



(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 I705603 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：105135296

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 01 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/36 (2006.01)**H01M4/48 (2010.01)**H01M4/583 (2010.01)**H01M4/13 (2010.01)**C01B33/20 (2006.01)*

(30)優先權：2015/11/17 日本

2015-224343

(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：松野拓史 MATSUNO, TAKUMI (JP)；廣瀨貴一 HIROSE, TAKAKAZU (JP)；加茂
博道 KAMO, HIROMICHI (JP)；古屋昌浩 FURUYA, MASAHIRO (JP)；粟野英
和 AWANO, HIDEKAZU (JP)

(74)代理人：李世章

(56)參考文獻：

TW 201532336A

TW 201541694A

CN 104603993A

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：5 共 63 頁

(54)名稱

負極活性物質、混合負極活性物質材料、非水電解質二次電池用負極、鋰離子二次電池、以及負極
活性物質的製造方法

(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：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 SiO_x ，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ；前述矽化合物粒子含有 Li_2SiO_3 和 Li_4SiO_4 中的至少一種以上，前述矽化合物粒子含有鎳，並且，相對於前述負極活性物質粒子的質量，前述鎳的質量為 2 質量 ppm 以上且 100 質量 ppm 以下。藉此，本發明提供一種負極活性物質，其在作為二次電池的負極活性物質使用時，能夠提升起始充放電特性和循環特性。

無

指定代表圖：

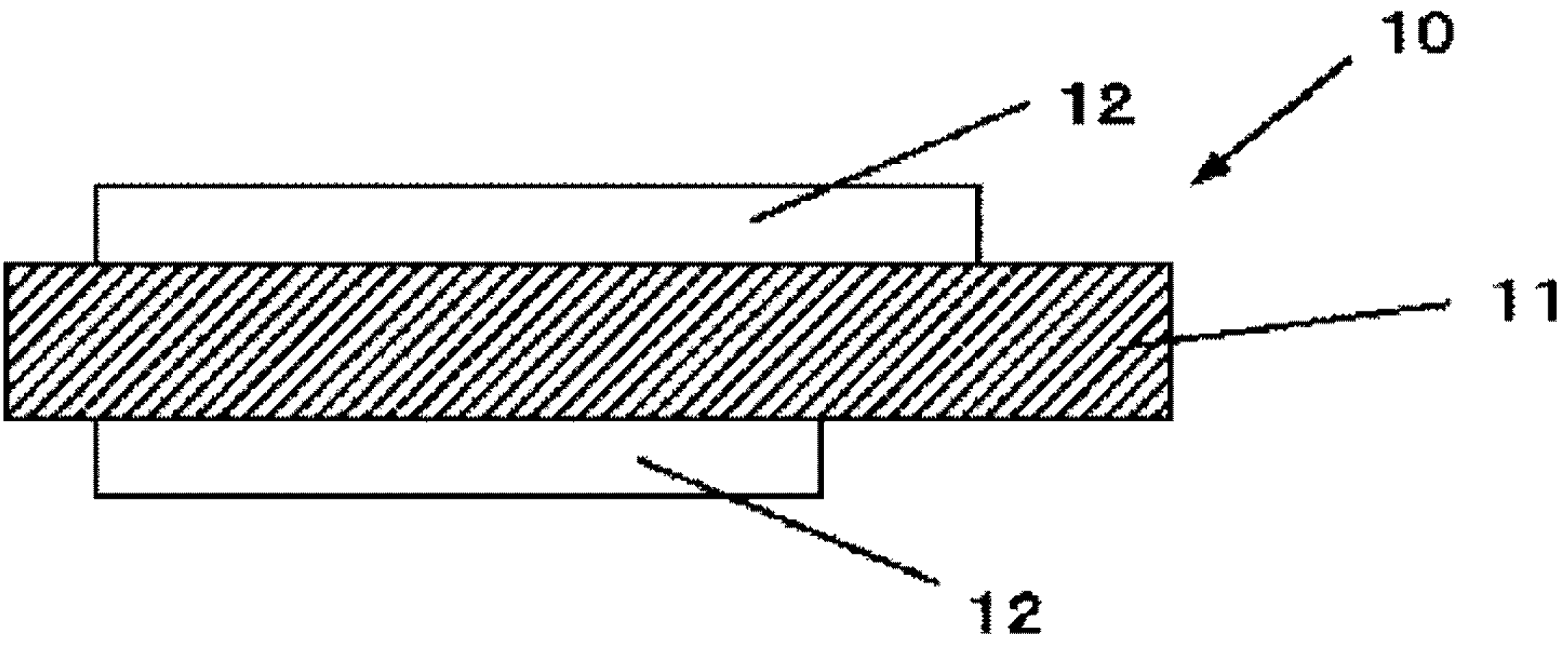
第1圖

符號簡單說明：

10 . . . 負極

11 . . . 負極集電體

12 . . . 負極活性物質層





I705603

公告本

【發明摘要】

申請日：105/11/01
IPC分類：H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/583 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
C01B 33/20 (2006.01)

【中文發明名稱】負極活性物質、混合負極活性物質材料、非水電解質二次電池用負極、鋰離子二次電池、以及負極活性物質的製造方法

【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：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 SiO_x ，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ；前述矽化合物粒子含有 Li_2SiO_3 和 Li_4SiO_4 中的至少一種以上，前述矽化合物粒子含有鎳，並且，相對於前述負極活性物質粒子的質量，前述鎳的質量為2質量ppm以上且100質量ppm以下。藉此，本發明提供一種負極活性物質，其在作為二次電池的負極活性物質使用時，能夠提升起始充放電特性和循環特性。

【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】負極活性物質、混合負極活性物質材料、非水電解質二次電池用負極、鋰離子二次電池、以及負極活性物質的製造方法

【英文發明名稱】無

【技術領域】

【0001】 本發明有關一種負極活性物質、混合負極活性物質材料、非水電解質二次電池用負極、鋰離子二次電池、以及負極活性物質的製造方法。

【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實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，且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，廣泛使用碳系活性物質，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，正在研究從由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。

【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、收縮，因此主要在負極活性物質表層附近容易碎裂。又，在活性物質內部會生成離子性物質，而使負極活性物質成為易於碎裂的物質。如果負極活性物質表層碎裂，則會因此導致產生新生表面，而活性物質的反應面積增加。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，使循環特性易於降低。

【0007】至此，為了提升電池起始效率和循環特性等，對於以矽材料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(參照例

如專利文獻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)(參照例如專利文獻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(參照例如專利文獻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(參照例如專利文獻4)。

【0009】 又，為了改善初次充放電效率，使用含有矽(Si)相、 SiO_2 、 M_yO 金屬氧化物之奈米複合物(參照例如專利文獻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(參照例如專利文獻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，並將活性物質控制在活性物質於集電體界面附近的莫耳比的最大值與最小值之差值成為0.4以下的範圍內(參照例如專利文獻7)。又，為了使電池負荷特性提升，使用含有鋰之金屬氧化物(參照例如專利文獻8)。又，為了使循環特性改善，在矽材料表層上形成矽烷化合物等疏水層(參照例如專利文獻9)。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(參照例如專利文獻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(參照例如專利文獻11)。又，為了使過充電、過放電特性提升，使用將矽與氧的原子數比控制為 $1 : y (0 < y < 2)$ 之矽氧化物(參照例如專利文獻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：日本專利第2997741號說明書

【發明內容】

【0011】 如上所述，近年來，以電子機器為代表的小型行動裝置的高性能化、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。又，期望使用矽材料之鋰離子二次電池的初次效率和循環特性與使用碳材料之鋰離子二次電池同等近似。然而，尚未提案一種負極活性物質，其顯示與使用碳材料之鋰離子二次電池同等的初次效率和循環穩定性。

【0012】 本發明是有鑑於如前所述的問題而完成，其目的在於提供一種負極活性物質、包含此負極活性物質之混合負極活性物質材料、具有由此負極活性物質形成的負極活性物質層之負極電極、及使用本發明的負極活性物質之鋰離子二次電池，該負極活性物質在作為二次電池的負極活性物質使用時，能夠提升起始充放電特性和循環特性。又，本發明的目的亦在於提供一種製造本發明的負極活性物質的方法，所述本發明的負極活性物質能夠提升起始充放電特性和循環特性。

【0013】 [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 SiO_x ，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ；前述矽化合物粒子含有 Li_2SiO_3 和 Li_4SiO_4 中的至少一種以上，

前述矽化合物粒子含有鎳，並且，相對於前述負極活性物質粒子的質量，前述鎳的質量為2質量ppm以上且100質量ppm以下。

【0014】 本發明的負極活性物質，包含負極活性物質粒子(亦稱為矽系活性物質粒子)，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。又，預先將矽化合物中的於電池充放電時的插入、脫離鋰時會不穩定化的 SiO_2 成分部分，改質成矽酸鋰，因此能夠減少在充電時產生的不可逆容量。進一步，藉由矽化合物粒子包含這樣比例的鎳，來提升負極活性物質的電子傳導性。藉由賦予這樣的電子傳導性，有助於負極活性物質的起始效率的提升和循環特性的提升。

【0015】 此時，較佳是：前述矽化合物粒子進一步含有鉻，並且，相對於前述負極活性物質粒子的質量，前述鎳的質量和前述鉻的質量的總和為2質量ppm以上且100質量ppm以下。

【0016】 藉由矽化合物粒子包含這樣比例的鎳和鉻，進一步提升負極活性物質的電子傳導性。因此，能夠更有效地提升負極活性物質的起始效率和循環特性。

【0017】 又，較佳是：前述矽化合物粒子進一步含有鋁，並且，相對於前述負極活性物質粒子的質量，前述鋁的質量為5質量ppm以上且500質量ppm以下。

【0018】藉由矽化合物粒子進一步包含這樣比例的鉛，進一步提升負極活性物質的電子傳導性。藉此，能夠更有效地提升負極活性物質的循環特性。

【0019】此時，較佳是在前述矽化合物粒子的至少一部分中含有鉛鋰合金。

【0020】藉由這種鉛鋰合金的存在，在製造負極時能夠抑制鋰析出至混合有負極活性物質粒子之漿料中，因而能夠使漿料穩定化。

【0021】又，較佳是：前述矽化合物粒子進一步含有鋅，並且，相對於前述負極活性物質粒子的質量，前述鋅的質量為0.5質量ppm以上且500質量ppm以下。又，較佳是：相對於前述負極活性物質粒子的質量，前述鋅的質量為10質量ppm以上且100質量ppm以下

【0022】藉由矽化合物粒子進一步包含這樣比例的鋅，在電池的充放電時能夠緩和由於矽化合物粒子的膨脹、收縮所導致的應力。藉此，能夠更有效地提升負極活性物質的循環特性。

【0023】又，較佳是：前述矽化合物粒子，其根據X射線繞射所獲得的由Si(111)結晶面所導致之繞射峰的半值寬(2θ)是1.2°以上，並且，對應於該結晶面之微晶尺寸是7.5 nm以下。

【0024】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，則能夠獲得更良好的循環特性和起始充放電特性。

【0025】 又，本發明的負極活性物質，較佳是：在前述矽化合物粒子中，由 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 波譜所獲得的在作為化學位移值的 $-60 \sim -95 \text{ ppm}$ 處所呈現的矽與矽酸鋰區域的最大峰強度值A、與在作為化學位移值的 $-96 \sim -150 \text{ ppm}$ 處所呈現的 SiO_2 區域的峰強度值B，滿足 $A > B$ 的關係。

【0026】 在矽化合物粒子中，以 SiO_2 為基準計，若Si與 Li_2SiO_3 的量更多時，則能夠成為一種負極活性物質，該負極活性物質能夠充分獲得藉由插入鋰來提升電池特性的效果。

【0027】 又，較佳是：製作由負極電極與對電極鋰所構成之試驗電池，該負極電極包含前述負極活性物質與碳系活性物質的混合物，並對該試驗電池實施30次由充電與放電所構成之充放電，該充電是以使鋰插入前述負極活性物質中的方式來使電流流動，該放電是以使鋰從該負極活性物質脫離的方式來使電流流動，並描繪出一圖表，該圖表顯示將各充放電中的放電容量Q利用以前述對電極鋰為基準之前述負極電極的電位V進行微分而得的微分值 dQ/dV 與前述電位V的關係，此時，在第X次以後的放電時，其中， $1 \leq X \leq 30$ ，前述負極電極在電位V為 $0.4 \text{ V} \sim 0.55 \text{ V}$ 的範圍內具有峰。

【0028】 $V - dQ/dV$ 曲線中的上述峰與矽材料的峰類似，且在更高電位側的放電曲線急劇地上升，因此在實行電池設計時，容易顯現容量。又，若上述峰在30次以內

的充放電時顯現，則能夠成為一種負極活性物質，該負極活性物質能夠形成穩定的塊體。

【0029】 又，前述負極活性物質粒子，較佳是中值粒徑為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上且 $15\ \mu\text{m}$ 以下。

【0030】 若中值粒徑為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上，則能夠抑制下述情形：由於每單位質量的表面積增加，導致電池不可逆容量增加。另一方面，若將中值粒徑設為 $15\ \mu\text{m}$ 以下，則粒子不易碎裂，因此不易出現新生表面。

【0031】 又，前述負極活性物質粒子，較佳是在表層部包含碳材料。

【0032】 如此一來，負極活性物質粒子在其表層部包含碳材料，藉此能夠獲得導電性的提升。

【0033】 又，前述碳材料的平均厚度，較佳是 $10\ \text{nm}$ 以上且 $5000\ \text{nm}$ 以下。

【0034】 若碳材料的平均厚度為 $10\ \text{nm}$ 以上，則能夠獲得導電性的提升。又，若用以被覆的碳材料的平均厚度為 $5000\ \text{nm}$ 以下，則藉由將包含這種負極活性物質粒子之負極活性物質使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。

【0035】 本發明提供一種混合負極活性物質材料，其特徵在於：包含上述負極活性物質與碳系活性物質。

【0036】 如此一來，作為用以形成負極活性物質層的材料，包含本發明的負極活性物質(矽系負極活性物質)與碳系活性物質，藉此能夠提升負極活性物質層的導電性，並

且能夠緩和伴隨充電所引起的膨脹應力。又，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。

【0037】 又，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，其特徵在於：該負極包含上述混合負極活性物質材料，並且，相對於前述負極活性物質與前述碳系活性物質的質量的合計量，前述負極活性物質的質量比例為6質量%以上。

【0038】 若相對於上述負極活性物質(矽系負極活性物質)與碳系活性物質的質量的合計量，負極活性物質(矽系負極活性物質)的質量比例為6質量%以上，則能夠更提升電池容量。

【0039】 又，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，其特徵在於：該負極具有負極活性物質層與負極集電體，該負極活性物質層是由上述混合負極活性物質材料所形成；前述負極活性物質層被形成於前述負極集電體上；並且，前述負極集電體包含碳和硫，且該等的含量皆是100質量ppm以下。

【0040】 如此一來，用以構成負極電極的負極集電體包含如上所述的量的碳和硫，藉此能夠抑制充電時的負極電極變形。

【0041】 又，為了達成上述目的，本發明提供一種鋰離子二次電池，其特徵在於：使用了包含上述負極活性物質之負極。

【0042】 若是使用了包含這種負極活性物質的負極之鋰離子電池，則為高容量並且能夠獲得良好的循環特性和起始充放電特性。

【0043】 又，為了達成上述目的，本發明提供一種負極活性物質的製造方法，是製造包含負極活性物質粒子之負極活性物質的方法，該負極活性物質粒子含有矽化合物粒子，該負極活性物質的製造方法的特徵在於，包含下述步驟：製作負極活性物質粒子的步驟，該負極活性物質粒子含有包含矽化合物 SiO_x 和鎳之矽化合物粒子，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ；對前述負極活性物質粒子插入鋰來使其含有 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 中的至少一種以上的步驟；及，篩選步驟，其自前述負極活性物質粒子篩選出下述負極活性物質粒子，也就是相對於前述負極活性物質粒子的質量，前述鎳的質量為2質量ppm以上且100質量ppm以下；並且，使用該篩選出來的前述負極活性物質粒子，來製造負極活性物質。

【0044】 藉由以這樣的方式篩選矽系活性物質粒子來製造負極活性物質，能夠製造一種負極活性物質，該負極活性物質在作為鋰二次電池的負極活性物質使用時，為高容量並且具有良好的循環特性和起始充放電特性。

【0045】 又，為了達成上述目的，本發明提供一種鋰離子二次電池的製造方法，其特徵在於：使用藉由上述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，並使用該製作出來的負極來製造鋰離子二次電池。

【0046】藉由使用以上述方式製造出來的負極活性物質，能夠製造一種鋰離子二次電池，該鋰離子二次電池為高容量並且具有良好的循環特性和起始充放電特性。

[發明的功效]

【0047】本發明的負極活性物質，在作為二次電池的負極活性物質使用時，為高容量且能夠獲得良好的循環特性和起始充放電特性。又，包含此負極活性物質之混合負極活性物質材料、負極、及鋰離子二次電池，也能夠獲得相同的功效。又，若是本發明的負極活性物質的製造方法，則能夠製造一種負極活性物質，該負極活性物質在作為二次電池的負極活性物質使用時，具有良好的循環特性和起始充放電特性。

【圖式簡單說明】

【0048】第1圖是表示本發明的非水電解質二次電池用負極的構成的剖面圖。

第2圖是在根據氧化還原法實行改質時由矽化合物粒子測定出來的 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 波譜的一例。

第3圖是在根據熱摻雜法實行改質時由矽化合物粒子測定出來的 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 波譜的一例。

第4圖是表示本發明的鋰二次電池的構成例(層合薄膜型)。

第5圖是表示矽系活性物質粒子相對負極活性物質的總量的比例與二次電池的電池容量的增加率之關係的圖表。

【實施方式】

【0049】 以下，關於本發明，說明實施的形態，但本發明並不限於以下說明。

【0050】 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：使用以矽材料作為主要材料之負極，來作為鋰離子二次電池的負極使用。此使用矽材料之鋰離子二次電池，期望其起始充放電特性和循環特性與使用碳材料之鋰離子二次電池的起始充放電特性和循環特性同等近似，但是並未提出一種負極活性物質，其具有與使用碳材料之鋰離子二次電池同等近似的起始充放電特性和循環特性。

【0051】 因此，本發明人為了解決這樣的問題而反覆專心研究。其結果發現，一種負極活性物質，其滿足下述關係：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 SiO_x ，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ；該矽化合物粒子含有 Li_2SiO_3 和 Li_4SiO_4 中的至少一種以上，矽化合物粒子含有鎳，並且，相對於負極活性物質粒子的質量，鎳的質量為2質量ppm以上且10ppm以下；若是所述負極活性物質，則在使用於二次電池時，能夠獲得良好的循環特性和起始充放電特性，從而完成本發明。

【0052】 <非水電解質二次電池用負極>

首先，說明非水電解質二次電池用負極。第1圖表示本發明的一實施形態中的非水電解質二次電池用負極(以下亦稱為「負極」)的剖面構成。

【0053】 [負極的構成]

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，若是使用了本發明的負極活性物質之負極，則也可無負極集電體11。

【0054】 [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。作為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。

【0055】 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，當具有在充電時會膨脹的活性物質層時，若集電體包含上述元素，則具有抑制包含集電體之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，較佳是分別為100質量ppm以下。原因在於，能夠獲得更高的變形抑制功效。藉由這樣的變形抑制功效，能夠更提升循環特性。

【0056】 又，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。

【0057】 [負極活性物質層]

負極活性物質層12，包含能夠吸留、釋放鋰離子之本發明的負極活性物質，從電池設計上的觀點而言，亦可進一步包含負極黏著劑(黏結劑)或導電助劑等其他材料。負極活性物質包含負極活性物質粒子，該負極活性物質粒子包含含有矽化合物(SiO_x ： $0.5 \leq x \leq 1.6$)之矽化合物粒子。

【0058】 又，負極活性物質層12，可包含混合負極活性物質，該混合負極活性物質包含本發明的負極活性物質與碳系活性物質。藉此，能夠使負極活性物質層的電阻下降，並且緩和伴隨充電所引起的膨脹應力。作為碳系活性物質，可使用例如：熱裂解碳類、焦炭類、玻璃狀碳纖維、有機高分子化合物煅燒體、碳黑類等。

【0059】 又，本發明的負極，較佳是：相對於本發明的負極活性物質(矽系負極活性物質)與碳系活性物質的質量的合計量，負極活性物質(矽系負極活性物質)的質量比例為6質量%以上。若相對於本發明的負極活性物質與碳系活性物質的質量的合計量，本發明的負極活性物質的質量比例為6質量%以上，則能夠確實地提升電池容量。

【0060】 又，如上所述，本發明的負極活性物質，包含矽化合物粒子，該矽化合物粒子是含有矽化合物(SiO_x ： $0.5 \leq x \leq 1.6$)之氧化矽材料，較佳是 x 接近1。原因在於，能夠獲得高循環特性。再者，本發明中的矽化合物的組成不一定意指純度100%，可包含微量的雜質元素。

【0061】 又，在本發明的負極活性物質中，矽化合物粒子含有 Li_2SiO_3 和 Li_4SiO_4 中的至少一種以上。這種矽化合物粒子，預先將矽化合物中的於電池充放電時的插入、脫離鋰時會不穩定化的 SiO_2 成分部分，改質成其他矽酸鋰，因此能夠減少在充電時產生的不可逆容量。

【0062】 又，藉由 Li_2SiO_3 和 Li_4SiO_4 中的至少一種以上存在於矽化合物粒子的塊體內部，能夠提升電池特性，當使上述2種鋰化合物共存時，能夠更提升電池特性。再者，這些矽酸鋰，可利用核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)與X射線光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)來進行定量。XPS與NMR的測定，可藉由例如以下條件來實行。

XPS

- 裝置：X射線光電子能譜裝置；
- X射線源：單色化的 $\text{Al K}\alpha$ 射線；
- X射線斑點直徑：100 μm ；
- Ar離子槍濺射條件：0.5 kV / 2 mm × 2 mm。

^{29}Si MAS NMR (魔角旋轉核磁共振)

- 裝置：B r u k e r公司製造的700 N M R核磁共振頻譜儀；
- 探針：4 m m H R - M A S轉子 50 μ L；
- 試料旋轉速度：10 k H z；
- 測定環境溫度：25 $^{\circ}$ C。

【0063】進一步，矽化合物粒子含有鎳，並且，相對於負極活性物質粒子的質量，鎳的質量為2質量p p m以上且100質量p p m以下。藉由矽化合物粒子包含這樣比例的鎳，提升負極活性物質的電子傳導性。如果相對於負極活性物質粒子的質量，鎳的質量小於2質量p p m，則無法充分獲得提升電子傳導性的功效。如果相對於負極活性物質粒子的質量，鎳的質量大於100質量p p m，則由於矽化合物的結構變化導致鋰擴散性下降，而造成循環特性和容量維持率下降。

【0064】又，較佳是矽化合物進一步含有鉻，並且，較佳是：相對於負極活性物質粒子的質量，鎳的質量和鉻的質量的總和為2質量p p m以上且100質量p p m以下。藉由矽化合物粒子包含這樣比例的鎳和鉻，能夠更提升負極活性物質的電子傳導性。若上述總和為2質量p p m以上，則能夠有效地提升電子傳導性；若上述總和為100質量p p m以下，則能夠抑制矽化合物的結構變化。其結果，能夠成為一種負極活性物質，其在使用於二次電池時，能夠更提升起始充放電特性和循環特性。

【0065】又，較佳是矽化合物進一步含有鋁，並且，較佳是：相對於負極活性物質粒子的質量，鋁的質量為5質

量 ppm 以上且 500 質量 ppm 以下。藉由矽化合物粒子進一步包含這樣比例的鋁，能夠更提升負極活性物質的電子傳導性。若相對於負極活性物質粒子質量，鋁的質量為 5 質量 ppm 以上，則能夠有效地提升電子傳導性；若相對於負極活性物質粒子的質量，鋁的質量為 500 質量 ppm 以下，則能夠抑制矽化合物的結構變化。其結果，能夠成為一種負極活性物質，其在使用於二次電池時，能夠更提升循環特性。

【0066】 又，本發明的負極活性物質，較佳是：在矽化合物粒子的至少一部分中含有鋁鋰合金。藉此，在製造負極時，能夠抑制鋰析出至混合有負極活性物質粒子之漿料中，因而能夠使漿料穩定化。

【0067】 又，較佳是矽化合物進一步含有鋅，並且，較佳是：相對於負極活性物質粒子質量，鋅的質量為 0.5 質量 ppm 以上且 500 質量 ppm 以下。尤其，更佳是：相對於負極活性物質粒子的質量，鋅的質量為 10 質量 ppm 以上且 100 質量 ppm 以下。藉由矽化合物粒子進一步包含這樣比例的鋅，在電池的充放電時能夠緩和由於矽化合物粒子的膨脹、收縮所導致的應力。若相對於負極活性物質粒子質量，鋅的質量為 0.5 質量 ppm 以上，則能夠充分獲得緩和應力的功效。又，若相對於負極活性物質粒子質量，鋅的質量為 500 質量 ppm 以下，則能夠抑制矽化合物的結構變化。其結果，能夠成為一種負極活性物質，其在使用於二次電池時，能夠更提升循環特性。

【0068】 又，為了使矽系活性物質粒子含有鎳、鉻、鋁及銨，如後所述，只要在製造矽化合物時的原料中添加包含鎳、鉻、鋁及銨之物質即可。例如，對能夠產生氧化矽氣體之原料加熱，使所產生之氧化矽氣體沉積於吸附板上，藉此獲得矽化合物粒子，此時，藉由使用添加有上述金屬成分之原料，使鎳、鉻、鋁、銨與氧化矽氣體一同蒸發，來混入矽化合物粒子。

【0069】 矽化合物粒子中包含的金屬元素的元素量，可利用例如 ICP-OES (高頻感應耦合電漿發射光譜分析法) 等進行測定。

【0070】 又，矽化合物粒子，較佳是：根據 X 射線繞射所獲得的由 (111) 結晶面所導致之繞射峰的半值寬 (2θ) 是 1.2° 以上，並且對應於該結晶面之微晶尺寸是 7.5 nm 以下。矽化合物粒子中的矽化合物的矽結晶性愈低愈佳，尤其，若矽晶體的存在量較少，則能夠提升電池特性，進一步能夠生成穩定的鋰化合物。

【0071】 又，本發明的負極活性物質，較佳是：在矽化合物粒子中，由 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 波譜所獲得的在作為化學位移值的 $-60 \sim -95\text{ ppm}$ 處所呈現的矽與矽酸鋰區域的最大峰強度值 A、與在作為化學位移值的 $-96 \sim -150\text{ ppm}$ 處所呈現的 SiO_2 區域的峰強度值 B，滿足 $A > B$ 的關係。在矽化合物粒子中，當以 SiO_2 成分作為基準時，若矽成分或 Li_2SiO_3 的量相對較多，則能夠充分獲得藉由插入鋰來提升電池特性的功效。

【0072】 本發明的負極活性物質，較佳是：製作由負極電極與對電極鋰所構成之試驗電池，該負極電極包含前述負極活性物質與碳系活性物質的混合物，並對該試驗電池實施30次由充電與放電所構成之充放電，該充電是以使鋰插入前述負極活性物質中的方式來使電流流動，該放電是以使鋰從該負極活性物質脫離的方式來使電流流動，並描繪出一圖表，該圖表顯示將各充放電中的放電容量 Q 利用以前述對電極鋰為基準之前述負極電極的電位 V 進行微分而得的微分值 dQ/dV 與前述電位 V 的關係，此時，在第 X 次以後的放電時，其中， $1 \leq X \leq 30$ ，前述負極電極在電位 V 為 $0.4V \sim 0.55V$ 的範圍內具有峰。 $V - dQ/dV$ 曲線中的上述峰與矽材料的峰類似，且在更高電位側的放電曲線急劇地上升，因此在實行電池設計時，容易顯現容量。又，若上述峰在30次以內的充放電時顯現，則可判斷能夠形成穩定的塊體。

【0073】 又，本發明的負極活性物質，較佳是負極活性物質粒子的中值粒徑(D_{50} ：累積體積為50%時的粒徑)為 $1.0 \mu m$ 以上且 $15 \mu m$ 以下。原因在於，若中值粒徑在上述範圍內，則在充放電時容易吸留、釋放鋰離子，並且粒子不易碎裂。若中值粒徑為 $1.0 \mu m$ 以上，則能夠縮小每單位質量的表面積，而能夠抑制電池不可逆容量增加。另一方面，若將中值粒徑設為 $15 \mu m$ 以下，則使粒子不易碎裂，因此不易出現新生表面。

【0074】 又，在本發明的負極活性物質中，負極活性物質粒子，較佳是在表層部包含碳材料。藉由負極活性物質在其表層部包含碳材料，能夠獲得導電性的提升，因此，在將包含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使用時，能夠提升電池特性。

【0075】 又，負極活性物質粒子的表層部的平均厚度，較佳是10nm以上且5000nm以下。若碳材料的平均厚度為10nm以上，則能夠獲得導電性的提升；若所被覆的碳材料的平均厚度為5000nm以下，則在將包含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使用時，能夠抑制電池容量下降。

【0076】 此被覆碳部的平均厚度，可利用例如下述程序來計算。首先，藉由TEM(穿透式電子顯微鏡)以任意倍率來觀察負極活性物質粒子。此倍率較佳是下述倍率：以能夠測定厚度的方式，能夠利用目視確認被覆部的厚度的倍率。繼而，在任意15點測定被覆部的厚度。此時，較佳是：盡可能不集中在特定處，廣泛且隨機地設定測定位置。最後，計算出上述15點的被覆部的厚度的平均值。

【0077】 碳材料的被覆率，並無特別限定，較理想是盡可能高。若被覆率為30%以上，則能夠更提升導電性，因此較佳。碳材料的被覆方法，並無特別限定，較佳是糖碳法、煙氣的熱裂解法。原因在於，能夠提升被覆率。

【0078】 作為負極活性物質層中包含的負極黏著劑，可使用例如：高分子材料、合成橡膠等任一種以上。高分子

材料，例如是：聚偏氟乙烯、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、芳綸、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、乙烯丙烯二烯等。

【0079】 作為負極導電助劑，可使用例如：碳黑、乙炔黑、石墨、科琴黑、碳奈米管、及碳奈米纖維等碳材料的任一種以上。

【0080】 負極活性物質層，是利用例如塗佈法來形成。塗佈法是指下述方法：將負極活性物質粒子與上述黏著劑等，根據需要而與導電助劑、碳材料混合後，使其分散於有機溶劑或水等中，並進行塗佈。

【0081】 [負極的製造方法]

負極，可利用例如下述程序來製造。首先，說明使用於負極的負極活性物質的製造方法。一開始先製作含有矽化合物粒子之負極活性物質粒子，該矽化合物粒子包含矽化合物(SiO_x ： $0.5 \leq x \leq 1.6$)和鎳。繼而，對負極活性物質粒子插入鋰，來使其含有 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 中的至少一種以上。繼而，自該負極活性物質粒子篩選出下述負極活性物質粒子：相對於前述負極活性物質粒子的質量，前述鎳的質量為2質量ppm以上且100質量ppm以下。然後，使用所篩選出來的負極活性物質粒子，來製造負極活性物質。

【0082】 更具體而言，可以下述方式製造負極活性物質。首先，在惰性氣體的存在下、減壓下，於 $900^\circ\text{C} \sim 1600$

℃ 的溫度範圍內，對能夠產生氧化矽氣體의原料進行加熱，來使氧化矽氣體產生。此時，原料可使用金屬矽粉末、二氧化矽粉末及包含鎳的物質之混合物。此外，亦可將鉻、鉛及鋅添加至原料中。考慮到金屬矽粉末의表面氧和反應爐中的微量氧의存在，較理想是混合莫耳比在 $0.8 < \text{金屬矽粉末} / \text{二氧化矽粉末} < 1.3$ 的範圍內。

【0083】 所產生的氧化矽氣體在吸附板上固體化且沉積。此時，在本發明中，可藉由調整升溫速度和溫度保持時間等升溫程式來調整成：相對於負極活性物質粒子的質量，鎳的質量成為2質量ppm以上且100質量ppm。繼而，在將反應爐內溫度降低到100℃以下的狀態下，取出沉積物，並使用球磨機、氣流粉碎機等來實行粉碎、粉末化。可以上述方式進行，來製作包含鎳之矽化合物粒子。再者，矽化合物粒子中的矽微晶，可以藉由汽化溫度的變更或生成後的熱處理來加以控制。

【0084】 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，較理想是熱裂解化學氣相沈積法(熱裂解CVD法)。針對利用熱裂解CVD法來生成碳材料層的方法進行說明。

【0085】 首先，將矽化合物粒子裝入爐內。繼而，對爐內導入烴氣，並使爐內溫度升溫。分解溫度，並無特別限定，較理想是1200℃以下，更理想是950℃以下。藉由將分解溫度設成1200℃以下，能夠抑制活性物質粒子的意料外的歧化。使爐內溫度上升至特定溫度為止後，在矽

化合物粒子的表面形成碳層。又，作為碳材料的原料之烴氣，並無特別限定，較理想是在 C_nH_m 組成中， $n \leq 3$ 。若 $n \leq 3$ ，則能夠降低製造成本，並且能夠使分解生成物的物性良好。

【0086】 繼而，對以上述方式製作的包含矽活性物質粒子之負極活性物質粒子插入鋰，來使其含有 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 中的至少一種以上。當矽化活性物質粒子中包含鋁時，藉由插入鋰，也能夠生成鋁鋰合金。鋰的插入，較佳是藉由氧化還原法來實行。

【0087】 在藉由氧化還原法來進行的改質中，例如，首先，將氧化矽粒子浸泡在將鋰溶於醚溶劑而得之溶液A中，藉此能夠插入鋰。可使此溶液A中進一步含有多環芳香族化合物或直鏈聚伸苯化合物。插入鋰後，將氧化矽粒子浸泡在包含多環芳香族化合物或其衍生物之溶液B中，藉此能夠將活性鋰自氧化矽粒子脫離。此溶液B的溶劑，可使用例如：醚系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、胺系溶劑、或這些溶劑的混合溶劑。進一步，在浸泡於溶液B後，將氧化矽粒子浸泡於包含醇系溶劑、羧酸系溶劑、水或這些溶劑的混合溶劑之溶液C中，藉此能夠將更多的活性鋰自氧化矽粒子脫離。又，可使用溶液C'來代替溶液C，該溶液C'包含作為溶質的分子中具有醌型結構之化合物，且包含作為溶劑的醚系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、或這些溶劑的混合溶劑。又，可重複將氧化矽粒子浸泡於溶液B、C、C'中。若以這樣的方式進行，在

插入鋰後脫離活性鋰，則能夠形成一種耐水性更高之負極活性物質。之後，可使用下述方法：利用醇、溶有碳酸鋰之鹼性水、弱酸或純水等來進行清洗。

【0088】 又，可根據熱摻雜法來對負極活性物質粒子插入鋰。此時，可藉由例如下述方式進行改質：將負極活性物質粒子與氫化鋰粉末或鋰粉混合，且在非氧化氣氛下進行加熱。作為非氧化氣氛，可使用例如氬(Ar)氣氛等。更具體而言，首先，在氬氣氛下將氫化鋰粉末或鋰粉末與氧化矽粉末充分混合，並實行密封，然後將密封後的容器整個進行攪拌，藉此均勻化。之後，在 $700^{\circ}\text{C} \sim 750^{\circ}\text{C}$ 的範圍內進行加熱，來實行改質。又，此時，要將鋰自矽化合物脫離，可使用下述方法：將加熱後的粉末充分冷卻，之後利用醇或鹼性水、弱酸或純水來進行清洗。

【0089】 再者，當根據熱摻雜法實行改質時，由矽化合物粒子所獲得的 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 波譜，與使用氧化還原法的情況不同。第2圖中表示當根據氧化還原法實行改質時由矽化合物粒子測定出來的 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 波譜的一例。在第2圖中， -75 ppm 附近呈現的峰為源自 Li_2SiO_3 的峰， $-80 \sim -100\text{ ppm}$ 呈現的峰為源自矽的峰。再者，至 $-80 \sim -100\text{ ppm}$ 為止，亦有時具有除了 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 以外的矽酸鋰的峰。

【0090】 又，第3圖表示當根據熱摻雜法實行改質時由矽化合物粒子測定出來的 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 波譜的一例。在第3圖中， -75 ppm 附近呈現的峰為源自 Li_2SiO_3

的峰， $-80 \sim -100 \text{ ppm}$ 呈現的峰為源自矽的峰。再者，至 $-80 \sim -100 \text{ ppm}$ 為止，亦有時具有除了 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 以外的矽酸鋰的峰。再者，可由XPS波譜確認 Li_4SiO_4 的峰。

【0091】 繼而，由改質後的負極活性物質粒子，篩選出下述負極活性物質粒子，也就是相對於負極活性物質粒子的質量，鎳的質量為2質量ppm以上且100質量ppm以下。再者，負極活性物質粒子的篩選，不一定需要每次製造負極活性物質都實行，只要實行一次鎳的含量的測定，找出並選擇相對於負極活性物質粒子的質量，鎳的質量成為2質量ppm以上且100質量ppm以下的製造條件，之後就可利用與該選擇的條件相同的條件，來製造負極活性物質。

【0092】 將以上述方式進行而製作的負極活性物質，與負極黏著劑、導電助劑等其他材料混合，來作成負混極合劑後，加入有機溶劑或水等，來作成漿料。繼而，對負極集電體的表面，塗佈上述漿料，並使其乾燥，來形成負極活性物質層。此時，亦可根據需要而實行熱壓等。以上述方式進行，可製作負極。

【0093】 <鋰離子二次電池>

繼而，說明本發明的鋰離子二次電池。本發明的鋰離子二次電池，使用了包含本發明的負極活性物質之負極。此處，作為具體例，可列舉層合薄膜型鋰離子二次電池為例子。

【0094】 [層合薄膜型鋰離子二次電池的構成]

如第4圖所示之層合薄膜型鋰離子二次電池20，主要在片狀的外裝構件25的內部收納有捲繞電極體21。此捲繞電極體，是在正極、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。在任一電極體中，正極上安裝有正極引線22，負極上安裝有負極引線23。電極體的最外周部，是由保護膠帶所保護。

【0095】 正負極引線，例如是從外裝構件25的內部朝向外部，以一個方向導出。正極引線22，是由例如鋁等導電性材料所形成，負極引線23，是由例如鎳、銅等導電性材料所形成。

【0096】 外裝構件25，例如是由融合層、金屬層、表面保護層依序積層而成之層合薄膜，此層合薄膜是以融合層與電極體21相對向的方式，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。

【0097】 外裝構件25與正負極引線之間，插入有密著薄膜24，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。

【0098】 [正極]

正極，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。

【0099】正極集電體，是由例如鋁等導電性材料所形成。

【0100】正極活性物質層，包含能夠吸留、釋放鋰離子之正極材料中的任一種或二種以上，且可依據設計而包含黏著劑、導電助劑、分散劑等其他材料。此時，關於黏著劑、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。

【0101】作為正極材料，較理想是含鋰化合物。此含鋰化合物，可列舉例如：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。在這些所述的正極材料中，較佳是具有鎳、鐵、錳、鈷的至少一種以上之化合物。作為這些正極材料的化學式，是以例如 $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 或者 $\text{Li}_y\text{M2PO}_4$ 來表示。上述式中，M1、M2 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，是以 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 來表示。

【0102】作為具有鋰與過渡金屬元素之複合氧化物，可列舉例如：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，可列舉例如：鋰鐵磷酸化合物 (LiFePO_4) 或鋰鐵錳磷酸化合物 ($\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ($0 < u < 1$)) 等。原因在於，若使用這些正極材料，則能夠獲得高電池容量，並且亦能夠獲得優異的循環特性。

【0103】 [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11的雙面具有負極活性物質層12。此負極，較佳是：相對於從正極活性物質劑所獲得的電容量(作為電池的充電容量)，負極充電容量變大。原因在於，能夠抑制負極上的鋰金屬析出。

【0104】 正極活性物質層，設置於正極集電體的雙面的一部分上，且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。原因在於，要實行穩定的電池設計。

【0105】 在非相對向區域中，亦即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，能夠以不依賴於充放電的有無的方式，來再現性良好地且正確地調查負極活性物質的組成等。

【0106】 [隔板]

隔板，將正極、負極隔離，來防止兩極接觸所引起的電流短路，並且使鋰離子通過。此隔板，是利用例如由合成樹脂或陶瓷所構成之多孔膜來形成，且可具有由2種以上的多孔膜積層而成之積層結構。作為合成樹脂，可列舉例如：聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯等。

【0107】 [電解液]

在活性物質層的至少一部分、或隔板中，含沒有液狀的電解質（電解液）。此電解液，在溶劑中溶解有電解質鹽，且可包含添加劑等其他材料。

【0108】 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，能夠獲得更良好的特性。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和離子移動度。

【0109】 當使用合金系負極時，尤其，作為溶劑，較理想是含有鹵化鏈狀碳酸酯或鹵化環狀碳酸酯中的至少一種。藉此，尤其在充電時，能夠在負極活性物質表面形成穩定的被膜。此處，鹵化鏈狀碳酸酯，是指具有鹵素作為構成元素（至少一個氫被鹵素取代）之鏈狀碳酸酯。又，鹵化環狀碳酸酯，是指具有鹵素作為構成元素（亦即至少一個氫被鹵素取代）之環狀碳酸酯。

【0110】 鹵素的種類，並無特別限定，較佳是氟。原因在於，相較於其他鹵素，能夠形成更優質的被膜。又，鹵素數量愈多愈理想。原因在於，所獲得的被膜更穩定，且能夠減少電解液的分解反應。

【0111】 鹵化鏈狀碳酸酯，可列舉例如：碳酸氟甲基甲酯、碳酸二氟甲基甲酯等。作為鹵化環狀碳酸酯，可列舉例如：4-氟-1,3-二氧五環-2-酮、4,5-二氟-1,3-二氧五環-2-酮等。

【0112】 較佳是：作為溶劑添加物，包含不飽和碳鏈環狀碳酸酯。原因在於，在充放電時能夠於負極表面形成穩定的被膜，而能夠抑制電解液的分解反應。作為不飽和碳鏈環狀碳酸酯，可列舉例如：碳酸伸乙烯酯(vinylene carbonate)或碳酸乙烯基伸乙酯等。

【0113】 又，較佳是：作為溶劑添加物，包含磺內酯(環狀磺酸酯)。原因在於，能夠提升電池的化學穩定性。作為磺內酯，可列舉例如：丙烷磺內酯、丙烯磺內酯。

【0114】 進一步，溶劑較佳是包含酸酐。原因在於，能夠提升電解液的化學穩定性。作為酸酐，可列舉例如，丙烷二磺酸酐。

【0115】 電解質鹽，可包含例如鋰鹽等輕金屬鹽中的任一種以上。作為鋰鹽，可列舉例如：六氟磷酸鋰(LiPF_6)、四氟硼酸鋰(LiBF_4)等。

【0116】 電解質鹽的含量，較佳是：相對於溶劑，為 0.5 mol/kg 以上且 2.5 mol/kg 以下。原因在於，能夠獲得高離子傳導性。

【0117】 [層合薄膜型二次電池的製造方法]

在本發明中，使用藉由上述本發明的負極活性物質的製造方法所製造之負極活性物質來製作負極，並使用該製作的負極來製造鋰離子二次電池。

【0118】 一開始先使用上述正極材料來製作正極電極。首先，將正極活性物質，根據需要而與黏著劑、導電助劑等混合，來作成正極混合劑後，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在正極集電體上，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，並且可重複複數次加熱或壓縮。

【0119】 繼而，使用與製作上述鋰離子二次電池用負極10時相同的作業程序，在負極集電體上形成負極活性物質層，來製作負極。

【0120】 在製作正極和負極時，於正極和負極集電體的雙面上形成各活性物質層。此時，在任一電極中，雙面部的活性物質塗佈長度可以不一致(參照第1圖)。

【0121】 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22，並且向負極集電體安裝負極引線23。繼而，隔著隔板，積層或捲繞正極與負極，來製作捲繞電極體21，並在其最外周部黏合保護膠帶。繼而，以成為扁平形狀的方式來成型捲繞體。繼而，將捲繞電極體夾入已折疊的薄膜狀外裝構件25之間，之後利用熱融合法黏合外裝構件的絕緣部彼此，僅將一個方向設

為開放狀態，來將捲繞電極體封入。在正極引線和負極引線與外裝構件之間插入密著薄膜。從開放部投入特定量的上述製備的電解液，並實行真空含浸。含浸後，利用真空熱融合法使開放部黏結。以上述方式進行，能夠製造層合薄膜型二次電池20。

[實施例]

【0122】 以下，示出本發明的實施例和比較例來更具體地說明本發明，但是本發明並不限於這些實施例。

【0123】 (實施例1-1)

根據以下的程序，來製作第4圖所示之層合薄膜型鋰二次電池20。

【0124】 一開始先製作正極。正極活性物質，是混合95質量%的鋰鎳鈷複合氧化物也就是 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}$ 、2.5質量%的正極導電助劑(乙炔黑)、及2.5質量%的正極黏著劑(聚偏氟乙烯，P V D F)，來作成正極混合劑。繼而，使正極混合劑分散於有機溶劑(N-甲基-2-吡咯啉酮，N M P)中，來作成糊狀的漿料。繼而，利用具有模頭之塗佈裝置，將漿料塗佈在正極集電體的雙面，並利用熱風式乾燥裝置進行乾燥。此時，正極集電體是使用厚度 $15\mu\text{m}$ 的正極集電體。最後利用輥壓來實行壓縮成型。

【0125】 繼而，以如下述說明的方式來製作負極。將對金屬矽與二氧化矽之混合物添加鎳、鉻、鋁及銨而得之原料，導入反應爐中，在 10Pa 的真空度的環境中進行汽化，

然後沉積於吸附板上，並充分冷卻後，取出沉積物，並利用球磨機進行粉碎。以這樣的方式來獲得之矽化合物粒子的 SiO_x 的 x 值是0.5。繼而，藉由分級來調整矽化合物粒子的粒徑。之後，藉由實行熱CVD，來在矽化合物粒子的表面被覆碳材料，並將其設為負極活性物質粒子。

【0126】 繼而，根據氧化還原法，對負極活性物質插入鋰插入，來進行改質。首先，將負極活性物質與鋰片浸泡在溶液(溶液A₁)中，該溶液是將直鏈聚伸苯化合物也就是聯苯溶於四氫呋喃(以下亦稱為THF)而得。實施例1-1的溶液A₁是藉由下述方式製作：以1mol/L的濃度來將聯苯溶於THF溶劑中後，相對於此THF與聯苯之混合液，添加10質量%的質量分率的鋰片。又，浸泡負極活性物質粒子時，溶液的溫度是20℃，浸泡時間設為10小時。之後，過濾取得負極活性物質粒子。藉由以上處理，來對負極活性物質粒子插入鋰。

【0127】 繼而，將插入鋰後的負極活性物質粒子浸泡於溶液(溶液B)中，該溶液是將萘溶於THF而得。實施例1-1的溶液B，是以2mol/L的濃度將萘溶於THF溶劑來製作。又，浸泡負極活性物質粒子時，溶液的溫度是20℃，浸泡時間設為20小時。之後，過濾取得負極活性物質粒子。

【0128】 繼而，將接觸溶液B後的負極活性物質粒子，浸泡於溶液(溶液C)中，該溶液是以1mol/L的濃度來將

對苯醌溶於THF而得。浸泡時間設為2小時。之後，過濾取得負極活性物質粒子。

【0129】 繼而，對負極活性物質粒子進行清洗處理，且在減壓下對清洗處理後的負極活性物質粒子進行乾燥處理。以上述方式進行，來製造矽系活性物質。

【0130】 將以上述方式進行而製作的負極活性物質粒子與碳系活性物質，以1：9的質量比進行調配，來製作負極活性物質。此處，作為碳系活性物質，是使用下述碳系活性物質：將由瀝青層被覆之天然石墨和人造石墨，以5：5的質量比混合而得。又，碳系活性物質的中值粒徑是 $20\mu\text{m}$ 。

【0131】 繼而，將所製作的負極活性物質、導電助劑1(碳奈米管，CNT)、導電助劑2(中值粒徑為約 $50\mu\text{m}$ 之碳微粒子)、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的乾燥質量比進行混合後，以純水稀釋，來作成負極混合劑漿料。再者，上述SBR、CMC是負極黏結劑(負極黏著劑)。

【0132】 又，作為負極集電體，使用厚度 $15\mu\text{m}$ 的電解銅箔。此電解銅箔中，包含各70質量ppm的濃度的碳和硫。最後，將負極混合劑漿料塗佈在負極集電體上，並在真空環境中實行 $100^{\circ}\text{C}\times 1$ 小時的乾燥。乾燥後，負極的單面上的每單位面積的負極活性物質層的沉積量(亦稱為面積密度)，是 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

【0133】 繼而，混合溶劑(4-氟-1,3-二氧五環-2-酮(FEC)、碳酸伸乙酯(EC)及碳酸二甲酯(DMC))後，溶解電解質鹽(六氟磷酸鋰， LiPF_6)，來製備電解液。此時，將溶劑的組成以體積比設為FEC:EC:DEC=10:20:70，且將電解質鹽的含量設為相對於溶劑是 1.2 mol/kg 。

【0134】 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PET保護膠帶固定其捲繞結束部分。隔板，是使用積層薄膜($12\text{ }\mu\text{m}$)，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。

【0135】 評估以上述方式進行而製作之二次電池的循環特性和初次充放電特性。

【0136】 關於循環特性，以下述方式進行調查。一開始，為了電池穩定化，先在 25°C 的環境下，以 0.2 C 實行2次循環充放電，並測定第2次循環的放電容量。繼而，實行充放電至總循環數成為499次循環為止，並測定每次

放電容量。最後，將以 0.2 C 充放電來獲得之第 500 次循環的放電容量除以第 2 次循環的放電容量，來計算出容量維持率（以下亦僅稱為維持率）。一般循環，亦即從第 3 次循環至第 499 次循環為止，是以充電 0.7 C、放電 0.5 C 來實行充放電。

【0137】 當調查初次充放電特性時，計算出初次效率（以下亦有時稱為起始效率）。初次效率，是由以下述式來表示的公式計算出來：初次效率（%）=（初次放電容量／初次充電容量）×100。環境溫度，設為與調查循環特性時相同。

【0138】（實施例 1-2～實施例 1-3、比較例 1-1、1-2）

除了調整矽化合物的塊體內氧量以外，與實施例 1-1 同樣地，實行二次電池的製造。此時，藉由改變矽化合物在原料中的金屬矽與二氧化矽的比例和加熱溫度，來調整氧量。將實施例 1-2～1-3、比較例 1-1、1-2 中的以 SiO_x 來表示的矽化合物的 x 值表示於表 1 中。

【0139】 此時，實施例 1-1～1-3 及比較例 1-1、1-2 的矽系活性物質粒子具有如下所述的性質。負極活性物質粒子中的矽化合物粒子的內部中，包含 Li_2SiO_3 和 Li_4SiO_4 。又，矽化合物粒子，含有鋁鋰合金。又，負極活性物質粒子的中值粒徑 D_{50} 是 $4.0 \mu\text{m}$ 。又，矽化合物的根據 X 射線繞射所獲得的由 $\text{Si}(111)$ 結晶面所導致之繞射峰的半值寬 (2θ) 是 2.257° ，由 $\text{Si}(111)$ 結晶面所導致之微晶尺寸是 3.77 nm 。

【0140】 又，在上述所有實施例和比較例中，都顯現了由 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 波譜所獲得的在作為化學位移值的 $-60 \sim -95 \text{ ppm}$ 處所呈現的矽與矽酸鋰區域的峰。又，在上述所有實施例和比較例中，由 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 波譜所獲得的在作為化學位移值的 $-60 \sim -95 \text{ ppm}$ 處所呈現的矽與矽酸鋰區域的最大峰強度值A與在 $-96 \sim -150 \text{ ppm}$ 處所呈現的 SiO_2 區域的峰強度值B的關係為 $A > B$ 。

【0141】 又，負極活性物質粒子中包含的碳材料的平均厚度是 100 nm 。

【0142】 又，取出 1 g 的負極活性物質粒子，並使用 ICP-OES (型號 Agilent 730)，來定量負極活性物質粒子中包含的鎳、鉻、鋁及鋯的濃度。此時，作為前處理，是對 1 g 的負極活性物質粒子添加氫氟酸/硝酸混合水溶液(氫氟酸：硝酸 $=1:1$)，並在加熱下進行溶解、乾燥固化後，添加硝酸水溶液，來製備處理液，作為測定試料。

【0143】 其結果，相對於負極活性物質粒子的質量，鎳的質量為 25 ppm ，相對於負極活性物質粒子的質量，鉻的質量為 25 ppm 。因此，相對於負極活性物質粒子的質量鎳的質量和鉻的質量的總和為 50 ppm 。

【0144】 又，相對於負極活性物質粒子的質量，鋁的質量為 150 ppm ，相對於負極活性物質粒子的質量，鋯的質量為 20 ppm 。

【0145】 繼而，由以上述方式製作的負極與對電極鋰，來製作2032尺寸的鈕扣電池型試驗電池，並評估其放電行為。更具體而言，在對電極鋰實行定電流定電壓充電至0V為止，於電流密度到達 0.05 mA/cm^2 時結束充電。之後，實行定電流放電至1.2V為止。此時的電流密度是 0.2 mA/cm^2 。重複進行30次此充放電，並由各充放電時所獲得的數據，將縱軸設為容量的變化率(dQ/dV)，橫軸設為電壓(V)，來繪出圖表，然後確認在V為0.4~0.55(V)範圍內是否獲得峰。其結果，在 SiO_x 的x小於0.5之比較例1中，無法獲得上述峰。在其他實施例、比較例中，於30次以內的充放電時，獲得上述峰，自上述峰最初顯現之充放電至第30次充放電為止，在所有充放電時都獲得上述峰。

【0146】 將實施例1-1~1-3及比較例1-1、1-2的評估結果表示於表1中。

【0147】 [表1]

SiO_x : $D_{50} = 4\text{ }\mu\text{m}$; 石墨(天然石墨 : 人造石墨 = 5 : 5) :

$D_{50} = 20\text{ }\mu\text{m}$

SiO_x 比例 : 10 質量% ; Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 ; 碳材料 : 平均厚度100nm

有 dQ/dV ; 半值寬 2.257° ; 微晶 3.77 nm ; 改質方法 : 氧化還原 ; $A > B$

Ni 25ppm ; Cr 25ppm ; Al 150ppm ; Zr 20ppm ; 有Al-Li合金

表1	x	容量維持率 (%)	起始效率 (%)
比較例1-1	0.3	46	88.3
實施例1-1	0.5	80.1	86.9
實施例1-2	1	81.0	87.5
實施例1-3	1.6	80.2	87.0
比較例1-2	1.8	—	—

【 0 1 4 8 】 如表 1 所示，在以 SiO_x 來表示的矽化合物中，當 x 值在 $0.5 \leq x \leq 1.6$ 的範圍外時，電池特性會惡化。例如，如比較例 1.1 所示，當氧不足時 ($x = 0.3$)，雖然初次效率提升，但是容量維持率顯著惡化。另一方面，如比較例 1 - 2 所示，當氧量較多時 ($x = 1.8$)，發生導電性下降的情形，且實質上無法顯現矽氧化物的容量，因此停止評估。

【 0 1 4 9 】 (實施例 2 - 1 、 實施例 2 - 2)

將矽化合物粒子的內部包含的矽酸鋰的種類變更成如表 2 所示，此外則以與實施例 1 - 2 相同條件來製作二次電池，並評估循環特性和初次效率。

【 0 1 5 0 】 (比較例 2 - 1)

不對負極活性物質粒子實行鋰的插入，此外則以與實施例 1 - 2 相同條件來製作二次電池，並評估循環特性和初次效率。

【 0 1 5 1 】 將實施例 2 - 1 、 實施例 2 - 2 、 比較例 2 - 1 的結果表示於表 2 中。

【 0 1 5 2 】 [表 2]

SiO_x : $x = 1$, $D_{50} = 4 \mu\text{m}$; 石墨 (天然石墨 : 人造石墨 = 5 : 5) : $D_{50} = 20 \mu\text{m}$

SiO_x 比例 : 10 質量 % ; 碳材料 : 平均厚度 100 nm

有 dQ/dV ; 半值寬 2.257° ; 微品 3.77 nm ; 改質方法 : 氧化還原 ; $A > B$

Ni 25 ppm ; Cr 25 ppm ; Al 150 ppm ; Zr 20 ppm ; 有 Al-Li 合金

表2	矽酸鋰	容量維持率 (%)	起始效率 (%)
實施例2-1	Li_2SiO_3	80.0	86.5
實施例2-2	Li_4SiO_4	80.1	86.1
實施例1-2	Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4	81.0	87.5
比較例2-1	—	78.0	82.5

【0153】 藉由矽化合物包含像 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 這樣穩定的矽酸鋰，能夠提升容量維持率、起始效率。尤其，當包含 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 兩種矽酸鋰時，能夠更提升容量維持率、起始效率。另一方面，在不實行改質而不包含上述矽酸鋰之比較例2-1中，容量維持率、起始效率下降。

【0154】 (實施例3-1～實施例3-6、比較例3-1、3-2)
相對於負極活性物質粒子的質量，改變鎳的質量如表3所示，此外則以與實施例1-2相同條件來製作二次電池，並評估循環特性和初次效率。鎳的質量，是藉由變更添加至原料中的鎳量來進行調整。

【0155】 [表3]

SiO_x : $x = 1$, $D_{50} = 4 \mu\text{m}$; 石墨 (天然石墨 : 人造石墨 = 5 : 5) : $D_{50} = 20 \mu\text{m}$

SiO_x 比例 : 10 質量 % ; Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 ; 碳材料 : 平均厚度 100 nm

有 dQ/dV ; 半值寬 2.257° ; 微晶 3.77 nm ; 改質方法 : 氧化還原 ; $A > B$

Cr 25 ppm ; Al 150 ppm ; Zr 20 ppm ; 有 Al-Li 合金

表3	鎳濃度 (質量ppm)	容量維持率 (%)	起始效率 (%)
比較例3-1	1	75.0	85.5
實施例3-1	2	79.0	87.1
實施例3-2	20	80.0	87.3
實施例1-2	25	81.0	87.5
實施例3-3	40	81.3	87.8
實施例3-4	60	81.5	88.0
實施例3-5	80	80.2	87.2
實施例3-6	100	79.1	87.0
比較例3-2	110	76.0	85.3

【 0 1 5 6 】 由表 3 可知，如實施例 3 - 1 ~ 3 - 6 所示，若矽化合物粒子中的鎳的質量相對於負極活性物質粒子的質量在 2 質量 ppm 以上且 100 質量 ppm 以下的範圍內，則能夠提升容量維持率、起始效率。另一方面，在此範圍外之比較例 3 - 1 、 3 - 2 中，容量維持率、起始效率下降。

【 0 1 5 7 】 (實施例 4 - 1 ~ 4 - 3 、 比較例 4 - 1 、 4 - 2)

相對於負極活性物質粒子的質量，改變鎳的質量和鉻的質量的總和如表 4 所示，此外則以與實施例 1 - 2 相同條件來製作二次電池，並評估循環特性和初次效率。上述總和，是藉由變更添加至原料中的鎳和鉻的量來進行調整。

【 0 1 5 8 】 [表 4]

SiO_x : $x = 1$, $D_{50} = 4 \mu\text{m}$; 石墨 (天然石墨 : 人造石墨 = 5 : 5) : $D_{50} = 20 \mu\text{m}$

SiO_x 比例 : 10 質量 % ; Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 ; 碳材料 : 平均厚度 100 nm

有 dQ/dV ; 半值寬 2.257° ; 微品 3.77 nm ; 改質方法 : 氧化還原 ; $A > B$

Al 150 ppm ; Zr 20 ppm ; 有 Al-Li 合金

表4	鎳濃度 (質量ppm)	鉻濃度 (質量ppm)	總和 (質量ppm)	容量維持率 (%)	起始效率 (%)
比較例4-1	0.5	0.5	1	79.7	86.9
比較例4-2	1.0	1.0	2	80.0	87.2
實施例1-2	25	25	50	81.0	87.5
實施例4-1	37.5	37.5	75	81.3	87.6
實施例4-2	50	50	100	80.7	87.4
實施例4-3	55	55	110	80.1	87.0

【 0 1 5 9 】 由表 4 可知 , 若上述總和為 2 質量 ppm 以上且 100 質量 ppm 以下, 則能夠更提升容量維持率、起始效率。

【 0 1 6 0 】 (實施例 5 - 1 ~ 5 - 5)

相對於負極活性物質粒子的質量, 改變鋁的質量如表 5 所示, 此外則以與實施例 1 - 2 相同條件來製作二次電池, 並評估循環特性和初次效率。鋁的質量, 是藉由變更添加至原料中的鋁量來進行調整。

【 0 1 6 1 】 [表 5]

SiO_x : $x = 1$, $D_{50} = 4 \mu\text{m}$; 石墨 (天然石墨 : 人造石墨 = 5 : 5) : $D_{50} = 20 \mu\text{m}$

SiO_x 比例：10 質量 % ； Li₂SiO₃ 、 Li₄SiO₄ ； 碳材料：平均厚度 100 nm
有 dQ/dV ； 半值寬 2.257° ； 微晶 3.77 nm ； 改質方法：氧化還原 ； A > B

Ni 25 ppm ； Cr 25 ppm ； Zr 20 ppm ； 有 Al-Li 合金

表5	鋁濃度 (質量ppm)	容量維持率 (%)	起始效率 (%)
實施例5-1	3	79.9	87.5
實施例5-2	5	80.7	87.4
實施例1-2	150	81.0	87.5
實施例5-3	300	81.3	87.7
實施例5-4	500	80.5	87.4
實施例5-5	510	79.7	87.4

【 0 1 6 2 】 由表 5 可知，若相對於負極活性物質粒子的質量，鋁的質量為 5 質量 ppm 以上且 500 質量 ppm 以下，則能夠更提升循環特性。

【 0 1 6 3 】 （ 實施例 6 - 1 ）

將矽活性物質粒子設為不含有鋁鋰合金，此外則以與實施例 1 - 2 相同條件來製作二次電池，並評估循環特性和初次效率。此時，不對原料添加鋁。

【 0 1 6 4 】 在實施例 6 - 1 中，為了測定負極混合劑漿料的穩定性，除了製作二次電池用的負極混合劑漿料以外，另外取出 30 g 的負極混合劑漿料，並在 20℃ 保存，確認自製作負極混合劑漿料後開始 6 小時後、24 小時後、48 小時後、72 小時後及 1 星期後的氣體產生狀況。

【 0 1 6 5 】 又，實施例 1 - 2 所製作的負極混合劑漿料的穩定性，亦以相同的程序來進行測定，並與實施例 6 - 1 進行比較。

【 0 1 6 6 】 [表 6]

SiO_x : $x = 1$, $D_{50} = 4 \mu\text{m}$; 石墨 (天然石墨 : 人造石墨 - 5 : 5) : $D_{50} = 20 \mu\text{m}$

SiO_x 比例 : 10 質量 % ; Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 ; 碳材料 : 平均厚度 100 nm

有 dQ/dV ; 半值寬 2.257° ; 微晶 3.77 nm ; 改質方法 : 氧化還原 ; $A > B$

Ni 25 ppm ; Cr 25 ppm ; Zr 20 ppm

表6	有無鋁鋰合金	容量維持率 (%)	起始效率 (%)	至產生氣體為止的時間
實施例6-1	無	79.0	87.3	6
實施例1-2	有	81.0	87.5	24

【 0 1 6 7 】 由表 6 可知，在實施例 1 - 2 中，矽化合物粒子包含鋁鋰合金，因此，相較於不含此鋁鋰合金之實施例 6 - 1，至氣體產生為止的時間更長。

【 0 1 6 8 】 (實施例 7 - 1 ~ 7 - 9)

相對於負極活性物質粒子的質量，改變鋇的質量如表 7 所示，此外則以與實施例 1 - 2 相同條件來製作二次電池，並評估循環特性和初次效率。鋇的質量，是藉由變更添加至原料中的鋇量來進行調整。

【 0 1 6 9 】 [表 7]

SiO_x : $x = 1$, $D_{50} = 4 \mu\text{m}$; 石墨 (天然石墨 : 人造石墨 = 5 : 5) : $D_{50} = 20 \mu\text{m}$

SiO_x 比例 : 10 質量 % ; Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 ; 碳材料 : 平均厚度 100 nm

有 dQ/dV ; 半值寬 2.257° ; 微晶 3.77 nm ; 改質方法 : 氧化還原 ; $A > B$

Ni 25 ppm ; Cr 25 ppm ; Al 150 ppm ; 有 Al-Li 合金

表7	鋅濃度 (質量ppm)	容量維持率 (%)	起始效率 (%)
實施例7-1	0.2	78.5	87.3
實施例7-2	0.5	80.2	87.4
實施例7-3	10	80.9	87.4
實施例1-2	20	81.0	87.5
實施例7-4	70	81.5	87.6
實施例7-5	100	81.3	87.4
實施例7-6	110	80.5	87.3
實施例7-7	250	80.1	87.2
實施例7-8	500	79.0	87.4
實施例7-9	510	78.6	87.5

【 0 1 7 0 】 如表 7 所示，若相對於負極活性物質粒子的質量，鋅的質量為 0.5 質量 ppm 以上且 500 質量 ppm 以下，則能夠更提升循環特性。又，若相對於負極活性物質粒子的質量，鋅的質量為 10 質量 ppm 以上且 100 質量 ppm 以下，則能夠特別提升循環特性

【 0 1 7 1 】 (實施例 8 - 1 ~ 8 - 9)

改變矽化合物粒子的結晶性如表 8 所示，此外則以與實施例 1 - 2 相同條件來製作二次電池，並評估循環特性和初次效率。再者，可藉由原料的汽化溫度的變更、或矽化

合物粒子生成後的熱處理，來控制矽化合物粒子中的結晶性。在實施例8-9中，雖然計算出半值寬為20°以上，但是這是使用解析軟體進行擬合(fitting)的結果，實質上未獲得峰。因此，實施例8-9的矽化合物，可謂實質上為非晶質。

【0172】 [表8]

SiO_x：x=1，D₅₀=4 μm；石墨(天然石墨：人造石墨=5：5)：D₅₀=20 μm

SiO_x比例：10質量%；Li₂SiO₃、Li₄SiO₄；碳材料：平均厚度100nm

有dQ/dV；改質方法：氧化還原；A>B

Ni 25ppm；Cr 25ppm；Al 150ppm；Zr 20ppm；有Al-Li合金

表8	半值寬(°)	Si(111)微晶尺寸(nm)	容量維持率(%)	起始效率(%)
實施例8-1	0.756	11.42	78.5	87.6
實施例8-2	0.796	10.84	78.8	87.4
實施例8-3	1.025	8.55	79.0	87.5
實施例8-4	1.218	7.21	79.0	87.5
實施例8-5	1.271	6.63	79.0	87.6
實施例8-6	1.845	4.62	80.0	87.4
實施例1-2	2.257	3.77	81.0	87.5
實施例8-7	2.593	3.29	81.5	87.7
實施例8-8	10.123	1.524	82.0	87.5
實施例8-9	20.221	0	82.3	87.4

【0173】 尤其是半值寬為1.2°以上並且由Si(111)面所導致的微晶尺寸為7.5nm以下之低結晶性材料，可獲

高的容量維持率。其中，當矽化合物為非晶質時，可獲得最良好的特性。

【 0 1 7 4 】 （實施例 9 - 1）

將矽化合物設為矽和矽酸鋰區域的最大峰強度值 A 與源自上述 SiO_2 區域的峰強度值 B 的關係為 $A < B$ ，此外則以與實施例 1 - 2 相同條件來製作二次電池，並評估循環特性和初次效率。此時，在改質時藉由減少鋰的插入量，來減少 Li_2SiO_3 的量，而縮小源自 Li_2SiO_3 的峰強度 A。

【 0 1 7 5 】 [表 9]

SiO_x ： $x = 1$ ， $D_{50} = 4 \mu\text{m}$ ；石墨(天然石墨：人造石墨 = 5：5)： $D_{50} = 20 \mu\text{m}$

SiO_x 比例：10 質量%； Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 ；碳材料：平均厚度 100 nm

有 dQ/dV ；半值寬 2.257° ；微晶 3.77 nm；改質方法：氧化還原

Ni 25 ppm；Cr 25 ppm；Al 150 ppm；Zr 20 ppm；有 Al-Li 合金

表9	A、B	容量維持率 (%)	起始效率 (%)
實施例9-1	$A < B$	80.0	85.8
實施例1-2	$A > B$	81.0	87.5

【 0 1 7 6 】 由表 9 可知，峰強度的關係為 $A > B$ 的情況，能夠提升電池特性。

【 0 1 7 7 】 （實施例 10 - 1）

使用下述負極活性物質，此外則以與實施例 1 - 2 相同條件來製作二次電池，並評估循環特性和初次效率，所述負極活性物質在上述試驗電池的由 30 次充放電所獲得 $V - dQ / dV$ 曲線中，不論是在任一次充放電時，於 V 為 $0.40 V \sim 0.55 V$ 的範圍內都未獲得峰。

【 0 1 7 8 】 [表 1 0]

SiO_x : $x = 1$, $D_{50} = 4 \mu m$; 石墨 (天然石墨 : 人造石墨 = 5 : 5) : $D_{50} = 20 \mu m$

SiO_x 比例 : 10 質量 % ; Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 ; 碳材料 : 平均厚度 100 nm

半值寬 2.257° ; 微晶 3.77 nm ; 改質方法 : 氧化還原 ; $A > B$

Ni 25 ppm ; Cr 25 ppm ; Al 150 ppm ; Zr 20 ppm ; 有 Al - Li 合金

表10	dQ/dV 峰	容量維持率 (%)	起始效率 (%)
實施例10-1	無	80.0	87.0
實施例1-2	有	81.0	87.5

【 0 1 7 9 】 為了使放電曲線形狀更急劇地上升，在矽化合物 (SiO_x) 中，需要示出與矽 (Si) 相同的放電行為。在 30 次的充放電中於上述範圍內未顯現峰之矽化合物，由於是相對緩和的放電曲線，因此在作成二次電池時，結果起始效率有些下降。若是在 30 次以內的充放電中顯現峰，則能夠形成穩定的塊體，且提升容量維持率和起始效率。

【 0 1 8 0 】 (實施例 11 - 1 ~ 11 - 6)

改變矽化合物的中值粒徑如表 1 1 所示，此外則以與實施例 1 - 2 相同條件來製作二次電池，並評估循環特性和初次效率。

【 0 1 8 1 】 [表 1 1]

SiO_x : $x = 1$; 石墨 (天然石墨 : 人造石墨 = 5 : 5) : $D_{50} - 20 \mu\text{m}$

SiO_x 比例 : 10 質量 % ; Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 ; 碳材料 : 平均厚度 100 nm

有 dQ/dV ; 半值寬 2.257° ; 微晶 3.77 nm ; 改質方法 : 氧化還原 ; $A > B$

Ni 25 ppm ; Cr 25 ppm ; Al 150 ppm ; Zr 20 ppm ; 有 Al - Li 合金

表11	中值粒徑 (μm)	容量維持率 (%)	起始效率 (%)
實施例11-1	0.1	78.9	87.1
實施例11-2	0.5	80.0	87.2
實施例11-3	1	80.5	87.3
實施例1-2	4	81.0	87.5
實施例11-4	10	80.5	87.6
實施例11-5	15	80.5	87.6
實施例11-6	20	79.0	87.3

【 0 1 8 2 】 若矽化合物的中值粒徑為 $0.5 \mu\text{m}$ 以上，則能夠提升維持率。此被認為原因在於，能夠矽化合物的每單位質量的表面積不會過大，而能夠縮小發生副反應的面積。另一方面，若將中值粒徑為 $15 \mu\text{m}$ 以下，則在充電時粒子不易碎裂，而在充放電時不易生成由於新生表面導致的 SEI (固體電解質界面)，因此能夠抑制可逆鋰的損耗。

又，若矽系活性物質粒子的中值粒徑為 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下，則充電時的矽化合物粒子的膨脹量不會變大，因此能夠防止由於膨脹導致的負極活性物質層的物理性破壞、電性破壞。

【0183】（實施例12-1～12-4）

變更被覆在矽系活性物質粒子表面上的碳材料的平均厚度，此外則以與實施例1-2相同條件來製作二次電池，並評估循環特性和初次效率。碳材料的平均厚度，可藉由變更CVD條件來進行調整。

【0184】[表12]

SiO_x：x = 1，D₅₀ = $4\text{ }\mu\text{m}$ ；石墨(天然石墨：人造石墨 = 5：5)：D₅₀ = $20\text{ }\mu\text{m}$

SiO_x比例：10質量%；Li₂SiO₃、Li₄SiO₄

有dQ/dV；半值寬2.257°；微晶3.77nm；改質方法：氧化還原；A > B

Ni 25ppm；Cr 25ppm；Al 150ppm；Zr 20ppm；有Al-Li合金

表12	平均厚度 (nm)	容量維持率 (%)	起始效率 (%)
實施例12-1	5	79.3	87.1
實施例12-2	10	80.9	87.4
實施例1-2	100	81.0	87.5
實施例11-3	1000	81.2	87.6
實施例11-4	5000	81.1	87.6

【0185】由表12可知，碳層的膜厚為10nm以上時，能夠特別提升導電性，因此能夠提升容量維持率和起始效率。另一方面，若碳層的膜厚為5000nm以下，則在電池

設計上，能夠充分確保矽化合物粒子的量，因此電池容量不會下降。

【 0 1 8 6 】 （ 實 施 例 1 3 - 1 ）

將改質方法變更成熱摻雜法，此外則以與實施例 1 - 2 相同條件來製作二次電池，並評估循環特性和初次效率。

【 0 1 8 7 】 [表 1 3]

SiO_x：x = 1，D₅₀ = 4 μm；石墨(天然石墨：人造石墨 = 5：5)：D₅₀ = 20 μm

SiO_x比例：10質量%；Li₂SiO₃、Li₄SiO₄

有dQ/dV；A > B

Ni 25ppm；Cr 25ppm；Al 150ppm；Zr 20ppm；有Al-Li合金

表13	半值寬 (°)	Si(111)微晶尺寸 (nm)	改質方法	容量維持率 (%)	起始效率 (%)
實施例13-1	1.755	4.86	熱摻雜	80.2	87.5
實施例1-2	2.257	3.77	氧化還原	81.0	87.5

【 0 1 8 8 】 即便是在使用熱摻雜法的情況下，也能夠獲得良好的電池特性。又，藉由加熱也改變了矽化合物粒子的結晶性。任一改質方法皆能夠獲得良好的容量維持率和起始效率。

【 0 1 8 9 】 （ 實 施 例 1 4 - 1 ）

變更負極活性物質中的矽系活性物質粒子的質量比例，此外則以與實施例 1 - 2 相同條件來製作二次電池，並評估電池容量的增加率。

【0190】 第5圖示出表示矽系活性物質粒子相對負極活性物質的總量的比例與二次電池的電池容量的增加率之關係的圖表。第5圖中的A所示的圖表，示出在本發明的負極的負極活性物質中，當增加矽化合物粒子的比例時的電池容量的增加率。另一方面，第5圖中的B所示的圖表，示出當增加未摻雜鋰之矽化合物粒子的比例時的電池容量的增加率。由第5圖可知，如果矽化合物的比例成為6質量%以上，則電池容量的增加率變得比以往大，且體積能量密度特別明顯地增加。

【0191】 再者，本發明並不限於上述實施形態。上述實施形態為例示，任何具有實質上與本發明的申請專利範圍所記載的技術思想相同的構成且發揮相同功效者，皆包含在本發明的技術範圍內。

【符號說明】

【0192】

- 10 負極
- 11 負極集電體
- 12 負極活性物質層
- 20 層合薄膜型二次電池
- 21 捲繞電極體
- 22 正極引線
- 23 負極引線
- 24 密著薄膜

2 5 外 裝 構 件

【生物材料寄存】

【 0 1 9 3 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 1 9 4 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

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 SiO_x ，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ；

前述矽化合物粒子含有 Li_2SiO_3 和 Li_4SiO_4 中的至少一種以上，前述矽化合物粒子含有鎳，並且，相對於前述負極活性物質粒子的質量，前述鎳的質量為 2 質量 ppm 以上且 100 質量 ppm 以下。

【第2項】如請求項 1 所述的負極活性物質，其中，前述矽化合物粒子進一步含有鉻，並且，相對於前述負極活性物質粒子的質量，前述鎳的質量和前述鉻的質量的總和為 2 質量 ppm 以上且 100 質量 ppm 以下。

【第3項】如請求項 1 所述的負極活性物質，其中，前述矽化合物粒子進一步含有鋁，並且，相對於前述負極活性物質粒子的質量，前述鋁的質量為 5 質量 ppm 以上且 500 質量 ppm 以下。

【第4項】如請求項 3 所述的負極活性物質，其中，在前述矽化合物粒子的至少一部分中含有鋁鋰合金。

【第5項】如請求項 1 所述的負極活性物質，其中，前述矽化合物粒子進一步含有鋇，並且，相對於前述負極活性物質粒子的質量，前述鋇的質量為 0.5 質量 ppm 以上

且 500 質量 ppm 以下。

【第6項】如請求項 5 所述的負極活性物質，其中，相對於前述負極活性物質粒子的質量，前述鋇的質量為 10 質量 ppm 以上且 100 質量 ppm 以下。

【第7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，其根據 X 射線繞射所獲得的由 Si(111)結晶面所導致之繞射峰的半值寬(2θ)是 1.2° 以上，並且，對應於該結晶面之微晶尺寸是 7.5 nm 以下。

【第8項】如請求項 1 所述的負極活性物質，其中，在前述矽化合物粒子中，由 ^{29}Si -MAS-NMR 波譜所獲得的在作為化學位移值的 $-60 \sim -95$ ppm 處所呈現的矽與矽酸鋰區域的最大峰強度值 A、與在作為化學位移值的 $-96 \sim -150$ ppm 處所呈現的 SiO_2 區域的峰強度值 B，滿足 $A > B$ 的關係。

【第9項】如請求項 1 所述的負極活性物質，其中，製作由負極電極與對電極鋰所構成之試驗電池，該負極電極包含前述負極活性物質與碳系活性物質的混合物，並對該試驗電池實施 30 次由充電與放電所構成之充放電，該充電是以使鋰插入前述負極活性物質中的方式來使電流流動，該放電是以使鋰從該負極活性物質脫離的方式來使電流流動，並描繪出一圖表，該圖表顯示將各充放電中的放

電容量 Q 利用以前述對電極鋰為基準之前述負極電極的電位 V 進行微分而得的微分值 dQ/dV 與前述電位 V 的關係，此時，在第 X 次以後的放電時，其中， $1 \leq X \leq 30$ ，前述負極電極在電位 V 為 $0.4\text{ V} \sim 0.55\text{ V}$ 的範圍內具有峰。

【第10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11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12項】 如請求項11所述的負極活性物質，其中，前述碳材料的平均厚度為 10 nm 以上且 5000 nm 以下。

【第13項】 一種混合負極活性物質材料，其特徵在於：包含請求項1～12中任一項所述的負極活性物質與碳系活性物質。

【第14項】 一種非水電解質二次電池用負極，其特徵在於：該負極包含請求項13所述的混合負極活性物質材料，並且，相對於前述負極活性物質與前述碳系活性物質的質量的合計量，前述負極活性物質的質量比例為6質量%以上。

【第15項】 一種非水電解質二次電池用負極，其特徵在於：

該負極具有負極活性物質層與負極集電體，該負極活性物質層是由請求項 13 所述的混合負極活性物質材料所形成；

前述負極活性物質層被形成於前述負極集電體上；

並且，前述負極集電體包含碳和硫，且該等的含量皆是 100 質量 ppm 以下。

【第 16 項】 一種鋰離子二次電池，其特徵在於：使用了包含請求項 1～12 中任一項所述的負極活性物質之負極，來作為負極。

【第 17 項】 一種負極活性物質的製造方法，是製造包含負極活性物質粒子之負極活性物質的方法，該負極活性物質粒子含有矽化合物粒子，該負極活性物質的製造方法的特徵在於，包含下述步驟：

製作負極活性物質粒子的步驟，該負極活性物質粒子含有包含矽化合物 SiO_x 和鎳之矽化合物粒子，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ；

對前述負極活性物質粒子插入鋰來使其含有 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 中的至少一種以上的步驟；及，

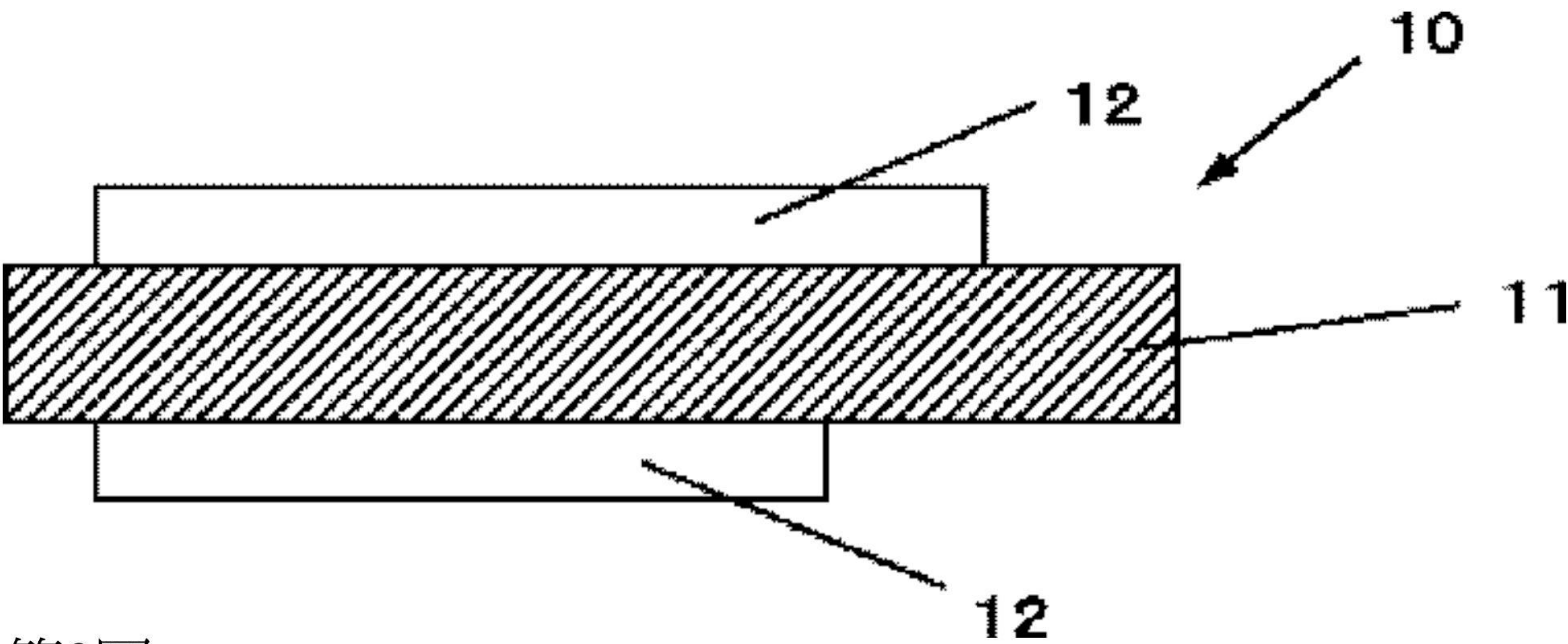
篩選步驟，其自前述負極活性物質粒子篩選出下述負極活性物質粒子，也就是相對於前述負極活性物質粒子的質量，前述鎳的質量為 2 質量 ppm 以上且 100 質量 ppm 以下；

並且，使用該篩選出來的前述負極活性物質粒子，來製造負極活性物質。

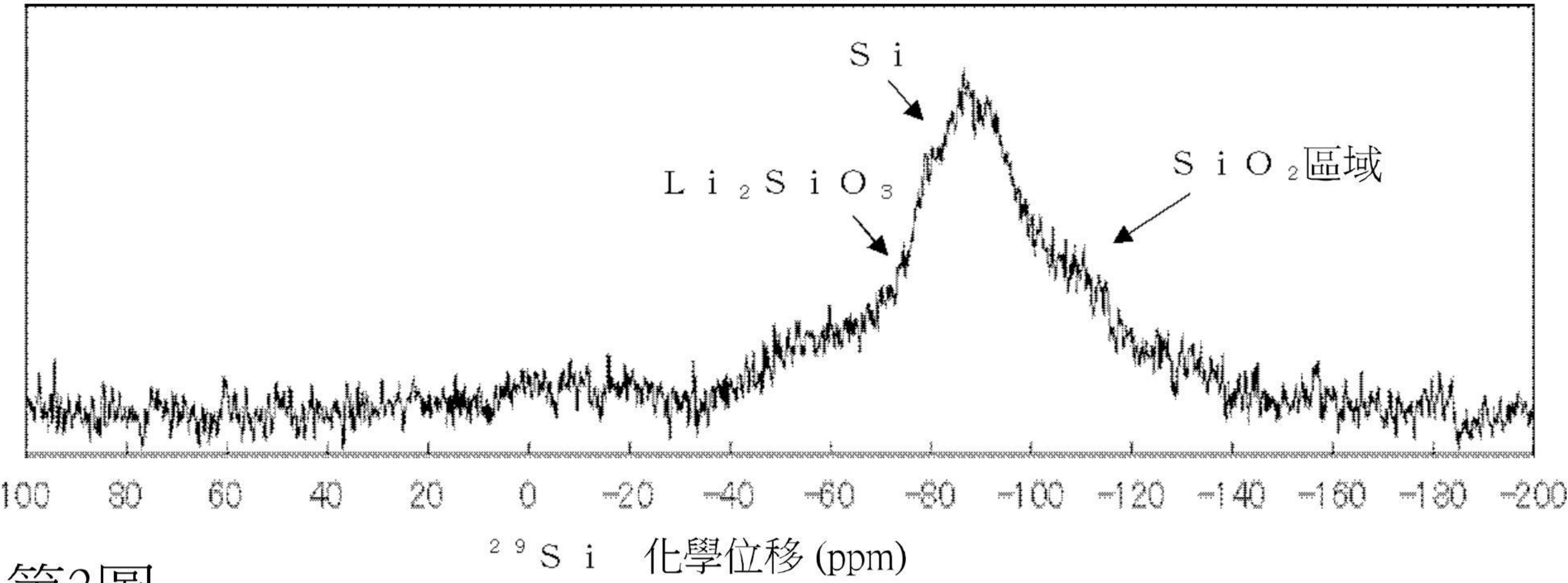
【第18項】 一種鋰離子二次電池的製造方法，其特徵在於：使用藉由請求項17所述的負極活性物質的製造方法製造出來的負極活性物質來製作負極，並使用該製作出來的負極來製造鋰離子二次電池。

【發明圖式】

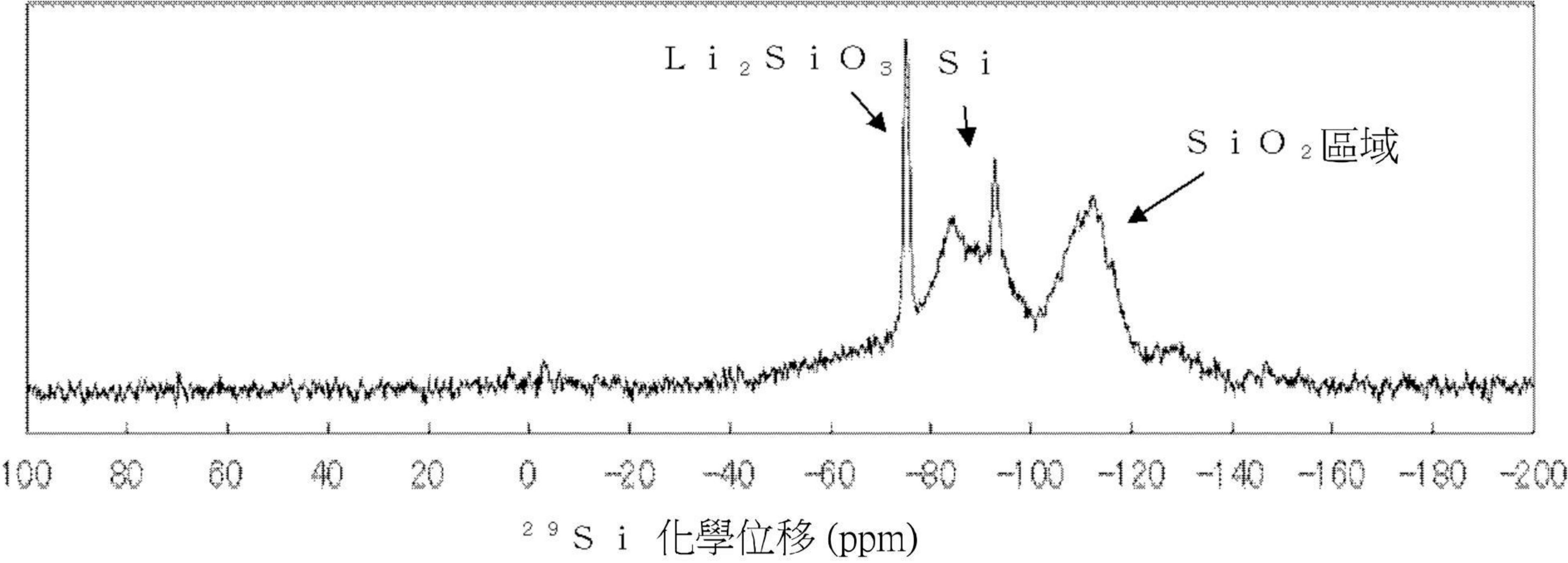
第1圖



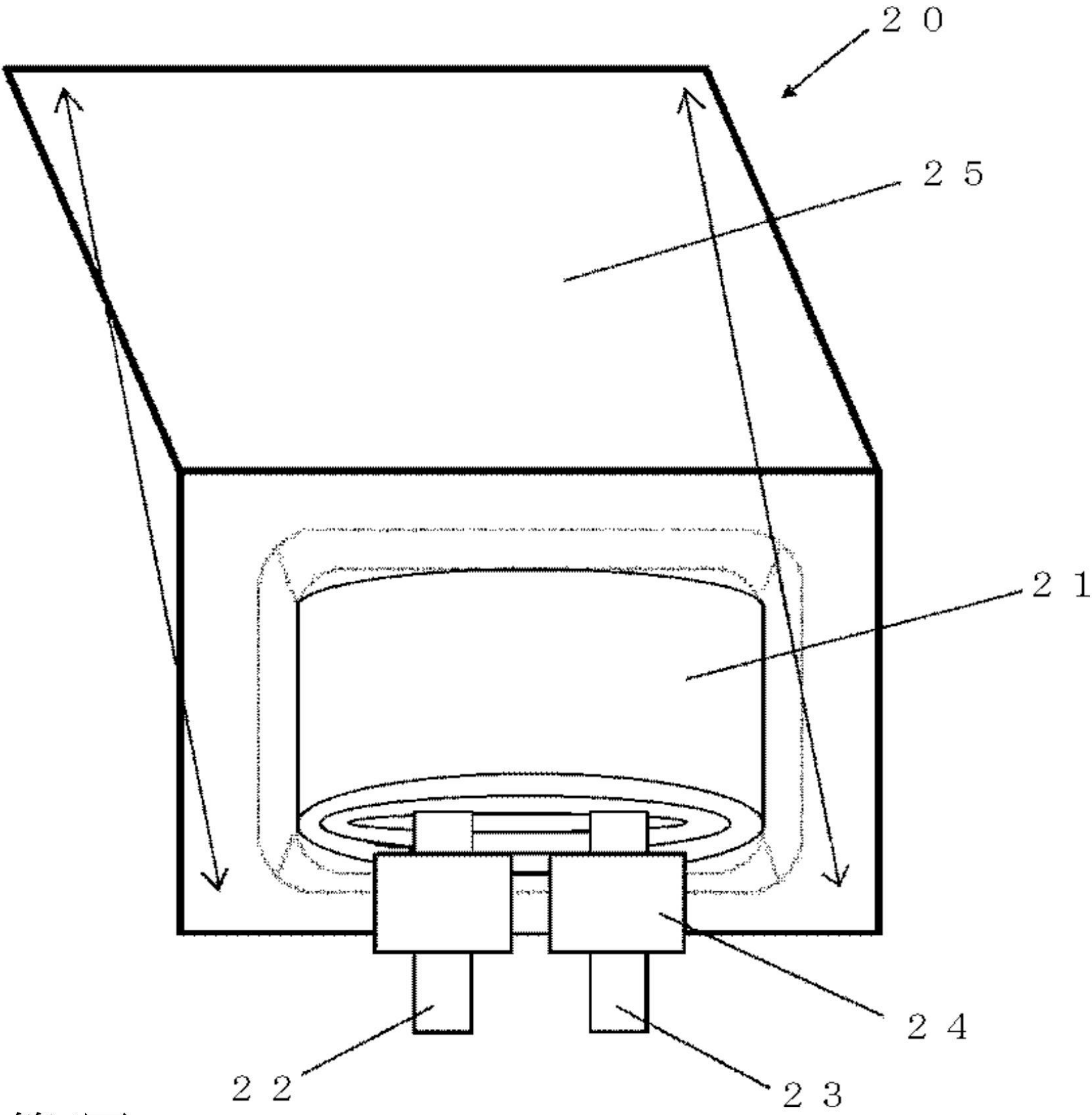
第2圖



第3圖



第4圖



第5圖

