

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910134402.X

[51] Int. Cl.

*H01M 10/40 (2006.01)*  
*H01M 10/36 (2006.01)*  
*H01M 4/02 (2006.01)*  
*H01M 4/36 (2006.01)*  
*H01M 4/66 (2006.01)*  
*C07C 69/96 (2006.01)*

[43] 公开日 2009年10月14日

[11] 公开号 CN 101557020A

[51] Int. Cl. (续)

*C07D 317/36 (2006.01)*  
*C07D 317/40 (2006.01)*  
*C07F 5/00 (2006.01)*  
*C07F 7/00 (2006.01)*  
*C07F 9/00 (2006.01)*  
*C07F 1/00 (2006.01)*  
*C07F 3/00 (2006.01)*  
*C07D 285/00 (2006.01)*  
*C07F 5/02 (2006.01)*  
*C07F 9/6571 (2006.01)*  
*H01M 2/02 (2006.01)*

[22] 申请日 2009.4.8

[21] 申请号 200910134402.X

[30] 优先权

[32] 2008. 4. 8 [33] JP [31] 2008 - 100185

[71] 申请人 索尼株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 广濑贵一 川濑贤一 野口和则

藤井敬之 井本理佳子

[74] 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责  
任公司

代理人 余 刚 吴孟秋

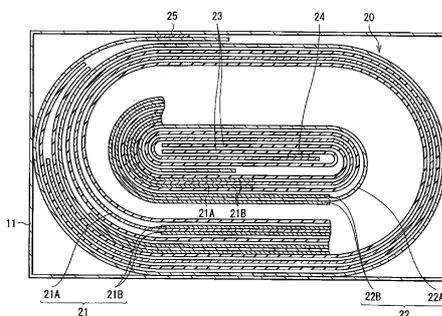
权利要求书 8 页 说明书 76 页 附图 16 页

[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以及初始充电和放电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。该负极在负极集电体上具有负极活性物质层。该负极活性物质层包含具有硅作为构成元素的结晶性负极活性物质，并且联结于负极集电体。



1. 一种二次电池，包括：

正极；

负极；以及

电解液，

其中，所述负极在负极集电体上具有负极活性物质层，

所述负极活性物质层包含具有硅(Si)作为构成元素的结晶性负极活性物质，并且联结于所述负极集电体。

2. 根据权利要求1所述的二次电池，其中，

所述负极活性物质是选自由硅的单质、硅的合金以及硅的化合物组成的组中的至少一种；并且

所述负极活性物质层与所述负极集电体的至少一部分界面合金化。

3. 根据权利要求1所述的二次电池，其中，所述负极活性物质层包括具有多层结构的部分。

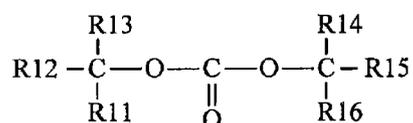
4. 根据权利要求1所述的二次电池，其中，所述负极活性物质层在其内部具有空隙。

5. 根据权利要求1所述的二次电池，其中，所述负极活性物质层具有与所述负极集电体接触的部分以及不与所述负极集电体接触的部分。

6. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述负极活性物质为多个颗粒的状态,并且所述负极活性物质的至少一部分在沿所述负极集电体的表面的方向上是扁平的。
7. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,  
通过X射线衍射获得的所述负极活性物质的(111)晶面的衍射峰的半宽度( $2\theta$ )为20度以下;并且  
通过X射线衍射获得的由所述负极活性物质的(111)晶面引起的微晶大小为10 nm以上。
8. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述负极活性物质具有氧(O)作为构成元素,并且所述负极活性物质中的氧含量在1.5%(原子数)~40%(原子数)的范围内。
9. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述负极活性物质在其厚度方向上具有包含氧的含氧区域,并且所述含氧区域中的氧含量高于其他区域中的氧含量。
10. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述负极活性物质具有选自由铁(Fe)、镍(Ni)、钼(Mo)、钛(Ti)、铬(Cr)、钴(Co)、铜(Cu)、锰(Mn)、锌(Zn)、锗(Ge)、铝(Al)、锆(Zr)、银(Ag)、锡(Sn)、锑(Sb)以及钨(W)组成的组中的至少一种金属元素作为构成元素。
11. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述负极活性物质包括具有金属元素作为构成元素的部分,并且所述部分为合金状态或化合物状态。
12. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述负极活性物质层通过喷涂法形成。

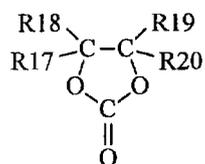
13. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述负极集电体的表面的十点平均粗糙度 Rz 为 1.5  $\mu\text{m}$  以上。
14. 根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述电解液包含溶剂,所述溶剂包含由化学式1表示的具有卤素作为构成元素的链状碳酸酯和由化学式2表示的具有卤素作为构成元素的环状碳酸酯中的至少一种、由化学式3至化学式5表示的具有不饱和键的环状碳酸酯、磺内酯以及酸酐:

化学式1



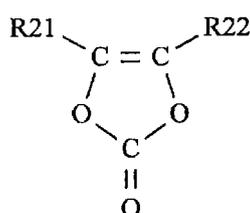
其中 R11 ~ R16 是氢、卤素、烷基或卤代烷基,并且 R11 ~ R16 中的至少一个为卤素或卤代烷基;

化学式2



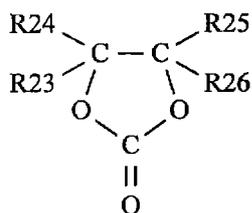
其中 R17 ~ R20 是氢、卤素、烷基或卤代烷基,并且 R17 ~ R20 中的至少一个为卤素或卤代烷基;

化学式3



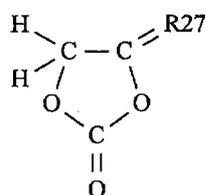
其中 R21 和 R22 是氢或烷基;

## 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

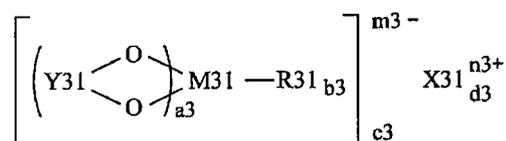


其中 R27 是亚烷基。

15. 根据权利要求 14 所述的二次电池，其中，所述由化学式 1 表示的具有卤素作为构成元素的链状碳酸酯是碳酸氟甲酯甲酯、二(氟甲基)碳酸酯或碳酸二氟甲酯甲酯，所述由化学式 2 表示的具有卤素作为构成元素的环状碳酸酯是 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。
16. 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<sub>6</sub>)、四氟硼酸锂(LiBF<sub>4</sub>)、高氯酸锂(LiClO<sub>4</sub>)、六氟砷酸锂(LiAsF<sub>6</sub>)、由化学式 6 至化学式 8 表示

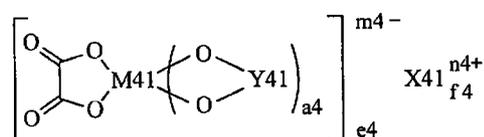
的化合物、以及由化学式 9 至化学式 11 表示的化合物组成的组中的至少一种的电解质盐，

### 化学式 6



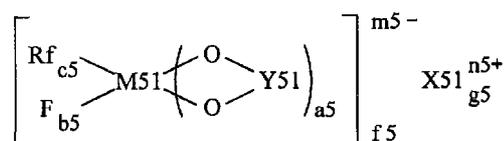
其中，X31 为长周期型周期表中的 1 族元素或 2 族元素或者铝 (Al)，M31 为过渡金属元素、长周期型周期表中的 13 族元素、14 族元素或 15 族元素，R31 为卤素，Y31 为  $-(\text{O}=\text{C})\text{---R32}\text{---C}(\text{=O})-$ 、 $-(\text{O}=\text{C})\text{---C}(\text{R33})_2-$  或  $-(\text{O}=\text{C})\text{---C}(\text{=O})-$ ，R32 为亚烷基、卤代亚烷基、亚芳基或卤代亚芳基，R33 为烷基、卤代烷基、芳基或卤代芳基，a3 是整数 1~4 中的一个，b3 是 0、2 或 4，以及 c3、d3、m3 以及 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  $-(\text{O}=\text{C})\text{---}(\text{C}(\text{R41})_2)_{\text{b4}}\text{---C}(\text{=O})-$ 、 $-(\text{R43})_2\text{C}\text{---}(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{c4}}\text{---C}(\text{=O})-$ 、 $-(\text{R43})_2\text{C}\text{---}(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{c4}}\text{---C}(\text{R43})_2-$ 、 $-(\text{R43})_2\text{C}\text{---}(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{c4}}\text{---S}(\text{=O})_2-$ 、 $-(\text{O}=\text{C})\text{---}(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{d4}}\text{---S}(\text{=O})_2-$  或  $-(\text{O}=\text{C})\text{---}(\text{C}(\text{R42})_2)_{\text{d4}}\text{---S}(\text{=O})_2-$ ，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 以及 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



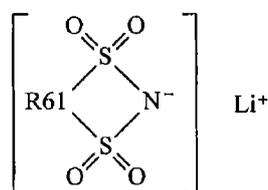
其中，X51 为长周期型周期表中的 1 族元素或 2 族元素，M51 为过渡金属元素、长周期型周期表中的 13 族元素、14 族元素或 15 族元素，Rf 为碳数在 1~10 的范围内的氟化烷基或碳数在 1~10 的范围内的氟化芳基，Y51 为  $-(\text{O}=\text{C})-(\text{C}(\text{R51})_2)_{d5}-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-(\text{R52})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R51})_2)_{d5}-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-(\text{R52})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R51})_2)_{d5}-\text{C}(\text{R52})_2-$ 、 $-(\text{R52})_2\text{C}-(\text{C}(\text{R51})_2)_{d5}-\text{S}(\text{O})_2-$ 、 $-(\text{O}=\text{S})-(\text{C}(\text{R51})_2)_{e5}-\text{S}(\text{O})_2-$  或  $-(\text{O}=\text{C})-(\text{C}(\text{R51})_2)_{e5}-\text{S}(\text{O})_2-$ ，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 以及 n5 为 1 或 2，b5、c5 以及 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



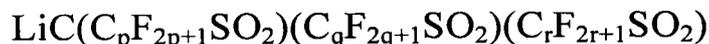
其中，m 和 n 为 1 以上的整数；

## 化学式 10



其中，R61 是碳数在 2~4 的范围内的直链或支链的全氟亚烷基；

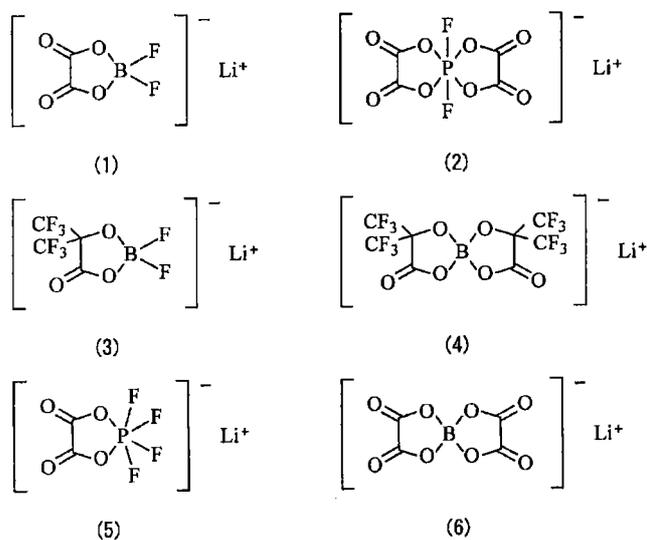
## 化学式 11



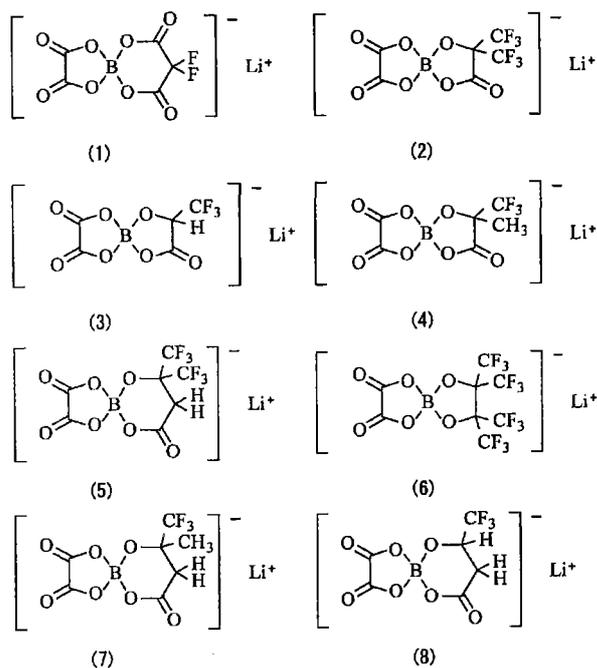
其中，p、q 以及 r 是 1 以上的整数。

17. 根据权利要求 16 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)至 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)至 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，

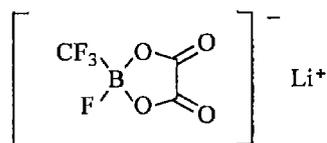
### 化学式 12



### 化学式 13



## 化学式 14



18. 根据权利要求 1 所述的二次电池, 其中, 所述正极、所述负极以及所述电解液容纳在圆柱形或方形封装件中。
19. 根据权利要求 18 所述的二次电池, 其中, 所述封装件包含铁或铁合金。
20. 一种负极, 该负极在负极集电体上具有负极活性物质层, 其中, 所述负极活性物质层包含具有硅作为构成元素的结晶性负极活性物质, 并且联结于所述负极集电体。

## 负极以及二次电池

### 相关申请的引用

本发明包含涉及在于 2008 年 4 月 8 日向日本专利局提交的日本优先权专利申请 JP 2008-100185 中披露的主题，将其全部内容并入本文作为参考。

### 技术领域

本发明涉及一种在负极集电体上具有负极活性物质层的负极以及包括该负极的二次电池。

### 背景技术

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，并且强烈要求减少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。

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。负极活性物质层包含有助于充电和放电反应的负极活性物质。

作为负极活性物质，已经广泛使用碳材料。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（4199 mAh/g）显著高于石墨的理论容量（372 mAh/g），因此期待电池容量由此被大大地改善。

在使用硅作为负极活性物质的情况下，使用蒸发法作为形成负极活性物质层的方法。在蒸发法中，负极活性物质层联结于负极集电体并与负极集电体结合，因此在充电和放电时负极活性物质层几乎不会膨胀和收缩。然而，在通过使用蒸发法沉积硅的情况下，存在硅膜变成非结晶性（非晶态）的担忧。在非晶态硅膜中，物理性能易于随时间改变，并且负极活性物质层与负极集电体的接触强度由于受氧化的影响易于降低。因此，作为二次电池的重要特性的循环特性、充电和放电特性等会降低。

对于使用硅作为负极活性物质，已经提出了各种技术。具体地说，关于负极活性物质的组成，使用具有硅和过渡金属元素作为构成元素的负极活性物质的技术是已知的，如在例如日本未审查专利申请公开号 2003-007295 中所描述的。而且，关于沉积负极活性物质的方法，主要由硅构成的颗粒没有熔融或蒸发但分散在空气中，并且用分散的颗粒喷涂负极集电体的表面，从而使硅沉积的技术是已知的，如在例如日本未审查专利申请公开号 2005-310502 中所描述的。此外，关于负极活性物质的结晶状态，例如，日本未审查专利申请公开号 2002-083594 披露了一种使用非晶态或微结晶性硅的技术，而日本未审查专利申请公开号 2007-194207 披露了一种使用

结晶性（拉曼位移为  $490\text{ cm}^{-1} \sim 500\text{ cm}^{-1}$  以及峰半宽度为  $10\text{ cm}^{-1} \sim 30\text{ cm}^{-1}$ ）硅的技术。

## 发明内容

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。所以，已期望二次电池的循环特性的进一步改善。在这种情况下，为了获得优异的循环特性，改善初始充电和放电特性也是重要的。

考虑到上述问题，在本发明中，期望提供一种能够改善循环特性和初始充电和放电特性的负极和二次电池。

根据本发明的实施方式，提供了一种在负极集电体上包括负极活性物质层的负极，其中，所述负极活性物质层包含具有硅作为构成元素的结晶性负极活性物质，并且联结于负极集电体。而且，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，其中所述负极具有上述结构。

根据本发明实施方式的负极，所述负极活性物质层包含具有硅作为构成元素的结晶性负极活性物质，并且联结于负极集电体。在这种情况下，与负极活性物质是非结晶性（非晶态）的情况或负极活性物质层没有联结于负极集电体的情况相比，负极活性物质的物理性能几乎不会随时间改变，并且在电极反应中负极活性物质层几乎不会膨胀和收缩。因此，根据使用本发明实施方式的负极的二次电池，能够改善循环特性以及初始充电和放电特性。

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

图 1 是示出了根据本发明实施方式的负极的结构剖视图；

图 2A 和图 2B 是示出了图 1 所示的负极的结构剖视图的 SEM 照片及其示意图；

图 3A 和图 3B 是示出了图 1 所示的负极的另一剖视图结构的 SEM 照片及其示意图；

图 4A 和图 4B 是示出了图 1 所示的负极的又一剖视图结构的 SEM 照片及其示意图；

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；

图 6 是沿图 5 所示的第一种二次电池的线 VI-VI 的剖视图；

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；

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；

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；

图 10 是沿图 9 所示的螺旋卷绕电极体的线 X-X 的剖视图；

图 11 是示出了半宽度与放电容量保持率/初始充电和放电效率之间的关系的曲线图；

图 12 是示出了微晶大小与放电容量保持率/初始充电和放电效率之间的关系的曲线图;

图 13 是示出了氧含量与放电容量保持率/初始充电和放电效率之间的关系的曲线图;

图 14 是示出了第二含氧区域的数量与放电容量保持率/初始充电和放电效率之间的关系的曲线图;

图 15 是示出了用于形成负极活性物质层的材料的中值粒径 (median size) 与放电容量保持率/初始充电和放电效率之间的关系的曲线图; 以及

图 16 是示出了十点平均粗糙度 (ten point height of roughness profile)  $R_z$  与放电容量保持率/初始充电和放电效率之间的关系的曲线图。

## 具体实施方式

在下文中, 将参照附图详细地描述本发明的实施方式。

图 1 示出了根据本发明实施方式的负极的剖视结构。负极例如用于如二次电池的电化学装置。该负极具有: 有一对相对面的负极集电体 1 以及设置在其上的负极活性物质层 2。

负极集电体 1 优选由具有良好的电化学稳定性、良好的导电性 (导电率) 以及良好的机械强度的金属材料制成。作为这样的金属材料, 例如, 可以包括铜、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。

尤其是，金属材料优选具有一种或多种不与电极反应物形成金属间化合物的金属元素作为构成元素。在与电极反应物形成金属间化合物的情况下，存在这样的可能性，即，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），受到由于负极活性物质层 2 的膨胀和收缩引起的应力的影响，集电性会降低，或者负极活性物质层 2 会与负极集电体 1 分离。作为这样的金属元素，例如，可以包括铜、镍、钛、铁、铬等。

而且，金属材料优选具有一种或多种与负极活性物质层 2 合金化的金属元素。从而，可以改善负极集电体 1 与负极活性物质层 2 之间的粘着性，因此，负极活性物质层 2 几乎不会与负极集电体 1 分离。作为不与电极反应物形成金属间化合物而与负极活性物质层 2 合金化的金属元素，例如，在负极活性物质层 2 包含硅作为负极活性物质的情况下，可以包括铜、镍、铁等。根据强度和导电性，这些金属元素也是优选的。

负极集电体 1 可以具有单层结构或多层结构。在负极集电体 1 具有多层结构的情况下，例如，优选与负极活性物质层 2 邻近的层由与负极活性物质层 2 合金化的金属材料制成，而不与负极活性物质层 2 邻近的层由其他金属材料制成。

负极集电体 1 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 1 与负极活性物质层 2 之间的粘着性。在这种情况下，至少将与负极活性物质层 2 相对的负极集电体 1 的表面粗糙化就足够了。作为粗糙化方法，例如，可以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 1 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”。作为其他粗糙化方法，例如，可以包括其中对压制的铜箔进行喷沙（sandblast）的方法等。

负极集电体 1 的表面的十点平均粗糙度  $R_z$  优选为  $1.5\ \mu\text{m}$  以上，并且更优选在  $1.5\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$  的范围内，更优选在  $3\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$  的范围内。从而可以进一步改善负极集电体 1 与负极活性物质层 2 之间的粘着性。更具体地说，在十点平均粗糙度  $R_z$  小于  $1.5\ \mu\text{m}$  的情况下，存在不能获得充分的粘着性的可能性。同时，在十点平均粗糙度  $R_z$  大于  $40\ \mu\text{m}$  的情况下，粘着性会降低。

负极活性物质层 2 例如通过喷涂法形成。具体地，负极活性物质层 2 包含结晶性负极活性物质，并且联结于负极集电体 1。上述表达“联结于负极集电体 1”是指结晶性负极活性物质直接形成（沉积）在负极集电体 1 上的状态（aspect）。因此，上述状态不包括作为使用除了喷涂法之外的方法（例如，涂覆法、烧结法等）的结果，负极活性物质通过中间的其他材料（例如，负极粘结剂等）间接地联结于负极集电体 1 的情况，或负极活性物质简单地邻近负极集电体 1 的表面的情况。在负极活性物质层 2 联结于负极集电体 1 的情况下，负极活性物质层 2 物理地固定在负极集电体 1 上，因此在电极反应中负极活性物质层 2 几乎不会膨胀和收缩。

可以通过例如 X 射线衍射来检查负极活性物质是否是结晶性的。具体地说，在通过 X 射线衍射观察到尖锐峰的情况下，负极活性物质具有结晶性。

负极活性物质层 2 的至少一部分联结于负极集电体 1 就足够了。即使仅负极活性物质层 2 的一部分联结于负极集电体 1，与负极活性物质层 2 没有联结于负极集电体 1 的情况相比，也可以改善负极活性物质层 2 与负极集电体 1 的接触强度。如果负极活性物质层 2 的一部分联结于负极集电体 1，则负极活性物质层 2 具有与负极集电体 1 接触的部分以及不与负极集电体 1 接触的部分。

在负极活性物质层 2 不具有非接触部分的情况下，负极活性物质层 2 的整个区域（面积）与负极集电体 1 接触，因此可以改善两者之间的电子传导性。同时，在这种情况下，在电极反应中负极活性物质层 2 膨胀和收缩的情况下，不存在逃逸（松弛空间），因此在这样的膨胀和收缩中负极集电体 1 由于受应力的影响会变形。

同时，在负极活性物质层 2 具有非接触部分的情况下，在电极反应中负极活性物质层 2 膨胀和收缩的情况下，存在逃逸（松弛空间），因此在这样的膨胀和收缩的情况下负极集电体 1 由于应力的影响几乎不会变形。同时，在这种情况下，由于在负极活性物质层 2 与负极集电体 1 之间存在非接触部分，因此可能降低它们之间的电子传导性。

负极活性物质层 2 例如设置在负极集电体 1 的两个面上。然而，负极活性物质层 2 可以设置在负极集电体 1 的仅单个面上。

负极活性物质层 2 优选与负极集电体 1 的至少一部分界面合金化。从而，在电极反应中负极活性物质层 2 几乎不会膨胀和收缩，因此可以防止负极活性物质层 2 的破裂。而且，从而可以改善负极集电体 1 与负极活性物质层 2 之间的电子传导性。“合金化”不仅包括负极集电体 1 的元素与负极活性物质层 2 的元素形成完全合金的情况，而且包括负极集电体 1 与负极活性物质层 2 的元素混合的情况。在这种情况下，在其界面上，负极集电体 1 的元素可以扩散到负极活性物质层 2 中，或负极活性物质层 2 的元素可以扩散到负极集电体 1 中，或者两者的元素可以彼此扩散其中。

负极活性物质层 2 可以具有通过负极活性物质的单个沉积步骤而形成的单层结构。此外，负极活性物质层 2 可以具有通过多个沉积步骤形成的多层结构。在这种情况下，负极活性物质层 2 可以包括部分具有多层结构的部分。然而，在沉积步骤中伴随高热的情况

下，为了防止负极集电体 1 的热损伤，负极活性物质层 2 优选具有多层结构。当负极活性物质的沉积步骤被分成几个步骤时，与通过单个沉积步骤沉积负极活性物质的情况相比，负极集电体 1 暴露在高热下的时间被减少。

负极活性物质层 2 中优选具有空隙。在电极反应中负极活性物质层 2 膨胀和收缩的情况下，空隙用作逃逸（松弛空间），因此从而负极活性物质层 2 几乎不会膨胀和收缩。

负极活性物质包含具有作为构成元素的硅的材料作为能够嵌入和脱嵌电极反应物的负极材料，由于这样的材料具有高的嵌入和脱嵌电极反应物的能力，由此可以获得高能量密度。这样的材料可以是硅的单质、合金或化合物，或至少部分可以具有其一相或多相。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。

在本发明中的“合金”，除了由两种以上金属元素构成的合金以外，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。

作为硅的合金，例如，可以包括包含选自由锡（Sn）、镍、铜、铁、钴、锰（Mn）、锌、铟（In）、银（Ag）、钛、锗（Ge）、铋（Bi）、锑（Sb）以及铬组成的组中的至少一种作为除了硅以外的构成元素的合金。

作为硅的化合物，例如，可以包括具有氧和碳（C）作为除了硅以外的构成元素的化合物。而且，硅的化合物可以包含一种或多种针对硅的合金而描述的元素作为除了硅以外的构成元素。

负极活性物质具有多个颗粒的状态。在这种情况下，颗粒状负极活性物质可以具有任何形状。特别地，负极活性物质的至少一部分优选具有扁平形状。“扁平形状”是指负极活性物质具有这样的形状，即负极活性物质具有在沿负极集电体 1 的表面的方向上的长轴以及在与表面相交的方向上的短轴。这样的扁平形状是在负极活性物质层 2 通过使用喷涂法形成的情况下观察到的负极活性物质的形状特性。如果在通过使用喷涂法形成负极活性物质层 2 中，形成材料的熔融温度高，则颗粒状负极活性物质倾向于具有扁平形状。在多个颗粒状态的负极活性物质具有扁平形状的情况下，每一负极活性物质在横向方向上彼此重叠（交迭），并且易于彼此接触（接触点的数目增加）。因此，负极活性物质层 2 中的电子传导性增加。

通过 X 射线衍射获得的在负极活性物质的(111)晶面中的衍射峰的半宽度( $2\theta$ )优选为 20 度以下，并且更优选在 0.6 度~20 度的范围内。从而，可以确保负极活性物质的结晶性。

通过 X 射线衍射获得的由负极活性物质的(111)晶面引起的微晶大小优选为 10 nm 以上，并且更优选在 10 nm~150 nm 的范围内，更优选在 20 nm~100 nm 的范围内。从而，可以确保负极活性物质的结晶性，并且可以改善在电极反应中电极反应物（例如，二次电池中的锂离子）的扩散特性。更具体地说，在微晶大小小于 10 nm 的情况下，电极反应物的扩散特性会降低。同时，在微晶大小大于 150 nm 的情况下，在电极反应中，很难防止负极活性物质层 2 的膨胀和收缩，并且负极活性物质层会破裂。

负极活性物质优选具有氧作为构成元素，因为由此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，至少一部分氧优选与一部分硅结合。在这种情况下，结合状态可以为一氧化硅、二氧化硅的形式，或以其他亚稳态的形式。

负极活性物质中的氧含量优选在 1.5% (原子数) ~ 40% (原子数) 的范围内, 因为由此可以获得更高的效果。更具体地说, 在氧含量小于 1.5% (原子数) 的情况下, 存在不能充分防止负极活性物质层 2 的膨胀和收缩的可能性。同时, 在氧含量大于 40% (原子数) 的情况下, 电阻可能会过度增加。当在电化学装置中负极与电解液一起使用时, 负极活性物质并不包括通过电解液等的分解反应而形成的涂层。即, 在计算负极活性物质中的氧含量时, 上述涂层中的氧并不在计算中被包括。

具有氧的负极活性物质可以通过在沉积负极材料中将氧气连续引入到室中而形成。尤其是, 在期望的氧含量不能仅通过引入氧气而获得的情况下, 可以将液体 (例如, 水蒸气等) 引入到室中作为氧的供应源。

而且, 负极活性物质优选具有含氧区域, 在该含氧区域中, 负极活性物质在厚度方向上具有氧, 并且在含氧区域中的氧含量优选高于其他区域中的氧含量。从而, 可以防止负极活性物质层 2 的膨胀和收缩。除了含氧区域以外的区域有可能具有氧或不具有氧。不用说, 在除了含氧区域以外的区域具有氧的情况下, 其氧含量低于含氧区域中的氧含量。

在这种情况下, 为了进一步防止负极活性物质层 2 的膨胀和收缩, 除了含氧区域以外的区域优选也具有氧, 并且负极活性物质优选包括第一含氧区域 (具有更低的氧含量的区域) 和比第一含氧区域具有更高的氧含量的第二含氧区域 (具有更高的氧含量的区域)。在这种情况下, 优选第二含氧区域夹在第一含氧区域之间。更优选第一含氧区域和第二含氧区域交替并反复地层叠。从而, 可以获得更高的效果。第一含氧区域中的氧含量优选尽可能小。第二含氧区域中的氧含量例如类似于上述在负极活性物质包含氧的情况下的氧含量。

例如，在沉积负极材料时，通过间歇地将氧气引入到室中或者改变引入到室中的氧气的量可以形成具有第一含氧区域和第二含氧区域的负极活性物质。不用说，在期望的氧含量不能仅仅通过引入氧气而获得的情况下，可以将液体（例如水蒸气等）引入到室中。

第一含氧区域的氧含量与第二含氧区域的氧含量有可能明显不同或不明显不同。尤其是，在上述氧气的引入量连续变化的情况下，氧含量可以连续变化。在氧气的引入量间歇变化的情况下，第一含氧区域和第二含氧区域变成所谓的“层”。同时，在氧气的引入量连续变化的情况下，第一含氧区域和第二含氧区域变成“层状（lamellar state）”而不是“层”。在层状下，负极活性物质中的氧含量高低反复分布。在这种情况下，优选氧含量在第一含氧区域与第二含氧区域之间逐渐地或连续地变化。在氧含量快速变化的情况下，离子扩散特性可能降低，或电阻可能增加。

而且，负极活性物质优选具有选自自由铁、镍、钼、钛、铬、钴、铜、锰、锌、锆、铝、锗、银、锡、铋以及钨组成的组中的至少一种金属元素作为构成元素。从而，可以改善负极活性物质的粘结特性，可以防止负极活性物质层 2 的膨胀和收缩，并且可以降低负极活性物质的电阻。负极活性物质中的金属元素的含量可以任意设定。然而，在负极用于二次电池并且金属元素的含量过大的情况下，应该增厚负极活性物质层 2 以获得期望的电池容量，由此，负极活性物质层 2 可能与负极集电体 1 分离或者可能会破裂。

例如，当通过使用喷涂法沉积负极材料时，具有上述金属元素的负极活性物质可以通过使用合金颗粒作为形成材料而形成。

在负极活性物质具有金属元素和硅的情况下，整个负极活性物质层 2 可以具有硅和金属元素，或者其仅一部分可以具有硅和金属元素。

作为负极活性物质的仅一部分具有硅和金属元素的情况，例如，可以包括颗粒状负极活性物质的一部分具有硅和金属元素的情况。在这种情况下，颗粒状负极活性物质的结晶状态可以为其中形成完全合金的合金状态，或者可以为其中没有形成完全合金但硅和金属元素仍混合的化合物状态（相分离状态）。通过例如能量分散型 X 射线荧光光谱（EDX）能够检查具有硅和金属元素的负极活性物质的结晶状态。

负极活性物质层 2 可以包含通过使用除了喷涂法之外的方法形成的部分以及通过使用喷涂法形成的部分。作为这样的其他方法，例如，可以包括气相沉积法、液相沉积法、涂覆法、烧成法。可以通过组合而使用这些方法中的两种或多种。

作为气相沉积法，例如，可以包括物理沉积法或化学沉积法。具体地，可以包括真空蒸发法、溅射法、离子镀法、激光消融法、热化学气相沉积（CVD）法、等离子体 CVD 法等。作为液相沉积法，能够使用如电镀和无电镀的已知技术。涂覆法是例如一种这样的方法，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，然后进行涂布。烧成法是例如一种这样的方法，在通过使用涂覆法涂布后，在高于粘结剂等熔点的温度下进行热处理。对于烧成法，也可以包括已知的技术，诸如气氛烧成法、反应烧成法以及热压烧成法。

除了具有硅作为构成元素的材料之外，负极活性物质还可以包含能够嵌入和脱嵌电极反应物的其他材料。作为这样的材料，例如，可以包括能够嵌入和脱嵌电极反应物并包含金属元素和准金属元素中的至少一种作为构成元素的材料（除了具有硅作为构成元素的材料之外）。优选使用这样的材料，由此从而可以获得高能量密度。该材料可以是金属元素或准金属元素的单质、合金或化合物，或可以至少部分可以具有其一相或多相。

作为上述金属元素或上述准金属元素，例如，可以包括能够与电极反应物形成合金的金属元素或准金属元素。具体地，可以包括镁(Mg)、硼、铝、镓(Ga)、铟、锗、锡、铅(Pb)、铋、镉(Cd)、银、锌、铪(Hf)、锆(Zr)、钇(Y)、钯(Pd)、铂(Pt)等。特别地，锡是优选的，由于锡具有高的嵌入和脱嵌电极反应物的能力，并且可以提供高能量密度。作为包含锡的材料，例如，可以包括锡的单质、合金或化合物，或至少部分具有其一相或多相的材料。

作为锡的合金，例如，可以包括包含选自自由硅、镍、铜、铁、钴、锰、锌、铟、银、钛、锗、铋、锑以及铬组成的组中的至少一种作为除了锡以外的元素的合金。作为锡的化合物，例如，可以包括包含氧或碳作为除了锡以外的元素的化合物。锡的化合物可以包含一种或多种针对锡的合金描述的元素作为除了锡以外的元素。锡的合金或化合物的实例包括  $\text{SnSiO}_3$ 、 $\text{LiSnO}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$  等。

尤其是，作为具有锡作为构成元素的材料，例如，具有除了作为第一元素的锡之外的第二元素和第三元素的材料是优选的。第二元素是选自自由钴、铁、镁、钛、钒(V)、铬、锰、镍、铜、锌、镓、锆、铌(Nb)、钼、银、铟、铈(Ce)、铪、钽(Ta)、钨(W)、铋以及硅组成的组中的至少一种。第三元素是选自自由硼、碳、铝以及磷(P)组成的组中的至少一种。在包含第二元素和第三元素的情况下，可以改善循环特性。

特别地，包含锡、钴以及碳作为构成元素的含  $\text{SnCoC}$  材料是优选的，其中碳含量在 9.9 wt% ~ 29.7 wt% 的范围内，而钴与锡和钴总和的比率 ( $\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$ ) 在 30 wt% ~ 70 wt% 的范围内。在这样的组成范围内，可以获得高能量密度。

含  $\text{SnCoC}$  材料可以根据需要进一步包含其他元素。作为其他元素，例如，硅、铁、镍、铬、铟、铌、锗、钛、钼、铝、磷、镓、

铋等是优选的。可以包含它们中的两种或多种，因为由此可以获得更高的效果。

含 SnCoC 材料具有包含锡、钴以及碳的相。这样的相优选是低结晶相或非晶态相（无定形相）。该相是能够与电极反应物反应的反应相，从而可以获得优异的循环特性。在其中使用 CuK $\alpha$  射线作为特定 X 射线，并且扫频速率（sweep rate）为 1 度/分钟的情况下，基于 2 $\theta$  衍射角，通过该相的 X 射线衍射获得的衍射峰的半带宽优选为 1.0 度以上。从而，锂可以更顺利地嵌入和脱嵌，并且可以降低与电解质的反应性。

通过比较与锂进行电化学反应之前的 X 射线衍射图和与锂进行电化学反应之后的 X 射线衍射图，可以容易地确定通过相的 X 射线衍射获得的衍射峰是否对应于能够与锂进行反应的反应相。例如，如果在与锂进行电化学反应之后的衍射峰位置由在与锂进行电化学反应之前的衍射峰位置发生变化，则通过相的 X 射线衍射获得的衍射峰对应于能够与锂进行反应的反应相。在这种情况下，例如，在 2 $\theta$ =20 度至 50 度的范围内观察到低结晶性或非晶态反应相的衍射峰。低结晶性或非晶态反应相包含例如上述各元素。可以认为，低结晶性或非晶态反应相主要通过碳实现。

除了低结晶相或非晶态相以外，含 SnCoC 材料还可以具有包含每一元素的单质或它们的一部分的相。

尤其是，在含 SnCoC 材料中，作为构成元素的碳的至少一部分优选与作为其他元素的金属元素或准金属元素结合。从而可以防止锡等的凝聚或结晶。

作为用于检查元素的结合状态的测量方法，例如，可以包括 X 射线光电子光谱法（XPS）。XPS 是一种通过用软 X 射线（在商业

化装置中，使用 Al-K $\alpha$  射线或 Mg-K $\alpha$  射线) 照射样品表面并测量从样品表面跳出的光电子的运动能量来检查在离样品表面多达几纳米的区域中的元素组成和元素结合状态的方法。

元素的内层轨道电子的结合能以第一近似 (first approximation) 的方式与元素上的电荷密度相关地改变。例如，在其中碳元素的电荷密度通过与在其附近存在的元素相互作用而降低的情况下，诸如 2p 电子的外层电子减少，因此碳元素的 1s 电子通过壳层经受强的结合力。即，在其中元素的电荷密度降低的情况下，结合能变高。在 XPS 中，在其中结合能变高的情况下，峰偏移到更高的能量区域。

在 XPS 中，在石墨的情况下，在其中进行了能量校正使得在 84.0 eV 获得金原子的 4f 轨道 (Au4f) 的峰的装置中，观察到碳的 1s 轨道 (C1s) 的峰位于 284.5 eV。在表面污染碳的情况下，观察到峰位于 284.8 eV。同时，在碳元素的更高电荷密度的情况下，例如，在其中碳与比碳更阳性的元素结合的情况下，在小于 284.5 eV 的区域中观察到 C1s 的峰。即，在其中含 SnCoC 材料中包含的至少部分碳与作为其他元素的金属元素、准金属元素等进行结合的情况下，在小于 284.5 eV 的区域中观察到针对含 SnCoC 材料所获得的 C1s 的合成波 (composite wave) 的峰。

在进行 XPS 测量时，在其中表面被表面污染碳覆盖的情况下，优选通过连接至 XPS 装置的氩离子枪对表面进行轻微溅射。而且，如果在负极 22 中存在作为测量对象的含 SnCoC 材料，则优选在拆开二次电池并取出负极 22 之后，用挥发性溶剂如碳酸二甲酯冲洗负极 22 以便除去在负极 22 的表面上存在的低挥发性溶剂和电解质盐。这样的取样期望在惰性气氛下进行。

而且，在 XPS 测量中，例如，C1s 的峰用于校正光谱能量轴。由于表面污染碳通常存在于物质表面上，所以表面污染碳的 C1s 峰

设定在 284.8 eV，其用作能量基准。在 XPS 测量中，获得作为包括表面污染碳的峰和含 SnCoC 材料中碳的峰形式的 C1s 的峰波形。因此，例如，通过使用商购软件进行分析，来分离表面污染碳的峰和含 SnCoC 材料中碳的峰。在波形的分析中，存在于最低束缚能量侧上的主峰的位置设定为能量基准（284.8 eV）。

含 SnCoC 材料可以通过例如混合各元素的原料，在电炉、高频感应炉、电弧熔化炉等中熔解所得的混合物，然后使所得物凝固而形成。此外，含 SnCoC 材料可以通过诸如气体雾化和水雾化的各种雾化方法；各种辊压方法；或使用机械化学反应的方法如机械合金化方法和机械研磨方法来形成。特别地，使用机械化学反应的方法是优选的，因为由此含 SnCoC 材料变成低结晶性结构或非晶态结构。在使用机械化学反应的方法中，例如，能够使用诸如行星式球磨机装置和超微磨碎机（attliter）的制造装置。

作为原料，可以使用各元素单质的混合物，但是优选将合金用于除了碳以外的元素的一部分。在其中将碳加入到合金中，从而通过使用机械合金化方法的方法来合成材料的情况下，可以获得低结晶性结构或非晶态结构并且同样可以减少反应时间。原料的状态可以是粉末或块体。

除了含 SnCoC 材料以外，具有锡、钴、铁以及碳作为构成元素的含 SnCoFeC 材料也是优选的。含 SnCoFeC 材料的组成可以任意设定。例如，作为其中铁含量设定为较小的组成，优选碳含量在 9.9 wt% ~ 29.7 wt% 的范围内，铁含量在 0.3 wt% ~ 5.9 wt% 的范围内，并且钴与锡和钴的总和的比率 ( $\text{Co}/(\text{Sn}+\text{Co})$ ) 在 30 wt% ~ 70 wt% 的范围内。而且，例如，作为其中铁含量设定为较大的组成，优选碳含量在 11.9 wt% ~ 29.7 wt% 的范围内，钴和铁的总和与锡、钴、和铁的总和的比率 ( $(\text{Co}+\text{Fe})/(\text{Sn}+\text{Co}+\text{Fe})$ ) 在 26.4 wt% ~ 48.5 wt% 的范围内，并且钴与钴和铁的总和的比率 ( $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Fe})$ ) 在 9.9 wt% ~

79.5 wt%的范围内。在这样的组成范围中，可以获得高能量密度。含 SnCoFeC 材料的结晶性、用于检查元素的结合状态的测量方法、含 SnCoFeC 材料的形成方法等类似于上述含 SnCoC 材料的那些。

作为能够嵌入和脱嵌电极反应物的其他材料，例如，可以包括碳材料。作为碳材料，例如，可以包括石墨化碳、其中(002)面的间距为 0.37 nm 以上的非石墨化碳、其中(002)面的间距为 0.34 nm 以下的石墨等。更具体地说，可以包括热解碳、焦炭、玻璃化碳纤维、有机高分子化合物烧成体、活性炭、炭黑等。在上述中，焦炭包括沥青焦炭、针状焦炭、石油焦炭等。有机高分子化合物烧成体通过在适当的温度下烧成和碳化酚醛树脂、呋喃树脂等而获得。在碳材料中，伴随电极反应物的嵌入和脱嵌的晶体结构中的变化非常小，因此，从而可以获得高能量密度。此外，碳材料还用作导电剂，因此优选使用碳材料。碳材料的形状可以是纤维状、球状、粒状以及鳞片状中的任何一种。

而且，作为能够嵌入和脱嵌电极反应物的其他材料，例如，可以包括能够嵌入和脱嵌电极反应物的金属氧化物、高分子化合物等。金属氧化物是例如氧化铁、氧化钨、氧化钼等。高分子化合物是例如聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯等。

不用说，能够嵌入和脱嵌电极反应物的其他材料可以是除了上述材料之外的材料。可以通过任意混合而使用两种以上的上述负极材料。

将参照图 2A 至图 4B 给出负极结构实例的细节的描述。图 2A 至图 4B 示出了图 1 所示的负极的放大部分。图 2A、图 3A 和图 4A 是扫描电子显微镜 (SEM) 照片 (二次电子图像)，而图 2B、图 3B 和图 4B 是图 2A、图 3A 和图 4A 所示的 SEM 图像的示意图。图 2A 和图 2B 示出了使用硅的单质作为负极活性物质的情况。图 3A 至图

4B 示出了使用其中在硅中包含金属元素的材料作为负极活性物质的情况。

如上所述，负极活性物质层 2 通过利用喷涂法在负极集电体 1 上沉积具有硅作为构成元素的材料而形成。包含在负极活性物质层 2 中的负极活性物质由多个颗粒构成，即，负极活性物质层 2 具有多个负极活性物质颗粒 201。在这种情况下，负极活性物质层 2 可以具有多层结构，其中多个负极活性物质颗粒 201 在负极活性物质层 2 的厚度方向上层叠，如图 2A 至图 3B 所示，或者负极活性物质层 2 可以具有单层结构，其中多个负极活性物质颗粒 201 沿负极集电体 1 的表面布置，如图 4A 和图 4B 所示。

负极活性物质层 2 例如部分联结于负极集电体 1。负极活性物质层 2 具有与负极集电体 1 接触的部分（接触部分 P1）以及不与负极集电体 1 接触的部分（非接触部分 P2）。而且，负极活性物质层 2 中具有多个空隙 2K。

负极活性物质颗粒 201 的一部分例如具有扁平形状。即，负极活性物质层 2 具有一些扁平颗粒 201P 作为多个负极活性物质颗粒 201 的一部分。扁平颗粒 201P 与邻近的负极活性物质颗粒 201 接触使得扁平颗粒 201P 和邻近的负极活性物质颗粒 201 彼此重叠。

在负极活性物质颗粒 201 具有金属元素和硅的情况下，例如，负极活性物质颗粒 201 的一部分具有硅和金属元素。在这种情况下负极活性物质颗粒 201 的结晶状态可以是合金状态（AP）或化合物（相分离）状态（SP）。仅具有硅但不具有金属元素的负极活性物质颗粒 201 的结晶状态为单质状态（MP）。

负极活性物质颗粒 201 的三种结晶状态（MP、AP 和 SP）清楚地示于图 4A 和图 4B 中。即，观察到的单质状态（MP）的负极活

性物质颗粒 **201** 为均一的灰色区域。观察到的合金状态 (AP) 的负极活性物质颗粒 **201** 为均一的白色区域。观察到的相分离状态 (SP) 的负极活性物质颗粒 **201** 为灰色部分和白色部分混合的区域。

例如, 通过以下步骤来制造负极。

首先, 制备由粗糙化的电解铜箔等制成的负极集电体 **1**。随后, 通过制备具有硅作为负极活性物质的材料, 然后利用喷涂法在负极集电体 **1** 的表面上沉积上述材料而形成负极活性物质层 **2**。在喷涂法中, 用熔融状态的具有硅的材料喷涂负极集电体 **1** 的表面。在形成负极活性物质层 **2** 时, 作为具有硅的材料, 优选使用中值粒径在  $5\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$  的范围内的颗粒。从而, 负极活性物质的粒径分布变得适当。因此, 完成了负极。

在通过使用喷涂法形成负极活性物质层 **2** 中, 例如, 通过调整用于形成负极活性物质层 **2** 的材料的熔融温度和冷却温度能够改变通过 X 射线衍射获得的衍射峰的半宽度(2 $\theta$ )和微晶大小。

根据负极以及制造负极的方法, 通过使用喷涂法在负极集电体 **1** 上形成包含具有硅作为构成元素的负极活性物质的负极活性物质层 **2**。因此, 负极活性物质具有结晶性, 并且负极活性物质层 **2** (结晶性负极活性物质) 联结于负极集电体 **1**。在这种情况下, 与负极活性物质是非结晶性 (非晶态) 的情况或负极活性物质层 **2** 没有联结于负极集电体 **1** 的情况相比, 负极活性物质的物理性能几乎不会随时间而改变, 并且在电极反应中负极活性物质层 **2** 几乎不会膨胀和收缩。因此, 该负极能够有助于改善电化学装置的性能。更具体地说, 在该负极用于二次电池的情况下, 负极能够有助于改善循环特性和初始充电和放电特性。

尤其是，在负极活性物质层 2 在与负极集电体 1 的至少部分界面上与负极集电体 1 合金化的情况下，当负极活性物质层 2 中具有空隙时，或者当负极活性物质层 2 具有不与负极集电体 1 接触的部分时，可以获得更高的效果。

而且，在负极活性物质为多个颗粒状态的情况下，如果负极活性物质的至少一部分具有扁平形状，则可以获得更高的效果。

而且，在其中通过 X 射线衍射获得的负极活性物质的(111)晶面中的衍射峰的半宽度( $2\theta$ )为 20 度以下，或者由负极活性物质的(111)晶面引起的微晶大小为 10 nm 以上，并且更优选在 20 nm ~ 100 nm 的范围内的情况下，可以获得更高的效果。

而且，在负极活性物质具有氧作为构成元素并且负极活性物质中的氧含量在 1.5% (原子数) ~ 40 原子% 的范围内的情况下，在负极活性物质具有含氧区域 (其中负极活性物质在厚度方向上具有氧) 并且含氧区域中的氧含量高于其他区域中的氧含量的情况下，或者在其中负极活性物质具有选自自由铁、镍、钼、钛、铬、钴、铜、锰、锌、锆、铝、锗、银、锡、铋以及钨组成的组中的至少一种金属元素作为构成元素的情况下，可以获得更高的效果。

而且，在与负极活性物质层 2 相对的负极集电体 1 的表面被粗糙化的情况下，能够改善负极集电体 1 与负极活性物质层 2 之间的粘着性。在这种情况下，在负极集电体 1 的表面的十点平均粗糙度  $R_z$  为 1.5  $\mu\text{m}$  以上，或者优选在 3  $\mu\text{m}$  ~ 30  $\mu\text{m}$  的范围内的情况下，可以获得更高的效果。

而且，在通过使用喷涂法形成负极活性物质层 2，使用中值粒径在 5  $\mu\text{m}$  ~ 200  $\mu\text{m}$  的范围内的颗粒作为用于形成负极活性物质层 2 的材料的情况下，可以获得更高的效果。

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。上述负极如下用于二次电池。

### 第一种二次电池

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达的锂离子二次电池。

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。

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 不仅构成矩形形状的方形电池，而且构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。

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）来抑制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，可以将铁进行镀镍等。

电池壳 11 还具有中空结构，其中电池壳 11 的一端封闭，而其另一端是敞开的。在电池壳 11 的开口端，连接绝缘板 12 和电池盖

13, 从而在电池壳 11 的内部被密闭闭合。绝缘板 12 位于电池元件 20 与电池盖 13 之间, 并且垂直于电池元件 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。

在电池盖 13 的外侧, 设置端子板 14 作为正极端子。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 的大致中心, 设置通孔。将正极销 15 插入到通孔中使得正极销 15 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。

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。

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。将由诸如铝的金属材料制成的正极引线 24 连接至正极 21 的末端 (例如, 其内末端)。将由诸如镍的金属材料制成的负极引线 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。

在正极 21 中, 例如, 正极活性物质层 21B 设置在具有一对面对的正极集电体 21A 的两个面上。然而, 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。

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** 可以包含其他材料如正极粘结剂和正极导电剂。

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。作为含锂化合物，例如，可以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，包含选自由钴、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。

作为含有锂和过渡金属元素的复合氧化物，例如，可以包括锂钴复合氧化物 ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ )、锂镍复合氧化物 ( $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ )、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 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 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，作为含有锂和过渡金属元素的磷酸盐化合物，例如，可以包括锂铁磷酸盐化合物 ( $\text{LiFePO}_4$ )、锂铁锰磷酸盐化合物 ( $\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$  ( $u < 1$ )) 等。

此外，作为能够嵌入和脱嵌锂的正极材料，例如，可以包括氧化物如氧化钛、氧化钒以及二氧化锰；二硫化物如二硫化钛和硫化钼；硫属元素化物如硒化钷；硫磺；导电聚合物如聚苯胺和聚噻吩。

不用说，能够嵌入和脱嵌锂的正极材料可以是除了上述化合物之外的材料。而且，可以通过任意混合而使用上述正极材料中的两种或多种。

作为正极粘结剂，例如，可以包括合成橡胶如丁苯橡胶、氟化橡胶以及三元乙丙橡胶；或聚合物材料如聚偏氟乙烯。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。

作为正极导电剂，例如，可以包括碳材料，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。正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。

负极 **22** 具有类似于上述负极的结构。例如，在负极 **22** 中，负极活性物质层 **22B** 设置在具有一对面对应的负极集电体 **22A** 的两个面上。负极集电体 **22A** 和负极活性物质层 **22B** 的结构分别类似于上述负极中的负极集电体 **1** 和负极活性物质层 **2** 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。

隔膜 **23** 将正极 **21** 与负极 **22** 分开，并且使作为电极反应物的离子通过，同时防止由于两个电极的接触而引起的电流短路。隔膜 **23** 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两种以上多孔膜的结构。

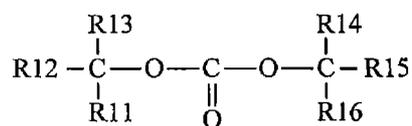
使作为液体电解质的电解液浸渍到隔膜 **23** 中。电解液包含溶剂和溶解于其中的电解质盐。

溶剂包含例如一种或多种非水溶剂如有机溶剂。可以任意组合下面描述的溶剂。

作为非水溶剂，例如，可以包括碳酸亚乙酯、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、 $\gamma$ -丁内酯、 $\gamma$ -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，选自由碳酸亚乙酯、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。在这种情况下，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。

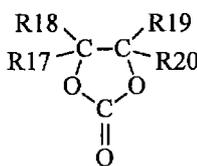
尤其是，溶剂优选包含由化学式 1 表示的具有卤素作为构成元素的链状碳酸酯以及由化学式 2 表示的具有卤素作为构成元素的环状碳酸酯中的至少一种。从而，在充电和放电时在负极 22 的表面上形成稳定的保护膜，并且可以防止电解液的分解反应。

### 化学式 1



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。

## 化学式 2



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。

化学式 1 中的 R11~R16 可以是相同的或不同的。即，R11~R16 的类型可以单独设定在上述基团的范围内。这同样适用于化学式 2 中的 R17~R20。

卤素的类型没有特别限制，但是氟、氯或溴是优选的，并且氟是更优选的。与其他卤素相比，从而可以获得更高的效果。

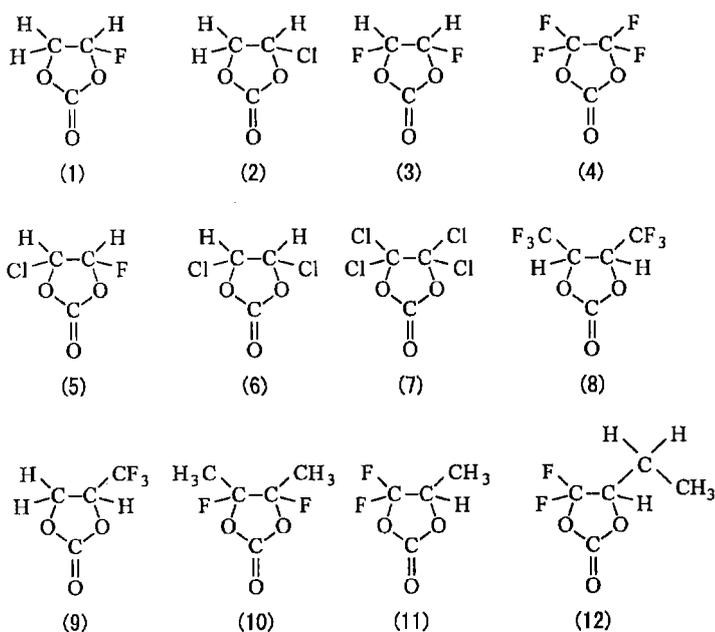
卤素的两个数量优于一个，还可以为三个以上，因为由此可以改善形成保护膜的能力，并且可以形成更刚性和稳定性的保护膜。因此，可以进一步防止电解液的分解反应。

作为由化学式 1 表示的具有卤素的链状碳酸酯，例如，可以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。特别地，二(氟甲基)碳酸酯是优选的，因为由此可以获得高的效果。

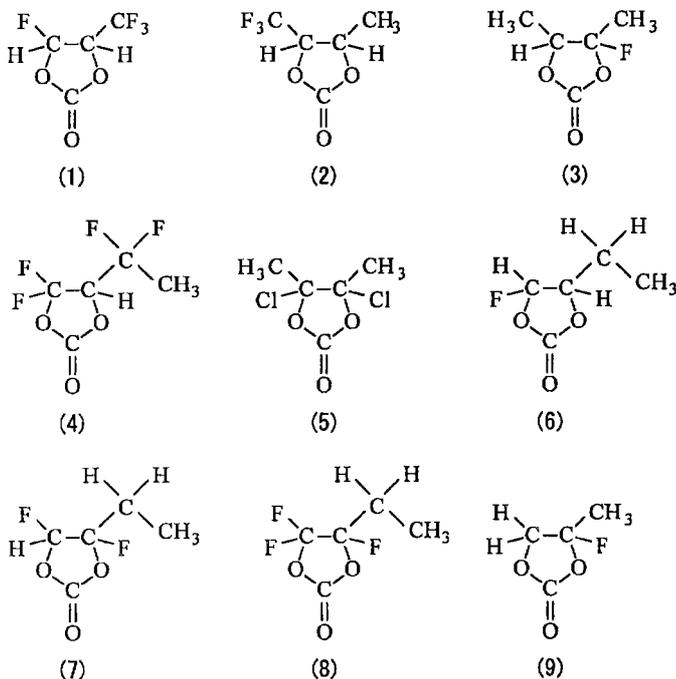
作为由化学式 2 表示的具有卤素的环状碳酸酯，例如，可以包括由化学式 3(1)至 4(9)表示的化合物。即，可以包括化学式 3(1)的 4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(2)的 4-氯-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(3)的 4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(4)的四氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式 3(5)的 4-氯-5-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、化学式

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-双三氟甲基-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,可以包括化学式 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。

### 化学式 3



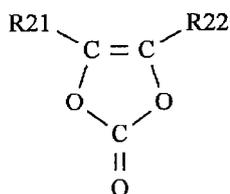
## 化学式 4



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。

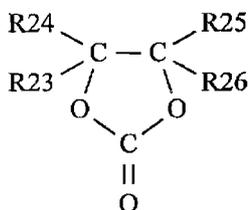
溶剂优选包含由化学式 5 至化学式 7 表示的具有不饱和键的环状碳酸酯。从而，可以进一步改善电解液的化学稳定性。可以单独使用其中的一种，或者可以通过混合使用其中的多种。

## 化学式 5



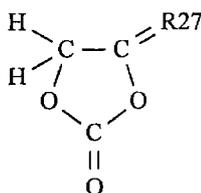
在该式中，R21 和 R22 为氢或烷基。

### 化学式 6



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。

### 化学式 7



在该式中，R27 是亚烷基。

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。作为碳酸亚乙烯酯化合物，例如，可以包括碳酸亚乙烯酯（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。

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。作为碳酸乙烯基亚乙酯化合物,例如,可以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中可以部分是乙烯基,而其他的是芳基。

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。作为碳酸亚甲基亚乙酯化合物,可以包括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。

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。

而且,溶剂优选包含磺内酯(环状磺酸酯)和酸酐,因为由此可以进一步改善电解液的化学稳定性。

作为磺内酯,例如,可以包括丙磺酸内酯、丙烯磺酸内酯等。特别地,丙烯磺酸内酯是优选的。可以单独使用这样的磺内酯,或者可以通过混合使用其中的多种。溶剂中磺内酯的含量例如在0.5 wt%~5 wt%的范围内。

作为酸酐,例如,可以包括羧酸酐如琥珀酐、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。溶剂中酸酐的含量例如在 0.5 wt% ~ 5 wt% 的范围内。

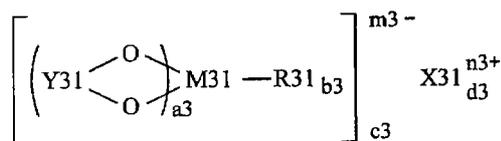
电解质盐包含例如一种或多种轻金属盐如锂盐。可以任意组合下面描述的电解质盐。

作为锂盐，例如，可以包括六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、四苯基硼酸锂 ( $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ )、甲烷磺酸锂 ( $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ )、三氟甲烷磺酸锂 ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、四氯铝酸锂 ( $\text{LiAlCl}_4$ )、六氟硅酸二锂 ( $\text{Li}_2\text{SiF}_6$ )、氯化锂 ( $\text{LiCl}$ )、溴化锂 ( $\text{LiBr}$ ) 等，因为由此可以在电化学装置中获得优异的电性能。

特别地，选自由六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂以及六氟砷酸锂组成的组中的至少一种是优选的，并且六氟磷酸锂是更优选的，因为可以降低内电阻，并且由此可以获得更高的效果。

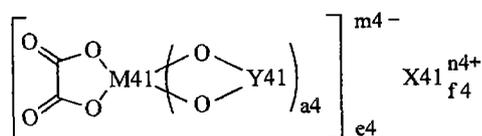
尤其是，电解质盐优选包含选自由由化学式 8 至化学式 10 表示的化合物组成的组中的至少一种。从而，在其中这样的化合物与上述六氟磷酸锂等一起使用的情况下，可以获得更高的效果。化学式 8 中的 R31 和 R33 可以是相同的或不同的。这同样适用于化学式 9 中的 R41 ~ R43 以及化学式 10 中的 R51 和 R52。

### 化学式 8



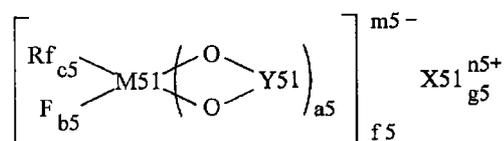
在该式中, X31 为长周期型(长式)周期表中的 1 族元素或 2 族元素或者铝。M31 为过渡金属元素、长周期型周期表中的 13 族元素、14 族元素或 15 族元素。R31 为卤素。Y31 为  $-(O=)C-R32-C(=O)-$ 、 $-(O=)C-C(R33)_2-$  或  $-(O=)C-C(=O)-$ 。R32 为亚烷基、卤代亚烷基、亚芳基或卤代亚芳基。R33 为烷基、卤代烷基、芳基或卤代芳基。a3 是整数 1~4 中的一个。b3 是 0、2 或 4。c3、d3、m3 以及 n3 是整数 1~3 中的一个。

### 化学式 9



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  $-(O=)C-(C(R41)_2)_{b4}-C(=O)-$ 、 $-(R43)_2C-(C(R42)_2)_{c4}-C(=O)-$ 、 $-(R43)_2C-(C(R42)_2)_{c4}-C(R43)_2-$ 、 $-(R43)_2C-(C(R42)_2)_{c4}-S(=O)_2-$ 、 $-(O=)_2S-(C(R42)_2)_{d4}-S(=O)_2-$  或  $-(O=)C-(C(R42)_2)_{d4}-S(=O)_2-$ 。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 以及 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。

### 化学式 10

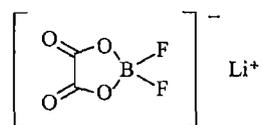


在该式中，X51 为长周期型周期表中的 1 族元素或 2 族元素。M51 为过渡金属元素、长周期型周期表中的 13 族元素、14 族元素或 15 族元素。Rf 为具有的碳数在 1~10 的范围内的氟化烷基或具有的碳数在 1~10 的范围内的氟化芳基。Y51 为  $-(O=C)-(C(R51))_{d5}-C(=O)-$ 、 $-(R52)_2C-(C(R51))_{d5}-C(=O)-$ 、 $-(R52)_2C-(C(R51))_{d5}-C(R52)_2-$ 、 $-(R52)_2C-(C(R51))_{d5}-S(=O)_2-$ 、 $-(O=S)-(C(R51))_{e5}-S(=O)_2-$  或  $-(O=C)-(C(R51))_{e5}-S(=O)_2-$ 。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 以及 n5 为 1 或 2。b5、c5 以及 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。

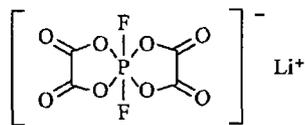
长周期型周期表在由 IUPAC (国际纯粹和应用化学联合会) 提出的“无机化学命名法 (修订版)”中示出。具体地，1 族元素表示氢、锂、钠、钾、铷、铯以及钫。2 族元素表示铍、镁、钙、锶、钡以及镭。13 族元素表示硼、铝、镓、铟以及铊。14 族元素表示碳、硅、锗、锡以及铅。15 族元素表示氮、磷、砷、锑以及铋。

作为由化学式 8 表示的化合物，例如，可以包括由化学式 11(1)~11(6)表示的化合物等。作为由化学式 9 表示的化合物，例如，可以包括由化学式 12(1)~12(8)表示的化合物等。作为由化学式 10 表示的化合物，例如，可以包括由化学式 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，并且所述化合物可以是其他化合物，只要这样的化合物具有由化学式 8 至化学式 10 表示的结构。

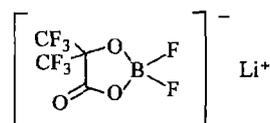
## 化学式 11



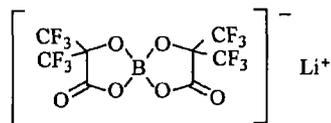
(1)



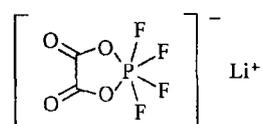
(2)



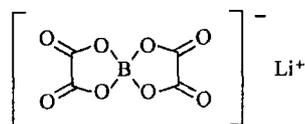
(3)



(4)

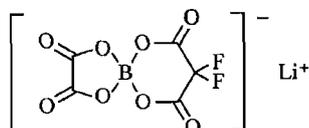


(5)

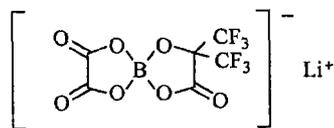


(6)

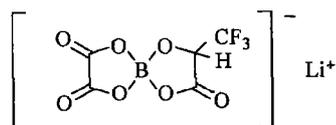
## 化学式 12



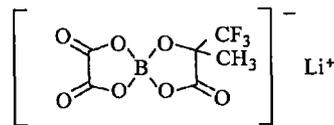
(1)



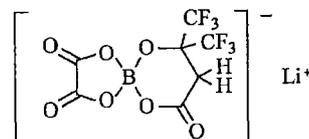
(2)



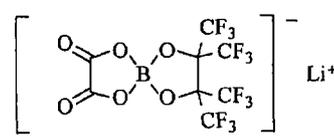
(3)



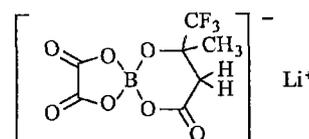
(4)



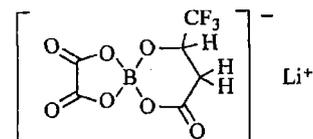
(5)



(6)

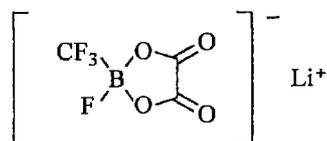


(7)



(8)

## 化学式 13



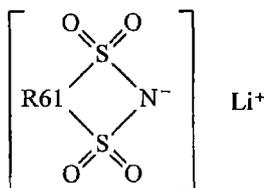
而且，电解质盐可以包含选自由由化学式 14 至化学式 16 表示的化合物组成的组中的至少一种。从而，在这样的化合物与上述六氟磷酸锂等一起使用的情况下，可以获得更高的效果。化学式 14 中的  $m$  和  $n$  可以是相同的或不同的。这同样适用于化学式 16 中的  $p$ 、 $q$  以及  $r$ 。

## 化学式 14



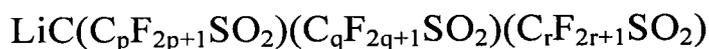
在该式中， $m$  和  $n$  是 1 以上的整数。

## 化学式 15



在该式中，R61 是具有的碳数在 2~4 的范围内的直链或支链的全氟亚烷基。

## 化学式 16

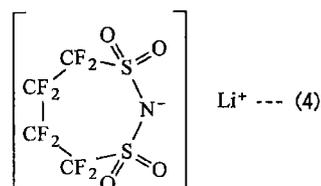
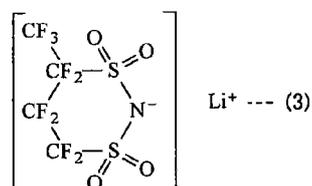
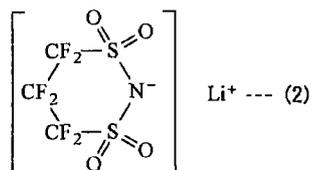
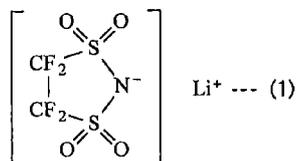


在该式中，p、q 以及 r 是 1 以上的整数。

作为由化学式 14 表示的链状化合物，例如，可以包括双(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。可以单独使用它们中的一种，或者可以通过混合使用它们中的多种。

作为由化学式 15 表示的环状化合物，例如，可以包括由化学式 17(1)~17(4)表示的化合物。即，可以包括由化学式 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。

## 化学式 17



作为由化学式 16 表示的链状化合物，例如，可以包括三(三氟甲烷磺酰基)甲基锂 ( $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ) 等。

电解质盐对溶剂的含量优选在 0.3 mol/kg ~ 3.0 mol/kg 的范围内。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。

例如，通过以下步骤来制造二次电池。

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，将其分散在有机溶剂中以形成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。

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活性物质层 **22B** 而形成负极 **22**。

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** 连接至正极集电体 **21A**，并且通过焊接等使负极引线 **25** 连接至负极集电体 **22A**。随后，将正极 **21** 和负极 **22** 与两者之间的隔膜 **23** 一起层叠，然后在长度方向上进行螺旋卷绕。最后，将螺旋卷绕体形成为扁平形状。

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** 连接至正极销 **15**，并且通过焊接等将负极引线 **25** 连接至电池壳 **11**。之后，通过激光焊接等使电池盖 **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。

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** 中的电解液嵌入到正极 **21** 中。

根据方形二次电池，由于负极 **22** 具有类似与上述负极的结构，因此能够改善循环特性以及初始充电和放电特性。

尤其是,在其中电解液的溶剂包含由化学式 1 表示的具有卤素的链状碳酸酯和由化学式 2 表示的具有卤素的环状碳酸酯中的至少一种;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中的至少一种;磺内酯;或酸酐的情况下,可以获得更高的效果。

而且,在其中电解液的电解质盐包含选自由六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂以及六氟砷酸锂组成的组中的至少一种;选自由由化学式 8 至化学式 10 表示的化合物组成的组中的至少一种;或选自由由化学式 14 至化学式 16 表示的化合物组成的组中的至少一种的情况下,可以获得更高的效果。

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,在负极活性物质层 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。

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。

## 第二种二次电池

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。该第二种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。该第二种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 一起层压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。

电池壳 31 由例如类似于上述第一种二次电池中电池壳 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 设置为夹住两者之间的螺旋卷绕电极体 40，并设置成垂直于螺旋卷绕外周面延伸。

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 的金属材料制成。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。

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，将由诸如铝的金属材料制成的正极引线 45 连接至正极 41，而将由诸如镍的金属材料制成的负极引线 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。

正极 41 具有例如这样的结构，其中正极活性物质层 41B 设置在具有一对的正极集电体 41A 的两个面上。负极 42 具有类似于上述负极的结构，例如，其中负极活性物质层 42B 设置在具有一对面的负极集电体 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、负极活性物质层 42B、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、负极活性物质层 22B、隔膜 23 的结构以及电解液的组成。

例如，可以通过以下步骤来制造二次电池。

首先，例如，借助于类似于形成上述第一种二次电池中的正极**21**和负极**22**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活性物质层**42B**而形成负极**42**。随后，通过焊接等将正极引线**45**连接至正极**41**，并且通过焊接等将负极引线**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。

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。

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，能够改善循环特性和膨胀特性。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。

### 第三种二次电池

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。该第三种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。在该第三种二次电池中，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。

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孔状。

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。

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，例如，聚烯烃树脂如聚乙烯、聚丙烯、改性聚乙烯以及改性聚丙烯。

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。

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，并螺旋卷绕。其最外周部由保护带 **57** 保护。

正极 **53** 具有例如这样的结构，其中正极活性物质层 **53B** 设置在具有一对的正极集电体 **53A** 的两个面上。负极 **54** 具有类似于上述负极的结构，例如，具有其中负极活性物质层 **54B** 设置在具有一对负面的负极集电体 **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**、负极活性物质层 **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**、负极活性物质层 **22B** 以及隔膜 **23** 的那些结构。

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 1 mS/cm 以上），并且可以防止液体泄漏。

作为高分子化合物，例如，可以包括聚丙烯腈、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多种。特别地，优选使用聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚六氟丙烯、聚环氧乙烷等，因为这样的化合物是电化学稳定的。

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，在作为凝胶电解质的电解质 **56** 中，电解液中的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。

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。

例如，可以通过以下三种步骤来制造包括凝胶电解质 **56** 的二次电池。

在第一种制造方法中，首先，例如，通过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，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活性物质层 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 连接至正极集电体 53A，而将负极引线 52 连接至负极集电体 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 一起层叠并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。

在第二种制造方法中。首先，将正极引线 51 连接至正极 53，而将负极引线 52 连接至负极 54。随后，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。之后，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。

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容纳在袋状封装件 60 中。作为涂覆隔膜 55 的高分子化合物，例如，可以包括含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，可以包括聚偏氟乙烯；含偏氟乙烯和六氟丙烯作为组分的二元共聚物；含偏氟乙烯、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外，还可以包含另外一种或多种高分子化合物。随后，制备电解液并将其注入到封装件 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。

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。

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，能够改善循环特性以及初始充电和放电特性。除了上述效果之外，此二次电池的效果类似于第一种二次电池的那些效果。

## 实施例

将详细地描述本发明的实施例。

## 实施例 1-1

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。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达。

首先，形成正极 53。首先，将碳酸锂( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )和碳酸钴( $\text{CoCO}_3$ )以 0.5:1 的摩尔比进行混合。之后，将混合物在空气中在  $900^\circ\text{C}$  下烧制 5 小时。从而，获得锂钴复合氧化物 ( $\text{LiCoO}_2$ )。随后，将 91 质量份的作为正极活性物质的锂钴复合氧化物、6 质量份的作为正极导电剂的石墨以及 3 质量份的作为正极粘结剂的聚偏氟乙烯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，并且使其干燥。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。

接着，形成负极 54。首先，制备作为负极集电体 54A 的粗糙化电解铜箔（厚度为  $18\ \mu\text{m}$ ，而十点平均粗糙度  $R_z$  为  $10\ \mu\text{m}$ ）以及作为负极活性物质的硅粉末（中值粒径为  $30\ \mu\text{m}$ ）。之后，通过使用喷涂法用熔融状态的硅粉末喷涂负极集电体 54A 的两个面以形成多个负极活性物质颗粒，从而形成了负极活性物质层 54B。在喷涂法中，使用了气体火焰喷涂，并且喷涂速度在约  $45\ \text{m/s}$  ~ 约  $55\ \text{m/s}$  的范围内。为了防止负极集电体 54A 热损伤，进行喷涂同时用二氧化碳气体冷却基板。在形成负极活性物质层 54B 中，通过将氧气引入到室中，负极活性物质中的氧含量设定为 5%（原子数）。而且，多个负极活性物质颗粒包含扁平颗粒（存在扁平颗粒），负极活性物质层 54B 不包含不与负极集电体 54A 接触的部分（不存在非接触部分），并且负极活性物质层 54B 中具有空隙（存在空隙）。通过调

节硅粉末的熔融温度和基板的冷却温度,通过X射线衍射获得的负极活性物质的(111)晶面中的衍射峰的半宽度( $2\theta$ )为20度,并且由相同的晶面引起的微晶大小为10 nm。在进行上述X射线衍射分析时,使用了Rigaku公司的X射线衍射装置。此时,使用CuK $\alpha$ 作为管,管压为40 kV,管电流为40 mA,扫描方法为 $\theta$ - $2\theta$ 法,而测量范围为 $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ 度。

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<sub>6</sub>)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1 mol/kg。

最后,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主要由多孔聚丙烯制成的膜之间)、负极**54**以及上述隔膜**55**以该顺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,将除了封装件的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。在制造该二次

电池中，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。

对于该二次电池，在制造二次电池后的一周内检测后面描述的循环特性以及初始充电和放电特性。

#### 实施例 1-2 ~ 1-10

执行与实施例 1-1 相同的步骤，不同之处在于：将半宽度和微晶大小分别改变为 12 度和 15 nm（实施例 1-2）、5 度和 20 nm（实施例 1-3）、3 度和 30 nm（实施例 1-4）、2 度和 50 nm（实施例 1-5）、1 度和 70 nm（实施例 1-6）、0.9 度和 100 nm（实施例 1-7）、0.8 度和 120 nm（实施例 1-8）、0.7 度和 135 nm（实施例 1-9）、或 0.6 度和 150 nm（实施例 1-10）。

#### 实施例 1-11 和 1-12

执行与实施例 1-6 相同的步骤，不同之处在于：在制造二次电池两周后（实施例 1-11）或在制造二次电池一个月后（实施例 1-12）检测循环特性以及初始充电和放电特性。

#### 比较例 1-1 ~ 1-5

执行与实施例 1-1 相同的步骤，不同之处在于：将半宽度和微晶大小分别改变为 30 度和 1 nm（比较例 1-1）、27 度和 2 nm（比较例 1-2）、25 度和 5 nm（比较例 1-3）、23 度和 7 nm（比较例 1-4）、或 21 度和 9 nm（比较例 1-5）。

## 比较例 1-6 和 1-7

执行与比较例 1-1 相同的步骤，不同之处在于：在制造二次电池两周后（比较例 1-6）或在制造二次电池一个月后（比较例 1-7）检测循环特性以及初始充电和放电特性。

检测实施例 1-1 ~ 1-12 以及比较例 1-1 ~ 1-7 的二次电池的循环特性、初始充电和放电特性以及随时间的变化（temporal change）。获得了表 1、表 2、图 11 和图 12 所示的结果。

在检测循环特性中，进行了循环测试，从而可以获得放电容量保持率。具体地，首先，为了使电池状态稳定，在 23℃ 的气氛中进行充电和放电后，再次进行充电和放电。从而，可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，从而测量第 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）× 100。充电条件如下。即，在 3 mA/cm<sup>2</sup> 的恒电流密度下进行充电直到电池电压达到 4.2 V 后，在 4.2 V 的恒电压下持续进行充电直到电流密度达到 0.3 mA/cm<sup>2</sup>。放电条件如下。即，在 3 mA/cm<sup>2</sup> 的恒电流密度下进行放电直到电池电压达到 2.5 V。

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后，再次进行充电，并测量充电容量。随后，在相同的气氛下进行放电，并测量放电容量。最后，计算初始充电和放电效率（%）=（放电容量/充电容量）× 100。充电和放电条件类似于检测循环特性的情况。

将在检测循环特性以及初始充电和放电特性中的步骤和条件类似地应用于评价以下实施例和比较例的相同特性。

表 1

负极活性物质：硅（喷涂法）

十点平均粗糙度 Rz: 10  $\mu\text{m}$

负极活性物质中的氧含量：5%（原子数）

	负极活性物质层							放电容量保持率 (%)	初始充电和放电效率 (%)
	结晶状态	半宽度 (度)	微晶大小 (nm)	扁平颗粒	非接触部分	空隙	形成材料的中值粒径 ( $\mu\text{m}$ )		
实施例 1-1	结晶性	20	10	存在	不存在	存在	30	83.5	84
实施例 1-2		12	15					85.5	88
实施例 1-3		5	20					90	90
实施例 1-4		3	30					90.5	92
实施例 1-5		2	50					91	93
实施例 1-6		1	70					91.3	94
实施例 1-7		0.9	100					90.9	93
实施例 1-8		0.8	120					90.4	92
实施例 1-9		0.7	135					90.2	91
实施例 1-10		0.6	150					90	90
比较例 1-1	非晶态	30	1	存在	不存在	存在	30	73	78
比较例 1-2		27	2					74	78.5
比较例 1-3		25	5					75	78.8
比较例 1-4		23	7					78	79
比较例 1-5		21	9					79	79.5

表 2

负极活性物质：硅（喷涂法）

十点平均粗糙度 Rz: 10  $\mu\text{m}$

负极活性物质中的氧含量：5%（原子数）

	负极活性物质层							时间条件	放电容量保持率 (%)	初始充电和放电效率 (%)
	结晶状态	半宽度 (度)	微晶大小 (nm)	扁平颗粒	非接触部分	空隙	形成材料的中值粒径 ( $\mu\text{m}$ )			
实施例 1-6	结晶性	1	70	存在	不存在	存在	30	1周内	91.3	94
实施例 1-11								2周后	91.3	94
实施例 1-12								1个月后	91.3	94
比较例 1-1	非晶态	30	1	存在	不存在	存在	30	1周内	73	78
比较例 1-6								2周后	72	75
比较例 1-7								1个月后	65	71

如表 1、表 2、图 11 和图 12 所示，存在这样的趋势，即，随着半宽度变小和微晶大小变大，放电容量保持率以及初始充电和放电效率先增加然后降低。在这种情况下，在其中半宽度为 20 度以下并且微晶大小为 10 nm 以上的实施例 1-1 ~ 1-10 中，负极活性物质的结晶状态为结晶性。在其中半宽度超过 20 度并且微晶大小低

于 10 nm 的比较例 1-1 ~ 1-5 中, 负极活性物质的结晶状态为非结晶性 (非晶态)。

着重关注负极活性物质的结晶状态 (半宽度和微晶大小) 对放电容量保持率以及初始充电和放电效率的影响, 在结晶状态为结晶性的实施例 1-1 ~ 1-10 中, 与结晶状态为非晶态的比较例 1-1 ~ 1-5 相比, 可以获得 80% 以上的高放电容量保持率以及 80% 以上的高初始充电和放电效率。尤其是, 在实施例 1-1 ~ 1-10 中, 在半宽度为 5 度以下以及微晶大小为 20 nm 以上的情况下, 可以获得 90% 以上的显著高的放电容量保持率以及 90% 以上的显著高的初始充电和放电效率。在这种情况下, 在半宽度在 0.9 度 ~ 5 度的范围内, 并且微晶大小在 20 nm ~ 100 nm 的范围内的情况下, 微晶大小不是过大, 因此在充电和放电中诸如负极活性物质破裂的破裂可能性较低。

此外, 着重关注放电容量保持率以及初始充电和放电效率的随时间的变化, 在结晶状态为非晶态的比较例 1-1、1-6 和 1-7 中, 经过一段时间, 放电容量保持率以及初始充电和放电效率均降低。同时, 在结晶状态为结晶性的实施例 1-6、1-11 和 1-12 中, 经过一段时间, 放电容量保持率以及初始充电和放电效率不变。

上述结果表明在负极活性物质具有结晶性的情况下, 负极活性物质层 **54B** 在充电和放电中几乎不会膨胀和收缩, 因此放电容量保持率以及初始充电和放电效率增加。而且, 上述结果表明, 由于具有结晶性的负极活性物质的物理性能几乎不会随时间而改变, 因此放电容量保持率以及初始充电和放电效率几乎不会随时间而劣化。

因此, 证实了, 在本发明实施方式的二次电池中, 通过由喷涂法形成包含具有硅作为构成元素的结晶性负极活性物质的负极活性物质层 **54B**, 使得负极活性物质层 **54B** 联结于负极集电体 **54A**,

可以改善循环特性以及初始充电和放电特性，并且可以防止其随时间而劣化。在这种情况下，在通过 X 射线衍射获得的负极活性物质的 (111) 晶面中的衍射峰的半宽度 ( $2\theta$ ) 为 20 度以下并且微晶大小为 10 nm 以上，或者优选半宽度 ( $2\theta$ ) 在 0.9 度~5 度的范围内并且微晶大小在 20 nm~100 nm 的范围内的情况下，可以确保负极活性物质的结晶性，并且可以进一步改善两种特性，同时可以防止负极活性物质层 **54B** 的破裂。

#### 比较例 2-1 ~ 2-4

执行与实施例 1-1 相同的步骤，不同之处在于：通过使用蒸发法（偏向式电子束蒸发法）来形成负极活性物质层，并且半宽度和微晶大小分别改变为 30 度和 1 nm（比较例 2-1）、27 度和 2 nm（比较例 2-2）、25 度和 4 nm（比较例 2-3）、或 21 度和 8 nm（比较例 2-4）。使用 99%纯度的硅作为蒸发源，沉积速度为 100 nm/s，并且负极活性物质层的厚度为 12  $\mu\text{m}$ 。

#### 比较例 2-5 和 2-6

执行与实施例 1-1 相同的步骤，不同之处在于：通过使用溅射法（RF 磁控溅射法）来形成负极活性物质层，并且半宽度和微晶大小分别改变为 26 度和 3 nm（比较例 2-5）或 22 度和 9 nm（比较例 2-6）。使用 99.99%纯度的硅作为靶，沉积速度为 0.5 nm/s，并且负极活性物质层的厚度为 12  $\mu\text{m}$ 。

#### 比较例 2-7 和 2-8

执行与实施例 1-1 相同的步骤，不同之处在于：通过使用 CVD 法来形成负极活性物质层，并且半宽度和微晶大小分别改变为 25 度和 5 nm（比较例 2-7）或 21 度和 9 nm（比较例 2-8）。分别使用

硅烷( $\text{SiH}_4$ )和氩( $\text{Ar}$ )作为原料和激励气体,沉积速度为 $1.5 \text{ nm/s}$ ,基板温度为 $200^\circ\text{C}$ ,并且负极活性物质层的厚度为 $11 \mu\text{m}$ 。

检测比较例 2-1 ~ 2-8 的二次电池的循环特性以及初始充电和放电特性。获得了表 3 所示的结果。

表 3

负极活性物质: 硅

十点平均粗糙度 Rz:  $10 \mu\text{m}$

负极活性物质中的氧含量: 5% (原子数)

	负极活性物质层								放电容量保持率 (%)	初始充电和放电效率 (%)	
	结晶状态	半宽度 (度)	微晶大小 (nm)	扁平颗粒	非接触部分	空隙	形成材料的中值粒径 ( $\mu\text{m}$ )	形成方法			
实施例 1-1	结晶性	20	10	存在	不存在	存在	30	喷涂法	83.5	84	
实施例 1-2		12	15						85.5	88	
实施例 1-3		5	20						90	90	
实施例 1-4		3	30						90.5	92	
比较例 2-1	非晶态	30	1	-	-	-	-	蒸发法	70	77	
比较例 2-2		27	2						71	77.3	
比较例 2-3		25	4						73	77.5	
比较例 2-4		21	8						76	78	
比较例 2-5		26	3					溅射法	71	76.2	
比较例 2-6		22	9						74	77	
比较例 2-7		25	5						CVD 法	74	77.5
比较例 2-8		21	9							77	78

如表 3 所示,在使用蒸发法等比较例 2-1 ~ 2-8 中,与使用喷涂法的实施例 1-1 ~ 1-4 不同,负极活性物质的结晶状态变成非晶态。因此,与表 1 的结果一样,在负极活性物质的结晶状态为结晶性的实施例 1-1 ~ 1-4 中,与负极活性物质的结晶状态为非晶态的比较例 2-1 ~ 2-8 相比,可以获得更高的放电容量保持率以及更高的初始充电和放电效率。这样的结果表明在使用蒸发法等作为形成负极活性物质层 54B 的方法的情况下,负极活性物质的结晶状态不是结晶性的,因此不能获得充分的放电容量保持率以及充分的初始充电和放电效率。

因此，证实了，在本发明实施方式的二次电池中，在使用喷涂法作为形成负极活性物质层 54B 的方法的情况下，与在使用蒸发法等的情况下相比，可以大大改善循环特性以及初始充电和放电特性。

### 实施例 2-1 ~ 2-3

执行与实施例 1-5 ~ 1-7 相同的步骤，不同之处在于：多个负极活性物质颗粒并不包含扁平颗粒。

检测实施例 2-1 ~ 2-3 的二次电池的循环特性以及初始充电和放电特性。获得了表 4 所示的结果。

表 4

负极活性物质：硅（喷涂法）

十点平均粗糙度 Rz: 10  $\mu\text{m}$

负极活性物质中的氧含量：5%（原子数）

	负极活性物质层							放电容量保持率 (%)	初始充电和放电效率 (%)
	结晶状态	半宽度 (度)	微晶大小 (nm)	扁平颗粒	非接触部分	空隙	形成材料的中值粒径 ( $\mu\text{m}$ )		
实施例 1-5	结晶性	2	50	存在	不存在	存在	30	91	93
实施例 1-6		1	70					91.3	94
实施例 1-7		0.9	100					90.9	93
实施例 2-1		2	50	不存在				86.2	88
实施例 2-2		1	70					85.9	89
实施例 2-3		0.9	100					85.7	88
比较例 1-1	非晶态	30	1	存在	不存在	存在	30	73	78
比较例 1-2		27	2					74	78.5
比较例 1-3		25	5					75	78.8
比较例 1-4		23	7					78	79
比较例 1-5		21	9					79	79.5

如表 4 所示，在多个负极活性物质颗粒并不包含扁平颗粒的情况下，同样获得了类似于表 1 的结果。即，与在实施例 1-5 ~ 1-7 中一样，在负极活性物质的结晶状态为结晶性的实施例 2-1 ~ 2-3 中，

与比较例 1-1 ~ 1-5 相比,可以获得 80%以上的更高的放电容量保持率以及 80%以上的更高的初始充电和放电效率。

尤其是,在负极活性物质的结晶状态为结晶性的情况下,在包含扁平颗粒的实施例 1-5 ~ 1-7 中,放电容量保持率以及初始充电和放电效率高于不包含扁平颗粒的实施例 2-1 ~ 2-3。

因此,证实了,在本发明实施方式的二次电池中,与扁平颗粒的存在无关,可以改善循环特性以及初始充电和放电特性。还证实了,在这种情况下,在包含扁平颗粒的情况下,可以进一步改善两种特性。

### 实施例 3

执行与实施例 1-6 相同的步骤,不同之处在于: 负极活性物质层 **54B** 包含非接触部分。

检测实施例 3 的二次电池的循环特性以及初始充电和放电特性。获得了表 5 所示的结果。

对于实施例 1-6 和实施例 3 的二次电池,检测循环测试后的负极集电体状态的变化。在这种情况下,拆开循环测试后的二次电池,并且视觉观察在负极集电体 **54A** 中是否产生如褶皱的变形。

表 5

负极活性物质：硅（喷涂法）

十点平均粗糙度 Rz: 10  $\mu\text{m}$

负极活性物质中的氧含量：5%（原子数）

	负极活性物质层							放电容量保持率 (%)	初始充电和放电效率 (%)	负极集电体的变形
	结晶状态	半宽度 (度)	微晶大小 (nm)	扁平颗粒	非接触部分	空隙	形成材料的中值粒径 ( $\mu\text{m}$ )			
实施例 1-6	结晶性	1	70	存在	不存在	存在	30	91.3	94	存在
实施例 3					存在			91	88	不存在
比较例 1-1	非晶态	30	1	存在	不存在	存在	30	73	78	-
比较例 1-2		27	2					74	78.5	-
比较例 1-3		25	5					75	78.8	-
比较例 1-4		23	7					78	79	-
比较例 1-5		21	9					79	79.5	-

如表 5 所示,在负极活性物质层 **54B** 包含非接触部分的情况下,同样获得了类似于表 1 的结果。即,与在实施例 1-6 中一样,在负极活性物质的结晶状态为结晶性的实施例 3 中,与比较例 1-1 ~ 1-5 相比,可以获得 80% 以上的更高的放电容量保持率以及 80% 以上的更高的初始充电和放电效率。

尤其是,在负极活性物质的结晶状态为结晶性的情况下,在不包括非接触部分的实施例 1-6 中,放电容量保持率以及初始充电和放电效率高于包含非接触部分的实施例 3。在这种情况下,在包括非接触部分的实施例 3 中,没有观察到负极集电体 **54A** 的变形。同时,在不包括非接触部分的实施例 1-6 中,可以观察到负极集电体 **54A** 有在容许范围内的轻微变形。

因此,证实了,在本发明实施方式的二次电池中,与非接触部分的存在无关,可以改善循环特性以及初始充电和放电特性。还证实了,在这种情况下,在不包括非接触部分的情况下,可以进一步改善两种特性。还证实了,在包括非接触部分的情况下,可以防止负极集电体 **54A** 的变形。

## 实施例 4

执行与实施例 1-6 相同的步骤，不同之处在于：负极活性物质层 **54B** 不具有空隙。

检测实施例 4 的二次电池的循环特性以及初始充电和放电特性。获得了表 6 所示的结果。

对于实施例 1-6 和实施例 4 的二次电池，还检测了膨胀特性。具体地，首先，为了使电池状态稳定，在 23℃ 的气氛中进行充电和放电后，测量循环测试前的厚度。随后，在进行上述循环测试后，测量循环测试后的厚度。最后，计算膨胀率 (%) = [(循环测试后的厚度 - 循环测试前的厚度) / 循环测试前的厚度] × 100。

表 6

负极活性物质：硅（喷涂法）

十点平均粗糙度 Rz：10 μm

负极活性物质中的氧含量：5%（原子数）

	负极活性物质层							放电容量保持率 (%)	初始充电和放电效率 (%)	膨胀率 (%)	
	结晶状态	半宽度 (度)	微晶大小 (nm)	扁平颗粒	非接触部分	空隙	形成材料的中值粒径 (μm)				
实施例 1-6	结晶性	1	70	存在	不存在	存在	30	91.3	94	0.1	
实施例 4						不存在		91.2		0.8	
比较例 1-1	非晶态	30	1	存在	不存在	存在	30	73	78	-	
比较例 1-2		27	2					74		78.5	-
比较例 1-3		25	5					75		78.8	-
比较例 1-4		23	7					78		79	-
比较例 1-5		21	9					79		79.5	-

如表 6 所示，在负极活性物质层 **54B** 不具有空隙的情况下，同样获得了类似于表 1 的结果。即，与在实施例 1-6 中一样，在负极活性物质的结晶状态为结晶性的实施例 4 中，与比较例 1-1 ~ 1-5 相比，可以获得 80% 以上的更高的放电容量保持率以及 80% 以上的更高的初始充电和放电效率。

尤其是，在负极活性物质的结晶状态为结晶性的情况下，在存在空隙的实施例 1-6 中，与不存在空隙的实施例 4 相比，放电容量保持率更高并且膨胀率更低。

因此，证实了，在本发明实施方式的二次电池中，与空隙的存在无关，可以改善循环特性以及初始充电和放电特性。还证实了，在这种情况下，在存在空隙的情况下，可以进一步改善特性，并且同样可以改善膨胀特性。

#### 实施例 5-1 ~ 5-9

执行与实施例 1-6 相同的步骤，不同之处在于：负极活性物质中的氧含量改变为 0.5% (原子数) (实施例 5-1)、1% (原子数) (实施例 5-2)、1.5% (原子数) (实施例 5-3)、2% (原子数) (实施例 5-4)、10% (原子数) (实施例 5-5)、20% (原子数) (实施例 5-6)、30% (原子数) (实施例 5-7)、40% (原子数) (实施例 5-8)、或 45% (原子数) (实施例 5-9)。通过调整引入到室中的氧气的量来改变氧含量。

检测实施例 5-1 ~ 5-9 的二次电池的循环特性以及初始充电和放电特性。获得了表 7 和图 13 所示的结果。

表 7

负极活性物质：硅（喷涂法）

十点平均粗糙度 Rz: 10  $\mu\text{m}$

	负极活性物质层								放电容量保持率 (%)	初始充电和放电效率 (%)
	结晶状态	半宽度 (度)	微晶大小 (nm)	氧含量 (%(原子数))	扁平颗粒	非接触部分	空隙	形成材料的中值粒径 ( $\mu\text{m}$ )		
实施例 5-1	结晶性	1	70	0.5	存在	不存在	存在	30	85	94
实施例 5-2				1					87	94
实施例 5-3				1.5					90	94
实施例 5-4				2					90.5	94
实施例 1-6				5					90.8	94
实施例 5-5				10					91.3	94
实施例 5-6				20					91.3	92
实施例 5-7				30					91.4	91
实施例 5-8				40					91.5	90
实施例 5-9				45					91.6	85
比较例 1-1	非晶态	30	1	5	存在	不存在	存在	30	73	78
比较例 1-2		27	2						74	78.5
比较例 1-3		25	5						75	78.8
比较例 1-4		23	7						78	79
比较例 1-5		21	9						79	79.5

如表 7 和图 13 所示，在改变负极活性物质中的氧含量的情况下，同样获得了类似于表 1 的结果。即，与在实施例 1-6 中一样，在负极活性物质的结晶状态为结晶性的实施例 5-1 ~ 5-9 中，与比较例 1-1 ~ 1-5 相比，可以获得 80% 以上的更高的放电容量保持率以及 80% 以上的更高的初始充电和放电效率。

尤其是，在负极活性物质的结晶状态为结晶性的实施例 1-6 以及实施例 5-1 ~ 5-9 中，存在这样的趋势，即，随着氧含量增加，放电容量保持率增加并且初始充电和放电效率降低。在这种情况下，在其中氧含量在 1.5%（原子数）~ 40%（原子数）的范围内情况下，可以获得 90% 以上的更高的放电容量保持率以及 90% 以上的更高的初始充电和放电效率。

因此，证实了，在本发明实施方式的二次电池中，与负极活性物质中的氧含量无关，可以改善循环特性以及初始充电和放电特

性。还证实了，在这种情况下，在氧含量在 1.5%（原子数）~ 40%（原子数）的范围内，可以进一步改善两种特性。

### 实施例 6-1 ~ 6-3

执行与实施例 1-6 相同的步骤，不同之处在于：形成负极活性物质，使得在将氧气等间歇地引入到室中的同时，第一含氧区域和具有的氧含量高于第一含氧区域的第二含氧区域通过沉积硅而交替地层叠。第二含氧区域中的氧含量为 5%（原子数），而其数量为 1（实施例 6-1）、2（实施例 6-2）、或 3（实施例 6-3）。

检测实施例 6-1 ~ 6-3 的二次电池的循环特性以及初始充电和放电特性。获得了表 8 和图 14 所示的结果。

表 8

负极活性物质：硅（喷涂法）

十点平均粗糙度 Rz: 10  $\mu\text{m}$

负极活性物质中的氧含量：5%（原子数）

	负极活性物质层								放电容量保持率 (%)	初始充电和放电效率 (%)
	结晶状态	半宽度 (度)	微晶小 (nm)	第二含氧区域的数量	扁平颗粒	非接触部分	空隙	形成材料的中值粒径 ( $\mu\text{m}$ )		
实施例 1-6	结晶性	1	70	-	存在	不存在	存在	30	91.3	94
实施例 6-1				1					91.8	94
实施例 6-2				2					92.1	94
实施例 6-3				3					92.5	94
比较例 1-1	非晶态	30	1	5	存在	不存在	30	73	78	
比较例 1-2		27	2					74	78.5	
比较例 1-3		25	5					75	78.8	
比较例 1-4		23	7					78	79	
比较例 1-5		21	9					79	79.5	

如表 8 和图 14 所示，在负极活性物质具有第一和第二含氧区域的情况下，同样获得了类似于表 1 的结果。即，与在实施例 1-6 中一样，在负极活性物质的结晶状态为结晶性的实施例 6-1 ~ 6-3

中，与比较例 1-1 ~ 1-5 相比，可以获得 80%以上的更高的放电容量保持率以及 80%以上的更高的初始充电和放电效率。

尤其是，在负极活性物质的结晶状态为结晶性的实施例 6-1 ~ 6-3 中，存在这样的趋势，即，随着第二含氧区域的数量增加，放电容量保持率增加同时初始充电和放电效率保持恒定。

因此，证实了，在本发明实施方式的二次电池中，在负极活性物质具有第一和第二含氧区域的情况下，同样可以改善循环特性以及初始充电和放电特性。还证实了，在这种情况下，在第二含氧区域的数量增加的情况下，可以进一步改善循环特性。

#### 实施例 7-1 ~ 7-16

执行与实施例 1-6 相同的步骤，不同之处在于：在负极活性物质中包含金属元素，并且这样的包含状态是合金状态。金属元素的类型是铁（实施例 7-1）、镍（实施例 7-2）、钼（实施例 7-3）、钛（实施例 7-4）、铬（实施例 7-5）、钴（实施例 7-6）、铜（实施例 7-7）、锰（实施例 7-8）、锌（实施例 7-9）、锆（实施例 7-10）、铝（实施例 7-11）、锆（实施例 7-12）、银（实施例 7-13）、锡（实施例 7-14）、铈（实施例 7-15）、或钨（实施例 7-16）。而且，负极活性物质中的金属元素含量为 5%（原子数）。

检测实施例 7-1 ~ 7-16 的二次电池的循环特性以及初始充电和放电特性。获得了表 9 和表 10 所示的结果。

表 9

负极活性物质：硅（喷涂法）

十点平均粗糙度 Rz: 10 μm

负极活性物质中的氧含量：5%（原子数）

	负极活性物质层									放电容量保持率 (%)	初始充电和放电效率 (%)
	结晶状态	半宽度 (度)	微晶大小 (nm)	金属元素	状态	扁平颗粒	非接触部分	空隙	形成材料的中值粒径 (μm)		
实施例 1-6	结晶性	1	70	-	合金	存在	不存在	存在	30	91.3	94
实施例 7-1				Fe						92.3	94.3
实施例 7-2				Ni						92.4	94.2
实施例 7-3				Mo						92.3	94.3
实施例 7-4				Ti						92.1	94.2
实施例 7-5				Cr						92.2	94.3
实施例 7-6				Co						92.3	94.2
实施例 7-7				Cu						92.2	94.1
实施例 7-8				Mn						92.1	94.1

表 10

负极活性物质：硅（喷涂法）

十点平均粗糙度 Rz: 10 μm

负极活性物质中的氧含量：5%（原子数）

	负极活性物质层									放电容量保持率 (%)	初始充电和放电效率 (%)
	结晶状态	半宽度 (度)	微晶大小 (nm)	金属元素	状态	扁平颗粒	非接触部分	空隙	形成材料的中值粒径 (μm)		
实施例 7-9	结晶性	1	70	Zn	合金	存在	不存在	存在	30	92.3	94.3
实施例 7-10				Ge						92.1	94.2
实施例 7-11				Al						92.2	94.3
实施例 7-12				Zr						92.3	94.2
实施例 7-13				Ag						92.1	94.1
实施例 7-14				Sn						92.2	94.1
实施例 7-15				Sb						92.3	94.3
实施例 7-16				W						92.2	94.1

如表 9 和表 10 所示，在负极活性物质中包含金属元素以获得合金状态的情况下，同样获得了类似于表 1 的结果。即，与在实施例 1-6 中一样，在负极活性物质的结晶状态为结晶性的实施例 7-1 ~ 7-16 中，可以获得 90% 以上的更高的放电容量保持率以及 90% 以上的更高的初始充电和放电效率。

尤其是，在负极活性物质包含金属元素的实施例 7-1 ~ 7-16 中，放电容量保持率以及初始充电和放电效率高于负极活性物质不包含金属元素的实施例 1-6。

因此，证实了，在本发明实施方式的二次电池中，在在负极活性物质中包含金属元素以获得合金状态的情况下，同样可以改善循环特性以及初始充电和放电特性。

### 实施例 8-1 ~ 8-16

执行与实施例 7-1 ~ 7-16 相同的步骤，不同之处在于：在负极活性物质中包含金属元素，并且这样的包含状态是化合物（相分离）状态。

检测实施例 8-1 ~ 8-16 的二次电池的循环特性以及初始充电和放电特性。获得了表 11 和表 12 所示的结果。

表 11

负极活性物质：硅（喷涂法）

十点平均粗糙度 Rz：10  $\mu\text{m}$

负极活性物质中的氧含量：5%（原子数）

	负极活性物质层									放电容量保持率 (%)	初始充电和放电效率 (%)
	结晶状态	半宽度 (度)	微晶大小 (nm)	金属元素	状态	扁平颗粒	非接触部分	空隙	形成材料的中值粒径 ( $\mu\text{m}$ )		
实施例 1-6	结晶性	1	70	-	化合物	存在	不存在	存在	30	91.3	94
实施例 8-1				Fe						92.2	94.3
实施例 8-2				Ni						92.3	94.1
实施例 8-3				Mo						92.1	94.2
实施例 8-4				Ti						92.4	94.2
实施例 8-5				Cr						92.3	94.1
实施例 8-6				Co						92.4	94.3
实施例 8-7				Cu						92.1	94.2
实施例 8-8				Mn						92.3	94.1

表 12

负极活性物质：硅（喷涂法）

十点平均粗糙度 Rz: 10  $\mu\text{m}$

负极活性物质中的氧含量：5%（原子数）

	负极活性物质层									放电容量保持率 (%)	初始充电和放电效率 (%)
	结晶状态	半宽度 (度)	微晶大小 (nm)	金属元素	状态	扁平颗粒	非接触部分	空隙	形成材料的中值粒径 ( $\mu\text{m}$ )		
实施例 8-9	结晶性	1	70	Zn	化合物	存在	不存在	存在	30	92.4	94.1
实施例 8-10				Ge						92.3	94.3
实施例 8-11				Al						92.1	94.1
实施例 8-12				Zr						92.2	94.1
实施例 8-13				Ag						92.3	94.1
实施例 8-14				Sn						92.2	94.3
实施例 8-15				Sb						92.1	94.2
实施例 8-16				W						92.3	94.1

如表 11 和表 12 所示，在负极活性物质中包含金属元素以获得化合物状态的情况下，同样获得了类似于表 1 的结果。即，与在实施例 1-6 中一样，在负极活性物质的结晶状态为结晶性的实施例 8-1 ~ 8-16 中，可以获得 90% 以上的更高的放电容量保持率以及 90% 以上的更高的初始充电和放电效率。。

尤其是，在负极活性物质包含金属元素的实施例 8-1 ~ 8-16 中，放电容量保持率以及初始充电和放电效率高于负极活性物质不包含金属元素的实施例 1-6。

因此，证实了，在本发明实施方式的二次电池中，在在负极活性物质中包含金属元素以获得化合物（相分离）状态的情况下，同样可以改善循环特性以及初始充电和放电特性。

而且，如通过表 9 ~ 表 12 的结果所证实的，只要在负极活性物质中包含金属元素，不管包含状态是合金状态还是化合物状态，均可以改善循环特性以及初始充电和放电特性。

## 实施例 9-1 ~ 9-13

执行与实施例 1-6 相同的步骤，不同之处在于：用于形成负极活性物质层 **54B** 的材料的中值粒径改变为 1  $\mu\text{m}$  (实施例 9-1)、3  $\mu\text{m}$  (实施例 9-2)、5  $\mu\text{m}$  (实施例 9-3)、10  $\mu\text{m}$  (实施例 9-4)、15  $\mu\text{m}$  (实施例 9-5)、20  $\mu\text{m}$  (实施例 9-6)、40  $\mu\text{m}$  (实施例 9-7)、50  $\mu\text{m}$  (实施例 9-8)、80  $\mu\text{m}$  (实施例 9-9)、100  $\mu\text{m}$  (实施例 9-10)、150  $\mu\text{m}$  (实施例 9-11)、200  $\mu\text{m}$  (实施例 9-12)、或 300  $\mu\text{m}$  (实施例 9-13)。

检测实施例 9-1 ~ 9-13 的二次电池的循环特性以及初始充电和放电特性。获得了表 13 和图 15 所示的结果。

表 13

负极活性物质：硅（喷涂法）

十点平均粗糙度 Rz：10  $\mu\text{m}$

负极活性物质中的氧含量：5%（原子数）

	负极活性物质层						形成材料的中值粒径( $\mu\text{m}$ )	放电容量保持率(%)	初始充电和放电效率(%)
	结晶状态	半宽度(度)	微晶大小(nm)	扁平颗粒	非接触部分	空隙			
实施例 9-1	结晶性	1	70	存在	不存在	存在	1	85.2	83
实施例 9-2							3	85.6	85
实施例 9-3							5	86.8	91
实施例 9-4							10	88	92
实施例 9-5							15	90	93
实施例 9-6							20	90.5	93
实施例 1-6							30	91.3	94
实施例 9-7							40	91	94
实施例 9-8							50	90.8	94
实施例 9-9							80	90.5	94
实施例 9-10							100	90.3	94
实施例 9-11							150	90.2	94
实施例 9-12							200	90.1	94
实施例 9-13							300	85.1	94

如表 13 和图 15 所示，在用于形成负极活性物质层 **54B** 的材料的中值粒径改变的情况下，同样获得了类似于表 1 的结果。即，与在实施例 1-6 中一样，在负极活性物质的结晶状态为结晶性的实施例 9-1 ~ 9-13 中，可以获得 80% 以上的更高的放电容量保持率以及 80% 以上的更高的初始充电和放电效率。

尤其是，在负极活性物质的结晶状态为结晶性的实施例 1-6 以及实施例 9-1 ~ 9-13 中，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，以及初始充电和放电效率增加。在这种情况下，在中值粒径在 5  $\mu\text{m}$  ~ 200  $\mu\text{m}$  的范围内，可以获得 90% 以上的更高的放电容量保持率以及 90% 以上的更高的初始充电和放电效率。

因此，证实了，在本发明实施方式的二次电池中，在用于形成负极活性物质层 **54B** 的材料的中值粒径改变的情况下，同样可以改善循环特性以及初始充电和放电特性。还证实了，在这种情况下，在中值粒径在 5  $\mu\text{m}$  ~ 200  $\mu\text{m}$  的范围内，可以进一步改善循环特性。

#### 实施例 10-1 ~ 10-12

执行与实施例 1-6 相同的步骤，不同之处在于：负极集电体 **54A** 的十点平均粗糙度  $R_z$  改变为 0.5  $\mu\text{m}$  (实施例 10-1)、1  $\mu\text{m}$  (实施例 10-2)、1.5  $\mu\text{m}$  (实施例 10-3)、2  $\mu\text{m}$  (实施例 10-4)、3  $\mu\text{m}$  (实施例 10-5)、5  $\mu\text{m}$  (实施例 10-6)、15  $\mu\text{m}$  (实施例 10-7)、20  $\mu\text{m}$  (实施例 10-8)、25  $\mu\text{m}$  (实施例 10-9)、30  $\mu\text{m}$  (实施例 10-10)、35  $\mu\text{m}$  (实施例 10-11)、或 40  $\mu\text{m}$  (实施例 10-12)。

检测实施例 10-1 ~ 10-12 的二次电池的循环特性以及初始充电和放电特性。获得了表 14 和图 16 所示的结果。

表 14

负极活性物质：硅（喷涂法）

负极活性物质中的氧含量：5%（原子数）

	负极集电体	负极活性物质层						放电容量保持率 (%)	初始充电和放电效率 (%)	
	十点平均粗糙度 Rz( $\mu\text{m}$ )	结晶状态	半宽度 (度)	微晶大小 (nm)	扁平颗粒	非接触部分	空隙			形成材料的中值粒径 ( $\mu\text{m}$ )
实施例 10-1	0.5	结晶性	1	70	存在	不存在	存在	30	80	80
实施例 10-2	1								83	83
实施例 10-3	1.5								85	85
实施例 10-4	2								88	88
实施例 10-5	3								90	90
实施例 10-6	5								91	92
实施例 1-6	10								91.3	94
实施例 10-7	15								91	94
实施例 10-8	20								91	94
实施例 10-9	25								90.5	94
实施例 10-10	30								90.1	94
实施例 10-11	35								87	94
实施例 10-12	40	86	94							

如表 14 和图 16 所示，在负极集电体 **54A** 的十点平均粗糙度 Rz 改变的情况下，同样获得了类似于表 1 的结果。即，与在实施例 1-6 中一样，在负极活性物质的结晶状态为结晶性的实施例 10-1 ~ 10-12 中，可以获得 80% 以上的更高的放电容量保持率以及 80% 以上的更高的初始充电和放电效率。

尤其是，在负极活性物质的结晶状态为结晶性的实施例 1-6 以及实施例 10-1 ~ 10-12 中，存在这样的趋势，即，随着十点平均粗糙度 Rz 增加，放电容量保持率先增加然后降低，以及初始充电和放电效率增加。在这种情况下，在十点平均粗糙度 Rz 为 1.5  $\mu\text{m}$  以上的情况下，放电容量保持率以及初始充电和放电效率更高。在十点平均粗糙度 Rz 在 3  $\mu\text{m}$  ~ 30  $\mu\text{m}$  的范围内，可以获得 90% 以上的更高的放电容量保持率以及 90% 以上的更高的初始充电和放电效率。

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** 的十点平均粗糙度 Rz 改变的情况下，同样可以改善循环特

性以及初始充电和放电特性。还证实了，在这种情况下，在十点平均粗糙度  $R_z$  为  $1.5 \mu\text{m}$  以上，或者优选在  $3 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$  的范围内，可以进一步改善两种特性。

#### 实施例 11-1

执行与实施例 1-6 相同的步骤，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。

#### 实施例 11-2

执行与实施例 1-6 相同的步骤，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)。溶剂的组成 (EC:DFEC:DEC) 重量比为 25:5:70。

#### 实施例 11-3 和 11-4

执行与实施例 11-1 相同的步骤，不同之处在于：作为溶剂，加入作为由化学式 5 表示的具有不饱和键的环状碳酸酯的碳酸亚乙烯酯 (VC: 实施例 11-3) 或作为由化学式 6 表示的具有不饱和键的环状碳酸酯的碳酸乙烯基亚乙酯 (VEC: 实施例 11-4)。溶剂中 VC 等的含量为 1 wt%。

#### 实施例 11-5

执行与实施例 11-1 相同的步骤，不同之处在于：加入四氟硼酸锂 ( $\text{LiBF}_4$ ) 作为电解质盐。六氟磷酸锂对溶剂的含量为  $0.9 \text{ mol/kg}$ ，而四氟硼酸锂对溶剂的含量为  $0.1 \text{ mol/kg}$ 。

### 实施例 11-6

执行与实施例 11-1 相同的步骤，不同之处在于：加入作为磺内酯的 1,3-丙烯磺酸内酯（PRS）作为溶剂。溶剂中 PRS 的含量为 1 wt%。

### 实施例 11-7 和 11-8

执行与实施例 11-1 相同的步骤，不同之处在于：加入作为酸酐的磺基苯甲酸酐（SBAH：实施例 11-7）或磺基丙酸酐（SPAH：实施例 11-8）作为溶剂。溶剂中 SBAH 等的含量为 1 wt%。

检测实施例 11-1 ~ 11-8 的二次电池的循环特性、初始充电和放电特性、以及膨胀特性。获得了表 15 和表 16 所示的结果。

表 15

负极活性物质：硅（喷涂法）

十点平均粗糙度 Rz：10  $\mu\text{m}$

负极活性物质中的氧含量：5%（原子数）

	负极活性物质层						
	结晶状态	半宽度 (度)	微晶大小 (nm)	扁平 颗粒	非接触 部分	空隙	形成材料的 中值粒径 ( $\mu\text{m}$ )
实施例 1-6	结晶性	1	70	存在	不存在	存在	30
实施例 11-1							
实施例 11-2							
实施例 11-3							
实施例 11-4							
实施例 11-5							
实施例 11-6							
实施例 11-7							
实施例 11-8							

表 16

负极活性物质：硅（喷涂法）

十点平均粗糙度 Rz：10 μm

负极活性物质中的氧含量：5%（原子数）

	电解液				电解质盐 (mol/kg)	其他	放电容量 保持率 (%)	初始充电 和放电效 率 (%)	膨胀率 (%)	
	溶剂 (wt%)									
	EC	FEC	DFEC	DEC						
实施例 1-6	50	-	-	50	LiPF <sub>6</sub> : 1	-	91.3	94	3.02	
实施例 11-1	-	50	-	50		-	92.5	94	-	
实施例 11-2	25	-	5	70		-	92.6	94	-	
实施例 11-3	-	50	-	50		VC	92.7	94	-	
实施例 11-4					VEC	93	94	-		
实施例 11-5					LiPF <sub>6</sub> :0.9	LiBF <sub>4</sub> :0.1	-	92.8	94	-
实施例 11-6					PRS	93	94	0.36		
实施例 11-7	-	50	-	50	LiPF <sub>6</sub> : 1	SBAH	92.6	94	-	
实施例 11-8						SBAH	92.2	94	-	

如表 15 和表 16 所示，在溶剂组成或电解质盐类型改变的情况下，同样获得了类似于表 1 的结果。即，与在实施例 1-6 中一样，在负极活性物质的结晶状态为结晶性的实施例 11-1 ~ 11-8 中，可以获得 90% 以上的更高的放电容量保持率以及 90% 以上的更高的初始充电和放电效率。

尤其是，作为溶剂，加入具有卤素的环状碳酸酯（FEC 或 DFEC）、具有不饱和键的环状碳酸酯、磺内酯或酸酐，或作为电解质盐，加入四氟硼酸锂的实施例 11-1 ~ 11-8 中，与没有加入上述溶剂或上述电解质盐的实施例 1-6 相比，放电容量保持率更高，同时初始充电和放电效率不变。在使用具有卤素的环状碳酸酯时，在使用 DFEC 的情况下的放电容量高于使用 FEC 的情况。

而且，在加入 PRS 的实施例 11-6 中，膨胀率显著低于没有加入 PRS 的实施例 1-6。

此处仅示出了在使用由化学式 2 表示的具有卤素的环状碳酸酯或由化学式 5 和化学式 6 表示的具有不饱和键的环状碳酸酯的情况下的结果，但此处没有示出在使用由化学式 1 表示的具有卤素的链

状碳酸酯或由化学式 7 表示的具有不饱和键的环状碳酸酯的情况下的结果。然而，与具有卤素的环状碳酸酯等一样，具有卤素的链状碳酸酯等也实现增加放电容量保持率的功能。因此，显然的是，在使用后者的情况下，同样获得了类似于在使用前者的情况下的效果。

此外，此处仅示出了在使用六氟磷酸锂或四氟硼酸锂作为电解质盐的情况下的结果，但是此处没有示出在使用高氯酸锂、六氟砷酸锂、或由化学式 8~化学式 10 或化学式 14~化学式 16 表示的化合物的情况下的结果。然而，与六氟磷酸锂等一样，高氯酸锂等实现了增加放电容量保持率的功能。因此，显然的是，在使用后者的情况下，同样获得了类似于在使用前者的情况下的效果。

因此，证实了，在本发明实施方式的二次电池中，在溶剂组成或电解质盐的类型改变的情况下，同样可以改善循环特性以及初始充电和放电特性。还证实了，在这种情况下，在使用由化学式 1 表示的具有卤素的链状碳酸酯和由化学式 2 表示的具有卤素的环状碳酸酯中的至少一种；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；磺内酯；或酸酐作为溶剂的情况下，可以进一步改善循环特性。而且，还证实了，在使用六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂和六氟砷酸锂中的至少一种；由化学式 8 至化学式 10 表示的化合物；或由化学式 14 至化学式 16 表示的化合物作为电解质盐的情况下，可以进一步改善循环特性。证实了，尤其是，在使用磺内酯的情况下，还可以改善膨胀特性。

### 实施例 12-1

执行与实施例 1-6 相同的步骤，不同之处在于：通过以下步骤来制造图 5 和图 6 所示的方形二次电池代替层压膜型二次电池。

首先，在形成正极 21 和负极 22 之后，将由铝制成的正极引线 24 和由镍制成的负极引线 25 分别焊接至正极集电体 21A 和负极集电体 22A。随后，将正极 21、隔膜 23 以及负极 22 以该次序层叠，在长度方向上螺旋卷绕，然后形成为扁平形状，从而形成电池元件 20。随后，在将电池元件 20 容纳在由铝制成的电池壳 11 中后，将绝缘板 12 布置在电池元件 20 上。随后，在将正极引线 24 和负极引线 25 分别焊接至正极销 15 和电池壳 11 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，将电解液从注入孔 19 注入到电池壳 11 中，通过密封件 19A 对注入孔 19 进行密封。从而完成了方形电池。

#### 实施例 12-2

执行与实施例 12-1 相同的步骤，不同之处在于：使用由铁制成的电池壳 11 代替由铝制成的电池壳 11。

检测实施例 12-1 和 12-2 的二次电池的循环特性以及初始充电和放电特性。获得了表 17 所示的结果。

表 17

负极活性物质：硅（喷涂法）

十点平均粗糙度 Rz：10  $\mu\text{m}$

负极活性物质中的氧含量：5%（原子数）

	电池结构	负极活性物质层							放电容量保持率 (%)	初始充电和放电效率 (%)
		结晶状态	半宽度 (度)	微晶大小 (nm)	扁平颗粒	非接触部分	空隙	形成材料的中值粒径 ( $\mu\text{m}$ )		
实施例 1-6	层压膜	结晶性	1	70	存在	不存在	存在	30	91.3	94
实施例 12-1	方形 (铝)								92.5	94
实施例 12-2	方形 (铁)								92.9	94

如表 17 所示，在电池结构改变的情况下，同样获得了类似于表 1 的结果。即，与在实施例 1-6 中一样，在负极活性物质的结晶状态为结晶性的实施例 12-1 和 12-2 中，可以获得 90%以上的更高的放电容量保持率以及 90%以上的更高的初始充电和放电效率。

尤其是，在电池结构为方型的实施例 12-1 和 12-2 中，与电池结构为层压膜型的实施例 1-6 相比，放电容量保持率更高，同时初始充电和放电效率不变。而且，在方型中，在电池壳 11 由铁制成的情况下，与电池壳 11 由铝制成的情况相比，放电容量保持率更高，并且膨胀率更低。

虽然没有以具体实例给出描述，但在封装件为由金属材料制成的方型的情况下，与在封装件为由薄膜制成的层压膜型的情况下相比，可以大大改善循环特性以及膨胀特性。因此，显然的是，对于封装件由金属材料制成的圆柱形二次电池可获得类似的结果。

因此，证实了，在本发明实施方式的二次电池中，在电池结构改变的情况下，同样可以改善循环特性以及初始充电和放电特性。还证实了，在这种情况下，在电池结构为方型或圆柱型的情况下，可以进一步改善循环特性。

根据表 1~表 17 以及图 11~图 16 的结果，证实了，在本发明二次电池的实施方式中，在负极活性物质层包含具有硅作为构成元素的结晶性负极活性物质并且负极活性物质层联结于负极集电体的情况下，与溶剂组成、电解质盐的类型、电池结构等无关，可以改善循环特性以及初始充电和放电效率。

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。作为其他使用用途，例如，包括电容器等。

而且，在上述实施方式和上述实施例中，作为二次电池的类型，已经给出了负极容量基于锂的嵌入和脱嵌来表达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。

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。

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。在这种情况下，同样能够使用上述实施方式中描述的负极材料作为负极活性物质。

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，已经给出了由通过X射线衍射获得的负极活性物质的(111)晶面的衍射峰的半宽度( $2\theta$ )的实例的结果得出的适当范围的描述。然而，该描述并没有完全否认半宽度超出上述范围的可能性。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，半宽度在某种程度上可以超出上

述范围。这同样适用于通过 X 射线衍射获得的由负极活性物质的 (111) 晶面引起的微晶大小、负极活性物质中的氧含量、负极集电体表面的十点平均粗糙度  $R_z$ 、用于形成负极活性物质的材料的中值粒径等。

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。

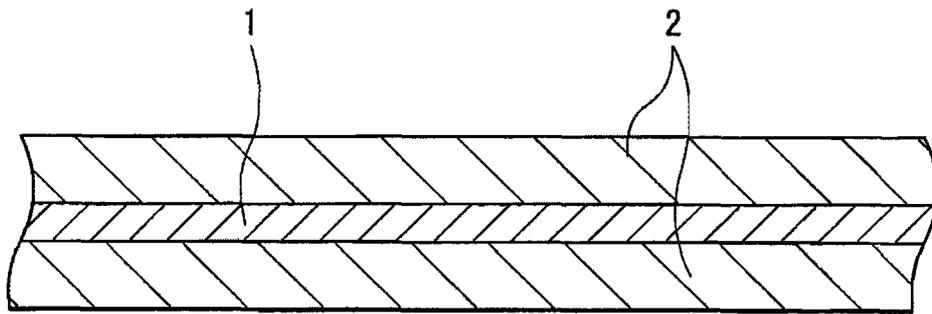


图 1

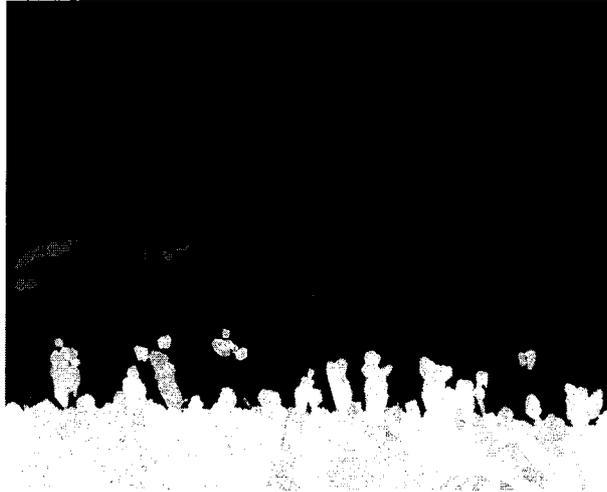


图 2A

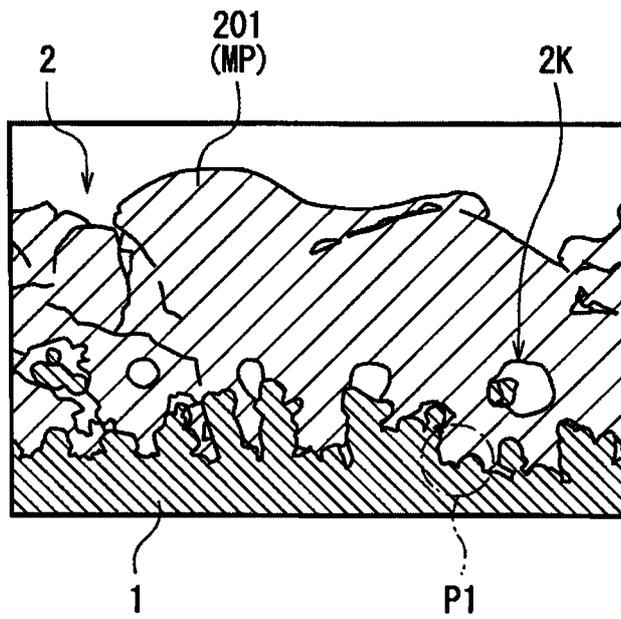


图 2B

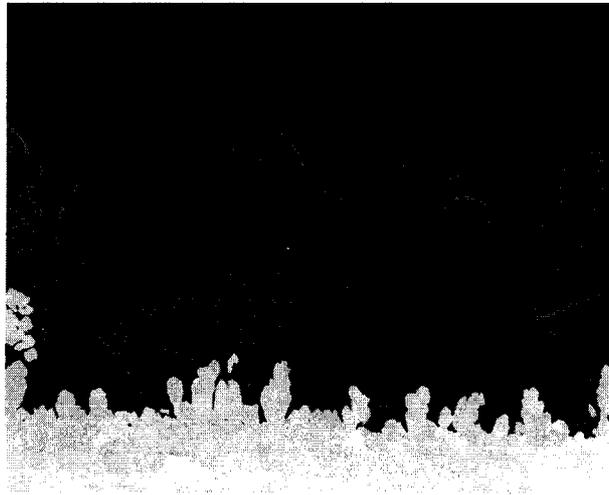


图 3A

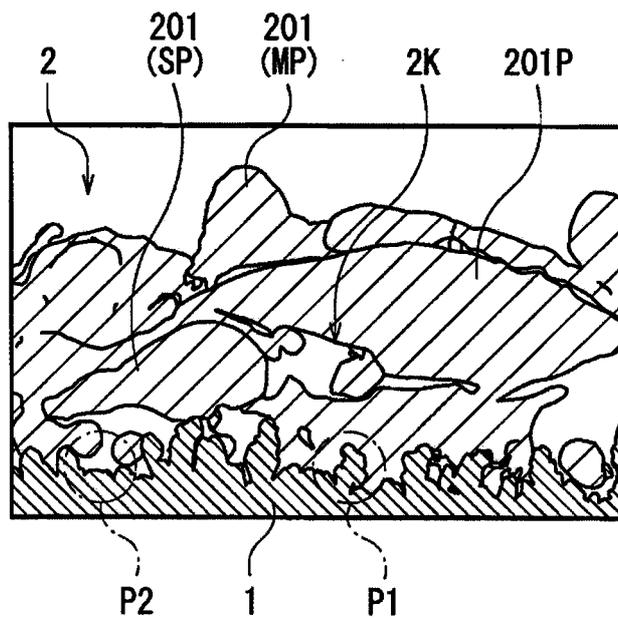


图 3B

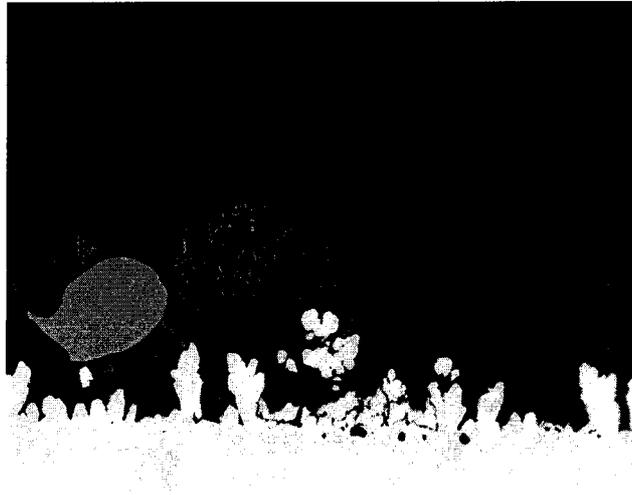


图 4A

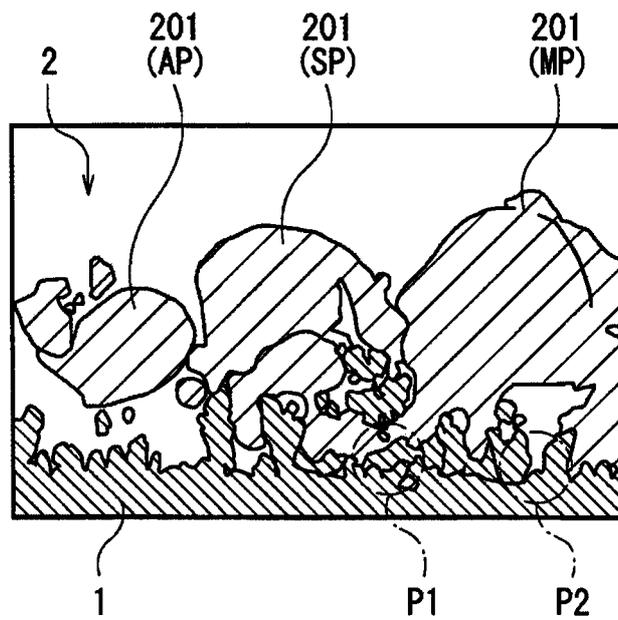


图 4B

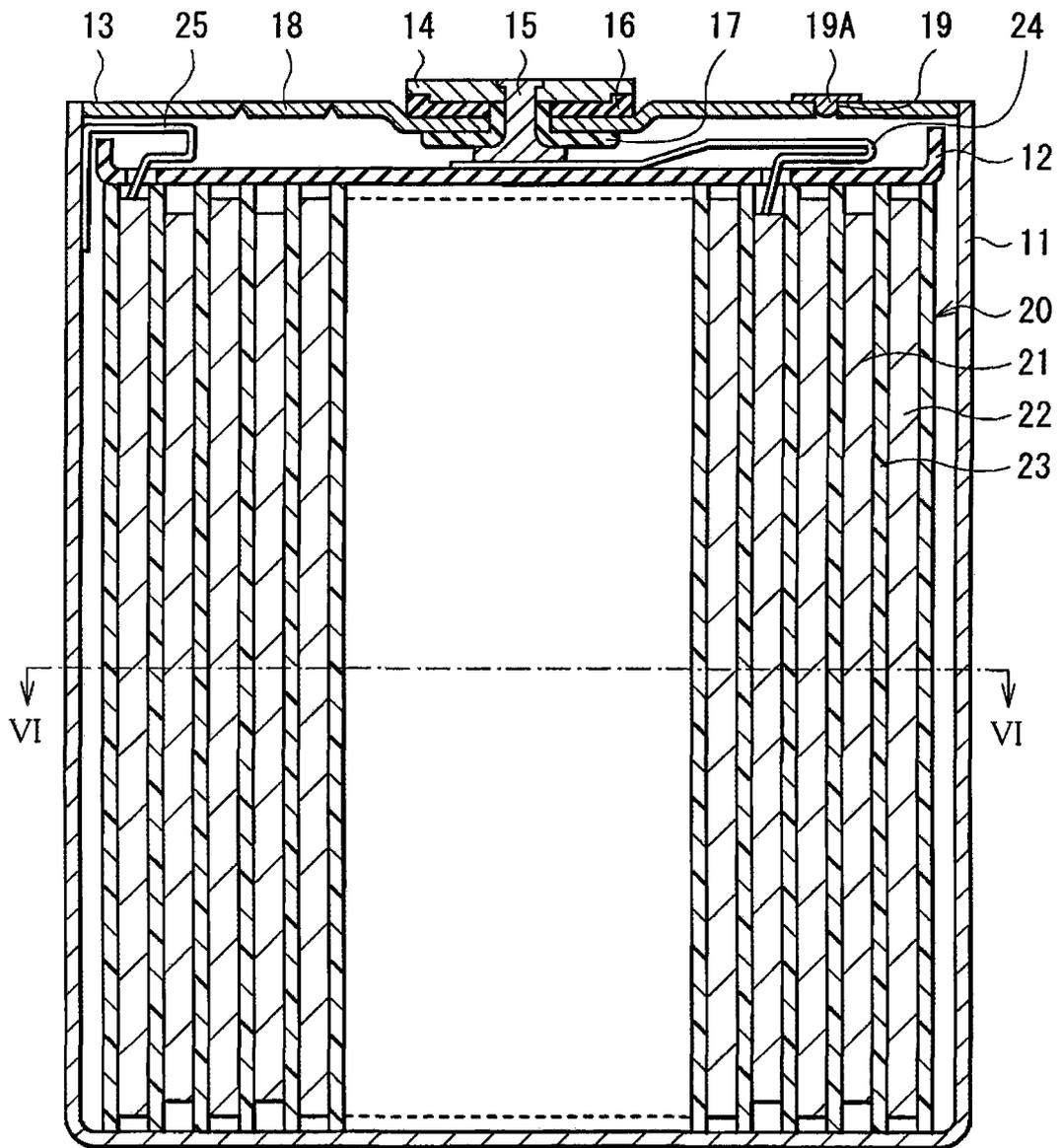


图 5

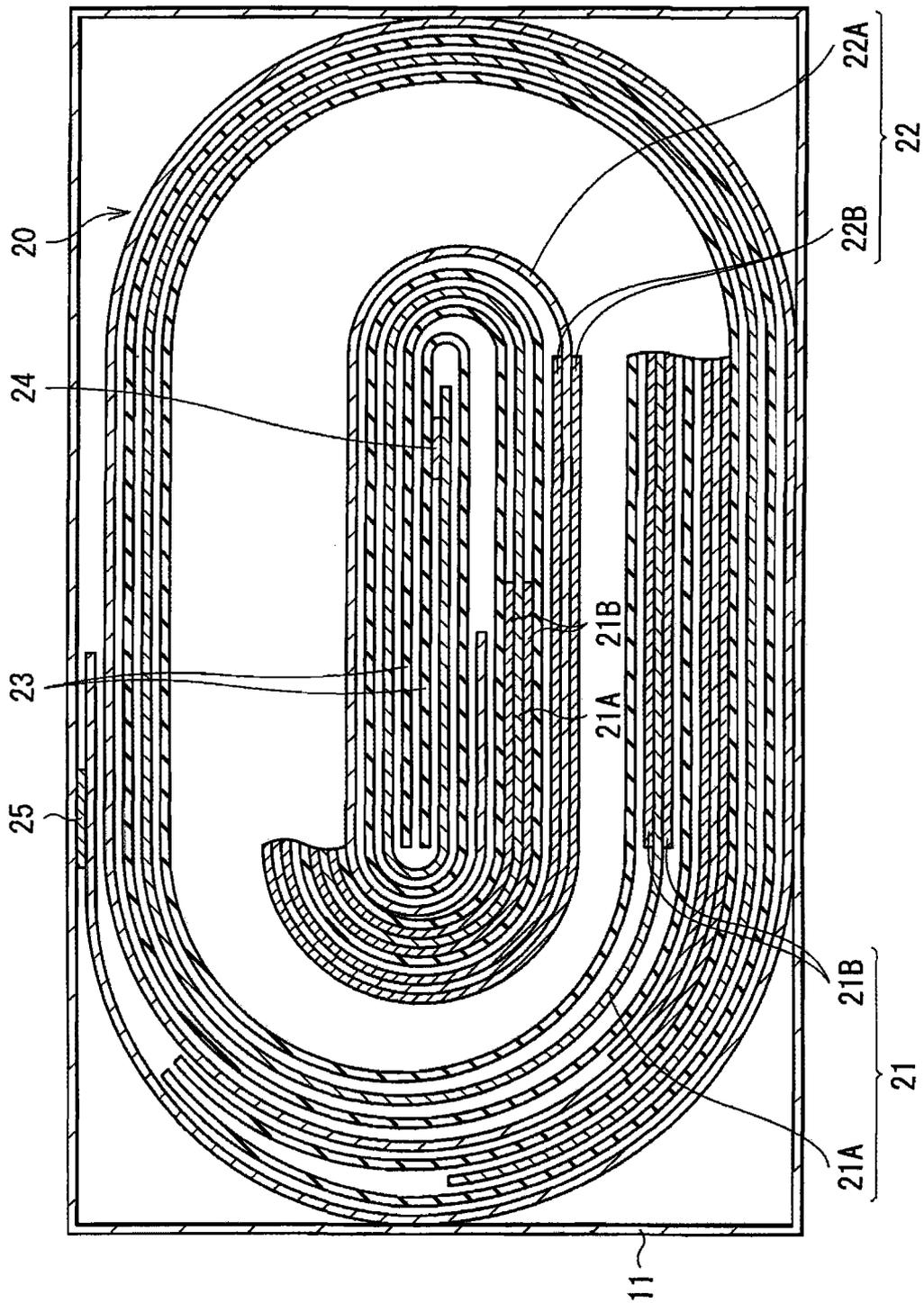


图6

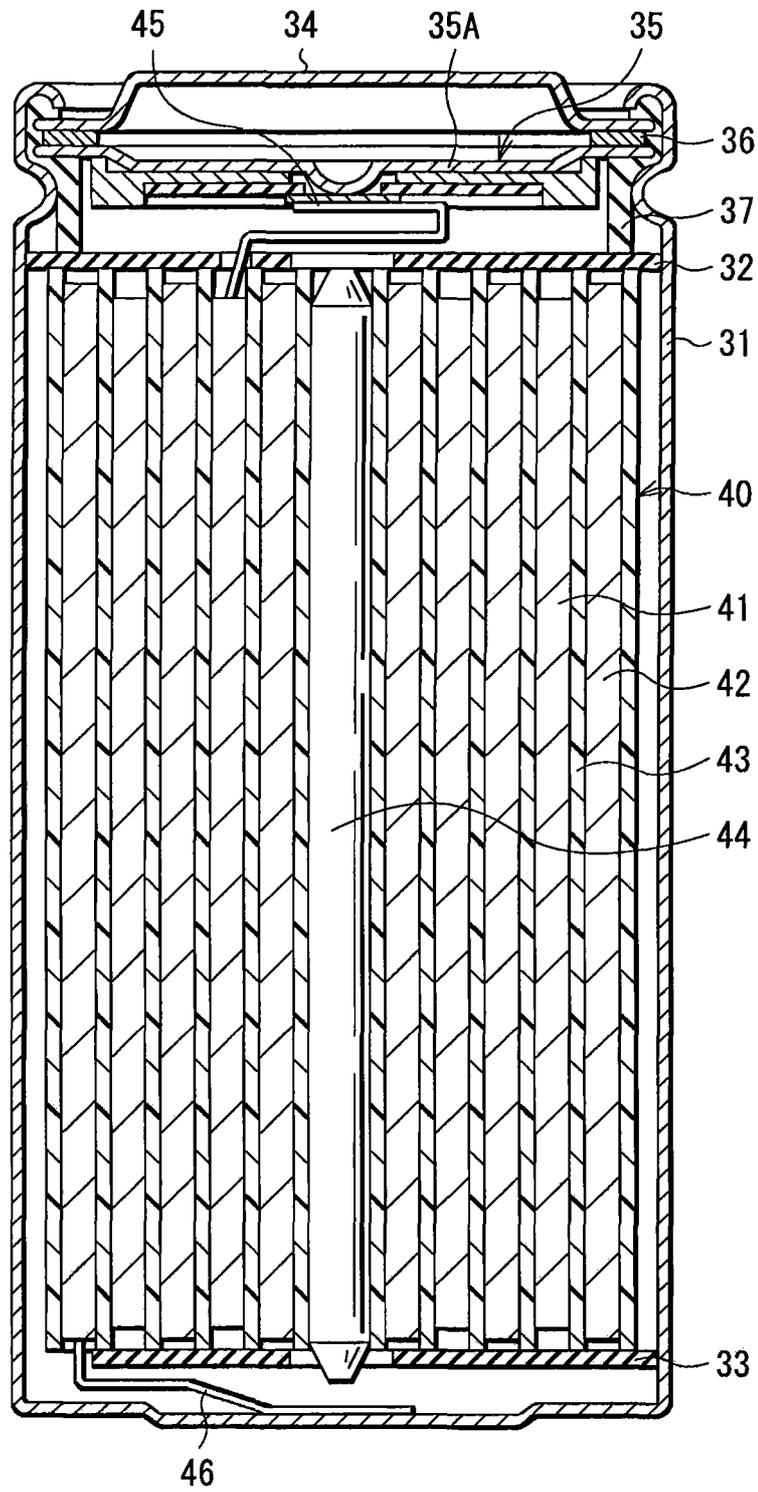


图 7

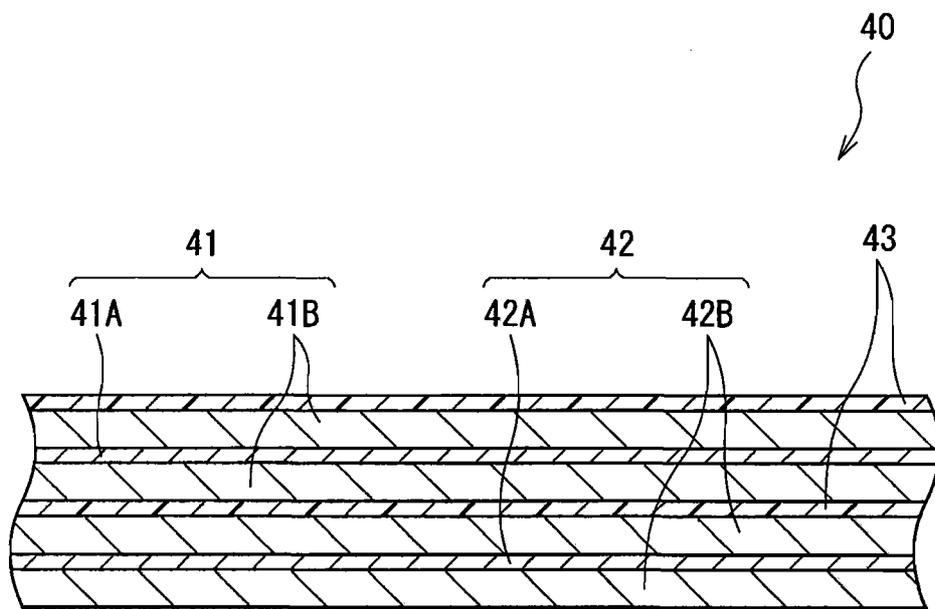


图 8

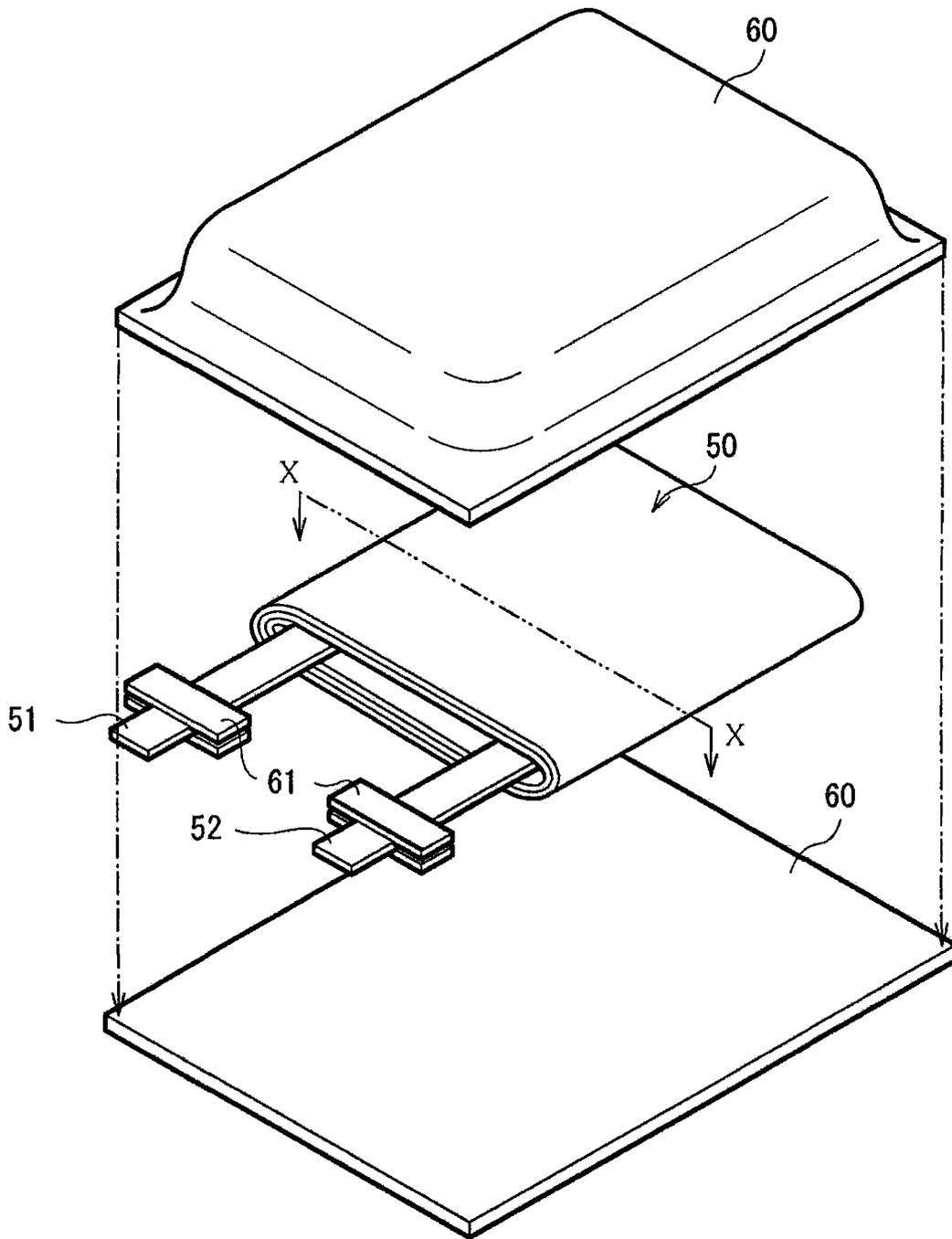


图 9

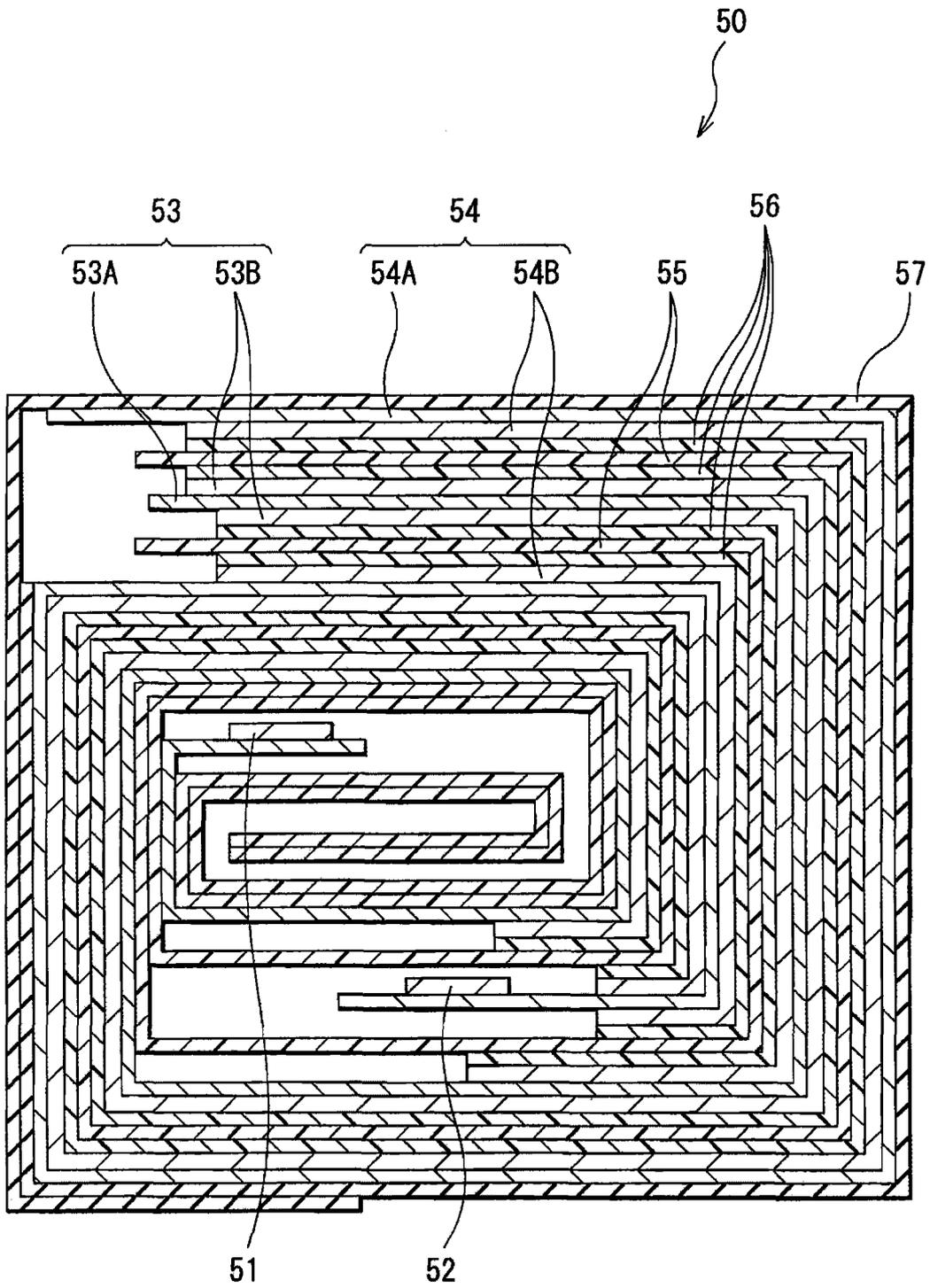


图 10

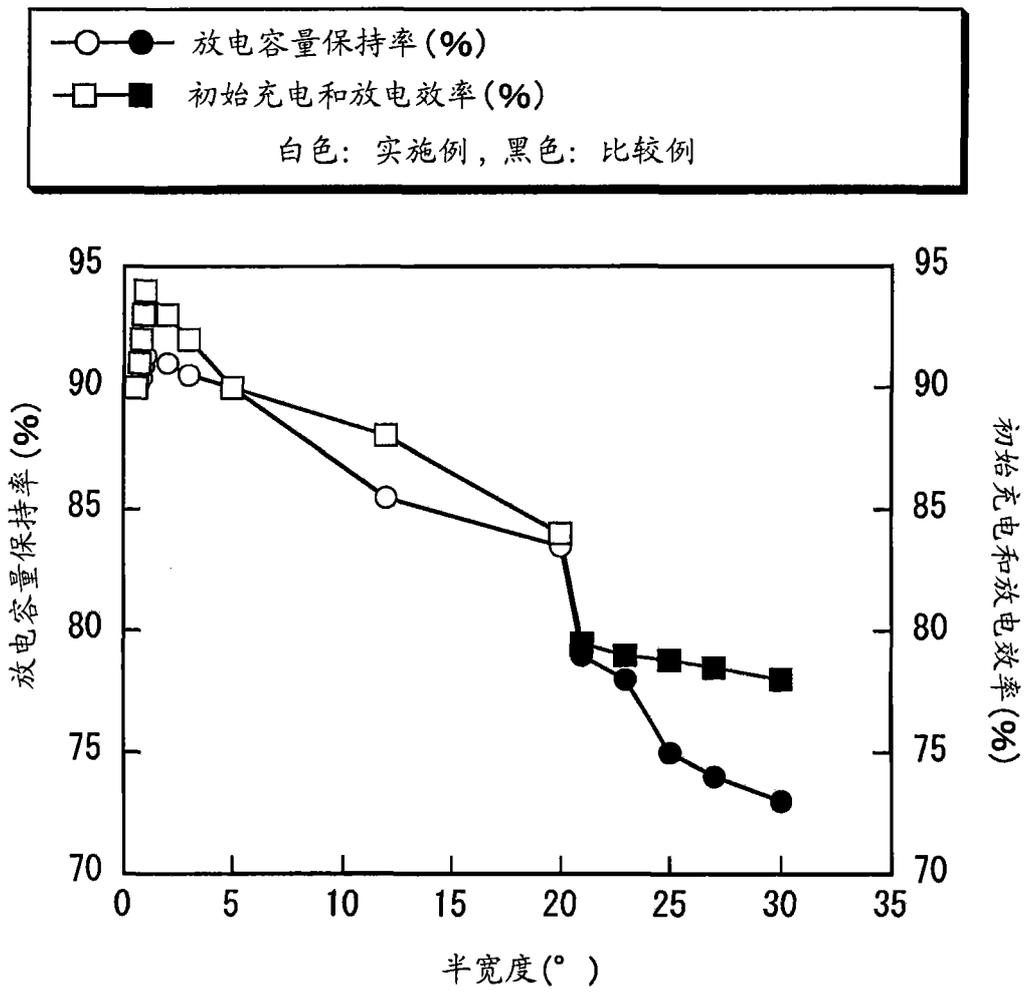


图 11

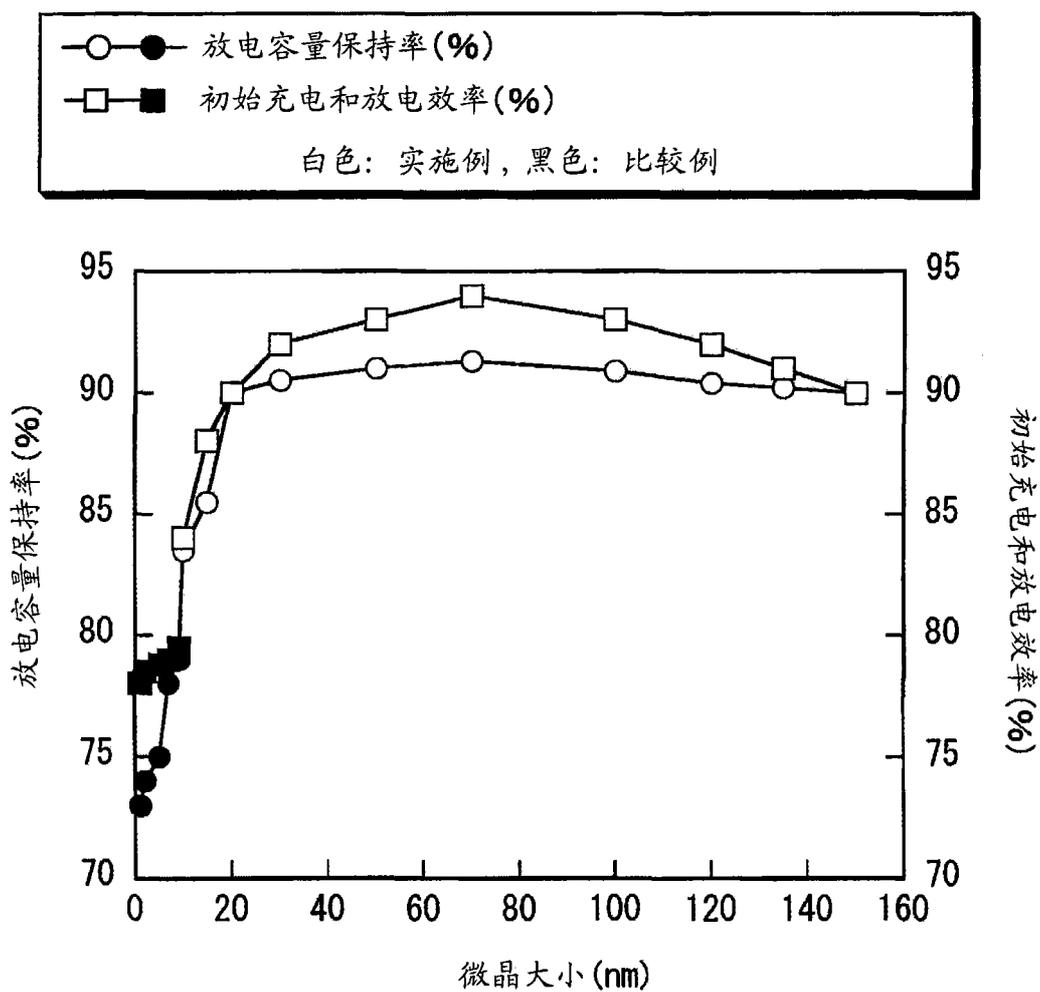


图 12

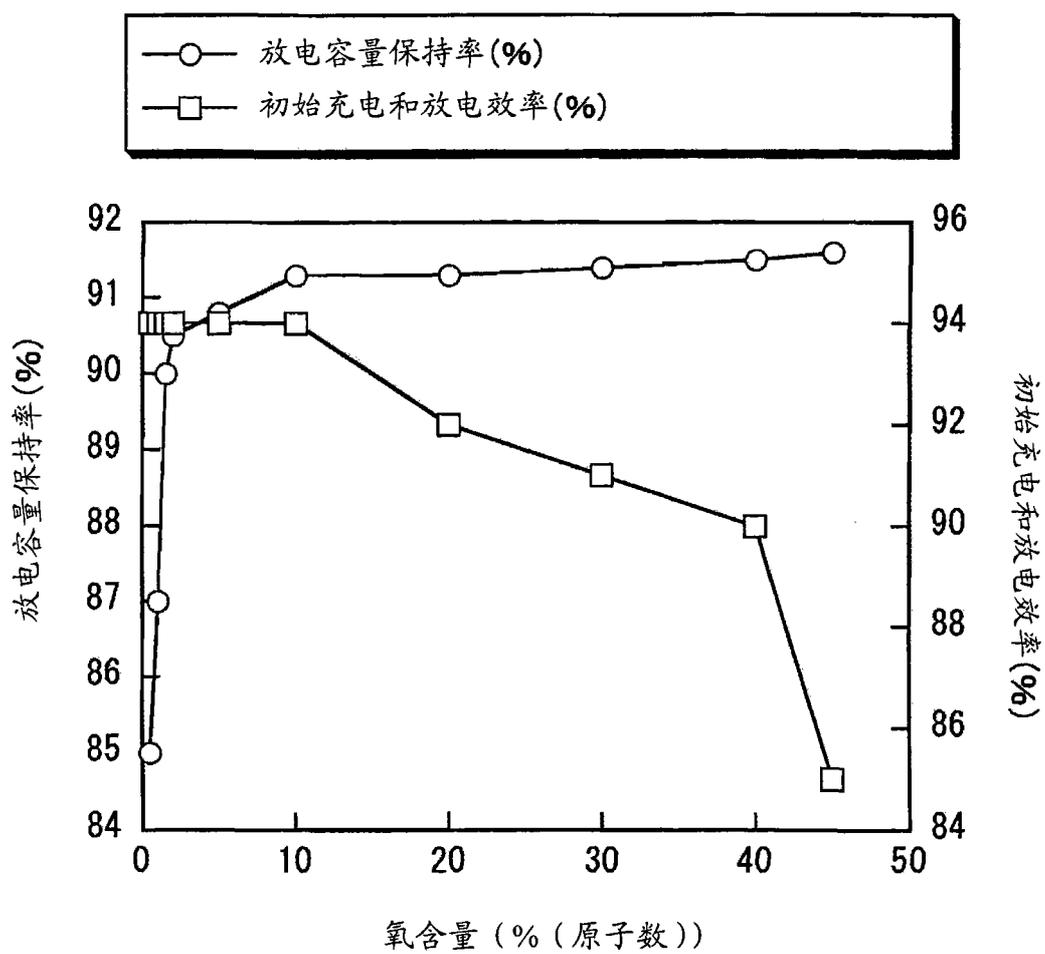


图 13

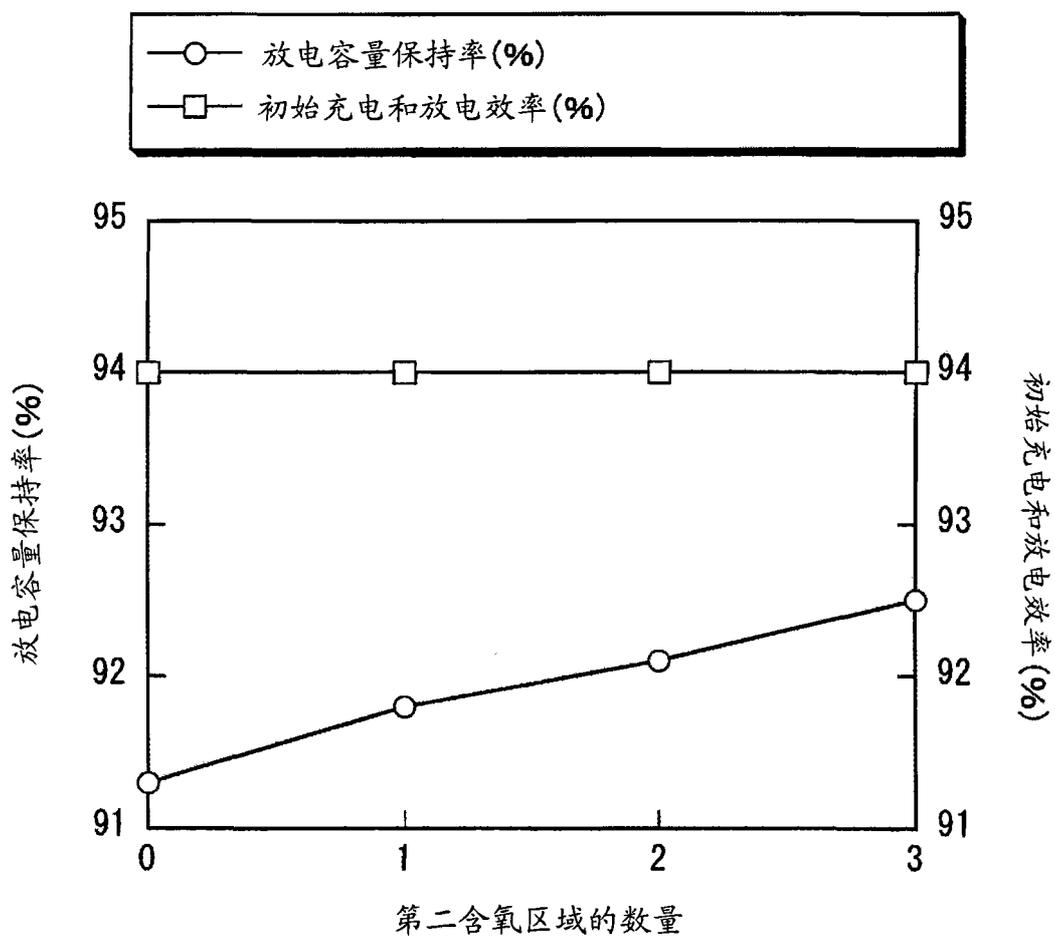


图 14

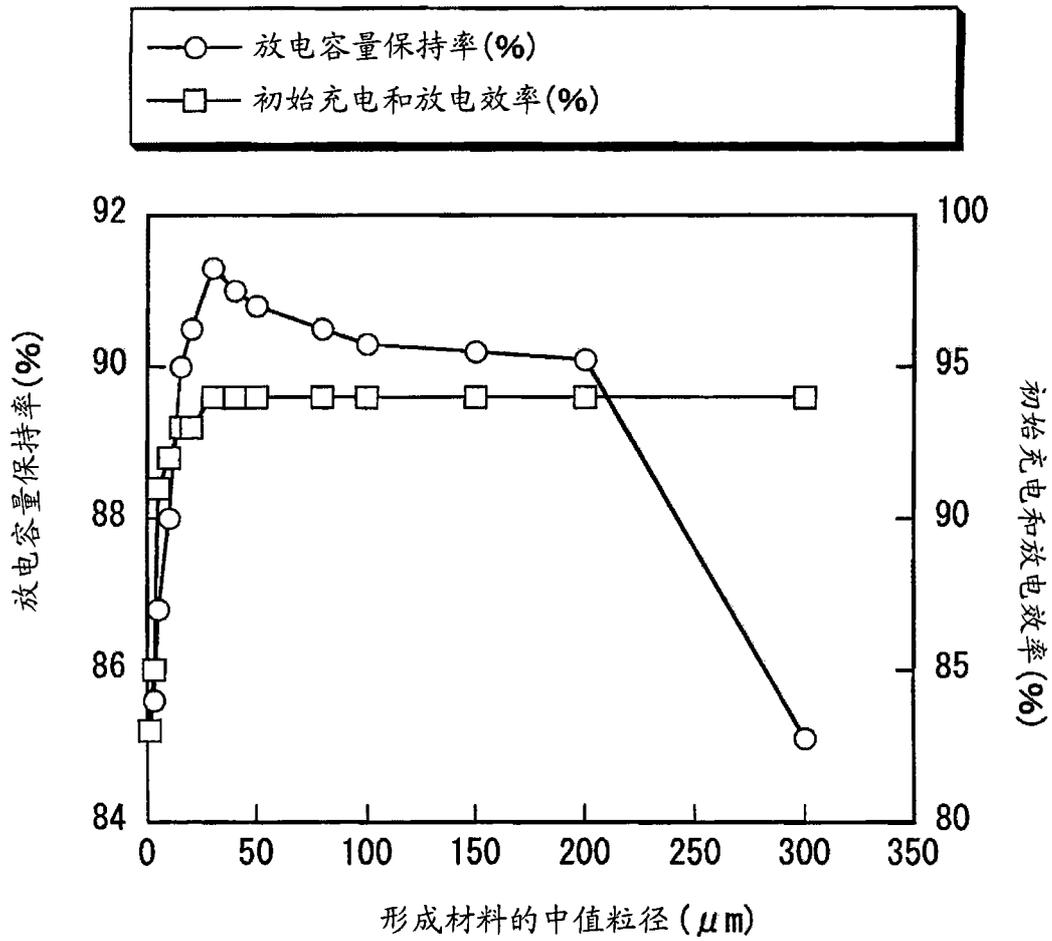


图 15

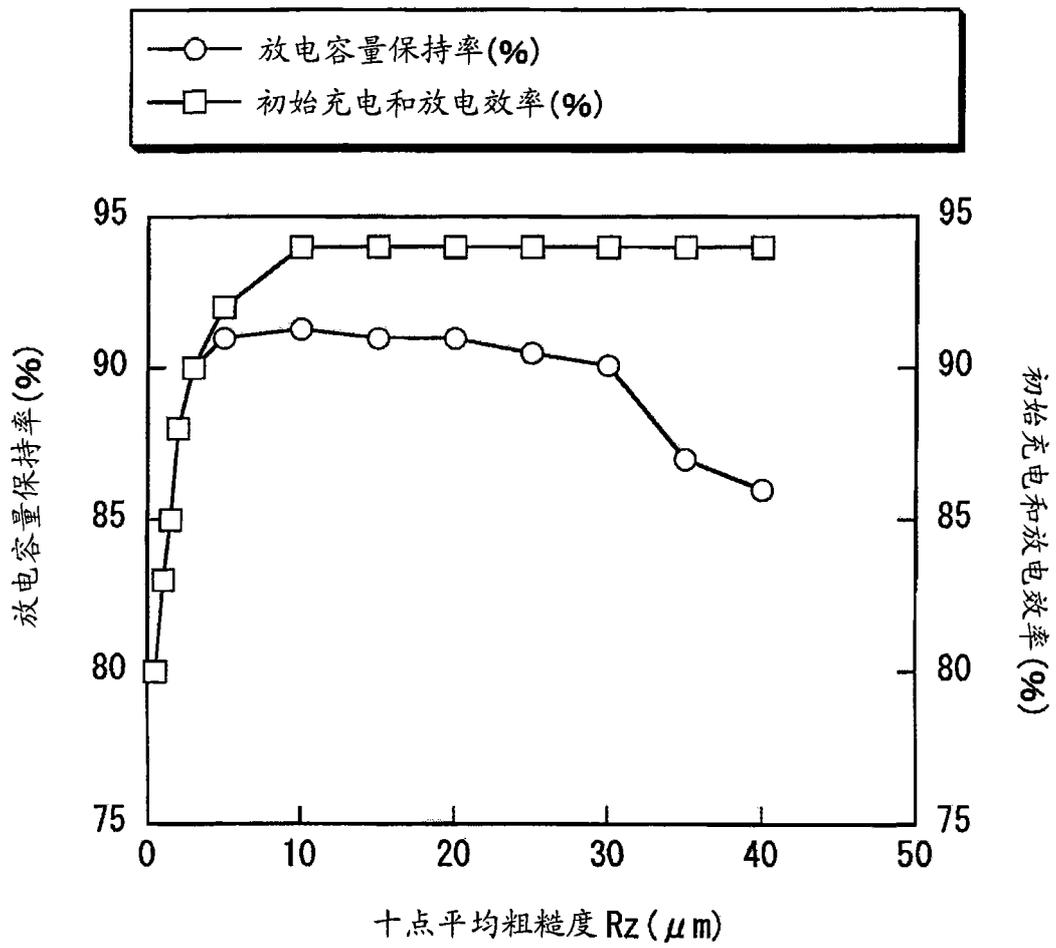


图 16