

(21)申請案號：101135847

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 28 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/13 (2010.01)* *H01M4/136 (2010.01)*

(30)優先權：2011/09/30 日本 2011-218480

2012/03/14 日本 2012-058014

(71)申請人：大同特殊鋼股份有限公司 (日本) DAIDO STEEL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：木村優太 KIMURA, YUTA (JP)；多湖雄一郎 TAGO, YUICHIRO (JP)；尾崎公造 OZAKI, KOZO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：4 共 41 頁

(54)名稱

鋰離子電池用之負極活性材料及使用該材料之鋰離子電池用之負極

NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM ION BATTERY, AND NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION BATTERY USING THE SAME

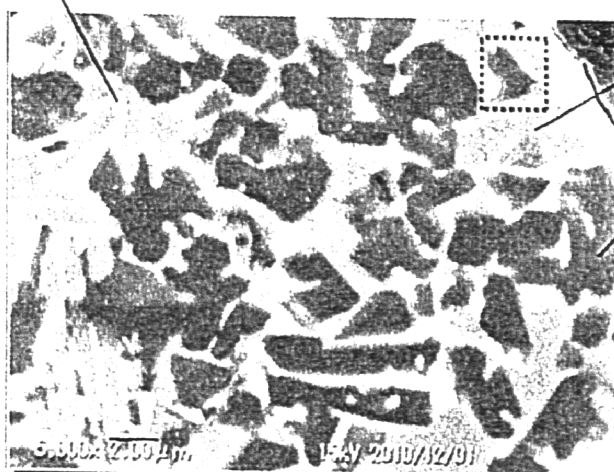
(57)摘要

本發明係關於一種包含 Si-Sn-Fe-Cu 基合金之負極活性材料，其中在全體負極活性材料中 Si 相具有在 35 至 80%範圍內之面積比，該 Si 相係分散於基質相中，該基質相包含環繞該 Si 相結晶之 Si-Fe 化合物相，且進一步包含經結晶以包圍該 Si 相及該 Si-Fe 化合物相之 Sn-Cu 化合物相，以於全體基質相中之面積比計，該 Si-Fe 化合物相係以 35 至 90%之比率結晶，及該基質相進一步包含以於全體基質相中之面積比計，無可避免地於該基質相中以 15%或以下之比率結晶的 Sn 相。

圖 1A

實施例7之結構顯微照片

Sn-Cu化合物相



Si-Fe化合物相

Si相

圖1B

比較實施例1之結構顯微照片

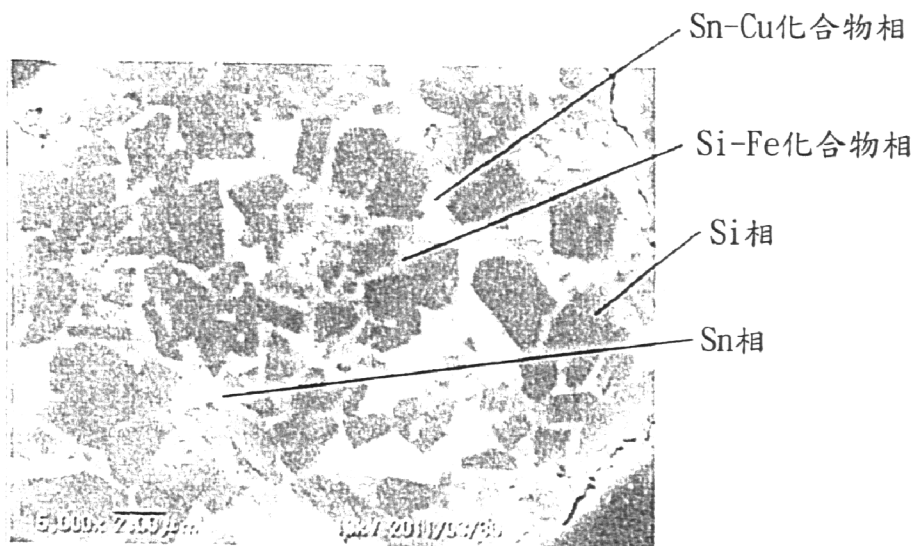
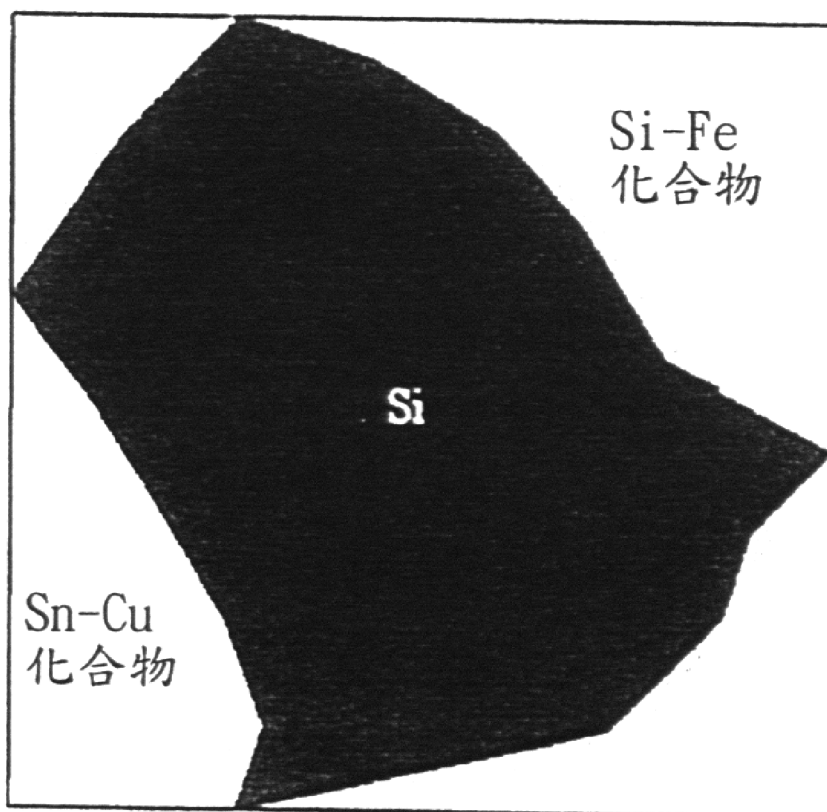


圖1C

結構之放大示意圖解



(21)申請案號：101135847

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 28 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/13 (2010.01)* *H01M4/136 (2010.01)*

(30)優先權：2011/09/30 日本 2011-218480

2012/03/14 日本 2012-058014

(71)申請人：大同特殊鋼股份有限公司 (日本) DAIDO STEEL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：木村優太 KIMURA, YUTA (JP)；多湖雄一郎 TAGO, YUICHIRO (JP)；尾崎公造 OZAKI, KOZO (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：4 共 41 頁

(54)名稱

鋰離子電池用之負極活性材料及使用該材料之鋰離子電池用之負極

NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM ION BATTERY, AND NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION BATTERY USING THE SAME

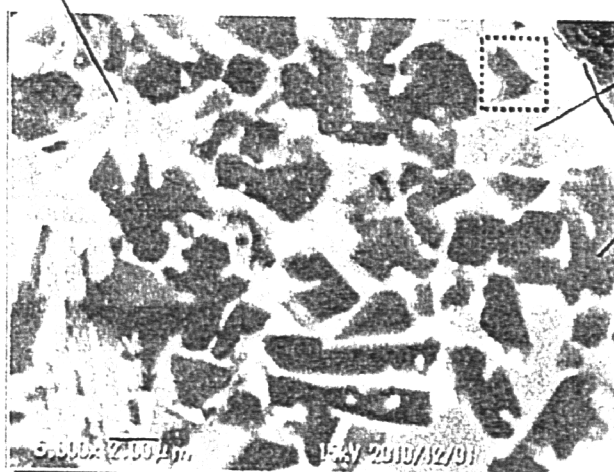
(57)摘要

本發明係關於一種包含 Si-Sn-Fe-Cu 基合金之負極活性材料，其中在全體負極活性材料中 Si 相具有在 35 至 80%範圍內之面積比，該 Si 相係分散於基質相中，該基質相包含環繞該 Si 相結晶之 Si-Fe 化合物相，且進一步包含經結晶以包圍該 Si 相及該 Si-Fe 化合物相之 Sn-Cu 化合物相，以於全體基質相中之面積比計，該 Si-Fe 化合物相係以 35 至 90%之比率結晶，及該基質相進一步包含以於全體基質相中之面積比計，無可避免地於該基質相中以 15%或以下之比率結晶的 Sn 相。

圖 1A

實施例7之結構顯微照片

Sn-Cu化合物相



Si-Fe化合物相

Si相

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：101135847

※申請日：101/09/28

※IPC 分類：H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鋰離子電池用之負極活性材料及使用該材料之鋰離子電池用之負極

NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM ION BATTERY, AND NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION BATTERY USING THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種包含 Si-Sn-Fe-Cu 基合金之負極活性材料，其中在全體負極活性材料中 Si 相具有在 35 至 80% 範圍內之面積比，該 Si 相係分散於基質相中，該基質相包含環繞該 Si 相結晶之 Si-Fe 化合物相，且進一步包含經結晶以包圍該 Si 相及該 Si-Fe 化合物相之 Sn-Cu 化合物相，以於全體基質相中之面積比計，該 Si-Fe 化合物相係以 35 至 90% 之比率結晶，及該基質相進一步包含以於全體基質相中之面積比計，無可避免地於該基質相中以 15% 或以下之比率結晶的 Sn 相。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a negative electrode active material including an Si-Sn-Fe-Cu based alloy, in which an Si phase has an area ratio in a range of from 35 to 80% in the entire negative electrode active material, the Si phase is dispersed in a matrix phase, the matrix phase contains an Si-Fe compound phase crystallized around the Si phase and further contains an Sn-Cu compound phase crystallized to surround the Si phase and the Si-Fe compound phase, the Si-Fe compound phase is crystallized in a ratio of from 35 to 90% in terms of an area ratio in the entire matrix phase, and the matrix phase further contains an Sn phase unavoidably crystallized in the matrix phase in a ratio of 15% or less in terms of an area ratio in the entire matrix phase.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種鋰離子電池用之負極活性材料及使用該材料之鋰離子電池用之負極。

【先前技術】

鋰離子電池由於其包括大容量、高電壓及小型化能力之優勢而被廣泛地使用作為行動電話、筆記型電腦及其類似物之電源。近年來鋰離子電池亦被大大地期望作為包括電動車及混合動力車輛之動力電子裝置的電源，且已被積極地發展。

鋰離子電池透過使鋰離子在正極與負極之間移動而進行電池充電及放電，且在負極中，負極活性材料在電池充電時吸收鋰離子及在電池放電時放出鋰離子。

一般而言，使用鈷酸鋰(LiCoO_2)作為正極之活性材料，及使用石墨作為負極活性材料。

然而，已被廣泛使用作為負極活性材料之石墨僅具有 372 毫安培小時／克(mAh/g)之理論容量，且需要增加容量。已積極研究預期將具有大容量之金屬材料(諸如 Si 及 Sn)來作為含碳負極活性材料之替代材料。

然而，Si 及 Sn 係透過與鋰之合金化反應來吸收鋰離子，且經歷與鋰離子之吸收及放出相關之大的體積膨脹及收縮。

因此，單獨使用 Si 或 Sn 來構成負極活性材料會產生 Si 或 Sn 之粒子由於由膨脹及收縮引起之應力而破裂或自集電

器掉落的問題，此會使循環特性(即在重複的電池充電及放電時維持容量)退化。

關於其對策，專利文件 1 揭示使 Si 合金化以提供具有大量 Si 核各被 Al-Co 基合金基質相所包圍之結構，藉此 Si 相之膨脹及收縮應力經基質相鬆弛，因而改良循環特性的負極活性材料。

專利文件 1 亦揭示使合金熔體淬火以提供 Si 基非晶形合金，接著將其熱處理以沉積細的 Si 晶核，因而提供具有包括 Si 核及在淬火固化時透過相分離自 Si 形成之合金基質之微細結構的鋰二次電池用之負極活性材料。

然而，專利文件 1 中揭示之技術仍有如下的改良空間。

在具有 Si 相經 Al-Co 基合金基質相包圍之結構中，Al 合金具有輕微的 Li 活性，但無法充分地作為 Li 擴散路徑(Al 合金實質上不吸收 Li)，且相對於活性材料之理論容量的容量利用因子低，而無法增進起始放電容量。此外，當使用 Al 合金作為基質相時，必然可改良循環特性，但要進一步增進循環特性仍有困難。

據認為前述問題可能係由以下顯示的因素所引起。

如前所述 Al 合金實質上不吸收 Li，因此，在使用 Al 合金作為包圍 Si 相之基質相的情況中，在 Si 相之體積膨脹時基質相本身的膨脹小，因此由於基質相無法承受 Si 相之膨脹應力而變破裂，導致難以進一步增進循環特性。

專利文件 2 揭示一種具有大容量及經增進循環特性之鋰二次電池，及專利文件 3 揭示一種具有經增進循環特性同時仍維持大放電容量之鋰電池用之負極活性材料。

然而，專利文件 2 及 3 未揭示具有含有 Si 相作為核及由經結晶以包圍核之 Si-Fe 化合物相及 Sn-Cu 化合物相所構成之基質之結構的負極活性材料。

專利文件 4 揭示奈米尺寸粒子，含有該等奈米尺寸粒子之鋰離子二次電池用之負極材料，鋰離子二次電池用之負極，鋰離子二次電池，及該等奈米尺寸粒子之製造方法，其意欲提供達成大容量及良好循環特性之鋰離子二次電池用之負極材料。

專利文件 4 於實施例於表 1 中揭示一種含有 Si-Sn-Cu-Fe 四元合金之活性材料的實例。

然而，此活性材料不具有含有 Si 相作為核及由經結晶以包圍核之 Si-Fe 化合物相及 Sn-Cu 化合物相所構成之基質之結構，且因此不同於本發明。

專利文件 1：JP-A-2009-32644

專利文件 2：JP-A-2006-172777

專利文件 3：JP-A-2002-124254

專利文件 4：JP-A-2011-32541

【發明內容】

本發明已鑑於該等情勢而發展，且其之一目的為提供一種

鋰離子電池用之負極活性材料，其可使活性材料之起始放電容量變大且尤其可增進循環特性；及提供一種使用該材料之鋰離子電池用之負極。

換言之，本發明提供以下各項。

1. 一種包含 Si-Sn-Fe-Cu 基合金之負極活性材料，

其中在全體負極活性材料中 Si 相具有在 35 至 80% 範圍內之面積比，

其中該 Si 相係分散於基質相中，

其中該基質相包含環繞 Si 相結晶之 Si-Fe 化合物相，且進一步包含經結晶以包圍 Si 相及 Si-Fe 化合物相之 Sn-Cu 化合物相，

其中以於全體基質相中之面積比計，該 Si-Fe 化合物相係以 35 至 90% 之比率結晶，及

其中該基質相進一步包含以於全體基質相中之面積比計，無可避免地於該基質相中以 15% 或以下之比率結晶的 Sn 相。

2. 根據以上第 1 項之負極活性材料，其中該 Si-Fe 化合物相於全體基質相中之面積比係在 60 至 85% 之範圍內。

3. 根據以上第 1 或 2 項之負極活性材料，其中該 Si 相於全體負極活性材料中之面積比係在 50 至 80% 之範圍內。

4. 一種鋰離子電池用之負極，其包括經形成為具有 1 至 10 微米之平均粒徑之微細粉末之根據以上第 1 至 3 項中任

一項之負極活性材料，及作為用於黏合該負極活性材料之黏合劑的聚醯亞胺黏合劑。

根據本發明之第一態樣，負極活性材料係由 Si-Sn-Fe-Cu 基合金形成，其中在全體負極活性材料中 Si 相具有在 35 至 80% 範圍內之面積比；該 Si 相係分散於基質相中；Si-Fe 化合物相環繞 Si 相結晶，且 Sn-Cu 相進一步經結晶以分別包圍 Si 相及 Si-Fe 化合物相，其等作為基質相；以於全體基質相中之面積比計，該 Si-Fe 化合物相係以 35 至 90% 之比率結晶；及以於全體基質相中之面積比計，無可避免地於基質相中結晶之 Sn 相的比率係 15% 或以下。

經由製造如前所述之負極活性材料，可提高相對於活性材料之理論容量的容量利用因子，且可大大地增進活性材料之循環特性。

在根據第一態樣之負極活性材料中，作為基質相之 Sn-Cu 化合物相具有以下功能。

舉例來說，當具有大 Li 吸收能力之 Si 形成化合物(金屬間化合物)時，該化合物實質上喪失 Li 吸收能力。

另一方面，即使當亦具有大 Li 吸收能力之 Sn 形成化合物時，該化合物不會喪失 Li 吸收能力，而係具有對應於化合物之 Sn 含量的 Li 吸收能力。

因此，作為基質相之 Sn-Cu 化合物相具有對應於其之 Sn 含量的 Li 吸收能力，且因此具有作為 Li 擴散路徑的高度功

能。

因此，使用 Sn-Cu 化合物相作為基質相之本發明的負極活性材料具有相對於 Si 之理論容量的大容量利用因子，且因此可提高起始放電容量。

Sn-Cu 化合物相亦具有增進循環特性之功能。據認為該功能係由以下機制所提供。

作為基質相之 Sn-Cu 化合物相具有 Li 吸收能力，且因此該 Sn-Cu 化合物本身在 Sn-Cu 化合物相內所含之呈分散狀態之 Si 相經由吸收 Li 而膨脹時以某種程度膨脹。

因此，由於其本身的膨脹，Sn-Cu 化合物相在 Si 相膨脹時吸收並鬆弛膨脹應力。因此，可防止 Si 相由於 Si 相之體積膨脹而發生龜裂及破裂，且亦可防止 Sn-Cu 基質相本身由於 Si 相之體積膨脹而發生破裂。

此外，即使當 Si 相龜裂或破裂時，該 Si 相亦可保留在基質相內，因而防止循環特性由於 Si 相破裂而退化。

本發明之負極活性材料進一步包括環繞 Si 相結晶之 Si-Fe 化合物相作為另一基質相，因而更有效地增進循環特性。

Si-Fe 化合物相不會實質地吸收 Li，此不同於 Sn-Cu 化合物相，且環繞 Si 相結晶之 Si-Fe 化合物相展現當 Si 相經由吸收 Li 而膨脹時，Si-Fe 化合物相抑制 Si 相之本身膨脹的功能。

據認為循環特性進一步藉由抑制 Si 相之本身膨脹之 Si-Fe

化合物相的功能、鬆弛 Si 相之膨脹應力之 Sn-Cu 化合物相的功能、及抑制本身破裂之 Sn-Cu 化合物相的功能增進。

在本發明之負極活性材料中，Si-Fe 化合物相係以在全體基質相中之面積比計 35 至 90%之比率(結晶比、面積比)結晶。

本發明人證實在 Si-Fe 化合物相環繞 Si 相結晶之情況中，其結晶量之增加增進循環特性，但當 Si-Fe 化合物相之結晶量超過一特定值時，循環特性會退化，且其之適當範圍係自 35 至 90%(以面積比計)。

在 35 至 90%範圍內之 Si-Fe 化合物相的結晶比有利於目標容量保持率，於 50 個循環後為 70%或以上。

據認為在 35 至 90%範圍內之 Si-Fe 化合物相的結晶比藉由以下機制來增進循環特性。

當 Si-Fe 化合物相之結晶比低於 35%時，Si-Fe 化合物相之抑制 Si 相膨脹的功能不足，而當其結晶比超過 90%時，佔據於全體基質相中之 Si-Fe 化合物相的比例變得過大，且因此具有減小膨脹能力之基質相因 Si 相之體積膨脹破裂，藉此使循環特性退化。

Si-Fe 化合物相之面積比較佳係在 60 至 85%之範圍內(第二態樣)。

於此範圍內之 Si-Fe 化合物相之面積比有利於更有利的目標容量保持率，於 50 個循環後為 80%或以上，且因此進一

步增進循環特性。

在本發明之負極活性材料中，以於全體基質相中之面積比計，將無可避免地於基質相中結晶之 Sn 相控制在 15% 或以下。

單獨結晶而未形成化合物之 Sn 相在吸收 Li 時經歷大的膨脹，且當其量以面積比計超過 15% 時，Sn 相使由基質相所提供之前述優點減小。因此，在本發明，Sn 相之量以面積比計為 15% 或以下。

在本發明之負極活性材料中，以於全體負極活性材料中之面積比計，將 Si 相控制在 35 至 80% 之範圍內。

當 Si 相之面積比低於 35% 時，負極活性材料之容量減小而無法提供目標起始放電容量(500 mAh/g)，且因此所得之電池可能不具有大容量。

另一方面，當 Si 相之面積比超過 80% 時，基質相之相對量減小，且基質相之前述優點減少，因而循環特性退化。

在本發明，全體負極活性材料中之 Si 相之面積比較佳係在 50 至 80% 之範圍內(第三態樣)。

在此範圍內之 Si 相之面積比有利於更有利的目標起始放電容量(1,000 mAh/g)。

本發明之負極活性材料可藉由液體冷卻及固化合金熔體而獲得。

在此情況，具有最高熔點之 Si 首先於冷卻及固化合金熔

體之過程中結晶，接著 Si-Fe 化合物相結晶，及接著 Sn-Cu 化合物相依序結晶。

根據此方法，Si-Fe 化合物相環繞首先結晶為核之 Si 相結晶，及接著 Sn-Cu 相結晶而包圍 Si 相及 Si-Fe 相之整體，因而利於形成具有二相基質結構之本發明的負極活性材料。

根據本發明之第四態樣，提供一種鋰離子電池用之負電極，其中使用經形成為具有 1 至 10 微米之平均粒徑之微細粉末之負極活性材料，及使用聚醯亞胺黏合劑作為用於黏合該負極活性材料之黏合劑。

即使在非使用 Si 之元素物質而係使用 Si 合金作為負極活性材料之情況中，活性材料本身亦會經歷與電池充電及放電相關之體積膨脹及收縮，其於含有利用黏合劑結合之負極活性材料之組成物層內(即於導電膜內)產生應力。

在此情況，當黏合劑無法承受應力且黏合劑破裂時，會引起導電膜自集電器掉落，結果，電極中之導電性降低，且充電及放電循環特性退化。

根據本發明之第四態樣，據認為使用具有 1 至 10 微米之平均粒徑之負極活性材料之微細粉末透過使活性材料小型化而使與黏合劑之接觸面積增加，藉由使用具有大機械強度之聚醯亞胺黏合劑作為黏合劑之增效作用有利地抑制黏合劑之破裂，因而增進循環特性。

【實施方式】

以下將詳細說明根據一具體例之鋰離子電池用之負極活性材料(下文可簡稱為「負極活性材料」)，及根據一具體例之使用該負極活性材料之鋰離子電池用之負極(下文可簡稱為「負極」)。

1. 負極活性材料

在負極活性材料中，形成 Si 相之微晶體主要包含 Si。由增進鋰吸收量之觀點來看，微晶體較佳係由 Si 之單一相構成，但 Si 相可能包含無可避免的雜質。

Si 微晶體之形狀並無特定限制，其之外形可相當均一或可為無規。個別的 Si 微晶體可彼此分開，或 Si 微晶體可彼此部分相連。

Si 微晶體之尺寸上限較佳為 1.5 微米或以下，更佳為 700 奈米或以下，及再更佳為 300 奈米或以下。Si 之小型化可減少 Si 之破裂且可有助於增進循環特性。

Si 微晶體之尺寸較佳儘可能地小，及 Si 微晶體之尺寸下限可能並無明確界定。然而，由防止容量因 Si 氧化而減小的觀點來看，Si 微晶體之尺寸下限較佳為 50 奈米以上。

此處 Si 微晶體之尺寸係經由測量任意選自負極活性材料之微細結構顯微照片(單一視圖)之 20 個 Si 微晶體所得之 Si 微晶體之尺寸的平均值。

在負極活性材料中，以相對於全體活性材料之面積比計，Si 相係以 35 至 80% 之範圍包含。

當以面積比計之 Si 相含量係低於 35%時，負極活性材料之容量減小，因而使作為石墨之替代材料的重要性減小。另一方面，當以面積比計之 Si 相含量超過 80%時，基質相之比例相當小，而使由基質相所提供之優勢(諸如藉由基質相維持 Si 相)減小，藉此降低循環特性。當以面積比計之 Si 含量係 35 至 80%時，可以均衡的方式達成大容量及良好循環特性。

Si 相之面積比更佳為 50 至 80%，藉此可進一步提高負極活性材料之容量(起始容量)。

在負極活性材料中，由增進相對於活性材料之理論容量之容量利用因子的觀點來看，構成基質相之 Sn-Cu 化合物相較佳在 Sn-Cu 化合物相中包含 50 質量%或以上，更佳 55 質量%或以上，及再更佳 60 質量%或以上之量的 Sn。

附帶一提，存在 Sn 相無可避免地於基質相中結晶之情況。即使在此一情況中，根據本發明，將 Sn 相之量設定為以相對於全體基質相之面積比計為 15%或以下。

在負極活性材料中，Si-Fe 化合物相係環繞 Si 相結晶。經由使 Si-Fe 化合物相結晶，可藉由 Si-Fe 化合物相以及 Sn-Cu 化合物相進一步抑制 Si 相之破裂，藉此增進循環特性。

負極活性材料之形態並無特定限制，其明確實例包括薄片及粉末。由容易施用以製造負極之觀點來看，負極活性材料之形態較佳為粉末。負極活性材料可分散於適當溶劑中。

負極活性材料之尺寸(粒徑)之上限較佳為 75 微米或以下，更佳為 50 微米或以下，及再更佳為 25 微米或以下。當粒徑過大時，很難使 Li 擴散至活性材料之內部，此提供相對於活性材料之理論容量之容量利用因子可能降低的傾向。此外，Li 於粒子內部之擴散路徑可能延長，藉此使輸入-輸出特性退化。

負極活性材料之尺寸(粒徑)之下限較佳為 100 奈米或以上，更佳為 500 奈米或以上，及再更佳為 1 微米或以上。當粒徑過小時，粒子傾向於被氧化，其導致容量減小及不可逆容量增加。

由增進循環特性之觀點來看，就平均粒度(d50)而言，負極活性材料之尺寸特佳在 1 至 10 微米之範圍內。

負極活性材料之尺寸可利用雷射繞射-散射粒度分佈測量裝置測量。

將描述負極活性材料之製造方法。負極活性材料之製造方法的實例包括包含使含有 Si、Sn、Fe 及 Cu 之合金熔體淬火，因而形成淬火合金之步驟的方法。

在淬火合金並非呈粉末形態之情況中，或在其粒徑待減小之情況中，可添加利用適當粉碎裝置使淬火合金粉碎，以使其呈粉末形態之步驟。此外，可根據需求添加藉由將所得之淬火合金分級而適宜地控制粒度之步驟。

尤其在將淬火合金(即活性材料)形成為粉末之情況中，可

較佳地使用稍後說明之氣體霧化方法作為製造方法，由進一步增進循環特性之觀點來看，較佳將氣體霧化粉末(或藉由其他可使用方法製造之粉末)粉碎，以提供具有 1 至 10 微米之平均粒徑(d_{50})之淬火合金的微細粉末。

在製造方法中，可例如，藉由稱重原料以提供所指定之化學組成物，及利用適當措施(諸如電弧爐、高頻感應爐或加熱爐)熔融經如此稱重之原料，來特定地製備合金熔體。

使合金熔體淬火之方法實例包括液體霧化方法諸如滾筒淬火(roll quenching)方法(諸如單滾筒淬火方法及雙滾筒淬火方法)、霧化方法(諸如氣體霧化方法、水霧化方法及離心霧化方法)。由增進生產力或類似觀點來看，使用氣體霧化方法為較佳。由利於形成微細結構之觀點來看，合金熔體之最大淬火速率較佳為 10^3 K/秒或以上，及更佳為 10^6 K/秒或以上。

以下將說明使用含有 Si、Sn、Fe 及 Cu 之合金熔體製造負極活性材料之方法的明確實例。

在應用霧化方法之情況中，使諸如 N_2 、Ar 或 He 之氣體在高壓(例如，1 至 10 MPa)下吹送於經排放至霧化室中並向下連續流動(以棒形式)的合金熔體上，因而邊冷卻熔體邊將其粉碎。呈半熔融狀態的經冷卻熔體在於霧化室中自由掉落的同時形成球狀，藉此獲得呈粉末形態的負極活性材料。由增進冷卻效率的觀點來看，可使高壓水替代氣體吹送於合金

熔體上。

在應用滾筒淬火方法之情況中，使經排放至室(諸如淬火及回收室)中，並向下連續流動(以棒形式)之合金熔體於在大約 10 至 100 米／秒之圓周速度下旋轉的旋轉滾筒(由諸如 Cu 及 Fe 之材料形成，其可於滾筒表面上具有鍍層)上冷卻。如此於滾筒表面上冷卻之合金熔體經形成為呈箔片或薄片形態之合金材料。在此情況，可利用適當的粉碎裝置(諸如球磨機、盤式粉碎機(disk mill)、咖啡磨或研鉢)將合金材料粉碎，且可根據需求進一步分級，藉此獲得呈粉末形態之負極活性材料。

2. 負極

負極係經由使用負極活性材料來構成。

明確言之，負極可包含導電基板及層壓於導電基板表面上之導電膜。導電膜可包含存於黏合劑中之至少前述負極活性材料。導電膜可根據需求進一步包含導電助劑。添加導電助劑有利於確保電子之導電路徑。

導電膜可根據需求包含聚集體。包含聚集體有利於在電池充電及放電時抑制負極之膨脹及收縮，其防止負極破裂，且因此可進一步增進循環特性。

導電基板係作為集電器用。其材料實例包括 Cu、Cu 合金、Ni、Ni 合金、Fe 及 Fe 合金，且較佳包括 Cu 及 Cu 合金。導電基板形態的明確實例包括箔片及板，且較佳包括箔片，

因可減小電池體積及增加形狀自由度。

黏合劑材料之較佳實例包括氟樹脂，諸如聚二氟亞乙烯(PVdF)樹脂及聚四氟乙烯、聚乙烯醇樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)及聚丙烯酸。此等材料可單獨使用或以其兩種或更多種之組合使用。其中，聚醯亞胺樹脂因具有大的機械強度、可充分承受活性材料之體積膨脹、及有利地防止導電膜因黏合劑破裂自集電器掉落而為特佳。

導電助劑之實例包括碳黑，諸如科琴碳黑(Ketjen black)、乙炔黑及爐黑、石墨、碳奈米管及富勒烯(fullerene)。此等材料可單獨使用或以其兩種或更多種之組合使用。其中，較佳可使用科琴碳黑、乙炔黑及其類似物，因可容易地確保導電性。

由增進導電性及電極容量之觀點來看，相對每 100 份質量之負極活性材料，導電助劑之含量較佳係 0 至 30 份質量，及更佳係 4 至 13 份質量。由分散性及可處理性之觀點來看，導電助劑之平均粒徑較佳係 10 奈米至 1 微米，及更佳係 20 至 50 奈米。

聚集體較佳係在電池充電及放電時不經歷膨脹及收縮或經歷極小膨脹及收縮的材料。其之材料實例包括石墨、氧化鋁、氧化鈣、氧化鋯及活性碳。此等材料可單獨使用或以其兩種或更多種之組合使用。其中，由導電性及 Li 活性之觀

點來看，使用石墨及其類似物為較佳。

由增進循環特性及其類似觀點來看，相對每 100 份質量之負極活性材料，聚集體之含量較佳係 10 至 400 份質量，及更佳係 43 至 100 份質量。由作為聚集體之功能性及控制電極膜之厚度的觀點來看，聚集體之平均粒徑較佳係 10 至 50 微米，及更佳係 20 至 30 微米。聚集體之平均粒徑係利用雷射繞射-散射粒度分佈測量裝置測得之值。

負極可，例如，以下述方式製造。將負極活性材料，及視情況之導電助劑及聚集體，以所需量添加至溶解於適當溶劑中之黏合劑，因而製備得糊料。然後將糊料塗布於導電基板之表面上，乾燥，及視情況經受各種處理，諸如固結及熱處理。

當經由使用該負極製造鋰離子電池時，除負極外之其他基本構成組件(即正極、電解質、隔離物及其類似物)並無特定限制。

正極之明確實例包括將含有正極活性材料(諸如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 及 LiMnO_2)之層形成於集電器(諸如鋁箔)之表面上的電極。

電解質之明確實例包括將鋰鹽溶解於非水性溶劑中之電解溶液，且亦包括將鋰鹽溶解於聚合物中之電解質，及包含經電解溶液含浸之聚合物的聚合物固態電解質。

非水性溶劑之明確實例包括碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳

酸丁二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯及碳酸甲酯乙酯。此等溶劑可單獨使用，或可包含其之兩種或更多種。

鋰鹽之實例包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 及 LiAsF_6 。此等鋰鹽可單獨使用，或可包含其之兩種或更多種。

電池之其他構成組件之實例包括隔離物、罐(電池殼)、襯墊及其類似物，其各可為通常用於鋰離子電池中之任一者，且可經適當組合以構成電池。

電池之形態並無特定限制，及其實例包括圓柱形、矩形、硬幣形及其類似形狀，其各可為通常用於鋰離子電池中之任一者，且可根據電池用途適當地選擇。

[實施例]

本發明將參照以下實施例作更詳細說明。除非另外指示，否則合金組成物之百分比及合金混合比率係為質量百分比。

1. 負極活性材料之製造

將原料稱重以製造下表 1 中顯示之合金組成物。經由於高頻感應爐中加熱使經如此稱重之原料熔融，以製備得合金熔體。經由氣體霧化方法自所得之合金熔體製得負極活性材料。在製造合金熔體及執行氣體霧化時之氛圍為氫氣氛圍。在執行氣體霧化時，使氫氣以高壓(4 MPa)吹送於在霧化室中向下連續流動成為棒形態之合金熔體上。

利用篩子將所得粉末分級成 25 微米或以下，藉此製備得標的活性材料。

表 1 顯示利用雷射繞射-散射粒度分佈測量裝置測得之活性材料的平均粒度(d50)。

在實施例 1 至 6 中，利用行星式球磨機將經由分級成 25 微米或以下而獲得之霧化粉末進一步精細粉碎，藉此製備得標的活性材料。

2. 負極活性材料之結構觀察

利用掃描電子顯微鏡(SEM)觀察實施例及比較實施例之負極活性材料的結構，且亦經由能量分散式 X-射線光譜術(EDX)進行元素分析及經由 X-射線繞射(XRD)進行分析。

圖 1A 顯示實施例 7 之負極活性材料藉由 SEM 獲得之二次電子影像，實施例 7 係負極活性材料之代表性實例，其中 Si 相分散於基質相中，且基質相包含環繞 Si 相結晶之 Si-Fe 化合物相且進一步包含環繞 Si 相及 Si-Fe 化合物相結晶之 Sn-Cu 化合物相。

圖 1B 顯示比較實施例 1 之負極活性材料藉由 SEM 獲得之二次電子影像。

圖 2 顯示實施例 7 之負極活性材料之 XRD 分析結果。

圖 1C 係圖 1A 之部分(經方形虛線包圍)的放大示意圖解。

由圖 1A 明瞭實施例 7 之負極活性材料具有 Si 相作為許多域分散於基質相中，Si-Fe 化合物相環繞 Si 相結晶，且 Sn-Cu 化合物相包圍 Si 相及 Si-Fe 化合物相之整體結晶的結構。

比較實施例 1 之負極活性材料具有 Si-Fe 化合物相經結晶

為環繞 Si 相之基質相，且 Sn-Cu 化合物相亦經結晶為環繞 Si 相及 Si-Fe 化合物相之整體之基質相的結構，但實施例 7 之負極活性材料具有 Si-Fe 化合物相係以較於比較實施例 1 之負極活性材料中大的量環繞 Si 相結晶的結構。

在圖 2 顯示之 XRD 分析結果中，分別發現 Si、Si-Fe 化合物、Sn-Cu 化合物及 Sn 所固有的峰，因此揭露圖 1A 中顯示的結構包含 Si、Si-Fe 化合物及 Sn-Cu 化合物之相，且其之基質相進一步包含 Sn 相。

XRD 分析係經由使用 Co 管且以 $20^\circ/1$ 分鐘之速度在自 120° 至 20° 之角度範圍內測量而進行。

測量負極活性材料之 Si 微晶體的尺寸。此處 Si 微晶體之尺寸係經由測量任意選自 SEM 影像(單一視圖)之 20 個 Si 微晶體所得之 Si 微晶體之尺寸的平均值。

結果顯示於表 1。

[表 1]

	合金系統	組成物(質量%)	面積比(%)				負極活性材料			粉碎步驟	
			於整體粉末中之比率		於基質相中之比率		粒徑	製造方法			
			Si	基質	Si-Fe 化合物	Sn-Cu 化合物		Sn	Si之 尺寸		(μm)
實施例	1	SiSnFeCu	49.9Si-24.8Sn-8.8Fe-16.5Cu	33	40	48	12	4.7	1.0	氣體霧化	存在
	2	SiSnFeCu	55.8Si-17.7Sn-14.7Fe-11.8Cu	35	60	31	9	4.6	1.2	氣體霧化	存在
	3	SiSnFeCu	58.7Si-14.2Sn-17.7Fe-9.4Cu	36	64	28	8	4.9	1.1	氣體霧化	存在
	4	SiSnFeCu	61.7Si-10.6Sn-20.6Fe-7.1Cu	37	78	14	8	4.8	1.1	氣體霧化	存在
	5	SiSnFeCu	63.1Si-8.9Sn-22.1Fe-5.9Cu	37	84	11	5	4.7	1.0	氣體霧化	存在
	6	SiSnFeCu	64.6Si-7.1Sn-23.6Fe-4.7Cu	37	86	8	5	4.6	1.2	氣體霧化	存在
	7	SiSnFeCu	49.9Si-24.8Sn-8.8Fe-16.5Cu	33	40	52	9	17.8	1.0	氣體霧化	不存在
	8	SiSnFeCu	55.8Si-17.7Sn-14.7Fe-11.8Cu	35	60	31	9	18.0	1.2	氣體霧化	不存在
	9	SiSnFeCu	58.7Si-14.2Sn-17.7Fe-9.4Cu	36	64	25	11	16.9	1.1	氣體霧化	不存在
	10	SiSnFeCu	61.7Si-10.6Sn-20.6Fe-7.1Cu	37	78	14	8	17.1	1.1	氣體霧化	不存在
	21	SiSnFeCu	61.7Si-8.7Sn-20.7Fe-9Cu	37	78	17	5	17.2	1.0	氣體霧化	不存在
	22	SiSnFeCu	61.7Si-6.5Sn-20.7Fe-11.1Cu	37	78	20	2	17.1	1.0	氣體霧化	不存在
	11	SiSnFeCu	63.1Si-8.9Sn-22.1Fe-5.9Cu	37	84	11	5	17.8	1.0	氣體霧化	不存在
	12	SiSnFeCu	64.6Si-7.1Sn-23.6Fe-4.7Cu	37	86	8	5	16.8	1.2	氣體霧化	不存在
	13	SiSnFeCu	32Si-33.6Sn-12Fe-22.4Cu	58	40	52	9	17.8	0.3	氣體霧化	不存在
	14	SiSnFeCu	40Si-24Sn-20Fe-16Cu	60	61	32	7	16.8	0.3	氣體霧化	不存在
	15	SiSnFeCu	48Si-14.4Sn-28Fe-9.6Cu	62	78	15	6	18.0	0.2	氣體霧化	不存在
	16	SiSnFeCu	64.6Si-7.1Sn-23.6Fe-4.7Cu	63	87	8	5	16.9	0.3	氣體霧化	不存在
	17	SiSnFeCu	43.1Si-28.1Sn-10Fe-18.8Cu	41	40	54	7	18.1	0.5	氣體霧化	不存在
	18	SiSnFeCu	49.8Si-20.1Sn-16.7Fe-13.4Cu	43	61	33	7	17.5	0.6	氣體霧化	不存在
	19	SiSnFeCu	56.5Si-12.1Sn-23.4Fe-8Cu	45	78	16	7	16.7	0.7	氣體霧化	不存在
	23	SiSnFeCu	56.5Si-9.8Sn-23.4Fe-10.3Cu	45	78	19	4	16.8	0.7	氣體霧化	不存在
	24	SiSnFeCu	56.5Si-7.4Sn-23.4Fe-12.7Cu	45	78	21	2	16.9	0.6	氣體霧化	不存在
	20	SiSnFeCu	64.6Si-7.1Sn-23.6Fe-4.7Cu	46	85	11	2	17.1	0.5	氣體霧化	不存在

[表 1 續]

	合金系統	組成物(質量%)	面積比(%)				負極活性材料			粉碎步驟	
			於整體粉末中之比率		於基質相中之比率		粗徑 (μm)	Si之 尺寸 (μm)	製造方法		
			Si	基質	Si-Fe 化合物	Sn-Cu 化合物					Sn
比較 實施例	1	SiSnFeCu 50Si-36.2Sn-9Fe-4.8Cu	66	34	23	14	63	17.2	1.1	氣體霧化	不存在
	2	SiSn 50Si-50Sn	86	14	0	0	100	16.8	1.4	氣體霧化	不存在
	3	SiSnFeCu 44Si-31.9Sn-2.9Fe-21.2Cu	69	31	15	71	13	16.5	1.1	氣體霧化	不存在
	4	SiSnFeCu 67.6Si-3.5Sn-26.5Fe-2.4Cu	62	38	95	5	3	16.7	0.9	氣體霧化	不存在
	5	SiSnFeCu 36.4Si-36.2Sn-3.3Fe-24.1Cu	62	38	15	74	11	17.6	0.6	氣體霧化	不存在
	6	SiSnFeCu 63.2Si-4Sn-30.1Fe-2.7Cu	53	47	93	4	2	16.9	0.5	氣體霧化	不存在

66

3. 負極活性材料中各相之面積比的測量

於實施例及比較實施例之負極活性材料中結晶之 Si 相、Si-Fe 化合物相、Sn-Cu 化合物相及 Sn 相的面積比係以下列方式獲得。

此處 Si 相之面積比係以相對於全體活性材料之面積比計，及此處 Si-Fe 化合物相、Sn-Cu 化合物相及 Sn 相的面積比係以相對於全體基質相之面積比計。

利用 EPMA(電子探針微分析器)裝置使負極活性材料之橫截面結構(放大倍率：5,000)進行 Si、Fe、Sn、及 Cu 之元素分析，以測量元素之密度分佈。

使藉由 EPMA 分析獲得之數據進行影像分析以測量各別相之面積，及由該等面積計算其之面積比。

利用獲自 Mitani Corporation 之影像分析軟體 WinRoof 進行影像分析。

作為代表性實例，將實施例 7 之負極活性材料的影像分析結果顯示於圖 3A 至 3C。

將用來獲得面積比的方法明確說明如下。

在 EPMA 分析之結果中，將 Fe 含量(密度)為 25 至 50 質量%之面積指定為存在 Si-Fe 化合物(Si_2Fe)相之面積，將 Cu 含量(密度)為 30 至 45 質量%之面積指定為存在 Sn-Cu 化合物(Sn_5Cu_6)相之面積，及將 Sn 含量(密度)為 90 至 100 質量%之面積指定為存在 Sn 相之面積。將經由自總面積中減去

Si-Fe 化合物相、Sn-Cu 化合物相及 Sn 相之面積而獲得的面積指定為 Si 相之面積。

Si₂Fe 相：在 Fe 分析結果中 Fe 含量為 25 至 50 質量%之面積

Sn₅Cu₆ 相：在 Cu 分析結果中 Cu 含量為 30 至 45 質量%之面積

Sn 相：在 Sn 分析結果中 Sn 含量為 90 至 100 質量%之面積

Si 相：經由自總面積中減去 Si₂Fe、Sn₅Cu₆ 及 Sn 相而獲得的面積

表 2 顯示作為代表性實例之實施例 7 之負極活性材料之相的測量面積及由其計算得之其面積比。

針對每一種活性材料粉末之五個視圖的影像計算面積比，及將由其獲得之平均值指定為表 1 中顯示的面積比。

利用 XRD 及 SEM-EDX 識別結晶相，藉此確認該等相在分析面積內結晶。

[表 2：面積比之計算結果]

		面積(μm ²)	面積比(%)	基質相中之面積比(%)
Si		88.2	67	-
Si-Fe 化合物		17.2	13	40
Sn-Cu 化合物	Sn ₅ Cu ₆	22.5	17	52
	Sn	4	3	9
總計		131.9	100	100

4. 負極活性材料之評估

4.1 用於充電及放電試驗之硬幣型電池的製造

將 100 份質量之負極活性材料、6 份質量之作為導電助劑之乙炔黑(Denki Kagaku Kogyo K.K.製造， $d_{50} = 36 \text{ nm}$)及 19 份質量之作為黏合劑之聚醯亞胺黏合劑(熱塑性樹脂)混合，且進一步與作為溶劑之 N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)混合，因而製得含有負極活性材料之糊料。

以下列方式製造硬幣型半電池。關於此處之簡單評估，使用利用該負極活性材料製得之電極作為試驗電極，及使用 Li 箔作為相反電極。在作為負極集電器之銅箔(厚度：18 微米)的一表面上，藉由刮刀方法將糊料塗布至 50 微米厚度，然後乾燥，因而形成負極活性材料層。於形成負極活性材料層後，藉由輥壓機使該層經受固結。因此，製得實施例及比較實施例之試驗電極。

將實施例及比較實施例之試驗電極各自衝成直徑 11 毫米之圓盤狀並接受試驗。

將 Li 箔(厚度：500 微米)衝成與試驗電極實質上相同形狀並使用作為正極。將 LiPF_6 於經由混合相同量之碳酸乙二酯(EC)及碳酸二乙酯(DEC)而獲得之混合溶劑中溶解至 1 莫耳／公升之濃度，因而製備得非水性電解溶液。

將試驗電極裝於正極罐內(試驗電極係要作為鋰二次電池中之負極，但當使用 Li 箔作為相反電極(其係作為負極)時，其係使用作為正極)，且將相反電極裝於負極罐內。將作為隔離物的聚烯烴微細多孔膜插於試驗電極與相反電極之間。

將非水性電解溶液充填至罐內，及經由壓接(crimping)固定負極罐與正極罐。

4.2 電池充電及放電試驗

使硬幣型半電池在 0.2 毫安培之電流下接受恆電流充電及放電一個循環，且將此處之放電容量指示為起始容量 C_0 。在第二個及隨後的循環中，充電及放電試驗係以 $1/5 C$ 速率 (C 速率：將用於經 1 小時充電(或放電)電量 C_0 (其係用於充電(或放電)電極之所需)之電流指定為 $1C$ ，即利用 $5C$ 進行充電(或放電)12 分鐘及利用 $1/5 C$ 進行 5 小時)進行。將此處用於放電之容量(毫安培小時(mAh))除以活性材料量(克)，因而得到放電容量(毫安培小時／克)。

在實施例中，將充電及放電循環重複 100 次，藉此評估循環特性。

由放電容量評估容量保持率。

50 個循環後之容量保持率= $\{(50 \text{ 個循環後之放電容量}) / (\text{起始放電容量(第一循環中之放電容量)})\} \times 100$

100 個循環後之容量保持率= $\{(100 \text{ 個循環後之放電容量}) / (\text{起始放電容量(第一循環中之放電容量)})\} \times 100$

結果顯示於表 3 及圖 4 中。

[表 3]

	合金系統	組成物(質量%)	用於評估之黏合劑	放電容量(mAh/g)		容量保持率(%)	
				起始	500 或以上	起始	50 循環以上
目標值							
實施例	1	SiSnFeCu	49.9Si-24.8Sn-8.8Fe-16.5Cu	聚醯亞胺	1248	100	93
	2	SiSnFeCu	55.8Si-17.7Sn-14.7Fe-11.8Cu	聚醯亞胺	1203	100	94
	3	SiSnFeCu	58.7Si-14.2Sn-17.7Fe-9.4Cu	聚醯亞胺	1178	100	95
	4	SiSnFeCu	61.7Si-10.6Sn-20.6Fe-7.1Cu	聚醯亞胺	1169	100	96
	5	SiSnFeCu	63.1Si-8.9Sn-22.1Fe-5.9Cu	聚醯亞胺	1150	100	95
	6	SiSnFeCu	64.6Si-7.1Sn-23.6Fe-4.7Cu	聚醯亞胺	1147	100	95
	7	SiSnFeCu	49.9Si-24.8Sn-8.8Fe-16.5Cu	聚醯亞胺	1574	100	74
	8	SiSnFeCu	55.8Si-17.7Sn-14.7Fe-11.8Cu	聚醯亞胺	1480	100	80
	9	SiSnFeCu	58.7Si-14.2Sn-17.7Fe-9.4Cu	聚醯亞胺	1333	100	84
	10	SiSnFeCu	61.7Si-10.6Sn-20.6Fe-7.1Cu	聚醯亞胺	1260	100	88
	21	SiSnFeCu	61.7Si-8.7Sn-20.7Fe-9Cu	聚醯亞胺	1235	100	91
	22	SiSnFeCu	61.7Si-6.5Sn-20.7Fe-11.1Cu	聚醯亞胺	1201	100	93
	11	SiSnFeCu	63.1Si-8.9Sn-22.1Fe-5.9Cu	聚醯亞胺	1233	100	84
	12	SiSnFeCu	64.6Si-7.1Sn-23.6Fe-4.7Cu	聚醯亞胺	1232	100	78
	13	SiSnFeCu	32Si-33.6Sn-12Fe-22.4Cu	聚醯亞胺	763	100	92
	14	SiSnFeCu	40Si-24Sn-20Fe-16Cu	聚醯亞胺	647	100	95
	15	SiSnFeCu	48Si-14.4Sn-28Fe-9.6Cu	聚醯亞胺	540	100	98
	16	SiSnFeCu	64.6Si-7.1Sn-23.6Fe-4.7Cu	聚醯亞胺	510	100	96
	17	SiSnFeCu	43.1Si-28.1Sn-10Fe-18.8Cu	聚醯亞胺	1332	100	78
	18	SiSnFeCu	49.8Si-20.1Sn-16.7Fe-13.4Cu	聚醯亞胺	1236	100	85
19	SiSnFeCu	56.5Si-12.1Sn-23.4Fe-8Cu	聚醯亞胺	1069	100	90	
23	SiSnFeCu	56.5Si-9.8Sn-23.4Fe-10.3Cu	聚醯亞胺	1042	100	92	
24	SiSnFeCu	56.5Si-7.4Sn-23.4Fe-12.7Cu	聚醯亞胺	1011	100	94	
20	SiSnFeCu	64.6Si-7.1Sn-23.6Fe-4.7Cu	聚醯亞胺	1034	100	86	
比較實施例	1	SiSnFeCu	50Si-36.2Sn-9Fe-4.8Cu	聚醯亞胺	1952	100	62
	2	SiSn	50Si-50Sn	聚醯亞胺	2311	100	10
	3	SiSnFeCu	44Si-31.9Sn-2.9Fe-21.2Cu	聚醯亞胺	1935	100	65
	4	SiSnFeCu	67.6Si-3.5Sn-26.5Fe-2.4Cu	聚醯亞胺	1212	100	67
	5	SiSnFeCu	36.4Si-36.2Sn-3.3Fe-24.1Cu	聚醯亞胺	1657	100	66
	6	SiSnFeCu	63.2Si-4Sn-30.1Fe-2.7Cu	聚醯亞胺	998	100	67

由表 3 中之結果明瞭如下事項。

在比較實施例 1 中，Si-Fe 化合物相之面積比為 23%，其低於 35%(即本發明中之下限)，且 Sn 相之面積比大至 63%。因此，循環特性退化。

在比較實施例 2 中，Si-Fe 化合物相及 Sn-Cu 化合物相未結晶，但整體基質相係單獨由 Sn 相所形成。因此，循環特性與比較實施例 1 相比進一步退化。此外，在比較實施例 2 中，Si 相之面積比大至 86%，且基質相之面積比小。

在比較實施例 3 中，Si-Fe 相之面積比小至 15%，因此循環特性退化。

在比較實施例 4 中，Si-Fe 相之面積比為 95%，其過高，因此循環特性退化。

在比較實施例 5 中，Si-Fe 相之面積比小至 15%，因此循環特性退化。

在比較實施例 6 中，Si-Fe 相之面積比為 93%，其過高，因此循環特性退化。

實施例 1 至 24(其中 Si 相之面積比係在 35 至 80%之範圍內，Si-Fe 化合物相及 Sn-Cu 化合物相經結晶成為基質相，Si-Fe 化合物相之面積比係在 35 至 90%之範圍內，及 Sn 相之面積比係 15%或以下)滿足目標起始放電容量(500 毫安培小時／克或以上)及於 50 個循環後之目標容量保持率(70%或以上)，因此具有大的起始放電容量及良好循環特性。

圖 4 顯示於比較實施例 3 及 4 及實施例 7 至 12 中在 Si-Fe 化合物相之面積比與 50 個循環後之容量保持率之間的關係。如圖 4 中顯示，當基質相中之 Si-Fe 化合物相之面積比增加時，容量保持率增加，且超過一特定值，容量保持率改變成隨 Si-Fe 化合物相之面積比的增加而減小。

結果，當明瞭 Si-Fe 化合物相之面積比較佳在 35 至 90% 之範圍內，及當其在 60 至 85% 之範圍內時，可獲得更佳的循環特性。

在表 3 顯示的結果中，實施例 13、14、15、及 16(其中 Si 相之面積比小於 50%)不滿足更有利的目標起始放電容量(1,000 毫安培小時／克)，但其他實施例(其中 Si 相之面積比係在 50 至 80% 之範圍內)滿足目標起始放電容量(1,000 毫安培小時／克)。因此，當明瞭當 Si 相之面積比係在 50 至 80% 之範圍內時獲得較大的起始放電容量。

實施例 7、12 及 17(其中 Si-Fe 化合物相之面積比不在 60 至 85% 之範圍內)不滿足更有利的於 50 個循環後之目標容量保持率(80%或以上)，但其他實施例(其中 Si-Fe 化合物相之面積比係在 60 至 85% 之範圍內)滿足目標容量保持率(80%或以上)。因此，當明瞭當 Si-Fe 化合物相之面積比係在 60 至 85% 之範圍內時獲得較佳的循環特性。

由表 3 中顯示的結果進一步明瞭實施例 1 至 6(其中氣體霧化粉末經進一步粉碎以使粒徑(平均粒徑)在 1 至 10 微米

之範圍內)展現特別高的循環特性。

以上已描述根據本發明之鋰離子電池用之負極活性材料及鋰離子電池用之負極，但本發明不受限於上述的具體例及實施例，且除非偏離本發明之實質，否則可於其中進行各種修改。

本申請案係基於 2011 年 9 月 30 日提出申請之日本專利申請案第 2011-218480 號及 2012 年 3 月 14 日提出申請之日本專利申請案第 2012-058014 號，將其全體內容併入本文為參考資料。

【圖式簡單說明】

圖 1A 及 1B 係實施例 7 及比較實施例 1 之負極活性材料之藉由掃描電子顯微鏡(SEM)獲得之二次電子影像，及圖 1C 係圖 1A 之一部分的放大示意圖解。

圖 2 係顯示 XRD 分析之結果的圖。

圖 3A 至 3D 係實施例 7 之負極活性材料之藉由 SEM 獲得的影像分析結果及二次電子影像。

圖 4 係顯示在 Si-Fe 化合物相之面積比與 50 個循環後之容量保持率之間之關係的圖。

七、申請專利範圍：

1.一種包含 Si-Sn-Fe-Cu 基合金之負極活性材料，

其中在全體負極活性材料中 Si 相具有在 35 至 80%範圍內之面積比，

其中該 Si 相係分散於基質相中，

其中該基質相包含環繞該 Si 相結晶之 Si-Fe 化合物相，且進一步包含經結晶以包圍該 Si 相及該 Si-Fe 化合物相之 Sn-Cu 化合物相，

其中以於全體基質相中之面積比計，該 Si-Fe 化合物相係以 35 至 90%之比率結晶，及

其中該基質相進一步包含以於全體基質相中之面積比計，無可避免地於該基質相中以 15%或以下之比率結晶的 Sn 相。

2.如申請專利範圍第 1 項之負極活性材料，其中，該 Si-Fe 化合物相於全體基質相中之面積比係在 60 至 85%之範圍內。

3.如申請專利範圍第 1 項之負極活性材料，其中，該 Si 相於全體負極活性材料中之面積比係在 50 至 80%之範圍內。

4.如申請專利範圍第 2 項之負極活性材料，其中，該 Si 相於全體負極活性材料中之面積比係在 50 至 80%之範圍內。

5.一種鋰離子電池用之負極，其包括經形成為具有 1 至 10 微米之平均粒徑之微細粉末之申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之負極活性材料，及作為用於黏合該負極活性材料之黏合劑的聚醯亞胺黏合劑。

八、圖式：

圖 1A

實施例7之結構顯微照片

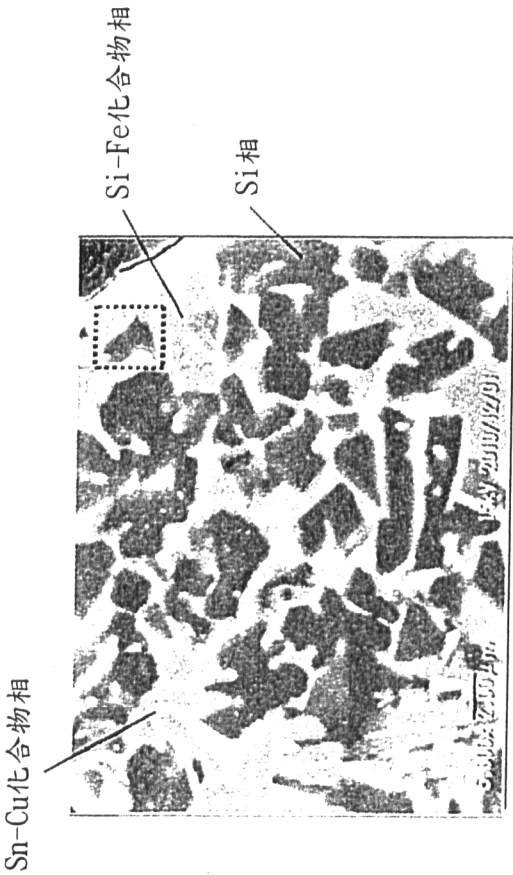


圖 1B

比較實施例1之結構顯微照片

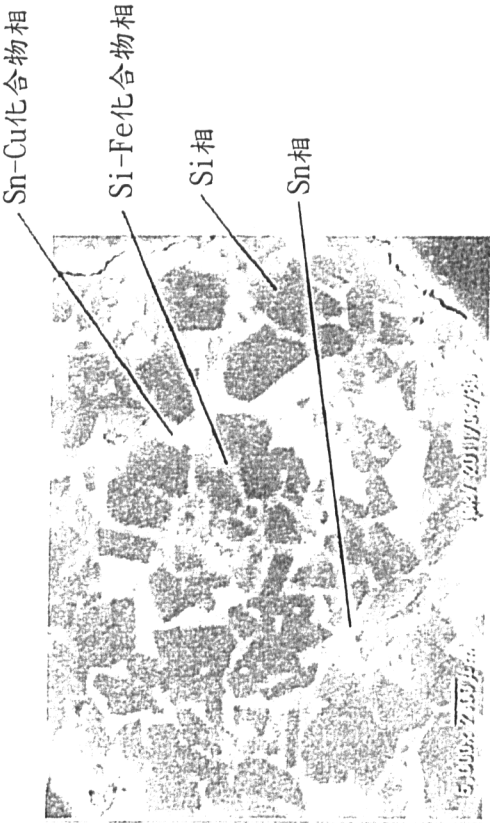


圖 1C

結構之放大示意圖解

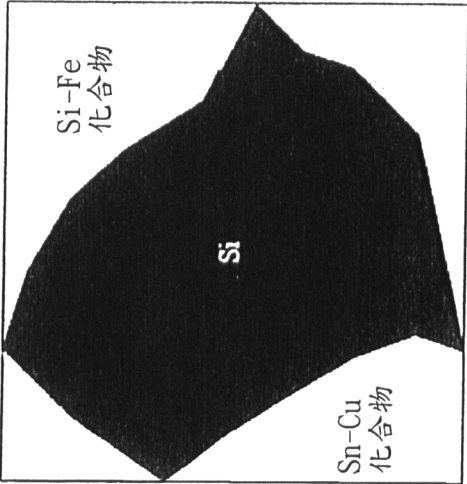
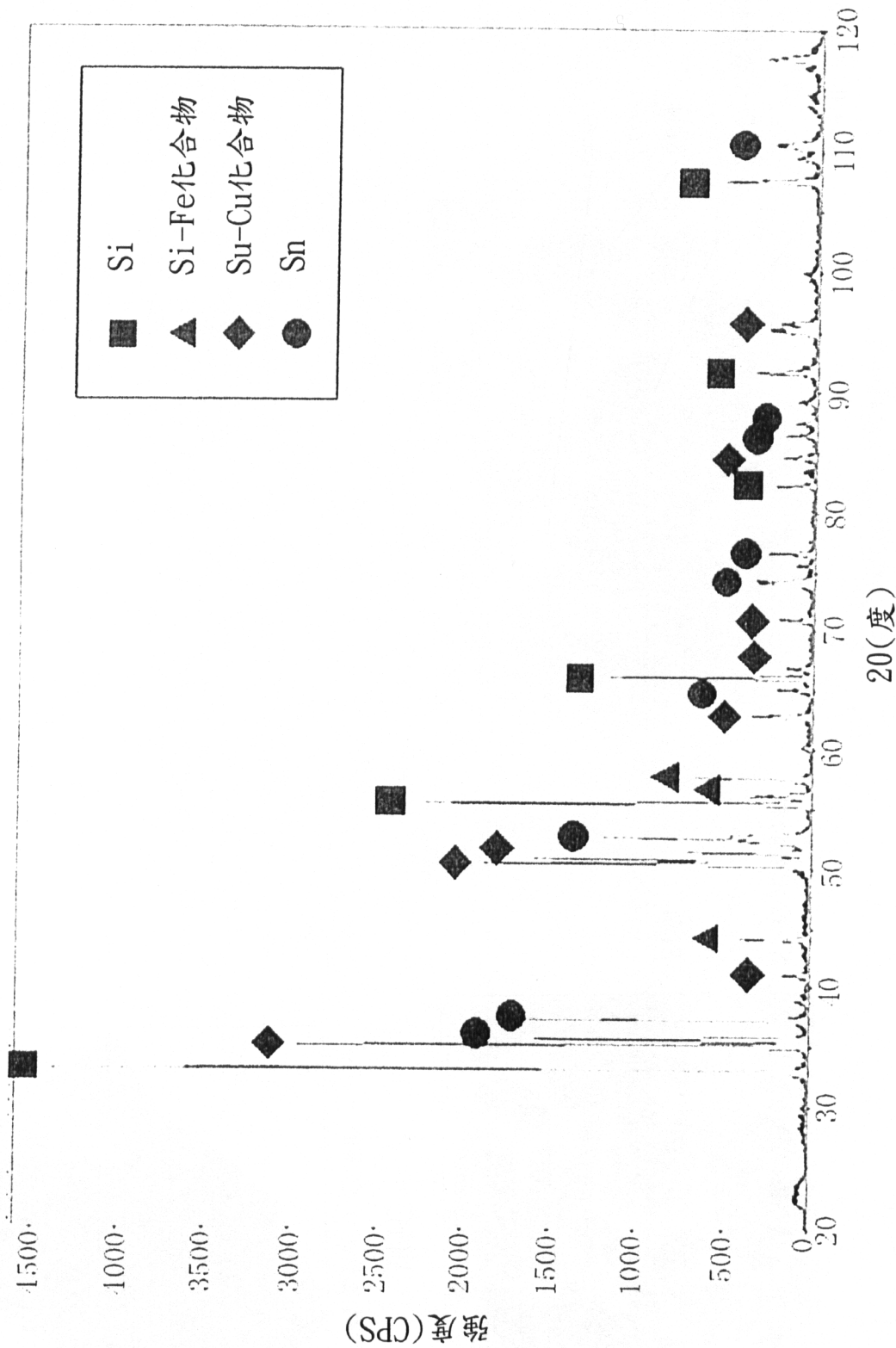


圖2



實施例之XRD測量結果

圖3A

Si₂Fe相

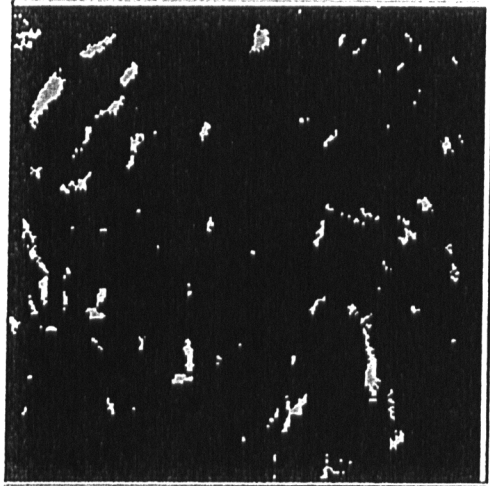


圖3B

Sn₅Cu₆相

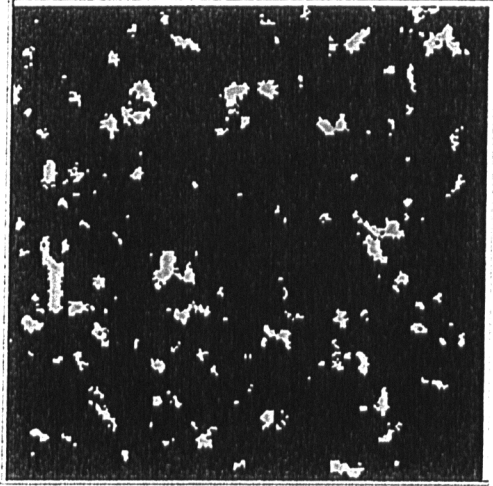


圖3C

Sn相

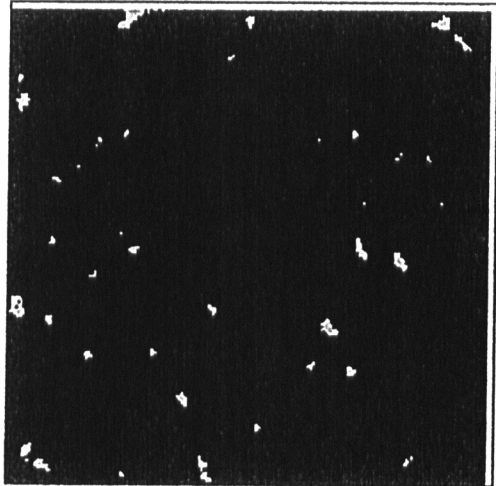


圖3D

實施例7之SEM顯微照片

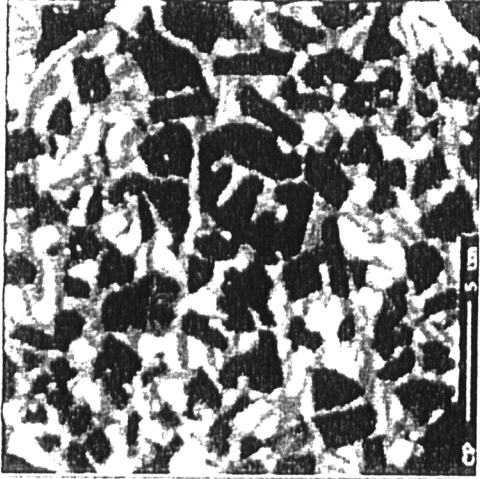


圖4

