



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201840044 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：107107176

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 05 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/48 (2010.01)**H01M4/485 (2010.01)**H01M4/583 (2010.01)**H01M4/1391 (2010.01)**H01M4/1393 (2010.01)*

(30)優先權：2017/03/13

日本

2017-047841

(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：松野拓史 MATSUNO, TAKUMI (JP)；廣瀨貴一 HIROSE, TAKAKAZU (JP)；高橋

廣太 TAKAHASHI, KOHTA (JP)

(74)代理人：李世章；彭國洋

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：8 共 68 頁

(54)名稱

負極材料及此負極材料的製造方法、以及混合負極材料

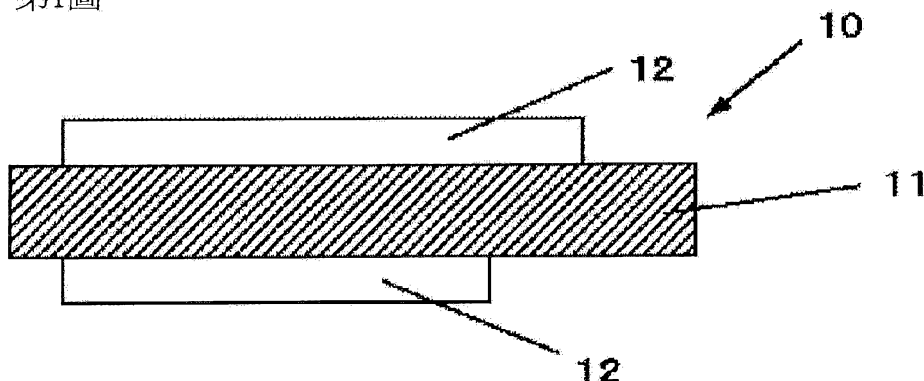
(57)摘要

本發明是一種負極材料，其包含負極活性物質粒子，該負極材料的特徵在於：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， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ；前述矽化合物粒子含有 Li_2SiO_3 及 Li_4SiO_4 之中的至少一種以上，並且，前述負極材料進一步包含金屬化合物粒子及前述金屬化合物粒子的聚集體之中的至少一者，該金屬化合物粒子包含金屬化合物。藉此，提供一種負極材料，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。

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

【發明說明書】

【中文發明名稱】負極材料及此負極材料的製造方法、以及混合負極材料

【英文發明名稱】無

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種負極材料及此負極材料的製造方法、以及混合負極材料。

【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之中。

【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，廣泛使用碳系活性物質，另一方面，根據來自最近的市場要求，謀求進一步提

升電池容量。為了提升電池容量，正在研究使用矽作為負極活性物質材料。其原因在於，矽的理論容量（ 4199 mA h/g ）比石墨的理論容量（ 372 mA h/g ）大了10倍以上，因此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，從碳系活性物質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、 SiO_2 、 M_yO 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 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，以氧含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）。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）。另外，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）。另外，為了改善循環特性，使用氧化矽，並在其表層形成石墨覆膜，藉此賦予導電性（例如，參照專利文獻10）。在專利文獻10中，關於由與石墨覆膜相關的拉曼光譜（Raman spectrum）

所獲得的位移值，在 1330 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 處出現寬峰，並且該等的強度比 I_{1330}/I_{1580} 成為 $1.5 < I_{1330}/I_{1580} < 3$ 。另外，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）。另外，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2001-185127號公報

專利文獻2：日本特開2002-042806號公報

專利文獻3：日本特開2006-164954號公報

專利文獻4：日本特開2006-114454號公報

專利文獻5：日本特開2009-070825號公報

專利文獻6：日本特開2008-282819號公報

專利文獻7：日本特開2008-251369號公報

專利文獻8：日本特開2008-177346號公報

專利文獻9：日本特開2007-234255號公報

專利文獻10：日本特開2009-212074號公報

專利文獻11：日本特開2009-205950號公報

專利文獻12：日本特許第2997741號說明書

【發明內容】

【0011】 [發明所欲解決的問題]

如上所述，近年來，以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。另外，在使用矽材料的情況下，藉由使用摻有Li之矽材料，能夠獲得高的初始效率及容量維持率，但另一方面，摻有Li之矽材料，其對於水性溶劑的穩定性低，在製作負極時，所製作的混合有矽材料之水性負極漿料的穩定性會下降，因此不適用於工業方面。

【0012】 本發明是有鑑於前述問題點而完成，目的在於提供一種負極材料及包含有此負極材料之混合負極材料，該負極材料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。另外，本發明之目的還在於提供一種負極材料的製造方法，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材料，其包含負極活性物質粒子，該負極材料的特徵在於：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， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ；前述矽化合物粒子含有 Li_2SiO_3 及 Li_4SiO_4 之中的至少一種以上，並且，

前述負極材料進一步包含金屬化合物粒子及前述金屬化合物粒子的聚集體 (a g g r e g a t e) 之中的至少一者，該金屬化合物粒子包含金屬化合物。

【0014】 本發明的負極材料包含負極活性物質粒子(也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。另外，藉由矽化合物粒子包含鋰化合物，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及循環特性。進一步，因為包含有矽化合物粒子並且包含有金屬化合物粒子和其聚集體，故在製造負極的過程中，將負極材料混合至水系漿料時，在水系漿料中，由矽化合物粒子等溶出的Li離子與金屬化合物粒子會部分地發生反應，藉此會抑制Li離子與水之間的反應，而能夠提高漿料的穩定性。

【0015】 此時，較佳是：前述金屬化合物粒子包含鋁、鎢及鉍之中的至少一種以上。

【0016】 鋁、鎢及鉍，其與Li離子具有適度的反應性，因此包含有這種金屬的化合物之金屬化合物粒子會更加合適，而能夠更加提高漿料穩定性。

【0017】 另外，此時，較佳是：前述金屬化合物粒子的平均一次粒徑(初級粒徑，primary particle size)為 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $4\mu\text{m}$ 以下，前述金屬化合物粒子的聚集體的平均二次粒徑(次級粒徑，secondary particle size)為 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。

【0018】 若金屬化合物粒子的平均一次粒徑為 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $4\mu\text{m}$ 以下，則金屬化合物粒子的比表面積大，因此在水系漿料中所溶出的Li離子與金屬化合物粒子之間的反應面積變大，而能夠使水系漿料更加穩定化。因此，能夠提升電池的循環特性和初次充放電效率。另外，在負極材料中，於負極活性物質粒子的存在比率低的部分，容易發生Li的析出，但若金屬化合物粒子的聚集體的平均二次粒徑為 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下，則在負極材料中，不易產生負極活性物質粒子的存在比率低的部分，而能夠抑制特別是充電時的Li析出的產生。藉此，還能夠提升電池的安全性。

【0019】 另外，較佳是：前述金屬化合物具有金屬元素與氧的鍵結。

【0020】 具有金屬元素與氧的鍵結之金屬化合物，其由於與Li離子具有適度的反應性，故能夠更加提高漿料的穩定性。

【0021】 另外，較佳是：前述金屬化合物是氧化物、磷酸鹽及矽酸鹽之中的任一種。

【0022】 由於這種金屬化合物與Li離子具有適度的反應性，故能夠更加提高漿料的穩定性。

【0023】 另外，本發明的負極材料較佳是：前述負極材料的藉由X射線螢光分析所獲得的X射線螢光波譜在 1.49keV 附近具有表示鋁的 $K\alpha$ 射線的峰，並且，在 1.74keV 附近具有表示矽的 $K\alpha$ 射線的峰，前述表示鋁的

K α 射線的峰的強度相對於前述表示矽的K α 射線的峰的強度的比也就是Al(K α)/Si(K α)為0.002以上且0.01以下。

【0024】 若是上述峰的強度的比的範圍內，則可以說含有鋁化合物之金屬化合物粒子等是以相對於矽是適量的方式而被包含在負極材料中。因此，能夠獲得藉由金屬化合物粒子所致的漿料穩定化效果。另外，可以說鋁不會成為過多，因此能夠抑制電阻增加，並且還會充分確保矽的量，故會成為一種負極材料，其能夠獲得充分的電池容量。

【0025】 另外，本發明的負極材料，較佳是：前述負極材料的藉由X射線螢光分析所獲得的X射線螢光波譜在15.74keV附近具有表示鋅的K α 射線的峰，並且，在17.66keV附近具有表示鋅的K β 射線的峰。

【0026】 若能夠獲得這種與鋅有關的峰，則可以說包含有鋅化合物之金屬化合物粒子等是以適量的方式而被包含在負極材料中。因此，能夠更加確實地獲得藉由包含有鋅化合物之金屬化合物粒子所致的漿料穩定化效果。

【0027】 另外，本發明的負極材料，較佳是：前述負極材料的藉由X射線螢光分析所獲得的X射線螢光波譜在14.93keV附近具有表示鈦的K α 射線的峰，並且，在16.73keV附近沒有表示鈦的K β 射線的峰。

【0028】 在由負極材料測得的X射線螢光波譜具有表示鈦的K α 射線的峰且沒有表示鈦的K β 射線的峰的情況下，可以說鈦的存在比率是以適量的方式來加以包含。因

此，能夠更加確實地獲得漿料穩定化效果，此外還能夠抑制電池充電時產生Li的析出。

【0029】 另外，較佳是：前述矽化合物粒子，其藉由使用Cu-K α 射線而實行的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 θ)為1.2°以上，並且，對應於該結晶面的微晶尺寸為7.5nm以下。

【0030】 若將負極材料用於鋰離子二次電池，該負極材料的矽化合物粒子具有上述矽結晶性，則能夠獲得更加良好的循環特性和初始充放電特性。

【0031】 另外，本發明的負極材料，較佳是：在前述矽化合物粒子中，由 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ (魔角旋轉核磁共振)波譜所獲得的在作為化學位移值的-60~-95ppm處所呈現的矽和矽酸鋰區域的最大峰強度值A、與在作為化學位移值的-96~-150ppm處所呈現的SiO₂區域的峰強度值B，滿足A>B的關係。

【0032】 若在矽化合物粒子中，以SiO₂成分作為基準，Si和Li₂SiO₃的量更多，則會成為一種負極材料，其能夠充分獲得藉由鋰的插入所致的電池特性提升效果。

【0033】 另外，較佳是：前述負極活性物質粒子的中值粒徑為1.0 μm 以上且15 μm 以下。

【0034】 若負極活性物質粒子的中值粒徑為1.0 μm 以上，則能夠抑制由於比表面積增加所造成的電池不可逆容量增加。另一方面，藉由將中值粒徑設為15 μm 以下，則粒子不易碎裂，因此不易產出新生表面。

【0035】 另外，較佳是：前述負極活性物質粒子在表層部包含碳材料。

【0036】 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。

【0037】 另外，較佳是：前述碳材料的平均厚度為10nm以上且5000nm以下。

【0038】 若碳材料的平均厚度為10nm以上，則能夠獲得導電性的提升。另外，若所覆蓋的碳材料的平均厚度為5000nm以下，則藉由將含有這種負極活性物質粒子之負極材料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。

【0039】 另外，為了達成上述目的，本發明提供一種混合負極材料，其特徵在於：包含上述負極材料、及碳系活性物質。

【0040】 如此一來，作為用以形成負極活性物質層的材料，包含本發明的負極材料（矽系負極材料）並包含碳系活性物質，藉此能夠提升負極活性物質層的導電性，此外還可緩和伴隨充電所引起的膨脹應力。另外，藉由將矽系負極材料混合至碳系活性物質中，能夠增加電池容量。

【0041】 另外，為了達成上述目的，本發明提供一種負極材料的製造方法，是製造包含負極活性物質粒子之負極材料的方法，該負極活性物質粒子含有矽化合物粒子，該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， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ；及，對前述矽化合物粒子插入鋰來使其含有 Li_2SiO_3 及 Li_4SiO_4 之中的至少一種以上的步驟；並且，藉由對前述負極活性物質粒子混合金屬化合物粒子及前述金屬化合物粒子的聚集體之中的至少一者來製造負極材料，該金屬化合物粒子包含金屬化合物。

【0042】 如此一來，藉由對包含矽化合物粒子(已插有 Li)之負極活性物質粒子混合金屬化合物粒子及/或其聚集體來製造負極材料，能夠在製作負極時，使所製作的水系漿料穩定化，並且，能夠製造一種負極材料，其在作為二次電池的負極材料來使用時，是高容量並且具有良好的循環特性及初始充放電特性。

[發明的功效]

【0043】 本發明的負極材料，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材料來使用時，是高容量且可獲得良好的循環特性和初始充放電特性。另外，在含有此負極材料之混合負極材料中也能夠獲得同樣的效果。另外，若是本發明的負極材料的製造方法，則能夠製造一種負極材料，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】

【0044】 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圖是在藉由氧化還原法進行改質的情況下，由矽化合物粒子所測得的 ^{29}Si -MAS-NMR波譜的一例。

第3圖是在藉由熱摻雜法進行改質的情況下，由矽化合物粒子所測得的 ^{29}Si -MAS-NMR波譜的一例。

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）的圖。

第5圖是用於確認實施例1-1的負極材料的 $\text{Al}(\text{K}\alpha)/\text{Si}(\text{K}\alpha)$ 的在X射線螢光分析中所獲得的X射線螢光波譜。

第6圖是第5圖的X射線螢光波譜的X射線能量在 $1.3 \sim 1.6 \text{ keV}$ 範圍的放大圖

第7圖是用於確認實施例1-1的負極材料的鋯（Zr）、鉕（Y）的峰的在X射線螢光分析中所獲得的X射線螢光波譜。

第8圖是表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間的關係的圖表。

【實施方式】

【0045】 以下，針對本發明來說明實施型態，但本發明並未被限定於此實施型態。

【0046】 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、初始充放電特性及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材料，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、初始充放電特性及循環特性。

【0047】 因此，本發明人為了獲得一種負極材料而重複認真地進行了研究，該種負極材料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。

【0048】 [本發明的負極材料]

本發明的負極材料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， $0.5 \leq x \leq 1.6$ 。此矽化合物粒子含有 Li_2SiO_3 及 Li_4SiO_4 之中的至少一種以上的矽酸鋰。如此一來，本發明的負極材料包含負極活性物質粒子，且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。進一步，矽化合物粒子包含上述矽酸鋰，因此能夠減低充電時所產生的不可逆容量。其結果，能夠提升二次電池的電池容量、循環特性及初次充放電效率。

【0049】 進一步，本發明的負極材料包含金屬化合物粒子及金屬化合物粒子的聚集體之中的至少一者，該金屬化

合物粒子包含金屬化合物。這種金屬化合物粒子和其聚集體，其能夠在製造負極時使混合負極材料所製作而成的水系漿料穩定化。以往，若在製作負極時，將含有矽化合物粒子(已插有Li)之負極材料混合至水系漿料，則會產生Li離子溶出，漿料會不穩定化，於是電極的製作會變得困難，並且，在由這種漿料製作而成的電極表面會生成多餘的Li化合物等，於是循環特性和初次充放電效率等電池特性會惡化，特別是循環特性會大幅惡化。另一方面，在像本發明這樣包含金屬化合物粒子和金屬化合物粒子的聚集體之中的至少一者之負極材料中，藉由金屬化合物粒子與溶出的Li離子反應，能夠提高漿料穩定性。其結果，本發明的負極材料，其與以往的負極材料相比，能夠提升二次電池的初次效率和循環特性等等的電池特性，特別是能夠大幅提升循環特性。

【0050】 另外，較佳是：本發明的負極材料所包含的金屬化合物粒子包含鋁、銦及釷之中的至少一種以上。這種金屬化合物，其與Li離子的反應性適度，而能夠更加提高漿料的穩定化效果。另外，在本發明中，金屬化合物粒子可作成例如混合鋁化合物粒子、銦化合物粒子及釷化合物粒子而成者。或者，也可以是包含鋁化合物、銦化合物及釷化合物之中的二種以上的金屬化合物的粒子。

【0051】 較佳是，金屬化合物粒子所包含的金屬化合物具有金屬元素與氧的鍵結。這種金屬化合物與Li離子具有適度的反應性，因此能夠使水系漿料更加穩定化。更佳

是，具有金屬元素與氧的鍵結之金屬化合物是氧化物、磷酸鹽及矽酸鹽之中的任一種。這種金屬化合物與Li離子具有較適度的反應性，因此特別能夠使水系漿料穩定化。另外，具有金屬元素與氧的鍵結之金屬化合物，其能夠利用X射線光電子能譜（X-ray photoelectron spectroscopy，XPS）來確認其存在。

【0052】 另外，本發明的負極材料，較佳是：以滿足下述X射線螢光波譜的規定的方式來包含鋁、鎢及鈮之各金屬元素中的任一種以上。在利用X射線螢光分析所獲得的X射線螢光波譜中，源自於各金屬的峰的強度，其除了會依據負極材料中的金屬化合物粒子的存在量（質量比等）而變化之外，還會依據金屬化合物粒子的粒徑等而變化。因此，依據X射線螢光波譜的源自於各金屬的峰的規定，其會成為下述規定：不僅包含負極材料中的各金屬化合物粒子的較佳質量比的訊息，還包含較佳粒徑的訊息。

【0053】 另外，關於鋁，較佳是：負極材料的藉由X射線螢光分析所獲得的X射線螢光波譜在 1.49 keV 附近具有表示鋁的 $K\alpha$ 射線的峰，並且，在 1.74 keV 附近具有表示矽的 $K\alpha$ 射線的峰，表示鋁的 $K\alpha$ 射線的峰的強度相對於表示矽的 $K\alpha$ 射線的峰的強度的比也就是 $Al(K\alpha)/Si(K\alpha)$ 為 0.002 以上且 0.01 以下。若以滿足此峰的強度比的範圍的方式來包含鋁，則可以說含有鋁化合物之金屬化合物粒子是以適當的尺寸且適量地被包含在負極材料中。因此，能夠獲得藉由金屬化合物粒子所致的

漿料穩定化效果，並且還能夠抑制電阻增加，而能夠獲得良好的電池特性。另外，可以說鋁化合物不會成為過多，並且也有充分確保矽的量，故會成為一種負極材料，其能夠獲得充分的電池容量。另外，在X射線螢光波譜顯示這種峰的情況下，雖然也要看金屬化合物粒子的粒徑，但可以說鋁是以相對於氧化矽粒子是以大約0.03質量%以上且1質量%以下的範圍的存在比率而被包含在負極材料中。特別是，在0.03質量%以上且0.6質量%以下時，能夠獲得良好的導電性，因此較佳。

【0054】 另外，關於鋇，較佳是：本發明的負極材料的藉由X射線螢光分析所獲得的X射線螢光波譜在15.74keV附近具有表示鋇的 $K\alpha$ 射線的峰，並且，在17.66keV附近具有表示鋇的 $K\beta$ 射線的峰。若能夠獲得這種與鋇有關的峰，則可以說包含有鋇化合物之金屬化合物粒子是以適當的尺寸且適量地被包含在負極材料中。因此，能夠更加確實地獲得藉由包含有鋇化合物之金屬化合物粒子所致的漿料穩定化效果。鋇較佳是以相對於氧化矽粒子是以大約10質量ppm以上且1000質量ppm以下的範圍的存在比率而被包含在負極材料中。特別是，更佳是以30質量ppm以上且300質量ppm以下的範圍來加以包含。其原因在於，如此則會確保更良好的導電性，並且能夠獲得漿料的穩定化效果。

【0055】 另外，關於釷，較佳是：本發明的負極材料的藉由X射線螢光分析所獲得的X射線螢光波譜在

14.93 keV 附近具有表示鈇的 $K\alpha$ 射線的峰，並且，在 16.73 keV 附近沒有表示鈇的 $K\beta$ 射線的峰。在由負極材料測得的 X 射線螢光波譜具有表示鈇的 $K\alpha$ 射線的峰且沒有表示鈇的 $K\beta$ 射線的峰的情況下，可以說含有鈇化合物之金屬化合物粒子是以適當的尺寸且適量地被包含。因此，能夠更加確實地獲得漿料穩定化效果，此外還能夠抑制電池充電時產生 Li 的析出。鈇較佳是以相對於氧化矽粒子是以大約 1 質量 ppm 以上且 30 質量 ppm 以下的範圍的存在比率而被包含在負極材料中。

【0056】 如上所述的 X 射線螢光分析，其能夠設為如下所述的條件。

裝置：能量分散型 X 射線螢光分析 S2 Ranger（布魯克（Bruker）公司製）

（1）強度比 $Al(K\alpha)/Si(K\alpha)$ 的確認條件

- ・加速電壓：20 kV
- ・靶材：鈇（Pd）
- ・氣氛：氦（He）
- ・容器：量杯
- ・濾光片（filter）：無
- ・檢測器：矽漂移檢測器（Silicon Drift Detector）

（2）鋯（Zr）、鈇（Y）的峰的確認條件

- ・加速電壓：40 kV
- ・靶材：Pd
- ・氣氛：He

- 容器：量杯
- 濾光片：A1 500 μm
- 檢測器：矽漂移檢測器

【0057】 另外，此時，較佳是：金屬化合物粒子的平均一次粒徑為0.1 μm 以上且4 μm 以下，金屬化合物粒子的聚集體的平均二次粒徑為0.1 μm 以上且20 μm 以下。若金屬化合物粒子的平均一次粒徑為4 μm 以下，則金屬化合物粒子的比表面積大，因此在水系漿料中所溶出的Li離子與金屬化合物粒子之間的反應面積變大，而能夠使水系漿料更加穩定化。另外，若平均一次粒徑為0.1 μm 以上，則能夠抑制金屬化合物粒子中微量地包含的雜質的溶出，因此能夠使水系漿料更加穩定化。另外，在負極材料中，於負極活性物質粒子的存在比率低的部分，容易發生Li的析出，但若金屬化合物粒子的聚集體的平均二次粒徑為20 μm 以下，則在負極材料中，不易產生負極活性物質粒子的存在比率低的部分，因此能夠抑制特別是充電時的Li析出的產生。另外，若平均二次粒徑為0.1 μm 以上，則能夠抑制金屬化合物粒子中微量地包含的雜質的溶出，因此能夠使水系漿料更加穩定化。金屬化合物粒子和其聚集體的粒徑，其能夠藉由使用掃描式電子顯微鏡－能量分散型X射線分光法（SEM-EDX）而實行的圖像分析來算出。並且，沒有聚集體時，二次粒徑設為與一次粒徑相同的值。

【0058】 另外，較佳是：構成負極活性物質粒子之矽化合物粒子，其藉由使用 $\text{Cu-K}\alpha$ 射線而實行的 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 (2θ) 為 1.2° 以上，並且，對應於該結晶面的微晶尺寸為 7.5 nm 以下。此峰在結晶性高時（半值寬度狹窄時）會出現在 $2\theta = 28.4 \pm 0.5^\circ$ 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 Li 化合物。

【0059】 另外，在本發明中，較佳是：在矽化合物粒子中，由 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 波譜所獲得的在作為化學位移值的 $-60 \sim -95\text{ ppm}$ 處所呈現的矽和矽酸鋰區域的最大峰強度值 A 、與在作為化學位移值的 $-96 \sim -150\text{ ppm}$ 處所呈現的 SiO_2 區域的峰強度值 B ，滿足 $A > B$ 的關係。若在矽化合物粒子中，以 SiO_2 成分作為基準的情況下，矽成分或 Li_2SiO_3 的量相對更多，則能夠充分獲得藉由 Li 插入所致的電池特性提升效果。並且， $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 的測定能夠在以下條件來進行。

^{29}Si －魔角旋轉－核磁共振（ $^{29}\text{Si-Magic Angle Spinning-Nuclear Magnetic Resonance}$ ， $^{29}\text{Si MAS NMR}$ ）

- ・ 裝置：Bruker 公司製的 700 NMR 光譜儀
- ・ 探針： 4 mm HR-MAS 轉子（rotor） $50\text{ }\mu\text{L}$
- ・ 試料旋轉速度： 10 kHz

・測定環境溫度：25℃

【0060】另外，在本發明的負極材料中，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，因此在將這種負極材料用於二次電池時，能夠提升電池特性。

【0061】另外，較佳是：負極活性物質粒子的表層部的碳材料的平均厚度為10nm以上且5000nm以下。若碳材料的平均厚度為10nm以上，則能夠獲得導電性的提升，若所覆蓋的碳材料的平均厚度為5000nm以下，則在將含有這種負極活性物質粒子之負極材料用於鋰離子二次電池時，能夠抑制電池容量的下降。

【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】碳材料的覆蓋率雖無特別限定，但期望盡可能較高。若覆蓋率是30%以上，則導電性會更加提升故較佳。碳材料的覆蓋手法雖無特別限定，但較佳是糖碳法、烴氣的熱分解法。其原因在於，如此能夠提升覆蓋率。

【0064】 另外，較佳是：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）為 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下。其原因在於，若負極活性物質粒子的中值粒徑在上述範圍內，則在充放電時鋰離子的吸存、放出會變得容易，並且負極活性物質粒子會變得不易碎裂。若中值粒徑為 $1.0\mu\text{m}$ 以上，則能夠縮減負極活性物質粒子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 $15\mu\text{m}$ 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】 <非水電解質二次電池用負極>

隨後，針對含有本發明的負極材料之非水電解質二次電池用負極（以下，也稱作「負極」）來作說明。第1圖是表示非水電解質二次電池用負極的構成的一例的剖面圖。

【0066】 [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。

【0067】 [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。

【0068】負極集電體11，較佳是：在主要元素之外還包含碳（C）和硫（S）。其原因在於，如此則負極集電體的物理強度會提升。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，但其中較佳是含有元素各自為100質量ppm以下。其原因在於，如此則能夠獲得更高的變形抑制效果。藉由這種變形抑制效果，能夠更加提升循環特性。

【0069】另外，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。

【0070】〔負極活性物質層〕

負極活性物質層12包含本發明的負極材料。該負極材料包含可吸存、放出鋰離子的負極活性物質粒子，並包含金屬化合物粒子及前述金屬化合物粒子的聚集體之中的至少一者，該金屬化合物粒子包含金屬化合物，從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。

【0071】另外，負極活性物質層12可包含混合負極材料，該混合負極材料包含本發明的負極材料與碳系活性物

質。藉由包含碳系活性物質，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。

【0072】 另外，較佳是：在混合材料中，相對於負極活性物質粒子（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，矽系負極活性物質的質量比率是6質量%以上，則會成為可確實提升電池容量。

【0073】 另外，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 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，本發明中的矽化合物的組成並非必然是指純度100%，也可包含微量的雜質元素。

【0074】 另外，在本發明的負極活性物質中，矽化合物粒子含有 Li_2SiO_3 及 Li_4SiO_4 之中的至少一種以上。這種矽化合物粒子，其由於將矽化合物中的 SiO_2 成分部分預先改質成另外的矽酸鋰，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，故能夠減低充電時所產生的不可逆容量。

【0075】 另外，藉由在矽化合物粒子的塊體內部存在 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 的至少一種以上，電池特性會提升，但在使上述二種 Li 化合物共存的情況下，電池特性會更加提升。並且，這些矽酸鋰可以利用核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance，NMR）或 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 $\text{Al K}\alpha$ 射線
- ・ X 射線焦斑（spot）直徑： $100\ \mu\text{m}$
- ・ 氬（Ar）離子槍濺射條件： $0.5\ \text{kV}/2\ \text{mm}\times 2\ \text{mm}$

^{29}Si MAS NMR（ ^{29}Si -魔角旋轉核磁共振）

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

【0076】 另外，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。高分子材料例如是聚偏二氟乙烯、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。合成橡膠例如是苯乙烯-丁二烯系橡膠、氟系橡膠、乙烯-丙烯-二烯共聚物等。

【0077】 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。

【0078】 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：使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、碳系活性物質粒子所製成的負極材料，分散於有機溶劑和水等之中，然後塗佈在負極集電體上。

【0079】 [負極材料及負極的製造方法]

負極材料及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材料的製造方法。

【0080】 一開始，製作矽化合物粒子，該矽化合物粒子包含矽化合物 SiO_x ，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ 。隨後，對矽化合物粒子插入Li來使其含有 Li_2SiO_3 及 Li_4SiO_4 之中的至少一種以上。如此一來，製作負極活性物質粒子。隨後，藉由對製作出的負極活性物質粒子混合金屬化合物粒子及金屬化合物粒子的聚集體之中的至少一者來製造負極材料，該金屬化合物粒子包含金屬化合物。

【0081】 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，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の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の微量的氧的存在，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。

【0082】 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°C 以下的狀態下取出氧化矽的沉積物，並使用球磨機、噴射磨機（jet mill）等進行粉碎、粉末化。如此一來，則能夠將所獲得的粉末加以分級。在本發明中，能夠在粉碎步驟及分級步驟時，調整矽化合物粒子的粒度分佈。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。

【0083】 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。

【0084】 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°C 以下，更期望是 950°C 以下。藉由將分解溫度設為 1200°C 以下，能夠抑制活性物質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。另外，成為碳材料的原料之烴氣並無特別限定，但較期望是 C_nH_m 的組成中 $n \leq 3$ 的烴氣。若 $n \leq 3$ ，則能夠降低製造成本，另外，能夠使分解生成物的物理性質良好。

【0085】 隨後，將鋰插入如上所述地製作而成的矽系活性物質粒子，使其含有 Li_2SiO_3 和 Li_4SiO_4 之中的至少一種以上。鋰的插入較佳是藉由熱摻雜法來進行。

【0086】 在藉由熱摻雜法來實行的改質中，例如，可藉由將矽系活性物質粒子與氫化鋰（ LiH ）粉末、鋰粉末等混合後，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 Ar 氣氛下，將 LiH 粉末或 Li 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，要使活性 Li 的一部分從矽化合物脫離時，為了使漿料更加穩定，可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。

【0087】 另外，也可藉由氧化還原法來對矽系活性物質粒子插入 Li 。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。藉由將所獲得的氧化矽在 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ 實行熱處理，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。進一步，浸漬於溶液 B 後，藉由將矽系活性物質浸漬於溶液 C，可使活性的鋰從矽系活性物質粒子脫離更多，該溶液 C 包含醇系溶劑、羧酸系溶劑、水、或該等的混合溶劑。如此一來，若在鋰插入後，使活性的鋰脫離，則會成為耐水性更高的負極活性物質。

【0088】 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。

【0089】 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。

【0090】 作為溶液 B 所包含的多環芳香族化合物，能夠使用萘、蒽、菲、稠五苯、芘、聯伸三苯、蔻、蒽、及該等的衍生物中的一種以上。

【0091】 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。

【0092】 作為酮系溶劑，能夠使用丙酮、苯乙酮（acetophenone）等。

【0093】 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。

【0094】 作為醇系溶劑，能夠使用甲醇、乙醇、丙醇、及異丙醇等。

【0095】 作為胺系溶劑，能夠使用甲胺、乙胺及乙二胺等。

【0096】 在使用溶液C的情況下，可以經過複數個階段來混合溶劑，例如，在混合酮系溶劑與矽化合物並加以攪拌後，添加醇系溶劑等。

【0097】 作為溶液C的醇系溶劑，能夠使用甲醇、乙醇、丙醇、及異丙醇等。

【0098】 作為羧酸系溶劑，能夠使用甲酸、乙酸、草酸等。

【0099】 並且，在藉由熱摻雜法進行改質的情況下，由矽化合物粒子所獲得的 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 波譜會與使用氧化還原法的情況不同。第2圖表示在藉由氧化還原法進行改質的情況下，由矽化合物粒子所測得的 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 波譜的一例。在第2圖中， -75 ppm 附

近所呈現的峰是源自於 Li_2SiO_3 的峰， $-80 \sim -100 \text{ ppm}$ 所呈現的峰是源自於 Si 的峰。並且，也有在 $-80 \sim -100 \text{ ppm}$ 的區間具有 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 以外的矽酸鋰的峰的情況。

【0100】 另外，第3圖表示在藉由熱摻雜法進行改質的情況下，由矽化合物粒子所測得的 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 波譜的一例。在第3圖中， -75 ppm 附近所呈現的峰是源自於 Li_2SiO_3 的峰， $-80 \sim -100 \text{ ppm}$ 所呈現的峰是源自於 Si 的峰。並且，也有在 $-80 \sim -100 \text{ ppm}$ 的區間具有 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 以外的矽酸鋰的峰的情況。並且，能夠由 XPS 波譜確認到 Li_4SiO_4 的峰。

【0101】 隨後，對負極活性物質粒子混合金屬化合物粒子及其聚集體之中的至少一者。混合方法可使用攪拌混合、滾動混合、剪切混合 (shear mixing) 等乾式混合，或者，也可使用將分散於溶液中的金屬化合物粒子噴灑到負極活性物質粒子上的濕式混合。

【0102】 對如上述般地製作而成的負極材料，依據需求而混合負極黏結劑、導電助劑等其他材料後，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。

【0103】 < 鋰離子二次電池 >

隨後，針對含有本發明的負極材料之鋰離子二次電池作說明。此處，作為具體例，舉出層合薄膜型鋰離子二次電池為例。

【0104】〔層合薄膜型鋰離子二次電池的構成〕

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、負極之間具有隔板(隔膜)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。

【0105】 正負極引線，例如由外裝構件25的內部朝向外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。

【0106】 外裝構件25例如是由熔接層、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。

【0107】 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。

【0108】〔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。

【0109】正極集電體例如藉由鋁等導電性材料所形成。

【0110】正極活性物質層可包含能夠吸存、放出鋰離子的正極材料的任一種或二種以上，依據設計亦可包含黏結劑、導電助劑、分散劑等其他材料。在此情況下，關於黏結劑、導電助劑的細節是與例如已記載的負極黏結劑、負極導電助劑相同。

【0111】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。在這些已記載的正極材料中，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 $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 或 $\text{Li}_y\text{M2PO}_4$ 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 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 且 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 。

【0112】作為具有鋰與過渡金屬元素之複合氧化物，能夠舉出例如鋰鈷複合氧化物（ Li_xCoO_2 ）、鋰鎳複合氧化物（ Li_xNiO_2 ）等。作為具有鋰與過渡金屬元素之磷酸化合物，能夠舉出例如磷酸鋰鐵化合物（ LiFePO_4 ）或磷酸鋰鐵錳化合物（ $\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ，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。

【0113】〔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。

【0114】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。

【0115】在非相對向區域中，也就是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。

【0116】〔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。

【0117】〔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。

【0118】 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。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。

【0119】 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覆膜。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。另外，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。

【0120】 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覆膜。另外，較期望鹵素的數量越多越好。其原因在於，如此所獲得的覆膜會更加穩定，而會降低電解液的分解反應。

【0121】 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。

【0122】 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。

【0123】 另外，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。

【0124】 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）。

【0125】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。

【0126】相對於溶劑，電解質鹽的含量較佳是 0.5 mol/kg 以上且 2.5 mol/kg 以下。其原因在於，如此則能夠獲得高離子傳導性。

【0127】〔層合薄膜型二次電池的製造方法〕

在本發明中，能夠使用藉由上述本發明的負極材料的製造方法製造出來的負極材料來製作負極，並能夠使用該製作出來的負極來製造鋰離子二次電池。

【0128】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。另外，可重複加熱或壓縮複數次。

【0129】 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。

【0130】 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）。

【0131】 接著，調製電解液。接著，藉由超音波熔接等而將正極引線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〕

【0132】 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。

【0133】 （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鋰離子二次電池20。

【0134】一開始，製作正極。正極活性物質是將鋰鎳鋁鋁複合氧化物也就是 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}$ 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為 $15\mu\text{m}$ 。最後，利用輥壓機進行壓縮成形。

【0135】隨後，製作負極。首先，如下述般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0.5。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覆蓋碳材料。

【0136】接著，藉由熱摻雜法而將鋰插入矽化合物粒子來加以改質。首先，在Ar氣氛下，將LiH粉末與矽化合物粒子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，為了使部分的活性的鋰從矽化合物脫離，將加熱後的矽化合物粒子充分冷卻後，利用乙醇來清洗。藉由以上的處理，製作負極活性物質粒子。

【0137】 隨後，對負極活性物質粒子混合氧化鋁粒子、二氧化銻粒子、及氧化釔粒子來製作負極材料。此負極材料中，鋁的質量比率設為0.2質量%，銻的質量比率設為200質量ppm，釔的質量比率設為10ppm。另外，含有這些粒子的金屬化合物粒子的平均一次粒徑為 $0.7\mu\text{m}$ ，聚集體的平均二次粒徑為 $2\mu\text{m}$ 。

【0138】 此處，將負極材料作X射線螢光分析。條件設為如下述。

裝置：能量分散型X射線螢光分析S2 Ranger
(Bruker公司製)

(1) 強度比 $\text{Al}(\text{K}\alpha)/\text{Si}(\text{K}\alpha)$ 的確認條件

- ・ 加速電壓：20kV
- ・ 靶材：Pd
- ・ 氣氛：He
- ・ 容器：量杯
- ・ 濾光片：無
- ・ 檢測器：矽漂移檢測器

(2) 銻(Zr)、釔(Y)的峰の確認條件

- ・ 加速電壓：40kV
- ・ 靶材：Pd
- ・ 氣氛：He
- ・ 容器：量杯
- ・ 濾光片： $\text{Al } 500\mu\text{m}$
- ・ 檢測器：矽漂移檢測器

【0139】 其結果，在確認強度比 $Al(K\alpha)/Si(K\alpha)$ 時，獲得如第5圖、第6圖所示的波譜。並且，第5圖、第6圖所示的波譜強度是表示在將 $Si-K\alpha$ 射線（ 1.74 keV 附近）設為1時的相對值。第5圖、第6圖的縱軸是對數標度。另外，第6圖是第5圖的X射線能量是 $1.3 \sim 1.6\text{ keV}$ 範圍的放大圖。由第5圖可知，X射線螢光波譜在 1.49 keV 附近具有表示鋁的 $K\alpha$ 射線的峰，並且，在 1.74 keV 附近具有表示矽的 $K\alpha$ 射線的峰。進一步，由第5圖及第6圖可知，表示鋁的 $K\alpha$ 射線的峰的強度相對於表示矽的 $K\alpha$ 射線的峰的強度的比也就是 $Al(K\alpha)/Si(K\alpha)$ 為 0.007 。

【0140】 另外，將鋇（ Zr ）、鉕（ Y ）的峰的確認結果顯示於第7圖。並且，第7圖所示的波譜的強度是在將 $Si-K\alpha$ 射線（ 1.74 keV 附近）設為1時的相對值。第7圖的縱軸也是對數標度。如第7圖所示，在X射線能量是 15.74 keV 附近具有表示鋇的 $K\alpha$ 射線的峰，並且，在 17.66 keV 附近具有表示鋇的 $K\beta$ 線的峰。另外，在X射線能量是 14.93 keV 附近具有表示鉕的 $K\alpha$ 射線的峰，並且，在 16.73 keV 附近沒有表示鉕的 $K\beta$ 射線的峰。

【0141】 隨後，將此負極材料與碳系活性物質以矽系活性物質粒子與碳系活性物質粒子的質量比成為 $1:9$ 的方式加以調配來製作混合負極材料。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）層所覆

蓋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 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。

【0142】 隨後，將上述混合負極材料、導電助劑1（奈米碳管，CNT）、導電助劑2（中值粒徑為約 50 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）。

【0143】 另外，作為負極集電體，使用厚度 $15\text{ }\mu\text{m}$ 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 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 mg/cm^2 。

【0144】 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 $\text{FEC}:\text{EC}:\text{DMC}=10:20:70$ ，並將電解質鹽的含量設為相對於溶劑是 1.2 mol/kg 。

【0145】 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 $12\mu\text{m}$ 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。

【0146】 評估如上述般地製作而成的二次電池的循環特性和初次充放電特性。

【0147】 針對循環特性調查如下。一開始，為了電池穩定化，在 25°C 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，也簡稱作維持率）。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。

【0148】 在調查初次充放電特性的情況下，算出初次效率（以下，也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） $\times 100$ 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。

【0149】（實施例1-2～實施例1-3；比較例1-1、1-2）

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，藉由改變矽化合物的原料中的金屬矽與二氧化矽之間的比率和加熱溫度來調整氧量。將實施例1-1～1-3、比較例1-1與1-2中的由 SiO_x 表示的矽化合物的 x 值顯示於表1中。

【0150】此時，實施例1-1～1-3及比較例1-1、1-2的矽系活性物質粒子具有如下所述的性質。在負極活性物質粒子中的矽化合物粒子的內部包含有 Li_2SiO_3 及 Li_4SiO_4 。另外，矽化合物藉由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（ 2θ ）為 1.755° ，且歸因於 $\text{Si}(111)$ 結晶面的微晶尺寸為 4.86 nm 。另外，表面上覆蓋的碳材料的平均厚度為 100 nm 。另外，負極活性物質粒子的中值粒徑為 $6\text{ }\mu\text{ m}$ 。

【0151】另外，在上述全部的實施例及比較例中，出現由 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 波譜所獲得的在作為化學位移值的 $-60\sim-95\text{ ppm}$ 處所呈現的 Si 和矽酸鋰區域的峰。另外，在上述全部的實施例和比較例中，由 $^{29}\text{Si-MAS-NMR}$ 波譜所獲得在作為化學位移值的 $-60\sim-95\text{ ppm}$ 處所呈現的 Si 和矽酸鋰區域的最大峰強度值 A 、與在作為化學位移值的 $-96\sim-150\text{ ppm}$ 處所呈現的 SiO_2 區域的峰強度值 B 的關係是 $A>B$ 。

【0152】 將實施例 1-1 ~ 1-3 及比較例 1-1、1-2 的評估結果顯示於表 1 中。

【0153】 [表 1]
SiO_x D₅₀=6 μm, 石墨 (天然石墨:人造石墨=5:5) D₅₀=20 μm
SiO_x比率 10質量%, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄, 碳材料 平均厚度 100nm
半值寬度 1.755°, 微晶 4.86nm, 改質方法:熱摻雜, A>B,
金屬化合物粒子:氧化鋁粒子、二氧化銻粒子、氧化鉍粒子, 一次粒徑 0.7μm, 二次粒徑 2μm,
Al(Kα)/Si(Kα)=0.007, Zr-Kα 峰:有, Zr-Kβ 峰:有,
Y-Kα 峰:有, Y-Kβ 峰:無

表 1	x	容量維持率 (%)	初始效率 (%)
比較例 1-1	0.3	45	86.3
實施例 1-1	0.5	81.0	87.8
實施例 1-2	1	81.3	88.2
實施例 1-3	1.6	80.7	87.7
比較例 1-2	1.8	—	—

【0154】 如表 1 所示，在由 SiO_x 表示的矽化合物中，於 x 的數值在 0.5 ≤ x ≤ 1.6 的範圍外的情況下，電池特性會惡化。例如，如比較例 1-1 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 1-2 所示，在氧量多的情況下 (x = 1.8)，會發生導電性下降，實質上並未展現矽氧化物的容量，因此停止了評估。

【0155】 (實施例 2-1、實施例 2-2)

除了如表 2 所示地改變矽化合物粒子內部所包含的矽酸鋰的種類之外，其餘以與實施例 1-2 相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性和初次效率。

【0156】 (比較例 2-1)

除了未對矽化合物粒子進行鋰的插入之外，其餘利用與實施例 1 - 2 相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性和初次效率。

【0157】 將實施例 2 - 1、實施例 2 - 2、比較例 2 - 1 的結果顯示於表 2。

【0158】 [表2]
SiO_x x=1 D₅₀=6 μm, 石墨(天然石墨:人造石墨=5:5) D₅₀=20 μm
SiO_x比率 10質量%, 碳材料 平均厚度 100nm
半值寬度 1.755°, 微晶 4.86nm, 改質方法:熱摻雜, A>B,
金屬化合物粒子:氧化鋁粒子、二氧化銻粒子、氧化釷粒子, 一次粒徑 0.7μm, 二次粒徑 2μm,
Al(Kα)/Si(Kα)=0.007, Zr-Kα 峰:有, Zr-Kβ 峰:有,
Y-Kα 峰:有, Y-Kβ 峰:無

表 2	矽酸鋰	容量維持率 (%)	初始效率 (%)
實施例 2-1	Li ₂ SiO ₃	80.7	87.6
實施例 2-2	Li ₄ SiO ₄	80.8	87.4
實施例 1-2	Li ₂ SiO ₃ ,Li ₄ SiO ₄	81.3	88.2
比較例 2-1	-	77.0	82.5

【0159】 藉由矽化合物包含 Li₂SiO₃、Li₄SiO₄ 這種穩定的矽酸鋰，容量維持率、初始效率會提升。特別是，在包含 Li₂SiO₃ 與 Li₄SiO₄ 二種矽酸鋰的情況下，容量維持率、初始效率會更加提升。另一方面，在未進行改質而未使矽化合物包含鋰之比較例 2 - 1 中，容量維持率、初始效率會降低。

【0160】 (實施例 3 - 1 ~ 實施例 3 - 9)

除了將負極材料中的金屬化合物粒子置換成如表 3 所示的金屬化合物粒子之外，其餘利用與實施例 1 - 2 相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性和初次效率。負極材料中的金屬化合物粒子的質量比率、平均一次粒徑、

平均二次粒徑設為與實施例 1 - 2 相同，僅改變金屬化合物粒子中的金屬化合物的種類、各粒子的混合比率。

【0161】 另外，在實施例 3 - 1 ~ 3 - 9 及後述的比較例 3 - 1 中，還評估了漿料穩定性及二次電池的安全性。

【0162】 漿料穩定性，其評估從漿料製作後至產生氣體為止的時間。此時間越長，則可以說漿料越穩定。具體而言，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 30 g，並保存在 20℃，而測定負極混合材料的漿料由製作後到產生氣體為止的時間。

【0163】 二次電池的安全性，其藉由釘刺試驗來作評估。具體而言，在各實施例中，準備 10 個已充電至 4.2 V 的二次電池，並測量當利用直徑 2.7 mm 的釘子並以 5 mm/s 來貫穿時，滿足釘刺試驗中的安全性合格基準的二次電池的個數。

【0164】 另外，這些測定在實施例 1 - 2 中也有進行。

【0165】 （比較例 3 - 1）

除了並未對負極材料添加金屬化合物粒子之外，其餘以與實施例 1 - 2 相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性、初次效率、漿料穩定性及二次電池的安全性。

【0166】 將實施例 3 - 1 ~ 實施例 3 - 9、比較例 3 - 1 的結果顯示於表 3 中。

【0167】 [表 3]

SiO_x x=1 D₅₀=6 μ m, 石墨（天然石墨：人造石墨=5：5） D₅₀=20 μ m
SiO_x比率 10質量%, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄, 碳材料 平均厚度 100nm
半值寬度 1.755°, 微晶 4.86nm, 改質方法：熱摻雜, A>B,
金屬化合物粒子：一次粒徑 0.7μm, 二次粒徑 2μm,

表3	金屬化合物粒子的種類	容量維持率 (%)	初始效率 (%)	至氣體產生為止的時間 (小時)	釘刺試驗合格個數
實施例 3-1	氧化鋁粒子	80.1	87.5	60	5
實施例 3-2	二氧化銻粒子	80.0	87.6	36	5
實施例 3-3	氧化鉕粒子	80.1	87.4	20	5
實施例 3-4	氧化鋁粒子、二氧化銻粒子	80.7	87.8	60	6
實施例 3-5	二氧化銻粒子、氧化鉕粒子	80.9	87.6	48	6
實施例 3-6	氧化鉕粒子、氧化鋁粒子	80.8	87.9	56	6
實施例 1-2	氧化鋁粒子、二氧化銻粒子、 氧化鉕粒子	81.3	88.2	72	10
實施例 3-7	磷酸鋁粒子、 磷酸銻粒子、 磷酸鉕粒子	81.4	88.3	70	10
實施例 3-8	矽酸鋁粒子、 矽酸銻粒子、 矽酸鉕粒子	81.0	88.1	72	10
實施例 3-9	磷酸鋁粒子、 氧化鋁粒子、 氧化鉕粒子	81.3	88.3	72	10
比較例 3-1	無	75.2	87.3	6	3

【0168】 由表3可知，在對負極材料添加金屬化合物粒子的全部實施例中，相較於比較例3-1，漿料的穩定性提升，並且，初始效率、容量維持率皆提升。特別是，容量維持率會大幅提升。另外，釘刺試驗中合格的二次電池的個數也有增加，於是二次電池的安全性也有提升。

【0169】 另外，由實施例3-1～實施例3-6可知，若包含有氧化鋁粒子、二氧化銻粒子、氧化鉕粒子之中的至少一種，則能夠充分獲得漿料的穩定性、初始效率、及容量維持率的提升效果。另外，如實施例3-7、3-8、3-9所示，可知作為金屬化合物，並非僅限於氧化物，即便是使

用磷酸鹽或矽酸鹽，也能夠充分獲得漿料的穩定性、初始效率、及容量維持率的提升效果。

【0170】 另一方面，在未對負極材料添加金屬化合物粒子的比較例3-1中，漿料的穩定性降低，初始效率、容量維持率皆惡化。特別是，容量維持率會大幅惡化。另外，隨著漿料的穩定性降低，在釘刺試驗中合格的二次電池的個數也少。

【0171】 （實施例4-1～實施例4-10）

除了如表4所示地改變金屬化合物粒子的平均一次粒徑及其聚集體的平均二次粒徑之外，其餘利用與實施例1-2相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性、初次效率、漿料穩定性及二次電池的安全性。並且，在實施例4-10中，金屬粒子幾乎沒有發生凝集，平均一次粒徑與平均二次粒徑成為相同的值。

【0172】 [表4]

SiO_x x=1 D₅₀=6 μ m, 石墨（天然石墨：人造石墨=5：5） D₅₀=20 μ m
SiO_x比率 10質量%, 碳材料 平均厚度 100nm
半值寬度 1.755°, 微晶 4.86nm, 改質方法：熱摻雜, A>B,
金屬化合物粒子：氧化鋁粒子、二氧化鋯粒子、氧化釷粒子

表4	平均一次 粒徑 (μ m)	平均二次 粒徑 (μ m)	容量 維持率 (%)	初始 效率 (%)	至氣體產生 為止的時間 (小時)	釘刺試驗 合格個數
實施例4-1	8	25	80.2	87.9	20	6
實施例4-2	5	22	80.0	87.6	20	6
實施例4-3	4	21	80.1	87.4	60	6
實施例4-4	5	19	80.7	87.8	32	7
實施例4-5	4	20	80.9	87.6	60	10
實施例4-6	2	9	80.8	87.9	60	10
實施例1-2	0.7	2	81.3	88.2	72	10
實施例4-7	0.1	0.3	81.2	87.7	60	10
實施例4-8	0.08	0.1	80.3	87.9	48	8
實施例4-9	0.03	0.09	80.0	87.6	20	6
實施例4-10	2	2	81.1	88.4	72	10

【0173】 如表4所示，在金屬化合物粒子的平均一次粒徑為0.1 μ m以上且4 μ m以下之實施例4-3、4-5、4-6、4-7、4-10、1-2中，相較於平均一次粒徑超過4 μ m之實施例4-1、4-2、4-4以及平均一次粒徑低於0.1 μ m之實施例4-8、4-9，至氣體產生為止的時間會成為更長，漿料穩定性更加提升。其原因被認為是在於，藉由平均一次粒徑為0.1 μ m以上且4 μ m以下，金屬化合物粒子的BET比表面積會成為更加適當的值，於是金屬化合物粒子與溶出至漿料的鋰之間的反應會更加充分地發生。另外，在金屬化合物粒子的聚集體的平均二次粒徑為0.1 μ m以上且20 μ m以下之實施例4-4、4-5、4-6、4-8、1-2中，相較於未滿足上述二次粒徑範圍之實施例4-1～4-3、4-9，在釘刺試驗中合格的二次電池的個數增加。其原因在於，若金屬化合物粒子的聚集體的平均二次粒徑為

0.1 μm 以上且 20 μm 以下，則在負極材料中，不易產生負極活性物質粒子的存在比率低的部分，而能夠抑制特別是充電時的 Li 析出的產生。

【0174】（實施例 5-1～實施例 5-4）

除了如表 5 所示地改變峰的強度的比 Al(Kα)/Si(Kα) 之外，其餘利用與實施例 1-2 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。Al(Kα)/Si(Kα) 藉由改變氧化鋁粒子的混合量來調整。

【0175】〔表 5〕

SiO_x x=1 D₅₀=6 μm, 石墨（天然石墨：人造石墨=5：5） D₅₀=20 μm
SiO_x比率 10質量%, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄, 碳材料平均厚度 100nm
半值寬度 1.755°, 微晶 4.86nm, 改質方法：熱摻雜, A>B,
金屬化合物粒子：氧化鋁粒子、二氧化銻粒子、氧化釷粒子，一次粒徑 0.7μm, 二次粒徑 2μm,
Zr-Kα 峰：有, Zr-Kβ 峰：有, Y-Kα 峰：有, Y-Kβ 峰：無

表 5	Al(Kα)/Si(Kα)	容量維持率 (%)	初始效率 (%)	至氣體產生 為止的時間 (小時)
實施例 5-1	0.001	81.1	88.0	60
實施例 5-2	0.002	81.1	88.1	70
實施例 1-2	0.007	81.3	88.2	72
實施例 5-3	0.01	81.3	88.2	72
實施例 5-4	0.012	80.6	88.1	72

【0176】由表 5 可知，在峰的強度的比 Al(Kα)/Si(Kα) 為 0.002 以上且 0.01 以下之實施例 5-1～5-3、1-2 中，相較於此強度的比未滿 0.002 之實施例 5-1，漿料穩定性更加提升，並且，相較於此強度的比大於 0.01 之實施例 5-4，更加能夠抑制電阻增加，因此容量維持率提升。

【0177】（實施例 6-1）

除了使用表示鋇的 $K\alpha$ 射線的峰以及表示 $K\beta$ 射線的峰二者皆未出現之負極材料之外，其餘利用與實施例 1 - 2 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。這種負極材料藉由減少金屬化合物粒子中的二氧化鋇粒子的比率而得到。

【 0 1 7 8 】 [表 6]
SiO_x x=1 D₅₀=6 μ m, 石墨（天然石墨：人造石墨=5：5） D₅₀=20 μ m
SiO_x比率 10質量%, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄, 碳材料 平均厚度 100nm
半值寬度 1.755°, 微晶 4.86nm, 改質方法：熱摻雜， A>B,
金屬化合物粒子：氧化鋁粒子、二氧化鋇粒子、氧化釷粒子， 一次粒徑 0.7μm, 二次粒徑 2μm
Al(Kα)/Si(Kα)=0.007, Y-Kα峰：有, Y-Kβ峰：無

表6	Zr-Kα 峰的有無	Zr-Kβ 峰的有無	容量 維持率 (%)	初始 效率 (%)	至氣體產生 為止的時間 (小時)
實施例 1-2	有	有	81.3	88.2	72
實施例 6-1	無	無	79.1	86.9	20

【 0 1 7 9 】 如表 6 所示，可知表示鋇的 $K\alpha$ 射線的峰以及表示 $K\beta$ 射線的峰出現時，能夠更加充分地獲得漿料穩定性、初始效率、及容量維持率的提升效果。

【 0 1 8 0 】 （ 實施例 7 - 1 ）

除了使用表示釷的 $K\alpha$ 射線的峰以及表示 $K\beta$ 射線的峰二者皆未出現之負極材料之外，其餘利用與實施例 1 - 2 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、及電池的安全性。這種負極材料藉由減少金屬化合物粒子中的氧化釷粒子的比率而得到。

【 0 1 8 1 】 （ 實施例 7 - 2 ）

除了使用表示釷的 $K\alpha$ 射線的峰以及表示 $K\beta$ 射線的峰二者皆出現之負極材料之外，其餘利用與實施例 1 - 2 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、及電池的安全性。這種負極材料藉由增加金屬化合物粒子中的氧化鋇粒子的比率而得到。

【 0 1 8 2 】 [表 7]

SiO_x x=1 D₅₀=6 μ m, 石墨 (天然石墨：人造石墨=5：5) D₅₀=20 μ m
SiO_x比率 10質量%, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄, 碳材料 平均厚度 100nm
半值寬度 1.755°, 微晶 4.86nm, 改質方法：熱摻雜, A>B,
金屬化合物粒子：氧化鋁粒子、二氧化鋯粒子、氧化鋇粒子, 一次粒徑 0.7μm, 二次粒徑 2μm,
Al(Kα)/Si(Kα)=0.007, Zr-Kα 峰：有, Zr-Kβ 峰：有,

表7	Y-K α 峰的有無	Y-K β 峰的有無	容量 維持率 (%)	初始 效率 (%)	至氣體產生 為止的時間 (小時)	釘刺試驗 合格個數
實施例 1-2	有	無	81.3	88.2	72	10
實施例 7-1	無	無	79.1	86.9	60	6
實施例 7-2	有	有	80.3	87.8	72	10

【 0 1 8 3 】 如表 7 所示，表示鋇的 K α 射線的峰出現但表示 K β 射線的峰並未出現之實施例 1 - 2，其鋇的量為適量，因此相較於實施例 7 - 1、7 - 2，顯示更加良好的特性。

【 0 1 8 4 】 (實施例 8 - 1 ~ 8 - 6)

除了如表 8 所示地改變矽化合物粒子的結晶性之外，其餘利用與實施例 1 - 2 相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性、初次效率、水系負極漿料的穩定性、二次電池的安全性。並且，矽化合物粒子中的結晶性能夠利用下述來作控制：改變原料的氯化溫度、或矽化合物粒子生成後實行熱處理。

【 0 1 8 5 】 [表 8]

SiO_x x=1 D₅₀=6 μ m, 石墨（天然石墨：人造石墨=5：5） D₅₀=20 μ m
SiO_x比率 10質量%, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄, 碳材料 平均厚度 100nm
改質方法：熱摻雜, A>B, 金屬化合物粒子：氧化鋁粒子、二氧化銻粒子、氧化釔粒子,
一次粒徑 0.7μm, 二次粒徑 2μm, Al(Kα)/Si(Kα)=0.007,
Zr-Kα 峰：有, Zr-Kβ 峰：有, Y-Kα 峰：有, Y-Kβ 峰：無

表 8	半值 寬度 (°)	Si(111) 微晶尺寸 (nm)	容量維持率 (%)	初始效率 (%)	至氣體產生 為止的時間 (小時)	釘刺試驗 合格個數
實施例 8-1	0.756	11.42	80.4	88.5	72	10
實施例 8-2	0.796	10.84	80.5	88.5	72	10
實施例 8-3	1.025	8.55	80.7	88.4	72	10
實施例 8-4	1.218	7.21	81.1	88.3	72	10
實施例 8-5	1.271	6.63	81.1	88.3	72	10
實施例 1-2	1.755	4.86	81.3	88.2	72	10
實施例 8-6	2.593	3.29	81.5	88.0	72	10

【0186】 特別是，在半值寬度為1.2°以上並且歸因於Si（111）面的微晶尺寸為7.5nm以下的低結晶性材料中，能夠獲得特別高的容量維持率。

【0187】 （實施例9-1）

除了將矽化合物設為矽及矽酸鋰區域的最大峰強度值A、與上述源自於SiO₂區域的峰強度值B的關係是A<B之外，其餘利用與實施例1-2相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性、初次效率、水系負極漿料的穩定性、二次電池的安全性。在此情況下，藉由在改質時減少鋰的插入量來減少Li₂SiO₃的量，進而減小源自於Li₂SiO₃的峰的強度A。

【0188】 [表9]

SiO_x x=1 D₅₀=6 μ m, 石墨 (天然石墨:人造石墨=5:5) D₅₀=20 μ m
SiO_x比率 10質量%, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄, 碳材料 平均厚度 100nm
半值寬度 1.755°, 微晶 4.86nm, 改質方法:熱摻雜,
金屬化合物粒子: 氧化鋁粒子、二氧化銻粒子、氧化釷粒子, 一次粒徑 0.7μm, 二次粒徑 2μm
Al(Kα)/Si(Kα)=0.007, Zr-Kα 峰:有, Zr-Kβ 峰:有,
Y-Kα 峰:有, Y-Kβ 峰:無

表 9	A.B	容量維持率 (%)	初始效率 (%)	至氣體產生 為止的時間 (小時)	釘刺試驗 合格個數
實施例 9-1	A<B	80.9	87.6	72	10
實施例 1-2	A>B	81.3	88.2	72	10

【0189】 由表9可知，峰強度的關係是A>B時，電池特性會提升。

【0190】 (實施例10-1~10-6)

除了如表10所示地改變矽化合物粒子的中值粒徑之外，其餘利用與實施例1-2相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性、初次效率、水系負極漿料的穩定性、二次電池的安全性。

【0191】 [表10]

SiO_x x=1, 石墨 (天然石墨:人造石墨=5:5) D₅₀=20 μ m
SiO_x比率 10質量%, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄, 碳材料 平均厚度 100nm
半值寬度 1.755°, 微晶 4.86nm, 改質方法:熱摻雜, A>B,
金屬化合物粒子: 氧化鋁粒子、二氧化銻粒子、氧化釷粒子, 一次粒徑 0.7μm, 二次粒徑 2μm,
Al(Kα)/Si(Kα)=0.007, Zr-Kα 峰:有, Zr-Kβ 峰:有,
Y-Kα 峰:有, Y-Kβ 峰:無

表 10	中值粒徑 (μ m)	容量維持率 (%)	初始效率 (%)	至氣體產生 為止的時間 (小時)	釘刺試驗 合格個數
實施例 10-1	0.5	79.7	87.4	72	10
實施例 10-2	1	81.0	87.8	72	10
實施例 10-3	3	81.2	88.0	72	10
實施例 1-2	6	81.3	88.2	72	10
實施例 10-4	10	81.5	88.3	72	10
實施例 10-5	15	81.8	88.5	72	10
實施例 10-6	20	80.8	87.5	72	10

【0192】 若負極活性物質粒子的中值粒徑為1.0 μ m以上，則維持率及初始效率會更加提升。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。進一步，若負極活性物質粒子的中值粒徑為 $15\ \mu\text{m}$ 以下，則在充電時粒子不易碎裂，在充放電時由於新生表面所造成的固體電解質界面（SEI）不易生成，因此能夠抑制可逆的鋰的損失。另外，若中值粒徑為 $15\ \mu\text{m}$ 以下，則由於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所造成的負極活性物質層的物理性和電性破壞。

【0193】（實施例11-1～11-4）

除了如表11所示地改變矽系活性物質粒子表面所覆蓋的碳材料的平均厚度之外，其餘利用與實施例1-2相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性、初次效率、水系負極漿料的穩定性、二次電池的安全性。碳材料的平均厚度能夠藉由改變化學氣相沉積條件來調整。

【0194】（實施例11-5）

除了未在矽系活性物質粒子表面上覆蓋碳材料之外，其餘利用與實施例1-2相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性、初次效率、水系負極漿料的穩定性、二次電池的安全性。

【0195】〔表11〕

SiO_x x=1 D₅₀=6 μ m, 石墨（天然石墨：人造石墨=5：5） D₅₀=20 μ m
SiO_x比率 10質量%, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄,
半值寬度 1.755°, 微晶 4.86nm, 改質方法：熱摻雜, A>B,
金屬化合物粒子：氧化鋁粒子、二氧化銻粒子、氧化釷粒子, 一次粒徑 0.7μm, 二次粒徑 2μm,
Al(Kα)/Si(Kα)=0.007, Zr-Kα 峰：有, Zr-Kβ 峰：有,
Y-Kα 峰：有, Y-Kβ 峰：無

表 11	平均厚度 (nm)	容量維持率 (%)	初始效率 (%)	至氣體產生 為止的時間 (小時)	釘刺試驗 合格個數
實施例 11-1	5	80.8	87.9	72	10
實施例 11-2	10	81.0	88.0	72	10
實施例 1-2	100	81.3	88.2	72	10
實施例 11-3	1000	81.6	88.5	72	10
實施例 11-4	5000	81.7	88.8	72	10
實施例 11-5	0	78.7	87.3	72	10

【0196】 由表11可知，藉由覆蓋碳材料，容量維持率、初始效率會提升。另外，特別是，碳材料層的膜厚為10nm以上，則導電性會更加提升，因此能夠更加提升容量維持率及初始效率。另外，若碳層的膜厚為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。

【0197】 （實施例12-1）

除了將矽化合物粒子的改質方法改變為氧化還原法之外，其餘利用與實施例1-2相同的條件來製作二次電池，並評估循環特性、初次效率、水系負極漿料的穩定性、二次電池的安全性。

【0198】 藉由氧化還原法實行的改質是如下述般地進行。首先，將碳材料覆蓋後的矽化合物粒子（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，稱作THF）而成的溶液（溶液A）中。此溶液A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。另外，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。

【0199】 接著，將所獲得的矽化合物粒子，在氬氣氛中，於600℃進行24小時的熱處理，而進行鋰化合物的穩定化。

【0200】 隨後，將負極活性物質粒子作清洗處理，並將清洗處理後的負極活性物質粒子在減壓下作乾燥處理。如此般地實行，進行矽化合物粒子的改質。

【0201】 [表12]
SiO_x x=1 D₅₀=6 μm, 石墨(天然石墨:人造石墨=5:5) D₅₀=20 μm
SiO_x比率 10質量%, Li₂SiO₃, Li₄SiO₄, 碳材料平均厚度 100nm, A>B,
金屬化合物粒子: 氧化鋁粒子、二氧化鋯粒子、氧化釷粒子, 一次粒徑 0.7 μm, 二次粒徑 2 μm,
Al(K α)/Si(K α)=0.007, Zr-K α 峰:有, Zr-K β 峰:有,
Y-K α 峰:有, Y-K β 峰:無

表 12	改質方法	容量維持率 (%)	初始 效率 (%)	至氣體產生 為止的時間 (小時)	釘刺試驗 合格個數
實施例 1-2	熱摻雜法	81.3	88.2	72	10
實施例 12-1	氧化還原法	81.5	88.4	72	10

【0202】 如表12所示，即使改變矽化合物粒子的改質方法，也能夠獲得良好的循環特性、初次效率、水系負極漿料的穩定性、二次電池的安全性。

【0203】 (實施例13-1)

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1-2相同的條件來製作二次電池，並評估電池容量的增加率。

【0204】 第8圖顯示了一圖表，其表示了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間的關係。第8圖中以A表示的圖形，其表示在本發明的負極的負極活性物質中，使矽化合物粒子的比率增加時，電池容量的增加率。另一方面，第8圖中以B表示的圖形，其表示使未摻雜Li之矽化合物粒子的比率增加時，電池容量的增加率。由第8圖可知，若矽化合物的比率成為6質量%以上，則電池容量的增加率會變得比以往大，於是體積能量密度會特別顯著地增加。

【0205】 並且，本發明並非僅限於上述實施型態。上述實施型態為例示，任何與本發明的申請專利範圍所記載的技術思想具有實質相同的構成並發揮同樣的作用效果者，皆包含於本發明的技術範圍內。

【符號說明】

【0206】

- 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

2 5 外 裝 構 件

【生物材料寄存】

【 0 2 0 7 】 國內寄存資訊 (請依寄存機構、日期、號碼順序註記)
無

【 0 2 0 8 】 國外寄存資訊 (請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)
無



201840044

【發明摘要】

【中文發明名稱】負極材料及此負極材料的製造方法、以及混合負極材料

【英文發明名稱】無

【中文】本發明是一種負極材料，其包含負極活性物質粒子，該負極材料的特徵在於：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， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ；前述矽化合物粒子含有 Li_2SiO_3 及 Li_4SiO_4 之中的至少一種以上，並且，前述負極材料進一步包含金屬化合物粒子及前述金屬化合物粒子的聚集體之中的至少一者，該金屬化合物粒子包含金屬化合物。

藉此，提供一種負極材料，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

【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

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種負極材料，其包含負極活性物質粒子，該負極材料的特徵在於：

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， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ；

前述矽化合物粒子含有 Li_2SiO_3 及 Li_4SiO_4 之中的至少一種以上，

並且，前述負極材料進一步包含金屬化合物粒子及前述金屬化合物粒子的聚集體之中的至少一者，該金屬化合物粒子包含金屬化合物。

【第2項】 如請求項 1 所述的負極材料，其中，前述金屬化合物粒子包含鋁、鋯及鈮之中的至少一種以上。

【第3項】 如請求項 1 所述的負極材料，其中，前述金屬化合物粒子的平均一次粒徑為 $0.1 \mu\text{m}$ 以上且 $4 \mu\text{m}$ 以下，前述金屬化合物粒子的聚集體的平均二次粒徑為 $0.1 \mu\text{m}$ 以上且 $20 \mu\text{m}$ 以下。

【第4項】 如請求項 1 所述的負極材料，其中，前述金屬化合物具有金屬元素與氧的鍵結。

【第5項】 如請求項 1 所述的負極材料，其中，前述金屬化合物是氧化物、磷酸鹽及矽酸鹽之中的任一種。

【第6項】 如請求項 1 所述的負極材料，其中，前述負極材料的藉由 X 射線螢光分析所獲得的 X 射線螢光波譜

在 1.49 keV 附近具有表示鋁的 $K\alpha$ 射線的峰，並且，在 1.74 keV 附近具有表示矽的 $K\alpha$ 射線的峰，前述表示鋁的 $K\alpha$ 射線的峰的強度相對於前述表示矽的 $K\alpha$ 射線的峰的強度的比也就是 $Al(K\alpha)/Si(K\alpha)$ 為 0.002 以上且 0.01 以下。

【第7項】如請求項 1 所述的負極材料，其中，前述負極材料的藉由 X 射線螢光分析所獲得的 X 射線螢光波譜在 15.74 keV 附近具有表示鋅的 $K\alpha$ 射線的峰，並且，在 17.66 keV 附近具有表示鋅的 $K\beta$ 射線的峰。

【第8項】如請求項 1 所述的負極材料，其中，前述負極材料的藉由 X 射線螢光分析所獲得的 X 射線螢光波譜在 14.93 keV 附近具有表示鉕的 $K\alpha$ 射線的峰，並且，在 16.73 keV 附近沒有表示鉕的 $K\beta$ 射線的峰。

【第9項】如請求項 1 所述的負極材料，其中，前述矽化合物粒子，其藉由使用 $Cu-K\alpha$ 射線而實行的 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 (2θ) 為 1.2° 以上，並且，對應於該結晶面的微晶尺寸為 7.5 nm 以下。

【第10項】如請求項 1 所述的負極材料，其中，在前述矽化合物粒子中，由 $^{29}Si-MAS-NMR$ 波譜所獲得的在作為化學位移值的 $-60 \sim -95\text{ ppm}$ 處所呈現的矽和矽酸鋰區域的最大峰強度值 A 、與在作為化學位移值的 -96

～ - 150 ppm 處所呈現的 SiO_2 區域的峰強度值 B，滿足 $A > B$ 的關係。

【第 11 項】 如請求項 1 所述的負極材料，其中，前述負極活性物質粒子的中值粒徑為 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上且 $15\ \mu\text{m}$ 以下。

【第 12 項】 如請求項 1 所述的負極材料，其中，前述負極活性物質粒子在表層部包含碳材料。

【第 13 項】 如請求項 12 所述的負極材料，其中，前述碳材料的平均厚度為 $10\ \text{nm}$ 以上且 $5000\ \text{nm}$ 以下。

【第 14 項】 一種混合負極材料，其特徵在於：包含請求項 1～13 中任一項所述的負極材料、及碳系活性物質。

【第 15 項】 一種負極材料的製造方法，是製造包含負極活性物質粒子之負極材料的方法，該負極活性物質粒子含有矽化合物粒子，該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， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ；及，

對前述矽化合物粒子插入鋰來使其含有 Li_2SiO_3 及 Li_4SiO_4 之中的至少一種以上的步驟；

並且，藉由對前述負極活性物質粒子混合金屬化合物粒子及前述金屬化合物粒子的聚集體之中的至少一者來

製造負極材料，該金屬化合物粒子包含金屬化合物。

