



(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 201444156 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：102146803

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/36 (2006.01)

H01M4/58 (2010.01)

H01M10/05 (2010.01)

(30)優先權：2012/12/19 日本

2012-276822

2012/12/19 日本

2012-276823

(71)申請人：迪愛生股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：三木崇之 MIKI, TAKAYUKI (JP)；高田泰廣 TAKADA, YASUHIRO (JP)；野中真一 NONAKA, SHINICHI (JP)；大熊雅美 OOKUMA, MASAMI (JP)；龜井清雄 KAMEI, KIYOO (JP)；西山俊德 NISHIYAMA, TOSHINORI (JP)

(74)代理人：丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 45 頁

(54)名稱

非水性二次電池負極用活性物質、及非水性二次電池

(57)摘要

本發明係提供具有高電容之非水性二次電池負極用活性物質，再者，提供具有該活性物質之負極、及具有該負極之非水性二次電池。本發明係藉由將具有矽烷醇基及/或水解性矽烷基、以及聚矽氧烷段(a1)與該聚矽氧烷段(a1)以外之聚合物段(a2)的複合樹脂(A)燒成而得到之非水性二次電池負極用活性物質來解決上述課題。



(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 201444156 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：102146803

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 18 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/36 (2006.01)

H01M4/58 (2010.01)

H01M10/05 (2010.01)

(30)優先權：2012/12/19 日本

2012-276822

2012/12/19 日本

2012-276823

(71)申請人：迪愛生股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：三木崇之 MIKI, TAKAYUKI (JP)；高田泰廣 TAKADA, YASUHIRO (JP)；野中真

一 NONAKA, SHINICHI (JP)；大熊雅美 OOKUMA, MASAMI (JP)；龜井清雄

KAMEI, KIYOO (JP)；西山俊德 NISHIYAMA, TOSHINORI (JP)

(74)代理人：丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 45 頁

(54)名稱

非水性二次電池負極用活性物質、及非水性二次電池

(57)摘要

本發明係提供具有高電容之非水性二次電池負極用活性物質，再者，提供具有該活性物質之負極、及具有該負極之非水性二次電池。本發明係藉由將具有矽烷醇基及/或水解性矽烷基、以及聚矽氧烷段(a1)與該聚矽氧烷段(a1)以外之聚合物段(a2)的複合樹脂(A)燒成而得到之非水性二次電池負極用活性物質來解決上述課題。

發明摘要

※ 申請案號：102146803

※ 申請日：102.12.18

※IPC 分類：

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/05 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

非水性二次電池負極用活性物質、及非水性二次電池

【中文】

○ 本發明係提供具有高電容之非水性二次電池負極用活性物質，再者，提供具有該活性物質之負極、及具有該負極之非水性二次電池。

本發明係藉由將具有矽烷醇基及/或水解性矽烷基、以及聚矽氧烷段(a1)與該聚矽氧烷段(a1)以外之聚合物段(a2)的複合樹脂(A)燒成而得到之非水性二次電池負極用活性物質來解決上述課題。

【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)

非水性二次電池負極用活性物質、及非水性二次電池

【技術領域】

【0001】本發明係關於將特定樹脂燒成而得到之非水性二次電池負極用活性物質、及非水性二次電池。

【先前技術】

【0002】就現今世界之動態而言，係在以東日本大震災及社會環境問題等為背景之能量活用之大變革期內。已有智慧電網(smart grid)之推進、電力之總量購買制度之開始等具體活動出現，其中就最重要之關鍵裝置而言，可列舉二次電池。

【0003】在二次電池中，雖以小型，且可確保電容之鋰離子電池最受注目，然而其有汽車之續航距離短、智慧手機之使用時間短等的問題，因此正在進行更高能量密度化之研究。

【0004】就為此目的之重要開發構件而言，可列舉負極用活性物質。現今係以天然石墨、人工石墨、石墨(graphite)等碳系材料作為負極活性物質使用，然而在意圖將電池高能量密度化之情況，碳系有其限度，因此期待以理論電容高之 Si 系或 Sn 系等金屬合金系活性物質作為次世代電池用負極材料。然而，此等物質充放電所造成之膨脹大，在使用於電極之情況，因該膨脹而發生電極之剝離、崩壞、導電通路之斷絕等，而有無法得到可實用化之壽命等問題。

【0005】再者，檢討藉由以 SiO 或 SiO₂ 及碳將 Si 金屬複合化，以謀求提高導電性能及將活性物質本身安定化的方法，並探索可發揮高性能之活性物質。

【0006】例如，Si、Sn、Al、Co 等金屬合金粒子，可與碳複合作為鋰離子電池電極材料使用；就其複合體之製作法而言，可列舉數種方法。碳材料與金屬合金微粒子藉由機械混合之複合體的製作法(例如，參照專利文獻 1)、藉由還原而從液相析出金屬奈米粒子至碳相的方法(電鍍法、無電解法)(例如，參照非專利文獻 1)、奈米片狀金屬與石墨烯(grapheme)之積層構築法(例如，參照非專利文獻 2)。

【0007】然而，在機械混合法及金屬粒子之還原析出法(電鍍法)中，由於金屬粒子物理性附著於碳母材表面上，所以界面密著強度比較小，有容易從母材表面剝離的缺點。游離之粒子，在充放電時粒子會彼此融合・成長，而導致電池性能變差。又，就燒成後之後處理而言，必須進行顧及負極製作時之塗工特性及塗膜物性的處理。奈米片之積層構築法由於操作複雜，又效率低，有不適合工業上大量生產等問題點。

先前技術文獻

專利文獻

【0008】

專利文獻 1 國際公開 WO2008/081883 號

非專利文獻

【0009】

非專利文獻 1 Yongcai Qiu et al., Chem. Commun., 2010, 46, 8359-8361

非專利文獻 2 Liwen Ji et al., Energy Environ. Sci., 2011, 4, 3611-3616

【發明內容】

[發明之揭示]

[發明所欲解決之課題]

【0010】本發明所欲解決之課題係鑑於先前技術，提供具有高電容、循環特性優良之非水性二次電池負極用活性物質，再者，提供使用該活性物質之負極、及具有該負極之非水性二次電池。

[用於解決課題之手段]

【0011】本發明人等專心檢討之結果，發現將具有矽烷醇基及/或水解性矽烷基、以及聚矽氧烷段(a1)與該聚矽氧烷段(a1)以外之聚合物段(a2)之複合樹脂(A)燒成所得到之活性物質具有作為非水性二次電池負極用活性物質之優良性能，於是完成本發明。

亦即，本發明提供一種非水性二次電池負極用活性物質，其係將具有矽烷醇基及/或水解性矽烷基、以及聚矽氧烷段(a1)與該聚矽氧烷段(a1)以外之聚合物段(a2)的複合樹脂(A)燒成而得到。

又，本發明提供使用該非水性二次電池負極用活性物質之非水性二次電池負極。

再者，本發明提供具有該非水性二次電池負極之非水性二次電池。

[發明之效果]

【0012】本發明之非水性二次電池負極用活性物質，由於具有作為非水性二次電池用負極用材料之優良性能，可用於非水性二次電池用負極、及非水性二次電池之提供。又，本發明之非水性二次電池負極用活性物質可藉由簡便方法製造。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

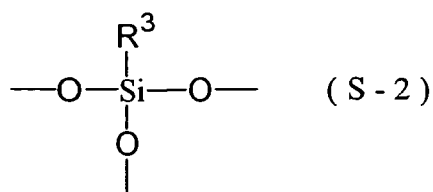
[用於實施發明之態樣]

【0013】以下，記載本發明中較佳態樣之一例，然而不應解釋為本發明只限定於此等實例。

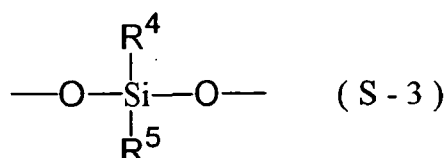
項 1.一種非水性二次電池負極用活性物質，其係將具有矽烷醇基及/或水解性矽烷基、以及聚矽氧烷段(a1)與該聚矽氧烷段(a1)以外之聚合物段(a2)的複合樹脂(A)燒成而得到；

項 2.如項 1 記載之非水性二次電池負極用活性物質，其中該聚矽氧烷段(a1)係具有下述通式(S-2)及/或下述通式(S-3)所示之結構單元的聚矽氧烷段；

【0014】



【0015】



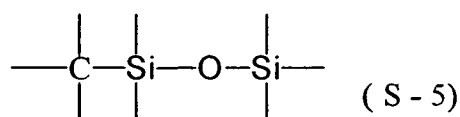
(前述通式(S-2)及(S-3)中， R^3 、 R^4 及 R^5 各自獨立地表示碳原子數為1~6之烷基、碳原子數為3~8之環烷基、芳基或碳原子數為7~12之芳烷基)

項3.如項1或2記載之非水性二次電池負極用活性物質，其中該聚矽氧烷段(a1)之含有率相對於前述複合樹脂(A)為10~95質量%；

項4.如項1~3中任一項記載之非水性二次電池負極用活性物質，其中該聚合物段(a2)為乙烯系聚合物段；

項5.如項1~4中任一項記載之非水性二次電池負極用活性物質，其中前述複合樹脂(A)係聚矽氧烷段(a1)與聚合物段(a2)以下述結構式(S-5)所示之結構結合而成的複合樹脂，

【0016】



(式中，碳原子為構成聚合物段(a2)之碳原子，2個矽原子為構成聚矽氧烷段(a1)之矽原子)；

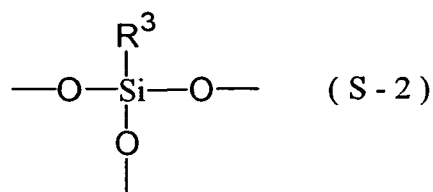
項6.一種非水性二次電池負極用活性物質，其係將從具有矽烷醇基及/或水解性矽烷基以及聚矽氧烷段(a1)與該聚矽氧烷段(a1)以外之聚合物段(a2)的複合樹脂(A)、矽粒子、及有機溶劑所得到之分散液燒成而得到；

項7.如項6記載之非水性二次電池負極用活性物質，其中該燒成係於將該分散液噴霧乾燥後，將乾燥物燒成；

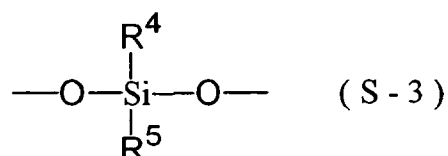
項8.如項6記載之非水性二次電池負極用活性物質，其中該燒成係將該分散液噴霧，同時燒成；

項 9.如項 6~8 記載之非水性二次電池負極用活性物質，其中該聚矽氧烷段(a1)為具有下述通式(S-2)及/或下述通式(S-3)所示之結構單元的聚矽氧烷段，

【0017】



【0018】



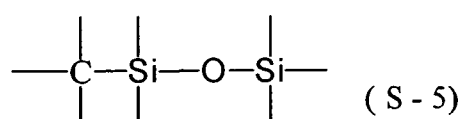
(前述通式(S-2)及(S-3)中， R^3 、 R^4 及 R^5 各自獨立地表示碳原子數為1~6之烷基、碳原子數為3~8之環烷基、芳基或碳原子數為7~12之芳烷基)；

項 10.如項 6~9 記載之非水性二次電池負極用活性物質，其中該聚矽氧烷段(a1)之含有率相對於前述複合樹脂(A)為10~95質量%；

項 11.如項 6~10 記載之非水性二次電池負極用活性物質，其中該聚合物段(a2)為乙烯系聚合物段；

項 12.如項 6~11 記載之非水性二次電池負極用活性物質，其中該複合樹脂(A)為聚矽氧烷段(a1)與聚合物段(a2)以下述之結構式(S-5)所示之結構結合而成的複合樹脂；

【0019】



(式中，碳原子為構成聚合物段(a2)之碳原子，2 個矽原子為構成聚矽氧烷段(a1)之矽原子)

項 13.如項 1~12 中任一項記載之非水性二次電池負極用活性物質，其係非多孔質；

項 14.一種非水性二次電池負極，其係使用如項 1~13 中任一項記載之非水性二次電池負極用活性物質；

項 15.一種非水性二次電池，其具有如項 14 記載之非水性二次電池負極；

【0020】項 16.一種非水性二次電池負極用活性物質之製造方法，其特徵為將從具有矽烷醇基及/或水解性矽烷基以及聚矽氧烷段(a1)與該聚矽氧烷段(a1)以外之聚合物段(a2)之複合樹脂(A)、矽粒子、及有機溶劑所得到的分散液噴霧乾燥後，將乾燥物燒成；

項 17.一種非水性二次電池負極用活性物質之製造方法，其特徵為將從具有矽烷醇基及/或水解性矽烷基以及聚矽氧烷段(a1)與該聚矽氧烷段(a1)以外之聚合物段(a2)的複合樹脂(A)、矽粒子、及有機溶劑所得到的分散液噴霧，同時燒成；

項 18.如項 16 或 17 記載之非水性二次電池負極用活性物質之製造方法，其中該聚矽氧烷段(a1)為具有該通式(S-2)及/或該通式(S-3)所示之結構單元的聚矽氧烷段；

項 19.如項 16~18 中任一項記載之非水性二次電池負極用活性物質之製造方法，其中該聚矽氧烷段(a1)之含有率相對於前述複合樹脂(A)為 10~95 質量%；

項 20.如項 16~19 中任一項記載之非水性二次電池負極用活性物質之製造方法，其中該聚合物段(a2)為乙烯系聚合物段；

項 21.如項 16~20 中任一項記載之非水性二次電池負極用活性物質之製造方法，其中該複合樹脂(A)為聚矽氧烷段(a1)與聚合物段(a2)以該結構式(S-5)所示之結構結合而成的複合樹脂；

項 22.一種非水性二次電池負極用活性物質，其係使用如項 16~21 中任一項記載之方法而得到，其特徵為其係非多孔質；

項 23.一種非水性二次電池負極，其係使用如項 16~22 中任一項記載之非水性二次電池負極用活性物質；

項 24.一種非水性二次電池，其具有如項 23 記載之非水性二次電池負極。

【0021】以下，詳細說明本發明。

(複合樹脂 A)

就本發明中所使用之複合樹脂(A)而言，可列舉例如：具有前述聚矽氧烷段(a1)化學性鍵結於前述聚合物段(a2)之側鏈而成之接枝結構的複合樹脂；具有前述聚矽氧烷段(a1)化學性鍵結於前述聚合物段(a2)之末端而成之嵌段結構的複合樹脂等。

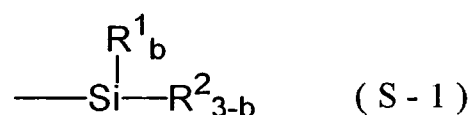
【0022】前述複合樹脂(A)所具有之聚矽氧烷段(a1)，可在該聚矽氧烷段(a1)中具有聚合性雙鍵等可藉由加熱而反應之官能基。能夠藉由在燒成前將複合樹脂(A)加熱處理而進行交聯反應，形成固體狀，而容易地進行燒成處理。

【0023】就前述聚合性雙鍵而言，可列舉例如：乙烯基或(甲基)丙烯醯基等。聚合性雙鍵係以於聚矽氧烷段(a1)中存在2個以上為較佳，存在3~200個為更佳，存在3~50個為進一步更佳。又，藉由使用存在2個以上聚合性雙鍵之複合樹脂作為複合樹脂(A)，可使交聯反應容易地進行。

【0024】前述聚矽氧烷段(a1)具有矽烷醇基及/或水解性矽烷基。與前述熱硬化反應並行地，能夠藉由在矽烷醇基中之羥基或水解性矽烷基中之前述水解性基之間進行水解縮合反應，進行所得到之塗膜之聚矽氧烷結構的交聯反應，而得到固體狀之複合樹脂(A)。

【0025】在本發明中所謂之矽烷醇基，係指具有直接鍵結於矽原子上之羥基的含矽基。本發明中所謂之水解性矽烷基，意指具有直接鍵結於矽原子上之水解性基的含矽基，具體而言，可列舉例如下述之通式所示之基：

【0026】



【0027】(式中， R^1 為烷基、芳基或芳烷基等1價有機基； R^2 為鹵素原子、烷氧基、醯氧基、芳氧基、巰基、胺基、醯胺基、胺氧基、亞胺氧基或烯氧基；又b為0~2之整數)。

【0028】就前述烷基而言，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、異戊基、新戊基、三級戊基、1-甲基丁基、

2-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、己基、異己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基等。

【0029】就前述芳基而言，可列舉例如：苯基、萘基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙烯基苯基、3-異丙基苯基等。

【0030】就前述芳烷基而言，可列舉例如：苄基、二苯基甲基、萘基甲基等。

【0031】就前述鹵素原子而言，可列舉例如：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

【0032】就前述烷氧基而言，可列舉例如：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、二級丁氧基、三級丁氧基等。

【0033】就前述醯氧基而言，可列舉例如：甲醯氧基、乙醯氧基、丙醯氧基、丁醯氧基、三甲基乙醯氧基、戊醯氧基、苯基乙醯氧基、乙醯乙醯氧基、苄醯氧基、萘甲醯氧基等。

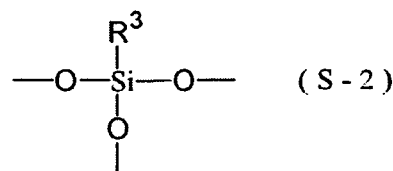
【0034】就前述芳氧基而言，可列舉例如：苯氧基、萘氧基等。

【0035】就前述烯氧基而言，可列舉例如：乙烯氧基、烯丙氧基、1-丙烯氧基、異丙烯氧基、2-丁烯氧基、3-丁烯氧基、2-戊烯氧基、3-甲基-3-丁烯氧基、2-己烯氧基等。

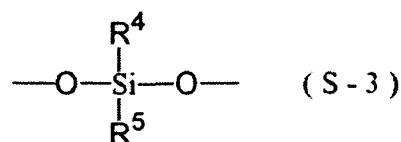
【0036】就前述聚矽氧烷段(a1)所具有之水解性矽烷基中之水解性基而言，可列舉例如：鹵素原子、烷氧基、經取代烷氧基、醯氧基、苯氧基、巯基、胺基、醯胺基、胺氧基、亞胺氧基、烯氧基等，藉由將此等基水解，而使水解性矽烷基成為矽烷醇基。於是，該矽烷醇基之羥基被用於脫水縮合，進行聚矽氧烷段(a1)部分之交聯反應。

【0037】前述聚矽氧烷段(a1)以具有下述通式(S-2)及/或下述通式(S-3)所示之結構單元的聚矽氧烷段為較佳。具有下述通式(S-2)及/或下述通式(S-3)所示之結構單元的聚矽氧烷段具有三維網狀之聚矽氧烷結構。因此，使用此種具有聚矽氧烷段的複合樹脂作為複合樹脂，可藉由燒成得到 SiOC 化合物。

【0038】



【0039】



【0040】(前述通式(S-2)及(S-3)中， R^3 、 R^4 及 R^5 各自獨立地表示碳原子數為1~6之烷基、碳原子數為3~8之環烷基、芳基或碳原子數為7~12之芳烷基)。

【0041】就前述碳原子數為1~6之烷基而言，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、二級丁基、三級丁基、戊基、異戊基、新戊基、三級戊

基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、己基、異己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基等。

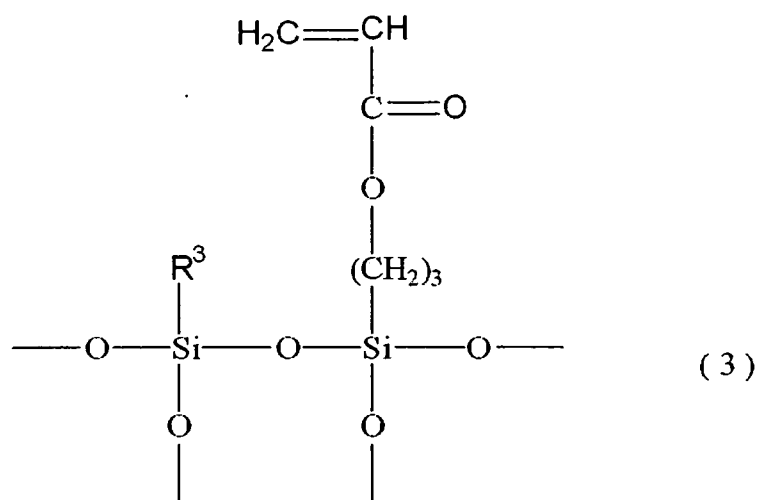
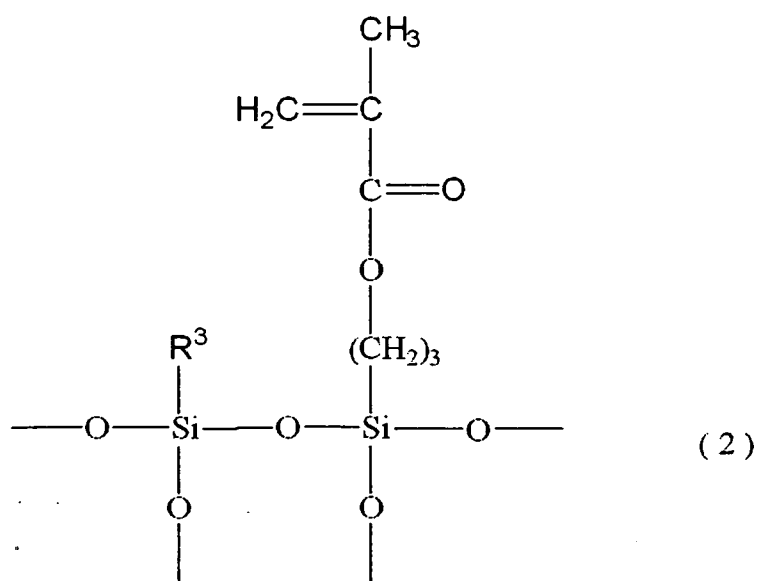
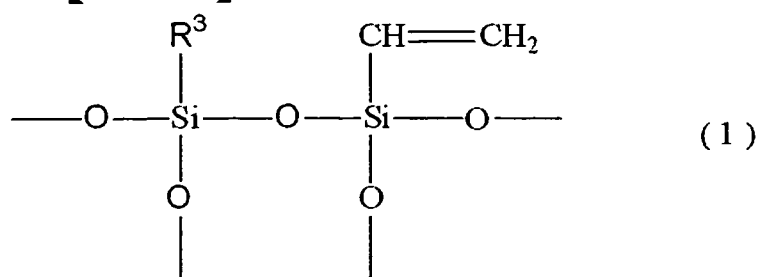
【0042】就前述碳原子數為 3~8 之環烷基而言，可列舉例如：環丙基、環丁基、環戊基、環己基等。

【0043】就前述芳基而言，可列舉例如：苯基、萘基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙烯基苯基、3-異丙基苯基等。

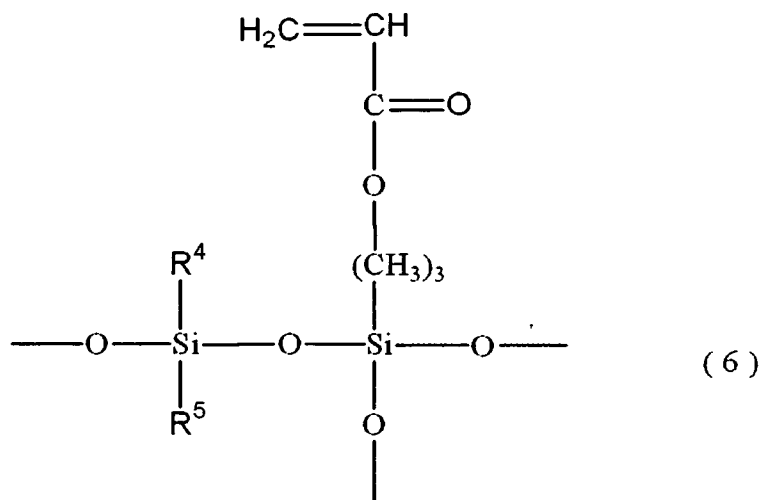
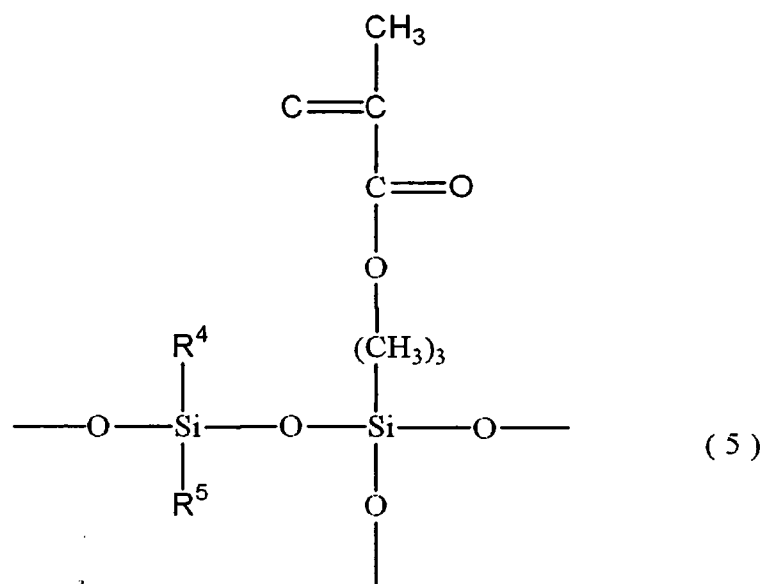
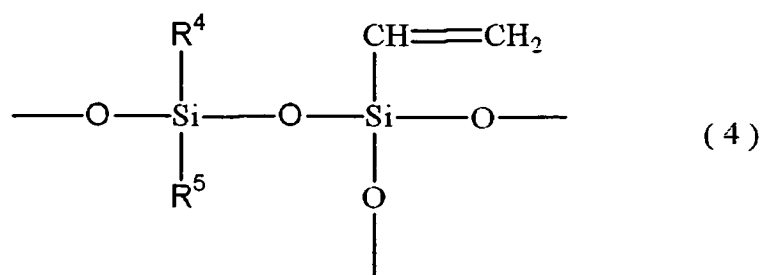
【0044】就前述碳原子數為 7~12 之芳烷基而言，可列舉例如：苕基、二苯基甲基、萘基甲基等。

【0045】就具有前述通式(S-2)及/或下述通式(S-3)所示之結構單元的聚矽氧烷段而言，可列舉例如：具有以下之結構者等。

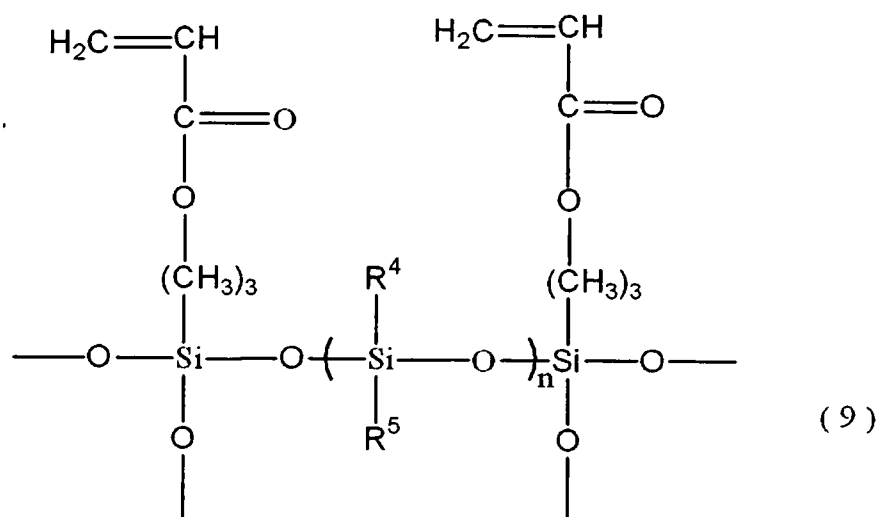
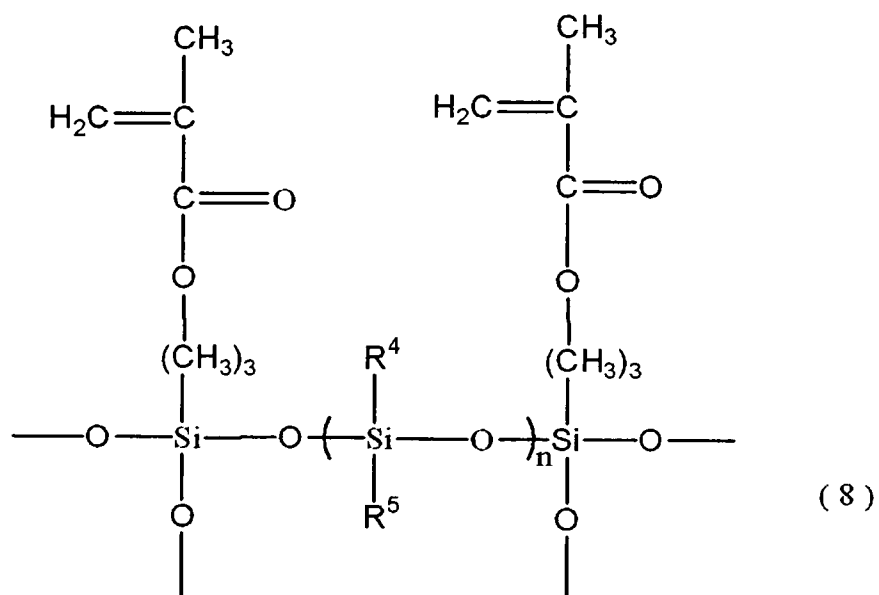
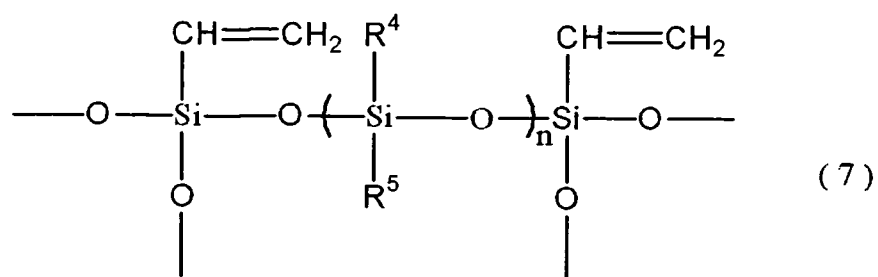
【 0046 】



【 0047 】



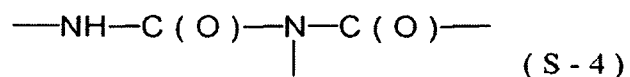
【 0048 】



【0049】就前述複合樹脂(A)所具有之聚矽氧烷段(a1)以外之聚合物段(a2)而言，可列舉例如：丙烯酸聚合物、氟烯烴聚合物、乙烯酯聚合物、芳香族系乙烯系聚合物、聚烯烴聚合物等乙烯系聚合物段；聚胺基甲酸酯聚合物段、聚酯聚合物段、聚醚聚合物段等聚合物段等。其中以乙烯系聚合物段為較佳。

【0050】前述聚合物段(a2)，在不阻礙本發明之效果的範圍，可視需要具有各種官能基。就該官能基而言，可使用例如：羧基、經封阻之羧基、羧酸酐基、3級胺基、羥基、經封阻之羥基、環狀碳酸根基(cyclocarbonato)、環氧基、羰基、1級醯胺基、2級醯胺、胺基甲酸根基(carbamato)、下述結構式(S-4)所示之官能基等。

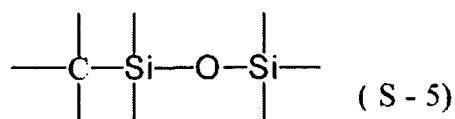
【0051】



【0052】又，前述聚合物段(a2)可具有乙烯基、(甲基)丙烯醯基等聚合性雙鍵。

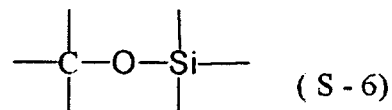
【0053】就本發明中所使用之複合樹脂(A)而言，可列舉：聚矽氧烷段(a1)與聚合物段(a2)以下述結構式(S-5)所示之結構結合而成之複合樹脂，或以下述結構式(S-6)所示之結構結合而成之複合樹脂等。

【0054】



【0055】結構式(S-5)中，碳原子為構成聚合物段(a2)之碳原子，2個矽原子為構成聚矽氧烷段(a1)之矽原子。

【0056】



【0057】結構式(S-6)中，碳原子為構成聚合物段(a2)之碳原子，矽原子為構成聚矽氧烷段(a1)之矽原子。

【0058】就本發明中所使用之複合樹脂(A)之更佳態樣之一例而言，可列舉：前述聚矽氧烷段(a1)為具有前述通式(S-2)及/或前述通式(S-3)所示之結構單元的聚矽氧烷段，前述聚合物段(a2)為乙烯系聚合物段，該聚矽氧烷段(a1)與該聚合物段(a2)以前述結構式(S-5)所示之結構結合而成的複合樹脂，該聚矽氧烷段(a1)之含有率相對於複合樹脂(A)為10~95質量%等。

【0059】本發明中所使用之複合樹脂(A)，可藉由各種方法製造，然而其中以下述(1)~(3)所示之方法製造為較佳。

(1)預先調製含有矽烷醇基及/或水解性矽烷基之聚合物段(a2-1)作為前述聚合物段(a2)之原料，將該聚合物段(a2-1)與矽烷化合物混合，然後進行水解縮合反應之方法，其中該矽烷化合物含有兼具矽烷醇基及/或水解性矽烷基及聚合性雙鍵的矽烷化合物。

【0060】(2)預先調製含有矽烷醇基及/或水解性矽烷基之聚合物段(a2-1)作為前述聚合物段(a2)之原料。又，亦將一矽烷化合物進行水解縮合反應，預先調製聚矽氧

烷(a1-1)，其中該矽烷化合物含有兼具矽烷醇基及/或水解性矽烷基及聚合性雙鍵的矽烷化合物。然後，將聚合物段(a2-1)與聚矽氧烷(a1-1)混合，進行水解縮合反應之方法。

【0061】(3)將前述聚合物段(a2-1)，與矽烷化合物及聚矽氧烷(a1-1)混合，然後進行水解縮合反應之方法，其中該矽烷化合物含有兼具矽烷醇基及/或水解性矽烷基及聚合性雙鍵的矽烷化合物。

【0062】本發明除包含將複合樹脂(A)燒成之態樣外，亦包含將從複合樹脂(A)、矽粒子及有機溶劑所得到之分散液燒成而得到複合粒子之態樣。

(矽粒子)

【0063】本發明之複合粒子，包含金屬矽或含矽化合物所構成之矽粒子中之至少一種。矽粒子雖含有矽，然而可在無損於本發明之效果的範圍內不可避免地混入其他原子。就矽粒子之純度而言，雖無特別限制，然而從電池電容之觀點而言，以80質量%以上為較佳。

矽粒子之體積平均粒徑(50%D)雖無特別限制，然而由於粒徑越小，越能抑制微細化，使循環性提高，故而以 $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 為較佳，以 $0.01\mu\text{m}\sim 0.6\mu\text{m}$ 為更佳，以 $0.01\mu\text{m}\sim 0.4\mu\text{m}$ 為進一步更佳。

可將矽粒子粉碎至上述之粒徑而使用。

就粉碎機而言，可列舉：球磨機、珠磨機、噴射磨機等，其中因珠磨機(beads mill)的粉碎性優良，到達目標粒徑的時間快，故為較佳。使用濕式粉碎之有機溶劑，

從防止氧化之觀點而言，以其結構中不含氧元素的有機溶劑為較佳。具體而言，可使用例如：苯、二甲苯、萘、甲基萘等芳香族烴系溶劑。

複合粒子中之矽粒子的含有率無特別限制。又，藉由調整矽粒子之含有率，可控制電池電容。

在本發明中，複合粒子中矽粒子之含有比率以 1~80 質量%為較佳，以 1~70 質量%為更佳，以 1~60 質量%為進一步更佳。

藉由使矽粒子之含有比率為 1 質量%以上，複合粒子之電容成為 400mAh/g 以上，對於作為負極材料之石墨的電容優勢性變大。另一方面，藉由為 60 質量%以下，矽粒子被 SiOC 充分被覆，循環特性改善。

(石墨性粒子)

【0064】前述複合粒子可含有石墨性粒子。石墨性粒子(石墨性物質)可大致分類為人造石墨及天然石墨，然而從電池電容及高純度之觀點而言，以人造石墨為較佳。

關於形狀，無特別限制，可列舉鱗片狀、球狀等。
(金屬矽或含矽化合物)

【0065】本發明中所使用之金屬矽或含矽化合物，無特別限定，就金屬矽而言，可列舉：單結晶、多結晶、無定形等。又，就含矽化合物而言，可列舉：無機矽化合物、有機矽化合物。就該無機矽化合物而言，可列舉例如：氧化矽、二氧化矽等氧化物；氮化矽等氮化物；碳化矽等碳化物；其他如氧氮化物、氧碳化物、矽合金、金屬矽化物、矽酸鹽。

又，就有機矽化合物而言，可列舉例如：矽烷、矽氮烷、矽氧烷等低分子量之有機矽化合物、以及聚矽烷、聚矽氮烷、聚矽氧烷等有機矽聚合物或寡聚物。從操作性之觀點而言，以使用有機矽聚合物或寡聚物作為有機矽化合物為較佳。有機矽化合物可單獨使用，亦可將 2 種以上組合使用。

(複合粒子之製造方法)

【0066】前述複合粒子之製造方法包含：將前述複合樹脂、矽粒子、及有機溶劑分散處理，得到分散物之步驟；將前述分散物噴霧乾燥，得到造粒物之步驟，及將前述造粒物進行燒成處理，得到複合粒子之步驟；視需要可包含其他步驟。

(分散步驟)

【0067】在將前述複合樹脂、矽粒子、及有機溶劑進行分散處理，得到分散液之步驟中，以使前述複合樹脂溶解於有機溶劑為較佳。有機溶劑雖無特別限定，然而以甲基乙基酮、乙酸乙酯等可將樹脂溶解或分散之溶劑為較佳。

分散處理只要能藉由超音波均質機、攪拌式均質機、混煉機等得到均勻分散液，則其手法無限定。

前述分散液藉由噴霧乾燥形成造粒物。由於藉由噴霧乾燥進行造粒，可於瞬間除去溶劑，所以更能確保矽微粒子及碳性物質前驅體的均勻性，再者，藉由造粒將能更有效地進行粒徑控制及粒子內空隙控制。

【0068】噴霧乾燥可用市售之噴霧乾燥機進行，由於使用有機溶劑，故而以使用氮氣環境型之噴霧乾燥機為較佳。就噴霧方式而言，有圓盤式及噴孔式，可依照目標造粒物之體積平均粒徑等而適宜選擇。

【0069】為了使噴霧乾燥機所調製之造粒物之粒徑在後述之燒成處理後仍可約略維持，且從將造粒物燒成處理所得之複合粒子之粒徑控制、及粒徑分布均勻性之觀點言之，噴霧方式係以噴孔式為較佳。

藉此，可更有效率地得到具有較佳體積平均粒徑、及均勻粒徑分布的複合粒子之前驅體，即造粒物。
(噴霧乾燥)

【0070】關於噴霧乾燥之條件，無特別限制，可依照噴霧乾燥裝置、噴霧方式等適宜選擇噴霧壓、噴霧量、乾燥溫度等。

例如，在使用噴霧乾燥機(大川原化工機公司製，CNL-3)作為噴霧乾燥裝置，並以噴孔式噴霧之情況，就噴霧壓而言，可為 $0.01\text{MPa}\sim 1\text{MPa}$ ，噴霧入口溫度可為 $30\sim 300^{\circ}\text{C}$ 。

又，從將前述分散液噴霧時，更能保持均勻性之觀點而言，亦可採取將分散液分散處理，同時噴霧乾燥之方法。就於噴霧乾燥下之分散處理而言，可採用攪拌機、超音波處理等使用於分散液調製的手法。

(燒成)

【0071】本發明之活性物質，可藉由將前述複合樹脂燒成(態樣 1)、或藉由將從前述複合樹脂、矽粒子及有機溶劑所得之分散液燒成(態樣 2)而得到。

【0072】又，本發明之活性物質，可藉由將前述分散液噴霧乾燥後，將乾燥物燒成而得到(態樣 2-1)。

在態樣 2-1 之情況，可得到球狀微粒子，又，可更精密地控制燒成溫度及時間。

【0073】再者，本發明之活性物質可藉由將前述分散液噴霧並同時燒成(噴霧同時燒成)而得到(態樣 2-2)。

在態樣 2-2 之情況，可維持本發明之效果，同時與態樣 2-1 相比，燒成程序大幅度地簡略化，使每單位時間之生產性飛躍似地提高。

(噴霧同時燒成)

將剛噴霧後之液滴通過高溫之加熱管，亦可同時進行乾燥及燒成。以與噴霧乾燥裝置同樣之噴孔將溶液噴霧，形成微小液滴後，使其以一定時間通過加熱之陶瓷管、碳化，並用旋風分離器等捕集。例如，在使用噴霧熱分解裝置(大河原化工機公司製，RH-2)並以噴孔式噴霧之情況，噴霧壓可為 0.01MPa~1MPa，噴霧入口溫度可為 30~300℃、加熱時間可為 1 秒~10 秒、加熱溫度可為 30℃~1500℃。

【0074】燒成能以周知慣用之方法進行，雖無特別限制，然而例如可在惰性氣體環境下，以每 1 分鐘約 5℃ 進行升溫，並以以下之溫度進行燒成。

燒成溫度雖無限制，然而較佳可列舉 500~1500℃，更佳可列舉 600~1500℃，特佳可列舉 600~1300℃ 之溫度。

【0075】在噴霧同時燒成之情況，以於燒成溫度 600~1400℃ 下進行為佳，於 800~1000℃ 下進行為更佳。

就惰性氣體而言，可例示氮、氬、氫等。再者，該惰性氣體中，可包含氫氣等還原性氣體。

【0076】若最終到達溫度為 1500℃ 以上，由於助長碳化矽之成長，因此不佳。另一方面，若最終到達溫度低於上述範圍之下限，有機成分之碳化變得不充分。再者，該燒成步驟能以二階段以上進行。亦即，可於第一階段，以比最終到達溫度低之溫度進行一定時間燒成，然後再升溫燒成。

前述加熱處理，可用固定床或流動床方式之碳化爐進行，只要具有可升溫至設定溫度之機能之爐即可，碳化爐之加熱方式及種類無特別限定。就碳化爐而言，可為例如，Riedhammer 爐、隧道爐、單獨爐等。

【0077】所得到之活性物質雖可為多孔質，或為非多孔質，然而以非多孔質為較佳。在本發明中，非多孔質意指只含實質上看不見程度的細孔。在本發明中，所謂 BET 比表面積意指依照日本工業規格 JIS Z8830-1990 之附錄 2 規定之「使用 1 點法之氣體吸附量的測定方法」測定之粉末的比表面積值。BET 比表面積之測定，可用比表面積測定裝置進行。比表面積測定裝置，可列舉例如：Tristar3000(島津製作所製)等。BET 比表面積，例如，較佳為 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $4\text{m}^2/\text{g}$ 以下，進一步更佳為 $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下，再進一步更佳為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

【0078】繼而，使用本發明之非水性二次電池負極用活性物質，進行鋰離子二次電池之製作。

< 鋰離子二次電池用負極材料 >

本發明之鋰離子二次電池用負極材料包含至少 1 種之本發明之活性物質，且視需要地包含其他成分而構成。

藉由包含本發明之活性物質，可構成高電容、循環性高之鋰離子二次電池用負極。

就前述其他成分而言，可列舉例如：黏合劑樹脂、導電助劑等。

< 鋰離子二次電池用負極材料之製造方法 >

【0079】本發明之鋰離子二次電池用負極材料之製造方法，包含藉由前述活性物質之製造方法而得到活性物質的步驟。藉此，可有效地製造包含前述活性物質之鋰離子二次電池用負極材料。

關於活性物質之製造方法係如前文所述。

< 鋰離子二次電池用負極 >

【0080】本發明之鋰離子二次電池用負極，其特徵為使用前文已述之本發明之鋰離子二次電池用負極材料。藉此可構成具有高電容，循環性優良之鋰離子二次電池。

鋰離子二次電池用負極，例如，可將上述之本發明之鋰離子二次電池用負極材料及有機黏結材料，與溶劑一起，藉由攪拌機、球磨機、超級混砂機、加壓捏合機等分散裝置混練，調製負極材料漿液，並將其塗布於集電體，形成負極層，或將糊狀之負極材料漿液形成成片狀、顆粒狀等形狀，將其與集電體一體化而得到。

【0081】就上述有機黏結劑(以下，亦稱為「黏合劑」)而言，雖無特別限定，然而可列舉例如：苯乙烯-丁二烯共聚合物；包含烯性(ethylenic)不飽和羧酸酯(例如，(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯腈、及(甲基)丙烯酸羥基乙酯等)、及烯性不飽和羧酸(例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富馬酸、馬來酸等)之(甲基)丙烯酸共聚合物；聚偏二氟乙烯、聚環氧乙烷、聚環氧氯丙烷、聚磷腈、聚丙烯腈、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、羧基甲基纖維素等高分子化合物。

【0082】此等有機黏結劑，視個別之物性，而有分散、或溶解於水者，或溶解於N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等有機溶劑者。鋰離子二次電池負極之負極層中有機黏結劑之含有比率，以1~30質量%為較佳，以2~20質量%為更佳，以3~15質量%為進一步更佳。

有機黏結劑之含有比率為1質量%以上，則密著性良好，可抑制充放電時膨脹・收縮所造成之負極破壞。另一方面，藉由為30質量%以下，可抑制電極電阻變大。

【0083】又，上述負極材料漿液中，視需要可混入導電助劑。就導電助劑而言，可列舉例如：碳黑、石墨、乙炔黑、或呈現導電性之氧化物或氮化物等。導電助劑之使用量，相對於本發明之鋰離子二次電池負極材料，為約1~15質量%即可。

【0084】又，關於前述集電體之材質及形狀，無特別限定，只要使用例如，鋁、銅、鎳、鈦、不銹鋼等所製成之箔狀、鑽孔箔狀、網狀等帶狀物即可。又，多孔性材料亦可使用例如多孔金屬(發泡金屬)或碳紙等。

就將上述負極材料漿液塗布於集電體之方法而言，雖無特別限定，然而可列舉例如：金屬罩印刷法、靜電塗裝法、浸漬塗布法、噴霧塗布法、輥塗法、刮刀塗布法、凹版塗布法、網版印刷法等周知之方法。塗布後，視需要以藉由平板壓機、壓延輥等進行壓延處理為較佳。

又，成形成片狀、顆粒狀等形狀之負極材料漿液與集電體之一體化，可藉由例如，輥、壓機或此等之組合等，依照公知之方法進行。

【0085】於前述集電體上形成之負極層與集電體一體化之負極層係以依照所用之有機黏結劑進行熱處理為較佳。例如，在使用聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺作為主骨架之有機黏結劑的情況中，以於 $150\sim 450^{\circ}\text{C}$ 進行熱處理為較佳。

藉由該熱處理去除溶劑，藉由黏合劑硬化而進行高強度化，藉此可提高粒子間及粒子與集電體間之密著性。再者，為了防止處理中集電體之氧化，此等熱處理以在氦、氬、氮等惰性氣體環境、真空環境中進行為較佳。

【0086】又，熱處理之前，以將負極進行壓縮(加壓處理)為較佳。本發明之鋰離子二次電池用負極材料中，電極密度以 $1.1\sim 1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 為較佳，以 $1.2\sim 1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 為更佳，以 $1.3\sim 1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 為進一步更佳。電極密度越高，越有密著性提高、循環性亦提高之傾向。

< 鋰離子二次電池 >

【0087】本發明之鋰離子二次電池，其特徵為使用前文已述之本發明之鋰離子二次電池用負極而形成。例如，可藉由將上述本發明之鋰離子二次電池用負極及正極隔著隔板相對配置，注入電解液而構成。

前述正極與前述負極同樣地，可在集電體表面上形成正極層而得到。此種情況之集電體，可使用將鋁、鈦、不銹鋼等金屬或合金所製成之箔狀、鑽孔箔狀、網狀等帶狀物。

【0088】就使用於前述正極層之正極材料而言，並沒有特殊的限制，只要使用例如：能摻雜(doping)或嵌入(intercalation)有鋰離子之金屬化合物、金屬氧化物、金屬硫化物、或導電性高分子材料即可，無特別限定。例如，可將鈷酸鋰(LiCoO_2)、鎳酸鋰(LiNiO_2)、錳酸鋰(LiMnO_2)、及此等之複氧化物($\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ， $x + y + z = 1$)；鋰錳尖晶石(LiMn_2O_4)、鋰釩化合物、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 VO_2 、 MnO_2 、 TiO_2 、 MoV_2O_8 、 TiS_2 、 V_2S_5 、 VS_2 、 MoS_2 、 MoS_3 、 Cr_3O_8 、 Cr_2O_5 、橄欖石型 LiMPO_4 (M: Co、Ni、Mn、Fe)；聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚并苯等導電性聚合物；多孔質碳等單獨或混合使用。

【0089】就前述隔板而言，可使用例如以聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴作為主成分之不織布、布、微孔膜或將此等組合者。再者，在所製作之鋰離子二次電池之正極及負極未形成直接接觸之結構的情況，無需使用隔板。

【0090】就前述電解液而言，可使用例如：將 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 等鋰鹽，溶解於碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸伸丁酯、碳酸伸乙烯酯、碳酸伸氟乙酯、環戊酮、環丁砜、3-甲基環丁砜、2,4-二甲基環丁砜、3-甲基-1,3-噁唑啉-2-酮、 γ -丁內酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯、碳酸甲基丙酯、碳酸丁基甲酯、碳酸乙基丙酯、碳酸丁基乙酯、碳酸二丙酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,3-二氧環戊烷、乙酸甲酯、乙酸乙酯等單體或 2 成分以上之混合物的非水系溶劑中而成之所謂的有機電解液。

【0091】本發明之鋰離子二次電池之結構，一般雖無特別限定，然而通常係將正極及負極，及視需要設置之隔板，以扁平渦捲狀捲回，形成卷繞式極板群，或將此等以平板狀積層，形成積層式極板群，並將此等極板群封入外裝體中而成之結構。

【0092】本發明之鋰離子二次電池，雖無特別限定，然而可被使用作為紙張型電池、鈕扣型電池、硬幣型電池、積層型電池、圓筒型電池、角型電池等。

上述之本發明之鋰離子二次電池用負極材料，雖記載為鋰離子二次電池用，然而亦適用於以插入脫離鋰離子作為充放電機構的電化學裝置全組，例如，混合電容器等。

[實施例]

【0093】繼而，藉由實施例及比較例具體地說明本發明。例中若無預先限定，「份」、「%」係以質量為基準。
《態樣 1》

(合成例 1)複合樹脂(A)之調製例

【0094】在具備攪拌機、溫度計、滴入漏斗、冷卻管及氮氣導入口之反應容器中，添加 191g 之苯基三甲氧基矽烷(PTMS)，並升溫至 120℃。繼而，將包含 169g 之甲基丙烯酸甲酯(MMA)、11g 之 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷(MPTS)、18g 之 2-乙基己酸三級丁基過氧酯(TBPEH)之混合物，以 4 小時滴入前述反應容器中。然後，於同溫度攪拌 16 小時，調製具有三甲氧基矽烷基的乙烯系聚合物(a2-1-1)。

【0095】繼而，將前述反應容器之溫度調整為 80℃，並將 131g 之甲基三甲氧基矽烷(MTMS)、226g 之 3-丙烯醯基氧基丙基三甲氧基矽烷(APTS)、116g 之二甲基二甲氧基矽烷(DMDMS)添加於前述反應容器中。

然後，藉由將 6.3g 之「A-3」[堺化學股份有限公司製，磷酸二氫異丙酯]與 97g 之去離子水的混合物，以 5 分鐘滴入，並於同溫度攪拌 2 小時，使其進行水解縮合反應，得到反應生成物。反應生成物以 $^1\text{H-NMR}$ 分析時，前述乙烯系聚合物(a2-1-1)所具有之三甲氧基矽烷基幾乎 100% 水解。然後，藉由將前述反應生成物於 10~300mmHg 之減壓下，以 40~60℃ 之條件蒸餾 2 小時，除去生成之甲醇及水，得到非揮發性物質為 99.4%之包

含聚矽氧烷段(a1)及乙烯系聚合物段(a2)的複合樹脂(A1) 600g。

(合成例 2)

【0096】在與合成例 1-1 相同之反應容器中，添加 250g 之 PTMS，並升溫至 120℃。繼而，將包含 169g 之 MMA、11g 之 MPTS、18g 之 TBPEH 的混合物，以 4 小時滴入前述反應容器中。然後，於同溫度攪拌 16 小時，調製具有三甲氧基矽烷基之乙烯系聚合物(a2-1-2)。

【0097】然後，前述反應容器之溫度調至 80℃，並將 172g 之 MTMS、113g 之 APTS、151g 之 DMDMS 添加於前述反應容器中。然後，藉由將 6.9g 之「A-3」及 105g 之去離子水的混合物以 5 分鐘滴入，並於同溫度攪拌 2 小時，使其進行水解縮合反應，得到反應生成物。將反應生成物使用 $^1\text{H-NMR}$ 分析時，前述乙烯系聚合物(a2-1-2)所具有之三甲氧基矽烷基幾乎 100%水解。然後，藉由將前述反應生成物於 10~300mmHg 之減壓下，以 40~60℃之條件蒸餾 2 小時，將生成之甲醇及水除去，繼而，添加 400g 之 BuAc，得到非揮發性物質為 60.0 質量%之包含聚矽氧烷段(a1)及乙烯系聚合物段(a2)之複合樹脂(A2)的溶液 1000g。

(合成例 3)

【0098】在與合成例 1-1 相同之反應容器中，添加 164g 之 PTMS，並升溫至 120℃。繼而，將包含 226g 之 MMA、14g 之 MPTS、24g 之 TBPEH 的混合物以 4 小時滴入前述反應容器中。然後，於同溫度攪拌 16 小時，調製具有三甲氧基矽烷基之乙烯系聚合物(a2-1-3)。

【0099】繼而，將前述反應容器之溫度調至 80℃，並將 113g 之 MTMS、194g 之 APTS、99g 之 DMDMS，添加於前述反應容器中。

然後，藉由將 5.4g 之「A-3」及 83g 之去離子水的混合物，以 5 分鐘滴入，並於同溫度攪拌 2 小時，使其進行水解縮合反應，得到反應生成物。將反應生成物使用 $^1\text{H-NMR}$ 分析時，前述乙烯系聚合物(a2-1-3)所具有之三甲氧基矽烷基幾乎 100%水解。然後，藉由將前述反應生成物於 10~300mmHg 之減壓下，以 40~60℃之條件蒸餾 2 小時，將生成之甲醇及水除去，繼而，添加 400g 之 BuAc，得到非揮發性物質為 59.8 質量%之包含聚矽氧烷段(a1)及乙烯系聚合物段(a2)之複合樹脂(A3)的溶液 1000g。

(合成例 4)

【0100】在與合成例 1 相同之反應容器中，添加 191g 之 PTMS，並升溫至 120℃。繼而，將包含 169g 之 MMA、11g 之 MPTS、18g 之 TBPEH 的混合物，以 4 小時滴入前述反應容器中。然後，藉由於同溫度攪拌 16 小時，調製具有三甲氧基矽烷基之乙烯系聚合物(a2-1-4)。

【0101】繼而，將前述反應容器之溫度調至 80℃，並添加 454g 之 MTMS、116g 之 DMDMS 添加。然後，藉由將 8.4g 之「A-3」及 134g 之去離子水的混合物以 5 分鐘滴入，並於同溫度攪拌 2 小時，使其進行水解縮合反應，得到反應生成物。將反應生成物使用 $^1\text{H-NMR}$ 分析時，前述乙烯系聚合物(a2-1-4)所具有之三甲氧基矽烷基幾乎 100%水解。

然後，藉由將前述反應生成物於 10~300mmHg 之減壓下，以 40~60℃ 之條件蒸餾 2 小時，將生成之甲醇及水除去，繼而添加 400g 之 BuAc，得到非揮發性物質為 60.1% 之未具有聚合性雙鍵之包含聚矽氧烷段(a1)及乙烯系聚合物段(a2)之複合樹脂(A4)的溶液 1000g。

【0102】表 1

			合成例 1	合成例 2
複合樹脂			A1	A2
構成聚矽氧烷段之矽烷化合物	PTMS	g	191	250
	MTMS		131	172
	DMDMS		116	151
	APTS		226	113
構成聚合物段之乙烯系單體	MMA		169	169
	MPTS		11	11
起始劑	TBPEH		18	18
溶劑	BuAc		400	
聚矽氧烷段/聚合物段 (質量比)			70/30	70/30
非揮發性物質(%)			99.4	60.0

【0103】表 2

			合成例 3
複合樹脂			A3
構成聚矽氧烷段之矽烷化合物	PTMS	g	164
	MTMS		113
	DMDMS		99
	APTS		194
構成聚合物段之乙烯系單體	MMA		226
	MPTS		14
起始劑	TBPEH		24
溶劑	BuAc		400
聚矽氧烷段/聚合物段 (質量比)			60/40
非揮發性物質(%)			59.8

【0104】表 3

			合成例 4
複合樹脂			A4
構成聚矽氧烷段之矽烷化合物	PTMS	g	191
	MTMS		454
	DMDMS		116
構成聚合物段之乙烯系單體	MMA		169
	MPTS		11
起始劑	TBPEH		18
溶劑	BuAc		400
聚矽氧烷段/聚合物段 (質量比)			70/30
非揮發性物質(%)			60.1

【0105】表 1~表 3 之註解如以下之說明。

「PTMS」：苯基三甲氧基矽烷

「MTMS」：甲基三甲氧基矽烷

「DMDMS」：二甲基二甲氧基矽烷

「APTS」：3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷

「MPTS」：3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷

「MMA」：甲基丙烯酸甲酯

「TBPEH」：2-乙基己酸三級丁基過氧酯

「BuAc」：乙酸丁酯

(實施例 1-1)複合樹脂之燒成及硬幣電池之製作

【0106】將 25 份之複合樹脂(A1)，於氮氣環境之燒成爐中，以 1000℃ 燒成 1 小時，得到燒成物。由於所得之燒成物進行拉曼測定(RENISHAW 製顯微拉曼分光計)之結果，於 1593cm^{-1} 及 1335cm^{-1} 可觀測到波峰，所以確認含有碳。

添加 1 份之得到之燒成物、9 份之市售石墨、少量羧基甲基纖維素(日本製紙製)及 12.5 份之水，以自轉公轉混合機混合。添加少量市售 SBR 黏合劑樹脂，再度以自轉公轉混合機混合，製作漿液。用塗布器(3MIL)將所得到之漿液塗布於銅箔上，乾燥，得到負極。打造、壓縮(壓機油壓 10MPa)成直徑 14mm 之圓形，形成評價用電池(B1-1)。

評價用硬幣電池係使用 CR2032 型硬幣電池。其係使上述負極及金屬鋰隔著 $25\mu\text{m}$ 之聚丙烯製隔板呈對向排列，然後注入電解液(Kishida 化學、 1mol/L LiPF_6 、碳酸二乙酯：碳酸仲乙酯 = 1 : 1(容積比))而製作。

繼而於室溫 25°C 進行充放電試驗。以 0.1C 之恆定電流放電至 0V 後，以 0V 之恆定電壓進行至電流值成為 $20\mu\text{A}$ 為止。又，充電係以 0.1C 之恆定電流進行至 1.2V 為止。

(實施例 1-2)

【0107】除了於餾去溶劑後，使用複合樹脂(A2)代替複合樹脂(A1)之外，以與實施例 1-1 同樣之方式，進行複合樹脂之燒成及評價用電池(B1-2)之製作。

【0108】以下，以同樣方式，進行實施例 1-3 之製作(使用複合樹脂(A3)製作評價用電池(B1-3))、實施例 1-4 之製作(使用複合樹脂(A4)製作評價用電池(B1-4))。
(比較例 1)

【0109】除了使用石墨代替複合樹脂(A1)之外，以與實施例 1-1 同樣之方式，製作評價用電池(C1)，將其結果示於表 4。

【0110】表 4

	評價用電池	放電電容(mAh/g)
實施例 1-1	B1-1	769
實施例 1-2	B1-2	760
實施例 1-3	B1-3	759
實施例 1-4	B1-4	730
比較例 1	C1	372

(實施例 1-5)

【0111】以與實施例 1-1 同樣之方式，將複合樹脂(A1)在氮氣環境之燒成爐中，於 1000℃ 進行 1 小時燒成，得到燒成物。繼而將燒成物使用氧化鋯製圓粒，以珠磨機進行 2 小時粉碎。所得到之粉碎物的平均粒徑為 $2\mu\text{m}$ (D50，以堀場製作所雷射散射式粒度分布計 L910 測定)。使用比表面積測定裝置(島津製作所製，Tristar 3000)測定 BET 比表面積時，為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 。添加 8 份所得到之粉末、1 份乙炔黑、少量羧基甲基纖維素(日本製紙製)及 15 份之水，並用自轉公轉混合機混合。添加少量的市售 SBR 黏合劑樹脂，再度用自轉公轉混合機混合，製作漿液。將所得到之漿液用塗布器(3MIL)塗布於銅箔上，乾燥，得到負極。打造、壓縮(壓機油壓 10MPa)成直徑 14mm 之圓形，作為評價用電池(B1-5)。

(實施例 1-6)

【0112】除了複合樹脂(A1)之燒成係於 1000℃ 進行 3 小時以外，以與實施例 1-5 同樣之方式製作評價用電池(B1-6)。

所得到之粉碎物之平均粒徑為 $2\mu\text{m}$ ，BET 比表面積為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 。平均粒徑及 BET 比表面積之測定方法與實施例 1-5 相同。將實施例 1-5 及實施例 1-6 之結果示於表 5。

在前述實施例 1-1~實施例 1-4 中，雖然爲了得到安定之電池特性而使用 9 份之石墨，然而在實施例 1-5 及實施例 1-6 中，未使用石墨，藉由使用更多本發明之活性物質，可維持安定之電池特性，尤其在放電容方面，得到良好之結果。

【0113】表 5

	評價用電池	放電電容(mAh/g)
實施例 1-5	B1-5	1165
實施例 1-6	B1-6	1262

《態樣 2-1》

(實施例 2-1)複合樹脂之燒成及評價用硬幣電池之製作

【0114】將 25 份之市售矽粉末(關東金屬，平均粒徑 $2.9\ \mu\text{m}$)、25 份之複合樹脂(A1)及 50 份之甲基乙基酮混合、分散，並將所得到之分散物使用氮氣環境型噴霧乾燥機(大川原化工機製：CNL-3)進行造粒處理。噴霧乾燥條件爲：送液流量 0.6kg/hr 、噴霧氣體壓力 0.1MPa 、熱風入口溫度 60°C 。將所得到之造粒物在氮氣環境之燒成爐中，於 1000°C 進行 1 小時燒成，得到複合粒子。以雷射繞射/散射式粒度分布計(堀場製作所 LA-910)測定所得到之複合粒子的平均粒徑時，爲 $32\ \mu\text{m}$ (燒成前 $31\ \mu\text{m}$)。

由於所得到之燒成物之拉曼測定(RENISHAW 製顯微拉曼分光計)之結果，在 1593cm^{-1} 及 1335cm^{-1} 可觀察到波峰，所以確認含有碳。

【0115】添加 1 份之所得到之燒成物、9 份之市售石墨、少量羧基甲基纖維素(日本製紙製)及 12.5 份之

水，並用自轉公轉混合機混合。添加少量的市售 SBR 黏合劑樹脂，再度用自轉公轉混合機混合，製作漿液。將所得到之漿液用塗布器(3MIL)塗布於銅箔上，乾燥，得到負極。打造、壓縮(壓機油壓 10MPa)直徑為 14mm 之圓形，作為評價用電池(B2-1)。

(實施例 2-2)

【0116】除使用複合樹脂(A2)代替複合樹脂(A1)之外，以與實施例 2-1 同樣之方式，進行複合樹脂之燒成及評價用電池(B2-2)之製作。

(實施例 2-3)

【0117】以下，以同樣方式進行實施例 2-3 之製作(使用複合樹脂(A3)，製作評價用電池(B2-3))。

(比較例 2)

【0118】除了使用矽代替複合樹脂(A1)之外，以與實施例 2-1 同樣之方式製作評價用電池(C2)。將結果示於表 6。

【0119】表 6

	評價用電池	放電電容 (mAh/g)	初次充放電效率 (%)	電容保持率 (充電、10 循環) (%)
實施例 2-1	B2-1	760	81	76
實施例 2-2	B2-2	759	83	80
實施例 2-3	B2-3	730	82	79
比較例 2	C2	741	79	62

《態樣 2-2》

(實施例 2-4)

【0120】將 50 份之複合樹脂(A1)及 50 份之甲基乙基酮混合、分散，並使用噴霧燒成裝置(大川原化工機製

RH2)進行碳化。噴霧熱分解條件為：爐內溫度 890°C ，噴孔氣體(氮)壓力 0.1MPa 。添加 8 份之所得之粉末、1 份之乙炔黑、少量羧基甲基纖維素(日本製紙製)及 12.5 份之水，並用自轉公轉混合機混合。添加少量市售 SBR 黏合劑樹脂，再度用自轉公轉混合機混合，製作漿液。將所得之漿液用塗布器(3MIL)塗布於銅箔上，乾燥，得到負極。打造、壓縮(壓機油壓 10MPa)成直徑 14mm 之圓形，作為評價用電池(B2-4)。

(實施例 2-5)

【0121】以與實施例 2-4 同樣之方式得到噴霧熱分解物後，於氮氣環境下，以 1000°C ，再燒成 1 小時，進行硬幣電池製作，得到評價用電池(B2-5)。

實施例 2-4 及實施例 2-5，與前述實施例 2-1~實施例 2-3 相比，燒成程序可大幅度地簡略化，每單位時間之活性物質的生產性可飛躍似地提高。

再者，評價用電池 B2-4 及評價用電池 B2-5，與前述實施例 2-1~實施例 2-3(評價用電池 B2-1~B2-3)同樣地具有高電容，呈現良好循環特性。

[產業上之可利用性]

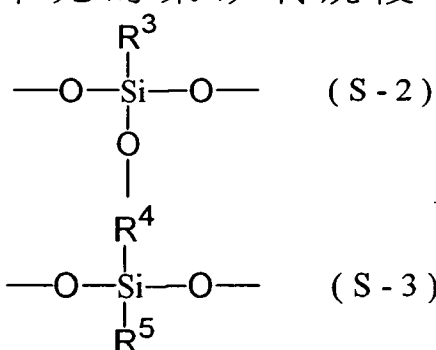
【0122】將本發明之複合樹脂燒成所得之非水性二次電池負極用活性物質，可利用作為非水性二次電池負極，該負極可適合使用於非水性二次電池。

【符號說明】

無。

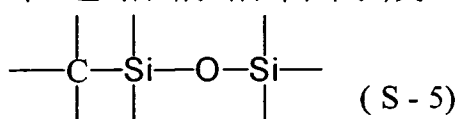
申請專利範圍

1. 一種非水性二次電池負極用活性物質，其係將具有矽烷醇基及/或水解性矽烷基、以及聚矽氧烷段(a1)與該聚矽氧烷段(a1)以外之聚合物段(a2)之複合樹脂(A)燒成而得到。
2. 如請求項 1 之非水性二次電池負極用活性物質，其中該聚矽氧烷段(a1)為具有下述通式(S-2)及/或下述通式(S-3)所示之結構單元的聚矽氧烷段，



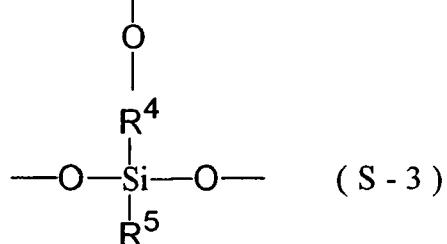
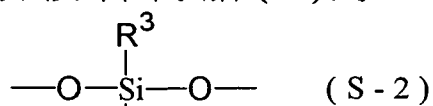
(該通式(S-2)及(S-3)中， R^3 、 R^4 及 R^5 各自獨立地表示碳原子數為1~6之烷基、碳原子數為3~8之環烷基、芳基或碳原子數為7~12之芳烷基)。

3. 如請求項 1 之非水性二次電池負極用活性物質，其中該聚矽氧烷段(a1)之含有率相對於該複合樹脂(A)為10~95質量%。
4. 如請求項 1 之非水性二次電池負極用活性物質，其中該聚合物段(a2)為乙烯系聚合物段。
5. 如請求項 1 之非水性二次電池負極用活性物質，其中該複合樹脂(A)係聚矽氧烷段(a1)與聚合物段(a2)以下述結構式(S-5)所示之結構結合而成的複合樹脂，



(式中，碳原子為構成聚合物段(a2)之碳原子，2個矽原子為構成聚矽氧烷段(a1)之矽原子)。

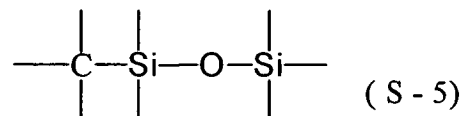
- 6.一種非水性二次電池負極用活性物質，其係將從具有矽烷醇基及/或水解性矽烷基以及聚矽氧烷段(a1)與該聚矽氧烷段(a1)以外之聚合物段(a2)之複合樹脂(A)、矽粒子、及有機溶劑所得到的分散液燒成而得到。
- 7.如請求項 6 之非水性二次電池負極用活性物質，其中該燒成係將該分散液噴霧乾燥後，將乾燥物燒成。
- 8.如請求項 6 之非水性二次電池負極用活性物質，其中該燒成係將該分散液噴霧，同時燒成。
- 9.如請求項 6 之非水性二次電池負極用活性物質，其中該聚矽氧烷段(a1)為具有下述通式(S-2)及/或下述通式(S-3)所示之結構單元之聚矽氧烷段，該聚矽氧烷段(a1)之含有率相對於該複合樹脂(A)為 10~95 質量%，



(該通式(S-2)及(S-3)中， R^3 、 R^4 及 R^5 各自獨立地表示碳原子數為 1~6 之烷基、碳原子數為 3~8 之環烷基、芳基或碳原子數為 7~12 之芳烷基)。

- 10.如請求項 6 之非水性二次電池負極用活性物質，其中該聚合物段(a2)為乙烯系聚合物段。

- 11.如請求項 6 之非水性二次電池負極用活性物質，其中該複合樹脂(A)係聚矽氧烷段(a1)與聚合物段(a2)以下述結構式(S-5)所示之結構結合而成的複合樹脂，



(式中，碳原子為構成聚合物段(a2)之碳原子，2個矽原子為構成聚矽氧烷段(a1)之矽原子)。

- 12.如請求項 1 之非水性二次電池負極用活性物質，其係非多孔質。
- 13.如請求項 6 之非水性二次電池負極用活性物質，其係非多孔質。
- 14.一種非水性二次電池負極，其係使用如請求項 1~13 中任一項之非水性二次電池負極用活性物質。
- 15.一種非水性二次電池，其具有如請求項 14 之非水性二次電池負極。