

[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 200510120328.8

[51] Int. Cl.

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100524907C

[22] 申请日 2005.11.8

[21] 申请号 200510120328.8

[30] 优先权

[32] 2004.11.8 [33] JP [31] 324441/04

[73] 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 石原英贵 水谷聪 井上弘

[56] 参考文献

US2002/0197531A1 2002.12.26

US2002/0055041A1 2002.5.9

CN1287694A 2001.3.14

US2002/0015889A1 2002.2.7

审查员 张 钰

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

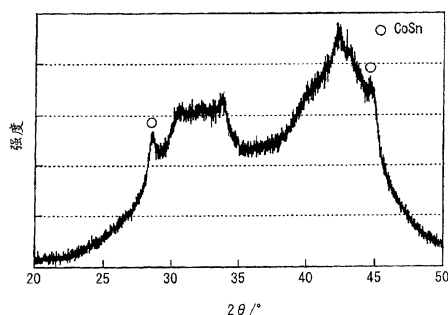
权利要求书 2 页 说明书 57 页 附图 27 页

[54] 发明名称

负极活性材料和使用该负极活性材料的电池

[57] 摘要

提供具有高容量和优异循环特性的电池以及用于该电池中的负极活性材料。负极包括能够与锂反应的负极活性材料。负极活性材料包括锡、钴和碳作为元素，碳含量为 9.9 重量%至 29.7 重量% (包括端点)，钴对锡和钴的总量的比为 30 重量%至 70 重量% (包括端点)。此外，通过小角 X-射线散射测量的钴和锡的金属间化合物的晶相尺寸为 10nm 或更小。从而，在保持高容量的同时，可改进循环特性。



1. 一种负极活性材料, 包括:

锡、钴和碳作为元素,

其中碳含量为9.9重量%至29.7重量%, 包括端点, 且钴对锡和钴总量的比例为30重量%至70重量%, 包括端点, 及

通过小角X-射线散射测量的钴和锡的金属间化合物的晶相尺寸为10nm或更小;

其中锡和钴的总量相对于负极活性材料高于50wt%。

2. 根据权利要求1的负极活性材料, 其中

碳的 1s 峰通过 X-射线光电子能谱法在低于 284.5 eV 的区域获得。

3. 根据权利要求1的负极活性材料, 进一步包括:

硅作为元素。

4. 根据权利要求3的负极活性材料, 其中

硅含量为 0.5 重量%至 7.9 重量%, 包括端点。

5. 根据权利要求1的负极活性材料, 进一步包括:

选自铟、铌、锆、钛、钼、铝、磷、镓和铋的至少一种作为元素, 其含量为 14.9 重量%或更低。

6. 根据权利要求5的负极活性材料, 其中

包括 2.4 重量%或更高的选自铟、铌、锆、钛、钼、铝、磷、镓和铋的至少一种。

7. 一种电池, 包括:

正极;

负极; 和

电解质,

其中负极包括负极活性材料, 该负极活性材料包括锡、钴和碳作为元素, 及

在该负极活性材料中的碳含量为9.9重量%至29.7重量%, 包括端点, 钴对锡和钴总量的比例为30重量%至70重量%, 包括端点, 且

通过小角X-射线散射测量的钴和锡的金属间化合物的晶相尺寸为10nm或更小;

其中在所述负极活性材料中锡和钴的总量相对于负极活性材料高于50wt%。

8. 根据权利要求7的电池，其中
碳的1s峰通过X-射线光电子能谱法在低于284.5 eV的区域获得。

9. 根据权利要求7的电池，其中
负极活性材料进一步包括硅作为元素。

10. 根据权利要求9的电池，其中
在负极活性材料中的硅含量为0.5重量%至7.9重量%，包括端点。

11. 根据权利要求7的电池，其中
负极活性材料进一步包括选自铟、铌、锆、钛、钼、铝、磷、镓和铋的至少一种作为元素，其含量为14.9重量%或更低。

12. 根据权利要求11的电池，其中
负极活性材料包括2.4重量%或更高的选自铟、铌、锆、钛、钼、铝、磷、镓和铋的至少一种。

负极活性材料和使用该负极活性材料的电池

相关申请的交叉引用

本发明包含涉及2004年11月8日在日本专利局提交的日本专利申请JP2004-324441的主题，其全部内容在此引入作为参考。

技术领域

本发明涉及包括锡(Sn)、钴(Co)和碳(C)作为元素的负极活性材料，和使用该负极活性材料的电池。

背景技术

近些年，大量便携电子设备例如可携式摄像机、蜂窝式电话和膝上型计算机，已经出现，并已进行了降低其尺寸和重量的尝试。已经积极促进了针对改善用作电子设备的便携电源的电池，特别是作为关键器件的二次电池的能量密度的研究和开发。在这些电池中，与相关技术的作为含水电解质二次电池的铅酸电池和镍镉电池相比，非水电解质二次电池（例如锂离子二次电池）可获得高能量密度，因此已到处研究了电池的改进。

作为用于锂离子二次电池的负极活性材料，广泛使用具有相对高容量和优异循环特性的碳材料如非可石墨化碳或石墨。然而，考虑到近来对更高容量的需求，进一步提高碳材料的容量提出了挑战。

在此背景下，已开发了通过选择待碳化的材料和形成条件获得碳材料的更高容量的技术（例如，参见日本未审专利申请公开No. H8-315825）。然而，当使用这种碳材料时，负极具有对锂(Li) 0.8 V至1.0 V的放电电压，且当电池包括碳材料时，电池的放电电压降低，因此几乎不能预期对电池能量密度的显著改进。此外，存在的缺点是充放电曲线形状滞后大，因此每次充放电循环的能量效率低。

另一方面，作为具有比碳材料更高的容量的负极，已研究了通过将一些种类的金属与锂电化学合金化而形成的且具有可逆产生和分解性能的合金材料。例如，已开发了使用Li-Al合金或Sn合金的具有高容量的负极，并

已开发了包括Si合金的具有高容量的负极(例如, 参见美国专利No. 4950566)。

然而, Li-Al合金、Sn合金或Si合金具有一个很大的缺点: 循环特性特别差, 因为这些合金根据充电和放电膨胀或收缩, 所以每次重复充放电循环时, 负极被粉化。

因此, 作为改进循环特性的技术, 已考虑使锡或硅(Si)合金化以防止锡或硅膨胀的技术, 且例如, 已提出了使铁和锡合金化(例如, 参见“Journal of The Electrochemical Society”, 1999, No. 146, p. 414)。此外, 已提出Mg₂Si等(例如, 参见“Journal of The Electrochemical Society”, 1999, No. 146, p. 4401)。

发明内容

然而, 即使使用这些技术, 改进循环特性的效果也不足, 所以事实是, 未完全发挥包括合金材料的具有高容量的负极的优点。

考虑到以上所述, 期望提供具有高容量和优异循环特性的电池, 和用于该电池的负极活性材料。

根据本发明的一个实施方式, 提供包括锡、钴和碳作为元素的负极活性材料, 其中碳含量为9.9重量%至29.7重量%(包括端点), 且钴对锡和钴总量的比例为30重量%至70重量%(包括端点), 且通过小角X-射线散射测量的钴和锡的金属间化合物的晶相尺寸为10nm或更小。

根据本发明的一个实施方式, 提供一种电池, 包括正极、负极和电解质, 其中负极包括负极活性材料, 该负极活性材料包括锡、钴和碳作为元素, 并且碳在负极活性材料中的含量为9.9重量%至29.7重量%(包括端点), 钴对锡和钴总量的比例为30重量%至70重量%(包括端点), 且通过小角X-射线散射测量的钴和锡的金属间化合物的晶相尺寸为10nm或更小。

在根据本发明实施方式的负极活性材料中, 包括锡作为元素, 所以可获得高容量。此外, 包括钴作为元素, 并且钴对锡和钴总量的比例为30重量%至70重量%(包括端点), 这样在保持高容量的同时, 可改进循环特性。此外, 作为元素, 包括碳, 并且碳的含量为9.9重量%至29.7重量%(包括端点), 这样可进一步改进循环特性。另外, 通过小角X-射线散射测量的钴和锡的金属间化合物的晶相尺寸为10nm或更小, 这样可进一步改进循环特性。因此, 在使用该负极活性材料的根据本发明实施方式的电池中, 可获

得高容量，并可获得优异的循环特性。

此外，当负极活性材料包括硅作为元素时，可获得更高容量。

此外，当负极活性材料包括选自铟(In)、铌(Nb)、锗(Ge)、钛(Ti)、钼(Mo)、铝(Al)、磷(P)、镓(Ga)和铋(Bi)的至少一种作为元素，且它们的含量为14.9重量%或更低时，可进一步改进循环特性，且具体地说，当含量为2.4重量%或更多时，可获得高的效果。

本发明的其它和进一步的目的、特点和优点将从下面的描述更充分地体现。

附图说明

图1为根据本发明一个实施方式的负极活性材料的X-射线衍射图的一个例子；

图2A至2D为根据本发明实施方式的负极活性材料的SEM照片的例子；

图3为根据本发明一个实施方式的二次电池的截面图；

图4为图3所示的二次电池中的螺旋卷绕电极体的部分放大截面图；

图5为根据本发明实施方式的另一二次电池的分解透视图；

图6为沿图5的线I-I选取的螺旋卷绕电极体的截面图；

图7为根据本发明实施方式的另一二次电池的截面图；

图8为显示在实施例中形成的负极活性材料中的碳含量与CoSn晶相尺寸之间关系的图；

图9为显示一个实施例中形成的负极活性材料的峰的一个例子的图，其通过X-射线光电子能谱法获得；

图10为在一个实施例中形成的硬币型电池的截面图；

图11为显示负极活性材料中的碳含量、容量保持率和初始充电容量之间关系的图；

图12为显示在比较例中形成的负极活性材料的峰的一个例子的图，其通过X-射线光电子能谱法获得；

图13为显示负极活性材料中钴对锡和钴的总量的比例、容量保持率和初始充电容量之间关系的另一个图；

图14为显示负极活性材料中钴对锡和钴的总量的比例、容量保持率和初始充电容量之间关系的另一个图；

图15为显示负极活性材料中钴对锡和钴的总量的比例、容量保持率和初始充电容量之间关系的另一个图；

图16为显示负极活性材料中CoSn晶相尺寸、容量保持率和初始充电容量之间关系的图；

图17为显示负极活性材料中CoSn晶相尺寸、容量保持率和初始充电容量之间关系的另一个图；

图18为显示负极活性材料中CoSn晶相尺寸、容量保持率和初始充电容量之间关系的另一个图；

图19为显示负极活性材料中钛含量和容量保持率之间关系的图；

图20为显示负极活性材料中的碳含量、容量保持率和初始充电容量之间关系的另一个图；

图21为显示负极活性材料中钴对锡和钴的总量的比例、容量保持率和初始充电容量之间关系的另一个图；

图22为显示负极活性材料中钴对锡和钴的总量的比例、容量保持率和初始充电容量之间关系的另一个图；

图23为显示负极活性材料中钴对锡和钴的总量的比例、容量保持率和初始充电容量之间关系的另一个图；

图24为显示负极活性材料中CoSn晶相尺寸、容量保持率和初始充电容量之间关系的另一个图；

图25为显示负极活性材料中CoSn晶相尺寸、容量保持率和初始充电容量之间关系的另一个图；

图26为显示负极活性材料中CoSn晶相尺寸、容量保持率和初始充电容量之间关系的另一个图；和

图27为显示负极活性材料中钛含量和容量保持率之间关系的另一个图。

具体实施方式

下面将参考附图详细描述优选的实施方式。

根据本发明一个实施方式的负极活性材料可与锂等反应，并包括锡和钴作为元素。因为每单位重量的锡与锂反应量高，所以可获得高容量。此外，由于当仅包括锡单质时，难以获得足够的循环特性；然而，当还包括

钴时,可改进循环特性。

以钴对锡和钴的总量的比计,钴含量优选为30重量%至70重量%(包括端点),且更优选30重量%至60重量%(包括端点)。当该比例低于该范围时,钴含量下降,因此难以获得足够的循环特性。另一方面,当该比例高于该范围时,锡含量降低,因此难以获得比相关技术的负极材料如碳材料更高的容量。

该负极活性材料除了锡和钴外,还包括碳作为元素,因为当包括碳时,可进一步改进循环特性。碳含量优选为9.9重量%至29.7重量%(包括端点),更优选14.9重量%至29.7重量%(包括端点),且更优选16.8重量%至24.8重量%(包括端点),因为在此范围内可获得更高的效果。

在一些情况下,负极活性材料除了上面的元素外,优选包括硅作为元素,因为每单位重量的硅与锂反应量高,且可进一步改进容量。硅含量优选为0.5重量%至7.9重量%(包括端点),因为当含量低于该范围时,改进容量的效果不足,且当含量高于该范围时,负极活性材料根据充电和放电粉化,由此使循环特性下降。

在一些情况下,负极活性材料优选进一步包括选自铟、铌、锆、钛、钼、铝、磷、镓和铋的至少一种作为元素,因为可进一步改进循环特性。这些元素的含量优选为14.9重量%或更低,更优选2.4重量%至14.9重量%(包括端点),更优选4.0重量%至12.9重量%(包括端点),因为当含量低于该范围时,难以获得足够的效果,而当含量高于该范围时,锡含量下降,因此难以获得足够的容量,且循环特性下降。这些元素可和硅一起被包括。

此外,负极活性材料具有低结晶相或无定形相。该相为可与锂等反应的反应相(reactive phase),且通过此反应相,可获得优异的循环特性。在其中将CuK α 射线用作特定的X-射线且扫描速率为1°/分钟的情况下,通过X-射线衍射获得的该相的衍射峰的半宽度在衍射角 2θ 处优选为 1.0° 或更大。由于锂等可更平稳地插入或脱出,且可进一步降低与电解质的反应性。

通过X-射线衍射获得的衍射峰是否相当于能够与锂等反应的反应相,可容易地通过比较与锂等进行电化学反应前后的X-射线衍射图确定。例如,当与锂等进行电化学反应前的衍射峰位置不同于电化学反应后衍射峰的位置时,该衍射峰相当于能够与锂等进行电化学反应的反应相。在负极活性材料中,低结晶反应相或无定形反应相的衍射峰可在例如 $2\theta = 20^\circ$ 至 50° 的范

围内检测到。低结晶反应相或无定形反应相包括例如上述各元素，并且据信该反应相主要通过碳变为低结晶或无定形的。

该负极活性材料除了低结晶相或无定形相外，还可具有包括单质或部分各元素的相。

在这些相中，通过小角X-射线散射测量的锡和钴的金属间化合物的晶相(例如，CoSn晶相)的平均尺寸优选为10nm或更小，因为可进一步改进循环特性。

图1显示了负极活性材料的X-射线衍射图的一个例子。可通过基于例如CoSn峰的小角X-射线散射测量锡和钴的金属间化合物的晶相的平均尺寸。

此外，例如在其中将CuK α 射线用作特定的X-射线的情况下，通过X-射线衍射分析计算的CoSn微晶的平均尺寸优选为10nm或更小，因为可进一步改进循环特性。

在负极活性材料中，作为元素的碳的至少一部分优选与作为另外的元素的金属元素或准金属元素结合。据信循环特性的下降由锡等的凝聚或结晶引起，且当碳与另外的元素结合时，可防止这种凝聚或结晶。

作为检测元素结合状态的测量方法，例如使用X-射线光电子能谱法(XPS)。该XPS为通过向试样表面施加软性X射线(在商购仪器中，使用Al-K α 射线或Mg -K α 射线)以测量自试样表面发射的光电子的动能，来测定在距试样表面数纳米的区域内的元素组成和元素的结合状态的方法。

元素的内层轨道电子的结合能在第一级近似中相对于元素上的电荷密度而变化。例如当碳元素的电荷密度因与在碳元素附近的元素相互作用而降低时，外层电子如2p电子减少，因此碳元素的1s电子被壳强烈束缚。换言之，当元素的电荷密度降低时，结合能升高。在XPS中，当结合能升高时，峰向更高能量区移动。

在XPS中，对于石墨，在仪器中在284.5 eV处观察到碳的1s轨道(C1s)峰，在该仪器中进行能量校准以在84.0 eV处观察到金原子的4f轨道(Au4f)峰。此外，在表面污染的碳的情况下，在284.8 eV处观察到峰。另一方面，在其中碳元素的电荷密度升高的情况下，例如在其中碳与金属元素或准金属元素结合的情况下，在低于284.5 eV区观察到C1s峰。换言之，在其中在低于284.5 eV的区域内观察到在负极活性材料中获得的C1s的复合波的峰的情况下，包括在负极活性材料中的至少部分碳与作为另外的元素的金属元素或

准金属元素结合。

在对负极活性材料的XPS测量中,在负极活性材料用表面污染的碳覆盖的情况下,优选连接至XPS仪器的氩离子枪轻微溅射该表面。此外,在其中待测量的负极活性材料置于电池负极内(如后所述)的情况下,在将电池拆开展取出负极后,该负极可用挥发性溶剂如碳酸二甲酯清洗,以可除去负极表面上的低挥发性溶剂和电解质盐。该取样优选在惰性气氛中进行。

此外,在XPS测量中,例如将C1s峰用于校准谱的能量轴。通常,表面污染碳存在于材料表面上,所以表面污染碳的C1s峰固定在284.8 eV处,且将该峰用作能量基准(reference)。在XPS测量中,得到C1s峰的波形作为包括表面污染碳的峰和负极活性材料中的碳的峰的形状,这样通过使用例如商购软件分析波形,将表面污染碳的峰和负极活性材料中的碳的峰分开。在分析波形中,将存在于最低结合能一侧的主峰位置用作能量基准(284.8 eV)。

负极活性材料可例如通过将所有元素材料混合形成混合物,将该混合物在电炉、高频感应炉、电弧炉等中熔化,然后使该混合物凝固而形成,或通过各种雾化法如气体雾化法或水雾化法、各种滚压(roll)法,或使用机械化学反应的方法如机械合金化法或机械研磨法而形成。其中负极活性材料优选通过使用机械化学反应的方法形成,因为负极活性材料可具有低晶体结构或无定形结构。在该方法中,例如可使用行星式球磨机。

此外,当形成负极活性材料时,例如,可通过改变必要的处理条件来改变晶相的平均尺寸。图2A至2D展示了显示负极活性材料的截面图的SEM照片的例子。通过使用机械化学反应的方法制造负极活性材料,且晶相的尺寸随着处理时间的下降以2A、2B、2C和2D的顺序逐渐降低。

作为负极活性材料的材料,可使用各元素的单质的混合物;然而,优选使用除碳外的部分元素的合金。因为当将碳加入该合金中通过机械合金法合成负极活性材料时,该负极活性材料可具有低晶体结构或无定形结构,并且可降低反应时间。材料的形式可为粉末或块。

作为用作材料的碳,可使用一种或两种或多种碳材料,如非可石墨化碳、可石墨化碳、石墨、各种热解碳、各种焦炭、各种玻璃状碳、焙烧的(fired)高分子量有机化合物体、活性炭、和炭黑。其中,各种焦炭包括沥青焦、针状焦、石油焦等,烧结的高分子量有机化合物体为通过在适当温度下燃烧而碳化的高分子量化合物如酚醛树脂、呋喃树脂等。该碳材料可具有纤

维状、球形、粒状或鳞片状。

例如，如下所述，将负极活性材料用于二次电池中。

(第一个电池)

图3展示了第一个二次电池的截面图。该二次电池为所谓的圆筒型，且包括螺旋卷绕的电极体20，该电极体20包括条形正极21和条形负极22，其与在其中的隔膜23一起层压并在基本上空心的圆筒形电池壳11中螺旋卷绕。电池壳11例如由镀镍的铁制成。电池壳11的一个末端部分封闭，另一端敞开。将电解质溶液（其为液体电解质）注入电池壳11中，从而用电解质溶液浸渍隔膜23。此外，设置一对绝缘板12和13，以使螺旋卷绕的电极体20在垂直于周边卷绕表面的方向被夹持在其间。

在电池壳11的敞开端部分，通过由衬垫17填隙，安装电池盖14以及配置在电池盖14内部的安全阀机构15和正温度系数器件(PTC器件)16，并密封电池壳11内部。电池盖14由例如与电池壳11相同的材料制成。安全阀机构15经PTC器件16与电池盖14电连接，且当电池内压因内部短路或外部施加的热升高至高于某一限度时，圆盘板15A回挠(flip)以使电池盖14与螺旋卷绕电极体20之间的电连接断开。当温度升高时，PTC器件16通过增加的电阻限制电流，如此可防止因大电流导致的异常热量的产生。衬垫17例如由绝缘材料制成，且其表面用沥青涂覆。

例如将螺旋卷绕的电极体20围绕中心销24卷绕。将由铝等制成的正极引线25连接至螺旋卷绕的电极体20的正极21，并将镍(Ni)等制成的负极引线26连接至负极22。将正极引线25焊接至安全阀机构15以使其与电池盖14电连接，并将负极引线26焊接且电连接至电池壳11。

图4展示了图3中所示的螺旋卷绕电极体20的部分放大图。正极21具有例如其中在具有一对相互面对的表面上的正极集流体21A的一面或两面上配置正极活性材料层21B的结构。正极集流体21A由例如金属箔如铝箔制成。正极活性材料层21B包括例如能够插入和脱出锂的一种或两种或多种正极活性材料，和若必要的话，电导体如碳材料和粘结剂如聚偏二氟乙烯。

作为能够插入和脱出锂的正极活性材料，例如使用不包括锂的金属硫化物或金属氧化物，如硫化钛(TiS_2)、硫化钼(MoS_2)、硒化铌(NbSe_2)或氧化钒(V_2O_5)。此外，使用包括 Li_xMO_2 (其中M表示一种或多种过渡金属，且x的

值取决于电池的充放电状态,且通常在 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 范围内)的锂复合氧化物作为主要组分。作为锂复合氧化物的过渡金属M,优选钴、镍或锰(Mn)。这种锂复合氧化物的具体例子包括 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (其中x和y值取决于电池的充放电状态,且通常分别在 $0 < x < 1$ 和 $0 < y < 1.0$ 范围内)、具有尖晶石结构的锂锰复合氧化物等。

同在正极21中的情况一样,负极22具有例如其中在具有一对相互面对的表面的负极集流体22A的一面或两面上配置负极活性材料层22B的结构。负极集流体21A由例如金属箔如铜箔制成。

负极活性材料层22B包括例如根据实施方式的负极活性材料和若必要的话,粘结剂如聚偏二氟乙烯。当根据实施方式的负极活性材料包括在二次电池中时,该二次电池可获得高容量,并可改进二次电池的循环特性。负极活性材料层22B除了根据实施方式的负极活性材料外,还可包括另外的负极活性材料或另外的材料如电导体。作为另外的负极活性材料,例如列举能够插入和脱出锂的碳材料。该碳材料是优选的,因为可改进充放电循环特性,并且该碳材料还起到电导体的作用。作为该碳材料,例如列举与在形成负极活性材料时使用的相同的材料。

碳材料与根据实施方式的负极活性材料的比例优选为1重量%至95重量%(包括端点)。因为当碳材料的比例低于此范围时,负极22的导电性下降,而当碳材料的比例高于此范围时,电池容量下降。

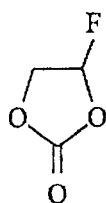
隔膜23使正极21与负极22之间隔离,以使锂离子通过,同时防止因正极21与负极22之间接触导致的电流短路。隔膜23由例如合成树脂如聚四氟乙烯、聚丙烯或聚乙烯的多孔膜或陶瓷多孔膜制成,且隔膜23可具有其中两种或多种多孔膜层压的结构。

用以浸渍隔膜23的电解质溶液包括溶剂和溶于溶剂中的电解质盐。作为溶剂,列举碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、 γ -丁内酯、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、二乙醚、环丁砜、甲基环丁砜、乙腈、丙腈、苯甲醚、乙酸酯、丁酸酯、丙酸酯等。作为溶剂,可使用选自其中的一种或两种或多种的混合物。

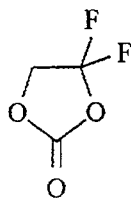
溶剂更优选包括含卤原子的环状碳酸酯的衍生物。这是因为可防止溶剂在负极22中的分解反应,并可改进循环特性。环状碳酸酯衍生物的具体

例子包括化学式1中所示的4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮, 化学式2中所示的1,4-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮, 化学式3中所示的4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮, 化学式4中所示的4-二氟-5-氟-1,3-二氧戊环-2-酮, 化学式5中所示的4-氯-1,3-二氧戊环-2-酮, 化学式6中所示的4,5-二氯-1,3-二氧戊环-2-酮, 化学式7中所示的4-溴-1,3-二氧戊环-2-酮, 化学式8中所示的4-碘-1,3-二氧戊环-2-酮, 化学式9中所示的4-氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮, 化学式10中所示的4-三氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮等, 且其中优选4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮, 因为可获得更高的效果。

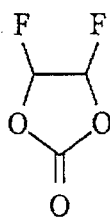
[化学式1]



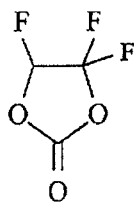
[化学式2]



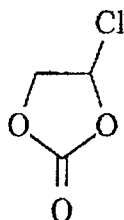
[化学式3]



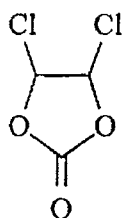
[化学式4]



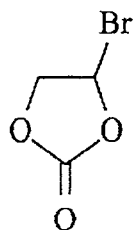
[化学式5]



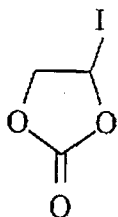
[化学式6]



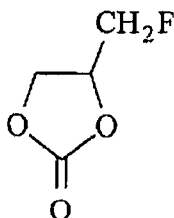
[化学式7]



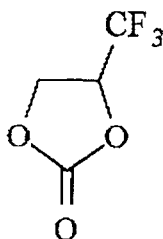
[化学式8]



[化学式9]



[化学式10]



溶剂可仅包括碳酸酯的衍生物；然而，作为溶剂，优选使用碳酸酯衍生物与在大气压（ 1.01325×10^5 Pa）下沸点为150℃或更低的低沸点溶剂的混合物。这是因为可改进离子传导性。碳酸酯衍生物在整个溶剂中的含量优选为0.1重量%至80重量%(包括端点)。当含量低于该范围时，防止溶剂在负极22中分解反应的效果不足，而当含量较高时，粘度升高并且离子传导性下降。

作为电解质盐，例如使用锂盐，并可使用一种锂盐或两种或多种锂盐的混合物。锂盐的例子包括LiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄、LiB(C₆H₅)₄、CH₃SO₃Li、CF₃SO₃Li、LiCl、LiBr等。作为电解质盐，优选使用锂盐；然而，

电解质盐不特别限于锂盐。这是因为当锂离子自正极21等供给时,可获得有助于充电和放电的足够锂离子。

该二次电池例如通过如下步骤形成。

首先,例如,将正极活性材料和若必要的话,电导体和粘结剂混合制备正极混合物,然后将该正极混合物分散在混合溶剂如N-甲基-2-吡咯烷酮中形成正极混合物浆料。接着,通过将该正极混合物浆料涂于正极集流体21A,并干燥和压缩该正极混合物浆料而形成正极活性材料层21B,以便形成正极21。接着将正极引线25焊接到正极21上。

此外,例如将根据实施方式的负极活性材料和若必要的话,另外的负极活性材料和粘结剂混合制备负极混合物,然后将该负极混合物分散于混合溶剂如N-甲基-2-吡咯烷酮中形成负极混合物浆料。接着,通过将负极混合物浆料涂于负极集流体22A上,并干燥和压缩该负极混合物浆料而形成负极活性材料层22B,以便形成负极22。接着将负极引线26焊接至负极22。

之后,例如将包括正极21和负极22与在其中的隔膜23的层压物螺旋卷绕,并将正极引线25的末端部分焊接至安全阀机构15,并将负极引线26的末端部分焊接至电池壳11上。然后将包括正极21和负极22的螺旋卷绕层压物夹持在一对绝缘板12和13之间,然后将螺旋卷绕的层压物包含于电池壳11中。然后将电解质溶液注入电池壳11中。之后,将电池盖14、安全阀机构15和PTC器件16通过衬垫17填隙固定在电池壳11的敞开端部分中。由此,完成图3所示的二次电池。

当将该二次电池进行充电时,锂离子从正极21脱出,并经电解质插入负极22中。当将该二次电池进行放电时,锂离子从负极22脱出并经电解质插入正极21中。在此情况下,负极22包括含上述比例的锡、钴和碳的负极活性材料,且通过小角X-射线散射测量的钴和锡的金属间化合物的晶相尺寸为10nm或更小,因此在保持高容量的同时,可改进循环特性。

因此在根据实施方式的负极活性材料中,作为负极活性材料的元素,包括锡,所以可获得高容量。此外,作为负极活性材料的元素,包括钴,且钴对锡和钴的总量的比例为30重量%至70重量%(包括端点),所以在保持高容量的同时,可改进循环特性。此外,作为负极活性材料的元素,包括碳,且碳含量为9.9重量%至29.7重量%(包括端点),所以可进一步改进循环特性。此外,通过小角X-射线散射测量的钴和锡的金属间化合物的晶相尺

寸为10nm或更小，所以可进一步改进循环特性。因此，在根据本发明的电池中，使用负极活性材料，这样可获得高容量和优异的循环特性。

而且，当在负极活性材料中包括硅作为元素时，可获得更高的容量。

此外，当选自铟、铌、锆、钛、钼、铝、磷、镓和铋的至少一种包括在负极活性材料中作为元素，且其含量为14.9重量%或更低时，可进一步改进循环特性，且更具体地，当其含量为2.4重量%或更大时，可获得更高的效果。

(第二个电池)

图5展示了第二个二次电池的结构。在该二次电池中，正极引线31和负极引线32连接在其上的螺旋卷绕电极体30包含于膜状包装元件40中，且可降低二次电池的尺寸、重量和轮廓。

正极引线31和负极引线32从包装元件40内部例如在相同方向向外部引出。正极引线31和负极引线32例如由金属材料如铝、铜、镍或不锈钢制成，并具有薄板形状或网孔形状。

包装元件40例如由包括按尼龙薄膜、铝箔和聚乙烯薄膜这种顺序层压的矩形铝压薄膜制成。配置包装元件40以使包装元件40的聚乙烯薄膜面对螺旋卷绕的电极体30，并且包装元件40的边缘部分通过熔焊或粘结剂相互粘附。将用于防止外部空气进入的粘结剂薄膜41插入包装元件40、正极引线31和负极引线32之间。该粘结剂薄膜41由例如对正极引线31和负极引线32具有粘结力的材料，例如聚烯烃树脂如聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯或改性聚丙烯制成。

包装元件40可由具有任何其它结构的层压薄膜、高分子量薄膜如聚乙烯或金属薄膜代替上述铝层压薄膜制成。

图6展示了沿图5的I-I线选取的螺旋卷绕电极体30的截面图。该螺旋卷绕电极体30为包括正极33和负极34且在其中间具有隔膜35和电解质层36的螺旋卷绕层压物，且螺旋卷绕电极体30的最外层部分用保护带37保护。

正极33具有其中正极活性材料层33B配置于正极集流体33A一面或两面上的结构。负极34具有其中负极活性材料层34B配置于负极集流体34A一面或两面上的结构，且配置负极34，以使负极活性材料层34B面对正极活性材料层33B。正极集流体33A、正极活性材料层33B、负极集流体34A、负极

活性材料层34B和隔膜35结构分别与正极集流体21A、正极活性材料层21B、负极集流体22A、负极活性材料层22B和隔膜23的结构相同。

电解质层36包括电解质溶液和作为保持电解质溶液的支撑体的高分子量化合物，且为所谓的凝胶电解质。凝胶电解质是优选的，因为凝胶电解质可获得高的离子传导性，并且可防止电池渗漏。电解质溶液的结构(即溶剂和电解质盐)与图3中所示圆筒型二次电池的相同。高分子量化合物的例子包括氟基高分子量化合物如聚偏二氟乙烯、或偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物，醚基高分子量化合物如聚环氧乙烷或包括聚环氧乙烷的交联、聚丙烯腈等。更具体地，根据氧化-还原稳定性，优选氟基高分子量化合物。

例如，可通过如下步骤形成二次电池。

首先，将包括溶剂、电解质盐、高分子量化合物和混合溶剂的前体溶液涂于正极33和负极34上，并将混合溶剂挥发形成电解质层36。然后，将正极引线31通过焊接连接至正极集流体33A的末端部分，并将负极引线32通过焊接连接至负极集流体34A的末端部分。接着，在将其上形成有电解质层36的正极33和其上形成有电解质层36的负极34与在其中的隔膜35层压形成层压物，将该层压物在纵向螺旋卷绕，并将保护带37粘附至层压物的最外部分，以形成螺旋卷绕电极体30。最后，例如将螺旋卷绕电极体30夹持在包装元件40之间，并将包装元件40的边缘部分通过热熔焊等彼此粘附，以将螺旋卷绕电极体30密封于包装元件40内。此时，将粘结剂薄膜41插入正极引线31、负极引线32和包装元件40之间。如此完成图5和6所示的二次电池。

此外，该二次电池可通过如下步骤形成，首先，如上所述，形成正极33和负极34，并在正极引线31和负极引线32连接至正极33和负极34后，将正极33和负极34与在其中的隔膜35层压以形成层压物，将该层压物螺旋卷绕，并将保护带37粘附至层压物的最外部分，以形成螺旋卷绕体作为螺旋卷绕电极体30的前体。接着，将该螺旋卷绕体夹持于包装元件40之间，并将除一侧外的边缘部分通过热熔焊，由此形成袋状。然后，将螺旋卷绕体包含于包装元件40中。接着，制备包括溶剂、电解质盐、作为高分子量化合物材料的单体和聚合引发剂、和若必要的话另外的材料如聚合抑制剂的用于电解质的复合物，并将该复合物注入包装元件40内部。

在注入作为电解质的复合物后，将包装元件40的开口在真空气氛下经

热熔焊来密封。接着，通过施加热将单体聚合形成高分子量化合物，由此形成凝胶电解质层36，并组装图5所示的二次电池。

与第一个二次电池的情况一样，该二次电池可起作用，并且可具有与第一个二次电池相同的效果。

(第三个电池)

图7展示了第三个二次电池的截面图。在该二次电池中，将包括连接正极引线51的正极52和连接负极引线53的负极54以使正极52和负极54在其间具有电解质层55下彼此面对的板状电极体50包含在薄膜状包装元件56中。该包装元件56的结构与上述包装元件40的相同。

正极52具有其中正极活性材料层52B配置于正极集流体52A上的结构。负极54具有其中负极活性材料54B配置于负极集流体54A上的结构，且配置负极54以使负极活性材料层54B面对正极活性材料层52B。正极集流体52A、正极活性材料层52B、负极集流体54A和负极活性材料层54B的结构分别与正极集流体21A、正极活性材料层21B、负极集流体22A和负极活性材料层22B的结构相同。

电解质层55由例如固体电解质制成。例如，作为固体电解质，只要该固体电解质为具有锂离子传导性的材料，可以使用无机固体电解质或固体高分子量电解质。作为无机固体电解质，列举包括氮化锂、碘化锂等的电解质。固体高分子量电解质主要由电解质盐和其中溶解电解质盐的高分子量化合物制成。作为固体高分子量电解质的高分子量化合物，例如可使用醚基高分子量化合物如聚环氧乙烷或包括聚环氧乙烷的交联，酯基高分子量化合物如聚甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯基高分子量化合物，或其混合物或共聚物。

固体高分子量电解质例如可通过将高分子量化合物、电解质盐和混合溶剂混合，然后使混合溶剂挥发来形成。此外，在将电解质盐、作为高分子量化合物的材料的单体和聚合引发剂以及若必要的话另外的材料如聚合抑制剂在混合溶剂中溶解，并使混合溶剂挥发后，通过施加热将单体聚合以形成高分子量化合物，由此可形成固体高分子量电解质。

无机电解质例如可通过汽相法如溅射法、真空沉积法、激光烧蚀(ablation)法、离子电镀法和CVD(化学气相沉积)法，或液相法如溶胶-凝胶

法在正极52或负极54表面上形成。

与第一个或第二个二次电池的情况一样，该二次电池可起作用，并且可具有与第一个或第二个二次电池相同的效果。

[实施例]

本发明的具体实施例将在下面详细描述。

(实施例1-1至1-8)

首先，制备负极活性材料。作为负极活性材料，制备钴粉、锡粉和碳粉，并将钴粉和锡粉合金化形成钴-锡合金粉，然后将碳粉加入合金粉中，并将它们干混，如此形成混合物。此时，对于材料的比例，如表1所示，钴对锡和钴总量的比例（以下称为Co/(Sn+Co)比例）固定为37重量%，并将碳的比例在10重量%至30重量%(包括端点)的范围内变化。接着，将20g该混合物与约400g 直径9mm的钢球一起投入Ito Seisakusho行星式球磨机的反应器中。然后将氩气气氛引入反应器中，并重复在250rpm下的10分钟操作和10分钟间隔的循环，直至总操作时间达到30小时。然后，将反应器冷却至室温，并从反应器中取出合成的负极活性材料粉末，将该负极活性材料移动通过280目的筛子以除去负极活性材料粉末的粗颗粒。

[表 1]

	材料比(重量%)			分析值(重量%)			初始充电容量(mAh/g)	容量保持率(%)	晶相(nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C			
实施例 1-1	33.3	56.7	10.0	33.0	56.1	9.9	500	63	9.6
实施例 1-2	31.5	53.5	15.0	31.1	53.0	14.9	504	68	9.3
实施例 1-3	30.7	52.3	17.0	30.4	51.8	16.8	512	70	8.9
实施例 1-4	30.3	51.7	18.0	30.1	51.3	17.8	519	73	8.6
实施例 1-5	29.6	50.4	20.0	29.3	49.9	19.8	524	79	7.8
实施例 1-6	28.9	49.1	22.0	28.6	48.7	21.8	525	79	7.6
实施例 1-7	27.8	47.2	25.0	27.5	46.8	24.8	527	78	7.5
实施例 1-8	25.9	44.1	30.0	25.6	43.7	29.7	501	67	9.8
比较例 1-1	37.0	63.0	0	36.6	62.4	0	441	0	21.2
比较例 1-2	36.8	62.7	0.5	36.4	62.1	0.5	448	2	19.5
比较例 1-3	34.0	58.0	8.0	33.7	57.4	7.9	484	21	12.7
比较例 1-4	22.2	37.8	40.0	22.0	37.4	39.6	413	7	14.4

$$\frac{Co}{Sn+Co} = 37 \text{ 重量\%}$$

分析获得的负极活性材料的组成。通过碳/硫分析器测量碳含量，并通过ICP（感应耦合等离子体）发射光谱测量钴和锡的含量。分析值在表1中给出。表1中所示的材料比和分析值在第一个小数位舍入。下面实施例中的材料比和分析值按相同的方式给出。此外，通过小角X-射线散射测量获得的每个负极活性材料中的CoSn晶相的尺寸。结果如表1和图8所示。此外，当对每个获得的负极活性材料进行X-射线衍射时，获得如图9所示的峰P1。当分析峰P1时，获得表面污染碳的峰P2和在比峰P2更低的能量一侧的负极活性材料中的C1s的峰P3。在各实施例1-1至1-8中，在低于284.5 eV的区域中获得峰P3。换言之，证实各负极活性材料中的碳与另外的元素结合。

接着，将各实施例1-1至1-8中的负极活性材料粉末用于形成图10所示的硬币型二次电池，并测定该二次电池的初始充电容量。在该硬币型电池中，使用各实施例的负极活性材料的测试电极61包含在包装元件62中，且对电极63与包装元件64连接。该测试电极61和对电极63与在其中的用电解质溶液浸渍的隔膜65一起层压，然后将其通过衬垫66填隙，由此形成硬币型电池。

测试电极61通过如下步骤形成。首先，将70重量份得到的负极活性材料、20重量份石墨（其为电导体和另外的负极活性材料）、1重量份作为电导体的乙炔黑和4重量份作为粘结剂的聚偏二氟乙烯混合形成混合物。将该混合物分散于合适的混合溶剂中形成浆料后，将该浆料涂于铜箔集流体上并干燥。然后将该集流体冲压(stamp)为直径15.2 mm的片。

作为对电极63，使用冲压为直径为15.5 mm的圆盘形的金属锂板。作为电解质溶液，使用其中溶解有作为电解质盐的LiPF₆的包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯和碳酸二甲酯的混合溶剂。

对于初始充电容量，通过将该二次电池以恒定电流1mA充电至电池电压达到0.2mV，然后以恒定电压0.2mV充电至电流达到10μA，测定每单位重量（其为除去铜箔集流体的重量和粘结剂的重量以外的测试电极61的重量）的充电容量。在此情况下，充电是指锂进入负极活性材料内的插入反应。

结果在表1和图11中给出。

此外，形成图3所示的圆筒型二次电池。首先，将由氧化镍制成的正极活性材料、作为电导体的ketjen黑和作为粘结剂的聚偏二氟乙烯以重量比氧化镍：ketjen黑：聚偏二氟乙烯=94:3:3混合形成混合物。在将该混合物分散在混合溶剂如N-甲基-2-吡咯烷酮中形成正极混合物浆料后，将该正极混合物浆料均匀涂于由条形铝箔制成的正极集流体21A两面上，并干燥。然后，通过滚压机压缩模塑形成正极活性材料层21B，以便形成正极21。然后，将由铝制成的正极引线25连接到正极集流体21A末端。

此外，将按如上所述形成的包括负极活性材料的浆料均匀涂于由条形铜箔制成的负极集流体22A两面上，并干燥。然后，通过滚压机压缩模塑形成负极活性材料层22B，以便形成负极22。然后，将由镍制成的负极引线26连接到负极集流体22A末端。

在形成正极21和负极22后，制备隔膜23，并将负极22、隔膜23、正极21和隔膜23按此顺序层压形成层压物，并将该层压物螺旋卷绕多次，以形成螺旋卷绕电极体20。

在形成螺旋卷绕电极体20后，将螺旋卷绕电极体20夹持在一对绝缘板12与13之间，将负极引线26焊接至电池壳11，并将该正极引线25焊接至安全阀机构15。然后，将螺旋卷绕电极体20包含在由镀镍的铁制成的电池壳11中。然后，将上述电解质溶液通过分解法注入电池壳11中。

在电解质溶液注入电池壳11后，将电池盖14通过其表面涂覆有沥青的衬垫17对电池壳11填隙，由此获得图3所示的圆筒型二次电池。

测量所得二次电池的循环特性。结果在表1和图11中给出。此时，通过如下步骤测量循环特性。

首先，在将该二次电池以恒定电流0.5A充电至电池电压达到4.2V后，将该二次电池以恒定电压4.2V充电至电流达到10 mA。然后将该二次电池以恒定电流0.25A放电至电池电压达到2.6V。如此进行充电和放电的第一次循环。

对于第二次或随后的循环，在将二次电池以恒定电流1.4A充电至电池电压达到4.2 V后，将该二次电池以恒定电压4.2 V充电至电流达到10mA，然后将该二次电池以恒定电流1.0A放电至电池电压达到2.6V。对于循环特性，测定第300次循环对第二次循环中的放电容量的容量保持率（第300次循环中的放电容量/第二次循环中的放电容量）x 100 (%)。

作为相对于实施例1-1至1-8的比较例1-1, 与实施例1-1至1-8的情况一样, 合成负极活性材料并形成二次电池, 不同的是, 不使用碳粉作为材料。此外, 作为比较例1-2至1-4, 与实施例1-1至1-8的情况一样, 合成负极活性材料, 并形成二次电池, 不同的是, 将碳粉材料比例按表1所示变化。与实施例1-1至1-8的情况一样, 对比较例1-1至1-4的负极活性材料进行组成分析和CoSn晶相尺寸的测量。结果在表1中给出。此外, 当对比较例1-1至1-4的负极活性材料进行XPS测量时, 在比较例1-3和1-4的负极活性材料中, 获得图9中所示的峰P1。当分析峰P1时, 同实施例1-1至1-8一样, 获得表面污染碳的峰P2和负极活性材料中的C1s的峰P3, 并在各比较例1-3和1-4中, 在低于284.5 eV的区域获得峰P3。换言之, 证实负极活性材料中包括的至少部分碳与另外的元素结合。另一方面, 在比较例1-1中, 如图12所示, 获得峰P4, 且当分析峰P4时, 仅获得表面污染碳的峰P2。在比较例1-2中, 用作材料的碳量很小, 所以通过分析仅获得峰P2, 并且几乎检测不到峰P3。

此外, 以相同的方式测量比较例1-1至1-4的二次电池的充电容量和循环特性。结果在表1和图11中给出。

从表1和图8及图11中显而易见的是, 随着负极活性材料中碳含量增加, CoSn晶相的尺寸减小至最小值, 然后增加。此外, 在其中负极活性材料中的碳含量为9.9重量%至29.7重量%且CoSn晶相尺寸为10nm或更小的实施例1-1至1-8中, 与其中碳含量在此范围外且CoSn晶相尺寸大于10nm的比较例1-1至1-4相比, 可明显改进容量保持率。此外, 可改进初始充电容量。

此外, 当负极活性材料中的碳含量为14.9重量%至29.7重量%(包括端点), 更具体地16.8重量%至24.8重量%(包括端点)时, 可获得更高的值。

换言之, 发现当碳含量为9.9重量%至29.7重量%(包括端点), 且CoSn晶相尺寸为10nm或更小时, 可改进容量和循环特性。此外, 发现碳含量更优选为14.9重量%至29.7重量%(包括端点), 更优选16.8重量%至24.8重量%。

(实施例2-1至2-6)

同实施例1-1至1-8中一样形成二次电池, 不同的是如表2所示改变钴、锡和碳的材料比。更具体地, 将碳的材料比固定为10重量%, Co/(Sn+Co)比例在30重量%至70重量%(包括端点)的范围内变化。

[表2]

	材料比(重量 %)			分析值(重量 %)			Co/(Sn +Co)	初始充 电容量 (mAh/g)	容量保持 率(%)	晶相 (nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C				
实施例 2-1	27.0	63.0	10.0	26.7	62.4	9.9	30	537	45	9.3
实施例 2-2	33.3	56.7	10.0	33.0	56.1	9.9	37	498	61	9.6
实施例 2-3	40.5	49.5	10.0	40.1	49.0	9.9	45	461	65	9.4
实施例 2-4	45.0	45.0	10.0	44.6	44.6	9.9	50	433	70	9.0
实施例 2-5	54.0	36.0	10.0	53.5	35.6	9.9	60	419	72	9.1
实施例 2-6	63.0	27.0	10.0	62.4	26.7	9.9	70	411	74	8.8
比较例 2-1	68.0	22.0	10.0	67.5	21.8	9.9	76	344	76	8.9
比较例 2-2	25.2	64.8	10.0	24.9	64.2	9.9	28	546	7	9.5

此外，作为相对于实施例2-1至2-6的比较例2-1和2-2，同实施例2-1至2-6一样，形成负极活性材料和二次电池，不同的是Co/(Sn+Co)比例为76重量%或28重量%。

对实施例2-1至2-6和比较例2-1和2-2的负极活性材料进行组成分析和CoSn晶相尺寸的测量。结果在表2中给出。此外，同实施例1-1至1-8一样，当进行XPS测量并分析获得的峰时，获得表面污染碳的峰P2和负极活性材料中的C1s的峰P3，并在各实施例中在低于284.5 eV的区域获得峰P3。换言之，证实负极活性材料中包括的至少部分碳与另外的元素结合。此外，同实施例1-1至1-8一样，测量二次电池的初始充电容量和循环特性。结果在表2和图13中给出。

从表2和图13中显而易见的是，在其中CoSn晶相尺寸为10nm或更小，且Co/(Sn+Co)比例为30重量%至70重量%的实施例2-1至2-6中，与其中Co/(Sn+Co)比例低于30重量%的比较例2-2相比，可显著增加容量保持率，且与其中Co/(Sn +Co)比例高于70重量%的比较例2-1相比，可显著增加初始充电容量。更具体地，当Co/(Sn+Co)比例为60重量%或更低时，可获得高的初始充电容量。

换言之，发现当CoSn晶相尺寸为10nm或更小，且Co/(Sn+Co)比例为30重量%至70重量%(包括端点)时，可改进容量和循环特性。此外还发现Co/(Sn+Co)比例更优选为60重量%或更低。

(实施例3-1至3-6)

同实施例 1-1 至 1-8 一样形成二次电池，不同的是合成其中钴、锡和碳的材料比如表 3 所示变化的负极活性材料。更具体地，将碳材料比固定为 20 重量%，Co/(Sn+Co)比例在 30 重量%至 70 重量%(包括端点)的范围内变化。此外，当合成负极活性材料时，改变操作时间和转数。

[表3]

	材料比(重量%)			分析值(重量%)			Co/(Sn+Co)	初始充电容量(mAh/g)	容量保持率(%)	晶相(nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C				
实施例 3-1	24.0	56.0	20.0	23.8	55.4	19.8	30	560	53	9.2
实施例 3-2	29.6	50.4	20.0	29.3	49.9	19.8	37	521	75	9.2
实施例 3-3	36.0	44.0	20.0	35.6	43.6	19.8	45	482	79	9.4
实施例 3-4	40.0	40.0	20.0	39.6	39.6	19.8	50	454	85	9.5
实施例 3-5	48.0	32.0	20.0	47.5	31.7	19.8	60	439	89	9.8
实施例 3-6	56.0	24.0	20.0	55.4	23.8	19.8	70	428	90	9.0
比较例 3-1	58.0	22.0	20.0	57.4	21.8	19.8	72.5	365	92	9.0
比较例 3-2	22.4	57.6	20.0	22.2	57.0	19.8	28	573	12	9.4

作为相对于实施例3-1至3-6的比较例3-1和3-2，同实施例3-1至3-6一样，形成负极活性材料和二次电池，不同的是Co/(Sn+Co)比例为72.5重量%或28重量%。

同实施例1-1至1-8一样，对实施例3-1至3-6和比较例3-1和3-2的负极活性材料进行组成分析和CoSn晶相尺寸的测量。结果在表3中给出。此外，同实施例1-1至1-8一样，当进行XPS测量并分析获得的峰时，获得表面污染碳的峰P2和负极活性材料中的C1s的峰P3，并在各实施例中在低于284.5 eV的区域获得峰P3。换言之，证实负极活性材料中包括的至少部分碳与另外的

元素结合。此外，同实施例1-1至1-8一样，测量二次电池的初始充电容量和循环特性。结果在表3和图14中给出。

从表3和图14中显而易见的是，获得与实施例2-1至2-6中的那些相同的结果。换言之，发现当CoSn晶相尺寸为10nm或更小，且Co/(Sn+Co)比例为30重量%至70重量%(包括端点)时，即使在其中碳含量为19.8重量%的情况下，也可改进容量和循环特性。

(实施例4-1至4-6)

同实施例1-1至1-8一样形成二次电池，不同的是合成其中钴、锡和碳材料比如表4所示变化的负极活性材料。更具体地，将碳材料比固定为30重量%，Co/(Sn+Co)比例在30重量%至66重量%(包括端点)的范围内变化。

[表4]

	材料比(重量%)			分析值(重量%)			Co/(Sn+Co)	初始充电容量(mAh/g)	容量保持率(%)	晶相(nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C				
实施例 4-1	21.0	49.0	30.0	20.8	48.5	29.7	30	538	46	9.6
实施例 4-2	25.9	44.1	30.0	25.6	43.7	29.7	37	501	64	9.5
实施例 4-3	31.5	38.5	30.0	31.2	38.1	29.7	45	464	68	9.5
实施例 4-4	35.0	35.0	30.0	34.7	34.7	29.7	50	440	73	9.3
实施例 4-5	42.0	28.0	30.0	41.6	27.7	29.7	60	423	77	9.4
实施例 4-6	46.2	23.8	30.0	45.7	23.5	29.7	66	410	77	9.1
比较例 4-1	49.7	20.3	30.0	49.5	20.2	29.7	71	348	79	9.2
比较例 4-2	19.6	50.4	30.0	19.4	49.9	29.7	28	549	10	9.5

此外，作为相对于实施例4-1至4-6的比较例4-1和4-2，同实施例4-1至4-6一样，形成负极活性材料和二次电池，不同的是Co/(Sn+Co)比例为71重量%或28重量%。

同实施例1-1至1-8一样，对实施例4-1至4-6和比较例4-1和4-2的负极活性材料进行组成分析和CoSn晶相尺寸的测量。结果在表4中给出。此外，同实施例1-1至1-8一样，当进行XPS测量并分析获得的峰时，获得表面污染碳

的峰P2和负极活性材料中的C1s的峰P3，并在各实施例中在低于284.5 eV的区域获得峰P3。换言之，证实负极活性材料中包括的至少部分碳与另外的元素结合。此外，同实施例1-1至1-8一样，测量二次电池的初始充电容量和循环特性。结果在表4和图15中给出。

从表4和图15中显而易见的是，获得与实施例2-1至2-6中的那些相同的结果。换言之，发现当CoSn晶相尺寸为10nm或更小，且Co/(Sn+Co)比例为30重量%至70重量%(包括端点)时，即使在其中碳含量为29.7重量%的情况下，也可改进容量和循环特性。

(实施例5-1至5-5、6-1至6-5、7-1至7-5)

同实施例1-1至1-8一样形成负极活性材料和二次电池，不同的是通过在合成负极活性材料时改变操作时间和转数，使CoSn的晶相尺寸在10nm或更小的范围内改变。此时，如表5至7所示，碳材料比例为10重量%、20重量%或30重量%，且Co/(Co+Sn)比固定为36重量%。

[表5]

	材料比(重量%)			分析值(重量%)			初始充电容量 (mAh/g)	容量保持 率(%)	晶相(nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C			
实施例 5-1	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	502	60	9.8
实施例 5-2	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	508	62	8.1
实施例 5-3	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	517	63	6.5
实施例 5-4	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	541	65	4.2
实施例 5-5	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	567	67	1.5
比较例 5-1	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	436	40	12.2
比较例 5-2	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	398	27	16.4

$$\frac{Co}{Sn + Co} = 36 \text{ 重量\%}$$

[表 6]

	材料比(重量%)			分析值(重量%)			初始充电容量 (mAh/g)	容量保持 率(%)	晶相(nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C			
实施例 6-1	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	527	76	9.9
实施例 6-2	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	533	78	8.0
实施例 6-3	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	538	79	6.6
实施例 6-4	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	568	80	3.8
实施例 6-5	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	600	82	1.4
比较例 6-1	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	461	51	12.0
比较例 6-2	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	423	39	16.5

$$\frac{Co}{Sn + Co} = 36 \text{ 重量\%}$$

[表 7]

	材料比(重量%)			分析值(重量%)			初始充电容量 (mAh/g)	容量保持 率(%)	晶相(nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C			
实施例 7-1	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	504	66	10.0
实施例 7-2	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	512	67	7.7
实施例 7-3	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	519	69	6.8
实施例 7-4	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	542	70	4.0
实施例 7-5	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	569	73	1.4
比较例 7-1	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	438	40	12.3
比较例 7-2	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	400	29	16.8

$$\frac{Co}{Sn + Co} = 36 \text{ 重量\%}$$

作为相对于实施例5-1至5-5、6-1至6-5和7-1至7-5的比较例5-1、5-2、6-1、

6-2、7-1和7-2，同实施例5-1至5-5、6-1至6-5和7-1至7-5一样形成负极活性材料和二次电池，不同的是在合成负极活性材料时改变操作时间和转数，由此CoSn的晶相尺寸在尺寸上大于10nm。

同实施例1-1至1-8一样，对实施例5-1至5-5、6-1至6-5和7-1至7-5和比较例5-1、5-2、6-1、6-2、7-1和7-2的负极活性材料进行组成分析和CoSn晶相尺寸的测量。结果在表5至7中给出。此外，同实施例1-1至1-8一样，当进行XPS测量并分析获得的峰时，获得表面污染碳的峰P2和负极活性材料中的C1s的峰P3，并在各实施例中在低于284.5 eV的区域获得峰P3。换言之，证实负极活性材料中包括的至少部分碳与另外的元素结合。此外，同实施例1-1至1-8一样，测量二次电池的初始充电容量和循环特性。结果在表5至7和图16至18中给出。

从表5至7和图16至18中显而易见的是，在其中碳含量为9.9重量%、19.8重量%或29.7重量%的情况下，随着CoSn晶相尺寸减小，改进初始充电容量和容量保持率。换言之，发现当CoSn晶相尺寸减小时，可改进容量和循环特性。

(实施例8-1至8-7、9-1至9-7、10-1至10-7)

同实施例1-1至1-8一样形成负极活性材料和二次电池，不同的是将硅粉进一步用作材料，且钴、锡、碳和硅的材料比如表8至10所示变化。更具体地，硅粉的材料比在0重量%至8.0重量%(包括端点)的范围内变化，Co/(Sn+Co)比例固定为37重量%，且碳材料比固定为10重量%、20重量%或30重量%。同实施例1-1至1-8一样，对实施例8-1至8-7、9-1至9-7和10-1至10-7的负极活性材料进行组成分析和CoSn晶相尺寸的测量。结果在表8至10中给出。硅含量通过ICP发射光谱测定。此外，同实施例1-1至1-8一样，当进行XPS测量并分析获得的峰时，获得表面污染碳的峰P2和负极活性材料中的C1s的峰P3，并在各实施例中在低于284.5 eV的区域获得峰P3。换言之，证实负极活性材料中包括的至少部分碳与另外的元素结合。此外，按相同的方式，测量二次电池的初始充电容量和循环特性。结果在表8至10中给出。

[表 8]

	材料比(重量%)				分析值(重量%)				初始放电 容量 (mAh/g)	容量保持 率(%)	晶相 (nm)
	Co	Sn	C	Si	Co	Sn	C	Si			
实施例8-1	33.3	56.7	10.0	0	33.0	56.1	9.9	0	488	60	9.7
实施例8-2	33.2	56.4	10.0	0.4	32.9	56.0	9.9	0.4	492	59	9.4
实施例8-3	33.1	56.4	10.0	0.5	32.8	55.8	9.9	0.5	512	58	9.4
实施例8-4	32.9	56.1	10.0	1.0	32.6	55.6	9.9	1.0	529	54	9.6
实施例8-5	32.2	54.8	10.0	3.0	31.9	54.3	9.9	3.0	541	50	9.3
实施例8-6	31.5	53.5	10.0	5.0	31.1	53.0	9.9	4.9	566	45	9.5
实施例8-7	30.3	51.7	10.0	8.0	30.1	51.2	9.9	7.9	598	39	9.4

$$\frac{Co}{Sn + Co} = 37 \text{ 重量\%}$$

[表 9]

	材料比(重量%)				分析值(重量%)				初始放电 容量 (mAh/g)	容量保持 率(%)	晶相 (nm)
	Co	Sn	C	Si	Co	Sn	C	Si			
实施例9-1	29.6	50.4	20.0	0	29.3	49.9	19.8	0	517	73	9.8
实施例9-2	29.5	50.1	20.0	0.4	29.1	49.5	19.8	0.4	520	72	9.6
实施例9-3	29.4	50.1	20.0	0.5	29.1	49.6	19.8	0.5	534	71	9.5
实施例9-4	29.2	49.8	20.0	1.0	28.9	49.3	19.8	1.0	555	67	9.6
实施例9-5	28.5	48.5	20.0	3.0	28.2	48.0	19.8	3.0	570	60	9.4
实施例9-6	27.7	47.3	20.0	5.0	27.6	46.9	19.8	4.9	591	53	9.8
实施例9-7	26.6	45.4	20.0	8.0	26.4	44.9	19.8	7.9	625	46	9.7

$$\frac{Co}{Sn + Co} = 37 \text{ 重量\%}$$

[表 10]

	材料比(重量%)				分析值(重量%)				初始放电 容量 (mAh/g)	容量保持 率(%)	晶相 (nm)
	Co	Sn	C	Si	Co	Sn	C	Si			
实施例10-1	25.9	44.1	30.0	0	25.6	43.7	29.7	0	490	66	9.7
实施例10-2	25.8	43.8	30.0	0.4	25.6	43.5	29.7	0.4	495	64	9.5
实施例10-3	25.7	43.8	30.0	0.5	25.5	43.4	29.7	0.5	513	63	9.4
实施例10-4	25.5	43.5	30.0	1.0	25.3	43.1	29.7	1.0	531	58	9.5
实施例10-5	24.8	42.2	30.0	3.0	24.6	41.9	29.7	3.0	545	52	9.8
实施例10-6	24.1	40.9	30.0	5.0	23.9	40.6	29.7	4.9	565	46	9.6
实施例10-7	22.9	39.1	30.0	8.0	22.8	38.8	29.7	7.9	599	41	9.7

$$\frac{Co}{Sn + Co} = 37 \text{ 重量\%}$$

从表 8 至 10 中显而易见的是, 在其中包括硅的实施例 8-2 至 8-7、9-2 至 9-7 和 10-2 至 10-7 中, 与其中不包括硅的实施例 8-1、9-1 和 10-1 相比, 可进一步改进初始充电容量。然而, 存在容量保持率随硅含量升高而降低的趋势。

换言之, 发现当 CoSn 晶相尺寸为 10nm 或更小, 且硅包括在负极活性材料中时, 可改进容量, 并且硅含量优选为 0.5 重量%至 7.9 重量%(包括端点)。

(实施例11-1至11-9)

同实施例1-1至1-8一样, 合成负极活性材料并形成二次电池, 不同的是制备钴粉、锡粉、碳粉和钛粉作为材料, 且其材料比例按表11所示进行变化。更具体地, 钛的材料比在0重量%至16.0重量%(包括端点)范围内变化, 且Co/(Sn+Co)比例固定为39重量%, 和碳的材料比固定为20重量%。此外, 负极活性材料通过将钴粉和锡粉或钴粉、锡粉和钛粉合金化以形成钴-锡合金粉末或钴-锡-钛合金粉末, 然后将碳粉混入该合金粉末中而合成。同实施例1-1至1-8一样, 对实施例11-1至11-9的负极活性材料进行组成分析和CoSn

晶相尺寸的测量。结果在表11中给出。钛含量通过ICP发射光谱测定。此外，同实施例1-1至1-8一样，当进行XPS测量并分析获得的峰时，获得表面污染碳的峰P2和负极活性材料中的C1s的峰P3，并在各实施例中在低于284.5 eV的区域获得峰P3。换言之，证实负极活性材料中包括的至少部分碳与另外的元素结合。此外，按相同的方式测量二次电池的初始充电容量和循环特性。结果在表11和图19中给出。

[表11]

	材料比(重量%)				分析值(重量%)				初始充 电容量 (mAh/g)	容量保 持率 (%)	晶相 (nm)
	Co	Sn	C	Ti	Co	Sn	C	Ti			
实施例 11-1	31.2	48.8	20.0	0	31.0	48.4	19.8	0	500	63	9.8
实施例 11-2	30.2	47.3	20.0	2.5	30.0	46.9	19.8	2.4	521	80	9.7
实施例 11-3	29.5	46.5	20.0	4.0	29.3	45.9	19.8	4.0	533	84	9.6
实施例 11-4	28.9	45.1	20.0	6.0	28.6	44.7	19.8	6.0	541	87	9.5
实施例 11-5	28.1	43.9	20.0	8.0	27.8	43.5	19.8	7.9	549	88	9.3
实施例 11-6	27.3	42.7	20.0	10.0	27.1	42.4	19.8	9.9	521	87	9.3
实施例 11-7	26.1	40.9	20.0	13.0	25.9	40.5	19.8	12.9	486	85	9.2
实施例 11-8	25.4	39.6	20.0	15.0	25.2	39.3	19.8	14.9	467	82	9.1
实施例 11-9	25.0	39.0	20.0	16.0	24.8	28.7	19.8	15.8	454	61	8.9

$$\frac{Co}{Sn + Co} = 39 \text{重量\%}$$

从表11和图19中显而易见的是，在其中包括14.9重量%或更少钛的实施例11-2至11-8中，与其中不包括钛的实施例11-1和其中钛含量大于14.9重量%的实施例11-9相比，可改进容量保持率。此外，当钛含量为2.4重量%或更多，更具体的在4.0重量%至12.9重量%(包括端点)范围内时，可获得更高的值。

换言之，发现当CoSn晶相尺寸为10nm或更小，且负极活性材料中包括14.9重量%或更少的钛时，可进一步改进循环特性，且钛含量更优选为2.4重量%或更多，更优选在4.0重量%至12.9重量%(包括端点)的范围内。

(实施例12-1至12-12)

同实施例1-1至1-8一样合成负极活性材料并形成二次电池,不同的是使用钴粉、锡粉和碳粉、和钛粉、钼粉、铌粉、铝粉、锆粉、铟粉、磷粉、钛粉和镓粉、或铋粉作为材料,并将钴、锡、碳、钛、钼、铌、铝、锆、铟、磷、镓和铋的材料比按表12所示变化。更具体地,钛、钼、铌、铝、锆、铟、磷、钛和镓、或铋的材料比为0重量%、3.8重量%、4.0重量%、5.0重量%、10.0重量%、15.0重量%或17.0重量%,并将Co/(Sn+Co)比例固定为39重量%,且碳的材料比固定为10重量%。此外,在实施例12-1中,通过使钴粉和锡粉合金化形成钴-锡合金粉末,然后将碳粉与该合金粉末混合而形成负极活性材料。在实施例12-2中,通过使钴粉、锡粉和钛粉合金化形成钴-锡-钛合金粉末,然后将碳粉与该合金粉末混合而形成负极活性材料。此外,在实施例12-3至12-8中,通过使钴粉和锡粉合金化形成钴-锡合金粉末,然后将碳粉、和钼粉、铌粉、铝粉、锆粉、铟粉或磷粉与该合金粉末混合而形成负极活性材料。在实施例12-9中,通过使钴粉、锡粉和钛粉合金化形成钴-锡-钛合金粉末,然后将碳粉和锆粉与该合金粉末混合而形成负极活性材料。此外,在实施例12-10至12-12中,通过使钴粉、锡粉和铋粉合金化形成钴-锡-铋合金粉末,然后将碳粉与该合金粉末混合而形成负极活性材料。同实施例1-1至1-8一样,对实施例12-1至12-12的负极活性材料进行组成分析和CoSn晶相尺寸的测量。结果在表13中给出。钼、铌、铝、锆、铟、磷、镓和铋的含量通过ICP发射光谱测量。此外,同实施例1-1至1-8一样,当进行XPS测量并分析获得的峰时,获得表面污染碳的峰P2和负极活性材料中的C1s的峰P3,并在各实施例中在低于284.5 eV的区域获得峰P3。换言之,证实负极活性材料中包括的至少部分碳与另外的元素结合。此外,按相同的方式,测量二次电池的初始充电容量和循环特性。结果在表13中给出。

[表 12]

	材料比(重量%)											
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi
实施例 12-1	35.1	54.9	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例 12-2	33.5	52.5	10.0	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例 12-3	33.6	52.6	10.0	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-
实施例 12-4	33.6	52.6	10.0	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-
实施例 12-5	33.2	51.8	10.0	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-
实施例 12-6	33.2	51.8	10.0	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-
实施例 12-7	33.5	52.5	10.0	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-
实施例 12-8	33.2	51.8	10.0	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-
实施例 12-9	33.2	51.8	10.0	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-
实施例 12-10	31.2	48.8	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0
实施例 12-11	29.3	45.7	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0
实施例 12-12	28.5	44.5	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	17.0

$$\frac{Co}{Sn + Co} = 39 \text{重量\%}$$

[表 13]

	分析值(重量%)												初始充 电容量 (mAh/g)	容量 保持 率(%)	晶相 (nm)
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi			
实施例 12-1	34.8	54.4	9.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	489	62	9.5
实施例 12-2	33.2	52.0	9.9	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	523	69	9.3
实施例 12-3	33.3	52.1	9.9	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-	516	68	9.6
实施例 12-4	33.3	52.1	9.9	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-	521	69	9.8
实施例 12-5	32.9	51.4	9.9	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	526	67	9.4
实施例 12-6	32.9	51.4	9.9	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	511	67	9.5
实施例 12-7	33.2	52.0	9.9	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-	531	68	9.2
实施例 12-8	32.9	51.4	9.9	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	555	66	9.4
实施例 12-9	32.9	51.4	9.9	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-	502	70	9.7
实施例 12-10	30.9	48.4	9.9	-	-	-	-	-	-	-	-	9.9	450	73	9.3
实施例 12-11	29.0	45.3	9.9	-	-	-	-	-	-	-	-	14.9	436	72	9.3
实施例 12-12	28.2	44.1	9.9	-	-	-	-	-	-	-	-	16.8	343	59	9.5

$$\frac{Co}{Sn+Co} = 39 \text{重量\%}$$

如表12和13所示, 在实施例12-2至12-11中, 同实施例11-2至11-8一样, 可改进循环特性。换言之, 发现当CoSn晶相尺寸为10nm或更小, 且负极活性材料包括14.9重量%或更少的选自钛、钼、铌、铝、锆、铟、磷、镓和铋中的至少一种时, 可进一步改性循环特性。

(实施例13-1至13-10)

同实施例1-1至1-8一样合成负极活性材料并形成二次电池, 不同的是使用钴粉、锡粉和碳粉、和钼粉、铌粉、铝粉、锆粉、铟粉、磷粉、钛粉和镓粉、或铋粉作为材料, 并将钴、锡、碳、钼、铌、铝、锆、铟、磷、钛、镓和铋的材料比按表14所示变化。更具体地, 钼、铌、铝、锆、铟、磷、钛和镓、或铋的材料比为3.8重量%、4.0重量%、5.0重量%、10.0重量%、15.0

重量%或17.0重量%，并将Co/(Sn+Co)比例固定为39重量%，且碳的材料比固定为20重量%。此外，在实施例13-1至13-6中，通过使钴粉和锡粉合金化形成钴-锡合金粉末，然后将碳粉、和钼粉、铌粉、铝粉、锗粉、铟粉或磷粉与该合金粉末混合而形成负极活性材料。在实施例13-7中，通过使钴粉、锡粉和钛粉合金化形成钴-锡-钛合金粉末，然后将碳粉和锗粉与该合金粉末混合而形成负极活性材料。此外，在实施例13-8至13-10中，通过使钴粉、锡粉和铋粉合金化形成钴-锡-铋合金粉末，然后将碳粉与该合金粉末混合而形成负极活性材料。同实施例1-1至1-8一样，对实施例13-1至13-10的负极活性材料进行组成分析和CoSn晶相尺寸的测量。结果在表15中给出。此外，同实施例1-1至1-8一样，当进行XPS测量并分析获得的峰时，获得表面污染碳的峰P2和负极活性材料中的C1s的峰P3，并在各实施例中在低于284.5 eV的区域获得峰P3。换言之，证实负极活性材料中包括的至少部分碳与另外的元素结合。此外，按相同的方式，测量二次电池的初始充电容量和循环特性。结果在表15中给出。

[表 14]

	材料比(重量%)											
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi
实施例 11-1	31.2	48.8	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例 11-3	29.6	46.4	20.0	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例 13-1	29.7	46.5	20.0	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-
实施例 13-2	29.7	46.5	20.0	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-
实施例 13-3	29.3	45.7	20.0	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-
实施例 13-4	29.3	45.7	20.0	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-
实施例 13-5	29.6	46.4	20.0	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-
实施例 13-6	29.3	45.7	20.0	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-
实施例 13-7	29.3	45.7	20.0	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-
实施例 13-8	27.3	42.7	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0
实施例 13-9	25.4	39.6	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0
实施例 13-10	24.6	38.4	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	17.0

$$\frac{Co}{Sn + Co} = 39 \text{重量\%}$$

[表 15]

	分析值(重量%)												初始充 电容量 (mAh/g)	容量 保持 率(%)	晶相 (nm)
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi			
实施例 11-1	31.0	48.4	19.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	500	63	9.8
实施例 11-3	29.4	46.0	19.8	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	533	84	9.6
实施例 13-1	29.5	46.1	19.8	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-	542	83	9.1
实施例 13-2	29.5	46.1	19.8	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-	546	84	9.8
实施例 13-3	29.1	45.4	19.8	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	551	80	9.7
实施例 13-4	29.1	45.4	19.8	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	537	81	9.9
实施例 13-5	29.4	46.0	19.8	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-	552	84	9.4
实施例 13-6	29.1	45.4	19.8	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	581	75	9.7
实施例 13-7	29.1	45.4	19.8	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-	527	87	9.5
实施例 13-8	27.1	42.4	19.8	-	-	-	-	-	-	-	-	9.9	474	90	9.6
实施例 13-9	25.2	39.3	19.8	-	-	-	-	-	-	-	-	14.9	456	89	9.7
实施例 13-10	24.4	38.1	19.8	-	-	-	-	-	-	-	-	16.8	364	61	9.7

$$\frac{Co}{Sn + Co} = 39 \text{重量\%}$$

如表14和15所示，在实施例13-1至13-9中，同实施例11-2至11-8一样，可改进循环特性。换言之，发现当CoSn晶相尺寸为10nm或更小，且负极活性材料包括14.9重量%或更少的选自钛、钼、铌、铝、锆、铟、磷、镓和铋中的至少一种时，即使在其中碳含量为19.8重量%的情况下，也可进一步改进循环特性。

(实施例14-1至14-12)

同实施例1-1至1-8一样合成负极活性材料并形成二次电池,不同的是使用钴粉、锡粉和碳粉、和钛粉、钼粉、铌粉、铝粉、锗粉、铟粉、磷粉、钛粉和镓粉、或铋粉作为材料,并将钴、锡、碳、钛、钼、铌、铝、锗、铟、磷、镓和铋的材料比按表16所示变化。更具体地,钛、钼、铌、铝、锗、铟、磷、钛和镓、或铋的材料比为0重量%、3.8重量%、4.0重量%、5.0重量%、10.0重量%、15.0重量%或17.0重量%,并将Co/(Sn+Co)比例固定为39重量%,且碳的材料比固定为30重量%。在实施例14-1中,通过使钴粉和锡粉合金化形成钴-锡合金粉末,然后将碳粉与该合金粉末混合而形成负极活性材料。在实施例14-2中,通过使钴粉、锡粉和钛粉合金化形成钴-锡-钛合金粉末,然后将碳粉与该合金粉末混合而形成负极活性材料。此外,在实施例14-3至14-8中,通过使钴粉和锡粉合金化形成钴-锡合金粉末,然后将碳粉、和钼粉、铌粉、铝粉、锗粉、铟粉或磷粉与该合金粉末混合而形成负极活性材料。在实施例14-9中,通过使钴粉、锡粉和钛粉合金化形成钴-锡-钛合金粉末,然后将碳粉和锗粉与该合金粉末混合而形成负极活性材料。此外,在实施例14-10至14-12中,通过使钴粉、锡粉和铋粉合金化形成钴-锡-铋合金粉末,然后将碳粉与该合金粉末混合而形成负极活性材料。同实施例1-1至1-8一样,对实施例14-1至14-12的负极活性材料进行组成分析和CoSn晶相尺寸的测量。结果在表17中给出。此外,同实施例1-1至1-8一样,当进行XPS测量并分析获得的峰时,获得表面污染碳的峰P2和负极活性材料中的C1s的峰P3,并在各实施例中在低于284.5 eV的区域获得峰P3。换言之,证实负极活性材料中包括的至少部分碳与另外的元素结合。此外,按相同的方式,测量二次电池的初始充电容量和循环特性。结果在表17中给出。

[表 16]

	材料比(重量%)											
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi
实施例 14-1	27.3	42.7	30.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例 14-2	25.7	40.3	30.0	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例 14-3	25.8	40.4	30.0	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-
实施例 14-4	25.8	40.4	30.0	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-
实施例 14-5	25.4	39.6	30.0	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-
实施例 14-6	25.4	39.6	30.0	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-
实施例 14-7	25.7	40.3	30.0	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-
实施例 14-8	25.4	39.6	30.0	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-
实施例 14-9	25.4	39.6	30.0	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-
实施例 14-10	23.4	36.6	30.0	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0
实施例 14-11	21.5	33.5	30.0	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0
实施例 14-12	20.7	32.3	30.0	-	-	-	-	-	-	-	-	17.0

$$\frac{Co}{Sn + Co} = 39 \text{重量\%}$$

[表 17]

	分析值(重量%)												初始充 电容量 (mAh/g)	容量 保持 率(%)	晶相 (nm)
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi			
实施例 14-1	27.1	42.3	29.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	492	65	9.5
实施例 14-2	25.5	39.9	29.7	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	525	72	9.3
实施例 14-3	25.6	40.0	29.7	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-	516	72	9.2
实施例 14-4	25.6	40.0	29.7	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-	521	72	9.7
实施例 14-5	25.2	39.3	29.7	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	527	67	9.5
实施例 14-6	25.2	39.3	29.7	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	509	69	9.8
实施例 14-7	25.5	39.9	29.7	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-	522	71	9.8
实施例 14-8	25.2	39.3	29.7	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	552	68	9.6
实施例 14-9	25.2	39.3	29.7	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-	504	75	9.3
实施例 14-10	23.2	36.3	29.7	-	-	-	-	-	-	-	-	9.9	451	77	9.4
实施例 14-11	21.3	33.2	29.7	-	-	-	-	-	-	-	-	14.9	438	76	9.9
实施例 14-12	20.5	32.0	29.7	-	-	-	-	-	-	-	-	16.8	348	62	9.3

$$\frac{Co}{Sn + Co} = 39 \text{ 重量\%}$$

如表16和17所示，在实施例14-2至14-11中，同实施例11-2至11-8一样，可改进循环特性。换言之，发现当CoSn晶相尺寸为10nm或更小，且负极活性材料包括14.9重量%或更少的选自钛、钼、铌、铝、锆、铟、磷、镓和铋中的至少一种时，即使在其中碳含量为29.7重量%的情况下，也可进一步改进循环特性。

(实施例15-1至15-8)

同实施例 1-1 至 1-8 一样形成硬币型二次电池，不同的是在测试电极 61 和对电极 63 的表面上形成由凝胶电解质构成的电解质层，来取代液体电解质溶液。换言之，将通过钴、锡和碳按如表 18 中所示的与实施例 1-1 至 1-8

中的相同材料比混合而合成的负极活性材料用于测试电极 61。此外，电解质层通过如下步骤形成。首先，将作为高分子量化合物的偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物和作为混合溶剂的碳酸二乙酯混合入电解质溶液中(该电解质溶液通过将作为溶剂的碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯和作为电解质盐的 LiPF_6 按重量比碳酸亚乙酯：碳酸亚丙酯： $\text{LiPF}_6 = 11.5:11.5:4$ 混合而形成)以具有电解质溶液:高分子量化合物:混合溶剂 = 27:10:60 的重量比，由此形成前体溶液。偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物的分子量为 600000。将获得的前体溶液均匀涂于测试电极 61 和对电极 63 的面对表面上，并将其在室温下放置 6 小时以使碳酸二乙酯挥发，由此形成凝胶电解质层。

[表 18]

	材料比(重量%)			分析值(重量%)			初始充电容量(mAh/g)	容量保持率(%)	晶相(nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C			
实施例 15-1	33.3	56.7	10.0	33.0	56.1	9.9	481	65	9.6
实施例 15-2	31.5	53.5	15.0	31.1	53.0	14.9	483	69	9.3
实施例 15-3	30.7	52.3	17.0	30.4	51.8	16.8	495	71	8.9
实施例 15-4	30.3	51.7	18.0	30.1	51.3	17.8	502	74	8.6
实施例 15-5	29.6	50.4	20.0	29.3	49.9	19.8	506	81	7.8
实施例 15-6	28.9	49.1	22.0	28.6	48.7	21.8	506	79	7.6
实施例 15-7	27.8	47.2	25.0	27.5	46.8	24.8	508	79	7.5
实施例 15-8	25.9	44.1	30.0	25.6	43.7	29.7	483	69	9.8
比较例 15-1	37.0	63.0	0	36.6	62.4	0	422	0	21.2
比较例 15-2	36.8	62.7	0.5	36.4	62.1	0.5	427	7	19.5
比较例 15-3	34.0	58.0	8.0	33.7	57.4	7.9	468	26	12.7
比较例 15-4	22.2	37.8	40.0	22.0	37.4	39.6	395	14	14.4

$$\frac{Co}{Sn+Co}=37 \text{ 重量\%}$$

同实施例 1-1 至 1-8 一样,测量获得的硬币型二次电池的初始充电容量。结果在表 18 和图 20 中给出。

此外,形成图 5 和 6 所示的二次电池。首先,同实施例 1-1 至 1-8 一样形成正极 33 和负极 34,并将正极引线 31 和负极引线 32 连接。

接着,将上述前体溶液均匀涂于正极 33 和负极 34 上,并将其在室温下放置 6 小时以使碳酸二乙酯挥发,由此形成凝胶电解质层 36。

然后,将正极 33 和负极 34 与在其中的隔膜 35 一起层压,以使其上形成电解质层 36 的正极 33 和负极 34 的表面相互面对,由此形成层压物,并将层压物螺旋卷绕形成螺旋卷绕电极体 30。

将获得螺旋卷绕电极体 30 真空密封在由防湿铝层压薄膜制成的包装元件 40 中,由此形成图 5 和 6 所示的二次电池。

同实施例 1-1 至 1-8 一样,测量二次电池的循环特性。结果在表 18 和图 20 中给出。

作为相对于实施例 15-1 至 15-8 的比较例 15-1 至 15-4,同实施例 15-1 至 15-8 一样形成二次电池,不同的是使用通过以表 18 所示的材料比混合钴、锡和碳合成的负极活性材料,即使用同比较例 1-1 至 1-4 一样合成的负极活性材料。

测量比较例 15-1 至 15-4 获得的二次电池的初始充电容量和循环特性。结果在表 18 和图 20 中给出。

从表 18 和图 20 中显而易见的是,获得与实施例 1-1 至 1-8 中那些相同的结果。换言之,发现即使使用凝胶电解质,在其中 CoSn 晶相尺寸为 10nm 或更小且碳含量为 9.9 重量%至 29.7 重量%(包括端点)的情况下,可改进容量和循环特性,且碳含量更优选为 14.9 重量%至 29.7 重量%(包括端点),更优选为 16.8 重量%至 24.8 重量%(包括端点)。

(实施例 16-1 至 16-6、17-1 至 17-6、18-1 至 18-6)

对于实施例 16-1 至 16-6,同实施例 15-1 至 15-8 一样形成二次电池,

不同的是如表 19 所示,使用其中碳的材料比固定为 10 重量%且 Co/(Sn+Co)比例在 30 重量%至 70 重量%(包括端点)的范围内变化的负极活性材料,即使用同实施例 2-1 至 2-6 一样合成的负极活性材料。此外,作为相对于实施例 16-1 至 16-6 的比较例 16-1 至 16-2,同实施例 16-1 至 16-6 一样形成二次电池,不同的是如表 19 所示,使用其中碳的材料比固定为 10 重量%,且 Co/(Sn+Co)比例为 76 重量%或 28 重量%的负极活性材料,即使用同比较例 2-1 和 2-2 一样合成的负极活性材料。

[表19]

	材料比(重量%)			分析值(重量%)			Co/(Sn+Co)	初始充电容量(mAh/g)	容量保持率(%)	晶相(nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C				
实施例 16-1	27.0	63.0	10.0	26.7	62.4	9.9	30	519	49	9.3
实施例 16-2	33.3	56.7	10.0	33.0	56.1	9.9	37	478	62	9.6
实施例 16-3	40.5	49.5	10.0	40.1	49.0	9.9	45	443	65	9.4
实施例 16-4	45.0	45.0	10.0	44.6	44.6	9.9	50	416	71	9.0
实施例 16-5	54.0	36.0	10.0	53.5	35.6	9.9	60	405	73	9.1
实施例 16-6	63.0	27.0	10.0	62.4	26.7	9.9	70	396	75	8.8
比较例 16-1	68.0	22.0	10.0	67.5	21.8	9.9	76	325	77	8.9
比较例 16-2	25.2	64.8	10.0	24.9	64.2	9.9	28	524	11	9.5

对于实施例 17-1 至 17-6,同实施例 15-1 至 15-8 一样形成二次电池,不同的是如表 20 所示,使用其中碳的材料比固定为 20 重量%和 Co/(Sn+Co)比例在 30 重量%至 70 重量%(包括端点)的范围内变化的负极活性材料。同时,以与实施例 3-1 至 3-6 相同的操作时间和相同的转数合成负极活性材料。此外,作为相对于实施例 17-1 至 17-6 的比较例 17-1 和 17-2,同实施例 17-1 至 17-6 一样形成二次电池,不同的是如表 20 所示,使用其中碳的材料比固定为 20 重量%,且 Co/(Sn+Co)比例为 72.5 重量%或 28 重量%的负极活性材料,即使用同比较例 3-1 和 3-2 一样合成的负极活性材料。

[表 20]

	材料比(重量 %)			分析值(重量 %)			Co/(Sn +Co)	初始充 电容量 (mAh/g)	容量保持 率(%)	晶相 (nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C				
实施例 17-1	24.0	56.0	20.0	23.8	55.4	19.8	30	539	57	9.2
实施例 17-2	29.6	50.4	20.0	29.3	49.9	19.8	37	503	76	9.2
实施例 17-3	36.0	44.0	20.0	35.6	43.6	19.8	45	463	80	9.4
实施例 17-4	40.0	40.0	20.0	39.6	39.6	19.8	50	437	86	9.5
实施例 17-5	48.0	32.0	20.0	47.5	31.7	19.8	60	423	90	9.8
实施例 17-6	56.0	24.0	20.0	55.4	23.8	19.8	70	412	90	9.0
比较例 17-1	58.0	22.0	20.0	57.4	21.8	19.8	72.5	346	93	9.0
比较例 17-2	22.4	57.6	20.0	22.2	57.0	19.8	28	550	17	9.4

对于实施例 18-1 至 18-6，同实施例 15-1 至 15-8 一样形成二次电池，不同的是如表 21 所示，使用其中碳的材料比固定为 30 重量%和 Co/(Sn+Co) 比例在 30 重量%至 66 重量%(包括端点)范围内变化的负极活性材料，即使用同实施例 4-1 至 4-6 一样合成的负极活性材料。此外，作为相对于实施例 18-1 至 18-6 的比较例 18-1 和 18-2，同实施例 18-1 至 18-6 一样形成二次电池，不同的是如表 21 所示，使用其中碳的材料比固定为 30 重量%，和 Co/(Sn+Co) 比例为 71 重量%或 28 重量%的负极活性材料，即使用同比较例 4-1 和 4-2 一样合成的负极活性材料。

[表21]

	材料比(重量%)			分析值(重量%)			Co/(Sn+Co)	初始充 电容量 (mAh/g)	容量保 持率(%)	晶相 (nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C				
实施例 18-1	21.0	49.0	30.0	20.8	48.5	29.7	30	515	50	9.6
实施例 18-2	25.9	44.1	30.0	25.6	43.7	29.7	37	484	65	9.5
实施例 18-3	31.5	38.5	30.0	31.2	38.1	29.7	45	445	69	9.5
实施例 18-4	35.0	35.0	30.0	34.7	34.7	29.7	50	423	74	9.3
实施例 18-5	42.0	28.0	30.0	41.6	27.7	29.7	60	406	78	9.4
实施例 18-6	46.2	23.8	30.0	45.7	23.5	29.7	66	394	77	9.1
比较例 18-1	49.7	20.3	30.0	49.5	20.2	29.7	71	327	79	9.2
比较例 18-2	19.6	50.4	30.0	19.4	49.9	29.7	28	525	18	9.5

同实施例 1-1 至 1-8 一样,测量实施例 16-1 至 16-6、17-1 至 17-6 和 18-1 至 18-6 以及比较例 16-1、16-2、17-1、17-2、18-1 和 18-2 中获得的二次电池的初始容量和循环特性。结果在表 19 至 21 和图 21 至 23 中给出。

从表 19 至 21 和图 21 至 23 显而易见的是,获得与实施例 2-1 至 2-6, 3-1 至 3-6 和 4-1 至 4-6 相同的结果。换言之,发现当 CoSn 晶相尺寸为 10nm 或更小,且 Co/(Sn+Co)比例为 30 重量%至 70 重量%(包括端点)时,即使在其中使用凝胶电解质的情况下,也可改进容量和循环特性。此外,发现 Co/(Sn+Co)比例更优选为 60 重量%或更低。

(实施例19-1至19-5、20-1至20-5、21-1至21-5)

同实施例15-1至15-8一样形成二次电池,不同的是在合成负极活性材料时操作时间和转数与在实施例5-1至5-5、6-1至6-5和7-1至7-5中相同的条件下,合成其中CoSn的晶相尺寸在10nm或更小的范围内变化的负极活性材料。此时,如表22至24所示,同实施例5-1至5-5、6-1至6-5和7-1至7-5一样,碳材料比例为10重量%、20重量%或30重量%,且Co/(Co+Sn)比固定为36重量%。

[表22]

	材料比(重量%)			分析值(重量%)			初始充电容量 (mAh/g)	容量保持 率(%)	晶相(nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C			
实施例 19-1	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	484	61	9.8
实施例 19-2	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	489	63	8.1
实施例 19-3	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	501	64	6.5
实施例 19-4	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	521	66	4.2
实施例 19-5	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	548	67	1.5
比较例 19-1	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	418	46	12.2
比较例 19-2	32.4	57.6	10.0	32.2	57.2	9.9	379	31	16.4

$$\frac{Co}{Sn + Co} = 36 \text{ 重量\%}$$

[表 23]

	材料比(重量%)			分析值(重量%)			初始充电容量 (mAh/g)	容量保持 率(%)	晶相(nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C			
实施例 20-1	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	509	77	9.9
实施例 20-2	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	516	78	8.0
实施例 20-3	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	517	80	6.6
实施例 20-4	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	546	81	3.8
实施例 20-5	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	575	83	1.4
比较例 20-1	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	441	53	12.0
比较例 20-2	28.8	51.2	20.0	28.6	50.8	19.8	406	41	16.5

$$\frac{Co}{Sn + Co} = 36 \text{ 重量\%}$$

[表 24]

	材料比(重量%)			分析值(重量%)			初始充电容量 (mAh/g)	容量保持 率(%)	晶相(nm)
	Co	Sn	C	Co	Sn	C			
实施例 21-1	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	486	68	10.0
实施例 21-2	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	495	68	7.7
实施例 21-3	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	502	70	6.8
实施例 21-4	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	519	70	4.0
实施例 21-5	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	550	74	1.4
比较例 21-1	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	417	43	12.3
比较例 21-2	25.2	44.8	30.0	25.0	44.4	29.7	381	36	16.8

$$\frac{Co}{Sn + Co} = 36 \text{ 重量\%}$$

作为相对于实施例19-1至19-5、20-1至20-5和21-1至21-5的比较例19-1、19-2、20-1、20-2、21-1和21-2，同实施例19-1至19-5、20-1至20-5、21-1至21-5一样形成二次电池，不同的是在合成负极活性材料时的操作时间和转数与比较例5-1、5-2、6-1、6-2、7-1和7-2中相同，由此CoSn的晶相在尺寸上大于10nm，即，使用与比较例5-1、5-2、6-1、6-2、7-1和7-2中相同的负极活性材料。

同实施例1-1至1-8一样，测量实施例19-1至19-5、20-1至20-5、21-1至21-5和比较例19-1、19-2、20-1、20-2、21-1和21-2中获得的二次电池的初始容量和循环特性。结果在表22至24和图24至26中给出。

从表 22 至 24 和图 24 至 26 中显而易见的是，获得与实施例 5-1 至 5-5、6-1 至 6-5 和 7-1 至 7-5 中那些相同的结果。换言之，发现即使在其中使用凝胶电解质的情况下，当 CoSn 晶相尺寸减小时，可改进容量和循环特性。

(实施例 22-1 至 22-7、23-1 至 23-7、24-1 至 24-7)

对于实施例 22-1 至 22-7，同实施例 15-1 至 15-8 一样形成二次电池，不同的是如表 25 所示，合成负极活性材料，其中对于钴、锡、碳和硅的材

料比，硅材料比在 0 重量%至 8.0 重量%(包括端点)的范围内变化，且 Co/(Sn+Co)比例固定为 37 重量%和碳材料比固定为 10 重量%，即同实施例 8-1 至 8-7 一样合成负极活性材料。

[表 25]

	材料比(重量%)				分析值(重量%)				初始放电 容量 (mAh/g)	容量保持 率(%)	晶相 (nm)
	Co	Sn	C	Si	Co	Sn	C	Si			
实施例22-1	33.3	56.7	10.0	0	33.0	56.1	9.9	0	467	61	9.7
实施例22-2	33.2	56.4	10.0	0.4	32.9	56.0	9.9	0.4	473	59	9.4
实施例22-3	33.1	56.4	10.0	0.5	32.8	55.8	9.9	0.5	495	60	9.4
实施例22-4	32.9	56.1	10.0	1.0	32.6	55.6	9.9	1.0	511	55	9.6
实施例22-5	32.2	54.8	10.0	3.0	31.9	54.3	9.9	3.0	522	53	9.3
实施例22-6	31.5	53.5	10.0	5.0	31.1	53.0	9.9	4.9	545	48	9.5
实施例22-7	30.3	51.7	10.0	8.0	30.1	51.2	9.9	7.9	574	42	9.4

$$\frac{Co}{Sn + Co} = 37 \text{ 重量\%}$$

对于实施例 23-1 至 23-7，同实施例 15-1 至 15-8 一样形成二次电池，不同的是如表 26 所示，合成负极活性材料，其中对于钴、锡、碳和硅的材料比，硅材料比在 0 重量%至 8.0 重量%的范围内变化，且 Co/(Sn+Co)比例固定为 37 重量%和碳材料比固定为 20 重量%，即同实施例 9-1 至 9-7 一样合成负极活性材料。

[表 26]

	材料比(重量%)				分析值(重量%)				初始放电 容量 (mAh/g)	容量保持 率(%)	晶相 (nm)
	Co	Sn	C	Si	Co	Sn	C	Si			
实施例23-1	29.6	50.4	20.0	0	29.3	49.9	19.8	0	497	74	9.8
实施例23-2	29.5	50.1	20.0	0.4	29.1	49.5	19.8	0.4	499	72	9.6
实施例23-3	29.4	50.1	20.0	0.5	29.1	49.6	19.8	0.5	516	73	9.5
实施例23-4	29.2	49.8	20.0	1.0	28.9	49.3	19.8	1.0	534	68	9.6
实施例23-5	28.5	48.5	20.0	3.0	28.2	48.0	19.8	3.0	547	62	9.4
实施例23-6	27.7	47.3	20.0	5.0	27.6	46.9	19.8	4.9	568	54	9.8
实施例23-7	26.6	45.4	20.0	8.0	26.4	44.9	19.8	7.9	601	50	9.7

$$\frac{Co}{Sn + Co} = 37 \text{ 重量\%}$$

对于实施例 24-1 至 24-7, 同实施例 15-1 至 15-8 一样形成二次电池, 不同的是如表 27 所示, 合成负极活性材料, 其中对于钴、锡、碳和硅的材料比, 硅材料比在 0 重量%至 8.0 重量%的范围内变化, 且 Co/(Sn+Co)比例固定为 37 重量%和碳材料比固定为 30 重量%, 即同实施例 10-1 至 10-7 一样合成负极活性材料。

[表 27]

	材料比(重量%)				分析值(重量%)				初始放电 容量 (mAh/g)	容量保持 率(%)	晶相 (nm)
	Co	Sn	C	Si	Co	Sn	C	Si			
实施例24-1	25.9	44.1	30.0	0	25.6	43.7	29.7	0	472	67	9.7
实施例24-2	25.8	43.8	30.0	0.4	25.6	43.5	29.7	0.4	474	66	9.5
实施例24-3	25.7	43.8	30.0	0.5	25.5	43.4	29.7	0.5	494	63	9.4
实施例24-4	25.5	43.5	30.0	1.0	25.3	43.1	29.7	1.0	510	59	9.5
实施例24-5	24.8	42.2	30.0	3.0	24.6	41.9	29.7	3.0	524	55	9.8
实施例24-6	24.1	40.9	30.0	5.0	23.9	40.6	29.7	4.9	543	49	9.6
实施例24-7	22.9	39.1	30.0	8.0	22.8	38.8	29.7	7.9	576	46	9.7

$$\frac{Co}{Sn+Co} = 37 \text{ 重量\%}$$

同实施例1-1至1-8一样，测量实施例22-1至22-7、23-1至23-7、24-1至24-7获得的二次电池的初始容量和循环特性。结果在表25至27中给出。

从表 25 至 27 中显而易见的是，获得与实施例 8-1 至 8-7、9-1 至 9-7 和 10-1 至 10-7 中那些相同的结果。换言之，发现即使在其中使用凝胶电解质的情况下，当 CoSn 晶相尺寸为 10nm 或更小，且负极活性材料包括硅时，可改进容量，且硅含量优选在 0.5 重量%至 7.9 重量%(包括端点)的范围内。

(实施例 25-1 至 25-9)

同实施例 15-1 至 15-8 一样形成二次电池，不同的是合成负极活性材料，其中对于钴、锡、碳和钛的材料比，如表 28 所示，钛材料比在 0 重量%至 15.0 重量%(包括端点)的范围内变化，且 Co/(Sn+Co)比例固定为 39 重量%，和碳的材料比固定为 20 重量%，即，同实施例 11-1 至 11-9 中一样合成负极活性材料。

[表 28]

	材料比(重量%)				分析值(重量%)				初始充 电容量 (mAh/g)	容量保 持率 (%)	晶相 (nm)
	Co	Sn	C	Ti	Co	Sn	C	Ti			
实施例25-1	31.2	48.8	20.0	0	31.0	48.4	19.8	0	485	64	9.8
实施例25-2	30.2	47.3	20.0	2.5	30.0	46.9	19.8	2.4	506	81	9.7
实施例25-3	29.5	46.5	20.0	4.0	29.3	45.9	19.8	4.0	518	85	9.6
实施例25-4	28.9	45.1	20.0	6.0	28.6	44.7	19.8	6.0	526	87	9.5
实施例25-5	28.1	43.9	20.0	8.0	27.8	43.5	19.8	7.9	534	89	9.3
实施例25-6	27.3	42.7	20.0	10.0	27.1	42.4	19.8	9.9	506	88	9.3
实施例25-7	26.1	40.9	20.0	13.0	25.9	40.5	19.8	12.9	471	86	9.2
实施例25-8	25.4	39.6	20.0	15.0	25.2	39.3	19.8	14.9	453	83	9.1
实施例25-9	25.0	39.0	20.0	16.0	24.8	28.7	19.8	15.8	439	63	8.9

$$\frac{Co}{Sn + Co} = 39 \text{ 重量\%}$$

同实施例1-1至1-8一样，测量实施例25-1至25-9获得的二次电池的初始容量和循环特性。结果在表28和图27中给出。

从表28中显而易见的是，获得与实施例11-1至11-9中那些相同的结果。换言之，即使在其中使用凝胶电解质的情况下，当CoSn晶相尺寸为10nm或更小，且负极活性材料包括14.9重量%或更小的钛时，可进一步改进循环特性，且钛含量更优选为2.4重量%或更多，且更优选在4.0重量%至12.9重量%(包括端点)的范围内。

(实施例26-1至26-12、27-1至27-10、28-1至28-12)

对于实施例26-1至26-12，同实施例15-1至15-8一样形成二次电池，不同的是合成负极活性材料，其中对于钴、锡、碳、钛、钼、铌、铝、锆、铟、磷、镓和铋的材料比，如表29所示，钛、钼、铌、铝、锆、铟、磷、钛和镓、或铋的材料比为0重量%、3.8重量%、4.0重量%、5.0重量%、10.0重量%、15.0重量%或17.0重量%，Co/(Sn+Co)比例固定为39重量%，且碳的材料比固定为10重量%，即，同实施例12-1至12-12中一样合成负极活性材料。同实施例1-1至1-8一样测量实施例26-1至26-12获得的二次电池的初始充电容量和循环特性。结果在表30中给出。

[表 29]

	材料比(重量%)											
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi
实施例 26-1	35.1	54.9	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例 26-2	33.5	52.5	10.0	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例 26-3	33.6	52.6	10.0	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-
实施例 26-4	33.6	52.6	10.0	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-
实施例 26-5	33.2	51.8	10.0	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-
实施例 26-6	33.2	51.8	10.0	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-
实施例 26-7	33.5	52.5	10.0	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-
实施例 26-8	33.2	51.8	10.0	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-
实施例 26-9	33.2	51.8	10.0	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-
实施例 26-10	31.2	48.8	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0
实施例 26-11	29.3	45.7	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0
实施例 26-12	28.5	44.5	10.0	-	-	-	-	-	-	-	-	17.0

$$\frac{Co}{Sn + Co} = 39 \text{重量\%}$$

[表 30]

	分析值(重量%)												初始充 电容量 (mAh/g)	容量 保持 率(%)	晶相 (nm)
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi			
实施例 26-1	34.8	54.4	9.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	473	63	9.5
实施例 26-2	33.2	52.0	9.9	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	504	70	9.3
实施例 26-3	33.3	52.1	9.9	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-	498	70	9.6
实施例 26-4	33.3	52.1	9.9	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-	504	69	9.8
实施例 26-5	32.9	51.4	9.9	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	506	68	9.4
实施例 26-6	32.9	51.4	9.9	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	492	69	9.5
实施例 26-7	33.2	52.0	9.9	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-	511	69	9.2
实施例 26-8	32.9	51.4	9.9	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	539	68	9.4
实施例 26-9	32.9	51.4	9.9	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-	484	71	9.7
实施例 26-10	30.9	48.4	9.9	-	-	-	-	-	-	-	-	9.9	433	74	9.3
实施例 26-11	29.0	45.3	9.9	-	-	-	-	-	-	-	-	14.9	418	73	9.3
实施例 26-12	28.2	44.1	9.9	-	-	-	-	-	-	-	-	16.8	324	60	9.5

$$\frac{Co}{Sn + Co} = 39 \text{重量\%}$$

对于实施例 27-1 至 27-10，同实施例 15-1 至 15-8 一样形成二次电池，不同的是合成负极活性材料，其中对于钴、锡、碳、钼、铌、铝、锆、铟、磷、钛、镓和铋的材料比，如表 31 所示，钼、铌、铝、锆、铟、磷、钛和镓、或铋的材料比为 3.8 重量%、4.0 重量%、5.0 重量%、10.0 重量%、15.0 重量%或 17.0 重量%，Co/(Sn+Co)比例固定为 39 重量%，且碳的材料比固定为 20 重量%，即，同实施例 13-1 至 13-10 中一样合成负极活性材料。同实施例 1-1 至 1-8 一样测量实施例 27-1 至 27-10 获得的二次电池的初始充电容量和循环特性。结果在表 32 中给出。

[表 31]

	材料比(重量%)											
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi
实施例 25-1	31.2	48.8	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例 25-3	29.6	46.4	20.0	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例 27-1	29.7	46.5	20.0	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-
实施例 27-2	29.7	46.5	20.0	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-
实施例 27-3	29.3	45.7	20.0	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-
实施例 27-4	29.3	45.7	20.0	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-
实施例 27-5	29.6	46.4	20.0	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-
实施例 27-6	29.3	45.7	20.0	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-
实施例 27-7	29.3	45.7	20.0	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-
实施例 27-8	27.3	42.7	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0
实施例 27-9	25.4	39.6	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0
实施例 27-10	24.6	38.4	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	17.0

$$\frac{Co}{Sn + Co} = 39 \text{重量\%}$$

[表 32]

	分析值(重量%)												初始充 电容量 (mAh/g)	容量 保持 率(%)	晶相 (nm)
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi			
实施例 25-1	31.0	48.4	19.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	485	64	9.8
实施例 25-3	29.4	46.0	19.8	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	518	85	9.6
实施例 27-1	29.5	46.1	19.8	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-	520	83	9.1
实施例 27-2	29.5	46.1	19.8	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-	525	85	9.8
实施例 27-3	29.1	45.4	19.8	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	533	82	9.7
实施例 27-4	29.1	45.4	19.8	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	514	82	9.9
实施例 27-5	29.4	46.0	19.8	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-	531	85	9.4
实施例 27-6	29.1	45.4	19.8	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	558	77	9.7
实施例 27-7	29.1	45.4	19.8	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-	508	88	9.5
实施例 27-8	27.1	42.4	19.8	-	-	-	-	-	-	-	-	9.9	455	91	9.6
实施例 27-9	25.2	39.3	19.8	-	-	-	-	-	-	-	-	14.9	438	90	9.7
实施例 27-10	24.4	38.1	19.8	-	-	-	-	-	-	-	-	16.8	345	62	9.7

$$\frac{Co}{Sn+Co}=39 \text{ 重量\%}$$

对于实施例 28-1 至 28-12，同实施例 15-1 至 15-8 一样形成二次电池，不同的是合成负极活性材料，其中对于钴、锡、碳、钛、钼、铌、铝、锆、铟、磷、镓和铋的材料比，如表 33 所示，钛、钼、铌、铝、锆、铟、磷、钛和镓、或铋的材料比为 0 重量%、3.8 重量%、4.0 重量%、5.0 重量%、10.0 重量%、15.0 重量%或 17.0 重量%，Co/(Sn+Co)比例固定为 39 重量%，且碳的材料比固定为 30 重量%，即，同实施例 14-1 至 14-12 中一样合成负极活性材料。同实施例 1-1 至 1-8 一样测量实施例 28-1 至 28-12 获得的二次电池的初始充电容量和循环特性。结果在表 34 中给出。

[表 33]

	材料比(重量%)											
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi
实施例 28-1	27.3	42.7	30.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例 28-2	25.7	40.3	30.0	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例 28-3	25.8	40.4	30.0	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-
实施例 28-4	25.8	40.4	30.0	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-
实施例 28-5	25.4	39.6	30.0	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-
实施例 28-6	25.4	39.6	30.0	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-
实施例 28-7	25.7	40.3	30.0	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-
实施例 28-8	25.4	39.6	30.0	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-
实施例 28-9	25.4	39.6	30.0	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-
实施例 28-10	23.4	36.6	30.0	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0
实施例 28-11	21.5	33.5	30.0	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0
实施例 28-12	20.7	32.3	30.0	-	-	-	-	-	-	-	-	17.0

$$\frac{Co}{Sn + Co} = 39 \text{重量\%}$$

[表 34]

	分析值(重量%)												初始充 电容量 (mAh/g)	容量 保持 率(%)	晶相 (nm)
	Co	Sn	C	Ti	Mo	Nb	Al	Ge	In	P	Ga	Bi			
实施例 28-1	27.1	42.3	29.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	475	66	9.5
实施例 28-2	25.5	39.9	29.7	4.0	-	-	-	-	-	-	-	-	505	73	9.3
实施例 28-3	25.6	40.0	29.7	-	3.8	-	-	-	-	-	-	-	497	74	9.2
实施例 28-4	25.6	40.0	29.7	-	-	3.8	-	-	-	-	-	-	502	73	9.7
实施例 28-5	25.2	39.3	29.7	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	509	69	9.5
实施例 28-6	25.2	39.3	29.7	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	492	70	9.8
实施例 28-7	25.5	39.9	29.7	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-	501	73	9.8
实施例 28-8	25.2	39.3	29.7	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	536	69	9.6
实施例 28-9	25.2	39.3	29.7	4.0	-	-	-	-	-	-	1.0	-	485	76	9.3
实施例 28-10	23.2	36.3	29.7	-	-	-	-	-	-	-	-	9.9	434	80	9.4
实施例 28-11	21.3	33.2	29.7	-	-	-	-	-	-	-	-	14.9	419	77	9.9
实施例 28-12	20.5	32.0	29.7	-	-	-	-	-	-	-	-	16.8	326	63	9.3

$$\frac{Co}{Sn + Co} = 39 \text{ 重量\%}$$

从表 29 至 34 中显而易见的是, 获得与实施例 12-1 至 12-12、13-1 至 13-10、14-1 至 14-12 中那些相同的结果。换言之, 发现即使在使用凝胶电解质的情况下, 当 CoSn 晶相尺寸为 10nm 或更小, 且负极活性材料包括 2.4 重量%或更多的选自钛、钼、铌、铝、锆、铟、磷、镓和铋的至少一种时, 可进一步改进循环特性。

尽管本发明参考实施方式和实施例进行了描述, 但本发明不限于这些实施方式和实施例, 并且可进行各种改变。例如, 在上述实施方式和上述实施例中, 本发明参考具有硬币型、片型和螺旋卷绕结构的二次电池进行了描述; 然而, 本发明可适用于使用钮扣型包装元件、棱柱型包装元件等的具有任何其它形状的二次电池, 和具有其中将多个正极和多个负极层压的层压结构的二次电池。

此外，在实施方式和实施例，描述了其中将锂用作电极反应物的情况；然而，本发明可适用于其中使用长形(long form)元素周期表中任何其它1族元素如钠(Na)或钾(K)、长形元素周期表中2族元素如镁或钙(Ca)、其它轻金属如铝、或包括锂或任一上述材料的合金的情况，只要这些材料可与负极活性材料反应即可，并可获得相同的效果。此时，根据电极反应物选取能够插入和脱出电极反应物的正极活性材料、非水溶剂等。

本领域技术人员应理解，根据设计要求和因素可进行各种改进、组合、再组合和改变，只要它们在权利要求或其等价物的范围内即可。

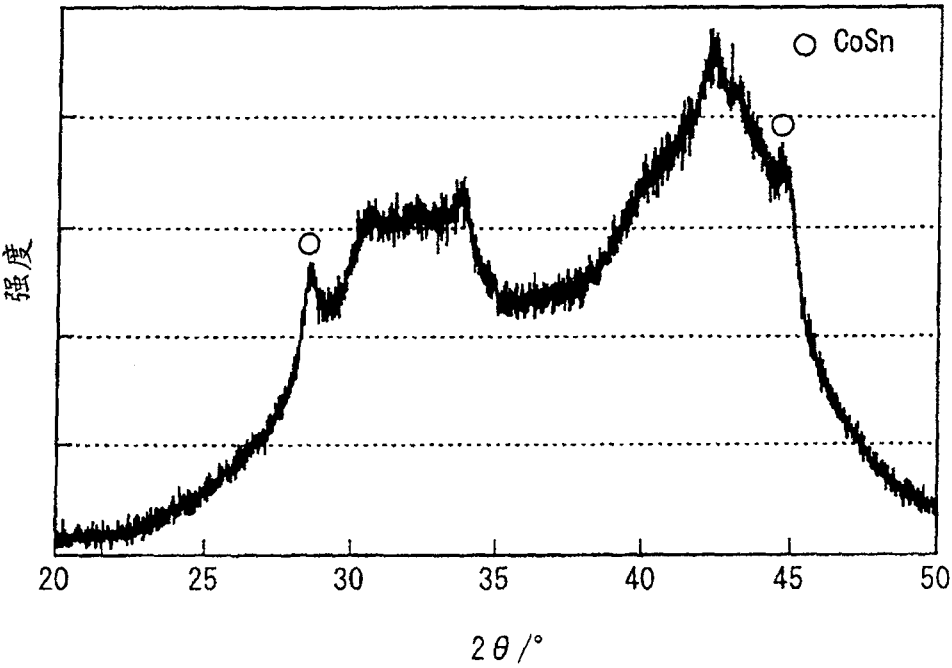


图 1

图 2A

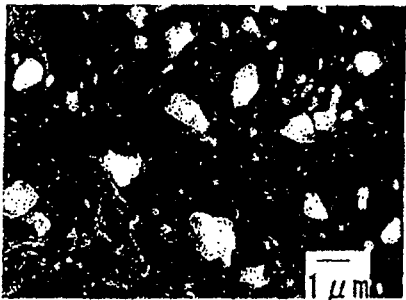


图 2B

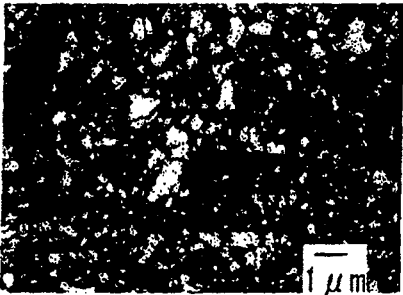


图 2C

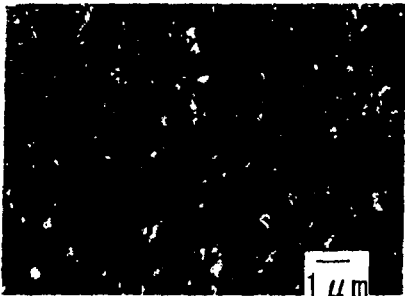


图 2D



↓ 处理时间

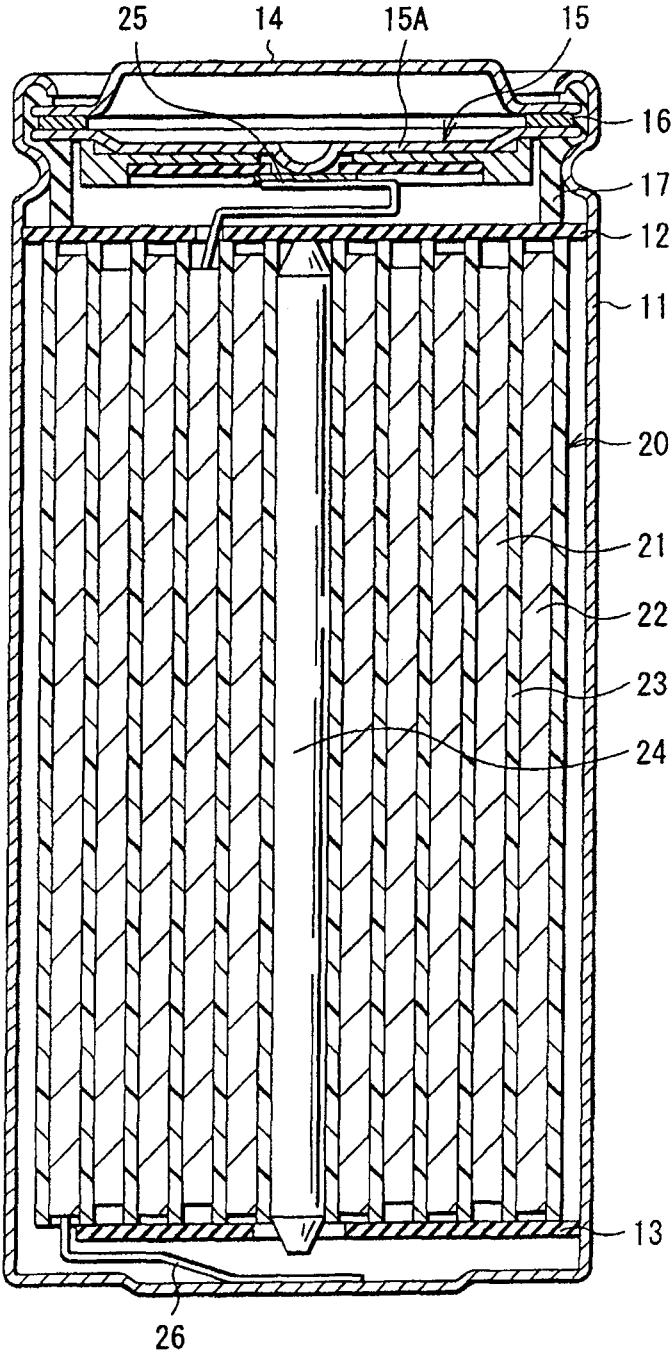


图 3

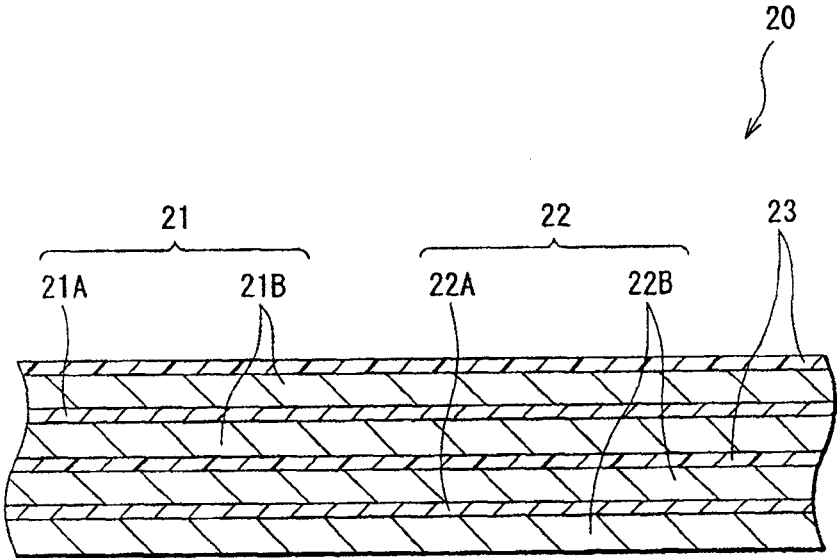


图 4

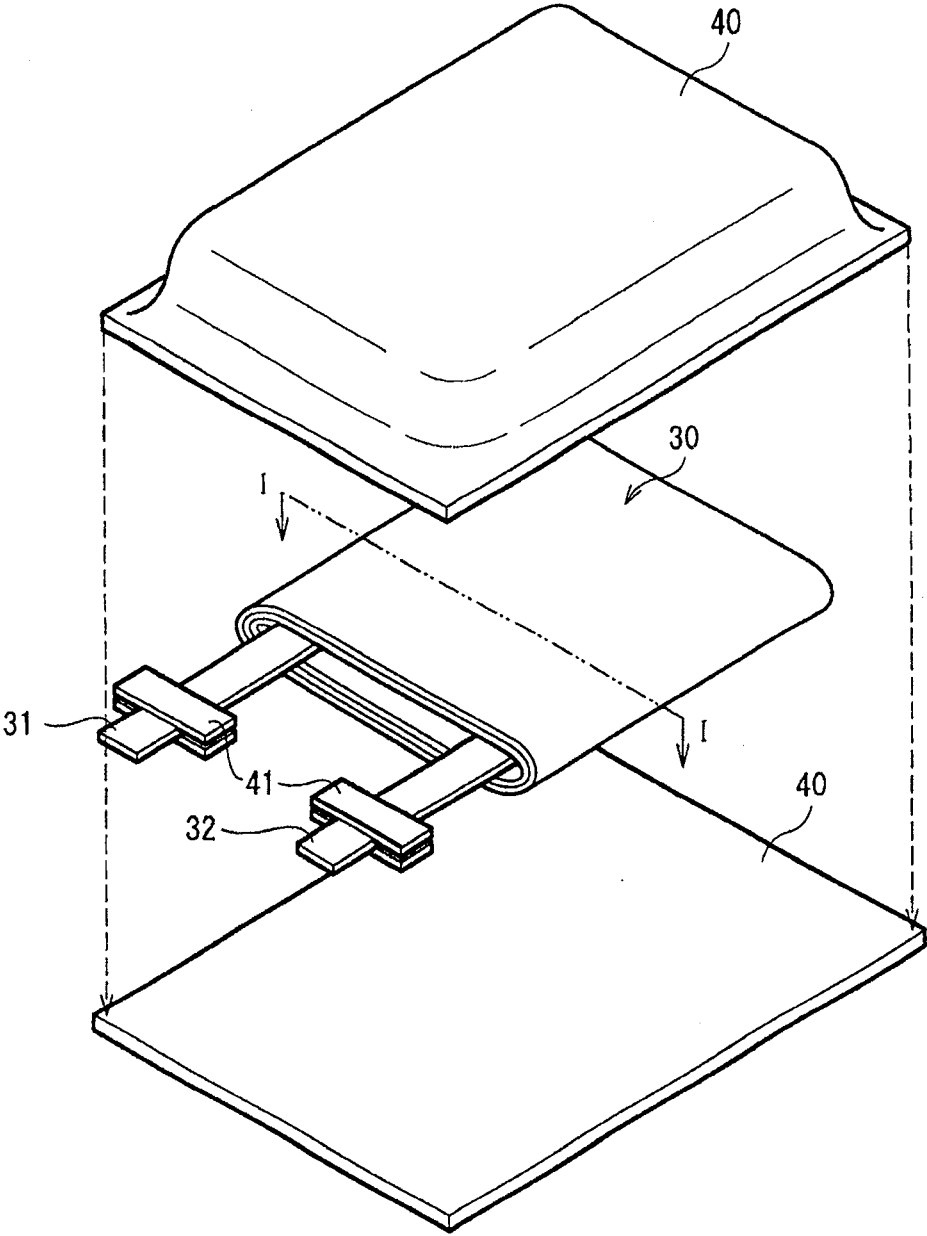


图 5

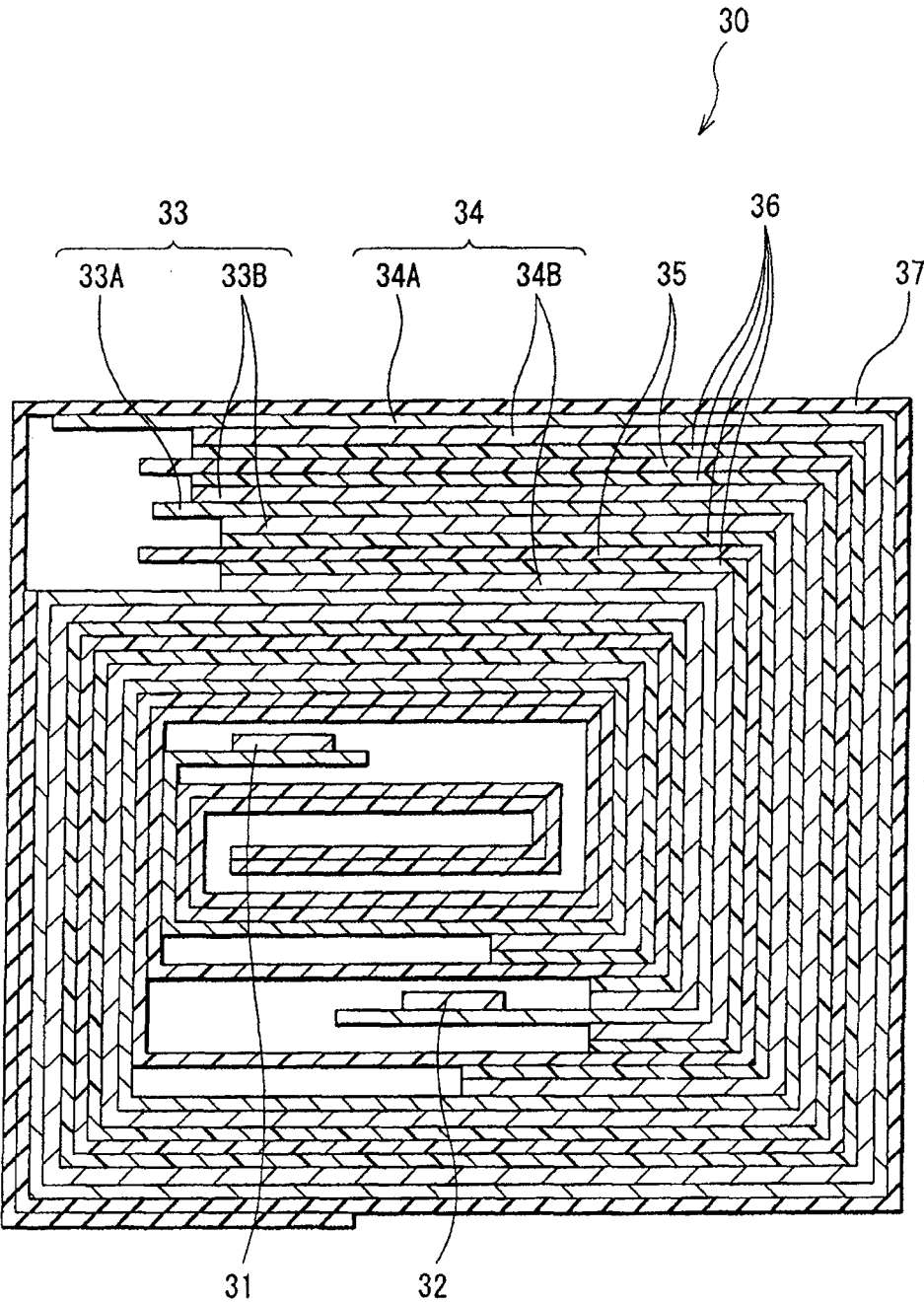


图 6

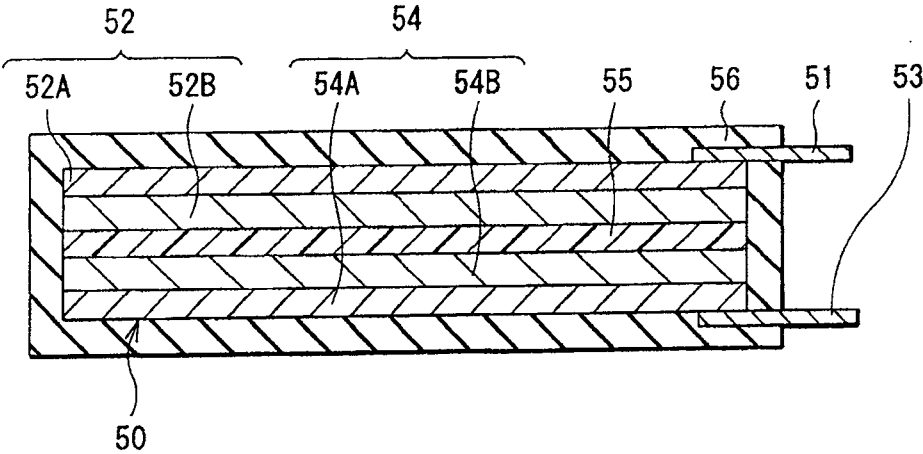


图 7

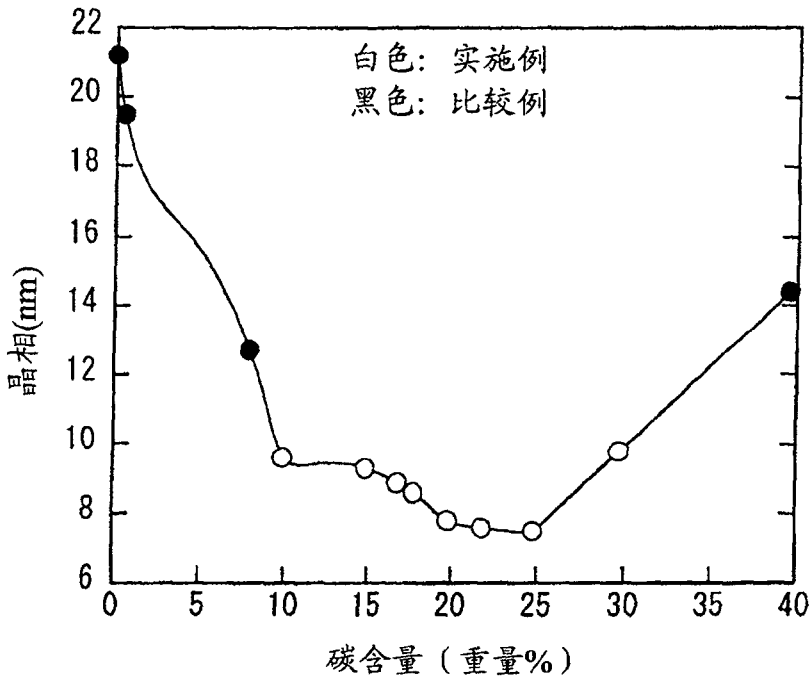


图 8

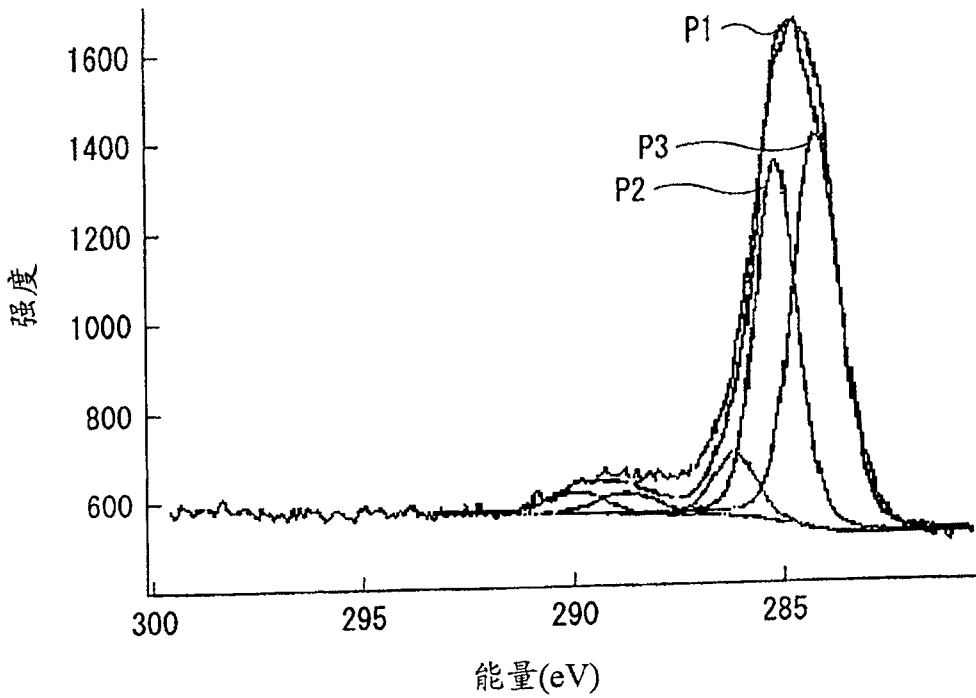


图 9

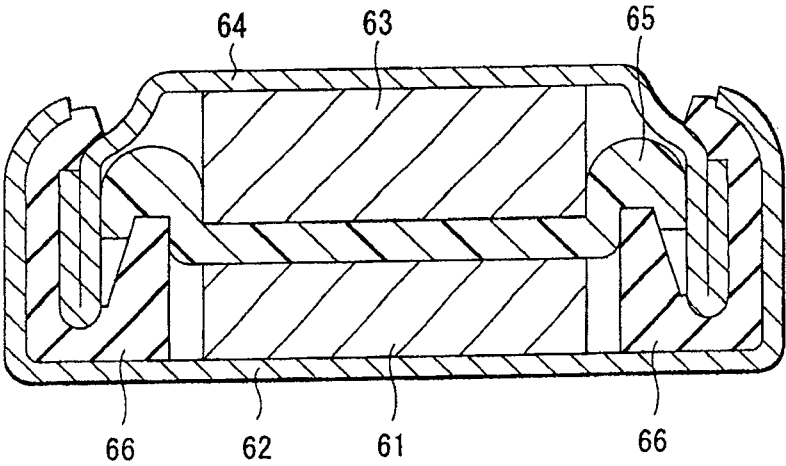


图 10

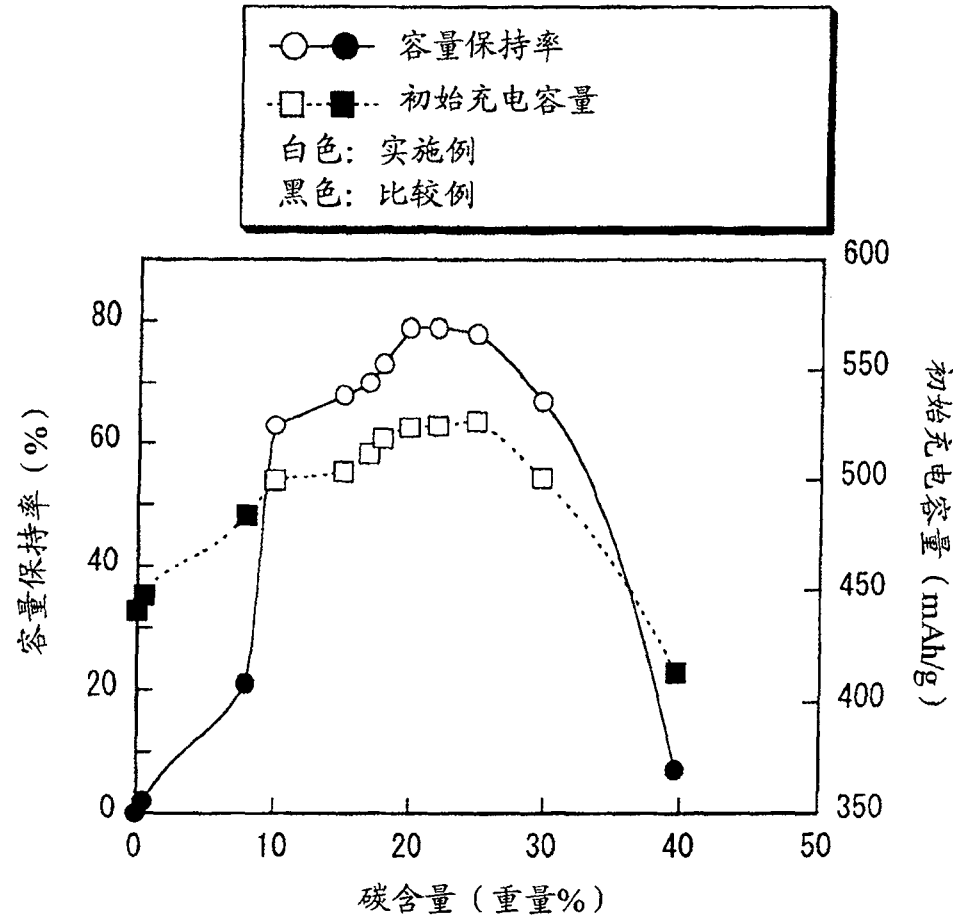


图 11

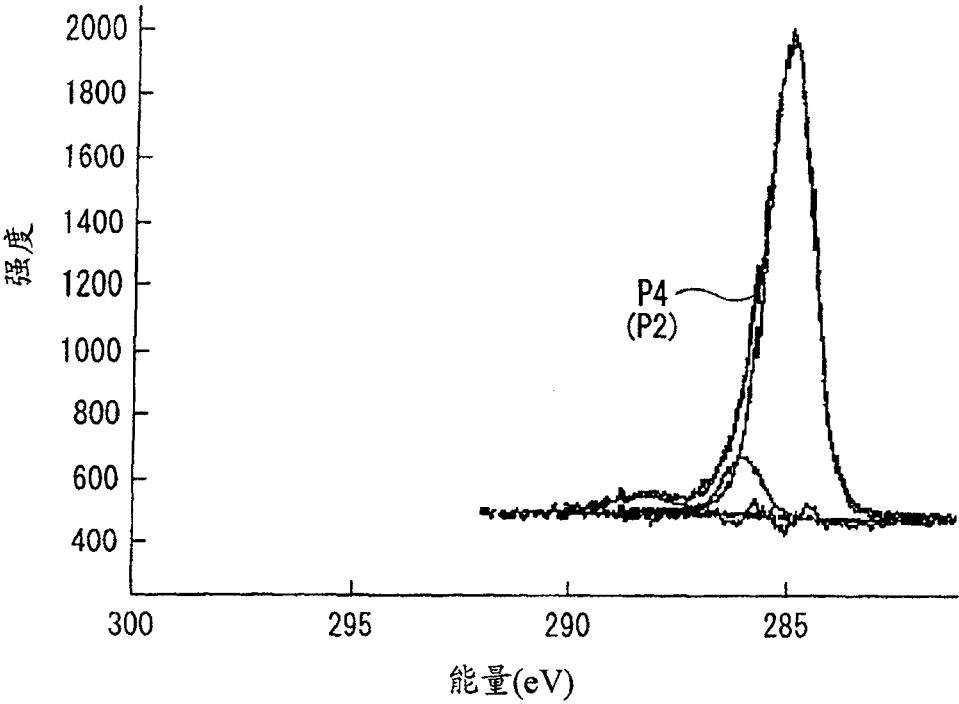


图 12

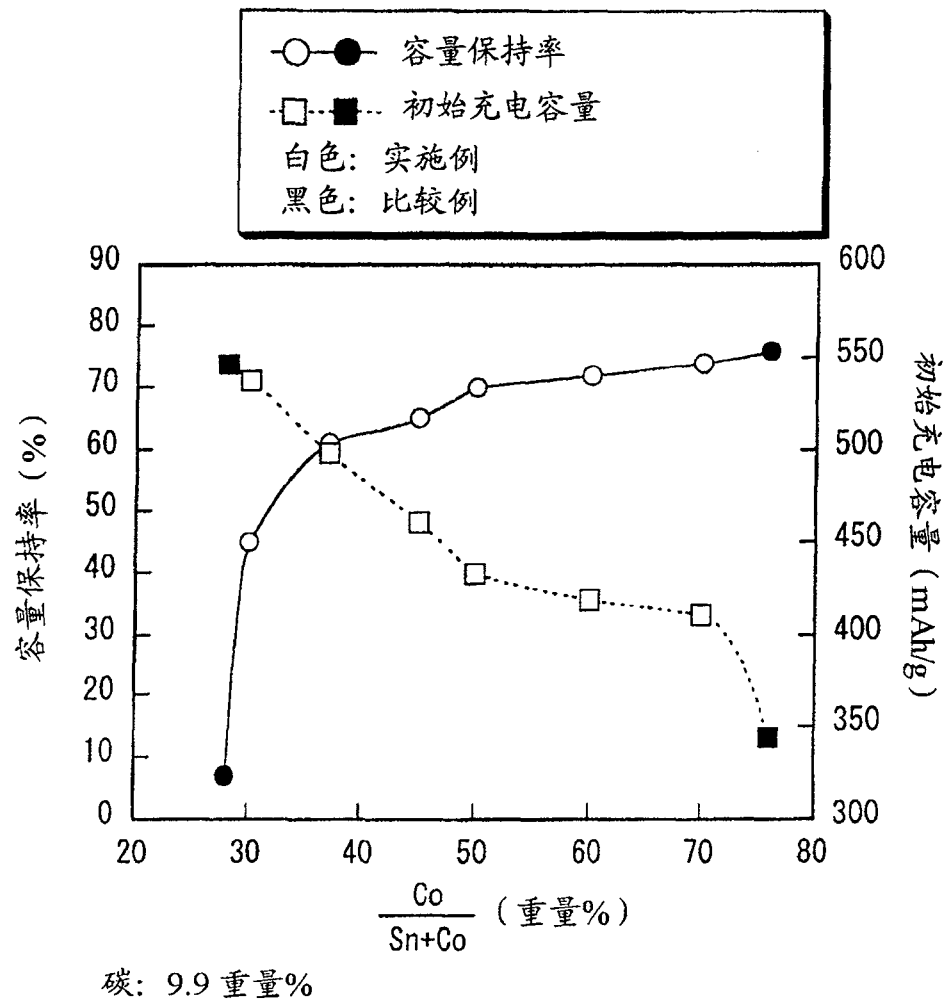


图 13

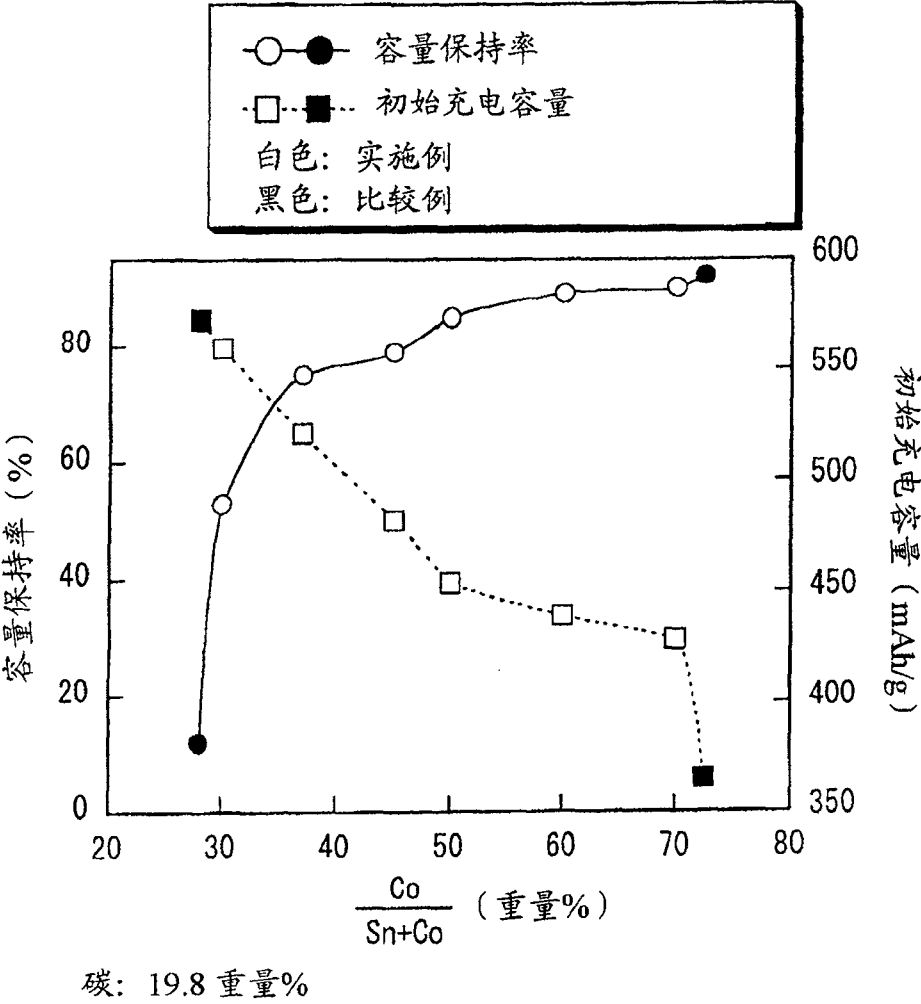
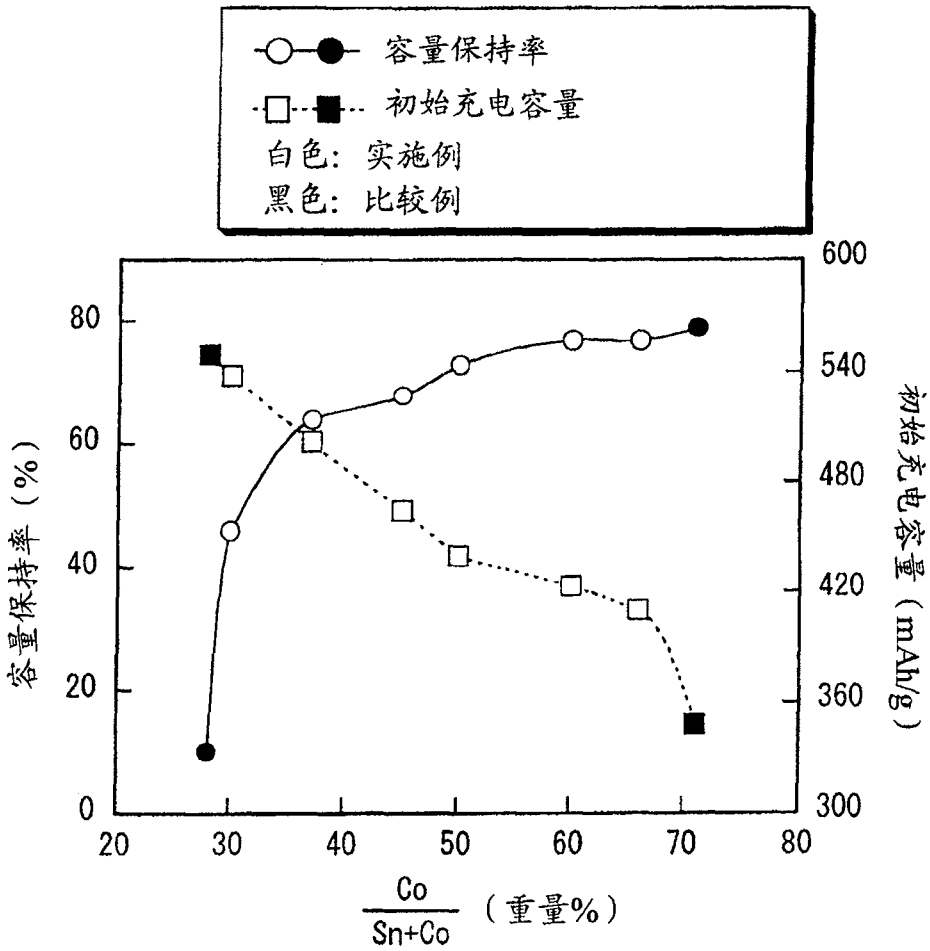


图 14



碳: 29.7 重量%

图 15

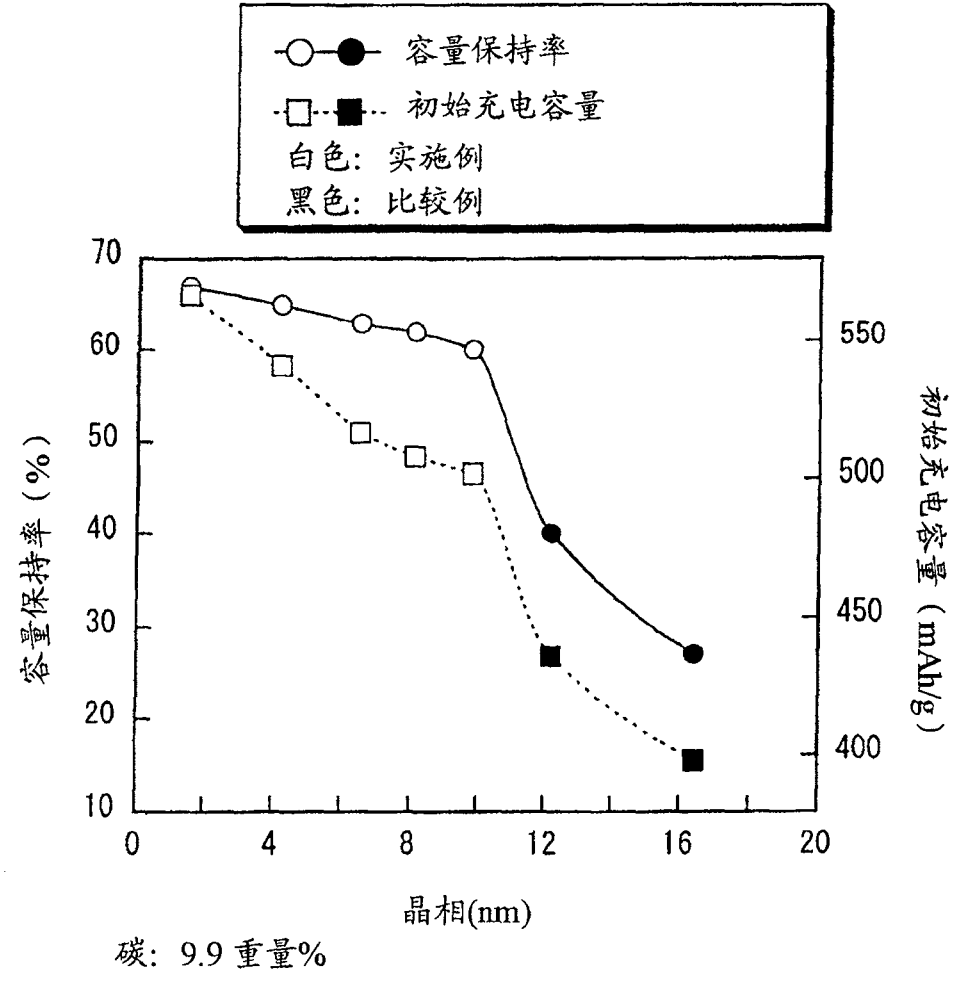


图 16

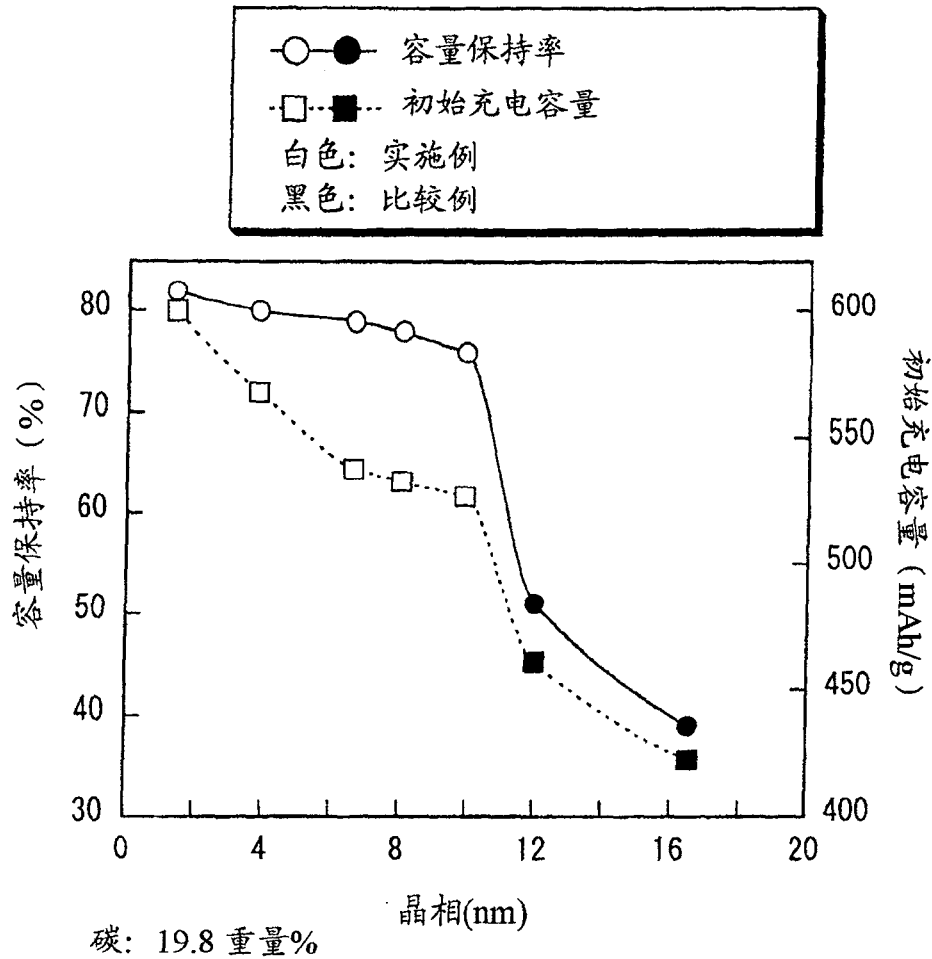


图 17

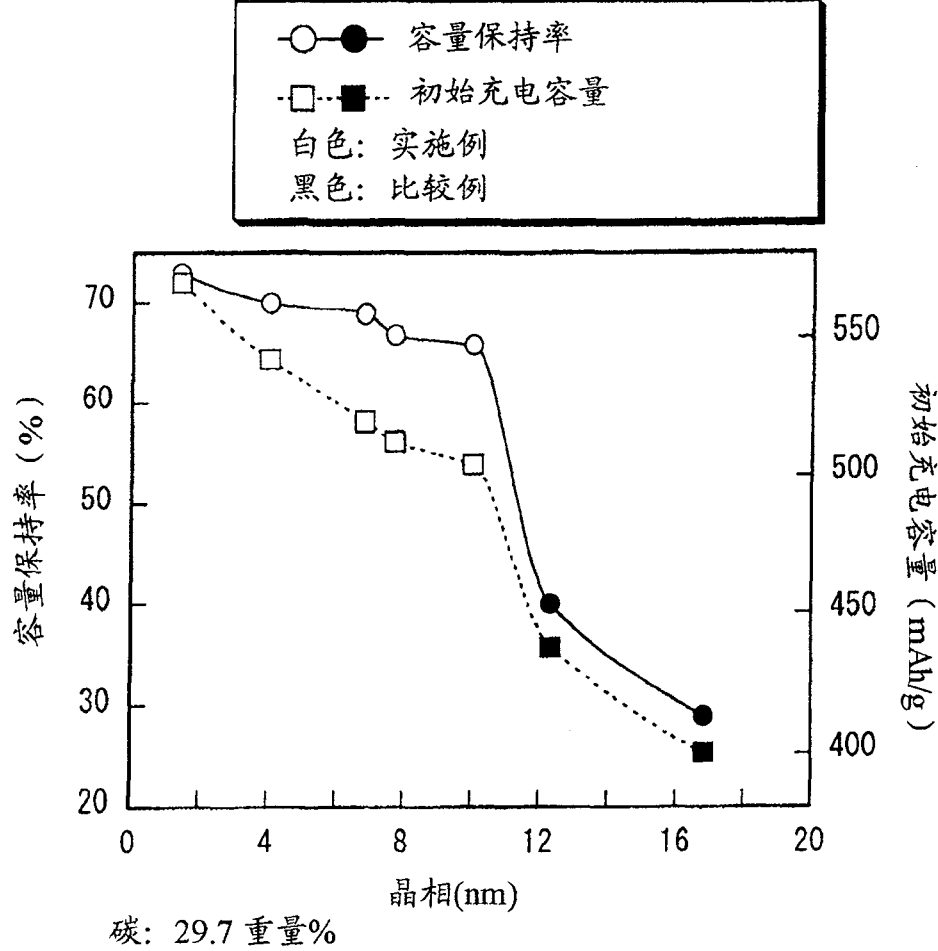


图 18

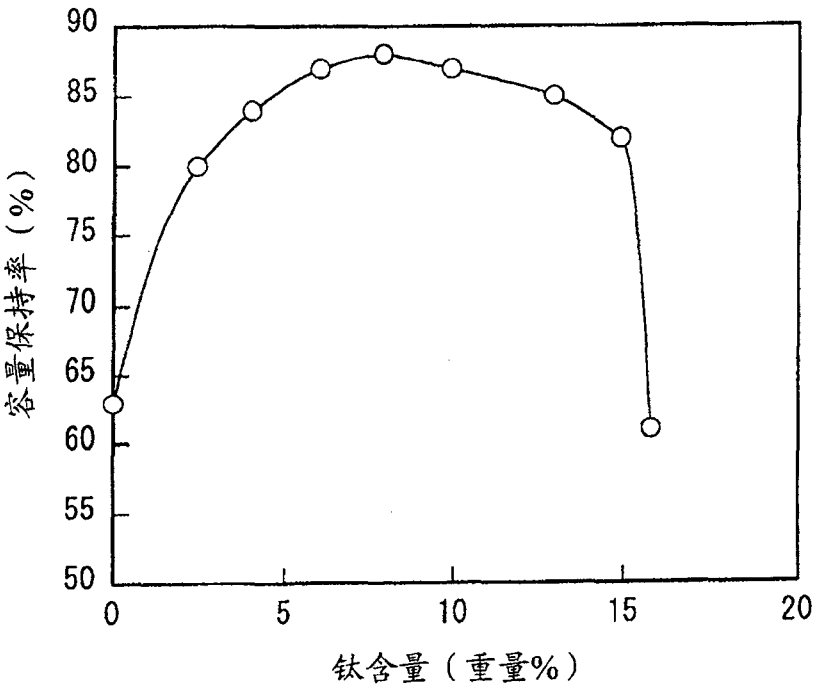


图 19

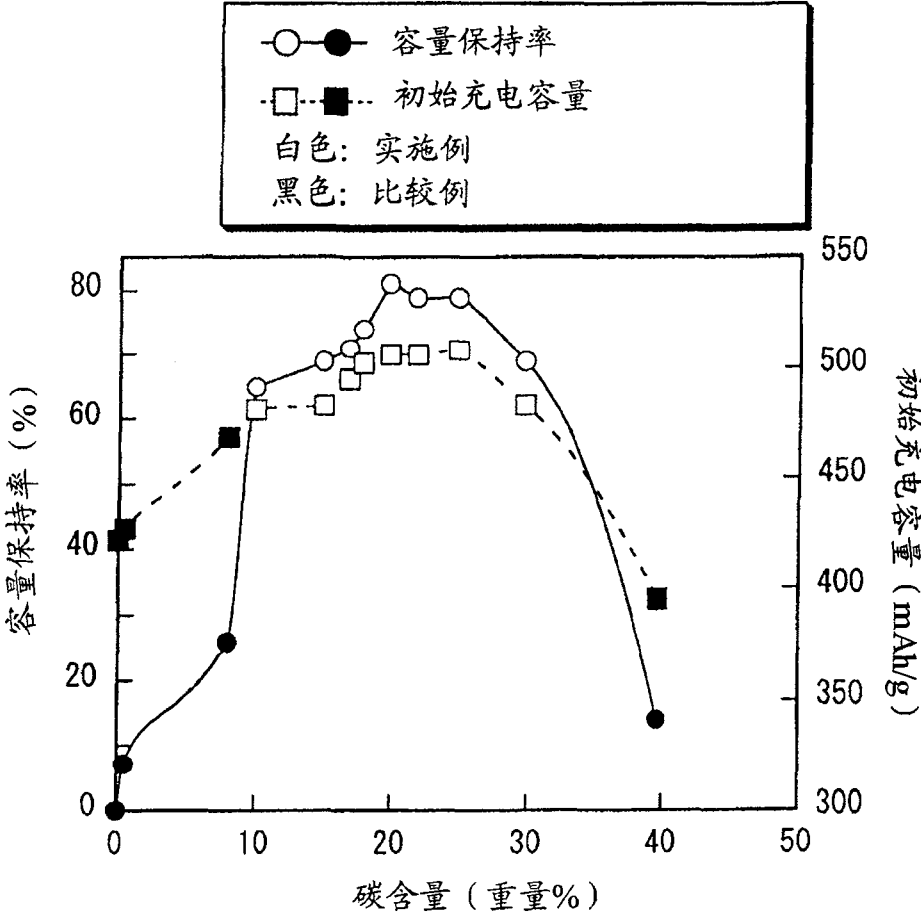
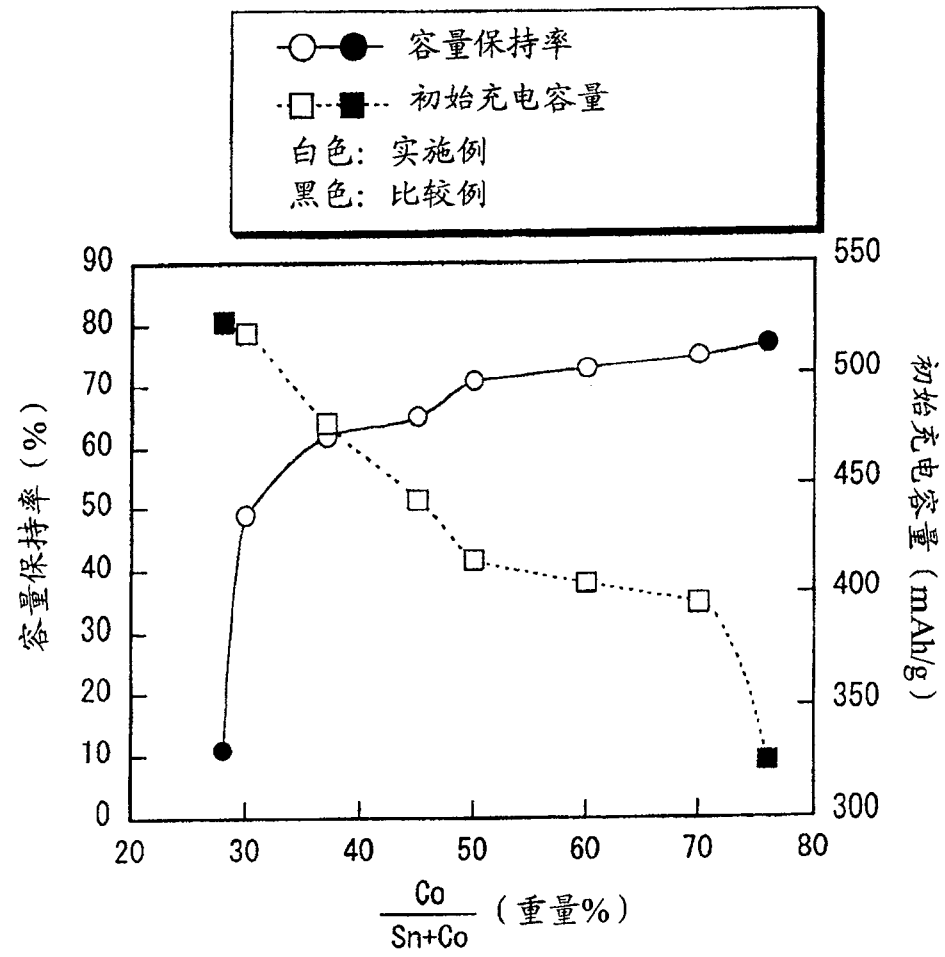


图 20



碳: 9.9 重量%

图 21

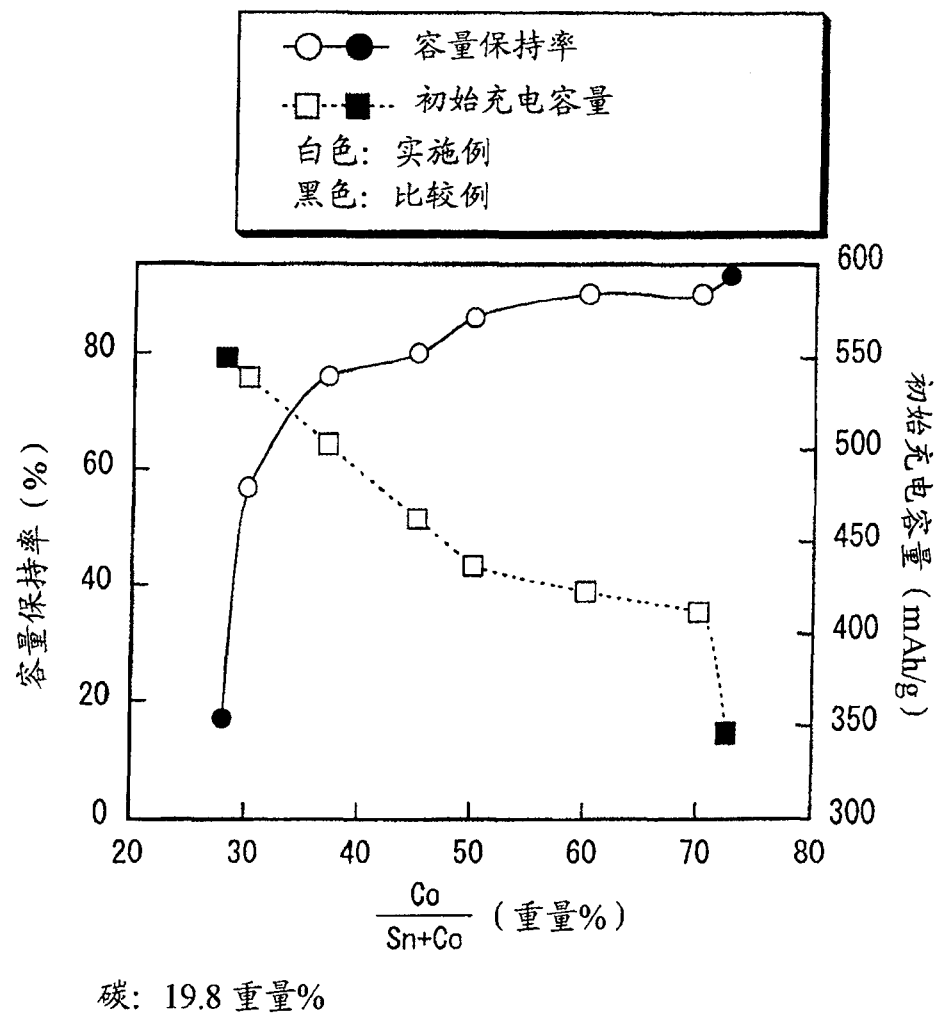
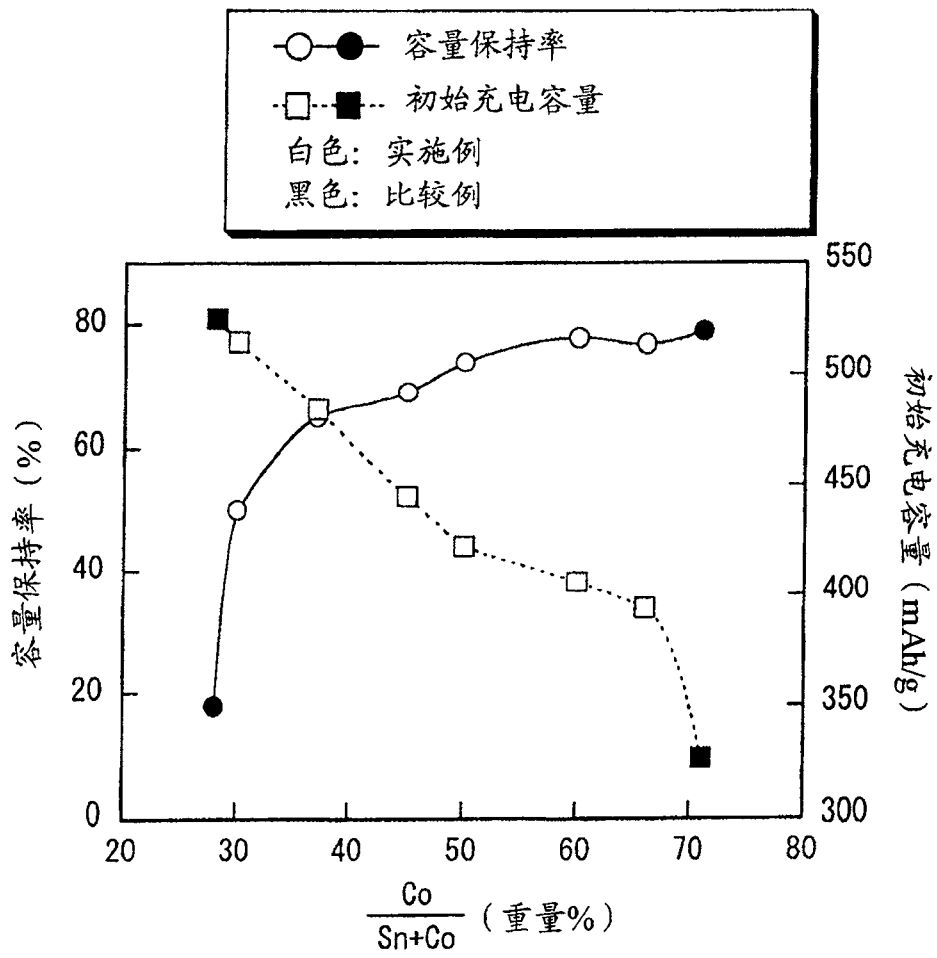


图 22



碳: 29.7 重量%

图 23

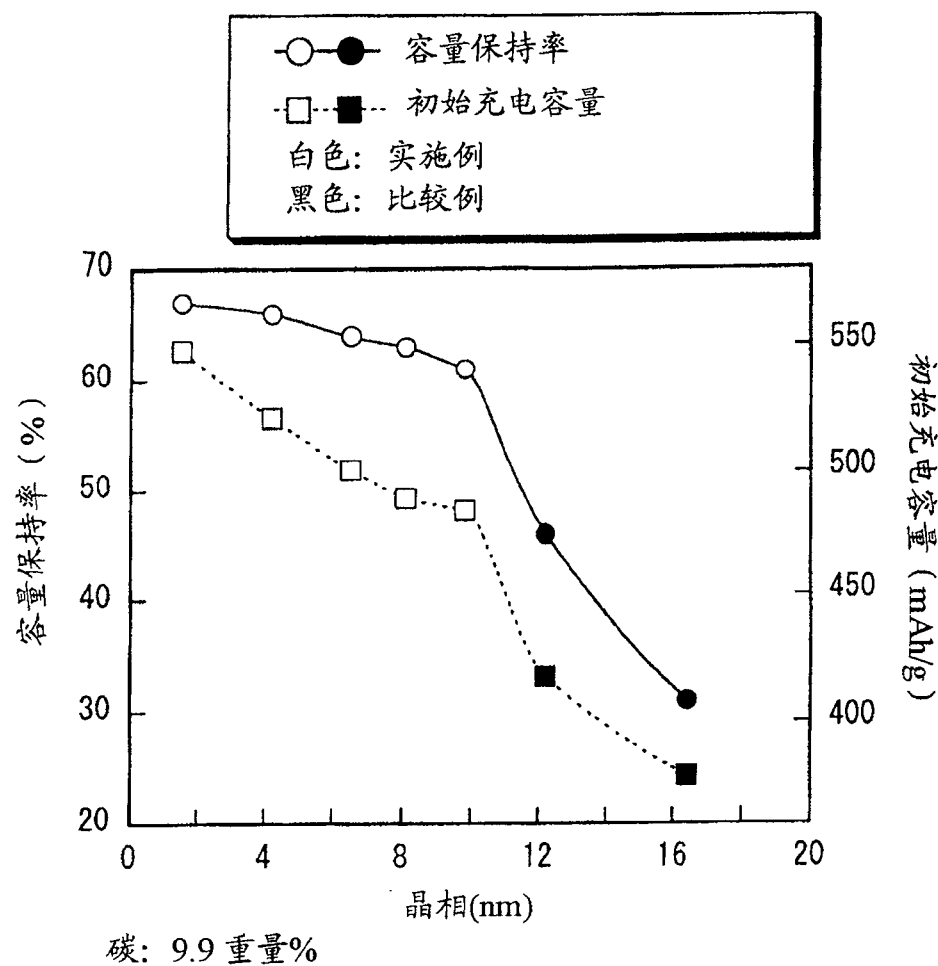


图 24

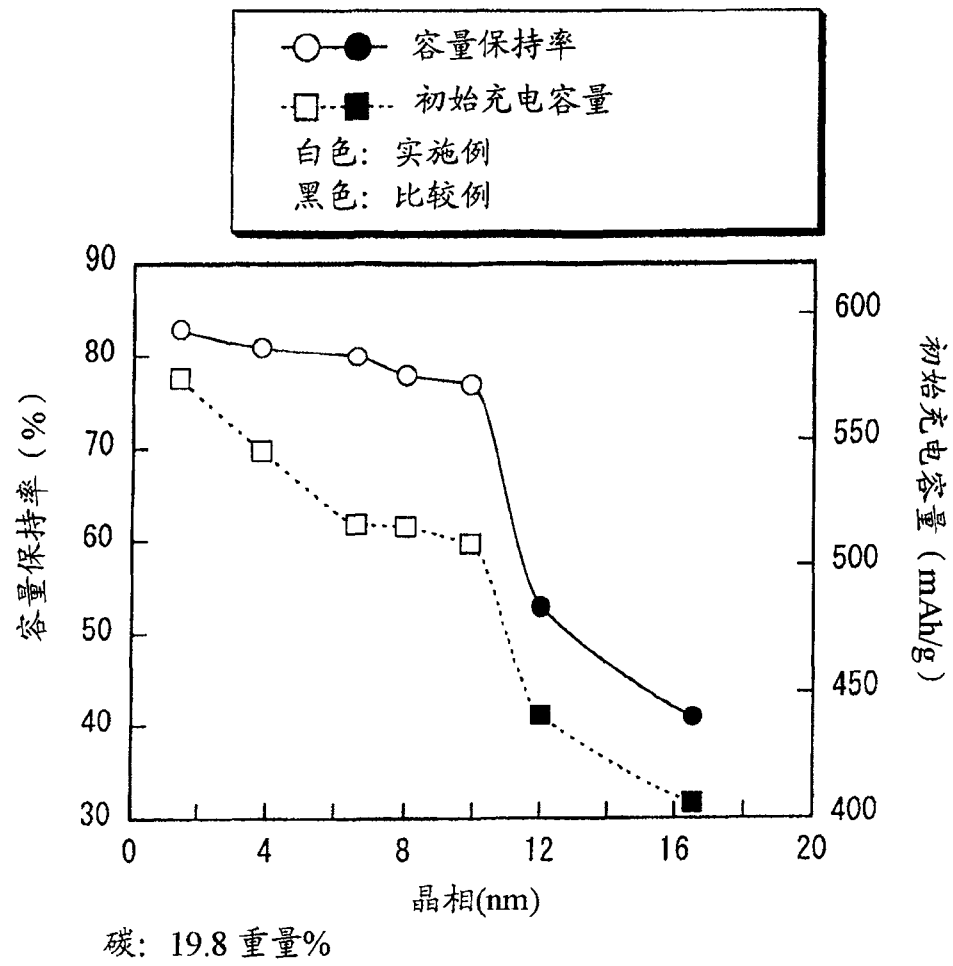


图 25

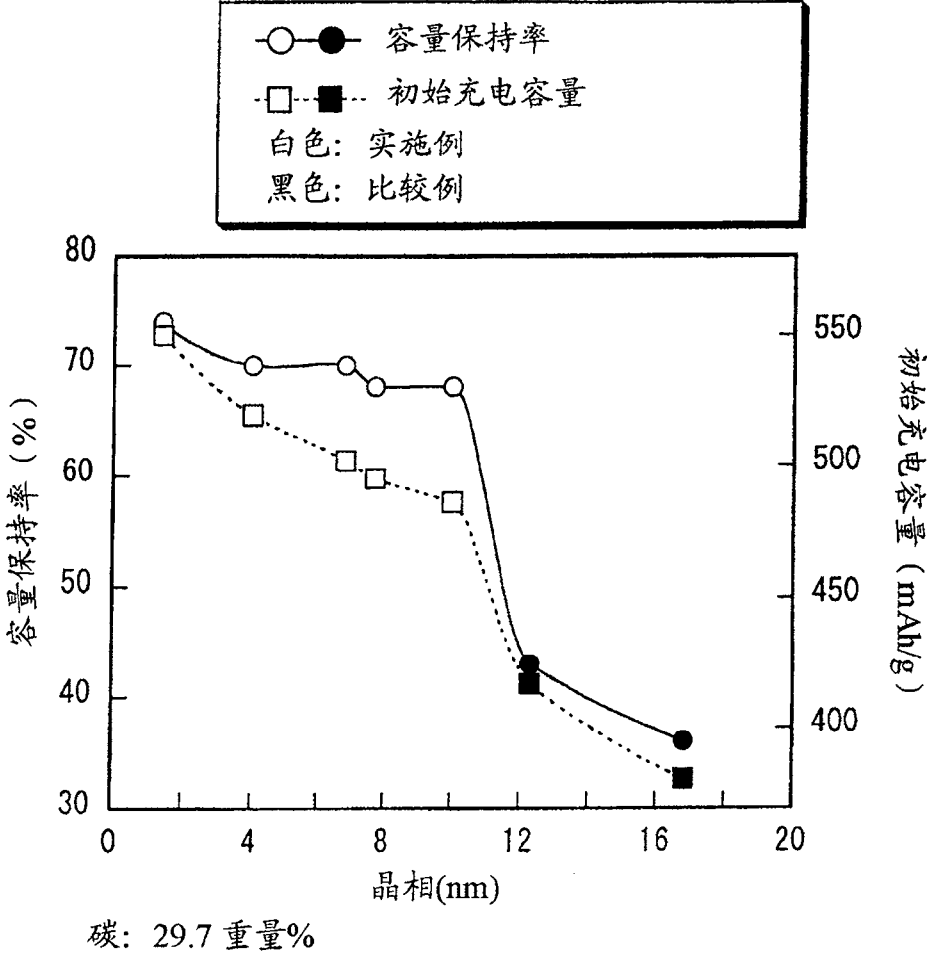


图 26

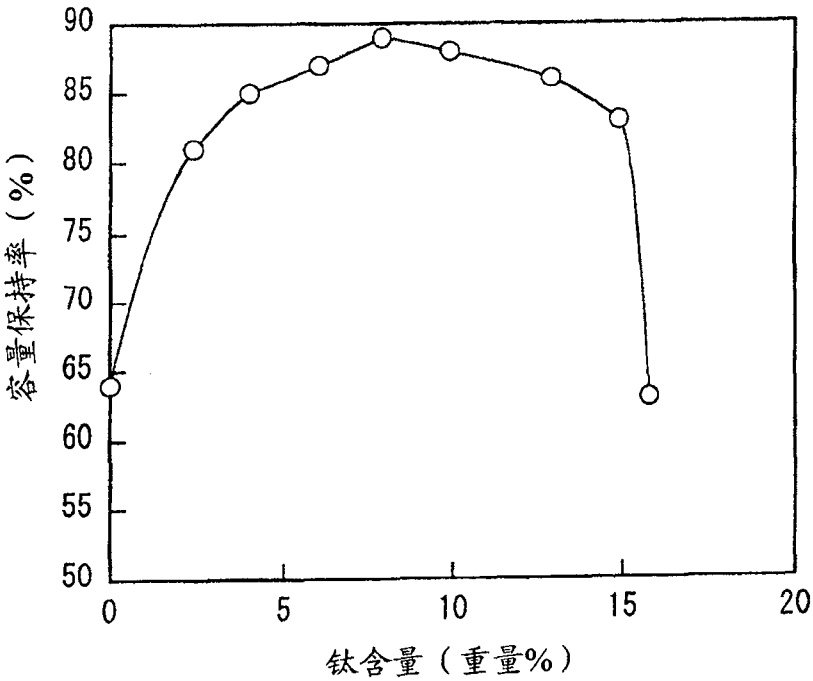


图 27