



(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 I873081 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：107117645

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 24 日

(51)Int. Cl. : **H01M4/485 (2010.01)****H01M4/58 (2010.01)****H01M4/139 (2010.01)**

(30)優先權：2017/06/01 日本

2017-109468

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：廣瀨貴一 HIROSE, TAKAKAZU (JP)；松野拓史 MATSUNO, TAKUMI (JP)；酒井
玲子 SAKAI, REIKO (JP)；高橋廣太 TAKAHASHI, KOHTA (JP)；粟野英和
AWANO, HIDEKAZU (JP)

(74)代理人：李世章；彭國洋

(56)參考文獻：

TW 201717457A

CN 105074971A

審查人員：葉猷全

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：7 共 59 頁

(54)名稱

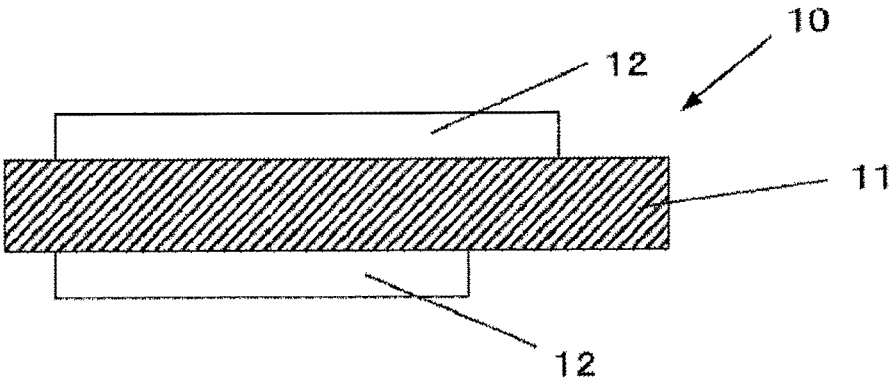
負極活性物質、混合負極活性物質材料、以及負極活性物質粒子的製造方法

(57)摘要

本發明是一種負極活性物質，其包含負極活性物質粒子，該負極活性物質的特徵在於：負極活性物質粒子含有矽化合物粒子，該矽化合物粒子包含矽化合物，該矽化合物包含氧，矽化合物粒子含有鋰化合物，構成矽化合物粒子之矽的至少一部分，以不含鋰之 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有鋰與 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 之化合物中的至少一種形態存在。藉此，提供一種負極活性物質、以及含有此負極活性物質之混合負極活性物質材料、還有可製造上述負極活性物質所包含的負極活性物質粒子之負極活性物質粒子的製造方法，該負極活性物質在作為二次電池的負極活性物質來使用時，可增加電池容量，並可提升循環特性及初始充放電特性。

無

指定代表圖：



符號簡單說明：

10 . . . 負極

11 . . . 集電體

12 . . . 負極活性物質層

第1圖



I873081

【發明摘要】

【中文發明名稱】負極活性物質、混合負極活性物質材料、以及負極活性物質粒子的製造方法

【英文發明名稱】無

【中文】本發明是一種負極活性物質，其包含負極活性物質粒子，該負極活性物質的特徵在於：負極活性物質粒子含有矽化合物粒子，該矽化合物粒子包含矽化合物，該矽化合物包含氧，矽化合物粒子含有鋰化合物，構成矽化合物粒子之矽的至少一部分，以不含鋰之 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有鋰與 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 之化合物中的至少一種形態存在。藉此，提供一種負極活性物質、以及含有此負極活性物質之混合負極活性物質材料、還有可製造上述負極活性物質所包含的負極活性物質粒子之負極活性物質粒子的製造方法，該負極活性物質在作為二次電池的負極活性物質來使用時，可增加電池容量，並可提升循環特性及初始充放電特性。

【英文】無

【指定代表圖】第1圖

【代表圖之符號簡單說明】

1 0 負 極

1 1 集 電 體

1 2 負 極 活 性 物 質 層

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】負極活性物質、混合負極活性物質材料、以及負極活性物質粒子的製造方法

【英文發明名稱】無

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種負極活性物質、混合負極活性物質材料、以及負極活性物質粒子的製造方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，以行動終端等為代表的小型電子機器廣泛普及，而強力要求進一步小型化、輕量化及長壽化。針對這種市場要求，推進了一種二次電池的開發，該二次電池特別小型且輕量，並且可獲得高能量密度。此二次電池的應用不限定於小型電子機器，對於以汽車等為代表的大型電子機器、以房屋等為代表的蓄電系統的應用也正在研究之中。

【0003】 其中，鋰離子二次電池易於進行小型化及高容量化，並且，能夠獲得比鉛電池、鎳鎘電池更高的能量密度，因此備受期待。

【0004】 上述鋰離子二次電池具備正極及負極、隔板（隔膜）還有電解液，而負極包含有與充放電反應相關的負極活性物質。

【0005】 作為此負極活性物質，廣泛使用碳系活性物質，另一方面，根據來自最近的市場要求，謀求進一步提升電池容量。為了提升電池容量，正在研究使用矽作為負極活性物質材料。其原因在於，矽的理論容量（ 4199 mA h/g ）比石墨的理論容量（ 372 mA h/g ）大了10倍以上，因此能夠期待大幅提升電池容量。作為負極活性物質材料的矽材料的開發，不僅針對矽單質（*simple substance*），針對以合金、氧化物為代表的化合物等也正在研究當中。另外，關於活性物質的形狀，從碳系活性物質所實施的標準塗佈型到直接沉積在集電體上的一體型皆有研究。

【0006】 然而，作為負極活性物質，若使用矽作為主要材料，則負極活性物質在充放電時會膨脹和收縮，因此，主要在負極活性物質的表層附近會變得容易碎裂。另外，在活性物質內部會生成離子性物質，於是負極活性物質會變成容易碎裂的物質。負極活性物質的表層碎裂會造成產生新生表面，於是活性物質的反應面積會增加。此時，因為在新生表面會發生電解液的分解反應，而且在新生表面會形成電解液的分解物也就是覆膜，故會消耗電解液。因此，電池的循環特性會變得容易下降。

【0007】 至今為止，為了提升電池的初始效率和循環特性，針對將矽材料作為主要材料的鋰離子二次電池用負極材料、電極構成進行了各種研究。

【0008】 具體而言，為了獲得良好的循環特性和高安全性，使用氣相法來同時沉積矽和非晶質二氧化矽（例如，參照專利文獻1）。另外，為了獲得高電池容量和安全性，在矽氧化物粒子的表層設置碳材料（導電材料）（例如，參照專利文獻2）。進一步，為了改善循環特性並且獲得高輸入輸出特性，製作含有矽和氧之活性物質，並且形成氧比率在集電體附近較高的活性物質層（例如，參照專利文獻3）。另外，為了提升循環特性，使矽活性物質中含有氧，而以成為下述的方式來形成：平均含氧量為40原子%（at%）以下，並且在集電體附近的含氧量較多（例如，參照專利文獻4）。

【0009】 另外，為了改善初次充放電效率，使用含有Si相、 SiO_2 、 M_yO 金屬氧化物之奈米複合物（例如，參照專利文獻5）。另外，為了改善循環特性，將 SiO_x （ $0.8 \leq x \leq 1.5$ ，粒徑範圍 = $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ ）與碳材料混合並進行高溫煅燒（例如，參照專利文獻6）。另外，為了改善循環特性，將負極活性物質中的氧相對於矽的莫耳比設為0.1～1.2，並在活性物質與集電體的界面附近，以氧量相對於矽量的莫耳比的最大值與最小值的差值成為0.4以下的範圍內的方式，來實行活性物質的控制（例如，參照專利文獻7）。另外，為了提升電池的負載特性，使用含有鋰之金屬氧化物（例如，參照專利文獻8）。另外，為了改善循環特性，在矽材料表層形成矽烷化合物等疏水層（例如，參照專利文獻9）。另外，為了改善循環

特性，使用氧化矽，並在其表層形成石墨覆膜，藉此賦予導電性（例如，參照專利文獻10）。在專利文獻10中，關於由與石墨覆膜相關的拉曼光譜（Raman spectrum）所獲得的位移值，在 1330 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 處出現寬峰，並且該等的強度比 I_{1330}/I_{1580} 成為 $1.5 < I_{1330}/I_{1580} < 3$ 。另外，為了高電池容量、改善循環特性，使用一種粒子，其具有分散於二氧化矽中的矽微晶相（例如，參照專利文獻11）。另外，為了提升過充電、過放電的特性，使用一種將矽與氧的原子數比控制在 $1:y$ （ $0 < y < 2$ ）之矽氧化物（例如，參照專利文獻12）。

[先前技術文獻]

（專利文獻）

【0010】 專利文獻1：日本特開2001-185127號公報

專利文獻2：日本特開2002-042806號公報

專利文獻3：日本特開2006-164954號公報

專利文獻4：日本特開2006-114454號公報

專利文獻5：日本特開2009-070825號公報

專利文獻6：日本特開2008-282819號公報

專利文獻7：日本特開2008-251369號公報

專利文獻8：日本特開2008-177346號公報

專利文獻9：日本特開2007-234255號公報

專利文獻10：日本特開2009-212074號公報

專利文獻11：日本特開2009-205950號公報

專利文獻12：日本特許第2997741號說明書

【發明內容】**【0011】 [發明所欲解決的問題]**

如上所述，近年來，以行動終端等為代表的小型電子機器的高性能化、多功能化不斷進展，其主要電源也就是鋰離子二次電池尋求著電池容量的增加。作為解決此問題的一種手法，期望開發一種鋰離子二次電池，其由使用矽材料作為主要材料之負極所構成。另外，期望使用矽材料所製成的鋰離子二次電池，其初始充放電特性和循環特性會與使用碳系活性物質所製成的鋰離子二次電池同等相近。電池的循環特性，其能夠藉由使用氧化矽材料來明顯提升。另外，作為提升電池的初始效率的方法，能夠使用在氧化矽材料中摻雜鋰的方法。然而，雖然這樣能夠大幅提升使用矽材料所製成的負極活性物質的特性，但與碳材料相比，矽材料的循環特性還是較低，尚無提出一種矽材料，其循環特性與碳材料同等。

【0012】 本發明是有鑑於前述問題而完成，目的在於提供一種負極活性物質、以及含有此負極活性物質之混合負極活性物質材料，該負極活性物質在作為二次電池的負極活性物質來使用時，可增加電池容量，並可提升循環特性及初始充放電特性。另外，目的還在於提供一種負極活性物質粒子的製造方法，其可製造上述負極活性物質所包含的負極活性物質粒子。

【0013】 [用以解決問題的技術手段]

為了達成上述目的，本發明提供一種負極活性物質，其包含負極活性物質粒子，該負極活性物質的特徵在於：前述負極活性物質粒子含有矽化合物粒子，該矽化合物粒子包含矽化合物，該矽化合物包含氧，該矽化合物粒子含有鋰化合物，構成前述矽化合物粒子之矽的至少一部分，以不含鋰之 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有鋰與 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 之化合物中的至少一種形態存在。

【0014】 本發明的負極活性物質（以下，也稱作矽系負極活性物質），其包含負極活性物質粒子（以下，也稱作矽系負極活性物質粒子），該負極活性物質粒子包含矽化合物粒子，因此，能夠提升電池容量。另外，藉由矽化合物粒子包含鋰化合物，能夠降低充電時產生的不可逆容量。另外，本發明的負極活性物質，其構成負極活性物質粒子之矽的至少一部分，以不含鋰之 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有鋰與 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 之化合物中的至少一種形態存在，因此，會成為可提升電池的循環特性。

【0015】 此時，較佳是：前述矽化合物粒子，其在進行X射線吸收微結構分析（XAFS）時所獲得之X射線吸收波譜的矽的K邊緣的X射線吸收近邊緣結構（X-ray absorption near edge structure，XANES）區域中，於能量 $1844\text{ eV} \sim 1846.5\text{ eV}$ 的範圍內，具有峰或肩峰（shoulder peak）。

【0016】 若是如此，則作為矽元素，存在 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ ，因此，會成為可提升電池的循環特性。

【0017】 另外，此時，較佳是：前述矽化合物粒子，其在充電過程中，隨著充電量增加，前述矽的 K 邊緣的 XANES 區域中，於能量 $1844\text{ eV} \sim 1846.5\text{ eV}$ 的範圍內出現的峰或肩峰的強度變強。

【0018】 若是具有這種峰，則在使用本發明的負極活性物質所製成的電池中，會成為可進一步改善電池的循環特性。

【0019】 另外，較佳是：前述矽化合物粒子，其在進行 X 射線吸收微結構分析時所獲得之 X 射線吸收波譜的氧的 K 邊緣的 XANES 區域中，於能量 534 eV 以上且未滿 535 eV 的位置具有峰。

【0020】 在氧的 K 邊緣的 XANES 區域中，於能量 534 eV 出現的峰歸因於 Li-O 鍵結，另外，於 535 eV 出現的峰則歸因於 Si-O 鍵結。在接近 534 eV 的位置具有峰，意謂一部分的 Si-O 鍵結已變化為穩定的 Li-O 鍵結。若是如此，則能夠使伴隨充放電而來的塊體相 (bulk phase) 構造的變化穩定。

【0021】 另外，較佳是：前述矽化合物粒子，包含 Li_2SiO_3 及 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中的至少一種以上來作為前述鋰化合物。

【0022】 若作為鋰化合物，矽化合物粒子包含相對穩定的上述矽酸鋰，則能夠提升負極活性物質的初始充放電特性和循環特性，而且會更加提升負極活性物質的在電極製作時的對漿料的穩定性。

【0023】 另外，較佳是：構成前述矽化合物之矽與氧的比，在 SiO_x ： $0.5 \leq x \leq 1.6$ 的範圍內。

【0024】 若是這種矽化合物，也就是含有由 SiO_x 表示的氧化矽之負極活性物質，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ，則會成為一種負極活性物質，其循環特性更加良好。

【0025】 另外，較佳是：前述矽化合物粒子，其藉由使用 $\text{Cu-K}\alpha$ 射線而實行的 X 射線繞射所獲得的歸因於 $\text{Si}(111)$ 結晶面的繞射峰的半值寬度 (2θ) 為 1.2° 以上，並且，對應於該結晶面的微晶尺寸為 7.5 nm 以下。

【0026】 若將矽化合物粒子具有上述矽結晶性之負極活性物質作為鋰離子二次電池的負極活性物質來使用，則能夠獲得更加良好的循環特性和初始充放電特性。

【0027】 另外，較佳是：前述負極活性物質粒子的中值粒徑為 $1.0\text{ }\mu\text{ m}$ 以上且 $15\text{ }\mu\text{ m}$ 以下。

【0028】 若中值粒徑為 $1.0\text{ }\mu\text{ m}$ 以上，則能夠抑制每單位質量相應的表面積增加所造成的電池不可逆容量增加。另一方面，藉由將中值粒徑設為 $15\text{ }\mu\text{ m}$ 以下，則粒子不易碎裂，因此不易產出新生表面。

【0029】 另外，較佳是：前述負極活性物質粒子在表層部包含碳材料。

【0030】 如此一來，藉由負極活性物質粒子在其表層部包含碳材料，能夠獲得導電性的提升，因此當將含有這種負極活性物質粒子之負極活性物質作為二次電池的負極活性物質來使用時，能夠提升電池特性。

【0031】 另外，較佳是：前述碳材料的平均厚度為5 nm以上且5000 nm以下。

【0032】 若碳材料的平均厚度為5 nm以上，則能夠獲得導電性的提升。另外，若所包覆的碳材料的平均厚度為5000 nm以下，則藉由將含有這種負極活性物質粒子之負極活性物質用於鋰離子二次電池，能夠確保充分量的矽化合物粒子，因此能夠抑制電池容量下降。

【0033】 進一步，為了達成上述目的，本發明提供一種混合負極活性物質材料，其特徵在於：包含上述本發明的負極活性物質與碳系活性物質。

【0034】 如此一來，作為用以形成負極活性物質層的材料，包含本發明的矽系負極活性物質還有碳系活性物質，藉此能夠提升負極活性物質層的導電性，此外還可緩和伴隨充電所引起的膨脹應力。另外，藉由將矽系負極活性物質混合至碳系活性物質中，能夠增加電池容量。

【0035】 進一步，為了達成上述目的，本發明提供一種負極活性物質粒子的製造方法，該負極活性物質粒子含有矽化合物粒子，該製造方法的特徵在於，藉由下述步驟來製造負極活性物質粒子：製作矽化合物粒子的步驟，該矽化合物粒子包含矽化合物，該矽化合物包含氧；對前述矽化合物粒子插入鋰的步驟；將前述已插有鋰之矽化合物粒子，在爐內一邊攪拌一邊熱處理，藉此，將構成前述矽化合物粒子之矽的至少一部分，製成以不含鋰之 $\text{Si}^{2+} \sim$

Si^{3+} 的氧化物、以及含有鋰與 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 之化合物中的至少一種形態存在的步驟。

【0036】 藉由這種製造方法，則能夠製造一種負極活性物質粒子，其在作為二次電池的負極活性物質來使用時，會增加電池容量，並會提升循環特性和初始充放電特性。

【0037】 [發明的功效]

本發明的負極活性物質，其在作為二次電池的負極活性物質來使用時，為高容量且能夠獲得良好的循環特性和初始充放電特性。另外，在含有此負極活性物質之混合負極活性物質材料中也能夠獲得同樣的效果。

【0038】 另外，若是本發明的負極活性物質粒子的製造方法，則能夠製造一種負極活性物質粒子，其在作為二次電池的負極活性物質來使用時，為高容量且具有良好的循環特性和初始充放電特性。

【圖式簡單說明】

【0039】 第1圖是表示包含本發明的負極活性物質之非水電解質二次電池用負極的構成的一例的剖面圖。

第2圖是表示在本發明的負極活性物質粒子的製造方法中，電化學鋰摻雜所能夠使用的改質裝置的一例的示意圖。

第3圖是在實施例1-1與比較例1-1中測定的矽的K邊緣的波譜。

第4圖是在實施例1-2與比較例1-1中測定的氧的K邊緣的波譜。

第5圖是表示包含本發明的負極活性物質之鋰離子二次電池的構成（層合薄膜型）的一例的分解圖。

第6圖是在充電實施例1-2的鋰離子二次電池時所測定的矽的K邊緣的波譜。

第7圖是在充電比較例1-1的鋰離子二次電池時所測定的矽的K邊緣的波譜。

【實施方式】

【0040】 以下，針對本發明來說明實施型態，但本發明並非被限定於此實施型態。

【0041】 如前所述，作為增加鋰離子二次電池的電池容量的一種手法，研究了使用下述負極來作為鋰離子二次電池的負極，該負極是將矽材料作為主要材料來使用。期望這種使用矽材料所製成的鋰離子二次電池，其初始充放電特性及循環特性會與使用碳系活性物質所製成的鋰離子二次電池同等相近。然而，以往尚無提出一種負極活性物質，其在作為鋰離子二次電池的負極活性物質來使用時，會顯示與碳系活性物質同等的初始充放電特性及循環特性。

【0042】 因此，本發明人為了獲得一種負極活性物質而重複認真地進行了研究，該種負極活性物質在作為二次電池的負極活性物質來使用時，可增加電池容量，並可提升

循環特性及初始充放電特性，而完成本發明。其結果，發現在使用一種負極活性物質時，能夠獲得高電池容量及良好的循環特性，因而完成本發明，該負極活性物質包含負極活性物質粒子，該負極活性物質的特徵在於：負極活性物質粒子含有矽化合物粒子，該矽化合物粒子包含矽化合物，該矽化合物包含氧，該矽化合物粒子含有鋰化合物，構成矽化合物粒子之矽的至少一部分，以不含鋰之 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有鋰與 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 之化合物中的至少一種形態存在。

【0043】 <負極>

首先，針對負極（非水電解質二次電池用負極）來作說明。第1圖是表示本發明的負極的構成的一例的剖面圖。

【0044】 [負極的構成]

如第1圖所示，負極10成為在負極集電體11上具有負極活性物質層12的構成。另外，負極活性物質層12可設置於負極集電體11的雙面或是僅設置於單面。進一步，若是使用本發明的負極活性物質所製成，則可以沒有負極集電體11。

【0045】 [負極集電體]

負極集電體11是優良的導電性材料，並且是利用機械強度特別突出的物質所構成。作為能夠用於負極集電體11的導電性材料，能夠舉出例如銅（Cu）和鎳（Ni）。

另外，此導電性材料較佳是不會與鋰（Li）形成金屬間化合物（intermetallic compound）的材料。

【0046】 負極集電體11，較佳是：在主要元素之外還包含碳（C）和硫（S）等。其原因在於，如此則負極集電體11的物理強度會提升。特別是因為，在負極具有充電時會膨脹的活性物質層的情況下，若集電體包含上述元素，則具有抑制包含有集電體之電極發生變形的效果。上述含有元素的各自的含量雖無特別限定，但其中較佳是100質量ppm以下。其原因在於，如此則能夠獲得較高的變形抑制效果。藉由這種變形抑制效果，能夠更加提升循環特性。

【0047】 另外，負極集電體11的表面可經過粗糙化也可未經粗糙化。被粗糙化的負極集電體，例如是經過電解處理、壓紋（embossment）處理或化學蝕刻處理的金屬箔等。未被粗糙化的負極集電體，例如是軋製金屬箔等。

【0048】 [負極活性物質層]

第1圖的負極活性物質層12包含可吸存、放出鋰離子之本發明的負極活性物質，從電池設計方面的觀點，尚可包含負極黏結劑（binder）和導電助劑等其他材料。本發明的負極活性物質包含負極活性物質粒子，此負極活性物質粒子包含矽化合物粒子，該矽化合物粒子包含矽化合物，該矽化合物包含氧。

【0049】 構成此矽化合物之矽與氧的比，其較佳是在 SiO_x ： $0.5 \leq x \leq 1.6$ 的範圍內。若x是0.5以上，則氧的

比率比矽單質更高，因此循環特性會成為良好。若 x 是 1.6 以下，則矽氧化物的電阻不會變得過高，因此較佳。其中， SiO_x 的組成較佳是 x 接近 1 者。其原因在於，如此則能夠獲得高循環特性。並且，本發明中的矽化合物的組成並非必然是指純度 100%，亦可包含微量的雜質元素。如此一來，本發明的負極活性物質，其包含負極活性物質粒子，該負極活性物質粒子包含矽化合物粒子，因此，能夠提升電池容量。

【0050】 另外，在本發明的負極活性物質中，矽化合物粒子含有鋰化合物。更具體而言，矽化合物粒子較佳是含有 Li_2SiO_3 及 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中的至少一種以上。這種矽化合物粒子，其由於將矽化合物中的 SiO_2 成分部分預先改質成另外的矽酸鋰，該 SiO_2 成分在電池充放電之際插入鋰和使鋰脫離時會變得不穩定化，因此，能夠降低充電時所產生的不可逆容量。另外，若作為鋰化合物，矽化合物粒子包含這些相對穩定的矽酸鋰，則能夠更加提升負極活性物質的在電極製作時的對漿料的穩定性。

【0051】 另外，藉由在矽化合物粒子的塊體內部存在 Li_2SiO_3 及 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的至少一種以上，電池特性會提升，但在使二種以上的鋰化合物共存的情況下，電池特性會更加提升。在這種鋰化合物中，矽元素的價數是 +4 (Si^{4+})。並且，這些矽酸鋰可以利用核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 或 X 射線光電子能譜 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 來

定量。XPS與NMR的測定能夠藉由例如以下的條件來進行。

XPS

- ・ 裝置：X射線光電子能譜儀
- ・ X射線源：單色化的Al K α 射線
- ・ X射線焦斑（spot）直徑：100 μ m
- ・ 氬（Ar）離子槍濺射條件：0.5 kV / 2 mm $\times$ 2 mm

^{29}Si MAS NMR（ ^{29}Si -魔角旋轉核磁共振）

- ・ 裝置：Bruker公司製的700 NMR光譜儀
- ・ 探針：4 mm HR-MAS轉子（rotor）50 μ L
- ・ 試料旋轉速度：10 kHz
- ・ 測定環境溫度：25 $^{\circ}\text{C}$

【0052】 進一步，本發明的負極活性物質，其構成矽化合物粒子之矽的至少一部分，以不含鋰之 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有鋰與 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 之化合物中的至少一種形態存在。這意謂著，將 Si^{2+} 及 Si^{3+} 中的任一者或二者，以不含鋰之氧化物的形態、以及含有鋰之化合物的形態中的至少一種形態來包含。另外，含有鋰與 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 之化合物，其是 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的氧化物吸存有鋰的狀態，因此難以分子式或組成式來記載。

【0053】 一般的氧化矽材料會因進行充電而發生矽與鋰的反應也就是鋰的矽化（silicidation）反應、與二氧化矽與鋰的反應也就是鋰的矽酸鹽化（silicatization）反應，於是矽會單獨具有容量。亦

即，矽會單獨作為吸存鋰或使鋰脫離之活性物質來發揮作用。此處，藉由具有4價的矽之二氧化矽與鋰的反應也就是充電時的鋰的矽酸鹽化反應所生成的 Li_4SiO_4 等矽酸鋰，其具有4價的矽，這種矽酸鋰是穩定的鋰化合物而不易使鋰脫離。因此，此矽酸鋰不會作為活性物質來發揮作用，而會成為不可逆容量。另一方面，以 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 形態存在的矽，其會作為活性物質來發揮作用，並且，在此中間價態的矽具有 $\text{Si}-\text{O}$ 鍵結的狀態下即運行充放電循環。因此，本發明的負極活性物質，其藉由存在 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 形態的矽，能夠提升循環性。特別是，在中間價態的矽（並非 Si^0 或 Si^{4+} ，而是 Si^+ 、 Si^{2+} 、 Si^{3+} ）中，價數較大者會更加提升循環特性。亦即，比起價數是1的矽，如本發明般地存在價數是2、3的矽會更加提升循環特性。

【0054】 另外，在本發明中，較佳是：矽化合物粒子，其在進行X射線吸收微結構分析時所獲得之X射線吸收波譜的矽的K邊緣的XANES區域中，於能量 $1844\text{ eV} \sim 1846.5\text{ eV}$ 的範圍內，具有峰或肩峰。在此範圍出現的峰或肩峰，其歸因於 Si^{2+} 和 Si^{3+} 。因此，若出現這種峰或肩峰，則藉由具有穩定的相構造，能夠明顯提升電池的循環性。並且，於上述範圍內具有峰或肩峰，其是進行波形分離模擬來加以確認。

【0055】 另外，在本發明中，較佳是：矽化合物粒子，其在充電過程中，隨著充電量增加，上述矽的K邊緣的

XANES 區域中，於能量 $1844\text{ eV} \sim 1846.5\text{ eV}$ 的範圍內出現的峰或肩峰的強度變強。認為若是如此，則具有上述價數的矽元素對充電有所貢獻，而形成穩定的相構造，於是能夠提升循環性。

【0056】 進一步，在本發明中，較佳是：矽化合物粒子，其在進行 X 射線吸收微結構分析時所獲得之 X 射線吸收波譜的氧的 K 邊緣的 XANES 區域中，於能量 534 eV 以上且未滿 535 eV 的位置具有峰。在能量 534 eV 出現的峰歸因於 Li-O 鍵結，另外，在 535 eV 出現的峰則歸因於 Si-O 鍵結。在接近 534 eV 的位置具有峰，意謂一部分的 Si-O 鍵結已變化為穩定的 Li-O 鍵結。若是如此，則能夠使伴隨充放電而來的塊體相構造的變化穩定。並且，於上述範圍內具有峰或肩峰，其是進行波形分離模擬來加以確認。

【0057】 另外，較佳是：矽化合物粒子，其藉由使用 Cu-K α 射線而實行的 X 射線繞射所獲得的歸因於 Si (111) 結晶面的繞射峰的半值寬度 (2θ) 為 1.2° 以上，並且，對應於該結晶面的微晶尺寸為 7.5 nm 以下。另外，特佳是：此微晶尺寸小，實質上為非晶質。此峰在結晶性高時 (半值寬度狹窄時) 會出現在 $2\theta = 28.4 \pm 0.5^\circ$ 附近。在矽化合物粒子中，矽化合物的矽結晶性越低越好，特別是，若矽結晶的存在量少，則能夠提升電池特性，進一步，能夠生成穩定的鋰化合物。

【0058】 另外，在本發明的負極活性物質中，較佳是：負極活性物質粒子在表層部包含碳材料。藉由負極活性物

質粒子在其表層部包含碳材料，能夠獲得導電性的提升，因此，在將含有這種負極活性物質粒子之負極活性物質作為二次電池的負極活性物質來使用時，能夠提升電池特性。

【0059】此時，較佳是：負極活性物質粒子的表層部的碳材料的平均厚度為5 nm以上且5000 nm以下。若碳材料的平均厚度為5 nm以上，則能夠獲得導電性的提升。另外，若所包覆的碳材料的平均厚度為5000 nm以下，則在將含有這種負極活性物質粒子之負極活性物質作為鋰離子二次電池的負極活性物質來使用時，能夠抑制電池容量的下降。

【0060】此碳材料的平均厚度，能夠藉由例如以下的順序來算出。首先，藉由穿透式電子顯微鏡（TEM）在任意倍率下觀察負極活性物質粒子。此倍率較佳是能夠以可測定厚度的方式而以目視確認碳材料的厚度的倍率。接著，在任意的15點測定碳材料的厚度。在此情況下，較佳是盡可能不要集中在特定的地方，廣泛且隨機地設定測定位置。最後，算出上述15個點的碳材料的厚度的平均值。

【0061】碳材料的包覆率雖無特別限定，但期望盡可能較高。若包覆率是30%以上，則導電性會更加提升故較佳。碳材料的包覆手法雖無特別限定，但較佳是糖碳化法、烴氣的熱分解法。其原因在於，如此能夠提升包覆率。

【0062】 另外，較佳是：負極活性物質粒子的中值粒徑（ D_{50} ：累計體積成為50%時的粒徑）為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上且 $15\ \mu\text{m}$ 以下。其原因在於，若中值粒徑在上述範圍內，則在充放電時鋰離子的吸存、放出會變得容易，並且負極活性物質粒子會變得不易碎裂。若中值粒徑為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上，則能夠縮減負極活性物質粒子的每單位質量相應的表面積，而能夠抑制電池的不可逆容量的增加。另一方面，藉由將中值粒徑設為 $15\ \mu\text{m}$ 以下，粒子會成為不易碎裂，因此會成為不易產出新生表面。

【0063】 另外，負極活性物質層12可包含混合負極活性物質材料，該混合負極活性物質材料包含上述本發明的負極活性物質（矽系負極活性物質）與碳系活性物質。藉此，負極活性物質層的電阻下降，並可緩和伴隨充電所引起的膨脹應力。作為碳系活性物質，能夠使用例如：熱分解碳（pyrolytic carbon）類、焦炭（coke）類、玻璃狀碳纖維、有機高分子化合物煅燒物、碳黑類等。

【0064】 另外，較佳是：在混合負極活性物質材料中，相對於本發明的矽系負極活性物質與碳系活性物質的質量的合計量，矽系負極活性物質的質量比率是6質量%以上。若相對於矽系負極活性物質與碳系活性物質的質量的合計量，矽系負極活性物質的質量比率是6質量%以上，則會成為可確實提升電池容量。

【0065】 另外，作為負極活性物質層所包含的負極黏結劑，能夠使用例如高分子材料、合成橡膠等的任一種以

上。高分子材料例如是聚偏二氟乙烯、聚醯亞胺、聚醯胺－醯亞胺、聚芳醯胺（aramid）、聚丙烯酸、聚丙烯酸鋰、羧甲基纖維素等。合成橡膠例如是苯乙烯－丁二烯系橡膠、氟系橡膠、乙烯-丙烯-二烯共聚物等。

【0066】 作為負極導電助劑，能夠使用例如碳黑、乙炔黑、石墨、科琴黑（Ketjen black）、奈米碳管、奈米碳纖維等碳材料之中的任一種以上。

【0067】 負極活性物質層利用例如塗佈法來形成。塗佈法是指如下所述的方法：使矽系負極活性物質與上述黏結劑等且依據需求混合導電助劑、碳系活性物質後，使其分散於有機溶劑或水等之中，然後加以塗佈。

【0068】 [負極的製造方法]

負極10能夠藉由例如以下順序來製造。首先，說明負極活性物質所包含的負極活性物質粒子的製造方法。一開始，製作矽化合物粒子，該矽化合物粒子包含矽化合物，該矽化合物包含氧。隨後，對矽化合物粒子插入鋰。隨後，將已插有鋰之矽化合物粒子，在爐內一邊攪拌一邊熱處理，藉此，將構成矽化合物粒子之矽的至少一部分，製成以不含鋰之 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有鋰與 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 之化合物中的至少一種形態存在。如此般地實行，製作負極活性物質粒子。此時，在熱處理中，藉由進行矽化合物粒子的攪拌，能夠穩定地生成 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 。若在熱處理時不進行攪拌，則無法穩定地生成 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 。

【0069】 利用這種製造方法所製造的負極活性物質，其可形成具有特定價數的矽化合物，而能夠製造一種負極活性物質，其在作為二次電池的負極活性物質來使用時，為高容量且具有良好的循環特性和初始充放電特性。

【0070】 接著，更具體地說明本發明的負極活性物質的製造方法。

【0071】 首先，製作矽化合物粒子，該矽化合物粒子包含矽化合物，該矽化合物包含氧。以下，作為含有氧之矽化合物，說明使用由 SiO_x 表示的氧化矽的情況，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ 。首先，在惰性氣體存在下和在減壓下，於 $900^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ 的溫度範圍內加熱用於產生氧化矽氣體的原料以產生氧化矽氣體。此時，原料能夠使用金屬矽粉末與二氧化矽粉末的混合物。若考慮金屬矽粉末表面的氧及反應爐中的微量的氧的存在，則較期望混合莫耳比是在 $0.8 < \text{金屬矽粉末} / \text{二氧化矽粉末} < 1.3$ 的範圍內。

【0072】 所產生的氧化矽氣體，在吸附板上進行固體化並沉積。隨後，在將反應爐內的溫度降低至 100°C 以下的狀態下取出氧化矽的沉積物，並使用球磨機、噴射磨機（jet mill）等進行粉碎、粉末化。如上述般地實行，則能夠製作矽化合物粒子。並且，矽化合物粒子中的矽微晶，其能夠利用改變用於產生氧化矽氣體之原料的氯化溫度、或在矽化合物粒子生成後實行熱處理來加以控制。

【0073】 此處，可在矽化合物粒子的表層生成碳材料層。作為生成碳材料層的方法，較期望是熱分解化學氣相

沉積法 (thermal CVD)。針對利用熱分解化學氣相沉積法來生成碳材料層的方法的一例，說明如下。

【0074】 首先，將矽化合物粒子設於爐內。隨後，將烴氣導入至爐內，並使爐內溫度昇溫。分解溫度並無特別限定，但較期望是 1200°C 以下，更期望是 950°C 以下。藉由將分解溫度設為 1200°C 以下，能夠抑制活性物質粒子發生意料外的歧化。使爐內溫度昇溫而到達預定溫度之後，在矽化合物粒子的表面生成碳層。另外，成為碳材料的原料之烴氣並無特別限定，但較期望是 C_nH_m 的組成中 $n \leq 3$ 的烴氣。若 $n \leq 3$ ，則能夠降低製造成本，另外，能夠使分解生成物的物理性質良好。

【0075】 隨後，對上述般地製作出來的矽化合物粒子插入鋰。藉此，製作負極活性物質粒子，其包含已插有鋰之矽化合物粒子。亦即，藉此，矽化合物粒子會被改質，而在矽化合物粒子內部生成 Li_2SiO_3 及 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 等鋰化合物。將已插有鋰之矽化合物粒子，在爐內一邊攪拌一邊熱處理（也稱作熱攪拌法），藉此，能夠將構成矽化合物粒子之矽的至少一部分，製成以不含鋰之 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有鋰與 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 之化合物中的至少一種形態存在。

【0076】 更具體而言，能夠藉由將矽化合物粒子浸漬於含鋰溶液來摻雜鋰。例如，首先，能夠藉由將矽化合物粒子浸漬於溶液A來插入鋰，該溶液A是將鋰溶解於醚系溶劑中所製成。亦可使此溶液A進一步包含多環芳香族化合

物或直鏈聚伸苯 (polyphenylene) 化合物。插入鋰後，藉由將矽化合物粒子浸漬於溶液 B，能夠使活性的鋰從矽化合物粒子脫離，該溶液 B 包含多環芳香族化合物或其衍生物。此溶液 B 的溶劑能夠使用例如醚系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、胺系溶劑、或該等的混合溶劑。或者，可在浸漬於溶液 A 後，將所獲得的矽化合物粒子，在惰性氣體下，一邊攪拌一邊進行熱處理。一邊攪拌一邊進行熱處理，能夠使鋰化合物穩定化。其後，可利用下述方法等來加以清洗：利用乙醇、溶有碳酸鋰之鹼性水、弱酸或純水等來清洗的方法。

【0077】 作為用於溶液 A 的醚系溶劑，能夠使用二乙醚、甲基第三丁基醚、四氫呋喃、二噁烷 (dioxane)、1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚 (diethylene glycol dimethyl ether，或 diglyme)、三乙二醇二甲醚 (triethylene glycol dimethyl ether，或 triglyme)、四乙二醇二甲醚 (tetraethylene glycol dimethyl ether，或 tetraglyme) 或該等的混合溶劑等。其中，特佳是使用四氫呋喃、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷。這些溶劑較佳是被脫去水，且較佳是被脫去氧。

【0078】 另外，作為溶液 A 所包含的多環芳香族化合物，能夠使用萘、蒽、菲、稠四苯 (naphthalene)、稠五苯 (pentacene)、芘 (pyrene)、苝 (picene)、聯伸三苯 (triphenylene)、蒽 (coronene)、蒽 (chrysene)、及該等的衍生物中的一種以上，作為直

鏈聚伸苯化合物，能夠使用聯苯、聯三苯（*terphenyl*）及該等的衍生物中的一種以上。

【0079】 作為溶液B所包含的多環芳香族化合物，能夠使用萘、蒽、菲、稠四苯、稠五苯、芘、苊、聯伸三苯、蒹、蒎、及該等的衍生物中的一種以上。

【0080】 另外，作為溶液B的醚系溶劑，能夠使用二乙醚、甲基第三丁基醚、四氫呋喃、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、及四乙二醇二甲醚等。

【0081】 作為酮系溶劑，能夠使用丙酮、苯乙酮（*acetophenone*）等。

【0082】 作為酯系溶劑，能夠使用甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯及乙酸異丙酯等。

【0083】 作為醇系溶劑，能夠使用甲醇、乙醇、丙醇、及異丙醇等。

【0084】 作為胺系溶劑，能夠使用甲胺、乙胺及乙二胺等。

【0085】 另外，可藉由電化學摻雜法來進行改質。此時，能夠藉由調整插入電位、脫離電位和改變電流密度、浴槽溫度、插入脫離次數來控制塊體內生成的物質。

【0086】 在藉由電化學摻雜法來實行的改質中，能夠使用例如第2圖所示的改質裝置20來進行鋰摻雜。並且，裝置構造並未特別限定於改質裝置20的構造。第2圖所示的改質裝置20具有：浴槽27，其被電解液23填滿；對電極

21，其配置於浴槽27內，並連接於電源26的一側；粉末容納容器25，其配置於浴槽27內，並連接於電源26的另一側；及，隔板24，其設置於對電極21與粉末容納容器25之間。在粉末容納容器25中容納有矽化合物粒子22。將鋰鹽溶解於電解液23中或者將含鋰化合物組合至對電極21，並利用電源26在粉末容納容器25與對電極21之間施加電壓，流通電流，藉此，能夠對矽化合物粒子插入鋰。

【0087】 作為電化學摻雜法所使用的鋰源，能夠使用金屬鋰、過渡金屬鋰磷酸鹽、鎳的鋰氧化物、鈷的鋰氧化物、錳的鋰氧化物、硝酸鋰、鹵化鋰中的至少一種。並且，不問鋰鹽的形態。亦即，可將鋰鹽作為對電極21來使用，也可作為電解液23的電解質來使用。

【0088】 此時，作為電解液23的溶劑，能夠使用碳酸二甲酯、碳酸伸乙酯（ethylene carbonate）、碳酸伸丙酯（propylene carbonate）、碳酸二乙酯、二噁烷、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚及該等的混合物等。另外，作為電解液23的電解質，能夠使用四氟硼酸鋰（ LiBF_4 ）、六氟磷酸鋰（ LiPF_6 ）、過氯酸鋰（ LiClO_4 ）及該等的衍生物，作為兼作鋰源之電解質，特別能夠使用硝酸鋰（ LiNO_3 ）、氯化鋰（ LiCl ）等。另外，在電化學摻雜法中，在插入鋰後，可包含使鋰從矽化合物粒子脫離的過程。藉此，可調整插入矽化合物粒子中之鋰的量。

【0089】 在電化學地插入鋰後，使用熱攪拌法來改變矽的價數狀態。熱攪拌能夠藉由具備用以攪拌粉末的攪拌機構之加熱裝置來實現。具體而言，能夠利用流動層加熱裝置、或具備旋轉式圓筒爐之加熱裝置也就是旋轉窯（rotary kiln）來實施，從生產性的觀點來看，較佳是旋轉窯。

【0090】 將上述般地製作出來的負極活性物質，與負極黏結劑、導電助劑等其他材料混合而製成負極混合材料後，加入有機溶劑或水等而製成漿料。隨後，在負極集電體的表面上塗佈上述漿料並使其乾燥，而形成負極活性物質層。此時，可依據需求進行加熱加壓等。如上述般地實行，則能夠製作負極。

【0091】 < 鋰離子二次電池 >

隨後，針對含有本發明的負極活性物質之鋰離子二次電池作說明。此處，作為具體例，舉出層合薄膜型鋰離子二次電池為例。

【0092】 [層合薄膜型鋰離子二次電池的構成]

第5圖所示的層合薄膜型鋰離子二次電池30，其主要是在片狀的外裝構件35內部收納捲繞電極體31所製成。此捲繞電極體在正極、負極間具有隔板並被捲繞而製成。另外，也存在有下述情況：在正極、負極之間具有隔板並收納有積層體。在任一種電極體中，皆是正極引線32附接（安裝）於正極且負極引線33附接於負極。電極體的最外周部分則藉由保護膠帶加以保護。

【0093】 正負極引線例如由外裝構件35的內部朝向外
部地導出在一方向上。正極引線32是藉由例如鋁等導電
性材料所形成，負極引線33是藉由例如鎳、銅等導電性
材料所形成。

【0094】 外裝構件35是例如由熔接層、金屬層、表面
保護層依序積層而成的層合薄膜，此層合薄膜以熔接層與
捲繞電極體31彼此面對的方式，於二片薄膜的熔接層中
的外周緣部分彼此熔接或利用黏接劑等貼合。熔接部分例
如是聚乙烯或聚丙烯等薄膜，金屬部分是鋁箔等。保護層
例如是尼龍等。

【0095】 在外裝構件35與正負極引線之間插入用於防
止外部氣體入侵的密接膜34。此材料例如是聚乙烯、聚
丙烯、聚烯烴樹脂。

【0096】 [正極]

正極，其例如與第1圖的負極10同樣地，在正極集電
體的雙面或單面具有正極活性物質層。

【0097】 正極集電體例如藉由鋁等導電性材料所形成。

【0098】 正極活性物質層可包含能夠吸存、放出鋰離子
之正極材料的任一種或二種以上，依據設計亦可包含黏結
劑、導電助劑、分散劑等其他材料。在此情況下，關於黏
結劑、導電助劑的細節，其能夠設為與例如已記載的負極
黏結劑、負極導電助劑相同。

【0099】 作為正極材料，較期望是含鋰化合物。此含鋰
化合物能夠舉出例如由鋰與過渡金屬元素所構成之複合

氧化物、或具有鋰與過渡金屬元素之磷酸化合物。在這些正極材料中，較佳是具有鎳、鐵、錳、鈷之中的至少一種以上之化合物。作為這些正極材料的化學式，例如由 $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 或 $\text{Li}_y\text{M2PO}_4$ 來表示。式中，M1、M2 表示至少一種以上的過渡金屬元素。x、y 的數值會依據電池的充放電狀態而顯示不同數值，但一般而言，顯示為 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 且 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 。

【0100】 作為具有鋰與過渡金屬元素之複合氧化物，能夠舉出例如鋰鈷複合氧化物（ Li_xCoO_2 ）、鋰鎳複合氧化物（ Li_xNiO_2 ）等。作為具有鋰與過渡金屬元素之磷酸化合物，能夠舉出例如磷酸鋰鐵化合物（ LiFePO_4 ）或磷酸鋰鐵錳化合物（ $\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ，其中 $0 < u < 1$ ）等。其原因在於，若使用這些正極材料，則能夠獲得高電池容量，並且還能夠獲得優良的循環特性。

【0101】 [負極]

負極具有與上述第1圖的非水電解質二次電池用負極10同樣的構成，例如，在集電體11的雙面具有負極活性物質層12。此負極較佳是相對於由正極活性物質材料所獲得的電容量（作為電池的充電容量），其負極充電容量成為更大。其原因在於，如此則能夠抑制在負極上的鋰金屬的析出。

【0102】 正極活性物質層設置於正極集電體雙面的一部分上，負極活性物質層也設置於負極集電體雙面的一部分上。在此情況下，例如，設置有下述區域：設置於負極

集電體上的負極活性物質層不存在相對向的正極活性物質層的區域。這是為了進行穩定的電池設計。

【0103】 在非對向區域也就是上述負極活性物質層與正極活性物質層不相對向的區域中，幾乎不會受到充放電的影響。因此，負極活性物質層的狀態在形成後能夠一直維持。藉此，能夠以不依存於充放電的有無之方式，來再現性良好地且正確地調查負極活性物質的組成等。

【0104】 [隔板]

隔板(間隔件)將正極與負極隔離，來防止兩極接觸所伴隨的電流短路，並且使鋰離子通過。此隔板，例如可藉由合成樹脂或陶瓷所構成之多孔膜來形成，並可具有由二種以上的多孔膜積層而成的積層構造。作為合成樹脂，例如，能夠舉出聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯等。

【0105】 [電解液]

在活性物質層的至少一部分或在隔板中含浸有液狀電解質(電解液)。此電解液在溶劑中溶有電解質鹽，並可包含添加劑等其他材料。

【0106】 溶劑能夠使用例如非水溶劑。作為非水溶劑，能夠舉出例如碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸仲丁酯(butylene carbonate)、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、1,2-二甲氧基乙烷或四氫呋喃等。其中，較期望是使用碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中的至少一種以上。其原因在於，如此能夠獲得較良好的特性。另外，在此情

況下，藉由將碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯等高黏度溶劑與碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等低黏度溶劑組合使用，能夠獲得較優越的特性。其原因在於，如此則會提升電解質鹽的解離性和離子遷移率。

【0107】 在使用合金系負極的情況下，作為溶劑，特別期望包含鹵化鏈狀碳酸酯、或鹵化環狀碳酸酯中的至少一種。藉此，在充放電時且特別是在充電時，在負極活性物質表面會形成穩定的覆膜。此處，鹵化鏈狀碳酸酯意指具有鹵素作為構成元素（至少一個氫被鹵素所取代）的鏈狀碳酸酯。另外，鹵化環狀碳酸酯意指具有鹵素作為構成元素（亦即，至少一個氫被鹵素所取代）的環狀碳酸酯。

【0108】 鹵素的種類並無特別限定，但較佳是氟。其原因在於，比起其他鹵素，如此會形成品質更加良好的覆膜。另外，較期望鹵素的數量越多越好。其原因在於，如此所獲得的覆膜會更加穩定，而會降低電解液的分解反應。

【0109】 鹵化鏈狀碳酸酯能夠舉出例如氟甲基碳酸甲酯、二氟甲基碳酸甲酯等。作為鹵化環狀碳酸酯，能夠舉出4-氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、或4,5-二氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮等。

【0110】 作為溶劑添加物，較佳是包含不飽和碳鍵環狀碳酸酯。其原因在於，如此則在充放電時會於負極表面上形成穩定的覆膜，而能夠抑制電解液的分解反應。作為不飽和碳鍵環狀碳酸酯，能夠舉出例如碳酸伸乙烯酯

(vinylene carbonate) 或碳酸乙烯伸乙酯 (vinylethylene carbonate) 等。

【0111】 另外，作為溶劑添加物，較佳是包含磺內酯 (sultone，環狀磺酸酯)。其原因在於，如此則會提升電池的化學穩定性。作為磺內酯，能夠舉出例如丙烷磺內酯、丙烯磺內酯。

【0112】 進一步，溶劑較佳是包含酸酐。其原因在於，如此則會提升電解液的化學穩定性。作為酸酐，能夠舉出例如丙二磺酸酐 (propane disulfonic acid anhydride)。

【0113】 電解質鹽能夠包含例如鋰鹽等輕金屬鹽的任一種以上。作為鋰鹽，能夠舉出例如六氟磷酸鋰 (LiPF_6)、四氟硼酸鋰 (LiBF_4) 等。

【0114】 相對於溶劑，電解質鹽的含量較佳是 0.5 mol/kg 以上且 2.5 mol/kg 以下。其原因在於，如此則能夠獲得高離子傳導性。

【0115】 [層合薄膜型二次電池的製造方法]

在本發明中，能夠使用藉由上述本發明的負極活性物質的製造方法製造出來的負極活性物質來製作負極，並能夠使用該製作出來的負極來製造鋰離子二次電池。

【0116】 一開始，使用上述正極材料來製作正極電極。首先，混合正極活性物質並依據需求而混合黏結劑、導電助劑等來製成正極混合材料後，使其分散於有機溶劑中而製成正極混合材料的漿料。接著，利用塗佈裝置，將混合

材料的漿料塗佈於正極集電體上，並使其熱風乾燥而獲得正極活性物質層，該塗佈裝置是具有刀輥（knife roll）或模頭（die head）之模具式塗佈機（die coater）等。最後，利用輥壓機（roll press machine）等將正極活性物質層作壓縮成形。此時，可進行加熱，另外，可重複加熱或壓縮複數次。

【0117】 隨後，使用與製作上述第1圖的非水電解質二次電池用負極10同樣的操作順序，在負極集電體上形成負極活性物質層而製作負極。

【0118】 在製作正極及負極時，在正極和負極集電體的雙面分別形成活性物質層。此時，在任一電極中，雙面部分的活性物質塗佈長度可以不一致（參照第1圖）。

【0119】 接著，調製電解液。接著，藉由超音波熔接等而如第5圖所示地將正極引線32附接在正極集電體上，並且，將負極引線33附接在負極集電體上。接著，將正極與負極隔著隔板作積層或捲繞而製作捲繞電極體31後，對其最外周的部分黏接保護膠帶。隨後，以成為扁平形狀的方式來成形捲繞電極體。接著，在摺疊後的薄膜狀外裝構件35之間夾入捲繞電極體後，藉由熱熔接法而將外裝構件的絕緣部分彼此黏接，並以僅朝一方向開放的狀態封入捲繞電極體。在正極引線和負極引線與外裝構件之間插入密接膜。由開放部投入預定量的上述調製成的電解液後，進行真空含浸。含浸後，藉由真空熱熔接法而將開放

部黏接。如上述般地實行，則能夠製造層合薄膜型鋰離子二次電池30。

[實施例]

【0120】 以下，顯示本發明的實施例及比較例來更具體地說明本發明，但本發明並非限定於這些實施例。

【0121】 （實施例1-1）

藉由以下順序，製作如第5圖所示的層合薄膜型鋰離子二次電池30。

【0122】 一開始，製作正極。正極活性物質是將95質量%的鋰鎳鈷複合氧化物也就是 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}$ （鋰鎳鈷鋁複合氧化物，即NCA）、2.5質量%的正極導電助劑、2.5質量%的正極黏結劑（聚偏二氟乙烯，即PVDF）混合而製成正極混合材料。接著，使正極混合材料分散於有機溶劑（N-甲基-2-吡咯烷酮，即NMP）而製成糊狀漿料。接著，利用具有模頭之塗佈裝置，將漿料塗佈於正極集電體的雙面上，然後利用熱風式乾燥裝置作乾燥。此時，正極集電體所使用的厚度為 $15\mu\text{m}$ 。最後，利用輥壓機進行壓縮成形。

【0123】 隨後，製作負極。首先，如下述般地製作負極活性物質。將金屬矽與二氧化矽混合而成的原料導入至反應爐，並使在10Pa真空度的氣氛中氣化而成的物質沉積於吸附板上並充分冷卻後，將沉積物取出並利用球磨機作粉碎。如此所獲得的矽化合物粒子的 SiO_x 的x值是1。接著，將矽化合物粒子的粒徑藉由分級來作調整。其後，藉

由進行熱分解化學氣相沉積法，在矽化合物粒子的表面上包覆碳材料。

【0124】 隨後，對於已包覆有碳材料之矽化合物粒子插入鋰來加以改質。在此情況下，首先，將負極活性物質粒子浸漬在使鋰片與芳香族化合物也就是萘溶解於四氫呋喃（以下，亦稱作THF）而成的溶液（溶液C）中。此溶液C是藉由使萘以 0.2 mol/L 的濃度溶解於THF溶劑後，對此THF與萘的混合液加入10質量%的質量份的鋰片所製作而成。另外，在浸漬負極活性物質粒子時，溶液溫度設為 20°C ，浸漬時間設為20小時。其後，濾出負極活性物質粒子。藉由以上的處理，來對矽化合物粒子插入鋰。隨後，將已插有鋰之矽化合物粒子作清洗處理，並將清洗處理後的矽化合物粒子，在氬（Ar）氣氛下，一邊攪拌一邊熱處理。在此熱處理中，作為加熱裝置，使用旋轉窯，並將旋轉窯的爐管的旋轉數設為 1 rpm 來進行攪拌。另外，熱處理溫度設為 720°C ，熱處理時間設為2小時。如上述般地實行，製作負極活性物質粒子（矽系負極活性物質粒子）。

【0125】 隨後，將此負極活性物質粒子（矽系負極活性物質粒子）與碳系活性物質以2：8的質量比加以調配來製作混合負極活性物質材料。此處，作為碳系活性物質，使用以5：5的質量比來將受到瀝青（pitch）層所包覆的天然石墨和人造石墨混合而成者。另外，碳系活性物質的中值粒徑為 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。

【0126】 隨後，將製作出來的混合負極活性物質材料、導電助劑1（奈米碳管，CNT）、導電助劑2（中值粒徑為約50nm的碳微粒）、苯乙烯-丁二烯橡膠（苯乙烯-丁二烯共聚物，以下稱作SBR）、羧甲基纖維素（以下稱作CMC），以92.5：1：1：2.5：3的乾燥質量比混合後，利用純水稀釋而製成負極混合材料的漿料。並且，上述SBR、CMC是負極黏結劑（binder）。此負極混合材料的漿料的pH值是10.6。

【0127】 另外，作為負極集電體，使用厚度15 μm 的電解銅箔。在此電解銅箔中，分別以70質量ppm的濃度包含碳和硫。最後，在負極集電體上塗佈負極混合材料的漿料，並在真空氣氛中進行100℃且1小時的乾燥。乾燥後，在負極的單面內，每單位面積的負極活性物質層的沉積量（也稱作面積密度，areadensity）為5 mg/cm^2 。

【0128】 隨後，將溶劑也就是碳酸伸乙酯（EC）及碳酸二甲酯（DMC）混合後，將電解質鹽（六氟磷酸鋰， LiPF_6 ）溶解來調製電解液。在此情況下，將溶劑的組成設為以體積比計是EC：DMC=30：70，並將電解質鹽的含量設為相對於溶劑是1 mol/kg 。4-氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮（FEC）則是在製作電解液後添加2%。

【0129】 隨後，如下述般地組裝二次電池。一開始，將鋁引線超音波熔接至正極集電體的一端，並將鎳引線熔接至負極集電體的一端。接著，依序積層正極、隔板、負極、隔板，然後於長邊方向上使其捲繞而獲得捲繞電極體。該

捲繞結束的部分利用PET保護膠帶作固定。隔板使用厚度 $12\mu\text{m}$ 的積層薄膜，該積層薄膜是藉由以多孔性聚丙烯作為主要成分的薄膜包夾以多孔聚乙烯作為主要成分的薄膜所製成。接著，在外裝構件之間夾入電極體後，除了一邊之外，將外周緣部分彼此熱熔接，而將電極體收納於內部。外裝構件使用尼龍薄膜、鋁箔及聚丙烯薄膜所積層而成的鋁層合薄膜。接著，由開口部注入調製成的電解液，在真空氣氛下作含浸後，進行熱熔接而密封。

【0130】 隨後，評估如上述般地製作而成的二次電池的循環特性和初始充放電特性。

【0131】 針對循環特性調查如下。一開始，為了電池穩定化，在 25°C 的氣氛下，以 0.2C 進行2個循環的充放電，並測定第2次循環的放電容量。接著，重複進行第3次循環以後的充放電，並每次測定放電容量。然後，將測定到的放電容量除以第2次循環的放電容量來算出各循環的容量維持率（以下，也簡稱作維持率）。並且，由一般循環也就是第3次循環開始，以充電 0.7C 且放電 0.5C 的方式來進行充放電。如此般地實行，觀察伴隨充放電循環而來的容量維持率的變化，並在容量維持率成為 70% 以下時，於該時間點停止電池試驗。

【0132】 在調查初始充放電特性的情況下，算出初次效率（以下，也有稱作初始效率的情況）。初次效率是由初次效率（ $\%$ ）=（初次放電容量/初次充電容量） $\times 100$ 表

示的算式所算出。氣氛溫度設為與調查循環特性的情況相同。

【0133】（實施例1-2、1-3）

除了改變鋰的插入量之外，其餘與實施例1-1同樣地進行二次電池的製造。比起實施例1-1，實施例1-2增加了鋰的插入量，比起實施例1-1和1-2，在實施例1-3中，進一步增加了鋰的插入量。鋰的插入量，其可藉由例如加長對溶液A的浸漬時間、增加溶液A中的鋰的添加量等等之類來作增加。另外，改變攪拌機構來進行矽的價數調整。

【0134】此時，實施例1-1～1-3的負極活性物質粒子，其具有下述性質。首先，構成實施例1-1～1-3的矽化合物粒子之矽的至少一部分，以不含鋰之 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有鋰與 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 之化合物中的至少一種形態存在。這是由下述得知：在對充電前的負極活性物質粒子進行X射線吸收微結構分析，所獲得之X射線吸收波譜的矽的K邊緣的XANES區域中，於能量 $1844\text{ eV} \sim 1846.5\text{ eV}$ 的範圍內，確認到肩峰。第3圖表示將實施例1-1的負極活性物質粒子藉由X射線吸收微結構分析所獲得之X射線吸收波譜的矽的K邊緣的XANES區域。如第3圖所示，於 $1844\text{ eV} \sim 1846.5\text{ eV}$ 的範圍內，確認到肩峰。並且，於上述範圍內具有峰或肩峰，其是進行波形分離模擬來加以確認。

【0135】另外，實施例1-1～1-3的矽化合物粒子，其在X射線吸收波譜的氧的K邊緣的XANES區域中，於能

量 534 eV 以上且未滿 535 eV 的位置具有峰。第 4 圖表示將實施例 1-2 的充電前的負極活性物質粒子藉由 X 射線吸收微結構分析所獲得之 X 射線吸收波譜的氧的 K 邊緣的 XANES 區域。如第 4 圖所示，於 534 eV 以上且未滿 535 eV 的位置確認到峰。並且，於上述範圍內具有峰或肩峰，其是進行波形分離模擬來加以確認。

【0136】 另外，實施例 1-1 ~ 1-3 的矽化合物粒子，其在充電過程中，隨著充電量增加，在矽的 K 邊緣的 XANES 區域中，於能量 $1844\text{ eV} \sim 1846.5\text{ eV}$ 的範圍內出現的峰或肩峰的強度變強。亦即，確認到 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 對充電具有貢獻。第 6 圖表示實施例 1-2 滿量充電（第 6 圖中的「滿量充電」）時與 20% 充電（第 6 圖中的「20% 充電」）時的 X 射線吸收波譜的矽的 K 邊緣的 XANES 區域。如第 6 圖所示，可知比起 20% 充電時，在滿量充電時，於 $1844\text{ eV} \sim 1846.5\text{ eV}$ 的範圍內出現的峰或肩峰的強度較強。

【0137】 XAFS 的矽的 K 邊緣的 XANES 測定的條件如下。

- 測定機關：設於愛知同步輻射中心（Aichi Synchrotron Radiation Center）的 BL6N1
加速能量： 1.2 GeV
累積電流值： 300 mA
單色化條件：藉由雙晶分光器（double crystal monochromator）將來自偏轉

磁鐵 (b e n d i n g m a g n e t) 的 白 色 X 射 線
作單色化後用於測定

- 集光條件：鍍鎳之壓彎柱面鏡 (b e n t c y l i n d r i c a l m i r r o r) 所致的縱橫方向的集光
- 上游狹縫開口：水平方向 7.0 m m 且垂直方向 3.0 m m
- 光束尺寸：水平方向 2.0 m m 且垂直方向 1.0 m m
- 對試料之入射角：直射 (入射角 0 度)
- 能量校正：將 K_2SO_4 的 S - K 端的峰位置校正至
2481.70 e V
- 測定方法：依據量測試料電流實行之總電子產率 (t o t a l e l e c t r o n y i e l d) 法
- I_0 測定方法：X 射線吸收近邊緣結構 (X A N E S) 測定時使用金網
延伸 X 射線吸收精細結構 (E X A F S) 測定時使用鋁網
- 試料環境：使用轉移容器 (t r a n s f e r v e s s e l) ，在不暴露於大氣的狀態下運送
真空度： 5×10^{-7} P a

【 0 1 3 8 】 X A F S 的 氧 的 K 邊 緣 的 X A N E S 測 定 的 條 件 如 下。

- 測定機關：設於愛知同步輻射中心的 B L 6 N 1
加速能量：1.2 G e V
累積電流值：300 m A

單色化條件：藉由光柵攝譜儀（*grating spectrograph*）將來自聚頻磁鐵（*undulator*）的軟X射線作單色化後用於測定

- 集光條件：鍍金之環面反射鏡（*toroidal mirror*）所致的縱橫方向的集光
- 狹縫開口：入口狹縫 $75\ \mu\text{m}$ ，出口狹縫 $75\ \mu\text{m}$
- 光束尺寸：水平方向 0.4 mm 且垂直 0.1 mm
- 對試料之入射角：直射（入射角 0° ）
- 能量校正：藉由金的光電子波譜之校正
- I_0 測定方法：金網
- 試料環境：使用轉移容器，在不暴露於大氣的狀態下運送

真空度： $3 \times 10^{-9}\text{ Pa}$

【0139】 另外，在負極活性物質粒子中的矽化合物粒子的內部，含有矽的價數是4之 Li_2SiO_3 及 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 。另外，矽化合物，其藉由X射線繞射所獲得的歸因於 $\text{Si}(111)$ 結晶面之繞射峰的半值寬度（ 2θ ）是 2.593° ，並且，歸因於該 $\text{Si}(111)$ 結晶面之微晶尺寸是 3.29 nm 。另外，負極活性物質粒子所包含的碳材料的平均厚度為 50 nm 。另外，負極活性物質粒子的中值粒徑 D_{50} 為 $6.5\ \mu\text{m}$ 。另外，矽化合物粒子是由通式 SiO_x 表示的矽化合物，其中， $x=1$ 。

【0140】 （比較例1-1）

在矽化合物粒子的表面上包覆碳材料後，不進行鋰的插入反應，而製作不存在矽酸鋰的材料，除此之外，其餘與實施例 1-1 以相同條件進行二次電池的製造。

【0141】 在未進行鋰的插入及其後的伴隨攪拌的熱處理之比較例 1-1 中，構成矽化合物粒子之矽並未以不含鋰之 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的氧化物、或含有鋰與 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 之化合物的形態存在。這能夠由下述來確認：如第 3 圖所示，於能量 $1844 \text{ eV} \sim 1846.5 \text{ eV}$ 的範圍內，並未出現峰或肩峰。另外，如第 4 圖所示，在 X 射線吸收波譜的氧的 K 邊緣的 XANES 區域中，於 534 eV 以上且未滿 535 eV 的位置無法確認到峰。

【0142】 另外，在負極活性物質粒子已充電的狀態下，進行 X 射線吸收微結構分析的結果，如第 7 圖所示，在滿量充電時與 20% 充電時，於能量 $1844 \text{ eV} \sim 1846.5 \text{ eV}$ 的範圍內，並未出現峰或肩峰。

【0143】 （比較例 1-2）

在對鋰插入後的矽化合物粒子作熱處理時，不進行攪拌，除此之外，其餘與實施例 1-1 以相同條件進行二次電池的製造。在比較例 1-2 中，與實施例 1-1 同樣地對負極活性物質粒子插入鋰後，在 720°C 下進行 2 小時的熱處理，不過在此情況下，將粉末（已插有鋰之矽化合物粒子）裝填至氧化鋁坩堝中，並在氬氣氛下，於固定式加熱爐內進行熱處理來製作材料。

【0144】 與實施例1-1同樣地將充電前的負極活性物質粒子進行X射線吸收微結構分析的結果，所獲得之X射線吸收波譜的矽的K邊緣的XANES區域中，於能量1844eV～1846.5eV的範圍內，並未確認到峰或肩峰。

【0145】 另外，進行負極活性物質粒子的X射線吸收微結構分析的結果，在滿量充電時與20%充電時，於能量1844eV～1846.5eV的範圍內，並未確認到峰或肩峰。

【0146】 將實施例1-1～1-3、比較例1-1和1-2的結果顯示於表1中。

【0147】 [表1]

正極NCA，碳材料的平均厚度50nm，Si(111)半值寬度2.593°，微晶尺寸3.29nm

負極活性物質粒子D₅₀=6.5 μm，SiO_x (x=1)，SiO比率20質量%

表 1	有無不含鋰之Si ²⁺ ～Si ³⁺ 的氧化物、以及含有鋰與Si ²⁺ ～Si ³⁺ 之化合物	有無534eV以上且未滿535 eV的位置的峰	Si ²⁺ ～Si ³⁺ 對充電的貢獻	有無矽酸鋰	容量維持率成為70%以下時的循環數	初始效率(%)
比較例1-1	無	無	無	無	150	79.5
比較例1-2	無	有	無	有	135	85.0
實施例1-1	有	有	有	有	411	85.0
實施例1-2	有	有	有	有	471	86.2
實施例1-3	有	有	有	有	526	90.3

【0148】 在實施例1-1～1-3中，構成矽化合物粒子之矽的至少一部分，以不含鋰之Si²⁺～Si³⁺的氧化物、以及含有鋰與Si²⁺～Si³⁺之化合物中的至少一種形態存在，因此，循環特性會提升。另外，因為在電池充電前，將SiO₂區域預先改質成矽酸鋰（上述價數4的矽酸鋰），故能夠降低不可逆容量，而提升初始效率。另外，從實施

例 1 - 1 ~ 1 - 3 的初始效率，能夠確認越增加鋰的插入量，越能夠增加初始效率。

【0149】 另一方面，在比較例 1 - 1 中，構成矽化合物粒子之矽並未以不含鋰之 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有鋰與 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 之化合物中的至少一種形態存在，因此成為循環特性比實施例 1 - 1 ~ 1 - 3 更差的結果。進一步，因為不包含矽酸鋰，故初始效率也低。

【0150】 另外，在比較例 1 - 2 中，因為包含矽酸鋰，故初始效率良好，但構成矽化合物粒子之矽並未以不含鋰之 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有鋰與 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 之化合物中的至少一種形態存在，因此成為循環特性比實施例 1 - 1 ~ 1 - 3 更差的結果。

【0151】 （實施例 2 - 1 ~ 2 - 3）

除了調整矽化合物的塊體內氧量之外，其餘以與實施例 1 - 1 相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性、初始效率。結果顯示於表 2。在此情況下，藉由改變矽化合物原料中的金屬矽與二氧化矽的比率和加熱溫度來調整氧量。

【0152】 [表 2]

正極NCA，碳材料的平均厚度50nm，Si（111）半值寬度2.593°，微晶尺寸3.29nm

負極活性物質粒子 $D_{50}=6.5\mu\text{m}$ ，SiO比率20質量%，有矽酸鋰

表 2	x	有無不含鋰之Si ²⁺ ~ Si ³⁺ 的 氧化物、以及含有鋰與Si ²⁺ ~ Si ³⁺ 之化合物	有無534eV以上 且未滿535 eV 的位置的峰	Si ²⁺ ~ Si ³⁺ 對 充電的貢獻	容量維持率成為 70%以下時的循環數	初始 效率 (%)
實施例 1-1	1	有	有	有	411	85.0
實施例 2-1	0.5	有	有	有	210	86.0
實施例 2-2	1.2	有	有	有	383	84.5
實施例 2-3	1.6	有	有	有	369	84.0

【0153】 在 SiO_x：0.5 ≤ x ≤ 1.6 的範圍內，則比起上述比較例 1 - 1 和 1 - 2，能夠獲得較良好的循環特性。特別是在 x = 1 時，能夠獲得良好的循環特性。

【0154】 （實施例 3 - 1 ~ 3 - 6）

除了如表 3 所示地改變矽化合物粒子的結晶性之外，其餘以與實施例 1 - 1 相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性、初始效率。並且，矽化合物粒子中的矽結晶性，其能夠利用矽化合物粒子生成後的熱處理條件來作控制。

【0155】 [表 3]

正極NCA，碳材料的平均厚度50nm，有Si²⁺~Si³⁺化合物
有534eV以上且未滿535eV的位置的峰，Si²⁺~Si³⁺對充電有貢獻
負極活性物質粒子D₅₀=6.5 μm，SiO比率20質量%，有矽酸鋰

表 3	半值寬度 2θ ($^{\circ}$)	Si(111) 微晶尺寸 (nm)	容量維持率成為 70%以下時的 循環數	初始 效率 (%)
實施例 3-1	10.123	1.524	422	84.8
實施例 1-1	2.593	3.29	411	85.0
實施例 3-2	1.845	4.62	384	85.2
實施例 3-3	1.755	4.86	348	85.3
實施例 3-4	1.218	7.21	318	85.3
實施例 3-5	1.025	8.55	245	85.3
實施例 3-6	0.796	10.84	191	84.8

【0156】 特別是，在半值寬度為 1.2° 以上並且歸因於Si(111)面的微晶尺寸為 7.5 nm 以下的低結晶性材料中，能夠獲得高的容量維持率。其中，在矽化合物是非晶質時，能夠獲得最良好的特性。

【0157】 （實施例4-1～實施例4-5）

除了改變負極活性物質粒子（矽系負極活性物質粒子）的中值粒徑之外，其餘以與實施例1-1相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性、初始效率。結果顯示於表4中。

【0158】 [表4]

正極NCA，碳材料的平均厚度 50 nm ，有 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 化合物

有 534 eV 以上且未滿 535 eV 的位置的峰， $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 對充電有貢獻

SiO比率 20% 質量%，有矽酸鋰，Si(111)半值寬度 2.593° ，微晶尺寸 3.29 nm

表 4	中值粒徑 (μm)	容量維持率成為 70%以下時的循環數	初始 效率 (%)
實施例 1-1	6.5	411	85.0
實施例 4-1	0.5	371	79.0
實施例 4-2	1	401	82.0
實施例 4-3	10	405	86.0
實施例 4-4	15	402	85.0
實施例 4-5	20	348	78.0

【0159】 若負極活性物質粒子的中值粒徑為 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上，則維持率會提升。這被認為是因為負極活性物質粒子的每單位質量的表面積不會過大，而能夠使引發副反應的面積變小。另一方面，若負極活性物質粒子的中值粒徑為 $15\ \mu\text{m}$ 以下，則在充電時粒子不易碎裂，在充放電時由於新生表面所造成的固體電解質界面（SEI）不易生成，因此能夠抑制可逆的鋰的損失。另外，若負極活性物質粒子的中值粒徑為 $15\ \mu\text{m}$ 以下，則由於充電時的負極活性物質粒子的膨脹量不會變大，因此能夠防止由於膨脹所造成的負極活性物質層的物理性和電性破壞。

【0160】 （實施例 5-1～5-5）

除了改變碳材料的厚度之外，其餘以與實施例 1-1 相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性。結果顯示於表 5 中。

【0161】 [表 5]

正極NCA，有 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 化合物，負極活性物質粒子 $D_{50}=6.5\ \mu\text{m}$

有534eV以上且未滿535eV的位置的峰， $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 對充電有貢獻

SiO比率20質量%，有矽酸鋰，Si（111）半值寬度2.593°，微晶尺寸3.29nm

表 5	碳包覆層厚度 nm	容量維持率成為 70%以下時 的循環數	初始 效率 (%)
實施例 1-1	50	411	85.0
實施例 5-1	0	375	79.0
實施例 5-2	5	388	83.5
實施例 5-3	500	421	84.9
實施例 5-4	1000	418	85.0
實施例 5-5	5000	420	85.0

【0162】 由表5可知，在包覆碳材料的情況下，比起未包覆碳材料之實施例，能夠獲得較良好的容量維持率及初始效率。另外，碳材料的平均厚度為5nm以上，則導電性會特別提升，因此能夠提升容量維持率及初始效率。另一方面，若碳材料的平均厚度為5000nm以下，則在電池設計方面，能夠充分確保矽化合物粒子的量，因此電池容量不會下降。

【0163】 並且，本發明並非限定於上述實施型態。上述實施型態為例示，任何與本發明的申請專利範圍所記載的技術思想具有實質相同的構成並發揮同樣的作用效果者，皆包含於本發明的技術範圍內。

【符號說明】

【0164】

10 負極

- 1 1 集電體
- 1 2 負極活性物質層
- 2 0 改質裝置
- 2 1 對電極
- 2 2 矽化合物粒子
- 2 3 電解液
- 2 4 隔板
- 2 5 粉末容納容器
- 2 6 電源
- 2 7 浴槽
- 3 0 層合薄膜型鋰離子二次電池
- 3 1 捲繞電極體
- 3 2 正極引線
- 3 3 負極引線
- 3 4 密接膜
- 3 5 外裝構件

【生物材料寄存】

【 0 1 6 5 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 1 6 6 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種負極活性物質，其包含負極活性物質粒子，該負極活性物質的特徵在於：

前述負極活性物質粒子含有矽化合物粒子，該矽化合物粒子包含矽化合物，該矽化合物包含氧，構成前述矽化合物之矽與氧的比在 SiO_x ： $0.5 \leq x \leq 1.6$ 的範圍內，

該矽化合物粒子含有鋰化合物，該鋰化合物是 Li_2SiO_3 及 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中的至少一種以上，

構成前述矽化合物粒子之矽的至少一部分，以不含鋰之 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有鋰與 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 之化合物中的至少一種形態存在，

其中，前述矽化合物粒子，其在進行 X 射線吸收微結構分析時所獲得之 X 射線吸收波譜的矽的 K 邊緣的 XANES 區域中，於能量 $1844\text{ eV} \sim 1846.5\text{ eV}$ 的範圍內，具有峰或肩峰，

前述矽化合物粒子，其在充電過程中，隨著充電量增加，前述矽的 K 邊緣的 XANES 區域中，於能量 $1844\text{ eV} \sim 1846.5\text{ eV}$ 的範圍內出現的峰或肩峰的強度變強，

前述矽化合物粒子，其在進行 X 射線吸收微結構分析時所獲得之 X 射線吸收波譜的氧的 K 邊緣的 XANES 區域中，於能量 534 eV 以上且未滿 535 eV 的位置具有峰。

【第2項】如請求項1所述的負極活性物質，其中，前述矽化合物粒子，其藉由使用 $\text{Cu-K}\alpha$ 射線而實行的 X 射線繞射所獲得的歸因於 $\text{Si}(111)$ 結晶面的繞射峰的半值寬度 (2θ) 為 1.2° 以上，並且，對應於該結晶面的微晶尺寸為 7.5 nm 以下。

【第3項】如請求項1所述的負極活性物質，其中，前述負極活性物質粒子的中值粒徑為 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上且 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下。

【第4項】如請求項1所述的負極活性物質，其中，前述負極活性物質粒子在表層部包含碳材料。

【第5項】如請求項4所述的負極活性物質，其中，前述碳材料的平均厚度為 5 nm 以上且 5000 nm 以下。

【第6項】一種混合負極活性物質材料，其特徵在於：包含請求項1～5中任一項所述的負極活性物質與碳系活性物質。

【第7項】一種負極活性物質粒子的製造方法，該負極活性物質粒子含有矽化合物粒子，該製造方法的特徵在於，藉由下述步驟來製造負極活性物質粒子：

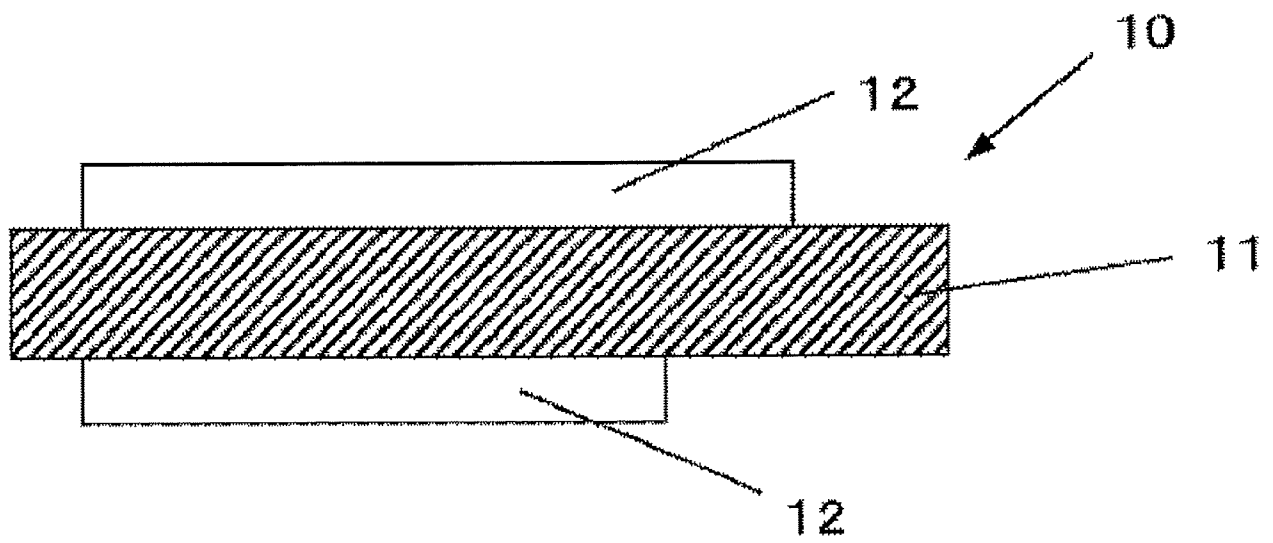
製作矽化合物粒子的步驟，該矽化合物粒子包含矽化合物，該矽化合物包含氧，構成前述矽化合物之矽與氧的比在 SiO_x ： $0.5 \leq x \leq 1.6$ 的範圍內；

對前述矽化合物粒子插入鋰而使該矽化合物粒子含

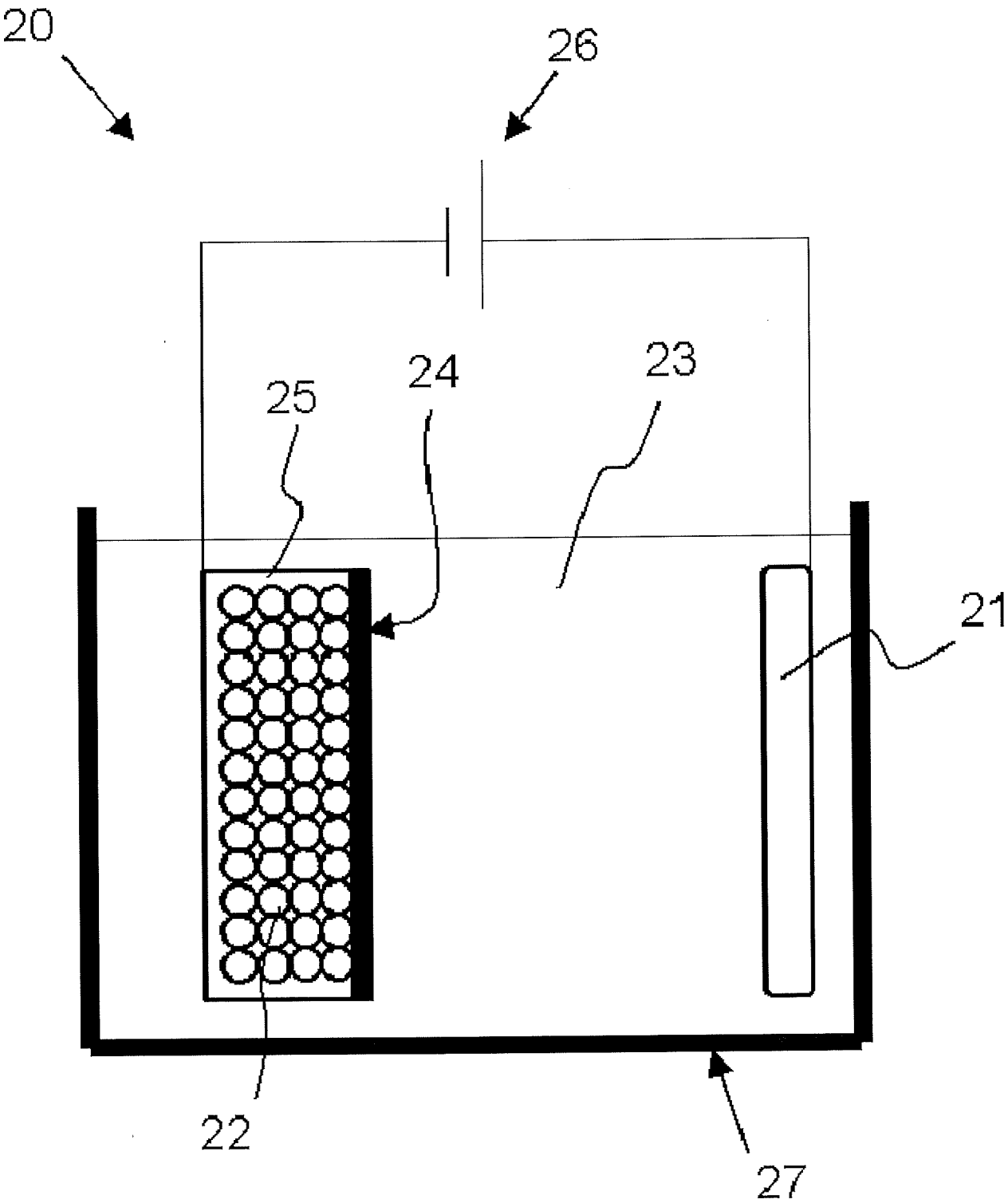
有鋰化合物的步驟，該鋰化合物是 Li_2SiO_3 及 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中的至少一種以上；

將前述已插有鋰之矽化合物粒子，在爐內一邊攪拌一邊熱處理，藉此，將構成前述矽化合物粒子之矽的至少一部分，製成以不含鋰之 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有鋰與 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 之化合物中的至少一種形態存在的步驟，其中，將前述矽化合物粒子製成：在進行 X 射線吸收微結構分析時所獲得之 X 射線吸收波譜的矽的 K 邊緣的 XANES 區域中，於能量 $1844\text{ eV} \sim 1846.5\text{ eV}$ 的範圍內，具有峰或肩峰，並且，在充電過程中，隨著充電量增加，前述矽的 K 邊緣的 XANES 區域中，於能量 $1844\text{ eV} \sim 1846.5\text{ eV}$ 的範圍內出現的峰或肩峰的強度變強，並且，在進行 X 射線吸收微結構分析時所獲得之 X 射線吸收波譜的氧的 K 邊緣的 XANES 區域中，於能量 534 eV 以上且未滿 535 eV 的位置具有峰。

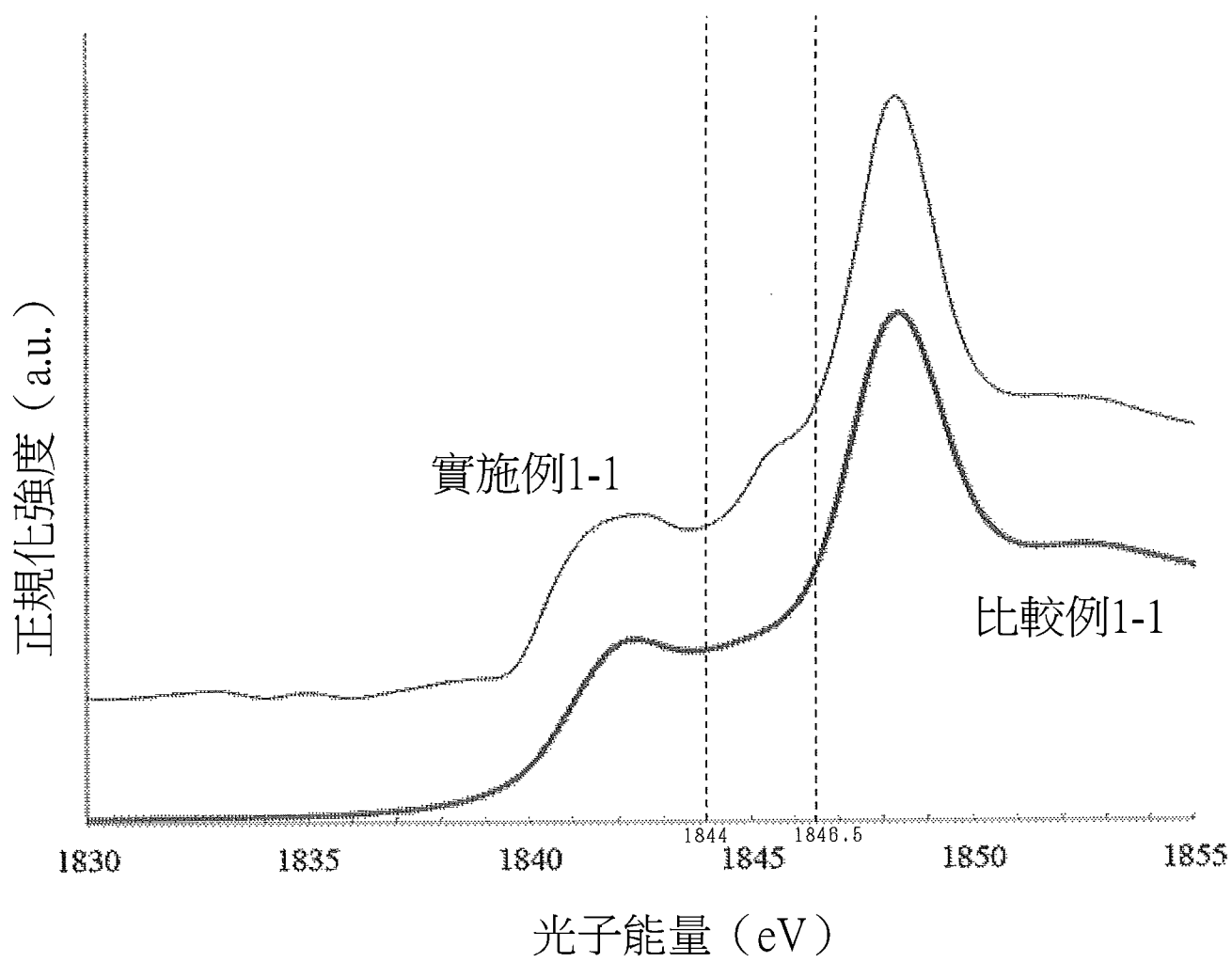
【發明圖式】



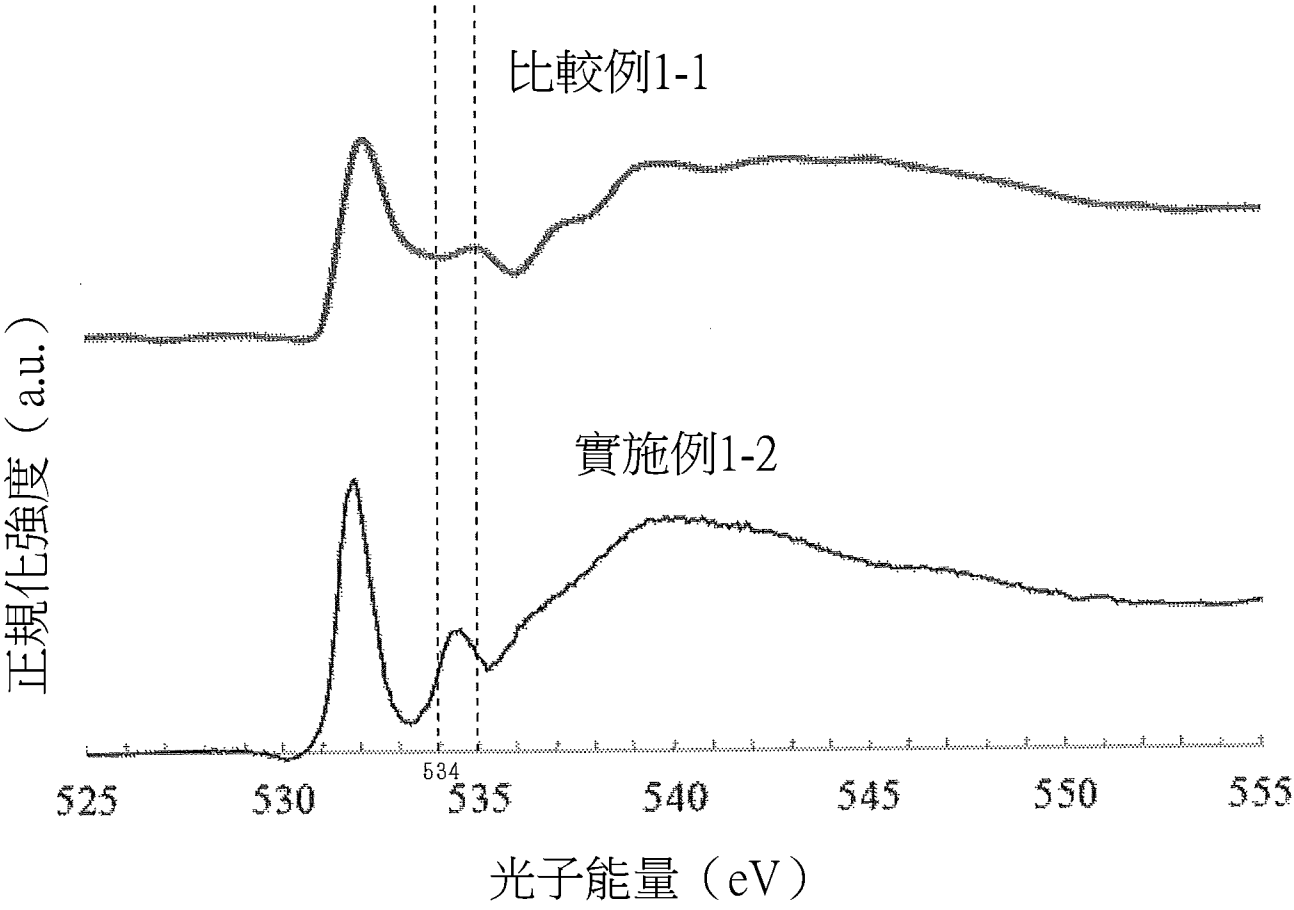
第1圖



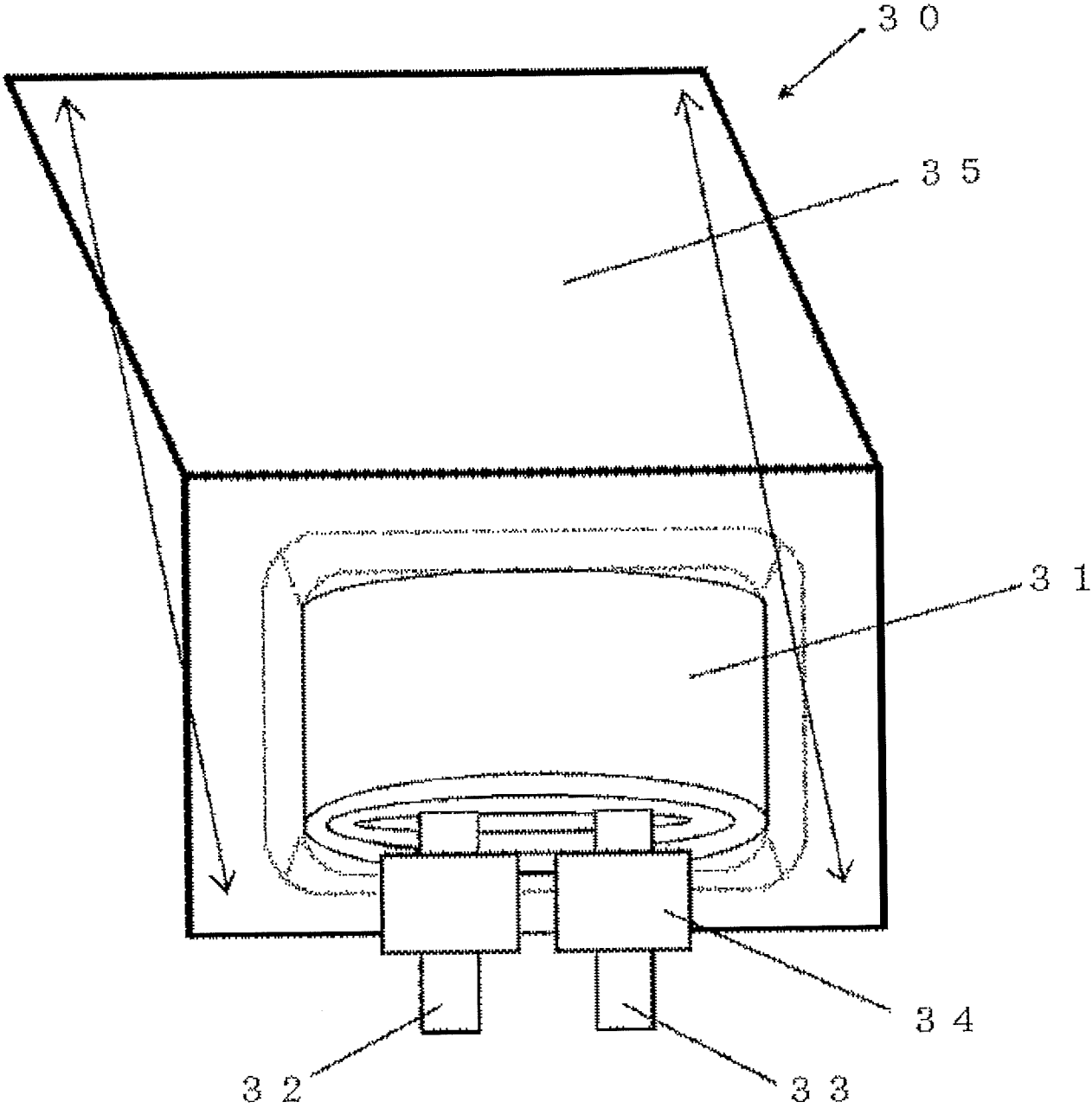
第2圖



第3圖

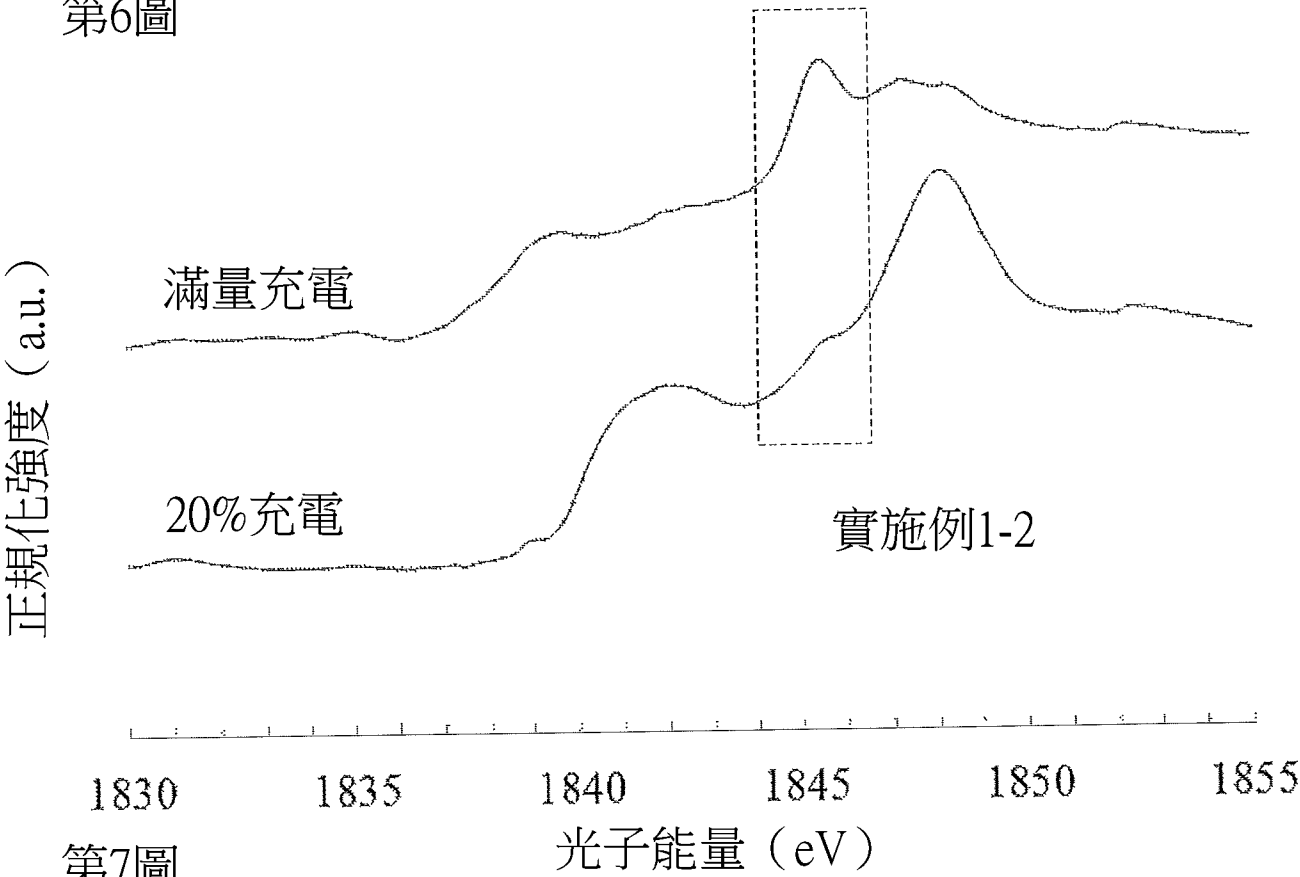


第4圖



第5圖

第6圖



第7圖

