

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/36

H01M 4/04 H01M 10/40



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410034642. X

[43] 公开日 2005 年 2 月 2 日

[11] 公开号 CN 1574428A

[22] 申请日 2004. 4. 19

[21] 申请号 200410034642. X

[30] 优先权

[32] 2003. 5. 21 [33] KR [31] 0032259/2003

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 李相旻 金性洙 沈揆允 金相珍
金俊燮 吴承模

[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 4 页 说明书 10 页 附图 2 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

本发明涉及可充电锂电池的负极活性物质、制备负极活性物质的方法以及可充电锂电池，所述可充电锂电池含有能可逆地嵌入和脱出锂的碳质材料，以及分布于碳质材料中的金属或金属化合物或其混合物的颗粒，所述金属或金属化合物在电化学充放电期间能与锂形成合金。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种用于可充电锂电池的负极活性物质, 包括:

碳质材料, 其能可逆地嵌入和脱出锂; 和

5 分布于碳质材料中的金属或金属化合物或其混合物的颗粒, 所述金属或金属化合物在电化学充放电期间与锂形成合金。

2. 权利要求 1 的负极活性物质, 其中所述金属或金属化合物由下面的式 1 所表示:



10 式中:

$$0 \leq x \leq 0.9;$$

A 为选自 Sn、Si、Ag、Zn、Cd、Al、Ga、In、Ce、Pb、As、Bi 和 Sb 中的至少一种; 及

B 为选自 Zr、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、C、O、N 和 S 中的至少一种。

15 3. 权利要求 2 的负极活性物质, 其中 x 为 0~0.5。

4. 权利要求 2 的负极活性物质, 其中所述金属化合物为 Sn 的氧化物、Si 的氧化物或 Sb 的氧化物。

5. 权利要求 1 的负极活性物质, 其中所述金属或金属化合物具有无定形或结晶结构。

20 6. 权利要求 1 的负极活性物质, 其中所述负极活性物质具有 10~100 μm 的平均粒径。

7. 权利要求 6 的负极活性物质, 其中所述负极活性物质具有 20~50 μm 的平均粒径。

25 8. 权利要求 1 的负极活性物质, 其中所述金属或金属化合物的颗粒具有 20~500nm 的平均粒径。

9. 权利要求 8 的负极活性物质, 所述金属或金属化合物的颗粒具有 20~80nm 的平均粒径。

10. 权利要求 1 的负极活性物质, 其中所述负极活性物质包括 10~80 wt% 的金属或金属化合物。

30 11. 权利要求 1 的负极活性物质, 其中所述负极活性物质的直径与金属或金属化合物颗粒的直径比为 20 或更大。

12. 权利要求 1 的负极活性物质, 其中所述负极活性物质包括在金属或金属化合物上所形成的氧化物层。

13. 权利要求 12 的负极活性物质, 其中所述氧化物层具有 $10\text{\AA}$ 或更小的厚度。

5 14. 权利要求 1 的负极活性物质, 其中所述负极活性物质具有球形或椭圆形形状。

15. 权利要求 1 的负极活性物质, 其中所述碳质材料为无定形碳。

16. 权利要求 1 的负极活性物质, 其中所述负极活性物质具有核-壳结构, 并且所述壳具有比所述核更高的喇曼光谱峰强度的强度比。

10 17. 权利要求 15 的负极活性物质, 其中所述壳在(1360)平面的喇曼光谱峰强度 $I(1360)$ 与在(1580)平面的喇曼光谱峰强度 $I(1580)$ 的强度比 Ra $I(1360)/I(1580)$ 为 0.2~1.5。

18. 一种制备可充电锂电池的负极活性物质的方法, 所述方法包括::

15 使金属或金属化合物或其混合物的颗粒与碳前体溶液混合, 制得第一混合物;

干燥第一混合物;

使干燥的第一混合物与金属氧化物混合, 制得第二混合物;

热处理第二混合物; 及

用酸溶液处理第二混合物。

20 19. 权利要求 18 的方法, 其中所述金属氧化物为选自 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Y_2O_3 、 CaO 、 Co_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 SnO 和 Fe_2O_3 中的至少一种。

20. 权利要求 18 的方法, 其中所述负极活性物质具有球形或椭圆形形状。

25 21. 权利要求 18 的方法, 其中所述金属氧化物的量为 10~30 wt%, 基于第一混合物的重量。

22. 权利要求 18 的方法, 其中所述热处理是在 $500\sim 2000^\circ\text{C}$ 的温度下进行的。

23. 一种可充电锂电池, 包括:

30 含有能可逆地嵌入和脱出锂的正极活性物质的正极;

含有负极活性物质的负极;

置于正极和负极之间的隔板；以及
包含有非水有机溶剂和锂盐的电解液；并且
其中所述负极活性物质包含：
能够可逆地嵌入和脱出锂的碳质材料，及

- 5 分布于碳质材料中的金属或金属化合物或其混合物的许多颗粒，所述金属或金属化合物在电化学充放电期间能与锂形成合金。

24. 权利要求 23 的可充电锂电池，其中所述非水有机溶剂为选自碳酸酯、酯、醚和酮中的至少一种。

25. 权利要求 23 的可充电锂电池，其中所述金属或金属化合物是由下
10 面的式 1 所代表：



式中：

$$0 \leq x \leq 0.9;$$

- A 为选自 Sn、Si、Ag、Zn、Cd、Al、Ga、In、Ce、Pb、As、Bi 和 Sb
15 中的至少一种；及

B 为选自 Zr、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、C、O、N 和 S 中的至少一种。

26. 权利要求 23 的可充电锂电池，其中 x 为 0~0.5。

27. 权利要求 25 的可充电锂电池，其中所述金属化合物为 Sn 的氧化物、Si 的氧化物或 Sb 的氧化物。

- 20 28. 权利要求 23 的可充电锂电池，其中所述金属或金属化合物具有无定形或结晶结构。

29. 权利要求 23 的可充电锂电池，其中所述负极活性物质具有 10~100 μm 的平均粒径。

30. 权利要求 29 的可充电锂电池，其中所述负极活性物质具有 20~50
25 μm 的平均粒径。

31. 权利要求 23 的可充电锂电池，其中所述金属或金属化合物的颗粒具有 20~500nm 的平均粒径。

32. 权利要求 31 的可充电锂电池，其中所述金属或金属化合物的颗粒具有 20~80nm 的平均粒径。

- 30 33. 权利要求 23 的可充电锂电池，其中所述负极活性物质包括 10~80 wt% 的金属或金属化合物。

34. 权利要求 23 的可充电锂电池, 其中所述负极活性物质的直径与金属或金属化合物颗粒的直径比为 20 或更大。

35. 权利要求 23 的可充电锂电池, 其中所述负极活性物质包括在金属或金属化合物上所形成的氧化物层。

5 36. 权利要求 35 的可充电锂电池, 其中所述氧化物层具有 10Å 或更小的厚度。

37. 权利要求 23 的可充电锂电池, 其中所述负极活性物质具有球形或椭圆形形状。

38. 权利要求 23 的可充电锂电池, 其中所述碳质材料为无定形碳。

10 39. 权利要求 23 的可充电锂电池, 其中所述负极活性物质具有核-壳结构, 并且所述壳具有比所述核高的喇曼光谱峰强度的强度比。

40. 权利要求 39 的可充电锂电池, 其中所述壳在(1360)平面的喇曼光谱峰强度 $I(1360)$ 与在(1580)平面的喇曼光谱峰强度 $I(1580)$ 的强度比 Ra $I(1360)/I(1580)$ 为 0.2~1.5。

15

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

5

相关申请的相互参照

此申请要求 2003 年 5 月 21 日提交韩国工业产权局的韩国专利申请第 2003-32259 号的权益，其公开内容引入本文作为参考。

10

技术领域

本发明涉及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。更具体地，本发明涉及具有良好初始效率和可逆效率的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。

15

背景技术

目前，市场上可获得的可充电锂电池具有比常规的镍镉电池或镍氢电池更高的功率和能量密度，并且基本上可产生 4V 的电压，即它们具有 3.7V 的平均放电电位。据认为，这种电池是数字时代的基本元件，因为它是便携式数字设备如移动电话、笔记本电脑、便携式摄像机(简称为 3C 设备)等不可或缺的能量。

20

因为其能量密度高，已经努力尝试使用锂金属作为可充电锂电池的负极活性物质。然而，在充放电期间，锂金属会引起在其表面形成树枝状结晶的严重问题。这可能会导致短路及锂金属反应性增加，使得锂金属与电解液反应，在锂金属表面形成没有离子导电性的聚合物膜。因此，电阻突然增加，阻碍平稳地充放电。

25

此种问题可通过用能嵌入和脱出(detintercalating)锂离子的碳质材料来代替锂金属而得到解决。碳质材料没有与树枝状结晶相关的缺点。然而，碳质材料特别是石墨，具有更小的理论容量，如 372mAh/g，其只为锂金属理论容量的 10%。

30

最近，已经进行了不同的尝试来增加理论容量。一种尝试包括使用与锂一起形成化合物的金属或非金属。例如，将锡(Sn)嵌入锂中形成锂不会从中

分离的 $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ 化合物, 由此不会导致树枝状结晶的形成。因而, 当将含锡化合物电化学可逆地应用于负极活性物质时, 预期可获得 993mAh/g 的理论容量, 这明显大于石墨的理论容量。

然而, 金属化合物如上文所提及的含锡化合物具有一些缺点。这些缺点包括不良的电化学可逆性, 较差的充放电效率, 及在充放电期间快速的容量衰减。这些缺点的可能原因之一是金属化合物的电导率低, 这反过来是由于制备这些金属化合物期间在其上面成的氧化层所导致的。电导率也取决于所用金属的类型。

另外, 这些缺点也可能是由于电化学充放电期间形成了 Li-金属金属间化合物, 其导致结晶基质体积的极度膨胀和收缩, 又导致了金属化合物的裂化及细小颗粒的形成, 因而促进了固体电解液界面层的形成。此种微小物质产生了金属化合物中的空间, 导致了可逆放电效率和放电容量的减少。因此, 需要提供一种显示出高容量、改良的放电可逆效率和容量保存的可充电锂电池的负极活性物质。

15

发明内容

因此, 一方面, 本发明提供一种用于具有高容量、改良的放电可逆效率和容量保持率的可充电锂电池的负极活性物质。

另一方面, 本发明提供一种制备可充电锂电池的负极活性物质的方法。

再一方面, 本发明提供一种包含所述负极活性物质的可充电锂电池。

本发明的其它方面和/或优点将部分在随后的说明书中陈述, 并且部分将由说明书中明显的得到, 或者可能由本发明的实践中了解到。

本发明的这些和/或其它方面可通过用于可充电锂电池的负极活性物质来实现, 其包含能可逆地嵌入和脱出锂的碳质材料; 及分布于该碳质材料中的金属或金属化合物或其混合物的颗粒, 所述金属或金属化合物在电化学充放电期间能与锂形成合金。

为了实现这些和/或其它方面, 本发明提供一种制备负极活性物质的方法, 该方法包括使金属或金属化合物或其混合物的颗粒与碳前体溶液混合, 制得第一混合物; 干燥第一混合物; 使干燥的第一混合物与金属氧化物混合, 制得第二混合物; 对第二混合物进行热处理; 及将热处理后的第二混合物用酸溶液处理。

本发明还包括一种可充电锂电池,该可充电锂电池包括含有负极活性物质的负极;含有能可逆地嵌入和脱出锂的正极活性物质的正极,以及含有非水有机溶剂和锂盐的电解液。

5

附图说明

本发明的这些和/或其它方面和优点可通过下面实施方案的描述连同其附图变得显而易见,并且更加容易理解,在附图中:

图 1 是本发明的可充电锂电池的截面图;

图 2 是制备本发明的可充电锂电池的负极活性物质的工艺图;

10

图 3 是本发明的负极活性物质的 SEM 照片; 及

图 4 是本发明的负极活性物质的 X-射线衍射图表。

具体实施方式

15

现将详述本发明的实施方案,其实例图解于附图中,其中相同的附图标记始终代表相同的元件。下面描述实施方案,以便参照附图解释本发明。

本发明涉及用于高容量可充电锂电池的负极活性物质,其包含金属或金属化合物或其混合物。

20

由于同电化学反应期间所产生的锂金属化合物的体积极度膨胀和收缩有关的缺点,即使金属或金属化合物可能具有高容量,金属或金属化合物或其混合物也很难用作负极活性物质。在本发明中,可通过用碳质材料作为机械和电基质来解决这些缺点。

25

本发明的负极活性物质包括碳质材料,其能可逆地嵌入和脱出锂,以及金属或金属化合物或其混合物的颗粒。该金属或金属化合物可与锂进行电化学反应形成化合物。该金属或金属化合物通常由式 1 所代表,其中更优选的金属化合物为 Sn、Si 或 Sb 的氧化物:



式中 $0 \leq x \leq 0.9$, 更优选为 $0 \leq x \leq 0.5$;

A 为锂-嵌入金属,并且为选自 Sn、Si、Ag、Zn、Cd、Al、Ga、In、Ce、Pb、As、Bi 或 Sb 中的至少一种; 及

30

B 承载 A, 并且为选自 Zr、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、C、O、N 和 S 中的至少一种。

金属或金属化合物可以具有无定形或结晶结构, 优选具有 20~500nm 的平均粒径, 更优选为 20~80nm。若平均粒径小于 20nm, 会发生金属或金属化合物颗粒的聚集, 使其难于使用。若平均粒径大于 500nm, 金属或金属化合物形成非常细小的颗粒使得碳质基质不能被控制。

5 金属或金属化合物或其混合物优选以 10~80wt% 的量存在于本发明的负极活性物质中。若金属或金属化合物或其混合物的量小于 10wt%, 基本上不能实现能量密度的提高。若所述量大于 80wt%, 则碳质材料基质的量相对减少, 导致其不足以充当导电材料, 并在充放电期间减缓控制晶格体积的膨胀, 因而降低了循环寿命特性。

10 该负极活性物质优选具有 10~100 μm 的平均粒径, 更优选为 20~50 μm 的平均粒径。小于 10 μm 的平均粒径可引起初始效率的降低, 并且大于 100 μm 的平均粒径使得电极的制备困难。

负极活性物质优选具有 20 或更大的比例“R”, 其中“R”为负极活性物质与金属或金属化合物颗粒的平均直径的比例。

15 在负极活性物质制备期间, 负极活性物质可具有在其表面上自动生成的氧化层。薄氧化层对离子导电性有影响, 所以可将氧化层的厚度控制在 10Å。大于 10Å 的厚度可能会妨碍金属或金属化合物间的电导性。

可用于本发明的碳质材料包括能可逆地嵌入和脱出锂离子的材料, 如无定形碳或结晶碳。更优选无定形碳。无定形碳的实例为软质碳、硬质碳、中间相沥青碳化物或烧结焦炭。结晶碳的实例为非无定形的(nonshapeless)、板形、薄片形、球形或纤维状的天然或人造石墨。

20

本发明的负极活性物质为球形或椭圆形形状。

本发明的负极活性物质由于酸处理而具有改良的表面结构。即由于酸处理该表面结构不同于中心部分的结构, 并且壳的拉曼光谱强度比大于中心部分。

25

壳具有 0.2~1.5 的喇曼光谱强度比 $R_{\text{a}} I(1360)/I(1580)$ 。

在对本发明的负极活性物质进行充放电后, 可将包括在活性物质中的碳质材料和金属转化为金属化合物, 如含 Li 的化合物、氧化物、氮化物或氟化物。而且, 所加入的金属或金属化合物可以团状或聚集的颗粒状存在于活性物质或负极的表面。

30

现将更详细地说明本发明负极活性物质的制备。

将金属或金属化合物或其混合物以颗粒形式与碳前体溶液混合。颗粒状的金属或金属化合物可从市场上购得，或者可通过采用金属前体的液体-还原法、真空诱导熔融法、熔纺法、轧辊-淬火法(roll-quenching process)、气体雾化法或在气体氛下(惰性气体、氧气或氮气)采用纯金属混合物的电弧-熔融法制得。

液体-还原法由于其简单性而被广泛地使用。将金属前体溶于溶剂，制得金属前体溶液，并在约 400~600°C 将金属前体溶液与还原剂溶液一起振荡，随后加入正己烷。

该前体可为水溶性脂肪酸如甲酸、乙酸或丙酸的金属盐或者氯化物如 SnCl_2 。溶剂可为但不限于水。还原剂溶液可由还原剂如 NaBH_4 或 NaOH 的水溶液获得。同时，还可使用十六烷基三甲基溴化铵(CATB)或柠檬酸钠二水合物。

可获得纳米尺寸或含有纳米尺寸晶体结构的金属或金属化合物的颗粒。该颗粒具有 20~500nm 的平均直径。

将金属或金属化合物或其混合物的颗粒与碳前体溶液混合，形成混合物，其可通过将碳前体溶于醇中制备得到。醇可为乙醇、甲醇或异丙醇。

该碳前体为经热处理可分解成碳的有机物质，并且可为沥青或热固性树脂。沥青可为软质沥青如煤焦油沥青或硬质沥青如煤焦油沥青。热固性树脂可为可溶酚醛树脂型或可溶可熔酚醛树脂型酚醛树脂或呋喃树脂。

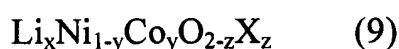
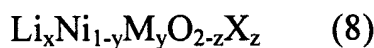
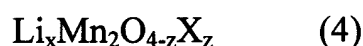
将混合物干燥并粉碎，制得金属或金属化合物颗粒与碳前体的混合物。将此混合物与金属氧化物以 70~80wt% 和 20~30wt% 的重量比混合。该金属氧化物可以为选自 SiO_2 (特别是煅制的氧化硅)、 Al_2O_3 、 MgO 、 Y_2O_3 、 CaO 、 Co_3O_4 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 SnO 或 Fe_2O_3 中的至少一种。在玻璃转化温度或更高的温度下，金属氧化物可促使碳前体的球形或椭圆形变为其它的不同形状，以防止碳前体的聚集。换言之，金属氧化物有助于获得圆形的负极活性物质。

将生成的混合物进行热处理。该热处理优选在 500~2000°C，更优选在 700~1500°C 下进行。若热处理在低于 500°C 下进行，除了碳以外的组分会从金属和金属化合物中残留下来，由此会使活性物质的性能变坏。若热处理在高于 2000°C 下进行，会发生金属或金属化合物的蒸发，也可能发生金属或金属化合物的聚集。

另外, 所得材料表面的金属氧化物可能会降低电导率, 所以将所得材料用酸溶液处理, 以除去表面的金属氧化物, 从而得到负极活性物质。该酸溶液可为 HF、HCl 或 H₂SO₄ 的水溶液。酸溶液浓度并不是关键性的因素, 并可适当地调节。通过酸处理, 表面结构变得不同于中心部分, 并且使该负极活性物质成为核-壳结构, 其中核的喇曼光谱强度比不同于壳的。

具有本发明负极活性物质的可充电锂电池的一个实施方案如图 1 所示。该可充电锂电池 1 包括电池壳 5, 电池壳中含有正极 3、负极 4 以及置于正极 3 和负极 4 之间的隔板 2。电解液存在于正极 3 和负极 4 之间。

正极包括能可逆地嵌入和脱出锂离子的正极活性物质。正极活性物质的实例包括式 2~13 所示的化合物。



式中: $0.90 = x = 1.1$; $0 = y \leq 0.5$; $0 \leq z \leq 0.5$; $0 \leq \alpha \leq 2$;

M 为选自 Al、Ni、Co、Mn、Cr、Fe、Mg、Sr、V 或稀土元素中的至少一种;

A 选自 O、F、S 或 P; 及

X 为 F、S 或 P。

电解液包括非水有机溶剂和锂盐。非水有机溶剂充当介质, 其可传输参

与电化学反应的离子。非水有机溶剂包含至少一种碳酸酯、酯、醚或酮。碳酸酯可为环状碳酸酯或链状碳酸酯。若使用一种或多种的混合物，混合比例可根据所需电池性能适当地调节，这在本领域中是很好理解的。此环状碳酸酯可为碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、或其混合物。此链状碳酸酯可为碳酸二甲酯，碳酸二乙酯，碳酸甲乙酯，或碳酸甲丙酯。此酯可为 γ -丁内酯，戊内酯，癸交酯(decanolide)或甲羟戊内酯(mevarylactone)。此酮可为聚甲基乙烯基酮。

5 锂盐在电池中充当提供锂离子的来源，并协助电池工作。另外，锂盐可激活正极和负极间的锂离子传输。锂盐可以是至少选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 或 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_4 、
10 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (其中 x 和 y 为自然数)、 LiCl 或 LiI 中的至少一种。

锂盐的浓度应优选在 0.6~2.0M 的范围中。若锂盐的浓度小于 0.6M，则电解液的电导率降低，由此使电池性能变坏。若锂盐的浓度大于 2.0M，则电解液的粘度增加，由此降低了锂离子的移动。

15 在下文中，本发明将参考实施例详细地进行解释。然而这些实施例在任何情况下不应该被解释成为限制本发明的范围。

实施例 1

将 SnCl_2 金属前体、十六烷基三甲基溴化铵和柠檬酸钠二水合物溶于水中来制备金属前体的溶液。将 NaBH_4 还原剂溶于水中来制备还原剂溶液。在
20 约 400°C 下，将金属前体溶液与还原剂溶液混合并同时振荡，并且向其中加入正己烷，并进一步振荡，生成具有纳米粒子尺寸(<50nm)的 Sn 颗粒。

将酚树脂碳前体溶于甲醇中来制备碳前体溶液。将碳前体溶液与 Sn 颗粒混合得到 85:15 的最终重量比，热处理后干燥，随后粉碎，得到混合的粉末。将 70wt% 的混合粉末与 30wt% 的烟雾硅胶粉末混合，并将生成的混合物
25 于 1000°C 在氮气下进行热处理。将此热处理物质浸入 48%HF 水溶液中，并振荡 24 小时以除去二氧化硅粉末。因而，制备得到可充电锂电池的负极活性物质。

将 90wt% 的负极活性物质和 10wt% 的聚四氟乙烯粘合剂于 N-甲基吡咯烷酮溶剂中混合，制备得到负极活性物质浆体。基于负极活性物质的重量，
30 粘合剂的量为 2wt%。

将负极活性物质浆体通过刮浆刀操作涂在 Cu 集电器上 10 μm 厚度，并于 100°C 干燥 24 小时，真空下蒸发 N-甲基吡咯烷酮溶剂。将干燥的集电器削成 16mm 直径的圆，来生产具有 80 μm 厚负极活性物质层的硬币形的负极。

实施例 2

- 5 负极活性物质是按照与实施例 1 相同的过程制备得到的，除了使用具有 10 μm 平均粒径的 Sn 粉末(Aldrich 有限公司)以外。

对比例 1

负极活性物质是按照与实施例 1 相同的过程制备得到的，除了使用 20 μm 平均粒径的人造石墨来代替碳前体以外。

- 10 对比例 2

负极活性物质浆体是按照与实施例 1 相同的过程制备得到的，除了将纳米粒子尺寸(<50nm)的 Sn 粉末与碳粉末混合以外。

对比例 3

- 15 负极是按照与实施例 1 相同的过程制造得到的，除了将纳米粒子尺寸(<50nm)的 Sn 粉末用作负极活性物质以外。

对比例 4

负极是按照与实施例 1 相同的过程制造得到的，除了将 20 μm 平均粒径的人造石墨用作负极活性物质以外。

喇曼光谱

- 20 为了鉴定根据实施例 1 作为负极活性物质的碳基质的结晶度，按照下面的方法测定喇曼光谱。

使用具有 514.5nm 频率的氩激光器，在 60 秒的照射时间下，分别测量 1360 cm^{-1} (D 谱带，无序)和 1580 cm^{-1} (G 谱带，有序)下的峰面积。计算峰面积比(D/G)。结果表明核具有 0.2 或更小的喇曼光谱比例，其表明具有高结晶度，
25 并且碳壳有 0.2~1.5 的比例，其表明具有半结晶度。希望若热处理在低温下进行(2000°C 或更低)，该壳将具有低结晶度(1.5 或更大)。

SEM 照片

根据实施例 1 的负极活性物质的 SEM 照片显示在图 2 中。图 2 表示该金属颗粒没有附在最外表面，并制备得到很好的圆形负极活性物质。

- 30 X-射线衍射峰

根据实施例 1 的负极活性物质的 X-射线衍射峰如图 3 所示。图 3 表示

根据实施例 1 的负极活性物质具有由 Sn 衍生的衍射峰，以及由无定形碳质材料所衍生的衍射峰。

由图 2 和 3 中可以考虑到，根据实施例 1 的负极活性物质有 Sn 颗粒均匀地分布在碳基质中。

5 电化学性质

硬币形半电池是通过使用根据实施例 1 和 2 以及对比例 1-4 的负极、和锂金属箔对电极组装得到的。对于电解液，可使用 1M LiPF_6 的碳酸亚乙酯和二甲氧基乙烷(1:1 体积比)的混合溶剂。

10 半电池在 0V(对 Li/Li^+)的截止电压下充电，并在 2.0V(对 Li/Li^+)的截止电压下放电。将充放电电流密度设定为 0.2C。测定充放电特性(如放电容量、初始效率、可逆效率)，并将结果概括在表 1 中。

表 1

	放电容量 (mAh/g, 0.2C)	Sn 的量 (%)	Sn 的平均 直径(μm)	衍射峰中显 示的组分	初始效率 (%, 第一 个循环)	可逆效率	循环寿命 (%)
实施例 1	455	15	5×10^{-2}	碳, Sn	92	> 99.5	90
实施例 2	450	15	10	碳, Sn	90	> 99.5	80
对比例 1	430	15	5×10^{-2}	碳, Sn	88	~ 96	< 30
对比例 2	360	15	5×10^{-2}	碳, Sn	65	< 90	-
对比例 3	720	100	5×10^{-2}	Sn	73	< 90	< 10
对比例 4	330	0	-	人造石墨	94	> 99.5	90

15 表 1 表明与对比例 1 和 2 的电池相比，实施例 1 和 2 的电池显示出具有意想不到的较高的初始效率、可逆效率和循环寿命的特性。与实施例 1 和 2 的电池相比，具有 Sn 负极活性物质的对比例 3 的电池显示出具有较高的放电容量，但有较低的初始效率、可逆效率和循环寿命。另外，对比例 4 的电池与实施例 1 和 2 的电池相比显示出具有较低的放电容量。

20 本发明的负极活性物质包括碳基质，其为金属提供了传导通路，并可抑

制金属的体积膨胀。该负极活性物质显示出具有良好的初始效率、可逆效率和循环寿命的特性。

尽管已经显示并描述了本发明的一些实施方案,但对于本领域的技术人员应当理解在不脱离本发明的原则和实质下,可对此实施方案进行改变,其
5 范围定义在权利要求和其等价物中。

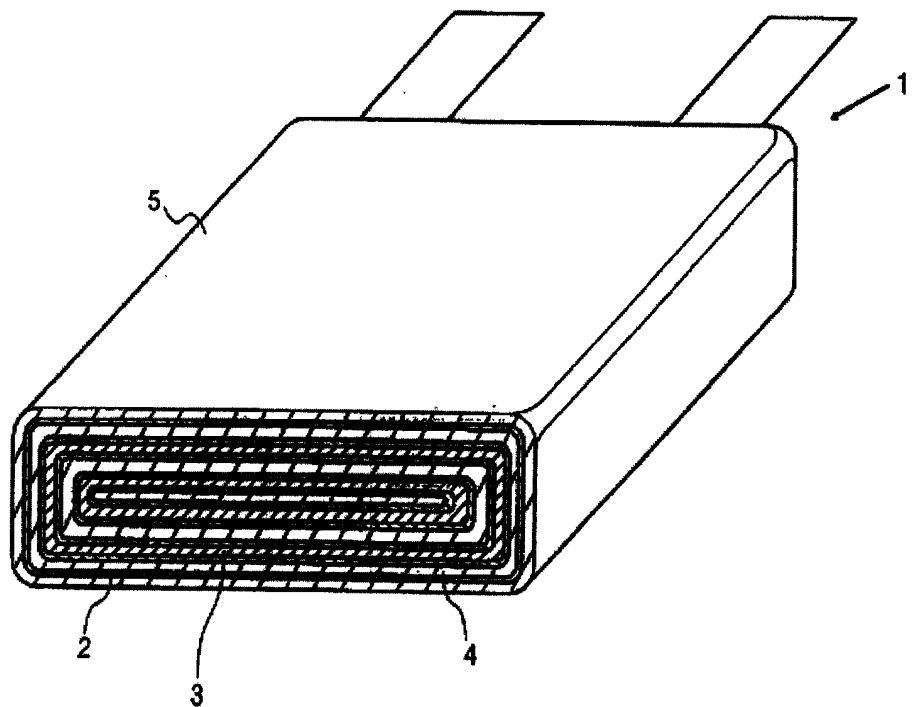


图 1

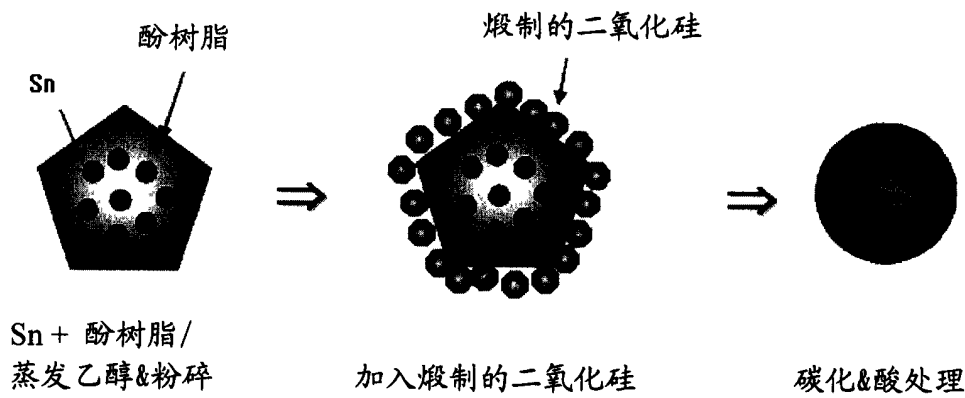


图 2

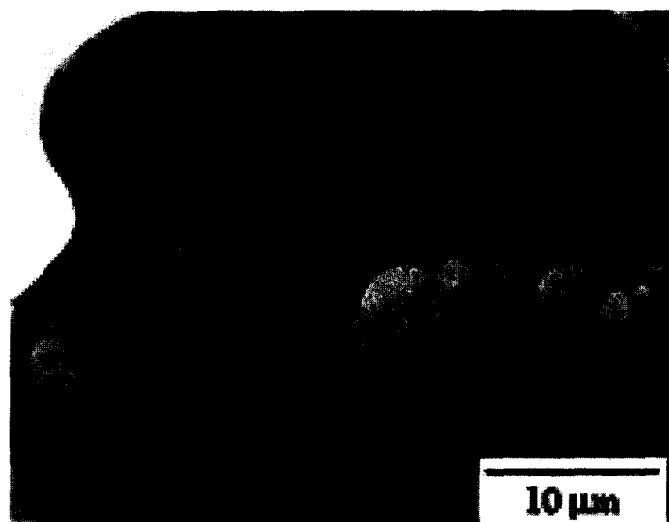
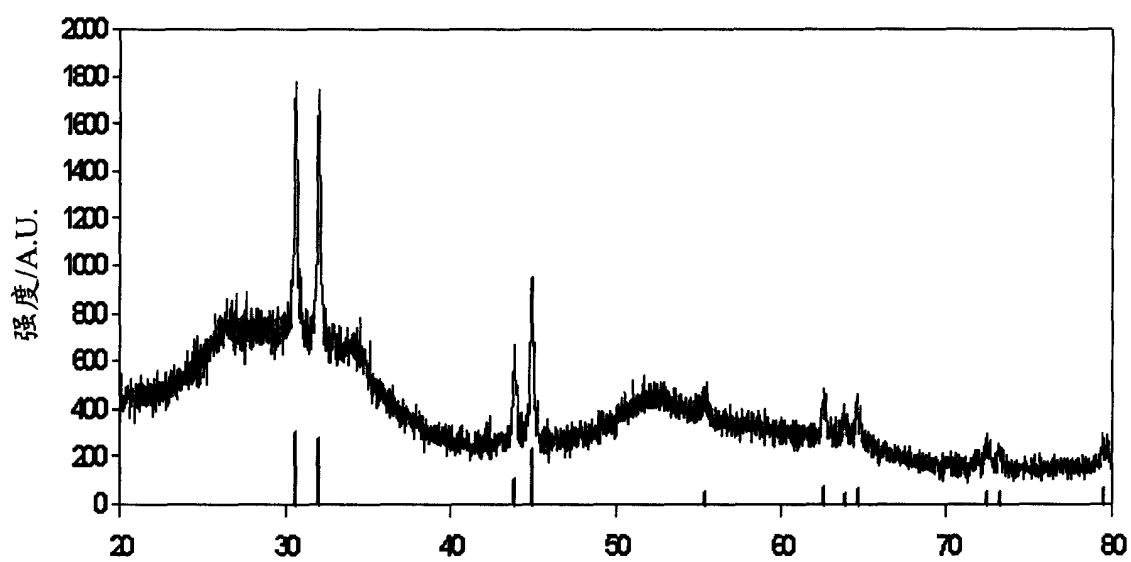


图 3



2θ

图 4