



(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 I437746 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：100140677

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 08 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/052(2010.01)**H01M4/1391 (2010.01)**H01M4/131 (2010.01)*

(30)優先權：2010/11/08 日本

2010-250223

(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, KOUJI (JP)；島田道宏 SHIMADA, MICHIMIRO (JP)；久保田昌明 KUBOTA, MASAOKI (JP)；阿部英俊 ABE, HIDETOSHI (JP)；江黑高志 EGURO, TAKASHI (JP)

(74)代理人：莊志強

(56)參考文獻：

CN 1897330

CN 1901260

JP 2005-197080A

審查人員：謝文瑜

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：30 共 0 頁

(54)名稱

非水電解質二次電池

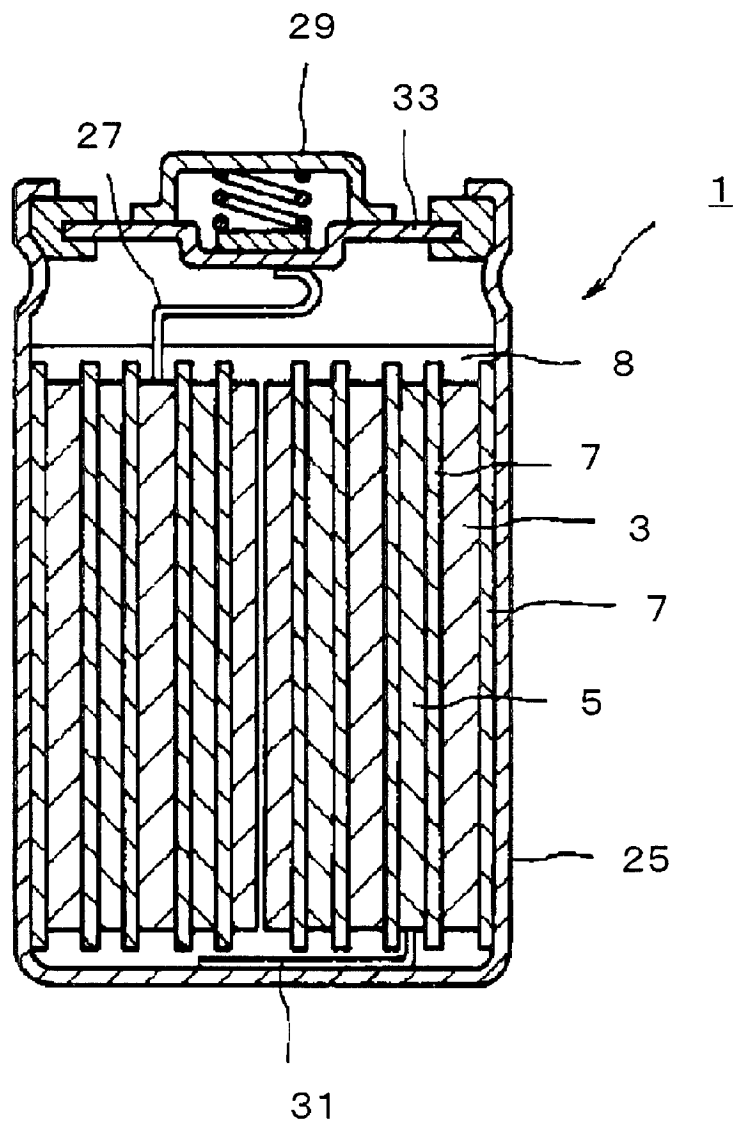
NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)摘要

本發明之課題為提供實現了高容量與良好的循環特性之非水電解質二次電池。其解決手段係一種非水電解質二次電池，其特徵在於：負極的負極活性物質係包含元素 X 與元素 M，且係由至少具有 Si 之單體或固熔體的第 1 相、及 Si 與元素 M 之化合物的第 2 相之奈米尺寸粒子所構成，前述元素 X 係由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn 所構成之群組中所選出的至少 1 種元素，而前述元素 M 係由第 4～11 族之過渡金屬元素所構成之群組中選出的至少 1 種元素，電解液係含有於分子內具有不飽和鍵、且能還原聚合之有機物。

The object of the present invention is to provide a non-aqueous electrolyte secondary battery performing high electric capacity and excellent cycle characteristics. The solution of the present invention is to provide a non-aqueous electrolyte secondary battery characterized in that a negative electrode active material of a negative electrode comprises an element X and an element M, and the negative electrode active material comprises a nano-size particle made of at least a first phase having a monomer or a solid solution of Si and a second phase of a compound of Si and an element M; wherein the element X is at least one element selected from the group consisting of Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In and Zn, the element M is at least one element selected from the group consisting of transition metals elements of Group 4~ Group 11. Besides, an

electrolyte solution having a unsaturated bond in a molecule and comprising an organic capable of reduction polymerization.



- 1 . . . 非水電解質二次電池
- 3 . . . 正極
- 5 . . . 負極
- 7 . . . 隔離材
- 8 . . . 非水系電解液
- 25 . . . 電池罐體
- 27 . . . 正極導線
- 29 . . . 正極端子
- 31 . . . 負極導線
- 33 . . . 封口體

圖 1

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於非水電解質二次電池，特別是關於高容量且循環特性優良之非水電解質二次電池。

【先前技術】

鋰離子二次電池主要係使用在攜帶式機器，伴隨著使用機器的小型化及多機能化而被要求高容量化。然而，現在所使用之鋰離子二次電池的負極活性物質之人造石墨或天然石墨等碳系材料的理論容量為 372mAh/g，沒有希望增大至此以上之容量。

因此，提案使用理論容量更大之矽(Si)及錫(Sn)等金屬材料或其氧化物材料之負極(例如參照專利文獻 1)，雖然其引起注目，但此等材料雖在初期的數次循環程度顯示非常高的容量，但經由重複充放電由於活性物質的膨脹收縮而產生微粉化，因負極活性物質自集電體脫落，而有循環特性非常差的問題。

對此，提案有藉由以機械化學法混合 Si 及 Sn 等能吸留 Li 之成分、及無法吸留 Li 之 Cu 及 Fe 等成分，來抑制因充放電循環所造成的劣化之方法(例如參照專利文獻 2)。

另一方面，做為電極的製法，提案有以 CVD 法、濺鍍法、蒸鍍法、或電鍍法來將此等材料之薄膜形成於集電體上(例如專利文獻 3)。更進一步，做為安定化以此方法形成之電極表面的被覆膜之方法，提案有在電解液中添加具有不飽和鍵之環狀碳酸酯之方法(例如專利文獻 4)。

先行技術文獻 1

專利文獻

專利文獻 1：日本特開平 07-29602 號公報

專利文獻 2：日本特開 2005-78999 號公報

專利文獻 3：日本特開平 11-135115 號公報

專利文獻 4：日本特開 2004-171877 號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

然而，專利文獻 2 中記載的發明難以在奈米尺寸等級均勻分散各成分，特別是做為負極材料之期待被實用化的矽因充放電時的體積變化大，而容易發生破裂，無法充分防止循環特性的劣化。

又，專利文獻 3 及專利文獻 4 中記載之發明雖藉由以 CVD 法、濺鍍法、蒸鍍法、或電鍍法形成負極活性物質層，可一定程度抑制循環特性之劣化，但負極活性物質層的厚度無法僅形成薄的薄膜電極，因於構成鋰二次電池時活性物質量不足而難以實用化。更進一步，專利文獻 4 中記載之發明係藉由在薄膜電極之活性物質層的表面形成堅固之皮膜來抑制電解液的分解，雖可抑制循環特性的劣化，但在以塗布法形成活性物質層之過去的塗布型電極無法得到抑制效果。

本發明有鑑於前述問題點，其目的係在於得到實現了高容量與良好之循環特性的非水電解質二次電池。

用以解決課題之手段

本案發明人為了達成上述目的而戮力研究的結果，發現藉由使用主要藉由具有鋰吸留性之奈米尺寸等級的負極

活性物質，則可抑制負極活性物質的微粉化。更進一步，發現經由透過介面接合吸留鋰之第 1 相與不吸留鋰之第 2 相，可抑制因充放電所造成的第 1 相之體積膨脹。又，在以塗布法在電極使用此種奈米尺寸之負極活性物質形成負極活性物質層之情形，發現藉由於電解質包含具有不飽和鍵之能還原聚合之有機物，在負極活性物質層之表面形成安定的皮膜，來抑制電解液之分解。然後終於發現此種皮膜之形成係取決在包含於負極之物質的電子配置，而能提示出更有效且多樣化之負極活性物質的形態。本發明係基於此等發現而完成。

亦即，本發明提供以下發明。

(1) 一種非水電解質二次電池，其特徵為：其係具有能吸留與放出鋰離子之正極、能吸留與放出鋰離子之負極、及配置於前述正極與前述負極之間的隔離材，且前述正極、前述負極、及前述隔離材係設置於具有鋰離子傳導性之非水電解液中，前述負極的負極活性物質係包括包含元素 X 之第 1 粒子、及包含元素 M 之第 2 粒子，前述元素 X 係由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn 所構成群組中所選出的至少 1 種元素，前述元素 M 係由第 4~11 族之過渡金屬元素所構成之群組中所選出的 1 種元素，前述第 1 粒子係由前述元素 X 的單體或固熔體所構成，前述第 2 粒子係由前述元素 M 的單體或化合物所構成，前述電解液係含有於分子內具有不飽和鍵、且能還原聚合之有機物。

(2) 如前述(1)所記載之非水電解質二次電池，其中前述第 1 粒子之平均粒徑為 2nm~500nm，前述第 2 粒子之平均粒徑為 2nm~10 μ m。

(3) 如前述(1)所記載之非水電解質二次電池，其中於前述負極，前述第 1 粒子之表面係距前述第 2 粒子之表面 $1\mu\text{m}$ 以內。

(4) 一種非水解電解質二次電池，其特徵為：其係具有能吸留與放出鋰離子之正極、能吸留與放出鋰離子之負極、及配置於前述正極與前述負極之間的隔離材，且前述正極、前述負極、及前述隔離材係設置於具有鋰離子傳導性之非水電解液中，前述負極的負極活性物質係由包含元素 X 及元素 M 之奈米尺寸粒子所構成，前述元素 X 係由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn 所構成之群組中所選出的 1 種元素，前述元素 M 係由第 4~11 族之過渡金屬元素所構成之群組中所選出的至少 1 種元素，前述奈米尺寸粒子係至少具有前述元素 X 的單體或固熔體之第 1 相、及前述元素 M 的單體或化合物之第 2 相，前述電解液係含有於分子內具有不飽和鍵、且能還原聚合之有機物。

(5) 如前述(4)所記載之非水解電解質二次電池，其中前述奈米尺寸粒子的前述第 1 相與前述第 2 相二者係暴露於外表面，且透過界面接合，前述第 1 相的外表面大致為球面狀。

(6) 如前述(4)所記載之非水解電解質二次電池，其中前述奈米尺寸粒子的平均粒徑為 $2\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 。

(7) 如前述(4)所記載之非水解電解質二次電池，其中前述奈米尺寸粒子係進一步包含元素 M'，其係由 Cu、Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑼系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir 所構成群組中所選出的至少 1 種元素，前述元

素 M' 為不同於構成前述第 2 相之前述元素 M 的種類之元素；並進一步具有前述元素 M' 的單體或化合物之另外的第 2 相。

(8) 如前述(4)所記載之非水解電解質二次電池，其中前述奈米尺寸粒子係進一步包含元素 X'，其係由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn 所構成之群組中所選出的至少 1 種元素，並進一步具有前述元素 X' 的單體或固熔體之第 3 相。

(9) 如前述(8)所記載之非水解電解質二次電池，其中前述第 3 相係透過界面與前述第 1 相及前述第 2 相中之至少一者接合。

(10) 如前述(1)所記載之非水解電解質二次電池，其中前述第 1 粒子係如(4)所記載之奈米尺寸粒子。

(11) 如前述(1)或(4)所記載之非水解電解質二次電池，其中於前述分子內具有不飽和鍵、且能還原聚合之有機物係由氟代碳酸乙烯酯、碳酸亞乙烯酯與其衍生物、及碳酸乙烯亞乙酯所構成群組中所選出的至少 1 種。

(12) 如前述(11)所記載之非水解電解質二次電池，其中於前述分子內具有不飽和鍵、且能還原聚合之有機物的添加量為電解質重量的 0.1 重量%~10 重量%。

(13) 如前述(1)或(4)所記載之非水解電解質二次電池，其中前述負極係將至少包含負極活性物質、導電材料及黏著材料之塗布液塗布於集電體、再乾燥而形成。

發明效果

藉由本發明，可得到實現了高容量與良好之循環特性的非水電解質二次電池。

【實施方式】

實施發明之形態

以下基於圖式詳細說明本發明之實施形態。

(1.非水電解質二次電池之構成)

首先，參照圖 1 說明本發明一實施形態之非水電解質二次電池。

本發明之非水電解質二次電池 1 係具有能吸留與放出鋰離子之正極 3、能吸留與放出鋰離子之負極 5、及配置於正極 3 與負極 5 之間的隔離材 7，且正極 3、負極 5、及隔離材 7 係設置於具有鋰離子傳導性之非水系電解液 8 中。

本發明之特徵為：於負極 5，做為活性物質，使用容易特徵之構成的鋰離子之元素所構成之粒子，且對應此負極使用之電解液 8 係含有於分子內具有不飽和鍵且能還原聚合之有機物。

(2.負極)

(2-1.第 1 實施形態之負極活性物質 A 的構成)

對此，邊參照圖 2 邊說明本發明之負極活性物質的第 1 實施形態。圖 2 為顯示負極活性物質之構成範例的示意圖，負極活性物質係包括包含元素 X 之第 1 粒子 9、及包含元素 M 之第 2 粒子 10。

第 1 粒子 9 可由元素 X 之單體形成，亦可由以元素 X 做為主成分之固熔體所形成。此處，元素 X 係由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn 所組成之群組中所選出的 1 種元素。又，以元素 X「做為主成分」係指元素 X 的比例係包含了 50 原子%以上、更佳為 70 原子%以上。在第 1 粒子 9 為元素 X 之固熔體的情形，元素 X 與形成固熔體之元

素可由前述元素 X 之群組中所指出的元素中選擇，亦可選擇其外者。元素 X 為容易吸留鋰之元素，故第 1 粒子 9 亦可吸留鋰。又，第 1 粒子 9 可大致為基本的球狀，至於其它各種形態之態樣則容後詳述。

又，第 1 粒子 9 中，由鋰離子之吸留特性的面向來看，較佳元素 X 為 Si。在此情形，藉由對矽添加磷或硼，可提高矽的導電性。可使用銦或鎵替代磷，亦可使用砷替代硼。藉由提高第 1 粒子 9 之矽的導電性，使負極 5 之內部電阻變小，而能讓大電流流通，可顯示良好之高效率特性。

第 2 粒子 10 可由元素 M 之單體形成，亦可由以元素 M 做為主成分之化合物所形成。此處，元素 M 係由週期表之第 4~11 族的過渡金屬元素所構成之群組中所選出的至少 1 種元素，例如第 4~11 族的過渡金屬元素之中安定的元素，具體而言有 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au 等。此等元素 M 為不易吸留鋰之元素。對於與元素 M 形成化合物之元素無特別限制，亦可為前述的元素 X。第 2 粒子 10 係幾乎不顯示鋰吸留特性，而藉由元素 M 之比例、及形成化合物之元素，亦可調整鋰吸留特性。又，化合物可含有各種合金、金屬間化合物、氧化物等。

接著，本發明中，因第 2 粒子 10 係由元素 M 之單體或化合物所形成，而在 d 電子軌域存在有 2 個以上的多個電子。例如，Ti、Fe、Ni 之最外層電子配置為 Ti: 3d[2]4S[2]、Fe: 3d[6]4S[2]、Ni: 3d[8]4S[2]，而於 d 電子軌域上分別有 2 個、6 個、8 個電子。藉由在此種負極活性物質存在多個 d 電子，經由其電子的相互作用，被認為引起了包含於後述

之非水系電解液 8 之中的於分子內具有不飽和鍵、且能還原聚合之有機物聚合，而促進保護負極 5 之皮膜的形成。又，相較於在例如使用 Ti 做為元素 M 之情形，使用 Fe 或 Ni 之情形者因能確認促進了被覆膜之形成，而猜想 d 電子軌域之電子數多者較佳。

在如此之本發明的負極活性物質中，第 1 粒子 9 與第 2 粒子 10 係如圖 2 中的 A 所示，配置成最接近之第 1 粒子 9 與第 2 粒子 10 的表面間距離在 $1\mu\text{m}$ 以內。在距離 A 之 $1\mu\text{m}$ 以內，係第 1 粒子 9 與第 2 粒子 10 之界面的電子之相互作用可及之範圍，為電雙層之厚度左右的距離。藉由在第 1 粒子 9 的元素 X 吸留鋰時，亦同時對第 2 粒子 10 之元素 M 供給電子，發生包含於非水系電解液 8 之於分子內具有不飽和鍵、且能還原聚合之有機物之聚合。進一步，若第 1 粒子與第 2 粒子之距離在 $1\mu\text{m}$ 以內，則第 1 粒子除了被生成於自身表面之還原產物所被覆以外，第 2 粒子所生成之更安定的還原產物係吸附於第 1 粒子表面，藉由被覆表面，使電解質之分解被抑制。

又，第 1 粒子 9 之平均粒徑較佳為 $2\text{nm}\sim 500\text{nm}$ ，更佳為 $2\text{nm}\sim 300\text{nm}$ 、進一步為 $50\text{nm}\sim 200\text{nm}$ 。依據霍爾-佩奇 (Hall-Petch) 定律，因粒子尺寸小則屈服應力高，若奈米尺寸粒子之平均粒徑為 $2\text{nm}\sim 500\text{nm}$ 左右，則粒子尺寸、屈服應力大，不易因充放電而微粉化。又若平均粒徑小於 2nm ，則合成奈米尺寸粒子後使用變困難，若平均粒徑大於 500nm ，則粒子尺寸過大，無法得到充分的屈服應力而較不佳。

另一邊的第 2 粒子 10 因不考慮微粉化之影響亦可，其

平均粒徑可為 $2\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ 。以 2nm 為下限係因與上述第 1 粒子 9 之情形相同，為使用上沒有困難之目標值，以 $10\mu\text{m}$ 為上限係因有將電極活性物質塗布於集電體時造成活性物質的濃淡不均使循環特性降低之理由。此外，若第 2 粒子 10 變得過大，則因造成每單位重量之表面積變小，且造成觸媒作用也變小，為了得到效果而變得必須要大量的第 2 粒子 10，就招致電池全體的重量增加的觀點來看，第 2 粒子 10 的粒子尺寸以小為較佳。

如此之本發明的負極 5 中，相對於第 1 粒子 9 之第 2 粒子 10 的比例，在以第 1 粒子 9 可確保所期望之鋰吸留量的範圍內可任意設定，做為大約的目標，相對於構成第 1 粒子 9 之 X 的原子數，較佳為 $1\% \sim 30\%$ ，進一步較佳為 $7\% \sim 10\%$ 。原子數比若比 1% 小，則無法得到充分的於負極表面之被覆膜之形成效果、與充放電時附帶的負極的體積變化之抑制效果。原子數若比 30% 多，則因有無法確保充分的鋰吸留量之可能性而較不佳。

(2-2. 負極活性物質 A 之效果)

依據第 1 實施形態之負極，除了吸留鋰之第 1 粒子 9，更包含不吸留鋰之第 2 粒子 10，而藉由此第 2 粒子 10 之觸媒作用，可於負極活性物質層的表面，有效的形成於後述之非水系電解液 8 所包含的在分子內具有不飽和鍵且能還原聚合之有機物的安定之被覆膜，而安定化負極活性物質，能防止電解質材料分解，可得到循環特性優良的負極。

又，做為負極活性物質，在除了導電性較低之第 1 粒子 9，更具有包含導電性高之元素 M 的第 2 粒子 10 之情形，係使負極 5 全體之導電率飛躍的上昇。亦即，即便導電助

劑少亦具有導電性負極活性物質，能形成高容量之電極，且得到高效率特性優良之負極活性物質。特別是藉由使用導電性高之 Fe 或 Cu 等金屬元素做為第 2 粒子 10，與僅為矽奈米粒子之情形等相比，可得到導電性優良之負極活性物質。

進一步，做為負極活性物質，除了第 1 粒子 9 以外亦包含第 2 粒子，相對於第 1 粒子 9 一吸留鋰即體積膨脹，因第 2 粒子 10 不吸留鋰，而可抑制負極全體之體積變化。因此，即便吸留鋰，亦可緩和伴隨著負極的體積膨脹之歪曲，抑制循環特性時之放電容量的降低。

(2-3. 第 2 實施形態之負極活性物質 B 的構成)

接著說明本發明之負極活性物質的第 2 實施形態。圖 3 為顯示構成本發明的負極 5 之負極活性物質的奈米尺寸粒子 11 之概略截面圖。奈米尺寸粒子 11 係包含元素 X 與元素 M。

與上述之第 1 實施形態相同，元素 X 係由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn 所組成之群組中所選出的 1 種元素。元素 X 係容易吸留鋰之元素。

而元素 M 係由第 4~11 族之過渡金屬元素所構成之群組中所選出的至少 1 種元素，例如為第 4~11 族之過渡金屬元素中安定的元素，具體而言為 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au 等。此等元素 M 為不易吸留鋰之元素。

而本發明中之奈米尺寸粒子 11 係至少具有第 1 相 13 與第 2 相 15。

第 1 相 13 可為元素 X 之單體，亦可為以 Si 做為主成分之固熔體。又，第 1 相 13 可為結晶質亦可為非晶質。元素 X 與形成固熔體元素可選擇元素 X 之群組中所指出的元素以外者。此第 1 相 13 能吸留鋰。第 1 相 13 係吸留鋰一次合金化後，將鋰脫離去合金化成為非晶質。

而第 2 相 15 可為元素 M 之單體、或亦可為以元素 M 做為主成分之化合物。此第 2 相 15 係幾乎不吸留鋰。且元素 M 係如上述般，因於 d 電子軌域存在有 2 個以上的多個電子，促進了保護負極 5 之皮膜的形成，可提升循環特性。

元素 X 與元素 M 若為能形成化合物之組合，第 2 相 15 亦可由元素 X 與元素 M 的化合物之 MX_Y 等而形成。另一方面，元素 X 與元素 M 若為無法形成化合物之組合，第 2 相 15 亦可為元素 M 之單體或固熔體等。

例如，在元素 X 為 Si、元素 M 為 Cu 之情形，第 2 相 15 可以元素 M 與元素 X 之化合物之銅矽化物形成。例如，在元素 X 為 Si、元素 M 為 Ag 或 Au 之情形，第 2 相 15 可以元素 M 之單體或以元素 M 做為主成分之固熔體等而形成。

而在元素 X 為 Si 之情形、Si 與元素 M 能形成以 MX_Y ($1 < Y \leq 3$) 表示之化合物。此種化合物，例如具體而言可例示 $FeSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、或 $NiSi_2$ ($Y=2$)、 Rh_3Si_4 ($Y=1.33$)、 Ru_2Si_3 ($Y=1.5$)、 Sr_3Si_5 ($Y=1.67$)、 Mn_4Si_7 或 Tc_4Si_7 ($Y=1.75$)、 $IrSi_3$ ($Y=3$) 等。此處，占據 Si 與元素 M 之合計的元素 M 之原子比率較佳為 0.01~25%。此原子比率若為 0.01~25%，則在將奈米尺寸粒子 11 使用做為負極活性物質時，可兼顧循環特性與高容量。另一方面，若低於 0.01%，則無法抑制奈米

尺寸粒子 11 在吸留鋰時的體積變化，若超過 25%則會特別使高容量之優點消失。

而奈米尺寸粒子 11 係例如圖 3 所示般，第 1 相 13 與第 2 相 15 兩者暴露於奈米尺寸粒子 11 的外表面，透過界面相互接合。第 1 相 13 與第 2 相 15 之界面係顯示出平面或曲面。又，界面亦可為階梯狀。第 1 相 13 的外表面係大致為球面狀。第 1 相 13 與第 2 相 15 之接合部的界面形狀係成為圓形乃至橢圓形。藉由在因吸留鋰而膨脹之第 1 相 13 上存在不吸留鋰之第 2 相 15，可抑制因鋰吸留所產生的第 1 相 13 之膨脹。

又，第 1 相 13 之外表面係大致為球面狀，係表示與第 1 相 13 和第 2 相 15 接觸之界面以外的第 1 相 13 之表面，係以大體上平滑之曲面構成，換言之，係表示先除去第 1 相 13 和第 2 相 15 接觸處，第 1 相 13 係球形乃至橢圓形。球乃至橢圓球之詞彙表現並非表示幾何學上嚴密之球形與橢圓球形。係如以破碎法形成之粒子的形狀所代表般，為不同於在表面有角的形狀之形狀。

又，如圖 3(b)所示之奈米尺寸粒子 11，元素 M 的單體或化合物之第 2 相 15 亦可分散於第 1 相 13 中。第 2 相 15 係被第 1 相 13 所覆蓋。第 2 相 15 係與暴露於外表面之第 2 相 15 相同，幾乎不吸留鋰。又，亦可如圖 3(c)般，被第 1 相 13 覆蓋之第 2 相 15 的一部分露出於表面。也就是說，沒有必要一定要第 2 相 15 的周圍全部以第 1 相 13 覆蓋著，亦可以第 1 相 13 僅覆蓋第 2 相 15 周圍的一部分。

又，在圖 3(b)中，於第 1 相 13 中雖分散著複數個第 2 相 15，但亦可單一個第 2 相 15 被包覆在內。

如圖 4(a)所示之第 2 相 15', 由於元素 M 之單體或化合物的結晶之安定性等的影響, 亦會形成多面體形狀。

進一步, 如圖 4(b)所示之奈米尺寸粒子 11 般, 亦可於第 1 相 13 上具有複數個第 2 相 15。例如, 在粒子的製造過程中, 在元素 M 的比例少、於氣體狀態或液體狀態之元素 M 彼此的衝突頻率變少之情形, 第 1 相 13 及第 2 相 15 之融點的關係與潤濕性、進一步由於冷卻速度之影響等, 第 2 相 15 被認為係分散於第 1 相 13 表面接合之情形。

在第 1 相 13 上具有複數個第 2 相 15 之情形, 第 1 相 13 與第 2 相 15 之界面的面積變大, 而可進一步抑制第 1 相 13 的膨脹收縮。又, 第 2 相 15 係因導電率比第 1 相 13 高, 能以第 2 相 15 促進電子的移動, 奈米尺寸粒子 11 係變得在各奈米尺寸粒子 11 具有複數個集電點。從而, 具有複數個第 2 相 15 之奈米尺寸粒子 11 係變成具有高粉體導電率之負極材料, 能減少導電助劑, 可形成高容量之負極。進一步可得到高效率特性優良之負極。

在包含由可選擇元素 M 之群組中選出之 2 種以上元素來做為元素 M 之情形, 另一個元素 M 以固熔體或化合物係被包含於某一個元素 M 與元素 X 的化合物之第 2 相 15 中。也就是說, 即便在奈米尺寸粒子中, 包含由可選擇元素 M 之群組中選出之 2 種以上元素之情形, 亦有如後述之元素 M' 般, 不形成另外的第 2 相 19 之情形。例如在元素 X 為 Si、一個元素 M 為 Ni、另一個元素 M 為 Fe 之情形, Fe 以固熔體存在於 NiSi_2 中。又, 在以 EDS 觀察之情形, 有 Ni 之分布與 Fe 之分布大致相同之情形, 亦有不同之情形, 另一個元素 M 可均勻地被含有於第 2 相 15 中, 亦可部分被含

有。

又，奈米尺寸粒子除了元素 M，亦可包含元素 M'。元素 M'係由 Cu、Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑼系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir 所構成之群組中所選出的至少 1 種元素，為與構成前述第 2 相之元素 M 不同種類之元素。

圖 5(a)所示之奈米尺寸粒子 17 係包含元素 M 與元素 M'，除了元素 M 的單體或化合物之第 2 相 15，還有另外的第 2 相 19。例如，第 1 相 13 的一端有第 2 相 15、另一端有另外的第 2 相 19，奈米尺寸粒子 17 係可具有在大球的表面接合二個小球之形狀。另外的第 2 相 19 係元素 M'之單體或化合物，與第 2 相 15 同樣地幾乎不吸留鋰。又，奈米尺寸粒子 17 亦可包含由元素 M 與元素 M'所構成之固熔體(未圖示)。可舉出例如，第 2 相 15 為 Si 與 Fe 之化合物，另外的第 2 相 19 為 Si 與 Co 之化合物，元素 M 與元素 M'所形成之固熔體為 Fe 與 Co 之固熔體的情形等。

又，如圖 5(b)所示般，元素 M 的單體或化合物之第 2 相 15、與元素 M'的單體或化合物之另外的第 2 相 19 亦可分散於第 1 相 13 中。又，圖 5(a)及(b)雖係顯示由可選擇元素 M 及元素 M'之元素的群組中選出 2 種元素之情形的範例，但亦可選擇 3 種以上元素。

而像這樣由元素 M 及元素 M'之群組選擇 2 種以上元素之情形，相對於元素 X 與元素 M 及元素 M'之群組的元素之合計，元素 M 及元素 M'之群組的元素之合計的原子比率較佳為 0.01~30%。

又，本發明中，較佳為第 1 相 13 主要為結晶質矽，第 2 相 15 為結晶質矽化物。又，第 1 相 13 更佳為添加了磷或硼之 Si。藉由添加磷或硼可提高矽的導電性。可使用銦或鎵替代磷，亦可使用砷替代硼。藉由提高第 1 相 13 之矽的導電性，使用如此之奈米尺寸粒子的負極之內部電阻變小，能流通大電流，而具有良好之高效率特性。

而在本發明中，奈米尺寸粒子 11 及 17、後述之 21 的平均粒徑較佳為 2~500nm、更佳為 50~200nm。依據霍爾-佩奇定律，因粒子尺寸小則屈服應力高，若奈米尺寸粒子之平均粒徑為 2~500nm 左右，則粒子尺寸充分的小、屈服應力充分的大，不易因充放電而微粉化。又若平均粒徑小於 2nm，則合成奈米尺寸粒子後使用變困難，若平均粒徑大於 500nm，則粒子尺寸過大，屈服應力不充分。

又，因微粒通常係凝集存在，奈米尺寸粒子之平均粒徑此處係指一次粒子之平均粒徑。粒子的計測係合併使用電子顯微鏡(SEM)之影像資訊與動態光散射光度計(DLS)的體積基準中值粒徑。平均粒徑係能先以 SEM 圖像確認粒子形狀，以圖像解析(例如旭化成工程製「A 像君」商標登錄)求取粒徑，將粒子分散於溶媒、以 DLS(例如、大塚電子製 DLS-8000)測定等。若微粒充分的分散而沒偶凝集，則 SEM 與 DLS 可得到大致相同的測定結果。又，奈米尺寸粒子之形狀在如乙炔黑般高度發達的結構形狀之情形亦相同，此處以一次粒徑定義平均粒徑，可以 SEM 相片之圖像解析求取平均粒徑。

又，奈米尺寸粒子 11 或 17 之最表面亦可與氧鍵結。若在空氣中將奈米尺寸粒子取出，則空氣中的氧會與奈米

尺寸粒子表面之元素起反應。也就是說，奈米尺寸粒子 11 或 17 的最表面可具有厚度 0.5~15nm 左右之非晶質層，特別在第 1 相主要為結晶質矽之情形等，亦可具有氧化膜層。

(2-4. 負極活性物質 B 之效果)

依據第 2 實施形態，因除了吸留鋰之第 1 相 13 尚具有包含元素 M 之第 2 相 15，而與第 1 實施形態同樣地，藉由此第 2 相 15 的觸媒作用，可於負極活性物質層之表面有效的形成有機物之安定的被覆膜，可防止電解質材料之分解，提升循環特性。

又，雖然第 1 相 13 一吸留鋰即體積膨脹，但因第 2 相 15 不吸留鋰，而可抑制與第 2 相 15 相接之第 1 相 13 的膨脹。也就是說，第 1 相 13 即便欲吸留鋰使體積膨脹，因第 2 相 15 難以膨脹，第 2 相 15 發揮如楔或銷之效果，抑制了奈米尺寸粒子 11 或 17 全體之膨脹。因此，與不具有第 2 相 15 之粒子相比，具有第 2 相 15 之奈米尺寸粒子 11 或 17 在吸留鋰時不易膨脹，在放出鋰時復原力作用而容易回到原本的形狀。因此，依據本發明，奈米尺寸粒子 11 或 17 即便吸留鋰，亦可緩和體積膨脹所伴隨的歪曲，抑制循環特性時的放電容量降低。

進一步，依據第 2 實施形態，因奈米尺寸粒子 11 或 17 不易膨脹，即便將奈米尺寸粒子拿出到大氣中，亦不易與大氣中的氧反應。另一方面，僅具有任一方之相的奈米尺寸粒子若不保護表面地放置於大氣中，則會從表面與氧反應，且因由表面往粒子內部進行氧化，而使奈米尺寸粒子全體氧化。然而，在將本發明之奈米尺寸粒子 11 或 17 放置於大氣中之情形，雖粒子最表面與氧反應，但因奈米尺

寸粒子全體不易膨脹，使氧不易侵入內部，而難以氧化及於至奈米尺寸粒子的中心部。從而，雖然通常的金屬奈米粒子係比表面積大，且亦氧化產生發熱或體積膨脹，但本發明之奈米尺寸粒子 11 或 17 係沒有必要以有機物或金屬氧化物進行特別的表面鍍敷，可在大氣中以粉體原樣使用。如此之特徵在工業上利用價值大。

又，依據第 2 實施形態，第 2 相 15 因包含元素 M 而導電性高，即便以包含導電性低之元素 X 的第 1 相 13 係做為主相存在，奈米尺寸粒子 11 或 17 全體之導電率亦飛躍性的上昇。若換個看法，奈米尺寸粒子 11 或 17 係等同於在各個奈米尺寸粒子具有奈米等級之集電點的構造，成為即便導電助劑少亦具有導電性之負極材料，能形成高容量之電極，又能得到高效率特性優良之負極活性物質。特別是藉由在第 2 相 15 使用導電性高之 Fe 或 Cu 等金屬元素，與單獨矽奈米粒子之情形等相比，可得到導電性優良之負極活性物質。

又，於第 1 相 13 中包含第 2 相 15 之奈米尺寸粒子 11、及於第 1 相 13 中包含第 2 相 15 與另外的第 2 相 19 之奈米尺寸粒子 17，係第 1 相 13 的較多部分與不吸留鋰之相相接，而能更有效的抑制第 1 相 13 之膨脹。其結果，奈米尺寸粒子 17 變的能以少量的元素 M 發揮抑制體積膨脹之效果，可有效增加能吸留鋰之 Si 等元素 X 的量，提升高容量與循環特性。

具備暴露於外表面之第 2 相 15 與另外的第 2 相 19 二者之奈米尺寸粒子 17，係具有與上述同樣的效果，增加了奈米等級的集電點，使集電性能有效的提升。若添加了 2

種以上的元素 M 及元素 M' 之群組的元素，則生成 2 種以上化合物，由於此等化合物因容易相互分離而容易分離不同的化合物，使集電點容易增加而更佳。

(2-5. 第 3 實施形態之負極活性物質 C 的構成)

進一步說明本發明之負極 5 的第 3 實施形態之奈米尺寸粒子 21。以下實施形態中與第 2 實施形態完成相同態樣之要素標示相同編號，並避免重複說明。

圖 6 為構成本發明的負極 5 之負極活性物質的奈米尺寸粒子 21 之概略截面圖。如圖 6(a) 所示般，奈米尺寸粒子 21 係除了與前述相同第 1 相 13、及第 2 相 15，進一步具有第 3 相 23。第 3 相 23 係包含元素 X'，其係由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In 及 Zn 所構成之群組中所選出的至少 1 種元素，為與元素 X 不同種類之元素。此等元素 X' 為易吸留鋰之元素。第 3 相 23 可為元素 X' 之單體，亦可為以元素 X' 做為主成分之固熔體。元素 X' 與形成固熔體之元素可為由可選擇元素 X' 之群組中所選出之元素，亦可為前述群組中未舉出的元素。第 3 相 23 能吸留鋰。

第 1 相 13、第 2 相 15、及第 3 相 23 係全部全暴露於外表面，第 1 相 13、第 2 相 15、及第 3 相 23 的外表面可大致為球形狀。第 2 相 15 係與第 1 相 13 接合、第 3 相 23 係透過介面與第 1 相 13 與第 2 相 15 至少一者方相互接合。例如，於第 1 相 13 的一端有第 2 相 15，於另一端有第 3 相 23，奈米尺寸粒子 21 可具有在大球表面與二個小球接之形狀。第 3 相 23 與第 1 相 13 之界面係顯示平面或曲面。另一方面，如圖 7(a) 所示般，第 2 相 15 與第 3 相 23 亦可透過界面接合。

對於如此之奈米尺寸粒子 21，若考慮負極活性物質之鋰吸留特性及導電性等，則例示有例如第 1 相 13 為 Si、第 2 相 15 為 Si 與 Fe 之化合物、第 3 相 23 為 Sn 等。

又，如圖 6(b)所示之奈米尺寸粒子 21 般，元素 M 的單體或化合物之第 2 相 15、及元素 X' 的單體或固熔體之第 3 相 23 亦可分散於第 1 相 13 中。又，亦可分散元素 X' 與元素 M 的化合物之相(未圖示)。此等相 15、23 雖被第 1 相 13 所覆蓋，但如圖 6(c)般，一部分的相 15、23 亦可暴露於表面。也就是說，沒有必要一定要以第 1 相 13 覆蓋分散於第 1 相 13 中之相 15、23 的全部周圍，亦可以第 1 相 13 僅覆蓋周圍的一部分。又，第 1 相 13 中亦可分散複數個相，例如分散第 2 相 15、第 3 相 23、元素 X' 與元素 M 的化合物之相任一者均可。

又，第 3 相 23 的界面以外之表面的形狀係如圖 6(a)所示之第 3 相 23 般，表面亦可為大體上平滑之球面，亦可如圖 7(b)所示之第 3 相 23' 般為多面體形狀。多面體形狀係透過第 3 相 23 接合奈米尺寸粒子 11、17 或 21 後、再剝離所產生。

又，第 1 相 13 及第 3 相 23 係藉由包含氧而可抑制與鋰反應之位置。雖然若包含氧會減少容量，但可抑制吸留鋰所伴隨著的體積膨脹。氧的添加量 z 在例如為 XO_z 、 $X'O_z$ 時，較佳為 $0 < z < 1$ 之範圍。 z 若為 1 以上則會抑制元素 X 及元素 X' 的 Li 吸留位置，使容量大幅下降。

在奈米尺寸粒子包含元素 X、元素 X'、元素 M、及元素 M' 之情形，占據此等之合計的元素 M 及元素 M' 之原子比率由於與上述相同的理由，較佳為 0.01~25% 左右。若此

原子比率為 0.01~25%，則在將奈米尺寸粒子 21 使用做為負極活性物質時，可兼顧循環特性與高容量。

又，關於本發明之奈米尺寸粒子 21 的構成，可考慮其他的各種態樣。例如，可於第 1 相 13 之表面具有複數個第 3 相 23。又例如，奈米尺寸粒子 21 可進一步含有 2 種以上之元素 X'。例如，第 2 種元素 X' 為由前述元素 X' 之群組中所選出的 1 種元素、第 1 種元素 X' 為不同種類之元素。例如，元素 X 可使用矽、元素 X' 可使用錫、鋁。元素 X' 可以單體或固熔體形成另外的第 3 相，亦可形成與元素 M 及元素 M' 等之化合物。另外的第 3 相係與第 3 相 23 相同，外表面為球面狀，可暴露於奈米尺寸粒子 21 之外表面。又，元素 X' 與元素 M 的化合物之相亦可分散於第 1 相 13 或第 3 相 23 中。更進一步，奈米尺寸粒子 21 除了元素 M 亦可包含元素 M'。

像這樣，奈米尺寸粒子 21 可包含由元素 X、X' 之群組的元素、元素 M 之群組的元素、及元素 M' 之群組的元素之各種組合、多種組成之化合物、固熔體之相。如此之相可暴露於奈米尺寸粒子 21 之表面，或亦可分散於第 1 相 13 或其它任意相中。

又，奈米尺寸粒子 21 的最表面亦可與氧鍵結。若於空氣中將奈米尺寸粒子 21 取出，空氣中的氧會與奈米尺寸粒子 21 表面之元素反應。也就是說，奈米尺寸粒子 21 的最表面亦可具有厚度 0.5~15nm 左右之非晶質層，特別在第 1 相主要為結晶質矽之情形等，亦可具有氧化膜層。

(2-6. 負極活性物質 C 之效果)

依據第 3 實施形態，可得到與第 2 實施形態所得之效

果相同之效果。但是，依據第 3 實施形態，第 1 相 13 一吸留鋰即體積膨脹，第 3 相 23 同樣一吸留鋰即膨脹。然而，第 1 相 13 與第 3 相 23 中因吸留鋰之電化學的電位不同，會優先於一邊的相吸留鋰，在一邊的相體積膨脹時，另一邊的相的體積膨脹會相對變少，另一邊的相會變得這一邊的相不易體積膨脹。因此，與沒有第 3 相 23 之情形的粒子相比，具有第 1 相 13 與第 3 相 23 之奈米尺寸粒子 21，在吸留鋰之際不易膨脹。因此，依據第 3 實施形態，奈米尺寸粒子 21 即便吸留鋰，亦能抑制體積膨脹，抑制循環特性時的放電容量之低落。

(2-7. 負極活性物質的其它態樣)

又，做為本發明之負極活性物質，上述負極活性物質 A 之第 1 粒子 9 亦可使用上述負極活性物質 B 及 C 之奈米尺寸粒子。藉由這樣做，負極活性物質 A 可進一步得到與負極活性物質 B 及 C 相同之效果。

更進一步，做為本發明之負極活性物質，可考慮以例如銅、錫、鋅、銀、鎳或碳被覆於上述負極活性物質 A~C 之第 1 粒子 9、奈米尺寸粒子 11、17、21 之表面的至少一部份。被覆之厚度例示為 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 之範圍。此種構成亦可理解為例如圖 5 所示之奈米尺寸粒子 17 中，選擇 Cu 做為元素 M'，元素 M' 的單體之另外的第 2 相 19 係不與第 1 相 13 的表面接合，以覆蓋第 1 相 13 及第 2 相 15 之形態(未圖示)存在。

藉由像這樣負極活性物質的表面被導電性良好之材料被覆，即便不使用導電助材等，亦能提升負極全體的導電性，並改善循環特性。又，因負極活性物質的表面被被覆

著，而可抑制矽等的氧化。藉由被覆表面，對可充放電所產生的體積變化亦提升耐性。

(2-8.奈米尺寸粒子之製造方法)

此處說明奈米尺寸粒子之製造方法。

奈米尺寸粒子可以氣相合成法合成。具體而言，係藉由將原料粉末電漿化、加熱至相當於 1 萬 K，其後冷卻，而可製造奈米尺寸粒子。

以下基於圖 8 說明製造奈米尺寸粒子所使用之製造裝置的一具體例。圖 8 所示之奈米尺寸粒子製造裝置 37 中，於反應室 39 的上部外壁纏繞有產生電漿用的高頻線圈 46。對高頻線圈 46 以高頻電源 47 施加數 MHz 的交流電壓。較佳頻率為 4MHz。又，纏繞高頻線圈 46 之上部外壁係以石英玻璃等構成之圓筒形的雙層管，於其間隙流過冷卻水以防止因電漿使石英玻璃熔融。

又，於反應室 39 的上部，設置有原料粉末供給口 41 以及保護氣體供給口 43。由原料粉末給料器供給之原料粉末 42 係與載流氣體 45(氮、氬等惰氣)一起通過原料粉末供給口 41 來供給至電漿 49 中。又，保護氣體 44 係通過保護氣體供給口 43 供給至反應室 39。而原料粉末供給口 41 係沒有必要一定如圖 8 般設置於電漿 49 的上部，可於電漿 49 的橫向設置噴嘴。又，亦可用冷卻水水冷原料粉末供給口 41。又，供給至電漿的奈米尺寸粒子之原料的狀態不只限於粉末，亦可供給原料粉末的漿液或氣體狀之原料。

反應室 39 係扮演著保持電漿反應部之壓力、抑制所製造之微粉末的分散之角色。反應室 39 亦為了防止因電漿造成損傷而予以水冷。又，吸引管連接著反應室 39 的側部，

於該吸引管的中途設置有用於捕集所合成之微粉末的過濾器 51。連結反應室 39 與過濾器 51 之吸引管亦以冷卻水予以水冷。反應室 39 內之壓力係以設置於過濾器 51 的下流側之未圖示的真空泵 VP 之吸引力來調整。

奈米尺寸粒子的製造方法係由電漿經過氣體、液體成為固體，已由下而上析出奈米尺寸粒子之手法，於液滴階段成為球狀，使第 1 相 13 與第 2 相 15 成為球狀。另一方面，以如破碎法或機械化學法般，將大粒子變小之由上而下的手法，粒子之形狀係變得不平滑，與奈米尺寸粒子 11 之球形的形狀大大不同。

又，若於原料粉末使用元素 X 與元素 M 個別之粉末的混合粉末，可得到第 2 實施形態之奈米尺寸粒子 11。另一方面，若於原料粉末使用元素 X、元素 M、元素 M' 個別之粉末的混合粉末，可得到第 2 實施形態之奈米尺寸粒子 17。又，若於原料粉末使用元素 X、元素 M(及元素 M')、與元素 X' 個別之粉末的混合粉末，可得到第 2 實施形態之奈米尺寸粒子 21。

對於第 1 實施形態之第 1 粒子、第 2 粒子，可利用上述奈米尺寸粒子製造裝置及方法來製造，亦可使用眾所皆知的各種方法來製造。

又，對於被覆粒子表面之手法沒有特別限制，可採用眾所皆知的各種方法。於金屬之被覆可使用無電解鍍敷或置換電鍍，於矽等粒子之表面氧化小、具有導電性之情形亦可用電鍍。於碳之被覆可使用在混合碳黑等無機系或聚乙烯醇等有機系之碳源後，於不活性或還原性環境中熱處理之方法等。又，亦可利用藉由將烴系氣體加熱至 600°C 以

上予以熱分解，對粒子表面施加碳之塗佈的熱分解 CVD 法等。

(2-9.負極的製造方法)

接下來說明非水電解質二次電池用負極的製造方法。本發明的負極可藉由將至少包含負極活性物質、導電材料及接著材料之塗布液塗布於集電體，再予以乾燥形成。塗布液係例如如圖 9 所示般，可藉由將漿液原料 57 投入混合器 53，混練形成漿液(塗布液)55 來調製。漿液原料 57 係奈米尺寸粒子、導電助劑、接著劑、增黏劑、溶媒等。

漿液 55 中的固體含量，目標可調配成例如奈米尺寸粒子 25~90 重量%、導電助劑 5~70 重量%、接著劑 1~30 重量%、增黏劑 0~25 重量%。

混合器 53 可使用用於漿液之調製的一般混練機，亦可使用捏合機、攪拌機、分散機、混合機等能調至所謂漿液之裝置。又，做為增黏劑可適當使用羧甲基纖維素、甲基纖維素等多糖類等中的 1 種或 2 種以上混合物。又，可使用水做為溶媒。又，在調製有機系漿液時可使用做為 N-甲基-2-吡咯啉酮溶媒。

導電助劑係由碳、銅、錫、鋅、鎳、銀等所構成之群組中所選出的至少 1 種導電性物質所構成的粉末。可為碳、銅、錫、鋅、鎳、銀之單體的粉末，亦可為各合金之粉末。例如可使用爐黑或乙炔黑等一般的碳黑。更進一步可將奈米碳角做為導電助劑添加。特別在奈米尺寸粒子之元素 X 為導電性低之矽的情形，矽暴露於奈米尺寸粒子之表面，因導電性變低，較佳將奈米碳角做為導電助劑添加。此處，奈米碳角(CNH)係將石墨薄膜弄圓成圓錐形的構造，實際之

形態係大量的 CNH 頂點朝外側，以如放射狀之海膽般之形態的集合體存在。CNH 的海膽狀集合體的外徑為 50nm~250nm 左右。特佳為平均粒徑 80nm 左右的 CNH。此等材料可使用任一種，亦可組合 2 種以上使用。

導電助劑之平均粒徑亦指定一次粒子之平均粒徑。在如乙炔黑般高度發達的結構形狀之情形亦相同，此處以一次粒徑定義平均粒徑，係可以 SEM 相片之圖像解析求取平均粒徑。

又，亦可使用粒子狀導電助劑與導線狀導電助劑兩者。導線狀導電助劑係導電性物質之導線，可使用於粒子狀導電助劑舉出的導電性物質。導線狀導電助劑可使用碳纖維、碳奈米管、銅奈米導線、鎳奈米導線等外徑在 300nm 以下之線狀體。藉由使用導線狀導電助劑，容易與負極活性物質及集電體等保持電氣連接，在提升集電性能的同時，於多孔膜狀的負極增加了纖維狀物質，於負極不易產生裂痕。例如考慮使用銅粉末做為粒子狀導電助劑，使用導線狀導電助劑做為氣相成長碳纖維(VGCF: Vapor Grown Carbon Fiber)。又，除了粒子狀導電助劑以外，亦可僅使用導線狀導電助劑。

導線形狀之導電助劑的長度較佳為 0.1 μ m~2mm。導電助劑的外徑較佳為 4nm~1000nm，更佳為 25nm~200nm。導電助劑之長度若為 0.1 μ m 以上，則對提升導電助劑之生產性為充分的長度，若長度為 2mm 以下，則便於漿液的塗布。又，在導電助劑之外徑比 4nm 粗的情形，於合成上容易，在外徑比 1000nm 細之情形，對漿液之混練容易。導電物質的外徑與長度之測定方法係藉由基於 SEM 之圖像解析

進行。

接著劑係樹脂之接著劑，可使用聚偏二氟乙烯(PVdF)等氟樹脂、苯乙烯丁二烯系橡膠 (SBR)等合成橡膠、丙烯酸酯系樹脂、羧甲基纖維素等纖維素類、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺等有機材料。可使用此等材料之任 1 種，亦可組合 2 種以上使用。

做為溶媒，可使用水、或 N-甲基-2-吡咯啉酮 (NMP) 等。

接著，如圖 10 所示，例如使用塗布器 59 把漿液 55 塗布在集電體 61 的一面。塗布器 59 係可使用能把漿液 55 塗布在集電體 61 之一般塗布裝置，例如輥塗布器及基於刮刀之塗布器、缺角輪塗布器、狹縫塗布器。

集電體 61 係由銅、鎳、不銹鋼所構成之群組選出的至少 1 種金屬所形成之箔。各金屬可單獨使用，亦可做為各別之合金使用。厚度較佳為 $4\mu\text{m}\sim 35\mu\text{m}$ ，進一步更佳為 $8\mu\text{m}\sim 18\mu\text{m}$ 。

之後在 $50\sim 150^{\circ}\text{C}$ 左右乾燥，為了調整厚度通過輥壓，可得到非水電解質二次電池用負極。做為接著材料，在使用聚醯亞胺或聚醯胺醯亞胺時，較佳進一步在 $250^{\circ}\text{C}\sim 450^{\circ}\text{C}$ 之範圍進行加熱處理。

(3.正極)

正極 3 可使用能吸留與放出鋰離子之各種正極。此鋰離子電池用正極可藉由混合正極活性物質、導電助劑、接著劑及溶媒等，來製備正極活性物質之組成物，將其直接塗布/乾燥於鋁箔等金屬集電體上來製造。

做為正極活性物質，只要是一般所使用者任一種均可

使用，例示有例如 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。

做為導電助劑可使用例如碳黑，做為接著劑可使用例如聚偏二氟乙烯(PVdF)、水溶性丙烯酸酯系接著劑，做為溶媒可使用 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)、水等。此時，正極活性物質、導電助劑、接著劑及溶媒之含量係通常使用於非水電解質二次電池等之等級。

(4.隔離材)

做為隔離材，只要是具有絕緣正極與負極的電子傳導之機能，可使用通常使用在非水電解質二次電池之任一者。例如可使用微多孔性聚烯烴薄膜。

(5.電解液/電解質)

做為使用於鋰離子二次電池、Li 聚合物電池等之電解液及電解質，可使用具有鋰離子傳導性之非水系有機電解液。

有機電解液之溶媒的具體例可舉出碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸仲丁酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯等碳酸酯類；二乙醚、二丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二甲醚等醚類；苯甲腈、乙腈、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、 γ -丁內酯、二噁烷、4-甲基二噁烷、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媒，或此等溶媒中的 2 種以上混合而成之混合溶媒。

有機電解液的電解質可使用由 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等鋰鹽所構成之 1 種

電解質或 2 種以上混合而成者。

接著本發明之特徵為電解質係含有在分子內具有不飽和鍵、且能還原聚合之有機物。藉由將此種有機物添加至電解質，可在負極活性物質之表面形成有效的固體電解質界面被覆膜，而能抑制電解液質材料之分解。於分子內具有不飽和鍵、且在充電時能還原聚合之物質，例如除了氟代碳酸乙烯酯、碳酸亞乙烯酯(VC)、碳酸乙烯亞乙酯等碳酸酯及其衍生物以外，可使用不飽和碳酸酯類、磷酸酯類、硼酸酯類、及醇類等。其中，使用碳酸亞乙烯酯(VC)做為較佳例來例示。

此種有機物係為了得到安定之固體電解質界面被覆膜，較佳添加電解質重量的 0.1 重量%~10 重量%左右。進一步更佳為添加 1 重量%~5 重量%左右。添加量若在 0.1 重量%~10 重量%之範圍，則可在充電時被還原，於負極活性物質層的表面形成安定的被覆膜，而可防止電解質材料之分解。在添加量小於 0.1 重量%之情形，在負極活性物質之表面形成充分地安定的被覆膜變困難，又，在添加量超過 10 重量%之情形，因被還原的量增加，使形成之固體電解質界面被覆膜變厚，造成電池的阻抗上升而較不佳。

(6.非水電解質二次電池之組裝)

本發明之非水電解質二次電池係如前述般將隔離材配置於正極與負極之間，形成電池構造體。捲繞或折疊這樣的電池構造體，放入圓筒形或方形之電池外殼後，注入電解液，完成鋰離子二次電池。

具體而言，如圖 1 所示，本發明之非水電解質二次電池 1 係透過隔離材 7 以隔離材-負極-隔離材-正極之順序積

層配置正極 3、負極 5，構成正極 3 繞回內側之電極板群組，將此插入電池罐體 25 內。接著正極 3 係透過正極導線 27 連接至正極端子 29，負極 5 係透過負極導線 31 連接至電池罐體 25，將於非水電解質二次電池 1 內部產生之化學能做為電能取出至外部獲得。接著，將非水系電解液 8 以覆蓋電極板群組之方式填充於電池罐體 25 內後，將由圓形蓋板及其上部之正極端子 29 所構成、於內部內藏有安全閥機構之封口體 33，透過環狀絕緣墊片安裝於電池罐體 25 的上端（開口部），而可製造本發明之非水電解質二次電池 1。

(7. 本發明之非水電解質二次電池之效果)

本發明之非水電解質二次電池は、因使用包含每單位體積之容量比碳高之 Si 的奈米尺寸粒子做為負極活性物質，使容量比過去的鋰離子二次電池大，且因奈米尺寸粒子不易微粉化而具良好的循環特性。

又，在使用此種奈米尺寸之負極活性物質，以塗布法形成負極之情形，亦藉由在電解質包含具有不飽和鍵之能還原聚合的有機物，於負極活性物質層表面有效地形成安定的皮膜，安定化負極活性物質，且抑制電解液的分解，而提升了循環特性。

實施例

以下，用實施例及比較例具體說明本發明。

[實施例 1]

(奈米尺寸粒子)

使用圖 8 之裝置，以莫耳比 $\text{Si}:\text{Fe}=23:2$ 之方式混合矽粉末與鐵粉末，以經乾燥之混合粉末做為原料粉末，藉由以載流氣體連續地供給至於反應室內產生的 Ar 氣體的電

漿中，來製造矽與鐵之奈米尺寸粒子。

詳言之，係以如下述之方法來製造。在以真空泵將反應室內排氣後，導入 Ar 氣體至成為大氣壓力。重複 3 次此排氣與導入 Ar 氣體導入，將反應容器內之殘留排氣。其後，將做為電漿氣體之 Ar 氣體以 13L/min 之流量導入至反應容器內，對高頻線圈施以交流電壓，藉由高頻電磁場(頻率 4MHz)產生高頻電漿。此時的板電力為 20kW。用於供給原料粉末之載流氣體係使用流速 1.0L/min 之 Ar 氣體。以過濾器回收所得到的微細粉末。

(奈米尺寸粒子的構成之評價)

關於奈米尺寸粒子之結晶性，使用 Rigaku 公司製 RINT-UltimaIII 進行 XRD 解析。圖 11 中顯示實施例 1 之奈米尺寸粒子的 XRD 繞射圖。可知實施例 1 所得到的奈米尺寸粒子係以 Si 與 FeSi_2 之 2 成分構成。又，可知 Fe 全部以矽化物 FeSi_2 存在，元素單體(價數 0)之 Fe 係幾乎不存在。

使用掃描透射電子顯微鏡(日本電子製、JEM 3100FEF)進行奈米尺寸粒子之粒子形狀的觀察。圖 12(a)為實施例 1 之奈米尺寸粒子的 BF-STEM(Bright-Field Scanning Transmission Electron Microscopy、明視野掃描穿透式電子顯微鏡)圖。觀察到半球狀之粒子透過介面接合於粒徑約 80~100nm 左右的大致球形之粒子，於同一粒子內，色較濃處係由含鐵之鐵矽化物所構成，色較淺處係由矽所構成。又，可知在奈米尺寸粒子表面形成有非晶質之厚度 2~4nm 的矽之氧化膜。圖 12(b)為以 HAADF-STEM (High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy：高角度散射暗視野-掃描穿透式電子顯微鏡法)所

得到的 STEM 相片。HAADF-STEM 中，在同一粒子內色較淺處係由鐵矽化物所構成、色較濃處係由矽所構成。

奈米尺寸粒子的粒子形狀之觀察與組成分析係使用掃描透射電子顯微鏡(日本電子製、JEM 3100FEF)，進行 HAADF-STEM 之粒子形狀的觀察、及以 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy: 能量分散型 X 線分析)分析。圖 13(a) 為奈米尺寸粒子之 HAADF-STEM 圖，圖 13(b) 為在同一觀察處之矽原子的 EDS 圖譜，圖 13(c) 為在同一觀察處之鐵原子的 EDS 圖譜。

依據圖 13(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自為大致球形。由圖 13(b) 可知，矽原子存在於奈米尺寸粒子之全體，由圖 13(c) 可知，圖 13(a) 中觀察到的明亮處檢測出大量鐵原子。由以上事證可知，奈米尺寸粒子係具有以矽與鐵之化合物形成之第 2 相接合至以矽形成之第 1 相而成之構造。

於圖 14(a)~(c) 亦同樣地進行實施例 1 之其他奈米尺寸粒子的粒子形狀之觀察與組成分析。圖 14 亦與圖 13 相同，可知具有以矽與鐵的化合物形成之第 2 相接合至以矽形成之第 1 相而成之構造。

接著研究所得之奈米尺寸粒子的形成過程。圖 15 係 Si 與 Fe 之二元系統狀態圖。以莫耳比 $\text{Si}:\text{Fe}=23:2$ 之方式混合矽粉末與鐵粉末，使原料粉末之莫耳 $\text{Si}/(\text{Fe}+\text{Si})=0.92$ 。圖 15 中的粗線係顯示莫耳 $\text{Si}/(\text{Fe}+\text{Si})=0.92$ 之線。以高頻線圈生成之電漿因相當於 1 萬 K，遠超出狀態圖之溫度範圍，而可得到鐵原子與矽原子均勻混合之電漿。若電漿冷卻，則在由電漿往氣體、由氣體往液體變化之過程

中成長為球狀液滴，若冷卻至 1470K 左右則 Fe_3Si_7 與 Si 兩者均析出。其後，若冷卻至 1220K 左右，則 Fe_3Si_7 相變化為 FeSi_2 與 Si。從而，若矽與鐵之電漿冷卻，則會形成 FeSi_2 與 Si 透過界面接合之奈米尺寸粒子。因 Si 與 Fe 的親和性低，Si 與 Fe 係以減少彼此接觸面積之方式，成為二個粒子接合而成之形狀。

所得到的奈米尺寸粒子之平均粒徑為 100nm。

(粉體導電率之評價)

為了評價粉體狀態之電子傳導性，使用三菱化學製的粉體電阻測定系統 MCP-PD51 型進行粉體導電率之評價。導電率係由樣本粉體經任意壓力壓縮時的電阻值來求取。後述表 1 之資訊係以 63.7Mpa 壓縮樣本粉體所測定之值。

(非水電解質二次電池的循環特性之評價)

(i) 負極漿液之調製

使用在上述中得到的 Si 與 Fe 之奈米尺寸粒子做為負極活性物質，將做為導電材料之乙炔黑(電氣化學工業股份有限公司製、粉狀品)投入混合器後，進一步混合做為接著劑的苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)40wt%之乳液(日本 ZEON(股)製、BM-400B)、做為用於調整漿液黏度的增黏劑之羧甲基纖維素鈉(Daicel 化學工業(股)製、#2200)1wt%溶液，來製作漿液。漿液之調配係使負極活性物質為 64 重量%、導電材料為 16 重量%、接著材料(換算為固體含量)5 重量%、增黏材料(換算為固體含量)為 15 重量%。

(ii) 負極之製作

使用自動塗布裝置的刮刀將所調製的漿液以 15 μm 之厚度塗布在厚度 10 μm 之集電體用電解銅箔(古河電氣工業

(股)製、NC-WS)上，再於 70°C 乾燥 10 分鐘，來製造負極 A。

(iii)評價

試驗電極使用負極 A、對極電極與參照電極使用鋰、隔離材使用聚烯烴製之微孔膜、電解液使用對包含 1.3mol/L 之 LiPF_6 的碳酸仲乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、與碳酸二甲酯(DMC)的混合溶液添加了 1 重量%之碳酸亞乙烯酯(VC)的電解液，來構成評價用電池，調查充放電特性。

而充放電特性之評價係測定初次放電容量及循環 50 次之充電/放電後的放電容量，以百分比求取相對於初次放電容量、循環 50 次之充電/放電後的放電容量之比例，來做為容量維持率。放電容量係除去形成矽化物等不會吸留/放出鋰之矽及錫，以有效吸留/放出鋰的活性物質 Si(在亦包含 Sn 之情形為 Si 與 Sn)的重量為基準來算出。首先，在 25°C 之環境下，以 0.1C 之電流，進行定電流充電至電壓到 0.02V，進行定電壓充電至電流值降低至 0.05C。接著，以 0.1C 之電流，進行定電流放電至電壓到 1.5V，測定 0.1C 初期放電容量。而 1C 係能以 1 小時充滿電之電流值。接著，重複上述充放電循環 50 次。

[實施例 2]

使用圖 8 之裝置，以莫耳比 Si:Fe=38:1 之方式混合矽粉末與鐵粉末，以經乾燥之混合粉末做為原料粉末，以與實施例 1 相同之方法，製作平均粒徑為 100nm 之奈米尺寸粒子。接著，使用此奈米尺寸粒子做為負極活性物質，以與實施例 1 相同的方法製造負極 B，構建評價用電池，調查充放電特性。

圖 16 顯示實施例 2 之奈米尺寸粒子的 XRD 繞射圖。

可知實施例 2 係以 Si 與 FeSi_2 之 2 成分構成。又，可知 Fe 係全部以矽化物 FeSi_2 存在，元素單體之 Fe 幾乎不存在。又，若與圖 9 比較，與實施例 1 之奈米尺寸粒子相比，Fe 的比率少，源自 FeSi_2 的峰僅為微量程度而無法確認。

以 STEM 觀察之結果示於圖 17。依據圖 17(a)，觀察到大量直徑 50~150nm 左右之大致球狀的粒子。在未重疊的粒子內，色濃的部分被認為係鐵矽化物，色淺的部分被認為係矽。又，觀察到矽部分的原子係規則地排列著，可知於第 1 相該矽為結晶質。又，由圖 17(b)可知，於奈米尺寸粒子之表面，矽部分覆蓋著厚度約 1nm 之非晶質層，鐵矽化物部分覆蓋著厚度約 2nm 之非晶質層。又，藉由比較圖 12 與圖 17 之 STEM 相片，可確認 Si 與 FeSi_2 之相對大小，可知實施例 2 之奈米尺寸粒子的 FeSi_2 係比實施例 1 之奈米尺寸粒子的 FeSi_2 小。

以 HAADF-STEM 觀察之粒子形狀、及 EDS 分析之結果示於圖 18、圖 19。依據圖 18(a)，觀察到粒徑約 150~250nm 左右的奈米尺寸粒子係分別為大致球形。由圖 18(b)可知，矽原子存在於奈米尺寸粒子之全體，由圖 18(c)可知，圖 18(a)中觀察到的明亮處檢測出大量鐵原子。由圖 18(d)可知，被認為係得自氧化之氧原子係大致分布於奈米尺寸粒子全體。

同樣地，依據圖 19(a)，觀察到粒徑約 250nm 的大致球形之奈米尺寸粒子，由圖 19(b)可知，矽原子存在於奈米尺寸粒子之全體，由圖 19(c)可知，圖 19(a)中觀察到的明亮處檢測出大量鐵原子。由圖 19(d)可知，被認為係得自氧化之氧原子係大致分布於奈米尺寸粒子全體。由以上事證可

知，奈米尺寸粒子係具有以矽與鐵之化合物形成之第 2 相接合至以矽形成之第 1 相而成之構造。

[實施例 3]

使用圖 8 之裝置，以莫耳比 $\text{Si}:\text{Ni}=12:1$ 之方式混合矽粉末與鐵粉末，以經乾燥之混合粉末做為原料粉末，以與實施例 1 相同之方法，製作平均粒徑為 100nm 之奈米尺寸粒子。接著，使用此奈米尺寸粒子做為負極活性物質，以與實施例 1 相同的方法製造負極 C，構建評價用電池，調查充放電特性。

圖 20 中顯示實施例 3 之奈米尺寸粒子的 XRD 繞射圖。可知實施例 3 係以 Si 與 NiSi_2 之 2 成分構成。又，可知 Ni 係全部矽化物 NiSi_2 存在，元素單體(價數 0)之 Ni 幾乎不存在。可知 Si 與 NiSi_2 的繞射角 2θ 一致，且面間隔幾乎一致。

圖 21(a)為 BF-STEM 圖，圖 21(b)為同一視野之 HAADF-STEM 圖。依據圖 21，觀察到粒徑約 75~150nm 左右的奈米尺寸粒子，各個奈米尺寸粒子係具有大致半球狀之其它粒子透過介面接合於各個大致球形之大小的粒子而成的形狀。

圖 22 為實施例 3 之奈米尺寸粒子的高解析 TEM 圖。圖 22(a)~(c)中觀察晶格圖，矽相與矽化物相的晶格條紋係大致一致，可知矽化物變成多面體形狀。又，矽相與矽化物相的邊界係呈直線、曲線、或階梯狀。又，可知奈米尺寸粒子之表面覆蓋著厚度約 2nm 之矽的非晶質層。

圖 23 中顯示實施例 3 之奈米尺寸粒子的 HAADF-STEM 圖及 EDS 分析之結果。依據圖 23(a)，觀察到粒徑約 75~150nm 左右的奈米尺寸粒子。由圖 23(b)可

知，矽原子存在於奈米尺寸粒子之全體，由圖 23(c)可知，圖 23(a)中觀察到的明亮處檢測處大量鎳原子。由以上事證可知，奈米尺寸粒子係具有以矽與鎳之化合物形成之第 2 相接合至以矽形成之第 1 相而成之構造。又，由圖 23(d)可知，被認為係得自氧化之氧原子係大致分布於奈米尺寸粒子全體。

[實施例 4]

使用圖 8 之裝置，以使莫耳比 $\text{Si} : \text{Fe} : \text{Sn} = 21 : 1 : 1$ 的方式混合矽粉末與鐵粉末，以經乾燥之混合粉末做為原料粉末，用與實施例 1 相同之方法，製作平均粒徑為 100nm 之奈米尺寸粒子。接著，使用此奈米尺寸粒子做為負極活性物質，以與實施例 1 相同的方法製造負極 D，建構評價用電池，調查充放電特性。

圖 24 為實施例 4 之奈米尺寸粒子的 X 光繞射(XRD)圖案。可知實施例 4 之奈米尺寸粒子具有 Si、Sn、及 FeSi_2 。

圖 25(a)~(b)顯示實施例 4 之奈米尺寸粒子的 STEM 相片。觀察到粒徑約 50~150nm 左右的外表面為大致球面狀的奈米尺寸粒子。圖 25(a)中，色濃的部分被認為係 Sn，而色淺處被認為係 Si。

圖 26(a)~(b)顯示實施例 4 之奈米尺寸粒子的 STEM 相片。觀察到粒徑約 50~150nm 左右的外表面為大致球面狀的奈米尺寸粒子。明亮區域被認為主要係以 Sn 構成，而暗區域被認為主要係以 Si 構成。

依據圖 27(a)，觀察到粒徑約 100~150nm 之奈米尺寸粒子，由圖 27(b)可知，圖 27(a)中觀察到的暗處檢測出大量矽原子。由圖 27(c)可知，圖 27(a)中觀察到的微亮處檢測出

大量鐵原子。由圖 27(d)可知，圖 27(a)中觀察到的明亮處檢測出大量錫原子。由圖 27(e)可知，被認為係得自氧化之氧原子係分布於奈米尺寸粒子全體。

圖 28 為進一步顯示 EDS 分析結果之圖譜。圖 28(a)為 Fe 與 Sn 之 EDS 圖譜、及彼等疊置之圖，圖 28(b)為在同一視野之 HAADF-STEM 圖。依據圖 28(a)，檢測到 Sn 與 Fe 之地點的重疊少。XRD 解析中亦因無法確認源自 Sn-Fe 合金的峰，故在本奈米尺寸粒子未形成 Sn-Fe 合金。又，Si 與 Sn 因未形成合金，Sn 係以單體存在。

圖 29 為顯示奈米尺寸粒子中第 1~第 3 處的 EDS 分析結果之圖譜。於圖 29(b)的第 1 處主要觀察 Si、次要觀察 Sn。於圖 29(c)的第 2 處觀察 Si 與 Sn。於圖 29(d)的第 3 處主要觀察 Si 與 Fe、次要觀察 Sn。又，於觀察時廣泛地觀察到源自保持樣本之 TEM 網目的 Cu 背景。

[比較例 1]

使用平均粒徑為 100nm 之矽奈米粒子(Hefei Kai'er NanoTech 製)替代奈米尺寸粒子做為負極活性物質，接著以與實施例 1 同樣的方法製造負極 E，並建構評價用電池，調查充放電特性。

[比較例 2]

試驗電極使用與實施例 1 同樣地做成的負極 A，對極電極與參照電極使用鋰，隔離材使用聚烯烴製的微孔膜，電解液使有包含 1.3mol/L 之 LiPF_6 的碳酸伸乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、及碳酸二甲酯(DMC)的混合溶液之電解液，來構成評價用電池，調查充放電特性。亦即，電解液中未添加碳酸亞乙烯酯(VC)。

[比較例 3]

使用與實施例 2 同樣地做成的負極 B 做為試驗電極，接著與比較例 2 同樣地建構評價用電池、調查充放電特性。

[比較例 4]

使用與實施例 3 同樣地做成的負極 C 做為試驗電極，接著與比較例 2 同樣地建構評價用電池、調查充放電特性。

[比較例 5]

使用與實施例 4 同樣地做成的負極 D 做為試驗電極，接著與比較例 2 同樣地建構評價用電池，調查充放電特性。

[比較例 6]

使用與比較例 1 同樣地做成的負極 E 做為試驗電極，接著與比較例 2 同樣地建構評價用電池，調查充放電特性。

(奈米尺寸粒子之評價)

表 1 顯示對實施例 1~4、比較例 1~6 之 Si 系奈米尺寸粒子以實施例 1 所示方法、以 63.7Mpa 壓縮粉體粒子之條件來測定的粉體導電率。

其中顯示實施例 1~4、比較例 2~5 之粉體導電率係 4×10^{-8} [S/cm] 以上，比較例 1、6 之粉體導電率係小於 4×10^{-8} [S/cm]。且比較例 1、6 係小於測定極限之 1×10^{-8} [S/cm]。若粉體導電率高則可減少導電助劑之調配，可提高電極的每單位體積容量，就高效率特性而言有利。

[表 1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1
活性物質	Si:Fe=23:2	Si:Fe=38:1	Si:Ni=12:1	Si:Fe:Sn=21:1:1	Si
粉體導電率 [S/cm]	3.33×10^{-7}	1.46×10^{-6}	5.06×10^{-7}	8.46×10^{-7}	$< 1.00 \times 10^{-8}$

實施例 1~4、比較例 1~6 之放電容量與容量維持率示

於表 2。又，圖 30 顯示實施例 1~4、比較例 1~6 之循環數與放電容量維持率之關係。

[表 2]

	活性物質	有無 VC	初期放電容量 (mAh/g)	循環 50 次後 放電容量(mAh/g)	循環 50 次後 維持率(%)
實施例 1	Si:Fe=23:2	有	2872.8	1287.2	44.8
實施例 2	Si:Fe=38:1		3074.5	1658.3	53.9
實施例 3	Si:Fe=12:1		2946.0	1468.5	49.8
實施例 4	Si:Fe:Sn=21:1:1		2613.7	1668.2	63.8
比較例 1	Si		3120.7	34.6	1.1
比較例 2	Si:Fe=23:2	無	2355.7	293.0	12.4
比較例 3	Si:Fe=38:1		3009.4	666.7	22.2
比較例 4	Si:Ni=12:1		2510.2	312.1	12.4
比較例 5	Si:Fe:Sn=21:1:1		580.1	580.1	24.6
比較例 6	Si		3367.6	157.5	4.7

由表 2 及圖 30 可知，比較實施例 1～實施例 4 與比較例 2～比較例 5，藉由在電解液中添加 VC，在循環 50 次後的容量維持率亦提高了 2 倍以上，可知實施例 1～實施例 4 之非水電解質二次電池可抑制容量降低，且循環特性良好。

接著，若注意比較例 1 及比較例 6 的結果可知，雖得到上面如對本發明之非水電解質二次電池所記錄的藉由在電解液添加 VC 而得到的容量降低之較佳抑制效果，但除了無法得到使用 Si 的奈米尺寸粒子做為負極活性物質之非水電解質二次電池的所有效果以外，還降低了充放電特性。

本實施例中做為負極活性物質，雖使用 Fe 與 Ni 做為以與 Si 的化合物形成第 2 相的元素 M、使用 Sn 做為形成第 3 相的元素 A，但可使用於本發明之負極活性物質不限於此。只要是至少包含以 Si 構成的第 1 相、及元素 M 與 Si 的化合物 $MSi_x(1 < X \leq 3)$ 的第 2 相之奈米尺寸粒子即可，除了 Fe 與 Ni 以外，使用例如 Ti 與 Co 推測亦可得到相同結果。

本實施例中雖使用碳酸亞乙烯酯做為於分子內具有不

飽和鍵之能還原聚合可能的有機物，但可使用於本發明之於分子內具有不飽和鍵之能還原聚合可能的有機物不限於此。只要在負極的充電電位還原聚合，且可在負極活性物質表面形成安定的被覆膜即可，使用例如碳酸乙烯亞乙酯推測亦可得到與本實施例相同傾向之結果。

以上雖係說明本發明之較佳實施形態，但本發明並非限定於此等範例。應了解，若為本技術領域之相關業者可明確想到在本案中開示之技術思想範疇內的各種變更例或修正例，而其當然亦從屬於本發明之技術範圍。

【圖式簡單說明】

圖 1 為顯示本發明之非水電解質二次電池的一範例之截面示意圖。

圖 2 為顯示第 1 實施形態之負極活性物質構成的一範例之示意圖。

圖 3 (a)至(c)為第 2 實施形態之奈米尺寸粒子的概略截面圖。

圖 4(a)及(b)為第 2 實施形態之奈米尺寸粒子的概略截面圖。

圖 5(a)及(b)為第 2 實施形態之奈米尺寸粒子的概略截面圖。

圖 6(a)至(c)為第 3 實施形態之奈米尺寸粒子的概略截面圖。

圖 7 (a)及(b) 為第 3 實施形態之奈米尺寸粒子的概略截面圖。

圖 8 為顯示本發明之奈米尺寸粒子的製造裝置之圖。

圖 9 為顯示用於製造本發明之負極的混合器之圖。

圖 10 為顯示用於製造本發明之負極的塗布器之圖。

圖 11 為實施例 1 之奈米尺寸粒子的 XRD 解析結果。

圖 12 (a)為實施例 1 之奈米尺寸粒子的 BF-STEM 相片、(b)為實施例 1 之奈米尺寸粒子的 HAADF-STEM 相片。

圖 13 (a)為在實施例 1 之奈米尺寸粒子的第 1 觀察處之 HAADF-STEM 相片、(b)及(c)為同一視野之 EDS 圖譜。

圖 14 (a)為在實施例 1 之奈米尺寸粒子的第 2 觀察處之 HAADF-STEM 相片、(b)及(c)為同一視野之 EDS 圖譜。

圖 15 為 Fe 與 Si 的二元系統狀態圖。

圖 16 為實施例 2 之奈米尺寸粒子的 XRD 解析結果。

圖 17 (a)及(b)為實施例 2 之奈米尺寸粒子的 STEM 相片。

圖 18 (a)為在實施例 2 之奈米尺寸粒子的第 1 觀察處之 HAADF-STEM 相片、(b)至(d)為同一視野之 EDS 圖譜。

圖 19 (a)為在實施例 2 之奈米尺寸粒子的第 2 觀察處之 HAADF-STEM 相片、(b)至(d)同一視野之 EDS 圖譜。

圖 20 為實施例 3 之奈米尺寸粒子的 XRD 解析結果。

圖 21 (a)為實施例 3 之奈米尺寸粒子的 BF-STEM 相片、(b)為同一視野的 HAADF-STEM 相片。

圖 22 為(a)至(c)實施例 3 之奈米尺寸粒子的高解析度 TEM 相片。

圖 23 (a)為實施例 3 之奈米尺寸粒子的 HAADF-STEM 圖、(b)至(d)為同一視野之 EDS 圖譜。

圖 24 為實施例 4 之奈米尺寸粒子的 XRD 解析結果。

圖 25 (a)為實施例 4 之奈米尺寸粒子的 BF-STEM 相

片、(b)為實施例 4 之奈米尺寸粒子的 HAADF-STEM 相片。

圖 26 (a)及(b)為實施例 4 之奈米尺寸粒子的 HAADF-STEM 相片。

圖 27 (a)為實施例 4 之奈米尺寸粒子的 HAADF-STEM 相片、(b)至(e)為同一視野的 EDS 圖譜。

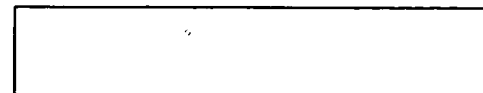
圖 28 (a)為實施例 4 之奈米尺寸粒子的 EDS 圖譜、(b)同一視野的 HAADF-STEM 相片。

圖 29 (a)為實施例 4 之奈米尺寸粒子的 HAADF-STEM 相片、(b)為在(a)中的第 1 處之 EDS 分析結果、(c)為在(a)中的第 2 處之 EDS 分析結果、(d)為在(a)中的第 3 處之 EDS 分析結果。

圖 30 為顯示實施例及比較例之非水電解質二次電池的循環數與放電容量維持率之關係之圖。

【主要元件符號說明】

1	非水電解質二次電池
3	正極
5	負極
7	隔離材
8	非水系電解液
9	第 1 粒子
10	第 2 粒子
11	奈米尺寸粒子
13	第 1 相
15	第 2 相
17	奈米尺寸粒子



19	另外的第 2 相
21	奈米尺寸粒子
23	第 3 相
25	電池罐體
27	正極導線
29	正極端子
31	負極導線
33	封口體
37	奈米尺寸粒子製造裝置
39	反應室
41	原料粉末供給口
42	原料粉末
43	保護氣體供給口
44	保護氣體
45	載流氣體
46	高頻線圈
47	高頻電源
49	電漿
51	過濾器
53	混合器
55	漿液
57	漿液原料
59	塗布器
61	集電體

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

100140677

H01M12/528 (2006.01)

※申請日：

100. 11. 8 =

※IPC 分類：

H01M12/528 (2006.01)

H01M12/528 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

非水電解質二次電池

NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY
BATTERY

二、中文發明摘要：

本發明之課題為提供實現了高容量與良好的循環特性之非水電解質二次電池。其解決手段係一種非水電解質二次電池，其特徵在於：負極的負極活性物質係包含元素 X 與元素 M，且係由至少具有 Si 之單體或固熔體的第 1 相、及 Si 與元素 M 之化合物的第 2 相之奈米尺寸粒子所構成，前述元素 X 係由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn 所構成之群組中所選出的至少 1 種元素，而前述元素 M 係由第 4~11 族之過渡金屬元素所構成之群組中選出的至少 1 種元素，電解液係含有於分子內具有不飽和鍵、且能還原聚合之有機物。

三、英文發明摘要：

The object of the present invention is to provide a non-aqueous electrolyte secondary battery performing high electric capacity and excellent cycle characteristics. The solution of the present invention is to provide a non-aqueous electrolyte secondary battery characterized in that a negative electrode active material of a negative electrode comprises an element X and an element M, and the negative electrode active material comprises a nano-size particle made of at least a first phase having a monomer or a solid solution of Si and a second phase of a compound of Si and an element M; wherein the element X is at least one element selected from the group consisting of Si, Sn, Al, Pb, Sb, Bi, Ge, In and Zn, the element M is at least one element selected from the group consisting of transition metals elements of Group 4~ Group 11. Besides, an electrolyte solution having a unsaturated bond in a molecule and comprising an organic capable of reduction polymerization.

八、圖式：

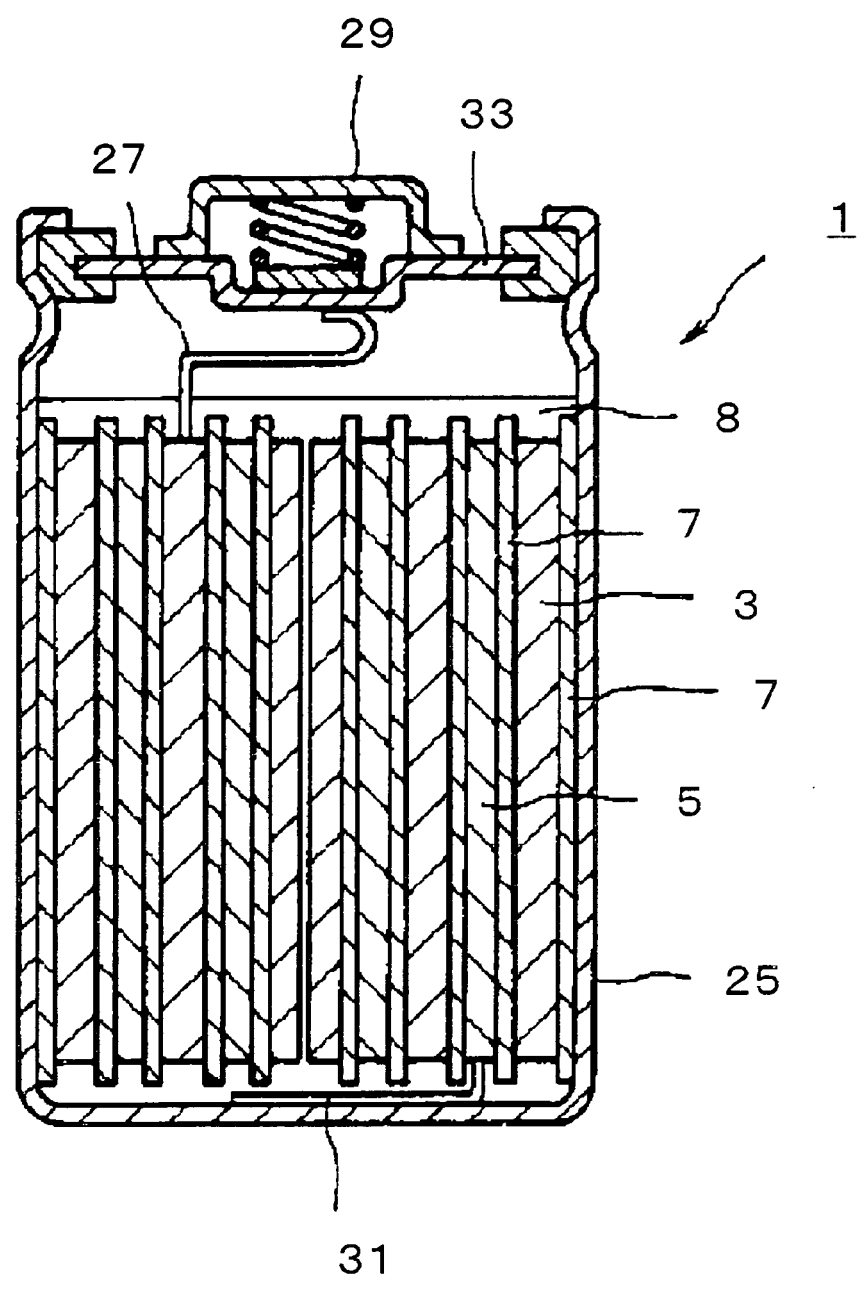


圖 1

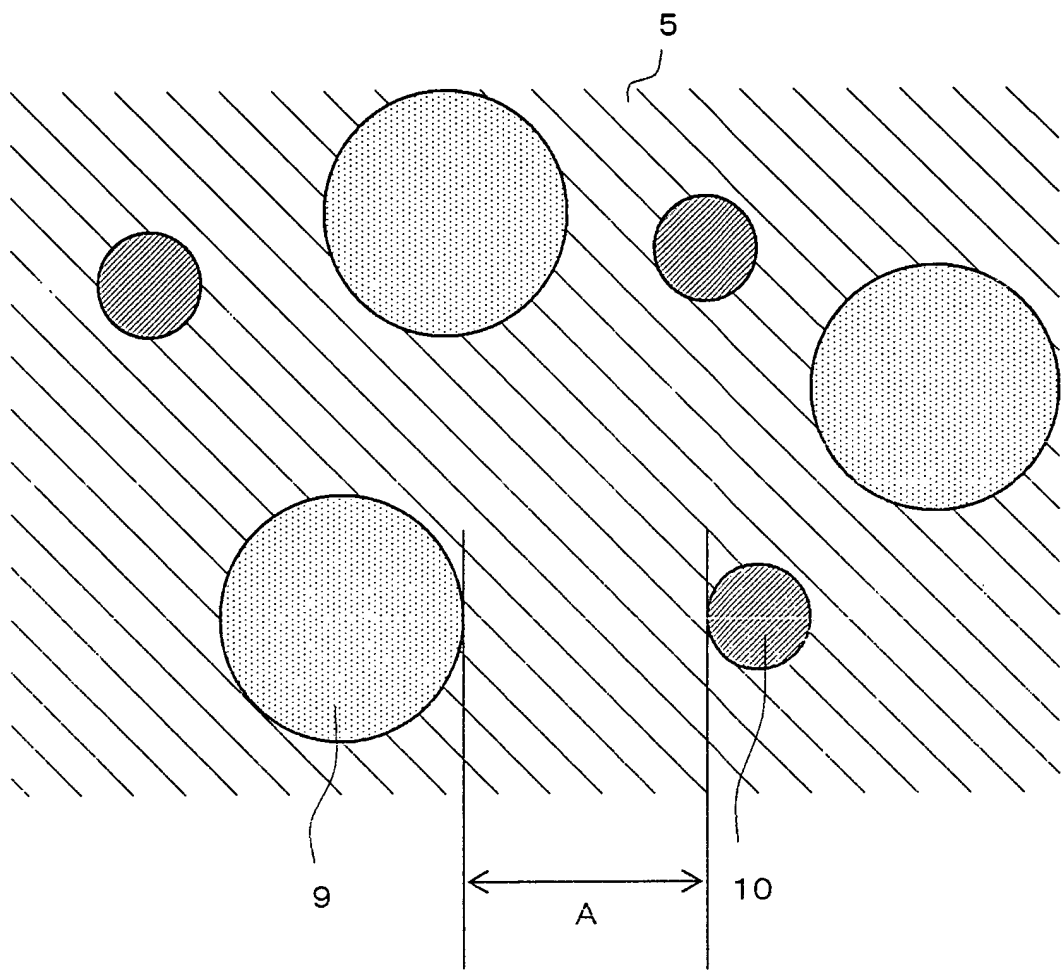


圖 2

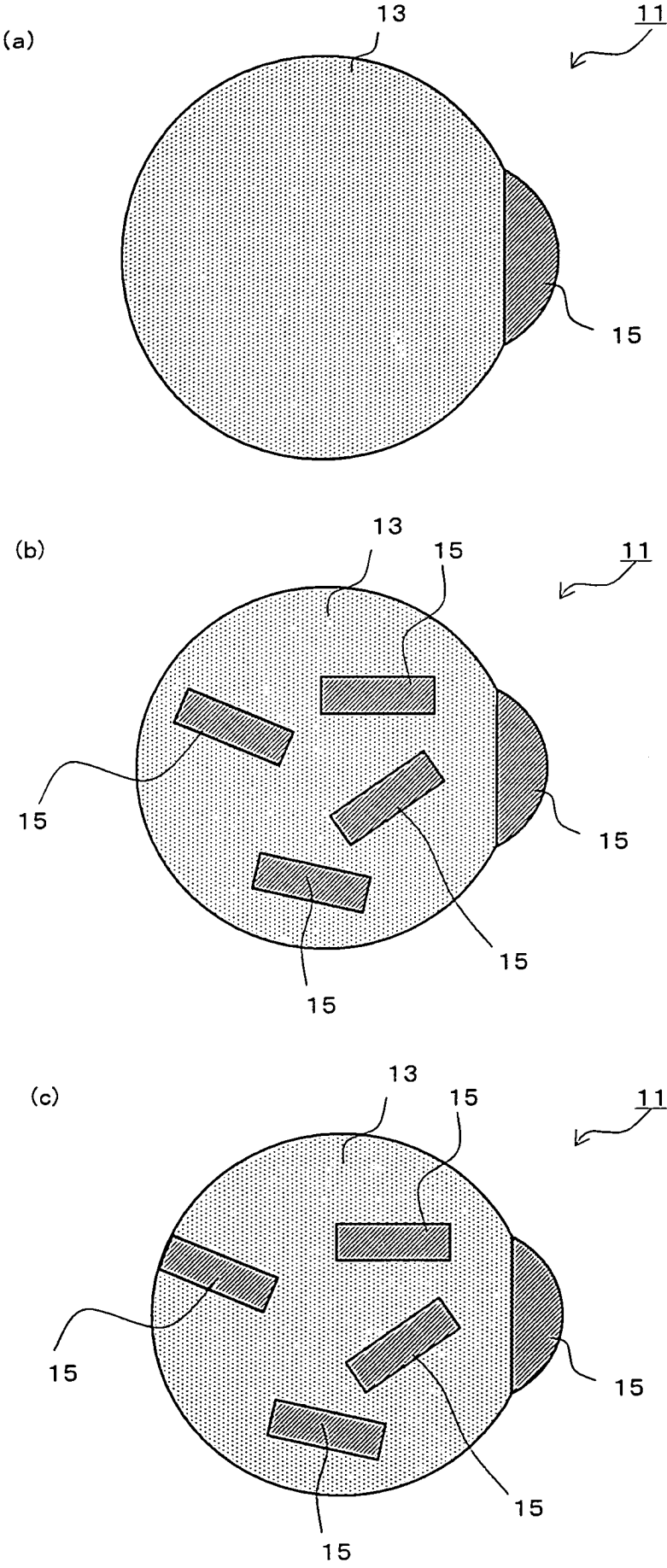


圖 3

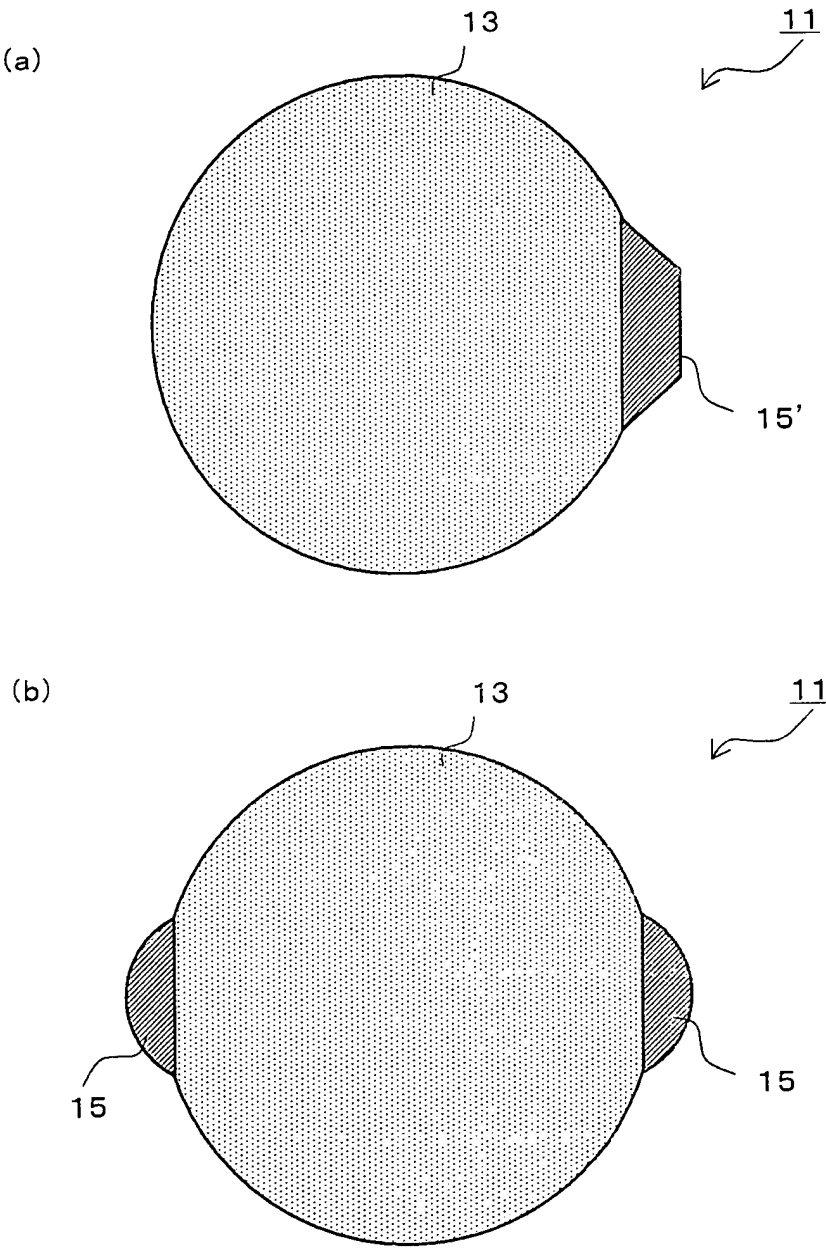


圖 4

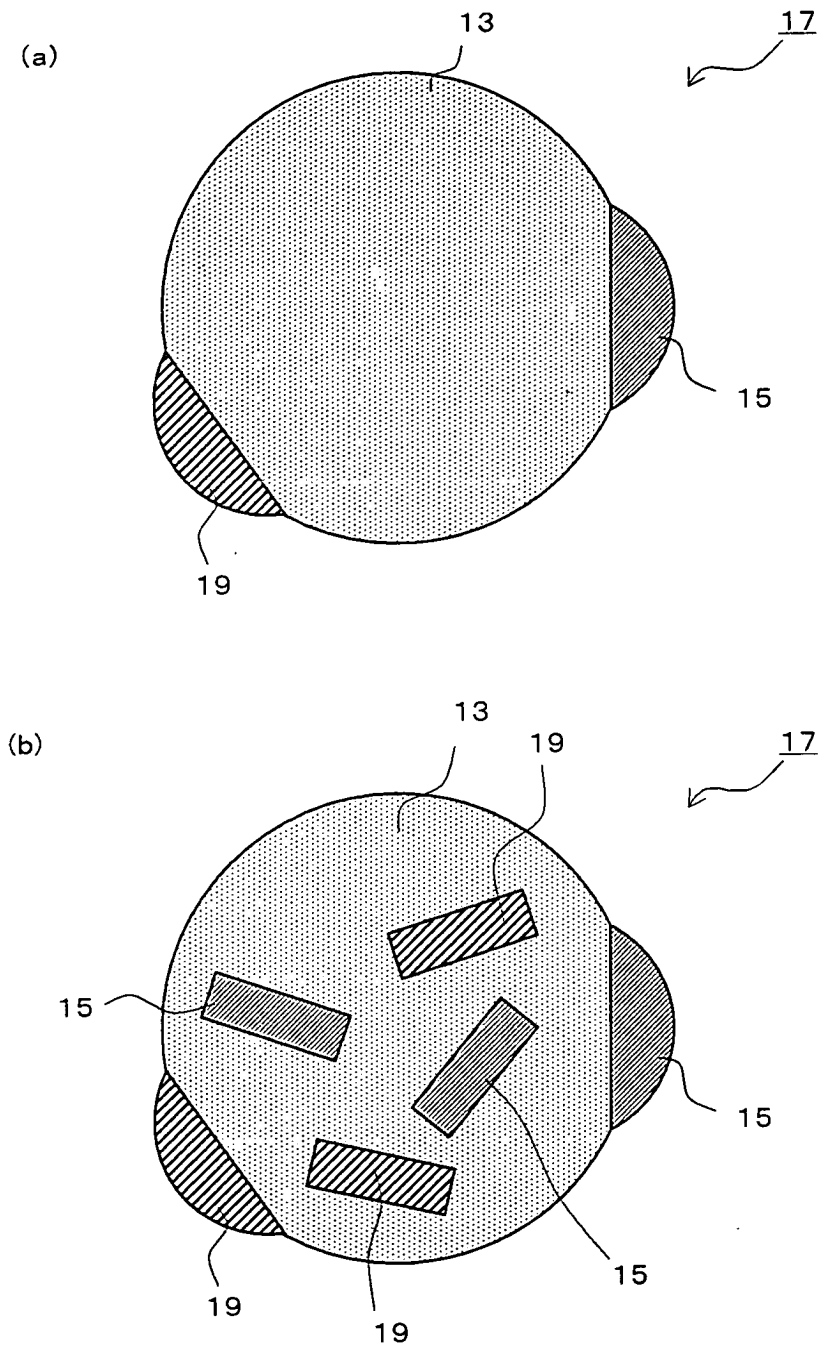


圖 5

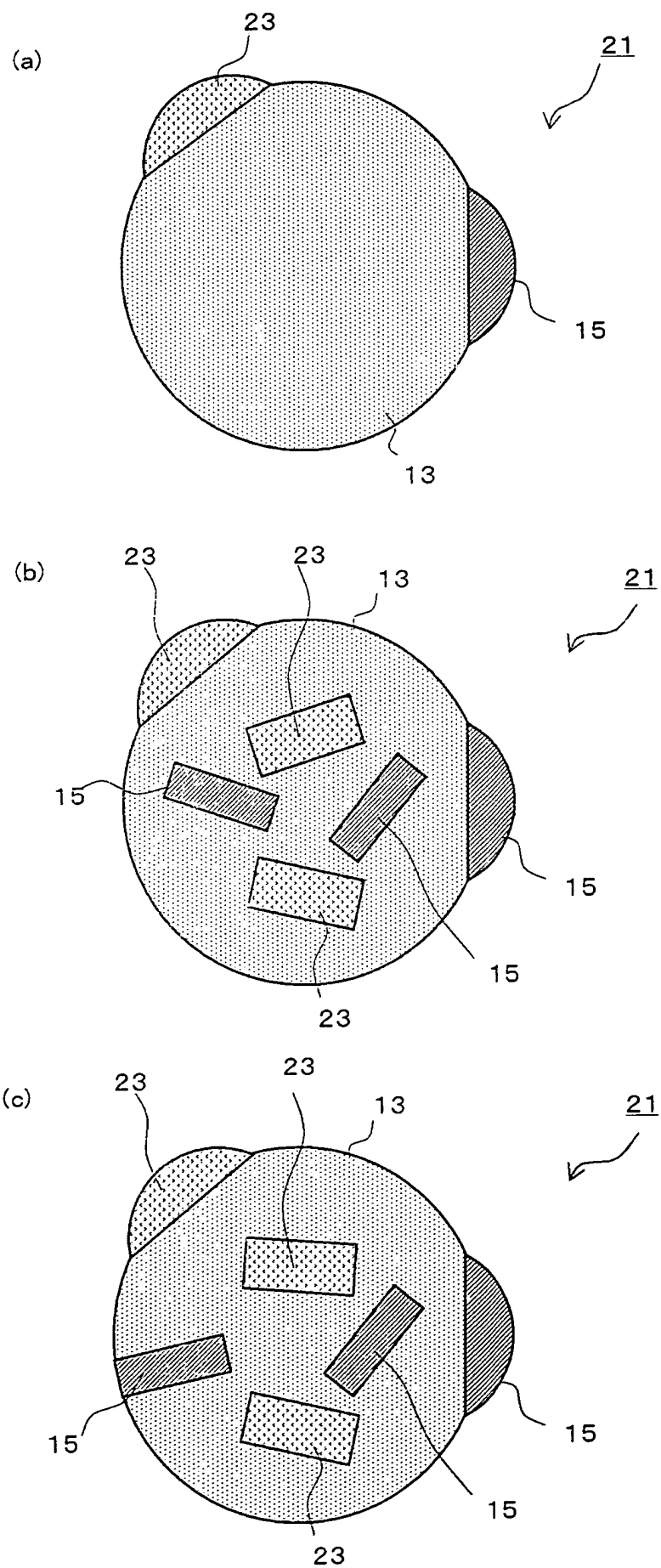


圖 6

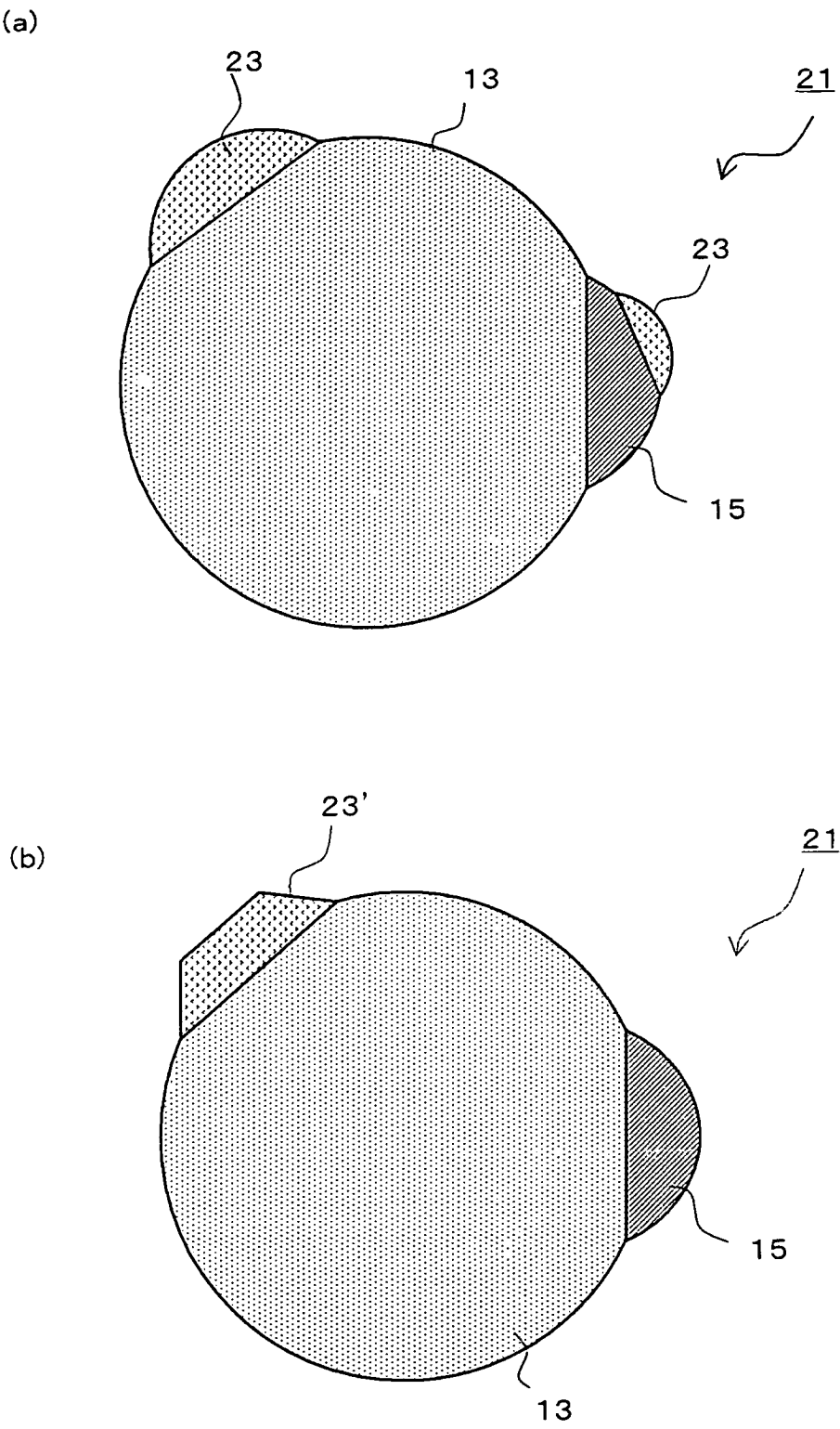


圖 7

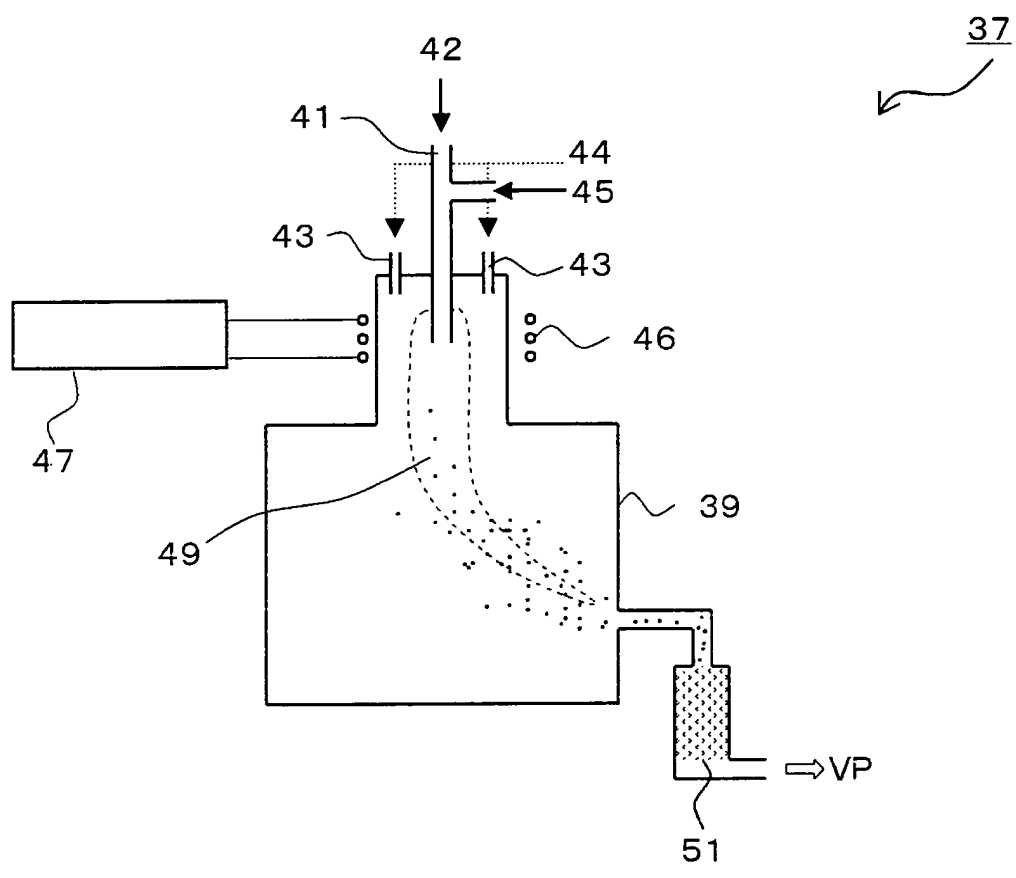


圖 8

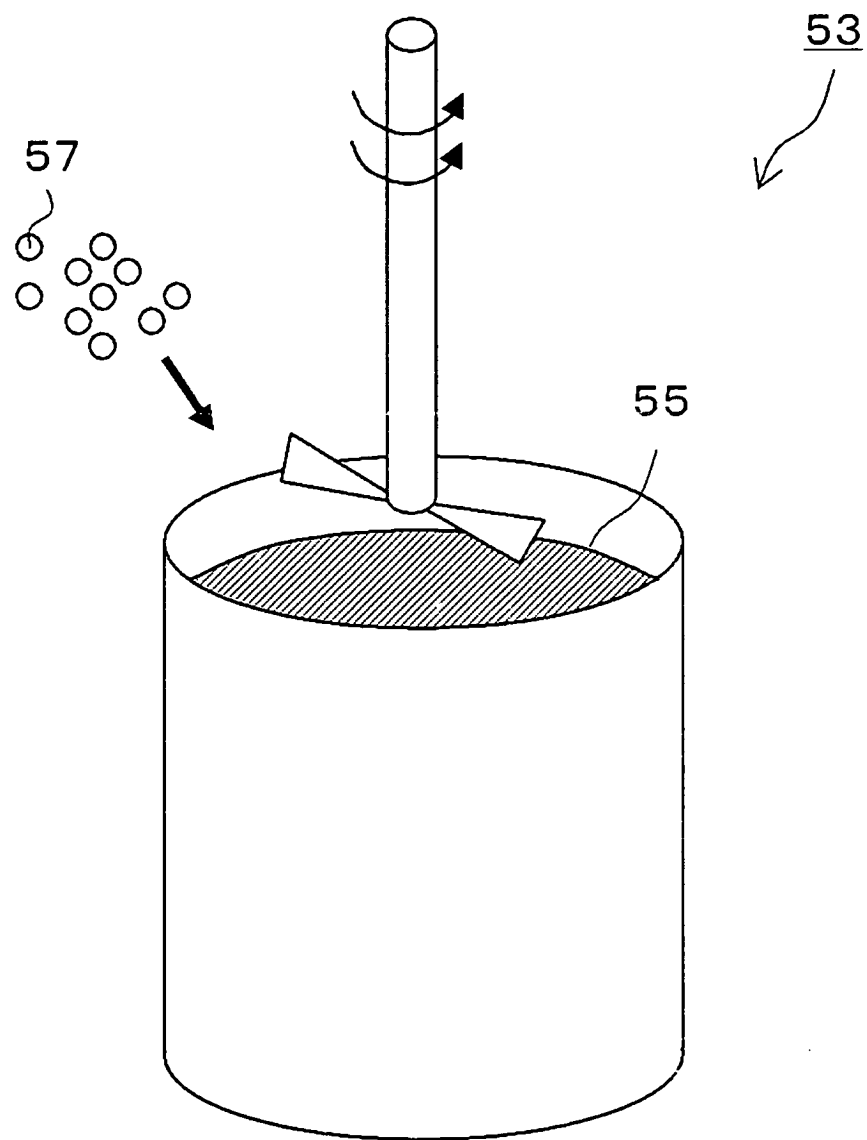


圖 9

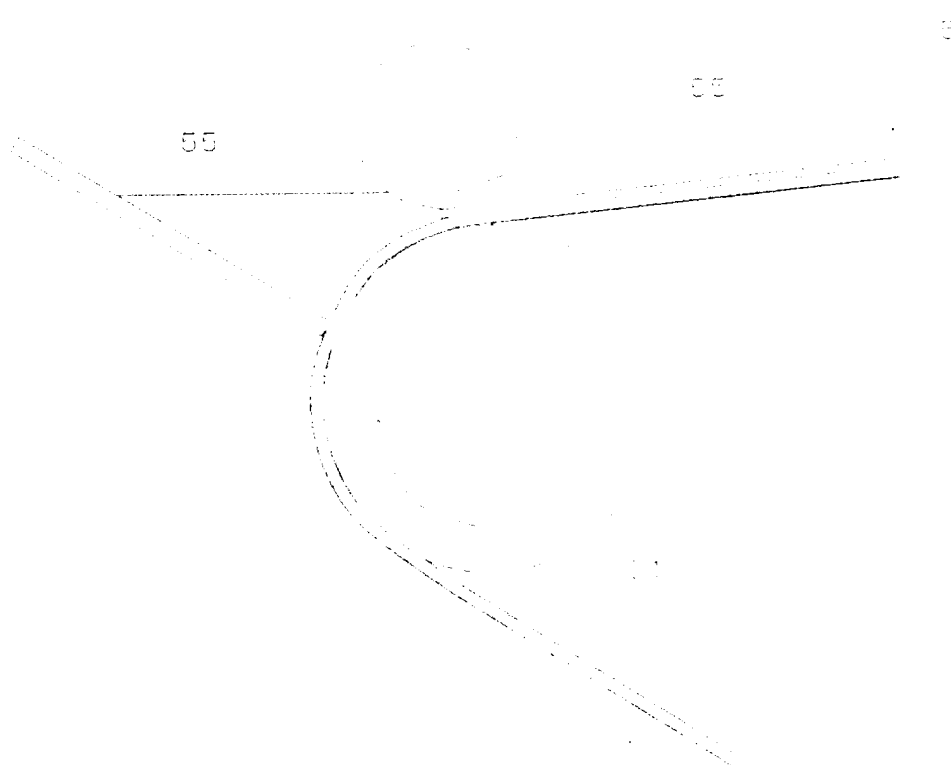


圖 11

圖 11

圖 11

圖 11

圖 11

圖 11

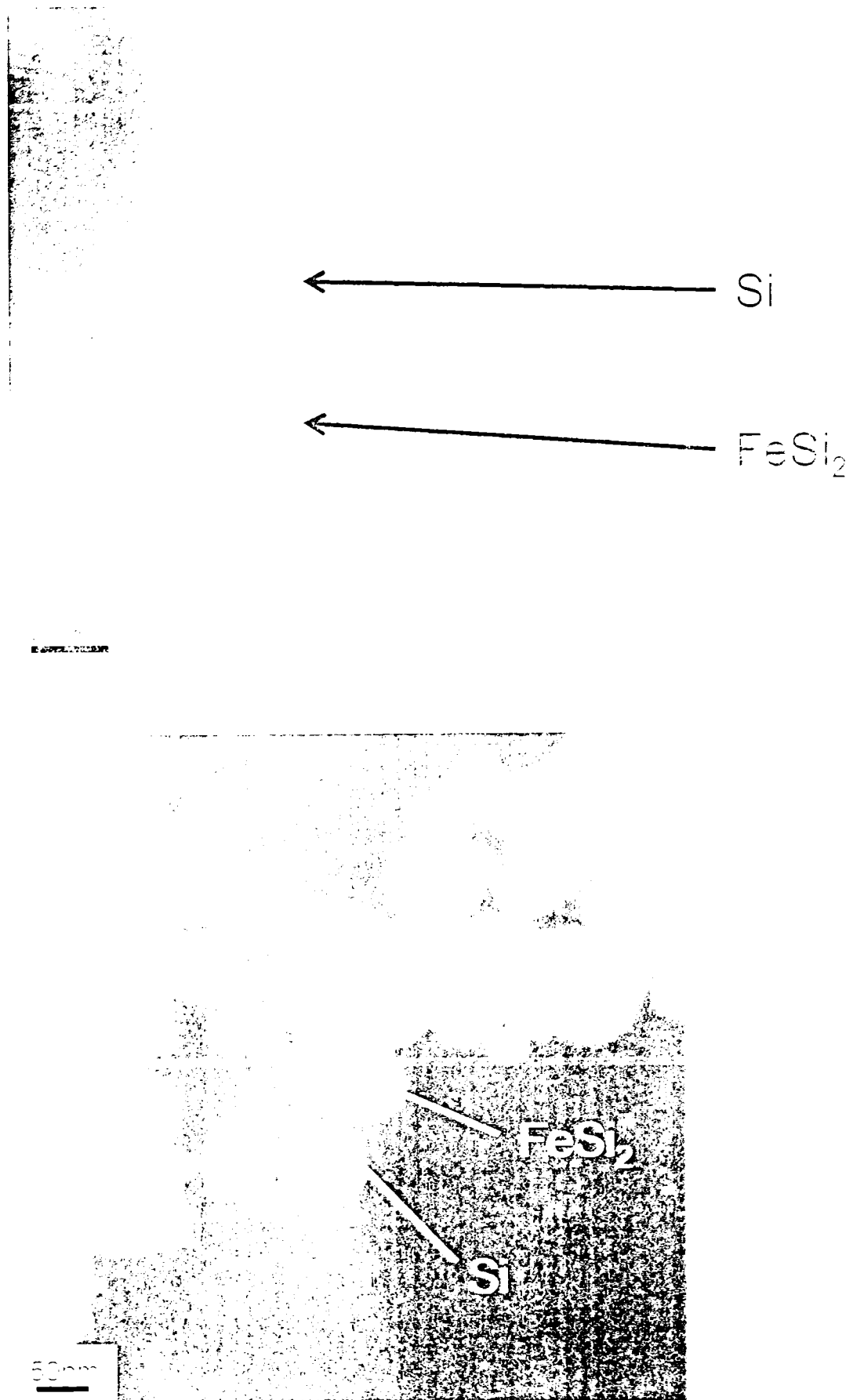
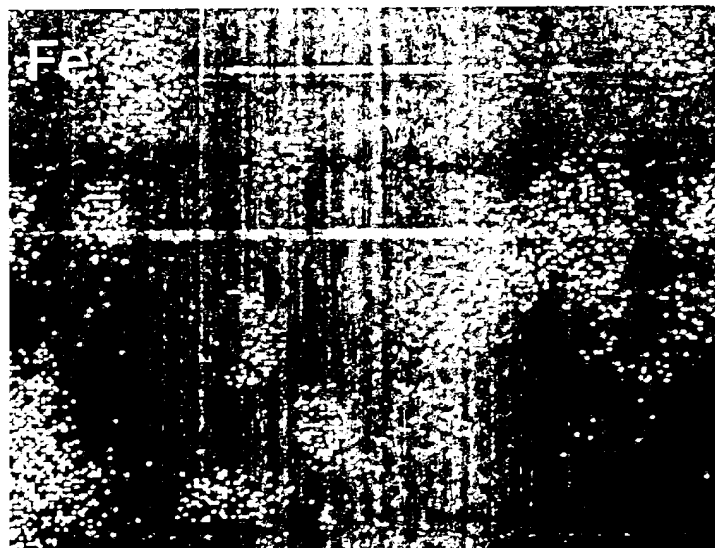
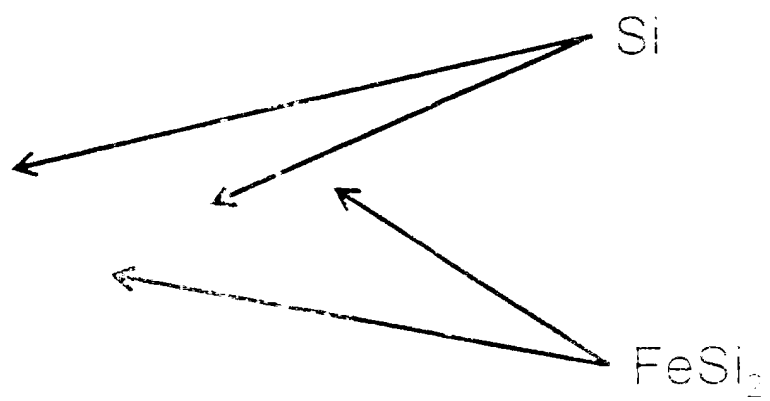
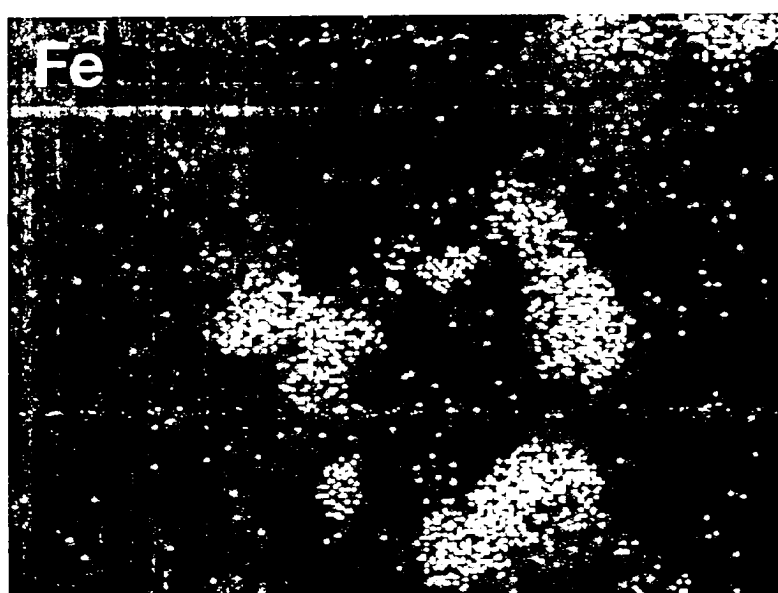
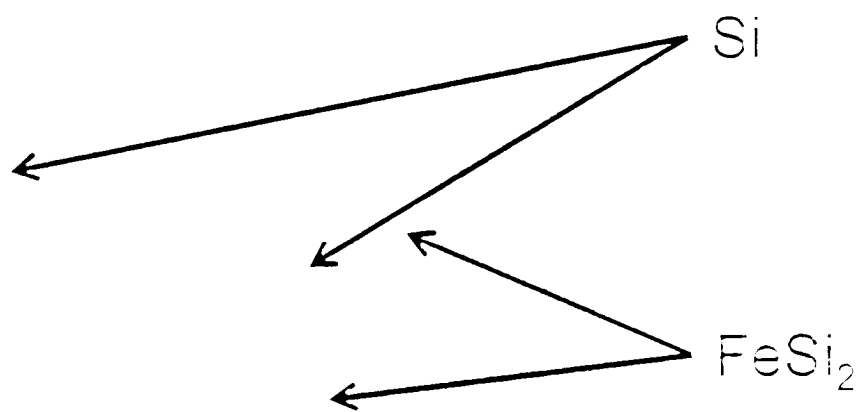


圖 12

Figure 13





11-01

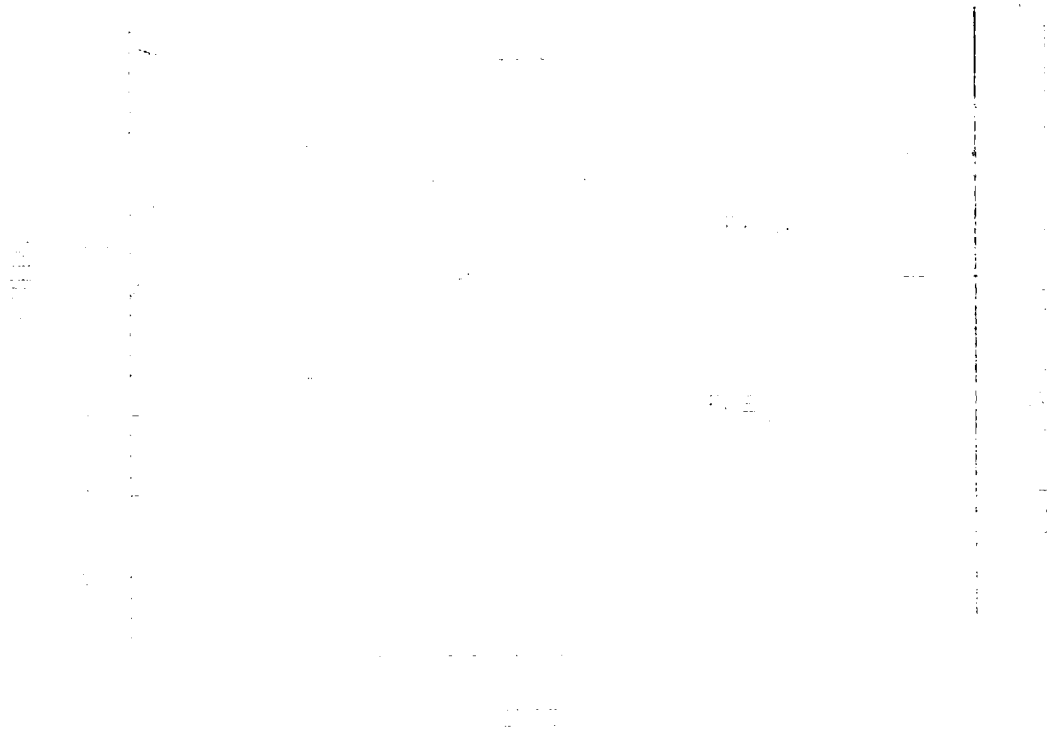


圖 15

11-01

11-02

11-03

圖 16

Fe-Si₂

100nm

FeSi₂

Si

10nm

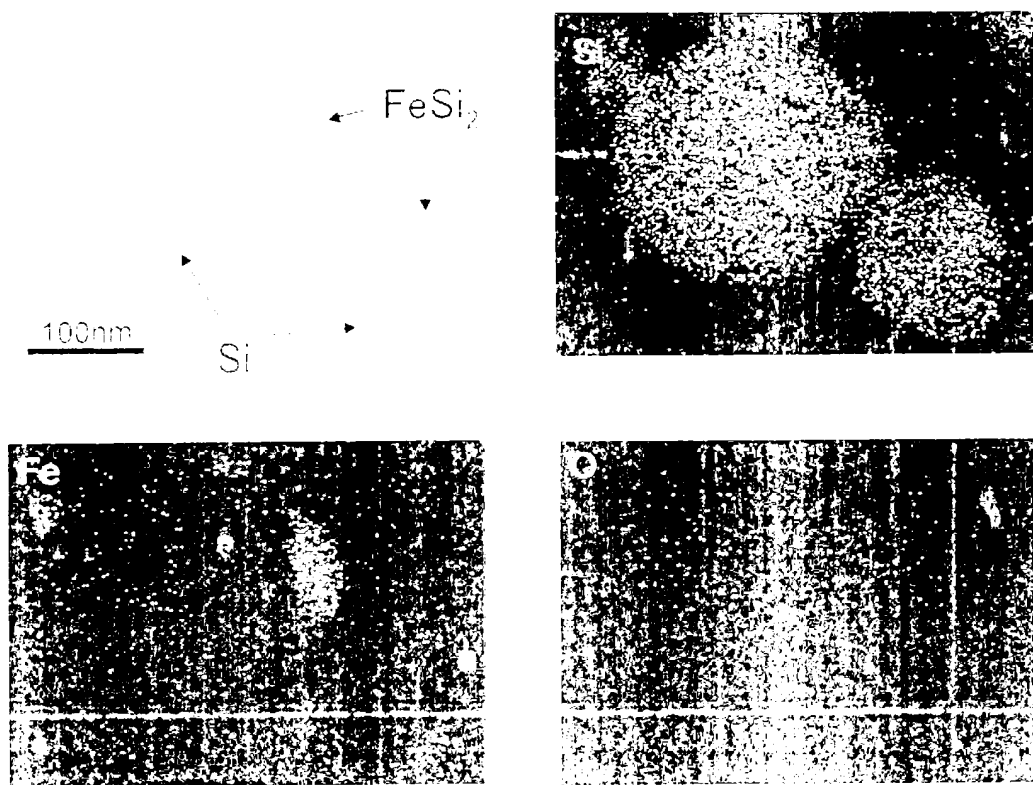


圖 18

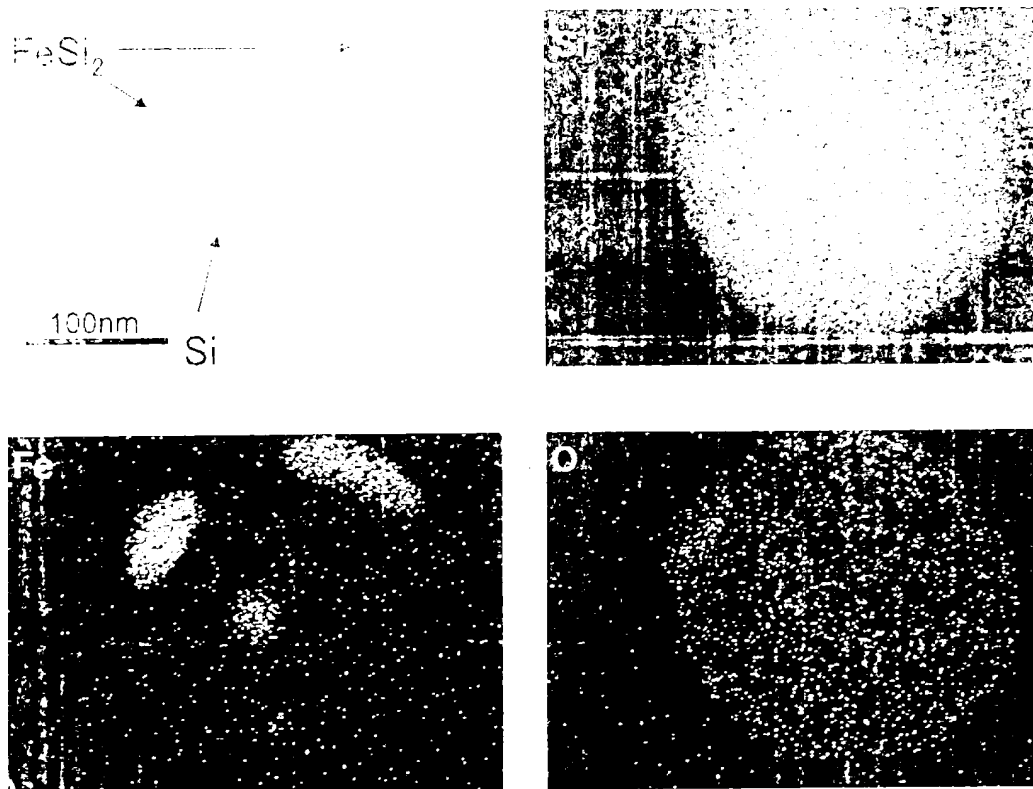
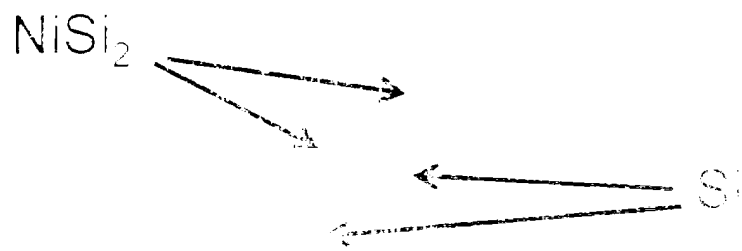


圖 19

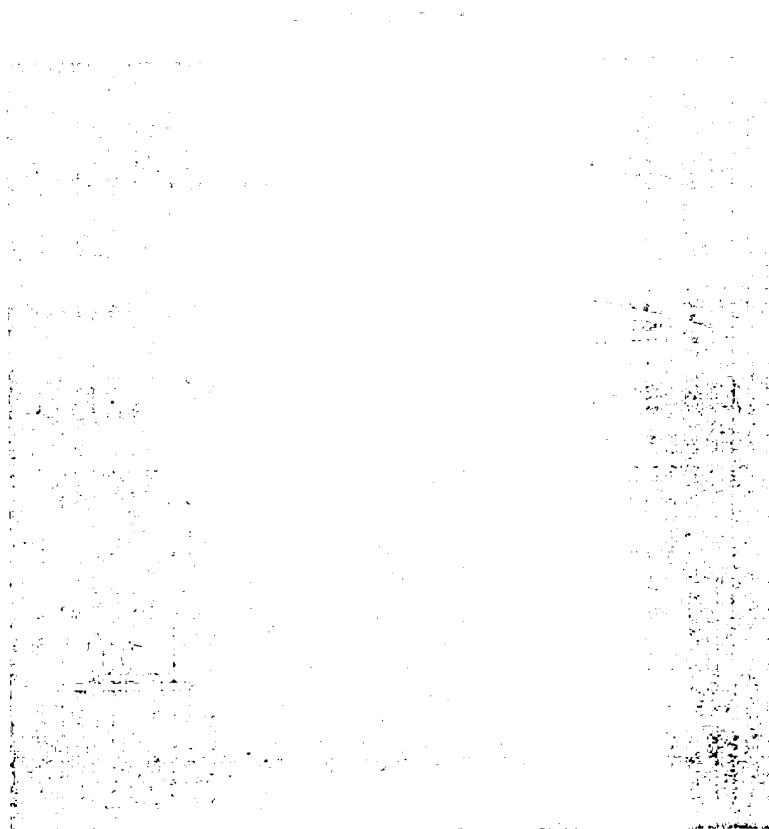
1111
1111

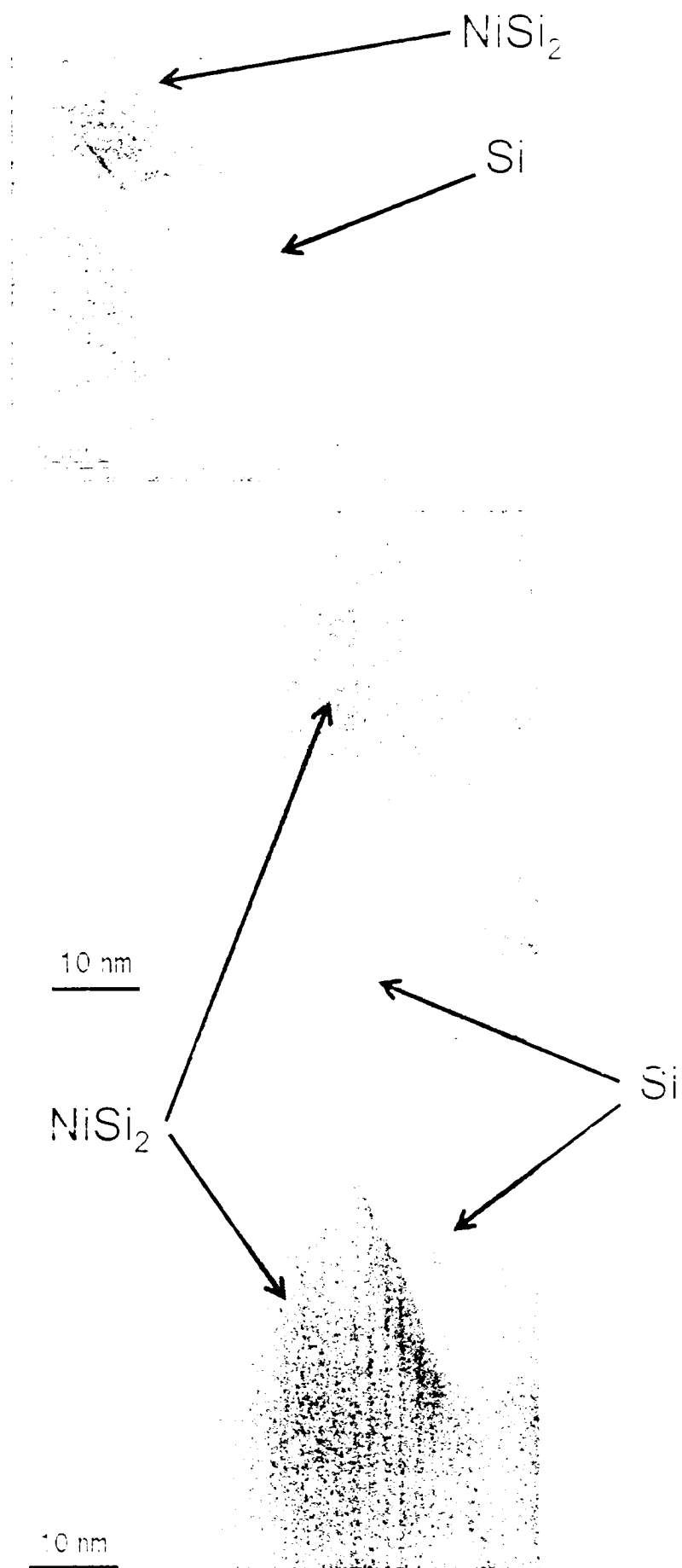
1111

圖 20



100 nm





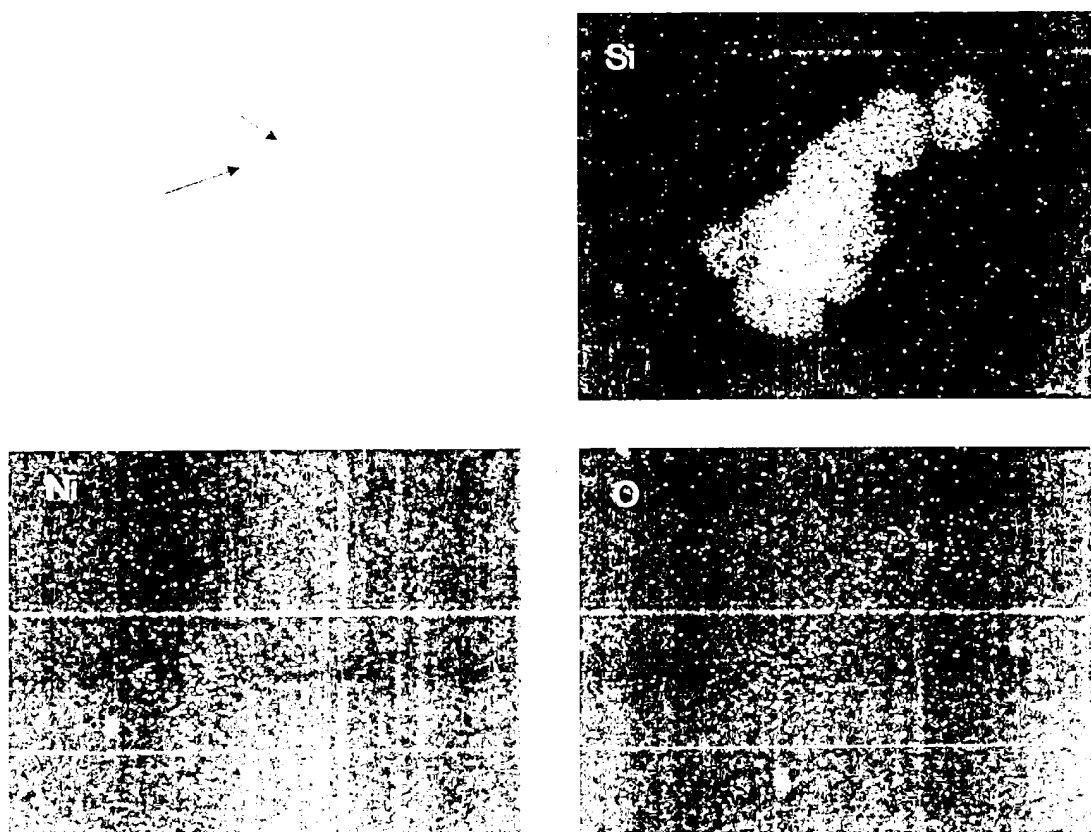


圖 23

111111

S.

FeS

S-

10 8

圖 24

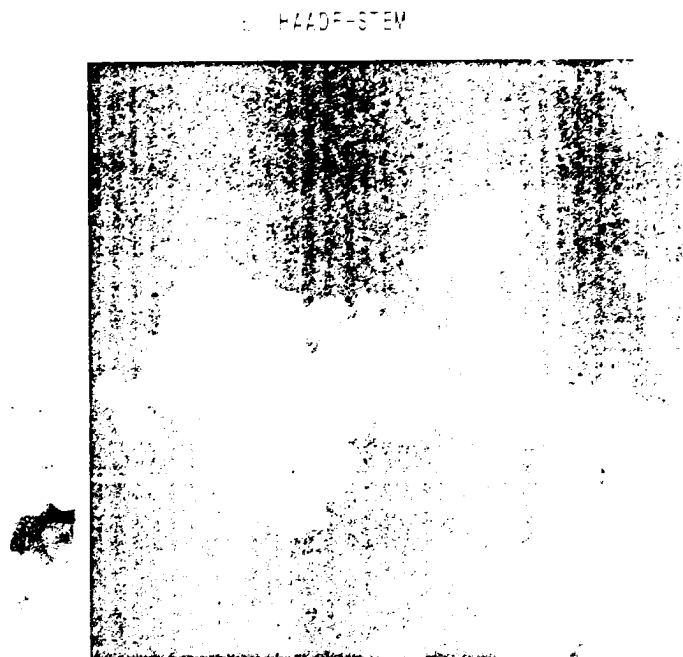
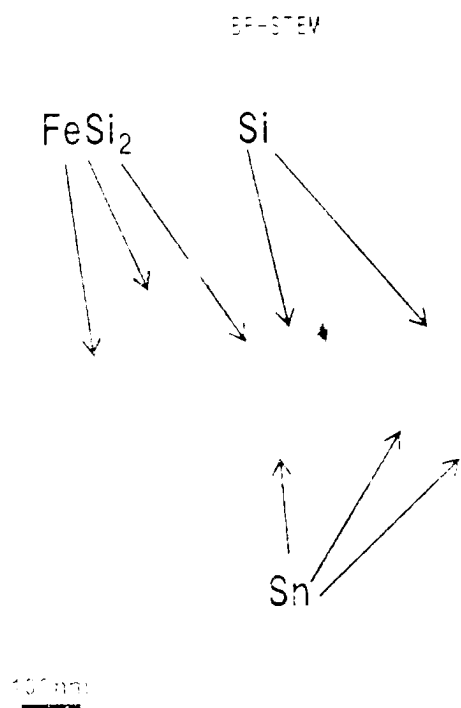




圖 25

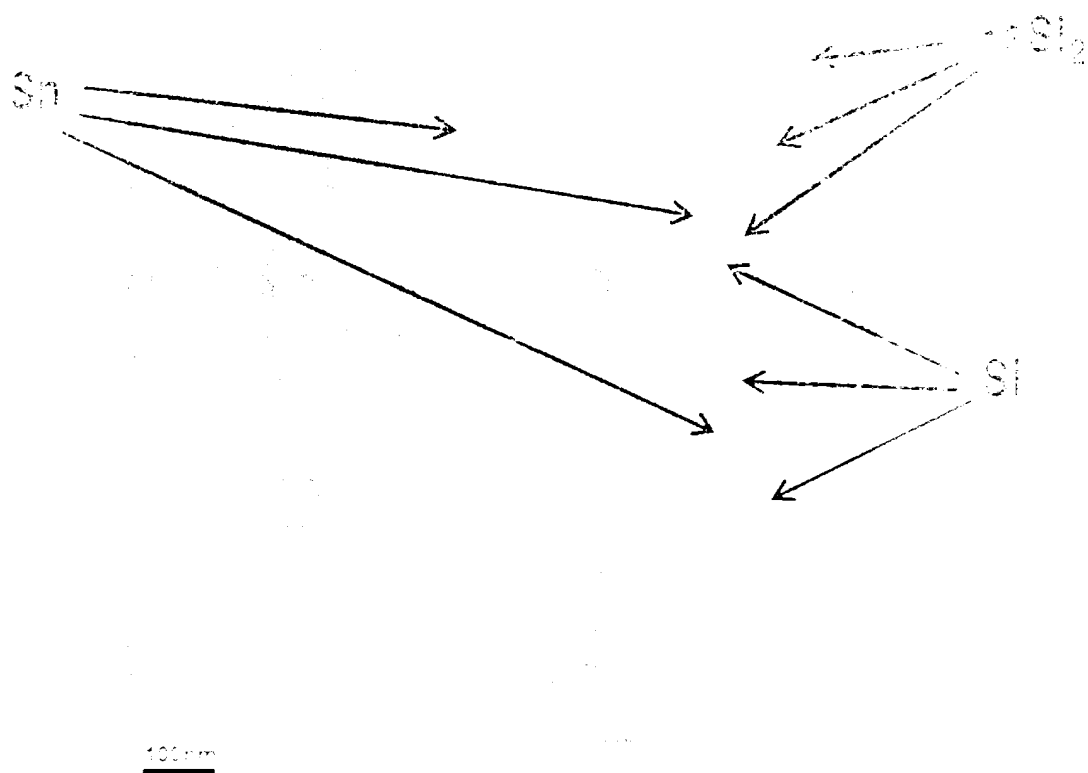
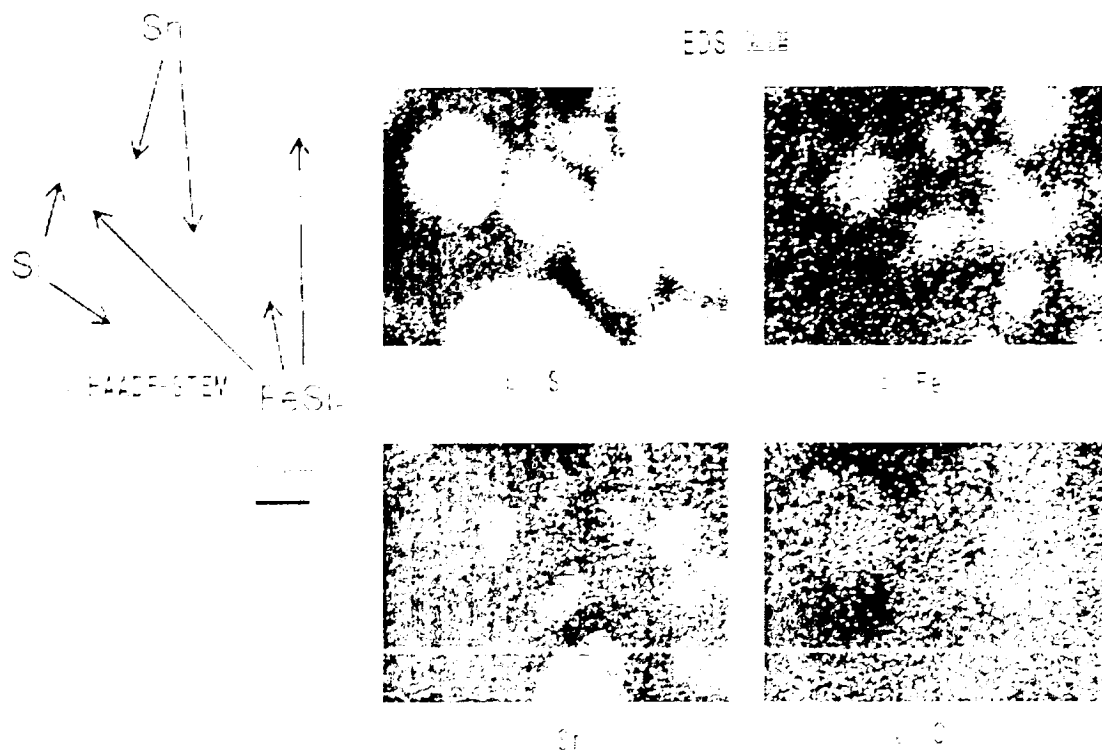
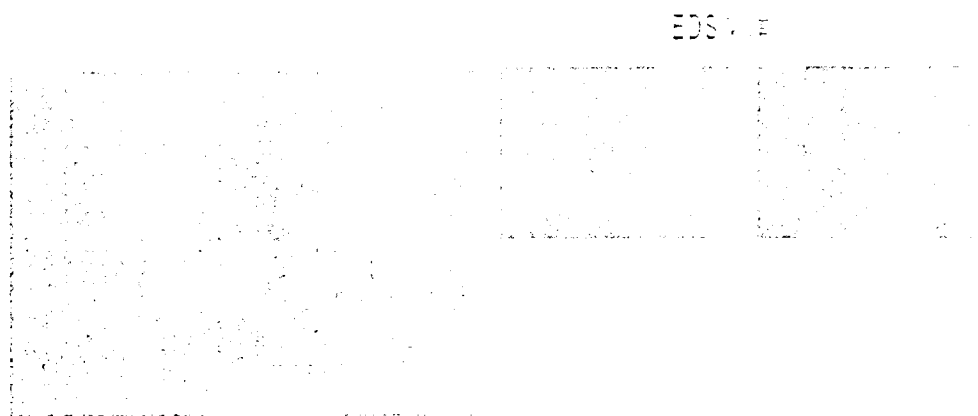


圖 26



27



28

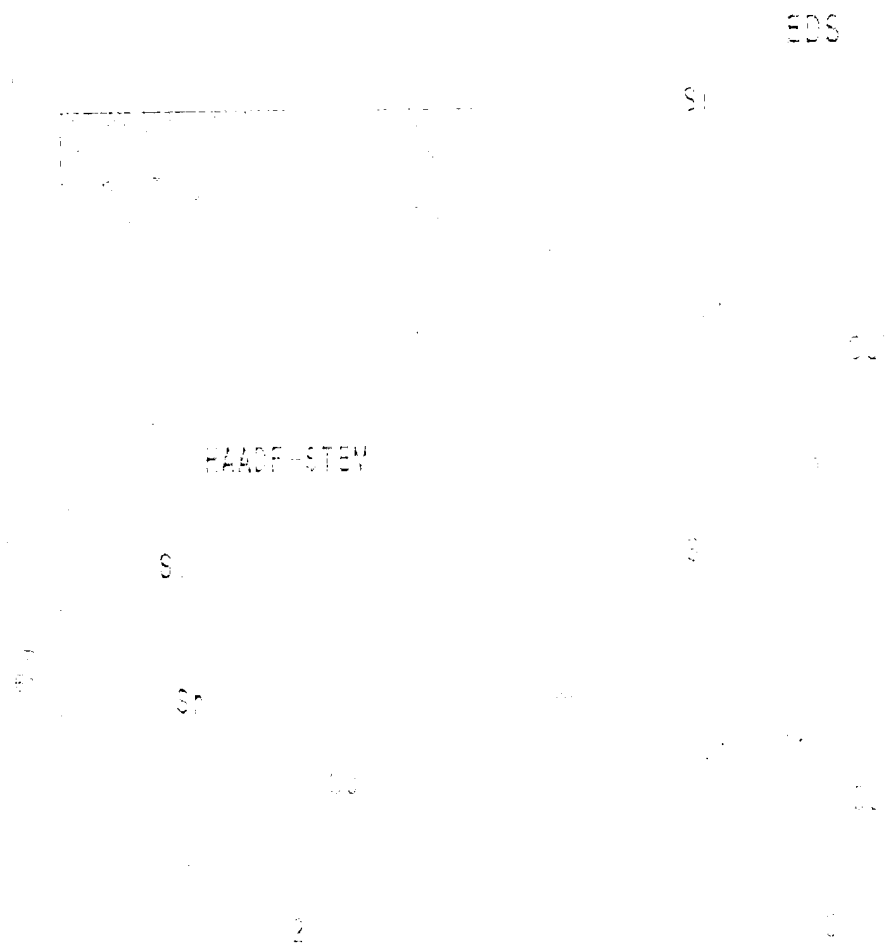


圖 29

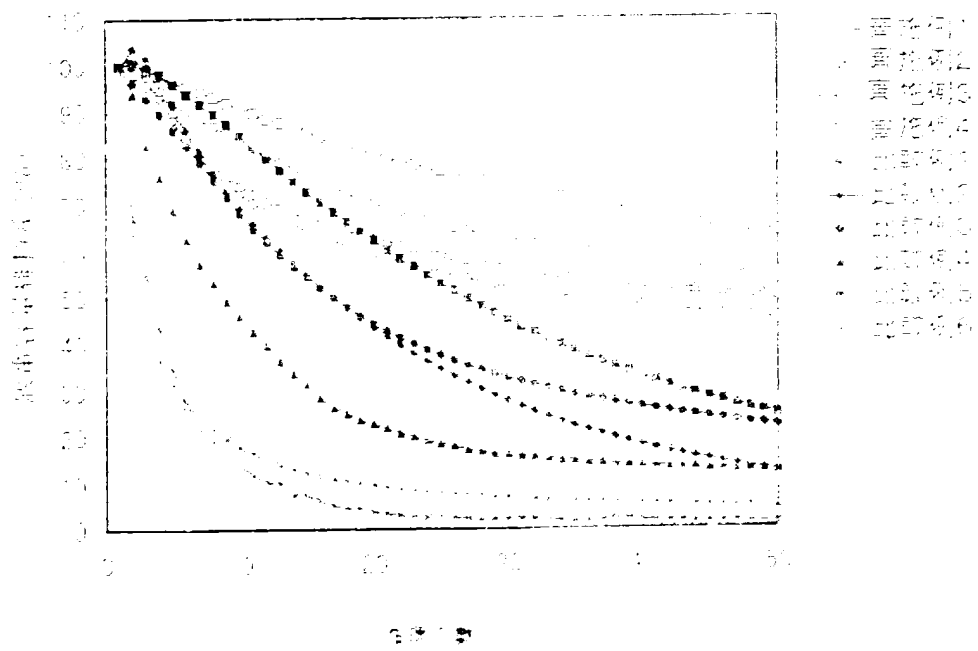


圖 30

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之零件符號簡單說明：

- 1 非水電解質二次電池
- 3 正極
- 5 負極
- 7 隔離材
- 8 非水系電解液
- 25 電池罐體
- 27 正極導線
- 29 正極端子
- 31 負極導線
- 33 封口體

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。

公告本

102 年 12 月 6 日修正替換頁

七、申請專利範圍：

1. 一種非水電解質二次電池，其特徵為：其係具有能吸留與放出鋰離子之正極、能吸留與放出鋰離子之負極、及配置於前述正極與前述負極之間的隔離材，且前述正極、前述負極、及前述隔離材係設置於具有鋰離子傳導性之非水電解液中，
 前述負極的負極活性物質係包括包含元素 X 之第 1 粒子、及包含元素 M 之第 2 粒子，
 前述元素 X 係由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn 所構成群組中所選出的至少 1 種元素，
 前述元素 M 係由第 4~11 族之過渡金屬元素所構成之群組中所選出的 1 種元素，
 前述第 1 粒子係由前述元素 X 的單體或固熔體所構成，
 前述第 2 粒子係由前述元素 M 的單體或化合物所構成，
 前述電解液係含有於分子內具有不飽和鍵、且能還原聚合之有機物 0.1 重量%~10 重量%。
2. 如申請專利範圍第 1 項之非水電解質二次電池，其中前述第 1 粒子之平均粒徑為 2nm~500nm，前述第 2 粒子之平均粒徑為 2nm~10 μ m。
3. 如申請專利範圍第 1 項之非水電解質二次電池，其中於前述負極，前述第 1 粒子之表面係距前述第 2 粒子之表面 1 μ m 以內。
4. 一種非水解電解質二次電池，其特徵為：其係具有能吸留與放出鋰離子之正極、能吸留與放出鋰離子之負極、及配置於前述正極與前述負極之間的隔離材，且前述正極、前述負極、及前述隔離材係設置於具有鋰離子傳導性之非水電解液中，

前述負極的負極活性物質係由包含元素 X 及元素 M 之奈米尺寸粒子所構成，

前述元素 X 係由 Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn 所構成之群組中所選出的 1 種元素，

前述元素 M 係由第 4~11 族之過渡金屬元素所構成之群組中所選出的至少 1 種元素，

前述奈米尺寸粒子係至少具有前述元素 X 的單體或固熔體之第 1 相、及前述元素 M 的單體或化合物之第 2 相，

前述電解液係含有於分子內具有不飽和鍵、且能還原聚合之有機物 0.1 重量%~10 重量%。

5. 如申請專利範圍第 4 項之非水解電解質二次電池，其中前述奈米尺寸粒子之前述第 1 相與前述第 2 相二者係暴露於外表面，且透過界面接合，前述第 1 相的外表面為大致球面狀。
6. 如申請專利範圍第 4 項之非水解電解質二次電池，其中前述奈米尺寸粒子的平均粒徑為 2nm~500nm。
7. 如申請專利範圍第 4 項之非水解電解質二次電池，其中前述奈米尺寸粒子係進一步包含元素 M'，其係由 Cu、Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、鑷系元素(Ce 及 Pm 除外)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir 所構成群組中所選出的至少 1 種元素，

前述元素 M' 為不同於構成前述第 2 相之前述元素 M 的種類之元素；

並進一步具有前述元素 M' 的單體或化合物之另外的第 2 相。

8. 如申請專利範圍第 4 項之非水解電解質二次電池，其中前述奈米尺寸粒子係進一步包含元素 X'，其係由 Si、Sn、Al、

Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn 所構成之群組中所選出的至少 1 種元素，

並進一步具有前述元素 X' 的單體或固熔體之第 3 相。

9. 如申請專利範圍第 8 項之非水解電解質二次電池，其中前述第 3 相係透過界面與前述第 1 相及前述第 2 相中之至少一者接合。
10. 如申請專利範圍第 1 項之非水解電解質二次電池，其中前述第 1 粒子係如申請專利範圍第 4 項之奈米尺寸粒子。
11. 如申請專利範圍第 1 或 4 項之非水解電解質二次電池，其中於前述分子內具有不飽和鍵、且能還原聚合之有機物係由氟代碳酸乙烯酯、碳酸亞乙烯酯與其衍生物、及碳酸乙烯亞乙酯所構成群組中所選出的至少 1 種。
12. 如申請專利範圍第 1 或 4 項之非水解電解質二次電池，其中前述負極係將至少包含負極活性物質、導電材料及黏著材料之塗布液塗布於集電體、再乾燥而形成。

