



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201351762 A

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：102115879

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 03 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/134 (2010.01)

H01M4/62 (2006.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2012/05/07

日本

2012-106309

(71)申請人：古河電氣工業股份有限公司 (日本) FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD. (JP)

日本

古河電池股份有限公司 (日本) THE FURUKAWA BATTERY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：西久保英郎 NISHIKUBO, HIDEO (JP)；西村健 NISHIMURA, TAKESHI (JP)；谷

俊夫 TANI, TOSHIO (JP)；幡谷耕二 HATAYA, KOJI (JP)；樋上俊哉 HIKAMI,

TOSHIYA (JP)；久保田昌明 KUBOTA, MASA AKI (JP)；阿部英俊 ABE,

HIDETOSHI (JP)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：28 項 圖式數：27 共 95 頁

(54)名稱

非水電解質二次電池用負極及使用其之非水電解質二次電池

(57)摘要

本發明之目的在於獲得一種高容量並且具良好循環特性之非水電解質二次電池用負極。作為其解決手段，本發明係使用一種非水電解質二次電池用負極，其特徵在於：於集電體上具有活性物質層；前述活性物質層中至少包含造粒體及塗佈用黏結劑，且該塗佈用黏結劑係聚醯亞胺、聚苯并咪唑、聚醯胺醯亞胺及聚醯胺之任 1 種以上者；且前述造粒體中至少包含活性物質粒子及造粒用黏結劑，且該活性物質粒子係含有選自於由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn 所構成群組中至少 1 種之元素 A。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201351762 A

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：102115879

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 03 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/134 (2010.01)

H01M4/62 (2006.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2012/05/07

日本

2012-106309

(71)申請人：古河電氣工業股份有限公司 (日本) FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD. (JP)

日本

古河電池股份有限公司 (日本) THE FURUKAWA BATTERY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：西久保英郎 NISHIKUBO, HIDEO (JP)；西村健 NISHIMURA, TAKESHI (JP)；谷

俊夫 TANI, TOSHIO (JP)；幡谷耕二 HATAYA, KOJI (JP)；樋上俊哉 HIKAMI,

TOSHIYA (JP)；久保田昌明 KUBOTA, MASA AKI (JP)；阿部英俊 ABE,

HIDETOSHI (JP)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：28 項 圖式數：27 共 95 頁

(54)名稱

非水電解質二次電池用負極及使用其之非水電解質二次電池

(57)摘要

本發明之目的在於獲得一種高容量並且具良好循環特性之非水電解質二次電池用負極。作為其解決手段，本發明係使用一種非水電解質二次電池用負極，其特徵在於：於集電體上具有活性物質層；前述活性物質層中至少包含造粒體及塗佈用黏結劑，且該塗佈用黏結劑係聚醯亞胺、聚苯并咪唑、聚醯胺醯亞胺及聚醯胺之任 1 種以上者；且前述造粒體中至少包含活性物質粒子及造粒用黏結劑，且該活性物質粒子係含有選自於由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn 所構成群組中至少 1 種之元素 A。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

非水電解質二次電池用負極及使用其之非水電解質二次電池

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明係有關於非水電解質二次電池用負極等，尤其有關於高容量且長壽命之非水電解質二次電池用負極。

【先前技術】

發明背景

[0002]以往，使用石墨作為負極活性物質的非水電解質二次電池(鋰離子二次電池)經實用化。此等非水電解質二次電池之中，係如圖26所示，使用了非水電解質二次電池用負極201，其係將混練了活性物質粒子207、黏結劑209及碳黑等導電助劑211的漿料於集電體203上塗佈並乾燥以形成活性物質層205而成者。

[0003]另一方面，以高容量化為目標，鋰化合物方面以理論容量大的金屬或合金、尤其是以矽及其合金作為負極活性物質而使用的非水電解質二次電池用負極正開發中。但是，吸納了鋰離子的矽，會膨脹到相對於吸納前的矽約4倍的體積，因此使用矽系合金作為負極活性物質的負極，在充放電循環時係反覆膨脹和收縮。例如，圖27顯示矽系

活性物質粒子207充電後膨脹至體積約4倍、線膨脹率約60%膨脹的充電後活性物質粒子207a。

[0004]又，在含有石墨系負極活性物質的漿料中常使用的苯乙烯丁二烯膠或聚氟化亞乙烯等黏結劑，無法順應矽系負極活性物質的膨脹、收縮，故會出現矽系負極活性物質的微粉化、負極活性物質從集電體剝離、活性物質層發生龜裂、負極活性物質間導電性降低等，有壽命較習知石墨電極大為縮短的問題。

[0005]對此，有人研究使用強度高、耐熱性及耐久性優良的聚醯亞胺系黏結劑替代習知黏結劑的方法(例如，參考專利文獻1)。

先行技術文獻

專利文獻

[0006]專利文獻1：日本專利特開2011-070892號公報。

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

[0007]然而，若使用聚醯亞胺系黏結劑，由於負極活性物質與作為集電體的銅箔間密著性高，會因負極活性物質的膨脹/收縮對銅箔施加拉伸力/壓縮力，而有銅箔出現皺摺等不可逆的變形發生。一旦這種不可逆的變形發生，就會出現問題，不僅對充放電帶來不良影響而讓循環特性惡化，也會對電池的安全性或信賴性、及製品的品質穩定度帶來不良影響。

[0008]本發明係有鑑於前述問題點而作成者，其目的在於獲得一種高容量、具有良好循環特性的非水電解質二次電池用負極。

用以解決課題之手段

[0009]本發明人爲能達成上述目的而致力開發的結果，發現藉由將負極活性物質造粒後添加於漿料中以形成活性物質層，會讓因負極活性物質的膨脹收縮而給予銅箔的應力有所緩和，而可免除銅箔的變形。本發明即基於該知見而作成者。

[0010]亦即本發明係提供以下之非水電解質二次電池用負極等。

(1)一種非水電解質二次電池用負極，其特徵在於：

於集電體上具有活性物質層；前述活性物質層中至少包含造粒體及塗佈用黏結劑，且該塗佈用黏結劑係聚醯亞胺、聚苯并咪唑、聚醯胺醯亞胺及聚醯胺之任1種以上者；且前述造粒體中至少包含活性物質粒子及造粒用黏結劑，且該活性物質粒子係含有選自於由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn所構成群組中至少1種之元素A。

(2)如(1)所記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述造粒用黏結劑爲聚醯亞胺、聚苯并咪唑、苯乙烯丁二烯膠、聚氟化亞乙烯、羧基甲基纖維素、及聚丙烯酸之任一個以上者。

(3)如(1)所記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述造粒體中進一步包含碳黑、奈米碳管及碳纖之任一個以

上作為導電助劑。

(4)如(1)所記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述活性物質層中進一步包含碳黑、奈米碳管、碳纖之任一個以上作為導電助劑。

(5)如(1)所記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述活性物質粒子的平均粒徑為2~500nm。

(6)如(1)所記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述活性物質粒子係包含元素A與元素D的奈米尺寸粒子；前述元素A為選自於由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In及Zn構成之群組中至少1種之元素；且前述元素D為選自於由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑷系元素(Pm除外)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir所構成群組中至少1種之元素；前述奈米尺寸粒子至少具有：第1相，為前述元素A之單質或固溶體；及第2相，為前述元素A與前述元素D的化合物；前述第1相與前述第2相係隔著界面相接，前述第1相與前述第2相係露出於前述奈米尺寸粒子的外表面，且前述第1相具有界面以外呈略球面狀的表面。

(7)如(6)所記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述元素A為Si；且前述元素D為選自於由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Ba、Hf、Ta、W及Ir所構成之群組中至少1種之元素。

(8)如(6)所記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述第2相為呈 DA_x ($1 < x \leq 3$)的化合物。

(9)如(6)所記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子進一步具有第3相，為前述元素A與前述元素D的化合物；且前述第3相係分散於前述第1相中。

(10)如(9)所記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述第1相係以結晶質矽為主，而前述第2相及/或前述第3相為結晶質矽化物。

(11)如(6)所記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子進一步包含元素D'，其係選自於由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑷系元素(Pm除外)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir所構成之群組中至少1種之元素，且前述元素D'為與構成前述第2相之前述元素D種類相異的元素；前述奈米尺寸粒子進一步具有第4相，為前述元素A與前述元素D'的化合物；前述第1相與前述第4相係隔著界面相接，且前述第4相係露出於前述奈米尺寸粒子的外表面。

(12)如(1)所記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述活性物質粒子為含有元素A及元素M的奈米尺寸粒子；前述元素A為選自由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In及Zn所構成群組中至少1種元素；且前述元素M為選自由Cu、Ag及Au所構成群組中至少1種元素；前述奈米尺寸粒子具有第6相及第7相，該第6相為前述元素A的單質或固溶體，且該第7相為前述元素A與前述元素M之化合物或者前述元素M之單質或固溶體；前述第6相與前述第7相藉隔著界面相接，前述第6相與前述第7相兩者均露出於前述奈米尺寸

粒子的外表面，且前述第6相及前述第7相具有界面以外呈略球面狀的表面。

(13)如(12)記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述第7相為呈 MA_x ($x \leq 1, 3 < x$)之化合物。

(14)如(12)記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子進一步包含元素 M' ，其係選自於由Cu、Ag及Au所構成群組中至少1種之元素，且前述元素 M' 係與構成前述第7相之前述元素 M 為種類相異的元素；前述奈米尺寸粒子更具有第8相，該第8相為前述元素A與前述元素 M' 之化合物或者前述元素 M' 之單質者固溶體；前述第6相與前述第8相係隔著界面相接，前述第8相係露出於前述奈米尺寸粒子的外表面，且前述第8相具有界面以外呈略球面狀的表面。

(15) 如(12)記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子進一步包含元素D，其係選自於由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑷系元素(Pm除外)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir所構成群組中至少1種元素；前述奈米尺寸粒子更具有第9相，其係前述元素A與前述元素D之化合物；前述第6相及前述第9相係隔著界面相接合，且前述第9相係露出於前述奈米尺寸粒子的外表面。

(16)如(15)所記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子更具有第10相，其係前述元素A與前述元素D之化合物；且前述第10相的一部份或全部係被前述第6

相覆蓋。

(17)如(15)所記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子進一步包含元素D'，其係選自於由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑷系元素(Pm除外)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir所構成群組中至少1種元素，且前述元素D'係與構成前述第9相之前述元素D種類相異的元素；前述奈米尺寸粒子更具有第11相，其係前述元素A與前述元素D'的化合物；前述第6相與前述第11相係隔著界面相接，且前述第11相係露出於前述奈米尺寸粒子的外表面。

(18)如(17)所記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子更具有第12相，其係前述元素A與前述元素D'之化合物；且前述第12相的一部份或全部被前述第6相覆蓋。

(19)如(1)所記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述活性物質粒子為包含元素A-1、元素A-2及元素D的奈米尺寸粒子；元素A-1及元素A-2為選自於由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In及Zn所構成群組中之2種元素；且元素D為選自於由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑷系元素(Pm除外)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir所構成群組中至少1種元素；前述奈米尺寸粒子具有第13相、第14相及第15相，該第13相為前述元素A-1的單質或固溶體，該第14相為前述元素A-2的單質或固溶體，且該第15相為前述元素A-1與前述元素D的化合

物；前述第13相與前述第14相係隔著界面相接，前述第13相與前述第15相係隔著界面相接，前述第13相與前述第14相係具有界面以外呈略球面狀的表面，且前述第13相、前述第14相及前述第15相係露出於前述奈米尺寸粒子的外表面。

(20)如(19)所記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述元素A-1與元素A-2係選自於由Si、Sn及Al所構成群組中的2種元素；且前述元素D係選自於由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh及Ba所構成群組中的1種元素。

(21)如(19)所記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子更具有第16相，其係前述元素A-1與前述元素D的化合物；且前述第16相的一部或全部係被前述第13相覆蓋。

(22)如(19)所記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子更具有第17相，其係前述元素A-1與前述元素D的化合物；前述第17相係與前述第14相隔著界面相接，並露出於前述奈米尺寸粒子的外表面。

(23)如(19)所記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述第15相、前述第16相及前述第17相之任一個以上為呈 $D(A-1)_x$ ($1 < x \leq 3$)之化合物。

(24)如(19)所記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子進一步包含元素A-3，其係選自於由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In及Zn所構成群組中之1種元素，

且前述元素A-3為與前述元素A-1和前述元素A-2種類相異的元素；前述奈米尺寸粒子具有第18相，其係前述元素A-3之單質或固溶體；前述第13相與前述第18相係隔著界面相接，前述第18相係具有界面以外呈略球面狀的表面，且前述第18相係露出於前述奈米尺寸粒子的外表面。

(25)如(19)所記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子進一步包含元素D'，其係選自於由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑷系元素(Pm除外)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir所構成群組中之至少1種元素，且前述元素D'與構成前述第15相之前述元素D為種類相異的元素；前述奈米尺寸粒子更具有第19相，其係前述元素A-1與前述元素D'之化合物；前述第13相與前述第19相係隔著界面相接，且前述第19相係露出於前述奈米尺寸粒子的外表面。

(26)如(25)所記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子更具有第20相，其係前述元素A-1與前述元素D'之化合物；且前述第20相之一部或全部被前述第13相覆蓋。

(27)如(6)所記載之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子的平均粒徑為2~500nm。

(28)一種非水電解質二次電池，其特徵在於具有：可吸納及放出鋰離子的正極，如(1)所記載的負極，及配置於前述正極與前述負極之間的隔離件；且前述正極、前述負極及前述隔離件係設置於具有鋰離子傳導性的電解質中。

發明效果

[0011]依據本發明，可獲得高容量並具有良好循環特性的非水電解質二次電池用負極。

【圖式簡單說明】

[0012]

圖1(a)及(b)係本發明之非水電解質二次電池用負極1、1a的剖面示意圖。

圖2(a)及(b)係本發明之造粒體7、7a的剖面示意圖。

圖3(a)、(b)及(c)係表示第1實施形態之奈米尺寸粒子的剖面示意圖。

圖4(a)及(b)係表示第1實施形態之奈米尺寸粒子之另一例的剖面示意圖。

圖5(a)及(b)係表示第1實施形態之奈米尺寸粒子另一例的剖面示意圖。

圖6係表示本發明之奈米尺寸粒子的製造裝置圖。

圖7(a)及(b)係第2實施形態之奈米尺寸粒子的剖面示意圖。

圖8(a)、(b)及(c)係第3實施形態之奈米尺寸粒子的剖面示意圖。

圖9(a)及(b)係第3實施形態另一例之奈米尺寸粒子的剖面示意圖。

圖10(a)及(b)係第3實施形態另一例之奈米尺寸粒子的剖面示意圖。

圖11係第3實施形態另一例之奈米尺寸粒子的剖面示

意圖。

圖12(a)、(b)及(c)係第4實施形態之奈米尺寸粒子的剖面示意圖。

圖13(a)及(b)係第4實施形態之奈米尺寸粒子另一例的剖面示意圖。

圖14(a)及(b)係第4實施形態之奈米尺寸粒子另一例的剖面示意圖。

圖15(a)及(b)係第4實施形態之奈米尺寸粒子另一例的剖面示意圖。

圖16係表示本發明之非水電解質二次電池範例的剖面圖。

圖17(a)及(b)係本發明之奈米尺寸粒子充電前與充電後的模式圖。

圖18係實施例1-1之奈米尺寸粒子的XRD分析結果。

圖19係實施例1-1之奈米尺寸粒子的TEM照片。

圖20(a)係實施例1-1之奈米尺寸粒子的HAADF-STEM照片；(b)~(c)係在同一視野之EDS圖譜。

圖21係實施例1-1中造粒體之SEM照片。

圖22(a)為實施例1-1中負極之剖面SEM照片；(b)為實施例1-1中負極之500循環充放電後的集電體照片。

圖23(a)為比較例1中負極的剖面SEM照片；(b)為比較例1中負極1循環充放電後的集電體照片。

圖24係實施例1-1、實施例1-2與比較例1循環特性之比較。

圖25係實施例2-1、實施例2-2、實施例2-3與比較例2循環特性之比較。

圖26係表示習知非水電解質二次電池用負極的剖面示意圖。

圖27(a)及(b)係習知活性物質粒子充電前及充電後的模式圖。

【實施方式】

用以實施發明之形態

[0013](1.非水電解質二次電池用負極)

(1-1.非水電解質二次電池用負極的結構)

依據以下圖式，詳細說明本發明之實施形態。

圖1(a)係表示本發明中的非水電解質二次電池用負極1的剖面示意圖。

非水電解質二次電池用負極1係於集電體3上具有活性物質層5。活性物質層5包含造粒體7及塗佈用黏結劑8。

[0014]作為塗佈用黏結劑8的是聚醯亞胺、聚苯并咪唑、聚醯胺醯亞胺、聚醯胺之任1種以上。

[0015]造粒體7如圖2(a)所示，至少包含活性物質粒子9及造粒用黏結劑10，該活性物質粒子9係選自於由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn所構成群組中至少1種元素A。

[0016]作為活性物質粒子9，只要是包含元素A的粒子即可並無特別限制，惟較佳可使用後述之奈米尺寸粒子11、17、18、21、22、23、27、61、67、71、75、76、79、81、83、87、91、101、109、110、113、117、119、123、125

或129。又，活性物質粒子9的平均粒徑宜為2~500nm。若平均粒徑小於2nm，則活性物質粒子9的處理會變得困難；若平均粒徑大於500nm，粒徑尺寸會變得過大，而易有降伏應力不足的情況。

[0017]作為造粒用黏結劑10，只要是能造粒的黏結劑即可並無限制，惟宜為聚醯亞胺、聚苯并咪唑、苯乙烯丁二烯膠、聚氟化亞乙烯、羧基甲基纖維素、聚丙烯酸之任一個以上者。與塗佈用黏結劑8不同，並不需要聚醯亞胺等強度高的材料。

[0018]又，如同圖1(b)所示之非水電解質二次電池用負極1a，除了造粒體7及塗佈用黏結劑8以外，亦可將導電助劑6加入活性物質層5a中。

[0019]導電助劑6係選自於碳、銅、錫、鋅、鎳、銀等所構成群組中至少1種導電性物質所構成的粉末。可為碳、銅、錫、鋅、鎳、銀之單質的粉末，亦可為其等各自的合金粉末。例如可使用碳黑、奈米碳管、碳纖等。

[0020]藉著添加導電助劑6，非水電解質二次電池用負極1a之活性物質層5a的導電性變佳，會更易於進行充放電。

[0021]又，如同圖2(b)所示之造粒體7a，除了活性物質粒子9及造粒用黏結劑10以外，亦可將導電助劑6加入造粒體7a中。

[0022](1-2.造粒體的製造方法)

首先，在混合機投入活性物質粒子9及造粒用黏結劑10

等，進行混練而形成漿料。作為漿料的是活性物質粒子約25~90重量%、導電助劑約0~70重量%及黏結劑約1~30重量%。

[0023]將此等漿料以噴霧乾燥法、轉動造粒法、流動層造粒法、攪拌造粒法或濕式破碎造粒法等進行造粒，形成造粒體7。

[0024](1-3.非水電解質二次電池用負極的製造方法)

在混合機中投入漿料原料，進行混練而形成漿料。漿料原料係造粒體、導電助劑、黏結劑、增黏劑及溶劑等。

[0025]漿料中的固形分內，與構成造粒體的成分合計，宜包含活性物質粒子25~95重量%、導電助劑0~70重量%、黏結劑(造粒用及塗佈用的合計量)1~30重量%及增黏劑0~25重量%。較佳的是，固形分中活性物質粒子50~90質量%、導電助劑5~30質量%及黏結劑5~25質量%的比率。若黏結劑過低，則接著性低下，難以維持造粒體及電極的形狀。又，若黏結劑過多則導電性變差，充放電變得困難。

[0026]混合機可使用常用於漿料調製的一般混練機，亦可使用稱為揉合機、攪拌機、分散機、混合機等可調製漿料的裝置。溶劑則可使用N-甲基-2-吡咯啉酮。

[0027]導電助劑係如前述，可使用例如爐黑或乙炔黑等一般碳黑、奈米碳管或碳纖等。

[0028]又，當活性物質粒子9的元素A為導電性低的矽時，由於會有矽露出於活性物質粒子9的表面而讓導電性變低，故宜加入碳奈米角作為導電助劑。在此，所謂碳奈米

角(CNH)，是作成將單層石墨片捲成圓錐形的構造，實際形態係呈現多數個CNH將頂點朝外、而形成放射狀的海膽形模樣集合體。CNH的海膽形集合體的外徑約50nm~250nm。尤其以平均粒徑約80nm~150nm的CNH為宜。

[0029]導電助劑的平均粒徑係指一次粒子的平均粒徑。在像乙炔黑(AB)這種結構形狀高度發達的狀況，此時亦以一次粒徑來定義平均粒徑，可由SEM照片的影像分析求得平均粒徑。

[0030]又，可同時使用粒子狀導電助劑與線圈形狀導電助劑兩者。線圈形狀導電助劑為導電性物質的線圈，可使用在粒子狀導電助劑所舉例的導電性物質。線圈形狀導電助劑可使用碳纖、奈米碳管、銅奈米線圈、鎳奈米線圈等外徑300nm以下的線狀體。藉著使用線圈形狀的導電助劑，會易於與負極活性物質或集電體等維持電性連接而提升集電性能，同時會增加多孔膜狀的負極的纖維狀物質，而讓負極難以出現裂縫。可考慮使用例如AB或銅粉末作為粒子狀導電助劑，而使用氣相成長碳纖維(VGCF)作為線圈形狀導電助劑。另外，亦可不添加粒子狀導電助劑，而僅使用線圈形狀的導電助劑。

[0031]線圈形狀導電助劑的長度宜為0.1 μ m~2mm。導電助劑的外徑，宜為2nm~500nm，較佳為10nm~200nm。若導電助劑的長度在0.1 μ m以上，就導電助劑對生產性的提升而言是充份的長度；若長度為2mm以下，則漿料容易塗佈。又，導電助劑的外徑較2nm更粗時較容易合成；外徑較

500nm更細時，漿料容易混練。導電物質的外徑及長度的測定方法，係經由SEM影像分析來實施。

[0032]接著，例如使用塗佈機，在集電體的一面塗佈漿料。塗佈機可使用能夠將漿料塗佈於集電體的一般塗佈裝置，例如輥塗機或刮刀式塗佈機、逗號刮刀塗佈機、鑄模塗佈機等。

[0033]集電體為選自於由銅、鎳及不銹鋼所構成群組中之至少1種金屬所構成的金屬箔。可單獨使用其等之一，或其等之合金。厚度宜為 $4\mu\text{m}$ ~ $35\mu\text{m}$ ，進而以 $8\mu\text{m}$ ~ $18\mu\text{m}$ 更佳。

[0034]將經調製之漿料均勻塗佈於集電體，之後在約 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下乾燥，並通過輥壓，以調整厚度。然後，將選自於由聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚苯并咪唑及聚醯胺所構成群組中1種以上的黏結劑在 $150^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 下燒成，獲得非水電解質二次電池用負極。

[0035](1-4.本發明之非水電解質二次電池用負極的效果)

本發明中，藉由塗佈包含由活性物質粒子造粒而成之造粒體的漿料而形成活性物質層，得以緩和由負極活性物質的膨脹收縮而給集電體帶來的應力，故即便進行充放電亦能避免集電體的變形。其結果，可以使用聚醯亞胺等強度高且密著於集電體的黏結劑作為塗佈用黏結劑，而本發明之非水電解質二次電池用負極的循環特性相當良好。

[0036]本發明中，由於使用了活性物質粒子，其包含以矽為首、每單位體積及單位重量的充放電容量高於碳的元

素A，因此可獲得較習知高容量的非水電解質二次電池用負極。

[0037](2.第1實施形態之奈米尺寸粒子)

(2-1.奈米尺寸粒子的結構)

就第1實施形態之奈米尺寸粒子11加以說明。

圖3係表示奈米尺寸粒子11的剖面示意圖。奈米尺寸粒子11，具有第1相13及第2相15，第1相13在界面以外的表面為略球面狀，第2相15隔著界面接合於第1相13。第1相13與第2相15間的界面顯示為平面或曲面。又，界面亦可為梯狀。

[0038]第1相13為元素A的單質，元素A係選自於由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In及Zn所構成群組中之至少1種元素。元素A為容易吸納鋰的元素。另外，第1相13亦可為以元素A為主成分的固溶體。第1相13可為結晶質亦可為非晶質。與元素A形成固溶體的元素，可選自於能夠選用為元素A之前述群組的元素，亦可為未列舉於前述群組的元素。第1相13能夠吸納及脫離鋰。第1相13在一度吸納鋰而合金化後，若脫出鋰而脫合金化則成為非晶質。

[0039]所謂界面以外的表面為略球面狀，並不限於球形或橢圓形，而是意指其由表面大致光滑的曲面所構成者，可為部分平坦的表面。但與由破碎法所形成的固體那樣表面有菱角的形狀是不相同的形狀。

[0040]第2相15是元素A與元素D的化合物，為結晶質。元素D係選自於由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、

Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑷系元素(Pm除外)、Hf、Ta、W、Re、Os及Ir所構成群組中之至少1種元素。元素D為難以吸納鋰的元素，能夠與元素A形成 DA_x ($1 < x \leq 3$)的化合物。對大部分的元素A，有例如像 $FeSi_2$ 或 $CoSi_2$ 這樣 $x=2$ 的情況、有 $x=1.33$ 的情況如 $Rh_3Si_4(RhSi_{1.33})$ 、有 $x=1.5$ 的情況如 $Ru_2Si_3(RuSi_{1.5})$ 、有 $x=1.67$ 的情況如 $Sr_3Si_5(SrSi_{1.67})$ 、有 $x=1.75$ 的情況如 $Mn_4Si_7(MnSi_{1.75})$ 或 $Tc_4Si_7(TcSi_{1.75})$ ，還有 $x=3$ 的情況如 $IrSi_3$ 。第2相15幾乎無法吸納鋰。另外，作為元素D，其他亦可使用Tc、Re、Os。

[0041]在將奈米尺寸粒子製作成水系漿料而塗佈的情況時，由於鑷系元素在水系漿料中易形成氫氧化物而導致各相間的剝離，故並不適宜。又，含鑷系元素奈米尺寸粒子，有在形成時的電漿中亦易於氫化的問題點。另外，如果在奈米尺寸粒子形成時的電漿中防範水分的混入、或製有機溶劑系漿料，則可使用含鑷系元素之奈米尺寸粒子沒有問題。

[0042]又，如圖3(b)所示之奈米尺寸粒子17一般，亦可將作為元素A與元素D之化合物的第3相19分散於第1相13中。第3相19被第1相13所覆蓋。第3相19與第2相15相同，幾乎無法吸納鋰。又，如圖3(c)一般，一部份的第3相19可露出表面。亦即，並不需要一定將第3相19的周圍全部以第1相13覆蓋，可僅將第3相19周圍的一部份以第1相13覆蓋。

[0043]另外，雖然在圖3(b)之中有複數個第3相19分散於第1相13中，但亦可為單一第3相19內包於其中者。

[0044]又，第2相15之界面以外的表面形狀，係可如圖3(a)表示之第2相15一般，為表面大致光滑的球面，亦可如圖4(a)表示之第2相15'一般，呈多面體形狀。第2相15'，係由元素A與元素D之化合物的結晶安定性等影響，而呈多面體形狀。

[0045]又，如圖4(b)表示之奈米尺寸粒子22，可具有複數個第2相15。例如，在元素D比率低、故氣體狀態或液體狀態中元素D彼此衝突頻度變少的情況下，或受第1相13及第2相15的熔點關係或潤澤性、加上冷卻速度的影響等，第2相15即為分散並接合於第1相13表面的狀態。

[0046]當第1相13上具有複數個第2相15時，第1相13及第2相15間的界面面積變廣，則可進一步抑制第1相13的膨脹收縮。又，當第1相13為Si或Ge時，由於第2相15較第1相13導電率更高，故促進了電子的移動，而奈米尺寸粒子22會成為各個奈米尺寸粒子22在第1相13上有複數個集電處的狀態。從而，奈米尺寸粒子22成為具有高粉體導電率的負極材料，導電助劑可減少，故得以形成高容量的負極。進而，可獲得高倍率(high rate)特性優良的負極。

[0047]在包含從可選用為元素D的群組中所選擇之2種以上元素作為元素D的情況下，可在某一元素D與元素A之化合物的第2相15及/或第3相19中，包含作為固溶體或化合物的另一元素D。亦即，當奈米尺寸粒子中包含選自於由可選用為元素D之群組中2種以上元素時，也有不會如後述元素D'形成第4相25的情況。例如，當元素A為Si、元素D之

一為Ni而另一元素D為Fe時，Fe會在NiSi₂中以固溶體存在。又，在以EDS觀察時，對Ni的分布與Fe的分布幾乎相同的狀況，也有相異的狀況；另一元素D，有均勻包含於第2相15及/或第3相19中的狀況，也有部分被包含的狀況。

[0048]又，奈米尺寸粒子，除了元素D以外，亦可含有元素D'。元素D'係選自於可選用為元素D之群組中的元素，元素A與元素D與元素D'是種類各異的元素。圖5(a)所示之奈米尺寸粒子23，包含元素D及元素D'，除了元素A與元素D之化合物的第2相15以外，還具有第4相25。第4相25係元素A與元素D'的化合物。奈米尺寸粒子23亦可含元素D與元素D'構成的固溶體(未圖示)。例如可舉以下狀況為例：第2相15為Si與Fe的化合物、第4相25為Si與Co的化合物，而元素D與元素D'構成的固溶體為Fe與Co的固溶體。

[0049]又，如圖5(b)所示，元素A與元素D之化合物的第3相19，及元素A與元素D'之化合物的第5相29，可分散於第1相13中。另外，雖圖5(a)及(b)表示一種從元素D選擇2種類元素的例子，但亦可選擇3種類以上的元素。

[0050]該等奈米尺寸粒子的平均粒徑，宜為2~500nm，較佳為50~300nm。依據霍爾-貝曲法則，粒徑尺寸越小則降伏應力越高，故若奈米尺寸粒子的平均粒徑為2~500nm，粒徑尺寸夠小而降伏應力足夠大，則難以因充放電而微粉化。另外，若平均粒徑小於2nm，則奈米尺寸粒子合成後的處理變得困難，若平均粒徑大於500nm，則粒徑尺寸過大而降伏應力不足。

[0051]元素D的原子比率相對於元素A與元素D之合計值，宜為0.01~25%。當該原子比率為0.01~25%，則在使用奈米尺寸粒子11於非水電解質二次電池的負極材料中時，可兼顧循環特性及高容量。另一方面，若低於0.01%，則無法抑制奈米尺寸粒子11在鋰吸納時的體積膨脹；若超過25%，則與元素D化合的元素A量變多，元素A能夠吸納鋰的區域變少，高容量的優勢不再。另外，當奈米尺寸粒子含有元素D'時，相對於元素A、元素D與元素D'的合計，元素D與元素D'合計的原子比率宜為0.01~25%。

[0052]尤為適宜的是第1相以結晶質矽為主、而第2相以結晶質矽化物為主者。又，可藉由添加磷或硼來提高矽的導電性。另外，亦可使用銦或鎵來代替磷，使用砷來代替硼。藉著提高第1相之矽的導電性，使用此種奈米尺寸粒子的負極，其內部阻抗變小，能夠流通大電流，而具有良好的高倍率特性。

[0053]再者，藉由於第1相的Si添加氧來抑制與Li結合的Si位置，可因抑制隨Li吸納的體積膨脹而獲得良好的壽命特性。另外，氧的添加量y宜為 SiO_y [$0 \leq y < 0.9$] 的範圍。在y為0.9以上的條件下，能夠吸納Li的Si位置減少，導致容量降低。

[0054]另外，微粒子通常係以凝集狀態存在，故奈米尺寸粒子的平均粒徑，在此指一次粒子的平均粒徑。粒子的量測，係併用電子顯微鏡(SEM)的影像資訊與動態光散射光度計(DLS)的體積基準中位直徑。平均粒徑，可如先由SEM

影像確認粒子形狀，再以影像分析軟體(例如，旭化成工程製「AZOKUN」(註冊商標))求得粒徑；或將粒子分散於溶劑中，以DLS(例如，大塚電子製DLS-8000)予以測定。若微粒子充份分散而未凝集，則SEM與DLS會獲得幾乎一致的測定結果。又，奈米尺寸粒子的形狀，即便是如乙炔黑這樣高度發達的結構形狀的情況，亦可在此以一次粒徑來定義平均粒徑，並由SEM照片的影像分析求得平均粒徑。再者，平均粒徑亦可由BET法等測定比表面積，再假設為球形粒子而求出。此一方法，必須先以SEM觀察或TEM觀察，確認奈米尺寸粒子並非多孔質而為實心粒子才適用。

[0055]另外，在第1相係以結晶質矽為主的情況等，亦可讓氧結合於奈米尺寸粒子11的最表面上。此係在空氣中將奈米尺寸粒子11取出時，空氣中的氧與奈米尺寸粒子11表面元素發生反應所致。亦即，奈米尺寸粒子11的最表面可具有厚度0.5~15nm的非晶質層，尤其當第1相為以結晶質矽為主的情況等，可具有氧化膜層。藉由覆有該非晶質層，不僅在空氣中安定，亦可使用水系作為漿料的溶劑，工業利用價值高。

[0056](2-2.奈米尺寸粒子的效果)

如圖17(a)所示，第1相13吸納鋰時體積膨脹，但由於第2相15難以吸納鋰，故如圖17(b)所示，與沒有第2相15的情況相較，接合於第2相15的第1相13的膨脹受到抑制。亦即，即便第1相13吸納鋰而使得體積膨脹，由於第2相15不易膨脹，第1相13與第2相15的界面難以滑動，故第2相15發揮有

如楔子或栓子的效果，緩和體積變形並抑制奈米尺寸粒子整體的膨脹。因此，相較於沒有第2相15的粒子，具有第2相15的奈米尺寸粒子11，在吸納鋰時不易膨脹，而在放出鋰時復原力發生作用會容易回到原來的形狀。因此，根據本發明，奈米尺寸粒子11即便吸納鋰，隨體積膨脹而生的歪曲會較為緩和，反覆充放電時的放電容量衰減可被抑制。

[0057]又，根據本發明，第2相15因含有元素D故導電性高，尤其在第1相13為Si或Ge時，奈米尺寸粒子11整體導電率驟升。因此，奈米尺寸粒子11，即於各個奈米尺寸粒子11具有奈米級的集電點，成為導電助劑少仍具導電性的負極材料，能夠形成高容量的電極，並且可獲得高倍率特性優良的負極。

[0058]又，於第1相13中包含第3相19的奈米尺寸粒子17、或包含第3相19與第5相29的奈米尺寸粒子27，其第1相13許多部分會接合不吸納鋰的相，故更有效抑制第1相13的膨脹。其結果，奈米尺寸粒子17或18及27，能夠藉著少量元素D即發揮抑制體積膨脹的效果，而可增加能夠吸納鋰的元素A，提升高容量及循環特性。

[0059]第2相15與第4相25兩者兼備的奈米尺寸粒子23和27，除了具有與奈米尺寸粒子11相同效果外，其奈米級集電點增多，而集電性能有效地提升。若添加2種以上的D元素，會有2種以上的化合物生成，由於該等化合物容易相互分離而易於增加集電點，故而較佳。

[0060](2-3.奈米尺寸粒子的製造方法)

就該等奈米尺寸粒子之製造方法加以說明。該等奈米尺寸粒子係可由氣相合成法合成。特別是，藉由將原料粉末電漿化、並加熱至1萬K左右再冷卻，能夠製造該等奈米尺寸粒子。電漿的產生方法有：(1)利用高頻電磁場誘導性加熱氣體的方法、(2)利用電極間電弧放電的方法，(3)以微波加熱氣體的方法等，無論何者均可使用。

亦即，元素D係與元素A形成化合物的元素，故在原料粉末經電漿化後而冷卻時，一部份元素A與元素D形成化合物，剩下的元素A則析出為單質或固溶體。因此，可獲得達摩形狀的奈米尺寸粒子11，其於元素A之單質或固溶體的第1相，隔著界面接合有元素A與元素D之化合物的第2相。

[0061] 作為用於製造奈米尺寸粒子的製造裝置之一具體例，就有關(1)利用高頻電磁場誘導性加熱氣體的方法，依據圖6予以說明。在圖6所示之奈米尺寸粒子製造裝置31中，在反應室45的上部外壁，捲貼著產生電漿用的高頻線圈47。高頻線圈47，係由高頻電源49施加數MHz的交流電壓。適宜的頻率為4MHz。另外，捲貼高頻線圈47的上部外壁係以石英玻璃等所構成的圓筒形雙套管，使冷卻水流過其間隙避免石英玻璃因電漿而熔融。

[0062]又，反應室45的上部處，設有原料粉末供給口35以及屏蔽氣體(sheath gas)供給口39。從原料粉末進料器供給的原料粉末37，係與載流氣體43(氮、氬等稀有氣體)一同通過原料粉末供給口35而供給至電漿51中。又，屏蔽氣體

41係通過屏蔽氣體供給口39而供給至反應室45。屏蔽氣體41係，氬氣及氧氣的混合氣體等。另外，原料粉末供給口35，並不一定要如圖6一樣設置在電漿51的上部，亦可在電漿51的橫向設置噴頭。又，以冷卻水將原料粉末供給口35水冷亦可。另外，供給電漿的奈米尺寸粒子原料的型態，並不僅限於粉末，亦可供給原料粉末的漿料或氣態的原料。

[0063]反應室45，擔任保持電漿反應部壓力、及避免所製造微粉末分散的角色。反應室45亦可水冷以避免因電漿而損傷。又，反應室45的側部處連接有吸引管，該吸引管中途設置有過濾器53，用於收集經合成的微粉末。從反應室45連結過濾器53的吸引管亦可以冷卻水加以水冷。反應室45內的壓力，係以設置於過濾器53下游側的真空泵(VP)之吸引能力來調整。

[0064]奈米尺寸粒子11的製造方法，由於係從電漿經氣體、液體變成固體而析出奈米尺寸粒子11的由下而上(bottom up)的方式，故在液滴階段呈球形，而奈米尺寸粒子11呈球形。另一方面，在破碎法或機械化學法等將大粒子變小的由上而下(top down)方法，粒子形狀呈變形而凹凸不平狀，與奈米尺寸粒子11的球形在形狀上差異甚鉅。

[0065]另外，若原料粉末方面使用元素A粉末與元素D粉末的混合粉末，則獲得奈米尺寸粒子11，17、18、21、22。又，若原料粉末方面使用元素A、元素D與元素D'各粉末的混合粉末，則獲得奈米尺寸粒子23、27。再者，在將

氧導入第1相13時，可藉由例如像Si與SiO₂般將元素A及其氧化物AO₂等作為粉末而導入，來簡單地控制組成比率。

[0066](3.第2實施形態之奈米尺寸粒子)

(3-1.奈米尺寸粒子61的結構)

就第2實施形態之奈米尺寸粒子61予以說明。

圖7係表示奈米尺寸粒子61的剖面示意圖。奈米尺寸粒子61具有第6相63及第7相65，第6相63及第7相65兩者均露出於奈米尺寸粒子61的外表面，第6相63與第7相65的界面顯示為平面或曲面，第6相63與第7相65係隔著界面相接，具有界面以外為略球面狀的表面。

[0067]第6相63係以元素A的單質或固溶體所構成，元素A為選自於由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In及Zn所構成群組中的至少1種元素。元素A為容易吸納鋰的元素。與元素A形成固溶體的元素，係可選自於能選用為元素A之前述群組中的元素，亦可為未列舉於前述群組中的元素。第6相63能夠吸納及脫離鋰。

[0068]所謂第6相63與第7相65的界面以外為略球面狀，意指第6相63與第7相65相接之界面以外的第6相63及第7相65為球或橢圓體。換言之，意指第6相63與第7相65相接處以外的第6相63及第7相65的表面係以大致上光滑的曲面所構成。意味著第6相63及第7相65的形狀，係有異於由破碎法形成的固體般表面有菱角的形狀。又，第6相63與第7相65接合部的界面形狀為圓形或橢圓形。

[0069]第7相65係元素A與元素M的化合物、或元素M之

單質或固溶體，為結晶質。元素M為選自於由Cu、Ag及Au所構成群組中之至少1種元素。元素M為難以吸納鋰的元素，第7相65幾乎完全無法吸納鋰。

[0070]若元素A與元素M為可能形成化合物的組合，則第7相65係由作為元素A與元素M之化合物的 MA_x ($x \leq 1, 3 < x$)所形成。另一方面，若元素A與元素M為不形成化合物的組合，則第7相65就是元素M的單質或固溶體。

[0071]例如，元素A為Si而元素M為Cu時，第7相65由作為元素M與元素A之化合物的銅矽化物所形成。

[0072]例如，元素A為Si而元素M為Ag或Au時，第7相65由元素M之單質或以元素M為主成分之固溶體所形成。

[0073]尤其，第6相63宜為結晶質矽。又，第6相63宜為添加了磷或硼的矽。藉著添加磷或硼，可使矽的導電性提高。可使用銮或鎵來替代磷，亦可使用砷來替代硼。藉著提高第6相63的矽的導電性，使用此種奈米尺寸粒子的負極，內部阻抗較低，能夠流通大電流，而具有良好的高倍率特性。又，可藉由使第6相63含有氧而抑制與鋰起反應的位置。雖含有氧會降低容量，但能夠抑制隨著鋰的吸納而來的體積膨脹。氧的添加量 z 宜為 AO_z ($0 < z < 1$)的範圍。 z 若為1以上則A的Li吸納位置受抑制、容量降低。

[0074]奈米尺寸粒子61的平均粒徑，宜為2~500nm，較佳為50~200nm。依據霍爾-貝曲法則，粒子尺寸小則降伏應力高，因此若奈米尺寸粒子61的平均粒徑為2~500nm，則粒子尺寸夠小，降伏應力夠大，不易因充放電而微粉化。

另外，若平均粒徑小於2nm，則奈米尺寸粒子合成後的處理變得困難；若平均粒徑大於500nm，則粒子尺寸過大，降伏應力不足。

[0075]前述元素M的原子比率宜佔前述元素A與前述元素M之合計的0.01~60%。當該原子比率為0.01~60%，並使用奈米尺寸粒子61為非水電解質二次電池的負極材料時，可兼顧循環特性及高容量。另一方面，若低於0.01%，則無法充份抑制奈米尺寸粒子61鋰吸納時的體積膨脹；若超過60%，則高容量的優勢不再。

[0076]另外，第2實施形態之奈米尺寸粒子61，係如圖7(b)所示之奈米尺寸粒子67，亦可具有第8相69。奈米尺寸粒子67係進一步包含選自於Cu、Ag及Au所構成群組中的元素M'，元素M'係與元素M種類不同。第8相69係元素A與元素M'之化合物或為元素M'之單質或固溶體。例如，奈米尺寸粒子67可列舉元素A為Si、元素M為Cu、元素M'為Ag，而第6相63為矽的單質或固溶體、第7相65為銅矽化物、第8相69為銀的單質或固溶體者。

[0077]第6相63、第7相65與第8相69全體係露出外表面，而第6相63、第7相65及第8相69為界面以外呈略球面狀者。例如，奈米尺寸粒子67係具有宛如水分子的形狀，其於大型球形狀的第6相63表面，接合著小型球形狀的第7相65及第8相69。又，元素M與元素M'合計的原子比率，係佔元素A、元素M和元素M'合計的0.01~60%為宜。

[0078]另外，在第6相以結晶質矽為主的情況等，於奈

米尺寸粒子61的最外表面結合有氧亦可。此係在空氣中將奈米尺寸粒子61取出時，空氣中的氧與奈米尺寸粒子61表面元素起反應之故。亦即，奈米尺寸粒子61的最表面，亦可具有厚度0.5~15nm的非晶質氧化膜。再者，經由以 $AO_z(0 < z < 1)$ 之範圍於第6相63導入氧，不僅在空氣中安定，亦可使用水系作為漿料溶劑，工業上利用價值高。

[0079](3-2.第2實施形態之效果)

根據第2實施形態，第6相63吸納鋰時體積膨脹，但由於第7相65不吸納鋰，故接合於第7相65處的第6相63的膨脹受到抑制。亦即，即便第6相63吸納鋰而使得體積膨脹，由於第7相65不易膨脹，第6相63與第7相65的界面難以滑動，故第7相65發揮有如楔子或栓子的效果，緩和體積變形並抑制奈米尺寸粒子整體的膨脹。因此，相較於沒有第7相65的粒子，具有第7相65的奈米尺寸粒子61，在吸納鋰時不易膨脹，而在放出鋰時復原力發生作用會容易回到原來的形狀。因此，根據第2實施形態，奈米尺寸粒子61即便吸納鋰，隨體積膨脹而生的歪曲會較為緩和，反覆充放電時的放電容量衰減可被抑制。

[0080]又，根據第2實施形態，第7相65因含有元素M故第7相65較第6相63導電性更高。因此，奈米尺寸粒子61，係於各個奈米尺寸粒子61具有奈米級的集電點，奈米尺寸粒子61即成為導電性良好的負極材料，可得集電性能良好的負極。

[0081]兼具有第7相65及第8相69的奈米尺寸粒子67，除

了具有與奈米尺寸粒子61相同的效果外，其奈米級集電點增多，有效地提升集電性能。

[0082](4.第3實施形態)

(4-1.奈米尺寸粒子71的結構)

就第3實施形態之奈米尺寸粒子71加以說明。於以下實施形態中，對達到和第2實施形態同一樣態的要素給予相同編號，以免贅述。

圖8(a)係奈米尺寸粒子71的剖面示意圖。奈米尺寸粒子71具有第6相63、第7相65及第9相73，第6相63與第7相65係隔著界面接合，第6相63與第9相73隔著界面接合。又，第6相63、第7相65及第9相73係露出於奈米尺寸粒子71的外表面，第6相63、第7相65及第9相73係具有界面以外呈略球面狀的表面。

[0083]第9相73為元素A與元素D的化合物，導電性高並為結晶質。元素D係選自於由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑼系元素(Pm除外)、Hf、Ta、W、Re、Os及Ir所構成群組中之至少1種元素。元素D為難以吸納鋰的元素，能夠與元素A形成 DA_y ($1 < y \leq 3$)的化合物。第9相73係幾乎無法吸納鋰、或即便吸納亦僅微量而已。

[0084]元素D的原子比率係宜佔元素A與元素D之合計的0.01~25%。若該原子比率為0.01~25%，在將奈米尺寸粒子用於非水電解質二次電池的負極材料時，可兼顧循環特性及高容量。另一方面，若低於0.01%，則無法抑制奈米尺

寸粒子於吸納鋰時的體積膨脹；若超過25%，則與元素D形成化合物的元素A量變多，能夠吸納鋰的元素A位置變少，高容量的優勢不再。另外，在如後述之奈米尺寸粒子含有元素D'的情況時，元素D及元素D'合計的原子比率，係佔元素A、元素D及元素D'之合計的0.01~25%為宜。

[0085]又，第3實施形態之奈米尺寸粒子71，係如圖8(b)所示之奈米尺寸粒子75，作為元素A與元素D之化合物的第10相77，可分散於第6相63中。第10相77係被第6相63所覆蓋。第10相77係與第7相65相同，幾乎無法吸納鋰、或即便吸納亦僅微量而已。

[0086]另外，於圖8(b)中，雖於第6相63中分散有複數個第10相77，亦可為單一第10相77內含其中者。

[0087]又，可如圖8(c)所示之奈米尺寸粒子76，有一部份的第10相77露出於表面。亦即，並不需要將第10相77周圍全部以第6相63覆蓋，可僅將第10相77周圍的一部份以第6相63覆蓋。

[0088]又，第3實施形態之奈米尺寸粒子71及75，係如圖9(a)所示之奈米尺寸粒子79、或圖9(b)所示之奈米尺寸粒子81，可具有第8相69。奈米尺寸粒子79及81，進一步包含選自於由Cu、Ag及Au所構成群組中的元素M'，元素M'與元素M種類相異。第8相69係元素A與元素M'的化合物、或為元素M'之單質或固溶體。

[0089]當包含由可選用為元素D之群組中所選2種以上的元素作為元素D時，有時會在作為其中一個元素D與元素

A之化合物的第9相73及/或第10相77中，包含作為固溶體或化合物的另一個元素D。亦即，當奈米尺寸粒子中包含由可選用為元素D的群組中所選之2種以上的元素時，有時會如後述之元素D'一樣並不形成第11相85。例如，當元素A為Si、一個元素D為Ni、另一元素D為Fe時，會有Fe以固溶體而存在於NiSi₂中。又，以EDS觀察時，有些Ni的分布與Fe分布幾乎相同，有時則不同；而另一元素D，有些均勻包含於第9相73及/或第10相77，有些則部份被包含。

[0090]又，第3實施形態之奈米尺寸粒子71，亦可如圖10(a)所示之奈米尺寸粒子83一樣，含有元素D與元素D'，而形成接合於第6相63的第11相85。第11相85，係元素A與元素D'的化合物。第11相85，係與第6相63隔著界面相接，於外表面露出。例如，可舉如元素A為矽、元素D為鐵、元素D'為鈷、第6相63為矽之單質或固溶體、第9相73為鐵矽化物、而第11相85為鈷矽化物的情況。此時，亦可於第6相63中形成鐵與鈷的固溶體。

[0091]元素D'為選自於由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑷系元素(Pm除外)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir所構成群組中的元素，且是與元素D種類不同的元素。

[0092]又，第3實施形態之奈米尺寸粒子83，亦可如圖10(b)所示之奈米尺寸粒子87一般，含有元素D與元素D'，且作為元素A與元素D之化合物的第10相77、及作為元素A與元素D'之化合物的第12相89係分散於第6相63中。第12

相89係為第6相63所覆。第12相89係與第11相85相同，幾乎無法吸納鋰，或即便吸納亦僅微量而已。

[0093]又，第9相73與第11相85之界面以外的表面形狀，可如圖8(a)所示之第9相73、或如圖10(a)所示之第11相85，表面為大致光滑的球面；亦可如圖11所示之奈米尺寸粒子91的第9相73'或第11相85'般呈多面體形狀。第9相73'及第11相85'係受元素A與元素D之化合物的結晶所影響，而呈多面體形狀。

[0094]有時隔著第9相73或第11相85，複數個奈米尺寸粒子彼此會結合而形成接合體。又，有時會從奈米尺寸粒子彼此結合而成的複合體分割出一部份奈米尺寸粒子，接合部分則呈多面體形狀。

[0095](4-2.第3實施形態的效果)

根據第3實施形態，除了第2實施形態所獲得的效果外，奈米尺寸粒子71即便使其吸納鋰亦難以微粉化。第3實施形態之中，當第6相63吸納鋰時體積膨脹，但由於第7相65及第9相73幾乎無法吸納鋰，故第7相65與第9相73相接的第6相63的膨脹被抑制。亦即，即便第6相63吸納鋰而使體積膨脹，由於第7相65及第9相73難以膨脹，第6相63與第7相65或第9相73的界面不易滑動，第7相65與第9相73發揮有如楔子或栓子的效果，緩和體積變形並抑制奈米尺寸粒子整體的膨脹。因此，相較於沒有第9相73的粒子，具有第9相73的奈米尺寸粒子71，在吸納鋰時不易膨脹，而在放出鋰時復原力發生作用會容易回到原來的形狀。因此，奈米尺寸

粒子71即便吸納鋰，隨體積膨脹而生的歪曲會較為緩和，反覆充放電時的放電容量衰減可被抑制。

[0096]又，在第6相63中含有第10相77的奈米尺寸粒子75或奈米尺寸粒子81，由於第6相63多部分接合不吸納鋰的相，故能以更少的第10相77而有效抑制第6相63的膨脹。其結果，奈米尺寸粒子75或81，即使吸納鋰，體積膨脹仍受抑制，反覆充放電時的放電容量衰減進一步受到抑制。

[0097]第7相65與第8相69兩者兼備的奈米尺寸粒子79或奈米尺寸粒子81，除了具有與奈米尺寸粒子61相同效果外，其奈米級集電點增多，而集電性能有效地提升。因此，提高了高倍率特性。

[0098]同樣地，第9相73與第11相85兩者兼備的奈米尺寸粒子83或奈米尺寸粒子87，除了具有與奈米尺寸粒子61相同效果外，其奈米級集電點增多，而集電性能有效地提升。因此，提高了高倍率特性。

[0099]又，於第6相63中含有第10相77及第12相89的奈米尺寸粒子87，由於第6相63大多接合於不吸納鋰的相或只微量吸納鋰的相，故第6相63的膨脹更受抑制。其結果，奈米尺寸粒子87在反覆充放電時的放電容量衰減進一步受到抑制，同時高倍率特性亦提升。

[0100](5.第2實施形態及第3實施形態之奈米尺寸粒子的製造方法)

就本發明之奈米尺寸粒子的製造方法加以說明。本發明之奈米尺寸粒子係可由氣相合成法合成。特別是，藉由

將原料粉末電漿化、並加熱至1萬K左右再冷卻，即能夠製造奈米尺寸粒子。電漿的產生方法有：(1)利用高頻電磁場誘導性加熱氣體的方法、(2)利用電極間電弧放電的方法，(3)以微波加熱氣體的方法等，無論何者均可使用。

亦即，若元素M為與元素A形成化合物的元素，在原料粉末經電漿化後而冷卻時，一部份元素A與元素M形成化合物，剩下的元素A則析出為單質或固溶體。又，若元素M為不與元素A形成化合物的元素，則在原料粉末經電漿化後而冷卻時，元素M與元素A係各自分別析出為單質或固溶體。因此，可獲得有如達摩形狀的奈米尺寸粒子61，其於作為元素A之單質或固溶體的第6相，隔著界面接合作為元素A與元素M之化合物或者元素M之單質或固溶體的第7相。

[0101]用於製造奈米尺寸粒子之製造裝置的一具體例，係圖6所示之奈米尺寸粒子製造裝置31。

[0102]奈米尺寸粒子的製造方法，由於係從電漿經氣體、液體變成固體而析出奈米尺寸粒子的由下而上(bottom up)的方式，故在液滴階段呈球形，第6相63及第7相65則呈略球形。另一方面，在破碎法或機械化學法等將大粒子變小的由上而下(top down)方法，粒子形狀呈變形而凹凸不平狀，與奈米尺寸粒子61的球形在形狀上差異甚鉅。

[0103]之後，可將所製造之奈米尺寸粒子在空氣下加熱，促進奈米尺寸粒子的氧化。例如，可藉由在空氣中進行250℃1小時的加熱，使奈米尺寸粒子氧化而使其安定化。又，亦可藉由於第6相中設法將氧導入作為 $AO_z(0 < z < 1)$ 而抑制

初期容量、以求提升壽命特性。例如，可藉由導入作為元素A 的Si及其氧化物SiO₂來簡單調整組成比率。

[0104]另外，若在原料粉末使用元素A粉末及元素M粉末的混合粉末，則獲得第2實施形態之奈米尺寸粒子61。另一方面，若在原料粉末使用元素A、元素M及元素D各粉末的混合粉末，則獲得第3實施形態之奈米尺寸粒子71。又，若在原料粉末使用元素A、元素M、元素M'、元素D各粉末的混合粉末，則獲得第3實施形態之奈米尺寸粒子79。又，在原料粉末使用元素A、元素M；元素D及元素D'各粉末的混合粉末，則獲得第3實施形態之奈米尺寸粒子83。

[0105](6.第4實施形態之奈米尺寸粒子)

(6-1.第4實施形態之奈米尺寸粒子的結構)

就第4實施形態之奈米尺寸粒子101加以說明。

圖12(a)係奈米尺寸粒子101的剖面示意圖。奈米尺寸粒子101具有第13相103、第14相105及第15相107，其中第13相103、第14相105及第15相107係於奈米尺寸粒子101的外表面露出，第13相103、第14相105及第15相107之界面以外的外表面係略球面狀，第13相103與第14相105係隔著界面接合，而第13相103與第15相107係隔著界面接合。

[0106]第13相103係元素A-1的單質，元素A-1係選自於由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In及Zn所構成群組中之1種元素。元素A-1係易於吸納鋰的元素。另外，第13相103，亦可為以元素A-1為主成分的固溶體。與元素A-1形成固溶體的元素，為由可選用為元素A-1之前述群組中所選元素亦

可，為前述群組中未列舉的元素亦可。第13相103能夠吸納及脫離鋰。第13相103與第14相105的界面呈現平面或曲面。第13相103與第15相107的界面呈現平面或曲面。又，第14相105與第15相107係可隔著界面接合。

[0107]所謂第13相103與第14相105的界面以外為略球面狀，意指第13相103與第14相105相接之界面以外的第13相103及第14相105為球或橢圓體。換言之，意指第13相103與第14相105相接處以外的第13相103與第14相105的表面係以大致上光滑的曲面所構成。這意味著第13相103與第14相105的形狀，係有異於由破碎法形成的固體般表面有菱角的形狀。而第15相107亦同。又，第13相103與第14相105接合部的界面形狀、或第13相103與第15相107接合部的界面形狀，係為圓形或橢圓形。

[0108]第14相105係元素A-2的單質或固溶體。元素A-2為選自於由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In及Zn所構成群組中之1種元素，與元素A-1為種類相異的元素。元素A-2能夠吸納及脫離Li。

[0109]又，第13相103宜為添加有磷或硼的矽。藉由添加磷或硼可提高矽的導電性。可使用銮或鎳來替代磷，亦可使用砷來替代硼。藉著提高第13相103的矽的導電性，使用此種奈米尺寸粒子的負極，內部阻抗較低，能夠流通大電流，而具有良好的高倍率特性。又，可藉由使第13相103含有氧而抑制與鋰起反應的位置。雖含有氧會降低容量，但能夠抑制隨著鋰的吸納而來的體積膨脹。氧的添加量 z 宜

為 $\text{AO}_z(0 < z < 1)$ 的範圍。 z 若為1以上則A的Li吸納位置受抑制，而容量降低。

[0110]第15相107係元素A-1與元素D之化合物，為結晶質。元素D係選自於由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑷系元素(Pm除外)、Hf、Ta、W、Re、Os及Ir所構成群組中之至少1種元素。元素D係難以吸納鋰的元素，能夠與元素A-1形成 $\text{D(A-1)}_x(1 < x \leq 3)$ 的化合物。對大部份的元素A-1，會有例如 $x = 2$ 的情況如 FeSi_2 或 CoSi_2 、 $x = 1.33$ 的情況如 $\text{Rh}_3\text{Si}_4(\text{RhSi}_{1.33})$ 、 $x = 1.5$ 的情況如 $\text{Ru}_2\text{Si}_3(\text{RuSi}_{1.5})$ 、 $x = 1.67$ 的情況如 $\text{Sr}_3\text{Si}_5(\text{SrSi}_{1.67})$ 、 $x = 1.75$ 的情況如 $\text{Mn}_4\text{Si}_7(\text{MnSi}_{1.75})$ 或 $\text{Tc}_4\text{Si}_7(\text{TcSi}_{1.75})$ ，還有 $x = 3$ 的情況如 IrSi_3 。第15相107幾乎無法吸納鋰、或即便吸納亦僅微量而已。

[0111]奈米尺寸粒子101的平均粒徑，宜為2~500nm，較佳為50~300nm。依據霍爾-貝曲法則，粒子尺寸小則降伏應力高，因此若奈米尺寸粒子101的平均粒徑為2~500nm，則粒子尺寸夠小，降伏應力夠大，不易因充放電而微粉化。另外，若平均粒徑小於2nm，則奈米尺寸粒子合成後的處理變得困難；若平均粒徑大於500nm，則粒子尺寸過大，降伏應力不足。

[0112]元素D的原子比率宜佔元素A-1、元素A-2與元素D合計的0.01~25%。若原子比率為0.01~25%，當使用奈米尺寸粒子101作為非水電解質二次電池之負極材料時，可兼顧循環特性及高容量。另一方面，若低於0.01%，則無法抑

制奈米尺寸粒子101吸納鋰時的體積膨脹；若超過25%，則與元素D化合的元素A-1的量變多，能夠吸納鋰的元素A-1位置變少，特別是高容量的優勢不再。另外，如後述當奈米尺寸粒子包含元素D'時，元素D及元素D'合計的原子比率，宜佔元素A-1、元素A-2、元素D及元素D'合計的0.01~25%。

[0113]又，如圖12(b)所示之奈米尺寸粒子109，作為元素A-1與元素D之化合物的第16相111，亦可分散於第13相103中。第16相111係為第13相103所覆蓋。第16相111係與第15相107相同，幾乎無法吸納鋰。又，如圖12(c)一般，一部份的第16相111可露出表面。亦即，並不需要將第16相111周圍全部以第13相103覆蓋，僅將第16相111周圍一部份以第13相覆蓋亦可。

[0114]另外，於圖12(b)，雖有複數個第16相111分散在第13相103中，但單一第16相111被內包亦可。

[0115]又，如圖13(a)所示之奈米尺寸粒子113，作為元素A-1與元素D之化合物的第17相115，亦可隔著界面接合於第14相105，而露出外表面。第17相115係與第15相107相同，幾乎無法吸納鋰。

[0116]又，第15相107界面以外之表面的形狀，可為如圖12(a)所示之第15相107，表面為大致光滑的球面；亦可如圖13(b)所示之第15相107'，呈多面體形狀。多面體形狀，係奈米尺寸粒子101、109、110、113或117隔著第15相而接合後，發生剝離而產生者。

[0117]又，本發明之奈米尺寸粒子101，可如圖14(a)所示之奈米尺寸粒子119，除了第14相105外，還具有第18相121。第18相121為元素A-3之單質或固溶體，元素A-3係選自於由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In及Zn所構成群組中之1種元素，是與元素A-1及元素A-2不同種類的元素。第18相121係外表面呈球面狀，在奈米尺寸粒子119的外表面露出。例如，可使用矽為元素A-1、錫為元素A-2，而鋁為元素A-3。又，如圖14(b)所示之奈米尺寸粒子123，作為元素A-1與元素D之化合物的第16相111，亦可分散在第13相103中。

[0118]當含有2種以上選自於可選用為元素D之群組的元素作為元素D時，有時在作為其中一個元素D與元素A-1之化合物的第15相107及/或第16相111中，另一個元素D係以固溶體或化合物而包含其中。亦即，在奈米尺寸粒子中，即使在含有2種以上選自於可選用為元素D之群組的元素時，有些會有如後述之元素D'一般、不形成第19相127的情況。例如，元素A-1為Si、一個元素D為Ni、另一個元素D為Fe時，有的Fe會在NiSi₂中以固溶體存在。又，以EDS觀察時，有時Ni分布與Fe分布幾乎完全相同，有時相異；另一個元素D有時均勻包含於第15相107及/或第16相111中，有時則部分被包含。

[0119]又，奈米尺寸粒子係除了元素D外，亦可包含元素D'。元素D'係選自於可選用為元素D之群組中的元素，元素D與元素D'是種類不同的元素。圖15(a)所示之奈米尺

寸粒子125係包含元素D及元素D'，且除了作為元素A與元素D之化合物的第15相107外，還具有第19相127。第19相127係元素A-1與元素D'的化合物。奈米尺寸粒子125亦可含有由元素D及元素D'構成的固溶體(未圖示)。可舉例如：第15相107為Si與Fe的化合物、第19相127為Si與Co的化合物、而元素D及元素D'構成的固溶體為Fe與Co的固溶體。

[0120]又，如圖15(b)所示奈米尺寸粒子129，作為元素A-1與元素D之化合物的第16相111、及作為元素A-1與元素D'之化合物的第20相131，可分散於第13相103中。再者，第16相111或第20相131係可如圖12(c)露出表面。

[0121]另外，於奈米尺寸粒子101的最外表面結合有氧亦可。此係在空氣中將奈米尺寸粒子101取出時，空氣中的氧與奈米尺寸粒子101表面元素起反應之故。亦即，奈米尺寸粒子101的最表面，亦可具有厚度0.5~15nm的非晶質氧化膜，尤其在第13相係以結晶質矽為主的情況等，可具有氧化膜層。

[0122](6-2.第4實施形態之奈米尺寸粒子的效果)

根據本發明，第13相103吸納鋰時體積膨脹，而第14相105亦吸納鋰而膨脹。然而，由於第13相103與第14相105吸納鋰的電化學電位不同，其中一相先行吸納鋰而一相體積膨脹時，另一相的體積膨脹相對較少，故會因為另一相而使一相不易體積膨脹。因此，相較於僅具一相的粒子，具有第13相103及第14相105的奈米尺寸粒子101，在吸納鋰時不易膨脹，鋰的吸納量受到抑制。因此，根據本發明，奈

米尺寸粒子101即使吸納鋰，因體積膨脹受制，故反覆充放電時放電容量的衰減受到抑制。

[0123]又，雖第13相103吸納時體積膨脹，但由於第15相107難以吸納鋰，故相接於第15相107的第13相103的膨脹受制。亦即，即便第13相103吸納鋰而使得體積膨脹，由於第15相107不易膨脹，第13相103與第15相107的界面難以滑動，故第15相107發揮有如楔子或栓子的效果，緩和體積變形並抑制奈米尺寸粒子整體的膨脹。因此，相較於沒有第15相107的粒子，具有第15相107的奈米尺寸粒子101，在吸納鋰時不易膨脹，而在放出鋰時復原力發生作用會容易回到原來的形狀。因此，根據本發明，奈米尺寸粒子101即便吸納鋰，隨體積膨脹而生的歪曲會較為緩和，反覆充放電時的放電容量衰減可被抑制。

[0124]又，根據本發明，由於奈米尺寸粒子101不易膨脹，在將奈米尺寸粒子101於空氣中取出後，並不易與空氣中的氧起反應。僅有一相的奈米尺寸粒子，在未表面保護之下置於空氣中時，會從表面與氧起反應，而從表面往粒子內部進行氧化反應，故而奈米尺寸粒子全體氧化。然而，本發明之奈米尺寸粒子101置於空氣中時，雖粒子最外表面與氧起反應，但由於整體奈米尺寸粒子不易膨脹，故氧難以侵入內部，要氧化到奈米尺寸粒子101中心部變得困難。因此，一般金屬奈米粒子係比表面積大、且容易氧化而發熱或產生體積膨脹，但本發明之奈米尺寸粒子101並不需要以有機物或金屬氧化物施加特別的表面塗層，就可以直接

在空氣中處理粉體，故工業的利用價值高。

[0125]又，根據本發明，由於第13相103及第14相105都是由較碳更能夠大量吸納鋰的元素所構成者，故奈米尺寸粒子101的鋰吸納量較碳材負極活性物質高。

[0126]又，根據本發明，當第14相105導電性較第13相103更高時，奈米尺寸粒子101，係於各個奈米尺寸粒子101具有奈米級集電點，奈米尺寸粒子101即成為導電性良好的負極材料，得到集電性能良好的負極。尤其，當第13相103係以導電性低的矽所形成時，藉由第14相105使用導電性較矽更高的錫或鋁等金屬元素，可得導電性較矽奈米粒子佳的負極材料。

[0127]又，在第13相103中包含有第16相111的奈米尺寸粒子109，由於第13相103多部分接合於難以吸納鋰的相，故第13相103的膨脹更受抑制。其結果，奈米尺寸粒子109即便吸納鋰，體積膨脹仍受制，反覆充放電時放電容量的衰減更受抑制。

[0128]具有第14相105、第15相107及第18相121的奈米尺寸粒子119及123，或具有第14相105、第15相107及第19相127的奈米尺寸粒子125及129，其奈米級集電點增多，集電性能有效提升。

[0129]又，於第13相103中包含有第16相111的奈米尺寸粒子123、或於第13相103中包含有第16相111及第20相131的奈米尺寸粒子129，由於第13相103多部份接合於不吸納鋰的相，第13相103的膨脹更受抑制。其結果，奈米尺寸粒

子123及奈米尺寸粒子129，即便吸納鋰時，體積膨脹受制，反覆充放電時的放電容量衰減更受抑制。

[0130](6-3.奈米尺寸粒子的製造方法)

就奈米尺寸粒子的製造方法加以說明。

奈米尺寸粒子係可由氣相合成法合成。特別是，藉由將原料粉末電漿化、並加熱至1萬K左右再冷卻，即能夠製造奈米尺寸粒子。電漿的產生方法有：(1)利用高頻電磁場誘導性加熱氣體的方法、(2)利用電極間電弧放電的方法，(3)以微波加熱氣體的方法等，無論何者均可使用。

亦即，元素D為與元素A-1形成化合物的元素，由於元素A-1與元素A-2不形成化合物，在原料粉末經電漿化後而冷卻時，一部份元素A-1與元素M形成化合物，剩下的元素A-1及元素A-2則析出為單質或固溶體。因此，可獲得奈米尺寸粒子101，其作為元素A-2之單質或固溶體的第14相、及作為元素A-1與元素D之化合物的第15相，係隔著界面接合於作為元素A-1之單質或固溶體的第13相。

[0131]用於製造奈米尺寸粒子的製造裝置之一具體例，係如圖6所示之奈米尺寸粒子製造裝置31。

[0132]奈米尺寸粒子的製造方法，由於係從電漿經氣體、液體變成固體而析出奈米尺寸粒子的由下而上(bottom up)的方式，故在液滴階段呈球形，第13相103與第14相105則呈略球形。另一方面，在破碎法或機械化學法等將大粒子變小的由上而下(top down)方法，粒子形狀呈變形而凹凸不平狀，與奈米尺寸粒子101的球形在形狀上差異甚鉅。

[0133]另外，若在原料粉末使用元素A-1、元素A-2及元素D各粉末的混合粉末，則得到本發明之奈米尺寸粒子101、109、113、117。另一方面，若在原料粉末使用元素A-1、元素A-2、元素A-3及元素D各粉末的混合粉末，則得到奈米尺寸粒子119、23。又，若在原料粉末使用元素A-1、元素A-2、元素D及元素D'各粉末的混合粉末，則獲得奈米尺寸粒子125、129。該等奈米尺寸粒子，以無論直流或交流等電漿發生裝置，其構成元素轉變為電漿、並在冷卻同時轉變為氣體，而構成元素混合均勻。藉著進一步冷卻，從氣體經奈米尺寸液滴而形成奈米尺寸粒子。

[0134](7.非水電解質二次電池的製作)

(7-1.非水電解質二次電池用負極的製作)

使用本發明之非水電解質二次電池用負極作為負極。

[0135](7-2.非水電解質二次電池用正極的製作)

首先，混合正極活性物質、導電助劑、黏結劑及溶劑，以製備正極活性物質組成物。將前述正極活性物質組成物，直接塗佈、乾燥於鋁箔等金屬集電體上，以製備正極。

[0136]作為前述正極活性物質，任何一般所使用者均可使用，例如 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 等化合物。

[0137]使用例如碳黑作為導電助劑，使用例如聚氟化亞乙烯(PVdF)、水溶性丙烯酸系黏結劑作為黏結劑，使用N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、水等作為溶劑。此時，正極活性物質、導電助劑、黏結劑及溶劑的含量，係非水電解質二

次電池通常使用的濃度。

[0138](7-3.隔離件)

作為隔離件，只要具有使正極與負極之電子傳導絕緣的功能，非水電解質二次電池通常使用者，無論何者均可使用。例如，可使用微多孔性聚烯烴薄膜、多孔質的芳綸樹脂薄膜、多孔質的陶瓷、不織布等。

[0139](7-4.電解液、電解質)

於非水電解質二次電池、Li聚合物電池等中的電解液及電解質，可使用有機電解液(非水系電解液)、無機固體電解質、或高分子固體電解質等。

作為有機電解液之溶劑的具體例，可列舉伸乙基碳酸酯(ethylene carbonate)、伸丙基碳酸酯、伸丁基碳酸酯、二乙基碳酸酯、二甲基碳酸酯、甲基乙基碳酸酯等碳酸酯；二乙基醚、二丁基醚、乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、乙二醇二丁基醚、二乙二醇二甲基醚等醚類；苯甲腈、乙腈、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、 γ -丁內酯、二氧五環烷、4-甲基二氧五環烷、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲基氯苯、硝基苯等非質子性溶劑、或此等溶劑中混合2種以上而成的混合溶劑。

[0140]在有機電解液的電解質中，可將由 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等鋰鹽構成之電解質的1種或2種以上加以混合而使用。

[0141]作為有機電解液的添加劑，最好是添加能夠在負

極活性物質表面形成有效固體電解質界面被膜的化合物。例如添加：具有分子內不飽和鍵，而可於充電時還原聚合的物質，例如伸乙烯碳酸酯(VC)等。

[0142]又，可使用固態的鋰離子傳導體代替上述的有機電解液。例如在聚氧化乙烯、聚環氧丙烷、聚乙烯亞胺等構成之聚合物中混合前述鋰鹽而成的固體高分子電解質、或使電解液含浸於高分子材料中加工成膠狀的高分子膠態電解質均可使用。

[0143]再者，亦可將鋰氮化物、鋰鹵化物、鋰氧酸鹽、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 、 Li_2SiS_3 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、硫化磷化合物等無機材料作為無機固體電解質而使用。

[0144](7-5.非水電解質二次電池的組裝)

將隔離件配置於如前所述之正極與負極之間，形成電池元件。將該電池元件回捲或積層，裝入圓筒形電池殼或角形電池殼後，注入電解液，作成非水電解質二次電池。

[0145]將本發明之非水電解質二次電池之一例(剖面圖)表示於圖16。非水電解質二次電池171，係將正極173及負極175隔著隔離件177，依隔離件-正極-隔離件-負極的順序積層配置，以使正極173為內側的方式回捲，構成極板群，將其插入電池罐179內。之後正極173經由正極導線181連接至正極端子183；負極175經由負極導線185連接於電池罐179，使其能將非水電解質二次電池171內部產生的化學能取出至外部而作為電能。接著，於電池罐179內填充電解質

187以覆蓋極板群後，將封口體189(其由圓形蓋板及其上部之正極端子183構成，且在其內部內裝有安全閥機構)，隔著環狀絕緣墊片裝附於電池罐179的上端(開口部)，即可製造本發明之非水電解質二次電池171。

[0146](7-6.本發明之非水電解質二次電池的效果)

使用本發明之非水電解質二次電池用負極的非水電解質二次電池，由於具有每單位體積及每單位重量的容量較碳更高的元素A，故容量較習知的非水電解質二次電池更高。

[0147]又，由於活性物質粒子係在形成造粒體後塗佈漿料而形成活性物質層，故可獲得空隙率高的活性物質層。由於活性物質層的空隙率高，即便活性物質粒子膨脹收縮，仍不會給予集電體過多應力。

[0148]又，用於將造粒體固定於集電體上以作為活性物質層的黏結劑，係使用強度高的聚醯亞胺等，造粒體彼此強固地結著，而集電體與造粒體強固地密著。因此，本發明之非水電解質二次電池係為長壽命者。

[實施例]

[0149]以下，以實施例及比較例具體說明本發明。

〔實施例1-1〕

(奈米尺寸粒子的製作)

將矽粉末及鐵粉末以莫耳比Si:Fe=23:2的方式混合，將經乾燥的混合粉末作為原料粉末，使用圖6的裝置，在反應室內產生的Ar-H₂混合氣體的電漿中，以載流氣體連續供

料，藉此製作矽與鐵的奈米尺寸粒子。

[0150]更詳細地，係以如下所述之方法製造。以真空泵使反應室排氣後，導入Ar氣體成大氣壓。重覆3次該排氣及Ar氣體導入，使反應容器內的殘留空氣淨空。之後，於反應容器內將Ar-H₂混合氣體以13L/min的流量導入，於高頻線圈施加交流電壓，由高頻電磁場(頻率4MHz)產生高頻電漿。此時屏極(plate)電力為20kW。供給原料粉末的載流氣體，使用流速1.0L/min的Ar氣體。反應終了後施加12小時間以上緩氧化處理，將所得微粉末以過濾器回收。

[0151](奈米尺寸粒子結構的評價)

關於奈米尺寸粒子的結晶性，係使用Rigaku公司製RINT-UltimaIII，以使用了CuK α 射線的XRD進行分析。於圖18顯示實施例1-1之奈米尺寸粒子在10~90°範圍的XRD繞射圖譜。可知實施例1-1之奈米尺寸粒子係以Si與FeSi₂此2成分所構成。又，可知Fe完全以矽化物FeSi₂存在，作為元素單質(價數0)的Fe幾乎不存在。

[0152]使用穿透式電子顯微鏡(TEM)進行奈米尺寸粒子的粒子形狀的觀察。圖19係實施例1-1之奈米尺寸粒子的TEM影像。觀察到奈米尺寸粒子，其半球狀粒子隔著界面接合於粒徑約80~150nm左右的略球狀粒子，而在同一粒子內，色澤較濃處係由含鐵的鐵矽化物所構成，色澤較淡處係由矽所構成。又，可知在奈米尺寸粒子表面形成有非晶質的厚度2~4nm之矽的氧化膜。

[0153]實施例1-1之奈米尺寸粒子之粒子形狀的觀察及

組成分析，係使用掃描穿透式電子顯微鏡(日本電子製，JEM 3100FEF)進行利用HAADF-STEM之粒子形狀的觀察，及EDS(Energy Dispersive Spectroscopy：能量分散型X射線分析)分析。圖20(a)係奈米尺寸粒子的HAADF-STEM影像；圖20(b)係在相同觀察位置的矽原子EDS圖譜；圖20(c)係在相同觀察位置的鐵原子EDS圖譜。

[0154]根據圖20(a)，觀察到粒徑約50~150nm左右的奈米尺寸粒子，各個奈米尺寸粒子係各呈略球狀。由圖20(b)可知矽原子存在於奈米尺寸粒子全體；由圖20(c)可知，在圖20(a)看到較明亮的位置測出較多量的鐵原子。由上可知，奈米尺寸粒子係具有：以矽與鐵之化合物所形成的第2相接合於以矽形成之第1相的結構。

[0155](造粒體的製作)

將64質量份的奈米尺寸粒子、及作為黏結劑之以固形分換算為5質量份的聚醯亞胺(日立化成工業(股)製，HCI-1000S)依比例混合，製作漿料。

以乾式噴霧法將該漿料造粒，製作造粒體。

接著，將所得之造粒體在330℃下進行熱處理，藉由使造粒體所含黏結劑固化。

[0156]造粒體之SEM照片顯示於圖21。觀察到直徑1~10 μm 的造粒體。

[0157](負極的製作)

將造粒體69質量份(含有64質量份奈米尺寸粒子)、乙炔黑16質量份、及以固形分換算為15質量份之聚醯亞胺依比

例以混合，製作漿料。

使用自動塗佈裝置的刮刀，在厚度 $10\mu\text{m}$ 的集電體用電解銅箔(古河電氣工業(股)製，NC-WS)上以 $15\mu\text{m}$ 的厚度塗佈該調製而成的漿料，在 100°C 下乾燥後，經過利用壓延的調厚步驟後，經 330°C 的燒成步驟，製造非水電解質二次電池用負極。

[0158]實施例1-1之負極的剖面圖顯示於圖22(a)。可知在集電體上配置着保有空隙的造粒體粒子。又，反覆500次充放電後，將負極取出，除去活性物質層而觀察集電體的照片顯示於圖22(b)。可知集電體幾乎未出現皺摺。

[0159](循環特性的評價)

使用非水電解質二次電池用負極，在含 1.3mol/L 之 LiPF_6 之伸乙基碳酸酯、二乙基碳酸酯、乙基甲基碳酸酯之混合溶液中添加了伸乙烯碳酸酯而成的電解液，及金屬Li箔對極，組成3個不同的鋰二次電池，調查充放電特性。特性的評價，係以測試初次放電容量及1~200循環的充電/放電後的放電容量、再計算放電容量的維持率而進行。放電容量，係以矽化物及吸納/釋放鋰之有效活性物質Si的總重量為基準而算出。

[0160]首先，第1循環係在 25°C 環境下，以電流值 0.1C 及電壓值至 0.02V 之定電流定電壓條件進行，電流值低於 0.05C 時停止充電。接著，以電流值 0.1C 的條件進行放電，至相對於金屬Li之電壓為 1.5V 為止，測量 0.1C 初始放電容量。另外，所謂 1C 係1小時可充飽電的電流值。

第2~30循環係在25℃環境下，以電流值0.2C及電壓值至0.02V的定電流定電壓條件進行充電，電流值低於0.05C時停止充電。接著，以電流值0.2C的條件進行放電，至相對於金屬Li之電壓為1.5V為止。

第31循環係於25℃環境下，以電流值0.2C及電壓值至0.02V的定電流定電壓條件進行充電，電流值低於0.05C時停止充電。接著，以電流值0.5C的條件進行放電，至相對於金屬Li之電壓為1.5V為止。

第32循環係於25℃環境下，以電流值0.2C及電壓值至0.02V的定電流定電壓條件進行充電，電流值低於0.05C時停止充電。接著，以電流值1.0C的條件進行放電，至相對於金屬Li之電壓為1.5V為止。

第33循環係於25℃環境下，以電流值0.2C及電壓值至0.02V的定電流定電壓條件進行充電，電流值低於0.05C時停止充電。接著，以電流值2.0C的條件進行放電，至相對於金屬Li之電壓為1.5V為止。

第34循環係於25℃環境下，以電流值0.2C及電壓值至0.02V的定電流定電壓條件進行充電，電流值低於0.05C時停止充電。接著，以電流值5.0C的條件進行放電，至相對於金屬Li之電壓為1.5V為止。

第35~500循環係於25℃環境下，以電流值0.5C及電壓值至0.02V的定電流定電壓條件進行充電，在充電時間達3小時的時間點停止充電。接著，以電流值5.0C的條件進行放電，至相對於金屬Li之電壓為1.5V為止。

[0161]〔實施例1-2〕

使用與實施例1-1相同的奈米尺寸粒子，除了在造粒體作成時加入乙炔黑4質量份、及在塗佈用漿料加入乙炔黑4質量份以外，以和實施例1-1相同方式製作負極。

[0162]〔比較例1〕

以實施例1-1之奈米尺寸粒子64質量份及乙炔黑16質量份的比率投入混合機。與實施例1不同，不將其造粒，並且除了以20質量份（以固形分換算）的比例混合聚醯亞胺來製作漿料之外，以和實施例1-1相同的方式製作負極。

[0163]比較例1之負極的剖面圖顯示於圖23(a)。可知活性物質粒子緻密地配置於集電體上，且活性物質相沒有空隙。又，反覆充放電1次後的集電體照片顯示於圖23(b)。可知集電體產生了多數皺紋。

[0164]實施例1-1與實施例1-2、及比較例1的循環特性評價結果顯示於圖24。可知相較於比較例1，實施例1-1及實施例1-2的容量維持率高。

亦即，由於活性物質層的空隙多，加在銅箔的應力減緩而銅箔不起皺，結果提升了循環特性。

[0165]〔實施例2-1〕

使用粒徑100nm的純矽粒子代替奈米尺寸粒子以作為活性物質粒子、並使造粒體製作時所添加聚醯亞胺的量為4質量份，除此之外以和實施例1-1相同方式製作負極。

[0166]〔實施例2-2〕

使造粒體製作時添加之聚醯亞胺的量為7質量份、並使

塗佈用漿料所添加之聚醯亞胺的量為13質量份，除此之外以和實施例2-1相同方式製作負極。

[0167]〔實施例2-3〕

使造粒體製作時添加的聚醯亞胺的量為7質量份、乙炔黑的量為7質量份、並使塗佈用漿料所添加之聚醯亞胺的量為13質量份、乙炔黑的量為9質量份，除此之外以和實施例2-1相同方式製作負極。

[0168]〔比較例2〕

除了使用粒徑100nm之純矽粒子代替奈米尺寸粒子以作為活性物質粒子以外，以和比較例1相同方式製作負極。

[0169]各實施例及比較例的條件顯示於表1。亦即，實施例2-1~2-3係為最終電極所含活性物質、乙炔黑及聚醯亞胺的量相同、但添加多少至造粒體或漿料中則有所變化的實施例。

[0170][表1]

		實施例1-1	實施例1-2	比較例1	實施例2-1	實施例2-2	實施例2-3	比較例2
活性物質的種類		Si:Fe=23:2 奈米粒子	Si:Fe=23:2 奈米粒子	Si:Fe=23:2 奈米粒子	100nm 矽	100nm 矽	100nm 矽	100nm 矽
電極	活性物質的量	64	64	64	64	64	64	64
	乙炔黑的量	16	8	16	16	16	16	16
	聚醯亞胺的量	20	20	20	20	20	20	20
造粒體	活性物質的量	64	64	-	64	64	64	-
	乙炔黑的量	0	4	-	4	4	7	-
	聚醯亞胺的量	5	5	-	5	7	7	-
漿料	造粒體的量	69	73	-	73	75	78	-
	混合於漿料中之導電助劑的量	16	4	-	12	12	9	-
	混合於漿料中之黏結劑	15	15	-	15	13	13	-

[0171]實施例2-1~2-3及比較例2的循環特性評價結果顯示於圖25。可知實施例2-1~2-3藉由造粒，循環特性較比較例2良好。尤其，可知以實施例2-1的配比添加乙炔黑及聚醯亞胺於造粒體及漿料中時，200循環後的放電容量最

高。

[0172]以上，參照隨附之圖式同時說明本發明較佳的實施形態，惟本發明並不限於該範例。習於此藝者當可於本申請案所揭技術思想的範疇內，推知各種變化例或修正例，此係明顯之理，並應明瞭該等例自當屬於本發明技術之範疇。

【符號說明】

[0173]1, 1a.....非水電解質二	21.....奈米尺寸粒子
次電池用負極	22.....奈米尺寸粒子
3.....集電體	23.....奈米尺寸粒子
5, 5a.....活性物質層	25.....第4相
6.....導電助劑	27.....奈米尺寸粒子
7.....造粒體	29.....第5相
7a.....造粒體	31.....奈米尺寸粒子製造裝置
8.....塗佈用黏結劑	35.....原料粉末供給口
9.....活性物質粒子	37.....原料粉末
10.....造粒用黏結劑	39.....屏蔽氣體供給口
11.....奈米尺寸粒子	41.....屏蔽氣體
13.....第1相	43.....載流氣體
15.....第2相	45.....反應室
15'.....第2相	47.....高頻線圈
17.....奈米尺寸粒子	49.....高頻電源
18.....奈米尺寸粒子	51.....電漿
19.....第3相	53.....過濾器

61.....奈米尺寸粒子	110.....奈米尺寸粒子
63.....第6相	111.....第16相
65.....第7相	113.....奈米尺寸粒子
67.....奈米尺寸粒子	115.....第17相
69.....第8相	117.....奈米尺寸粒子
71.....奈米尺寸粒子	119.....奈米尺寸粒子
73.....第9相	121.....第18相
73'.....第9相	123.....奈米尺寸粒子
75.....奈米尺寸粒子	125.....奈米尺寸粒子
76.....奈米尺寸粒子	127.....第19相
77.....第10相	129.....奈米尺寸粒子
79.....奈米尺寸粒子	131.....第20相
81.....奈米尺寸粒子	171.....非水電解質二次電池
83.....奈米尺寸粒子	173.....正極
85.....第11相	175.....負極
85'.....第11相	177.....隔離件
87.....奈米尺寸粒子	179.....電池罐
89.....第12相	181.....正極導線
91.....奈米尺寸粒子	183.....正極端子
101.....奈米尺寸粒子	185.....負極導線
103.....第13相	187.....電解質
105.....第14相	189.....封口體
107.....第15相	201.....非水電解質二次電池
109.....奈米尺寸粒子	用負極

203.....集電體	209.....黏結劑
205.....活性物質層	211.....導電助劑
207.....活性物質粒子	
207a.....充電後之活性物質 粒子	

-
-
-
-

發明摘要

※ 申請案號：102115879

※ 申請日：102.5.3

※ IPC 分類：

H01M 4/134 (2010.01)
B2 (2006.01)
10525 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

非水電解質二次電池用負極及使用其之非水電解質二次電池

【中文】

本發明之目的在於獲得一種高容量並且具良好循環特性之非水電解質二次電池用負極。作為其解決手段，本發明係使用一種非水電解質二次電池用負極，其特徵在於：於集電體上具有活性物質層；前述活性物質層中至少包含造粒體及塗佈用黏結劑，且該塗佈用黏結劑係聚醯亞胺、聚苯并咪唑、聚醯胺醯亞胺及聚醯胺之任1種以上者；且前述造粒體中至少包含活性物質粒子及造粒用黏結劑，且該活性物質粒子係含有選自於由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn所構成群組中至少1種之元素A。

【英文】

申請專利範圍

1. 一種非水電解質二次電池用負極，其特徵在於：
於集電體上具有活性物質層；
前述活性物質層中至少包含造粒體及塗佈用黏結劑，且該塗佈用黏結劑係聚醯亞胺、聚苯并咪唑、聚醯胺醯亞胺及聚醯胺之任1種以上者；且
前述造粒體中至少包含活性物質粒子及造粒用黏結劑，且該活性物質粒子係含有選自於由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn所構成群組中至少1種之元素A。
2. 如請求項1之非水電解質二次電池用負極，其中前述造粒用黏結劑為聚醯亞胺、聚苯并咪唑、苯乙烯丁二烯膠、聚氟化亞乙烯、羧基甲基纖維素、及聚丙烯酸之任一個以上者。
3. 如請求項1之非水電解質二次電池用負極，其中前述造粒體中進一步包含碳黑、奈米碳管及碳纖之任一個以上作為導電助劑。
4. 如請求項1之非水電解質二次電池用負極，其中前述活性物質層中進一步包含碳黑、奈米碳管、碳纖之任一個以上作為導電助劑。
5. 如請求項1之非水電解質二次電池用負極，其中前述活性物質粒子的平均粒徑為2~500nm。
6. 如請求項1之非水電解質二次電池用負極，其中前述活

性物質粒子係包含元素A與元素D的奈米尺寸粒子；

前述元素A為選自於由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In及Zn構成之群組中至少1種之元素；且

前述元素D為選自於由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑷系元素(Pm除外)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir所構成群組中至少1種之元素；

前述奈米尺寸粒子至少具有：第1相，為前述元素A之單質或固溶體；及第2相，為前述元素A與前述元素D的化合物；

前述第1相與前述第2相係隔著界面相接，

前述第1相與前述第2相係露出於前述奈米尺寸粒子的外表面，且

前述第1相具有界面以外呈略球面狀的表面。

7. 如請求項6之非水電解質二次電池用負極，其中前述元素A為Si；且

前述元素D為選自於由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Ba、Hf、Ta、W及Ir所構成之群組中至少1種之元素。

8. 如請求項6之非水電解質二次電池用負極，其中前述第2相為呈 DA_x ($1 < x \leq 3$)的化合物。

9. 如請求項6之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子進一步具有第3相，為前述元素A與前述元素D的化合物；且

前述第3相係分散於前述第1相中。

10. 如請求項9之非水電解質二次電池用負極，其中前述第1相係以結晶質矽為主，而前述第2相及/或前述第3相為結晶質矽化物。

11. 如請求項6之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子進一步包含元素D'，其係選自於由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑷系元素(Pm除外)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir所構成之群組中至少1種之元素，且

前述元素D'為與構成前述第2相之前述元素D種類相異的元素；

前述奈米尺寸粒子進一步具有第4相，為前述元素A與前述元素D'的化合物；

前述第1相與前述第4相係隔著界面相接，且

前述第4相係露出於前述奈米尺寸粒子的外表面。

12. 如請求項1之非水電解質二次電池用負極，其中前述活性物質粒子為含有元素A及元素M的奈米尺寸粒子；

前述元素A為選自由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In及Zn所構成群組中至少1種元素；且

前述元素M為選自由Cu、Ag及Au所構成群組中至少1種元素；

前述奈米尺寸粒子具有第6相及第7相，該第6相為前述元素A的單質或固溶體，且該第7相為前述元素A與前述元素M之化合物或者前述元素M之單質或固溶體；

前述第6相與前述第7相藉隔著界面相接，

前述第6相與前述第7相兩者均露出於前述奈米尺寸粒子的外表面，且

前述第6相及前述第7相具有界面以外呈略球面狀的表面。

13. 如請求項12之非水電解質二次電池用負極，其中前述第7相為呈 MA_x ($x \leq 1, 3 < x$)之化合物。

14. 如請求項12之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子進一步包含元素 M' ，其係選自於由Cu、Ag及Au所構成群組中至少1種之元素，且

前述元素 M' 係與構成前述第7相之前述元素 M 為種類相異的元素；

前述奈米尺寸粒子更具有第8相，該第8相為前述元素 A 與前述元素 M' 之化合物或者前述元素 M' 之單質者固溶體；

前述第6相與前述第8相係隔著界面相接，

前述第8相係露出於前述奈米尺寸粒子的外表面，且

前述第8相具有界面以外呈略球面狀的表面。

15. 如請求項12之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子進一步包含元素 D ，其係選自於由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑼系元素(Pm除外)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir所構成群組中至少1種元素；

前述奈米尺寸粒子更具有第9相，其係前述元素A與前述元素D之化合物；

前述第6相及前述第9相係隔著界面相接合，且

前述第9相係露出於前述奈米尺寸粒子的外表面。

16. 如請求項15之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子更具有第10相，其係前述元素A與前述元素D之化合物；且

前述第10相的一部份或全部係被前述第6相覆蓋。

17. 如請求項15之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子進一步包含元素D'，其係選自於由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑷系元素(Pm除外)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir所構成群組中至少1種元素，且

前述元素D'係與構成前述第9相之前述元素D種類相異的元素；

前述奈米尺寸粒子更具有第11相，其係前述元素A與前述元素D'的化合物；

前述第6相與前述第11相係隔著界面相接，且

前述第11相係露出於前述奈米尺寸粒子的外表面。

18. 如請求項17之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子更具有第12相，其係前述元素A與前述元素D'之化合物；且

前述第12相的一部份或全部係被前述第6相覆蓋。

19. 如請求項1之非水電解質二次電池用負極，其中前述活性物質粒子為包含元素A-1、元素A-2及元素D的奈米尺寸粒子；

元素A-1及元素A-2為選自於由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In及Zn所構成群組中之2種元素；且

元素D為選自於由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑼系元素(Pm除外)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir所構成群組中至少1種元素；

前述奈米尺寸粒子具有第13相、第14相及第15相，該第13相為前述元素A-1的單質或固溶體，該第14相為前述元素A-2的單質或固溶體，且該第15相為前述元素A-1與前述元素D的化合物；

前述第13相與前述第14相係隔著界面相接，

前述第13相與前述第15相係隔著界面相接，

前述第13相與前述第14相係具有界面以外呈略球面狀的表面，且

前述第13相、前述第14相及前述第15相係露出於前述奈米尺寸粒子的外表面。

20. 如請求項19之非水電解質二次電池用負極，其中前述元素A-1與元素A-2係選自於由Si、Sn及Al所構成群組中的2種元素；且

前述元素D係選自於由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh及Ba

所構成群組中的1種元素。

21. 如請求項19之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子更具有第16相，其係前述元素A-1與前述元素D的化合物；且

前述第16相的一部或全部係被前述第13相覆蓋。

22. 如請求項19之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子更具有第17相，其係前述元素A-1與前述元素D的化合物；且

前述第17相係與前述第14相隔著界面相接，並露出於前述奈米尺寸粒子的外表面。

23. 如請求項19之非水電解質二次電池用負極，其中前述第15相、前述第16相及前述第17相之任一個以上為呈 $D(A-1)_x$ ($1 < x \leq 3$)之化合物。

24. 如請求項19之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子進一步包含元素A-3，其係選自於由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In及Zn所構成群組中之1種元素，且

前述元素A-3為與前述元素A-1和前述元素A-2種類相異的元素；

前述奈米尺寸粒子具有第18相，其係前述元素A-3之單質或固溶體；

前述第13相與前述第18相係隔著界面相接，

前述第18相係具有界面以外呈略球面狀的表面，且

前述第18相係露出於前述奈米尺寸粒子的外表

面。

25. 如請求項19之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子進一步包含元素D'，其係選自於由Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑷系元素(Pm除外)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir所構成群組中之至少1種元素，且

前述元素D'與構成前述第15相之前述元素D為種類相異的元素；

前述奈米尺寸粒子更具有第19相，其係前述元素A-1與前述元素D'之化合物；

前述第13相與前述第19相係隔著界面相接，且

前述第19相係露出於前述奈米尺寸粒子的外表面。

26. 如請求項25之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子更具有第20相，其係前述元素A-1與前述元素D'之化合物；且

前述第20相之一部或全部係被前述第13相覆蓋。

27. 如請求項6之非水電解質二次電池用負極，其中前述奈米尺寸粒子的平均粒徑為2~500nm。

28. 一種非水電解質二次電池，其特徵在於具有：

可吸納及放出鋰離子的正極，

如請求項1之負極，及

配置於前述正極與前述負極之間的隔離件；且

前述正極、前述負極及前述隔離件係設置於具有鋰

離子傳導性的電解質中。

圖式

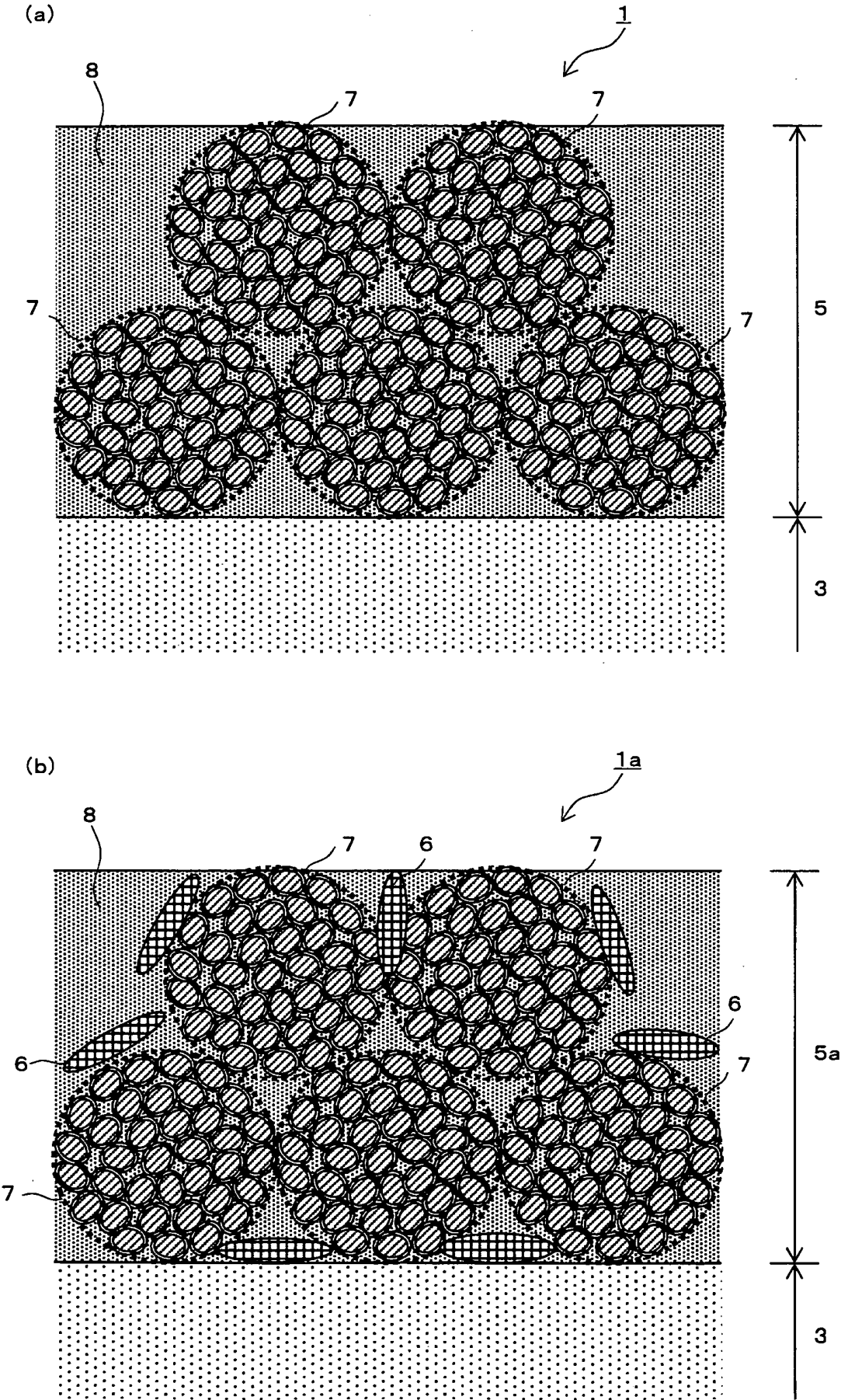


圖 1

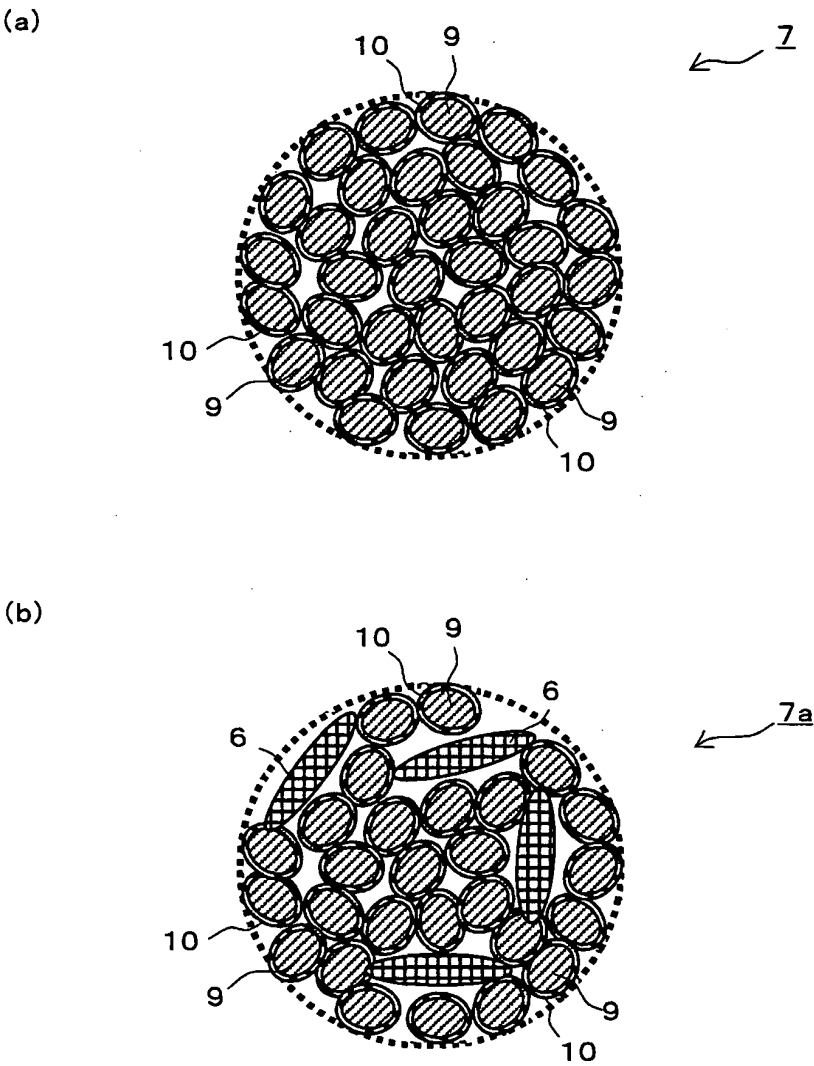


圖2

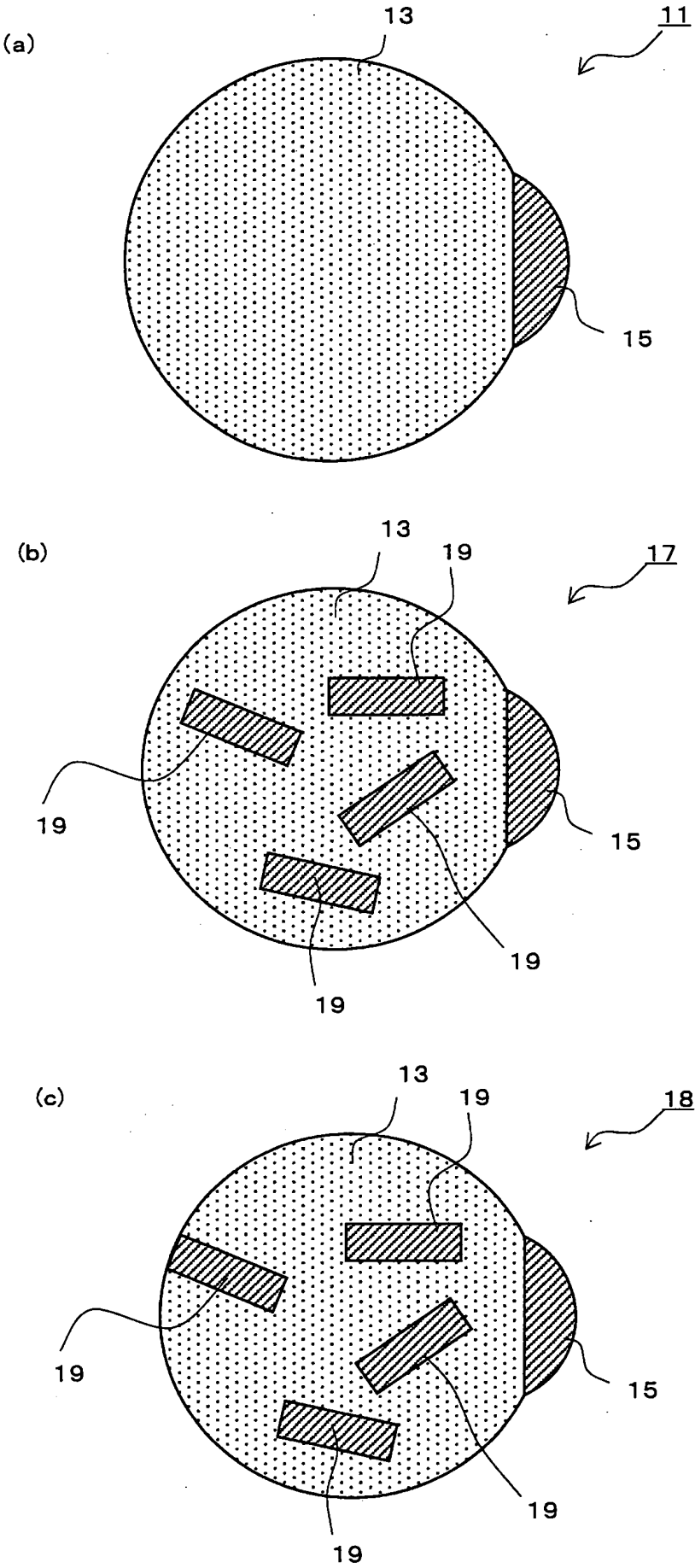


圖3

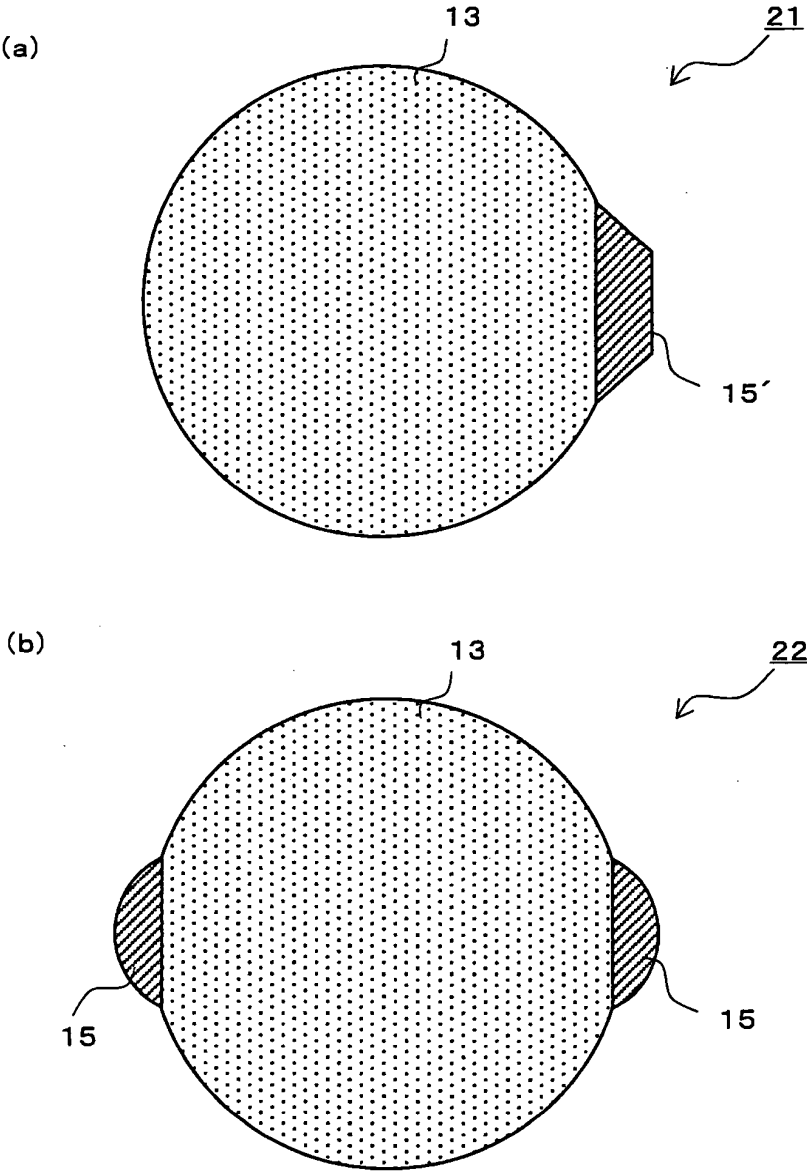


圖4

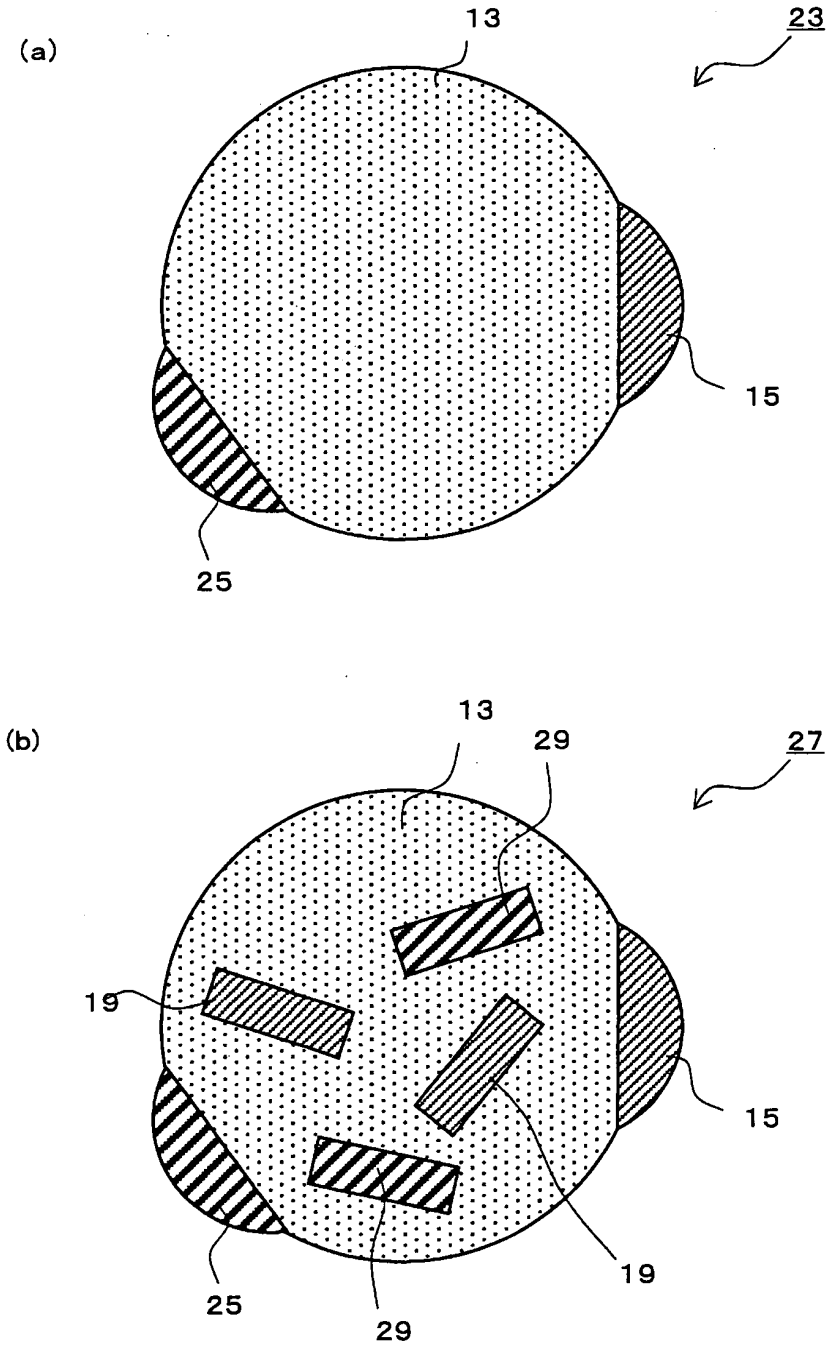


圖5

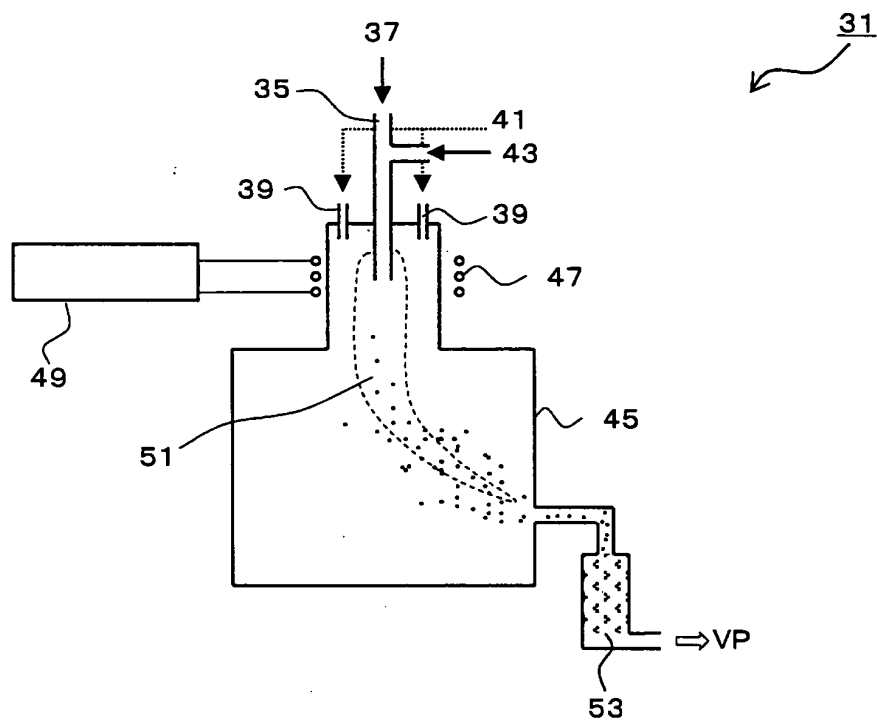


圖6

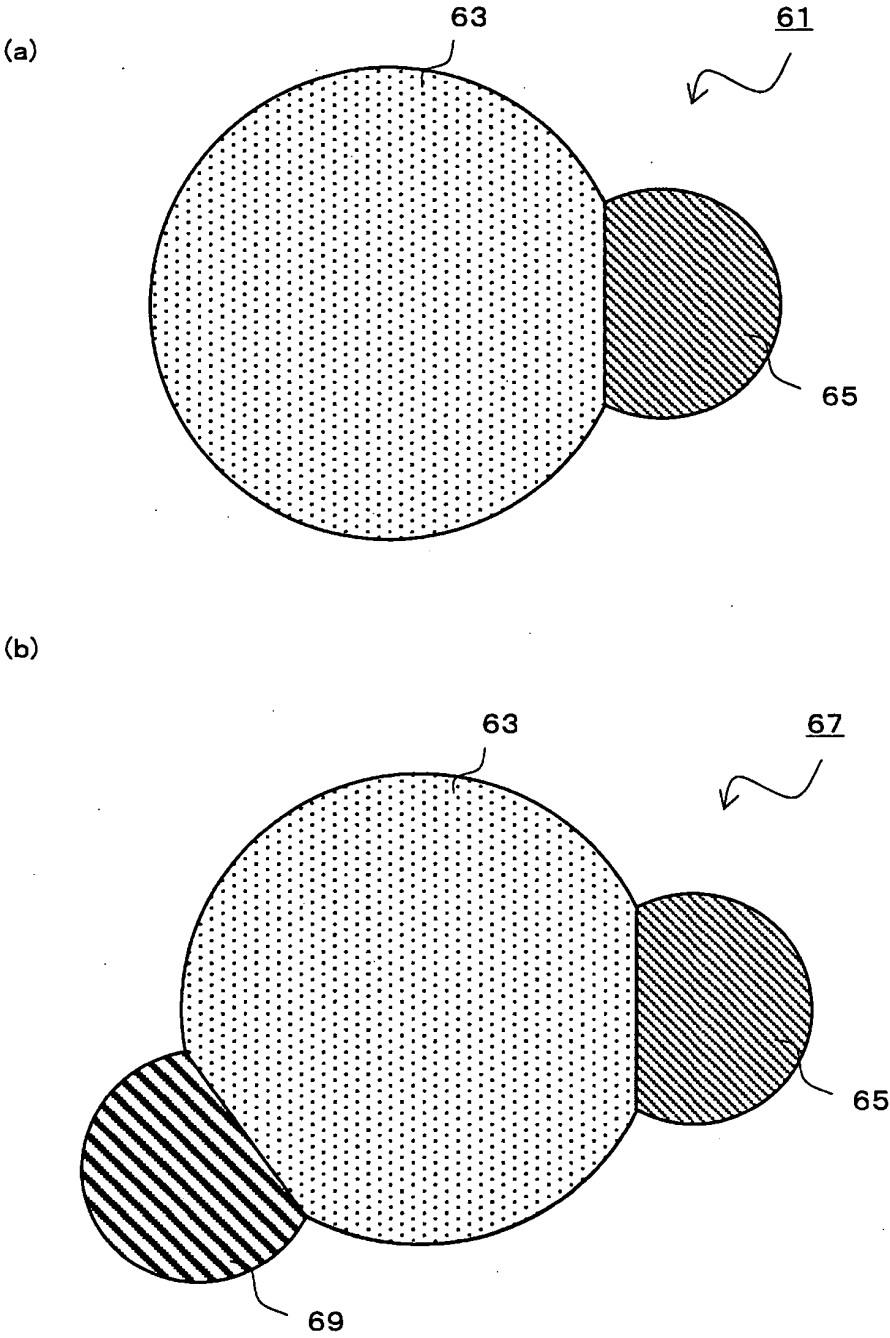


圖7

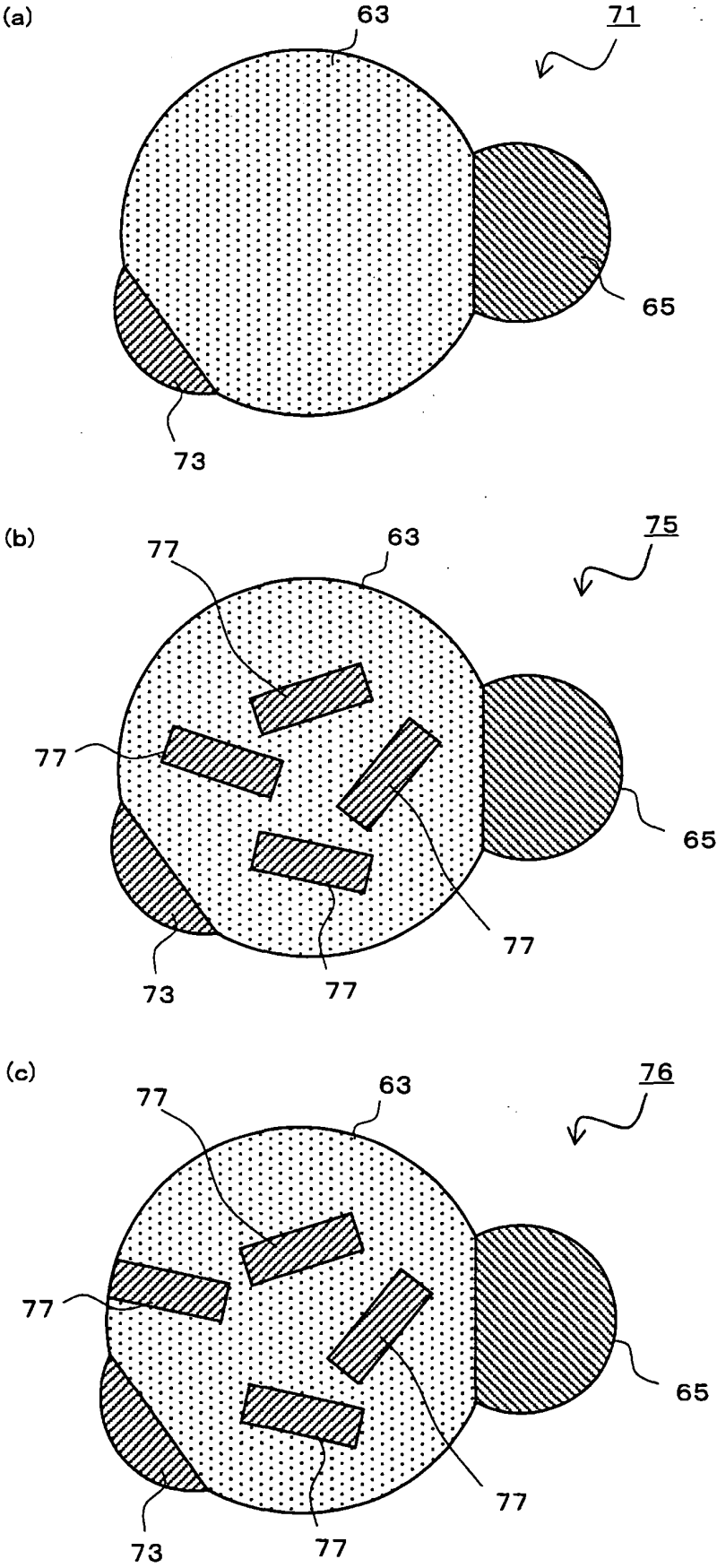


圖8

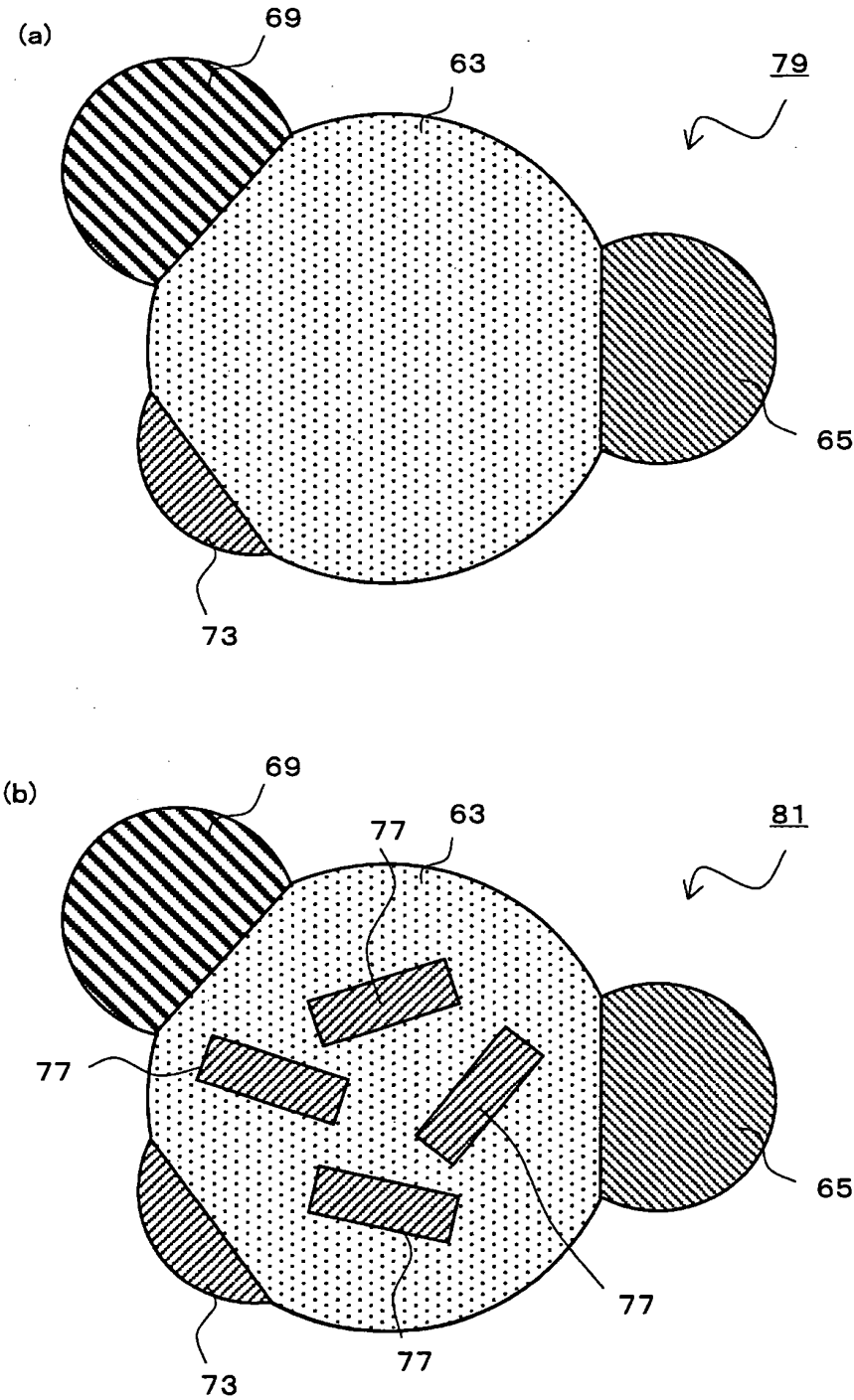


圖9

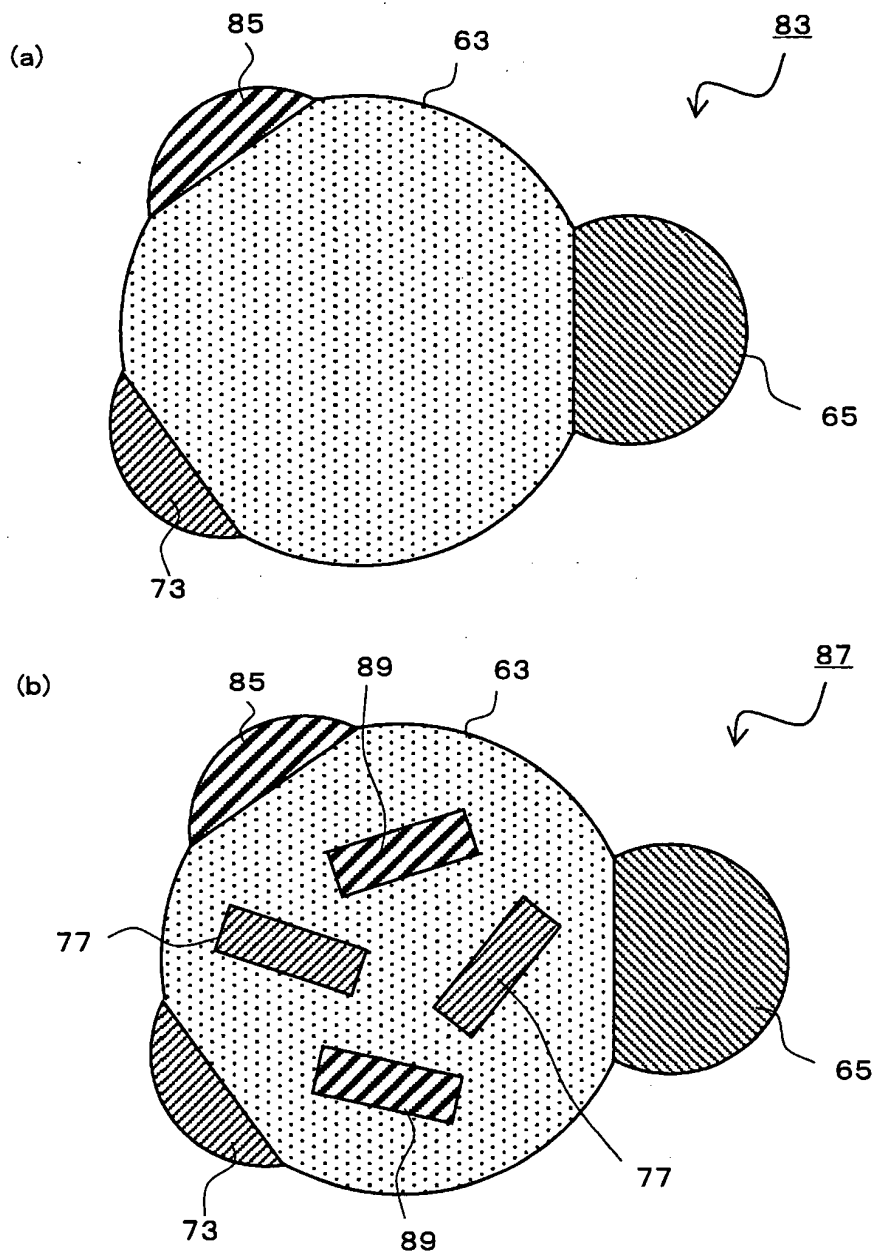


圖10

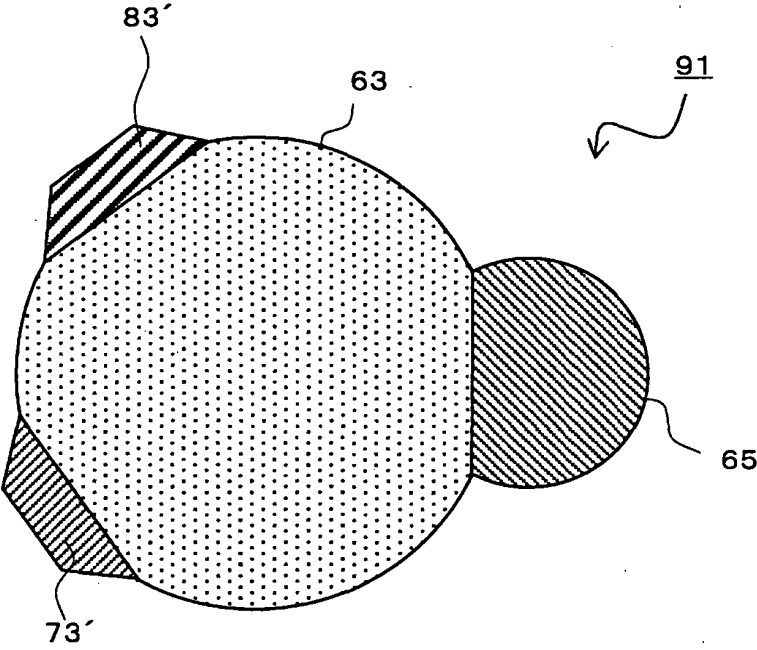


圖11

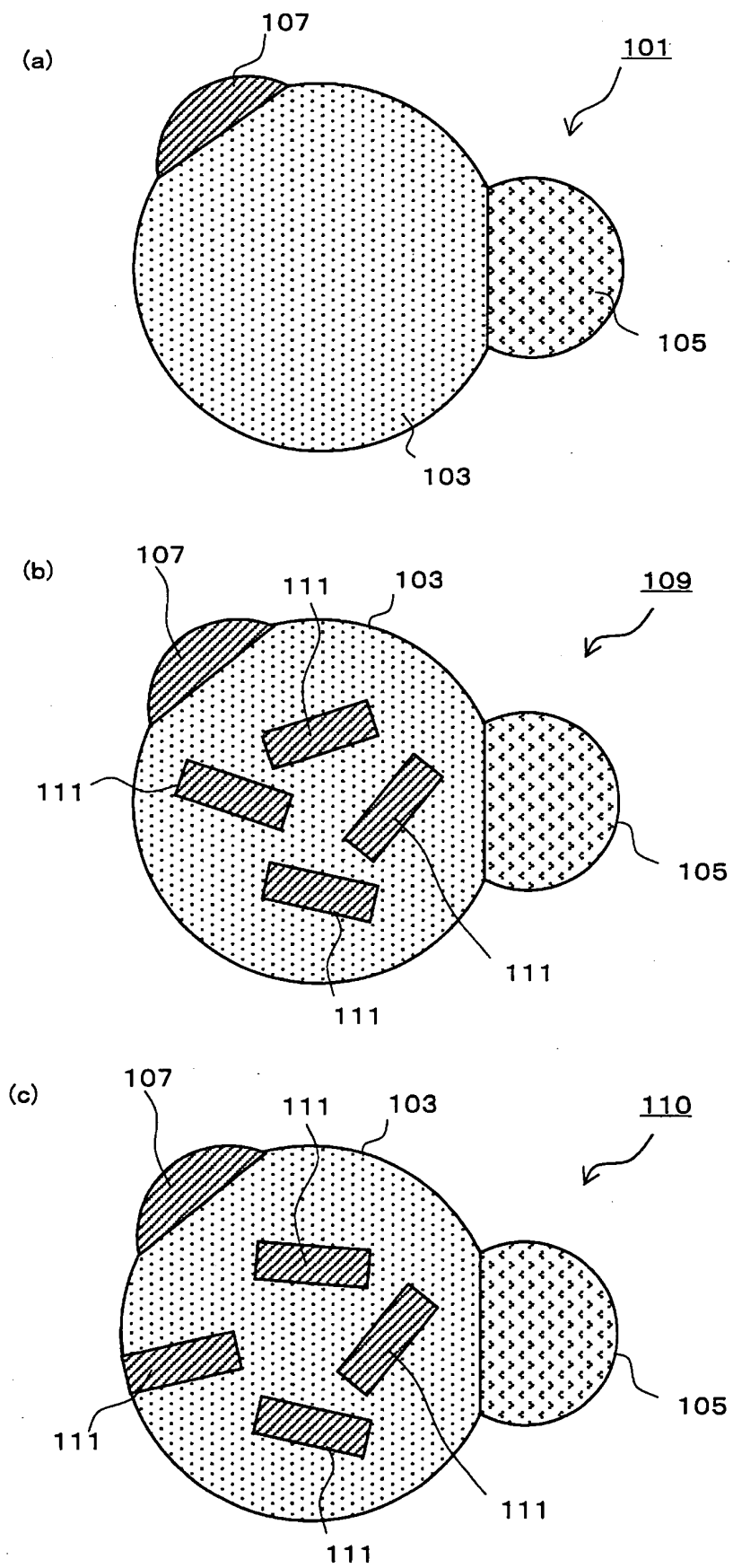


圖12

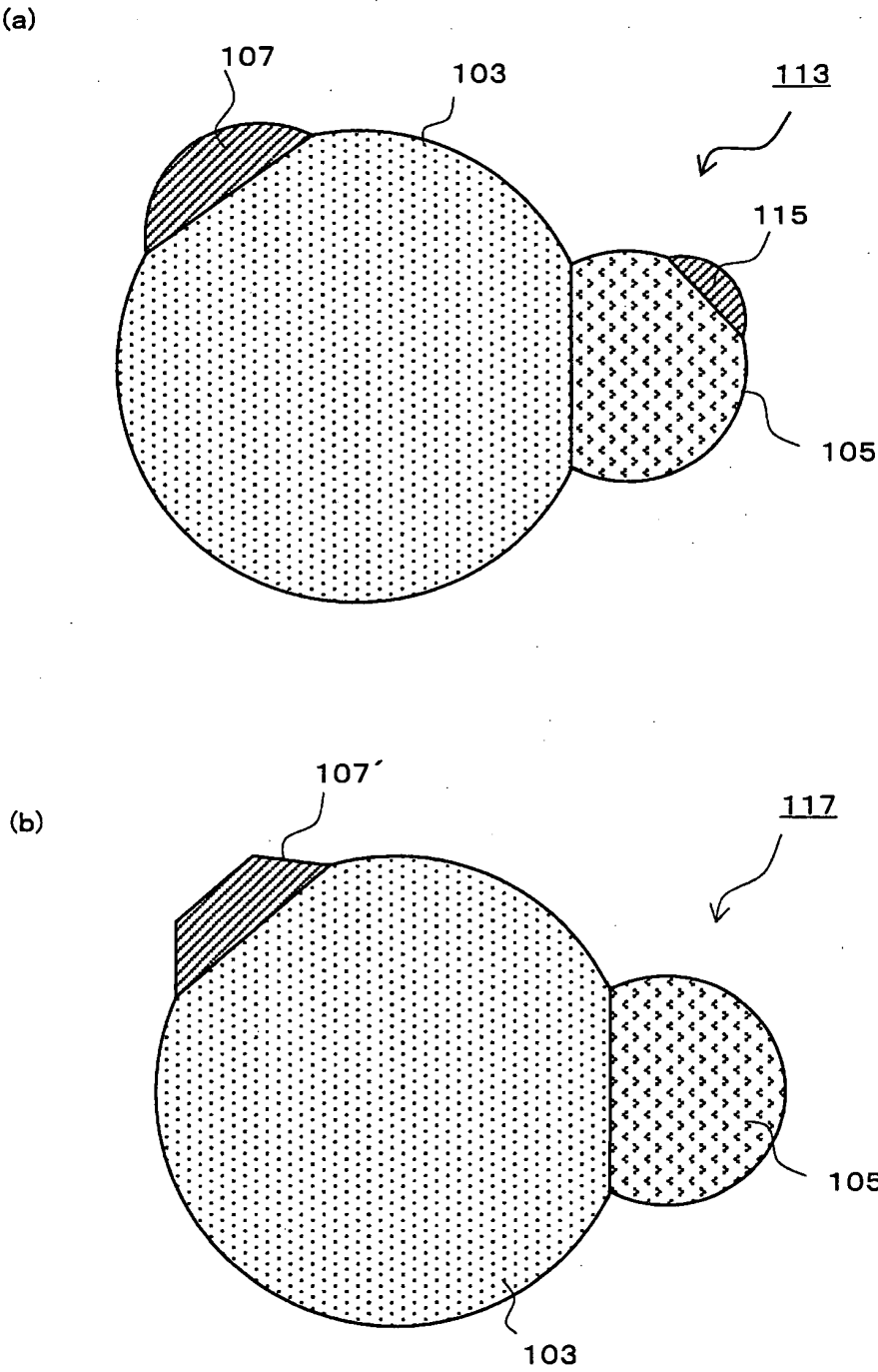


圖13

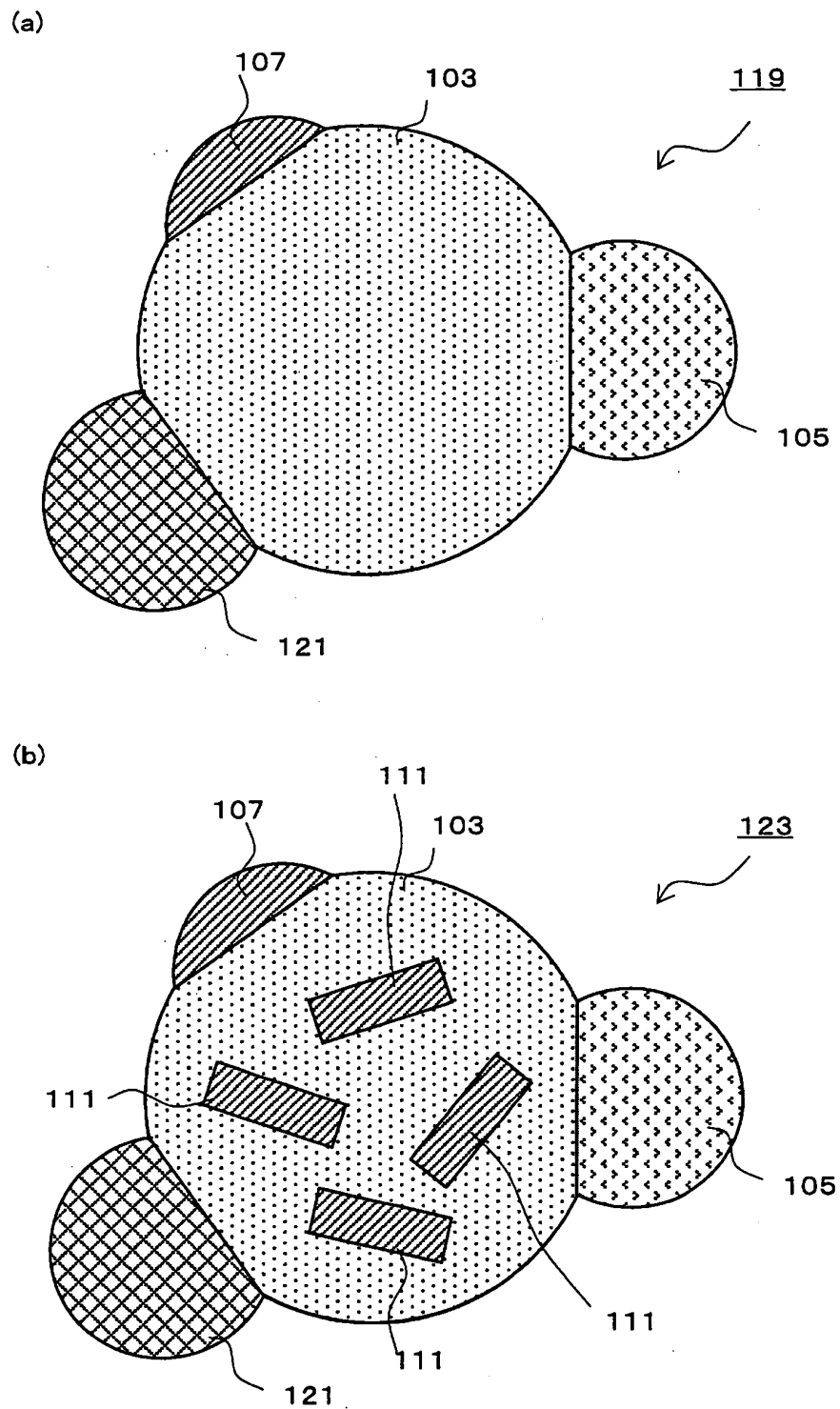


圖14

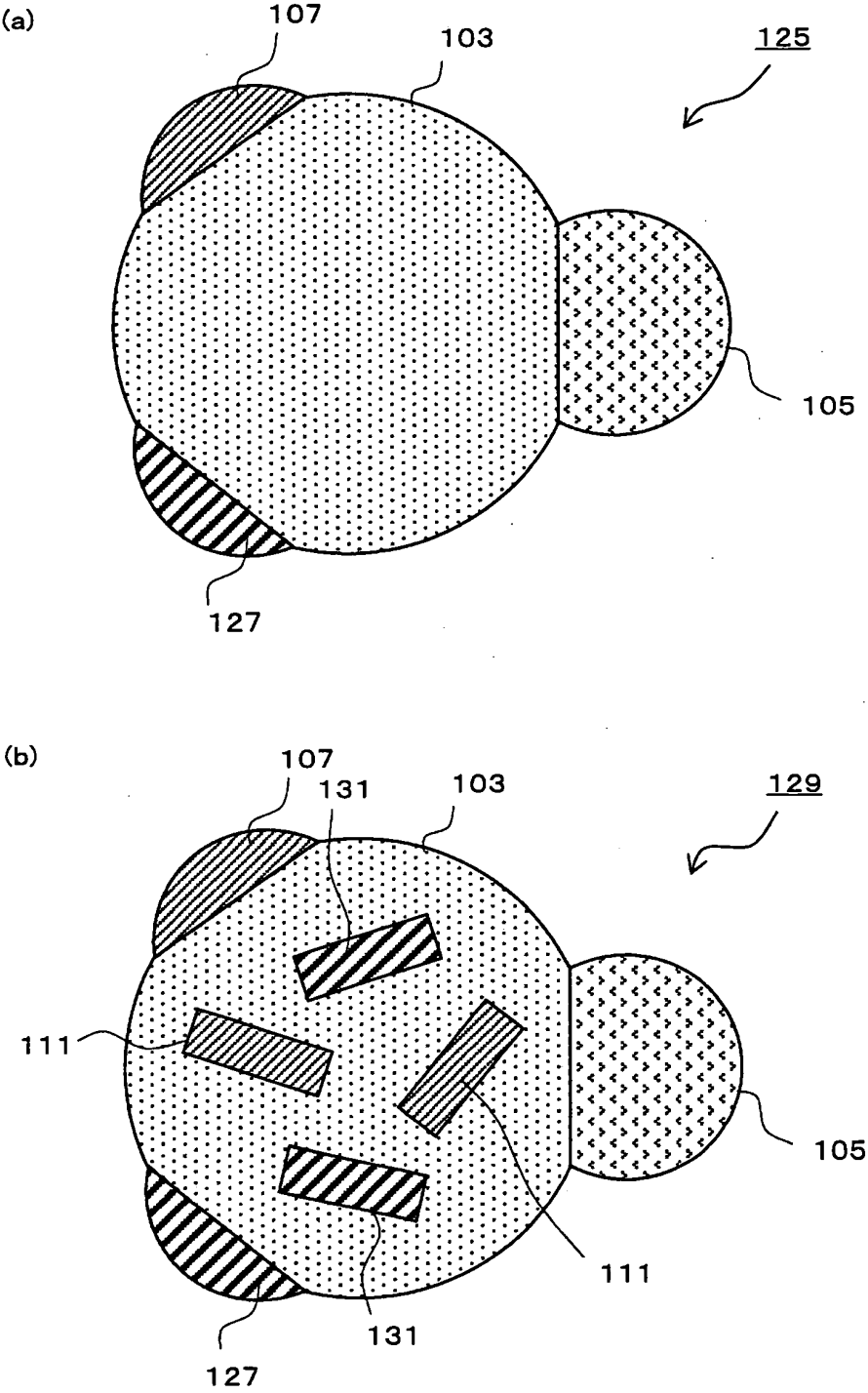


圖15

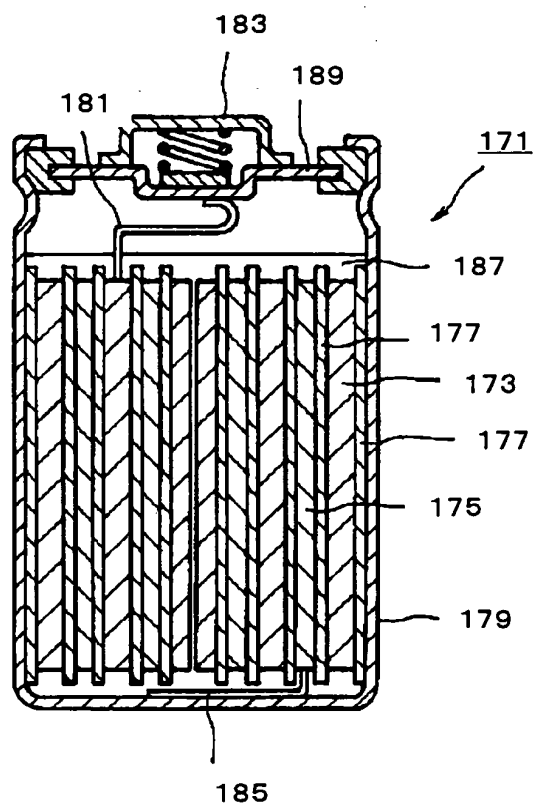


圖16

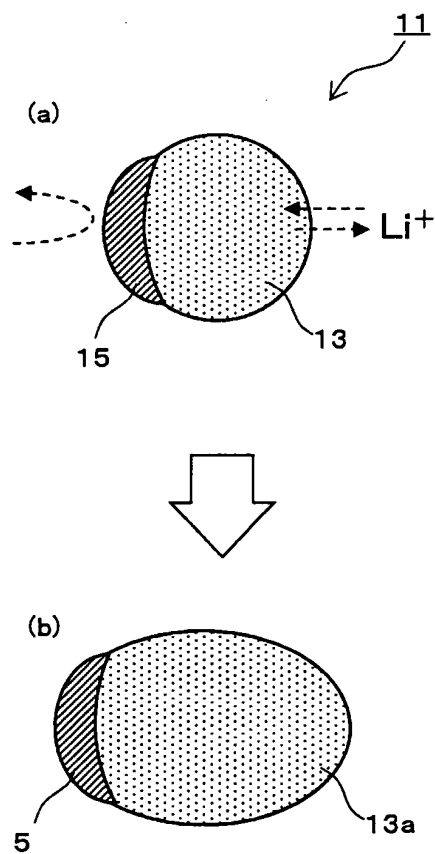


圖17

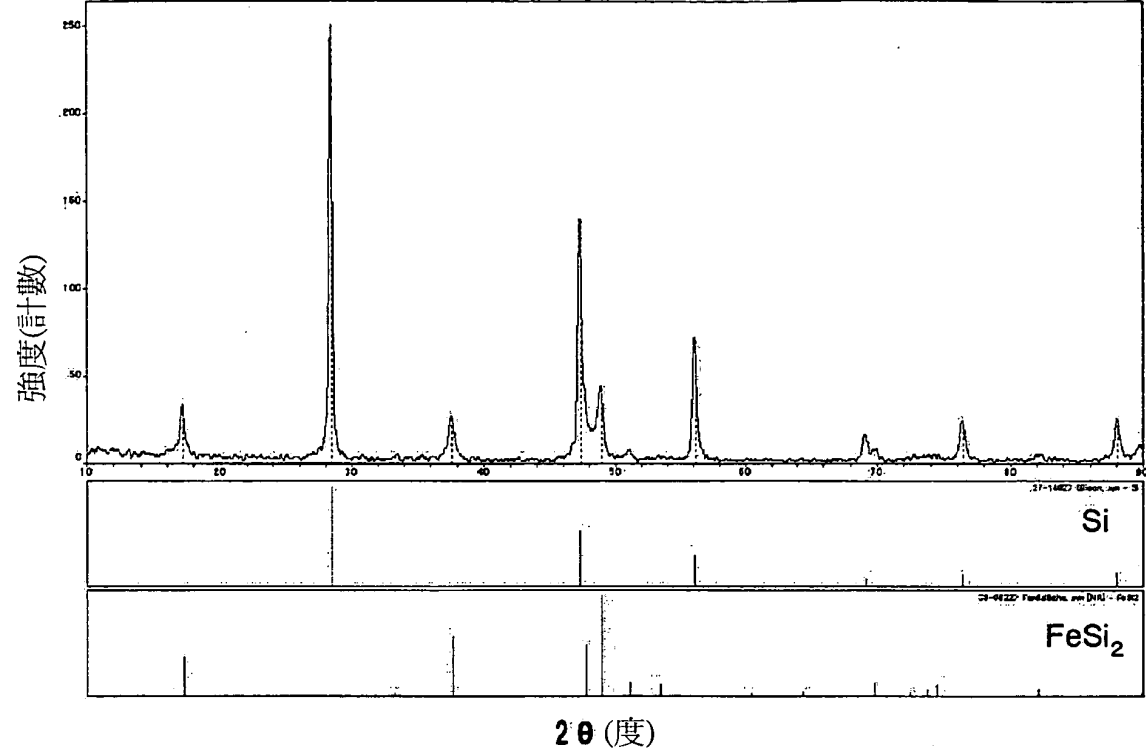


圖18

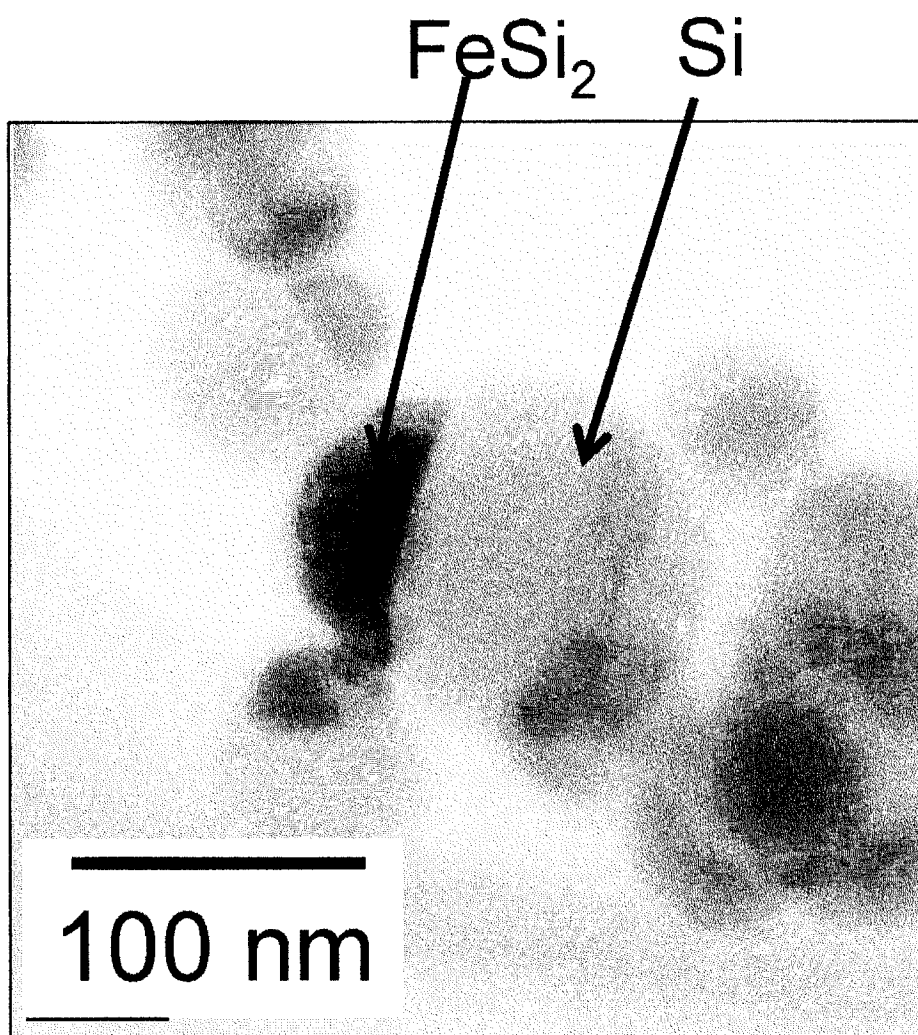


圖19

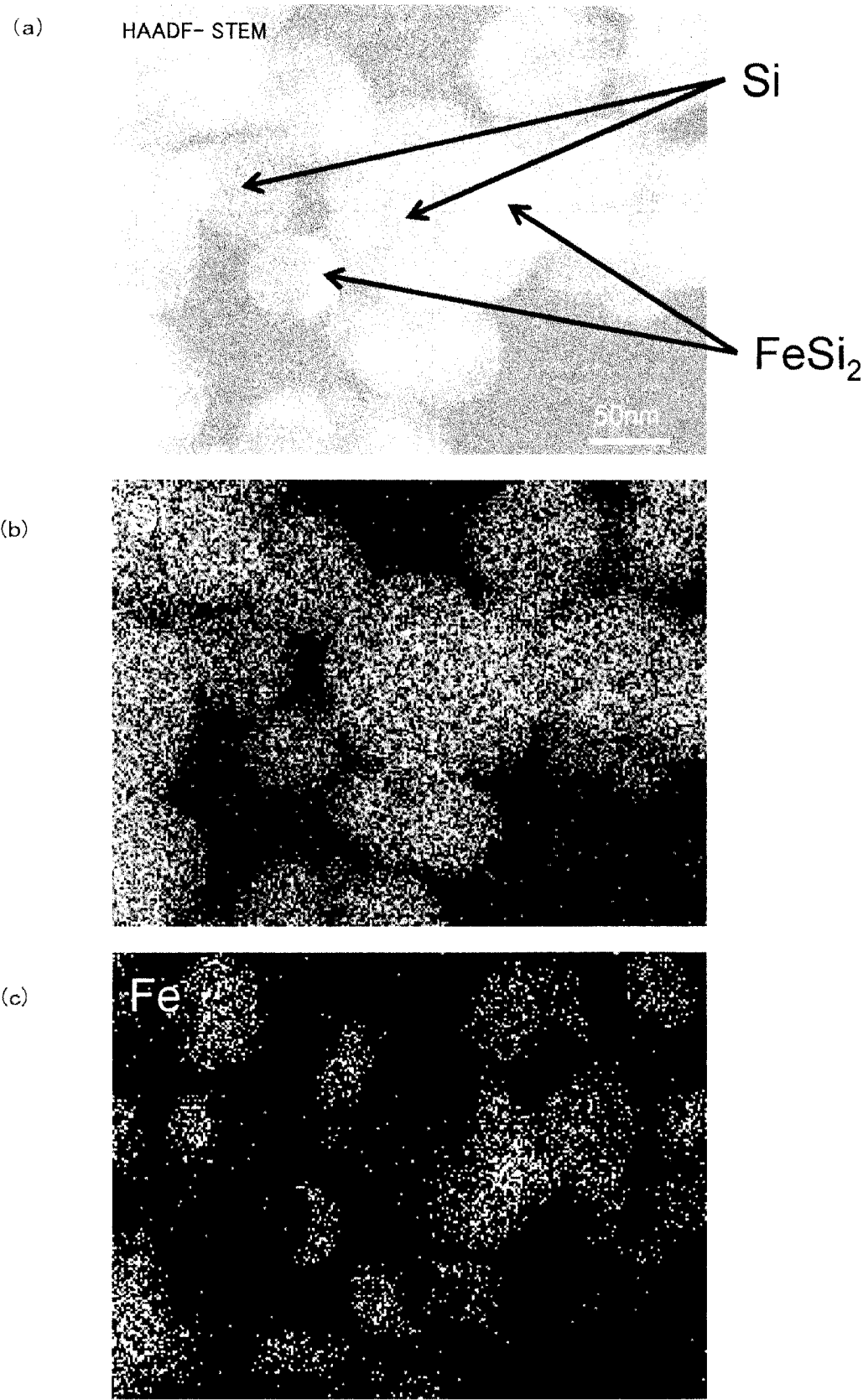


圖20

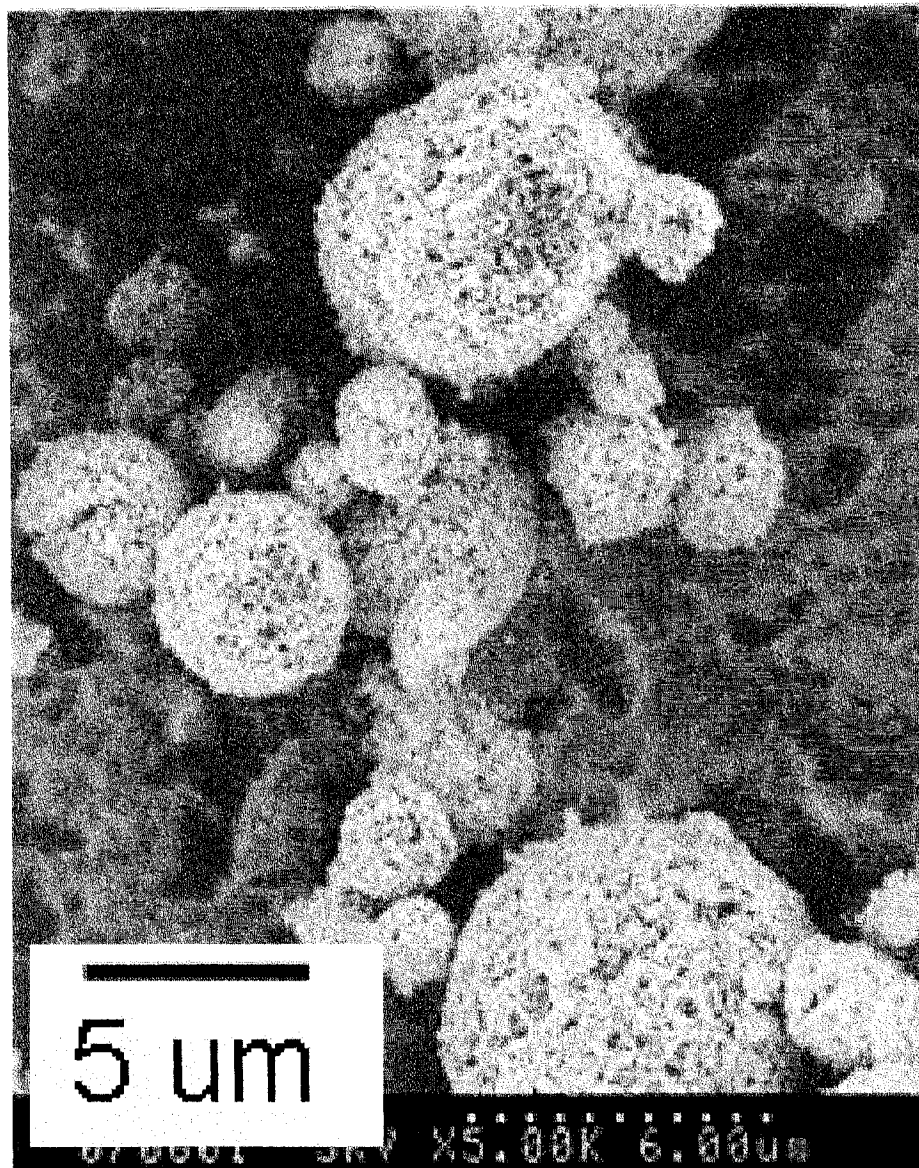
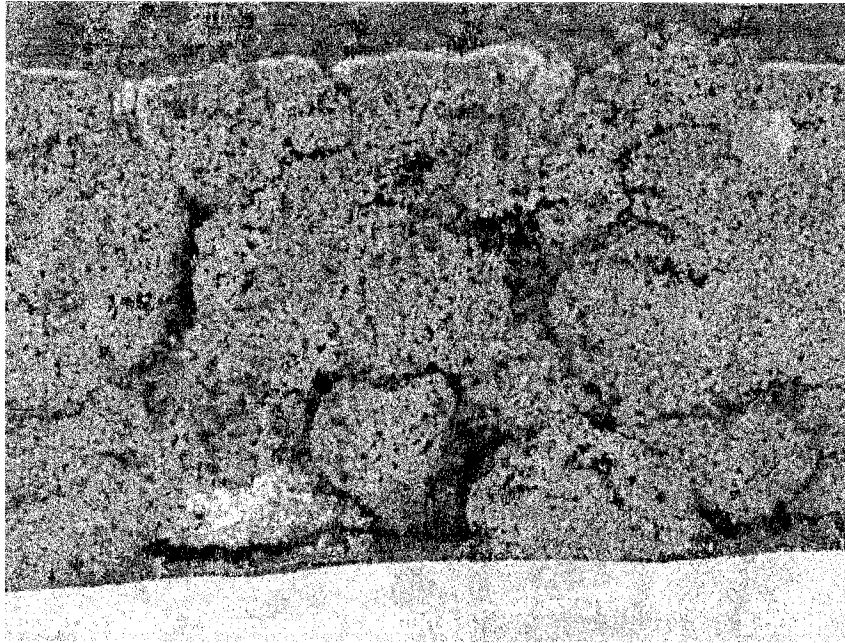


圖21

(a)



(b)

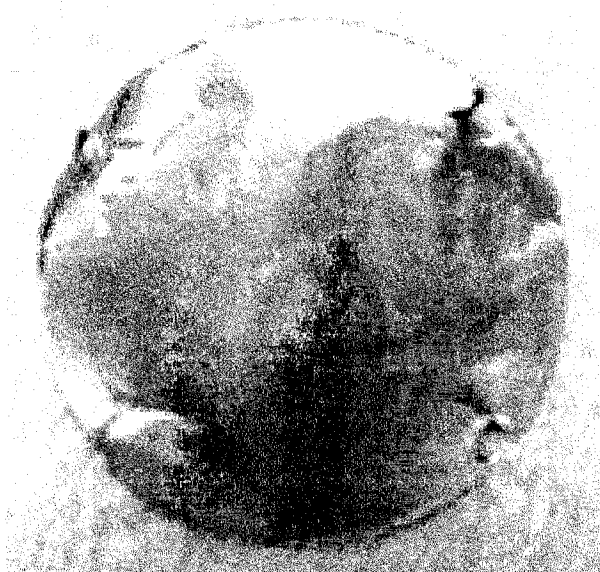
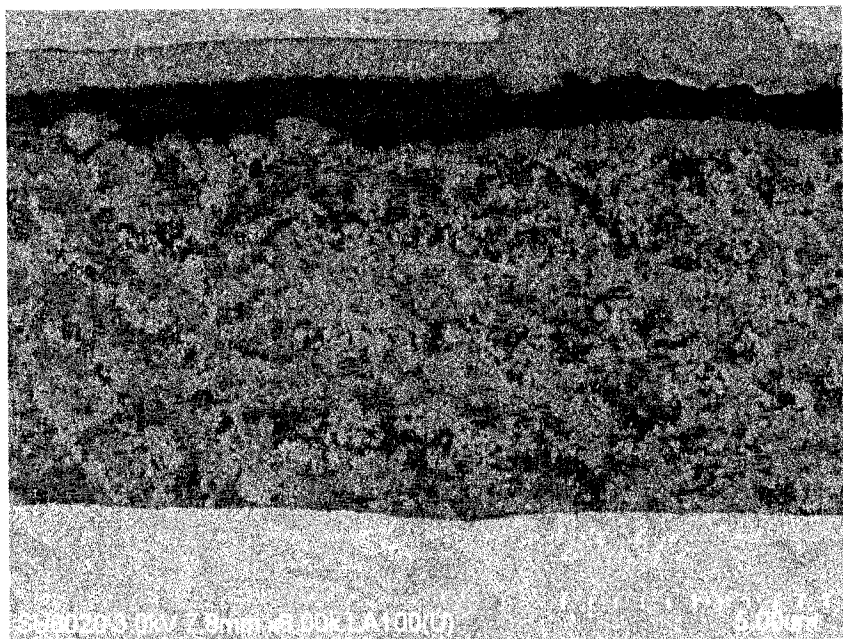


圖22

(a)



(b)

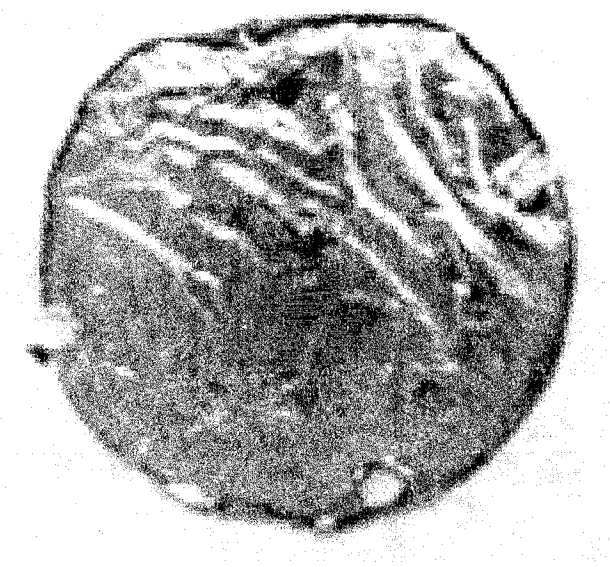


圖23

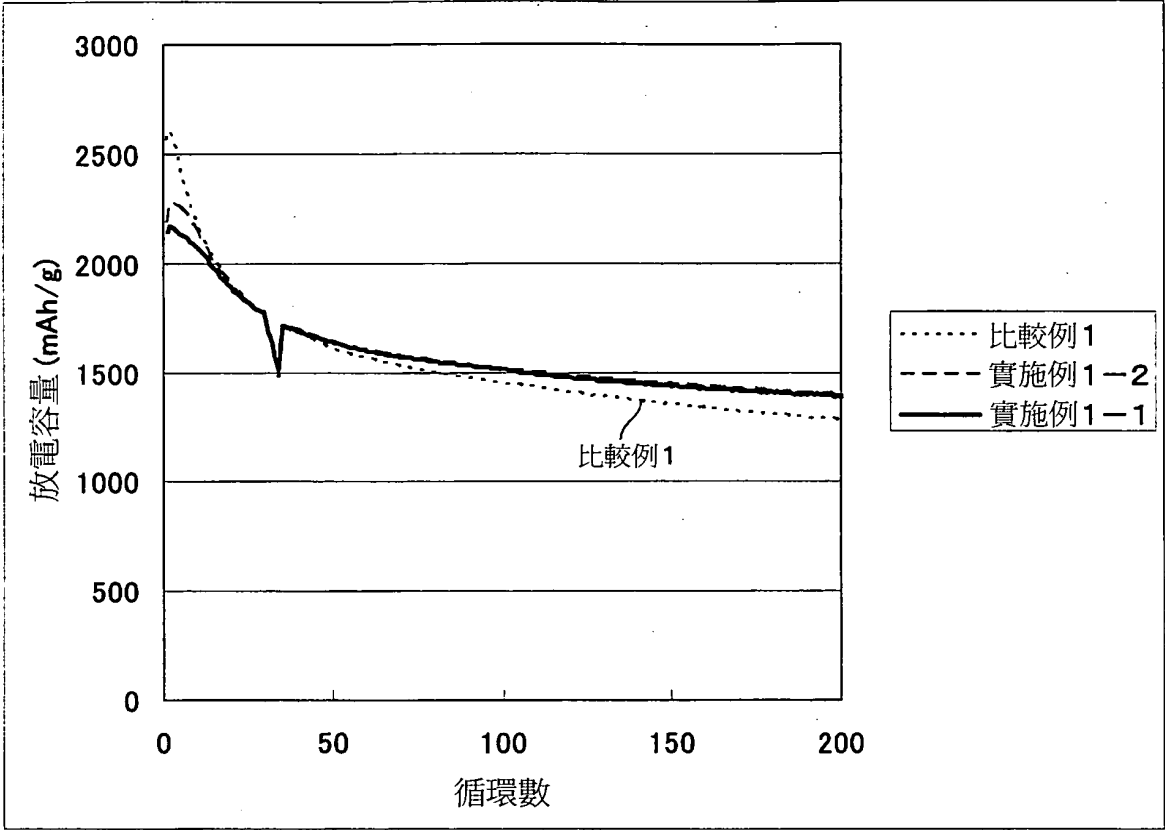


圖24

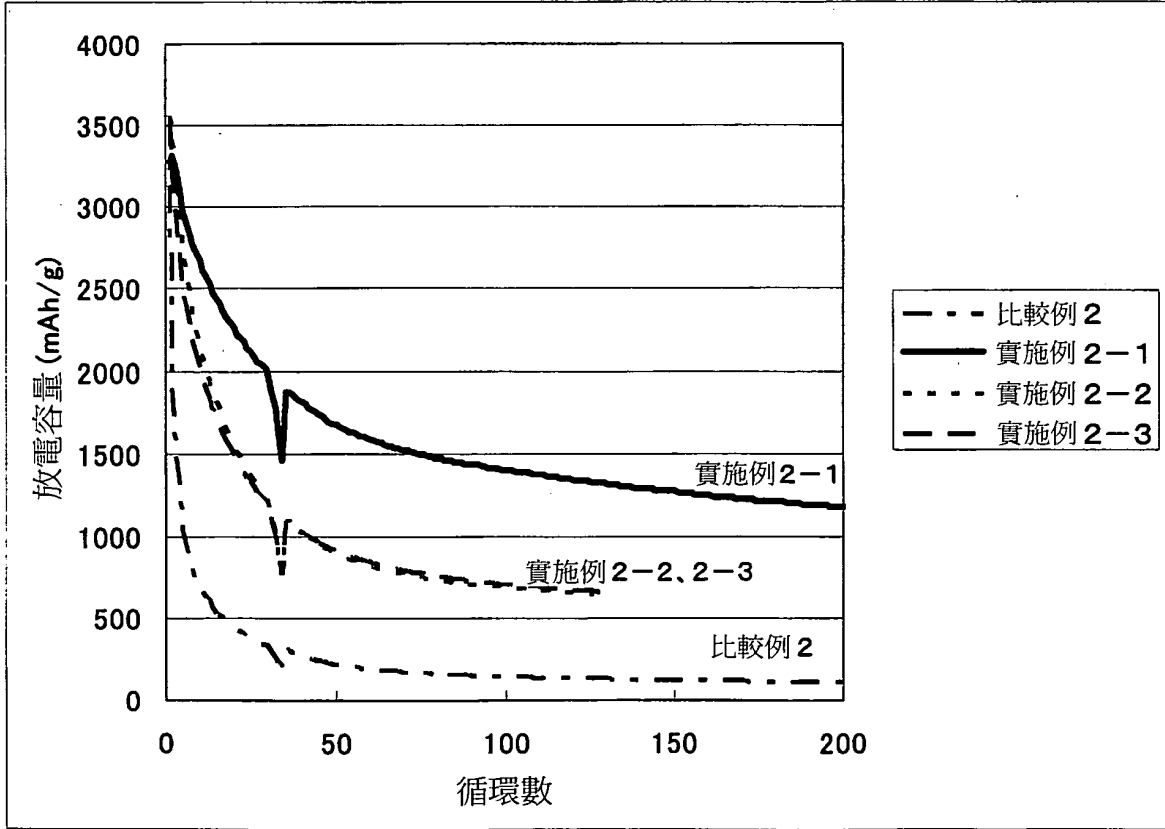


圖25

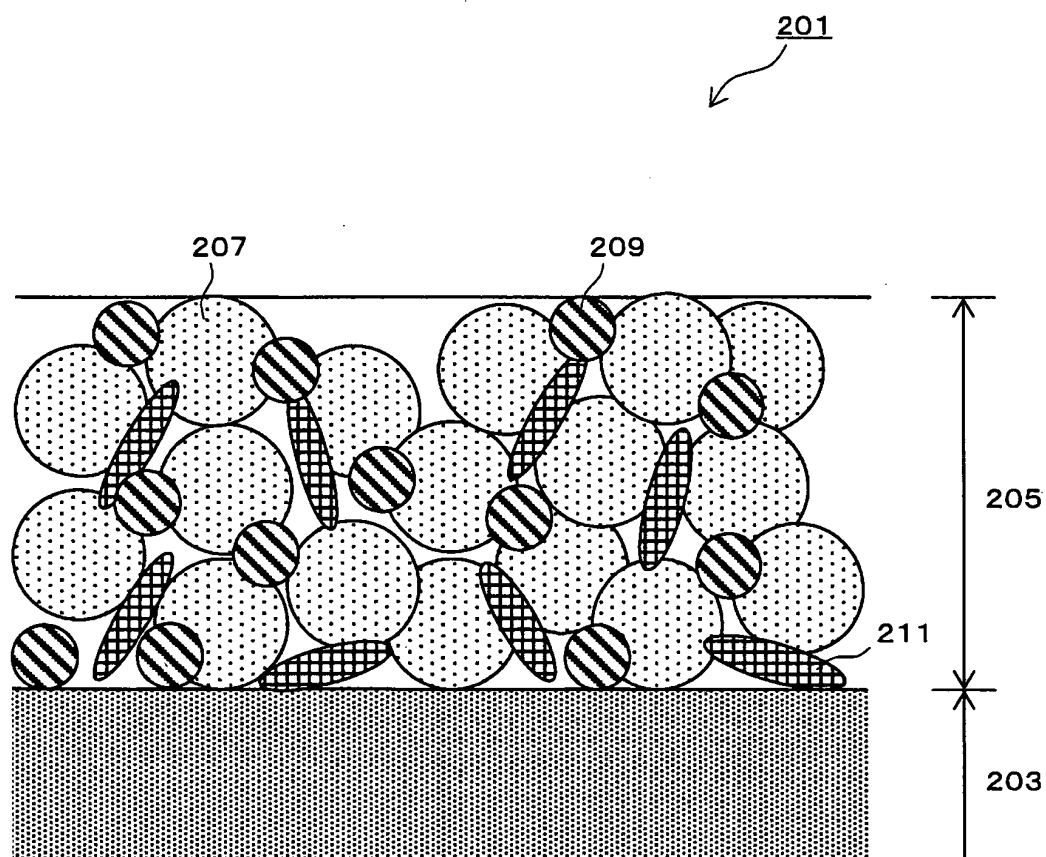


圖26

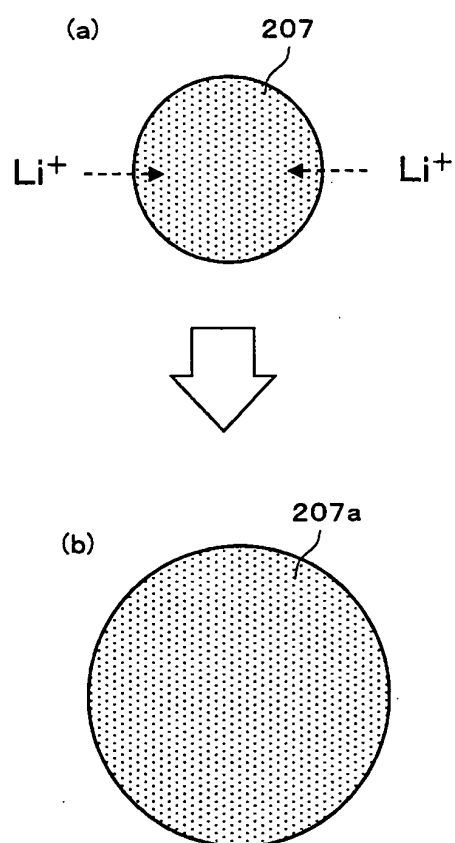


圖27

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1, 1a...非水電解質二次電池用負極
- 3 ...集電體
- 5, 5a...活性物質層
- 6...導電助劑
- 7...造粒體
- 8...塗佈用黏結劑

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)