



(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 201212352 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100111286

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 31 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/131 (2010.01)

H01M4/134 (2010.01)

H01M4/1391 (2010.01)

H01M4/1395 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2010/04/05

日本

2010-086914

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：川田敦雄 KAWADA, NOBUO (JP)

(74)代理人：林志剛

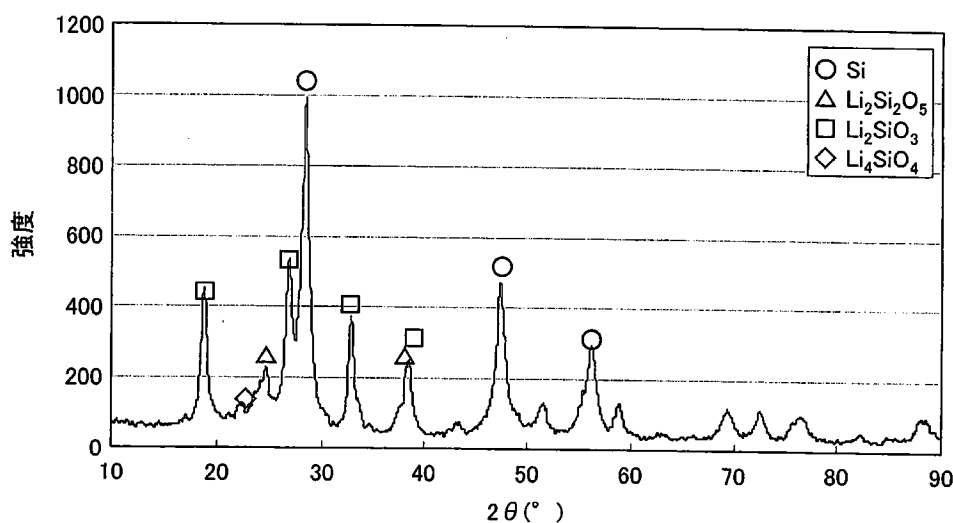
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：3 共 57 頁

(54)名稱

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

(57)摘要

本發明之課題係以提供一種非水電解質蓄電池用負極材料之製造方法，其係使初始效率及循環耐久性為較以往更為優異之矽氧化物系負極材料，即使是以工業性規模亦能安全且容易地量產(製造)。解決課題之技術手段為在由一般式 SiO_x ($x=0.5 \sim 1.6$) 所示之氧化矽與矽-矽氧化物系複合體之至少一方所構成粉末之表面，在有機物氣體及/或蒸氣之氣氛下，藉由溫度 800°C 以上 1300°C 以下之熱 CVD 處理，使被覆量相對於粉末以成為 $1 \sim 40$ 質量%般地進行碳被覆，並將碳被覆後之粉末與氫化鋰及/或氫化鋰鋁混合後，以溫度 200°C 以上 800°C 以下進行加熱，相對於粉末使摻雜量以成為 $0.1 \sim 20$ 質量%般地將鋰摻雜於碳被覆後之粉末中；該矽-矽氧化物系複合體為具有粒子徑為 50nm 以下之矽以原子等級及/或微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造，且 Si/O 之莫耳比為 $1/0.5 \sim 1.6$ 。





(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 201212352 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：100111286

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 03 月 31 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/131 (2010.01)

H01M4/134 (2010.01)

H01M4/1391 (2010.01)

H01M4/1395 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2010/04/05

日本

2010-086914

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：川田敦雄 KAWADA, NOBUO (JP)

(74)代理人：林志剛

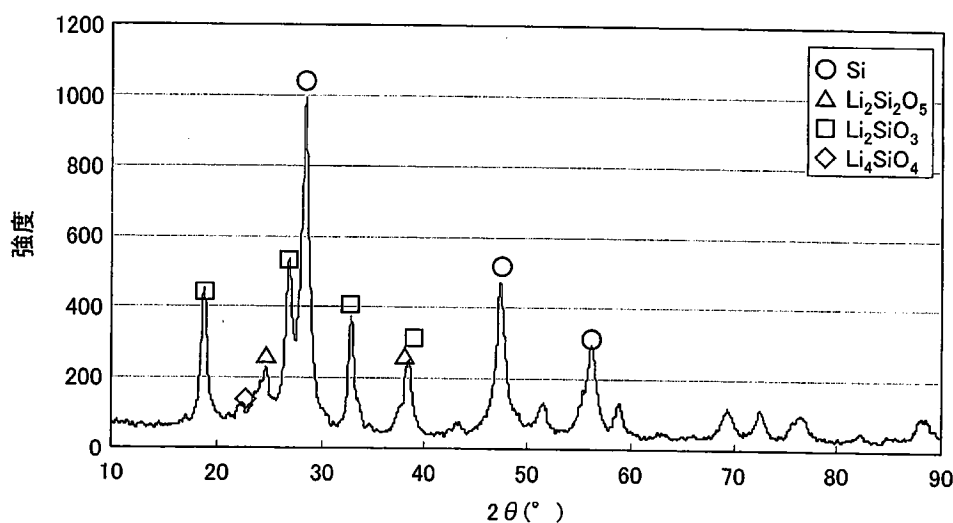
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：3 共 57 頁

(54)名稱

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

(57)摘要

本發明之課題係以提供一種非水電解質蓄電池用負極材料之製造方法，其係使初始效率及循環耐久性為較以往更為優異之矽氧化物系負極材料，即使是以工業性規模亦能安全且容易地量產(製造)。解決課題之技術手段為在由一般式 SiO_x ($x=0.5 \sim 1.6$) 所示之氧化矽與矽-矽氧化物系複合體之至少一方所構成粉末之表面，在有機物氣體及/或蒸氣之氣氛下，藉由溫度 800°C 以上 1300°C 以下之熱 CVD 處理，使被覆量相對於粉末以成為 $1 \sim 40$ 質量%般地進行碳被覆，並將碳被覆後之粉末與氫化鋰及/或氫化鋰鋁混合後，以溫度 200°C 以上 800°C 以下進行加熱，相對於粉末使摻雜量以成為 $0.1 \sim 20$ 質量%般地將鋰摻雜於碳被覆後之粉末中；該矽-矽氧化物系複合體為具有粒子徑為 50nm 以下之矽以原子等級及/或微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造，且 Si/O 之莫耳比為 $1/0.5 \sim 1.6$ 。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於在作為鋰離子蓄電池等使用非水電解質之蓄電池用負極材料，為有用之由矽－矽氧化物-鋰系複合體所構成的非水電解質蓄電池用負極材料及該製造方法，以及使用此的鋰離子蓄電池。

【先前技術】

現在，鋰離子蓄電池由於能源密度高，被廣泛地使用於行動電話或筆記型PC等之攜帶型電子機器中。其中，近年，隨著對於環境問題意識之高漲，在作為對於環境優良之汽車之電動汽車用電源，欲利用此鋰離子蓄電池之動作正活發化。

但，以現在的鋰離子蓄電池之性能，不足以稱得上適用於電動汽車之容量、循環耐久性，更高容量且循環耐久性優異之新世代型鋰離子蓄電池之開發正在進行著。

在如此般之新世代型鋰離子蓄電池之開發課題之一，可舉例如負極材料之性能提昇。

現在碳系之負極材料被廣泛地使用著，但為了以飛躍性地提高性能，碳系以外之材料之開發亦正進行著，作為該代表物有矽氧化物。

此矽氧化物，由於具有碳的數倍的理論容量，具有成為優異負極材料之可能性。

但，在開發初期具有初始效率低、電子導電性低、循

環耐久性低等問題，至今已經過各式各樣之改良。

在此，所謂的初始效率，為在首次之充放電中相對於充電容量之放電容量之比例，若此為低時，結果為鋰離子蓄電池之能源密度會下降。矽氧化物之初始效率為低之原因，認為是在首次充電時，因生成多量之未貢獻於充放電之鋰化合物之故。

作為該對策，已知有於首次充電前，事先使矽氧化物與鋰金屬或鋰化合物（氧化鋰、氫氧化鋰、氫化鋰、有機鋰等）反應，使產生如該等樣之鋰化合物之方法。

例如，在專利文獻1中揭示著一種負極材料，係使用可將鋰離子吸附收藏、釋出之矽之氧化物來作為負極活性物質，將該矽之氧化物中矽、鋰、氧之原子數比以 $1 : x : y$ 表示時，為滿足 $x > 0$ 且 $2 > y > 0$ 之關係。

在作為如此般之組成式為 Li_xSiO_y 之含有鋰之矽之氧化物之製造方法，已揭示有事先合成不含鋰之矽之低級氧化物 SiO_y ，將所得到矽之低級氧化物 SiO_y 與鋰或含有鋰之物質，藉由電氣化學反應使鋰離子吸附收藏之方法。又，已揭示有將鋰與矽之分別之單體或其化合物以指定之莫耳比進行混合，在非氧化性氣氛中或已將氧管制之氣氛中，進行加熱合成之方法。

作為起始原料，可舉例如分別的氧化物、氫氧化物、或是碳酸鹽、硝酸鹽等之鹽或是有機化合物等等，作為加熱溫度，通常以 400°C 以上即為可合成，但若為 800°C 以上時，由於矽與二氧化矽會有不均化反應之情形，故宜為

400～800℃之溫度。

又，專利文獻2-4中記載著，在將負極活性物質收納於電池容器之前，事先使用作為將鋰嵌入之方法之化學性方法或電氣化學性方法。

作為此處的化學性方法，有使負極活性物質與鋰金屬、鋰合金（鋰-鋁合金等）、鋰化合物（*n*-丁基鋰、氫化鋰、氫化鋰鋁等）直接反應之方法，在化學性方法方面，宜為將鋰嵌入反應以25～80℃之溫度予以進行。又，作為電氣化學的方法，揭示著將由含有作為正極活性物質之該負極活性物質、作為負極活性物質之鋰金屬或鋰合金、鋰鹽之非水電解質所構成的氧化還原系在開放系下進行放電之方法，與將由含有作為正極活性物質之含鋰之過渡金屬氧化物、該負極活性物質、鋰鹽之非水電解質所構成的氧化還原系進行充電之方法。

其中，在專利文獻5中揭示著一種含鋰之氧化矽粉末，其係以一般式 SiLi_xO_y 所示的含鋰之氧化矽粉末，*x*、*y*之範圍為 $0 < x < 1.0$ ， $0 < y < 1.5$ ，其特徵為鋰融合化，且其一部份為結晶化之含鋰之氧化矽粉末，以及揭示著一種含鋰之氧化矽粉末之製造方法，其特徵為將產生 SiO 氣體之原料粉末與金屬鋰或鋰化合物之混合物，在惰性氣體氣氛或減壓下，以800～1300℃之溫度進行加熱使其反應。

在此，揭示著在作為產生 SiO 氣體之原料粉末，可使用氧化矽（ SiO_z ）粉末（ $0 < z < 2$ ）或二氧化矽粉末，視所需地添加還原粉末（金屬矽化合物、含碳粉末）予以使

用。又，金屬鋰或鋰化合物無特別限定，除了金屬鋰以外，作為鋰化合物，例如可使用氧化鋰、氫氧化鋰、碳酸鋰、硝酸鋰、矽酸鋰或此等之水合物等。

另一方面，若電子導電性低時，鋰離子蓄電池於高負荷時之容量會下降等，特別是循環耐久性會下降。

作為提高此電子導電性之改良，在專利文獻6中揭示著一種負極材料，係於矽氧化物粒子之表面具備有電子導電性材料層。之中，矽氧化物為元素組成為Si與O所構成的氧化矽，較佳為以 SiO_x ($0 < x < 2$) 所示矽之低級氧化物，又亦可使Li摻雜於該氧化矽之矽酸鋰。另，作為導電性材料宜為碳材料，可使用CVD法或液相法或鍛燒法予以製作。

又，在作為提高循環耐久性，即，即使是重複充放電，容量之下降也不易發生之改良手段之一，在專利文獻7中揭示著一種導電性矽複合體，在X射線繞射中可觀察到歸屬於Si(111)之繞射峰，將其繞射線之半寬度作為基準，藉由Scherrer法所求得矽之結晶大小為1~500nm，矽之微結晶為具有分散於矽系化合物中之構造，該粒子之表面為以碳所包覆之導電性矽複合體，特別是，矽系化合物為二氧化矽，且該表面之至少一部份為與碳融著。

作為該製造方法之一例，有將氧化矽以900~1400℃之溫度使用有機物氣體及/或蒸氣，在進行不均化之同時將碳進行化學蒸著處理之方法。

更，在作為初期效率與循環耐久性為均已改良者，在

專利文獻8中揭示著一種矽－矽氧化物-鋰系複合體，係已實施鋰摻雜之矽－矽氧化物系複合體，其特徵為具有粒子之大小為0.5～50nm之矽以原子等級及/或微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造，特別是，相對於表面為藉由碳之表面處理後之複合粒子之整體，以5～50質量%之附著量所被覆之導電化矽－矽氧化物-鋰系複合體。

作為該製造方法記載著，將矽氧化物以使用作為鋰摻雜劑之鋰金屬及/或有機鋰化合物，在1300℃以下進行鋰摻雜之方法，更，將粉碎成為指定粒子尺寸的矽－矽氧化物-鋰系複合體以900℃～1400℃，使用有機烴氣體及/或蒸氣實施熱CVD，碳之附著量為相對於表面處理後之複合粒子整體以成為5～50質量%般地進行被覆之方法。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

〔專利文獻1〕專利第2997741號公報

〔專利文獻2〕特開平8-102331號公報

〔專利文獻3〕特開平8-130011號公報

〔專利文獻4〕特開平8-130036號公報

〔專利文獻5〕特開2003-160328號公報

〔專利文獻6〕特開2002-42806號公報

〔專利文獻7〕專利3952180號公報

〔專利文獻8〕特開2007-294423號公報

【發明內容】

〔發明所欲解決的課題〕

如此般之改良為已進展之矽氧化物系負極材料，但即使是使用改良為最具有進展的專利文獻8所記載之技術，至今實用化仍為不足。

即，使用如專利文獻8記載般之方法所製造的導電化矽－矽氧化物-鋰系複合體，初始效率雖然較未摻雜有鋰之導電化矽－矽氧化物系複合體來得大幅度地提昇，但循環耐久性之結果為差。

又，就別的觀點而言，作為鋰摻雜劑使用鋰金屬及/或有機鋰化合物之方法，反應熱大且反應速度快，故難以控制反應溫度，亦具有難以使用工業性規模來進行製造之問題。

本發明係有鑑於上述問題者，以提供一種非水電解質蓄電池用負極材料與該製造方法，以及鋰離子蓄電池為目的，其係將初始效率及循環耐久性為較以往為優異之矽氧化物系負極材料，以即使是工業性規模亦能安全且容易地量產（製造）。

〔解決課題之手段〕

為了解決上述課題，本發明為提供一種非水電解質蓄電池用負極材料，其係使用非水電解質之蓄電池用負極材料，其特徵為至少由矽－矽氧化物系複合體與相對於該矽－矽氧化物系複合體以被覆量為1～40質量%被覆於該矽－矽氧化物系複合體表面上之碳被膜所構成；該矽－矽氧

化物系複合體為具有粒子徑為 $0.5 \sim 50 \text{ nm}$ 之矽以原子等級及/或微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造，且 Si/O 之莫耳比為 $1/0.5 \sim 1.6$ ；至少相對於前述矽－矽氧化物系複合體以 $0.1 \sim 20$ 質量 % 之摻雜量摻雜鋰，且，在 Cu-K α 線之 X 射線繞射中， $2\theta = 35.8 \pm 0.2^\circ$ 之歸屬於 SiC 之峰強度 $I(\text{SiC})$ ，與 $2\theta = 28.4 \pm 0.2^\circ$ 之歸屬於 Si 之峰強度 $I(\text{Si})$ 之比 $I(\text{SiC})/I(\text{Si})$ ，滿足 $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) \leq 0.03$ 之關係。

如此般地，在摻雜有鋰，且碳被膜所被覆之矽－矽氧化物系複合體中，只要是在 Cu-K α 線之 X 射線繞射中 $2\theta = 35.8 \pm 0.2^\circ$ 之歸屬於 SiC 之峰強度 $I(\text{SiC})$ ，與 $2\theta = 28.4 \pm 0.2^\circ$ 之歸屬於 Si 之峰強度 $I(\text{Si})$ 之比 $I(\text{SiC})/I(\text{Si})$ ，為能滿足 $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) \leq 0.03$ 之關係之非水電解質蓄電池用負極材料時，在矽－矽氧化物系複合體與碳被膜之界面的 SiC 量會十分地少，作為負極材料使用時，可使成為電子傳導性或放電容量，特別是循環耐久性良好者。

又，由於基質為相對於矽－矽氧化物系複合體以 $0.1 \sim 20$ 質量 % 之摻雜量摻雜鋰，且為碳被膜僅以 $1 \sim 40$ 質量 % 所被覆之矽－矽氧化物系複合體（該矽－矽氧化物系複合體為具有粒子徑為 $0.5 \sim 50 \text{ nm}$ 之矽以原子等級及/或微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造，且 Si/O 之莫耳比為 $1/0.5 \sim 1.6$ 者），故相較於以往之負極材料為高容量・高循環耐久性，特別是可成為初始效率優異之負極材料。

在此，前述非水電解質蓄電池用負極材料，進而可使成為在前述 Cu-K α 線之 X 射線繞射中為觀察到歸屬於鋁酸

鋰之峰。

如此地，鋰之摻雜，如後述般地亦可適宜地使用含有鋁之氫化鋰鋁，即使是如此般之含有鋁之負極材料，在矽-矽氧化物系複合體與碳被膜之界面之SiC量會十分地少，特別可使成為循環耐久性及初始效率優異之負極材料。

又，本發明為提供一種鋰離子蓄電池，係至少由正極、負極及鋰離子導電性之非水電解質所構成，其特徵係在前述負極中使用本發明記載之非水電解質蓄電池用負極材料。

如上述般地，本發明之非水電解質蓄電池用負極材料，在使用作為非水電解質之蓄電池負極時，可成為電池特性（初始效率及循環耐久性）良好者。因此，使用本發明之非水電解質蓄電池用負極材料之鋰離子蓄電池，會成為電池特性，特別是初始效率及循環耐久性優異者。

更，本發明為提供一種非水電解質蓄電池用負極材料之製造方法，其係使用非水電解質之蓄電池用負極材料之製造方法，其特徵為至少在由一般式 SiO_x （ $x = 0.5 \sim 1.6$ ）所示之氧化矽與矽-矽氧化物系複合體之至少任一方所構成粉末之表面，在有機物氣體及/或蒸氣之氣氛下，藉由溫度 800°C 以上 1300°C 以下之熱CVD處理，使被覆量相對於該粉末以成為 $1 \sim 40$ 質量%般地進行碳被覆，並將該碳被覆後之粉末與氫化鋰及/或氫化鋰鋁混合後，以溫度 200°C 以上 800°C 以下進行加熱，相對於前述粉末使摻雜量以成為 $0.1 \sim 20$ 質量%般地將鋰摻雜於前述碳被覆後之粉末

中；該矽－矽氧化物系複合體為具有粒子徑為50nm以下之矽以原子等級及/或微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造，且Si/O之莫耳比為1/0.5～1.6。

摻雜鋰之後，若以熱CVD處理將碳進行被覆時，因為摻雜的鋰，矽－矽氧化物系複合體與被覆碳之界面之矽會與碳進行反應，而促進SiC之生成，又因為矽－矽氧化物系複合體中矽之結晶化被促進了，故會成為電子傳導性或循環耐久性無法稱得上良好之負極材料。但，如此地於碳被覆後藉由摻雜鋰，可充分地減少矽－矽氧化物系複合體與被覆碳之界面之SiC之生成量，又可抑制矽－矽氧化物系複合體中矽結晶成長至所需以上，在作為負極時，可使成為循環耐久性等電池特性為良好之負極材料。

其中，藉由將碳被覆於矽－矽氧化物系複合體上，且摻雜鋰，相較於以往可改善容量之同時，可使成為導電性及初始效率為改善的非水電解質蓄電池用負極材料。

又，藉由將熱CVD處理之溫度設定為800℃以上1300℃以下，可促進碳被膜中碳之結晶化、或碳被膜與矽－矽氧化物系複合體之結合，能以高生產性將緻密高品質之碳被膜進行被覆之同時，可製造更高容量、循環耐久性優異之非水電解質蓄電池用負極材料。

更，藉由使用氫化鋰及/或氫化鋰鋁來作為鋰摻雜劑，相較於使用鋰金屬作為鋰摻雜劑之情形，由於反應能為穩定者，可容易一邊控制溫度一邊進行鋰摻雜。又，相較於使用含有氧的氫氧化鋰或氧化鋰等者之情形，由於可將

矽氧化物還原，故可使所製造的負極材料之放電容量成為高者，可使成為非常適合於工業性量產之大容量負極材料之製造方法。

其中，藉由 200°C 以上 800°C 以下之低溫之加熱來進行鋰摻雜，可防止SiC生成或矽－矽氧化物系複合體中矽結晶成長至所需以上，可確實防止放電容量或循環耐久性之劣化。

〔發明之效果〕

如以上說明般地，藉由本發明可提供一將初始效率及循環耐久性為較以往更為優異之矽氧化物系負極材料，以即使是工業性規模亦能安全且容易地量產（製造）之非水電解質蓄電池用負極材料與該製造方法，以及鋰離子蓄電池。

〔實施發明的最佳型態〕

以下，更具體地針對本發明予以說明。

本發明團隊，為了達成上述目的，對於使用以往的非水電解質之蓄電池用負極材料之問題點及其解決法重複地深入檢討。

之中，將改良為最具有進展的專利文獻8之技術問題點徹底地予以檢驗，查明電子導電性與循環耐久性不佳之原因。

即，使用專利文獻8中所揭示之方法製造的導電化矽

— 矽氧化物-鋰系複合體，鋰之摻雜成爲原因，於之後實施高溫的熱CVD處理之際，發現碳被膜容易SiC化，及矽之結晶化容易進行。

雖然不是非常了解該機制，但在以鋰金屬及/或有機鋰化合物進行摻雜鋰之際，矽氧化物之一部份因爲鋰而被還原成爲矽，該矽相較於因爲不均化而生成的矽更容易產生SiC化及結晶化，認爲因而導致在作爲負極時之電池特性，特別是循環耐久性與放電容量劣化之原因。

基於上述檢討結果，進一步重複地深入檢討結果，發現爲了抑制SiC化，於鋰摻雜之前實施熱CVD處理爲必須的，以及其中爲了強力地抑制矽之結晶化，必須將鋰摻雜之上限溫度，以設定成爲較未摻雜有鋰之氧化矽不會產生結晶化之上限溫度之 900°C 爲低的 800°C 。

又，亦對於鋰摻雜劑進行深入檢討。

即，使用氫氧化鋰或氧化鋰等含有氧之鋰摻雜劑來取代如以往的鋰金屬及/或有機鋰化合物時，反應雖然爲穩定，但由於組成中含有氧，無法將矽氧化物還原，會產生放電容量下降之問題，並在使用金屬鋰時，因爲反應之激烈程度會變成灼熱狀態，而產生難以控制反應之問題，故對於此方法重複地深入檢討。

其結果發現，使用氫化鋰或氫化鋰鋁來作爲鋰摻雜劑，其中，藉由加熱至 $200^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ ，可得到與鋰金屬及/或有機鋰化合物爲同等容量之同時，反應穩定並可容易地控制溫度，可以工業性規模進行鋰之摻雜。

基於上述檢討結果，發現將氧化矽或矽分散於矽氧化物中所成的矽－矽氧化物系複合體之表面以碳進行被覆後，藉由混合作為鋰摻雜劑之氫化鋰或氫化鋰鋁，並加熱至 $200^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ ，反應穩定並可容易地控制溫度，進而以一邊抑制SiC化及結晶化之進行，一邊可容易地以工業性規模來進行鋰之摻雜，然後藉由將如此的負極材料使用來作為鋰離子蓄電池等使用非水電解質之蓄電池之負極活性物質，可得到較以往為高容量、初始效率高、循環特性優異的非水電解質蓄電池，遂而完成本發明。

以下，以參考圖式來對於本發明予以詳細說明，惟，本發明並不限定於此等。

本發明之使用非水電解質之蓄電池用負極材料，為至少由矽－矽氧化物系複合體與相對於矽－矽氧化物系複合體以被覆量為 $1 \sim 40$ 質量%被覆於矽－矽氧化物系複合體表面上之碳被膜所構成；該矽－矽氧化物系複合體為具有粒子徑為 $0.5 \sim 50\text{nm}$ 之矽以原子等級及/或微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造，且Si/O之莫耳比為 $1/0.5 \sim 1.6$ 。

其中，至少相對於矽－矽氧化物系複合體以 $0.1 \sim 20$ 質量%之摻雜量摻雜鋰，且，在Cu-K α 線之X射線繞射中， $2\theta = 35.8 \pm 0.2^{\circ}$ 之歸屬於SiC之峰強度 $I(\text{SiC})$ ，與 $2\theta = 28.4 \pm 0.2^{\circ}$ 之歸屬於Si之峰強度 $I(\text{Si})$ 之比 $I(\text{SiC})/I(\text{Si})$ ，滿足 $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) \leq 0.03$ 之關係。

例如，為已實施碳被覆之導電化矽－矽氧化物-鋰系複合體，為具有粒子徑為 $0.5 \sim 50\text{nm}$ 之矽以原子等級及/或

微結晶狀態分散於矽氧化物及/或矽酸鋰中之微細構造者，藉由碳被覆而使導電性優異、及藉由摻雜鋰而使初始效率優異，係由放電容量較以往為更大、循環耐久性良好的矽－矽氧化物系複合體所構成者。尚，此分散構造可藉由穿透式電子顯微鏡進行觀察。

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

此 $I(\text{SiC})/I(\text{Si})$ 可使用來作為碳被膜之SiC化之尺度，當 $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) > 0.03$ 時，由於碳被覆中SiC化部分過多，會成為電子傳導性或放電容量差之負極材料。其原因為，在碳被膜與矽－矽氧化物系複合體之界面生成極薄的SiC層，就提高被膜之附著強度這方面而言為有利的。惟，多量的SiC之生成，會降低界面及碳被膜之電子導電性，鋰離子蓄電池之高負荷時之容量會下降等，特別是由於循環耐久性會變得下降之故。

因此，在Cu-K α 線之X射線繞射中，可充分地容許只要是SiC生成量為滿足 $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) \leq 0.03$ 之關係之量即可，但 $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) > 0.03$ 時，電池特性之劣化會顯著。因此，本發明之非水電解質蓄電池用負極材料為設定為 $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) \leq 0.03$ 。

又，在此所謂的矽粒子之大小，為在X射線繞射中將Si(111)之繞射峰之半高峰寬作為基準，藉由Scherrer之

式（1）所求得の矽晶粒之大小D所定義者。

$$D(\text{nm}) = K\lambda / B \cos \theta \quad (1)$$

但， $K = 0.9$ ， $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ （爲Cu-K α 時）， $B =$ 半高峰寬（rad）， $\theta =$ 峰位置（°）。

此矽之粒子徑，較佳爲0.7～40nm，更佳爲1～30nm。

將粒子徑設定爲0.5nm以上，可防止初始效率之下降；設定爲50nm以下，可防止容量或循環耐久性之下降。

又，在本發明之非水電解質蓄電池用負極材料中，矽－矽氧化物－鋰系複合體中Si/O之莫耳比爲設定爲1/0.5～1.6。藉由將此莫耳比設定爲0.5以上，可防止循環耐久性之下降；只要是1.6以下時，即可防止容量之下降。

其中，矽含有量以10～60質量%，特別以15～50質量%，又更以20～40質量%爲宜。矽氧化物之含有量，以40～90質量%，特別以50～85質量%，又更以60～80質量%爲宜。

更，相對於矽－矽氧化物系複合體之鋰之摻雜量，以設定爲0.1～20質量%，較佳爲0.5～17質量%，更佳爲1～15質量%。

鋰之含有量只要是0.1質量%以上時，即可達成初始效率之提昇，只要是20質量%以下時，即不會產生循環特性之降低或操作之安全面上之問題。

尙，同時進行碳被覆或鋰摻雜亦不成問題，該量無特別限定。

又，本發明之非水電解質蓄電池用負極材料之平均粒

子徑，作為藉由雷射繞射法之粒度分布測定之累積重量平均值（或中間徑） D_{50} ，以 $1\sim 50\mu\text{m}$ ，特別以 $3\sim 20\mu\text{m}$ 為宜。

更，被覆碳量，相對於被覆後之矽－矽氧化物系複合體，以設定為 $1\sim 40$ 質量%，又以 $2\sim 30$ 質量%，更以設定為 $3\sim 20$ 質量%為宜。

此被覆碳量，只要是1質量%以上時，即可充分地改善導電性；只要是40質量%以下時，即可極力避免碳之比例過多而放電容量減少之可能性。

又，已被覆碳被膜之矽－矽氧化物-鋰系複合體粉末之電氣傳導率，以 $1\times 10^{-6}\text{S/m}$ 以上，特別以 $1\times 10^{-4}\text{S/m}$ 以上為宜。

此電氣傳導率只要是 $1\times 10^{-6}\text{S/m}$ 以上時，電極之導電性則會變小，在作為鋰離子蓄電池用負極材料使用時，可減低循環耐久性下降之虞。

尚，在此所謂的電氣傳導率，為將被測定粉末填充於具有4端子之圓筒狀晶胞內，測定將電流通於此被測定粉末時之電壓下降所求得之值。

更，本發明之非水電解質蓄電池用負極材料，進而可使成為在Cu-K α 線之X射線繞射中觀察到歸屬於鋁酸鋰之峰。更可使成為觀察到歸屬於矽酸鋰之峰。

在此，矽酸鋰為以一般式 Li_xSiO_y （ $1\leq x\leq 4$ ， $2.5\leq y\leq 4$ ）所示，鋁酸鋰為以一般式 Li_xAlO_y （ $0.2\leq x\leq 1$ ， $1.6\leq y\leq 2$ ）所示之化合物。

即，所摻雜之鋰在非水電解質蓄電池用負極材料中，可主要是以使成為矽酸鋰且/或鋁酸鋰而存在著，因此鋰變得安定而存在於矽－矽氧化物系複合體中。

本發明之負極材料為使用含有鋁之氫化鋰鋁，亦可作為已摻雜鋰者，如此般的負極材料，在矽－矽氧化物系複合體與碳被膜之界面的SiC量亦十分地少，為循環耐久性及初始效率優異之負極材料。

接著，關於本發明之非水電解質蓄電池用負極材料之製造方法予以詳細說明，本發明理當不限定於此者。

首先，準備由一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) 所示的氧化矽，或粒子徑為50nm以下具有矽以原子等級及/或微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造之Si/O之莫耳比以成為1/0.5～1.6之矽－矽氧化物系複合體之至少任一方所構成的粉末。

尚，可使此粉末予以粉碎・分級，以成為所希望的粒度分布為止。

其中，在該粉末之表面，於有機物氣體及/或蒸氣之氣氛下，藉由溫度800℃以上1300℃以下之熱CVD處理，被覆量以相於粉末以成為1～40質量%般地進行碳被覆，而賦予導電性。

尚，此熱CVD處理之時間，以與被覆碳量之關係予以適當地設定。準備好之粉末中若為含有氧化矽時，因藉由此處理之熱之作用，氧化矽會變化成矽－矽氧化物系複合體。

又，在此處理中若粒子產生凝集時，可使用球磨機等將凝集物進行碎解。又，碎解後，可再度同樣地重覆進行熱CVD處理。

具體為，對於由氧化矽或矽－矽氧化物系複合體之至少任一方所構成的粉末，使用在惰性氣體氣流下並以已加熱為 $800^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 的反應裝置，在至少含有有機物氣體及/或蒸氣之氣氛下、予以加熱至 800°C 以上 1300°C 以下（較佳為 $900^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $900^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ ）之溫度，來進行碳被覆處理。

如此般地，藉由將熱CVD處理之溫度設定為 800°C 以上，可使碳被膜與矽－矽氧化物系複合體之融合、碳原子之排列（結晶化）充分且確實地進行，可得到高容量、循環耐久性優異之非水電解質蓄電池用負極材料。又，矽之微結晶之形成不需要長時間，為效率性的。又，藉由設定為 1300°C 以下，因為二氧化矽部分之結晶構造化進行而阻礙鋰離子之往來，可成為作為負極材料之機能不會有下降之虞者。

此時，在本發明此欲予以碳被覆之矽－矽氧化物系複合體之粉末，為尚未摻雜有鋰。因此，即使是以 800°C 以上、特別是以 900°C 以上之高溫來進行熱CVD，亦可抑制SiC之形成。

在作為本發明之產生有機物氣體之原料所使用的有機物方面，特別是在非氧化性氣氛下，利用上述熱處理溫度熱分解而可生成碳（黑鉛）者來予以適宜地選擇。

例如，可舉例如甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丁烷、丁烯、戊烷、異丁烷、己烷、環己烷等之烴之單獨或是混合物、苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、乙苯、二苯基甲烷、萘、酚、甲酚、硝苯、氯苯、茚、香豆酮（cumarone）、吡啶、蔥、菲等之1環～3環之芳香族烴或此等之混合物。又，焦油蒸餾步驟所得到的氣體輕油、雜酚油、蔥油、輕油裂解焦油亦能以單獨或是混合物來予以使用。

進行此熱CVD處理之裝置，只要是使用具備有在非氧化性氣氛中用來將非處理物加熱之機構之反應裝置即可，無特別之限定。

例如，以連續法、批次法之處理為可能的，具體可因應該目的予以適當選擇流動層反應爐、回轉爐、豎型移動層反應爐、隧道爐、分批爐、旋轉窯等。

接著，將碳被覆後之粉末與氫化鋰及/或氫化鋰鋁進行混合。

此混合只要是使用能在乾燥氣氛下均一地混合之裝置即可，雖然無特別限定，但作為小型裝置可示例如滾筒混合機。

具體為，在乾燥空氣氣氛下之手套箱內，秤取分別指定量之已碳被覆之矽－矽氧化物系複合體粉末與氫化鋰及/或氫化鋰鋁粉末，置入不鏽鋼密閉容器中，安裝於滾筒混合機以室溫使回轉指定之時間，可混合成均一狀。

此鋰摻雜劑中為使用氫化鋰及/或氫化鋰鋁，若使用氫化鋰時，相較於使用同質量之氫化鋰鋁之情形，由於初

始效率會變高，故對於電池特性以使用氫化鋰為宜。又，亦可併用氫化鋰與氫化鋰鋁。其中，氫化鋰鋁，作為還原劑之市售品普遍地流通著，容易取得。

將金屬鋰等使用作為鋰摻雜劑時，由於鋰摻雜劑之反應性過高，除了要將混合在乾燥氣氛下以外，亦必須在氬等之惰性氣體氣氛下進行操作，若使用如本發明般之氫化鋰及/或氫化鋰鋁時，只要是在乾燥氣氛下進行混合即可，故格外地容易操作。

又，使用金屬鋰等時，產生連鎖性反應，形成灼熱狀態之危險性高，若成為灼熱狀態時，矽之結晶會過度成長，會有容量及循環耐久性變低狀況之問題，只要是氫化鋰及/或氫化鋰鋁時，由於反應會穩定地進行，因反應熱之溫度上昇為數十℃，不會變得灼熱，可容易地以工業性規模製造高容量且循環耐久性優異之負極材料。

接著，使用氫氧化鋰或氧化鋰等含有氧之摻雜劑時，會因為所製造的負極材料之矽氧化物之還原量不足，亦會具有放電容量下降之危險性，若為如本發明般之氫化鋰及/或氫化鋰鋁時，亦可確實地避開如此般之危險，可確實地製造高容量之負極材料。

尚，若殘留未反應的氫化鋰或氫化鋰鋁時，在電池特性、安全面均為不宜。

又，鋰摻雜反應為被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體與鋰摻雜劑之固體-固體反應，由於固體內之鋰之擴散速度一般為小，故鋰要完全、均一地侵入於被覆有碳之矽－

矽氧化物系複合體內部爲困難的。

在此，爲了安全，鋰之添加量，以填補全不可逆容量分（首次充放電之充電容量與放電容量之差）之量以下，即，較佳爲設定於 $\text{Li}/\text{O} \leq 1$ ，爲達如此，矽－矽氧化物系複合體是理所當然的，氫化鋰或氫化鋰鋁亦可使用粉末狀、塊狀等之型態予以供給，但佳爲使用粉末狀者。

之後，以溫度 200°C 以上 800°C 以下進行加熱，相對於粉末之摻雜量以成爲 $0.1 \sim 20$ 質量 % 般地使鋰摻雜於碳被覆後之粉末中。

藉由以 200°C 以上之溫度來進行鋰摻雜，可防止反應不足。又，藉由以 800°C 以下之溫度來進行，由於可防止矽－矽氧化物系複合體中矽結晶之成長進行至所需以上，故可確實防止在高負荷之容量下降，特別是循環耐久性之變低。即，可製造出高容量且循環耐久性更良好之非水電解質蓄電池用負極材料。

此上述鋰摻雜反應爲在惰性氣體氣氛下，且較佳爲使用具有加熱機構之反應裝置，除了使該加熱溫度以設定爲 200°C 以上 800°C 以下以外，詳細無特別限定。

例如，以連續法、批次法之處理爲可能的，具體可因應該目的予以適當選擇回轉爐、豎型移動層反應爐、隧道爐、分批爐、旋轉窯等。作爲小型裝置，可示例如管狀電氣爐。

更具體爲，在氫氣體流通下之石英管內，將上述混合物置入，以管狀電氣爐加熱至 $200^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ ，可藉由在指

定時間使產生反應來進行。

對於由氧化矽或矽－矽氧化物系複合體所構成的粉末，若於摻雜鋰後進行熱CVD處理時，因所摻雜的鋰之影響，碳會與矽進行反應生成SiC，導電率會下降、矽之結晶會過度成長，循環耐久性會劣化而電池特性會劣化。但，只要是如本發明般地在被覆碳後以低溫摻雜鋰，由於可充分地抑制在矽－矽氧化物系複合體與被覆碳之界面之SiC生成量或矽結晶之成長，可得到在作為負極時循環耐久性等電池特性為優異之負極材料。

因此，在作為使用非水電解質之蓄電池用負極材料使用時，具有大放電容量之同時，可得到循環耐久性良好，以及氧化矽及矽－矽氧化物系複合體之缺點之低初始效率為已改善的非水電解質蓄電池用負極材料。

如此般地，以本發明所得到的非水電解質蓄電池用負極材料，在作為非水電解質蓄電池之負極活性物質使用時，對於製造高容量、循環特性優異，且初始效率良好之優異的非水電解質蓄電池，特別是高性能之鋰離子蓄電池，為可具有大貢獻者。

此情形時，所得到的鋰離子蓄電池，在使用上述負極活性物質這一點為具有特徵，其他的正極、負極、電解質、分隔器等之材料及電池形狀等並未限定。

例如，作為正極活性物質，使用 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 等過渡金屬之氧化物及硫屬化合物等。

又，作為電解質，例如，使用過氯酸鋰等含有鋰鹽之非水溶液，作為非水溶媒可將碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、二甲氧基乙烷、 γ -丁內酯、2-甲基四氫呋喃等以單獨或組合2種以上予以使用。又，亦可使用其他各種的非水系電解質或固體電解質。

尚，若使用上述非水電解質蓄電池用負極材料來製作負極時，可於負極活性物質中添加黑鉛等之導電劑。

此情形時，導電劑之種類並無特別限定，只要是在所構成的電池中不會引起分解或變質之電子傳導性材料即可，具體可使用Al，Ti，Fe，Ni，Cu，Zn，Ag，Sn，Si等之金屬粉末或金屬纖維、或天然黑鉛、人造黑鉛、各種的焦炭粉末、中間相碳、氣相成長碳纖維、瀝青系碳纖維、PAN系碳纖維、各種樹脂鍛燒體等之黑鉛。

又，上述導電劑之添加量，在上述本發明之非水電解質蓄電池用負極材料與導電劑之混合物中，導電劑量較佳為1～60質量%（更佳為5～60質量%、特佳為10～50質量%、尤佳為20～50質量%）。

藉由將導電劑之添加量設定為1質量%以上，可避免無法承受伴隨著充放電之膨脹・收縮之危險。又，藉由設定為60質量%以下，可極力地降低充放電容量變小之危險性。

又，在導電劑中使用碳系者作為負極時，負極活性物質之全碳量較佳為5～90質量%（更佳為25～90質量%、特佳為30～50質量%）。

藉由設定為5質量%以上時，可成為能充分地承受住伴隨著充放電之膨脹・收縮。又，藉由設定為90質量%以下時，不會使充放電容量變小。

【實施方式】

〔實施例〕

以下，舉例實施例及比較例將本發明更具體地予以說明，惟，本發明並不限定下述實施例。

尚，在下述例之%示為質量%，平均粒子徑為作為藉由雷射繞射法之粒度分布測定之累積重量平均值（或中間徑） D_{50} 所測定之值。又，矽結晶之大小，為以Cu-K α 線之X射線繞射數據藉由Scherrer法所求得Si（111）面之晶粒之大小。

（實施例1）

將金屬矽與二氧化矽以莫耳比1：1進行混合，以100Pa之減壓下、1400℃使反應產生氧化矽之氣體，將此氣體以在50Pa之減壓下、900℃進行冷卻使析出，得到塊狀的生成物。接著，將此生成物以乾式球磨機進行粉碎，得到平均粒子徑5 μm 之粉末。

藉由化學分析，此粉末之組成為 $\text{SiO}_{0.95}$ ，藉由穿透式電子顯微鏡可觀察到矽以原子等級～微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造，且判別得知為矽－矽氧化物系複合體。此矽－矽氧化物系複合體之矽結晶大小為4nm。

對於此矽－矽氧化物系複合體粉末，以甲烷氣體作為原料，以 1000Pa 之減壓下、1100℃ 進行 5 小時之熱 CVD 處理，使粉末之表面被覆上碳。其結果，相對於包含被覆之整體粉末，被覆碳量為 5%。

其次，在乾燥空氣氣氛之手套箱內，將氫化鋰（和光純藥製試藥）之粉末 2.7g 置入於內容積約 500ml 之磁器製研鉢中予以粉碎後，追加上述被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末 28.4g（氫化鋰：矽－矽氧化物系複合體（碳除外）= 1：10（質量比）），進行攪拌・混合直到充分均一為止。

接著，將此混合物 29g 裝入於氧化鋁製 70ml 舟 (boat) 內，靜置於具備有內徑 50mm 之氧化鋁爐芯管之管狀電氣爐之爐芯管中央。然後，將氫氣體以每分鐘 2l 一邊予以通氣，一邊以每分鐘 5℃ 加熱至 600℃，在保持 1 小時後，予以放冷。

如此般所得到的非水電解質蓄電池用負極材料，鋰摻雜量為 8%。其中，藉由穿透式電子顯微鏡可觀察到矽以原子等級～微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造。

又，以 Cu-K α 線之 X 射線繞射可觀察到歸屬於矽與矽酸鋰之峰，矽結晶之大小為 10nm，可確認到抑制了矽結晶之成長。更，在 Cu-K α 線之 X 射線繞射中， $2\theta = 35.8 \pm 0.2^\circ$ 之歸屬於 SiC 之峰強度 $I(\text{SiC})$ ，與 $2\theta = 28.4 \pm 0.2^\circ$ 之歸屬於 Si 之峰強度 $I(\text{Si})$ 之比 $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) = 0$ ，可確認到抑制了 SiC 之生成。該 X 射線繞射圖譜如圖 1 所示。

(實施例 2)

在實施例 1 中，除了使用氫化鋰鋁作為鋰摻雜劑以外，以同樣之條件予以製作非水電解質蓄電池用負極材料，進行同樣之評價。

其結果，鋰摻雜量為 2%。其中，藉由穿透式電子顯微鏡可觀察到矽以原子等級～微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造。

又，以 Cu-K α 線之 X 射線繞射可觀察到歸屬於矽與矽酸鋰、以及鋁酸鋰之峰，矽結晶之大小為 10 nm，可確認到抑制了矽結晶之成長。更， $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) = 0$ ，可確認到抑制了 SiC 之生成。該 X 射線繞射圖譜如圖 2 所示。

(實施例 3)

將金屬矽與二氧化矽以莫耳比 1 : 1 進行混合，以 100 Pa 之減壓下、1400℃ 使反應產生氧化矽之氣體，使此氣體與將金屬矽加熱至 2000℃ 所產生之矽氣體予以混合，以 50 Pa 之減壓下、900℃ 進行冷卻使析出，得到塊狀的生成物。將此生成物以乾式球磨機進行粉碎，得到平均粒子徑 5 μm 之矽－矽氧化物系複合體粉末。

藉由化學分析，此矽－矽氧化物系複合體粉末之組成為 $\text{SiO}_{0.5}$ ，藉由穿透式電子顯微鏡可觀察到矽以原子等級～微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造，且判別得知為矽－矽氧化物系複合體。此矽－矽氧化物系複合體之矽結晶

大小為 5 nm。

將此矽－矽氧化物系複合體粉末以與實施例 1 為同樣之條件進行熱 CVD 處理，得到被覆碳量為 5% 之被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末。

接著，將此被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末除了以設定為氫化鋰：矽－矽氧化物系複合體（碳除外）＝ 1：20（質量比）以外，以與實施例 1 同樣之條件使與氫化鋰產生反應。

如此般所得到的非水電解質蓄電池用負極材料，鋰摻雜量為 5%。此粉末藉由穿透式電子顯微鏡可觀察到矽以原子等級～微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造。

又，以 Cu-K α 線之 X 射線繞射可觀察到歸屬於矽、矽酸鋰之峰，矽結晶之大小為 14 nm，可確認到抑制了矽結晶之成長。更， $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) = 0$ ，可確認到抑制了 SiC 之生成。

（實施例 4）

將金屬矽與二氧化矽以莫耳比 1：1 進行混合，以 100 Pa 之減壓下、1400℃ 使反應產生氧化矽之氣體，將此氣體與氧氣體以莫耳比 10：1 進行混合，以 50 Pa 之減壓下、900℃ 進行冷卻使析出，得到塊狀的生成物。接著，將此生成物以乾式球磨機進行粉碎，得到平均粒子徑 5 μm 之矽－矽氧化物系複合體粉末。

藉由化學分析，此矽－矽氧化物系複合體粉末之組成

為 $\text{SiO}_{1.5}$ ，藉由穿透式電子顯微鏡可觀察到矽以原子等級～微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造，且判別得知為矽－矽氧化物系複合體。此矽－矽氧化物系複合體之矽結晶大小為 3 nm。

將此矽－矽氧化物系複合體粉末以與實施例 1 為同樣之條件進行熱 CVD 處理，得到被覆碳量為 5 % 之被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末。

接著，將此被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末以與實施例 1 同樣之條件使與氫化鋰產生反應。

如此般所得到的非水電解質蓄電池用負極材料，藉由穿透式電子顯微鏡可觀察到矽以原子等級～微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造。

又，以 Cu-K α 線之 X 射線繞射可觀察到歸屬於矽酸鋰之峰，矽結晶之大小為 10 nm，可確認到抑制了矽結晶之成長。更， $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) = 0$ ，可確認到抑制了 SiC 之生成。

(實施例 5)

將金屬矽與二氧化矽以莫耳比 1 : 1 進行混合，以 100 Pa 之減壓下、1400℃ 使反應產生氧化矽之氣體，將此氣體以在 50 Pa 之減壓下、600℃ 進行冷卻使析出，得到塊狀的生成物。將此生成物以乾式球磨機進行粉碎，得到平均粒子徑 5 μm 之粉末。

藉由化學分析，此粉末之組成為 $\text{SiO}_{0.95}$ ，藉由穿透式

電子顯微鏡無法觀察到矽以原子等級～微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造，且判別得知為氧化矽(矽－矽氧化物中未產生不均化)。此氧化矽之Cu-K α 線之X射線繞射中，未觀察到Si(111)面之峰。

將此氧化矽粉末，除了將處理溫度設定為800℃、處理時間設定為120小時以外以與實施例1同樣之條件進行熱CVD處理，得到被覆碳量為5%之被覆有碳之粉末。

接著，將此被覆有碳之粉末以與實施例1同樣之條件使與氫化鋰產生反應。

如此般所得到的非水電解質蓄電池用負極材料，藉由穿透式電子顯微鏡可觀察到矽以原子等級～微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造。

又，以Cu-K α 線之X射線繞射可觀察到歸屬於矽、矽酸鋰之峰，矽結晶之大小為1nm，可確認到抑制了矽結晶之成長。更， $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) = 0$ ，可確認到抑制了SiC之生成。

(實施例6)

以與實施例1同樣之方法，得到矽結晶之大小為4nm之矽－矽氧化物系複合體粉末。

將此矽－矽氧化物系複合體粉末除了以處理溫度設定為1200℃、處理時間設定為2小時以外，以與實施例1同樣之條件進行熱CVD處理，得到被覆碳量為5%之被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末。

接著，將此被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末以與實施例1同樣之條件使與氫化鋰產生反應。

如此般所得到的非水電解質蓄電池用負極材料，藉由穿透式電子顯微鏡可觀察到矽以原子等級～微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造。

又，以Cu-K α 線之X射線繞射可觀察到歸屬於矽、矽酸鋰之峰，矽結晶之大小為23nm，可確認到抑制了矽結晶之成長。更， $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) = 0.019$ ，可確認到抑制了SiC之生成。

(實施例7)

以與實施例1同樣之方法，得到矽結晶之大小為4nm之矽－矽氧化物系複合體粉末。

將此矽－矽氧化物系複合體粉末以與實施例1同樣之條件進行熱CVD處理，得到被覆碳量為5%之被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末。

接著，將此被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末除了以反應溫度設定為300℃、反應時間設定為20小時以外，以與實施例1同樣之條件使與氫化鋰產生反應。

如此般所得到的非水電解質蓄電池用負極材料，藉由穿透式電子顯微鏡可觀察到矽以原子等級～微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造。

又，以Cu-K α 線之X射線繞射可觀察到歸屬於矽、矽酸鋰之峰，矽結晶之大小為9nm，可確認到抑制了矽結晶

之成長。更， $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) = 0$ ，可確認到抑制了SiC之生成。

（實施例8）

以與實施例1同樣之方法，得到矽結晶之大小為4nm之矽－矽氧化物系複合體粉末。

將此矽－矽氧化物系複合體粉末以與實施例1同樣之條件進行熱CVD處理，得到被覆碳量為5%之被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末。

接著，將此被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末除了以反應溫度設定為800℃、反應時間設定為10分鐘以外，以與實施例1同樣之條件使與氫化鋰產生反應。

如此般所得到的非水電解質蓄電池用負極材料，藉由穿透式電子顯微鏡可觀察到矽以原子等級～微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造。

又，以Cu-K α 線之X射線繞射可觀察到歸屬於矽、矽酸鋰之峰，矽結晶之大小為25nm，可確認到抑制了矽結晶之成長。更， $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) = 0$ ，可確認到抑制了SiC之生成。

（實施例9）

以與實施例1同樣之方法，得到矽結晶之大小為4nm之矽－矽氧化物系複合體粉末。

將此矽－矽氧化物系複合體粉末以與實施例1同樣之

條件進行熱CVD處理，得到被覆碳量為5%之被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末。

接著，將此被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末除了以設定為氫化鋰：矽－矽氧化物系複合體（碳除外）＝1：100（質量比）以外，以與實施例1同樣之條件使與氫化鋰產生反應。

如此般所得到的非水電解質蓄電池用負極材料之鋰摻雜量為1%。尚，此負極材料藉由穿透式電子顯微鏡可觀察到矽以原子等級～微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造。

又，以Cu-K α 線之X射線繞射可觀察到歸屬於矽、矽酸鋰之峰，矽結晶之大小為8nm，可確認到抑制了矽結晶之成長。更， $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) = 0$ ，可確認到抑制了SiC之生成。

（實施例10）

以與實施例4同樣之方法，得到組成為 $\text{SiO}_{1.5}$ ，矽結晶之大小為3nm之矽－矽氧化物系複合體粉末。

將此矽－矽氧化物系複合體粉末以與實施例1同樣之條件進行熱CVD處理，得到被覆碳量為5%之被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末。

接著，將此被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末除了以設定為氫化鋰：矽－矽氧化物系複合體（碳除外）＝1：4（質量比）以外，以與實施例1同樣之條件使與氫化

鋰產生反應。

如此般所得到的非水電解質蓄電池用負極材料之鋰摻雜量為16%。尚，此粉末藉由穿透式電子顯微鏡可觀察到矽以原子等級～微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造。

又，以Cu-K α 線之X射線繞射可觀察到歸屬於矽、矽酸鋰之峰，矽結晶之大小為30nm，可確認到抑制了矽結晶之成長。更， $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) = 0.008$ ，可確認到抑制了SiC之生成。

(實施例11)

以與實施例1同樣之方法，得到矽結晶之大小為4nm之矽－矽氧化物系複合體粉末。

將此矽－矽氧化物系複合體粉末除了以處理時間設定為1小時以外，以與實施例1同樣之條件進行熱CVD處理，得到被覆碳量為1%之被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末。

接著，將此被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末以與實施例1同樣之條件使與氫化鋰產生反應。

如此般所得到的非水電解質蓄電池用負極材料，藉由穿透式電子顯微鏡可觀察到矽以原子等級～微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造。

又，以Cu-K α 線之X射線繞射可觀察到歸屬於矽、矽酸鋰之峰，矽結晶之大小為10nm，可確認到抑制了矽結晶之成長。更， $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) = 0$ ，可確認到抑制了SiC

之生成。

(實施例 12)

以與實施例 1 同樣之方法，得到矽結晶之大小為 4 nm 之矽－矽氧化物系複合體粉末。

將此矽－矽氧化物系複合體粉末除了以處理時間設定為 63 小時以外，以與實施例 1 同樣之條件進行熱 CVD 處理，得到被覆碳量為 40 % 之被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末。

接著，將此被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末以與實施例 1 同樣之條件使與氫化鋰產生反應。

如此般所得到的非水電解質蓄電池用負極材料，藉由穿透式電子顯微鏡可觀察到矽以原子等級～微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造。

又，以 Cu-K α 線之 X 射線繞射可觀察到歸屬於矽、矽酸鋰之峰，矽結晶之大小為 13 nm，可確認到抑制了矽結晶之成長。更， $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) = 0.011$ ，可確認到抑制了 SiC 之生成。

(比較例 1)

以與實施例 1 同樣之方法，得到矽結晶之大小為 4 nm 之矽－矽氧化物系複合體粉末。

將此矽－矽氧化物系複合體粉末以與實施例 1 同樣之條件進行熱 CVD 處理，得到被覆碳量為 5 % 之被覆有碳之

矽－矽氧化物系複合體粉末。此矽－矽氧化物系複合體之矽結晶大小為7nm。

未將鋰摻雜於此，以原樣地製作成非水電解質蓄電池用負極材料。

（比較例2）

在實施例1中，除了將進行熱CVD步驟（以1100℃、5小時）與鋰摻雜步驟（使用氫化鋰，以氫化鋰：矽－矽氧化物系複合體＝1：10、600℃加熱，保持1小時）順序予以顛倒以外，使用同樣之條件製作非水電解質蓄電池用負極材料，進行同樣之評價。

所得到的非水電解質蓄電池用負極材料之Cu-K α 線之X射線繞射結果，矽結晶之大小為37nm，判別得知因鋰之關係相當地促進了矽結晶之成長。

又， $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) = 0.034$ ，確認到SiC之多量之生成。該X射線繞射圖譜如圖3所示。在圖3中，可觀察到基於SiC之峰。

（比較例3）

以與實施例1同樣之方法，得到矽結晶之大小為4nm之矽－矽氧化物系複合體粉末。

將此矽－矽氧化物系複合體粉末以與實施例1同樣之條件進行熱CVD處理，得到被覆碳量為5%之被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末。

接著，在氬氣氛之手套箱內將此被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末28.4g置入於200g玻璃瓶中，進而加入FMC公司製安定化鋰粉SLMP2.7g，蓋上蓋子以手振動予以均一地混合。

將此混合物置入於內容積為1000ml之鐵製研鉢中，以研杵進行攪拌之際，因為在由研杵與研鉢表面之接觸部附近產生伴隨發光之灼熱反應，使用刮勺將周邊部之未反應部移動至其上方，最終使此反應在整體研鉢中以均一遍及地產生反應。接著充分地冷卻後，將生成物充分地予以碎解，自手套箱中取出。

如此般所得到的非水電解質蓄電池用負極材料之矽結晶之大小為81nm，判別得知矽結晶之成長變大。

（比較例4）

以與實施例1同樣之方法，得到矽結晶之大小為4nm之矽－矽氧化物系複合體粉末。

將此矽－矽氧化物系複合體粉末以與實施例1同樣之條件進行熱CVD處理，得到被覆碳量為5%之被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末。

接著，在乾燥空氣氣氛之手套箱內將氫氧化鋰（和光純藥製試藥）粉末2.7g置入於內容積約500ml之磁器製研鉢中予以粉碎後，追加上述被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末28.4g，進行攪拌・混合直到充分均一為止。

將此混合物29g裝入氧化鋁製70ml舟內，靜置於具備

有內徑 50mm 之氧化鋁爐芯管之管狀電氣爐之爐芯管中央。將氫氣體以每分鐘 2L 一邊予以通氣，一邊以每分鐘 5℃ 加熱至 900℃，在保持 1 小時後，予以放冷。

如此般所得到的非水電解質蓄電池用負極材料之矽結晶之大小為 68nm，判別得知矽結晶之成長變大。

(比較例 5)

除了將金屬矽之加熱溫度設定為 2100℃ 以外，藉由與實施例 3 同樣之方法得到組成為 $\text{SiO}_{0.3}$ 之矽－矽氧化物系複合體粉末。

將此矽－矽氧化物系複合體粉末以與實施例 1 同樣之條件進行熱 CVD 處理，得到被覆碳量為 5% 之被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末。

接著，將此被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末除了以設定為氫化鋰：矽－矽氧化物系複合體（碳除外）＝ 1：20（質量比）以外，以與實施例 1 同樣之條件使與氫化鋰產生反應，得到非水電解質蓄電池用負極材料。

(比較例 6)

除了將氧化矽氣體與氧氣體之莫耳比設定為 10：2 以外，藉由與實施例 4 同樣之方法得到組成為 $\text{SiO}_{1.7}$ 之矽－矽氧化物系複合體粉末。

將此矽－矽氧化物系複合體粉末以與實施例 1 同樣之條件進行熱 CVD 處理，得到被覆碳量為 5% 之被覆有碳之

矽－矽氧化物系複合體粉末。

接著，將此被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末以與實施例1同樣之條件使與氫化鋰產生反應，得到非水電解質蓄電池用負極材料。

（比較例7）

以與實施例5同樣之方法得到氧化矽粉末（矽－矽氧化物未產生不均化）。

將此氧化矽粉末除了以處理溫度設定為750℃、處理時間設定為200小時以外，以與實施例1同樣之條件進行熱CVD處理，得到被覆碳量為5%之被覆有碳之粉末。

接著，將此被覆有碳之粉末除了以反應溫度設定為300℃、反應時間設定為20小時以外，以與實施例1同樣之條件使與氫化鋰產生反應。

如此般所得到的非水電解質蓄電池用負極材料之鋰摻雜量為8%。此粉末之矽結晶之大小為0.4nm，判別得知矽結晶並未充分地成長。

（比較例8）

以與實施例1同樣之方法，得到矽結晶之大小為4nm之矽－矽氧化物系複合體粉末。

將此矽－矽氧化物系複合體粉末除了以處理溫度設定為1350℃、處理時間設定為40分鐘以外，與實施例1同樣之條件進行熱CVD處理，得到被覆碳量為5%之被覆有碳

之矽－矽氧化物系複合體粉末。

接著，將此被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末以與實施例1同樣之條件使與氫化鋰產生反應。

如此般所得到的非水電解質蓄電池用負極材料之矽結晶之大小為52nm，判別得知矽結晶之成長變大。

（比較例9）

以與實施例1同樣之方法，得到矽結晶之大小為4nm之矽－矽氧化物系複合體粉末。

將此矽－矽氧化物系複合體粉末以與實施例1同樣之條件進行熱CVD處理，得到被覆碳量為5%之被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末。

接著，將此被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末除了以加熱溫度設定為100℃、加熱時間設定為40小時以外，以與實施例1同樣之條件使與氫化鋰進行加熱。

如此般所得到的非水電解質蓄電池用負極材料之鋰摻雜量為0%，判別得知未產生鋰摻雜反應。

（比較例10）

以與實施例1同樣之方法，得到矽結晶之大小為4nm之矽－矽氧化物系複合體粉末。

將此矽－矽氧化物系複合體粉末以與實施例1同樣之條件進行熱CVD處理，得到被覆碳量為5%之被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末。

接著，將此被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末除了以反應溫度設定為 900°C 、反應時間設定為10分鐘以外，以與實施例1同樣之條件使與氫化鋰產生反應。

如此般所得到的非水電解質蓄電池用負極材料之矽結晶之大小為 85nm ，判別得知矽結晶之成長變大。

（比較例11）

以與實施例1同樣之方法，得到矽結晶之大小為 4nm 之矽－矽氧化物系複合體粉末。

將此矽－矽氧化物系複合體粉末以與實施例1同樣之條件進行熱CVD處理，得到被覆碳量為5%之被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末。

接著，將此被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末除了以設定為氫化鋰：矽－矽氧化物系複合體（碳除外）＝1：2000（質量比）以外，以與實施例1同樣之條件使與氫化鋰產生反應。

如此般所得到的非水電解質蓄電池用負極材料之鋰摻雜量為0.05%。

（比較例12）

以與實施例4同樣之方法，得到組成為 $\text{SiO}_{1.5}$ 矽結晶之大小為 3nm 之矽－矽氧化物系複合體粉末。

將此矽－矽氧化物系複合體粉末以與實施例1同樣之條件進行熱CVD處理，得到被覆碳量為5%之被覆有碳之

矽－矽氧化物系複合體粉末。

接著，將此被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末除了以設定為氫化鋰：矽－矽氧化物系複合體（碳除外）＝2：5（質量比）以外，以與實施例1同樣之條件使與氫化鋰產生反應。

如此般所得到的非水電解質蓄電池用負極材料之鋰摻雜量為23%。

（比較例13）

以與實施例1同樣之方法，得到矽結晶之大小為4nm之矽－矽氧化物系複合體粉末。

將此矽－矽氧化物系複合體粉末除了以處理時間設定為96小時以外，與實施例1同樣之條件進行熱CVD處理，得到被覆碳量為50%之被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末。

接著，將此被覆有碳之矽－矽氧化物系複合體粉末以與實施例1同樣之條件使與氫化鋰產生反應，得到非水電解質蓄電池用負極材料。

〔電池評價〕

在作為鋰離子蓄電池負極活性物質之評價，所有的實施例及比較例均相同地使用以下之方法，程序予以進行。

首先，在所得的非水電解質蓄電池用負極材料20g中加入鱗片狀黑鉛粉（平均粒子徑 $D_{50} = 5\mu\text{m}$ ），使鱗片狀黑

鉛之碳與非水電解質蓄電池用負極材料之被覆碳合計成為42%般地，製造混合物。

將信越化學工業（股）製黏合劑KSC-4011以固形物換算為10%加入於此混合物中，在20℃以下之溫度製成漿料。更，加入N-甲基吡咯啉酮進行黏度調整，迅速地將此漿料以厚度20 μm 塗佈於銅箔上，以120℃乾燥1小時後，藉由輥壓機加壓形成電極，最後沖壓成2 cm^2 製作成負極。在此，測量負極之質量，由此扣除銅箔、鱗片狀黑鉛、黏合劑之質量求得負極材料之質量。

接著，為了評價所得到負極之充放電特性，對極為使用鋰箔，作為非水電解質為使用將六氟磷酸鋰以1莫耳/L之濃度溶解於碳酸乙烯酯與1,2-二甲氧基乙烷為1/1（體積比）混合液之非水電解質溶液，分隔器為使用厚度為30 μm 之聚乙烯製多微孔質薄膜，製作成為評價用鋰離子蓄電池。

然後將已製作的鋰離子蓄電池於室溫放置一晚後，使用蓄電池充放電試驗裝置（（股）nagano製），在室溫下，將測試晶胞以1.5mA之定電流進行充電直到電壓達到5mV為止，在達到5mV後，將晶胞電壓保持在5mV般地使電流減少來進行充電。接著，在電流值低於200 μA 之時間點結束充電。放電為以0.6mA之定電流予以進行，在晶胞電壓超過2.0V之時間點結束放電。

由如此般所得到的充電及放電容量扣除鱗片狀黑鉛粉之充電及放電容量，求得負極材料每單位質量之充電及放

電容量。

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

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

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

$$\text{容量保持率 (\%)} = \frac{\text{循環50次後負極材料之放電容量 (mAh)}}{\text{首次負極材料之放電容量 (mAh)}} \times 100$$

以上述之方法將實施例1-12及比較例1-13之非水電解質蓄電池用負極材料評價之結果如表1所示。

【表1】

	每質量之容量 (mAh/g)	初始效率 (%)	容量保持率 (%)	結果
實施例 1	1370	85	89	良好
實施例 2	1430	76	89	良好
實施例 3	1990	91	81	良好
實施例 4	950	72	93	良好
實施例 5	1320	83	90	良好
實施例 6	1400	85	82	良好
實施例 7	1360	85	89	良好
實施例 8	1380	84	83	良好
實施例 9	1480	73	89	良好
實施例 10	850	95	90	良好
實施例 11	1420	85	85	良好
實施例 12	870	85	93	良好
比較例 1	1500	66	90	初始效率非常地低
比較例 2	1320	84	35	循環耐久性非常地差
比較例 3	1380	87	58	循環耐久性差
比較例 4	1170	74	63	循環耐久性差
比較例 5	2310	97	54	循環耐久性差
比較例 6	780	68	93	容量小
比較例 7	1260	69	91	初始效率低
比較例 8	1390	86	66	循環耐久性差
比較例 9	1500	66	89	初始效率非常地低
比較例 10	1250	84	54	循環耐久性差
比較例 11	1490	69	90	初始效率低
比較例 12	730	65	53	循環耐久性差
比較例 13	690	85	93	容量小

如表 1 所示般，在以原子等級及 / 或微結晶狀態分散於矽氧化物中之矽之粒子徑、Si/O 之莫耳比、相對於矽－矽氧化物系複合體之碳被膜之被覆量、相對於矽－矽氧化物系複合體之鋰摻雜量、 $I(\text{SiC})/I(\text{Si})$ 均為滿足本發明之值之實施例 1-13 之負極材料，判別得知每質量之容量・初始效率・50 循環後之容量保持率（循環耐久性）均為成為良好之值。

相較於此，未摻雜鋰之比較例 1 之初始效率非常地差，又，於鋰摻雜後碳被覆之 $I(\text{SiC})/I(\text{Si})$ 之值為較

0.03 為大的比較例 2，雖然每質量之容量或初始效率並不成問題，但相較於其他的負極材料循環耐久性非常地差，SiC 之生成量多，判別得知在作為負極材料之特性為具有問題。

又，比較例 3-13，除了未產生鋰摻雜反應之比較例 9 以外，由於在碳被覆後有進行鋰之摻雜，抑制了 SiC 之發生，雖然循環耐久性在相較於如以往的比較例 2 為來的佳，但因為未滿足在本發明所規定之各條件，該結果相較於實施例為差。以下為個別說明。

鋰摻雜劑為使用鋰粉之比較例 3，因鋰摻雜步驟之灼熱反應而使矽之結晶粒子成長變得過多，成為循環耐久性差者。接著，鋰摻雜劑為使用氫氧化鋰之比較例 4，鋰摻雜處理必須為高溫，由於負極材料中矽結晶之尺寸過度成長，故成為循環耐久性差者。

接下來，矽－矽氧化物系複合體中氧為不足（較 0.5 為少）的比較例 5，其循環耐久性為差；氧為過多（較 1.6 為多）的比較例 6，雖然其循環耐久性為良好者，但容量變小。

又，矽之結晶成長為不足（矽之粒子徑未滿 0.5 nm）的比較例 7，判別得知初始效率為低；結晶為過大（矽之粒子徑較 50 nm 為大）的比較例 8，判別得知循環耐久性為差。

更，鋰摻雜處理之加熱溫度為較 200℃ 為低的比較例 9，並未產生鋰摻雜反應，初始效率為低；加熱溫度為較

800℃ 爲高的比較例 10，矽之結晶成長變大，循環耐久性變差。

其次，鋰摻雜量爲少（未滿 0.1 質量 %）的比較例 11，初始效率爲低；鋰摻雜量爲多（較 20 質量 % 爲多）的比較例 12，由於鋰摻雜量多之關係反應性高，在電池製作之際與黏合劑產生密著性不良，結果爲循環耐久性變差。

又，碳被覆量爲多（40 質量 % 以上）的比較例 13，雖然循環耐久性爲良好者，但由於所摻雜鋰之矽－矽氧化物系複合體之比例少之關係，容量本身爲少。

尚，本發明並不限定於上述實施型態。上述實施型態僅爲例示，任何與記載於本發明之申請專利範圍之技術思想爲具有實質上相同之構成，並能產生同樣之作用效果者，皆包含於本發明之技術範圍內。

【圖式簡單說明】

〔圖 1〕表示實施例 1 之非水電解質蓄電池用負極材料之 X 射線繞射圖譜之圖。

〔圖 2〕表示實施例 2 之非水電解質蓄電池用負極材料之 X 射線繞射圖譜之圖。

〔圖 3〕表示比較例 2 之非水電解質蓄電池用負極材料之 X 射線繞射圖譜之圖。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100111286

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

※申請日：100 年 03 月 31 日

※IPC 分類：H01M 4/1395 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

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

二、中文發明摘要：

本發明之課題係以提供一種非水電解質蓄電池用負極材料之製造方法，其係使初始效率及循環耐久性為較以往更為優異之矽氧化物系負極材料，即使是以工業性規模亦能安全且容易地量產（製造）。

解決課題之技術手段為在由一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) 所示之氧化矽與矽－矽氧化物系複合體之至少一方所構成粉末之表面，在有機物氣體及/或蒸氣之氣氛下，藉由溫度 800°C 以上 1300°C 以下之熱 CVD 處理，使被覆量相對於粉末以成為 $1 \sim 40$ 質量% 般地進行碳被覆，並將碳被覆後之粉末與氫化鋰及/或氫化鋰鋁混合後，以溫度 200°C 以上 800°C 以下進行加熱，相對於粉末使摻雜量以成為 $0.1 \sim 20$ 質量% 般地將鋰摻雜於碳被覆後之粉末中；該矽－矽氧化物系複合體為具有粒子徑為 50nm 以下之矽以原子等級及/或微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造，且 Si/O 之莫耳比為 $1/0.5 \sim 1.6$ 。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1.一種非水電解質蓄電池用負極材料，其係使用非水電解質之蓄電池用負極材料，其特徵為至少由矽－矽氧化物系複合體與相對於該矽－矽氧化物系複合體以被覆量為1～40質量％被覆於該矽－矽氧化物系複合體表面上之碳被膜所構成；該矽－矽氧化物系複合體為具有粒子徑為0.5～50nm之矽以原子等級及/或微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造，且Si/O之莫耳比為1/0.5～1.6；

至少相對於前述矽－矽氧化物系複合體以0.1～20質量％之摻雜量摻雜鋰，且，在Cu-K α 線之X射線繞射中， $2\theta = 35.8 \pm 0.2^\circ$ 之歸屬於SiC之峰強度I(SiC)，與 $2\theta = 28.4 \pm 0.2^\circ$ 之歸屬於Si之峰強度I(Si)之比I(SiC)/I(Si)，滿足 $I(\text{SiC})/I(\text{Si}) \leq 0.03$ 之關係。

2.如申請專利範圍第1項之非水電解質蓄電池用負極材料，其中，前述非水電解質蓄電池用負極材料進而在前述Cu-K α 線之X射線繞射中觀察到歸屬於鋁酸鋰之峰。

3.一種鋰離子蓄電池，其係至少由正極、負極及鋰離子導電性之非水電解質所構成，其特徵為

在前述負極中使用如申請專利範圍第1或2項之非水電解質蓄電池用負極材料。

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

在由一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) 所示之氧化矽與矽－

矽氧化物系複合體之至少一方所構成粉末之表面，在有機物氣體及/或蒸氣之氣氛下，藉由溫度 800°C 以上 1300°C 以下之熱CVD處理，使被覆量相對於該粉末以成為 $1\sim 40$ 質量％般地進行碳被覆，

並將該碳被覆後之粉末與氫化鋰及/或氫化鋰鋁混合後，以溫度 200°C 以上 800°C 以下進行加熱，相對於前述粉末使摻雜量以成為 $0.1\sim 20$ 質量％般地將鋰摻雜於前述碳被覆後之粉末中；

該矽－矽氧化物系複合體為具有粒子徑為 50nm 以下之矽以原子等級及/或微結晶狀態分散於矽氧化物中之構造，且 Si/O 之莫耳比為 $1/0.5\sim 1.6$ 。

圖1

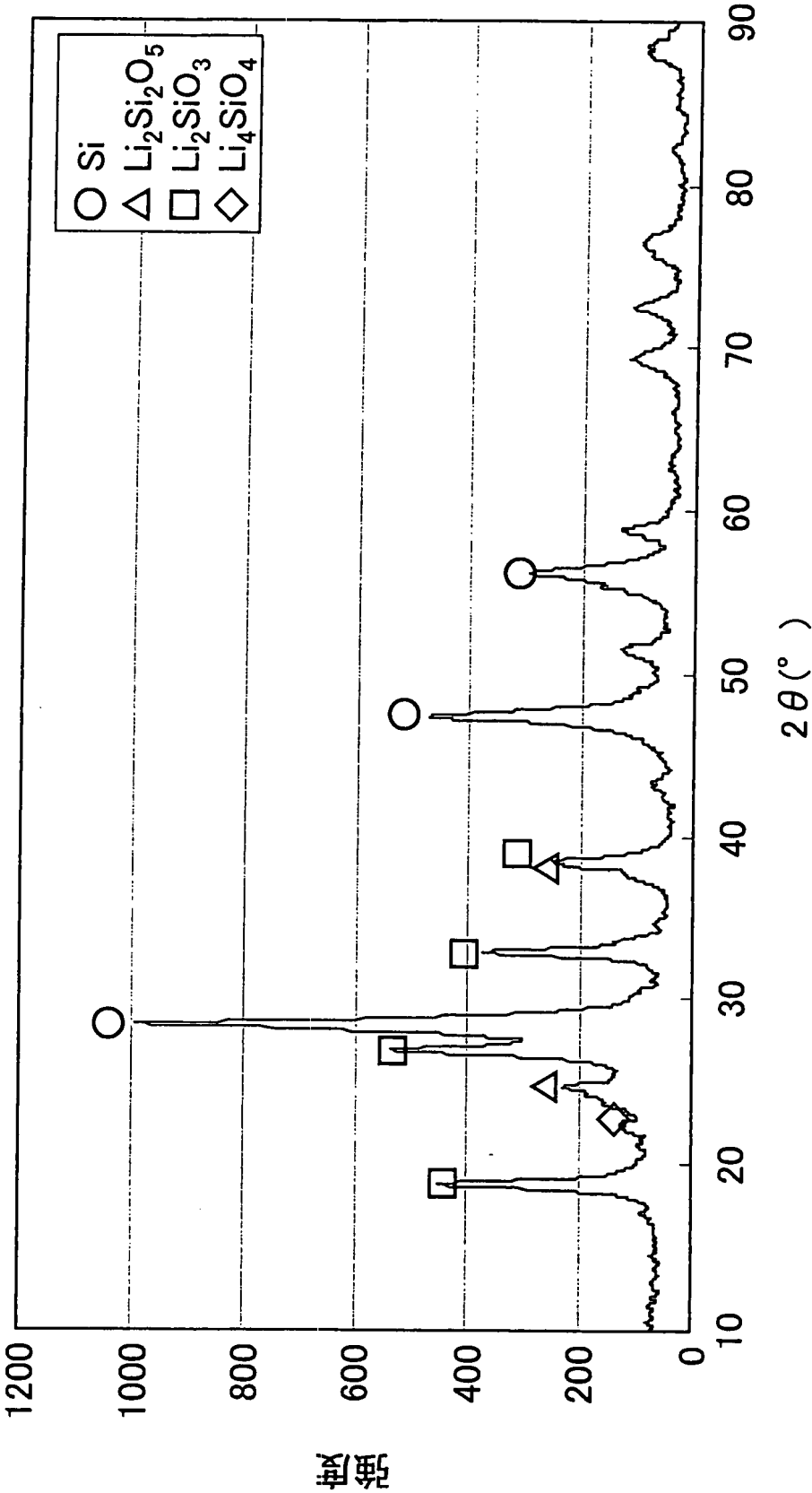


圖2

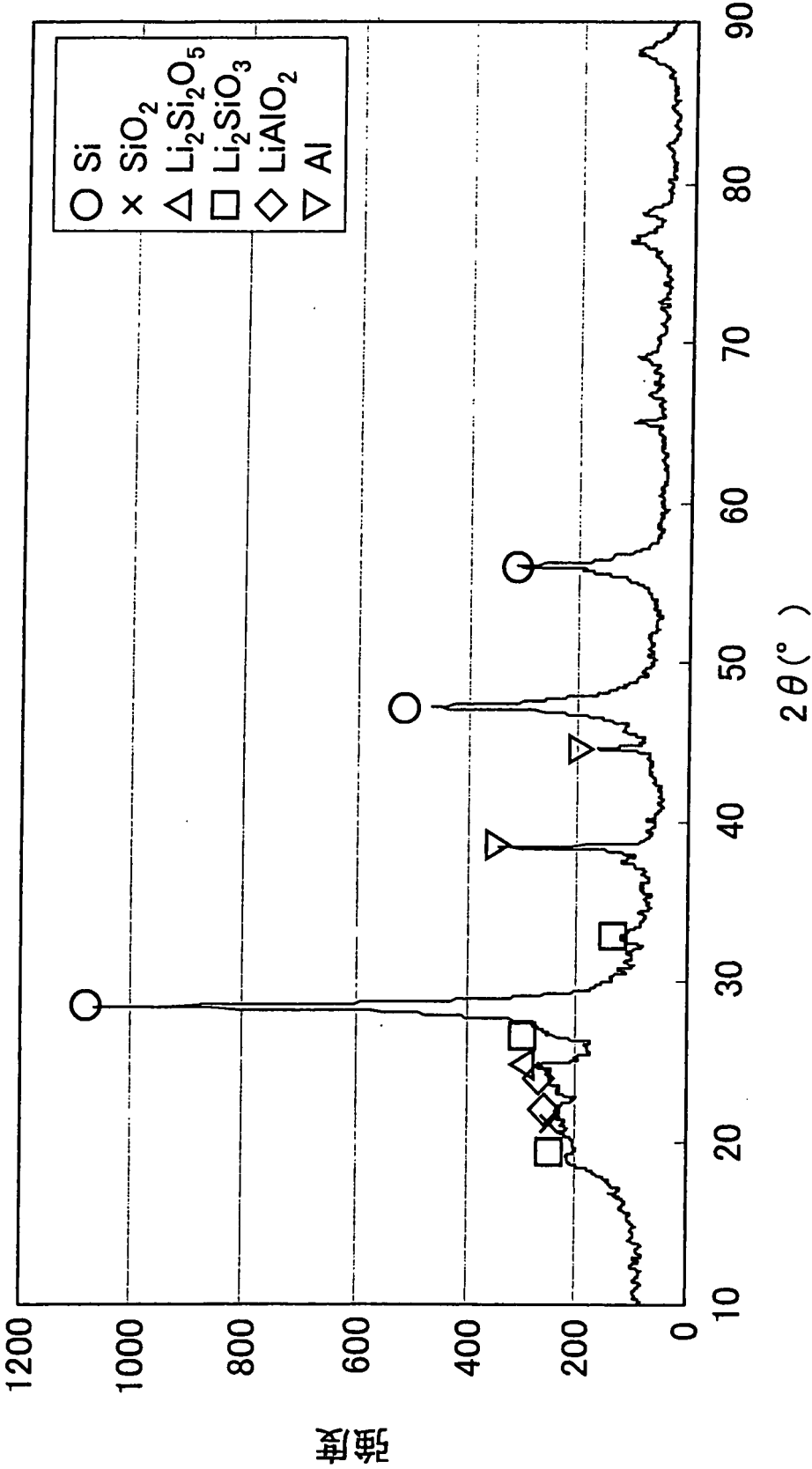
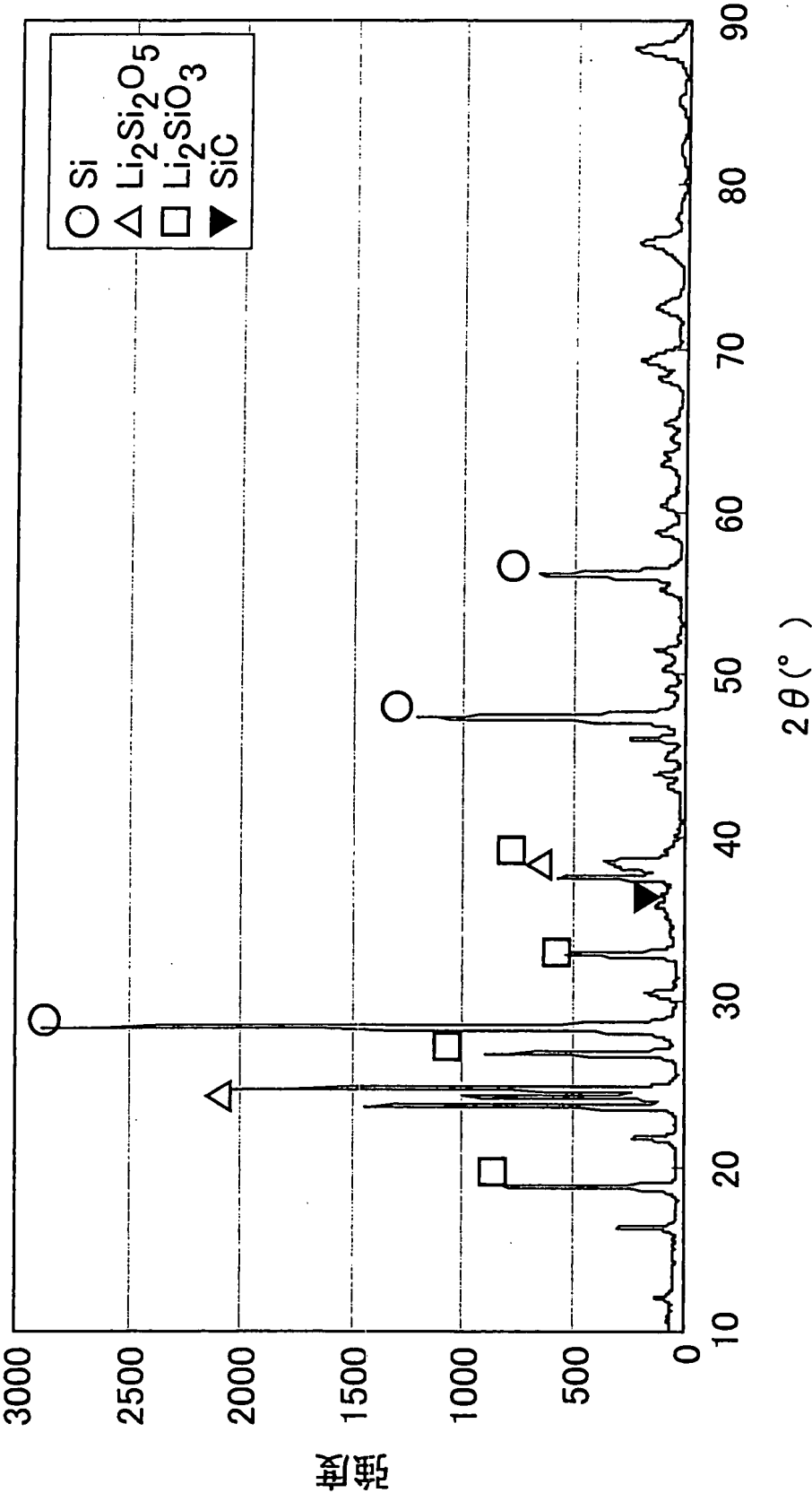


圖3



三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無