



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112993237 A

(43) 申请公布日 2021.06.18

(21) 申请号 202010777436.7

(22) 申请日 2020.08.05

(30) 优先权数据

10-2019-0167916 2019.12.16 KR

(71) 申请人 现代自动车株式会社

地址 韩国首尔

申请人 起亚自动车株式会社

世宗大学校产学协力团

(72) 发明人 吴承旻 金益圭 吕悦梅 朴相睦

李尹圣 金南亨 李智殷 金东俊

明承泽 崔智雄

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

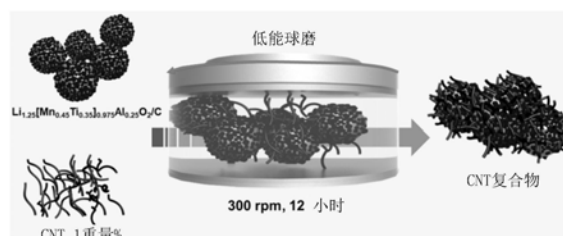
权利要求书2页 说明书7页 附图14页

(54) 发明名称

用于锂二次电池的负极材料及其制造方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于锂二次电池的负极材料及其制造方法。例如,通过仅使用单一负极材料,锂二次电池可以具有高能量密度。特别地,用于锂二次电池的负极材料包括Li-[Mn-Ti]-Al-O基负极活性材料;以及碳纳米管(CNT),其以酸处理状态附着于负极活性材料的表面从而形成复合物。



1. 一种用于锂二次电池的负极复合材料,其包括:
Li-[Mn-Ti]-Al-O基负极活性材料;以及碳纳米管,其存在于Li-[Mn-Ti]-Al-O基负极活性材料上或与之结合。
2. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极复合材料,其中,用酸处理所述碳纳米管,使其附着于Li-[Mn-Ti]-Al-O基负极活性材料的表面。
3. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极复合材料,其中,Li-[Mn-Ti]-Al-O基负极活性材料包括 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 。
4. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极复合材料,其中,负极复合材料包含相对于负极复合材料的总重量的1至5重量%的碳纳米管。
5. 根据权利要求1所述的用于锂二次电池的负极复合材料,其中,碳纳米管具有50 μm 至100 μm 的长度和20nm至30nm的直径。
6. 根据权利要求4所述的用于锂二次电池的负极复合材料,其中,碳纳米管具有50 μm 至100 μm 的长度和20nm至30nm的直径。
7. 一种用于锂二次电池的负极复合材料的制造方法,其包括:
制备Li-[Mn-Ti]-Al-O基负极活性材料;
通过在酸性溶液中浸入并搅拌碳纳米管来对碳纳米管进行处理;
通过将所制备的Li-[Mn-Ti]-Al-O基负极活性材料与经处理的碳纳米管结合形成负极复合材料。
8. 根据权利要求7所述的用于锂二次电池的负极复合材料的制造方法,其中,Li-[Mn-Ti]-Al-O基负极活性材料通过以下步骤制备:
通过将 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 、 TiO_2 和 Al_2O_3 与无水乙醇混合并进行首次球磨来合成复合物;
通过将合成的复合物洗涤然后干燥来制粒;
在惰性气氛中加热并焙烧经制粒的复合物以获得粉末。
9. 根据权利要求8所述的用于锂二次电池的负极复合材料的制造方法,其中,复合物包含 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$,并且
其中,在焙烧时将复合物在900至1000 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热10至14小时。
10. 根据权利要求7所述的用于锂二次电池的负极复合材料的制造方法,其中,处理碳纳米管包括将碳纳米管浸入酸性溶液中并搅拌10至14小时。
11. 根据权利要求7所述的用于锂二次电池的负极复合材料的制造方法,其中,负极复合材料包括基于负极复合材料的总重量的95至99重量%的Li-[Mn-Ti]-Al-O基负极活性材料以及1至5重量%的碳纳米管。
12. 根据权利要求7所述的用于锂二次电池的负极复合材料的制造方法,其中,形成负极复合材料包括对所制备的Li-[Mn-Ti]-Al-O基负极活性材料和经处理的碳纳米管进行二次球磨。
13. 根据权利要求12所述的用于锂二次电池的负极复合材料的制造方法,其中,所述二次球磨进行12至24小时。
14. 一种锂二次电池,包括:
负极,其包括根据权利要求1所述的负极复合材料;
正极,其包括正极活性材料;以及

电解质。

15. 根据权利要求14所述的锂二次电池,其中,负极中的负极活性材料由根据权利要求1所述的负极复合材料组成。

用于锂二次电池的负极材料及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于锂二次电池的负极材料及其制造方法。特别地,可以通过仅使用单一负极材料来制造具有高能量密度的锂二次电池。

背景技术

[0002] 二次电池已被用作大容量动力存储电池(例如电动汽车或电池动力存储系统)以及便携式电子设备(例如移动电话,便携式摄像机和笔记本电脑)的小型高性能能源。因此,用于减小二次电池的尺寸或重量并且实现高容量或低功耗的研究一直在进行,这对于便携式电子设备尤其有用。

[0003] 特别地,作为代表性二次电池的锂二次电池比镍锰电池或镍镉电池具有更高的能量密度,更大的单位面积容量,更低的自放电率以及更长的寿命。另外,锂二次电池由于没有记忆效应,因此具有使用方便,寿命长的特征。

[0004] 当由能使锂离子嵌入或脱嵌的活性材料制成的负极和正极之间充入电解质的状态下,当锂离子嵌入负极和正极以及从负极和正极脱嵌时,锂二次电池通过氧化和还原反应产生电能。

[0005] 这种锂二次电池由负极材料、电解质、隔膜、正极材料等构成,并且为了确保电池的长寿命和可靠性,稳定地保持各成分之间的界面反应非常重要。

[0006] 为了改善上述锂二次电池的性能,持续地进行研究以改善负极材料。特别地,已经进行了许多研究来开发高性能和高安全性的锂二次电池,但是近年来,由于锂二次电池的频繁爆炸事故,安全问题被不断地提出。

[0007] 因此,本申请人通过在使用富锂基材料的情况下通过在2V至4.2V的电压范围内实现例如250mAh/g以上的高容量来实现高能量密度的锂二次电池,从而完成了本发明。

[0008] 上述背景技术中解释的内容仅旨在帮助理解本发明的背景,并且不旨在表示本发明落入本领域技术人员已知的相关技术的范围内。

发明内容

[0009] 在优选的方面,尤其提供了用于锂二次电池的负极材料及其制造方法。仅通过将酸处理的碳纳米管(CNT)和单一负极材料简单地形成复合物,由此制备的锂二次电池就可以具有高能量密度。

[0010] 在一个方面,提供了一种用于锂二次电池的负极复合材料,该负极复合材料可以包括Li-[Mn-Ti]-Al-O基负极活性材料;以及碳纳米管(CNT),其存在于负极活性材料上或与之结合。例如,碳纳米管(CNT)适当地存在于负极活性材料的表面上,例如,碳纳米管(CNT)可以通过共价键或非共价键固定于负极活性材料。在特定方面,可以适当地用酸处理碳纳米管,使得酸处理的碳纳米管可以附着于Li-[Mn-Ti]-Al-O基负极活性材料的表面。

[0011] Li-[Mn-Ti]-Al-O基负极活性材料可以适当地包括 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 。

[0012] 负极复合材料可以包含相对于负极复合材料的总重量的约1至5重量%的碳纳米管。

[0013] 碳纳米管可以具有约50 μm 至100 μm 的长度和约20nm至30nm的直径。

[0014] 在另一方面,提供了一种用于锂二次电池的负极复合材料的制造方法,该方法可以包括制备Li-[Mn-Ti]-Al-O基负极活性材料;通过在酸性溶液中浸入并搅拌碳纳米管(CNT)来对碳纳米管(CNT)进行处理;通过将所制备的Li-[Mn-Ti]-Al-O基负极活性材料与经处理的碳纳米管结合来形成负极复合材料。

[0015] 所述Li-[Mn-Ti]-Al-O基负极活性材料可以通过以下步骤制备:通过将 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 、 TiO_2 和 Al_2O_3 与无水乙醇混合并进行首次球磨来合成复合物;通过将合成的复合物洗涤然后干燥来制粒;在惰性气氛中加热并焙烧经制粒的复合物以获得粉末。

[0016] 所述复合物可以包含 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$,并且将该复合物在约900至1000 $^\circ\text{C}$ 的温度下加热约10至14小时。

[0017] 可以通过浸入酸性溶液中并搅拌约10至14小时来处理碳纳米管(CNT)。

[0018] 所述负极复合材料可以适当地包括基于负极复合材料的总重量的约95至99重量%的Li-[Mn-Ti]-Al-O基负极活性材料以及约1至5重量%的碳纳米管。

[0019] 形成负极复合材料可以包括对所制备的Li-[Mn-Ti]-Al-O基负极活性材料和经处理的碳纳米管进行二次球磨。优选地,所述二次球磨可以进行约12至24小时。

[0020] 还提供了一种锂二次电池,所述锂二次电池具有:包括本文所述的负极复合材料的负极;包括正极活性材料的正极;以及电解质。特别地,负极复合材料可以包括Li-[Mn-Ti]-Al-O基负极活性材料和附着于Li-[Mn-Ti]-Al-O-基负极活性材料的表面的碳纳米管(CNT)。

[0021] 根据本发明的各种示例性实施方式,仅通过以复合物的形式将酸处理的碳纳米管(CNT)涂覆在负极活性材料的表面上就可以获得具有高能量密度的负极材料(其可以利用单一负极材料)。

[0022] 特别地,可以将碳纳米管(CNT)涂覆在Li-[Mn-Ti]-Al-O基负极活性材料上(例如通过对碳纳米管进行酸处理),从而克服负极活性材料的空气不稳定性、结构不稳定性、低寿命特性和低输出特性。

[0023] 因此,能够构建纯电动车辆模型,从而与驱动装置安装在先前设计的车辆结构上的混合动力以及衍生电动车辆相比,降低了以电池为中心的纯电动车辆的制造成本。

附图说明

[0024] 通过下文结合附图所呈现的详细描述将会更为清楚地理解本发明的以上和其它目的、特征以及其它优点,在这些附图中:

[0025] 图1是示出根据本发明示例性实施方案的用于示例性锂二次电池的示例性负极复合材料及其制造方法的示意图。

[0026] 图2A和图2B是示出根据比较例和实施例的负极复合材料的充电/放电曲线和循环结果的曲线图,其中改变了负极活性材料的成分。

[0027] 图3是示出根据比较例和实施例的负极复合材料的循环结果的图,其中改变了碳纳米管的混合量。

[0028] 图4A至图4C是示出根据比较例和实施例的碳纳米管和复合物在成型之后的外观的照片,其中改变了碳纳米管的长度和直径。

[0029] 图5A和图5B是示出根据比较例和实施例的负极复合材料的XRD结果的图,其中改变了合成过程中的合成温度和时间。

[0030] 图6是示出根据比较例和实施例的负极复合材料的循环结果的图,其中改变了酸处理时间。

[0031] 图7A和图7B是示出根据比较例和实施例的负极复合材料的一个循环的充电/放电曲线和循环结果的图,其中改变了球磨时间。

[0032] 图8A至图8C是示出实施例和比较例的电化学特性的测定结果的图。

具体实施方式

[0033] 下面将参考附图更详细地描述本发明的实施方案。然而,本发明不限于以下公开的实施方案,而是将以各种不同的形式来实现,并且本实施方案仅旨在完成本发明的发明,并且提供本实施方案以完整地告知本领域技术人员本发明的范围。

[0034] 本文所使用的术语仅用于描述示例性实施方案的目的并且不旨在限制本发明。正如本文所使用的,单数形式“一”、“一个”和“该”旨在也包括复数形式,除非上下文另有清楚说明。还将理解当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时,指明存在所述特征、数值、步骤、操作、元件、和/或组件,但是不排除存在或加入一个或多个其它的特征、数值、步骤、操作、元件、组件和/或其组成的群组。正如本文所使用的,术语“和/或”包括一种或多种相关列举项目的任何和所有组合。

[0035] 除非特别声明或者从上下文显而易见的,本文所使用的术语“约”被理解为在本领域的正常公差范围内,例如在平均值的2个标准偏差内。“约”可被理解为在指定值的10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%、0.5%、0.1%、0.05%或0.01%之内。除非从上下文清楚的,本文提供的所有数值通过术语“约”进行修饰。

[0036] 在一方面,用于锂二次电池的负极复合材料(或“负极材料”)是形成应用于锂二次电池的负极的材料,其可以包括该负极复合材料。可以通过将酸处理的碳纳米管(CNT)附着于负极活性材料来制造负极复合材料。所述锂二次电池可以包括:包括负极活性材料的负极;包括正极活性材料的正极;以及电解质。

[0037] 负极活性材料可以包括能够进行锂离子的可逆嵌入和脱嵌的Li-[Mn-Ti]-Al-O基材料。

[0038] Li-[Mn-Ti]-Al-O基材料可以优选地包括 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 或为 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 。

[0039] 为了确保循环期间的高可逆容量并保持优异的使用寿命特性,Mn和Ti的原子比,以及Li、Al和O的摩尔比表示为 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 。

[0040] 另外,附着于负极活性材料的表面的碳纳米管(CNT)在附着于负极材料的表面之前可以经受酸处理。此时,碳纳米管(CNT)的酸处理可增加碳纳米管(CNT)的结晶度,从而容易形成负极活性材料和复合物。

[0041] 通过将酸处理的碳纳米管(CNT)附着于负极活性材料来形成复合物,可以改善低寿命特性和低输出特性,同时消除负极活性材料的空气不稳定性和结构不稳定性。

[0042] 相对于负极复合材料的总重量,酸处理的碳纳米管(CNT)的量可以优选为约1至5重量%。因此,可以通过将约95至99重量%量的负极活性材料和约1至5重量%量的碳纳米管(CNT)混合然后进行球磨来制造负极复合材料。

[0043] 当混合的碳纳米管(CNT)的量小于约1重量%时,可能无法获得基于碳纳米管(CNT)的附着所期望的特性,并且当混合的碳纳米管(CNT)的量大于约5重量%时,在与负极活性材料形成复合物之后由于体现低效率的容量从而可能降低寿命特性。

[0044] 待酸处理的碳纳米管(CNT)可以优选具有约50 μm 至100 μm 的长度和约20nm至30nm的直径。

[0045] 当碳纳米管(CNT)不满足建议的长度范围和直径范围时,难以实现碳纳米管(CNT)的形状并难以与负极活性材料形成复合物。

[0046] 将说明如上所述形成的负极复合材料的制造方法。

[0047] 图1是示出根据本发明实施方案的用于锂二次电池的负极复合材料及其制造方法的示意图。

[0048] 在一方面,一种用于锂二次电池的负极复合材料的制造方法提供如下步骤:制备负极活性材料;酸处理碳纳米管(CNT);将所制备的负极活性材料和酸处理的碳纳米管复合成复合物。

[0049] 通过使用Li-[Mn-Ti]-Al-O基材料来制备负极活性材料。此时,负极活性材料,或者特别地,Li-[Mn-Ti]-Al-O基材料可以优选地包括 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 或为 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 。

[0050] 如上所述,为了制备 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 作为负极活性材料,首先,可以将 Li_2CO_3 、 Mn_2O_3 、 TiO_2 和 Al_2O_3 与无水乙醇混合并经过球磨以合成复合物(合成过程)。因此,可以制备 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 作为合成的复合物。

[0051] 另外,可以洗涤合成的复合物,然后干燥以制粒(制粒过程)。

[0052] 然后,可以通过在惰性气氛中在约900至1000 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下加热约10至14小时来对经制粒的复合物进行焙烧以获得粉末(焙烧过程)。

[0053] 在用于合成负极活性材料的焙烧过程中所提出的焙烧温度和时间范围内,可以制造具有立方结构的Fm-3m的空间群的单相材料。另一方面,当在所提出的焙烧温度和时间范围之外时,存在不能合成负极活性材料的问题。

[0054] 酸处理可以包括将碳纳米管(CNT)浸入酸性溶液中并搅拌碳纳米管(CNT)。因此,通过增加碳纳米管(CNT)的结晶度,复合物可以容易地形成或容易地与负极活性材料复合。

[0055] 优选地,酸处理优选地可以包括将碳纳米管(CNT)浸入酸性溶液中并搅拌约10至14小时。

[0056] 例如,可以通过将约0.5g的MW-CNT添加到100ml的 HNO_3 (液体或溶液)中,然后在室温下以约80RPM搅拌约10至14小时来进行酸处理。

[0057] 当碳纳米管(CNT)的酸处理时间短于约10小时或长于约14小时时,在约20个循环后容量可能显著降低。因此,考虑到容量保持率,对碳纳米管(CNT)进行酸处理的时间可以为约10至14小时。

[0058] 另外,例如,在酸处理期间MW-CNT似乎像蜘蛛网一样逐渐分散,并且这种现象对于将碳纳米管(CNT)附着到负极活性材料的表面上可能是非常有效的。然而,经过酸处理16小

时的碳纳米管 (CNT) 具有CNT可能很快断裂的问题。

[0059] 因此,为了以理想形式将碳纳米管 (CNT) 附着到负极活性材料的表面,可以通过酸处理碳纳米管 (CNT) 约10到14个小时来获得具有非常大表面积碳纳米管 (CNT)。

[0060] 形成或复合负极复合材料可以包括在所制备的负极活性材料的表面上涂覆酸处理的碳纳米管 (CNT)。

[0061] 如图1所示,复合步骤可以通过在低能球磨设备中填充负极活性材料 $Li_{1.25}[Mn_{0.45}Ti_{0.35}]_{0.975}Al_{0.025}O_2$ 和碳纳米管 (CNT) 并且球磨时将碳纳米管 (CNT) 附着并涂覆在负极活性材料的表面上从而形成负极复合材料。

[0062] 可以混合约95至99重量%的负极活性材料和约1至5重量%的碳纳米管 (CNT), 然后进行球磨以将碳纳米管 (CNT) 附着于待涂覆的负极活性材料的表面上。该重量%基于负极复合材料的总重量。

[0063] 另外,在复合时,优选进行球磨约12至24小时。

[0064] 当球磨时间短于约12小时时,碳纳米管 (CNT) 的形状会维持并且可以实现与负极活性材料的复合,但是会保持与形成复合物之前的电池性能相似的特性。因此,不可能使负极活性材料和碳纳米管 (CNT) 复合。

[0065] 另外,当球磨时间长于约24小时时,碳纳米管 (CNT) 的固有特性可能消失,从而使负极活性材料和碳纳米管 (CNT) 复合不充分并且可能会发生电化学地降低容量并降低寿命特性的现象。

[0066] 实施例

[0067] 将通过比较例和实施例描述本发明的示例性实施方案。

[0068] 试验例1

[0069] 进行试验以选择用作负极活性材料的Li-[Mn-Ti]-Al-O基材料的每种组分的原子比或摩尔比。

[0070] 此时,为了制造负极材料,在45ml体积的广口瓶中,将 Li_2CO_3 (以3重量%的过量添加 Li_2CO_3)、 Mn_2O_3 (通过焙烧 $MnCO_3$ 来合成)、 TiO_2 和 Al_2O_3 与无水乙醇溶剂混合。但是,Li-[Mn-Ti]-Al-O基材料的每种组分的原子比或摩尔比如下表1所示那样进行调整和匹配。此时,添加了10mm x5g、5mm x10g、1mm x4g的 ZrO_2 球。球磨条件是以300rpm/5h、每15分钟为一组设置17组。球磨后,用乙醇洗涤,并干燥和制粒。通过在Ar气氛中在900°C的温度下焙烧12小时获得粉末。然后,进行首次碳球磨(300rpm/6h,每15分钟,20组) [活性材料:乙炔黑=9重量%:1重量%, ZrO_2 球:10mm x3#,5mm x9#,1mm x2g], 然后进行二次碳球磨(300rpm/12h,每15分钟,40组), [ZrO_2 球:1mm x5.5g]。在二次碳球磨期间,加入1重量%的酸处理的CNT。

[0071] 特别地,如下表1所示改变每种组分的含量,同时合成负极活性材料,并且对使用了该负极活性材料的锂二次电池的电化学特性进行研究,结果得到的充放电曲线及循环结果在图2A和图2B中示出。

[0072] 表1

[0073]

项目	负极活性材料的种类
比较例1-1	$Li_{1.2}[Mn_{0.4}Ti_{0.4}]O_2$
比较例1-2	$Li_{1.2}[Mn_{0.4}Ti_{0.4}]O_2+Al\ 2.5\%$
比较例1-3	$Li_{1.2}[Mn_{0.4}Ti_{0.4}]O_2+Al\ 5\%$

比较例1-4	$\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]\text{O}_2$
实施例1	$\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]\text{O}_2+\text{Al } 2.5\%$
比较例1-5	$\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]\text{O}_2+\text{Al } 5\%$

[0074] 如图2A所示,与比较例1-1至1-5相比,该实施例显示出更大的可逆容量。另外,如图2B所示,该实施例具有比比比较例1-1至1-5更好的寿命特性。

[0075] 因此,优选使用根据上述实施例的 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]\text{O}_2+\text{Al } 2.5\%$ 作为负极活性材料,并且优选选择 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]\text{O}_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 作为负极活性材料。

[0076] 试验例2

[0077] 进行试验以选择负极活性材料和碳纳米管(CNT)的含量范围。

[0078] 相对于整个负极材料的总量,碳纳米管(CNT)的含量改变为1重量%,5重量%和6重量%,同时将碳纳米管(CNT)涂覆在负极活性材料上,研究了使用该负极材料的锂二次电池的电化学特性,其循环结果示于图3。

[0079] 图3是示出根据比较例和实施例的负极材料的循环结果的图,其中改变了碳纳米管的混合量。

[0080] 如图3所示,随着碳纳米管(CNT)含量的增加,负极材料中存在更多的碳纳米管(CNT),但是在形成复合物后由于体现了低效率的容量使得寿命特性降低。因此,碳纳米管(CNT)的含量范围优选为1至5重量%。

[0081] 试验例3

[0082] 进行试验以选择形成负极材料的碳纳米管(CNT)的长度和直径范围。

[0083] 如下表2所示,改变碳纳米管(CNT)的长度和直径,同时将碳纳米管(CNT)涂覆在负极材料上,观察碳纳米管(CNT)和负极材料的图像,并将结果示于图4A至图4C中。

[0084] 图4A至图4C是示出根据比较例和实施例的碳纳米管和复合物在成型之后的形状的照片,其中改变了碳纳米管的长度和直径。

[0085] 表2

项目	长度(μm)	直径(nm)
实施例2	50-100	20-30
比较例2-1	50-100	10-20
比较例2-2	小于50	大于30

[0087] 如图4A所示,当碳纳米管(CNT)的长度为 $50\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 并且其直径为20nm至30nm时,实现了碳纳米管(CNT)的形状,正确地形成了复合物。

[0088] 另一方面,如图4B和图4C所示,当碳纳米管(CNT)的长度和直径超出给出的范围时,不能适当地实现碳纳米管(CNT)的形状,并且难以形成复合物。因此,优选地,碳纳米管(CNT)的长度为 $50\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$,直径为20nm至30nm。

[0089] 试验例4

[0090] 进行试验以选择合成过程中的合成温度和合成时间。

[0091] 将合成温度以 100°C 为单位从 700°C 改变至 1200°C ,同时进行合成过程,其结果示于图5A。另外,通过将合成时间从9小时改变至17小时从而进行合成过程,其结果示于图5B。

[0092] 图5A和图5B是示出根据比较例和实施例的负极材料的XRD结果的图,其中改变了合成过程中的合成温度和时间。

[0093] 如图5A所示,在合成温度为900至1000℃范围的区间中存在具有立方结构的Fm-3m的空间群的单相材料。另一方面,在给出的合成温度以外的温度区间内,没有实现合成。

[0094] 因此,合成温度优选在900至1000℃的范围内。

[0095] 此外,如图5B所示,在合成时间为10至14小时的区间中存在具有立方结构的Fm-3m的空间群的单相材料。另一方面,在给出的合成时间以外的时间区间内,没有实现合成。

[0096] 试验例5

[0097] 进行试验以选择碳纳米管(CNT)的酸处理时间。

[0098] 通过将酸处理时间从0小时改变至20小时来进行酸处理,其结果示于图6。

[0099] 图6是示出根据比较例和实施例的负极材料的循环结果的图,其中改变了酸处理时间。

[0100] 如图6所示,因为根据酸处理时间的初始放电容量约为 300mAhg^{-1} ,不存在区别。然而,用经过8小时以下和16小时以上的酸处理时间处理的碳纳米管(CNT)涂覆的复合物的性能显示出效率低下的方面,其在大约20个循环后显示出较大的容量降低。因此,考虑到容量保持率,碳纳米管(CNT)的酸处理时间优选为10至14小时。

[0101] 试验例6

[0102] 进行试验以选择复合时的球磨时间。

[0103] 在复合时,在将球磨时间改变为0小时、11小时、12小时和25小时的同时进行复合,其结果在图7A和图7B中示出。

[0104] 图7A和图7B是示出根据比较例和实施例的负极材料的一个循环的充电和放电曲线以及循环结果的图,其中改变了球磨时间。

[0105] 如图7A所示,当球磨时间短于12小时时,其与形成复合物之前的电池性能相似。可以推断,这在复合时没有意义。

[0106] 如图7B所示,当球磨时间长于24小时时,碳纳米管(CNT)的固有特性消失(这可能不是复合),并且表现出电化学容量的降低和寿命特性的降低。因此,复合时的球磨时间优选为12至24小时。

[0107] 试验例7

[0108] 通过碳纳米管(CNT)的12小时酸处理方法比较根据实施例的负极材料和根据比较例的负极材料的电化学特性。

[0109] 此时,实施例应用了负极活性材料 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 的表面上附着并涂覆1重量%的经12小时酸处理的碳纳米管(CNT)的负极材料,并且比较例应用了负极活性材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.04}]\text{O}_2$ 。

[0110] 另外,实施例和比较例的电化学特性的测定结果示于图8A至图8C。

[0111] 如图8A所示,实施例显示出比比较例更大的可逆容量。

[0112] 如图8B所示,实施例显示出比比较例更大的初始放电容量。

[0113] 如图8C所示,该实施例显示出比比较例更大的速率特性。

[0114] 尽管已经参照附图和上述示例性实施方案描述了本发明,但是本发明不限于此,而是由之后描述的权利要求来限定。因此,本领域技术人员可以在不背离之后描述的所附权利要求的技术精神的情况下对本发明进行各种改变和修改。

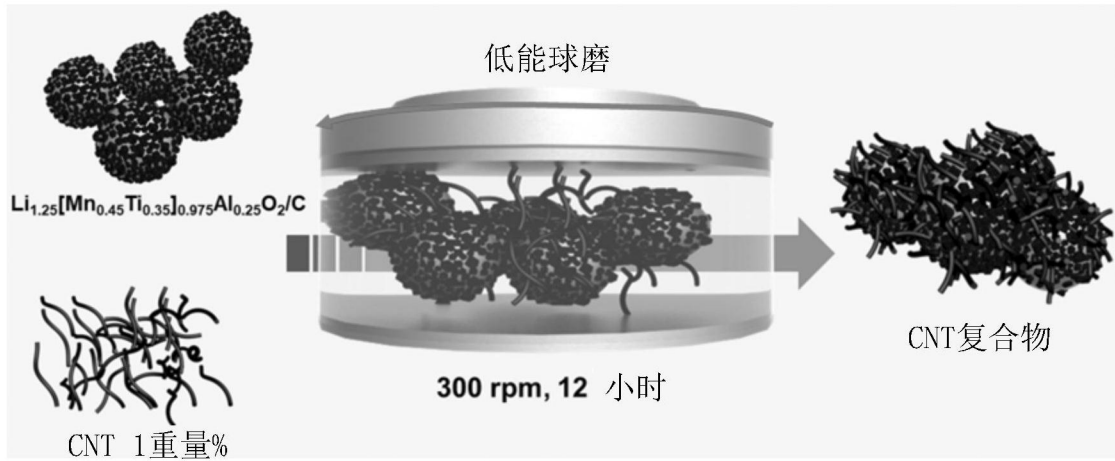


图1

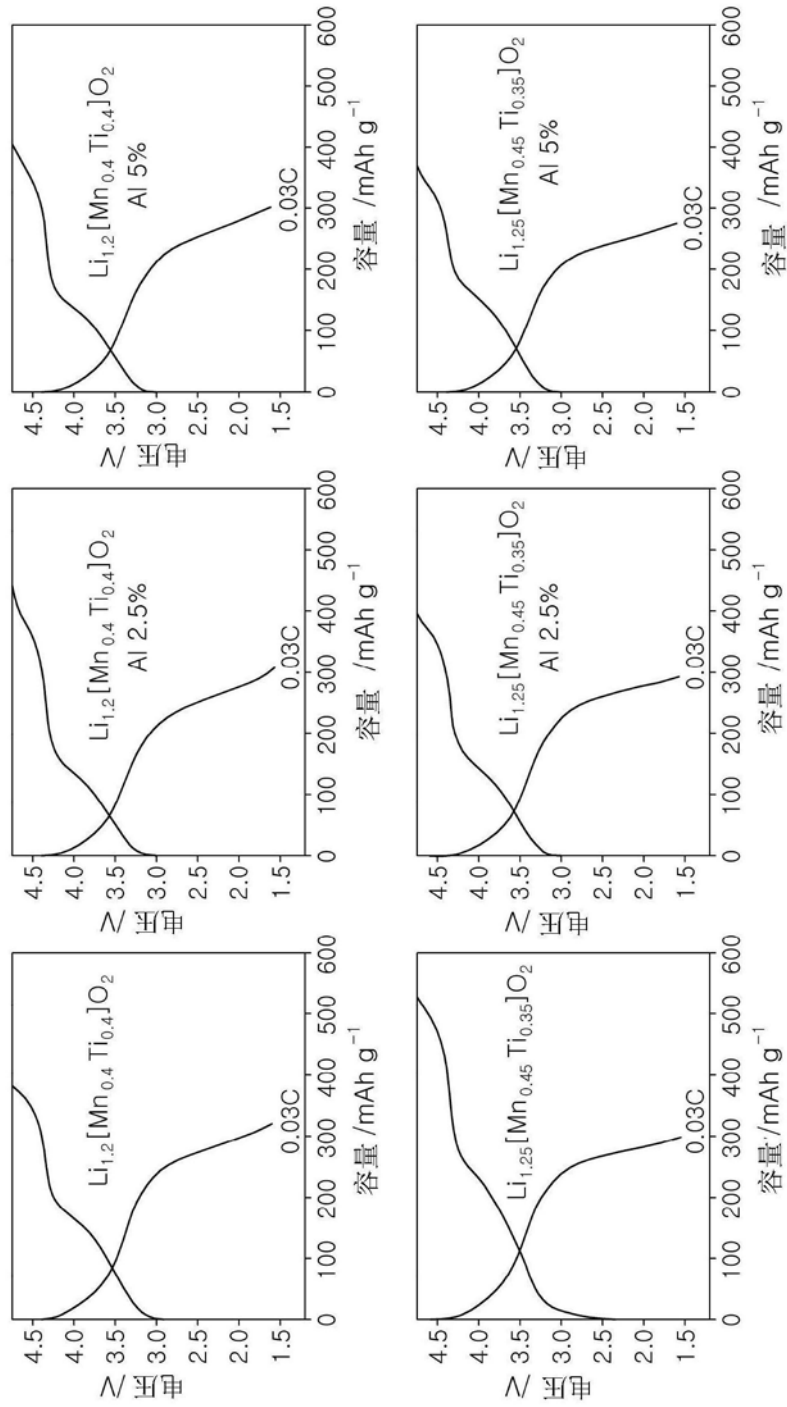


图2A

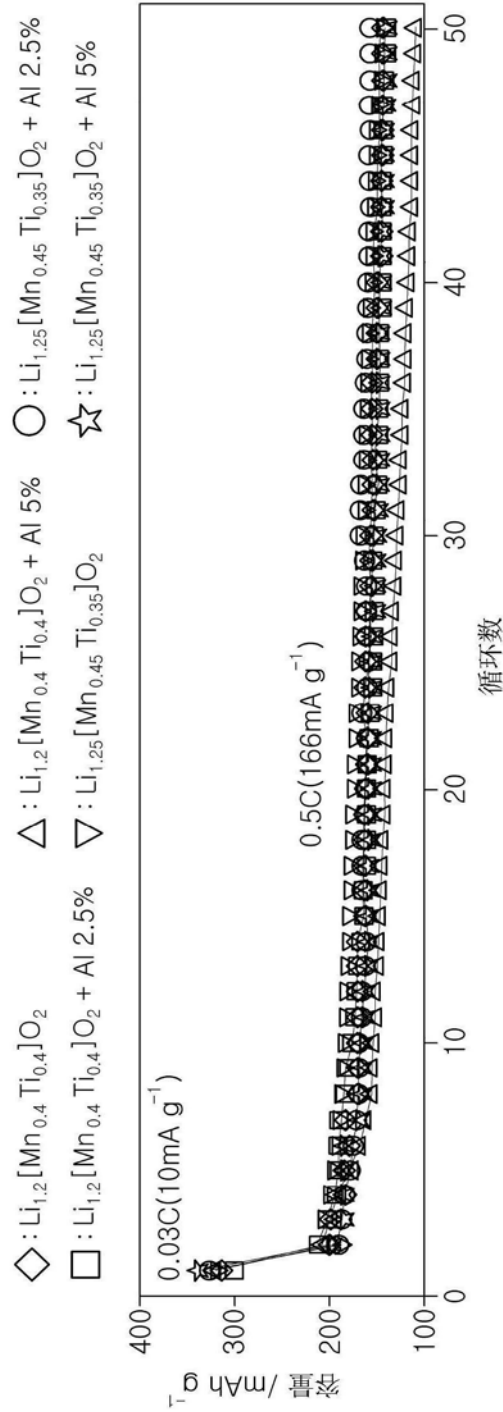


图2B

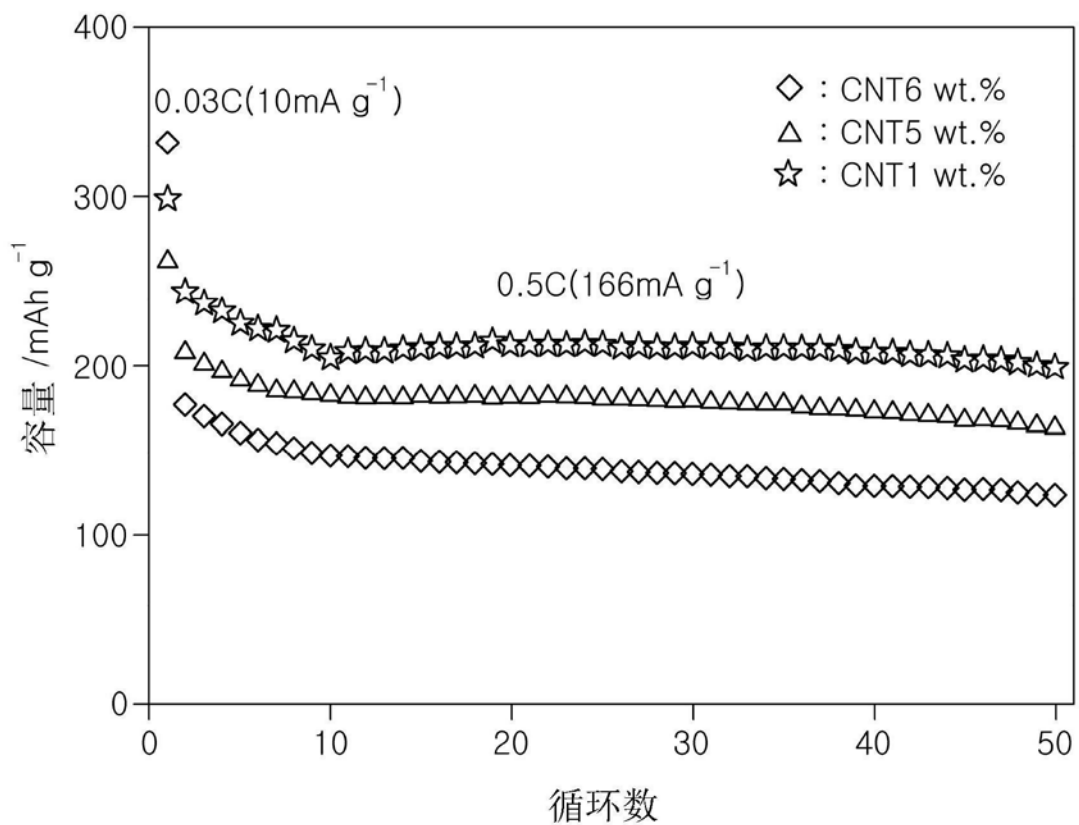


图3

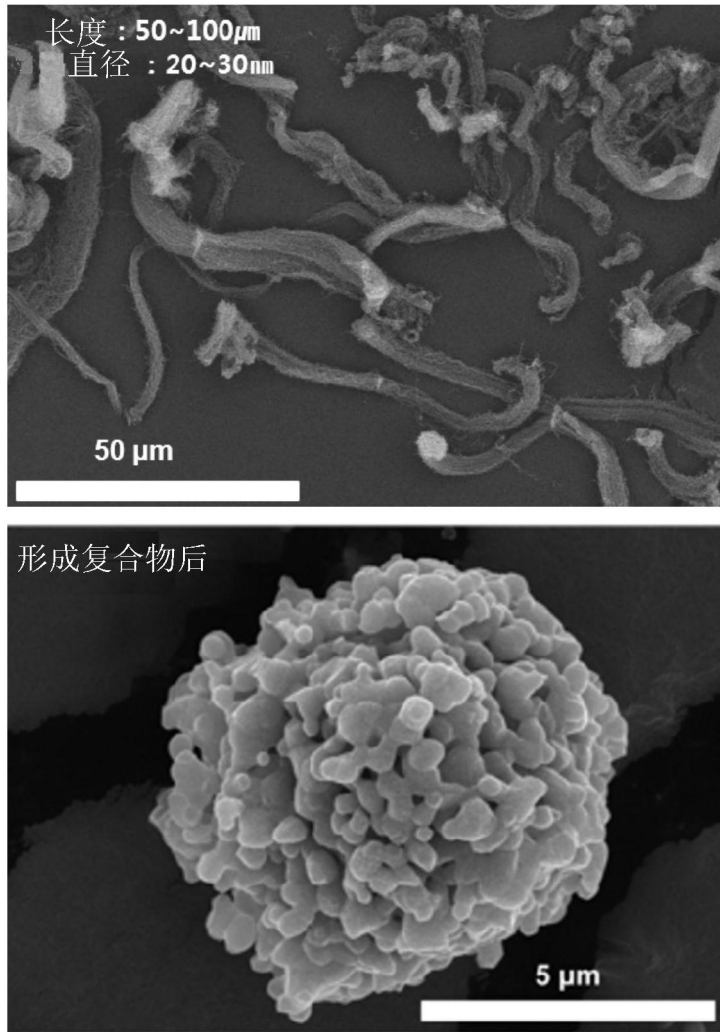


图4A

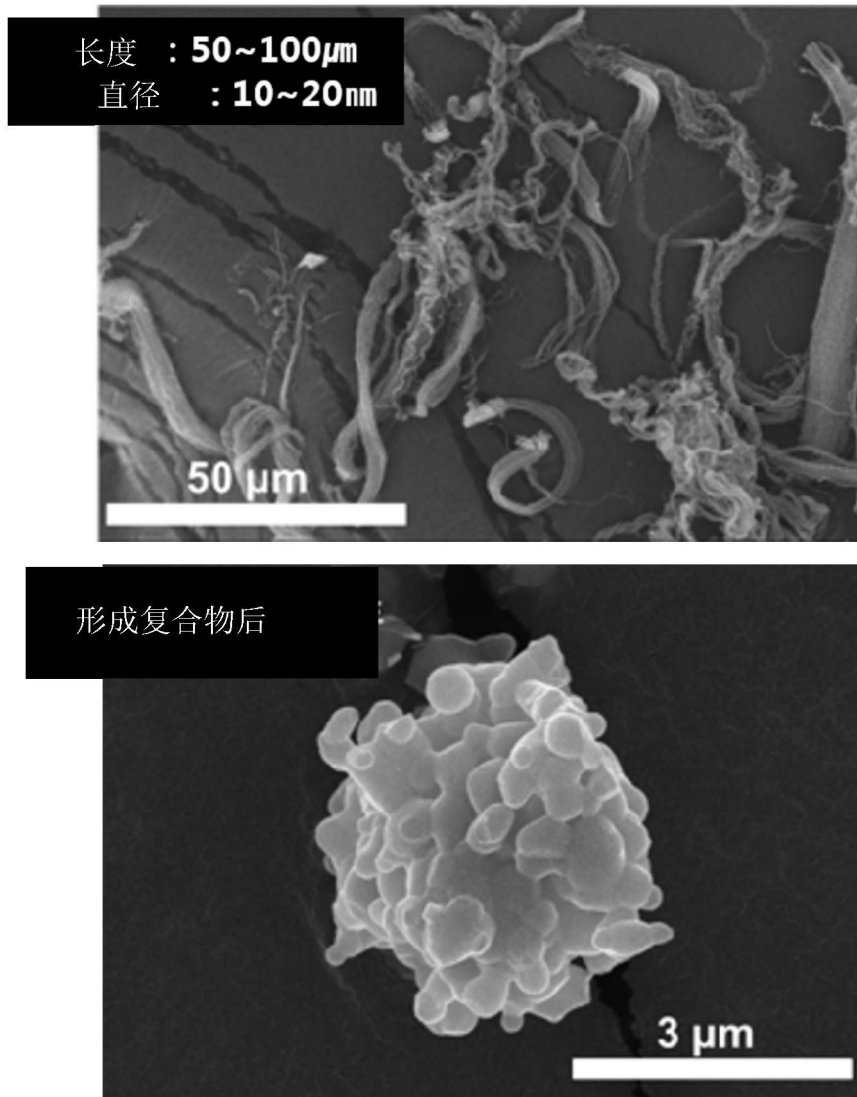


图4B

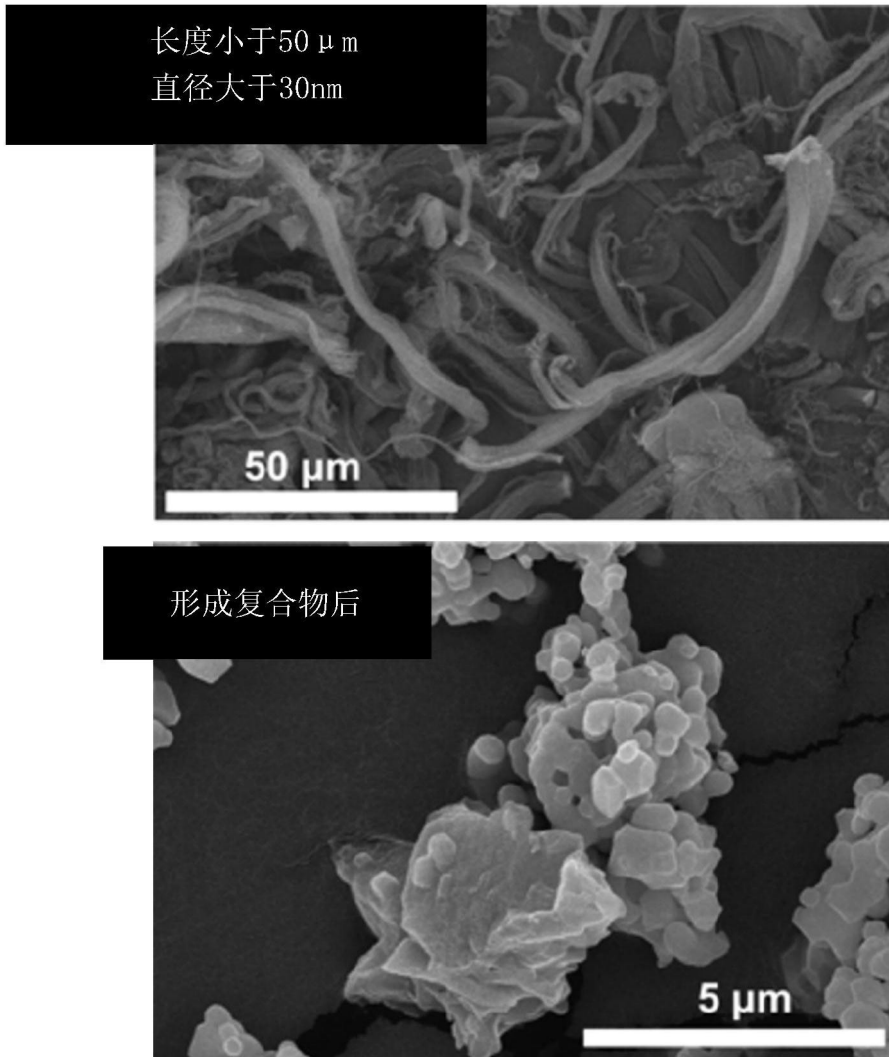


图4C

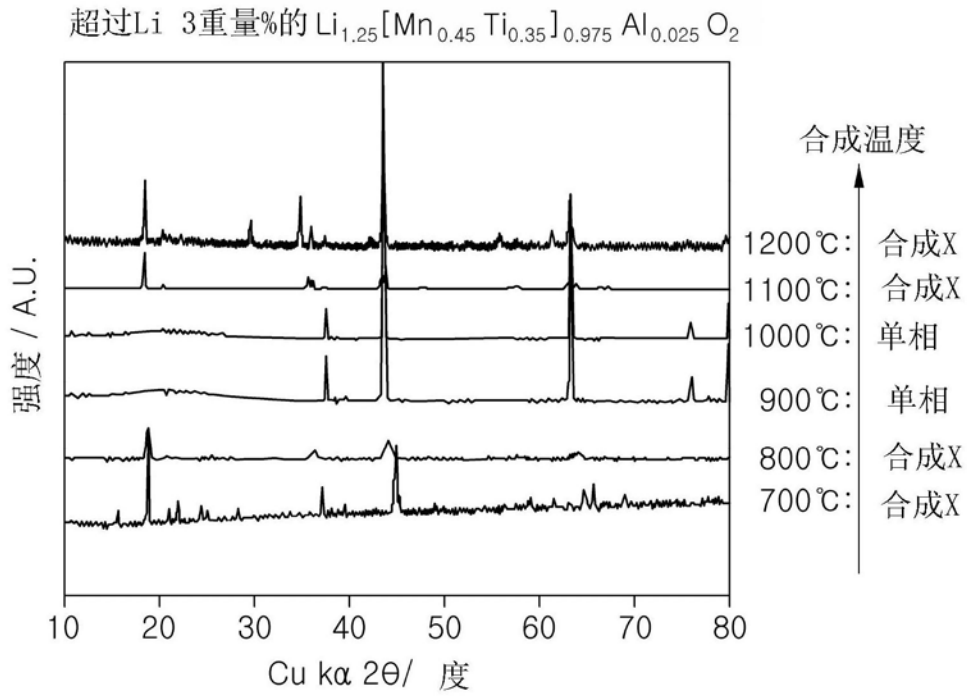


图5A

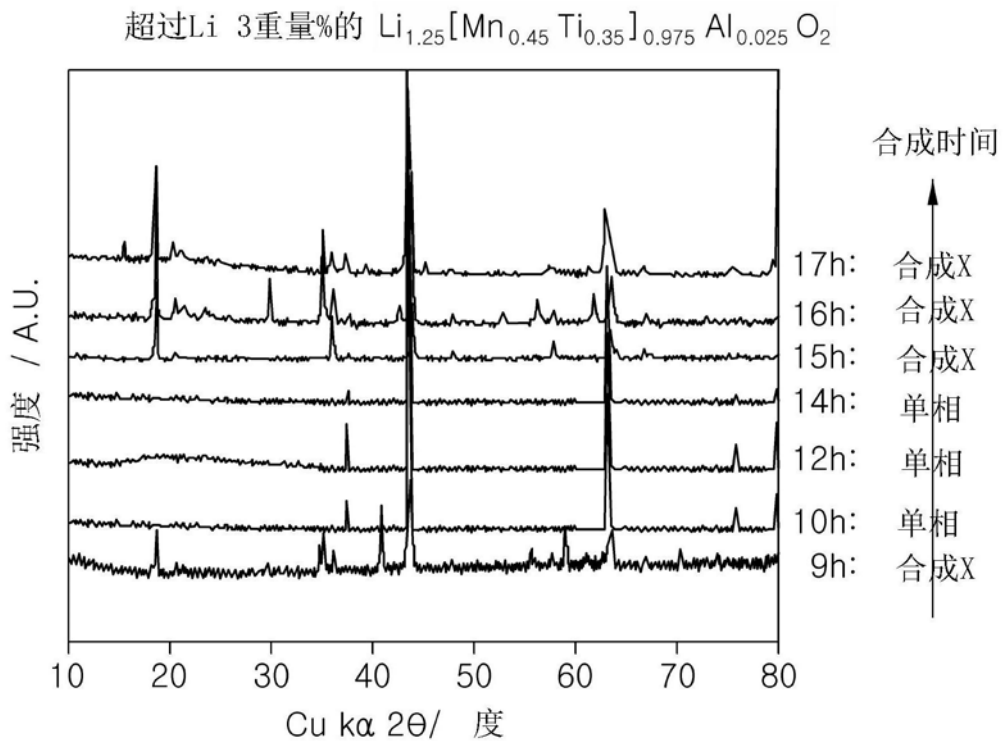


图5B

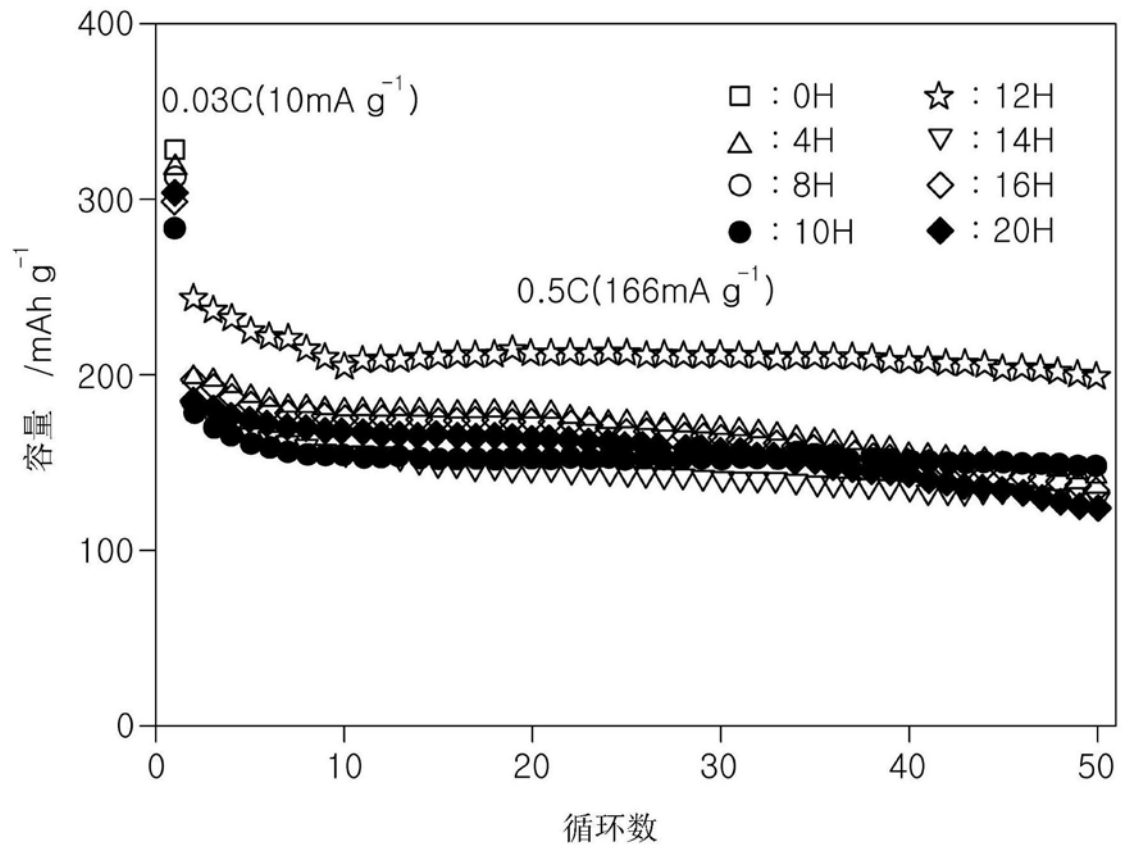


图6

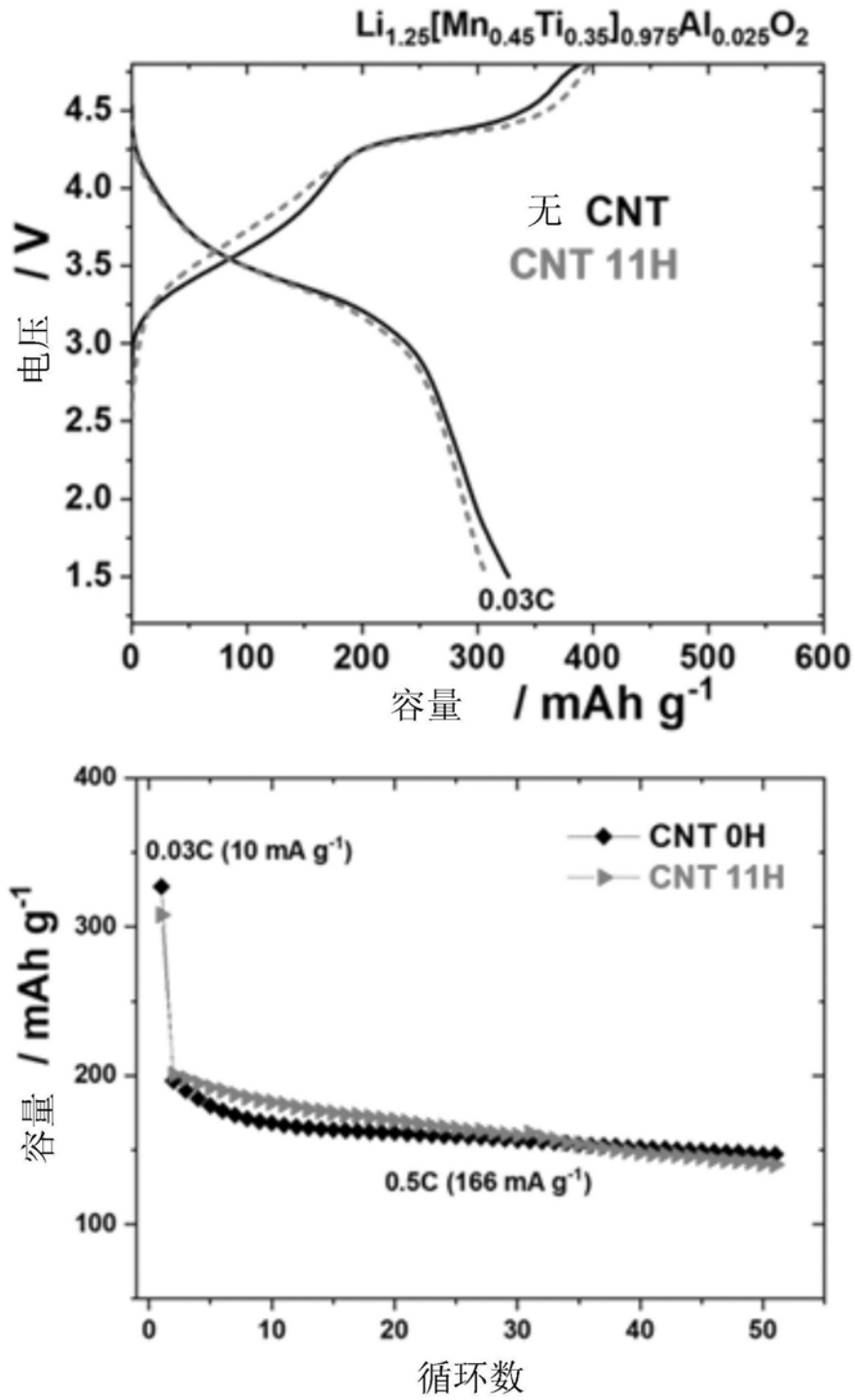


图7A

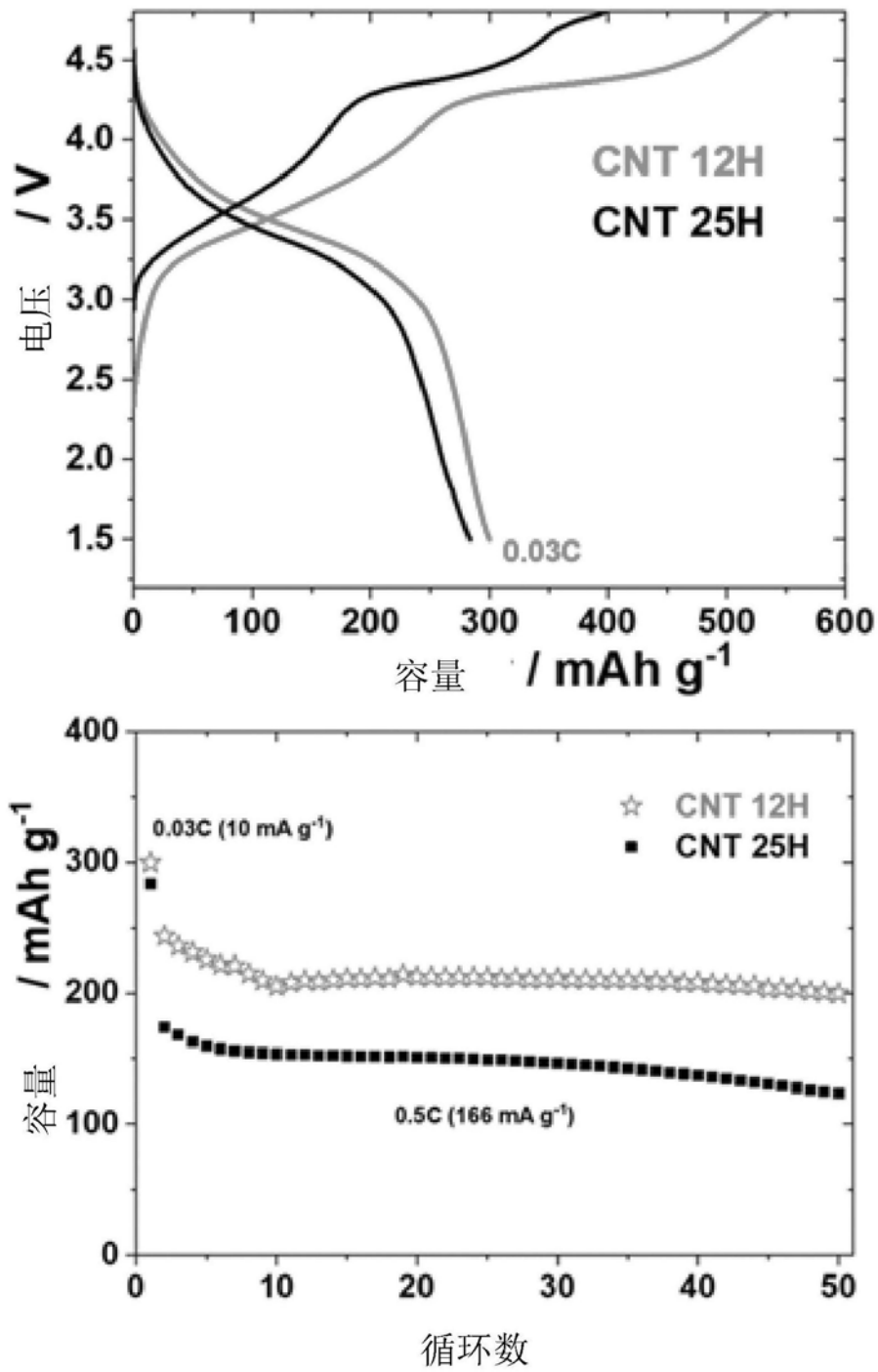


图7B

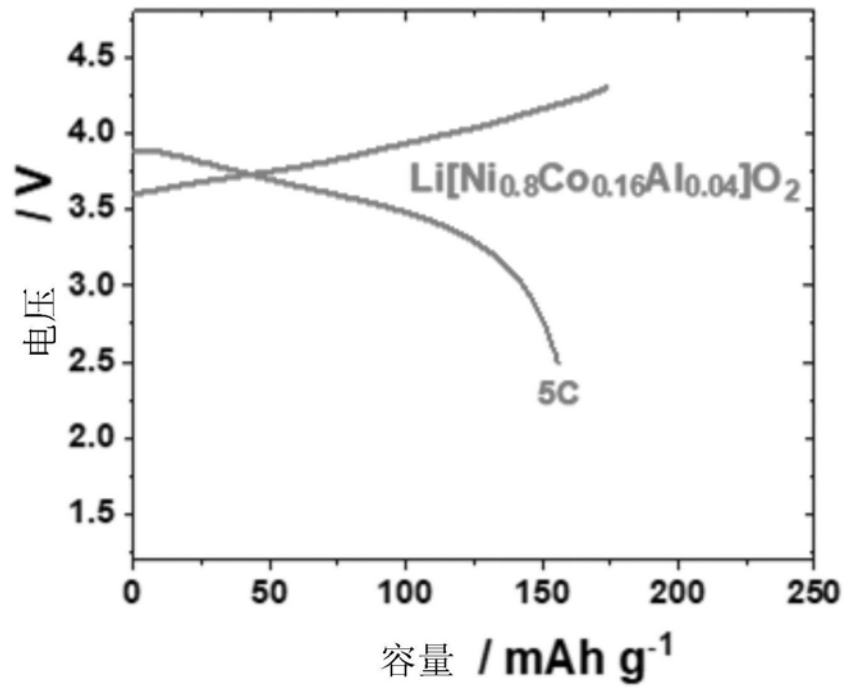
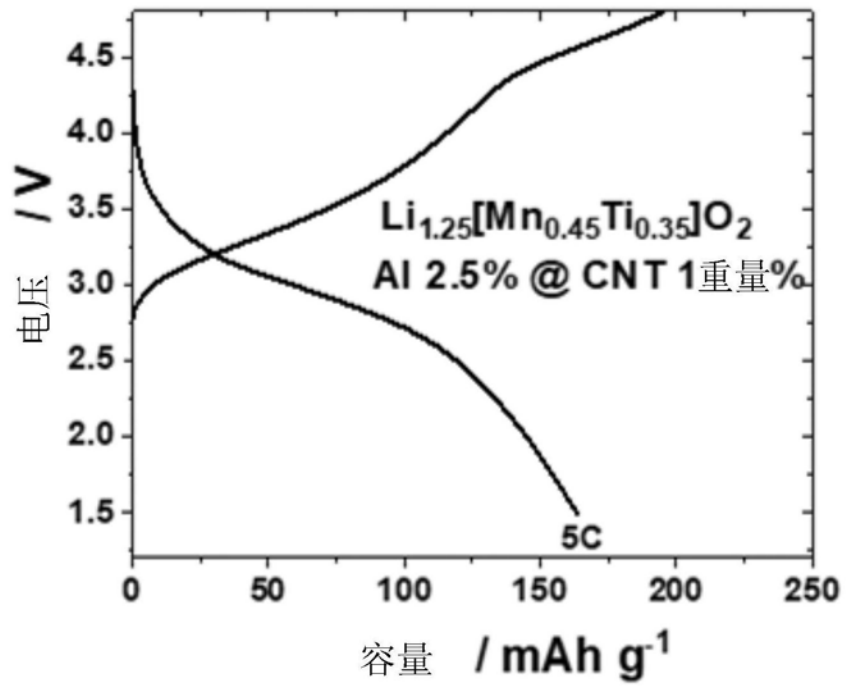


图8A

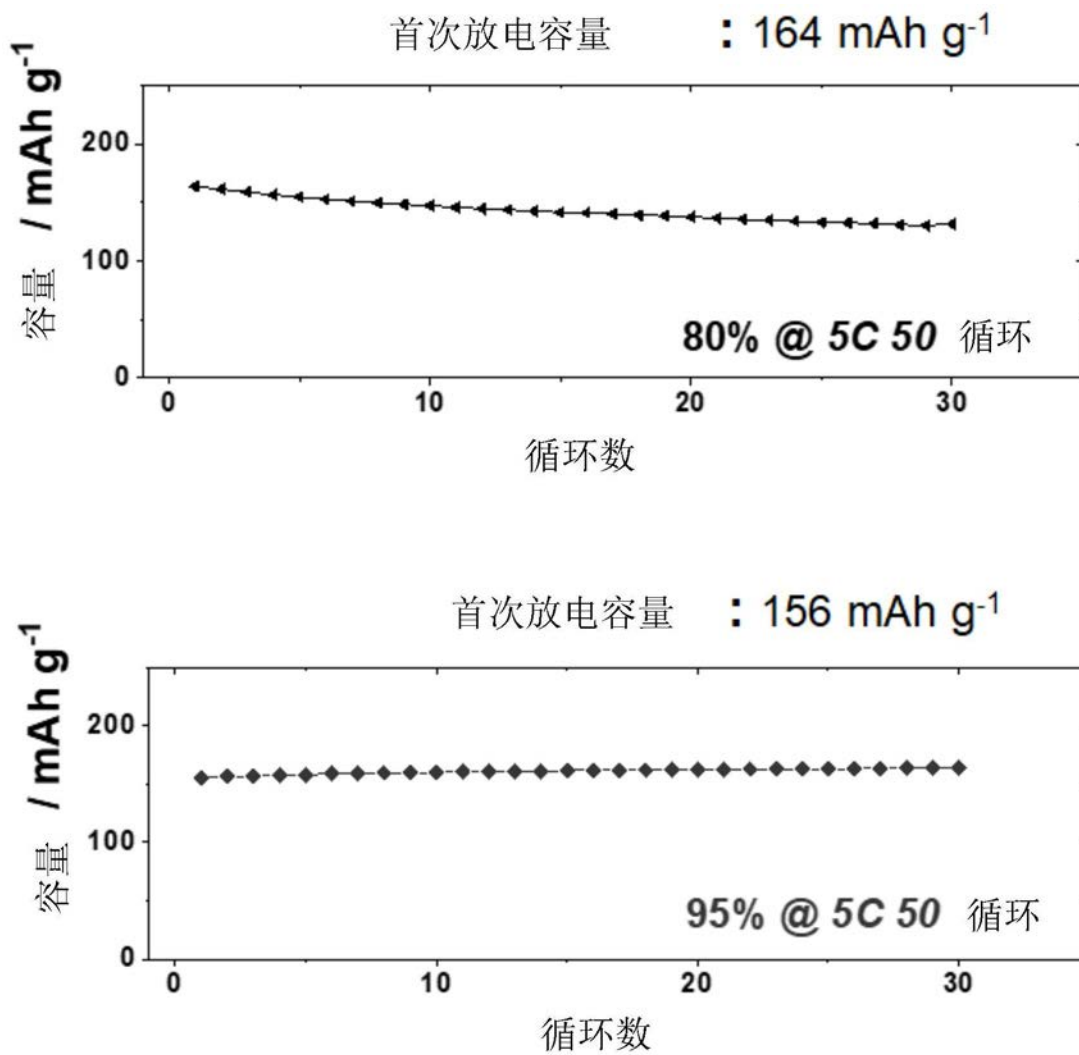


图8B

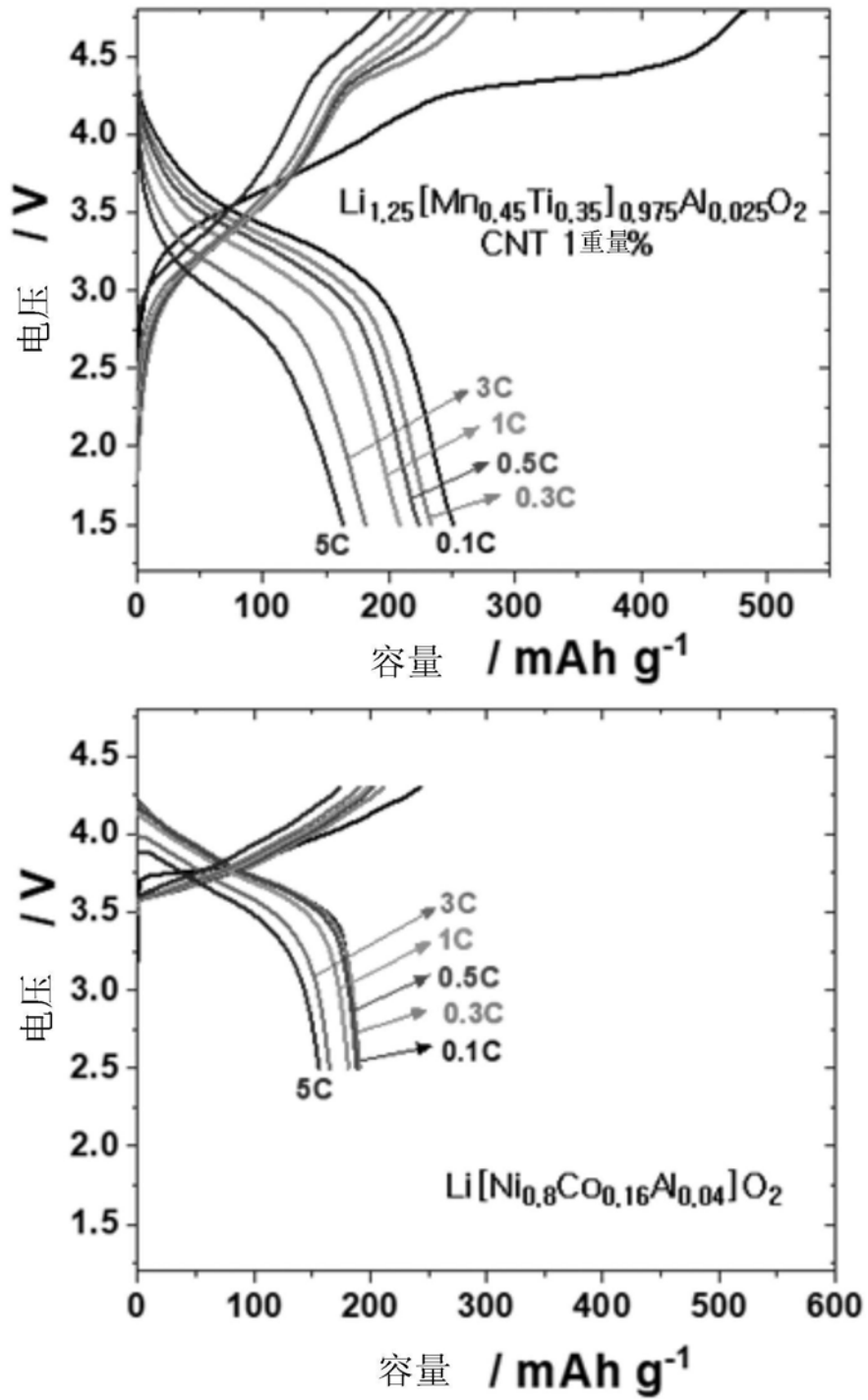


图8C