

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年5月31日(31.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/097212 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/0567 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/042108

(22) 国際出願日: 2017年11月22日(22.11.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-227259 2016年11月22日(22.11.2016) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山田 俊介 (YAMADA, Shunsuke);
〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 石渡 信亨 (ISHIWATARI, Nobuyuki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 丸 直人(MARU,

Naoto); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 渡會 篤(WATARAI, Atsushi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 川口 嘉之, 外 (KAWAGUCHI, Yoshiyuki et al.); 〒1030004 東京都中央区東日本橋三丁目4番10号 アクロポリス21ビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERIES, NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERIES, AND NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水系二次電池用負極材、非水系二次電池用負極及び非水系二次電池

(57) Abstract: Provided are: a negative electrode material for nonaqueous secondary batteries, which enables the achievement of a nonaqueous secondary battery having high capacity and excellent discharge rate characteristics; a negative electrode for nonaqueous secondary batteries, which uses this negative electrode material for nonaqueous secondary batteries; and a nonaqueous secondary battery. Also provided is a nonaqueous secondary battery which has excellent charge and discharge efficiency. A negative electrode material for nonaqueous secondary batteries, which contains (A) carbonaceous particles and (B) silicon oxide particles, while satisfying the requirements (a)-(c) described below. (a) The average particle diameter (the 50% cumulative particle diameter from the small particle side) (d50) is from 3 μ m to 30 μ m (inclusive); and the 10% cumulative particle diameter (d10) from the small particle side is from 0.1 μ m to 10 μ m (inclusive). (b) The ratio of the 90% cumulative particle diameter (d90) from the small particle side to the d10 (namely, R1 = d90/d10) is from 3 to 20 (inclusive). (c) The ratio of the d50 to the d10 (namely, R2 = d50/d10) is from 1.7 to 5 (inclusive).

(57) 要約: 高容量であり、放電時のレート特性に優れた非水系二次電池を与えることのできる非水系二次電池用負極材、並びにこれを用いた非水系二次電池用負極及び非水系二次電池を提供する。また、充放電の効率に優れた非水系二次電池を提供する。炭素質粒子(A)と酸化珪素粒子(B)を含み、下記a)~c)を満たす非水系二次電池用負極材。a) 平均粒子径(小粒子側から50%積算部の粒子径)(d50)が3 μ m以上30 μ m以下、小粒子側から10%積算部の粒子径(d10)が0.1 μ m以上10 μ m以下 b) 小粒子側から90%積算部の粒子径(d90)とd10の比(R1 = d90/d10)が3以上20以下 c) d50とd10の比(R2 = d50/d10)が1.7以上5以下

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

非水系二次電池用負極材、非水系二次電池用負極及び非水系二次電池 技術分野

[0001] 本発明は、非水系二次電池用負極材、それを用いた非水系二次電池用負極及びこの負極を備えた非水系二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型化に伴い、高容量の二次電池に対する需要が高まってきている。特に、ニッケル・カドミウム電池や、ニッケル・水素電池に比べ、よりエネルギー密度が高く、急速充放電特性に優れた非水系二次電池、とりわけリチウムイオン二次電池が注目されている。特に、リチウムイオンを受け入れ・放出できる正極及び負極、並びに LiPF_6 や LiBF_4 等のリチウム塩を溶解させた非水電解液からなる非水系リチウム二次電池が開発され、実用化されている。

[0003] この非水系リチウム二次電池の負極材としては種々のものが提案されているが、高容量であること及び放電電位の平坦性に優れていることなどから、天然黒鉛やコークス等の黒鉛化で得られる人造黒鉛、黒鉛化メソフェーズピッチ、黒鉛化炭素繊維等の黒鉛質の炭素質粒子が用いられている。また、一部の電解液に対して比較的安定しているなどの理由で非晶質の炭素材料も用いられている。更には、黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を被覆あるいは付着させ、黒鉛による高容量かつ不可逆容量が小さいという特性と、非晶質炭素による電解液との安定性に優れるという特性との2つの特性を併せもたせた炭素材料も用いられている。

[0004] 一方で、リチウムイオン二次電池を更に高容量化する目的から、これらの炭素材料に対し、酸化珪素材料を組み合わせる検討がなされている。炭素質材料と酸化珪素材料を組み合わせる用いたものとして、特許文献1には、炭素質粒子として黒鉛粒子の表面の少なくとも一部に炭素層を備えた炭

素質粒子を用いたものが記載されており、特許文献2には、炭素質粒子として球形化黒鉛と鱗片状黒鉛の混合物を用いたものが記載されている。また、特許文献3には、黒鉛と酸化ケイ素材料を組み合わせ用いた負極活物質において、酸化珪素材料を17～40質量%と多量に配合したものをを用いたものが記載されている。更に、特許文献4には、炭素質粒子として黒鉛と難黒鉛化炭素粒子を用い、これらと酸化ケイ素材料を組み合わせたものが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2013-200983号公報
特許文献2：特開2013-200984号公報
特許文献3：国際公開第2013/054500号
特許文献4：国際公開第2016/152877号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明者等の検討により、前記特許文献1～4の負極材を用いたリチウムイオン二次電池では、放電時の容量、レート特性及び充放電の効率等が不十分であるという問題があることが見出された。

即ち、本発明の課題は、高容量であり、放電時のレート特性に優れた非水系二次電池を与えることができる非水系二次電池用負極材、並びにこれを用いた非水系二次電池用負極及び非水系二次電池を提供することにある。

また、本発明のもう1つの課題は充放電の効率に優れた非水系二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者等が上記課題を解決するために鋭意検討した結果、炭素質粒子と酸化珪素粒子とを含む非水系二次電池用負極材の粒度分布を適切な範囲とすることにより、上記課題を解決し得ることを見出した。

即ち、本発明の要旨は以下の通りである。

[0008] [1] 炭素質粒子（A）と酸化珪素粒子（B）を含み、下記a）～c）を満たす非水系二次電池用負極材。

a）平均粒子径（小粒子側から50％積算部の粒子径）（ d_{50} ）が $3\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下、小粒子側から10％積算部の粒子径（ d_{10} ）が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下

b）小粒子側から90％積算部の粒子径（ d_{90} ）と d_{10} の比（ $R1 = d_{90} / d_{10}$ ）が3以上20以下

c） d_{50} と d_{10} の比（ $R2 = d_{50} / d_{10}$ ）が1.7以上5以下

[0009] [2] 酸化珪素粒子（B）の平均粒子径（小粒子側から50％積算部の粒子径）（ d_{50b} ）と炭素質粒子（A）の平均粒子径（小粒子側から50％積算部の粒子径）（ d_{50a} ）との比（ $R3 = d_{50b} / d_{50a}$ ）が0.01以上1以下である、[1]に記載の非水系二次電池用負極材。

[0010] [3] 酸化珪素粒子（B）の d_{50b} と炭素質粒子（A）の小粒子側から10％積算部の粒子径（ d_{10a} ）との比（ $R4 = d_{50b} / d_{10a}$ ）が0.01以上2以下である、[1]又は[2]に記載の非水系二次電池用負極材。

[0011] [4] 炭素質粒子（A）の d_{50a} が $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下で、小粒子側から90％積算部の粒子径（ d_{90a} ）と小粒子側から10％積算部の粒子径（ d_{10a} ）の比（ $R1a = d_{90a} / d_{10a}$ ）が3以上10以下である、[1]乃至[3]のいずれかに記載の非水系二次電池用負極材。

[0012] [5] 酸化珪素粒子（B）の d_{50b} が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下で、小粒子側から90％積算部の粒子径（ d_{90b} ）と小粒子側から10％積算部の粒子径（ d_{10b} ）の比（ $R1b = d_{90b} / d_{10b}$ ）が3以上15以下である、[1]乃至[4]のいずれかに記載の非水系二次電池用負極材。

[0013] [6] 酸化珪素粒子（B）の小粒子側から10％積算部の粒子径（ d_{10b} ）が $0.001\mu\text{m}$ 以上 $6\mu\text{m}$ 以下である、[1]乃至[5]のいずれかに記載の非水系二次電池用負極材。

[0014] [7] 炭素質粒子（A）と酸化珪素粒子（B）を〔炭素質粒子（A）の重

量] : [酸化珪素粒子 (B) の重量] = 30 : 70 ~ 99 : 1 で含む、[1] 乃至 [6] のいずれかに記載の非水系二次電池用負極材。

[0015] [8] 炭素質粒子 (A) のフロー式粒子像分析より求められる円形度が 0.88 以上である、[1] 乃至 [7] のいずれかに記載の非水系二次電池用負極材。

[0016] [9] 炭素質粒子 (A) が球形化黒鉛を含む、[1] 乃至 [8] のいずれかに記載の非水系二次電池用負極材。

[0017] [10] 酸化珪素粒子 (B) における珪素原子数 (M_{Si}) に対する酸素原子数 (M_O) の比 (M_O / M_{Si}) が 0.5 ~ 1.6 である、[1] 乃至 [9] のいずれかに記載の非水系二次電池用負極材。

[0018] [11] 酸化珪素粒子 (B) がゼロ価の珪素原子を含む、[1] 乃至 [10] のいずれかに記載の非水系二次電池用負極材。

[0019] [12] 酸化珪素粒子 (B) 中に珪素の微結晶を含む、[1] 乃至 [11] のいずれかに記載の非水系二次電池用負極材。

[0020] [13] 集電体と、該集電体上に形成された活物質層とを備える非水系二次電池用負極であって、該活物質層が [1] 乃至 [12] のいずれかに記載の非水系二次電池用負極材を含有する、非水系二次電池用負極。

[0021] [14] 正極及び負極、並びに電解質を備える非水系二次電池であって、該負極が [13] に記載の非水系二次電池用負極である、非水系二次電池。

[0022] [15] 前記電解質が非水溶媒中に含まれる電解液である、[14] に記載の非水系二次電池。

[0023] [16] 前記電解液中にジフルオロリン酸リチウムを含み、その含有量が電解液全体に対して 0.01 重量%以上 2 重量%以下である、[15] に記載の非水系二次電池。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、高容量であり、放電時のレート特性に優れた非水系二次電池用負極材、並びにこれを用いた非水系二次電池用負極及び非水系二次電池が提供される。また、本発明によれば、充放電の効率に優れた非水系二次

電池を提供される。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の説明に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。なお、本発明において、「～」を用いてその前後に数値又は物性値を挟んで表現する場合、その前後の値を含むものとして用いることとする。

[0026] 本明細書において、本発明の非水系二次電池用負極材（以下において、「本発明の負極材」と称す場合がある。）の平均粒子径（小粒子側から50%積算部の粒子径）を単に「 d_{50} 」と称し、小粒子側から10%積算部の粒子径を単に「 d_{10} 」と称し、小粒子側から90%積算部の粒子径を単に「 d_{90} 」と称す場合がある。下記（A）及び（B）の他の材料についても同様である。

また、本発明で用いる炭素質粒子（A）の平均粒子径（小粒子側から50%積算部の粒子径）を単に「 d_{50_a} 」と称し、小粒子側から10%積算部の粒子径を単に「 d_{10_a} 」と称し、小粒子側から90%積算部の粒子径を単に「 d_{90_a} 」と称す場合がある。

また、本発明で用いる酸化珪素粒子（B）の平均粒子径（小粒子側から50%積算部の粒子径）を単に「 d_{50_b} 」と称し、小粒子側から10%積算部の粒子径を単に「 d_{10_b} 」と称し、小粒子側から90%積算部の粒子径を単に「 d_{90_b} 」と称す場合がある。

d_{50} 、 d_{10} 、 d_{90} 、 d_{50_a} 、 d_{10_a} 、 d_{90_a} 、 d_{50_b} 、 d_{10_b} 、 d_{90_b} は、後掲の実施例の項に記載される方法で、体積基準の粒度分布に基づいて測定された値である。

[0027] 〔負極材〕

本発明の負極材は、炭素質粒子（A）と酸化珪素粒子（B）を含み、下記a)～c)を満たすものである。

a) 平均粒子径（小粒子側から50%積算部の粒子径）（ d_{50} ）が $3\mu\text{m}$

以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下、小粒子側から 10% 積算部の粒子径 (d_{10}) が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下

b) 小粒子側から 90% 積算部の粒子径 (d_{90}) と d_{10} の比 ($R_1 = d_{90} / d_{10}$) が 3 以上 20 以下

c) d_{50} と d_{10} の比 ($R_2 = d_{50} / d_{10}$) が 1.7 以上 5 以下

[0028] [メカニズム]

＜負極材の粒度分布に基づく作用効果＞

上記 a) ～ c) を満たす本発明の負極材は、粒度分布がブロードで、微粉が多い（粒度分布のチャートにおいて、微粉側に帯を引いている）という特徴を有する。

粒度分布をブロードにすることにより、大きい粒子の間に小さな粒子が存在すると粒子同士の接点が増えて導電パス切れが抑制されるため大きな放電容量を得ることが可能となる。特に、微粉側が多いことにより（帯を引いた分布形状）、特に接触性向上効果が上がり、酸化珪素粒子（B）が大きく膨張収縮しても導電パスを切れにくくし、大きな放電容量を得ることができるようになる。

また、本発明の負極材は、単に微粉が多いだけではなく、粒子径の大きいものも含み、粒度分布がブロードであることによって、負極活物質層の内部に電解液の流路を適切に形成することができるため、放電レート特性が良好となる。

[0029] ＜酸化珪素粒子（B）を含むことに基づく作用効果＞

高容量の酸化珪素粒子（B）を含むことによって、高容量な負極材を得ることが可能となる。

特に、酸化珪素粒子（B）における珪素原子数 (M_{Si}) に対する酸素原子数 (M_O) の比 (M_O / M_{Si}) が $0.5 \sim 1.6$ であることによって、高容量であると同時に、 Li イオンの受け入れ・放出に伴う体積変化量が小さく、炭素質粒子（A）の体積変化量と近くなり、炭素質粒子（A）との接触が損なわれることによる性能低下を低減させることが可能となる。

また、酸化珪素粒子（B）がゼロ価の珪素原子を含むことによって、 Li イオンを受け入れ・放出する電位の範囲が炭素質粒子（A）と近くなり、 Li イオンの受け入れ・放出に伴う体積変化が炭素質粒子（A）と同時に起こるため、炭素質粒子（A）と酸化珪素粒子（B）の界面のズレが生じにくくなり、炭素質粒子（A）との接触が損なわれることによる性能低下を低減させることが可能となる。

[0030] ＜炭素質粒子（A）及び酸化珪素粒子（B）の粒度分布に基づく作用効果＞

炭素質粒子（A）及び酸化珪素粒子（B）の粒度分布自体もブロードであり、かつ、酸化珪素粒子（B）が微粉を多く含むことで、上記負極材における粒度分布に基づく作用効果と同様の作用効果を得ることができる。

[0031] [負極材の粒度分布]

＜ d_{50} ＞

本発明の負極材の d_{50} が $3\mu m$ 以上であると、比表面積が大きくなることによる不可逆容量の増加を防ぐことができる。一方、 d_{50} が $30\mu m$ 以下であると、電解液と負極材の粒子との接触面積が減ることによる急速充放電性の低下を防ぐことができる。 d_{50} はこれらの観点から、好ましくは $8\sim 27\mu m$ 、更に好ましくは $10\sim 25\mu m$ 、特に好ましくは $12\sim 23\mu m$ である。

[0032] ＜ d_{10} ＞

本発明の負極材の d_{10} が $0.1\mu m$ 以上であることにより、微小粒子が過剰に含まれることによる比表面積の増大を抑制し、不可逆容量を低減することが出来る。一方、 d_{10} が $10\mu m$ 以下であることにより、微粉を多く含むことによる前述の作用効果を得ることができる。 d_{10} は好ましくは $0.5\sim 9\mu m$ 、より好ましくは $1\sim 8\mu m$ 、更に好ましくは $3\sim 7\mu m$ である。

[0033] ＜ $R_1 = d_{90} / d_{10}$ ＞

負極材の d_{90} と d_{10} との比（ $R_1 = d_{90} / d_{10}$ ）が3以上であると、粒度分布をブロードにすることにより、大きい粒子の間に小さな粒子が

存在するようになり、粒子同士の接点が増えて導電パス切れが抑制されるため放電容量が良好となり、また、放電レート特性が良好となる。特に、下記 d_{50} と d_{10} の比 ($R_2 = d_{50} / d_{10}$) を満たすように微粉側が多い (帯を引いた分布形状) ことにより、接触性向上効果がより向上し、酸化珪素粒子 (B) が大きく膨張、収縮しても導電パス切れしにくい良好な放電容量を得ることができるようになる。

一方、 d_{90} と d_{10} の比 ($R_1 = d_{90} / d_{10}$) が 20 以下であると、粗大粒子の増大 (d_{90} が大きすぎる場合) による電極筋引きなどの工程不具合の発生や高電流密度充放電特性の低下および低温入出力特性の低下を防止することができるとともに、極小微粒子の存在や微小粒子の過剰量含有 (d_{10} が小さすぎる場合) による比表面積の増大を抑制し、不可逆容量を低減することができるようになる。

この比 ($R_1 = d_{90} / d_{10}$) は上記の理由により、好ましくは 3.2 ~ 15 であり、より好ましくは 3.4 ~ 10、更に好ましくは 3.5 ~ 8 である。

[0034] $\langle R_2 = d_{50} / d_{10} \rangle$

上記 d_{90} と d_{10} との比 ($R_1 = d_{90} / d_{10}$) と同様な理由から、 d_{50} と d_{10} との比 ($R_2 = d_{50} / d_{10}$) は 1.7 以上であり、一方 5 以下である。

この比 ($R_2 = d_{50} / d_{10}$) は好ましくは 1.8 ~ 4 であり、より好ましくは 1.9 ~ 3 である。

[0035] $\langle d_{90} \rangle$

本発明の負極材の d_{90} は、粗大粒子の増大による電極筋引きなどの工程不具合の発生や高電流密度充放電特性の低下および低温入出力特性の低下を防止することができるとともに、適度に大きい粒子を存在させることで小さな粒子が存在できる空間を確保して放電容量を向上させ、負極強度の低下や初期充放電効率の低下を防止することができるという観点から、 $10 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $15 \sim 60 \mu\text{m}$ 、

更に好ましくは特に好ましくは $20 \sim 40 \mu\text{m}$ である。

[0036] [負極材のその他の物性]

<タップ密度>

本発明の負極材のタップ密度は、好ましくは $0.8 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは $0.9 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ 、更に好ましくは $1.0 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ である。タップ密度が上記範囲内であると、負極とした場合に、炭素質粒子（A）によって形成される間隙に電解液及び酸化珪素粒子（B）を存在させることができ、高容量化、高レート特性化をより実現しやすくなることができる。

タップ密度は、後掲の実施例の項に記載の方法で測定される。

[0037] <比表面積>

本発明の負極材のBET法による比表面積は、通常 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。また通常 $11 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $9 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に好ましくは $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積が上記下限値以上であると、Liが出入りする部位が確保されやすく、リチウムイオン二次電池の高速充放電特性、出力特性や低温入出力特性の観点で好ましい。一方、比表面積が上記上限値以下であると活物質の電解液に対する活性が適度な範囲で抑えられ、電解液との副反応の増大による電池の初期充放電効率の低下やガス発生量の増大を防ぎやすく、電池容量の低下を抑えやすくなる傾向がある。

BET法による比表面積は、後掲の実施例の項に記載の方法で測定される。

[0038] [炭素質粒子（A）と酸化珪素粒子（B）の含有割合]

本発明の負極材は、以下に記載する本発明に好適な粒度分布及び物性を備える炭素質粒子（A）と酸化珪素粒子（B）とを〔炭素質粒子（A）の重量〕：〔酸化珪素粒子（B）の重量〕＝ $30 : 70 \sim 99 : 1$ 、特に $40 : 6$

0～98：3、とりわけ50：50～95：5の割合で含むことが好ましく、このような割合で炭素質粒子（A）と酸化珪素粒子（B）とを混合して用いることにより、炭素質粒子（A）同士によって形成された間隙に、高容量かつLiイオンの受け入れ・放出に伴う体積変化が小さい酸化珪素粒子（B）が存在することで、炭素質粒子（A）との接触が損なわれることによる性能低下が小さく、高容量な負極材を得ることが可能となる。

[0039] [炭素質粒子（A）及び酸化珪素粒子（B）の粒度分布]

$$\langle R3 = d50_b / d50_a \rangle$$

本発明で用いる酸化珪素粒子（B）の $d50_b$ と本発明で用いる炭素質粒子（A）の $d50_a$ との比（ $R3 = d50_b / d50_a$ ）は、0.01以上1以下であることが好ましい。 $R3 = d50_b / d50_a$ が上記範囲内であると、炭素質粒子（A）同士の間隙に酸化珪素粒子（B）を存在させることができ、理論容量が炭素質粒子（A）よりも大きい酸化珪素粒子（B）の存在によって、さらなる高容量化を実現することができる。充放電によるLiイオン等のアルカリイオンの受け入れ・放出に伴う酸化珪素粒子（B）の体積変化は、炭素質粒子（A）により形成された間隙が吸収するため、酸化珪素粒子（B）の体積変化に伴う導電パス切れを抑制し、結果としてサイクル特性向上、急速充放電特性、高容量化を実現することができる。 $R3 = d50_b / d50_a$ は上記の観点から、より好ましくは0.05～0.9であり、更に好ましくは0.1～0.85、特に好ましくは0.15～0.8である。

[0040] $\langle R4 = d50_b / d10_a \rangle$

本発明で用いる酸化珪素粒子（B）の $d50_b$ と本発明で用いる炭素質粒子（A）の $d10_a$ との比（ $R4 = d50_b / d10_a$ ）は、0.01以上2以下であることが好ましい。 $R4 = d50_b / d10_a$ が、上記範囲内で酸化珪素粒子（B）の平均粒径 $d50_b$ が炭素質粒子（A）の $d10_a$ の2倍以下という小さいものであると、炭素質粒子（A）同士の間隙に炭素質粒子（A）が入り込むことによる前述の効果を得やすくなる。 $R4 = d50_b / d10_a$ は上記の観点から、より好ましくは0.1～1.7であり、更に好ましくは0

、2～1.5、特に好ましくは0.3～1.0である。

[0041] $\langle R1_a = d90_a / d10_a \rangle$

本発明で用いる炭素質粒子（A）は、後述の $d50_a$ 、更には $d90_a$ 、 $d10_a$ を満たし、かつ、 $d90_a$ と $d10_a$ との比（ $R1_a = d90_a / d10_a$ ）が3以上10以下であることが好ましい。 $R1_a = d90_a / d10_a$ の上記範囲内での粒度分布がブロードであることで、負極材の粒度分布がブロードとなり、負極材の粒度分布の項で説明した作用効果を確実に得ることができるようになる。 $R1_a = d90_a / d10_a$ は上記の観点から、より好ましくは3.3～8であり、更に好ましくは3.5～6である。

[0042] $\langle R1_b = d90_b / d10_b \rangle$

本発明で用いる酸化珪素粒子（B）は、後述の $d50_b$ 、更には $d90_b$ 、 $d10_b$ を満たし、かつ、 $d90_b$ と $d10_b$ との比（ $R1_b = d90_b / d10_b$ ）が3以上15以下であることが好ましい。 $R1_b = d90_b / d10_b$ の上記範囲内での粒度分布がブロードであることで、負極材の粒度分布がブロードとなり、負極材の粒度分布の項で説明した作用効果を確実に得ることができるようになる。 $R1_b = d90_b / d10_b$ は上記の観点から、より好ましくは5～12であり、更に好ましくは5.5～10である。

[0043] $\langle R2_a = d50_a / d10_a \rangle$

本発明で用いる炭素質粒子（A）は、後述の $d50_a$ 、更には $d90_a$ 、 $d10_a$ を満たし、かつ、 $d50_a$ と $d10_a$ との比（ $R2_a = d50_a / d10_a$ ）が1.6以上5以下であることが好ましい。 $R2_a = d50_a / d10_a$ の上記範囲内での粒度分布がブロードであることで、負極材の粒度分布がブロードとなり、負極材の粒度分布の項で説明した作用効果を確実に得ることができるようになる。 $R2_a = d50_a / d10_a$ は上記の観点から、より好ましくは1.7～4であり、更に好ましくは1.8～3である。

[0044] $\langle R2_b = d50_b / d10_b \rangle$

本発明で用いる酸化珪素粒子（B）は、後述の $d50_b$ 、更には $d90_b$ 、 $d10_b$ を満たし、かつ、 $d50_b$ と $d10_b$ との比（ $R2_b = d50_b / d10_b$ ）

b) が 2 以上 8 以下であることが好ましい。 $R 2_b = d 5 0_b / d 1 0_b$ の上記範囲内での粒度分布がブロードであることで、負極材の粒度分布がブロードとなり、負極材の粒度分布の項で説明した作用効果を確実に得ることができるようになる。 $R 2_b = d 5 0_b / d 1 0_b$ は上記の観点から、より好ましくは 2.6～7 であり、更に好ましくは 3～6 である。

[0045] $\langle d 5 0_a, d 1 0_a, d 9 0_a \rangle$

本発明で用いる炭素質粒子 (A) の $d 5 0_a$ は、 $5 \mu m$ 以上 $30 \mu m$ 以下であることが好ましい。炭素質粒子 (A) の $d 5 0_a$ が $5 \mu m$ 以上であると、比表面積が大きくなることによる不可逆容量の増加を防ぐことができる。また、炭素質粒子 (A) の $d 5 0_a$ が $30 \mu m$ 以下であると、リチウムイオン二次電池において、電解液と負極材の粒子との接触面積が減ることによる急速充放電性の低下を防ぐことができる。炭素質粒子 (A) の $d 5 0_a$ は上記の観点から、より好ましくは $8 \sim 27 \mu m$ であり、更に好ましくは $10 \sim 25 \mu m$ 、特に好ましくは $12 \sim 23 \mu m$ である。

[0046] 本発明で用いる炭素質粒子 (A) の $d 1 0_a$ は $1 \mu m$ 以上 $15 \mu m$ 以下であることが好ましい。 $d 1 0_a$ が $1 \mu m$ 以上であると、スラリー粘度上昇などの工程不都合の発生、電極強度の低下や初期充放電効率の低下を防止することができ、 $15 \mu m$ 以下であると、電池の高電流密度充放電特性の低下及び低温入出力特性の低下を防止することができる。炭素質粒子 (A) の $d 1 0_a$ は上記の観点から、より好ましくは $3 \sim 10 \mu m$ であり、更に好ましくは $5 \sim 9 \mu m$ 、特に好ましくは $6 \sim 8 \mu m$ である。

[0047] 本発明で用いる炭素質粒子 (A) の $d 9 0_a$ は、 $10 \mu m$ 以上 $100 \mu m$ 以下であることが好ましい。 $d 9 0_a$ が $10 \mu m$ 以上であると、負極強度の低下や初期充放電効率の低下を防止することができ、 $100 \mu m$ 以下であると、筋引きなどの工程不都合の発生、電池の高電流密度充放電特性の低下および低温入出力特性の低下を防止することができる。炭素質粒子 (A) の $d 9 0_a$ は上記の観点から、より好ましくは $15 \sim 60 \mu m$ であり、更に好ましくは $17 \sim 40 \mu m$ 、特に好ましくは $20 \sim 30 \mu m$ である。

[0048] $\langle d50_b, d10_b, d90_b \rangle$

本発明で用いる酸化珪素粒子（B）の $d50_b$ は、 $0.1\mu m$ 以上 $20\mu m$ 以下であることが好ましい。酸化珪素粒子（B）の $d50_b$ が上記範囲であれば、電極にした場合、炭素質粒子（A）によって形成された間隙に酸化珪素粒子（B）が存在し、充放電による Li イオン等のアルカリイオンの受け入れ・放出に伴う酸化珪素粒子（B）の体積変化を間隙が吸収して、体積変化による導電パス切れを抑制し、結果としてサイクル特性を向上させることができる。酸化珪素粒子（B）の $d50_b$ はこれらの観点から、より好ましくは $0.3\sim 15\mu m$ であり、更に好ましくは $0.4\sim 10\mu m$ 、特に好ましくは $0.5\sim 8\mu m$ である。

[0049] 本発明で用いる酸化珪素粒子（B）の $d10_b$ は $0.001\mu m$ 以上 $6\mu m$ 以下であることが好ましい。酸化珪素粒子（B）の $d10_b$ が上記範囲であると、適切な微粉が存在することにより、炭素質粒子（A）同士の間隙に存在する酸化珪素粒子（B）により、良好な導電パスを形成することができ、サイクル特性が良好となるとともに、比表面積の増大を抑制して不可逆容量を低減することができる。酸化珪素粒子（B）の $d10_b$ はこれらの観点から、より好ましくは $0.01\sim 4\mu m$ であり、更に好ましくは $0.1\sim 3\mu m$ である。

[0050] 本発明で用いる酸化珪素粒子（B）の $d90_b$ は、 $0.5\mu m$ 以上 $30\mu m$ 以下であることが好ましい。 $d90_b$ が上記範囲であると、酸化珪素粒子（B）が炭素質粒子（A）同士の間隙に存在しやすくなり、良好な導電パスを形成することができ、サイクル特性が良好となる。酸化珪素粒子（B）の $d90_b$ はこれらの観点から、より好ましくは $0.8\sim 20\mu m$ であり、更に好ましくは $1\sim 15\mu m$ 、特に好ましくは $1.2\sim 12\mu m$ である。

[0051] [炭素質粒子（A）のその他の物性]

<円形度>

本発明で用いる炭素質粒子（A）は、後述の実施例の項に記載の方法で測定されるフロー式粒子像分析より求められる円形度が 0.88 以上であるこ

とが好ましい。このように円形度が高い炭素質粒子（A）を用いることで、高電流密度充放電特性を高めることができる。

[0052] 炭素質粒子（A）の円形度を向上させる方法は、特に限定されないが、球形化処理を施して球形にしたものが、電極体にしたときの粒子間空隙の形状が整うので好ましい。球形化処理法の例としては、せん断力や圧縮力を与えることによって機械的に球形に近づける方法、複数の微粒子をバインダーもしくは粒子自身の有する付着力によって造粒する機械的・物理的処理方法等が挙げられる。

[0053] 炭素質粒子（A）の円形度は、好ましくは0.9以上、特に好ましくは0.92以上である。また通常1以下、好ましくは0.98以下、より好ましくは0.95以下である。円形度が低すぎると、高電流密度充放電特性が低下する傾向がある。一方、円形度が高すぎると、真球状となる為、炭素質粒子（A）同士の接触面積が減少して、それを使用して得られるリチウムイオン二次電池のサイクル特性が悪化する可能性がある。

[0054] <タップ密度>

本発明で用いる炭素質粒子（A）のタップ密度は、通常0.50 g/cm³以上、好ましくは0.75 g/cm³以上、より好ましくは0.85 g/cm³以上、更に好ましくは、0.90 g/cm³以上である。また、通常1.40 g/cm³以下、好ましくは1.35 g/cm³以下、より好ましくは1.20 g/cm³以下、さらに好ましくは1.10 g/cm³以下である。

[0055] タップ密度が小さすぎると、負極として用いた場合に本発明で用いる炭素質粒子（A）の充填密度が上がり難く、高容量のリチウムイオン二次電池を得にくくなる傾向がある。また、タップ密度が上記上限値以下であると、電極中の粒子間の空隙が少なくなり過ぎず、粒子間の導電性が確保され易くなり、好ましい電池特性を得やすくなる傾向がある。

タップ密度は、後掲の実施例の項に記載の方法で測定される。

[0056] <比表面積>

本発明で用いる炭素質粒子（A）のBET法による比表面積は、通常0.

$5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。また通常 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に好ましくは $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積がこの範囲を下回ると、 Li が出入りする部位が少なく、リチウムイオン二次電池の高速充放電特性、出力特性や低温入出力特性が劣り、一方、比表面積がこの範囲を上回ると活物質の電解液に対する活性が過剰になり、電解液との副反応の増大により電池の初期充放電効率の低下やガス発生量の増大を招き、電池容量が低下する傾向がある。

BET法による比表面積は、後掲の実施例の項に記載の方法で測定される。

[0057] <002面の面間隔 (d_{002}) 及び結晶子サイズ (L_c)>

本発明で用いる炭素質粒子 (A) は、その学振法によるX線広角回折で求めた格子面 (002面) の面間隔 d 値 (層間距離 (d_{002})) が、好ましくは 0.338 nm 以下、より好ましくは 0.337 以下である。 d_{002} 値が大きすぎるということは炭素質粒子 (A) の結晶性が低いことを示し、リチウムイオン二次電池の初期不可逆容量が増加する場合がある。一方、炭素質粒子 (A) の002面の面間隔の理論値は 0.335 nm であるため、通常 0.335 nm 以上である。

[0058] また、学振法によるX線広角回折で求めた本発明で用いる炭素質粒子 (A) の結晶子サイズ (L_c) は、通常 1.5 nm 以上、好ましくは 3.0 nm 以上の範囲である。この範囲を下回ると、結晶性が低い粒子となり、リチウムイオン二次電池の可逆容量が減少してしまう可能性がある。また、前記下限は黒鉛の理論値である。

(d_{002}) 及び (L_c) は、後掲の実施例に記載の方法により測定することができる。

[0059] <ラマンR値>

ラマンR値は、ラマン分光法で求めたラマンスペクトルにおける 1580

cm^{-1} 付近のピークPAの強度 I_A と、 1360 cm^{-1} 付近のピークPBの強度 I_B とを測定したときの、その強度比 R ($R = I_B / I_A$)として定義する。なお、「 1580 cm^{-1} 付近」とは $1580 \sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲を、「 1360 cm^{-1} 付近」とは $1350 \sim 1370\text{ cm}^{-1}$ の範囲を指す。

[0060] 本発明で用いる炭素質粒子(A)のラマンR値は、通常0.01以上、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.10以上、更に好ましくは、0.20以上である。また、通常1.00以下、好ましくは0.70以下、より好ましくは0.40以下、更に好ましくは0.35以下である。

[0061] ラマンR値が小さすぎると、本発明で用いる炭素質粒子(A)の製造工程における黒鉛質粒子等の力学的エネルギー処理において、粒子表面に十分なダメージを与えられていないということである。このため、炭素質粒子(A)においては、ダメージによる黒鉛質粒子等の表面の微細なクラックや欠損、構造欠陥などのLiイオンの受け入れまたは放出の場所の量が少ないため、リチウムイオン二次電池において、Liイオンの急速充放電性が悪くなる場合がある。

[0062] また、ラマンR値が大きいということは、例えば、黒鉛質粒子等を被覆している非晶質炭素の量が多い、及び／又は過剰な力学的エネルギー処理による黒鉛質粒子等の表面の微細なクラックや欠損、構造欠陥の量が多すぎることを表しており、ラマンR値が大きすぎると非晶質炭素の持つ不可逆容量の影響の増大、電解液との副反応の増大により、リチウムイオン二次電池の初期充放電効率の低下やガス発生量の増大を招き、電池容量が低下する傾向がある。

[0063] ラマンスペクトルはラマン分光器で測定できる。具体的には、測定対象粒子を測定セル内へ自然落下させることで試料充填し、測定セル内にアルゴンイオンレーザー光を照射しながら、測定セルをこのレーザー光と垂直な面内で回転させながら測定を行う。

アルゴンイオンレーザー光の波長 : 514.5 nm

試料上のレーザーパワー : 25 mW

分解能 : 4 cm^{-1}

測定範囲 : $1100 \text{ cm}^{-1} \sim 1730 \text{ cm}^{-1}$

ピーク強度測定、ピーク半値幅測定：バックグラウンド処理、スムージング処理（単純平均によるコンボリューション5ポイント）

[0064] [酸化珪素粒子（B）のその他の物性]

<比表面積>

本発明で用いる酸化珪素粒子（B）のBET法による比表面積は $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。また、 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが更に好ましい。酸化珪素粒子（B）のBET法による比表面積が前記範囲内であると、リチウムイオン等のアルカリイオンの入出力の効率を良好に維持でき、酸化珪素粒子（B）が好適な大きさとなるため、炭素質粒子（A）によって形成された間隙に存在させることができ、炭素質粒子（A）との導電パスを確保することができる。また、酸化珪素粒子（B）が好適な大きさとなるため、不可逆容量の増大を抑制し、高容量を確保することができる。

BET法による比表面積は、後掲の実施例の項に記載の方法で測定される。

[0065] <組成>

前述のメカニズムの項に説明したように、本発明で用いる酸化珪素粒子（B）における珪素原子数（ M_{Si} ）に対する酸素原子数（ M_{O} ）の比（ $M_{\text{O}}/M_{\text{Si}}$ ）が $0.5 \sim 1.6$ であることが好ましい。また、ゼロ価の珪素原子を含むことが好ましい。また、結晶化した珪素の微結晶を含むことが好ましい。

[0066] $M_{\text{O}}/M_{\text{Si}}$ は、より好ましくは $0.7 \sim 1.3$ であり、特に好ましくは $0.8 \sim 1.2$ である。 $M_{\text{O}}/M_{\text{Si}}$ が上記範囲であると、 Li^+ イオン等のアルカリイオンの出入りのしやすい高活性な非晶質の珪素酸化物からなる粒子により、炭素質粒子（A）に比べて高容量化を得ることができ、かつ非晶質構造により高サイクル維持率を達成することが可能となる。また、酸化珪素粒子（

B) が、炭素質粒子 (A) によって形成された間隙に炭素質粒子 (A) との接点を確保しながら充填されることによって、充放電による Li イオン等のアルカリイオンの受け入れ・放出に伴う酸化珪素粒子 (B) の体積変化を該間隙により吸収させることが可能となる。このことにより、酸化珪素粒子 (B) の体積変化による導電パス切れを抑制することができる。

[0067] ゼロ価の珪素原子を含む酸化珪素粒子 (B) は、固体 NMR (^{29}Si -DMAS) 測定において、通常、酸化珪素において存在する -110 ppm 付近を中心とし、特にピークの頂点が $-100\sim-120\text{ ppm}$ の範囲にあるブロードなピーク (P1) に加えて、 -70 ppm を中心とし、特にピークの頂点が $-65\sim-85\text{ ppm}$ の範囲にあるブロードなピーク (P2) が存在することが好ましい。これらのピークの面積比 (P2) / (P1) は、 $0.1 \leq (\text{P2}) / (\text{P1}) \leq 1.0$ であることが好ましく、 $0.2 \leq (\text{P2}) / (\text{P1}) \leq 0.8$ の範囲であることがより好ましい。ゼロ価の珪素原子を含む酸化珪素粒子 (B) が上記性状を有することによって、容量が大きく、かつ、サイクル特性の高い負極材を得ることができる。

[0068] また、ゼロ価の珪素原子を含む酸化珪素粒子 (B) は、水酸化アルカリを作用させた時に水素を生成することが好ましい。この時発生する水素量から換算される酸化珪素粒子 (B) 中のゼロ価の珪素原子の量としては、 $2\sim45$ 重量%が好ましく、 $5\sim36$ 重量%程度であることがより好ましく、 $10\sim30$ 重量%程度であることが更に好ましい。ゼロ価の珪素原子の量が、 2 重量%未満では、充放電容量が小さくなる場合があり、逆に 45 重量%を超えるとサイクル特性が低下する場合がある。

[0069] 珪素の微結晶を含む酸化珪素粒子 (B) は、下記性状を有していることが好ましい。

[0070] i. 銅を対陰極とした X 線回折 ($\text{Cu-K}\alpha$) において、 $2\theta = 28.4^\circ$ 付近を中心とした $\text{Si}(111)$ に帰属される回折ピークが観察され、その回折線の広がりをもとに、シェーラーの式によって求めた珪素の結晶の粒子径が好ましくは $1\sim500\text{ nm}$ 、より好ましくは $2\sim200\text{ nm}$ 、更に好ま

しくは2～20nmである。珪素の微粒子の大きさが1nmより小さいと、充放電容量が小さくなる場合があるし、逆に500nmより大きいと充放電時の膨張収縮が大きくなり、サイクル特性が低下するおそれがある。なお、珪素の微粒子の大きさは透過電子顕微鏡写真により測定することができる。

[0071] ^{29}Si -DDMAS測定において、そのスペクトルが-110ppm付近を中心とするブロードな二酸化珪素のピークとともに、-84ppm付近に Si のダイヤモンド結晶の特徴であるピークが存在する。なお、このスペクトルは、通常の酸化珪素(SiO_x 、 $x=1.0+\alpha$)とは全く異なるもので、構造そのものが明らかに異なっているものである。また、透過電子顕微鏡によって、シリコンの結晶が無定形の二酸化珪素に分散していることが確認される。

[0072] 酸化珪素粒子(B)中の珪素の微結晶の量は、2～45重量%が好ましく、5～36重量%程度であることがより好ましく、10～30重量%程度であることが更に好ましい。この珪素の微結晶量が2重量%未満では、充放電容量が小さくなる場合があり、逆に45重量%を超えるとサイクル特性が劣る場合がある。

[0073] [炭素質粒子(A)の製造方法]

本発明で用いる炭素質粒子(A)の製造方法には特に制限はないが、前述の粒度分布や物性を満たす炭素質粒子(A)を製造し易いことから、以下の方法で製造することが好ましい。

[0074] 本発明で用いる炭素質粒子(A)は、以下の通り、1種類の炭素質粒子により構成してもよく、2種以上の炭素質粒子を混合して構成してもよいが、いずれの方法でも球状化黒鉛を含む円形度の高い炭素質粒子(A)を得ることができる。

[0075] <1種の炭素質粒子で構成する場合>

本発明で用いる炭素質粒子(A)としては、その原料として天然黒鉛及び／又は人造黒鉛を含有する黒鉛質粒子、又は、これらよりもやや結晶性の低い石炭系コークス、石油系コークス、ファーネスブラック、アセチレンブラ

ック及びピッチ系炭素繊維からなる群から選ばれる材料の焼成物及び／又は黒鉛化物を含有するものを用いることが好ましく、商業的にも容易に入手可能であり他の負極活物質を用いた場合よりも高電流密度での充放電特性の改善効果が著しく大きい点で、天然黒鉛を原料として含有する黒鉛質粒子を用いることがより好ましい。

[0076] これらの原料を用いて、次の１、２の工程を行うことにより、粒度分布がブロードである本発明で用いる炭素質粒子（Ａ）を製造することができる。

[0077] 工程１．：粉碎、分級処理により、平均粒径（ d_{50} ）の異なる鱗片状黒鉛を製造する工程

[0078] 工程２．：工程１で製造した鱗片状黒鉛である小粒径品（例えば、平均粒径（ d_{50} ）が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ ）から大粒径品（例えば、平均粒径（ d_{50} ）が $51 \sim 500 \mu\text{m}$ ）まで球形化装置に順に逐次的に投入しながら球形化処理を行う工程

[0079] 工程１の粉碎処理に用いる装置に特に制限はないが、例えば、粗粉碎機としてはせん断式ミル、ジョークラッシャー、衝撃式クラッシャー、コーンクラッシャー等が挙げられ、中間粉碎機としてはロールクラッシャー、ハンマールミル等が挙げられ、微粉碎機としてはボールミル、振動ミル、ピンミル、攪拌ミル、ジェットミル等が挙げられる。適宜、分級処理を施して、粒径の異なる鱗片状黒鉛を製造する。

[0080] そして、工程１で得られた鱗片状黒鉛に、工程２の処理を施す。

[0081] 工程２における球形化処理に用いる装置としては、例えば、衝撃力を主体に粒子の相互作用も含めた圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を繰り返し粒子に与える装置を用いることができる。具体的には、ケーシング内部に多数のブレードを設置したローターを有し、そのローターが高速回転することによって、内部に導入された鱗片状黒鉛に対して衝撃圧縮、摩擦、せん断力等の機械的作用を与え、表面処理を行う装置が好ましい。

[0082] また、前記装置は、鱗片状黒鉛を循環させることによって機械的作用を繰り返して与える機構を有するものであることが好ましい。好ましい装置とし

て、例えば、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロン（アーステクニカ社製）、CFミル（宇部興産社製）、メカノフュージョンシステム（ホソカワミクロン社製）、シータコンポーザ（徳寿工作所社製）等が挙げられる。これらの中で、奈良機械製作所社製のハイブリダイゼーションシステムが好ましい。

[0083] 上記の表面処理による球形化工程を施すことにより、鱗片状黒鉛が折りたたまれ、円形度の高い球形化黒鉛が得られる。

[0084] 前述の装置を用いて球形化処理する場合は、回転するローターの周速度を30～100m/秒に設定することが好ましく、40～100m/秒に設定することがより好ましく、50～100m/秒に設定することが更に好ましい。また、前記処理は、単に鱗片状黒鉛を装置を通過させるだけでも可能であるが、30秒以上装置内を循環又は滞留させて処理するのが好ましく、1分以上装置内を循環又は滞留させて処理すると、得られる球形化黒鉛の円形度が向上するのでより好ましい。

[0085] また、上記球形化黒鉛を原料として用いて、その表面の少なくとも一部を非晶質炭素又は黒鉛で被覆することによっても、粒度分布がブロードな炭素質粒子（A）を製造することができる。被覆する球形化黒鉛の円形度が高いので、被覆された球形化黒鉛もまた円形度が高い。

[0086] 前記非晶質炭素で被覆するためには、前記球形化黒鉛に、石油系や石炭系のタールやピッチ、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、セルロース等の樹脂を必要により溶媒等を使い混合し、非酸化性雰囲気です通常600℃以上、好ましくは800℃以上、より好ましくは900℃以上、更に好ましくは1000℃以上、通常2600℃以下、好ましくは2200℃以下、より好ましくは1800℃以下、更に好ましくは1500℃以下で焼成すればよい。焼成後必要により粉碎分級を行うこともある。

[0087] 球形化黒鉛に対して、それを被覆する非晶質炭素の重量比率（球形化黒鉛：非晶質炭素）は、1：0.001以上であることが好ましく、1：0.01以上であることがより好ましい。また前記重量比率は、1：1以下である

ことが好ましい。すなわち 1 : 0.001 ~ 1 : 1 の範囲にあることが好ましい。被覆の重量比率は、焼成収率から公知の方法により求めることができる。

[0088] 被覆の重量比率を 1 : 0.001 以上とすることで、非晶質炭素の持つ Li イオンの高受け入れ性を充分利用することができ、リチウムイオン二次電池において良好な急速充電性が得られる。一方、被覆の重量比率を 1 : 1 以下とすることで、非晶質炭素の持つ不可逆容量の影響が大きくなることによる電池容量の低下を防ぐことができる。

[0089] 次に、球形化黒鉛を黒鉛で被覆するためには、前記球形化黒鉛に、石油系や石炭系のタールやピッチ、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、セルロース等の樹脂を必要により溶媒等を使い混合し、非酸化性雰囲気中で通常 2000℃ 以上、好ましくは 2500℃ 以上、通常 3200℃ 以下で焼成を行えばよい。

[0090] このように高温で焼成を行うことによって、前記球形化黒鉛を黒鉛が被覆することになる。なお、焼成後必要により粉砕分級を行うこともある。

[0091] 球形化黒鉛とそれを被覆している黒鉛との重量比率（球形化黒鉛：黒鉛）は、1 : 0.001 以上であることが好ましく、1 : 0.01 以上であることがより好ましい。また、前記重量比率は、1 : 1 以下であることが好ましい。すなわち 1 : 0.001 ~ 1 : 1 の範囲にあることが好ましい。前記重量比率は、焼成収率から公知の方法により求めることができる。

[0092] 前記重量比率を 1 : 0.001 以上とすることで、電解液との副反応を抑制し、リチウムイオン二次電池において不可逆容量を低減することができるため好ましく、また前記重量比率を 1 : 1 以下とすることで、充放電容量が向上し、高容量の電池が得られる傾向があるため好ましい。

[0093] <2 種以上の炭素質粒子を混合して構成する場合>

本発明で用いる炭素質粒子（A）は、円形度が高い、粒径の異なる 2 種以上の炭素質粒子を混合して構成することもでき、この場合、粒径の異なる炭素質粒子を使用することにより、全体として粒度分布をブロードにすること

が容易である。

[0094] このような、本発明で用いる炭素質粒子（A）の原料となる炭素質粒子（以下「炭素質粒子X」ともいう）は、混合した場合に上記性状を具備していれば、どのような製法で作製しても問題ないが、例えば、特許第3534391号公報に記載の電極用複層構造炭素材料を、炭素質粒子Xとして用いることができる。

[0095] また、炭素質粒子Xとして、球形化天然黒鉛もしくは球形化黒鉛質粒子の表面の少なくとも一部を非晶質炭素で被覆してなる複層構造炭素質粒子1や、球形化黒鉛質粒子の表面の少なくとも一部を黒鉛で被覆してなる複層構造炭素質粒子2を使用することができ、これらのいずれか2種以上を使用して、本発明で用いる炭素質粒子（A）を得ることができる。なお、前記の「いずれか2種」には、異なる複層構造炭素質粒子1を2種使用する場合や、異なる複層構造炭素質粒子2を2種使用する場合が含まれるものとする。

[0096] （複層構造炭素質粒子1について）

前記球形化天然黒鉛及び球形化黒鉛質粒子を製造するための天然黒鉛及び黒鉛質粒子の球形化処理の方法は公知であり、例えば特許第3945928号公報に記載の方法により実施することができる。この球形化処理により、円形度の高い粒子が得られ、これの表面の少なくとも一部を非晶質炭素で被覆してなる複層構造炭素質粒子1も、円形度の高いものとなる。

[0097] 前記黒鉛質粒子は、例えば、鱗片状、鱗状、板状又は塊状の天然で産出される黒鉛、あるいは石油コークス、石炭ピッチコークス、石炭ニードルコークス又はメソフェーズピッチなどを2500℃以上に加熱して製造した人造黒鉛に、力学的エネルギー処理を与えることで製造することができる。前記力学的エネルギー処理は、例えば、ケーシング内部に多数のブレードを設置したローターを有する装置を用い、そのローターを高速回転することにより、その内部に導入した前記天然黒鉛または人造黒鉛に対し、衝撃圧縮、摩擦およびせん断力等の機械的作用を繰り返し与えることにより行う。

[0098] そして、複層構造炭素質粒子1は、前記球形化天然黒鉛又は球形化黒鉛質

粒子に、石油系や石炭系のタールやピッチ、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、セルロース等の樹脂を必要により溶媒等を使い混合し、非酸化性雰囲気で通常600℃以上、好ましくは800℃以上、より好ましくは900℃以上、更に好ましくは1000℃以上、通常2600℃以下、好ましくは2200℃以下、より好ましくは1800℃以下、更に好ましくは1500℃以下で焼成することで得られる。焼成後必要により粉碎分級を行うこともある。

[0099] 球形化天然黒鉛又は球形化黒鉛質粒子と、それらを被覆する非晶質炭素との重量比率（球形化天然黒鉛又は球形化黒鉛質粒子：非晶質炭素）は、1：0.001以上であることが好ましく、1：0.01以上であることがより好ましい。また前記重量比率は、1：1以下であることが好ましい。すなわち1：0.001～1：1の範囲にあることが好ましい。被覆の重量比率は、焼成収率から公知の方法により求めることができる。

[0100] 被覆の重量比率を1：0.001以上とすることで、非晶質炭素の持つLiイオンの高受け入れ性を充分利用することができ、リチウムイオン二次電池において良好な急速充電性が得られる。一方、被覆の重量比率を1：1以下とすることで、非晶質炭素の持つ不可逆容量の影響が大きくなることによる電池容量の低下を防ぐことができる。

[0101] （複層構造炭素質粒子2について）

上記複層構造炭素質粒子2は、前記球形化黒鉛質粒子に、石油系や石炭系のタールやピッチ、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、セルロース等の樹脂を必要により溶媒等を使い混合し、非酸化性雰囲気で通常2000℃以上、好ましくは2500℃以上、通常3200℃以下で焼成を行うことにより製造される。

[0102] このように高温で焼成を行うことによって、前記球形化黒鉛質粒子を黒鉛が被覆することになる。複層構造炭素質粒子2も、複層構造炭素質粒子1と同様に、円形度が高い。なお、焼成後必要により粉碎分級を行うこともある。

- [0103] 球形化黒鉛質粒子とそれを被覆している黒鉛との重量比率（球形化黒鉛質粒子：黒鉛）は、 $1 : 0.001$ 以上であることが好ましく、 $1 : 0.01$ 以上であることがより好ましい。また前記重量比率は、 $1 : 1$ 以下であることが好ましい。すなわち $1 : 0.001 \sim 1 : 1$ の範囲にあることが好ましい。前記重量比率は、焼成収率から公知の方法により求めることができる。
- [0104] 前記重量比率を $1 : 0.001$ 以上とすることで、電解液との副反応を抑制し、リチウムイオン二次電池の不可逆容量を低減することができるため好ましく、また前記重量比率を $1 : 1$ 以下とすることで、充放電容量が向上し、高容量の電池が得られる傾向があるため好ましい。
- [0105] （複層構造炭素質粒子1及び2の d_{50} の差の絶対値）
前記複層構造炭素質粒子1及び2は、平均粒径 d_{50} が異なり、その差の絶対値が $6 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。
- [0106] このように粒径が一定値以上異なり、それぞれの粒度分布がシャープな複層構造炭素質粒子1及び2を含むことにより、本発明で用いる炭素質粒子（A）は、全体として粒度分布がブロードであり、それを使用したりチウムイオン二次電池において、サイクル特性及び放電負荷特性の優れたバランスを達成することができる。
- [0107] なお、本発明で用いる炭素質粒子（A）は、前記複層構造炭素質粒子1又は2の一方を2種以上含み、その2種以上の複層構造炭素質粒子1（又は2）のうち、任意の2種の複層構造炭素質粒子1（又は2）の d_{50} の差の絶対値が $6 \mu\text{m}$ 以上であってもよい。本発明においては、複層構造炭素質粒子1を2種以上含むことが好ましい。
- [0108] 複層構造炭素質粒子1及び／又は2それぞれの粒度分布がブロードであったとしても、本発明で用いる炭素質粒子（A）は全体として粒度分布がブロードになるが、それぞれの粒度分布を前記の通りシャープにし、且つ、より円形度の高いものにすることによって、ブロードである粒度分布の各分布帯において均等に円形度を向上させることができ、円形度の低い粒度分布帯の混入を防ぐことができる。

[0109] (複層構造炭素質粒子 1 及び 2 の d_{50})

複層構造炭素質粒子 1 及び 2 の平均粒径 (d_{50}) は $2 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $4 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましく、 $6 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲であることがさらに好ましい。

[0110] d_{50} を $2 \mu\text{m}$ 以上とすることで、本発明で用いる炭素質粒子 (A) の比表面積が大きくなることによる不可逆容量の増加を防ぐことができる。また、 d_{50} を $30 \mu\text{m}$ 以下とすることにより、リチウムイオン二次電池において、電解液と本発明で用いる炭素質粒子 (A) の粒子との接触面積が減ることによる急速充放電性の低下を防ぐことができる。

[0111] (複層構造炭素質粒子 1 及び 2 の円形度)

複層構造炭素質粒子 1 及び 2 は、そのフロー式粒子像分析より求められる円形度が 0.88 以上であることが好ましい。このように、円形度が一定以上に高い炭素質粒子は、高電流密度充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池を与える。

[0112] 円形度を向上させる方法は、特に限定されないが、球形化処理を施して球形にしたものが、電極体にしたときの粒子間空隙の形状が整うので好ましい。球形化処理法の例としては、せん断力や圧縮力を与えることによって機械的に球形に近づける方法、複数の微粒子をバインダーもしくは粒子自身の有する付着力によって造粒する機械的・物理的处理方法等が挙げられる。

[0113] 円形度は、更に好ましくは 0.9 以上、特に好ましくは 0.92 以上である。また通常 1 以下、好ましくは 0.98 以下、より好ましくは 0.95 以下である。円形度が小さすぎると、本発明で用いる炭素質粒子 (A) を使用して得られるリチウムイオン二次電池の高電流密度充放電特性が低下する傾向がある。一方、円形度が高すぎると、真球状となる為、炭素質粒子同士の接触面積が減少して前記電池のサイクル特性が悪化する可能性がある。

[0114] (複層構造炭素質粒子 1 及び 2 の 002 面の面間隔 (d_{002}) 及び結晶子サイズ (L_c))

複層構造炭素質粒子 1 及び 2 は、学振法による X 線広角回折で求めた格子

面（002面）の面間隔 d 値（層間距離（ d_{002} ））が、好ましくは0.338 nm以下、より好ましくは0.337以下である。 d_{002} 値が大きすぎるとすることは、炭素質粒子の結晶性が低いことを示し、リチウムイオン二次電池の初期不可逆容量が増加する場合がある。一方、炭素質粒子の002面の面間隔の理論値は0.335 nmであるため、通常0.335 nm以上である。（ d_{002} ）の測定方法は、前述の通りである。

[0115] また、学振法によるX線広角回折で求めた複層構造炭素質粒子1及び2の結晶子サイズ（ L_c ）は、通常1.5 nm以上、好ましくは3.0 nm以上の範囲である。この範囲を下回ると、結晶性が低い粒子となり、電池の可逆容量が減少してしまう可能性がある。なお、前記下限は黒鉛の理論値である。（ L_c ）の測定方法は、前述の通りである。

[0116] （複層構造炭素質粒子1及び2のラマンR値）

複層構造炭素質粒子1のラマンR値は、通常0.10以上、好ましくは0.15以上、より好ましくは0.20以上、更に好ましくは、0.25以上である。また、通常1.00以下、好ましくは0.70以下、より好ましくは0.40以下、更に好ましくは0.35以下である。

[0117] また、複層構造炭素質粒子2のラマンR値は、通常0.01以上、好ましくは0.05以上、より好ましくは0.07以上、更に好ましくは、0.10以上である。また、通常0.70以下、好ましくは0.40以下、より好ましくは0.35以下、更に好ましくは0.30以下である。

[0118] ラマンR値が小さすぎると、本発明で用いる炭素質粒子（A）の製造工程における黒鉛質粒子等の力学的エネルギー処理において、粒子表面に十分なダメージを与えられていないということであり、このため前記炭素質粒子においては、ダメージによる黒鉛質粒子等の表面の微細なクラックや欠損、構造欠陥などの Li イオンの受け入れまたは放出の場所の量が少ないため、リチウムイオン二次電池において、リチウムイオンの急速充放電性が悪くなる場合がある。

[0119] また、ラマンR値が大きいということは、黒鉛質粒子等を被覆している非

晶質炭素の量が多い、且つ／もしくは過剰な力学的エネルギー処理による黒鉛質粒子等の表面の微細なクラックや欠損、構造欠陥の量が多すぎることを表しており、ラマンR値が大きすぎると非晶質炭素の持つ不可逆容量の影響の増大、電解液との副反応の増大により、初期充放電効率の低下やガス発生量の増大を招き、電池容量が低下する傾向がある。

ラマンR値の測定方法は、前述の通りである。

[0120] (複層構造炭素質粒子1及び2のタップ密度)

複層構造炭素質粒子1及び2のタップ密度は、通常 0.50 g/cm^3 以上、好ましくは 0.75 g/cm^3 以上、より好ましくは 0.85 g/cm^3 以上、更に好ましくは、 0.90 g/cm^3 以上である。また、通常 1.40 g/cm^3 以下、好ましくは 1.35 g/cm^3 以下、より好ましくは 1.20 g/cm^3 以下、さらに好ましくは 1.10 g/cm^3 以下である。タップ密度の測定方法は、後述の通りである。

[0121] タップ密度が小さすぎると、負極として用いた場合に本発明で用いる炭素質粒子(A)の充填密度が上がり難く、高容量の電池を得にくくなる傾向がある。また、タップ密度が大きすぎると、電極中の粒子間の空隙が少なくなり過ぎ、粒子間の導電性が確保され難くなり、好ましい電池特性が得られにくい傾向がある。

[0122] (複層構造炭素質粒子1及び2のBET法による比表面積)

複層構造炭素質粒子1及び2のBET法による比表面積は通常 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $4\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に好ましくは $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。また通常 $11\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $9\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $8\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、更に好ましくは $7\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に好ましくは $6.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。比表面積がこの範囲を下回ると、Liが出入りする部位が少なく、リチウムイオン二次電池の高速充放電特性、出力特性や低温入出力特性が低下し、一方、比表面積がこの範囲を上回ると、活物質の電解液に対する活性が過剰になり、電解液との副反応の増大により初期充放電効率の低下やガス発生量

の増大を招き、電池容量が低下する傾向がある。BET法による比表面積は、後述する実施例の方法により測定する。

[0123] (複層構造炭素質粒子 1 及び 2 の配合量)

以上説明した複層構造炭素質粒子 1 及び 2 の本発明で用いる炭素質粒子 (A) の配合量は、前記炭素質粒子全体 (100 重量%) に対して、複層構造炭素質粒子 1 及び 2 の合計が通常 50 重量%以上 100 重量%以下となる範囲である。本発明で用いる炭素質粒子 (A) を複層構造炭素質粒子 1 及び 2 のみで構成してもよいが、例えば、上述の特許第 3534391 号公報に記載の電極用複層構造炭素材料を、本発明で用いる炭素質粒子 (A) の構成成分としてもよい。なお、異なる複層構造炭素質粒子 1 の 2 種以上又は異なる複層構造炭素質粒子 2 の 2 種以上によって本発明で用いる炭素質粒子 (A) を構成してもよいことは、前述の通りである。

[0124] (本発明で用いる炭素質粒子 (A) の製造)

以上説明した複層構造炭素質粒子 1 及び 2 などの、粒径が異なるように調製した種々の炭素質粒子 X を混合することによって、粒度分布がブロードな本発明で用いる炭素質粒子 (A) を製造することができる。各構成材料である炭素質粒子 X は、それぞれ円形度が高い材料であるので、本発明で用いる炭素質粒子 (A) 全体としても円形度が高く、通常、0.88 以上のものとなる。前記混合の方法は特に限定されず、公知の方法を採用することができる。

[0125] [酸化珪素粒子 (B) の製造方法]

本発明で用いる酸化珪素粒子 (B) は、通常、二酸化珪素 (SiO_2) を原料とし、金属珪素 (Si) 及び／又は炭素を用いて SiO_2 を熱還元させることにより得られる、 SiO_x の x の値が $0 < x < 2$ で表される珪素酸化物からなる粒子の総称である (ただし、後述するように、珪素及び炭素以外の他の元素をドーピングすることも可能であり、この場合は、 SiO_x とは異なる組成式となるが、このようなものも本発明で用いる酸化珪素粒子 (B) に含まれる。)。珪素 (Si) は、黒鉛と比較して理論容量が大きく、更に非晶質

珪素酸化物は、リチウムイオン等のアルカリイオンの出入りがしやすく、高容量を得ることが可能となる。本発明で用いる酸化珪素粒子（B）としては、前述の通り珪素原子数（ M_{Si} ）に対する酸素原子数（ M_O ）の比（ M_O/M_{Si} ）が0.5～1.6の酸化珪素粒子（B）であることが好ましい。

[0126] 本発明で用いる酸化珪素粒子（B）は、酸化珪素粒子を核として、この表面の少なくとも一部に非晶質炭素からなる炭素層を備えた複合型の酸化珪素粒子であってもよい。酸化珪素粒子（B）は、非晶質炭素からなる炭素層を備えていない酸化珪素粒子（B1）及び複合型の酸化珪素粒子（B2）からなる群より選ばれる1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。ここで、「表面の少なくとも一部に非晶質炭素からなる炭素層を備えた」とは、炭素層が酸化珪素粒子の表面の一部又は全部を層状に覆う形態のみならず、炭素層が表面の一部又は全部に付着・添着する形態をも包含する。炭素層は、表面の全部を被覆するように備えていてもよく、一部を被覆あるいは付着・添着してもよい。

[0127] <酸化珪素粒子（B1）の製造方法>

酸化珪素粒子（B1）は、本発明の特性を満たすものであれば、製法は問わないが、例えば、特許第3952118号公報に記載されたような方法によって製造された酸化珪素粒子を使用することができる。具体的には、二酸化珪素粉末と、金属珪素粉末あるいは炭素粉末とを特定の割合で混合し、この混合物を反応器に充填した後、常圧あるいは特定の圧力に減圧し、1000℃以上に昇温し、保持して SiO_x ガスを発生させ、冷却析出させて、一般式 SiO_x （ x は $0.5 \leq x \leq 1.6$ ）で示される酸化珪素粒子を得ることができる。析出物は、力学的エネルギー処理を与えることで、粒子とすることができる。

[0128] 力学的エネルギー処理は、例えば、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、転動ボールミル等の装置を用いて、反応器に充填した原料と、この原料と反応しない運動体を入れて、これに振動、回転又はこれらが組み合わされた動きを与える方法によって、前記物性を満たす酸化珪素粒子（B）

を形成することができる。

[0129] <複合型の酸化珪素粒子（B 2）の製造方法>

酸化珪素粒子の表面の少なくとも一部に非晶質炭素からなる炭素層を備えた複合型の酸化珪素粒子（B 2）を製造する方法としては、特に制限はないが、酸化珪素粒子（B 1）に石油系や石炭系のタールやピッチ、ポリビニルアルコール、ポリアクリルニトリル、フェノール樹脂、セルロース等の樹脂を必要により溶媒等を用いて混合した後、非酸化性雰囲気で500℃～3000℃、好ましくは700℃～2000℃、より好ましくは800～1500℃で焼成することで、酸化珪素粒子の表面の少なくとも一部に非晶質炭素からなる炭素層を備えた複合型の酸化珪素粒子（B 2）を製造することができる。

[0130] <不均化处理>

本発明で用いる酸化珪素粒子（B）は、上記のようにして製造された酸化珪素粒子（B 1）や複合型の酸化珪素粒子（B 2）を更に熱処理を施して不均化处理したものであってもよく、不均化处理を施すことで、アモルファスSiO_x中にゼロ価の珪素原子がSi微細結晶として偏在する構造が形成され、このようなアモルファスSiO_x中のSi微細結晶により、本発明の負極材のメカニズムの項に記載した通り、Liイオンを受け入れ・放出する電位の範囲が炭素質粒子と近くなり、Liイオンの受け入れ・放出に伴う体積変化が炭素質粒子（A）と同時に起こるため、炭素質粒子（A）と酸化珪素粒子（B）との界面における相対位置関係が維持され、炭素質粒子との接触が損なわれることによる性能低下を低減させることが可能となる。

[0131] この不均化处理は、前述の酸化珪素粒子（B 1）又は複合型の酸化珪素粒子（B 2）を、900～1400℃の温度域において、不活性ガス雰囲気下で加熱することにより行うことができる。

[0132] 不均化处理の熱処理温度が900℃より低いと、不均化が全く進行しないかシリコンの微細なセル（珪素の微結晶）の形成に極めて長時間を要し、効率的でなく、逆に1400℃より高いと、二酸化珪素部の構造化が進み、L

i イオンの往来が阻害されるので、リチウムイオン二次電池としての機能が低下するおそれがある。不均化処理の熱処理温度は好ましくは1000～1300℃、より好ましくは1100～1250℃である。なお、処理時間（不均化時間）は不均化処理温度に応じて10分～20時間、特に30分～12時間程度の範囲で適宜制御することができるが、例えば、1100℃の処理温度においては5時間程度が好適である。

[0133] なお、上記不均化処理は、不活性ガス雰囲気において、加熱機構を有する反応装置を用いればよく、特に限定されず、連続法、回分法での処理が可能で、具体的には、流動層反応炉、回転炉、竪型移動層反応炉、トンネル炉、バッチ炉、ロータリーキルン等をその目的に応じ適宜選択することができる。この場合、（処理）ガスとしては、Ar、He、H₂、N₂等の上記処理温度にて不活性なガス単独もしくはそれらの混合ガスを用いることができる。

[0134] <炭素コーティング／珪素微結晶分散酸化珪素粒子の製造>

本発明で用いる酸化珪素粒子（B）は、珪素の微結晶を含む酸化珪素粒子の表面を炭素でコーティングした複合型の酸化珪素粒子であってもよい。

[0135] このような複合型の酸化珪素粒子の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば下記Ⅰ～Ⅲの方法を好適に採用することができる。

Ⅰ：一般式SiO_x（0.5 ≤ x < 1.6）で表される酸化珪素粉末を原料として、少なくとも有機物ガス及び／又は蒸気を含む雰囲気下900～1400℃、好ましくは1000～1400℃、より好ましくは1050～1300℃、更に好ましくは1100～1200℃の温度域で熱処理することにより、原料の酸化珪素粉末を珪素と二酸化珪素との複合体に不均化すると共に、その表面を化学蒸着する方法

Ⅱ：一般式SiO_x（0.5 ≤ x < 1.6）で表される酸化珪素粉末をあらかじめ不活性ガス雰囲気下900～1400℃、好ましくは1000～1400℃、より好ましくは1100～1300℃で熱処理を施して不均化してなる珪素複合物、シリコン微粒子をゾルゲル法により二酸化珪素でコーティングした複合物、シリコン微粉末を煙霧状シリカ、沈降シリカのような微

粉状シリカと水を介して凝固させたものを焼結して得られる複合物、又は珪素及びこの部分酸化物もしくは窒化物等の好ましくは $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の粒度まで粉砕したものをあらかじめ不活性ガス気流下で $800 \sim 1400^\circ\text{C}$ で加熱したものを原料に、少なくとも有機物ガス及び／又は蒸気を含む雰囲気下、 $800 \sim 1400^\circ\text{C}$ 、好ましくは $900 \sim 1300^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度域で熱処理して表面を化学蒸着する方法

ⅠⅠⅠ：一般式 SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$)で表される酸化珪素粉末をあらかじめ $500 \sim 1200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $500 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度域で有機物ガス及び／又は蒸気で化学蒸着処理したものを原料として、不活性ガス雰囲気下 $900 \sim 1400^\circ\text{C}$ 、好ましくは $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $1100 \sim 1300^\circ\text{C}$ の温度域で熱処理を施して不均化する

[0136] 上記Ⅰ又はⅠⅠの方法における $800 \sim 1400^\circ\text{C}$ （好ましくは $900 \sim 1400^\circ\text{C}$ 、特に $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ ）の温度域での化学蒸着処理（即ち、熱CVD処理）において、熱処理温度が 800°C より低いと、導電性炭素皮膜と珪素複合物との融合、炭素原子の整列（結晶化）が不十分であり、逆に 1400°C より高いと、二酸化珪素部の構造化が進み、リチウムイオンの往来が阻害されるので、リチウムイオン二次電池としての機能が低下するおそれがある。

[0137] 一方、上記Ⅰ又はⅠⅠⅠの方法における酸化珪素の不均化において、熱処理温度が 900°C より低いと、不均化が全く進行しないかシリコンの微細なセル（珪素の微結晶）の形成に極めて長時間を要し、効率的でなく、逆に 1400°C より高いと、二酸化珪素部の構造化が進み、リチウムイオンの往来が阻害されるので、リチウムイオン二次電池としての機能が低下するおそれがある。

[0138] なお、上記ⅠⅠⅠの方法においては、CVD処理した後に酸化珪素の不均化を $900 \sim 1400^\circ\text{C}$ 、特に $1000 \sim 1400^\circ\text{C}$ で行うために、化学蒸着（CVD）の処理温度としては 800°C より低い温度域での処理でも最終

的には炭素原子が整列（結晶化）した導電性炭素皮膜と珪素複合物とが表面で融合したものが得られるものである。

[0139] このように、好ましくは熱CVD（800℃以上での化学蒸着処理）を施すことにより炭素膜を作製するが、熱CVDの時間は、炭素量との関係で、適宜設定される。この処理において粒子が凝集する場合があるが、この凝集物をボールミル等で解砕する。また、場合によっては、再度同様に熱CVDを繰り返し行う。

[0140] なお、上記Ⅰの方法において、原料として一般式 SiO_x （ $0.5 \leq x < 1.6$ ）で表される酸化珪素を用いた場合には、化学蒸着処理と同時に不均化反応を行わせ、二酸化珪素中に結晶構造を有するシリコンを微細に分散させることが重要であり、この場合、化学蒸着及び不均化を進行させるための処理温度、処理時間、有機物ガスを発生する原料の種類及び有機物ガス濃度を適宜選定する必要がある。熱処理時間（（CVD／不均化）時間）は、通常0.5～12時間、好ましくは1～8時間、特に2～6時間の範囲から選ばれるが、この熱処理時間は熱処理温度（（CVD／不均化）温度）とも関係し、例えば、処理温度を1000℃にて行う場合には、少なくとも5時間以上の処理を行うことが好ましい。

[0141] また、上記ⅠⅠの方法において、有機物ガス及び／又は蒸気を含む雰囲気下に熱処理する場合の熱処理時間（CVD処理時間）は、通常0.5～12時間、特に1～6時間の範囲とすることができる。なお、 SiO_x の酸化珪素をあらかじめ不均化する場合の熱処理時間（不均化時間）は、通常0.5～6時間、特に0.5～3時間とすることができる。

[0142] 更に、上記ⅠⅠⅠの方法において、 SiO_x をあらかじめ化学蒸着処理する場合の処理時間（CVD処理時間）は、通常0.5～12時間、特に1～6時間とすることができ、不活性ガス雰囲気下での熱処理時間（不均化時間）は、通常0.5～6時間、特に0.5～3時間とすることができる。

[0143] 有機物ガスを発生する原料として用いられる有機物としては、特に非酸化性雰囲気下において、上記熱処理温度で熱分解して炭素（黒鉛）を生成し得

るものが選択され、例えばメタン、エタン、エチレン、アセチレン、プロパン、ブタン、ブテン、ペンタン、イソブタン、ヘキサン等の脂肪族又は脂環式炭化水素の単独もしくは混合物、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼン、ジフェニルメタン、ナフタレン、フェノール、クレゾール、ニトロベンゼン、クロルベンゼン、インデン、クマロン、ピリジン、アントラセン、フェナントレン等の1環乃至3環の芳香族炭化水素もしくはこれらの混合物が挙げられる。また、タール蒸留工程で得られるガス軽油、クレオソート油、アントラセン油、ナフサ分解タール油も単独もしくは混合物として用いることができる。

[0144] なお、上記熱CVD（熱化学蒸着処理）及び／又は不均化処理は、非酸化性雰囲気において、加熱機構を有する反応装置を用いればよく、特に限定されず、連続法、回分法での処理が可能で、具体的には流動層反応炉、回転炉、縦型移動層反応炉、トンネル炉、バッチ炉、ロータリーキルン等をその目的に応じ適宜選択することができる。この場合、（処理）ガスとしては、上記有機物ガス単独あるいは有機物ガスとAr、He、H₂、N₂等の非酸化性ガスの混合ガスを用いることができる。

[0145] この場合、回転炉、ロータリーキルン等の炉芯管が水平方向に配設され、炉芯管が回転する構造の反応装置が好ましく、これにより酸化珪素粒子を転動させながら化学蒸着処理を施すことで、酸化珪素粒子同士に凝集を生じさせることなく、安定した製造が可能となる。炉芯管の回転速度は0.5～30rpm、特に1～10rpmとすることが好ましい。なお、この反応装置は、雰囲気を保持できる炉芯管と、炉芯管を回転させる回転機構と、昇温・保持できる加熱機構を有しているものであれば特に限定せず、目的によって原料供給機構（例えばフィーダー）、製品回収機構（例えばホッパー）を設けることや、原料の滞留時間を制御するために、炉芯管を傾斜したり、炉芯管内に邪魔板を設けることもできる。また、炉芯管の材質についても特に限定はされず、炭化珪素、アルミナ、ムライト、窒化珪素等のセラミックスや、モリブデン、タングステンといった高融点金属、SUS、石英等を処理条

件、処理目的によって適宜選定して使用することができる。

[0146] また、流動ガス線速 u ($\text{m}/\text{s e c}$) は、流動化開始速度 u_{mf} との比 u/u_{mf} が $1.5 \leq u/u_{mf} \leq 5$ となる範囲とすることで、より効率的に導電性皮膜を形成することができる。 u/u_{mf} が 1.5 より小さいと流動化が不十分となり、導電性皮膜にバラツキを生じる場合があり、逆に u/u_{mf} が 5 を超えると、粒子同士の二次凝集が発生し、均一な導電性皮膜を形成することができない場合がある。なお、ここで流動化開始速度は、粒子の大きさ、処理温度、処理雰囲気等により異なり、流動化ガス（線速）を徐々に増加させ、その時の粉体圧損が W （粉体重量）/ A （流動層断面積）となった時の流動化ガス線速の値と定義することができる。なお、 u_{mf} は、通常 $0.1 \sim 30 \text{ cm}/\text{s e c}$ 、好ましくは $0.5 \sim 10 \text{ cm}/\text{s e c}$ 程度の範囲で行うことができ、この u_{mf} を与える粒子径としては、一般的に $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ とすることができる。粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ より小さいと二次凝集が起こり、個々の粒子の表面を有効に処理することができない場合がある。

[0147] <酸化珪素粒子（B）への他元素のドーピング>

酸化珪素粒子（B）は、珪素、酸素以外の元素がドーピングされていてもよい。珪素、酸素以外の元素がドーピングされた酸化珪素粒子（B）は、粒子内部の化学構造が安定化することにより初期充放電効率、サイクル特性の向上が見込まれる。さらに、このような酸化珪素粒子（B）は、リチウムイオン受け入れ性が向上して炭素質粒子（A）のリチウムイオン受け入れ性に近づくので、炭素質粒子（A）と酸化珪素粒子（B）とを共に含む負極材を用いることで、急速充電時にも負極電極内でリチウムイオンが極端に濃縮されることがなく、金属リチウムが析出しにくい電池を作製することができる。

[0148] ドーピングされる元素は通常、周期表第18族以外の元素であれば任意の元素から選ぶことができるが、珪素、酸素以外の元素がドーピングされた酸化珪素粒子（B）がより安定であるためには周期表第4周期までの元素が好ましい。具体的には、周期表第4周期までのアルカリ金属、アルカリ土類金属、AⅠ

、Ga、Ge、N、P、As、Se等の元素から選ぶことができる。珪素、酸素以外の元素がドーピングされた酸化珪素粒子（B）のリチウムイオン受け入れ性を向上させるためには、ドーピングされる元素は周期表第4周期までのアルカリ金属、アルカリ土類金属であることが好ましく、Mg、Ca、Liがより好ましく、Liが更に好ましい。これらは1種のみでも、2種以上を組み合わせることもできる。

[0149] 珪素、酸素以外の元素がドーピングされた酸化珪素粒子（B）における珪素原子数（ M_{Si} ）に対するドーピングされた元素の原子数（ M_D ）の比、（ M_D/M_{Si} ）としては、0.01～5が好ましく、0.05～4がより好ましく、0.1～3が更に好ましい。 M_D/M_{Si} がこの範囲を下回ると、珪素、酸素以外の元素をドーピングした効果が得られず、この範囲を上回ると、ドーピング反応で消費されなかった珪素、酸素以外の元素が酸化珪素粒子の表面に残存し、酸化珪素粒子の容量を低下させる原因となることがある。

[0150] 珪素、酸素以外の元素がドーピングされた酸化珪素粒子（B）を製造する方法としては、例えば、酸化珪素粒子とドーピングされる元素の単体、もしくは、化合物の粉体を混合し、不活性ガス雰囲気下において、50～1200℃の温度で加熱する方法が挙げられる。また、例えば、二酸化珪素粉末と、金属珪素粉末あるいは炭素粉末とを特定の割合で混合し、これにドーピングされる元素の単体、もしくは、化合物の粉体を加え、この混合物を反応器に充填した後、常圧あるいは特定の圧力に減圧し、1000℃以上に昇温し、保持して発生するガスを冷却析出させて、珪素、酸素以外の元素がドーピングされた酸化珪素粒子を得る方法も挙げられる。

[0151] 〔非水系二次電池用負極〕

本発明の非水系二次電池用負極（以下、「本発明の負極」と称す場合がある。）は、集電体と、該集電体上に形成された活物質層とを備え、該活物質層が本発明の負極材を含有するものである。

[0152] 本発明の負極材を用いて負極を作製するには、負極材に結着樹脂を配合したものを水性又は有機系媒体でスラリーとし、必要によりこれに増粘材を加

えて集電体に塗布し、乾燥すればよい。

[0153] 結着樹脂としては、非水電解液に対して安定で、かつ非水溶性のものを用いるのが好ましい。例えば、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム及びエチレン・プロピレンゴム等のゴム状高分子；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリアクリル酸、及び芳香族ポリアミド等の合成樹脂；スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体やその水素添加物、スチレン・エチレン・ブタジエン、スチレン共重合体、スチレン・イソプレン及びスチレンブロック共重合体並びにその水素化物等の熱可塑性エラストマー；シンジオタクチックー1, 2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、及びエチレンと炭素数3～12の α -オレフィンとの共重合体等の軟質樹脂状高分子；ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリビニリデンフルオライド、ポリペンタフルオロプロピレン及びポリヘキサフルオロプロピレン等のフッ素化高分子等を用いることができる。有機系媒体としては、例えば、N-メチルピロリドン及びジメチルホルムアミドを用いることができる。

[0154] 結着樹脂は、負極材100重量部に対して通常は0.1重量部以上、好ましくは0.2重量部以上用いるのが好ましい。結着樹脂の使用量を、負極材100重量部に対して0.1重量部以上とすることで、活物質層等の負極構成材料相互間や、負極構成材料と集電体との結着力が十分となり、負極から負極構成材料が剥離することによる電池容量の減少及びサイクル特性の悪化を防ぐことができる。

[0155] また、結着樹脂の使用量は、負極材100重量部に対して10重量部以下とするのが好ましく、7重量部以下とするのがより好ましい。結着樹脂の使用量を負極材100重量部に対して10重量部以下とすることにより、負極の容量の減少を防ぎ、かつリチウムイオン等のアルカリイオンの負極材料への出入が妨げられる等の問題を防ぐことができる。

[0156] スラリーに添加する増粘材としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース及びヒドロキシプロピ

ルセルロース等の水溶性セルロース類、ポリビニルアルコール並びにポリエチレングリコール等が挙げられる。中でも好ましいのはカルボキシメチルセルロースである。増粘材は負極材100重量部に対して、通常0.1～10重量部、特に0.2～7重量部となるように用いるのが好ましい。

[0157] 負極集電体としては、従来からこの用途に用い得ることが知られている、例えば、銅、銅合金、ステンレス鋼、ニッケル、チタン及び炭素等を用いればよい。集電体の形状は通常はシート状であり、その表面に凹凸をつけたもの、ネット及びパンチングメタル等を用いることも好ましい。

[0158] 集電体に負極材と結着樹脂のスラリーを塗布・乾燥した後は、加圧して集電体上に形成された活物質層の密度を大きくして、負極活物質層の単位体積当たりの電池容量を大きくするのが好ましい。活物質層の密度は1.2～1.8 g/cm³の範囲にあることが好ましく、1.3～1.6 g/cm³であることがより好ましい。

[0159] 活物質層の密度を1.2 g/cm³以上とすることで、電極の厚みの増大に伴う電池の容量の低下を防ぐことができる。また、活物質層の密度を1.8 g/cm³以下とすることで、電極内の粒子間空隙の減少に伴い空隙に保持される電解液量が減り、リチウムイオン等のアルカリイオンの移動性が小さくなり急速充放電性が小さくなるのを防ぐことができる。

[0160] 負極活物質層は、炭素質粒子(A)によって形成された間隙に酸化珪素粒子(B)が存在して構成されていることが好ましい。炭素質粒子(A)によって形成された間隙に酸化珪素粒子(B)が存在することで、高容量化し、レート特性を向上させることができる。

[0161] 本発明の負極材の水銀圧入法による10 nm～100000 nmの範囲の細孔容量は、0.05 ml/gであることが好ましく、0.1 ml/g以上であることがより好ましい。細孔容量を0.05 ml/g以上とすることにより、リチウムイオン等のアルカリイオンの出入りの面積が大きくなる。

[0162] [非水系二次電池]

本発明の非水系二次電池は、正極及び負極、並びに電解質を備える非水系

二次電池であって、負極として、本発明の負極を用いたものである。

[0163] 本発明の非水系二次電池は、上記の本発明の負極を用いる以外は、常法に従って作成することができる。

[0164] [正極]

本発明の非水系二次電池の正極の活物質となる正極材料としては、例えば、基本組成が LiCoO_2 で表されるリチウムコバルト複合酸化物、 LiNiO_2 で表されるリチウムニッケル複合酸化物、 LiMnO_2 及び LiMn_2O_4 で表されるリチウムマンガン複合酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物、二酸化マンガン等の遷移金属酸化物、並びにこれらの複合酸化物混合物等を用いればよい。更には、 TiS_2 、 FeS_2 、 Nb_3S_4 、 Mo_3S_4 、 CoS_2 、 V_2O_5 、 CrO_3 、 V_3O_3 、 FeO_2 、 GeO_2 及び $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 等を用いればよい。

[0165] 前記正極材料に結着樹脂を配合したものを適当な溶媒でスラリー化して集電体に塗布・乾燥することにより正極を作製できる。なお、スラリー中にはアセチレンブラック及びケッチェンブラック等の導電材を含有させるのが好ましい。また所望により増粘材を含有させてもよい。

[0166] 増粘材及び結着樹脂としてはこの用途に周知のもの、例えば負極の作成に用いるものとして例示したものを用いればよい。正極材料100重量部に対する配合比率は、導電材は0.5～20重量部が好ましく、特に1～15重量部が好ましい。増粘材は0.2～10重量部が好ましく、特に0.5～7重量部が好ましい。

[0167] 正極材料100重量部に対する結着樹脂の配合比率は、結着樹脂を水でスラリー化するときは0.2～10重量部が好ましく、特に0.5～7重量部が好ましい。結着樹脂をN-メチルピロリドン等の結着樹脂を溶解する有機溶媒でスラリー化する場合は0.5～20重量部、特に1～15重量部が好ましい。

[0168] 正極集電体としては、例えば、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ニオブ及びタンタル等並びにこれらの合金が挙げられる。なかで

もアルミニウム、チタン及びタンタル並びにその合金が好ましく、アルミニウム及びその合金が最も好ましい。

[0169] [電解質]

本発明の非水系二次電池に用いる電解質は、全固体電解質であっても、電解質が非水溶媒中に含まれる電解液であってもよいが、好ましくは電解質が非水溶媒中に含まれる電解液である。

[0170] 電解液は、従来周知の非水溶媒に種々のリチウム塩を溶解させたものを用いることができる。非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート及びビニレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸 *n*-プロピル等の鎖状カルボン酸エステル、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル、クラウンエーテル、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメチルテトラヒドロフラン及び1, 3-ジオキソラン等の環状エーテル、1, 2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル等を用いればよい。通常はこれらの2種以上を混合して用いる。これらのなかでも環状カーボネート、鎖状カーボネート、鎖状カルボン酸エステル又はこれに更に他の溶媒を混合して用いるのが好ましい。環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネートが、サイクル特性を向上させる観点で好ましい。鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが、電解液の粘度を下げる観点で好ましい。鎖状カルボン酸エステルとしては酢酸メチル、プロピオン酸メチルが、電解液の粘度を下げる観点、及びサイクル特性の観点から好ましい。

[0171] また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等が挙げられる。電解液中の電解質の濃度は通常0.5~2 mol/L

l / L、好ましくは0.6 ~ 1.5 mol / Lである。

[0172] 電解液には、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、メチルフェニルカーボネート、無水コハク酸、無水マレイン酸、プロパンスルホン及びジエチルスルホン等の化合物やジフルオロリン酸リチウムのようなジフルオロリン酸塩等が添加されていてもよい。更に、ジフェニルエーテル及びシクロヘキシルベンゼン等の過充電防止剤が添加されていてもよい。これらの中でも、充放電の効率の観点からビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、メチルフェニルカーボネート及びジフルオロリン酸リチウムから選ばれる少なくとも1つが好ましく、特にジフルオロリン酸リチウムが好ましい。

[0173] 電解液中にジフルオロリン酸リチウムが含まれる場合、その含有量は、電解液全量に対し、好ましくは0.01重量%以上、より好ましくは0.1重量%以上、更に好ましくは0.2重量%以上であり、一方、好ましくは2重量%以下、より好ましくは1.5重量%以下、更に好ましくは1.4重量%以下である。電解液中のジフルオロリン酸リチウムの含有量が上記範囲であると、非水系電解液二次電池が十分なサイクル特性向上効果を発現しやすく、また、高温保存特性の低下、ガス発生量の増加、放電容量維持率の低下等の事態を回避しやすい。

[0174] ジフルオロリン酸リチウムを含有することで充放電の効率が改善するメカニズムについて以下に説明する。

[0175] <酸化珪素粒子（B）とジフルオロリン酸リチウムを含むことに基づく作用効果>

ジフルオロリン酸リチウムは、分極したP-F結合を有するため、求核剤の攻撃を受けやすい。酸化珪素粒子はリチウムがドーピングされると $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ と Li_4SiO_4 が生じ、求核性を有する $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ は、粒子表面においてジフルオロリン酸リチウムと求核置換反応が起きる。このとき、電気化学的な還元分解による反応ではなく、電気量の消費を伴わない求核置換反応である

ことで電気量の損失を抑えられる。また、求核置換反応を起こした粒子表面では $\text{Si}-\text{P}(=\text{O})\text{OLi}$ 構造が形成され、本成分が不動態被膜となり、充電時における電解液成分の分解を抑えられる。また、 $\text{Si}-\text{P}(=\text{O})\text{OLi}$ はリチウムを含む構造であるため、リチウムイオンのドーブを阻害せず、過電圧の発生を抑えることができる。そのため、表面における極端な電位降下を抑え、結果的に電解液成分の分解を抑える。これらの効果により、充放電の効率が改善すると考えられる。

特に、アモルファス SiO_x 中にゼロ価の珪素原子が Si 微細結晶として偏在する構造を有する不均化処理された酸化珪素粒子を用いた場合には、リチウムドーブされた際の $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 比率が多くなり、より上述の効果が強まる。

[0176] <負極材の粒度分布とジフルオロリン酸リチウムに基づく作用効果>

ジフルオロリン酸リチウムにより酸化珪素粒子における過電圧の発生を抑えることで充電のムラを抑えることができ、 Li イオンの受け入れ・放出に伴う体積変化量が抑えられる。その結果、炭素粒子と酸化珪素粒子の界面のずれをより生じにくくでき、放電容量の低下を抑えられる。特に粒度分布がブロードである炭素粒子において、より導電パスを切れにくくし、その効果を強く享受できる。

[0177] [セパレータ]

正極と負極との間に介在させるセパレータとしては、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンの多孔性シートや不織布を用いるのが好ましい。

[0178] [負極／正極の容量比]

本発明の非水系二次電池は、負極／正極の容量比を 1.01～1.5 に設計することが好ましく、1.2～1.4 に設計することがより好ましい。

[0179] 本発明の非水系二次電池は、 Li イオンを受け入れ・放出可能な正極及び負極、並びに電解質を備えるリチウムイオン二次電池であることが好ましい。

実施例

[0180] 以下、実施例を用いて本発明の内容を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。以下の実施例における各種の製造条件や評価結果の値は、本発明の実施形態における上限又は下限の好ましい値としての意味を持つものであり、好ましい範囲は前記した上限又は下限の値と、下記実施例の値又は実施例同士の値との組み合わせで規定される範囲であってもよい。

[0181] [物性ないし特性の測定・評価方法]

[炭素質粒子（A）、酸化珪素粒子（B）、負極材の物性の測定]

<粒度分布>

体積基準の粒度分布は、界面活性剤であるポリオキシエチレン（20）ソルビタンモノラウレート（0.2重量％水溶液（約10mL）に試料を分散させて、レーザー回折・散乱式粒度分布計LA-700（堀場製作所社製）を用いて測定した。

[0182] <タップ密度>

粉体密度測定器タップデンスーKYT-3000（（株）セイシン企業社製）を用いて測定する。20ccのタップセルに試料を落下させ、セルに満杯に充填した後、ストローク長10mmのタップを1000回行って、そのときの密度をタップ密度とした。

[0183] <比表面積（BET法）>

マイクロメリティックス社製 トライスターII3000を用いて測定した。150℃で1時間の減圧乾燥を実施した後、窒素ガス吸着によるBET多点法（相対圧0.05～0.30の範囲において5点）により測定した。

[0184] <円形度>

フロー式粒子像分析装置（東亜医療電子社製FPIA-2000）を使用し、円相当径による粒径分布の測定および平均円形度の算出を行った。分散媒としてイオン交換水を使用し、界面活性剤としてポリオキシエチレン（2

0) モノラウレートを使用した。円相当径とは、撮影した粒子像と同じ投影面積を持つ円（相当円）の直径であり、円形度とは、相当円の周囲長を分子とし、撮影された粒子投影像の周囲長を分母とした比率である。測定した相当径が $10 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲の粒子の円形度を平均し、円形度とした。

[0185] [電池の評価]

<性能評価用電池 I の作製>

後述する炭素質粒子（A）と酸化珪素粒子（B）との混合物 97.5 重量%と、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース（CMC）1 重量%及びスチレン・ブタジエンゴム（SBR）48 重量%水性ディスパーション 3.1 重量%とを、ハイブリダイズミキサーにて混練し、スラリーとした。このスラリーを厚さ $20 \mu\text{m}$ の銅箔上にブレード法で、目付け $4 \sim 5 \text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布し、乾燥させた。

[0186] その後、負極活物質層の密度 $1.2 \sim 1.4 \text{g}/\text{cm}^3$ となるようにロールプレスして負極シートとし、この負極シートを直径 12.5mm の円形状に打ち抜き、 90°C で8時間、真空乾燥し、評価用の負極とした。

[0187] <非水系二次電池（コイン型電池）の作製>

上記方法で作製した電極シートを評価用負極とし、リチウム金属箔を直径 15mm の円板状に打ち抜き対極とした。両極の間には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒（容積比=3:7）に、 LiPF_6 を $1 \text{mol}/\text{L}$ になるように溶解させた電解液を含浸させたセパレータ（多孔性ポリエチレンフィルム製）を置き、コイン型の性能評価用電池 I をそれぞれ作製した。

[0188] <放電容量、効率>

前述の方法で作製した非水系二次電池（コイン型電池）を用いて、下記の測定方法で電池充放電時の充電容量（ mAh/g ）及び放電容量（ mAh/g ）を測定した。

0.05C の電流密度でリチウム対極に対して 5mV まで充電し、さらに 5mV の一定電圧で電流密度が 0.005C になるまで充電し、負極中にリ

チウムをドーピングした後、0.1 Cの電流密度でリチウム対極に対して1.5 Vまで放電を行った。上記の充電と放電の組合せ操作を1サイクルとし、3サイクルの充電と放電を行った。

充電容量、放電容量は以下のように求めた。負極重量から負極と同面積に打ち抜いた銅箔の重量を差し引き、負極活物質とバインダーとの組成比から求められる係数を乗ずることで負極活物質の重量を求め、この負極活物質の重量で1サイクル目の充電容量、放電容量を除して、重量当りの充電容量、放電容量を求めた。

このときの充電容量 (mAh/g) を本負極材の1st 充電容量 (mAh/g) とし、放電容量 (mAh/g) を1st 放電容量 (mAh/g) とした。

また、ここで得られた1サイクル目の放電容量 (mAh/g) を充電容量 (mAh/g) で割り返し、100倍した値を1st 効率 (%) とした。

[0189] <放電レート特性>

上記3サイクルの充放電操作を経た性能評価用電池Iを用い、0.05 Cの電流密度でリチウム対極に対して5 mVまで充電し、更に5 mVの一定電圧で電流値が0.005 Cになるまで充電し、負極中にリチウムをドーピングした後、0.2 Cの電流密度で1.5 Vまで放電を実施した。その後、0.1 Cにて残存したLiを追加で放電した。次に再度0.05 Cの電流密度でリチウム対極に対して5 mVまで充電し、更に5 mVの一定電圧で電流値が0.005 Cになるまで充電し、負極中にリチウムをドーピングした後、3 Cの電流密度で1.5 Vまで放電を実施した。3 Cでの放電容量を0.2 Cでの放電容量で除した値を放電レート特性 (3 C/0.2 C、単位: %) とした。

[0190] [炭素質粒子 (A)]

<炭素質粒子 (A1)>

d50が100 μmの鱗片状天然黒鉛を、奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステムNHS-1型にて、ローター周速度85 m/秒で5分間の機械的作用による球形化処理を行った。このサンプルを分級により処理し

、 d_{50} が $7.5\ \mu\text{m}$ の球形化黒鉛粒子（１）を得た。また、 d_{50} が $100\ \mu\text{m}$ の鱗片状天然黒鉛を、奈良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステムNH S-1型にて、ローター周速度 $80\ \text{m}/\text{秒}$ で10分間の機械的作用による球形化処理を行った。このサンプルを分級により処理し、 d_{50} が $18.9\ \mu\text{m}$ の球形化黒鉛粒子（２）を得た。

[0191] 得られた球形化黒鉛粒子（１）50重量部及び球形化黒鉛粒子（２）50重量部に、一次粒子径が $24\ \text{nm}$ 、BET比表面積（SA）が $115\ \text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量が $110\ \text{ml}/100\ \text{g}$ のカーボンブラック2.0重量部を添加し、混合・攪拌した。その混合粉体と炭素質物前駆体としてナフサ熱分解時に得られる石油系重質油を混合し、不活性ガス中にて 1300°C で熱処理を施した後、焼成物を粉砕・分級処理することにより、黒鉛質粒子の表面にカーボンブラック微粒子と非晶質炭素とが添着された複合炭素粒子（A1）を得た。

[0192] 焼成収率から、得られた複合炭素粒子（A1）において、球形化黒鉛粒子と非晶質炭素との重量比率（球形化黒鉛粒子：非晶質炭素）は、 $1:0.015$ であることが確認された。前記測定法で d_{10} 、 d_{50} 、 d_{90} 、タップ密度、比表面積、円形度を測定した。結果を表-1に示す。

[0193] <炭素質粒子（A2）>

前記方法で得られた d_{50} が $7.5\ \mu\text{m}$ の球形化黒鉛粒子（１）に、一次粒子径が $24\ \text{nm}$ 、BET比表面積（SA）が $115\ \text{m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量が $110\ \text{ml}/100\ \text{g}$ のカーボンブラックを、黒鉛粒子（１）に対して2.0重量%添加し、混合・攪拌した。その混合粉体と炭素質物前駆体としてナフサ熱分解時に得られる石油系重質油を混合し、不活性ガス中にて 1300°C で熱処理を施した後、焼成物を粉砕・分級処理することにより、黒鉛粒子の表面にカーボンブラック微粒子と非晶質炭素とが添着された複合炭素粒子（A2x）を得た。

[0194] 焼成収率から、得られた複合炭素粒子（A2x）において、球形化黒鉛粒子と非晶質炭素との重量比率（球形化黒鉛粒子：非晶質炭素）は、 $1:0.$

0.15であることが確認された。得られた複合炭素粒子（A2x）40重量部と前記方法で得られたd50が18.9 μm の球形化黒鉛粒子（2）60重量部を混合・攪拌し、炭素粒子（A2）とした。前記測定法でd10、d50、d90、タップ密度、比表面積、円形度を測定した。結果を表-1に示す。

[0195] <炭素質粒子（A3）>

前記方法で得られたd50が7.5 μm の球形化黒鉛粒子（1）と、炭素質物前駆体としてナフサ熱分解時に得られる石油系重質油を混合し、不活性ガス中にて1300℃で熱処理を施した後、焼成物を粉砕・分級処理することにより、黒鉛質粒子の表面に非晶質炭素が添着された炭素質粒子（A3）を得た。

[0196] 焼成収率から、得られた複合炭素粒子（A3）において、球形化黒鉛粒子と非晶質炭素との重量比率（球形化黒鉛粒子：非晶質炭素）は、1：0.015であることが確認された。前記測定法でd10、d50、d90、タップ密度、比表面積、円形度を測定した。結果を表-1に示す。

[0197] <炭素質粒子（A4）>

前記方法で得られたd50が18.9 μm の球形化黒鉛粒子（2）と、炭素質物前駆体としてナフサ熱分解時に得られる石油系重質油とを混合し、不活性ガス中にて1300℃で熱処理を施した後、焼成物を粉砕・分級処理することにより、黒鉛質粒子の表面に非晶質炭素が添着された炭素質粒子（A4）を得た。

[0198] 焼成収率から、得られた複合炭素粒子（A4）において、球形化黒鉛粒子と非晶質炭素との重量比率（球形化黒鉛粒子：非晶質炭素）は、1：0.015であることが確認された。前記測定法でd10、d50、d90、タップ密度、比表面積、円形度を測定した。結果を表-1に示す。

[0199] [酸化珪素粒子（B）]

<酸化珪素粒子（B1）>

市販の酸化珪素粒子（SiO_x、x=1）（大阪チタニウムテクノロジー

ズ社製）を用いた。酸化珪素粒子（B 1）は、 $d 5 0$ が $5.6 \mu m$ 、BET法比表面積が $3.5 m^2/g$ であった。酸化珪素粒子（B 1）のX線回折パターンからは、 $2\theta = 28.4^\circ$ 付近のSi（1 1 1）に帰属される回折線を確認することができず、酸化珪素粒子（B 1）はゼロ価の珪素原子を微結晶として含まないことが確認された。

[0200] <酸化珪素粒子（B 2）>

酸化珪素粒子（B 1）を不活性雰囲気下において、 $1000^\circ C$ で6時間加熱処理して酸化珪素粒子（B 2）を得た。酸化珪素粒子（B 2）のX線回折パターンからは、 $2\theta = 28.4^\circ$ 付近のSi（1 1 1）に帰属される回折線を確認することが可能であり、酸化珪素粒子（B 2）がゼロ価の珪素原子を微結晶として含むことを確認した。なお、上記の回折線の広がりをもとに、シェーラーの式によって求めた珪素の結晶の粒子径は $3.2 nm$ であった。

[0201] <酸化珪素粒子（B 3）>

酸化珪素粒子（B 3）として、アルドリッチ社製酸化珪素試薬（ $d 5 0$ ： $15 \mu m$ ）を使用した。酸化珪素粒子（B 3）は、 $d 5 0$ が $16.8 \mu m$ 、BET法比表面積が $0.9 m^2/g$ であった。酸化珪素粒子（B 3）のX線回折パターンからは、 $2\theta = 28.4^\circ$ 付近のSi（1 1 1）に帰属される回折線を確認することができず、酸化珪素粒子（B 3）はゼロ価の珪素原子を微結晶として含まないことが確認された。

[0202] 酸化珪素粒子（B 1）～（B 3）の物性を表－2にまとめて示す。

[0203] [実施例 1－1]

炭素質粒子（A 1）90重量部に対して、酸化珪素粒子（B 1）10重量部を乾式混合し、混合物とした。前記測定法で各評価を行った。

[0204] [実施例 1－2]

炭素質粒子（A 2）90重量部に対して、酸化珪素粒子（B 1）10重量部を乾式混合し、混合物とした。実施例 1－1と同様の測定を行った。

[0205] [実施例 1－3]

炭素質粒子（A 1） 9 0 重量部に対して、酸化珪素粒子（B 2） 1 0 重量部を乾式混合し、混合物とした。実施例 1－1 と同様の測定を行った。

[0206] [実施例 1－4]

炭素質粒子（A 1） 9 0 重量部に対して、酸化珪素粒子（B 3） 1 0 重量部を乾式混合し、混合物とした。実施例 1－1 と同様の測定を行った。

[0207] [比較例 1－1]

炭素質粒子（A 3） 9 0 重量部に対して、酸化珪素粒子（B 1） 1 0 重量部を乾式混合し、混合物とした。実施例 1－1 と同様の測定を行った。

[0208] [比較例 1－2]

炭素質粒子（A 4） 9 0 重量部に対して、酸化珪素粒子（B 3） 1 0 重量部を乾式混合し、混合物とした。実施例 1－1 と同様の測定を行った。

[0209] 実施例 1－1 ～ 1－4 及び比較例 1－1、1－2 で得られた混合物の物性を表－3 にまとめて示す。

[0210] 実施例 1－1 ～ 1－4 及び比較例 1－1、1－2 で得られた混合物を用い、上述の＜非水系二次電池（コイン型電池）の作製＞に記載の方法に従って作製した性能評価用電池 I について、1 s t 充電容量、1 s t 放電容量、1 s t 効率、及び放電レート特性の評価を行った。結果を表－4 にまとめて示す。

[0211] [表1]

＜表－1＞

	d50a (μm)	d90a (μm)	d10a (μm)	d90a/ d10a	d50a/ d10a	比表面積 (m^2/g)	タップ密度 (g/cm^3)	円形度
炭素質粒子 (A1)	11.8	24.9	6.2	4.0	1.9	6.1	1.16	0.92
炭素質粒子 (A2)	13.7	28.3	6.7	4.2	2.0	6.5	1.12	0.92
炭素質粒子 (A3)	7.7	11.7	5.2	2.3	1.5	6.0	1.05	0.92
炭素質粒子 (A4)	19.1	29.8	12.4	2.4	1.5	3.4	1.14	0.93

[0212]

[表2]

<表-2>

	d50b (μm)	d90b (μm)	d10b (μm)	d90b/ d10b	d50b/ d10b	比表面積 (m^2/g)	Si結晶径 (nm)
酸化珪素粒子 (B1)	5.6	11.9	1.7	7.0	3.3	3.5	—
酸化珪素粒子 (B2)	5.4	11.0	1.6	6.7	3.3	2.1	3.2
酸化珪素粒子 (B3)	16.8	39.6	5.7	7.0	3.0	0.9	—

[0213] [表3]

<表-3>

	d50 (μm)	d90 (μm)	d10 (μm)	d90/ d10	d50/ d10	d50b/ d50a	d50b/ d10a	比表面積 (m^2/g)
実施例1-1	11.1	23.2	5.4	4.3	2.1	0.5	0.9	5.8
実施例1-2	12.9	27.9	5.8	4.8	2.2	0.4	0.8	6.2
実施例1-3	11.3	24.5	5.4	4.6	2.1	0.5	0.9	5.7
実施例1-4	12.6	27.4	6.4	4.3	2.0	1.4	2.7	5.6
比較例1-1	7.7	12.2	4.9	2.5	1.6	0.7	1.1	5.7
比較例1-2	19.3	31.5	12.1	2.6	1.6	0.9	1.4	3.1

[0214] [表4]

<表-4>

	炭素質 粒子	酸化珪素 粒子	1st 充電容量	1st 放電容量	1st 効率	放電レート特性
			(mAh/g)	(mAh/g)	(%)	(%)
実施例1-1	A1	B1	584	417	71.4	91
実施例1-2	A2	B1	567	407	71.8	89
実施例1-3	A1	B2	562	405	72.1	89
実施例1-4	A1	B3	586	422	72.1	92
比較例1-1	A3	B1	563	402	71.3	73
比較例1-2	A4	B3	557	395	71.0	86

[0215] 表-4より、次のことがわかる。

1) 実施例1-1及び1-2と、比較例1-1との対比により、酸化珪素粒子(B1)と混合する炭素質粒子を、炭素質粒子(A3)とした場合(R1

= 2.5、 $R_2 = 1.6$)よりも、炭素質粒子(A1)とした場合($R_1 = 4.3$ 、 $R_2 = 2.1$)又は(A2)とした場合($R_1 = 4.8$ 、 $R_2 = 2.2$)の方が、充放電容量、効率及び放電レート特性、特に放電レート特性に優れることがわかる。

2) 実施例1-4と比較例1-2との対比により、酸化珪素粒子(B3)と混合する炭素質粒子を、炭素質粒子(A4)とした場合($R_1 = 2.6$ 、 $R_2 = 1.6$)よりも、炭素質粒子(A1)とした場合($R_1 = 4.3$ 、 $R_2 = 2.0$)の方が、充放電容量、効率及び放電レート特性に優れることがわかる。

[0216] <性能評価用電池IIの作製>

炭素質粒子と酸化珪素粒子の混合物(重量比9:1)97.5重量%と、バインダーとしてカルボキシメチルセルロース(CMC)1重量%及びスチレン・ブタジエンゴム(SBR)48重量%水性ディスパージョン3.1重量%とを、ハイブリダイズミキサーにて混練し、スラリーとした。このスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ の銅箔上にブレード法で、目付け $4\sim 5\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布し、乾燥させた。

[0217] その後、負極活物質層の密度 $1.2\sim 1.4\text{g}/\text{cm}^3$ となるようにロールプレスして負極シートとし、この負極シートを直径 12.5mm の円形状に打ち抜き、 90°C で8時間、真空乾燥し、評価用の負極とした。

[0218] <電解液の製造>

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネートの混合物(体積比3:7)に、乾燥した LiPF_6 を $1.0\text{mol}/\text{L}$ の割合となるように溶解し、基準電解液とした。基準電解液にジフルオロリン酸リチウムを0.50質量%となるように混合し、電解液(E2)を得た。

[0219] また、乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、酢酸メチル、フルオロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、メチルフェニルカーボネートの混合物(体積比 $10:3:32:45:5:3:2$)に乾燥した LiPF_6 を 1.2mol

／L、ジフルオロリン酸リチウムを0.05mol／Lの割合となるように溶解し、電解液（E3）を得た。

[0220] <非水系二次電池（コイン型電池）の作製>

上記方法で作製した電極シートを評価用負極とし、リチウム金属箔を直径15mmの円板状に打ち抜き対極とした。両極の間には、上述の電解液を含浸させたセパレータ（多孔性ポリエチレンフィルム製）を置き、コイン型の性能評価用電池IIをそれぞれ作製した。

[0221] <効率改善度>

前述の方法で作製した非水系二次電池（コイン型電池）を用いて、下記の測定方法で効率改善度を測定した。

0.05Cの電流密度でリチウム対極に対して5mVまで充電し、さらに5mVの一定電圧で電流密度が0.005Cになるまで充電し、負極中にリチウムをドーピングした後、0.1Cの電流密度でリチウム対極に対して1.5Vまで放電を行った。

ここで得られた1サイクル目の放電容量（mAh）を充電容量（mAh）で割り返した値を効率とした。電解液E2及びE3を用いた場合の効率から基準電解液を用いた場合の効率を引いた値を効率改善度とした。

[0222] [参考例2-1]

炭素質粒子として炭素質粒子（A1）、酸化珪素粒子として酸化珪素粒子（B1）を用いて、基準電解液に対する電解液E2の効率改善度を測定した。なお、後述する実施例および比較例の効率改善度は、本測定値を100とした場合の相対値として算出した。その結果を表-5に示す。

[0223] [参考例2-2]

炭素質粒子として炭素質粒子（A2）、酸化珪素粒子として酸化珪素粒子（B1）を用いて、基準電解液に対する電解液E2の効率改善度を測定した。その結果を表-5に示す。

[0224] [参考例2-3]

炭素質粒子として炭素質粒子（A1）、酸化珪素粒子として酸化珪素粒子

(B 2) を用いて、基準電解液に対する電解液 E 2 の効率改善度を測定した。
その結果を表－5 に示す。

[0225] [参考例 2－4]

炭素質粒子として炭素質粒子 (A 1)、酸化珪素粒子として酸化珪素粒子 (B 2) を用いて、基準電解液に対する電解液 E 3 の効率改善度を測定した。
その結果を表－5 に示す。

[0226] [参考例 2－5]

炭素質粒子として炭素質粒子 (A 3)、酸化珪素粒子として酸化珪素粒子 (B 1) を用いて、基準電解液に対する電解液 E 2 の効率改善度を測定した。
その結果を表－5 に示す。

[0227] [表5]

<表－5>

	炭素質 粒子	酸化珪素 粒子	電解液	効率改善度
参考例2－1	A1	B1	E2	100
参考例2－2	A2	B1	E2	117
参考例2－3	A1	B2	E2	148
参考例2－4	A1	B2	E3	157
参考例2－5	A3	B1	E2	91

[0228] 表－5 より、次のことがわかる。

- 1) 参考例 2－1 と参考例 2－2 の対比により、炭素質粒子 (A 1) を炭素質粒子 (A 2) に変更することで充放電効率の改善効果が向上したことがわかる。
- 2) 参考例 2－3 と参考例 2－4 の対比により、電解液中にジフルオロリン酸リチウム以外の成分を含有しても充放電効率の改善効果が得られることがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 炭素質粒子（A）と酸化珪素粒子（B）を含み、下記a）～c）を満たす非水系二次電池用負極材。
- a）平均粒子径（小粒子側から50％積算部の粒子径）（ d_{50} ）が $3\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下、小粒子側から10％積算部の粒子径（ d_{10} ）が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下
- b）小粒子側から90％積算部の粒子径（ d_{90} ）と d_{10} の比（ $R_1 = d_{90} / d_{10}$ ）が3以上20以下
- c） d_{50} と d_{10} の比（ $R_2 = d_{50} / d_{10}$ ）が1.7以上5以下
- [請求項2] 酸化珪素粒子（B）の平均粒子径（小粒子側から50％積算部の粒子径）（ d_{50_b} ）と炭素質粒子（A）の平均粒子径（小粒子側から50％積算部の粒子径）（ d_{50_a} ）との比（ $R_3 = d_{50_b} / d_{50_a}$ ）が0.01以上1以下である、請求項1に記載の非水系二次電池用負極材。
- [請求項3] 酸化珪素粒子（B）の d_{50_b} と炭素質粒子（A）の小粒子側から10％積算部の粒子径（ d_{10_a} ）との比（ $R_4 = d_{50_b} / d_{10_a}$ ）が0.01以上2以下である、請求項1又は2に記載の非水系二次電池用負極材。
- [請求項4] 炭素質粒子（A）の d_{50_a} が $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下で、小粒子側から90％積算部の粒子径（ d_{90_a} ）と小粒子側から10％積算部の粒子径（ d_{10_a} ）の比（ $R_{1_a} = d_{90_a} / d_{10_a}$ ）が3以上10以下である、請求項1乃至3のいずれか1項に記載の非水系二次電池用負極材。
- [請求項5] 酸化珪素粒子（B）の d_{50_b} が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下で、小粒子側から90％積算部の粒子径（ d_{90_b} ）と小粒子側から10％積算部の粒子径（ d_{10_b} ）の比（ $R_{1_b} = d_{90_b} / d_{10_b}$ ）が3以上15以下である、請求項1乃至4のいずれか1項に記載の非水

系二次電池用負極材。

[請求項6] 酸化珪素粒子 (B) の小粒子側から 10% 積算部の粒子径 (d_{10}) が $0.001\ \mu\text{m}$ 以上 $6\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の非水系二次電池用負極材。

[請求項7] 炭素質粒子 (A) と酸化珪素粒子 (B) を [炭素質粒子 (A) の重量] : [酸化珪素粒子 (B) の重量] = 30 : 70 ~ 99 : 1 で含む、請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の非水系二次電池用負極材。

[請求項8] 炭素質粒子 (A) のフロー式粒子像分析より求められる円形度が 0.88 以上である、請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の非水系二次電池用負極材。

[請求項9] 炭素質粒子 (A) が球形化黒鉛を含む、請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の非水系二次電池用負極材。

[請求項10] 酸化珪素粒子 (B) における珪素原子数 (M_{Si}) に対する酸素原子数 (M_O) の比 (M_O/M_{Si}) が 0.5 ~ 1.6 である、請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の非水系二次電池用負極材。

[請求項11] 酸化珪素粒子 (B) がゼロ価の珪素原子を含む、請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の非水系二次電池用負極材。

[請求項12] 酸化珪素粒子 (B) 中に珪素の微結晶を含む、請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の非水系二次電池用負極材。

[請求項13] 集電体と、該集電体上に形成された活物質層とを備える非水系二次電池用負極であって、該活物質層が請求項 1 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の非水系二次電池用負極材を含有する、非水系二次電池用負極。

[請求項14] 正極及び負極、並びに電解質を備える非水系二次電池であって、該負極が請求項 13 に記載の非水系二次電池用負極である、非水系二次電池。

[請求項15] 前記電解質が非水溶媒中に含まれる電解液である、請求項 14 に記載の非水系二次電池。

[請求項16] 前記電解液中にジフルオロリン酸リチウムを含み、その含有量が電解液全体に対して0.01重量%以上2重量%以下である、請求項15に記載の非水系二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/042108

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/587(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M4/587, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/48, H01M10/052, H01M10/0567

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-62810 A (TOSHIBA CORP.) 25 April 2016, claims, examples & US 2016/0087264 A1, claims, examples	1-16
A	JP 2015-106437 A (DENSO CORP.) 08 June 2015 (Family: none)	1-16
A	JP 2013-101921 A (TOYOTA INDUSTRIES CORP.) 23 May 2013 & WO 2013/054481 A1	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 29 January 2018 (29.01.2018)	Date of mailing of the international search report 13 February 2018 (13.02.2018)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/042108

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-103337 A (HITACHI, LTD.) 02 June 2016 & US 2016/0156025 A1	1-16
A	JP 2013-200983 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 03 October 2013 (Family: none)	1-16
A	JP 2013-200984 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 03 October 2013 (Family: none)	1-16
A	JP 2015-191853 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 02 November 2015 & US 2017/0149100 A1 & WO 2015/145235 A1	1-16
P, A	WO 2017/155021 A1 (NEC CORP.) 14 September 2017 (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/587(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i,
H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/587, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/48, H01M10/052, H01M10/0567

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-62810 A (株式会社東芝) 2016.04.25, 特許請求の範囲、実施例 & US 2016/0087264 A1, 特許請求の範囲, 実施例	1-16
A	JP 2015-106437 A (株式会社デンソー) 2015.06.08, (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2013-101921 A (株式会社豊田自動織機) 2013.05.23, & WO 2013/054481 A1	1-16

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- | | |
|--|---|
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの |
| 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの | 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの |
| 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) | 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

29.01.2018

国際調査報告の発送日

13.02.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小森 利永子

4 X

4 4 9 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-103337 A (株式会社日立製作所) 2016. 06. 02, & US 2016/0156025 A1	1-16
A	JP 2013-200983 A (三菱化学株式会社) 2013. 10. 03, (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2013-200984 A (三菱化学株式会社) 2013. 10. 03, (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2015-191853 A (トヨタ自動車株式会社) 2015. 11. 02, & US 2017/0149100 A1 & WO 2015/145235 A1	1-16
P A	WO 2017/155021 A1 (日本電気株式会社) 2017. 09. 14, (ファミリーなし)	1-16