



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114930577 A

(43) 申请公布日 2022.08.19

(21) 申请号 202180008298.9

(22) 申请日 2021.01.27

(30) 优先权数据

10-2020-0010814 2020.01.30 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.07.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2021/001085 2021.01.27

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2021/153987 KO 2021.08.05

(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 朴姮娥 申善英 金帝映

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 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/134 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

H01M 4/587 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

负极活性材料、以及包含该负极活性材料的
负极和二次电池

(57) 摘要

本发明涉及一种负极活性材料,所述负极活性材料包含:硅类芯;以及形成在所述硅类芯上并包含聚酰亚胺的外涂层,其中所述聚酰亚胺包含含氟酰亚胺单元。

1. 一种负极活性材料,所述负极活性材料包含:

硅类芯;以及

形成在所述硅类芯上并且包含聚酰亚胺的外涂层,

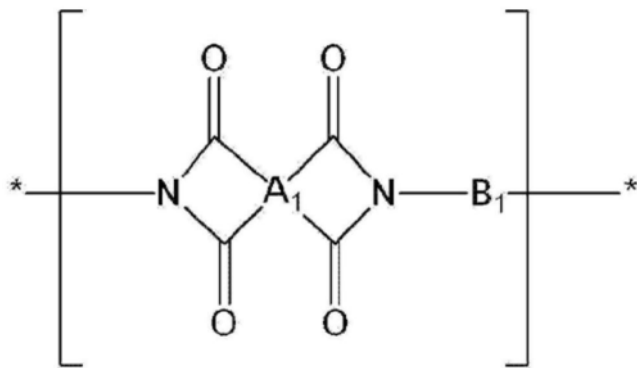
其中,所述聚酰亚胺包含含氟酰亚胺单元。

2. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中所述外涂层以大于0重量%且4.5重量%以下的量包含在所述负极活性材料中。

3. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中所述外涂层包含10重量%至50重量%的量的氟。

4. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中所述含氟酰亚胺单元由以下化学式1表示:

[化学式1]



在所述化学式1中, A_1 是 C_4 至 C_{30} 四价有机基团, B_1 是 C_6 至 C_{30} 二价有机基团,并且 A_1 和 B_1 中的至少一者含有氟。

5. 根据权利要求1所述的负极活性材料,还包含形成在所述硅类芯和所述外涂层之间的内部碳涂层。

6. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中基于所述硅类芯和所述内部碳涂层的总重量,所述内部碳涂层的含量为1重量%至10重量%。

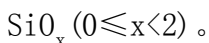
7. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中所述硅类芯含有:

包含由以下化学式2表示的化合物的硅类粒子,以及

分布在所述硅类粒子表面上、所述硅类粒子内部、或者所述硅类粒子表面上和内部的金属,并且

所述金属是选自由Li、Mg和Al组成的组中的至少一种:

[化学式2]



8. 根据权利要求7所述的负极活性材料,其中所述金属以0.1重量%至25重量%的量包含在所述硅类芯中。

9. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中所述负极活性材料的平均粒径(D_{50})为0.1 μm 至20 μm 。

10. 一种负极,所述负极包含:

负极集电器;以及

形成在所述负极集电器上并且包含负极材料的负极活性材料层,

其中,所述负极材料包含根据权利要求1所述的负极活性材料。

11.一种二次电池,所述二次电池包含:

根据权利要求10所述的负极;

设置为面对所述负极的正极;

插置在所述负极和所述正极之间的隔膜;以及

电解质。

负极活性材料、以及包含该负极活性材料的负极和二次电池

技术领域

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2020年1月30日提交的韩国专利申请号10-2020-0010814的优先权和利益,其公开内容通过引用整体并入本文。

[0003] 技术领域

[0004] 本发明涉及一种负极活性材料、以及包含所述负极活性材料的负极和二次电池。

背景技术

[0005] 近来,随着使用电池的电子装置如移动电话、笔记本电脑、机动车辆等的快速普及,对容量相对高并且尺寸小且重量轻的二次电池的需求急剧增加。特别地,因为锂二次电池重量轻并且具有高能量密度,所以锂二次电池作为便携式装置的驱动电源而成为了关注焦点。因此,已经持续地对改善锂二次电池的性能进行了研究和开发努力。

[0006] 锂二次电池通常包含正极、负极、插置在所述正极与所述负极之间的隔膜、电解质、有机溶剂等。此外,在正极和负极中,可在集电器上形成包含正极活性材料或负极活性材料的活性材料层。在正极中,通常使用诸如 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等含锂金属氧化物作为正极活性材料,在负极中,使用不含锂的碳类活性材料或硅类负极活性材料作为负极活性材料。

[0007] 特别地,所述负极活性材料中的硅类负极活性材料因其约为碳类负极活性材料的10倍高的容量而备受关注,并且其优点在于,由于高容量,即使使用薄电极也可实现高能量密度。然而,所述硅类负极活性材料随着充放电表现出很大程度的体积膨胀,导致与电解质的副反应大。因此,所述硅类负极活性材料在循环衰减、高温寿命特性和高温存储特性方面表现出较差的性能,从而不常用。

[0008] 因此,需要开发一种二次电池,所述二次电池能够在实现硅类负极活性材料的高容量和能量密度的同时,防止与电解质的副反应并提高寿命特性。

[0009] 韩国未审查专利公开号10-2017-0074030涉及一种锂二次电池用负极活性材料及其制备方法、以及包含所述材料的锂二次电池,并公开了一种包含多孔硅碳复合物的负极活性材料,但在解决上述问题方面存在局限性。

[0010] [现有技术文件]

[0011] [专利文件]

[0012] 韩国未审查专利公开号10-2017-0074030

发明内容

[0013] 技术问题

[0014] 本发明旨在提供一种在使用硅类负极活性材料时具有优异的高温寿命性能、高温存储性能和输出性能的负极活性材料。

[0015] 本发明还涉及提供一种包含上述负极活性材料的负极。

[0016] 本发明还涉及提供一种包含上述负极的二次电池。

[0017] 技术方案

[0018] 本发明的一个方面提供了一种负极活性材料,所述负极活性材料包含:硅类芯;以及形成在所述硅类芯上并包含聚酰亚胺的外涂层,其中所述聚酰亚胺包含含氟酰亚胺单元。

[0019] 本发明的另一方面提供了一种负极,所述负极包含:负极集电器;以及形成在所述负极集电器上并包含负极材料的负极活性材料层,其中所述负极材料包含上述负极活性材料。

[0020] 本发明的另一方面提供了一种二次电池,所述二次电池包含:上述负极;设置为面对所述负极的正极;插置所述负极和所述正极之间的隔膜;以及电解质。

[0021] 有益效果

[0022] 根据本发明的负极活性材料的特征在于包含形成在硅类芯上并且含有聚酰亚胺的外涂层,所述聚酰亚胺包含含氟酰亚胺单元。由于该聚酰亚胺涂层形成在硅类芯上,因此能够控制硅类芯随着充电和放电的体积膨胀/收缩,同时可以以优异水平防止与电解质的副反应,从而提高寿命特性。此外,含有聚酰亚胺(该聚酰亚胺包含含氟酰亚胺单元)的外涂层能够用作负极活性材料上的固体电解质界面层(SEI层),以在防止与电解质的副反应方面达到更优异的水平,并且由于氟的高电负性,能够使锂顺利嵌入活性材料中/从活性材料中脱嵌。因此,能够降低负极活性材料的电阻,并且能够将输出性能提高到优异的水平。

[0023] 因此,可以同时提高使用上述负极活性材料的负极和二次电池的高温寿命性能、高温存储性能和输出性能。

具体实施方式

[0024] 本文中提供的词语或术语不应被解释为常用含义或词典中定义的含义,而是应在发明人可以适当定义所述术语的概念从而以最佳方式描述本发明的原则的基础上,用与本发明的技术范围一致的含义和概念来解释。

[0025] 本文提供的术语仅用于描述示例性实施方式,并不旨在限制本发明。除非上下文另有明确指示,否则单数形式“一个”、“一种”和“所述”旨在也包括复数形式。

[0026] 应理解,在本文中使用时,术语“包含”、“包含着”、“包括”、“包括着”、“具有”或“具有着”规定了所述特征、数字、步骤、要素或其组合的存在,但不排除一个或多个其它特征、数字、步骤、要素或其组合的存在或添加。

[0027] 在本说明书中,平均粒径(D_{50})可定义为对应于粒度分布中体积累积量的50%的粒径,并且可使用激光衍射法测量。具体而言,平均粒径(D_{50})可通过如下方式计算:将目标粒子分散在分散介质中,然后将所得物注入商用激光衍射粒度分析仪(例如Horiba Partica LA-960),并且确定对应于粒度分布中累积体积的50%的平均粒径(D_{50}),所述粒度分布与由散射光测量的粒径相对应。

[0028] 在下文中,将详细描述本发明。

[0029] <负极活性材料>

[0030] 本发明涉及一种负极活性材料,特别地,涉及一种锂二次电池用负极活性材料。

[0031] 本发明的负极活性材料包含:硅类芯;以及形成在硅类芯上并包含聚酰亚胺的外涂层,其中所述聚酰亚胺包含含氟酰亚胺单元。

[0032] 本发明的负极活性材料的特征在于,聚酰亚胺(该聚酰亚胺包含含氟酰亚胺单元)包含在硅类芯上的外涂层中,以防止一般硅类负极活性材料的缺点,例如,伴随着充电和放电的体积膨胀/收缩、由于体积膨胀/收缩引起的与电解质的副反应、高温寿命性能和高温存储性能的劣化等。所述外涂层可防止由于体积膨胀/收缩的硅类芯与电解质接触而引起的副反应,特别地,包含含氟酰亚胺单元的聚酰亚胺可用作固体电解质界面层(以下称为“SEI层”),以进一步防止与电解质的副反应,从而提高高温寿命性能和高温存储性能。此外,由于所述外涂层中所含的氟具有高电负性,因此其可随着锂离子嵌入硅类芯/从硅类芯中脱嵌而降低电阻,从而可进一步增强活性材料的输出性能。因此,可以同时增强使用根据本发明的负极活性材料的负极和二次电池的高温寿命性能、高温存储性能和输出性能。

[0033] 所述硅类芯使得锂能够嵌入/脱嵌,并且可以用作负极活性材料的芯粒子。

[0034] 所述硅类芯可包含硅类粒子,所述硅类粒子包含由以下化学式2表示的化合物。

[0035] [化学式2]

[0036] SiO_x ($0 \leq x < 2$)

[0037] 当化学式2为 SiO_2 (在化学式2中, $x=2$)时, SiO_2 不与锂离子发生反应,因此不可能存储锂。因此,优选 x 在上述范围内。具体地,就活性材料的结构稳定性而言,在化学式2中, x 可以是 $0.5 \leq x \leq 1.5$ 。

[0038] 在包含由化学式2表示的化合物的硅类粒子的基础上,所述硅类芯还可包含分布在硅类粒子表面上、硅类粒子内部、或者硅类粒子表面上和硅类粒子内部的金属。所述金属可以以掺杂在硅类粒子中的形式分布在硅类粒子的表面上和/或内部。

[0039] 分布在硅类粒子表面上和/或内部的金属可用于将硅类芯的体积膨胀/收缩控制在适当水平,并防止所述活性材料受损。此外,可以包含所述金属以使得硅类芯中不可逆相(例如 SiO_2)的比例降低,从而提高活性材料的效率。

[0040] 所述金属可以0.1重量%至25重量%、优选1重量%至20重量%、更优选2重量%至15重量%的量包含在所述负极活性材料中,并且就防止硅类芯受损、实现更优选的寿命特性、并且不损害硅类芯的优异容量特性而言,优选上述范围。

[0041] 所述金属可以是选自锂(Li)、镁(Mg)、铝(Al)、钙(Ca)和钛(Ti)组成的组的至少一种,优选是选自锂和镁的至少一种。具体地说,就实现上述防止硅类芯损坏的效果并且进一步提高初始效率而言,所述金属可以是选自锂和镁中的至少一种,更优选地为镁。

[0042] 所述硅类芯在负极活性材料中的含量可以为50重量%至99重量%,优选70重量%至97重量%,更优选85重量%至95重量%。就提高负极的容量而言,优选上述范围。

[0043] 所述外涂层形成在所述硅类芯上。

[0044] 此外,所述外涂层包含聚酰亚胺,并且所述聚酰亚胺包含含氟酰亚胺单元。

[0045] 所述外涂层可通过含有聚酰亚胺(该聚酰亚胺包含含氟酰亚胺单元)而起到负极活性材料的SEI层的作用。因此,可以以优异的水平防止由于硅类芯与电解质接触而引起的电解质副反应,从而以优异的水平提高负极活性材料的高温寿命性能和高温存储性能。此外,所述外涂层通过包含具有高电负性的氟,使得锂离子能够顺利地嵌入负极活性材料/从负极活性材料中脱嵌,因此就降低负极活性材料的电阻和增强输出性能而言是优选的。

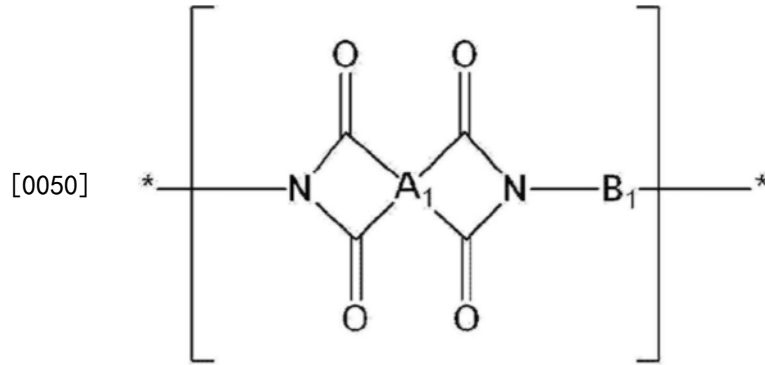
[0046] 所述聚酰亚胺包含含氟酰亚胺单元。所述聚酰亚胺通过包含含氟酰亚胺单元,可以以优异的水平防止硅类芯和电解质之间的副反应,并且同时提高高温寿命性能、高温存

储性能和输出性能。当含氟酰亚胺单元不包含在聚酰亚胺中时,可能无法实现上述防止电解质副反应和降低电阻的效果。

[0047] 所述含氟酰亚胺单元可以以优选10重量%以上、更优选40重量%以上、甚至更优选80重量%以上的量包含在聚酰亚胺中。在上述范围内,所述负极活性材料的高温寿命性能、高温存储性能和输出性能能够以优异的水平同时提高。

[0048] 所述含氟酰亚胺单元可由以下化学式1表示。

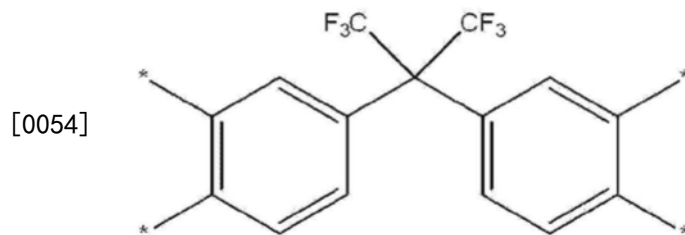
[0049] [化学式1]



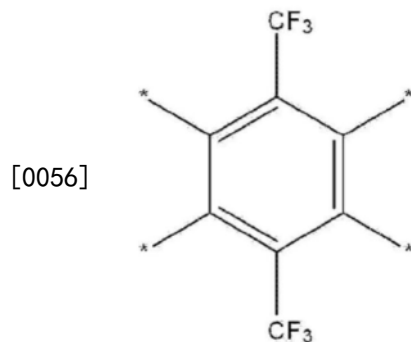
[0051] 在化学式1中, A_1 是 C_4 至 C_{30} 四价有机基团, B_1 是 C_6 至 C_{30} 二价有机基团,并且 A_1 和 B_1 中的至少一者含有氟。

[0052] 当化学式1中的 A_1 含有氟时, A_1 可以是选自由以下化学式1-1-A至1-4-A组成的组中的一个四价有机基团,具体而言, A_1 可以是以下化学式1-1-A。

[0053] [化学式1-1-A]

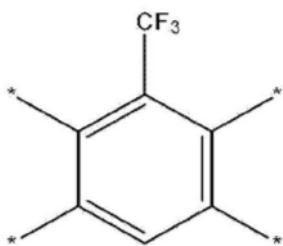


[0055] [化学式1-2-A]



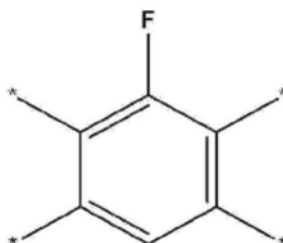
[0057] [化学式1-3-A]

[0058]



[0059] [化学式1-4-A]

[0060]

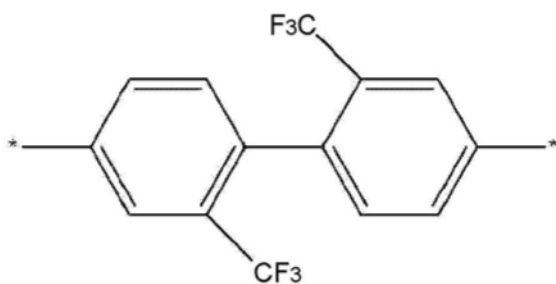


[0061] 在化学式1-1-A至1-4-A中,*为结合位点。

[0062] 当化学式1中的B₁含有氟时,B₁可以是选自由以下化学式1-1-B至1-6-B组成的组中的一个二价有机基团,具体而言,B₁可以是以下化学式1-1-B。

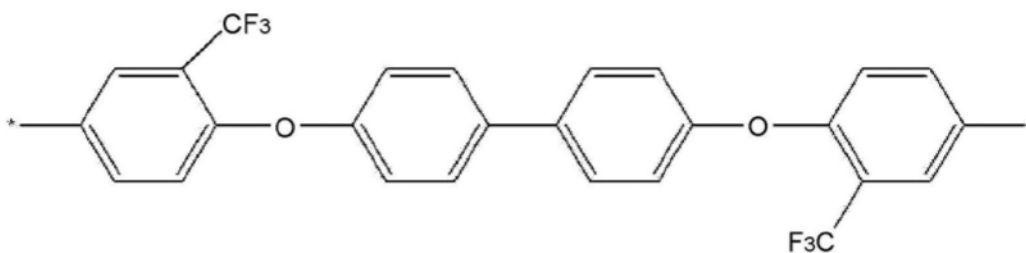
[0063] [化学式1-1-B]

[0064]



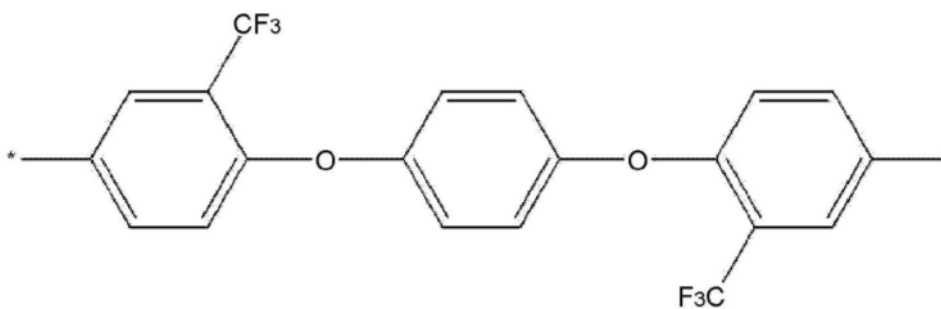
[0065] [化学式1-2-B]

[0066]

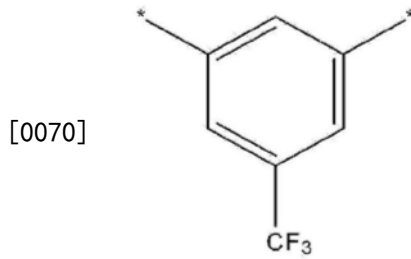


[0067] [化学式1-3-B]

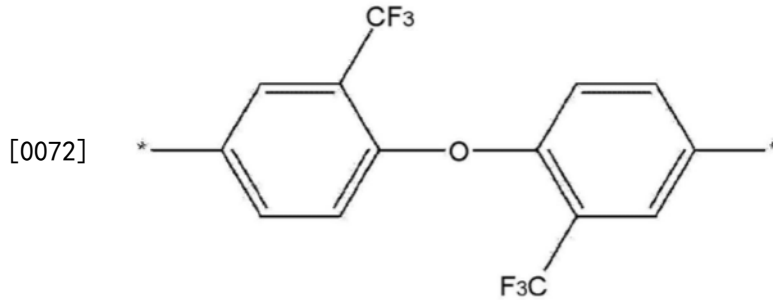
[0068]



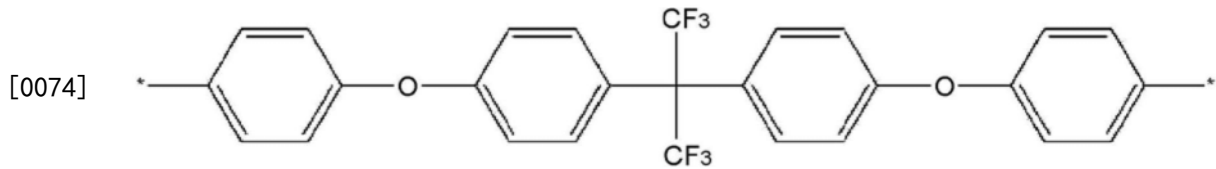
[0069] [化学式1-4-B]



[0071] [化学式1-5-B]



[0073] [化学式1-6-B]

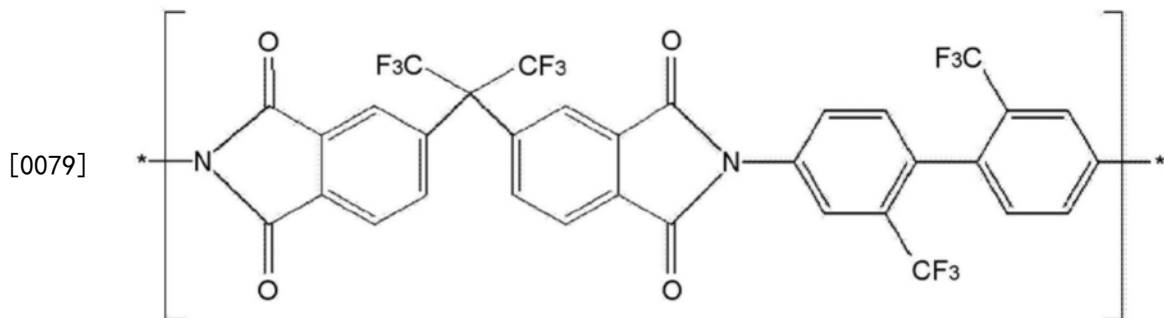


[0075] 在化学式1-1-B至1-6-B中,*为结合位点。

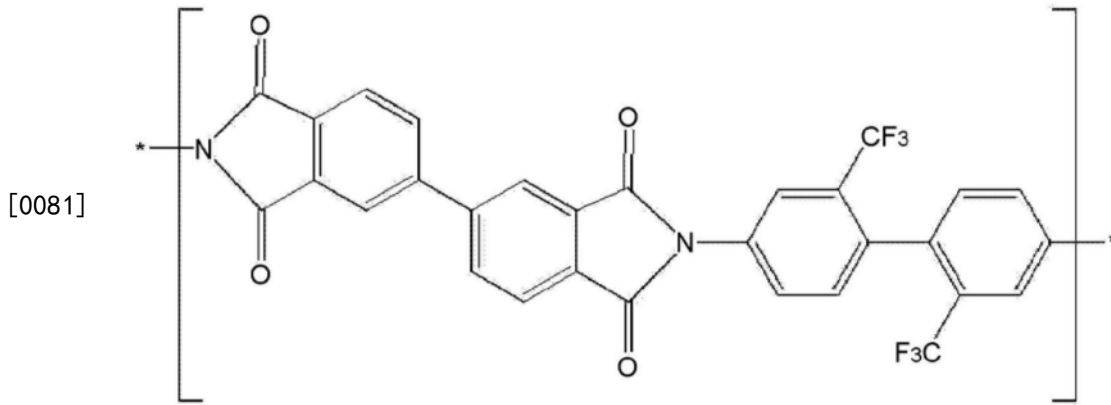
[0076] 在化学式1中, A_1 和 B_1 可以含有氟, 并且当 A_1 和 B_1 都含有氟时, 上述防止电阻增加、提高寿命性能和提高输出性能的效果可以以优异的水平实现。

[0077] 具体而言, 化学式1可以是选自以下化学式1-1和1-2中的至少一个单元, 并且优选是由以下化学式1-1表示的单元。

[0078] [化学式1-1]



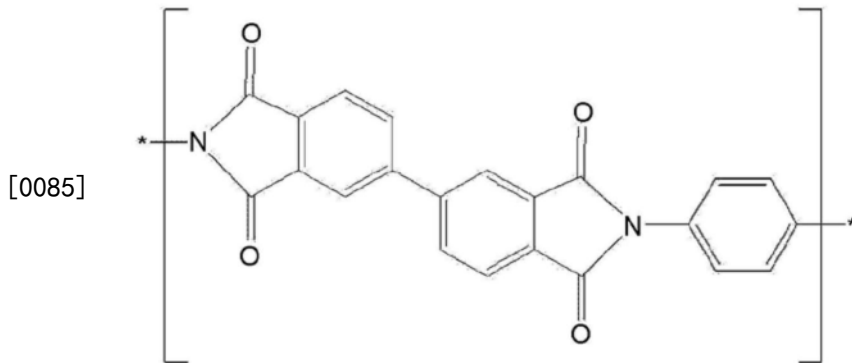
[0080] [化学式1-2]



[0082] 在化学式1-1和1-2中,*是结合位点。

[0083] 在含有所述含氟酰亚胺单元的基础上,所述聚酰亚胺还可包含不含氟的酰亚胺单元,具体而言,由以下化学式3-1表示的单元,但本发明不限于此。

[0084] [化学式3-1]



[0086] 在化学式3-1中,*为结合位点。

[0087] 所述外涂层可含有10重量%至50重量%、优选20重量%至40重量%的量的氟。就提高寿命性能和输出特性、同时防止因含有过量氟而导致电阻增加而言,优选上述范围。

[0088] 在所述负极活性材料中,所述外涂层的含量可为高于0重量%且4.5重量%以下,优选0.1重量%至1.5重量%,更优选0.35重量%至0.75重量%。当上述量的所述外涂层包含在负极活性材料层中时,可以以优异的水平防止电解质副反应,同时防止由于过量形成涂层而导致电阻增加,从而能够同时提高高温寿命性能、高温存储性能、和输出性能。此外,当在所述负极活性材料中形成过量外涂层时,活性材料粒子之间可发生过度聚集,使得难以形成电极。因此,优选在上述范围内形成外涂层。

[0089] 本发明的负极活性材料还可以包含形成在所述硅类芯和所述外涂层之间的内部碳涂层。所述内部碳涂层可以用作保护层,抑制硅类芯的体积膨胀,并进一步防止与电解液的副反应。

[0090] 基于所述硅类芯和所述内部碳涂层的总重量,所述内部碳涂层的含量可以为1重量%至10重量%、优选3重量%至7重量%。就所述内部碳涂层将硅类芯的体积膨胀控制在优异的水平,并防止与电解质的副反应而言,上述范围是优选的。

[0091] 所述内部碳涂层可以是非晶碳涂层。具体而言,所述内部碳涂层可通过使用选自甲烷、乙烷和乙炔组成的组中的至少一种烃气体的化学气相沉积(CVD)来形成。

[0092] 就确保充电和放电期间活性材料的结构稳定性、防止体积膨胀/收缩程度因粒径

过度增加而增加、并防止初始效率因粒径过低而降低而言,所述负极活性材料的平均粒径(D_{50})可为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$,优选 $1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$,更优选 $2\mu\text{m}$ 至 $8\mu\text{m}$ 。

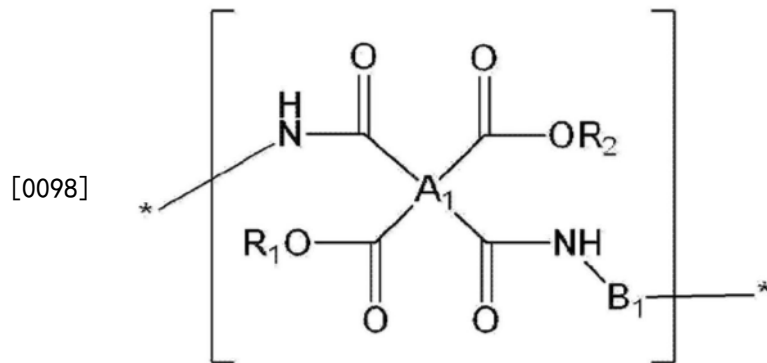
[0093] 此外,本发明提供了制备上述负极活性材料的方法。

[0094] 制备负极活性材料的方法包括:将硅类芯和包含含氟单元的聚酰亚胺前体混合,并将所得混合物进行热处理。

[0095] 所述聚酰亚胺前体是聚酰亚胺的前体。所述聚酰亚胺前体可通过热处理固化,以在硅类芯上形成包含聚酰亚胺的外涂层,并包含含氟单元。

[0096] 具体地,所述聚酰亚胺前体可包含聚酰胺酸和/或聚酰胺酸酯,更具体地说,所述聚酰亚胺前体可包含由以下化学式1'表示的单元。

[0097] [化学式1']



[0099] 在化学式1'中, A_1 和 B_1 与化学式1中所述的 A_1 和 B_1 相同,且 R_1 和 R_2 各自独立地选自氢和 C_1 至 C_5 烷基。

[0100] 在化学式1'中, A_1 可以是选自由对化学式1所述的化学式1-1-A至1-4-A组成的组中的一个四价有机基团。

[0101] 在化学式1'中, B_1 可以是选自由对化学式1所述的化学式1-1-B至1-6-B组成的组中的一个二价有机基团。

[0102] 所述热处理可在 250°C 至 500°C 、优选 300°C 至 400°C 下进行,以使聚酰亚胺前体充分转化为聚酰亚胺,并增强所述聚酰亚胺的化学和物理耐性。当在上述温度范围内进行热处理时,能够增加聚酰亚胺中的 π - π 堆叠程度,以实现具有高物理强度和高化学耐性的聚酰亚胺,并且能够形成具有高覆盖率的涂层,在防止聚酰亚胺被热解的同时,通过聚酰亚胺前体粒子的酰亚胺化能够提高耐热性。

[0103] 所述热处理可进行0.5小时至5小时,优选1小时至3小时,以形成具有高覆盖率的聚酰亚胺涂层,并防止由于酰亚胺化不充分致聚酰亚胺涂层溶解在溶剂等中而从表面脱落。

[0104] <负极>

[0105] 本发明还提供了一种包含上述负极活性材料的负极。

[0106] 具体地说,本发明的负极包含:负极集电器;以及形成在所述负极集电器上并包含负极材料的负极活性材料层,其中所述负极材料包含上述负极活性材料。

[0107] 所述负极集电器不受特别限制,只要它不会在电池中引起化学变化,并且具有高导电性即可。具体而言,作为所述负极集电器,可以使用铜,不锈钢,铝,镍,钛,烧结碳,表面经过碳、镍、钛、银等处理的铜或不锈钢,铝镉合金等。

- [0108] 所述负极集电器的厚度通常可以为 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 。
- [0109] 所述负极集电器可以具有在其表面上形成的微细凹凸,以增加负极活性材料的粘附力。此外,所述负极集电器可以以例如膜、片、箔、网、多孔材料、发泡体、无纺布等各种形式中的任意者使用。
- [0110] 所述负极活性材料层形成在所述负极集电器上。
- [0111] 所述负极活性材料层包含负极材料,并且所述负极材料包含上述负极活性材料。
- [0112] 所述负极活性材料可包含在负极中,以显示优异的容量特性和寿命特性。上面已经描述了所述负极活性材料。
- [0113] 在包含上述负极活性材料的基础上,所述负极材料还可以包含碳类活性材料,并且随着充电和放电具有低体积膨胀度的所述碳类活性材料可以降低整个负极材料的体积膨胀度。
- [0114] 所述碳类活性材料可包含选自由石墨、人造石墨、天然石墨、硬碳、软碳、炭黑、乙炔黑、科琴黑、Super P、石墨烯、以及纤维状碳组成的组中的至少一种,并且优选地包含选自由人造石墨和天然石墨组成的组中的至少一种。
- [0115] 就在充电和放电期间确保结构稳定性并减少与电解质的副反应而言,所述碳类活性材料的平均粒径(D_{50})可为 $1\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$,优选为 $3\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ 。
- [0116] 具体而言,就同时改善容量特性和循环特性而言,优选所述负极材料包含所述负极活性材料和碳类活性材料两者。具体而言,优选所述负极材料包含重量比为1:99至50:50、优选为2:98至30:70的所述负极活性材料和碳类活性材料。
- [0117] 所述负极材料可以以80重量%至99重量%、优选90重量%至98.5重量%的量包含在负极活性材料层中。
- [0118] 所述负极活性材料层可包含粘合剂。
- [0119] 就增强电极粘合力、并赋予活性材料足够的体积膨胀/收缩抵抗力而言,所述粘合剂可包含选自由丁苯橡胶(SBR)、丙烯腈丁二烯橡胶、丙烯酸类橡胶、丁基橡胶、氟橡胶、聚乙烯醇、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯醇(PVA)、聚丙烯酸(PAA)、聚乙二醇(PEG)、聚丙烯腈(PAN)和聚丙烯酰胺(PAM)组成的组中的至少一种。就具有高强度、对硅类负极活性材料的体积膨胀/收缩具有优异的抵抗力以及赋予优异的柔性以防止电极翘曲、弯曲等而言,所述粘合剂优选包含SBR。
- [0120] 所述粘合剂可以以0.5重量%至10重量%的量包含在负极活性材料层中。就更有效地控制活性材料的体积膨胀而言,优选上述范围。
- [0121] 所述负极活性材料层还可以包含导电材料。所述导电材料可用于增强负极的导电性,且优选所述导电材料不会引起化学变化且具有导电性。具体地,所述导电材料可以是选自由天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑、热裂法炭黑、导电纤维、碳纳米管(CNT)、碳氟化合物;铝粉、镍粉、氧化锌、钛酸钾、钛氧化物和聚亚苯基衍生物组成的组中的至少一种,并且就实现高导电性而言,优选包含炭黑。
- [0122] 所述导电材料可以以0.5重量%至10重量%的量包含在负极活性材料层中。
- [0123] 就增加负极材料的成分之间的电接触而言,所述负极活性材料层可以具有 $10\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 、优选 $15\mu\text{m}$ 至 $80\mu\text{m}$ 的厚度。
- [0124] 可通过以下方式制备所述负极:将负极材料、粘合剂和导电材料分散在用于形成

负极浆料的溶剂中以形成负极浆料,将所述负极浆料施加到负极集电器上,然后进行干燥和辊压。

[0125] 就易于将成分分散而言,所述用于形成负极浆料的溶剂可包含选自蒸馏水、乙醇、甲醇和异丙醇组成的组的至少一种,且优选蒸馏水。

[0126] <二次电池>

[0127] 本发明提供一种包含上述负极的二次电池,具体地说,提供一种锂二次电池。

[0128] 具体地说,根据本发明的二次电池包含:上述负极;设置为面对所述负极的正极;插置在所述负极和所述正极之间的隔膜;以及电解质。

[0129] 所述正极可包含正极集电器;以及形成在所述正极集电器上的正极活性材料层。

[0130] 所述正极集电器不受特别限制,只要它不在电池中引起化学变化,并且具有高导电性即可。具体而言,作为正极集电器,可以使用铜,不锈钢,铝,镍,钛,烧结碳,表面经过碳、镍、钛、银等处理的铜或不锈钢,铝镉合金等。

[0131] 所述正极集电器的厚度通常可以为 $3\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 。

[0132] 所述正极集电器可以具有在其表面上形成的微细凹凸,以增加正极活性材料的粘附力。此外,所述正极集电器可以以例如膜、片、箔、网、多孔材料、发泡体、无纺布等各种形式中的任意者使用。

[0133] 所述正极活性材料层可包含正极活性材料。

[0134] 所述正极活性材料可包含能够实现锂的可逆嵌入和脱嵌的化合物,具体而言为包含锂以及选自镍、钴、锰和铝组成的组中的至少一种过渡金属的锂过渡金属复合氧化物,优选地为含有锂和包含镍、钴和锰的过渡金属的锂过渡金属复合氧化物。

[0135] 更具体地,所述锂过渡金属复合氧化物可以是锂锰类氧化物(例如 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等)、锂钴类氧化物(例如 LiCoO_2 等)、锂镍类氧化物(例如 LiNiO_2 等)、锂镍锰类氧化物(例如, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (其中, $0<Y<1$)、 $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (其中, $0<Z<2$)等)、锂镍钴类氧化物(例如, $\text{LiNi}_{1-Y_1}\text{Co}_{Y_1}\text{O}_2$ (其中, $0<Y_1<1$)等)、锂锰钴类氧化物(例如, $\text{LiCo}_{1-Y_2}\text{Mn}_{Y_2}\text{O}_2$ (其中, $0<Y_2<1$)、 $\text{LiMn}_{2-Z_1}\text{Co}_{Z_1}\text{O}_4$ (其中, $0<Z_1<2$)等)、锂镍锰钴类氧化物(例如, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r_1})\text{O}_2$ (其中, $0<p<1,0<q<1,0<r_1<1,p+q+r_1=1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$ (其中, $0<p_1<2,0<q_1<2,0<r_2<2,p_1+q_1+r_2=2$)等)、或锂镍钴过渡金属(M)氧化物(例如, $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_2})\text{O}_2$ (其中,M选自自由Al、Fe、V、Cr、Ti、Ta、Mg和Mo组成的组, p_2, q_2, r_3 和 s_2 为各自独立的元素的相应原子分数,且 $0<p_2<1,0<q_2<1,0<r_3<1,0<s_2<1$ 且 $p_2+q_2+r_3+s_2=1$)等),这些化合物可以单独使用,或以其两种以上的组合使用。在上述列出的那些中,就提高电池的容量特性和稳定性而言,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)、或锂镍钴铝氧化物(例如 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 等)。另外,考虑到通过控制构成锂过渡金属复合氧化物的元素的类型和含量比而实现显著的改善效果,所述锂过渡金属复合氧化物可以是 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 等,这些化合物可以单独使用,或以其两种以上的组合使用。

[0136] 考虑到充分显示正极活性材料的容量,所述正极活性材料可以以80重量%到99重量%、优选92重量%至98.5重量%的量包含在正极活性材料层中。

[0137] 在含有上述正极活性材料的基础上,正极活性材料层还可包含粘合剂和/或导电

材料。

[0138] 所述粘合剂用于辅助活性材料和导电材料之间的粘合以及与集电器的粘合。具体而言,所述粘合剂可包含选自由以下组成的组中的至少一种: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、三元乙丙橡胶(EPDM)、磺化EPDM、丁苯橡胶和氟橡胶,优选包含聚偏二氟乙烯。

[0139] 就充分确保诸如正极活性材料等成分之间的粘合而言,所述粘合剂可以1重量%至20重量%、优选地1.2重量%至10重量%的量包含在正极活性材料层中。

[0140] 所述导电材料可用于将导电性赋予二次电池并改善导电性,并且不受特别限制,只要其不引起化学变化且具有导电性即可。具体而言,所述导电材料可包含选自由以下组成的组的至少一种:石墨,如天然石墨、人造石墨等;碳类材料,例如炭黑、乙炔黑、科琴黑、槽法炭黑、炉黑、灯黑、热裂法炭黑等;导电纤维,例如碳纤维、金属纤维等;导电管,例如碳纳米管等;碳氟化合物;金属粉末,例如铝粉、镍粉等;由氧化锌、钛酸钾等组成的导电晶须;导电金属氧化物,例如钛氧化物等;以及聚亚苯基衍生物,就增强导电性而言优选包含炭黑。

[0141] 就充分确保导电性而言,所述导电材料可以1重量%至20重量%、优选1.2重量%至10重量%的量包含在正极活性材料层中。

[0142] 所述正极活性材料层可具有30 μm 至400 μm 、优选50 μm 至110 μm 的厚度。

[0143] 可通过以下方式制备所述正极:将包含正极活性材料和任选的粘合剂、导电材料和用于形成正极浆料的溶剂的正极浆料施加在正极集电器上,然后干燥并辊压。

[0144] 所述用于形成正极浆料的溶剂可包含有机溶剂,例如N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等,并且可在包含所述正极活性材料以及任选的粘合剂和导电材料时以适合于实现优选粘度的量使用。例如,所述用于形成正极浆料的溶剂可包含在正极浆料中,以使得包含正极活性材料、以及任选的粘合剂和导电材料的固体成分的含量在50重量%至95重量%、优选70重量%至90重量%的范围。

[0145] 所述隔膜用于分离所述负极和正极,并为锂离子迁移提供通道,可以使用在典型的锂二次电池中用作隔膜的任隔膜而没有限制。特别地,优选对电解质离子的迁移表现出低阻力且具有优异的电解质浸渍能力的隔膜。具体而言,作为隔膜,可使用多孔聚合物膜,例如,由例如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物等的聚烯烃类聚合物制成的多孔聚合物膜,或具有其两层以上的堆叠结构。此外,作为隔膜,可以使用普通多孔无纺布,例如由高熔点玻璃纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维等制成的无纺布。此外,为了确保耐热性或机械强度,可使用包含陶瓷成分或聚合物材料且任选地具有单层或多层结构的涂层隔膜作为所述隔膜。

[0146] 本发明中使用的电解质的实例包括可用于二次电池制造的有机液体电解质、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、熔融型无机电解质等,但本发明不限于此。

[0147] 具体而言,所述电解质可包含有机溶剂和锂盐。

[0148] 作为所述有机溶剂,可使用任何有机溶剂而无特别限制,只要其可用作参与电池电化学反应的离子能够移动通过的介质即可。具体而言,所述有机溶剂可以是:酯类溶剂,如乙酸甲酯、乙酸乙酯、 γ -丁内酯、 ϵ -己内酯等;醚类溶剂,如二丁基醚、四氢呋喃等;酮类

溶剂,如环己酮等;芳族烃类溶剂,如苯、氟苯等;碳酸酯类溶剂,如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸乙甲酯(EMC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)等;醇类溶剂,例如乙醇、异丙醇等;腈,例如R-CN(R是具有线性、支链或环状结构的C2至C20烷基,可包含双键芳族环或醚键)等;酰胺,如二甲基甲酰胺等;二氧戊环,如1,3-二氧戊环等;或者环丁砜。在上文列出的这些溶剂中,优选碳酸酯类溶剂,具有高离子传导性和高介电常数的环状碳酸酯类化合物(例如EC、PC等)与具有低粘度的线性碳酸酯类化合物(例如EMC、DMC、DEC等)的混合物可以提高电池的充电/放电性能,是更优选的。在这种情况下,当使用由环状碳酸酯类化合物和线性碳酸酯类化合物以约1:1至约1:9的体积比混合而得的混合物时,可以表现出优异的电解质性能。

[0149] 作为所述锂盐,可以没有特别限制地使用任何化合物,只要其可以提供锂二次电池中所使用的锂离子即可。具体地,作为锂盐,可以使用:LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAlO₄、LiAlCl₄、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiN(C₂F₅SO₃)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)₂、LiCl、LiI、LiB(C₂O₄)₂等。所述锂盐优选以0.1M至2.0M的浓度使用。在锂盐的浓度在上述范围内的情况下,所述电解质具有适当水平的导电性和粘度,由此能够表现出优异的电解质性能,并且锂离子能够有效迁移。

[0150] 所述二次电池可以通过制造二次电池的常规方法、即通过在上述负极和正极之间插置隔膜并注入电解液来制造。

[0151] 根据本发明的二次电池在诸如移动电话、笔记本电脑、数码相机等便携式设备和诸如混合动力机动车辆(HEV)等机动车辆的领域中有用,特别地,优选用作构成中大型电池模块的电池。因此,本发明还提供了一种包含上述二次电池作为单元单体(unit cell)的中大型电池模块。

[0152] 此类中大型电池模块优选地用作例如机动车辆、混合动力机动车辆、蓄电系统等需要高输出和高容量的电源。

[0153] 在下文中,将参考实施方式详细描述本发明,以便本领域技术人员能够容易地实施本发明。然而,本发明可以以多种不同形式实施,因此不限于本文描述的实施方式。

[0154] 实施例

[0155] 实施例1

[0156] <硅类芯>

[0157] 制备了作为硅类粒子的SiO(平均粒径(D₅₀):5μm)。

[0158] 以92:8的重量比将该硅类氧化物粒子和作为含金属材料的镁金属混合,并将所得混合物在1050℃下热处理2小时,以制备硅类芯,所述硅类芯包含分布在其表面上和/或内部的Mg。

[0159] 通过使作为烃气体的甲烷在硅类芯上流动,在950℃下进行化学气相沉积(CVD),以在硅类芯上形成内部碳涂层。

[0160] 相对于所述硅类芯和内部碳涂层的总重量,所述内部碳涂层以5重量%的量形成。

[0161] <外涂层的形成>

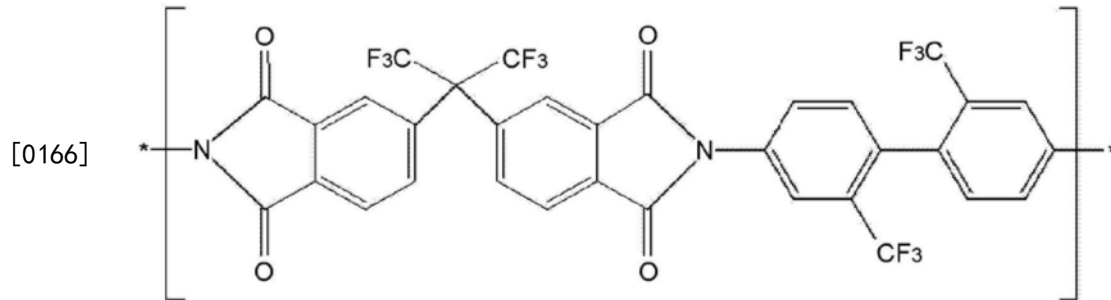
[0162] 将13g 2,2'-双(三氟甲基)联苯胺溶解在77g N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)溶剂中,并将20g 4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐添加到所得溶液中。然后,将温度升高至40℃,并搅拌16小时以制备固体含量为30重量%的含聚酰亚胺前体的溶液。随后,稀释所述含

聚酰亚胺前体的溶液,使得固体含量成为0.5重量%。

[0163] 随后,以50:50的重量比将所述其上形成有内部碳涂层的硅类芯和所述含聚酰亚胺前体的溶液混合,将所得混合物在350℃下热处理1小时,以在所述其上形成有内部碳涂层的硅类芯上形成包含聚酰亚胺的外涂层,并且将所得产物用作实施例1的负极活性材料(平均粒径(D_{50}):6 μm)。

[0164] 在实施例1的负极活性材料中,所述聚酰亚胺包含由以下化学式1-1表示的单元。

[0165] [化学式1-1]



[0167] 在实施例1的负极活性材料中,所述其上形成有内部碳涂层的硅类芯和所述外涂层的重量比为99.5:0.5。此外,所述外涂层以约33重量%的量含有氟。

[0168] 通过以下方式测量所述外涂层的重量:通过热重分析(TGA)计算在聚酰亚胺涂覆之前的其上形成有内部碳涂层的硅类芯的重量与在聚酰亚胺涂覆之后的负极活性材料的重量之间的差值。

[0169] 实施例2

[0170] <硅类芯>

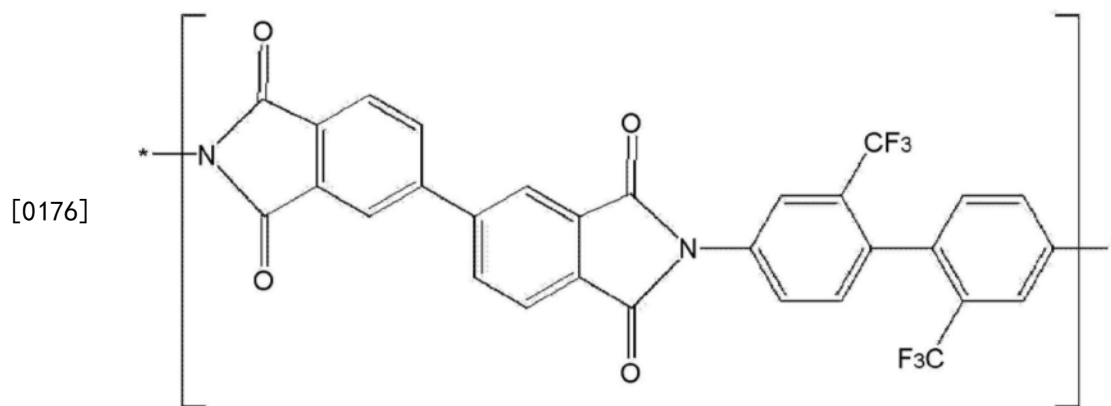
[0171] 使用在实施例1中制备的其上形成有内部碳涂层的硅类芯。

[0172] <外涂层的形成>

[0173] 通过与实施例1相同的方式在所述其上具有内部碳涂层的硅类芯上形成外涂层来制备实施例2的负极活性材料,不同之处在于使用3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)代替4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐。

[0174] 在实施例2的负极活性材料中,所述聚酰亚胺包含由以下化学式1-2表示的单元。

[0175] [化学式1-2]



[0177] 在实施例2的负极活性材料中,所述其上形成有内部碳涂层的硅类芯和所述外涂层的重量比为99.5:0.5。此外,所述外涂层以约16重量%的量含有氟。

[0178] 实施例3

[0179] <硅类芯>

[0180] 使用在实施例1中制备的其上形成有内部碳涂层的硅类芯。

[0181] <外涂层的形成>

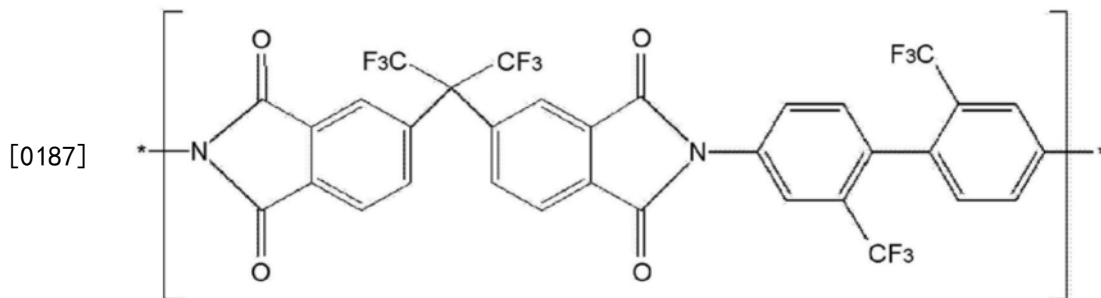
[0182] 将13g对苯二胺(PDA)溶解在77g N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中,并将20g 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)添加到所得溶液中。然后,将温度升高至40℃,并搅拌16小时以制备固体含量为30重量%的含第二聚酰亚胺前体的溶液。

[0183] 提供在实施例1中制备的固体含量为30重量%的含聚酰亚胺前体的溶液作为含第一聚酰亚胺前体的溶液,以50:50的重量比混合所述含第一聚酰亚胺前体的溶液和含第二聚酰亚胺前体的溶液,然后制备固体含量为0.5重量%的含聚酰亚胺前体的溶液。

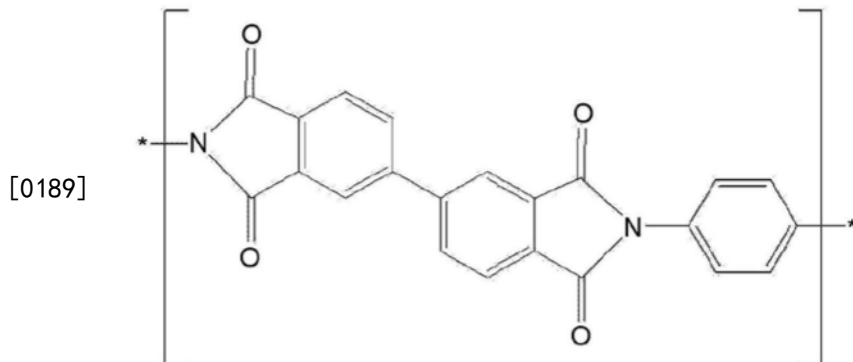
[0184] 以与实施例1相同的方式制备实施例3的负极活性材料,不同之处在于使用所制备的含聚酰亚胺前体的溶液。

[0185] 在实施例3的负极活性材料中,所述聚酰亚胺包含由以下化学式1-1表示的单元和由以下化学式3-1表示的单元。由化学式1-1表示的单元来自含第一聚酰亚胺前体的溶液中的第一聚酰亚胺前体,且由化学式3-1表示的单元来自含第二聚酰亚胺前体的溶液中的第二聚酰亚胺前体。

[0186] [化学式1-1]



[0188] [化学式3-1]



[0190] 在实施例3的负极活性材料中,所述其上形成有内部碳涂层的硅类芯和所述外涂层的重量比为99.5:0.5。此外,所述外涂层以约16重量%的量含有氟。

[0191] 实施例4

[0192] <硅类芯>

[0193] 使用在实施例1中制备的其上形成有内部碳涂层的硅类芯。

[0194] <外涂层的形成>

[0195] 以与实施例1相同的方式制备实施例4的负极活性材料,不同之处在于稀释实施例1中制备的固体含量为30重量%的含聚酰亚胺前体的溶液,使得固体含量成为0.25重量%,而不是0.5重量%。

[0196] 在实施例4的负极活性材料中,所述其上形成有内部碳涂层的硅类芯和所述外涂层的重量比为99.75:0.25。此外,所述外涂层以约33重量%的量含有氟。

[0197] 实施例5

[0198] <硅类芯>

[0199] 使用在实施例1中制备的其上形成有内部碳涂层的硅类芯。

[0200] <外涂层的形成>

[0201] 以与实施例1相同的方式制备实施例5的负极活性材料,不同之处在于稀释实施例1中制备的固体含量为30重量%的含聚酰亚胺前体的溶液,使得固体含量成为1重量%,而不是0.5重量%。

[0202] 在实施例5的负极活性材料中,所述其上形成有内部碳涂层的硅类芯和所述外涂层的重量比为99:1。此外,所述外涂层以约33重量%的量含有氟。

[0203] 比较例1

[0204] 提供在实施例1中制备的其上形成有内部碳涂层的硅类芯作为比较例1的负极活性材料。在比较例1的所述负极活性材料中,未形成外涂层。

[0205] 比较例2

[0206] <硅类芯>

[0207] 使用在实施例1中制备的其上形成有内部碳涂层的硅类芯。

[0208] <聚酰亚胺涂层的形成>

[0209] 将13g对苯二胺(PDA)溶解在77g N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中,并将20g 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)添加到所得溶液中。然后,将温度升高至40°C,并搅拌16小时以制备固体含量为30重量%的含聚酰亚胺前体的溶液。随后,稀释所述含聚酰亚胺前体的溶液,使得固体含量成为0.5重量%。

[0210] 以与实施例1相同的方式制备比较例2的负极活性材料,不同之处在于使用所制备的含聚酰亚胺前体的溶液。

[0211] 在比较例2的负极活性材料中,所述其上形成有内部碳涂层的硅类芯与所述外涂层的重量比为99.5:0.5。所述外涂层不含氟。

[0212] [表1]

[0213]

	外涂层的量(基于负极活性材料,重量%)	氟的量(基于外涂层,重量%)
实施例1	0.5	约33
实施例2	0.5	约16
实施例3	0.5	约16
实施例4	0.25	约33
实施例5	1	约33
比较例1	0	-
比较例2	0.5	0

[0214] 实验例

[0215] <负极的制造>

[0216] 作为负极材料,使用通过将实施例1中制备的负极活性材料与作为碳类活性材料的天然石墨(平均粒径(D_{50}):15 μm)以5:95的重量比混合而获得的混合物。

[0217] 将所述负极材料、作为粘合剂的丁苯橡胶(SBR)、作为导电材料的Super C65和作为增稠剂的羧甲基纤维素(CMC)以96:2:1:1的重量比混合,将所得混合物添加到作为用于形成负极浆料的溶剂的蒸馏水中,以制备负极浆料。

[0218] 以3mAh/cm²的负载量将所述负极浆料施加到作为负极集电器的铜集电器(厚度:15 μm)的一个表面上,然后辊压并在130℃真空烘箱中干燥10小时,以形成负极活性材料层(厚度:60 μm)。将所得产物用作根据实施例1的负极(负极厚度:75 μm)。

[0219] 此外,以与上述相同的方式制备根据实施例2至5以及比较例1和2的负极,不同之处在于使用实施例2至5以及比较例1和2的各复合负极活性材料代替实施例1的复合负极活性材料。

[0220] <二次电池的制造>

[0221] 将作为正极活性材料的LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂、作为导电材料的Super C65、以及作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVdF)以96:2:2的重量比添加至N-甲基吡咯烷酮(NMP)以制备正极浆料。将所述正极浆料施加在铝集电器上,然后辊压并干燥以制造正极。

[0222] 将多孔聚乙烯隔膜插置在根据实施例1至5以及比较例1和2的各负极与正极之间,并且注入电解质以制造袋式二次电池。

[0223] 作为所述电解质,使用通过以下方式获得的电解质:将碳酸亚乙烯基酯(VC)以1.5重量%溶解在通过将碳酸二甲酯(EMC)和碳酸亚乙酯(EC)以7:3的体积比混合而获得的溶液中,并向其中以1M的浓度溶解LiPF₆。

[0224] 实验例1:高温寿命性能评价

[0225] 使用电化学充放电器评价根据实施例1至5以及比较例1和2制造的二次电池的循环容量保持率。

[0226] 为了评价循环容量保持率,在第1至第3次循环中,在0.1C下进行充电和放电,从第4次循环开始,在1.0C下进行充电和放电(充电条件:CC/CV,4.25V/0.05C截止,放电条件:CC,2.5V截止)。充放电在45℃下进行。

[0227] 容量保持率的计算如下。

[0228] 容量保持率(%) = {(第N次循环的放电容量) / (第4次循环的放电容量)} × 100

[0229] (在该式中,N是4以上的整数。)

[0230] 下表2显示了300次循环的容量保持率(%)。

[0231] [表2]

[0232]

	300次循环的容量保持率(%)
实施例1	87
实施例2	85
实施例3	85
实施例4	84
实施例5	84
比较例1	80

比较例2	81
------	----

[0233] 参考表2可知,与比较例的二次电池相比,实施例的二次电池通过使用其中在硅类芯上形成了含有优选量的氟的聚酰亚胺涂层的负极活性材料,表现出优异水平的高温寿命特性。

[0234] 实验例2:高温存储性能评价

[0235] 对根据实施例1至5以及比较例1和2制造的二次电池的高温存储性能进行了评价。

[0236] 具体而言,测量了二次电池在60℃的高温下存储8周后的容量保持率,其结果如下表3所示。

[0237] 为了评价容量保持率,在第1至第3次循环中,在0.3C下进行充电和放电,从第4次循环开始,在1.0C下进行充电和放电(充电条件:CC/CV,4.25V/0.05C截止,放电条件:CC,2.5V截止)。充放电在25℃下进行。

[0238] 容量保持率的计算如下,其结果如表3所示。

[0239] 容量保持率(%) = {(高温存储8周后第3次循环的放电容量) / (初始放电容量)} × 100

[0240] [表3]

	容量保持率(%)
实施例1	86
实施例2	84
实施例3	84
实施例4	83
实施例5	84
比较例1	77
比较例2	80

[0242] 参考表3可知,与比较例的二次电池相比,实施例的二次电池通过使用其中在硅类芯上形成了含有优选量的氟的聚酰亚胺涂层的负极活性材料,表现出优异水平的高温存储特性。

[0243] 实验例3:电阻性能评价

[0244] 在25℃下将实施例和比较例的二次电池以0.3C的恒定电流(CC)进行充电至4.25V,然后在恒定电压(CV)下进行充电直到充电电流变为0.05C(截止电流),由此将电池进行第1次充电。然后,让电池静置20分钟,然后在0.3C的恒定电流(CC)下放电至2.5V,并测量放电容量。

[0245] 此外,以相同的方式再次将二次电池进行满充电,并让其静置1小时,通过将3.0C电流下初始放电直到10秒的电压变化除以电流来测量初始电阻。

[0246] 放电容量和初始电阻的测量结果如下表4所示。

[0247] [表4]

	放电容量(mAh/g)	初始电阻(mΩ)
实施例1	80	825
实施例2	80	840
实施例3	80	851

实施例4	80	834
实施例5	80	847
比较例1	80	860
比较例2	80	884

[0249] 参考表4可知,与比较例的二次电池相比,实施例的二次电池通过使用其中在硅类芯上形成了含有优选量的氟的聚酰亚胺涂层的负极活性材料,表现出优异水平的电阻降低效果。