



(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 202328000 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 07 月 16 日

(21) 申請案號：111138949 (22) 申請日：中華民國 111 (2022) 年 10 月 14 日

(51) Int. Cl. : *C01B33/113 (2006.01)* *C01B33/12 (2006.01)*
C09K3/14 (2006.01) *C01B33/14 (2006.01)*
H01L21/304 (2006.01)

(30) 優先權：2021/10/27 日本 2021-175656

(71) 申請人：日商三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION
 (JP)
 日本

(72) 發明人：江夏悠貴 ENATSU, YUUKI (JP)；布施亨 FUSE, TOORU (JP)；池田宏允 IKEDA,
 HIROMITSU (JP)；林賢一郎 HAYASHI, KENICHIROU (JP)；福地拓史 FUKUCHI,
 HIROFUMI (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：0 共 49 頁

(54) 名稱

氧化矽粒子及其製造方法、粒子及其製造方法、與二次電池及其製造方法

(57) 摘要

本發明係一種氧化矽粒子，其中鋇、鈮、鉛及錳之總含有率為 1000 ppm 以下，且該氧化矽粒子之 d_{50} 為 1 μm 以下。本發明係一種粒子，其係包含 d_{50} 為 1 μm 以下之氧化矽粒子、及石墨者，且鋇、鈮、鉛及錳之總含有率為 600 ppm 以下。本發明係一種二次電池，其係包含正極、負極及電解質者，且負極包含集電體、及形成於集電體上之負極活性物質層，負極活性物質層包含上述粒子。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

氧化矽粒子及其製造方法、粒子及其製造方法、與二次電池及其製造方法

【中文】

本發明係一種氧化矽粒子，其中銻、鉍、鉛及錳之總含有率為1000 ppm以下，且該氧化矽粒子之 d_{50} 為1 μm 以下。本發明係一種粒子，其係包含 d_{50} 為1 μm 以下之氧化矽粒子、及石墨者，且銻、鉍、鉛及錳之總含有率為600 ppm以下。本發明係一種二次電池，其係包含正極、負極及電解質者，且負極包含集電體、及形成於集電體上之負極活性物質層，負極活性物質層包含上述粒子。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

氧化矽粒子及其製造方法、粒子及其製造方法、與二次電池及其製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種可用作二次電池之負極活性物質之氧化矽粒子及粒子以及其製造方法、與使用該粒子作為負極活性物質之二次電池及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，隨著電子機器之小型化，對高容量之二次電池之需求不斷提高。

特別是，相較於鎳鎘電池或鎳氫電池而言能量密度更高且快速充放電特性優異之非水系二次電池、尤其是鋰離子二次電池備受關注。

【0003】 包含可吸藏及釋放鋰離子之正極及負極、以及溶解有 LiPF_6 或 LiBF_4 等鋰鹽之非水系電解液的鋰離子二次電池已經開發並投入實際使用。

【0004】 作為該電池之負極材料，提出有各種物質。作為負極材料，就容量高及放電電位之平坦性優異等方面而言，可使用天然石墨、藉由焦炭等之石墨化而獲得之人造石墨、石墨化中間相瀝青、石墨化碳纖維等石墨質碳材料。

【0005】 近來，非水系二次電池、尤其是鋰離子二次電池之用途正在展開。例如，不僅面向先前之筆記型電腦、或移動通訊機器、攜帶型相機、攜帶型遊戲機等，亦面向電動工具、電動汽車等展開應用。因此，要

求更勝先前之快速充放電性。進而，期待一種容量高且兼具高循環特性之鋰離子二次電池。

【0006】 然而，於碳中心之負極，由於碳之理論容量為372 mAh，故而不可能期待更高之容量。因此，研究了於負極應用各種理論容量較高之負極材料、特別是金屬粒子。

【0007】 於專利文獻1中，提出有「一種鋰二次電池用複合活性物質，其係包含Si或Si合金、碳質物質或碳質物質及石墨成分而成者，其特徵在於：該活性物質之平均粒徑(D50)為1~40 μm，比表面積為0.5~45 m²/g，平均細孔徑為10~40 nm，開口孔隙體積為0.06 cm³/g以下」。

【0008】 專利文獻1：日本專利特開2017-134937號公報

【0009】 專利文獻1中所揭示之氧化矽粒子係進行濕式粉碎所獲得者，由於在粉碎步驟中容易經由介質而混入雜質，故而銻、鉍、鉛及錳之總含有率較高。

根據本發明者之研究可判明，關於該等金屬成分較多之氧化矽粒子，於使用其作為負極活性物質之情形時，所獲得之二次電池之電池特性較差，特別是發生電極鼓出之問題。

【發明內容】

【0010】 本發明之課題在於提供一種粒子，其中銻、鉍、鉛及錳之總含有率較低，藉由用作二次電池之負極活性物質，而使電池特性、特別是電極鼓出之抑制效果優異。

【0011】 本發明者發現，包含特定之氧化矽粒子及石墨之粒子的銻、鉍、鉛及錳之總含有率較低，使用其作為負極活性物質之二次電池之電池特性、特別是電極鼓出之抑制效果優異，從而完成本發明。

即，本發明係將以下內容作為主旨。

【0012】 [1]一種氧化矽粒子，其中鋇、鉍、鉛及錳之總含有率為1000 ppm以下，且該氧化矽粒子之 d_{50} 為1 μm 以下。

【0013】 [2]如[1]所記載之氧化矽粒子，其中鋇之含有率為500 ppm以下。

【0014】 [3]如[1]或[2]所記載之氧化矽粒子，其中鉍之含有率為100 ppm以下。

【0015】 [4]如[1]至[3]中任一項所記載之氧化矽粒子，其中鉛之含有率為100 ppm以下。

【0016】 [5]如[1]至[4]中任一項所記載之氧化矽粒子，其中錳之含有率為300 ppm以下。

【0017】 [6]如[1]至[5]中任一項所記載之氧化矽粒子，其中 d_{max}/d_{50} 為2~10。

【0018】 [7]如[1]至[6]中任一項所記載之氧化矽粒子，其用於二次電池。

【0019】 [8]如[1]至[7]中任一項所記載之氧化矽粒子之製造方法，其包括如下步驟：對氧化矽粒子進行乾式粉碎。

【0020】 [9]一種粒子，其係包含 d_{50} 為1 μm 以下之氧化矽粒子、及石墨者，且鋇、鉍、鉛及錳之總含有率為600 ppm以下。

【0021】 [10]如[9]所記載之粒子，其中鋇之含有率為300 ppm以下。

【0022】 [11]如[9]或[10]所記載之粒子，其中鉍之含有率為60 ppm以下。

【0023】 [12]如[9]至[11]中任一項所記載之粒子，其中鉛之含有率為60 ppm以下。

【0024】 [13]如[9]至[12]中任一項所記載之粒子，其中錳之含有率為180 ppm以下。

【0025】 [14]如[9]至[13]中任一項所記載之粒子之製造方法，其包括如下步驟：使氧化矽粒子與石墨複合。

【0026】 [15]如[14]所記載之粒子之製造方法，其中氧化矽粒子與石墨之複合方法係將氧化矽粒子與石墨加以混合後進行球形化處理之方法。

【0027】 [16]一種二次電池，其係包含正極、負極及電解質者，且負極包含集電體、及形成於集電體上之負極活性物質層，負極活性物質層包含如[9]至[13]中任一項所記載之粒子。

【0028】 [17]一種二次電池之製造方法，其係包含正極、負極及電解質之二次電池之製造方法，包括如下步驟：在集電體上形成包含如[9]至[13]中任一項所記載之粒子之負極活性物質層而獲得負極。

[發明之效果]

【0029】 根據鋇、鉍、鉛及錳之總含有率較低且 d_{50} 為特定值以下的本發明之氧化矽粒子，可提供一種二次電池，其係藉由使用其與石墨一同作為二次電池之負極活性物質，而使電池特性、特別是電極鼓出之抑制效果優異。

又，根據包含 d_{50} 為特定值以下之氧化矽粒子及石墨且鋇、鉍、鉛及錳之總含有率較低的本發明之粒子，可提供一種二次電池，其係藉由使用其作為二次電池之負極活性物質，而使電池特性、特別是電極鼓出之抑制

效果優異。

【實施方式】

【0030】 以下，詳細地說明本發明。本發明並不限定於以下之說明，可於不脫離本發明之主旨之範圍內，進行任意變化而實施。

於本發明中，於使用「 \sim 」並在其前後夾帶數值或物性值進行表現之情形時，用作包含其前後之值。

【0031】 於本發明中，「 d_{50} 」係體積平均粒徑，設為藉由雷射繞射散射式粒度分佈測定所測得之體積基準之中值粒徑。

於本發明中，「 d_{90} 」係相當於在該 d_{50} 之測定時所獲得之粒度分佈中自較小之粒子側累積90%之粒徑。

於本發明中，「 d_{max} 」係在該 d_{50} 之測定時所獲得之粒度分佈中測得之粒子之最大粒徑。

【0032】 [氧化矽粒子]

本發明之氧化矽粒子之特徵在於：銻、鉍、鉛及錳之總含有率為1000 ppm以下，且該氧化矽粒子之 d_{50} 為1 μm 以下。

【0033】 銻、鉍、鉛及錳之總含有率為1000 ppm以下且 d_{50} 為1 μm 以下之氧化矽粒子作為與石墨複合化之粒子，在提高電池特性、特別是抑制電極鼓出之方面具有優異效果，其機制之詳情並不明確，但推定如下。

若銻、鉍、鉛及錳之總含有率超過1000 ppm，則有成為上述元素局部不均勻地存在於氧化矽粒子內之狀態之傾向。氧化矽粒子內之不均勻地存在有上述元素之部位可在電池內抑制充放電反應，在氧化矽粒子內誘發不均勻之體積變化。其結果，發生粒子開裂或增大之氧化矽粒子之體積未減少等使氧化矽粒子在電極內發生不可逆之變化，導致電極鼓出。若銻、

鈮、鉛及錳之總含有率為1000 ppm以下，則可抑制上述變化。

【0034】 <鈳、鈮、鉛及錳之總含有率>

本發明之氧化矽粒子之鈳、鈮、鉛及錳之總含有率為1000 ppm以下，較佳為500 ppm以下，更佳為300 ppm以下，進而較佳為200 ppm以下，尤佳為100 ppm以下。

若氧化矽粒子之鈳、鈮、鉛及錳之總含有率為1000 ppm以下，則可獲得電池特性優異之二次電池，特別是可抑制電極鼓出之發生。

鈳、鈮、鉛及錳之總含有率之下限值並無特別限制，越小越好。本發明之氧化矽粒子之鈳、鈮、鉛及錳之總含有率通常為10 ppm以上。

【0035】 如上所述，作為製造鈳、鈮、鉛及錳之總含有率較少之本發明之氧化矽粒子之方法，如下述氧化矽粒子之製造方法所說明，可例舉如下方法：於氧化矽粒子之粉碎步驟，進行乾式粉碎而不是濕式粉碎之方法；使用完全不包含鈳、鈮、鉛及錳作為構成元素之設備來進行濕式粉碎之方法；使用包含鈳、鈮、鉛及錳作為構成元素之設備進行濕式粉碎，使用稀鹼性水溶液等溶解有鈳、鈮、鉛及錳之洗淨液對經濕式粉碎所獲得之氧化矽粒子進行洗淨之方法；等。

【0036】 <鈳含有率>

只要本發明之氧化矽粒子之鈳、鈮、鉛及錳之總含有率為1000 ppm以下，則各金屬元素之含有率並無特別限制，該等金屬元素之中，鈳含有率較佳為500 ppm以下，更佳為100 ppm以下，進而較佳為50 ppm以下。若鈳含有率為上述上限值以下，則有抑制電池內產生析出物之傾向。

本發明之氧化矽粒子之鈳含有率之下限值並無特別限制，越小越好。本發明之氧化矽粒子之鈳含有率通常為0.1 ppm以上。

【0037】 < 鈮含有率 >

只要本發明之氧化矽粒子之銻、鈮、鉛及錳之總含有率為1000 ppm以下，則各金屬元素之含有率並無特別限制，該等金屬元素之中，鈮含有率較佳為100 ppm以下，更佳為10 ppm以下，進而較佳為1 ppm以下。若鈮含有率為上述上限值以下，則有抑制電池內產生析出物之傾向。

本發明之氧化矽粒子之鈮含有率之下限值並無特別限制，越小越好。本發明之氧化矽粒子之鈮含有率通常為0.01 ppm以上。

【0038】 < 鉛含有率 >

只要本發明之氧化矽粒子之銻、鈮、鉛及錳之總含有率為1000 ppm以下，則各金屬元素之含有率並無特別限制，該等金屬元素之中，鉛含有率較佳為100 ppm以下，更佳為10 ppm以下，進而較佳為1 ppm以下。若鉛含有率為上述上限值以下，則有抑制電池內產生析出物之傾向。

本發明之氧化矽粒子之鉛含有率之下限值並無特別限制，越小越好。本發明之氧化矽粒子之鉛含有率通常為0.01 ppm以上。

【0039】 < 錳含有率 >

只要本發明之氧化矽粒子之銻、鈮、鉛及錳之總含有率為1000 ppm以下，則金屬元素之含有率並無特別限制，該等金屬元素之中，錳含有率較佳為300 ppm以下，更佳為200 ppm以下，進而較佳為100 ppm以下。若錳含有率為上述上限值以下，則有抑制電池內產生析出物之傾向。

本發明之氧化矽粒子之錳含有率之下限值並無特別限制，越小越好。本發明之氧化矽粒子之錳含有率通常為0.1 ppm以上。

【0040】 於本說明書中，氧化矽粒子中之銻、鈮、鉛及錳之含有率係藉由ICP-AES法對所製備之試樣之溶液中之元素進行定量所得之值。

【0041】 $\langle d_{50} \rangle$

本發明之氧化矽粒子之體積平均粒徑(d_{50})為1 μm 以下，較佳為0.1 μm 以上0.9 μm 以下，更佳為0.2 μm 以上0.8 μm 以下。若氧化矽粒子之 d_{50} 處於上述範圍內，則可減少伴隨充放電之體積膨脹，可維持充放電容量，可獲得良好之循環特性。

【0042】 $\langle d_{\text{max}} \rangle$

本發明之氧化矽粒子之最大粒徑(d_{max})通常為0.02 μm 以上20 μm 以下，較佳為0.03 μm 以上5 μm 以下，更佳為0.04 μm 以上2 μm 以下。若 d_{max} 為上述下限值以上，則有成為高容量之傾向。若 d_{max} 為上述上限值以下，則有可減少與下述石墨之複合化不充分之氧化矽粒子之傾向。

【0043】 $\langle d_{\text{max}}/d_{50} \rangle$

本發明之氧化矽粒子之最大粒徑(d_{max})與體積平均粒徑(d_{50})之比 d_{max}/d_{50} 較佳為2~10，更佳為2.5~8，進而較佳為3~6。若 d_{max}/d_{50} 為上述下限值以上，則容易提高電極之填充率。若 d_{max}/d_{50} 為上述上限值以下，則每個氧化矽粒子之體積膨脹之差不易變大。

【0044】 $\langle \text{氧化矽粒子之種類} \rangle$

本發明之氧化矽粒子之結晶狀態可為單晶，亦可為多晶。就容易小粒徑化，且可提高速率特性之方面而言，氧化矽粒子較佳為多晶或非晶。

【0045】 氧化矽係由通式 SiO_x 表示，係將二氧化矽(SiO_2)及金屬Si(Si)作為原料而獲得。其 x 之值通常大於0且為2以下，較佳為0.1以上1.8以下，更佳為0.5以上1.5以下，進而較佳為0.8以上1.2以下。若 x 處於上述範圍內，則為高容量之同時，可減少由Li與氧之鍵結所引起之不可逆容量。

【0046】於本說明書中， SiO_x 中之 x 之值係在惰性氣體氛圍下藉由脈衝爐加熱萃取-IR檢測法對氧化矽粒子之氧量進行測定，並藉由ICP(Inductively Coupled Plasma，電感耦合電漿)發射光譜分析法對 SiO_x 之矽量進行測定，算出氧相對於矽之量之比所得之值。

【0047】 SiO_x 之理論容量大於石墨之理論容量，非晶質Si或奈米尺寸之Si結晶容易進出鋰離子等鹼性離子，可獲得高容量。

【0048】 <其他物性>

本發明之氧化矽粒子較佳為表示以下之物性。本發明中之測定方法並無特別限制，只要沒有特別情況，則依據實施例所記載之測定方法。

【0049】・利用BET法所得之比表面積

氧化矽粒子之利用BET法所得之比表面積通常為 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，較佳為 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。若氧化矽粒子之利用BET法所得之比表面積處於上述範圍內，則電池之充放電效率及放電容量較高，在高速充放電中鋰之進出迅速，速率特性優異，故而較佳。

【0050】於本說明書中，比表面積係藉由利用氮吸附之BET法所測得之值。

【0051】・含氧率

氧化矽粒子之含氧率於氧化矽粒子100質量%中，通常為0.01質量%以上50質量%以下，較佳為0.05質量%以上45質量%以下。氧化矽粒子內之氧分佈狀態可存在於表面附近，亦可存在於粒子內部，亦可均勻存在於粒子內，較佳為存在於表面附近。若氧化矽粒子之含氧率處於上述範圍內，則藉由Si與O之較強之鍵結，可抑制伴隨充放電之體積膨脹，循環特性優異，故而較佳。

【0052】於本說明書中，氧化矽粒子之含氧率係在惰性氣體氛圍下藉由脈衝爐加熱萃取-IR檢測法對氧化矽粒子之氧量進行測定所得之值。

【0053】·微晶尺寸

氧化矽粒子可含有結晶結構，亦可為非晶，於氧化矽粒子含有結晶結構之情形時，氧化矽粒子之藉由X射線繞射法所算出之(111)面之微晶尺寸通常為0.05 nm以上100 nm以下，較佳為1 nm以上50 nm以下。若氧化矽粒子之微晶尺寸處於上述範圍內，則Si與Li離子之反應迅速，輸入輸出優異，故而較佳。

【0054】於本說明書中，微晶尺寸係根據藉由X射線廣角繞射法所觀測到之以 $2\theta = 28.4^\circ$ 附近作為中心之歸屬於Si(111)面之繞射峰並藉由Debye Scherrer法所求出之值。

【0055】[氧化矽粒子之製造方法]

關於氧化矽粒子，可對市售之氧化矽粒子進行精製處理及粉碎處理而使用。氧化矽粒子可為藉由如下方式製得者，即，藉由下述球磨機等對粒徑較大之氧化矽粒子施加力學能量處理，且藉由鹼性洗淨液進行短時間洗淨處理。

【0056】又，製法並無特別限制，例如，亦可使用藉由日本專利第3952118號公報所記載之方法所製得之氧化矽粒子。

例如，以特定之比率將SiO₂粉末、與金屬Si粉末加以混合，將該混合物填充至反應器中後，在常壓或減壓至特定之壓力下，升溫至1000℃以上進行保持，藉此產生SiO_x氣體，進行冷卻析出，從而可獲得氧化矽粒子(濺鍍處理)。析出物藉由賦予粉碎處理(力學能量處理)而成為粒子，亦可使用該粒子。

【0057】 當製造本發明之氧化矽粒子時，於經由粉碎步驟之情形時，若藉由濕式進行粉碎，容易經由介質而混入雜質，因此無法獲得鉛、鈮、鉛及錳之總含有率較低之氧化矽粒子。

因此，粉碎較佳為藉由乾式粉碎進行。

【0058】 乾式粉碎處理例如可藉由如下方法進行，即，使用球磨機、振動球磨機、行星球磨機、滾動球磨機、珠磨機等裝置，放入填充至反應器中之原料、及不與該原料反應之運動體，對其賦予振動、旋轉或振動及旋轉組合而成之運動。

【0059】 乾式粉碎處理時間通常為3分鐘以上，較佳為5分鐘以上，更佳為10分鐘以上，進而較佳為15分鐘以上，通常為5小時以下，較佳為4小時以下，更佳為3小時以下，進而較佳為1小時以下。若乾式粉碎處理時間處於上述範圍內，則可兼具生產性之提高及製品物性之穩定性。

關於乾式粉碎處理溫度，就工藝上而言，較佳為溶劑之凝固點以上沸點以下之溫度。

【0060】 <氧化矽粒子之氮化處理>

藉由氧化矽粒子在表面具有與氮原子之鍵結，可抑制對充放電沒有貢獻之該氧化矽粒子之氧化物之存在，就提高該氧化矽粒子之每單位重量之容量之方面，及可減少氧化矽粒子表面之反應性，提高充放電效率之方面而言，較佳為形成氧化矽粒子與氮原子之鍵結。

氧化矽粒子與氮原子之鍵結可藉由 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, X射線光電子光譜)、IR(Infrared Spectroscopy, 紅外光譜)、XAFS(X-ray absorption fine structure, X射線吸收精細結構)等各種方法進行分析。

為了形成氧化矽粒子與氮原子之鍵結，有在上述濺鍍處理或乾式粉碎處理中混合具有氮原子之氣體之方法。

【0061】 [粒子]

本發明之粒子之特徵在於：其係包含 d_{50} 為1 μm 以下之氧化矽粒子、及石墨者，且銻、鉍、鉛及錳之總含有率為600 ppm以下。

【0062】 包含 d_{50} 為1 μm 以下之氧化矽粒子及石墨且銻、鉍、鉛及錳之總含有率為600 ppm以下之粒子發揮電池特性之提高、特別是電極鼓出之抑制優異之效果，其機制之詳情並不明確，但推定如下。

若銻、鉍、鉛及錳之總含有率超過600 ppm，則有成為上述元素局部不均勻地存在於粒子內之狀態之傾向。粒子內之不均勻地存在有上述元素之部位可在電池內抑制充放電反應，在粒子內誘發不均勻之體積變化。其結果，發生粒子開裂或增大之粒子之體積未減少等使粒子在電極內發生不可逆之變化，導致電極鼓出。若銻、鉍、鉛及錳之總含有率為600 ppm以下，則可抑制上述變化。

【0063】 <銻、鉍、鉛及錳之總含有率>

本發明之粒子之銻、鉍、鉛及錳之總含有率為600 ppm以下，較佳為300 ppm以下，更佳為120 ppm以下，進而較佳為60 ppm以下。

若粒子之銻、鉍、鉛及錳之總含有率為600 ppm以下，則可獲得電池特性優異之二次電池，特別是可抑制電極鼓出之發生。

銻、鉍、鉛及錳之總含有率之下限值並無特別限制，越小越好。本發明之粒子之銻、鉍、鉛及錳之總含有率通常為6 ppm以上。

【0064】 如上所述，作為製造銻、鉍、鉛及錳之總含有率較少之本發明之粒子的方法，可例舉如下方法：使用銻、鉍、鉛及錳之總含有率較

少之上述本發明之氧化矽粒子作為氧化矽粒子，使本發明之氧化矽粒子與石墨複合化。特別是，較佳為如下方法：於該氧化矽粒子與石墨之複合步驟中，在將氧化矽粒子與石墨加以混合後進行球形化處理。

【0065】 <鉛含有率>

只要本發明之粒子之鉛、鉍、鉛及錳之總含有率為600 ppm以下，則各金屬元素之含有率並無特別限制，該等金屬元素之中，鉛含有率較佳為300 ppm以下，更佳為60 ppm以下，進而較佳為30 ppm以下。若鉛含有率為上述上限值以下，則有抑制電池內產生析出物之傾向。

本發明之粒子之鉛含有率之下限值並無特別限制，越小越好。本發明之粒子之鉛含有率通常為0.06 ppm以上。

【0066】 <鉍含有率>

只要本發明之粒子之鉛、鉍、鉛及錳之總含有率為600 ppm以下，則各金屬元素之含有率並無特別限制，該等金屬元素之中，鉍含有率較佳為60 ppm以下，更佳為6 ppm以下，進而較佳為0.06 ppm以下。鉍含有率若為上述上限值以下，則有抑制電池內產生析出物之傾向。

本發明之粒子之鉍含有率之下限值並無特別限制，越小越好。本發明之粒子之鉍含有率通常為0.006 ppm以上。

【0067】 <鉛含有率>

只要本發明之粒子之鉛、鉍、鉛及錳之總含有率為600 ppm以下，則各金屬元素之含有率並無特別限制，該等金屬元素之中，鉛含有率較佳為60 ppm以下，更佳為6 ppm以下，進而較佳為0.6 ppm以下。若鉛含有率為上述上限值以下，則有抑制電池內產生析出物之傾向。

本發明之粒子之鉛含有率之下限值並無特別限制，越小越好。本發

明之粒子之鉛含有率通常為0.006 ppm以上。

【0068】 < 錳含有率 >

只要本發明之粒子之鋅、鈮、鉛及錳之總含有率為600 ppm以下，則金屬元素之含有率並無特別限制，該等金屬元素之中，錳含有率較佳為180 ppm以下，更佳為120 ppm以下，進而較佳為60 ppm以下。若錳含有率為上述上限值以下，則有抑制電池內產生析出物之傾向。

本發明之粒子之錳含有率之下限值並無特別限制，越小越好。本發明之粒子之錳含有率通常為0.06 ppm以上。

【0069】 於本說明書中，粒子中之鋅、鈮、鉛及錳之含有率係藉由ICP-AES法對所製備之試樣之溶液中之元素進行定量所得之值。

【0070】 < 石墨 >

以下示出作為本發明之粒子之構成成分之一的石墨之一例。石墨可使用公知物或市售品。

【0071】 (石墨之種類)

石墨例如可藉由如下方式獲得，即，將鱗片狀、塊狀或板狀之天然石墨、石油焦炭、煤瀝青焦、煤針狀焦、中間相瀝青等加熱至2500℃以上，並視需要對所製得之鱗片狀、塊狀或板狀之人造石墨進行雜質去除、粉碎、篩分或分級處理，從而獲得石墨。該等石墨之中，就成本低且容量高之方面而言，較佳為鱗片狀、塊狀或板狀之天然石墨，更佳為鱗片狀之天然石墨。

【0072】 天然石墨根據其性狀而分為鱗片狀石墨(Flake Graphite)、鱗狀石墨(Crystal Line(Vein) Graphite)、土狀石墨(Amorphous Graphite)(參照「粉粒體工藝技術集成」(產業技術中心(股)，1974年發

行)之石墨之項及「HANDBOOK OF CARBON, GRAPHITE, DIAMOND AND FULLERENES」(Noyes Publications發行))。關於石墨化度，鱗狀石墨最高，為100%，其次為鱗片狀石墨，高達99.9%。因此，較佳為使用該等石墨。

【0073】 作為天然石墨之鱗片狀石墨之產地為馬達加斯加、中國、巴西、烏克蘭、加拿大等。鱗狀石墨之產地主要為斯里蘭卡。土狀石墨之主要產地為朝鮮半島、中國、墨西哥等。

【0074】 該等天然石墨之中，鱗片狀石墨或鱗狀石墨由於具有石墨化度高且雜質量低等優點，故而可較佳地用於本發明中。

作為用於確認石墨為鱗片狀之視覺方法，可例舉：利用掃描電子顯微鏡對粒子表面進行觀察之方法；將粒子包埋於樹脂中而製作樹脂薄片，切出粒子截面，利用掃描電子顯微鏡對粒子截面進行觀察之方法；或者針對包含粒子之塗佈膜，利用截面拋光儀製作塗佈膜截面，切出粒子截面後，利用掃描電子顯微鏡對粒子截面進行觀察之方法；等。

鱗片狀石墨或鱗狀石墨包括石墨之結晶性顯示完全相近之結晶的高純度化之天然石墨、及人工形成之石墨。其中，就柔軟、容易製作摺疊結構之方面而言，較佳為天然石墨。

【0075】 (石墨之物性)

本發明中之石墨之較佳物性如下所示。

【0076】 · 體積平均粒徑(d_{50})

石墨之 d_{50} 通常為1 μm 以上120 μm 以下，較佳為3 μm 以上100 μm 以下，更佳為5 μm 以上90 μm 以下。若 d_{50} 處於上述範圍內，則可藉由與氧化矽粒子之複合化而製造高特性之粒子。若石墨之 d_{50} 為上述下限值以上，

則可製造具有如可以適度之黏合劑量構成電極之範圍之粒度之粒子。若石墨之 d_{50} 為上述上限值以下，則當製造二次電池時，於加入黏合劑或水、有機溶劑而將該粒子製成漿料狀進行塗佈之步驟中，可抑制由大粒子引起之條紋或凹凸之產生。

【0077】 · 粒徑(d_{90})

石墨之 d_{90} 通常為 $1.5\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下，較佳為 $4\ \mu\text{m}$ 以上 $120\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $6\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下。若石墨之 d_{90} 為上述下限值以上，則當使氧化矽粒子與石墨複合化時，可高效率地進行複合化。若石墨之 d_{90} 為上述上限值以下，則當使氧化矽粒子與石墨複合化時，可抑制粗大粒子之生成。

【0078】 · 平均長徑比

作為石墨之長徑相對於短徑之長度之比的平均長徑比通常為2.1以上10以下，較佳為2.3以上9以下，更佳為2.5以上8以下。若長徑比處於上述範圍內，則可高效率地製造球狀之粒子，且在所獲得之粒子內形成微小之空隙，可減小伴隨充放電之體積膨脹，有助於提高循環特性。

【0079】 於本說明書中，長徑比係藉由使用掃描式電子顯微鏡進行3維觀察時之粒子之最長之直徑A、及與其正交之直徑之中最短之直徑B，以A/B之形式所算出者。平均長徑比係任意50個粒子之長徑比之平均值。

【0080】 · 振實密度

石墨之振實密度通常為 $0.1\ \text{g/cm}^3$ 以上 $1.0\ \text{g/cm}^3$ 以下，較佳為 $0.13\ \text{g/cm}^3$ 以上 $0.8\ \text{g/cm}^3$ 以下，更佳為 $0.15\ \text{g/cm}^3$ 以上 $0.6\ \text{g/cm}^3$ 以下。若振實密度處於上述範圍內，則容易在所獲得之粒子內形成微小之空隙。

【0081】 於本說明書中，振實密度係使用粉體密度測定器，在將直

徑1.5 cm、體積容量20 cm³之圓筒狀振實容器(tap cell)填充至滿杯後，進行衝程長度10 mm之振動1000次，根據此時之體積與試樣之質量所算出之密度。

【0082】 · 利用BET法所得之比表面積

石墨之利用BET法所得之比表面積通常為1 m²/g以上40 m²/g以下，較佳為2 m²/g以上35 m²/g以下，更佳為3 m²/g以上30 m²/g以下。石墨之利用BET法所得之比表面積反映在所獲得之粒子之比表面積。

若石墨之比表面積為上述下限值以上，則藉由粒子之鋰離子吸藏能力增大，而使電池輸出得到提高。若石墨之比表面積為上述上限值以下，則可藉由粒子之不可逆容量增加，而防止電池容量減少。

【0083】 於本說明書中，比表面積係藉由利用氮吸附之BET法所測得之值。

【0084】 · (002)面之面間距(d₀₀₂)及Lc

石墨之利用X射線廣角繞射法所得之(002)面之面間距(d₀₀₂)通常為0.335 nm以上0.337 nm以下。石墨之利用X射線廣角繞射法所得之Lc通常為90 nm以上，較佳為95 nm以上。若(002)面之面間距(d₀₀₂)為0.337 nm以下，則表示石墨之結晶性較高，可獲得高容量之二次電池負極活性物質用粒子。於Lc為90 nm以上之情形時，亦表示石墨之結晶性較高，可獲得高容量之負極活性物質。

【0085】 於本說明書中，(002)面之面間距及Lc係藉由X射線廣角繞射法所測得之值。

【0086】 · 長徑、短徑之長度

石墨之長徑之長度通常為100 μm以下，較佳為90 μm以下，更佳為

80 μm 以下。石墨之短徑之長度通常為0.9 μm 以上，較佳為1.0 μm 以上，更佳為1.2 μm 以上。若石墨之長徑及短徑之長度處於上述範圍內，則容易在所獲得之粒子內形成微小之空隙，可減小伴隨充放電之體積膨脹，提高循環特性。

【0087】 <石墨及氧化矽粒子之含有比率>

關於本發明之粒子中之石墨及氧化矽粒子之含有比率，於石墨、氧化矽粒子與視需要使用之下述碳質物質之合計100質量%中，較佳為石墨之含有比率為10~95質量%且氧化矽粒子之含有比率為3~60質量%，更佳為石墨之含有比率為30~90質量%且氧化矽粒子之含有比率為5~50質量%，進而較佳為石墨之含有比率為50~85質量%且氧化矽粒子之含有比率為8~40質量%。若石墨之含有比率為上述下限值以上且氧化矽粒子之含有比率為上述上限值以下，則容易進行石墨與氧化矽粒子之複合化。若石墨之含有比率為上述上限值以下且氧化矽粒子之含有比率為上述下限值以上，則本發明之粒子可具有較高之容量。

【0088】 <碳質物質>

本發明之粒子可包含除石墨以外之碳質物質。當藉由使本發明之粒子包含除石墨以外之碳質物質來進行石墨與氧化矽粒子之複合化時，可減少由石墨及氧化矽粒子之大小或形狀所造成之影響，故而較佳。於該情形時，作為碳質物質，就鋰離子之接收性優異之方面而言，較佳為非晶質碳。

【0089】 具體而言，上述碳質物質可藉由如下所述對其碳前驅物進行加熱處理而獲得。作為上述碳前驅物，較佳為以下之(i)及/或(ii)所記載之碳材。

(i)選自由煤系重油、直流系重油、分解系石油重油、芳香族烴、N環化合物、S環化合物、聚伸苯、有機合成高分子、天然高分子、熱塑性樹脂及熱硬化性樹脂所組成之群中之可碳化之有機物

(ii)使可碳化之有機物溶解於低分子有機溶劑中所得者

【0090】 於本發明之粒子包含碳質物質之情形時，碳質物質之含有比率於石墨、氧化矽粒子與碳質物質之合計100質量%中，較佳為2~30質量%，更佳為5~25質量%，進而較佳為7~20質量%。若碳質物質之含有比率為上述下限值以上，則可減少本發明之粒子之比表面積，提高初始充放電效率。若碳質物質之含有比率為上述上限值以下，則本發明之粒子可具有較高之容量。

【0091】 <本發明之粒子之物性>

本發明之粒子之較佳物性如下所示。

【0092】 · 粒子之(002)面之面間距(d_{002})

本發明之粒子中所含之石墨(A)之利用X射線廣角繞射法所得的(002)面之面間距(d_{002})通常為0.335 nm以上0.337 nm以下。本發明之粒子之利用X射線廣角繞射法所得的Lc通常為90 nm以上，較佳為95 nm以上。若利用X射線廣角繞射法所得之(002)面之面間距(d_{002})及Lc處於上述範圍內，則係構成高容量電極之二次電池負極活性物質用粒子。

【0093】 · 粒子之振實密度

本發明之粒子之振實密度通常為0.5 g/cm³以上，較佳為0.6 g/cm³以上，更佳為0.8 g/cm³以上。

若本發明之粒子之振實密度為上述下限值以上，則粒子呈球狀，可確保在電極內具有充分之連續間隙，保持在間隙中之電解液內之Li離子之

移動性增加。藉此，有快速充放電特性提高之傾向。

【0094】 · 粒子之拉曼R值

本發明之粒子之拉曼R值通常為0.05以上0.4以下，較佳為0.1以上0.35以下。若本發明之粒子之拉曼R值處於上述範圍內，則粒子之表面之結晶性整齊一致，可期待較高之容量。

【0095】 於本說明書中，拉曼R值係對藉由拉曼光譜法所求出的拉曼光譜中之1580 cm^{-1} 附近之峰PA之強度IA、及1360 cm^{-1} 附近之峰PB之強度IB進行測定，以其等之強度比(IB/IA)之形式算出之值。「1580 cm^{-1} 附近」係指1580~1620 cm^{-1} 之範圍，「1360 cm^{-1} 附近」係指1350~1370 cm^{-1} 之範圍。

【0096】 拉曼光譜可利用拉曼光譜儀進行測定。具體而言，藉由使測定對象粒子自然落下至測定池(cell)內來填充試樣，一面對測定池(cell)內照射氬離子雷射光，一面使測定池(cell)在與該雷射光垂直之面內旋轉來進行測定。

【0097】 · 粒子之利用BET法所得之比表面積

本發明之粒子之利用BET法所得的比表面積通常為0.1 m^2/g 以上40 m^2/g 以下，較佳為0.7 m^2/g 以上35 m^2/g 以下，更佳為1 m^2/g 以上30 m^2/g 以下。若本發明之粒子之利用BET法所得的比表面積為上述下限值以上，則於用作負極用活性物質之情形時，有充電時鋰離子之接收性良好之傾向。若本發明之粒子之利用BET法所得的比表面積為上述上限值以下，則於用作負極用活性物質時，可抑制粒子與非水系電解液之接觸部分，使得反應性降低。藉此，有容易抑制氣體產生、容易獲得較佳電池之傾向。

【0098】 · 粒子之體積平均粒徑(d_{50})

本發明之粒子之 d_{50} 通常為 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下，較佳為 $4\ \mu\text{m}$ 以上 $40\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $6\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下。

若本發明之粒子之 d_{50} 為上述下限值以上，則可製造具有如可以適度之黏合劑量構成電極之範圍之粒度的粒子。若本發明之粒子之 d_{50} 為上述上限值以下，則當製造二次電池時，於加入黏合劑或水、有機溶劑而將該粒子製成漿料狀進行塗佈之步驟中，可抑制由大粒子引起之條紋或凹凸之產生。

【0099】 [本發明之粒子之製造方法]

本發明之粒子可藉由如下方式製造，即，依據本發明之粒子之製造方法，較佳為藉由將石墨與氧化矽粒子加以混合後進行球形化處理而複合化。此處，當將石墨與氧化矽粒子加以混合時，可進而混合上述碳質物質。

【0100】 石墨、氧化矽粒子及視需要使用之碳質物質之混合比率可根據上述含有比率進行設定。

【0101】 本發明之粒子之較佳之製造方法至少包括以下之步驟1及步驟2。

步驟1：獲得至少包含石墨及氧化矽粒子之混合物之步驟

步驟2：對步驟1中之混合物賦予力學能量來實施球形化處理之步驟

【0102】 以下，對本發明之製造方法進行詳細說明。

【0103】 (步驟1：獲得至少包含石墨及氧化矽粒子之混合物之步驟) 作為本步驟中所獲得之混合物，可例舉：粉粒狀、固化狀、塊狀、漿料狀等狀態，就操作性之容易性之方面而言，較佳為塊狀物。

【0104】 於本步驟中，只要可獲得至少包含石墨及氧化矽粒子之混

合物，則對石墨與氧化矽粒子之混合方法並無特別限制。作為混合方法，可一次性投入石墨及氧化矽粒子進行混合，亦可一面逐個投入一面進行混合。

【0105】 作為用於獲得混合物之較佳之方法，例如可例舉如下方法：使用濕潤之氧化矽粒子，與石墨混合，以免氧化矽粒子乾燥。

【0106】 作為濕潤之氧化矽粒子，可使用於藉由濕式製造上述氧化矽粒子之情況下所獲得之氧化矽粒子，亦可在將藉由乾式所製得之氧化矽粒子與石墨混合前，分散於分散溶劑中使之濕潤化。

由於以此方式濕潤之氧化矽粒子抑制氧化矽粒子凝集，故而當混合時，可均勻分散，容易使氧化矽粒子固定化於石墨之表面，故而較佳。

【0107】 就容易使氧化矽粒子均勻分散在石墨之表面之方面而言，可在混合時添加過量之對氧化矽粒子進行濕式粉碎時所使用之分散溶劑。

於本說明書中，於在石墨中混合氧化矽粒子時混合氧化矽粒子作為漿料之情形時，氧化矽粒子之固形物成分於漿料100質量%中，通常為10質量%以上90質量%以下，較佳為15質量%以上85質量%以下，更佳為20質量%以上80質量%以下。若氧化矽粒子之固形物成分為上述下限值以上，則有就步驟方面容易處理之傾向。若氧化矽粒子之固形物成分為上述上限值以下，則有漿料之流動性優異，氧化矽粒子容易分散在石墨中之傾向。

【0108】 較佳為在混合後，使用蒸發器、乾燥機等蒸發去除分散溶劑並進行乾燥，從而使氧化矽粒子固定化於石墨上。

或，較佳為於不添加過量之分散溶劑之情況下，一面直接在高速攪拌機中進行加溫，一面蒸發分散溶劑，一面進行混合，從而使氧化矽粒子

固定化於石墨。

【0109】此時，就可抑制氧化矽粒子與電解液之反應性之方面而言，可混合下述碳前驅物等。

進而，此時，為了減小由氧化矽粒子之膨脹收縮所引起之粒子之破裂，亦可混合樹脂等作為空隙形成材。

【0110】作為可用作本步驟1之空隙形成材之樹脂，可例舉：聚乙烯醇、聚乙二醇、聚碳矽烷、聚丙烯酸、纖維素系高分子等。就煅燒時之殘碳量較少，分解溫度相對較低之方面而言，較佳為聚乙烯醇、聚乙二醇。

【0111】混合通常在常壓下進行，但亦可在減壓下或加壓下進行。混合亦可以批次方式及連續方式之任一種方式進行。於任一情形時，均可藉由將適於粗混合之裝置及適於精密混合之裝置加以組合使用來提高混合效率。又，亦可利用同時進行混合及固定化(乾燥)之裝置。

乾燥通常在減壓下或加壓下進行。較佳為減壓下之乾燥。

【0112】乾燥時間通常為5分鐘以上2小時以下，較佳為10分鐘以上1個半小時以下，更佳為20分鐘以上1小時以下。

乾燥溫度根據溶劑而不同，較佳為可實現上述時間之時間。又，較佳為樹脂不會改性之溫度以下。

【0113】作為批次方式之混合裝置，可使用：2個框架一面自轉一面公轉之構造之混合機；作為高速高剪切攪拌機之分散攪拌機或高黏度用之蝶型攪拌機之類的一個葉片在罐內進行攪拌及分散之構造之裝置；具有Sigma型等之攪拌葉沿著半圓筒狀混合槽之側面旋轉之構造的所謂捏合機形式之裝置；將攪拌葉設為3個軸之三混合(Trimix)型裝置；容器內具有

旋轉盤及分散溶介質的所謂珠磨機型式之裝置；等。

【0114】 亦可使用如下構造之裝置：具有內裝有藉由軸而旋轉之槳之容器，且容器內壁面較佳為實質上沿著槳之旋轉之最外線形成為較長之雙體型，槳以可滑動地咬合相互對向之側面之方式於軸之軸向上排列有多對(例如，栗本鐵工所製造之KRC反應器、SC處理器，東芝機械Cermak (セルマック) 公司製造之TEM，日本製鋼所製造之TEX-K等)；以及如下構造之(外熱式)裝置：具有內部配置有一個軸且改變相位地配置有固定於軸之複數個犁狀或鋸齒狀之槳之容器，且其內壁面較佳為實質上沿著槳之旋轉之最外線形成為圓筒型(例如，Loedige公司製造之Loedige Mixer，Pacific Machinery & Engineering公司製造之Ploughshare Mixer，月島機械公司製造之DT乾燥機等)。

於以連續方式進行混合時，可使用管道混合器(pipeline mixer)或連續式珠磨機等。又，亦可藉由超音波分散等方法進行均質化。

亦可對本步驟中所獲得之混合物適當地進行粉碎、破碎、分級處理等粉體加工。

【0115】 粉碎或破碎所使用之裝置並無特別限制。例如，作為粗粉碎機，可例舉：剪切式研磨機、顎式破碎機、衝擊式破碎機、錐式破碎機等。作為中粉碎機，可例舉：輥式破碎機、錘磨機等。作為細粉碎機，可例舉：球磨機、振磨機、針磨機、攪拌磨機、噴射磨機等。

【0116】 作為分級處理所使用之裝置，於進行乾式篩分之情形時，可使用旋轉式篩分、擺動式篩分、迴轉式篩分、振動式篩分等。於進行乾式氣流式分級之情形時，可使用重力式分級機、慣性力式分級機、離心力式分級機(分粒器(classifier)、旋風分離器)。可使用濕式篩分、機械濕式

分級機、水力分級機、沈澱分級機、離心式濕式分級機等。

【0117】 (步驟2：對步驟1之混合物賦予力學能量來實施球形化處理之步驟)

藉由經由本步驟2，而成為石墨與氧化矽粒子之複合化程度大幅度提高之狀態，從而可製造本發明之粒子。

用於獲得本發明之粒子之製造方法係對上述步驟1中所獲得之在石墨之表面混合有氧化矽粒子的混合物(於本說明書中，亦稱為混合物)實施球形化處理，特別是於本發明中，較佳為適當設定如下所述之製造條件，以使特定範圍內之氧化矽粒子存在於石墨之結構內之間隙中。

【0118】 球形化處理基本上係利用力學能量(衝擊壓縮、摩擦及剪切力等機械作用)進行處理。具體而言，較佳為使用混雜系統進行之處理。該系統具備具有施加衝擊壓縮、摩擦及剪切力等機械作用之多個葉片之轉子，並藉由轉子之旋轉而產生較大之氣流。藉此，對上述步驟1中所獲得之混合物中之石墨施加較大之離心力，從而利用上述步驟1中所獲得之混合物中之石墨彼此之碰撞、及上述步驟1中所獲得之混合物中之石墨與壁或葉片之碰撞，來高效率地進行上述步驟1中所獲得之混合物中之石墨與氧化矽粒子之複合化。

【0119】 作為球形化處理所使用之裝置，例如可使用如下之裝置等：機殼內部具有設置有多個葉片之轉子，藉由該轉子之高速旋轉，對導入至內部之上述步驟1中所獲得之混合物中之石墨賦予衝擊壓縮、摩擦、剪切力等機械作用，從而進行表面處理。

例如可例舉：混雜系統(奈良機械製作所公司製造)、Krypton、Krypton orb(EarthTechnica公司製造)、CF Mill(宇部興產公司製造)、機

械融合系統、Nobilta、Faculty(Hosokawa Micron公司製造)、Theta Composer(德壽工作所公司製造)、COMPOSI(日本焦化工業製造)等。其中，較佳為奈良機械製作所公司製造之混雜系統。

【0120】於使用上述裝置進行處理之情形時，旋轉之轉子之圓周速度通常為30~100 m/秒，較佳為40~100 m/秒，更佳為50~100 m/秒。處理可僅通過碳質物質來進行，較佳為在裝置內循環或滯留30秒以上進行處理，更佳為在裝置內循環或滯留1分鐘以上進行處理。

【0121】 · 造粒劑

球形化處理可在造粒劑之存在下進行。藉由使用造粒劑，而使碳材彼此之附著力增大，從而可製造更牢固地附著有碳材之球狀碳材。

【0122】本形態中所使用之造粒劑不包含有機溶劑，或於本形態中所使用之造粒劑包含有機溶劑之情形時，較佳為有機溶劑之內之至少1種不具有著火點，或具有著火點時著火點為5°C以上者。藉此，當對後續步驟中之碳材進行造粒時，可防止被衝擊或發熱所誘發之有機化合物之著火、火災及爆炸之危險。因此，可穩定地高效率地實施製造。

【0123】作為造粒劑，例如可例舉：煤焦油、石油系重油、液態石蠟等石蠟系油、烯烴系油、環烷系油、芳香族系油等合成油；植物系油脂類、動物系脂肪族類、酯類、高級醇類等天然油；使樹脂黏合劑溶解於著火點為5°C以上、較佳為著火點21°C以上之有機溶劑中所得之樹脂黏合劑溶液等有機化合物；水等水系溶劑；其等之混合物等。

【0124】作為著火點5°C以上之有機溶劑，可例舉：二甲苯、異丙基苯、乙基苯、丙基苯等烷基苯、甲基萘、乙基萘、丙基萘等烷基萘、苯乙烯等烯丙基苯、烯丙基萘等芳香族烴類；辛烷、壬烷、癸烷等脂肪族烴

類；甲基異丁基酮、二異丁基酮、環己酮等酮類；乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸戊酯等酯類；甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、異丙醇、異丁醇、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、甘油等醇類；乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、二乙二醇單丁醚、三乙二醇單丁醚、四乙二醇單丁醚、甲氧基丙醇、甲氧基丙基-2-乙酸酯、甲氧基甲基丁醇、乙酸甲氧基丁酯、二乙二醇二甲醚、二丙二醇二甲醚、二乙二醇甲基乙基醚、三乙二醇二甲醚、三丙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、乙二醇單苯醚等二醇類衍生物類；1,4-二噁烷等醚類、或二甲基甲醯胺、吡啶、2-吡咯啉酮、N-甲基-2-吡咯啉酮等含氮化合物；二甲基亞砷等含硫化合物；二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、三氯乙烷、氯苯等含鹵素化合物；其等之混合物等。例如，並不包含甲苯之類的著火點較低之物質。該等有機溶劑亦可以單質之形式用作造粒劑。

於本說明書中，著火點可藉由公知之方法進行測定。

【0125】 作為樹脂黏合劑，例如可例舉：乙基纖維素、甲基纖維素、其等之鹽等纖維素系樹脂黏合劑；聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯酸、其等之鹽等丙烯酸系樹脂黏合劑；聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸丁酯等甲基丙烯酸系樹脂黏合劑；酚樹脂黏合劑等。

作為造粒劑，其中，由於煤焦油、石油系重油、液態石蠟等石蠟系油、醇類、芳香族系油可製造圓形度較高且細粉較少之球狀碳材，故而較佳。

【0126】 作為造粒劑，較佳為具有以下性狀者：能夠高效率地去除且不會對容量或輸出特性或保存、循環特性等電池特性造成不良影響。具

體而言，可選擇在惰性氛圍下加熱至700°C時之質量損失通常為50質量%以上、較佳為80質量%以上、更佳為95質量%以上、進而較佳為99質量%以上、尤佳為99.9質量%以上者。

【0127】 用於球形化處理之上述步驟1中所獲得之混合物中的石墨(A)可為已於先前方法之條件下進行過一定之球形化處理所得者。又，亦可藉由使上述步驟1中所獲得之複合體循環或將本步驟進行複數次來反覆賦予機械作用。

【0128】 當進行球形化處理時，於使轉子轉速通常為2000 rpm以上9000 rpm以下、較佳為4000 rpm以上8000 rpm以下、更佳為5000 rpm以上7500 rpm以下、進而較佳為6000 rpm以上7200 rpm以下且通常設為30秒以上60分鐘以下、較佳為1分鐘以上30分鐘以下、更佳為1分鐘30秒以上10分鐘以下、進而較佳為2分鐘以上5分鐘以下之範圍內進行球形化處理。

【0129】 若轉子之轉速過小，則形成球狀之處理較弱，振實密度有可能無法充分提高。若轉子之轉速過大，則相較於形成球狀之處理，被粉碎之效果更強，有可能使粒子崩解而使振實密度降低。若球形化處理時間過短，則無法使粒徑充分變小，且無法達成較高之振實密度。若球形化處理時間過長，則上述步驟1中所獲得之混合物中之石墨變得粉碎，有可能無法達成本發明之目的。

【0130】 亦可對所獲得之粒子進行分級處理。於所獲得之粒子未處於本發明所規定之物性範圍內之情形時，可藉由反覆(通常為2次以上10次以下，較佳為2次以上5次以下)進行分級處理，而達到所需之物性範圍。作為分級，可例舉：乾式(氣力分級、篩分)、濕式分級等。就成本或生產

性之方面而言，較佳為乾式分級，特別是氣力分級。

【0131】 藉由如上所述之製造方法，可製造本發明之粒子。

【0132】 < 碳質物質被覆粒子之製造方法 >

以上述方式獲得之本發明之粒子較佳為含有碳質物質。作為更具體之態樣，更佳為由碳質物質被覆粒子之表面之至少一部分(以下，亦稱為「碳質物質被覆粒子」或「本發明之碳質物質被覆粒子」)。

【0133】 碳質物質被覆粒子可藉由在上述步驟2之後進行以下之步驟3來加以製造。

步驟3：利用碳質物質對步驟2中進行了球形化處理之粒子進行被覆的步驟

以下，對步驟3進行詳細說明。

【0134】 (步驟3：利用碳質物質對步驟2中進行了球形化處理之粒子進行被覆的步驟)

• 碳質物質

作為上述碳質物質，根據下述之其製造方法中之加熱溫度之不同，可例舉非晶質碳及石墨化碳。其中，就鋰離子之接收性之方面而言，較佳為非晶質碳。

【0135】 具體而言，上述碳質物質可藉由如下所述對其碳前驅物進行加熱處理而獲得。作為上述碳前驅物，較佳為上述(i)及/或(ii)中記載之碳材。

【0136】 • 被覆處理

於被覆處理中，對於上述步驟2中所獲得之粒子，使用用於獲得碳質物質之碳前驅物作為被覆原料，將該等加以混合、煅燒，藉此可獲得被覆

粒子。

若使煅燒溫度通常為 600°C 以上、較佳為 700°C 以上、更佳為 900°C 以上且通常為 2000°C 以下、較佳為 1500°C 以下、更佳為 1200°C 以下，則可獲得非晶質碳作為碳質物質。若於煅燒溫度通常為 2000°C 以上、較佳為 2500°C 以上且通常為 3200°C 以下之條件下進行熱處理，則可獲得石墨化碳作為碳質物質。

上述非晶質碳係結晶性較低之碳。上述石墨化碳係結晶性較高之碳。

於被覆處理中，使用上述粒子作為芯材，使用用於獲得碳質物質之碳前驅物作為被覆原料，將該等加以混合、煅燒，藉此可獲得碳質物質被覆粒子。

【0137】 · 與金屬粒子或碳微粒子之混合

該被覆層之中亦可包含可合金化之金屬粒子或碳微粒子。碳微粒子之形狀並無特別限定，可為粒狀、球狀、鏈狀、針狀、纖維狀、板狀、鱗片狀等之任一種。

【0138】 碳微粒子並無特別限定，具體而言，可例舉：煤細粉、氣相碳粉、碳黑、科琴黑、碳奈米纖維等。其中，尤佳為碳黑。若為碳黑，則有如下優點，即，即便於低溫下，輸入輸出特性亦變高，同時能夠便宜、簡便地獲取。

【0139】 碳微粒子之體積平均粒徑(d_{50})通常為 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下，較佳為 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $8\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.07\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \mu\text{m}$ 以下。

【0140】 於碳微粒子具有一次粒子集合、凝集而成之二級結構之情

形時，只要一次粒徑為3 nm以上500 nm以下，則其他物性或種類並無特別限定。一次粒徑較佳為3 nm以上500 nm以下，更佳為15 nm以上200 nm以下，進而較佳為30 nm以上100 nm以下，尤佳為40 nm以上70 nm以下。

【0141】 · 其他步驟

經過上述步驟之粒子可進行步驟1所記載之粉碎、破碎、分級處理等粉體加工。

可藉由如上所述之製造方法，來製造本發明之碳質物質被覆粒子。

【0142】 <用途>

本發明之粒子可藉由用作二次電池之負極活性物質，而實現電池特性優異之二次電池。因此，本發明之粒子可用作二次電池之負極活性物質。

【0143】 [二次電池]

本發明之二次電池係包含正極、負極及電解質者，且該負極包含集電體、及形成於該集電體上之負極活性物質層，該負極活性物質層包含本發明之粒子。本發明之二次電池通常藉由包括如下步驟之本發明之二次電池之製造方法製造，即，在集電體上形成包含本發明之粒子之負極活性物質層而獲得負極的步驟。

【0144】 <負極>

為了使用本發明之粒子製作負極(以下，有時稱為「本發明之負極」)，在本發明之粒子中調配黏合劑(黏合樹脂)，使所獲得者分散於分散介質中製成漿料，將其塗佈於集電體並進行乾燥，在集電體上形成負極活性物質層。

【0145】 作為黏合劑，使用分子內具有烯烴性不飽和鍵者。其種類

並無特別限制。作為具體例，可例舉：苯乙烯-丁二烯橡膠、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯橡膠、丙烯腈-丁二烯橡膠、丁二烯橡膠、乙烯-丙烯-二烯共聚物等。藉由使用此種具有烯烴性不飽和鍵之黏合劑，可減少負極活性物質層在電解液中之膨潤性。其中，就獲取之容易性之方面而言，較佳為苯乙烯-丁二烯橡膠。

【0146】 作為分子內具有烯烴性不飽和鍵之黏合劑，理想為其分子量較大、或不飽和鍵之比率較高者。

作為分子量較大之黏合劑，理想為其重量平均分子量通常為1萬以上、較佳為5萬以上、又通常為100萬以下、較佳為30萬以下之範圍。作為不飽和鍵之比率較高之黏合劑，理想為每1 g總黏合劑中之烯烴性不飽和鍵之莫耳數通常為 2.5×10^{-7} 以上、較佳為 8×10^{-7} 以上、又通常為 5×10^{-6} 以下、較佳為 1×10^{-6} 以下之範圍者。

【0147】 作為黏合劑，只要滿足與其等之分子量相關之規定及與不飽和鍵之比率相關之規定中之至少任一者即可，更佳為同時滿足兩個規定。若具有烯烴性不飽和鍵之黏合劑之分子量過小，則機械強度較差。若該黏合劑之分子量過大，則可撓性較差。又，若黏合劑中之烯烴性不飽和鍵之比率過低，則強度提高效果較差，若黏合劑中之烯烴性不飽和鍵之比率過高，則可撓性較差。

【0148】 關於具有烯烴性不飽和鍵之黏合劑，理想為其不飽和度通常為15%以上、較佳為20%以上、更佳為40%以上、且通常為90%以下、較佳為80%以下之範圍者。不飽和度表示雙鍵相對於聚合物之重複單元之比率(%)。

【0149】 於本發明中，不具有烯烴性不飽和鍵之黏合劑亦可於不損

失本發明之效果之範圍內，與上述具有烯烴性不飽和鍵之黏合劑併用。不具有烯烴性不飽和鍵之黏合劑相對於具有烯烴性不飽和鍵之黏合劑量之混合比率通常為150質量%以下，較佳為120質量%以下。

藉由併用不具有烯烴性不飽和鍵之黏合劑，可提高塗佈性，但若併用量過多，則活性物質層之強度降低。

【0150】 作為不具有烯烴性不飽和鍵之黏合劑之例，可例舉：甲基纖維素、羧甲基纖維素、澱粉等多糖類；角叉菜膠、支鏈澱粉、瓜爾膠、黃原膠(三仙膠)等增稠多糖類；聚氧化乙烯、聚氧化丙烯等聚醚類；聚乙烯醇、聚乙烯醇縮丁醛等乙烯醇類；聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸等聚酸或該等聚合物之金屬鹽；聚偏二氟乙烯等含氟聚合物；聚乙烯、聚丙烯等烷烴系聚合物及其等之共聚物等。

【0151】 漿料中之本發明之粒子與黏合劑(可為如上所述具有不飽和鍵之黏合劑與不具有不飽和鍵之黏合劑之混合物)之質量比率(本發明之粒子/黏合劑)以各自之乾燥質量比計，通常為90/10以上，較佳為95/5以上，且通常為99.9/0.1以下，較佳為99.5/0.5以下。

若黏合劑之比率過高，則容易導致容量減少或電阻增大。若黏合劑之比率過少，則負極板強度較差。

【0152】 作為用於製成分散有本發明之粒子及黏合劑之漿料的分散介質，可使用醇等有機溶劑、或水。

亦可於該漿料中進一步視需要添加導電劑。作為導電劑，可例舉：乙炔黑、科琴黑、爐黑等碳黑、平均粒徑為1 μm以下之Cu、Ni或包含該等合金之細粉末等。導電劑之添加量相對於本發明之粒子通常為10質量%以下。

【0153】塗佈漿料之集電體可使用先前公知者。具體而言，可例舉：壓延銅箔、電解銅箔、不鏽鋼箔等金屬薄膜。集電體之厚度通常為4 μm 以上，較佳為6 μm 以上，且通常為30 μm 以下，較佳為20 μm 以下。

【0154】上述漿料係使用刮刀等塗佈於集電體上進行乾燥後，藉由輥壓等進行加壓而形成負極活性物質層。此時，漿料較佳為以集電體上之本發明之粒子之附著量成為5~15 mg/cm^2 之方式進行塗佈。

【0155】關於將漿料塗佈於集電體上之後之乾燥，在通常為60 $^{\circ}\text{C}$ 以上、較佳為80 $^{\circ}\text{C}$ 以上、且通常為200 $^{\circ}\text{C}$ 以下、較佳為195 $^{\circ}\text{C}$ 以下之溫度下，在乾燥空氣或惰性氛圍下進行乾燥。

【0156】塗佈漿料並進行乾燥所獲得之負極活性物質層之厚度於加壓後之狀態下，通常為5 μm 以上，較佳為20 μm 以上，進而較佳為30 μm 以上，且通常為200 μm 以下，較佳為100 μm 以下，進而較佳為75 μm 以下。若負極活性物質層過薄，則就與作為負極活性物質之本發明之粒子之粒徑之平衡之方面而言，缺乏作為負極活性物質層之實用性。若負極活性物質層過厚，則不易獲得針對高密度電流值之充分之Li離子吸藏、釋放功能。

【0157】負極活性物質層中之本發明之粒子之密度係根據用途而不同，於重視容量之用途中，較佳為1.55 g/cm^3 以上，尤其是較佳為1.6 g/cm^3 以上，進而較佳為1.65 g/cm^3 以上，尤佳為1.7 g/cm^3 以上。若密度過低，則每單位體積之電池之容量未必充分。由於若密度過高，則速率特性降低，故而石墨之密度較佳為1.9 g/cm^3 以下。

【0158】於使用以上說明之本發明之粒子來製作本發明之負極之情形時，對於其方法或其他材料之選擇，並無特別限制。

於使用該負極來製作二次電池之情形時，對於構成二次電池之正極、電解液等電池構成上所需之構件之選擇，亦無特別限制。

【0159】 <二次電池>

以下，對於包含使用本發明之粒子之負極的本發明之二次電池之詳情，例示鋰離子二次電池進行說明。可用於本發明之二次電池之材料或製作方法等並不限定於以下具體例。

【0160】 本發明之二次電池、特別是鋰離子二次電池之基本構成與先前公知之鋰離子二次電池相同，通常具備可吸藏、釋放鋰離子之正極及負極、以及電解質。作為負極，使用上述本發明之負極。

【0161】 正極係在集電體上形成有含有正極活性物質及黏合劑之正極活性物質層者。

【0162】 作為正極活性物質，可例舉：充放電時可吸藏、釋放鋰離子等鹼金屬陽離子之金屬硫族元素化合物等。作為金屬硫族元素化合物，可例舉：釩之氧化物、鉬之氧化物、錳之氧化物、鉻之氧化物、鈦之氧化物、鎢之氧化物等過渡金屬氧化物；釩之硫化物、鉬之硫化物、鈦之硫化物、CuS等過渡金屬硫化物；NiPS₃、FePS₃等過渡金屬之磷-硫化合物；VSe₂、NbSe₃等過渡金屬之硒化合物；Fe_{0.25}V_{0.75}S₂、Na_{0.1}CrS₂等過渡金屬之複合氧化物；LiCoS₂、LiNiS₂等過渡金屬之複合硫化物等。

【0163】 其中，較佳為V₂O₅、V₅O₁₃、VO₂、Cr₂O₅、MnO₂、TiO、MoV₂O₈、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、TiS₂、V₂S₅、Cr_{0.25}V_{0.75}S₂、Cr_{0.5}V_{0.5}S₂等，尤佳為LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、或該等過渡金屬之一部分被其他金屬取代而成之鋰過渡金屬複合氧化物。該等正極活性物質可單獨使用，亦可混合複數種使用。

【0164】 作為黏合正極活性物質之黏合劑，可任意選擇公知者使用。作為例，可例舉：矽酸鹽、水玻璃等無機化合物、或鐵氟龍(註冊商標)、聚偏二氟乙烯等不具有不飽和鍵之樹脂等。其中，較佳為不具有不飽和鍵之樹脂。若使用具有不飽和鍵之樹脂作為黏合正極活性物質之樹脂，則有氧化反應時(充電時)發生分解之虞。該等樹脂之重量平均分子量通常為1萬以上，較佳為10萬以上，且通常為300萬以下，較佳為100萬以下之範圍。

【0165】 正極活性物質層中亦可含有導電劑以提高電極之導電性。作為導電劑，只要能夠適量混合於活性物質中來賦予導電性，則並無特別限制。作為導電劑，通常可例舉：乙炔黑、碳黑、石墨等碳粉末、各種金屬之纖維、粉末、箔等。

【0166】 正極板係藉由如下方式形成，即，藉由與上述本發明之負極之製造相同之方法，藉由分散劑使正極活性物質或黏合劑漿料化，塗佈於集電體上，進行乾燥。作為正極之集電體，可使用鋁、鎳、不鏽鋼(SUS)等，並無任何限定。

【0167】 作為電解質，可使用：在非水系溶劑中溶解有鋰鹽之非水系電解液；或藉由有機高分子化合物等將該非水系電解液製成凝膠狀、橡膠狀、固體片狀而成者等。

【0168】 非水系電解液所使用之非水系溶劑並無特別限制，可自先前作為非水系電解液之溶劑所提出的公知之非水系溶劑之中進行適當選擇來使用。例如可例舉：碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯等鏈狀碳酸酯類；碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯等環狀碳酸酯類；1,2-二甲氧基乙烷等鏈狀醚類；四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、環丁砜、1,3-二氧雜

環戊烷等環狀醚類；甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯等鏈狀酯類； γ -丁內酯、 γ -戊內酯等環狀酯類等。

【0169】 該等非水系溶劑可單獨使用任一種，亦可混合2種以上使用。於為混合溶劑之情形時，較佳為包含環狀碳酸酯及鏈狀碳酸酯之混合溶劑之組合。就即便於低溫下亦可表現出較高之離子電導率、使低溫充電負荷特性提高之方面而言，尤佳為該環狀碳酸酯為碳酸乙二酯與碳酸丙二酯之混合溶劑。

【0170】 其中，相對於非水系溶劑整體，碳酸丙二酯之含有率較佳為2質量%以上80質量%以下之範圍，更佳為5質量%以上70質量%以下之範圍，進而較佳為10質量%以上60質量%以下之範圍。若碳酸丙二酯之含有率低於上述下限值，則低溫下之離子電導率降低。若碳酸丙二酯之含有率高於上述上限值，則存在如下問題：由於與Li離子溶劑化之碳酸丙二酯共嵌入至負極之石墨相間，而使石墨系負極活性物質發生層間剝離劣化，從而無法獲得充分之容量。

【0171】 非水系電解液中所使用之鋰鹽亦無特別限制，可自己知可用於該用途之公知之鋰鹽之中適當選擇來使用。例如可例舉：LiCl、LiBr等鹵化物；LiClO₄、LiBrO₄、LiClO₄等過鹵酸鹽；LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆等無機氟化物鹽等無機鋰鹽；LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃等全氟烷磺酸鹽；雙三氟甲基磺醯亞胺鋰((CF₃SO₂)₂NLi)等全氟烷基磺醯亞胺鹽等含氟有機鋰鹽等。其中，較佳為LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄。

【0172】 鋰鹽可單獨使用，亦可混合2種以上使用。非水系電解液中之鋰鹽之濃度通常處於0.5 mol/L以上2.0 mol/L以下之範圍內。

【0173】 於使上述非水系電解液中包含有機高分子化合物並製成凝

膠狀、橡膠狀或固體片狀來使用電解質之情形時，作為有機高分子化合物之具體例，可例舉：聚氧化乙烯、聚氧化丙烯等聚醚系高分子化合物；聚醚系高分子化合物之交聯體高分子；聚乙烯醇、聚乙烯醇縮丁醛等乙烯醇系高分子化合物；乙烯醇系高分子化合物之不溶化物；聚表氯醇；聚磷腈；聚矽氧烷；聚乙烯吡咯啉酮、聚碳酸亞乙烯酯、聚丙烯腈等乙烯基系高分子化合物；聚(甲基丙烯酸 ω -甲氧基低聚氧化乙烯酯)、聚(甲基丙烯酸 ω -甲氧基低聚氧化乙烯酯-共-甲基丙烯酸甲酯)、聚(六氟丙烯-偏二氟乙烯)等聚合物共聚物等。

【0174】 上述非水系電解液可進而包含覆膜形成劑。作為覆膜形成劑之具體例，可例舉：碳酸伸乙烯酯、碳酸乙烯基乙酯、碳酸甲基苯基酯等碳酸酯化合物；硫化乙烯、硫化丙烯等硫化烯烴；1,3-丙烷磺內酯、1,4-丁烷磺內酯等磺內酯化合物；馬來酸酐、琥珀酸酐等酸酐等。

進而，亦可在非水系電解液中添加二苯醚、環己基苯等過充電防止劑。

【0175】 於使用該等添加劑之情形時，其等在非水系電解液中之含有率通常為10質量%以下，其中較佳為8質量%以下，進而較佳為5質量%以下，尤佳為2質量%以下。若上述添加劑之含量過多，則有初始不可逆容量增加或低溫特性、速率特性降低等對其他電池特性造成不良影響之虞。

【0176】 作為電解質，亦可使用作為鋰離子等鹼金屬陽離子之導電體之高分子固體電解質。作為高分子固體電解質，可例舉：在上述聚醚系高分子化合物中溶解有Li鹽者；或聚醚之末端羥基被烷氧化物取代之聚合物等。

【0177】 於正極與負極之間，通常介置多孔膜或不織布等多孔性分隔件，以防止電極間之短路。於該情形時，非水系電解液係含浸在多孔性分隔件中使用。作為分隔件之材料，可使用聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴、聚醚磺等，較佳為聚烯烴。

【0178】 適用本發明之鋰離子二次電池之形態並無特別限制。作為例子，可例舉：將片狀電極及分隔件製成螺旋狀而成之圓筒型、將顆粒電極及分隔件組合而成之inside-out構造之圓筒型、將顆粒電極及分隔件進行積層而成之硬幣型等。

藉由將該等形態之電池收容至任意之外裝殼體中，可製成硬幣型、圓筒型、方型等任意形狀來使用。

【0179】 組裝鋰離子二次電池之順序亦無特別限制，可根據電池之構造以適當之順序進行組裝。例如，可將負極放置在外裝殼體上，於其上設置電解液及分隔件，進而以與負極對向之方式放置正極，並與墊片、封口板一同進行鉚接，從而製成電池。

【0180】 <二次電池之性能>

本發明之二次電池藉由負極活性物質使用包含本發明之氧化矽粒子及石墨之本發明之粒子，而使電池特性、特別是電極鼓出之抑制效果優異。

具體而言，較佳為藉由下述實施例之項所記載之方法所測得之第50個循環之放電容量為400 mAh/g以上，充放電效率為99.8%以上。

本發明之二次電池較佳為藉由下述實施例之項所記載之方法所測得的電極鼓出為1.4以下。

實施例

【0181】 以下，藉由實施例，進一步詳細說明本發明之具體態樣。本發明並不限定於該等例。

【0182】 [測定方法]

以下之實施例及比較例中所使用之材料之物性之測定方法如下所示。

【0183】 <氧化矽粒子中之鋯、釔、鈦及錳之含有率>

氧化矽粒子中之鋯(Zr)、釔(Y)、鈦(Hf)、及錳(Mn)之含有率係藉由以下之方法進行測定。

使試樣於混酸(氫氟酸、硝酸)中加熱溶解，揮散了氧化矽粒子後，進行硫酸溶解後，加入水進行稀釋。分解液中之該金屬雜質係藉由ICP-AES(Thermo Fisher Scientific公司製造之iCAP7600DuO)並依據酸基質匹配校準曲線法進行定量。

該測定方法中之檢測極限係：鋯：0.1 ppm、釔：0.1 ppm、鈦：0.3ppm、錳：0.1 ppm。

【0184】 <負極活性物質粒子中之鋯、釔、鈦及錳之含有率>

根據粒子之製造中所使用之氧化矽粒子中之鋯、釔、鈦及錳之含有率、及粒子中之氧化矽粒子之含有比率，藉由計算求出粒子中之鋯、釔、鈦及錳之含有率。

【0185】 <體積平均粒徑(d_{50})>

於聚氧乙烯(20)山梨醇酐單月桂酸酯之2體積%水溶液約1 ml中加入粒子約20 mg，使其分散於離子交換水約200 ml中，使用雷射繞射式粒度分佈計(堀場製作所製造，型號名稱「LA-920」)，對所得者測定體積粒度分佈，求出中值粒徑(d_{50})。測定條件係：超音波分散1分鐘、超音波強度

2、循環速度2、相對折射率1.50。

【0186】 <粒徑(d_{90})>

將相當於上述體積平均粒徑(d_{50})之測定中所獲得之粒度分佈中自較小之粒子側累積90%之粒徑設為粒徑(d_{90})。

【0187】 <最大粒徑(d_{max})>

將上述體積平均粒徑(d_{50})之測定中所獲得之粒度分佈中之最大直徑設為最大粒徑(d_{max})。

【0188】 <SiO_x中之x之值>

氧化矽粒子之SiO_x中之x之值係根據在惰性氣體氛圍下藉由脈衝爐加熱萃取-IR檢測法及ICP發射光譜分析法所測得之值而算出。

具體而言，將試樣用鹼熔化，使用ICP-AES(Thermo Fisher Scientific公司製造，型號名稱「iCAP7600Duo」)對定容後經稀釋之試樣溶液之矽量進行測定。此外，使用氧氮氫分析裝置(LECO公司製造，型號名稱「TCH600型」)對試樣之氧含量進行測定。算出氧相對於矽之量，設為SiO_x中之x之值。

【0189】 <利用BET法所得之比表面積>

使用比表面積測定裝置(Mountech公司製造，型號名稱「Macrosorb HM Model-1210型」)，將試樣填充至專用池，加熱至150℃進行預處理，其後冷卻至液態氮溫度，飽和吸附經準確調整之約30%氮氮平衡之氣體，其後加熱至室溫，測量解吸之氣體量，根據所獲得之吸附量，藉由BET 1點法解析來算出比表面積。

【0190】 <振實密度>

使用粉體密度測定器(型號名稱「Tap Denser KYT-5000」)，清新企

業公司製造)，於直徑1.5 cm、體積容量20 cm³之圓筒狀振實容器(tap cell)，通過孔徑300 μm之篩使試樣落下，填充容器至滿杯。其後進行衝程長度10 mm之振動1000次，將根據此時之體積與試樣之質量所算出之密度作為振實密度。

【0191】 [實施例1-1]

將矽及二氧化矽作為原料，藉由減壓蒸鍍法進行合成後，藉由具備分級機之細粉碎對應噴射磨機(Aishin Nano Technologies製造)對經由粗粉碎步驟所獲得之氧化矽粉末進行乾式粉碎，藉此製造SiO_x中之x之值為0.9且d₅₀、d_{max}、各金屬元素之含有率為表1所示之值的氧化矽粒子No.1。

【0192】 [比較例1-1]

於實施例I-1中，將2-丙醇作為分散介質，使用珠磨機(淺田鐵工製造)進行濕式粉碎來代替乾式粉碎，除此以外，以相同之方式製造SiO_x中之x之值為0.9且d₅₀、d_{max}、各金屬元素之含有率為表1所示之值的氧化矽粒子No.2。

【0193】 [表1]

	粉碎方法	粒徑[μm]		金屬元素含有率[ppm]			
		d ₅₀	d _{max}	Zr	Y	Hf	Mn
實施例I-1 (氧化矽粒子No.1)	乾式	0.5	1.7	14	<0.1	<0.3	44
比較例I-1 (氧化矽粒子No.2)	濕式	0.5	1.5	4630	271	106	493

【0194】 [實施例II-1、2、比較例II-1]

< 粒子之製造 >

作為石墨，使用下述物性之石墨。

(石墨No.1之物性)

d₅₀ : 11.1 μm

d_{90} : 21.1 μm

利用BET法所得之比表面積 : 9.9 m^2/g

振實密度 : 0.44 g/cm^3

(石墨No.2之物性)

d_{50} : 7.8 μm

d_{90} : 14.1 μm

利用BET法所得之比表面積 : 12.3 m^2/g

振實密度 : 0.45 g/cm^3

【0195】 作為氧化矽粒子，於實施例II-1、2中，使用實施例I-1中合成之氧化矽粒子No.1，於比較例II-1中，使用比較例I-1中合成之氧化矽粒子No.2。

作為石墨，於實施例II-1、比較例II-1中，使用石墨No.1，於實施例II-2中，使用石墨No.2。

【0196】 以石墨：70質量%、氧化矽粒子：16質量%之比率將石墨與氧化矽粒子加以混合，於其中加入9質量%之液態油作為造粒劑，藉由攪拌造粒機進行攪拌混合。將所獲得之混合物投入至混雜系統中，於轉子圓周速度85 m/秒之條件，進行5分鐘利用機械作用之造粒球形化處理。進而，藉由熱處理去除用作造粒劑之液態油而獲得球形化複合粒子。將所獲得之球形化複合粒子與作為石墨質物質前驅物之瀝青加以混合，上述瀝青之灰分為0.02質量%、金屬雜質量為20質量ppm、Qi為1質量%，並於惰性氣體中，於1000°C下實施熱處理而獲得煅燒物。對該煅燒物進行破碎、分級處理，藉此獲得使石墨、氧化矽粒子、及非晶質碳以表2A所示之比率複合化而成之負極活性物質粒子。

【0197】 < 鋰離子二次電池之製作 >

使用各個粒子作為負極活性物質，如下製作鋰離子二次電池。

【0198】 藉由雜交攪拌機將各實施例及比較例中所獲得之粒子95質量%、作為導電材之乙炔黑2.5重量%、作為黏合劑之羧甲基纖維素(CMC)1.5質量%、及苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)之48質量%水性分散體3.1質量%進行混練，製成漿料。藉由刮刀塗佈法，將該漿料以單位面積重量達到7~8 mg/cm²之方式塗佈於厚度20 μm之壓延銅箔上，並進行乾燥。

其後，藉由附荷重元之250 mφ輥壓機，以負極活性物質層之密度達到1.6~1.7 g/cm³之方式進行輥壓，並沖裁成直徑12.5 mm之圓形狀，於90°C下真空乾燥8小時，作為評價用負極。

【0199】 經由含浸有電解液之分隔件，將該負極與作為相對電極之Li箔進行重疊，製作充放電試驗用之電池。作為電解液，使用使LiPF₆以達到1莫耳/升之方式溶解於碳酸乙二酯/碳酸甲酯乙酯/單氟碳酸乙二酯=3/6/1(體積比)混合液中所得者。

【0200】 < 電池特性之評價 >

對於所獲得之鋰二次電池，藉由以下之方法進行電池特性之評價，將結果示於表2B。再者，在表2B中一併記載所使用之氧化矽粒子之銻、鉍、鉛及錳之總含有率(表2B中，記載為「金屬總含有率」)及負極活性物質粒子之各金屬元素之含有率及其等之合計含有率。

【0201】 (放電容量、充放電效率)

首先，以0.08 mA/cm²之電流密度對上述充放電試驗用電池之正極及負極充電至5 mV，進而以5 mV之固定電壓進行充電，直至電流值成為0.03 mA為止，將鋰摻雜至負極中後，以0.2 mA/cm²之電流密度對上述正

極及負極放電至1.5 V(初始第1個循環)。其後，將充電時之電流密度設為0.2 mA/cm²，將放電時之電流密度設為0.3 mA/cm²，除此以外，於與上述相同之條件下反覆充電及放電4次(初始第2個循環～初始第5個循環)。將電流在摻雜鋰之方向上流至評價用負極之情形記載為「充電」，將電流在脫摻雜鋰之方向自評價用負極流出之情形記者為「放電」。

初始放電容量係如下所示而求出。

首先，藉由自負極質量減去衝壓成與負極相同面積之銅箔之質量而求出負極活性物質質量，用該負極活性物質質量除以初始第5個循環之放電容量，求出每單位質量之初始放電容量。

【0202】 藉由下述式求出充放電效率。負極活性物質質量係藉由自負極質量減去衝壓成與負極相同面積之銅箔之質量而求出。

充放電效率(%) = { 初始第3個循環之放電容量(mAh/g) / (初始第1個循環之充電容量(mAh/g) + 初始第2個循環之充電容量(mAh/g) - 初始第2個循環之放電容量(mAh/g) + 初始第3個循環之充電容量(mAh/g) - 初始第3個循環之放電容量(mAh/g)) } × 100

【0203】 (電極鼓出)

對上述初始充放電後之電池，進一步反覆進行充電及放電50次(第1個循環～第50個循環)。其中，除第25個循環及第50個循環以外，將充電時之電流密度設為0.2 mA/cm²，將放電時之電流密度設為0.3 mA/cm²，除此以外，使用與初始第1個循環相同之條件。又，第25個循環及第50個循環使用與初始第2個循環相同之條件。

對充放電反覆進行50個循環後之電池進行解體，取出負極，藉由厚度測定器(Mitutoyo製造)測定負極之厚度，自上述負極之厚度減去衝壓成

與負極相同面積之銅箔之厚度而求出負極之厚度，用其除以電池製作時之負極之厚度之值，設為電極鼓出之指標值。

【0204】 [表2]

<2A>

	石墨		氧化矽粒子		非晶質碳
	種類 (No.)	混合量 [質量%]	種類 (No.)	混合量 [質量%]	混合量 [質量%]
實施例II-1	1	71	1	16	13
實施例II-2	2	71	1	16	13
比較例II-1	1	71	2	16	13

<2B>

	氧化矽粒子 之金屬總含 有率 [ppm]	負極活性物質粒子之金屬元素含 有率[ppm]					放電容 量 [mAh/g]	充放電 效率 [%]	電極鼓 出
		Zr	Y	Hf	Mn	合計			
實施例II-1	<55.4	2.2	<0.1	<0.3	7.0	<9.6	440.7	99.87	1.38
實施例II-2	<55.4	2.2	<0.1	<0.3	7.0	<9.6	442.6	99.86	1.39
比較例II-1	5500	740	43	17	79	880	440.5	99.89	1.51

【0205】 由表2A、2B可知，藉由使用包含鋯、鈮、鉛及錳之總含有率為1000 ppm以下之本發明之氧化矽粒子及石墨的鋯、鈮、鉛及錳之總含有率為600 ppm以下之本發明之粒子作為負極活性物質，可提供一種電池特性優異、特別是電極鼓出之抑制效果優異之二次電池。

【0206】 使用特定之態樣對本發明進行詳細說明，但對於業者顯而易見的是，可於不脫離本發明之意圖及範圍之情況下進行各種變更。

本申請係基於2021年10月27日提出申請之日本專利申請2021-175656，藉由引用而援用其整體。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種氧化矽粒子，其中鋇、鉕、鉛及錳之總含有率為1000 ppm以下，且該氧化矽粒子之 d_{50} 為1 μm 以下。

【請求項2】

如請求項1之氧化矽粒子，其中鋇之含有率為500 ppm以下。

【請求項3】

如請求項1或2之氧化矽粒子，其中鉕之含有率為100 ppm以下。

【請求項4】

如請求項1或2之氧化矽粒子，其中鉛之含有率為100 ppm以下。

【請求項5】

如請求項1或2之氧化矽粒子，其中錳之含有率為300 ppm以下。

【請求項6】

如請求項1或2之氧化矽粒子，其中 d_{max}/d_{50} 為2~10。

【請求項7】

如請求項1或2之氧化矽粒子，其用於二次電池。

【請求項8】

如請求項1或2之氧化矽粒子之製造方法，其包括如下步驟：對氧化矽粒子進行乾式粉碎。

【請求項9】

一種粒子，其係包含 d_{50} 為1 μm 以下之氧化矽粒子、及石墨者，且鋇、鉕、鉛及錳之總含有率為600 ppm以下。

【請求項10】

如請求項9之粒子，其中鋅之含有率為300 ppm以下。

【請求項11】

如請求項9或10之粒子，其中鉍之含有率為60 ppm以下。

【請求項12】

如請求項9或10之粒子，其中鉛之含有率為60 ppm以下。

【請求項13】

如請求項9或10之粒子，其中錳之含有率為180 ppm以下。

【請求項14】

如請求項9或10之粒子之製造方法，其包括如下步驟：使氧化矽粒子與石墨複合。

【請求項15】

如請求項14之粒子之製造方法，其中氧化矽粒子與石墨之複合方法係將氧化矽粒子與石墨加以混合後進行球形化處理之方法。

【請求項16】

一種二次電池，其係包含正極、負極及電解質者，且負極包含集電體、及形成於集電體上之負極活性物質層，負極活性物質層包含如請求項9至13中任一項之粒子。

【請求項17】

一種二次電池之製造方法，其係包含正極、負極及電解質之二次電池之製造方法，包括如下步驟：

在集電體上形成包含如請求項9至13中任一項之粒子之負極活性物質層而獲得負極。