



(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 202341552 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 16 日

(21)申請案號：112105033

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 13 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/36 (2006.01)**H01M4/38 (2006.01)**H01M4/485 (2010.01)**H01M4/587 (2010.01)**H01M4/62 (2006.01)**H01M4/131 (2010.01)**H01M4/133 (2010.01)**H01M4/134 (2010.01)**H01M10/058 (2010.01)*

(30)優先權：2022/03/22 日本

2022-045580

2022/03/22 日本

2022-045581

(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：杉山佑介 SUGIYAMA, YUSUKE (JP)；中西貴大 NAKANISHI, TAKAHIRO (JP)；
丸直人 MARU, NAOTO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 36 頁

(54)名稱

粒子、粒子之製造方法、負極之製造方法及二次電池之製造方法

(57)摘要

本發明係一種粒子，其係包含石墨(A)、及包含選自由鋰化合物及鈰化合物所組成之群中之至少 1 種的粒子(B)者，且粒子(B)內包於石墨(A)中。本發明係一種粒子，其係包含含有鈰化合物之粒子(B)者，且係於包含矽元素之粒子(B1)之表面被覆有鈰化合物者。



【發明摘要】

【中文發明名稱】

粒子、粒子之製造方法、負極之製造方法及二次電池之製造方法

【中文】

本發明係一種粒子，其係包含石墨(A)、及包含選自由鈹化合物及鈾化合物所組成之群中之至少1種的粒子(B)者，且粒子(B)內包於石墨(A)中。本發明係一種粒子，其係包含含有鈾化合物之粒子(B)者，且係於包含矽元素之粒子(B1)之表面被覆有鈾化合物者。

【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】

粒子、粒子之製造方法、負極之製造方法及二次電池之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種粒子、粒子之製造方法、負極之製造方法及二次電池之製造方法。

【先前技術】

【0002】 近年來，伴隨電子機器之小型化，對高容量之二次電池之需求日益增加。尤其是與鎳-鎘電池或鎳-氫電池相比能量密度較高、充放電特性優異之二次電池、尤其是鋰離子二次電池備受關注。作為鋰離子二次電池，業界已開發並實用有包括可吸藏、釋放鋰離子之正極及負極、以及溶解有 LiPF_6 或 LiBF_4 等鋰鹽之非水電解液之非水系鋰二次電池。

【0003】 先前已廣泛研究鋰離子二次電池之高性能化，但近年來，要求鋰離子二次電池之進一步高性能化。例如，專利文獻1中提出一種內包矽粒子之複合石墨粒子之負極材料。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 專利文獻1：國際公開2015/147123號

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0005】 對於專利文獻1中揭示之負極材料，由於未對矽粒子進行被覆等處理，會產生與電解液之副反應，因此二次電池之循環特性稱不上充分。

如此，雖然先前已研究各種負極材料，但未發現可充分改善二次電池之循環特性之負極材料。

【0006】 本發明之目的在於提供一種作為二次電池之負極材料可獲得優異之循環特性之粒子。又，本發明之目的在於提供一種用於獲得上述粒子之粒子之製造方法。

[解決問題之技術手段]

【0007】 本發明者等人發現，藉由使用於石墨中內包包含鋇氧化物及/或銻化合物之粒子(B)之粒子、或包含於包含矽元素之粒子(B1)之表面被覆有銻化合物之粒子(B)之粒子，可改善二次電池之循環特性，從而完成了本發明。

【0008】 即，本發明之主旨如下所述。

[1]一種粒子，其係包含石墨(A)、及包含選自由鋇化合物及銻化合物所組成之群中之至少1種的粒子(B)者，且粒子(B)內包於石墨(A)中。

[2]如[1]記載之粒子，其中石墨(A)之拉曼R值為0.1～0.7。

[3]如[1]或[2]中記載之粒子，其中粒子(B)進而包含矽元素。

[4]如[2]記載之粒子，其中粒子(B)係於包含矽元素之粒子(B1)之表面被覆有選自由鋇化合物及銻化合物所組成之群中之至少1種者。

[5]如[1]至[4]中任一項記載之粒子，其中鋇化合物包含五氧化鋇。

[6]如[1]至[5]中任一項記載之粒子，其中銻化合物包含氧化銻(IV)。

[7]如[1]至[6]中任一項記載之粒子，其中粒子(B)之體積基準平均粒徑為0.2 μm ～0.8 μm 。

[8]如[1]至[7]中任一項記載之粒子，其於表面具有碳質物。

[9]如[1]至[8]中任一項記載之粒子，其中於石墨(A)與粒子(B)之合計

100質量%中，石墨(A)之含有率為60質量%～95質量%，粒子(B)之含有率為5質量%～40質量%。

[10]一種粒子之製造方法，其包括於石墨(A)中內包包含選自由鋁化合物及銻化合物所組成之群中之至少1種的粒子(B)之步驟。

[11]如[10]記載之粒子之製造方法，其中石墨(A)之拉曼R值為0.1～0.7。

[12]如[10]或[11]記載之粒子之製造方法，其進而包括於包含矽元素之粒子(B1)之表面被覆選自由鋁化合物及銻化合物所組成之群中之至少1種之步驟。

[13]一種粒子，其係包含含有銻化合物之粒子(B)者，且係於包含矽元素之粒子(B1)之表面被覆有銻化合物者。

[14]如[13]記載之粒子，其中粒子(B)之體積基準平均粒徑為0.2 μm ～0.8 μm 。

[15]一種負極之製造方法，其包括於集電體上塗佈如[1]至[9]、[13]至[14]中任一項記載之粒子之步驟。

[16]一種二次電池之製造方法，其係包括正極、負極及電解質之二次電池之製造方法，且負極係藉由如[15]記載之製造方法而獲得者。

[發明之效果]

【0009】 藉由將本發明之粒子用作二次電池之負極之活性物質，可提供一種循環特性優異之二次電池。

根據本發明之粒子之製造方法，可製造此種粒子。

【實施方式】

【0010】 以下對本發明進行詳述。本發明並不限於以下實施方式，

可於其主旨之範圍內進行各種變更而實施。

於本說明書中使用「 $\sim$ 」這一表述之情形時，係用作包含其前後之數值或物性值之表述。

【0011】 [粒子]

於一實施方式中，本發明之粒子係以下粒子：包含石墨(A)、及包含選自由鋁化合物及銻化合物所組成之群中之至少1種的粒子(B)(以下，有時僅稱為「粒子(B)」)者，且粒子(B)內包於石墨(A)中。

於本發明之另一實施方式中，本發明之粒子係以下粒子：包含含有銻化合物之粒子(B)者，且係於包含矽元素之粒子(B1)之表面被覆有銻化合物者。以下，有時將該粒子稱為「本發明之第2粒子」。

藉由粒子(B)內包於石墨(A)中，或藉由於包含矽元素之粒子(B1)之表面被覆有銻化合物，會提高對電解液之穩定性，因此可提高二次電池之循環特性。

【0012】 關於本發明之第2粒子之包含矽元素之粒子(B1)及銻化合物，可同樣地適用以下本發明之粒子中之包含矽元素之粒子(B1)及銻化合物之說明。又，本發明之第2粒子係以下說明之本發明之粒子中之粒子(B)之一態樣，因此可同樣地適用以下說明。

【0013】 本發明之粒子可為包含石墨(A)與本發明之第2粒子即於包含矽元素之粒子(B1)之表面被覆有銻化合物之粒子者。以下，有時將該粒子稱為「本發明之第3粒子」。本發明之第3粒子係本發明之粒子之一態樣，因此可同樣地適用以下說明。

【0014】 (石墨(A))

石墨(A)可使用天然石墨、人造石墨中之任一者，就為高容量之觀點

而言，較佳為天然石墨。石墨(A)較佳為雜質較少者，並較佳為視需要施加純化處理來使用。

【0015】 作為天然石墨，例如可例舉土狀石墨、鱗狀石墨、鱗片狀石墨等。於該等天然石墨中，就石墨化度較高，雜質較少之觀點而言，較佳為鱗狀石墨、鱗片狀石墨，更佳為鱗片狀石墨。

【0016】 作為人造石墨，例如可例舉將煤焦油瀝青、煤系重油、常壓殘油、石油系重油、芳香族烴、含氮環狀化合物、含硫環狀化合物、聚苯、聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚乙烯醇縮丁醛、天然高分子、聚苯硫醚、聚苯醚、呋喃甲醇樹脂、酚-甲醛樹脂、醯亞胺樹脂等有機物加熱至2500℃以上而石墨化者。

【0017】 (石墨(A)之物性)

就比表面積不會變得過大，並可抑制對電解液之活性之觀點而言，石墨(A)之體積基準平均粒徑(d50)較佳為1 μm以上，更佳為3 μm以上，進而較佳為5 μm以上。就製造極板時可抑制產生條狀痕或凹凸之觀點而言，石墨(A)之體積基準平均粒徑(d50)較佳為120 μm以下，更佳為100 μm以下，進而較佳為90 μm以下。

【0018】 於本說明書中，體積基準平均粒徑(d50)係藉由雷射繞射/散射式粒度分佈測定裝置所測定之體積基準之中值粒徑之值。

具體而言，使試樣0.01 g懸浮於界面活性劑即聚氧乙烯山梨醇酐單肉桂酸酯之0.2質量%水溶液10 mL中，將其導入雷射繞射/散射式粒度分佈測定裝置，以輸出60 W照射1分鐘28 kHz之超音波後，對上述測定裝置中之體積基準之中值粒徑進行測定。

【0019】 就可高效率地推進粒子(B)之內包之觀點而言，石墨(A)之

d90較佳為1.5 μm 以上，更佳為4 μm 以上，進而較佳為6 μm 以上。就可於內包粒子(B)時抑制生成粗大粒子之觀點而言，石墨(A)之d90較佳為150 μm 以下，更佳為120 μm 以下，進而較佳為100 μm 以下。

【0020】於本發明中，d90係對體積基準平均粒徑進行測定所得之粒度分佈中之自小粒子側相當於累積90%之粒徑之值。

【0021】就成為高容量之觀點而言，石墨(A)之長徑較佳為5 μm 以上，更佳為10 μm 以上，進而較佳為15 μm 以上。就鋰離子之接收性優異之觀點而言，石墨(A)之長徑較佳為100 μm 以下，更佳為90 μm 以下，進而較佳為80 μm 以下。

【0022】於本說明書中，長徑係對使用掃描型電子顯微鏡進行三維觀察時之粒子之最長徑進行測定而獲得者，並且係任意20個粒子之長徑之平均值。

【0023】就成為高容量之觀點而言，石墨(A)之短徑較佳為0.9 μm 以上，更佳為1.0 μm 以上，進而較佳為1.2 μm 以上。就鋰離子之接收性優異之觀點而言，石墨(A)之短徑較佳為3 μm 以下，更佳為2 μm 以下，進而較佳為1.5 μm 以下。

【0024】於本說明書中，短徑係對使用掃描型電子顯微鏡進行三維觀察時之粒子之最短徑進行測定而獲得者，並且係任意20個粒子之短徑之平均值。

【0025】就成為高容量之觀點而言，石墨(A)之長徑比較佳為2.1以上，更佳為2.3以上，進而較佳為2.5以上。就鋰離子之接收性優異之觀點而言，石墨(A)之長徑比較佳為10以下，更佳為9以下，進而較佳為8以下。

【0026】 於本說明書中，長徑比係藉由使用掃描型電子顯微鏡進行三維觀察時之粒子之最長徑X、及與其正交之直徑中之最短徑Y，以X/Y而計算出者，並且係任意20個粒子之長徑比之平均值。

【0027】 就增大粒子之鋰離子吸藏能力會提高電池輸出之觀點而言，石墨(A)之比表面積(SA)較佳為1 m²/g以上，更佳為2 m²/g以上，進而較佳為3 m²/g以上。就可抑制由粒子之不可逆容量增加而導致之電池容量減少之觀點而言，石墨(A)之比表面積(SA)較佳為40 m²/g以下，更佳為35 m²/g以下，進而較佳為30 m²/g以下。

【0028】 於本說明書中，比表面積(SA)係藉由BET法而測定之值。

具體而言，其係藉由使用比表面積測定裝置，對試樣於氮氣流通下加熱至150℃而進行預處理後，將其冷卻至液態氮溫度，並使用以相對於大氣壓之氮氣之相對壓力之值成為0.3之方式正確調整之氮氮混合氣體，利用氣體流動法所進行之氮氣吸附BET單點法而測定。

【0029】 就可抑制製作極板時之條狀痕等步驟不良，提高填充性，因此易於形成壓延性良好且高密度之負極片，並且於製成電極體時鋰離子之移動路徑之彎曲度變小，粒子間之空隙之形狀統一，因此電解液之移動變得滑順，提高急速充放電特性之觀點而言，石墨(A)之振實密度較佳為0.1 g/cm³以上，更佳為0.13 g/cm³以上，進而較佳為0.15 g/cm³以上。就於粒子之表面或內部具有適當之空間，因此粒子不會變得過硬，電極衝壓性優異，急速充放電特性或低溫輸入輸出特性優異之觀點而言，石墨(A)之振實密度較佳為1.0 g/cm³以下，更佳為0.8 g/cm³以下，進而較佳為0.6 g/cm³以下。

【0030】 於本發明中，振實密度係使用粉體密度測定器，於直徑1.5

cm、體積容量20 cm³之圓筒狀振實單元中，使試樣通過網眼300 μm之篩而落下，完全充滿單元後，進行1000次衝程長度10 mm之振實，並根據此時之體積與試樣之質量而計算之密度之值。

【0031】 由於粒子之反應面較廣者可更有效率地與Li反應，因此石墨(A)之拉曼R值較佳為0.1以上，更佳為0.2以上，進而較佳為0.3以上。就石墨性較高者顯示出高導電性，適合用於電池之觀點而言，石墨(A)之拉曼R值較佳為0.7以下，更佳為0.6以下，進而較佳為0.5以下。

【0032】 於本說明書中，拉曼R值係對藉由拉曼光譜法而求出之拉曼光譜中之1580 cm⁻¹附近之波峰PA之強度IA、以及1360 cm⁻¹附近之波峰PB之強度IB進行測定，並作為其強度比(IB/IA)而計算之值。

於本說明書中，「1580 cm⁻¹附近」意指1580～1620 cm⁻¹之範圍，「1360 cm⁻¹附近」意指1350～1370 cm⁻¹之範圍。

拉曼光譜藉由拉曼光譜器進行測定。具體而言，其係使試樣向測定單元內自然落下而進行填充，並一面對測定單元內照射氬離子雷射光，一面使測定單元於與該雷射光垂直之面內旋轉而進行測定。測定條件如下所示。

- 氬離子雷射光之波長 ： 514.5 nm
- 試樣上之雷射功率 ： 25 mW
- 解析度 ： 4 cm⁻¹
- 測定範圍 ： 1100 cm⁻¹～1730 cm⁻¹

波峰強度測定、波峰半值寬測定：本底處理、平滑化處理(簡單平均值之卷積5點)

【0033】 就石墨為高結晶，並且具有充分之充放電容量之觀點而

言，石墨(A)之 d_{002} 值較佳為 $3.37 \text{ \AA}$ 以下，更佳為 $3.36 \text{ \AA}$ 以下。

【0034】就石墨為高結晶，並且具有充分之充放電容量之觀點而言，石墨(A)之 L_c 較佳為 $900 \text{ \AA}$ 以上，更佳為 $950 \text{ \AA}$ 以上。

【0035】於本說明書中， d_{002} 值係藉由利用學振法所進行之X射線繞射法而測定之晶格面(002面)之面間隔之值。 L_c 係藉由利用學振法所進行之X射線繞射法而測定之晶粒之大小之值。X射線繞射之測定條件如下。

X射線：CuK α 射線

測定範圍： $20^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$

步進角度： 0.013°

試樣調整：於 0.2 mm 之深度之試樣板凹部填充粉末試樣並製作平坦之試樣面

【0036】(粒子(B))

粒子(B)包含選自由鈹化合物及鈾化合物所組成之群中之至少1種。藉由粒子(B)包含選自由離子半徑較大之鈹化合物及鈾化合物所組成之群中之至少1種，可確保鋰離子之擴散路徑，並且提高對電解液之穩定性，因此可提高二次電池之循環特性。

【0037】作為鈹化合物，例如可例舉五氧化鈹、二氧化鈹等氧化鈹。該等鈹化合物可單獨使用1種，亦可併用2種以上。於該等鈹化合物中，就穩定性優異之觀點而言，較佳為氧化鈹，並且較佳為五氧化鈹。

【0038】鈹化合物之結晶狀態可為單晶，亦可為多晶，亦可為非晶。就易於小粒徑化，並且速率特性優異之觀點而言，鈹化合物較佳為多晶或非晶。

【0039】 作為銻化合物，例如可例舉氧化銻(IV)、氧化銻(III)等氧化銻。該等銻化合物可單獨使用1種，亦可併用2種以上。於該等銻化合物中，就穩定性優異之觀點而言，較佳為氧化銻，更佳為氧化銻(IV)。

【0040】 銻化合物之結晶狀態可為單晶，亦可為多晶，亦可為非晶。就易於小粒徑化，並且速率特性優異之觀點而言，銻化合物較佳為多晶或非晶。

【0041】 粒子(B)可為包含1種或2種以上之鉍化合物與1種或2種以上之銻化合物者。

【0042】 只要不為妨礙鉍及/或銻之功能之量，粒子(B)亦可包含除鉍及/或銻以外之其他金屬元素。

作為其他金屬元素，例如可例舉鋁、鈣、鎂、鋮、鎢、鉛等。其他金屬元素之含量相對於鉍及/或銻100 mol%較佳為5 mol%以下。

【0043】 就成為高容量之觀點而言，粒子(B)較佳為包含矽元素。

【0044】 就提高對電解液之穩定性之觀點而言，粒子(B)較佳為於包含矽元素之粒子(B1)之表面具有鉍化合物及/或銻化合物者。

【0045】 (包含矽元素之粒子(B1))

包含矽元素之粒子(B1)只要為包含矽元素(Si)者即可，該Si可為Si單質，亦可為Si化合物。

粒子(B1)之結晶狀態可為結晶，亦可為多晶，亦可為非晶，就易於小粒徑化，並且速率特性優異之觀點而言，較佳為多晶或非晶。

【0046】 作為Si化合物，例如可例舉Si氧化物、Si氮化物、Si碳化物等。

作為具體之Si化合物，例如可例舉由通式表示之 SiO_x 、 SiN_x 、

SiC_x 、 SiZ_xO_y ($Z = \text{C}、\text{N}$)等。就成為高容量之觀點而言，較佳為 SiO_x 。

【0047】 SiO_x 可將二氧化矽(SiO_2)及金屬Si作為原料而獲得。

【0048】 就可延長二次電池之壽命之觀點而言， x 較佳為大於0，更佳為0.1以上，進而較佳為0.5以上，尤佳為0.8以上。就成為高容量之觀點而言， x 較佳為2以下，更佳為1.8以下，進而較佳為1.5以下，尤佳為1.2以下。

【0049】 於本說明書中， SiO_x 中之 x 之值係於惰性氣體氛圍下藉由脈衝爐加熱提取-IR檢測法對 SiO_x 之氧量進行測定，並藉由ICP(Inductively Coupled Plasma，感應耦合電漿)發射光譜分析法對 SiO_x 之矽量進行測定，將氧量除以矽量而獲得之值。

【0050】 SiO_x 與石墨(A)相比理論容量較大，並且就非晶質Si或奈米尺寸之Si結晶而言，鋰離子等鹼金屬離子之進出容易，可實現高容量化。

【0051】 就可延長二次電池之壽命之觀點而言，於粒子(B1)100質量%中，粒子(B1)之氧含有率較佳為0.01質量%以上，更佳為0.03質量%以上，進而較佳為0.05質量%以上。就成為高容量之觀點而言，粒子(B1)之氧含有率較佳為50質量%以下，更佳為45質量%以下，進而較佳為40質量%以下。

【0052】 於本說明書中，氧含有率係於惰性氣體氛圍下藉由脈衝爐加熱提取-IR檢測法進行測定而獲得之值。

【0053】 關於粒子(B1)內之氧分佈狀態，氧可存在於表面附近，氧亦可存在於粒子內部，氧亦可均勻地存在於粒子內。就可延長二次電池之壽命之觀點而言，粒子(B1)內之氧較佳為存在於表面附近。

【0054】就提高電池輸出之觀點而言，於粒子(B1)具有晶體結構之情形之晶粒尺寸較佳為0.05 nm以上，更佳為0.5 nm以上，進而較佳為1 nm以上。就可延長二次電池之壽命之觀點而言，粒子(B1)之晶粒尺寸較佳為100 nm以下，更佳為70 nm以下，進而較佳為50 nm以下。

【0055】於本說明書中，晶粒尺寸係根據由廣角X射線繞射法所觀測之歸屬於以 $2\theta = 28.4^\circ$ 附近為中心之Si(111)面之繞射波峰，並藉由德拜-謝樂法而求出之值。

【0056】粒子(B1)可直接使用市售者，亦可藉由賦予機械能對粒徑進行調整來使用。

【0057】粒子(B1)之製造方法可使用公知之方法，就均一性優異之觀點而言，較佳為於使二氧化矽粉末與金屬矽粉末之混合物升溫而產生之SiO_x氣體冷卻並析出後，對其賦予機械能來進行製造之方法。賦予機械能可使用公知之方法。

【0058】對於在包含矽元素之粒子(B1)之表面具有鋁化合物及/或銻化合物之粒子(B)，可藉由化學反應使鋁化合物及/或銻化合物生長於粒子(B1)之表面，亦可藉由施加物理能量使鋁化合物及/或銻化合物附著於粒子(B1)之表面。就包含矽元素之粒子(B1)表面與鋁化合物及/或銻化合物之密接性優異之觀點而言，較佳為準備包含成為鋁化合物及/或銻化合物之原料之化合物之溶液，並將包含矽元素之粒子(B1)含浸於該溶液中，使鋁化合物及/或銻化合物附著於包含矽元素之粒子(B1)之表面，從而用鋁化合物及/或銻化合物被覆粒子(B1)之表面之方法。

【0059】即，本發明之粒子之製造方法之一態樣係包括以此種方式使用鋁化合物及/或銻化合物被覆包含矽元素之粒子(B1)之表面之至少一部

分之步驟之方法。

於使鉍化合物及/或銻化合物附著於包含矽元素之粒子(B1)之表面後，可進行加熱處理。

【0060】 關於在包含矽元素之粒子(B1)之表面被覆有銻化合物之本發明之第2粒子，亦可藉由化學反應使銻化合物生長於粒子(B1)之表面，並亦可藉由施加物理能量使銻化合物附著於粒子(B1)之表面，就包含矽元素之粒子(B1)表面與銻化合物之密接性優異之觀點而言，較佳為準備包含成為銻化合物之原料之化合物之溶液，並將包含矽元素之粒子(B1)含浸於該溶液中，使銻化合物附著於包含矽元素之粒子(B1)之表面之方法。

於使銻化合物附著於包含矽元素之粒子(B1)之表面後，可進行加熱處理。

【0061】 (粒子(B)之物性等)

就可抑制與電解液之反應而言，相對於矽元素100原子份，粒子(B)中之鉍元素及/或銻元素之含量較佳為1原子份以上，更佳為3原子份以上，進而較佳為5原子份以上。就包含矽元素之粒子(B1)之含有率相對變大，因此本發明之粒子成為高容量之觀點而言，粒子(B)中之鉍元素及/或銻元素之含量較佳為25原子份以下，更佳為20原子份以下，進而較佳為15原子份以下。

【0062】 於本說明書中，粒子(B)中之鉍元素及/或銻元素之含量係使用X射線光電子光譜裝置，將X射線源單色化Al-K α 、輸出15 kV-225 W、帶電子中和燈絲電流(Filament Current)、燈絲偏壓(Filament bias)、電荷平衡(Charge balance)=0.43 V、1 V、4 V、通過能量於寬光譜160 eV、窄光譜20 eV、測定區域700 μm ×300 μm 、掠出角90°、能量修正Si

$2p = 103.5 \text{ eV}(\text{SiO}_2)$ 之條件下埋入銦金屬而測定之值。

【0063】 就可提高活性物質層之密度之觀點而言，粒子(B)之體積基準平均粒徑(d50)較佳為 $0.2 \mu\text{m}$ 以上，更佳為 $0.3 \mu\text{m}$ 以上，進而較佳為 $0.4 \mu\text{m}$ 以上。就鋰離子之接收性優異之觀點而言，粒子(B)之體積基準平均粒徑(d50)較佳為 $10 \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $3 \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $0.8 \mu\text{m}$ 以下。

【0064】 就成為高容量之觀點而言，粒子(B)之最大粒徑dmax較佳為 $0.3 \mu\text{m}$ 以上，更佳為 $0.5 \mu\text{m}$ 以上，進而較佳為 $1 \mu\text{m}$ 以上。就可減少與石墨(A)之複合化不充分之粒子(B)之觀點而言，粒子(B)之最大粒徑dmax較佳為 $20 \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $5 \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $2 \mu\text{m}$ 以下。

【0065】 粒子(B)之體積基準平均粒徑(d50)可藉由上述測定方法對將本發明之粒子於氧存在下進行加熱來燃燒並去除石墨(A)而獲得之粒子(B)之體積基準平均粒徑(d50)進行測定。最大粒徑dmax定義為於對體積基準平均粒徑(d50)進行測定時所獲得之粒度分佈中，所測定之粒子之最大之粒徑之值。

【0066】 就鋰離子之接收性優異之觀點而言，粒子(B)之比表面積(SA)較佳為 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，更佳為 $0.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，進而較佳為 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上。就提高電池輸出之觀點而言，粒子(B)之比表面積(SA)較佳為 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $110 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，進而較佳為 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。

【0067】 (本發明之第2粒子中之粒子(B)之物性等)

就可抑制與電解液之反應之觀點而言，相對於矽元素100質量份，本發明之第2粒子中之包含銻化合物之粒子(B)之銻元素之含量較佳為0.1質量份以上，更佳為0.4質量份以上，進而較佳為1質量份以上。就包含矽元

素之粒子(B1)之含有率相對變大，因此本發明之第2粒子成為高容量之觀點而言，粒子(B)中之銻元素之含量較佳為10質量份以下，更佳為8質量份以下，進而較佳為5質量份以下。

【0068】就可提高活性物質層之密度之觀點而言，本發明之第2粒子中之粒子(B)之體積基準平均粒徑(d50)較佳為0.2 μm 以上，更佳為0.3 μm 以上，進而較佳為0.4 μm 以上。就鋰離子之接收性優異之觀點而言，粒子(B)之體積基準平均粒徑(d50)較佳為10 μm 以下，更佳為3 μm 以下，進而較佳為0.8 μm 以下。

【0069】就成為高容量之觀點而言，本發明之第2粒子中之粒子(B)之最大粒徑dmax較佳為0.3 μm 以上，更佳為0.5 μm 以上，進而較佳為1 μm 以上。就可減少與石墨(A)之複合化不充分之粒子(B)之觀點而言，粒子(B)之最大粒徑dmax較佳為20 μm 以下，更佳為5 μm 以下，進而較佳為2 μm 以下。

【0070】就鋰離子之接收性優異之觀點而言，本發明之第2粒子中之粒子(B)之比表面積(SA)較佳為0.5 m^2/g 以上，更佳為0.8 m^2/g 以上，進而較佳為1 m^2/g 以上。就提高電池輸出之觀點而言，粒子(B)之比表面積(SA)較佳為120 m^2/g 以下，更佳為110 m^2/g 以下，進而較佳為100 m^2/g 以下。

【0071】(本發明之粒子之形態)

就粒子(B)內包於石墨(A)中之觀點而言，本發明之粒子可有效率地將電子供應給粒子(B)。

同樣地，對於本發明之第3粒子，就有效率地供應電子之觀點而言，亦較佳為粒子(B)內包於石墨(A)中。

【0072】 又，就於將後述之石墨(A)與粒子(B)複合化時可降低比表面積之觀點而言，本發明之粒子較佳為於表面具有碳質物。

關於本發明之粒子中所包含之碳質物如下所述。

【0073】 就易於後述之石墨(A)與粒子(B)之複合化之觀點而言，於石墨(A)與粒子(B)之合計100質量%中，本發明之粒子中之石墨(A)之含有率較佳為60質量%以上，更佳為70質量%以上，進而較佳為80質量%以上。就成為高容量之觀點而言，本發明之粒子中之石墨(A)之含有率較佳為95質量%以下，較佳為92質量%以下，更佳為90質量%以下。

【0074】 就成為高容量之觀點而言，於石墨(A)與粒子(B)之合計100質量%中，本發明之粒子中之粒子(B)之含有率較佳為5質量%以上，更佳為8質量%以上，進而較佳為10質量%以上。就易於後述之石墨(A)與粒子(B)之複合化之觀點而言，本發明之粒子中之粒子(B)之含有率較佳為40質量%以下，較佳為30質量%以下，更佳為20質量%以下。

【0075】 於本發明之粒子包含碳質物之情形時，就降低本發明之粒子之比表面積，並且初始充放電效率優異之觀點而言，相對於石墨(A)與粒子(B)之合計100質量份，碳質物之含有率較佳為2質量份以上，更佳為5質量份以上，進而較佳為7質量份以上。就成為高容量之觀點而言，碳質物之含有率較佳為30質量份以下，更佳為25質量份以下，進而較佳為20質量份以下。

【0076】 於碳質物中，除非晶質碳質物、石墨化物以外，還可包含可合金化之金屬粒子、碳微粒子。

作為碳微粒子之形狀，例如可例舉粒狀、球狀、鏈狀、針狀、纖維狀、板狀、鱗片狀等。

作為碳微粒子之具體例，例如可例舉煤細粉、氣相碳粉、碳黑、科琴黑、碳奈米纖維等。該等碳微粒子可單獨使用1種，亦可併用2種以上。於該等碳微粒子中，就低溫輸入輸出特性優異之觀點而言，較佳為碳黑。

【0077】 (本發明之粒子之物性)

就比表面積不會變得過大，並可抑制對電解液之活性之觀點而言，本發明之粒子之體積基準平均粒徑(d50)較佳為1 μm 以上，更佳為4 μm 以上，進而較佳為6 μm 以上。就於製造極板時可抑制產生條狀痕或凹凸之觀點而言，本發明之粒子之體積基準平均粒徑(d50)較佳為50 μm 以下，更佳為40 μm 以下，進而較佳為30 μm 以下。

【0078】 就增大粒子之鋰離子吸藏能力會提高電池輸出之觀點而言，本發明之粒子之比表面積(SA)較佳為0.1 m^2/g 以上，更佳為0.7 m^2/g 以上，進而較佳為1 m^2/g 以上。就可抑制對電解液之活性之觀點而言，本發明之粒子之比表面積(SA)較佳為40 m^2/g 以下，更佳為35 m^2/g 以下，進而較佳為30 m^2/g 以下。

【0079】 就粒子間之空隙之形狀統一，因此電解液之移動變得滑順，提高急速充放電特性之觀點而言，本發明之粒子之振實密度較佳為0.5 g/cm^3 以上，更佳為0.6 g/cm^3 以上，進而較佳為0.8 g/cm^3 以上。就二次電池之體積能量密度優異之觀點而言，本發明之粒子之振實密度較佳為2.2 g/cm^3 以下，更佳為2.0 g/cm^3 以下，進而較佳為1.9 g/cm^3 以下。

【0080】 就石墨為高結晶，並具有充分之充放電容量之觀點而言，本發明之粒子之d002值較佳為3.37 Å以下，更佳為3.36 Å以下。

【0081】 就石墨為高結晶，並具有充分之充放電容量之觀點而言，本發明之粒子之Lc較佳為900 Å以上，更佳為950 Å以上。

【0082】就導電性優異之觀點而言，本發明之粒子之拉曼R值較佳為0.05以上，更佳為0.1以上，就成為高容量之觀點而言，較佳為0.4以下，更佳為0.35以下。

【0083】(本發明之粒子之製造方法)

就提高電池輸出之觀點而言，本發明之粒子之製造方法較佳為使石墨(A)與粒子(B)複合化之方法，就可延長二次電池之壽命之觀點而言，更佳為對石墨(A)與粒子(B)進行球形化處理而使其複合化。藉由對石墨(A)與粒子(B)進行球形化處理而使其複合化，可獲得粒子(B)內包於石墨(A)中之粒子。

即，本發明之一實施方式係包括於石墨(A)中內包包含選自由鉬化合物及鈾化合物所組成之群中之至少1種的粒子(B)之步驟之粒子之製造方法。

又，於該方法中，較佳為進而包括於包含矽元素之粒子(B1)之表面被覆選自由鉬化合物及鈾化合物所組成之群中之至少1種之步驟。

【0084】就均一性優異之觀點而言，對石墨(A)與粒子(B)進行球形化處理而使其複合化之方法較佳為包括以下步驟(1)及步驟(2)之方法。

步驟(1)：將石墨(A)與粒子(B)混合之步驟

步驟(2)：對步驟(1)中所獲得之混合物賦予機械能並進行球形化處理之步驟

【0085】(步驟(1))

步驟(1)係將石墨(A)與粒子(B)混合之步驟。

混合方法可使用公知之方法。

【0086】(步驟(2))

步驟(2)係對步驟(1中)所獲得之混合物賦予機械能並進行球形化處理之步驟。

【0087】 作為機械能，例如可例舉衝擊、壓縮、摩擦、剪力等。該等機械能可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

賦予機械能之裝置較佳為混雜系統。混雜系統具有轉子，該轉子具有賦予衝擊、壓縮、摩擦及剪切之機械能之多個葉片，由轉子之旋轉而產生較大之氣流，藉此混合物中之石墨(A)上產生較大之離心力，藉由石墨(A)彼此之碰撞、石墨(A)與壁或與葉片之碰撞，可高效率地進行石墨(A)與粒子(B)之複合化。

【0088】 就複合化之效率優異之觀點而言，轉子之圓周速度較佳為30 m/秒以上，更佳為40 m/秒以上，進而較佳為50 m/秒以上。就可抑制由碰撞能量而導致之發熱之觀點而言，轉子之圓周速度較佳為120 m/秒以下，更佳為110 m/秒以下，進而較佳為100 m/秒以下。

就複合化之均一性優異之觀點而言，轉子之旋轉時間較佳為0.5分鐘以上，更佳為1分鐘以上，進而較佳為2分鐘以上。就成為高容量之觀點而言，轉子之旋轉時間較佳為60分鐘以下，更佳為30分鐘以下，進而較佳為10分鐘以下。

【0089】 混合物中可視需要添加造粒劑。

造粒劑可使用公知之造粒劑。

【0090】 就易於控制粒子之比表面積之觀點而言，本發明之粒子之製造方法可進而包括以下步驟(3)。藉由步驟(3)，可獲得於表面具有碳質物之本發明之粒子。

步驟(3)：於包含石墨(A)與粒子(B)之粒子(以下，有時稱為「粒子

(C)」)之表面被覆碳質物之步驟

【0091】 碳質物可例舉非晶質碳質物、石墨化物，就鋰離子之接收性優異之觀點而言，較佳為非晶質碳質物。

非晶質碳質物係指d002值為0.340 nm以上之碳。

石墨質物係指d002值未達0.340 nm之石墨。

【0092】 就被覆效率優異之觀點而言，於粒子(C)之表面被覆非晶質碳質物或石墨質物之方法較佳為將粒子與非晶質碳質物前驅物或石墨質物前驅物進行混合，並於非氧化性氛圍下進行加熱，從而使非晶質碳質物前驅物非晶質碳化或使石墨質物前驅物石墨化之方法。

【0093】 作為粒子(C)與非晶質碳質物前驅物或石墨質物前驅物之混合方法，例如可例舉使用攪拌器或捏合機將粒子(C)與非晶質碳質物前驅物或石墨質物前驅物進行混合之方法、以及向溶解有非晶質碳質物前驅物或石墨質物前驅物之溶液中添加粒子(C)來去除溶劑之方法等。於該等方法中，就可有效率地減少1 nm～4 nm之微孔之觀點而言，較佳為使用攪拌器或捏合機將粒子(C)與非晶質碳質物前驅物或石墨質物前驅物進行混合之方法。

【0094】 混合後之加熱時之氛圍並無特別限定，只要為非氧化性氛圍下即可，就二次電池之初始效率優異之觀點而言，較佳為氮氣、氬氣、二氧化碳，更佳為氮氣。

就二次電池之初始效率優異之觀點而言，非氧化性氛圍之氧濃度較佳為1體積%以下，更佳為0.1體積%以下。

【0095】 對於加熱溫度，非晶質碳質物前驅物之非晶質碳化與石墨質物前驅物之石墨化不同。

於使非晶質碳質物前驅物非晶質碳化之情形之加熱溫度並無特別限定，只要為不達到與石墨之晶體結構相同之晶體結構之溫度即可，較佳為500℃以上，更佳為600℃以上，進而較佳為700℃以上，較佳為2000℃以下，更佳為1800℃以下，進而較佳為1600℃以下。

於使石墨質物前驅物石墨化之情形之加熱溫度並無特別限定，只要為達到與石墨之晶體結構相同之晶體結構之溫度即可，較佳為2100℃以上，更佳為2500℃以上，進而較佳為2700℃以上，較佳為3300℃以下，更佳為3200℃以下，進而較佳為3100℃以下。

【0096】 就成為適合用於二次電池之石墨化度之觀點而言，加熱時間較佳為0.1小時以上，更佳為1小時以上。就可抑制石墨(A)與粒子(B)之反應之副產物之觀點而言，加熱時間較佳為1000小時以下，更佳為100小時以下。

【0097】 作為非晶質碳質物前驅物或石墨質物前驅物，例如可例舉焦油、瀝青、萘或蒽等芳香族烴類，酚樹脂或聚乙烯醇樹脂等熱塑性樹脂類等。該等前驅物可單獨使用1種，亦可併用2種以上。於該等前驅物中，就碳結構易於發達，可以較少之量進行被覆之觀點而言，較佳為焦油、瀝青、芳香族烴類，更佳為殘碳率50%以上者，進而較佳為殘碳率60%以上者。

【0098】 就可延長二次電池之壽命之觀點而言，於非晶質碳質物前驅物或石墨質物前驅物100質量%中，非晶質碳質物前驅物或石墨質物前驅物中之灰分較佳為0.00001質量%以上，較佳為1質量%以下，更佳為0.5質量%以下，進而較佳為0.1質量%以下。

【0099】 就可延長二次電池之壽命之觀點而言，於非晶質碳質物前

驅物或石墨質物前驅物100質量%中，非晶質碳質物前驅物或石墨質物前驅物中之金屬雜質含有率較佳為0.1質量ppm以上，較佳為1000質量ppm以下，更佳為500質量ppm以下，進而較佳為100質量ppm以下。

【0100】 於本說明書中，金屬雜質含有率係非晶質碳質物前驅物或石墨質物前驅物中之Fe、Al、Si、Ca之合計含有率除以殘碳率所得之值。

【0101】 就可延長二次電池之壽命之觀點而言，於非晶質碳質物前驅物或石墨質物前驅物100質量%中，非晶質碳質物前驅物或石墨質物前驅物中之Qi(喹啉不溶分)較佳為5質量%以下，更佳為3質量%以下。

【0102】 為了使體積基準平均粒徑達到期望之範圍，本發明之粒子可視需要進行粉碎、壓碎、分級。

粉碎、壓碎、分級可使用公知之方法。

【0103】 (負極之製造方法)

本發明之負極之製造方法包括於集電體上塗佈本發明之粒子之步驟。

藉由本發明之負極之製造方法而製造之負極(以下，有時稱為「本發明之負極」)包含集電體與形成於該集電體上之活性物質層，活性物質層包含本發明之粒子。本發明之粒子具有作為負極之活性物質之作用效果。

【0104】 本發明之負極之製造方法並無特別限定，只要可於集電體上形成活性物質層即可，就均一性優異之觀點而言，較佳為將調配有本發明之粒子與黏合劑之漿料塗佈於集電體上並進行乾燥之方法。漿料中可進而調配增黏劑。

【0105】 較佳為於將調配有本發明之粒子與黏合劑之漿料塗佈於集

電體上並進行乾燥後，進行加壓而提高形成於集電體上之活性物質層之密度，增大活性物質層之每單位體積之電池容量。

【0106】就可抑制每單位體積之電池容量下降之觀點而言，活性物質層之密度較佳為 1.5 g/cm^3 以上，更佳為 1.6 g/cm^3 以上，就可抑制速率特性下降之觀點而言，較佳為 2.0 g/cm^3 以下，更佳為 1.9 g/cm^3 以下。

【0107】(二次電池之製造方法)

本發明之二次電池之製造方法係包括正極、負極及電解質之二次電池之製造方法，負極係藉由本發明之製造方法而獲得之本發明之負極。

正極及本發明之負極較佳為可吸藏及釋放鋰離子。

【0108】(正極)

正極可使用公知之正極。

【0109】(電解質)

電解質可使用公知之電解質。

【0110】(隔離膜)

二次電池較佳為於正極與負極之間介置隔離膜。

隔離膜可使用公知之隔離膜。

【0111】(用途)

就提高二次電池之循環特性效果優異之觀點而言，本發明之粒子可較佳地用作二次電池之負極之活性物質，可更佳地用作非水系二次電池之負極之活性物質，可尤佳地用作鋰離子二次電池之負極之活性物質。

[實施例]

【0112】以下使用實施例對本發明進行進一步具體說明。本發明於不脫離其主旨之情況下，並不限於以下實施例之記載。

【0113】 (體積基準平均粒徑之測定方法)

使試樣0.01 g懸浮於界面活性劑即聚氧乙烯山梨醇酐單肉桂酸酯(商品名稱「Tween 20」)之0.2質量%水溶液10 mL中，將其導入雷射繞射/散射式粒度分佈測定裝置(型號名稱「LA-920」，堀場製作所股份有限公司製造)中，以輸出60 W照射1分鐘28 kHz之超音波後，對上述測定裝置中之體積基準之中值粒徑進行測定，將體積基準之中值粒徑設為體積基準平均粒徑。

【0114】 (d90之測定方法)

將對體積基準平均粒徑進行測定所得之粒度分佈中之自小粒子側相當於累積90%之粒徑設為d90。

【0115】 (比表面積之測定方法)

藉由使用比表面積測定裝置(型號名稱「Macrosorb HM Model-1210型」，Mountech股份有限公司製造)，對試樣於氮氣流通下加熱至150℃而進行預處理後，將其冷卻至液態氮溫度，並使用以相對於大氣壓之氮氣之相對壓力之值成為0.3之方式正確調整之氮氮混合氣體，利用氣體流動法所進行之氮氣吸附BET單點法來測定比表面積。

【0116】 (振實密度之測定方法)

將使用粉體密度測定器(型號名稱「Tap Denser KYT-5000」，清新企業股份有限公司製造)，於直徑1.2 cm、體積容量20 cm³之圓筒狀振實單元中，使試樣通過網眼300 μm之篩而落下，完全充滿單元後，進行1000次衝程長度10 mm之振實，並根據此時之體積與試樣之質量而計算之密度之值設為振實密度。

【0117】 (拉曼R值之測定方法)

使用堀場製作所公司製造「LabRAM-HR Evolution」，於使用氬離子雷射光之拉曼光譜分析中，對1580 cm⁻¹附近之波峰PA之強度IA、1360 cm⁻¹附近之波峰PB之強度IB進行測定，並求出其強度之比=IB/IA。

於製備試樣時，藉由使粉末狀態者自然落下而填充單元。一面對單元內之樣品表面照射氬離子雷射光，一面使單元於與雷射光垂直之面內旋轉而於下述條件下進行測定。

氬離子雷射光之波長	: 514.5 nm
試樣上之雷射功率	: 25 mW
解析度	: 4 cm ⁻¹
測定範圍	: 1100 cm ⁻¹ ~1730 cm ⁻¹

波峰強度測定、波峰半值寬測定：本底處理、平滑化處理(簡單平均值之卷積5點)

【0118】 (鉮元素之含量與鉮氧化物之種類之測定方法)

關於由製造例2~3所得之粒子(B-1)及(B-2)，藉由X射線光電子光譜法(XPS)對鉮元素之含量與鉮氧化物之種類進行確認。

測定條件係使用X射線光電子光譜裝置(型號名稱「KRATOS ULTRA2」，島津製作所股份有限公司)，將X射線源單色化Al-K α 、輸出15 kV-225 W、帶電子中和燈絲電流、燈絲偏壓、電荷平衡=0.43 V、1 V、4 V、通過能量設為寬光譜160 eV、窄光譜20 eV、測定區域700 μ m $\times$ 300 μ m、掠出角90°、能量修正Si 2p=103.5 eV(SiO₂)，埋入鈹金屬進行採樣。

【0119】 (銻元素之含量與銻化合物之種類之測定方法)

關於由實施例3~5所得之粒子(B-3)~(B-5)，藉由X射線光電子光譜

法(XPS)對銻元素之含量與銻化合物之種類進行確認。

測定條件係使用X射線光電子光譜裝置(型號名稱「KRATOS ULTRA2」，島津製作所股份有限公司)，將X射線源單色化Al-K α 、輸出15 kV-225 W、帶電子中和燈絲電流、燈絲偏壓、電荷平衡=0.43 V、1 V、4 V、通過能量設為寬光譜160 eV、窄光譜20 eV、測定區域700 μm ×300 μm 、掠出角90°、能量修正Si 2p=103.5 eV(SiO₂)，埋入鈦金屬進行採樣。

【0120】 (初始容量、容量維持率、充放電效率之測定方法)

使用混雜攪拌器將由實施例及比較例所得之粒子100質量份、乙炔黑2.6質量份、羧甲基纖維素1.6質量份及苯乙烯丁二烯橡膠48質量%水性分散體3.3質量份進行混練，獲得漿料。

將獲得之漿料以單位面積重量7~8 mg/cm²附著之方式塗佈於集電體即厚度20 μm 之銅箔上，使其乾燥。其後，以活性物質層之密度成為1.6~1.7 g/cm³之方式，藉由附荷重元之250 mm ϕ 滾筒壓機進行滾壓，將其衝壓為直徑12.5 mm之圓形，並於90℃下真空乾燥8小時，獲得評估用之負極。

將獲得之負極與作為相對電極之鋰箔介隔含浸有電解液之隔離膜進行重疊，獲得充放電試驗用之電池。作為電解液，使用將LiPF₆以成為1 mol/L之方式溶解於碳酸乙二酯/碳酸甲酯乙酯/單氟碳酸乙二酯=30/60/10(體積比)之混合液中而成者。

首先，以0.08 mA/cm²之電流密度進行充電直至上述充放電試驗用之電池之電壓成為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/cm²，將鋰摻雜至負極中後，以0.2 mA/cm²之電流密度進行放

電直至上述電池之電壓成為1.5 V(初始第1次循環)。其後，除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以外，以與上述同樣之條件重複進行4次充電與放電(初始第2次循環～初始第5次循環)。將電流流向鋰摻雜至評估用之負極中之方向稱為「充電」，將電流流向鋰自評估用之負極脫摻雜之方向稱為「放電」。

初始放電容量(mAh/g)係藉由負極質量減去衝壓為與負極相同面積之銅箔之質量來計算負極活性物質質量，並將初始第5次循環之放電容量除以負極活性物質質量來計算。

以1 mA/cm²之電流密度進行充電直至上述初始充放電後之電池之電壓成為5 mV，進而，以5 mV之固定電壓進行充電直至電流值成為0.1 mA/cm²，將鋰摻雜至負極中後，以1 mA/cm²之電流密度進行放電直至上述電池之電壓成為1.5 V(第1次循環)。其後，以與第1次循環相同之條件重複進行9次充電與放電(第2次循環～第10次循環)。

第10次循環之容量維持率(%)係根據下述式(1)來計算。

第10次循環之容量維持率(%) = {第10次循環之放電容量(mAh)/第1次循環之充電容量(mAh)} × 100 (1)

第10次循環之充放電效率(%)係根據下述式(2)來計算。

第10次循環之充放電效率(%) = {第10次循環之放電容量(mAh)/第10次循環之充電容量(mAh)} × 100 (2)

【0121】 [製造例1：製造包含矽元素之粒子(B1-1)]

於使二氧化矽粉末與金屬矽粉末之混合物於減壓下升溫至1000℃以上而產生之SiO_x氣體冷卻並析出後，用球磨機將經過粗粉碎步驟而獲得之SiO_x粉末進行乾式粉碎，藉此製造包含矽元素之粒子(B1-1)。

【0122】 [製造例2：製造粒子(B-1)]

向將乙酸1.6質量份與乙醇65.4質量份混合而成之溶液中添加乙醇鉍(V)3.6質量份，於25℃下攪拌30分鐘後，滴加將乙酸8.6質量份與乙醇51.4質量份混合而成之溶液，並滴加將二乙醇胺4.4質量份與乙醇40質量份混合而成之溶液，於25℃下攪拌30分鐘，獲得鉍氧化物之溶膠溶液。

於使包含矽元素之粒子(B1-1)100質量份分散於乙醇124.4質量份中而成之懸浮液中，滴加所獲得之鉍氧化物之溶膠溶液，於25℃下攪拌60分鐘後，於60℃減壓下蒸餾去除溶劑，獲得粉末。

將所獲得之粉末於120℃下加熱6小時，進而於空氣氛圍下以500℃加熱1小時。其後，用瑪瑙將所獲得之粉體壓碎，獲得於包含矽元素之粒子(B1-1)之表面具有鉍氧化物之粒子(B-1)。

確認到所獲得之粒子(B-1)係相對於矽元素100原子份含有鉍元素13原子份者，並且鉍氧化物包含五氧化鉍。

【0123】 [製造例3：製造粒子(B-2)]

除將於空氣氛圍下以500℃加熱1小時變更為於氮氣氛圍下以500℃加熱1小時以外，與製造例2同樣地進行操作，獲得粒子(B-2)。

確認到所獲得之粒子(B-2)係相對於矽元素100原子份含有鉍元素11原子份者，並且鉍氧化物包含五氧化鉍。

【0124】 [實施例1]

將鱗片狀石墨(A-1)(體積基準平均粒徑：11.1 μm ，d90：21.1 μm ，比表面積：9.9 m^2/g ，振實密度：0.44 g/cm^3 ，拉曼R值：0.28)88.5質量%及粒子(B-1)11.5質量%進行混合，並向其中添加造粒劑，藉由攪拌造粒機進行攪拌混合。將所獲得之混合物投入混雜系統中，以轉子圓周速度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。其後，藉由熱處理去除造粒劑，獲得球形化複合粒子。

將所獲得之球形化複合粒子與瀝青(灰分：0.02質量%，金屬雜質含有率：20質量ppm，Qi：1質量%)進行混合，於惰性氣體中以1000℃進行熱處理，獲得燒成物。將所獲得之燒成物進行壓碎、分級，獲得包含石墨(A-1)與粒子(B-1)之粒子。

將所獲得之粒子之評估結果示於表1。

【0125】 [實施例2]

除將粒子(B-1)變更為粒子(B-2)以外，與實施例1同樣地進行操作，獲得包含石墨(A-1)與粒子(B-2)之粒子。

將所獲得之粒子之評估結果示於表1。

【0126】 [比較例1]

除將粒子(B-1)變更為粒子(B1-1)以外，與實施例1同樣地進行操作，獲得包含石墨(A-1)與粒子(B1-1)之粒子。

將所獲得之粒子之評估結果示於表1。

【0127】 [表1]

	初始容量 [mAh/g]	容量維持率 [%]	充放電效率 [%]
實施例1	444	97.81	99.74
實施例2	438	97.39	99.70
比較例1	441	97.18	99.67

【0128】 自表1可知，相對於比較例1，實施例1～2未確認到負極之初始容量之較大之下降，並確認到第10次循環之容量維持率與充放電效率之改善。認為其原因在於粒子(B)中所包含之鋁氧化物未對容量產生影響，而抑制了電解液之分解反應。

【0129】 [實施例3]

向將乙酸1.6質量份與乙醇65.4質量份混合而成之溶液中，添加乙醇鈾(IV)3.6質量份，於25℃下攪拌30分鐘後，滴加將乙酸8.6質量份與乙醇51.4質量份混合而成之溶液，並滴加將二乙醇胺4.4質量份與乙醇40質量份混合而成之溶液，於25℃下攪拌30分鐘，獲得鈾化合物之溶膠溶液。

向使包含矽元素之粒子(B1-1)100質量份分散於乙醇124.4質量份中而成之懸浮液中，滴加所獲得之鈾化合物之溶膠溶液，於25℃下攪拌60分鐘後，於60℃減壓下蒸餾去除溶劑，獲得粉末。

將所獲得粉末於120℃下加熱6小時，進而於空氣氛圍下以500℃加熱1小時。其後，用瑪瑙將所獲得之粉體壓碎，獲得於包含矽元素之粒子(B1-1)之表面具有鈾化合物之粒子(B-3)。

確認到所獲得之粒子(B-3)係相對於矽元素100質量份具有鈾元素2.2質量份者，並且鈾化合物包含氧化鈾(IV)。

將所獲得之粒子(B-3)之評估結果示於表2。

【0130】 [實施例4]

除將空氣氛圍下以500℃加熱1小時變更為於氮氣氛圍下以500℃加熱1小時以外，與實施例1同樣地進行操作，獲得粒子(B-4)。

確認到所獲得之粒子(B-4)係相對於矽元素100質量份具有鈾元素2.1質量份者，並且鈾化合物包含氧化鈾(IV)。

將所獲得之粒子之評估結果示於表2。

【0131】 [實施例5]

除將乙醇鈾(IV)3.6質量份變更為7.2質量份以外，與實施例4同樣地進行操作，獲得粒子(B-5)。

確認到所獲得之粒子(B-5)係相對於矽元素100質量份具有鈾元素4.2質量份者，並且鈾化合物包含氧化鈾(IV)。

將所獲得之粒子之評估結果示於表2。

【0132】 [比較例2]

直接使用包含矽元素之粒子(B1-1)，並將包含矽元素之粒子(B1-1)之評估結果示於表2。

【0133】 [表2]

	初始容量 [mAh/g]	容量維持率 [%]
實施例3	1179	97.61
實施例4	1235	94.70
實施例5	1198	94.81
比較例2	1373	85.80

【0134】 [實施例6]

將鱗片狀石墨(A-1)(體積基準平均粒徑：11.1 μm，d90：21.1 μm，比表面積：9.9m²/g，振實密度：0.44 g/cm³，拉曼R值：0.28)88.5質量%及實施例3中所獲得之粒子(B-3)11.5質量%進行混合，並向其中添加造粒劑，藉由攪拌造粒機進行攪拌混合。將所獲得之混合物投入混雜系統中，以轉子圓周速度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。其後，藉由熱處理去除造粒劑，獲得球形化複合粒子。

將所獲得之球形化複合粒子與瀝青(灰分：0.02質量%，金屬雜質含有率：20質量ppm，Qi：1質量%)進行混合，於惰性氣體中以1000℃進行熱處理，獲得燒成物。將所獲得之燒成物進行壓碎、分級，獲得包含石墨(A-1)與粒子(B-3)之粒子。

將所獲得之粒子之評估結果示於表3。

【0135】 [比較例3]

除將粒子(B-3)變更為粒子(B1-1)以外，與實施例6同樣地進行操作，獲得包含石墨(A-1)與粒子(B1-1)之粒子。

將所獲得之粒子之評估結果示於表3。

【0136】 [表3]

	初始容量 [mAh/g]	容量維持率 [%]	充放電效率 [%]
實施例6	432	97.88	99.70
比較例3	441	97.18	99.67

【0137】 自表2可知，相對於比較例2，實施例3～5未確認到負極之初始容量之較大之下降，並確認到第25次循環之容量維持率之改善。

自表3可知，相對於比較例3，實施例6未確認到負極之初始容量之較大之下降，並確認到第10次循環之容量維持率與充放電效率之改善。認為其原因在於粒子(B)具有之銻化合物未對容量產生影響，而抑制了電解液之分解反應。

【0138】 上文使用特定之態樣對本發明進行了詳細說明，但本領域技術人員應當清楚，於不偏離本發明之意圖與範圍之情況下，可進行各種變更。

本申請案係基於2022年3月22日申請之日本專利申請案2022-045580及日本專利申請案2022-045581，並藉由引用而援用其整體。

[產業上之可利用性]

【0139】 就作為二次電池之負極材料可提供循環特性優異之二次電池之觀點而言，本發明之粒子可較佳地用作二次電池之負極之活性物質，可更佳地用作非水系二次電池之負極之活性物質，可尤佳地用作鋰離子二次電池之負極之活性物質。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種粒子，其係包含石墨(A)、及包含選自由鈹化合物及鈾化合物所組成之群中之至少1種的粒子(B)者，且

粒子(B)內包於石墨(A)中。

【請求項2】

如請求項1之粒子，其中石墨(A)之拉曼R值為0.1~0.7。

【請求項3】

如請求項1或2之粒子，其中粒子(B)進而包含矽元素。

【請求項4】

如請求項2之粒子，其中粒子(B)係於包含矽元素之粒子(B1)之表面被覆有選自由鈹化合物及鈾化合物所組成之群中之至少1種者。

【請求項5】

如請求項1至4中任一項之粒子，其中鈹化合物包含五氧化鈹。

【請求項6】

如請求項1至5中任一項之粒子，其中鈾化合物包含氧化鈾(IV)。

【請求項7】

如請求項1至6中任一項之粒子，其中粒子(B)之體積基準平均粒徑為0.2 μm ~0.8 μm 。

【請求項8】

如請求項1至7中任一項之粒子，其於表面具有碳質物。

【請求項9】

如請求項1至8中任一項之粒子，其中於石墨(A)與粒子(B)之合計100

質量%中，石墨(A)之含有率為60質量%～95質量%，粒子(B)之含有率為5質量%～40質量%。

【請求項10】

一種粒子之製造方法，其包括於石墨(A)中內包包含選自由鋁化合物及銻化合物所組成之群中之至少1種的粒子(B)之步驟。

【請求項11】

如請求項10之粒子之製造方法，其中石墨(A)之拉曼R值為0.1～0.7。

【請求項12】

如請求項10或11之粒子之製造方法，其進而包括於包含矽元素之粒子(B1)之表面被覆選自由鋁化合物及銻化合物所組成之群中之至少1種之步驟。

【請求項13】

一種粒子，其係包含含有銻化合物之粒子(B)者，且係於包含矽元素之粒子(B1)之表面被覆有銻化合物者。

【請求項14】

如請求項13之粒子，其中粒子(B)之體積基準平均粒徑為0.2 μm ～0.8 μm 。

【請求項15】

一種負極之製造方法，其包括於集電體上塗佈如請求項1至9、13至14中任一項之粒子之步驟。

【請求項16】

一種二次電池之製造方法，其係包括正極、負極及電解質之二次電

池之製造方法，且

負極係藉由如請求項15之製造方法而獲得者。