



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104798227 B

(45)授权公告日 2017.09.22

(21)申请号 201380061204.X

(22)申请日 2013.11.19

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104798227 A

(43)申请公布日 2015.07.22

(30)优先权数据
2012-256931 2012.11.22 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.05.22

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/081119 2013.11.19

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/080887 JA 2014.05.30

(73)专利权人 日产自动车株式会社
地址 日本神奈川县

(72)发明人 三木文博 渡边学 山本健介
真田贵志 千叶启贵

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
H01M 4/134(2006.01)
G22C 13/00(2006.01)
G22C 21/00(2006.01)
G22C 27/02(2006.01)
G22C 28/00(2006.01)
G22C 30/04(2006.01)
H01M 4/133(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/38(2006.01)
H01M 4/587(2006.01)

(56)对比文件
WO 2012/160858 A1,2012.11.29,
WO 2012/160886 A1,2012.11.29,
WO 2013/099440 A1,2013.07.04,
JP 特开2007-149604 A,2007.06.14,

审查员 邵因

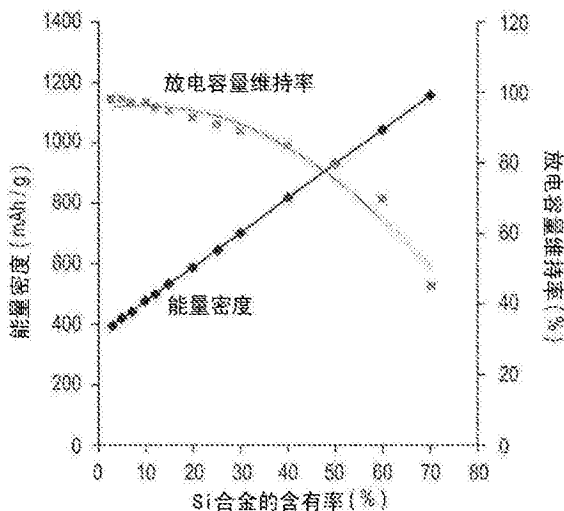
权利要求书2页 说明书22页 附图16页

(54)发明名称

电气设备用负极、及使用其的电气设备

(57)摘要

[课题]提供维持高循环特性、且初始容量也高、表现出平衡良好的特性的Li离子二次电池等的电气设备用负极。[解决手段]一种电气设备用负极,其具有集电体、以及配置于前述集电体的表面的包含负极活性物质、导电助剂和粘结剂的电极层,前述负极活性物质是将下述式(1): $Si_xSn_yM_zA_a$ (上述式(1)中,M为选自Al、V、C、以及它们的组合组成的组中的至少1种金属,A为不可避免的杂质,x、y、z和a表示质量%的值,此时, $0 < x < 100, 0 < y < 100, 0 < z < 100$,并且 $0 \leq a < 0.5, x + y + z + a = 100$ 。)所示的合金与碳系材料混合而成的。



1. 一种锂离子二次电池用负极, 其具有集电体、以及配置于所述集电体的表面的包含负极活性物质、导电助剂和粘结剂的电极层,

所述负极活性物质是下述式(1)所示的合金与碳系材料混合而成的,



上述式(1)中,

M为Al,

A为不可避免的杂质,

x、y、z和a表示质量%的值, 此时, $31 \leq x \leq 50$, $15 \leq y \leq 45$, $18 \leq z \leq 43$, 并且 $0 \leq a < 0.5$, $x+y+z+a=100$,

其中, 所述合金的平均粒径小于所述碳系材料的平均粒径。

2. 一种锂离子二次电池用负极, 其具有集电体、以及配置于所述集电体的表面的包含负极活性物质、导电助剂和粘结剂的电极层,

所述负极活性物质是下述式(1)所示的合金与碳系材料混合而成的,



上述式(1)中,

M为V,

A为不可避免的杂质,

x、y、z和a表示质量%的值, 此时, $27 \leq x \leq 52$, $10 \leq y \leq 63$, $6 \leq z \leq 63$, 并且 $0 \leq a < 0.5$, $x+y+z+a=100$,

其中, 所述合金的平均粒径小于所述碳系材料的平均粒径。

3. 根据权利要求2所述的锂离子二次电池用负极, 其中, 所述y为40以下, 所述z为20以上。

4. 一种锂离子二次电池用负极, 其具有集电体、以及配置于所述集电体的表面的包含负极活性物质、导电助剂和粘结剂的电极层,

所述负极活性物质是下述式(1)所示的合金与碳系材料混合而成的,



上述式(1)中,

M为C,

A为不可避免的杂质,

x、y、z和a表示质量%的值, 此时, $29 \leq x \leq 63$, $14 \leq y \leq 48$, $11 \leq z \leq 48$, 并且 $0 \leq a < 0.5$, $x+y+z+a=100$,

其中, 所述合金的平均粒径小于所述碳系材料的平均粒径。

5. 根据权利要求4所述的锂离子二次电池用负极, 其中, 所述x为44以下。

6. 根据权利要求5所述的锂离子二次电池用负极, 其中, 所述x为40以下, 所述y为34以上。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的锂离子二次电池用负极, 其中, 所述负极活性物质中的合金的含有率为3%~70%。

8. 根据权利要求7所述的锂离子二次电池用负极, 其中, 所述负极活性物质中的合金的含有率为30%~50%。

9. 根据权利要求7所述的锂离子二次电池用负极,其中,所述负极活性物质中的合金的含有率为50%~70%。

10. 一种锂离子二次电池,其包含权利要求1~9中任一项所述的锂离子二次电池用负极。

电气设备用负极、及使用其的电气设备

技术领域

[0001] 本发明涉及电气设备用负极、及使用其的电气设备。本发明的电气设备用负极及使用其的电气设备例如可以作为二次电池、电容器等用于电动汽车、燃料电池车及混合动力电动汽车等车辆的发动机等的驱动用电源、辅助电源。

背景技术

[0002] 近年来,为了应对大气污染、全球变暖,迫切期望二氧化碳量的降低。汽车行业中,电动汽车(EV)、混合动力电动汽车(HEV)的引入所带来的二氧化碳排出量的降低备受期待,掌握它们的实用化的关键的发动机驱动用二次电池等电气设备的开发正在积极进行。

[0003] 作为发动机驱动用二次电池,与移动电话、笔记本电脑等所使用的民用锂离子二次电池相比,要求极高的功率特性、以及具有高能量。因此,在所有电池中具有最高的理论能量的锂离子二次电池备受关注,现在正迅速地进行开发。

[0004] 锂离子二次电池通常具有如下的结构:使用粘结剂将正极活性物质等涂布于正极集电体的两面而成的正极、与使用粘结剂将负极活性物质等涂布于负极集电体的两面而成的负极介由电解质层而被连接,容纳于电池外壳中。

[0005] 一直以来,锂离子二次电池的负极使用在充放电循环的寿命、成本方面有利的碳/石墨系材料。但是,碳/石墨系的负极材料由于通过锂离子向石墨晶体中的吸藏/释放而进行充放电,因此具有得不到由最大锂导入化合物即 LiC_6 得到的理论容量 372mAh/g 以上的充放电容量这样的缺点。因此,难以利用碳/石墨系负极材料得到满足车辆用途的实用化水平的容量、能量密度。

[0006] 另一方面,负极使用了与Li合金化的材料的电池与现有的碳/石墨系负极材料相比,能量密度提高,因此作为车辆用途的负极材料受到期待。例如,Si材料在充放电中像下述的反应式(A)这样每 1mol 中吸藏释放 4.4mol 的锂离子,对于 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5(=\text{Li}_{4.4}\text{Si})$,理论容量为 2100mAh/g 。进而,相对于Si重量而算出时,具有 3200mAh/g 的初始容量。

[0007] $\text{Si} + 4.4 \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_{4.4}\text{Si}$ (A)

[0008] 然而,负极使用了与Li合金化的材料的锂离子二次电池在充放电时在负极的膨胀收缩大。例如,关于吸藏Li离子时的体积膨胀,石墨材料的情况下约为1.2倍,另一方面,Si材料的情况下Si与Li合金化时,自非晶状态向晶体状态转变,发生较大的体积变化(约4倍),因此,存在降低电极的循环寿命的问题。另外,Si负极活性物质的情况下,容量与循环耐久性为折衷的关系,存在难以表现出高容量且提高高循环耐久性这样的问题。

[0009] 为了解决这种问题,提出了包含具有式: $\text{Si}_x\text{M}_y\text{Al}_z$ 的非晶合金的锂离子二次电池用的负极活性物质(例如,参见专利文献1)。此处,式中 x 、 y 、 z 表示原子百分比值, $x+y+z=100$, $x \geq 55$, $y < 22$, $z > 0$,M为包含Mn、Mo、Nb、W、Ta、Fe、Cu、Ti、V、Cr、Ni、Co、Zr和Y中的至少1种金属。上述专利文献1中记载的发明中,段落“0018”中记载了通过将金属M的含量设为最小限,从而除了高容量之外还表现出良好的循环寿命。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特表2009-517850号公报

发明内容

[0013] 发明要解决的问题

[0014] 然而,上述专利文献1中记载的使用包含具有式: $\text{Si}_x\text{M}_y\text{Al}_z$ 的非晶合金的负极的锂离子二次电池的情况下,虽然能够表现出良好的循环特性,但是初始容量不能说充分。另外,循环特性也不能说充分。

[0015] 所以,本发明的目的在于提供维持高循环特性、且初始容量也高、表现出平衡良好的特性的Li离子二次电池等的电气设备用负极。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明人等为了解决上述问题而进行了深入研究。其结果发现,通过使用利用了将规定的3元系Si合金与碳系材料混合而成的负极活性物质的负极,从而可以解决上述问题,由此完成了本发明。

[0018] 即,本发明涉及具有集电体、以及设置于前述集电体的表面的包含负极活性物质、导电助剂和粘结剂的电极层的电气设备用负极。此时,负极活性物质的特征在于,其是下述式(1)所示的合金(以下也简称为“合金”或“Si合金”)与碳系材料混合而成的。

[0019] $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{M}_z\text{A}_a$ (1)

[0020] 此时,上述式(1)中,M为选自由Al、V、C、以及它们的组合组成的组中的至少1种金属。另外,A为不可避免的杂质。进而,x、y、z和a表示质量%的值,此时, $0 < x < 100$, $0 < y < 100$, $0 < z < 100$,并且 $0 \leq a < 0.5$, $x+y+z+a=100$ 。

附图说明

[0021] 图1为示意性地表示本发明的电气设备的代表性的一个实施方式即层叠型的扁平的非双极型锂离子二次电池的概要的截面示意图。

[0022] 图2为示意性地表示本发明的电气设备的代表性的实施方式即层叠型的扁平的锂离子二次电池的外观的立体图。

[0023] 图3为将构成本发明的电气设备用负极所具有的负极活性物质的Si-Sn-Al系合金的组成范围、以及参考例A中成膜的合金成分作图并示出的3元组成图。

[0024] 图4为示出构成本发明的电气设备用负极所具有的负极活性物质的Si-Sn-Al系合金的适宜组成范围的3元组成图。

[0025] 图5为示出构成本发明的电气设备用负极所具有的负极活性物质的Si-Sn-Al系合金的更适宜的组成范围的3元组成图。

[0026] 图6为示出构成本发明的电气设备用负极所具有的负极活性物质的Si-Sn-Al系合金的更加适宜的组成范围的3元组成图。

[0027] 图7为将构成本发明的电气设备用负极所具有的负极活性物质的Si-Sn-V系合金的组成范围、以及参考例B中成膜的合金成分作图并示出的3元组成图。

[0028] 图8为示出构成本发明的电气设备用负极所具有的负极活性物质的Si-Sn-V系合金的适宜组成范围的3元组成图。

[0029] 图9为示出构成本发明的电气设备用负极所具有的负极活性物质的Si-Sn-V系合金的更适宜的组成范围的3元组成图。

[0030] 图10为示出构成本发明的电气设备用负极所具有的负极活性物质的Si-Sn-V系合金的更加适宜的组成范围的3元组成图。

[0031] 图11为将构成本发明的电气设备用负极所具有的负极活性物质的Si-Sn-C系合金的组成范围、以及参考例C中成膜的合金成分作图并示出的三元组成图。

[0032] 图12为示出构成本发明的电气设备用负极所具有的负极活性物质的Si-Sn-C系合金的适宜的组成范围的三元组成图。

[0033] 图13为示出构成本发明的电气设备用负极所具有的负极活性物质的Si-Sn-C系合金的更适宜的组成范围的三元组成图。

[0034] 图14为示出构成本发明的电气设备用负极所具有的负极活性物质的Si-Sn-C系合金的更加适宜的组成范围的三元组成图。

[0035] 图15为示出参考例和比较参考例中得到的电池的负极活性物质合金组成对初始放电容量造成的影响的图。

[0036] 图16为示出参考例和比较参考例中得到的电池的负极活性物质合金组成对第50个循环的放电容量维持率造成的影响的图。

[0037] 图17为示出参考例和比较参考例中得到的电池的负极活性物质合金组成对第100个循环的放电容量维持率造成的影响的图。

[0038] 图18为示出实施例中的Si合金的含有率与能量密度或放电容量维持率的关系的图。

具体实施方式

[0039] 如上所述,本发明具有如下的特征:其使用利用了将规定的3元系Si合金(3元系的Si-Sn-M系的合金)与碳系材料混合而成的负极活性物质的负极。

[0040] 根据本发明,Si与Li合金化时,通过利用3元系的Si-Sn-M系的合金,从而可得到抑制非晶-晶体的相变而提高循环寿命的作用。进而,通过将上述合金与石墨材料混合,从而可得到防止电极层(负极活性物质层)内的Si合金与Li离子的反应的不均匀性的发生而提高循环耐久性的作用。作为这种复合作用的结果,本发明的电气设备用负极可得到初始容量也高、具有高容量/高循环耐久性这样的有用的效果。

[0041] 以下边参见附图边说明本发明的电气设备用的负极及使用其而成的电气设备的实施方式。但是,本发明的保护范围应当根据权利要求书的记载而定,不仅限于以下的方式。需要说明的是,附图的说明中对同一元件标记同一符号,省略重复的说明。另外,附图的尺寸比率有时为了便于说明而被夸张,与实际的比率不同。需要说明的是,本发明中,“电极层”是指,包含负极活性物质、导电助剂和粘结剂的合剂层,本说明书的说明中有时也称为“负极活性物质层”。同样地,也将正极侧的电极层称为“正极活性物质层”。

[0042] 以下,使用附图说明可应用本发明的电气设备用的负极的电气设备的基本构成。本实施方式中,作为电气设备以锂离子二次电池为例进行说明。

[0043] 首先,对于本发明的电气设备用负极的代表性的一个实施方式即锂离子二次电池用的负极以及使用其而成的锂离子二次电池,电池单元(单电池层)的电压大,能够达成高

能量密度、高功率密度。因此,使用本实施方式的锂离子二次电池用的负极而成的锂离子二次电池作为车辆的驱动电源用、辅助电源用是优异的。其结果,可以适宜地作为车辆的驱动电源用等的锂离子二次电池而利用。除此之外,还足以用于移动电话等移动设备用的锂离子二次电池。

[0044] 即,作为本实施方式的对象锂离子二次电池只要使用以下说明的本实施方式的锂离子二次电池用的负极而成即可,关于其它的技术特征,并没有特别限制。

[0045] 例如,以形态/结构区别上述锂离子二次电池时,可以用于层叠型(扁平型)电池、卷绕型(圆筒型)电池等现有公知的任意形态/结构。通过采用层叠型(扁平型)电池结构,从而能够利用简单的热压接等密封技术确保长期可靠性,在成本方面、操作性的方面是有利的。

[0046] 另外,以锂离子二次电池内的电连接形态(电极结构)来看时,可以用于非双极型(内部并联型)电池和双极型(内部串联型)电池中的任一种。

[0047] 以锂离子二次电池内的电解质层的种类区别时,可以用于电解质层使用非水系的电解液等溶液电解质的溶液电解质型电池、电解质层使用高分子电解质的聚合物电池等现有公知的任意电解质层的类型。该聚合物电池进一步分为,使用高分子凝胶电解质(也简称为凝胶电解质)的凝胶电解质型电池、使用高分子固体电解质(也简称为聚合物电解质)的固体高分子(全固体)型电池。

[0048] 因此,以下的说明中,对于使用本实施方式的锂离子二次电池用的负极而成的非双极型(内部并联型)锂离子二次电池,使用附图进行简单说明。但是,本实施方式的锂离子二次电池的保护范围并不受这些的限制。

[0049] <电池的整体结构>

[0050] 图1为示意性地表示本发明的电气设备的代表性的一个实施方式即扁平型(层叠型)的锂离子二次电池(以下也简称为“层叠型电池”)的整体结构的截面示意图。

[0051] 如图1所示,本实施方式的层叠型电池10具有如下的结构:实际上进行充放电反应的大致为矩形的发电元件21被密封在作为外壳体的层压片29的内部。此处,发电元件21具有:将在正极集电体11的两面配置有正极活性物质层13的正极、电解质层17、以及在负极集电体12的两面配置有负极活性物质层15的负极层叠而成的结构。具体而言,使1个正极活性物质层13和与其邻接的负极活性物质层15夹着电解质层17对置,依次层叠负极、电解质层和正极。

[0052] 由此,邻接的正极、电解质层、以及负极构成1个单电池层19。因此,可以说图1中示出的层叠型电池10具有通过将多个单电池层19层叠来进行电并联而形成的结构。需要说明的是,位于发电元件21的两最外层的最外层的正极集电体均仅在单面配置有正极活性物质层13,但也可以在两面设有活性物质层。即,也可以不制造仅在单面设有活性物质层的最外层专用的集电体,而是将在两面具有活性物质层的集电体直接用作最外层的集电体。另外,也可以通过将正极和负极的配置与图1颠倒,从而使最外层的负极集电体位于发电元件21的两最外层,在该最外层的负极集电体的单面或两面配置有负极活性物质层。

[0053] 正极集电体11和负极集电体12具有如下的结构:分别安装与各电极(正极和负极)导通的正极集电板25和负极集电板27,使其夹在层压片29的端部,向层压片29的外部导出。也可以将正极集电板25和负极集电板27分别根据需要介由正极引线和负极引线(未图示)

通过超声波焊接、电阻焊接等安装于各电极的正极集电体11和负极集电体12。

[0054] 上述说明的锂离子二次电池在负极具有特征。以下对于包括该负极在内的电池的主要构成构件进行说明。

[0055] <活性物质层>

[0056] 活性物质层13或15包含活性物质,根据需要进一步包含其它添加剂。

[0057] [正极活性物质层]

[0058] 正极活性物质层13包含正极活性物质。

[0059] (正极活性物质)

[0060] 作为正极活性物质,例如可列举出锂-过渡金属复合氧化物、锂-过渡金属磷酸化合物、锂-过渡金属硫酸化合物、固溶体系、3元系、NiMn系、NiCo系、尖晶石Mn系等。

[0061] 作为锂-过渡金属复合氧化物,例如可列举出 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 及它们的过渡金属的一部分被其它元素置换而成的物质等。

[0062] 作为固溶体系,可列举出 $x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{NO}_3$ ($0 < x < 1$, M是平均氧化状态为3+的1种以上的过渡金属, N是平均氧化状态为4+的1种以上的过渡金属)、 $\text{LiRO}_2\text{-LiMn}_2\text{O}_4$ (R=Ni、Mn、Co、Fe等过渡金属元素)等。

[0063] 作为3元系,可列举出镍·钴·锰系(复合)正极材料等。

[0064] 作为NiMn系,可列举出 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等。

[0065] 作为NiCo系,可列举出 $\text{Li}(\text{NiCo})\text{O}_2$ 等。

[0066] 作为尖晶石Mn系,可列举出 LiMn_2O_4 等。

[0067] 根据情况,也可以组合使用2种以上的正极活性物质。优选的是,从容量、功率特性的观点出发,使用锂-过渡金属复合氧化物作为正极活性物质。此外,当然也可以使用上述以外的正极活性物质。在体现活性物质各自的固有效果上最佳的粒径不同时,将在体现各自的固有效果上最佳的粒径彼此共混来使用即可,不必将所有活性物质的粒径均匀化。

[0068] 对正极活性物质层13中所含的正极活性物质的平均粒径没有特别限制,从高功率化的观点出发优选为 $1 \sim 30\mu\text{m}$ 、更优选为 $5 \sim 20\mu\text{m}$ 。需要说明的是,本说明书中,“粒径”是指,使用扫描型电子显微镜(SEM)、透射型电子显微镜(TEM)等观察手段观察到的活性物质颗粒(观察面)的轮廓线上的任意2点间的距离中最大的距离。另外,本说明书中,“平均粒径”的值采用使用扫描型电子显微镜(SEM)、透射型电子显微镜(TEM)等观察手段,以几个~几十个视场中观察到的颗粒的粒径的平均值的形式算出的值。其它构成成分的粒径、平均粒径也可以同样定义。

[0069] 正极(正极活性物质层)除了通常的涂布(coating)浆料的方法之外可以通过混炼法、溅射法、蒸镀法、CVD法、PVD法、离子镀法和喷镀法中的任意方法来形成。

[0070] [负极活性物质层]

[0071] 负极活性物质层15包含负极活性物质。

[0072] (负极活性物质)

[0073] 负极活性物质是将规定的合金与碳系材料混合而成的。

[0074] 合金

[0075] 本实施方式中,前述合金由下述化学式(1)表示。

[0076] $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{M}_z\text{A}_a$ (1)

[0077] 上述式(1)中,M为选自由Al、V、C、以及它们的组合组成的组中的至少1种金属。另外,A为不可避免的杂质。进而,x、y、z和a表示质量%的值,此时, $0 < x < 100$, $0 < y < 100$, $0 < z < 100$,并且 $0 \leq a < 0.5$, $x+y+z+a=100$ 。另外,本说明书中,前述“不可避免的杂质”是指,Si合金中在原料中存在的物质、或者在制造工序中不可避免地混入的物质。该不可避免的杂质原本是不需要的,但是,由于其为微量,对Si合金的特性不造成影响,因此是被允许的杂质。

[0078] 本实施方式中,作为负极活性物质,选择作为第1添加元素的Sn和作为第2添加元素的M(选自由Al、V、C、以及它们的组合组成的组中的至少1种金属),从而能够在Li合金化时抑制非晶-晶体的相变,提高循环寿命。另外,由此,与现有的负极活性物质、例如碳系负极活性物质相比,成为高容量的负极活性物质。

[0079] 此处,在Li合金化时抑制非晶-晶体的相变是因为,Si材料中Si与Li合金化时,自非晶状态向晶体状态转变,发生较大的体积变化(约4倍),因此颗粒自身崩溃,失去作为活性物质的功能。因此,通过抑制非晶-晶体的相变,能够抑制颗粒自身的崩溃,保持作为活性物质的功能(高容量),还能够提高循环寿命。通过选择上述第1添加元素和第2添加元素,能够提供高容量且具有高循环耐久性的Si合金负极活性物质。

[0080] 如上所述,M为选自由Al、V、C、以及它们的组合组成的组中的至少1种金属。因此,以下分别说明 $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{A}_a$ 、 $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{V}_z\text{A}_a$ 和 $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{C}_z\text{A}_a$ 的Si合金。

[0081] $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{A}_a$

[0082] 上述 $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{A}_a$ 如上所述通过选择作为第1添加元素的Sn和作为第2添加元素的Al,从而能够在Li合金化时抑制非晶-晶体的相变,提高循环寿命。另外,由此,与现有的负极活性物质、例如碳系负极活性物质相比,成为高容量的负极活性物质。

[0083] 上述合金的组成中,x为12以上且低于100,前述y超过0且为45以下,前述z超过0且为43以下是优选的。需要说明的是,该合金的组成由图3的阴影部分表示。通过具有上述组成,从而不仅表现出高容量,而且在50个循环后、100个循环后也可以维持高放电容量。

[0084] 需要说明的是,从使该负极活性物质的上述特性更良好的观点出发,如图4的阴影部分所示,前述x优选为31以上。另外,更优选的是,如图5的阴影部分所示,进一步将前述x设为31~50的范围。进一步优选的是,如图6的阴影部分所示,进一步将前述y设为15~45、将前述z设为18~43的范围。最优选的是,进一步将前述x设为16~45的范围。

[0085] 需要说明的是,A如上所述为源自原料、制法的上述3成分以外的杂质(不可避免的杂质)。前述a为 $0 \leq a < 0.5$ 、优选为 $0 \leq a < 0.1$ 。

[0086] $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{V}_z\text{A}_a$

[0087] 上述 $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{V}_z\text{A}_a$ 如上所述通过选择作为第1添加元素的Sn和作为第2添加元素的V,从而能够在Li合金化时抑制非晶-晶体的相变,提高循环寿命。另外,由此,与现有的负极活性物质、例如碳系负极活性物质相比,成为高容量的负极活性物质。

[0088] 上述合金的组成中,前述x为27以上且低于100,前述y超过0且为73以下,前述z超过0且为73以下是优选的。需要说明的是,该数值范围相当于图7的阴影部分所表示的范围。通过具有上述组成,从而不仅表现出高容量,而且在50个循环后、100个循环后也可以维持高放电容量。

[0089] 需要说明的是,从使该负极活性物质的上述特性更加良好的观点出发,前述x为27

~84、前述y为10~73、前述z为6~73的范围是优选的。另外,进一步优选的是,如图8的阴影部分所示,前述x为27~84、前述y为10~63、前述z为6~63的范围。此外,如图9的阴影部分所示那样,更优选的是,进一步将前述x设为27~52的范围。由图10的阴影部分可知,若进一步将前述y设为10~52、将前述z设为20~63的范围,则更加优选,最优选将前述y设为10~40的范围。

[0090] 需要说明的是,前述a为 $0 \leq a < 0.5$ 、优选为 $0 \leq a < 0.1$ 。

[0091] $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{C}_z\text{A}_a$

[0092] 上述 $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{C}_z\text{A}_a$ 如上所述通过选择作为第1添加元素的Sn和作为第2添加元素的C,从而能够在Li合金化时抑制非晶-晶体的相变,提高循环寿命。另外,由此,与现有的负极活性物质、例如碳系负极活性物质相比,成为高容量的负极活性物质。

[0093] 上述合金的组成中,前述x优选为29以上。需要说明的是,该数值范围相当于图11的符号A所表示的范围。通过具有上述组成,从而不仅表现出高容量,而且在50个循环后、100个循环后也可以维持高放电容量。

[0094] 需要说明的是,从实现该负极活性物质的上述特性的进一步改善的观点出发,前述x为29~63、y为14~48、前述z为11~48的范围是优选的。需要说明的是,该数值范围相当于图12的符号B所表示的范围。

[0095] 此外,从确保更良好的循环特性的观点出发,前述x为29~44、前述y为14~48、前述z为11~48的范围是优选的。需要说明的是,该数值范围相当于图13的符号C所表示的范围。

[0096] 进而,优选设为前述x为29~40、前述y为34~48(因此, $12 < z < 37$)的范围。需要说明的是,该数值范围相当于图14的符号D所表示的范围。

[0097] 需要说明的是,前述a为 $0 \leq a < 0.5$ 、优选为 $0 \leq a < 0.1$ 。

[0098] 上述Si合金的平均粒径与现有的负极活性物质层15中所含的负极活性物质的平均粒径为同等水平即可,没有特别限制。从高功率化的观点出发,优选为1~20 μm 的范围即可。但是,并不限定于上述范围,只要能够有效地体现本实施方式的作用效果,则也可以偏离上述范围,这是毋庸置疑的。需要说明的是,作为Si合金的形状,没有特别限制,可以为球状、椭圆状、圆柱状、多棱柱状、鳞片状、不规则形状等。

[0099] 合金的制造方法

[0100] 作为本方案的具有组成式 $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{M}_z\text{A}_a$ 的合金的制造方法,没有特别限制,可以利用现有公知的各种制造方法来制造。即,由制作方法造成的合金状态/特性的差异几乎不存在,因此所有制作方法均可应用。

[0101] 具体而言,例如,作为具有组成式 $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{M}_z\text{A}_a$ 的合金的颗粒形态的制造方法,例如可以利用机械合金化法、电弧等离子体熔融法等。

[0102] 制造上述颗粒的形态的方法中,可以在该颗粒中加入粘结剂、导电助剂、粘度调节溶剂而制备浆料,使用该浆料形成浆料电极。因此,在容易量产化(大量生产)、容易作为实际的电池用电极实用化的方面是优异的。

[0103] 碳系材料

[0104] 本发明中可以使用的碳系材料没有特别限制,可列举出天然石墨、人造石墨等作为高结晶性碳的石墨(graphite);软碳、硬碳等低结晶性碳;科琴黑、乙炔黑、槽法炭黑、灯

黑、油料炉黑、热裂炭黑等炭黑；富勒烯、碳纳米管、碳纳米纤维、碳纳米角、碳原纤维等碳材料。这些当中优选使用石墨。

[0105] 本实施方式中，负极活性物质是将碳系材料与上述合金一起混合而成的，从而能够维持更高的循环特性，且初始容量也高，能够表现出平衡良好的特性。

[0106] Si合金有时没有均匀地配置在负极活性物质层内。这种情况下，各个Si合金表现出的电位、容量分别不同。其结果，在负极活性物质层内的Si合金中，产生过度地与Li离子反应的Si合金、以及不与Li离子反应的Si合金。即，产生负极活性物质层内的Si合金与Li离子的反应的不均匀性。这样一来，上述合金当中，过度地与Li离子反应的Si合金过度地发挥作用，从而会发生由与电解液的显著反应造成的电解液的分解、过剩的膨胀所引起的Si合金的结构破坏。作为其结果，即使在使用具有优异的特性的Si合金的情况下，Si合金没有均匀地配置等时，作为电气设备用负极，循环特性也会降低。

[0107] 然而，将该Si合金与碳系材料混合时，可以解决上述问题。更详细而言，通过将Si合金与碳系材料混合，从而可以在负极活性物质层内均匀地配置Si合金。其结果，负极活性物质层内的Si合金均表现出同等的反应性，能够防止循环特性的降低。

[0108] 需要说明的是，作为混合碳系材料的结果，负极活性物质层内的Si合金的含量降低，从而初始容量会降低。然而，碳系材料自身具有与Li离子的反应性，因此初始容量的降低的程度相对变得较小。即，关于本方案的负极活性物质，与初始容量的降低的作用相比，循环特性的提高效果大。

[0109] 另外，碳系材料与Si合金相比，不易发生与Li离子反应时的体积变化。因此，即使在Si合金的体积变化大的情况下，若将负极活性物质视为整体，则能够使伴随Li反应的负极活性物质的体积变化的影响相对较轻微。需要说明的是，关于这种效果，由碳系材料的含有率越大（Si合金的含有率越小）、循环特性变得越高的实施例的结果也可以理解（参见表4和图18）。

[0110] 另外，通过含有碳系材料，从而能够提高消耗电量（Wh）。更详细而言，碳系材料与Si合金相比电位相对较低。其结果，能够降低Si合金所具有的相对较高的电位。这样一来，负极整体的电位降低，因此，能够提高消耗电量（Wh）。这种作用在用于电气设备当中例如车辆的用途时特别有利。

[0111] 作为碳系材料的形状，没有特别限制，可以为球状、椭圆状、圆柱状、多棱柱状、鳞片状、不规则形状等。

[0112] 另外，作为碳系材料的平均粒径，没有特别限制，优选为5~25 μm 、更优选为5~10 μm 。此时，关于与上述Si合金的平均粒径的对比，碳系材料的平均粒径可以与Si合金的平均粒径相同，也可以不同，但优选不同。特别是前述合金的平均粒径更优选小于前述碳系材料的平均粒径。碳系材料的平均粒径相对大于合金的平均粒径时，具有均匀地配置有碳系材料的颗粒、在该碳系材料的颗粒间配置有Si合金的结构，因此可以在负极活性物质层内均匀地配置Si合金。

[0113] 碳系材料的平均粒径与Si合金的平均粒径的粒径比（Si合金的平均粒径/碳系材料的平均粒径）优选为1/250~低于1、更优选为1/100~1/4。

[0114] 对负极活性物质的Si合金和碳系材料的混合比没有特别限制，可以根据期望的用途等适当选择。其中，前述负极活性物质中的合金的含有率优选为3~70质量%。一个实施

方式中,前述负极活性物质中的合金的含有率更优选为30~50质量%。另外,另一个实施方式中,前述负极活性物质中的合金的含有率更优选为50~70质量%。

[0115] 前述合金的含有率为3质量%以上时,可得到高初始容量,因此优选。另一方面,前述合金的含量为70质量%以下时,可得到高循环特性,因此优选。

[0116] 负极活性物质的制造方法

[0117] 负极活性物质可以没有特别限制地通过公知的方法来制造。通常,负极活性物质层可以使用上述合金的制造方法。具体而言,可以利用机械合金化法、电弧等离子体熔融法等,制造颗粒形态的Si合金后,加入碳系材料、粘结剂、导电助剂、以及粘液调节剂,制备浆料,使用该浆料形成浆料电极。此时,通过适当变更颗粒形态的Si合金的量和碳系材料的量,能够制造Si合金成为期望的含量的负极活性物质。

[0118] (正极和负极活性物质层13、15共通的特征)

[0119] 以下,对于正极和负极活性物质层13、15共通的特征进行说明。

[0120] 正极活性物质层13和负极活性物质层15包含粘结剂、导电助剂、电解质盐(锂盐)、离子传导性聚合物等。

[0121] 粘结剂

[0122] 作为活性物质层中使用的粘结剂,没有特别限定,例如可列举出以下的材料。可列举出聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚醚腈(PEN)、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、纤维素、羧甲基纤维素(CMC)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚氯乙烯、苯乙烯·丁二烯橡胶(SBR)、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、乙烯·丙烯橡胶、乙烯·丙烯·二烯共聚物、苯乙烯·丁二烯·苯乙烯嵌段共聚物及其氢化物、苯乙烯·异戊二烯·苯乙烯嵌段共聚物及其氢化物等热塑性高分子、聚偏氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯·六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯·全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、乙烯·四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚三氟氯乙烯(PCTFE)、乙烯·三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)、聚氟乙烯(PVF)等氟树脂、偏氟乙烯-六氟丙烯系氟橡胶(VDF-HFP系氟橡胶)、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯系氟橡胶(VDF-HFP-TFE系氟橡胶)、偏氟乙烯-五氟丙烯系氟橡胶(VDF-PFP系氟橡胶)、偏氟乙烯-五氟丙烯-四氟乙烯系氟橡胶(VDF-PFP-TFE系氟橡胶)、偏氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯系氟橡胶(VDF-PFMVE-TFE系氟橡胶)、偏氟乙烯-三氟氯乙烯系氟橡胶(VDF-CTFE系氟橡胶)等偏氟乙烯系氟橡胶、环氧树脂等。其中,更优选为聚偏氟乙烯、聚酰亚胺、苯乙烯·丁二烯橡胶、羧甲基纤维素、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺,进一步优选聚酰胺。这些适宜的粘结剂的耐热性优异,而且电势窗非常宽,在正极电位、负极电位两者下稳定,可以用于活性物质层。另外,聚酰胺那样粘结力相对较强的粘结剂能够将Si合金适宜地保持在碳系材料中。这些粘结剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0123] 活性物质层中所含的粘结剂量只要是能够将活性物质粘结的量就没有特别限定,相对于活性物质层,优选为0.5~15质量%、更优选为1~10质量%。

[0124] 导电助剂

[0125] 导电助剂是指,为了提高正极活性物质层或负极活性物质层的导电性而配混的添加物。作为导电助剂,可列举出乙炔黑等炭黑、石墨、气相生长碳纤维等碳材料。活性物质层包含导电助剂时,有效地形成活性物质层的内部的电子网络,可以有助于电池的功率特性的提高。

[0126] 另外,也可以使用兼具上述导电助剂和粘结剂的功能的导电性粘结剂来代替这些导电助剂和粘结剂,或者也可以与这些导电助剂和粘结剂中一者乃至两者组合使用。作为导电性粘结剂,可以使用已市售的TAB-2(宝泉株式会社制造)。

[0127] 向活性物质层中混入的导电助剂的含量相对于活性物质层的总量为1质量%以上、更优选为3质量%以上、进一步优选为5质量%以上的范围。另外,向活性物质层中混入的导电助剂的含量相对于活性物质层的总量为15质量%以下、更优选为10质量%以下、进一步优选为7质量%以下的范围。活性物质自身的电子导电性低,利用导电助剂的量将能够降低电极电阻的活性物质层中的导电助剂的配混比(含量)规定为上述范围内,从而表现出以下的效果。即,不阻碍电极反应,能够充分保障电子导电性,能够抑制由电极密度的降低造成的能量密度的降低,乃至能够实现由电极密度的提高带来的能量密度的提高。

[0128] 电解质盐(锂盐)

[0129] 作为电解质盐(锂盐),可列举出 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 等。

[0130] 离子传导性聚合物

[0131] 作为离子传导性聚合物,例如可列举出聚环氧乙烷(PEO)系和聚环氧丙烷(PPO)系的聚合物。

[0132] 对使用正极活性物质层和上述(5)(ii)的颗粒的形态的合金时的负极活性物质层中所含的成分的配混比没有特别限定。配混比可以通过适当地参照关于非水溶剂二次电池的公知常识来调整。

[0133] 对于各活性物质层(集电体单面的活性物质层)的厚度也没有特别限制,可以适当地参照关于电池的现有公知常识。若列举一个例子,则考虑到电池的使用目的(重视功率、重视能量等)、离子传导性,各活性物质层的厚度通常为1~500 μm 左右、优选为2~100 μm 。

[0134] <集电体>

[0135] 集电体11、12由导电性材料构成。集电体的尺寸根据电池的使用用途来确定。例如,如果用于要求高能量密度的大型电池,则可使用面积大的集电体。

[0136] 对于集电体的厚度也没有特别限制。集电体的厚度通常为1~100 μm 左右。

[0137] 对于集电体的形状也没有特别限制。图1中示出的层叠型电池10中除了集电箔之外可以使用网格形状(拉网板栅(expanded grid)等)等。

[0138] 需要说明的是,将负极活性物质通过溅射法等负极集电体12上直接形成薄膜合金时,使用集电箔是理想的。

[0139] 对构成集电体的材料没有特别限制。例如,可以采用金属、导电性高分子材料或在非导电性高分子材料中添加有导电性填料的树脂。

[0140] 具体而言,作为金属,可列举出铝、镍、铁、不锈钢、钛、铜等。除此之外,可以优选地使用镍与铝的包层材料、铜与铝的包层材料、或这些金属的组合物等的镀层材料等。另外,也可以为在金属表面上覆盖铝而成的箔。其中,从电子传导性、电池工作电位、向集电体的由溅射环获得的负极活性物质的密合性等的观点出发,优选铝、不锈钢、铜、镍。

[0141] 另外,作为导电性高分子材料,例如可列举出聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔、聚对苯撑、聚苯乙炔、聚丙烯腈和聚噁二唑等。这种导电性高分子材料即使不添加导电性填料也具有充分的导电性,因此在制造工序的容易化或集电体的轻量化的方面是有利的。

[0142] 作为非导电性高分子材料,例如可列举出聚乙烯(PE;高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)等)、聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚醚腈(PEN)、聚酰亚胺(PI)、聚酰胺酰亚胺(PAI)、聚酰胺(PA)、聚四氟乙烯(PTFE)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、聚丙烯腈(PAN)、聚丙烯酸甲酯(PMA)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚氯乙烯(PVC)、聚偏氟乙烯(PVdF)、或聚苯乙烯(PS)等。这种非导电性高分子材料可以具有优异的耐电位性或耐溶剂性。

[0143] 上述导电性高分子材料或非导电性高分子材料中可以根据需要添加导电性填料。特别是作为集电体的基材的树脂仅由非导电性高分子组成时,为了对树脂赋予导电性,必然导电性填料成为必需。

[0144] 导电性填料只要是具有导电性的物质就可以没有特别限制地使用。例如,作为导电性、耐电位性、或锂离子阻隔性优异的材料,可列举出金属和导电性碳等。作为金属,没有特别限制,优选包含选自Ni、Ti、Al、Cu、Pt、Fe、Cr、Sn、Zn、In、Sb和K组成的组中的至少1种金属或者含有这些金属的合金或金属氧化物。另外,作为导电性碳,没有特别限制。优选包含选自乙炔黑、VULCAN、BLACK-PEARL、碳纳米纤维、科琴黑、碳纳米管、碳纳米角、碳碳纳空心球和富勒烯组成的组中的至少1种。

[0145] 导电性填料的添加量只要为能够对集电体赋予充分的导电性的量就没有特别限制,通常为5~35质量%左右。

[0146] <电解质层>

[0147] 作为构成电解质层17的电解质,可以使用液体电解质或聚合物电解质。

[0148] 液体电解质具有锂盐(电解质盐)溶解在有机溶剂中的形态。作为有机溶剂,例如可例示出碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸甲丙酯(MPC)等碳酸酯类。

[0149] 另外,作为锂盐,可以采用 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiTaF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 等可在电极的活性物质层中添加的化合物。

[0150] 另一方面,聚合物电解质被分类为包含电解液的凝胶电解质、不包含电解液的本征聚合物电解质。

[0151] 凝胶电解质具有在由离子传导性聚合物构成的基质聚合物中注入上述液体电解质(电解液)而成的结构。通过使用凝胶聚合物电解质作为电解质,从而电解液的流动性消失,在变得容易阻隔各层间的离子传导的方面是优异的。

[0152] 关于用作基质聚合物的离子传导性聚合物,例如可列举出聚环氧乙烷(PEO)、聚环氧丙烷(PPO)、以及它们的共聚物等。在这种聚环氧烷系聚合物中,锂盐等电解质盐可以良好地溶解。

[0153] 作为凝胶电解质中的上述液体电解质(电解液)的比率,并没有特别限制,从离子传导度等观点出发,设为几质量%~98质量%左右是理想的。本实施方式中,对于电解液的比率为70质量%以上的、电解液多的凝胶电解质,特别有效果。

[0154] 需要说明的是,电解质层由液体电解质、凝胶电解质、本征聚合物电解质构成时,也可以在电解质层中使用隔膜。作为隔膜(包括无纺布)的具体的形态,例如可列举出由聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃形成的微多孔膜、多孔的平板、进而无无纺布。

[0155] 本征聚合物电解质具有支持盐(锂盐)溶解在上述基质聚合物中而成的结构,不包

含作为增塑剂的有机溶剂。因此,电解质层由本征聚合物电解质构成时,不存在自电池漏液的担心,电池的可靠性可以提高。

[0156] 凝胶电解质、本征聚合物电解质的基质聚合物通过形成交联结构而可以表现出优异的机械强度。对于形成交联结构而言,使用适当的聚合引发剂,对于高分子电解质形成用的聚合性聚合物(例如,PEO、PPO)实施热聚合、紫外线聚合、放射线聚合、电子束聚合等聚合处理即可。

[0157] <集电板和引线>

[0158] 出于向电池外部取出电流的目的,也可以使用集电板。集电板与集电体、引线电连接,被取出到作为电池外饰材料的层压片的外部。

[0159] 构成集电板的材料没有特别限制,可以使用一直以来用作锂离子二次电池用的集电板的公知的高导电性材料。作为集电板的构成材料,例如优选铝、铜、钛、镍、不锈钢(SUS)、它们的合金等金属材料,从轻量、耐腐蚀性、高导电性的观点出发更优选铝、铜等。需要说明的是,正极集电板与负极集电板可以使用同一材质,也可以使用不同的材质。

[0160] 关于正极端子引线和负极端子引线,也根据需要来使用。正极端子引线和负极端子引线的材料可以使用公知的锂离子二次电池中使用的端子引线。需要说明的是,自电池外饰材料29取出的部分优选利用耐热绝缘性的热收缩管等覆盖,使得不会与外围装置、布线等接触而漏电或者对产品(例如,汽车部件、尤其是电子设备等)造成影响。

[0161] <电池外饰材料>

[0162] 作为电池外饰材料29,除了可以使用公知的金属罐外壳之外,可以使用能够覆盖发电元件的、使用了包含铝的层压薄膜的袋状的外壳。该层压薄膜例如可以使用将PP、铝、尼龙依次层叠而成的3层结构的层压薄膜等,但并不限于这些。从高功率化、冷却性能优异,能够适宜地用于EV、HEV用的大型设备用电池这样的观点出发,层压薄膜是理想的。

[0163] 需要说明的是,上述锂离子二次电池可以通过现有公知的制造方法来制造。

[0164] <锂离子二次电池的外观结构>

[0165] 图2为表示层叠型的扁平的锂离子二次电池的外观的立体图。

[0166] 如图2所示,层叠型的扁平的锂离子二次电池50具有长方形状的扁平的形状,自其两侧部引出了用于取出电的正极集电板58、负极集电板59。发电元件57被锂离子二次电池50的电池外饰材料52包裹,其周围被热熔接,发电元件57在将正极集电板58和负极集电板59引出到外部的状态下被密封。此处,发电元件57相当于图1中示出的锂离子二次电池(层叠型电池)10的发电元件21。发电元件57是将多个由正极(正极活性物质层)13、电解质层17和负极(负极活性物质层)15构成的单电池层(单元电池)19层叠而成的。

[0167] 需要说明的是,上述锂离子二次电池并不限于层叠型的扁平的形状的电池(层压电池)。卷绕型的锂离子电池可以为圆筒型形状的电池(硬币型电池)、棱柱型形状的电池(棱柱形电池)、使这样的圆筒型形状的电池变形为长方形状的扁平的形状那样的电池、进而圆柱状电池等,没有特别限制。关于上述圆筒型、棱柱型的形状的电池,其外饰材料可以使用层压薄膜,也可以使用现有的圆筒罐(金属罐)等,没有特别限制。优选的是,发电元件利用铝层压薄膜进行外饰。通过该方案,可以达成轻量化。

[0168] 另外,关于图2中示出的正极集电板58、负极集电板59的取出,也没有特别限制。可以使正极集电板58与负极集电板59从同一边引出,也可以将正极集电板58和负极集电板59

分别分为多个并从各边取出等,不限于图2中示出的方式。另外,卷绕型的锂离子电池中,代替集电板,例如利用圆筒罐(金属罐)形成端子即可。

[0169] 如上所述,使用本实施方式的锂离子二次电池用的负极活性物质而成的负极以及锂离子二次电池可以作为电动汽车、混合动力电动汽车、燃料电池车、混合动力燃料电池汽车等的大容量电源而适宜地利用。即,可以适宜地用于要求高体积能量密度、高体积功率密度的车辆驱动用电源、辅助电源。

[0170] 需要说明的是,上述实施方式中,作为电气设备,例示了锂离子电池,但并不限于此,也可以用于其它类型的二次电池、进而一次电池。另外,不仅可以用于电池,还可以用于电容器。

[0171] 实施例

[0172] 使用以下的实施例进一步详细说明本发明。但是,本发明的保护范围并不仅限于以下的实施例。

[0173] 首先,作为参考例,进行针对构成本发明的电气设备用负极的化学式(1)所示的Si合金的性能评价。

[0174] (参考例A):针对 $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{A}_a$ 的性能评价

[0175] [1] 负极的制作

[0176] 作为溅射装置,使用独立控制方式的3元DC磁控溅射装置(大和机器工业株式会社制造、组合溅射涂布装置、枪-样品间距离:约100mm),在由厚度 $20\mu\text{m}$ 的镍箔构成的基板(集电体)上、在下述条件下将具有各组成的负极活性物质合金的薄膜分别成膜,从而得到共计23种负极样品(参考例1~14和比较参考例1~9)。

[0177] (1) 靶(株式会社高纯度化学研究所制造、纯度:4N)

[0178] Si:50.8mm直径、3mm厚度(带有厚度2mm的无氧铜制垫板)

[0179] Sn:50.8mm直径、5mm厚度

[0180] Al:50.8mm直径、3mm厚度。

[0181] (2) 成膜条件

[0182] 基础压力: $\sim 7 \times 10^{-6}\text{Pa}$

[0183] 溅射气体种类:Ar(99.9999%以上)

[0184] 溅射气体导入量:10sccm

[0185] 溅射压力:30mTorr

[0186] DC电源:Si(185W)、Sn(0~40W)、Al(0~150W)

[0187] 预溅射时间:1min.

[0188] 溅射时间:10min.

[0189] 基板温度:室温(25°C)。

[0190] 即,使用上述那样的Si靶、Sn靶和Al靶,将溅射时间固定在10分钟,将DC电源的功率在上述范围内分别变化,从而在Ni基板上将非晶状态的合金薄膜成膜,得到具备各种组成的合金薄膜的负极样品。

[0191] 此处,若示出样品制作的几个例子,则参考例4中设为DC电源1(Si靶):185W、DC电源2(Sn靶):25W、DC电源3(Al靶):130W。另外,比较参考例2中设为DC电源1(Si靶):185W、DC电源2(Sn靶):30W、DC电源3(Al靶):0W。进而,比较参考例5中设为DC电源1(Si靶):185W、DC电源2(Sn靶):0W、DC电源3(Al靶):78W。

[0192] 将这些合金薄膜的成分组成示于表1和图3~6。需要说明的是,所得到的合金薄膜的分析采用下述分析法、分析装置。

[0193] (3) 分析方法

[0194] 组成分析:SEM/EDX分析(JEOL LTD.)、EPMA分析(JEOL LTD.)

[0195] 膜厚测定(用于算出溅射速率):膜厚计(Tokyo Instruments, Inc.)

[0196] 膜状态分析:拉曼光谱测定(Bruker公司)。

[0197] [2] 电池的制作

[0198] 将由上述得到的各负极样品与由锂箔(本城金属株式会社制造、直径15mm、厚度200 μ m)构成的对电极夹着隔膜(Celgard公司制造的Celgard2400)对置后,注入电解液,从而分别制作CR2032型硬币型电池。

[0199] 需要说明的是,作为上述电解液,使用在将碳酸亚乙酯(EC)与碳酸二乙酯(DEC)以1:1的体积比混合而成的混合非水溶剂中以1M的浓度溶解LiPF₆(六氟磷酸锂)而得到的电解液。

[0200] [3] 电池的充放电试验

[0201] 对于由上述得到的各电池分别实施下述充放电试验。

[0202] 即,使用充放电试验机(北斗电工株式会社制造的HJ0501SM8A),在设定为300K(27 $^{\circ}$ C)的温度的恒温槽(ESPEC株式会社制造的PFU-3K)中,充电过程(Li向作为评价对象的负极中嵌入的过程中),设为恒电流/恒电压模式,以0.1mA自2V充电至10mV。然后,放电过程(Li自上述负极脱嵌的过程中),设为恒电流模式,以0.1mA自10mV放电至2V。将以上的充放电循环作为1个循环,将其反复进行100次。

[0203] 然后,求出第50个循环和第100个循环的放电容量,算出相对于第1个循环的放电容量的维持率。将其结果一并示于表1。此时,放电容量表示相对于合金重量而算出的值。需要说明的是,“放电容量(mAh/g)”为相对于纯Si或合金重量的值,表示Li向Si-Sn-M合金(Si-Sn合金、纯Si或Si-Sn合金)反应时的容量。需要说明的是,本说明书中,表示为“初始容量”的值相当于初始循环(第1个循环)的“放电容量(mAh/g)”。

[0204] 另外,第50个循环、第100个循环的“放电容量维持率(%)”表示“自初始容量维持了多少容量”的指标。放电容量维持率(%)的计算式如下所述。

[0205] 放电容量维持率(%) = 第50个循环或第100个循环的放电容量/第1个循环的放电容量 \times 100

[0206] [表1-1]

[0207] 表1-1

	组成			第1个循环	第50个循环	第100个循环
	Si(%)	Sn(%)	Al(%)	放电容量 (mAh/g)	放电容量维持率 (%)	放电容量维持率 (%)
参考例1	50	19	31	1753	82	55
参考例2	45	17	38	1743	83	57
参考例3	42	18	42	1726	85	58
参考例4	41	16	43	1797	86	61
参考例5	44	35	21	2077	85	55
参考例6	42	33	25	1937	83	55
参考例7	38	29	33	1942	83	55
参考例8	37	29	34	1939	83	56
参考例9	36	28	36	1934	84	60
参考例10	37	45	18	2094	86	56
参考例11	35	41	24	1996	85	55
参考例12	34	41	25	1985	85	58
参考例13	33	40	27	1883	86	56
参考例14	31	36	31	1880	86	62

[0208]

[0209] [表1-2]

[0210]

表1-2

	组成			第1个循环 放电容量 (mAh/g)	第50个循环 放电容量维持率 (%)	第100个循环 放电容量维持率 (%)
	Si (%)	Sn (%)	Al (%)			
比较参考例1	100	0	0	3232	47	22
比较参考例2	56	44	0	1817	91	42
比较参考例3	45	55	0	1482	91	42
比较参考例4	38	62	0	1325	91	42
比较参考例5	61	0	39	1747	41	39
比较参考例6	72	0	28	2119	45	38
比较参考例7	78	0	22	2471	45	27
比较参考例8	87	0	13	2805	44	17
比较参考例9	97	0	3	3031	47	17

[0211] 由表1可知,参考例1~14的电池的第1个循环放电容量、第50个循环放电容量维持率和第100个循环放电容量维持率的平衡优异。即,判明了, Si为12质量%以上且低于100质量%、Sn超过0质量%且为45质量%以下、并且Al超过0质量%且为43质量%以下时,上述平衡优异。另一方面,可知,比较参考例1~9的电池与参考例的电池相比,即使第1个循环的放电容量大,放电容量维持率的降低也明显。

[0212] 若概括以上的结果,则对于使用各成分处于本发明的特定范围内的Si-Sn-Al系合金作为负极活性物质的参考例的电池,确认到以下的结论。即,这种电池具有超过1700mAh/g的高初始容量,第50个循环时表现出92%以上的放电容量维持率,第100个循环时也表现

出55%以上的放电容量维持率,确认到容量与循环耐久性的平衡优异。另一方面,对于比较参考例的电池,初始容量、循环耐久性均为低于参考例的上述数值的结果。尤其判明了,与纯Si相接近的合金虽然为高容量,但是循环特性存在劣化的倾向。另外判明了,Sn含量高的合金虽然循环特性较优异,但是初始容量存在劣化的倾向。

[0213] (参考例B):针对 $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{V}_z\text{Aa}$ 的性能评价

[0214] [1]负极的制作

[0215] 将参考例1的(1)中的靶的“A1:50.8mm直径、3mm厚度”变更为“V:50.8mm直径、3mm厚度”,将(2)中的DC电源的“Sn(0~40W)、A1(0~150W)”变更为“Sn(0~50W)、V(0~150W)”,除此之外通过与参考例1同样的方法制作共计32种负极样品(参考例15~27和比较参考例10~28)。

[0216] 需要说明的是,关于前述(2),若示出样品制作的几个例子,则参考例25中设为DC电源1(Si靶):185W、DC电源2(Sn靶):30W、DC电源3(V靶):140W。另外,比较参考例19中设为DC电源1(Si靶):185W、DC电源2(Sn靶):30W、DC电源3(V靶):0W。进而,比较参考例25中设为DC电源1(Si靶):185W、DC电源2(Sn靶):0W、DC电源3(V靶):80W。

[0217] 将这些合金薄膜的成分组成示于表2和图7~10。

[0218] [2]电池的制作

[0219] 通过与参考例1同样的方法制作CR2032型硬币型电池。

[0220] [3]电池的充放电试验

[0221] 通过与参考例1同样的方法进行电池的充放电试验。将其结果一并示于表2。

[0222] [表2-1]

[0223] 表2-1

[0224]

	组成			第1个循环	第50个循环	第100个循环
	Si(%)	Sn(%)	V(%)	放电容量 (mAh/g)	放电容量维持率 (%)	放电容量维持率 (%)
参考例15	43	34	23	1532	93	47
参考例16	37	29	32	1316	92	46
参考例17	33	28	41	1087	92	49
参考例18	27	21	52	832	92	46
参考例19	32	39	29	1123	92	47
参考例20	29	35	36	1023	93	48
参考例21	52	20	28	1682	92	45
参考例22	44	17	39	1356	92	47
参考例23	38	14	48	1103	93	48
参考例24	34	13	53	931	93	50
参考例25	30	11	59	821	94	51
参考例26	27	10	63	712	92	44
参考例27	31	63	6	1135	92	46

[0225] [表2-2]

[0226]

表2-2

	组成			第1个循环 放电容量 (mAh/g)	第50个循环 放电容量维持率 (%)	第100个循环 放电容量维持率 (%)
	Si (%)	Sn (%)	V (%)			
比较参考例10	25	19	56	749	89	36
比较参考例11	24	29	47	795	90	38
比较参考例12	22	27	51	680	86	28
比较参考例13	25	52	23	872	88	34
比较参考例14	23	48	29	809	88	33
比较参考例15	22	44	34	733	86	28
比较参考例16	20	41	39	685	78	18
比较参考例17	19	38	43	583	73	11
比较参考例18	100	0	0	3232	47	22
比较参考例19	58	44	0	1817	91	42
比较参考例20	45	55	0	1492	91	42
比较参考例21	38	62	0	1325	91	42
比较参考例22	65	0	35	1451	85	40
比较参考例23	53	0	47	1182	85	42
比较参考例24	45	0	55	986	83	39
比较参考例25	34	0	66	645	90	44
比较参考例26	30	0	70	564	88	44
比较参考例27	27	0	73	495	86	36
比较参考例28	25	0	75	366	86	39

[0227] 由表2可知,参考例的电池的第1个循环放电容量、第50个循环放电容量维持率和第100个循环放电容量维持率的平衡优异。即,判明了, Si为27质量%以上且低于100质量%、Sn超过0质量%且为73质量%以下、并且V超过0质量%且为73质量%以下时,上述平衡优异。另一方面,可知,比较参考例的电池与参考例的电池相比,即使第1个循环的放电容量大,放电容量维持率的降低也明显。

[0228] 若概括以上的结果,则对于参考例的电池确认到以下的结论。即,确认到这种电池表现出712mAh/g以上的初始容量,在50个循环后表现出92%以上的放电容量维持率,在100个循环后表现出44%以上的放电容量维持率。

[0229] (参考例C):针对 $Si_xSn_yC_zA_a$ 的性能评价

[0230] [1] 负极的制作

[0231] 将参考例1的(1)中的靶的“A1:50.8mm直径、3mm厚度”变更为“C:50.8mm直径、3mm厚度(带有厚度2mm的无氧铜制垫板)”,将(2)中的DC电源的“A1(0~150W)”变更为“C(0~

150W)”,除此之外通过与参考例1同样的方法制作共计34种负极样品(参考例28~49和比较参考例29~40)。

[0232] 需要说明的是,关于前述(2),若示出样品制作的几个例子,则参考例43中将DC电源1(Si靶)设为185W、将DC电源2(Sn靶)设为35W、将DC电源3(C靶)设为110W。另外,比较参考例30中将DC电源1(Si靶)设为185W、将DC电源2(Sn靶)设为22W、将DC电源3(C靶)设为0W。进而,比较参考例35中将DC电源1(Si靶)设为185W、将DC电源2(Sn靶)设为0W、将DC电源3(C靶)设为30W。

[0233] 将这些合金薄膜的成分组成示于表3和图11。

[0234] [2]电池的制作

[0235] 通过与参考例1同样的方法制作CR2032型硬币型电池。

[0236] [3]电池的充放电试验

[0237] 通过与参考例1同样的方法进行电池的充放电试验。将其结果一并示于表3。

[0238] [表3-1]

[0239] 表3-1

[0240]

	组成			第1个循环	第50个循环	第100个循环
	Si(%)	Sn(%)	C(%)	放电容量 (mAh/g)	放电容量维持率 (%)	放电容量维持率 (%)
参考例28	63	23	14	2134	92	45
参考例29	57	21	22	2005	92	47
参考例30	50	19	31	1632	92	48
参考例31	48	18	34	1628	92	49
参考例32	44	17	39	1571	92	50
参考例33	38	14	48	1262	92	51
参考例34	50	39	11	1710	92	48
参考例35	46	36	18	1582	96	49
参考例36	39	31	30	1310	95	52
参考例37	35	26	37	1250	92	52
参考例38	33	25	42	1089	92	52
参考例39	40	43	12	1741	97	55
参考例40	39	46	15	1685	98	56
参考例41	36	44	20	1583	97	57
参考例42	35	43	22	1525	96	55
参考例43	34	41	25	1466	99	60
参考例44	33	40	27	1456	97	57
参考例45	32	39	29	1423	96	57
参考例46	32	38	30	1403	97	58
参考例47	31	37	32	1381	98	60
参考例48	29	35	36	1272	97	60
参考例49	29	34	37	1184	98	59

[0241] [表3-2]

[0242] 表3-2

	组成			第1个循环	第50个循环	第100个循环
	Si(%)	Sn(%)	C(%)	放电容量 (mAh/g)	放电容量维持率 (%)	放电容量维持率 (%)
比较参考例29	100	0	0	3232	47	22
比较参考例30	89	11	0	3149	78	36
比较参考例31	77	23	0	2622	84	38
比较参考例32	56	44	0	1817	91	42
[0243] 比较参考例33	45	55	0	1492	91	42
比较参考例34	38	62	0	1323	91	42
比较参考例35	95	0	5	3284	58	37
比较参考例36	84	0	16	3319	64	36
比较参考例37	72	0	28	3319	51	29
比较参考例38	70	0	30	3409	66	33
比较参考例39	67	0	33	3414	54	27
比较参考例40	63	0	37	3360	59	27

[0244] 由以上的结果确认到,使用含有29质量%以上的Si、剩余部分为Sn、C和不可避免的杂质的Si-Sn-C系合金作为负极活性物质的参考例的电池具备至少超过1000mAh/g的初始容量,在50个循环后表现出92%以上的放电容量维持率,在100个循环后表现出45%以上的放电容量维持率。

[0245] 接着,作为实施例,针对包含使用上述Si合金当中的 $\text{Si}_{41}\text{Sn}_{16}\text{Al}_{43}$ (相当于参考例4)与石墨混合而成的负极活性物质的电气设备用负极进行性能评价。

[0246] 需要说明的是,对于前述 $\text{Si}_{41}\text{Sn}_{16}\text{Al}_{43}$ 以外的其它的本发明中使用的合金($\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{A}_a$ 、 $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{V}_z\text{A}_a$ 、和 $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{C}_z\text{A}_a$ 当中, $\text{Si}_{41}\text{Sn}_{16}\text{Al}_{43}$ 以外的合金),也可得到与使用 $\text{Si}_{41}\text{Sn}_{16}\text{Al}_{43}$ 的下述实施例相同或类似的结果。其理由是因为如参考例所示前述其它的本发明中使用的合金具有与 $\text{Si}_{41}\text{Sn}_{16}\text{Al}_{43}$ 同样的特性。即,使用具有同样的特性的合金时,即使变更合金的种类,也可得到同样的结果。

[0247] (实施例1)

[0248] [Si合金的制造]

[0249] Si合金通过机械合金化法(或电弧等离子体熔融法)来制造。具体而言,使用德国FRITSCH公司制造的行星式球磨机装置P-6,在氧化锆制研磨锅中投入氧化锆制研磨球和各合金的各原料粉末,以600rpm经48h使其合金化。

[0250] [负极的制作]

[0251] 将作为负极活性物质的上述制造的Si合金($\text{Si}_{41}\text{Sn}_{16}\text{Al}_{43}$ 、粒径 $0.3\mu\text{m}$) 2.76质量份和石墨(平均粒径 $22\mu\text{m}$) 89.24质量份、作为导电助剂的乙炔黑4质量份、以及作为粘结剂的聚酰亚胺4质量份混合,分散于N-甲基吡咯烷酮,得到负极浆料。接着,将得到的负极浆料分别以负极活性物质层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 的方式均匀地涂布到厚度 $10\mu\text{m}$ 的由铜箔构成的负极集电体的两面,在真空中干燥24小时,得到负极。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为3%。

[0252] [正极的制作]

[0253] 通过日本特开2012-185913号公报的实施例1(第0046段)中记载的方法制作作为正极活性物质的 $\text{Li}_{1.85}\text{Ni}_{0.18}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.87}\text{O}_3$ 。然后,将该正极活性物质90质量份、作为导电助剂的乙炔黑5质量份、以及作为粘结剂的聚偏氟乙烯5质量份混合,使其分散于N-甲基吡咯烷酮,得到正极浆料。接着,将所得到的正极浆料分别以正极活性物质层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 的方式均匀地涂布到厚度 $20\mu\text{m}$ 的由铝箔构成的正极集电体的两面,使其干燥,得到正极。

[0254] [电池的制作]

[0255] 将由上述制作的正极与负极对置,在其间配置隔膜(聚丙烯制的微多孔膜、膜厚 $20\mu\text{m}$)。接着,将负极、隔膜和正极的层叠体配置于硬币型电池(CR2032、材质:不锈钢(SUS316))的底部侧。然后,为了保障正极与负极之间的绝缘性而安装垫片,利用注射器注入下述电解液,将弹簧和间隔物层叠,重叠于硬币型电池的上部侧,通过嵌紧而密闭,得到锂离子二次电池。

[0256] 需要说明的是,作为上述电解液,使用在将碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以EC:DEC=1:2(体积比)的比率混合而成的有机溶剂中以浓度为 1mol/L 的方式溶解作为支持盐的六氟磷酸锂(LiPF_6)而得到的电解液。

[0257] (实施例2)

[0258] 将Si合金变更为4.6质量份,将石墨变更为87.4质量份,除此之外,通过与实施例1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为5%。

[0259] (实施例3)

[0260] 将Si合金变更为6.44质量份,将石墨变更为85.56质量份,除此之外,通过与实施例1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为7%。

[0261] (实施例4)

[0262] 将Si合金变更为9.2质量份,将石墨变更为82.8质量份,除此之外,通过与实施例1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为10%。

[0263] (实施例5)

[0264] 将Si合金变更为11.04质量份,将石墨变更为80.96质量份,除此之外,通过与实施例1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为12%。

[0265] (实施例6)

[0266] 将Si合金变更为13.8质量份,将石墨变更为78.2质量份,除此之外,通过与实施例1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为15%。

[0267] (实施例7)

[0268] 将Si合金变更为18.4质量份,将石墨变更为73.6质量份,除此之外,通过与实施例1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为20%。

[0269] (实施例8)

[0270] 将Si合金变更为23.0质量份,将石墨变更为69.0质量份,除此之外,通过与实施例1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为25%。

[0271] (实施例9)

[0272] 将Si合金变更为27.6质量份,将石墨变更为64.4质量份,除此之外,通过与实施例1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为30%。

[0273] (实施例10)

[0274] 将Si合金变更为36.8质量份,将石墨变更为55.2质量份,除此之外,通过与实施例1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为40%。

[0275] (实施例11)

[0276] 将Si合金变更为46.0质量份,将石墨变更为46.0质量份,除此之外,通过与实施例1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为50%。

[0277] (实施例12)

[0278] 将Si合金变更为55.2质量份,将石墨变更为36.8质量份,除此之外,通过与实施例1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为60%。

[0279] (实施例13)

[0280] 将Si合金变更为64.4质量份,将石墨变更为27.6质量份,除此之外,通过与实施例1同样的方法制作负极和电池。需要说明的是,负极活性物质中的Si合金的含有率为70%。

[0281] <性能评价>

[0282] [循环特性的评价]

[0283] 针对上述制作的各锂离子二次电池,通过以下的方法进行循环特性评价。针对各电池,在30℃的气氛下以恒电流方式(CC、电流:0.1C)充电至2.0V,停止10分钟后,以恒电流(CC、电流:0.1C)放电至0.01V,放电后停止10分钟。将该充放电过程作为1个循环,进行100个循环的充放电试验,求出第100个循环的放电容量相对于第1个循环的放电容量的比率(放电容量维持率[%])。将得到的结果示于下述表4和图18。

[0284] [能量密度的评价]

[0285] 针对上述制作的各锂离子二次电池通过以下的方法进行循环特性评价。针对各电池,首先,作为初始充放电,以相对于正极的理论容量相当于0.2C的电流进行恒电流充电后,将4.2V的恒电压充电进行总计10小时,然后以0.2C的放电电流进行恒电流放电至2.7V。由此时的充放电曲线算出电池的能量,除以电池质量,算出电池的能量密度。将得到的结果示于下述表4和图18。

[0286] [表4]

[0287] 表4

[0288]

	Si合金的含有率 (%)	放电容量维持率 (%)	能量密度 (mAh/g)
实施例1	3	98	397
实施例2	5	98	420
实施例3	7	97	443
实施例4	10	97	477
实施例5	12	96	499
实施例6	15	95	534
实施例7	20	93	590
实施例8	25	91	647
实施例9	30	89	704
实施例10	40	85	818
实施例11	50	80	932
实施例12	60	70	1045
实施例13	70	45	1159

[0289] 由上述表4和图18的结果可以了解,实施例1~13中的使用将Si合金和石墨混合而成的负极活性物质的电池维持高循环特性,并且初始容量也高,表现出平衡良好的特性。

[0290] 本申请基于2012年11月22日提出申请的日本国专利申请第2012-256931号,以整体引入其公开内容作为参照。

[0291] 附图标记说明

[0292] 10、50 锂离子二次电池(层叠型电池)、

[0293] 11 正极集电体、

[0294] 12 负极集电体、

[0295] 13 正极活性物质层、

[0296] 15 负极活性物质层、

[0297] 17 电解质层、

[0298] 19 单电池层、

[0299] 21、57 发电元件、

[0300] 25、58 正极集电板、

[0301] 27、59 负极集电板、

[0302] 29、52 电池外饰材料(层压薄膜)。

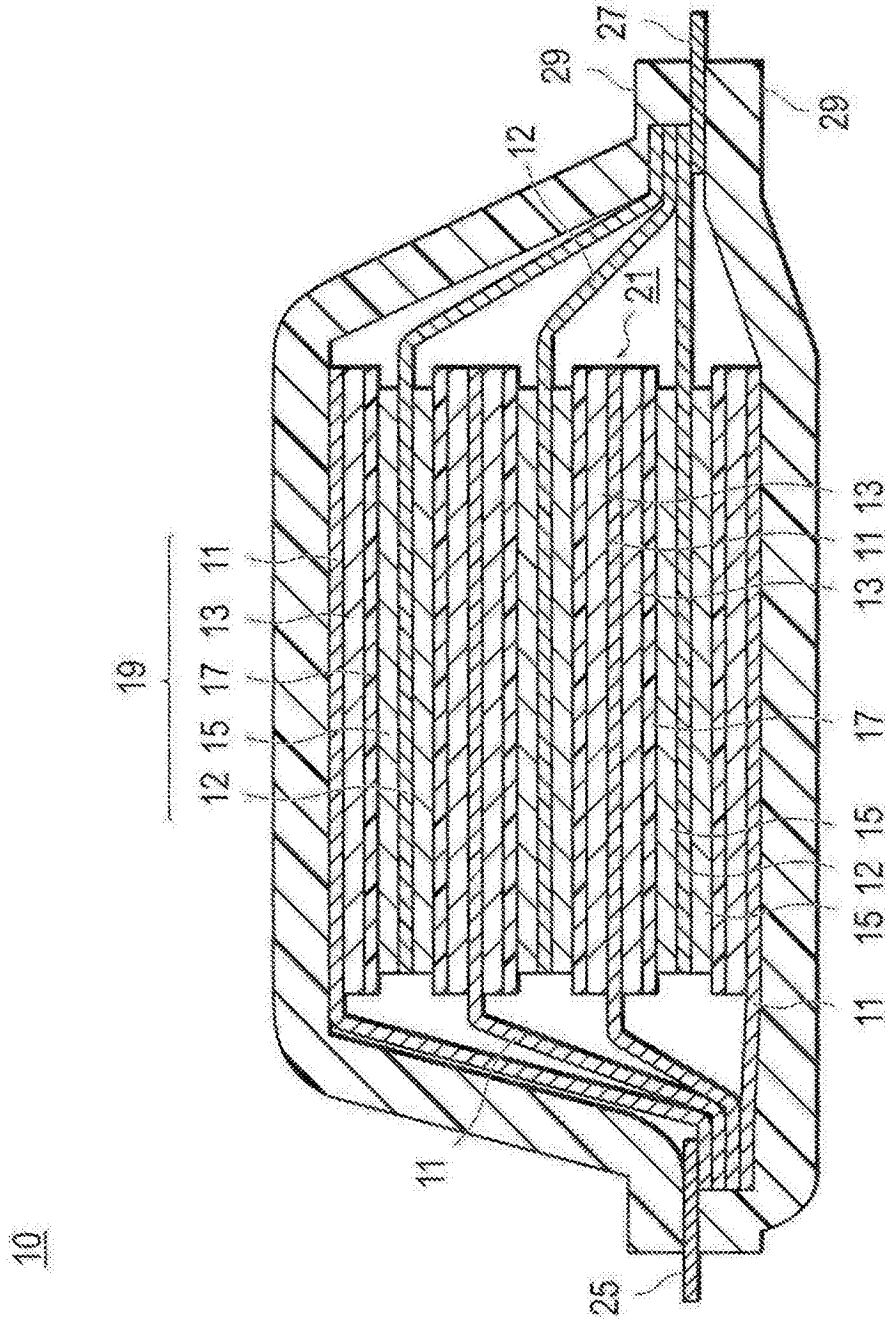


图1

50

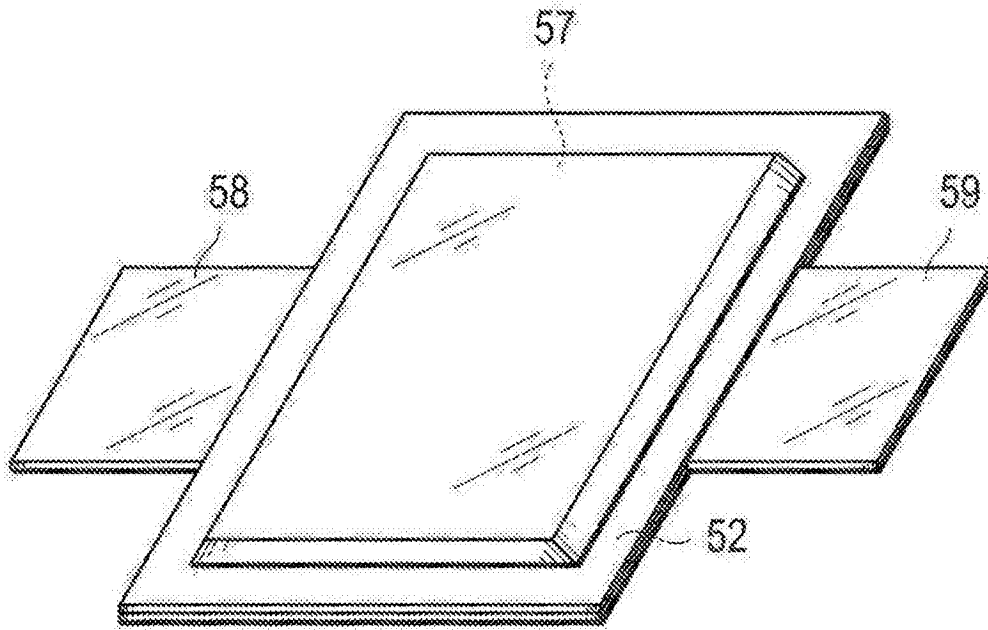


图2

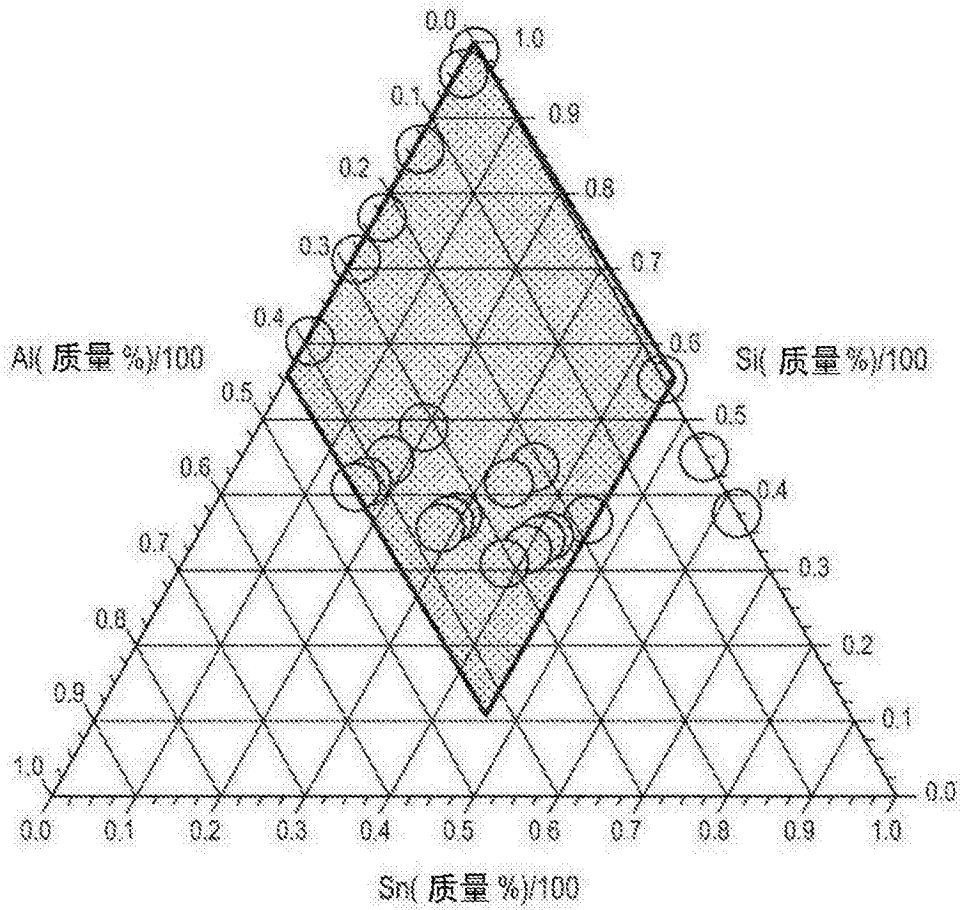


图3

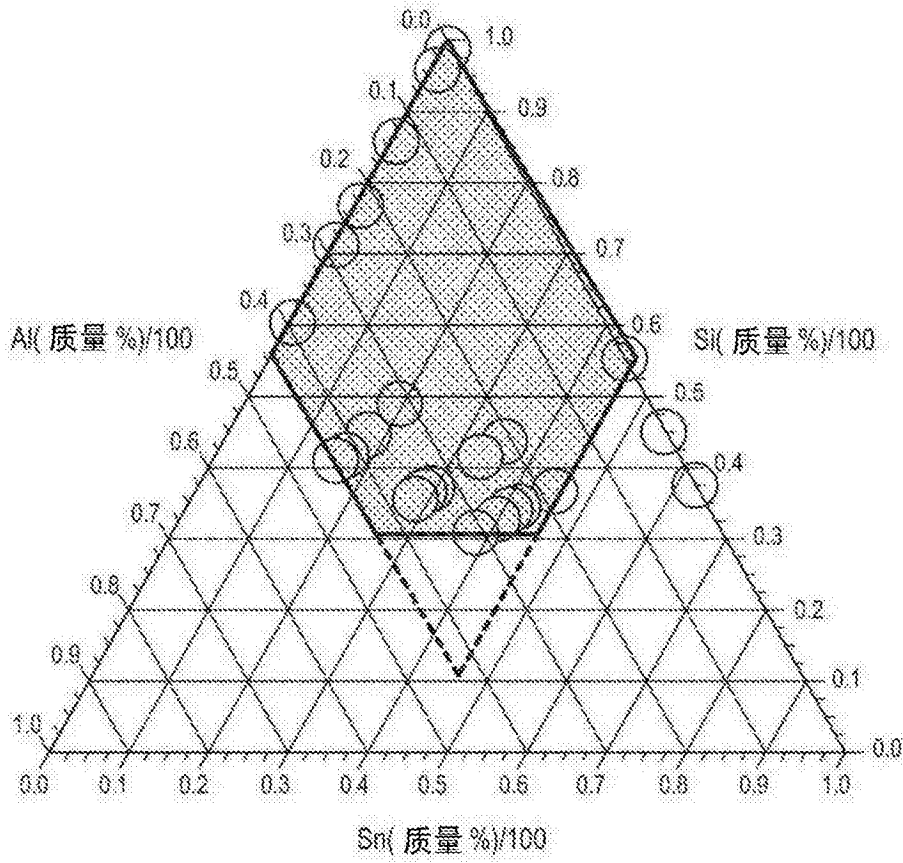


图4

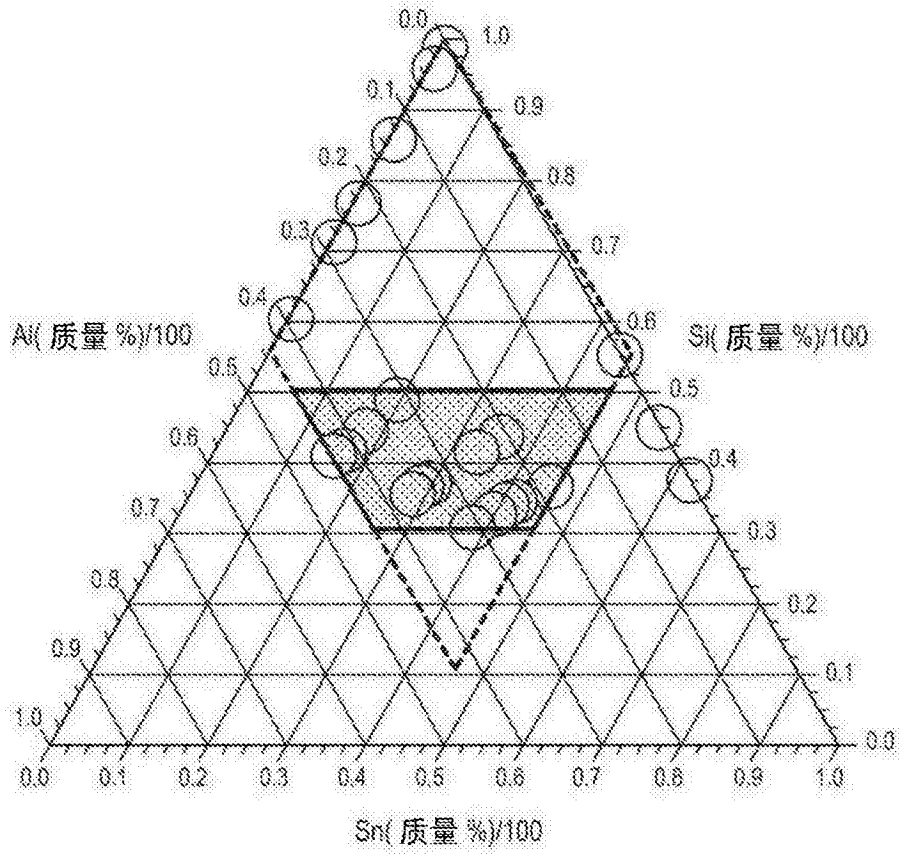


图5

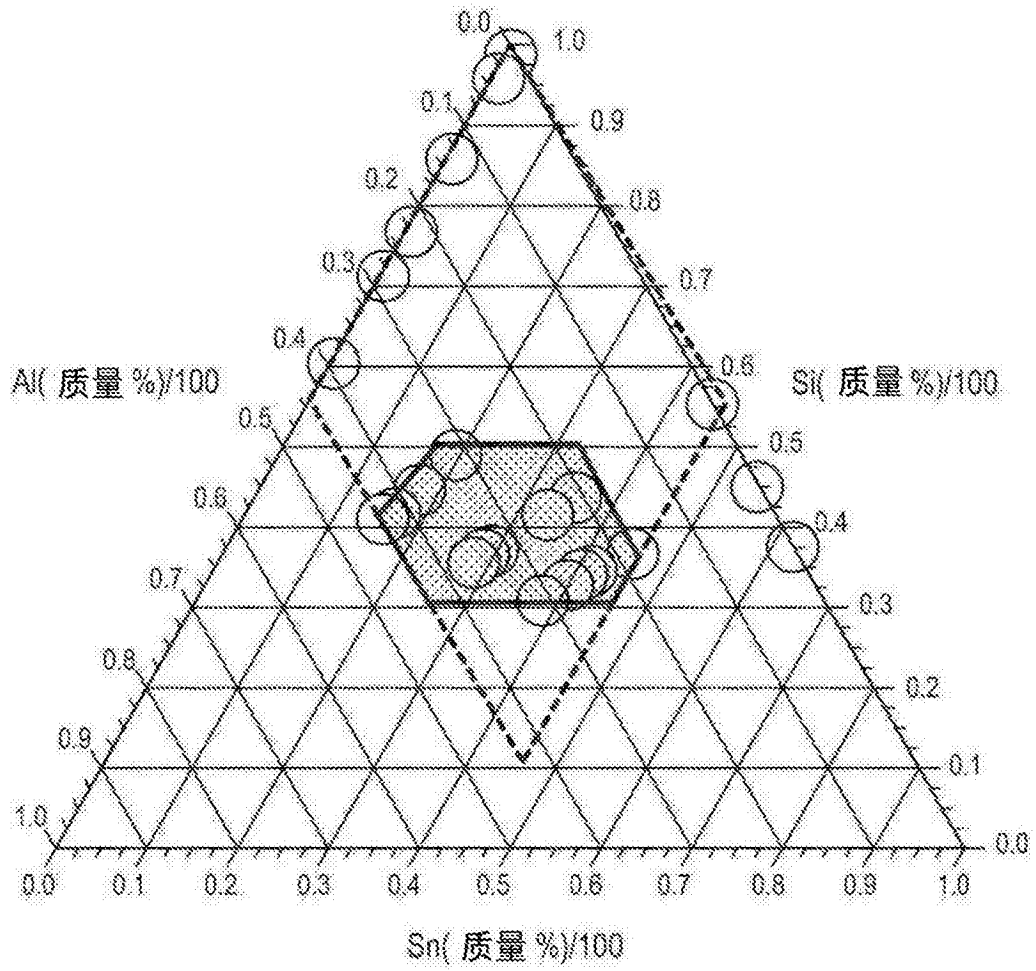


图6

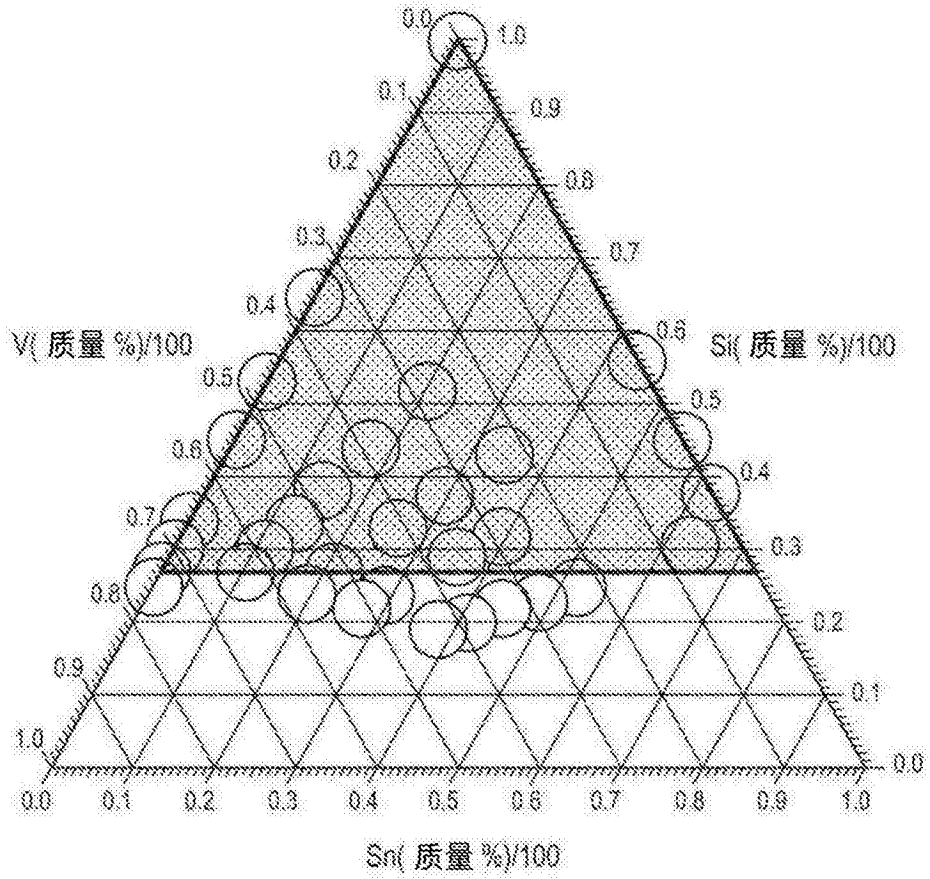


图7

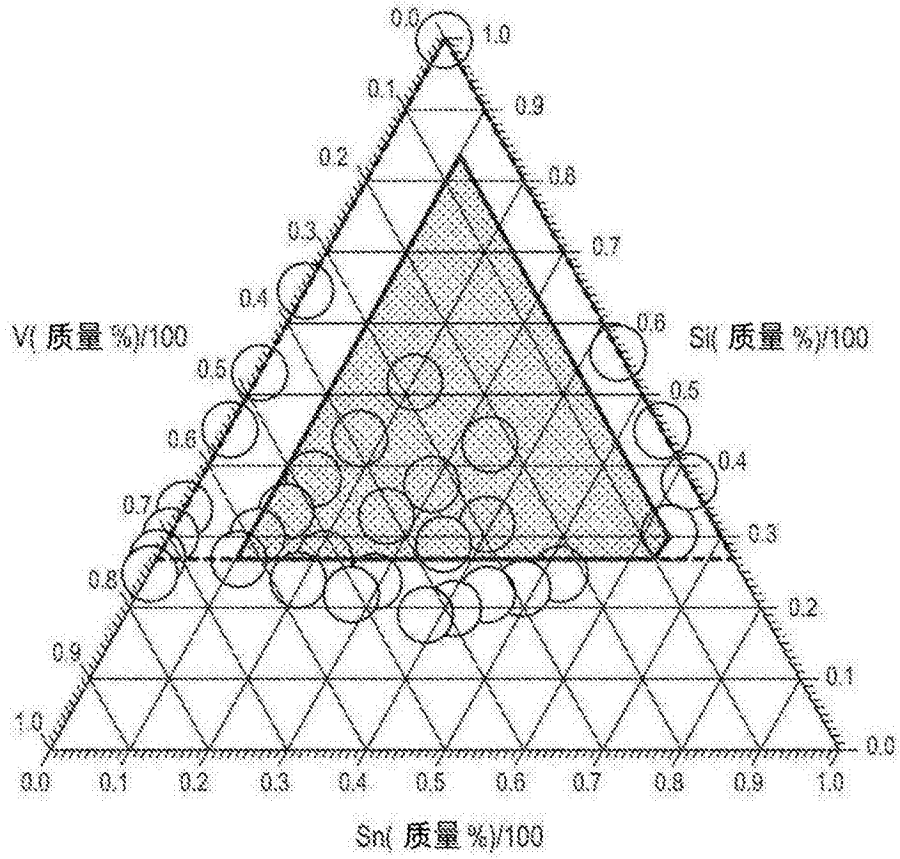


图8

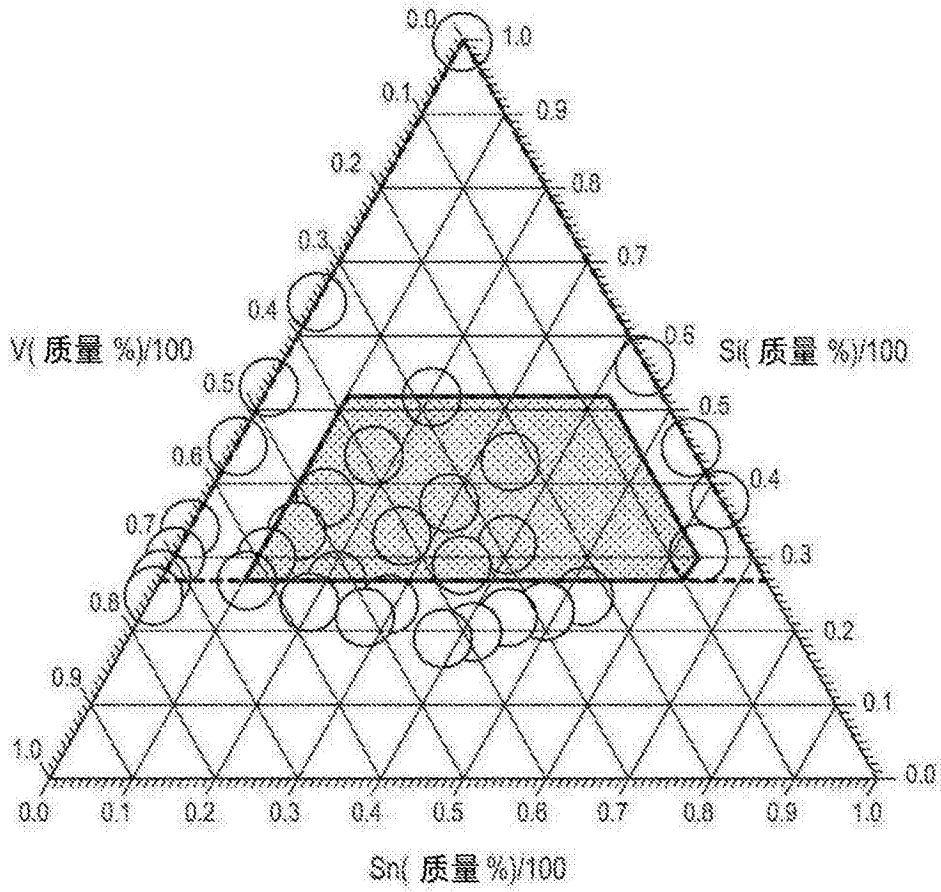


图9

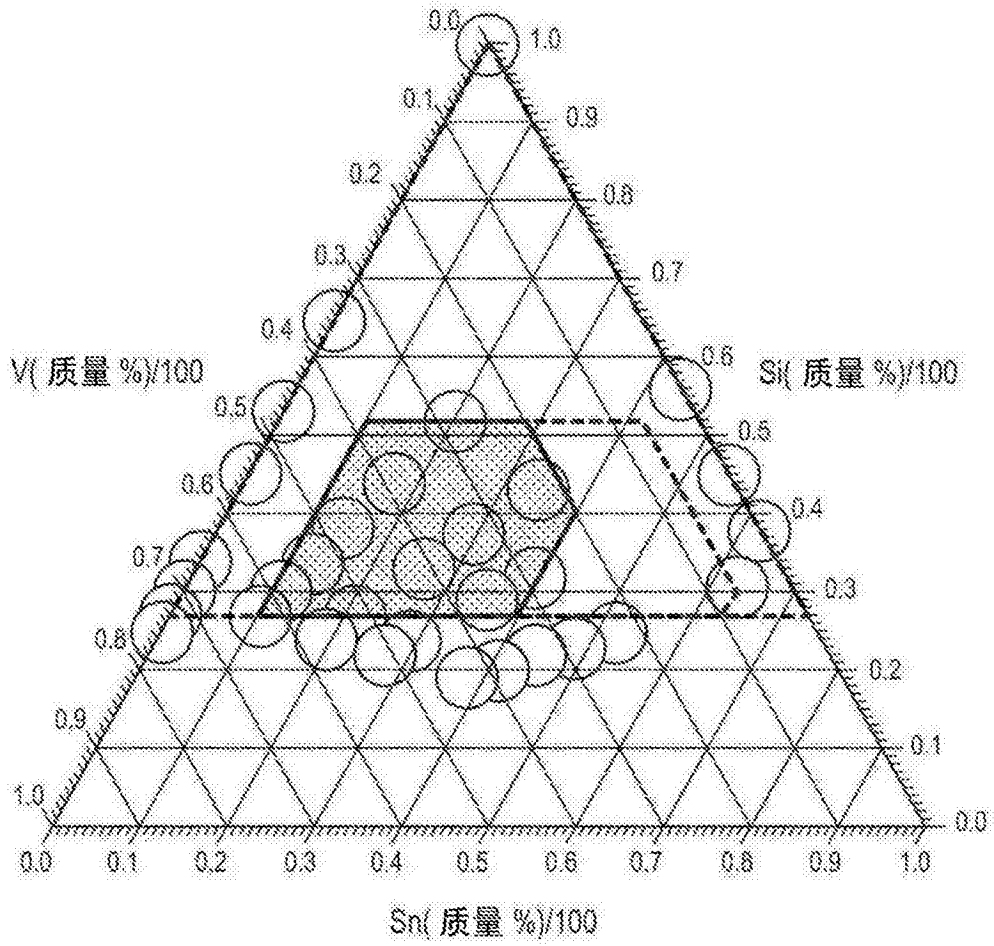


图10

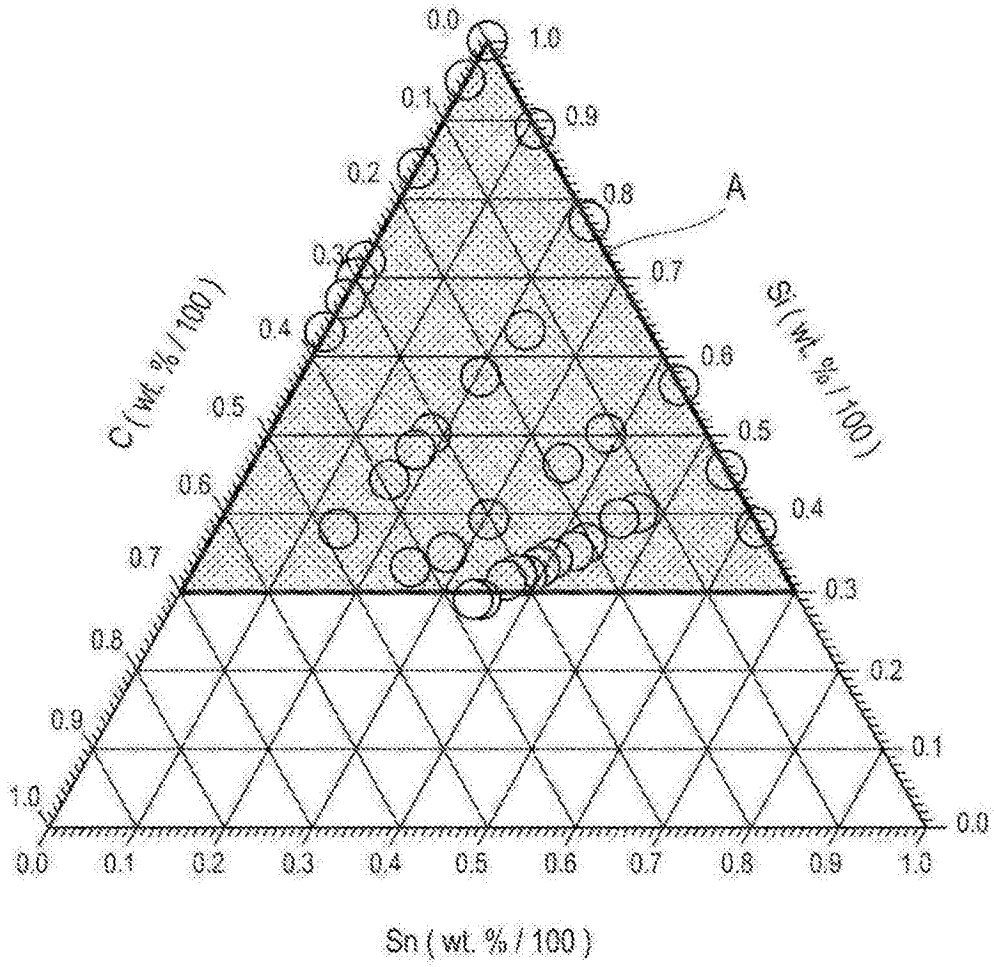


图11

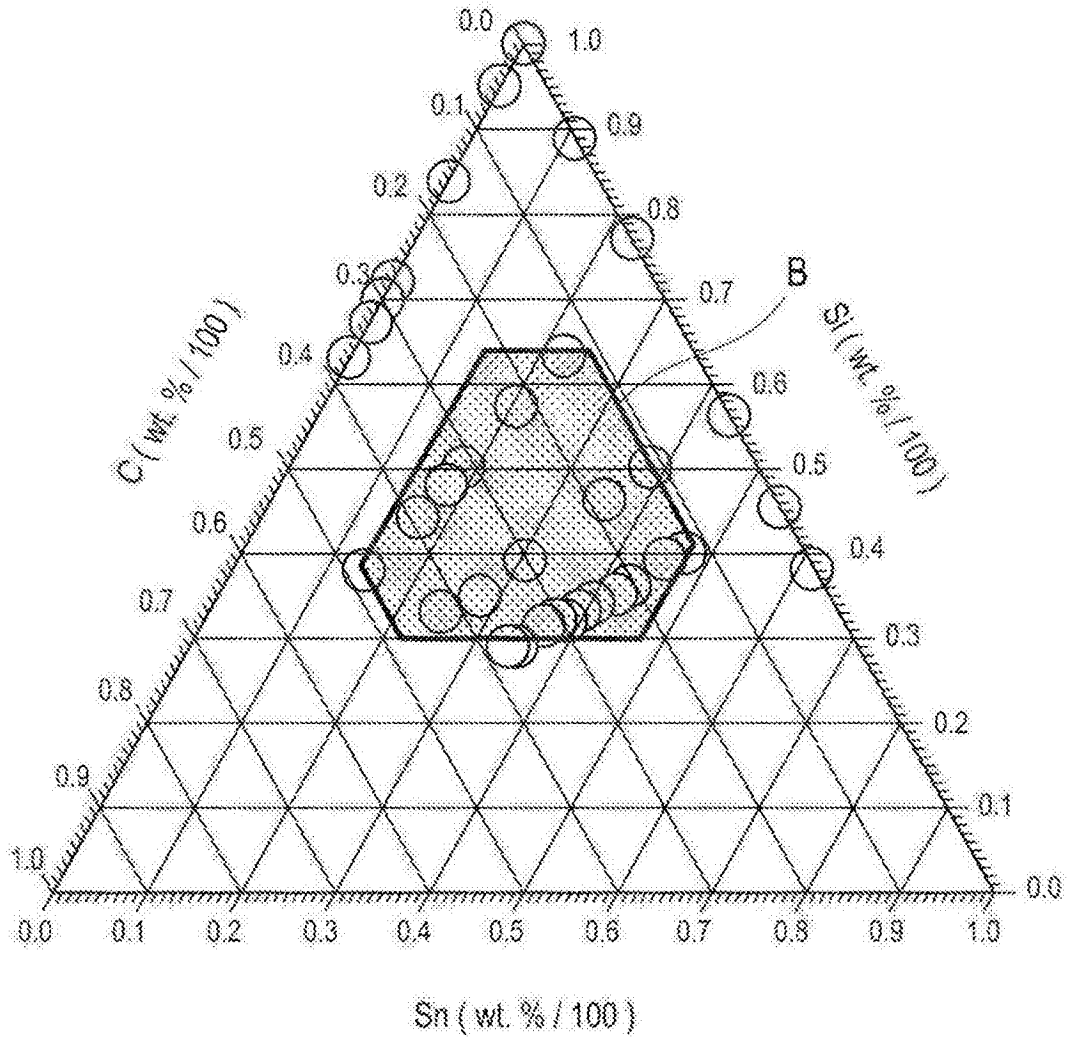


图12

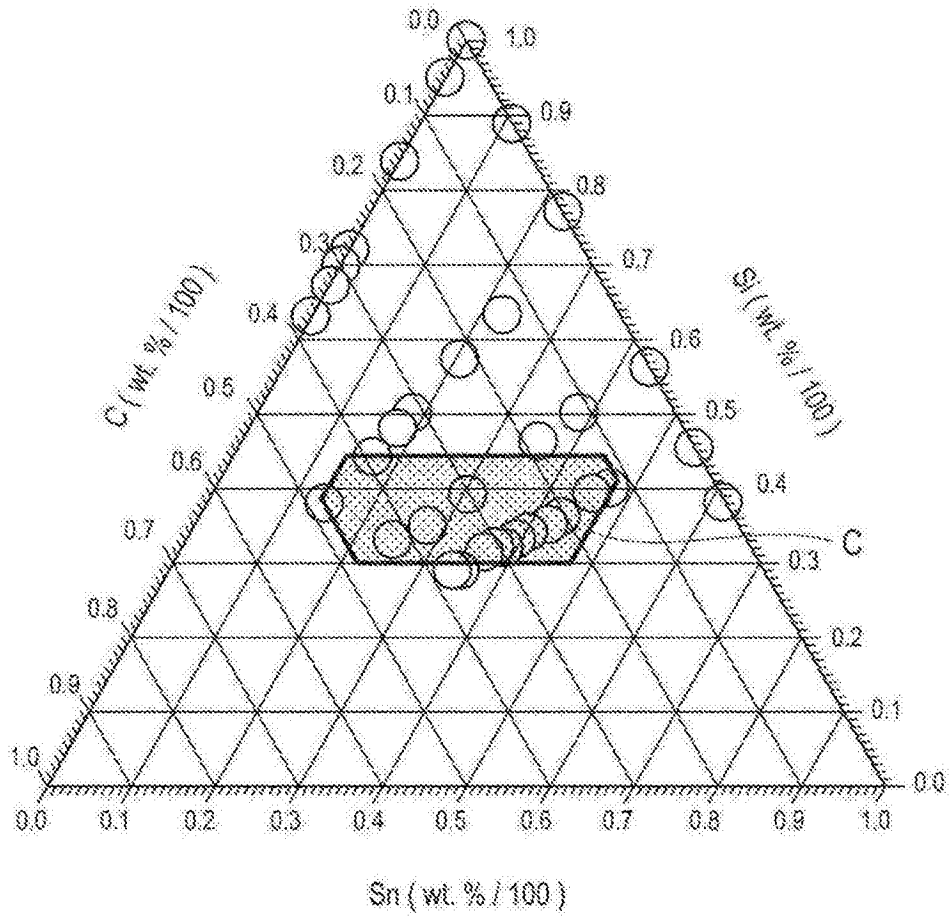


图13

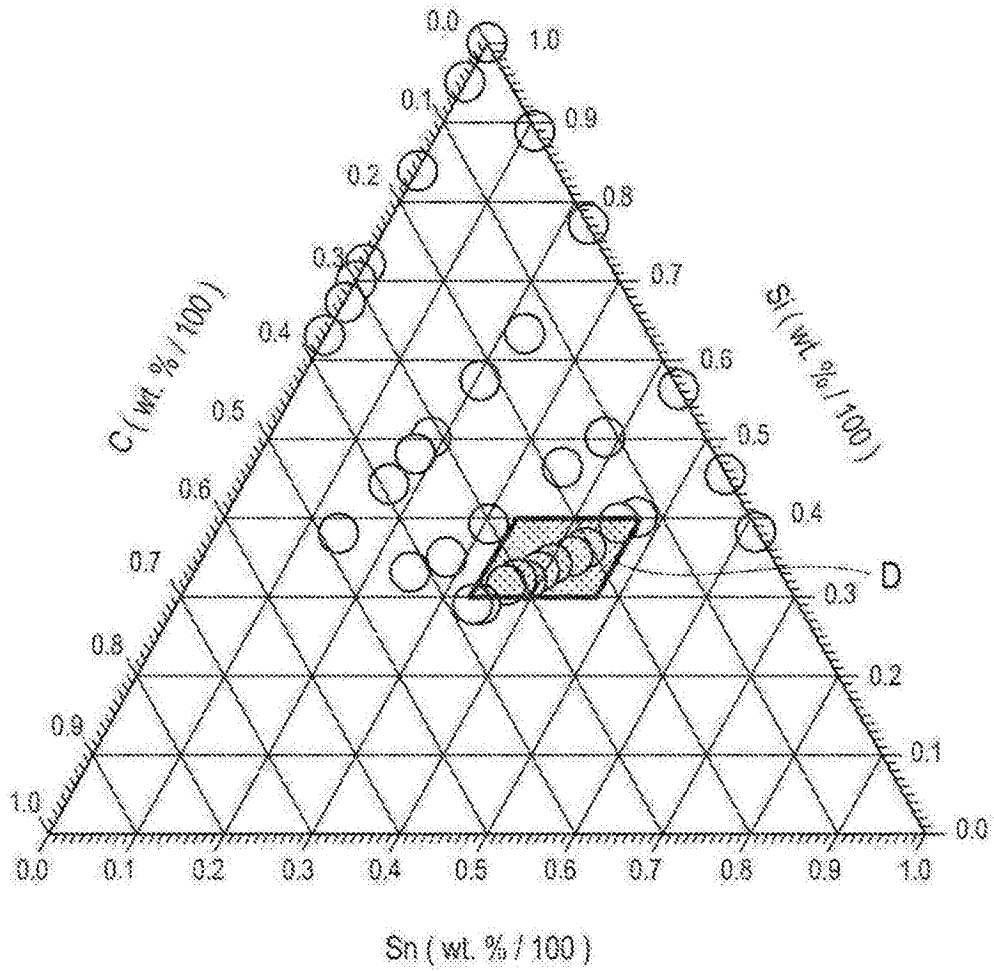


图14

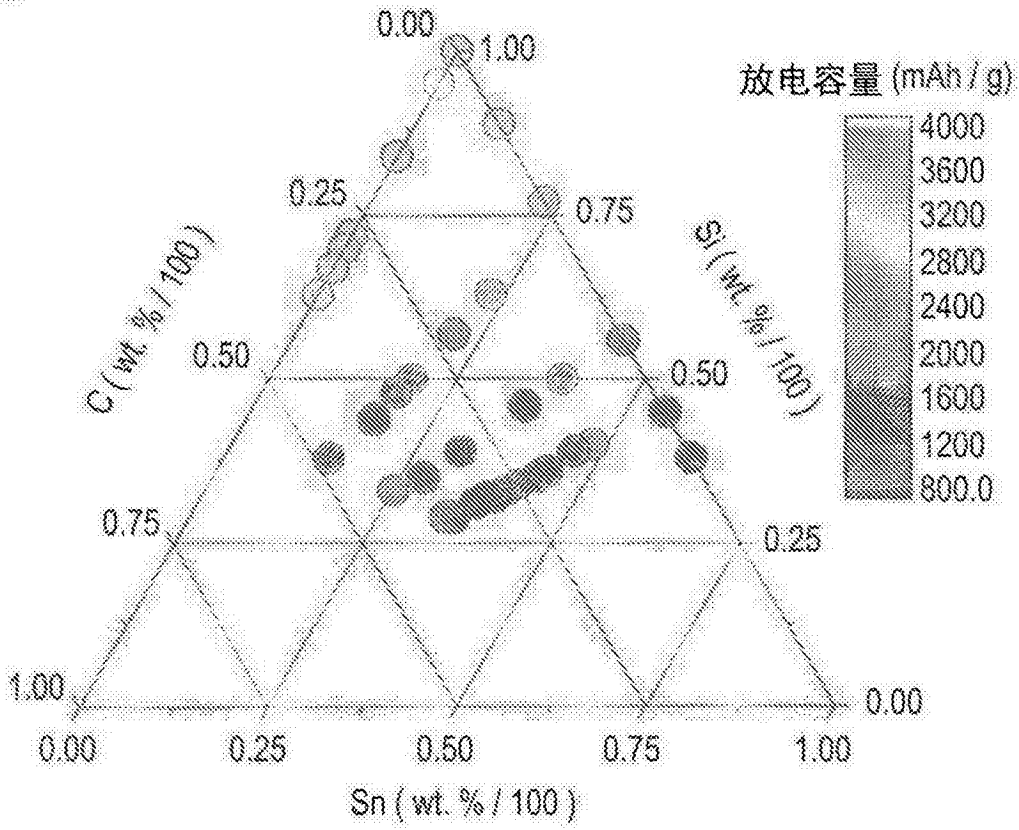


图15

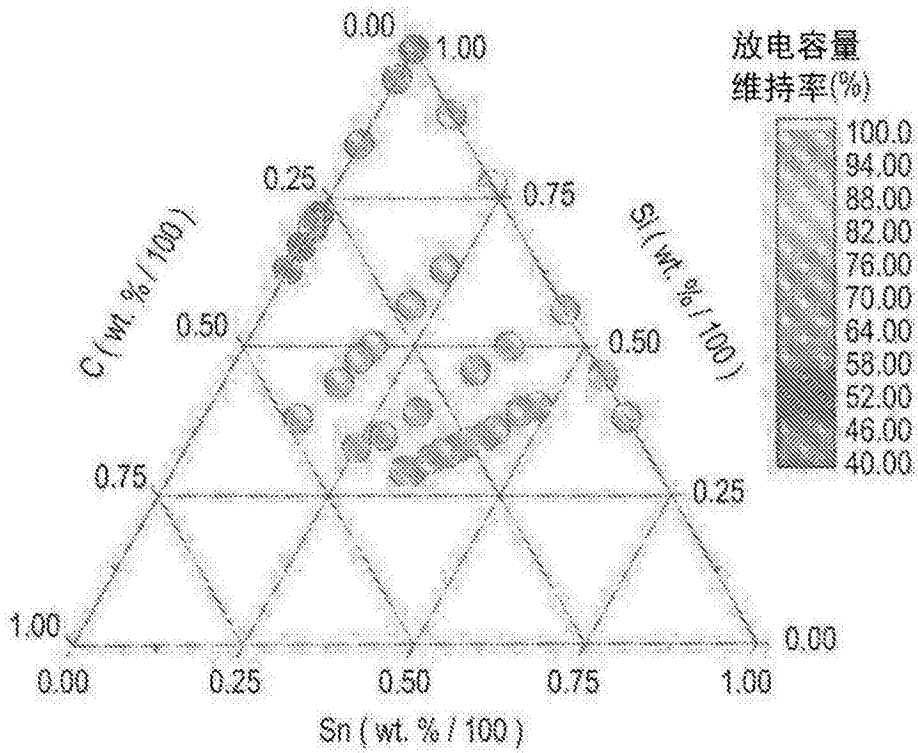


图16

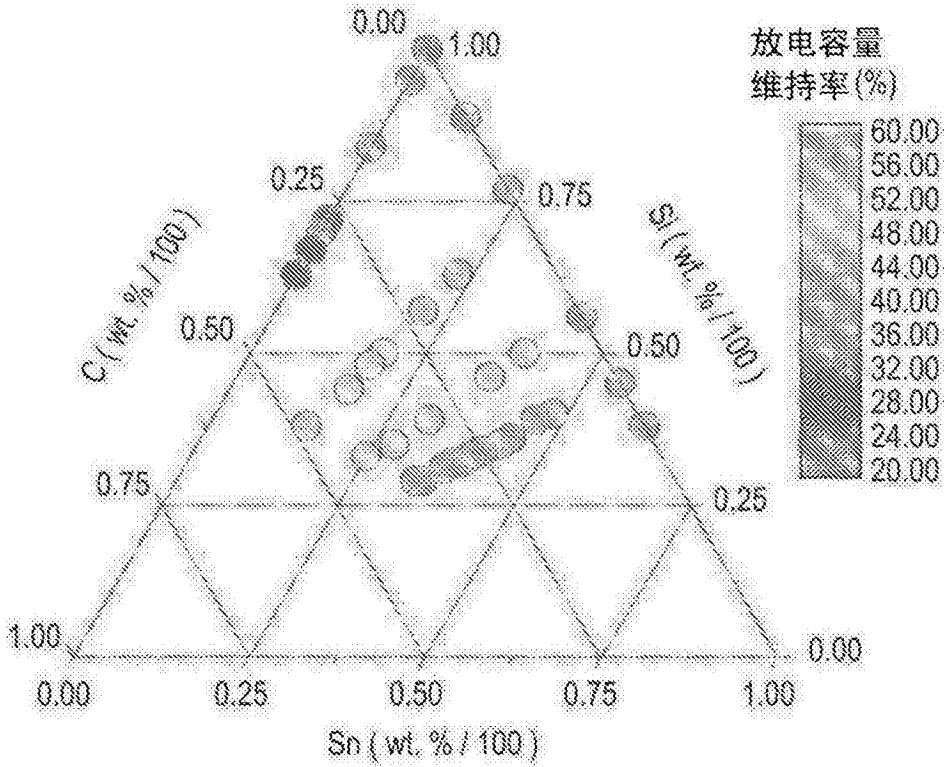


图17

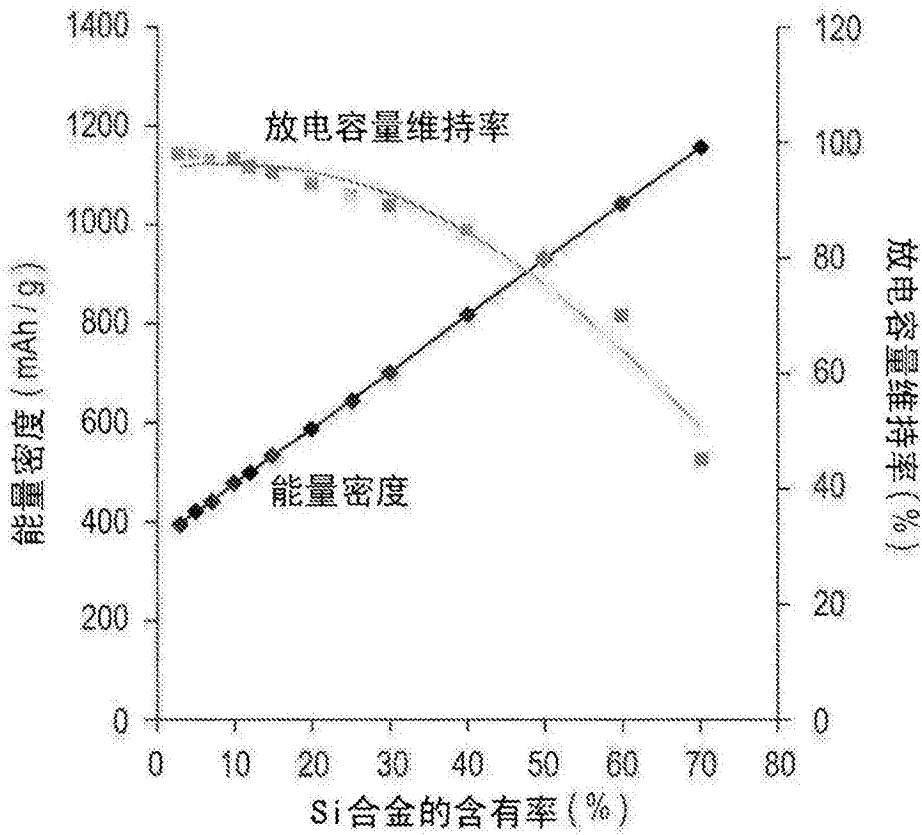


图18