



(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 I786024 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：111122345

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 09 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/58 (2010.01)**H01M4/36 (2006.01)**H01M10/0525(2010.01)**C01B33/113 (2006.01)**C01B33/32 (2006.01)*

(30)優先權：2016/02/24 日本

2016-033557

2016/09/29 日本

2016-192233

(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)；加茂博道 KAMO, HIROMICHI (JP)；松野
拓史 MATSUNO, TAKUMI (JP)；酒井玲子 SAKAI, REIKO (JP)

(74)代理人：李世章；彭國洋

(56)參考文獻：

JP 2014-82118A

WO 2015/025443A1

審查人員：楊淑珍

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：2 共 51 頁

(54)名稱

非水電解質二次電池用負極活性物質、非水電解質二次電池、及非水電解質二次電池用負極材料的
製造方法

(57)摘要

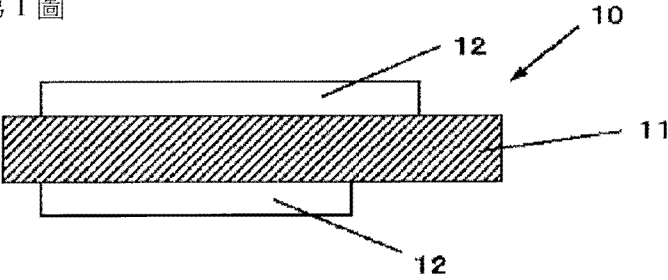
本發明是一種非水電解質二次電池用負極活性物質，其包含負極活性物質粒子，該非水電解質二次電池用負極活性物質的特徵在於：前述負極活性物質粒子，含有矽化合物粒子，該矽化合物粒子包含了含氧之矽化合物；前述矽化合物粒子，含有鋰化合物，並且，前述矽化合物粒子，在最表層部附著有磷酸鹽。藉此，本發明提供一種負極活性物質，其對水系漿料的穩定性高且為高容量，並且循環特性和初次效率良好。

無

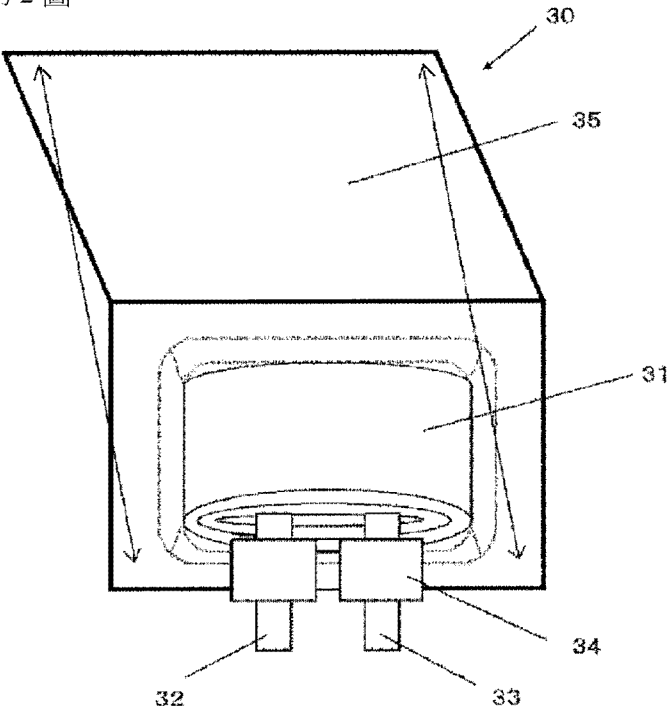
指定代表圖：

符號簡單說明：
10:負極
11:負極集電體
12:負極活性物質層

第 1 圖



第 2 圖





I786024

【發明摘要】

【中文發明名稱】非水電解質二次電池用負極活性物質、非水電解質二次電池、及非水電解質二次電池用負極材料的製造方法

【英文發明名稱】無

【中文】

本發明是一種非水電解質二次電池用負極活性物質，其包含負極活性物質粒子，該非水電解質二次電池用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了含氧之矽化合物；前述矽化合物粒子，含有鋰化合物，並且，前述矽化合物粒子，在最表層部附著有磷酸鹽。藉此，本發明提供一種負極活性物質，其對水系漿料的穩定性高且為高容量，並且循環特性和初次效率良好。

【英文】

無

【指定代表圖】第（ 1 ）圖。

【代表圖之符號簡單說明】

10：負極

11：負極集電體

12：負極活性物質層

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】非水電解質二次電池用負極活性物質、非水電解質二次電池、及非水電解質二次電池用負極材料的製造方法

【英文發明名稱】無

【技術領域】

【0001】 本案關於非水電解質二次電池用負極活性物質、非水電解質二次電池、及非水電解質二次電池用負極材料的製造方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，以行動式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、輕量化及長壽命化。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，並且能夠獲得高能量密度。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和負極、隔板、及電解液，負極包含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，廣泛使用碳材料，另一方面，最近的市場要求進一步提升電池容量。為了提升電池容量，正在研究使用矽來作為負極活性物質材料。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10倍以上，因此可以期待大幅提升電池容量。作為負極活性物質的矽材料的開發，不僅對於矽單體，對於以合金、氧化物為代表的化合物等也正在研究中。又，活性物質形狀，從由碳材料所實施的標準塗佈型，到直接沉積在集電體上的一體型，都有在進行研究。

【0006】 然而，如果使用矽作為負極活性物質的主原料，則在充放電時負極活性物質會膨脹及收縮，因此主要是在負極活性物質粒子的表層附近容易碎裂。又，於活性物質內部會生成離子性物質，而使負極活性物質易於碎裂。若負極活性物質粒子的表層碎裂，會導致產生新生表面，而使得負極活性物質粒子的反應面積增加。此時，在新生表面會發生電解液的分解反應，並且在新生表面上會形成電解液的分解物也就是被膜，因此耗費電解液。因此，容易使電池的循環特性降低。

【0007】 至此，為了提升電池的起始效率和循環特性等，對於以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，使用氣相法來使矽和非晶二氧化矽同時沉積（例如參照專利文獻1）。又，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，並且在集電體附近形成氧比率較高的活性物質層（例如參照專利文獻3）。又，為了使循環特性提升，使矽活性物質中含有氧，且以下述方式形成：平均含氧量為40 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】 又，為了改善首次充放電效率，使用含有矽（Si）相、 SiO_2 、 M_yO 金屬氧化物的奈米複合物（例如參照專利文獻5）。又，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，並高溫煅燒（例如參照專利文獻6）。又，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，以使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，來進行活性物質的控制（例如參照專利文獻7）。又，為了使電池負荷特性提升，使用含有鋰之金屬氧化物（例如參照專利文獻8）。又，為了使循環特性改善，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）。

【0010】 又，為了改善循環特性，使用氧化矽，並在其表層形成石墨被膜，藉此賦予導電性（例如參照專利文獻

10)。在專利文獻10中，關於由與石墨被膜相關的拉曼光譜(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} 為 $1.5 < I_{1330}/I_{1580} < 3$ 。又，為了高電池容量、改善循環特性，使用一種粒子，該粒子具有分散在二氧化矽中的矽微晶相(例如參照專利文獻11)。又，為了使過充電、過放電特性提升，使用一種將矽與氧的原子數比控制為 $1:y$ ($0 < y < 2$)的矽氧化物(例如參照專利文獻12)。又，為了高電池容量、改善循環特性，製作出矽與碳的混合電極，並將矽比率設計成 $5\text{ wt}\%$ 以上且 $13\text{ wt}\%$ 以下(例如參照專利文獻13)。

【0011】 [先前技術文獻]

(專利文獻)

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：日本專利第 2997741 號說明書。

專利文獻 13：日本特開 2010-092830 號公報。

【發明內容】

【0012】 （發明所欲解決的問題）

如上所述，近年來，以行動式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要求增加電池容量。作為解決此問題的方法之一，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的負極所構成。

【0013】 又，期望使用矽材料的鋰離子二次電池的電池特性與使用碳材料的鋰離子二次電池同等近似。因此，作為負極活性物質，使用藉由鋰(Li)的插入、一部脫離來進行改質後的矽氧化物，藉此改善了電池的循環維持率和初次效率。然而，改質後的矽氧化物，由於是使用鋰來進行改質，因此耐水性較低。因此，在製造負極時所製作的包含上述改質後的矽氧化物之漿料的穩定化不足，會因漿料的經時變化而有氣體發生、或是矽氧化物的粒子與黏結劑成分凝集而發生沉降(沉澱)的現象。因此，會有無法使用或難以使用過去以來在塗佈碳系活性物質時一般所使用的裝置的問題。如此一來，當使用藉由使用了鋰的改質來改善起始效率和循環維持率後的矽氧化物時，會使包含水之漿料的穩定性不足，因此，尚無法提案出一種非水電解質二

次電池用負極活性物質，該負極活性物質在二次電池的工業生產時有優勢。

【0014】 本發明是有鑑於上述問題點而完成，其目的在於提供一種負極活性物質，該負極活性物質對於水系漿料的穩定性高，且為高容量，並且循環特性和初次效率良好。

【0015】 又，本發明的目的在於提供一種負極材料的製造方法，該負極材料對於水系漿料的穩定性高，且為高容量，並且循環特性和初次效率良好。

【0016】 (用來解決問題的手段)

為了達成上述目的，本發明提供一種非水電解質二次電池用負極活性物質，其包含負極活性物質粒子，該非水電解質二次電池用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了含氧之矽化合物；前述矽化合物粒子，含有鋰化合物，並且，前述矽化合物粒子，在最表層部附著有磷酸鹽。

【0017】 本發明的負極活性物質，由於在矽化合物粒子的最表層部附著有磷酸鹽，因此耐水性高。所以在製造負極時所製作出來的混合了此負極活性物質之水系漿料的穩定性得到提升，而能夠抑制氣體和沉降現象的發生。因此，若使用本發明的負極活性物質，可在工業性生產中具有優勢地來生產非水電解質二次電池，該非水電解質二次電池善用了使用鋰來改質過的矽氧化物(含氧之矽化合物)本來的特性，而具有高電池容量和高循環維持率。此外，以下針對含有矽化合物粒子之負極活性物質粒子，亦稱為矽系

活性物質粒子。又，包含此矽系活性物質粒子之負極活性物質，亦稱為矽系活性物質。

【0018】 又，前述鋰化合物，較佳是選自 Li_2SiO_3 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的一種以上。

【0019】 Li_2SiO_3 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ，相較於 Li_4SiO_4 較不容易溶於水，在水系漿料中顯示出比較穩定的狀態，因此較佳。

【0020】 又，前述磷酸鹽，較佳是鋁的磷酸鹽或鉍的磷酸鹽。

【0021】 若是這樣的磷酸鹽，能夠獲得更佳的功效(漿料穩定性等)，因此較佳。

【0022】 在此情況下，前述鋁的磷酸鹽，較佳是第三磷酸鋁。

【0023】 雖然第一磷酸鋁和第二磷酸鋁也能夠獲得一定以上的功效(漿料穩定性等)，但第三磷酸鋁能夠獲得更佳的功效，因此特佳。

【0024】 又，前述鉍的磷酸鹽，較佳是磷酸鉍和磷酸二鉍中的至少一種。

【0025】 這些鉍的磷酸鹽，能夠獲得更佳的功效，因此特佳。

【0026】 又，前述矽化合物粒子，較佳是在最表層部附著有鋁的磷酸鹽和鉍的磷酸鹽這兩者。

【0027】 若負極活性物質含有如此在最表層部附著有2種磷酸鹽之矽化合物粒子，能夠獲得特別高的功效(漿料穩定性等)，因此較佳。

【0028】 又，較佳是相對於前述矽化合物粒子，前述磷酸鹽的含量是0.1質量%以上且7質量%以下。

【0029】 若是這樣的含量，便能夠一邊充分展現漿料穩定性等的功效，一邊防止混合了此負極活性物質之漿料的搖變性變高。

【0030】 又，在前述磷酸鹽與前述矽化合物粒子之間，較佳是進一步具有碳被覆層。

【0031】 如此，利用具有碳被覆層，會成為導電性優異的負極活性物質。

【0032】 又，構成前述矽化合物的矽與氧的比例，較佳是以 SiO_x 來表示該矽化合物時，在 $0.5 \leq x \leq 1.6$ 的範圍內。

【0033】 若負極活性物質包含這樣的矽化合物，亦即以 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)來表示的氧化矽，便會成為循環特性更加良好的負極活性物質。

【0034】 又，構成前述矽化合物的氧成分中的至少一部分，較佳是與矽鍵結而以二氧化矽狀態來存在，並且，在由 $^{29}\text{Si}-\text{MAS}-\text{NMR}$ 波譜所獲得的峰之中，源自前述二氧化矽狀態的峰的強度小於源自 Li_2SiO_3 的峰的最大強度。

【0035】 二氧化矽成分，是在吸留鋰後難以將其釋放出來的成分，會成為負極活性物質的不可逆成分，因此較佳是

較少，並且在以源自 Li_2SiO_3 的峰作為基準時，較佳是源自二氧化矽狀態的峰較小。

【0036】 又，前述矽化合物粒子，較佳是其根據 X 射線繞射所獲得的由 $\text{Si}(111)$ 結晶面所導致的繞射峰的半值寬 (2θ) 是 1.2° 以上，並且，由其結晶面所導致的微晶尺寸是 7.5 nm 以下。

【0037】 具有這樣的半值寬和矽微晶尺寸之矽化合物粒子，其結晶性低且矽結晶的存在量少，因此能夠提升電池特性。

【0038】 又，前述矽化合物粒子的中值粒徑，較佳在 $0.5\text{ }\mu\text{ m}$ 以上且 $15\text{ }\mu\text{ m}$ 以下。

【0039】 若中值粒徑是 $0.5\text{ }\mu\text{ m}$ 以上，則在矽化合物粒子的表面中的會發生副反應的面積(矽化合物粒子的每單位質量的面積)較小，因此不會額外耗費鋰，而能夠將電池的循環維持率維持在高值。又，若中值粒徑是 $15\text{ }\mu\text{ m}$ 以下，則插入鋰時的膨脹較小，不易碎裂，且不易產生龜裂。進一步，例如，由於矽化合物粒子的膨脹較小，因此負極活性物質層在充電時不容易被破壞。

【0040】 進一步，在本發明中，提供一種非水電解質二次電池，其包含上述本發明的非水電解質二次電池用負極活性物質。

【0041】 這樣的二次電池，具有高循環維持率和初次效率，並且能夠在工業上具有優勢地來製造。

【0042】 進一步，在本發明中，提供一種一種非水電解質二次電池用負極材料的製造方法，是製造包含負極活性物質粒子之非水電解質二次電池用負極材料的方法，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，具有下述步驟：製作矽化合物粒子的步驟，該矽化合物粒子包含了含氧之矽化合物；將鋰插入前述矽化合物粒子中，藉此將前述矽化合物粒子加以改質的步驟；及，使磷酸鹽附著在前述改質後的矽化合物粒子的表面上的步驟；並且，使用已附著有前述磷酸鹽之矽化合物粒子，來製造非水電解質二次電池用負極材料。

【0043】 若是這樣的非水電解質二次電池用負極材料的製造方法，便能夠獲得一種負極材料，該負極材料善用了使用鋰來改質過的矽氧化物本來的特性，而具有高電池容量和良好的循環維持率。進一步，如此製造出來的負極材料，由於含有如上述附著有磷酸鹽之矽化合物粒子，因此使得在製造負極時所製作的漿料變得穩定。亦即，能夠獲得一種負極材料，其可在工業上具有優勢地來生產二次電池。

【0044】 （發明的功效）

本發明的負極活性物質，能夠提高要製造二次電池時所製作的漿料的穩定性，若使用此漿料，便能夠形成可在工業上使用的塗膜，因此實質上能夠提升電池容量、循環特性及初次充放電特性。又，包含此負極活性物質之本發明的二次電池，可在工業上具有優勢地來生產，且電池容量、循環特性及初次充放電特性良好。又，使用本發明的二次

電池之電子機器、電動工具、電動車及蓄電系統等，也能夠獲得同樣的功效。

【0045】 又，本發明的負極材料的製造方法，能夠提高要製造二次電池時所製作的漿料的穩定性，且能夠製造出一種負極材料，其能夠提升電池容量、循環特性及初次充放電特性。如此，便能夠容易地獲得一種負極材料，其可在工業上具有優勢地來生產電池特性優異的二次電池。

【圖式簡單說明】

【0046】

第1圖是表示包含本發明的負極活性物質之負極的構成的剖面圖。

第2圖是表示鋰離子二次電池的構成例(層合薄膜型)的分解圖，該鋰離子二次電池包含本發明的負極活性物質。

第3圖是由實施例1－3中的矽化合物粒子所測量到的 ^{29}Si －MAS－NMR波譜。

【實施方式】

【0047】 以下，針對本發明，說明實施型態，但本發明並不限定於這些實施型態。

【0048】 如前所述，作為增加鋰離子二次電池的電池容量的方法之一，正在研究下述方法：使用以矽系活性物質作為主要材料之負極，來作為鋰離子二次電池的負極。對以矽系活性物質作為主要材料來使用的鋰離子二次電池，期

望其循環特性、起始效率與使用碳材料的鋰離子二次電池同等近似，但是為了獲得與使用碳材料的鋰離子二次電池同等近似的循環特性、起始效率，而使用鋰來改質而得的矽系活性物質，會難以製作穩定的漿料。這樣的不穩定漿料，由於在漿料的製造後會在比較早的階段中有氣體發生，且產生沈降現象，因此有著難以製造良好品質的負極電極的問題。

【0049】 因此，本發明人為了能夠獲得一種負極活性物質，而反覆專心研究，該負極活性物質能夠容易製造一種非水電解質二次電池，該非水電解質二次電池為高電池容量，並且循環特性和初次效率良好，從而完成本發明。

【0050】 本發明的負極活性物質，包含負極活性物質粒子。並且，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了含有氧之矽化合物。又，此矽化合物粒子，含有鋰化合物。又，本發明的負極活性物質，其中的矽化合物粒子在最表層部附著有磷酸鹽。亦即，矽化合物粒子，在最表層部具有磷酸鹽的附著材料(附著物)。此處所稱的「附著」，其概念亦包含「被覆」。因此，例如，本發明中的磷酸鹽，可被覆矽化合物粒子的最表層部的至少一部分。在此情況下，矽化合物粒子，在最表層部具有磷酸鹽的被膜(被覆層)。又，亦可在矽化合物粒子的最表層部以外之處，也含有磷酸鹽。

【0051】 又，本發明的負極活性物質中，較佳是在磷酸鹽與矽化合物粒子之間，進一步具有碳被覆層。如此，藉由

具有碳被覆層(碳被膜)，而成為導電性優異的負極活性物質。

【0052】 本發明的負極活性物質，由於在矽化合物粒子的最表層部附著有磷酸鹽，因此針對水系漿料的耐水性較高。先前技術中，含有藉由插入鋰或使鋰脫離來改質過的矽氧化物等矽化合物之水系漿料，會因經時變化而在較早的階段中便有氣體發生並發生沈降的現象。因此，不適合在二次電池的量產化中使用。

【0053】 然而，在本發明中，矽化合物粒子藉由具有如上述的磷酸鹽的附著材料，提升了耐水性，而不容易因漿料的經時變化而使氣體發生並發生沈降的現象。因此，例如在將上述漿料塗佈於集電體時等的情況中，能夠獲得穩定的塗膜而提升黏著性。進一步，經穩定化後的磷酸鹽的陽離子側，容易與被一般用來作為黏著劑的羧甲基纖維素(CMC)的羧基產生反應，而進一步提升黏著性。

【0054】 根據以上所述，若使用本發明的負極活性物質，可在工業性生產中具有優勢地來製造非水電解質二次電池，該非水電解質二次電池善用了使用鋰來改質過的矽氧化物本來的特性，而具有高電池容量和良好的循環維持率。

【0055】 < 1. 非水電解質二次電池用負極 >

繼而，說明這種包含本發明的負極活性物質之二次電池的負極的構成。

【0056】 [負極的構成]

第 1 圖是表示包含本發明的負極活性物質之負極的剖面圖。如第 1 圖所示，負極 10 的構成爲，在負極集電體 11 上具有負極活性物質層 12。此負極活性物質層 12，可設置於負極集電體 11 的雙面、或亦可僅設置於負極集電體 11 的單面。進一步，在本發明的非水電解質二次電池的負極中，也可以沒有負極集電體 11。

【0057】 [負極集電體]

負極集電體 11 是優異的導電性材料，並且是由機械強度優異的物質所構成。作爲能夠用於負極集電體 11 的導電性材料，可列舉例如銅 (Cu) 和鎳 (Ni)。此導電性材料，較佳是不會與鋰 (Li) 形成金屬間化合物的材料。

【0058】 負極集電體 11，較佳是：除了主元素以外，還包含碳 (C) 和硫 (S)。原因在於，能夠提升負極集電體的物理強度。尤其，原因在於，在具有在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，則具有抑制包含集電體的電極發生變形的功效。上述含有元素的含量，並無特別限定，其中，較佳是分別在 100 ppm 以下。原因在於，能夠獲得更佳的變形抑制功效。

【0059】 負極集電體 11 的表面可進行粗糙化，也可不進行粗糙化。被粗糙化的負極集電體，例如是經過電解處理、壓紋處理、或化學蝕刻處理的金屬箔等。未被粗糙化的負極集電體，例如是軋延金屬箔等。

【0060】 [負極活性物質層]

負極活性物質層12，包含本發明的負極活性物質(矽系活性物質)，並且在矽系活性物質以外可更包含碳系活性物質等來作為負極活性物質。進一步，就電池設計上，亦可包含增稠劑(亦稱為「黏著劑」、「黏結劑」)或導電助劑等其他材料。又，負極活性物質的形狀可為顆粒狀。

【0061】 如以上所述，本發明的負極活性物質，含有矽化合物粒子，該矽化合物粒子包含了具有氧之矽化合物。構成此矽化合物的矽與氧的比例，較佳是以 SiO_x 來表示該矽化合物時，在 $0.5 \leq x \leq 1.6$ 的範圍內。若 x 在0.5以上，由於氧的比例高於矽單體，因此循環特性會比較好。若 x 在1.6以下，由於矽氧化物的電阻不會變得太高，因此較佳。

【0062】 又，在本發明中，矽化合物的結晶性愈低愈佳。具體而言，較理想是：矽化合物粒子的根據X射線繞射所獲得的由 $\text{Si}(111)$ 結晶面所導致的繞射峰的半值寬(2θ)是 1.2° 以上，並且，由其結晶面所導致的微晶尺寸是 7.5 nm 以下。如此一來，特別可使結晶性較低且矽晶體的存在量較少，藉此不僅能夠使電池特性提升，還能夠生成穩定的鋰化合物。

【0063】 又，矽化合物粒子的中值粒徑，並無特別限定，其中，較佳是 $0.5\text{ }\mu\text{ m}$ 以上且 $15\text{ }\mu\text{ m}$ 以下。原因在於，若在此範圍內，在充放電時能夠使鋰離子易於被吸留釋放，並且矽系活性物質粒子不易碎裂。若此中值粒徑是 $0.5\text{ }\mu\text{ m}$ 以上，則表面積不會過大，因此在充放電時不易引起副反應，且能夠減少電池不可逆容量。另一方面，若中值粒徑是 15

μm 以下，則矽系活性物質粒子不易碎裂，且不易出現新生表面，因此較佳。進一步，例如，在一般被使用的矽系活性物質中混合進碳活性物質的負極活性物質層等，在充電時不容易被破壞。

【0064】 進一步，本發明中，矽系活性物質，較佳是：被包含於矽化合物粒子中的鋰化合物，是選自 Li_2SiO_3 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的一種以上。矽酸鋰，由於跟其他鋰化合物相比較為穩定，包含這些鋰化合物的矽系活性物質能夠得到更穩定的電池特性。這些鋰化合物，能夠藉由以下的方法來獲得：將生成於矽化合物粒子內部的 SiO_2 成分的一部分，選擇性地變更成鋰化合物，來對矽化合物粒子進行改質。

【0065】 此外，電化學上，若使矽氧化物與鋰進行反應，也可以產生 Li_4SiO_4 ，但 Li_4SiO_4 比較容易溶於水中，在使用水系漿料的情況下，容易在漿料化時溶出。因此，作為在矽化合物粒子中所含的鋰化合物，較佳是 Li_2SiO_3 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ，因為這些化合物相比於 Li_4SiO_4 較不容易溶於水，而在水系漿料中表現出較穩定的狀態。

【0066】 矽化合物粒子的內部的鋰化合物，可藉由 NMR (核磁共振) 來加以定量。NMR 的測量，例如能夠根據以下的條件來進行。

^{29}Si MAS NMR (魔角旋轉核磁共振)

- ・ 裝置：Bruker 社製 700 NMR 核磁共振頻譜儀
- ・ 探測器：4 mm HR-MAS 轉子 50 μL
- ・ 試料旋轉速度：10 kHz

・ 測量環境溫度：25℃

【0067】 又，本發明中，當進行矽化合物粒子的改質時，能夠使用電化學的手段、氧化還原反應的改質，以及物理手段也就是熱摻雜等的手段。

【0068】 又，本發明的負極活性物質中，構成矽化合物的氧成分中的至少一部分，與矽鍵結而以二氧化矽狀態來存在，並且，由 $^{29}\text{Si}-\text{MAS}-\text{NMR}$ 波譜所獲得的峰之中，較佳是源自二氧化矽狀態的峰的強度小於源自 Li_2SiO_3 的峰的最大強度。矽化合物粒子中，在以二氧化矽成分作為基準時，若 Li_2SiO_3 的量較多，則能夠充分獲得因鋰的插入所達成的電池特性的提升功效。二氧化矽成分，由於是吸留鋰後難以釋放的成分，也就是負極活性物質的不可逆成分，因此較佳是較少。此外，源自 Li_2SiO_3 的峰，是由 $^{29}\text{Si}-\text{MAS}-\text{NMR}$ 波譜所獲得的在作為化學位移值的 -75 ppm 附近所呈現的峰。又，源自二氧化矽狀態(SiO_2 區域)的峰，是在作為上述化學位移值的 $-95\sim-150\text{ ppm}$ 處所呈現的峰。

【0069】 又，在由 $^{29}\text{Si}-\text{MAS}-\text{NMR}$ 波譜所獲得的峰之中，較佳是源自二氧化矽狀態的峰相較於源自 Li_2SiO_3 的峰為足夠小，並且在源自 Li_2SiO_3 的峰之外，更顯現出源自 Si 或 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 等的峰。又，在這些峰之中，更佳是源自 Li_2SiO_3 的峰是最大的。此外，耐水性的穩定性方面， $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 是最高的，但相對於 Li_2SiO_3 和 Li_4SiO_4 ， $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 相對於矽的鋰較少，使得初次效率改善功效略

弱。 Li_2SiO_3 雖然會緩慢溶於水中，但藉由如本發明般地使磷酸鹽附著於矽化合物粒子的最表層部，便能夠大幅改善包含此矽化合物粒子之負極活性物質的耐水性。此外， Li_4SiO_4 最能夠吸留鋰，但容易溶於水，因此相較於 Li_2SiO_3 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 會減低磷酸鹽的附著功效。

【0070】 又，如以上所述，本發明的負極活性物質，其矽化合物粒子在最表層部附著有磷酸鹽。作為磷酸鹽中所含的金屬，較佳是鋰以外的金屬，例如可舉出鈦、鎂、鋯、鋁等。藉由使磷酸鹽包含這些金屬元素，混合本發明的負極活性物質而成的水系漿料將更為穩定。其中，磷酸鹽是鋁的磷酸鹽較佳。這是因為，雖然鈦、鎂、鋯也能夠獲得一定以上的功效(漿料穩定性等)，但若是鋁的磷酸鹽可獲得更佳的功效。

【0071】 在此情況下，鋁的磷酸鹽，較佳是第三磷酸鋁。在此情況下，混合了本發明的負極活性物質而成的水系漿料會特別穩定。此外，雖然第一磷酸鋁和第二磷酸鋁也能夠獲得一定以上的功效(漿料穩定性等)，但由於第三磷酸鋁能夠獲得更佳的功效，因此特佳。

【0072】 又，磷酸鹽，亦可為銨的磷酸鹽。在此情況下，銨的磷酸鹽，較佳是磷酸銨和磷酸二銨中的至少一種。這些銨的磷酸鹽，由於能夠獲得更佳的功效，因此特佳。

【0073】 又，矽化合物粒子，較佳是在最表層部將鋁的磷酸鹽和銨的磷酸鹽這兩者均附著上去。若是這種負極活性物質，其含有如此地在最表層部附著上2種磷酸鹽之矽化合

物粒子，則由於特別能夠獲得較高的功效（漿料穩定性等），因此較佳。

【0074】 又，較佳是相對於矽化合物粒子，磷酸鹽的含量是0.1質量%以上且7質量%以下。若磷酸鹽的含量在0.1質量%以上，便能夠充分顯現出漿料穩定性等的功效。若磷酸鹽的含量在7質量%以下，混合此負極活性物質而成的漿料的搖變性便不會太高。因此，使用此漿料而獲得的負極，其活性物質層不容易剝離，因此電極構造穩定。

【0075】 [負極的製造方法]

繼而，說明非水電解質二次電池的負極的製造方法的一例。

【0076】 最初，製造負極中所含的負極材料。負極材料能夠藉由本發明的製造方法而如以下的方式來製造。首先，製造矽化合物粒子，該矽化合物粒子包含了含氧之矽化合物。接著，在矽化合物粒子的表面上形成碳被覆層，但是此步驟並不是必需的。接著，將鋰插入矽化合物粒子中，藉此將矽化合物粒子改質。又，此時，亦可使已插入於矽化合物粒子中的鋰的一部分脫離。進一步，此時，能夠同時在矽化合物粒子的內部或表面產生鋰化合物。

【0077】 接著，使磷酸鹽附著於改質後的矽化合物粒子的表面。然後，將這樣的矽化合物粒子用來作為負極活性物質粒子，混合導電助劑或黏結劑等，便能夠製造負極材料和負極電極。

【0078】 更具體而言，負極材料，例如根據以下順序來製造。

【0079】 首先，製造矽化合物粒子，該矽化合物粒子包含了含氧之矽化合物。以下將說明這樣的情況：使用以 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$) 表示的氧化矽來作為含氧之矽化合物。首先，在惰性氣體的存在下或是減壓的狀態下，將會產生氧化矽氣體的原料以 $900^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ 的溫度範圍內的溫度進行加熱，以產生氧化矽氣體。在此情況下，原料是金屬矽粉末與二氧化矽粉末的混合物，若考慮金屬矽粉末的表面氧和反應爐中的微量氧的存在，則混合莫耳比較理想為在滿足 $0.8 < \text{金屬矽粉末} / \text{二氧化矽粉末} < 1.3$ 的條件的範圍內。粒子中的矽微晶可藉由投料範圍、氣化溫度的變更、或是生成後的熱處理來加以控制。發生的氣體被沉積在吸附板上。在反應爐內溫度降低到 100°C 以下後的狀態下，取出沉積物，使用球磨機、氣流粉碎機等進行粉碎、粉末化。

【0080】 接著，在所獲得的粉末材料(氧化矽粒子)的表層形成碳被覆層，但是此步驟並非必需的步驟。碳被覆層，可以有效地用來進一步提升負極活性物質的電池特性。

【0081】 作為在粉末材料的表層形成碳被覆層的手段，較佳是熱裂解化學氣相沉積(熱裂解 CVD)。熱裂解 CVD 是將粉末材料設置於爐內，然後使爐內充滿烴氣後使爐內溫度升溫。分解溫度並未特別限定，特別理想是在 1200°C 以下，更佳是在 950°C 以下，因為如此便能夠抑制非預期的

矽氧化物的歧化。烴氣並未特別限定，較理想為 C_nH_m 組成中滿足 $3 \geq n$ 的條件，這是因為低製造成本和分解生成物的物理特性較佳。

【0082】 接著，將鋰插入氧化矽粒子中，藉此對氧化矽粒子進行改質。藉由鋰的插入、脫離來實行的氧化矽粒子的改質，能夠使用熱摻雜法來進行。在此情況下，例如可藉由將氧化矽粒子與 LiH 粉末或鋰粉末混合，並在非氧化環境下加熱來加以改質。作為非氧化環境，例如能夠使用氬氣 (Ar) 環境等。更具體而言，首先在 Ar 環境下將 LiH 粉末或鋰粉末與氧化矽粒子充分混合並密封，然後對整個已密封的容器加以攪拌來使粉末均勻化。然後，以 $700^\circ C \sim 750^\circ C$ 的範圍內的溫度進行加熱以實行改質。又，在此情況下，為了要使鋰自氧化矽粒子脫離一部分，能夠使用以下的方法：使加熱後的粉末足夠冷卻後，利用溶解有酒精、碳酸鋰的鹼水、弱酸或是純水等來加以洗淨。

【0083】 繼而，使磷酸鹽附著於改質後的氧化矽粒子的表面上。例如，磷酸鹽能夠藉由以下的方法(溼式混合法)來附著在改質後的氧化矽粒子的表面上。亦即，將磷酸鹽分散於乙醇或水中的液體中，並與氧化矽粒子混合，且進行過濾，然後將所獲得的粉末乾燥，便能夠藉此使磷酸鹽附著在改質後的氧化矽粒子的表面上。此時，氧化矽粒子中所含的矽酸鋰的一部分有可能會與磷酸鹽反應而產生矽酸鹽。此反應會對應於氧化矽粒子中所含的矽酸鋰的狀態而進展。例如，一部分的磷酸鹽與矽酸鋰發生反應，並且矽

酸鋰與未反應的磷酸鹽殘留於氧化矽粒子的表面上或碳被膜的表面上，或是這兩者的至少一部分上。又，亦有可能不進行反應，使得磷酸鹽附著於改質後的氧化矽粒子的表面上，且沒有矽酸鹽的附著。如此，便能夠使磷酸鹽附著於改質後的氧化矽粒子的表面上。更具體而言，例如能夠藉由如以下的順序來使磷酸鹽附著於改質後的氧化矽粒子的表面上。

【0084】 首先，將以下各材料投入容器中並攪拌3.5小時：乙醇、乙醇質量的四分之一的質量分的改質後的氧化矽粒子、相當於改質後的氧化矽粒子的3.0質量%的第三磷酸鋁。攪拌後藉由吸引過濾法除去乙醇，並將氧化矽粒子在30℃進行12小時的真空乾燥。此時，磷酸鹽的附著材料的質量，可藉由改變與改質後的氧化矽粒子同時添加的第三磷酸鋁的質量來加以控制。此外，反應條件當然不限於上述條件，只要是能夠使磷酸鹽附著在改質後的氧化矽粒子的表面上的條件，則可適當地變更溶劑的種類或分量、反應時間等。

【0085】 使磷酸鹽附著在氧化矽粒子的表面上的方法，並不限定於上述的溼式混合法。例如，亦能夠藉由乾式混合來使磷酸鹽附著在氧化矽粒子的表面上。在此情況下，能夠藉由使用習知的處理裝置(Hosokawa Micron製 Nobilta(R) NOB、Hosokawa Micron製 Nauta Mixer(R) DBX等)來對氧化矽粒子與磷酸鹽進行乾式混合，以使磷酸鹽附著在氧化矽粒子的表面上。

【0086】 繼而，根據需求，將包含上述氧化矽粒子(即具有磷酸鹽的附著材料的氧化矽粒子)的矽系活性物質粒子與碳系活性物質混合。並且，將這些負極活性物質與黏結劑、導電助劑等其他材料混合來製成負極混合劑後，添加有機溶劑或水等來作成漿料。

【0087】 接著，如第1圖所示，將此負極混合劑的漿料塗佈於負極集電體11的表面上並使其乾燥，以形成負極活性物質層12。此時，亦可根據需求而進行熱壓等。根據以上所述的方式，便能夠製造本發明的非水電解質二次電池的負極。

【0088】 < 2. 鋰離子二次電池 >

本發明的非水電解質二次電池，包含上述本發明的非水電解質二次電池用負極活性物質。以下，針對本發明的非水電解質二次電池，以層合薄膜型二次電池為例來加以說明。

【0089】 [層合薄膜型二次電池的構成]

如第2圖所示的層合薄膜型二次電池30，主要在片狀的外裝構件35的內部收納有捲繞電極體31。此捲繞電極體31，在正極、負極間具有隔板，並捲繞而成。又，亦存在有下述情況：在正極、負極間具有隔板並收納有積層體。在上述任一種電極體中，正極上均安裝有正極引線32，且負極上安裝有負極引線33。電極體的最外周部，是由保護膠帶所保護。

【0090】 正負極引線 3 2、3 3，例如是從外裝構件 3 5 的內部朝向外外部，以一個方向導出。正極引線 3 2，是由例如鋁等導電性材料所形成，負極引線 3 3，是由例如鎳、銅等導電性材料所形成。

【0091】 外裝構件 3 5，例如是由融合層、金屬層、表面保護層依序積層而成的層合薄膜，此層合薄膜是以融合層與電極體 3 1 相對向的方式，使 2 片薄膜的融合層中的外周邊部彼此融合、或藉由黏合劑等來貼合。融合部，例如是聚乙烯或聚丙烯等的薄膜，金屬層是鋁箔等。保護層，例如是耐綸等。

【0092】 外裝構件 3 5 與正負極引線之間，插入有密著薄膜 3 4，以防止外部氣體侵入。此材料，例如是聚乙烯、聚丙烯、聚烯烴樹脂。

【0093】 正極，例如與第 1 圖的負極 1 0 同樣在正極集電體的雙面或單面上具有正極活性物質層。

【0094】 正極集電體，例如由鋁等的導電性材料所形成。

【0095】 正極活性物質層，包含能夠吸留和釋放鋰離子的正極材料中的任一種或二種以上，且可依據設計而包含正極黏著劑、正極導電助劑、分散劑等其他材料。此時，關於正極黏著劑、導電助劑的詳細資訊，與例如已記載的負極黏著劑、負極導電助劑相同。

【0096】 作為正極材料，較理想為含鋰化合物。此含鋰化合物，例如可舉出由鋰與過渡金屬元素所構成的複合氧化物、或是具有鋰與過渡金屬的磷酸化合物。這些正極材料

中，較佳是在鎳、鐵、猛、鈷中具有至少其中一種以上的化合物。作為這些正極材料的化學式，例如以 $\text{Li}_x\text{M}_1\text{O}_2$ 或 $\text{Li}_y\text{M}_2\text{PO}_4$ 來表示。上述化學式中， M_1 、 M_2 表示至少一種以上的過渡金屬元素。 x 、 y 的值隨著電池充放電狀態而表示不同的值，一般而言以 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 來表示。

【0097】 作為具有鋰與過渡金屬元素的複合氧化物，例如可列舉出：鋰鈷複合氧化物(Li_xCoO_2)、鋰鎳複合氧化物(Li_xNiO_2)、鋰鎳鈷複合氧化物等。作為鋰鎳鈷複合氧化物，例如可列舉出：鋰鎳鈷鋁複合氧化物(NCA)或鋰鎳鈷錳複合氧化物(NCM)等。

【0098】 作為具有鋰與過渡金屬元素的磷酸化合物，例如可列舉出：鋰鐵磷酸化合物(LiFePO_4)或是鋰鐵錳磷酸化合物($\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ($0 < u < 1$))等。若使用這些正極材料，便能夠獲得高電池容量，並獲得優異的循環特性。

【0099】 [負極]

負極，具有與上述第1圖的鋰離子二次電池用負極10相同的構成，例如在集電體的雙面上具有負極活性物質層。此負極，較佳是其負極充電容量比自正極活性物質劑所獲得的電容量(作為電池的充電容量)更大。藉此，便能夠抑制鋰金屬在負極上析出的情形。

【0100】 正極活性物質層，設置於正極集電體的雙面的一部分上，同樣地，負極活性物質層亦設置於負極集電體的雙面的一部分上。此時，例如，設置於負極集電體上的負

極活性物質層，設置有不存在相對向的正極活性物質層的區域，這是因為要進行穩定的電池設計。

【0101】 在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，能夠以不受充放電的有無影響的方式，來再現性良好地且正確地調查負極活性物質的組成等。

【0102】 [隔板]

隔板用來隔離正極與負極，防止因兩極接觸而引起的電流短路，並使鋰離子通過。此隔板，例如由合成樹脂，或者是陶瓷所構成的多孔質膜所形成。又，隔板亦可具有2種以上的多孔質膜所積層而成的積層結構。作為合成樹脂，例如可舉出：聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯等。

【0103】 [電解液]

在活性物質層的至少一部分，或是隔板中，含浸有液狀的電解質(電解液)。此電解液將電解質鹽溶解於溶劑中，且亦可包含添加劑等其他材料。

【0104】 溶劑，可使用例如非水溶劑。作為非水溶劑，可列舉例如：碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸仲丁酯、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，較理想是使用碳酸仲乙酯、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。原因在於，可以獲得更良好的特性。又，此時，藉由組合碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等高黏度溶

劑與碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等低黏度溶劑，能夠獲得更優勢的特性。原因在於，能夠提升電解質鹽的解離性或離子移動度。

【0105】 作為溶劑添加物，較佳是包含不飽和碳鍵環狀碳酸酯。原因在於，在充放電時於負極表面上會形成穩定的被膜，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，可列舉例如：碳酸仲乙烯酯或碳酸乙烯基仲乙酯等。

【0106】 又，作為溶劑添加物，較佳是包含磺內酯(環狀磺酸酯)，這是因為可提升電池的化學穩定性。作為磺內酯，例如可舉出丙烷磺內酯、丙烯磺內酯等。

【0107】 進一步，溶劑較佳是包含酸酐，這是因為可提升電解液的化學穩定性。作為酸酐，例如可舉出丙烷二磺酸酐。

【0108】 電解質鹽，例如能夠包含例如鋰鹽等輕金屬鹽中的任一種以上。作為鋰鹽，例如可舉出六氟磷酸鋰(LiPF_6)、四氟硼酸鋰(LiBF_4)等。

【0109】 電解質鹽的含量，較佳是相對於溶劑的 $0.5 \text{ mol} / \text{kg}$ 以上且 $2.5 \text{ mol} / \text{kg}$ 以下，這是因為能夠得到較高的離子傳導性。

【0110】 [層合薄膜型二次電池的製造方法]

最初使用上述的正極材來製作正極電極。首先，將正極活性物質，視需要而與正極黏著劑、正極導電助劑等混合，來作成正極混合劑，之後分散於有機溶劑中，來作成正極

混合劑漿料。繼而，利用具有刀輥或模頭之模具式塗佈機(die coater)等塗佈裝置，來將混合劑漿料塗佈到正極集電體上，並進行熱風乾燥，來獲得正極活性物質層。最後，利用輥壓機等來壓縮成型正極活性物質層。此時，可進行加熱，並且可重複複數次壓縮。

【0111】 接著，使用與上述的鋰離子二次電池用負極10的製作相同的作業順序，在負極集電體上形成負極活性物質層而製作出負極。

【0112】 製作正極和負極時，在正極集電體和負極集電體的雙面上形成各別的活性物質層。此時，在任一邊的電極中，雙面部分的活性物質長度可以不一致(參照第1圖)。

【0113】 繼而，製備電解液。繼而，利用超音波焊接等，向正極集電體安裝正極引線32，並且向負極集電體安裝負極引線33(參照第2圖)。繼而，隔著隔板，積層或捲繞正極與負極，來製作捲繞電極體31，並在其最外周部黏結保護膠帶。繼而，以成為扁平形狀的方式來成型捲繞體。繼而，將捲繞電極體夾入折疊的膜狀外裝構件35之間，之後利用熱融合法黏結外裝構件的絕緣部彼此，並僅將一個方向設為開放狀態，來將捲繞電極體封入。繼而，在正極引線和負極引線與外裝構件之間插入密著薄膜。繼而，從開放部投入規定量的上述製備的電解液，並進行真空含浸。含浸後，利用真空熱融合法使開放部黏結。以上述方式進行，便能夠製造層合薄膜型二次電池30。

【0114】 在上述製作出來的層合薄膜式二次電池30等的本發明的非水電解質二次電池中，較佳是充放電時的負極利用率在93%以上且99%以下。若負極利用率在93%以上的範圍，初次充電效率便不會降低，而能夠大幅提升電池容量。又，若負極利用率在99%以下的範圍，鋰便不會析出，而能夠確保安全性。

【0115】 [實施例]

以下，表示本發明的實施例和比較例來更具體說明本發明，但本發明並不限定於這些實施例。

【0116】 (實施例1-1)

根據以下順序，來製作第2圖所示的層合薄膜式二次電池30。

【0117】 最初製作正極，正劑是將95質量份的鋰鎳鈷鋁複合氧化物($\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}$)、2.5質量份的正極導電助劑(乙炔黑)、2.5質量份的正極黏著劑(聚偏氟乙烯，PVDF)混合而作成正極混合劑。繼而，將正極混合劑分散至有機溶劑(N-甲基-2-吡咯啉酮：NMP)中而作成糊狀的漿料。繼而，藉由具有模頭的塗佈裝置將漿料塗佈於正極集電體的雙面上，並利用熱風式乾燥裝置來加以乾燥。此時，正極集電體使用厚度 $15\mu\text{m}$ 的正極集電體。最後利用輥壓來進行壓縮成型。

【0118】 接著製作負極，首先如以下的方式來製作矽系活性物質。將金屬矽與二氧化矽混合後的原料(氣化起始材料)設置於反應爐內，在 10Pa 的真空度的環境中使已氣化

後的材料沉積於吸附板上，在充分冷卻後，取出沉積物並藉由球磨機來加以粉碎，而得到氧化矽粒子(矽化合物粒子)。在調整過氧化矽粒子的粒徑後，藉由進行熱裂解CVD來形成碳被覆層。

【0119】 繼而，將質量相當於形成碳被覆層的氧化矽素子的4質量%的LiH粉末，在氫氣環境下混合並以攪拌機加以攪拌。然後，在環境控制爐中對已攪拌過的粉末進行740℃的熱處理，藉此將鋰插入氧化矽粒子中來進行改質。

【0120】 接著，將改質後的氧化矽粒子投入乙醇與第一磷酸鋁的混合溶液中，然後加以攪拌、過濾、乾燥以除去乙醇。藉此，使第一磷酸鋁附著在氧化矽粒子的表面上和碳被覆層的表面上。此時，藉由第一磷酸鋁來使得改質後的氧化矽粒子受到被覆。如此，製作出矽系活性物質粒子，其由氧化矽粒子所構成，且該氧化矽粒子在表面具有碳被覆層和磷酸鹽的被覆膜。

【0121】 繼而，以1：9的質量比來調配矽系活性物質粒子與碳系活性物質，以製作負極活性物質。此處，作為碳系活性物質，使用以5：5的質量比來將由瀝青層被覆的天然石墨和人造石墨混合起來的碳系活性物質。又，碳系活性物質的中值粒徑為20 μm 。

【0122】 接著，將製作出來的負極活性物質、導電助劑1(奈米碳管、CNT)、導電助劑2(中值粒徑約50 nm的碳微粒)、苯乙烯丁二烯橡膠(苯乙烯丁二烯共聚物，以下稱為SBR)、羧甲基纖維素(以下稱為CMC)以92.5：1：1：

2.5 : 3 的乾燥質量比來加以混合後，以純水來加以稀釋而作成負極混合劑漿料。此外，上述 S B R、C M C 為負極黏結劑（負極黏著劑）。此處，為了測量負極混合劑漿料的穩定性，在用來製作二次電池的漿料之外，將製作出來的負極混合劑漿料的一部分另外取出 30 g，保存在 20℃，並對負極混合劑漿料製作後經過 6 小時、24 小時、48 小時、72 小時、96 小時、120 小時、144 小時以及 1 週（168 小時）後的氣體發生狀況和 48 小時後的沈降狀況進行確認。

【0123】 又，作為負極集電體，使用電解銅箔（厚度 15 μ m）。最後，將負極混合劑漿料塗佈在負極集電體上，並在真空環境中進行 100℃ × 1 小時的乾燥。乾燥後，負極的單面中每單位面積的負極活性物質的沉積量（亦稱為面積密度）為 5 mg / cm²。

【0124】 接著，作為溶劑，將碳酸氟仲乙酯（F E C）、碳酸乙烯酯（E C）及碳酸二乙酯（D E C）混合後，將電解質鹽（六氟磷酸鋰：L i P F 6）溶解於其中以製備電解液。在此情況下，溶劑的組成是將體積比作成 F E C : E C : D E C = 1 : 2 : 7，且電解質鹽的含量相對於溶劑為 1.0 mol / kg。進一步，在所獲得的電解液中添加進 1.5 質量 % 的碳酸仲乙烯酯（V C）。

【0125】 繼而，以下述方式進行來組裝二次電池。一開始先向正極集電體的一端超音波焊接鋁引線，且向負極集電體焊接鎳引線。繼而，依序積層正極、隔板、負極、隔板，然後縱向捲繞，來獲得捲繞電極體。以 P E T 保護膠帶固定

其捲繞結束部分。隔板，是使用 $12\ \mu\text{m}$ 的積層薄膜，該積層薄膜是由以多孔性聚丙烯為主要成分之薄膜，夾於以多孔性聚乙烯為主要成分的薄膜中而成。繼而，將電極體夾於外裝構件間，之後，除了一邊外，將外周邊部彼此熱融合，並收納電極體於內部。外裝構件，是使用由耐綸薄膜、鋁箔、及聚丙烯薄膜積層而成之鋁層合薄膜。繼而，從開口部注入製備的電解液，並在真空環境下含浸，之後進行熱融合來密封。

【0126】 針對以上述方式製作出來的二次電池的循環特性進行評價。

【0127】 對於循環特性。利用以下方式來加以調查。最初，為了電池穩定化而在 $25\ ^\circ\text{C}$ 的環境下，以 $0.2\ \text{C}$ 進行 2 次循環的充放電，並測量第 2 次循環的放電容量。繼而，進行充放電至到總循環數達到 499 次循環為止，並在每次充放電後都測量放電容量。最後，將以 $0.2\ \text{C}$ 的充放電所獲得的第 500 次循環的放電容量除以第 2 次循環的放電容量，以算出容量維持率（以下僅稱為維持率）。在一般循環，亦即第 3 次循環至第 499 次循環中，以充電 $0.7\ \text{C}$ 、放電 $0.5\ \text{C}$ 來進行充放電。

【0128】 又，利用以下方式來算出單獨使用矽系活性物質（單獨使用 SiO_x ）時的初次效率。首先，以 85：15 的質量比來混合上述製作出來的矽素活性物與聚丙烯酸，並將此混合物塗佈於銅箔上。此時所塗佈的混合物的面積密度約 $2\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 。然後，在進行 $90\ ^\circ\text{C}$ 的 1 小時真空乾燥後，根據 2032 尺寸的硬幣型電池型態，使用對電極鋰（counter

electrode Li)，以電壓 0 V 與電流密度 0.2 mA/cm^2 來開始定電流定電壓充電。並且，在電流值達到 0.1 mA 的時間點停止定電流定電壓充電。繼而，進行定電流放電，在電壓達到 1.2 V 的時間點停止放電。放電時的電流密度與充電相同。此時，若是將鋰進入負極的條件作為充電，且將自負極取出鋰的條件作為放電，則單獨使用矽系活性物質(單獨使用 SiO_x 單獨)時的初次效率為(放電容量)／(充電容量) $\times 100(\%)$ 。使用此式來算出單獨使用 SiO_x 時的初次效率。

【0129】 (實施例 1－2)

使用第二磷酸鋁來作為被覆材料(附著材料)，除此以外以與實施例 1－1 相同的順序來進行二次電池的循環特性的評價等。

【0130】 (實施例 1－3)

使用第三磷酸鋁來作為被覆材料，除此以外以與實施例 1－1 相同的順序來進行二次電池的循環特性的評價等。

【0131】 (實施例 1－4)

使用磷酸銨來作為被覆材料，除此以外以與實施例 1－1 相同的順序來進行二次電池的循環特性的評價等。

【0132】 (實施例 1－5)

使用磷酸二銨來作為被覆材料，除此以外以與實施例 1－1 相同的順序來進行二次電池的循環特性的評價等。

【0133】 (實施例 1－6)

使用第三磷酸鋁和磷酸銨來作為被覆材料，除此以外以與實施例 1 - 1 相同的順序來進行二次電池的循環特性的評價等。此時，第三磷酸鋁的含量相對於矽化合物粒子為 2 質量%，且磷酸銨的含量相對於矽化合物粒子為 1 質量%。

【0134】 （實施例 1 - 7）

使用第三磷酸鋁和磷酸二銨來作為被覆材料，除此以外以與實施例 1 - 1 相同的順序來進行二次電池的循環特性的評價等。此時，第三磷酸鋁的含量相對於矽化合物粒子為 2 質量%，且磷酸二銨的含量相對於矽化合物粒子為 1 質量%。

【0135】 （實施例 1 - 8）

針對使磷酸鹽附著在氧化矽粒子的表面上的方法，自溼式混合變更成使用 Hosokawa Micron 製 Nobilta (R) NOB 的乾式混合，除此以外以與實施例 1 - 3 相同的順序來進行二次電池的循環特性的評價等。具體而言，在 100 g 的氧化矽粒子 (SiO_x) 中加入 3 g 的第三磷酸鋁，並使用 Nobilta 來進行處理（在本說明書中稱為 Nobilta 處理），使第三磷酸鋁附著在氧化矽粒子的表面上。Nobilta 處理的時間設為 30 秒。

【0136】 （實施例 1 - 9）

針對使磷酸鹽附著在氧化矽粒子的表面上的方法，自溼式混合變更成使用 Hosokawa Micron 製 Nauta Mixer (R) DBX 的乾式混合，除此以外以與實施例 1 - 3 相同的順序來進行二次電池的循環特性的評價等。具體而

言，在 100 g 的氧化矽粒子 (SiO_x) 中加入 3 g 的第三磷酸鋁，並使用 Nauta Mixer 來進行混合，使第三磷酸鋁附著在氧化矽粒子的表面上。混合時間設為 1 小時。

【0137】 (比較例 1 - 1)

不進行將鋰插入氧化矽粒子中的處理和使磷酸鹽附著在氧化矽粒子上的處理，除此以外以與實施例 1 - 1 相同的順序來進行二次電池的循環特性的評價等。

【0138】 (比較例 1 - 2)

不進行磷酸鹽的附著處理，除此以外以與實施例 1 - 1 相同的順序來進行二次電池的循環特性的評價等。

【0139】 如以下表 1 所示，上述所有的實施例和比較例中，以 SiO_x 來表示的矽化合物的 x 值為 1，矽化合物粒子的中值粒徑 D_{50} 為 $4 \mu\text{m}$ 。此外，表 1 中，「A」是源自 Li_2SiO_3 的峰的最大強度，「B」是源自二氧化矽狀態 (SiO_2 區域) 的峰的最大強度。第 3 圖表示自實施例 1 - 3 中的矽化合物粒子所測量到的 ^{29}Si -MAS-NMR 波譜。如第 3 圖所示，在實施例 1 - 3 中，上述「A」與「B」的關係為 $A > B$ 。

【0140】 實施例 1 - 1 ~ 1 - 9、比較例 1 - 1 ~ 1 - 2 的評價結果表示於表 1。

【0141】 [表 1]

SiO_x $x = 1$ ， $D_{50} = 4 \mu\text{m}$ ，具有碳被覆層， SiO_x 比率 10 質量 % (活性物質比)，單獨使用 SiO_x 時的初次效率 0 V、1.2 V (一對鋰)

表1	被覆材料的組成	被覆材料(質量%)	Li ₂ SiO ₃ 的有無	Li ₂ Si ₂ O ₅ 的有無	單獨使用SiO _x 時的初次效率(%)	半值寬 Θ	Si(111)微晶尺寸(nm)	改質方法	A, B	容量維持率(%)	到氣體發生為止的時間	48小時後的沈降的有無	混合方法
比較例1-1	-	-	無	無	70	2.593	3.29	未處理	-	71	無氣體	無	溼式混合
比較例1-2	-	-	有	有	80	1.271	6.63	熱摻雜	A>B	45	6小時	有	溼式混合
實施例1-1	第一磷酸鋁 Al(H ₂ PO ₄) ₃	3	有	有	80	1.271	6.63	熱摻雜	A>B	75	96小時	無	溼式混合
實施例1-2	第二磷酸鋁 Al ₂ (H ₂ PO ₄) ₃	3	有	有	80	1.271	6.63	熱摻雜	A>B	78	72小時	無	溼式混合
實施例1-3	第三磷酸鋁 AlPO ₄	3	有	有	80	1.271	6.63	熱摻雜	A>B	78	168小時	無	溼式混合
實施例1-4	磷酸銨 (NH ₄) ₃ PO ₄	3	有	有	80	1.271	6.63	熱摻雜	A>B	78	48小時	無	溼式混合
實施例1-5	磷酸二銨 (NH ₄) ₂ HPO ₄	3	有	有	80	1.271	6.63	熱摻雜	A>B	78	48小時	無	溼式混合
實施例1-6	第三磷酸鋁 AlPO ₄ / 磷酸銨	2/1	有	有	80	1.271	6.63	熱摻雜	A>B	79	192小時	無	溼式混合
實施例1-7	第三磷酸鋁 AlPO ₄ / 磷酸二銨 (NH ₄) ₂ HPO ₄	2/1	有	有	80	1.271	6.63	熱摻雜	A>B	79	192小時	無	溼式混合
實施例1-8	第三磷酸鋁 AlPO ₄	3	有	有	80	1.271	6.63	熱摻雜	A>B	78	168小時	無	乾式混合
實施例1-9	第三磷酸鋁 AlPO ₄	3	有	有	80	1.271	6.63	熱摻雜	A>B	78	168小時	無	乾式混合

【0142】 如表1所示，在不進行改質(比較例1-1)的情況中，單獨使用SiO_x時的初次效率較低，電池容量不容易增加。然而，比較例1-1的漿料穩定，電池循環特性也良好。比較例1-2，是為了增加電池容量而使用鋰源來進行改質的例子。此時，在含有鋰化合物的矽化合物粒子內生成有矽酸鋰。矽酸鋰對於水系漿料的穩定性低，會溶出，因此會自漿料發生氫氣，在工業上無法運用。實施例1-1~1-3，是使第一磷酸鋁~第三磷酸鋁附著於矽化合物粒子的最表層部來製作漿料的例子。在此情況下，相較於比較例1-2，漿料的穩定性有大幅改善。實施例1-4、1-5，是

使鉍的磷酸鹽附著於矽化合物粒子的最表層部來製作漿料的例子。在此情況下也能夠獲得良好的結果。又，實施例 1－6、1－7，是使鋁的磷酸鹽和鉍的磷酸鹽這兩者均附著於矽化合物粒子的最表層部來製作漿料的例子。在此情況下能夠獲得特別良好的結果。又，實施例 1－8、1－9，是使用乾式混合法來作為使磷酸鹽附著在氧化矽粒子的表面上的方法的例子。在此情況下也能夠與使用溼式混合法的實施例 1－1～1－7 同樣獲得良好的結果。

【0143】（實施例 2－1～2－7）

將被覆材料也就是第三磷酸鋁的量如表 2 來加以變化，除此以外，藉由與實施例 1－3 相同的順序來進行二次電池的循環特性的評價等，結果表示於表 2。此外，作為表 2 中的被覆材料的量，使用與矽化合物粒子的質量相對的量。又，表 2～7 中，所謂「具有矽酸鋰」的意義，是指矽化合物粒子包含 Li_2SiO_3 和 LiSi_2O_5 。

【0144】[表 2]

SiO_x $x=1$ ， SiO_x 比率 10 質量%（活性物質比），單獨使用 SiO_x 時的初次效率 80%，被覆材料 AlPO_4 ，具有碳被覆層，半值寬 1.271，微晶 6.63 nm，改質方法：熱摻雜， $A > B$ ，具有矽酸鋰

表2	被覆材料 (質量%)	容量維持率 (%)	到氣體發生 為止的時間	48小時後 是否有沉降
實施例2-1	0.05	75	72小時	無
實施例2-2	0.1	76	96小時	無
實施例2-3	0.5	77	120小時	無
實施例2-4	1.5	78	168小時	無

實施例1-3	3	78	168小時	無
實施例2-5	5	78	168小時	無
實施例2-6	7	78	168小時	無
實施例2-7	10	74	168小時	無

【0145】 一般而言，漿料理想上要能維持穩定3天(例如，有可能在週五製作漿料，然後自週一進行塗佈)。從上述觀點來看，較適合工業運用的被覆材料的量，被認為是在0.1質量%以上的情況。但是，即便被覆材料只有少量，相較於比較例1－2仍然改善了漿料的穩定性。在被覆材料的含量在7質量%以下的情況下，由於氣體發生等的情形受到抑制，且漿料的搖變性不會變得過強，因此不容易在塗佈步驟中產生不良狀況。因此，電極狀態穩定，電池特性良好。

【0146】 (實施例3－1～3－4)

將矽化合物的氧量如表3所示來加以變化，除此以外，藉由與實施例1－3相同的順序來進行二次電池的循環特性的評價等，結果表示於表3。

【0147】 [表3]

SiO_x比率10質量%(活性物質比)，單獨使用SiO_x時初次效率80%，被覆材料AlPO₄ 3質量%，具有碳被覆層，半值寬1.271，微晶6.63nm，改質方法：熱摻雜，A>B，具有矽酸鋰

表3	SiO _x x=	容量維持率(%)	到氣體發生為止的時間	48小時後是否有沉降
實施例3-1	0.3	61	96小時	無
實施例3-2	0.5	70	120小時	無
實施例1-3	1	78	168小時	無

實施例3-3	1.6	76	168小時	無
實施例3-4	1.8	-	168小時	無

【0148】 如表 3 所示，若矽化合物中的氧量增加，亦即成為 $0.5 \leq x$ ，容量維持率便會增加。又，在成為 $0.5 \leq x$ ，特別是 $1 \leq x$ 的情況下，設想由於摻雜鋰時矽酸鋰的存在率足夠，因此塊體 (bulk) 變得穩定，於是漿料中不容易發生氣體或者沉降的情形不容易進展。在成為 $x \leq 1.6$ 的情況下，矽氧化物的電阻不會變得太高，而能夠容易進行電池評價，容量維持率也良好。

【0149】 (實施例 4－1)

將投料的 LiH 量設成實施例 1－3 的約一半，來調整鋰化合物的生成量，除此以外，藉由與實施例 1－3 相同的順序來進行二次電池的循環特性的評價等，結果表示於表 4。

【0150】 [表 4]

SiO_x x = 1，SiO_x 比率 10 質量 % (活性物質比)，被覆材料 AlPO₄ 3 質量 %，具有碳被覆層，半值寬 1.271，微晶 6.63 nm，改質方法：熱摻雜，具有矽酸鋰

表4	單獨使用 SiO _x 時的初 次效率(%)	A,B	容量維持率 (%)	到氣體發生為 止的時間	48小時後是 否有沉降
實施例1-3	80	A>B	78	168小時	無
實施例4-1	75	A<B	78	168小時	無

【0151】 如表 4 所示，在投料的 LiH 的量設為實施例 1－3 的約一半的實施例 4－1 中，雖然單獨使用 SiO_x 時的初次效率相對於比較例 1－1 是有提升的，但該上升幅度為實施例 1－3 的大約一半程度。又，關於上述「A」與「B」的關係，

在實施例 1－3 中是 $A > B$ ，但在實施例 4－1 中是 $B < A$ 。從這件事情可以知道，在效率特別高、單獨使用 SiO_x 時的初次效率在 80 % 以上的情況下， A 、 B 值會成為 $A > B$ 的關係。

【0152】（實施例 5－1～5－6）

本實施例將矽化合物粒子的結晶性加以變化，除此以外，藉由與實施例 1－3 相同的順序來進行二次電池的循環特性的評價等，結果表示於表 5。

【0153】[表 5]

SiO_x $x = 1$ ， $D_{50} = 4 \mu m$ ，被覆材料 $AlPO_4$ 3 質量%， SiO_x 比率 10 質量%（活性物質比），單獨使用 SiO_x 時的初次效率 80 %，具有碳被覆層， $A > B$ ，具有矽酸鋰

表5	半值寬 Θ	Si(111)微晶尺寸(nm)	容量維持率(%)	到氣體發生為止的時間	48小時後是否有沉降
實施例5-1	0.756	11.42	66	168小時	無
實施例5-2	0.796	10.84	68	168小時	無
實施例5-3	1.025	8.55	69	168小時	無
實施例5-4	1.218	7.21	73	168小時	無
實施例1-3	1.271	6.63	78	168小時	無
實施例5-5	1.845	4.62	79	168小時	無
實施例5-6	2.257	3.77	79	168小時	無

【0154】實施例 1－3 的改質後的矽化合物粒子的根據 X 射線繞射所獲得的由 $Si(111)$ 結晶面所導致的繞射峰的半值寬 (2θ) 是 1.271° ，並且，由其結晶面所導致的微晶尺寸是 $6.63 nm$ 。這是因為使用熱摻雜法來加以改質，使得矽化合物的一部分岐化且讓結晶化進展的緣故。改質後的矽化合物粒子包含矽酸鋰，在結晶性低的情況下，即便反覆充放電矽晶粒也不會大幅成長，因此具有電池循環特性不易降低的傾向。如表 5 所示，由直到氣體發生為止的時間等所

求出的漿料穩定性，即便在矽化合物粒子的結晶性發生變化的情況下仍然能夠維持住。

【0155】（實施例6－1）

本實施例不形成碳被覆層，除此以外，藉由與實施例1－3相同的順序來進行二次電池的循環特性的評價等，結果表示於表6。

【0156】[表6]

SiO_x比率10質量%（活性物質比），單獨使用SiO_x時的初次效率80%，被覆材料AlPO₄3質量%，半值寬1.271，微晶6.63nm，改質方法：熱摻雜，A>B，具有矽酸鋰

表6	碳被覆層	容量維持率(%)	到氣體發生為止的時間	48小時後是否有沉降
實施例1-3	有	78	168小時	無
實施例6-1	無	71	168小時	無

【0157】藉由如實施例1－3形成碳被覆層，導電性提升並且電池特性提升。

【0158】（實施例7－1～7－6）

本實施例將矽化合物粒子的中值粒徑如表7般地加以變化，除此以外，藉由與實施例1－3相同的順序來進行二次電池的循環特性的評價等，結果表示於表7。

【0159】[表7]

SiO_x x=1，第三磷酸鋁3質量%，SiO_x比率10質量%（活性物質比），單獨使用SiO_x時的初次效率80%，具有碳被覆層，半值寬1.271，微晶6.63nm，改質方法：熱摻雜，A>B，具有矽酸鋰

表7	中值粒徑 (μm)	容量維持率 (%)	到氣體發生為止 的時間	48小時後是否有 沉降
實施例7-1	0.1	68	120小時	無
實施例7-2	0.5	70	168小時	無
實施例7-3	1	73	168小時	無
實施例1-3	4	78	168小時	無
實施例7-4	10	78	168小時	無
實施例7-5	15	74	168小時	無
實施例7-6	20	69	168小時	無

【0160】 如表 7 所示，若矽化合物粒子的中值粒徑在 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上，則比表面積不會過大，結果便不容易有氣體發生。若矽化合物粒子的中值粒徑在 $15\ \mu\text{m}$ 以下，則由於充放電所導致的膨脹收縮應力變小，負極活性物質不容易在充放電時被破壞。又，矽化合物粒子不容易碎裂，電池循環特性不容易降低。

【0161】 此外，本發明並不限定於上述實施型態。上述實施型態僅為例示，任何與本發明的申請專利範圍所述的技術性思想具有實質上相同的構成，且發揮相同作用功效者，均包含於本發明的技術性範圍中。

【符號說明】

【0162】

- 1 0：負極
- 1 1：負極集電體
- 1 2：負極活性物質層
- 3 0：層合薄膜型二次電池

3 1 : 捲 繞 電 極 體

3 2 : 正 極 引 線

3 3 : 負 極 引 線

3 4 : 密 著 薄 膜

3 5 : 外 裝 構 件

【生物材料寄存】

國 內 寄 存 資 訊 (請 依 寄 存 機 構 、 日 期 、 號 碼 順 序 註 記)

無

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】

【請求項 1】 一種非水電解質二次電池用負極，其具備負極活性物質層，該非水電解質二次電池用負極的特徵在於：

前述負極活性物質層具有負極活性物質，該負極活性物質包含負極活性物質粒子；

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了含氧之矽化合物；

構成前述矽化合物的矽與氧的比例，以 SiO_x 來表示該矽化合物時，在 $0.5 \leq x \leq 1.6$ 的範圍內；

前述矽化合物粒子，含有鋰化合物；

前述矽化合物粒子，在最表層部附著有鋁的磷酸鹽或銨的磷酸鹽；且

相對於前述矽化合物粒子，前述磷酸鹽的含量是 0.1 質量% 以上且 7 質量% 以下。

【請求項 2】 如請求項 1 所述的非水電解質二次電池用負極，其中：

前述鋰化合物是選自 Li_2SiO_3 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的一種以上。

【請求項 3】 如請求項 1 所述的非水電解質二次電池用負極，其中：

前述鋁的磷酸鹽是第三磷酸鋁。

【請求項 4】 如請求項 1 所述的非水電解質二次電池用負極，其中：

前述銨的磷酸鹽是磷酸銨和磷酸二銨中的至少一種。

【請求項 5】 如請求項 1 所述的非水電解質二次電池用負極，其中：

前述矽化合物粒子，在最表層部附著有鋁的磷酸鹽和銨的磷酸鹽這兩者。

【請求項 6】 如請求項 1 所述的非水電解質二次電池用負極，其中：

在前述磷酸鹽與前述矽化合物粒子之間，進一步具有碳被覆層。

【請求項 7】 如請求項 1 所述的非水電解質二次電池用負極，其中：

構成前述矽化合物的氧成分中的至少一部分，與矽鍵結合而以二氧化矽狀態來存在，並且，在由 $^{29}\text{Si}-\text{MAS}-\text{NMR}$ 波譜所獲得的峰之中，源自前述二氧化矽狀態的峰的強度小於源自 Li_2SiO_3 的峰的最大強度。

【請求項 8】 如請求項 1 所述的非水電解質二次電池用負極，其中：

前述矽化合物粒子，其根據 X 射線繞射所獲得的由 $\text{Si}(111)$ 結晶面所導致的繞射峰的半值寬 (2θ) 是 1.2° 以上，並且，由其結晶面所導致的微晶尺寸是 7.5 nm 以下。

【請求項 9】 如請求項 1 所述的非水電解質二次電池用負極，其中：

前述矽化合物粒子的中值粒徑在 $0.5\text{ }\mu\text{ m}$ 以上且 15

μm 以下。

【請求項 10】一種非水電解質二次電池，其包含請求項 1 至請求項 9 中任一項所述的非水電解質二次電池用負極活性物質。

【請求項 11】一種電子機器，其具備請求項 10 所述的非水電解質二次電池。

【請求項 12】一種電動工具，其具備請求項 10 所述的非水電解質二次電池。

【請求項 13】一種電動車，其具備請求項 10 所述的非水電解質二次電池。

【請求項 14】一種電力貯藏系統，其具備請求項 10 所述的非水電解質二次電池。

【請求項 15】一種具備負極活性物質層的非水電解質二次電池用負極的製造方法；

該製造方法製造包含負極活性物質粒子之非水電解質二次電池用負極材料，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，具有下述步驟：

製作矽化合物粒子的步驟，該矽化合物粒子包含了含氧之矽化合物，該矽化合物中矽與氧的比例，以 SiO_x 來表示該矽化合物時，在 $0.5 \leq x \leq 1.6$ 的範圍內；

將鋰插入前述矽化合物粒子中，藉此將前述矽化合物粒子加以改質的步驟；及，

使磷酸鹽附著在前述改質後的矽化合物粒子的表面上的步驟，其中該磷酸鹽是鋁的磷酸鹽或銨的磷酸鹽，相

對於前述矽化合物粒子，前述磷酸鹽的含量是 0.1 質量 % 以上且 7 質量 % 以下；

並且，使用已附著有前述磷酸鹽之矽化合物粒子，來製造非水電解質二次電池用負極材料；

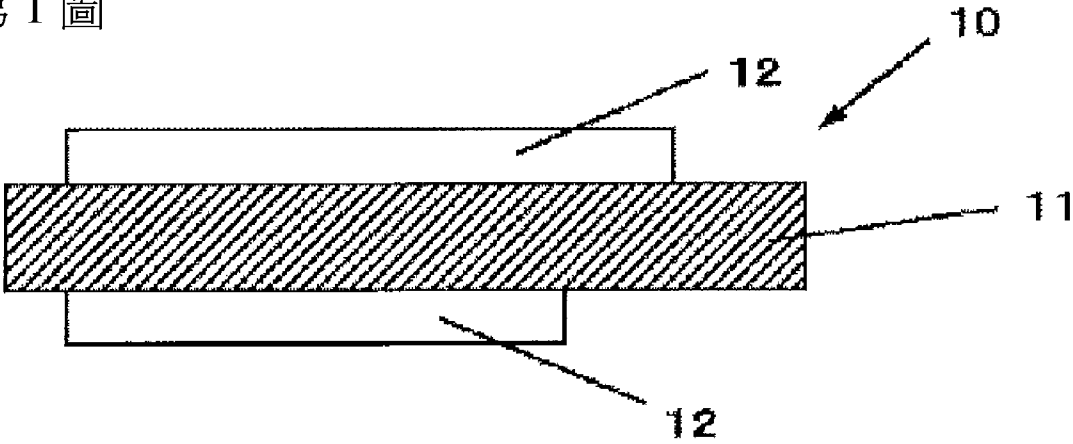
上述製造方法使用該製造出的非水電解質二次電池用負極材料，來製造非水電解質二次電池用負極。

【請求項 16】一種非水電解質二次電池的製造方法，其特徵在於：

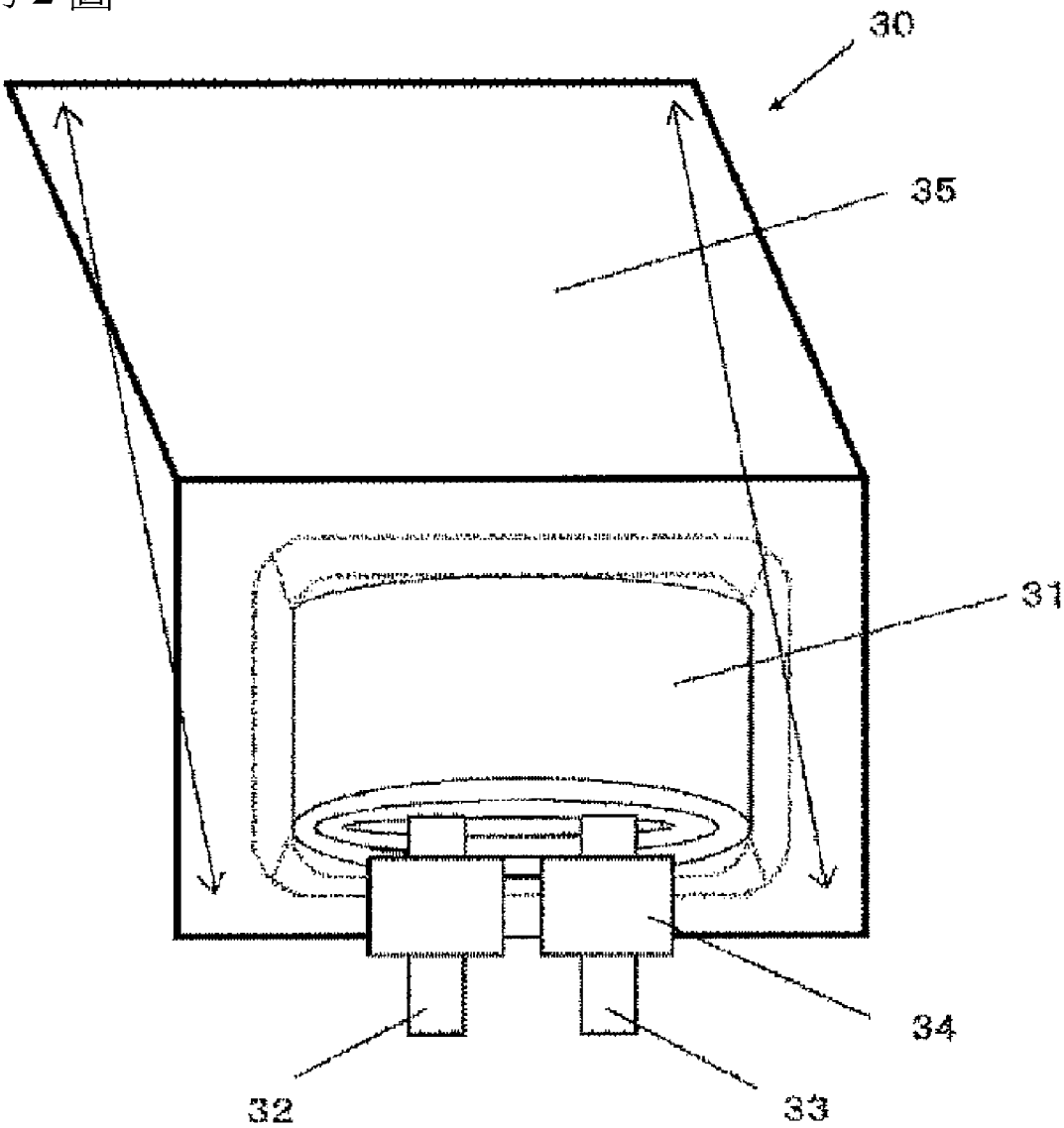
使用藉由請求項 15 所述的非水電解質二次電池用負極的製造方法所製造出的非水電解質二次電池用負極，來製造非水電解質二次電池，該非水電解質二次電池具有該非水電解質二次電池用負極、正極、非水電解質及隔板。

【發明圖式】

第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

