



(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 201334271 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：101140543

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 01 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/38 (2006.01)

H01M4/134 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

C23C14/30 (2006.01)

C23C14/58 (2006.01)

(30)優先權：2011/11/01

日本

2011-240680

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：中西鐵雄 NAKANISHI, TETSUO (JP)；山田佳益 YAMADA, YOSHIYASU (JP)；

谷口一行 TANIGUCHI, KAZUYUKI (JP)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 40 頁

(54)名稱

非水電解質二次電池用負極活性物質及其製造方法

(57)摘要

本發明的問題在於提供一種由作為有效的活性物質的矽顆粒構成的負極活性物質的製造方法，該負極活性物質用於非水電解質二次電池的負極，該非水電解質二次電池維持矽較高的初始效率和電池容量，同時循環特性優良且減小了充放電時的體積變化。為了解決此問題，本發明是一種非水電解質二次電池用負極活性物質的製造方法，是使用非水電解質的二次電池用的負極活性物質的製造方法，其特徵在於包含：藉由將金屬矽作為原料的電子束蒸鍍法，在將溫度控制為 800~1100℃ 的基板上，以超過 1 kg/hr 的蒸鍍速度，在蒸鍍膜厚為 2~30 mm 的範圍內沉積矽的步驟；及，將該沉積的矽粉碎、分級，製得前述負極活性物質的步驟。



(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 201334271 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：101140543

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 11 月 01 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/38 (2006.01)

H01M4/134 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

C23C14/30 (2006.01)

C23C14/58 (2006.01)

(30)優先權：2011/11/01

日本

2011-240680

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：中西鐵雄 NAKANISHI, TETSUO (JP)；山田佳益 YAMADA, YOSHIYASU (JP)；

谷口一行 TANIGUCHI, KAZUYUKI (JP)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 40 頁

(54)名稱

非水電解質二次電池用負極活性物質及其製造方法

(57)摘要

本發明的問題在於提供一種由作為有效的活性物質的矽顆粒構成的負極活性物質的製造方法，該負極活性物質用於非水電解質二次電池的負極，該非水電解質二次電池維持矽較高的初始效率和電池容量，同時循環特性優良且減小了充放電時的體積變化。為了解決此問題，本發明是一種非水電解質二次電池用負極活性物質的製造方法，是使用非水電解質的二次電池用的負極活性物質的製造方法，其特徵在於包含：藉由將金屬矽作為原料的電子束蒸鍍法，在將溫度控制為 800~1100℃ 的基板上，以超過 1 kg/hr 的蒸鍍速度，在蒸鍍膜厚為 2~30 mm 的範圍內沉積矽的步驟；及，將該沉積的矽粉碎、分級，製得前述負極活性物質的步驟。

發明摘要

※ 申請案號：101140543

※ 申請日：2012 年 11 月 01 日

※IPC 分類：

H01M 4/38 (2006.01)
 4/38 C20(0.01)
 12/525
 C23C14/30 (2006.01)
 12/525 (2006.01)

【發明名稱】（中文/英文）

非水電解質二次電池用負極活性物質及其製造方法

【中文】

本發明的問題在於提供一種由作為有效的活性物質的矽顆粒構成的負極活性物質的製造方法，該負極活性物質用於非水電解質二次電池的負極，該非水電解質二次電池維持較高的初始效率和電池容量，同時循環特性優良且減小了充放電時的體積變化。

為了解決此問題，本發明是一種非水電解質二次電池用負極活性物質的製造方法，是使用非水電解質的二次電池用的負極活性物質的製造方法，其特徵在於包含：藉由將金屬矽作為原料的電子束蒸鍍法，在將溫度控制為 800～1100℃ 的基板上，以超過 1 kg/hr 的蒸鍍速度，在蒸鍍膜厚為 2～30 mm 的範圍內沉積矽的步驟；及，將該沉積的矽粉碎、分級，製得前述負極活性物質的步驟。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

非水電解質二次電池用負極活性物質及其製造方法

【技術領域】

本發明關於一種用於鋰離子二次電池等非水電解質二次電池用的負極材料中的活性物質，特別關於一種作為負極活性物質非常有用的矽顆粒及其製造方法。又，本發明關於一種使用該負極材料的非水電解質二次電池用負極及非水電解質二次電池。

【先前技術】

近年來，伴隨可攜式電子設備、通信設備等的顯著發展，從經濟性和設備的小型化、輕量化的觀點考慮，強烈需要高能量密度的非水電解質二次電池。

由於矽顯示出理論容量 4200 mAh/g，遠高於目前實用化的碳材料的理論容量 372 mAh/g，因此，成為在電池的小型化和高容量化中最被期待的材料。

已知矽因其製法不同而形成晶體結構不同的多種形態。例如，在專利文獻 1 中公開有一種將單晶矽作為負極活性物質的支承體來使用的鋰離子二次電池。又，在專利文獻 2 中公開有一種使用了由單晶矽、多晶矽及非晶矽的 Li_xSi (其中， x 為 0~5) 形成的鋰合金的鋰離子二次電池，特別是較佳地使用了非晶矽的 Li_xSi ，例示了由電漿分解甲矽烷而得的非晶矽被覆而成的晶體矽的粉碎物。但是，在該情

況下，如實施例所示，使用了矽 30 份，作為導電劑的石墨 55 份，未能充分發揮矽的電池容量。

又，在專利文獻 3~5 中，公開有一種藉由蒸鍍法在電極集電體上沉積非晶矽薄膜，而作為負極使用的方法。在該集電體上直接氣相成長矽的方法中，也公開有藉由控制成長方向，抑制因體積膨脹導致的循環特性降低的方法（參照專利文獻 6）。根據該方法，能夠製造高容量且循環特性良好的負極，但由於生產速度受到限制，因此成本較高，又，難以實現矽薄膜的厚膜化，進而，存在作為負極集電體的銅會擴散到矽中的問題。

因此，近年來，作為使用矽顆粒並同時限制矽的電池容量利用率來抑制體積膨脹的方法（參照專利文獻 7~9 等）、或將多晶顆粒的粒界作為體積變化的緩衝帶的方法，公開有：將添加有氧化鋁的矽熔液驟冷（參照專利文獻 10），由 α 、 β -FeSi₂ 的混相多晶體構成的多晶顆粒（參照專利文獻 11）、單晶矽錠(ingot)的高溫塑性加工法（參照專利文獻 12）。

如上所述，為了將矽作為活性物質進行利用，提出有多種具有晶體結構的金屬矽或矽合金，但這些物質在成本方向都是不利的，至今還未提出可廉價地大量合成的製造方法。

[先行技術文獻]

（專利文獻）

專利文獻 1：日本特許第 2964732 號公報

專利文獻 2：日本特許第 3079343 號公報

專利文獻 3：日本特許第 3702223 號公報

專利文獻 4：日本特許第 3702224 號公報

專利文獻 5：日本特許第 4183488 號公報

專利文獻 6：日本特開 2006-338996 號公報

專利文獻 7：日本特開 2000-173596 號公報

專利文獻 8：日本特許第 3291260 號公報

專利文獻 9：日本特開 2005-317309 號公報

專利文獻 10：日本特開 2003-109590 號公報

專利文獻 11：日本特開 2004-185991 號公報

專利文獻 12：日本特開 2004-303593 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

先前，通常 20 kW 以下的電子束蒸鍍裝置的蒸鍍速度為每小時幾克(g)至幾十克。在該情況下，蒸鍍物質的膜厚為幾微米(μm)左右，蒸鍍板為 100~300°C 左右。但是，為了作為鋰離子二次電池負極材料進行利用，負極活性物質需要廉價且大量地生產，蒸鍍速度需要在 1 kg/hr 以上，特別需要在 5 kg/hr 左右。如上所述，在以非常高的蒸鍍速度進行蒸鍍的情況下，存在如下問題：若蒸鍍板溫度像先前那樣較低，則在蒸鍍膜內會產生細孔，比表面積增加。

本發明是鑒於上述問題而完成，其目的在於提供一種由作為有效的活性物質的矽顆粒構成的負極活性物質的廉價的製造方法和負極活性物質以及使用該負極活性物質的非水電解質二次電池用負極材料或負極，該負極活性物質

用於非水電解質二次電池的負極，該非水電解質二次電池維持矽較高的初始效率和電池容量，同時循環特性優良且減小了充放電時的體積變化，還提供一種新型的非水電解質二次電池。

[解決問題的技術手段]

爲了解決上述課題，在本發明中，提供一種非水電解質二次電池用負極活性物質的製造方法，是使用非水電解質的二次電池用負極活性物質的製造方法，其特徵在於包含：

藉由將金屬矽作爲原料的電子束蒸鍍法，在將溫度控制爲 $800\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 的基板上，以超過 1 kg/hr 的蒸鍍速度，在蒸鍍膜厚爲 $2\sim 30\text{ mm}$ 的範圍內沉積矽的步驟；及，

將該沉積的矽粉碎、分級，製得所述負極活性物質的步驟。

藉由將採用該種製造方法製得的多晶矽顆粒，用於使用非水電解質的二次電池用的負極活性物質，能夠製得一種非水電解質二次電池，維持矽較高的初始效率和電池容量，同時循環特性優良且減小了充放電時的體積變化。又，以廉價的金屬矽爲原料，能夠大量地製造適用於具有優良的電池特性的負極活性物質的多晶矽顆粒，與先前相比，可大幅削減製造成本。又，本發明中，藉由採用蒸鍍，在控制爲 $800\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 的基板上沉積金屬矽，能夠製得 BET 比表面積極小的矽顆粒。

在該情況下，在以前述金屬矽爲原料，在前述基板上蒸鍍矽時，較佳爲向前述沉積的矽中摻雜選自硼、鋁、磷、

鈦、鈮、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銻、砷、錫、鉭、鎢中的一種或兩種以上摻雜劑。

這樣，在將矽蒸鍍於基板上時，藉由摻雜上述摻雜劑，能夠進一步提高製得的負極活性物質的體積電導率，並製得能夠形成循環特性更加優良的二次電池的負極活性物質。

又，前述粉碎、分級，較佳是按照前述非水電解質二次電池用負極活性物質的粒徑以由雷射繞射散射式粒度分佈測定法測得的體積平均值 D_{50} 成為 $1\ \mu\text{m}$ 以上且 $20\ \mu\text{m}$ 以下的方式進行。

藉由將 D_{50} 設為 $1\ \mu\text{m}$ 以上，能夠極大降低比表面積增大、負極膜密度降低的危險性。又，藉由將 D_{50} 設為 $20\ \mu\text{m}$ 以下，能夠將因貫穿負極膜而短路的可能性抑制到最小限，同時，電極的形成也不會困難，能夠使從集電體的剝離的可能性充分降低。

又，前述基板，較佳是使用由在矽沉積時不與矽合金化的材料構成的基板。

這樣，藉由在由矽沉積時不與矽合金化的材料構成的基板上，以金屬矽為原料進行蒸鍍，能夠防止不必要的金屬雜質的擴散，同時，在對沉積的矽進行粉碎、分級時，能夠使沉積的矽易於從基板剝落，容易著手進行粉碎、分級。因此，能夠提高生產率，並能夠形成更廉價的負極活性物質的製造方法。

又，本發明提供一種非水電解質二次電池用負極活性物質，其特徵在於：

藉由本發明的非水電解質二次電池用負極活性物質的製造方法而製造出來。

藉由本發明的負極活性物質的製造方法製得的由多晶矽顆粒構成的負極活性物質，如上所述，與現有的負極活性物質相比，較為廉價，且適用於一種非水電解質二次電池，其可維持矽較高的初始效率和電池容量，同時循環特性優良且減小了充放電時的較大的體積變化。

較佳為：該非水電解質二次電池用負極活性物質是由真密度高於 2.250 g/cm^3 且未滿 2.330 g/cm^3 、BET 比表面積 $0.1 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、顆粒的壓縮強度大於 400 MPa 且小於 800 MPa 的多晶矽構成；該多晶體中的矽顆粒，在 X 射線繞射圖譜的分析中，其晶體粒徑，根據屬於 $2\theta = 28.4^\circ$ 附近的 Si(111) 的繞射線的半高寬，用謝樂法 (Scherrer 法) 求得的值在 20 nm 以上且 100 nm 以下。

由該種多晶矽構成的負極活性物質，其真密度高於 2.250 g/cm^3 且未滿 2.330 g/cm^3 ，比金屬矽 (2.33 g/cm^3) 低，顆粒的壓縮強度也比單晶矽 (400 MPa) 高出約 100 MPa ，形成耐體積膨脹引起的變形的結晶組織。亦即，與一般金屬矽或多晶矽相比，充電引起的體積膨脹為其的 $1/2 \sim 1/3$ 。因此，若將由體積膨脹非常小的該種多晶矽顆粒構成的負極活性物質用於負極，則能夠實現高容量且使充電時的電極密度成為 $0.4 \sim 0.9 \text{ g/cm}^3$ ，並能夠增加每單位體積的電池容量。又，BET 比表面積也為 $0.1 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ，表面的電解液的分解較少，又，無需大量的黏合材料。而且，多結晶中的矽顆粒，在 X 射線繞射圖譜的分析中，其晶體粒徑，根據屬於

$2\theta = 28.4^\circ$ 附近的 Si(111)的繞射線的半高寬，用謝樂法（Scherrer 法）求得的值在 20 nm 以上 100 nm 以下，防止了初始效率、容量或循環特性的降低。亦即，能夠形成維持了初始效率和電池容量優良的矽的特性，且大大改善了作為先前的矽的弱點的循環特性或充放電時的體積變化的非水電解質二次電池用負極活性物質。

又，在本發明中，提供一種非水電解質二次電池用負極材料，是使用非水電解質的二次電池用的負極材料，其特徵在於：至少由本發明的非水電解質二次電池用負極活性物質構成。

這樣，由本發明的負極活性物質構成的負極材料，具有矽的初始效率和電池容量優良的特性，且主要由循環特性及體積變化率較小的多晶矽顆粒構成，與先前相比，成為適用於循環特性或充放電特性等電池特性優良的非水電解質二次電池的負極的負極材料。

其中，本發明的負極材料，進而較佳為含有黏合劑。

這樣，藉由本發明的負極材料含有黏合劑，即使重複發生因充放電引起的膨脹、收縮，也能夠切實且容易地防止負極材料的破壞、粉化，並能夠提高電極自身的導電性。

又，前述黏合劑，較佳為聚醯亞胺樹脂。

這樣，若黏合劑為聚醯亞胺樹脂，則與銅箔等集電體的密接性優良，又，初始充放電效率較高，能夠緩和充放電時的體積變化，形成重複的循環特性及循環效率更加良好的非水電解質二次電池的負極材料。

又，本發明的負極材料還包含導電劑，前述非水電解

質二次電池用負極活性物質，相對於前述非水電解質二次電池用負極材料的比例，較佳為 60～97 質量%，前述黏合劑的比例較佳為 3～20 質量%，前述導電劑的比例較佳為 0～37 質量%。

這樣，若本發明的負極材料包含導電劑，又，若負極活性物質、黏合劑、導電劑的調配比例在上述範圍內，則即使重複發生因充放電引起的膨脹、收縮，也能夠切實且容易地防止負極材料的破壞、粉化，又，能夠進一步提高負極材料的導電性，形成循環特性更加優良的非水電解質二次電池的負極材料。

又，所述導電劑是由在水或溶劑中分散有導電物質而成的分散液構成，前述導電物質的比例相對於前述非水電解質二次電池用負極材料較佳為 1～37 質量%。

藉由以該種比例包含上述形態的導電劑，能夠使負極材料的導電性足夠高，並能夠充分地抑制初始電阻。又，也能夠切實防止電池容量的降低，因此較佳。

又，在本發明中，提供一種包含本發明的非水電解質二次電池用負極材料的負極，其特徵在於：充電前後的膜厚變化不超過 3 倍。

如上所述，本發明的非水電解質二次電池用負極材料為，因充電引起的體積膨脹比一般的金屬矽及多晶矽小且電池容量或循環特性優良的負極材料。因此，使用該種非水電解質二次電池用負極材料的負極，與先前相比，其充電前後的體積膨脹受到抑制變得較小，充電前後的膜厚變化不會超過 3 倍，且電池特性優良。

進而，本發明提供一種非水電解質二次電池，其特徵在於：至少由使用本發明的非水電解質二次電池用負極的負極成型體、正極成型體、隔板、非水電解質構成。

如上所述，本發明的非水電解質二次電池用負極為適用於電池的變形或容量降低較小，且循環特性或充放電特性也非常優良的二次電池的負極。因此，具有使用該種負極形成的負極形成體的非水電解質二次電池也為循環特性或充放電特性非常優良的二次電池。

其中，前述非水電解質二次電池，較佳為鋰離子二次電池。

如上所述，本發明的非水電解質二次電池為電池的變形或容量的降低較小且循環特性非常優良的二次電池。因此，作為近年來對高能量密度化的期待較為強烈的鋰離子二次電池非常優良。

（發明的效果）

如以上說明，根據本發明，能夠以廉價的金屬矽為原料，大量且廉價地製造、提供一種作為有效的活性材料的多晶矽顆粒，該多晶矽顆粒用於非水電解質二次電池的負極，該非水電解質二次電池維持矽較高的初始效率和電池容量，同時循環特性優良且減小充放電時的體積變化。又，提供一種使用了由該種多晶矽顆粒構成的負極活性物質的負極材料或負極，還提供一種非水電解質二次電池，該非水電解質二次電池與集電體的密接性優良且初始效率高，緩和了充放電時的體積變化，重複的循環特性或充放電效率良好。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

以下，對本發明具體地進行說明。

本發明人對每單位體積的電池容量超過碳材料的 844 mAh/cc 且超過對至今為止公開的 Si 合金系負極活性物質所期待的 1500 mAh/cc 的矽系活性物質或其廉價的製造方法，反復進行銳意研究。

其結果發現，藉由在將溫度控制為 800~1100°C 的基板上，以金屬矽為原料，進行蒸鍍並對該蒸鍍的矽藉由公知的方法等進行粉碎、分級，可製得多晶矽顆粒，其由真密度高於 2.250 g/cm³ 且未滿 2.330 g/cm³、BET 比表面積 0.1~2.0 m²/g、顆粒的壓縮強度比單晶矽(400 MPa)高出約 100 MPa 的多晶矽構成，該多結晶中的矽顆粒，在 X 射線繞射圖譜的分析中，其晶體粒徑根據屬於 $2\theta = 28.4^\circ$ 附近的 Si(111) 的繞射線的半高寬，用謝樂法 (Scherrer 法) 求得的值在 20 nm 以上且 100 nm 以下。該種多晶矽顆粒為一種有效的活性物質，其用於具備如超過 1500 mAh/cc 的矽的高初始效率和電池容量，而且，循環特性優良且充放電時的體積變化受到抑制的非水電解質二次電池的負極，而且能夠以廉價的金屬矽為原料，因此，與先前相比，能夠大幅削減製造成本。

進而發現，使用該種負極活性物質的負極材料、負極以及使用它們的非水電解質二次電池能夠形成初始效率或

電池容量、循環特性等電池特性優良且廉價的電池，而完成本發明。

本發明的非水電解質二次電池用負極活性物質的製造方法，是使用非水電解質的二次電池用負極活性物質的製造方法，其特徵在於包含：

藉由將金屬矽作為原料的電子束蒸鍍法，在將溫度控制為 $800\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 的基板上，以超過 1 kg/hr 的蒸鍍速度並在蒸鍍膜厚為 $2\sim 30\text{ mm}$ 的範圍內沉積矽的步驟；及，

將該沉積的矽粉碎、分級，製得前述負極活性物質的步驟。

又，藉由該種負極活性物質的製造方法製造的非水電解質二次電池用負極活性物質的特徵在於：由真密度高於 2.250 g/cm^3 且未滿 2.330 g/cm^3 、BET 比表面積 $0.1\sim 2.0\text{ m}^2/\text{g}$ 、顆粒的壓縮強度超過 400 MPa 且小於 800 MPa 的多晶矽構成，該多結晶中的矽顆粒，在 X 射線繞射圖譜的分析中，其晶體粒徑根據屬於 $2\theta = 28.4^{\circ}$ 附近的 Si(111) 的繞射線的半高寬，用謝樂法 (Scherrer 法) 求得的值在 20 nm 以上且 100 nm 以下。

本發明的負極活性物質 (多晶矽顆粒) 的特徵在於：其真密度與單晶矽的 2.33 g/cm^3 相比，顯示出高於 2.250 g/cm^3 且未滿 2.330 g/cm^3 的較低的值，並且，以由雷射繞射散射式粒度分佈測定法測得的體積平均值 D_{50} 將粒徑設為 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上且 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下時的 BET 比表面積為 $0.1\sim 2.0\text{ m}^2/\text{g}$ ，顯示出與單晶矽的 BET 比表面積相同的值。

本發明的負極活性物質的特徵在於，其為一種多晶矽

顆粒，由於顆粒的真密度小且 BET 比表面積小，因此，採用結晶組織接近無定形的雜亂形態，而不採用多孔結構。由於具有該種晶體組織，因此，還具有如下特徵：顆粒的壓縮強度與單晶矽相比增加 100 MPa。

本發明的負極活性物質，是晶體粒徑在 X 射線繞射圖譜的分析中根據屬於 $2\theta = 28.4^\circ$ 附近的 Si(111) 的繞射線的半高寬，用謝樂法 (Scherrer 法) 求得的值在 20 nm 以上 100 nm 以下的晶體粒的集合體。

本發明的負極活性物質 (多晶矽顆粒)，藉由奈米尺寸的晶體粒的晶體粒界的體積膨脹緩和效應，因充放電引起的體積膨脹與一般的金屬矽或多晶矽相比較小，可抑制到其 $1/2 \sim 1/3$ 左右。因此，藉由將該多晶矽顆粒用於非水電解質二次電池的負極，能夠承受因充放電引起的體積膨脹變化的應力，並能夠以高容量增加每單位體積的電池容量。

本發明的負極活性物質，其 BET 比表面積小，因此在表面的電解液的分解少，能夠減少負極材料中的黏合劑的量，並能夠將不可逆容量的增加設為最小限。又，本發明的負極活性物質為 20 nm 以上且 100 nm 以下的晶體粒的集合體，因此，因充放電引起的體積變化導致的顆粒變形小，屬適於防止初始效率或容量、循環特性降低的範圍。

因此，本發明的負極活性物質成為一種維持初始效率和電池容量優良的矽的特性而且大幅改善作為矽的弱點的循環特性或充放電時的體積變化的負極活性物質，並成為一種有利於改善電池特性的負極活性物質。

繼而，對本發明的非水電解質二次電池用負極活性物

質的製造方法及由該負極活性物質構成的負極材料、負極及非水電解質二次電池詳細地進行說明，但本發明不限定於此。

在本發明的非水電解質二次電池用負極活性物質的製造方法中，首先，藉由以金屬矽為原料的電子束蒸鍍法，在將溫度控制為 $800\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 的基板上，以超過 1 kg/hr 的蒸鍍速度，在蒸鍍膜厚為 $2\sim 30\text{ mm}$ 的範圍內沉積矽。

此處，對於矽，已知根據晶體性的不同有單晶矽、多晶矽、非晶矽，或者根據純度的不同有被稱為金屬矽的化學級矽、冶金級矽。

其中，多晶矽為具有局部規則性的晶體。另一方面，與多晶矽不同，非晶矽其 Si 原子幾乎成為不具規則性的排列，採取網眼結構。又，多晶矽由取向不同的較大的晶體粒構成，各晶體粒之間存在晶體粒界。

這種多晶矽，例如，如無機化學全書第 XII-2 卷 矽（丸善股份有限公司）184 頁中記載的那樣，能夠由甲矽烷或者三氯氫矽藉由氣相沉積法合成。但是，在使用矽烷氣體的氣相沉積法中，雖在製得高純度的多晶矽上為有效的製造方法，但由於使用純度較高的昂貴的矽烷氣體，因此，製得的多晶矽也變得昂貴，必然地非水電解質二次電池也變得昂貴。

又，在公知的方法（例如參照專利文獻 3-5 等）亦即在銅集電體上進行蒸鍍的方法中，將基板溫度控制為未滿 300°C 並藉由幾微米左右的膜厚製得非晶矽，但在該情況下，對於回收非晶矽並進行粉碎、分級的步驟，沒有記載，

因此較難回收。

另一方面，在本發明中，作為藉由蒸鍍法蒸鍍的原料，不使用矽烷氣體而直接使用金屬矽。作為該種金屬矽，如上所述，可以使用被稱為冶金級或化學級的廉價的金屬矽。

矽的蒸鍍方法根據加熱方法的不同而不同，在本發明的非水電解質二次電池用負極活性物質的製造方法中，使用與感應加熱法相比熱效率高且有利的電子束加熱法。使用電子束加熱法的矽的蒸鍍方法，例如將由金屬矽構成的原料收容於銅製坩堝，並對腔體進行減壓。減壓度一般可設為 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-2}$ Pa。在 1×10^{-5} pa 以下的減壓度下，雖可預見蒸鍍量增大，但減壓裝置的負荷極大，容易成為高成本的裝置。另一方面，在 1×10^{-2} Pa 以上，電子槍的輸出不穩定而造成電子束的加熱較為困難。作為向金屬矽照射電子束使其蒸鍍時的條件，除腔體的減壓度之外還可列舉電子槍的輸出。若為大約 20 kg 以下的熔融金屬量，可設為 100 ~ 300 kW，以大約 150 ~ 250 kW 可進行穩定的蒸鍍。

將基板溫度控制為 800 ~ 1100°C 的方法沒有特別限定，例如可列舉向蒸鍍基板嵌入加熱線的方法、利用紅外線加熱器等間接加熱方法等，在將蒸鍍基板設為圓筒形的情況下，除使用上述嵌入式加熱器之外，還可以使用熱介質。又，在蒸鍍中，根據熔融金屬的輻射熱量，蒸鍍基板有時會上升到比期望溫度高的溫度，因此，較佳為與加熱用熱介質一樣可使用冷卻用製冷劑。又，蒸鍍基板的溫度控制可採用鎧裝(sheath)熱電偶或鉑熱電阻等直接方式和輻射溫度計或光學高溫計的非接觸方式。

在本發明的負極活性物質的製造方法中，蒸鍍膜的厚度成長為 2~30 mm。如本發明，若在控制為 800~1100°C 的高溫的基板上沉積矽膜，則藉由在高溫下保持矽膜，增大矽膜的結晶性。若結晶性增大，則促進非水電解質二次電池負極材料的體積膨脹的增大，因此，需要在蒸鍍膜厚為 2~30 mm 的範圍內沉積矽。又，在以未滿 800°C 的蒸鍍板溫度，未滿 2 mm 的膜厚中，顯示出 BET 比表面積增加的趨勢，為了減少 BET 比表面積，需要追加的加熱步驟，因此，在經濟上不佳。又，超過 30 mm 的膜厚中，從蒸鍍板的下落顯著，由於熔融金屬面起伏，妨礙了電子束的吸收，能量效率降低。

這樣，藉由將基板溫度控制為 800~1100°C，能夠將之後進行粉碎、分級而製成的負極活性物質的 BET 比表面積限制在 0.1~2.0 m²/g 的範圍內。該 BET 比表面積更佳為 0.5~1.5 m²/g。特別是，若將基板溫度控制為 900~1000°C，則能夠製得 BET 比表面積小且晶體粒徑小的多晶矽。

作為該基板，較佳為使用在矽沉積時不與矽合金化的材料。其中，在矽沉積時不與矽合金化是指，在使矽沉積時，矽不固接而不易合金化，而在蒸鍍後矽容易剝落，作為該種材料，例如可使用不銹鋼或對不銹鋼的表面進行了電鍍的材料。又，也可以對表面進行鏡面精加工。

這樣，藉由使蒸鍍基板由在矽沉積時不與矽合金化的材料構成，能夠使自基板沉積的矽容易從基板剝落，並能夠容易地進行粉碎、分級。因此，能夠提高生產率，並能夠更廉價地製造負極活性物質。

在本發明的負極活性物質的製造方法中，以超過 1 kg/hr 的蒸鍍速度進行蒸鍍。目前，負極活性物質需要廉價且大量地生產，作為蒸鍍速度，需要在 1 kg/hr 以上。若為本發明的負極活性物質的製造方法，則在以該種非常高的蒸鍍速度進行蒸鍍的情況下，藉由將基板溫度控制為 800~1100°C，能夠抑制在蒸鍍膜內產生細孔引起的比表面積的增加，如上所述，能夠將 BET 比表面積限制在 0.1~2.0 m²/g 的範圍內。若為本發明的負極活性物質的製造方法，則特別地能夠設為 5 kg/hr 以上的蒸鍍速度。

沉積的矽，繼續在 300~1100°C 的惰性環境或減壓下進行加熱處理，由此，進而，能夠降低 BET 比表面積。加熱處理可以在沉積後的矽塊的狀態下進行，也可以在粉碎、分級後進行，較佳為進行大約 1~5 小時左右，特別是較佳為在 800~1000°C 中處理 1~3 小時。藉由加熱處理緩和沉積顆粒的內部變形，同時，具有降低 BET 比表面積的效果。由於緩和了沉積顆粒的內部變形，因此，抑制了充放電時的體積膨脹引起的裂縫。

作為多晶矽的晶體粒的物理尺度，利用粉末 X 射線繞射進行的測定為有效。在本發明中，在使用作為 NIST 制 X 射線繞射標準試料的 SRM640c（單晶矽）的 X 射線繞射圖譜的分析中，晶體粒徑根據屬於 $2\theta = 28.4^\circ$ 附近的 Si(111) 的繞射線的半高寬，用謝樂法（Scherrer 法）求得的值為 20~100 nm（特別較佳為 20~80 nm）。

對此，金屬矽或藉由單向凝固法、淬火法、高溫塑性加工法等現有的方法製造的多晶矽的晶粒尺寸為 500~700

nm，不適合非水電解質二次電池。

進而，本發明的由金屬矽藉由直接蒸鍍法製造的多晶矽的真密度顯示高於 2.250 g/cm^3 且未滿 2.330 g/cm^3 ，與單晶矽相較，顯示出較低的值。該值顯示，該本發明的多晶矽的真密度，與金屬矽的真密度 2.33 g/cm^3 相比，具有顯著的差異。

又，作為多晶矽的晶體粒的機械尺度，顆粒的壓縮強度為有效。

此處，作為合金系的活性位置的特徵，可列舉出，鋰的吸收釋放過程引起的體積變化較大的方面。在石墨系的活性物質中，已知相對於體積膨脹為 $1 \sim 1.2$ 倍左右，在矽徑活性物質中最大為 4 倍左右。因此，對在因充電引起體積膨脹時顆粒耐不住變形而隨著循環過程被粉碎的問題需要進行抑制。

若藉由微型壓縮試驗機（島津製作所製造）測定顆粒的壓縮強度，則單晶矽顯示 400 MPa ，但若將蒸鍍基板溫度設為 300°C 以下製成非晶矽，則觀察到顯示 100 MPa 的顆粒。這種脆弱的顆粒隨著循環過程而微粉化，成為負極損壞的要因。

因此，壓縮強度，較佳為至少高於 400 MPa 且未滿 800 MPa ，進而較佳為 600 MPa 以下。在 800 MPa 以上的顆粒強度中，在粉碎過程中需要長時間的粉碎，因此，有時不佳。

本發明的非水電解質二次電池用負極活性物質的製造方法中，在使用金屬矽原料在基板上進行蒸鍍時，能夠對沉積的矽摻雜選自硼、鋁、磷、鈦、釩、鉻、錳、鐵、鈷、

鎳、銅、鋅、銻、砷、錫、鉍、鎢等的一種或兩種以上的摻雜劑。

由將金屬矽作為原料在基板上進行蒸鍍製得的多晶矽顆粒構成的負極活性物質，與原先含有硼、磷、氧、鋁、鐵、鈣等雜質的冶金級的金屬矽相比，體積電導率較差。但是，這樣，在將金屬矽作為原料在基板上進行蒸鍍時，藉由摻雜選自硼、鋁、磷、鈦、釩、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銻、砷、錫、鉍、鎢等的一種或兩種以上的摻雜劑，能夠提高由製得的多晶矽顆粒構成的負極活性物質的體積電導率，製得可製造循環特性更加優良的二次電池的負極活性物質。

這樣，為了使藉由電子束蒸鍍法沉積並從基板回收的矽成為規定的粒徑，藉由公知的方法進行粉碎、分級。

其中，粉碎機例如可使用，使球、珠粒等粉碎介質運動並利用該運動能量產生的衝擊力、摩擦力、壓縮力對被碎物進行粉碎的球磨機、介質攪拌研磨機、利用輥的壓縮力進行粉碎的輥式磨粉機、使被碎物以高速與內襯材料碰撞或使顆粒相互碰撞並藉由該衝擊的衝擊力進行粉碎的噴射式磨機、利用固設有鐵錘、葉片、栓等的輥的旋轉產生的衝擊力對被碎物進行粉碎的錘式粉碎機、銷棒粉碎機、盤式研磨機、利用剪切力的膠體研磨機或高壓濕式對向碰撞式分散機“Ultimizer”等。粉碎方法可濕式、乾式共同使用。

又，為了調整粒度分佈，在粉碎後進行乾式分級、濕式分級或篩分分級。乾式分級主要使用氣流，逐步或者同

時進行分散、分離（細顆粒和粗顆粒的分離）、捕集（固體和氣體的分離）、排出步驟，爲了不因顆粒相互間的干涉、顆粒的形狀、氣流的流動紊亂、速度分佈及靜電的影響等而降低分級效率，可以在進行分級前進行預處理（水分、分散性、濕度等的調節），或者對使用的氣流的水分或氧濃度進行調節。又，在乾式下與分級機一體的類型中，進行一次粉碎、分級，即可實現所期望的粒度分佈。

該粉碎、分級可以按照非水電解質二次電池用負極活性物質的粒徑以由雷射繞射散射式粒度分佈測定法測得的體積平均值 D_{50} （即累積體積成爲 50% 時的粒徑或中位徑）爲 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下的方式進行。藉由將 D_{50} 設爲 $1\ \mu\text{m}$ 以上，能夠極大地降低堆積密度降低、每單位體積的充放電容量降低的危險性。又，藉由將 D_{50} 設爲 $20\ \mu\text{m}$ 以下，將貫穿負極膜而造成短路的可能性抑制到最小限，並且，電極的形成也不會困難，能夠充分地降低從集電體剝離的可能性。

進而，也可對粉碎至預定的粒度的上述多晶矽顆粒在常壓下或減壓下以 $600\sim 1,200^{\circ}\text{C}$ （較佳爲 $800\sim 1,000^{\circ}\text{C}$ ）的溫度，在儘量短的時間內導入烴類化合物氣體及/或蒸汽而實施熱化學蒸鍍處理，因而在多晶矽表面形成碳膜，實現導電性的進一步改善。

由藉由該種本發明的方法製造的多晶矽顆粒構成的負極活性物質，能夠作爲非水電解質二次電池用負極的負極活性物質使用，與現有的石墨等相比爲高容量，與氧化矽及以氧化矽爲原料的材料（例如，對氧化矽進行不均化製

得的（矽/二氧化矽）分散複合體）相比，其不可逆容量小。進而，可製造出一種循環特性優良的非水電解質二次電池，特別是鋰離子二次電池，其與金屬矽本身相比，將伴隨充放電的體積變化抑制為較小，顆粒和黏合劑間的黏合性也優良等。

又，由於能夠以廉價的金屬矽為原料進行製造，因此，其為具有優良的電池特性的負極活性物質，同時還具有非常廉價的優點，也可削減非水電解質二次電池的製造成本。

又，在本發明的由包含多晶矽顆粒的活性物質製作負極材料的情況下，可包含黏合劑，作為該黏合劑，特別可使用聚醯亞胺樹脂。又，除聚醯亞胺樹脂之外，可採用聚醯胺樹脂，特別可採用芳香族聚醯亞胺樹脂。例如芳香族聚醯亞胺樹脂，其耐溶劑性優良，能夠抑制伴隨充放電引起的體積膨脹的從集電體的剝離及活性材料的分離的產生。

然而，必要的是，芳香族聚醯亞胺樹脂，通常對於有機溶劑為難溶性，特別對於電解液為膨潤或者不溶解。因此，通常僅溶解於高沸點的有機溶劑例如甲酚等，因此，較佳是，在電極漿料的製作中，作為聚醯亞胺的前驅體，以易溶於各種有機溶劑，例如二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮、乙酸乙酯、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、二氧戊烷的聚醯胺酸的狀態添加，藉由在 300°C 以上的溫度下長時間加熱處理，脫水並使其亞胺化形成黏合劑。

在該情況下，芳香族聚醯亞胺樹脂具有由四羧酸二酐

及二胺構成的基本骨架，作為具體例，較佳為使用均苯四甲酸二酐、二苯甲酮四羧酸二酐及聯苯四羧酸二酐等芳香族四羧酸二酐；環丁烷四羧酸二酐、環戊烷四羧酸二酐及環己烷四甲酸二酐等脂環式四羧酸二酐；丁烷四羧酸二酐等脂肪族四羧酸二酐。

又，作為二胺，可列舉出對苯二胺、間苯二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯醚、2,2'-二氨基二苯基丙烷、4,4'-二氨基二苯砜、4,4'-二氨基二苯甲酮、2,3-二氨基萘、1,3-雙(4-氨基苯氧基)苯、1,4-雙(4-氨基苯氧基)苯、4,4'-二(4-氨基苯氧基)二苯砜、2,2'-雙[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷等芳香族二胺；脂環式二胺；脂肪族二胺。

又，作為聚醯胺酸中間體的合成方法，通常，較佳為使用溶液聚合法。作為該溶液聚合法中使用的溶劑，可列舉出 N,N'-二甲基甲醯胺、N,N'-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、N-甲基己內醯胺、二甲基亞砜、四甲基脲、吡啶、二甲基砜、六甲基磷醯三胺及丁內酯等。它們可單獨使用也可以混合使用。

此時的反應溫度通常在 $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ 的範圍內，特別較佳為在 $-5\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的範圍。

進而，將聚醯胺酸中間體轉化為聚醯亞胺樹脂時，通常採用藉由加熱進行脫水閉環的方法。該加熱脫水閉環溫度為 $140\sim 400^{\circ}\text{C}$ ，較佳為可選擇 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ 的任意溫度。該脫水閉環所需的時間取決於上述反應溫度，適合為30秒 $\sim$ 10小時，較佳為5分鐘 $\sim$ 5小時。

作為該種聚醯亞胺樹脂，除聚醯亞胺樹脂粉末之外，

也可使用聚醯亞胺前驅體的 N-甲基吡咯烷酮溶液等，例如可列舉出 U-Varnish A、U-Varnish S、UIP-R、UIP-S（宇部興產股份有限公司製造）或 KAYAFLEX KPI-121（日本化藥股份有限公司製造）、Likacoat SN-20、PN-20、EN-20（新日本理化股份有限公司製造）。

本發明的負極材料中的負極活性物質和黏合劑的調配量中，負極活性物質的調配量可設為 60～97 質量％（特別為 70～95 質量％，更特別為 75～95 質量％）。又，在將後述的導電劑調配至負極材料中情況下，負極活性物質的調配量的上限，較佳是設為 96 質量％以下（94 質量％以下，特別為 93 質量％以下）。

又，上述負極材料中的黏合劑的調配量，相對於活性物質整體，較佳為 3～20 質量％（更佳為 5～15 質量％）的比例。藉由將該黏合劑的調配量設為上述範圍，能夠極大降低負極活性物質分離的危險性，又，空隙率減少絕緣膜增厚，能夠極大降低阻礙 Li 離子移動的危險性。

在使用作為活性物質的上述多晶矽顆粒和作為黏合劑的聚醯亞胺樹脂等製作負極材料的情況下，除此之外，還可添加石墨等導電劑。

在該情況下，導電劑的種類沒有特別限定，在構成的電池中，只要為不引起分解或變質的電子導電性材料即可，具體而言，可使用 Al、Ti、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag、Sn、Si 等金屬粉末或金屬纖維、或天然石墨、人造石墨、各種焦炭粉末、中間相碳、氣相成長碳纖維、瀝青基碳纖維、聚丙烯腈(PAN)基碳纖維、各種樹脂燒結體等石墨等。

又，藉由預先製作並添加水或者 N-甲基-2-吡咯烷酮等溶劑的分散物，能夠製作均勻附著、分散於多晶矽顆粒中的電極漿料，因此，這些導電劑可作為上述溶劑分散物添加。又，在上述溶劑中也可使用公知的表面活性劑作為導電劑來進行分散。又，用於導電劑的溶劑較佳為與用於黏合劑的溶劑相同。

在使用導電劑的情況下，其添加量在負極材料整體中為 0~37 質量%（進而為 1~37%），又，在向水或溶劑中調配導電劑的情況下，調配量較佳為 1~37 質量%（進而更佳為 1~20 質量%，特佳為 2~10 質量%）。

藉由將該導電劑的添加量、調配量設為上述範圍，能夠切實抑制負極材料的導電性不足、初始電阻升高。又，也不會有與導電劑量增加、電池容量降低相關的危險。

又，除上述聚醯亞胺樹脂黏合劑之外，作為黏度調節劑，也可以添加羧甲基纖維素、聚丙烯酸鈉、其他的丙烯酸系聚合物或脂肪酸酯等。

上述本發明的非水電解質二次電池用的負極材料可以例如按照如下方式形成負極。亦即，向由上述負極活性物質、導電劑、黏合劑及其它添加劑構成的負極材料中混煉適於 N-甲基吡咯烷酮或水等黏合劑溶解、分散的溶劑，形成漿料狀的合劑，並將該合劑片狀塗布於集電體。在該情況下，作為集電體，只要為銅箔、鎳箔等通常作為負極的集電體使用的材料即可，使用時對厚度、表面處理無特別限定。又，使合劑片狀成形的成形方法沒有特別限定，可使用公知的方法。

包含該種非水電解質二次電池用負極材料的負極，主要由負極活性物質構成，該負極活性物質由在充放電時體積變化與先前的矽顆粒相比大幅減小的多晶矽顆粒構成，充電前後的膜厚變化不會超過 3 倍（特別是不超過 2.5 倍）。

藉由使用採用這樣製得的負極的負極成型體，可製造非水電解質二次電池、特別是鋰離子二次電池。在該情況下，非水電解質二次電池的特徵在於使用上述負極成型體方面，其他的正極（成型體）、隔板、電解液、非水電解質等材料及電池形狀等沒有特別限定。

例如作為正極活性材料，可列舉出能夠吸附及脫離鋰離子的氧化物或硫化物等，使用它們的任意一種或兩種以上。具體而言，可列舉出 TiS_2 、 MoS_2 、 NbS_2 、 ZrS_2 、 VS_2 或 V_2O_5 、 MoO_3 及 $\text{Mg}(\text{V}_3\text{O}_8)_2$ 等不含有鋰的金屬硫化物或氧化物、或者鋰及含有鋰的鋰複合氧化物，又，還可列舉出 NbSe_2 等複合金屬、橄欖石型磷酸鐵鋰。其中，為了提高能量密度，較佳為以 Li_pMetO_2 為主體的鋰複合氧化物。又，Met 較佳是鈷、鎳、鐵及錳中的至少一種， p 通常為 $0.05 \leq p \leq 1.10$ 的範圍內的值。作為這種鋰複合氧化物的具體例，可列舉出具有層結構的 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、 $\text{Li}_q\text{Ni}_r\text{Co}_{1-r}\text{O}_2$ （其中， q 及 r 的值根據電池的充放電的狀態而不同，通常 $0 < q < 1$ ， $0.7 < r \leq 1$ ）、尖晶石結構的 LiMn_2O_4 及斜方晶 LiMnO_2 。進而，作為高電壓對應型，也可以使用 $\text{LiMet}_s\text{Mn}_{1-s}\text{O}_4$ ($0 < s < 1$) 取代尖晶石錳化合物，在該情況下的 Met 可列舉出鈦、鉻、鐵、鈷、鎳、銅及鋅等。

又，上述的鋰複合氧化物例如可藉由如下方式製備：

將鋰的碳酸鹽、硝酸鹽、氧化物或氫氧化物與過渡金屬的碳酸鹽、硝酸鹽、氧化物或氫氧化物根據所希望的組成進行粉碎混合，在氧環境中以 $600 \sim 1,000^{\circ}\text{C}$ 的範圍內的溫度進行燒結。

進而，正極活性物質也可使用有機物。若舉例，則有聚乙炔、聚吡咯、聚對苯撐、聚苯胺、聚噻吩、聚並苯、多硫化合物等。

以上的正極活性物質可與負極合材中使用的導電劑或黏合劑共同混煉，塗布於集電體，並藉由公知的方法形成正極成型體。

又，正極和負極之間使用的隔板只要相對於電解液穩定，保液性優良，則沒有特別限制，通常可列舉出聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴及它們的共聚物或聚醯胺樹脂等多孔片材或無紡布。其可以單層或者也可以多層重疊使用，也可以在表面積層金屬氧化物等陶瓷。又，也使用多孔玻璃、陶瓷等。

作為本發明中使用的非水電解質二次電池用溶劑，只要能夠作為非水電解液使用的溶劑即可，沒有特別限制。一般可列舉出碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、 γ -丁內酯等非質子性高介電常數溶劑；碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸二丙酯、二乙醚、四氫呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、1,3-二氧戊烷、環丁砜、甲基環丁砜、乙腈、丙腈、苯甲醚、乙酸甲酯等乙酸酯類或丙酸酯類等非質子性低黏度溶劑。較佳為將這些非質子性高介電常數溶劑和非質子性低黏度

溶劑以合適的混合比並用。進而，可使用使用了咪唑、鉍及吡啶型陽離子的離子液體。抗衡(counter)陰離子沒有特別限定，可列舉出 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等。離子液體可與上述的非水電解液溶劑混合使用。

在使用固體電解質及凝膠電解質作為非水電解質的情況下，可含有矽凝膠、矽聚醚凝膠、丙烯凝膠、矽丙烯凝膠、丙烯腈凝膠、聚偏二氟乙烯等作為高分子材料。又，它們可以預先聚合，也可以注液後聚合。它們可單獨使用或者作為混合物使用。

又，作為電解質鹽，例如可列舉輕金屬鹽。輕金屬鹽有鋰鹽、鈉鹽或鉀鹽等鹼金屬鹽；鎂鹽或者鈣鹽等堿土類金屬鹽；或鋁鹽等，根據目的可選擇一種或多種。例如，若為鋰鹽，可列舉 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{FSO}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $(3, 5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_3)_4\text{BLi}$ 、 LiCF_3 、 LiAlCl_4 或 $\text{C}_4\text{BO}_8\text{Li}$ ，可使用其中的任意一種或兩種以上混合使用。

非水電解液的電解質鹽的濃度，從電導率的方面考慮，較佳為 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ 。又，該電解質在溫度 25°C 下的導電率較佳為 0.01 S/cm 以上，可根據電解質鹽的種類或其濃度進行調節。

進而，也可以根據需要向非水電解液中添加各種添加劑。例如，可列舉出以提高循環壽命為目的的碳酸亞乙烯酯、甲基碳酸亞乙烯酯、乙基碳酸亞乙烯酯、4-碳酸乙烯亞

乙酯等；以防止過度充電為目的的聯苯、烷基聯苯、環己基苯、叔丁基苯、二苯醚、苯並呋喃等；或以脫酸或脫水為目的的各種碳酸化合物、各種羧酸酐、各種含氮及含硫黃化合物。

非水電解質二次電池的形狀任意，沒有特別限定。一般可列舉出層疊有沖孔成硬幣形狀的電極和隔板的硬幣型、將電極片材和隔板捲繞成螺旋狀的角型或者圓筒型等電池。

[實施例]

以下，示出實施例及比較例，對本發明更加具體地進行說明，但本發明不限於這些實施例及比較例。在下述的例子中%表示質量%，平均粒徑表示根據用雷射繞射法的粒度分佈測定中的累積體積 50%粒徑 D_{50} （或中位徑）而測定的值。

（實施例 1）

在具有由油擴散泵、機械增壓泵及油密封式旋轉真空泵構成的排氣裝置的真空腔體內部設置銅製坩堝，將含有 0.2%的鈷的金屬矽塊 20 kg 投入銅坩堝中並對腔體內進行減壓。2 小時後達到的壓力為 2×10^{-4} Pa。

繼而，藉由設置在腔體中的直進型電子槍開始溶解金屬矽塊，金屬矽塊溶解後，以輸出功率 220 kW 繼續蒸鍍 2 小時。蒸鍍中，將由不銹鋼構成的蒸鍍基板溫度控制為 800°C 。

之後，打開腔體，製得含有 1%的鈷的蒸鍍矽 2.5 kg。亦即，蒸鍍速度為 $2.5 \text{ kg}/2\text{hr}=1.25 \text{ kg/hr}$ 。又，蒸鍍膜厚為

18 mm。

將製造的蒸鍍矽使用噴射式研磨機（Hosokawa Micron 公司製造 AFG-100）以分級機轉速 7,200 rpm 進行粉碎後，藉由分級機（日清工程公司製造 TC-15）進行分級，製得由 $D_{50}=10.0 \mu\text{m}$ 的多晶矽構成的矽顆粒。

根據該多晶矽中的矽顆粒的 X 射線繞射線的半高寬，用 Scherrer 法確認晶粒尺寸為 60 nm。又，真密度為 2.312 g/cm^3 ，壓縮強度為 528 MPa。又，BET 比表面積為 $0.98 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

（實施例 2）

在實施例 1 中，使用純度 98.5% 的金屬矽塊來代替含有 0.2% 的鈷的金屬矽塊，將由不銹鋼構成的蒸鍍基板溫度控制在 1100°C ，除此之外，藉由同樣的方法製得多晶矽顆粒 2.5 kg。蒸鍍速度為 $2.5 \text{ kg}/2\text{hr}=1.25 \text{ kg/hr}$ 。

該多晶矽顆粒， $D_{50}=9.8 \mu\text{m}$ ，根據 X 射線繞射線的半高寬，用 Scherrer 法確認晶粒尺寸為 85 nm。又，真密度為 2.315 g/cm^3 ，壓縮強度為 550 MPa。又，BET 比表面積為 $0.94 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

（比較例 1）

在實施例 2 中，將蒸鍍金屬矽原料的基板的溫度設為 300°C ，除此之外，藉由同樣的方法製得多晶矽顆粒 2.5 kg。蒸鍍速度為 $2.5 \text{ kg}/2\text{hr}=1.25 \text{ kg/hr}$ 。

該多晶矽， $D_{50}=10.0 \mu\text{m}$ ，根據 X 射線繞射線的半高寬，用 Scherrer 法確認晶粒尺寸為 20 nm。又，真密度為 2.291 g/cm^3 ，壓縮強度為 388 MPa。又，BET 比表面積為 $5.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

（比較例 2）

將在比較例 1 中製得的多晶矽顆粒在氬氣環境下，於 1000°C 進行加熱處理 3 小時。

該多晶矽， $D_{50}=10.0\ \mu\text{m}$ ，根據 X 射線繞射線的半高寬，用 Scherrer 法確認晶粒尺寸為 50 nm。又，真密度為 2.318 g/cm^3 ，壓縮強度為 485 MPa。BET 比表面積為 $2.8\text{ m}^2/\text{g}$ 。因此，雖發現因熱處理導致 BET 比表面積降低，但依然顯示較高的值。

（比較例 3）

在實施例 2 中，將蒸鍍金屬矽原料的基板的溫度設為 900°C，將蒸鍍時間設為 20 分鐘，除此之外，藉由同樣的方法製得多晶矽顆粒 0.4 kg。蒸鍍速度為 $0.4\text{ kg}/20\text{ min}=1.20\text{ kg/hr}$ 。

該多晶矽顆粒， $D_{50}=10.1\ \mu\text{m}$ ，根據 X 射線繞射線的半高寬，用 Scherrer 法確認晶粒尺寸為 75 nm。又，真密度為 2.324 g/cm^3 ，壓縮強度為 400 MPa。BET 比表面積為 $2.3\text{ m}^2/\text{g}$ 。

（比較例 4）

在實施例 2 中，將蒸鍍金屬矽原料的基板的溫度設為 1000°C，將蒸鍍時間設為 4 小時，除此之外，藉由同樣的方法製得多晶矽顆粒 4.5 kg。蒸鍍速度為 $4.5\text{ kg}/4\text{ hr}=1.13\text{ kg/hr}$ 。

該多晶矽顆粒， $D_{50}=9.9\ \mu\text{m}$ ，根據 X 射線繞射線的半高寬，用 Scherrer 法確認晶粒尺寸為 180 nm。又，真密度為 2.331 g/cm^3 ，壓縮強度為 500 MPa。BET 比表面積為 $1.3\text{ m}^2/\text{g}$ 。

將藉由實施例 1、2、比較例 1-4 的製造方法製得的多

晶矽的矽晶體粒徑、真密度、壓縮強度、BET 比表面積、比電阻、 D_{50} 的結果與使矽沉積在基板上時的基板溫度及蒸鍍膜厚一併匯總示於表 1。又，多晶矽的真密度藉由使用氮氣的氣體吸附法（比重瓶）測定。又，比電阻藉由使用 4 端子的 AC 阻抗法測定。

[表 1]

	基板溫度(°c)	膜厚 (mm)	晶體 粒徑 (nm)	真密度 (g/m ³)	壓縮強 度(MPa)	BET 比 表面積 (m ² /g)	比電阻 (Ω・cm)	D ₅₀ (μm)
實施 例 1	800	18	60	2.312	528	0.98	50k	10.0
實施 例 2	1100	15	85	2.315	550	0.94	2.5M	9.8
比較 例 1	300	15	20	2.291	388	5.2	2.5M	10.0
比較 例 2	300°C(沉積時) 及 1000°C(沉積 後的加熱溫度)	—	50	2.318	485	2.8	2.5M	10.0
比較 例 3	900	1.1	75	2.324	400	2.3	2.5M	10.1
比較 例 4	1000	33	180	2.331	500	0.98	2.5M	9.9

如表 1 所示，可知將以金屬矽為原料進行蒸鍍的基板溫度控制為在 800～1100°C 的範圍內的任意溫度的實施例 1 及 2 的負極活性物質，矽的晶體粒徑在 20～100 nm 的範圍內，真密度在超過 2.250 且未滿 2.330 g/cm³ 的範圍內，壓縮強度超過 400 MPa 並小於 800 MPa，BET 比表面積在 0.1～2.0 m²/g 的範圍內，均形成滿足本發明的負極活性物質的範圍的負極活性物質。

與此相對，將基板溫度控制為未滿 300°C 的比較例 1 及 2、將蒸鍍物的膜厚設為 1.1 或者 33 mm 的比較例 3 及 4 的負極活性物質，矽晶體粒徑、真密度、壓縮強度、BET 比表

面積中至少一個以上在本發明的負極活性物質的範圍外。

又，如表 1 所示，可知若對比電阻進行比較，則實施例 1 的負極活性物質藉由摻雜有鈷，與實施例 2 的負極活性物質相比，其體積電阻降低，導電性優良。

〈對電池特性的評價〉

爲了確認藉由實施例 1 及 2、比較例 1~4 的製造方法製得的負極活性物質的有用性，如下進行電池特性的評價。

將負極活性物質 81%、作爲導電劑的人造石墨（平均粒徑 $D_{50}=3\ \mu\text{m}$ ）9%、乙炔炭黑的 N-甲基吡咯烷酮分散物（固形量 17.5%）固形量 2.5%的混合物，用 N-甲基吡咯烷酮稀釋。對其加入換算爲固形量爲 7.5%的宇部興產股份有限公司製造的聚醯亞胺樹脂（商標名：U-VarnishA、固形量 18%）作爲黏合劑，形成漿料。

使用 $50\ \mu\text{m}$ 的刮墨刀將該漿料塗布在厚度 $12\ \mu\text{m}$ 的銅箔上，在 200°C 下乾燥 2 小時後，藉由 60°C 的輥壓機加壓成形爲電極，最後，以 $2\ \text{cm}^2$ 沖孔，形成負極成型體。

對製得的負極成型體，對極使用鋰箔，使用將雙（三氟甲烷磺醯）亞胺鋰以 $1\ \text{mol/L}$ 的濃度溶解於碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯的 1/1（體積比）混合液中而成的非水電解質溶液作爲非水電解質，在隔板上分別製作 4 個使用厚度 $30\ \mu\text{m}$ 的聚乙烯制微多孔膜的評價用鋰離子二次電池。

將這樣製作的鋰離子二次電池在室溫下老化一晚，對其中兩個進行解體，進行負極的厚度測定，算出基於電解液膨潤狀態下的初始重量的電極密度。又，不包含因電解液及充電導致的鋰增加量。

又，對兩個使用二次電池充放電試驗裝置（Nagano 股份有限公司製造），以 0.15c 的恒定電流進行充電直至測試電池的電壓達到 0 V，達到 0 V 後，減小電流進行充電以將電池電壓保持在 0 V。之後，在電流值低於 0.02c 的時刻結束充電，計算出充電容量。又，c 為對負極的理論容量進行 1 小時充電的電流值。

充電結束後，將這些評價用鋰離子二次電池進行解體，測定負極的厚度。同樣地，由計算出的厚度計算出電極密度，求出充電時的每單位體積充電容量。將其結果示於表 2。

[表 2]

	基板溫度(°C)	老化後電極密度(g/cm ³)	體積變化倍率	充電後電極密度(g/cm ³)	充電容量(mAh/cc)
實施例 1	800	1.19	2.1	0.57	2166
實施例 2	1100	1.21	2.2	0.55	2090
比較例 1	300	1.19	3.6	0.33	1254
比較例 2	300°C（沉積時） 及 1000°C（沉積後的加熱溫度）	1.18	3.1	0.38	1444
比較例 3	900	1.20	3.5	0.34	1292
比較例 4	1000	1.21	3.1	0.39	1482

如表 2 所示，可知在使用將基板溫度控制為 800～1100°C 的範圍內的任意溫度、晶體粒徑、真密度、壓縮強度、BET 比表面積均在本發明的負極活性物質的範圍內的實施例 1 及 2 的負極活性物質的負極成型體中，老化後的電極密度、體積變化倍率、充電後電極密度均成為優良的值，充電容量也高於 1500 mAh/cc，充放電容量優良。

與此相對，可知，由於為無定形狀，因此不能觀察晶體粒徑，在使用真密度小的比較例 1 的負極活性物質的情況

下，由於 BET 比表面積大，黏合劑量不足，因此，體積膨脹大，又，使用晶體粒徑超過 100 nm 的比較例 4 的負極活性物質的負極材料也與比較例 1 同樣，體積膨脹激烈，因此，每單位體積的電池容量沒有增加。

又，本發明不限定於上述實施方式。上述實施方式為示例，具有與本發明的權利申請範圍所記載的技術思想實質上相同的構成，並發揮相同左右效果的所有發明均包含在本發明的技術範圍內。

【符號說明】

無

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

【序列表】

無

申請專利範圍

1. 一種非水電解質二次電池用負極活性物質的製造方法，是使用非水電解質的二次電池用的負極活性物質的製造方法，其特徵在於包含：

藉由將金屬矽作為原料的電子束蒸鍍法，在將溫度控制為 $800\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 的基板上，以超過 1 kg/hr 的蒸鍍速度，在蒸鍍膜厚為 $2\sim 30\text{ mm}$ 的範圍內沉積矽的步驟；及，

將該沉積的矽粉碎、分級，製得前述負極活性物質的步驟。

2. 如請求項 1 所述的非水電解質二次電池用負極活性物質的製造方法，其中，在以前述金屬矽為原料，使矽蒸鍍於前述基板上時，向前述沉積的矽中摻雜選自硼、鋁、磷、鈦、釩、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、銻、砷、錫、鉭、鎢中的一種或兩種以上摻雜劑。

3. 如請求項 1 所述的非水電解質二次電池用負極活性物質的製造方法，其中，前述粉碎、分級，按照前述非水電解質二次電池用負極活性物質的粒徑以由雷射繞射散射式粒度分佈測定法測得的體積平均值 D_{50} 為 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上且 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下的方式進行。

4. 如請求項 2 所述的非水電解質二次電池用負極活性物質的製造方法，其中，前述粉碎、分級，按照前述非水電解質二次電池用負極活性物質的粒徑以由雷射繞射散射式粒度分佈測定法測得的體積平均值 D_{50} 為 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上且 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下的方式進行。

5. 如請求項 1 所述的非水電解質二次電池用負極活性物

質的製造方法，其中，前述基板使用由在矽沉積時不與矽合金化的材料構成的基板。

6. 如請求項 2 所述的非水電解質二次電池用負極活性物質的製造方法，其中，前述基板使用由在矽沉積時不與矽合金化的材料構成的基板。

7. 如請求項 3 所述的非水電解質二次電池用負極活性物質的製造方法，其中，前述基板使用由在矽沉積時不與矽合金化的材料構成的基板。

8. 如請求項 4 所述的非水電解質二次電池用負極活性物質的製造方法，其中，前述基板使用由在矽沉積時不與矽合金化的材料構成的基板。

9. 一種非水電解質二次電池用負極活性物質，其特徵在於：

藉由請求項 1～8 中任一項所述的非水電解質二次電池用負極活性物質的製造方法而製造出來。

10. 如請求項 9 所述的非水電解質二次電池用負極活性物質，其中，由真密度高於 2.250 g/cm^3 且未滿 2.330 g/cm^3 、BET 比表面積 $0.1 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、顆粒的壓縮強度超過 400 MPa 且小於 800 MPa 的多晶矽構成；

該多結晶中的矽顆粒，在 X 射線繞射圖譜的分析中，其晶體粒徑根據屬於 $2\theta=28.4^\circ$ 附近的 Si(111) 的繞射線的半高寬，用謝樂法 (Scherrer 法) 求得的值，在 20 nm 以上且 100 nm 以下。

11. 一種非水電解質二次電池用負極材料，是使用非水電解質的二次電池用的負極材料，其特徵在於：

至少由請求項 10 所述的非水電解質二次電池用負極活性物質構成。

12. 如請求項 11 所述的非水電解質二次電池用負極材料，其中，還含有黏合劑。

13. 如請求項 12 所述的非水電解質二次電池用負極材料，其中，前述黏合劑為聚醯亞胺樹脂。

14. 如請求項 12 所述的非水電解質二次電池用負極材料，其中，還包含導電劑，前述非水電解質二次電池用負極活性物質相對於前述非水電解質二次電池用負極材料的比例為 60～97 質量%，前述黏合劑的比例為 3～20 質量%，前述導電劑的比例為 0～37 質量%。

15. 如請求項 14 所述的非水電解質二次電池用負極材料，其中，前述導電劑是由水或向溶劑中分散有導電物質而成的分散液構成，前述導電物質的比例相對於前述非水電解質二次電池用負極材料為 1～37 質量%。

16. 一種非水電解質二次電池用負極，是包含請求項 11 所述的非水電解質二次電池用負極材料的負極，其特徵在於：
充電前後的膜厚變化不超過 3 倍。

17. 一種非水電解質二次電池，其特徵在於：

至少由使用請求項 16 所述的非水電解質二次電池用負極的負極成型體、正極成型體、隔板及非水電解質構成。

18. 如請求項 17 所述的非水電解質二次電池，其中，前述非水電解質二次電池為鋰離子二次電池。