



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115699368 A

(43) 申请公布日 2023.02.03

(21) 申请号 202180037390.8

(22) 申请日 2021.05.28

(30) 优先权数据

2020-093159 2020.05.28 JP

2021-005094 2021.01.15 JP

2021-005095 2021.01.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.11.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/020497 2021.05.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/241748 JA 2021.12.02

(71) 申请人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 栗田贵行 伊藤祐司 井上浩文

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 马妮楠 曾祯

(51) Int.Cl.

H01M 4/587 (2006.01)

H01M 4/133 (2006.01)

H01M 4/134 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

C01B 32/00 (2006.01)

C01B 32/05 (2006.01)

C01B 32/354 (2006.01)

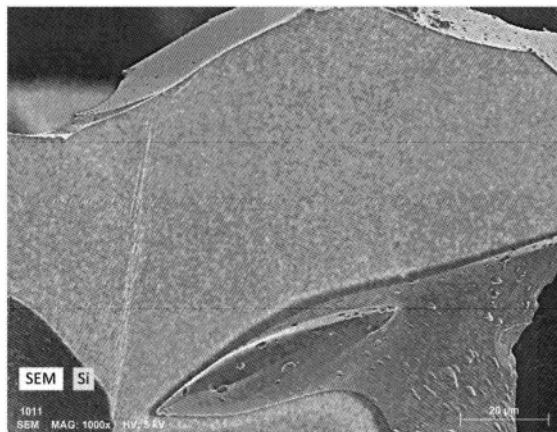
权利要求书2页 说明书22页 附图3页

(54) 发明名称

锂离子二次电池用负极材料及其用途

(57) 摘要

课题是提供能够提供高容量锂离子二次电池的锂离子二次电池用负极材料。解决手段是一种锂离子二次电池用负极材料,包含含有多孔质碳(A)和含Si化合物(B)的复合体(C),所述多孔质碳(A)在氮吸附试验中,将相对压力 $P/P_0$ 为最大值时的细孔总容积设为 $V_0$ ( $P_0$ 是饱和蒸气压),将相对压力 $P/P_0=0.1$ 时的累计细孔容积设为 $V_1$ ,并将相对压力 $P/P_0=10^{-7}$ 时的累计细孔容积设为 $V_2$ 时, $V_1/V_0>0.80$ 、且 $V_2/V_0<0.10$ ,BET比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$ 以上,并且含Si化合物(B)被包含在多孔质碳(A)的细孔内。



1. 一种锂离子二次电池用负极材料, 包含含有多孔质碳 (A) 和含Si化合物 (B) 的复合体 (C), 所述多孔质碳 (A) 和所述含Si化合物 (B) 如下所述,

所述多孔质碳 (A) 在氮吸附试验中,

将相对压力 $P/P_0$ 为最大值时的细孔总容积设为 $V_0$ , 其中 $P_0$ 是饱和蒸气压,

将相对压力 $P/P_0=0.1$ 时的累计细孔容积设为 $V_1$ ,

并将相对压力 $P/P_0=10^{-7}$ 时的累计细孔容积设为 $V_2$ 时,

$V_1/V_0 > 0.80$ 、且 $V_2/V_0 < 0.10$ ,

BET比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$ 以上,

所述含Si化合物 (B) 被包含在所述多孔质碳 (A) 的细孔内。

2. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池用负极材料,

所述多孔质碳 (A) 在氮吸附试验中,

将相对压力 $P/P_0=10^{-2}$ 时的累计细孔容积设为 $V_3$ 时, $V_3/V_0 > 0.50$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的锂离子二次电池用负极材料,

所述多孔质碳 (A) 在氮吸附试验中的细孔总容积 $V_0$ 为 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 以上且小于 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料,

所述复合体 (C) 在采用激光衍射法测定的体积基准累计粒度分布中的50%粒径即 $D_{V50}$ 为 $2.0\mu\text{m}$ 以上且 $30.0\mu\text{m}$ 以下, 10%粒径即 $D_{V10}$ 为 $1.0\mu\text{m}$ 以上, BET比表面积为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $40.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料,

所述复合体 (C) 的平均长宽比为1.00以上且2.50以下。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料,

所述含Si化合物 (B) 是选自硅单质、硅氧化物和硅碳化物中的一种以上。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料,

所述复合体 (C) 的Si含有率为15质量%以上且85质量%以下。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料,

在相对于所述多孔质碳 (A) 的细孔总容积 $V_0$ 的Si真密度为 $2.32\text{g}/\text{cm}^3$ 的情况下, 通过下式求得Si占据所述多孔质碳 (A) 的全部细孔时的Si含有率的理论值即理论Si含有率时,

所述复合体 (C) 的Si含有率相对于该理论值为15%以上且95%以下,

理论Si含有率 =  $(V_0 \text{ cm}^3/\text{g} \times 1\text{g} \times 2.32\text{g}/\text{cm}^3) /$

$((V_0 \text{ cm}^3/\text{g} \times 1\text{g} \times 2.32\text{g}/\text{cm}^3) + 1\text{g}) \times 100$

其中, 理论Si含有率的单位为%。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料,

关于采用拉曼光谱分析法测定的所述复合体 (C) 在 $470\text{cm}^{-1}$ 附近的峰强度 $I_{\text{Si}}$ 和 $1580\text{cm}^{-1}$ 附近的峰强度 $I_{\text{G}}$ ,  $I_{\text{Si}}/I_{\text{G}}$ 小于0.30。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料,

关于采用拉曼光谱分析法测定的所述复合体 (C) 在 $1580\text{cm}^{-1}$ 附近的峰强度 $I_{\text{G}}$ 和 $1350\text{cm}^{-1}$ 附近的峰强度 $I_{\text{D}}$ ,  $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 为0.50以上且小于1.50。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料,

在使用Cu-K $\alpha$ 射线的XRD谱图中, 所述复合体 (C) 的Si的111面的半峰宽为 $3.00^\circ$ 以上。

12. 根据权利要求1~11中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料，  
在所述复合体(C)的部分表面或全部表面，还存在无机粒子和聚合物，无机粒子含有选自石墨和炭黑中的一种以上，聚合物的含有率为0.1~10.0质量%。
13. 一种负极片，具有片状集电体和覆盖所述集电体的负极层，所述负极层包含粘合剂和权利要求1~12中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料。
14. 一种锂离子二次电池，具有包含权利要求13所述的负极片而构成的负极。

## 锂离子二次电池用负极材料及其用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及新型锂离子二次电池用负极材料和包含该锂离子二次电池用电极材料的负极片、以及锂离子二次电池。

### 背景技术

[0002] 作为在智能手机、平板电脑等IT设备、吸尘器、电动工具、电动自行车、无人机、汽车中使用的二次电池,需要兼具高容量和高输出的负极活性物质。作为负极活性物质,理论比容量比目前使用的石墨(理论比容量:372mAh/g)更高的硅(理论比容量:4200mAh/g)受到关注。

[0003] 但是,随着锂的电化学嵌入和脱嵌,硅(Si)的体积最大会膨胀和收缩到约3~4倍。由此,硅粒子发生自毁和/或从电极上剥离,因此,已知使用硅的锂离子二次电池的循环特性极低。为此,不是简单地由石墨替换为硅来使用,而是形成作为负极材料整体降低了膨胀和收缩的程度的结构来使用的研究目前正在活跃地进行。其中进行了许多将其与碳材料复合化的尝试。

[0004] 作为这样的锂离子二次电池用负极材料,美国专利10424786号(专利文献1)公开了一种包含多个复合粒子的粒状材料,所述复合粒子具有以下特征。

[0005] 具有(a)包含微孔和中孔的多孔质碳结构体以及(b)位于所述多孔质碳结构体的所述微孔和/或中孔内侧的多个纳米级元素状硅区域,

[0006] (i)所述微孔和中孔具有 $P_1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 这样由气体吸附所测定的合计细孔容积,其中 $P_1$ 至少为0.6且不超过2,(ii)微孔的体积分数( $\phi_a$ )基于微孔和中孔的总体积在0.5~0.9的范围内,

[0007] (iii)具有小于10nm的细孔直径的细孔的体积分数( $\phi_{10}$ )基于微孔和中孔的总体积至少为0.75,并且

[0008] (iv)所述多孔质碳结构体具有小于20 $\mu\text{m}$ 这样的 $D_{50}$ 粒径,

[0009] 所述复合粒子中,硅相对于所述多孔质碳结构体的质量比在 $[1 \times P_1 \sim 1.9 \times P_1]:1$ 的范围内。

[0010] 另外,在日本特表2018-534720(专利文献2)中,公开了一种包含多孔质碳支架和硅而形成的复合体,该复合体具有以重量计为15~85%的硅、且具有 $0.05 \sim 0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的范围的无法利用氮的容积,采用氮比重计测定时,包含具有 $1.5 \sim 2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ 的范围的粒子骨架密度的多个粒子。另外,专利文献2公开了具有40~60%的微孔、40~60%的中孔、小于1%的大孔以及0.1以上且小于 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的细孔总容积的多孔质碳支架,还公开了硅含量为25%~65%的范围的复合体。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献1:美国专利10424786号

[0013] 专利文献2:日本特表2018-534720号公报

## 发明内容

[0014] 专利文献1和2中公开的多孔质碳包含中孔,因此容易在中孔产生Si块。Si块作为锂离子二次电池的负极材料劣化严重。另外,专利文献1中公开的多孔质碳在微孔中也包含孔径非常小的细孔。Si无法进入到这样的细孔中,因此得不到高容量的负极材料。

[0015] 这样,如果多孔质碳具有许多中孔和/或非常小的细孔,则出现得不到高容量的问题,本发明要解决的课题是提供一种能够解决这些问题的新型锂离子二次电池用负极材料。

[0016] 为了解决上述课题,本发明人深入研究后,发现通过满足规定条件能够充分解决上述课题,从而完成了本发明。

[0017] 本发明的方案如下所示。

[0018] [1]一种锂离子二次电池用负极材料,包含含有多孔质碳(A)和含Si化合物(B)的复合体(C),所述多孔质碳(A)和所述含Si化合物(B)如下所述,

[0019] 所述多孔质碳(A)在氮吸附试验中,

[0020] 将相对压力 $P/P_0$ 为最大值时的细孔总容积设为 $V_0$ ( $P_0$ 是饱和蒸气压),

[0021] 将相对压力 $P/P_0=0.1$ 时的累计细孔容积设为 $V_1$ ,

[0022] 并将相对压力 $P/P_0=10^{-7}$ 时的累计细孔容积设为 $V_2$ 时,

[0023]  $V_1/V_0>0.80$ 、且 $V_2/V_0<0.10$ ,

[0024] BET比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$ 以上,

[0025] 所述含Si化合物(B)被包含在所述多孔质碳(A)的细孔内。

[0026] [2]根据[1]所述的锂离子二次电池用负极材料,

[0027] 所述多孔质碳(A)在氮吸附试验中,

[0028] 将相对压力 $P/P_0=10^{-2}$ 时的累计细孔容积设为 $V_3$ 时, $V_3/V_0>0.50$ 。

[0029] [3]根据[1]或[2]所述的锂离子二次电池用负极材料,

[0030] 所述多孔质碳(A)在氮吸附试验中的细孔总容积 $V_0$ 为 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 以上且小于 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[0031] [4]根据前项[1]~[3]中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料,

[0032] 所述复合体(C)在采用激光衍射法测定的体积基准累计粒度分布中的50%粒径( $D_{V50}$ )为 $2.0\mu\text{m}$ 以上且 $30.0\mu\text{m}$ 以下,10%粒径( $D_{V10}$ )为 $1.0\mu\text{m}$ 以上,BET比表面积为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $40.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0033] [5]根据前项[1]~[4]中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料,

[0034] 所述复合体(C)的平均长宽比为1.00以上且2.50以下。

[0035] [6]根据前项[1]~[5]中任一项所述的锂离子二次离子用负极材料,

[0036] 所述含Si化合物(B)是选自硅单质、硅氧化物和硅碳化物中的一种以上。

[0037] [7]根据前项[1]~[6]中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料,

[0038] 所述复合体(C)的Si含有率为15质量%以上且85质量%以下。

[0039] [8]根据前项[1]~[7]中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料,

[0040] 在相对于所述多孔质碳(A)的细孔总容积 $V_0$ 的Si真密度为 $2.32\text{g}/\text{cm}^3$ 的情况下,通过下式求得Si占据所述多孔质碳(A)的全部细孔时的Si含有率的理论值(理论Si含有率)时,

- [0041] 所述复合体(C)的Si含有率相对于该理论值为15%以上且95%以下,
- [0042] 理论Si含有率(%) =  $(V_0[\text{cm}^3/\text{g}] \times 1[\text{g}] \times 2.32[\text{g}/\text{cm}^3]) / ((V_0[\text{cm}^3/\text{g}] \times 1[\text{g}] \times 2.32[\text{g}/\text{cm}^3] + 1[\text{g}]) \times 100)$ 。
- [0043] [9]根据前项[1]~[8]中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料,
- [0044] 关于采用拉曼光谱分析法测定的所述复合体(C)在 $470\text{cm}^{-1}$ 附近的峰强度( $I_{\text{Si}}$ )和 $1580\text{cm}^{-1}$ 附近的峰强度( $I_G$ ), ( $I_{\text{Si}}/I_G$ ) 小于0.30。
- [0045] [10]根据前项[1]~[9]中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料,
- [0046] 关于采用拉曼光谱分析法测定的所述复合体(C)在 $1580\text{cm}^{-1}$ 附近的峰强度( $I_G$ )和 $1350\text{cm}^{-1}$ 附近的峰强度( $I_D$ ), ( $I_D/I_G$ ) 为0.50以上且小于1.50。
- [0047] [11]根据前项[1]~[10]中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料,
- [0048] 在使用Cu-K $\alpha$ 射线的XRD谱图中,所述复合体(C)的Si的111面的半峰宽为 $3.00^\circ$ 以上。
- [0049] [12]根据[1]~[11]中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料,
- [0050] 在所述复合体(C)的部分表面或全部表面,还存在无机粒子和聚合物,无机粒子含有选自石墨和炭黑中的一种以上,聚合物的含有率为0.1~10.0质量%。
- [0051] [13]一种负极片,具有片状集电体和覆盖所述集电体的负极层,所述负极层包含粘合剂和前项[1]~[12]中任一项所述的锂离子二次电池用负极材料。
- [0052] [14]一种锂离子二次电池,具有包含前项[13]所述的负极片而构成的负极。
- [0053] 根据本发明的锂离子二次电池用负极材料,Si在复合体(C)中均匀且高浓度地分布,不存在Si块,Si无法进入的细孔也少,所以能够提供高容量的锂离子二次电池。

### 附图说明

- [0054] 图1是表示实施例1的锂离子二次电池用负极材料的SEM-EDX的评价结果的图。
- [0055] 图2是表示实施例2的锂离子二次电池用负极材料的SEM-EDX的评价结果的图。
- [0056] 图3是表示比较例1的锂离子二次电池用负极材料的SEM-EDX的评价结果的图。
- [0057] 图4是表示比较例2的锂离子二次电池用负极材料的SEM-EDX的评价结果的图。
- [0058] 图5是表示实施例3和4的多孔质碳(A)的吸附等温线的图。

### 具体实施方式

- [0059] 以下,对本发明一实施方式具体说明。
- [0060] 本实施方式的锂离子二次电池用负极材料包含含有特定的多孔质碳(A)和含Si化合物(B)的复合体(C),并且含Si化合物(B)被包含在多孔质碳(A)的细孔内。
- [0061] <1>多孔质碳(A)
- [0062] 多孔质碳(A)在氮吸附试验中,
- [0063] 将相对压力 $P/P_0$ 为最大值时的细孔总容积设为 $V_0$ ( $P_0$ 是饱和蒸气压),
- [0064] 将相对压力 $P/P_0=0.1$ 时的累计细孔容积设为 $V_1$ ,
- [0065] 并将相对压力 $P/P_0=10^{-7}$ 时的累计细孔容积设为 $V_2$ 时,
- [0066]  $V_1/V_0 > 0.80$ 、且 $V_2/V_0 < 0.10$ ,
- [0067] BET比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0068] 为了调查碳质材料的细孔分布,例如采用公知方法分析基于气体吸附法的吸附等温线。本实施方式中,测定中的吸附气体是氮气。即,进行氮吸附试验。

[0069] 通过氮吸附试验得到的吸附等温线是横轴表示相对压力、且纵轴表示吸附气体的吸附量的曲线。在较低的相对压力下,吸附气体被吸附在直径较小的细孔中。在本说明书中,在 $P/P_0 \leq 0.1$ 的范围内的氮吸附体积所对应的细孔被定义为微孔,在 $0.1 < P/P_0 \leq 0.96$ 的范围内的氮吸附体积所对应的细孔被定义为中孔,在 $0.96 < P/P_0$ 的范围内的氮吸附体积所对应的细孔被定义为大孔。根据吸附等温线难以毫无疑问地确定细孔径,但根据一般定义,“中孔”是指直径为约2nm~约50nm的细孔,“微孔”是指直径小于约2nm的细孔,“大孔”是指直径大于约50nm的细孔。

[0070] 相对压力 $P/P_0$ 的最大值是在用于氮吸附试验的测定装置、条件下,能够达到的最大氮气压力与该条件下氮气的饱和蒸气压 $P_0$ 之比。相对压力 $P/P_0$ 的最大值理论上为1,但由于测定装置的限制等,有时达不到1,所以,相对压力 $P/P_0$ 的最大值为0.985以上且1以下即可。

[0071] 所述 $V_0$ 表示标准状态(0°C、1atm)下的细孔总容积[ $\text{cm}^3/\text{g}$ ],所述 $V_1$ 表示标准状态(0°C、1atm)下的微孔的体积[ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]的总和, $V_2$ 表示标准状态(0°C、1atm)下的非常小的微孔的体积[ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]。因此, $V_1/V_0$ 大于0.80意味着微孔在全部细孔中所占的比率大,同时中孔和大孔的比率小。由于中孔和大孔的比率小,使含Si化合物(B)在细孔内析出时,具有中孔和大孔大小的含Si化合物(B)形成于复合体(C)中的比例减少。即,能够减少含Si化合物(B)的块。从该观点出发, $V_1/V_0$ 优选为0.85以上,更优选为0.90以上。

[0072]  $V_2/V_0$ 小于0.10意味着含Si气体无法进入程度的非常小的微孔的存在比率小。因此,能够防止因含Si化合物(B)未析出的细孔有许多而使电池容量低的情况。再者,“非常小的微孔”是指基于Horvath-Kawazoe法(HK法)的细孔直径为0.41nm程度以下的细孔。从该观点出发, $V_2/V_0$ 优选为0.095以下,更优选为0.09以下。

[0073] 另外,本实施方式的锂离子二次电池用负极材料中,优选多孔质碳(A)在氮吸附试验中,将相对压力 $P/P_0 = 10^{-2}$ 时的累计细孔容积设为 $V_3$ 时, $V_3/V_0 > 0.50$ 。更优选 $V_3/V_0 \geq 0.60$ ,进一步优选 $V_3/V_0 \geq 0.70$ 。

[0074]  $V_3$ 是相对压力 $P/P_0$ 为 $10^{-2}$ 以下的范围内的氮吸附体积所对应的直径的细孔在标准状态(0°C、1atm)下的容积的总和[ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]。在此,认为含Si化合物(B)难以在直径小于该细孔直径的细孔中析出。 $V_3/V_0$ 在上述范围内时,复合体(C)能够以一定比例包含含Si化合物(B)不析出的细孔。由此,在锂嵌入/脱嵌时,所述Si不析出的细孔吸收因含Si化合物(B)的膨胀/收缩而引起的体积变化,所以可抑制复合体(C)整体的膨胀/收缩,进而还可抑制电极的膨胀。因此,能够提高锂离子二次电池在长期使用下的耐久性。

[0075] 另一方面,如果 $V_3/V_0$ 过大,则Si变得更难以析出。因此,优选 $V_3/V_0 < 0.90$ 。

[0076] 本实施方式中,所述多孔质碳(A)在氮吸附试验中的细孔总容积 $V_0$ 优选为 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 以上且小于 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ ,更优选为 $0.7\text{cm}^3/\text{g}$ 以上且小于 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 。通过使用 $V_0$ 在该范围内的多孔质碳(A),能够提高Si含有率,因此,能够增多锂向复合体(C)的嵌入量。再者,细孔总容积 $V_0$ 是在氮气吸附试验中在0.985以上且1.000以下的范围中得到的最大 $P/P_0$ 时吸附在多孔质碳材料上的氮气的累计体积乘以0°C、1atm且 $1\text{cm}^3$ 氮气在77K液体状态下的体积[ $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ]而算出的值。

[0077] 所述多孔质碳材料(A)的BET比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$ 以上。通过为这样的BET比表面积,能够使Si在所述多孔质碳材料(A)的内部表面和外部表面大量析出,所以能够得到作为负极材料足够高的比容量。从该观点出发,所述多孔质碳材料(A)的BET比表面积优选为 $900\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0078] BET比表面积使用根据上述吸附等温线采用BET法算出的值。再者,用于计算时的吸附等温线的数据范围依据公知方法。

[0079] 即使在得到复合体(C)之后,通过选择适当的条件,也能够使Si化合物(B)从复合体(C)的细孔内和表面溶出,使作为载体的多孔质碳(A)在与复合化前相同的杂质浓度、细孔分布和比表面积的状态下回收。由此,根据复合体(C)的状态也能够调查多孔质碳(A)的物性值。例如,能够通过氮吸附试验来调查上述 $V_0$ 、 $V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$ 和BET比表面积。

[0080] 作为上述适当条件的例子,可举出在 $50^\circ\text{C}$ 的温度下且在 $0.5\text{mol/L}$ 的KOH水溶液中将复合体(C)搅拌1~5天,隔日实施抽真空,然后过滤、洗涤并干燥。

[0081] 所述多孔质碳(A)优选在体积基准累计粒度分布中的50%粒径、 $D_{V50}$ 为 $2.0\mu\text{m}$ 以上。 $D_{V50}$ 可以采用激光衍射法测定。所述多孔质碳(A)的 $D_{V50}$ 若为 $2.0\mu\text{m}$ 以上,则碳被覆Si-C复合粒子的粉体的处理性优异,容易调制适于涂布的粘度和密度的浆料,并且形成电极时的密度容易提高。从该观点出发, $D_{V50}$ 更优选为 $3.0\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $5.0\mu\text{m}$ 以上。

[0082] 所述多孔质碳(A)的 $D_{V50}$ 若为 $30.0\mu\text{m}$ 以下,则锂在每个粒子中的扩散长度变短,因此锂离子电池的速率特性优异,而且以浆料形式涂布于集电体时不产生条纹和异常凹凸。从该观点出发, $D_{V50}$ 更优选为 $25.0\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $20.0\mu\text{m}$ 以下。

[0083] 所述多孔质碳(A)的平均长宽比优选为1.00以上且2.50以下。如果平均长宽比接近于1.00,则所述多孔质碳(A)变得更接近于球状。

[0084] 所述多孔质碳(A)的平均长宽比若为前述范围,则即使锂离子二次电池用负极材料由于Si与锂嵌入/脱嵌相伴的膨胀/收缩而发生膨胀/收缩,由于其方向是各向同性的,因此循环特性也会变好,硅源的硅烷气体容易高效地进入多孔质碳内部,并且多孔质碳(A)本身的处理性也好。

[0085] 本实施方式中,长宽比被定义为:用图像分析软件对所述多孔质碳(A)的扫描型电子显微镜(SEM)的图像进行分析,所述多孔质碳(A)的形状近似于相关系数最高的椭圆形时的长轴与短轴之比。对从SEM照片中随机选出的100个多孔质碳(A)的粒子进行这样的分析,将分别得到的长宽比的平均值定义为平均长宽比。作为图像分析软件,有例如Image J(由美国国际卫生研究所制)等。

[0086] 多孔质碳(A)的形状没有特别限制,可以采用球状、圆柱状、棱柱状、多面体状等任意形状。

[0087] <2>含Si化合物(B)

[0088] 本实施方式的锂离子二次电池用负极材料含有含Si化合物(B)。所述含Si化合物(B)只要含有硅就没有特别限制,可以是选自硅单质、硅氧化物、硅碳化物中的一种以上。优选为选自硅单质和硅氧化物中的一种以上。作为硅氧化物的例子,可举出 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ )。

[0089] 所述含Si化合物(B)含有如上所述的化合物这一点可以通过例如复合体(C)的截面的SEM-EDX测定而明确。

[0090] <3>复合体(C)

[0091] 本实施方式的锂离子二次电池用负极材料包含复合体(C)。所述复合体(C)包含所述多孔质碳(A)和所述含Si化合物(B)。所述复合体(C)采取所述含Si化合物(B)包含在所述多孔质碳(A)的规定细孔内的结构。通过采取这种结构,所述负极材料作为锂离子二次电池用负极材料可以具有优异的循环特性。

[0092] 所述含Si化合物(B)可以存在于所述复合体(C)的表面。

[0093] 若进行复合体(C)的截面的SEM-EDX测定,则能够确认Si元素是否存在于复合体(C)的细孔内、以及Si元素是否存在于复合体(C)的表面。

[0094] 所述复合体(C)的Si含有率优选为15质量%以上。通过Si含有率为15质量%以上,复合体(C)能够具有高比容量。从该观点出发,Si含有率更优选为20质量%以上,进一步优选为30质量%以上。

[0095] 比容量是活性物质交换的电量除以活性物质的质量而得到的。通常可以通过将半电池中得到的容量除以所用活性物质的质量来求得。

[0096] 所述复合体(C)的Si含有率优选为85质量%以下。通过为85质量%以下,能够通过作为载体的多孔质碳(A)充分吸收由其膨胀/收缩引起的体积变化。从该观点出发,所述Si含有率更优选为80质量%以下,进一步优选为75质量%以下。

[0097] 在本说明书中,“Si含有率”是将所述复合体(C)的质量中所占的硅元素的质量用百分率表示。所述复合体(C)中的Si含有率可以通过使用基本参数法(FP法)等的荧光X射线分析来测定所述复合体(C)。

[0098] 每1g所述多孔质碳(A)的细孔容积的总和和使用细孔总容积 $V_0$ 表示为 $V_0 \text{ cm}^3$ 。在其全部被Si占据时, $V_0 \text{ cm}^3$ 量的质量的Si被包含在复合体(C)中。该情况下,相对于1g多孔质碳(A)的理论性Si的最大担载量在Si的真密度为 $2.32 \text{ g/cm}^3$ 时为 $V_0 \times 1 \times 2.32 \text{ g}$ 。

[0099] 因此,如果将此时的Si含有率称为“理论Si含有率”,则

[0100] 理论Si含有率(%) =  $(V_0[\text{cm}^3/\text{g}] \times 1[\text{g}] \times 2.32[\text{g}/\text{cm}^3]) / ((V_0[\text{cm}^3/\text{g}] \times 1[\text{g}] \times 2.32[\text{g}/\text{cm}^3]) + 1[\text{g}]) \times 100$ 。

[0101] 本实施方式的复合体(C)的Si含有率相对于该理论值优选为15%以上且95%以下。通过所述Si含有率相对于所述理论值为这样范围的值,所述复合体(C)具有足够的比容量,并且具有用于吸收Si的膨胀/收缩的空隙,因此,循环特性优异。

[0102] Si在采用拉曼光谱分析法测定的拉曼光谱中,由其引起的峰存在于 $460 \sim 490 \text{ cm}^{-1}$ 。本说明书中,将该峰的强度记为 $I_{\text{Si}}$ 。优选在 $460 \sim 490 \text{ cm}^{-1}$ 存在峰,更优选在 $510 \sim 530 \text{ cm}^{-1}$ 不存在峰。将 $1350 \text{ cm}^{-1}$ 附近的峰强度设为 $I_{\text{D}}$ ,并将 $1590 \text{ cm}^{-1}$ 附近的峰强度设为 $I_{\text{G}}$ 。峰强度是校正基线后从基线到峰顶点的高度。 $1350 \text{ cm}^{-1}$ 附近的峰和 $1590 \text{ cm}^{-1}$ 附近的峰来源于碳。

[0103] 本实施方式的所述复合体(C)优选峰强度( $I_{\text{Si}}$ )与峰强度( $I_{\text{G}}$ )之比( $I_{\text{Si}}/I_{\text{G}}$ )小于0.30。在拉曼光谱中出现Si峰表示Si沉积在复合体(C)的表面附近,若所述( $I_{\text{Si}}/I_{\text{G}}$ )小于0.30,则Si主要沉积在多孔质碳(A)的细孔内部,基本上没有多孔质碳(A)的粒子表面析出,这在Si与电解液直接接触方面、多孔质碳(A)吸收Si的膨胀/收缩方面,使得循环特性提高。从同样的观点出发, $I_{\text{Si}}/I_{\text{G}}$ 更优选为0.25以下,进一步优选为0.20以下。

[0104] 本实施方式的复合体(C)中,体积基准的累计粒度分布中的50%粒径 $D_{\text{V50}}$ 优选为 $2.0 \mu\text{m}$ 以上。若为 $2.0 \mu\text{m}$ 以上,则粉体的处理性优异,容易调制适于涂布的粘度和密度的浆料,并且形成电极时的密度容易提高。从该观点出发, $D_{\text{V50}}$ 更优选为 $3.0 \mu\text{m}$ ,进一步优选为 $4.0$

$\mu\text{m}$ 以上。

[0105] 本实施方式的复合体(C)的 $D_{V50}$ 优选为 $30.0\mu\text{m}$ 以下。若为 $30.0\mu\text{m}$ 以下,则锂在每个粒子中的扩散长度变短,因此锂离子电池的速率特性优异,而且以浆料形式涂布于集电体时不产生条纹和异常凹凸。从该观点出发, $D_{V50}$ 更优选为 $27.5\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $25.0\mu\text{m}$ 以下。

[0106] 本实施方式的复合体(C)的 $D_{V10}$ 优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $1.5\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $2.0\mu\text{m}$ 以上。若为 $1.0\mu\text{m}$ 以上,则不易发生复合体(C)的凝聚,以浆料形式涂布于集电体时不产生条纹和异常凹凸。

[0107]  $D_{V50}$ 、 $D_{V10}$ 表示采用激光衍射法得到的体积基准累计粒度分布中的50%粒径( $D_{V50}$ )和10%粒径( $D_{V10}$ )。

[0108] 本实施方式的复合体(C)的BET比表面积优选为 $40.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。若为 $40.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,则不易发生作为副反应的电解液的分解反应,能够提高库仑效率。从该观点出发,BET比表面积更优选为 $35.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,进一步优选为 $30.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0109] BET比表面积优选为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上。若为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上,则锂的嵌入/嵌脱变容易,能够提高循环特性。从该观点出发,BET比表面积更优选为 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进一步优选为 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上。BET比表面积的测定方法可以采用实施例中记载的方法进行。

[0110] 本实施方式的复合体(C)的平均长宽比优选为1.00以上且2.50以下。

[0111] 复合体(C)的平均长宽比若为前述范围,则即使锂离子二次电池用负极材料由于Si与锂嵌入/脱嵌相伴的膨胀/收缩而发生膨胀/收缩,由于其方向是各向同性的,因此循环特性也会变好,硅源的硅烷气体容易高效地进入多孔质碳内部,并且复合体(C)本身的处理性也好。

[0112] 在本说明书中,长宽比被定义为:用图像分析软件对所述复合体(C)的扫描型电子显微镜(SEM)的图像进行分析,所述复合体(C)的形状近似于相关系数最高的椭圆形时的长轴与短轴之比。对从SEM照片中随机选出的100个复合体(C)的粒子进行这样的分析,将分别得到的长宽比的平均值定义为平均长宽比。作为图像分析软件,有例如Image J(由美国国际卫生研究所制)等。

[0113] 本实施方式的复合体(C)在拉曼光谱中的 $1350\text{cm}^{-1}$ 附近的峰强度( $I_D$ )与 $1580\text{cm}^{-1}$ 附近的峰强度( $I_G$ )之比即R值( $I_D/I_G$ )优选为0.50以上。如果R值为0.50以上,则反应电阻充分低,所以使得电池的库仑效率提高。从该观点出发,R值更优选为0.60以上,进一步优选为0.70以上。

[0114] 优选R值小于1.50。R值小于1.50意味着复合体(C)表面的缺陷少,副反应减少,因此初次库仑效率提高。从该观点出发,R值更优选为1.40以下,进一步优选为1.30以下。

[0115] 本实施方式的复合体(C)中,在使用Cu-K $\alpha$ 射线的粉末XRD测定得到的XRD图案中,Si的111面的半峰宽优选为 $3.00^\circ$ 以上。如果所述半峰宽为 $3.00^\circ$ 以上,则微晶尺寸小,非晶性变高,能够抑制与充放电相伴的Si粒子开裂,因此能够使循环特性良好。从该观点出发,Si的111面的半峰宽更优选为 $3.50^\circ$ 以上,进一步优选为 $4.00^\circ$ 以上。

[0116] 本实施方式的复合体(C)在利用Cu-K $\alpha$ 射线的粉末XRD测定得到的XRD图案中,(SiC的111面的峰强度)/(Si的111面的峰强度)优选为0.01以下。由此,复合体(C)中不含有SiC(碳化硅)、或者SiC的含量极低,因此,Si作为电池活性物质的利用率提高,能够提高初次放

电容量。再者,所述(SiC的111面的峰强度)/(Si的111面的峰强度)也记为 $I_{\text{SiC111}}/I_{\text{Si111}}$ 。 $I_{\text{SiC111}}/I_{\text{Si111}}$ 的下限是0。即,更优选观察不到SiC的峰。在此,术语“峰强度”是指基线校正后从基线到峰顶的高度。

[0117] <4>复合体(C)的制造方法

[0118] 本实施方式的复合体(C)例如可以通过下述工序(1)和(2)来制造。

[0119] 工序(1):准备多孔质碳(A)的工序,

[0120] 在氮吸附试验中,

[0121] 将相对压力 $P/P_0$ 为最大值时的细孔总容积设为 $V_0$ ,

[0122] 将相对压力 $P/P_0=0.1$ 时的累计细孔容积设为 $V_1$ ,

[0123] 并将相对压力 $P/P_0=10^{-7}$ 时的累计细孔容积设为 $V_2$ 时,

[0124]  $V_1/V_0>0.80$ 、且 $V_2/V_0<0.10$ ,

[0125] BET比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0126] 工序(2):得到复合体(C)的工序,

[0127] 使硅烷气体等含Si气体作用于加热后的所述多孔质碳,使含Si化合物(B)在多孔质碳的表面和细孔内析出,得到包含多孔质碳和Si的复合体(C)。

[0128] (工序(1))

[0129] 上述多孔质碳(A)的制造方法中,例如可举出在调查 $V_0$ 、 $V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$ 、BET比表面积的变化时,调整将树脂和有机物热分解的条件,以及对炭黑等碳质材料实施氧化处理、活化处理等而进行调制以使其具备所述特性。作为碳前体,可以自由地使用专利文献2中举出的物质,优选酚醛树脂、间苯二酚和甲醛的共聚物。在碳化之前,可以将所述树脂在 $150\sim 300^\circ\text{C}$ 下热处理 $1\sim 6$ 小时使其固化。另外,固化后可以将树脂破碎而形成 $0.5\sim 5.0\text{mm}$ 左右的粒径。

[0130] 优选地,可以通过将上述树脂在 $400\sim 1100^\circ\text{C}$ 的温度下并在惰性气氛中保持 $1\sim 20$ 小时而碳化来制造。

[0131] 活化处理在对得到的碳化物进行氮吸附试验,细孔分布和/或BET比表面积的值不是理想值的情况下,根据需要进行。在惰性气氛中将所述碳化物升温成为 $800\sim 1100^\circ\text{C}$ ,然后切换为 $\text{CO}_2$ 气体,在该温度下保持 $1\sim 20$ 小时。通过该处理,碳化物中的细孔进一步发展。

[0132] 为了调查得到的活化物的细孔分布和BET比表面积并对其进行调整,可以进一步在Ar等惰性气体中进行热处理。温度为 $1000\sim 2000^\circ\text{C}$ ,保持 $1\sim 20$ 小时。通过该处理,细孔变小,得到具有所希望的 $V_0$ 、 $V_1$ 、 $V_2$ 、 $V_3$ 和BET比表面积的多孔质碳(A)。

[0133] 或者,可以购买具有所需物性值的市售活性炭。

[0134] (工序(2))

[0135] 工序(2)是CVD工序,使含Si气体、优选使硅烷气体作用于加热后的多孔质碳(A),在所述多孔质碳(A)的表面和细孔内发生所述含Si气体的热分解,由此使含Si化合物(B)在所述多孔质碳(A)的表面和细孔内析出,得到所述复合体(C)。

[0136] 例如,在将多孔质碳置于CVD装置的腔室内,使硅烷气体作用于加热后的多孔质碳时,硅烷进入多孔质碳的细孔内部,其进一步热分解,由此能够使Si在多孔质碳的细孔内析出。作为用于实现该方法的方法,例如可以使用专利文献1所示的装置和方法。

[0137] 硅烷的分解也在多孔质碳(A)的表面发生,Si析出。一般而言,多孔质碳(A)的细孔

的表面积远大于外部的面积,因此在多孔质碳(A)的细孔内析出的Si压倒性地多,但在提高了Si担载量时、和/或在更高温度下处理时,在多孔质碳(A)表面的析出变得显著。

[0138] 作为使用的含Si气体,在上述列举的硅烷以外,例如可举出乙硅烷、丙硅烷等。另外,含Si气体中可以包含其他气体,例如作为载气,可以混氮气、氩气、氦气、氢气这样的气体。对于气体组成比、气体流量、温度程序、固定床/流化床的选定这样的CVD的各种条件,可观察生成物的性质适当调整。

[0139] 在使用硅烷气体的情况下,处理温度为360~450℃,更优选为370~420℃,进一步优选在380~400℃进行处理。通过设为该温度范围,Si能够高效地在多孔质碳(A)的细孔内析出,能够得到复合体(C)。

[0140] 另外,使含Si化合物(B)在多孔质碳的细孔内析出,得到复合体(C)后,可以使其与含氧的惰性气体气氛接触,将含Si化合物(B)的表面氧化。特别是纯Si的活性高,因此可以通过将表面氧化来抑制复合体(C)的急剧变质。这样的含Si化合物(B)的表面氧化所需的氧量,优选相对于复合体(C)中的1摩尔Si为0.01~0.18摩尔左右。

[0141] 在上述Si析出后或氧化后,可以在复合体(C)粒子表面另行形成被覆层。具体而言,可举出碳被覆、无机氧化物被覆和聚合物被覆。作为碳被覆的方法,可举出化学气相沉积法(CVD:Chemical Vapor Deposition)和物理气相沉积法(PVD:Physical Vapor Deposition)等。作为无机氧化物被覆的方法,可举出CVD、PVD、原子层沉积法(ALD:Atomic Layer Deposition)和湿式法等。湿式法包括使用将无机氧化物的前体(金属的羧酸盐或醇盐)溶解或分散在溶剂中而得到的液体被覆到复合碳粒子上,并通过热处理等除去溶剂的方法。作为聚合物被覆的种类,可以采用以聚合物溶液进行被覆的方法,用含有单体的聚合物前体涂布并施加温度、光等的作用而使其聚合物化的方法,以及它们的组合。

[0142] 无机氧化物优选从Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Y、Zr、Mo、Nb、La、Ce、Ta、W的氧化物和含Li氧化物中选出的1种以上。

[0143] 被覆层可以是单独的,也可以是多种的组合。

[0144] 为了避免复合体(C)粒子中的硅与碳反应生成碳化硅,优选在被覆时提高温度的情况下在低于800℃的温度下处理。

[0145] 设在复合体(C)粒子表面的被覆层可以通过分析粒子表面来调查。例如可举出SEM-EDS、俄歇电子能谱法、X射线光电子能谱法(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)、微红外能谱法、显微拉曼能谱法等。

[0146] 作为被覆的效果,例如可举出以下所示,(1)抑制所述复合体(C)内部的含Si化合物(B)的经时氧化,(2)增大锂离子二次电池的初次库仑效率,(3)改善该电池的循环特性。

[0147] (1)抑制所述复合体(C)内部的含Si成分的经时氧化

[0148] 将所述复合体(C)暴露在空气或含氧气氛中时,含Si化合物(B)会随着时间经过而氧化。通过在所述复合体(C)表面存在所述被覆层,能够抑制空气和含氧气体侵入所述复合体(C)内部。

[0149] (2)增大锂离子二次电池的初次库仑效率

[0150] 在锂离子电池内部,锂离子首先嵌入所述复合体(C)内部,然后在所述复合体(C)表面或者锂离子向所述复合体(C)的侵入口,形成电解液分解物被膜(SEI<Solid Electrolyte Interface>被膜)时,存在无法从所述复合体(C)中的封闭了的细孔中脱嵌的

锂离子,因此,初次库仑效率降低。在第2次以后的锂离子嵌入时存在SEI膜,所以被所述复合体(C)捕获的锂离子比率大大降低。在此,如果在所述复合体(C)表面存在被覆层,则可防止锂离子嵌入到容易被SEI膜封闭的细孔中,由此,初次库仑效率增大。

[0151] (3)改善锂离子二次电池的循环特性

[0152] 认为在锂离子电池中反复充放电时,所述复合体(C)中的含Si化合物(B)与作为电解液成分元素的氟发生反应,以硅氟化物形式溶出。如果含Si化合物(B)溶出,则所述复合体(C)的比容量会降低。如果在所述复合体(C)表面存在被覆层,则含Si化合物(B)的溶出得到抑制,因此可抑制复合体(C)的容量降低,可改善循环特性。

[0153] <5>聚合物被覆复合体

[0154] 本实施方式中,无机粒子和聚合物可以存在于所述复合体(C)的至少部分表面。本说明书中有时将这种复合体(C)称为“聚合物被覆复合体”。

[0155] <5-1>无机粒子

[0156] 作为无机粒子,例如可举出氧化钛、氧化铌、氧化钽、氧化铝等金属氧化物、钛酸锂等含锂氧化物、石墨、硬碳、软碳、炭黑等以碳为主成分的导电性粒子。它们可以选择使用2种以上。从提高循环特性的观点出发,无机粒子可以存在于复合体(C)表面,在通过扫描型电子显微镜(SEM)观察其有没有存在时,可以利用突起状物的附着来确认。无机粒子的含有率优选为复合体(C)整体的1.0~10.0质量%,更优选为2.0~9.0质量%,进一步优选为3~8.0质量%。

[0157] 无机粒子的粒径优选小于聚合物被覆复合体粒子的粒径,更优选为1/2以下。因为无机粒子容易存在于复合体(C)的表面。

[0158] 作为无机粒子,更优选以碳为主成分的导电性粒子,能够提高复合体(C)的导电性。

[0159] 导电性粒子的种类没有特别限制。例如优选从粒状石墨和炭黑中选出的至少一种,从提高循环特性的观点出发,优选粒状石墨。作为粒状石墨,可举出人造石墨、天然石墨、MC(中间相碳)等粒子。作为炭黑,可举出乙炔黑、科琴黑、热裂法炭黑、炉法炭黑等,从导电性的观点出发,优选乙炔黑。

[0160] 从同时提高初始充电比容量和库仑效率的观点出发,粒状石墨优选结晶性高。具体而言,粒状石墨基于学振法测定得到的平均晶面间距( $d_{002}$ )的值优选为0.335nm~0.347nm,更优选为0.335nm~0.345nm,进一步优选为0.335nm~0.340nm,特别优选为0.335nm~0.337nm。粒状石墨的平均晶面间距为0.347nm以下时,粒状石墨的结晶性高,存在电池容量和充放电效率同时提高的倾向。另一方面,石墨晶体的理论值为0.335nm,所以在粒状石墨的平均晶面间距接近该值时,存在电池容量和充放电效率同时提高的倾向。

[0161] 粒状石墨的形状没有特别限制,可以是扁平状石墨,也可以是球状石墨。从提高循环特性的观点出发,优选扁平状石墨。

[0162] 在本公开中,扁平状石墨是指长宽比不为1的、即存在短径和长径的石墨。作为扁平状石墨,可举出具有鳞状、鳞片状、块状等形状的石墨。

[0163] 导电性粒子的平均长宽比没有特别限制,从容易确保导电性粒子间的导通并提高循环特性的观点出发,平均长宽比优选为3.3以上,更优选为5.0以上。导电性粒子的平均长宽比优选为1000以下,更优选为100以下。

[0164] 导电性粒子的平均长宽比的定义与针对复合体(C)的相同。

[0165] 导电性粒子可以是一次粒子(单个粒子),也可以是由多个一次粒子形成的二次粒子(造粒粒子)。另外,扁平状石墨可以是多孔质石墨粒子。

[0166] <5-2>聚合物

[0167] 认为通过包含聚合物,复合体(C)的比表面积降低,可抑制与电解液的反应,因此,充放电后的恢复率提高。

[0168] 聚合物的含有率在复合体(C)整体中优选为0.1~10.0质量%。如果在上述范围内,则有在抑制导电性下降的同时充分获得提高充放电后的恢复率的效果。复合体(C)中的聚合物的含有率优选为0.2~7质量%,更优选为0.2~5.0质量%。

[0169] 复合体(C)的聚合物含量例如可以通过将充分干燥后的聚合物被覆复合体加热到聚合物分解的温度以上且低于复合体(C)和无机粒子分解温度的温度(例如300℃),测定聚合物分解后的复合体(C)的质量来确认。具体而言,在将加热前的复合体(C)的质量设为Ag、并将加热后的复合体(C)的质量设为Bg的情况下,(A-B)为聚合物的含量。含有率可以利用 $[(A-B)/A] \times 100$ 算出。

[0170] 上述测定也可以使用热重分析(TG:Thermogravimetry)来实施。由于测定所需的样品量少且能够以高精度测定,所以优选。

[0171] 聚合物的种类没有特别限制。例如,可举出选自由多糖、纤维素衍生物、动物性水溶性聚合物、木质素衍生物和水溶性合成聚合物中的至少一种。

[0172] 具体而言,作为多糖,可举出醋酸淀粉、磷酸淀粉、羧甲基淀粉、羟乙基淀粉等羟烷基淀粉等淀粉的衍生物、糊精、糊精衍生物、环糊精、海藻酸、精氨酸衍生物、海藻酸钠、琼脂糖、卡拉胶、木葡聚糖、糖原、罗望子胶、普鲁兰多糖、果胶等。

[0173] 作为纤维素衍生物,可举出羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素等。

[0174] 作为动物性水溶性聚合物,可举出酪蛋白、明胶等。

[0175] 作为水溶性合成聚合物,可举出水溶性丙烯酸聚合物、水溶性环氧聚合物、水溶性聚酯、水溶性聚酰胺、水溶性聚醚等,更具体而言,可举出聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯基磺酸、聚乙烯基磺酸盐、聚4-乙烯基苯酚、聚4-乙烯基苯酚盐、聚苯乙烯磺酸、聚苯乙烯磺酸盐、聚苯胺磺酸、聚丙烯酰胺、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇等。聚合物可以在金属盐、亚烷基二醇酯等状态下使用。

[0176] 本实施方式中,聚合物优选作为第一成分包含选自多糖、纤维素衍生物、明胶、酪蛋白和水溶性聚醚类中的1种以上,且作为第二成分包含选自单糖、二糖、寡糖、氨基酸、没食子酸、单宁、糖精、糖精的盐和丁二醇中的1种以上。在本实施方式中,多糖是指具有10个以上单糖分子结合而成的结构的化合物,寡糖是指具有3~10个单糖分子结合而成的结构的化合物。

[0177] 具体而言,作为多糖,可举出前述多糖。

[0178] 具体而言,作为纤维素衍生物,可举出前述纤维素衍生物。

[0179] 具体而言,作为水溶性聚醚,可举出聚乙二醇等聚亚烷基二醇类。

[0180] 具体而言,作为单糖可以举出阿拉伯糖、葡萄糖、甘露糖、半乳糖等。

[0181] 具体而言,作为二糖可以举出蔗糖、麦芽糖、乳糖、纤维二糖、海藻糖等。

[0182] 具体而言,作为寡糖可以举出棉子糖、水苏糖、麦芽三糖等。

[0183] 具体而言,作为氨基酸,可以举出甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、丝氨酸、苏氨酸、半胱氨酸、胱氨酸、蛋氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、赖氨酸、精氨酸、苯丙氨酸、酪氨酸、组氨酸、色氨酸、羟脯氨酸、甘氨酸酰胺等。

[0184] 具体而言,作为单宁可以举出茶儿茶素和柿儿茶素等。

[0185] 第一成分优选含有多糖中的至少一种,更优选含有选自淀粉、糊精和普鲁兰多糖中的至少一种。认为第一成分通过以覆盖复合体(C)的部分或全部表面的方式存在,来使其比表面积降低。其结果,复合体(C)与电解液的反应得到抑制,能够提高循环性能。

[0186] 第二成分优选含有选自二糖和单糖中的至少一种,更优选含有选自麦芽糖、乳糖、海藻糖和葡萄糖中的至少一种。认为第二成分进入到第一成分中,抑制由第一成分形成的沉淀膜在水或电解液中的溶解性。通过并用第二成分,能够在复合碳粒子的表面牢固地被覆,并且能够提高无机粒子的结合力。因此,能够提高循环性能。

[0187] 在同一观点上,聚合物包含第一成分和第二成分的情况下,其质量比(第一成分:第二成分)优选为1:1~25:1,更优选为3:1~20:1,进一步优选为5:1~15:1。

[0188] 使聚合物存在于复合体(C)的部分或全部表面的方法没有特别限制。例如,可以通过在溶解或分散有聚合物的液体中分散无机粒子,加入复合体(C),根据需要进行搅拌,由此使聚合物附着于复合体(C)。然后,可以通过从液体中取出附着有聚合物的复合体(C),根据需要进行干燥,由此得到表面附着有聚合物的复合体(C)。

[0189] 搅拌时的溶液温度没有特别限制,例如可以选自5~95℃。在对溶液加热的情况下,溶液中使用的溶剂被蒸馏,由此溶液浓度可能发生变化。为避免这种情况,需要在密闭体系的容器内调制所述溶液或使溶剂回流。如果能够使聚合物均匀地存在于复合碳粒子的部分或全部表面,则可以在蒸馏掉溶剂的同时进行处理。只要不损害复合碳粒子的性能,搅拌气氛就没有特别限制。

[0190] 干燥时的温度只要不会使聚合物分解蒸馏掉就没有特别限制,例如可以选自50~200℃。可以在惰性气氛下或真空下实施干燥。

[0191] 溶液中的聚合物的含有率没有特别限制,例如可以从0.1~20质量%中选择。

[0192] 用于溶液的溶剂只要是能够溶解和分散聚合物和聚合物前体的溶剂就可以使用。例如,可举出将水、乙腈、甲醇、乙醇、2-丙醇等醇类、丙酮、甲乙酮等酮类、乙酸乙酯、乙酸正丁酯等酯类等作为溶剂使用,也可以将2种以上混合使用。另外,根据需要,可以加入酸或碱来调整溶液的pH值。酸和碱可以选择使用公知产品。

[0193] <6>锂离子二次电池用负极材料

[0194] 本发明一实施方式的锂离子二次电池用负极材料包含所述复合体(C)。另外,本实施方式的锂离子二次电池用负极材料也可以包含所述复合体(C)以外的成分。例如,可举出覆盖复合体(C)的碳质层或金属氧化物层。

[0195] 作为本实施方式的锂离子二次电池用负极材料,可以单独使用本实施方式的复合体(C),也可以一并使用其他负极材料。一并使用其他负极材料的情况下,通常将复合体(C)与其他负极材料混合使用。作为其他负极材料,例如可举出一般被用作锂离子二次电池的负极材料。例如可举出石墨、硬碳、钛酸锂( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )、硅和锡等的合金系活性物质以及其复合材料等。这些负极材料通常使用粒状材料。作为复合体(C)以外的负极材料,可以使用

一种,也可以使用两种以上。其中,特别优选使用石墨和硬碳。在本说明书中,“负极材料”是指负极活性物质或负极活性物质与其他材料的复合物。

[0196] <7>负极层、负极片、负极

[0197] 本发明一实施方式的负极层含有上述<5>所述的锂离子二次电池用负极材料和粘合剂。在负极层中,所述复合体(C)作为负极材料发挥作用。特别是本实施方式的负极层可以优选用作锂离子二次电池的负极层。

[0198] 负极层的制造方法例如可以采用如下所示的公知方法。使用负极材料、粘合剂和溶剂调制负极合剂层形成用浆料。将浆料涂布在铜箔等片状集电体上并干燥。对其进一步真空干燥后进行辊压。辊压时的压力通常为100~500MPa。由此得到的制品具有片状集电体和覆盖所述集电体的负极层,在本说明书中称为负极片。

[0199] 本实施方式的负极片包含负极层和片状集电体。然后裁切或冲压成必要的形状和大小。

[0200] 在本说明书中,将调整为装入锂离子二次电池中的大小和形状并进一步根据需要在集电体安装有集电极耳的状态下的负极片称为负极。

[0201] 作为粘合剂,只要是在锂离子二次电池的负极层中一般使用的粘合剂就可以自由选择使用。例如,可举出聚乙烯、聚丙烯、乙丙三元聚合物、丁二烯橡胶、丁苯橡胶(SBR)、丁基橡胶、丙烯酸橡胶、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚环氧乙烷、聚表氯醇、聚磷腈、聚丙烯腈、羧甲基纤维素(CMC)及其盐、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺等。粘合剂可以单独使用一种,也可以使用两种以上。相对于100质量份负极材料,粘合剂的量优选为0.5~30质量份。

[0202] 作为调制电极涂布用浆料时的溶剂没有特别限制,例如可举出N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、异丙醇(IPA)、四氢呋喃(THF)、水等。在使用水作为溶剂的粘合剂的情况下,还优选并用增稠剂。可以调整溶剂量以使得浆料达到容易涂布到集电体上的粘度。

[0203] 本发明中,根据需要可以在负极层中包含导电助剂。

[0204] 导电助剂只要能够发挥对电极赋予电子传导性和尺寸稳定性(吸收与锂的嵌入/脱嵌相伴的体积变化的作用)的效果就没有特别限定。通常,可使用由导电性碳材料构成的材料,例如可举出碳纳米管、碳纳米纤维、气相法碳纤维(例如“VGCF(注册商标)-H”昭和电工株式会社制)、炭黑(例如“Denka Black(注册商标)”デンカ株式会社制、“SUPER C65”イメリス・グラファイト&カーボン公司制、“SUPER C45”イメリス・グラファイト&カーボン公司制、石墨(例如“KS6L”イメリス・グラファイト&カーボン公司制、“SFG6L”イメリス・グラファイト&カーボン公司制)等。它们可以混合使用2种以上。相对于100质量份负极材料,导电助剂的量优选为1~30质量份。

[0205] 本实施方式中,优选包含碳纳米管、碳纳米纤维、气相法碳纤维,这些导电助剂的纤维长度优选为复合粒子的 $D_{v50}$ 的1/2长度以上。如果为该长度,则这些导电助剂在包含复合体(C)或聚合物被覆复合体的负极活性物质之间交联,能够提高循环特性。纤维径为15nm以下的单壁型和多壁型碳纳米管和碳纳米纤维,与更粗的情况相比能够以相同的添加量增加交联数,因此优选。另外,由于它们更柔软,因此从提高电极密度的观点出发更优选。

[0206] <8>锂离子二次电池

[0207] 本发明一实施方式的锂离子二次电池包含所述负极层。所述锂离子二次电池通常包含：由所述负极层和集电体构成的负极、由正极层和集电体构成的正极、存在于其间的非水系电解液和非水系聚合物电解质中的至少一者、以及隔膜，还包含容纳它们的电池壳体。所述锂离子二次电池包含所述负极即可，作为除此以外的结构，包括以往公知的结构在内，可以没有特别限制地采用。

[0208] 正极层通常由正极材料和粘合剂构成。所述锂离子二次电池中的正极，可以使用通常的锂离子二次电池中的一般结构。另外，根据需要，正极层中也可以包含导电助剂。

[0209] 作为正极材料，只要是能够可逆地进行锂的电化学嵌入和脱嵌，且这些反应的氧化还原电位与负极反应的氧化还原电位相比足够高的材料，就没有特别限制。例如，可以优选使用 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 、被覆碳的 $\text{LiFePO}_4$ 或它们的混合物。

[0210] 在本说明书中，“正极材料”是指正极活性物质或正极活性物质与其他材料的复合物。

[0211] 作为导电助剂、粘合剂、浆料调制用的溶剂和导电助剂，可使用在前述<6>负极部分举出的材料。作为集电体，优选使用铝箔。

[0212] 锂离子二次电池中使用的非水系电解液和非水系聚合物电解质没有特别限制。例如可举出将 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等锂盐溶解于碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、乙腈、丙腈、二甲氧基乙烷、四氢呋喃、 $\gamma$ -丁内酯等非水系溶剂中得到的有机电解液。

[0213] 作为非水系聚合物电解质，例如可举出含有聚环氧乙烷、聚丙烯腈、多氟代联苯胺和聚甲基丙烯酸甲酯等的凝胶状聚合物电解质；含有具有环氧乙烷键的聚合物等的固体状聚合物电解质。

[0214] 另外，可以在所述非水系电解液中添加辅助锂离子二次电池工作的添加剂。作为该物质，例如可举出发生分解反应的碳酸亚乙烯酯(VC)、联苯、丙磺酸内酯(PS)、氟代碳酸亚乙酯(FEC)、硫酸乙烯酯(ES)等。优选举出VC和FEC。作为添加量，优选相对于100质量%所述非水系电解液为0.01~20质量%。

[0215] 作为隔膜，可以从可用于一般锂离子二次电池的隔膜中包括其组合在内地自由选择，可举出聚乙烯或聚丙烯制的微多孔膜等。另外，也可以使用在这样的隔膜中混合有 $\text{SiO}_2$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等粒子作为填料的隔膜，以及附着在其表面的隔膜。

[0216] 作为电池壳体，只要能够容纳正极和负极、以及隔膜和电解液就没有特别限制。在通常市售的电池组、18650型圆柱型单电池、纽扣型单电池等行业中标准化的产品以外，可以自由设计地使用由铝包装材料封装了的形态的电池壳体等。

[0217] 各电极可以在层叠后作为组件来使用。另外，可以将单电池串联作为电池组或模块使用。

[0218] 本发明的锂离子二次电池可以在智能手机、平板电脑、移动信息终端等电子设备的电源；电动工具、吸尘器、电动自行车、无人机、电动车等电动机的电源；由燃料电池、太阳能发电、风力发电等获得的电力存储等中使用。

[0219] 实施例

[0220] 以下，举出实施例和比较例对本发明具体说明，但本发明并不限于这些实施例。

物性值的测定和电池评价如下所述。

[0221] [氮吸附试验]

[0222] 通过マイクロトラック・ベル株式会社制的BELSORP-maxII (注册商标) 实施实施例和比较例中得到的粒子的氮吸附试验。

[0223] 吸附气体:氮气

[0224] 预处理:真空下、400℃且3小时

[0225] 测定相对压力( $P/P_0$ ) 下限: $10^{-8}$ 级

[0226] 测定相对压力( $P/P_0$ ) 上限:0.990以上

[0227] BET比表面积采用相对压力为0.005、0.007、0.010、0.020、0.050的BET多点法计算。

[0228]  $P/P_0$ 的最大值为0.993~0.999。

[0229] [由扫描型电子显微镜(SEM)观察和能量色散X射线分析(EDX)得到的复合体(C)中的Si位置]

[0230] 将碳双面胶带贴到Si晶片上,使复合体(C)担载于碳胶带上。用横截面抛光机(注册商标;日本电子株式会社制)对担载于碳胶带端面的复合体(C)的粉末截面进行研磨。用扫描型电子显微镜(SEM)(Regulus(注册商标)8220;株式会社日立高新技术制)以500~1,000倍观察复合体(C)的研磨面。在该倍率下实施能量色散X射线分析(EDX)(SEM-EDX分析)。

[0231] [粒度分布的测定]

[0232] 将超小型称量勺1勺量的实施例、比较例中得到的复合体(C)、以及2滴的非离子性表面活性剂(SIRAYA椰子高性能洗涤剂)的原液(32质量%)的100倍稀释液添加到15mL水中,使其超声波分散3分钟。将该分散液投入セイシン企业制的激光衍射式粒度分布测定仪(LMS-2000e)中,测定体积基准累计粒度分布,确定10%粒径 $D_{V10}$ 、50%粒径 $D_{V50}$ 。

[0233] [平均长宽比的测定、导电性粒子有无的确认]

[0234] 将作为原料的多孔质碳(A)或者实施例、比较例中得到的复合体(C)担载在导电性糊或碳胶带上。在以下条件下观察粉末形状。

[0235] 扫描型电子显微镜装置:Regulas(注册商标)8200(株式会社日立高新技术制)

[0236] 加速电压:1~10kV

[0237] 倍率为1000~30000倍

[0238] 使用图像分析软件Image J(由美国国际卫生研究所制)对从SEM照片随机选出的1个粒子,将粒子形状近似为相关系数最高的椭圆形。根据该椭圆的长径与短径之比算出长宽比(长径/短径)。对同样选出的100个粒子进行这样的分析,将分别得到的长宽比的平均值作为平均长宽比。

[0239] 将不含导电性粒子的复合体的SEM图像与包含导电性粒子的复合体的SEM图像进行比较,利用在前者中未见到的表面有无突起结构,判断了导电性粒子的有无。

[0240] [ $I_{Si}/I_G$ 、R值( $I_D/I_G$ )]

[0241] 作为显微激光拉曼光装置使用日本分光株式会社NRS-5100,以532.36nm的激发波长对实施例、比较例中得到的复合体(C)进行测定。

[0242] 将拉曼光谱中 $460\sim 495\text{cm}^{-1}$ 的峰强度( $I_{Si}$ )与 $1580\text{cm}^{-1}$ 附近的峰强度( $I_G$ )之比作为( $I_{Si}/I_G$ )。

- [0243] 随机测定30点,将得到的平均值作为 $I_{Si}/I_G$ 。
- [0244] 将拉曼光谱中 $1350\text{cm}^{-1}$ 附近的峰强度( $I_D$ )与 $1580\text{cm}^{-1}$ 附近的峰强度( $I_G$ )之比作为R值( $I_D/I_G$ )。
- [0245] 随机测定30点,将得到的值的平均值为R值( $I_D/I_G$ )。
- [0246] [XRD测定]
- [0247] 将样品填充到玻璃制试料板(窗部长×宽:18mm×20mm、深度:0.2mm)中,在如下条件下进行测定。
- [0248] XRD装置:株式会社リガク制的SmartLab(注册商标)
- [0249] X射线源:Cu-K $\alpha$ 射线
- [0250] K $\beta$ 射线除去方法:Ni滤波器
- [0251] X射线输出:45kV、200mA
- [0252] 测定范围:10.0~80.0°
- [0253] 扫描速度:10.0°/分钟
- [0254] 对于得到的XRD图案,使用分析软件(PDXL2、株式会社リガク制),进行背景除去和平滑化,然后进行峰拟合,求出峰位置和强度。另外,由得到的XRD图案求出Si的111面的半峰宽、(SiC的111面的峰强度)/(Si的111面的峰强度)。
- [0255] [Si含有率的测定]
- [0256] 在以下条件下测定实施例、比较例中得到的复合体(C)的Si含有率。
- [0257] 荧光X射线装置:株式会社リガク制的NEX CG
- [0258] 管电压:50kV
- [0259] 管电流:1.00mA
- [0260] 样品杯: $\phi$  32 12mL CH1530
- [0261] 样品重量:3g
- [0262] 样品高度:11mm
- [0263] 将实施例、比较例中得到的复合体(C)导入样品杯中,采用FP法以质量%为单位算出Si含有率。
- [0264] [聚合物含量]
- [0265] 在以下条件下测定实施例、比较例中得到的复合体(C)的聚合物含量。
- [0266] TG-DTA用装置:(NETZSCH JAPAN制的TG-DTA2000SE)
- [0267] 样品重量:10~20mg
- [0268] 样品盘:氧化铝盘
- [0269] 参考:氧化铝盘
- [0270] 气体气氛:Ar
- [0271] 气体流量:100mL/分钟
- [0272] 升温测度:10°C/分钟
- [0273] 测定温度范围:室温~1000°C
- [0274] 在300°C左右由聚合物分解而发生重量减少。在将加热前的复合体(C)的质量设为A g,并将加热后的复合体(C)的质量设为B g的情况下,(A-B)是聚合物的含量。聚合物的含有率可以用 $\{(A-B)/A\} \times 100$ 算出。

[0275] [负极片的制作]

[0276] 使用丁苯橡胶 (SBR) 和羧甲基纤维素 (CMC) 作为粘合剂。

[0277] 具体而言,使用SBR的40质量%水分散液和CMC的2质量%水溶液。

[0278] 作为混合导电助剂,调制将炭黑 (SUPER C 45、イメリス・グラファイト&カーボン公司制) 和气相生长碳纤维 (VGCF (注册商标) -H、昭和电工株式会社制) 以3:2的质量比混合而成的混合物。

[0279] 将90质量份后述实施例和比较例中制造出的负极材料、5质量份混合导电助剂、CMC固体成分成为2.5质量份的上述CMC水分散液和SBR固体成分成为2.5质量份的上述SBR水分散液进行混合,向其中适量加入用于调整粘度的水,用自转/公转混合机 (株式会社シンキー制) 捏合,得到负极合剂层形成用浆料。

[0280] 使用刮刀将所述负极合剂层形成用浆料以150 $\mu\text{m}$ 的厚度均匀地涂布到厚度20 $\mu\text{m}$ 的铜箔上,用电热板干燥后,使其真空干燥而得到负极片。干燥后的负极片通过单轴压力机以300MPa的压力压制,得到电池评价用负极片。得到的负极片的厚度包括铜箔厚度在内为62 $\mu\text{m}$ 。

[0281] [电极密度的测定]

[0282] 将压制后的负极片 (集电体+负极层) 冲裁成直径16mm的圆形,测定其质量和厚度。从这些值中减去另行测定的集电体 (直径16mm的圆形) 的质量和厚度,求出负极层的质量和厚度,根据负极层的质量、厚度和直径 (16mm),算出被覆量、电极密度 (负极层密度)。电极密度没有特别限制,优选为0.7g/cm<sup>3</sup>以上,且优选为1.8g/cm<sup>3</sup>以下。

[0283] 在聚丙烯制的带有旋入式盖的单元 (内径约18mm) 内,将上述负极和冲压成16mm $\phi$ 的金属锂箔用隔膜 (聚丙烯微孔膜) 夹住并层叠,加入电解液而形成试验用单电池 (锂对电极单电池)。在此,在锂对电极单电池中,将上述负极称为试料电极,将锂电极称为对电极。

[0284] 再者,锂对电极单电池中的电解液是在碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯以3:5:2的体积比混合而成的溶剂中混合1质量%的碳酸亚乙烯酯 (VC) 和10质量%的氟代碳酸亚乙酯 (FEC) 并进一步向其中溶解电解质LiPF<sub>6</sub>以使得浓度变为1mol/L而得到的液体。

[0285] 在本实施例、比较例中,将单电池电压增大 (电位差增加) 称为充电,将单电池电压减少 (电位差减小) 称为放电。在以金属锂箔为对电极的锂对电极单电池的情况下,金属锂具有比上述工作电极低的氧化还原电位。因此,在Li插入工作电极时,电压减少 (电位差减小),所以变为放电。相反地,在Li从工作电极放出时,电压增大 (电位差增加),所以变为充电。再者,在实际的锂离子二次电池中,使氧化还原电位高于上述工作电极的材料 (例如钴酸锂、镍锰钴酸锂等) 与上述工作电极相对,因此上述工作电极变为负极。

[0286] [初次Li脱嵌比容量的测定试验]

[0287] 使用锂对电极单电池进行试验。以相当于0.1C的电流值从0CV到0.005V进行恒流 (恒定电流:CC) 放电。在达到0.005V的时刻切换到恒压 (恒定电压:CV) 放电。截止条件是电流值衰减到相当于0.005的时刻。将此时的比容量作为初始Li嵌入比容量。接着,将上限电压作为1.5V以相当于0.1C的电流值进行恒流充电。将此时的比容量设为初次Li脱嵌比容量。

[0288] 试验在设定为25 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温槽内进行。此时,比容量是容量除以负极材料的质量所得的值。另外,在本试验中,“相当于1C的电流值”是根据试料电极所含的负极材料中的Si和

石墨的质量、以及理论比容量(分别为4200mAh/g和372mAh/g)估算的试料电极的容量能够用1小时放电结束的电流大小。

[0289] 以下,对于负极材料的原料(多孔质碳(A)、复合体(C)),示出调制方法、来源和物性值。

[0290] [多孔质碳(A)]

[0291] 作为实施例1、2和比较例1~3中的多孔质碳(A),使用了 $D_{V50}$ 为100~200 $\mu\text{m}$ 左右的碳分子筛1~5。另外,在实施例3~8、比较例4中,作为多孔质碳(A),使用了市售的酚醛树脂经碳化活化后的材料。

[0292] 将物性值总结在表1中。再者,将上述碳分子筛1~5进行粉碎以使其不妨碍负极片的制作,调整粒度以使其 $D_{V50}$ 为10 $\mu\text{m}$ 左右。

[0293] [复合体(C)]

[0294] 各实施例和比较例中,使用对于多孔质碳(A)混合有氮气的1.3体积%硅烷气流的管式炉,在400 $^{\circ}\text{C}$ 的设定温度、760托的压力和100sccm的流量进行1~8小时处理,使Si在多孔质碳内部析出,得到复合体(C)。

[0295] [负极材料]

[0296] 将得到的复合体(C)用作电池评价用负极材料。

[0297] [实施例1]

[0298] 作为多孔质碳(A),使用碳分子筛1(Merck制、Carbosieve(注册商标)-G粉碎品)。碳分子筛1的物性是, $V_0$ 为0.450 $\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_1$ 为0.419 $\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_2$ 为0.032 $\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_3$ 为0.320 $\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_1/V_0$ 为0.93、 $V_2/V_0$ 为0.07且 $V_3/V_0$ 为0.71。BET比表面积为950 $\text{m}^2/\text{g}$ 。对其采用使用硅烷气体的Si-CVD使Si在细孔内析出。

[0299] 得到的复合体(C)中的Si含有率为21质量%。

[0300] 将该复合体(C)单独用作负极材料。

[0301] 通过使用锂对电极单电池的试验,该负极材料的初次Li脱嵌比容量为1033mAh/g。

[0302] [实施例2]

[0303] 作为多孔质碳(A),使用碳分子筛2(Merck制、Carbosieve(注册商标)-G粉碎品)。碳分子筛2的物性是, $V_0$ 为0.820 $\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_1$ 为0.752 $\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_2$ 为0.021 $\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_3$ 为0.585 $\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_1/V_0$ 为0.92、 $V_2/V_0$ 为0.03且 $V_3/V_0$ 为0.71。BET比表面积为1830 $\text{m}^2/\text{g}$ 。对其采用使用硅烷气体的Si-CVD使Si在细孔内析出。

[0304] 得到的复合体(C)中的Si含有率为20质量%。

[0305] 将该复合体(C)单独用作负极材料。通过使用锂对电极单电池的试验,该负极材料的初次Li脱嵌比容量为1001mAh/g。

[0306] 将实施例1和2中得到的复合体(C)的扫描型电子显微镜图像和EDX像分别示于图1和图2。如图1和图2中粒子截面没有颜色对比而是单调的事实可知,Si在整个复合体(C)内部均匀地析出,表明了复合体(C)每个粒子的容量高。

[0307] [实施例3]

[0308] 作为多孔质碳(A),对于市售的球状酚醛树脂( $D_{V50}=7.0\mu\text{m}$ ),在900 $^{\circ}\text{C}$ 下烧成使其碳化后,在1000 $^{\circ}\text{C}$ 下用 $\text{CO}_2$ 实施1小时的活化处理,得到 $V_0$ 为0.780 $\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_1$ 为0.703 $\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_2$ 为0.067 $\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_3$ 为0.594 $\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_1/V_0$ 为0.90、 $V_2/V_0$ 为0.09、 $V_3/V_0$ 为0.76且BET比表面积为

1810m<sup>2</sup>/g的球状活性炭。图5表示实施例3中得到的多孔质碳(A)的吸附等温线。

[0309] 对于该球状活性炭,与实施例1同样地使其接触硅烷气流,由此得到含Si复合体(C)。对其采用使用硅烷气体的Si-CVD,使Si在细孔内析出。

[0310] 得到的复合体(C)中的Si含有率为45质量%。

[0311] 将该复合体(C)单独作为负极材料。根据使用锂对电极单电池的试验,该负极材料的初次Li脱嵌比容量为1603mAh/g。

[0312] [实施例4]

[0313] 对于市售的球状酚醛树脂(D<sub>V50</sub>=7.0μm),在900℃下烧成使其碳化后,在900℃下用CO<sub>2</sub>实施6小时的活化处理,得到V<sub>0</sub>为0.710cm<sup>3</sup>/g、V<sub>1</sub>为0.658cm<sup>3</sup>/g、V<sub>2</sub>为0.056cm<sup>3</sup>/g、V<sub>3</sub>为0.540cm<sup>3</sup>/g、V<sub>1</sub>/V<sub>0</sub>为0.93、V<sub>2</sub>/V<sub>0</sub>为0.08、V<sub>3</sub>/V<sub>0</sub>为0.76且BET比表面积为1700m<sup>2</sup>/g的球状活性炭。图5表示实施例4中得到的多孔质碳(A)的吸附等温线。

[0314] 对于该球状活性炭,与实施例1同样地使其接触硅烷气流,由此得到复合体(C)。对其采用使用硅烷气体的Si-CVD,使Si在细孔内析出。

[0315] 得到的复合体(C)中的Si含有率为42质量%。

[0316] 将该复合体(C)单独作为负极材料。根据使用锂对电极单电池的试验,该负极材料的初次Li脱嵌比容量为1521mAh/g。

[0317] [实施例5]

[0318] 将市售的球状酚醛树脂(D<sub>V50</sub>=19.0μm)在900℃下烧成使其碳化后,在950℃下用CO<sub>2</sub>实施3.5小时的活化处理,得到V<sub>0</sub>为0.777cm<sup>3</sup>/g、V<sub>1</sub>为0.690cm<sup>3</sup>/g、V<sub>2</sub>为0.053cm<sup>3</sup>/g、V<sub>3</sub>为0.573cm<sup>3</sup>/g、V<sub>1</sub>/V<sub>0</sub>为0.89、V<sub>2</sub>/V<sub>0</sub>为0.07、V<sub>3</sub>/V<sub>0</sub>为0.74且BET比表面积为1790m<sup>2</sup>/g)的球状活性炭。对于该球状活性炭,与实施例1同样地使其接触硅烷气流,由此得到复合体(C)。对其采用使用硅烷气体的Si-CVD,使Si在细孔内析出。

[0319] 得到的复合体(C)中的Si含有率为44质量%。

[0320] 将该复合体(C)单独作为负极材料。根据使用锂对电极单电池的试验,该负极材料的初次Li脱嵌比容量为1502mAh/g。

[0321] [实施例6]

[0322] 对于800g水加入156g鳞片状石墨(KS-6、Timcal)、40g乙炔黑(HS-100、电气化学工业株式会社)和4g羧甲基纤维素,用珠磨机分散并混合,得到导电性粒子分散体(固体成分25质量%)。

[0323] 在自转/公转混合器(株式会社シンキー制)用的分批容器内,称量0.500g水和1.067g的4.5质量%普鲁兰多糖的水溶液,以1000rpm的自转混合2分钟。接着,加入2.668g实施例3中制作的复合体(C),以1000rpm的自转混合2分钟。接着,加入0.6072g上述导电性粒子分散液,以1000rpm的自转混合2分钟。接着,加入0.111g的4.8质量%海藻糖的水溶液,以1000rpm的自转混合2分钟,由此,得到混合浆料。将特氟龙(注册商标)片铺展在保温为110℃的电热板上,将上述混合浆料铺展在特氟龙(注册商标)片材上并使其干燥5小时。将通过干燥得到的固体成分用研钵破碎,得到复合体(C)。

[0324] 得到的复合体(C)中的Si含有率为42质量%。通过SEM观察,在复合体(C)表面确认到相当于导电性粒子的突起部分。另外,通过TG-DTA测定,确认到约2质量%的聚合物含有率。

[0325] 将该复合体(C)单独用作负极材料。根据使用锂对电极单电池的试验,该负极材料的初次Li脱嵌比容量为1702mAh/g。尽管结果是Si含有率低于实施例3,但初次Li脱嵌比容量增大了。本发明人认为这是因为来自复合体(C)的外周部所存在的导电性粒子分散液,由于导电性粒子而改善了电子传导性。

[0326] [实施例7]

[0327] 将普鲁兰多糖替换为罗望子胶(tamarind seed gum)、并将海藻糖替换为山梨糖醇,除此以外采用与实施例6同样的方法得到复合体(C)。

[0328] 得到的复合体(C)中的Si含有率为42质量%。通过SEM观察,在复合体(C)表面确认到相当于导电性粒子的突起部分。另外,通过TG-DTA测定,确认到约2质量%的聚合物含有率。

[0329] 将该复合体(C)单独用作负极材料。根据使用锂对电极单电池的试验,该负极材料的初次Li脱嵌比容量为1689mAh/g。尽管结果是Si含有率低于实施例3,但初次Li脱嵌比容量增大了。本发明人认为这是因为来自复合体(C)的外周部所存在的导电性粒子分散液,由于导电性粒子而改善了电子传导性。

[0330] [实施例8]

[0331] 将普鲁兰多糖替换为果胶、并将海藻糖替换为山梨糖醇,除此以外采用与实施例6同样的方法得到复合体(C)。

[0332] 得到的复合体(C)中的Si含有率为42质量%。通过SEM观察,在复合体(C)表面确认到相当于导电性粒子的突起部分。另外,通过TG-DTA测定,确认到约2质量%的聚合物含有率。

[0333] 将该复合体(C)单独用作负极材料。根据使用锂对电极单电池的试验,该负极材料的初次Li脱嵌比容量为1695mAh/g。尽管结果是Si含有率低于实施例3,但初次Li脱嵌比容量增大了。本发明人认为这是因为来自复合体(C)的外周部所存在的导电性粒子分散液,由于导电性粒子而改善了电子传导性。

[0334] [比较例1]

[0335] 作为多孔质碳(A),使用碳分子筛3(Merck制、Carbosieve(注册商标)S-III粉碎品)。碳分子筛3的物性是, $V_0$ 为 $0.390\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_1$ 为 $0.380\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_2$ 为 $0.054\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_3$ 为 $0.350\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_1/V_0$ 为0.97、 $V_2/V_0$ 为0.14且 $V_3/V_0$ 为0.90。BET比表面积为 $830\text{m}^2/\text{g}$ 。对其采用使用硅烷气体的Si-CVD,使Si在细孔内析出。

[0336] 得到的复合体(C)中的Si含有率为9质量%。

[0337] 将该复合体(C)单独用作负极材料。根据使用锂对电极单电池的试验,该负极材料的初次Li脱嵌比容量为632mAh/g,低于实施例。

[0338] [比较例2]

[0339] 作为多孔质碳(A),使用碳分子筛4(Merck制、Carbosieve(注册商标)-1021粉碎品)。碳分子筛4的物性是, $V_0$ 为 $0.340\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_1$ 为 $0.061\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_2$ 为 $0.000\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_3$ 为 $0.030\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_1/V_0$ 为0.18、 $V_2/V_0$ 为0.00、 $V_3/V_0$ 为0.09且BET比表面积为 $280\text{m}^2/\text{g}$ 。对其采用使用硅烷气体的Si-CVD,使Si在细孔内析出。

[0340] 得到的复合体(C)中的Si含有率为4质量%。

[0341] 将该复合体(C)单独用作负极材料。根据使用锂对电极单电池的试验,该负极材料

的初次Li脱嵌比容量为462mAh/g,低于实施例。

[0342] 将比较例1和2中得到的复合体(C)的扫描型电子显微镜图像和EDX像分别示于图3和图4。由图3和图4可知,Si在表面或表面附近析出,表明复合体(C)每个粒子的容量没有增加。

[0343] [比较例3]

[0344] 作为多孔质碳(A),使用碳分子筛5(Merck制、Carbosieve(注册商标)-1000粉碎品)。碳分子筛5的物性是, $V_0$ 为 $0.990\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_1$ 为 $0.576\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_2$ 为 $0.090\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_3$ 为 $0.532\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_1/V_0$ 为0.58、 $V_2/V_0$ 为0.09、 $V_3/V_0$ 为0.54且BET比表面积为 $1200\text{m}^2/\text{g}$ 。对其采用使用硅烷气体的Si-CVD,使Si在细孔内析出。

[0345] 得到的复合体(C)中的Si含有率为59质量%。

[0346] 将该复合体(C)单独用作负极材料。根据使用锂对电极单电池的试验,该负极材料的初次Li脱嵌比容量为711mAh/g,结果低于由所含有的Si量预想的容量、且低于实施例的容量。本发明人推测这是因为 $V_1/V_0$ 变小,由此存在Si块, $\text{Li}^+$ 难以扩散,即难以对反应作出贡献的Si增加。

[0347] [比较例4]

[0348] 作为多孔质碳(A),对于市售的球状酚醛树脂( $D_{v50}=7.0\mu\text{m}$ ),在 $900^\circ\text{C}$ 下烧成使其碳化,得到 $V_0$ 为 $0.275\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_1$ 为 $0.117\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_2$ 为 $0.000\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_3$ 为 $0.214\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_1/V_0$ 为0.83、 $V_2/V_0$ 为0.00、 $V_3/V_0$ 为0.78且BET比表面积为 $598\text{m}^2/\text{g}$ 的球状活性炭。

[0349] 对于该球状活性炭,与实施例1同样地采用使用硅烷气体的Si-CVD,使Si在细孔内析出。

[0350] 得到的复合体(C)中的Si含有率为4质量%。

[0351] 将该复合体(C)单独作为负极材料。根据使用锂对电极单电池的试验,该负极材料的初次Li脱嵌比容量为312mAh/g,低于实施例。

[0352] 将得到的结果总结在表1中。

[0353]

表 1

	多孔质碳 (A)										复合体 (C)						电化学特性	
	细孔 总容积 $V_0$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	累计 细孔 容积 $V_1$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	累计 细孔 容积 $V_2$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	累计 细孔 容积 $V_3$ [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	$V_1/V_0$	$V_2/V_0$	$V_3/V_0$	BET- SSA [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	$D_{V10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$D_{V50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	BET- SSA [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	平均 长宽比	理论 Si 含有率 [质量%] [质量%]	Si 含有率 [质量%]	Si 的 111 面 半峰宽 [ $^\circ$ ]	拉曼 光谱 ( $I_S/I_G$ )		拉曼 光谱 R 值 ( $I_D/I_G$ )
实施例 1	0.450	0.419	0.032	0.320	0.93	0.07	0.71	950	3.2	8.6	3.1	2.22	51.1	21	4.31	0.17	0.99	1033
实施例 2	0.820	0.752	0.021	0.585	0.92	0.03	0.71	1830	3.3	9.1	2.7	1.21	65.5	20	4.28	0.07	1.04	1001
实施例 3	0.780	0.703	0.067	0.594	0.90	0.09	0.76	1810	3.1	6.6	1.6	1.01	64.3	45	4.34	0.11	1.05	1603
实施例 4	0.710	0.658	0.056	0.540	0.93	0.08	0.76	1700	2.9	6.3	1.2	1.19	62.2	42	4.32	0.12	1.04	1521
实施例 5	0.777	0.690	0.053	0.573	0.89	0.07	0.74	1790	10.8	19.3	0.4	1.12	64.3	44	4.32	0.21	1.09	1502
实施例 6	0.780	0.703	0.067	0.594	0.90	0.09	0.76	1810	4.2	11.3	4.7	1.02	64.3	42	4.41	0.07	1.01	1702
实施例 7	0.780	0.703	0.067	0.594	0.90	0.09	0.76	1810	4.4	11.8	4.4	1.03	64.3	42	4.43	0.06	1.02	1689
实施例 8	0.780	0.703	0.067	0.594	0.90	0.09	0.76	1810	4.8	13.2	4.3	1.03	64.3	42	4.42	0.08	1.01	1695
比较例 1	0.390	0.380	0.054	0.350	0.97	0.14	0.90	830	2.5	8.2	3.4	1.11	47.5	9	4.43	0.06	1.12	632
比较例 2	0.340	0.061	0.000	0.030	0.18	0.00	0.09	280	2.4	7.3	2.2	1.02	44.1	4	4.32	0.09	1.03	462
比较例 3	0.990	0.576	0.090	0.532	0.58	0.09	0.54	1200	3.1	8.2	3.0	1.12	69.7	59	4.22	0.21	1.03	711
比较例 4	0.275	0.117	0.000	0.214	0.83	0.00	0.78	598	5.3	10.6	0.8	1.12	38.9	4	4.33	0.51	0.95	312

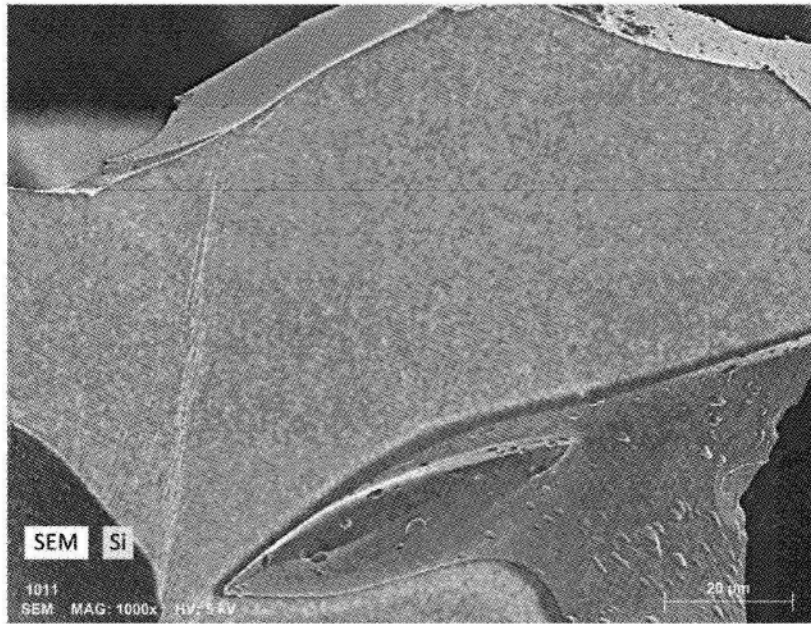


图1

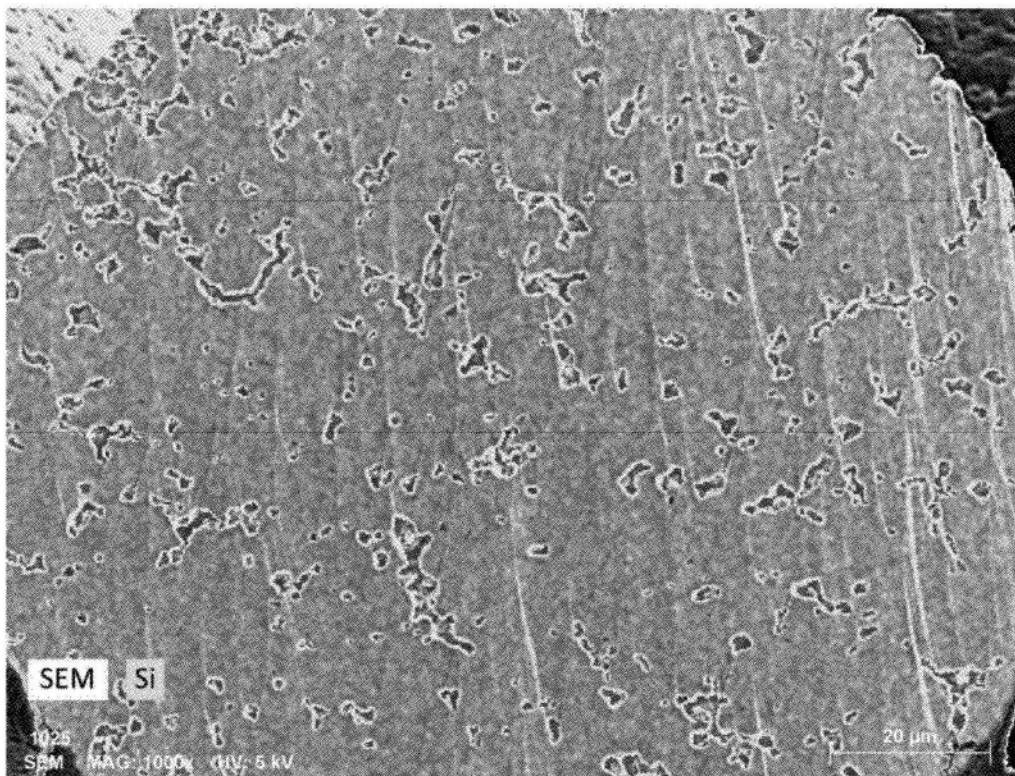


图2

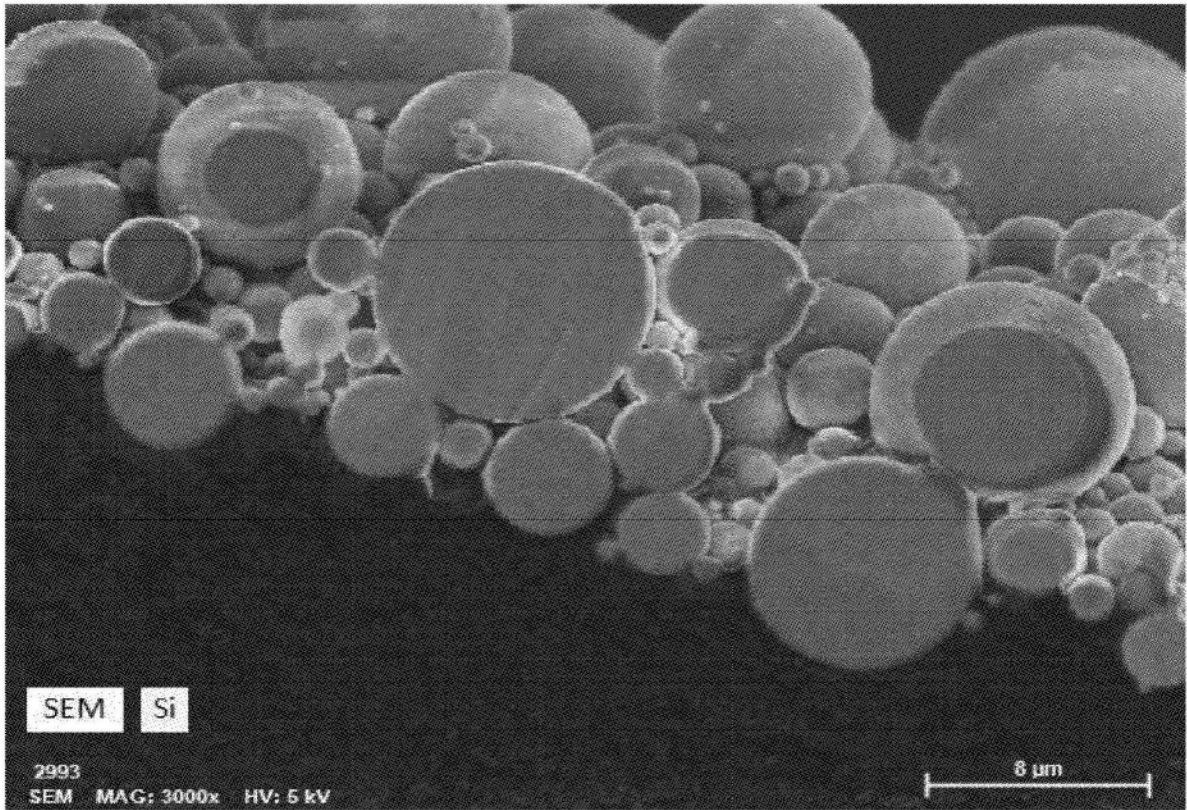


图3

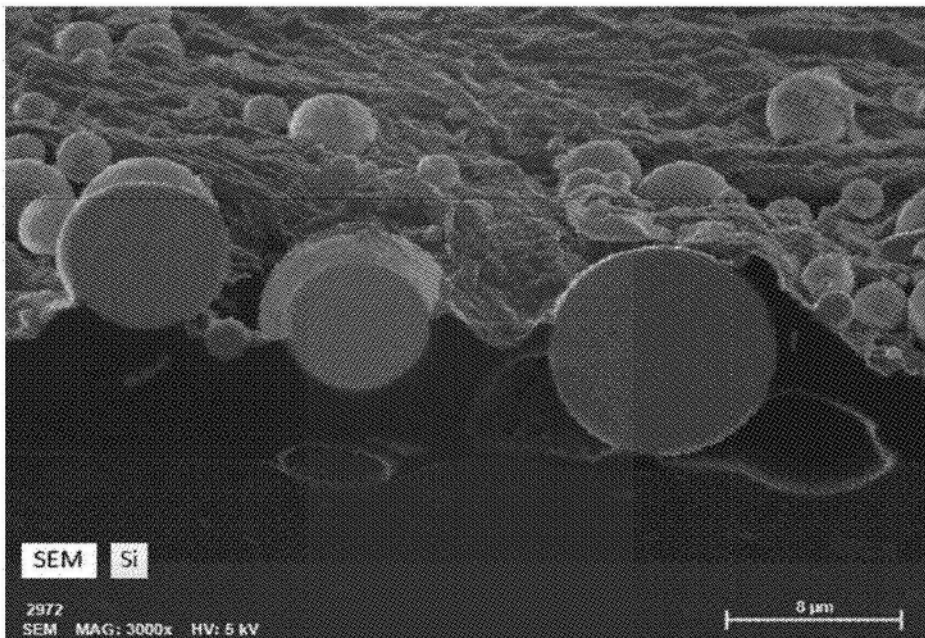


图4

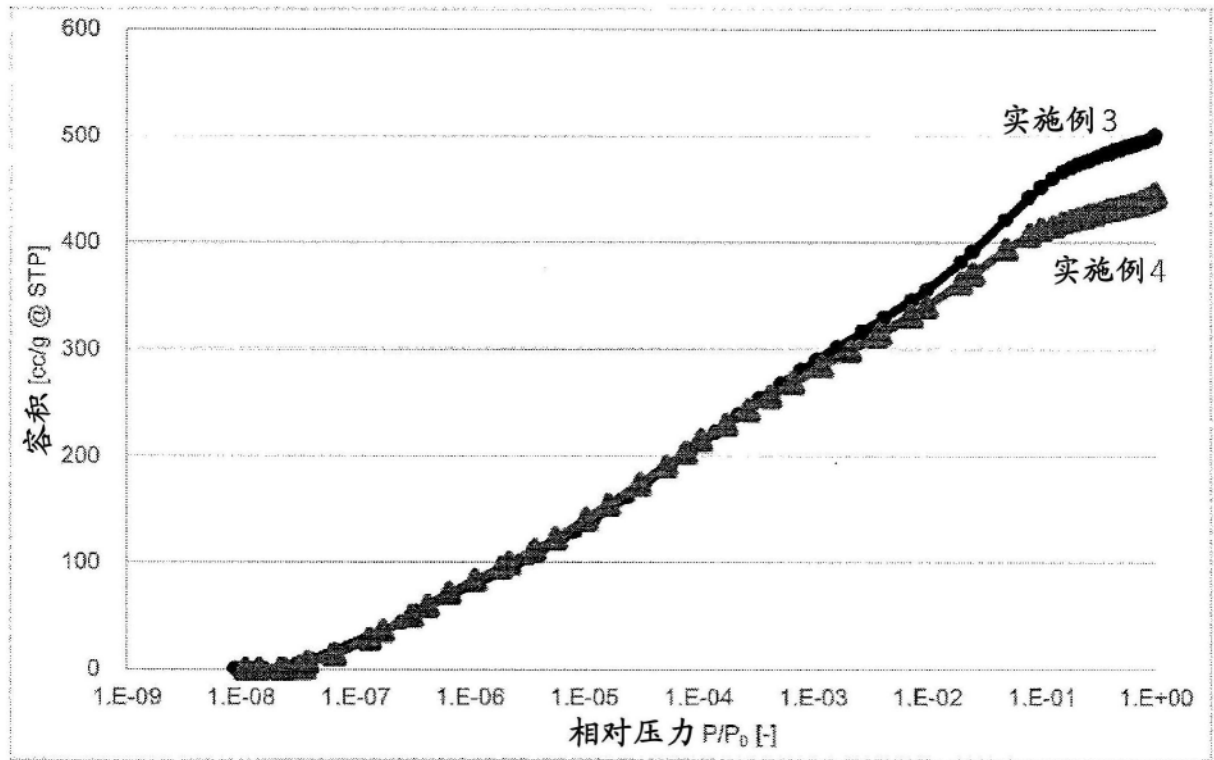


图5