



(21)申請案號：105136358

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 09 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/36 (2006.01)**H01M4/48 (2010.01)**H01M4/62 (2006.01)**H01M4/66 (2006.01)**H01M4/02 (2006.01)**H01M10/0525 (2010.01)*

(30)優先權：2015/11/20 日本

2015-227293

(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：廣瀨貴一 HIROSE, TAKAKAZU (JP)；加茂博道 KAMO, HIROMICHI (JP)；吉川
博樹 YOSHIKAWA, HIROKI (JP)

(74)代理人：李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：6 共 52 頁

(54)名稱

負極活性物質、負極電極、鋰離子二次電池、非水電解質二次電池用負極材料的製造方法、以及鋰
離子二次電池的製造方法

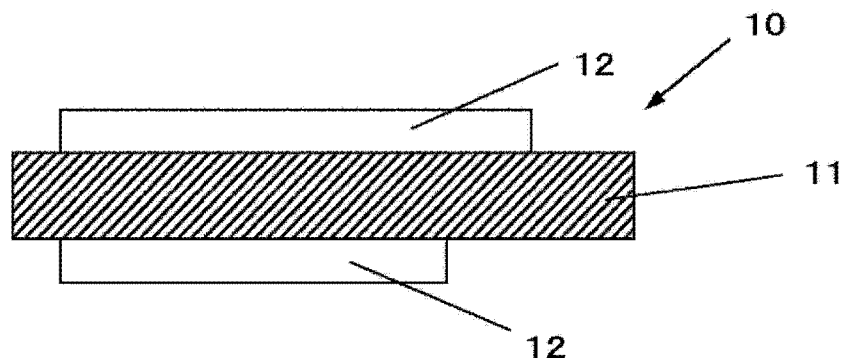
(57)摘要

本發明提供一種負極活性物質，其包含負極活性物質粒子，該負極活性物質的特徵在於：前述負極活性物質粒子含有由 SiO_x 表示的矽化合物，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ，並且，當利用原子探針法測定前述負極活性物質粒子並將利用該原子探針法所獲得的矽 75% 等濃度面定義為矽晶粒的晶界面時，在前述負極活性物質粒子的粒子中心部，前述矽晶粒的平均粒徑是在 0.25 奈米～5 奈米的範圍內。藉此，提供一種負極活性物質，其在作為二次電池的負極活性物質來使用時，可增加電池容量並提升循環特性。

無

指定代表圖：

第 1 圖



符號簡單說明：

10 . . . 負極

11 . . . 負極集電體

12 . . . 負極活性物
質層



201733191

申請日: 105/11/09

IPC分類:

【發明摘要】

【中文發明名稱】負極活性物質、負極電極、鋰離子二次電池、非水電解質

二次電池用負極材料的製造方法、以及鋰離子二次電池的製造方法

H01M 4/36 (2006.01)**H01M 4/48** (2010.01)**H01M 4/62** (2006.01)**H01M 4/66** (2006.01)**H01M 4/02** (2006.01)**H01M 10/0525** (2010.01)

【英文發明名稱】無

【中文】本發明提供一種負極活性物質，其包含負極活性物質粒子，該負極活性物質的特徵在於：前述負極活性物質粒子含有由 SiO_x 表示的矽化合物，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ，並且，當利用原子探針法測定前述負極活性物質粒子並將利用該原子探針法所獲得的矽75%等濃度面定義為矽晶粒的晶界面時，在前述負極活性物質粒子的粒子中心部，前述矽晶粒的平均粒徑是在0.25奈米～5奈米的範圍內。藉此，提供一種負極活性物質，其在作為二次電池的負極活性物質來使用時，可增加電池容量並提升循環特性。

【英文】無

【指定代表圖】第1圖

【代表圖之符號簡單說明】

10 負極

11 負極集電體

12 負極活性物質層

201733191

申請案號：

申請日：

IPC 分類：

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】負極活性物質、負極電極、鋰離子二次電池、非水電解質二次電池用負極材料的製造方法、以及鋰離子二次電池的製造方法

【英文發明名稱】無

【技術領域】

【0001】 本發明關於負極活性物質、負極電極、鋰離子二次電池、非水電解質二次電池用負極材料的製造方法、以及鋰離子二次電池的製造方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，以行動終端（mobile terminal）等為代表的小型電子機器廣泛普及，而強力要求進一步小型化、輕量化及長壽化。針對這種市場要求，推進了一種二次電池的開發，該二次電池特別小型且輕量，並且能夠獲得高能量密度。此二次電池的應用不限定於小型電子機器，對於以汽車等為代表的大型電子機器、以房屋等為代表的蓄電系統的應用也正在研究之中。

【0003】 其中，鋰離子二次電池易於實行小型化及高容量化，並且，能夠獲得比鉛電池、鎳鎘電池更高的能量密度，因此備受期待。

【0004】 上述鋰離子二次電池具備正極及負極、隔板還有電解液，而負極含有與充放電反應相關的負極活性物質。

【0005】 作為此負極活性物質，廣泛使用碳系活性物質，另一方面，根據來自最近的市場要求，謀求進一步提升電池容量。為了提升電池容量，正在研究使用矽作為負極活性物質材料。其原因在於，矽的理論容量（ 4199 mA h/g ）比石墨的理論容量（ 372 mA h/g ）大了10倍以上，因此可以期待大幅提升電池容量。作為負極活性物質的矽材料的開發，不僅針對矽單質（simple substance），針對以合金、氧化物等為代表的化合物等也正在研究當中。又，關於活性物質的形狀，從由碳系活性物質所實施的標準塗布型到直接沉積在集電體上的一體型皆有研究。

【0006】 然而，作為負極活性物質，若使用矽作為主要材料，則負極活性物質在充放電時會膨脹和收縮，因此，主要在負極活性物質的表層附近會變得容易碎裂。又，在活性物質內部會生成離子性物質，於是負極活性物質會變成容易碎裂的物質。負極活性物質的表層碎裂會造成產生新生表面，於是負極活性物質的反應面積會增加。此時，因為在新生表面會發生電解液的分解反應，並且在新生表面會形成電解液的分解物也就是被膜，故會消耗電解液。因此，電池的循環特性會變得容易降低。

【0007】 迄今為止，為了提升電池的初始效率和循環特性，針對將矽材料作為主要材料的鋰離子二次電池用負極材料、電極結構進行了各種研究。

【0008】 具體而言，為了獲得良好的循環特性和高安全性，使用氣相法來同時沉積矽和非晶二氧化矽（例如，參照專利文獻1）。又，為了獲得高電池容量和安全性，在矽氧化物粒子的表層設置碳材料（導電材料）（例如，參照專利文獻2）。進一步，為了改善循環特性並且獲得高輸入輸出特性，製作含有矽和氧之活性物質，並且在集電體附近形成氧比率較高的活性物質層（例如，參照專利文獻3）。又，為了提升循環特性，使矽活性物質中含有氧，並以成為下述的方式來形成：平均含氧量為40原子%以下，並且在集電體附近的含氧量較多（例如，參照專利文獻4）。

【0009】 又，為了改善初次充放電效率，使用含有矽（Si）相、 SiO_2 、 M_yO 金屬氧化物之奈米複合物（例如，參照專利文獻5）。又，為了改善循環特性，將 SiO_x （ $0.8 \leq x \leq 1.5$ ，粒徑範圍＝1微米～50微米）與碳材料混合並進行高溫煅燒（例如，參照專利文獻6）。又，為了改善循環特性，將負極活性物質中的氧相對於矽的莫耳比設為0.1～1.2，並將活性物質控制成在集電體界面附近的莫耳比的最大值與最小值之差值成為0.4以下的範圍內（參照例如專利文獻7）。又，為了提升電池的負載特性，使用包含鋰之金屬氧化物（例如，參照專利文獻8）。又，為了改善循環特性，在矽材料表層形成矽烷化合物等疏水層（例如，參照專利文獻9）。又，為了改善循環特性，使用氧化矽，並在其表層形成石墨被膜，藉此賦予導電性

(例如，參照專利文獻10)。在專利文獻10中，關於由與石墨被膜相關的拉曼光譜(Raman spectrum)所獲得的位移值，在 1330 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 處出現寬峰，並且該等的強度比 I_{1330}/I_{1580} 為 $1.5 < I_{1330}/I_{1580} < 3$ 。又，為了高電池容量、改善循環特性，使用一種粒子，該粒子具有分散於二氧化矽中的矽微晶相(例如，參照專利文獻11)。又，為了使過充電、過放電的特性提升，使用一種將矽與氧的原子數比控制在 $1:y$ ($0 < y < 2$)之矽氧化物(例如，參照專利文獻12)。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

【0010】 專利文獻1：日本特開2001-185127號公報

專利文獻2：日本特開2002-042806號公報

專利文獻3：日本特開2006-164954號公報

專利文獻4：日本特開2006-114454號公報

專利文獻5：日本特開2009-070825號公報

專利文獻6：日本特開2008-282819號公報

專利文獻7：日本特開2008-251369號公報

專利文獻8：日本特開2008-177346號公報

專利文獻9：日本特開2007-234255號公報

專利文獻10：日本特開2009-212074號公報

專利文獻11：日本特開2009-205950號公報

專利文獻12：日本特許第2997741號說明書

【發明內容】**【0011】 [發明所欲解決的問題]**

如上所述，近年來，以電子機器為代表的小型行動機器的高性能化、多功能化不斷進展，其主要電源也就是鋰離子二次電池尋求著電池容量的增加。作為解決此問題的一種手法，期望開發一種鋰離子二次電池，其由使用矽材料作為主要材料之負極所構成。又，期望使用矽材料所製成之鋰離子二次電池，其循環特性會與使用碳系活性物質所製成之鋰離子二次電池同等相近。然而，尚未提出有一種負極活性物質，其會顯示與使用碳系活性物質所製成的鋰離子二次電池同等的循環穩定性。

【0012】 本發明是有鑑於上述問題點而完成，目的在於提供一種負極活性物質、具有包含此負極活性物質之負極活性物質層之負極電極、以及使用此負極電極所製成的鋰離子二次電池，該負極活性物質在作為二次電池的負極活性物質來使用時，可增加電池容量並提升循環特性。並且，本發明之目的在於提供一種非水電解質二次電池用負極材料的製造方法，其可增加電池容量並提升循環特性。並且，本發明之目的在於提供一種鋰離子二次電池的製造方法，其使用如上所述的非水電解質二次電池用負極材料。

[解決問題的技術手段]

【0013】 為了達成上述目的，本發明提供一種負極活性物質，其包含負極活性物質粒子，該負極活性物質的特徵

在於：前述負極活性物質粒子含有由 SiO_x 表示的矽化合物，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ，並且，當利用原子探針法測定前述負極活性物質粒子並將利用該原子探針法所獲得的矽75%等濃度面定義為矽晶粒的晶界面時，在前述負極活性物質粒子的粒子中心部，前述矽晶粒的平均粒徑是在0.25奈米～5奈米的範圍內。

【0014】 如此一來，若負極活性物質粒子的粒子中心部所包含的矽晶粒的平均粒徑是在上述範圍內，則能夠降低充放電循環所伴隨的矽化合物（ SiO_x ： $0.5 \leq x \leq 1.6$ ，以下亦稱作矽氧化物）的劣化，並且能夠減少此矽氧化物中的二氧化矽成分所引起的負載電阻（load resistance）部。因此，當將含有此負極活性物質粒子之負極活性物質作為鋰離子二次電池的負極活性物質來使用時，會具有高電池容量，而且能夠獲得良好的循環特性。

【0015】 又，較佳是當計算前述矽晶粒的最大長度A與最小長度B的比值A/B時，前述負極活性物質粒子的粒子表層部所包含的矽晶粒的比值A/B的平均值，大於前述負極活性物質粒子的粒子中心部所包含的矽晶粒的比值A/B的平均值。

【0016】 特別是，粒子表層部因為需要使鋰離子平滑地擴散，故較佳是矽晶粒較長。亦即，較佳是比值A/B大。然而，若直至塊體中心部為止都存在比值A/B大的矽晶粒，則會變得容易牽涉到矽特有的劣化，因此期望僅在粒

子表層部的接受鋰之處存在比值 A/B 大的矽晶粒。換句話說，期望在粒子中心部存在比值 A/B 小的矽晶粒。

【0017】 又，較佳是當利用原子探針法測定前述負極活性物質粒子時，在前述負極活性物質粒子的粒子中心部，矽與氧各自具有1原子%以上且10原子%以下的濃度分布。

【0018】 若在負極活性物質粒子的粒子中心部的濃度分布是在上述範圍內，則能夠將矽氧化物適度地歧化（disproportionation）。因此，能夠防止發生矽氧化物中的矽劣化、二氧化矽成分的負載增大之類。

【0019】 又，較佳是前述負極活性物質粒子在表面具有碳材料。

【0020】 如此一來，利用負極活性物質粒子在其表面具有碳材料，能夠獲得導電性的提升，因此，在將含有這種負極活性物質粒子之負極活性物質作為鋰離子二次電池的負極活性物質來使用時，能夠提升電池特性。

【0021】 又，較佳是前述碳材料的平均厚度是5奈米以上且5000奈米以下。

【0022】 若所被覆的碳材料的平均厚度是5奈米以上，則能夠獲得導電性的提升，若所被覆的碳材料的平均厚度是5000奈米以下，則當將含有這種負極活性物質粒子之負極活性物質作為鋰離子二次電池的負極活性物質來使用時，能夠抑制電池容量的降低。

【0023】 又，較佳是當利用原子探針法測定前述負極活性物質粒子時，在前述負極活性物質粒子的粒子表層部，矽與氧各自在深度方向具有10原子%以上的濃度分布。

【0024】 在負極活性物質粒子內，微觀上配置有矽晶粒的情況下，循環特性會提升，不過鋰的接受性會變差。也就是說，鋰會變得不易插入。因此，為了維持循環特性並更加提高鋰的接受性，使矽晶粒的配置在負極活性物質粒子的粒子表層部具備歧異性（deviation），具體而言，較佳是將矽與氧各自在深度方向的濃度分布設為10原子%以上。

【0025】 又，較佳是當利用原子探針法測定前述負極活性物質粒子時，在前述負極活性物質粒子的粒子表層部的矽濃度，高於在前述負極活性物質粒子的粒子中心部的矽濃度。

【0026】 若是這種負極活性物質，則能夠防止循環特性劣化並更加提高鋰的接受性。

【0027】 又，較佳是當計算前述矽晶粒的長寬比時，前述負極活性物質粒子的粒子表層部所包含的矽晶粒的長寬比的平均值，大於前述負極活性物質粒子的粒子中心部所包含的矽晶粒的長寬比的平均值。

【0028】 若是這種負極活性物質，則能夠防止循環特性並使鋰離子在粒子表層部更加平滑地擴散。

【0029】 又，前述負極活性物質，較佳是根據X光繞射所獲得的由矽（111）結晶面所導致之繞射峰的半值寬度

(2θ) 是 1.2° 以上，並且，對應於該結晶面之微晶尺寸是 7.5 奈米以下。

【0030】 利用負極活性物質包含具有上述矽微晶結晶性之矽氧化物，當將這種負極活性物質作為鋰離子二次電池的負極活性物質來使用時，能夠獲得更加良好的循環特性及初始充放電特性。

【0031】 又，較佳是前述負極活性物質粒子的中值粒徑是 1 微米以上且 15 微米以下。

【0032】 利用負極活性物質粒子的中值粒徑在上述範圍內，當將含有這種負極活性物質粒子之負極活性物質作為鋰離子二次電池的負極活性物質來使用時，能夠獲得更加良好的循環特性及初始充放電特性。

【0033】 進一步，在本發明中，提供一種負極電極，其特徵在於：具有負極活性物質層與負極集電體，該負極活性物質層包含如上所述的本發明的負極活性物質，並且，前述負極活性物質層形成在前述負極集電體上，前述負極集電體包含碳和硫，且該碳和硫的任一種的含量皆是 100 質量 ppm 以下。

【0034】 如此一來，利用構成負極電極之負極集電體以如上所述的含量來包含碳和硫，能夠抑制充電時的負極電極的變形。

【0035】 又，前述負極電極，較佳是前述負極活性物質中的矽晶粒的長度利用重複充放電而變長所製成。

【0036】 若是這種負極電極，則利用重複充放電，鋰的插入和脫去會變得更加容易進行。

【0037】 進一步，在本發明中，提供一種鋰離子二次電池，其特徵在於：作為負極電極，使用如上所述的本發明的負極電極。

【0038】 若是使用這種負極電極所製成的鋰離子二次電池，則能夠獲得高容量還有良好的循環特性。

【0039】 進一步，在本發明中，提供一種非水電解質二次電池用負極材料的製造方法，該非水電解質二次電池用負極材料包含負極活性物質粒子，並且，該方法的特徵在於具有下述步驟：準備負極活性物質粒子的步驟，該負極活性物質粒子包含由通式 SiO_x 表示的矽化合物，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ；利用原子探針法測定前述負極活性物質粒子的步驟；篩選負極活性物質粒子的步驟，以篩選出一種負極活性物質粒子，其當將利用該原子探針法所獲得的矽75%等濃度面定義為矽晶粒的晶界面時，在前述負極活性物質粒子的粒子中心部，前述矽晶粒的平均粒徑是在0.25奈米～5奈米的範圍內；以及，使用該篩選出來的負極活性物質粒子來製造非水電解質二次電池用負極材料的步驟。

【0040】 藉由像這樣地先篩選負極活性物質粒子再製造負極材料，當作為鋰離子二次電池的負極材料使用時，能夠製造一種負極材料，其具有高容量還有良好的循環特性。

【0041】 又，較佳是在前述測定步驟前，具有在前述負極活性物質粒子的表面形成碳材料的步驟。

【0042】 若是這種製造方法，則能夠製造一種負極材料，其包含在導電性方面更加優異的負極活性物質粒子。

【0043】 進一步，在本發明中，提供一種鋰離子二次電池的製造方法，其特徵在於：使用根據如上所述的本發明的非水電解質二次電池用負極材料的製造方法製造出來的非水電解質二次電池用負極材料來製作負極，並使用該製作出來的負極來製造鋰離子二次電池。

【0044】 此製造方法根據使用含有如上所述地篩選出來的負極活性物質粒子之負極材料，能夠製造一種鋰離子二次電池，其具有高容量還有良好的循環特性。

[發明的功效]

【0045】 如上所述，本發明的負極活性物質，當作為鋰離子二次電池的負極活性物質來使用時，能夠獲得高容量及良好的循環特性。又，若是本發明的負極材料的製造方法，則能夠製造一種鋰離子二次電池用負極材料，其具有良好的循環特性。

【圖式簡單說明】

【0046】 第1圖是顯示本發明的負極電極的結構的一例的剖面圖。

第2圖是顯示本發明的鋰離子二次電池（層合薄膜型）的結構的一例的分解圖。

第3圖是顯示在本發明的實施例1-4中，包含粒子中心部之區域的濃度分布的圖。

第4圖是顯示在本發明的實施例1-4中，粒子中心部的矽晶粒的配置及形狀的圖。

第5圖是顯示在本發明的實施例1-4中，粒子表層部的濃度分布的圖。

第6圖是將本發明的實施例1-4中的在粒子中心部與粒子表層部的矽晶粒的長寬比作比較而作成的圖。

【實施方式】

【0047】 以下，說明關於本發明的實施型態，但本發明並非僅限於此實施型態。

【0048】 如前所述，作為增加鋰（Li）離子二次電池的電池容量的一種手法，研究了一種技術，其使用一種負極來作為鋰離子二次電池的負極，該種負極是將矽材料作為主要材料來使用。雖然期望此種使用矽材料所製成的鋰離子二次電池，其循環特性與使用碳系活性物質所製成的鋰離子二次電池同等相近，但尚未提出一種負極活性物質，其會顯示與使用碳系活性物質所製成的鋰離子二次電池同等的循環特性。

【0049】 因此，本發明人針對一種負極活性物質重複認真地進行了研究，該負極活性物質在作為鋰離子二次電池的負極來使用時，能夠獲得良好的循環特性。其結果，發現當使用一種負極活性物質時，能夠獲得高電池容量及良

好的循環特性，從而完成本發明，該負極活性物質包含負極活性物質粒子，該負極活性物質粒子含有由 SiO_x 表示的矽化合物，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ，並且，當利用原子探針法測定負極活性物質粒子並將利用該原子探針法所獲得的矽75%等濃度面定義為矽晶粒的晶界面時，在負極活性物質粒子的粒子中心部，矽晶粒的平均粒徑是在0.25奈米（nm）～5奈米的範圍內。

【0050】 <負極電極>

首先，針對負極電極（非水電解質二次電池用負極）來作說明。第1圖是顯示本發明的負極電極（以下，亦稱作負極）的結構的一例的剖面圖。

【0051】 [負極的結構]

如第1圖所示，負極10成為在負極集電體11上具有負極活性物質層12的結構。又，負極活性物質層12可設置於負極集電體11的雙面或是僅設置於單面。進一步，若是使用本發明的負極活性物質所製成，則可以沒有負極集電體11。

【0052】 [負極集電體]

負極集電體11是優良的導電性材料，並且是利用機械強度特別突出的物質所構成。作為能夠用於負極集電體11的導電性材料，能夠舉出例如銅（Cu）和鎳（Ni）。又，此導電性材料較佳是不會與鋰形成金屬間化合物（intermetallic compound）的材料。

【0053】負極集電體11，較佳是在主要元素之外還包含碳（C）和硫（S）。其原因在於，如此則負極集電體11的物理強度會提升。特別是，在負極具有充電時會膨脹的活性物質層的情況下，若集電體包含上述元素，則會有抑制包含有集電體之電極發生變形的效果。上述含有元素各自的含量雖無特別限定，但其中較佳是100質量ppm以下。其原因在於，如此則能夠獲得更高的變形抑制效果。根據這種變形抑制效果，能夠更加提升循環特性。

【0054】又，負極集電體11的表面可經過粗糙化也可未經粗糙化。經過粗糙化的負極集電體例如是經過電解處理、壓紋（embossment）處理或化學蝕刻處理的金屬箔等。未經粗糙化的負極集電體則例如是軋製金屬箔等。

【0055】〔負極活性物質層〕

負極活性物質層12包含可吸存、放出鋰離子的本發明的負極活性物質，由電池設計方面的觀點，尚可包含負極黏結劑（binder）和導電助劑等其它材料。

【0056】本發明的負極活性物質包含負極活性物質粒子。負極活性物質粒子具有可吸存、放出鋰離子的核心部。在負極活性物質粒子於表面具有碳材料的情況下，尚具有能夠獲得導電性的碳被覆部。

【0057】負極活性物質粒子含有矽化合物（ SiO_x ： $0.5 \leq x \leq 1.6$ ），作為矽化合物的組成，較佳是x接近1者。其原因在於，如此則能夠獲得穩定的電池特性。並且，本

發明中的矽化合物的組成並非必然是指純度100%，亦可包含微量的雜質元素。

【0058】 本發明的負極活性物質，其特徵在於：當利用原子探針法測定負極活性物質粒子並將利用該原子探針法所獲得的矽75%等濃度面定義為矽晶粒的晶界面時，在負極活性物質粒子的粒子中心部，矽晶粒的平均粒徑是在0.25奈米～5奈米的範圍內。

【0059】 如此一來，若負極活性物質粒子的粒子中心部所包含的矽晶粒的平均粒徑是在上述範圍內，則能夠降低充放電循環所伴隨的矽氧化物的劣化，並且能夠減少此矽氧化物中的二氧化矽成分所引起的負載電阻部。因此，在將含有此負極活性物質粒子之負極活性物質作為鋰離子二次電池的負極活性物質來使用時，會具有高電池容量，而且能夠獲得良好的循環特性，並能夠獲得穩定的電池特性。另一方面，若平均粒徑超過5奈米，則循環特性會降低。另外，0.25奈米是原子探針法中的粒徑檢測極限。推測若平均粒徑小於0.25奈米，則電池的循環特性會良好地平移（shift），但也推測初始效率會降低。

【0060】 在本發明中，粒子中心部定義如下：在中心具備一中心點且邊長是40奈米的立方體的內部，該中心點是以由負極活性物質粒子的最外表面經由粒子內部而到達前述最外表面的相對側的方式來拉出直線時，該直線的長度成為最長的線段的中點。

【0061】 矽75%等濃度面是將三維空間中含有75原子% (at%，亦即atomic%)的矽之處相連所獲得的曲面。具體而言，在立體像素尺寸 (Voxel Size，奈米) [0.5, 0.5, 0.5] 內，將矽被檢測到75原子%之處相連。

【0062】 矽晶粒的平均粒徑如下述公式所示，能夠使用矽晶粒的最大長度A與最小長度B來算出。

平均粒徑 = (最大長度A的平均值 + 最小長度B的平均值) / 2。

【0063】 矽晶粒的最大長度A是以由矽晶粒的最外表面經由矽晶粒內部而到達前述最外表面的相對側的方式來拉出直線時，該直線的長度成為最長的矽晶粒長度。矽晶粒的最小長度B是上述直線的長度成為最短的矽晶粒長度。另外，用來表示最大長度A的直線與表示最小長度B的直線並非必然正交 (orthogonal)。

【0064】 又，較佳是當計算矽晶粒的最大長度A與最小長度B的比值A/B時，負極活性物質粒子的粒子表層部所包含的矽晶粒的比值A/B的平均值，大於負極活性物質粒子的粒子中心部所包含的矽晶粒的比值A/B的平均值。

【0065】 特別是，粒子表層部因為需要使鋰離子平滑地擴散，故較佳是矽晶粒較長。亦即，較佳是比值A/B大。然而，若直至塊體中心部為止都存在比值A/B大的矽晶粒，則會變得容易牽涉到矽特有的劣化，因此期望僅在粒子表層部的接受鋰之處存在比值A/B大的矽晶粒。換句話說，期望在粒子中心部存在比值A/B小的矽晶粒。

【0066】 在本發明中，粒子表層部定義為由矽氧化物的最外表面朝向中心點100奈米的深度範圍。

【0067】 又，較佳是當計算矽晶粒的長寬比時，負極活性物質粒子的粒子表層部所包含的矽晶粒的長寬比的平均值，大於負極活性物質粒子的粒子中心部所包含的矽晶粒的長寬比的平均值。

【0068】 若是這種負極活性物質，則能夠防止循環特性劣化並使鋰離子在粒子表層部更加平滑地擴散。

【0069】 長寬比是晶粒的長軸方向與垂直於此長軸方向之短軸方向的長度的比。具體而言，作為長寬比，能夠使用將最大長度A除以短軸方向的長度之中最長的長度所獲得的數值。

【0070】 上述矽晶粒的形狀雖無特別限定，但能夠舉出球狀、圓柱狀等棒狀。在粒子中心部的矽晶粒較佳是球狀。其原因在於，如此則比值 A/B 和長寬比會變小。另一方面，在粒子表層部的矽晶粒較佳是棒狀。其原因在於，如此則比值 A/B 和長寬比會變大。

【0071】 又，較佳是當利用原子探針法測定負極活性物質粒子時，在負極活性物質粒子的粒子中心部，矽與氧各自具有1原子%以上且10原子%以下的濃度分布。

【0072】 若在負極活性物質粒子的粒子中心部的濃度分布是在上述範圍內，則能夠將矽氧化物適度地歧化。亦即，能夠抑制歧化過度地進行。因此，能夠防止發生矽氧化物中的矽劣化、二氧化矽成分的負載增大之類。

【0073】 又，較佳是負極活性物質粒子在表面具有碳材料。

【0074】 如此一來，利用負極活性物質粒子在其表面具有碳材料，能夠獲得導電性的提升，因此，在將含有這種負極活性物質粒子之負極活性物質作為鋰離子二次電池的負極活性物質來使用時，能夠提升電池特性。

【0075】 又，較佳是此碳材料的平均厚度是5奈米以上且5000奈米以下。

【0076】 若所被覆的碳材料的平均厚度是5奈米以上，則能夠獲得導電性的提升，若所被覆的碳材料的平均厚度是5000奈米以下，則在將含有這種負極活性物質粒子之負極活性物質作為鋰離子二次電池的負極活性物質來使用時，能夠抑制電池容量的降低。

【0077】 此碳材料的平均厚度能夠根據例如以下的順序來計算。首先，根據穿透式電子顯微鏡（TEM）在任意倍率下觀察負極活性物質。此倍率較佳是能夠以可測定厚度的方式而以目視確認碳材料的厚度的倍率。接著，在任意的15點測定碳材料的厚度。在此情況下，盡可能不要集中在特定的地方，而要廣泛且隨機地設定測定位置。最後，算出上述15個點的碳材料的厚度的平均值。

【0078】 碳材料的被覆率雖無特別限定，但期望盡可能較高。若被覆率是30%以上，則導電性會更加提升故較佳。碳材料的被覆手法雖無特別限定，但較佳是糖碳化法、烴氣的熱分解法。其原因在於，如此能夠提升被覆率。

【0079】 又，較佳是當利用原子探針法測定負極活性物質粒子時，在負極活性物質粒子的粒子表層部，矽與氧各自在深度方向具有10原子%以上的濃度分布。

【0080】 在負極活性物質粒子內，微觀上配置有矽晶粒的情況下，循環特性會提升，不過鋰的接受性會變差。也就是說，鋰會變得不易插入。因此，為了維持循環特性並更加提高鋰的接受性，使矽晶粒的配置在負極活性物質粒子的粒子表層部具備歧異性，具體而言，較佳是將矽與氧各自在深度方向的濃度分布設為10原子%以上。在此情況下，於此之外，藉由使粒子表層部具備週期性濃度分布、或改變粒子表層部具備週期性濃度分布時的矽與氧的組成比，能夠使鋰的接受變得容易，並且也能夠降低一些在電池表面分解的SEI (Solid Electrolyte Interface，固體電解質界面)生成量，而提升初始效率。

【0081】 又，較佳是當利用原子探針法測定負極活性物質粒子時，在負極活性物質粒子的粒子表層部的矽濃度，高於在負極活性物質粒子的粒子中心部的矽濃度。

【0082】 若是這種負極活性物質，則能夠防止循環特性劣化並更加提高鋰的接受性。

【0083】 又，負極活性物質，較佳是根據X光繞射所獲得的由矽(111)結晶面所導致之繞射峰的半值寬度(full width at half-maximum, FWHM) (2θ) 是 1.2° 以上，並且，對應於該結晶面之微晶尺寸是7.5奈米以下。

【0084】 矽氧化物的矽結晶性越低越好，利用矽氧化物中的矽微晶具有上述結晶性，在將含有這種矽氧化物之負極活性物質作為鋰離子二次電池的負極活性物質來使用時，能夠獲得更加良好的循環特性及初始充放電特性。

【0085】 負極活性物質粒子的中值粒徑（ D_{50} ：累計體積成為50%時的粒徑）並無特別限定，但較佳是1微米以上且15微米以下。其原因在於，若中值粒徑是在上述範圍內，則在充放電時鋰離子的吸存、放出會成為容易，並且粒子會變得不易碎裂。若中值粒徑是1微米以上，則能夠減小每質量相應的表面積，而能夠抑制電池的不可逆容量的增加。另一方面，藉由將中值粒徑設為15微米以下，則粒子會成為不易碎裂，因此會成為不易產出新生表面。

【0086】 負極活性物質粒子的形狀並無特別限定，但能夠舉出碎片狀。

【0087】 又，負極電極，較佳是是負極活性物質中的矽晶粒的長度利用重複充放電而變長所製成。

【0088】 若是這種負極電極，則利用重複充放電，鋰的插入和脫去會成為更加容易進行。利用重複充放電，矽—矽鍵結會增加。另一方面，鋰矽酸鹽也會增加。矽—矽鍵結增加的理由如下：在利用充放電而切斷矽—氧鍵結的情況下，於充放電初期形成矽—鋰鍵結和氧—鋰鍵結後會恢復成矽—氧鍵結。然而，其中也會有未恢復成矽—氧鍵結而形成矽—矽鍵結的情況。藉此，矽晶粒會肥大化。若矽的存在量多，則矽—矽鍵結形成的機率也會上升。因此，

利用例如在粒子表層部以矽成為略為豐富的狀態的方式來調整矽：氧的比例，能夠根據充放電而僅使位在粒子表層部的矽晶粒成長。

【0089】 又，作為負極活性物質層12所包含的負極黏結劑，能夠使用例如高分子材料、合成橡膠等的任一種以上。高分子材料是例如聚偏二氟乙烯、聚醯亞胺、聚醯胺－醯亞胺、聚芳醯胺（aramid）、聚丙烯酸、聚丙烯酸鋰、羧甲基纖維素等。合成橡膠是例如苯乙烯－丁二烯系橡膠、氟系橡膠、乙烯-丙烯-二烯共聚物等。

【0090】 作為負極導電助劑，能夠使用例如碳黑、乙炔黑、石墨、科琴黑（Ketjen black）、奈米碳管、奈米碳纖維等碳材料之中的任一種以上。

【0091】 負極活性物質層12除了包含本發明的負極活性物質（矽系活性物質）之外，尚可包含碳系活性物質。藉此，會成為可降低負極活性物質層12的電阻，並且可緩和充電所伴隨的膨脹應力。作為此碳系活性物質，能夠使用例如熱分解碳（pyrolytic carbon）類、焦炭（coke）類、玻璃狀碳纖維、有機高分子化合物煅燒物、碳黑類等。

【0092】 負極活性物質層12利用例如塗布法來形成。塗布法意謂如下所述的方法：混合矽系活性物質與上述黏結劑等且依據需求混合導電助劑、碳系活性物質之後，使此混合物分散於有機溶劑和水等之中再作塗布。

【0093】 〔負極的製造方法〕

負極10能夠根據例如以下順序來製造。首先，說明用於負極之負極材料的製造方法。一開始，準備負極活性物質粒子，該負極活性物質粒子包含由通式 SiO_x 表示的矽化合物，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ 。隨後，利用原子探針法測定負極活性物質粒子。隨後，篩選負極活性物質粒子，以篩選出一種負極活性物質粒子，其當將利用原子探針法所獲得的矽75%等濃度面定義為矽晶粒的晶界面時，在負極活性物質粒子的粒子中心部，矽晶粒的平均粒徑是在0.25奈米～5奈米的範圍內。隨後，使用該篩選出來的負極活性物質粒子來製造非水電解質二次電池用負極材料。

【0094】 包含有矽氧化物（ SiO_x ： $0.5 \leq x \leq 1.6$ ）之負極活性物質粒子，能夠藉由例如以下所述的手法來製作。首先，在惰性氣體存在下或在減壓下，於 $900^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ 的溫度範圍加熱用於產生氧化矽氣體的原料以產生氧化矽氣體。此時，原料能夠使用金屬矽粉末與二氧化矽粉末的混合物。若考慮金屬矽粉末表面的氧及反應爐中的微量的氧的存在，則較期望混合莫耳比是在 $0.8 < \text{金屬矽粉末} / \text{二氧化矽粉末} < 1.3$ 的範圍內。

【0095】 隨後，所產生的氧化矽氣體固化並沉積於吸附板（沉積板）上。隨後，在將反應爐內的溫度減低至 100°C 以下的狀態下取出氧化矽的沉積物，並使用球磨機、噴射磨機（jet mill）等進行粉碎、粉末化。如上述般地實行，則能夠製作負極活性物質粒子。

【0096】 並且，負極活性物質粒子中的矽晶粒的尺寸（粒度）能夠利用下述來控制：改變用於產生氧化矽氣體之原料的氯化溫度、沉積板溫度、相對於氧化矽氣體蒸鍍流之氣體（惰性氣體、還原氣體）的噴射量或種類、負極活性物質粒子生成後的熱處理或沉積後述的碳材料時的溫度、時間或碳來源種類。粒子中心部的矽與氧的濃度分布還有該等在粒子表層部的深度方向上的週期性濃度分布，也能夠藉由上述參數來控制。

【0097】 隨後，在所準備的負極活性物質粒子的表面形成碳材料。不過，此步驟並非必須。作為生成碳材料層的方法，較期望是熱分解化學氣相沈積（thermal CVD）法。針對利用熱分解化學氣相沈積法來生成碳材料層的方法的一例說明如下。

【0098】 首先，將負極活性物質粒子設於爐內。隨後，將烴氣導入至爐內，並使爐內溫度昇溫。分解溫度並無特別限定，但較期望是 1200°C 以下，更期望是 950°C 以下。藉由將分解溫度設為 1200°C 以下，能夠抑制負極活性物質粒子發生意料外的岐化。使爐內溫度昇溫而到達預定溫度之後，在負極活性物質粒子的表面生成碳材料。又，成為碳材料的原料之烴氣並無特別限定，但較期望是 C_nH_m 的組成中 $n \leq 3$ 的烴氣。若 $n \leq 3$ ，則能夠減低製造成本，並能夠使分解生成物的物理性質良好。

【0099】 在進行上述化學氣相沈積法時，藉由改變其處理時間及氣氛中的氫濃度，能夠控制在粒子表層部中的矽

濃度。特別是，藉由增加氫濃度，能夠增加在粒子表層部中的矽濃度。用於熱分解化學氣相沈積法之甲烷等烴氣藉由熱而被分解為碳與氫。此氫在高溫下會與負極活性物質粒子反應而還原粒子表層。利用此氫所造成的還原，能夠降低在粒子表層部中的氧濃度，並能夠相對地增加矽濃度。並且，在進行化學氣相沈積法時，可藉由使用烴氣與氫氣的混合氣體來增加氣氛中的氫濃度。

【0100】 隨後，利用原子探針法測定負極活性物質粒子。負極活性物質粒子藉由三維原子探針分析法（three-dimensional atom probe analysis）來測定。此時，所使用的裝置並無特別限定，但能夠舉出LEAP4000XSi（AMETEC公司製）。測定條件能夠設為如下：雷射波長（ λ ）是355奈米，雷射功率是30 pJ/Pulse，樣品溫度是30 K。又，原子探針法所使用的針狀樣品的製作方法並無特別限定，而能夠使用一般的方法。並且，關於難以定義粒子中心部的形狀（例如，C字型）之負極活性物質粒子，可將其由測定對象排除。

【0101】 隨後，篩選出一種負極活性物質粒子，其當將利用原子探針法所獲得的矽75%等濃度面定義為矽晶粒的晶界面時，在負極活性物質粒子的粒子中心部，矽晶粒的平均粒徑是在0.25奈米～5奈米的範圍內。此時，可基於長寬比的平均值、比值A/B的平均值、矽與氧的濃度分布等來進行進一步的篩選。並且，測定10～100個程度的負極活性物質粒子，在該些粒子全部滿足上述矽晶粒的

平均粒徑等規定的情況下，可視為以相同條件所製造的負極活性物質粒子全部滿足上述平均粒徑等規定者。

【0102】 當計算上述矽晶粒的平均粒徑、比值 A/B 的平均值或長寬比的平均值時所測定的矽晶粒的個數並無特別限定。例如，當計算在粒子中心部的矽晶粒的平均粒徑時，可針對在粒子中心部的全部矽晶粒來計算矽晶粒的粒徑，亦可僅隨機抽出100個以上且1000個以下的矽晶粒並計算其粒徑。並且，針對難以計算矽晶粒的粒徑、比值 A/B 或長寬比的形狀之矽晶粒，當計算上述平均值時，可以將該種矽晶粒自計算的對象排除。

【0103】 又，亦可藉由改變生成負極活性物質粒子的條件或碳被覆的條件並在每次改變條件時皆進行藉由原子探針法的測定，來決定容易滿足上述平均粒徑等規定的製造條件。

【0104】 接著，使用篩選出來的負極活性物質粒子，製造非水電解質二次電池用負極材料。

【0105】 若是上述負極材料的製造方法，則根據利用原子探針法來測定負極活性物質粒子，能夠確實地篩選出一種負極活性物質粒子，其表面在與鋰反應時會使鋰容易進入塊體內部，且其塊體中心部會維持循環特性。因此，若使用這種負極材料，則能夠製造一種二次電池，其具有穩定的電池特性。

【0106】 混合由如上所述地製造而成的負極活性物質粒子所構成的負極材料、負極黏結劑、導電助劑等其他材

料而製成負極混合材後，加入有機溶劑或水等而製成漿料。隨後，在負極集電體 11 的表面塗布上述負極混合材的漿料並使其乾燥，而形成負極活性物質層 12。此時，可依據需求進行加熱加壓等。如上述般地實行，則能夠製作負極。

【0107】 <鋰離子二次電池>

隨後，針對本發明的鋰離子二次電池來說明。在本發明的鋰離子二次電池中，作為負極電極，使用上述本發明的負極電極。此處，作為具體例，舉出層合薄膜型鋰離子二次電池為例。

【0108】 [層合薄膜型二次電池的結構]

第2圖所示的層合薄膜型鋰離子二次電池30，其主要是在片狀的外裝構件35內部收納捲繞電極體31所製成。此捲繞電極體31在正極、負極間具有隔板並被捲繞而製成。又，也存在有下述情況：在正極、負極間具有隔板並收納有積層體。在任一電極體中，皆是正極引線32附接於正極且負極引線33附接於負極。電極體的最外周部分則藉由保護膠帶加以保護。

【0109】 正負極引線，例如由外裝構件35的內部朝向外部往一方向導出。正極引線32是根據例如鋁等導電性材料所形成，負極引線33是根據例如鎳、銅等導電性材料所形成。

【0110】 外裝構件35是由例如熔接層、金屬層、表面保護層依序積層而成的層合薄膜，此層合薄膜以熔接層與

捲繞電極體31彼此面對的方式，於二片薄膜的熔接層中的外周緣部分彼此熔接或利用黏接劑等貼合。熔接部分例如是聚乙烯或聚丙烯等薄膜，金屬部分是鋁箔等。保護層例如是尼龍等。

【0111】 在外裝構件35與正負極引線之間插入用於防止外部氣體入侵的密接膜34。此材料例如是聚乙烯、聚丙烯、聚烯烴樹脂。

【0112】 〔正極〕

正極，其例如與第1圖的負極10同樣地，在正極集電體的雙面或單面具有正極活性物質層。

【0113】 正極集電體例如根據鋁等導電性材料所形成。

【0114】 正極活性物質層可包含能夠吸存、放出鋰離子的正極材料的任一種或二種以上，依據設計亦可包含黏結劑、導電助劑、分散劑等其他材料。在此情況下，關於黏結劑、導電助劑的細節能夠設為與例如已說明的負極黏結劑、負極導電助劑相同。

【0115】 作為正極材料，較期望是包含鋰之化合物。此包含鋰之化合物能夠舉出例如由鋰與過渡金屬元素所構成的複合氧化物、或具有鋰與過渡金屬元素之磷酸化合物。在這些正極材料中，較佳是具有鎳、鐵、錳、鈷的至少一種以上之化合物。這些正極材料的化學式例如由 Li_xM1O_2 或 Li_yM2PO_4 來表示。上述化學式中，M1、M2表示至少一種以上的過渡金屬元素，x、y的數值會依

據電池的充放電狀態而顯示不同數值，但一般而言，顯示為 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 且 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 。

【0116】 作為具有鋰與過渡金屬元素之複合氧化物，能夠舉出例如鋰鈷複合氧化物 (Li_xCoO_2)、鋰鎳複合氧化物 (Li_xNiO_2) 等，作為具有鋰與過渡金屬元素之磷酸化合物，能夠舉出例如磷酸鋰鐵化合物 (LiFePO_4) 或磷酸鋰鐵錳化合物 ($\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ($0 < u < 1$)) 等。其原因在於，若使用上述正極材料，則能夠獲得高的電池容量，而且還能夠獲得優異的循環特性。

【0117】 [負極]

負極具有與上述第1圖的負極10同樣的結構，例如，在集電體的雙面具有負極活性物質層。此負極較佳是相對於由正極活性物質材料所獲得的電容量(作為電池的充電容量)，其負極充電容量成為更大。藉此，能夠抑制在負極上的鋰金屬的析出。

【0118】 正極活性物質層設置於正極集電體雙面的一部分上，負極活性物質層設置於負極集電體雙面的一部分上。在此情況下，例如，設置有下述區域：設置於負極集電體上的負極活性物質層不存在相對向的正極活性物質層之區域。這是為了進行穩定的電池設計。

【0119】 在上述負極活性物質層與正極活性物質層不相對向的區域中，幾乎不會受到充放電的影響。因此，負極活性物質層的狀態在形成後能夠一直維持，藉此，能夠

以不依賴於負極活性物質的組成等和充放電的有無的方式，來再現性良好地且正確地調查組成等。

【0120】〔隔板〕

隔板將正極與負極隔離，來防止兩極接觸所伴隨的電流短路，並且使鋰離子通過。此隔板，例如可藉由合成樹脂或陶瓷所構成的多孔膜來形成，並可具有由二種以上的多孔膜積層而成的積層結構。作為合成樹脂，例如，能夠舉出聚四氟乙烯、聚丙烯或聚乙烯等。

【0121】〔電解液〕

在活性物質層的至少一部分或在隔板中含浸有液狀電解質（電解液）。此電解液在溶劑中溶有電解質鹽，並可包含添加劑等其他材料。

【0122】溶劑能夠使用例如非水溶劑。作為非水溶劑，能夠舉出例如碳酸乙烯酯（ethylene carbonate）、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙基酯、碳酸甲基丙基酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃等。其中，較期望是使用碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙基酯之中的至少一種以上。其原因在於，如此能夠獲得較良好的特性。又，在此情況下，藉由將碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等高黏度溶劑與碳酸二甲酯、碳酸甲基乙基酯、碳酸二乙酯等低黏度溶劑組合使用，能夠提升電解質鹽的解離性和離子遷移率。

【0123】 在使用合金系負極的情況下，作為溶劑，特別期望包含鹵化鏈狀碳酸酯、或鹵化環狀碳酸酯之中的至少一種。藉此，在充放電時且特別是在充電時，在負極活性物質表面會形成穩定的被膜。此處，鹵化鏈狀碳酸酯意謂具有鹵素作為構成元素（至少一個氫被鹵素所取代）的鏈狀碳酸酯。又，鹵化環狀碳酸酯意謂具有鹵素作為構成元素（亦即，至少一個氫被鹵素所取代）的環狀碳酸酯。

【0124】 鹵素的種類並無特別限定，但較佳是氟。其原因在於，比起其他鹵素，如此會形成品質更加良好的被膜。又，較期望鹵素的數量越多越好。其原因在於，如此所獲得的被膜較為穩定，而會降低電解液的分解反應。

【0125】 鹵化鏈狀碳酸酯能夠舉出例如氟甲基碳酸甲酯、二氟甲基碳酸甲酯等。作為鹵化環狀碳酸酯，能夠舉出4-氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮、4,5-二氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮等。

【0126】 作為溶劑添加物，較佳是包含不飽和碳鏈環狀碳酸酯。其原因在於，如此則在充放電時會於負極表面形成穩定的被膜，而能夠抑制電解液的分解反應。作為不飽和碳鏈環狀碳酸酯，能夠舉出例如碳酸亞乙烯酯（vinylene carbonate）或碳酸乙烯亞乙酯（vinylethylene carbonate）等。

【0127】 又，作為溶劑添加物，較佳是包含磺內酯（sultone，即環狀磺酸酯）。其原因在於，如此則電池

的化學穩定性會提升。作為磺內酯，能夠舉出例如丙烷磺內酯、丙烯磺內酯。

【0128】進一步，溶劑較佳是包含酸酐。其原因在於，如此則電解液的化學穩定性會提升。作為酸酐，能夠舉出例如丙二磺酸酐（propane disulfonic acid anhydride）。

【0129】電解質鹽能夠包含例如鋰鹽等輕金屬鹽的任一種以上。作為鋰鹽，能夠舉出例如六氟磷酸鋰（ LiPF_6 ）、四氟硼酸鋰（ LiBF_4 ）等。

【0130】相對於溶劑，電解質鹽的含量較佳是 0.5 mol/kg 以上且 2.5 mol/kg 以下。其原因在於，如此則能夠獲得高的離子傳導性。

【0131】〔層合薄膜型鋰離子二次電池的製造方法〕

一開始，使用上述正極材料來製作正極電極。首先，混合正極活性物質並依據需求而混合黏結劑、導電助劑等來製成正極混合材料後，使其分散於有機溶劑中而製成正極混合材漿料。接著，利用塗布裝置，將混合材漿料塗布於正極集電體上，並使其熱風乾燥而獲得正極活性物質層，該塗布裝置是具有刀輥（knife roll）或模頭（die head）之模具式塗布機（die coater）等。最後，利用輥壓機（roll press machine）等將正極活性物質層作壓縮成型。此時，可進行加熱。又，可重複加熱、壓縮複數次。

【0132】 隨後，使用與上述負極10之製作同樣的操作順序，在負極集電體上形成負極活性物質層而製作負極。

【0133】 在製作正極及負極時，在正極和負極集電體的雙面分別形成活性物質層。此時，在任一電極中，雙面部分的活性物質塗布長度可以不一致（參照第1圖）。

【0134】 接著，調製電解液。接著，藉由超音波熔接等來對正極集電體附接正極引線32，並且，對負極集電體附接負極引線33。接著，將正極與負極隔著隔板作積層或捲繞而製成捲繞電極體31後，對其最外周的部分黏接保護膠帶。隨後，以成為扁平形狀的方式來成形捲繞體。接著，在摺疊後的薄膜狀外裝構件之間夾入捲繞電極體後，藉由熱熔接法而將外裝構件35的絕緣部分彼此黏接，並以僅朝一方向開放的狀態封入捲繞電極體。在正極引線及負極引線與外裝構件之間插入密接薄膜。由開放部投入預定量的上述調製成的電解液後，進行真空含浸。含浸後，藉由真空熱熔接法而將開放部黏接。如上述般地實行，則能夠製造層合薄膜型鋰離子二次電池30。

〔實施例〕

【0135】 以下，顯示實施例及比較例來更具體地說明本發明，但本發明並非僅限於下述實施例。

【0136】 （實施例1-1）

根據以下順序，製作如第2圖所示的層合薄膜型鋰離子二次電池30。

【0137】一開始，製作正極。正極活性物質是將鋰鎳鈷複合氧化物也就是 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}$ （鋰鎳鈷鋁複合氧化物，即NCA）95質量%、正極導電助劑2.5質量%、正極黏結劑（聚偏二氟乙烯，即PVDF）2.5重量%混合而製成正極混合材。接著，使正極混合材分散於有機溶劑（N-甲基-2-吡咯烷酮，即NMP）中而製成糊狀漿料。接著，利用具有模頭之塗布裝置，將漿料塗布於正極集電體的雙面上，再利用熱風式乾燥裝置進行乾燥。此時，正極集電體所使用的厚度是15微米。最後，利用輥壓機進行壓縮成形。

【0138】隨後，製作負極。負極活性物質是將金屬矽與二氧化矽混合而成的原料導入至反應爐，並使在10Pa真空度的氣氛中氣化而成的物質沉積於吸附板上並充分冷卻後，將沉積物取出並利用球磨機作粉碎。調整粒徑後，利用進行熱化學氣相沉積法，而在負極活性物質粒子的表面形成碳材料。接著，將負極活性物質粒子與負極黏結劑的前驅物（聚醯胺酸）、導電助劑1（片狀石墨）與導電助劑2（乙炔黑）以80：8：10：2的乾燥質量比混合後，利用NMP稀釋而製成糊狀負極混合材漿料。在此情況下，作為聚醯胺酸的溶劑，使用NMP。接著，利用塗布裝置，將負極混合材漿料塗布於負極集電體的雙面後再使其乾燥。作為此負極集電體，使用電解銅箔（厚度=15微米）。最後，在真空氣氛中於400℃煅燒1小時。藉此，形成負極黏結劑（聚醯亞胺）。又，藉此，在負極集電體

的雙面上形成負極活性物質層。此時，負極集電體包含碳和硫，並且，該碳和硫的任一種的含量皆是100質量ppm以下。

【0139】 隨後，將溶劑（4-氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮（FEC）、碳酸乙烯酯（EC）及碳酸二甲酯（DMC））混合後，再使電解質鹽（六氟磷酸鋰，即 LiPF_6 ）溶解來調製電解液。在此情況下，將溶劑的組成設為以體積比而言是 $\text{FEC}:\text{EC}:\text{DMC}=10:20:70$ ，並將電解質鹽的含量設為相對於溶劑是 1.0 mol/kg 。

【0140】 隨後，組裝二次電池如下。一開始，將鋁引線超音波熔接至正極集電體的一端，並將鎳引線熔接至負極集電體的一端。接著，依序積層正極、隔板、負極、隔板，再於長邊方向上使其捲繞而得到捲繞電極體。該捲繞結束的部分利用PET保護膠帶作固定。隔板使用厚度12微米的積層薄膜，該積層薄膜是藉由以多孔性聚丙烯作為主要成分的薄膜包夾以多孔聚乙烯作為主要成分的薄膜所製成。接著，在外裝構件之間夾入電極體後，除了一邊之外，將外周緣部分彼此熱熔接，而將電極體收納於內部。外裝構件使用尼龍薄膜、鋁箔及聚丙烯薄膜所積層而成的鋁層合薄膜。接著，由開口部注入所調製成的電解液，在真空氣氛下作含浸後，再作熱熔接而密封。

【0141】 評估如上所製作而成的二次電池的循環特性和初次充放電特性。

【0142】 針對循環特性調查如下。一開始，為了電池穩定化，在25℃的氣氛下進行2個循環的充放電，並測定第2次循環的放電容量。接著，至總循環數成為100個循環為止進行充放電，並測定每一次的放電容量。最後，將第100次循環的放電容量除以第2次循環的放電容量，而算出容量維持率。並且，作為循環條件，至達到4.2V為止，以定電流密度 2.5 mA/cm^2 充電，在達到電壓4.2V後的階段，至達到電流密度 0.25 mA/cm^2 為止，以4.2V定電壓充電。又，放電時，至電壓達到2.5V為止，以 2.5 mA/cm^2 的定電流密度放電。

【0143】 針對初次充放電特性，計算初次效率（初始效率）（%）=（初次放電容量/初次充電容量） $\times 100$ 。並且，氣氛及溫度設為與調查循環特性的情況相同，充放電條件則以調查循環特性的情況的0.2倍來進行。

【0144】 （實施例1-2～實施例1-7、比較例1-1、1-2）

除了調整在粒子中心部的矽晶粒的平均粒徑、粒子中心部的矽與氧各自的濃度分布範圍、以及根據X光繞射所獲得的由矽(111)結晶面所導致之繞射峰的半值寬度（其亦反映由此半值寬度所計算而得的微晶尺寸）之外，其餘與實施例1-1同樣地進行二次電池的製造。

【0145】 在實施例1-1～實施例1-7以及比較例1-1、1-2中的上述濃度分布範圍，計算如下。首先，如上所述，粒子中心部定義如下：在中心具備一中心點且邊長是40

奈米的立方體的內部，該中心點是以由負極活性物質粒子的最外表面經由粒子內部而到達前述最外表面的相對側的方式來拉出直線時，該直線的長度成為最長的線段的中點。第3圖是顯示在實施例1-4中，包含粒子中心部之區域的濃度分布的圖。如第3圖所示，使用原子探針法測定包含立方體內部的約100奈米的範圍的氧與矽的濃度分布，將長邊方向1奈米刻度的數值平均化而求取最大值、最小值的平均值。隨後，為了考慮誤差槓（error bar），排除峰強度變化最大的前5個後，計算上下限的濃度分布範圍。

【0146】 又，以下述方式來計算在粒子中心部的矽晶粒的平均粒徑。首先，作為前提，微晶尺寸會隨著矽晶粒的變化而變化，但由半值寬度所計算出來的微晶尺寸與利用原子探針法所計算出來的矽晶粒粒徑會有差異。其原因在於，就矽75%等濃度面而言，其是在立體像素尺寸（奈米）[0.5, 0.5, 0.5]內，將矽被檢測到75原子%之處相連而得到。第4圖是顯示在實施例1-4中，粒子中心部的矽晶粒的配置及形狀的圖。第4圖的左側是顯示上述邊長40奈米的立方體的一部分的圖，第4圖的右側是將第4圖的左側的長方體的一部分放大所得的圖。矽晶粒的平均粒徑如第4圖所示，是由下述所計算出：將矽晶粒以三維（立體）切出後，各晶粒尺寸的長邊、短邊的平均值（平均粒徑 = （最大長度A的平均值 + 最小長度B的平均值 / 2））。

【0147】 並且，實施例1-1～實施例1-7以及比較例1-1、1-2的負極活性物質粒子，具有如下所述的性質。
SiO_x的x是1。中值粒徑是4微米。比起粒子中心部，在粒子表層部的長寬比更大。比起粒子中心部，在粒子表層部的比值A/B更大。矽與氧各自在深度方向具有10原子%以上的濃度分布。比起粒子中心部，在粒子表層部的矽濃度更大。碳材料的平均厚度是100奈米。

【0148】 [表1]

SiO_x x=1，D₅₀=4 μm，銅箔，碳、硫：有，長寬比：表面>中心，A/B比：表層部大
正極NCA，有碳被覆層100nm，深度方向的濃度差：有，中心部-表層部的矽比例：表層部多

	中心部晶粒粒徑 nm	中心部濃度 分布範圍	半值寬度θ	Si(111)微晶尺寸 nm	第100次循環的 容量維持率	初始效率%
實施例1-1	0.25	10at%以下	20.221	0	83	70.0
實施例1-2	0.5	10at%以下	10.123	1.524	82	70.5
實施例1-3	1	10at%以下	3.055	2.77	81	71.0
實施例1-4	2	10at%以下	2.593	3.29	81	71.5
實施例1-5	3	10at%以下	2.257	3.77	82	71.5
實施例1-6	4	10at%以下	1.845	4.62	83	72.0
實施例1-7	5	10at%以下	1.218	7.21	82	72.0
比較例1-1	6	大於10at%	1.025	8.55	69	72.5
比較例1-2	7	大於10at%	0.796	10.84	58	72.5

【0149】 如表1、第3圖及第4圖所示，利用粒子中心部的濃度分布範圍小，矽會微細地散佈，而能夠獲得穩定的電池特性。又，雖然矽晶粒越是小，其電池循環特性會成為越良好，但初始效率會處於有些降低的傾向。矽晶粒的平均粒徑的最小值是0.25奈米，不過其原因是因為0.25奈米是在原子探針法中的粒徑檢測極限。推測若平均粒徑小於0.25奈米，則電池的循環特性會良好地平移，但也推測初始效率會降低。

【0150】 （實施例2-1、實施例2-2、比較例2-1、2-2）

除了改變矽化合物的氧濃度之外，其餘以與實施例1-4相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性及初次

效率。改變矽化合物的氧濃度時，也同時改變在粒子中心部的矽晶粒的平均粒徑、粒子中心部的矽與氧的濃度分布範圍、還有微晶尺寸（半值寬度）。結果顯示於表2。並且，在下述表2～6中，一併記載上述實施例1-4的結果。

【0151】〔表2〕

D₅₀ = 4 μm，銅箔，碳、硫：有，長寬比：表面>中心，A/B比：表層部大
正極NCA，有碳被覆層100nm，深度方向的濃度差：有，中心部-表層部的矽比例：表層部多

	SiO _x x≒	中心部晶粒粒徑 nm	中心部濃度分布範圍	半值寬度Θ	Si(111)微晶尺寸 nm	第100次循環的容量維持率	初始效率%
實施例1-4	1	2	10at%以下	2.593	329	81	71.5
比較例2-1	0.3	8	大於10at%	0.588	12.66	48	74.0
實施例2-1	0.5	5	10at%以下	1.119	7.18	75	72.0
實施例2-2	1.5	1	10at%以下	3.012	2.81	80	70.5
比較例2-2	1.8	0.5	中止評估研究			未充放電	

【0152】 如表2所示，在塊體內氧濃度低的情況下，矽晶粒容易成長，於是矽的劣化會變得顯著。在矽濃度高的情況下，例如，在SiO_x（x = 1.8）的情況下，則不會作為電池進行充放電、或是鋰插入量大幅減少，因此中止了作為活性物質的評估。

【0153】（實施例3-1～實施例3-7）

除了改變碳材料的厚度之外，其餘以與實施例1-4相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性及初次效率。結果顯示於表3。

【0154】〔表3〕

SiO_x X=1，D₅₀ = 4 μm，銅箔，碳、硫：有，長寬比：表面>中心，A/B比：表層部大
正極NCA，中心部晶粒粒徑nm：2nm，深度方向的濃度差：有，中心部-表層部的矽比例：表層部多
中心部濃度分布範圍：10at%以下，半值寬度：2.59，微晶：3.29nm

	碳被覆層厚度nm	第100次循環的容量維持率	初始效率%
實施例1-4	100	81	71.5
實施例3-1	0	78	68.0
實施例3-2	5	80	70.0
實施例3-3	50	81	71.0
實施例3-4	200	81	71.5
實施例3-5	500	82	71.5
實施例3-6	1000	82	71.5
實施例3-7	5000	82	71.5

【0155】 改變碳材料的厚度並評估電池特性的結果，在未沉積碳材料的情況下，電池初始效率、維持率會一起降低。推測碳材料具有抑制部分電解液分解的效果。利用增加碳材料的厚度，電池特性會穩定，但隨著碳材料變厚，電池容量也會變得難以提升。即便是約5微米（5000奈米）程度的厚度，電池容量也會變得難以提升。又，在將碳材料的厚度設為約7微米程度的實驗中，則會變成更難展現容量。由這些結果進行綜合判斷後，認為碳材料的厚度較期望是5微米以下。

【0156】 （實施例4-1）

除了改變矽與氧各自在深度方向的濃度分布之外，其餘以與實施例1-4相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性及初次效率。結果顯示於表4。

【0157】 [表4]

SiO_x X=1, D₅₀ =4 μm, 銅箔, 碳、硫:有, 長寬比:表面>中心, A/B比:表層部大
正極NCA, 中心部晶粒粒徑nm:2nm, 碳被覆層厚度nm:100nm, 中心部-表層部的矽比例:表層部多
中心部濃度分布範圍:10at%以下, 半值寬度:2.59, 微晶:3.29nm

	深度方向濃度梯度	第100次循環的容量維持率	初始效率%
實施例1-4	有	81	71.5
實施例4-1	無	77	67.0

【0158】 第5圖是顯示在實施例1-4中，粒子表層部的濃度分布的圖。如第5圖所示，利用矽與氧各自在深度方向具有10原子%以上的濃度分布，鋰的插入、脫去會成為容易進行。特別是，如第5圖所示，較佳是在10原子%以上的濃度分布之外，還使粒子表層部具備週期性濃度分布、或改變粒子表層部具備週期性濃度分布時的矽與氧的組成比。又，矽化合物粒子中的矽濃度與氧濃度的比例較

期望是大約 1：1，但粒子表層部較期望是富含矽。其原因在於，如此則鋰的插入、脫去會成為容易進行。

【0159】（實施例5-1）

除了改變在粒子表層部的矽濃度及在粒子表層部的矽晶粒的長寬比之外，其餘以與實施例1-4相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性及初次效率。結果顯示於表5。

【0160】〔表5〕

SiO_x X=1・D₅₀ =4 μm，銅箔，碳、硫：有，A/B比：表層部大
正極NCA，中心部晶粒粒徑：2nm，碳被覆層厚度nm：100nm
中心部濃度分布範圍：10at%以下，半值寬度：2.59，微晶：3.29nm，深度方向濃度梯度：有

	中心部、表層部的比例	長寬比	第100次循環的容量維持率	初始效率%
實施例1-4	表層部豐富	表面>中心	81	71.5
實施例5-1	與中心部同等	表面≒中心	80	68.0

【0161】第6圖是將實施例1-4中的在粒子中心部與粒子表層部的矽晶粒的長寬比作比較而作成的圖。第6圖的上側是顯示在粒子中心部的矽晶粒的圖，第6圖下側是顯示在粒子表層部的矽晶粒的圖。如第6圖所示，實施例1-4的矽晶粒，其在粒子中心部是微細地分散，但在粒子表層部則是矽會彼此結合而變大（變細長）。如表5及第6圖所示，較期望是粒子表層部的矽濃度高，並且在粒子表層部的矽晶粒的長寬比大於在粒子中心部的矽晶粒的長寬比。其原因在於，如此則鋰的插入、脫去會成為容易進行。

【0162】（實施例6-1～6-5）

除了改變負極活性物質粒子的中值粒徑之外，其餘以與實施例 1 - 4 相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性及初次效率。結果顯示於表 6。

【 0 1 6 3 】 [表 6]

SiO_x X=1，銅箔，碳、硫：有，長寬比：表面>中心，A/B比：表層部大
正極NCA，中心部晶粒粒徑nm：2nm，深度方向的濃度差：有，中心部-表層部的矽比例：表層部多
中心部濃度分布範圍：10at%以下，半值寬度：2.59，微晶：3.29nm，碳被覆層厚度nm：100nm

	粒徑 μm	第100次循環的容量維持率	初始效率%
實施例 1-4	4	81	71.5
實施例 6-1	0.5	78	69.0
實施例 6-2	1	80	70.5
實施例 6-3	10	81	72.0
實施例 6-4	15	80	73.0
實施例 6-5	25	75	71.0

【 0 1 6 4 】 如表 6 所示，若負極活性物質粒子的粒徑是 1 微米以上，則能夠抑制表面積的增加，因此電池維持率、初始效率皆處於較良好的傾向。又，可知若粒徑是 15 微米以下，則在充電時負極活性物質會變得不易膨脹，於是負極活性物質會變得不易碎裂，因此能夠提升電池特性。

【 0 1 6 5 】 並且，本發明並非僅限於上述實施型態。上述實施型態為例示，任何與本發明的申請專利範圍所記載的技術思想具有實質相同的構成並發揮同樣的作用效果者，皆包含於本發明的技術範圍內。

【符號說明】

【 0 1 6 6 】

1 0 負極

1 1 負極集電體

1 2 負極活性物質層

3 0 層合薄膜型鋰離子二次電池

3 1 捲 繞 電 極 體

3 2 正 極 引 線

3 3 負 極 引 線

3 4 密 接 膜

3 5 外 裝 構 件

【生物材料寄存】

【 0 1 6 7 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 1 6 8 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註

記)

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種負極活性物質，其包含負極活性物質粒子，該負極活性物質的特徵在於：前述負極活性物質粒子含有由 SiO_x 表示的矽化合物，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ，並且，當利用原子探針法測定前述負極活性物質粒子並將利用該原子探針法所獲得的矽 75% 等濃度面定義為矽晶粒的晶界面時，在前述負極活性物質粒子的粒子中心部，前述矽晶粒的平均粒徑是在 0.25 奈米～5 奈米的範圍內。

【第2項】 如請求項 1 所述的負極活性物質，其中，當計算前述矽晶粒的最大長度 A 與最小長度 B 的比值 A/B 時，前述負極活性物質粒子的粒子表層部所包含的矽晶粒的比值 A/B 的平均值，大於前述負極活性物質粒子的粒子中心部所包含的矽晶粒的比值 A/B 的平均值。

【第3項】 如請求項 1 所述的負極活性物質，其中，當利用原子探針法測定前述負極活性物質粒子時，在前述負極活性物質粒子的粒子中心部，矽與氧各自具有 1 原子% 以上且 10 原子% 以下的濃度分布。

【第4項】 如請求項 1 所述的負極活性物質，其中，前述負極活性物質粒子在表面具有碳材料。

【第5項】 如請求項 4 所述的負極活性物質，其中，前述碳材料的平均厚度是 5 奈米以上且 5000 奈米以下。

【第6項】 如請求項 1 所述的負極活性物質，其中，當

利用原子探針法測定前述負極活性物質粒子時，在前述負極活性物質粒子的粒子表層部，矽與氧各自在深度方向具有 10 原子%以上的濃度分布。

【第7項】 如請求項 1 所述的負極活性物質，其中，當利用原子探針法測定前述負極活性物質粒子時，在前述負極活性物質粒子的粒子表層部的矽濃度，高於在前述負極活性物質粒子的粒子中心部的矽濃度。

【第8項】 如請求項 1 所述的負極活性物質，其中，當計算前述矽晶粒的長寬比時，前述負極活性物質粒子的粒子表層部所包含的矽晶粒的長寬比的平均值，大於前述負極活性物質粒子的粒子中心部所包含的矽晶粒的長寬比的平均值。

【第9項】 如請求項 1 所述的負極活性物質，其中，前述負極活性物質，其根據 X 光繞射所獲得的由矽 (111) 結晶面所導致之繞射峰的半值寬度 (2θ) 是 1.2° 以上，並且，對應於該結晶面之微晶尺寸是 7.5 奈米以下。

【第10項】 如請求項 1 所述的負極活性物質，其中，前述負極活性物質粒子的中值粒徑是 1 微米以上且 15 微米以下。

【第11項】 一種負極電極，其特徵在於：具有負極活性物質層與負極集電體，該負極活性物質層包含如請求項 1 所述的負極活性物質，並且，前述負極活性物質層形成

在前述負極集電體上，前述負極集電體包含碳和硫，且該碳和硫的任一種的含量皆是 100 質量 ppm 以下。

【第 12 項】 如請求項 11 所述的負極電極，其中，前述負極電極是前述負極活性物質中的矽晶粒的長度利用重複充放電而變長所製成。

【第 13 項】 一種鋰離子二次電池，其特徵在於：作為負極電極，使用請求項 11 或請求項 12 所述的負極電極。

【第 14 項】 一種非水電解質二次電池用負極材料的製造方法，該非水電解質二次電池用負極材料包含負極活性物質粒子，並且，該方法的特徵在於，具有下述步驟：

準備負極活性物質粒子的步驟，該負極活性物質粒子包含由通式 SiO_x 表示的矽化合物，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ；

利用原子探針法測定前述負極活性物質粒子的步驟；

篩選負極活性物質粒子的步驟，以篩選出一種負極活性物質粒子，其當將利用該原子探針法所獲得的矽 75% 等濃度面定義為矽晶粒的晶界面時，在前述負極活性物質粒子的粒子中心部，前述矽晶粒的平均粒徑是在 0.25 奈米～5 奈米的範圍內；以及，

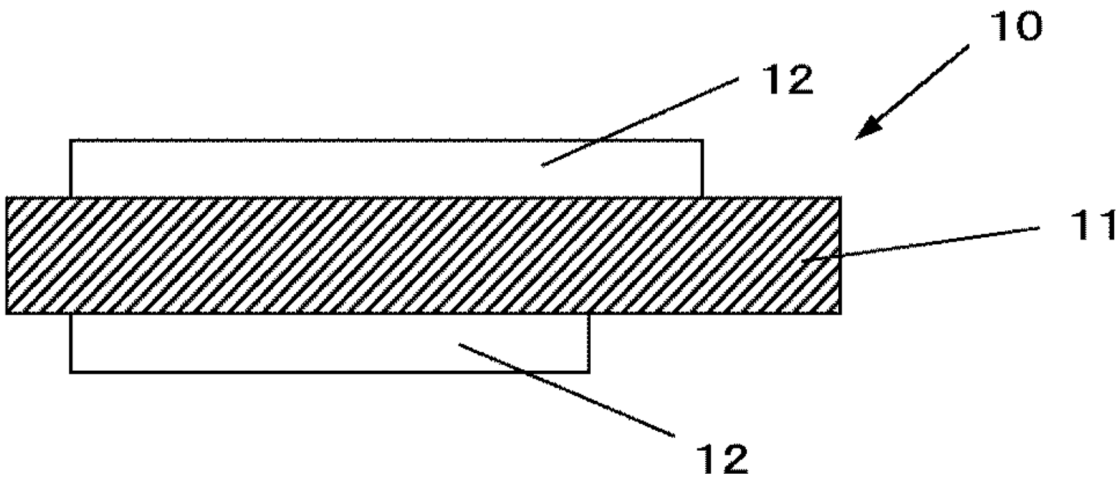
使用該篩選出來的負極活性物質粒子來製造非水電解質二次電池用負極材料的步驟。

【第15項】 如請求項 14 所述的非水電解質二次電池用負極材料的製造方法，其中，在前述測定步驟前，具有在前述負極活性物質粒子的表面形成碳材料的步驟。

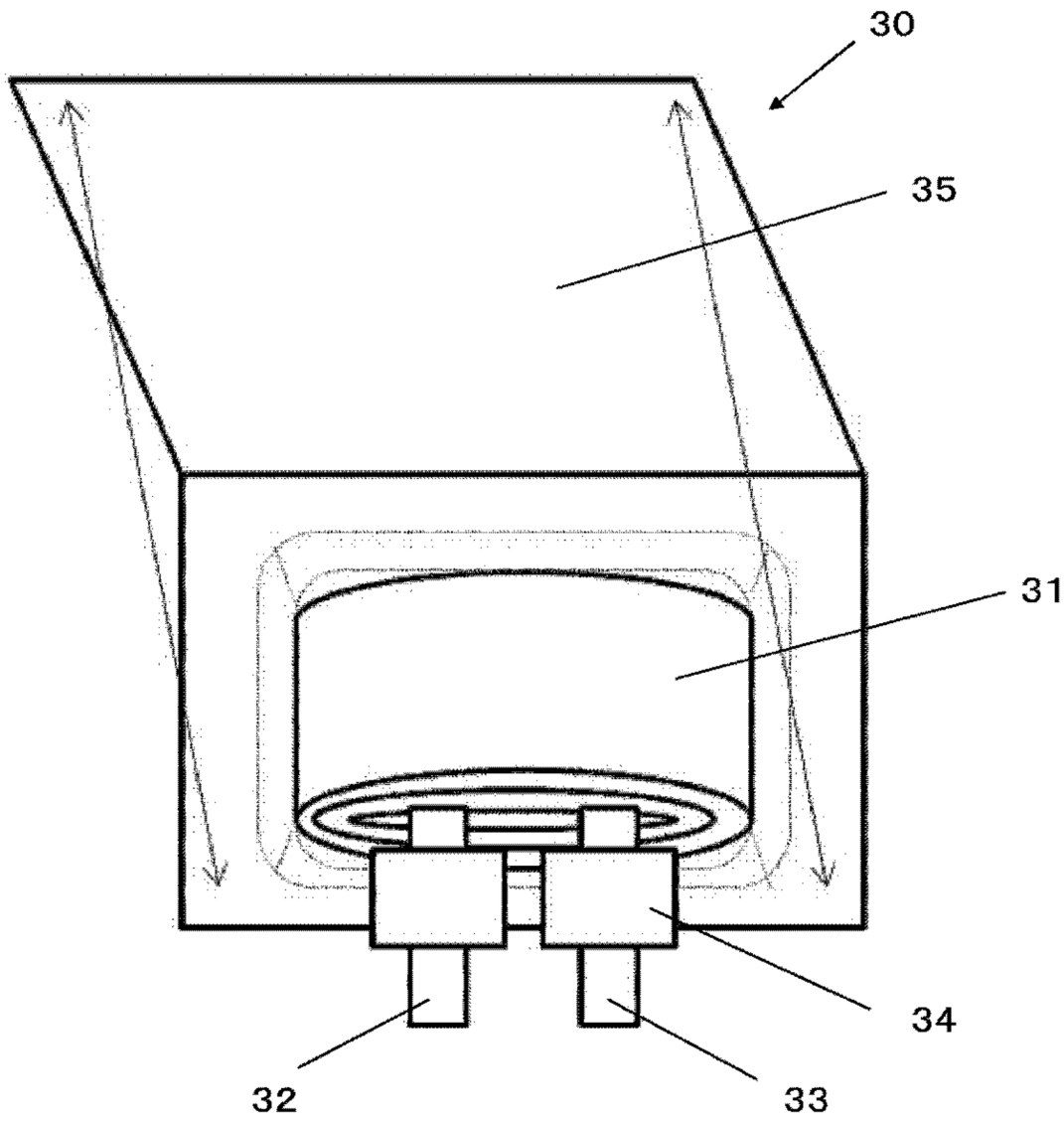
【第16項】 一種鋰離子二次電池的製造方法，其特徵在於：使用根據請求項 14 或請求項 15 所述的非水電解質二次電池用負極材料的製造方法製造出來的非水電解質二次電池用負極材料來製作負極，並使用該製作出來的負極來製造鋰離子二次電池。

【發明圖式】

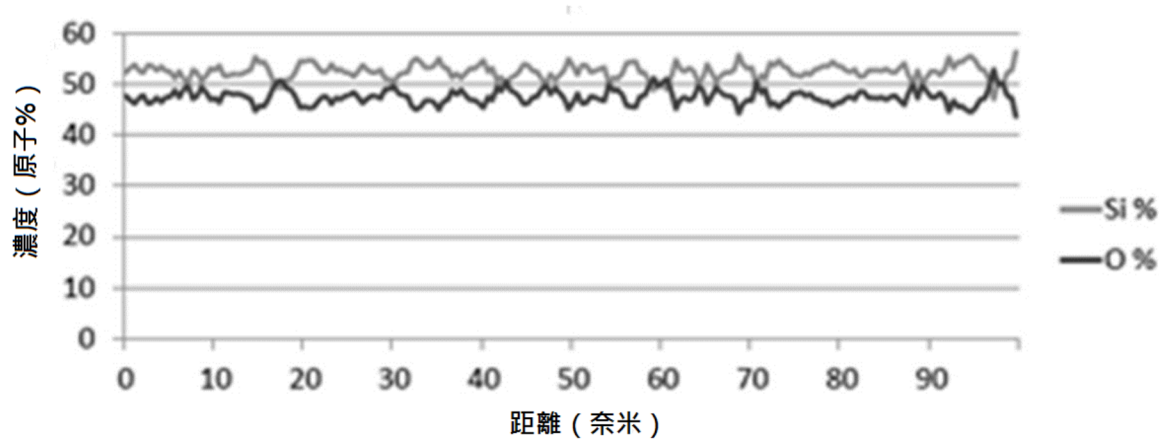
第 1 圖



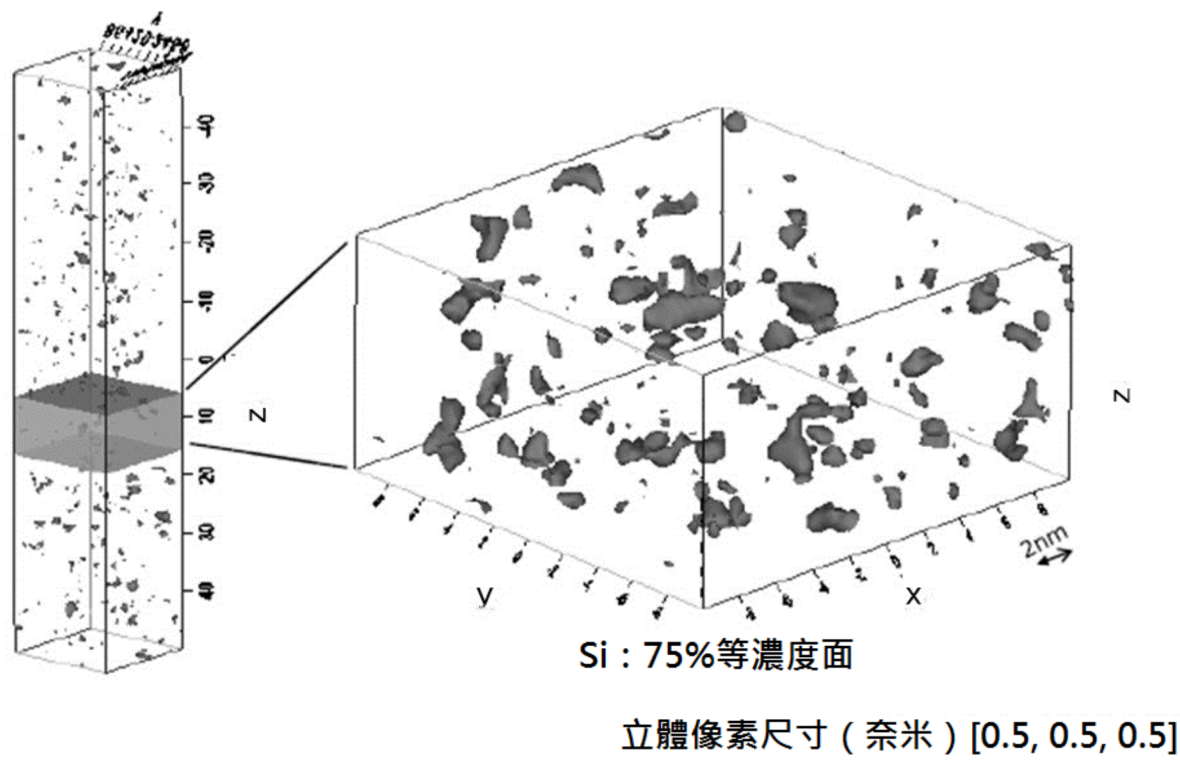
第 2 圖



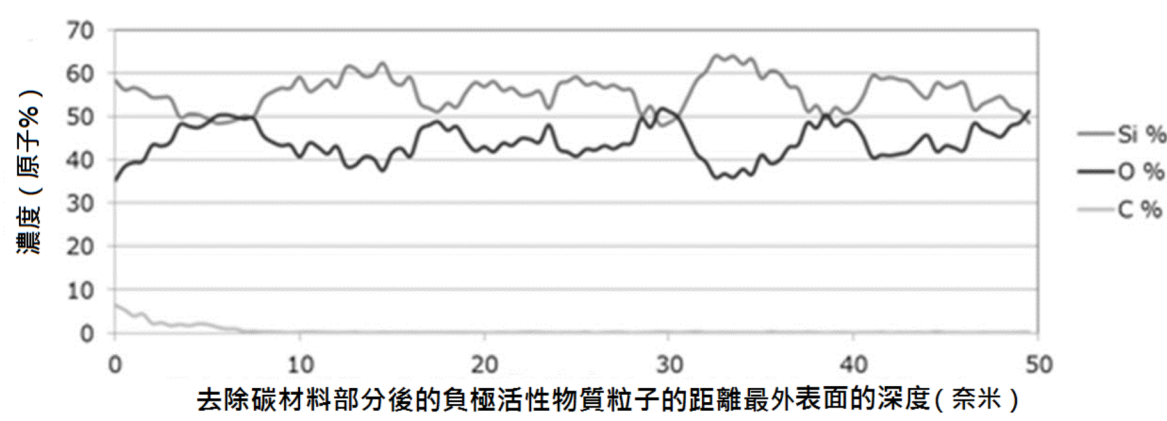
第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖

