





## 【發明說明書】

【中文發明名稱】非水電解質二次電池用負極活性物質及非水電解質二次電池、以及非水電解質二次電池用負極材料的製造方法

【英文發明名稱】無

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種非水電解質二次電池用負極活性物質及非水電解質二次電池、以及非水電解質二次電池用負極材料的製造方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，以行動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中。

【0003】 其中，鋰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（隔膜）還有電解液，而負極包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（ $4199 \text{ mA h/g}$ ）比石墨的理論容量（ $372 \text{ mA h/g}$ ）大了10倍以上，因此能夠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、氧化物為代表的化合物等也正在研究當中。另外，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。另外，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覆膜，故會消耗電解液。因此，電池的循環特性會變得容易下降。

【0007】 至今為止，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質二氧化矽（例如，參照專利文獻1）。另外，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）。另外，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：平均含氧量為40原子%（at%）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】 另外，為了改善初次充放電效率，使用含有Si相、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{M}_y\text{O}$ 金屬氧化物之奈米複合物（例如，參照專利文獻5）。另外，為了改善循環特性，將 $\text{SiO}_x$ （ $0.8 \leq x \leq 1.5$ ，粒徑範圍 =  $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ ）與碳材料混合並進行高溫煅燒（例如，參照專利文獻6）。另外，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，以氧相對於矽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）。另外，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）。

【0010】 另外，已報導下述實例：作為抑制粒子凝集性的手法，利用矽烷化合物等來處理粒子表面（例如，參照

專利文獻9)。另外，為了抑制引進電池內的水分的量，對無機粒子的表面作疏水化處理（例如，參照專利文獻10）。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11）。

[先前技術文獻]

（專利文獻）

【0011】 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2000-044226號公報

專利文獻10：日本特許5160544第號公報

專利文獻11：日本特開2007-234255號公報

【發明內容】

【0012】 [發明所欲解決的問題]

如上所述，近年來，以行動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，其由使用矽材料作為主要材料之負極所構成。

【0013】 另外，期望使用矽材料所製成的鋰離子二次電池，其電池特性會與使用碳材料所製成的鋰離子二次電池同等相近。因此，使用藉由鋰插入和部分脫離所改質而成的矽氧化物作為負極活性物質，藉此改善電池的循環維持率和初次效率。然而，改質後的矽氧化物，其因為是使用鋰改質而成，故耐水性相對較低。因此，在製造負極時所製作且含有上述改質後的矽氧化物之漿料的穩定化會變得不足，漿料隨著時間經過的變化會造成氣體產生，在塗佈碳系活性物質時，自以往就一直使用的裝置等會有無法使用的情況、或有不易使用的問題。另外，使用鋰改質而成的矽化合物粒子的凝集性強，而會有無法塗佈漿料的問題。如此一來，使用這種矽氧化物，其藉由使用鋰來實行的改質而改善了初始效率及循環維持率，在此情況下，含水漿料的穩定性會變得不足，因此，尚未提出一種非水電解質二次電池用負極活性物質，其在二次電池的工業生產中具有優越的特性。

【0014】 本發明是有鑑於上述問題點而完成，目的在於提供一種非水電解質二次電池用負極活性物質，其對於水系漿料的穩定性高且是高容量，並且，循環特性及初次效率良好。

[用以解決問題的技術手段]

【0015】 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活性物質，其包含負極活性物質粒子，該非水電解質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  $\text{SiO}_x$ ，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ，前述矽化合物粒子含有鋰化合物，前述矽化合物粒子，其至少一部分被碳材料所包覆，前述矽化合物粒子的表面、前述碳材料的表面或此二者的至少一部分，被含有具備矽基之化合物之層所包覆。

【0016】 本發明的負極活性物質，其含有矽化合物粒子之負極活性物質粒子，在其最表面具有一化合物，該化合物具有矽基，因此，在製作電極時，能夠抑制活性物質彼此凝集，而成為對水系漿料的耐水性高。另外，本發明因為矽化合物粒子的表面的至少一部分被碳材料（以下，也稱為碳覆膜）所包覆，故導電性優良。因此，若使用本發明的負極活性物質，則成為可在工業生產中優越地製造一種非水電解質二次電池，其活用了使用鋰改質而成的矽氧化物原本的特性，並具有高電池容量和良好的循環維持率。並且，以下，將含有矽化合物粒子之負極活性物質粒子也稱作矽系活性物質粒子。另外，將包含有此矽系活性物質粒子之負極活性物質也稱作矽系活性物質。

【0017】 另外，較佳是：前述矽基是具有碳數 1～5 的有機基之矽基。

【0018】 若是這種矽基，則能夠對負極活性物質粒子賦予適度的疏水性。

【0019】 另外，較佳是：前述矽化合物粒子，其至少一部分包含選自 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的至少一種以上。

【0020】  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 這樣的矽酸鋰，其作為鋰化合物相對穩定，因此能夠獲得較良好的電池特性。

【0021】 另外，較佳是：相對於前述矽化合物粒子與前述碳材料的合計量，前述碳材料的包覆量是0.5質量%以上且15質量%以下。

【0022】 若是這種碳材料的包覆量，則會成為一種負極活性物質粒子，其是高容量並且導電性優良。

【0023】 另外，較佳是：前述負極活性物質粒子在施加38.2 MPa時的體積電阻率是 $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上且未滿 $100 \Omega \cdot \text{cm}$ ，該體積電阻率是藉由根據JIS K7194的四點探針法所測得。

【0024】 若體積電阻率是 $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上且未滿 $100 \Omega \cdot \text{cm}$ ，則能夠充分確保導電性，因此能夠獲得較良好的電池特性。

【0025】 另外，較佳是：前述矽化合物粒子，其藉由X射線繞射所獲得的歸因於 $\text{Si}(111)$ 結晶面的繞射峰的半值寬度( $2\theta$ )為 $1.2^\circ$ 以上，並且，對應於該結晶面的微晶尺寸為7.5 nm以下。

【0026】 具有這種微晶尺寸之矽化合物粒子，其結晶性低，Si結晶的存在量少，因此能夠提升電池特性。

【0027】 另外，較佳是：前述矽化合物粒子的中值粒徑是 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上且 $20\ \mu\text{m}$ 以下。

【0028】 若中值粒徑是 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上，則因為在矽化合物粒子的表面，引發副反應的面積小，故不會消耗額外的鋰，而能夠維持電池的高循環維持率。另外，若中值粒徑是 $20\ \mu\text{m}$ 以下，則鋰插入時的膨脹小而成為不易碎裂，且不易產生龜裂。進一步，因為矽化合物粒子的膨脹小，故例如在一般使用的矽系活性物質中混合碳系活性物質而成的負極活性物質層等不易被破壞。

【0029】 進一步，本發明提供一種非水電解質二次電池，其特徵在於：包含上述本發明的非水電解質二次電池用負極活性物質。

【0030】 這種二次電池，其具有高的循環維持率及初次效率，並且，可在工業上優越地製造。

【0031】 進一步，本發明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，該負極活性物質粒子含有矽化合物粒子，該非水電解質二次電池用負極材料的製造方法的特徵在於，具有下述步驟：製作矽化合物粒子的步驟，該矽化合物粒子包含矽化合物 $\text{SiO}_x$ ，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ；利用碳材料包覆前述矽化合物粒子的至少一部分的步驟；藉由對前述矽化合物粒子插入鋰來改質前述矽化合

物粒子的步驟；及，在前述改質後的矽化合物粒子的表面、前述碳材料的表面或此二者的至少一部分上形成含有具備矽基之化合物之層的步驟；並且，作為負極活性物質粒子，使用前述已形成含有具備矽基之化合物之層之矽化合物粒子來製造非水電解質二次電池用負極材料。

**【0032】** 若是這種非水電解質二次電池用負極材料的製造方法，則能夠獲得一種非水電解質負極材料，其活用了使用鋰改質而成的矽氧化物原本的特性，並具有高電池容量和良好的循環維持率。進一步，如此所製造出來的負極材料，其含有上述的矽系活性物質粒子，該矽系活性物質粒子具有：含有具備矽基之化合物之層。因此，製造負極時所製作的漿料會成為穩定。也就是說，能夠獲得一種負極材料，其可在工業上優越地生產二次電池。

[發明的功效]

**【0033】** 本發明的負極活性物質，其能夠提升製造二次電池時所製作的漿料的穩定性，若使用此漿料，則能夠形成工業上可使用的塗膜，故能夠實質提升電池容量、循環特性及初次充放電特性。另外，包含有此負極活性物質之本發明的二次電池，其可在工業上優越地生產，而成為一種電池容量、循環特性及初次充放電特性良好的二次電池。另外，使用本發明的二次電池所製成的電子機器、電動工具、電動車及蓄電系統等也能夠獲得同樣的效果。

**【0034】** 另外，本發明的負極材料的製造方法，其能夠製造一種負極材料，該負極材料能夠提升製造二次電池時

所製作的漿料的穩定性，並且，能夠提升電池容量、循環特性及初次充放電特性。

#### 【圖式簡單說明】

【0035】 第1圖是表示本發明的負極活性物質所包含的矽系活性物質粒子的含有具備矽基之化合物之層附近的構成的概要的圖。

第2圖是表示包含本發明的負極活性物質之負極的構成的剖面圖。

第3圖是表示在製造本發明的負極活性物質時能夠使用的塊體（bulk）內改質裝置的一例的示意圖。

第4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）的分解圖。

#### 【實施方式】

【0036】 以下，針對本發明來說明實施型態，但本發明並非被限定於此實施型態。

【0037】 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，研究了使用下述負極來作為鋰離子二次電池的負極，該負極是將矽系活性物質作為主要材料來使用。雖然期望將矽系活性物質作為主要材料來使用的鋰離子二次電池，其循環特性、初始效率會與使用碳材料所製成的鋰離子二次電池同等相近，但為了獲得與使用碳材料所製成的鋰離子二次電池同等相近之循環特性、初始效率

而使用鋰來改質後的矽系活性物質，其不易製作穩定的漿料，而難以製造品質良好的負極電極。

【0038】 因此，本發明人為了獲得一種負極活性物質而重複認真地進行了研究，該種負極活性物質可輕易地製造一種非水電解質二次電池，其是高電池容量，並且，循環特性及初次效率良好，進而完成本發明。

【0039】 本發明的負極活性物質包含負極活性物質粒子。而且，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  $\text{SiO}_x$ ，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ 。此矽化合物粒子含有鋰化合物。另外，矽化合物粒子，其至少一部分被碳材料所包覆。進一步，矽化合物粒子的表面、碳材料的表面或此二者的至少一部分，被含有具備矽基之化合物之層所包覆。

【0040】 此處，第1圖表示了矽化合物粒子1的表層部附近的概要。如第1圖所示，在矽化合物粒子1的表面上形成有碳覆膜2。在第1圖的情況中，在矽化合物粒子的表面的一部分上形成有碳覆膜，但碳覆膜亦可形成在矽化合物粒子的整個表面上。另外，在矽化合物粒子1的表面與碳覆膜2的表面上，形成了含有具備矽基之化合物之層（矽基區域）3。在第1圖中，例示了含有具備矽基之化合物之層3的矽基是三甲基矽基（trimethylsilyl group）的情況，但其並無特別限定。

【0041】 這種負極活性物質，矽系活性物質粒子在其最表面具有烷基矽基（alkylsilyl group）等矽基，因此

矽系活性物質粒子的凝集會被抑制，進一步，對於水系漿料的耐水性會變高。以往，藉由鋰的插入和脫離所改質而成的矽氧化物，其在水系漿料中容易凝集，進一步，會隨著時間經過而變化因而產生氣體，因此不適合量產化。然而，在本發明中，藉由矽系活性物質粒子具有上述含有具備矽基之化合物之層，會抑制漿料中的凝集，且漿料隨著時間經過的變化所伴隨的氣體的產生會變得不易發生，而能夠獲得穩定的塗膜，且能夠充分確保黏結性。另外，本發明的矽化合物粒子的表面的至少一部分被碳覆膜所包覆，因此導電性優良。因此，若使用本發明的負極活性物質，則會成為可在工業生產中優越地製造一種非水電解質二次電池，其活用了使用鋰改質而成的矽氧化物原本的特性，並具有高電池容量和良好的循環維持率。含有具備矽基之化合物之層的包覆量，其並無特別限定，但能夠設為例如相對於負極活性物質粒子是10質量%以下。另外，關於包覆量的下限，其只要可在負極活性物質粒子表面形成含有具備矽基之化合物之層即可，但能夠設為例如相對於負極活性物質粒子是0.01質量%以上的包覆量。

#### 【0042】〔負極的構成〕

隨後，針對這種含有本發明的負極活性物質之二次電池的負極的構成來作說明。

【0043】第2圖表示含有本發明的負極活性物質之負極的剖面圖。如第2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，在本發明的非水電解質二次電池的負極中，可以沒有負極集電體 11。

**【0044】** [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)。此導電性材料較佳是不會與鋰 (Li) 形成金屬間化合物 (intermetallic compound) 的材料。

**【0045】** 負極集電體 11，較佳是：在主要元素之外還包含碳 (C) 和硫 (S) 等。其原因在於，如此則負極集電體的物理強度會提升。特別是因為，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 100 質量 ppm 以下。其原因在於，如此則能夠獲得較高的變形抑制效果。

**【0046】** 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。

**【0047】** [負極活性物質層]

負極活性物質層 12，其在矽系活性物質粒子之外，還可包含碳系活性物質等複數種類的負極活性物質。進一步，在電池設計方面，還可包含增稠劑 (也稱作「黏結劑」)

( binder ) ) 和導電助劑等其他材料。另外，負極活性物質的形狀，其可為粒子狀。

【0048】 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  $\text{SiO}_x$  之氧化矽材料，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ，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，本發明中的氧化矽材料的組成並非必然是指純度 100%，也可包含微量的雜質元素和鋰等。

【0049】 另外，在本發明中，矽化合物的結晶性越低越好。具體而言，較期望是：矽化合物粒子，其藉由 X 射線繞射所獲得的歸因於  $\text{Si}(111)$  結晶面的繞射峰的半值寬度 ( $2\theta$ ) 為  $1.2^\circ$  以上，並且，對應於該結晶面的微晶尺寸為  $7.5 \text{ nm}$  以下。此微晶尺寸能夠從藉由 X 射線繞射所獲得的歸因於  $\text{Si}(111)$  結晶面的繞射峰的半值寬度來算出。如此一來，藉由特別是結晶性低而  $\text{Si}$  結晶的存在量少，不僅能夠提升電池特性，還能夠生成穩定的鋰化合物。

【0050】 另外，矽化合物粒子的中值粒徑並無特別限定，但其中較佳是  $0.5 \mu\text{m}$  以上且  $20 \mu\text{m}$  以下。其原因在於，若是在此範圍內，則在充放電時鋰離子的吸存、釋放會變得容易，並且矽系活性物質粒子會變得不易碎裂。若此中值粒徑是  $0.5 \mu\text{m}$  以上，則表面積不會太大，因此在充放電時不易發生副反應，而能夠減低電池的不可逆容量。另一方面，若中值粒徑是  $20 \mu\text{m}$  以下，則矽系活性物質粒子不易碎裂而不易產出新生表面，因此較佳。

【0051】 進一步，在本發明中，矽系活性物質較佳是：作為矽化合物粒子的至少一部分所包含的鋰化合物，存在選自  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  的至少一種以上。比起其他鋰化合物， $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  這樣的矽酸鋰相對較穩定，因此含有這些鋰化合物之矽系活性物質能夠獲得較穩定的電池特性。這些鋰化合物，其能夠藉由將矽化合物粒子內部生成的  $\text{SiO}_2$  成分的一部分選擇性改變為鋰化合物來將矽化合物粒子作改質而獲得。

【0052】 矽化合物粒子內部的鋰化合物，其可以利用核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance，NMR）與 X 射線光電子能譜（X-ray photoelectron spectroscopy，XPS）來定量。XPS 與 NMR 的測定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 K  $\alpha$  射線
- X 射線焦斑（spot）直徑：100  $\mu\text{m}$
- 氬（Ar）離子槍濺射條件：0.5 kV / 2 mm  $\times$  2 mm

#### $^{29}\text{Si}$ MAS NMR（ $^{29}\text{Si}$ -魔角旋轉核磁共振）

- 裝置：Bruker 公司製的 700 NMR 光譜儀
- 探針：4 mm HR-MAS 轉子（rotor）50  $\mu\text{L}$
- 試料旋轉速度：10 kHz
- 測定環境溫度：25  $^{\circ}\text{C}$

【0053】 另外，在本發明中，在進行矽化合物粒子的改質時，能夠使用電化學手法和藉由氧化還原反應來實行的改質、以及物理手法也就是熱摻雜等手法。特別是，使用電化學手法及藉由氧化還原來實行的改質來將矽化合物粒子作改質時，負極活性物質的電池特性會提升。另外，改質可不僅進行鋰對於矽化合物粒子的插入，也可一併進行由熱處理所致的鋰化合物穩定化和鋰從矽化合物粒子的脫離。藉此，負極活性物質的耐水性等的相對於漿料的穩定性會更加提升。

【0054】 另外，在本發明的負極活性物質中，矽化合物粒子較佳是擁有由 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 波譜所得到且源自於 $\text{SiO}_2$ 區域的峰，該 $\text{SiO}_2$ 區域以化學位移值而論被呈現在 $-95 \sim -150 \text{ ppm}$ 。如此一來，藉由不因改質而將矽化合物粒子中的 $\text{SiO}_2$ 區域全部改變為鋰化合物，而預留一定程度的 $\text{SiO}_2$ 區域，相對於漿料的穩定性會更加提升。

【0055】 另外，如上所述，矽系活性物質粒子在矽化合物粒子的表面或碳覆膜的表面上具有：含有具備矽基之化合物之層。

【0056】 作為矽基，能夠舉出：具有烷基等有機基之矽基。在此情況下，較佳是：具有碳數 $1 \sim 5$ 的有機基之矽基。進一步較佳是：具有碳數 $1 \sim 5$ 的烷基之矽基。在此情況下，烷基較佳是：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基、異丁基。在烷基鏈為碳數 $5$ 以下時，疏水性不會變得太強，對於水系漿料的分散性不易惡化。作為具有

這種烷基之矽基，能夠舉出三甲基矽基（trimethylsilyl group）、三乙基矽基（triethylsilyl group）等三烷基矽基。在此情況下，三個烷基可如上述般地相同，也可以不同。並且，在碳數1~5的有機基中，可包含不飽和鍵。另外，在烷基中，可包含氟原子。

【0057】藉由矽化合物粒子的表面等被三烷基矽基等含有具備矽基之化合物之層所包覆，在製作電極時，矽化合物粒子的凝集會被抑制，進一步，耐水性會提升，藉此，漿料的穩定性會提升。

【0058】表面的烷基矽基等矽基，其能夠藉由飛行時間式二次離子質譜儀（Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometer, TOF-SIMS）來鑑定。最表層的烷基矽基系化合物等具備矽基之化合物的碎片（fragment）的檢測，其能夠藉由例如下述條件來進行。

ULVAC-PHI公司製 PHI TRIFT 2

- 一次離子源：鎘（Ga）
- 試料溫度：25°C
- 加速電壓：5 kV
- 焦斑尺寸：100 μm × 100 μm
- 濺鍍：Ga，100 μm × 100 μm，10s
- 陽離子質譜
- 樣品：對銦金屬作壓粉形成

【0059】 另外，在本發明的負極活性物質中，較佳是：相對於矽化合物粒子與碳材料的合計量，碳材料的包覆量是0.5質量%以上且15質量%以下。若是這種碳材料的包覆量，則會成為一種負極活性物質粒子，其是高容量並且導電性優良。

【0060】 另外，在本發明的負極活性物質中，較佳是：負極活性物質粒子在施加38.2MPa時的體積電阻率是 $0.01\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上且未滿 $100\ \Omega \cdot \text{cm}$ ，該體積電阻率是藉由根據JIS K7194的四點探針法所測得。若體積電阻率是 $0.01\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上且未滿 $100\ \Omega \cdot \text{cm}$ ，則能夠充分確保導電性，因此能夠獲得較良好的電池特性。

#### 【0061】 [負極的製造方法]

接著，說明本發明的非水電解質二次電池的負極的製造方法的一例。

【0062】 一開始，說明負極所包含的負極材料的製造方法。首先，製作矽化合物粒子，其包含矽化合物 $\text{SiO}_x$ ，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ 。隨後，利用碳材料來包覆矽化合物粒子的至少一部分。隨後，藉由將鋰插入至矽化合物粒子中來改質矽化合物粒子。此時，能夠同時使鋰化合物生成在矽化合物粒子的內部和表面上。另外，此時，可以使已插入的鋰中的一部分的鋰從矽化合物粒子脫離。隨後，在改質後的矽化合物粒子的表面、碳材料的表面或此二者的至少一部分上，形成含有具備矽基之化合物之層。然後，使用這種已形成含有具備矽基之化合物之層之矽化合物

粒子作為負極活性物質粒子，並與導電助劑和黏結劑作混合等，而能夠製造負極材料及負極電極。

【0063】更具體而言，負極材料能夠藉由例如下述順序來製造。

【0064】首先，在惰性氣體存在下或在減壓下，於 $900^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍內加熱用於產生氧化矽氣體的原料以產生氧化矽氣體。此時，原料是金屬矽粉末與二氧化矽粉末之混合物，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。粒子中的矽微晶，其藉由改變進料範圍和氣化溫度、以及生成後的熱處理來控制。所產生的氣體在吸附板上沉積。在將反應爐內的溫度降低至 $100^{\circ}\text{C}$ 以下的狀態下取出沉積物，並使用球磨機、噴射磨機（jet mill）等進行粉碎、粉末化。

【0065】隨後，在所獲得的粉末材料（矽化合物粒子）的表層上形成碳覆膜（碳材料）。碳覆膜對於更加提升負極活性物質的電池特性而言是有效的。

【0066】作為在粉末材料的表層上形成碳覆膜的手法，較期望是熱分解化學氣相沉積法（thermal CVD）。熱分解CVD，其將氧化矽粉末設於爐內，使烴氣充滿爐內，並使爐內溫度昇溫。分解溫度並無特別限定，但特別期望是 $1200^{\circ}\text{C}$ 以下。更期望是 $950^{\circ}\text{C}$ 以下，可抑制矽氧化物發生意料外的歧化。烴氣並無特別限定，但較期望是

$C_nH_m$ 的組成中的 $3 \geq n$ 的烴氣。其原因在於，如此則為低製造成本且分解生成物的物理性質良好。

【0067】 隨後，進行粉末材料的塊體內改質。作為進行塊體內改質的方法，能夠舉出電化學法、氧化還原法、熱摻雜法。電化學法較期望是使用能夠電化學地插入鋰或使鋰脫離的裝置來進行。雖未特別限定裝置構造，但能夠使用例如第3圖所示的塊體內改質裝置20來進行塊體內改質。塊體內改質裝置20具有：浴槽27，其被有機溶劑23填滿；陽極電極（鋰源、改質源）21，其配置於浴槽27內，並連接於電源26的一側；粉末容納容器25，其配置於浴槽27內，並連接於電源26的另一側；及，隔板24，其設置於陽極電極21與粉末容納容器25之間。在粉末容納容器25中容納有氧化矽粒子（矽系活性物質粒子）22。如此一來，在粉末容納容器中，容納氧化矽粒子，並藉由電源而對容納有氧化矽粒子之粉末容納容器與陽極電極（鋰源）施加電壓。藉此，能夠對矽化合物粒子插入鋰、或使鋰從矽化合物粒子脫離，因此能夠將氧化矽粒子22改質。藉由將所獲得的氧化矽粒子在 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ 進行熱處理，能夠使鋰化合物穩定化。改質後，可利用乙醇、鹼性水、弱酸或純水等來清洗。

【0068】 作為浴槽27內的有機溶劑23，能夠使用碳酸伸乙酯（ethylene carbonate）、碳酸伸丙酯（propylene carbonate）、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸氟甲基甲酯（fluoromethyl methyl

carbonate)、碳酸二氟甲基甲酯(difluoromethyl methyl carbonate)等。另外，作為有機溶劑23所包含的電解質鹽，能夠使用六氟磷酸鋰(LiPF<sub>6</sub>)、四氟硼酸鋰(LiBF<sub>4</sub>)等。

【0069】陽極電極21可使用鋰箔，另外，也可使用含鋰化合物。作為含鋰化合物，能夠舉出碳酸鋰、氧化鋰、鋰鈷氧化物(lithium cobalt oxide)、橄欖石型鐵鋰、鎳酸鋰(lithium nickelate)、磷酸釩鋰(lithium vanadium phosphate)等。

【0070】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是將鋰溶解於醚系溶劑中所製成。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。藉由將所獲得的矽系活性物質粒子在400~800℃進行熱處理，能夠使鋰化合物穩定化。另外，插入鋰後，藉由將矽系活性物質粒子浸漬於溶液B，可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。改質後，可利用乙醇、鹼性水、弱酸或純水等來清洗。

【0071】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、二乙二醇二甲醚。這些溶劑較佳是被脫去水，且較佳是被脫去氧。

【0072】另外，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 ( naphthalene ) 、稠五苯 ( pentacene ) 、芘 ( pyrene ) 、聯伸三苯 ( triphenylene ) 、蔻 ( coronene ) 、蒽 ( 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。

【0073】作為溶液B所包含的多環芳香族化合物，能夠使用萘、蒽、菲、稠四苯、稠五苯、芘、聯伸三苯、蔻、蒽、及該等的衍生物中的一種以上。

【0074】另外，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、或該等的混合溶劑等。

【0075】作為酮系溶劑，能夠使用丙酮、苯乙酮 ( acetophenone ) 等。

【0076】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。

【0077】 作為醇系溶劑，能夠使用甲醇、乙醇、丙醇、及異丙醇等。

【0078】 作為胺系溶劑，能夠使用甲胺、乙胺及乙二胺等。

【0079】 在使用熱摻雜法來實行的改質的情況中，例如，可藉由將粉末材料（矽系活性物質粒子）與氫化鋰（LiH）粉末和鋰粉末混合後，在非氧化氣氛下加熱來改質。作為非氧化性氣氛，能夠使用例如氬（Ar）氣氛等。更具體而言，首先，在氬氣氛下，將氫化鋰粉末或鋰粉末與氧化矽粉末充分混合後進行密封，並將每個密封後的容器藉由攪拌來均勻化。其後，在 $700^{\circ}\text{C} \sim 750^{\circ}\text{C}$ 的範圍加熱並進行改質。另外，在此情況下，要使鋰從矽化合物粒子脫離時，能夠使用將加熱後的粉末充分冷卻，其後利用乙醇或鹼性水、弱酸或純水來清洗的方法等。

【0080】 接著，在改質後的矽化合物粒子的表面、碳材料的表面或此二者的至少一部分上形成含有具備矽基之化合物之層。含有具備矽基之化合物之層，其較佳是藉由烷基矽氮（alkylsilazane）處理來形成。如此般地實行，則藉由在材料表面發生處理，能夠有效地形成含有具備矽基之化合物之層。更具體而言，例如，能夠利用如下所述的順序來形成含有具備矽基之化合物之層。並且，認為在矽化合物粒子和碳材料的表面上存在有OH基（羥基），此OH基會與烷基矽氮的分解物反應，於是三烷基矽基會被導入至矽化合物粒子和碳材料的表面。

【0081】 首先，將脫水甲苯、脫水甲苯的四分之一質量份量之改質後的矽化合物粒子、與相當於改質後的矽化合物粒子的3質量%之六甲基二矽氮烷（HMDS）投入容器，攪拌1小時。其後，作為負極活性物質粒子，濾出一種矽化合物粒子，其形成有含有具備矽基之化合物之層。

【0082】 接著，將矽系活性物質依據需求而混合碳系活性物質，該矽系活性物質包含具有上述層之矽化合物粒子，並且，將這些負極活性物質與黏結劑、導電助劑等其他材料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。

【0083】 隨後，如第2圖所示，在負極集電體11的表面上塗佈此負極混合材料的漿料並使其乾燥，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，則能夠製造本發明的非水電解質二次電池的負極。

#### 【0084】 < 鋰離子二次電池 >

隨後，針對本發明的非水電解質二次電池作說明。本發明的非水電解質二次電池，其包含本發明的負極活性物質。此處，作為本發明的非水電解質二次電池的具體例，針對層合薄膜型鋰離子二次電池作說明。

#### 【0085】 [層合薄膜型二次電池的構成]

第4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。另外，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 3 2 附接（安裝）於正極且負極引線 3 3 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。

【0086】 正負極引線 3 2、3 3 例如由外裝構件 3 5 的內部朝向外外部地導出在一方向上。正極引線 3 2 是藉由例如鋁等導電性材料所形成，負極引線 3 3 是藉由例如鎳、銅等導電性材料所形成。

【0087】 外裝構件 3 5 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 3 1 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。

【0088】 在外裝構件 3 5 與正負極引線之間插入用於防止外部氣體入侵的密接膜 3 4。此材料例如是聚乙烯、聚丙烯、聚烯烴樹脂。

【0089】 正極，其例如與第 2 圖的負極 1 0 同樣地，在正極集電體的雙面或單面具有正極活性物質層。

【0090】 正極集電體例如藉由鋁等導電性材料所形成。

【0091】 正極活性物質層可包含能夠吸存、放出鋰離子之正極材料的任一種或二種以上，依據設計亦可包含正極黏結劑、正極導電助劑、分散劑等其他材料。在此情況下，

關於正極黏結劑、正極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。

【0092】 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  $\text{Li}_x\text{M}_1\text{O}_2$  或  $\text{Li}_y\text{M}_2\text{PO}_4$  來表示。式中， $\text{M}_1$ 、 $\text{M}_2$  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  $0.05 \leq y \leq 1.10$ 。

【0093】 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 ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ )、鋰鎳複合氧化物 ( $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ )、鋰鎳鈷複合氧化物等。作為鋰鎳鈷複合氧化物，可舉出例如鋰鎳鈷鋁複合氧化物 (NCA) 和鋰鎳鈷錳複合氧化物 (NCM) 等。

【0094】 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 ( $\text{LiFePO}_4$ ) 或磷酸鋰鐵錳化合物 ( $\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ，其中  $0 < u < 1$ ) 等。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。

【0095】 [負極]

負極具有與上述第2圖的鋰離子二次電池用負極10同樣的構成，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。

【0096】 正極活性物質層設置於正極集電體雙面的一部分上，同樣地，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。

【0097】 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，能夠以不依存於充放電的有無之方式，來再現性良好地且正確地調查負極活性物質的組成等。

#### 【0098】 [隔板]

隔板(間隔件)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造。作為合成樹脂，例如，能夠舉出聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯等。

#### 【0099】 [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。

【0100】 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，如此能夠獲得較良好的特性。另外，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，能夠獲得較優越的特性。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。

【0101】 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覆膜，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。

【0102】 另外，作為溶劑添加物，較佳是包含磺內酯（sultone，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。

【0103】 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 ) 。

【0104】 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 (  $\text{LiPF}_6$  )、四氟硼酸鋰 (  $\text{LiBF}_4$  ) 等。

【0105】 相對於溶劑，電解質鹽的含量較佳是  $0.5 \text{ mol/kg}$  以上且  $2.5 \text{ mol/kg}$  以下。其原因在於，如此則能夠獲得高離子傳導性。

【0106】 [層合薄膜型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正極黏結劑、正極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，另外，可重複壓縮複數次。

【0107】 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。

【0108】 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2圖）。

【0109】 接著，調製電解液。接著，藉由超音波熔接等而將正極引線32附接在正極集電體上，並且，將負極引線33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電極體。接著，在摺疊後的薄膜狀外裝構件35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。接著，在正極引線和負極引線與外裝構件之間插入密接膜。接著，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二次電池30。

【0110】 在上述製作出來的層合薄膜型二次電池30等的本發明的非水電解質二次電池中，充放電時的負極利用率較佳是93%以上且99%以下。若將負極利用率設定在93%以上的範圍內，則初次充電效率不會降低，而能夠使電池容量的提升變大。另外，若將負極利用率設定在99%以下的範圍內，則鋰不會析出而能夠確保安全性。

[實施例]

【0111】 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，但本發明並非限定於這些實施例。

【0112】 (實施例1-1)

藉由以下順序，製作如第4圖所示的層合薄膜型二次電池30。

【0113】 一開始，製作正極。正極活性物質是將95質量份的鋰鎳鈷鋁複合氧化物也就是 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}$ 、2.5質量份的正極導電助劑(乙炔黑)、2.5質量份的正極黏結劑(聚偏二氟乙烯，即PVDF)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 $15\ \mu\text{m}$ 。最後，利用輥壓機進行壓縮成形。

【0114】 隨後，製作負極。首先，如下述般地製作矽系活性物質。將金屬矽與二氧化矽混合而成的原料(氣化起始材料)設置至反應爐，並使在 $10\ \text{Pa}$ 真空度的氣氛中氣化而成的物質沉積於吸附板上且充分冷卻後，將沉積物取出並利用球磨機作粉碎。調整粒徑後，藉由進行熱化學氣相沉積法(thermal CVD)來包覆碳覆膜。接著，在氫氣氛下，混合氫化鋰粉末，並利用震盪器(shaker)加以攪拌，其中，相對於已包覆有碳覆膜之矽化合物粒子，該氫化鋰粉末的質量相當於4質量%。其後，在氣氛控制

爐中，將攪拌後的粉末作  $740^{\circ}\text{C}$  的熱處理，藉此來進行改質。隨後，將改質後的矽化合物粒子投入至混合溶液，並在室溫下攪拌1小時，該混合溶液是在改質後的矽化合物粒子的2倍量之脫水甲苯中溶解3質量%的六甲基二矽氮烷（HMDS）而成。其後，將攪拌後的矽化合物粒子加以過濾和乾燥以去除甲苯。藉此，形成含有具備三甲基矽基之化合物之層。如上述般地實行，製造矽系活性物質。

【0115】 將如上述般地製作出來的矽系活性物質與碳系活性物質以1：9的質量比加以調配來製作負極活性物質。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）層所包覆的天然石墨和人造石墨混合而成者。另外，碳系活性物質的中值粒徑為  $20\ \mu\text{m}$ 。

【0116】 隨後，將製作出來的負極活性物質、導電助劑1（奈米碳管，CNT）、導電助劑2（中值粒徑為約  $50\ \text{nm}$  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的乾燥質量比加以混合後，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）。此處，為了測定負極混合材料的漿料的穩定性，將製作出來的負極混合材料的漿料的一部分，除了用於製作二次電池者之外，另行取出30g，並保存在  $20^{\circ}\text{C}$ ，而確認負極混合材料的漿料由製作後到氣體產生之間的狀況。

【0117】 另外，作為負極集電體，使用厚度  $15 \mu\text{m}$  的電解銅箔。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  $100^\circ\text{C}$  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（也稱作面積密度，area density）為  $5 \text{mg}/\text{cm}^2$ 。

【0118】 隨後，作為溶劑，將氟代碳酸乙烯酯（fluoroethylene carbonate，FEC）、碳酸伸乙酯（EC）及碳酸二乙酯（DEC）混合後，將電解質鹽（六氟磷酸鋰，即  $\text{LiPF}_6$ ）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  $\text{FEC}:\text{EC}:\text{DEC}=1:2:7$ ，並將電解質鹽的含量設為相對於溶劑是  $1.0 \text{mol}/\text{kg}$ 。進一步，在所得到的電解液中添加 1.5 質量% 的碳酸伸乙酯（vinylene carbonate）。

【0119】 隨後，如下述般地組裝二次電池。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。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  $12 \mu\text{m}$  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。

【0120】 評估如上述般地製作而成的二次電池的循環特性及初次充放電特性。

【0121】 針對循環特性調查如下。一開始，為了電池穩定化，在 $25^{\circ}\text{C}$ 的氣氛下，以 $0.2\text{C}$ 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299個循環為止進行充放電，並每次測定放電容量。最後，將以 $0.2\text{C}$ 充放電所獲得的第300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，也簡稱作維持率）。由一般循環也就是第3次循環至第299次循環為止，以充電 $0.7\text{C}$ 且放電 $0.5\text{C}$ 的方式來進行充放電。

【0122】 在調查初次充放電特性的情況下，算出初次效率。此時，作為試驗電池，組裝2032型鈕扣電池。

【0123】 作為負極，使用下述負極：利用與上述層合薄膜型二次電池的含有矽系活性物質之電極同樣的順序所製作而成的負極。作為電解液，使用下述電解液：利用與上述層合薄膜型二次電池的電解液同樣的順序所製作而成的電解液。作為對電極，使用厚度 $0.5\text{mm}$ 的金屬鋰箔。另外，作為隔板，使用厚度 $20\mu\text{m}$ 的聚乙烯。接著，重疊2032型鈕扣電池的底蓋、鋰箔、隔板後，注入電解液 $150\text{mL}$ ，接著重疊負極、間隔件（厚度 $1.0\text{mm}$ ）並注入電解液 $150\text{mL}$ ，接著依序組裝彈簧、鈕扣電池的上蓋，

並利用自動式鈕扣電池壓接機作壓接，藉此製作2032型鈕扣電池。

【0124】 接著，將製作出來的2032型鈕扣電池，至達到0.0V為止，以定電流密度 $0.2\text{ mA/cm}^2$ 充電，在達到電壓0.0V後的階段，至達到電流密度 $0.02\text{ mA/cm}^2$ 為止，以0.0V定電壓充電，放電時，至電壓達到1.2V為止，以 $0.2\text{ mA/cm}^2$ 的定電流密度放電。而且，初次效率是由初次效率(%) = (初次放電容量/初次充電容量) × 100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。

【0125】 另外，將試做出來的樣品(矽系活性物質)進行TOF-SIMS分析，並將三甲基矽基(TMS)成分的強度相對於 $\text{C}_3\text{H}_5$ 成分的強度進行測定。

【0126】 (比較例1-1)

除了並未進行碳覆膜的形成以及含有具備矽基之化合物之層的形成之外，其餘以與實施例1-1同樣的順序來進行二次電池的循環特性的評估等。

【0127】 (比較例1-2)

除了並未進行含有具備矽基之化合物之層的形成之外，其餘以與實施例1-1同樣的順序來進行二次電池的循環特性的評估等。

【0128】 [表1]

$\text{SiO}_x$   $x=1$ ， $D_{50}=5\ \mu\text{m}$ ，石墨(天然石墨：人造石墨=5：5)  $D_{50}=20\ \mu\text{m}$

$\text{SiO}_x$ 比率10質量%，半值寬度 $1.85^\circ$ ，微晶尺寸4.6nm， $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ， $\text{Li}_2\text{SiO}_3$

改質方法：熱摻雜法，體積電阻率 $0.3\Omega \cdot \text{cm}$

表 1	TMS/ C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	有無 凝集物	至 氣體產生 為止 的時間 (天)	10 質量% 1.2V 初次效率	第300次 循環的 容量維持率	碳材料 的 包覆量 (質量%)	矽基	烷基種類		
								X1	X2	X3
比較例 1-1	0	有	0.3	76.4%	68%	0	無	—	—	—
比較例 1-2	0	有	0.5	82.1%	74%	5	無	—	—	—
實施例 1-1	0.105	無	2.0	88.6%	82%	5	有	甲基	甲基	甲基

表1中的X1~X3表示三烷基矽基所具有的三個烷基的種類。

【0129】 如表1所示，在未進行藉由HMDS來實行的表面處理的情況下（比較例1-1、1-2），TMS成分的強度相對於C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>成分的強度為0，在表面上並未存在TMS基。相較於此，在進行HMDS處理之實施例1-1中，確認到TMS成分的強度相對於C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>成分的強度，並確認到表面存在TMS基。

【0130】 另外，使用這些粉末進行氣體產生和電池特性的確認時，如表1所示，在具有三甲基矽基的情況下，並無凝集物。另外，矽基所致的表面護膜（包覆層）會造成疏水化，由此，還會觀察到抑制漿料產生氣體的效果。結果，初次效率和循環維持率皆會提升。而在沒有矽基的情況下，漿料至氣體產生為止的時間短，於是會進一步生成凝集物，結果，初次效率和循環維持率皆差。

【0131】 （實施例2-1~2-4）

除了改變鋰摻雜量來改變矽酸鋰的種類之外，其餘以與實施例 1-1 同樣的順序來進行二次電池的循環特性的評估等。

【0132】 [表2]

$\text{SiO}_x$   $x=1$ ， $D_{50}=5\ \mu\text{m}$ ，石墨（天然石墨：人造石墨=5：5） $D_{50}=20\ \mu\text{m}$

$\text{SiO}_x$ 比率 10質量%，半值寬度 $1.85^\circ$ ，微晶尺寸4.6nm，

碳材料的包覆量 5質量%，含有三甲基矽基

改質方法：熱摻雜法，體積電阻率 $0.3\ \Omega \cdot \text{cm}$

表 2	有無凝集物	至氣體產生為止的時間(天)	10 質量% 1.2V 初次效率	第300次循環的容量維持率	矽酸鹽
實施例 1-1	無	2.0	88.6%	82%	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
實施例 2-1	無	2.0	88.9%	80%	$\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
實施例 2-2	無	3.0	88.4%	83%	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$
實施例 2-3	無	2.0	89.2%	81%	$\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , $\text{Li}_2\text{SiO}_3$
實施例 2-4	無	2.0	89.0%	82%	$\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$

【0133】 如表 2 所示，在任一矽酸鋰的情況中都沒有觀察到凝集物，氣體產生方面也獲得了良好的結果。另外，在包含鋰化合物的情況下，初次效率和容量維持率皆獲得了良好的結果。

【0134】（實施例 3-1 ~ 3-5）

除了改變碳材料（碳包覆層）的包覆量之外，其餘以與實施例 1-1 同樣的順序來進行二次電池的循環特性的評估等。

## 【 0 1 3 5 】 [ 表 3 ]

$\text{SiO}_x$   $x=1$ ， $D_{50}=5\ \mu\text{m}$ ，石墨（天然石墨：人造石墨=5：5） $D_{50}=20\ \mu\text{m}$

$\text{SiO}_x$ 比率 10質量%，半值寬度 $1.85^\circ$ ，微晶尺寸4.6nm，

$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ， $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ，含有三甲基矽基，改質方法：熱摻雜法

表 3	有無凝集物	至氣體產生為止的時間(天)	10 質量% 1.2V 初次效率	第300次循環的容量維持率	碳材料的包覆量(質量%)
實施例 1-1	無	2.0	88.6%	82%	5
實施例 3-1	無	3.0	89.6%	83%	15
實施例 3-2	無	3.0	89.2%	83%	10
實施例 3-3	無	2.0	88.3%	82%	2
實施例 3-4	無	2.0	87.6%	81%	1
實施例 3-5	無	2.0	86.4%	81%	0.5

【 0 1 3 6 】 如表 3 所示，在碳包覆量多時，因為導電良好，故能夠確實地進行放電，初次效率會提升。藉此，也能夠獲得高的循環維持率。若碳包覆量成為比 15 質量% 更多時，則  $\text{SiO}$  的容量的優勢 ( merit ) 會變小，因此並不實際。另一方面，因為導電性會惡化，故碳包覆量較期望是 0.5 質量% 以上。

## 【 0 1 3 7 】 ( 實施例 4 - 1 ~ 4 - 2 )

除了將改質方法改變為氧化還原法和改變矽化合物粒子的微晶尺寸之外，其餘以與實施例 1-1 同樣的順序來進行二次電池的循環特性的評估等。

【0138】 在實施例 4-1、4-2 中，對已包覆有碳覆膜之矽化合物粒子，藉由氧化還原法來插入鋰而進行改質時，首先，將已包覆有碳覆膜之矽化合物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，稱作 THF）而成的溶液（溶液 A）中。此溶液 A 是藉由使萘以 0.2 mol/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% 的質量份的鋰片所製作而成。另外，在浸漬已包覆有碳覆膜之矽化合物粒子時，溶液溫度設為 20℃，浸漬時間設為 20 小時。其後，濾出改質後的矽化合物粒子。藉由以上的處理，來對矽化合物粒子插入鋰。

【0139】 接著，將所獲得的矽化合物粒子，在氬氣氛下，於 600℃ 進行 24 小時的熱處理，而進行鋰化合物的穩定化。

【0140】 隨後，將穩定化後的矽化合物粒子作清洗處理，並將清洗處理後的矽化合物粒子在減壓下作乾燥處理。隨後，將乾燥後的矽化合物粒子投入至混合溶液中，並在室溫下攪拌 1 小時，該混合溶液是在改質後的矽化合物粒子的 2 倍量之脫水甲苯中溶解 3 質量% 的 HMDS 而成。其後，將攪拌後的矽化合物粒子加以過濾和乾燥，以

去除甲苯。藉此，形成含有具備三甲基矽基之化合物之層。  
如上述般地實行，製造矽系活性物質。

【0141】 [表4]

$\text{SiO}_x$   $x=1$ ， $D_{50}=5\ \mu\text{m}$ ，石墨（天然石墨：人造石墨=5：5） $D_{50}=20\ \mu\text{m}$

$\text{SiO}_x$ 比率 10質量%， $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ， $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ，含有三甲基矽基

表 4	有無凝集物	至氣體產生為止的時間(天)	10 質量% 1.2V 初次效率	第300次循環的容量維持率	摻雜法	半值寬度 $2\theta$	微晶尺寸 nm
實施例 1-1	無	2.0	88.6%	82%	熱摻雜	1.85	4.6
實施例 4-1	無	2.0	88.6%	85%	氧化還原	20.22	—
實施例 4-2	無	2.0	90.8%	80%	氧化還原	1.22	7.5

【0142】 如表4所示，藉由減小微晶尺寸，循環維持率會大幅提升。認為這是來自於：藉由微晶尺寸減小，矽的膨脹和收縮會緩和。另外，即便將摻雜手法改變為氧化還原摻雜，藉由具有三甲基矽基，還是能夠抑制凝集物，而能夠延遲氣體產生的天數。

【0143】 （實施例5-1～5-5）

除了改變矽化合物粒子的粒徑（ $D_{50}$ ）及改質方法之外，其餘以與實施例1-1同樣的順序來進行二次電池的循環特性的評估等。

【0144】 [表5]

$\text{SiO}_x$   $x=1$ ，石墨（天然石墨：人造石墨=5：5） $D_{50}=20\ \mu\text{m}$

$\text{SiO}_x$ 比率 10質量%，半值寬度 $1.85^\circ$ ，微晶尺寸4.6nm

$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ， $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ，含有三甲基矽基，改質方法：氧化還原法

表 5	有無凝集物	至氣體產生為止的時間(天)	10 質量% 1.2V 初次效率	第300次循環的容量維持率	粒徑 $D_{50}$ $\mu\text{m}$
實施例 5-1	無	2.0	90.1%	80%	5
實施例 5-2	無	1.5	88.1%	76%	2
實施例 5-3	無	3.0	90.3%	84%	10
實施例 5-4	無	3.5	90.5%	84%	15
實施例 5-5	無	4.0	88.4%	79%	18

【0145】 若含有SiO之矽化合物粒子的粒徑太小，則面積會變得太大，因此，要延長氣體產生的天數，則更佳是 $2\ \mu\text{m}$ 以上。藉由粒徑變大，面積會變小，因此，能夠延遲氣體產生天數。另外，由於電池內的副反應也會受到抑制，因此初次效率和循環維持率皆會提升。另一方面，在粒徑太大的情況下，因為SiO在充放電時的膨脹和收縮大，故會有發生塊體崩壞之虞，因此，較期望是 $20\ \mu\text{m}$ 以下。

【0146】 並且，本發明並非限定於上述實施型態。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】

#### 【0147】

- 1 矽化合物粒子
- 2 碳覆膜
- 3 含有具備矽基之化合物之層

- 1 0 負 極
- 1 1 負 極 集 電 體
- 1 2 負 極 活 性 物 質 層
- 2 0 塊 體 內 改 質 裝 置
- 2 1 陽 極 電 極
- 2 2 氧 化 矽 粒 子
- 2 3 有 機 溶 劑
- 2 4 隔 板
- 2 5 粉 末 容 納 容 器
- 2 6 電 源
- 2 7 浴 槽
- 3 0 層 合 薄 膜 型 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 4 8 】** 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

**【 0 1 4 9 】** 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無



201904115

**【發明摘要】**

**【中文發明名稱】** 非水電解質二次電池用負極活性物質及非水電解質二次電池、以及非水電解質二次電池用負極材料的製造方法

**【英文發明名稱】** 無

**【中文】** 本發明是一種非水電解質二次電池用負極活性物質，其包含負極活性物質粒子，該非水電解質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  $\text{SiO}_x$ ，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ，前述矽化合物粒子含有鋰化合物，前述矽化合物粒子，其至少一部分被碳材料所包覆，前述矽化合物粒子的表面、前述碳材料的表面或此二者的至少一部分，被含有具備矽基之化合物之層所包覆。

藉此，提供一種非水電解質二次電池用負極活性物質，其對於水系漿料的穩定性高且是高容量，並且，循環特性及初次效率良好。

**【英文】** 無

**【指定代表圖】** 第1圖

**【代表圖之符號簡單說明】**

- 1 矽化合物粒子
- 2 碳覆膜
- 3 含有具備矽基之化合物之層

**【特徵化學式】** 無

## 【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種非水電解質二次電池用負極活性物質，其包含負極活性物質粒子，該非水電解質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  $\text{SiO}_x$ ，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ，

前述矽化合物粒子含有鋰化合物，

前述矽化合物粒子，其至少一部分被碳材料所包覆，

前述矽化合物粒子的表面、前述碳材料的表面或此二者的至少一部分，被含有具備矽基之化合物之層所包覆。

【第2項】 如請求項 1 所述的非水電解質二次電池用負極活性物質，其中，前述矽基是具有碳數 1~5 的有機基之矽基。

【第3項】 如請求項 1 所述的非水電解質二次電池用負極活性物質，其中，前述矽化合物粒子，其至少一部分包含選自  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  的至少一種以上。

【第4項】 如請求項 1 所述的非水電解質二次電池用負極活性物質，其中，相對於前述矽化合物粒子與前述碳材料的合計量，前述碳材料的包覆量是 0.5 質量%以上且 15 質量%以下。

【第5項】 如請求項 1 所述的非水電解質二次電池用負

極活性物質，其中，前述負極活性物質粒子在施加 38.2 MPa 時的體積電阻率是  $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$  以上且未滿  $100 \Omega \cdot \text{cm}$ ，該體積電阻率是藉由根據 JIS K 7194 的四點探針法所測得。

【第6項】如請求項 1 所述的非水電解質二次電池用負極活性物質，其中，前述矽化合物粒子，其藉由 X 射線繞射所獲得的歸因於 Si (111) 結晶面的繞射峰的半值寬度 ( $2\theta$ ) 為  $1.2^\circ$  以上，並且，對應於該結晶面的微晶尺寸為 7.5 nm 以下。

【第7項】如請求項 1 所述的非水電解質二次電池用負極活性物質，其中，前述矽化合物粒子的中值粒徑是  $0.5 \mu\text{m}$  以上且  $20 \mu\text{m}$  以下。

【第8項】一種非水電解質二次電池，其特徵在於：包含請求項 1 ~ 7 中任一項所述的非水電解質二次電池用負極活性物質。

【第9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，該負極活性物質粒子含有矽化合物粒子，該非水電解質二次電池用負極材料的製造方法的特徵在於，具有下述步驟：

製作矽化合物粒子的步驟，該矽化合物粒子包含矽化合物  $\text{SiO}_x$ ，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ；

利用碳材料包覆前述矽化合物粒子的至少一部分的步驟；

藉由對前述矽化合物粒子插入鋰來改質前述矽化合物粒子的步驟；及，

在前述改質後的矽化合物粒子的表面、前述碳材料的表面或此二者的至少一部分上形成含有具備矽基之化合物之層的步驟；

並且，作為負極活性物質粒子，使用前述已形成含有具備矽基之化合物之層之矽化合物粒子來製造非水電解質二次電池用負極材料。







