



(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 I705605 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：105136068

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 07 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/485 (2010.01)**H01M4/583 (2010.01)**H01M4/13 (2010.01)**H01M10/058 (2010.01)**H01M10/0525(2010.01)*

(30)優先權：2015/11/18 日本

2015-225477

(71)申請人：日商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)

(74)代理人：李世章；彭國洋

(56)參考文獻：

CN 104603993A

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：5 共 56 頁

(54)名稱

負極活性物質、混合負極活性物質材料、非水電解質二次電池用負極、鋰離子二次電池、負極活性物質的製造方法、以及鋰離子二次電池的製造方法

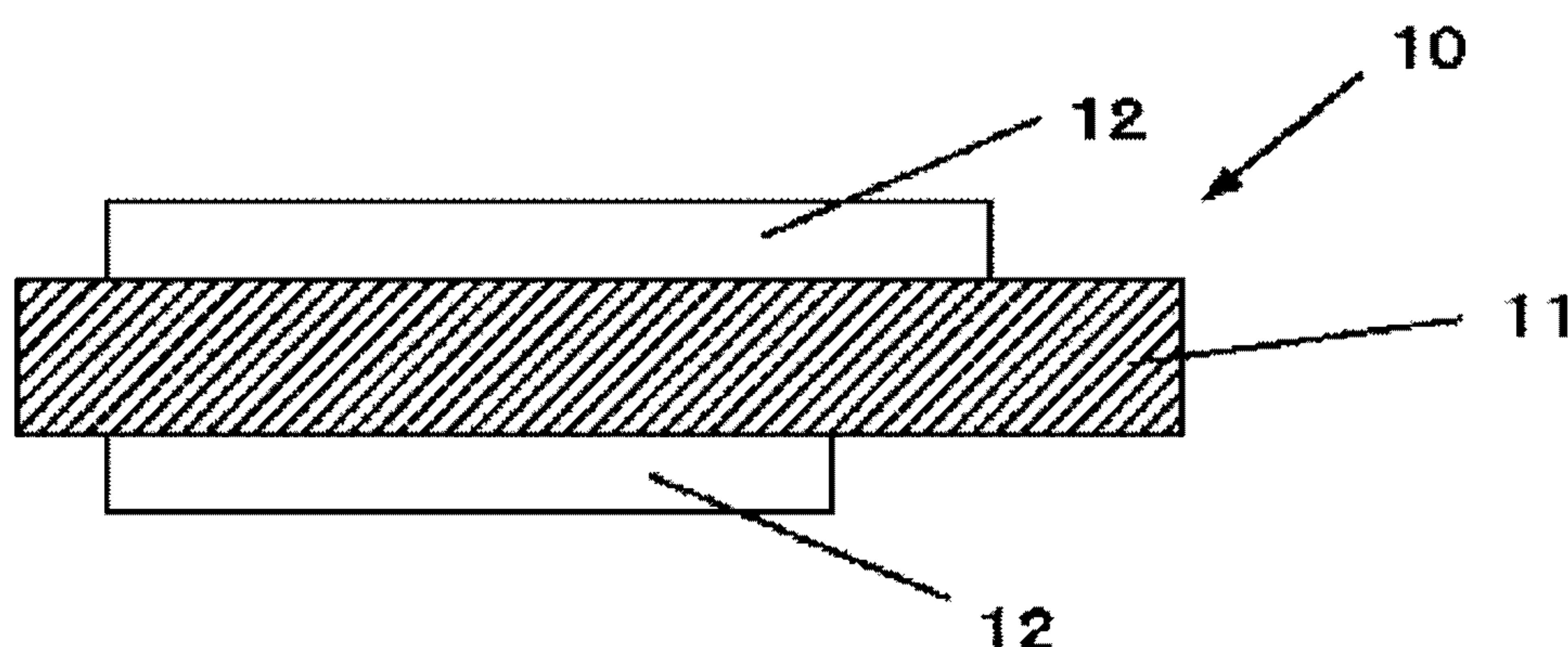
(57)摘要

本發明是一種負極活性物質，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矽化合物粒子，該矽化合物粒子包含矽化合物 SiO_x ，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ；前述矽化合物粒子由 ^{29}Si -MAS-NMR 波譜所獲得的在作為化學位移值的 $-40 \sim -60\text{ppm}$ 處所獲得的源自非晶矽的峰強度 A、在 -110ppm 附近所獲得的源自二氧化矽的峰強度 B、及在 -83ppm 附近所獲得的源自矽的峰強度 C，滿足下述式 1 和式 2， $B \leq 1.5 \times A$... (1) $B < C$... (2)。藉此，本發明提供一種負極活性物質，其在作為鋰離子二次電池的負極活性物質使用時，能夠增加電池容量，且能夠提升循環特性和起始充放電特性。

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



I705605

【發明摘要】

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

【英文發明名稱】無

H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/583 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

【中文】

本發明是一種負極活性物質，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矽化合物粒子，該矽化合物粒子包含矽化合物 SiO_x ，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ；前述矽化合物粒子由 ^{29}Si -MAS-NMR 波譜所獲得的在作為化學位移值的 $-40 \sim -60 \text{ ppm}$ 處所獲得的源自非晶矽的峰強度 A、在 -110 ppm 附近所獲得的源自二氧化矽的峰強度 B、及在 -83 ppm 附近所獲得的源自矽的峰強度 C，滿足下述式 1 和式 2，

$$B \leq 1.5 \times A \cdots (1)$$

$$B < C \cdots (2)。$$

藉此，本發明提供一種負極活性物質，其在作為鋰離子二次電池的負極活性物質使用時，能夠增加電池容量，且能夠提升循環特性和起始充放電特性。

【英文】

無

申請案號：

申請日：

IPC 分類：

【指定代表圖】第 1 圖

【代表圖之符號簡單說明】

- 1 0 負 極
- 1 1 負 極 集 電 體
- 1 2 負 極 活 性 物 質 層

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】負極活性物質、混合負極活性物質材料、非水電解質二次電池用負極、鋰離子二次電池、負極活性物質的製造方法、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】 本發明有關一種負極活性物質、混合負極活性物質材料、非水電解質二次電池用負極、鋰離子二次電池、負極活性物質的製造方法、以及鋰離子二次電池的製造方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，以行動式終端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和負極、隔板、及電解液，且負極包含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，廣泛使用碳材料，另一方面，最近的市場要求進一步提升電池容量。為了提升電池容量，正在研究使用矽來作為負極活性物質材料。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10倍以上，因此可期待大幅提升電池容量。作為負極活性物質材料的矽材料的開發，不僅對於矽單體，對於以合金、氧化物為代表的化合物等也正在研究中。又，活性物質形狀，正在研究從由碳材料所實施的標準塗佈型到直接沉積在集電體上的一體型。

【0006】 然而，如果使用矽作為負極活性物質的主原料，則在充放電時負極活性物質會膨脹、收縮，因此主要在負極活性物質表層附近容易碎裂。又，在活性物質內部會生成離子性物質，而使負極活性物質成為易於碎裂的物質。如果負極活性物質表層碎裂，則會因此導致產生新生表面，而活性物質的反應面積增加。此時，在新生表面會發生電解液的分解反應，並且在新生表面上會形成電解液的分解物也就是被膜，因此耗費電解液。因此，使循環特性易於降低。

【0007】 至此，為了提升電池起始效率和循環特性等，對於以矽材料為主要材料的鋰離子二次電池用負極材料、電極構成進行了各種研究。

【0008】 具體而言，為了獲得良好的循環特性和高安全性，使用氣相法來使矽和非晶二氧化矽同時沉積(參照例如專利文獻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)(參照例如專利文獻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(參照例如專利文獻3)。又，為了使循環特性提升，使矽活性物質中含有氧，且以下述方式形成：平均含氧量為40 at%以下，並且在集電體附近的含氧量較多(參照例如專利文獻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(參照例如專利文獻5)。又，為了改善循環特性，將 SiO_x ($0.8 \leq x \leq 1.5$ ，粒徑範圍 = $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$)與碳材料混合，並高溫煅燒(參照例如專利文獻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，並將活性物質控制在活性物質於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，為了使電池負荷特性提升，使用含有鋰之金屬氧化物(參照例如專利文獻8)。又，為了使循環特性改善，在矽材料表層上形成矽烷化合物等疏水層(參照例如專利文獻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(參照例如專利文獻10)。在專利文獻10中，

關於由與石墨被膜相關的拉曼光譜 (R a m a n s p e c t r u m) 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，該粒子具有分散在二氧化矽中的矽微晶相 (參照例如專利文獻 11)。又，為了使過充電、過放電特性提升，使用將矽與氧的原子數比控制為 $1 : y (0 < y < 2)$ 之矽氧化物 (參照例如專利文獻 12)。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

【 0 0 1 0 】

專利文獻 1：日本特開 2001-155127 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：日本專利第 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裝置的高性能化、多功能化不斷進展，其主要電源也就是鋰離子二次電池要求增加電池容量。作為解決此問題的方法之一，期望開發一種鋰離子二次電池，其由使用矽系活性物質作為主要材料的負極所構成。又，期望使用矽系活性物質之鋰離子二次電池的初次效率、循環特性與使用碳材料之鋰離子二次電池同等近似。然而，尚未提案一種負極活性物質，其顯示與使用碳材料之鋰離子二次電池同等的初次效率、循環穩定性。

【0012】 本發明是有鑑於上述問題點而完成，其目的在於提供一種負極活性物質、包含此負極活性物質之混合負極活性物質材料、包含此混合負極活性物質材料之非水電解質二次電池用負極、及鋰離子二次電池，該負極活性物質在作為鋰離子二次電池的負極活性物質使用時，能夠增加電池容量，且能夠提升循環特性和起始充放電特性。

【0013】 又，本發明的目的亦在於提供一種負極活性物質的製造方法及鋰離子二次電池的製造方法，該負極活性物質的如上所述的電池特性優異。

[解決問題的技術手段]

【0014】 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矽化合物粒子，該矽化

合物粒子包含矽化合物 SiO_x ，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ；前述矽化合物粒子由 ^{29}Si -魔角旋轉-核磁共振(MAS-NMR)波譜所獲得的在作為化學位移值的 $-40 \sim -60 \text{ ppm}$ 處所獲得的源自非晶矽(亦記載為 a-Si)的峰強度 A、在 -110 ppm 附近所獲得的源自二氧化矽的峰強度 B、及在 -83 ppm 附近所獲得的源自矽的峰強度 C，滿足下述式 1 和式 2，

$$B \leq 1.5 \times A \quad \cdots (1)$$

$$B < C \quad \cdots (2)。$$

【0015】 如此一來，當滿足上述式 1 時，亦即當以非晶矽成分為基準計，二氧化矽成分足夠小時，在電池充電時，能夠充分減少由於部分二氧化矽與鋰進行反應而導致產生的不可逆成分，因此能夠成為一種負極活性物質，該負極活性物質具有高電池起始效率。此外，當滿足上述式 2 時，亦即當以矽成分為基準計，二氧化矽成分足夠小時，與上述同樣地，能夠更減少電池充電時所產生的不可逆成分，因此能夠成為一種負極活性物質，該負極活性物質具有更高的電池起始效率。因此，本發明的負極活性物質電池容量大，且能夠提升起始效率和循環特性。

【0016】 此時，前述負極活性物質粒子，較佳是包含 Li_2SiO_3 和 Li_4SiO_4 中的至少一種以上。

【0017】 這種負極活性物質，預先將矽化合物中的於電池充放電時的插入、脫離鋰時會不穩定化的 SiO_2 成分部

分，改質成相對穩定的矽酸鋰，因此能夠減少充電時所產生的不可逆容量。

【0018】 又，較佳是前述由 ^{29}Si -MAS-NMR波譜所獲得的在作為化學位移值的 -130 ppm 附近具有峰。

【0019】 在化學位移值為 -130 ppm 附近出現的峰，亦被認為源自非晶矽。因此，非晶矽成分的比例更大，因此能夠進一步提升起始效率和循環特性。

【0020】 又，前述矽化合物粒子，較佳是：根據X射線繞射所獲得的由 $\text{Si}(111)$ 結晶面所導致之繞射峰的半值寬(2θ)是 1.2° 以上，並且，對應於該結晶面之微晶尺寸是 7.5 nm 以下。

【0021】 若將矽化合物粒子具有上述矽結晶性的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，則能夠獲得更良好的循環特性和起始充放電特性。

【0022】 又，較佳是：製作由負極電極與對電極鋰所構成之試驗電池，該負極電極包含前述負極活性物質與碳系活性物質的混合物，並對該試驗電池實施30次由充電與放電所構成之充放電，該充電是以使鋰插入前述負極活性物質中的方式來使電流流動，該放電是以使鋰從前述負極活性物質脫離的方式來使電流流動，並描繪出一圖表，該圖表顯示將各充放電中的放電容量 Q 利用以前述對電極鋰為基準之前述負極電極的電位 V 進行微分而得的微分値 dQ/dV 與前述電位 V 的關係，此時，在第 X 次以後的放

電時，其中， $1 \leq X \leq 30$ ，前述負極電極在電位 V 為 $0.4 V \sim 0.55 V$ 的範圍內具有峰。

【0023】 $V - dQ/dV$ 曲線中的上述峰與矽材料的峰類似，且在更高電位側的放電曲線急劇地上升，因此在實行電池設計時，容易顯現容量。又，若上述峰在30次以內的充放電時顯現，則能夠成為一種負極活性物質，該負極活性物質能夠形成穩定的塊體。

【0024】 又，前述負極活性物質粒子，較佳是中值粒徑為 $1.0 \mu m$ 以上且 $15 \mu m$ 以下。

【0025】 若中值粒徑為 $1.0 \mu m$ 以上，則能夠抑制下述情形：由於每單位質量的表面積增加，導致電池不可逆容量增加。另一方面，若將中值粒徑設為 $15 \mu m$ 以下，則粒子不易碎裂，因此不易出現新生表面。

【0026】 又，前述負極活性物質粒子，較佳是在表層部包含碳材料。

【0027】 如此一來，負極活性物質粒子在其表層部包含碳材料，藉此導電性能夠獲得提升。

【0028】 又，前述碳材料的平均厚度，較佳是 $10 nm$ 以上且 $5000 nm$ 以下。

【0029】 若碳材料的平均厚度為 $10 nm$ 以上，則導電性能夠獲得提升。又，若用以被覆的碳材料的平均厚度為 $5000 nm$ 以下，則藉由將包含這種負極活性物質粒子之負極活性物質使用於鋰離子二次電池，能夠確保充分量的矽化合物粒子，因此能夠抑制電池容量下降。

【0030】 本發明提供一種混合負極活性物質材料，其特徵在於：包含上述負極活性物質與碳系活性物質。

【0031】 如此一來，作為用以形成負極活性物質層的材料，同時包含本發明的負極活性物質(矽系負極活性物質)與碳系活性物質，藉此能夠提升負極活性物質層的導電性，並且能夠緩和伴隨充電所引起的膨脹應力。又，藉由將矽系負極活性物質混合至碳系活性物質中，能夠增加電池容量。

【0032】 又，為了達成上述目的，本發明提供一種非水電解質二次電池用負極，其特徵在於：包含上述混合負極活性物質材料，並且，相對於前述負極活性物質與前述碳系活性物質的質量的合計量，前述負極活性物質的質量比例為6質量%以上。

【0033】 若相對於上述負極活性物質(矽系負極活性物質)與碳系活性物質的質量的合計量，負極活性物質(矽系負極活性物質)的質量比例為6質量%以上，則能夠進一步提升電池容量。

【0034】 又，為了達成上述目的，本發明提供一種非水電解質二次電池用負極，其特徵在於：該負極具有負極活性物質層與負極集電體，該負極活性物質層是由上述混合負極活性物質材料所形成；其中，前述負極活性物質層被形成於前述負極集電體上；並且，前述負極集電體包含碳和硫，且該等的含量皆是70質量ppm以下。

【0035】 如此一來，用以構成負極電極的負極集電體包含如上所述的量的碳和硫，藉此能夠抑制充電時的負極電極變形。

【0036】 又，為了達成上述目的，本發明提供一種鋰離子二次電池，其特徵在於，使用了包含上述負極活性物質之負極。

【0037】 若是使用了包含這種負極活性物質的負極之鋰離子二次電池，則為高容量並且能夠獲得良好的循環特性和起始充放電特性。

【0038】 又，為了達成上述目的，本發明提供一種負極活性物質的製造方法，是製造包含負極活性物質粒子之負極活性物質的方法，該負極活性物質粒子含有矽化合物粒子，該負極活性物質的製造方法的特徵在於，包含下述步驟：製作負極活性物質粒子的步驟，該負極活性物質粒子含有包含矽化合物 SiO_x 之矽化合物粒子，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ；及，篩選步驟，其自前述負極活性物質粒子篩選出下述負極活性物質粒子，也就是由 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 波譜所獲得的在作為化學位移值的 $-40 \sim -60 \text{ ppm}$ 處所獲得的源自非晶矽的峰強度 A、在 -110 ppm 附近所獲得的源自二氧化矽區域的峰強度 B、及在 -83 ppm 附近所獲得的源自矽的峰強度 C，滿足下述式 1 和式 2，

$$B \leq 1.5 \times A \cdots (1)$$

$$B < C \cdots (2) ;$$

並且，使用該篩選出來的前述負極活性物質粒子，來製造負極活性物質。

【0039】藉由以這樣的方式篩選矽系活性物質粒子來製造負極活性物質，能夠製造一種負極活性物質，該負極活性物質在作為鋰離子二次電池的負極活性物質使用時，為高容量並且具有良好的循環特性和起始充放電特性。

【0040】又，為了達成上述目的，本發明提供一種鋰離子二次電池的製造方法，其特徵在於：使用藉由上述負極活性物質的製造方法製造出來的負極活性物質來製作負極，並使用該製作出來的負極來製造鋰離子二次電池。

【0041】藉由使用以上述方式製造出來的負極活性物質，能夠製造一種鋰離子二次電池，該鋰離子二次電池為高容量並且具有良好的循環特性和起始充放電特性。

[發明的功效]

【0042】本發明的負極活性物質，在作為二次電池的負極活性物質使用時，為高容量且能夠獲得良好的循環特性和起始充放電特性。又，在包含此負極活性物質之混合負極活性物質材料、負極、及鋰離子二次電池中也能夠獲得相同的功效。又，若是本發明的負極活性物質的製造方法，則能夠製造一種負極活性物質，該負極活性物質在作為二次電池的負極活性物質使用時，具有良好的循環特性和起始充放電特性。

【圖式簡單說明】

【0043】 第1圖是表示本發明的鋰離子二次電池用負極的構成的剖面圖。

第2圖表示本發明的鋰二次電池的構成例(層合薄膜型)的圖。

第3圖是在對包含非晶矽之 SiO_x 使用 ^{29}Si -MAS-NMR來進行測定時所獲得的波譜的一例。

第4圖是實施例1-1、比較例1-1及比較例1-2中所測定出來的 ^{29}Si -MAS-NMR波譜。

第5圖是表示實施例7-1、比較例7-2中的電池容量增加率的圖表。

【實施方式】

【0044】 以下，關於本發明，說明實施的形態，但本發明並不限於以下說明。

【0045】 如前所述，作為增加鋰離子二次電池的電池容量的方法之一，正在研究下述方法：採用以矽系活性物質作為主要材料來使用之負極。此使用矽系活性物質之鋰離子二次電池，期望其起始充放電特性、循環特性與使用碳系活性物質之鋰離子二次電池的起始充放電特性和循環特性同等近似，但是並未提出一種矽系活性物質，其顯示與使用碳系活性物質之鋰離子二次電池同等近似的起始效率和循環穩定性。

【0046】 因此，本發明人為了獲得一種負極活性物質而反覆專心研究，所述負極活性物質在使用於二次電池時，為高電池容量，並且循環特性和初次效率良好，從而完成本發明。

【0047】 本發明的負極活性物質，包含負極活性物質粒子。此負極活性物質粒子，含有包含矽化合物(SiO_x ： $0.5 \leq x \leq 1.6$)之矽化合物粒子。而且，該矽化合物粒子由 ^{29}Si -MAS-NMR波譜所獲得的在作為化學位移值的 $-40 \sim -60 \text{ ppm}$ 處所獲得的源自非晶矽的峰強度A、在 -110 ppm 附近所獲得的源自二氧化矽的峰強度B、及在 -83 ppm 附近所獲得的源自矽的峰強度C，滿足下述式1和式2，

$$B \leq 1.5 \times A \quad \cdots (1)$$

$$B < C \quad \cdots (2)。$$

【0048】 如此一來，當滿足上述式1時，亦即當在矽化合物粒子中，以非晶矽成分為基準計，二氧化矽成分足夠小時，在電池充電時，能夠充分減少由於部分二氧化矽與鋰進行反應而導致產生的不可逆成分，因此能夠成為一種負極活性物質，該負極活性物質具有高電池起始效率。又，當對負極活性物質粒子插入鋰時，部分二氧化矽與鋰反應而成為矽-鋰。此矽-鋰與水的反應性高。然而，在本發明的負極活性物質中，以非晶矽成分為基準計，二氧化矽成分足夠小，因此能夠抑制矽-鋰的產生，因而在製作電極時提升負極活性物質對於水系漿料等的穩定性。其結

果，能夠成為一種負極活性物質，其在作成二次電池時的循環特性良好。此外，當滿足上述式2時，亦即如果在矽化合物粒子中，以矽成分為基準計，二氧化矽成分足夠小時，與上述同樣地，能夠成為一種負極活性物質，該負極活性物質具有更高的電池起始效率。

【0049】再者，源自非晶矽(a-Si)的峰，如第3圖(參考圖)所示，在 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 波譜的化學位移值為 $-40 \sim -60 \text{ ppm}$ 的區域，顯現為平緩的峰。又，推測在 -130 ppm 附近所獲得的峰亦源自非晶矽。又，在 -83 ppm 附近亦具有峰。本發明中的負極活性物質粒子，較佳是由 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 波譜所獲得的在作為化學位移值的 -130 ppm 附近具有峰。這種負極活性物質粒子的非晶矽的比例更大，因此能夠進一步提升起始效率和循環特性。

【0050】又，如第3圖所示，在源自非晶矽的 $-40 \sim -60 \text{ ppm}$ 的區域，明顯具有平緩的峰，但是有時未取得極大值。此時，峰強度A設為在 $-40 \sim -60 \text{ ppm}$ 的範圍中的波譜的強度的最大值。又，源自二氧化矽的 -110 ppm 附近的峰亦有時不具有極大值，此時，峰強度B設為在 -110 ppm 的強度。

【0051】<非水電解質二次電池用負極>

首先，說明非水電解質二次電池用負極。第1圖表示本發明的一實施形態中的非水電解質二次電池用負極(以下亦稱為「負極」)的剖面構成。

【0052】[負極的構成]

如第 1 圖所示，負極 10 的構成爲，在負極集電體 11 上具有負極活性物質層 12。此負極活性物質層 12，可設置於負極集電體 11 的雙面、或亦可僅設置於負極集電體 11 的單面。進一步，若是使用了本發明的負極活性物質之負極，則也可無負極集電體 11。

【0053】 [負極集電體]

負極集電體 11 是優異的導電性材料，並且是由機械強度優異的物質所構成。作爲能夠用於負極集電體 11 的導電性材料，可列舉例如銅 (Cu) 和鎳 (Ni)。此導電性材料，較佳是不會與鋰 (Li) 形成金屬間化合物的材料。

【0054】 負極集電體 11，較佳是：除了主元素以外，還包含碳 (C) 和硫 (S)。原因在於，能夠提升負極集電體的物理強度。尤其，原因在於，當具有在充電時會膨脹的活性物質層時，若集電體包含上述元素，則具有抑制包含集電體之電極發生變形的功效。上述含有元素的含量，並無特別限定，其中，較佳是分別為 70 質量 ppm 以下。原因在於，能夠獲得更高的變形抑制功效。藉由這樣的變形抑制功效，能夠進一步提升循環特性。

【0055】 又，負極集電體 11 的表面可進行粗糙化，也可不進行粗糙化。被粗糙化的負極集電體，例如是經過電解處理、壓紋處理、或化學蝕刻處理的金屬箔等。未被粗糙化的負極集電體，例如是軋延金屬箔等。

【0056】 [負極活性物質層]

負極活性物質層12，包含能夠吸留、釋放鋰離子之本發明的負極活性物質，從電池設計上的觀點而言，亦可進一步包含負極黏著劑（黏結劑）或導電助劑等其他材料。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包含含有矽化合物（ SiO_x ： $0.5 \leq x \leq 1.6$ ）之矽化合物粒子。

【0057】 又，負極活性物質層12，可包含混合負極活性物質，該混合負極活性物質包含本發明的負極活性物質（矽系負極活性物質）與碳系活性物質。藉此，能夠使負極活性物質層的電阻下降，並且緩和伴隨充電所引起的膨脹應力。作為碳系活性物質，可使用例如：熱裂解碳類、焦炭類、玻璃狀碳纖維、有機高分子化合物煅燒體、碳黑類等。

【0058】 又，本發明的負極，較佳是：相對於矽系負極活性物質與碳系活性物質的質量的合計量，矽系負極活性物質的質量比例為6質量%以上。若相對於矽系負極活性物質與碳系活性物質的質量的合計量，本發明的負極活性物質的質量比例為6質量%以上，則能夠確實地提升電池容量。

【0059】 又，如上所述，本發明的負極活性物質，包含矽化合物粒子，該矽化合物粒子是含有矽化合物（ SiO_x ： $0.5 \leq x \leq 1.6$ ）之氧化矽材料，較佳是x接近1。原因在於，能夠獲得高循環特性。再者，本發明中的矽化

化合物的組成不一定意指純度100%，可包含微量的雜質元素。

【0060】 又，在本發明的負極活性物質中，矽化合物粒子，較佳是含有 Li_2SiO_3 和 Li_4SiO_4 中的至少一種以上。這種矽化合物粒子，預先將矽化合物中的於電池充放電時的插入、脫離鋰時會不穩定化的 SiO_2 成分部分，改質成其他矽酸鋰，因此能夠減少在充電時產生的不可逆容量。

【0061】 又，藉由 Li_2SiO_3 和 Li_4SiO_4 中的至少一種以上存在於矽化合物粒子的塊體內部，能夠提升電池特性，當使上述2種鋰化合物共存時，能夠進一步提升電池特性。再者，這些矽酸鋰，可利用核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)與X射線光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)來進行定量。XPS與NMR的測定，可藉由例如以下條件來實行。

XPS

- 裝置：X射線光電子能譜裝置；
- X射線源：單色化的Al K α 射線；
- X射線斑點直徑：100 μm ；
- Ar離子槍濺射條件：0.5 kV / 2 mm $\times$ 2 mm。

^{29}Si MAS NMR (魔角旋轉核磁共振)

- 裝置：Bruker公司製造的700 NMR核磁共振頻譜儀；
- 探針：4 mm HR-MAS轉子 50 μL ；

- 試料旋轉速度：10 kHz；
- 測定環境溫度：25℃。

【0062】 又，矽化合物粒子，較佳是：根據X射線繞射所獲得的由(111)結晶面所導致之繞射峰的半值寬(2θ)是 1.2° 以上，並且，對應於該結晶面之微晶尺寸是7.5 nm以下。矽化合物粒子中的矽化合物的矽結晶性愈低愈佳，尤其，若矽晶體的存在量較少，則能夠提升電池特性，進一步能夠生成穩定的鋰化合物。

【0063】 又，在本發明的負極活性物質中，負極活性物質粒子，較佳是在表層部包含碳材料。藉由負極活性物質在其表層部包含碳材料，能夠獲得導電性的提升，因此，在將包含這種負極活性物質粒子之負極活性物質作為二次電池的負極活性物質使用時，能夠提升電池特性。

【0064】 又，負極活性物質粒子的表層部的平均厚度，較佳是10 nm以上且5000 nm以下。若碳材料的平均厚度為10 nm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為5000 nm以下，則在將包含這種負極活性物質粒子之負極活性物質作為二次電池的負極活性物質使用時，能夠抑制電池容量下降。

【0065】 此碳材料的平均厚度，可利用例如下述程序來計算。首先，藉由TEM(穿透式電子顯微鏡)以任意倍率來觀察負極活性物質粒子。此倍率較佳是下述倍率：以能夠測定厚度的方式，能夠利用目視確認碳材料的厚度的倍率。繼而，在任意15點測定碳材料的厚度。此時，較佳

是：盡可能不集中在特定處，廣泛且隨機地設定測定位置。最後，計算出上述15點的碳材料的厚度的平均值。

【0066】 碳材料的被覆率，並無特別限定，較理想是盡可能高。若被覆率為30%以上，則能夠進一步提升導電性，因此較佳。碳材料的被覆方法，並無特別限定，較佳是糖碳活化法、烴氣的熱裂解法。原因在於，能夠提升被覆率。

【0067】 又，本發明的負極活性物質，較佳是負極活性物質粒子的中值粒徑(D_{50} ：累積體積為50%時的粒徑)為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上且 $15\ \mu\text{m}$ 以下。原因在於，若中值粒徑在上述範圍內，則在充放電時容易吸留、釋放鋰離子，並且粒子不易碎裂。若中值粒徑為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上，則能夠縮小每單位質量的表面積，而能夠抑制電池不可逆容量增加。另一方面，若將中值粒徑設為 $15\ \mu\text{m}$ 以下，則使粒子不易碎裂，因此不易出現新生表面。

【0068】 又，本發明的負極活性物質(矽系活性物質)，較佳是：製作由負極電極與對電極鋰所構成之試驗電池，該負極電極包含前述負極活性物質與碳系活性物質的混合物，並對該試驗電池實施30次由充電與放電所構成之充放電，該充電是以使鋰插入前述負極活性物質中的方式來使電流流動，該放電是以使鋰從前述負極活性物質脫離的方式來使電流流動，並描繪出一圖表，該圖表顯示將各充放電中的放電容量 Q 利用以前述對電極鋰為基準之前述負極電極的電位 V 進行微分而得的微分值 dQ/dV 與前

述電位 V 的關係，此時，在第 X 次以後的放電時，其中， $1 \leq X \leq 30$ ，前述負極電極在電位 V 為 $0.4\text{ V} \sim 0.55\text{ V}$ 的範圍內具有峰。 $V - dQ/dV$ 曲線中的上述峰與矽材料的峰類似，且在更高電位側的放電曲線急劇地上升，因此在實行電池設計時，容易顯現容量。又，若是在 30 次以內的充放電時顯現上述峰之負極活性物質，則可判斷能夠形成穩定的塊體。

【0069】 又，作為負極活性物質層中包含的負極黏著劑，可使用例如：高分子材料、合成橡膠等任一種以上。高分子材料，例如是：聚偏氟乙烯、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、芳綸、聚丙烯酸、聚丙烯酸鋰、羧甲基纖維素等。合成橡膠，例如是：苯乙烯丁二烯系橡膠、氟系橡膠、乙烯丙烯二烯等。

【0070】 作為負極導電助劑，可使用例如：碳黑、乙炔黑、石墨、科琴黑、碳奈米管、及碳奈米纖維等碳材料的任一種以上。

【0071】 負極活性物質層，是利用例如塗佈法來形成。塗佈法是指下述方法：將負極活性物質粒子與上述黏著劑等，根據需要而與導電助劑、碳材料混合後，使其分散於有機溶劑或水等中，並進行塗佈。

【0072】 [負極的製造方法]

負極，可利用例如下述程序來製造。首先，說明使用於負極的負極活性物質的製造方法。一開始先製作含有矽化合物粒子之負極活性物質粒子，該矽化合物粒子包含矽

化合物 ($\text{SiO}_x : 0.5 \leq x \leq 1.6$)。之後，自該負極活性物質粒子篩選出下述負極活性物質粒子：由 ^{29}Si -MAS-NMR波譜所獲得的在作為化學位移值的 $-40 \sim -60 \text{ ppm}$ 處所獲得的源自非晶矽的峰強度A、在 -110 ppm 附近所獲得的源自二氧化矽區域的峰強度B、及在 -83 ppm 附近所獲得的源自矽的峰強度C，滿足下述式1和式2，

$$B \leq 1.5 \times A \quad \cdots (1)$$

$$B < C \quad \cdots (2)。$$

然後，使用所篩選出來的負極活性物質粒子，來製造負極活性物質。

【0073】 又，製作負極活性物質粒子時，可進一步具有對矽化合物粒子被覆碳材料的步驟。對矽化合物粒子表面被覆碳材料而得之負極活性物質粒子的導電性優異。

【0074】 又，可進一步具有下述步驟：藉由對矽化合物粒子插入鋰，來對矽化合物粒子進行改質。利用此步驟，來在例如塊體內部生成 Li_2SiO_3 和 Li_4SiO_4 等矽酸鋰，藉此能夠減少充電時所產生的不可逆容量。

【0075】 更具體而言，能以下述方式製造負極活性物質。首先，在惰性氣體的存在下、減壓下，於 $900^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ 的溫度範圍內，對能夠產生氧化矽氣體的原料進行加熱，來使氧化矽氣體產生。考慮到金屬矽粉末的表面氧和

反應爐中的微量氧的存在，較理想是混合莫耳比在 $0.8 <$ 金屬矽粉末 / 二氧化矽粉末 < 1.3 的範圍內。

【0076】 所產生的氧化矽氣體在吸附板上固體化且沉積。繼而，在將反應爐內溫度降低到 100°C 以下的狀態下，取出沉積物，並使用球磨機、氣流粉碎機等來實行粉碎、粉末化。能以上述方式進行，來製作矽化合物粒子。再者，矽化合物粒子中的矽微晶，能以藉由汽化溫度的變更或生成後的熱處理來加以控制。

【0077】 此處，可在矽化合物粒子的表層生成碳材料層。作為生成碳材料層的方法，較理想是熱裂解化學氣相沈積法(熱裂解CVD法)。針對利用熱裂解CVD法來生成碳材料層的方法進行說明。

【0078】 首先，將矽化合物粒子裝入爐內。繼而，對爐內導入烴氣，並使爐內溫度升溫。分解溫度，並無特別限定，較理想是 1200°C 以下，更理想是 950°C 以下。藉由將分解溫度設成 1200°C 以下，能夠抑制矽化合物粒子的意料外的歧化。使爐內溫度上升至特定溫度為止後，在矽化合物粒子的表面形成碳層。藉此能夠製造負極活性物質粒子。又，作為碳材料的原料之烴氣，並無特別限定，較理想是在 C_nH_m 組成中， $n \leq 3$ 。若 $n \leq 3$ ，則能夠降低製造成本，並且能夠使分解生成物的物性良好。

【0079】 繼而，可對以上述方式製作的負極活性物質粒子插入鋰，來進行改質。此時，較佳是使負極活性物質粒

子中含有 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 中的至少一種以上。鋰的插入，較佳是藉由氧化還原法來實行。

【0080】 在藉由氧化還原法來進行的改質中，例如，首先，將負極活性物質粒子浸泡在將鋰溶於醚溶劑而得之溶液 A 中，藉此能夠插入鋰。可使此溶液 A 中進一步含有多環芳香族化合物或直鏈聚伸苯化合物。插入鋰後，將負極活性物質粒子浸泡在包含多環芳香族化合物或其衍生物之溶液 B 中，藉此能夠將活性鋰自負極活性物質粒子脫離。此溶液 B 的溶劑，可使用例如：醚系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、胺系溶劑、或這些溶劑的混合溶劑。進一步，在浸泡於溶液 B 後，將負極活性物質粒子浸泡於包含醇系溶劑、羧酸系溶劑、水或這些溶劑的混合溶劑之溶液 C 中，藉此能夠將更多的活性鋰自負極活性物質粒子脫離。又，可使用溶液 C' 來代替溶液 C，該溶液 C' 包含作為溶質的分子中具有醌型結構之化合物，且包含作為溶劑的醚系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、或這些溶劑的混合溶劑。又，可重複將負極活性物質粒子浸泡於溶液 B、C、C' 中。若以這樣的方式進行，在插入鋰後脫離活性鋰，則能夠減少矽化合物粒子內的矽-鋰，且能夠形成一種耐水性更高之負極活性物質。之後，可使用下述方法來進行清洗：利用醇、溶有碳酸鋰之鹼性水、弱酸或純水等來進行清洗。又，藉由本方法來在負極活性物質粒子中生成的矽酸鋰，是非晶質。

【0081】 繼而，自改質後的負極活性物質粒子篩選出下述負極活性物質粒子：由 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 波譜所獲得的在作為化學位移值的 $-40 \sim -60 \text{ ppm}$ 處所獲得的源自非晶矽的峰強度A、在 -110 ppm 附近所獲得的源自二氧化矽區域的峰強度B、及在 -83 ppm 附近所獲得的源自矽的峰強度C，滿足下述式1和式2，

$$B \leq 1.5 \times A \quad \cdots (1)$$

$$B < C \quad \cdots (2)。$$

【0082】 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 可依如下所述的條件來實施。

$^{29}\text{Si MAS NMR}$

- 裝置：Bruker公司製造的700NMR核磁共振頻譜儀；
- 探針：4mmHR-MAS轉子 50 μL ；
- 試料旋轉速度：10kHz；
- 測定環境溫度：25℃。

【0083】 峰強度，是此由 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 波譜所計算出來的自基線起算的峰的高度。此時，可利用一般的方法來定出基線。

【0084】 再者，負極活性物質粒子的篩選，不一定需要每次製造負極活性物質都實行，只要找出並選擇滿足上述式1和式2的製造條件，之後就可利用與該選擇的條件相同的條件，來製造負極活性物質。

【0085】 將以上述方式進行而製作的負極活性物質，與負極黏著劑、導電助劑等其他材料混合，來作成負混極合

劑後，加入有機溶劑或水等，來作成漿料。繼而，對負極集電體的表面，塗佈上述漿料，並使其乾燥，來形成負極活性物質層。此時，亦可根據需要而實行熱壓等。又，若負極集電體包含各 70 p p m 的碳和硫，則能夠獲得抑制負極變形的功效。以上述方式進行，可製作負極。

【0086】 < 鋰離子二次電池 >

繼而，說明本發明的鋰離子二次電池。本發明的鋰離子二次電池，使用了包含本發明的負極活性物質之負極。此處，作為具體例，可列舉層合薄膜型鋰離子二次電池為例子。

【0087】 [層合薄膜型鋰離子二次電池的構成]

如第2圖所示之層合薄膜型鋰離子二次電池20，主要在片狀的外裝構件25的內部收納有捲繞電極體21。此捲繞電極體，是在正極、負極間具有隔板，並捲繞而成。又，亦存在有下述情況：在正極、負極間具有隔板並收納有積層體。在任一電極體中，正極上安裝有正極引線22，負極上安裝有負極引線23。電極體的最外周部，是由保護膠帶所保護。

【0088】 正負極引線，例如是從外裝構件25的內部朝向外外部，以一個方向導出。正極引線22，是由例如鋁等導電性材料所形成，負極引線23，是由例如鎳、銅等導電性材料所形成。

【0089】 外裝構件25，例如是由融合層、金屬層、表面保護層依序積層而成之層合薄膜，此層合薄膜是以融合

層與電極體 21 相對向的方式，2 片薄膜的融合層中的外周邊部彼此融合、或藉由黏合劑等來貼合。融合部，例如是聚乙烯或聚丙烯等的薄膜，金屬層是鋁箔等。保護層，例如是耐綸等。

【0090】 外裝構件 25 與正負極引線之間，插入有密著薄膜 24，以防止外部氣體侵入。此材料，例如是聚乙烯、聚丙烯、聚烯烴樹脂。

【0091】 [正極]

正極，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。

【0092】 正極集電體，是由例如鋁等導電性材料所形成。

【0093】 正極活性物質層，包含能夠吸留、釋放鋰離子之正極材料中的任一種或二種以上，且可依據設計而包含黏著劑、導電助劑、分散劑等其他材料。此時，關於黏著劑、導電助劑的詳細資訊，與例如已記載的負極黏著劑、負極導電助劑相同。

【0094】 作為正極材料，較理想是含鋰化合物。此含鋰化合物，可列舉例如：由鋰與過渡金屬元素所構成之複合氧化物、或具有鋰與過渡金屬元素之磷酸化合物。在這些所述的正極材料中，較佳是具有鎳、鐵、錳、鈷的至少一種以上之化合物。作為這些正極材料的化學式，是以例如 $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 或者 $\text{Li}_y\text{M2PO}_4$ 來表示。上述式中，M1、M2 表示至少一種以上的過渡金屬元素。x、y 的值隨著電池

充放電狀態而表示不同的值，一般而言，是以 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 來表示。

【0095】 作為具有鋰與過渡金屬元素之複合氧化物，可列舉例如：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，可列舉例如：鋰鐵磷酸化合物 (LiFePO_4) 或鋰鐵錳磷酸化合物 ($\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ($0 < u < 1$)) 等。原因在於，若使用這些正極材料，則能夠獲得高電池容量，並且亦能夠獲得優異的循環特性。

【0096】 [負極]

負極，具有與上述第1圖的鋰離子二次電池用負極10相同的構成，例如，在集電體11的雙面具有負極活性物質層12。此負極，較佳是：相對於從正極活性物質劑所獲得的電容量(作為電池的充電容量)，負極充電容量變大。原因在於，能夠抑制負極上的鋰金屬析出。

【0097】 正極活性物質層，設置於正極集電體的雙面的一部分上，且負極活性物質層亦設置於負極集電體的雙面的一部分上。此時，例如，設置於負極集電體上的負極活性物質層，設置有不存在相對向的正極活性物質層的區域。原因在於，要實行穩定的電池設計。

【0098】 在非相對向區域中，亦即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，能夠以不依賴於充放電的有無的方式，來再現性良好地且正確地調查負極活性物質的組成等。

【0099】 [隔板]

隔板，將正極、負極隔離，來防止兩極接觸所引起的電流短路，並且使鋰離子通過。此隔板，是利用例如由合成樹脂或陶瓷所構成之多孔膜來形成，且可具有由2種以上的多孔膜積層而成之積層結構。作為合成樹脂，可列舉例如：聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯等。

【0100】 [電解液]

在活性物質層的至少一部分、或隔板中，含浸有液狀的電解質(電解液)。此電解液，在溶劑中溶解有電解質鹽，且可包含添加劑等其他材料。

【0101】 溶劑，可使用例如非水溶劑。作為非水溶劑，可列舉例如：碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸仲丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、1,2-二甲氧基乙烷、或四氫呋喃等。其中，較理想是使用碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中的至少一種以上。原因在於，能夠獲得更良好的特性。又，此時，藉由組合碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等高黏度溶劑、與碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等低黏度溶劑，能夠獲得更優勢的特性。原因在於，能夠提升電解質鹽的解離性和離子移動度。

【0102】 當使用合金系負極時，尤其，作為溶劑，較理想是含有鹵化鏈狀碳酸酯或鹵化環狀碳酸酯中的至少一

種。藉此，尤其在充電時，能夠在負極活性物質表面形成穩定的被膜。此處，鹵化鏈狀碳酸酯，是指具有鹵素作為構成元素(至少一個氫被鹵素取代)之鏈狀碳酸酯。又，鹵化環狀碳酸酯，是指具有鹵素作為構成元素(亦即至少一個氫被鹵素取代)之環狀碳酸酯。

【0103】 鹵素的種類，並無特別限定，較佳是氟。原因在於，相較於其他鹵素，能夠形成更優質的被膜。又，鹵素數量愈多愈理想。原因在於，所獲得的被膜更穩定，且能夠減少電解液的分解反應。

【0104】 鹵化鏈狀碳酸酯，可列舉例如：碳酸氟甲基甲酯、碳酸二氟甲基甲酯等。作為鹵化環狀碳酸酯，可列舉例如：4-氟-1,3-二氧五環-2-酮、4,5-二氟-1,3-二氧五環-2-酮等。

【0105】 較佳是：作為溶劑添加物，包含不飽和碳鍵環狀碳酸酯。原因在於，在充放電時能夠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。作為不飽和碳鍵環狀碳酸酯，可列舉例如：碳酸伸乙烯酯(vinylene carbonate)或碳酸乙烯基伸乙酯等。

【0106】 又，較佳是：作為溶劑添加物，包含磺內酯(環狀磺酸酯)。原因在於，能夠提升電池的化學穩定性。作為磺內酯，可列舉例如：丙烷磺內酯、丙烯磺內酯。

【0107】 進一步，溶劑較佳是包含酸酐。原因在於，能夠提升電解液的化學穩定性。作為酸酐，可列舉例如，丙烷二磺酸酐。

【0108】 電解質鹽，可包含例如鋰鹽等輕金屬鹽中的任一種以上。作為鋰鹽，可列舉例如：六氟磷酸鋰 (LiPF_6)、四氟硼酸鋰 (LiBF_4) 等。

【0109】 電解質鹽的含量，較佳是：相對於溶劑，為 0.5 mol/kg 以上且 2.5 mol/kg 以下。原因在於，能夠獲得高離子傳導性。

【0110】 [層合薄膜型二次電池的製造方法]

在本發明中，使用藉由上述本發明的負極活性物質的製造方法所製造出來之負極活性物質來製作負極，並使用該製作的負極來製造鋰離子二次電池。

【0111】 一開始先使用上述正極材料來製作正極電極。首先，將正極活性物質，根據需要而與黏著劑、導電助劑等混合，來作成正極混合劑後，分散於有機溶劑中，來作成正極混合劑漿料。繼而，利用具有刀輥或模頭之模具式塗佈機 (die coater) 等塗佈裝置，來將混合劑漿料塗佈在正極集電體上，並進行熱風乾燥，來獲得正極活性物質層。最後，利用輥壓機等來壓縮成型正極活性物質層。此時，可進行加熱，並且可重複複數次加熱或壓縮。

【0112】 繼而，使用與製作上述鋰離子二次電池用負極10時相同的作業程序，在負極集電體上形成負極活性物質層，來製作負極。

【0113】 在製作正極和負極時，於正極和負極集電體的雙面上形成各活性物質層。此時，在任一電極中，雙面部的活性物質塗佈長度可以不一致 (參照第1圖)。

【0114】 繼而，製備電解液。繼而，利用超音波焊接等，以第2圖的方式，向正極集電體安裝正極引線22，並且向負極集電體安裝負極引線23。繼而，隔著隔板，積層或捲繞正極與負極，來製作捲繞電極體21，並在其最外周部黏合保護膠帶。繼而，以成為扁平形狀的方式來成型捲繞體。繼而，將捲繞電極體夾入已折疊的薄膜狀外裝構件25之間，之後利用熱融合法黏合外裝構件的絕緣部彼此，僅將一個方向設為開放狀態，來將捲繞電極體封入。在正極引線和負極引線與外裝構件之間插入密著薄膜。從開放部投入特定量的上述製備的電解液，並實行真空含浸。含浸後，利用真空熱融合法使開放部黏結。以上述方式進行，能夠製造層合薄膜型二次電池20。

[實施例]

【0115】 以下，示出本發明的實施例和比較例來更具體地說明本發明，但是本發明並不受限於這些實施例。

【0116】（實施例1-1）

根據以下的程序，來製作第2圖所示之層合薄膜型鋰二次電池20。

【0117】 一開始先製作正極。正極活性物質，是混合95質量%的鋰鎳鈷複合氧化物(NCA)也就是 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}$ 、2.5質量%的正極導電助劑(乙炔黑)、及2.5質量%的正極黏著劑(聚偏氟乙烯，PVDF)，來作成正極混合劑。繼而，使正極混合劑分散於有機溶劑(N-甲基-2-吡咯啉酮，NMP)中，來作成糊

狀的漿料。繼而，利用具有模頭之塗佈裝置，將漿料塗佈在正極集電體的雙面，並利用熱風式乾燥裝置進行乾燥。此時，正極集電體是使用厚度 $15\ \mu\text{m}$ 的正極集電體。最後利用輥壓來實行壓縮成型。

【0118】 繼而，以如下述說明的方式來製作負極。將由金屬矽與二氧化矽混合而得之原料，導入反應爐中，在 $10\ \text{Pa}$ 的真空度的環境中進行汽化，然後沉積於吸附板上，並充分冷卻後，取出沉積物，並利用球磨機進行粉碎。以這樣的方式來獲得之矽化合物粒子的 SiO_x 的 x 值是 1.0 。繼而，藉由分級來調整矽化合物粒子的粒徑。之後，藉由實行熱裂解 CVD，來在矽化合物粒子的表面被覆碳材料。將其設為負極活性物質粒子。

【0119】 繼而，利用氧化還原法，對負極活性物質插入鋰插入，來進行改質。首先，將負極活性物質浸泡在溶液（溶液 A₁）中，該溶液是將鋰片與聯苯溶於四氫呋喃（以下亦稱為 THF）而得。實施例 1-1 的溶液 A₁ 是藉由下述方式製作：以 $1\ \text{mol/L}$ 的濃度來將聯苯溶於 THF 溶劑中後，相對於此 THF 與聯苯之混合液，添加 10% 的質量分率的鋰片。又，浸泡負極活性物質粒子時，溶液的溫度是 $20\ ^\circ\text{C}$ ，浸泡時間設為 48 小時。之後，過濾取得負極活性物質粒子。藉由以上處理，來對負極活性物質粒子插入鋰。

【0120】 繼而，將插入鋰後的負極活性物質粒子浸泡於溶液（溶液 B）中，該溶液是將萘溶於 THF 而得。實施例 1-1 的溶液 B，是以 $2\ \text{mol/L}$ 的濃度將萘溶於 THF 溶劑來

製作。又，浸泡負極活性物質粒子時，溶液的溫度是20℃，浸泡時間設為30小時。之後，過濾取得負極活性物質粒子。

【0121】 繼而，將接觸溶液B後的負極活性物質粒子，浸泡於溶液(溶液C)中，該溶液是以1mol/L的濃度來將對苯醌溶於THF而得。浸泡時間設為10小時。之後，過濾取得負極活性物質粒子。

【0122】 繼而，對負極活性物質粒子進行清洗處理，且在減壓下對清洗處理後的負極活性物質粒子進行乾燥處理。

【0123】 此處，利用 ^{29}Si -MAS-NMR來測定實施例1-1所製作的負極活性物質粒子後，獲得如第4圖所示的波譜。在第4圖的波譜中設定基線，計算出峰強度後，在化學位移值為 $-40 \sim -60 \text{ ppm}$ 處所獲得的源自非晶矽的峰強度A、在化學位移值為 -110 ppm 附近所獲得的源自二氧化矽的峰強度B、在化學位移值為 -83 ppm 附近所獲得的源自矽的峰強度C，滿足下述式1和式2，

$$B \leq 1.5 \times A \quad \cdots (1)$$

$$B < C \quad \cdots (2)。$$

【0124】 又，在化學位移值為 -130 ppm 附近的位置亦獲得峰。推測此峰亦源自非晶矽。

【0125】 將以上述方式進行而製作的負極活性物質粒子與碳系活性物質，以1：9的質量比進行調配，來製作負極活性物質。此處，作為碳系活性物質，是使用下述碳

系活性物質：將由瀝青層被覆之天然石墨和人造石墨，以 5：5 的質量比混合而得。又，碳系活性物質的中值粒徑是 $20\ \mu\text{m}$ 。

【0126】 繼而，將所製作的負極活性物質、導電助劑 1 (碳奈米管，CNT)、導電助劑 2 (中值粒徑為約 $50\ \mu\text{m}$ 之碳微粒子)、苯乙炔丁二烯橡膠 (苯乙炔丁二烯共聚物，以下稱為 SBR)、羧甲基纖維素 (以下稱為 CMC)，以 92.5：1：1：2.5：3 的乾燥質量比進行混合後，以純水稀釋，來作成負極混合劑漿料。再者，上述 SBR、CMC 是負極黏結劑 (負極黏著劑)。

【0127】 又，作為負極集電體，使用厚度 $15\ \mu\text{m}$ 的電解銅箔。此電解銅箔中，包含各 70 質量 ppm 的濃度的碳和硫。最後，將負極混合劑漿料塗佈在負極集電體上，並在真空環境中實行 $100\ ^\circ\text{C} \times 1$ 小時的乾燥。乾燥後，負極的單面上的每單位面積的負極活性物質層的沉積量 (亦稱為面積密度)，是 $5\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 。

【0128】 繼而，混合溶劑 (4-氟-1,3-二氧五環-2-酮 (FEC)、碳酸仲乙酯 (EC) 及碳酸二甲酯 (DMC)) 後，溶解電解質鹽 (六氟磷酸鋰， LiPF_6)，來製備電解液。此時，將溶劑的組成以體積比設為 $\text{FEC}:\text{EC}:\text{DEC} = 10:20:70$ ，且將電解質鹽的含量設為相對於溶劑是 $1.2\ \text{mol}/\text{kg}$ 。

【0129】 繼而，以下述方式進行來組裝二次電池。一開始先向正極集電體的一端超音波焊接鋁引線，且向負極集

電體焊接鎳引線。繼而，依序積層正極、隔板、負極、隔板，然後縱向捲繞，來獲得捲繞電極體。以PET保護膠帶固定其捲繞結束部分。隔板，是使用積層薄膜($12\ \mu\text{m}$)，該積層薄膜是由以多孔性聚丙烯為主要成分之薄膜，夾於以多孔性聚乙烯為主要成分的薄膜中而成。繼而，將電極體夾於外裝構件間後，除了一邊外，將外周邊部彼此熱融合，並收納電極體於內部。外裝構件，是使用由耐綸薄膜、鋁箔、及聚丙烯薄膜積層而成之鋁層合薄膜。繼而，從開口部注入製備的電解液，並在真空環境下含浸，之後進行熱融合來密封。

【0130】 評估以上述方式進行而製作之二次電池的循環特性和初次充放電特性。

【0131】 關於循環特性，以下述方式進行調查。一開始，為了電池穩定化，先在 25°C 的環境下，以 0.2C 實行2次循環充放電，並測定第2次循環的放電容量。繼而，實行充放電至總循環數成為499次循環為止，並測定每次放電容量。最後，將以 0.2C 充放電來獲得之第500次循環的放電容量除以第2次循環的放電容量，來計算出容量維持率(以下亦僅稱為維持率)。一般循環，亦即從第3次循環至第499次循環為止，是以充電 0.7C 、放電 0.5C 來實行充放電。

【0132】 當調查初次充放電特性時，計算出初次效率(以下亦有時稱為起始效率)。初次效率，是由以下述式來表示的公式計算出來：初次效率($\%$) = (初次放電容量 /

初次充電容量) $\times 100$ 。環境、溫度，設為與調查循環特性時相同。

【0133】 又，由以上述方式製作的負極與對電極鋰，來製作2032尺寸的鈕扣電池型試驗電池，並評估其放電行為。更具體而言，在對電極鋰實行定電流定電壓充電至0V為止，於電流密度到達 0.05 mA/cm^2 時結束充電。之後，實行定電流放電至1.2V為止。此時的電流密度是 0.2 mA/cm^2 。重複進行30次此充放電，並由各充放電時所獲得的數據，將縱軸設為容量的變化率(dQ/dV)，橫軸設為電壓(V)，來繪出圖表，然後確認在V為0.4~0.55(V)範圍內是否獲得峰。其結果，於30次以內的充放電時，在V為0.4~0.55(V)範圍內獲得峰，且自此峰最初顯現之充放電至第30次充放電為止，在所有充放電時都獲得此峰。

【0134】 又，以下述方式進行，來計算出矽系活性物質獨自(SiO_x 獨自)的初次效率。首先，以85:15的質量比來混合上述所製作的負極活性物質粒子與聚丙烯酸，並將此混合物塗佈在銅箔上。此時，所塗佈的混合物的面積密度為約 2 mg/cm^2 。之後，以 90°C 進行真空乾燥1小時後，在2032尺寸的鈕扣電池形態下，使用對電極鋰，以電壓0V且電流密度 0.2 mA/cm^2 來開始進行定電流定電壓充電。然後，在電流值成為0.1mA時結束定電流定電壓充電。繼而，實行定電流放電，並於電壓到達1.2V時結束放電。放電時的電流密度設為與充電相同。此時，當將對

負極輸入鋰的條件設為充電，且將自負極取出鋰的條件設為放電時，矽系活性物質獨自 (SiO_x 獨自) 的初次效率為 (放電容量) / (充電容量) $\times 100 (\%)$ 。使用此公式來計算出 SiO_x 獨自的初次效率。其結果， SiO_x 獨自的初次效率是 85.4 %。

【0135】 (比較例 1-1)

如第 4 圖所示，使用一種在 ^{29}Si -MAS-NMR 波譜中的峰強度 A、B、C 不滿足式 1 和式 2 之負極活性物質粒子，此外則與實施例 1-1 同樣地實行二次電池的製造。由第 4 圖可知，比較例 1-1 成為下述波譜：在化學位移值為 -110 ppm 附近所獲得的源自二氧化矽的峰強度 B 為最大。再者，無法判別 ^{29}Si -MAS-NMR 波譜的在化學位移值為 -130 ppm 附近是否具有峰。在比較例 1-1 中，未實行實施例 1-1 的改質，此外則使用以與實施例 1-1 相同的程序來製作的負極活性物質粒子。

【0136】 又，由與比較例 1-1 所製作的二次電池相同的負極與對電極鋰，來製作 2032 尺寸的鈕扣電池型試驗電池，並與實施例 1-1 同樣地評估其放電行為。其結果，於 30 次以內的充放電時，在 V 為 $0.4 \sim 0.55 (\text{V})$ 範圍內獲得峰。又，對於未實行此改質之粒子，與實施例 1-1 同樣地計算出 SiO_x 獨自的初次效率後， SiO_x 獨自的初次效率是 71 %。

【0137】 (比較例 1-2)

如第4圖所示，使用一種在 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 波譜中的峰強度A、B、C不滿足式1之負極活性物質粒子，此外則與實施例1-1同樣地實行二次電池的製造。再者， $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 波譜的在化學位移值為 -130 ppm 附近顯現峰。

【0138】 在比較例1-2中，於藉由氧化還原法來進行的改質時，將負極活性粒子的浸泡至各溶液的時間設為實施例1-1的一半，此外則使用以與實施例1-1相同的程序來製作的負極活性物質粒子。氧化還原法中，藉由調整浸泡至溶液的時間或攪拌條件，能夠調整對負極活性物質粒子插入鋰的深度。藉此，能夠調整峰強度A、B、C。在實施例1-1中，相較於比較例1-2，將鋰插入至更深的深度。

【0139】 又，由與比較例1-2所製作的二次電池相同的負極與對電極鋰，來製作2032尺寸的鈕扣電池型試驗電池，並與實施例1-1同樣地評估其放電行為。其結果，於30次以內的充放電時，在V為 $0.4 \sim 0.55(\text{V})$ 範圍內獲得峰。又，對於此粒子，與實施例1-1同樣地計算出 SiO_x 獨自的初次效率後， SiO_x 獨自的初次效率是80.1%。

【0140】 此時，實施例1-1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。負極活性物質粒子的中值粒徑 D_{50} 是 $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 。又，矽化合物，其根據X射線繞射所獲得的由 $\text{Si}(111)$ 結晶面所導致之繞射峰的半值寬(2θ)是 2.593° ，由 $\text{Si}(111)$ 結晶面所導致之微晶尺

寸是 3.29 nm。又，負極活性物質粒子表面的碳材料的平均厚度是 100 nm。

【0141】 將實施例 1-1、比較例 1-1、1-2 的結果表示於表 1 中。

【0142】 [表 1]

SiO_x：x = 1，D₅₀ = 4 μm；銅箔：碳 70 ppm，硫 70 ppm；
SiO_x 比例：10 質量%；
正極 NCA；碳材料平均厚度 100 nm；Si(111) 半值寬 2.593°，微晶 3.29 nm；有 dQ/dV 峰；

表1	式1	式2	在－130ppm處有無峰	維持率(%)	起始效率(%)
比較例1-1	不滿足	不滿足	無法判別	75.0	84.0
比較例1-2	不滿足	滿足	有	77.0	86.5
實施例1-1	滿足	滿足	有	82.0	89.1

【0143】 由表 1 可知，在實施例 1-1 中，同時滿足式 1 和式 2 兩者，相較於比較例 1-1、1-2，起始效率進一步提升。又，關於循環特性，在實施例 1-1 中，由於負極效率提升而導致負極終止電位變低，且朝不易使用矽酸鋰分解區域的方向位移，因此循環維持率亦提升。尤其，藉由將使用 NCA 的正極與本發明的負極加以組合，能夠有效地發揮提升電池特性的功效。進一步，使用 NCA 的正極，在實際的電池使用範圍內的起始效率為約 89% 左右，與實施例 1-1 所製作的負極的效率類似。因此，能夠安全地使用正極側。

【0144】 (實施例 2-1、2-2、比較例 2-1、2-2)

除了調整矽化合物的塊體內氧量以外，與實施例 1 - 1 同樣地實行二次電池的製造。此時，藉由改變矽化合物在原料中的金屬矽與二氧化矽的比例和加熱溫度，來調整氧量。將實施例 2 - 1、2 - 2、比較例 2 - 1、2 - 2 中的以 SiO_x 來表示的矽化合物的 x 值表示於表 2 中。

【 0 1 4 5 】 [表 2]

SiO_x : $\text{D}_{50} = 4 \mu\text{m}$; 銅箔 : 碳 70 ppm , 硫 70 ppm ;
 SiO_x 比例 : 10 質量 % ;
正極 NCA ; 碳材料平均厚度 100 nm ; $\text{Si}(111)$ 半值寬 2.593° , 微晶 3.29 nm ; 滿足式 1 和式 2 ; 在 -130 ppm 處有峰

表2	x	有無 dQ/dV峰	維持率 (%)	起始效率 (%)
實施例1-1	1	有	82.0	89.1
比較例2-1	0.3	無	69.0	91.0
實施例2-1	0.5	無	78.5	90.0
實施例2-2	1.5	有	80.0	89.0
比較例2-2	1.8	有	—	—

【 0 1 4 6 】 如表 2 所示，在以 SiO_x 來表示的矽化合物中，當 x 值在 $0.5 \leq x \leq 1.6$ 的範圍內時，電池特性進一步提升。如比較例 2 - 1 所示，當氧不足時 ($x = 0.3$)，雖然初次效率提升，但是容量維持率顯著惡化。另一方面，如比較例 2 - 2 所示，當氧量較多時 ($x = 1.8$)，因為氧量過多，所以不易引起鋰的吸留脫離，因此實質上無法顯現矽氧化物的容量，故停止評估。

【 0 1 4 7 】 (實施例 3 - 1 ~ 3 - 4、比較例 3 - 1、3 - 2)

改變矽化合物粒子的結晶性如表3所示，此外則以與實施例1-1相同條件來製作二次電池，並評估循環特性和初次效率。再者，可藉由原料的汽化溫度的變更、或矽化合物粒子生成後的熱處理，來控制矽化合物粒子中的結晶性。又，當如比較例3-1、3-1所示，矽化合物粒子的結晶性較高時，相對於二氧化矽的峰強度B，源自非晶矽的峰強度A的值變小，因此不滿足式1。

【0148】 [表3]

SiO_x：x = 1，D₅₀ = 4 μm；銅箔：碳70ppm，硫70ppm；
SiO_x比例：10質量%；
正極NCA；碳材料平均厚度100nm；有dQ/dV峰；滿足式2；在-130ppm處有峰

表3	式1	半值寬 (°)	微晶尺寸 (nm)	維持率 (%)	起始效率 (%)
實施例3-1	滿足	10.123	1.524	82.5	89.0
實施例1-1	滿足	2.593	3.29	82.0	89.1
實施例3-2	滿足	1.845	4.62	81.5	89.0
實施例3-3	滿足	1.755	4.86	81.0	89.0
實施例3-4	滿足	1.218	7.21	80.0	89.1
比較例3-1	不滿足	1.025	8.55	76.0	89.2
比較例3-2	不滿足	0.796	10.84	75.0	89.3

【0149】 容量維持率和初次效率隨著矽化合物粒子的結晶性而變化。尤其是半值寬為1.2°以上並且由Si(111)面所導致的微晶尺寸為7.5nm以下之低結晶性材料，可獲得較高的容量維持率。

【0150】 (實施例4-1～4-5)

改變矽化合物的中值粒徑如表4所示，此外則以與實施例1-1相同條件來製作二次電池，並評估循環特性和初次效率。

【 0 1 5 1 】 [表 4]

SiO_x：x = 1；銅箔：碳70ppm，硫70ppm；SiO_x比例：10質量%；

正極NCA；碳材料平均厚度100nm；有dQ/dV峰；在-130ppm處有峰；滿足式1和式2；Si(111)半值寬2.593°，微晶3.29nm

表4	中值粒徑 (μm)	維持率 (%)	起始效率 (%)
實施例1-1	4	82.0	89.1
實施例4-1	0.5	78.0	88.5
實施例4-2	1	81.5	88.7
實施例4-3	10	81.0	89.2
實施例4-4	15	80.0	89.3
實施例4-5	20	78.0	88.8

【 0 1 5 2 】 若矽化合物的中值粒徑為0.5μm以上，則能夠提升維持率。此被認為原因在於，矽化合物的每單位質量的表面積不會過大，而能夠縮小發生副反應的面積，且能夠抑制電解液的消耗。另一方面，若中值粒徑為15μm以下，則在充電時粒子不易碎裂，而在充放電時不易生成由於新生表面導致的SEI(固體電解質界面)，因此能夠抑制可逆鋰的損耗。又，若矽系活性物質粒子的中值粒徑為15μm以下，則充電時的矽化合物粒子的膨脹量不會變大，因此能夠防止由於膨脹導致的負極活性物質層的物理性破壞、電性破壞。

【 0 1 5 3 】 （ 實 施 例 5 - 1 ）

不 對 矽 化 合 物 粒 子 的 表 面 被 覆 碳 材 料 ， 此 外 則 以 與 實 施 例 1 - 1 相 同 條 件 來 製 作 二 次 電 池 ， 並 評 估 循 環 特 性 和 初 次 效 率 。

【 0 1 5 4 】 （ 實 施 例 5 - 2 ～ 5 - 6 ）

變 更 被 覆 在 矽 化 合 物 粒 子 表 面 上 的 碳 材 料 的 平 均 厚 度 ， 此 外 則 以 與 實 施 例 1 - 1 相 同 條 件 來 製 作 二 次 電 池 ， 並 評 估 循 環 特 性 和 初 次 效 率 。 碳 材 料 的 平 均 厚 度 ， 可 藉 由 變 更 C V D 條 件 來 進 行 調 整 。

【 0 1 5 5 】 [表 5]

S i O _x ： x = 1 ， D ₅₀ = 4 μ m ； 銅 箔 ： 碳 7 0 p p m ， 硫 7 0 p p m ；
S i O _x 比 例 ： 1 0 質 量 % ；
正 極 N C A ； 有 d Q / d V 峰 ； 在 - 1 3 0 p p m 處 有 峰 ； 滿 足 式 1 和 式 2 ； S i (1 1 1) 半 值 寬 2 . 5 9 3 ° ， 微 晶 3 . 2 9 n m

表5	平均厚度 (nm)	維持率 (%)	起始效率 (%)
實施例1-1	100	82.0	89.1
實施例5-1	0	79.0	88.0
實施例5-2	5	82.0	89.0
實施例5-3	10	82.2	89.1
實施例5-4	500	82.5	89.0
實施例5-5	1000	82.6	89.0
實施例5-6	5000	82.5	88.5

【 0 1 5 6 】 由 表 5 可 知 ， 碳 材 料 的 平 均 厚 度 為 1 0 n m 以 上 時 ， 能 夠 特 別 提 升 導 電 性 ， 因 此 能 夠 提 升 容 量 維 持 率 和 起 始 效 率 。 另 一 方 面 ， 若 碳 材 料 的 平 均 厚 度 為 5 0 0 0 n m 以

下，則在電池設計上，能夠充分確保矽化合物粒子的量，因此電池容量不會下降。

【 0 1 5 7 】 （實施例 6 - 1）

作為負極的集電體，使用不含碳和硫之銅箔，此外則以與實施例 1 - 1 相同條件來製作二次電池，並評估循環特性和初次效率。

【 0 1 5 8 】 [表 6]

SiO_x ： $x = 1$ ， $D_{50} = 4 \mu\text{m}$ ； SiO_x 比例：10 質量 %；正極 NCA；碳材料平均厚度 100 nm；有 dQ/dV 峰；在 -130 ppm 處有峰；滿足式 1 和式 2； $\text{Si}(111)$ 半值寬 2.593° ，微晶 3.29 nm

表6	銅箔中有無碳和硫	維持率 (%)	起始效率 (%)
實施例1-1	有	82.0	89.1
實施例6-1	無	80.0	89.0

【 0 1 5 9 】 當負極的集電體中包含各 70 質量 ppm 以下的碳和硫時，集電體的強度提升。因此，當使用在二次電池的充放電時的膨脹、收縮較大之矽系負極活性物質時，能夠抑制其所引起的集電體的變形和歪斜，因而如實施例 1 - 1 所示，電池特性提升，尤其是循環特性提升。

【 0 1 6 0 】 （實施例 7 - 1）

變更負極活性物質中的負極活性物質粒子(矽系活性物質粒子)的質量比例，此外則以與實施例 1 - 1 相同條件來製作二次電池，並評估電池容量的增加率。

【 0 1 6 1 】 （比較例 7 - 1）

變更負極活性物質中的負極活性物質粒子(矽系活性物質粒子)的質量比例，此外則以與比較例 1 - 1 相同條件來製作二次電池，並評估電池容量的增加率。

【0162】 第5圖示出表示實施例 7 - 1 與比較例 7 - 1 中，矽系活性物質粒子相對負極活性物質的總量的比例與二次電池的電池容量的增加率之關係的圖表。由第5圖可知，在實施例 7 - 1 中，當矽系化合物的比例成為 6 質量%以上時，相較於比較例 7 - 1，電池容量的增加率變大，且體積能量密度特別明顯地增加。

【0163】 再者，本發明並不限於上述實施形態。上述實施形態為例示，任何具有實質上與本發明的申請專利範圍所記載的技術思想相同的構成且發揮相同功效者，皆包含在本發明的技術範圍內。

【符號說明】

【0164】

- 10 負極
- 11 負極集電體
- 12 負極活性物質層
- 20 層合薄膜型二次電池
- 21 捲繞電極體
- 22 正極引線
- 23 負極引線
- 24 密著薄膜

2 5 外 裝 構 件

【生物材料寄存】

【 0 1 6 5 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【 0 1 6 6 】 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】(請換頁獨自記載)

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矽化合物粒子，該矽化合物粒子包含矽化合物 SiO_x ，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ；

前述矽化合物粒子由 ^{29}Si -MAS-NMR 波譜所獲得的在作為化學位移值的 $-40 \sim -60 \text{ ppm}$ 處所獲得的源自非晶矽的峰強度 A、在 -110 ppm 附近所獲得的源自二氧化矽的峰強度 B、及在 -83 ppm 附近所獲得的源自矽的峰強度 C，滿足下述式 1 和式 2，且根據 X 射線繞射所獲得的由 $\text{Si}(111)$ 結晶面所導致之繞射峰的半值寬 (2θ) 是 1.2° 以上，並且，對應於該結晶面之微晶尺寸是 7.5 nm 以下，

$$B \leq 1.5 \times A \quad \cdots (1),$$

$$B < C \quad \cdots (2)。$$

【第2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包含 Li_2SiO_3 和 Li_4SiO_4 中的至少一種以上。

【第3項】如請求項 1 所述的負極活性物質，其中，前述由 ^{29}Si -MAS-NMR 波譜所獲得的在作為化學位移值的 -130 ppm 附近具有峰。

【第4項】如請求項 1 所述的負極活性物質，其中，製

作由負極電極與對電極鋰所構成之試驗電池，該負極電極包含前述負極活性物質與碳系活性物質的混合物，並對該試驗電池實施30次由充電與放電所構成之充放電，該充電是以使鋰插入前述負極活性物質中的方式來使電流流動，該放電是以使鋰從前述負極活性物質脫離的方式來使電流流動，並描繪出一圖表，該圖表顯示將各充放電中的放電容量 Q 利用以前述對電極鋰為基準之前述負極電極的電位 V 進行微分而得的微分值 dQ/dV 與前述電位 V 的關係，此時，在第 X 次以後的放電時，其中， $1 \leq X \leq 30$ ，前述負極電極在電位 V 為 $0.4\text{ V} \sim 0.55\text{ V}$ 的範圍內具有峰。

【第5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為 $1.0\text{ }\mu\text{ m}$ 以上且 $15\text{ }\mu\text{ m}$ 以下。

【第6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層部包含碳材料。

【第7項】如請求項6所述的負極活性物質，其中，前述碳材料的平均厚度是 10 nm 以上且 5000 nm 以下。

【第8項】一種混合負極活性物質材料，其特徵在於：包含請求項1～7中任一項所述的負極活性物質與碳系活性物質。

【第9項】一種非水電解質二次電池用負極，其特徵在於：

該負極包含請求項 8 所述的混合負極活性物質材料，並且，相對於前述負極活性物質與前述碳系活性物質的質量的合計量，前述負極活性物質的質量比例為 6 質量% 以上。

【第 10 項】 一種非水電解質二次電池用負極，其特徵在於：

該負極具有負極活性物質層與負極集電體，該負極活性物質層是由請求項 8 所述的混合負極活性物質材料所形成；

其中，前述負極活性物質層被形成於前述負極集電體上，並且，前述負極集電體包含碳和硫，且該等的含量皆是 70 質量 ppm 以下。

【第 11 項】 一種鋰離子二次電池，其特徵在於：使用了包含請求項 1～7 中任一項所述的負極活性物質之負極，來作為負極。

【第 12 項】 一種負極活性物質的製造方法，是製造包含負極活性物質粒子之負極活性物質的方法，該負極活性物質粒子含有矽化合物粒子，該負極活性物質的製造方法的特徵在於，包含下述步驟：

製作負極活性物質粒子的步驟，該負極活性物質粒子含有包含矽化合物 SiO_x 之矽化合物粒子，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ；及，

篩選步驟，其自前述負極活性物質粒子篩選出下述負

極活性物質粒子，也就是由 ^{29}Si -MAS-NMR 波譜所獲得的在作為化學位移值的 $-40 \sim -60 \text{ ppm}$ 處所獲得的源自非晶矽的峰強度 A、在 -110 ppm 附近所獲得的源自二氧化矽區域的峰強度 B、及在 -83 ppm 附近所獲得的源自矽的峰強度 C，滿足下述式 1 和式 2，且根據 X 射線繞射所獲得的由 $\text{Si}(111)$ 結晶面所導致之繞射峰的半值寬 (2θ) 是 1.2° 以上，並且，對應於該結晶面之微晶尺寸是 7.5 nm 以下，

$$B \leq 1.5 \times A \cdots (1),$$

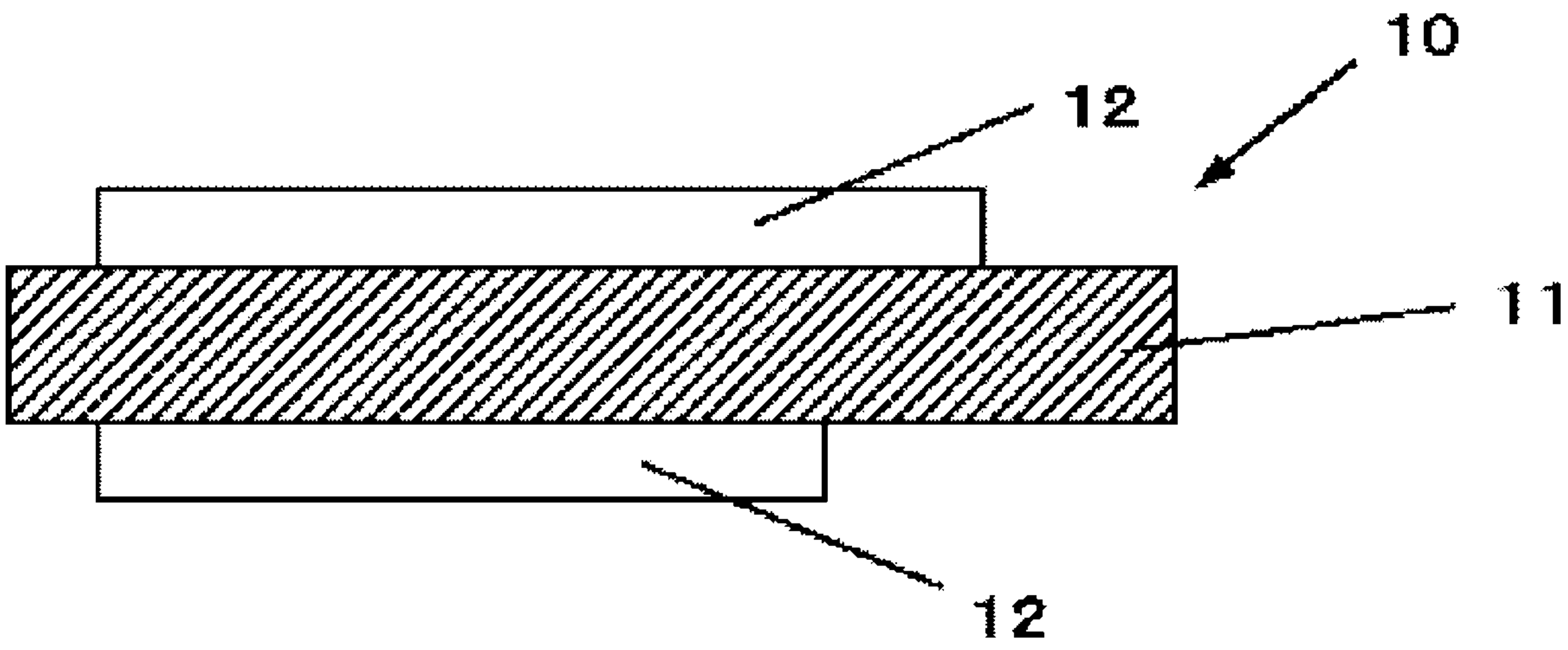
$$B < C \cdots (2);$$

並且，使用該篩選出來的前述負極活性物質粒子，來製造負極活性物質。

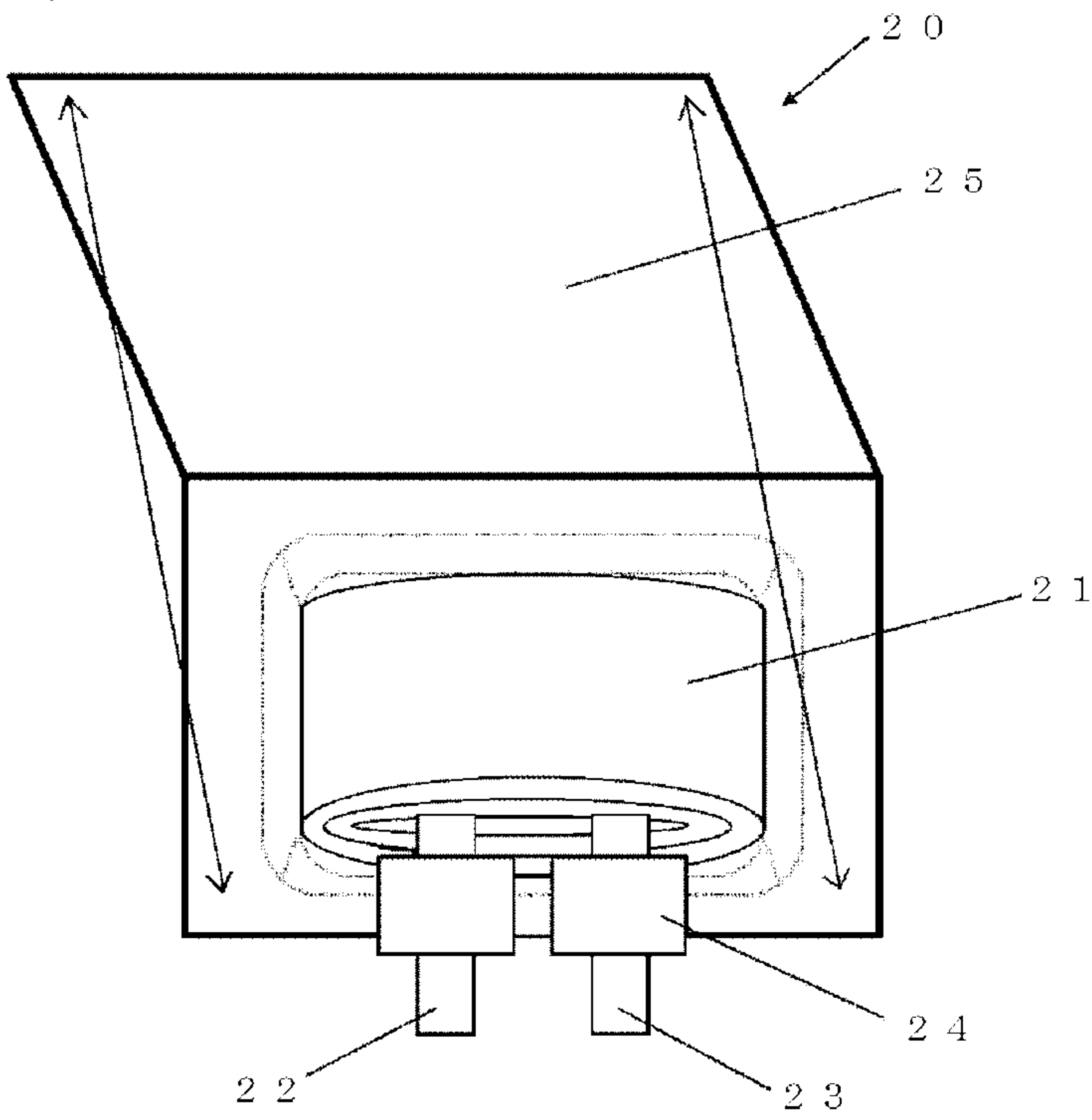
【第 13 項】 一種鋰離子二次電池的製造方法，其特徵在於：使用藉由請求項 12 所述的負極活性物質的製造方法製造出來的負極活性物質來製作負極，並使用該製作出來的負極來製造鋰離子二次電池。

【發明圖式】

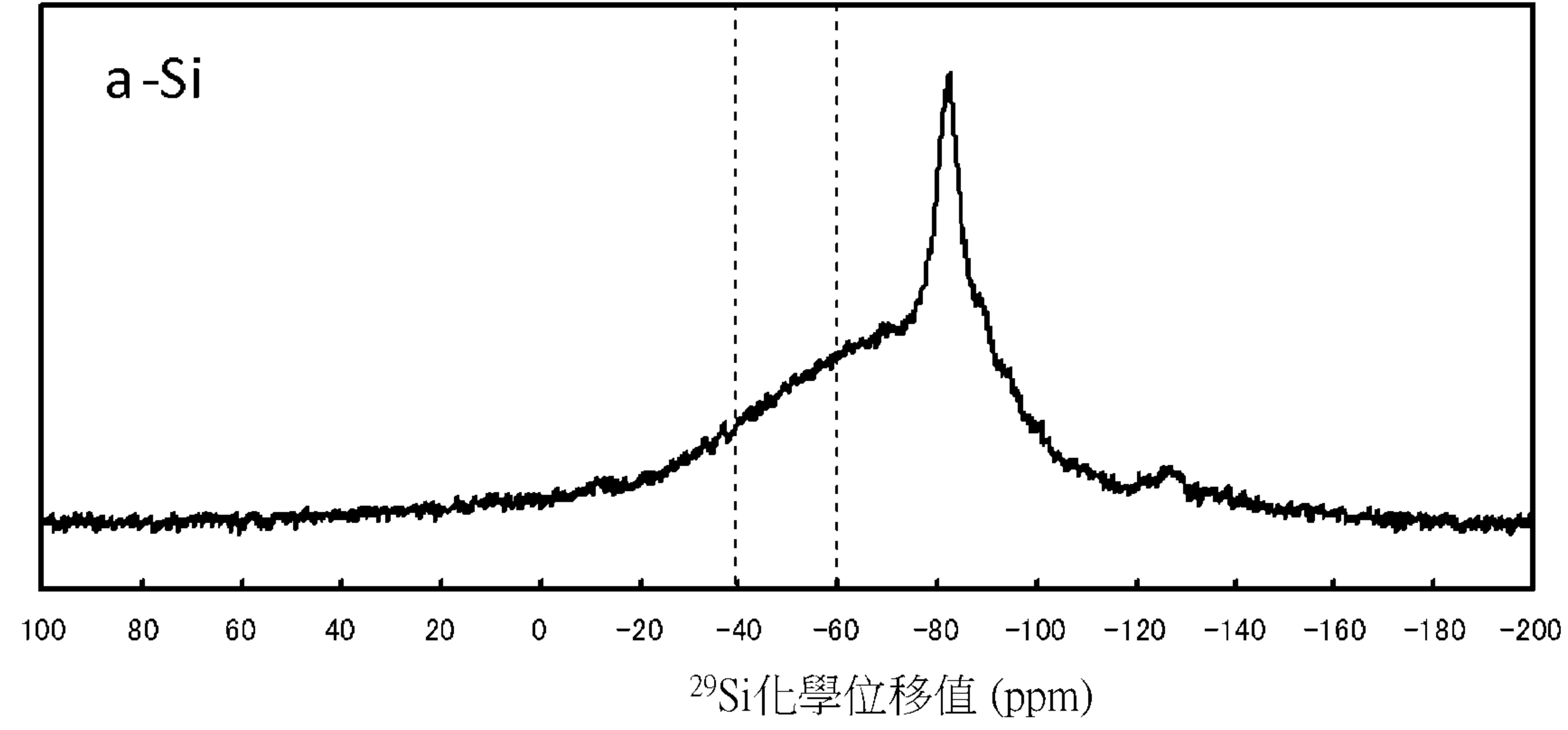
第1圖



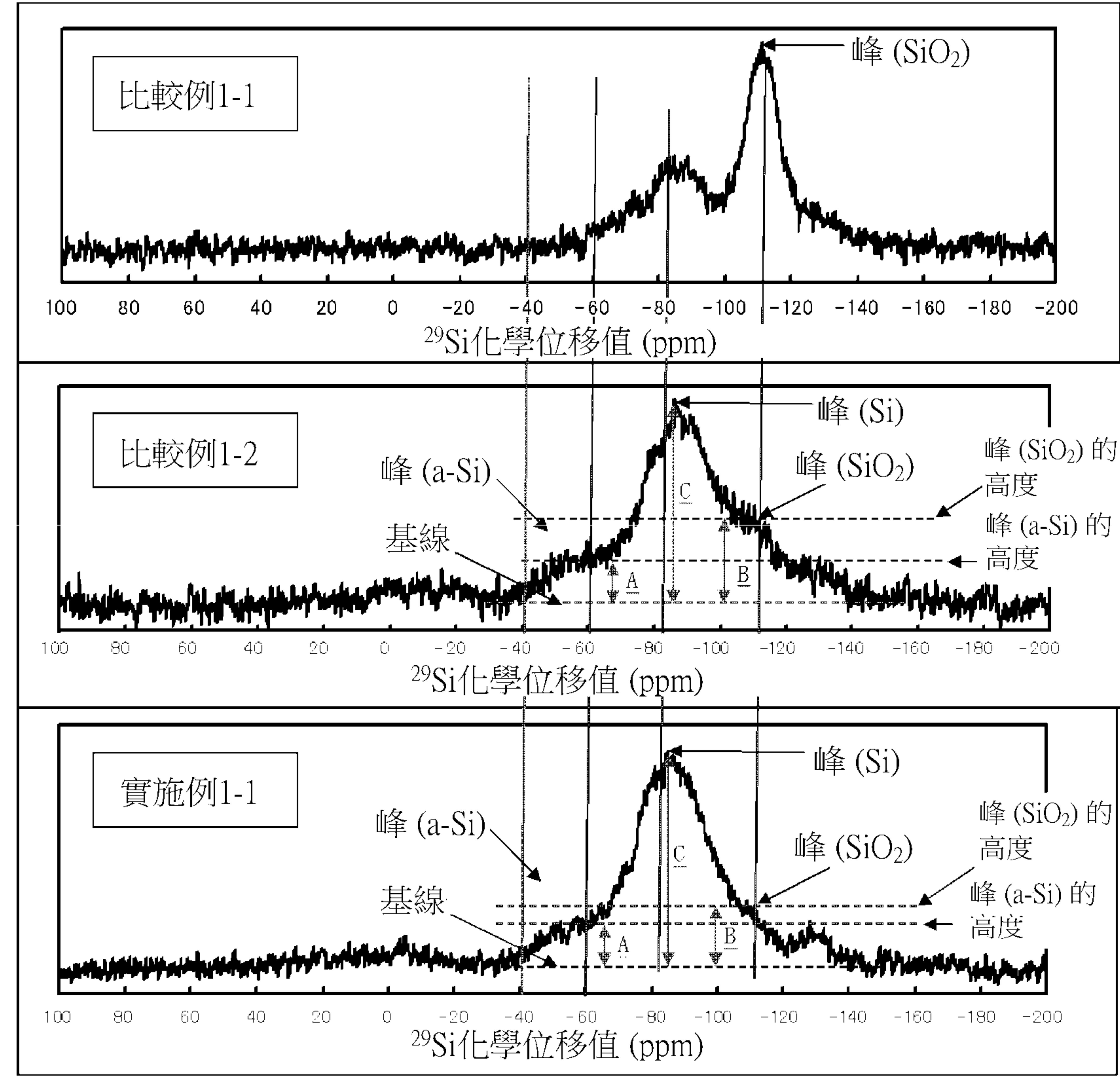
第2圖



第3圖



第4圖



第5圖

