(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103730627 B
(45)授权公告日 2017.04.12

(21)申请号 201310611544.7

(22)申请日 2008.06.05

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103730627 A

(43)申请公布日 2014.04.16

(30)优先权数据
149253/07 2007.06.05 JP
015256/08 2008.01.25 JP

(62)分案原申请数据
200810109884.9 2008.06.05

(73)专利权人 索尼株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 广濑贵一 川濑贤一 小西池勇
仓泽俊佑 岩间正之 松元浩一

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 贾静环

(51)Int.Cl.
H01M 4/02(2006.01)
H01M 4/38(2006.01)
H01M 10/05(2010.01)

(56)对比文件
CN 1893167 A,2007.01.10,说明书第2页第6段-第3页第3段,第5页第4段-第6段,第8页第1段-第9页第4段,第25页倒数第1段.
CN 1893167 A,2007.01.10,说明书第2页第6段-第3页第3段,第5页第4段-第6段,第8页第1段-第9页第4段,第25页倒数第1段.
CN 1305235 A,2001.07.25,表6.
JP 特开2004-319469 A,2004.11.11,说明书第0011-0013段.
CN 1419716 A,2003.05.21,说明书第2页第1-4段.

审查员 雷杰

权利要求书1页 说明书30页 附图14页

(54)发明名称

负极和二次电池

(57)摘要

提供一种能够提高循环特性的电池。负极包括:负极集电体,及布置在负极集电体上的负极活性物质层,其中负极活性物质层包含负极活性物质,该负极活性物质含有硅(Si),并包含直径为3～50nm且包括两个端点的孔隙的群,且按每单位重量的硅计,该直径为3～50nm且包括两个端点的孔隙的群的容积为0.2cm^3/g或更小,该容积是利用水银孔隙率计通过水银孔隙率法测量的。

CN 103730627 B

1.一种负极,包括:

负极集电体;及

布置在负极集电体上的负极活性物质层,

其中该负极活性物质层包含负极活性物质,该负极活性物质含有硅(Si),并包含直径为3～50nm且包括两个端点的孔隙的群,

按每单位重量的硅计,该直径为3～50nm且包括两个端点的孔隙的群的容积为0.2cm^3/g或更小,该容积是利用水银孔隙率计通过水银孔隙率法测量的,以及

所述负极集电体的表面十点平均粗糙度Rz为3.5μm～6.5μm且包括两个端点,

其中所述负极活性物质层包含含氧化物的膜或不与孔隙中的电极反应物形成合金的金属材料,并且孔隙的群完全充满含氧化物的膜或金属材料。

2.根据权利要求1的负极,其中

按每单位重量的硅计,该直径为3～20nm且包括两个端点的孔隙的群的容积为0cm^3/g。

3.根据权利要求1的负极,其中

所述含氧化物的膜包含至少一种选自下列的氧化物:硅的氧化物、锗(Ge)的氧化物、及锡(Sn)的氧化物。

4.根据权利要求1的负极,其中

所述含氧化物的膜是通过液相沉积法、溶胶-凝胶法、涂布法或浸涂法形成的。

负极和二次电池

[0001] 本申请是2008年6月5日向中国国家知识产权局提交的申请号为200810109884.9、发明名称为:“负极和二次电池”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请交叉参考

[0003] 本发明包含下列日本专利申请的主题,即分别于2007年6月5日和2008年1月25日提交给日本专利局的JP2007-149253和JP2008-015253,其全部内容引入本文作为参考。

技术领域

[0004] 本发明涉及负极以及包括该负极的二次电池,所述负极包括负极集电体和布置在负极集电体上的负极活性物质层。

背景技术

[0005] 近年来,便携式电子设备如集成了照相机的VTR(磁带录像机)、便携式电话或膝上型计算机广泛使用,人们已强烈地要求减小便携式电子设备的尺寸和重量并提高便携式电子设备的寿命。因此,作为便携式电子设备的电源,人们已经设法开发电池,特别是重量轻的能够实现高能量密度的二次电池。它们当中,很有前途的是充放电反应利用锂的嵌入和脱出的二次电池(所谓的锂离子二次电池),因为该二次电池可获得比铅-酸电池或镍-镉电池大的能量密度。

[0006] 锂离子二次电池包括正极、负极和电解液,且负极具有包含负极活性物质的负极活性物质层布置在负极集电体上的构造。作为负极活性物质,广泛使用碳材料;然而,近来随着便携式电子设备性能的增强和功能的拓展,人们渴望进一步提高电池容量,因此考虑用硅代替碳材料。因为硅的理论容量(4199mAh/g)远大于石墨的理论容量(372mAh/g),所以预期会提高电池容量。

[0007] 然而,当硅通过气相法沉积为负极活性物质时,在负极活性物质中形成大量的孔隙,增加了负极活性物质的表面积。这种情况下,负极活性物质具有高活性,所以在充放电期间电解液容易分解,而且锂容易钝化。因而,在二次电池获得较高容量的同时,二次电池的重要特性—循环特性却易于降低。

[0008] 因此,为了在用硅作为负极活性物质时也能提高循环特性,人们已经提出各种想法。

[0009] 更具体地,已经提出了下列方法:在通过气相法多次沉积硅膜的情况下,于第二次或更后的沉积步骤之前,将离子施用于硅薄膜的表面的方法(例如,参见特开2005-293899号公报);使用具有三维构造如泡沫金属或烧结纤维金属体的负极集电体的方法(例如,参见特开2004-071305号公报);或者烧结硅使其与负极集电体成为一体的方法(例如,参见特开平11-339777和11-339778号公报)等。

[0010] 而且,还提出了下列方法:用烧结体(陶瓷)如金属氧化物包覆硅颗粒的方法(例如,参见特开2004-335334和2004-335335号公报);在硅合金层的表面形成氧化物层如硅氧化物层的方法(例如,参见特开2004-319469号公报);在硅粉上还原沉积导电金属的方法

(例如,参见特开平11-297311号公报);用金属包覆硅化合物颗粒的方法(例如,参见特开2000-036323号公报);在硅颗粒中分散不与锂形成合金的金属元素的方法(例如,参见特开2001-273892号公报);将铜固溶在硅薄膜中的方法(例如,参见特开2002-289177号)公报等。

发明内容

[0011] 由于新近的便携式电子设备具有更小的尺寸、更高的性能和更多的功能,二次电池要频繁地充电和放电,因而其循环特性容易降低。具体地,在采用硅作为负极活性物质以增加容量的锂离子二次电池中,循环特性往往因为上述的表面积增加而显著地降低。因此,人们渴望进一步提高该二次电池的循环特性。

[0012] 有鉴于前述问题,期望提供能够改善循环特性的负极和二次电池。

[0013] 根据本发明的实施方案,提供一种负极,该负极包括:负极集电体;及布置在负极集电体上的负极活性物质层,其中负极活性物质层包含负极活性物质,该负极活性物质含有硅,并包含直径为3～50nm且包括两个端点的孔隙的群(pore group),且按每单位重量的硅计,该直径为3～50nm且包括两个端点的孔隙的群的容积(volumetric capacity)为0.2cm^3/g或更小,该容积是利用水银孔隙率计,通过水银孔隙率法测量的。

[0014] 根据本发明的实施方案,提供一种二次电池,该二次电池包括正极、负极和电解液,其中所述负极包括负极集电体和布置在负极集电体上的负极活性物质层,该负极活性物质层包含负极活性物质,该负极活性物质含有硅,并包含直径为3～50nm且包括两个端点的孔隙的群,且按每单位重量的硅计,该直径为3～50nm且包括两个端点的孔隙的群的容积为0.2cm^3/g或更小,该容积是利用水银孔隙率计,通过水银孔隙率法测量的。

[0015] 上述"孔隙的群的容积"是通过用水银的侵入量代替小孔隙的群的容积测定的,所述水银的侵入量是利用水银孔隙率计,通过水银孔隙率法测量的。因而,"直径为3～50nm且包括两个端点的孔隙的群的容积",是通过用侵入直径为3～50nm且包括两个端点的孔隙中的水银的测量总量,代替具有相同范围直径的孔隙的群的容积测定的。而且,"直径为3～20nm且包括两个端点的孔隙的群的容积",是通过用侵入直径为3～20nm且包括两个端点的孔隙中的水银的测量总量,代替具有相同范围直径的孔隙的群的容积测定的。水银的侵入量是在水银的表面张力和接触角分别为485mN/m和130°,而且孔隙直径和压力之间的关系大致为180/压力=直径的条件下的测得的数值。单位重量硅的孔隙的群的容积(cm^3/g)可由硅的重量(g)和水银的侵入量(=孔隙的群的容积:cm^3)计算。

[0016] 在根据本发明实施方案的负极中,负极活性物质包含硅,并包含直径为3～50nm且包括两个端点的孔隙的群,且按每单位重量的硅计,直径为3～50nm且包括两个端点的孔隙的群的容积为0.2cm^3/g或更小,其是利用水银孔隙率计,通过水银孔隙率法测量的,所以,与容积超出该范围的情形相比,即使负极活性物质包含具有高反应性的硅,该负极活性物质仍抵抗与其它材料发生反应。因而,在根据本发明实施方案的二次电池中,电解液抵抗在充放电期间分解,因而可以提高循环特性。这种情况下,当按单位重量硅计的直径为3～50nm且包括两个端点的孔隙的群的容积为0.05cm^3/g或更小,更具体地是为0cm^3/g时,可以获得更好的效果。

[0017] 而且,当按单位重量硅计的直径为3～20nm且包括两个端点的孔隙的群的容积(利

用水银孔隙率计通过水银孔隙率法测量)为0.2cm^3/g或更小时,可以获得更好的效果。这种情况下,按单位重量硅计的直径为3～20nm且包括两个端点的孔隙的群的容积为0.05cm^3/g或更小,或者更具体地是为0cm^3/g时,可以获得更好的效果。

[0018] 此外,当孔隙中包含含氧化物的膜或者不与电极反应物形成合金的金属材料时,即使在每单位重量硅的孔隙的群的容积本来超出上述范围的情况下,也容易将每单位重量硅的孔隙的群的容积调整至该范围内。这种情况下,如果含氧化物的膜是通过液相法如液相沉积法形成的,或者金属材料是通过液相法如电解电镀法(electrolytic plating method)形成的,则含氧化物的膜或者金属材料容易侵入到孔隙中,所以可以获得更好的效果。

[0019] 当负极活性物质包含氧,且负极活性物质中的氧含量为3～40at%且包括两个端点时,或者当负极活性物质包括至少一种选自铁、钴、镍、钛、铬和钼的金属元素时,或者当负极活性物质颗粒沿其厚度方向包括含氧区(包含氧且其氧含量高于其它区域的区域)时,可以获得更好的效果。

[0020] 当负极集电体的表面十点平均粗糙度(ten-point height of roughness profile)Rz为1.5～6.5μm且包括两个端点时,可以获得更好的效果。

[0021] 通过下面的说明,本发明的其它和进一步的目的、特征和优点将会更加全面。

附图说明

[0022] 图1是根据本发明实施方案的负极构造的截面图;

[0023] 图2A和2B是图1所示负极的截面构造的SEM照片和示意图;

[0024] 图3是水银侵入量的变化率分布的图表;

[0025] 图4A和4B是图1所示负极的另一截面构造的SEM照片和示意图;

[0026] 图5是包括根据本发明实施方案的负极的第一二次电池构造的截面图;

[0027] 图6是沿图5之VI-VI线截取的第一二次电池的截面图;

[0028] 图7是包括根据本发明实施方案的负极的第二二次电池的截面图;

[0029] 图8是图7所示螺旋卷绕电极体部分的放大的截面图;

[0030] 图9是包括根据本发明实施方案的负极的第三二次电池的构造的截面图;

[0031] 图10是沿图9之X-X线截取的螺旋卷绕电极体的截面图;

[0032] 图11是容积与放电容量保持率之间相互关系的曲线图;

[0033] 图12是容积与放电容量保持率之间另一相互关系的曲线图;

[0034] 图13是氧含量与放电容量保持率之间相互关系的曲线图;及

[0035] 图14是十点平均粗糙度与放电容量保持率之间相互关系的曲线图。

具体实施方式

[0036] 下面将参照附图详述优选的实施方案。

[0037] 图1示出了根据本发明实施方案的负极的截面图。负极用于,例如,电化学装置如二次电池中,并且包括具有一对表面的负极集电体1,及布置在负极集电体1上的负极活性物质层2。

[0038] 优选负极集电体1由具有良好电化学稳定性、电导率和机械强度的金属材料制成。

金属材料的实例包括铜、镍、不锈钢等。它们当中，优选铜，因为可以获得高电导率。

[0039] 具体地，作为制备负极集电体1的金属材料，优选包含一种、两种或更多种不与电极反应物形成金属间化合物的金属元素的金属材料。当金属元素与电极反应物形成金属间化合物时，因电化学装置工作期间(例如二次电池的充放电期间)负极活性物质层2的膨胀和收缩而导致的影响，会造成集电性的降低或者负极活性物质层2与负极集电体1剥离。金属元素的实例包括铜，镍，钛，铁，铬等。

[0040] 而且，优选上述金属材料包含一种、两种或更多种与负极活性物质层2形成合金的金属元素。因为这样可以提高负极集电体1与负极活性物质层2之间的附着力，使得负极活性物质层2不容易与负极集电体1剥离。当负极活性物质层2包含硅作为负极活性物质时，不与电极反应物形成金属间化合物但与负极活性物质层2形成合金的金属元素的实例包括铜、镍、铁等。就强度和电导率而言，这些金属元素是优选的。

[0041] 负极集电体1可具有单层构造或多层构造。当负极集电体1具有多层构造时，例如，优选与负极活性物质层2相邻的层是由与负极活性物质层2形成合金的金属材料制成的，而不与负极活性物质层2相邻的层是由任何其它金属材料制成的。

[0042] 优选负极集电体1的表面是粗糙的。因为通过所谓的锚定作用可以提高负极集电体1与负极活性物质层2之间的附着力。这种情况下，至少朝向负极集电体1的负极活性物质层2的表面是粗糙的。作为粗糙化的方法，例如，可以提及通过电解处理等形成细颗粒的方法。电解处理是在电解槽中通过电解法在负极集电体1的表面上形成细颗粒进而形成粗糙表面的方法。经过电解处理的铜箔通常称作"电解铜箔"。

[0043] 优选负极集电体1的表面十点平均粗糙度Rz为1.5～6.5μm且包括两个端点。因为这样可以进一步地提高负极集电体1与负极活性物质层2之间的附着力。更具体地，当十点平均粗糙度Rz小于1.5μm时，可能不会获得足够的附着力，而当十点平均粗糙度Rz大于6.5μm时，负极活性物质会包含大量的孔洞，使其表面积增加。

[0044] 负极活性物质层2包含能够嵌入和脱出电极反应物的负极活性物质。负极活性物质包含硅元素。因为硅嵌入和脱出电极反应物的容量高，所以可以获得高能量密度。而且，负极活性物质包含多个孔隙，所以该多个孔隙的直径范围分布很宽，从大约几个nm至数千个nm。当关注它们当中具有包括两个端点的3～50nm的小直径范围的孔隙的群(下文中简称为"小孔隙的群")时，每单位重量硅的小孔隙的群的容积(利用水银孔隙率计通过水银孔隙率法测量的)为0.2cm^3/g或更小。这是因为降低小孔隙的群的容积，并将负极活性物质的表面积控制到较小，所以即使在负极活性物质具有高活性的情况下，负极活性物质也几乎不与其它物质发生反应。作为所述其它物质，例如，可以提及负极用于二次电池时的电解液。

[0045] 上述小孔隙的群的容积是通过用水银的侵入量代替小孔隙的群的容积测定的，所述水银的侵入量是利用水银孔隙率计通过水银孔隙率法测量的，而且该水银的侵入量是在水银表面张力和接触角分别为485mN/m和130°，且孔隙直径和压力之间的关系大致为180/压力=直径的条件下的测量值。通过该方法，在多个孔隙的直径分布范围较宽的情况下，可以测量每个具体直径范围中孔隙的容积(侵入到孔隙中的水银量)，因此可以由硅的总重量(g)以及所测量的侵入到直径为3～50nm且包括两个端点的孔隙中的水银量(小孔隙的群的总容积:cm^3)，测定每单位重量硅的小孔隙的群的上述容积(cm^3/g)。当定义每单位重量硅小孔隙的群的容积范围时采用直径为3～50nm且包括两个端点的孔隙，其原因是，由于每个孔

隙的容积很小，但是孔隙的总数却非常大，所以该孔隙对负极活性物质的表面积影响大。

[0046] 具体地，优选每单位重量硅直径为3～50nm且包括两个端点的小孔隙的群的容积为0.05cm^3/g或更小，更优选为0cm^3/g，因为可以获得更好的效果。很明显，小孔隙的群的容积是通过水银孔隙率计测量的，小孔隙的群的容积为0cm^3/g意味着水银孔隙率计的测量结果是小孔隙的群的容积为0cm^3/g(即无法测量小孔隙的群的容积)。

[0047] 这种情况下，在直径为3～50nm且包括两个端点的小孔隙的群中，当关注直径为3～20nm且包括两个端点的极小孔隙的群(下文中称之为"极小孔隙的群")时，利用水银孔隙率计通过水银孔隙率法测量的每单位重量硅极小孔隙的群的容积优选为0.2cm^3/g或更小，更优选为0.05cm^3/g或更小，最优选为0cm^3/g。因为小孔隙的群中极小孔隙的群的容积对负极活性物质表面积的影响大，所以可以获得更好的效果。

[0048] 需要时，负极活性物质层2可包含含氧化物的膜或者不与小孔隙中的电极反应物形成合金的金属材料，以使每单位重量硅的小孔隙的群的容积在上述范围内。因为当含氧化物的膜或金属材料侵入小孔隙时，小孔隙的群的容积减小。这种情况下，当小孔隙完全充满含氧化物的膜或金属材料时，每单位重量硅的小孔隙的群的容积可以为0cm^3/g。

[0049] 含氧化物的膜包括，例如，至少一种选自硅的氧化物、锗的氧化物和锡的氧化物的氧化物。除了它们之外，含氧化物的膜还可以包含任何其它的氧化物。含氧化物的膜可通过气相法和液相法中的任一方法形成。它们当中，优选液相法如液相沉积法、溶胶-凝胶法、涂布法或浸涂法，这些液相法当中，更优选液相沉积法，因为含氧化物的膜容易侵入到小孔隙中。

[0050] 作为侵入到小孔隙中的金属材料，例如，可以提及包含不与电极反应物形成合金的金属元素的金属材料，而且，例如，可以提及至少一种选自铁、钴、镍、锌和铜的元素。除此之外，金属材料还可以包含任何其它金属元素。金属材料的形式并不限于单质，金属材料可以是合金或金属化合物。金属材料可通过气相法或液相法中的任一方法形成。它们当中，优选液相法如电解电镀法或化学镀法，更优选电解电镀法，因为金属材料容易侵入到小孔隙中，而且仅需要较短的镀覆时间。当负极活性物质层2包含金属材料时，该金属材料充当粘结剂，所以可以提高负极活性物质中的粘结性。

[0051] 负极活性物质层2可以只包含含氧化物的膜和金属材料中的一种，也可以包括二者。在只包括它们当中的一种时，优选包含含氧化物的膜。因为通过液相法如液相沉积法形成的含氧化物的膜，比通过液相法如电解电镀法形成的金属材料更容易侵入到小孔隙中。

[0052] 负极活性物质可以是硅的单质、合金或化合物，或者是至少部分相中包含它们当中的一种、两种或更多种的负极活性物质。可以仅使用它们当中的一种，也可以使用选自它们当中的多种的混合物。

[0053] 在本发明中，所述合金除了包含两种或更多种金属元素的合金之外，还包括含有一种或多种金属元素以及一种或多种准金属元素的合金。此外，在本发明中，所述合金可包含非金属元素。作为合金的金相组织，可以提及固溶体、低共熔体(低共熔混合物)、金属间化合物或者选自它们之中的两种或更多种共存。

[0054] 作为硅的合金，例如，可以提及除了硅之外还包含选自锡(Sn)，镍，铜，铁，钴，锰(Mn)，锌，铟(In)，银(Ag)，钛，锗(Ge)，铋(Bi)，锑(Sb)和铬中的至少一种元素的合金。

[0055] 作为硅的化合物，例如，可以提及除了硅之外还包含氧或碳(C)元素的化合物。例

如，硅的化合物除了硅之外还可以包含一种、两种或更多种上述硅的合金中所述的元素。

[0056] 负极活性物质附着在负极集电体1上，并沿负极活性物质层2的厚度方向自负极集电体1的表面生长。这种情况下，负极活性物质是通过气相法形成，并且如上所述，优选负极集电体1和负极活性物质层2在其间的至少部分界面上形成合金。更具体地，负极集电体1的元素可以扩散到负极活性物质层2的界面中，或者负极活性物质层2的元素可以扩散到负极集电体1的界面中，或者它们可以扩散到彼此的界面中。由于难以因其在电极反应中的膨胀和收缩而使负极活性物质层2破碎，所以可以提高负极集电体1与负极活性物质层2之间的电子导电性。

[0057] 作为上述气相法，例如，可以提及物理沉积法或化学沉积法，特别是真空沉积法，溅射法，离子镀法，激光烧蚀法，热CVD(化学气相沉积)法，等离子体化学气相沉积法等。

[0058] 而且，负极活性物质可以呈多个颗粒的形式。负极活性物质可通过一个沉积步骤形成以具有单层构造，也可以通过多个沉积步骤形成以在颗粒中具有多层构造。然而，当负极活性物质通过沉积期间伴有高热的蒸发法形成时，为了使负极集电体1不遭受热破坏，优选负极活性物质具有多层构造。因为当沉积负极活性物质的步骤分成几次进行(负极活性物质相继形成沉积)时，与沉积步骤仅进行一次的情形相比，负极集电体1暴露于高热的时间减少了。

[0059] 具体地，优选负极活性物质包含氧元素。因为可以防止负极活性物质层2的膨胀和收缩。在负极活性物质层2中，至少部分氧与部分硅结合。这种情况下，氧和硅之间的结合可以处于一氧化硅或二氧化硅的状态，或者处于任何其它亚稳定状态。

[0060] 优选负极活性物质中的氧含量为3～40at%且包括两个端点，因为可以获得更好的效果。更具体地，当氧含量小于3at%时，存在不能充分防止负极活性物质层2膨胀和收缩的可能性，当氧含量大于40at%时，存在电阻增加太多的可能性。当负极与电解液一起用于电化学装置时，通过电解液的分解形成的涂层不包含在负极活性物质中。换言之，当通过计算确定负极活性物质中的氧含量时，不包含上述涂层中的氧。

[0061] 例如，当通过气相法形成负极活性物质时，含氧的负极活性物质可通过连续地引入氧气到腔室中而形成。具体地，当仅通过引入氧气不能获得所需要的氧含量时，可以向腔室中引入液体(如水蒸气等)作为氧的供应源。

[0062] 而且，优选负极活性物质包括至少一种选自铁、钴、镍、钛、铬和钼的金属元素。因为可以提高负极活性物质中的粘结性，阻止负极活性物质层2的膨胀和收缩，并降低负极活性物质的电阻。金属元素在负极活性物质中的含量可随意设置。然而，在该负极用于二次电池的情况下，当金属元素的含量太大时，为了获得所需的电池容量，需要增加负极活性物质层2的厚度，所以负极活性物质层2会从负极集电体1上剥离，或者负极活性物质层2会发生破裂。

[0063] 当负极活性物质通过作为气相法的蒸发法形成时，包含上述金属元素的负极活性物质可利用其中混有金属元素的蒸发源或者多组分蒸发源形成。

[0064] 负极活性物质包括沿其厚度方向包含氧的含氧区，优选含氧区的氧含量高于除该含氧区之外的其它区域的氧含量。因为可以防止负极活性物质层2的膨胀和收缩。除含氧区之外的其它区域可以含氧也可以不含氧。当除含氧区之外的其它区域包含氧时，除该含氧区之外的其它区域的氧含量低于该含氧区的氧含量。

[0065] 这种情况下，为了阻止负极活性物质层2的膨胀和收缩，优选除含氧区之外的其它区域包含氧，负极活性物质包括第一含氧区(具有较低氧含量的区域)和氧含量高于第一含氧区的第二含氧区(具有较高氧含量的区域)。这种情况下，优选第二含氧区夹在第一含氧区中间，更优选第一含氧区和第二含氧区交替层叠。因为可以获得更好的效果。优选第一含氧区的氧含量尽可能地低，例如，第二含氧区的氧含量等于上述物质包含氧时的氧含量。

[0066] 包括第一和第二含氧区的负极活性物质可通过间歇地引入氧气至腔室中而形成，也可以在由例如气相法形成负极活性物质时，通过改变引入到腔室中的氧气量而形成。在仅通过引入氧气不能获得所需要的氧含量的情况下，可以向腔室中引入液体(例如水蒸气等)。

[0067] 第一和第二含氧区中的氧含量可以是也可以不是彼此明显不同的。具体地，在上述氧气的引入量连续改变的情况下，氧含量也可以连续地变化。在氧气的引入量间歇改变的情况下，第一和第二含氧区即成为所谓的"层(layer)"，且在氧气的引入量连续改变的情况下，第一和第二含氧区即成为"叠层(laminar)"而不是"层"。在后一种情况下，负极活性物质中的氧含量高低反复分布。这种情况下，优选氧含量在第一和第二含氧区之间逐步或连续地变化。当氧含量迅速改变时，离子扩散会下降，或者电阻会增加。

[0068] 参见图2A和2B至4A和4B，下面将描述颗粒状负极活性物质的颗粒具有多层构造时的负极的具体构造实例。图2A、2B、4A和4B示出了负极的放大的截面图，图2A和4A示出了扫描电子显微镜(SEM)照片(二次电子图像)，图2B和4B分别示出了图2A和4A中所示SEM照片的示意图。图3示出了水银侵入量变化率的分布。

[0069] 如图2A和2B中所示，在负极活性物质包括多个颗粒(负极活性物质颗粒201)的情况下，负极活性物质包括多个孔隙202。更具体地，在负极集电体1的粗糙化表面，存在多个突起(例如通过电解处理形成的细粒)。这种情况下，负极活性物质通过气相法等多次沉积和层合在负极集电体1的表面上，进而沿厚度方向在上述每个突起上逐步形成负极活性物质颗粒201。由于多个负极活性物质颗粒201的这种密堆积构造、多层构造和表面构造，故形成多个孔隙202。

[0070] 孔隙202包括三种，亦即，通过成因分类的孔隙202A、202B和202C。孔隙202A是形成于负极活性物质颗粒201之间的间隙，所述负极活性物质颗粒201生长在存在于负极集电体1表面的每个突起上。孔隙202B是形成于小胡茬状突起(stubble-shaped projecton未示出)之间的间隙，所述胡茬状突起形成在负极活性物质颗粒201的表面。孔隙202B可形成在负极活性物质颗粒201的整个暴露表面，或者负极活性物质颗粒201的部分的暴露表面上。负极活性物质颗粒201具有多层构造，孔隙202C是形成于该多层构造的各层之间的间隙。在每次形成负极活性物质颗粒201时，上述小胡茬状突起形成在负极活性物质颗粒201的表面上，所以孔隙202B不仅形成在负极活性物质颗粒201的暴露表面(外表面)上，而且形成于各层之间。孔隙202可包括因上述成因之外的任何其它成因而形成的任何其它孔隙。

[0071] 当在各阶段通过水银孔隙率计测量侵入到孔隙202中的水银量V同时又增加压力P时，水银侵入量的变化率($\Delta V/\Delta P$)的分布如图3中所示。在图3中，横轴表示孔隙202的直径(nm)，纵轴表示侵入到孔隙202中的水银量的变化率。水银侵入量的变化率如此分布，使得在包括两个端点的3～3000nm的直径范围内具有两个峰P1和P2，所述直径是通过水银孔隙率计测量的。位于宽直径一侧的峰P1主要是由于孔隙202A的存在而形成的，且直径的分布

范围为包括两个端点的50～3000nm。另一方面，位于窄直径一侧的峰P2主要是由于孔隙202B和202C的存在而形成的，且直径的分布范围为包括两个端点的3～50nm。图3纵轴上的水银侵入量的变化率是在峰P1的变化率(即变化率在包括两个端点的50～3000nm直径范围的最大值)为1的条件下的归一化值。

[0072] 如图4A和4B中所示，在形成多个负极活性物质颗粒201之后，通过电解电镀法等形成金属材料203，由此使金属材料203侵入到孔隙202中。也就是说，使金属材料203侵入到相邻负极活性物质颗粒201之间的间隙(孔隙202A)，形成于负极活性物质颗粒201表面上的小胡茬状突起之间的间隙(孔隙202B)，及负极活性物质颗粒201中的间隙(孔隙202C)中。在图4A和4B中，点状分布在最外层中负极活性物质颗粒202表面周围的金属材料203意味着上述小的突起存在于散布有金属材料203的位置。

[0073] 如图2A和2B至4A和4B中所示，当颗粒状的负极活性物质的颗粒中具有多层构造时，上述小孔隙包括孔隙202B和202C二者。这种情况下，只是为了设置每单位重量硅的小孔隙的群的容积在上述范围，金属材料203可以只包括孔隙202B和202C；然而，考虑到整个负极的性能，优选金属材料203侵入到孔隙202A中，更优选孔隙202A为金属材料203所充满。因为金属材料203可以提高负极活性物质中的粘结性，并且不易发生负极活性物质层2的膨胀和收缩。

[0074] 在颗粒状的负极活性物质的颗粒中不具有多层构造(只有单层构造)的情况下，不形成孔隙202C，所以小孔隙仅包括孔隙202B。

[0075] 尽管未参照本文中的附图给出具体的说明，但是在通过液相沉积法等形成含氧化物的膜而非金属材料的情况下，含氧化物的膜沿着负极活性物质颗粒201的表面生长，所以含氧化物的膜优先侵入到孔隙202B和202C中。这种情况下，当沉积时间增加时，含氧化物的膜就侵入到孔隙202A中。

[0076] 举例来说，负极是通过下列步骤制备的。

[0077] 首先，在制备负极集电体1之后，依据需要粗糙化处理负极集电体1的表面。其次，通过气相法等使硅沉积在负极集电体1上以形成负极活性物质。在形成负极活性物质时，负极活性物质可通过一个沉积步骤形成以具有单层构造，或者负极活性物质也可以通过多个沉积步骤形成以具有多层构造。当负极活性物质通过气相法形成具有多层构造时，可以在相对于蒸发源前后移动负极集电体1的同时多次沉积硅，也可以在相对于蒸发源固定负极集电体1的同时多次沉积硅，同时反复地打开和关闭闸门(shutter)。其后，可通过液相法等形成含氧化物的膜或不与电极反应物形成合金的金属材料。在通过液相沉积法形成含氧化物的膜的情况下，在向如硅的氟络合物溶液中加入并混合容易与氟配位的溶解物作为阴离子捕获剂以形成混合物之后，将其上形成有负极活性物质的负极集电体1浸于该混合物中，然后由该溶解物捕获氟络合物所产生的氟阴离子，进而在负极活性物质的表面沉积氧化物。这种情况下，可以使用产生其它阴离子如硫酸根离子的硅的化合物等代替氟络合物。因而，形成负极活性物质层2，进而完成负极。

[0078] 在负极中，负极活性物质包含硅，并且具有小孔隙的群(直径为3～50nm且包括两个端点的孔隙的群)，且利用水银孔隙率计通过水银孔隙率法测量的每单位重量硅的小孔隙的群的容积为0.2cm^3/g或更小，因而与容积超出该范围的情形相比，即使在负极活性物质包含具有高活性的硅的情况下，该负极活性物质也抵抗与其它物质发生反应。因此，该负

极活性物质能够有助于提高采用该负极的电化学装置的循环特性。这种情况下，当每单位重量硅的小孔隙的群的容积为0.05cm^3/g或更小，或者更具体地为0cm^3/g时，可以获得更好的效果。

[0079] 具体地，当利用水银孔隙率计通过水银孔隙率法测量的极小孔隙的群(直径为3～20nm且包括两个端点的孔隙的群)的容积按每单位重量的硅计为0.2cm^3/g或更小时，可以获得更好的效果。这种情况下，当每单位重量硅的极小孔隙的群的容积为0.05cm^3/g或更小，或者更具体地是为0cm^3/g时，可以获得更好的效果。

[0080] 而且，当小孔隙中包括含氧化物的膜或不与电极反应物形成合金的金属材料时，即使每单位重量硅的小孔隙的群的容积超出上述范围，每单位重量硅的小孔隙的群的容积也容易调整至该范围内。这种情况下，当通过液相法如液相沉积法形成含氧化物的膜时，或者通过液相法如电解电镀法形成金属材料时，含氧化物的膜或金属材料容易侵入到小孔隙中，所以可以获得更好的效果。

[0081] 此外，当负极活性物质包含氧，且负极活性物质中的氧含量为3～40at%且包括两个端点时，或者当负极活性物质包括至少一种选自铁、钴、镍、钛、铬和钼的金属元素时，或者当负极活性物质颗粒沿其厚度方向包括含氧区(其中的氧含量高于除去该区域之外的其它区域的含氧量的含氧区域)时，可以获得更好的效果。

[0082] 当与负极集电体1的负极活性物质层2面对的表面通过电解处理形成细粒而粗糙化时，可以提高负极集电体1与负极活性物质层2之间的附着力。这种情况下，当负极集电体1的表面十点平均粗糙度Rz为1.5～6.5μm且包括两个端点时，可以获得更好的效果。

[0083] 接下来，下面将描述上述负极的应用实例。作为电化学装置的实例，使用二次电池，并且该负极应用于二次电池如下。

[0084] (第一二次电池)

[0085] 图5和6示出了第一二次电池的截面图，图6示出了沿图5之VI-VI线截取的截面图。本文所述二次电池为，例如，锂离子二次电池，其中负极22的容量以作为电极反应物的锂的嵌入和脱出来表示。

[0086] 二次电池包括处于电池壳11中的具有扁平卷绕构造的电池单元20。

[0087] 电池壳11为，例如，棱柱形的包装件。如图6中所示，在棱柱形的包装件中，沿纵向的截面具有长方形或基本为长方形(局部包括曲线)的形状，而且棱柱形的包装件不仅形成具有长方形的棱柱形电池，而且形成具有椭圆形的棱柱形电池。换言之，棱柱形的包装件是具有长方形封闭端或椭圆形封闭端及长方形或基本为长方形(椭圆形)开口的容器状部件，所述开口是通过用直线连接弧形形成的。在图6中，示出了具有长方形截面的电池壳11。包括电池壳11的电池构造即所谓的棱柱形类型。

[0088] 电池壳11是由，例如，包含铁或铝(Al)或者其合金的金属材料制成，并且可具有充当电极端子的功能。这种情况下，为了利用电池壳11的硬度(抗变形性)阻止二次电池在充放电期间的膨胀，优选比铝坚固的铁。当电池壳11由铁制成时，例如，铁可以镀镍(Ni)等。

[0089] 而且，电池壳11为具有开口端和封闭端的中空构造，绝缘板12和电池盖13连接在开口端并密封电池壳11。绝缘板12沿垂直于电池单元20外围卷绕表面的方向布置在电池单元20与电池盖13之间，绝缘板12是由，例如，聚丙烯等制成的。电池盖13是由，例如，与电池壳11相同的材料制成的，并且可以按相同的方式充当电极端子。

[0090] 成为正极端子的端板14布置在电池盖13的外部，且端板14通过绝缘套16与电池盖13电绝缘。绝缘套16是由，例如，聚对苯二甲酸丁二醇酯等制成的。而且，在电池盖13中央附近布置有通孔，正极管脚15插入通孔中，以便与端板14电连接并通过垫圈17与电池盖13电绝缘。垫圈17是由，例如，绝缘材料制成的，且其表面覆有沥青。

[0091] 分离阀18和注入孔19布置在电池盖13的边缘附近。分离阀18与电池盖13电连接，并且在二次电池的内压因为内部短路或外部施热而增加至一定程度或者较高时，分离阀18同电池盖13分离以释放内压。注入孔19由密封件19A填塞，该密封件是由，例如，不锈钢球制成的。

[0092] 电池单元20是通过层叠正极21和负极22以及其间的隔板23并将它们螺旋卷绕形成的，其具有与电池壳11一致的扁平形状。由铝等制成的正极引线24与正极21的一端(例如内端)相连，由镍等制成的负极引线25与负极22的一端(例如外端)相连。正极引线24焊接在正极管脚15上以与端板14电连接，负极引线25焊接并电连接在电池壳11上。

[0093] 正极21是通过布置正极活性物质层21B于条形正极集电体21A的两侧形成的。正极集电体21A是由，例如，金属材料如铝、镍或不锈钢制成的。正极活性物质层21B包含正极活性物质，并且可视需要包含粘结剂、导电剂等。

[0094] 正极活性物质包括一种、两种或更多种能够嵌入和脱出作为电极反应物的锂的正极材料。作为这种正极材料，例如，可以提及锂钴氧化物，锂镍氧化物，包含锂钴氧化物和锂镍氧化物的固溶体($Li(Ni_xCo_yMn_z)O_2$，其中x、y和z的数值为$0<x<1$、$0<y<1$和$0<z<1$，且$x+y+z=1$)，锂复合氧化物如具有尖晶石结构的锂锰氧化物($LiMn_2O_4$)或其固溶体($Li(Mn_{2-v}Ni_v)O_4$，其中v的数值为$v<2$)等。而且，作为这种正极材料，例如，还可以提及具有橄榄石结构的磷酸盐化合物如磷酸锂铁($LiFePO_4$)。因为可以获得高能量密度。除上述材料之外，该正极材料还可以为，例如，氧化物如氧化钛、氧化钒或二氧化锰，二硫化物如二硫化铁、二硫化钛或二硫化钼，硫，或者导电聚合物如聚苯胺或聚噻吩。

[0095] 负极22具有与上述负极相同的构造，并且是通过布置负极活性物质层22B于条形负极集电体22A的两侧形成的。负极集电体22A和负极活性物质层22B的构造分别与上述负极中的负极集电体1和负极活性物质层2的相同。优选能够嵌入和脱出锂的负极活性物质的充电容量大于正极21的充电容量。

[0096] 隔板23隔离在正极21与负极22之间，以使电极反应物的离子从中经过并阻止因正极21与负极22的接触而导致的电流短路。隔板23是由，例如，诸如聚四氟乙烯、聚丙烯或聚乙烯等合成树脂的多孔膜，多孔陶瓷膜等制成的，而且隔板23可具有其中两种或更多种多孔膜层叠的构造。

[0097] 隔板23浸渍有作为液体电解质的电解液。电解液包括溶剂和溶解在溶剂中的电解质盐。

[0098] 所述溶剂包括，例如，一种、两种或更多种诸如有机溶剂等的非水溶剂。该非水溶剂的实例包括碳酸酯类溶剂如碳酸乙二醇酯，碳酸丙二醇酯，碳酸丁二醇酯，碳酸二甲酯，碳酸二乙酯，碳酸甲乙酯和碳酸甲丙酯。因为可以获得优异的容量特性、贮存特性和循环特性。可以只使用它们中的一种，也可以使用它们中多种的混合物。它们当中，作为溶剂，优选高粘度溶剂如碳酸乙二醇酯或碳酸丙二醇酯与低粘度溶剂如碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯或碳酸二乙酯的混合物。因为这样可以提高电解质盐的解离性和离子迁移性，进而获得更好的

效果。

[0099] 而且，优选溶剂包括卤代的碳酸酯。因为这样可以在负极22的表面形成稳定的涂层，阻止电解液分解，进而提高循环特性。作为这种卤代的碳酸酯，优选氟化的碳酸酯，特别优选二氟化的碳酸乙二醇酯，因为可以获得更好的效果。作为二氟化的碳酸乙二醇酯，例如，可以提及4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮等。

[0100] 此外，优选溶剂包括含有不饱和键的环状碳酸酯，因为可以提高循环特性。含有不饱和键的环状碳酸酯的实例包括碳酸亚乙烯基酯、乙烯基碳酸乙二醇酯等，并且可以使用它们的混合物。

[0101] 而且，优选溶剂包括磺内酯。因为这样可以提高循环特性，并阻止二次电池的膨胀。磺内酯的实例包括1,3-亚丙基磺内酯(1,3-propene sultone)等。

[0102] 电解质盐包括一种、两种或更多种轻金属盐如锂盐。锂盐的实例包括六氟磷酸锂($LiPF_6$)、高氯酸锂($LiClO_4$)、六氟砷酸锂($LiAsF_6$)等。因为这样可以获得优异的容量特性、贮存特性和循环特性。可以只使用它们中的一种，也可以使用它们中多种的混合物。它们当中，作为电解质盐，优选六氟磷酸锂，因为可以降低内阻，进而获得更好的效果。

[0103] 而且，优选电解质盐包括含硼和氟的化合物，因为可以提高循环特性，并阻止二次电池的膨胀。该含硼和氟的化合物的实例包括四氟硼酸锂等。

[0104] 电解质盐在溶剂中的含量，例如，为包括两个端点的0.3～3.0mol/kg范围，因为这样可以获得优异的容量特性。

[0105] 举例来说，按照下列步骤制备二次电池。

[0106] 先形成正极21。首先，在混合正极活性物质、粘结剂和导电剂形成正极混合物之后，将该正极混合物分散在有机溶剂中形成糊状的正极混合物浆料。接着，利用刮刀、刮条涂布机等将该正极混合物浆料均匀地涂布在正极集电体21A的两侧，并将该正极混合物浆料干燥。最后，通过辊压机模压该正极混合物浆料，必要时在加热的同时进行模压，进而形成正极活性物质层21B。这种情况下，模压可以进行多次。

[0107] 其次，通过与形成负极的上述步骤相同的步骤，在负极集电体22A的两侧形成负极活性物质层22B，从而形成负极22。

[0108] 然后，利用正极21和负极22形成电池单元20。首先，将正极引线24和负极引线25分别连接在正极集电体21A和负极集电体22A上。接着，将正极21和负极22与其间的隔板23层合，形成层叠物，并将该层叠物沿纵向螺旋卷绕。最后，将该层叠物模制成扁平状，以形成电池单元20。

[0109] 最后，组装二次电池。首先，在将电池单元20装入电池壳11中之后，于电池单元20上布置绝缘板12。接着，在通过焊接等将正极引线24和负极引线25分别连接至正极管脚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，通过注入孔19向电池壳11中注入电解液，以使隔板23被电解液所浸渍，然后用密封件19A填塞注入孔19。由此，完成图5和6中所示的二次电池。

[0110] 当二次电池充电时，例如，锂离子从正极21中脱出，并经过浸渍隔板23的电解液嵌入到负极22中。另一方面，当二次电池放电时，锂离子从负极22中脱出并经过浸渍隔板23的电解液嵌入到正极21中。

[0111] 在棱柱形二次电池中，负极22具有与上述负极相同的构造，所以即使反复进行充

放电，放电容量也不容易降低。因此，可以提高循环特性。这种情况下，当负极22包含有利于提高容量的硅时，可以提高循环特性，进而获得比负极包含其它负极材料如碳材料的情形可以获得的效果更好的效果。除了上述效果之外，该二次电池的效果与上述负极的效果相同。

[0112] 具体地，在电池壳11由硬金属制成的情况下，相比于电池壳11由软质的膜制成的情形，负极22更能抵抗因负极活性物质层22B的膨胀和收缩而导致的损坏。因此，可以提高循环特性。这种情况下，当电池壳11由比铝更坚硬的铁制成时，可以获得更好的效果。

[0113] （第二二次电池）

[0114] 图7和8示出了第二二次电池的截面图，且图8示出了图7中所示的螺旋卷绕电极体40的局部放大图。该二次电池如第一二次电池一样同为锂离子二次电池，并包括在基本中空的圆柱形电池壳31中的螺旋卷绕电极体40（其包括与其间的隔板43一起螺旋卷绕的正极41和负极42），及一对绝缘板32和33。包括该电池壳31的电池构造即为所谓的圆柱形类型。

[0115] 电池壳31是由与第一二次电池中的电池壳11相同的金属材料制成的，而且电池壳31的一端是密闭的，另一端是开口的。螺旋卷绕电极体40夹在一对绝缘板32和33之间，并且该一对绝缘板32和33如此布置，以使其沿垂直于外围卷绕表面的方向延伸。

[0116] 在电池壳31的开口端，电池盖34以及布置在电池盖34内部的安全阀机构35和正温度系数装置（PTC装置）36通过垫圈37填隙装配。从而使电池壳31的内部密封。电池盖34是由，例如，与电池壳31相同的材料制成的。安全阀机构35通过PTC装置36与电池盖34电连接。在安全阀机构35中，当二次电池的内压因内部短路或者外部施热而增加至一定程度或者较高时，圆盘板35A回挠，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通过增加电阻限制电流，以阻止大电流导致的异常产热。垫圈37是由，例如，绝缘材料制成的，其表面涂有沥青。

[0117] 例如，中心销44可以插到螺旋卷绕电极体40的中央。在螺旋卷绕电极体40中，由铝等制成的正极引线45与正极41相连，由镍等制成的负极引线46与负极42相连。正极引线45焊接在安全阀机构35上，以便与电池盖34电连接，负极引线46焊接并电连接在电池壳31上。

[0118] 正极41是通过布置正极活性物质层41B于条形正极集电体41A的两侧而形成的。负极42具有与上述负极相同的构造，并且是，例如，通过布置负极活性物质层42B于条形负极集电体42A的两侧形成的。正极集电体41A、正极活性物质层41B、负极集电体42A、负极活性物质层42B和隔板43的构造，以及电解液的组成，分别与第一二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、负极活性物质层22B和隔板23的构造，以及电解液的组成相同。

[0119] 举例来说，该二次电池通过下列步骤制备。

[0120] 首先，按与上述第一二次电池中形成正极21和负极22相同的步骤，形成其中正极活性物质层41B布置在正极集电体41A两侧的正极41，及其中负极活性物质层42B布置在负极集电体42A两侧的负极42。接着，将正极引线45连接在正极41上，将负极引线46连接在负极42上。然后，螺旋卷绕正极41和负极42以及其间的隔板43，形成螺旋卷绕电极体40，并将正极引线45的末端焊接在安全阀机构35上，将负极引线46的末端焊接在电池壳31上，然后将夹在一对绝缘板32和33之间的螺旋卷绕电极体40装入电池壳31中。其次，向电池壳31中注入电解液，以用电解液浸渍隔板43。最后，通过垫圈37填隙，将电池盖34、安全阀机构35和

PTC装置36固定在电池壳31的开口端。由此，完成图7和8中所示的二次电池。

[0121] 当二次电池充电时，例如，锂离子从正极41中脱出，并且经过电解液嵌入到负极42中。另一方面，当二次电池放电时，例如，锂离子从负极42中脱出，并经过电解液嵌入到正极41中。

[0122] 在圆柱形二次电池中，负极42具有与上述负极相同的构造，因此可以提高循环特性。除了上述效果之外，该二次电池的效果与第一二次电池的相同。

[0123] (第三二次电池)

[0124] 图9示出了第三二次电池的分解透视图，图10示出了沿图9的X-X线截取的放大的截面图。在该二次电池中，连接有正极引线51和负极引线52的螺旋卷绕电极体50装在膜状的包装件60中，且包括该包装件60的电池构造即所谓的层叠膜类型。

[0125] 正极引线51和负极引线52，例如，以相同的方向从包装件60的内部拉到外部。正极引线51是由，例如，金属材料如铝制成的，负极引线52是由，例如，金属材料如铜、镍或不锈钢制成的。制成正极引线51和负极引线52的金属材料各自具有片状或网状。

[0126] 包装件60是由，例如，按尼龙膜、铝箔和聚乙烯膜的顺序接合的铝层压膜制成的。布置包装件60，使每个包装件60的聚乙烯膜面向螺旋卷绕电极体50，且两个长方形铝层压膜的边缘部分通过熔接或胶粘剂彼此相互粘接。

[0127] 胶粘剂膜61插在包装件60与正极引线51和负极引线52之间，以防止外部空气进入。胶粘剂膜61是由，例如，对正极引线51和负极引线52具有粘附力的材料如聚烯烃树脂(如聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯或改性聚丙烯)制成的。

[0128] 另外，包装件60可由具有任何其它构造的层压膜、聚合物膜如聚丙烯或者金属膜而非上述的铝层压膜制成。

[0129] 螺旋卷绕电极体50是通过层叠正极53和负极54以及其间的隔板55和电解质56形成的，然后将它们螺旋卷绕，并将螺旋卷绕电极体50的最外部分用保护带57保护。

[0130] 正极53是通过布置正极活性物质层53B于具有一对表面的正极集电体53A的两侧形成的。负极54具有与上述负极相同的构造，且负极54是通过布置负极活性物质层54B于条形负极集电体54A的两侧形成的。正极集电体53A、正极活性物质层53B、负极集电体54A、负极活性物质层54B和隔板55的构造分别与第一二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、负极活性物质层22B和隔板23的相同。

[0131] 电解质56包括电解液和支承电解液的高分子化合物，即所谓的凝胶电解质。优选凝胶电解质，因为凝胶电解质能够获得高的离子电导率(例如室温下为1mS/cm或更大)，并且可以防止电解质从二次电池中泄露。将电解质56布置在，例如，正极53与隔板55之间以及负极54与隔板55之间。

[0132] 所述高分子化合物的实例包括聚丙烯腈，聚偏二氟乙烯，聚偏二氟乙烯与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，苯乙烯-丁二烯橡胶，丁腈橡胶，聚苯乙烯，聚碳酸酯等。可以只使用它们中的一种，也可以使用选自它们中的多种的混合物。它们当中，作为高分子化合物，优选聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚六氟丙烯或聚环氧乙烷，因为它们是电化学稳定的。

[0133] 电解液的组成与第一二次电池的电解液相同。然而，该情形中的溶剂意指更宽的

概念，不仅包括液体溶剂，而且还包括具有能够离解电解质盐的离子导电性的溶剂。因此，当使用具有离子导电性高分子化合物时，该高分子化合物属于溶剂概念的范畴。

[0134] 另外，代替高分子化合物支承电解液的凝胶电解质56，也可以原样使用电解液。这种情况下，隔板55被电解液浸渍。

[0135] 举例来说，包括凝胶电解质56的二次电池按下列步骤制备。

[0136] 首先，按与上述第一二次电池中形成正极21和负极22相同的步骤，形成其中正极活性物质层53B布置于正极集电体53A两侧的正极53和负极活性物质层54B布置于负极集电体54A两侧的负极54。接下来，通过下列步骤形成凝胶电解质56，即制备包含电解液、高分子化合物和溶剂的前体溶液，将该前体溶液涂布在正极53和负极54上，并蒸发溶剂。其次，将正极引线51和负极引线52分别与正极集电体53A和负极集电体54A相连。下一步，将其上形成由电解质56的正极53和其上形成有电解质56的负极54与其间的隔板55层叠，形成层叠物，之后，将该层叠物沿纵向螺旋卷绕，并将保护带57粘结在层叠物的最外部，以形成螺旋卷绕电极体50。然后，例如，将螺旋卷绕电极体50夹在包装件60之间，并通过热熔接等将包装件60的边缘部分彼此粘接，以便密封螺旋卷绕电极体50于包装件60中。此时，将胶粘剂膜61插在正极引线51和负极引线52与包装件60之间。由此，完成图9和10中所示的二次电池。

[0137] 上述二次电池可通过下列步骤制备。首先，将正极引线51和负极引线52分别与正极53和负极54连接，之后，将正极53和负极54与其间的隔板55层叠，形成层叠物，并将该层叠物螺旋卷绕，且在该螺旋卷绕的层叠物的最外部分粘结保护带57，以形成作为螺旋卷绕电极体50的前体的螺旋卷绕体。接下来，将该螺旋卷绕体夹在包装件60之间，并通过热熔接粘接包装件60除一侧的边缘部分之外的其它边缘部分，以形成袋状的包装，由此使螺旋卷绕体装在包装件60中。制备电解质组合物，其包含电解液、作为高分子化合物材料的单体和引发剂，以及必要时的任何其它材料如阻聚剂，并将该电解质组合物注入到包装件60中，然后通过热熔接等密封该包装件60的开口部分。最后，通过加热聚合所述单体，以形成高分子化合物，进而形成凝胶电解质56。由此，完成图9和10中所示的二次电池。

[0138] 在层叠膜类型的二次电池中，负极54具有与上述负极相同的构造，因此可以提高循环特性。除上述效果之外，该二次电池的效果与第一二次电池的相同。

[0139] [实施例]

[0140] 下面将详述本发明的实施例。

[0141] (实施例1-1)

[0142] 通过下列步骤制备图9和10中所示的层叠膜类型的二次电池。此时，层叠膜类型的二次电池为锂离子二次电池，其中负极54的容量根据锂的嵌入和脱出来表示。

[0143] 首先，形成正极53。在以0.5:1的摩尔比混合碳酸锂(Li_2CO_3)和碳酸钴($CoCO_3$)之后，将该混合物在空气中于900℃煅烧5小时，得到锂-钴复合氧化物($LiCoO_2$)。接下来，在混合91重量份作为正极活性物质的锂-钴复合氧化物、6重量份作为导电剂的石墨以及3重量份作为粘结剂的聚偏二氟乙烯形成正极混合物之后，将该正极混合物分散在N-甲基-2-吡咯烷酮中形成糊状的正极混合物浆料。最后，将该正极混合物浆料均匀涂布在由条形铝箔(厚度为12μm)制成的正极集电体53A的两侧并干燥，之后通过辊压机模压该正极混合物浆料，形成正极活性物质层53B。

[0144] 其次，形成负极54。首先，制备由电解铜箔(厚度为18μm、十点平均粗糙度Rz为3.5μ

m)制成的负极集电体54A,之后,利用偏转电子束蒸发源,在向腔室中连续引入氧气(及必要时的水蒸气)的同时,通过电子束蒸发法在负极集电体54A的两侧沉积硅,由此形成多个具有单层构造(厚度5.8μm)的负极活性物质颗粒。此时,作为蒸发源,使用纯度为99%的硅,沉积速度为10nm/s,及负极活性物质颗粒中的氧含量为3at%。最后,通过液相沉积法沉积硅氧化物(SiO_2),以形成含氧化物的膜,由此形成负极活性物质层54B。在形成含氧化物的膜的情况下,向硅的氟络合物溶液中加入并混合容易与氟配位而用作阴离子捕获剂的溶解物,形成混合物,之后,将其上形成有负极活性物质的负极集电体54A浸于该混合物中,并通过所述溶解物捕获氟络合物所产生的氟阴离子,进而在负极活性物质的表面沉积氧化物。此时,控制氧化物的沉积时间(侵入小孔隙中的含氧化物的膜的量),使得每单位重量硅的小孔隙的群的容积为0.2cm^3/g。每单位重量硅的小孔隙的群的容积是通过下列数值测定的,即由其上形成有负极活性物质的负极集电体54A的总重量减去负极集电体54A的重量而测定的数值(负极活性物质硅的重量),及侵入到直径为3～50nm且包括两个端点的孔隙中的水银量的数值(小孔隙的群的容积),后者是通过Micromeritics的水银孔隙率计(AutoPore9500系列)测量的。

[0145] 接下来,通过焊接将铝制的正极引线51连接至正极集电体53A的末端,并通过焊接将镍制的负极引线52连接至负极集电体54A的末端。然后将正极53,三层构造的聚合物隔板55(厚度为23μm,是通过将主成分多孔聚乙烯制成的膜夹在主成分多孔聚丙烯制成的膜之间形成的),负极54,及上述聚合物隔板55按该顺序层叠,形成层叠物,之后,沿纵向螺旋卷绕该层叠物,利用由胶带制成的保护带57固定该层叠物的最外部,形成螺旋卷绕体,作为螺旋卷绕电极体50的前体。接下来,将该螺旋卷绕体夹在包装件60之间,该包装件60具有三层构造,并且是由层叠膜(总厚度为100μm)通过由外至里顺序层叠尼龙(厚度30μm)、铝(厚度40μm)和铸塑聚丙烯(厚度30μm)形成的,之后,将包装件60除一侧的边缘部分之外的其它边缘部分通过热熔接进行粘接,形成袋状的包装,进而将螺旋卷绕体装在包装件60中。继之,自包装件60的开口部分向包装件60中注入电解液,并以该电解液浸渍隔板55,由此形成螺旋卷绕电极体50。

[0146] 为了制备电解液,使用通过混合碳酸乙二醇酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)而形成的混合物溶剂作为溶剂,并使用六氟磷酸锂($LiPF_6$)作为电解质盐。此时,所述混合物溶剂(EC:DEC)的组成具有50:50的重量比,且电解质盐的浓度为1mol/kg。

[0147] 最后,通过真空环境下的热熔接密封包装件60的开口部分,由此完成层叠膜类型的二次电池。在该二次电池中,调节正极活性物质层53B的厚度,使得负极54的充放电容量大于正极53的充放电容量,进而防止锂金属在二次电池完全充电时沉积在负极54上。

[0148] (实施例1-2至1-14)

[0149] 按与实施例1-1相同的步骤形成二次电池,所不同的是,每单位重量硅的小孔隙的群的容积不为0.2cm^3/g,而是为0.1cm^3/g(实施例1-2),0.09cm^3/g(实施例1-3),0.08cm^3/g(实施例1-4),0.07cm^3/g(实施例1-5),0.06cm^3/g(实施例1-6),0.05cm^3/g(实施例1-7),0.04cm^3/g(实施例1-8),0.03cm^3/g(实施例1-9),0.02cm^3/g(实施例1-10),0.01cm^3/g(实施例1-11),0.005cm^3/g(实施例1-12),0.001cm^3/g(实施例1-13),或者0cm^3/g(实施例1-14)。

[0150] (对比例1-1)

[0151] 按与实施例1-1相同的步骤形成二次电池,所不同的是,未形成含氧化物的膜。这

种情况下，每单位重量硅的小孔隙的群的容积为0.4cm^3/g。

[0152] (对比例1-2，1-3)

[0153] 按与实施例1-1相同的步骤形成二次电池，所不同的是，每单位重量硅的小孔隙的群的容积为0.35cm^3/g(对比例1-2)或0.3cm^3/g(对比例1-3)。

[0154] 当测定实施例1-1至1-14及对比例1-1至1-3的二次电池的循环特性时，得到表1和图11所示的结果。

[0155] 为了测定循环特性，通过下列步骤进行循环试验，以测定各二次电池的放电容量保持率。首先，为了稳定二次电池的电池状态，在23℃环境下对二次电池进行一个充放电循环，之后，将二次电池再次进行充放电，以测定第2循环的放电容量。接下来，在相同的环境下对二次电池进行99个充放电循环，以测定在第101循环的放电容量。最后，通过计算确定放电容量保持率(%)=(第101循环的放电容量/第2循环的放电容量)×100。充电条件如下：在二次电池以3mA/cm^2的恒定电流密度充电，直至电池电压达到4.2V之后，将该二次电池以4.2V的恒定电压充电，直至电流密度达到0.3mA/cm^2。而且，作为放电条件，二次电池以3mA/cm^2的恒定电流密度放电，直至电池电压达到2.5V。

[0156] 另外，采用按与上述相同的步骤和条件，测定下面的实施例和对比例的二次电池的循环特性。

[0157] [表1]

[0158] 负极活性物质：硅(电子束蒸发)

[0159] 十点平均粗糙度Rz=3.5μm

[0160] 负极活性物质中的氧含量=3at%

[0161]

	负极活性物质	含氧化物的膜		容积	放电容量保持率(%)
	层数(层)	种类	形成方法	(cm^3/g)	
实施例 1-1	1	SiO_2	液相沉积	0.2	80.3
实施例 1-2				0.1	80.6
实施例 1-3				0.09	82.5
实施例 1-4				0.08	84.2
实施例 1-5				0.07	85.5
实施例 1-6				0.06	86.2
实施例 1-7				0.05	87
实施例 1-8				0.04	87.4
实施例 1-9				0.03	88.5
实施例 1-10				0.02	89
实施例 1-11				0.01	90
实施例 1-12				0.005	90.1
实施例 1-13				0.001	90.5
实施例 1-14				0	91
对比例 1-1	1	–	–	0.4	25
对比例 1-2		SiO_2	液相沉积	0.35	31
对比例 1-3				0.3	54

[0162] 如表1和图11中所示，当通过液相沉积法形成硅氧化物作为含氧化物的膜时，每单

位重量硅的小孔隙的群的容积越小，放电容量保持率就越高。该结果表明，当含氧化物的膜侵入到孔隙中时，负极活性物质的表面积减小，所以电解液在充放电期间抵抗分解。这种情况下，在所述容积为0.2cm^3/g或更小的实施例1-1至1-14中，放电容量保持率比该容积不在所述范围的对比例1-1至1-3高很多。具体地，当容积为0.05cm^3/g或更小时，放电容量保持率较高，当容积为0cm^3/g时，放电容量保持率最大。因此，可以确认，在根据本发明实施方案的二次电池中，在含氧化物的膜与包括硅的负极活性物质一起形成的情况下，当每单位重量硅的小孔隙的群的容积为0.2cm^3/g或更小时，循环特性得到提高。这种情况下，可以确认的是，当容积为0.05cm^3/g或更小，或者更具体地是为0cm^3/g时，可以获得更好的效果。

[0163] (实施例2-1至2-9)

[0164] 按与实施例1-1、1-2、1-4、1-7及1-10至1-14相同的步骤形成二次电池，所不同的是，当负极集电体54A相对于蒸发源前后移动时，硅沉积6次以进行层积，从而负极活性物质具有6层的构造。此时，沉积速度为100nm/s。

[0165] (对比例2)

[0166] 按与对比例1-3相同的步骤形成二次电池，所不同的是，如实施例2-1至2-9中一样，负极活性物质具有6层的构造。

[0167] 当测定实施例2-1至2-9及对比例2的二次电池的循环特性时，得到表2和图12中所示的结果。

[0168] [表2]

[0169] 负极活性物质：硅(电子束蒸发)

[0170] 十点平均粗糙度Rz=3.5μm

[0171] 负极活性物质中的氧含量=3at%

[0172]

	负极活性物质	含氧化物的膜		容积	放电容量保持率
	层数(层)	种类	形成方法	(cm^3/g)	(%)
实施例2-1	6	SiO_2	液相沉积	0.2	82
实施例2-2				0.1	82.1
实施例2-3				0.08	85.9
实施例2-4				0.05	88.2
实施例2-5				0.02	90.9
实施例2-6				0.01	91.1
实施例2-7				0.005	91.9
实施例2-8				0.001	92.1
实施例2-9				0	92.3
对比例2	6	SiO_2	液相沉积	0.3	51

[0173] 如表2和图12中所示，在负极活性物质具有6层构造的实施例2-1至2-9中，得到与负极活性物质具有单层构造的实施例1-1至1-14中相同的结果。更具体地，在每单位重量硅的小孔隙的群的容积为0.2cm^3/g或更小的实施例2-1至2-9中，放电容量保持率远高于容积不在所述范围的对比例2，且当容积为0.05cm^3/g或更小，或者更具体地是为0cm^3/g时，放电容量保持率更高。因此，可以确认，在根据本发明实施方案的二次电池中，即使负极活性物质的层数改变，循环特性也得到提高。

[0174] (实施例3-1至3-6)

[0175] 按与实施例2-1、2-2、2-4、2-5、2-7和2-9相同的步骤形成二次电池，所不同的是，不使用硅的氟络合物的溶液，而使用锗的氟络合物的溶液，不形成硅氧化物，而形成锗氧化物(GeO_2)作为含氧化物的膜。

[0176] (对比例3)

[0177] 按与对比例2相同的步骤形成二次电池，所不同的是，如实施例3-1至3-6中一样，形成锗氧化物作为含氧化物的膜。

[0178] (实施例4-1至4-6)

[0179] 按与实施例2-1、2-2、2-4、2-5、2-7和2-9相同的步骤形成二次电池，所不同的是，不使用硅的氟络合物的溶液，而使用锡的氟络合物的溶液，不形成硅氧化物，而形成锡氧化物(SnO_2)作为含氧化物的膜。

[0180] (对比例4)

[0181] 按与对比例2相同的步骤形成二次电池，所不同的是，如实施例4-1至4-6中一样，形成锡氧化物作为含氧化物的膜。

[0182] 当测定实施例3-1至3-6及4-1至5-6以及对比例3和4的二次电池的循环特性时，得到表3和表4所示的结果。

[0183] [表3]

[0184] 负极活性物质:硅(电子束蒸发)

[0185] 十点平均粗糙度Rz=3.5μm

[0186] 负极活性物质中的氧含量=3at%

[0187]

	负极活性物质	含氧化物的膜		容积	放电容量保持率
	层数(层)	种类	形成方法	(cm^3/g)	(%)
实施例 3-1	6	GeO_2	液相沉积	0.2	80.1
实施例 3-2				0.1	80.5
实施例 3-3				0.05	84.6
实施例 3-4				0.02	86.1
实施例 3-5				0.005	88.5
实施例 3-6				0	88.9
对比例 3	6	GeO_2	液相沉积	0.3	49.4

[0188] [表4]

[0189] 负极活性物质:硅(电子束蒸发)

[0190] 十点平均粗糙度Rz=3.5μm

[0191] 负极活性物质中的氧含量=3at%

[0192]

	负极活性物质	含氧化物的膜		容积 (cm^3/g)	放电容量保持率 (%)
	层数(层)	种类	形成方法		
实施例 4-1	6	SnO_2	液相沉积	0.2	80
实施例 4-2				0.1	80.2
实施例 4-3				0.05	84.2
实施例 4-4				0.02	85.9
实施例 4-5				0.005	88
实施例 4-6				0	88.6
对比例 4	6	SnO_2	液相沉积	0.3	49.1

[0193] 如表3和表4中所示，在通过液相沉积法形成锗氧化物或锡氧化物作为含氧化物的膜的实施例3-1至3-6及4-1至4-6中，得到与实施例1-1至1-14中相同的结果。更具体地，在每单位重量硅的小孔隙的群的容积为0.2cm^3/g或更小的实施例3-1至3-6及4-1至4-6中，放电容量保持率远大于容积不在所述范围的对比例3和4，且当容积为0.05cm^3/g或更小，或者更具体地是为0cm^3/g时，放电容量保持率更高。这种情况下，存在形成硅氧化物时放电容量保持率更高的趋势。因此，可以确认，在根据本发明实施方案的二次电池中，即使改变含氧化物的膜的种类，也能提高循环特性，而且当使用硅氧化物时，可以获得更好的效果。

[0194] (实施例5-1至5-3)

[0195] 按与实施例2-5相同的步骤形成二次电池，所不同的是，不使用液相沉积法，而使用溶胶-凝胶法(实施例5-1)、涂布法(实施例5-2)或浸涂法(实施例5-3)，作为形成含氧化物的膜的方法。

[0196] 当测定实施例5-1至5-3的二次电池时，得到表5中所示的结果。在表5，同样给出了实施例2-5和对比例2的结果。

[0197] [表5]

[0198] 负极活性物质:硅(电子束蒸发)

[0199] 十点平均粗糙度Rz=3.5μm

[0200] 负极活性物质中的氧含量=3at%

[0201]

	负极活性物质	含氧化物的膜		容积 (cm^3/g)	放电容量保持率 (%)
	层数(层)	种类	形成方法		
实施例 2-5	6	SiO_2	液相沉积	0.02	90.9
实施例 5-1			溶胶-凝胶		89.1
实施例 5-2			涂布		88.2
实施例 5-3			浸涂		86.5
对比例 2	6	SiO_2	液相沉积	0.3	51

[0202] 如表5中所示，在含氧化物的膜通过溶胶-凝胶法等形成的实施例5-1至5-3中，如含氧化物的膜通过液相沉积法形成的实施例2-5中一样，放电容量保持率远高于对比例2。这种情况下，存在使用液相沉积法时放电容量保持率更高的趋势。因此，可以确认，在根据本发明实施方案的二次电池中，即使改变形成含氧化物的膜的方法，循环特性也得到提高，而且当采用液相沉积法时，可以获得更好的效果。

[0203] (实施例6-1)

[0204] 按与实施例2-1至2-9相同的步骤形成二次电池，所不同的是，在形成负极活性物质之后，不形成含氧化物的膜，而是形成不与锂形成合金的金属材料。在形成金属材料的情况下，在向镀槽提供空气的同时，钴通过电解电镀法沉积在负极集电体54A的两侧。此时，采用Japan Pure Chemical有限公司的钴电镀液作为电镀液，电流密度为2A/dm^2至5A/dm^2，及电镀速度为10nm/s。而且，调节电镀时间，使每单位重量硅的小孔隙的群的容积为0.2cm^3/g。

[0205] (实施例6-2至6-6)

[0206] 按与实施例6-1相同的步骤形成二次电池，所不同的是，每单位重量硅的小孔隙的群的容积不为0.2cm^3/g，而是为0.1cm^3/g(实施例6-2)，0.05cm^3/g(实施例6-3)，0.02cm^3/g(实施例6-4)，0.005cm^3/g(实施例6-5)或0cm^3/g(实施例6-6)。

[0207] (对比例6)

[0208] 按与对比例2相同的步骤形成二次电池，所不同的是，如实施例6-1一样，形成金属材料。

[0209] 当测定实施例6-1至6-6及对比例6的二次电池的循环特性时，得到表6中所示的结果。

[0210] [表6]

[0211] 负极活性物质:硅(电子束蒸发)

[0212] 十点平均粗糙度Rz=3.5μm

[0213] 负极活性物质中的氧含量=3at%

[0214]

	负极活性物质	金属材料		容积	放电容量保持率
	层数(层)	种类	形成方法	(cm^3/g)	(%)
实施例 6-1	6	Co	电解电镀	0.2	80
实施例 6-2				0.1	80.2
实施例 6-3				0.05	85.2
实施例 6-4				0.02	88.1
实施例 6-5				0.005	89.8
实施例 6-6				0	90.2
对比例 6	6	Co	电解电镀	0.3	54

[0215] 如表6中所示，当通过电解电镀法形成钴作为金属材料时，得到与形成含氧化物的膜的实施例2-1至2-9相同的结果。更具体地，在每单位重量硅的小孔隙的群的容积为0.2cm^3/g或更小的实施例6-1至6-6中，放电容量保持率远高于容积不在所述范围的对比例6，而且当容积为0.05cm^3/g或更小，或者更具体地是为0cm^3/g时，放电容量保持率更高。因此，可以确认，在根据本发明实施方案的二次电池中，在金属材料与包括硅的负极活性物质一起形成的情况下，当每单位重量硅的小孔隙的群的容积为0.2cm^3/g或更小时，循环特性得到提高，而且当容积为0.05cm^3/g或更小，或者更具体地是为0cm^3/g，可以获得更好的效果。

[0216] (实施例7-1至7-6)

[0217] 按与实施例6-1至6-6相同的步骤形成二次电池，所不同的是，不是通过电解电镀

法，而是通过化学镀法形成金属材料。此时，作为镀液，使用Japan Pure Chemical有限公司的化学镀钴液，且镀覆时间为60分钟。

[0218] (对比例7)

[0219] 按与对比例2相同的步骤形成二次电池，所不同的是，如实施例7-1至7-6中一样，通过化学镀法形成金属材料。

[0220] 当测定实施例7-1至7-6及对比例7的二次电池的循环特性时，得到表7中所示的结果。

[0221] [表7]

[0222] 负极活性物质：硅(电子束蒸发)

[0223] 十点平均粗糙度Rz=3.5μm

[0224] 负极活性物质中的氧含量=3at%

[0225]

	负极活性物质	金属材料		容积	放电容量保持率
	层数(层)	种类	形成方法	(cm^3/g)	(%)
实施例 7-1	6	Co	化学镀	0.2	79.8
实施例 7-2				0.1	80
实施例 7-3				0.05	84.8
实施例 7-4				0.02	87
实施例 7-5				0.005	88.5
实施例 7-6				0	88.9
对比例 7	6	Co	化学镀	0.3	50

[0226] 如表7中所示，在通过化学镀法形成金属材料的实施例7-1至7-6中，获得与通过电解电镀法形成金属材料的实施例6-1至6-6相同的效果。更具体地，在每单位重量硅的小孔隙的群的容积为0.2cm^3/g或更小的实施例7-1至7-6中，放电容量保持率远高于容积不在所述范围的对比例7，而且当容积为0.05cm^3/g或更小，或者更具体地是为0cm^3/g时，放电容量保持率更高。因此，可以确认，在根据本发明实施方案的二次电池中，即使改变形成金属材料的方法，也可以提高循环特性。

[0227] (实施例8-1至8-4)

[0228] 按与实施例6-4相同的步骤形成二次电池，所不同的是，作为形成金属材料的原料，不使用钴电镀液，而使用镍电镀液(实施例8-1)、铁电镀液(实施例8-2)、锌电镀液(实施例8-3)或铜电镀液(实施例8-4)。此时，在使用镍电镀液的情况下，电流密度为2A/dm^2至10A/dm^2；在使用铁电镀液的情况下，电流密度为2A/dm^2至5A/dm^2；在使用锌电镀液的情况下，电流密度为1A/dm^2至3A/dm^2；及在使用铜电镀液的情况下，电流密度为2A/dm^2至8A/dm^2。上述电镀液为Japan Pure Chemical有限公司的电镀液。

[0229] 当测定实施例8-1至8-4的二次电池的循环特性时，得到表8中所示的结果。在表8中，还示出了实施例6-4和对比例6的结果。

[0230] [表8]

[0231] 负极活性物质：硅(电子束蒸发)

[0232] 十点平均粗糙度Rz=3.5μm

[0233] 负极活性物质中的氧含量=3at%

[0234]

	负极活性物质	金属材料		容积 (cm^3/g)	放电容量保持率 (%)
	层数(层)	种类	形成方法		
实施例 6-4	6	Co	电解电镀	0.02	88.1
实施例 8-1		Ni			87.1
实施例 8-2		Fe			87.5
实施例 8-3		Zn			87.1
实施例 8-4		Cu			87.6
对比例 6	6	Co	电解电镀	0.3	54

[0235] 如表8中所示，在形成镍等金属材料的实施例8-1至8-4中，获得与其中形成钴的实施例6-4相当的放电容量保持率，该放电容量保持率远高于对比例6。这种情况下，存在用钴作为金属材料时放电容量保持率更高的趋势。因此，可以确认，在根据本发明实施方案的二次电池中，即使改变金属材料的种类，也可以提高循环特性，而且当使用钴作为金属材料时，可以获得更好的效果。

[0236] (实施例9-1至9-6)

[0237] 按与实施例2-5相同的步骤形成二次电池，所不同的是，负极活性物质中的氧含量不为3at%，而是为2at%(实施例9-1)、10at%(实施例9-2)、20at%(实施例9-3)、30at%(实施例9-4)、40at%(实施例9-5)或45at%(实施例9-6)。

[0238] 当测定实施例9-1至9-6的二次电池的循环特性时，得到表9和图13中所示的结果。在表9中，还示出了实施例2-5和对比例2的结果。

[0239] [表9]

[0240] 负极活性物质:硅(电子束蒸发)

[0241] 十点平均粗糙度Rz=3.5μm

[0242]

	负极活性物质		含氧化物的膜		容积 (cm^3/g)	放电容量保持率 (%)
	层数(层)	氧含量(at%)	种类	形成方法		
实施例 9-1	6	2	SiO_2	液相沉积	0.02	79.2
实施例 2-5		3				90.9
实施例 9-2		10				91
实施例 9-3		20				91.2
实施例 9-4		30				91.4
实施例 9-5		40				91
实施例 9-6		45				91
对比例 2	6	3	SiO_2	液相沉积	0.3	51

[0243] 如表9中所示，在负极活性物质中的氧含量不同的实施例9-1至9-6中，如实施例2-5一样，放电容量保持率远高于对比例2。这种情况下，如表9和图13中所示，存在这样的趋势，即随着氧含量的增加，放电容量保持率增加，然后降低，并且在含量小于3at%时，放电容量保持率大大地降低。然而，当含量大于40at%时，可以获得足够的放电容量保持率，但是电池容量却降低。因此，可以确认，在根据本发明实施方案的二次电池中，即使在改变负极活性物质中的氧含量的情况下，也可以提高循环特性，而且当氧含量为3～40at%且包括两个

端点时，可以获得更好的效果。

[0244] (实施例10-1至10-3)

[0245] 按与实施例2-5相同的步骤形成二次电池，所不同的是，在沉积硅的同时，间歇地向腔室中引入氧气等，由此形成负极活性物质，使得第一含氧区和氧含量高于第一含氧区的第二含氧区交替层叠，而不是在沉积硅的同时连续地向腔室中引入氧气等，以使负极活性物质中包含氧。此时，第二含氧区的氧含量为3at%，且第二含氧区的数目为2(实施例10-1)、4(实施例10-2)或6(实施例10-3)。

[0246] 当测定实施例10-1至10-3的二次电池的循环特性时，得到表10中所示的结果。在表10中，还示出了实施例2-5和对比例2的结果。

[0247] [表10]

[0248] 负极活性物质：硅(电子束蒸发)

[0249] 十点平均粗糙度Rz=3.5μm

[0250]

	负极活性物质		含氧化物的膜		容积 (cm^3/g)	放电容量保持率 (%)
	层数(层)	第二含氧区数目	种类	形成方法		
实施例 2-5	6	–	SiO_2	液相沉积	0.02	90.9
实施例 10-1		2				91.2
实施例 10-2		4				91.6
实施例 10-3		6				91.8
对比例 2	6	3	SiO_2	液相沉积	0.3	51

[0251] 如表10中所示，在负极活性物质包括第一和第二含氧区的实施例10-1至10-3中，如实施例2-5中一样，放电容量保持率远高于对比例2。这种情况下，存在第二含氧区的数目越大，放电容量保持率越高的趋势。因此，可以确认，在根据本发明实施方案的二次电池中，即使在形成负极活性物质颗粒以便包括第一和第二含氧区的情况下，也可以提高循环特性，而且当第二含氧区的数目增加时，可以获得更好的效果。

[0252] (实施例11-1至11-6)

[0253] 按与实施例2-5相同的步骤形成二次电池，所不同的是，使用纯度为99%的硅和纯度为99.9%的金属元素作为蒸发源，形成包含硅和金属元素的负极活性物质。此时，作为金属元素，使用铁(实施例11-1)、镍(实施例11-2)、钼(实施例11-3)、钛(实施例11-4)、铬(实施例11-5)或钴(实施例11-6)。此时，调节金属元素的蒸发量，使得金属元素在负极活性物质中的含量为5at%。

[0254] 当测定实施例11-1至11-6的二次电池的循环特性时，得到表11中所示的结果。在表11中，还示出了实施例2-5和对比例2的结果。

[0255] [表11]

[0256] 负极活性物质：硅(电子束蒸发)

[0257] 十点平均粗糙度Rz=3.5μm

[0258] 负极活性物质中的氧含量=3at%

[0259] 负极活性物质中金属元素的含量=5at%

[0260]

	负极活性物质		含氧化物的膜		容积 (cm^3/g)	放电容量保持率 (%)
	层数(层)	金属元素	种类	形成方法		
实施例 2-5	6	–	SiO_2	液相沉积	0.02	90.9
实施例 11-1		Fe				91.8
实施例 11-2		Ni				91.5
实施例 11-3		Mo				91.4
实施例 11-4		Ti				91.6
实施例 11-5		Cr				91.4
实施例 11-6		Co				91.9
对比例 2	6	–	SiO_2	液相沉积	0.3	51

[0261] 如表11中所示，在负极活性物质包含硅和金属元素的实施例11-1至11-6中，与实施例2-5的情形一样，放电容量保持率远高于对比例2。这种情况下，存在放电容量保持率高于实施例2-5的趋势。因此，可以确认，在根据本发明实施方案的二次电池中，即使在负极活性物质包含金属元素的情况下，也可以提高循环特性，而且当包含金属元素时，可以获得更好的效果。

[0262] (实施例12-1)

[0263] 按与实施例2-5相同的步骤形成二次电池，所不同的是，不是通过电子束蒸发法，而是通过RF磁控溅射法形成负极活性物质。此时，采用纯度为99.99%的硅作为靶，且沉积速度为0.5nm/s。

[0264] (实施例12-2)

[0265] 按与实施例2-5相同的步骤形成二次电池，所不同的是，不是通过电子束蒸发法，而是通过CVD法形成负极活性物质。此时，分别使用硅烷和氩气作为原料和激发气体，且沉积速度和基底温度分别为1.5nm/s和200℃。

[0266] 当测定实施例12-1和12-2二次电池的循环特性时，得到表12中所示的结果。在表12中，还示出了实施例2-5和对比例2的结果。

[0267] [表12]

[0268] 负极活性物质：硅

[0269] 十点平均粗糙度Rz=3.5μm

[0270] 负极活性物质中的氧含量=3at%

[0271]

	负极活性物质		含氧化物的膜		容积 (cm^3/g)	放电容量保持率 (%)
	层数(层)	形成方法	种类	形成方法		
实施例 2-5	6	电子束蒸发	SiO_2	液相沉积	0.02	90.9
实施例 12-1		溅射				88.5
实施例 12-2		CVD				87.9
对比例 2	6	电子束蒸发	SiO_2	液相沉积	0.3	51

[0272] 如表12中所示，在形成负极活性物质的方法不同的实施例12-1和12-2中，如实施例2-5中一样，放电容量保持率远高于对比例2。这种情况下，存在放电容量保持率按作为形成负极活性物质的方法的CVD法、溅射法和电子束蒸发法的顺序渐高的趋势。因此，可以确

认，在根据本发明实施方案的二次电池中，即使改变形成负极活性物质的方法，也可以提高循环特性，而且当采用蒸发法时，可以获得更好的效果。

[0273] (实施例13-1至13-7)

[0274] 按与实施例2-5相同的步骤形成二次电池，所不同的是，负极集电体54A表面的十点平均粗糙度Rz不为3.5μm，而是为1μm(实施例13-1)、1.5μm(实施例13-2)、2.5μm(实施例13-3)、4.5μm(实施例13-4)、5.5μm(实施例13-5)、6.5μm(实施例13-6)或7μm(实施例13-7)。

[0275] 当测定实施例13-1至13-7的二次电池的循环特性时，得到表13和图14所示的结果。在表13中，还示出了实施例2-5和对比例2的结果。

[0276] [表13]

[0277] 负极活性物质：硅(电子束蒸发)

[0278] 负极活性物质中的氧含量=3at%

[0279]

	负极活性物质	含氧化物的膜		负极集电体	容积 (cm^3/g)	放电容量保持率 (%)
	层数(层)	种类	形成方法	十点平均粗糙度 Rz(μm)		
实施例 13-1	6	SiO_2	液相沉积	1	0.02	61
实施例 13-2				1.5		80.1
实施例 13-3				2.5		85.6
实施例 2-5				3.5		90.9
实施例 13-4				4.5		90.5
实施例 13-5				5.5		90.4
实施例 13-6				6.5		90.2
实施例 13-7				7		71
对比例 2	6	SiO_2	液相沉积	3.5	0.3	51

[0280] 如表13中所示，在十点平均粗糙度Rz不同的实施例13-1至13-7中，如实施例2-5中一样，放电容量保持率远高于对比例2。这种情况下，如表13和图14中所示，存在随着十点平均粗糙度Rz的增加，放电容量保持率增加，然后降低，并且在十点平均粗糙度Rz小于1.5μm或者大于6.5μm时放电容量保持率大大降低的趋势。因此，可以确认，在根据本发明实施方案的二次电池中，即使在改变负极集电体54A的表面十点平均粗糙度Rz的情况下，也可以提高循环特性，而且当十点平均粗糙度Rz为1.5～6.5μm且包括两个端点时，可以获得更好的效果。

[0281] (实施例14-1)

[0282] 按与实施例2-5相同的步骤形成二次电池，所不同的是，不采用EC，而是采用4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮(FEC)作为溶剂，其为氟化碳酸酯(单氟碳酸乙二醇酯)。

[0283] (实施例14-2)

[0284] 按与实施例2-5相同的步骤形成二次电池，所不同的是，作为溶剂，添加4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮(DFEC)作为氟化碳酸酯(二氟亚乙基碳酸酯)，且溶剂混合物具有重量比为25:5:70的组成(EC:DFEC:DEC)。

[0285] (实施例14-3,14-4)

[0286] 按与实施例14-1相同的步骤形成二次电池，所不同的是，向电解液中添加碳酸亚乙烯基酯(VC：实施例14-3)或乙烯基碳酸乙二醇酯(VEC：实施例14-4)作为溶剂，它们是含有不饱和键的环状碳酸酯。此时，VC或VEC在电解液中的含量为10wt%。

[0287] (实施例14-5)

[0288] 按与实施例14-1相同的步骤形成二次电池，所不同的是，向电解液中加入作为磺内酯的1,3-亚丙基磺内酯(PRS)作为溶剂。此时，PRS在电解液中的浓度为1wt%。

[0289] (实施例14-6)

[0290] 按与实施例14-1相同的步骤形成二次电池，所不同的是，向电解液中加入四氟硼酸锂($LiBF_4$)作为电解质盐。此时，$LiBF_4$在电解液中的浓度为0.1mol/kg。

[0291] 当测定实施例14-1至14-6的二次电池的循环特性时，得到表14中所示的结果。在表14中，还示出了实施例2-5和对比例2的结果。

[0292] 此时，除循环特性之外，还测定实施例2-5和14-5的二次电池的膨胀特性。为了测定膨胀特性，将二次电池通过下列步骤充电以测定膨胀特性。首先，为了稳定每个二次电池的电池状态，在23℃的环境下进行一个充放电循环，并在第二充电循环之前测量二次电池的厚度。接下来，在二次电池于相同环境下充电之后，测量第二充电循环之后二次电池的厚度。最后，通过计算确定膨胀率(%)=[(充电后的厚度-充电前的厚度)/充电前的厚度]×100。此时，充电条件与测定循环特性时的相同。

[0293] [表14]

[0294] 负极活性物质：硅(电子束蒸发)

[0295] 十点平均粗糙度Rz=3.5μm

[0296] 负极活性物质中的氧含量=3at%

[0297]

	负极			容积 (cm^3/g)	电解液					放电容量保持率 (%)	膨胀率 (%)
	负极活性物质	含氧化物的膜			溶剂 (wt%)				其它		
	层数 (层)	种类	形成方法		EC	FEC	DFEC	DEC			
实施例2-5	6	SiO_2	液相沉积	0.02	50	–	–	50	–	90.9	2.95
实施例14-1					–	50	–	50		91.2	–
实施例14-2					25	–	5	70		91.8	–
实施例14-3					–	50	–	50	VC	91.9	–
实施例14-4									VEC	91.8	–
实施例14-5									PRS	91	0.38
实施例14-6									$LiBF_4$	91	–
对比例2	6	SiO_2	液相沉积	0.3	50	–	–	50	–	51	–

[0298] 如表14中所示，在溶剂的组成和电解质盐的种类不同的实施例14-1至14-6中，如实施例2-5的情形一样，放电容量保持率远高于对比例2。因此，可以确认，在根据本发明实

施方案的二次电池中，即使改变溶剂的组成或电解质盐的种类，循环特性也会得到提高。

[0299] 具体地，在实施例14-1和14-2中，放电容量保持率高于实施例2-5。这种情况下，存在溶剂包括DFEC时的放电容量保持率高于溶剂包括FEC时的趋势。因此，可以确认，当溶剂包括氟化碳酸酯时，可以提高循环特性，而且当使用二氟亚乙基碳酸酯作为氟化碳酸酯时，可以获得比使用单氟亚乙基碳酸酯时更好的效果。

[0300] 而且，在实施例14-3至14-6中，放电容量保持率高于实施例2-5。这种情况下，存在溶剂包括VC或VEC时的放电容量保持率高于溶剂包括PRS或$LiBF_4$时的趋势。因此，可以确认，当包括含有不饱和键的环状碳酸酯、磺内酯或含有硼和氟的电解质盐时，可以进一步提高循环特性，而且当使用含有不饱和键的环状碳酸酯时，可以获得更好的效果。

[0301] 在溶剂包括PRS的实施例14-5中，与溶剂不包括PRS的实施例2-5相比，膨胀率大大地降低。因此，可以确认，在根据本发明实施方案的二次电池中，当溶剂包括磺内酯等时，可以改善膨胀特性。

[0302] (实施例15-1)

[0303] 按与实施例2-5相同的步骤形成二次电池，所不同的是，不是形成层叠膜类型二次电池，而是通过下列步骤形成图5和6所示的棱柱形二次电池。

[0304] 首先，在形成正极21和负极22之后，通过焊接分别将铝制的正极引线24和镍制的负极引线25连接至正极集电体21A和负极集电体22A。接着，将正极21、隔板23和负极22按该顺序层叠，沿纵向螺旋卷绕，然后模制成扁平状，由此形成电池单元20。然后，在将电池单元20装入铝制的电池壳11之后，将绝缘板12布置在电池单元20上。接下来，将正极引线24和负极引线25分别焊接在正极管脚15和电池壳11上，之后，通过激光焊接将电池盖13固定在电池壳11的开口端。最后，通过注入孔19向电池壳11中注入电解液，并用密封件19A填充注入孔19，由此形成棱柱形电池。

[0305] (实施例15-2)

[0306] 按与实施例15-1相同的步骤形成二次电池，所不同的是，不使用铝制的电池壳11，而使用铁制的电池壳11。

[0307] 当测定实施例15-1和15-2的二次电池的循环特性时，得到表15中所示的结果。在表15中，还示出了实施例2-5和对比例2的结果。

[0308] [表15]

[0309] 负极活性物质：硅(电子束蒸发)

[0310] 十点平均粗糙度Rz=3.5μm

[0311] 负极活性物质中的氧含量=3at%

[0312]

	电池构造	负极活性物质	含氧化物的膜		容积 (cm^3/g)	放电容量保持率 (%)
		层数(层)	种类	形成方法		
实施例 2-5	层叠膜	6	SiO_2	液相沉积	0.02	90.9
实施例 15-1	棱柱形(铝)					91.9
实施例 15-2	棱柱形(铁)					92.5
对比例 2	层叠膜	6	SiO_2	液相沉积	0.3	51

[0313] 如表15中所示，在电池构造不同的实施例15-1和15-2中，如实施例2-5的情形一

样，放电容量保持率远高于对比例2。这种情况下，放电容量保持率高于实施例2-5，并且存在使用铁制的电池壳11时的放电容量保持率高于铝制的电池壳11的趋势。因此，可以确认，在根据本发明实施方案的二次电池中，即使改变电池构造，也可以提高循环特性，而且当电池构造为棱柱形类型时，与电池构造为层叠膜类型的情形相比，循环特性得到进一步的提高，而且在使用铁制的电池壳11时，可以获得更好的效果。尽管未参照具体的实例进行说明，但是在包装件是由金属材料制成的棱柱形二次电池中，循环特性和膨胀特性均较层叠膜类型二次电池得到进一步的提高，所以，显而易见的是，在包装件是由金属材料制成的圆柱形二次电池中，可以获得相同的效果。

[0314] (实施例16-1至16-4)

[0315] 按与实施例2-1至2-9相同的步骤形成二次电池，所不同的是，改变负极集电体54A相对于蒸发源的前后移动速度，使每单位重量硅极小孔隙的群的容积为0.2cm^3/g(实施例16-1)、0.05cm^3/g(实施例16-2)、0.01cm^3/g(实施例16-3)或0cm^3/g(实施例16-4)。每单位重量硅极小孔隙的群的容积是通过下列数值测定的：从其上形成有负极活性物质的负极集电体54A的总重量中减去负极集电体54A的重量而确定的数值(负极活性物质硅的重量)；及侵入到直径为3～20nm且包括两个端点的孔隙中的水银量的数值(极小孔隙的群的容积)，其是通过Micromeritics的水银孔隙率计(AutoPore9500系列)测量的。

[0316] (对比例16)

[0317] 按与对比例2相同的步骤形成二次电池，所不同的是，每单位重量硅极小孔隙的群的容积为0.3cm^3/g.

[0318] 当测定实施例16-1至16-4及对比例16的二次电池的循环特性时，得到表16中所示的结果。

[0319] [表16]

[0320] 负极活性物质：硅(电子束蒸发)

[0321] 十点平均粗糙度Rz=3.5μm

[0322] 负极活性物质中的氧含量=3at%

[0323]

	负极活性物质	含氧化物的膜		容积	放电容量保持率
	层数(层)	种类	形成方法	(cm^3/g)	(%)
实施例 16-1	6	SiO_2	液相沉积	0.2	83.2
实施例 16-2				0.05	90.1
实施例 16-3				0.01	92.2
实施例 16-4				0	93.4
对比例 16	6	SiO_2	液相沉积	0.3	57.1

[0324] 如表16中所示，在形成含氧化物的膜的情况下，在每单位重量硅极小孔隙的群的容积为0.2cm^3/g或更小的实施例16-1至16-4中，放电容量保持率远高于容积不在该范围的对比例16，而且当容积为0.05cm^3/g或更小，或者为0cm^3/g时，放电容量保持率更高。这种情况下，考虑到孔隙的群(小孔隙的群和极小孔隙的群)之间的差异，存在涉及极小孔隙的群的实施例16-1至16-4的放电容量保持率高于涉及小孔隙的群的实施例2-1、2-4、2-6和2-9的趋势。结果表明，为了减小负极活性物质的表面积，极小孔隙的群的容积具有比小孔隙的群的容积更大的影响。因此，可以确认，在根据本发明实施方案的二次电池中，在形成含氧

化物的膜的情况下，当每单位重量硅极小孔隙的群的容积为0.2cm^3/g或更小时，可进一步提高循环特性。这种情况下，可以确认，当容积为0.05cm^3/g或更小，或者更具体地是为0cm^3/g时，可以获得更好的效果。

[0325] (实施例17-1至17-4)

[0326] 按与实施例6-1至6-6相同的步骤形成二次电池，所不同的是，改变负极集电体54A相对于蒸发源的前后移动速度，使得每单位重量硅极小孔隙的群的容积为0.2cm^3/g(实施例17-1)、0.05cm^3/g(实施例17-2)、0.01cm^3/g(实施例17-3)或0cm^3/g(实施例17-4)。

[0327] (对比例17)

[0328] 按与对比例6相同的步骤形成二次电池，所不同的是，每单位重量硅极小孔隙的群的容积为0.3cm^3/g。

[0329] 当测定实施例17-1至17-4及对比例17的二次电池的循环特性时，得到表17中所示的结果。

[0330] [表17]

[0331] 负极活性物质：硅(电子束蒸发)

[0332] 十点平均粗糙度Rz=3.5μm

[0333] 负极活性物质中的氧含量=3at%

[0334]

	负极活性物质	金属材料		容积	放电容量保持率
	层数(层)	种类	形成方法	(cm^3/g)	(%)
实施例 17-1	6	Co	电解电镀	0.2	83.3
实施例 17-2				0.05	90
实施例 17-3				0.01	92.1
实施例 17-4				0	93.5
对比例 17	6	Co	电解电镀	0.3	57

[0335] 如表17中所示，在形成金属材料的情况下，在每单位重量硅极小孔隙的群的容积为0.2cm^3/g或更小的实施例17-1至17-4中，放电容量保持率远高于容积超出该范围的对比例17，而且当容积为0.05cm^3/g或更小，或者为0cm^3/g时，放电容量保持率更高。这种情况下，与表16中所示结果一样，存在包括极小孔隙的群的实施例17-1、17-3和17-4的放电容量保持率高于包括小孔隙的群的实施例6-1、6-3和6-6的趋势。因此，可以确认，在根据本发明实施方案的二次电池中，即使在形成金属材料的情况下，当每单位重量硅极小孔隙的群的容积为0.2cm^3/g时，也可以进一步提高循环特性。这种情况下，可以确认，当容积为0.05cm^3/g或更小，或者更具体地是为0cm^3/g时，可以获得更好的效果。

[0336] 从表1至17及图11至14可以清楚地看出，在负极活性物质包含硅和小孔隙的群(直径为3～50nm且包括两个端点的孔隙的群)的情况下，当每单位重量硅的小孔隙的群的容积为0.2cm^3/g或更小时，不管其它条件如负极活性物质的层数或负极活性物质的组成如何，循环特性可得到提高。

[0337] 尽管已参照实施方案和实施例说明了本发明，但是本发明并不限于所述实施方案和实施例，并且是可以不同方式修改。例如，在上述实施方案和上述实施例中，为了使每单位重量硅的小孔隙的群的容积为0.2cm^3/g或更小的范围，孔隙中在必要时可包含含氧化物的膜或金属材料；然而，本发明并不限于此。只要每单位重量硅的小孔隙的群的容积为

0.2cm^3/g或更小，孔隙中可以包括任何其它填充材料。优选填充材料对二次电池的性能没有特殊的影响。

[0338] 在上述实施方案和上述材料中，作为二次电池的种类，描述了其中负极容量由锂的嵌入和脱出表示的锂离子二次电池；然而，本发明并不限于锂离子二次电池。本发明的二次电池同样适用于能够嵌入和脱出锂的负极材料的充电容量小于正极的充电容量的二次电池，因而负极的容量包括基于锂的嵌入和脱出的容量以及基于锂的析出和溶解的容量，并且以二者之和表示。

[0339] 在上述实施方案和上述实施例中，描述了电池具有棱柱形类型、圆柱形类型或层叠膜类型的情形，以及电池单元具有螺旋卷绕构造的情形；然而，本发明的二次电池同样适用于二次电池具有任何其它形状如硬币式或纽扣式的情形，而且还适用于电池单元具有任何其它构造如层叠物构造的情形。

[0340] 在上述实施方案和上述实施例中，描述了用锂作为电极反应物的情形；然而，可以使用长式元素周期表中任何其它的I族元素如钠(Na)或钾(K)，II族元素如镁(Mg)或钙(Ca)，或者任何其它轻金属如铝。长式元素周期表是IUPAC(国际纯粹和应用化学联合会)发布的IUPAC无机化学命名法的修订版。还在这种情况下，作为负极活性物质，可以使用上述实施方案中所述的负极材料。

[0341] 在上述实施方案和上述实施例中，描述了本发明的负极或二次电池中每单位重量硅的小孔隙的群的容积的适宜范围，该适宜范围源于实施例的结果；然而，该描述并不排除每单位重量硅的小孔隙的群的容积超出上述范围的可能性。更具体地，上述适宜范围是实现本发明的效果特别优选的范围，而且只要能够实现本发明的效果，所述容积可以一定程度地偏离上述范围。对上述容积没有限制，这也同样适用于每单位重量硅极小孔隙的群的容积、负极活性物质中的氧含量、负极集电体的表面十点平均粗糙度Rz等。

[0342] 本领域的技术人员应当理解，在权利要求书及其等价物的范围内，可以依据设计要求及其它因素出现各种修改、组合、次组合和变体。

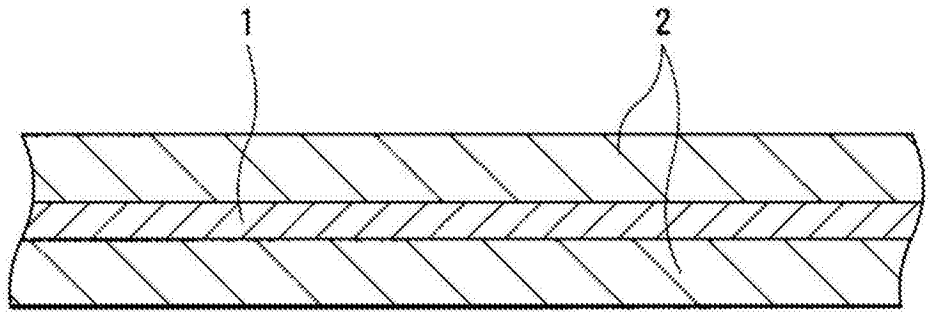


图1

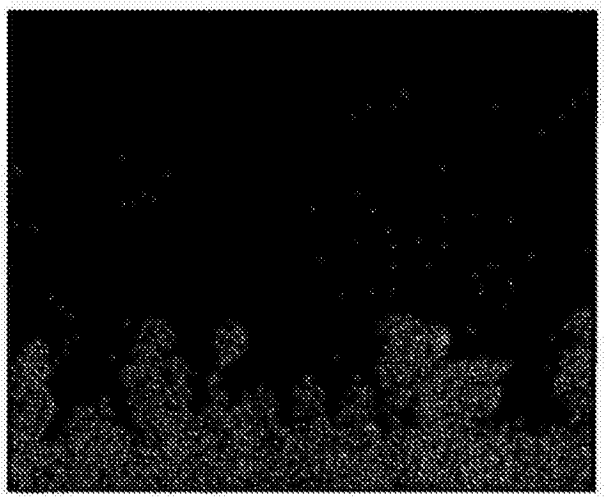


图2A

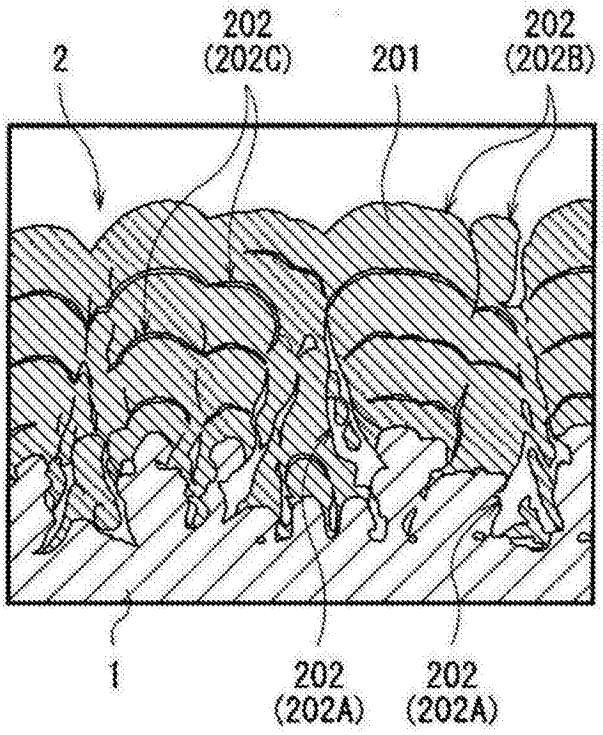


图2B

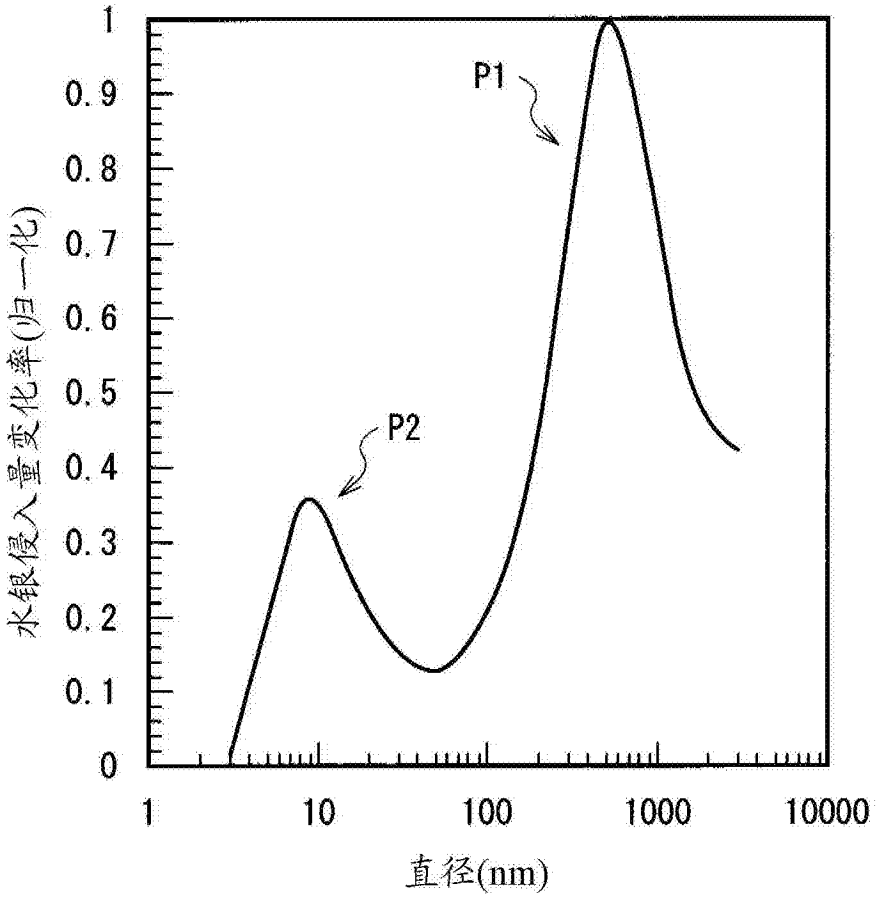

1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
水银侵入量变化率(归一化)
P1
P2
1
10
100
1000
10000
直径(nm)

图3



图4A

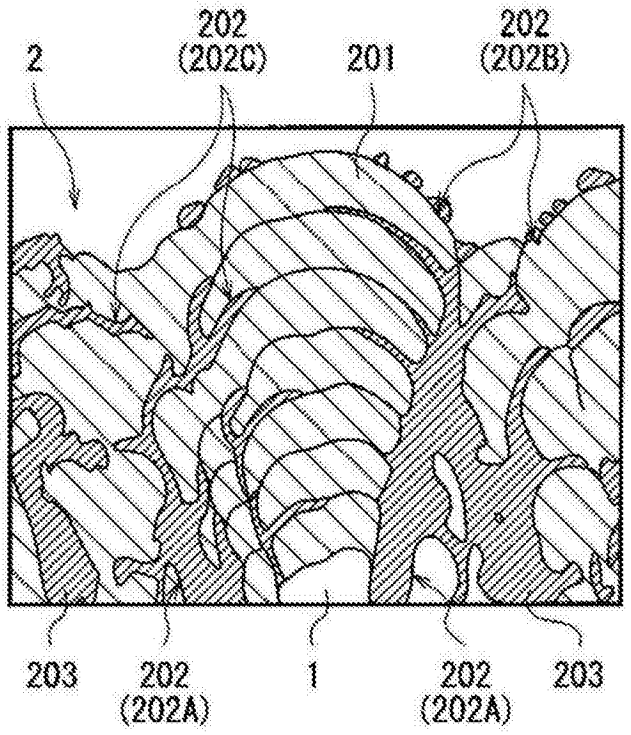


图4B

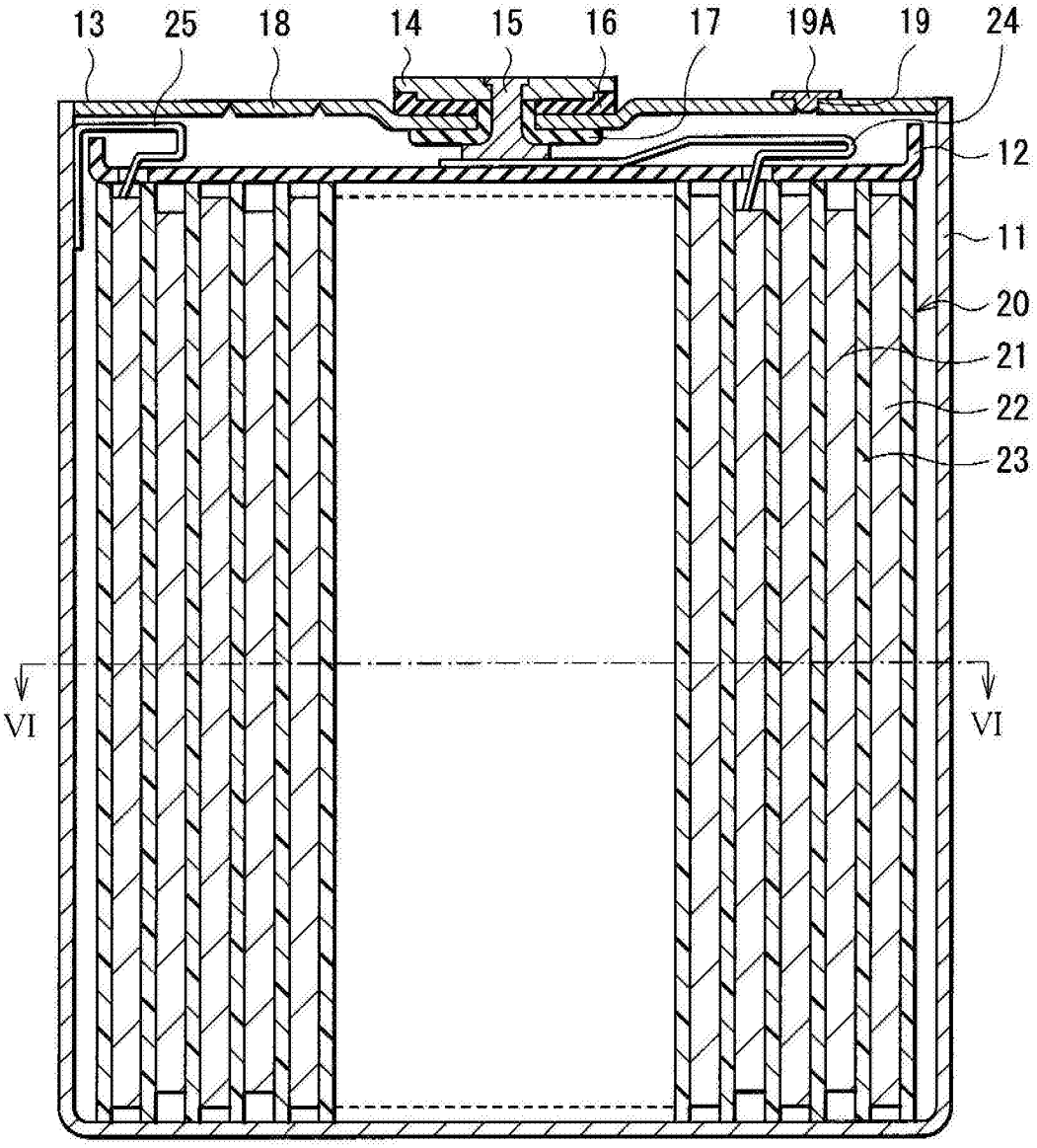


图5

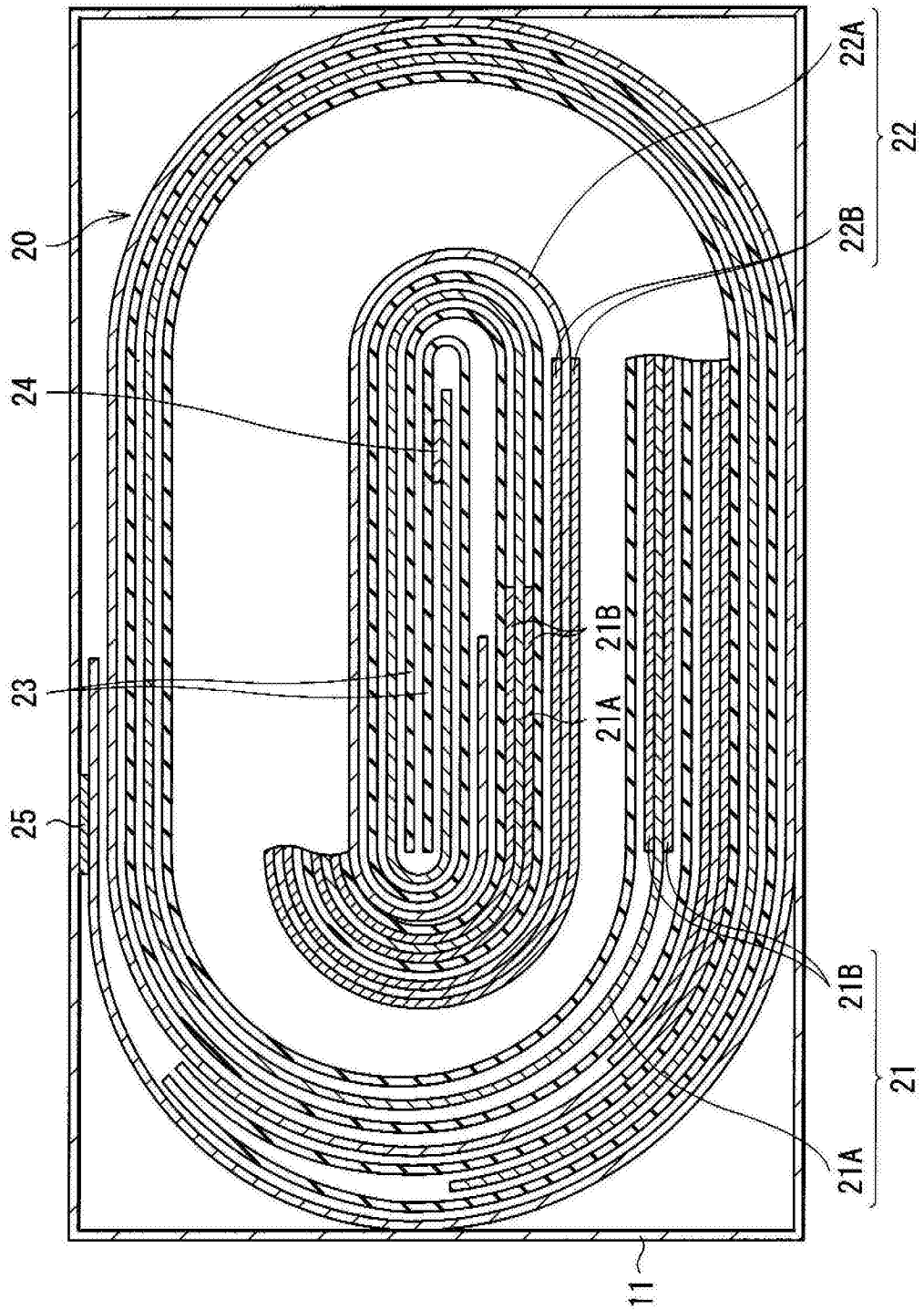


图6

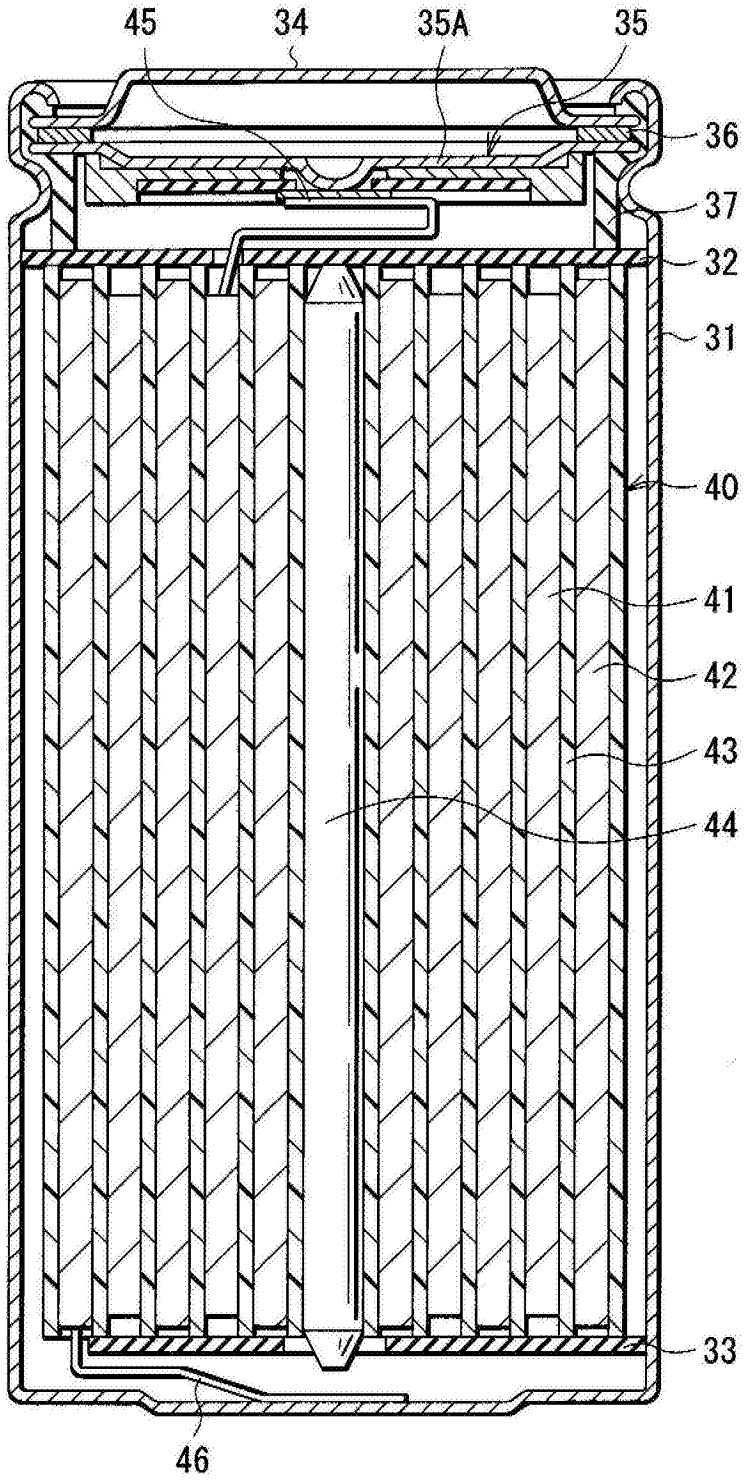


图7

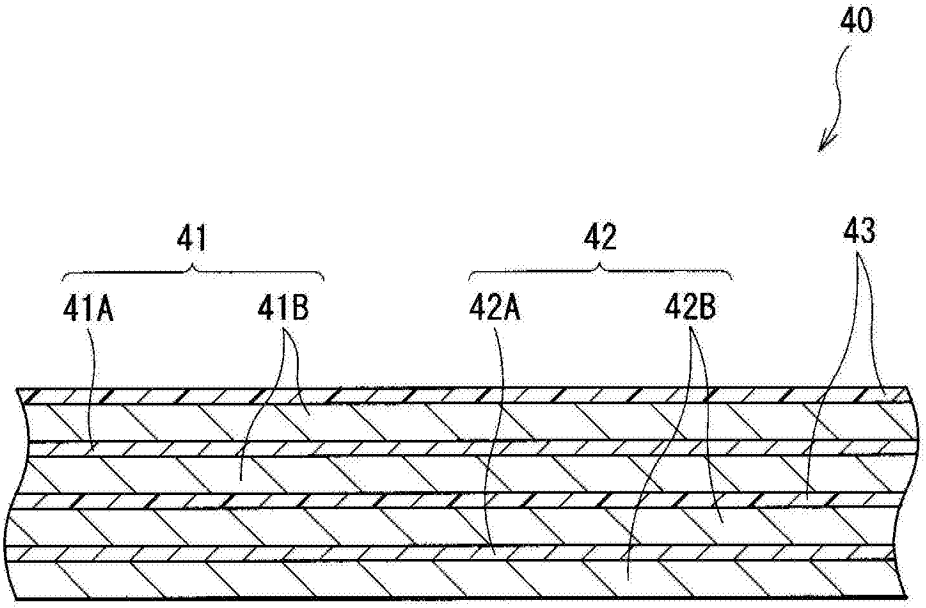


图8

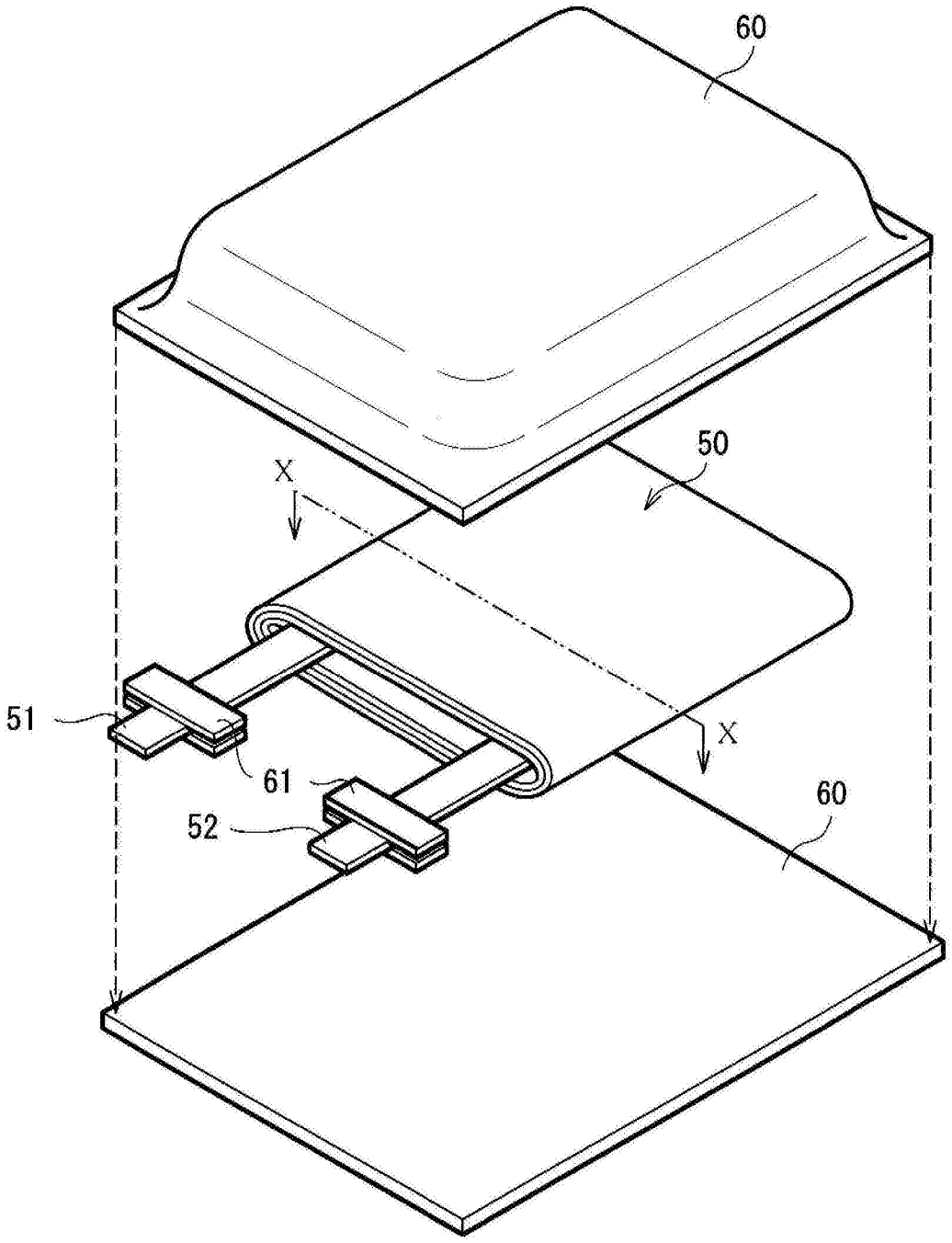


图9

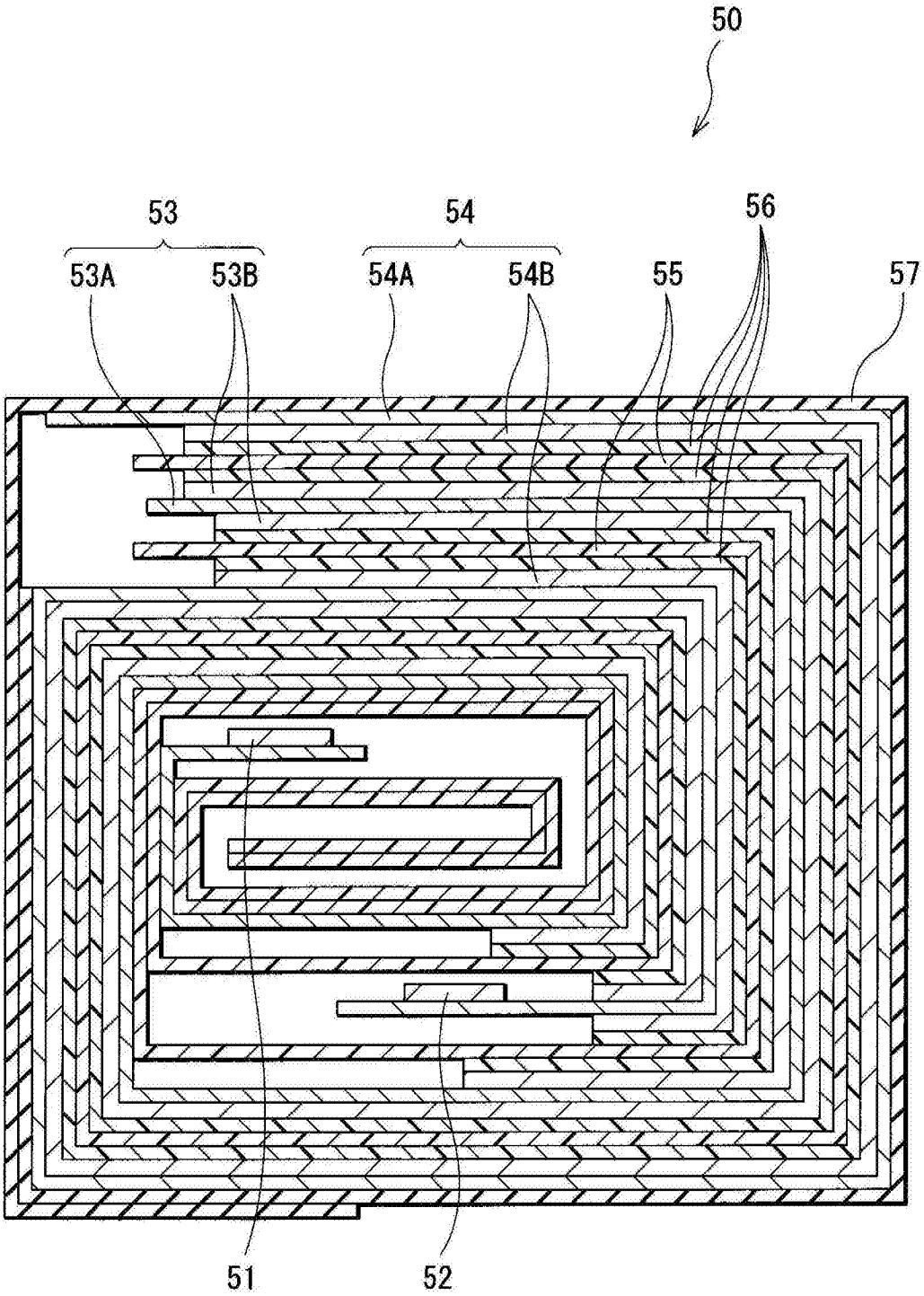


图10

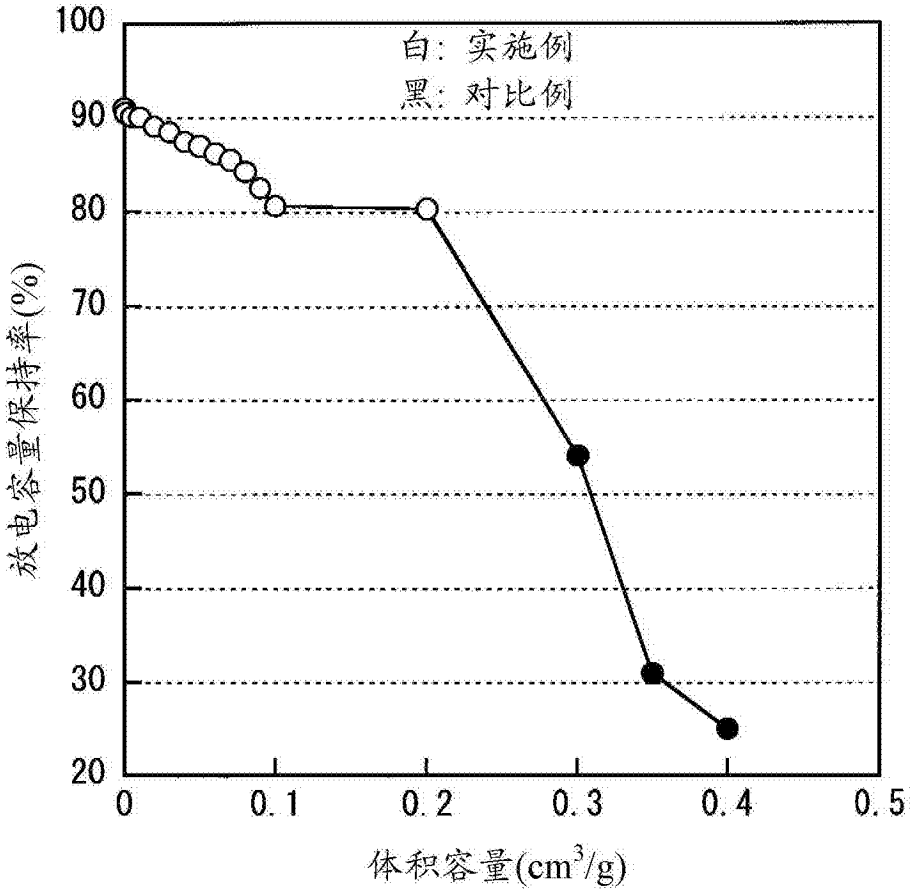

白：实施例
黑：对比例
放电容量保持率(%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
体积容量(cm3/g)

图11

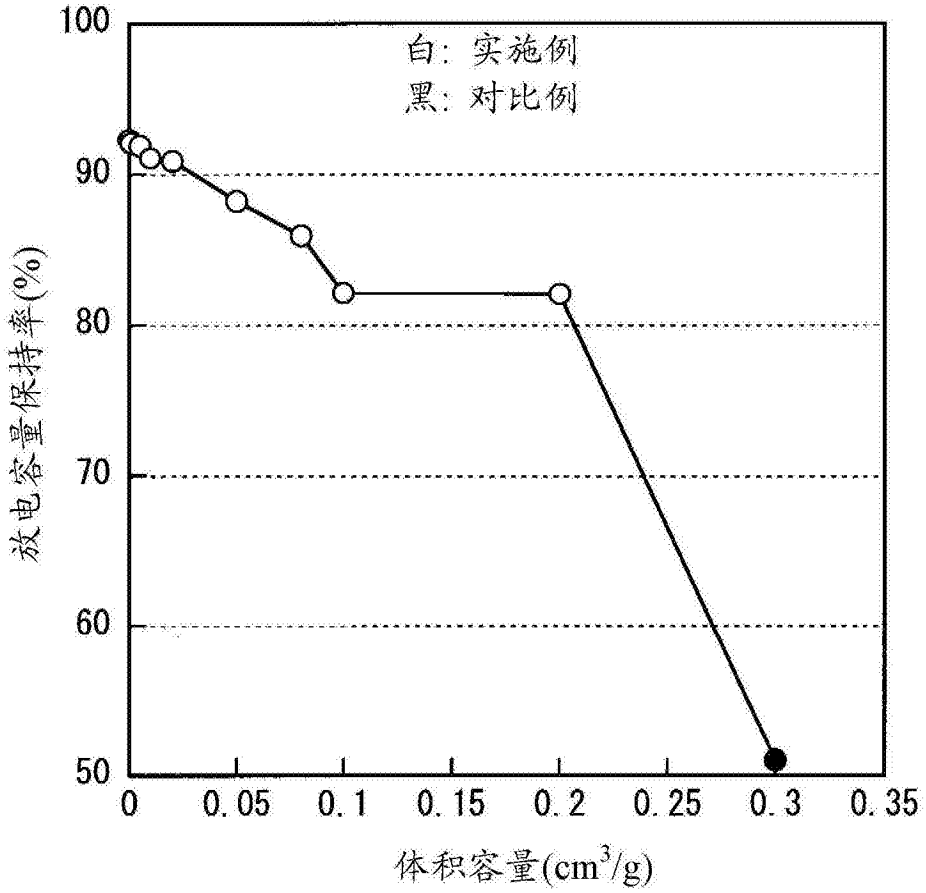

白：实施例
黑：对比例
放电容量保持率(%)
100
90
80
70
60
50
0
0.05
0.1
0.15
0.2
0.25
0.3
0.35
体积容量(cm3/g)

图12

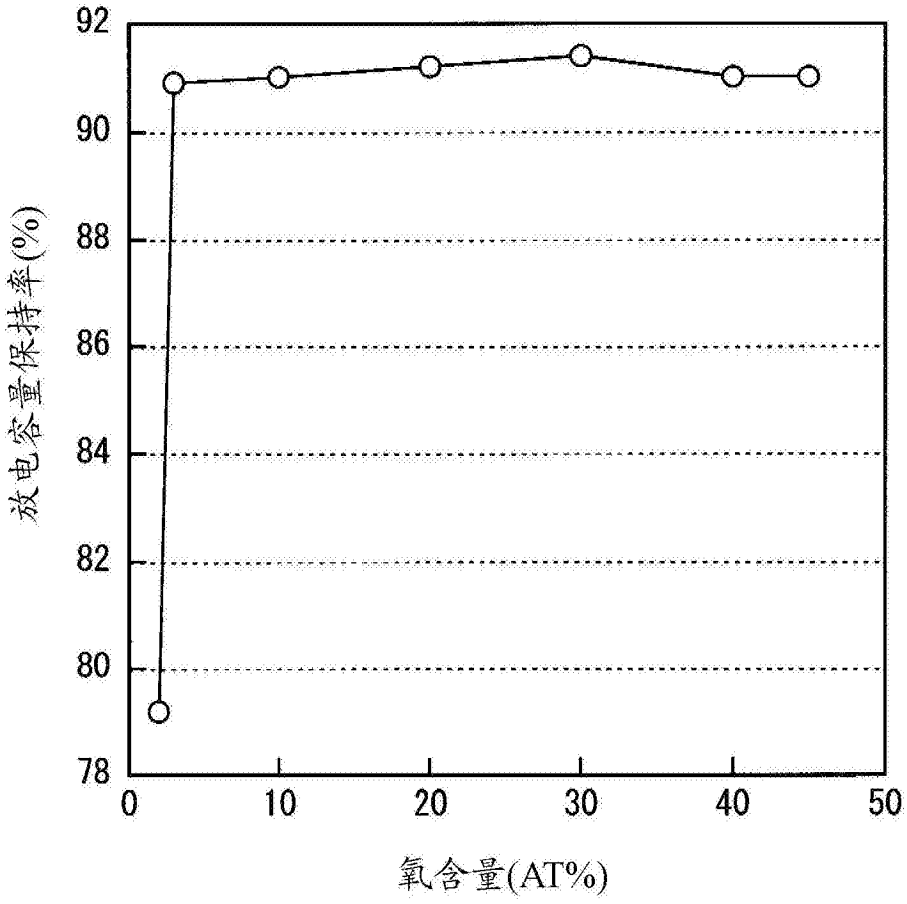


图13

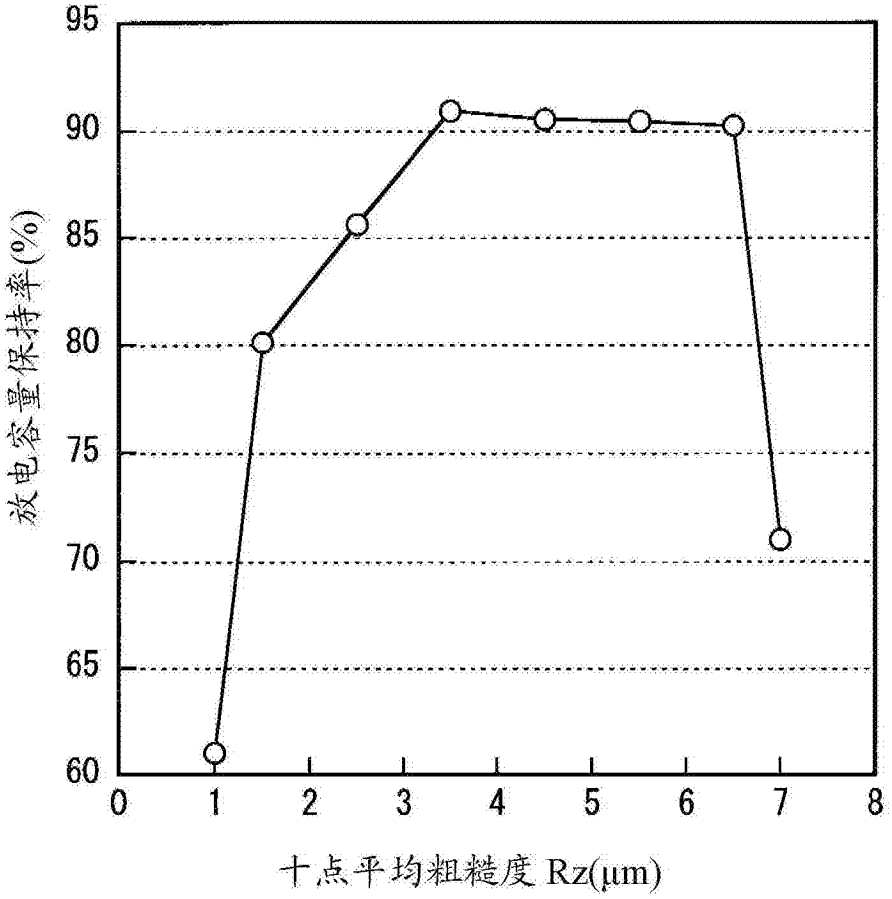


图14