



(21)申請案號：100111289

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 31 日

(51)Int. Cl. : **H01M4/134 (2010.01)****H01M4/1395 (2010.01)****H01M10/0525(2010.01)**

(30)優先權：2010/04/05 日本

2010-086922

(71)申請人：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：川田敦雄 KAWADA, NOBUO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1794494A

JP 2007-294423A

US 5707756

審查人員：謝孟儒

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：3 共 36 頁

(54)名稱

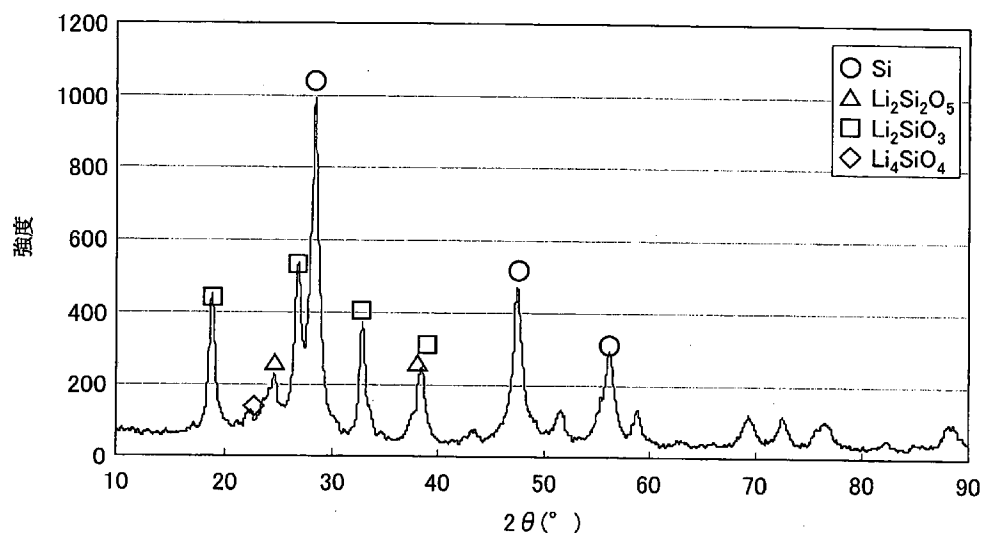
非水電解質蓄電池用負極材料及非水電解質蓄電池用負極材料之製造方法及鋰離子蓄電池

(57)摘要

本發明提供一種初次效率及循環耐久性均比過去優異之矽氧化物系之非水電解質蓄電池用負極材料。

本發明之非水電解質蓄電池用負極材料，其為使用非水電解質之蓄電池用負極材料，其特徵為至少由矽-矽氧化物系複合體，與被覆於該矽-矽氧化物系複合體表面之碳被膜所構成，至少於前述矽-矽氧化物系複合體中摻雜有鋰，且 Cu-K α 射線之 X 射線繞射中 $2\theta=35.8\pm 0.2^\circ$ 之屬於 SiC 之峰強度 I(SiC)與 $2\theta=28.4\pm 0.2^\circ$ 之屬於 Si 之峰強度 I(Si)之比 I(SiC)/I(Si)滿足 $I(\text{SiC})/I(\text{Si})\leq 0.03$ 之關係者。

圖 1



公告本

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100111289

H01M 4/34 (2010.01)

※申請日：100年03月31日

※IPC分類：

H01M 4/395 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

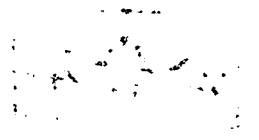
非水電解質蓄電池用負極材料及非水電解質蓄電池用負極材料之製造方法及鋰離子蓄電池

二、中文發明摘要：

本發明提供一種初次效率及循環耐久性均比過去優異之矽氧化物系之非水電解質蓄電池用負極材料。

本發明之非水電解質蓄電池用負極材料，其為使用非水電解質之蓄電池用負極材料，其特徵為至少由矽-矽氧化物系複合體，與被覆於該矽-矽氧化物系複合體表面之碳被膜所構成，至少於前述矽-矽氧化物系複合體中摻雜有鋰，且Cu-K α 射線之X射線繞射中 $2\theta = 35.8 \pm 0.2^\circ$ 之屬於SiC之峰強度I(SiC)與 $2\theta = 28.4 \pm 0.2^\circ$ 之屬於Si之峰強度I(Si)之比I(SiC)/I(Si)滿足 $I(SiC)/I(Si) \leq 0.03$ 之關係者。

三、英文發明摘要：



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於可使用作為鋰離子蓄電池等之使用非水電解質之蓄電池用之負極材料之矽-矽氧化物-鋰系複合體所成之非水電解質蓄電池用負極材料及其製造方法以及使用其之鋰離子蓄電池。

【先前技術】

目前，鋰離子蓄電池由於能量密度高，故廣泛使用於行動電話及筆記型電腦等行動電子設備中。而且，近年來，對環境問題之意識升高，同時利用該鋰離子蓄電池作為環保之汽車的電動車用電源之動作相當積極。

然而，目前之鋰離子蓄電池之性能在適用於電動車來說，其容量、循環耐久性尚無法謂為充分，而對更高容量之循環耐久性優異之下一代型的鋰離子蓄電池進行開發。

該種下一代型鋰離子蓄電池之開發中之課題之一列舉有提高負極材之性能。

目前碳系負極材料雖已被廣泛使用，但為了使性能大幅提高故亦進行碳以外之材料之開發，其代表性者為矽氧化物。

該矽氧化物由於具有碳之數倍理論容量，故具有作為優異負極材料之可能性。

然而，開發初期有初次效率低、電子導電性低、循環

耐久性低之問題，迄今為止已進行各種改良。

本文中，所謂初次效率為初次之充放電中之放電容量相對於充電容量之比例，此比例若低則結果是鋰離子蓄電池之能量密度降低。矽氧化物之初次效率低之原因被認為是由於初次充電時無助於充放電之鋰化合物較多所致。

至於其對策，已知之方法為在初次充電前先使矽氧化物與鋰金屬或鋰化合物（氧化鋰、氫氧化鋰、氫化鋰、有機鋰等）反應而生成鋰化合物。

例如，專利文獻 1 中揭示使用可吸藏釋出鋰離子的矽之氧化物作為負極活性物質，該矽之氧化物中之矽與鋰及氧之原子數之比以 $1 : x : y$ 表示時滿足 $x > 0$ 且 $2 > y > 0$ 之關係之負極材料。

至於該種組成式為 Li_xSiO_y 的含有鋰之矽的氧化物之製造方法，已揭示有預先合成不含鋰之矽的低級氧化物 SiO_y ，利用所得矽之低級氧化物 SiO_y 與鋰或含有鋰之物質進行電化學反應而吸藏鋰離子之方法。又，已揭示以特定之莫耳比混合鋰與矽之各種單體或其化合物，在非氧化性氛圍中或規定氧之氛圍中加熱而合成之方法。

至於起始原料，列舉為各種氧化物、氫氧化物、或碳酸鹽、硝酸鹽等鹽或有機化合物等等，加熱溫度通常在 400°C 以上可合成，但在 800°C 以上有時會有不均化反應成矽與二氧化矽之情況，故以 $400\sim 800^\circ\text{C}$ 之溫度為佳。

另外，專利文獻 2~4 中，作為將負極活性物質收納於電池容器中之前預先插入鋰之方法，記載有使用化學方法

或電化學方法。

此處之化學方法有使負極活性物質與鋰金屬、鋰合金（鋰-鋁合金等）、鋰化合物（正丁基鋰、氫化鋰、氫化鋰鋁等）直接反應之方法，化學方法中，較好在 25~80°C 之溫度進行化學方法中之鋰插入反應。且，電化學方法則揭示有使由作為正極活性物質之該負極活性物質、作為負極活性物質之鋰金屬或鋰合金、含有鋰鹽之非水電解質所成之氧化還原系統於開放系統放電之方法，及使作為正極活性物質之含鋰之過渡金屬氧化物、該負極活性物質、含有鋰鹽之非水電解質所成之氧化還原系充電之方法。

而且，專利文獻 5 中揭示一種含鋰之氧化矽粉末，其特徵其係以通式 SiLi_xO_y 表示之含鋰之氧化矽粉末， x 、 y 之範圍為 $0 < x < 1.0$ ， $0 < y < 1.5$ ，鋰經融合化，且其一部分結晶化，及揭示一種含鋰之氧化矽粉末之製造方法，其特徵為使產生 SiO 氣體之原料粉末與金屬鋰或鋰化合物之混合物在惰性氣體氛圍或減壓下，於 800~1300°C 之溫度加熱反應。

其中，揭示產生 SiO 氣體之原料粉末可使用氧化矽（ SiO_z ）粉末（ $0 < z < 2$ ）或二氧化矽粉末，視需要可添加還原粉末（金屬矽化合物、含碳粉末）使用。另外，金屬鋰或金屬鋰化合物並無特別限制，除金屬鋰以外，亦可使用例如氧化鋰、氫氧化鋰、碳酸鋰、硝酸鋰、矽酸鋰或該等之水合物等作為鋰化合物。

另一方面，電子導電性低時鋰離子蓄電池之高負載時

之容量降低，尤其是循環耐久性降低。

至於提高該電子導電性之改良，專利文獻 6 揭示於矽氧化物粒子之表面上具備電子導電性材料之負極材料。其中，矽氧化物之元素組成爲由 Si 與 O 所組成之氧化矽，較好爲以 SiO_x ($0 < x < 2$) 表示之矽之低級氧化物，又亦可爲於該氧化矽中摻雜 Li 而成之矽酸鋰。且，導電性材料較好爲碳材料，可使用 CVD 法或液相法或燒成法製作。

另外，作爲提高循環耐久性，亦即即使重複充放電仍不易造成容量降低之改良手段之一，於專利文獻 7 中揭示一種導電性矽複合體，其於 X 射線繞射中觀察到屬於 Si (111) 之繞射峰，直接以其繞射線之半值寬利用 Scherrer 法求得之矽結晶大小爲 1~500nm，具有矽之微結晶分散於矽系化合物中之構造，其粒子表面以碳塗覆之導電性矽複合體，尤其，矽系化合物爲二氧化矽，且其表面之至少一部份與碳熔著。

其製造方法之一例爲使氧化矽在 900~1400°C 之溫度下以有機物氣體及 / 或蒸氣不均化，同時化學蒸鍍處理碳之方法。

進而，作爲同時改良初期效率及循環耐久性者，於專利文獻 8 中揭示一種矽-矽氧化物-鋰系複合體，其係施以鋰摻雜之矽-矽氧化物矽複合體，其特徵爲具有使粒子大小爲 0.5~50nm 之矽以原子等級及 / 或微結晶狀態分散於矽氧化物之構造，尤其揭示表面利用碳以相對表面處理後之複合粒子整體以 5~50 質量%之附著量被覆之導電化矽-

矽氧化物-鋰系複合體。

至於其製造方法，記載有使用作為鋰摻雜劑之鋰金屬及／或有機鋰化合物，在 1300℃以下使矽氧化物鋰摻雜之方法，另外，使粉碎成特定粒子大小之矽-矽氧化物-鋰系複合體在 900℃至 1400℃以有機烴氣體及／或蒸氣施以熱 CVD，以使碳的附著量相對於表面處理後之複合粒子全體成為 5~50 質量%之方式被覆之方法。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1] 專利第 2997741 號公報

[專利文獻 2] 特開平 8-102331 號公報

[專利文獻 3] 特開平 8-130011 號公報

[專利文獻 4] 特開平 8-130036 號公報

[專利文獻 5] 特開 2003-160328 號公報

[專利文獻 6] 特開 2002-42806 號公報

[專利文獻 7] 專利 3952180 號公報

[專利文獻 8] 特開 2007-294423 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

雖已進展如此改良之矽氧化物系負極材料，但儘管是改良最多之專利文獻 8 中所述之技術，在實用化上仍不足。

亦即，以專利文獻 8 中所述之方法製造之導電化矽-矽氧化物-鋰系複合物，其初次效率相較於未摻雜鋰之導電化矽-矽氧化物系複合體雖大幅提升，但結果為循環耐久性不良。

本發明係鑑於上述問題而完成者，其目的係提供一種初次效率及循環耐久性均比過去優異之矽氧化物系之非水電解質蓄電子用負極材料及其製造方法，以及鋰離子蓄電池。

[用以解決課題之手段]

為解決上述課題，本發明提供一種非水電解質蓄電池用負極材料，其為使用非水電解質之蓄電池用負極材料，其特徵為至少由矽-矽氧化物系複合體，與被覆於該矽-矽氧化物系複合體表面之碳被膜所構成，至少前述矽-矽氧化物系複合體中摻雜有鋰，且 Cu-K α 射線之 X 射線繞射中 $2\theta = 35.8 \pm 0.2^\circ$ 之屬於 SiC 之峰強度 $I(\text{SiC})$ 與 $2\theta = 28.4 \pm 0.2^\circ$ 之屬於 Si 之峰強度 $I(\text{Si})$ 之比 $I(\text{SiC})/I(\text{Si})$ 滿足 $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) \leq 0.03$ 之關係者。

如此，於摻雜鋰且被覆碳被膜之矽-矽氧化物系複合體中，若 Cu-K α 射線之 X 射線繞射中之 $2\theta = 35.8 \pm 0.2^\circ$ 之屬於 SiC 之峰強度 $I(\text{SiC})$ ，與 $2\theta = 28.4 \pm 0.2^\circ$ 之屬於 Si 之峰強度 $I(\text{Si})$ 之比 $I(\text{SiC})/I(\text{Si})$ 滿足 $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) \leq 0.03$ 之關係之非水電解質蓄電池用負極材料，則矽-矽氧化物系複合體與碳被膜之界面之 SiC 量十分的少

，可成爲作爲負極材料使用時之電子傳導性或放電容量，尤其是循環耐久性良好者。又，由於摻雜鋰且以被覆碳被膜之矽-矽氧化物系複合體作爲基底，故成爲比過去之負極材料容量高，尤其是初次效率優異之負極材料。

此處，前述非水電解質蓄電池用負極材料進而可爲於前述 $\text{Cu-K}\alpha$ 射線之 X 射線繞射中觀察到屬於鋁酸鋰之峰者。

如此，鋰之摻雜可如後述般，較好亦使用含有鋁之氫化鋰鋁，但即使是該含有鋁之負極材料，矽-矽氧化物系複合體與碳被膜之界面處之 SiC 量仍相當的少，故可成爲特別是循環耐久性及初次效率優異之負極材料。

另外，本發明提供一種鋰離子蓄電池，其爲至少由正極、負極及鋰離子導電性非水電解質所成之鋰離子蓄電池，其特徵爲前述負極係使用本發明所述之非水電解質蓄電池用負極材料。

如上述，本發明之非水電解質蓄電池用負極材料使用作爲非水電解質之蓄電池之作爲負極時，爲電池特性（初次效率及循環耐久性）良好者。因此，本發明之使用非水電解質蓄電池用負極材料之鋰離子蓄電池成爲電池特性，尤其是初次效率及循環耐久性優異者。

而且，本發明提供一種非水電解質蓄電池用負極材料之製造方法，其係使用非水電解質之蓄電池用負極材料之製造方法，其特徵爲至少於由氧化矽與矽-矽氧化物系複合體之至少任一方所成之粉末之表面上以熱 CVD 處理而

被覆碳，混合該被覆碳後之粉末與鋰摻雜劑後，經加熱而對該被覆碳後之粉末中摻雜鋰。

利用熱 CVD 處理摻雜鋰後之碳而被覆時，藉由經摻雜之鋰使矽-矽氧化物系複合體與被覆碳之界面之矽與碳反應而促進 SiC 之生成，且由於促進矽-矽氧化物系複合體中之矽之結晶化，故無法成爲電子傳導性或循環耐久性良好之負極材料者。然而，藉由如此於被覆碳後摻雜鋰，可使矽-矽氧化物系複合體與被覆碳之界面之 SiC 之生成量變得極少，又可抑制矽-矽氧化物系複合體中之矽結晶成長至必要以上，可成爲作爲負極時之循環耐久性等電池特性良好之負極材料。

而且，藉由於矽-矽氧化物系複合體上被覆碳，且摻雜鋰，可使容量相較於過去獲得改善，同時可成爲導電性及初次效率獲得改善之非水電解質蓄電池用負極材料。

此處前述鋰摻雜劑較好使用氫化鋰及／或氫化鋰鋁。

如此，藉由使用氫化鋰及／或氫化鋰鋁作爲鋰摻雜劑，相較於鋰摻雜劑係使用鋰金屬之情況，可使反應穩定且溫度控制容易地進行鋰摻雜。另外，相較於使用氫氧化鋰或氧化鋰等含氧者之情況，由於可使矽氧化物還原，故可成爲所製造之負極材料之放電容量高者，可成爲非常適合工業上量產之高容量負極材之製造方法。

又，較好以前述熱 CVD 處理時之溫度以下之溫度進行前述鋰摻雜。

如此，藉由使鋰摻雜時之加熱溫度爲碳被覆之熱

CVD 溫度以下之溫度進行，可更確實地抑制矽-矽氧化物系複合體與被覆碳之界面處之 SiC 生成之促進，或促進矽結晶化，可製造電池特性優異之負極材料。

因此，前述鋰摻雜之溫度較好為 800°C 以下。

如此，藉由在 800°C 以下之溫度加熱並進行鋰摻雜，可防止生成 SiC 或矽-矽氧化物系複合體中之矽結晶成長至必要以上，可更確實防止放電容量或循環耐久性劣化，可製造高容量且高循環耐久性之非水電解質蓄電池用負極材料。

進而，前述熱 CVD 處理之溫度較好為 800°C 以上。

如此，藉由使熱 CVD 處理溫度成為 800°C 以上，可促進碳被膜中之碳之結晶化，或碳被膜與矽-矽氧化物系複合體之結合，可以高生產性被覆緻密且高品質之碳被膜，同時可以更高容量製造循環耐久性優異之非水電解質蓄電池用負極材料。

[發明效果]

如以上說明，依據本發明，可提供初次效率及循環耐久性優於過去之矽氧化物系之非水電解質蓄電池用負極材料及其製造方法，以及鋰離子蓄電池。

【實施方式】

以下更具體說明本發明。

本發明人等為達成上述目的，而對使用過去之非水電

解質之蓄電池用之負極材料之問題點與其解決方法重複積極檢討。

其中，徹底驗證改善幅度最大之專利文獻 8 之技術之問題點，且追究電子導電性與循環耐久性差之原因。

亦即，發現以專利文獻 8 揭示之方法製造之導電化矽-矽氧化物-鋰系複合體，因摻雜鋰之原因，於隨後施以高溫熱 CVD 處理之際，碳被膜容易 SiC 化，且矽結晶化容易進展。

該機制雖未必非常清楚，但認為藉由鋰金屬及／或有機鋰化合物而摻雜鋰之際，矽氧化物之一部分因鋰而還原成爲矽，但該矽比因不均化而產生之矽更易 SiC 化及結晶化，而導致作爲負極時之電池特性，尤其是循環耐久性與放電容量劣化之故。

以上述之檢討結果爲基礎，更重複積極檢討之結果，發現以碳被覆使氧化矽或矽分散於矽氧化物中而成之矽-矽氧化物系複合體之表面後，進行鋰摻雜，一方面可抑制 SiC 化及矽之結晶化之進行，一方面可摻雜鋰，因此使用此矽-矽氧化物系複合體作爲鋰離子蓄電池等之使用非水電解質之蓄電池之負極活性物質，可獲得容量比過去高，初次效率高，循環耐久性優異之非水電解質蓄電池，因而完成本發明。

以下，參照附圖針對本發明加以詳細說明，但本發明並不限於該等。

使用本發明之非水電解質之蓄電池用之負極材料爲至

少由矽-矽氧化物系複合體、與被覆於該矽-矽氧化物系複合體表面之碳被膜所成者。

而且，至少矽-矽氧化物系複合體中摻雜有鋰，且 Cu-K α 射線之 X 射線繞射中 $2\theta = 35.8 \pm 0.2^\circ$ 之屬於 SiC 之峰強度 $I(\text{SiC})$ 與 $2\theta = 28.4 \pm 0.2^\circ$ 之屬於 Si 之峰強度 $I(\text{Si})$ 之比 $I(\text{SiC})/I(\text{Si})$ 滿足 $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) \leq 0.03$ 之關係者。

例如，為施以碳被覆之導電化矽-矽氧化物-鋰系複合體，具有矽以原子等級及／或微結晶狀態分散於矽氧化物及／或矽酸鋰中之微細構造者，由碳被覆所致之導電性藉由摻雜鋰而使初次效率優異，放電容量比過去大，為循環耐久性良好之由矽-矽氧化物系複合體所成者。又，該分散構造可藉由透過電子顯微鏡觀察。

而且，Cu-K α 射線之 X 射線繞射中 $2\theta = 35.8 \pm 0.2^\circ$ 之屬於 SiC 之峰強度 $I(\text{SiC})$ 與 $2\theta = 28.4 \pm 0.2^\circ$ 之屬於 Si 之峰強度 $I(\text{Si})$ 之比滿足 $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) \leq 0.03$ 之關係者。

該 $I(\text{SiC})/I(\text{Si})$ 可用作碳被膜之 SiC 化之尺度，於 $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) > 0.03$ 由於碳被覆中之 SiC 化部分過多，故成為電子傳導性或放電容量差之負極材料。是故，於碳被膜與矽-矽氧化物系複合體之界面處生成極薄之 SiC 層，就提高被膜之附著強度之觀點而言係有用。因此大量之 SiC 生成使界面及碳被膜之電子導電性下降，使鋰離子蓄電池之高負載時之容量下降，尤其是造成循環耐久

性下降之故。

爲此，Cu-K α 射線之 X 射線繞射中，若爲滿足 $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) \leq 0.03$ 之關係之量的 SiC 生成量，雖可被充分容許，但 $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) > 0.03$ 之電池特性顯著變差。因此，本發明之非水電解質蓄電池用負極材料設爲 $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) \leq 0.03$ 。

此處，本發明之非水電解質蓄電池用負極材料爲可進一步觀察到 Cu-K α 射線之 X 射線繞射中屬於鋁酸鋰之峰者。另外，可爲觀察到屬於矽酸鋰之峰者。

此處，矽酸鋰係以通式 Li_xSiO_y ($1 \leq x \leq 4$, $2.5 \leq y \leq 4$) 表示之化合物，鋁酸鋰係以通式 Li_xAlO_y ($0.2 \leq x \leq 1$, $1.6 \leq y \leq 2$) 表示之化合物。

亦即，經摻雜之鋰在非水電解質蓄電池用負極材料中，成爲主要以矽酸鋰及／或鋁酸鋰存在者，藉此鋰安定地存在於矽-矽氧化物系複合體中。

本發明之負極材料亦可爲使用含有鋁之氫化鋰鋁而摻雜鋰所成者，但該等負極材料在矽-矽氧化物系複合體與碳被膜之界面處之 SiC 之量極少，而爲循環耐久性及初次效率優異之負極材料。

接著，針對本發明之非水電解質蓄電池用負極材料之製造方法加以詳細說明，但當然不受限於該等。

首先，準備較好以通式 SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$) 表示之氧化矽或較好具有使矽以原子等級及／或微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造之 Si/O 莫耳比爲 1/0.5~1.6 之矽-矽

氧化物系複合體之至少任一者所成之粉末。

又，該粉末可成爲經粉碎・分級至期望粒度分布者。

接著，藉由熱 CVD 處理對該粉末被覆碳而賦予表面導電性。

又，該熱 CVD 處理之時間係以與被覆碳量之關係適宜設定。準備之粉末中含有氧化矽時，藉由該處理之熱作用，使氧化矽轉變成矽-矽氧化物系複合體。

又，該處理中於粒子凝聚時，可以球磨機等將凝聚物解碎。且，解碎時，可再度重複進行相同之熱 CVD 處理。

此處，該熱 CVD 處理溫度可爲 800°C 以上。

例如，對於由氧化矽或矽-矽氧化物系複合體之至少任一方所成之粉末，在惰性氣體氣流下使用於 800°C~1300°C 加熱之反應裝置，在至少含有有機物氣體及／或蒸汽之氛圍下，於 800°C 以上，較好 1300°C 以下（更宜爲 900°C~1300°C，又更好爲 900°C~1200°C）之溫度加熱，進行碳被覆處理。

如此，藉由使熱 CVD 處理之溫度爲 800°C 以上，可充分且確實進行碳被覆膜與矽-矽氧化物系複合體之融合、碳原子之整列（結晶化），以更高容量獲得循環耐久性優異之非水電解質蓄電池用負極材料。又，矽微結晶之形成並不需長時間，故效率佳。

此時，本發明之經碳被覆之矽-矽氧化物系複合體之粉末截至目前爲止尙未摻雜鋰。據此，即使在 800°C 以上

，尤其是在 900℃ 以上之高溫下進行熱 CVD，仍可抑制 SiC 之形成。

接著，混合碳被覆後之粉末與鋰摻雜劑。

該混合只要在乾燥氛圍下，使用可均勻混合之裝置即可而無特別限制，至於小型裝置例示為滾筒混練機。

具體而言，在乾燥空氣氛圍下之手套箱內，秤取特定量之碳被覆之矽-矽氧化物系複合體之粉末與鋰摻雜劑，置於不銹鋼密閉容器中，固定在滾筒混練機中於室溫旋轉特定時間，混合至均勻。

隨後，對該碳被覆後之粉末摻雜經加熱之鋰。

該鋰摻雜劑可使用氫化鋰或氫化鋰鋁，使用氫化鋰時相較於使用相同質量之氫化鋰鋁之情況，由於初次效率高，故就電池特性而言以使用氫化鋰較佳。另外，亦可併用氫化鋰與氫化鋰鋁。因此氫化鋰鋁一般係作為還原劑以市售者流通，取得容易。

鋰摻雜劑使用金屬鋰等反應性高者時，由於鋰化劑之反應性過高，故除在乾燥氛圍下混合以外，亦須在氬氣等惰性氣體氛圍中操作，但使用氫化鋰及／或氫化鋰鋁時，可僅在乾燥氛圍氣下混合，故操作上格外容易。

另外，使用金屬鋰等時，會引起連鎖反應，形成灼熱狀態之危險性高，若處於灼熱狀態則矽之結晶過度成長，有時會有容量及循環耐久性下降之問題，但只要是氫化鋰及／或氫化鋰鋁，由於反應可穩定進行，故因反應熱造成之溫度上升為數十℃，不會產生灼熱，可容易地以工業規

模製造高容量且循環耐久性優異之負極材料。

而且，使用氫氧化鋰或氧化鋰等含氧之摻雜劑時，由於製造之負極材料之矽氧化物之還原量不足亦有放電容量下降之危險性，但若為氫化鋰及／或氫化鋰鋁則亦可確實避免該等危險，可確實製造高容量之負極材料。

又，殘留有未反應之氫化鋰或氫化鋰鋁時，就特性及安全面而言均不佳。

又鋰摻雜反應為經碳被覆之矽-矽氧化物系複合體與鋰摻雜劑之固體-固體反應，但鋰在固體內之擴散速度一般較小，故鋰難以完全均勻地侵入經碳被覆之矽-矽氧化物系複合體內部。

因此，為安全起見，鋰之添加量宜為填補全部不可逆容量份（初次充放電中之充電容量與放電容量之差）之量以下，亦即成為 $\text{Li}/\text{O} \leq 1$ 。

另外，該鋰摻雜之加熱溫度可在熱 CVD 處理時之溫度以下之溫度進行。

藉由在碳被覆之熱 CVD 溫度以下之溫度進行鋰摻雜反應處理，可強烈地抑制在鋰存在化之加熱下被促進之矽-矽氧化物系複合體與被覆碳之界面處之 SiC 生成，據此，可獲得電池特性，尤其是循環耐久性優異之負極材料。

而且，該鋰摻雜之溫度可為 800°C 以下。

藉由在 800°C 以下之溫度進行鋰摻雜，可防止矽-矽氧化物系複合體中之矽結晶成長進展至必要以上，故可確實

防止放電容量或循環耐久性劣化。亦即，可製造高容量且循環耐久性更良好之非水電解質蓄電池用負極材料。

又，該鋰摻雜溫度為 200℃ 以上就反應性方面而言較佳。

該上述鋰摻雜反應較好在惰性氣體氛圍下，且使用具有加熱機構之反應裝置，其細節並無特別限制。

例如，可以連續法、批式法處理，具體而言可依據其目的適當地選擇旋轉爐、立式移動層反應爐、隧道窯、批次爐、旋轉窯等。至於小型裝置則例示有管狀電爐。

更具體而言，可將上述混合物裝入氫氣流通下之石英管內，以管狀電爐加熱，以特定時間反應而進行。

對由氧化矽或矽-矽氧化物複合體所成之粉末摻雜鋰後進行熱 CVD 處理時，藉由經摻雜之鋰之影響，使碳與矽反應，生成 SiC 而使導電率下降，矽結晶過度成長，循環耐久性變差而使電池特性變差。然而，如本發明般若在被覆碳後於低溫下摻雜鋰，則可充分抑制矽-矽氧化物系複合體與被覆碳之界面之 SiC 生成量或矽結晶之成長，故可獲得作為負極時之循環耐久性等之電池特性優異之負極材料。

因此，作為使用非水電解質之蓄電池用負極材料使用時，可獲得具有大的放電容量，同時良好之循環耐久性、及氧化矽及矽-矽氧化物系複合體之缺點的低初次效率獲得改善之非水電解質蓄電池用負極材料。

如此，於本發明獲得之非水電解質蓄電池用負極材料

作為非水電解質蓄電池之負極活性物質使用時，就以高容量製造循環特性優異、且初次效率良好之優異非水電解質蓄電池，尤其是高性能之鋰離子蓄電池而言為較大貢獻者。

該情況下，所得鋰離子蓄電池具有使用上述負極活性物質之特徵，且其他正極、負極、電解質、隔離材等材料及電池形狀等並不受限。

例如，正極活性物質係使用 LiCoCO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 等過渡金屬之氧化物及硫屬化合物等。

又電解質係使用例如含有過氯酸鋰等鋰鹽之非水溶液，至於非水溶劑可單獨或組合兩種以上使用碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、二甲氧基乙烷、 γ -丁內酯、2-甲基四氫呋喃等。又，亦可使用該等以外之各種非水系電解質或固體電解質。

又，使用上述非水電解質蓄電池用負極材料製作負極時，可於負極活性物質中添加石墨等導電劑。

即使該情況下導電劑之種類無特別限制，構成之電池中，若為不引起分解或質變之電子導電性材料即可，具體而言可使用 Al 、 Ti 、 Fe 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ag 、 Sn 、 Si 等金屬粉末或金屬纖維、或天然石墨、人造石墨、各種焦炭粉末、介相碳、氣相成長碳纖維、瀝青系碳纖維、PAN系碳纖維、各種樹脂燒成體等之石墨。

又，上述導電劑之添加量，於上述本發明之非水電解

質蓄電池用負極材料與導電劑之混合物中之導電劑量宜為 1~60 質量% (更好為 5~60 質量% , 最好為 10~50 質量% , 尤其為 20~50 質量%) 。

藉由使導電劑之添加量成為 1 質量% 以上 , 可避免無法耐受充放電伴隨之膨脹・收縮造成之危險。又 , 藉由成為 60 質量% 以下 , 可極力降低充放電容量變小之危險性。

另外 , 使用導電劑為碳系者作為負極時 , 負極活性物質之總碳量較好為 5~90 質量% (更好為 25~90 質量% , 最好為 30~50 質量%) 。

藉由成為 5 質量% 以上 , 成為可充分耐受・收縮者。另外 , 藉由成為 90 質量% 以下 , 充放電容量亦不會變小。

[實施例]

以下列舉實施例及比較例具體說明本發明 , 但本發明並非受限於下述實施例者。

又 , 下述例中之 % 係表示質量% , 平均粒徑為利用雷射繞射法以粒度分布測定中之累積重量平均值 (或中值直徑) D_{50} 所測定之值。又 , 矽之結晶大小係由 Cu-K α 射線之 X 射線繞射數據 , 以 Scherrer 法求得之 Si (111) 面之結晶大小。

(實施例 1)

以莫耳比 1 : 1 混合金屬矽與二氧化矽，在 100Pa 之減壓下，在 1400°C 反應產生氧化矽氣體，使該氣體在 50Pa 減壓下，於 900°C 冷卻析出，獲得塊狀產物。接著以乾式球磨機粉碎該產物，獲得平均粒徑 5 μ m 之粉末。

該粉末之組成以化學分析為 $\text{SiO}_{0.95}$ ，以透過電子顯微鏡觀察到矽以原子等級至微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造，可知為矽-矽氧化物系複合體。該矽-矽氧化物系複合體之矽結晶大小為 4nm。

該矽-矽氧化物系複合體粉末中以甲烷氣體作為原料，在 1000Pa 減壓下，以 1100°C 進行熱 CVD 處理 5 小時，以碳被覆粉末之表面。其結果，被覆碳量相對於包含被覆之粉末全體為 5%。

接著，在乾燥空氣氛圍之手套箱內，於內容積約 500ml 之磁器製研鉢中倒入氫化鋰（和光純藥製之試藥）之粉末 2.7g 並粉碎後，追加上述經碳被覆之矽-矽氧化物系複合體粉末 28.4g（氫化鋰：矽-矽氧化物系複合體（碳除外）=1 : 10（質量比）），攪拌・混合至完全均勻。

接著，將該混合物 29g 饋入氧化鋁製 70ml 鉢中，靜置於內徑 50mm 之具備氧化鋁爐芯管之管狀電爐之爐芯管之中央。接著一方面以每分鐘 2L 通氣氫氣，一方面以每分鐘 5°C 加熱至 600°C，保持 1 小時後，放置冷卻。

如此般獲得之非水電解質蓄電池用負極材料之鋰摻雜量為 8%。而且，以透過電子顯微鏡觀察到矽以原子等級至微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造。

另外，以 $\text{Cu-K}\alpha$ 射線之 X 射線繞射觀察到屬於矽與矽酸鋰之峰，矽之結晶大小為 10nm ，可確認矽之結晶成長受到抑制。再者， $\text{Cu-K}\alpha$ 射線之 X 射線繞射中 $2\theta = 35.8 \pm 0.2^\circ$ 之屬於 SiC 之峰強度 $I(\text{SiC})$ 與 $2\theta = 28.4 \pm 0.2^\circ$ 之屬於 Si 之峰強度 $I(\text{Si})$ 之比為 $I(\text{SiC}) / I(\text{Si}) = 0$ ，可確認 SiC 之生成受到抑制。該 X 射線繞射圖示於圖 1。

(實施例 2)

實施例 1 中，除鋰摻雜劑使用氫化鋰鋁以外，餘以相同條件製備非水電解質蓄電池用負極材料，且進行同樣之評價。

結果，鋰摻雜量為 2%。而且，以透過電子顯微鏡觀察到矽以原子等級至微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造。

又，以 $\text{Cu-K}\alpha$ 射線之 X 射線繞射觀察到屬於矽與矽酸鋰，及鋁酸鋰之峰，矽結晶大小為 10nm ，可確認矽結晶成長受到抑制。另外， $I(\text{SiC}) / I(\text{Si}) = 0$ ，可確認 SiC 之生成受到抑制。該 X 射線繞射圖示於圖 2。

(實施例 3)

以與實施例 1 相同之方法，獲得矽結晶大小為 4nm 之矽-矽氧化物系複合體粉末。

除處理溫度為 1300°C ，處理時間為 1 小時以外，餘以

與實施例 1 相同之條件，熱 CVD 處理該矽-矽氧化物系複合體粉末，獲得被覆碳量為 5% 之經碳被覆之矽-矽氧化物系複合體粉末。

接著，以與實施例 1 相同之條件使該經碳被覆之矽-矽氧化物系複合體粉末與氫化鋰反應。

如此般獲得之非水電解質蓄電池用負極材料以透過電子顯微鏡觀察到矽以原子等級至微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造。

另外，以 Cu-K α 射線之 X 射線繞射觀察到屬於矽、矽酸鋰之峰，矽結晶大小為 28nm，可確認矽結晶成長受到抑制。另外， $I(\text{SiC})/I(\text{Si})=0.026$ ，可確認 SiC 之生成受到抑制。

(實施例 4)

以與實施例 1 相同之方法，獲得矽結晶大小為 4nm 之矽-矽氧化物系複合體粉末。

除處理時間為 63 小時以外，餘以與實施例 1 相同之條件，熱 CVD 處理該矽-矽氧化物系複合體粉末，獲得被覆碳量為 40% 之經碳被覆之矽-矽氧化物系複合體粉末。

接著，以與實施例 1 相同之條件使該經碳被覆之矽-矽氧化物系複合體粉末與氫化鋰反應。

如此般獲得之非水電解質蓄電池用負極材料以透過電子顯微鏡觀察到矽以原子等級至微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造。

另外，以 $\text{Cu-K}\alpha$ 射線之 X 射線繞射觀察到屬於矽、矽酸鋰之峰，矽結晶大小為 13nm ，可確認矽結晶成長受到抑制。另外， $I(\text{SiC})/I(\text{Si})=0.011$ ，可確認 SiC 之生成受到抑制。

(比較例 1)

以與實施例 1 相同之方法，獲得矽結晶大小為 4nm 之矽-矽氧化物系複合體粉末。

與實施例 1 同樣，使該矽-矽氧化物系複合體粉末經熱 CVD 處理，獲得被覆碳量為 5% 之經碳被覆之矽-矽氧化物系複合體粉末。該粉末之矽結晶大小為 7nm 。

未對其摻雜鋰而直接作為非水電解質蓄電池用負極材料。

(比較例 2)

實施例 1 中，除使進行熱 CVD 步驟（以 1100°C 進行 5 小時）與鋰摻雜步驟（使用氫化鋰，氫化鋰：矽-矽氧化物系複合體 = 1：10， 600°C 加熱且保持 1 小時）之順序相反以外，餘以相同條件，製作非水電解質蓄電池用負極材料，且進行同樣之評價。

所得非水電解質蓄電池用負極材料之 $\text{Cu-K}\alpha$ 射線之 X 射線繞射之結果，矽結晶大小為 37nm ，可知因鋰而促進矽之結晶成長。

且 $I(\text{SiC})/I(\text{Si})=0.034$ ，確定 SiC 大量生成。該

X 射線繞射圖示於圖 3。

(比較例 3、4、5)

比較例 2 中，除熱 CVD 處理步驟之溫度・時間為於 1300℃下 1 小時（比較例 3）、於 1300℃下 10 小時（比較例 4）、於 800℃下 120 小時（比較例 5）以外，餘以相同之條件，製作非水電解質蓄電池用負極材料，且進行同樣之評價。

結果，矽結晶大小分別為 45nm（比較例 3）、60nm（比較例 4）、35nm（比較例 5），可知與比較例 2 同樣因鋰而促進矽之結晶成長。

且 $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) = 0.041$ （比較例 3）、 0.050 （比較例 4）、 0.034 （比較例 5），確認 SiC 大量生成。

(比較例 6)

比較例 2 中，除氫化鋰：矽-矽氧化物系複合體（碳除外）=1：2000（質量比）以外，餘以相同條件製作非水電解質蓄電池用負極材料，且進行相同之評價。

結果，矽結晶大小為 34nm，可知儘管鋰摻雜量少但與比較例 2-5 同樣矽之結晶成長受到促進。

且 $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) = 0.032$ ，確認 SiC 大量生成。

[電池評價]

作為鋰離子蓄電池負極活性物質之評價於所有實施例

及比較例均相同，以下述方法・順序進行。

首先，將鱗片狀石墨粉（平均粒徑 $D_{50}=5\ \mu\text{m}$ ）以使鱗片狀石墨之碳與非水電解質蓄電池用負極材料之被覆碳之合計成爲 42% 之方式添加於所得非水電解質蓄電池用負極材料 20g 中，製造混合物。

於該混合物中添加換算固體成分爲 10% 之信越化學工業（股）製造之黏結劑 KSC-4011，在 20°C 以下之溫度成爲漿料。接著添加 N-甲基吡咯烷酮進行黏度之調整，快速地將該漿料塗佈於厚度 $20\ \mu\text{m}$ 之銅箔上，在 120°C 乾燥 1 小時後，以輥壓機加壓成形電極，最後沖壓成 2cm^2 作爲負極，此處，測定負極之質量，自其減掉銅箔與鱗片狀石墨及黏結劑之質量，求得負極材料之質量。

接著，爲了評價所得負極之充放電特性，於對極使用鋰箔，使用在碳酸乙烯酯與 1,2-二甲氧基乙烷之 1/1（體積比）混合液中以 1 莫耳/L 之濃度溶解六氟化磷鋰而成之非水電解質溶液作爲非水電解質，隔離材係使用厚度 $30\ \mu\text{m}$ 之聚乙烯製微多孔質薄膜，製作評價用之鋰離子蓄電池。

接著將製作之鋰離子蓄電池在室溫下放置一晚後，使用蓄電池充放電試驗裝置（Nagano（股）製造），在室溫以 1.5mA 之定電流進行充電直至試驗電池之電壓達到 5mV 爲止，達到 5mV 後，以使電池電壓維持在 5mV 之方式減少電流進行充電。接著，在電流值低於 $200\ \mu\text{A}$ 之時點結束充電。以 0.6mA 之定電流進行放電，在電池電壓

高於 2.0V 之時點結束放電。

自如此獲得之充電及放電容量減掉鱗片狀石墨粉之充電及放電容量，求得負極材料每單位質量之充電及放電容量。

$$\text{每質量容量 (mAh/g)} = \frac{\text{負極材料之放電容量 (mAh)}}{\text{負極材料之質量 (g)}}$$

$$\text{初次效率 (\%)} = \frac{\text{負極材料之放電容量 (mAh)}}{\text{負極材料之充電容量 (mAh)}} \times 100$$

接著，重複以上之充放電試驗，進行評價用鋰離子蓄電池之充放電試驗 50 次，進行循環耐久性之評價。

$$\text{容量保持率 (\%)} = \frac{\text{循環 50 次後之負極材料之放電容量 (mAh)}}{\text{初次之負極材料之放電容量 (mAh)}} \times 100$$

以上述方法評價實施例 1-4 及比較例 1-6 之非水電解質蓄電池用負極材料，結果示於表 1。

[表 1]

	每質量容量 (mAh/g)	初次效率 (%)	容量保持率 (%)	結果
實施例1	1370	85	89	良好
實施例2	1430	76	89	良好
實施例3	1400	86	81	良好
實施例4	870	85	93	良好
比較例1	1500	66	90	初次效率低
比較例2	1320	84	35	循環耐久性差
比較例3	1310	83	30	循環耐久性差
比較例4	1300	80	18	循環耐久性差
比較例5	1330	84	36	循環耐久性差
比較例6	1400	69	39	循環耐久性差

如表 1 所示，於碳被覆後摻雜鋰，滿足 $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) \leq 0.03$ 之關係之實施例 1-4 之負極材料，判斷每質量之容量・初次效率・50 次循環後之容量保持率（循環耐久性）均為良好之值。

相對於此，未摻雜鋰之比較例 1 之初次效率差，且 $I(\text{SiC})/I(\text{Si})$ 之值大於 0.03 之比較例 2-6，雖然每質量容量或初次效率沒問題，但循環耐久性差，SiC 之生成量多，判斷在作為負極材料之特性上會有問題。

如此，若於碳被覆後摻雜鋰，則即使熱 CVD 溫度高且鋰之摻雜量亦多，SiC 之生成亦受到抑制，且 $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) \leq 0.03$ ，故判斷成為電池特性良好者。

相對於此，摻雜鋰後進行熱 CVD 處理時，即使熱 CVD 處理溫度低且鋰摻雜量亦少，仍生成較多的 SiC，且 $I(\text{SiC})/I(\text{Si})$ 大於 0.03，故判斷無法成為電池特性良好者。

且，本發明並不限於上述實施形態。上述實施型態

修正頁

僅為例示，凡具有與本發明之申請專利範圍中所述之技術想法實質上相同構成，且發揮相同之作用效果者，不管任一者均包含於本發明之技術範圍中。

【圖式簡單說明】

圖 1 為顯示實施例 1 之非水電解質蓄電池用負極材料之 X 射線繞射圖之圖。

圖 2 為顯示實施例 2 之非水電解質蓄電池用負極材料之 X 射線繞射圖之圖。

圖 3 為顯示比較例 2 之非水電解質蓄電池用負極材料之 X 射線繞射圖之圖。

空白頁

七、申請專利範圍：

1. 一種非水電解質蓄電池用負極材料，其為使用非水電解質之蓄電池用負極材料，其特徵為至少由矽-矽氧化物系複合體，與以熱 CVD 處理被覆於該矽-矽氧化物系複合體表面之碳被膜所構成，

至少前述矽-矽氧化物系複合體中摻雜有鋰，且 Cu-K α 射線之 X 射線繞射中 $2\theta = 35.8 \pm 0.2^\circ$ 之屬於 SiC 之峰強度 $I(\text{SiC})$ 與 $2\theta = 28.4 \pm 0.2^\circ$ 之屬於 Si 之峰強度 $I(\text{Si})$ 之比 $I(\text{SiC})/I(\text{Si})$ 滿足 $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) \leq 0.03$ 之關係者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之非水電解質蓄電池用負極材料，其中前述非水電解質蓄電池用負極材料為進一步在前述 Cu-K α 射線之 X 射線繞射中觀察到屬於鋁酸鋰之峰者。

3. 一種鋰離子蓄電池，其係至少由正極、負極及鋰離子導電性非水電解質所組成之鋰離子蓄電池，其特徵為前述負極係使用如申請專利範圍第 1 或 2 項之非水電解質蓄電池用負極材料。

4. 一種非水電解質蓄電池用負極材料之製造方法，其係使用非水電解質之蓄電池用負極材料之製造方法，其特徵為至少：

於由氧化矽與矽-矽氧化物系複合體之至少任一方所成之粉末之表面上以熱 CVD 處理來被覆碳，

混合該被覆碳後之粉末與鋰摻雜劑後，經加熱而對該

被覆碳後之粉末中摻雜鋰。

5. 如申請專利範圍第 4 項之非水電解質蓄電池用負極材料之製造方法，其中前述鋰摻雜劑係使用氫化鋰及／或氫化鋰鋁。

6. 如申請專利範圍第 4 或 5 項之非水電解質蓄電池用負極材料之製造方法，其係在前述熱 CVD 處理時之溫度以下之溫度進行前述鋰摻雜。

7. 如申請專利範圍第 4 或 5 項之非水電解質蓄電池用負極材料之製造方法，其中使前述鋰摻雜之溫度成爲 800°C 以下。

8. 如申請專利範圍第 4 或 5 項之非水電解質蓄電池用負極材料之製造方法，其中使前述熱 CVD 處理溫度成爲 800°C 以上。

圖1

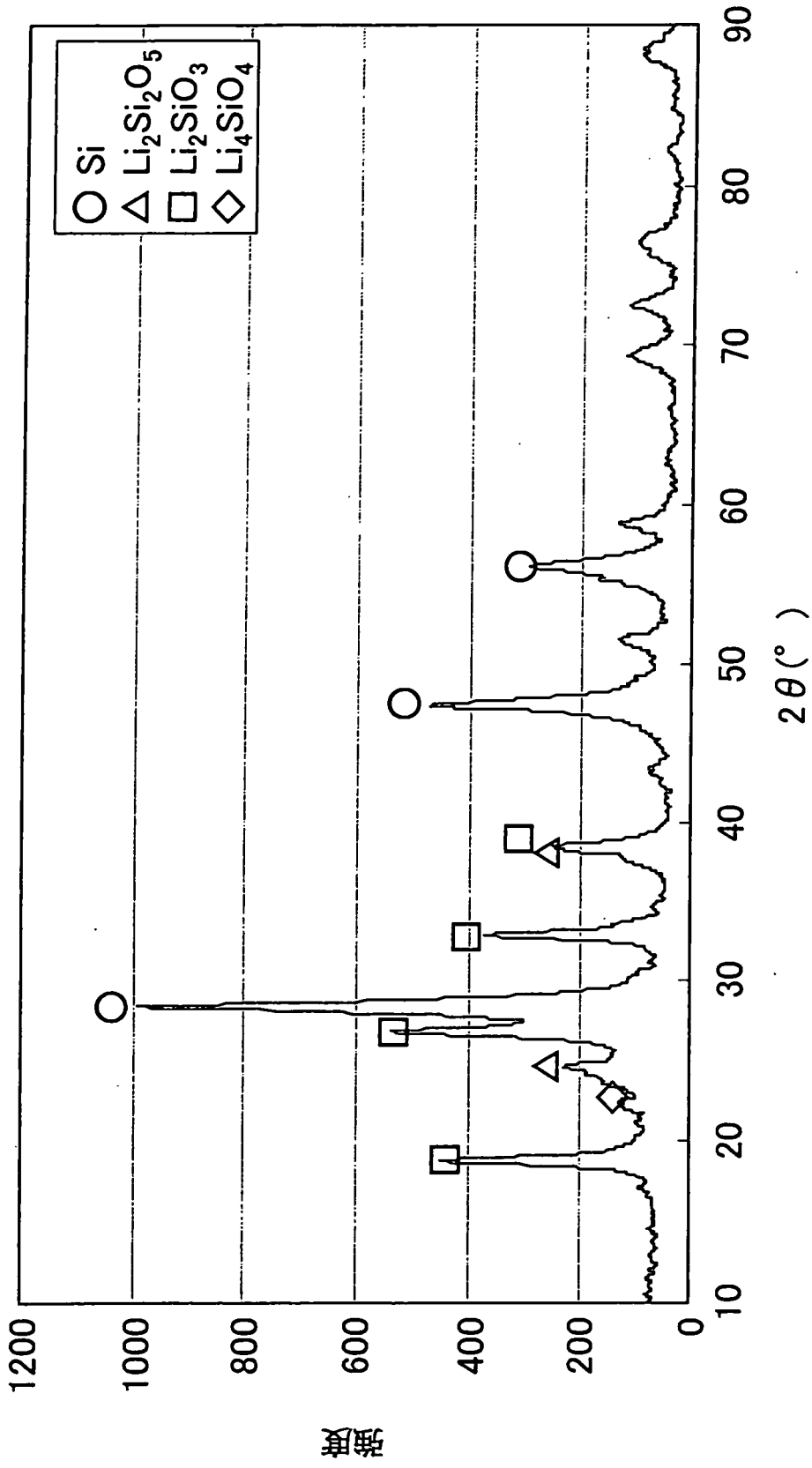


圖2

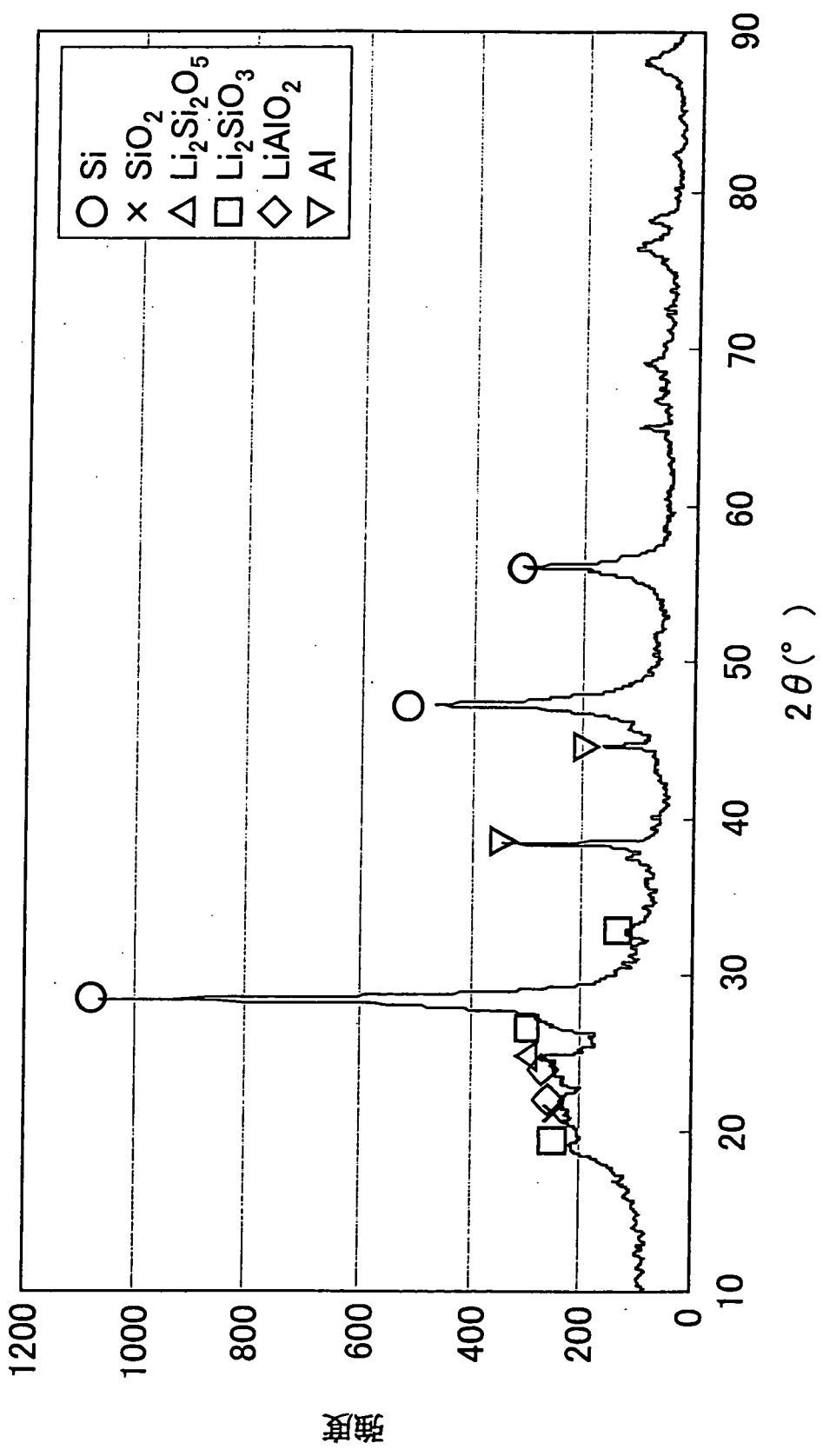


圖3

