μ m)进行混合,并由此获得了比较例1的负极活性材料。在比较例1的负极活性材料的情况下,由于未执行热处理,因为未形成导电结构和外部碳涂层。

[0192] 比较例2:负极活性材料的制造

[0193] 以与实施例1中相同的方式制造比较例2的负极活性材料,不同之处在于:以99.85:0.09:0.06的重量比将其上形成有内部碳涂层的硅基核颗粒、作为用于形成外部碳涂层的前体的羧甲基纤维素、和SWCNT进行混合,且并未使用交联材料。

[0194] 在比较例2的负极活性材料的情况下,由于负极活性材料中的SWCNT未附接至负极活性材料的整个表面,并且未使用用于使两个或更多个SWCNT彼此交联的交联材料,因而未形成导电结构。

[0195] 比较例3:负极活性材料的制造

[0196] 以与实施例1中相同的方式制造比较例3的负极活性材料,不同之处在于:以99:1的重量比将其上形成有内部碳涂层的硅基核颗粒和炭黑(平均颗粒直径(D_{50}): $0.1\mu\text{m}$)进行混合,且并未使用用于形成外部碳涂层的前体和SWCNT。

[0197] 在比较例3的负极活性材料的情况下,未形成外部碳涂层和由SWCNT形成的导电网络。

[0198] 比较例4:负极活性材料的制造

[0199] 负极活性材料通过以与实施例1中相同的方式执行热处理来制造,不同之处在于:以98.85:0.09:0.06的重量比将其上形成有内部碳涂层的硅基核颗粒、作为用于形成外部碳涂层的前体的羧甲基纤维素、和SWCNT进行混合,且并未使用交联材料。该负极活性材料以98.87:0.07:0.06的重量比包括硅基核颗粒、外部碳涂层、和SWCNT。

[0200] 随后,以99:1的重量比将该负极活性材料和实施例1中使用的交联材料进行混合并用作比较例4的负极活性材料。

[0201] 如以下将述,在比较例4的情况下,由于在没有交联材料的情况下执行了热处理,因而SWCNT附接至整个外部碳涂层,并因此,即使在单独地添加交联材料之后,也不能形成在本发明中所追求的交联结构和导电结构。

[0202] 在此,通过以下描述的方法测量SWCNT的平均长度和平均直径。

[0203] 1) 平均长度

[0204] 将在其中实施例和比较例中使用的SWCNT和羧甲基纤维素(CMC)以40:60的重量比添加至水中的溶液(固含量为基于该溶液的总重量的1重量%)在水中稀释1,000倍。随后,使20mL稀释的溶液穿过过滤器,并将包含SWCNT残留物的过滤器进行干燥。在用扫描电子显微镜(SEM)拍摄100幅干燥的过滤器的图像之后,利用ImageJ软件测量SWCNT的长度,并将这些长度的平均值作为SWCNT的平均长度。

[0205] 2) 平均直径

[0206] 将在其中实施例和比较例中使用的SWCNT和羧甲基纤维素(CMC)以40:60的重量比添加至水中的溶液(固含量为基于该溶液的总重量的1重量%)在水中稀释1,000倍。将一滴稀释的溶液施加至TEM格栅上,并将TEM格栅进行干燥。用TEM仪器(由Hitachi High-Tech Corporation制造的H7650)观测干燥的TEM格栅,并测量SWCNT的平均直径。

[0207] 实验例

[0208] 实验例1:基于SEM观测的评价

[0209] <负极的制造>

[0210] 以15:85的重量比将实施例1中制造的复合负极活性材料和作为碳基活性材料的天然石墨(平均颗粒直径(D_{50}): $15\mu\text{m}$)进行混合并提供作为负极材料。

[0211] 以98:1:1的重量比将该负极材料、作为粘合剂的丁苯橡胶(SBR)、和作为增稠剂的羧甲基纤维素进行混合并添加至用于形成负极浆料的溶剂的蒸馏水中,并由此获得了负极浆料。

[0212] 在以 $3\text{mAh}/\text{cm}^2$ 的负载量将该负极浆料施加至用作负极集电器的铜集电器(厚度: $15\mu\text{m}$)的一侧上之后,将该浆料进行辊压(roll press)并在 130°C 的真空烘箱中干燥10小时以形成负极活性材料层(厚度: $42\mu\text{m}$),并将所得物用作实施例1的负极(负极厚度: $57\mu\text{m}$,面积: 1.4875cm^2 ,圆形)。

[0213] 此外,以与实施例1中相同的方式制造比较例4的负极,不同之处在于:使用比较例4的负极活性材料来代替实施例1的复合负极活性材料。

[0214] <SEM观测>

[0215] 利用(由JEOL Ltd.制造的)SEM观测实施例1和比较例4中制造的负极。

[0216] 实施例1的负极的SEM图像示出在图2中,而比较例4的负极的SEM图像示出在图3中。

[0217] 参照图2和图3,可以看出,在实施例1的复合负极活性材料中,形成了第一SWCNT,使得其主体的一部分与外部碳涂层接触并且该主体中未与外部碳涂层接触的剩余部分与外部碳涂层间隔开且从外部碳涂层突出,并且第一SWCNT和第二SWCNT通过交联材料彼此交联,并因此形成了导电结构。另一方面,可以看出,基于观察到SWCNT附接至外部碳涂层的整个表面和炭黑独立地存在于比较例4的负极活性材料中,未形成本发明中所追求的导电结构和交联结构。

[0218] 实验例2:寿命特性的评价

[0219] <负极的制造>

[0220] 以15:85的重量比将实施例1中制造的复合负极活性材料和作为碳基活性材料的天然石墨(平均颗粒直径(D_{50}): $15\mu\text{m}$)进行混合并提供作为负极材料。

[0221] 以98:1:1的重量比将该负极材料、作为粘合剂的丁苯橡胶(SBR)、和作为增稠剂的羧甲基纤维素进行混合并添加至用作用于形成负极浆料的溶剂的蒸馏水中,并由此获得了负极浆料。

[0222] 在以 $3\text{mAh}/\text{cm}^2$ 的负载量将该负极浆料施加至用作负极集电器的铜集电器(厚度: $15\mu\text{m}$)的一侧上之后,将该浆料进行辊压并在 130°C 的真空烘箱中干燥10小时以形成负极活性材料层(厚度: $42\mu\text{m}$),并将所得物用作实施例1的负极(负极厚度: $57\mu\text{m}$,面积: 1.4875cm^2 ,圆形)。

[0223] 此外,以与实施例1中相同的方式制造实施例2至7和比较例1至4的负极,不同之处在于:分别使用实施例2至7的复合负极活性材料和比较例1至4的负极活性材料来代替实施例1的复合负极活性材料。

[0224] <二次电池的制造>

[0225] 将面积为 1.7671cm^2 的圆形锂金属薄膜用作正极。

[0226] 在将多孔聚乙烯隔板插置在实施例1至7和比较例1至4中制造的每一个负极和该正极中之后,注入电解质,并由此制造了硬币型二次半电池(half-cell)。

[0227] 通过在以7:3的体积比混合的碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸乙烯酯(EC)的溶剂中溶解0.5重量%的浓度的碳酸亚乙烯酯(VC)和1M的浓度的 LiPF_6 来制备溶液,使用该溶液作为电解质。

[0228] <容量保持率的评价>

[0229] 利用电化学充电器/放电器评价实施例1至7和比较例1至4中制造的二次电池的循

环容量保持率。

[0230] 在第一次和第二次循环中以0.1C、并从第三次循环起以0.5C进行充电和放电(充电条件:CC/CV,5mV/0.005C cut-off;放电条件:CC,1.5V cut off)的同时评价了循环容量保持率。

[0231] 按下述计算容量保持率。

[0232] 容量保持率(%) = {(第N次循环的放电容量)/(第一次循环的放电容量)} × 100

[0233] (在此,N是大于或等于1的整数)

[0234] 第50次循环的容量保持率(%) 示出在下表1中。

[0235] [表1]

	第50次循环的容量保持率(%)
实施例1	97.5
实施例2	98.1
实施例3	97.4
实施例4	92.3
实施例5	92.0
实施例6	92.9
实施例7	93.8
比较例1	84.9
比较例2	89.9
比较例3	79.5
比较例4	88.9

[0237] 参照表1,可以看出,与比较例1至4相比,实施例1至7的使用了复合负极活性材料的负极和二次电池表现出改善的、优异的循环容量保持率。

[0238] [参考数字的描述]

[0239] 10:复合负极活性材料

[0240] 100:硅基核颗粒

[0241] 200:外部碳涂层

[0242] 300:第一单壁碳纳米管

[0243] 400:导电结构

[0244] 450:第二单壁碳纳米管

[0245] 500:交联材料

[0246] 600:内部碳涂层。

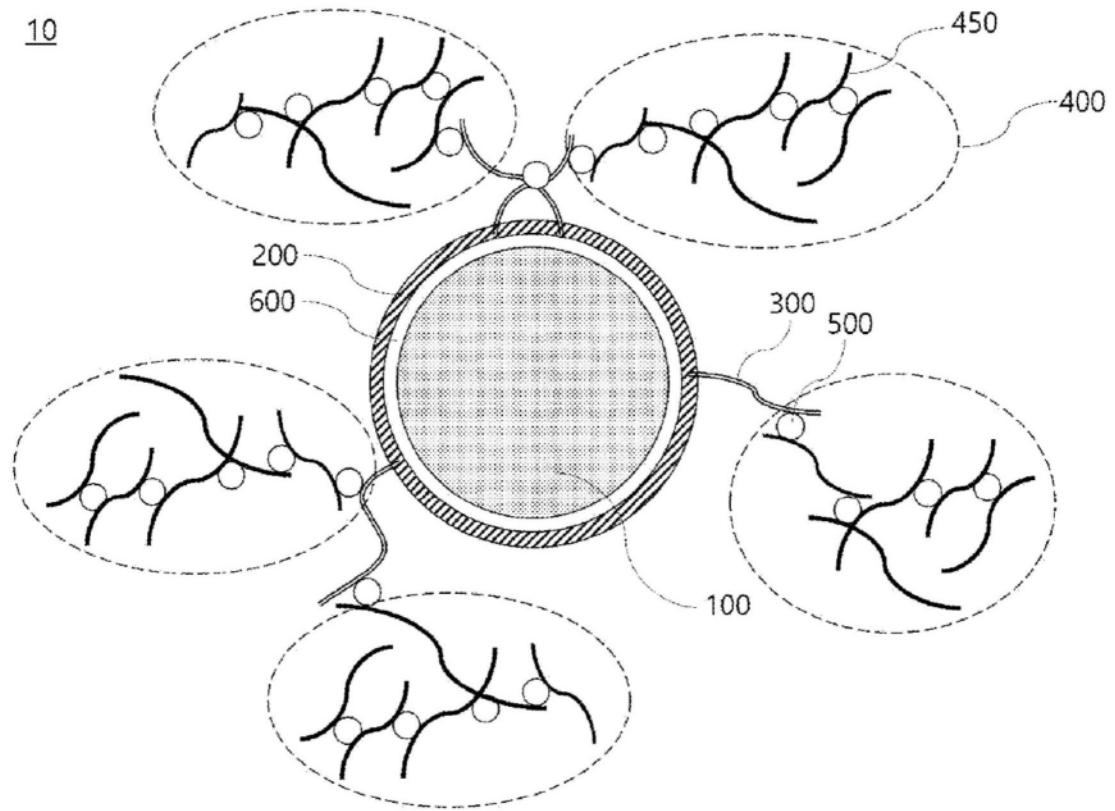


图1



图2

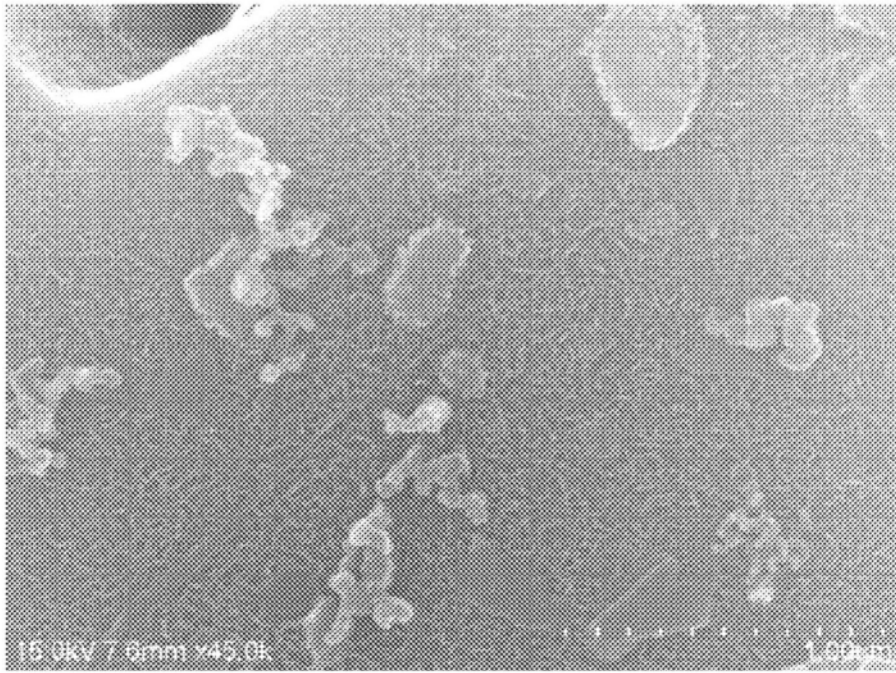


图3