



(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 I851625 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：108142496

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 22 日

(51)Int. Cl. : H01M4/38 (2006.01)

C01B33/02 (2006.01)

H01M4/36 (2006.01)

H01M4/58 (2010.01)

(30)優先權：2018/12/19 日本

JP2018-237348

(71)申請人：日商 D I C 股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：諸培新 ZHU, PEIXIN (CN)；川瀨賢一 KAWASE, KENICHI (JP)；大塚俊一
OOTSUKA, SHUNICHI (JP)；生熊崇人 IKUMA, TAKAHITO (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

US 2017/0025668A1

US 2017/0149059A1

US 2018/0323424A1

審查人員：林偉

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 34 頁

(54)名稱

矽奈米粒子及使用其之非水二次電池負極用活性物質、以及二次電池

(57)摘要

本發明可獲得一種較大地有助於負極活性物質之性能提高之矽奈米粒子，及可提供兼具優異之充放電容量、優異之首次庫侖效率、優異之反覆充放電時之容量維持率的電池之負極活性物質。本發明係關於一種鋰離子二次電池負極活性物質用矽奈米粒子、鋰離子二次電池負極活性物質、鋰離子二次電池用負極、及鋰離子二次電池，其中，鋰離子二次電池負極活性物質用矽奈米粒子之²⁹Si-NMR 之波峰為-80 ppm 之中心具有 20 ppm ~ 50 ppm 之半值寬，且展寬至 50 ppm ~ -150 ppm 之範圍，進而長軸方向之長度為 70 ~ 300 nm 且厚度為 15 ~ 70 nm 以下；且鋰離子二次電池負極活性物質係內包有上述矽奈米粒子之矽系無機化合物，且該矽系無機化合物具有歸屬於 SiC₄ 之鍵結結構單位之²⁹Si-NMR 波峰，當量構成比[SiC₄ 鍵/ (SiC₄ 鍵結結構單位 + D 單位 (SiO₂C₂) + T 單位 (SiO₃C) + Q 單位 (SiO₄))]為 0.05 ~ 0.55 之範圍；且鋰離子二次電池用負極含有上述負極活性物質；且鋰離子二次電池具有上述負極。

無

指定代表圖：

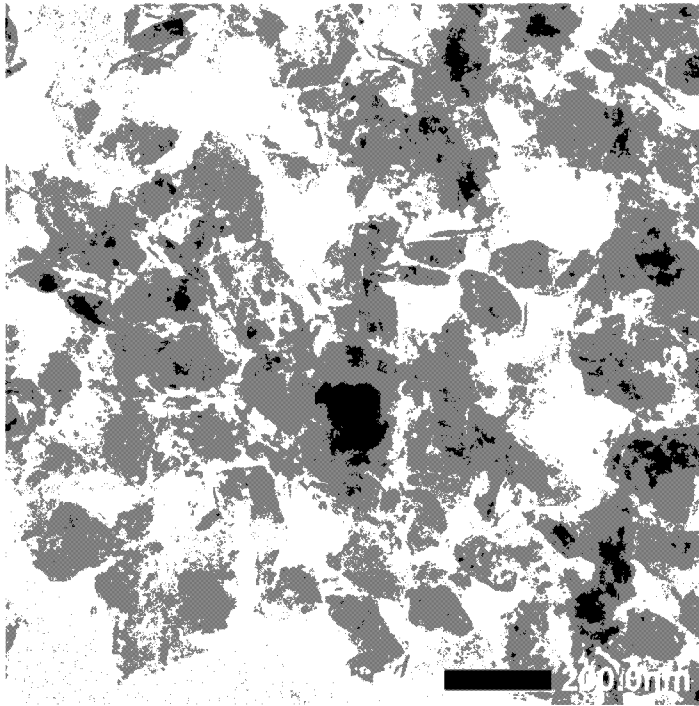


圖1



I851625

【發明摘要】

【中文發明名稱】 矽奈米粒子及使用其之非水二次電池負極用活性物質、
以及二次電池

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明可獲得一種較大地有助於負極活性物質之性能提高之矽奈米粒子，及可提供兼具優異之充放電容量、優異之首次庫侖效率、優異之反覆充放電時之容量維持率的電池之負極活性物質。

本發明係關於一種鋰離子二次電池負極活性物質用矽奈米粒子、鋰離子二次電池負極活性物質、鋰離子二次電池用負極、及鋰離子二次電池，其中，鋰離子二次電池負極活性物質用矽奈米粒子之²⁹Si-NMR之波峰為-80 ppm之中心具有20 ppm~50 ppm之半值寬，且展寬至50 ppm~-150 ppm之範圍，進而長軸方向之長度為70~300 nm且厚度為15~70 nm以下；且鋰離子二次電池負極活性物質係內包有上述矽奈米粒子之矽系無機化合物，且該矽系無機化合物具有歸屬於SiC₄之鍵結結構單位之²⁹Si-NMR波峰，當量構成比[SiC₄鍵/(SiC₄鍵結結構單位+D單位(SiO₂C₂)+T單位(SiO₃C)+Q單位(SiO₄))]為0.05~0.55之範圍；且鋰離子二次電池用負極含有上述負極活性物質；且鋰離子二次電池具有上述負極。

【英文】

無

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 矽奈米粒子及使用其之非水二次電池負極用活性物質、
以及二次電池

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種矽奈米粒子及使用其之負極活性物質、以及鋰離子二次電池。

【先前技術】

【0002】 近年來，伴隨智慧型手機等可攜式電子機器之普及，小型、高容量二次電池之需求高漲。其中，關於鋰離子二次電池（有時記為LIB），正在推進面向電動汽車（EV）之急速發展，且於產業上之利用範圍不斷擴張。廣泛使用碳類之石墨活性物質（天然、人工）作為鋰離子二次電池之負極材，但石墨之理論容量密度較低（372 mAh/g），藉由鋰離子二次電池構成技術之推進，使得電池容量提高接近極限。

【0003】 由於矽（Si）可與金屬鋰形成合金（金屬間化合物），故能夠電化學性地吸藏釋放鋰離子。關於鋰離子之吸藏釋放容量，於形成 Li_2Si_5 之情形時之理論容量為4200 mAh/g，能夠遠超石墨之負極實現高容量化。

【0004】 然而，矽會伴隨鋰離子之吸藏釋放，產生3倍～4倍之大的體積變化。因此，於進行充放電循環之情形時，有由於反覆膨脹收縮，故使得矽崩解、粉碎，無法獲得良好之循環壽命之課題。

【0005】 已知有若使矽粒子小粒徑化，則於使鋰離子插入、脫出時能夠避免機械性之結構破壞。然而，會產生以下新問題：由於電極材中所使用之矽

奈米粒子之一部分被空間性/電性地孤立，故電池之壽命特性顯著地劣化。又，有以下問題：伴隨矽奈米粒子之小粒徑化，比表面積變大為數十 m^2/g 以上，於進行充放電時，與之成正比地於表面上亦生成較多之固相界面電解質分解物（以下，稱為SEI，為不可逆容量發生之主要原因），首次庫侖效率大幅地降低。

【0006】 為了解決問題，正在開發二維矽結構體。專利文獻1～2中，記載有一種使用縱橫比為1～20之扁片矽或鱗片狀矽之負極材料。專利文獻3中，有於醇存在下，利用 CaSi_2 之酸處理製得之層狀矽化合物之記述。又，藉由矽酸鹽層狀化合物之解離及與金屬Mg之還原反應，獲得矽奈米片，亦確認了充放電特性之改善（非專利文獻1）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】 專利文獻1：日本特開2018-110076號公報

專利文獻2：日本特開2018-113187號公報

專利文獻3：日本特開2017-7908號公報

[非專利文獻]

【0008】 非專利文獻1：Song Chen, et al., “Scalable 2D Mesoporous Silicon Nano sheets for High-Performance Lithium-ion Battery Anode”, Small, 2018, 14, 1703361.

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】 且說，關於上述專利文獻1～2中所記載之鱗片狀或扁平狀矽，為了改善導電性，採取進行石墨烯等碳覆膜之對策，於將其作為負極材料之情

形時，因碳層之空隙使得矽暴露於電解液，故於Si表面上形成SEI，因此有電池之長期充放電性能下降之虞。

關於專利文獻3中所記載之利用化學手法處理所製得之層狀矽化合物，由於層狀結構之徹底解離較困難，故推測大粒徑矽之殘留與雜質之排除成為較大之課題，循環特性之改善受限。

又，關於非專利文獻1中所記載之多孔質矽奈米片，由於其係藉由使經解離之層狀矽酸鹽利用金屬Mg進行還原而獲得者，故比表面積非常高，Mg系雜質之大量殘留亦視為問題。

鑒於上述實情，本發明所欲解決之課題在於：提供一種具有優異之充放電特性（充放電容量，首次庫侖效率及循環特性）之非水二次電池負極活性物質用矽奈米粒子、使用其之非水二次電池負極活性物質、及二次電池。

[解決課題之技術手段]

【0010】 本發明人為了解決上述問題，為了最大限度地發揮矽之高容量特性，著眼於矽粒子之形狀與表面狀態之控制、或內包有該矽粒子之負極活性物質之構成，反覆努力研究，結果發現：以矽粒子具有特定狀態（表面狀態、尺寸、形狀等），又，由內包有該矽奈米粒子之矽系無機化合物所組成的負極活性物質具有矽元素之特定之化學鍵結狀態為特徵，以此發揮優異之充放電特性，從而完成本發明。

【0011】 即，本發明係關於一種鋰離子二次電池負極活性物質用矽奈米粒子，其²⁹Si-NMR之波峰為-80 ppm之中心具有20 ppm～50 ppm之半值寬，且展寬至50 ppm～-150 ppm之範圍，又，長軸方向之長度為70～300 nm且厚度為15～70 nm以下，進而，厚度/長度為0.5以下。

又，本發明係關於一種鋰離子二次電池負極活性物質，其係內包有本發明之矽奈米粒子之矽系無機化合物，且該矽系無機化合物具有歸屬於SiC₄之鍵結

結構單位之 ^{29}Si -NMR波峰，當量構成比 $[\text{SiC}_4\text{鍵}/(\text{SiC}_4\text{鍵結構單位} + \text{D單位}(\text{SiO}_2\text{C}_2) + \text{T單位}(\text{SiO}_3\text{C}) + \text{Q單位}(\text{SiO}_4))]$ 為0.05~0.55之範圍。

又，本發明係關於一種負極，其含有本發明之負極活性物質。

又，本發明係關於一種二次電池，其係使用含有本發明之負極活性物質之負極而成。

【0012】 使用本發明之矽奈米粒子之負極活性物質可獲得優異之充放電特性。具體而言，可同時地以高水準表現出充放電容量與首次庫侖效率、及循環特性。

【圖式簡單說明】

【0013】

[圖1]係實施例1之矽奈米粒子之穿透式電子顯微鏡（TEM）圖像。

[圖2]係實施例1之矽奈米粒子之 ^{29}Si -NMR光譜之線圖。

【實施方式】

【0014】 以下，對本發明詳細地進行說明。但本發明並非限定於以下實施形態。下述實施形態中，其構成要素（亦包括要素步驟等）除尤其明確表明之情形以外，並非必須。關於數值及其範圍亦同樣不限制本發明。又，於本說明書中所揭示之技術性之思想之範圍內，能夠進行各種之變更及修正。

【0015】 本發明提供以下發明。

1.一種鋰離子二次電池負極活性物質用矽奈米粒子，其 ^{29}Si -NMR之波峰以-80 ppm為中心，具有20 ppm~50 ppm之半值寬，且展寬至50 ppm~-150 ppm之範圍，進而，長軸方向之長度為70~300 nm且厚度為15~70 nm以下。

2.如上述1所記載之鋰離子二次電池負極活性物質用矽奈米粒子，其中，厚

度/長度為0.5以下。

3.一種鋰離子二次電池負極活性物質，其係內包有上述1或2所記載之矽奈米粒子之矽系無機化合物，且該矽系無機化合物具有歸屬於 SiC_4 之鍵結結構單位之 ^{29}Si -NMR波峰，當量構成比 $[\text{SiC}_4\text{鍵}/(\text{SiC}_4\text{鍵結結構單位} + \text{D單位}(\text{SiO}_2\text{C}_2) + \text{T單位}(\text{SiO}_3\text{C}) + \text{Q單位}(\text{SiO}_4))]$ 為0.05~0.55之範圍。

4.如上述3所記載之鋰離子二次電池負極活性物質，其於大氣中至 1000°C 為止之熱解重量損失為5質量%以上且60質量%以下之範圍。

5.如上述3或4所記載之鋰離子二次電池負極活性物質，其體積平均粒徑(D50)為 $1.0\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ ，根據氮吸附測定而求出之比表面積為 $1.0\ \text{m}^2/\text{g} \sim 20\ \text{m}^2/\text{g}$ 。

6.一種鋰離子二次電池用負極，其含有上述3至5中任一項所記載之鋰離子電池負極活性物質。

7.一種鋰離子二次電池，其具有上述6所記載之負極。

【0016】 且說，由含有本發明之矽奈米粒子之矽系無機化合物所構成之鋰離子負極活性物質具有以下特徵：除如上所述般之矽奈米粒子具有小尺寸且特定之形態以外，亦可形成適量之 SiC_4 結構體。於進行充放電時，假定矽之粉碎顯著地得到抑制，並且關於片材之形狀，於厚度方向之矽粒子體積膨脹相對較小。因此，認為分散有矽奈米粒子之負極活性物質之體積變化有效地得到了抑制。進而，由於容易地形成於矽奈米粒子之表面上及周邊之 SiC_4 結構層有時發揮抑制SEI之形成之作用，故認為負極活性物質之充放電特性（充放電容量、首次庫侖效率、循環特性）可大幅地得到提高。

【0017】 <矽奈米粒子>

本發明之矽奈米粒子之最大之特徵在於：以 ^{29}Si -核磁共振裝置（以下，稱為NMR）之波峰約以-80 ppm之位置為中心，具有20 ppm~50 ppm之半值寬，

且展寬至50 ppm~-150 ppm之範圍；且進而較佳為長軸方向之長度為70~300 nm且厚度為15~70 nm以下。

如上所述，以波峰為最大強度之波峰位置（ppm）為中心，以一定寬度（分佈），於0 ppm側及/或-200 ppm側具有尾跡，其暗示除單一成分矽以外存在數個化學鍵。

位於-80 ppm附近之波峰係歸屬於單一成分矽之結構者。聯想到以其為中心，具有20 ppm~50 ppm之半值寬，且展寬化至50 ppm~-150 ppm之範圍而成之²⁹Si-NMR光譜係以單一成分矽之化學鍵作為主要成分，且歸屬於多樣之矽之化學鍵結狀態者。根據有機矽化合物之NMR基礎知識，假定於本發明之矽奈米粒子之表面上分別微量地含有有機矽烷（基本化學鍵構成單位：Si-R）或矽氧烷（基本化學鍵構成單位：Si-O-(R₁、R₂、R₃)；Si-O₂-(R₁、R₂)；Si-O₃-R）等特定結構。關於上述各種官能基（R、R₁、R₂、R₃），無特別限定，可列舉：羥基、羧基、胺基、醯胺基、偶氮基等。又，可知由於解析手段精度之極限等使得定量地鑑定上述化學鍵結構較為困難，但該構成特徵與獲得矽奈米粒子之步驟具有關聯性。

粉體樣品之²⁹Si-NMR光譜係使用固體NMR裝置能夠容易地獲得者，本說明書之固體NMR測定係使用日本電子股份有限公司JEOL製造之裝置（JNM-ECA600）而實施。

若使用具有更高分解能力之固體NMR裝置測定²⁹Si-NMR光譜，則預測於線圖上之上述約-80 ppm之位置具有最大強度，且以其為中心進行尾跡之一波峰可於該尾跡區域內進行分離。

【0018】 又，本發明之矽奈米粒子之厚度/長度（即，縱橫比）較佳為0.5以下。由於超過上述所記載之範圍之大尺寸之矽粒子會變為較大之結塊，於進行充放電時易引起粉碎現象，故假定會有活性物質之充放電性能下降之傾向。

另一方面，由於偏離上述範圍之小尺寸之矽粒子過細，故會引起矽粒子彼此易凝集之現象。因此，變得較難使小粒子矽均勻地分散於活性物質中，又，亦有微小粒子之表面活性能量較高，活性物質於高溫煅燒時於小粒子矽之表面上產生較多之副產物等之傾向，其會造成充放電性能之大幅下降。

【0019】 關於矽奈米粒子之形態，能夠利用動態光散射法測定平均粒徑，藉由使用穿透式電子顯微鏡（TEM）或場發射掃描電子顯微鏡（FE-SEM）之解析手段，從而可更加容易且精密地鑑定如上述般之厚度/長度等樣品之形態（尺寸、形狀等）。再者，於內包有矽奈米粒子之負極活性物質粉末之情形時，可利用聚焦離子束（FIB）對樣品進行切割，對剖面進行FE-SEM觀察，或可對樣品進行切片加工，藉由TEM觀察鑑定矽粒子之狀態。

本發明中所規定之矽奈米粒子之尺寸範圍係以反映於TEM圖像之視野內的樣品之主要部分50粒子為基準計算出之結果。正因亦有觀察視野之極限，故本發明之矽粒子亦可具有偏離上述範圍之尺寸。

【0020】 本發明之矽奈米粒子可添加至公知常用之負極活性物質使用。本發明中之負極活性物質包括上述矽奈米粒子、及其他矽系無機化合物，該矽奈米粒子較佳為具有內包於其他矽系無機化合物之結構。作為內包有矽奈米粒子之其他矽系無機化合物，例如可列舉：SiC（碳化矽）、SiOC（碳氧化矽）等。

由內包有本發明之矽奈米粒子之矽系無機化合物所組成的負極活性物質具有歸屬於SiC₄之鍵結結構單位之²⁹Si-NMR波峰，當量構成比[SiC₄鍵/（SiC₄鍵結結構單位+D單位（SiO₂C₂）+T單位（SiO₃C）+Q單位（SiO₄））]為0.05～0.55之範圍。由於SiC₄之化學鍵歸屬於碳化矽之結構，故SiC₄之當量構成比係可直接反映碳化矽之相對量之參數。

SiC₄之當量構成比較佳為0.05～0.55之範圍。若低於0.05，則碳化矽之相對

量變得不足，進行充放電時對於矽奈米粒子之保護效果不充分，因此，有時因形成SEI而使得循環性能下降。另一方面，於大於0.55之情形時，無法與鋰離子進行反應之碳化矽之相對量變多，雖能夠獲得循環性能之大幅之改善，但有充放電容量與首次庫侖效率大幅地下降之虞。

【0021】 本發明之負極活性物質中存在有游離碳，於大氣中易被熱解，可根據熱重量損失值算出游離碳之存在量。藉由使用熱重量示差熱分析裝置 Thermogravimeter-Differential Thermal Analyzer (TG-DTA)，從而容易地鑑定出熱解重量損失。

隨著游離碳於大氣中、大約600℃～900℃之溫度範圍熱解，發生急遽之重量減少。TG-DTA測定之最高溫度無特別限定，為了使熱解反應徹底，於大氣中，較佳為以至1000℃為止之條件下進行TG-DTA測定。根據上述理由，所獲得之重量損失之值表示游離碳之存在量。作為本發明之碳量，為5質量%～60質量%之範圍，更佳為8質量%～50質量%。

【0022】 本發明之負極活性物質之體積平均粒徑（D50）較佳為1.0 μm～20 μm，更佳為1.0 μm～15 μm。若負極活性物質之體積平均粒徑為1.0 μm以上，則有能夠獲得充分之振實密度、及作為負極活性物質漿料時良好之塗佈性之傾向。另一方面，若負極活性物質之體積平均粒徑為20 μm以下，則有鋰離子自負極活性物質之表面向內部擴散之距離不會過得變長，且二次電池之輸入輸出特性良好地得到維持之傾向。

【0023】 負極活性物質之體積平均粒徑（D50）係於負極活性物質之粒徑分佈中，於自小徑側描繪體積累積分佈曲線之情形時，變為累積50%時之粒徑。體積平均粒徑（D50）可利用雷射繞射式粒度分佈測定裝置（例如，島津製作所股份有限公司製造，SALD-3000J）進行測定。

【0024】 本發明之負極活性物質之根據BET「布魯諾－埃梅特－特勒」

氮吸附測定而求出之比表面積較佳為 $1.0 \text{ m}^2/\text{g} \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $2 \text{ m}^2/\text{g} \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ，進而較佳為 $2 \text{ m}^2/\text{g} \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。若負極活性物質之比表面積為 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，則電解液與黏合劑之消耗量變多，因此，有會對實際電池之操作造成阻礙之虞。

BET之測定可藉由使用通用之比表面積測定裝置而容易地實施。

【0025】 藉由將體積平均粒徑（D50）設為 $1.0 \text{ }\mu\text{m} \sim 20 \text{ }\mu\text{m}$ ，且將根據氮吸附測定而求出之比表面積設為 $1.0 \text{ m}^2/\text{g} \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ，從而可達成上述兩者之技術性效果之任一者。

【0026】 <製法之說明>

以下，對製造本發明之負極活性物質之方法進行說明。

【0027】 <矽奈米粒子懸浮液之製作>

作為本發明之矽奈米粒子之製法，無特別限定之手法，亦可使用矽合成之增層法（build-up）或矽粉碎之擊穿（break-down）製程。關於利用增層法而獲得之矽奈米粒子，為了防止矽表面過氧化等利用界面活性劑之有機矽烷進行表面修飾處理即可。粉碎式之擊穿製程中，於使用濕式粉末粉碎裝置之情形時，有機溶劑亦可為了促進矽粒子之粉碎而使用分散劑。作為濕式粉碎裝置，無特別限定，可列舉：輥磨機、噴射磨機、高速旋轉粉碎機、容器驅動型研磨機、珠磨機等。

【0028】 濕式之上述製造方法中可使用任意溶劑。作為有機溶劑，無特別限定，不與矽發生化學反應即可。例如可列舉：酮類之丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、二異丁基酮；醇類之乙醇、甲醇、正丙醇、異丙醇；芳香族之苯、甲苯、二甲苯等。

【0029】 上述製造方法中之分散劑之種類無特別限定，可使用水系或非水系之公知常用之市售製品，為了避免矽粒子之表面過度氧化，較佳為使用非

水系分散劑。非水系分散劑之種類可例示有：高分子型（聚醚系、聚伸烷基聚胺系、多羧酸部分烷基酯系等）、低分子型（多元醇酯系、烷基聚胺系等）、無機型之多磷酸鹽系等。

【0030】 <負極活性物質前驅體之製作>

本發明之負極活性物質之製造方法無特別限制，於利用濕式法進行製造之情形時，例如可藉由經過以下步驟製造本發明之負極活性物質：步驟1，其藉由使上述所記載之矽奈米粒子之懸浮液、聚矽氧烷化合物、及碳源樹脂混合、分散後，使其乾燥，從而獲得混合體；步驟2，其藉由使上述步驟1中所獲得之混合體於不活性環境中進行煅燒，從而獲得煅燒物；及步驟3，其藉由使上述步驟2中所獲得之煅燒物粉碎，從而獲得負極活性物質。根據該製造方法，可容易地獲得含有碳，且具有矽奈米粒子內包於矽系無機化合物而成之結構之負極活性物質。

【0031】 <各步驟之說明>

<步驟1>

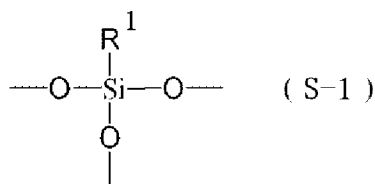
【0032】 上述所記載之矽奈米粒子懸浮液之濃度無特別限定，為5～40質量%之範圍，更佳為製備為10～30質量%。

作為本發明之負極活性物質製作中所使用之聚矽氧烷化合物，若為至少含有1個聚碳矽烷、聚矽氮烷、聚矽烷及聚矽氧烷結構之樹脂，則無特別限定。可為該等單獨之樹脂，亦可為具有並將其製成片段，與其他聚合物片段化學性地鍵結而成之複合型樹脂。包括複合化之形態為接枝、嵌段、無規、交替等之共聚物。例如可列舉：具有聚矽氧烷片段化學性地鍵結於聚合物片段之側鏈而成之接枝結構之複合樹脂，具有聚矽氧烷片段化學性地鍵結於聚合物片段之末端而成之嵌段結構之複合樹脂等。

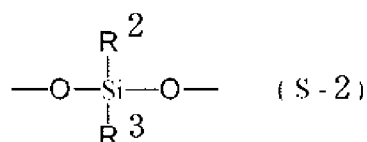
【0033】 上述聚矽氧烷片段較佳為具有下述通式（S-1）及/或下述通式

(S-2) 所表示之結構單位。

【0034】



【0035】



【0036】 (上述通式 (S-1) 及 (S-2) 中, R^1 表示芳烴取代基或烷基。 R^2 及 R^3 分別表示烷基、環烷基、芳基或芳烷基)。

【0037】 作為上述烷基, 例如可列舉: 甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、異戊基、新戊基、三級戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、己基、異己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基等。作為上述環烷基, 例如可列舉: 環丙基、環丁基、環戊基、環己基等。

【0038】 作為上述芳基, 例如可列舉: 苯基、萘基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙烯基苯基、3-異丙基苯基等。

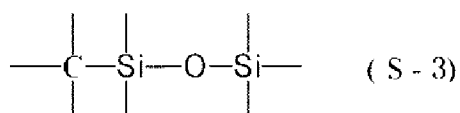
【0039】 作為上述芳烷基, 例如可列舉: 苄基、二苯基甲基、萘基甲基等。

【0040】 作為上述聚矽氧烷化合物所具有之聚矽氧烷片段以外之聚合物片段, 例如可列舉: 丙烯酸聚合物、氟化烯烴聚合物、乙烯酯聚合物、芳香族系乙烯聚合物、聚烯烴聚合物等乙烯聚合物片段; 或聚胺酯 (polyurethane) 聚合物片段、聚酯聚合物片段、聚醚聚合物片段等聚合物片段等。其中, 較佳為

乙烯聚合物片段。

【0041】 上述聚矽氧烷化合物可為聚矽氧烷片段與聚合物片段以下述結構式 (S-3) 所表示之結構進行鍵結而成之複合樹脂，亦可具有三維網狀之聚矽氧烷結構。

【0042】



【0043】 (式中，碳原子係構成聚合物片段者，2個矽原子係構成聚矽氧烷片段者)。

【0044】 上述聚矽氧烷化合物所具有之聚矽氧烷片段亦可於該聚矽氧烷片段中具有聚合性雙鍵等能夠藉由加熱而進行反應之官能基。藉由於熱解前對聚矽氧烷化合物進行加熱處理，從而進行交聯反應，製成固體狀，藉此可容易地進行熱解處理。

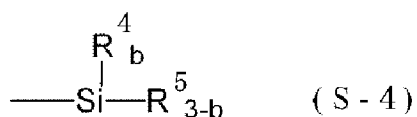
【0045】 作為上述聚合性雙鍵，例如可列舉：乙烯基或(甲基)丙烯醯基等。聚合性雙鍵於聚矽氧烷片段中較佳為存在有2個以上，更佳為存在有3～200個，進而較佳為存在有3～50個。又，藉由使用存在有2個以上聚合性雙鍵之複合樹脂作為聚矽氧烷化合物，從而可容易地進行交聯反應。

【0046】 上述聚矽氧烷片段亦可具有矽烷醇基及/或水解性矽烷基。作為水解性矽烷基中之水解性基，例如可列舉：鹵素原子、烷氧基、經取代之烷氧基、醯氧基、苯氧基、巰基、胺基、醯胺基、胺氧基、亞胺氧基、烯氧基等，藉由該等基進行水解，從而使得水解性矽烷基變為矽烷醇基。藉由與上述熱硬化反應並行地於矽烷醇基中之羥基或水解性矽烷基中之上述水解性基之間進行水解縮合反應，從而可獲得固體狀之聚矽氧烷化合物。

【0047】 本發明中之所謂矽烷醇基，係指具有直接鍵結於矽原子之羥基之含有矽之基。本發明中之所謂水解性矽烷基，係指具有直接鍵結於矽原子之

水解性基之含有矽之基，具體而言，例如可列舉下述通式（S-4）所表示之基。

【0048】



【0049】（式中， R^4 係烷基、芳基或芳烷基等1價有機基， R^5 係鹵素原子、烷氧基、醯氧基、烯丙氧基、巰基、胺基、醯胺基、胺氧基、亞胺氧基或烯氧基。又， b 為0~2之整數）。

【0050】作為上述烷基，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、異戊基、新戊基、三級戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、己基、異己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基等。

【0051】作為上述芳基，例如可列舉：苯基、萘基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙烯基苯基、3-異丙基苯基等。

【0052】作為上述芳烷基，例如可列舉：苄基、二苯基甲基、萘基甲基等。

【0053】作為上述鹵素原子，例如可列舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

【0054】作為上述烷氧基，例如可列舉：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、二級丁氧基、三級丁氧基等。

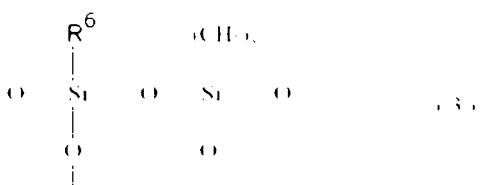
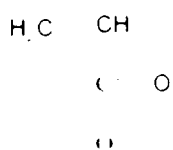
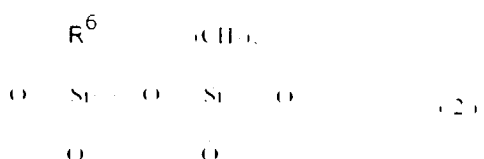
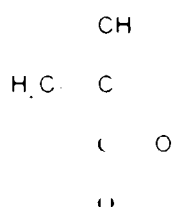
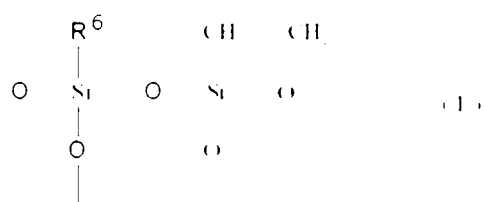
【0055】作為上述醯氧基，例如可列舉：甲醯氧基、乙醯氧基、丙醯氧基、丁醯氧基、三甲基乙醯氧基、戊醯氧基、苯乙醯氧基、乙醯乙醯氧基、苯甲醯氧基、萘甲醯氧基等。

【0056】作為上述烯丙氧基，例如可列舉：苯氧基、萘氧基等。

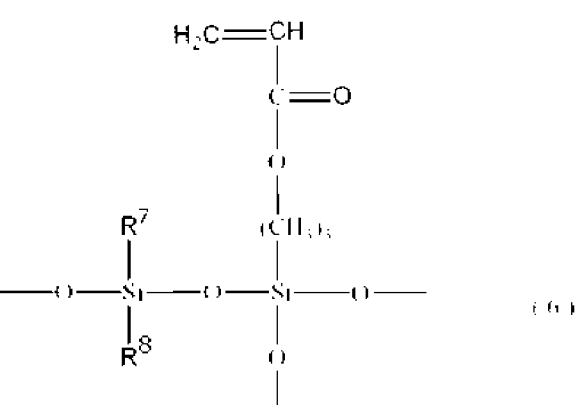
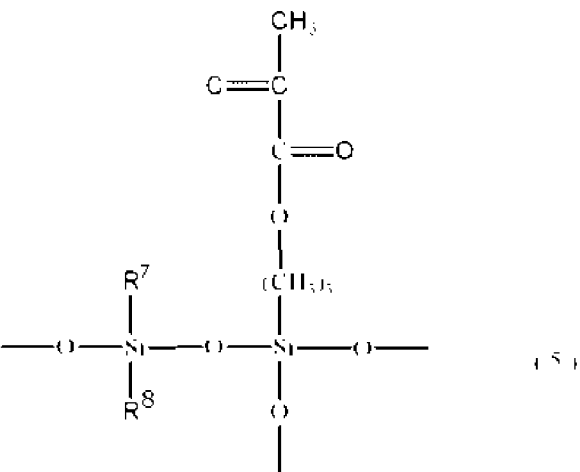
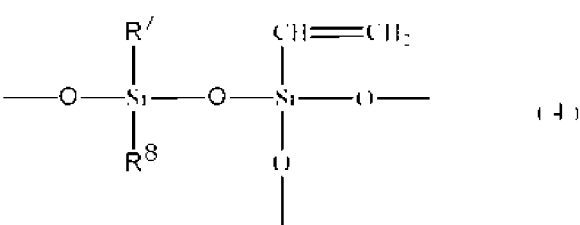
【0057】 作為上述烯氧基，例如可列舉：乙烯氧基、烯丙氧基、1-丙烯氧基、異丙烯氧基、2-丁烯氧基、3-丁烯氧基、2-戊烯氧基、3-甲基-3-丁烯氧基、2-己烯氧基等。

【0058】 作為具有上述通式（S-1）及/或上述通式（S-2）所表示之結構單位之聚矽氧烷片段，例如可列舉具有以下結構者等。

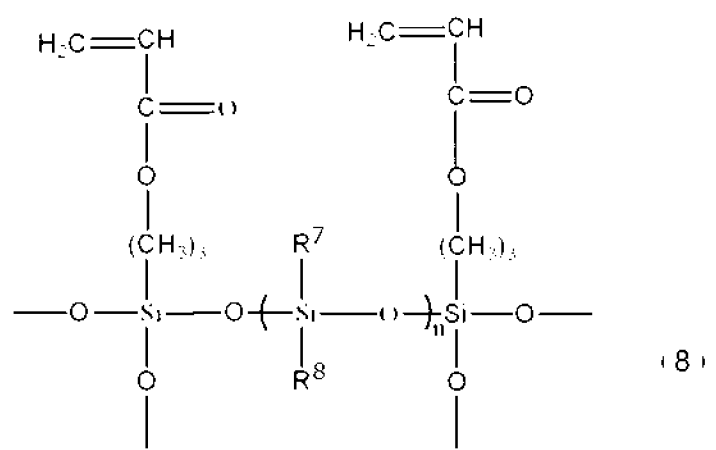
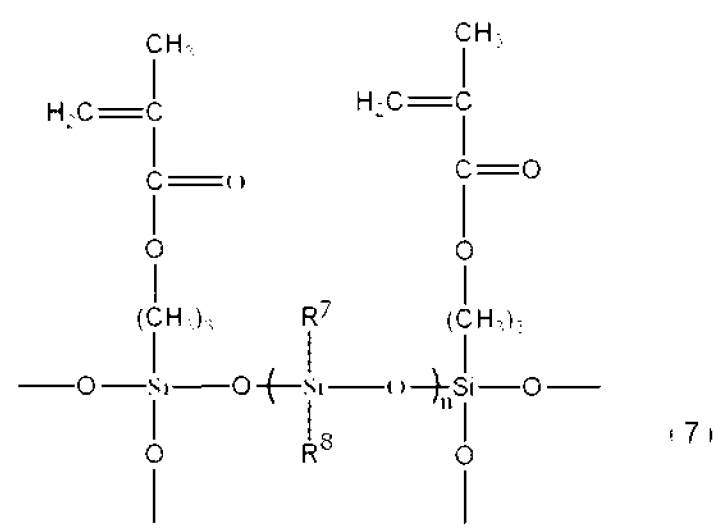
【0059】



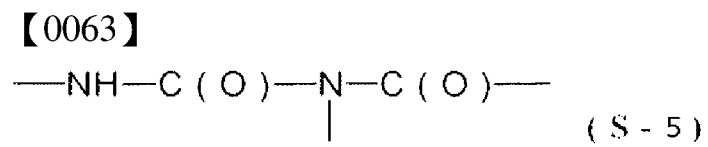
【0060】



【0061】



【0062】 上述聚合物片段亦可於不損害本發明之效果之範圍內視需要具有各種官能基。作為該官能基，例如可使用羧基、經嵌段之羧基、羧酸酐基、三級胺基、羥基、經嵌段之羥基、環碳酸酯基、環氧基、羰基、一級醯胺基、二級醯胺基、胺甲酸酯基、下述結構式（S-5）所表示之官能基等。



【0064】 又，上述聚合物片段亦可具有乙烯基、(甲基)丙烯醯基等聚合性雙鍵。

【0065】 本發明中所使用之聚矽氧烷化合物可利用公知之方法製造，其中，較佳為利用下述（1）～（3）所示之方法製造。但並非限定於該等。

【0066】 (1) 預先製備含有矽烷醇基及/或水解性矽烷基作為上述聚合物片段之原料之聚合物片段，使該聚合物片段，與含有併有矽烷醇基及/或水解性矽烷基、以及聚合性雙鍵之矽烷化合物的矽烷化合物混合，進行水解縮合反應之方法。

【0067】 (2) 預先製備含有矽烷醇基及/或水解性矽烷基作為上述聚合物片段之原料之聚合物片段。又，對含有併有矽烷醇基及/或水解性矽烷基、以及聚合性雙鍵之矽烷化合物的矽烷化合物進行水解縮合反應，藉此亦預先製備聚矽氧烷。繼而，使聚合物片段與聚矽氧烷混合，進行水解縮合反應之方法。

【0068】 (3) 使上述聚合物片段、含有併有矽烷醇基及/或水解性矽烷基、以及聚合性雙鍵之矽烷化合物的矽烷化合物、及聚矽氧烷混合，進行水解縮合反應之方法。

【0069】 關於碳源樹脂，若於上述前驅體製作時與聚矽氧烷化合物之互溶性較好，又，有於不活性環境中藉由高溫煅燒會被碳化之情形，則無特別限定，較佳為使用具有芳香族官能基之合成樹脂類或天然化學原料，就經濟地獲取或雜質排除之觀點而言，更佳為使用酚樹脂。

【0070】 作為合成樹脂類，可列舉：聚乙烯醇、聚丙烯酸等熱塑性樹脂；酚樹脂、呋喃樹脂等熱硬化性樹脂。作為天然化學原料，可列舉：重質油，尤其作為焦油瀝青類，可列舉：煤焦油、焦油輕油、焦油中油、焦油重油、萘油、蔥油、煤焦油瀝青、瀝青油、中間相瀝青、氧交聯石油瀝青、重油等。

【0071】 上述前驅體製作步驟中，使矽奈米粒子之懸浮液、聚矽氧烷化合物、及碳源樹脂均勻地混合後，經過脫溶劑與乾燥，能夠獲得前驅體。原料之混合中，無特別限定，可使用通用之具有分散、混合之功能之裝置。其中，可列舉：攪拌機、超音波混合機、預攪拌分散機等。以去除有機溶劑為目的之

脫溶劑與乾操作業中，可使用乾燥機、減壓乾燥機、噴霧乾燥機等。

【0072】 該負極活性物質前驅體較佳為相對於質量，以含有矽奈米粒子3～50質量%、含有聚矽氧烷化合物之固形物成分15～85質量%、含有碳源樹脂之固形物成分3～70質量%之方式設定，更佳為將矽奈米粒子之固形物成分含量設定為8～40質量%、將聚矽氧烷化合物之固形物成分設定為20～70質量%、將碳源樹脂之固形物成分設定為3～60質量%。

【0073】 <步驟2>

步驟2係藉由使上述負極活性物質前驅體於不活性環境中進行高溫煅燒，從而製成使能夠熱解之有機成分完全分解，並使其他主成分藉由煅燒條件之精密控制而適用於本發明之負極活性物質之煅燒物之步驟。具體而言，原料之聚矽氧烷化合物中存在之「Si-O」鍵藉由高溫處理之能量進行脫水縮合反應，藉此形成「Si-O-C」之骨架結構（本說明書以下之記載中稱為SiOC），並且藉由均勻化分散之碳源樹脂亦被碳化，從而以游離碳之形式轉化至具有「Si-O-C」骨架之三維結構體中。

【0074】 上述步驟2中，使上述步驟1中所獲得之前驅體於不活性環境下，沿著根據升溫速度、一定溫度之保持時間等預設之煅燒之程式進行煅燒。最高到達溫度係所設定之最高溫度，其會對作為煅燒物之負極活性物質之結構或性能造成強烈影響。本發明中之最高到達溫度較佳為900℃～1250℃，更佳為1000℃～1150℃。藉由於該溫度範圍內進行煅燒，從而可精密地控制保有上述矽與碳之化學鍵結狀態之負極活性物質之微細結構，且亦可避免過高溫煅燒中之矽粒子之氧化，因此能夠獲得更加優異之充放電特性。

【0075】 煅燒方法無特別限定，於環境中使用具有加熱功能之反應裝置即可，能夠利用連續法、批次法進行處理。關於煅燒用裝置，可根據其目的適當選擇流動層反應爐、旋轉爐、豎型移動層反應爐、隧道爐、批次爐、旋轉窯

等。

【0076】 <步驟3>

可直接使用上述步驟2中所獲得之煅燒物作為負極活性物質，為了提高製造負極時之操作性或負極性能，較佳為選擇性地獲得具有適當之粒徑及表面積者。該步驟3係以此為目的之任意步驟，其藉由使上述步驟2中所獲得之煅燒物粉碎，並視需要進行分級，從而獲得本發明之負極活性物質。粉碎可直至達成目標之粒徑為止以一階段進行，亦可分為數階段進行。例如，於煅燒物為10 mm以上之結塊或凝集粒子，製作10 μm 之活性物質之情形時，利用顎式軋碎機、輥碎機等進行粗粉碎，製成1 mm左右之粒子後，利用石臼式研磨機、球磨機等使其製成100 μm ，利用珠磨機、噴射磨機等使其粉碎至10 μm 。有時利用粉碎製得之粒子中含有粗大粒子，於為了去除粗大粒子，又，去除微粉，調整粒度分佈之情形時進行分級。所使用之分級機根據目的區別使用風力分級機、濕式分級機等，於去除粗大粒子之情形時，使粒子通過篩之分級方式可確實地達成目的，故較佳。再者，於煅燒前藉由噴霧乾燥等將前驅體混合物控制為目標粒徑附近之形狀，以該形狀進行煅燒之情形時，當然亦能夠省略粉碎步驟。

【0077】 利用上述製造法所獲得之本發明之負極活性物質就操作性或負極性能優異之方面而言，平均粒徑（動態光散射法）較佳為1~20 μm ，更佳為1 μm ~15 μm 。

【0078】 <負極之製作>

本發明之負極活性物質由於如上所述般表現出優異之充放電特性，故於將其用作電池負極時，發揮良好之充放電特性。

具體而言，能夠將以本發明之負極活性物質及有機黏結劑作為必須成分，並視需要含有其他導電助劑等成分而構成之漿料，以薄膜之方式塗佈於集電體銅箔上，用作負極。又，亦可向上述漿料加入公知常用之石墨等碳材料，製作

負極。

作為該石墨等碳材料，可列舉：天然石墨、人工石墨、硬碳、軟碳等。如此所獲得之負極由於含有本發明之負極活性物質作為活性物質，故成為具有高容量且優異之循環特性，進而，亦兼具優異之首次庫侖效率之二次電池用負極。該負極例如可藉由以下方式獲得：使上述二次電池用負極活性物質、作為有機黏結材之黏合劑、及溶劑一併利用攪拌機、球磨機、超級砂磨機、加壓捏合機等分散裝置進行混練，製備負極材漿料，將其塗佈於集電體，從而形成負極層。又，亦可藉由將糊狀之負極材漿料成形為片狀、顆粒狀等形狀，使其與集電體一體化，從而獲得負極。

【0079】 作為上述有機黏結劑，無特別限定，例如可列舉：苯乙烯-丁二烯橡膠共聚物（SBR）；由乙烯性不飽和羧酸酯（例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸腈、及(甲基)丙烯酸羥基乙酯等）、及乙烯性不飽和羧酸（例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸等）所組成之(甲基)丙烯酸共聚物；聚偏二氟乙烯、聚環氧乙烷、聚表氯醇、聚膦氮烯、聚丙烯酸腈、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、羧基甲基纖維素（CMC）等高分子化合物。

【0080】 該等有機黏結劑包括根據各者之物性，分散或者溶解於水者，又，溶解於N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP）等有機溶劑者。鋰離子二次電池負極之負極層中之有機黏結劑之含有比率較佳為1～30質量%，更佳為2～20質量%，進而較佳為3～15質量%。

【0081】 藉由有機黏結劑之含有比率為1質量%以上，從而使得密接性更加良好，因進行充放電時之膨脹、收縮而導致之負極結構之破壞進一步得到抑制。另一方面，藉由有機黏結劑之含有比率為30質量%以下，從而使得電極電阻之上升進一步受到抑制。

【0082】 此時，本發明之負極活性物質中，就化學穩定性較高，亦可採用水性黏合劑之方面而言，即便於實用化方面亦容易操作。

【0083】 又，上述負極材漿料中亦可視需要混合助導電材。作為助導電材，例如可列舉：碳黑、石墨、乙炔黑、或者表現出導電性之氧化物或氮化物等。導電助劑之使用量相對於本發明之負極活性物質為1~15質量%左右即可。

【0084】 又，關於上述集電體之材質及形狀，無特別限定，例如使用使銅、鎳、鈦、不鏽鋼等製成箔狀、開孔箔狀、網狀等而成之帶狀者即可。又，亦能夠使用多孔性材料例如多孔金屬（發泡金屬）或碳紙等。

【0085】 作為上述使負極材漿料塗佈於集電體之方法，無特別限定，例如可列舉：金屬掩模印刷法、靜電塗裝法、浸塗法、噴塗法、輥塗法、刮刀法、凹版塗佈法、網版印刷法等公知之方法。塗佈後較佳為視需要進行藉由平板加壓、研光輥等之壓延處理。

【0086】 又，成形為片狀、顆粒狀等形狀而成之負極材漿料與集電體之一體化可利用例如輥、加壓、或者該等之組合等公知之方法進行。

【0087】 上述形成於集電體上之負極層及與集電體一體化而成之負極層較佳為根據所使用之用有機黏結劑進行熱處理。例如，於使用公知常用之水系苯乙烯-丁二烯橡膠共聚物（SBR）等之情形時，於100~130℃進行熱處理即可，於使用以聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺作為主骨架之有機黏結劑之情形時，較佳為於150~450℃進行熱處理。

【0088】 藉由該熱處理去除溶劑、使黏合劑硬化，藉此進行高強度化，可提高粒子間及粒子與集電體間之密接性。再者，該等熱處理為了防止處理中之集電體之氧化，較佳為於氮、氬、氦等不活性環境、真空環境進行。

【0089】 又，於進行熱處理後，負極較佳為預先進進行加壓（加壓處理）。使用本發明之負極活性物質之二次電池用負極中，電極密度較佳為1.0~

1.8 g/cm³，更佳為1.1~1.7 g/cm³，進而較佳為1.2~1.6 g/cm³。關於電極密度，有越高則密接性及電極之體積容量密度提高之傾向，但若密度過高，則電極中之空隙減少，使得矽等體積膨脹之抑制效果變弱，循環特性下降，故選擇最適合之範圍。

【0090】 <全電池之構成>

如上所述，使用本發明之負極活性物質之負極由於充放電特性優異，故若為二次電池則無特別限定，較佳為使用於非水電解質二次電池與固體型電解質二次電池，尤其於用作非水電解質二次電池之負極時，發揮優異之性能。

【0091】 本發明之電池之特徵在於：使用上述本發明之負極而成。例如，於使用於濕式電解質二次電池之情形時，可藉由使正極與本發明之負極介隔分隔件對向地配置，並注入電解液，從而構成二次電池。

【0092】 上述正極與上述負極同樣地，可藉由於集電體表面上形成正極層而獲得。於該情形時之集電體可使用鋁、鈦、不鏽鋼等金屬或合金製成箔狀、開孔箔狀、網狀等而成之帶狀者。

【0093】 作為上述正極層中所使用之正極材料，無特別限制。即便於非水電解質二次電池之中，於製作鋰離子二次電池之情形時，例如亦可使用能夠摻雜或嵌入鋰離子之金屬化合物、金屬氧化物、金屬硫化物、或導電性高分子材料即可，無特別限定。例如，可單獨或者混合使用鈷酸鋰（LiCoO₂）、鎳酸鋰（LiNiO₂）、錳酸鋰（LiMnO₂）、及該等之複合氧化物（LiCo_xNi_yMn_zO₂，x+y+z=1）、鋰錳尖晶石（LiMn₂O₄）、鋰鈎化合物、V₂O₅、V₆O₁₃、VO₂、MnO₂、TiO₂、MoV₂O₈、TiS₂、V₂S₅、VS₂、MoS₂、MoS₃、Cr₃O₈、Cr₂O₅、橄欖石型LiMPO₄（M：Co、Ni、Mn、Fe）、聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚并苯（polyacene）等導電性聚合物、多孔質碳等。

【0094】 作為上述分隔件，例如可列舉：以聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴作

為主要成分而成之不織布、布、微孔膜或使該等組合而成者。再者，於將所製作之非水電解質二次電池之正極與負極設為未直接接觸之結構之情形時，無需使用分隔件。

【0095】 作為上述電解液，例如可使用將 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 等鋰鹽溶解於碳酸仲乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸仲丁酯、碳酸仲乙烯酯、碳酸氟仲乙酯、環戊酮、環丁砜、3-甲基環丁砜、2,4-二甲基環丁砜、3-甲基-1,3-𠵿唑啉-2-酮、 γ -丁內酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸甲丁酯、碳酸乙丙酯、碳酸乙丁酯、碳酸二丙酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,3-二氧戊環（1,3-dioxolane）、乙酸甲酯、乙酸乙酯等單一成分或者2成分以上之混合物的非水系溶劑而成之所謂有機電解液。

【0096】 本發明之電池之結構無特別限定，通常，一般而言，將正極及負極、及視需要設置之分隔件捲取為扁平螺旋狀，製成捲取式極板群，或將其等製成平板狀並積層，製成積層式極板群等，並製成使該等極板群密封至外裝體中之結構。再者，於本發明之實施例所使用之半電池中，負極係以本發明之含有矽之活性物質為主體之構成，相對電極使用金屬鋰，使用該半電池進行簡易評價，其目的在於：更加明確地比較活性物質本身之循環特性。如上所述，理應能夠實現向以石墨系活性物質（容量約340 mAh/g左右）作為主體而成之合劑少量添加，抑制大幅超過既有電極容量之400~700 mAh/g左右之電極容量，提高循環特性。

【0097】 <用途等其他>

使用本發明之負極活性物質之二次電池無特別限定，可用作紙型電池、鈕扣型電池、硬幣型電池、積層型電池、圓筒型電池、方型電池等。上述本發明之負極活性物質亦能夠應用於所有將使鋰離子插入脫離作為充放電機構之電化

學裝置，例如混成電容器、固體鋰二次電池等。

實施例

【0098】 以下，藉由實施例，更加詳細地對本發明進行說明。份及%若無特別說明，則為質量基準。

【0099】 「聚矽氧烷化合物之製作」

（合成例1：甲基三甲氧基矽烷之縮合物（m-1）之合成）向具備攪拌機、溫度計、滴液漏斗、冷卻管及氮氣導入口之反應容器加入甲基三甲氧基矽烷（以下，簡稱為「MTMS」）1,421質量份，使其升溫至60℃。繼而，向上述反應容器中滴加異丙基酸式磷酸酯（SC有機化學股份有限公司製造之「Phoslex A-3」）0.17質量份與去離子水207質量份之混合物5分鐘後，於80℃之溫度攪拌4小時，進行水解縮合反應。

【0100】 藉由使利用上述水解縮合反應而獲得之縮合物於溫度40～60℃及40～1.3 kPa之減壓下（係指甲醇之蒸發開始時之減壓條件為40 kPa，且最終變為1.3 kPa為止之減壓之條件。以下同樣）進行蒸餾，去除上述反應過程中所生成之甲醇及水，從而獲得含有數量平均分子量1,000之MTMS之縮合物（m-1）之液（有效成分70質量%）1,000質量份。

【0101】 再者，上述所謂有效成分，係指根據以下之值而算出者，即，將於MTMS等矽烷單體之甲氧基全部進行縮合反應之情形時的理論產量（質量份）除以縮合反應後的實際產量（質量份）而得出之值[於矽烷單體之甲氧基全部進行縮合反應之情形時的理論產量（質量份）/縮合反應後之實際產量（質量份）]。

【0102】 （合成例2：聚矽氧烷化合物（PS-1）之合成）向具備攪拌機、溫度計、滴液漏斗、冷卻管及氮氣導入口之反應容器加入異丙醇（以下，簡記為「IPA」）150質量份、苯三甲氧基矽烷（以下，簡記為「PTMS」）105質量

份、二甲基二甲氧基矽烷（以下，簡記為「DMDMS」）277質量份，使其升溫至80℃。

【0103】 繼而，於同溫度向上述反應容器中滴加含有甲基丙烯酸甲酯21質量份、甲基丙烯酸丁酯4質量份、丙烯酸丁酯3質量份、3-甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷2質量份、IPA 3質量份及過氧化三級丁基-2-乙基己酸酯0.6質量份之混合物6小時，滴加結束後，進而於同溫度使其反應20小時，獲得具有水解性矽烷基之數量平均分子量為10,000之乙烯基聚合物（a-1）之有機溶劑溶液。

【0104】 繼而，滴加Phoslex A-3 0.04質量份與去離子水112質量份之混合物5分鐘，進而於同溫度攪拌10小時，進行水解縮合反應，藉此獲得含有乙烯基聚合物（a-1）所具有之水解性矽烷基與源自上述PTMS及DMDMS之聚矽氧烷所具有之水解性矽烷基及矽烷醇基鍵結而成的複合樹脂之液。繼而，向該液添加含有合成例1中所獲得之MTMS之縮合物（m-1）之液472質量份、去離子水80質量份，於同溫度攪拌10小時，進行水解縮合反應，使進行水解縮合反應而獲得者於與合成例1同樣之條件下進行蒸餾，從而去除生成之甲醇及水，繼而，添加IPA 250質量份，獲得1,000質量份之不揮發分為60.0質量%之聚矽氧烷化合物（PS-1）之溶液。

【0105】 （半電池之製作及充放電特性之測定）

如下述般組裝使用本發明之負極活性物質之評價用半電池，對充放電特性進行測定。

首先，使負極活性物質（8份）、導電助劑之乙炔黑（1份）、有機黏結劑（1份）（包括：市售品SBR苯乙烯-丁二烯共聚物橡膠（0.75份）+CMC羧甲基纖維素（0.25份））、及蒸餾水（10份）混合，利用自轉公轉式之脫泡練太郎攪拌10分鐘，藉此製備負極材漿料。

使用敷料器（applicator）使其塗膜於厚度20 μm之銅箔後，於110℃之減壓

條件下進行乾燥，獲得厚度約為40 μm 之電極薄膜。使其沖切為直徑14 mm之圓狀電極，於20 MPa之壓力進行加壓。於氧濃度較低（<10 ppm）與水分含量極低（露點-40℃以下）之手套箱中將Li箔作為相對電極，介隔25 μm 之聚丙烯製之分隔件，與本發明之電極對向，並吸附電解液（Kishida化學，1 mol/L之 LiPF_6 ，碳酸二乙酯：碳酸仲乙酯=1：1（容積比）），從而製作評價用半電池（CR2032型）。

【0106】 使用二次電池充放電試驗裝置（北斗電工）測定電池特性，於室溫25℃，將臨界電壓範圍設為0.005~1.5 V，將充放電率設為0.1 C（1~3次）與0.2 C（4循環以後），於定電流、定電壓式充電/定電流式放電之設定條件下進行充放電特性之評價試驗。各充放電時之切換設置為開電路下30分鐘。如下述般求出首次庫侖效率與循環特性（本申請中指10循環時之容量維持率）。

【0107】 首次庫侖效率（%）=首次放電容量（mAh/g）/首次充電容量（mAh/g）
容量維持率（第10次）=第10次之放電容量（mAh/g）/首次放電容量（mAh/g）

【0108】 （實施例1）

如下述般製備本發明之負極活性物質。

利用濕式粉碎法（珠磨機+市售分散劑）獲得矽奈米粒子。TEM之觀察（圖1）中顯示出矽粒子之長軸方向之長度為150~300 nm且厚度為40~70 nm以下之範圍。經乾燥之矽奈米固體NMR（ ^{29}Si ）測定結果顯示出以-79.8 ppm為中心之波峰展寬至50 ppm~-150 ppm之範圍，且半值寬為36 ppm之光譜（圖2）。

使該矽奈米粒子之懸浮液與聚矽氧烷矽系有機化合物（上述合成例中所獲得者）、市售酚樹脂以固定之構成比（以煅燒後之組成計算出之添加構成：

SiOC/C/Si=0.2/0.3/0.5) 均勻地混合後，藉由減壓乾燥獲得前驅體，使該前驅體於氮環境中，於1100℃進行6小時高溫煅燒，藉此獲得含有SiOC/C/Si之黑色固形物。

利用行星式球磨機粉碎之粉末狀活性物質具有11 μm之平均粒徑(D50)與15 m²/g之比表面積(BET)。關於固體NMR (²⁹Si) 測定結果，歸屬於SiC₄之鍵結結構單位之當量構成比「SiC₄/(SiC₄+SiO₂C₂+SiO₃C+SiO₄)」為20%。

藉由混合導電助劑與黏合劑從而製備漿料，並於銅箔上進行製膜。於110℃進行減壓乾燥後，將Li金屬箔作為相對電極，製作半電池，進行充放電特性之評價(臨界電壓範圍：0.005~1.5 V，充放電率：0.1 C(自初期開始3循環為止)、0.2 C(4循環後))。

測定結果表現出優異之充放電特性(首次放電容量為1600 mAh/g，首次庫倫效率為85%，10循環後之容量維持率為88%)。

【0109】 (實施例2~8)

以實施例1之矽奈米粒子之製造條件，獲得各種之長軸長度、厚度及厚度/長度之矽奈米粒子。該等均以²⁹Si-NMR之波峰-80 ppm為中心，具有20 ppm~50 ppm之半值寬，且展寬化至50 ppm~-150 ppm之範圍，進而長軸方向之長度為70~300 nm且厚度為15~70 nm以下。

使用該等各矽奈米粒子，除此之外與實施例1同樣地進行測定。

【0110】 (比較例1)

使用含有²⁹Si-NMR以約-80 ppm為中心具有最大強度之波峰之單一成分矽，且長軸方向之長度為300~1000 nm且厚度為500 nm以上之Si之懸浮液，除此之外與實施例1同樣地進行測定。

【0111】 (比較例2)

使用含有²⁹Si-NMR以約-80 ppm為中心具有最大強度之波峰之單一成分

矽，且長軸方向之長度為30～50 nm且厚度為5～9 nm之範圍的Si之懸浮液，除此之外與實施例1同樣地進行測定。

【0112】 將上述各實施例與各比較例之樣品性狀、充放電特性等統整示於表1。表中，分別以BET表示BET比表面積測定值；以首次效率表示首次庫侖效率測定值；以容量維持率@10 th表示10循環後之容量維持率測定值（循環特性好壞）。

【0113】 [表1]

	Si 奈米片			SiC ₄ 當量 構成比	C%	粒徑 D50 μm	BET m ² /g	充電容量 mAh/g	放電容量 mAh/g	首次效率 %	容量維持率 @10 th %
	長軸之長度 nm	厚度 nm	厚度/長度								
實施例 1	150~300	40~70	0.24	0.2	30	11	15	1880	1600	85	88
實施例 2	150~300	40~70	0.24	0.34	45	5	18	1760	1480	84	90
實施例 3	100~200	30~50	0.27	0.38	10	7	6	1630	1320	81	92
實施例 4	100~200	30~50	0.27	0.43	20	9	7	1580	1280	81	92
實施例 5	100~200	30~50	0.27	0.5	40	8	5	1513	1210	80	93
實施例 6	50~100	15~30	0.3	0.39	15	6	6	1403	1080	77	94
實施例 7	50~100	15~30	0.3	0.53	35	7	5	1295	1010	78	95
實施例 8	50~100	20~50	0.53	0.45	35	7	5	1300	1025	78	92
比較例 1	300~1000	500~	0.6~	0.1	20	10	14	1827	1480	81	56
比較例 2	30~50	5~9	0.17	0.65	35	8	7	890	550	62	95

【0114】 根據上述實施例與比較例1~2之對比可知， ^{29}Si -NMR之波峰以-80 ppm為中心，具有20 ppm~50 ppm之半值寬，且展寬至50 ppm~-150 ppm之範圍，進而，長軸方向之長度為70~300 nm且厚度為15~70 nm以下之本發明之矽奈米粒子（實施例）厚度與長度均較大，與 ^{29}Si -NMR僅約-80 ppm之中心具有最大強度之波峰之習知單一成分矽（比較例1）、或厚度長度均較小， ^{29}Si -NMR僅約-80 ppm之中心具有最大強度之波峰之習知單一成分矽（比較例2）相比，基於該等矽之表面狀態之不同，於與其他矽系無機化合物併用之情形時，可期待更大之負極性能之提高率。其表現出作為公知之負極活性物質之性能改良用添加劑之有用性。

【0115】 又，根據上述實施例與比較例1~2之對比可知，例如，由於含有上述矽奈米粒子並藉由煅燒，而結果所獲得之負極活性物質含有 SiOC/C/Si ，且一併滿足矽奈米粒子內包於 SiOC 之矽系無機化合物之結構及特定當量構成比，故於使用其製成電池時，明顯兼具更高之充放電容量、更高之首次庫侖效率及更高之容量維持率（優異之循環特性）。

【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種鋰離子二次電池負極活性物質用矽奈米粒子，其²⁹Si-NMR之波峰以-80 ppm為中心，具有20 ppm～50 ppm之半值寬，且展寬至50 ppm～-150 ppm之範圍，進而，長軸方向之長度為70～300 nm且厚度為15～70 nm以下。

【請求項2】如請求項1所述之鋰離子二次電池負極活性物質用矽奈米粒子，其厚度/長度為0.5以下。

【請求項3】一種使用矽奈米粒子之鋰離子二次電池負極活性物質，其係內包有上述請求項1或2所述之矽奈米粒子之矽系無機化合物，且該矽系無機化合物具有歸屬於SiC₄之鍵結結構單位之²⁹Si-NMR波峰，當量構成比[SiC₄鍵/(SiC₄鍵結結構單位 + D單位 (SiO₂C₂) + T單位 (SiO₃C) + Q單位 (SiO₄))]為0.05～0.55之範圍。

【請求項4】如請求項3所述之鋰離子二次電池負極活性物質，其於大氣中至1000℃為止之熱解重量損失為5質量%以上且60質量%以下之範圍。

【請求項5】如請求項3或4所述之鋰離子二次電池負極活性物質，其體積平均粒徑 (D50) 為1.0 μm～20 μm，且根據氮吸附測定而求出之比表面積為1.0 m²/g～20 m²/g。

【請求項6】一種鋰離子二次電池用負極，其含有請求項3至5中任一項所述之鋰離子二次電池負極活性物質。

【請求項7】一種鋰離子二次電池，其具有請求項6所述之負極。

【發明圖式】

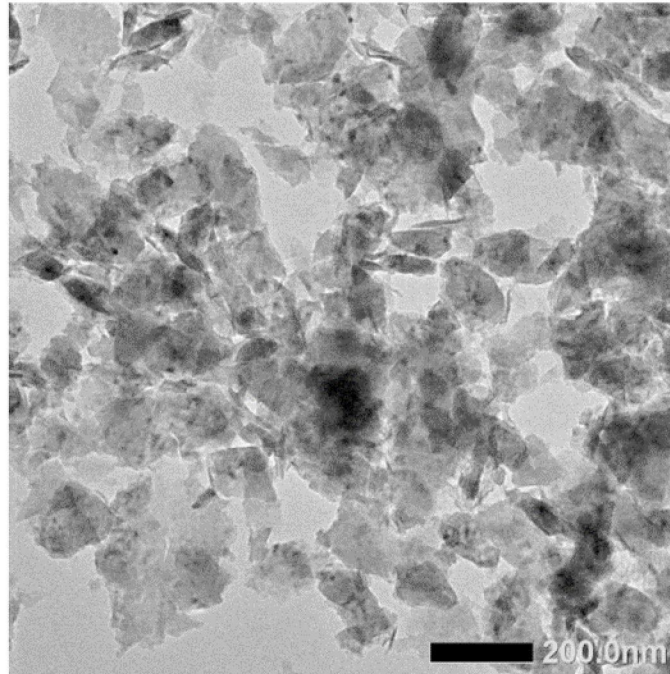


圖1

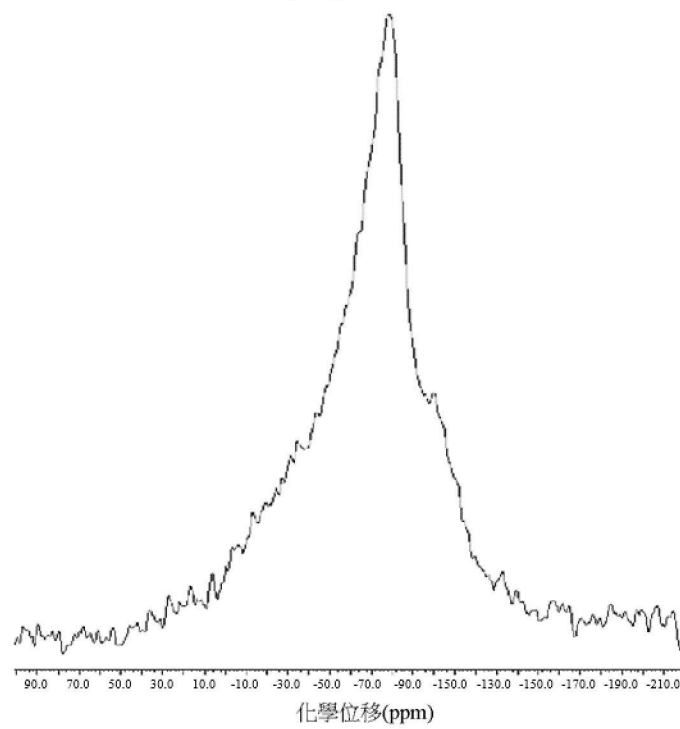


圖2