

發明專利說明書

200415815

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92133223

※申請日期：92年11月26日

※IPC分類：H01M 4/02

壹、發明名稱：

(中) 非水電解質蓄電池負極材料及其製造方法，以及鋰離子蓄電池

(外) 非水電解質二次電池負極材及びその製造方法並びにリチウムイオン二次電池

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 信越化學工業股份有限公司

(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川千尋

(英)

地址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 5 人)

1. 姓名：(中) 福岡宏文

(英) FUKUOKA, HIROFUMI

地址：(中) 日本國群馬縣碓氷郡松井田町大字人見一〇〇

(英)

2. 姓名：(中) 荒又幹夫

(英) ARAMATA, MIKIO

地址：(中) 日本國群馬縣碓氷郡松井田町大字人見一〇〇

(英)

3. 姓名：(中) 宮脇悟

(英) MIYAWAKI, SATORU

地址：(中) 日本國群馬縣碓氷郡松井田町大字人見一〇〇

(英)

4. 姓名：(中) 上野進

(英) UENO, SUSUMU

地 址：(中) 日本國福井縣武生市北府二一一一五
(英) _____

5. 姓 名：(中) 梶井一磨

(英) MOMII, KAZUMA

地 址：(中) 日本國群馬縣碓氷郡松井田町大字人見一一一〇
(英) _____

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 _____ ； 2002/11/26 ； 2002-342624 有主張優先權

地 址：(中) 日本國福井縣武生市北府二一一一五
(英) _____

5. 姓 名：(中) 梶井一磨

(英) MOMII, KAZUMA

地 址：(中) 日本國群馬縣碓氷郡松井田町大字人見一一一〇
(英) _____

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 _____ ； 2002/11/26 ； 2002-342624 有主張優先權

(1)

玖、發明說明**【發明所屬之技術領域】**

本發明係有關，做為鋰離子蓄電池用負極活性物質使用之際，具有高充放電容量及良好循環性特性之非水電解質蓄電池負極材料，及其製造方法，以及鋰離子蓄電池者。

【先前技術】

近年來，隨著攜帶型電子機器、通信機器等之蓬勃發展，從經濟性與機器之小型化、輕量化的觀點而言，強烈期待著高能量密度之蓄電池的出現；已往，此種蓄電池之高容量化對策有，例如負極材料中使用 V、Si、B、Zr、Sn 等之氧化物及此等之複合氧化物的方法（特開平 5-174818 號公報、特開平 6-60867 號公報其他），以熔融急冷之金屬氧化物做為負極材料使用的方法（特開平 10-294112 號公報）、負極材料中使用氧化矽之方法（專利第 2997741 號公報），負極材料中使用 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 及 $\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ 之方法（特開平 11-102705 號公報）等等；又，為授與負極材料導電性，將 SiO 與石墨經機械熔合後，施行碳化處理之方法（特開 2000-243396 號公報），在矽粒子表面上，藉由化學蒸著法將碳層被覆之方法（特開 2000-215887 號公報），在氧化矽粒子表面上，藉由化學蒸著法將碳層被覆之方法（特開 2000-42806 號公報）等等。

不過，上述先前之方法，雖可增加充放電容量、提高

(2)

能量密度，但循環性不充分，未能充分滿足市場之要求特性；並非必須完全滿足，但期待能更提高能量密度。

尤其是，專利第 2997741 號公報上記載，以氧化矽做為鋰離子蓄電池之負極材料使用，可得高容量之電極；本發明的工作同仁觀察到，尙未初次充放電時之不可逆容量很大，但是循環性達不到實用之水準，還有改良的空間；又，授與負極材料導電性之技術，特開 2000-243396 號公報上亦有記載，為使固體與固體熔融黏著，卻不能形成均勻之碳被膜，以致有導電性不充分的問題存在；在特開 2000-215887 號公報的方法中，可以形成均勻之碳被膜，由於使用 Si 為負極材料之故，鋰離子之吸、解吸時的膨脹・收縮過大，結果在實用上不能勝任，為防止循環性下降，不得不限制充電量；在特開 2002-42806 號公報之方法中，微細之矽晶體的析出，使碳被覆之結構及與基材之熔合不完全，雖確定能提高循環性，但充放電之循環數增加時，容量會慢慢降低，到一定次數後會有急速下降之現象，有還不能充分做為蓄電池使用之問題存在。

[專利文獻 1]特開平 5-174818 號公報

[專利文獻 2]特開平 6-60867 號公報

[專利文獻 3]特開平 10-294112 號公報

[專利文獻 4]專利第 2997741 號公報

[專利文獻 5]特開平 11-102705 號公報

[專利文獻 6]特開 2000-243396 號公報

[專利文獻 7]特開 2000-215887 號公報

(3)

[專利文獻 8]特開 2002-42806 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之課題)

本發明有鑑於上述各項問題，以提供可以製造循環性更高之鋰離子蓄電池負極的非水電解質蓄電池負極材料及其製造方法，以及鋰離子蓄電池為目的。

(課題之解決手段)

本發明之工作同仁，為達成上述之目的，尤其是針對以單位體積相當之理論容量大的 Si、Si 與 SiO₂ 之複分散元件，及一般式 SiO_x (1.0≤x<1.6) 所表示之氫化矽為基底金屬之課題，經深入探討，不斷嚐試之結果研發出比上述先前技術，且有更高循環性的非水電解質蓄電池負極材料。

即是說，開發大充放電容量之電極材料非常的重要，到處都在進行研究開發；對做為鋰離子蓄電池用負極活性物質之矽，及一般式 SiO_x (1.0≤x<1.6) 所表示的氧化矽所具有之大容量，雖然大感興趣，但是重覆充放電時之劣化亦大，即是說，有循環性不佳之問題；此循環性之改善方法，特開 2000-215887 號公報上，有在矽粉末中施以化學蒸著處理之方法的記載，與先前著相比較，確定能格外的提升其性能，但是還沒有達到市場之要求特性。

本發明之工作同仁，針對上述循環性劣化之原因進行

(4)

調查・檢討；結果發現循環性劣化，是由於包藏・釋放鋰離子之際，負極材料的膨脹・收縮所引發者；確認破壞負極材料，使電極之導電性下降係主要原因；本發明之工作同仁，針對防止負極材料之破壞所引起的導電性下降進行檢討，結果發現以有機矽系表面處理劑處理矽、矽與二氧化矽之複合分散元件或一般式 SiO_x ($1.0 \leq x < 1.6$) 所表示之氧化矽，更以導電性被膜被覆於此處理物，可以獲得防止破壞負極材料之強勁拘束力、與導電性；結果研發出循環性不會劣化之鋰離子蓄電池。

因此，本發明提供下述之非水電解質蓄電池負極材料及其製造方法，以及鋰離子蓄電池。

(1) 一種非水電解質蓄電池負極材料，其特徵為，以導電性被膜被覆於，含有以有機矽系表面處理劑處理能包藏・釋放鋰離子之材料後的處理物之負極活性物質材料表面者。

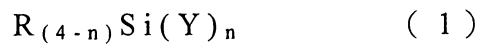
(2) 如(1)記載之非水電解質蓄電池負極材料，其中能包藏・釋放鋰離子之材料為，矽、矽與二氧化矽之複合分散元件、一般式 SiO_x ($1.0 \leq x < 1.6$) 所表示之氧化矽、或此等之混合物者。

(3) 如(1)或(2)記載之非水電解質蓄電池負極材料，其中有機矽系表面處理劑為，選自矽烷交聯劑，其(部份)水解縮合物、矽烷化劑、矽樹脂之一種或兩種以上者。

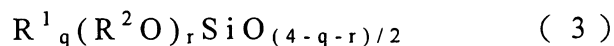
(4) 如(3)記載之非水電解質蓄電池負極材料，其

(5)

中有機矽系表面處理劑為，選自下述一般式(1)所示之矽烷交聯劑或其(部份)水解縮合物、下述一般式(2)所示之矽烷(基)化劑、下述一般式(3)所示之矽樹脂的一種或兩種以上者



(其中，R 為一價之有機基；Y 為水解性基或羥基；n 為 1~4 之整數；p 為 1~3 之整數；L 為 2~4 之整數；m 為 1~3 之整數。)



(其中，R¹ 為氫原子或碳原子數 1~10 之取代或者非取代之一價烴基；R² 為氫原子或碳原子數 1~6 之取代或者非取代之一價烴基；q、r 分別為，滿足 0 ≤ q ≤ 2.5、0.01 ≤ r ≤ 3.0、0.5 ≤ q+r ≤ 3 各式之 0 或正數。)

(5) 如(1)~(4)之任一項記載的非水電解質蓄電池負極材料，其中導電性被膜為碳被膜者。

(6) 如(5)記載之非水電解質蓄電池負極材料，其中被覆碳量，對負極活性物質材料，為 5~70 重量%者。

(7) 一種非水電解質蓄電池負極材料之製造方法，其特徵為，將含有以有機矽系表面處理劑處理能包藏·釋

(6)

放鋰離子之材料後的處理物之負極活性物質材料，在至少含有有機物氣體或蒸氣之大氣下，於 500~1400℃ 之溫度範圍進行熱處理。

(8) 如(7)記載之非水電解質蓄電池負極材料的製造方法，其中有機物氣體或蒸氣為，在非氧化性氣體大氣下、500~1400℃ 之溫度範圍，熱裂解生成石墨者。

(9) 一種鋰離子蓄電池，其特徵為，以(1)~(6)任一項記載之非水電解質蓄電池負極材料，做為負極活性物質者。

(發明之實施形態)

對本發明更詳細說明如下。

本發明中，能包藏・釋放鋰離子之材料，除 Si、矽(Si) 與二氧化矽(SiO₂) 之複合分散元件、SiO_x (1.0≤x<1.6) 之金屬矽、矽之低級氧化物(所謂氧化矽)等之矽系物質以外，有下述式：



所表示之不含矽的金屬氧化物。

(式中，M 為至少一種選自 Ge、Sn、Pb、Bi、Sb、Zn、In、Mg 者；a 為 0.1~4 之正數。)

或者，下述式：

(7)



所表示之（含矽者亦可）鋰複合氧化物。

（式中，M 為至少一種選自 Ge、Sn、Pb、Bi、Sb、Zn、In、Mg、Si 者；b 為 0.1~4 之正數；c 為 0.1~8 之正數。）

具體的有，GeO、GeO₂、SnO、SnO₂、Sn₂O₃、Bi₂O₃、Bi₂O₅、Sb₂O₃、Sb₂O₄、Sb₂O₅、ZnO、In₂O、InO、In₂O₃、MgO、Li₂SiO₃、Li₄SiO₄、Li₂Si₃O₇、Li₂Si₂O₅、Li₈SiO₆、Li₆Si₂O₇、Li₄Ge₉O₇、Li₄Ge₉O₂、Li₅Ge₈O₁₉、Li₄Ge₅O₁₂、Li₅Ge₂O₇、Li₄GeO₄、Li₂Ge₇O₁₅、Li₂GeO₃、Li₁Ge₂₄O₉、Li₂SnO₃、Li₈SnO₆、Li₂PbO₃、Li₇SbO₅、LiSbO₃、Li₃SbO₄、Li₃BiO₅、Li₆BiO₆、LiBiO₂、Li₄Bi₆O₁₁、Li₆ZnO₄、Li₄ZnO₃、Li₂ZnO₂、LiInO₂、Li₃InO₃，或此等之非量論化合物等等，尤其是使用理論充放電容量大之 Si（金屬矽）及氧化矽時，本發明更具效果。

此情況下，對於 Si 及氧化矽之物性，沒有特別的限
制；平均粒子徑為 0.01~50μm，以 0.1~10 秒特別理想；
還有，Si（金屬矽）也能以，例如平均粒子徑 1~500nm，
以 2~200nm 更佳，之微晶體，分散於結晶性或非晶質的
SiO₂（二氧化矽）等矽系化合物之結構的平均粒子徑
0.01~50μm，以 0.1~10μm 尤佳，之複合分散元件的型態
；平均粒子徑小於 0.01μm 時，受表面氧化之影響而純度
下降，做為鋰離子蓄電池負極材料使用時，充放電容量降

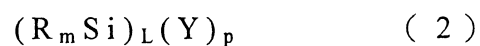
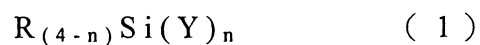
(8)

低、體積密度下降、單位體積相當之充放電容量減少；相反的，大於 $50\mu\text{m}$ 時，在化學蒸著處理中，石墨之析出量減少，結果，做為鋰離子蓄電池負極材料使用時，循環性能恐會降低。

還有，平均粒子徑可用雷射衍射法測定粒度分佈，以重量平均粒子徑表示。

另一方面，如本發明之特徵，對處理能包藏・釋放鋰離子之材料的有機矽系表面處理劑之種類，沒有特別的限製；可以使用一種或兩種以上選自一般矽烷交聯劑、其（部份）水解縮合物、矽烷（基）化劑、矽樹脂者；還有，所謂（部份）水解縮合物，係指可為矽烷交聯劑之部份水解縮合物、及全部經水解縮合之矽烷交聯劑的水解縮合物之意。

此情況，矽烷交聯劑以下述一般式（1）表示，矽烷（基）化劑以下述一般式（2）表示。



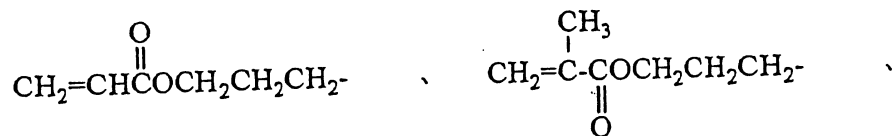
（式中，R 為一價之有機基；Y 為水解基或羥基；n 為 1~4 之整數；p 為 1~3 之整數；L 為 2~4 之整數；m 為 1~3 之整數。）

此處，R 為碳原子 1~12，特別是 1~10，之烷基、環烷基、鏈烯基、芳基、芳烷基等之非取代一價烴基、此等

(9)

基之一部份或全部的氫原子被鹵原子（氯、氟、溴原子等）、氰基、羥基、乙烯基等羥基烷烯基、聚環氧乙烷基等聚環氧烷基、（甲基）丙烯基、（甲基）丙烯氧基、丙烯醯基、（甲基）丙烯醯基、巯基、胺基、醯胺基、脲基、環氧基等官能基取代之取代一價烴基、此等非取代或取代一價烴基中有氧原子、NH基、NCH₃基、NC₆H₅基、C₆H₅NH-基、H₂NCH₂CH₂NH-基等介入之基等等。

R之具體例有CH₃-、CH₃CH₂-、CH₃CH₂CH₂-等之烷基；CH₂=CH-、CH₂CH=CH₂-、CH₂=C(CH₃)等之烯基；C₆H₅-等之芳基；ClCH₂-、ClCH₂CH₂CH₂-、CF₃CH₂CH₂-、CNCH₂CH₂-、CH₃-(CH₂CH₂O)₅-CH₂CH₂CH₂-、CH₂(O)CHCH₂OCH₂CH₂CH₂-[其中，CH₂(O)CHCH₂為環氧丙基，或稱縮水甘油基]、CH₂=CHCOOCH₂-、



HSCH₂CH₂CH₂-、NH₂CH₂CH₂CH₂-、

NH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂-、NH₂CONHCH₂CH₂CH₂-等等

；較適合之R有，γ-縮水甘油基丙氧基、β-(3,4-環氧基環己基)乙基、γ-胺基丙基、γ-氰基丙基、γ-丙烯氧基丙基、γ-(甲基)丙烯氰基丙基、γ-脲基丙基等等。

Y之水解基有，-OCH₃、-OCH₂CH₃等之烷氧基；-

(10)

NH_2 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}=\text{}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 等之胺基； $-\text{Cl}$ 、 $-\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 等之氧敏樂基； $-\text{ON}(\text{CH}_3)_2$ 等之胺氧基； $-\text{OCOCH}_3$ 等之羧基； $-\text{OC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 等之烯氧基； $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{COOCH}_3$ 等等；此等可為相同之基或相異之基；較適合的 Y 有，甲氧基、乙氧基等之烷氧基；異丙烯氧基等之(烷)烯氧基；醯胺殘基($-\text{NH}-$)；非取代或取代之乙醯胺殘基、尿素殘基、胺基甲酸酯殘基、磺胺酯殘基、羥基等等。

S 為 1~3 之整數，以 2 或 3 較為適合，以 3 最為理想；n 為 1~4 之整數，以 3 或 4 較為適合。

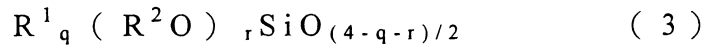
矽烷交聯劑，具體的有，甲基三甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、甲基乙氧基二甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、 γ -氰基丙基三甲氧基矽烷、N- β -(胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -(甲基)丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -脲基丙基三甲氧基矽烷等等；矽烷交聯劑，可單獨或兩種以上混合使用；也可以使用其水解縮合物及/或其部份水解縮合物。

又，一般式(2)之矽烷化劑的具體例有，六甲基二矽氮烷、二乙烯基四甲基二矽氮烷、四乙烯基二甲基二矽氮烷、八甲基三矽氮烷等之有機矽氮烷；N,O-雙(三甲基甲矽烷基)胺基甲酸酯、N,O-雙(三甲基甲矽烷基)磺胺酯、N,O-雙(三甲基甲矽烷基)三氯乙醯胺、N,N'-雙(

(11)

三甲基甲矽烷基) 尿素等等。

又，也可以使用矽樹脂[即，直鏈狀、環狀、支鏈狀或三維網狀結構之一分中至少含有一個，以 2 個以上較適合，之 (OR²) 基 (R² 與後述之 R² 相同) 的有機聚矽氧烷]，做為有機矽系表面處理劑，此時有下述一般式 (3) 之化合物



(式中，R¹ 為氫原子或碳原子數 1~10 之取代或者非取代的一價烴基；R² 為氫原子或碳原子數 1~6 之取代或者非取代的一價烴基；q、r 分別為，滿足 0≤q≤2.5、0.01≤r≤3、0.5≤q+r≤3 各式之 0 或正數。)

此處，R¹、R² 之一價烴基有，烷基、芳基、(烷) 烯基等等，以 R 所示者中，可為碳原子數 1~10 或 1~6 者；R¹ 以使用甲基、乙基、乙烯基、苯基、R² 以使用氫原子、甲基、乙基、異丙基較為適合；q 為 0≤q≤2，以 0.3≤q<1.5 特別理想；r 為 0.1≤r≤2，以 0.3≤r<1.2 特別理想；又，q+r 為 0.5≤q+r≤2.1，以 0.8≤q+r≤1.8 特別理想。

有機矽系表面處理劑之量，沒有特別的限制；對做為基底金屬之能包藏・釋放鋰離子的材料 100 重量份，以 0.01~20 重量%較為適宜；但，此量依所使用矽烷交聯劑之種類、與做為基底金屬之能包藏・釋放鋰離子的材料比表面積而定；以所使用矽烷交聯劑之分子量小時，增加使

(12)

用量；能包藏・釋放鋰離子之材料的比表面積大時，提高其使用量為佳。

以有機矽系表面處理劑處理能包藏・釋放鋰離子之材料的處理方法，沒有特別的限制；例如，使用矽烷交聯劑時，預先使矽烷交聯劑稀釋成水溶液，將能包藏・釋放鋰離子之材料加入其水溶液中混合，其後，經過濾、乾燥之方法；此時，為促進矽烷交聯劑之水解，可隨意加入適當量之如， CH_3COOH 、 NH_3 、四異丙氧基鈦、二丁基錫二（十二）酸酯、二辛酸錫等促進水解催化劑；又，亦可使用預先調製矽烷交聯劑較濃之水溶液，將此水溶液加入甲醇等有機溶媒中調製成處理液，以能包藏・釋放鋰離子之材料加入此處理液中混合，其後經過濾、乾燥之方法。

本發明之非水電解質蓄電池負極材料係，以導電性被膜被覆於，含有以有機矽系表面處理劑處理能包藏・釋放鋰離子之材料後的處理物之負極活性物質材料表面者；導電性被膜，以在構成之電池中，不發生分解、變質之導電性材料為佳，具體的有，Al、Ti、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag、Sn等之金屬膜、碳被膜等等；其中以易於被覆處理、高導電率之碳被膜，較為適用。

此情況，對形成導電性被覆之方法，沒有特別的限制；可以使用電鍍法、機械熔合法、化學蒸著法等等，從形成均勻之導電性被膜的觀點而言，化學蒸著法極為優異，甚適合於使用。

又，施行導電性被覆處理之基底金屬（負極活性物質

(13)

材料)，可以單獨使用以有機矽系表面處理劑處理能包藏·釋放鋰離子之材料後的處理物，亦可使用為更提高導電性之導電材料（例如石墨粉末），與以有機矽系表面處理劑處理能包藏·釋放鋰離子之材料後的處理物之混合物。

其次，就本發明之鋰離子之蓄電池負極材料的製造方法，說明如下。

本發明之鋰離子蓄電池負極材料，係採用將含有以有機矽系表面處理劑處理上述能包藏·釋放鋰離子之材料後的處理物之負極活性物質材料表面，在至少含有有機物氣體或蒸氣之大氣下、500~1400℃之溫度範圍，以700~1300℃更佳，經熱處理而得之較適當的方法；熱處理溫度低於500℃時，例如不能形成導電性碳被膜，必須施行長時間之熱處理，沒有效率可言，相反的，高於1400℃時，由於化學蒸著處理，可能引起粒子之間的熔融黏著、凝聚，在凝聚面上不能形成導電性被膜，使用鋰離子蓄電池負極材料時，恐會有循環性能下降之情形；尤其是以矽做為基底金屬時，由於接近矽之融點的溫度，會使矽熔融、恐難以進行粒子表面之導電性被膜的被覆處理。

本發明中，用以做為產生有機物氣體之原料的有機物，尤其是，在非酸性氣體之大氣下，以上述熱處理之溫度熱裂解而生成碳（石墨）者有，甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丁烷、丁烯、戊烷、異戊烷、己烷等之烴的單獨或混合物；苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、乙基苯、二苯基甲烷、萘、苯酚、甲酚、硝基苯、氯苯、茚、香豆酮、吡

(14)

啉、蒽、菲等之 1 環至 3 環的芳香族烴或此等之混合物等等；又，焦油蒸餾步驟所得之氣體輕油、染酚油、蒽油、石腦油分解焦油亦可以單獨或混合使用。

此等能包藏·釋放鋰離子之材料，與有機物氣體之熱處理，在非氧化性氣體之大氣下，以使用具有加熱機構之反應裝置為佳，對此沒有特別之限制，可用連續法或分批法處理，具體的有流動層反應爐、回轉爐、直立型移動層反應爐、隧道爐、間歇爐等等，可因應其目的，適當選擇。

又，施行此學蒸著處理之原料，有單獨使用以有機矽系表面處理劑處理能包藏·釋放鋰離子之材料的處理物、或者使用在以有機矽系表面處理劑處理包藏·釋放鋰離子之材料的處理物中，添加石墨之混合物等等；此處，添加石墨之理由為更提高其導電性。

本發明之被覆碳量，對基底金屬（即，單獨為上述以有機矽系表面處理劑處理能包藏·釋放鋰離子之材料的處理物，或為該處理物與上述導電性材料之混合物所成負極活性物質材料的總量）為 5~70 重量%，以 10~50 重量%特別理想；被覆碳量低於 5 重量%時，不能顯現提升導電性之效果，用為鋰離子蓄電池負極材料時，無循環性並不充足；相反的，超過 70 重量%時，碳之比率過多，用為鋰離子蓄電池負極材料時，恐會使負極容量降低。

使用以本發明所得之非水電解質蓄電池負極材料，可以製造鋰離子蓄電池。

(15)

此情況，所得鋰離子蓄電池，具有使用上述負極材料之特徵，其他之正極、負極、電解質、分離器等之材料及電池形狀等；並無任何限制；例如使用 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_2O_6 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 等之過度金屬氧化物及硫屬化合物等為正極活性物質；例如使用過氯酸鋰等之含鋰鹽非水溶液為電解質；使用單質或兩種以上組合之丙烯酸酯、乙烯碳酸酯、二甲氧苯乙烯、 γ -丁內酯、2-甲基四氫呋喃等為非水溶媒；又，亦可使用除此以外之各種非水系電解質、固體電解質。

還有，以上述之鋰離子蓄電池負極材料，製作負極時，可以在鋰離子蓄電池負極材料中添加石墨等導電劑；此情況下，對導電劑之種類也沒有特別的限制；構成之電池以使用不發生分解、變質之電子傳導性材料為佳，具體的可以使用，Al、Ti、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag、Sn、Si 等之金屬粉末、金屬纖維；或天然石墨、人造石墨、各種焦炭粉末、中間相碳、氣相生長碳纖維、瀝青系碳纖維、聚丙烯腈（PAN）系碳纖維、各種樹脂之燒成體等之石墨。

【實施方式】

（實施例）

以實施例及比較例，具體的說明本發明如下；本發明對下述之實施例沒有任何限制；還有，下述例中之%均為重量%。

(16)

(實施例 1)

首先，將做為矽烷交聯劑之乙烯基三甲氧基矽烷（信越化學工業股份有限公司製，商品名為 KBM-1003）100 重量份溶解於 100 重量份之甲醇溶液，調製成 50 重量%之甲醇溶液；更將此 50 重量%甲醇溶液 200 重量份，加入純水 100 重量份中溶解，調製成水溶液；其次，將此水溶液 1 重量份，溶解於甲醇 100 重量份後，調製成處理液；在此處理液 100 重量份中，添加 100 重量份之平均粒子徑為 $3.5\mu\text{m}$ 、BET 比表面積為 $4\text{m}^2/\text{g}$ 的陶瓷級用金屬矽粉末，施行 1 小時之機械攪拌，充分混合後，將此漿狀物過濾、乾燥，即得以矽烷交聯劑處理之金屬矽粉末；其次使用旋轉窯爐，將此金屬矽粉末置於 Ar/CH_4 氣體之大氣中，在 1200°C 施行化學蒸著處理，即製得非水電解質蓄電池負極材料；所得黑色粉末為，平均粒子徑 = 4.2nm 、BET 比表面積 = $15.2\text{m}^2/\text{g}$ 、石墨被覆量 = 22 重量%之導電性粉末者。

(電池評估)

其次以下述之方法，進行對使用所得導電性粉末做為負極活性物質之電池的評估。

首先，在所得導電性粉末中，加入人造石墨（平均粒子徑為 $5\mu\text{m}$ ），至碳之比率可達 40 重量%，即製得混合物；於此混合物中，加入聚偏氟乙烯 10 重量%，更加入 N-甲基吡咯烷酮，調成漿狀物；將此漿狀物塗佈於厚度 $20\mu\text{m}$ 之銅箔上，於 120°C 下乾燥 1 小時後，以輥壓機加壓

(17)

成型為電極，最後鑽孔 20mm \varnothing ，即得負極。

為進行所得負極之充放電特性的評估，對極使用鋁箔；使用將非水電解質之六氟化鋰溶解於乙烯碳酸酯與 1,2-二甲氧基乙烷之 1/1（體積比）混合液，調成 1 莫耳/L 之濃度的非水電解質溶液；分離器使用厚度 30 μ m 之聚乙烯製微多孔性薄膜，製作成評估用鋰離子蓄電池。

製成之鋰離子蓄電池，在室溫下放置一夜後，使用蓄電池充放電試驗裝置（納加諾股份有限公司製），以 1mA 之定電流進行充電，至試驗電池之電壓達 0V 為止；達到 0V 後，電池電壓以保持在 0V 之狀況，進行減少電流之充電；然後，當電水流值減至 20 μ A 時，充電完成；放電係在 1mA 之定電流下進行，當電池電壓增至 1.8V 時，放電完成，求出放電容量。

以上之充放電試驗重覆操作，進行評估用鋰離子蓄電池之 50 循環後的充放電試驗；其結果為，初次充電容量：1386mAh/g、初次放電容量：1275mAh/g、初次充放電效率：90%、第 50 循環之放電容量：1020mAh/g、50 循環後之循環維持率：80%之高容量，確認為初次充放電效率及循環性優異之鋰離子蓄電池。

（實施例 2）

除使用平均粒子徑 = 1.1 μ m、BET 比表面積 = 10.3m²/g 之一般式 SiO_x（x=1.02）所示氧化矽粉末做為基底金屬以外，其他都和實施例 1 同樣的方法，製得非水電解質蓄電

(18)

池負極材料；所得非水電解質蓄電池負極材料為，平均粒子徑 = $1.5\mu\text{m}$ 、BET 比表面積 = $20.3\text{m}^2/\text{g}$ ，石墨被覆量 = 24 重量 % 之導電性粉末者。

使用此導電性粉末，以與實施例 1 相同的方法，製成試驗用電池，進行同樣的電池評估，其結果為，初次充電容量：975mAh/g、初次放電容量：780 mAh/g、初次充放電效率：80%、第 50 循環之放電容量：773 mAh/g、50 循環後之循環維持率：99%；與實施例 1 相比較，為容量不佳，循環性極為優異之鋰離子蓄電池。

(實施例 3)

除使用 γ - (甲基) 丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷 (信越化學工業股份有限公司製，商品名為 KBM-503) 做為矽烷交聯劑以外，其他都和實施例 1 同樣的方法，製得非水電解質蓄電池負極材料；所得非水電解質蓄電池負極材料為，平均粒子徑 = $4.4\mu\text{m}$ 、BET 比表面積 = $14.3\text{m}^2/\text{g}$ 、石墨被覆量 = 27 重量 % 之導電性粉末者。

使用此導電性粉末，以與實施例 1 相同的方法，製成試驗用電池，進行同樣的電池評估；其結果為，初次充電容量：1312 mAh/g、初次放電容量：1194 mAh/g、初次充放電效率：91%、第 50 循環之放電容量：1015 mAh/g、50 循環後之循環維持率：85%，為高容量、高循環性之鋰離子蓄電池。

(19)

(實施例 4)

除使用六甲基二矽氮烷之 5% 己烷溶液，做為表面處理劑以外，其他都和實施例 1 同樣的方法，製得非水電解質蓄電池負極材料；所得非水電解質蓄電池負極材料為，平均粒子徑 = $3.7\mu\text{m}$ 、BET 比表面積 = $14.8\text{m}^2/\text{g}$ 、石墨被覆量 = 23 重量 % 之導電性粉末者。

使用此導電性粉末，以與實施例 1 相同的方法，製成試驗用電池，進行同樣的電池評估；其結果為，初次充電容量：1371 mAh/g、初次放電容量：1233 mAh/g、初次充放電效率：90%、第 50 循環之放電容量：962 mAh/g、50 循環後之循環維持率：78%，為高容量、高循環性之鋰離子蓄電池。

(比較例 1)

除不進行使用矽氮交聯劑之處理以外，其他都和實施例 1 同樣的方法，製得非水電解質蓄電池負極材料；所得非水電解質蓄電池負極材料為，平均粒子徑 = $4.8\mu\text{m}$ 、BET 比表面積 = $18.1\text{m}^2/\text{g}$ 、石墨被覆量 = 21 重量 % 之導電性粉末者。

使用此等導電性粉末，以與實施例 1 相同的方法，製成試驗用電池，進行同樣的電池評估；其結果為，初次充電容量：1687 mAh/g、初次放電容量：1552 mAh/g、初次充放電效率：92%、第 50 循環之放電容量：775 mAh/g、50 循環後之循環維持率：50%，與實施例 1 相比較，為

(20)

循環性不良之鋰離子蓄電池。

(比較例 2)

除不進行使用矽烷交聯劑之處理以外，其他都和實施例 2 同樣的方法，製得非水電解質蓄電池負極材料；所得非水電解質蓄電池負極材料為，平均粒子徑 = $1.2\mu\text{m}$ 、BET 比表面積 = $23.1\text{m}^2/\text{g}$ 、石墨被覆量 = 23 重量 % 之導電性粉末者。

使用此導電性粉末，以與實施例 1 相同的方法，製作成試驗用電池，進行同樣的電池評估；其結果為，初次充電容量：1182 mAh/g、初次放電容量：851 mAh/g、初次充放電效率：72%、第 50 循環之放電容量：832 mAh/g、50 循環後之循環維持率：98%，與實施例 2 相比較，為初次充放電效率、循環性均不良之鋰離子蓄電池。

(發明之功效)

以本發明所得非水電解質蓄電池負極材料，用為鋰離子蓄電池負極材料，可獲得高容量，而且循環性優異之鋰離子蓄電池；又，其製造方法亦極簡便，為在工業規模之生產上亦能充分勝任者。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：非水電解質蓄電池負極材料及其製造方法，以及鋰離子蓄電池

本發明提供一種非水電解質蓄電池負極材料，其特徵為，以導電性被膜被覆於，含有以有機矽系表面處理劑處理能包藏・釋放鋰離子之材料後的處理物之負極活性物材料表面者。

以本發明所得非水電解質蓄電池負極材料，使用為鋰離子蓄電池負極材料，可以獲得高容量，而且循環性優異之鋰離子蓄電池；又，其製造方法亦極為簡便，為在工業規格之生產上亦能充分勝任者。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

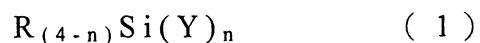
拾、申請專利範圍

1.一種非水電解質蓄電池負極材料，其特徵為，以導電性被膜被覆於，含有以有機矽系表面處理劑處理能包藏・釋放鋰離子之材料後的處理物之負極活性物質材料表面者。

2.如申請專利範圍第 1 項之非水電解質蓄電池負極材料，其中能包藏・釋放鋰離子之材料為，矽、矽與二氧化矽之複合分散元件、一般式 SiO_x ($1.0 \leq x < 1.6$) 所表示之氧化矽，或此等之混合物者。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之非水電解質蓄電池負極材料，其中有機矽系表面處理劑為，一種或兩種以上選自矽烷交聯劑、其（部份）水解縮合物、矽烷（基）化劑、矽樹脂者。

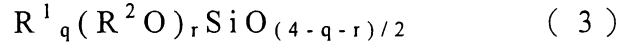
4.如申請專利範圍第 3 項之非水電解質蓄電池負極材料，其中有機矽系表面處理劑為，一種或兩種以上選自下述一般式（1）所示之矽烷交聯劑及其（部份）水解縮合物、下述一般式（2）所示之矽烷（基）化劑、下述一般式（3）所示之矽樹脂者



（式中，R 為一價之有機基；Y 為水解性基或羥基；n 為 1~4 之整數；p 為 1~3 之整數；L 為 2~4 之整數；m 為

(2)

1~3 之整數)



(式中， R^1 為氫原子或碳原子數 1~10 之取代或者非取代之一價烴基； R^2 為氫原子或碳原子數 1~6 之取代或者非取代之一價烴基； q 、 r 分別為滿足 $0 \leq q \leq 2.5$ 、 $0.01 \leq r \leq 3.0$ 、 $0.5 \leq q+r \leq 3$ 各式之 0 或正數)。

5.如申請專利範圍第 1~4 項中任一項之非水電解質蓄電池負極材料，其中導電性被膜為碳被膜者。

6.如申請專利範圍第 5 項之非水電解質蓄電池負極材料，其中被覆碳量對負極活性物質材料為 5~70 重量%者。

7.一種非水電解質蓄電池負極材料之製造方法，其特徵為，將含有以有機矽系表面處理劑處理能包藏・釋放鋰離子之材料後的處理物之負極活性物質材料，在至少含有有機物氣體或蒸氣之大氣下，於 500~1400°C 之溫度範圍內進行熱處理。

8.如申請專利範圍第 7 項之非水電解質蓄電池負極材料的製造方法，其中有機物氣體或蒸氣為，在非氧化性氣體大氣下，於 500~1400°C 之溫度範圍內熱裂解生成石墨者。

9.一種鋰離子蓄電池，其特徵為，以申請專利範圍第 1~6 項中任一項之非水電解質蓄電池負極材料作為負極活

(3)

性物質材料者。

- 柒、 (一)、本案指定代表圖為：無
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無