

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510056569.0

[51] Int. Cl.

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

C01B 33/00 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 6 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 100395906C

[22] 申请日 2005.2.25

[21] 申请号 200510056569.0

[30] 优先权

[32] 2004. 2. 25 [33] KR [31] 12773/04

[32] 2004. 2. 25 [33] KR [31] 12774/04

[73] 专利权人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 郑求轸 李相旻 金性洙 新田芳明

[56] 参考文献

CN1402366A 2003.3.12

JP10144316A 1998.5.29

US6638662B2 2003.10.28

审查员 艾 娟

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 3 页 说明书 9 页 附图 1 页

[54] 发明名称

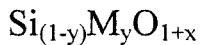
可充电锂电池的负极活性物质及其制备方法
以及包含它的可充电锂电池

[57] 摘要

本发明公开一种用于可充电锂电池的负极活性物质，包括碳质材料和式 1 所示的硅基化合物，式中 $0 < y < 1$, $-0.5 \leq x \leq 0.5$, M 选自 Mg、Ca 及其混合物。 $Si_{(1-y)}M_yO_{1+x}$ (1)。



1. 一种用于锂二次电池的负极活性物质，包括碳质材料和下列式所示的硅基化合物：



式中 $0 < y < 1$, $-0.5 \leq x \leq 0.5$, M 选自 Mg、Ca 或其混合物，其中该负极活性物质根据 GITT 即静电间歇滴定技术测量的锂扩散速率等于或大于 $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{秒}$ 。

2. 根据权利要求 1 的用于锂二次电池的负极活性物质，其中所述负极活性物质的无定形度等于或大于 70%。

3. 根据权利要求 1 的用于锂二次电池的负极活性物质，其中所述负极活性物质的无定形度为 70%~99%，且根据 GITT 测量的锂扩散速率为 $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{秒}$ 。

4. 根据权利要求 1 的用于锂二次电池的负极活性物质，其中所述 y 为 $0 < y \leq 0.5$, x 为 -0.2~0.2。

5. 根据权利要求 1 的用于锂二次电池的负极活性物质，其中所述碳质材料选自结晶碳和无定形碳。

6. 根据权利要求 1 的用于锂二次电池的负极活性物质，其中所述硅基化合物和碳质材料以重量比 95:5~50:50 混合。

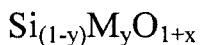
7. 根据权利要求 1 的用于锂二次电池的负极活性物质，其中所述碳质材料涂布在硅基化合物的表面。

8. 根据权利要求 1 的用于锂二次电池的负极活性物质，其中所述负极活性物质是硅基化合物和碳质材料的混合物。

9. 一种制备锂二次电池的负极活性物质的方法，包括：

混合 SiO_2 , Si, 及含有 Mg、Ca 或其混合物的化合物；

加热所得混合物，得到下式所示的硅基化合物：



式中 $0 < y < 1$, $-0.5 \leq x \leq 0.5$, M 选自 Mg、Ca 或其混合物；

对所加热的硅基化合物进行淬火；及

用碳质材料涂布淬火后的硅基化合物，

其中该负极活性物质根据 GITT 即静电间歇滴定技术测量的锂扩散速率等于或大于 $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{秒}$ 。

10. 根据权利要求 9 的制备锂二次电池的负极活性物质的方法，其中所述 SiO_2 和 Si 以摩尔比 1:1~1:3 混合。

11. 根据权利要求 9 的制备锂二次电池的负极活性物质的方法，其中所述含有 Mg、Ca 或其混合物的化合物是玻璃网状前体。

12. 根据权利要求 9 的制备锂二次电池的负极活性物质的方法，其中所述含有 Mg、Ca 或其混合物的化合物选自 MgO 、 CaO 或其混合物。

13. 根据权利要求 9 的制备锂二次电池的负极活性物质的方法，其中基于 100 重量份的 SiO_2 和 Si 的混合物，所述含有 Mg、Ca 或其混合物的化合物以 5~90 重量份添加。

14. 根据权利要求 9 的制备锂二次电池的负极活性物质的方法，其中所述加热是在 600~1000℃ 的温度下进行的。

15. 根据权利要求 14 的制备锂二次电池的负极活性物质的方法，其中所述加热是在 800~1000℃ 的温度下进行的。

16. 根据权利要求 9 的制备锂二次电池的负极活性物质的方法，其中 y 为 $0 < y \leq 0.5$ ， x 为 -0.2~0.2。

17. 根据权利要求 9 的制备锂二次电池的负极活性物质的方法，其中所述淬火通过熔纺技术完成。

18. 根据权利要求 9 的制备锂二次电池的负极活性物质的方法，其中所述淬火是以 10^2 ~ 10^7 K/秒的速度进行的。

19. 根据权利要求 9 的制备锂二次电池的负极活性物质的方法，其中所述碳质材料选自结晶碳和无定形碳。

20. 一种制备锂二次电池的负极活性物质的方法，包括：

混合 SiO_2 、Si，及含有 Mg、Ca 或其混合物的化合物；

加热所得混合物，得到下式所示的硅基化合物：



式中 $0 < y < 1$ ， $-0.5 \leq x \leq 0.5$ ，M 选自 Mg、Ca 或其混合物；

对所加热的硅氧烷基化合物进行淬火；及

将淬火后的硅基化合物与碳质材料混合，

其中该负极活性物质根据 GITT 即静电间歇滴定技术测量的锂扩散速率等于或大于 $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{秒}$ 。

21. 根据权利要求 20 的制备锂二次电池的负极活性物质的方法，其中

所述 SiO_2 和 Si 以摩尔比 1:1~1:3 混合。

22. 根据权利要求 20 的制备锂二次电池的负极活性物质的方法，其中所述含有 Mg、Ca 或其混合物的化合物是玻璃网状前体。

23. 根据权利要求 20 的制备锂二次电池的负极活性物质的方法，其中所述含有 Mg、Ca 或其混合物的化合物选自 MgO 、 CaO 或其混合物。

24. 根据权利要求 20 的制备锂二次电池的负极活性物质的方法，其中基于 100 重量份的 SiO_2 和 Si 的混合物，所述含有 Mg、Ca 或其混合物的化合物以 5~90 重量份添加。

25. 根据权利要求 20 的制备锂二次电池的负极活性物质的方法，其中所述加热是在 600~1000℃ 的温度下进行的。

26. 根据权利要求 25 的制备锂二次电池的负极活性物质的方法，其中所述加热是在 800~1000℃ 的温度下进行的。

27. 根据权利要求 20 的制备锂二次电池的负极活性物质的方法，其中所述 y 为 $0 < y \leq 0.5$ ， x 为 -0.2~0.2。

28. 根据权利要求 20 的制备锂二次电池的负极活性物质的方法，其中所述淬火通过熔纺技术完成。

29. 根据权利要求 20 的制备锂二次电池的负极活性物质的方法，其中所述淬火是以 10^2 ~ 10^7 K/秒的速度进行的。

30. 根据权利要求 20 的制备锂二次电池的负极活性物质的方法，其中所述碳质材料选自结晶碳和无定形碳。

31. 根据权利要求 20 的制备锂二次电池的负极活性物质的方法，其中所述硅基化合物和碳质材料以重量比 95:5~50:50 混合。

32. 一种锂二次电池，包括：

负极，包含根据权利要求 1 的负极活性物质；

正极，包含能够可逆地嵌入/脱出锂的正极活性物质；及

电解液。

可充电锂电池的负极活性物质及其制备方法 以及包含它的可充电锂电池

技术领域

本发明涉及一种用于可充电锂电池的负极活性物质及其制备方法，以及包含该负极活性物质的可充电锂电池，更具体地，本发明涉及一种在高速率下具有良好循环寿命特性和良好充放电特性的可充电锂电池的负极活性物质及其制备方法，以及包含该负极活性物质的可充电锂电池。

背景技术

由于高科技的电子工业发展，随着电子设备变得更小和更轻，便携式电子仪器的使用不断增加。根据对作为在便携式电子仪器中的电源使用的具有高能量密度的电池需求的增加，积极地开展对于可充电锂电池的研究。尽管石墨由于具有 372 mAh/g 的理论容量而被建议作为负极活性物质，仍然需要具有比石墨更高容量的材料。

已经提出，用硅或硅氧烷化合物作为石墨的代用品。已知硅或硅氧烷化合物与锂形成合金，并具有比石墨更高的容量。

最近，已经提出下述材料用以代替传统的石墨材料：(a)石墨和硅氧烷化合物粉末的简单混合物，(b)其中粉状硅氧烷化合物被硅烷偶合剂以化学方法固定在石墨表面的材料，及(c)其中元素如 Si 等结合或涂布在石墨基碳质材料上的材料。

然而，关于(a)石墨和硅氧烷化合物粉末的简单混合物，石墨与硅氧烷化合物不完全接触，以便在重复的充电和放电循环中石墨膨胀或收缩时，硅氧烷化合物从石墨中释放出来。因此，因为硅氧烷化合物具有低电导率，硅氧烷化合物不足以用于负极活性物质，可充电锂电池循环特性恶化。

关于(b)其中粉状硅氧烷化合物被硅烷偶合剂以化学方法固定在石墨表面的材料，尽管在早期的充电和放电循环中，所得的材料起着一种负极活性物质的作用，但是在重复的充电和放电循环中，因为硅氧烷化合物与锂形成合金时，硅氧烷化合物膨胀，问题就出现了。因此，硅烷偶合剂的键断裂，

从石墨中释放出硅氧烷化合物，所以硅氧烷化合物不足以用作负极活性物质。结果，可充电锂电池循环特性恶化。此外，不能均一地处理硅烷偶合剂来制备负极材料，因此很难提供具有恒定质量的负极材料。

关于(c)其中元素如 Si 等结合或涂布在石墨基碳质材料上的材料，这样的材料具有与(b)其中粉状硅氧烷化合物被硅烷偶合剂以化学方法固定在石墨表面的材料相似的问题。换言之，在进行充电和放电循环中，无定形的碳质材料的键因锂形成合金的材料的膨胀而断裂。因此，这种材料就从石墨碳质材料中释放出来，不足以用作负极活性物质。结果，循环特性恶化。

发明内容

在本发明的实施方案中，提供一种用于可充电锂电池的负极活性物质及其制备方法，其在高速率下具有改善的循环寿命特性和充放电的特性。

在本发明的另一实施方案中，提供一种包含所述负极活性物质的可充电锂电池。

在本发明的一个实施方案中，提供一种用于可充电锂电池的负极活性物质，其包括碳质材料和下面式 1 所示的硅氧烷基化合物：



式中 $0 < y < 1$, $-0.5 < x < 0.5$ (摩尔分数), M 选自 Mg、Ca 及其混合物。

还提供一种制备可充电锂电池的负极活性物质的方法，该方法包括如下步骤：混合 SiO_2 , Si 和含有 M 的化合物(M 选自 Mg、Ca 及其混合物)得到混合物；加热该混合物，得到下式 1 所示的硅氧烷基化合物：



式中 $0 < y < 1$, $-0.5 < x < 0.5$ (摩尔分数), M 选自 Mg、Ca 及其混合物；将所加热的硅氧烷基化合物进行淬火；及将淬火后的硅基化合物与碳质材料混合。

在本发明的另一个实施方案中，提供一种可充电锂电池，其包括：含有上述负极活性物质的负极；含有能够可逆地嵌入/脱出锂的正极活性物质的正极；及电解液。

附图说明

当参考下面结合附图考虑的详细说明，本发明及其许多优点变得更好理解，对本发明及其许多优点的更完整的理解就显而易见，其中：

图 1 是根据本发明实施方案之一的可充电锂电池的透视图。

具体实施方式

在下面的详细说明中，列出并说明本发明的优选实施方式，仅作为完成本发明的发明人所考虑的最佳实例。本发明能够在各种明显的方面进行变更，而均不脱离本发明的范围，这是可以实现的。因此，附图和说明书是被认作为实质上的说明，而不是限定的。

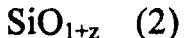
根据本发明实施方案的负极活性物质包括碳质材料和下式 1 所示的硅基化合物：



式中 $0 < y < 1$, $-0.5 < x < 0.5$ (摩尔分数), M 选自 Mg、Ca 或者其混合物。

在式 1 中, y 优选为 0~1, 更优选为 0~0.5。此外, 在式 1 中, x 优选为 -0.5~0.5, 更优选为 -0.2~0.2。当 x 大于 0.5 时, 不可逆容量因与锂的反应而增加, 导致早期效率恶化。

一般地, 已知下面式 2 所示的硅氧化物:



式中 $0 < z < 1$, 不适合用作可充电锂电池的负极活性物质, 因为其不可逆容量高, 循环寿命短, 及在高速率下充电和放电的效率低。这是因为它在重复充电和放电时具有稳定的结构和低的锂原子扩散速率。

由于本发明采用式 1 所示的硅基化合物作为负极活性物质, 且将 Mg、Ca 或者其混合物引入式 2 的硅氧化物中, 所以能够增加负极活性物质的无定形(amorphorization)度, 以在负极活性物质减少时防止硅金属聚集体生长, 并提高锂原子的扩散速率。

根据本发明的第一实施方案, 硅基化合物与碳质材料的复合物的负极活性物质, 包括式 1 所示硅基化合物的芯, 及涂布在芯表面的碳质材料, 所述硅基化合物是通过将 Mg、Ca 或其混合物引入到式 2 的硅氧化物中而得到的。

根据本发明第二实施方案, 负极活性物质包括碳质材料和式 1 所示的硅基化合物的混合物, 该硅基化合物是通过将 Mg、Ca 或其混合物引入到式 2 的硅氧化物中而得到的。

根据本发明的负极活性物质的无定形度等于或大于 70%, 优选为 70~99%。此外, 负极活性物质中根据 GITT(静电间歇滴定技术)测定的锂原

子扩散速率等于或大于 $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{秒}$, 优选为 $10^{-8}\sim10^{-6} \text{ cm}^2/\text{秒}$ 。无定形度是根据下面的计算公式定义的:

$$\text{无定形度}(\%) = ((\text{淬火处理后的硅基化合物的主 XRD 峰强度}) / (\text{淬火处理前的硅基化合物的主 XRD 峰强度})) \times 100$$

涂有或者混有硅基化合物的碳质材料包括结晶碳或者无定形碳。结晶碳可以包括片状天然石墨、球状天然石墨或者纤维状天然石墨或者人造石墨。无定形碳可以是任何一种可石墨化的碳(软质炭黑, 低温烧结的碳), 和不可石墨化的碳(硬质炭黑)。软质炭黑可通过如下方法制得: 加热煤沥青、石油沥青、焦油或者在 1000°C 时具有低分子量的重油。硬质炭黑则可通过下列方法得到: 加热酚醛树脂、苯酚树脂、聚乙烯醇树脂、聚氨酯树脂、聚亚胺树脂、呋喃树脂、纤维素树脂、环氧树脂或者在 1000°C 时的聚苯乙烯树脂。此外, 还可以通过中间相沥青、生焦和在 $300\sim600^\circ\text{C}$ 加热石油、石煤基碳质材料或者树脂基碳的碳质材料的任意的非潮解, 并在 $600\sim1500^\circ\text{C}$ 对其加热来制得。

硅基化合物和碳质材料优选以重量比 $95:5\sim50:50$ 混合, 更优选重量比 $95:5\sim70:30$ 混合, 还更优选以重量比 $80:20\sim60:40$ 。

以下, 说明了根据本发明的一种实施方案的负极活性物质构成的硅基化合物的制备方法。将一种含有 M 的化合物(M 为 Mg、Ca 或者其混合物)添加到 SiO_2 和 Si 的混合物中, 并加热该混合物。 SiO_2 和 Si 优选以摩尔比 $1:1\sim1:3$ 混合。

这种含有 M 的化合物(M 为 Mg、Ca 或者其混合物)优选为玻璃网状前体。适宜的含有 Mg 的化合物包括 MgO , 适宜的含有 Ca 的化合物包括 CaO 。基于 100 重量份的 SiO_2 和 Si 的混合物, 这些化合物优选以 20~50 重量份添加。

加热温度优选为 $600\sim1000^\circ\text{C}$, 更优选为 $800\sim1000^\circ\text{C}$ 。当加热温度低于 600°C 时, 则由于传热恶化而很难提供均匀的硅基化合物。此外, 当加热温度高于 1000°C 时, 发生不合乎需要的 Si 分解反应。加热过程优选在惰性气氛或者真空气氛中进行。根据本发明, Mg、Ca 或两者均被引入到硅基化合物以提高锂扩散速率和负极活性物质的无定形度。

经过加热后, 化合物被淬火形成玻璃。该淬火过程中包括但是不限于, 水冷法或熔纺法。在熔纺法中, 熔化的物质经由一个细喷嘴被具有一定压力

的气体喷射到一个高速转动且其表面温度等于或低于室温的金属辊子上(典型地, Cu 辊子)。淬火速率优选为 $10^2\sim10^7$ K/秒。

通过加热和淬火, 得到包括 Mg、Ca 或者两者的硅基化合物。然后将所得的硅基化合物被涂有或者混合碳质材料, 以得到负极活性物质。这两种方法被分别归为“涂布法”或“混合法”。

硅基化合物和碳质材料优选以重量比 95:5~50:50 使用, 更优选重量比 95:5~70:30, 还更优选重量比 80:20~60:40。

碳质材料可以是结晶碳或无定形碳。

至于结晶碳, 用涂布法制得的负极活性物质可以这样制得, 将芯材与固相或液相的结晶碳混合, 接着将结晶碳涂布到芯上。至于混合方法, 负极活性物质是通过将芯材与固相或液相的结晶碳混合得到的。

至于固相混合法, 混合步骤可以通过机械地将芯材与结晶碳混合完成。而机械混合则可以通过捏和, 或使用带有搅拌刀片的搅拌器来完成, 其中的搅拌刀片具有同传统搅拌刀片相比改进的机翼结构, 从而可以为混合物提供足够的剪切应力。可选择地, 可以采用机械化学的混合技术, 其中切变强度施加在微粒上以引起微粒表面之间的熔融。

至于液相混合法, 其混合步骤可以这样进行, 机械地将芯材与结晶碳混合, 或者通过喷雾干燥、喷雾高温分解或冷冻干燥法。可能的溶剂包括水、有机溶剂或者其混合物。可能的有机溶剂包括乙醇、异丙醇、甲苯、苯、己烷、四氢呋喃等等。

至于无定形碳, 碳物质可以通过热处理涂有碳物质前体的芯材的混合物形成。涂布过程可以采用干法或湿法完成。另外, 可以使用含碳的气体例如甲烷、甲醛或丙烷完成沉积方法例如化学汽相沉积法(CVD)。至于用来涂布在碳质材料的芯上的碳物质前体, 可以使用选自各种树脂例如酚醛树脂、萘醛树脂、聚乙烯树脂、聚氨酯树脂、聚亚胺树脂、呋喃树脂、纤维素树脂、环氧树脂和聚苯乙烯树脂, 石煤基沥青, 石油基沥青, 焦油或具有低分子量的重油中至少一种。但是, 当然本发明中的碳物质前体不限于此。

根据本发明的一种实施方案的可充电锂电池, 包括由上述的负极活性物质组成的负极。该负极通过如下方法制得: 将负极活性物质与导电剂和粘合剂混合得到负极块, 并将负极块涂布在铜集电体上。

导电剂可以包括但并不限于, 镍粉, 氧化钴, 氧化钛或者碳。作为导电

剂的碳包括 ketchen 黑，乙炔黑，炉黑，石墨，碳纤维或者球壳状碳分子，并且优选石墨。

图 1 表示根据本发明的一种实施方案的可充电锂电池 1。可充电锂电池 1 包括负极 2，正极 3，及插入正极 3 和负极 2 之间的隔板 4，这些部件均被放置在充满电解液并用密封件 6 密封的电池室 5 内。虽然图 1 所示的可充电锂电池加工成圆柱形状，但是锂电池还可以加工成各种形状，如棱形形状，硬币形状或薄片形状。

正极由正极块构成，该正极块包括正极活性物质，导电剂和粘合剂。适宜的正极活性材料包括能够可逆地嵌入/脱出锂离子的化合物如 LiMn₂O₄、LiCoO₂、LiNiO₂、LiFeO₂、V₂O₅、TiS 或 MoS。隔板的适宜材料包括石蜡基多孔的薄膜如聚乙烯或聚丙烯。

适宜的电解液包括溶解在溶剂中的锂盐。适宜的锂盐包括 LiPF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAsF₆、LiClO₄、LiCF₃SO₃、Li(CF₃SO₂)₂N、LiC₄F₉SO₃、LiSbF₆、LiAlO₄、LiAlCl₄、LiN(C_aF_{2a+1}SO₂)(C_bF_{2b+1}SO) (式中 a 和 b 为自然数)、LiCl、LiI 及其混合物。适宜的溶剂包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、苄腈、乙腈、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、γ-丁内酯、二氧戊环、4-甲基二氧戊环、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲亚砜、二氧杂环己烷、1,2-二甲氧基乙烷、环丁砜(sulforane)、二氯乙烷、氯苯、硝基苯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸甲基异丙酯、碳酸乙丁酯、碳酸二丙酯、碳酸二异丙酯、碳酸二丁酯、二甘醇、二甲醚及其混合物。

此外，可以使用固体聚合物电解液代替如上所述的液体电解液。如果使用聚合物电解液，优选使用对锂离子具有离子传导性的聚合物，该聚合物的例子包括聚环氧乙烷、聚环氧丙烷和聚乙烯亚胺。电解液也可以处于凝胶状态，这样溶剂和溶质添加到聚合物中。

下面的实施例更详细地说明本发明，但并不是对本发明的范围的限制。

实施例 1

将 SiO₂ 和 Si 按摩尔比 1:1 混合得到混合物。基于 100 重量份的混合物，向混合物中添加 9 重量份的 MgO，混合，接着在真空中温度为 900℃ 进行加热，并采用熔纺技术以 10⁷ K/秒的速率进行淬火，以得到 Si_{0.9}Mg_{0.1}O。将所得到的 Si_{0.9}Mg_{0.1}O 与石墨按重量比 1:1 混合得到了负极活性物质。

实施例 2

将 SiO_2 和 Si 按摩尔比 1:1 混合得到混合物。基于 100 重量份的混合物，向混合物中添加 12 重量份的 CaO ，混合，接着在真空中温度为 900°C 进行加热，并采用熔纺技术以 10^7 K/s 的速率进行淬火，以得到 $\text{Si}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}$ 。将所得到的 $\text{Si}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}$ 与石墨按重量比 1:1 混合得到了负极活性物质。

对比例 1

将 SiO_2 和 Si 按摩尔比 1:1 混合，并在真空中温度为 900°C 进行加热，并以 10^7 K/s 的速率进行淬火，以得到 SiO 。将所得到的 SiO 与石墨以重量比 1:1 混合得到了负极活性物质。

实施例 3

将 SiO_2 和 Si 按摩尔比 1:1 混合得到混合物。基于 100 重量份的混合物，向混合物中添加 9 重量份的 MgO ，混合；接着在真空中温度为 900°C 进行加热，并以 10^7 K/s 的速率进行淬火以得到 $\text{Si}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ 。采用化学汽相沉积(CVD)方法将 30% 重量的无定形碳物质涂布到所得到的 $\text{Si}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}$ ，以得到负极活性物质。

对比例 2

采用化学汽相沉积(CVD)方法将 30% 重量的无定形碳物质涂布到颗粒大小为 $5 \mu\text{m}$ 的 Si 粉末上，以得到涂有碳物质的硅复合物负极活性物质。

对比例 3

将 SiO_2 和 Si 按摩尔比 1:1 混合，接着在真空中温度为 900°C 进行加热，并以 10^7 K/s 的速率进行淬火以得到 SiO 。采用化学汽相沉积(CVD)方法将 30% 重量的无定形碳物质涂布到所得到的 SiO ，以得到负极活性物质。

装配用来测量充电和放电的试验电池

根据实施例 1~3 与对比例 1~3 的负极活性物质与聚氟亚乙烯以 90:10 比例在 N-甲基吡咯烷酮中混合，以得到负极浆溶液。用刮刀将浆溶液涂在厚度为 $18 \mu\text{m}$ 的铜箔上，并在真空气中温度为 100°C 加热 24 小时以蒸发 N-吡咯烷酮。因此，厚度为 $120 \mu\text{m}$ 的负极活性块沉积在铜箔上，然后将其剪切形成一个直径为 13mm 的圆形，以得到负极。

除了负极之外，锂金属箔被冲压成与负极具有相等直径的圆形得到反电极，并且由多孔聚丙烯薄膜构成的隔板被插入到负极和反电极之间，以得到硬币形试验电池。至于电解液，将 1 mol/L 的 LiPF_6 溶液溶解在由碳酸亚丙酯(PC)，碳酸二乙酯(DEC)和碳酸亚乙酯(EC)以体积比 PC:DEC:EC = 1:1:1 混

合的混合溶剂中。

在 0.2C 充电和放电的电流速度, 0 伏(Li/Li⁺)的截止充电电压, 及 2.0 伏(Li/Li⁺)的截止放电电压的条件下, 对根据实施例 1 和 2 与对比例 2 的负极活性物质进行充电和放电测试, 结果概括于表 1 中。

在下面表 1 中, 采用恒电流充电/放电试验测量最初的不可逆的容量。采用恒电流充电/放电试验测量在 2C 时的容量, 经过 100 次在 0.2C 充电和放电循环后测量循环寿命保持率。根据 GITT 测量锂(Li)扩散速率。

表 1

	初始阶段的不可逆容量(%)	2C 时的容量相对于 0.2C 时的容量的比率(%)	经过 100 次充放电循环后的循环寿命保持率(%)	锂的扩散速率(cm ² /秒)
实施例 1	90	80	70	2.1×10^{-8}
实施例 2	90	80	70	2.2×10^{-8}
对比例 1	65	50	30	1×10^{-10}

如表 1 所示, 包含根据实施例 1 和 2 的负极活性物质的可充电锂电池与包含根据对比例 1 的负极活性物质的可充电锂电池相比, 初始阶段不可逆的容量提高了 25%, 2C 时的容量相对于 0.2C 时的容量提高了 30%, 而循环寿命的保持率提高了 40%。此外, 锂扩散得非常快。

至于实施例 3 与对比例 2 和 3 的负极活性物质, 测量活性物质的放电容量、初始效率、循环寿命及无定形度。无定形度是用下面的计算公式确定:

无定形度(%) = ((进行淬火处理后的硅基化合物的主 XRD 峰强度)/(进行淬火处理前的硅基化合物的主 XRD 峰强度)) × 100。

结果示于表 2。

表 2

	放电容量(mA/g)	初始效率(%)	经过 100 次充放电循环的循环寿命(%)	无定形度
实施例 3	700	88	>90	80
对比例 2	1200	90	<40	0
对比例 3	850	78	<70	50

如表 2 所述, 实施例 3 的负极活性物质与对比例 2 和 3 的负极活性物质相比, 具有更高的无定形度, 并且改善了循环寿命特性。

综上所述, 根据本发明的用于可充电锂电池的负极活性物质, 通过将 Mg、Ca 或者其混合物引入硅基混合物中能够增加负极活性物质的无定形度,

并加快锂原子的扩散速率。因此，可充电锂电池的循环寿命特性与在高速率下充电和放电特性得到提高。

虽然参照优选实施方案详细说明了本发明，本领域一般技术人员可以理解对其可做出各种变更和替换，而不脱离下面的权利要求书所述的本发明的主旨和范围。

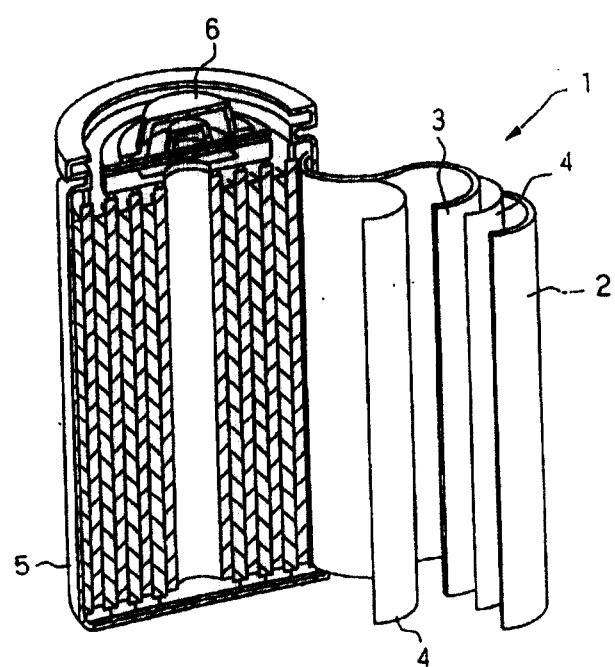


图 1