



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I877342 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：110112473

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 07 日

(51)Int. Cl. : H01M4/133 (2010.01)

H01M4/583 (2010.01)

(30)優先權：2020/04/10 日本

2020-071106

(71)申請人：日商三菱綜合材料股份有限公司(日本)MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION
(JP)

日本

(72)發明人：力田直樹 RIKITA, NAOKI (JP)；中田嘉信 NAKADA, YOSHINOBU (JP)；唐捷
TANG, JIE (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 102500360A

CN 103008015A

CN 107834102A

JP 2011-76822A

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：39 共 81 頁

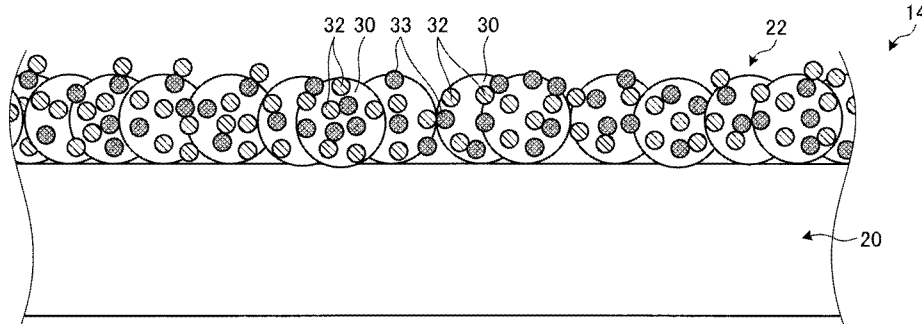
(54)名稱

負極材料、電池、負極材料之製造方法、及電池之製造方法

(57)摘要

負極材料，係電池之負極材料，包含：碳，設於碳的表面之三氧化鎢，及設於碳的表面之矽。

指定代表圖：



符號簡單說明：

14:負極

20:集電層

22:負極材料層

30:碳粒子

32:WO₃ 粒子

33:聚矽氧粒子

【圖 2】



I877342

【發明摘要】

【中文發明名稱】

負極材料、電池、負極材料之製造方法、及電池之製造方法

【中文】

負極材料，係電池之負極材料，包含：碳，設於碳的表面之三氧化鎢，及設於碳的表面之矽。

【指定代表圖】第(2)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

14:負極

20:集電層

22:負極材料層

30:碳粒子

32:WO₃粒子

33:聚矽氧粒子

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

負極材料、電池、負極材料之製造方法、及電池之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於負極材料、電池、負極材料之製造方法、及電池之製造方法。

【先前技術】

【0002】鋰離子二次電池的負極材料，有使用碳時。例如，於專利文獻1，記載著於石墨表面配置三氧化錫的負極。藉著在石墨表面配置三氧化錫，可以使鋰離子的擴散性提高，可以提高容量等電池的特性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]日本特開2018-45904號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】但是，這樣的負極材料，性能的提高還有改善的餘地。

【0005】本發明係有鑑於前述課題而完成之發明，目

的在於提供提高了性能的負極材料、電池、負極材料之製造方法、及電池之製造方法。

[供解決課題之手段]

【0006】為了解決前述課題，達成目的，相關於本發明之負極材料，係電池之負極材料，包含：碳，設於前述碳的表面之三氧化鎢，及設於前述碳的表面之矽。

【0007】相關於本發明之負極材料，以前述碳與前述三氧化鎢與前述矽複合化是較佳的。

【0008】相關於本發明之負極材料，以前述碳與前述三氧化鎢複合化，前述碳與前述矽複合化是較佳的。

【0009】相關於本發明的負極材料，前述碳以非晶質碳或石墨為佳。

【0010】相關於本發明之負極材料，以包含六方晶的結晶構造之前述三氧化鎢為佳。

【0011】相關於本發明之負極材料，以包含六方晶及斜方晶的結晶構造之前述三氧化鎢為佳。

【0012】相關於本發明的負極材料，以相對於前述碳的添加量與前述三氧化鎢的添加量與前述矽的添加量的合計量，使前述矽的添加量的比率為1重量%以上10重量%以下為佳。

【0013】相關於本發明之負極材料，以前述碳與前述三氧化鎢與前述矽之合計含量為100重量%時，前述矽的含量為1重量%以上10重量%以下為佳。

【0014】相關於本發明之負極材料，以前述碳與前述三氧化鎢與前述矽的合計含量為100重量%時，前述矽的含量對前述三氧化鎢的含量的比率以0.2以上2.5以下為佳。

【0015】為了解決前述課題，達成目的，相關於本發明之電池，包含前述負極材料與正極材料。

【0016】為了解決前述課題，達成目的，相關於本發明之負極材料之製造方法，包含：於溶解用溶液添加三氧化鎢，使前述三氧化鎢溶解的步驟、於溶解了前述三氧化鎢的前述溶解用溶液，使矽溶解的步驟、除去溶解了前述三氧化鎢及前述矽的前述溶解用溶液之液體成分而產生一次中間物的步驟、使前述一次中間物及碳溶解於液體之步驟、及藉著除去溶解了前述一次中間物及碳的前述液體之液體成分，產生負極材料的步驟。

【0017】為了解決前述課題，達成目的，相關於本發明之負極材料之製造方法，包含：於溶解用溶液添加三氧化鎢，使前述三氧化鎢溶解的步驟、於溶解了前述三氧化鎢的前述溶解用溶液，使矽及碳溶解的步驟、以及藉著除去溶解了前述三氧化鎢、前述矽及前述碳的前述溶解用溶液之液體成分，產生負極材料的步驟。

【0018】相關於本發明之負極材料之製造方法，相對於前述碳的添加量與前述三氧化鎢的添加量與前述矽的添加量的合計量，使前述矽的添加量的比率為1重量%以上10重量%以下為佳。

【0019】相關於本發明之負極材料之製造方法，作為前述溶解用溶液，使用鹼性溶液為佳。

【0020】為了解決前述課題，達成目的，相關於本發明之電池之製造方法，包含前述負極材料之製造方法，與製造正極材料的步驟。

[發明之效果]

【0021】根據本發明，可以提高負極材料的性能。

【圖式簡單說明】

【0022】

[圖1]係相關於本實施型態之電池的模式部分剖面圖。

[圖2]係相關於本實施型態的負極的一例之模式剖面圖。

[圖3]係相關於本實施型態的負極的其他例之模式剖面圖。

[圖4]係說明本實施型態的電池之製造方法之一例之流程圖。

[圖5]係說明本實施型態的電池之製造方法的其他例之流程圖。

[圖6]係攝影實施例1之負極材料HC-Si-WO₃-1之圖。

[圖7]係攝影實施例之負極材料之圖。

[圖8]係攝影實施例1之負極材料HC-Si-WO₃-1之圖。

[圖9]係攝影實施例之第1步驟得到的負極材料

(WO₃+Si)(5wt% Si)之圖。

[圖 10]係攝影實施例之第 1 步驟得到的一次中間材料 (WO₃+Si)(5wt% Si)之圖。

[圖 11]係顯示實施例 1 之負極材料 HC-Si-WO₃-1 的 XRD 解析結果之圖。

[圖 12]係攝影實施例 2 之負極材料 HC-Si-WO₃-2 之圖。

[圖 13]係攝影實施例 2 之負極材料 HC-Si-WO₃-2 之圖。

[圖 14]係顯示實施例 2 之負極材料 HC-Si-WO₃-2 的 XRD 解析結果之圖。

[圖 15]係攝影比較例 1 之負極材料 HC-Si 之圖。

[圖 16]係攝影比較例 1 之負極材料 HC-Si 之圖。

[圖 17]係攝影比較例 2 之負極材料 石墨-WO₃ 之圖。

[圖 18]係攝影比較例 2 之負極材料 石墨-WO₃ 之圖。

[圖 19]係顯示使用實施例 1 之負極材料 HC-Si-WO₃-1 的負極之電壓與電流的關係之圖。

[圖 20]係顯示使用實施例 2 之負極材料 HC-Si-WO₃-2 的負極之電壓與電流的關係之圖。

[圖 21]係顯示使用實施例的負極材料之負極的容量的測定結果之圖。

[圖 22]係顯示使用實施例的負極材料之負極的容量的測定結果之圖。

[圖 23]係顯示使用實施例的負極材料之負極的容量的測定結果之圖。

[圖 24]係顯示使用比較例的負極材料之負極的容量的

測定結果之圖。

[圖 25]係顯示使用比較例的負極材料之負極的容量的測定結果之圖。

[圖 26]係顯示使用比較例的負極材料之負極的容量的測定結果之圖。

[圖 27]係顯示使用實施例的負極材料之負極的容量的測定結果之圖。

[圖 28]係顯示使用比較例的負極材料之負極的容量的測定結果之圖。

[圖 29]係顯示使用比較例的負極材料之負極的容量的測定結果之圖。

[圖 30]係顯示使用比較例的負極材料之負極的容量的測定結果之圖。

[圖 31]係顯示具有使用實施例的負極材料之負極的電池(半電池)的充放電特性(充電放電曲線)之圖。

[圖 32]係顯示具有使用實施例的負極材料之負極的電池(半電池)的充放電特性(充電放電曲線)之圖。

[圖 33]係顯示具有使用比較例的負極材料之負極的電池(半電池)的充放電特性(充電放電曲線)之圖。

[圖 34]係顯示具有使用比較例的負極材料之負極的電池(半電池)的充放電特性(充電放電曲線)之圖。

[圖 35]係顯示具有使用實施例的負極材料之負極的電池(半電池)的充放電特性(充電放電曲線)之圖。

[圖 36]係顯示具有使用實施例的負極材料之負極的電

池(半電池)的充放電特性(充電放電曲線)之圖。

[圖 37]係顯示具有使用比較例的負極材料之負極的電池(半電池)的充放電特性(充電放電曲線)之圖。

[圖 38]係顯示具有使用比較例的負極材料之負極的電池(半電池)的充放電特性(充電放電曲線)之圖。

[圖 39]係顯示具有使用比較例的負極材料之負極的電池(半電池)的充放電特性(充電放電曲線)之圖。

【實施方式】

【0023】以下，參照圖式詳細說明本發明之一實施型態。又，本發明並不以供實施下列發明之型態(以下稱為實施型態)來限定。此外，於下列實施型態之構成要素，包含此技術領域具有通常知識者所容易設想的，也包括實質上相同者，也就是包含在均等範圍內者。進而，在下列實施型態揭示的構成要素可以適當組合。

【0024】

(電池)

圖 1 係相關於本實施型態之電池的模式部分剖面圖。相關於本實施型態的電池 1，為鋰離子二次電池。電池 1，具備外殼 10、電極群 12、與未圖示的電解液。外殼 10，為內部收納電極群 12 及電解液之殼體。於外殼 10 內，除了電極群 12 以外，亦可具備被連接於電極群 12 的配線或端子等。

【0025】電極群 12，具備負極 14、正極 16、與隔板 18。電極群 12，為在負極 14 與正極 16 之間，配置隔板 18 的

構成。在圖1之例，電極群12，係將矩形狀的隔板18夾在中間，使矩形狀的負極14與矩形狀的正極16交互層積之所謂的層積型的電極群構造。但，電極群12不限於層積型的電極群構造。例如，電極群12，亦可為將帶狀的隔板18夾在中間，使帶狀的負極14與帶狀的正極16被層積，將其捲繞之捲繞型的電極群構造。

【0026】

(負極)

圖2係相關於本實施型態的負極的一例之模式剖面圖。如圖2所示，負極14係具備集電層20、與負極材料層22。集電層20係由導電性構件構成之層。作為集電層20的導電性構件，例如可列舉銅。負極材料層22，係包含相關於本實施型態的負極材料之層。負極材料層22，係設於集電層20的表面。集電層20的厚度，例如，可以為 $15\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下程度，負極材料層22的厚度，可以為例如 $20\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下程度。

【0027】負極材料層22，係包含負極材料。負極材料，包含：碳，設於碳的表面之三氧化錳，及設於碳的表面之矽。更具體而言，負極材料層22的負極材料，係包含碳的粒子即碳粒子30、與三氧化錳的粒子即 WO_3 (三氧化錳)粒子32，與矽的粒子即矽粒子33。又，在此的粒子，形狀並沒有限定於球狀等，可以是線狀或薄片狀等任意形狀。

【0028】設於碳的表面的三氧化錳，包含三氧化錳直

接固著於碳的，以及三氧化錳透過被固著於碳的矽而間接地固著於碳的情形之中至少一方。又，本實施型態之負極材料，以至少包含碳，與三氧化錳固著之矽為佳。

【0029】負極材料層22的負極材料，包含複數之碳粒子30。碳粒子30，包含非晶質碳或石墨。

【0030】非晶質碳係不具有結晶構造的非晶質的碳。非晶質碳亦可稱為無定形碳或類金剛石碳，可以說是sp²鍵結與sp³鍵結混合存在的碳。非晶質碳的碳粒子，粒子全體是由非晶質碳構成，除了無可避免的不純物，不含有非晶質碳以外的成分為佳。具體而言，非晶質碳的碳粒子不含石墨為佳。

【0031】石墨係具有平面的結晶構造的碳。

【0032】碳粒子30的平均粒徑在1μm以上50μm以下為佳，1μm以上20μm以下更佳。藉由平均粒徑在此範圍，可以保持電極膜的強度。

【0033】負極材料層22的負極材料，進而包含複數的WO₃粒子32及矽粒子33。更詳細而言，對各個碳粒子30，設有複數的WO₃粒子32及矽粒子33。複數的WO₃粒子32之中一方的WO₃粒子32，係設於碳粒子30的表面。此外，複數的WO₃粒子32之中另一方的WO₃粒子32，係設於矽粒子33的表面。更詳細而言，矽粒子33，密接(接觸)於碳粒子30的表面，矽粒子33的表面密接(接觸)著WO₃粒子32。碳粒子30與WO₃粒子32與矽粒子33亦可被複合化。此外，碳粒子30與矽粒子33被複合化，碳粒子30與WO₃粒子32被複

合化亦可。亦即，負極材料層22的負極材料，為碳粒子30與WO₃粒子32與矽粒子33亦可被複合化的構成，但是進而包含碳粒子30與矽粒子33被複合化的構成及碳粒子30與WO₃粒子32被複合化的構成之至少一方亦可。

【0034】此處的複合化，係指至少在沒有外力作用之場合，不可能將矽粒子33由碳粒子30拉開，不可能將矽粒子33由WO₃粒子32拉開以及不可能將WO₃粒子32由碳粒子30拉開之狀態。例如，所謂外力，是在使使用負極材料的電池工作時，SEI(Solid Electrolyte Interphase，固液界面)覆膜覆蓋表層全體而形成的被膨脹收縮時之力。

【0035】例如，複合化，包含：形成在碳粒子30表面被配置矽粒子33在矽粒子33表面被配置WO₃粒子32的複合體，形成在碳粒子30表面被配置WO₃粒子32在WO₃粒子32表面被配置矽粒子33的複合體，形成在碳粒子30表面被配置矽粒子33的複合體，形成在碳粒子30表面被配置WO₃粒子32的複合體，以及形成在矽粒子33表面被配置WO₃粒子32的複合體之中的至少某一。

【0036】WO₃粒子32包含六方晶結晶構造。亦即，負極材料，包含六方晶的結晶構造之三氧化鎢、六方晶的三氧化鎢的含量最大的話，亦可含斜方晶(直方晶)及鎢矽化物。此外，亦可為僅六方晶的三氧化鎢。但，負極材料不含正方晶。此外，負極材料亦可包含非晶質的三氧化鎢。

【0037】WO₃粒子32的平均粒徑，比碳粒子30的平均粒徑還小。WO₃粒子32的平均粒徑以100nm以上20μm以下

為佳，100nm以上1 μ m以下更佳。

【0038】如此，負極材料，成為在碳粒子30表面，設有粒子狀三氧化鎢(WO₃粒子32)及矽(矽粒子33)之構造，但並不以此為限。負極材料，只要是於碳表面設有三氧化鎢及矽之構造即可，設於碳表面的三氧化鎢及矽之形狀可以是任意形狀。在本實施型態，作為鎢化合物或鎢氧化物使用三氧化鎢。此外，在本實施型態使用矽，但亦可使用矽化合物或矽氧化物。

【0039】又，負極材料層22，亦可包含負極材料(碳粒子30、WO₃粒子32及矽粒子33)以外的物質。負極材料層22，例如可以包含結合劑。結合劑的材料可以是任意材料，例如，可列舉聚偏二氟乙烯(PVDF)、羧甲基纖維素(CMC)、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、聚丙烯酸(PAA)等。結合劑可以僅使用1種類，亦可組合2種以上使用。但是，碳粒子30是非晶質碳時，負極材料層22，換言之負極材料，以不含石墨為佳。

【0040】碳、三氧化鎢及矽的驗證，可以利用X線繞射法來進行。例如，分析對象物的X線繞射分析結果中峰波形顯示碳的峰波形，但在既知石墨構造中的(002)峰波形變寬之場合，可以判斷為非晶質碳。此外，例如，在分析對象物的X線繞射分析結果中顯示峰的位置(角度)、與既知三氧化鎢中顯示峰的位置一致之場合，可以判斷為該分係對象物包含三氧化鎢。進而，例如，在分析對象物的X線繞射分析結果中顯示峰的位置(角度)、與既知的矽之

顯示峰的位置一致之場合，可以判斷為該分係對象物包含矽。

【0041】此外， WO_3 粒子 32 及矽粒子 33 被配置於碳粒子 30 的表面的情況，可以藉由 SEM(Scanning Electron Microscope)、或 TEM(Transmission Electron Microscope) 等的電子顯微鏡進行觀察，而予以確認。

【0042】進而，本實施型態之負極材料之碳、三氧化鎢及矽的元素比率，可以利用發光分析法來測定。

【0043】

【表1】

試樣	元素組成 (wt%)		
	Si	WO_3	C
HC-Si- WO_3 (2wt% Si)	1.86	4.06	94.08
HC-Si- WO_3 (5wt% Si)	4.39	3.99	91.62
HC-Si- WO_3 (8wt% Si)	6.82	4.10	89.08

【0044】表1，作為一例，顯示後述的實施例1之負極材料的根據發光分析法等之元素比率的測定結果。具體而言，針對實施例1的負極材料，測定矽、鎢與氧的化學成分，餘量為碳。矽及鎢藉由 CP-OES法 (Inductivity Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer、感應耦合電漿發光分光法)(製造商「Agilent」、製品名「720-ES」)測定，氧藉由惰性氣體融解-紅外線吸收法(製造商「LECO」、製品名「ONH836」)測定。於產物之負極材料，矽、三氧化鎢與碳之3元素的合計為100重量%時，矽的含量以1重

量%以上10重量%以下為佳，1重量%以上8重量%或2重量%以上8重量%以下更佳，1.5重量%以上7重量%以下或1.8重量%以上7重量%以下進而更佳。於產物之負極材料，矽、三氧化鎢與碳之3元素的合計為100重量%時，三氧化鎢的含量以1重量%以上10重量%以下為佳，2重量%以上8重量%以下更佳，3重量%以上5重量%以下進而更佳。

【0045】此外，由表1之測定結果，於實施例1之負極材料，矽含量(重量%)對三氧化鎢的含量(重量%)之比率，分別如下。樣本(2wt% Si)的比率為0.45，樣本(5wt% Si)的比率為1.10，樣本(8wt% Si)的比率為1.66。於產物之負極材料，矽、三氧化鎢與碳之3元素的合計為100重量%時，矽的含量(重量%)對三氧化鎢的含量(重量%)的比率，以0.2以上2.5以下為佳，0.2以上2.0以下或0.5以上2.0以下更佳，0.3以上1.8以下或0.4以上1.7以下進而更佳。

【0046】

(負極的變形例)

圖3係相關於本實施型態的負極的其他例之模式剖面圖。負極材料層22的負極材料，亦可為矽粒子33密接(接觸)於碳粒子30的表面， WO_3 粒子32密接(接觸)於碳粒子30的表面。在此場合，碳粒子30與矽粒子33被複合化，碳粒子30與 WO_3 粒子32被複合化亦可。

【0047】 WO_3 粒子32，包含：六方晶結晶構造者、及斜方晶結晶構造者。亦即，負極材料，包含六方晶結晶構造的三氧化鎢、及斜方晶結晶構造的三氧化鎢之至少某一

方。但是，負極材料所包含的三氧化鎢的結晶構造並不以此為限，例如，亦可包含其他結晶構造之三氧化鎢。

【0048】 如此，負極材料，成為在碳粒子30表面，設有粒子狀三氧化鎢(WO_3 粒子32)及矽粒子33之構造，但並不以此為限。負極材料，只要是於碳表面設有三氧化鎢及矽之構造即可，設於碳表面的三氧化鎢及矽之形狀可以是任意形狀。

【0049】

(正極)

正極16係具備集電層與正極材料層。正極16的集電層係由導電性構件所構成的層，作為此處的導電性構件，例如可列舉鋁。正極材料層係正極材料的層，被設於正極16的集電層的表面。正極的集電層的厚度，例如，可以為 $10\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下程度，正極材料層的厚度，例如可以為 $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下程度。

【0050】 正極材料層係包含正極材料。正極材料係包含含有鋰的化合物即鋰化合物的粒子。作為鋰化合物，可以是含有鋰金屬氧化物或含有鋰磷酸鹽等。更詳細而言，鋰化合物可列舉 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ (但是， $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$)、 LiFePO_4 等。鋰化合物可以僅包含1種類的材料，亦可包含2種類以上的材料。此外，正極材料層可以包含正極材料以外的物質，例如，可以包含結合劑。結合劑的材料可以是任意材料，例如，可列舉聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四

氟乙 烯 (PTFE)、PAA 等。結合劑可以僅使用 1 種類，亦可組合 2 種以上使用。

【 0051】

(隔板)

隔板 18 係絕緣性的構件。在本實施型態，隔板 18，例如，為樹脂製多孔質膜，作為樹脂，可列舉聚乙 烯 (PE)、聚丙 烯 (PP) 等。此外，隔板 18 也可以是不同材料的膜層積之構造。此外，隔板 18，隔板 13 也可以具有耐熱層。耐熱層係含有高熔點物質的層。耐熱層，例如，亦可含有氧化鋁等的無機材料粒子。

【 0052】

(電解液)

設於電池 1 的電解液係非水電解液。電解液浸漬於電極群 12 內的空隙。電解液，例如，包含鋰鹽及非質子性溶媒。鋰鹽係於非質子性溶媒中分散、溶解。作為鋰鹽，例如，可列舉 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{Li}[\text{N}(\text{FSO}_2)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 、 LiPO_2F_2 等。非質子性溶媒，例如，可以是環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯的混合物。作為環狀碳酸酯，例如，可列舉 EC、PC、碳酸丁烯酯等。作為鏈狀碳酸酯，可列舉碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸二乙酯 (DEC) 等。

【 0053】

(電池之製造方法)

其次，說明相關於本實施型態之電池 1 的製造方法之

一例。圖4係說明本實施型態的電池之製造方法之一例之流程圖。如圖4所示，本製造方法，藉由步驟S10至步驟S28之步驟，形成負極14。

【0054】具體而言，於溶解用溶液添加 WO_3 原料，使 WO_3 原料溶解於溶解用溶液(步驟S10；溶解步驟)。 WO_3 原料係被用作負極材料原料的三氧化鎢。溶解用溶液，係能溶解 WO_3 原料、亦即三氧化鎢的溶液。溶解用溶液係使用例如鹼性溶液，本實施型態係使用氨水溶液。溶解用溶液，氨對溶解用溶液全體之濃度在5重量%以上30重量%以下為佳。

【0055】於本實施型態，所謂溶解，不限定於全部溶解的狀態，也包含一部分殘留的狀態。此外，溶解，包含混合溶解。

【0056】 WO_3 原料，例如，藉由 $CaWO_4$ 與鹽酸反應之後，以氨將之溶解，且進行燒成結晶化了的仲鎢酸銨來製造，但亦可藉任意方法來製造。

【0057】在步驟S10， WO_3 原料對溶解用溶液中含有的氨量之添加量比率在1莫耳%以上10莫耳%以下為佳。藉由 WO_3 原料之添加量比率為1莫耳%以上，溶解用溶液內的三氧化鎢的量可以足夠，且藉由 WO_3 原料之添加量比率為10莫耳%以下，可以抑制三氧化鎢未溶解的殘留量。此外，在步驟S10，藉由在溶解用溶液添加 WO_3 原料，且予以攪拌指定時間，使 WO_3 原料溶解於溶解用溶液。此處的指定時間在6小時以上24小時以下為佳。藉由指定時間在6

小時以上使 WO_3 原料適切地溶解於溶解用溶液，且藉由指定時間在 24 小時以下，可以抑制製造時間過長。又，步驟 S10 之步驟，在往後述的步驟 S12 前進之前，亦可有事前準備溶解了 WO_3 原料的溶解用溶液之準備步驟。

【0058】其次，於 WO_3 原料溶解了的溶解用溶液(此處為鎢酸銨溶液)、添加矽原料而溶解(步驟 S12；添加步驟)。矽原料，係被用作原料的矽。

【0059】在步驟 S12，攪拌溶解了 WO_3 原料的溶解用溶液、使矽原料分散於溶解用溶液。此外，在步驟 S12，為了提升矽原料與 WO_3 的親和性，也可以於分散了矽原料與 WO_3 的溶解用溶液添加界面活性劑。界面活性劑可以使用十二基硫酸鈉(SDS)。界面活性劑之添加量，相對於 WO_3 原料對溶解用溶液之添加量，為 2 重量%以上 8 重量%以下為佳。藉由在此數值範圍內，而適切地提升矽原料與 WO_3 的親和性。

【0060】其次，藉著除去溶解用溶液的液體成分，產生一次中間材料(一次中間材料產生步驟)。在本實施型態，作為一次中間材料步驟，實行步驟 S14、S16。具體而言，使溶解用溶液乾燥，產生一次中間物(步驟 S14；乾燥步驟)。步驟 S14，藉著在大氣中以 80°C 使溶解用溶液乾燥 12 小時，將溶解用溶液所含的液體成分除去、亦即使之蒸發。一次中間物，包含除去溶解用溶液的液體成分之後殘留的固形成分。

【0061】其次，藉著加熱處理使乾燥的一次中間物，

產生一次中間材料(步驟 S16；加熱步驟)。藉著加熱一次中間物，形成在矽粒子 33 的表面上設有 WO_3 粒子 32 之一次中間材料。加熱一次中間物之溫度在 $500^{\circ}C$ 以上 $900^{\circ}C$ 以下為佳。藉著使加熱一次中間物之溫度在此範圍內，可以適切地形成一次中間材料。此外，加熱一次中間物之時間在 1 小時以上 10 小時以下為佳。藉著使一次中間物之加熱時間在此範圍內，可以適切地形成一次中間材料。又，步驟 S12 至 S16 之步驟，在往後述的步驟 S18 前進之前，亦可有事先準備前述一次中間材料(或一次中間物)之準備步驟。

【0062】其次，於液體(此處為水)，混合一次中間材料及碳材料(在此為硬碳)而分散(步驟 S18；添加步驟)。碳原料係被用作原料的硬碳。

【0063】碳原料，例如，可以藉由油爐法(oil furnace method)來製造。油爐法，係藉由例如在高溫氛圍中將原料油予以噴霧並使之熱分解之後進行急冷，來製造粒子狀碳原料。但是，碳原料之製造方法並不以此為限而可以為任意方法。

【0064】在此，往溶解用溶液添加 WO_3 原料與矽原料與碳原料時之相對於 WO_3 原料的添加量與矽原料的添加量與碳原料的添加量的合計量，使矽原料的添加量之比率，為矽原料添加比率，使 WO_3 原料的添加量之比率，為 WO_3 原料添加比率。在本製造方法，把矽原料添加比率，設為 1 重量%以上 10 重量%以下，較佳為 2 重量%以上 8 重量%以下，更佳為 5 重量%以上 8 重量%以下。藉由矽原料添加比

率在此範圍內，可以於碳粒子30的表面適切地形成矽粒子33，作為負極，可以提高電池的容量。此外，在本製造方法， WO_3 原料添加比率，設在1重量%以上10量%以下，2重量%以上8重量%以下為佳，5%重量以上8重量%以下更佳。藉由使 WO_3 原料添加比率在此範圍內，可以於碳粒子30的表面適切地形成 WO_3 粒子32，作為負極，可以提高電池的容量。

【0065】步驟S18，攪拌液體(此處為水)，使一次中間材料與碳原料分散於液體中。此外，在步驟S18，為了提升碳原料與矽與 WO_3 的親和性，也可以於液體添加界面活性劑。界面活性劑可以使用十二基硫酸鈉(SDS)。界面活性劑之添加量，相對於碳原料對液體之添加量，為2重量%以上8重量%以下為佳。藉由在此數值範圍內，適切地提升碳原料與矽與 WO_3 的親和性。

【0066】其次，藉著除去液體的液體成分，產生負極材料(負極材料產生步驟)。在本實施型態，作為負極材料產生步驟，實行步驟S20、S22。具體而言，使液體乾燥，產生負極中間物(步驟S20；乾燥步驟)。於步驟S20，藉著在大氣中以 80°C 使液體乾燥12小時，將液體所含的液體成分除去、亦即使之蒸發。可以說，負極中間物包含除去液體的液體成分之後殘留的固形成分。

【0067】其次，藉著加熱負極中間物，產生負極材料(步驟S22；加熱步驟)。藉著加熱負極中間物，形成在碳粒子30的表面上設有 WO_3 粒子32及矽粒子33之負極材料。

加熱負極中間物之溫度在 500°C 以上 900°C 以下為佳。藉著加熱負極中間物之溫度在此範圍內，可以適切地形成負極材料。此外，加熱負極中間物之時間在1小時以上10小時以下為佳。藉著負極中間物之加熱時間在此範圍內，可以適切地形成負極材料。

【0068】其次，使用形成了的負極材料，形成負極14(步驟S24)。亦即，於集電層20的表面形成含有負極材料的負極材料層22，形成負極14。

【0069】此外，本製造方法係形成正極16(步驟S26)。於步驟S26，取代碳原料而使用鋰化合物即鋰化合物原料之點以外，係藉著與步驟S10至步驟S24相同的方法，形成正極材料。接著，於正極16用集電層的表面形成含有正極材料的正極材料層，形成正極16。

【0070】形成負極14與正極16之後，使用負極14與正極16製造電池1(步驟S28)。具體而言，將負極14、隔板18、與正極16層積以形成電極群12，並將電極群12與電解液收納於外殼10內，製造電池1。

【0071】如此，於本實施型態，係如步驟S10至步驟S24所示，藉由在溶解了三氧化鎢的溶解用溶液添加矽之後除去液體成分而產生一次中間材料後，對液體添加一次中間材料與硬碳之後除去液體成分，製造負極材料。以下，將這樣的負極材料之製造方法、適宜地記載為溶液法。此外，前述製造方法稱為第1製造方法。

【0072】

(電池之製造方法的變形例)

其次，說明關於本實施型態的電池1的製造方法之其他例。圖5係說明本實施型態的電池之製造方法之一例之流程圖。如圖5所示，本製造方法中，藉由步驟S30至步驟S44之步驟，形成負極14。進行與步驟S30、步驟S32、步驟S40、步驟S42、步驟S44、步驟S10、步驟S12、步驟S24、步驟S26、步驟S28相同的處理。

【0073】其次，於溶解了 WO_3 原料及矽原料的溶解用溶液，添加碳原料而溶解(步驟S34；添加步驟)。碳原料係被用作原料的硬碳。

【0074】在步驟S34，攪拌溶解用溶液、使 WO_3 原料、矽原料及碳原料混合分散於溶液中。此外，在步驟S18，為了提升碳原料與矽與 WO_3 的親和性，也可以於液體添加界面活性劑。

【0075】其次，藉著除去溶解用溶液的液體成分，產生負極材料(負極材料產生步驟)。在本實施型態，作為負極材料產生步驟，實行步驟S36、S38。具體而言，使溶解用溶液乾燥，產生負極中間物(步驟S36；乾燥步驟)。步驟S36，藉著在大氣中以 $80^\circ C$ 使溶解用溶液乾燥12小時，將溶解用溶液所含的液體成分除去、亦即使之蒸發。負極中間物，包含除去溶解用溶液的液體成分之後殘留的固形成分。

【0076】其次，藉著加熱負極中間物，產生負極材料(步驟S38；加熱步驟)。藉著加熱負極中間物，形成在碳

粒子30的表面上設有WO₃粒子32及矽粒子33之負極材料。加熱負極中間物之溫度在500°C以上900°C以下為佳。藉著加熱負極中間物之溫度在此範圍內，可以適切地形成負極材料。此外，加熱負極中間物之時間在1小時以上10小時以下為佳。藉著負極中間物之加熱時間在此範圍內，可以適切地形成負極材料。

【0077】如此方式，本實施型態，係如步驟S30至步驟S44所示，在溶解了三氧化鎢的溶解用溶液添加矽及硬碳之後除去液體成分，製造負極材料。以下，將這樣的負極材料之製造方法、也適宜地記載為溶液法。此外，前述製造方法稱為第2製造方法。

【0078】如以上說明的，關於本實施型態的電池之負極材料，包含：碳，設於碳的表面之三氧化鎢，及設於碳的表面之矽。關於本實施型態之負極材料，係藉由在碳的表面上設有三氧化鎢及矽，可以改善容量等的電池特性。

【0079】藉由在電池的負極材料含矽而提高電池特性係屬已知。然而，於負極材料，難以在碳的表面設矽係屬已知。在本實施型態，使用含有碳與三氧化鎢與矽的原料，藉由溶液法可以製造含有在碳的表面設矽之負極材料。

【0080】此外，在碳的表面上設有三氧化鎢之負極材料，要求在碳的表面上適切地配置三氧化鎢。無法在碳的表面上適切地配置三氧化鎢之場合，亦即，在碳的表面上未設有三氧化鎢、或三氧化鎢與碳的表面分離之場合，無

法適切地改善電池特性。對此，相關於本實施型態之負極材料，作為碳使用非晶質碳，且於非晶質碳的表面設有三氧化鎢。非晶質碳，在表面上配置三氧化鎢之處理時，可以於表面含有官能基(例如，羥基、羧基)。因此，藉由該官能基，可將三氧化鎢適切地捕捉在非晶質碳的表面，可以在表面適切地配置三氧化鎢。此外，藉由該官能基使三氧化鎢定著於非晶質碳的表面，所以能增加三氧化鎢在非晶質碳的表面之密接性，且可以抑制三氧化鎢與碳的表面分離。因此，相關於本實施型態之負極材料，係可以在碳的表面適切地配置三氧化鎢。接著，藉著使用以本實施型態之方式於硬碳的表面上設有三氧化鎢及矽之負極材料，特別地可以增加進行高電流充電放電時的容量，因而能改善電池特性。特別是，碳原料係在比例如石墨更低溫下製造，因而官能基易於保留而不被除去，且在表面可適切地配置三氧化鎢及矽。

【0081】相關於本實施型態之負極材料，以碳與三氧化鎢與矽複合化為佳。在本實施型態，可以在碳的表面適切地配置三氧化鎢及矽。

【0082】相關於本實施型態的負極材料，碳以非晶質碳或石墨為佳。根據本實施型態，可以在非晶質碳或石墨的表面適切地配置三氧化鎢及矽。

【0083】相關於本實施型態之負極材料，以包含六方晶的結晶構造之三氧化鎢為佳。藉著將六方晶的三氧化鎢設於硬碳的表面，可以在碳的表面適切地配置三氧化鎢。

【0084】相關於本實施型態之負極材料，以包含六方晶及斜方晶的結晶構造之三氧化鎢為佳。藉著將六方晶及斜方晶之三氧化鎢設於硬碳的表面，可以在碳的表面適切地配置三氧化鎢。

【0085】此外，相關於本實施型態之負極材料之製造方法，係包含鎢溶解步驟、矽添加步驟、一次中間材料產生步驟、與負極材料產生步驟。於鎢溶解步驟，係於溶解用溶液添加三氧化鎢(三氧化鎢原料)，並使三氧化鎢原料溶解。於矽添加步驟，係於溶解了用溶液三氧化鎢的溶解用溶液，添加矽(矽原料)，產生分散了三氧化鎢及矽之溶解用溶液。於一次中間材料產生步驟，藉著除去該產生的溶解用溶液的液體成分，產生一次中間材料。於碳溶解步驟，於液體溶解一次中間材料及硬碳(碳原料)。於負極材料產生步驟，藉著除去液體的液體成分，產生負極材料。相關於本實施型態之負極之製造方法，可以此方式，藉由於溶解了三氧化鎢及矽的溶解用溶液產生一次中間材料之後，於溶液溶解一次中間材料及硬碳，製造負極材料，而在碳的表面適切地配置三氧化鎢及矽。

【0086】此外，相關於本實施型態之負極材料之製造方法，係包含鎢溶解步驟、矽及碳添加步驟、與負極材料產生步驟。於鎢溶解步驟，係於溶解用溶液添加三氧化鎢(三氧化鎢原料)，並使三氧化鎢原料溶解。於矽及碳添加步驟，係於溶解了用溶液三氧化鎢的溶解用溶液，添加矽(矽原料)及硬碳(碳原料)，產生分散了三氧化鎢、矽及硬

碳之溶解用溶液。於負極材料產生步驟，係藉著除去該產生的溶解用溶液的液體成分，產生負極材料。相對於本實施型態之負極之製造方法，可以此方式，藉由於溶解了三氧化錫的溶解用溶液添加矽及硬碳，製造負極材料，而在碳的表面適切地配置三氧化錫及矽。

【0087】此外，相對於本實施型態之負極材料之製造方法，以相對於三氧化錫的添加量與硬碳的添加量與矽的添加量的合計量，使三氧化錫的添加量的比率為1重量%以上10重量%以下，較佳為2重量%以上8重量%以下，更佳為5重量%以上8重量%以下。藉著三氧化錫的添加量在此範圍內，可以於硬碳的表面適切地形成三氧化錫，作為負極，可提升電池特性。

【0088】此外，相對於本實施型態之負極材料之製造方法，把相對於三氧化錫的添加量與硬碳的添加量與矽的添加量的合計量之矽原料添加比率，設為1重量%以上10重量%以下，較佳為2重量%以上8重量%以下，更佳為5重量%以上8重量%以下。藉著三氧化錫的添加量在此範圍內，可以於硬碳的表面適切地形成矽，作為負極，可提升電池特性。

【0089】此外，於溶解步驟，作為溶解用溶液，以使用鹼性溶液為佳。藉著使用鹼性溶液，可以適切地溶解三氧化錫。

【0090】

(實施例)

(製造條件)

其次，說明實施例。於實施例1，係使用硬碳與三氧化錫與矽，並以使用了在實施型態說明的溶液法之第1製造方法，製造出負極材料。具體而言，於50ml容量的燒杯內，添加濃度28重量%的氨溶液5ml、與 WO_3 原料0.05g，在 40°C 攪拌12小時，使 WO_3 原料溶解於氨溶液。進而，於此氨溶液，以使與 WO_3 原料的重量比成為1:1的方式，添加SDS 0.05g，在室溫攪拌4小時，使SDS溶解於氨溶液。接著，於此氨溶液，以使與 WO_3 原料的重量比成為1:1的方式，添加矽原料0.05g，在室溫攪拌4小時，使矽原料溶解於氨溶液。接著，在攪拌此氨溶液之後，在 80°C 加熱12小時使之乾燥，產生一次中間材料。接著，將此一次中間材料導入管狀爐內，在氮氣氛圍下，在室溫下2小時，其後在氮氣氛圍下的狀態連續加熱而以升溫速度 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 200°C ，以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 550°C ，以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 700°C 保持2小時，產生一次中間材料。接著，依序添加了產生的一次中間材料與5ml的純水與0.053g的SDS與0.95g的碳原料。接著，直到碳原料分散於純水為止，將此液體攪拌4小時後，在 80°C 加熱12小時使之乾燥，產生負極中間物。接著，將此負極中間物導入管狀爐內，在氮氣氛圍下，在室溫下2小時，其後在氮氣氛圍下的狀態連續加熱而以升溫速度 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 200°C ，以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 550°C ，以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 700°C 保持2小時，製造了負極材料。

【0091】在實施例1，使矽原料比率，亦即相對於碳

原料的添加量與 WO_3 原料的添加量與矽原料的添加量之合計值之矽原料的添加量，為 5 重量 %。在實施例 1， WO_3 原料的添加量為 0.05g，矽原料的添加量為 0.05g，碳原料的添加量為 0.95g。

【0092】此外，在實施例 1，以如下方式製作矽原料。首先，將數 mm 高純度矽塊(純度 11N)使用顎式破碎機粉碎之後，將粉碎的矽粒子以篩目 0.5mm 之篩分離。其次，將通過篩目 0.5mm 的矽粒子放入球磨機粉碎 2 小時得到矽微粒子(矽原料)。所得到的矽微粒子的粒度分布，藉由雷射繞射散射式粒度分布測定法(裝置製品名「Microtrac MT3300EXII」)來求出。矽微粒子的體積平均粒徑為 $3.34\mu\text{m}$ ， d_{50} (粒徑分佈中間值)為 $0.33\mu\text{m}$ 。此外，矽微粒子的最大體積徑為 $62.23\mu\text{m}$ ，最小體積徑為 $0.066\mu\text{m}$ 。

【0093】於實施例 2，係使用硬碳與三氧化錫與矽，並以使用了在實施型態說明的溶液法之第 2 製造方法，製造出負極材料。具體而言，於 50ml 容量的燒杯內，添加濃度 28% 的氨溶液 5ml、與 WO_3 原料 0.05g，在 40°C 攪拌 12 小時，使 WO_3 原料溶解於氨溶液。進而，於此氨溶液，以使與 WO_3 原料的重量比成為 1:1 的方式，添加 SDS 0.05g，在室溫攪拌 4 小時，使 SDS 溶解於氨溶液。接著，於此氨溶液，依序添加 5ml 純水與 0.053g 的矽原料與 0.95g 的碳原料，在室溫攪拌 4 小時，使矽原料溶解於氨溶液。接著，將此氨溶液，在 80°C 加熱 12 小時使之乾燥，產生負極中間

物。接著，將此負極中間物導入管狀爐內，連續加熱而以升溫速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 200°C ，以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 550°C ，以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 700°C 保持 2 小時，製造了負極材料。

【0094】在實施例 2，矽原料比率為 8 重量%。在實施例 2， WO_3 原料的添加量為 0.03g，矽原料的添加量為 0.053g，碳原料的添加量為 0.95g。

【0095】於比較例 1，使用硬碳與矽，製造了負極材料。具體而言，在 50ml 容量的燒杯內的 5ml 純水，添加 0.05g 的 SDS 而攪拌。進而，添加 0.06g 的矽原料，與 0.94g 的碳原料，攪拌 4 小時後，在 80°C 加熱 12 小時。進而，在 700°C 2 小時，以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加熱速度熱處理，製造了比較例 1 之負極材料。於比較例，相對於硬碳的添加量與矽原料的添加量之合計值，使矽原料的添加量為 6 重量%。於比較例，以溶液法製造了負極材料。

【0096】於比較例 2，使用硬碳與 WO_3 原料，製造了負極材料。具體而言，在 50ml 容量的燒杯內的 5ml 純水，添加 0.05g 的 SDS 而攪拌。進而，添加 0.25ml 的 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 溶液，與 0.95g 的碳原料，攪拌 4 小時後，在 80°C 加熱 12 小時。進而，在 700°C 2 小時，以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加熱速度熱處理，製造了比較例 2 之負極材料。於比較例，相對於硬碳的添加量與 WO_3 原料的添加量之合計值，使 WO_3 原料的添加量為 6 重量%。於比較例，以溶液法製造了負極材料。

【0097】

(負極材料之評估結果)

評估以前述的溶液法製造的實施例及比較例之負極材料。作為評估，以SEM攝影負極材料，觀察是否於碳的表面設有 WO_3 材料及矽。此外，藉由XRD，確認是否有碳、三氧化鎢及矽之峰。此外，製造使用負極材料的負極，並測定反覆進行充電放電後的容量。

【0098】使用圖6～圖11說明實施例1。圖6係攝影實施例之負極材料之圖。圖7係攝影實施例之負極材料之圖。圖8係攝影實施例之負極材料之圖。圖9係攝影實施例之負極材料之圖。圖10係攝影實施例之一次中間材料之圖。圖11係顯示實施例之負極材料的XRD解析結果之圖。圖6係顯示以SEM攝影實施例1之負極材料之照片。圖7係顯示以SEM攝影實施例1之負極材料之照片，顯示硬碳。圖8係顯示以TEM攝影實施例1之負極材料之照片。圖9係顯示以SEM攝影實施例1之負極材料的中間物之一次中間材料之照片。圖10係顯示以TEM攝影實施例1之負極材料的中間物之一次中間材料之照片。圖11係顯示實施例1之負極材料的XRD解析結果之圖。如圖6、圖7所示，根據SEM照片，確認在實施例1的負極材料，於箭頭A1所示的碳粒子30的表面，以咬入的方式設有箭頭A2所示的 WO_3 粒子32及矽粒子33。確認了在實施例1的負極材料，於碳粒子30的表面， WO_3 粒子32及矽粒子33以被固定的狀態配置著。推測是在溶液法，溶解於氨的 WO_3 原料定著於矽表面，進而定著於硬碳的官能基。如圖8所示，根據TEM照片，確認了於碳粒子30的表面，如箭頭A3所示， WO_3 粒子

32與矽粒子33複合化。例如，根據TEM照片，觀察到在碳粒子30的表面被配置矽粒子33而於該矽粒子33的表面設有WO₃粒子32的複合體，或在碳粒子30的表面被配置WO₃粒子32而於該WO₃粒子32表面設有矽粒子33的複合體。如圖9、圖10所示，包含WO₃材料及矽的一次中間材料，如箭頭A4、箭頭A6、箭頭A8所示確認了矽奈米粒子凝集著。於一次中間材料，確認了箭頭A5、箭頭A7、箭頭A9所示的WO₃奈米粒子，在凝集的矽奈米粒子的表面塗覆或附著。推測是在碳粒子30的表面，設有複合化的WO₃粒子32與矽粒子33、WO₃粒子32、及矽粒子33。如圖11所示，於XRD，確認實施例1之負極材料，有六方晶的結晶構造的二氧化錳的峰。又於一次中間材料的XRD，也確認了有六方晶的結晶構造的二氧化錳的峰。

【0099】使用圖12～圖14說明實施例2。圖12係攝影實施例之負極材料之圖。圖13係攝影實施例之負極材料之圖。圖14係顯示實施例之負極材料的XRD解析結果之圖。圖12係顯示以SEM攝影實施例2之負極材料之照片。圖13係顯示以TEM攝影實施例2之負極材料之照片。圖14係顯示實施例2之負極材料的XRD解析結果之圖。如圖12所示，根據SEM照片，確認實施例2的負極材料，於碳粒子30的表面團簇狀地設有箭頭A30所示的矽粒子33的集合體。確認了在實施例2的負極材料，於碳粒子30的表面，凝集著矽奈米粒子。如圖13所示，根據TEM照片，於碳粒子30的表面，分別確認了箭頭A32所示的WO₃粒子32、與

箭頭 A31 所示的矽粒子 33，未能確認 WO_3 粒子 32 與矽粒子 33 複合化。如圖 14 所示，於 XRD，確認了於實施例 2，有六方晶及斜方晶的結晶構造之三氧化鎢的峰。

【0100】使用圖 15～圖 16 說明比較例 1。圖 15 係攝影比較例之負極材料之圖。圖 16 係攝影比較例之負極材料之圖。圖 15 係顯示以 SEM 攝影比較例 1 的負極材料之照片。如圖 15 所示，根據 SEM 照片，確認了比較例 1 的負極材料，於硬碳的表面，矽粒子 33 複合化。如圖 16 所示，根據 TEM 照片，確認了比較例 1 的負極材料，於箭頭 A41 所示的硬碳的表面，有箭頭 A40 所示的超過數 10nm 的大粒徑的矽粒子 33。

【0101】使用圖 17～圖 18 說明比較例 2。圖 17 係攝影比較例之負極材料之圖。圖 18 係攝影比較例之負極材料之圖。圖 17 係顯示以 SEM 攝影比較例 2 的負極材料之照片。如圖 17 所示，根據 SEM 照片，確認了比較例 2 的負極材料，於硬碳的表面，有箭頭 A50 所示的粒子狀 WO_3 粒子 32，未能確認 WO_3 粒子 32 固著於硬碳的表面。如圖 18 所示，根據 TEM 照片，確認了比較例 2 的負極材料，於硬碳的表面，有箭頭 A51、箭頭 A52 所示的超過數 10nm 的大粒徑的 WO_3 粒子 32。

【0102】其次，說明使用實施例及比較例的負極材料之負極的評估。首先，使用圖 19、圖 20，說明使用實施例及比較例的負極材料之負極之電壓與電流的測定結果。圖 19 係顯示使用實施例之負極材料的負極之電壓與電流的關

係之圖。圖 20 係顯示使用實施例之負極材料的負極之電壓與電流的關係之圖。圖 19 係顯示使用實施例 1 之負極材料的負極之電壓與電流的關係之圖。圖 20 係顯示使用實施例 2 之負極材料的負極之電壓與電流的關係之圖。實施例 1、實施例 2 都確認了矽材料之鋰化及脫鋰化之峰。如此，確認了實施例 1、實施例 2 都可以適切地充放電。

【0103】接著，說明對使用實施例及比較例的負極材料之負極，反覆進行充電放電後之容量測定結果。以下，實施例 3，使用以與實施例 1 同樣的方法製造的負極材料，使矽原料比率為 2 重量%。實施例 4，使用以與實施例 1 同樣的方法製造的負極材料，使矽原料比率為 8 重量%。比較例 2，顯示 WO_3 原料的添加量為 5 重量%之例。此外，作為比較例 3 顯示 HC 之測定結果。

【0104】

【表2】

	在 0.2C (mAh g^{-1}) 之比容量	在 3.2C (mAh g^{-1}) 之比容量
實施例 1: HC-Si- WO_3 -1	237	137
實施例 2: HC-Si- WO_3 -2	227	128
實施例 3: HC-Si- WO_3 -1 (2wt% Si)	228	107
實施例 4: HC-Si- WO_3 -1 (8wt% Si)	247	133
比較例 1: HC-Si	316	104
比較例 2: HC- WO_3 (5wt%)	185	115
比較例 3: HC	160	103

【0105】圖 21 至圖 26，係顯示使用實施例及比較例的

負極材料之負極的容量的測定結果之圖。圖 21 係顯示使用實施例的負極材料之負極的容量的測定結果之圖。圖 21 係針對實施例 1、實施例 2，顯示每指定回數循環中改變 C 比率後的、各循環的負極容量測定結果之圖。C 比率係放電(充電)電流值對電池容量(此處為負極容量)之比率。例如，循環數為 0 回時中容量為 10Ah 的負極，以 1C 的 C 比率進行放電之場合，意味以 10A 電流使之放電。此處的 1 循環，係指以設定的 C 比率放電至容量成為 0 之後，進行充電到最大容量。圖 21 的橫軸係指循環數(充電放電的回數)，縱軸係於放電了之後充電到最大容量後之、每 1g 的負極容量 (mAh/g)。圖 21 係顯示反覆進行 5 回以 0.2C 的放電及充電、反覆進行 5 回以 0.4C 的放電及充電、反覆進行 5 回以 0.8C 的放電及充電、反覆進行 5 回以 1.6C 的放電及充電、反覆進行 5 回以 3.2C 的放電及充電、反覆進行 5 回以 0.2C 的放電及充電時之，各循環之容量。可知實施例 1，在 0.2C 為 237 mAh/g、在 3.2C 為 137 mAh/g。可知實施例 2，在 0.2C 為 227 mAh/g、在 3.2C 為 128 mAh/g。如圖 21 所示，可知實施例 1 有可比實施例 2 保持更高容量的傾向。

【0106】圖 22 係顯示使用實施例 3 的負極材料時之，每指定回數的循環中改變 C 比率後之、各循環的負極容量測定結果之圖。C 比率的變化條件係與圖 21 相同。可知實施例 3，在 0.2C 為 228 mAh/g、在 3.2C 為 107 mAh/g。

【0107】圖 23 係顯示使用實施例 4 的負極材料時之，每指定回數的循環中改變 C 比率後之、各循環的負極容量

測定結果之圖。C比率的變化條件係與圖21相同。可知實施例4，在0.2C為247 mAh/g、在3.2C為133 mAh/g。

【0108】圖24係顯示使用比較例1的負極材料時之指定回數的循環之各個使改變C比率後之分別的循環的負極的容量測定結果之圖。C比率的變化條件係與圖21相同。可知比較例1，在0.2C為316 mAh/g、在3.2C為104 mAh/g。如圖24所示，可知於比較例1，循環數由第1回到第5回為止容量有急劇降低的傾向。於比較例1，可知循環增加的話，有容量變得比實施例1、實施例2更低的傾向。

【0109】圖25係顯示使用比較例2的負極材料時之指定回數的循環之各個使改變C比率後之分別的循環的負極的容量測定結果之圖。C比率的變化條件係與圖21相同。可知比較例2，在0.2C為185 mAh/g、在3.2C為115 mAh/g。如圖25所示，可知於比較例2，容量有比實施例1、實施例2變得更高的傾向。

【0110】進而，可知作為比較例4，使用石墨與 WO_3 原料製造的負極材料，在3.2C為59 mAh/g。如此，可知比較例4，容量有比比比較例2變得更低的傾向。由此結果，可知在石墨表面 WO_3 材料並未定著，有以粒子的形式進入石墨彼此之間而導致遮斷導電通路之虞。

【0111】圖26係顯示使用比較例3的負極材料時之指定回數的循環之各個使改變C比率後之分別的循環的負極的容量測定結果之圖。C比率的變化條件係與圖21相同。可知比較例3，在0.2C為160 mAh/g、在3.2C為103

mAh/g。如圖 26 所示，可知於比較例 3，容量有比實施例 1、實施例 2 變得更低的傾向。

【0112】圖 27 至圖 30，係顯示使用實施例及比較例的負極材料之負極的容量的測定結果之圖。圖 27 係顯示使用實施例的負極材料之負極的容量的測定結果之圖。圖 27 係針對實施例 1、實施例 2，顯示每指定回數循環中改變 C 比率後的、各循環的負極容量測定結果之圖。圖 27 的橫軸係指循環數(充電放電的回數)，縱軸係於放電了之後充電到最大容量後之、每 1g 的負極容量 (mAh/g)。在圖 27，顯示反覆進行 5 回以 0.2C 的放電及充電、反覆進行 200 回以 0.8C 的放電及充電時之各循環之容量。可知實施例 1，在循環的第 1 回為 180 mAh/g、在第 200 回為 200 mAh/g。可知實施例 2，在循環的第 1 回為 155 mAh/g、在第 200 回為 193 mAh/g。如圖 27 所示，可知實施例 1 有可比實施例 2 保持更高容量的傾向。

【0113】圖 28 係顯示使用比較例 1 的負極材料時之指定回數的循環之各個使改變 C 比率後之分別的循環的負極的容量測定結果之圖。C 比率的變化條件係與圖 27 相同。可知比較例 1，在循環的第 1 回為 165 mAh/g、在第 200 回為 162 mAh/g。如圖 28 所示，可知於比較例 1，循環數到第 5 回為止容量有急劇降低的傾向。於比較例 1，可知循環增加的話，有容量變得比實施例 1、實施例 2 更低的傾向。

【0114】圖 29 係顯示使用比較例 2 的負極材料時之指定回數的循環之各個使改變 C 比率後之分別的循環的負極

的容量測定結果之圖。C比率的變化條件係與圖 27 相同。可知比較例 2，在循環的第 1 回為 138 mAh/g、在第 200 回為 144 mAh/g。如圖 29 所示，可知於比較例 2，容量有比實施例 1、實施例 2 變得更低的傾向。

【0115】圖 30 係顯示使用比較例 3 的負極材料時之指定回數的循環之各個使改變 C 比率後之分別的循環的負極的容量測定結果之圖。C 比率的變化條件係與圖 27 相同。可知比較例 3，在循環的第 1 回為 129 mAh/g、在第 200 回為 145 mAh/g。如圖 29 所示，可知於比較例 3，容量有比實施例 1、實施例 2 變得更低的傾向。

【0116】接著，說明具有使用實施例及比較例的負極材料之負極的電池(半電池)的充放電特性。圖 31 至圖 34，係顯示使用實施例及比較例的負極材料之負極的 0.2C 的充放電特性之圖。圖 31 係顯示具有使用實施例的負極材料之負極的電池(半電池)的充放電特性之圖。如圖 31 所示，於實施例 1，確認適宜地被充放電。實施例 1，與比較例 2 相比，可知容量有變高的傾向。

【0117】圖 32 係顯示具有使用實施例的負極材料之負極的電池(半電池)的充放電特性之圖。如圖 32 所示，於實施例 2，確認適宜地被充放電。實施例 2，與比較例 2 相比，可知容量有變高的傾向。

【0118】圖 33 係顯示具有使用比較例的負極材料之負極的電池(半電池)的充放電特性之圖。如圖 33 所示，於比較例 1，放電時、與放電開始一起電壓急劇減少到 1.3V 程

度之後，和緩地減少。於比較例1，可知如箭頭A60所示，充電時，電壓成為0.5V程度時，電流增加至170 mAh/g程度，電壓的增加有停滯的傾向。

【0119】圖34係顯示具有使用比較例的負極材料之負極的電池(半電池)的充放電特性之圖。如圖34所示，於比較例2，確認適宜地被充放電。

【0120】接著，說明具有使用實施例及比較例的負極材料之負極的電池(半電池)的充放電特性。以下，作為比較例3顯示HC之測定結果。圖35至圖39，係顯示使用實施例及比較例的負極材料之負極的3.2C的充放電特性之圖。3.2C為相當於高速充電的充電速率。圖35係顯示具有使用實施例的負極材料之負極的電池(半電池)的充放電特性之圖。如圖35所示，於實施例1，確認適宜地被充放電。實施例1，與比較例相比，可知容量有變高的傾向。

【0121】圖36係顯示具有使用實施例的負極材料之負極的電池(半電池)的充放電特性之圖。如圖36所示，於實施例2，確認適宜地被充放電。實施例2，與比較例相比，可知容量有變高的傾向。

【0122】圖37係顯示具有使用比較例的負極材料之負極的電池(半電池)的充放電特性之圖。如圖37所示，於比較例1，放電開始時的電壓，比實施例低。於比較例1，與實施例相比，可知容量有變低的傾向。此外，比較例1，相對於在0.2C的充放電特性，在3.2C的充放電特性的降低程度很大。比較例1，具有與比較例3同程度的充放電特

性。

【0123】圖38係顯示具有使用比較例的負極材料之負極的電池(半電池)的充放電特性之圖。如圖38所示，於比較例2，與實施例相比，可知容量有變低的傾向。

【0124】圖39係顯示具有使用比較例的負極材料之負極的電池(半電池)的充放電特性之圖。如圖39所示，於比較例3，放電開始時的電壓，比實施例低。於比較例3，與實施例及其他比較例相比，可知容量有變低的傾向。

【0125】具有使用實施例及比較例的負極材料之負極的電池(半電池)的充放電特性，依照高低順序為實施例1、實施例2、比較例2、比較例1。

【0126】以上，說明了本發明之實施型態，但是該實施型態的內容並不限定實施型態。此外，於前述之構成要素，包含此技術領域具有通常知識者所容易設想的，也包括實質上相同者，也就是包含在均等範圍內者。再者，前述之構成要素係可以適當組合。進而，在不逸脫前述的實施型態之要旨的範圍內，可以進行構成要素的種種的省略、置換、變更。

【符號說明】

【0127】

1:電池

14:負極

22:負極材料層

30:碳 粒 子

32:WO₃ 粒 子

33:聚 矽 氧 粒 子

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種負極材料，為電池之負極材料，包含：非晶質碳，設於前述非晶質碳的表面之三氧化錫，及設於前述非晶質碳的表面之矽，

前述三氧化錫，滿足直接固著於前述非晶質碳，以及透過被固著於前述非晶質碳的前述矽而間接地固著於前述非晶質碳，之中至少一方，

前述矽、前述三氧化錫與前述非晶質碳的合計為100重量%時，前述矽的含量為2重量%以上8重量%以下，前述三氧化錫的含量為1重量%以上10重量%以下。

【請求項2】如請求項1之負極材料，

前述非晶質碳與前述三氧化錫與前述矽係複合化。

【請求項3】如請求項1或2之負極材料，

前述非晶質碳與前述三氧化錫複合化，前述非晶質碳與前述矽複合化。

【請求項4】如請求項1或2之負極材料，

前述非晶質碳包含石墨。

【請求項5】如請求項1或2之負極材料，

包含六方晶的結晶構造之前述三氧化錫。

【請求項6】如請求項1或2之負極材料，

包含六方晶及斜方晶的結晶構造之前述三氧化錫。

【請求項7】如請求項1或2之負極材料，

相對於前述非晶質碳的添加量與前述三氧化錫的添加量與前述矽的添加量的合計量，使前述矽的添加量的比率

為1重量%以上10重量%以下。

【請求項8】如請求項1或2之負極材料，

前述非晶質碳與前述三氧化錫與前述矽之合計含量為100重量%時，前述矽的含量為1重量%以上10重量%以下。

【請求項9】如請求項1或2之負極材料，

前述非晶質碳與前述三氧化錫與前述矽的合計含量為100重量%時，前述矽的含量相對於前述三氧化錫的含量的比率為0.2以上2.5以下。

【請求項10】一種電池，包含請求項1或請求項2之負極材料與正極材料。

【請求項11】一種負極材料之製造方法，為電池的負極材料之製造方法，包含：

於氨水溶液亦即溶解用溶液添加三氧化錫，使前述三氧化錫溶解的步驟、

於溶解了前述三氧化錫的前述溶解用溶液，使矽分散的步驟、

除去溶解了前述三氧化錫並分散了前述矽的前述溶解用溶液之液體成分而產生一次中間物的步驟、使前述一次中間物及非晶質碳溶解於液體之步驟、及

藉由除去溶解了前述一次中間物及非晶質碳的前述液體之液體成分，產生負極材料的步驟，

前述三氧化錫，滿足直接固著於前述非晶質碳，以及透過被固著於前述非晶質碳的前述矽而間接地固著於前述

非晶質碳，之中至少一方，

前述矽、前述三氧化錫與前述非晶質碳的合計為100重量%時，前述矽的含量為2重量%以上8重量%以下，前述三氧化錫的含量為1重量%以上10重量%以下。

【請求項12】一種負極材料之製造方法，為電池的負極材料之製造方法，包含：

於氨水溶液亦即溶解用溶液添加三氧化錫，使前述三氧化錫溶解的步驟、

於溶解了前述三氧化錫的前述溶解用溶液，使矽及非晶質碳分散的步驟、以及

藉由除去溶解了前述三氧化錫、分散了前述矽及前述非晶質碳的前述溶解用溶液之液體成分，產生負極材料的步驟，

前述三氧化錫，滿足直接固著於前述非晶質碳，以及透過被固著於前述非晶質碳的前述矽而間接地固著於前述非晶質碳，之中至少一方，

前述矽、前述三氧化錫與前述非晶質碳的合計為100重量%時，前述矽的含量為2重量%以上8重量%以下，前述三氧化錫的含量為1重量%以上10重量%以下。

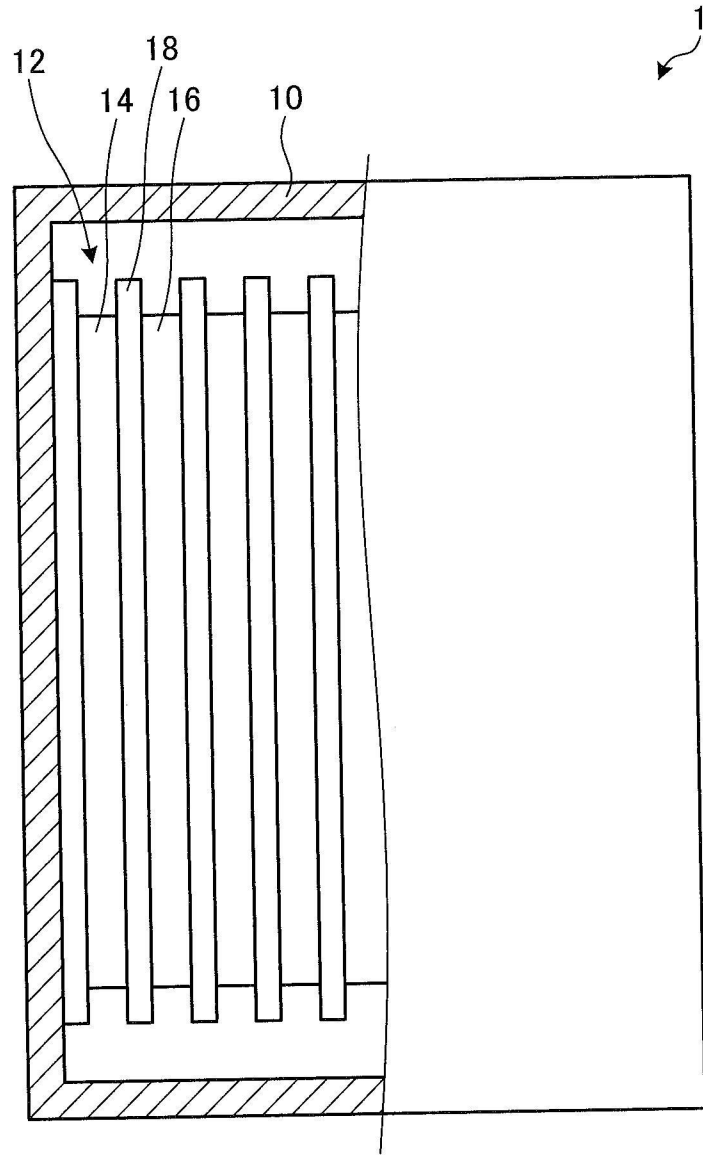
【請求項13】如請求項11或12之負極材料之製造方法，

相對於前述非晶質碳的添加量與前述三氧化錫的添加量與前述矽的添加量的合計量，使前述矽的添加量的比率為1重量%以上10重量%以下。

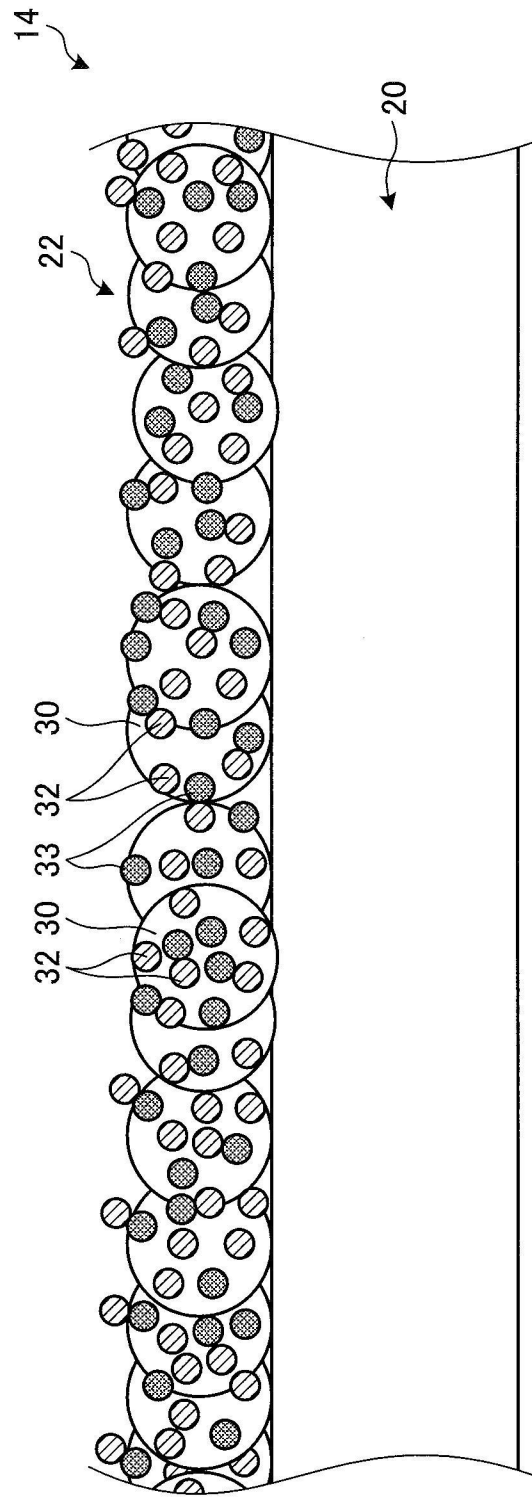
【請求項 14】如請求項 11 或 12 之負極材料之製造方法，

作為前述溶解用溶液，使用鹼性溶液。

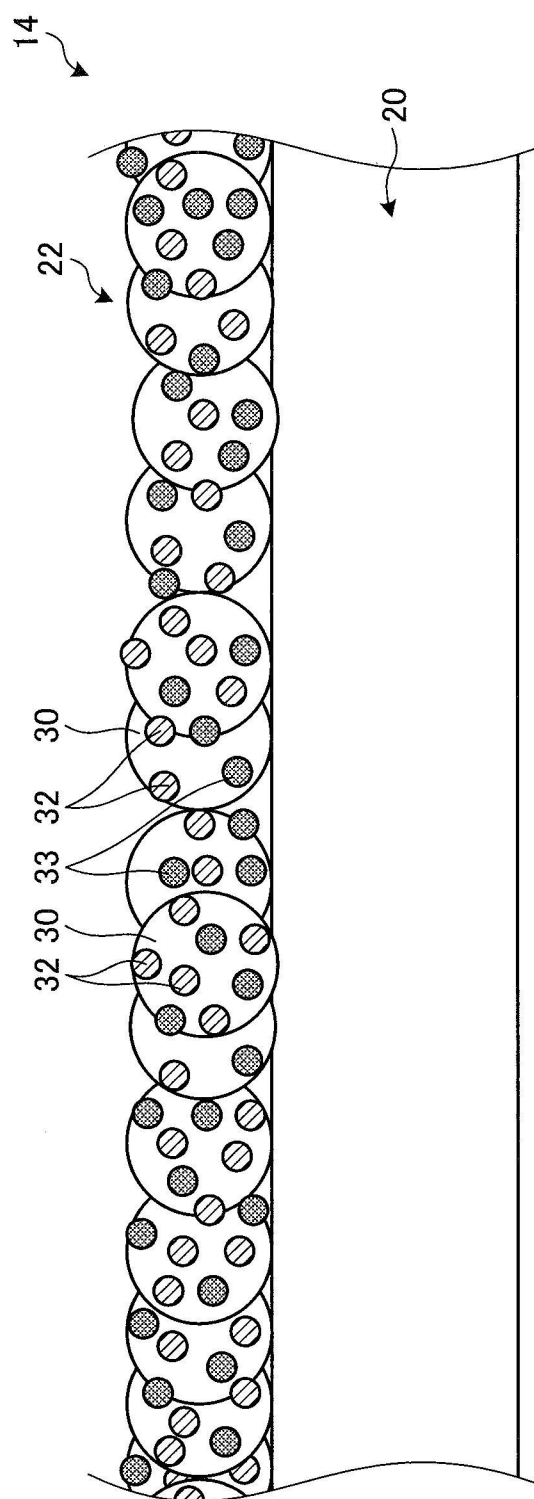
【請求項 15】一種電池之製造方法，包含請求項 11 或 12 之負極材料之製造方法，與製造正極材料的步驟。



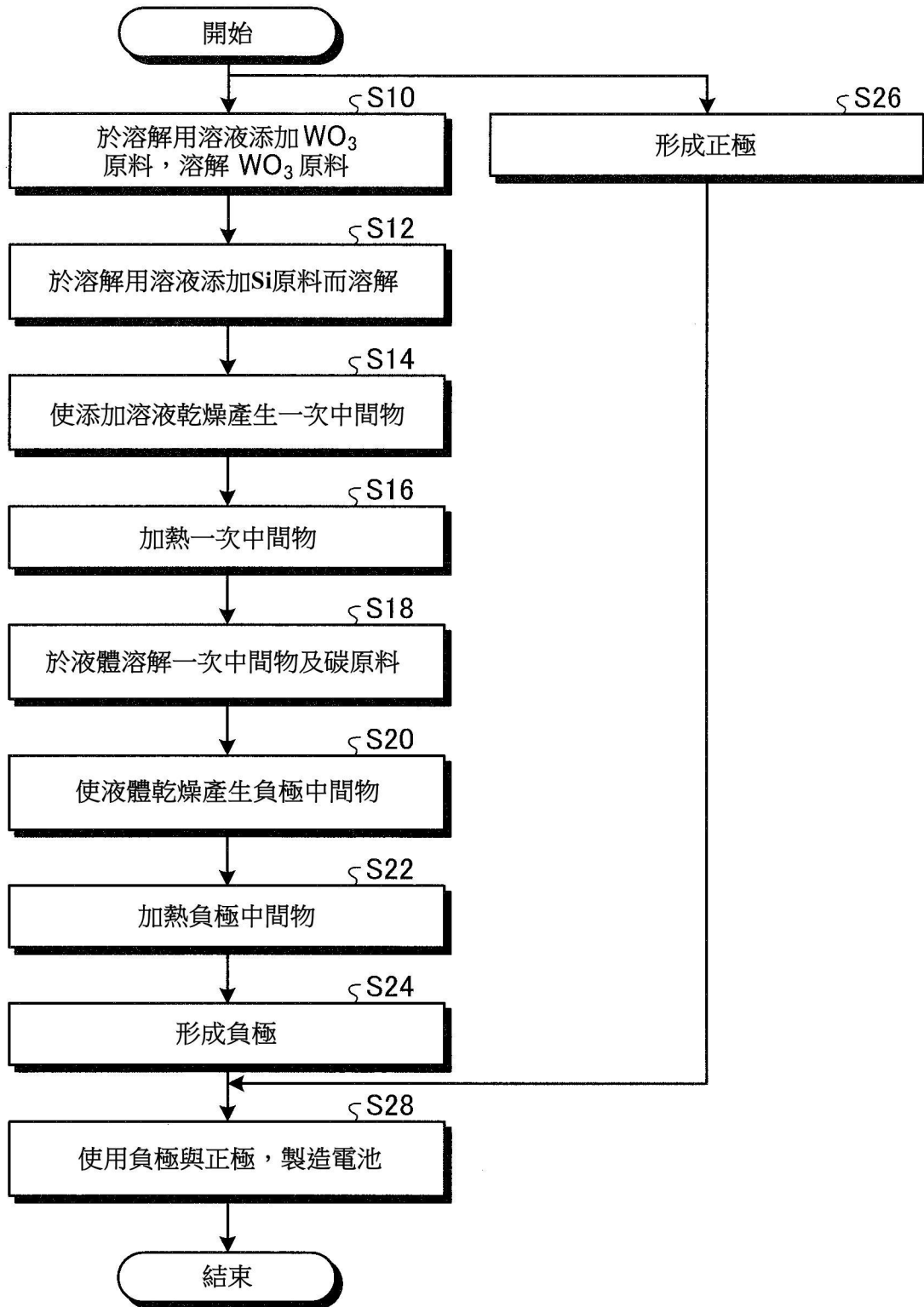
【圖 1】



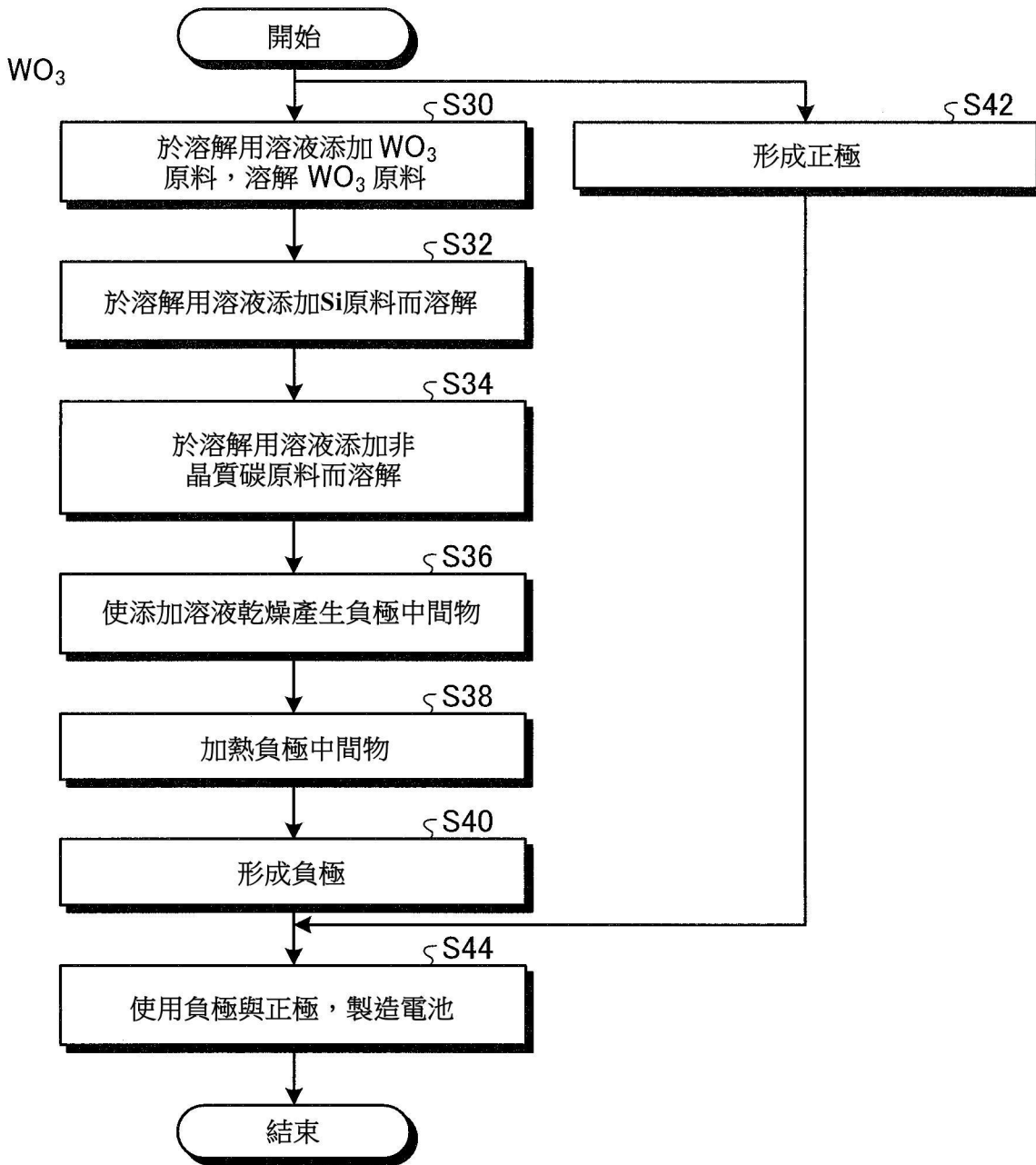
【圖 2】



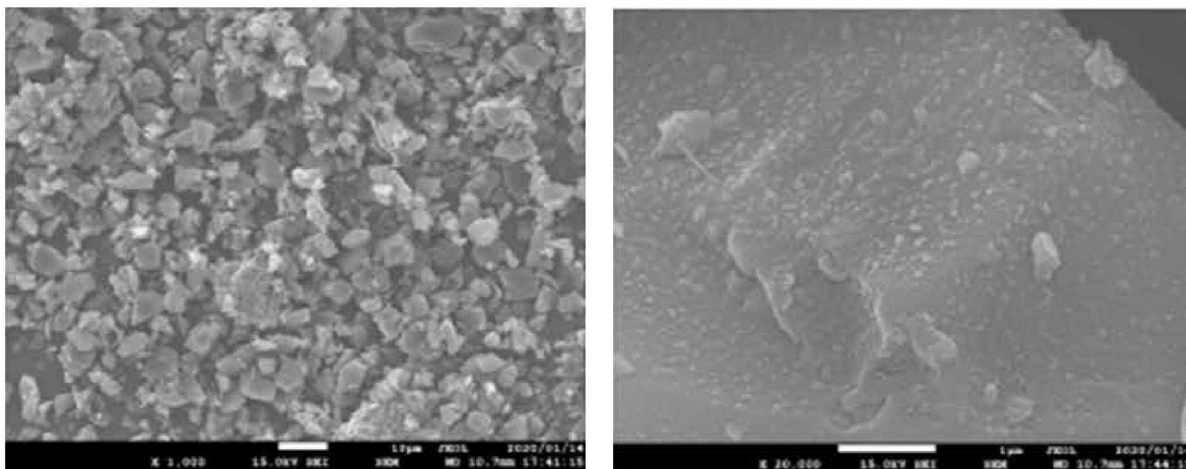
【圖 3】



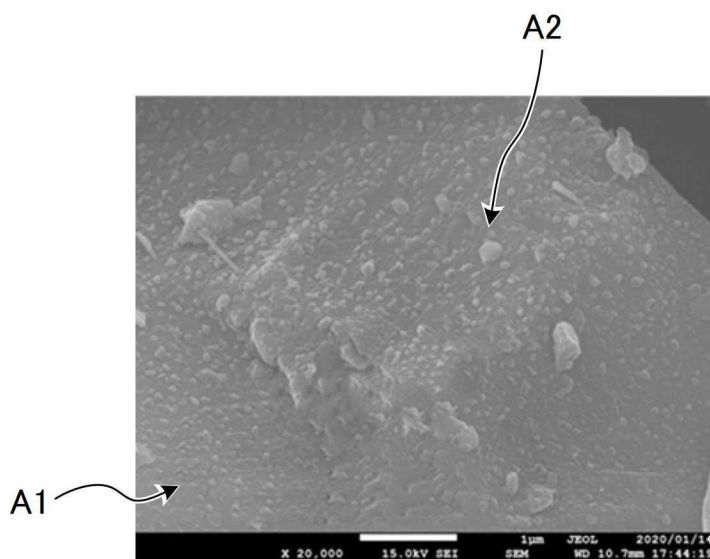
【圖 4】



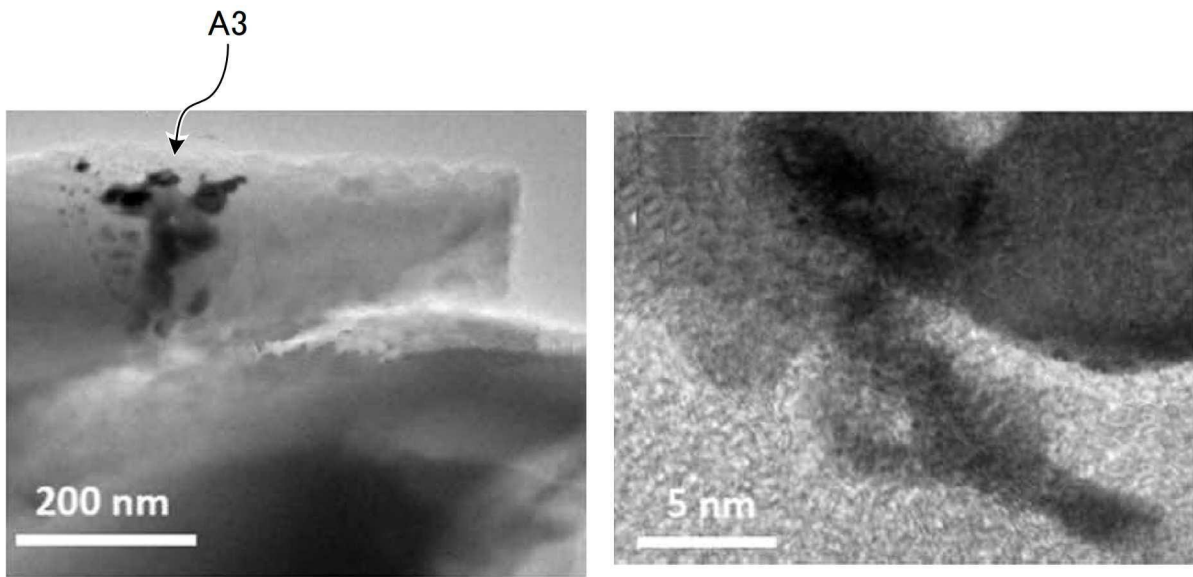
【圖 5】



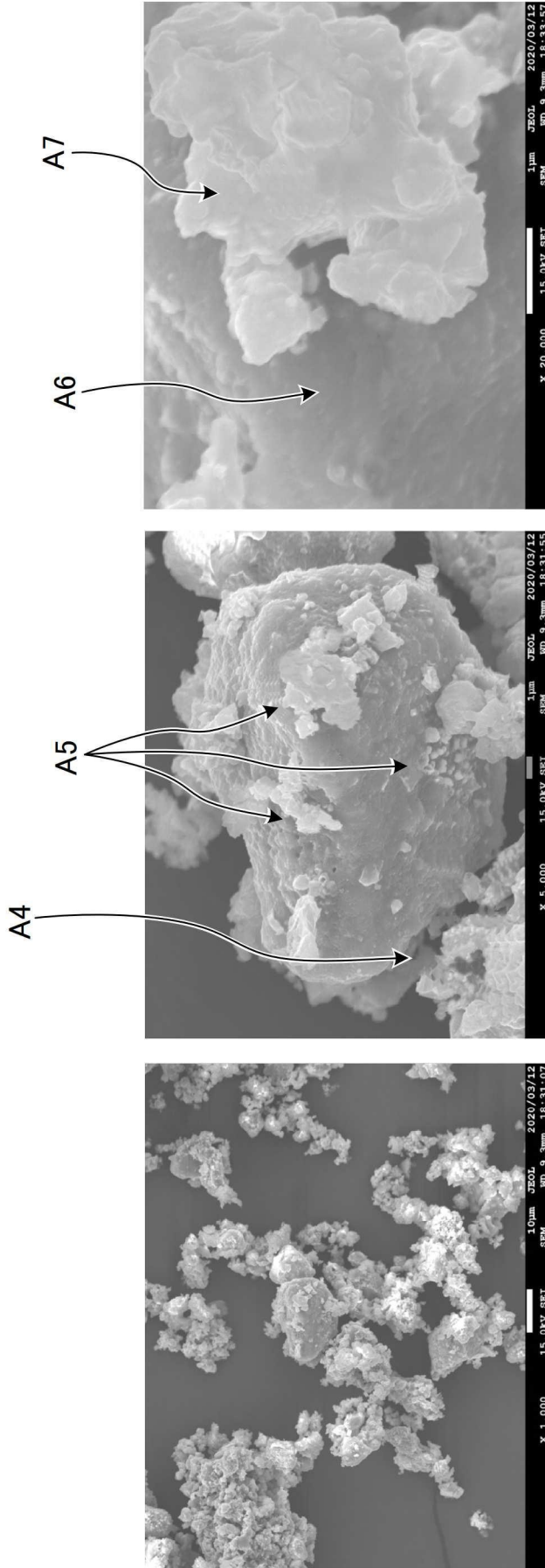
【圖 6】



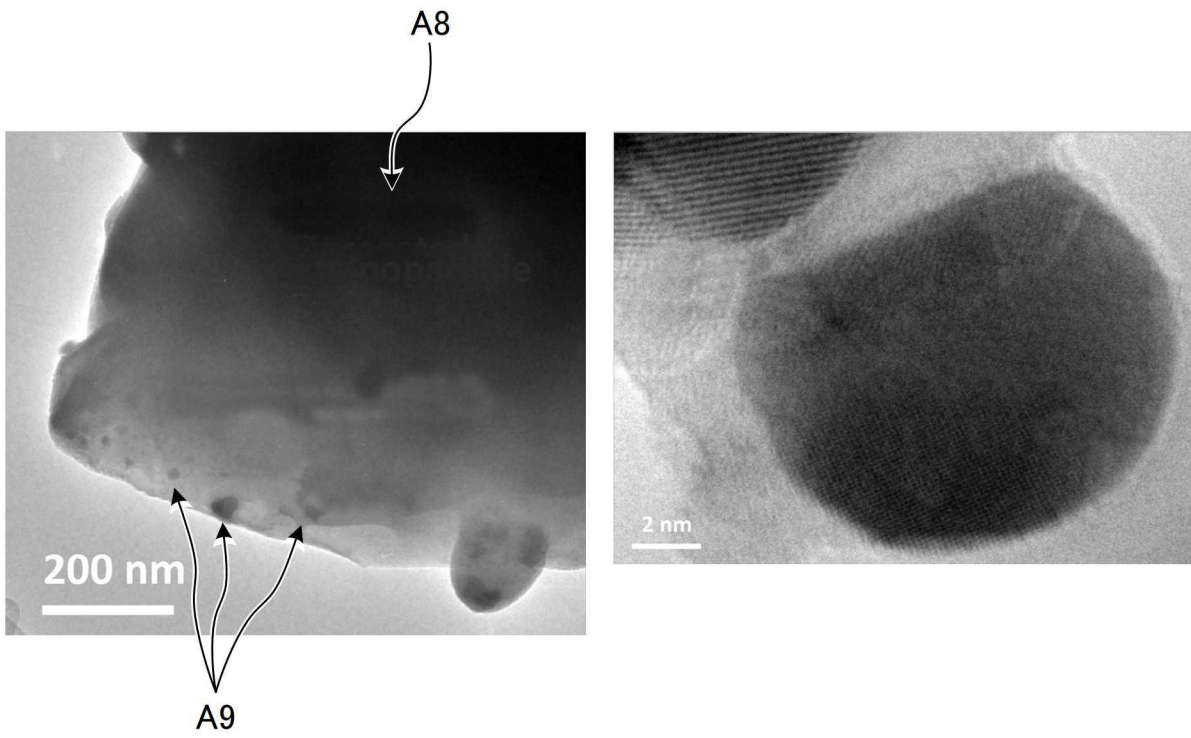
【圖 7】



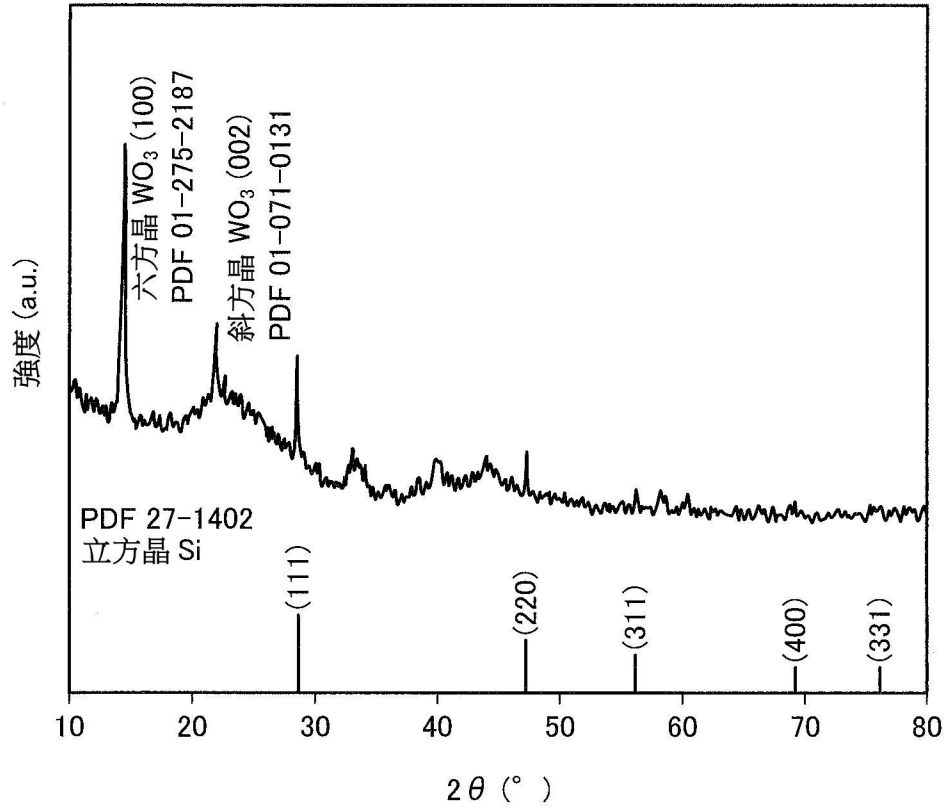
【圖 8】



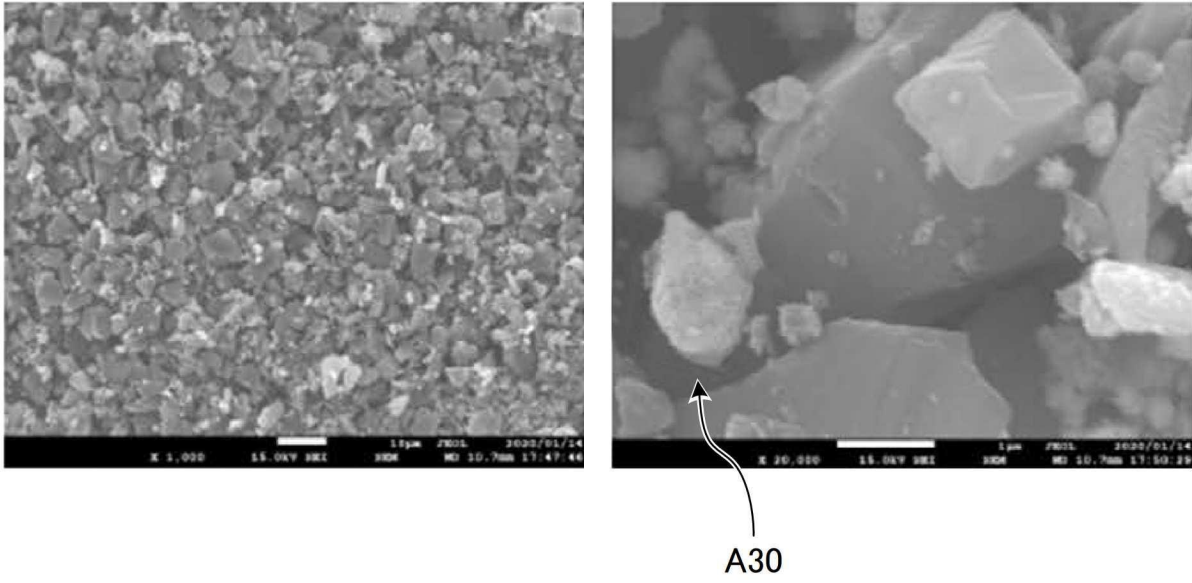
【圖 9】



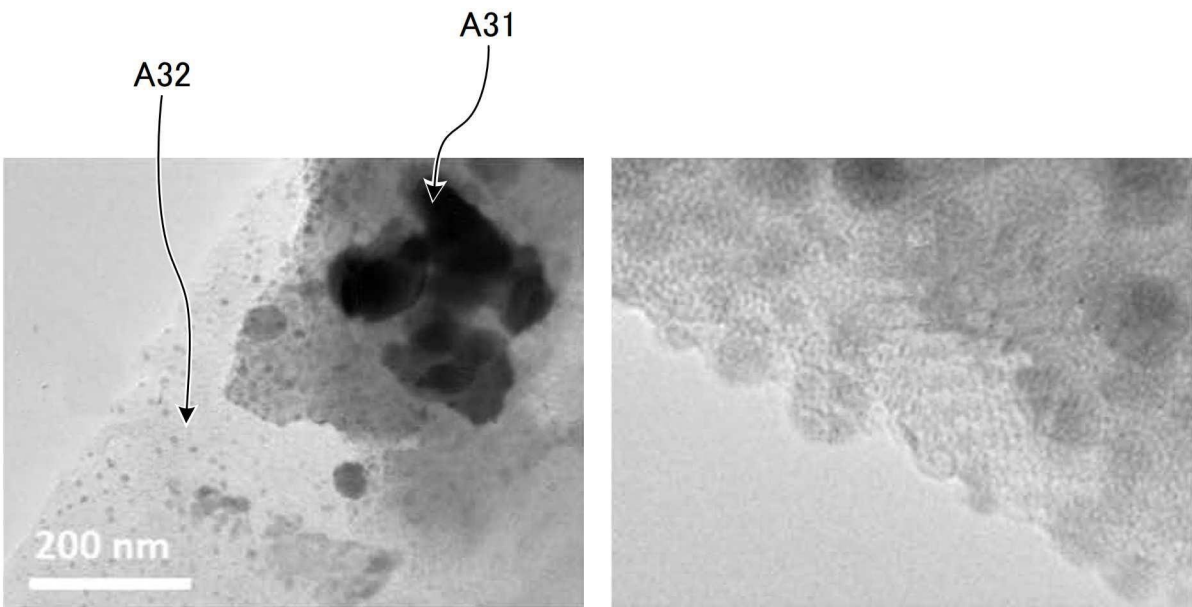
【圖 10】



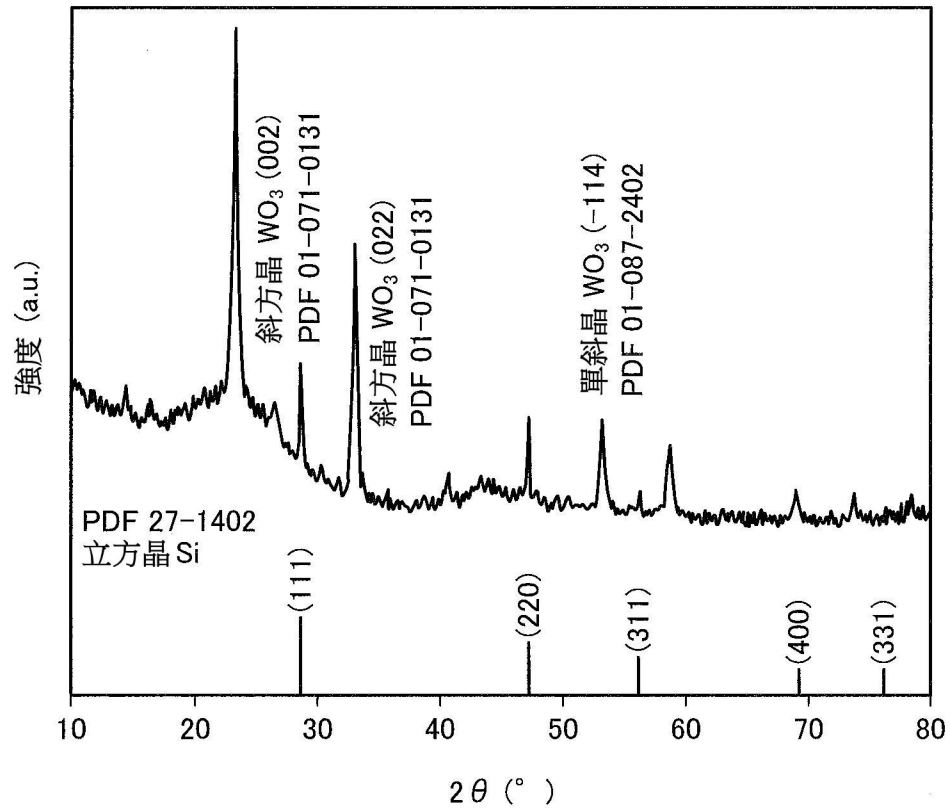
【圖 11】



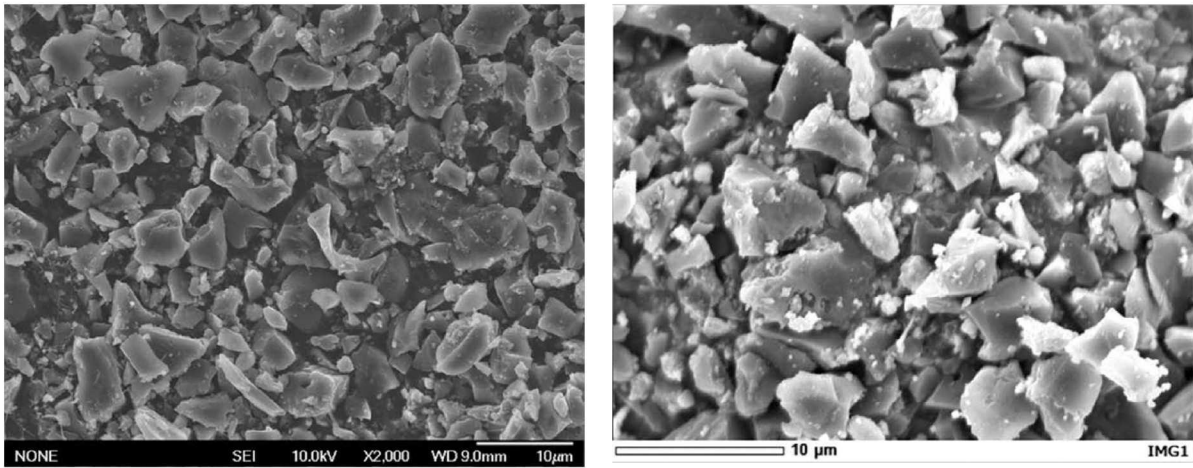
【圖 12】



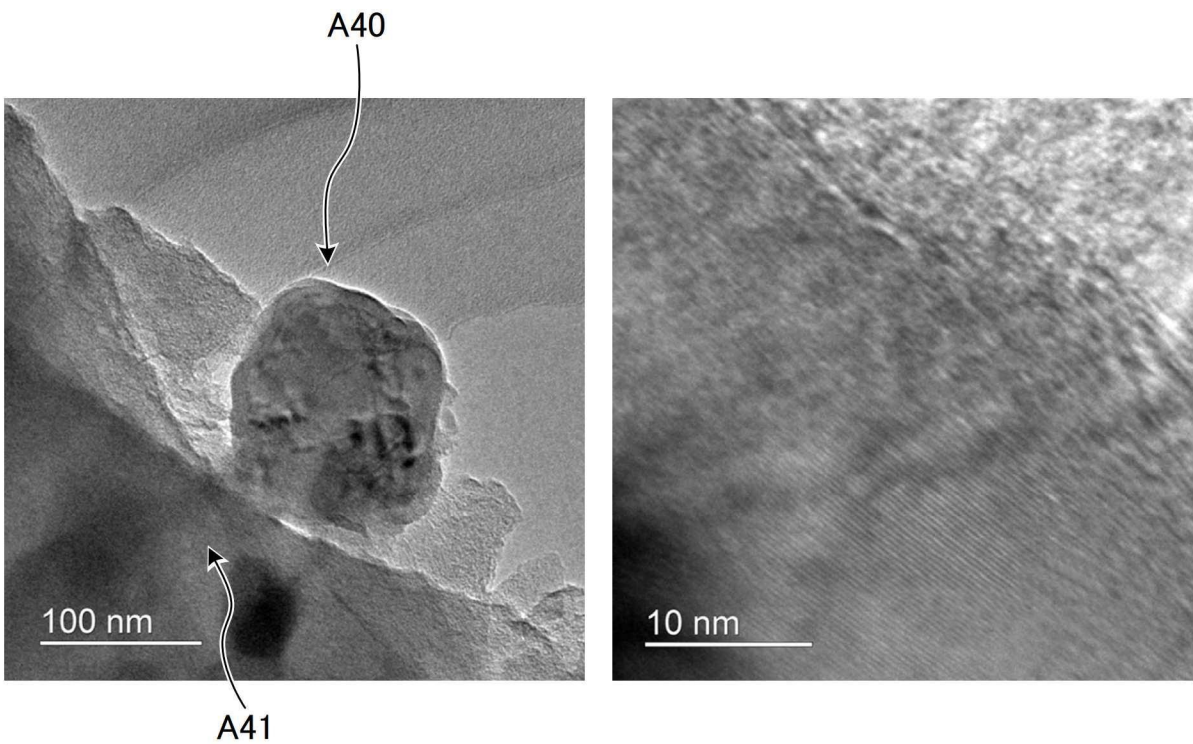
【圖 13】



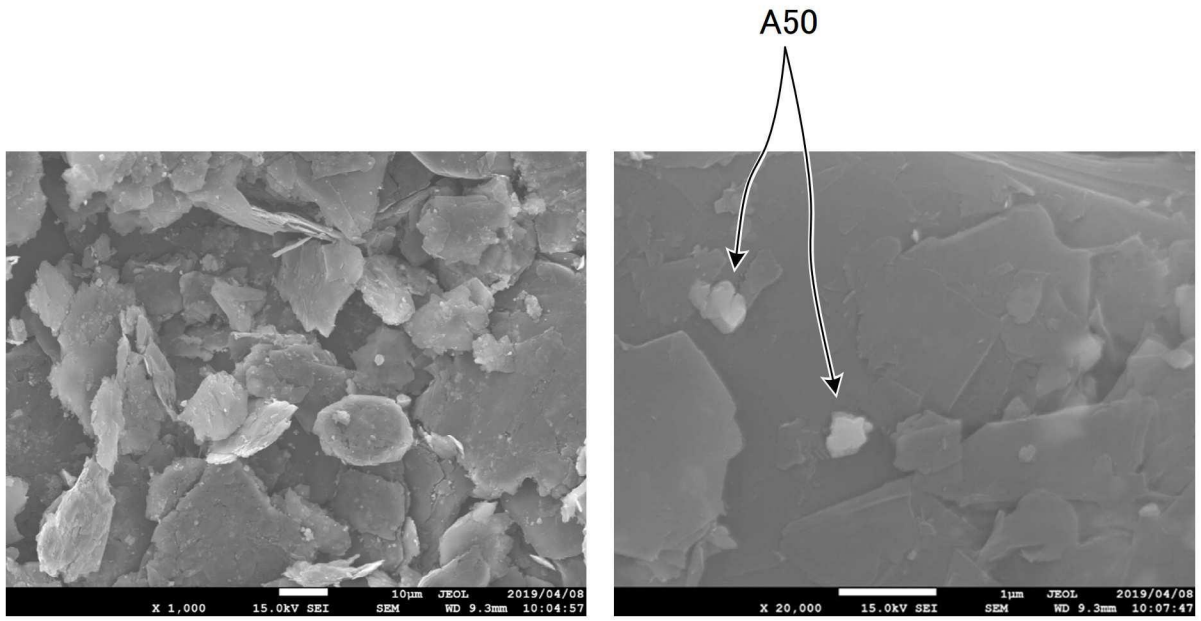
【圖 14】



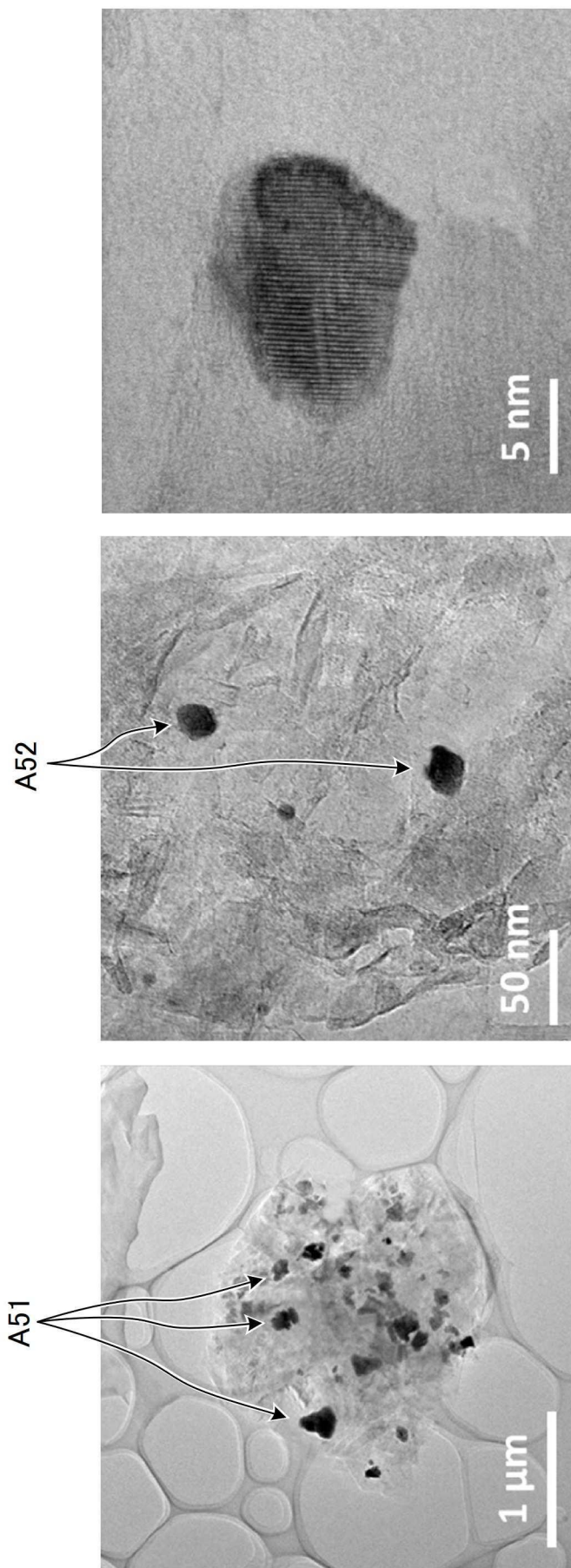
【圖 15】



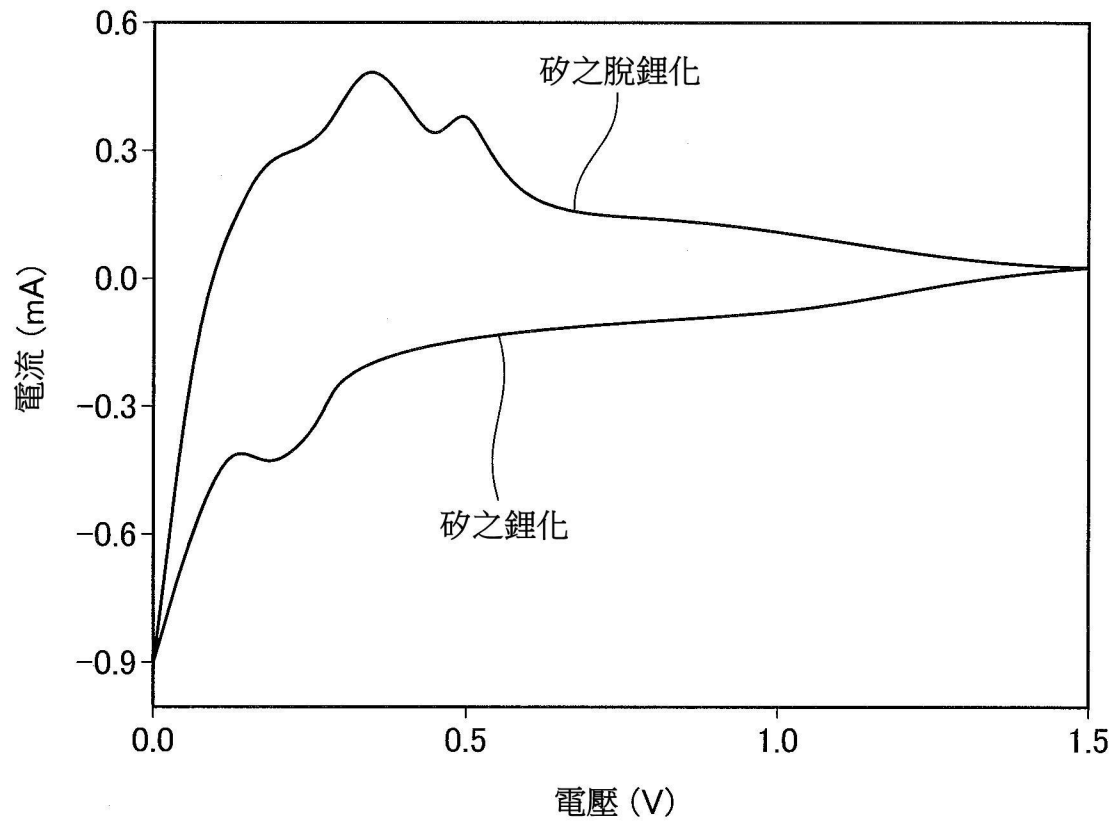
【圖 16】



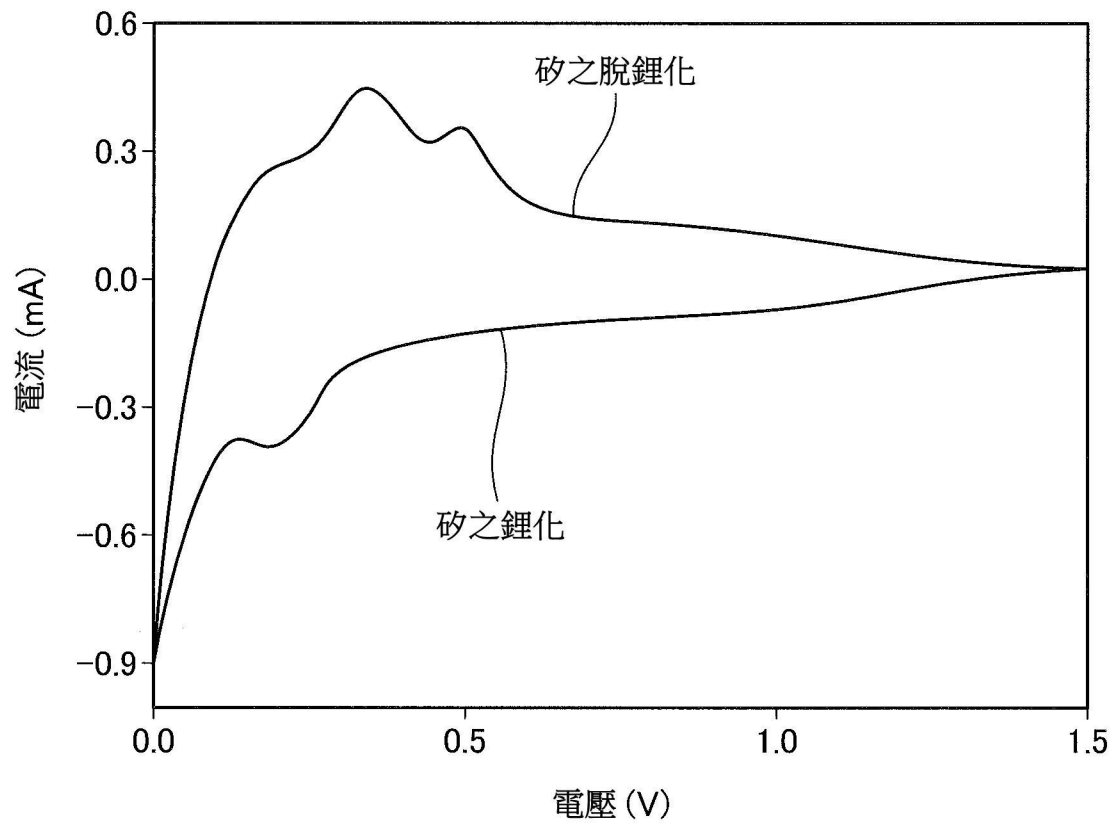
【圖 17】



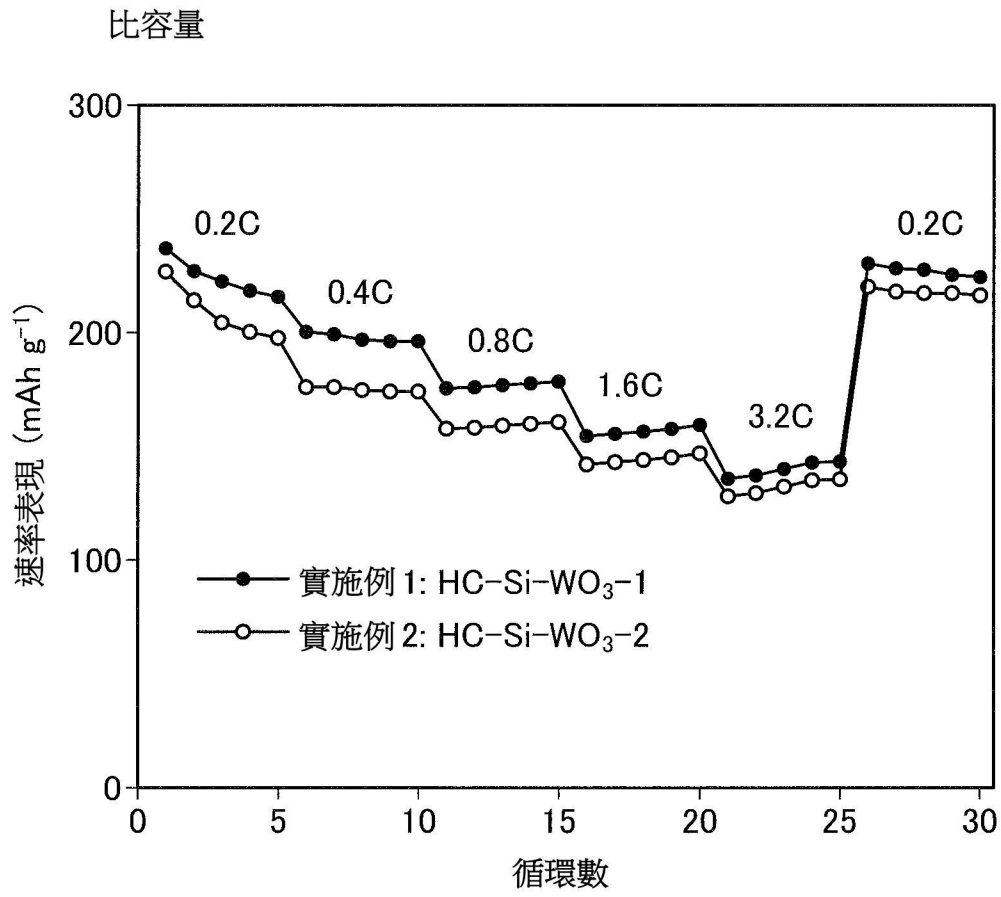
【圖 18】



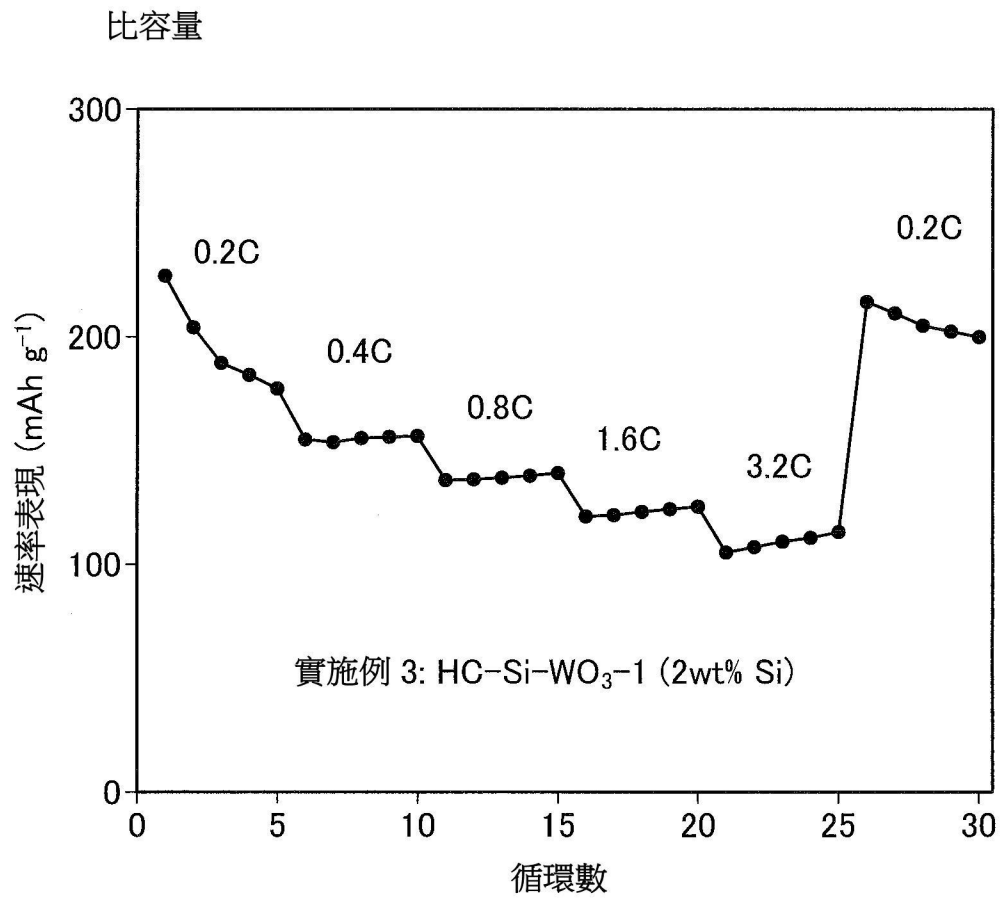
【圖 19】



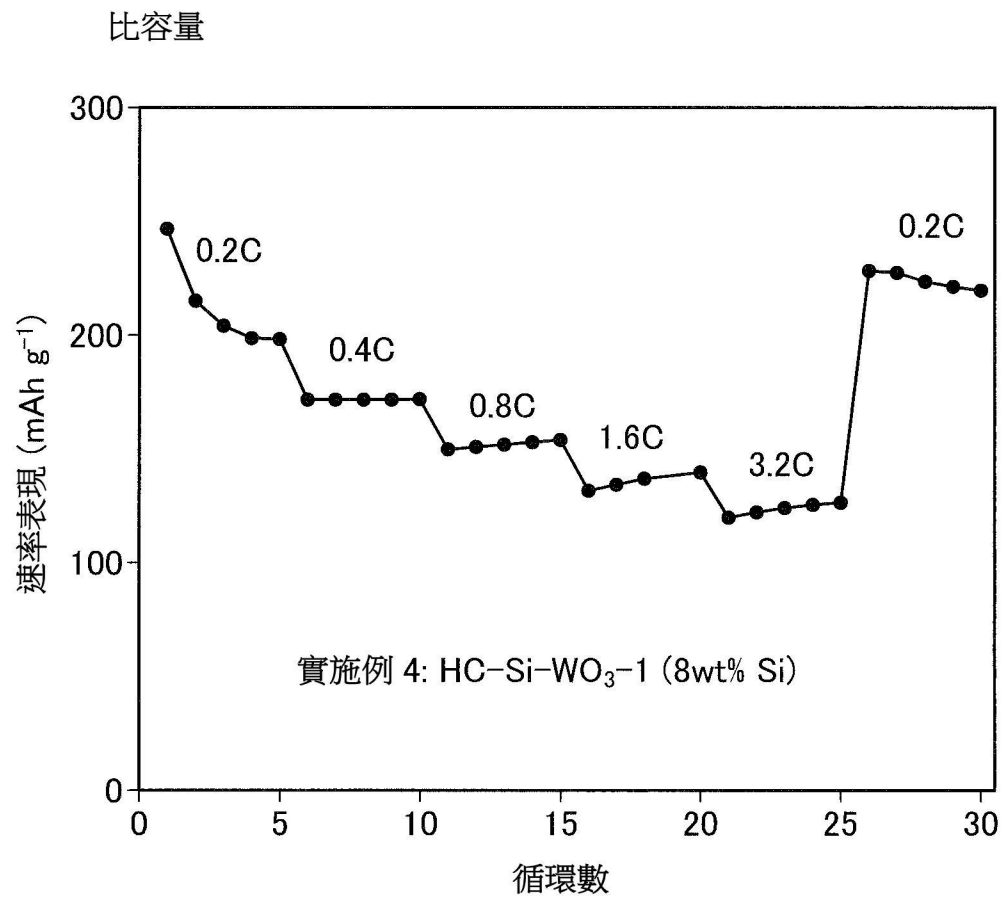
【圖 20】



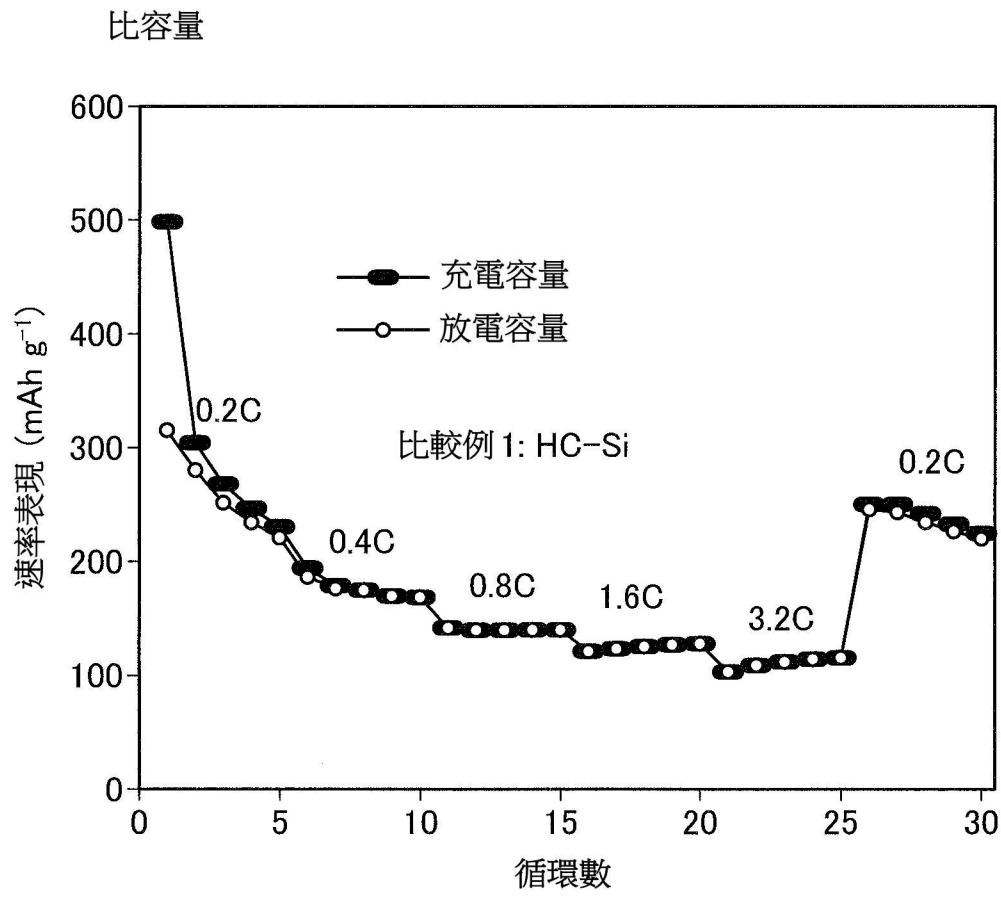
【圖 21】



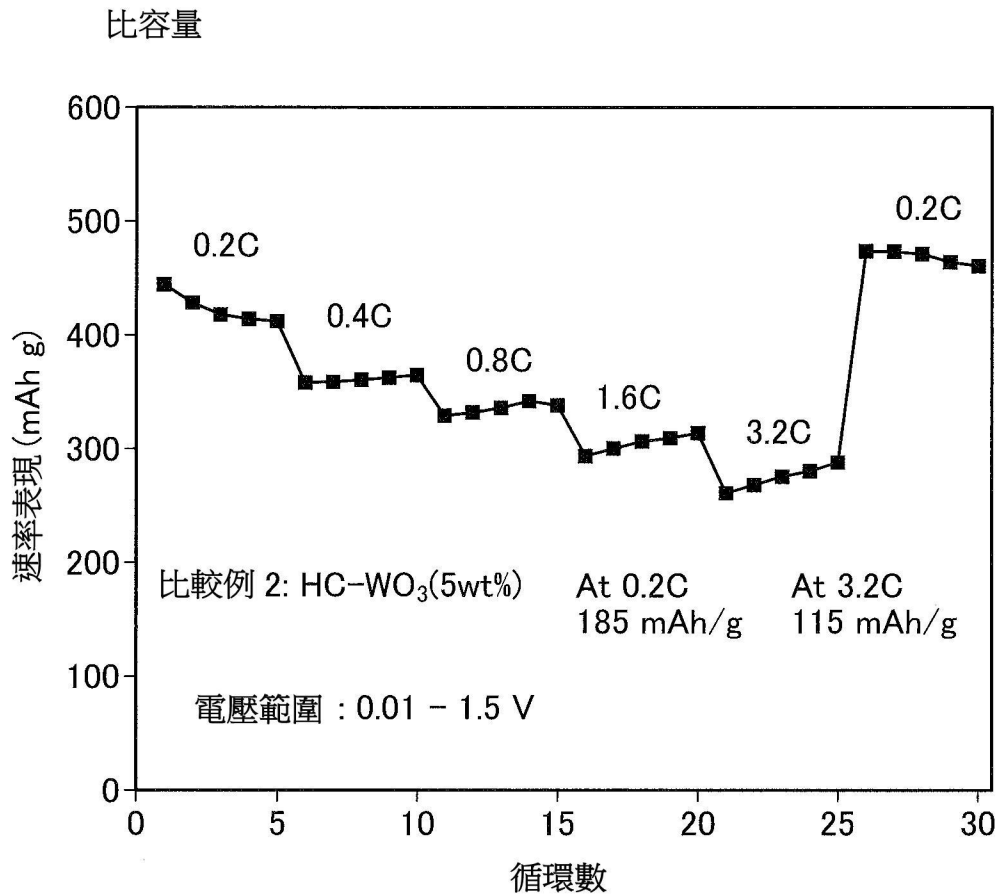
【圖 22】



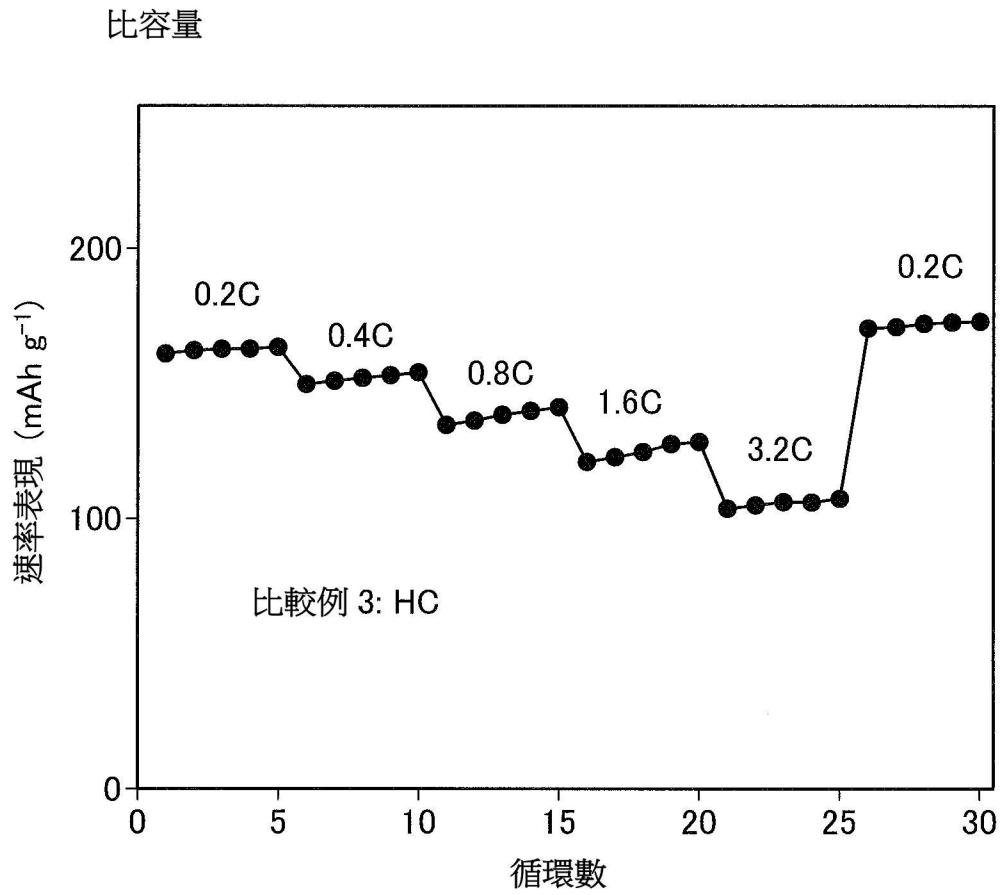
【圖 23】



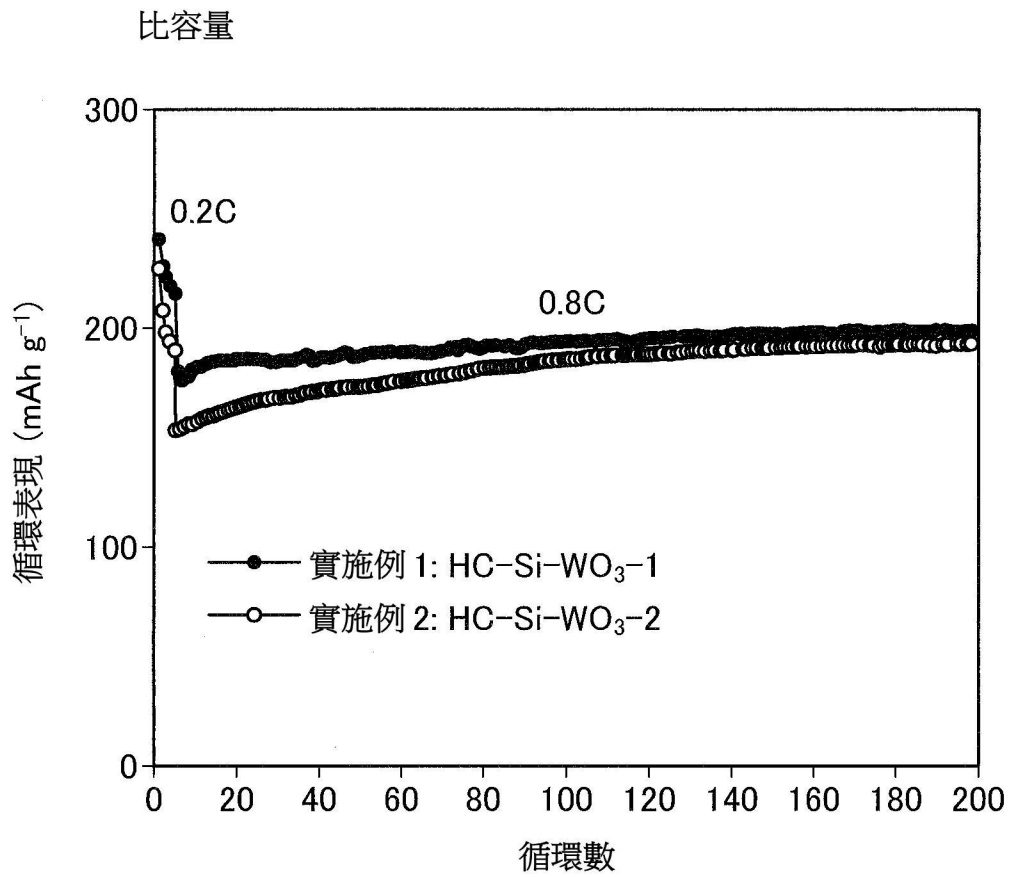
【圖 24】



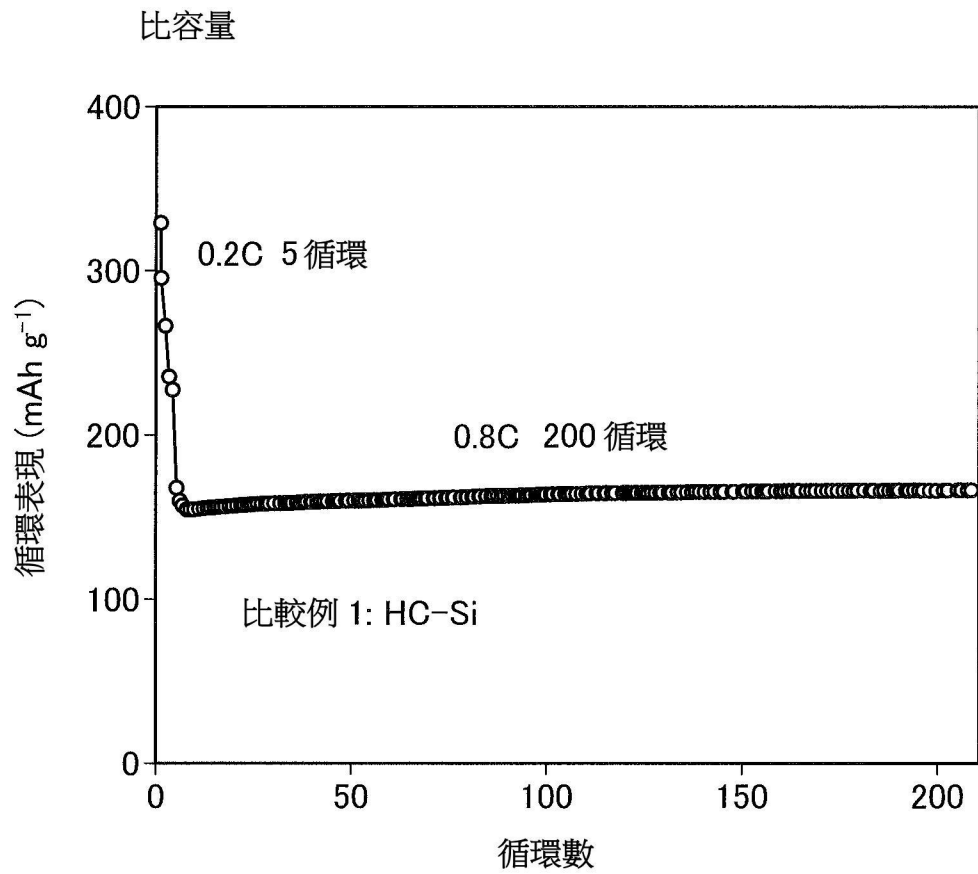
【圖 25】



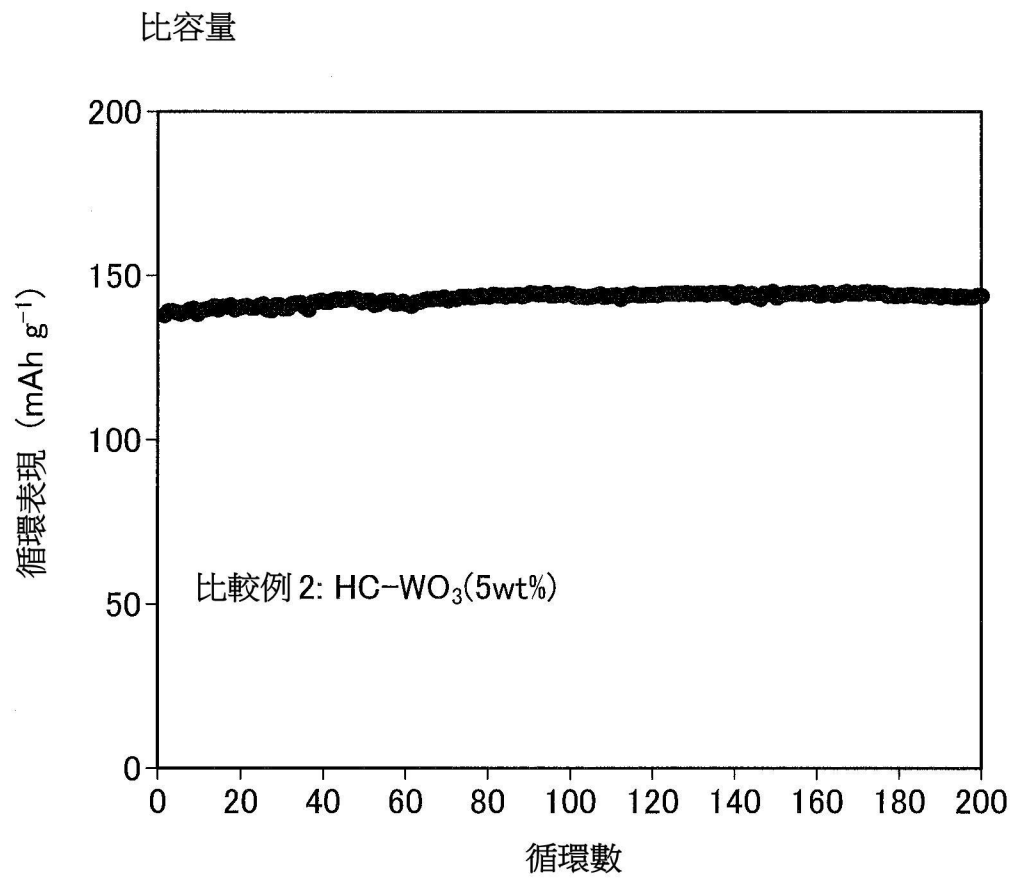
【圖 26】



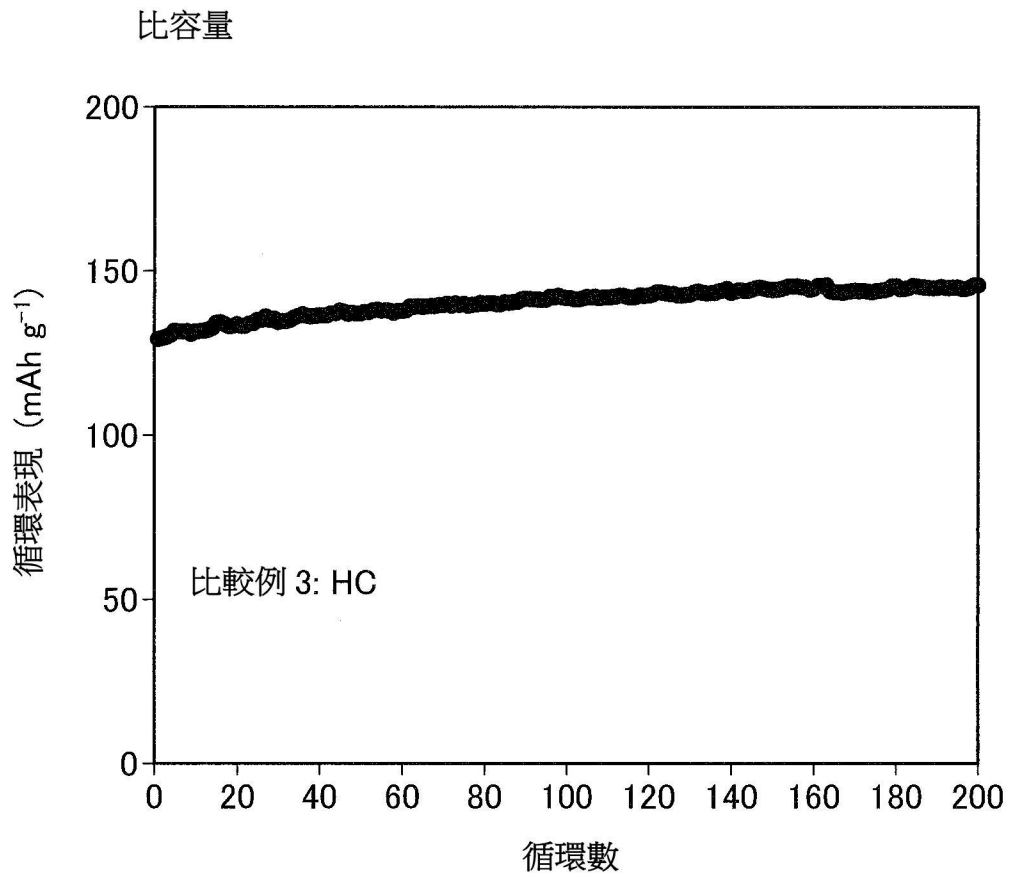
【圖 27】



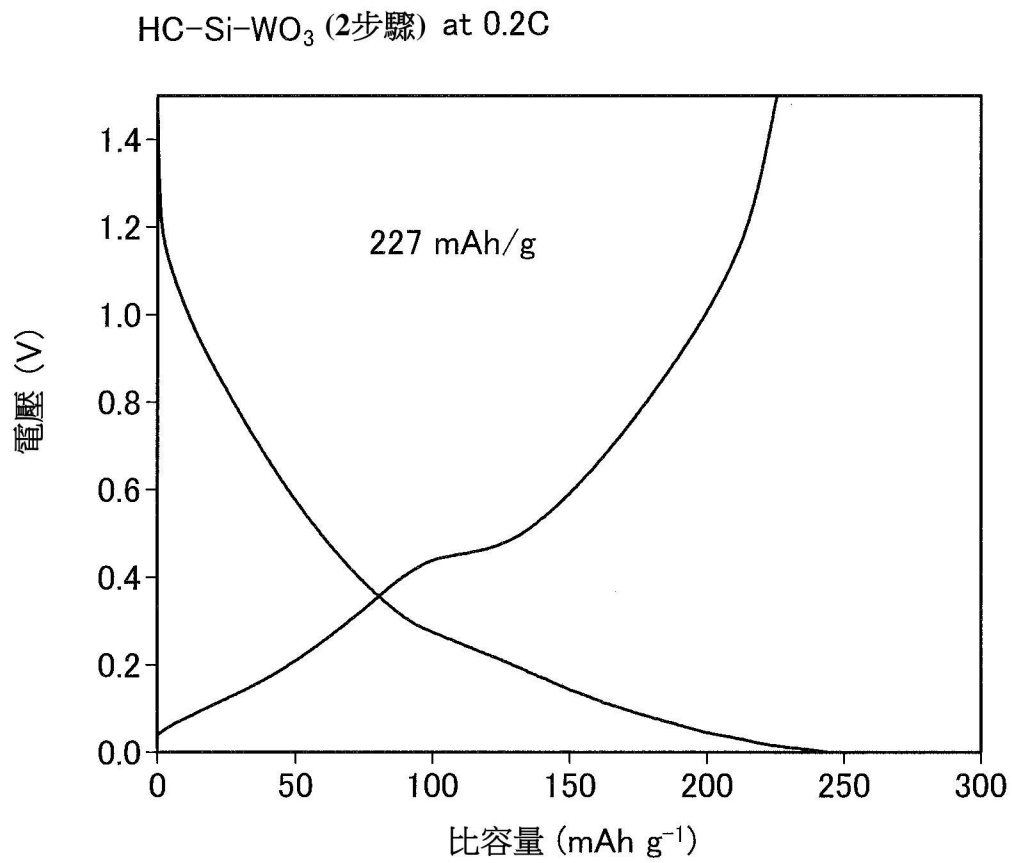
【圖 28】



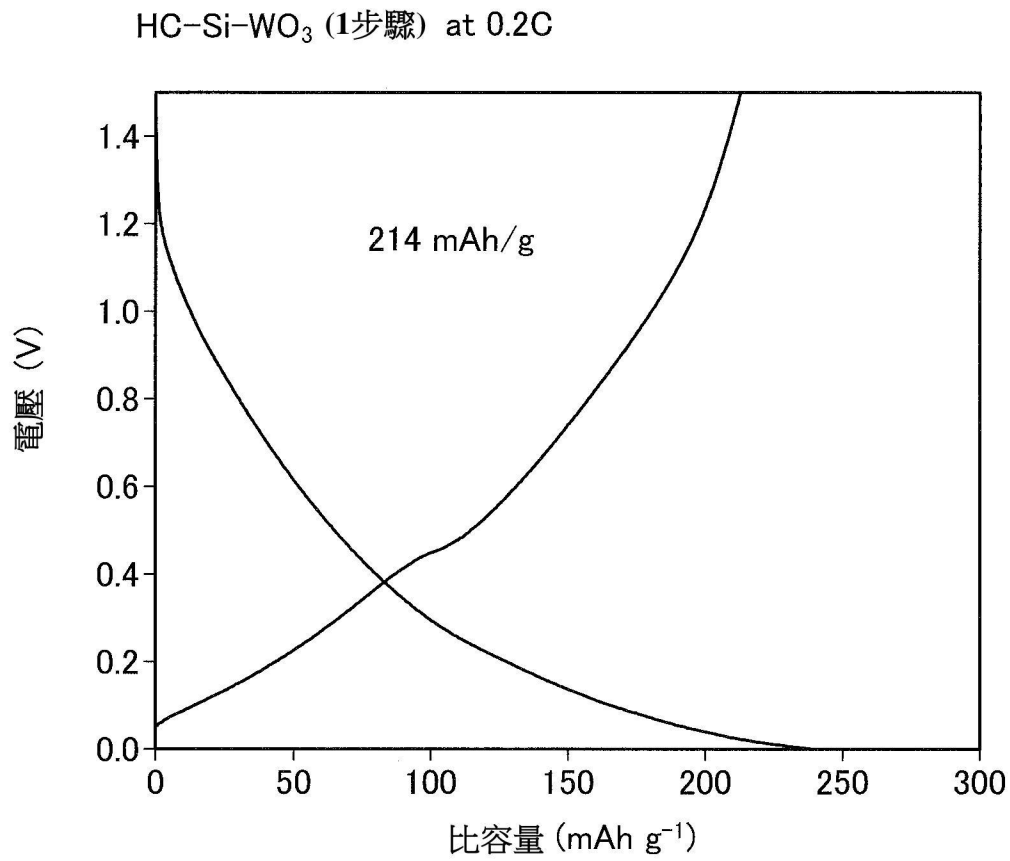
【圖 29】



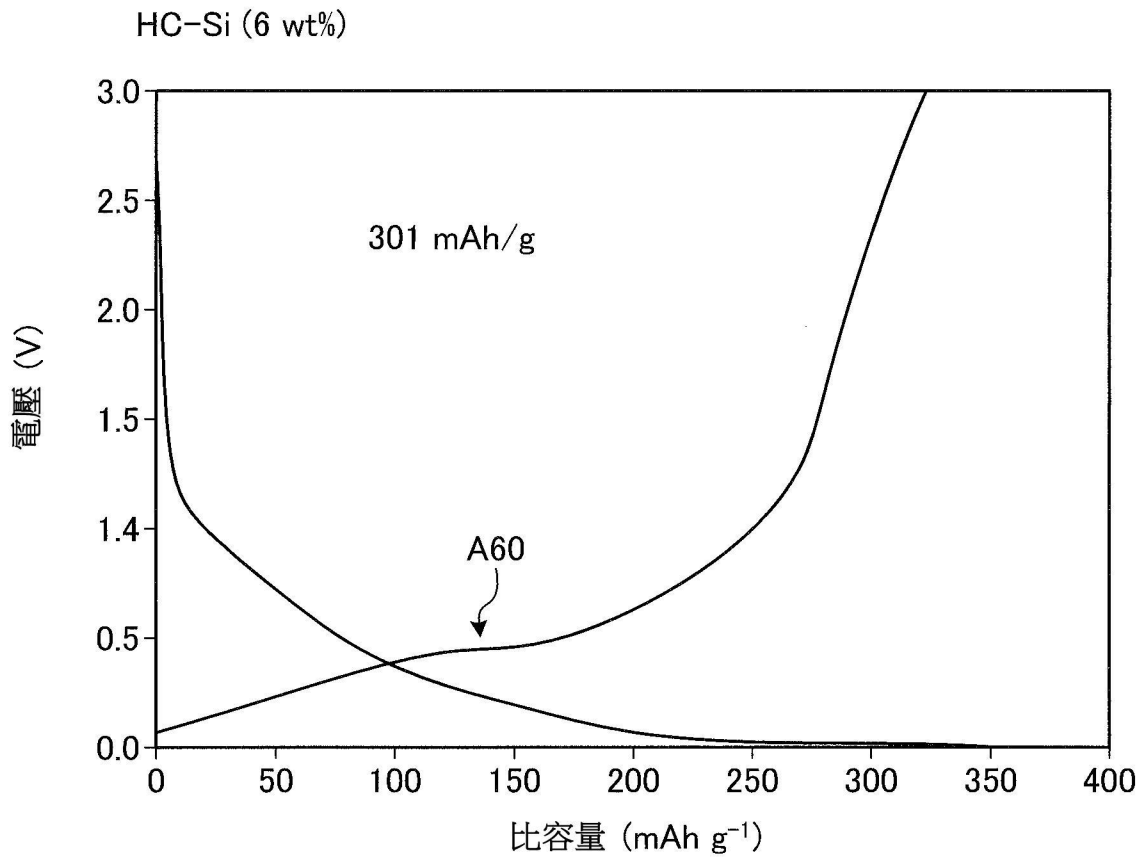
【圖 30】



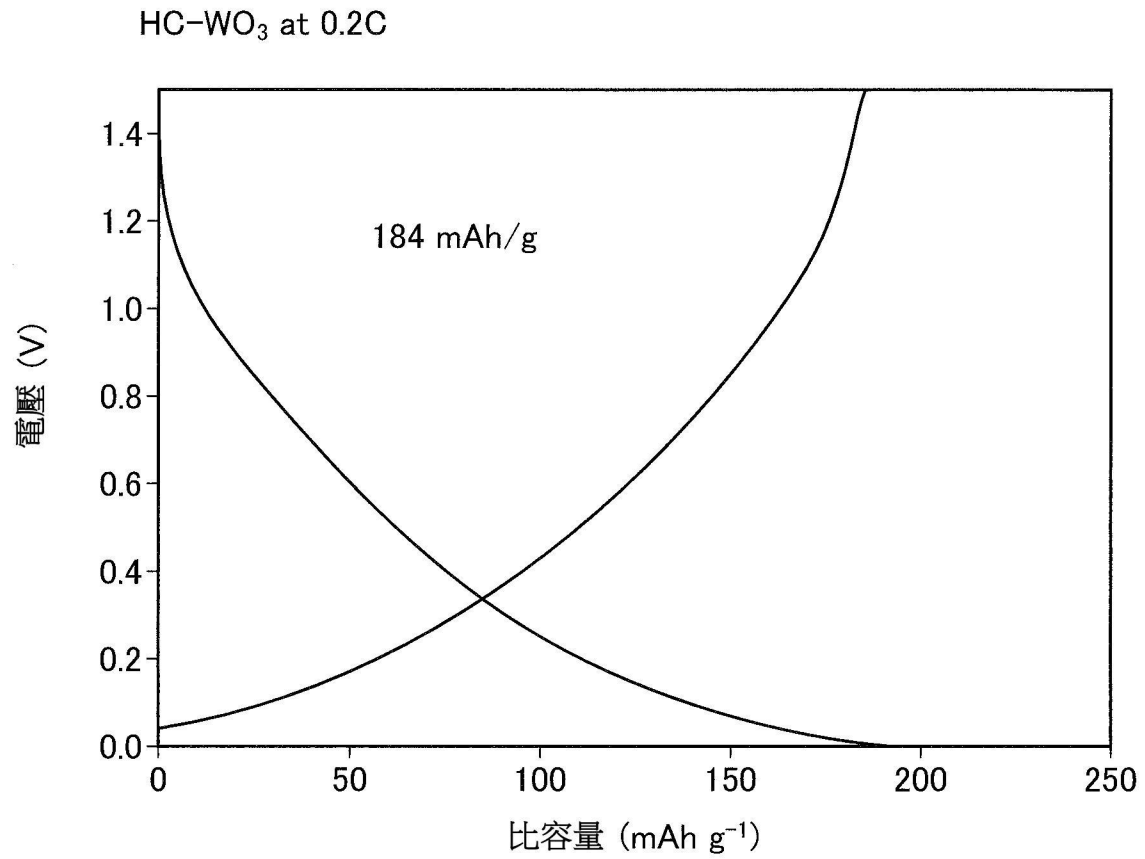
【圖 31】



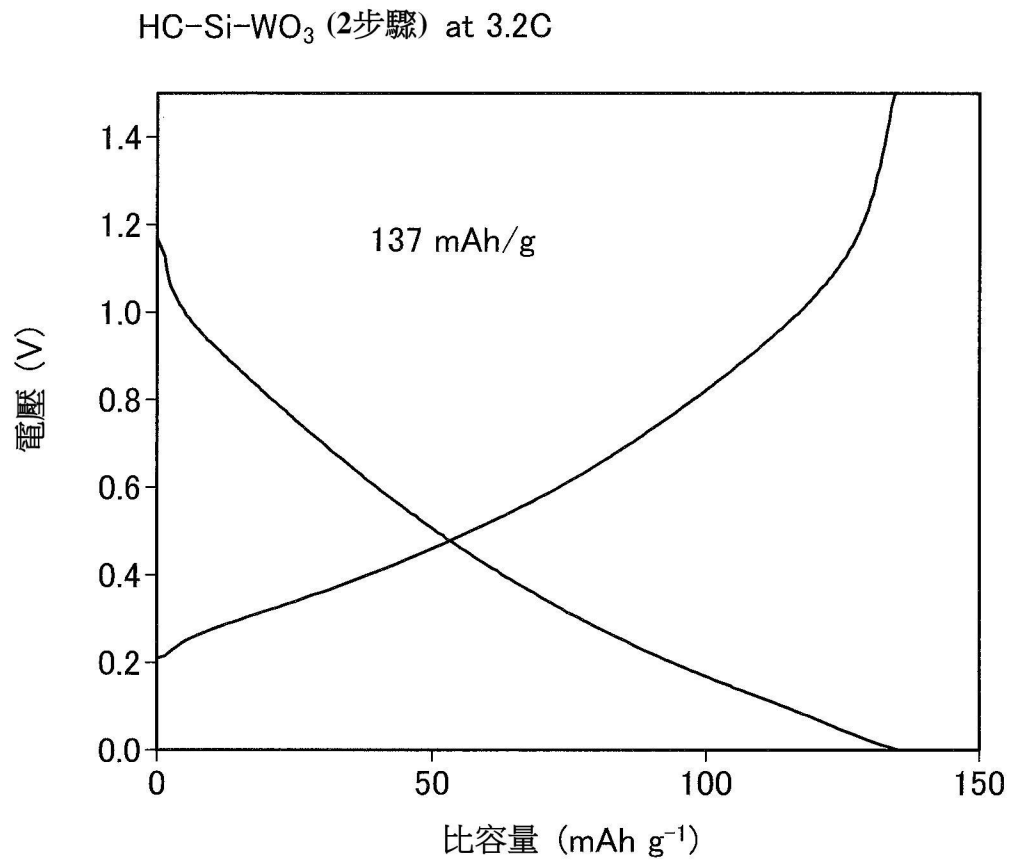
【圖 32】



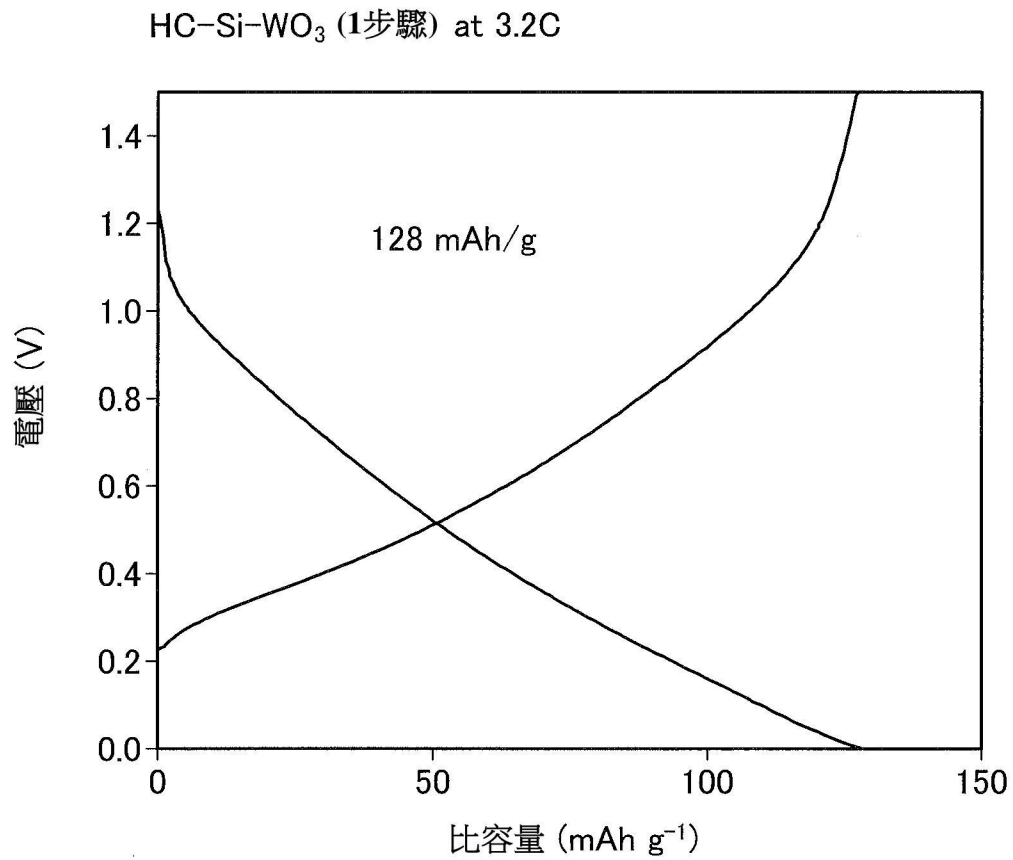
【圖 33】



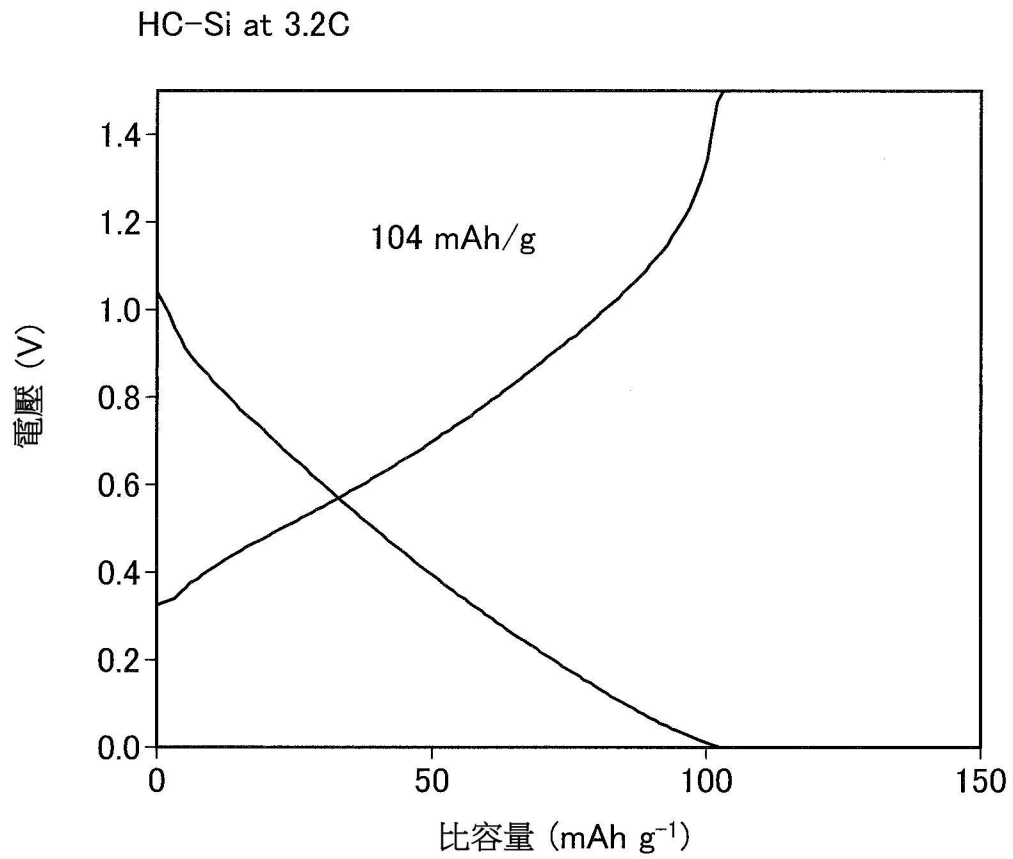
【圖 34】



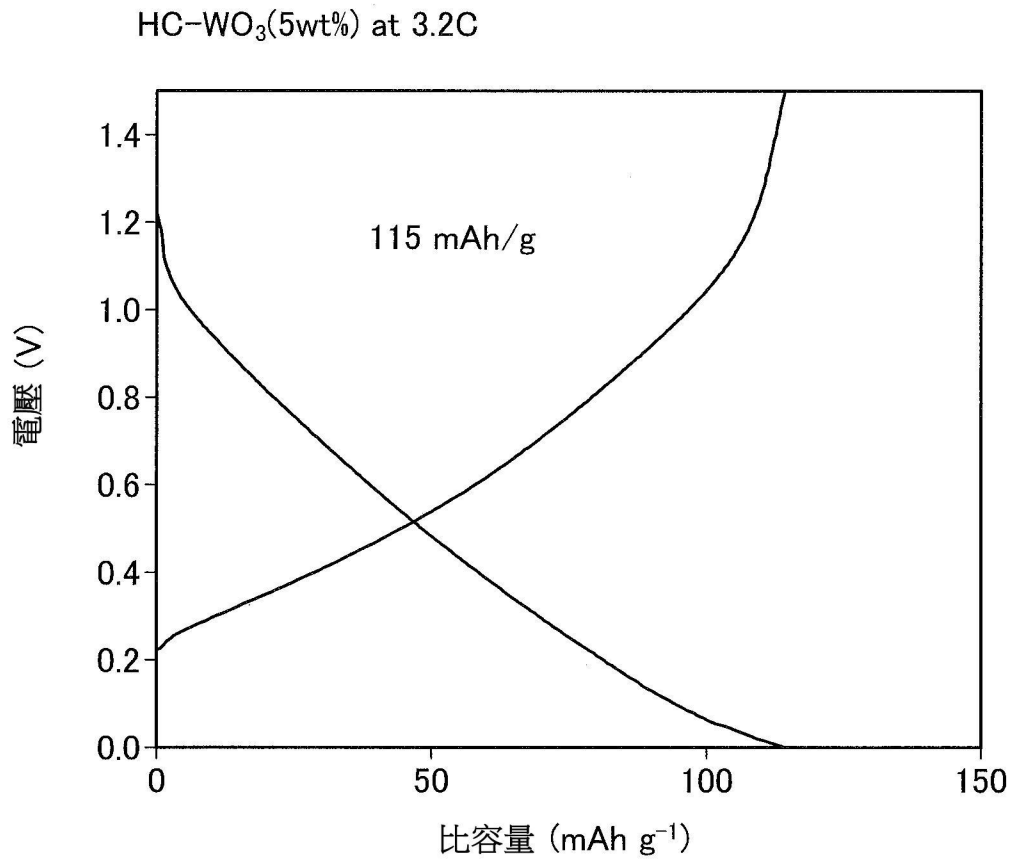
【圖 35】



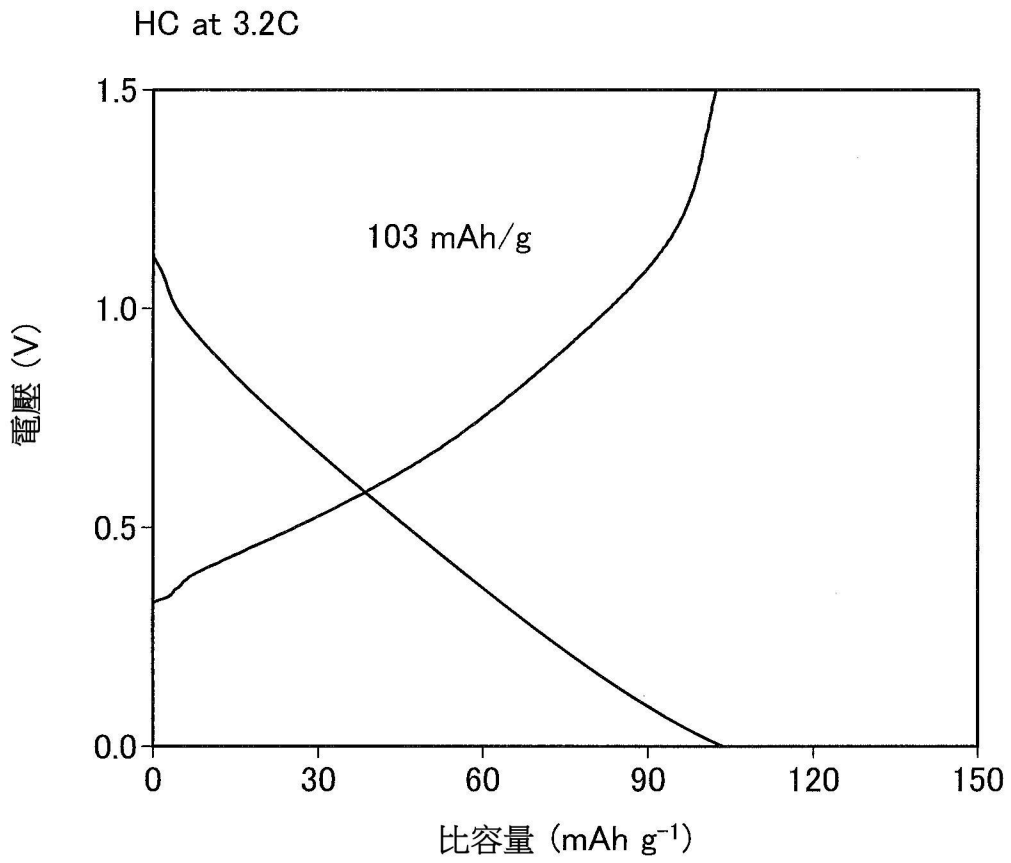
【圖 36】



【圖 37】



【圖 38】



【圖 39】