I716580

(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 I716580 B**

(45)公告日： 中華民國 110 (2021) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：106111827　(22)申請日： 中華民國 106 (2017) 年 04 月 10 日

(51)Int. Cl.：　*H01M4/48* *(2010.01)*　*H01M4/485* *(2010.01)*

H01M4/583 *(2010.01)*　*H01M10/0525* *(2010.01)*

(30)優先權：2016/05/30　日本　2016-106973

(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

(56)參考文獻：

CN　103840136A　CN　105449183A

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：11 項　圖式數：7　共 57 頁

(54)名稱

鋰離子二次電池用負極活性物質、鋰離子二次電池用混合負極活性物質材料、及鋰離子二次電池用負極活性物質的製造方法(二)

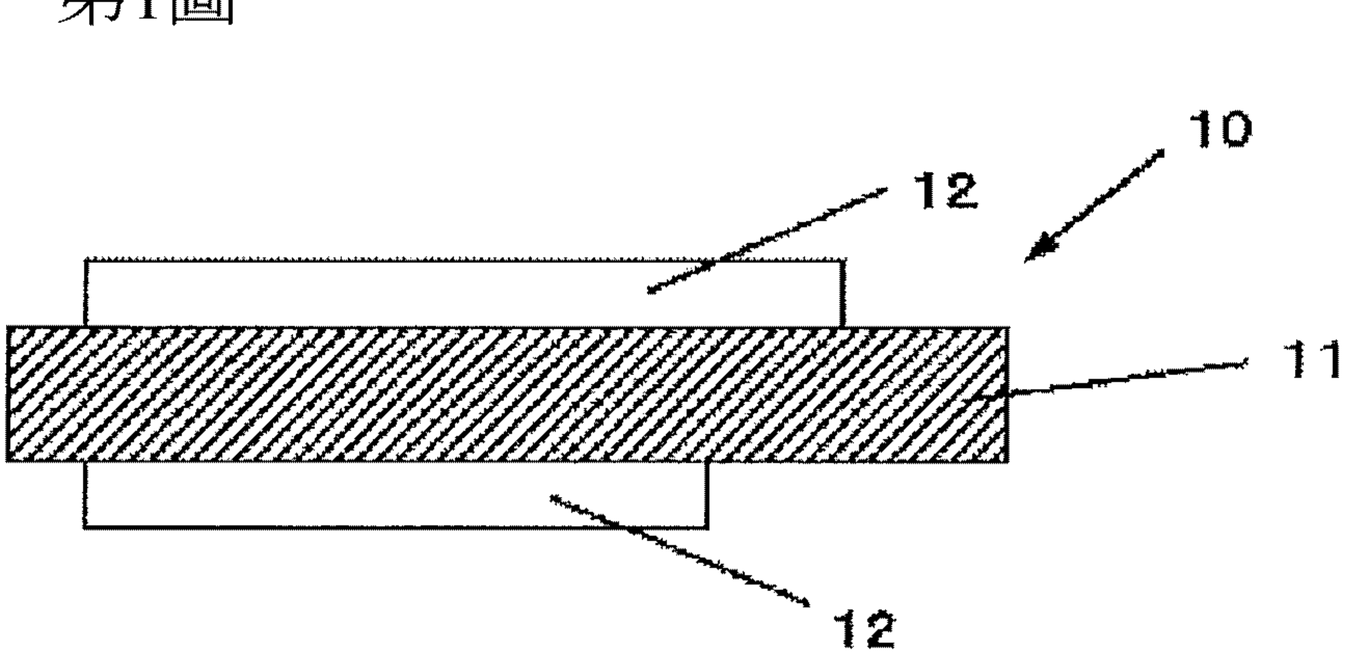
(57)摘要

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：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，$0.5 \leqq x \leqq 1.6$；矽化合物粒子，其至少一部分包含晶質的 Li_2SiO_3，並且，在由 ^{29}Si-MAS-NMR 波譜所獲得的源自 Li_2SiO_3 的峰強度 A、源自 Si 的峰強度 B、源自 $Li_2Si_2O_5$ 的峰強度 C、及源自 SiO_2 的峰強度 D 之中，峰強度 A 得到最強的強度，且峰強度 A 與前述峰強度 C 滿足下述式 1 的關係，$3C<A$ (式 1)。

藉此，提供一種負極活性物質，其能夠在製作二次電池的負極時，使所製作的漿料穩定化，且在作為二次電池的負極活性物質來使用時，可提升初始充放電特性和循環特性。

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

專利案號：106111827

公告本

109年09月10日 所提修正

申請日：106年4月10日

IPC 分類：*H01M 4/48* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/583 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

I716580

【發明摘要】

【中文發明名稱】鋰離子二次電池用負極活性物質、鋰離子二次電池用混合負極活性物質材料、及鋰離子二次電池用負極活性物質的製造方法(二)

【英文發明名稱】無

【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：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，$0.5 \leqq x \leqq 1.6$；矽化合物粒子，其至少一部分包含晶質的Li_2SiO_3，並且，在由^{29}Si-MAS-NMR波譜所獲得的源自Li_2SiO_3的峰強度A、源自Si的峰強度B、源自$Li_2Si_2O_5$的峰強度C、及源自SiO_2的峰強度D之中，峰強度A得到最強的強度，且峰強度A與前述峰強度C滿足下述式1的關係，

$3C < A$ （式1）。

藉此，提供一種負極活性物質，其能夠在製作二次電池的負極時，使所製作的漿料穩定化，且在作為二次電池的負極活性物質來使用時，可提升初始充放電特性和循環特性。

【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】

10　負極

11　負極集電體

12　負極活性物質層

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】鋰離子二次電池用負極活性物質、鋰離子二次電池用混合負極活性物質材料、及鋰離子二次電池用負極活性物質的製造方法(二)

【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、及負極活性物質的製造方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，以行動式終端等爲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，並且可獲得高能量密度。此二次電池的應用不限定於小型電子機器，對於以汽車等爲代表的大型電子機器、以房屋等爲代表的蓄電系統的應用也正在研究之中。

【0003】 其中，鋰（Li）離子二次電池易於進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（C）材料，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（Si）作為負極活性物質材料。其原因在於，矽的理論容量（4199 mAh/g）比石墨的理論容量（372 mAh/g）大了10倍以上，因此可以期待大幅提升電池容量。作為負極活性物質材料的矽材料的開發，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，而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，並且形成氧比率在集電體附近較高的活性物質層（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，而以成為下述的方式來形成：平均含氧量爲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（$0.8 \leqq x \leqq 1.5$，粒徑範圍＝1μm～50μm）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，並在活性物質與集電體的界面附近，以氧量相對於矽量的莫耳比的最大值與最小值的差值成為0.4以下的範圍內的方式，來實行活性物質的控制（例如，參照專利文獻7）。又，為了提升電池的負載特性，使用含有鋰之金屬氧化物（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1330cm^{-1}和1580cm^{-1}處出現寬峰，並且該等的強度比I_{1330}/I_{1580}成為$1.5<I_{1330}/I_{1580}<3$。又，為了高電池容量、改善循環特性，使用一種粒子，其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，為了提升過充電、過放電的特性，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2001-155127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，以行動式終端等為代表的小型電子機器的高性能化、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，其由使用矽系活性物質作為主要材料之負極所構成。又，期望使用矽系活性物質所製成的鋰離子二次電池，其初次效率、循環特性、及在製作負極時所製作的水系漿料的穩定性，會與使用碳系活性物質所製成的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初次效率、循環穩定性、漿料穩定性。

【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、及包含此負極活性物質之混合負極活性物質材料，該負極活性物質能夠在製作二次電池的負極時，使所製作的漿料穩定化，且在作為二次電池的負極活性物質來使用時，可提升初始充放電特性和循環特性。並且，本發明之目的在於提供一種負極活性物質的製造方法，其能夠在製作負極時，使所製作的漿料穩定化，且能夠提升初始充放電特性和循環特性。

【0013】 [用以解決問題的技術手段]

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，$0.5 \leqq x \leqq 1.6$；前述矽化合物粒子，其至少一部分包含晶質的Li_2SiO_3，並且，在由^{29}Si-MAS-NMR波譜所獲得的源自Li_2SiO_3的峰強度A、源自Si的峰強度B、源自$Li_2Si_2O_5$的峰強度C、及源自SiO_2的峰強度D之中，前述峰強度A得到最強的強度，且前述峰強度A與前述峰強度C滿足下述式1的關係，

$$3C < A \quad （式1）。$$

【0014】 本發明的負極活性物質包含負極活性物質粒子（亦稱作矽系活性物質粒子），該負極活性物質粒子包含矽化合物粒子，因此，能夠提升電池容量。又，藉由矽化合物粒子包含如上所述的矽酸鋰，能夠減低充電時所產生的不可逆容量。藉此，能夠提升電池的初次效率。又，在源自Li_2SiO_3的峰強度A獲得為最強的情況下，Li_2SiO_3的耐水性會比Li_4SiO_4等矽酸鋰更高，因此，耐水性會更加提升。進一步，在滿足式1的情況下，亦即，相對於$Li_2Si_2O_5$，含有更多的Li_2SiO_3的情況下，循環特性會特別提升。

【0015】 此時，較佳是：在前述^{29}Si-MAS-NMR波譜中，前述峰強度A與前述峰強度C進一步滿足下述式2的關係，

$$5C \leqq A \quad （式2）。$$

【0016】 如此一來，在A的強度比起C更大的情況下，循環特性會更進一步提升。

【0017】 又，較佳是：在前述^{29}Si-MAS-NMR波譜中，於化學位移值為-130ppm附近的區域出現峰。

【0018】 在化學位移值為-130ppm附近所出現的峰，其被認為是源自非晶矽的峰。因此，非晶矽成分的比率更大，故能夠更加提升循環特性。

【0019】 又，較佳是：前述矽化合物粒子，其藉由使用Cu-Kα射線而實行的X射線繞射所獲得的由Si（111）所導致的結晶面的繞射峰的半值寬度（2θ）是1.2°以上，並且，對應於該結晶面的微晶尺寸是7.5奈米（nm）以下。

【0020】 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，則能夠獲得更加良好的循環特性和初始充放電特性。

【0021】 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作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≦X≦30，前述負極電極在電位V為0.40V～0.55V的範圍內具有峰。

【0022】 因為V－dQ/dV曲線中的上述峰與矽材料的峰相似，在較高電位側的放電曲線會急遽上升，故進行電池設計時，會成為容易展現容量。又，若上述峰在30次以內的充放電顯現，則會成為一種負極活性物質，其會形成穩定的塊體。

【0023】 又，較佳是：前述負極活性物質粒子的中值粒徑是1.0微米（μm）以上且15μm以下。

【0024】 若中值粒徑是1.0μm以上，則能夠抑制每單位質量的表面積增加所造成的電池不可逆容量增加。另一方面，若將中值粒徑設為15μm以下，則粒子不易碎裂，因此不易產出新生表面。

【0025】 又，較佳是：前述負極活性物質粒子在表層部包含碳材料。

【0026】 如此一來，負極活性物質粒子在其表層部包含碳材料，藉此能夠獲得導電性的提升。

【0027】 又，較佳是：前述用以被覆的碳材料的平均厚度是5奈米(nm)以上且5000nm以下。

【0028】 若碳材料的平均厚度是5nm以上，則能夠獲得導電性的提升。又，若用以被覆的碳材料的平均厚度是5000nm以下，則藉由將含有這種負極活性物質粒子之負極活性物質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降低。

【0029】 又，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。

【0030】 如此一來，作為用以形成負極活性物質層的材料，包含本發明的負極活性物質（矽系負極活性物質）還有碳系活性物質，藉此能夠提升負極活性物質層的導電性，並且可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。

【0031】 此時，較佳是：相對於前述混合負極活性物質材料的總量，前述負極活性物質的比率是10質量%以上。

【0032】 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）的質量比率是10質量%以上，則會成為可更加提升電池容量。

【0033】 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，藉由下述步驟來製造負極活性物質粒子：製作矽化合物粒子的步驟，該矽化合物粒子包含矽化合物SiO_x，其中，$0.5 \leq x \leq 1.6$；及，對前述矽化合物粒子插入鋰來使其至少一部分含有晶質的Li_2SiO_3的步驟；並且，包含篩選步驟，其自前述負極活性物質粒子篩選出一種負極活性物質粒子，該種負極活性物質粒子在由^{29}Si-MAS-NMR波譜所

獲得的源自Li_2SiO_3的峰強度A、源自Si的峰強度B、源自$Li_2Si_2O_5$的峰強度C、及源自SiO_2的峰強度D之中，前述峰強度A得到最強的強度，且前述峰強度A與前述峰強度C滿足下述式1的關係，$3C<A$（式1）；然後，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。

【0034】 如此一來，藉由篩選負極活性物質粒子來製造負極活性物質，則能夠製造一種負極活性物質，其能夠在製作負極時，使所製作的水系漿料穩定化，且在作為鋰離子二次電池的負極活性物質來使用時，是高容量且具有良好的循環特性和初始充放電特性。

[發明的功效]

【0035】 本發明的負極活性物質，其能夠在製作負極時，使所製作的水系漿料穩定化，且在作為二次電池的負極活性物質來使用時，是高容量且可獲得良好的循環特性和初始充放電特性。又，在含有此負極活性物質之混合負極活性物質材料中也能夠獲得同樣的效果。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，其能夠在製作負極時，使所製作的水系漿料穩定化，且在作為鋰離子二次電池的負極活性物質來使用時，會具有良好的循環特性和初始充放電特性。

【圖式簡單說明】

【0036】 第1圖是表示包含本發明的負極活性物質之非水電解質二次電池用負極的構成的一例的剖面圖。

第2圖是表示包含本發明的負極活性物質之鋰離子二次電池的構成例（層合薄膜型）的圖。

第3圖是當使用^{29}Si-MAS-NMR對包含非晶矽之矽化合物粒子進行測定時所獲得的波譜的一例。

第4圖是實施例1-1所測定的^{29}Si-MAS-NMR波譜。

第5圖是實施例1-1所測定的X射線繞射波譜。

第6圖是比較例1-1所測定的^{29}Si-MAS-NMR波譜。

第7圖是比較例1-3所測定的^{29}Si-MAS-NMR波譜。

【實施方式】

【0037】 以下，針對本發明來說明實施形態，但本發明並非限定於該實施形態。

【0038】 如前所述，作為增加鋰離子二次電池的電池容量的一種手法，研究了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。雖然期望這種使用矽材料所製成的鋰離子二次電池，其漿料穩定性、初始充放電特性和循環特性會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，其具有與使用碳系活性物質所製成的鋰離子

二次電池同等的漿料穩定性、初始充放電特性和循環特性。

【0039】 因此，本發明人為了獲得一種負極活性物質重複認真地進行了研究，該種負極活性物質在用於二次電池的情況下，會成為高電池容量，並且，漿料穩定性、循環特性及初次效率會成為良好，而完成本發明。

【0040】 本發明的負極活性物質包含負極活性物質粒子。而且，此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，$0.5 \leqq x \leqq 1.6$。此矽化合物粒子，其至少一部分包含晶質的Li_2SiO_3。而且，此矽化合物粒子，其在由^{29}Si-魔角旋轉-核磁共振（^{29}Si-Magic Angle Spinning-Nuclear Magnetic Resonance，^{29}Si-MAS-NMR）波譜所獲得的源自Li_2SiO_3的峰強度A、源自Si的峰強度B、源自$Li_2Si_2O_5$的峰強度C、及源自SiO_2的峰強度D之中，峰強度A得到最強的強度，且峰強度A與峰強度C滿足下述式1的關係，

$$3C < A \qquad \text{（式1）} \quad 。$$

【0041】 這種負極活性物質，包含負極活性物質粒子，該負極活性物質粒子含有矽化合物粒子，因此能夠提升電池容量。又，上述這種矽酸鋰，其由於是藉由將一部分的SiO_2預先改變來獲得，該SiO_2在電池充電時會與鋰（Li）反應而成為不可逆容量，故這種矽酸鋰能夠減低充電時所產生的不可逆容量。又，在源自Li_2SiO_3的峰強度A獲得

為最強的情況下，相較於大量含有Li_4SiO_4等其他矽酸鋰的情況，負極活性物質的耐水性會更加提升。若負極活性物質的耐水性提高，則製作負極用的水系漿料（使負極活性物質等分散於水系溶劑中所製成的漿料）的穩定性會提升，而會成為一種負極活性物質，其能夠承受對於電池的工業生產製程的使用。進一步，相較於$Li_2Si_2O_5$，Li_2SiO_3是以更低的熱能所生成，因此在滿足上述式1的情況下，亦即，相對於$Li_2Si_2O_5$，含有更多的Li_2SiO_3的情況下，矽化合物粒子會成為能夠將Si成分的結晶性抑制成相對較低，於是循環特性會特別提升。

【0042】 特佳是：由^{29}Si-MAS-NMR波譜所獲得的峰強度A與C滿足下述式2的關係，

$$5C \leqq A \qquad （式2）。$$

如此一來，相對於$Li_2Si_2O_5$，矽化合物粒子包含有更多的Li_2SiO_3的情況下，進一步，循環特性會特別提升。

【0043】 又，在本發明中，峰強度A與峰強度B較佳是滿足$A \geqq 3B$的關係，進一步，特佳是滿足$A \geqq 5B$的關係。同樣地，峰強度A相對於峰強度D也較佳是滿足$A \geqq 3D$的關係，進一步，特佳是滿足$A \geqq 5D$的關係。如此一來，相對於Si及SiO_2，Li_2SiO_3被包含得更多的情況下，循環特性會更加提升。又，因為峰強度A相較於峰強度D更大的情況是將SiO_2成分大量改變成Li_2SiO_3的狀態，故在這種情況下，能夠充分減低不可逆容量，該不可逆容量

是在電池充放電時，由於二氧化矽的一部分與鋰反應所產生。

【0044】 並且，在^{29}Si-MAS-NMR波譜中，源自Li_2SiO_3的峰是出現在化學位移值為-75ppm附近的峰，源自Si的峰是出現在化學位移值為-86ppm附近的峰，源自$Li_2Si_2O_5$的峰是出現在化學位移值為-93ppm附近的峰，源自SiO_2的峰是出現在化學位移值為-110ppm附近的峰。

【0045】 又，雖然^{29}Si-MAS-NMR波譜的測定條件只要是一般的測定條件即可，但例如能夠設為如下所述的條件。

^{29}Si MAS NMR

・裝置：布魯克（Bruker）公司製的700NMR光譜儀

・探針：4mmHR-MAS轉子（rotor） 50μL

・試料旋轉速度：10kHz

・測定環境溫度：25℃

【0046】 峰的強度是以由^{29}Si-MAS-NMR波譜所算出的基線（baseline）起算的峰的高度來表示。此時，基線能夠藉由一般的方法來決定。

【0047】 又，較佳是在^{29}Si-MAS-NMR波譜中，於化學位移值為-130ppm附近的區域出現峰。這種負極活性物質，其矽化合物的非晶矽成分的比率更大，因此能夠更加提升循環特性。並且，第3圖表示了源自非晶矽的峰的一例。如第3圖所示，源自非晶矽的峰出現在

^{29}Si-MAS-NMR波譜的化學位移值為-130ppm附近的位置。

【0048】 <非水電解質二次電池用負極>

首先，針對含有本發明的負極活性物質之負極來作說明。第1圖是表示包含本發明的負極活性物質之負極的構成的一例的剖面圖。

【0049】 〔負極的構成〕

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的構成。此負極活性物質層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。

【0050】 〔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，能夠舉出例如銅和鎳（Ni）。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。

【0051】 負極集電體11，較佳是：在主要元素之外還包含碳和硫（S）。其原因在於，如此則負極集電體的物理強度會提升。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，則具有抑制包含有集電體之電極發生變形的效果。上述含有元素的含量雖無特別限定，但其中較佳是含有元素各自為70質量

ppm以下。原因在於，如此則能夠獲得更高的變形抑制效果。藉由這種變形抑制效果，能夠更加提升循環特性。

【0052】 又，負極集電體11的表面可經過粗糙化也可未經粗糙化。被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。未被粗糙化的負極集電體，例如是軋製金屬箔等。

【0053】 〔負極活性物質層〕

負極活性物質層12，包含可吸留、釋放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）和導電助劑等其他材料。負極活性物質包含負極活性物質粒子，負極活性物質粒子包含矽化合物粒子，該矽化合物粒子含有矽化合物SiO_x，其中，$0.5 \leqq x \leqq 1.6$。

【0054】 又，負極活性物質層12可包含混合負極活性物質材料，該混合負極活性物質材料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，負極活性物質層的電阻下降，並可緩和伴隨充電所引起的膨脹應力。作為碳系活性物質，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。

【0055】 又，較佳是：在混合負極活性物質材料中，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率是10質量%以上。若

矽系負極活性物質的比率是10質量%以上，則會成為可更加提升電池容量。

【0056】 又，如上所述，本發明的負極活性物質包含矽化合物粒子，矽化合物粒子是含有矽化合物（SiO_x：$0.5 \leqq x \leqq 1.6$）之氧化矽材料，但其組成較佳是x接近1者。其原因在於，如此則能夠獲得高循環特性。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。

【0057】 又，如上所述，在本發明的負極活性物質中，矽化合物粒子含有晶質的Li_2SiO_3。這種矽化合物粒子，其由於是將矽化合物中的SiO_2成分的部分預先改質成另外的矽酸鋰所獲得，該SiO_2成分在電池充放電之際插入鋰和使鋰脫離時會變得不穩定化，故這種矽化合物粒子能夠減低充電時所產生的不可逆容量。

【0058】 又，在矽化合物粒子的塊體內部，在上述矽酸鋰之外，可存在$Li_2Si_2O_5$、Li_4SiO_4。藉此，電池特性會進一步提升。並且，如上所述，這些矽酸鋰可利用NMR來定量。又，其他還可利用X射線光電子能譜（X-ray photoelectron spectroscopy，XPS）來定量。NMR的測定可利用如上所述的條件。XPS的測定則能夠藉由例如以下的條件來進行。

XPS

・裝置：X射線光電子能譜儀

・X射線源：單色化的Al Kα射線

・X射線焦斑（spot）直徑：100μm

・氬（Ar）離子槍濺射條件：0.5kV/2mm×2mm

【0059】 又，較佳是：矽化合物粒子，其藉由使用Cu-Kα射線來實行的X射線繞射所獲得的由Si（111）結晶面所導致的繞射峰的半值寬度（2θ）是1.2°以上，並且，對應於該結晶面的微晶尺寸是7.5nm以下。此峰在結晶性高時（半值寬度狹窄時）會出現在2θ=28.4±0.5°附近。在矽化合物粒子中，矽化合物的矽結晶性越低越好，特別是，若矽結晶的存在量少，則能夠提升電池特性，進一步，能夠生成穩定的鋰化合物。

【0060】 又，在本發明的負極活性物質中，較佳是：負極活性物質粒子在表層部包含碳材料。藉由負極活性物質粒子在其表層部包含碳材料，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二次電池的負極活性物質來使用時，能夠提升電池特性。

【0061】 又，較佳是：負極活性物質粒子的表層部的碳材料的平均厚度是5nm以上且5000nm以下。若碳材料的平均厚度是5nm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5000nm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。

【0062】 此碳材料的平均厚度，能夠藉由例如以下的順序來算出。首先，藉由穿透式電子顯微鏡（TEM）在任意倍率下觀察負極活性物質粒子。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，較佳是盡可能不要集中在特定的地方，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。

【0063】 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。

【0064】 又，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），較佳是：1.0μm以上且15μm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留、釋放會變得容易，並且粒子會變得不易碎裂。若中值粒徑是1.0μm以上，則能夠縮減每單位質量的表面積，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15μm以下，粒子會成為不易碎裂，因此會成為不易產出新生表面。

【0065】 又，本發明的負極活性物質(矽系活性物質)，較佳是下述物質：製作由負極電極與對電極鋰所構成之試驗電池，該負極電極包含該矽系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矽系活性物質中的方式來使電流流動，該放電是以使鋰從矽系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利用以對電極鋰作為基準之負極電極的電位V進行微分而得的微分值dQ/dV與電位V的關係，此時，在第X次以後的放電時，其中，1≦X≦30，負極電極在電位V為0.40V～0.55V的範圍內具有峰。因為V－dQ/dV曲線中的上述峰與矽材料的峰相似，在較高電位側的放電曲線會急遽上升，故進行電池設計時，會成為容易展現容量。又，若上述峰在30次以內的充放電顯現，則能夠判斷為形成穩定的塊體。

【0066】 又，作為負極活性物質層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。

【0067】 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。

【0068】 負極活性物質層利用例如塗佈法來形成。塗佈法是指如下所述的方法：混合負極活性物質粒子與上述黏結劑等且依據需求混合導電助劑、碳材料之後，使此混合物分散於有機溶劑和水等之中，然後進行塗佈。

【0069】 〔負極的製造方法〕

負極，能夠藉由例如以下順序來製造。首先，說明用於負極之負極活性物質的製造方法。一開始，製作負極活

性物質粒子，該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，$0.5 \leqq x \leqq 1.6$。隨後，將鋰插入矽化合物粒子而使該矽化合物粒子的至少一部分含有晶質的Li_2SiO_3。如上述般地實行，以製作負極活性物質粒子。隨後，由所製作的負極活性物質粒子篩選出一種負極活性物質粒子，該種負極活性物質粒子在由^{29}Si-MAS-NMR波譜所獲得的源自Li_2SiO_3的峰強度A、源自Si的峰強度B、源自$Li_2Si_2O_5$的峰強度C、及源自SiO_2的峰強度D之中，峰強度A得到最強的強度，且峰強度A與峰強度C滿足上述式1的關係。然後，使用該篩選出來的負極活性物質粒子來製造負極活性物質。

【0070】 又，在負極活性物質粒子的製作中，可進一步具有在矽化合物粒子上被覆碳材料的步驟。碳材料的被覆步驟能夠在鋰的插入步驟之前進行。在矽化合物粒子的表面上被覆碳材料所製作的負極活性物質粒子，其導電性優良。

【0071】 更具體而言，能夠如下所述地製造負極活性物質。首先，在惰性氣體存在下和在減壓下，以900℃～1600℃的溫度範圍內的溫度來加熱用於產生氧化矽氣體的原料以產生氧化矽氣體。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<金屬矽粉末/二氧化矽粉末<1.3的範圍內。

【0072】 所產生的氧化矽氣體在吸附板上進行固體化並沉積。隨後，在將反應爐內的溫度降低至100℃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，則能夠製作矽化合物粒子。並且，矽化合物粒子中的Si微晶能夠利用改變氣化溫度或生成後實行熱處理來控制。

【0073】 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，較期望是熱分解化學氣相沉積法（thermal CVD）。針對利用熱分解化學氣相沉積法來生成碳材料層的方法作說明。

【0074】 首先，將矽化合物粒子設於爐內。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℃以下，更期望是950℃以下。藉由將分解溫度設為1200℃以下，能夠抑制矽化合物粒子發生意料外的歧化。使爐內溫度昇溫而到達預定溫度之後，在矽化合物粒子的表面生成碳層。藉此，能夠製造負極活性物質粒子。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$n \leqq 3$的烴氣。若$n \leqq 3$，則能夠降低製造成本，並能夠使分解生成物的物理性質良好。

【0075】 隨後，將鋰插入如上所述地製作而成的負極活性物質粒子來作改質。此時，使負極活性物質粒子含有Li_2SiO_3。鋰的插入能夠藉由例如熱摻雜法、電化學法、氧化還原法來進行，但較佳是藉由氧化還原法來進行。

【0076】 在藉由氧化還原法所實行的改質中，例如，首先，能夠藉由將矽系活性物質粒子浸漬於溶液A來插入

鋰，該溶液A是將鋰溶解於醚溶劑中所製成。亦可使此溶液A進一步包含多環芳香族化合物或直鏈聚伸苯（polyphenylene）化合物。插入鋰後，藉由將矽系活性物質粒子浸漬於溶液B，能夠使活性的鋰從矽系活性物質粒子脫離，該溶液B包含多環芳香族化合物或其衍生物。此溶液B的溶劑能夠使用例如醚系溶劑、酮系溶劑、酯系溶劑、醇系溶劑、胺系溶劑、或該等的混合溶劑。又，浸漬於溶液A後，可將所獲得的矽系活性物質粒子在惰性氣體下實行熱處理。在熱處理中，能夠使鋰化合物穩定化。其後，可利用下述來加以洗淨：利用乙醇、溶解有碳酸鋰的鹼性水、弱酸或純水等來洗淨的方法等等。

【0077】 作為用於溶液A的醚系溶劑，能夠使用二乙醚、甲基第三丁基醚、四氫呋喃、二噁烷（dioxane）、1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚（diethylene glycol dimethyl ether）、三乙二醇二甲醚（triethylene glycol dimethyl ether）、四乙二醇二甲醚（tetraethylene glycol dimethyl ether）或該等的混合溶劑等。其中，特佳是使用四氫呋喃、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷。這些溶劑較佳是被脫去水，且較佳是被脫去氧。

【0078】 又，作為溶液A所包含的多環芳香族化合物，能夠使用萘、蒽、菲、稠四苯（naphthacene）、稠五苯（pentacene）、芘（pyrene）、苝（picene）、聯伸三苯（triphenylene）、蔻（coronene）、薁

（chrysene）及該等的衍生物中的一種以上，作為直鏈聚伸苯化合物，能夠使用由聯苯、聯三苯（terphenyl）及該等的衍生物中的一種以上。

【0079】 作為溶液B所包含的多環芳香族化合物，能夠使用由萘、蒽、菲、稠四苯、稠五苯、芘、苝、聯伸三苯、蔻、薁、及該等的衍生物中的一種以上。

【0080】 又，作為溶液B的醚系溶劑，能夠使用二乙醚、甲基第三丁基醚、四氫呋喃、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、及四乙二醇二甲醚等。

【0081】 作為酮系溶劑，能夠使用丙酮、苯乙酮（acetophenone）等。

【0082】 作為酯系溶劑，能夠使用甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯及乙酸異丙酯等。

【0083】 作為醇系溶劑，能夠使用甲醇、乙醇、丙醇、及異丙醇等。

【0084】 作為胺系溶劑，能夠使用甲胺、乙胺及乙二胺等。

【0085】 隨後，能夠清洗改質後的負極活性物質粒子。

【0086】 隨後，能夠將清洗後的負極活性物質粒子作熱處理。更具體而言，熱處理能夠在氬氣氛下，熱處理溫度是450℃以上且600℃以下的範圍進行。藉由將改質後的負極活性物質粒子作熱處理，能夠將Li_4SiO_4改變成Li_2SiO_3和$Li_2Si_2O_5$。在上述溫度範圍的情況下，

Li_4SiO_4主要改變成Li_2SiO_3。雖然在藉由電化學法或氧化還原法所實行的改質中，作為矽酸鋰，容易生成Li_4SiO_4，但藉由此熱處理會將Li_4SiO_4主要改變成Li_2SiO_3，還是能夠調整成峰強度A最強且峰強度A與峰強度C滿足上述式1的關係。在此情況下，熱處理溫度進一步較佳是450℃以上且未滿550℃。此時的熱處理時間能夠設為1小時以上且24小時以下。又，利用此手法所獲得的矽酸鋰雖然不能說是完全結晶，但會具有結晶性。

【0087】 隨後，由負極活性物質粒子篩選出一種負極活性物質粒子，該種負極活性物質粒子在由^{29}Si-MAS-NMR波譜所獲得的源自Li_2SiO_3的峰強度A、源自Si的峰強度B、源自$Li_2Si_2O_5$的峰強度C、及源自SiO_2的峰強度D之中，前述峰強度A得到最強的強度，且峰強度A與峰強度C滿足上述式1的關係。^{29}Si-MAS-NMR波譜的測定在上述測定條件下進行即可。

【0088】 並且，並非每次製造負極活性物質時都需要進行負極活性物質粒子的篩選，只要曾經找出並選擇一種製造條件，其峰強度A得到最強的強度，且峰強度A與峰強度C滿足上述式1的關係，則其後能夠利用與該選擇的條件相同的條件來製造負極活性物質。

【0089】 將如上述般地製作而成的負極活性物質與負極黏結劑、導電助劑等其他材料進行混合而製成負極混合材料後，加入有機溶劑或水等而製成漿料。隨後，在負極

集電體的表面上塗佈上述漿料並使其乾燥，而形成負極活性物質層。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。

【0090】 <鋰離子二次電池>

隨後，針對本發明的鋰離子二次電池作說明。本發明的鋰離子二次電池是使用含有本發明的負極活性物質之負極所製成。此處，作為具體例，舉出層合薄膜型鋰離子二次電池為例。

【0091】 〔層合薄膜型鋰離子二次電池的構成〕

第2圖所示的層合薄膜型鋰離子二次電池20，其主要是在片狀的外裝構件25內部收納捲繞電極體21所製成。此捲繞電極體在正極、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。在任一種電極體中，皆是正極引線22附接（安裝）於正極且負極引線23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。

【0092】 正負極引線例如由外裝構件25的內部朝向外部地導出在一方向上。正極引線22是藉由例如鋁等導電性材料所形成，負極引線23是藉由例如鎳、銅等導電性材料所形成。

【0093】 外裝構件25是例如由熔接層、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21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。

【0094】 在外裝構件25與正負極引線之間插入用於防止外部氣體入侵的密接膜24。此材料例如是聚乙烯、聚丙烯、聚烯烴樹脂。

【0095】 〔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。

【0096】 正極集電體例如藉由鋁等導電性材料所形成。

【0097】 正極活性物質層可包含能夠吸留、釋放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、導電助劑的細節是與例如已記載的負極黏結劑、負極導電助劑相同。

【0098】 作為正極材料，較期望是含鋰化合物。此含鋰化合物能夠舉出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。在這些正極材料中，較佳是具有鎳、鐵、錳、鈷之中的至少一種以上之化合物。作為這些正極材料的化學式，例如由Li_xM1O_2或Li_yM2PO_4來表示。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$0.05 \leqq x \leqq 1.10$且$0.05 \leqq y \leqq 1.10$。

【0099】 作為具有鋰與過渡金屬元素之複合氧化物，可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，可舉出例如磷酸鋰鐵化合物（$LiFePO_4$）或磷酸鋰鐵錳化合物（$LiFe_{1-u}Mn_uPO_4$，其中$0<u<1$）等。其原因在於，若使用這些正極材料，則能夠獲得高電池容量，並且還能夠獲得優良的循環特性。

【0100】 〔負極〕

負極具有與上述第1圖的鋰離子二次電池用負極10同樣的構成，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。其原因在於，如此則能夠抑制在負極上的鋰金屬的析出。

【0101】 正極活性物質層設置於正極集電體雙面的一部分上，負極活性物質層也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的區域。這是為了進行穩定的電池設計。

【0102】 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，能夠以不依存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。

【0103】〔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之多孔膜來形成，並可具有由二種以上的多孔膜積層而成的積層構成。作為合成樹脂，例如，能夠舉出聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯等。

【0104】〔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。

【0105】溶劑能夠使用例如非水溶劑。作為非水溶劑，能夠舉出例如碳酸伸乙酯（ethylene carbonate）、碳酸伸丙酯（propylene carbonate）、碳酸伸丁酯（butylene carbonate）、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，較期望是使用碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中的至少一種以上。其原因在於，如此能夠獲得更加良好的特性。又，在此情況下，藉由將碳酸伸乙酯、碳酸伸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組合使用，能夠獲得更加優越的特性。其原因在於，如此則會提升電解質鹽的解離性和離子遷移率。

【0106】 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，鹵化鏈狀碳酸酯意指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，鹵化環狀碳酸酯意指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。

【0107】 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，如此所獲得的被膜會更加穩定，而會降低電解液的分解反應。

【0108】 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、或4,5-二氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮等。

【0109】 作為溶劑添加物，較佳是包含不飽和碳鍵環狀碳酸酯。其原因在於，如此則在充放電時會於負極表面上形成穩定的被膜，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，能夠舉出例如碳酸伸乙烯酯（vinylene carbonate）或碳酸乙烯伸乙酯（vinylethylene carbonate）等。

【0110】 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，如此則會提

升電池的化學穩定性。作為磺內酯，能夠舉出例如丙烷磺內酯、丙烯磺內酯。

【0111】 進一步，溶劑較佳是包含酸酐。其原因在於，如此則會提升電解液的化學穩定性。作為酸酐，能夠舉出例如丙二磺酸酐（propane disulfonic acid anhydride）。

【0112】 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。

【0113】 相對於溶劑，電解質鹽的含量較佳是0.5mol/kg以上且2.5mol/kg以下。其原因在於，如此則能夠獲得高離子傳導性。

【0114】 〔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。

【0115】 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料的漿料。接著，利用塗佈裝置，將混合材料的漿料塗佈於正極集電體上，並使其熱風乾燥而獲得正極活性物質層，該塗佈裝置是具有刀輥（knife roll）或模頭（die head）之模具式塗佈機（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形。此時，可進行加熱。又，可重複加熱或壓縮複數次。

【0116】 隨後，使用與製作上述鋰離子二次電池用負極10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。

【0117】 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佈長度可以不一致（參照第1圖）。

【0118】 接著，調製電解液。接著，藉由超音波熔接等而如第2圖所示地將正極引線22附接在正極集電體上，並且，將負極引線23附接在負極集電體上。接著，將正極與負極隔著隔板作積層或捲繞而製作捲繞電極體21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電極體。接著，在摺疊後的薄膜狀外裝構件25之間夾入捲繞電極體後，藉由熱熔接法而將外裝構件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。在正極引線和負極引線與外裝構件之間插入密接膜。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20。

〔實施例〕

【0119】 以下，顯示本發明的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這些實施例。

【0120】（實施例1-1）

藉由以下順序，製作如第2圖所示的層合薄膜型鋰離子二次電池20。

【0121】一開始，製作正極。正極活性物質是將鋰鎳鈷鋁複合氧化物（NCA）也就是$LiNi_{0.7}Co_{0.25}Al_{0.05}O$以95質量%、正極導電助劑以2.5質量%、正極黏結劑(聚偏二氟乙烯，即PVDF）以2.5質量%混合而製成正極混合材料。接著，使正極混合材料分散於有機溶劑（N-甲基-2-吡咯烷酮，即NMP）而製成糊狀漿料。接著，利用具有模頭之塗佈裝置，將漿料塗佈於正極集電體的雙面上，然後利用熱風式乾燥裝置作乾燥。此時，正極集電體所使用的厚度是20μm。最後，利用輥壓機進行壓縮成形。

【0122】隨後，製作負極。首先，如下所述地製作負極活性物質。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。如此所獲得的矽化合物粒子的SiO_x的x值是1.0。接著，將矽化合物粒子的粒徑藉由分級來作調整。其後，藉由進行熱分解化學氣相沉積法，在矽化合物粒子的表面上被覆碳材料。碳材料的平均厚度是100nm。

【0123】隨後，對於已被覆有碳材料之矽化合物，藉由氧化還原法來將鋰插入矽化合物粒子而加以改質。在此情況下，首先，將負極活性物質粒子浸漬在使鋰片與芳香族化合物也就是萘溶解於四氫呋喃（以下，亦稱作THF）

而成的溶液（溶液C）中。此溶液C是藉由使萘以0.2mol/L的濃度溶解於THF溶劑後，對此THF與萘的混合液加入10質量%之質量份的鋰片所製作而成。又，在浸漬負極活性物質粒子時，溶液溫度設為20℃，浸漬時間設為20小時。其後，濾出負極活性物質粒子。藉由以上的處理，來對負極活性物質粒子插入鋰。

【0124】 隨後，將負極活性物質粒子作清洗處理，並將清洗處理後的矽化合物粒子在氬氣氛下實行熱處理。此時，在500度進行熱處理。熱處理時間設為3小時。藉由以上處理，在矽化合物粒子中生成晶質的Li_2SiO_3。

【0125】 隨後，測定如此所製作而成的負極活性物質粒子的^{29}Si-MAS-NMR波譜。第4圖表示實施例1-1的^{29}Si-MAS-NMR波譜。在^{29}Si-MAS-NMR波譜中設定基線，並算出峰強度之後，結果源自Li_2SiO_3的峰強度A是最強的峰。並且，A是出現在-75ppm附近的峰的強度，B是出現在-86ppm附近的峰的強度，C是出現在-93ppm附近的峰的強度，D是出現在-110ppm附近的峰的強度。峰強度的關係是A=5.6C，滿足A>3C（式1）及A≧5C（式2）。又，第二強的峰強度是B，A是B的5倍以上的強度。又，負極活性物質粒子中的矽酸鋰的結晶性能夠藉由X射線繞射來確認。第5圖表示藉由X射線繞射所獲得的波譜。出現在2θ=18.5°附近的峰是源自Li_2SiO_3的峰，出現在2θ=24.6°附近的峰是源自$Li_2Si_2O_5$的峰。

【0126】 又，負極活性物質粒子，其藉由使用Cu-Kα射線而實行的X射線繞射所獲得的由Si（111）結晶面所導致的繞射峰的半值寬度（2θ）是2.33°，並且，對應於Si（111）結晶面的微晶尺寸是3.44nm。

【0127】 又，在^{29}Si-MAS-NMR測定中，於化學位移值為-130ppm附近的位置也能夠獲得峰。此峰被推測為源自非晶矽的峰。

【0128】 負極活性物質粒子的中值粒徑是4μm。

【0129】 又，此處，為了評估含有負極活性物質粒子之水系漿料的穩定性，將所製作的負極混合材料的漿料的一部分在二次電池製作用者之外另行取出30g而保存於20℃，並測定從製作負極混合材料的漿料後至氣體產生為止的時間。

【0130】 將如上所述地製作而成的負極活性物質粒子（矽系負極活性物質）與碳系活性物質以1：9的質量比調配而製作負極活性物質。此處，作為碳系活性物質，使用以5：5的質量比來將受到瀝青（pitch）層所被覆的天然石墨和人造石墨混合而成者。又，碳系活性物質的中值粒徑是20μm。

【0131】 隨後，將所製作的負極活性物質、導電助劑1（奈米碳管，CNT）、導電助劑2（中值粒徑是約50nm的碳微粒）、苯乙烯-丁二烯橡膠（苯乙烯-丁二烯共聚物，以下稱作SBR）、羧甲基纖維素（以下稱作CMC），以92.5：1：1：2.5：3的乾燥質量比混合後，利用純水稀

釋而製成負極混合材料的漿料。並且，上述SBR、CMC是負極黏結劑（binder）。

【0132】 又，作為負極集電體，使用厚度15μm的電解銅箔。在此電解銅箔中，分別以70質量ppm的濃度包含碳和硫。最後，在負極集電體上塗佈負極混合材料的漿料，並在真空氣氛中進行100℃且1小時的乾燥。乾燥後，在負極的單面內，每單位面積的負極活性物質層的沉積量（亦稱作面積密度，area density）是5mg/cm^2。

【0133】 隨後，將溶劑（4-氟-1,3-二氧雜環戊烷-2-酮（FEC）、碳酸伸乙酯（EC）及碳酸二甲酯（DMC））混合後，將電解質鹽（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計是FEC：EC：DMC=10：20：70，並將電解質鹽的含量設為相對於溶劑是1.2mol/kg。

【0134】 隨後，如下所述地組裝二次電池。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，然後於長邊方向上使其捲繞而獲得捲繞電極體。該捲繞結束的部分利用PET保護膠帶作固定。隔板使用厚度12μm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，由開口部注入調製成的電解液，在真空氣氛下作含浸後，進行熱熔接而密封。

【0135】 評估如上所述地製作而成的二次電池的循環特性和初次充放電特性。

【0136】 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，以0.2C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499個循環為止進行充放電，並每次測定放電容量。最後，將以0.2C充放電所獲得的第500次循環的放電容量除以第2次循環的放電容量來算出容量維持率（以下，亦簡稱作維持率）。由一般循環也就是第3次循環至第499次循環為止，以充電0.7C且放電0.5C的方式來進行充放電。

【0137】 在調查初次充放電特性的情況下，算出初次效率（以下，亦有稱作初始效率的情況）。初次效率是由初次效率（%）=（初次放電容量/初次充電容量）x100表示的算式所算出。氣氛、溫度設為與調查循環特性的情況相同。

【0138】 又，根據如上所述地製作而成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，首先，在對電極鋰進行定電流定電壓充電至0V為止，並在電流密度到達0.05mA/cm^{2}的時間點終止充電。其後，進行定電流放電至1.2V為止。此時的電流密度是0.2mA/cm^2。根據將此充放電重複30次而在各充放電中所獲得的數據，將縱軸設為容量的變化

率（dQ/dV）並將橫軸設為電壓（V）而繪製圖表，確認在V是0.4～0.55（V）的範圍是否有獲得峰。其結果，在30次以內的充放電中，於V是0.4～0.55（V）的範圍會獲得峰，且由此峰初次顯現的充放電至第30次的充放電為止，在全部的充放電中都有獲得此峰。以下，亦將此峰稱作dQ/dV峰。

【0139】 又，如下述般地實行，算出矽系活性物質單獨（SiO_x單獨）的初次效率。首先，將上述製作的負極活性物質粒子（被覆碳材料後的矽化合物粒子）與聚丙烯酸以85：15的質量比混合，再將此混合物塗佈於銅箔。此時，所塗佈的混合物的面積密度是約2mg/cm^2。其後，在90℃真空乾燥1小時後，以2032尺寸的鈕扣電池形態，使用對電極鋰，在電壓0V以電流密度0.2mA/cm^{2}開始定電流定電壓充電。然後，在電流值成為0.1mA的時間點終止定電流定電壓充電。接著，進行定電流放電，在電壓達到1.2V的時間點終止放電。放電時的電流密度設為與充電時相同。此時，將對負極插入鋰的條件設為充電，將由負極取出鋰的條件設為放電，在此情況下，矽系活性物質單獨（SiO_x單獨）的初次效率會成為（放電容量）/（充電容量）x100（%）。使用此公式來算出SiO_x單獨的初次效率。其結果，SiO_x單獨的初次效率是約86%。

【0140】 （比較例1-1）

在比較例1-1中，作為矽系負極活性物質，使用實施例1-1的鋰插入前且碳材料已被覆完成的矽化合物粒子，並與實施例1-1同樣地與碳系活性物質混合來製作負極活性物質。然後，除了使用此負極活性物質之外，其餘利用與實施例1-1同樣的方法來製作二次電池，並評估循環特性、初次效率、漿料穩定性。第6圖表示比較例1-1的^{29}Si-MAS-NMR波譜。由第6圖可知，源自SiO_2的峰強度D最強。又，無法判別A與C的關係。又，亦無法判別-130ppm附近的峰。並且，在比較例1-1中，若與實施例1-1同樣地算出作為單質SiO材料的初始效率，則為約68%。

【0141】（比較例1-2）

除了將鋰摻雜時的鋰插入量設為比實施例1-1更少之外，其餘利用與實施例1-1相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性、初次效率、漿料穩定性。在實施例1-2中所製作的負極活性物質，其於^{29}Si-MAS-NMR波譜中的峰強度A並不是最強的強度。又，在化學位移值為-130ppm附近的位置會獲得峰。

【0142】（比較例1-3）

在比較例1-3中，除了在鋰插入後並未進行熱處理之外，其餘利用與實施例1-1同樣的方法來製作二次電池，並評估循環特性、初次效率、漿料穩定性。第7圖表示比較例1-3的^{29}Si-MAS-NMR波譜。由第7圖可知，源自

Si的峰強度B最強。又，在化學位移值為-130ppm附近的位置會獲得峰。

【0143】（比較例1-4）

除了改變熱處理溫度來將A與C的峰強度控制成未滿足式1的關係之外，其餘與實施例1-1同樣地進行二次電池的製造。比較例1-4的熱處理溫度設為550℃。並且，在比較例1-4中，雖然峰強度A是最強的峰，但會成為A=3C而並未滿足式1。

【0144】表1顯示實施例1-1、比較例1-1～1-4的結果。以下表中的記號「○」意指滿足各基準，記號「×」意指未滿足各基準。

【0145】〔表1〕

SiOx x=1.0 D_{50}=4μm 10質量%，集電體：銅箔（包含碳和硫）正極NCA，碳材料100nm. 有dQ/dV

表 1	A是最強的峰	是否滿足式1	相對於第二強的峰之強度倍數	-130ppm的峰	循環維持率(%)	初始效率(%)	至氣體產生為止的時間(小時)
比較例1-1	×	無法判別	×	無法判別	75	84	穩定
比較例1-2	×	×	×	有	79.2	87.6	72
比較例1-3	×	無法判別	×	有	82.2	89.1	6
比較例1-4	○	×(A=3C)	3(A=3C)	有	81.9	89.2	48
實施例1-1	○	○(A=5.6C)	5(A=5B)	有	83.8	89.6	36

【0146】由表1可知，比起僅插入鋰的比較例1-3，滿足式1的實施例1-1從製作漿料後至氣體產生為止的時間更長，漿料穩定性更高。因此，可知比起比較例1-1～1-4，實施例1-1的循環維持率及初始效率更加良好，電

池特性更加提升。另一方面，比較例1-1、比較例1-2由於未進行鋰的插入或鋰的插入量少，故無法使A成為最強的峰，於是雖然漿料穩定性高，但循環特性、初始效率低。又，在比較例1-3中，雖然初始效率、循環特性稍有提升，但由於易溶於水的Li_4SiO_4多，A並非最強的峰，故漿料穩定性低，不宜用於工業方面。比較例1-4並未滿足式1，比起實施例1-1，比較例1-4的C相對於A的強度更強，亦即，比起實施例1-1，比較例1-4的$Li_2Si_2O_5$相對於Li_2SiO_3的量更多。因此，成為了如下的結果：雖然，比起實施例1-1，比較例1-4至氣體產生為止的時間更加提升，但另一方面，比起比較例1-4，實施例1-1的循環特性更高。

【0147】（實施例2-1～實施例2-3、比較例2-1、2-2）

除了調整矽化合物塊體內的氧量之外，其餘與實施例1-1同樣地進行二次電池的製造。在此情況下，利用改變矽化合物的原料中的金屬矽與二氧化矽的比率和加熱溫度來調整氧量。表2中顯示了在實施例2-1～實施例2-3、比較例2-1、2-2中，由SiO_x表示的矽化合物的x值。並且，在實施例2-1～2-3中，A是最強的峰強度，且A、C滿足式1。

【0148】〔表2〕

SiOx D_{50}=4μm 10質量%，集電體：銅箔（包含碳和硫）
正極NCA，碳材料 100nm

表 2	x	dQ/dV 峰	循環維持率 (%)	初始效率 (%)	至氣體產生為止的時間 (小時)
實施例 1-1	1	有	83.8	89.6	36
比較例 2-1	0.3	無	66.5	91.4	12
實施例 2-1	0.5	無	77.2	90.5	36
實施例 2-2	0.7	有	81.1	90.0	36
實施例 2-3	1.5	有	80.9	89.9	36
比較例 2-2	1.8	有	–	–	24

【0149】 如表2所示，在由SiO_x表示的矽化合物中，於x的數值在$0.5 \leqq x \leqq 1.6$的範圍內的情況下，電池特性會更加提升。如比較例2-1所示，在氧不夠的情況下（$x=0.3$），雖然初次效率有提升，但容量維持率會顯著惡化。另一方面，如比較例2-2所示，在氧量多的情況下（$x=1.8$），氧量會過多而難以引起鋰的吸留、脫去，實質上並未展現矽氧化物的容量，因此停止了評估。

【0150】 （實施例3-1～3-4、比較例3-1）

除了如表3所示地改變矽化合物粒子的結晶性之外，其餘以與實施例1-1相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性及初次效率。並且，矽化合物粒子中的結晶性能夠利用下述來作控制：改變原料的氣化溫度、或在矽化合物粒子生成後實行熱處理。又，在比較例3-1中，A並未成為最強的峰。

【0151】 〔表3〕

SiOx x=1 D_{50}=4μm 10質量%，集電體：銅箔（包含碳和硫）
正極NCA，碳材料100nm，有dQ/dV峰，有-130ppm峰

表 3	A是最強的峰	半值寬度 2Θ (°)	Si(111) 微晶尺寸 (nm)	循環 維持率 (%)	初始 效率 (%)	至氣體產生 為止的時間 (小時)
實施例 1-1	○	2.33	3.44	83.8	89.6	36
實施例 3-1	○	1.83	4.61	82.8	89.4	36
實施例 3-2	○	1.75	4.81	81.9	89.3	36
實施例 3-3	○	1.22	7.2	80.7	89.4	36
實施例 3-4	○	1.03	8.4	76	89.6	24
比較例 3-1	×	0.81	10.79	72	89.5	24

【0152】 依據矽化合物粒子的結晶性，容量維持率及初次效率會改變。特別是半值寬度是1.2°以上並且由Si（111）結晶面所導致的微晶尺寸是7.5nm以下的低結晶性材料，其能夠獲得高容量維持率。

【0153】 （實施例4-1～4-5）

除了如表4所示地改變負極活性物質粒子的中值粒徑之外，其餘利用與實施例1-1相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性及初次效率。

【0154】 〔表4〕

SiOx x=1 10質量%，集電體：銅箔（包含碳和硫）
滿足A是最大，滿足式1，
正極NCA，碳材料100nm，有dQ/dV峰，有-130ppm峰

表4	中值粒徑（μm）	循環維持率（%）	初始效率（%）	至氣體產生為止的時間（小時）
實施例1-1	4	83.8	89.6	36
實施例4-1	0.5	78.5	88.7	24
實施例4-2	1	82.3	89.1	36
實施例4-3	10	83.8	89.6	36
實施例4-4	15	82	89.7	36
實施例4-5	20	78.1	87.3	36

【0155】若負極活性物質粒子的中值粒徑是1.0μm以上，則循環維持率及漿料穩定性會提升。這被認為是因為負極活性物質粒子的每單位質量的表面積不會過大，而能夠使引發副反應的面積變小。另一方面，若中值粒徑是15μm以下，則在充電時粒子不易碎裂，於充放電時新生表面所造成的固體電解質界面（SEI）不易生成，故能夠抑制可逆的鋰的損失。又，若負極活性物質粒子的中值粒徑是15μm以下，則由於充電時的負極活性物質粒子的膨脹量不會變大，因此能夠防止膨脹所造成的負極活性物質層的物理性和電性破壞。

【0156】（實施例5-1～5-5）

除了改變矽化合物粒子表面所被覆的碳材料的平均厚度之外，其餘利用與實施例1-1相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性及初次效率。碳材料的平均厚度能夠利用改變化學氣相沉積條件來調整。

【0157】〔表5〕

SiOx x=1 10質量%，集電體：銅箔（包含碳和硫）

滿足A是最大，滿足式1，

正極NCA，有dQ/dV峰，有-130ppm峰

表5	碳材料 平均厚度 (nm)	循環 維持率 (%)	初始 效率 (%)	至氣體產生 為止的時間 (小時)
實施例 1-1	100	83.8	89.6	36
實施例 5-1	0	79	88.2	24
實施例 5-2	5	83.1	89.0	36
實施例 5-3	500	84.4	89.5	36
實施例 5-4	1000	84	89.6	36
實施例 5-5	5000	83.3	89.0	36

【0158】由表5可知，碳材料的平均厚度是5nm以上則導電性會特別提升，因此能夠提升容量維持率及初始效率。另一方面，若碳材料的平均厚度是5000nm以下，則

在電池設計方面，能夠充分確保矽化合物粒子的量，因此電池容量不會降低。

【0159】（實施例6-1）

除了作為負極集電體，使用不含碳及硫元素的電解銅箔之外，其餘利用與實施例1-1相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性及初次效率。

【0160】〔表6〕

SiOx x=1 10質量%,

滿足A是最大，滿足式1，

正極NCA，碳材料 100nm, 有dQ/dV峰，有-130ppm峰

表 6	銅箔中有無碳和硫元素	循環維持率 (%)	初始效率 (%)	至氣體產生為止的時間 (小時)
實施例 1-1	有	83.8	89.6	36
實施例 6-1	無	82.9	89.5	36

【0161】在負極集電體中包含碳和硫，且其含量各自為70質量ppm以下的情況下，集電體的強度會提升。因此，能夠抑制在使用矽系負極活性物質的情況下，其所伴隨的集電體的變形及應變，該矽系負極活性物質在二次電池充放電時的膨脹、收縮大，於是，實施例6-1會如同實施例1-1，循環特性更加提升。

【0162】（實施例7-1）

除了改變負極活性物質中的矽系活性物質粒子的質量的比率之外，其餘利用與實施例1-1相同的條件來製作二次電池，並評估電池容量的增加率。

【0163】（比較例7-1）

除了改變負極活性物質中的矽系活性物質粒子的質量的比率之外，其餘利用與比較例1-1相同的條件來製作二次電池，並評估電池容量的增加率。亦即，此處所使用的矽系活性物質粒子並未施行鋰的插入及其後的熱處理之任一者。電池容量的增加率是將矽系活性物質粒子的比率是0質量%（即碳系活性物質100質量%）時作為基準。

【0164】 表7顯示矽系活性物質粒子相對於負極活性物質的總量之比率、與二次電池的電池容量的增加率之關係。

【0165】 〔表7〕

表7	電池容量的增加率 (%)	
矽系活性物質粒子的比例 (質量%)	實施例 7－1	比較例 7－1
0	0	0
10	8.2	7.1
20	17	11.3
30	22.8	13.9

【0166】 由表7可知，矽化合物的比率是10質量%以上則實施例7-1與比較例7-1的電池容量的增加率的差異會變大。因此，若本發明的電池的矽化合物的比率是10質量%以上，則能夠確認電池的每體積的能量密度會特別顯著的增加。

【0167】 並且，本發明並非僅限於上述實施形態。上述實施形態為例示，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】

【0168】

10 負極

11 負極集電體

12 負極活性物質層

20 層合薄膜型鋰離子二次電池

21 捲繞電極體

22 正極引線

23 負極引線

24 密接膜

25 外裝構件

【生物材料寄存】

【0169】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

【0170】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種鋰離子二次電池用負極活性物質，其包含負極活性物質粒子，該鋰離子二次電池用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，$0.5 \leqq x \leqq 1.6$；

前述矽化合物粒子，其至少一部分包含晶質的 Li_2SiO_3，並且，在由 ^{29}Si-MAS-NMR 波譜所獲得的源自 Li_2SiO_3 的峰強度 A、源自 Si 的峰強度 B、源自 $Li_2Si_2O_5$ 的峰強度 C、及源自 SiO_2 的峰強度 D 之中，前述峰強度 A 得到最強的強度，且前述峰強度 A 與前述峰強度 C 滿足下述式 1 的關係，

$$3C < A \quad （式 1）。$$

【第2項】 如請求項 1 所述的鋰離子二次電池用負極活性物質，其中，在前述 ^{29}Si-MAS-NMR 波譜中，前述峰強度 A 與前述峰強度 C 進一步滿足下述式 2 的關係，

$$5C \leqq A \quad （式 2）。$$

【第3項】 如請求項 1 所述的鋰離子二次電池用負極活性物質，其中，在前述 ^{29}Si-MAS-NMR 波譜中，於化學位移值為 -130ppm 附近的區域出現峰。

【第4項】 如請求項 1 所述的鋰離子二次電池用負極活性物質，其中，前述負極活性物質，其藉由使用 Cu-Kα

射線而實行的 X 射線繞射所獲得的由 Si（111）結晶面所導致的繞射峰的半值寬度（2θ）是 1.2°以上，並且，對應於該結晶面的微晶尺寸是 7.5 奈米以下。

【第5項】 如請求項 1 所述的鋰離子二次電池用負極活性物質，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作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≦X≦30，前述負極電極在電位 V 為 0.40V～0.55V 的範圍內具有峰。

【第6項】 如請求項 1 所述的鋰離子二次電池用負極活性物質，其中，前述負極活性物質粒子的中值粒徑是 1.0 微米以上且 15 微米以下。

【第7項】 如請求項 1 所述的鋰離子二次電池用負極活性物質，其中，前述負極活性物質粒子在表層部包含碳材料。

【第8項】 如請求項 7 所述的鋰離子二次電池用負極活

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9項】 一種鋰離子二次電池用混合負極活性物質材料，其特徵在於：包含請求項 1 至 8 中任一項所述的鋰離子二次電池用負極活性物質、與碳系活性物質。

【第10項】 如請求項 9 所述的鋰離子二次電池用混合負極活性物質材料，其中，相對於前述混合負極活性物質材料的總量，前述負極活性物質的比率是 10 質量%以上。

【第11項】 一種鋰離子二次電池用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鋰離子二次電池用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，該鋰離子二次電池用負極活性物質的製造方法的特徵在於，藉由下述步驟來製作負極活性物質粒子：

製作矽化合物粒子的步驟，該矽化合物粒子包含矽化合物 SiO_x，其中，$0.5 \leqq x \leqq 1.6$；及，

對前述矽化合物粒子插入鋰來使其至少一部分含有晶質的 Li_2SiO_3 的步驟；

並且，包含篩選步驟，其自前述負極活性物質粒子篩選出一種負極活性物質粒子，該種負極活性物質粒子在由 ^{29}Si-MAS-NMR 波譜所獲得的源自 Li_2SiO_3 的峰強度 A、源自 Si 的峰強度 B、源自 $Li_2Si_2O_5$ 的峰強度 C、

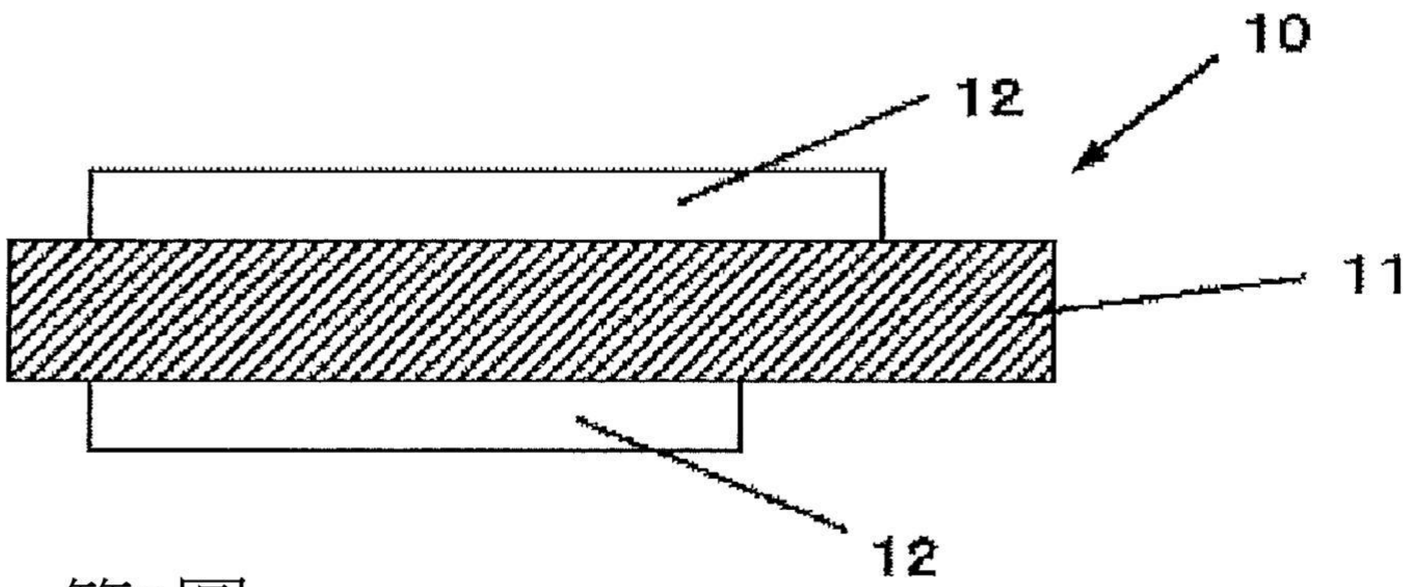
及源自 SiO_2 的峰強度 D 之中，前述峰強度 A 得到最強的強度，且前述峰強度 A 與前述峰強度 C 滿足下述式 1 的關係，

$$3C < A \qquad （式 1）；$$

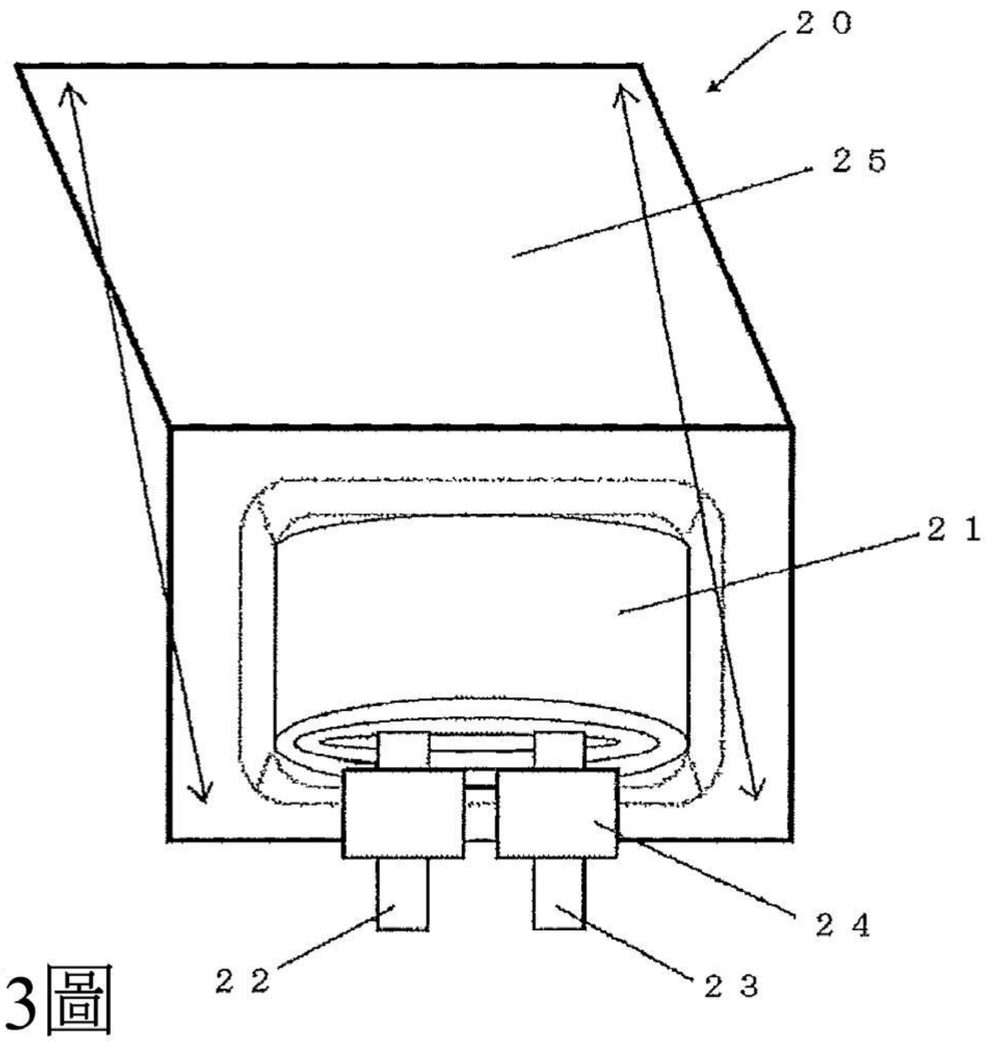
然後，使用該篩選出來的前述負極活性物質粒子，來製造鋰離子二次電池用負極活性物質。

【發明圖式】

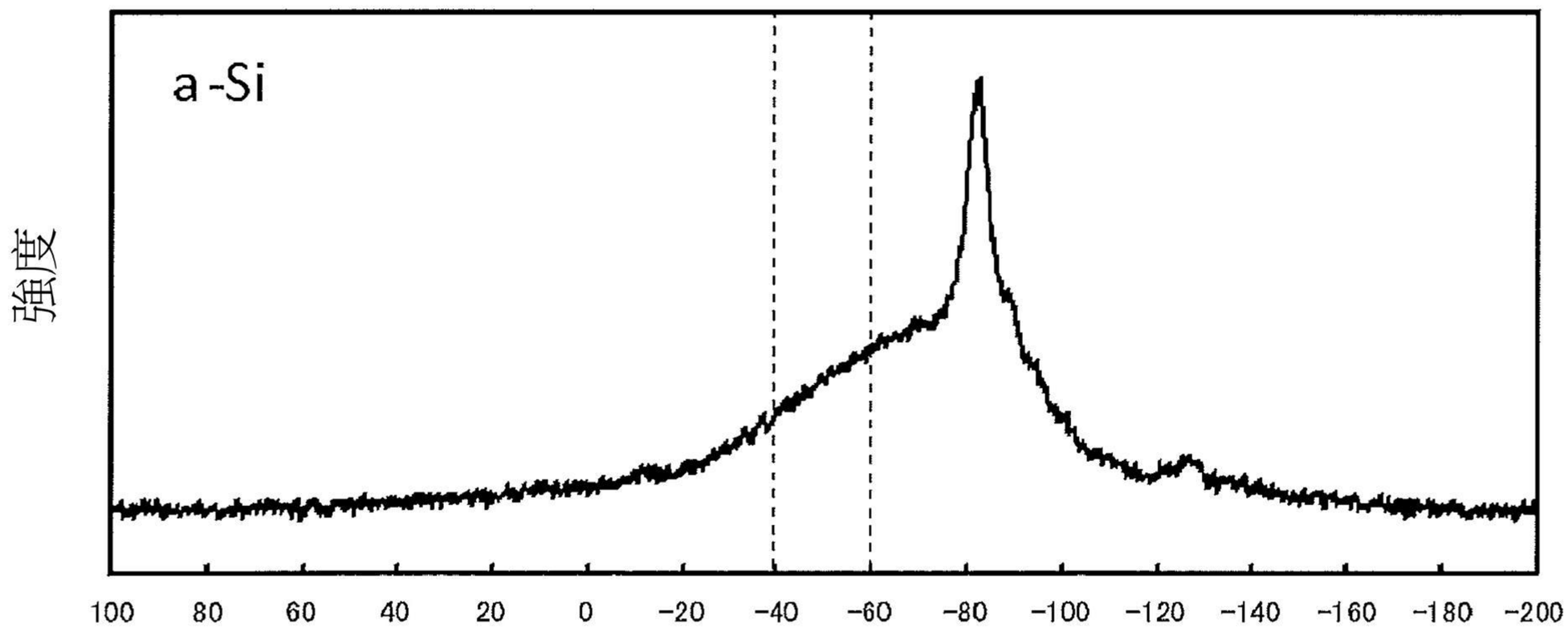
第1圖



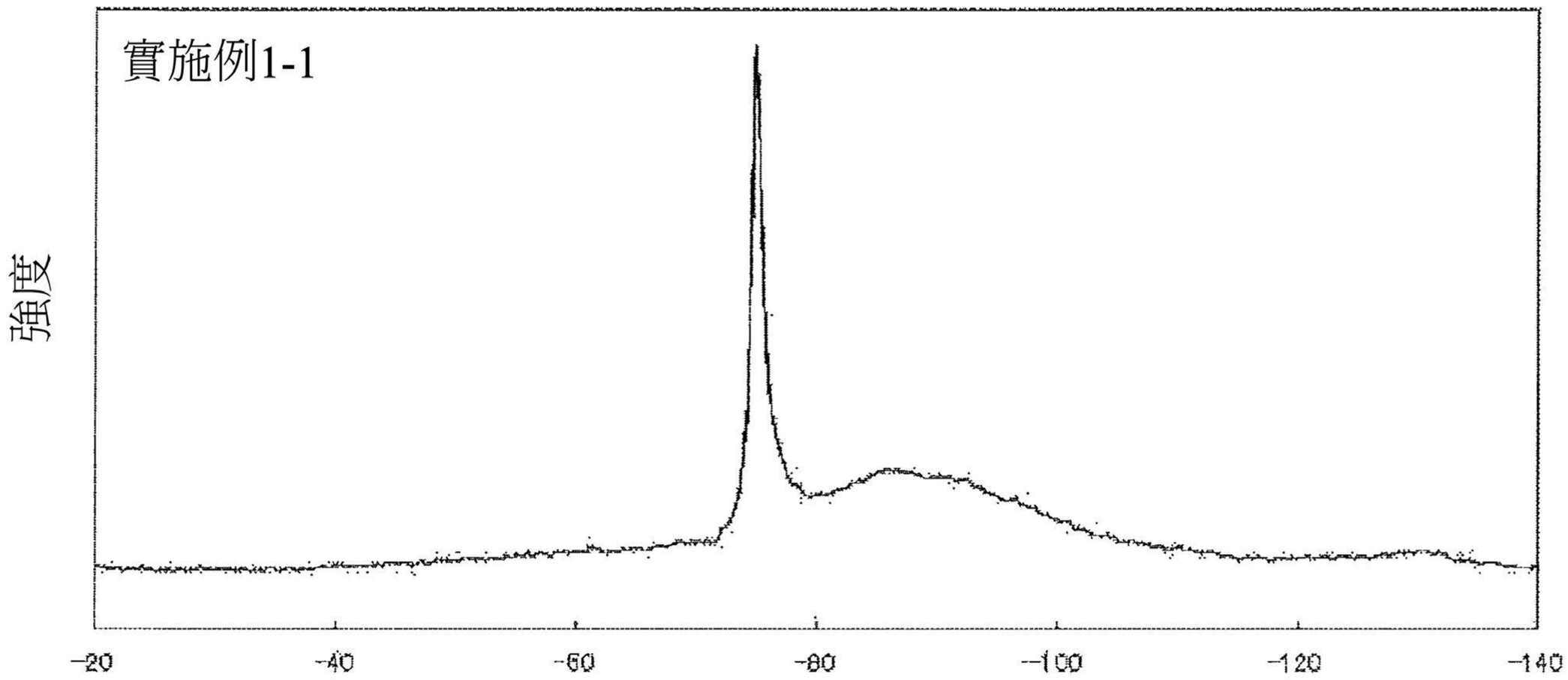
第2圖



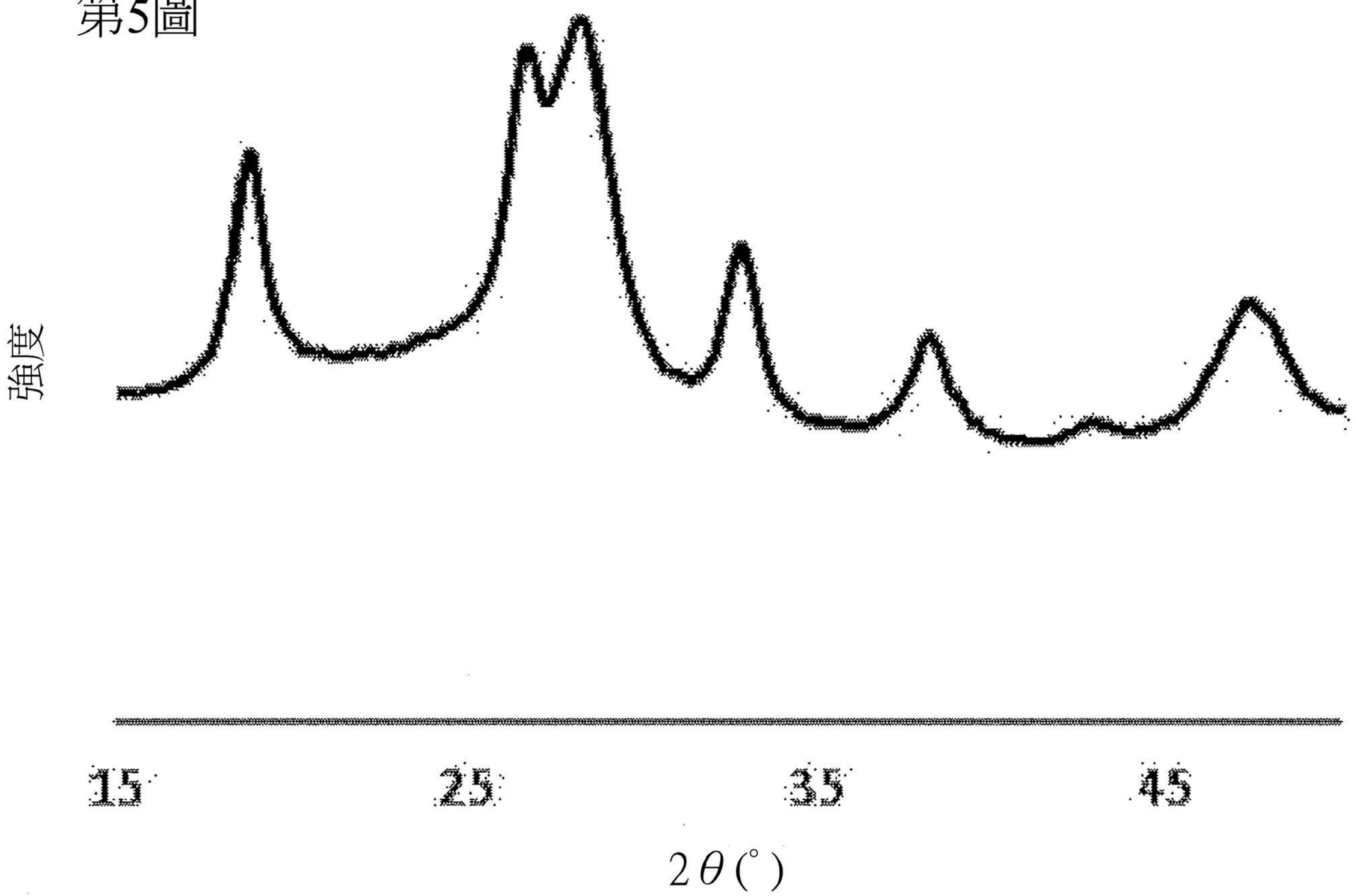
第3圖



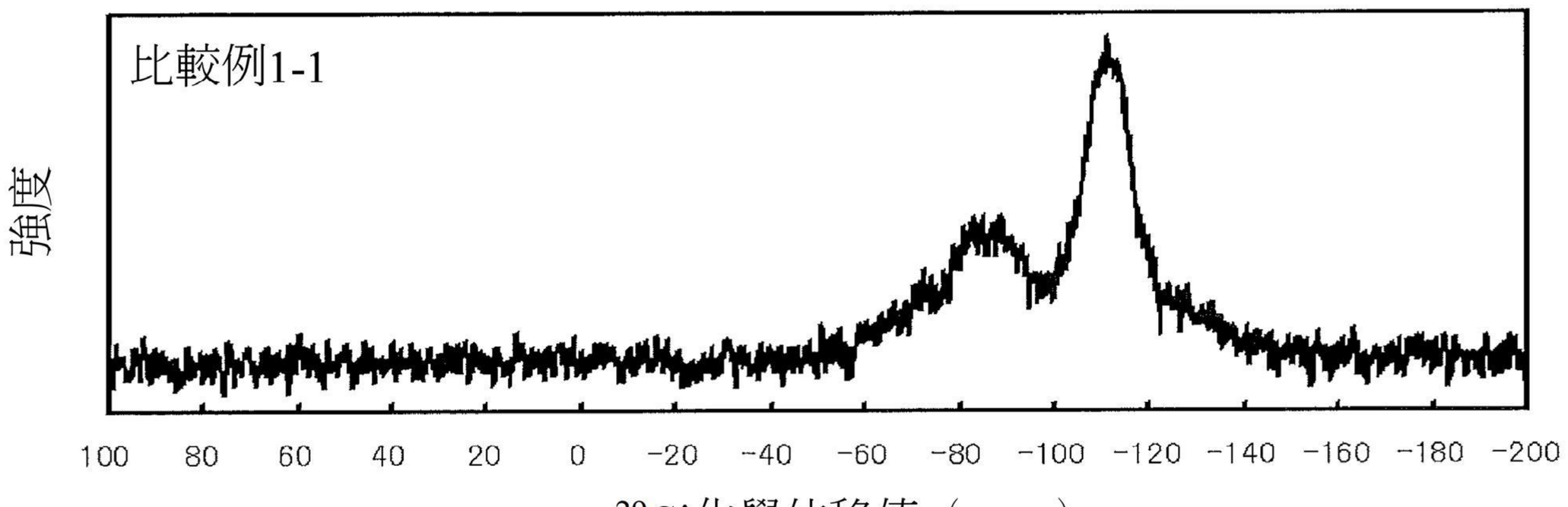
第4圖



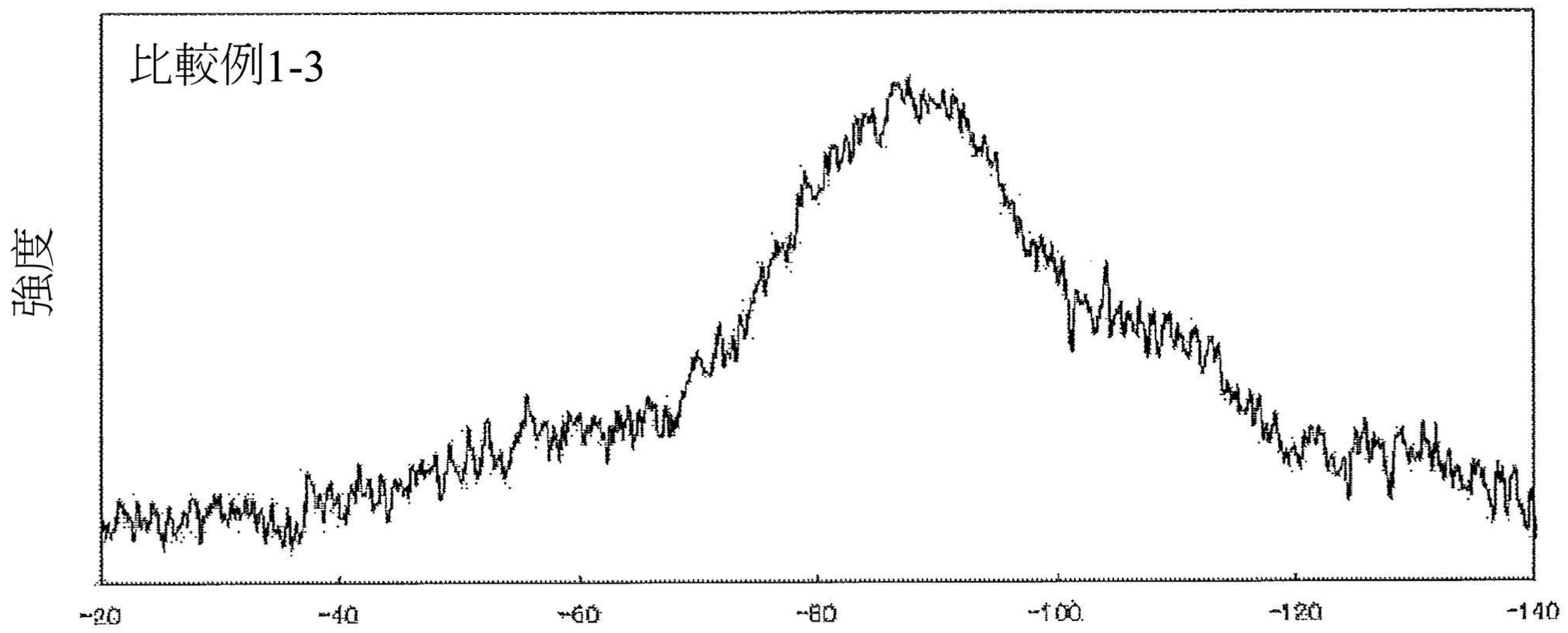
第5圖



第6圖


比較例1-1
強度
100 80 60 40 20 0 -20 -40 -60 -80 -100 -120 -140 -160 -180 -200
29Si化學位移值（ppm）

第7圖


比較例1-3
強度
-20 -40 -60 -80 -100 -120 -140
29Si化學位移值（ppm）