



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101567462 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 16

(21) 申请号 200910133677. 1

JP 2004259636 A, 2004. 09. 16, 全文.

(22) 申请日 2009. 04. 22

CN 1619861 A, 2005. 05. 25, 说明书第 3 页第

14 行 - 第 4 页第 17 行.

(30) 优先权数据

2008-112661 2008. 04. 23 JP

审查员 伍俊霞

(73) 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 广濑贵一 川濑贤一 高田智雄

野口和则 藤井敬之

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 余刚 吴孟秋

(51) Int. Cl.

H01M 10/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1619861 A, 2005. 05. 25, 说明书第 3 页第
14 行 - 第 4 页第 17 行.

CN 1901269 A, 2007. 01. 24, 权利要求 1、说
明书第 6 页第 1-4 段.

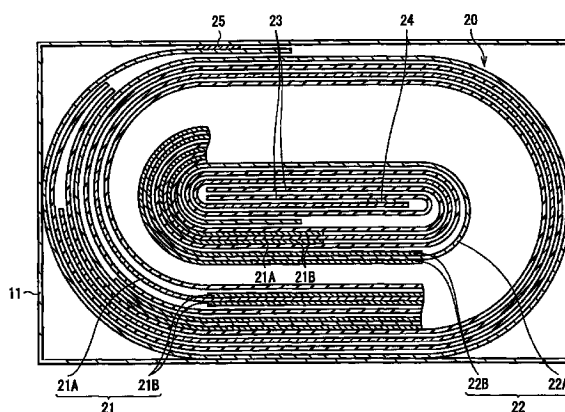
权利要求书5页 说明书43页 附图11页

(54) 发明名称

负极以及二次电池

(57) 摘要

本发明提供了一种能够改善循环特性的负极以及二次电池。该二次电池包括正极、负极以及电解液。该电解液浸渍到设置在正极与负极之间的隔膜中。该负极在负极集电体上具有负极结构。该负极结构具有这样的结构, 其中具有硅的多个负极活性物质颗粒由形成三维网络结构的多条金属纤维来保持。由于多条金属纤维, 在多个负极活性物质颗粒之间可以获得充足的导电通路。因此, 与其中活性物质层设置在由金属箔等制成的集电体上的一般负极相比, 可以改善集电性。



1. 一种二次电池,包括:

正极;

负极;以及

电解液,

其中,所述负极包含形成三维网络结构的多条金属纤维以及具有硅(Si)的多个负极活性物质颗粒,所述多个负极活性物质颗粒的至少一部分容纳在由所述多条金属纤维形成的所述三维网络结构中,

其中,所述负极具有在一个方向上延伸的带形结构;并且

当在沿所述负极的延伸方向的截面中将所述金属纤维分成沿所述延伸方向的分量以及沿与所述延伸方向正交的方向上的分量时,沿所述延伸方向上的分量的尺寸 X 与沿与所述延伸方向正交的方向上的分量的尺寸 Y 之间的比率 Y/X 为 1 以下;

其中,所述负极活性物质颗粒的中值粒径为 $0.1\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的二次电池,其中,

所述多条金属纤维至少部分地彼此连接从而形成所述三维网络结构。

3. 根据权利要求 1 所述的二次电池,其中,所述金属纤维是选自由钛(Ti)、铁(Fe)、不锈钢、铜(Cu)、铝(Al)、锌(Zn)、银(Ag)、钴(Co)、镍(Ni)以及铬(Cr)组成的组中的至少一种。

4. 根据权利要求 1 所述的二次电池,其中,所述金属纤维的直径 D 为 $0.5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$,并且所述金属纤维的平均截面直径 A 与平均长度 B 之间的比率 B/A 为 2 以上。

5. 根据权利要求 1 所述的二次电池,其中,所述多条金属纤维形成薄片。

6. 根据权利要求 5 所述的二次电池,其中,所述薄片的厚度为 $10\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$,所述薄片的孔隙率为 20% ~ 95%,并且所述薄片的抗拉强度为 0.1N/mm 以上。

7. 根据权利要求 1 所述的二次电池,其中,所述负极活性物质颗粒是硅的单质、硅的化合物以及硅的合金中的至少一种。

8. 根据权利要求 1 所述的二次电池,其中,所述负极活性物质颗粒的中值粒径为 $1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。

9. 根据权利要求 1 所述的二次电池,其中,所述负极包含含有选自由聚酰亚胺、聚酰胺以及聚酰胺酰亚胺组成的组中的至少一种树脂的负极粘结剂,并且所述树脂的至少一部分被碳化。

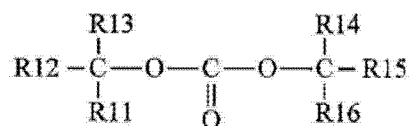
10. 根据权利要求 1 所述的二次电池,其中,所述负极包含含有碳材料的负极导电剂。

11. 根据权利要求 1 所述的二次电池,其中,所述负极包括支持所述多条金属纤维和所述多个负极活性物质颗粒的负极集电体。

12. 根据权利要求 11 所述的二次电池,其中,所述负极集电体的表面的算术平均粗糙度 Ra 为 $0.2\mu\text{m}$ 以上。

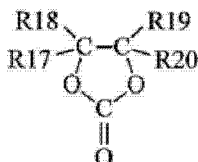
13. 根据权利要求 1 所述的二次电池,其中,所述电解液包含溶剂,所述溶剂包含由化学式 1 表示的具有卤素的链状碳酸酯、由化学式 2 表示的具有卤素的环状碳酸酯、由化学式 3 至化学式 5 表示的具有不饱和键的环状碳酸酯、磺内酯、以及酸酐中的至少一种:

化学式 1



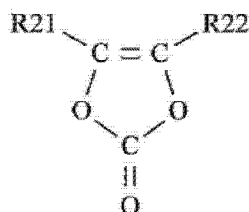
其中 R11 ~ R16 是氢、卤素、烷基或卤代烷基, 并且 R11 ~ R16 中的至少一个为卤素或卤代烷基;

化学式 2



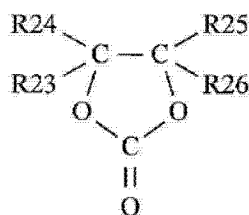
其中 R17 ~ R20 是氢、卤素、烷基或卤代烷基, 并且 R17 ~ R20 中的至少一个为卤素或卤代烷基;

化学式 3



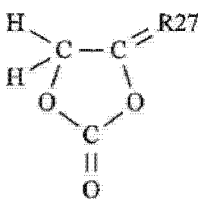
其中 R21 和 R22 是氢或烷基;

化学式 4



其中 R23 ~ R26 是氢、烷基、乙烯基或芳基, 并且 R23 ~ R26 中的至少一个是乙烯基或芳基;

化学式 5

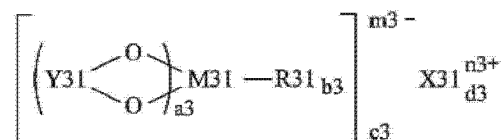


其中 R27 是亚烷基。

14. 根据权利要求 13 所述的二次电池, 其中, 所述由化学式 1 表示的具有卤素的链状碳酸酯是碳酸氟甲酯甲酯、碳酸二氟甲酯甲酯或二(氟甲基)碳酸酯, 所述由化学式 2 表示的具有卤素的环状碳酸酯是 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮或 4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮, 所述由化学式 3 表示的具有不饱和键的环状碳酸酯是碳酸亚乙烯酯, 所述由化学式 4 表示的具有不饱和键的环状碳酸酯是碳酸乙烯基亚乙酯, 以及所述由化学式 5 表示的具有不饱和键的环状碳酸酯是碳酸亚甲基亚乙酯。

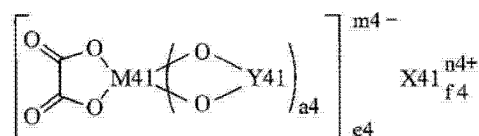
15. 根据权利要求 1 所述的二次电池,其中,所述电解液包含含有选自六氟磷酸锂 (LiPF_6)、四氟硼酸锂 (LiBF_4)、高氯酸锂 (LiClO_4)、六氟砷酸锂 (LiAsF_6)、由化学式 6 至化学式 8 表示的化合物、以及由化学式 9 至化学式 11 表示的化合物组成的组中的至少一种的电解质盐,

化学式 6



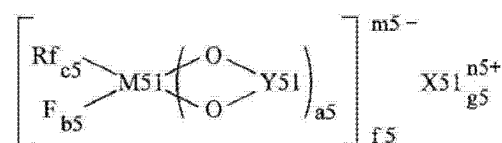
其中, X31 为长周期型周期表中的 1 族元素或 2 族元素或者铝 (Al), M31 为过渡金属元素,长周期型周期表中的 13 族元素、14 族元素或 15 族元素, R31 为卤素, Y31 为 $-(\text{O}=\text{C}-\text{R32}-\text{C}(=\text{O})-)$ 、 $-(\text{O}=\text{C}-\text{C}(\text{R33})_2-)$ 或 $-(\text{O}=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-)$, R32 为亚烷基、卤代亚烷基、亚芳基或卤代亚芳基, R33 为烷基、卤代烷基、芳基或卤代芳基, a3 是整数 1 ~ 4 中的一个, b3 是 0、2 或 4, 以及 c3、d3、m3 和 n3 是整数 1 ~ 3 中的一个;

化学式 7



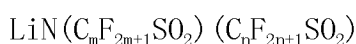
其中, X41 是长周期型周期表中的 1 族元素或 2 族元素, M41 为过渡金属元素,长周期型周期表中的 13 族元素、14 族元素或 15 族元素, Y41 为 $-(\text{O}=\text{C}-(\text{C}(\text{R41})_2)_{\text{b4}}-\text{C}(=\text{O})-)$ 、 $-(\text{R43})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{c4}}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{R43})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{c4}}-\text{C}(\text{R43})_2-$ 、 $-(\text{R43})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{c4}}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-(\text{O}=\text{C})_2\text{S}-(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{d4}}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 或 $-(\text{O}=\text{C}-(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{d4}}-\text{S}(=\text{O})_2-$, R41 和 R43 是氢、烷基、卤素或卤代烷基, R41 和 R43 中的至少一个各自是卤素或卤代烷基, R42 是氢、烷基、卤素或卤代烷基, a4、e4 和 n4 为 1 或 2, b4 和 d4 为整数 1 ~ 4 中的一个, c4 为整数 0 ~ 4 中的一个, 以及 f4 和 m4 为整数 1 ~ 3 中的一个;

化学式 8



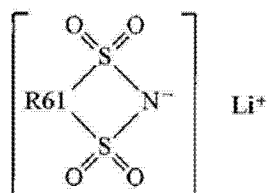
其中, X51 为长周期型周期表中的 1 族元素或 2 族元素, M51 为过渡金属元素,长周期型周期表中的 13 族元素、14 族元素或 15 族元素, Rf 为具有的碳数为 1 ~ 10 的氟化烷基或具有的碳数为 1 ~ 10 的氟化芳基, Y51 为 $-(\text{O}=\text{C}-(\text{C}(\text{R51})_2)_{\text{d5}}-\text{C}(=\text{O})-)$ 、 $-(\text{R52})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R51})_2)_{\text{d5}}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{R52})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R51})_2)_{\text{d5}}-\text{C}(\text{R52})_2-$ 、 $-(\text{R52})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R51})_2)_{\text{d5}}-\text{S}-(\text{O})_2-$ 、 $-(\text{O}=\text{C})_2\text{S}-(\text{C}(\text{R51})_2)_{\text{e5}}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 或 $-(\text{O}=\text{C}-(\text{C}(\text{R51})_2)_{\text{e5}}-\text{S}(=\text{O})_2-$, R51 为氢、烷基、卤素或卤代烷基, R52 为氢、烷基、卤素或卤代烷基, 并且它们中的至少一个是卤素或卤代烷基, a5、f5 和 n5 为 1 或 2, b5、c5 和 e5 为整数 1 ~ 4 中的一个, d5 为整数 0 ~ 4 中的一个, 以及 g5 和 m5 为整数 1 ~ 3 中的一个;

化学式 9



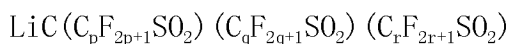
其中, m 和 n 为 1 以上的整数;

化学式 10



其中, R61 是具有的碳数为 2 ~ 4 的直链或支链的全氟亚烷基;

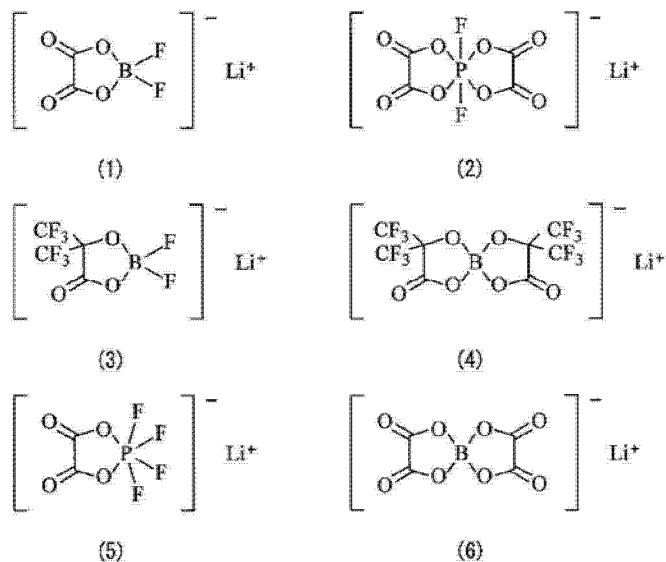
化学式 11



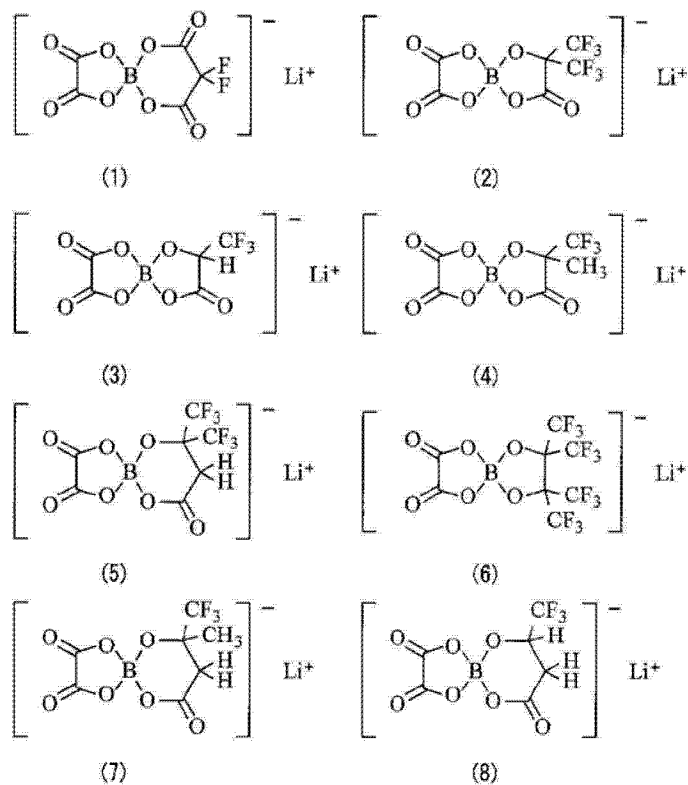
其中, p、q 以及 r 是 1 以上的整数。

16. 根据权利要求 15 所述的二次电池, 其中, 所述由化学式 6 表示的化合物是由化学式 12(1) ~ 12(6) 表示的化合物, 所述由化学式 7 表示的化合物是由化学式 13(1) ~ 13(8) 表示的化合物, 以及所述由化学式 8 表示的化合物是由化学式 14 表示的化合物,

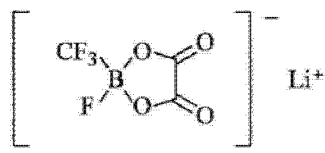
化学式 12



化学式 13



化学式 14



17. 根据权利要求 1 所述的二次电池,其中,负极利用率 $C=(V1/V2) \times 100\%$ 为 20% ~ 80%,其中在所述负极的完全充电状态下每单位面积的电极反应物的嵌入量为 $V1$,而每单位面积的能够电化学嵌入到所述负极中的电极反应物的嵌入量为 $V2$ 。

18. 一种负极,包含形成三维网络结构的多条金属纤维以及具有硅(Si)的多个负极活性物质颗粒,所述多个负极活性物质颗粒的至少一部分容纳在由所述多条金属纤维形成的所述三维网络结构中,

其中,所述负极具有在一个方向上延伸的带形结构;并且

当在沿所述负极的延伸方向的截面中将所述金属纤维分成沿所述延伸方向的分量以及沿与所述延伸方向正交的方向上的分量时,沿所述延伸方向上的分量的尺寸 X 与沿与所述延伸方向正交的方向上的分量的尺寸 Y 之间的比率 Y/X 为 1 以下;

其中,所述负极活性物质颗粒的中值粒径为 $0.1 \mu m \sim 30 \mu m$ 。

负极以及二次电池

[0001] 相关申请的引用

[0002] 本申请包含涉及在于 2008 年 4 月 23 日向日本专利局提交的日本优先权专利申请 JP 2008-112661 中披露的主题,将其全部内容并入本文作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种包含多个负极活性物质颗粒的负极以及包括该负极的二次电池。

背景技术

[0004] 近年来,已经广泛使用便携式电子装置,例如摄像机、移动电话以及笔记本式个人计算机,并且强烈要求减小它们的尺寸和重量以及实现它们的长寿命。因此,作为用于便携式电子装置的电源,已经开发了一种电池,尤其是能够提供高能量密度的轻量化二次电池。

[0005] 特别地,利用锂的嵌入和脱嵌用于充电和放电反应的二次电池(所谓的锂离子二次电池)是极其有前景的,因为与铅电池和镍镉电池相比,这样的二次电池能够提供更高的能量密度。锂离子二次电池包括正极、负极以及电解液。负极在负极集电体上具有负极活性物质层。

[0006] 作为包含在负极活性物质层中的负极活性物质,已经广泛使用诸如石墨的碳材料。然而,近年来,随着便携式电子装置的高性能和多功能被开发,要求电池容量的进一步改善。因此,已经考虑使用硅代替碳材料。由于硅的理论容量(4199mAh/g)显著高于石墨的理论容量(372mAh/g),因此期待电池容量由此被高度改善。在这种情况下,不仅可以使硅的单质,而且还可以使用硅的化合物、合金等。

[0007] 然而,在其中使用硅粉末作为负极活性物质的情况下,当重复充电和放电时诸如 SEI(固体电解质界面)膜的低导电性物质沉积在硅颗粒的表面上。低导电性物质产生电阻,因此成为使硅颗粒的活性丧失的因素。从而,很难获得充足的循环特性。

[0008] 因此,为了甚至在使用硅作为负极活性物质的情况下改善循环特性,已经进行了各种创新。具体地,例如,已知在日本未审查专利申请公开号 08-273660 中披露的在碳纤维上形成硅化合物的技术、在日本未审查专利申请公开号 2000-003730 中披露的使用作为导电剂的金属纤维和硅化合物的技术、在日本未审查专利申请公开号 2003-168426 中披露的使用碳材料覆盖纤维状硅的表面的技术、在日本未审查专利申请公开号 2007-128724 中披露的在纤维状导电基材上提供包含硅的活性物质层的技术等。

[0009] 此外,作为有关电极结构的技术,还已知在例如日本未审查专利申请公开号 57-174484、08-222226 和 08-225865 中披露的使用多孔树脂来制造三维网络电极(网状电极, network electrode)的方法。在这种技术中,在于多孔树脂的骨架表面上形成金属膜等之后,通过加热来除去多孔树脂以形成三维网络结构。

发明内容

[0010] 近年来,便携式电子装置的高性能和多功能被日益开发,并且电力消耗倾向于增

加。因此,频繁重复二次电池的充电和放电,由此循环特性易于被降低。在这样的情况下,为了解决近来对二次电池的充足的循环特性的需要,仅通过使用导电剂很难获得充足的循环特性。因此,已期望二次电池的循环特性的进一步改善。

[0011] 考虑到上述,在本发明中,期望提供一种能够改善循环特性的负极和二次电池。

[0012] 根据本发明的实施方式,提供了一种包含多个(多根)形成三维网络结构的金属纤维和多个具有硅的负极活性物质颗粒的负极。

[0013] 根据本发明的实施方式,提供了一种包括正极、负极以及电解液的二次电池,其中负极包含形成三维网络结构的多条金属纤维和具有硅的多个负极活性物质颗粒。

[0014] 本发明实施方式的负极包含形成三维网络结构的多条金属纤维和具有硅的多个负极活性物质颗粒。因此,由于多条金属纤维,在多个负极活性物质颗粒之间可以获得足够的导电路径(conductive path)。因此,与其中活性物质层设置在由金属箔等制成的集电体上的一般负极相比,可以改善集电性。从而,根据包括本发明实施方式的负极的二次电池,能够改善循环特性。

[0015] 通过以下描述,本发明的其他和进一步的目的、特征以及优点将被更充分地呈现。

附图说明

[0016] 图 1 是示出了根据本发明实施方式的负极的结构剖视图;

[0017] 图 2 是示意性地示出了图 1 所示的负极的放大部分的剖视图;

[0018] 图 3A 和图 3B 是用于解释图 2 所示的金属纤维的结构参数的视图;

[0019] 图 4 是示出了根据本发明实施方式的负极的另一种形式(aspect)的剖视图;

[0020] 图 5 是示出了包括根据本发明实施方式的负极的第一种二次电池的结构的剖视图;

[0021] 图 6 是沿图 5 所示的第一种二次电池的线 VI-VI 的剖视图;

[0022] 图 7 是示出了包括根据本发明实施方式的负极的第二种二次电池的结构的剖视图;

[0023] 图 8 是示出了图 7 所示的螺旋卷绕电极体的放大部分的剖视图;

[0024] 图 9 是示出了包括根据本发明实施方式的负极的第三种二次电池的结构的剖视图;

[0025] 图 10 是沿图 9 所示的螺旋卷绕电极体的线 X-X 的剖视图;

[0026] 图 11 是示出了金属纤维的外观的 SEM 照片;

[0027] 图 12 是示出了实施例 1-1 的二次电池中的负极的表面结构的 SEM 照片;

[0028] 图 13 是示出了实施例 1-1 的二次电池中的负极的表面结构和剖视结构的 SEM 照片;

[0029] 图 14 是示出了直径 D 与放电容量保持率之间的相互关系的曲线图;

[0030] 图 15 是示出了比率 B/A 与放电容量保持率之间的相互关系的曲线图;

[0031] 图 16 是示出了中值粒径与放电容量保持率之间的相互关系的曲线图;

[0032] 图 17 是示出了负极利用率与放电容量保持率/初始效率之间的相互关系的曲线图;

[0033] 图 18 是示出了算术平均粗糙度 Ra 与放电容量保持率之间的相互关系的曲线图;

以及

[0034] 图 19 是示出了抗拉强度（拉伸强度）与放电容量保持率 / 电极耗尽发生率 (electrode exhaustion generation rate) 之间的相互关系的曲线图。

具体实施方式

[0035] 在下文中,将参照附图详细地描述本发明的实施方式。

[0036] 图 1 示出了根据本发明实施方式的负极的剖视结构。图 2 示意性地示出了图 1 所示的负极的放大部分。

[0037] 负极例如用于如二次电池的电化学装置。如图 1 所示,负极由包含多条金属纤维 2 和多个负极活性物质颗粒 3 的负极结构 1 构成。与其中活性物质层设置在由金属箔等制成的集电体上的一般负极相比,负极结构 1 仅相当于活性物质层。在负极例如应用于包括螺旋卷绕电极体（其中正极和负极被层叠并螺旋卷绕）的二次电池的情况下,负极具有在一个方向延伸的带形结构。

[0038] 如图 2 所示,在负极结构 1 中,多条金属纤维 2 形成三维网络结构。多个负极活性物质颗粒 3 由多条金属纤维 2 保持。即,多条金属纤维 2 起作为框架（基底）以形成负极结构 1 的外形（外部形状）的作用。多个负极活性物质颗粒 3 通过框架支持。而且,多个负极活性物质颗粒 3 具有硅作为构成元素。在某些情况下,多条金属纤维 2 直接支持多个负极活性物质颗粒 3,并且在某些情况下,多条金属纤维 2 通过后面提及的之间的负极粘结剂等间接支持多个负极活性物质颗粒 3。在这种情况下,负极活性物质颗粒 3 优选与金属纤维 2 接触。

[0039] 多条金属纤维 2 至少部分地彼此连接,从而形成三维网络结构。上述“三维网络结构”是在多条金属纤维 2 之间在一个以上连接点 2T 处三维连接形成的空间结构。一条金属纤维 2 的连接点 2T 的数目可以是一个以上。根据上述措辞“多条金属纤维 2 至少部分地彼此连接”,显然,多条金属纤维 2 中的一部分可以不与其他金属纤维 2 相连接,而是以与其他金属纤维 2 分离的状态存在。

[0040] 在该负极中,形成三维网络结构的多条金属纤维 2 起作为所谓的集电体的作用。因此,与其中活性物质层设置在集电体上的一般负极不同,不必需要集电体。图 1 和图 2 示出了例如不需要集电体的情况。

[0041] 负极由包含上述多条金属纤维 2 和上述多个负极活性物质颗粒 3 的负极结构 1 构成。因此,多条金属纤维 2 在多个负极活性物质颗粒 3 之间起导电通路的作用,从而在多个负极活性物质颗粒 3 之间可以获得充足的导电通路。结果,与上述一般负极相比,可以很大程度上改善集电性。而且,负极的厚度通过由省略分别设置的集电体获得的部分而降低。因此,在其中负极应用于上述包括螺旋卷绕电极体的二次电池的情况下,能够增加其螺旋卷绕数。

[0042] 多个负极活性物质颗粒 3 的至少一部分优选容纳在由多条金属纤维 2 形成的三维网络结构中。从而,可以进一步改善集电性。在这种情况下,优选多个负极活性物质颗粒 3 的大部分容纳在三维网络结构中,并且其其余部分位于三维网络结构的表面或其附近。

[0043] 金属纤维 2 是纤维状金属材料。金属纤维 2 可以沿一定方向直线地延伸,可以在中途弯曲,也可以是折弯的,或者可以是这些状态的混合。在这种情况下,金属纤维 2 可以

彼此缠绕在一起。对于全部多条金属纤维 2 来讲,优选有大量的连接点 2T,因为可以进一步改善负极的集电性。

[0044] 金属纤维 2 由一种以上金属材料构成。金属材料的实例包括选自钛、铁、不锈钢、铜、铝、锌、银、钴、镍以及铬组成的组中的至少一种。特别地,钛、铁、不锈钢、钴、镍或铬是优选的,因为这样的材料具有优异的导电性和优异的强度,从而可以进一步改善负极的集电性。

[0045] 尤其是,构成金属纤维 2 的金属材料优选是不与电极反应物形成金属间化合物的金属材料。在其中与电极反应物形成金属间化合物的情况下,在操作电化学装置时(例如,在对二次电池进行充电和放电时),易于受到由于负极活性物质颗粒 3 的膨胀和收缩引起的应力的影响,集电性会降低,或者负极活性物质颗粒 3 可能会从金属纤维 2 上脱落。

[0046] 图 3A 和图 3B 示出了图 2 所示的多条金属纤维 2 中的一个的放大图。诸如金属纤维 2 的直径和长度的结构参数没有特别限制。然而,为了大大改善负极的集电性,结构参数优选在以下范围内。作为结构参数,图 3A 示出了直径 D、平均截面直径 A 以及平均长度 B,而图 3B 示出了尺寸 X 和 Y。

[0047] 金属纤维 2 的直径 D 优选为 $0.5\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ 。在直径 D 小于 $0.5\ \mu\text{m}$ 的情况下,金属纤维 2 的强度降低,因此如果将外力施加于负极,则金属纤维 2 会断开。在直径 D 大于 $50\ \mu\text{m}$ 的情况下,虽然负极的集电性几乎不改变,但仅负极的厚度可能会增加。尤其是,为了减小负极的厚度同时获得足够的强度,直径 D 优选为 $1\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$,并且更优选为 $2\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 。在其中直径 D 根据沿金属纤维 2 的延伸方向的位置而变化的情况下,上述下限($0.5\ \mu\text{m}$ 以上)用作最小直径部分,而上述上限($50\ \mu\text{m}$ 以下)用作最大直径部分。类似地,在金属纤维 2 的截面形状不是完全圆形的情况下,上述下限($0.5\ \mu\text{m}$ 以上)用作最小直径部分,而上述上限($50\ \mu\text{m}$ 以下)用作最大直径部分。

[0048] 金属纤维 2 的平均截面直径 A 与平均长度 B 之间的比率 B/A (在下文中,缩写为“比率 B/A ”)优选为 2 以上。即,与具有过短长度的近似颗粒状相比,金属纤维 2 更优选为足够长的绳状(柱状)。在其中比率 B/A 小于 2 的情况下,连接点 2T 的数量变少,因此很难获得足够的集电性。平均截面直径 A 是指任意选择的 100 个金属纤维 2 的最大直径 D 的平均值。平均长度 B 是指任意选择的 100 个金属纤维 2 的长度的平均值。

[0049] 当在沿负极的延伸方向(图 1 中的水平方向;在下文中称作“负极延伸方向”)的截面中观察金属纤维 2,并且将金属纤维 2 分成沿负极延伸方向(图 3B 中的水平方向)上的分量 SX 以及沿与负极延伸方向正交的方向(图 3B 中的垂直方向)上的分量 SY 时,分量 SX 的尺寸 X 与分量 SY 的尺寸 Y 之间的比率 Y/X (在下文中,缩写为“比率 Y/X ”)优选为 1 以下。从而,金属纤维 2 近似沿负极延伸方向延伸,因此在这样的方向上连接点 2T 的数目变大。从而,在负极延伸方向上确保了导电通路,因此在这样的方向上负极几乎不会短路。例如,可以借助于扫描电子显微镜(SEM)等通过沿负极延伸方向观察截面来确定比率 Y/X 。

[0050] 多条金属纤维 2 优选形成薄片。如果多条金属纤维 2 预先形成薄片,则该薄片能够直接被用作负极的元件(component)(例如,用于需要薄结构的用途)。

[0051] 上述薄片的厚度优选为 $10\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ 。在其中厚度小于 $10\ \mu\text{m}$ 的情况下,负极过薄,因此可能会破裂。同时,在其中厚度大于 $200\ \mu\text{m}$ 的情况下,负极过厚,因此电化学装置的电性能(例如,二次电池的电池容量等)会降低。

[0052] 而且,薄片的孔隙率优选为 20%~95%。在其中孔隙率小于 20%的情况下,容纳负极活性物质颗粒 3 的空间减少,因此电化学装置的电性能会降低。同时,在其中孔隙率大于 95%的情况下,可能很难保持薄片状结构。尤其是,孔隙率优选在上述范围内尽可能小。从而,金属纤维 2 对负极活性物质颗粒 3 的表观量 (apparent amount) 增加,因此每一个颗粒的导电性增加。孔隙率是在整个薄片的立体容积中被空隙占据的立体容量的比率。

[0053] 而且,薄片的抗拉强度优选为 0.1N/mm 以上,并且更优选为 0.1N/mm~168N/mm。在其中抗拉强度小于 0.1N/mm 的情况下,在电极反应中负极可能会容易破裂。同时,在其中抗拉强度大于 168N/mm 的情况下,容纳负极活性物质颗粒 3 的空间减少,因此电化学装置的电性能会降低。抗拉强度的定义(测量条件等)基于 JISP8113。

[0054] 负极活性物质颗粒 3 包含一种或多种能够嵌入和脱嵌电极反应物的负极材料,并且负极材料包含具有硅作为构成元素的材料。这样的材料具有高的嵌入和脱嵌电极反应物的能力,因此与包含碳材料材料相比,从而能够获得高能量密度。这样的负极材料可以是硅的单质、合金或化合物,或可以至少部分具有其一种或多种相。在本发明中,除了由两种以上金属元素构成的合金以外,“合金”还包括含有一种以上金属元素以及一种以上准金属元素的合金。不用说,在本发明中的“合金”可以包含非金属元素。其结构包括固溶体、共晶(低共熔混合物)、金属间化合物、以及其中它们的两种或多种共存的结构。

[0055] 硅的合金的实例包括包含选自锡、镍、铜、铁、钴、锰、锌、镉、银、钛、锆、铋、锑(Sb)以及铬组成的组中的至少一种作为除了硅以外的第二构成元素的合金。而且,硅的化合物的实例包括具有氧或碳(C)的化合物。硅的化合物可以具有除了硅之外的上述第二构成元素。硅的合金或化合物的实例包括 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_5Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 、 ZnSi_2 、 SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 LiSiO 等。

[0056] 负极活性物质颗粒 3 可以通过例如气相沉积法、液相沉积法、喷涂法、涂覆法、烧成法,或这些方法中的两种或多种而形成。气相沉积法的实例包括物理沉积法和化学沉积法,并且具体地说,真空蒸发法、溅射法、离子电镀法、激光消融法、热化学气相沉积(CVD)法、等离子体 CVD 法等。液相沉积法的实例包括诸如电镀、无电电镀和浸渍法的已知技术。涂覆法是例如一种这样的方法,其中在使颗粒状负极活性物质与粘结剂等混合后,将所得的混合物分散在溶剂中,然后设置涂层。烧成法是例如一种这样的方法,其中在通过使用涂覆法设置涂层后,在高于粘结剂等熔点的温度下提供热处理。对于烧成法,已知的技术是可利用的。烧成法的实例包括气氛烧成法、反应烧成法以及热压烧成法。

[0057] 特别地,负极活性物质颗粒 3 优选通过液相沉积法、喷涂法或涂覆法而形成。与气相沉积法等相比,负极活性物质颗粒 3 从而易于进入由多条金属纤维 2 形成的三维网络结构中。

[0058] 负极活性物质颗粒 3 可以包含作为负极材料的不具有硅的其他材料以及具有硅的材料。不具有硅的其他材料的实例包括碳材料,诸如石墨化碳、(002) 面的间距为 0.37nm 以上的非石墨化碳以及 (002) 面的间距为 0.34nm 以下的石墨;金属氧化物,诸如氧化铁、氧化钨和氧化钼;以及高分子化合物,诸如聚乙炔、聚苯胺和聚吡咯。

[0059] 负极活性物质颗粒 3 的中值粒径没有特别限制,但是优选为 $0.1\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$,并且更优选为 $1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。从而,负极活性物质颗粒 3 的表面积变得适当,这有助于改善电

化学装置的性能。更具体地说,在中值粒径小于 $0.1\ \mu\text{m}$ 的情况下,负极活性物质颗粒 3 的表面积过度增加,因此在电极反应中负极活性物质颗粒 3 与其他物质(例如,二次电池中的电解液等)反应,并且这样的其他物质变得容易分解。同时,在中值粒径大于 $30\ \mu\text{m}$ 的情况下,负极活性物质颗粒 3 的尺寸增加太多而不能由金属纤维 2 保持,因此在电极反应中负极活性物质颗粒 3 可能会脱落。

[0060] 负极可以包含诸如负极粘结剂和负极导电剂的其他材料以及上述金属纤维 2 和上述负极活性物质颗粒 3。如果包含负极粘结剂,则可以改善各个金属纤维 2 之间、各个负极活性物质颗粒 3 之间、或金属纤维 2 与负极活性物质颗粒 3 之间的粘结特性,因此可以进一步改善集电性,并且负极活性物质颗粒 3 几乎不会脱落。而且,如果包含负极导电剂,则从而可以获得导电通路,因此可以进一步改善集电性。

[0061] 负极粘结剂的实例包括合成橡胶,如丁苯橡胶、氟化橡胶以及三元乙丙橡胶;高分子材料,如聚偏氟乙烯;以及树脂,如聚酰亚胺、聚酰胺和聚酰胺酰亚胺。可以单独使用其中的一种,或者可以通过混合使用其中的多种。

[0062] 特别地,作为负极粘结剂,因为以下原因,聚酰亚胺、聚酰胺和聚酰胺酰亚胺中的至少一种树脂是优选的:1. 由于这样的树脂具有高耐热性,因此在电化学装置中可以获得优异的安全性;2. 与一般的粘结剂材料如聚偏氟乙烯相比,这样的树脂具有更高的耐溶剂性(对溶剂的较低反应性),可以获得优异的化学稳定性;以及 3. 由于当生成树脂时(在脱水和缩合时)产生空隙(空间余量),并且在电极反应中可以松弛(缓和)伴随负极活性物质颗粒 3 的膨胀和收缩的应力,因此从而可以防止负极活性物质颗粒 3 的破裂和分离。

[0063] 尤其是,因为以下原因,上述树脂的至少一部分优选被碳化:1. 如上所述,由于在碳化时同样可以产生空隙,由此可以防止负极活性物质颗粒 3 的破裂和分离;以及 2. 由于碳化物起导电剂作用,因此可以降低负极的内电阻。“碳化”是指在分解温度以上对上述树脂进行加热(烧成)从而分解,并且树脂的至少一部分变成碳化产物的状态。

[0064] 负极导电剂的实例包括碳材料,如石墨、炭黑、乙炔黑以及科琴黑(Ketjen black)。可以单独使用这样的碳材料,或者可以通过混合使用其中的多种。负极导电剂可以是金属材料、导电聚合物分子等,只要该材料具有导电性。

[0065] 图 4 是用于说明负极的另一种形式的视图,并且示出了对应于图 1 的截面。负极可以包括支持负极结构 1 的负极集电体 4,因为由此可以进一步改善集电性。在这种情况下,负极结构 1 可以设置在负极集电体 4 的仅单个面上或者可以设置在其两个面上。

[0066] 负极集电体 4 优选由具有良好的电化学稳定性、良好的导电性以及良好的机械强度的一种或多种金属材料制成。金属材料的实例包括铜、镍、不锈钢等。特别地,铜是优选的,因为由此可以获得高的导电性。

[0067] 尤其是,上述金属材料优选是不与电极反应物形成金属间化合物的金属材料。如果与电极反应物形成金属间化合物,则在操作电化学装置时(例如,在对二次电池进行充电和放电时),易于受到由于负极活性物质颗粒 3 的膨胀和收缩引起的应力的影响,集电性可能会降低,并且负极活性物质颗粒 3 可能会脱落。金属材料的实例包括铜、镍、钛、铁、铬等。

[0068] 而且,上述金属材料优选是与负极活性物质颗粒 3 合金化的金属材料。从而,可以改善负极集电体 4 与负极活性物质颗粒 3 之间的粘着性,并且由此负极活性物质颗粒 3 几

乎不会脱落。不与电极反应物形成金属间化合物而与负极活性物质颗粒 3 合金化的金属材料的实例包括铜、镍、铁等。根据强度和导电性,这些金属材料同样是优选的。

[0069] 负极集电体 4 可以具有单层结构或多层结构。在其中负极集电体 4 具有多层结构的情况下,优选与负极活性物质颗粒 3 邻近的层由与负极活性物质颗粒 3 合金化的金属材料制成,而不与负极活性物质颗粒 3 邻近的层由其他金属材料制成。

[0070] 负极集电体 4 的表面优选被粗糙化。从而,由于所谓的糙面效应(anchor effect),可以改善负极集电体 4 与负极活性物质颗粒 3 之间的粘着性。在这种情况下,至少在与负极活性物质颗粒 3 相对的负极集电体 4 的表面区域粗糙化就足够了。粗糙化方法的实例包括通过电解处理形成细颗粒的方法等。电解处理是一种通过在电解槽中由电解法在负极集电体 4 的表面上形成细颗粒而提供凹凸度的方法。通过使用电解法形成的铜箔通常称为“电解铜箔”。

[0071] 负极集电体 4 的表面的算术平均粗糙度 Ra 没有特别限制,但是优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上,因为由此可以进一步改善负极集电体 4 与负极活性物质颗粒 3 之间的粘着性。然而,在其中算术平均粗糙度 Ra 过大的情况下,粘着性会降低。因此,算术平均粗糙度 Ra 优选为 $0.4\mu\text{m}$ 以下。

[0072] 例如,通过以下步骤来制造负极。

[0073] 首先,制备多条金属纤维 2。作为金属纤维 2,虽然能够使用已经用于工业用途的商品化产品,但是优选使用已预先形成其中形成三维网络结构的薄片的金属纤维。随后,将具有硅的负极材料、负极粘结剂以及负极导电剂(如果有必要)进行混合以获得负极混合物,将其分散在诸如有机溶剂的分散介质中,从而可以获得负极混合物浆料。最后,在将多条金属纤维 2 浸渍到负极混合物浆料中后,取出并干燥,从而形成多个负极活性物质颗粒 3。此时,浸渍的次数能够根据诸如由金属纤维 2 保持的负极活性物质颗粒 3 的量的条件而任意设定。从而,多个负极活性物质颗粒 3 通过由多条金属纤维 2 形成的三维网络结构来保持。因此,完成了负极。

[0074] 该负极包括形成三维网络结构的多条金属纤维 2 以及具有硅的多个负极活性物质颗粒 3。因此,与其中活性物质层设置在集电体上的一般负极相比,可以改善集电性。因此,负极能够有助于改善使用该负极的电化学装置的循环特性。

[0075] 可以有集电体,但不是必不可少的。在其中不需要集电体的情况下,负极的厚度能够通过省略集电体获得的部分而降低。

[0076] 尤其是,在其中金属纤维 2 是选自钛、铁、不锈钢、铜、铝、锌、银、钴、镍以及铬组成的组中的至少一种的情况下,可以获得高集电性和高强度,并且由此可以获得更高的效果。而且,作为金属纤维 2 的结构参数,在直径 D 为 $0.5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$,比率 B/A 为 2 以上,或比率 Y/X 为 1 以下的情况下,可以稳定地确保金属纤维 2 的强度和导电通路,并且由此可以获得更高的效果。

[0077] 而且,如果多条金属纤维 2 形成薄片,则在薄片的厚度为 $10\mu\text{m} \sim 200\mu\text{m}$,孔隙率为 $20\% \sim 95\%$,或者抗拉强度为 0.1N/mm 以上的情况下,可以获得更高的效果。

[0078] 而且,如果负极活性物质颗粒 3 的中值粒径为 $0.1\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$,或 $1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$,则表面积变得适当,并且由此可以获得更高的效果。

[0079] 而且,如果负极包含含有选自聚酰亚胺、聚酰胺和聚酰胺酰亚胺组成的组中的

至少一种树脂的负极粘结剂,则可以获得更高的耐热性等。因此,在这种情况下,与使用诸如聚偏氟乙烯的其他材料作为粘结剂的情况相比,可以获得更高的效果。在这种情况下,如果将树脂的至少一部分进行碳化,则可以改善导电性等,并且由此可以获得更高的效果。

[0080] 而且,在负极包含含有碳材料的负极导电剂的情况下,可以改善导电性,并且由此可以获得更高的效果。

[0081] 而且,在负极包括支持多条金属纤维 2 和多个负极活性物质颗粒 3 的负极集电体 4 的情况下,可以进一步改善集电性,并且由此可以获得更高的效果。在这种情况下,在负极集电体 4 的表面的算术平均粗糙度 Ra 为 $0.2\mu\text{m}$ 以上的情况下,可以改善负极集电体 4 与负极活性物质颗粒 3 之间的粘着性,并且由此可以获得更高的效果。

[0082] 在下文中,将给出本发明的技术意义的描述。本发明实施方式的负极的特征是其中形成三维网络结构的多条金属纤维 2 是框架(基底),并且保持多个负极活性物质颗粒 3 的结构。换句话说,在本发明实施方式中的三维网络结构由最初具有足够强度的多条金属纤维 2 形成的特征方面,本发明实施方式中的三维网络结构不同于如相关技术描述的三维网络结构(通过使用多孔树脂形成的三维网络结构)。从而,虽然单独设置的集电体不是必要的,但能够将导电通路改善到借助于一般负极不能获得的程度。在本发明实施方式的负极中,多条金属纤维 2 形成负极的外形,为其提供多个负极活性物质颗粒 3。因此,如果没有使用集电体,则关于负极中的体积比,优选多条金属纤维 2 的体积比大于多个负极活性物质颗粒 3 的体积比,以便获得高集电性。因此,本发明实施方式的负极的结构显然不同于简单地向活性物质层中加入金属纤维作为导电剂的一般负极的结构。在一般负极中,关于负极中的体积比,多条金属纤维(导电剂)的体积比应完全小于多个负极活性物质颗粒的体积比。因此,在一般负极中,多条金属纤维不能形成三维网络结构,并且多条金属纤维不能保持多个负极活性物质颗粒。仅供参考,在下文中,将给出其原因的描述。用于本发明实施方式中的金属纤维的长度应在某种程度上比纤维直径长以便形成三维网络结构,并且为约几微米至几厘米。同时,在一般负极中用作导电剂的金属纤维的长度至多为约几微米。即,本发明实施方式中的负极的金属纤维的长度很大程度上不同于一般负极的金属纤维的长度。

[0083] 接着,在下文中将给出上述负极的使用实例的描述。作为电化学装置的实例,本文采用二次电池。该负极用于如下二次电池。

[0084] 第一种二次电池

[0085] 图 5 和图 6 示出了第一种二次电池的剖视结构。图 6 示出了沿图 5 所示的线 VI-VI 的截面。这里描述的二次电池是例如其中负极 22 的容量基于作为电极反应物的锂的嵌入和脱嵌来表示的锂离子二次电池。

[0086] 该二次电池在电池壳 11 内主要容纳具有扁平螺旋卷绕结构的电池元件 20。

[0087] 电池壳 11 是例如方形封装件。如图 6 所示,方形封装件在长度方向具有横截面为矩形或近似矩形(包括部分曲线)的形状。电池壳 11 不仅形成矩形形状的方形电池,而且形成椭圆形形状的方形电池。即,方形封装件是指具有底部的矩形容器状构件,或具有底部的椭圆形容器状构件,其分别具有矩形形状的开口或通过由直线连接圆弧而形成的近似矩形形状(椭圆形形状)的开口。图 6 示出了电池壳 11 具有矩形横截面形状的情况。包括电池壳 11 的电池结构是所谓的方型。

[0088] 电池壳 11 由例如包含铁、铝、或它们的合金的金属材料制成。电池壳 11 还可以具有作为电极端子的功能。在这种情况下,为了通过利用电池壳 11 的刚性(几乎不变形的特性)来防止充电和放电时二次电池膨胀,电池壳 11 优选由比铝刚性的铁制成。在电池壳 11 由铁制成的情况下,例如,可以将铁进行镀镍(Ni)等。

[0089] 电池壳 11 还具有中空结构,其中电池壳 11 的一端封闭,而电池壳 11 的另一端是敞开的。在电池壳 11 的开口端,连接绝缘板 12 和电池盖 13,从而电池壳 11 的内部被密闭闭合。绝缘板 12 在电池元件 20 与电池盖 13 之间垂直于电池元件 20 的螺旋卷绕周面布置,并且由例如聚丙烯等制成。电池盖 13 由例如类似于电池壳 11 的材料制成,并且与电池壳 11 一样,也可以具有作为电极端子的功能。

[0090] 在电池盖 13 的外侧,设置作为正极端子的端子板 14。端子板 14 用两者之间的绝缘壳(insulating case)16 与电池盖 13 电绝缘。绝缘壳 16 由例如聚对苯二甲酸丁二酯等制成。在电池盖 13 的近似中心,设置通孔。将正极销 15 插入到通孔中使得正极销电连接至端子板 14,并且用两者之间的垫圈 17 与电池盖 13 电绝缘。垫圈 17 由例如绝缘材料制成,并且其表面用沥青涂覆。

[0091] 在电池盖 13 的边缘附近,设置裂开阀 18 和注入孔 19。裂开阀 18 电连接至电池盖 13。在其中由于内部短路、外部加热等而使电池的内压力变至一定水平或更大的情况下,裂开阀 18 与电池盖 13 分离以释放内压力。注入孔 19 通过由例如不锈钢球制成的密封件 19A 密封。

[0092] 电池元件 20 通过层叠正极 21 和负极 22 以及两者之间的隔膜 23,然后对所得的层叠体进行螺旋卷绕而形成。根据电池壳 11 的形状,电池元件 20 是扁平的。将由铝等制成的正极引线 24 连接至正极 21 的末端(例如,其内末端)。将由镍等制成的负极引线 25 连接至负极 22 的末端(例如,其外末端)。正极引线 24 通过焊接至正极销 15 的末端而电连接至端子板 14。焊接负极引线 25,并且电连接至电池壳 11。

[0093] 在正极 21 中,例如,正极活性物质层 21B 设置在正极集电体 21A 的两个面上。然而,例如,正极活性物质层 21B 可以仅设置在正极集电体 21A 的单个面上。

[0094] 正极集电体 21A 由例如金属材料诸如铝、镍以及不锈钢制成。正极活性物质层 21B 包含作为正极活性物质的一种或多种能够嵌入和脱嵌锂的正极材料。根据需要,正极活性物质层 21B 可以包含正极粘结剂、正极导电剂等。

[0095] 作为能够嵌入和脱嵌锂的正极材料,例如,含锂化合物是优选的,因为由此可以获得高能量密度。含锂化合物的实例包括含有锂和过渡金属元素的复合氧化物,含有锂和过渡金属元素的磷酸盐化合物等。特别地,包含选自钴、镍、锰以及铁组成的组中的至少一种作为过渡金属元素的化合物是优选的,因为由此可以获得更高的电压。其化学式由例如 $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 或 $\text{Li}_y\text{M2PO}_4$ 表示。在该式中,M1 和 M2 表示一种或多种过渡金属元素。 x 和 y 的值根据充电和放电状态而变化,并且通常在 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 和 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 的范围内。

[0096] 含有锂和过渡金属元素的复合氧化物的实例包括锂钴复合氧化物(Li_xCoO_2)、锂镍复合氧化物(Li_xNiO_2)、锂镍钴复合氧化物($\text{Li}_x\text{Ni}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_2$ ($z < 1$))、锂镍钴锰复合氧化物($\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-v-w)}\text{Co}_v\text{Mn}_w\text{O}_2$ ($v+w < 1$))、具有尖晶石结构的锂锰复合氧化物(LiMn_2O_4)等。特别地,含钴的复合氧化物是优选的,因为由此可以获得高容量并且可以获得优异的循环特性。而且,含有锂和过渡金属元素的磷酸盐化合物的实例包括锂铁磷酸盐化合物(LiFePO_4)、锂铁

锰磷酸盐化合物 ($\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ($u < 1$)) 等。

[0097] 此外,能够嵌入和脱嵌锂的正极材料的实例包括氧化物如氧化钛、氧化钒和二氧化锰;二硫化物如二硫化钛和硫化钼;硫属元素化合物如硒化铌;硫磺;以及导电聚合物如聚苯胺和聚噻吩。

[0098] 正极粘结剂的实例包括合成橡胶如丁苯橡胶、氟化橡胶和三元乙丙橡胶;聚合物材料如聚偏氟乙烯等。可以单独使用其中的一种,或者可以通过混合而使用其中的多种。而且,正极导电剂的实例包括类似于负极导电剂的碳材料。

[0099] 负极 22 具有类似于上述负极的结构。例如,在负极 22 中,负极结构 22B 设置在负极集电体 22A 的两个面上。然而,例如,负极结构 22B 可以仅设置在负极集电体 22A 的单个面上。负极集电体 22A 和负极结构 22B 的结构分别类似于上述负极中的负极集电体 4 和负极结构 1 的结构。能够嵌入和脱嵌锂的负极材料中的可充电容量优选大于正极 21 的放电容量。

[0100] 如针对上述负极所描述的,负极 22 仅由负极结构 22B 构成并且不具有负极集电体 22A 是可能的。

[0101] 负极 22 的完全充电状态下的最大利用率(负极利用率)没有特别限制。特别地,通过调节正极 21 的容量与负极 22 的容量之间的比率,最大利用率优选为 20%~80%,因为由此可以改善循环特性以及初始充电和放电特性。更具体地说,在负极利用率小于 20% 的情况下,由于无助于充电和放电的负极活性物质颗粒(例如硅单质)的副反应增加,因此初始充电和放电效率会降低。而且,由于在充电状态下负极 22 的电位变高,因此在负极 22 的表面上几乎不会形成由于电解液的分解引起的良好涂层,并且存在不能充分防止副反应的可能性。同时,在负极利用率大于 80% 的情况下,在充电和放电时很难防止负极结构 22B 的膨胀和收缩,并且由此负极结构 22B 可能会脱落。负极 22 的最大利用率更优选为 30%~70%,因为由此可以获得更高的效果。

[0102] 上述“负极利用率”由负极利用率 $C(\%) = (V1/V2) \times 100$ 来表示,其中在负极 22 的完全充电状态下每单位面积的锂嵌入量为 $V1$,而每单位面积的能够电化学嵌入到负极 22 中的锂量为 $V2$ 。在其中负极材料是具有能够与锂形成合金的金属元素或准金属元素的材料的情况下,上述“嵌入”是指锂与负极材料合金化。

[0103] 嵌入量 $V1$ 可以通过例如以下步骤而获得。首先,在对二次电池进行充电以变为完全充电状态后,拆开该二次电池,并切掉负极 22 中通过之间的隔膜 23 与正极 21 相对的部分作为检查负极。随后,通过使用该检查负极,组装其中金属锂为对电极的评价电池。最后,对评价电池进行放电,并检测放电容量。之后,放电容量除以检查负极的面积以计算嵌入量 $V1$ 。在这种情况下下的“放电”是指在其中锂离子从检查负极中脱嵌的方向上施加电流。即,嵌入量 $V1$ 是通过来自与负极 22 相对的正极 21 的锂脱嵌量而确定的值。

[0104] 同时,嵌入量 $V2$ 通过例如如下而获得。在恒电流和恒电压下对上述已经放电的评价电池进行充电,直到电池电压达到 0V 以检测充电容量。之后,充电容量除以检查负极的面积。在这种情况下下的“充电”是指在其中锂离子嵌入到检查负极中的方向上施加电流。即,嵌入量 $V2$ 是通过能够嵌入到负极 22 中的锂的最大量而确定的值。

[0105] 在获得上述嵌入量 $V1$ 和 $V2$ 中的充电和放电条件例如如下。在放电时,例如,在电流密度设定为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的情况下,进行恒电流放电直到评价电池的电池电压达到 1.5V。在充

电时,例如,在电流密度设定为 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的情况下,进行恒电流充电,直到电池电压达到 0V ,随后在电池电压设定为 0V 的情况下,进行恒电压充电直到电流值变成 0.05mA 。

[0106] 隔膜 23 将正极 21 与负极 22 分开,并且使锂离子通过,同时防止由于两个电极的接触而引起的电流短路。隔膜 23 可以由例如由合成树脂(如聚四氟乙烯、聚丙烯以及聚乙烯)构成的多孔膜、或陶瓷多孔膜制成。隔膜 23 可以具有其中层叠有上述多孔膜的两种以上多孔膜的结构。

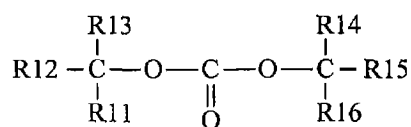
[0107] 使作为液体电解质的电解液浸渍到隔膜 23 中。电解液包含溶剂和溶解于溶剂中的电解质盐。

[0108] 溶剂包含例如一种或多种非水溶剂如有机溶剂。非水溶剂的实例包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、四氢吡喃、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、1,3-二噁烷、1,4-二噁烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丁酸甲酯、异丁酸甲酯、三甲基乙酸甲酯、三甲基乙酸乙酯、乙腈、戊二腈、己二腈、甲氧基乙腈、3-甲氧基丙腈、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-甲基噁唑烷酮、N,N'-二甲基咪唑烷酮、硝基甲烷、硝基乙烷、环丁砜、磷酸三甲酯、二甲亚砜等。特别地,选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯以及碳酸甲乙酯组成的组中的至少一种是优选的。尤其是,高粘度(高介电常数)溶剂(例如,介电常数(specific inductive) $\epsilon \geq 30$)如碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯与低粘度溶剂(例如,粘度 $\leq 1\text{mPa} \cdot \text{s}$)如碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯以及碳酸二乙酯的混合物是更优选的。从而,可以改善电解质盐的离解性能和离子迁移率。

[0109] 溶剂优选包含由化学式 1 表示的具有卤素作为构成元素的链状碳酸酯以及由化学式 2 表示的具有卤素作为构成元素的环状碳酸酯中的至少一种。从而,在负极 22 的表面上形成稳定的保护膜,并且可以防止电解液的分解反应,由此可以改善循环特性。

[0110] 化学式 1

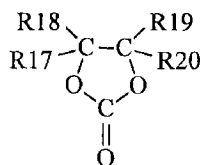
[0111]



[0112] 在该式中,R11 ~ R16 是氢、卤素、烷基或卤代烷基。R11 ~ R16 中的至少一个为卤素或卤代烷基。

[0113] 化学式 2

[0114]



[0115] 在该式中,R17 ~ R20 是氢、卤素、烷基或卤代烷基。R17 ~ R20 中的至少一个为卤

素或卤代烷基。

[0116] 化学式 1 中的 R11 ~ R16 可以是相同的或不同的。这同样适用于化学式 2 中的 R17 ~ R20。虽然卤素的类型没有特别限制,但是其实例包括选自氟、氯和溴组成的组中的至少一种,并且氟是特别优选的,因为由此可以获得更高的效果。不用说,其他卤素是可以采用的。

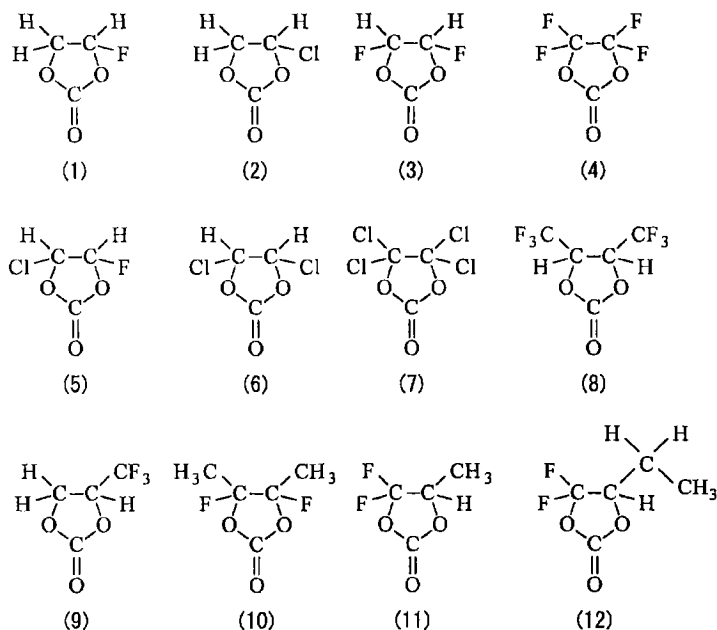
[0117] 卤素的数量两个比一个更优选,并且进一步可以为三个以上,因为由此可以改善形成保护膜的能力,并且可以形成更刚性和更稳定的保护膜。因此,可以进一步防止电解液的分解反应。

[0118] 由化学式 1 表示的具有卤素的链状碳酸酯的实例包括碳酸氟甲酯甲酯、二(氟甲基)碳酸酯、碳酸二氟甲酯甲酯等。可以单独使用其中的一种,或者可以通过混合使用其中的多种。

[0119] 由化学式 2 表示的具有卤素的环状碳酸酯的实例包括由化学式 3(1) 至 4(9) 表示的化合物。即,其实例包括化学式 3(1) 的 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(2) 的 4-氯-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(3) 的 4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(4) 的四氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(5) 的 4-氯-5-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(6) 的 4,5-二氯-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(7) 的四氯-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(8) 的 4,5-二三氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(9) 的 4-三氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(10) 的 4,5-二氟-4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(11) 的 4,4-二氟-5-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(12) 的 4-乙基-5,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮等。而且,其实例包括化学式 4(1) 的 4-氟-5-三氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 4(2) 的 4-甲基-5-三氟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 4(3) 的 4-氟-4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 4(4) 的 5-(1,1-二氟乙基)-4,4-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 4(5) 的 4,5-二氯-4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 4(6) 的 4-乙基-5-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 4(7) 的 4-乙基-4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 4(8) 的 4-乙基-4,5,5-三氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 4(9) 的 4-氟-4-甲基-1,3-二氧戊环-2-酮等。可以单独使用其中的一种,或者可以通过混合使用其中的多种。

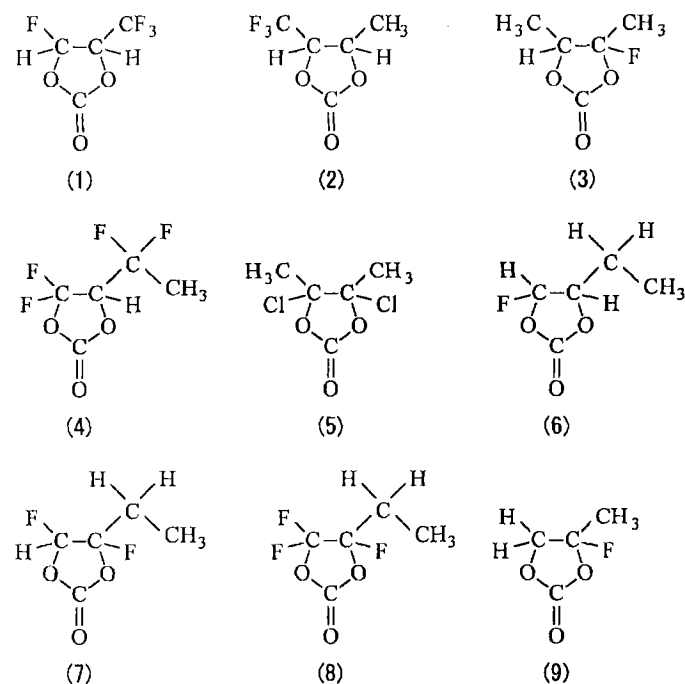
[0120] 化学式 3

[0121]



[0122] 化学式 4

[0123]

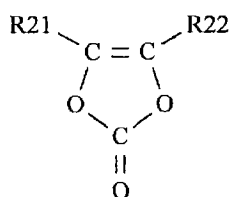


[0124] 特别地, 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮或 4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮是优选的, 并且 4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮是更优选的。尤其是, 作为 4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮, 反式异构体比顺式异构体更优选, 因为反式异构体易于获得并且提供高的效果。

[0125] 溶剂优选包含由化学式 5 至化学式 7 表示的具有不饱和键的环状碳酸酯。从而, 可以进一步改善循环特性。可以单独使用其中的一种, 或者可以通过混合使用其中的多种。

[0126] 化学式 5

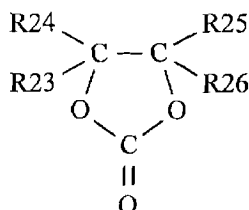
[0127]



[0128] 在该式中, R21 和 R22 为氢或烷基。

[0129] 化学式 6

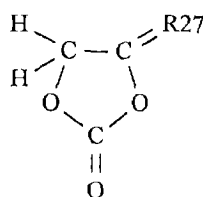
[0130]



[0131] 在该式中, R23 ~ R26 是氢、烷基、乙烯基或芳基。R23 ~ R26 中的至少一个是乙烯基或芳基。

[0132] 化学式 7

[0133]



[0134] 在该式中, R27 是亚烷基。

[0135] 由化学式 5 表示的具有不饱和键的环状碳酸酯是碳酸亚乙烯酯化合物。碳酸亚乙烯酯化合物的实例包括碳酸亚乙烯酯 (1,3- 间二氧杂环戊烯 -2- 酮)、碳酸甲基亚乙烯酯 (4- 甲基 -1,3- 间二氧杂环戊烯 -2- 酮)、碳酸乙基亚乙烯酯 (4- 乙基 -1,3- 间二氧杂环戊烯 -2- 酮)、4,5- 二甲基 -1,3- 间二氧杂环戊烯 -2- 酮、4,5- 二乙基 -1,3- 间二氧杂环戊烯 -2- 酮、4- 氟 -1,3- 间二氧杂环戊烯 -2- 酮、4- 三氟甲基 -1,3- 间二氧杂环戊烯 -2- 酮等。特别地,碳酸亚乙烯酯是优选的,因为碳酸亚乙烯酯易于获得,并且提供高的效果。

[0136] 由化学式 6 表示的具有不饱和键的环状碳酸酯是碳酸乙烯基亚乙酯化合物。碳酸乙烯基亚乙酯化合物的实例包括碳酸乙烯基亚乙酯 (4- 乙烯基 -1,3- 二氧戊环 -2- 酮)、4- 甲基 -4- 乙烯基 -1,3- 二氧戊环 -2- 酮、4- 乙基 -4- 乙烯基 -1,3- 二氧戊环 -2- 酮、4- 正丙基 -4- 乙烯基 -1,3- 二氧戊环 -2- 酮、5- 甲基 -4- 乙烯基 -1,3- 二氧戊环 -2- 酮、4,4- 二乙烯基 -1,3- 二氧戊环 -2- 酮、4,5- 二乙烯基 -1,3- 二氧戊环 -2- 酮等。特别地,碳酸乙烯基亚乙酯是优选的,因为碳酸乙烯基亚乙酯易于获得,并且提供高的效果。不用说,所有的 R23 ~ R26 可以是乙烯基或芳基。此外, R23 ~ R26 中可以一些是乙烯基,而其余的是芳基。

[0137] 由化学式 7 表示的具有不饱和键的环状碳酸酯是碳酸亚甲基亚乙酯化合物。碳酸亚甲基亚乙酯化合物的实例包括 4- 亚甲基 -1,3- 二氧戊环 -2- 酮、4,4- 二甲基 -5- 亚甲

基-1,3-二氧戊环-2-酮、4,4-二乙基-5-亚甲基-1,3-二氧戊环-2-酮等。碳酸亚甲基亚乙酯化合物可以具有一个亚甲基（由化学式 7 表示的化合物）或者具有两个亚甲基。

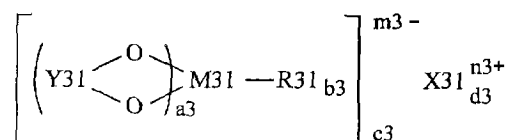
[0138] 除了由化学式 5 至化学式 7 表示的化合物以外，具有不饱和键的环状碳酸酯可以是具有苯环的邻苯二酚碳酸酯等。

[0139] 电解质盐包含例如一种或多种轻金属盐如锂盐。锂盐的实例包括六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂等，因为由此可以获得优异的电池容量、优异的循环特性以及优异的保存特性。特别地，六氟磷酸锂是优选的，因为可以降低内电阻，并且由此可以获得更高的效果。

[0140] 电解质盐优选包含选自由化学式 8 至化学式 10 表示的化合物组成的组中的至少一种。从而，在其中这样的化合物与上述六氟磷酸锂等一起使用的情况下，可以获得更高的效果。化学式 8 中的 R31 和 R33 可以是相同的或不同的。这同样适用于化学式 9 中的 R41 ~ R43 以及化学式 10 中的 R51 和 R52。

[0141] 化学式 8

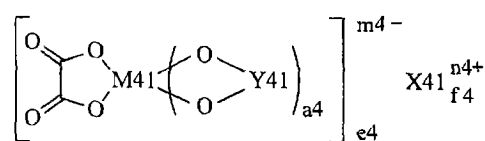
[0142]



[0143] 在该式中，X31 为长周期型（长式）周期表中的 1 族元素或 2 族元素或者铝。M31 为过渡金属元素、长周期型周期表中的 13 族元素、14 族元素或 15 族元素。R31 为卤素。Y31 为 $-(\text{O}=\text{C})-\text{R32}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{O}=\text{C})-\text{C}(\text{R33})_2-$ 或 $-(\text{O}=\text{C})-\text{C}(=\text{O})-$ 。R32 为亚烷基、卤代亚烷基、亚芳基或卤代亚芳基。R33 为烷基、卤代烷基、芳基或卤代芳基。a3 是整数 1 ~ 4 中的一个。b3 是 0、2 或 4。c3、d3、m3 和 n3 是整数 1 ~ 3 中的一个。

[0144] 化学式 9

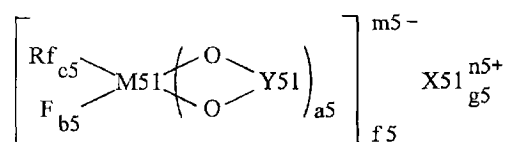
[0145]



[0146] 在该式中，X41 是长周期型周期表中的 1 族元素或 2 族元素。M41 为过渡金属元素、长周期型周期表中的 13 族元素、14 族元素或 15 族元素。Y41 为 $-(\text{O}=\text{C})-(\text{C}(\text{R41})_2)_{\text{b4}}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{R43})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{c4}}-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-(\text{R43})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{c4}}-\text{C}(\text{R43})_2-$ 、 $-(\text{R43})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{c4}}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-(\text{O}=\text{C})_2\text{S}-(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{d4}}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 或 $-(\text{O}=\text{C})-(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{d4}}-\text{S}(=\text{O})_2-$ 。R41 和 R43 是氢、烷基、卤素或卤代烷基。R41 和 R43 中的至少一个各自是卤素或卤代烷基。R42 是氢、烷基、卤素或卤代烷基。a4、e4 和 n4 为 1 或 2 的整数。b4 和 d4 为整数 1 ~ 4 中的一个。c4 为整数 0 ~ 4 中的一个。f4 和 m4 为整数 1 ~ 3 中的一个。

[0147] 化学式 10

[0148]



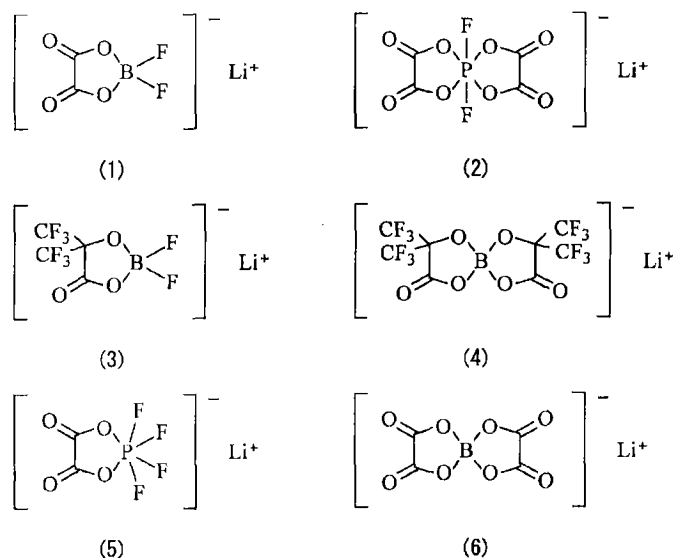
[0149] 在该式中, X51 为长周期型周期表中的 1 族元素或 2 族元素。M51 为过渡金属元素、长周期型周期表中的 13 族元素、14 族元素或 15 族元素。Rf 为具有的碳数为 1 ~ 10 的氟化烷基或具有的碳数为 1 ~ 10 的氟化芳基。Y51 为 $-(O=)C-(C(R51)_2)_{d5}-C(=O)-$ 、 $-(R52)_2C-(C(R51)_2)_{d5}-C(=O)-$ 、 $-(R52)_2C-(C(R51)_2)_{d5}-C(R52)_2-$ 、 $-(R52)_2C-(C(R51)_2)_{d5}-S(=O)_2-$ 、 $-(O=)_2S-(C(R51)_2)_{e5}-S(=O)_2-$ 或 $-(O=)C-(C(R51)_2)_{e5}-S(=O)_2-$ 。R51 为氢、烷基、卤素或卤代烷基。R52 为氢、烷基、卤素或卤代烷基, 并且它们中的至少一个是卤素或卤代烷基。a5、f5 和 n5 为 1 或 2。b5、c5 和 e5 为整数 1 ~ 4 中的一个。d5 为整数 0 ~ 4 中的一个。g5 和 m5 为整数 1 ~ 3 中的一个。

[0150] 长周期型周期表在由 IUPAC(国际纯粹和应用化学联合会)提出的“无机化学命名法(修订版)”中示出。具体地, 1 族元素表示氢、锂、钠、钾、铷、铯以及钫。2 族元素表示铍、镁、钙、锶、钡以及镭。13 族元素表示硼、铝、镓、铟以及铊。14 族元素表示碳、硅、锗、锡以及铅。15 族元素表示氮、磷、砷、锑以及铋。

[0151] 由化学式 8 表示的化合物的实例包括由化学式 11(1) ~ 11(6) 表示的化合物等。由化学式 9 表示的化合物的实例包括由化学式 12(1) ~ 12(8) 表示的化合物等。由化学式 10 表示的化合物的实例包括由化学式 13 表示的化合物等。不用说, 所述化合物并不限于由化学式 11(1) 至化学式 13 表示的化合物, 只要所述化合物具有的结构具有由化学式 8 至化学式 10 表示的结构。

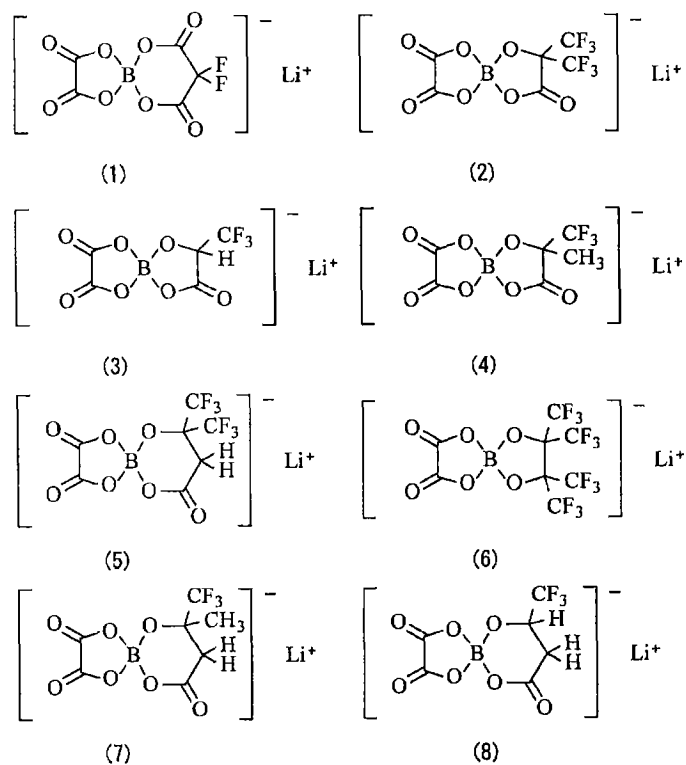
[0152] 化学式 11

[0153]



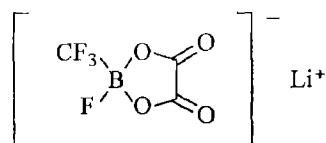
[0154] 化学式 12

[0155]



[0156] 化学式 13

[0157]



[0158] 而且,电解质盐可以包含选自由由化学式 14 至化学式 16 表示的化合物组成的组中的至少一种。从而,在这样的化合物与上述六氟磷酸锂等一起使用的情况下,可以获得更高的效果。化学式 14 中的 m 和 n 可以是相同的或不同的。这同样适用于化学式 16 中的 p、q 以及 r。

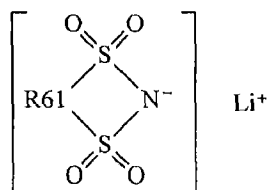
[0159] 化学式 14

[0160] $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$

[0161] 在该式中, m 和 n 是 1 以上的整数。

[0162] 化学式 15

[0163]



[0164] 在该式中, R61 是具有的碳数为 2 ~ 4 的直链或支链的全氟亚烷基。

[0165] 化学式 16

[0166] $\text{LiC}(\text{C}_p\text{F}_{2p+1}\text{SO}_2)(\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{SO}_2)(\text{C}_r\text{F}_{2r+1}\text{SO}_2)$

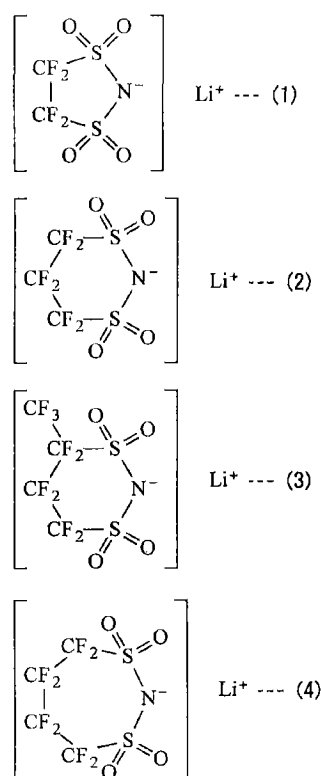
[0167] 在该式中, p、q 以及 r 是 1 以上的整数。

[0168] 由化学式 14 表示的链状化合物的实例包括双(三氟甲烷磺酰基)亚胺锂 ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、双(五氟乙烷磺酰基)亚胺锂 ($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)、(三氟甲烷磺酰基)(五氟乙烷磺酰基)亚胺锂 ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$)、(三氟甲烷磺酰基)(七氟丙烷磺酰基)亚胺锂 ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_3\text{F}_7\text{SO}_2)$)、(三氟甲烷磺酰基)(九氟丁烷磺酰基)亚胺锂 ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$) 等。可以单独使用其中的一种, 或者可以通过混合使用其中的多种。

[0169] 由化学式 15 表示的环状化合物的实例包括由化学式 17(1) ~ 17(4) 表示的化合物。即, 其实例包括由化学式 17(1) 表示的 1,2-全氟乙烷二磺酰基亚胺锂、由化学式 17(2) 表示的 1,3-全氟丙烷二磺酰基亚胺锂、由化学式 17(3) 表示的 1,3-全氟丁烷二磺酰基亚胺锂、由化学式 17(4) 表示的 1,4-全氟丁烷二磺酰基亚胺锂等。可以单独使用其中的一种, 或者可以通过混合使用其中的多种。特别地, 1,2-全氟乙烷二磺酰基亚胺锂是优选的, 因为由此可以获得高的效果。

[0170] 化学式 17

[0171]



[0172] 由化学式 16 表示的链状化合物的实例包括三(三氟甲烷磺酰基)甲基锂 ($\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$) 等。

[0173] 电解质盐对溶剂的含量优选为 0.3mol/kg ~ 3.0mol/kg。如果含量在上述范围之外, 则存在离子传导性显著降低的可能性。

[0174] 电解液可以包含各种添加剂以及溶剂和电解质盐。从而, 可以进一步改善电解液

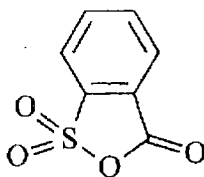
的化学稳定性。

[0175] 添加剂的实例包括磺内酯（环状磺酸酯）。磺内酯表示例如丙磺酸内酯、丙烯磺酸内酯等，并且丙磺酸内酯是特别优选的。可以单独使用其中的一种，或者可以通过混合使用其中的多种。电解液中磺内酯的含量例如为 0.5wt%～5wt%。

[0176] 而且，添加剂的实例包括酸酐。酸酐表示例如羧酸酐如琥珀酐、戊二酐和马来酐；二磺酸酐如乙烷二磺酸酐和丙烷二磺酸酐；羧酸和磺酸的酸酐如磺基苯甲酸酐、磺基丙酸酐和磺基丁酸酐等。特别地，琥珀酐或由化学式 18 表示的磺基苯甲酸酐是优选的。可以单独使用酸酐，或者可以通过混合使用其中的多种。电解液中酸酐的含量例如为 0.5wt%～5wt%。

[0177] 化学式 18

[0178]



[0179] 例如，通过以下步骤来制造二次电池。

[0180] 首先，形成正极 21。首先，将正极活性物质、正极粘结剂以及正极导电剂进行混合以制备正极混合物，将其分散在诸如有机溶剂的分散介质中以获得糊状正极混合物浆料。随后，通过使用刮刀、刮条涂布机等，用该正极混合物浆料均匀地涂覆正极集电体 21A 的两个面，使其干燥。最后，通过使用辊压机等对涂层进行压制成型，如果有必要同时进行加热，以形成正极活性物质层 21B。在这种情况下，可以对所得物压制成型几次。

[0181] 接着，通过与形成上述负极相同的步骤，通过在负极集电体 22A 的两个面上形成负极结构 22B 而形成负极 22。

[0182] 接着，通过使用正极 21 和负极 22 而形成电池元件 20。首先，通过焊接等使正极引线 24 和负极引线 25 分别连接至正极集电体 21A 和负极集电体 22A。随后，将正极 21 和负极 22 与两者之间的隔膜 23 一起层叠，然后在长度方向上螺旋卷绕。最后，将螺旋卷绕体形成扁平形状。因此，形成了电池元件 20。

[0183] 如下来装配二次电池。首先，在将电极元件 20 容纳在电池壳 11 内之后，将绝缘板 12 布置在电池元件 20 上。随后，通过焊接等将正极引线 24 和负极引线 25 分别连接至正极销 15 和电池壳 11。之后，通过激光焊接等将电池盖 13 固定在电池壳 11 的开口端。最后，将电解液从注入孔 19 注入到电池壳 11 中，并且浸渍到隔膜 23 中。之后，通过密封件 19A 密封注入孔 19。从而完成了图 5 和图 6 所示的二次电池。

[0184] 在该二次电池中，例如，当充电时，锂离子从正极 21 中脱嵌，并经过浸渍到隔膜 23 中的电解液而嵌入到负极 22 中。同时，例如，当放电时，锂离子从负极 22 中脱嵌，并经过浸渍到隔膜 23 中的电解液而嵌入到正极 21 中。

[0185] 根据方形二次电池，由于负极 22 具有类似于上述负极的结构，因此可以改善负极 22 的集电性。因此，能够改善循环特性。在这种情况下，负极 22 的厚度减小，并且能够增加螺旋卷绕电池元件 20 的次数。因此，能够改善电池容量。

[0186] 尤其是,在上述二次电池中,如果负极 22 包含有利于实现负极 22 的高容量的硅,则可以改善循环特性。因此,与包含其他负极材料如碳材料的情况相比,可以获得更高的效果。

[0187] 而且,在负极利用率为 20%~80% 的情况下,可以获得更高的效果。

[0188] 而且,在电池壳 11 由刚性金属制成的情况下,与电池壳 11 由柔软膜制成的情况相比,在负极结构 22B 膨胀或收缩的情况下,负极 22 几乎不会破裂。因此,能够进一步改善循环特性。在这种情况下,在电池壳 11 由比铝更刚性的铁制成的情况下,可以获得更高的效果。

[0189] 二次电池的除了上述效果之外的效果类似于上述负极的那些效果。

[0190] 第二种二次电池

[0191] 图 7 和图 8 示出了第二种二次电池的截面结构。图 8 示出了图 7 所示的螺旋卷绕电极体 40 的放大部分。该二次电池是例如如上述第一种二次电池的锂离子二次电池。该二次电池在近似中空的圆柱体形状的电池壳 31 内容纳其中正极 41 和负极 42 与两者之间的隔膜 43 一起层叠并螺旋卷绕的螺旋卷绕电极体 40、以及一对绝缘板 32 和 33。包括电池壳 31 的电池结构是所谓的圆柱型。

[0192] 电池壳 31 由例如类似于上述第一种二次电池中的电池壳 11 的金属材料制成。电池壳 31 的一端封闭,而其另一端是敞开的。一对绝缘板 32 和 33 布置为夹住两者之间的螺旋卷绕电极体 40,并布置成垂直于螺旋卷绕周面延伸。

[0193] 在电池壳 31 的开口端,电池盖 34 以及设置在电池盖 34 内的安全阀机构 35 和 PTC(正温度系数)装置 36 通过用垫圈 37 嵌塞而连接。从而电池壳 31 的内部被密闭密封。电池盖 34 由例如类似于电池壳 31 的材料制成。安全阀机构 35 通过 PTC 装置 36 电连接至电池盖 34。在安全阀机构 35 中,在其中由于内部短路、外部加热等而使内压力变至一定水平或更大的情况下,盘状板 35A 弹起以切断电池盖 34 与螺旋卷绕电极体 40 之间的电连接。当温度升高时,PTC 装置 36 增加电阻,从而限制电流以防止由大电流引起的异常热产生。垫圈 37 由例如绝缘材料制成,并且其表面用沥青涂覆。

[0194] 例如,中心销 44 可以插入螺旋卷绕电极体 40 的中心。在螺旋卷绕电极体 40 中,将由铝等制成的正极引线 45 连接至正极 41,而将由镍等制成的负极引线 46 连接至负极 42。正极引线 45 通过焊接至安全阀机构 35 而电连接至电池盖 34。焊接负极引线 46,从而电连接至电池壳 31。

[0195] 正极 41 具有例如这样的结构,其中正极活性物质层 41B 设置在正极集电体 41A 的两个面上。负极 42 具有类似于上述负极的结构,例如,其中负极结构 42B 设置在负极集电体 42A 的两个面上的结构。正极集电体 41A、正极活性物质层 41B、负极集电体 42A、负极结构 42B 和隔膜 43 的结构,以及电解液的组成分别类似于上述第一种二次电池中的正极集电体 21A、正极活性物质层 21B、负极集电体 22A、负极结构 22B 和隔膜 23 的结构,以及电解液的组成。

[0196] 例如,可以通过以下步骤来制造二次电池。

[0197] 首先,例如,借助于类似于在上述第一种二次电池中形成正极 21 和负极 22 的步骤的步骤,通过在正极集电体 41A 的两个面上形成正极活性物质层 41B 而形成正极 41,以及通过在负极集电体 42A 的两个面上形成负极结构 42B 而形成负极 42。随后,将正极引线 45

连接至正极 41, 并且将负极引线 46 连接至负极 42。随后, 将正极 41 和负极 42 与两者之间的隔膜 43 一起层叠并螺旋卷绕, 从而形成螺旋卷绕电极体 40。之后, 将中心销 44 插入到螺旋卷绕电极体 40 的中心。随后, 将螺旋卷绕电极体 40 夹在一对绝缘板 32 和 33 之间, 并容纳在电池壳 31 内。将正极引线 45 的末端焊接至安全阀机构 35, 而将负极引线 46 的末端焊接至电池壳 31。随后, 将电解液注入到电池壳 31 中, 并浸渍到隔膜 43 中。最后, 在电池壳 31 的开口端, 通过用垫圈 37 嵌塞而固定电池盖 34、安全阀机构 35 以及 PTC 装置 36。从而完成了图 7 和图 8 所示的二次电池。

[0198] 在该二次电池中, 例如, 当充电时, 锂离子从正极 41 中脱嵌, 并经过电解液而嵌入到负极 42 中。同时, 例如, 当放电时, 锂离子从负极 42 中脱嵌, 并经过电解液而嵌入到正极 41 中。

[0199] 根据圆柱形二次电池, 负极 42 具有类似于上述负极的结构。因此, 能够改善循环特性。除了二次电池的上述效果之外, 该二次电池的效果类似于第一种电池的那些效果。

[0200] 第三种二次电池

[0201] 图 9 示出了第三种二次电池的分解透视结构。图 10 示出了沿图 9 所示的线 X-X 的放大横截面。在该二次电池中, 将其上连接有正极引线 51 和负极引线 52 的螺旋卷绕电极体 50 容纳在膜封装件 60 内。包括封装件 60 的电池结构是所谓的层压膜型。

[0202] 例如, 正极引线 51 和负极引线 52 分别从封装件 60 的内部至外部以相同的方向引出。正极引线 51 由例如金属材料如铝制成, 而负极引线 52 由例如金属材料如铜、镍以及不锈钢制成。这些金属材料为薄板状或网目状。

[0203] 封装件 60 由铝层压膜制成, 在该铝层压膜中, 例如将尼龙膜、铝箔以及聚乙烯膜以该次序粘结在一起。封装件 60 具有例如其中两片矩形铝层压膜的各自的外缘部通过熔合或粘合剂彼此粘结使得聚乙烯膜和螺旋卷绕电极体 50 彼此相对的结构。

[0204] 将用于防止外部空气进入的粘合膜 61 插入到封装件 60 与正极引线 51、负极引线 52 之间。粘合膜 61 由对正极引线 51 和负极引线 52 具有粘着性的材料制成。这样的材料的实例包括聚烯烃树脂如聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯以及改性聚丙烯。

[0205] 封装件 60 可以由具有其他层压结构的层压膜、聚合物膜如聚丙烯膜、或金属膜代替上述铝层压膜制成。

[0206] 在螺旋卷绕电极体 50 中, 正极 53 和负极 54 与两者之间的隔膜 55 和电解质 56 一起层叠, 然后螺旋卷绕。其最外周部由保护带 57 保护。

[0207] 正极 53 具有例如这样的结构, 其中正极活性物质层 53B 设置在正极集电体 53A 的两个面上。负极 54 具有类似于上述负极的结构, 例如, 具有其中负极结构 54B 设置在负极集电体 54A 的两个面上的结构。正极集电体 53A、正极活性物质层 53B、负极集电体 54A、负极结构 54B 以及隔膜 55 的结构分别类似于上述第一种二次电池的正极集电体 21A、正极活性物质层 21B、负极集电体 22A、负极结构 22B 以及隔膜 23 的那些结构。

[0208] 电解质 56 是含有电解液和保持电解液的高分子化合物的所谓的凝胶电解质。凝胶电解质是优选的, 因为可以获得高离子传导性 (例如, 在室温下为 1mS/cm 以上), 并且可以防止液体泄漏。电解质 56 例如设置在正极 53 与隔膜 55 之间以及负极 54 与隔膜 55 之间。

[0209] 高分子化合物的实例包括聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚偏氟乙烯和聚六氟丙烯的共

聚物、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚磷腈、聚硅氧烷、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丁苯橡胶、丁腈橡胶、聚苯乙烯、聚碳酸酯等。可以单独使用这些高分子化合物中的一种,或者可以通过混合使用其中的两种或多种。特别地,作为高分子化合物,聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚六氟丙烯或聚环氧乙烷是优选的,因为这样的化合物是电化学稳定的。

[0210] 电解液的组成类似于第一种二次电池中电解液的组成。然而,在这种情况下,溶剂是指很宽的概念,不仅包括液体溶剂而且包括能够离解电解质盐的具有离子传导性的溶剂。因此,在其中使用具有离子传导性的高分子化合物的情况下,高分子化合物也包括在溶剂中。

[0211] 代替其中电解液由高分子化合物保持的凝胶电解质 56,可以直接使用电解液。在这种情况下,电解液浸渍到隔膜 55 中。

[0212] 例如,可以通过以下三种制造方法来制造包括凝胶电解质 56 的二次电池。

[0213] 在第一种制造方法中,首先,例如,通过类似于形成第一种二次电池的步骤的步骤,通过在正极集电体 53A 的两个面上形成正极活性物质层 53B 而形成正极 53,以及通过在负极集电体 54A 的两个面上形成负极结构 54B 而形成负极 54。随后,制备包含电解液、高分子化合物以及溶剂的前体溶液。在用该前体溶液涂覆正极 53 和负极 54 之后,使溶剂挥发以形成凝胶电解质 56。随后,将正极引线 51 焊接至正极集电体 53A,而将负极引线 52 焊接至负极集电体 54A。接着,将设置有电解质 56 的正极 53 和负极 54 与两者之间的隔膜 55 一起层叠,然后在长度方向上螺旋卷绕以获得层叠体。之后,将保护带 57 粘附至其最外周部以形成螺旋卷绕电极体 50。最后,例如,在将螺旋卷绕电极体 50 夹在两片膜封装件 60 之间后,通过热熔合等方式连接封装件 60 的外缘部,以封入螺旋卷绕电极体 50。此时,将粘合膜 61 插入到正极引线 51、负极引线 52 与封装件 60 之间。从而,完成了图 9 和图 10 所示的二次电池。

[0214] 在第二种制造方法中。首先,将正极引线 51 焊接至正极 53,而将负极引线 52 焊接至负极 54。之后,将正极 53 和负极 54 与两者之间的隔膜 55 一起层叠并螺旋卷绕。将保护带 57 粘附至其最外周部,从而形成作为螺旋卷绕电极体 50 的前体的螺旋卷绕体。随后,在将螺旋卷绕体夹在两片膜封装件 60 之间后,将除了一边之外的最外周部通过热熔合等方式进行粘合以获得袋形状态,并且将螺旋卷绕体容纳在袋状封装件 60 内。随后,制备含有电解液、作为用于高分子化合物原料的单体、聚合引发剂、以及其他材料如聚合抑制剂(如果有必要)的用于电解质的组成物质,将其注入到袋状封装件 60 内。之后,将封装件 60 的开口通过热熔合等方式进行密闭密封。最后,使单体热聚合以获得高分子化合物。从而,形成凝胶电解质 56。因此,完成了该二次电池。

[0215] 在第三种制造方法中,除了首先使用两面均用高分子化合物涂覆的隔膜 55 之外,以与上述第二种制造方法相同的方式形成螺旋卷绕体并将其容纳在袋状封装件 60 中。涂覆隔膜 55 的高分子化合物的实例包括含有偏氟乙烯作为组分的聚合物,即,均聚物、共聚物、多元共聚物等。具体地,其实例包括聚偏氟乙烯,含有偏氟乙烯和六氟丙烯作为组分的二元共聚物,含有偏氟乙烯、六氟丙烯以及三氟氯乙烯作为组分的三元共聚物等。作为高分子化合物,除了含有偏氟乙烯作为组分的上述聚合物之外,还可以包含另外一种或多种高分子化合物。随后,将电解液注入到封装件 60 中。之后,通过热熔合等方式密封封装件 60

的开口。最后,加热所得物,同时将重物施加至封装件 60,并且使隔膜 55 通过中间的高分子化合物与正极 53 和负极 54 接触。从而,使电解液浸渍到高分子化合物中,并且使高分子化合物凝胶化以形成电解质 56。因此,完成了该二次电池。

[0216] 在第三种制造方法中,与第一种制造方法相比,可以防止二次电池的膨胀。而且,在第三种制造方法中,与第二种制造方法相比,作为高分子化合物原料的单体、溶剂等几乎不会保留在电解质 56 中。此外,高分子化合物的形成步骤被很好地控制。因此,在正极 53/ 负极 54/ 隔膜 55 与电解质 56 之间可以获得充分的粘着性。

[0217] 根据层压膜型二次电池,负极 54 具有类似于上述负极的结构。因此,能够改善循环特性。除了上述效果之外,该二次电池的效果类似于第一种二次电池的那些效果。

[0218] 实施例

[0219] 将详细地描述本发明的实施例。

[0220] 实施例 1-1

[0221] 通过以下步骤来制造图 9 和图 10 所示的层压膜型二次电池。此时,制造作为锂离子二次电池的二次电池,其中负极 54 的容量基于锂的嵌入和脱嵌来表示。

[0222] 首先,形成正极 53。首先,将碳酸锂 (Li_2CO_3) 和碳酸钴 (CoCO_3) 以 0.5 : 1 的摩尔比进行混合。之后,将混合物在空气中在 900°C 下烧制 5 小时。从而,获得锂钴复合氧化物 (LiCoO_2)。随后,将 91 质量份的作为正极活性物质的锂钴复合氧化物、3 质量份的作为正极粘结剂的聚偏氟乙烯以及 6 质量份的作为正极导电剂的石墨进行混合以获得正极混合物。之后,将该正极混合物分散在 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮中以获得糊状正极混合物浆料。最后,用该正极混合物浆料均匀地涂覆由带形铝箔 (厚度为 $12\ \mu\text{m}$) 制成的正极集电体 53A 的两个面,使其干燥。之后,通过辊压机对所得物进行压制成型以形成正极活性物质层 53B。

[0223] 接着,形成负极 54。首先,制备由电解铜箔 (厚度为 $18\ \mu\text{m}$, 表面的算术平均粗糙度 R_a 为 $0.2\ \mu\text{m}$) 制成的负极集电体 54A 以及由铁 (Fe) 制成的多条金属纤维 (由 Tomoegawa Co., Ltd. 制造)。作为金属纤维,可以使用已经形成为薄片 (厚度为 $100\ \mu\text{m}$ 、孔隙率为 40% 以及抗拉强度为 38N/mm) 的直径 D 为 $15\ \mu\text{m}$ 、比率 B/A 为 15 以及比率 Y/X 小于 1 ($Y/X < 1$) 的多条金属纤维。关于在形成负极 54 之前多条金属纤维的外观如图 11 所示,金属纤维彼此连接,同时金属纤维彼此缠绕并彼此重叠,从而形成三维网络结构。随后,借助于 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮和 N,N- 二甲基乙酰胺作为溶剂来制备聚酰胺酸溶液。之后,将作为负极材料的硅粉末 (中值粒径为 $5\ \mu\text{m}$) 和作为负极粘结剂的前体的聚酰胺酸溶液以 80 : 20 的干重量比进行混合。之后,将混合物分散在 N- 甲基 -2- 吡咯烷酮中以获得负极混合物浆料。随后,在将形成三维网络结构的多条金属纤维铺在负极集电体 54A 的单个面上之后,通过涂覆法 (涂覆装置) 用该负极混合物浆料来涂覆多条金属纤维,并对所得物进行干燥以形成多个负极活性物质颗粒。而且,通过类似的步骤还在负极集电体 54A 的上述单个面的相对面上形成多个负极活性物质颗粒。此时,在负极集电体 54A 的各个单面侧上每单位面积的负极活性物质颗粒的涂覆量为 $2.7\text{mg}/\text{cm}^2$ 。最后,在真空气氛中在 400°C 和 1 小时的条件下对涂层进行加热 (烧制)。从而,生成聚酰亚胺 (PI) 作为负极粘结剂,并且使聚酰亚胺碳化。从而在负极集电体 54A 的两个面上形成具有其中多个负极活性物质颗粒通过形成三维网络结构的多条金属纤维保持的结构 of 的负极结构 54B。

[0224] 接着,混合碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 作为溶剂。之后,将作为电解质

盐的六氟磷酸锂 (LiPF_6) 溶解于溶剂中以制备电解液。溶剂组成 (EC : DEC) 以重量比为 50 : 50。电解质盐对溶剂的含量为 1mol/kg 。

[0225] 接着,通过使用正极 53、负极 54 以及电解液来组装二次电池。首先,将由铝制成的正极引线 51 焊接至正极集电体 53A 的一端,而将由镍制成的负极引线 52 焊接至负极集电体 54A 的一端。随后,将正极 53、具有 3 层结构的隔膜 55 (厚度为 $23\mu\text{m}$) (其中由多孔聚乙烯作为主要成分制成的膜夹在由多孔聚丙烯作为主要成分制成的膜之间)、负极 54、以及上述隔膜 55 以该次序层叠并在长度方向上螺旋卷绕。之后,通过由粘合带制成的保护带 57 固定螺旋卷绕体的端部,从而形成作为螺旋卷绕电极体 50 的前体的螺旋卷绕体。随后,将该螺旋卷绕体夹在由 3 层层压膜 (总厚度为 $100\mu\text{m}$) 制成的封装件 60 之间,在该 3 层层压膜中,从外侧开始层叠尼龙膜 (厚度为 $30\mu\text{m}$)、铝箔 (厚度为 $40\mu\text{m}$) 以及流延聚丙烯膜 (厚度为 $30\mu\text{m}$)。之后,将封装件的除了一侧边缘之外的外缘部彼此进行热熔合。从而,将螺旋卷绕体容纳在袋形状状态的封装件 60 内。随后,通过封装件 60 的开口注入电解液,使电解液浸渍到隔膜 55 中,从而形成螺旋卷绕电极体 50。最后,在真空气氛下通过热熔合对封装件 60 的开口进行密封,从而,完成了层压膜型二次电池。

[0226] 对于该二次电池,通过调节正极 53 的充电和放电容量与负极 54 的充电和放电容量之间的比率,将负极 54 的负极利用率设定为 50%。而且,通过调节正极活性物质层 53B 的厚度,在完全充电状态下锂金属没有在负极 54 上析出

[0227] 实施例 1-2 ~ 1-9

[0228] 以与实施例 1-1 相同的方式执行步骤,不同之处在于:作为金属纤维的构成材料,使用钛 (Ti : 实施例 1-2)、铜 (Cu : 实施例 1-3)、铝 (Al : 实施例 1-4)、锌 (Zn : 实施例 1-5)、银 (Ag : 实施例 1-6)、钴 (Co : 实施例 1-7)、镍 (Ni : 实施例 1-8) 或铬 (Cr : 实施例 1-9)。

[0229] 比较例 1

[0230] 以与实施例 1-1 相同的方式执行步骤,不同之处在于:通过在负极集电体 54A 上形成负极活性物质层代替负极结构 54B 而形成负极。在形成负极活性物质层中,用负极混合物浆料均匀地涂覆负极集电体 54A 的两个面,并干燥所得物,然后通过辊压机对涂层进行压制成型。在负极集电体 54A 的各单个面上每单位面积的负极活性物质颗粒的涂覆量类似于实施例 1-1。

[0231] 检测实施例 1-1 ~ 1-9 以及比较例 1 的二次电池的循环特性。获得了表 1 所示的结果。

[0232] 在检测循环特性中,首先,为了使电池状态稳定,在 23°C 的气氛中进行充电和放电 1 次循环后,在相同的气氛下进行充电和放电以测量第二次循环的放电容量。随后,在相同的气氛下对二次电池进行充电和放电 99 次循环以测量第 101 次循环的放电容量。最后,计算放电容量保持率 (%) = (第 101 次循环的放电容量 / 第 2 次循环的放电容量) $\times 100$ 。充电条件如下。即,在 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒电流密度下进行充电直到电池电压达到 4.2V 后,在 4.2V 的恒电压下持续进行充电直到电流密度达到 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 。放电条件如下。即,在 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒电流密度下进行放电直到电池电压达到 2.5V。将在检测循环特性中的类似步骤和类似条件应用于后面提及的实施例和比较例。

[0233] 尤其是,对于实施例 1-1,除了检测循环特性之外,还通过 SEM 观察负极 54 的结构。观察结果示于图 12 和图 13 中。图 12 示出了负极 54 的表面结构,而图 13 示出了负极 54

的表面结构（上半部分）和截面结构（下半部分）。然而，图 12 和图 13 示出了从负极 54 除去负极集电体 54A 的状态。

[0234] 表 1

[0235] 负极活性物质：硅

[0236]

	负极集电体	金属纤维			负极活性物质颗粒	负极粘剂	放电容量保持率 (%)
		类型	直径 D (μm)	比率 B/A	中值粒径 (μm)		
实施例 1-1	Cu	Fe	15	15	5	PI	80
实施例 1-2		Ti					81
实施例 1-3		Cu					79
实施例 1-4		Al					75
实施例 1-5		Zn					74
实施例 1-6		Ag					74
实施例 1-7		Co					80
实施例 1-8		Ni					81
实施例 1-9		Cr					81
比较例 1	Cu	-	-	-	5	PI	32

[0237] 如图 12 和图 13 所示，在实施例 1-1 的负极 54 中，如参照图 2 所示的示意图所描述的，可以观察到多条金属纤维彼此连接并且部分彼此缠绕，从而形成三维网络结构，因此多个负极活性物质颗粒由三维网络结构保持。在这种情况下，多个负极活性物质颗粒中的大部分容纳在三维网络结构中。

[0238] 如表 1 所示，与金属纤维的构成材料的类型无关，在包括其中多个负极活性物质颗粒由形成三维网络结构的多条金属纤维保持的负极结构 54B 的实施例 1-1 ~ 1-9 中，放电容量保持率高于不包括负极结构 54B 的比较例 1。该结果表明，由于多条金属纤维形成三维网络结构，因此在多个负极活性物质颗粒之间可以获得足够的导电通路，并且由此可以改善集电性。

[0239] 尤其是，在实施例 1-1 ~ 1-9 中，在其中使用铁、钛、钴、镍或铬的情况下，放电容量保持率高于其中使用诸如铜的其他材料的情况，并且可以获得 80% 以上的放电容量保持率。

[0240] 因此，证实了，在本发明的二次电池中，在负极活性物质颗粒是硅，并且负极 54 的负极结构 54B 具有其中多个负极活性物质颗粒由形成三维网络结构的多条金属纤维保持的结构的情况下，可以改善循环特性。还证实了，在这种情况下，在使用铁、钛、钴、镍或铬作为金属纤维的构成材料的情况下，可以进一步改善特性。

[0241] 实施例 2-1 ~ 2-13

[0242] 以与实施例 1-1 相同的方式执行步骤，不同之处在于：金属纤维的直径 D 为 0.1 μm (实施例 2-1)、0.3 μm (实施例 2-2)、0.5 μm (实施例 2-3)、1 μm (实施例 2-4)、2 μm (实施例 2-5)、5 μm (实施例 2-6)、10 μm (实施例 2-7)、20 μm (实施例 2-8)、30 μm (实施例 2-9)、40 μm (实施例 2-10)、50 μm (实施例 2-11)、60 μm (实施例 2-12) 或 70 μm (实施例 2-13)。

[0243] 检测实施例 2-1 ~ 2-13 的二次电池的循环特性。获得了表 2 和图 14 所示的结果。

[0244] 表 2

[0245] 负极活性物质 : 硅

[0246]

	负极集电体	金属纤维			负极活性物质颗粒 中值粒径 (μm)	负极粘结剂	放电容量保持率 (%)
		类型	直径 D (μm)	比率 B/A			
实施例 2-1	Cu	Fe	0.1	15	5	PI	40
实施例 2-2			0.3				42
实施例 2-3			0.5				70
实施例 2-4			1				72
实施例 2-5			2				75
实施例 2-6			5				78
实施例 2-7			10				79
实施例 1-1			15				80
实施例 2-8			20				81
实施例 2-9			30				82
实施例 2-10			40				82
实施例 2-11			50				82
实施例 2-12			60				82
实施例 2-13			70				82
比较例 1	Cu	-	-	-	5	PI	32

[0247] 如表 2 所示,与在实施例 1-1 中一样,在金属纤维的直径 D 改变的实施例 2-1 ~ 2-13 中,与直径 D 的值无关,放电容量保持率高于比较例 1。

[0248] 尤其是,在实施例 1-1 以及实施例 2-1 ~ 2-13 中,如表 2 和图 14 所示,存在这样的趋势,即,随着直径 D 增加,放电容量保持率先增加然后变为恒定。在这种情况下,当直径 D 变成 $0.5\mu\text{m}$ 以上时,放电容量保持率大大增加,并且可以获得 70% 以上的放电容量保持率。然而,当直径 D 变成高于 $50\mu\text{m}$ 时,负极结构 54B 中金属纤维的占有率变得大于负极活性物质颗粒的占有率,因此存在这样的趋势,即,电池容量在容许的范围内降低,同时可以获得高放电容量保持率。

[0249] 因此,证实了,在本发明实施方式的二次电池中,在金属纤维的直径 D 改变的情况下,同样可以改善循环特性。还证实了,在这种情况下,在直径 D 为 $0.5\mu\text{m}$ 以上的情况下,可以进一步改善循环特性,并且在直径 D 为 $0.5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 的情况下,可以获得高电池容量。

[0250] 实施例 3-1 ~ 3-13

[0251] 以与实施例 1-1 相同的方式执行步骤,不同之处在于:金属纤维的比率 B/A 为 1 (实施例 3-1)、1.3 (实施例 3-2)、1.5 (实施例 3-3)、1.8 (实施例 3-4)、2 (实施例 3-5)、10 (实施例 3-6)、100 (实施例 3-7)、200 (实施例 3-8)、500 (实施例 3-9)、1000 (实施例 3-10)、3000 (实施例 3-11)、5000 (实施例 3-12) 或 10000 (实施例 3-13)。

[0252] 检测实施例 3-1 ~ 3-13 的二次电池的循环特性。获得了表 3 和图 15 所示的结果。

[0253] 表 3

[0254] 负极活性物质 : 硅

[0255]

	负极集电体	金属纤维			负极活性物质颗粒	负极粘结剂	放电容量保持率 (%)
		类型	直径 D (μm)	比率 B/A	中值粒径 (μm)		
实施例 3-1	Cu	Fe	15	1	5	PI	55
实施例 3-2				1.3			57
实施例 3-3				1.5			60
实施例 3-4				1.8			65
实施例 3-5				2			72
实施例 3-6				10			77
实施例 1-1				15			80
实施例 3-7				100			81
实施例 3-8				200			82
实施例 3-9				500			83
实施例 3-10				1000			84
实施例 3-11				3000			85
实施例 3-12				5000			86
实施例 3-13				10000			86
比较例 1	Cu	-	-	-	5	PI	32

[0256] 如表 3 所示,与在实施例 1-1 中一样,在金属纤维的比率 B/A 改变的实施例 3-1 ~ 3-13 中,与比率 B/A 的值无关,放电容量保持率高于比较例 1。

[0257] 尤其是,在实施例 1-1 以及实施例 3-1 ~ 3-13 中,如表 3 和图 15 所示,存在这样的趋势,即,随着金属纤维的比率 B/A 增加,放电容量保持率先增加然后变为恒定。在这种情况下,当比率 B/A 变成 2 以上时,放电容量保持率增加,并且可以获得 70% 以上的放电容量保持率。

[0258] 因此,证实了,在本发明实施方式的二次电池中,在金属纤维的比率 B/A 改变的情况下,同样可以改善循环特性。还证实了,如果比率 B/A 为 2 以上,则可以进一步改善特性。

[0259] 实施例 4-1 ~ 4-3

[0260] 以与实施例 1-1 相同的方式执行步骤,不同之处在于:金属纤维的直径 D 为 10 μm,并且比率 B/A 为 10 (实施例 4-1)、100 (实施例 4-2) 或 200 (实施例 4-3)。

[0261] 实施例 4-4 ~ 4-6

[0262] 以与实施例 1-1 相同的方式执行步骤,不同之处在于:金属纤维的直径 D 为 20 μm,并且比率 B/A 为 10 (实施例 4-4)、100 (实施例 4-5) 或 200 (实施例 4-6)。

[0263] 实施例 4-7 ~ 4-9

[0264] 以与实施例 1-2 相同的方式执行步骤,不同之处在于:金属纤维的直径 D 为 10 μm,并且比率 B/A 为 10 (实施例 4-7)、100 (实施例 4-8) 或 200 (实施例 4-9)。

[0265] 实施例 4-10 和 4-11

[0266] 以与实施例 1-3 相同的方式执行步骤,不同之处在于:金属纤维的直径 D 为 20 μm,并且比率 B/A 为 10 (实施例 4-10) 或 100 (实施例 4-11)。

[0267] 实施例 4-12 和 4-13

[0268] 以与实施例 1-8 相同的方式执行步骤,不同之处在于:金属纤维的直径 D 为 20 μm,并且比率 B/A 为 10 (实施例 4-12) 或 100 (实施例 4-13)。

[0269] 实施例 4-14 和 4-15

[0270] 以与实施例 1-9 相同的方式执行步骤,不同之处在于:金属纤维的直径 D 为 $20\ \mu\text{m}$,并且比率 B/A 为 10(实施例 4-14) 或 100(实施例 4-15)。

[0271] 检测实施例 4-1 ~ 4-15 的二次电池的循环特性。获得了表 4 所示的结果。

[0272] 表 4

[0273] 负极活性物质:硅

[0274]

	负极集电体	金属纤维			负极活性物质颗粒	负极粘剂	放电容量保持率 (%)
		类型	直径 D (μm)	比率 B/A	中值粒径 (μm)		
实施例 4-1	Cu	Fe	10	10	5	PI	75
实施例 4-2				100			79
实施例 4-3				200			80
实施例 4-4			20	10			79
实施例 4-5				100			82
实施例 4-6				200			83
实施例 4-7		Ti	10	10	5	PI	79
实施例 4-8				100			80
实施例 4-9				200			81
实施例 4-10		Cu	20	10	5	PI	80
实施例 4-11				100			81
实施例 4-12		Ni	20	10	5	PI	81
实施例 4-13				100			82
实施例 4-14		Cr	20	10	5	PI	81
实施例 4-15				100			82
比较例 1	Cu	-	-	-	5	PI	32

[0275] 如表 4 所示,在金属纤维的构成材料、直径 D 以及比率 B/A 改变的实施例 4-1 ~ 4-15 中,获得了类似于表 1 至表 3 的结果。即,在实施例 4-1 ~ 4-15 中,与金属纤维的构成材料的类型、直径 D 的值以及比率 B/A 的值无关,放电容量保持率高于比较例 1。

[0276] 因此,证实了,在本发明实施方式的二次电池中,在金属纤维的构成材料、直径 D 以及比率 B/A 改变的情况下,同样可以改善循环特性。

[0277] 实施例 5-1 和 5-2

[0278] 以与实施例 1-1 相同的方式执行步骤,不同之处在于:金属纤维的比率 Y/X 为 1 ($Y/X = 1$; 实施例 5-1) 或大于 1 ($Y/X > 1$; 实施例 5-2)。

[0279] 检测实施例 5-1 和 5-2 的二次电池的循环特性。获得了表 5 所示的结果。

[0280] 对于实施例 1-1、5-1 和 5-2 的二次电池,除了循环特性之外,还检测了电池性能的稳定性(电压下降的发生状况)。在检测电池性能的稳定性中,如下进行测定。在将处于充电直到 4.1V 状态的二次电池放置 2 周后,将电池电压为 4.0V 以上(电压下降在 0.1V 以内)的情况确定为“电压下降不发生”,而将电池电压低于 4.0V(电压下降大于 0.1V)的情况确定为“电压下降发生”。此时,测量的数目 n 为 100 个,并且计算电压下降发生率(%) = (电压下降发生的数目 / 100 个) × 100。

[0281] 表 5

[0282] 负极活性物质:硅

[0283]

	负极集电体	金属纤维				负极活性物质颗粒 中值粒径 (μm)	负极导电剂	放电容量保持率 (%)	电压下降发生率 (%)
		类型	直径 D (μm)	比率 B/A	比率 Y/X				
实施例 1-1	Cu	Fe	15	15	<1	5	PI	80	1
实施例 5-1					1			80	5
实施例 5-2					>1			79	15
比较例 1	Cu	-	-	-	-	5	PI	32	1

[0284] 如表 5 所示,与在实施例 1-1 中一样,在金属纤维的比率 Y/X 改变为 1 等的实施例 5-1 和 5-2 中,与比率 Y/X 的值无关,放电容量保持率高于比较例 1。

[0285] 尤其是,在实施例 1-1、5-1 和 5-2 中,虽然放电容量保持率几乎彼此相等,但与在其他情况下相比,在比率 Y/X 小于 1 的情况下,电压下降发生率显著更低。该结果表明在比率 Y/X 小于 1 的情况下,即,金属纤维几乎存在于螺旋卷绕电极体 50 的螺旋卷绕方向上,在这样的方向上金属纤维之间的连接点的数目变大,由此几乎不会发生电压下降。

[0286] 因此,证实了,在本发明实施方式的二次电池中,在金属纤维的比率 Y/X 改变的情况下,同样可以改善循环特性。还证实了,如果比率 Y/X 小于 1,则可以稳定地获得电池性能。

[0287] 实施例 6-1 ~ 6-16

[0288] 以与实施例 1-1 相同的方式执行步骤,不同之处在于:负极活性物质颗粒的中值粒径为 $0.05\mu\text{m}$ (实施例 6-1)、 $0.1\mu\text{m}$ (实施例 6-2)、 $0.5\mu\text{m}$ (实施例 6-3)、 $1\mu\text{m}$ (实施例 6-4)、 $2\mu\text{m}$ (实施例 6-5)、 $3\mu\text{m}$ (实施例 6-6)、 $4\mu\text{m}$ (实施例 6-7)、 $8\mu\text{m}$ (实施例 6-8)、 $10\mu\text{m}$ (实施例 6-9)、 $13\mu\text{m}$ (实施例 6-10)、 $15\mu\text{m}$ (实施例 6-11)、 $20\mu\text{m}$ (实施例 6-12)、 $25\mu\text{m}$ (实施例 6-13)、 $30\mu\text{m}$ (实施例 6-14)、 $35\mu\text{m}$ (实施例 6-15) 或 $40\mu\text{m}$ (实施例 6-16)。

[0289] 检测实施例 6-1 ~ 6-16 的二次电池的循环特性。获得了表 6 和图 16 所示的结果。

[0290] 表 6

[0291] 负极活性物质:硅

[0292]

	负极集电体	金属纤维			负极活性物质颗粒	负极粘结剂	放电容量保持率 (%)
		类型	直径 D (μm)	比率 B/A	中值粒径 (μm)		
实施例 6-1	Cu	Fe	15	15	0.05	PI	67
实施例 6-2					0.1		72
实施例 6-3					0.5		76
实施例 6-4					1		80
实施例 6-5					2		80
实施例 6-6					3		80
实施例 6-7					4		80
实施例 1-1					5		80
实施例 6-8					8		80
实施例 6-9					10		80
实施例 6-10					13		80
实施例 6-11					15		80
实施例 6-12					20		80
实施例 6-13					25		78
实施例 6-14					30		72
实施例 6-15					35		64
实施例 6-16					40		61
比较例 1	Cu	-	-	-	5	PI	32

[0293] 如表 6 所示,与在实施例 1-1 中一样,在负极活性物质颗粒的中值粒径改变的实施例 6-1 ~ 6-16 中,与中值粒径的值无关,放电容量保持率高于比较例 1。

[0294] 尤其是,在实施例 1-1 以及实施例 6-1 ~ 6-16 中,如表 6 和图 16 所示,存在这样的趋势,即,随着中值粒径增加,放电容量保持率先增加然后降低。在这种情况下,当中值粒径为 $0.1\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 时,可以获得 70% 以上的放电容量保持率,并且当中值粒径为 $1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 时,可以获得 80% 以上的放电容量保持率。

[0295] 因此,证实了,在本发明实施方式的二次电池中,在负极活性物质颗粒的中值粒径改变的情况下,同样可以改善循环特性。还证实了,当中值粒径为 $0.1\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$,或更特别地为 $1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 时,可以进一步改善特性。

[0296] 实施例 7-1 ~ 7-5

[0297] 以与实施例 1-1 相同的方式执行步骤,不同之处在于:使用硅化合物代替硅粉末作为负极材料。在形成硅化合物中,混合硅粉末(中值粒径为 $50\ \mu\text{m}$)和其他金属元素粉末(中值粒径为 $5\ \mu\text{m}$),并在通过行星式球磨机进行粉碎的同时使混合物反应。作为除了硅之外的金属元素,使用铁(实施例 7-1)、钴(实施例 7-2)、镍(实施例 7-3)、钛(实施例 7-4)或铜(实施例 7-5),并且金属元素的含量为 5 原子%。

[0298] 检测实施例 7-1 ~ 7-5 的二次电池的循环特性。获得了表 7 所示的结果。

[0299] 表 7

[0300] 负极活性物质:硅

[0301]

	负极集电体	金属纤维			负极活性物质颗粒		负极粘结剂	放电容量保持率 (%)
		类型	直径 D (μm)	比率 B/A	中值粒径 (μm)	金属元素		
实施例 1-1	Cu	Fe	15	15	5	-	PI	80
实施例 7-1						Fe		83
实施例 7-2						Co		84
实施例 7-3						Ni		83
实施例 7-4						Ti		85
实施例 7-5						Cu		83
比较例 1	Cu	-	-	-	5	-	PI	32

[0302] 如表 7 所示,与在实施例 1-1 中一样,在负极活性物质颗粒为硅化合物的实施例 7-1 ~ 7-5 中,与金属元素的类型无关,放电容量保持率高于比较例 1。

[0303] 尤其是,在包含金属元素的实施例 7-1 ~ 7-5 中,放电容量保持率高于不包含金属元素的实施例 1-1。

[0304] 因此,证实了,在本发明实施方式的二次电池中,在负极活性物质颗粒为硅化合物的情况下,同样可以改善循环特性。还证实了,当使用硅化合物时,可以进一步改善特性。

[0305] 实施例 8-1

[0306] 以与实施例 1-1 相同的方式执行步骤,不同之处在于:使用溅射法作为形成负极活性物质颗粒的方法。此时,使用 RF 磁控溅射法,使用具有纯度 99.9% 的硅作为溅射源,使用氩气 (Ar) 作为溅射气体,室内的压力为 0.4Pa,并且沉积速度为 2nm/s。

[0307] 实施例 8-2

[0308] 以与实施例 1-1 相同的方式执行步骤,不同之处在于:使用蒸发法作为形成负极活性物质颗粒的方法。此时,使用具有纯度 99% 的硅作为蒸发源,并且沉积速度为 20nm/s。

[0309] 实施例 8-3

[0310] 以与实施例 1-1 相同的方式执行步骤,不同之处在于:使用喷涂法作为形成负极活性物质颗粒的方法。此时,通过使用具有纯度 99% 的硅粉末 (中值粒径为 2 μm) 来实施低温喷涂法。

[0311] 比较例 8-1 ~ 8-3

[0312] 以与实施例 8-1 ~ 8-3 相同的方式执行步骤,不同之处在于:与在比较例 1 中一样,通过在负极集电体 54A 上形成负极活性物质层来形成负极。

[0313] 检测实施例 8-1 ~ 8-3 以及比较例 8-1 ~ 8-3 的二次电池的循环特性。获得了表 8 所示的结果。

[0314] 表 8

[0315] 负极活性物质:硅

[0316]

	负极集电体	金属纤维			负极活性物质颗粒	负极粘结剂	放电容量保持率 (%)
		类型	直径 D (μm)	比率 B/A	形成方法		
实施例 1-1	Cu	Fe	15	15	涂覆法	PI	80
实施例 8-1					溅射法	-	79
实施例 8-2					蒸发法	-	80
实施例 8-3					喷涂法	-	80
比较例 1	Cu	-	-	-	涂覆法	PI	32
比较例 8-1					溅射法	-	54
比较例 8-2					蒸发法	-	56
比较例 8-3					喷涂法	-	44

[0317] 如表 8 所示,与在实施例 1-1 中一样,在形成负极活性物质颗粒的方法改变的实施例 8-1 ~ 8-3 中,与负极活性物质颗粒的形成方法无关,放电容量保持率高于比较例 1。在这种情况下,在实施例 1-1 以及实施例 8-1 ~ 8-3 中,放电容量保持率几乎彼此相等。

[0318] 因此,证实了,在本发明实施方式的二次电池中,在形成负极活性物质颗粒的方法改变的情况下,同样可以改善循环特性。

[0319] 实施例 9-1 ~ 9-5

[0320] 以与实施例 3-1、实施例 3-6、实施例 1-1、实施例 3-7 和 3-8 相同的方式执行步骤,不同之处在于:使用聚酰胺溶液代替聚酰胺酸溶液,并且生成聚酰胺 (PA) 作为负极粘结剂。

[0321] 实施例 9-6 ~ 9-10

[0322] 以与实施例 3-1、实施例 3-6、实施例 1-1、实施例 3-7 和 3-8 相同的方式执行步骤,不同之处在于:使用聚酰胺酰亚胺溶液代替聚酰胺酸溶液,并且生成聚酰胺酰亚胺 (PAI) 作为负极粘结剂。

[0323] 实施例 9-11 ~ 9-14

[0324] 以与实施例 3-1、实施例 1-1、实施例 3-7 和 3-8 相同的方式执行步骤,不同之处在于:使用聚偏氟乙烯 (PVDF) 作为负极粘结剂。

[0325] 检测实施例 9-1 ~ 9-14 的二次电池的循环特性。获得了表 9 所示的结果。

[0326] 表 9

[0327] 负极活性物质:硅

[0328]

	负极集电体	金属纤维			负极活性物质颗粒	负极粘结剂	放电容量保持率 (%)
		类型	直径 D (μm)	比率 B/A	中值粒径 (μm)		
实施例 3-1	Cu	Fe	15	1	5	PI	55
实施例 3-6				10			77
实施例 1-1				15			80
实施例 3-7				100			81
实施例 3-8				200			82
实施例 9-1	Cu	Fe	15	1	5	PA	52
实施例 9-2				10			73
实施例 9-3				15			78
实施例 9-4				100			76
实施例 9-5				200			78
实施例 9-6	Cu	Fe	15	1	5	PAI	55
实施例 9-7				10			76
实施例 9-8				15			79
实施例 9-9				100			78
实施例 9-10				200			80
实施例 9-11	Cu	Fe	15	1	5	PVDF	50
实施例 9-12				15			72
实施例 9-13				100			76
实施例 9-14				200			79
比较例 1	Cu	-	-	-	5	PI	32

[0329] 如表 9 所示,与在实施例 1-1、实施例 3-1 以及实施例 3-6 ~ 3-8 中一样,在负极粘结剂的类型改变的实施例 9-1 ~ 9-14 中,与负极粘结剂的类型无关,放电容量保持率高于比较例 1。

[0330] 尤其是,在实施例 1-1、实施例 3-1、实施例 3-6 ~ 3-8 以及实施例 9-1 ~ 9-14 中,在使用 PI 等的情况下,放电容量保持率高于使用 PVDF 的情况。该结果表明 PI 等比 PVDF 更有利于改善放电容量保持率。

[0331] 因此,证实了,在本发明实施方式的二次电池中,在负极粘结剂的类型改变的情况下,同样可以改善循环特性。还证实了,在使用聚酰亚胺、聚酰胺或聚酰胺酰亚胺作为负极粘结剂的情况下,可以进一步改善循环特性。

[0332] 实施例 10-1 ~ 10-3

[0333] 以与实施例 3-6、实施例 1-1 以及实施例 3-7 相同的方式执行步骤,不同之处在于:加入鳞片状人造石墨(中值粒径为 5 μm)作为负极导电剂。此时,人造石墨的添加量为 10wt%。“10wt%”是其中负极活性物质颗粒、负极粘结剂和负极导电剂的总和为 100wt% 的比率。

[0334] 实施例 10-4 ~ 10-6

[0335] 以与实施例 3-6、实施例 1-1 以及实施例 3-7 相同的方式执行步骤,不同之处在于:加入炭黑(中值粒径为 5 μm)作为负极导电剂。炭黑的添加量为 2wt%。“2wt%”是其中负极活性物质颗粒、负极粘结剂和负极导电剂的总和为 100wt% 的比率。

[0336] 比较例 10-1 ~ 10-3

[0337] 以与实施例 10-1 ~ 10-3 相同的方式执行步骤,不同之处在于:与在比较例 1 中一样,在负极集电体 54A 上形成负极活性物质层,并且加入鳞片状人造石墨(中值粒径为 5 μm)作为负极导电剂,从而形成负极。人造石墨的添加量为 10wt%(比较例 10-1)、20wt%

(比较例 10-2) 或 30wt% (比较例 10-3)。

[0338] 比较例 10-4 ~ 10-6

[0339] 以与实施例 10-4 ~ 10-6 相同的方式执行步骤, 不同之处在于: 与在比较例 1 中一样, 在负极集电体 54A 上形成负极活性物质层, 并且加入炭黑 (中值粒径为 5 μm) 作为负极导电剂, 从而形成负极。炭黑的添加量为 10wt% (比较例 10-4)、20wt% (比较例 10-5) 或 30wt% (比较例 10-6)。

[0340] 比较例 10-7 ~ 10-9

[0341] 以与实施例 3-6、实施例 1-1 以及实施例 3-7 相同的方式执行步骤, 不同之处在于: 与在比较例 1 中一样, 在负极集电体 54A 上形成负极活性物质层, 并且使用气相生长碳纤维 (VGCF) 代替人造石墨作为负极导电剂。VGCF 的添加量为 10wt% (比较例 10-7)、20wt% (比较例 10-8) 或 30wt% (比较例 10-9)。

[0342] 检测实施例 10-1 ~ 10-9 以及比较例 10-1 ~ 10-9 的二次电池的循环特性。获得了表 10 所示的结果。

[0343] 表 10

[0344] 负极活性物质: 硅

[0345]

	负极集电体	金属纤维			负极活性物质颗粒 中值粒径(μm)	负极粘结剂	负极导电剂		放电容量保持率 (%)
		类型	直径 D (μm)	比率 B/A			类型	含量 (wt%)	
实施例 3-6	Cu	Fe	15	10	5	PI	-	-	77
实施例 1-1				15					80
实施例 3-7				100					81
实施例 10-1	Cu	Fe	15	10	5	PI	人造石墨	10	80
实施例 10-2				15					82
实施例 10-3				100					83
实施例 10-4	Cu	Fe	15	10	5	PI	炭黑	2	80.5
实施例 10-5				15					81
实施例 10-6				100					82
比较例 1	Cu	-	-	-	5	PI	-	-	32
比较例 10-1	Cu	-	-	-	5	PI	人造石墨	10	34
比较例 10-2								20	35
比较例 10-3								30	35
比较例 10-4	Cu	-	-	-	5	PI	炭黑	10	33
比较例 10-5								20	35
比较例 10-6								30	35
比较例 10-7	Cu	-	-	-	5	PI	VGCF	10	35
比较例 10-8								20	36
比较例 10-9								30	36

[0346] 如表 10 所示, 与在实施例 1-1 等中一样, 在加入负极导电剂的实施例 10-1 ~ 10-6 中, 与负极导电剂的类型无关, 放电容量保持率高于比较例 1。

[0347] 尤其是, 在加入负极导电剂的实施例 10-1 ~ 10-6 中, 放电容量保持率高于没有加入负极导电剂的实施例 1-1 等。该结果表明加入负极导电剂可以有效地改善放电容量保持率。

[0348] 然而, 在加入负极导电剂但不包括负极结构 54B 的比较例 10-1、10-4 以及 10-7

中,放电容量保持率显著低于没有加入负极导电剂但包括负极结构 54B 的实施例 3-6。该结果表明虽然加入负极导电剂有助于改善放电容量保持率,但通过加入负极导电剂获得的放电容量保持率的改善程度远低于通过使用负极结构 54B 获得的放电容量保持率的改善程度。

[0349] 因此,证实了,在本发明实施方式的二次电池中,在加入负极导电剂的情况下,同样可以改善循环特性。还证实了,在加入负极导电剂的情况下,可以进一步改善循环特性。尤其是,证实了,在本发明实施方式的二次电池中,在使用多个负极活性物质颗粒由形成三维网络结构的多条金属纤维保持的负极结构 54B 的情况下,与在简单地加入负极导电剂的情况下相比,循环特性被更大地改善。

[0350] 实施例 11-1 ~ 11-5

[0351] 以与实施例 1-1 相同的方式执行步骤,不同之处在于:负极结构 54B 的烧成温度为 500℃(实施例 11-1)、600℃(实施例 11-2)、700℃(实施例 11-3)、800℃(实施例 11-4)或 900℃(实施例 11-5)。

[0352] 检测实施例 11-1 ~ 11-5 的二次电池的循环特性。获得了表 11 所示的结果。

[0353] 表 11

[0354] 负极活性物质:硅

[0355]

	负极集电体	金属纤维			负极活性物质颗粒 中值粒径(μm)	负极粘结剂		放电容量保持率(%)
		类型	直径 D(μm)	比率 B/A		类型	烧成温度(°C)	
实施例 1-1	Cu	Fe	15	15	5	PI	400	80
实施例 11-1							500	81
实施例 11-2							600	82
实施例 11-3							700	83
实施例 11-4							800	85
实施例 11-5							900	83
比较例 1	Cu	-	-	-	5	PI	-	32

[0356] 如表 11 所示,与在实施例 1-1 中一样,在负极结构 54B 的烧成温度改变的实施例 11-1 ~ 11-5 中,与烧成温度的值无关,放电容量保持率高于比较例 1。

[0357] 尤其是,在实施例 1-1 以及实施例 11-1 ~ 11-5 中,存在这样的趋势,即,随着烧成温度增加,放电容量保持率先增加然后稍微降低。在这种情况下,当烧成温度为 800℃以下时,随着烧成温度增加,放电容量保持率增加。结果表明如下。用作负极粘结剂的聚酰亚胺的分解温度为约 500℃。因此,在烧成温度高于 400℃的情况下,作为负极粘结剂的聚酰亚胺的碳化程度增加,因此负极 54 的导电性增加。

[0358] 因此,证实了,在本发明实施方式的二次电池中,在负极结构 54B 的烧成温度改变的情况下,同样可以改善循环特性。还证实了,当烧成温度很高时,可以进一步改善特性。

[0359] 实施例 12-1 ~ 12-9

[0360] 以与实施例 1-1 相同的方式执行步骤,不同之处在于:负极利用率为 10%(实施例 12-1)、20%(实施例 12-2)、30%(实施例 12-3)、40%(实施例 12-4)、60%(实施例 12-5)、70%(实施例 12-6)、80%(实施例 12-7)、90%(实施例 12-8)或 100%(实施例

12-9)。在改变负极利用率时,改变正极 53 的容量与负极 54 的容量之间的比率。

[0361] 检测实施例 12-1 ~ 12-9 的二次电池的循环特性。获得了表 12 和图 17 所示的结果。

[0362] 对于实施例 12-1 ~ 12-9 的二次电池,除了循环特性之外,还检测初始充电和放电特性。在检测初始充电和放电特性中,首先,为了使电池状态稳定,在 23℃的气氛中进行充电和放电 1 次循环后,在相同的气氛下再次进行充电。从而,测量充电容量。随后,在相同的气氛下进行放电,从而测量放电容量。最后,计算初始效率(%)=(放电容量/充电容量)×100。充电和放电条件如下。即,在 1mA/cm² 的恒电流密度下进行充电直到电池电压达到 4.2V,并在 4.2V 的恒电压下进行进一步充电直到电流值达到 0.05mA 后,在 1mA/cm² 的恒电流密度下进行放电直到电池电压达到 2.5V。

[0363] 表 12

[0364] 负极活性物质:硅

[0365]

	负极集电体	金属纤维			负极活性物质颗粒 中值粒径(μm)	负极导电剂	负极利用率 (%)	初始效率 (%)	放电容量保持率 (%)
		类型	直径 D (μm)	比率 B/A					
实施例 12-1	Cu	Fe	15	15	5	PI	10	67	85
实施例 12-2							20	80	84
实施例 12-3							30	82	83
实施例 12-4							40	84	82
实施例 1-1							50	86	80
实施例 12-5							60	87	79
实施例 12-6							70	87	78
实施例 12-7							80	87	76
实施例 12-8							90	87	69
实施例 12-9							100	88	67
比较例 1	Cu	-	-	-	5	PI	50	82	32

[0366] 如表 12 所示,与在实施例 1-1 中一样,在负极利用率改变的实施例 12-1 ~ 12-9 中,与负极利用率的值无关,放电容量保持率高于比较例 1。

[0367] 尤其是,如表 12 和图 17 所示,随着负极利用率增加,放电容量保持率先缓慢降低然后迅速降低,而初始效率先迅速增加然后缓慢增加。在这种情况下,当负极利用率为 20%~80% 时,放电容量保持率和初始效率均很高,并且可以获得 70% 以上的放电容量保持率和 70% 以上的初始效率。

[0368] 因此,证实了,在本发明实施方式的二次电池中,在负极利用率改变的情况下,同样可以改善循环特性。还证实了,当负极利用率为 20%~80% 时,可以获得足够的初始充电和放电特性。

[0369] 实施例 13-1 ~ 13-4

[0370] 以与实施例 1-1 相同的方式执行步骤,不同之处在于:负极集电体 54A 的表面的算术平均粗糙度 Ra 改变为 0.05 μm(实施例 13-1)、0.1 μm(实施例 13-2)、0.3 μm(实施例 13-3) 或 0.4 μm(实施例 13-4)

[0371] 检测实施例 13-1 ~ 13-4 的二次电池的循环特性。获得了表 13 和图 18 所示的结果。

[0372] 表 13

[0373] 负极活性物质 : 硅

[0374]

	负极集电体		金属纤维			负极活性物质颗粒	负极粘结剂	放电容量保持率 (%)
	类型	算术平均粗糙度 Ra (μm)	类型	直径 D (μm)	比率 B/A	中值粒径 (μm)		
实施例 13-1	Cu	0.05	Fe	15	15	5	PI	64
实施例 13-2		0.1						68
实施例 1-1		0.2						80
实施例 13-3		0.3						81
实施例 13-4		0.4						81
比较例 1	Cu	0.2	-	-	-	5	PI	32

[0375] 如表 13 所示,与在实施例 1-1 中一样,在负极集电体 54A 的表面的算术平均粗糙度 Ra 改变的实施例 13-1 ~ 13-4 中,与算术平均粗糙度 Ra 的值无关,放电容量保持率高于比较例 1。

[0376] 尤其是,如表 13 和图 18 所示,在实施例 1-1 以及实施例 13-1 ~ 13-4 中,存在这样的趋势,即,随着算术平均粗糙度 Ra 增加,放电容量保持率先增加然后变为恒定。在那种情况下,当算术平均粗糙度 Ra 为 $0.2\mu\text{m}$ 以上时,放电容量保持率大大地增加。

[0377] 因此,证实了,在本发明实施方式的二次电池中,在负极集电体 54A 的表面的算术平均粗糙度 Ra 改变的情况下,同样可以改善循环特性。还证实了,当算术平均粗糙度 Ra 为 $0.2\mu\text{m}$ 以上时,可以进一步改善特性。

[0378] 实施例 14-1 ~ 14-4

[0379] 以与实施例 2-6、实施例 2-7、实施例 1-1 以及实施例 2-8 相同的方式执行步骤,不同之处在于:没有使用负极集电体 54A,并且通过使用浸渍法来形成负极活性物质颗粒。在形成负极活性物质颗粒中,制备形成为薄片的多条金属纤维,然后将金属纤维浸渍在负极混合物浆料中,取出,然后干燥。重复浸渍直到负极活性物质颗粒的量变成等于实施例 2-6 等的负极活性物质颗粒的量。

[0380] 检测实施例 14-1 ~ 14-4 的二次电池的循环特性。获得了表 14 所示的结果。

[0381] 表 14

[0382] 负极活性物质 : 硅

[0383]

	负极集电体	金属纤维			负极活性物质颗粒	负极导电剂	放电容量保持率 (%)
		类型	直径 D (μm)	比率 B/A	中值粒径 (μm)		
实施例 2-6	Cu	Fe	5	15	5	PI	78
实施例 2-7			10				79
实施例 1-1			15				80
实施例 2-8			20				81
实施例 14-1	-	Fe	5	15	5	PI	78
实施例 14-2			10				79
实施例 14-3			15				80
实施例 14-4			20				81
比较例 1	Cu	-	-	-	5	PI	32

[0384] 如表 14 所示,与在实施例 2-6 等中一样,在没有使用负极集电体 54A 的实施例 14-1 ~ 14-4 中,放电容量保持率高于比较例 1。

[0385] 尤其是,在针对金属纤维的直径 D 的各个值在实施例 2-6 等与实施例 14-1 ~ 14-4 之间比较放电容量保持率的情况下,不存在差异。然而,在体积恒定的情况下,在没有使用负极集电体 54A 的情况下,螺旋卷绕螺旋卷绕电极体 50 的次数大于使用负极集电体 54A 的情况。该结果表明在没有使用负极集电体 54A 的情况下,负极 54 的厚度薄于使用负极集电体 54A 的情况。因此,在没有使用负极集电体 54A 的情况下,能够增加螺旋卷绕螺旋卷绕电极体 50 的次数,因此能够增加电池容量。

[0386] 因此,证实了,在本发明实施方式的二次电池中,与负极集电体 54A 的存在无关,可以改善循环特性。还证实了,当没有使用负极集电体 54A 时,也可以获得高电池容量。

[0387] 实施例 15-1

[0388] 以与实施例 1-1 相同的方式执行步骤,不同之处在于:作为溶剂,使用作为由化学式 2 表示的具有卤素的环状碳酸酯的 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮 (FEC) 代替 EC。

[0389] 实施例 15-2

[0390] 以与实施例 15-1 相同的方式执行步骤,不同之处在于:加入作为电解质盐的四氟硼酸锂 (LiBF_4) 以及作为酸酐的由化学式 18 表示的磺基苯甲酸酐 (SBAH)。此时,在六氟磷酸锂对溶剂的含量保持为 1mol/kg 的情况下,四氟硼酸锂对溶剂的含量为 0.05mol/kg。SBAH 的添加量为 1wt%。“1wt%”是其中溶剂和 SBAH 的总和为 100wt% 的比率。

[0391] 实施例 15-3

[0392] 以与实施例 15-2 相同的方式执行步骤,不同之处在于:作为溶剂,加入碳酸亚丙酯 (PC)。溶剂的组成 (PC : FEC : DEC) 以重量比为 20 : 30 : 50。

[0393] 实施例 15-4

[0394] 以与实施例 15-3 相同的方式执行步骤,不同之处在于:作为溶剂,加入作为由化学式 2 表示的具有卤素的环状碳酸酯的 4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮 (DFEC)。此时,溶剂的组成 (PC : FEC : DFEC : DEC) 以重量比为 30 : 10 : 10 : 50。

[0395] 实施例 15-5

[0396] 以与实施例 15-3 相同的方式执行步骤,不同之处在于:作为溶剂,使用 DFEC 代替 FEC。溶剂的组成 (PC : DFEC : DEC) 以重量比为 40 : 10 : 50。

[0397] 检测实施例 15-1 ~ 15-5 的二次电池的循环特性。获得了表 15 所示的结果。

[0398] 表 15

[0399] 负极活性物质:硅

[0400]

	负极集电体	金属纤维			负极活性物质颗粒	负极粘结剂	电解液							放电容量保持率 (%)
		类型	直径D (μm)	比率B/A	中值粒径 (μm)		溶剂 (wt%)					电解质盐	其他	
							EC	PC	FEC	DFEC	DEC			
实施例1-1	Cu	Fe	15	15	5	PI	50	-	-	-	50	LiPF ₆	-	80
实施例15-1							-	-	50	-	50	LiPF ₆	-	81
实施例15-2							-	-	50	-	50	LiPF ₆ +LiBF ₄	SBAH	82
实施例15-3							-	20	30	-	50	LiPF ₆ +LiBF ₄	SBAH	83
实施例15-4							-	30	10	10	50	LiPF ₆ +LiBF ₄	SBAH	84
实施例15-5							-	40	-	10	50	LiPF ₆ +LiBF ₄	SBAH	85
比较例1	Cu	-	-	-	5	PI	50	-	-	-	50	LiPF ₆	-	32

[0401] 如表 15 所示,与在实施例 1-1 中一样,在使用其他溶剂(FEC等)、其他电解质盐(四氟硼酸锂)、或其他添加剂(作为酸酐的SBAH)的实施例 15-1 ~ 15-5 中,与溶剂的组成等无关,放电容量保持率高于比较例 1。

[0402] 尤其是,在使用其他溶剂等的实施例 15-1 ~ 15-5 中,放电容量保持率高于没有使用其他溶剂等的实施例 1-1。在那种情况下,在使用 DFEC 的情况下的放电容量保持率高于使用 FEC 的情况。该结果表明在使用具有卤素的环状碳酸酯作为溶剂的情况下,卤素的数目越大,放电容量保持率越高。

[0403] 此处没有示出在使用由化学式 1 表示的具有卤素的链状碳酸酯的情况下的结果。然而,由化学式 1 表示的具有卤素的链状碳酸酯以与由化学式 2 表示的具有卤素的环状碳酸酯相同的方式实现功能。因此,显然的是,在使用由化学式 1 表示的具有卤素的链状碳酸酯的情况下,同样获得了类似的效果。这同样适用于使用高氯酸锂、六氟砷酸锂、或由化学式 8 至化学式 10 或化学式 14 至化学式 16 表示的化合物作为电解质盐的情况,或使用磺内酯作为添加剂的情况。

[0404] 因此,证实了,在本发明实施方式的二次电池中,在溶剂组成、电解质盐的类型、或添加剂的存在改变的情况下,同样可以改善循环特性。还证实了,在使用诸如 FEC 的其他溶剂、诸如四氟硼酸锂的其他电解质盐、或诸如酸酐的添加剂的情况下,可以进一步改善特性。而且,还证实了,在使用具有卤素的链状碳酸酯或具有卤素的环状碳酸酯的情况下,卤素的数目越大,则特性改善越大。

[0405] 实施例 16-1 ~ 16-8

[0406] 以与实施例 14-1 相同的方式执行步骤,不同之处在于:形成为薄片的多条金属纤维的厚度为 $5\mu\text{m}$ (实施例 16-1)、 $10\mu\text{m}$ (实施例 16-2)、 $20\mu\text{m}$ (实施例 16-3)、 $30\mu\text{m}$ (实施例 16-4)、 $50\mu\text{m}$ (实施例 16-5)、 $150\mu\text{m}$ (实施例 16-6)、 $200\mu\text{m}$ (实施例 16-7) 或 $250\mu\text{m}$ (实施例 16-8)。

[0407] 检测实施例 16-1 ~ 16-8 的二次电池的循环特性。获得了表 16 所示的结果。

[0408] 表 16

[0409] 负极活性物质:硅

[0410]

	负极集电体	金属纤维				负极活性物质颗粒	负极粘结剂	放电容量保持率 (%)
		类型	直径 D (μm)	比率 B/A	厚度 (μm)	中值粒径 (μm)		
实施例 16-1	-	Fe	5	15	5	5	PI	78.2
实施例 16-2					10			78.3
实施例 16-3					20			78.1
实施例 16-4					30			78
实施例 16-5					50			78.2
实施例 14-1					100			78
实施例 16-6					150			78.1
实施例 16-7					200			78
实施例 16-8					250			78.1
比较例 1	Cu	-	-	-	-	5	PI	32

[0411] 如表 16 所示,与在实施例 14-1 中一样,在薄片的厚度改变的实施例 16-1 ~ 16-8 中,与厚度无关,放电容量保持率高于比较例 1。

[0412] 尤其是,在实施例 14-1 以及实施例 16-1 ~ 16-8 中,在厚度改变的情况下,放电容量保持率几乎不变。在这种情况下,在厚度为 10 μm ~ 200 μm 的情况下,可以获得高电池容量,同时防止负极 54 在充电和放电时断裂。

[0413] 因此,证实了,在本发明实施方式的二次电池中,在多条金属纤维形成薄片的情况下,如果其厚度改变,则同样可以改善循环特性。

[0414] 实施例 17-1 ~ 17-6

[0415] 以与实施例 14-1 相同的方式执行步骤,不同之处在于:形成为薄片的多条金属纤维的孔隙率为 20% (实施例 17-1)、25% (实施例 17-2)、55% (实施例 17-3)、70% (实施例 17-4)、85% (实施例 17-5) 或 95% (实施例 17-6)。

[0416] 检测实施例 17-1 ~ 17-6 的二次电池的循环特性。获得了表 17 所示的结果。

[0417] 表 17

[0418] 负极活性物质:硅

[0419]

	负极集电体	金属纤维				负极活性物质颗粒	负极粘结剂	放电容量保持率 (%)
		类型	直径 D (μm)	比率 B/A	孔隙率 (%)	中值粒径 (μm)		
实施例 17-1	-	Fe	5	15	20	5	PI	79.3
实施例 17-2					25			78.5
实施例 14-1					40			78
实施例 17-3					55			77.8
实施例 17-4					70			77.6
实施例 17-5					85			77.5
实施例 17-6					95			77.4
比较例 1	Cu	-	-	-	-	5	PI	32

[0420] 如表 17 所示,与在实施例 14-1 中一样,在薄片的孔隙率改变的实施例 17-1 ~ 17-6 中,与孔隙率无关,放电容量保持率高于比较例 1。

[0421] 尤其是,在实施例 14-1 以及实施例 17-1 ~ 17-6 中,在孔隙率改变的情况下,放电容量保持率几乎不变。在那种情况下,在孔隙率为 20% ~ 95% 的情况下,可以获得高电池容量,同时多条金属纤维保持薄片状结构。

[0422] 因此,证实了,在本发明实施方式的二次电池中,在多条金属纤维构成薄片的情况下,如果其孔隙率改变,同样可以改善循环特性。

[0423] 实施例 18-1 ~ 18-13

[0424] 以与实施例 14-1 相同的方式执行步骤,不同之处在于:形成薄片的多条金属纤维的抗拉强度为 0.06N/mm(实施例 18-1)、0.1N/mm(实施例 18-2)、0.5N/mm(实施例 18-3)、1N/mm(实施例 18-4)、2N/mm(实施例 18-5)、8N/mm(实施例 18-6)、15N/mm(实施例 18-7)、25N/mm(实施例 18-8)、46N/mm(实施例 18-9)、61N/mm(实施例 18-10)、95N/mm(实施例 18-11)、143N/mm(实施例 18-12) 或 168N/mm(实施例 18-13)。

[0425] 检测实施例 18-1 ~ 18-13 的二次电池的循环特性。获得了表 18 和图 19 所示的结果。

[0426] 对于实施例 14-1 以及实施例 18-1 ~ 18-13 的二次电池,除了循环特性之外,还检测了安全性(电极耗尽的发生状态)。在检测安全性中,在拆开已经检测了循环特性(已经完成第 101 次充电和放电)的二次电池后,取出负极 54,并视觉检查电极耗尽的存在。此时,测量的数目 n 为 100 个,并且计算电极耗尽发生率(%) = (耗尽发生的个数 / 100 个) × 100。

[0427] 表 18

[0428] 负极活性物质:硅

[0429]

	负极集电体	金属纤维				负极活性物质颗粒 中值粒径(μm)	负极粘结剂	放电容量保持率(%)	电极耗尽发生率(%)
		类型	直径 D(μm)	比率 B/A	抗拉强度(N/mm)				
实施例 18-1	Cu	Fe	15	15	0.06	5	PI	73.3	15
实施例 18-2					0.1			73.5	7
实施例 18-3					0.5			73.8	7
实施例 18-4					1			74	6
实施例 18-5					2			74.6	5
实施例 18-6					8			75.8	4
实施例 18-7					15			76.2	4
实施例 18-8					25			77.3	4
实施例 14-1					38			78	3
实施例 18-9					46			78	3
实施例 18-10					61			78	2
实施例 18-11					95			79	2
实施例 18-12					143			79	2
实施例 18-13					168			79	2
比较例 1	Cu	-	-	-	-	5	PI	32	2

[0430] 如表 18 所示,与在实施例 14-1 中一样,在薄片的抗拉强度改变的实施例 18-1 ~ 18-13 中,与抗拉强度无关,放电容量保持率高于比较例 1。

[0431] 尤其是,如表 18 和图 19 所示,在实施例 14-1 以及实施例 18-1 ~ 18-13 中,存在这样的趋势,即,随着抗拉强度增加,放电容量保持率先增加然后几乎变为恒定;并且电极耗尽发生率先迅速降低然后几乎变为恒定。在那种情况下,当抗拉强度为 0.1N/mm 以上时,电极耗尽发生率几乎变成最小,同时保持高放电容量保持率。

[0432] 因此,证实了,在本发明实施方式的二次电池中,在多条金属纤维形成薄片的情况下,如果其抗拉强度改变,则同样可以改善循环特性。还证实了,在抗拉强度为 0.1N/mm 以上的情况下,可以获得高安全性。

[0433] 如由表 1 至表 18 以及图 11 至图 19 的上述结果所显示的是,在本发明实施方式的二次电池中,由于负极包含形成三维网络结构的多条金属纤维以及具有硅的多个负极活性物质颗粒,因此与金属纤维的结构参数(直径 D、比率 B/A 以及比率 Y/X);在多条金属纤维形成薄片的情况下的厚度、孔隙率和抗拉强度;负极活性物质颗粒的中值粒径和形成方法;负极粘结剂的类型;负极集电体的存在等无关,可以改善循环特性。尤其是,根据与负极集电体的存在无关可以改善循环特性的结果,证实了,如果没有使用负极集电体,则不仅可以改善循环特性,而且可以改善电池容量。

[0434] 已经参照实施方式和实施例描述了本发明。然而,本发明并不限于在上述实施方式和上述实施例中描述的方面,并且可以进行各种变形。例如,本发明的负极的使用用途并不限于二次电池,而可以是除了二次电池之外的电化学装置。其他使用用途的实例包括电容器等。

[0435] 而且,在上述实施方式和上述实施例中,已经给出了负极容量基于锂的嵌入和脱嵌来表示的锂离子二次电池的描述。然而,本发明的二次电池并不限于此。本发明可以类似地应用于负极容量包括伴随锂的嵌入和脱嵌的容量以及伴随锂的析出和溶解的容量,并且负极容量由这些容量的总和表示的二次电池。在该二次电池中,使用能够嵌入和脱嵌锂的材料作为负极活性物质,并且能够嵌入和脱嵌锂的负极材料中的可充电容量设置为比正极的放电容量更小的值。

[0436] 而且,在上述实施方式和上述实施例中,已经给出了电池结构为方型、圆柱型或层压膜型的情况的具体实例,以及电池元件具有螺旋卷绕结构的具体实例的描述。然而,本发明的二次电池可以类似地应用于具有其他电池结构的电池如硬币型电池和纽扣型电池,或电池元件具有其他结构如层压结构的电池。

[0437] 而且,在上述实施方式和上述实施例中,已经给出了使用锂作为电极反应物的情况的描述。然而,作为电极反应物,可以使用其他 1 族元素如钠(Na)和钾(K)、2 族元素如镁(Mg)和钙(Ca)、或其他轻金属如铝。

[0438] 此外,在上述实施方式和上述实施例中,对于本发明的负极和二次电池,作为适当的范围,已经给出了由针对金属纤维的结构参数(直径 D、比率 B/A 以及比率 Y/X)的实例的结果得出的数值的描述。然而,该描述并没有完全否认结构参数在上述范围之外的可能性。即,上述适当的范围是用于获得本发明效果的特别优选的范围。因此,只要可以获得本发明的效果,结构参数在某种程度上可以超出上述范围。这同样适用于在多条金属纤维形成薄片的情况下的厚度、孔隙率和抗拉强度;负极活性物质颗粒的中值粒径;以及负极集电体的表面的算术平均粗糙度 Ra。

[0439] 本领域的普通技术人员应当理解,根据设计要求和因素,可以进行各种变形、

组合、子组合以及改变,只要它们在所附权利要求书的范围内或其等同范围内。

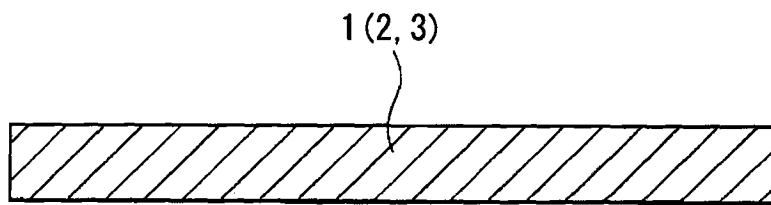


图 1

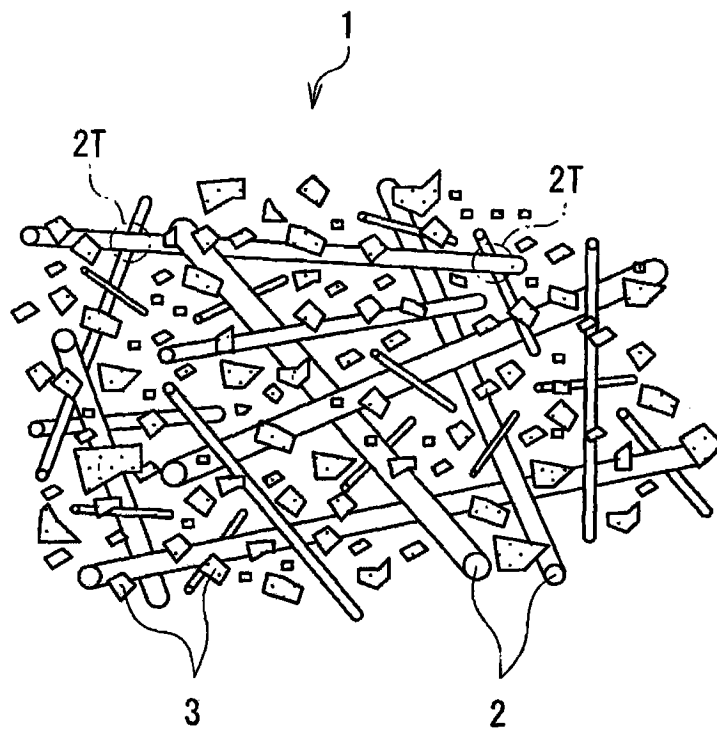


图 2

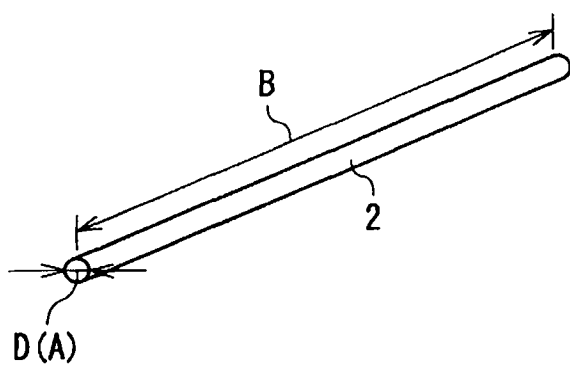


图 3A

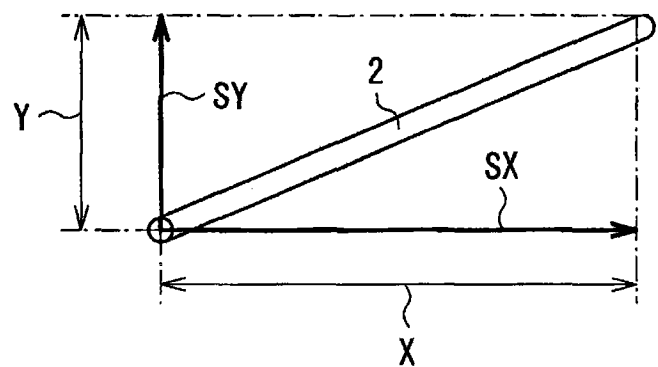


图 3B

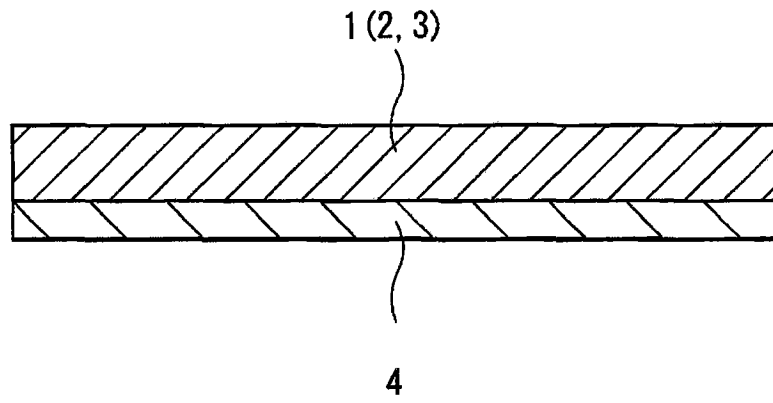


图 4

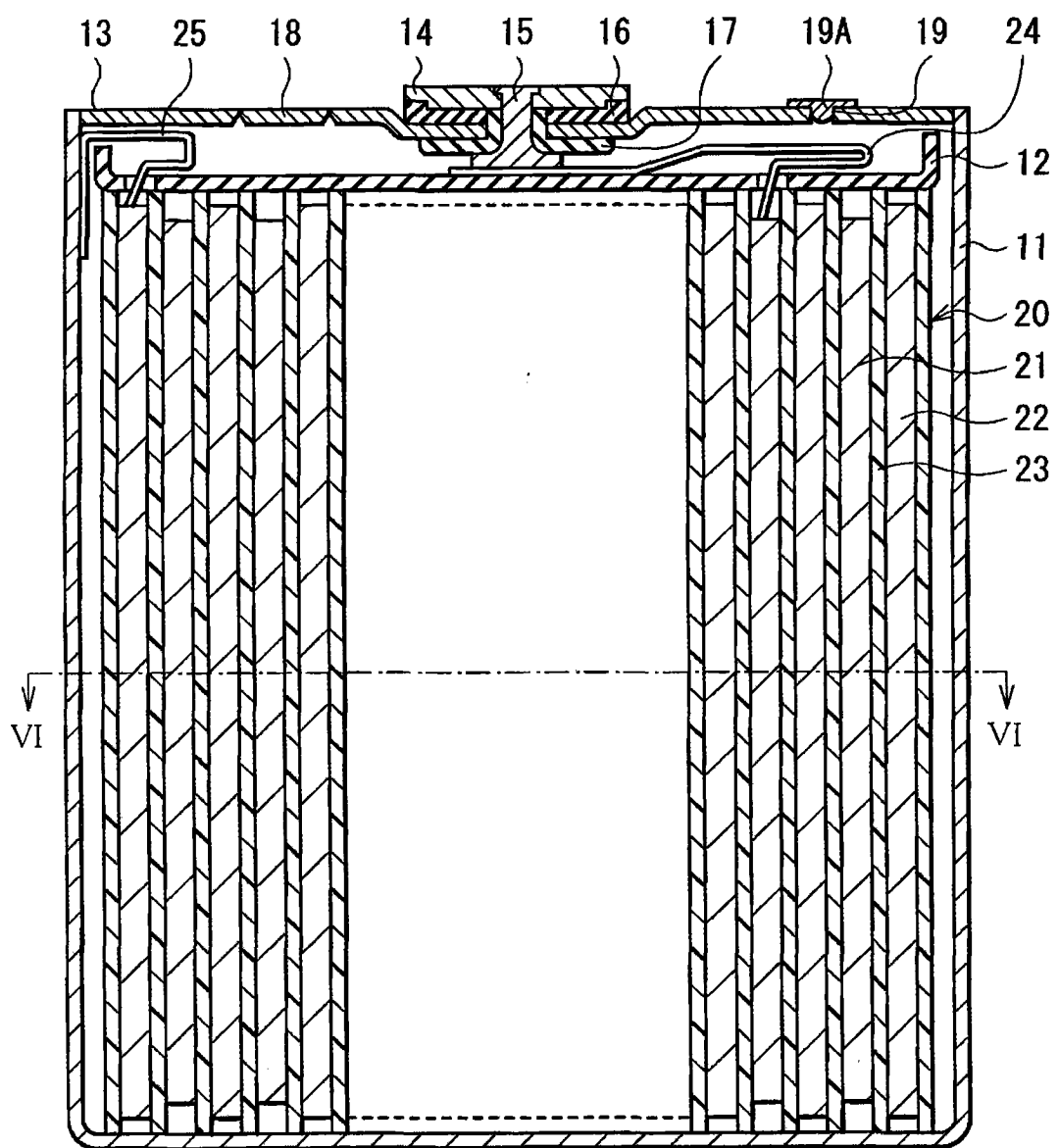


图 5

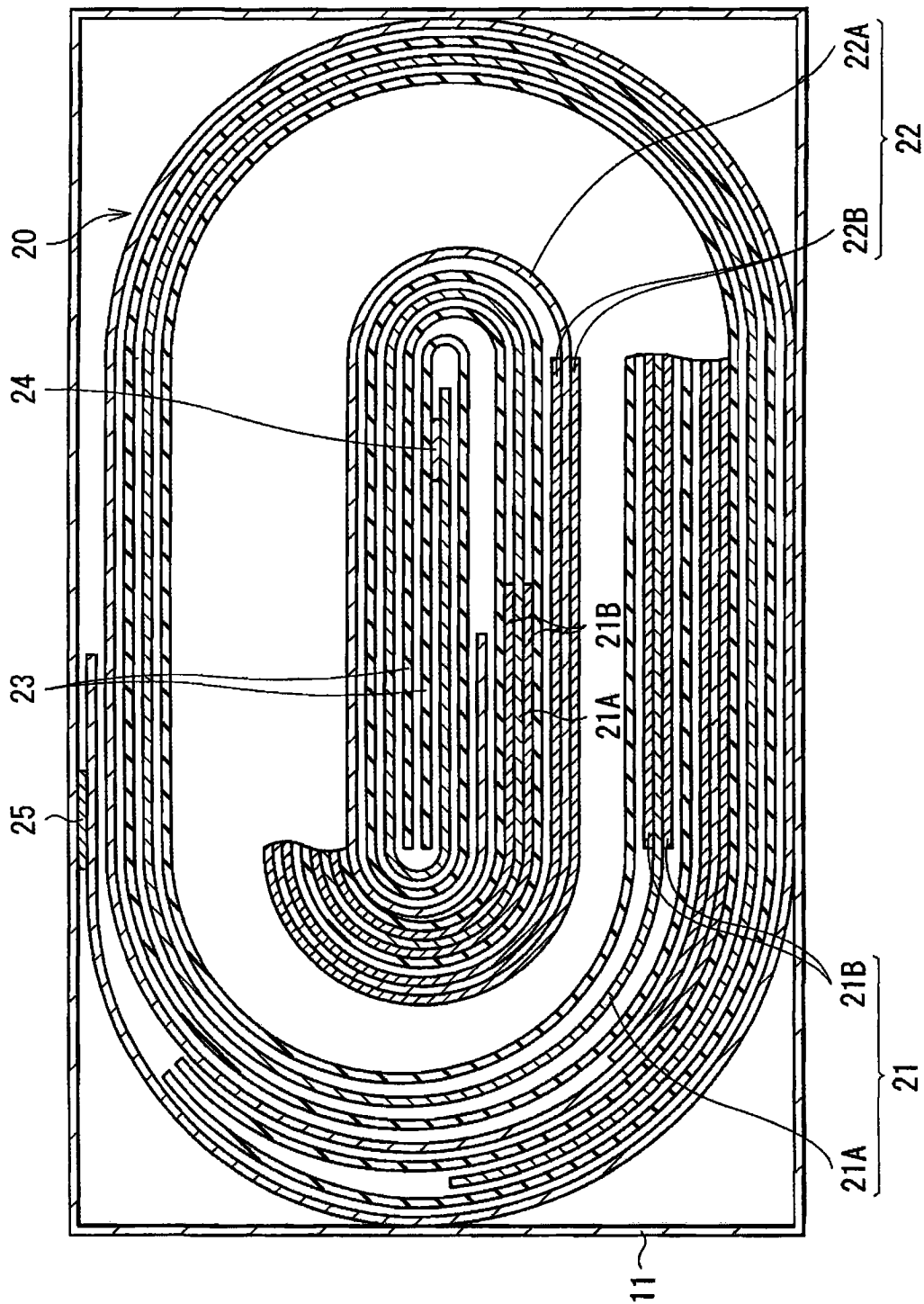


图 6

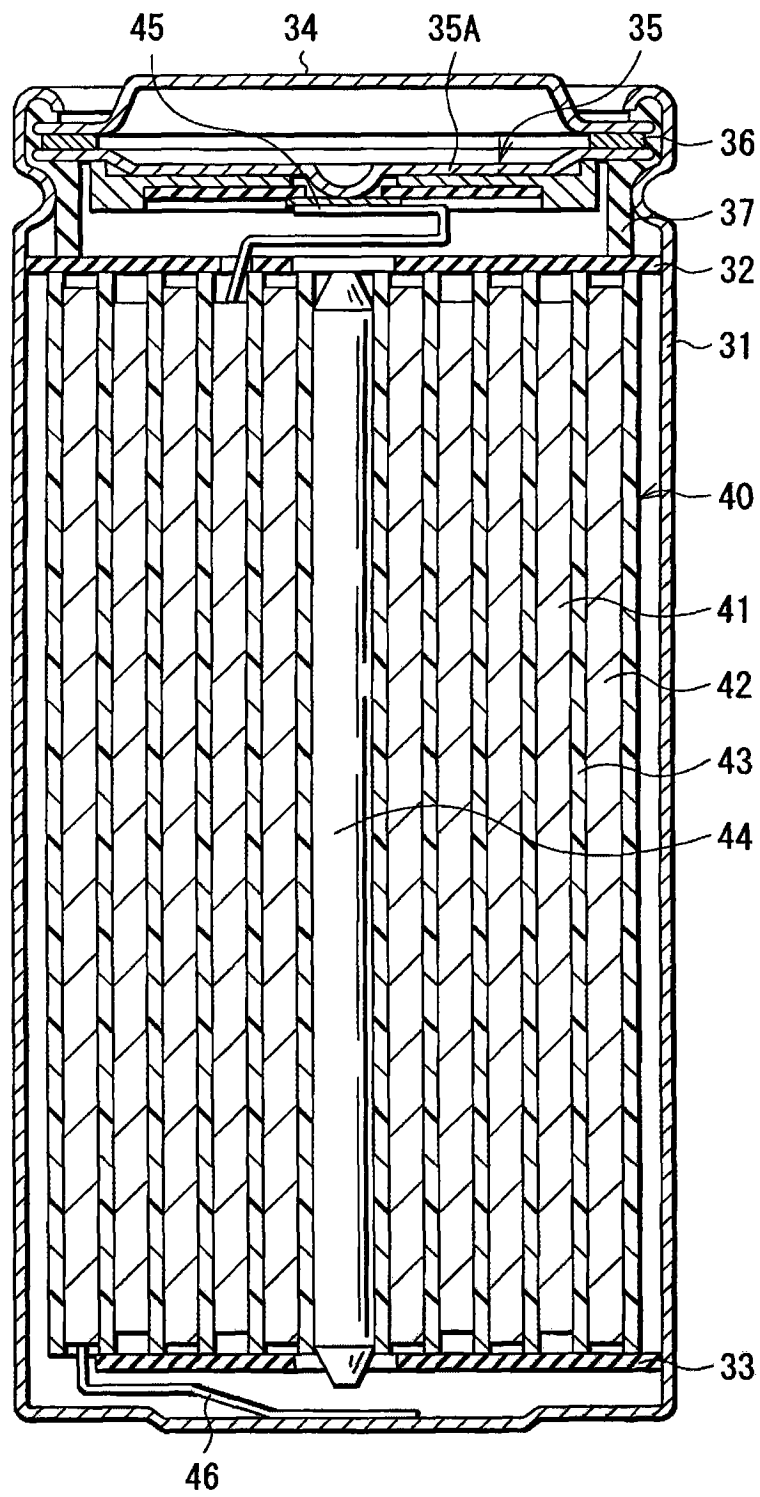


图 7

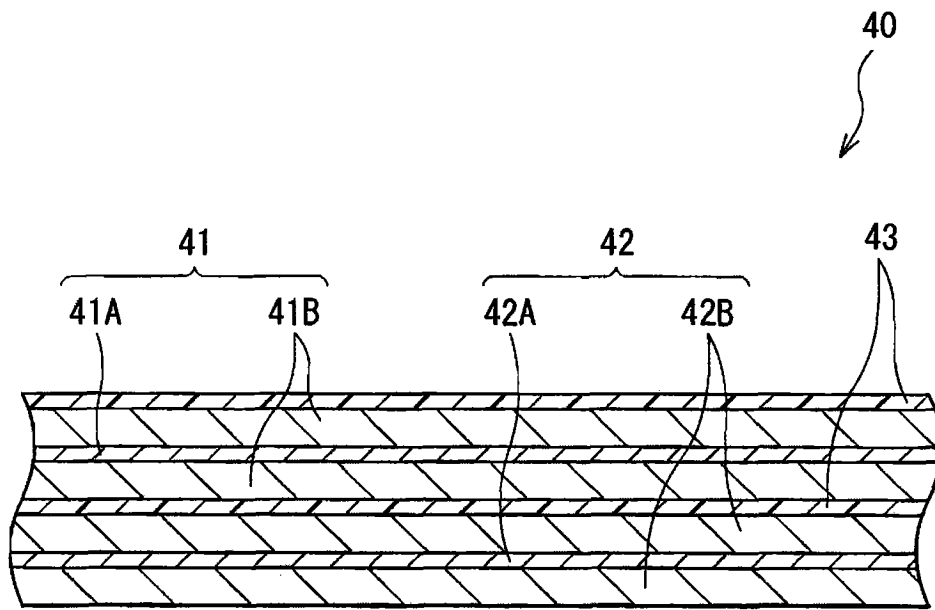


图 8

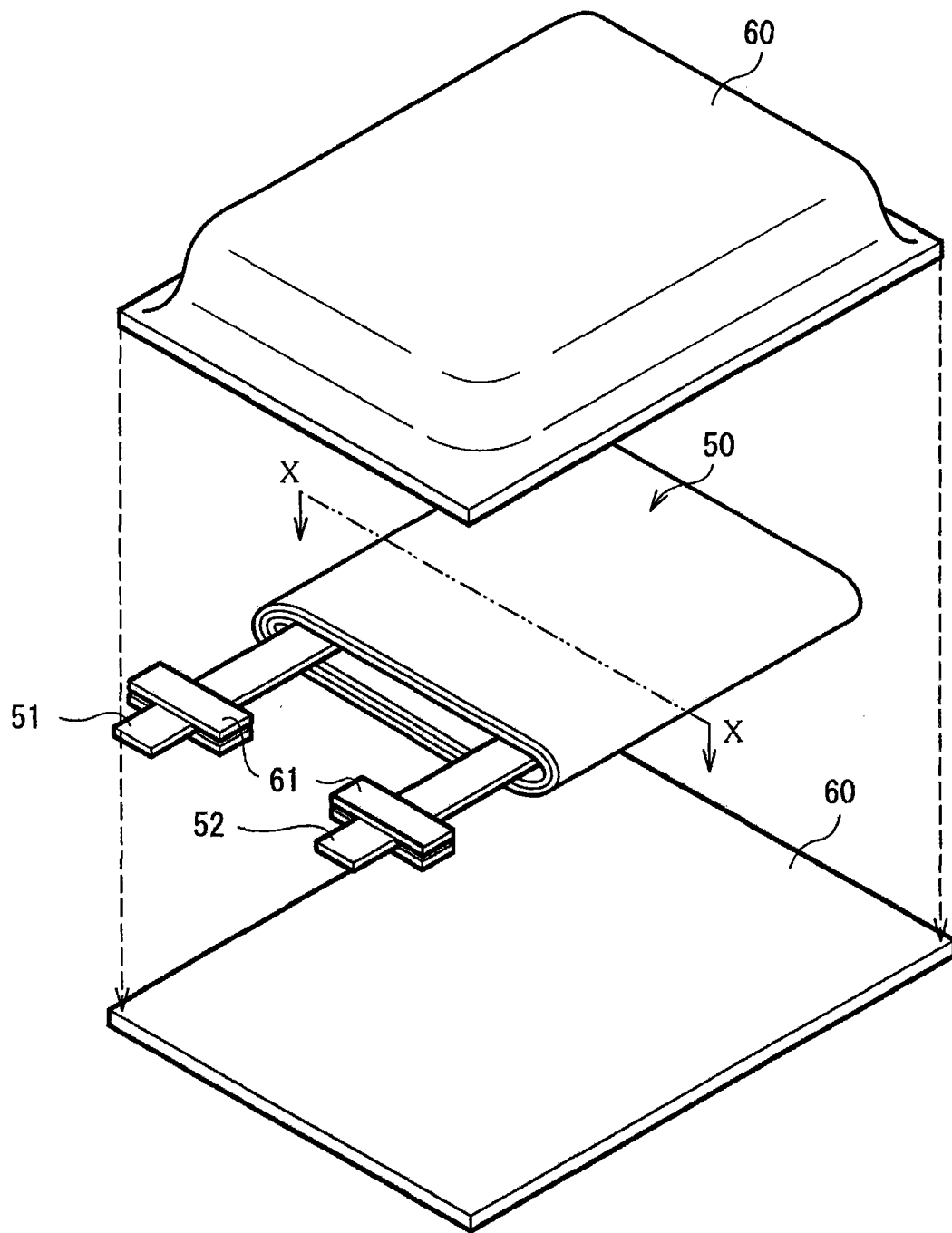


图 9

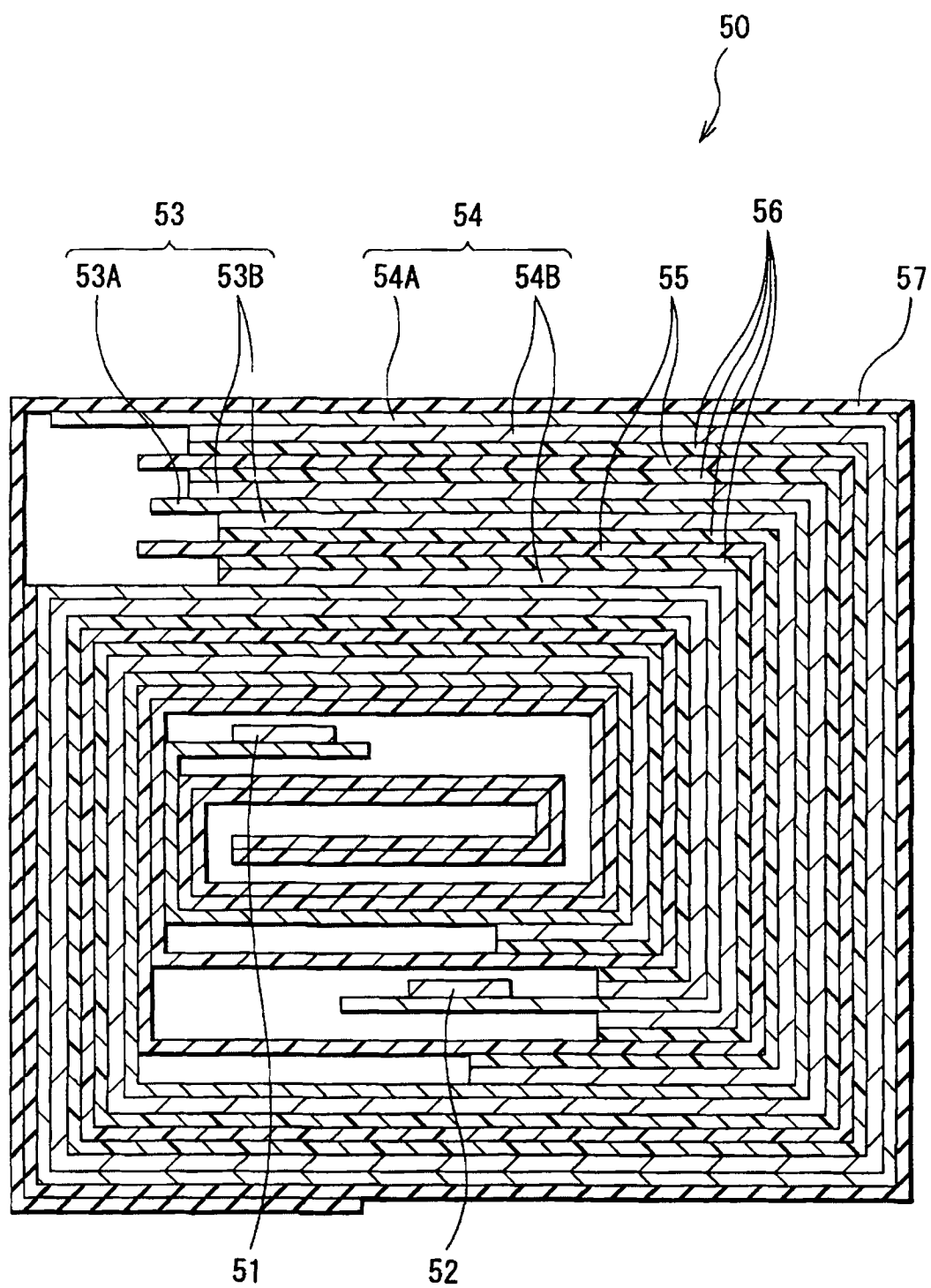


图 10

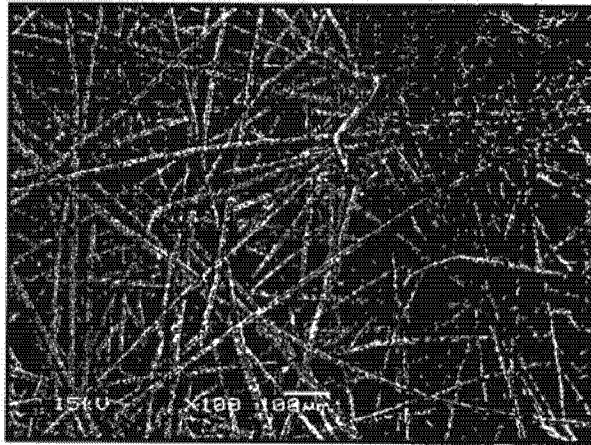


图 11

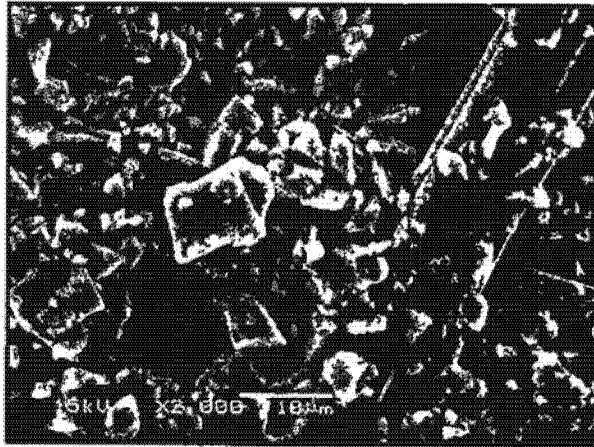


图 12

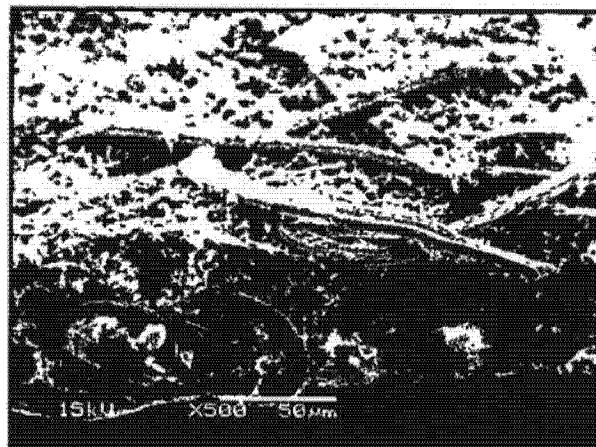


图 13

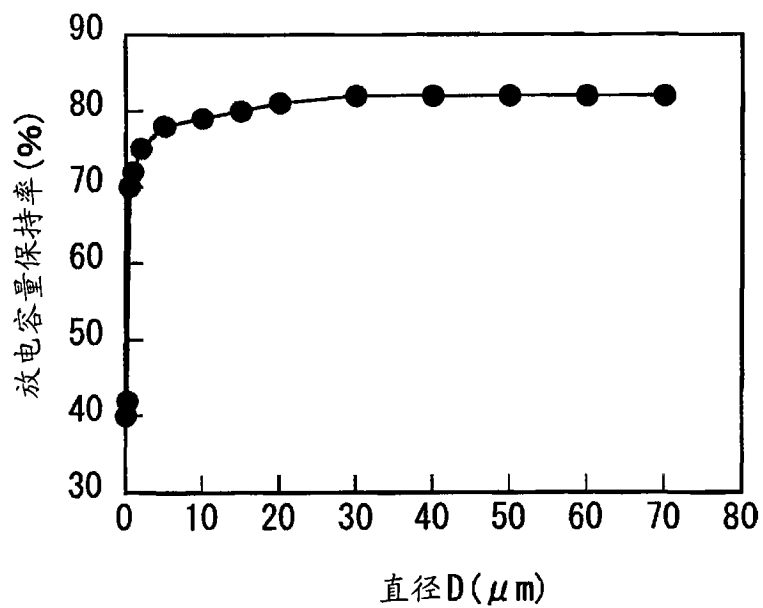


图 14

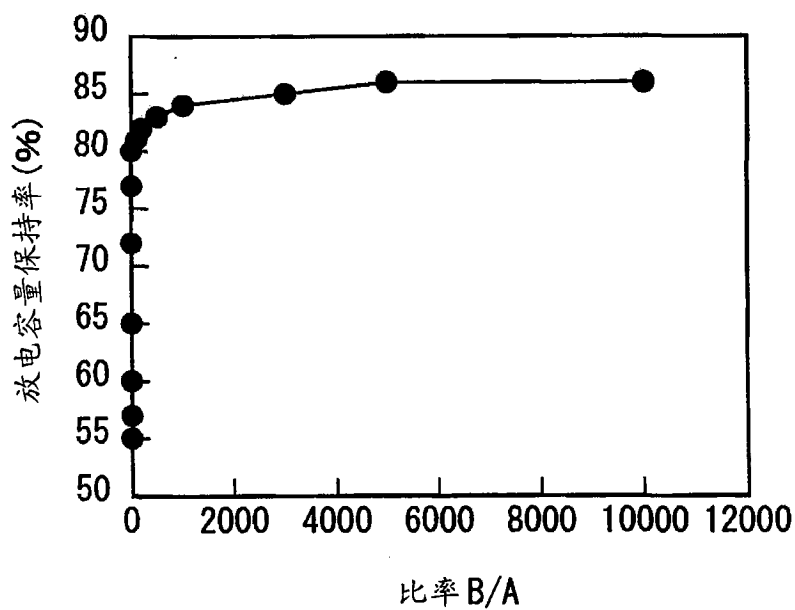


图 15

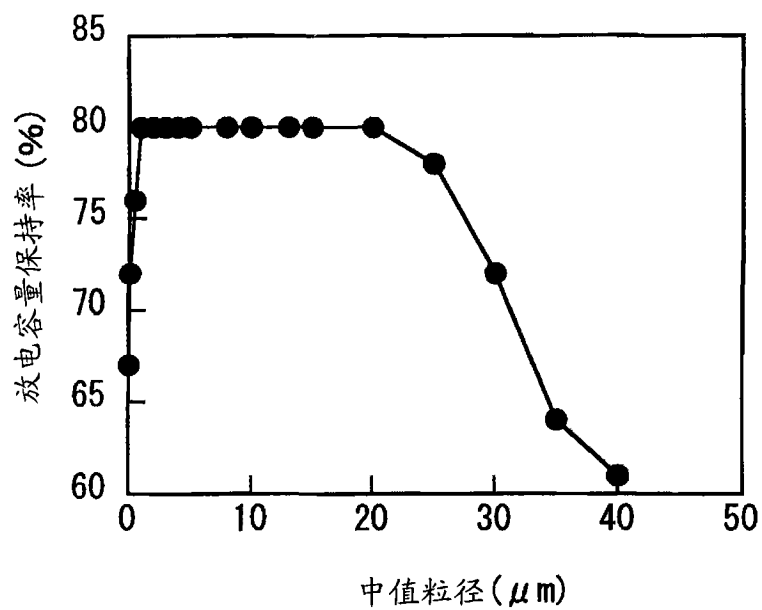


图 16

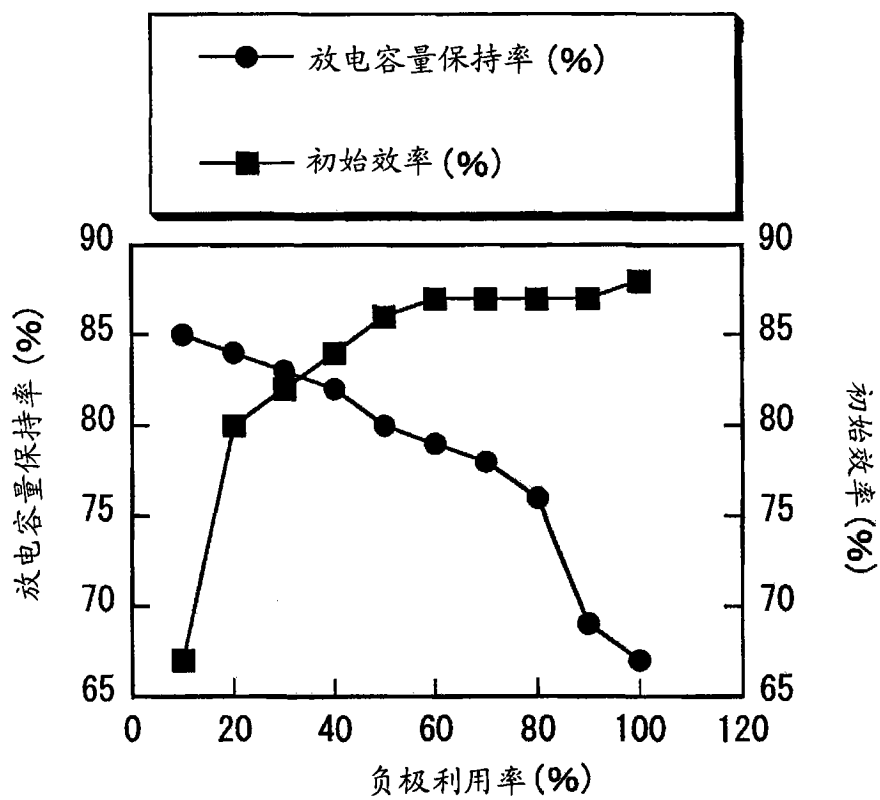


图 17

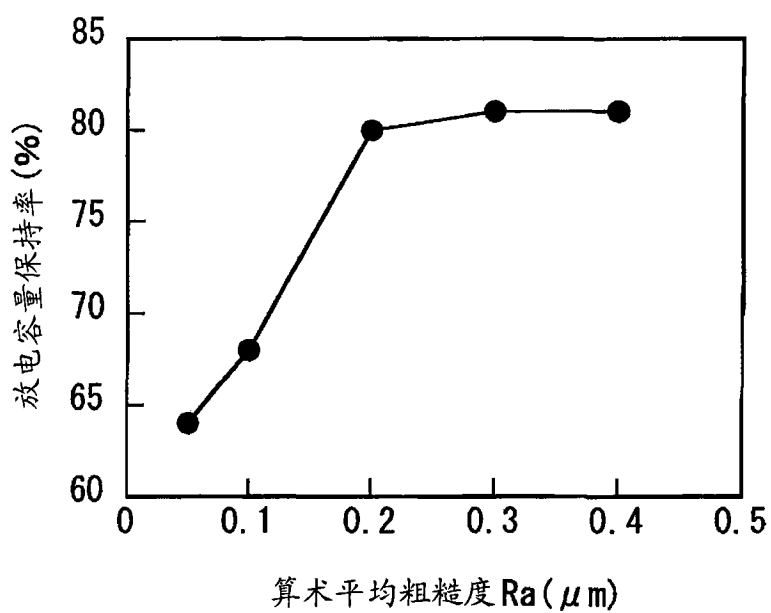


图 18

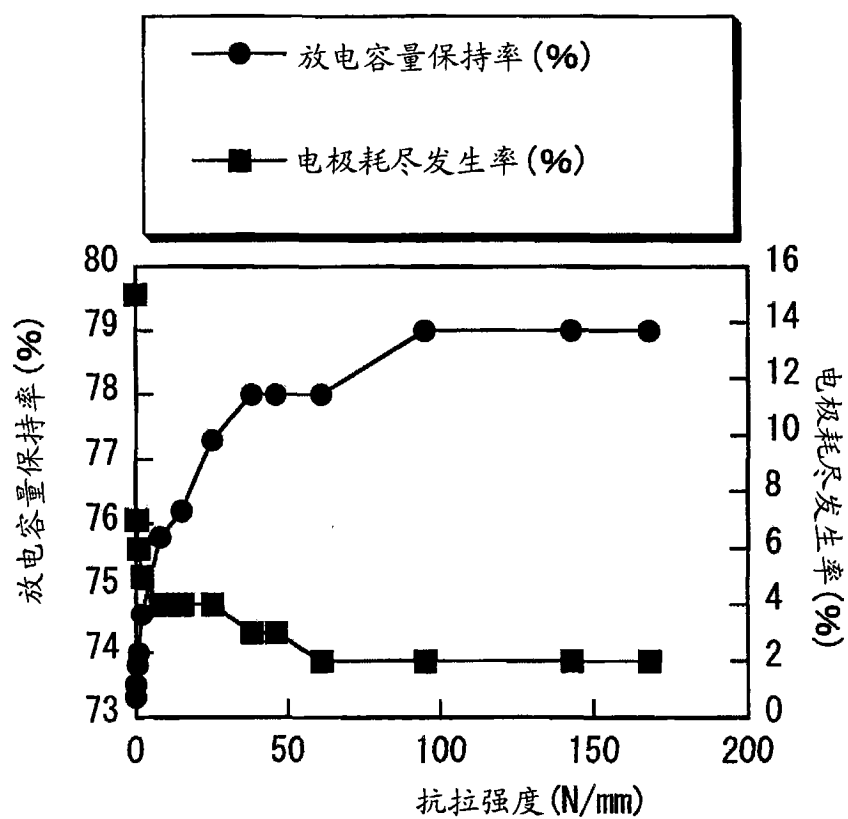


图 19