



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104885264 B

(45)授权公告日 2017.10.10

(21)申请号 201380066253.2

(22)申请日 2013.12.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104885264 A

(43)申请公布日 2015.09.02

(30)优先权数据
2012-276822 2012.12.19 JP
2012-276823 2012.12.19 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.06.17

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/083728 2013.12.17

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/098070 JA 2014.06.26

(73)专利权人 DIC株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 三木崇之 高田泰广 野中真一
大熊雅美 龟井清雄 西山俊德

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
H01M 4/38(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/58(2006.01)

(56)对比文件
CN 1674325 A, 2005.09.28,
CN 1505187 A, 2004.06.16,
WO 2012105671 A1, 2012.08.09,
JP 2005310759 A, 2005.11.04,
TW 201236972 A1, 2012.09.16,

审查员 刘子晓

权利要求书2页 说明书21页

(54)发明名称

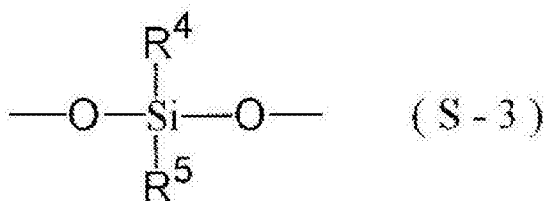
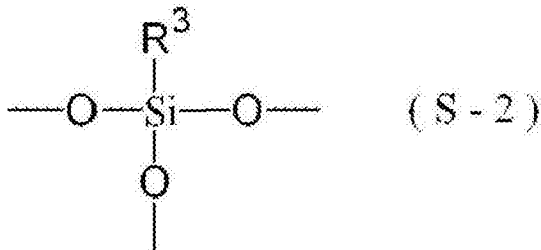
非水性二次电池负极用活性物质、和非水性二次电池

(57)摘要

通过将具有硅烷醇基和/或水解性甲硅烷基、聚硅氧烷链段(a1)、以及该聚硅氧烷链段(a1)以外的聚合物链段(a2)的复合树脂(A)烧结,从而提供具有高容量的非水性二次电池负极用活性物质,进而提供使用了该活性物质的负极和具有该负极的非水性二次电池。进而,通过将前述复合树脂(A)、硅颗粒和有机溶剂得到的分散液烧结,从而提供具有高容量的非水性二次电池负极用活性物质,进而提供使用了该活性物质的负极和具有该负极的非水性二次电池。

1. 一种非水性二次电池负极用活性物质,其是将具有硅烷醇基和/或水解性甲硅烷基、聚硅氧烷链段a1、以及该聚硅氧烷链段a1以外的聚合物链段a2的复合树脂(A)烧结而得到的,所述聚合物链段a2为乙烯基聚合物链段、聚氨酯聚合物链段、聚酯聚合物链段、聚醚聚合物链段。

2. 根据权利要求1所述的非水性二次电池负极用活性物质,其中,所述聚硅氧烷链段a1为具有下述通式(S-2)和/或下述通式(S-3)所示结构单元的聚硅氧烷链段,

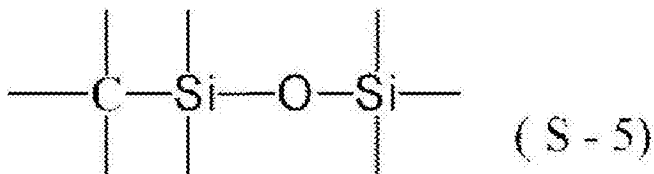


所述通式(S-2)和通式(S-3)中, R^3 、 R^4 和 R^5 分别独立地表示碳原子数为1~6的烷基、碳原子数为3~8的环烷基、芳基或碳原子数为7~12的芳烷基。

3. 根据权利要求1所述的非水性二次电池负极用活性物质,其中,所述聚硅氧烷链段a1的含有率相对于所述复合树脂(A)为10~95质量%。

4. 根据权利要求1所述的非水性二次电池负极用活性物质,其中,所述聚合物链段a2为乙烯基聚合物链段。

5. 根据权利要求1所述的非水性二次电池负极用活性物质,其中,所述复合树脂(A)为聚硅氧烷链段a1和聚合物链段a2用下述结构式(S-5)所示的结构连接的复合树脂,



式(S-5)中,碳原子为构成聚合物链段a2的碳原子,2个硅原子为构成聚硅氧烷链段a1的硅原子。

6. 根据权利要求1所述的非水性二次电池负极用活性物质,其中,所述聚合物链段a2为乙烯基聚合物链段,所述聚硅氧烷链段a1具有聚合性双键。

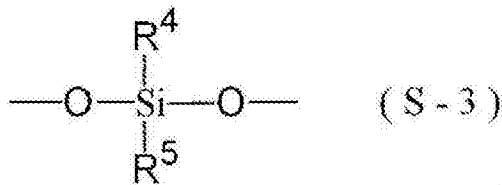
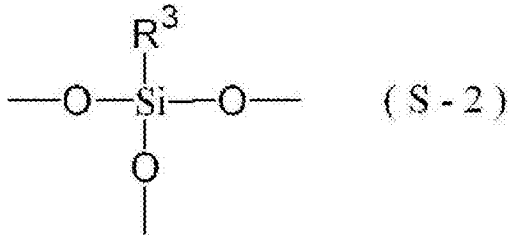
7. 根据权利要求1所述的非水性二次电池负极用活性物质,其特征在于,其为非多孔质。

8. 一种非水性二次电池负极用活性物质,其是由复合树脂(A)、硅颗粒、和有机溶剂得到的分散液烧结而获得的,所述复合树脂(A)具有硅烷醇基和/或水解性甲硅烷基、聚硅氧烷链段a1、以及该聚硅氧烷链段a1以外的聚合物链段a2,所述聚合物链段a2为乙烯基聚合物链段、聚氨酯聚合物链段、聚酯聚合物链段、聚醚聚合物链段。

9. 根据权利要求8所述的非水性二次电池负极用活性物质,其特征在于,所述烧结是将所述分散液喷雾干燥之后将干燥物烧结。

10. 根据权利要求8所述的非水性二次电池负极用活性物质,其特征在于,所述烧结是将所述分散液喷雾的同时进行的烧结。

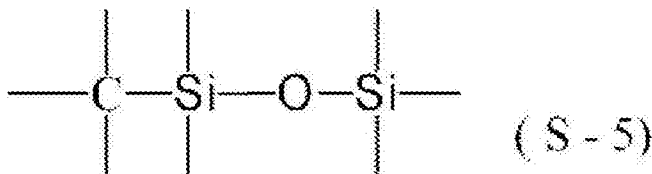
11. 根据权利要求8所述的非水性二次电池负极用活性物质,其中,所述聚硅氧烷链段a1为具有下述通式(S-2)和/或下述通式(S-3)所示结构单元的聚硅氧烷链段,该聚硅氧烷链段a1的含有率相对于所述复合树脂(A)为10~95质量%,



所述通式(S-2)和通式(S-3)中, R^3 、 R^4 和 R^5 分别独立地表示碳原子数为1~6的烷基、碳原子数为3~8的环烷基、芳基或碳原子数为7~12的芳烷基。

12. 根据权利要求8所述的非水性二次电池负极用活性物质,其中,所述聚合物链段a2为乙烯基聚合物链段。

13. 根据权利要求8所述的非水性二次电池负极用活性物质,其中,所述复合树脂(A)为聚硅氧烷链段a1和聚合物链段a2用下述结构式(S-5)所示的结构连接的复合树脂,



式(S-5)中,碳原子为构成聚合物链段a2的碳原子,2个硅原子为构成聚硅氧烷链段a1的硅原子。

14. 根据权利要求8所述的非水性二次电池负极用活性物质,其中,所述聚合物链段a2为乙烯基聚合物链段,所述聚硅氧烷链段a1具有聚合性双键。

15. 根据权利要求8所述的非水性二次电池负极用活性物质,其特征在于,其为非多孔质。

16. 一种非水性二次电池负极,其使用权利要求1~15中的任一项所述的非水性二次电池负极用活性物质。

17. 一种非水性二次电池,其具有权利要求16所述的非水性二次电池负极。

非水性二次电池负极用活性物质、和非水性二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及将特定的树脂烧结而得到的非水性二次电池负极用活性物质、和非水性二次电池。

背景技术

[0002] 作为目前的世界的动向,以日本东部大地震灾害和社会的环境问题等为背景,正处于能量有效利用的大的变革期。已经产生了智能电网推进、电气的总量买入制度的开始等具体的举动,作为其中最重要的关键设备,可以举出二次电池。

[0003] 二次电池中,小型也能够确保容量的锂离子电池最为瞩目,但存在汽车的续航里程短、智能手机的使用时间短等问题,进一步的高能量密度化的研究推进。

[0004] 作为为此的重要的开发构件,可以举出负极用活性物质。目前,天然石墨、人工石墨、石墨等碳系材料作为负极活性物质使用,但在实现作为电池的高能量密度化的情况下,碳系存在限度,因此可以期待理论容量高的Si系、Sn系等金属合金系活性物质作为下一代电池用负极材料。然而,这些物质存在以下问题:基于充放电的膨胀大,用于电极时产生由其膨胀导致的电极的剥离、破碎、导电通路的绝缘等,无法得到能够实用化的寿命等。

[0005] 因此,研究了通过将Si金属由SiO、SiO₂和碳进行复合化,从而实现导电性能的提高和活性物质自身的稳定化的方法,进行了能够发挥高性能的活性物质的探索。

[0006] 例如,Si、Sn、Al、Co等的金属合金颗粒可以与碳复合而作为锂离子电池电极材料使用,作为该复合体的制作法,可以举出几种方法。碳材料与金属合金微粒利用机械混合的复合体的制作法(例如参见专利文献1);通过还原使金属纳米颗粒从液相析出至碳相的金属纳米颗粒析出法(镀覆法、化学镀法)(例如参见非专利文献1);纳米片状金属与石墨烯(Graphene)的层叠构筑法(例如参见非专利文献2)。

[0007] 然而,机械混合法和金属颗粒的还原析出法(镀覆法)存在以下缺点:由于金属颗粒物理性附着于碳基材表面上,所以界面密合强度比较小,而易于从基材表面剥离。游离了的颗粒在充放电时的颗粒彼此的融合·生长与电池性能的劣化有关。另外,作为烧结后的后处理,需要考虑到负极制作时的涂覆特性、涂膜物性的处理。纳米片的层叠构筑法的操作复杂,而且效率低,因此有不适于工业上的大量生产等问题。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:国际公开W02008/081883号

[0011] 非专利文献

[0012] 非专利文献1:Yongcai Qiu et al.,Chem.Commun.,2010,46,8359-8361

[0013] 非专利文献2:Liwen Ji et al.,Energy Environ.Sci.,2011,4,3611-3616

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 本发明要解决的问题在于,鉴于背景技术,提供具有高容量、且循环特性优异的非水性二次电池负极用活性物质,进而提供使用了该活性物质的负极、和具有该负极的非水性二次电池。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明人等进行了深入研究,结果发现:将具有硅烷醇基和/或水解性甲硅烷基、聚硅氧烷链段(a1)、以及该聚硅氧烷链段(a1)以外的聚合物链段(a2)的复合树脂(A)烧结而得到的活性物质具有作为非水性二次电池负极用活性物质的优异的性能,从而完成了本发明。

[0018] 即,本发明提供将具有硅烷醇基和/或水解性甲硅烷基、聚硅氧烷链段(a1)、以及该聚硅氧烷链段(a1)以外的聚合物链段(a2)的复合树脂(A)烧结而得到的非水性二次电池负极用活性物质。

[0019] 另外,本发明提供使用了前述非水性二次电池负极用活性物质的非水性二次电池负极。

[0020] 进而,本发明提供具有前述非水性二次电池负极的非水性二次电池。

[0021] 发明的效果

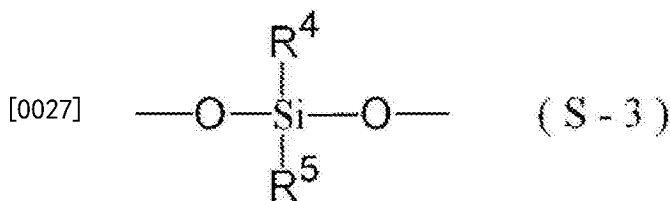
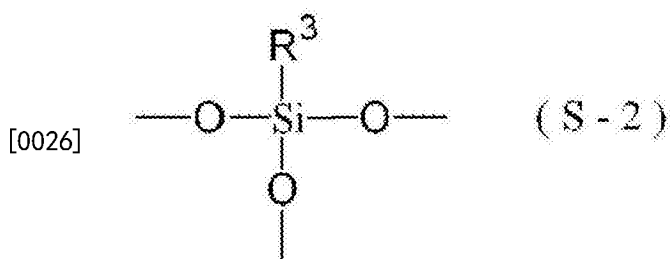
[0022] 本发明的非水性二次电池负极用活性物质具有作为非水性二次电池用负极用材料的优异的性能,因此可以提供非水性二次电池用负极、和非水性二次电池。另外,本发明的非水性二次电池负极用活性物质可以用简便的方法制造。

具体实施方式

[0023] 以下记载有本发明中的优选的方案的一例,但本发明不被限定性解释于此。

[0024] 项1.一种非水性二次电池负极用活性物质,其是将具有硅烷醇基和/或水解性甲硅烷基、聚硅氧烷链段(a1)、以及该聚硅氧烷链段(a1)以外的聚合物链段(a2)的复合树脂(A)烧结而得到的。

[0025] 项2.根据项1所述的非水性二次电池负极用活性物质,其中,前述聚硅氧烷链段(a1)为具有下述通式(S-2)和/或下述通式(S-3)所示结构单元的聚硅氧烷链段。

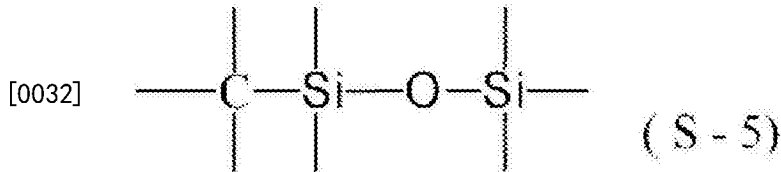


[0028] (前述通式(S-2)和通式(S-3)中,R³、R⁴和R⁵分别独立地表示碳原子数为1~6的烷基、碳原子数为3~8的环烷基、芳基或碳原子数为7~12的芳烷基)

[0029] 项3.根据项1或2所述的非水性二次电池负极用活性物质,其中,前述聚硅氧烷链段(a1)的含有率相对于所述复合树脂(A)为10~95质量%。

[0030] 项4.根据项1~3中的任一项所述的非水性二次电池负极用活性物质,其中,前述聚合物链段(a2)为乙烯基聚合物链段。

[0031] 项5.根据项1~4中的任一项所述的非水性二次电池负极用活性物质,其中,前述复合树脂(A)为聚硅氧烷链段(a1)和聚合物链段(a2)用下述结构式(S-5)所示的结构连接的复合树脂。



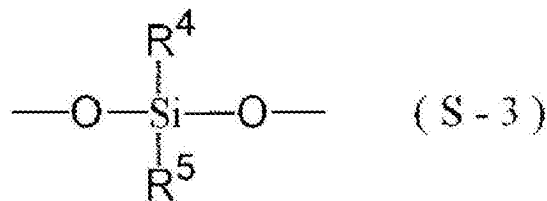
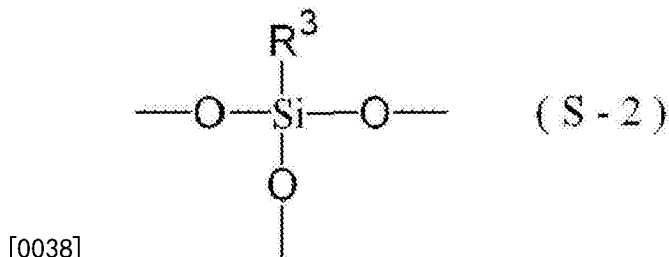
[0033] (式中,碳原子为构成聚合物链段(a2)的碳原子,2个硅原子为构成聚硅氧烷链段(a1)的硅原子)

[0034] 项6.一种非水性二次电池负极用活性物质,其是由复合树脂(A)、硅颗粒、和有机溶剂得到的分散液烧结而获得的,所述复合树脂(A)具有硅烷醇基和/或水解性甲硅烷基、聚硅氧烷链段(a1)、以及该聚硅氧烷链段(a1)以外的聚合物链段(a2)。

[0035] 项7.根据项6所述的非水性二次电池负极用活性物质,其特征在于,前述烧结是将前述分散液喷雾干燥后将干燥物烧结。

[0036] 项8.根据项6所述的非水性二次电池负极用活性物质,其特征在于,前述烧结是将前述分散液喷雾的同时进行的烧结。

[0037] 项9.根据项6~8所述的非水性二次电池负极用活性物质,其中,前述聚硅氧烷链段(a1)为具有下述通式(S-2)和/或下述通式(S-3)所示结构单元的聚硅氧烷链段。

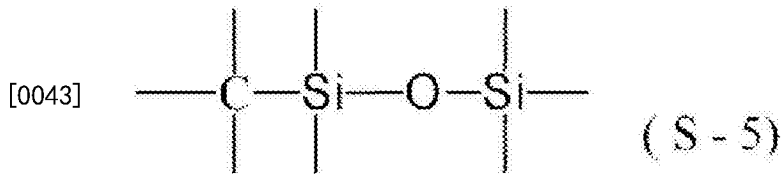


[0039] (前述通式(S-2)和通式(S-3)中, R^3 、 R^4 和 R^5 分别独立地表示碳原子数为1~6的烷基、碳原子数为3~8的环烷基、芳基或碳原子数为7~12的芳烷基)

[0040] 项10.根据项6~9所述的非水性二次电池负极用活性物质,其中,前述聚硅氧烷链段(a1)的含有率相对于前述复合树脂(A)为10~95质量%。

[0041] 项11.根据项6~10所述的非水性二次电池负极用活性物质,其中,前述聚合物链段(a2)为乙烯基聚合物链段。

[0042] 项12.根据项6~11所述的非水性二次电池负极用活性物质,其中,前述复合树脂(A)是将聚硅氧烷链段(a1)和聚合物链段(a2)用下述结构式(S-5)所示的结构连接的复合树脂。



[0044] (式中,碳原子为构成聚合物链段(a2)的碳原子,2个硅原子为构成聚硅氧烷链段(a1)的硅原子)

[0045] 项13.根据项1~12中的任一项所述的非水性二次电池负极用活性物质,其特征在于,其为非多孔质。

[0046] 项14.一种非水性二次电池负极,其使用项1~13中的任一项所述的非水性二次电池负极用活性物质。

[0047] 项15.一种非水性二次电池,其具有项14所述的非水性二次电池负极。

[0048] 项16.一种非水性二次电池负极用活性物质的制造方法,其特征在于,将由复合树脂(A)、硅颗粒、和有机溶剂得到的分散液喷雾干燥,然后将干燥物烧结,所述复合树脂(A)具有硅烷醇基和/或水解性甲硅烷基、聚硅氧烷链段(a1)、以及该聚硅氧烷链段(a1)以外的聚合物链段(a2)。

[0049] 项17.一种非水性二次电池负极用活性物质的制造方法,其特征在于,将由复合树脂(A)、硅颗粒、和有机溶剂得到的分散液在喷雾的同时进行烧结,所述复合树脂(A)具有硅烷醇基和/或水解性甲硅烷基、聚硅氧烷链段(a1)、以及该聚硅氧烷链段(a1)以外的聚合物链段(a2)。

[0050] 项18.根据项16或17所述的非水性二次电池负极用活性物质的制造方法,其中,前述聚硅氧烷链段(a1)为具有前述通式(S-2)和/或前述通式(S-3)所示结构单元的聚硅氧烷链段。

[0051] 项19.根据项16~18中的任一项所述的非水性二次电池负极用活性物质的制造方法,其中,前述聚硅氧烷链段(a1)的含有率相对于前述复合树脂(A)为10~95质量%。

[0052] 项20.根据项16~19中的任一项所述的非水性二次电池负极用活性物质的制造方法,其中,前述聚合物链段(a2)为乙烯基聚合物链段。

[0053] 项21.根据项16~20中的任一项所述的非水性二次电池负极用活性物质的制造方法,其中,前述复合树脂(A)为将聚硅氧烷链段(a1)和聚合物链段(a2)用前述结构式(S-5)所示的结构连接的复合树脂。

[0054] 项22.由项16~21中的任一项所述的方法得到的非水性二次电池负极用活性物质,其特征在于,其为非多孔质。

[0055] 项23.一种非水性二次电池负极,其使用项16~22中的任一项所述的非水性二次电池负极用活性物质。

[0056] 项24.一种非水性二次电池,其具有项23所述的非水性二次电池负极。

[0057] 以下,详细地说明本发明。

[0058] (复合树脂A)

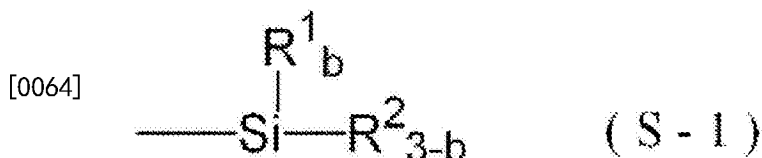
[0059] 作为本发明中使用的复合树脂(A),例如可以举出:具有前述聚硅氧烷链段(a1)化学键合于前述聚合物链段(a2)的侧链的接枝结构的复合树脂;具有前述聚硅氧烷链段(a1)化学键合于前述聚合物链段(a2)的末端的嵌段结构的复合树脂等。

[0060] 前述复合树脂(A)所具有的聚硅氧烷链段(a1)可以在该聚硅氧烷链段(a1)中具有聚合性双键等通过加热而能够反应的官能团。通过在烧结前对复合树脂(A)进行加热处理,交联反应进行,形成固体状,从而可以容易地进行烧结处理。

[0061] 作为前述聚合性双键,例如可以举出:乙烯基、(甲基)丙烯酰基等。对于聚合性双键,优选在聚硅氧烷链段(a1)中存在2个以上、更优选存在3~200个、进一步优选存在3~50个。另外,通过使用存在2个以上聚合性双键的复合树脂作为复合树脂(A),可以使交联反应容易地进行。

[0062] 前述聚硅氧烷链段(a1)可以具有硅烷醇基和/或水解性甲硅烷基。与前述热固化反应并行地,在硅烷醇基中的羟基、水解性甲硅烷基中的前述水解性基团之间进行水解缩合反应,因此所得涂膜的聚硅氧烷结构的交联反应进行,可以得到固体状的复合树脂(A)。

[0063] 本发明中所谓的硅烷醇基,是指具有与硅原子直接键合的羟基的含硅基团。本发明中所谓的水解性甲硅烷基,是指具有与硅原子直接键合的水解性基团的含硅基团,具体而言,例如可以举出下述通式所示的基团。



[0065] (式中, R^1 为烷基、芳基或芳烷基等一价有机基团, R^2 为卤素原子、烷氧基、酰氧基、芳基氧基、巯基、氨基、酰胺基、氨基氧基、亚胺基氧基或链烯基氧基。而且b为0~2的整数。)

[0066] 作为前述烷基,例如可以举出:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、己基、异己基、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。

[0067] 作为前述芳基,例如可以举出: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-异丙基苯基等。

[0068] 作为前述芳烷基,例如可以举出:苄基、二苯基甲基、萘基甲基等。

[0069] 作为前述卤素原子,例如可以举出:氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0070] 作为前述烷氧基,例如可以举出:甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基等。

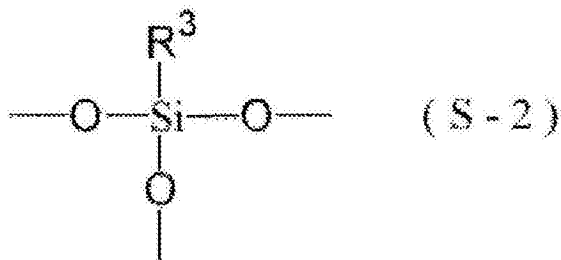
[0071] 作为前述酰氧基,例如可以举出:甲酰氧基、乙酰氧基、丙酰氧基、丁酰氧基、新戊酰氧基、戊酰氧基、苯基乙酰氧基、乙酰乙酰氧基、苯甲酰氧基、萘甲酰氧基等。

[0072] 作为前述芳基氧基,例如可以举出:苯基氧基、萘基氧基等。

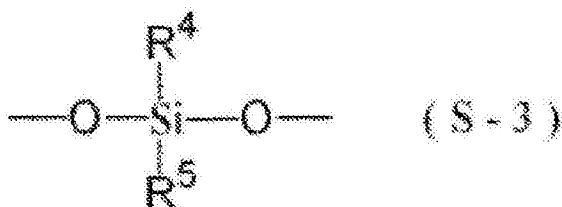
[0073] 作为前述链烯基氧基,例如可以举出:乙烯基氧基、烯丙基氧基、1-丙烯基氧基、异丙烯基氧基、2-丁烯基氧基、3-丁烯基氧基、2-戊烯基氧基、3-甲基-3-丁烯基氧基、2-己烯基氧基等。

[0074] 作为前述聚硅氧烷链段(a1)所具有的水解性甲硅烷基中的水解性基团,例如可以举出:例如卤素原子、烷氧基、取代烷氧基、酰氧基、苯氧基、巯基、氨基、酰胺基、氨基氧基、亚胺基氧基、链烯基氧基等,通过这些基团被水解从而水解性甲硅烷基变为硅烷醇基。并且,该硅烷醇基的羟基用于脱水缩合,聚硅氧烷链段(a1)部分的交联反应进行。

[0075] 前述聚硅氧烷链段(a1)优选为具有下述通式(S-2)和/或下述通式(S-3)所示结构单元的聚硅氧烷链段。具有下述通式(S-2)和/或下述通式(S-3)所示结构单元的聚硅氧烷链段具有三维网状的聚硅氧烷结构。因此,使用具有这样的聚硅氧烷链段的复合树脂作为复合树脂,并进行烧结,从而可以得到SiOC化合物。



[0076]



[0077] (前述通式(S-2)和(S-3)中, R^3 、 R^4 和 R^5 分别独立地表示碳原子数为1~6的烷基、碳原子数为3~8的环烷基、芳基或碳原子数为7~12的芳烷基。)

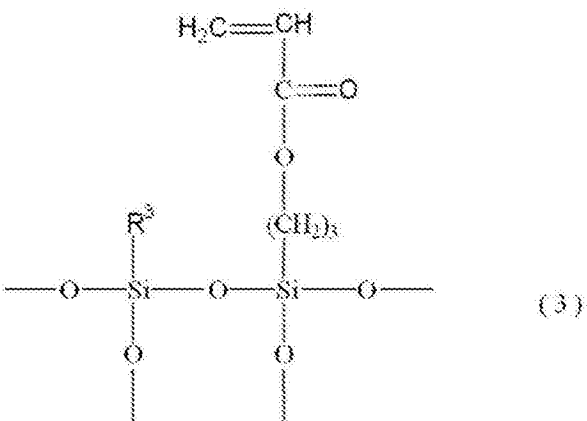
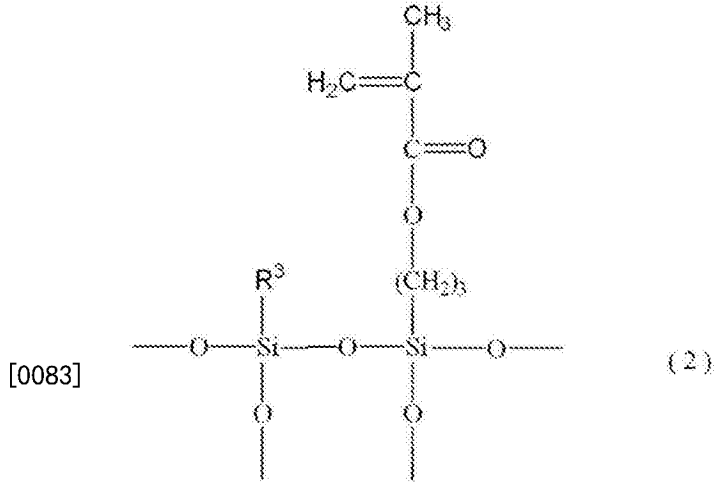
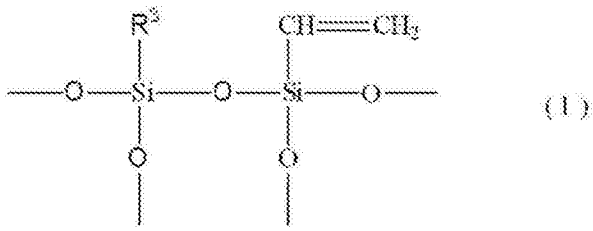
[0078] 作为前述碳原子数为1~6的烷基,例如可以举出:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、1,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、己基、异己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、1-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基等。

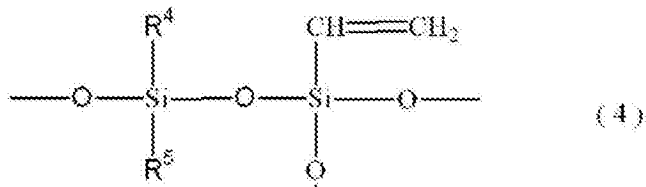
[0079] 作为前述碳原子数为3~8的环烷基,例如可以举出:环丙基、环丁基、环戊基、环己基等。

[0080] 作为前述芳基,例如可以举出: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-异丙基苯基等。

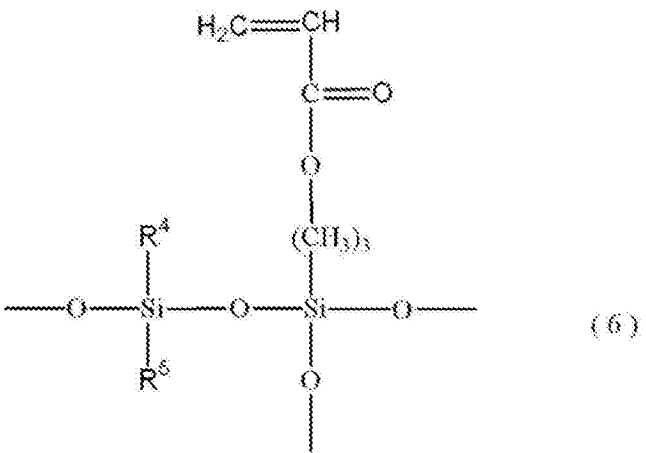
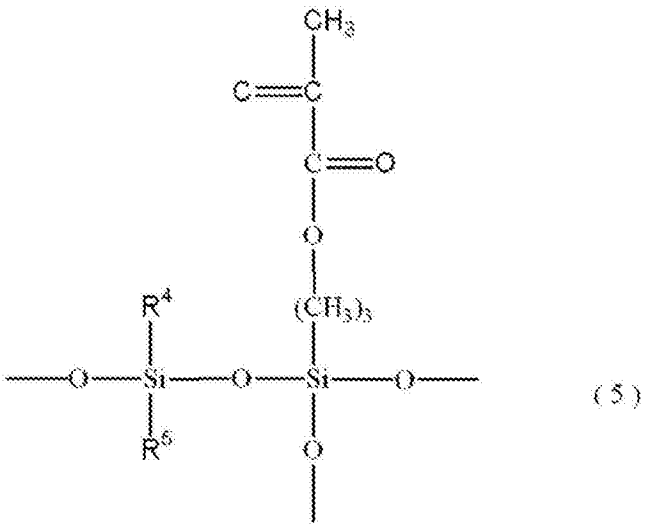
[0081] 作为前述碳原子数为7~12的芳烷基,例如可以举出:苄基、二苯基甲基、萘基甲基等。

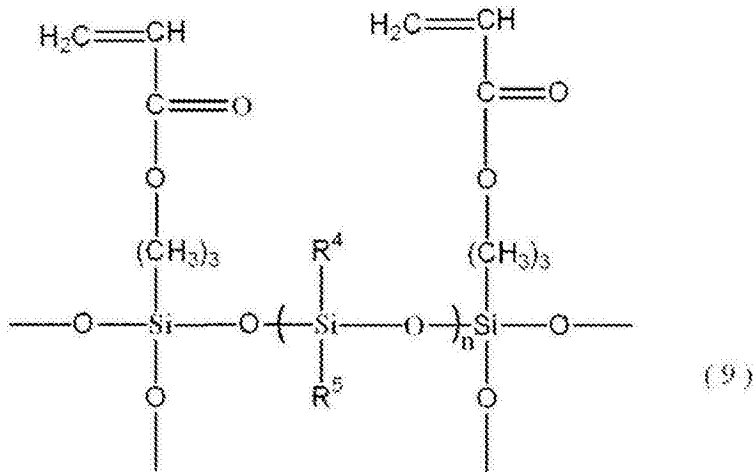
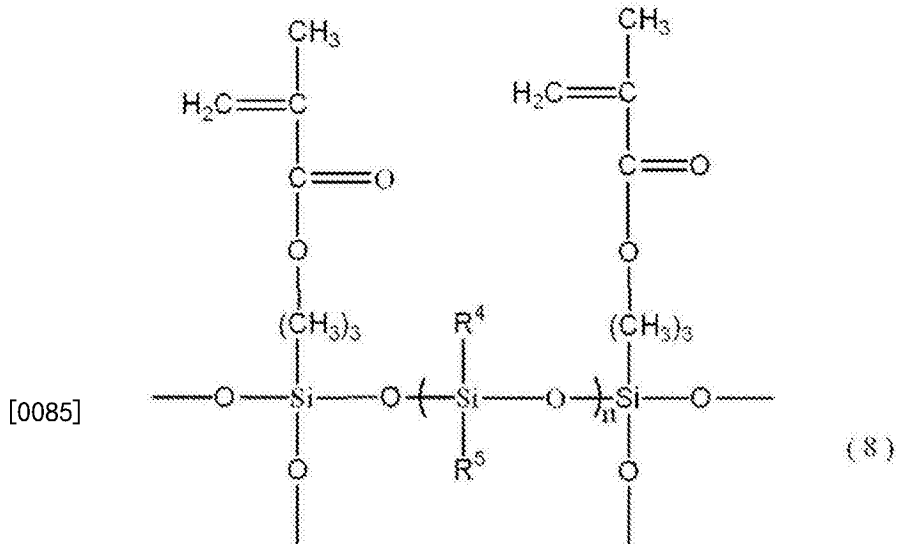
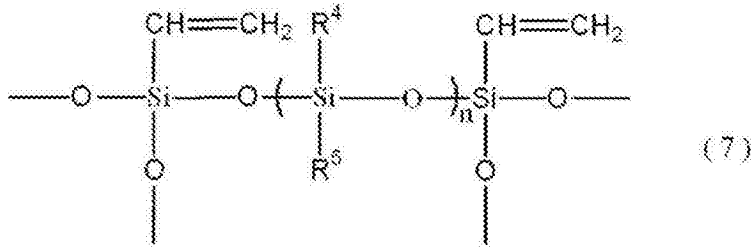
[0082] 作为具有前述通式(S-2)和/或下述通式(S-3)所示结构单元的聚硅氧烷链段,例如可以举出:具有以下结构的聚硅氧烷链段。





[0084]





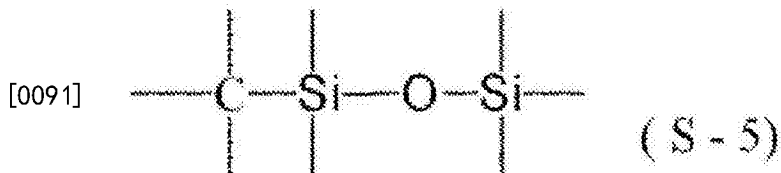
[0086] 作为前述复合树脂(A)所具有的聚硅氧烷链段(a1)以外的聚合物链段(a2),例如可以举出:丙烯酸类聚合物、氟烯烃聚合物、乙烯基酯聚合物、芳香族系乙烯基聚合物、聚烯烃聚合物等乙烯基聚合物链段;聚氨酯聚合物链段、聚酯聚合物链段、聚醚聚合物链段等聚合物链段等。其中,优选乙烯基聚合物链段。

[0087] 前述聚合物链段(a2)可以根据需要在不妨碍本发明效果的范围内具有各种官能团。作为所述官能团,例如可以使用羧基、被封端的羧基、羧酸酐基、叔氨基、羟基、被封端的羟基、环碳酸酯基、环氧基、羰基、伯酰胺基、仲酰胺、氨基甲酸酯基、下述结构式(S-4)所示的官能团等。

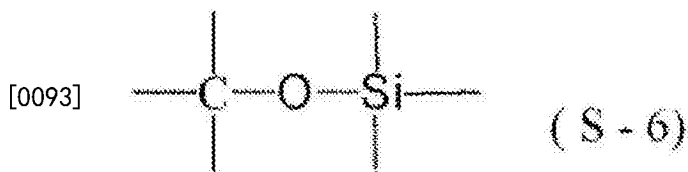


[0089] 另外,前述聚合物链段(a2)可以具有乙烯基、(甲基)丙烯酰基等聚合性双键。

[0090] 作为本发明中使用的复合树脂(A),可以举出:聚硅氧烷链段(a1)和聚合物链段(a2)用下述结构式(S-5)所示的结构连接而成的复合树脂、用下述结构式(S-6)所示的结构连接而成的复合树脂等。



[0092] 结构式(S-5)中,碳原子为构成聚合物链段(a2)的碳原子,2个硅原子为构成聚硅氧烷链段(a1)的硅原子)



[0094] 结构式(S-6)中,碳原子为构成聚合物链段(a2)的碳原子,硅原子为构成聚硅氧烷链段(a1)的硅原子)

[0095] 作为本发明中使用的复合树脂(A)的更优选的方案的一例,可以举出为以下复合树脂:前述聚硅氧烷链段(a1)为具有前述通式(S-2)和/或前述通式(S-3)所示结构单元的聚硅氧烷链段,前述聚合物链段(a2)为乙烯基聚合物链段,该聚硅氧烷链段(a1)和该聚合物链段(a2)用前述结构式(S-5)所示的结构连接,该聚硅氧烷链段(a1)的含有率相对于复合树脂(A)为10~95质量%等。

[0096] 本发明中使用的复合树脂(A)可以通过各种方法制造,其中,优选下述(1)~(3)所示的方法制造。

[0097] 方法(1):作为前述聚合物链段(a2)的原料,预先制备含有硅烷醇基和/或水解性甲硅烷基的聚合物链段(a2-1),将该聚合物链段(a2-1)、跟含有兼具硅烷醇基和/或水解性甲硅烷基、以及聚合性双键的硅烷化合物的硅烷化合物混合,进行水解缩合反应。

[0098] 方法(2):作为前述聚合物链段(a2)的原料,预先制备含有硅烷醇基和/或水解性甲硅烷基的聚合物链段(a2-1)。另外,将含有兼具硅烷醇基和/或水解性甲硅烷基、以及聚合性双键的硅烷化合物的硅烷化合物进行水解缩合反应,也预先制备聚硅氧烷(a1-1)。然后,将聚合物链段(a2-1)与聚硅氧烷(a1-1)混合,进行水解缩合反应。

[0099] 方法(3):将前述聚合物链段(a2-1)、含有兼具硅烷醇基和/或水解性甲硅烷基、以及聚合性双键的硅烷化合物的硅烷化合物、以及聚硅氧烷(a1-1)混合,进行水解缩合反应。

[0100] 本发明除了对复合树脂(A)进行烧制的方案之外还包括将由复合树脂(A)、硅颗粒和有机溶剂得到的分散液烧制、得到复合颗粒的方案。

[0101] (硅颗粒)

[0102] 本发明的复合颗粒包括:包含金属硅或含硅化合物的硅颗粒中的至少1种。硅颗粒

含有硅,也可以在不有损本发明效果的范围内包含不可避免地混入的其他原子。作为硅颗粒的纯度,没有特别限制,从电池容量的观点出发,优选为80质量%以上。

[0103] 对硅颗粒的体积平均粒径(50%D)没有特别限制,从粒径越小微细化越被抑制、循环性越提高的方面出发,优选为 $0.01\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ 、更优选为 $0.01\mu\text{m}\sim 0.6\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $0.01\mu\text{m}\sim 0.4\mu\text{m}$ 。

[0104] 硅颗粒可以粉碎为上述粒径来使用。

[0105] 作为粉碎机,可以举出:球磨机、珠磨机、喷射式粉碎机等,其中,珠磨机的粉碎性优异、达到目标粒径为止的时间快,为优选。湿式粉碎中使用的有机溶剂从抗氧化的观点出发,优选为在其结构中不含氧元素的有机溶剂。具体而言,例如可以使用甲苯、二甲苯、萘、甲基萘等芳香族烃系溶剂。

[0106] 对复合颗粒中的硅颗粒的含有率没有特别限制。另外,通过调整硅颗粒的含有率,从而可以控制电池容量。

[0107] 本发明中,复合颗粒中的硅颗粒的含有比率优选为1~80质量%、更优选为1~70质量%、进一步优选为1~60质量%。

[0108] 通过硅颗粒的含有比率为1质量%以上,复合颗粒的容量变为400mAh/g以上,对于作为负极材料的石墨的容量的优势性变大。另一方面,通过为60质量%以下,硅颗粒充分地被覆于SiOC,循环特性得到改善。

[0109] (石墨性颗粒)

[0110] 前述复合颗粒可以包含石墨性颗粒。石墨性颗粒(石墨性物质)大致分为人造石墨和天然石墨,从电池容量和高纯度的观点出发,优选为人造石墨。

[0111] 对于形状没有特别限制,可以举出鳞片状、球状等。

[0112] (金属硅或含硅化合物)

[0113] 对本发明中使用的金属硅或含硅化合物没有特别限定,作为金属硅,可以举出单晶、多晶、非晶等。另外,作为含硅化合物,可以举出无机硅化合物、有机硅化合物。作为该无机硅化合物,可以举出:氧化硅、二氧化硅等氧化物;氮化硅等氮化物;碳化硅等碳化物;以及氮氧化物、碳氧化物、硅合金、金属硅化物、硅酸盐。

[0114] 另外,作为有机硅化合物,可以举出:硅烷、硅氮烷、硅氧烷等低分子量的有机硅化合物、以及聚硅烷、聚硅氮烷、聚硅氧烷等有机硅聚合物或低聚物。从操作性的方面出发,优选使用有机硅聚合物或低聚物作为有机硅化合物。有机硅化合物可以单独使用也可以组合2种以上使用。

[0115] (复合颗粒的制造方法)

[0116] 前述复合颗粒的制造方法包括:将前述复合树脂、硅颗粒、和有机溶剂进行分散处理得到分散物的工序;将前述分散物喷雾干燥得到造粒物的工序;以及将前述造粒物进行烧结处理得到复合颗粒的工序,还可以根据需要包括其他工序而构成。

[0117] (分散工序)

[0118] 前述将复合树脂、硅颗粒、和有机溶剂进行分散处理得到分散液的工序中,前述复合树脂优选溶解于有机溶剂。对有机溶剂没有特别限定,优选甲乙酮、乙酸乙酯等用于溶解或分散树脂的溶剂。

[0119] 分散处理只要可以利用超声波均化器、搅拌式的均化器、混炼机等得到均匀的分

散液即可,对其手法没有限定。

[0120] 前述分散液通过喷雾干燥而形成造粒物。通过利用喷雾干燥进行造粒,可以瞬间去除溶剂,因此可以进一步确保硅微粒和碳性物质前体的均匀性,进而可以通过造粒更有效地进行粒径控制和颗粒内空隙控制。

[0121] 喷雾干燥可以利用市售的喷雾干燥器来进行,由于使用有机溶剂,所以优选使用氮气气氛型的喷雾干燥器。作为喷雾方式,有盘式和喷嘴式,可以根据目标造粒物的体积平均粒径等而适当选择。

[0122] 利用喷雾干燥器制备的造粒物的粒径在后述的烧结处理后也基本被维持,所以从将造粒物进行烧结处理而得到的复合颗粒的粒径控制、和粒径分布的均匀性的观点出发,作为喷雾方式,优选使用喷嘴式。

[0123] 由此,可以效率良好地得到具有优选的体积平均粒径、和均匀的粒径分布的复合颗粒的前体即造粒物。

[0124] (喷雾干燥)

[0125] 对喷雾干燥的条件没有特别限制,可以根据喷雾干燥装置、喷雾方式等而适当选择喷雾压力、喷雾量、干燥温度等。

[0126] 例如,使用喷雾干燥器(大川原化工机株式会社制、CNL-3)作为喷雾干燥装置,以喷嘴式进行喷雾的情况下,作为喷雾压力,可以设为0.01MPa~1MPa,喷雾入口温度可以设为30~300℃。

[0127] 另外,将前述分散液喷雾时,从进一步保持均匀性的观点出发,也可以采用将分散液进行分散处理、同时进行喷雾干燥的方法。作为喷雾干燥中的分散处理,可以使用搅拌机、超声波处理等分散液制备中采用的手法。

[0128] (烧结)

[0129] 本发明的活性物质可以通过将前述复合树脂烧结(方案1)、或将由前述复合树脂、硅颗粒和有机溶剂得到的分散液烧结(方案2)来得到。

[0130] 另外,本发明的活性物质可以通过将前述分散液喷雾干燥后、将干燥物烧结而得到(方案2-1)。

[0131] 方案2-1的情况下,可以得到球状微粒,而且可以进一步精密地控制烧结温度和时间。

[0132] 进而,本发明的活性物质可以通过将前述分散液喷雾的同时进行烧结(喷雾同时烧结)而得到(方案2-2)。

[0133] 方案2-2的情况下,可以维持本发明的效果、且与方案2-1相比,可以大幅简化烧结工艺,单位时间的生产率飞跃性提高。

[0134] (喷雾同时烧结)

[0135] 也可以使刚刚喷雾后的液滴通过高温的加热管从而同时进行干燥和烧结。用与喷雾干燥装置同样的喷嘴喷雾溶液,形成微小液滴,然后使其通过经过加热的陶瓷管一定时间,并使其碳化,用旋风分离器等捕集。例如,使用喷雾热分解装置(大河原化工机株式会社制、RH-2),以喷嘴式进行喷雾的情况下,喷雾压力可以设为0.01MPa~1MPa,喷雾入口温度可以设为30~300℃,加热时间可以设为1秒~10秒,加热温度可以设为30℃~1500℃。

[0136] 烧结可以利用公知常用的方法进行,没有特别限制,例如,可以在非活性的气体气

氛下,以每1分钟升温约5℃来进行,在以下的温度下进行烧结。

[0137] 对烧结温度没有限制,可以举出:优选500~1500℃、更优选600~1500℃、特别优选600~1300℃的温度。

[0138] 喷雾同时烧结的情况下,可以在烧结温度优选600~1400℃、更优选800~1000℃下进行。

[0139] 作为非活性气体,可以举出:氮气、氦气、氩气等。需要说明的是,该非活性气体中,也可以包含氢气等还原性气体。

[0140] 最终达到温度达到1500℃以上时,有助于碳化硅的生长,故不优选。另一方面,最终达到温度低于上述范围的下限时,有机成分的碳化变得不充分。需要说明的是,该烧结工序可以以二步以上进行。即,第一步中,可以以低于最终达到温度的温度进行一定时间的烧结,再次升温并烧结。

[0141] 前述加热处理可以用固定床或流化床方式的碳化炉进行,只要为具有能够升温至规定温度的功能的炉即可,对碳化炉的加热方式和种类没有特别限定。作为碳化炉,例如可以举出:铅锤炉(lead hammer furnace)、隧道炉、单独炉等。

[0142] 所得活性物质可以为多孔质也可以为非多孔质,优选为非多孔质。本发明中,非多孔质是指,实质上仅仅包含能够忽视的程度的细孔。本发明中,BET比表面积是指,依据日本工业标准JIS Z8830-1990的附带书2所规定的“利用1点法的气体吸附量的测定方法”测定的粉末的比表面积值。BET比表面积的测定可以利用比表面积测定装置进行。比表面积测定装置例如可以举出:Tristar3000(株式会社岛津制作所制)等。BET比表面积例如优选为5m²/g以下、更优选为4m²/g以下、进一步优选为3.5m²/g以下、更进一步优选为3m²/g以下。

[0143] 接着,使用本发明的非水性二次电池负极用活性物质进行锂离子二次电池的制作。

[0144] <锂离子二次电池用负极材料>

[0145] 本发明的锂离子二次电池用负极材料如下构成:包含本发明的活性物质的至少1种、根据需要包含其他成分。

[0146] 通过包含本发明的活性物质,可以构成高容量、且循环性高的锂离子二次电池用负极。

[0147] 作为前述其他成分,例如可以举出:粘结剂树脂、导电助剂等。

[0148] <锂离子二次电池用负极材料的制造方法>

[0149] 本发明的锂离子二次电池用负极材料的制造方法包括通过前述活性物质的制造方法得到活性物质的工序。由此,可以效率良好地制造包含前述活性物质的锂离子二次电池用负极材料。

[0150] 活性物质的制造方法如上述。

[0151] <锂离子二次电池用负极>

[0152] 本发明的锂离子二次电池用负极的特征在于,其使用上述本发明的锂离子二次电池用负极材料。由此,可以构成具有高容量、循环性优异的锂离子二次电池。

[0153] 锂离子二次电池用负极例如可以如下得到:将上述本发明的锂离子二次电池用负极材料和有机粘结剂以及溶剂一起通过搅拌机、球磨机、超级砂磨机、加压捏合机等分散装置进行混炼,制备负极材料浆料,将其涂布于集电体而形成负极层;或者,将糊剂状的负

极材料浆料成形为片状、粒料状等形状,将其与集电极一体化而得到。

[0154] 作为上述有机粘结剂(以下也称为“粘结剂”),没有特别限定,例如可以举出:苯乙烯-丁二烯共聚物;由烯属不饱和羧酸酯(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、和(甲基)丙烯酸羟乙酯等)、和烯属不饱和羧酸(例如,丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、马来酸等)形成的(甲基)丙烯酸类共聚物;聚偏二氟乙烯、聚环氧乙烷、聚环氧氯丙烷、聚磷腈、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、羧甲基纤维素等高分子化合物。

[0155] 这些有机粘结剂根据各自的物性而包括:分散或溶解于水的有机粘结剂、以及溶解于N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等有机溶剂的有机粘结剂。锂离子二次电池负极的负极层中的有机粘结剂的含有比率优选为1~30质量%、更优选为2~20质量%、进一步优选为3~15质量%。

[0156] 通过有机粘结剂的含有比率为1质量%以上,密合性良好、且由充放电时的膨胀·收缩导致的负极破坏被抑制。另一方面,通过为30质量%以下,可以抑制电极电阻变大。

[0157] 另外,可以根据需要在上述负极材料浆料中混合导电助剂。作为导电助剂,例如可以举出:炭黑、石墨、乙炔黑、或表现出导电性的氧化物、氮化物等。导电助剂的用量相对于本发明的锂离子二次电池负极材料可以设为1~15质量%左右。

[0158] 另外,对于前述集电极的材质和形状没有特别限定,例如可以使用将铝、铜、镍、钛、不锈钢等制成箔状、开孔箔状、网状等的带状的集电极。另外,也可以使用多孔性材料、例如多孔金属(发泡金属)、复写纸等。

[0159] 作为将上述负极材料浆料涂布于集电极的方法,没有特别限定,例如可以举出:金属掩模印刷法、静电涂装法、浸涂法、喷涂法、辊涂法、刮刀法、凹版涂布法、丝网印刷法等公知的方法。涂布后,优选根据需要,进行利用平板加压、压延辊等的轧制处理。

[0160] 另外,成形为片状、粒料状等形状的负极材料浆料和集电极的一体化例如可以利用辊、加压、或它们的组合等公知的方法来进行。

[0161] 形成于前述集电极上的负极层和与集电极一体化而成的负极层优选根据所使用的有机粘结剂来进行热处理。例如,使用以聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺为主骨架的有机粘结剂的情况下,优选在150~450℃下进行热处理。

[0162] 通过该热处理,利用溶剂的去除、粘结剂的固化的高强度化推进,可以提高颗粒之间和颗粒与集电极之间的密合性。需要说明的是,这些热处理为了防止处理中的集电极的氧化而优选在氩气、氦气、氮气等非活性气氛、真空气氛中进行。

[0163] 另外,在进行热处理前,负极优选预先进行加压(加压处理)。对于本发明的锂离子二次电池用负极材料,电极密度优选为1.1~1.7g/cm³、更优选为1.2~1.7g/cm³、进一步优选为1.3~1.7g/cm³。对于电极密度,有电极密度越高密合性越高、循环性也越提高的倾向。

[0164] <锂离子二次电池>

[0165] 本发明的锂离子二次电池的特征在于,其是使用上述本发明的锂离子二次电池用负极而成的。例如,可以如下构成:将上述本发明的锂离子二次电池用负极和正极介由隔膜对置从而配置,注入电解液。

[0166] 前述正极与前述负极同样地可以通过在集电极表面上形成正极层而得到。上述情

况下的集电体可以使用将铝、钛、不锈钢等金属、合金形成为箔状、开孔箔状、网状等的带状的集电体。

[0167] 作为前述正极层中使用的正极材料,没有特别限制,例如只要使用能够掺杂或嵌入锂离子的金属化合物、金属氧化物、金属硫化物、或导电性高分子材料就没有特别限定。例如可以单独使用或混合使用如下物质:钴酸锂(LiCoO₂)、镍酸锂(LiNiO₂)、锰酸锂(LiMnO₂)、和它们的复合氧化物(LiCo_xNi_yMn_zO₂, x+y+z=1)、锂锰尖晶石(LiMn₂O₄)、锂钒化合物、V₂O₅、V₆O₁₃、VO₂、MnO₂、TiO₂、MoV₂O₈、TiS₂、V₂S₅、VS₂、MoS₂、MoS₃、Cr₃O₈、Cr₂O₅、橄榄石型LiMPO₄(M:Co、Ni、Mn、Fe)、聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚并苯(polyacene)等导电性聚合物、多孔碳等。

[0168] 作为前述隔膜,例如可以使用以聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃为主要成分的无纺布、布、微孔膜或它们的组合。需要说明的是,制作的锂离子二次电池的正极和负极制成不直接接触的结构时,无需使用隔膜。

[0169] 作为前述电解液,例如可以使用:将LiClO₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiBF₄、LiSO₃CF₃等锂盐溶解于碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯、氟碳酸亚乙酯、环戊酮、环丁砜、3-甲基环丁砜、2,4-二甲基环丁砜、3-甲基-1,3-噁唑烷-2-酮、γ-丁内酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸甲丁酯、碳酸乙丙酯、碳酸丁乙酯、碳酸二丙酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、乙酸甲酯、乙酸乙酯等的单质或2成分以上的混合物的非水系溶剂而成的、所谓有机电解液。

[0170] 对本发明的锂离子二次电池的结构没有特别限定,通常设为以下结构:将正极和负极、以及根据需要设置的隔膜卷绕为扁平螺旋状形成卷绕式极板组,或者将它们以平板状层叠而形成层叠式极板组,或者将这些极板组封入外装体中。

[0171] 对本发明的锂离子二次电池没有特别限定,可以以纸型电池、纽扣型电池、硬币型电池、层叠型电池、圆筒型电池、方型电池等的形式使用。

[0172] 上述本发明的锂离子二次电池用负极材料记载有锂离子二次电池用,也可以适用于形成为嵌入脱嵌锂离子的充放电机构的电气化学装置整体、例如混合电容器等。

[0173] 实施例

[0174] 接着,根据实施例和比较例更具体地说明本发明。例中只要没有特别限定,“份”“%”为质量基准。

[0175] 《方案1》

[0176] (合成例1)复合树脂(A)的制备例

[0177] 向具备搅拌机、温度计、滴液漏斗、冷凝管和氮气导入口的反应容器中投入苯基三甲氧基硅烷(PTMS)191g,升温至120℃。接着,用4小时将包含甲基丙烯酸甲酯(MMA)169g、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPTS)11g、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯(TBPEH)18g的混合物滴加至前述反应容器中。之后,在相同温度下搅拌16小时,制备具有三甲氧基甲硅烷基的乙烯基聚合物(a2-1-1)。

[0178] 接着,将前述反应容器的温度调整为80℃,将甲基三甲氧基硅烷(MTMS)131g、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(APTS)226g、二甲基二甲氧基硅烷(DMDMS)116g添加至前述反应容器中。

[0179] 之后,以5分钟滴加“A-3”(堺化学工业株式会社制、磷酸异丙酯)6.3g和去离子水

97g的混合物,在相同温度下搅拌2小时,从而使其发生水解缩合反应,得到反应产物。对反应产物用¹H-NMR进行分析,结果前述乙烯基聚合物(a2-1-1)所具有的三甲氧基甲硅烷基几乎100%发生水解。之后,将前述反应产物在10~300mmHg的减压下、在40~60℃的条件下蒸馏2小时,由此去除生成的甲醇和水,从而得到不挥发成分为99.4%的包含聚硅氧烷链段(a1)和乙烯基聚合物链段(a2)的复合树脂(A1)600g。

[0180] (合成例2)

[0181] 向与合成例1-1同样的反应容器中投入PTMS 250g,升温至120℃。接着,以4小时将包含MMA 169g、MPTS 11g、TBPEH 18g的混合物滴加至前述反应容器中。之后,在相同温度下搅拌16小时,制备具有三甲氧基甲硅烷基的乙烯基聚合物(a2-1-2)。

[0182] 之后,将前述反应容器的温度调整至80℃,将MTMS 172g、APTS 113g、DMDMS 151g添加至前述反应容器中。之后,以5分钟滴加“A-3”6.9g和去离子水105g的混合物,在相同温度下搅拌2小时,从而使其发生水解缩合反应,得到反应产物。将反应产物用¹H-NMR进行分析,结果前述乙烯基聚合物(a2-1-2)所具有的三甲氧基甲硅烷基几乎100%发生水解。之后,将前述反应产物在10~300mmHg的减压下、在40~60℃的条件下蒸馏2小时,从而去除生成的甲醇和水,接着添加BuAc 400g,得到不挥发成分为60.0质量%的包含聚硅氧烷链段(a1)和乙烯基聚合物链段(a2)的复合树脂(A2)的溶液1000g。

[0183] (合成例3)

[0184] 向与合成例1-1同样的反应容器中投入PTMS 164g,升温至120℃。接着,以4小时将包含MMA 226g、MPTS 14g、TBPEH 24g的混合物滴加至前述反应容器中。之后,在相同温度下搅拌16小时,制备具有三甲氧基甲硅烷基的乙烯基聚合物(a2-1-3)。

[0185] 接着,将前述反应容器的温度调整至80℃,将MTMS 113g、APTS 194g、DMDMS 99g添加至前述反应容器中。

[0186] 之后,以5分钟滴加“A-3”5.4g和去离子水83g的混合物,在相同温度下搅拌2小时,从而使其发生水解缩合反应,得到反应产物。将反应产物用¹H-NMR进行分析,结果前述乙烯基聚合物(a2-1-3)所具有的三甲氧基甲硅烷基几乎100%发生水解。之后,将前述反应产物在10~300mmHg的减压下、在40~60℃的条件下蒸馏2小时,从而去除生成的甲醇和水,接着添加BuAc400g,从而得到不挥发成分为59.8质量%的包含聚硅氧烷链段(a1)和乙烯基聚合物链段(a2)的复合树脂(A3)的溶液1000g。

[0187] (合成例4)

[0188] 向与合成例1同样的反应容器中投入PTMS 191g,升温至120℃。接着,以4小时将包含MMA 169g、MPTS 11g、TBPEH 18g的混合物滴加至前述反应容器中。之后,在相同温度下搅拌16小时,从而制备具有三甲氧基甲硅烷基的乙烯基聚合物(a2-1-4)。

[0189] 接着,将前述反应容器的温度调整至80℃,添加MTMS 454g、DMDMS116g。之后,以5分钟滴加“A-3”8.4g和去离子水134g的混合物,在相同温度下搅拌2小时,从而使其发生水解缩合反应,得到反应产物。将反应产物用¹H-NMR进行分析,结果前述乙烯基聚合物(a2-1-4)所具有的三甲氧基甲硅烷基几乎100%发生水解。

[0190] 之后,将前述反应产物在10~300mmHg的减压下、在40~60℃的条件下蒸馏2小时,从而去除生成的甲醇和水,接着,添加BuAc 400g,从而得到不挥发成分为60.1%的包含不具有聚合性双键的聚硅氧烷链段(a1)和乙烯基聚合物链段(a2)的复合树脂(A4)的溶液

1000g。

[0191] [表1]

复合树脂			合成例 1	合成例 2
复合树脂			A 1	A 2
构成聚硅氧烷链段的 硅烷化合物	PTMS	g	191	250
	MTMS		131	172
	DMDMS		116	151
	APTS		226	113
构成聚合物链段的 乙烯基单体	MMA		169	169
	MPTS		11	11
引发剂	TBPEH		18	18
溶剂	BuAc			400
聚硅氧烷链段/聚合物链段 (质量比)			70/30	70/30
不挥发成分(%)			99.4	60.0

[0193] [表2]

复合树脂			合成例 3
复合树脂			A 3
构成聚硅氧烷链段的 硅烷化合物	PTMS	g	164
	MTMS		113
	DMDMS		99
	APTS		194
构成聚合物链段的 乙烯基单体	MMA		226
	MPTS		14
引发剂	TBPEH		24
溶剂	BuAc		400
聚硅氧烷链段/聚合物链段 (质量比)			60/40
不挥发成分(%)			59.8

[0195] [表3]

			合成例4
	复合树脂		A 4
[0196]	构成聚硅氧烷链段的 硅烷化合物	PTMS	191
		MTMS	454
		DMDMS	116
	构成聚合物链段的 乙烯基单体	MMA	169
		MPTS	11
	引发剂	TBPEH	18
	溶剂	BuAc	400
	聚硅氧烷链段/聚合物链段 (质量比)		
不挥发成分(%)			60.1

[0197] 表1~表3的脚注如以下所述。

[0198] “PTMS”: 苯基三甲氧基硅烷

[0199] “MTMS”: 甲基三甲氧基硅烷

[0200] “DMDMS”: 二甲基二甲氧基硅烷

[0201] “APTS”: 3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷

[0202] “MPTS”: 3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷

[0203] “MMA”: 甲基丙烯酸甲酯

[0204] “TBPEH”: 叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯

[0205] “BuAc”: 乙酸丁酯

[0206] (实施例1-1) 复合树脂的烧结和硬币型电池单元的制作

[0207] 将复合树脂(A1) 25份在氮气气氛的烧结炉中、于1000℃烧结1小时得到烧结物。所得烧结物的拉曼测定(RENISHAW制显微拉曼分光计)的结果为,由于在1593 cm^{-1} 和1335 cm^{-1} 观测到峰,所以确认到含有碳。

[0208] 加入所得烧结物1份、市售石墨9份、羧甲基纤维素(日本制纸制)少量以及水12.5份,用自转公转混合机混合。加入市售SBR粘结剂树脂少量,再次用自转公转混合机混合,制作浆料。用涂抹器(3MIL)将所得浆料涂覆于铜箔上并干燥,得到负极。以直径14mm冲裁成圆形,进行加压(加压油压10MPa)制成评价用电池单元(B1-1)。

[0209] 评价用硬币型电池单元使用CR2032型硬币型电池单元。使上述负极和金属锂介由25 μm 的聚丙烯制隔膜对置,注入电解液(Kishida Chemical Co.,Ltd.、1mol/L LiPF₆、碳酸二乙酯:碳酸亚乙酯=1:1(容积比))从而制作。

[0210] 接着,在室温25℃下进行充放电试验。以0.1C的恒定电流放电至0V后,以0V的恒定电压进行直至电流值20 μA 。另外,充电以0.1C的恒定电流进行直至1.2V。

[0211] (实施例1-2)

[0212] 溶剂蒸馏去除后使用复合树脂(A2)代替复合树脂(A1),除此之外,与实施例1-1同样地进行复合树脂的烧结和评价用电池单元(B1-2)的制作。

[0213] 以下,同样地,进行实施例1-3的制作(使用复合树脂(A3),制作评价用电池单元(B1-3))、实施例1-4的制作(使用复合树脂(A4),制作评价用电池单元(B1-4))。

[0214] (比较例1)

[0215] 使用石墨代替复合树脂(A1),除此之外,与实施例1-1同样地制作评价用电池单元(C1),将其结果示于表4。

[0216] [表4]

[0217]

	评价用电池单元	放电容量 (mAh/g)
实施例1-1	B1-1	769
实施例1-2	B1-2	760
实施例1-3	B1-3	759
实施例1-4	B1-4	730
比较例1	C1	372

[0218] (实施例1-5)

[0219] 与实施例1-1同样地将复合树脂(A1)在氮气气氛的烧结炉中、于1000℃烧结1小时,得到烧结物。接着,使用锆制珠,对烧结物进行2小时的珠磨机粉碎。所得粉碎物的平均粒径为2 μ m(D50、株式会社堀场制作所激光散射式粒度分布计L910)。使用比表面积测定装置(株式会社岛津制作所制、Tristar3000)测定BET比表面积,结果为3m²/g。加入所得粉末8份、乙炔黑1份、羧甲基纤维素(日本制纸制)少量以及水15份,用自转公转混合机混合。加入市售SBR粘结剂树脂少量,再次用自转公转混合机混合,制作浆料。将所得浆料用涂抹器(3MIL)涂覆于铜箔上并干燥,得到负极。以直径14mm冲裁成圆形,进行加压(加压油压10MPa)制成评价用电池单元(B1-5)。

[0220] (实施例1-6)

[0221] 将复合树脂(A1)的烧结在1000℃下进行3小时,除此之外,与实施例1-5同样地制作评价用电池单元(B1-6)。

[0222] 所得粉碎物的平均粒径为2 μ m, BET比表面积为3m²/g。平均粒径和BET比表面积的测定方法与实施例1-5同样。将实施例1-5和实施例1-6的结果示于表5。

[0223] 在前述实施例1-1~实施例1-4中,为了得到稳定的电池特性,使用石墨9份,但在实施例1-5和实施例1-6中,不使用石墨而通过更多地使用本发明的活性物质,从而维持稳定的电池特性,同时特别是在放电容量方面得到良好的结果。

[0224] [表5]

	评价用电池单元	放电容量
[0225] 实施例1-5	B1-5	1165
实施例1-6	B1-6	1262

[0226] 《方案2-1》

[0227] (实施例2-1) 复合树脂的烧结和评价用硬币型电池单元的制作

[0228] 将市售硅粉末(关东金属、平均粒径2.9 μ m) 25份、复合树脂(A1) 25份和甲乙酮50份混合并分散,使用氮气气氛型的喷雾干燥器(大川原化工机制:CNL-3)对所得分散物进行造粒处理。喷雾干燥条件设为送液流量0.6kg/hr、喷雾气体压力0.1MPa、热风入口温度60℃。

将所得造粒物在氮气气氛的烧结炉中、于1000℃烧结1小时得到复合颗粒。用激光衍射/散射式粒度分布计(株式会社堀场制作所LA-910)测定所得复合颗粒的平均粒径,结果为32 μm (烧结前31 μm)。

[0229] 所得烧结物的拉曼测定(RENISHAW制显微拉曼分光计)的结果为,由于在1593 cm^{-1} 和1335 cm^{-1} 观测到峰,所以确认到含有碳。

[0230] 加入所得烧结物1份、市售石墨9份、羧甲基纤维素(日本制纸制)少量以及水12.5份,用自转公转混合机混合。加入市售SBR粘结剂树脂少量,再次用自转公转混合机混合,制作浆料。将所得浆料用涂抹器(3MIL)涂覆于铜箔上并干燥,得到负极。以直径14mm冲裁成圆形,进行加压(加压油压10MPa)制成评价用电池单元(B2-1)。

[0231] (实施例2-2)

[0232] 使用复合树脂(A2)代替复合树脂(A1),除此之外,与实施例2-1同样地进行复合树脂的烧结和评价用电池单元(B2-2)的制作。

[0233] (实施例2-3)

[0234] 以下,同样地进行实施例2-3的制作(使用复合树脂(A3)),制作评价用电池单元(B2-3)。

[0235] (比较例2)

[0236] 使用硅代替复合树脂(A1),除此之外,与实施例2-1同样地制作评价用电池单元(C2)。将结果示于表6。

[0237] [表6]

	评价用电池单元	放电容量 (mAh/g)	初次充放电效率 (%)	容量保持率(充电、 10个循环)(%)	
[0238]	实施例2-1	B2-1	760	81	76
	实施例2-2	B2-2	759	83	80
	实施例2-3	B2-3	730	82	79
	比较例2	C2	741	79	62

[0239] 《方案2-2》

[0240] (实施例2-4)

[0241] 将复合树脂(A1)50份和甲乙酮50份混合并分散,使用喷雾烧结装置(大川原化工机制RH2)进行碳化。喷雾热分解条件设为炉内温度890℃、喷嘴气体(氮气)压力0.1MPa。加入所得粉末8份、乙炔黑1份、羧甲基纤维素(日本制纸制)少量以及水12.5份,用自转公转混合机混合。加入市售SBR粘结剂树脂少量,再次用自转公转混合机混合,制作浆料。将所得浆料用涂抹器(3MIL)涂覆于铜箔上并干燥,得到负极。以直径14mm冲裁成圆形,进行加压(加压油压10MPa)制成评价用电池单元(B2-4)。

[0242] (实施例2-5)

[0243] 与实施例2-4同样地得到喷雾热分解物,然后在氮气气氛下、于1000℃再次烧结1小时,进行硬币型电池单元制作,得到评价用电池单元(B2-5)。

[0244] 实施例2-4和实施例2-5与前述实施例2-1~实施例2-3相比,可以大幅简化烧结工艺,可以实现每单位时间内的活性物质的生产率的飞跃性的提高。

[0245] 进而,评价用电池单元B2-4和评价用电池单元B2-5与前述实施例2-1~实施例2-3

(评价用电池单元B2-1~B2-3)同样地具有高容量、表现出良好的循环特性。

[0246] 产业上的可利用性

[0247] 将本发明的复合树脂烧结而得到的非水性二次电池负极用活性物质可以作为非水性二次电池负极利用,该负极可以优选用于非水性二次电池。