[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 200480008500.4

[51] Int. Cl.
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
H01M 10/40 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 11 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100347885C

[22] 申请日 2004.5.21
[21] 申请号 200480008500.4
[30] 优先权
[32] 2003.5.22 [33] JP [31] 145346/2003
[86] 国际申请 PCT/JP2004/007294 2004.5.21
[87] 国际公布 WO2004/105152 日 2004.12.2
[85] 进入国家阶段日期 2005.9.28
[73] 专利权人 松下电器产业株式会社
地址 日本大阪府
[72] 发明人 佐藤俊忠 岛村治成 大山秀明 美藤靖彦
[56] 参考文献
CN1313645A 2001.9.19
JP2002-124254A 2002.4.26
JP2001-256974A 2001.9.21
US6265111B1 2001.7.24
WO02/21616A1 2002.3.14
JP2002-216746A 2002.8.2
审查员 马珊珊
[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 王 英

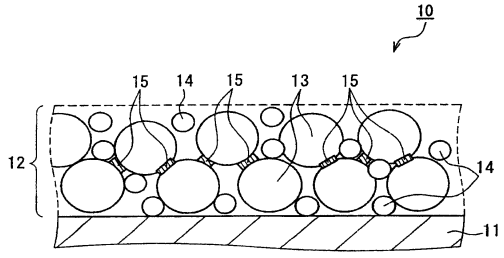
权利要求书 5 页 说明书 50 页 附图 5 页

[54] 发明名称

非水电解质二次电池及其制造方法

[57] 摘要

提供一种具有优良的充电/放电循环特性的非水电解质二次电池，更具体地讲，提供一种其中抑制由于充电/放电循环引起的负电极导电性恶化的非水电解质二次电池及其制造方法。非水电解质二次电池包括：能够可逆地吸收和释放 Li 离子的正电极和负电极；以及具有锂离子导电性的非水电解质。负电极包括集电器和设置在集电器表面上的活性材料颗粒。所述活性材料颗粒包括 Si 和至少一种选自由 Sn、In、Ga、Pb 和 Bi 组成的组中的元素 R。在活性材料颗粒之间形成包含元素 R 的金属键。



1、一种非水电解质二次电池，包括：能够可逆地吸收和释放 Li 离子的正电极和负电极；以及具有锂离子导电性的非水电解质，

其中所述负电极包括集电器和设置在所述集电器表面上的活性材料颗粒，

所述集电器包括含量为 95 质量%或更高的 Cu，

所述活性材料包括 Si 和至少一种选自由 Sn、In、Ga、Pb 和 Bi 组成的组中的元素 R，以及

在一部分所述活性材料颗粒与所述集电器之间形成包含所述元素 R 的金属键，而且

当将活性材料颗粒的粒径设定为 D 时，80 原子%或更高的元素 R 存在于从活性材料颗粒的表面至 0.1D 的深度的范围内。

2、根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其中所述活性材料颗粒还包括过渡金属元素 M，该元素 M 是从 Ti、Cu、Ni、Co 和 Fe 之中选择的至少一种。

3、根据权利要求 2 所述的非水电解质二次电池，其中相对于包含在所述活性材料颗粒中的 Si 和所述元素 M 的总量 100 质量份，包含在所述活性材料颗粒中的元素 R 的含量在从 2 质量份至 25 质量份的范围内。

4、根据权利要求 2 所述的非水电解质二次电池，其中所述活性材料颗粒包括：由通过 MSi_2 的化学组分式表示的金属间化合物形成的第一相；以及由非晶 Si 形成的第二相。

5、根据权利要求 2 所述的非水电解质二次电池，其中所述元素 M 为 Ti。

6、根据权利要求 4 所述的非水电解质二次电池，其中所述第一相中的晶粒的平均直径为 50nm 或更小。

7、根据权利要求 4 所述的非水电解质二次电池，其中所述第二相中晶粒的平均直径为 50nm 或更小。

8、根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其中所述负电极还包括含有过渡金属元素 L 的导电剂，所述元素 L 是从 Cu、Ni 和 Ti 之中选择的至少一种。

9、根据权利要求 8 所述的非水电解质二次电池，其中所述元素 L 为 Cu。

10、根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其中所述金属键包括 Cu 和所述元素 R 的固溶体。

11、根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其中，在所述活性材料颗粒与所述集电器之间形成所述金属键的区域展示出与锂的不反应性。

12、根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其中所述集电器具有至少一种选自由箔、多孔体和泡沫体组成的组中的形状。

13、根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池，其中，所述活

性材料颗粒的氧含量为 2wt%或更少。

14、一种非水电解质二次电池的制造方法，该二次电池包括：能够可逆地吸收和释放 Li 离子的正电极和负电极；以及具有锂离子导电性的非水电解质，该方法包括以下步骤：

（i）通过将浆料涂敷在包含含量为 95 质量%或更高的 Cu 的集电器的表面上，随后进行干燥来形成第一薄片，该浆料包含包括 Si 和至少一种选自由 Sn、In、Ga、Pb 和 Bi 组成的组中的元素 R 的活性材料颗粒；以及

（ii）通过在非氧化气氛中在范围从 80°C 至 350°C 的温度下对所述第一薄片进行热处理，形成在一部分所述活性材料颗粒与所述集电器之间形成了包含所述元素 R 的金属键的所述负电极，其中当将活性材料颗粒的粒径设定为 D 时，80 原子%或更高的元素 R 存在于从活性材料颗粒的表面至 0.1D 的深度的范围内。

15、根据权利要求 14 所述的非水电解质二次电池的制造方法，其中所述活性材料颗粒还包括过渡金属元素 M，该元素 M 是从 Ti、Cu、Ni、Co 和 Fe 之中选择的至少一种。

16、根据权利要求 15 所述的非水电解质二次电池的制造方法，其中所述元素 M 为 Ti。

17、根据权利要求 14 所述的非水电解质二次电池的制造方法，其中，在步骤（i）中，涂敷到所述集电器表面上的所述浆料进一步包括包含过渡金属元素 L 的导电剂，所述元素 L 是从 Cu、Ni 和 Ti 之中选择的至少一种。

18、根据权利要求 17 所述的非水电解质二次电池的制造方法，其中所述元素 L 为 Cu。

19、一种非水电解质二次电池的制造方法，该二次电池包括：能够可逆地吸收和释放 Li 离子的正电极和负电极；以及具有锂离子导电性的非水电解质，该方法包括以下步骤：

（I）通过将包含包括 Si 的活性材料颗粒的浆料涂敷在包含含量为 95 质量%或更高的 Cu 的集电器的表面上，随后进行干燥来形成第一薄片；

（II）通过在所述活性材料颗粒的表面上形成包含至少一种选自由 Sn、In、Ga、Pb 和 Bi 组成的组中的元素 R 的膜来形成第二薄片；以及

（III）通过在非氧化气氛中在范围从 80°C 至 350°C 的温度下对所述第二薄片进行热处理，形成在一部分所述活性材料颗粒与所述集电器之间形成了包含所述元素 R 的金属键的所述负电极。

20、根据权利要求 19 所述的非水电解质二次电池的制造方法，其中所述活性材料颗粒还包括过渡金属元素 M，该元素 M 是从 Ti、Cu、Ni、Co 和 Fe 之中选择的至少一种。

21、根据权利要求 20 所述的非水电解质二次电池的制造方法，其中所述元素 M 为 Ti。

22、根据权利要求 19 所述的非水电解质二次电池的制造方法，其中，在步骤（I）中，涂敷到所述集电器表面上的所述浆料还包括包含过渡金属元素 L 的导电剂，所述元素 L 是从 Cu、Ni 和 Ti 之中选择的至少一种。

23、根据权利要求 22 所述的非水电解质二次电池的制造方法，其中所述元素 L 为 Cu。

24、根据权利要求 19 所述的非水电解质二次电池的制造方法，其中在步骤（II）中，通过至少一种选自由镀覆法和化学气相沉积法组成的组中的方法形成包含至少一种元素 R 的所述膜。

非水电解质二次电池及其制造方法

技术领域

本发明涉及非水电解质二次电池及其制造方法。

背景技术

近年来，含有诸如 Si（硅）和 Sn（锡）等元素的合金基负电极材料作为用于非水电解质二次电池的负电极活性材料已经受到了关注。一些包括 Si、Sn 等的金属元素种类能够可逆且电化学地吸收和释放 Li（锂）。此外，与通常用作负电极活性材料的诸如石墨的常规碳基材料相比较，这些金属元素具有增高负电极容量的可能性。例如，Si 的理论放电容量（discharging capacity）为大约 4199mAh/g，这大约是石墨的理论放电容量的 11 倍。

然而，因为由于在吸收 Li 时形成诸如 Li-Si 或 Li-Sn 的合金而使这些材料的晶体结构改变，所以合金基负电极材料易于显著膨胀。在使用石墨作为负电极活性材料的情况下，由于将 Li 插入在石墨层之间（插入作用），所以在 Li 吸收期间体积膨胀大约 1.1 倍。另一方面，在 Si 吸收 Li 至最大程度的情况下，与吸收之前相比较，体积理论上增加 4 倍。当负电极活性材料随着 Li 的吸收而显著膨胀时，活性材料颗粒会破裂或活性材料层从集电器（collector）上剥离，这导致负电极的导电性恶化。这种负电极的导电性恶化导致诸如充电/放电循环特性的电池特性的恶化。

例如，作为一种用于抑制活性材料层剥离的可能对策，可以增加包含在活性材料中的粘合剂（binder）的比率。然而，由于粘合剂自身不能促进充电/放电反应，所以其负电极容量会退化。

此外，为了抑制负电极的导电性恶化，例如，JP 2002-260637A 提议出一种通过在非氧化气氛中在由铜箔或铜合金箔制成的集电器的表面上烧结含有 Si 的活性材料颗粒和由铜或铜合金制成的导电金属粉末的混合物而获得的负电极。

然而，在由 JP 2002-260637A 公开的负电极中，通过制造期间的烧结工艺产生不与 Li 电化学反应的 Cu-Si 化合物，这会降低负电极容量。此外，在上述出版物中公开的技术必然需要在高温下烧结，其中用作集电器的铜（Cu）会熔化或硬化。这种现象导致集电器的柔性损失，这会使得难以构造电池。

发明内容

考虑到这种情况，本发明的目的是提供一种具有优良的充电/放电循环特性的非水电解质二次电池，更为具体地讲，提供一种其中抑制由于充电/放电循环而引起的负电极的导电性恶化的非水电解质二次电池，并提供其制造方法。

本发明的非水电解质二次电池可以包括：能够可逆地吸收和释放 Li 离子的正电极和负电极；和具有锂离子导电性的非水电解质。负电极可以包括集电器和设置在集电器表面上的活性材料颗粒。活性材料可以包括 Si 和至少一种选自由 Sn、In、Ga、Pb 和 Bi 组成的组中的元素 R。在活性材料颗粒之间会形成包含元素 R 的金属键。

本发明的另一种非水电解质二次电池可以包括：能够可逆地吸收和释放 Li 离子的正电极和负电极；以及具有锂离子导电性的非水电解质。负电极可以包括集电器和设置在集电器表面上的活性材料颗粒。集电器可以包括含量为 95%或更高的 Cu。活性材料可以包括 Si 和至少一种选自由 Sn、In、Ga、Pb 和 Bi 组成的组中的元素 R。在一部分活性材料颗粒与集电器之间会形成包含元素 R 的金属键。

接下来，本发明的非水电解质二次电池的制造方法用于制造非水

电解质二次电池，该非水电解质二次电池包括：能够可逆地吸收和释放 Li 离子的正电极和负电极；以及具有锂离子导电性的非水电解质。该方法可以包括以下步骤：

（i）通过在包含含量为 95 质量%或更高的 Cu 的集电器的表面上涂敷浆料，随后进行干燥来形成第一薄片，该浆料包含包括 Si 和至少一种选自由 Sn、In、Ga、Pb 和 Bi 组成的组中的元素 R 的活性材料；以及

（ii）通过在非氧化气氛下在范围从 80°C 至 350°C 的温度下对第一薄片进行热处理，形成负电极。

本发明的非水电解质二次电池的另一种制造方法用于制造非水电解质二次电池，该非水电解质二次电池包括：能够可逆地吸收和释放 Li 离子的正电极和负电极；以及具有锂离子导电性的非水电解质。该方法可以包括以下步骤：

（I）通过在包含含量为 95 质量%或更高的 Cu 的集电器的表面上涂敷包含包括 Si 的活性材料的浆料，随后进行干燥来形成第一薄片；

（II）通过在活性材料颗粒的表面上形成包含至少一种选自由 Sn、In、Ga、Pb 和 Bi 组成的组中的元素 R 的膜来形成第二薄片；以及

（III）通过在非氧化气氛下在范围从 80°C 至 350°C 的温度下对第二薄片进行热处理，形成负电极。

本发明的非水电解质二次电池的又一种制造方法用于制造非水电解质二次电池，该非水电解质二次电池包括：能够可逆地吸收和释放 Li 离子的正电极和负电极；以及具有锂离子导电性的非水电解质。该方法包括以下步骤：

（a）通过在集电器的表面上涂敷浆料来，随后进行干燥形成第一薄片，该浆料包含：包括 Si 和至少一种选自由 Sn、In、Ga、Pb

和 Bi 组成的组中的元素 R 的活性材料颗粒；以及包含 Cu 的导电剂；以及

（b）通过在非氧化气氛下在范围从 80°C 至 350°C 的温度下对第一薄片进行热处理，形成负电极。

本发明的非水电解质二次电池的再一种制造方法用于制造非水电解质二次电池，该非水电解质二次电池包括：能够可逆地吸收和释放 Li 离子的正电极和负电极；以及具有锂离子导电性的非水电解质。该方法可以包括以下步骤：

（A）通过在集电器的表面上涂敷浆料，随后进行干燥来形成第一薄片，该浆料包括：包含 Si 的活性材料颗粒；以及包含 Cu 的导电剂；

（B）通过在活性材料颗粒和导电剂的表面上形成包含至少一种选自由 Sn、In、Ga、Pb 和 Bi 组成的组中的元素 R 的膜来形成第二薄片；以及

（C）通过在非氧化气氛下在范围从 80°C 至 350°C 的温度下对第二薄片进行热处理，形成负电极。

本发明的非水电解质二次电池的另一种制造方法用于制造非水电解质二次电池，该非水电解质二次电池包括：能够可逆地吸收和释放 Li 离子的正电极和负电极；以及具有锂离子导电性的非水电解质。该方法可以包括以下步骤：

（α）通过在集电器的表面上涂敷浆料，随后进行干燥来形成第一薄片，该浆料包含：包括 Si 的活性材料颗粒；以及包括至少一种选自由 Sn、In、Ga、Pb 和 Bi 组成的组中的元素 R 的添加剂；以及

（β）通过在非氧化气氛下在范围从 80°C 至 350°C 的温度下对第一薄片进行热处理，形成负电极。

附图的简要描述

图 1 示意性示出本发明的非水电解质二次电池的一个例子；

图 2 示意性示出本发明的非水电解质二次电池中的负电极结构的一个例子；

图 3 示意性示出本发明的非水电解质二次电池的负电极中的活性材料颗粒的结构的一个例子；

图 4 示意性示出本发明的非水电解质二次电池的另一个例子；

图 5 示意性示出本发明的非水电解质二次电池的又一个例子；

图 6A 至图 6D 示意性示出本发明的非水电解质二次电池的制造方法的一个例子；

图 7A 至图 7E 示意性示出本发明的非水电解质二次电池的制造方法的另一个例子。

具体实施方式

下面参考附图来说明本发明的实施例。在以下实施例的说明中，为了避免重复说明，相同的参考标记表示相同的元件。

首先，下面将说明本发明的非水电解质二次电池（下文中还被简称为“二次电池”或“电池”）。

本发明的二次电池包括：能够可逆地吸收和释放 Li 离子的正电极和负电极；以及具有锂离子导电性的非水电解质，其特征存在于负电极中。这里，吸收和释放锂离子是指锂离子的电化学吸收和释放，其不旨在限制吸收和释放的锂离子的形式。通常，吸收和释放 Li^+。在本说明书中，可以将“可逆地吸收和释放锂离子的能力”简单地描述为“可逆地吸收和释放锂的能力”，而“具有锂离子导电性”可以被简单地描述为“具有锂导电性”。

更为具体地讲，例如，本发明的二次电池包括：外壳和电极板组以及容纳在外壳中的非水电解质。电极板组包括正电极、负电极以及设置在正电极与负电极之间的的隔离板。正电极和负电极都能可

逆地吸收和释放锂。

可以将通常用于非水电解质二次电池的组分施加到除负电极之外的元件上。例如，所使用的正电极可以包括由含有锂的过渡金属复合氧化物制成的正电极活性材料。复合氧化物不特别受限制，且，最重要的是，优选使用诸如 $LiCoO_2$、$LiNiO_2$ 和 $LiMn_2O_4$ 的复合氧化物以及其中在固态下溶解类型不同于这些复合氧化物中的过渡金属（例如 Co、Ni、Mn、Al、Mg、Zr 等）的金属元素的化合物。只要包含能够可逆地吸收和释放锂的正电极活性材料就行，正电极的结构和形状不受特别限制。

对于隔离板，结构、形状和使用的材料不受特别限制，只要其在电池的内部环境中电化学稳定就行，它能够保存非水电解质并且能够防止正电极与负电极之间电短路。例如，可以使用由诸如聚乙烯和聚丙烯的石蜡树脂制成的多孔膜、无纺布、机织织物（woven fabric）等。

对于非水电解质，所使用的材料不受特别限制，只要它们具有锂离子导电性就行。可以使用固态非水电解质或液态非水电解质（即非水电解质溶液）。例如，可以使用包括溶解在非水溶剂中的锂盐的溶液作为非水电解质溶液。例如，$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiN(CF_3SO_2)_2$ 等可以用于锂盐。例如，非水溶剂可以为诸如碳酸亚乙酯、碳酸异丙烯酯和碳酸亚乙烯酯的环状碳酸酯化合物、诸如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯和碳酸甲乙酯的开链碳酸碳酸酯化合物、以及诸如 γ-丁内酯的丁内酯化合物。还可以使用包含以任意比率混合的这些混合物的非水溶剂。

二次电池的形状也不受特别限制。本发明的二次电池可以为图 1 中所示的平坦形二次电池 20（非水电解质二次电池 20）。在图 1 的二次电池 20 中，正电极 21、负电极 24 和夹在正电极 21 与负电极 24 之间的隔离板 23 容纳在兼作为正电极端子的外壳 22 中。非水电

解质也容纳在外壳 22 中，未示出。使用密封垫 25 和兼作为负电极端子的密封板 26 来密封外壳 22。或者，本发明的二次电池可以为包含依次叠置且然后卷成圆柱形电极板组的正电极、隔离板和负电极的叠层的圆柱形二次电池。

不考虑尺寸和用途，从用于精密设备和移动设备的小尺寸二次电池到用于混合式车的大尺寸二次电池本发明的二次电池都适用。

下面说明本发明的二次电池中的负电极。

图 2 示出本发明的二次电池中负电极的结构的一个例子。图 2 的负电极 10 包括集电器 11 和设置在集电器 11 表面上的活性材料颗粒 13。在集电器 11 的表面上，设置导电剂 14 以及活性材料颗粒 13，使得活性材料颗粒 13 和导电剂 14 形成活性材料层 12。换句话说，在集电器 11 的表面上形成包含活性材料颗粒 13 和导电剂 14 的活性材料层 12。这里值得注意的是，可以省略导电剂 14，如果需要，其可以包含在活性材料层 12 中。活性材料颗粒 13 包括：至少一种选自 Sn（锡）、In（铟）、Ga（镓）、Pb（铅）以及 Bi（铋）的元素 R；和 Si（硅）。在活性材料颗粒 13 之间形成包含元素 R 的金属键（金属键部分 15）。换句话说，通过经由元素 R 的金属键将活性材料颗粒 13 键合在一起。或者，可以说是通过含有元素 R 的合金来将活性材料颗粒 13 键合在一起。这里，本说明书中的合金的概念包括固溶体和金属间化合物以及一般的合金。在图 2 中，为了简化说明，省略了活性材料颗粒 13 和导电剂 14 的剖面线（hatching），并且在一些情况下在随后的附图中，同样省略剖面线。

元素 R 能够以单一元素的形式可逆地地吸收和释放锂。由此，虽然在本发明的二次电池中的负电极中，活性材料颗粒 13 除 Si 之外还含有元素 R，但是可以抑制活性材料颗粒 13 自身的容量的显著降低。此外，在相对较低的温度下（例如，在从 100℃ 至 350℃ 的范围内）元素 R 易于与其它元素形成合金，特别是易于与过渡金属元

素形成合金。而且，这样形成的合金具有较少地与锂电化学反应的特性（很难吸收和释放锂）。因此，在负电极 10 的金属键部分 15 处，在电池的充电和放电期间，抑制锂离子的吸收和释放，相应地可以抑制金属键部分 15 的膨胀和收缩。即，本发明的二次电池 20 中的负电极 10 允许活性材料颗粒 13 比常规的负电极更加紧密地键合在一起。这样，即使当包含在活性材料颗粒 13 中的 Si 随着电池的充电和放电（随着锂的吸收和释放）而膨胀和收缩时，也可以抑制活性材料颗粒 13 从活性材料层 12 中释放和活性材料层 12 破裂的现象。即，可以提供具有优良的充电和放电循环特性的二次电池，更为具体地讲，例如，可以提供其中可以抑制由于充电/放电循环而引起的负电极的导电性恶化的二次电池。例如，可以通过下述本发明的二次电池的制造方法来获得这种二次电池。

活性材料颗粒 13 的尺寸不受特别限制，例如，平均粒径范围从 0.1μm 至 45μm，且优选地，从 1μm 至 25μm。例如，在活性材料颗粒 13 的平均粒径不小于 0.1μm 的情况下，可以抑制活性材料颗粒之间的接触电阻的增加。在活性材料颗粒 13 的平均粒径不大于 45μm 的情况下，可以抑制活性材料层 12 的表面、即负电极 10 的表面的粗糙度的增加。

活性材料层 12 中所含的活性材料颗粒 13 的比率不受特别限制，根据所需的电池特性，可以自由地设置。

在本发明的二次电池中，活性材料颗粒 13 还可以包含过渡金属元素 M（下文中还简称为“元素 M”）。这种二次电池可以抑制由于锂的吸收和释放而引起的活性材料颗粒 13 自身的破裂。

为了抑制由于锂的吸收和释放引起的活性材料颗粒 13 的破裂，使用非常细微的 Si 晶粒是有效的，其然后分散到很难吸收和释放锂并且导电性（电导率）高的材料中。可利用具有 Si 和元素 M 的金属间化合物的相和 Si 单相的活性材料作为这种活性材料。与 Si 单相相

比较，Si 和元素 M 的金属间化合物在导电性上是优良的，并且具有较少地与锂进行电化学反应的特性。因此，当活性材料颗粒 13 进一步包含元素 M 时，可以抑制由于锂的吸收和释放引起的活性材料颗粒 13 自身的破裂。

包含在活性材料颗粒 13 中的元素 R 的含量不受具体限制。首先，相对于包含在活性材料颗粒 13 中的 Si 的总的 100 个质量份，优选为从 2 个质量份到 25 个质量份的范围，该范围包含所述 2 个质量份和 25 个质量份（在其中活性材料 13 进一步含有元素 M 的情况下，相对于 Si 和元素 M 的总的 100 个质量份）。当元素 R 的含量小于 2 质量%时，不能十分充足地形成金属键 15，这会降低上述效果。当元素 R 的含量大于 25 质量%时，单个元素 R 的存在比率会增加。由于元素 R 独自能够可逆地吸收和释放锂，所以如果单个元素 R 的存在比率增加，则元素 R 会膨胀和收缩，这会导致活性材料颗粒 13 的破裂或金属键 15 的毁坏。

元素 M 不受特别限制，只要其为能够与 Si 形成金属间化合物的元素就行。最重要的是，优选使用至少一种选自 Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo 和 W 的元素，并且特别优选地使用 Ti。例如，当允许 Ti 和 Si 成为合金时，可以获得具有高导电性和具有至少两个相的活性材料颗粒 13，所述至少两个相包括较少与锂进行电化学反应的 Ti-Si 金属间化合物的相和 Si 单相。

在本发明的二次电池中，活性材料颗粒 13 优选包括：由通过 MSi_2 的化学组成式表示的金属间化合物形成的第一相；以及由非晶 Si 形成的第二相。这可以进一步抑制由于锂的吸收和释放引起的活性材料颗粒 13 的破裂。图 3 示出这种活性材料颗粒的结构的一个例子。在图 3 的例子中，由非晶 Si 形成的 Si 相 31 像岛一样分布在由通过 MSi_2 的组成式表示的金属间化合物形成的 MSi_2 相 32 中，其中形成包括 MSi_2 相 32 的海（sea）（矩阵）和 Si 相 31 的岛的海-岛结构。

这里，组成式 MSi_2 中的“M”指的是上述元素 M。

由 MSi_2 的组成式表示的金属间化合物（其还可以被称为元素 M 的硅化物）不受特别限制，并且例如，其可以为元素 M 的上述例子和 Si 的金属间化合物。重要的是，包含作为元素 M 的 Ti 的 $TiSi_2$ 是优选的，因为其比除 Ti 之外的元素 M 的硅化物具有较高的导电率，并且其容易形成。

这里，非晶 Si 是指具有在衍射剖面（diffraction profile）中存在的宽散射带的 Si，在该衍射剖面中，例如，顶点在 2θ 值表示的 20° 至 40° 的范围内,所述 2θ 值是通过利用 CuKα 辐射的 X 射线衍射测定获得的。非晶 Si 的衍射剖面可以包括存在于其中的晶体衍射线。然而，在包含晶体衍射线的情况下，优选地，对于 2θ 值，其中出现最强的衍射强度的峰值的半宽为 0.6° 或更高。与由结晶 Si 形成的 Si 相不同的是，由这种非晶 Si 形成的 Si 相具有不规则的晶体结构或混乱的非晶结构。因此，该结构很难被改变，即使当它吸收锂时（如上所述，在结晶 Si 的情况下，当其吸收锂时其晶体结构改变，由此展现出显著的膨胀现象），并且因此更小地倾向于毁坏。此外，通常，非晶 Si 的强度高于结晶 Si 的强度，并且因此其可以更大程度地抑制由于锂的吸收和释放而引起的活性材料颗粒 13 中的破裂的发生。

优选地，第一相中的晶粒（MSi_2 相 32，诸如 $TiSi_2$ 相）的平均直径不大于 50nm（例如，范围从 1nm 至 40nm）。当 MSi_2 相中的晶粒的平均直径大于 50nm 时，存在由于在充电期间（锂的吸收期间）膨胀的 Si 相而引起活性材料颗粒 13 破裂的可能性。活性材料颗粒 13 中的破裂成为负电极导电性退化的一个因素。

优选地，第二相中的晶粒（非晶 Si 相 31）的平均直径不大于 50nm（例如，范围从 1nm 至 40nm）。首要的，30nm 或更小是优选的，并且 10nm 或更小是特别优选的。当 Si 相中的晶粒的平均直径大于 50nm 时，存在由于活性材料颗粒 13 内的膨胀和收缩引起的活性材

料颗粒 13 的破裂的概率增加的可能性。

在元素 M 为 Ti 的情况下，优选地，活性材料颗粒 13 中所包含的 Si 相对于 Ti 的质量比（Si 质量/Ti 质量）不小于 1.18。为了允许包含 $TiSi_2$ 相和 Si 相的两个相的活性材料颗粒的形成，优选地，Si 的组分比 $TiSi_2$ 高（Ti 46wt%-Si 54wt%，即 Si/Ti 的质量比=1.7）。首要的，根据负电极容量和充电/放电循环特性，包含具有范围从 Ti 40wt%-Si 60wt%（即 Si/Ti 的质量比=1.50）至 Ti 35wt%-Si 65wt%（即 Si/Ti 的质量比=1.86）的质量比的 Ti 和 Si 的活性材料颗粒为优选的。

在本发明的二次电池中，优选地，活性材料颗粒 13 的氧含量在构造电池之前不高于 2 质量%。当氧含量大于 2 质量%时，在活性材料颗粒 13 的表面上或内侧会产生绝缘 SiO_2 或过渡金属氧化物，由此降低颗粒的导电性。此外，当吸收和释放锂的 Si 变为氧化物时，存在负电极容量恶化的可能性。可以通过使用氢氟酸等处理活性材料颗粒 13 来降低活性材料颗粒 13 的氧含量。另一种降低氧含量的方法是，可以限制活性材料颗粒 13 的平均粒径从而排除具有极小平均粒径的颗粒。

金属键部分 15 的组分、结构和形状不受特别限制，只要可以形成包含元素 R 的金属键即可。例如，金属键部分 15 可以包括过渡金属元素和元素 R 的合金。换句话说，在其中形成金属键的活性材料颗粒 13 之间的区域可以包括过渡金属元素和元素 R。作为过渡金属元素，Cu 是优选的。即，金属键部分 15 可以包括元素 R 和 Cu 的固溶体。换句话说，在其中形成金属键的活性材料颗粒 13 之间的区域可以包括 Cu 和元素 R。由于 Cu 和元素 R 的固溶体几乎不显示出与锂的电化学反应性，所以即使在充电和放电时，这也可以阻止金属键部分 15 膨胀或收缩。Cu 和元素 R 的固溶体不是限制性的例子，并且优选地，金属键部分 15 几乎不示出与锂的电化学反应性。换句话说，优选地，在其中形成金属键的活性材料颗粒 13 之间的区域显

示出与锂的不反应性。

包含过渡金属元素与元素 R 的合金的金属键部分 15，例如 Cu 与元素 R 的固溶体，例如可以通过下述本发明的二次电池的制造方法来形成。此时，例如，可以由集电器或存在于活性材料层中的导电剂来提供过渡金属元素，例如 Cu。

这里值得注意的是，不需要在所有的活性材料颗粒 13 之间形成金属键部分 15。取而代之的是，这可以至少在一部分活性材料颗粒 13 之间形成。

假设活性材料颗粒 13 的粒径为 D，80 原子%或更高的元素 R（优选 90 原子%或更高）优选存在于从活性材料颗粒 13 的表面至 0.1D 的深度的范围内。当在负电极 10 的制造期间元素 R 存在于活性材料颗粒的表面的附近时，集电器或导电剂中的 Cu 可以容易地与元素 R 反应，由此促进 Cu 与元素 R 的固溶体在活性材料颗粒之间形成。作为一个可能的获得这种活性材料颗粒 13 的方法，例如，元素 R 可以附着到含有 Si 的活性材料颗粒的表面。更为具体地讲，例如，可以通过镀覆、溅射、真空蒸镀、CVD 方法以及机械碾磨工艺来使元素 R 附着到含有 Si 的活性材料颗粒的表面上。它们之中，优选使用镀覆，因为镀覆能够在低温下处理。

用于集电器 11 的材料不受具体限制，只要其在二次电池内的性质不改变，诸如在负电极 10 的可能电势下的溶解；并具有良好的导电性就行。例如，为了该目的，可以使用 Cu 和 Cu 合金。首要的是，优选使用具有 95 质量%或更高的 Cu 含量的集电器 11。当使用具有 95 质量%或更高的 Cu 含量的集电器 11 时，可以更容易地形成金属键部分 15 以便在制造负电极 10 时包括元素 R 和 Cu 的固溶体。同样，集电器 11 自身的导电性变得优良。

集电器 11 的形状不受特别限制，并且集电器 11 具有至少一种选自箔件、多孔件和泡沫件的形状。在使用箔形集电器 11 的情况下，

优选表面粗糙度大到一定程度（例如考虑到 JIS B 0601-1994 规定的中心线平均粗糙度 Ra，可以为 0.2μm 或更高），并且例如可以使用具有形成在表面上的形状像长钉的突起的集电器 11。这种集电器 11 能够使活性材料层 12 与集电器 11 之间的粘合性提高，由此抑制活性材料层 12 在充电和放电时的剥落。此外，如稍候所述，在其中在集电器 11 与一部分活性材料颗粒 13 之间形成金属键部分的情况下，可以在活性材料颗粒 13 与集电器 11 之间形成三维金属键部分，由此抑制活性材料层 12 在充电和放电时的剥落。

集电器 11 的厚度不受特别限制，并且例如，优选范围从 1μm 至 20μm，更为具体地从 5μm 至 12μm。薄集电器 11 的使用可以增加电池的每单位体积中活性材料的量。这里，在集电极 11 为多孔件或泡沫件的情况下，可以将活性材料颗粒 13 设置到形成在集电器 11 中的孔的内表面。

导电剂 14 具有确保活性材料层 12 的导电性的功能。因此，用于导电剂 14 的材料不受特别限制，只要该材料具有良好的导电性就行。例如，导电剂 14 可以包含过渡金属元素 L（下文中还简称为“元素 L”）。这可以补偿活性材料颗粒 13 中所含的 Si 的导电性，并且最重要的是，可以在电池的高速率放电期间实现该效果。此外，活性材料颗粒 13 中所含的元素 R 和元素 L 在较低的温度下（例如 350°C 或更低）可以形成合金。当在活性材料颗粒 13 与导电剂 14 之间形成合金时，可以减小活性材料颗粒 13 与电极 14 之间的接触电阻，由此提高电池特性。此外，在制造负电极 10 时，可以容易地形成包含过渡金属元素和元素 R 的合金的金属键部分 15。

元素 L 的具体种类不受特别限制。首要的是，优选使用 Cu 作为元素 L。由于 Cu 具有与元素 R 的高键合特性，所以在活性材料颗粒 13 与导电剂 14 之间可以容易地形成合金。此外，当导电剂 14 包含 Cu 时，在制造负电极 10 时可以容易地形成金属键部分 15 以便包括

Cu 和元素 R 的固溶体。

根据需要，除活性材料颗粒 13 和导电剂 14 之外，活性材料层 12 还可以包含任意材料。例如，活性材料层 12 可以包含粘合剂。粘合剂的类型不受特别限制，并且可以使用通常用于非水电解质二次电池的粘合剂。

活性材料层 12 的厚度不受特别限制。虽然图 2 示出其中将活性材料层 12 仅设置在集电器 11 的一个表面（一个主平面）上的例子，但是可以在集电器 11 的两个表面上（两个主平面）设置活性材料层 12。

图 4 示出本发明的二次电池中的负电极的结构的另一个例子。如图 4 中所示，在本发明的二次电池的负电极 10 中，可以在一部分活性材料颗粒 13 与集电器 11 之间形成包含元素 R 的金属键（或金属键部分 15）。换句话说，一部分活性材料颗粒 13 和集电器 11 通过金属键经由元素 R 耦合。或者，一部分活性材料颗粒 13 和集电器 11 可以通过包含元素 R 的合金耦合。

如先前所述，负电极 10 中的金属键部分 15 在电池的充电和放电时可以抑制锂的吸收和释放，并且相应地可以抑制金属键部分 15 的膨胀和收缩。即，在图 4 的负电极 10 中，活性材料颗粒 13 和集电器 11（即活性材料层 12 和集电器 11）可以比常规负电极中的活性材料颗粒和集电器更加紧密地耦合在一起。因此，即使在活性材料颗粒 11 中所含的 Si 由于电池的充电和放电（由于锂的吸收和释放）而膨胀和收缩的情况下，可以抑制诸如活性材料颗粒 13（活性材料层 12）从集电器 11 的表面剥落的现象。另外，可以更加有利地保持活性材料层 12 与集电极 11 之间的导电性。即，可以实现具有良好的充电/放电循环特性的二次电池，更为具体地讲，实现其中抑制由于充电/放电循环引起的负电极导电性恶化的二次电池。这里，为了在图 4 的负电极中的活性材料颗粒 13 和集电器 11 之间形成金属键部分

15，集电器 11 优选包含含量为 95 质量%或更高的 Cu。这可以促进金属键部分 15 的形成，以便在制造负电极 10 时包含元素 R 和 Cu。

图 5 示出本发明的二次电池中的负电极的结构的再一个例子。与图 2 的负电极 10 相比较，图 5 的负电极 10 还包括形成在一部分活性材料颗粒 13 与集电器 11 之间的包含元素 R 的金属键（金属键部分 15）。选择地，与图 4 的负电极 10 相比较，图 5 的负电极 10 还包括形成在活性材料颗粒 13 之间的含有元素 R 的金属键（金属键部分 15）。

如前所述，负电极 10 中的金属键部分 15 在电池充电和放电时可以抑制锂的吸收和释放，并且相应地可以抑制金属键部分 15 的膨胀和收缩。即，在图 5 的负电极 10 中，可以比常规的负电极更加紧密地形成活性材料颗粒 13 与集电器 11 之间的耦合以及活性材料颗粒 13 之间的耦合。因此，即使在活性材料颗粒 13 中所含的 Si 由于电池的充电和放电（由于锂的吸收和释放）而膨胀和收缩的情况下，可以抑制诸如活性材料颗粒 13 从活性材料层 12 脱附、活性材料层 12 中的破裂的发生以及活性材料颗粒 13（活性材料层 12）从集电器 11 的表面剥落的现象。另外，可以更加有利地保持活性材料层 12 与集电器 11 之间的导电性。即，可以实现具有良好的充电/放电循环特性的二次电池，更为具体地讲，实现其中更加抑制由于充电/放电循环引起的负电极导电性恶化的二次电池。

下面说明本发明的非水电解质二次电池的制造方法。

本发明的制造方法用于制造非水电解质二次电池，该二次电池包括：能够可逆地吸收和释放 Li 的正电极和负电极；以及具有锂导电性的非水电解质。除了负电极的制造方法之外，用于非水电解质二次电池的通用制造方法可以应用于其它的方法（例如正电极的制造方法和利用所制造的正电极和负电极来制造如图 1 中所示的非水电解质二次电池的方法）。下面，将省略上面已经描述的说明，诸如用

于元件的材料。

图 6A 至 6D 示出本发明的制造方法的一个例子。

首先，如图 6A 中所示，将浆料 41 涂敷在含有含量为 95 质量%或更高的 Cu 的集电器 11 的表面上，浆料 41 包括含有 Si 的活性材料颗粒和至少一种选自 Sn、In、Ga、Pb 和 Bi 的元素 R。随后，如图 6B 中所示，干燥浆料 41 以便形成薄片 43，其中在集电器 11 的表面上形成前体（precursor）层 44（步骤（i））。

接着，如图 6C 中所示，在范围从 80°C 至 350°C 的温度下在非氧化气氛中热处理薄片 43（步骤（ii））。活性材料颗粒包含元素 R，并且在相对较低温度下（例如 350°C 或更低）元素 R 可以与 Cu 形成合金（优选为固溶体）。因此，作为步骤（ii）的热处理的结果，包含在集电器 11 中的金属元素（特别是 Cu）和相邻于集电器的活性材料颗粒中的金属元素（特别是元素 R）可以相互分散，从而可以在其间形成金属键（金属键部分）。即，可以获得本发明的二次电池的负电极 10，其中在一部分活性材料颗粒与集电器之间形成包含元素 R 的金属键（金属键部分），如图 4 和 5 中所示（图 6D）。

可以使用上述集电器 11 和活性材料颗粒作为集电器 11 和活性材料颗粒。可以通过诸如刮片技术（doctor blade technique）的一般使用方法来涂敷包含活性材料颗粒的浆料。在图 6A 中，按箭头的方向移动刀片 42，由此可以涂敷浆料 41 使其具有基本均匀的厚度。在浆料的涂敷和干燥之后，可以按照需要干燥或辗压薄片 43。例如，所涂敷的浆料 41 的厚度可以与要形成的活性材料层 12 的厚度相似。

在图 6A 至 6C 的制造方法中，优选地，活性材料颗粒还包含过渡金属元素 M。元素 M 不受特别限制，并且首要的是，优选使用 Ti（钛）作为元素 M。例如，可以通过粉化法（atomizing method）或机械碾磨方法混合作为原材料的元素来将它们转化成合金从而形成这种活性材料颗粒。这里，如前所述，元素 R 优选存在于活性材料

颗粒的表面附近。

除活性材料颗粒之外，根据需要，浆料 41 还可以包括任意材料。例如，它还可以包括导电剂和粘合剂。可以使用诸如石墨、活性炭、乙炔黑或碳黑的碳基材料、诸如镍或铜的金属粉末以及它们的混合物，作为导电剂。

其中，浆料 41 优选包括还含有过渡金属元素 L 的导电剂。元素 L 不受具体限制，并且首先，优选使用 Cu（铜）作为元素 L。作为步骤（ii）的热处理的结果，包含在导电剂中的元素 L（特别是 Cu）和活性材料颗粒中的金属元素（特别是元素 R）可以相互分散，由此进一步在其间形成金属键（金属键部分）。即，可以获得本发明的二次电池中的负电极 10，其中还可以在活性材料颗粒之间形成金属键（或金属键部分）以便包含元素 R，如图 5 中所示。

粘合剂不受特别限制，只要其能够在活性材料颗粒之间和活性材料与集电器之间粘合，并且在还原气氛中对电池特性没有不利的影响就行（对于锂，电势范围为 0V 至 2V）。例如，为了该目的，可以使用橡胶基材料、聚偏 1,1 二氟乙烯和其衍生物。还可以使用具有导电性的粘合剂。

在步骤（i）中，通过干燥浆料 41 来形成前体层 44 的方法不受特别限制。例如，可以通过空气干燥或通过利用加热的干燥来干燥浆料 41。

在步骤(ii)中的最优化的热处理温度根据元素 R 的类型而改变。例如，在元素 R 为 Sn 的情况下，最优化的热处理温度处于 100°C 至 200°C 的范围内。例如，在元素 R 为 In 的情况下，最优化温度处于 150°C 至 250°C 的范围内。例如，在元素 R 为 Ga 的情况下，最优化温度处于 150°C 至 250°C 的范围内。例如，在元素 R 为 Pb 的情况下，最优化温度处于 250°C 至 350°C 的范围内。例如，在元素 R 为 Bi 的情况下，最优化温度处于 200°C 至 300°C 的范围内。

用于步骤（ii）中的热处理的气氛不受特别限制，只要其为非氧化气氛就行。首先，优选为还原气氛。在还原气氛中的热处理允许除去活性材料颗粒上的氧化涂层，由此能够有利于活性材料颗粒的导电性。例如，非氧化气氛包括真空气氛、Ar 气氛、氢气氛、Ar+氢混合气氛和氮+氢混合气氛。其中，优选含有氢的气氛，因为其为还原气氛。

图 7A 至 7E 示出本发明的制造方法的另一个例子。

首先，如图 7A 中所示，将包含含有 Si 的活性材料颗粒的浆料 51 涂敷到含有含量为 95 质量%或更高的 Cu 的集电器 11 的表面上。随后，如图 7B 中所示，干燥浆料 51 以便形成薄片 53，其中在集电器 11 的表面上形成前体层 54（步骤（I））。

接着，如图 7C 中所示，在包含于前体层 54 中的活性材料颗粒的表面上形成包含至少一种选自 Sn、In、Ga、Pb 和 Bi 的元素 R 的膜，以便形成薄片 56，其中在集电器 11 的表面上形成前体层 55（步骤（II））。

接着，如图 7D 中所示，在范围从 80°C 至 350°C 的温度下在非氧化气氛中热处理薄片 56（步骤（III））。活性材料颗粒包含元素 R，并且元素 R 可以在相对低的温度下（例如 350°C 或更低）与 Cu 形成合金（优选固溶体）。因此，作为步骤（III）的热处理的结果，包含在集电器 11 中的金属元素（特别是 Cu）和相邻于集电器的活性材料颗粒的表面上的金属元素（特别是元素 R）可以相互分散，以便可以在其间形成金属键（金属键部分）。即，可以获得本发明的二次电池的负电极 10，其中在一部分活性材料颗粒与集电器之间形成包含元素 R 的金属键（金属键部分），如图 4 和图 5（图 7）所示。

可以使用上述集电器 11 和活性材料颗粒作为集电器 11 和活性材料颗粒。可以以与步骤（i）相似的方式涂敷并干燥包括活性材料颗粒的浆料 51。

在图 7A 至 7E 的制造方法中，与图 6A 至 6D 的制造方法相似，优选地，活性材料颗粒还包含过渡金属元素 M。元素 M 不受具体限制，并且首先，Ti（钛）特别优选地作为元素 M。例如，可以通过粉化法或机械碾磨方法混合作为原材料的元素，来将它们转换成合金从而形成这种活性材料颗粒。这里，如前所述，元素 R 优选存在于活性材料颗粒的表面附近。

与浆料 41 相似，除活性材料颗粒浆料之外，根据需要，浆料 51 还可以包括任意材料。例如，其还可以包括导电剂和粘合剂。首先，浆料 51 优选包括还含有过渡金属元素 L 的导电剂。元素 L 不受特别限制，并且首先，优选使用 Cu（铜）作为元素 L。作为步骤（III）的热处理的结果，包含在导电剂中的元素 L（特别是 Cu）和活性材料颗粒中的金属元素（特别是元素 R）可以相互分散，由此进一步在其间形成金属键（金属键部分）。即，可以获得本发明的二次电池中的负电极 10，其中还可以在活性材料颗粒之间形成金属键（金属键部分），以便包含元素 R，如图 5 中所示。

在步骤（II）中在活性材料颗粒的表面上形成含有元素 R 的膜的方法不受特别限制。例如，至少一种选自镀覆和化学气相沉积（CVD）的方法可以用于形成包含元素 R 的膜。作为镀覆，例如可以使用无电解镀覆和电镀。其中，镀覆能够使元素 R 更加均匀地粘合到包含在薄片 53 中的活性材料颗粒的表面上，还包括薄片 53 内侧。

可以以与步骤（ii）相似的方式执行步骤（III）。

本发明的制造方法可以包括以下步骤，更为具体地：

（a）通过在集电器的表面上涂敷包括活性材料颗粒和导电剂的浆料，随后进行干燥来形成第一薄片，其中活性材料颗粒含有 Si 和至少一种选自 Sn、In、Ga、Pb 和 Bi 的元素 R，而导电剂包含 Cu；以及

（b）通过在非氧化气氛下在范围从 80°C 至 350°C 的温度下对第

一薄片进行热处理，从而形成负电极。

可以以与图 6A 至 6D 的方法相似的方式来执行步骤(a)和(b)。在该制造方法中，作为步骤（b）中的热处理的结果，包含在导电剂中的金属元素（特别是 Cu）和活性材料颗粒中的金属元素（特别是元素 R)可以相互分散，以便可以在活性材料颗粒之间形成金属键(金属键部分)。即，可以获得本发明的二次电池的负电极 10，其中在活性材料颗粒之间形成含有元素 R 的金属键（金属键部分），如图 2 和图 5 中所示。此时，通过使用含有含量为 95 质量%或更高的 Cu 的集电器作为集电器，可以获得如图 5 中所示的本发明的二次电池的负电极，其中还可以在集电器与活性材料颗粒之间形成含有元素 R 的金属键（金属键部分），如上所述。可利用与图 6A 至 6D 相似的例子作为活性材料颗粒等。例如，优选地，活性材料颗粒还包含过渡金属元素 M。元素 M 不受特别限制，并且首先，优选使用 Ti（钛）作为元素 M。例如，可以通过粉化法或机械碾磨方法混合作为原材料的元素，来将它们转换成合金从而形成这种活性材料颗粒。这里，如前所述，元素 R 优选存在于活性材料颗粒的表面附近。

此外，本发明的制造方法还可以包括以下步骤：

（A）通过在集电器的表面上涂敷包括含有 Si 的活性材料颗粒和含有 Cu 的导电剂的浆料，随后进行干燥来形成第一薄片；

（B）通过在活性材料颗粒和导电剂的表面上形成包含至少一种选自 Sn、In、Ga、Pb 和 Bi 的元素 R 的膜来形成第二薄片；以及

（C）通过在非氧化气氛下在范围从 80°C 至 350°C 的温度下对第二薄片进行热处理，形成负电极。

可以以与图 7A 至 7E 的方法相似的方式来执行步骤（A）至步骤（C）。在该制造方法中，作为步骤（C）中的热处理的结果，包含在导电剂中的金属元素（特别是 Cu）和活性材料颗粒表面上的金属元素（特别是元素 R）可以相互分散，以便可以在活性材料颗粒之间

形成金属键（金属键部分）。即，可以获得本发明的二次电池的负电极 10，其中在活性材料颗粒之间形成含有元素 R 的金属键（金属键部分），如图 2 和图 5 中所示。此时，通过使用含有含量为 95 质量%或更高的 Cu 的集电器作为集电器，可以获得本发明的二次电池的负电极，其中还可以在集电器与活性材料颗粒之间形成含有元素 R 的金属键（金属键部分），如上所述。可利用与图 7A 至 7E 的相似的例子作为活性材料颗粒等。例如，优选地，活性材料颗粒还包含过渡金属元素 M。元素 M 不受特别限制，并且首先，优选使用 Ti（钛）作为元素 M。例如，可以通过粉化法或机械碾磨方法混合作为原材料的元素，来将它们转换成合金从而形成这种活性材料颗粒。这里，如前所述，元素 R 优选存在于活性材料颗粒的表面附近。

此外，本发明的制造方法还可以包括以下步骤：

（α）通过在集电器的表面上涂敷包括含有 Si 的活性材料颗粒和含有至少一种选自 Sn、In、Ga、Pb 和 Bi 的元素 R 的添加剂的浆料来形成第一薄片；以及

（β）通过在非氧化气氛下在范围从 80°C 至 350°C 的温度下对第一薄片进行热处理，形成负电极。

可以以与图 6A 至 6D 的方法相似的方式来执行步骤（α）和步骤（β）。在该制造方法中，作为步骤（β）中的热处理的结果，包含在导电剂中的金属元素（特别是 Cu）和包含在添加剂中的金属元素（特别是元素 R）可以相互分散，以便可以在活性材料颗粒之间和/或集电器与活性材料颗粒之间形成金属键（金属键部分）。即，可以获得本发明的二次电池的负电极 10，其中在活性材料颗粒之间和/或集电器与活性材料颗粒之间形成含有元素 R 的金属键（金属键部分），如图 2、图 4 和图 5 中所示。此时，通过使用含有含量为 95 质量%或更高的 Cu 的集电器作为集电器，可以更加安全地在集电器与活性材料颗粒之间形成含有元素 R 的金属键（金属键部分）。此外，在步

骤（α）中，如果浆料还包括含有 Cu 的导电剂，则可以更加安全地在活性材料颗粒之间形成含有元素 R 的金属键（金属键部分）。可利用与图 6A 至 6D 的例子相似的例子作为活性材料颗粒等。例如，优选地，活性材料颗粒还包含过渡金属元素 M。元素 M 不受特别限制，并且首先，优选使用 Ti（钛）作为元素 M。例如，可以通过粉化法或机械碾磨方法混合作为原材料的元素，来将它们转换成合金从而形成这种活性材料颗粒。这里，如前所述，元素 R 优选存在于活性材料颗粒的表面附近。

在通过这些制造方法获得负电极之后，可以利用这样制造的负电极来制作非水电解质二次电池。如前所述，用于非水电解质二次电池的通用制造方法可用于除负电极的制造方法之外的方法。例如，可以通过向正电极涂敷含有正电极活性材料的糊（paste），随后干燥和碾压，来形成正电极。随后，例如，正电极和负电极可以与夹在其间的隔离板一起卷绕，从而构造电极板组。将这样构成的电极板组插入外壳中，并将非水电解质溶液灌入到外壳中。最后，用密封板密封外壳。由此，可以形成非水电解质二次电池。

在本发明的制造方法中，在低温下（例如 350°C 或更低）执行热处理，由此在集电器与活性材料颗粒之间和/或活性材料颗粒之间形成金属键（金属键部分）。如果在 400°C 或更高的高温下执行热处理，则存在活性材料颗粒中的晶粒尺寸变得太大的高可能性。晶粒尺寸太大导致活性材料颗粒在充电和放电时易于破裂，如上所述。根据本发明的制造方法，在低温下执行热处理，由此可以抑制活性材料颗粒中的晶粒尺寸的增加，从而可以获得具有优良的充电/放电循环特性的非水电解质二次电池。

例子

下面通过举例更加详细地说明本发明。这里值得注意的是，本发

明不限于以下例子。

在例子中，实际制造非水电解质二次电池，并评估它们的电池特性（放电容量、充电/放电循环特性等）。下面说明电池的制造方法和特性的评估方法。

比较例 1

在比较例 1 中，制造用于比较例的十五种类型的样品（比较例样品 101 至 115）。

比较例样品 101 至 104 中的负电极活性材料

使用利用筛子将其平均粒径制成 32μm 或更小的天然石墨（由 Nippon Graphite Industries Ltd.制造的）作为样品 101 的负电极活性材料。象现在这样，使用（由 Koujundo Chemical Laboratory Co.Ltd.制造的，纯度：99.9%，平均粒径：10μm 或更小）Si 粉末作为样品 102 的负电极活性材料。上述 Si 粉末在 Ar 气氛中进行机械碾磨，使用这样获得的细微 Si 粉末（平均粒径：8μm 或更小）作为样品 103 的负电极活性材料。利用 Atrita Ball Mill（Atrita 球磨机）执行机械碾磨 3 小时，以 1：10 的质量比将 Si 粉末和不锈钢球装到其中。

通过下述方法制造用于样品 104 的负电极活性材料。首先，将用作样品 102 的负电极活性材料的 Si 粉末和 Al 粉末（由 Koujundo Chemical Laboratory Co., Ltd.制造的，纯度：99.9%，平均粒径：20μm 或更小）按照 1：1 的质量比混合，然后经过粉化法，来获得具有 15μm 平均粒径的粉末。接着，将这样准备的粉末和根据质量比为 10 倍的不锈钢球装在 Atrita Ball Mill 中，随后在 Ar 气氛中机械碾磨 3 小时，由此制造样品 104 的负电极活性材料。

比较样品 105 至 115 中的负电极活性材料

首先，将 Si 粉末（由 Koujundo Chemical Laboratory Co., Ltd.制造的，纯度：99.9%，平均粒径：20μm）和在下面表 1A 中列出的那些过渡金属元素中的一种过渡金属元素 M 的粉末（由 Koujundo Chemical Laboratory Co., Ltd.制造的，纯度：99.9%，平均粒径：20μm 至 26μm）按照表 1A 所示的质量比率混合，随后通过粉化法将其转化成合金，从而获得具有在大约 17μm 至 23μm 范围内的平均粒径的合金粉末。这些合金的每一种包含晶相，并且这些晶粒的平均直径范围从 3μm 至 7μm。

接着，这样获得的合金粉末与不锈钢球（合金：球=1：10（质量比））一起在 Atrita Ball Mill 中以固定旋转速度（6,000rpm）进行机械碾磨 3 小时。接着，从 Ar 气氛中拿出将这样获得的合金粉末，其用于比较样品 105 至 115 的活性材料粉末。

负电极活性材料的评估

对于作为负电极活性材料的每一种活性材料粉末（活性材料颗粒），利用 X 射线衍射进行晶体结构分析并且使用透射电子显微镜进行观察。根据这些测量，证实每一种活性材料粉末为具有 Si 相和由含有 Si 的金属间化合物形成的相的两个相的无定形合金，而 MSi_2（M：过渡金属元素）处于由含有 Si 的金属间化合物形成的相中。首先，在过渡金属元素 M 为 Ti、Ni、Co 或 Zr 的情况下，几乎所有的金属间化合物的相为 MSi_2 相。此外，活性材料粉末的平均粒径在 1.2μm 至 3.3μm 的范围内。通过 TEM 观察证实，包含在活性材料粉末中的晶粒的平均直径在大约 8nm 至 38nm 的范围内。当通过红外吸收法（由 JIS Z 2613 规定的）测量包含在活性材料粉末中的氧含量时，在每种活性材料粉末中测量量为 2 质量%或更低。在表 1A 中示出那些测量结果。这里，M（质量%）和 Si（质量%）示出在形成合金时元素 M 与 Si 的混合比。晶粒的平均直径（nm）、氧含量（质

量%）和平均粒径（μm）为在机械碾磨后的值。

（表 1A）

样品号	负电极活性材料的组分	M 质量%	Si 质量%	Si 相晶粒的平均直径（nm）	MSi_2 相晶粒的平均直径（nm）	氧含量质量%	平均粒径（μm）
101	石墨	-	-	-	-	0.01	18
102	Si	100	0	-	-	0.04	6
103	Si	100	0	35	-	2.4	2.1
104	Si-Al	50	50	24	42（Al）	1.7	1.7
105	Si-Cu	47	53	15	30	1.1	1.5
106	Si-Cu	42	58	18	38	1.2	1.8
107	Si-Ti	41	59	10	15	0.6	2.1
108	Si-Ti	37	63	12	19	0.8	2.6
109	Si-Ti	32	68	14	21	0.9	2.9
110	Si-Ni	48	52	8	10	1.2	2.8
111	Si-Ni	46	54	10	16	1.1	3.1
112	Si-Co	48	52	20	36	1.1	2.7
113	Si-Co	46	54	19	29	1.2	3.3
114	Si-Fe	45	55	23	30	1.3	1.8
115	Si-Zr	50	50	15	26	0.7	1.2

负电极的制造

将 10g 如上所述制造的负电极活性材料与 0.8g 作为导电剂的碳纤维粉末（由 SHOWA DENKO K.K. VGCF 制造）和 0.5g 作为粘合剂的聚丙烯酸（Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 分子量：大约 150,000）混合从而制造混合物。随后，向该混合物中添加 10g 纯水，然后对其进行揉捏以便制造负电极浆料。

接着，将这样制造的浆料涂敷到作为负电极的集电器（电解质铜箔，Cu 纯度：99.99%或更高，由 Furukawa Electric Co., Ltd.制造，厚度：10μm，表面粗糙度：0.2μm）的铜箔的一侧。此时，涂敷浆料以便干燥之后的厚度为 40μm。此后，在 60°C 下在 Ar 气流中干燥

这样获得的薄片。接着，将这样获得的的负电极薄片切割成直径为12.5mm的圆形，从而制造如图1所示的圆形负电极24。

扁平形电池的制造

利用这样制造的负电极，制造如图1所示的平板形电池20（非水电解质二次电池）。电池20包含：兼作正电极端子的外壳22、正电极21、隔离板23、负电极24、密封垫25和兼做负电极端子的密封板26。

首先，以预定摩尔比混合Li_2CO_3和$CoCO_3$，然后在950°C下将其加热以使其合成为$LiCoO_2$。这还可以通过尺寸进一步分类以包括100个网孔或更小，并由此获得正电极活性材料。将100g该正电极活性材料、5g作为导电剂的乙炔黑和4g作为粘合剂的聚偏1,1二氟乙烯（树脂含量4g，实际用作N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）溶液）混合，由此获得正电极浆料。将该正电极浆料涂敷到作为正电极集电器的铝箔上，将其干燥并碾压从而获得正电极薄片。此时，调节浆料的涂敷量以便正电极容量和负电极容量彼此相等。将该正电极薄片切割成直径为12mm的的圆形，从而制造如图1所示的圆形正电极21。

接着，将由聚乙烯制成的隔离板23（厚度：27μm）放置在正电极21与负电极24之间。此时，设置隔离板23使得正电极21的混合物侧（活性材料层侧）和负电极24的混合物侧（活性材料层侧）面对隔离板23。接着，用电解质溶液充分地浸泡正电极、负电极和隔离板。通过在碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯（碳酸亚乙酯：碳酸二乙酯=1：3（体积比））的混合溶液中溶解$LiPF_6$，至具有1mol/L的浓度，来制备电解质溶液。接着，将正电极、负电极和隔离板放入外壳22中，并且用密封垫25和密封板26密封外壳22。此时，将正电极21的集电器（铝箔）与外壳22电连接并将负电极24的集电器（铜

箔）与密封板 26 电连接。通过密封垫 25 将外壳 22 与密封板 26 隔离。以这种方式，制作如图 1 所示的平板形电池，然后针对下述电池特性进行评估。

放电容量的测量和充电/放电循环测试

在温度设置在 20℃ 的恒温室中对这样制造的电池进行放电容量的测量和充电/放电循环测试。首先，用 0.2C（1C 表示 1 小时-速度的电流）的恒定电流对每个电池充电，使得电池电压到达 4.05V。接着，使用 4.05V 的恒定电压对电池充电，使得充电电流到达 0.01C。此后，使用 0.2C 的恒定电流对电池放电，使得电池电压达到 2.5V。此时，测量电池容量。

接下来，执行充电/放电循环测试。执行充电过程如下：用 1C 的恒定电流对电池充电，使得电池电压到达 4.05V，此后，使用 4.05V 的恒定电压对其充电，使得电池电流到达 0.05C。执行放电过程如下：使用 1C 的恒定电流对电池放电，使得电池电压达到 2.5V。重复充电/放电循环 250 次，其中一个循环包括上述充电过程和放电过程。然后，确定第 250 次循环时的放电容量与第 2 次循环时的放电容量的比率，并且然后将该值乘以 100，以获得容量保持率（%）。容量保持率越接近于 100 表示越好的循环寿命（优良的充电/放电循环特性）。

膨胀率测量

测量电池中的负电极的膨胀率如下。将在组装之后经过第一次充电（初始充电）的电池拆卸成正电极、负电极和隔离板。接着，用碳酸二乙酯清洗负电极并在干燥气体气氛下对其进行干燥。测量在该状态下负电极的厚度，将其定义为在初始充电之后的负电极的厚度。为了将该厚度与在电池在组装之前负电极的厚度相比较，根据

下述公式计算负电极的膨胀率：[负电极的膨胀速率]（%）={（在初始充电之后的厚度）/（在电池组装之前的厚度）}×100。

下面的表 1B 示出放电容量的测量结果、充电/放电循环测试的结果和每一种电池的膨胀率的测量结果。

（表 1B）

样品号	负电极活性材料的组分	放电容量（mAh）	容量保持率（%）	膨胀率（%）
101	石墨	13	91	109
102	Si	85	8	359
103	Si	79	16	296
104	Si-Al	65	23	246
105	Si-Cu	62	48	153
106	Si-Cu	68	39	167
107	Si-Ti	59	55	144
108	Si-Ti	65	51	152
109	Si-Ti	70	49	159
110	Si-Ni	58	50	149
111	Si-Ni	64	43	154
112	Si-Co	58	48	148
113	Si-Co	65	41	155
114	Si-Fe	63	49	152
115	Si-Zr	66	51	156

如表 1B 中所示，利用含有 Si 的负电极活性材料的样品 102 至 105 具有比利用石墨作为负电极活性材料的样品 101 更高的容量。此外，与样品 102 至 104 相比较，样品 105 至 115 的充电/放电循环特性优良。然而，样品 105 至 115 样品 101 具有更低的 250 次循环之后的容量保持率，而负电极的膨胀率为 140%或更高，尽管，与样品 102 至 104 相比其已经提高了。当分析样品 105 至 115 在 250 次循环之后的内部电阻时，负电极的电阻从初始充电时的电阻增加了大约 100 倍。可以想象，由于负电极活性材料的破裂和负电极活性材料层从集电器上剥离而引起负电极导电性恶化。

样品103至115中使用的负电极在非氧化气氛中被热处理并用于通过上述方法制造电池，并且评估它们的电池特性。作为 400℃ 或更低的热处理的结果，该电池显示出与未处理的负电极的电池特性基本上相同的电池特性。另一方面，作为 400℃ 或更高的热处理的结果，充电/放电循环测试之后的容量保持率进一步退化。当测量在500℃ 下被热处理的负电极中的活性材料的晶粒的平均直径时，平均直径显著地增加至大约 80nm 至 150nm。此外，可以用电子显微镜观察到，颗粒破裂发生在负电极活性材料自身中。可以想象，由于热处理而引起负电极活性材料中的晶粒放大，这导致在充电/放电循环期间活性材料的颗粒易于破裂。内部电阻的分析显示出活性材料与集电器之间的电阻显著增加。大概，活性材料的颗粒破裂很可能在集电器附近发生。

例 1

随后，制造样品作为例子（1 至 28）。

首先，制备在比较例样品 108 中使用且其成分为 Si-Ti 的负电极活性材料。将该活性材料与由氧化锆制成的球（活性材料：球的比率=1：3（质量比））一起装到 Atrita Ball Mill 中，并以表 2A 所示的添加量向其添加表 2A 所示的元素 R 的粉末。表 2A 中的元素 R 的添加量示出在将 Si 和作为过渡金属元素 M 的 Ti 的总量定义为 100 质量份时的量。这也可以应用于随后的表。作为元素 R 的粉末，如下使用：对于 Sn 粉末，使用纯度为 99.9%和平均粒径为 2μm 的粉末。对于 In 粉末，使用纯度为 99.9%和平均粒径为 4μm 的粉末。对于 Ga 粉末，使用纯度为 99.9%和平均粒径为 4μm 的粉末。对于 Pb 粉末和 Bi 粉末中的每一种，使用纯度为 99.9%和平均粒径为 3μm 的粉末。在 Ar 气氛中以 6,000rpm 的旋转速度对上述活性材料的混合粉末和元素 R 的粉末下进行机械碾磨 1 小时，由此获得负电极活性材

料（样品 1 至 18，21 至 28）。此外，将机械碾磨的时间设为 3 小时或 10 小时（其它条件相同），并获得样品 19 和 20。

接下来，当通过 X 射线衍射来评估这样获得的活性材料时，在单一元素状态下各自探测所添加的元素 R。此外，通过电子探针微量分析（EPMA）观察 Si、Ti 和元素 R 的横截面。当测量其中探测到元素 R 的横截面的面积时，发现 90 原子%或更高的添加元素 R 存在于从颗粒的表面到 0.1D 的深度范围内，其中 D 表示活性材料颗粒的粒径。此外，当通过 ICP 光谱化学分析确定负电极活性材料的组分比时，负电极活性材料中的元素 R 的实际量与初始添加量不同。可以想到，这是由于元素 R 粘合到碾磨机中的壁表面或粘合到球表面而产生的。

这里，关于经过 3 小时机械碾磨的样品 19 和经过 10 小时机械碾磨的样品 20，一部分元素 R 与 Ti 或 Si 形成金属间化合物。此外，元素 R 不仅分散在活性材料颗粒表面附近还分散到其内侧。假设活性材料颗粒的粒径为 D，仅大约 20 原子%至 40 原子%的元素 R 保留在从表面到 0.1D 的深度的范围内，并且所有剩余部分存在于活性材料颗粒的更加靠内的部分。

样品列表在表 2A 中示出。这里，氧气量（质量%）和平均粒径（μm）为机械碾磨之后的值。测量的氧含量与比较例 1 相似。这些还应用于下述实例。

（表 2A）

样品号	负电极活性材料的组分	M 质量%	Si 质量%	元素 R	在制造工艺期间元素 R 的添加量（质量份）	元素 R 的实际含量（质量%）	氧含量（质量%）	平均粒径（μm）
1	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
2	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
3	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
4	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
5	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
6	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
7	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
8	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
9	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
10	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
11	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
12	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
13	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
14	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
15	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
16	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
17	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
18	Si-Ti	37	63	Sn	10	7.2	0.8	2.7
19	Si-Ti	37	63	Sn	10	6.8	1	2.5
20	Si-Ti	37	63	Sn	10	5.9	1.3	2.1
21	Si-Ti	37	63	In	10	6.3	0.7	2.7
22	Si-Ti	37	63	Ga	10	8.4	0.9	2.6
23	Si-Ti	37	63	Pb	10	7.1	0.8	2.7
24	Si-Ti	37	63	Bi	10	9	0.8	2.9
25	Si-Ti	37	63	Sn	1	0.3	0.7	2.6
26	Si-Ti	37	63	Sn	40	32	0.9	3.1
27	Si-Ti	37	63	In	1	0.4	0.6	2.6
28	Si-Ti	37	63	In	40	35	1.1	2.9

接下来，使用这样获得的负电极活性材料作为样品 1 至 28 以便以与比较例 1 相似的方式制造负电极。随后，对这样制造的负电极施加热处理。将热处理的温度设置在 60°C、80°C、100°C 以及在 150°C 与 400°C 之间的 50°C 间隔处。通过以 20°C/分钟的速率将温度提高

至所期望的温度然后保持 10 小时来执行热处理。在 10 小时过后，停止加热，并允许它们通过自然冷却来冷却到室温。在 400°C 下的热处理的情况下，要花大约 12 小时来使它们冷却到室温。有两类气氛用于所执行的热处理，包括仅有 Ar 气的气氛和 Ar 气和 H_2 气（5 体积%）的混合气体的气氛（还原气氛）。用于各个样品的热处理条件在表 2B 中示出。

（表 2B）

样品号	温度（°C）	热处理气氛
1	60	Ar
2	80	Ar
3	100	Ar
4	150	Ar
5	200	Ar
6	250	Ar
7	300	Ar
8	350	Ar
9	400	Ar
10	60	Ar+H_2（5%）
11	80	Ar+H_2（5%）
12	100	Ar+H_2（5%）
13	150	Ar+H_2（5%）
14	200	Ar+H_2（5%）
15	250	Ar+H_2（5%）
16	300	Ar+H_2（5%）
17	350	Ar+H_2（5%）
18	400	Ar+H_2（5%）
19	150	Ar+H_2（5%）
20	150	Ar+H_2（5%）
21	200	Ar+H_2（5%）
22	250	Ar+H_2（5%）
23	350	Ar+H_2（5%）
24	300	Ar+H_2（5%）
25	150	Ar+H_2（5%）
26	150	Ar+H_2（5%）
27	200	Ar+H_2（5%）
28	200	Ar+H_2（5%）

通过 X 射线衍射来分析经过热处理的负电极。在 80°C 或更高的热处理温度的情况下，从利用 Sn 作为元素 R 的负电极中获得显示诸如 Cu_4Sn、Cu_3Sn 和 CuSn 的 Cu 和 Sn 的金属间化合物的 X 射线衍射峰。此外，通过 X-射线电光子分光光谱（ESCA）来评估经过热处理的负电极的横截面。结果，在负电极活性材料层与集电器（铜箔）之间的界面处观察到显示 Cu-Sn 键的显著强烈的峰。

还对利用除 Sn 之外的元素作为元素 R 的负电极进行 X 射线衍射和 ESCA 分析。结果，当对利用 In 作为元素 R 的负电极执行在 100°C 或更高温度下的热处理时，当对利用 Ga 作为元素 R 的负电极执行在 200°C 或更高温度下的热处理时，当对利用 Pb 作为元素 R 的负电极执行在 300°C 或更高温度下的热处理时和当对利用 Bi 作为元素 R 的负电极执行在 250°C 或更高温度下的热处理时，观察显示 Cu 和元素 R 的键的峰或显示这些的金属间化合物的峰。此外，利用 ESCA 分析，在活性材料颗粒之间的界面附近确定活性材料颗粒经由元素 R 的结的状态。

当从经过热处理的负电极中拿走活性材料颗粒，然后利用 TEM 评估晶粒的尺寸时，在经过 400°C 的热处理的样品中的许多部分处观察结晶 Si 相，其中晶粒的平均直径超过 50nm。同样，还在 $TiSi_2$ 相中，观察其平均直径超过 50nm 的晶粒。

利用这样制备的负电极，以与比较例 1 相似的方式制造电池，并评估它们的特性。以与比较例 1 相似的方式评估电池特性。表 2C 示出结果。

（表 2C）

样品号	放电容量（mAh）	容量保持率(%)	膨胀率（%）
1	68	45	157
2	67	83	129
3	67	88	113
4	65	92	110
5	65	90	110
6	65	88	109
7	63	84	110
8	61	81	108
9	51	75	105
10	67	51	146
11	68	83	117
12	68	92	112
13	68	94	110
14	66	93	109
15	66	87	109
16	65	82	108
17	64	79	106
18	53	68	105
19	65	36	132
20	63	31	122
21	65	91	109
22	65	88	109
23	61	87	110
24	63	85	113
25	65	65	149
26	73	48	197
27	65	65	153
28	71	32	206

如表 2C 中所示，所有的样品的放电容量大于作为比较例的样品 101，由此显示出所有样品的容量大于利用石墨作为负电极的电池。此外，与具有相同组分作为比较例的样品 108 相比，许多样品显示出改善的容量保持率和膨胀率。在它们之中，对于它们的放电容量、容量保持率和膨胀率，样品 2 至 18 以及样品 21 至 24 都显示出良好

的结果。可以想到，这是由于通过热处理在活性材料颗粒之间和/或在活性材料颗粒与集电器之间形成的含有元素R的金属键而产生的，这抑制了电极膨胀、或通过确保稳定的电流收集来提高它们的容量保持率。

当以与比较例 1 相似的方式分析样品 2 至 18 以及样品 21 至 24 的内部电阻时，即使在 250 次充电/放电循环之后，根据测量获知电阻仅比初始充电状态下的电池电阻增加了 3 倍至 5 倍。

从这些结果中，发现利用在 80°C 至 350°C 范围内的热处理，在活性材料颗粒与集电器之间以及在活性材料颗粒与活性材料颗粒之间形成含有过渡元素（Cu）和元素 R 的金属键，由此可以形成负电极和具有优良的充电/放电循环特性的非水电解质二次电池。

样品 19 和样品 20 的容量保持率低于其它样品的容量保持率，并且展现出较大的膨胀率。当分析这些电极时，几乎不形成包含元素 R 的金属键。可以想到，由于此不可能抑制膨胀，因此负电极的收集容量降低。根据这些结果，可以认为，当元素 R 存在于活性材料颗粒表面附近时，可以更好地获得本发明的效果。

例 2

随后，制造作为例子的样品（样品 29 至 32）。

首先，制备用于比较例样品 106、111、113 和 114 的负电极活性材料。将 10 个质量份的 Sn 粉末（纯度：99.9%，平均粒径：2μm）添加到这些活性材料中。随后，在与样品 1 至 28 相同的条件下对这些混合粉末进行机械碾磨 1 小时，从而制造样品 29 至 32 的负电极活性材料。表 3A 示出这些样品的列表。

（表 3A）

样品号	组分 Si-M	M 质量%	Si 质量%	元素 R	添加的元素 R 的量（质量份）	元素 R 的实际含量（质量%）	氧含量（质量%）	平均粒径（μm）
29	Si-Cu	42	58	Sn	10	6.9	1.2	2.2
30	Si-Ni	46	54	Sn	10	7.4	1.4	3.1
31	Si-Co	46	54	Sn	10	8.2	1	3.4
32	Si-Fe	45	55	Sn	10	7.6	1.5	2

接下来，利用这样获得的样品 29 至 32，以与比较例 1 相似的方式制造负电极。随后，以与例 1 相似的方式对所制造的负电极进行热处理。将热处理的温度设置在 150°C，并且热处理的气氛为 Ar 气和 H_2 气（5 体积%）的混合气体气氛（还原气氛）。

通过 X 射线衍射分析经过热处理的负电极。由于 Sn 用作元素 R，获得显示诸如 Cu_4Sn、Cu_3Sn 和 CuSn 的 Cu 和 Sn 的金属间化合物的 X 射线衍射峰。

此外，通过 X 射线电光子分光光谱（ESCA）来评估经过热处理的负电极的横截面。结果，与例 1 相似，在负电极活性材料层与集电器（铜箔）之间的界面处观察到显示出 Cu-Sn 键的显著强烈的峰。此外，利用 ESCA 分析，在活性材料颗粒之间的界面附近确定经由 Sn 的结的状态。

利用这样制备的负电极，以与比较例 1 相似的方式制造电池，并评估它们的特性。以与比较例 1 相似的方式评估电池特性。表 3B 示出结果。

（表 3B）

样品号	放电容量（mAh）	容量保持率(%)	膨胀率（%）
29	68	84	116
30	65	83	114
31	66	86	113
32	62	81	117

如表 3B 中所示，所有样品的放电容量高于作为比较例的样品 101 的。此外，与具有相同组分的样品 106、111、113 和 114 相比，样品 29 至 32 都显示出改善的容量保持率和膨胀率。

当以与比较例 1 相似的方式分析样品 29 至 32 的内部电阻时，即使在 250 次充电/放电循环之后，根据测量获知电阻仅比初始充电状态下的电池电阻增加了 3 倍至 5 倍。

根据这些结果，发现利用在 350°C 或更低温度下的热处理，在活性材料颗粒与集电器之间以及在活性材料颗粒与活性材料颗粒之间形成包含过渡元素（Cu）和元素 R 的金属键，由此可以形成负电极和具有优良的充电/放电循环特性的非水电解质二次电池。

例 3

首先，制备用于比较例样品 108 的负电极活性材料（Si-Ti 组分）。接着，通过镀覆将作为元素 R 的 Sn 或 In 附着到该活性材料的表面。在执行 Sn 和 In 的镀覆之前，作为预处理，活化（应用 Pd 催化剂）活性材料的表面，并通过作为底涂的无电解镀覆来执行 Cu 镀覆。通过将镀 Cu 的活性材料用 Sn 的无电解镀覆溶液（pH=1.8，镀覆温度：40°C）浸泡 30 分钟，来执行镀 Sn。通过将镀 Cu 的活性材料用 In 的无电解镀覆溶液（pH=12，镀覆温度：25°C）浸泡 30 分钟，来执行镀 In。在镀 Sn 或 In 之后，用蒸馏水清洗活性材料三次，然后在 110°C 下在真空气氛中使其干燥 10.5 小时，从而获得表 4A 所示的样品 33

至 42 的负电极活性材料。

当通过 ICP 光谱化学分析来量化这样获得的活性材料的组分比时，元素 R 的实际含量在从 9.9 质量%至 11.8 质量%的范围内。当对活性材料的横截面进行 EPMA 分析时，证实所有的元素 R 存在于从表面到 0.1D 的深度的范围内，其中 D 表示活性材料颗粒的粒径。

随后，通过将用于镀 Sn 的浸泡时间设定为 5 分钟、8 分钟、100 分钟和 120 分钟来制造负电极活性材料(表 4A 所示的样品 43 至 62)。当对这些活性材料同样执行 ICP 光谱化学分析以便量化它们的组分比时，对于上述处理时间条件，活性材料颗粒中的元素 R 的实际含量分别为 0.5 质量%、2.0 质量%、25 质量%和 28%质量%。表 4A 示出这些样品的列表。

（表 4A）

样品号	元素 R	浸泡时间（分钟）	元素 R 的实际含量（质量%）	氧含量（质量%）	平均粒径（μm）
33	Sn	30	11.8	1.1	2.9
34	Sn	30	11.8	1.1	2.9
35	Sn	30	11.8	1.1	2.9
36	Sn	30	11.8	1.1	2.9
37	Sn	30	11.8	1.1	2.9
38	In	30	9.9	0.8	3.1
39	In	30	9.9	0.8	3.1
40	In	30	9.9	0.8	3.1
41	In	30	9.9	0.8	3.1
42	In	30	9.9	0.8	3.1
43	Sn	5	0.5	0.7	2.6
44	Sn	5	0.5	0.7	2.6
45	Sn	5	0.5	0.7	2.6
46	Sn	5	0.5	0.7	2.6
47	Sn	5	0.5	0.7	2.6
48	Sn	8	2.0	0.9	2.7
49	Sn	8	2.0	0.9	2.7
50	Sn	8	2.0	0.9	2.7
51	Sn	8	2.0	0.9	2.7
52	Sn	8	2.0	0.9	2.7
53	Sn	100	25	1.4	3.1
54	Sn	100	25	1.4	3.1
55	Sn	100	25	1.4	3.1

56	Sn	100	25	1.4	3.1
57	Sn	100	25	1.4	3.1
58	Sn	120	28	1.6	3.4
59	Sn	120	28	1.6	3.4
60	Sn	120	28	1.6	3.4
61	Sn	120	28	1.6	3.4
62	Sn	120	28	1.6	3.4

接下来，利用这样获得的样品 33 至 62 的负电极活性材料，以与比较例 1 相似的方式制造负电极。随后，以与例 1 相似的方式对这样制造的负电极进行热处理。将热处理的温度设定为 60 ℃、150 ℃、200 ℃、350 ℃ 或 400 ℃。通过以 20 ℃/分钟的速率将温度升高至期望温度来进行热处理，然后保持 10 小时。热处理的气氛为 Ar 气和 H_2 气（5 体积%）的混合气体气氛（还原气氛）。用于各个样品的热处理的条件在表 4B 中示出。

（表 4B）

样品号	温度（℃）	热处理气氛
33	60	Ar+H_2（5%）
34	150	Ar+H_2（5%）
35	200	Ar+H_2（5%）
36	350	Ar+H_2（5%）
37	400	Ar+H_2（5%）
38	60	Ar+H_2（5%）
39	150	Ar+H_2（5%）
40	200	Ar+H_2（5%）
41	350	Ar+H_2（5%）
42	400	Ar+H_2（5%）
43	60	Ar+H_2（5%）
44	150	Ar+H_2（5%）
45	200	Ar+H_2（5%）
46	350	Ar+H_2（5%）
47	400	Ar+H_2（5%）
48	60	Ar+H_2（5%）
49	150	Ar+H_2（5%）

50	200	$Ar+H_2$（5%）
51	350	$Ar+H_2$（5%）
52	400	$Ar+H_2$（5%）
53	60	$Ar+H_2$（5%）
54	150	$Ar+H_2$（5%）
55	200	$Ar+H_2$（5%）
56	350	$Ar+H_2$（5%）
57	400	$Ar+H_2$（5%）
58	60	$Ar+H_2$（5%）
59	150	$Ar+H_2$（5%）
60	200	$Ar+H_2$（5%）
61	350	$Ar+H_2$（5%）
62	400	$Ar+H_2$（5%）

利用这样制备的负电极，以与比较例 1 相似的方式制造电池，并评估它们的特性。以与比较例 1 相似的方式评估电池特性。表 4C 示出结果。

（表 4C）

样品号	放电容量(mAh)	容量保持率(%)	膨胀率（%）
33	70	50	145
34	68	90	113
35	66	92	110
36	61	84	106
37	56	66	105
38	69	49	141
39	69	83	129
40	65	91	113
41	62	79	110
42	57	61	109
43	64	48	139
44	67	51	128
45	65	53	127
46	64	49	128
47	57	44	127
48	65	51	141

49	68	88	115
50	66	90	110
51	64	84	109
52	56	57	112
53	73	35	183
54	70	86	116
55	69	90	111
56	66	82	112
57	65	52	124
58	75	25	193
59	71	37	159
60	65	40	154
61	61	31	150
62	52	26	143

如表 4C 中所示，所有样品的放电容量大于作为比较例的样品 101。在它们之中，对于它们的放电容量、容量保持率和膨胀率，样品 34 至 42、样品 49 至 52 以及样品 54 至 56 展示出优良的结果。关于样品 43 至 47，存在所附着的 Sn 的量不充足的可能性。关于样品 58 至 62，存在所附着的 Sn 的量太多的可能性。

在溅射、真空蒸镀、CVD 技术等用于将 Sn 附着到活性材料颗粒表面来代替镀覆的情况下，也可以获得相似的结果。特别地，150℃的热处理温度带来优良的放电容量和容量保持率以及小的膨胀率。此外，在利用溅射、真空蒸镀、CVD 技术等将 Sn 附着到活性材料颗粒表面的情况下，Sn 的实际附着量在活性材料的质量的大约 6 质量%至 10 质量%的范围内。此外，证实全部元素 R 存在于从活性材料表面至 0.1D 的深度的范围内，其中 D 表示活性材料的粒径。

实例 **4**

首先，制备在比较例样品 106、108 和 111 中使用且其组分为 Si-Cu、Si-Ti 和 Si-Ni 的负电极活性材料。表 5A 示出这些样品的列表。

（表 5A）

样品号	负电极活性材料的组分	元素 M（质量%）	Si（质量%）
63	Si-Cu	42	58
64	Si-Cu	42	58
65	Si-Cu	42	58
66	Si-Ti	37	63
67	Si-Ti	37	63
68	Si-Ti	37	63
69	Si-Ni	46	54
70	Si-Ni	46	54
71	Si-Ni	46	54

利用这样制备的负电极活性材料作为样品 63 至 72，以与比较例 1 相似的方式制造负电极（然而，不执行成为圆形的处理）。接着，对于这样制造的负电极中的每一个，使用遮蔽胶纸带保护作为集电器的铜箔被暴露的面（在其上没有涂敷活性材料的集电器的面），然后用元素 R（Sn、In 和 Pb）来镀覆负电极。

通过用 Sn 的无电解镀覆溶液（pH=1.8，镀覆温度：40°C）浸泡负电极 30 分钟，来执行镀 Sn。通过用 In 的无电解镀覆溶液（pH=12，镀覆温度：25°C）浸泡负电极 30 分钟，来执行镀 In。通过用 Pb 的无电解镀覆溶液（pH=1.5，镀覆温度：45°C）浸泡负电极 15 分钟，来执行镀 Pb。在执行 Sn、In 和 Pb 无电解镀覆之前，作为预处理，活化负电极的活性材料表面（应用 Pd 催化剂），并形成底 Cu 涂层（通过无电解镀覆）。

接下来，通过用蒸馏水浸泡经过镀覆的负电极 10 分钟来对其进行清洗，这样重复三次。最后，在 60°C 下在 Ar 气氛中干燥负电极 10.5 小时。

剥落这样制造的负电极的一部分活性材料层，并通过 ICP 光谱化学分析来量化活性材料的组分比。结果，如表 5B 中所示，在各个

样品的活性材料颗粒中的元素 R 的含量在从 7.4 质量%至 12.4 质量%的范围内。

此外，当对活性材料层的横截面进行 EPMA 分析时，证实所有的元素 R 存在于从活性材料颗粒的表面至 0.1D 的深度的范围内，其中 D 表示活性材料颗粒的粒径。而且，证实沉积元素 R 以便于与活性材料颗粒耦合在一起。

（表 5B）

样品号	元素 R	元素 R 的实际含量（质量%）	平均粒径（μm）
63	Sn	7.4	2.1
64	In	8.6	1.9
65	Pb	10.1	2
66	Sn	8.3	2.7
67	In	9.1	2.8
68	Pb	11.9	2.7
69	Sn	8.6	3
70	In	9.7	2.9
71	Pb	12.4	3.1

接下来，将如上所述制备的负电极切割成直径为 12.5mm 的圆形，并以与例 1 相似的方式对其实施热处理。对于作为元素 R 的 Sn、In 和 Pb，分别将热处理的温度设定在 150°C、200°C 和 350°C。通过将温度升高到期望温度，然后保持 10 个小时，来执行热处理。热处理的气氛为 Ar 气和 H_2 气（5 体积%）的混合气体气氛（还原气氛）。

接下来，利用经过热处理的各个负电极，以与比较例 1 相似的方式制造电池，并评估它们的特性。以与比较例 1 相似的方式评估电池特性。表 5C 示出结果。

（表 5C）

样品号	放电容量（mAh）	容量保持率(%)	膨胀率（%）
63	68	87	113
64	67	85	115
65	68	84	116
66	66	91	112
67	67	89	114
68	65	86	113
69	63	86	118
70	64	84	120
71	64	84	119

如表 5C 中所示，所有样品的放电容量大于作为比较例的样品 101。此外，分别与具有相同组分的样品 106、108 和 111 相比，样品 63 至 65、样品 66 至 68 以及样品 69 至 71 显示出改善的容量保持率和膨胀率。

实例 **5**

首先，准备用于作为例子的样品 1 的负电极活性材料。如表 2A 中所示，该活性材料颗粒包含作为元素 R 的 Si、Ti 和 Sn，并且活性材料颗粒中的 Sn 含量为 7.2 质量%。

接下来，利用这样准备的活性材料，以与比较例 1 相似的方式制造负电极。这里，制备多种类型的形状、组分等不同的集电器，利用各种集电器制造负电极。表 6A 示出这些样品的列表。

（表 6A）

样品号	集电器的组分	集电器的形状	集电器的状态
72	Cu	碾压箔	厚度 14μm，表面粗糙度 Ra0.02μm
73	Cu	电解箔	厚度 11μm，表面粗糙度 Ra0.8μm
74	Cu	电解箔	厚度 15μm，表面粗糙度 Ra1.2μm
75	Cu	带有凸起的箔	平坦部分厚度 10μm，平均突起长度 7μm，平均突起厚度 0.5μm
76	Cu	多孔	厚度 45μm，平均孔径 3.5μm，多孔部分厚度 10μm
77	CU	泡沫	厚度 60μm，平均孔径 4.2μm，网孔部分中的 Cu 的平均厚度 0.1μm
79	$Cu_{80}Sn_{20}$	合金箔	厚度 14μm，表面粗糙度 Ra0.8μm
80	Ni	泡沫	厚度 60μm，平均孔径 3.8μm，网孔部分中的 Ni 的平均厚度 0.1μm

分别使用 Cu 碾箔（厚度：14μm，Cu 含量：99.9 质量%或更高，表面粗糙度 Ra：0.02μm）、Cu 电解箔（厚度：11μm，Cu 含量：99.99 质量%或更高，表面粗糙度 Ra：0.8μm）、Cu 电解箔（厚度：15μm，Cu 含量：99.99 质量%或更高，表面粗糙度 Ra：1.2μm）、具有突起的 Cu 箔（平坦部分的厚度 10μm，Cu 含量：99.9 质量%或更高，突起的平均长度：7μm，突起的平均厚度：0.5μm）、通过 Cu 板的电解以便表面变成多孔（平均孔径 3.5μm，多孔部分厚度 10μm）获得的多孔集电器（厚度：45μm，Cu 含量：99.99 质量%或更高）、以及 Cu 泡沫网孔部件（Cu 含量：99.9 质量%或更高，平均孔径：4.2μm，厚度：60μm，网孔部分中的 Cu 的平均厚度：0.1μm），作为样品 72 至 77 的集电器。

此外，为了比较，使用由 80 质量%的 Cu 和 20 质量%的 Sn 制成的 Cu-Sn 合金箔（厚度 14μm，表面粗糙度 Ra：0.8μm）作为样品 79 的集电器。使用 Ni 泡沫网孔部件（平均多孔直径 3.8μm，厚度 60μm，网孔部分中的 Ni 的平均厚度 0.1μm）作为样品 80 的集电器。

利用这样制备的集电器和负电极活性材料，以与比较例 1 相似的方式制造负电极。此时，在利用 Cu 泡沫网孔部件和 Ni 泡沫网孔部件的样品中，向泡沫部件涂敷浆料使得每单位面积的活性材料的量变得等于其他利用金属箔的样品的量，将其进一步碾成 40μm 厚，由此制造负电极。

接下来，在 Ar 气和 H_2 气（5 体积%）的混合气体气氛（还原气氛）中在 150°C 下以与例 1 完全相同的方式对这样制造的负电极进行热处理 10.5 小时。

利用这样制备的负电极，以与比较例 1 相似的方式制造电池，并评估它们的特性。以与比较例 1 相似的方式评估电池特性。表 6B 示出结果。

（表 6B）

样品号	放电容量（mAh）	容量保持率(%)	膨胀率（%）
72	66	87	113
73	65	89	110
74	65	89	113
75	66	93	112
76	65	95	109
77	66	94	106
79	75	45	160
80	73	35	147

如表 6B 中所示，在利用含有 95 质量%或更高的 Cu 的集电器的情况下，他们的容量保持率和膨胀率显著有利。另一方面，用于样品 79 和 80 的集电器具有较大的膨胀率，并恶化收集能力和容量保持率。根据这些结果，当元素 R 存在于负电极并且集电器包含 Cu 时，可以更好地取得本发明的效果。

比较例 2

首先，制备用于作为例子的样品 1、29 至 32 的负电极活性材料。接着，利用这样制备的活性材料，以与比较例 1 相似的方式制造负电极。

接下来，在 150°C 下对这样制造的负电极进行热处理 10.5 小时。热处理在 Ar 气和 O_2 气（10 体积%）的混合气体的气氛中或在空气（N_2：大约 80 体积%，O_2：大约 20 体积%）中。接着，利用经过热处理的负电极，以与比较例 1 相似的方式制造电池，并评估它们的特性。以与比较例 1 相似的方式评估电池特性。表 7A 示出样品的列表，而表 7B 示出电池特性的评估结果。

（表 7A）

样品号	负电极活性材料的组分	热处理气氛	在热处理之后的氧含量（质量%）
81	Si-Ti	Ar+O_2（10%）	3.5
82	Si-Cu	Ar+O_2（10%）	3.4
83	Si-Ni	Ar+O_2（10%）	3.7
84	Si-Co	Ar+O_2（10%）	4.1
85	Si-Fe	Ar+O_2（10%）	4.3
86	Si-Ti	空气（N_2 80%-O_2 20 %）	5.9
87	Si-Cu	空气（N_2 80%-O_2 20 %）	6.3
88	Si-Ni	空气（N_2 80%-O_2 20 %）	5.7
89	Si-Co	空气（N_2 80%-O_2 20 %）	5.9
90	Si-Fe	空气（N_2 80%-O_2 20 %）	7.1

（表 7B）

样品号	放电容量（mAh）	容量保持率(%)	膨胀率（%）
81	64	49	142
82	64	46	150
83	62	48	139
84	61	51	144
85	59	43	141
86	60	37	152

87	61	34	156
88	58	39	149
89	57	34	143
90	55	36	156

如表 7B 中所示，在利用在含有氧气的气氛中被热处理的负电极的情况下，它们的容量保持率显著降低至大约 50%或更低。为了调查这一原因，利用在本实例中制造的负电极，对没有经过电池特性评估的电极表面和电极横截面执行俄歇电子能谱法。结果，特别在电极表面上和活性材料颗粒表面上产生氧化物涂层，并且涂层厚度为大约几百纳米。大概，由于产生过量的氧化物涂层，所以电极本身的导电性降低并由此容量保持率降低。

例 6

首先准备用于比较例 108（Si-Ti 组分）的负电极活性材料。此外，作为在制造负电极时向负电极活性材料和浆料添加的元素 R 的添加剂，制备 Sn 粉末（纯度：99.9%，平均粒径：2μm）、In 粉末（纯度：99.9%，平均粒径：10μm）以及 Pb 粉末（纯度：99.9%，平均粒径：5μm）。接着，以活性材料粉末：添加剂：粘合剂=90：5：5（质量比）的混合比使用纯水制造负电极浆料，并以与比较例 1 相似的方式制造负电极。

接下来，在表 8A 所示的预定温度下热处理这样制造的负电极。对于所有样品将温度上升速率设为 20°C/分钟，并将热处理温度保持 10 小时，随后自然冷却至室温。对于所有样品热处理的气氛仅含有 Ar 气。

此外，检验添加有导电剂的样品。此时，采用 Cu 粉末（纯度：99.9%，平均粒径：1μm）、Ni 粉末（纯度：99.9%，平均粒径：2μm）和 Ti 粉末（纯度：99.9%，平均粒径：2μm）作为导电剂。在制造负电极浆料期间混合导电剂，并将各自的混合比设为活性材料：

添加剂：导电剂：粘合剂=85：5：5：5（质量比）。添加有导电剂的样品中的元素 R 为 Sn。

表 8A 示出样品的列表。

（表 8A）

样品号	添加剂类型	导电剂类型	热处理温度
90	Sn	-	150
91	In	-	200
92	Pb	-	300
93	Sn	Cu	150
94	Sn	Ni	150
95	Sn	Ti	150

当通过 X 射线衍射分析经过热处理的负电极时，确定显示作为集电器的 Cu 和元素 R 的金属间化合物的 X 射线衍射峰。此外作为 ESCA 分析的结果，在活性材料颗粒之间的界面附近确定活性材料颗粒经由元素 R 的结的状态。

利用这样制备的负电极，以与比较例 1 相似的方式制造电池，并评估它们的特性。以与比较例 1 相似的方式评估电池特性。表 8B 示出结果。

（表 8B）

样品号	放电容量（mAh）	容量保持率(%)	膨胀率（%）
90	66	88	116
91	65	83	114
92	66	86	113
93	63	96	117
94	62	93	116
95	63	93	115

如表 8B 中所示，所有样品的放电容量大于作为比较例的样品

101。此外，与具有相同组分的样品 108 相比，所有样品显示出改善的容量保持率和膨胀率。发现过渡金属元素优选作为导电剂，并且重要的是，Cu 的使用带来显著的良好效果。

本发明在不脱离其精神和实质特征下可以以其他形式实施。应该认为在本说明书中公开的实施例在所有方面为示例性的而非限制性的。本发明的范围由附属的权利要求书而不是由前述的说明来表示，并且落入权利要求书的等价的意义和范围内的所有改变旨在包含于其中。

工业实用性

如上所述，根据本发明，可以提供具有优良的充电/放电循环特性的非水电解质二次电池，更为具体地讲，可以提供其中抑制由于充电/放电循环引起的负电极的导电性恶化的非水电解质二次电池及其制造方法。

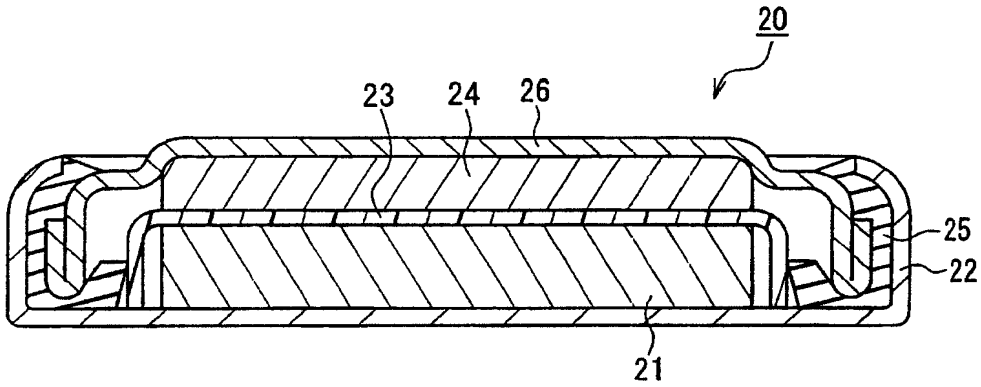


图1

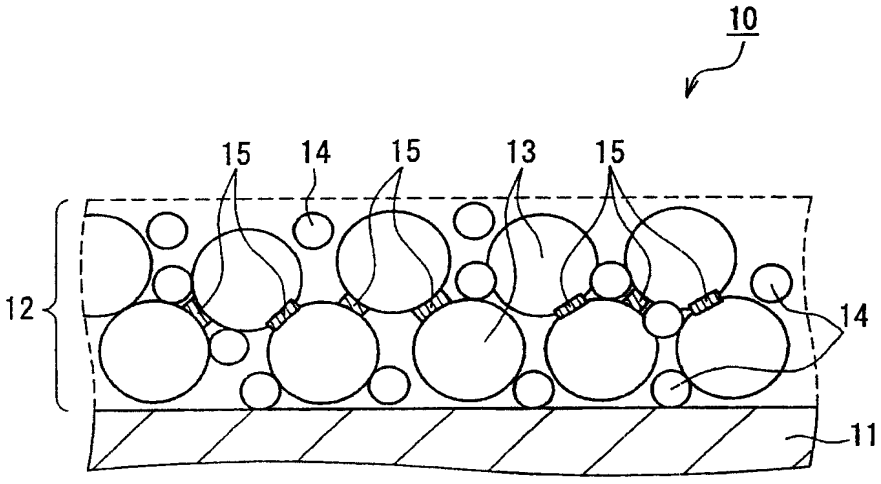


图2

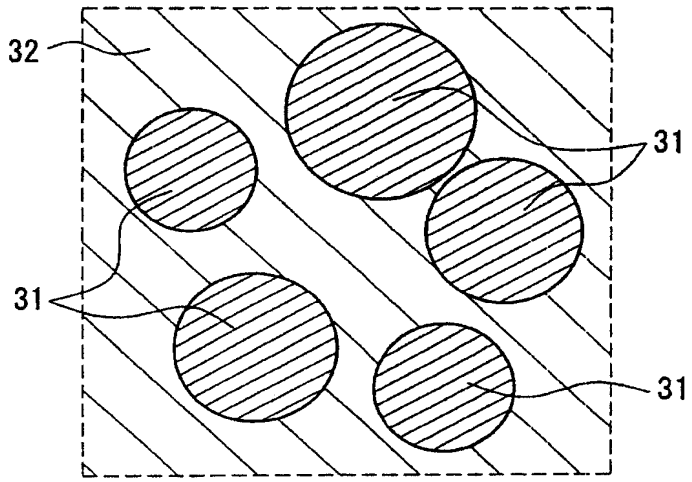


图3

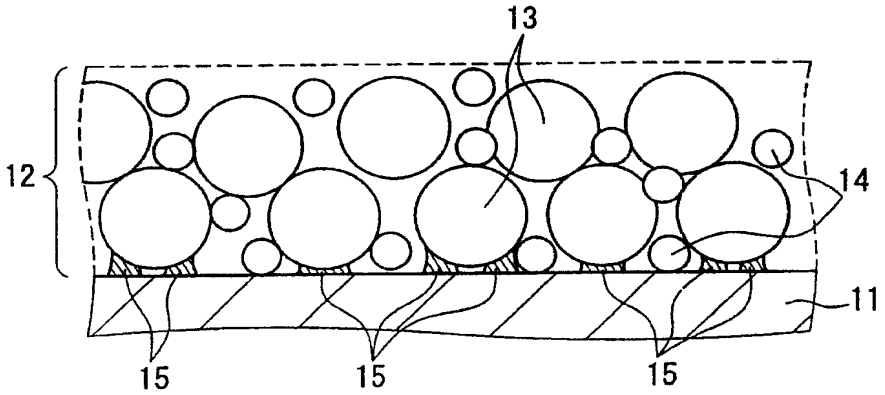


图4

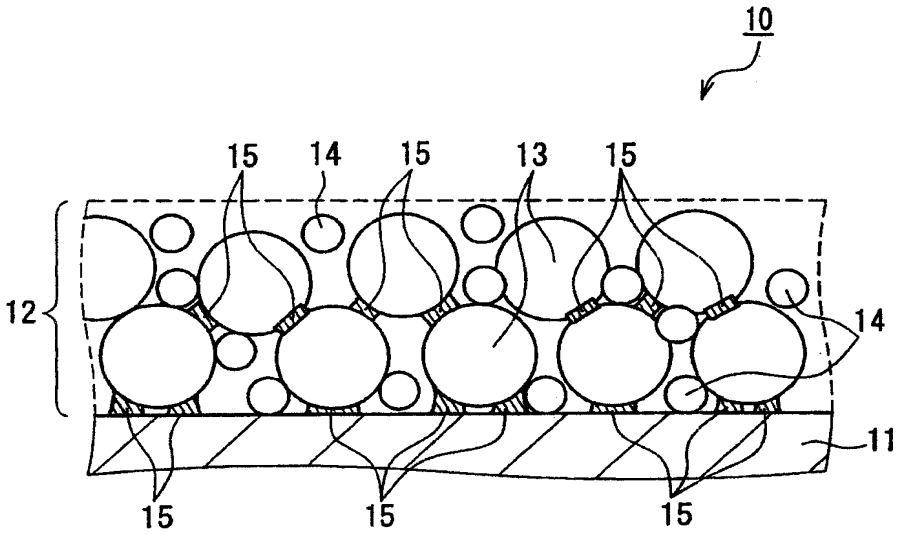


图5

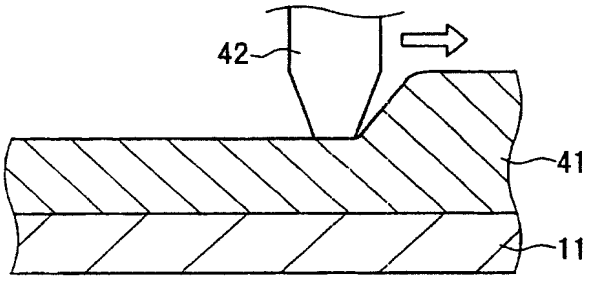


图6A

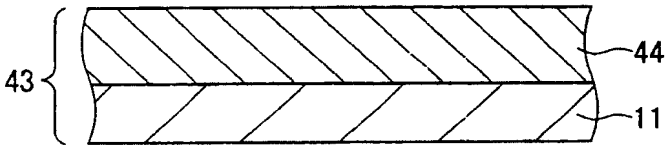


图6B

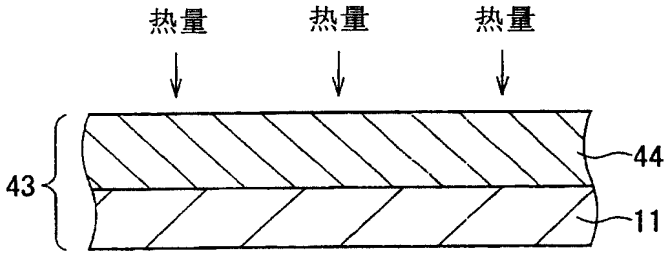


图6C

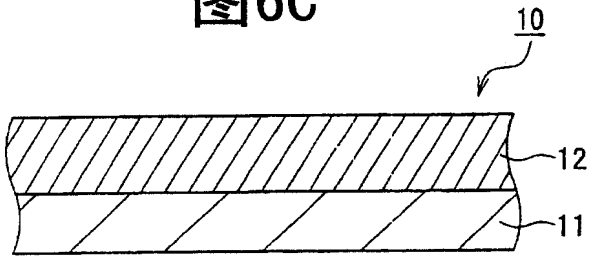


图6D

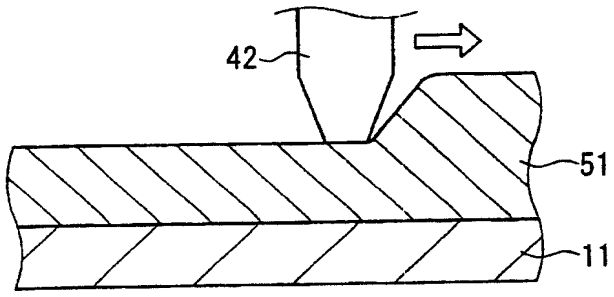


图7A

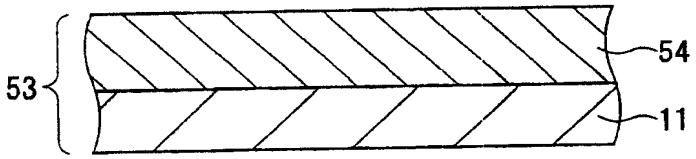


图7B

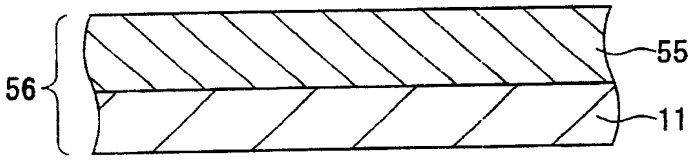


图7C

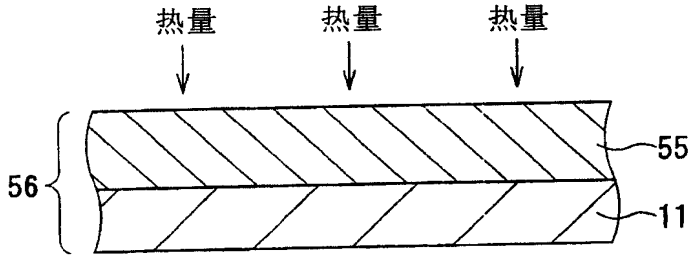


图7D

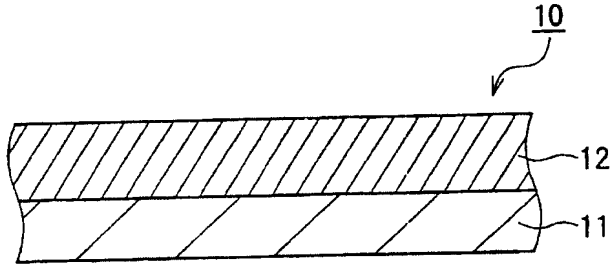


图7E