

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97105711

※申請日期：97/02/19

※IPC 分類：H01M 4/58 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)
H01M 10/40 (2006.01)
C01B 31/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鋰離子二次電池用負極材料，其製造方法，鋰離子二次電池用負極及鋰離子二次電池

Negative Electrode Material for Lithium Ion Secondary Battery, Method for Manufacturing the Same, Negative Electrode for Lithium Ion Secondary Battery and Lithium Ion Secondary Battery

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

杰富意化學股份有限公司

JFE Chemical Corporation (JFE ケミカル株式会社)

代表人：(中文/英文)

東野耕一郎 / Kouichiro TSUKANO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都台東區蔵前二丁目 17 番 4 號

17-4, Kuramae 2-chome, Taito-ku, Tokyo, 111-0051 Japan

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

(1) 間所靖 / Yasushi MADOKORO

(2) 鈴木利英 / Toshihide SUZUKI

國 籍：(中文/英文)

(1)~(2) 日本 / Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實
發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2007/02/21；2007-040812
- 2.
- 3.
- 4.
- 5.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於鋰離子二次電池用負極材料及其製造方法，鋰離子二次電池用負極以及鋰離子二次電池。

【先前技術】

鋰離子二次電池相較於其他二次電池，具有電壓高、能量密度高之優異特性，因此作為電子機器之電源而廣泛普及。近年來，電子機器之小型化或高性能化快速發展，對鋰離子二次電池之進一步高能量密度化之期望日益增強。

目前，一般而言，鋰離子二次電池係於正極使用 LiCoO_2 ，於負極使用石墨。然而，雖石墨負極之充放電可逆性優異，但其放電容量已達到接近層間化合物 (LiC_6) 之理論值 (372 mAh/g) 之值。因此，為了進一步提高電池之能量密度，必須使用放電容量大於石墨之負極材料。

作為此種放電容量大之負極材料，可舉出金屬鋰。

然而，金屬鋰存在有於充電時鋰呈樹枝狀析出而使負極劣化，使充放電週期縮短之問題。又，呈樹枝狀析出之鋰亦有可能貫通隔離膜而到達正極，導致短路。

因此，作為代替金屬鋰之負極材料，係對與鋰形成合金之金屬或金屬化合物進行研究。該等合金負極具有雖不及金屬鋰但遠超過石墨之放電容量。

然而，存在有因隨著合金化之體積膨脹而導致產生活性物質之粉化或剝離等問題。

因此，對金屬或金屬化合物與石墨質材料等之複合化進

行研究。

例如，於專利文獻 1 中記載有一種二次電池用電極材料，該二次電池用電極材料係利用特定碳質材料來結合或覆蓋特定石墨質材料與特定金屬或金屬化合物而成者。並且記載，將上述石墨質材料與上述金屬或金屬化合物加以混合後，利用有機化合物來進行結合或覆蓋後，對其進行加熱、分解、碳化而形成碳質材料，藉此獲得該二次電池用電極材料。

又，例如於專利文獻 2 中記載有一種鋰離子二次電池用複合碳材料，該二次電池用複合碳材料之特徵在於具有 3 層構造，該 3 層構造係藉由機械化學處理而將可吸藏及放出鋰之金屬或金屬化合物粒子固定於石墨粒子表面，進而於其表面形成碳層。

專利文獻 1：日本專利第 3369589 號公報

專利文獻 2：日本專利特開 2004-185975 號公報

然而，使用專利文獻 1 及 2 中記載之二次電池用電極材料之電池，有時充放電效率或循環特性下降。

於使金屬粒子與碳質物質複合化之情況，通常難以使金屬粒子完全分散成初始粒子(primary particle)，而有一定程度之凝聚。於專利文獻 1 中記載之二次電池用電極材料之情況，金屬質物(A)之粒子間及金屬質物(A)與碳質物(B)間之密著性低，因此會因隨著充放電之膨脹收縮，而使金屬質物(A)之粒子彼此、及金屬質物(A)與碳質物(B)剝離，失去電接點而孤立之金屬質物(A)不再有助於以後之充放

電反應。並且，其結果，電池之容量下降，充放電效率或循環特性下降。

上述問題於專利文獻 2 中記載之實施機械化學處理之情況亦相同。

又，如專利文獻 1 及 2 中所記載，使用碳質材料作為金屬粒子與石墨質材料之接著劑之情況亦相同，未必能充分確保金屬粒子間及金屬粒子與石墨質材料間之密著性。

本發明之目的在於解決如上所述之問題。

即，本發明之目的在於提供一種鋰離子二次電池用負極材料及其製造方法，該鋰離子二次電池用負極材料於用作鋰離子二次電池之負極時，放電容量較高，且可發揮優異之循環特性及初始充放電效率。進而，本發明之目的亦在於提供一種鋰離子二次電池用負極及使用其之鋰離子二次電池。

【發明內容】

本發明係關於鋰離子二次電池用負極材料，其包含複合材料 A，該複合材料 A 具有如下構造：實質上於整個表面具有包含碳質材料 A 之被膜 A 之矽粒子密著於石墨質材料。

該鋰離子二次電池用負極材料較佳為於該複合材料 A 之至少一部分進一步具有包含碳質材料 B 之被膜 B。

又，上述任一鋰離子二次電池用負極材料較佳為該被膜 A 及/或該被膜 B 具有空隙。

進而，上述任一鋰離子二次電池用負極材料較佳為於該

被膜 A 與矽粒子之間進一步具有矽碳化物。

又，本發明係關於包含複合材料之鋰離子二次電池用負極材料，該複合材料包含矽粒子、石墨質材料及碳質材料，

其係包含複合材料 A 之鋰離子二次電池用負極材料，該複合材料 A 具有之構造為：實施賦予壓縮力及剪力之處理，而使於表面之至少一部分具有包含碳質材料 A 之被膜 A 的上述矽粒子與上述石墨質材料密著。

進而，本發明係關於使用上述任一鋰離子二次電池用負極材料之鋰離子二次電池用負極。

又，本發明亦關於使用上述鋰離子二次電池用負極之鋰離子二次電池。

進而，本發明亦關於鋰離子二次電池用負極材料之製造方法，其包含：由碳質材料 A 覆蓋矽粒子之實質上整個表面之步驟；將由該碳質材料 A 覆蓋之矽粒子與石墨質材料加以混合，對該混合物施加壓縮力及剪力之密著步驟；及對該密著步驟中所獲得之混合物，以 950~1200℃ 之溫度進行加熱之步驟。

該鋰離子二次電池用負極材料之製造方法，較佳為該碳材料 A 之覆蓋步驟係利用氣相法進行之覆蓋步驟。

進而，上述任一鋰離子二次電池用負極材料之製造方法較佳為進一步具有如下步驟：於該密著步驟後且該加熱步驟之前，用碳質材料 B 覆蓋該密著步驟中所獲得之混合物。

又，本發明亦關於鋰離子二次電池用負極材料之製造方

法，其具備：

碳質被膜形成步驟，係利用氣相法，於矽粒子表面之至少一部分形成包含碳質材料 A 之被膜 A，而獲得附有被膜 A 之矽粒子；

壓縮・剪切步驟，係對上述附有被膜 A 之矽粒子及石墨質材料賦予壓縮力及剪力，而獲得使上述石墨質材料密著於上述附有被膜 A 之矽粒子之複合粒子 a；及

加熱步驟 A，係對上述複合粒子 a 於 950～1200℃ 之溫度範圍內進行加熱，獲得屬於鋰離子二次電池用負極材料之複合材料 A。

【實施方式】

對本發明之鋰離子二次電池用負極材料進行說明。

本發明之鋰離子二次電池用負極材料係包含複合材料之鋰離子二次電池用負極材料，該複合材料包含矽粒子、石墨質材料及碳質材料，該鋰離子二次電池用負極材料包含具有如下構造之複合材料 A：實施賦予壓縮力及剪力之處理，使表面之至少一部分具有包含碳質材料 A 之被膜 A 之上述矽粒子與上述石墨質材料密著。當使用該負極材料作為鋰離子二次電池之負極時，即使隨著充放電而產生膨脹收縮，亦難以使該矽粒子與該石墨質材料剝離。

尤其，本發明之鋰離子二次電池用負極材料較佳為包含具有如下構造之複合材料 A：使實質上整個表面具有包含碳質材料 A 之被膜 A 之矽粒子密著於石墨質材料。

以下，亦將此種鋰離子二次電池用負極材料稱為本發明

之負極材料。

[矽粒子]

首先對矽粒子進行說明。

本發明之負極材料中之矽粒子係指以 Si 及包含 Si 之化合物(以下，亦稱為 Si 化合物等)為主成分之粒子。此處，主成分係指 Si 化合物等之含有率為 50 質量%以上。

又，Si 化合物等之種類並無特別限定。例如可舉出：Si 或 Si 之氧化物、氮化物及碳化物。亦可為多種類之混合物。例如亦可為 Si 與 SiO_2 之混合物。又，亦可為 Si 與 Si 以外金屬之合金。

又，矽粒子之形狀並無特別限定。例如可舉出：球狀、塊狀、纖維狀、板狀、鱗片狀、針狀、絲狀。其中，較佳為球狀、塊狀。其原因在於可形成表面積小、比較均勻之碳被膜。

又，大小亦無特別限定。例如形狀為球狀或塊狀之情況下，作為平均粒徑較佳為 $1\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.8\ \mu\text{m}$ 以下，特佳為 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下，最佳為 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下。其原因在於，可抑制隨著充放電之微粉化並提高循環特性。此處，平均粒徑係指由雷射繞射式粒度計測定之累積頻率(cumulative frequency)，以體積分率表示達到 50%之粒徑。

又，本發明之負極材料中之矽粒子，可為粒子分散之狀態，亦可為粒子凝聚之狀態。較佳為分散之狀態。其原因在於可分散隨著充電時之體積膨脹所產生之應力。

[碳質材料 A 及被膜 A]

其次，對碳質材料 A 及被膜 A 進行說明。

本發明之負極材料，係於上述矽粒子表面之至少一部分具有包含碳質材料 A 之被膜 A。

一般認為被膜 A 可抑制矽粒子表面之電解液分解反應，提高初始充放電效率，提高矽粒子與石墨質材料間之導電性，且提高循環特性。因此，自抑制該電解液分解反應之觀點考慮，較佳為被膜 A 對上述矽粒子表面之覆蓋率高，被膜 A 較佳為覆蓋矽粒子之實質上整個表面之被膜。本發明中所謂之矽粒子之「實質上整個表面」，當然係指矽粒子表面之整個區域，即使被膜 A 自表面整個區域中局部脫落，只要不損害發明之效果，亦可判斷為實質上整個表面由被膜 A 覆蓋。例如，較佳為覆蓋矽粒子表面積之 50% 以上，更佳為覆蓋 70% 以上。該覆蓋率(面積%)係指利用如下方法測定出之值，即，利用剖面 SEM(scanning election microscopy，掃描式電子顯微鏡)影像，測定 50 個粒子，將測定出之值予以平均。再者，預先附記如下情況，即，使用上述凝聚矽之情況下，凝聚矽之表面亦可成為被膜 A 之覆蓋對象。

本發明之負極材料中之碳質材料 A，若為具有導電性，且具有覆蓋上述矽粒子之性質之含碳材料則無特別限定。

例如，可舉出可化學吸附於上述矽粒子表面之烴。具體而言，可舉出苯、甲苯。此處所謂化學吸附係指利用液相、氣相、固相進行之各種化學處理等。

又，上述碳質材料 A 較佳為例如藉由以 600℃ 以上(較佳

為 800°C 以上)對碳質材料之前驅物進行熱處理，使其碳化所獲得者。又，該前驅物之種類並無限制，較佳為溶瀝青類及/或樹脂類。具體而言，作為石油系或煤系溶瀝青類，可舉出煤溶、溶輕油、溶中油、溶重油、萘油、蔥油、煤溶瀝青、瀝青油、中間相瀝青、氧交聯石油瀝青、重油等。又，作為樹脂類，可舉出聚乙烯醇等熱可塑性樹脂、酚樹脂、呋喃樹脂等。

又，上述碳質材料 A 較佳為以 600~1200°C 對殘碳率低之上述前驅物或殘碳率低之上述碳質材料進行熱處理而獲得者。殘碳率更佳為 80 質量%以下，特佳為 65 質量%以下。其原因在於容易形成具有如下所述之空隙之被膜 A。此處，所謂殘碳率係指根據 JIS(Japanese Industrial Standard，日本工業標準)K2425 之固定碳法加熱至 800°C，實質上全部碳化時之殘留部分，以百分率表示。

又，上述碳質材料 A 可為對如上所述之碳質材料進而實施化學處理、熱處理、氧化處理、物理處理等者。

因此，本發明之負極材料中，「包含碳質材料 A 之被膜 A」不僅包含被膜 A 由碳質材料 A 本身形成(被膜 A 之材質為碳質材料 A)之情況，亦包含對碳質材料 A 實施化學處理、熱處理、氧化處理、物理處理等而獲得之物質。

該被膜 A 係膜狀、層狀或類似於此之形狀，只要為可覆蓋上述矽粒子表面至少一部分之形狀即可。例如，亦可為使粒狀或纖維狀之上述碳質材料 A 集合於一起而形成膜或層者。對下述被膜 B 而言亦相同。

該被膜 A 之厚度並無特別限定，較佳為 $0.001 \sim 0.3 \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ ，特佳為 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 。其原因在於，若為 $0.001 \mu\text{m}$ 以上，則可充分發揮對電解液分解反應之抑制效果，而為 $0.3 \mu\text{m}$ 以下時，碳之存在比率縮小，故容量減少之可能性降低。再者，被膜 A 之厚度係指平均厚度，且係利用剖面 SEM 影像測定 50 個粒子，對測定出之值取平均的方法所測定之厚度。

又，被膜 A 較佳為具有空隙。其原因在於可吸收隨著充放電之矽粒子之膨脹，因此本發明之複合材料 A 之構造不易受到破壞，可提高充放電效率或循環特性。空隙率較佳為 $3 \sim 50$ 體積%，更佳為 $5 \sim 45$ 體積%，特佳為 $8 \sim 40$ 體積%。再者，空隙率係指利用汞細孔計對經粉碎並使剖面露出之複合材料 A 進行測定而求出之值。又，空隙之存在係可藉由例如以 SEM 觀察複合材料 A 之剖面而確認。

又，較佳為於上述矽粒子與上述被膜 A 之間存在矽碳化物 (SiC)。該矽碳化物係上述矽粒子與上述被膜 A 進行反應而形成者。該情況下，上述矽粒子與被膜 A 進行化學鍵結，因此牢固地密著，即使隨著充放電而使上述矽粒子體積膨脹並於被膜 A 中產生龜裂，仍可抑制被膜 A 之剝離或脫落，提高充放電效率及循環特性。

該矽碳化物較佳為存在於上述矽粒子與上述被膜 A 之整個界面上，但一般認為若相對於界面之總面積而存在有 10 面積%以上，則可實現比較高之效果。於如此面積%之情況下，通常相對於 100 質量份之上述被膜 A，存在有 7

質量份以上之矽碳化物。該值較佳為 7~30 質量份，更佳為 7~20 質量份。

再者，矽碳化物之含量係使用氫氟酸等僅溶解矽，求出處理前後之固形分之重量比之方法而測定。

將上述被膜 A 形成於上述矽粒子表面之至少一部分之方法並無特別限定，例如可利用下述本發明之製造方法中所說明之方法來形成。

[石墨質材料]

其次，對石墨質材料進行說明。

本發明之負極材料中，於表面之至少一部分具有包含上述碳質材料 A 之被膜 A 之上述矽粒子與石墨質材料係密著。尤其以實質上整個表面具有包含上述碳質材料 A 之被膜 A 之矽粒子與石墨質材料密著的構造為佳。

本發明之負極材料中，石墨質材料若為可吸藏及放出鋰離子之材料，則無特別限定。係其一部分或全部由石墨質形成，例如將塔、瀝青類最終以 1500℃ 以上進行熱處理(石墨化)而獲得之人造石墨或天然石墨等。具體而言，可對石油系或煤系塔瀝青類等易石墨化性碳材料進行熱處理而聚縮合之中間相煅燒體、中間相小球體、焦炭類，以 1500℃ 以上(較佳為 2800~3300℃)進行石墨化處理而得。又，亦可對此種人造石墨或天然石墨等進而實施液相、氣相、固相之各種化學處理、熱處理、氧化處理、物理處理等。

石墨質材料之形狀可為球狀、塊狀、板狀、鱗片狀、纖

維狀等中之任一種，尤佳為鱗片狀或近似於鱗片狀之形狀。又，亦可為上述各種物質之混合物、造粒物、覆蓋物、積層物。

石墨質材料之平均粒徑較佳為 $1\sim 30\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $3\sim 15\ \mu\text{m}$ 。此處，平均粒徑係指利用雷射繞射式粒度計測定之累積頻率以體積分率表示達到 50%之粒徑。

[複合材料 A]

本發明之負極材料中，複合材料 A 具有如下構造：對表面之至少一部分具有包含上述碳質材料 A 之被膜 A 的上述矽粒子及上述石墨質材料，實施賦予壓縮力及剪力之處理，而使上述矽粒子與上述石墨質材料成為密著狀態。複合材料 A 包含上述矽粒子、石墨質材料及上述碳質材料 A，亦可含少量(例如為 5 質量%以下)之其他物質。即使為上述情況，亦屬於本發明之範圍內。

此處，賦予壓縮力及剪力之處理並無特別限定，較佳為下述本發明之製造方法中之密著步驟之壓縮處理及剪切處理。

本發明之負極材料中之複合材料 A 之形狀並無特別限定，例如可為不特定形狀，但較佳為球狀或塊狀。其原因在於，表面積較小，進一步進行表面處理之情況下，易於實施比較均勻之處理。

又，其大小亦無特別限定，平均粒徑較佳為 $3\sim 50\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $5\sim 30\ \mu\text{m}$ 。再者，平均粒徑之測定方法係與上述矽粒子之粒徑之測定方法相同。

如上所述，複合材料 A 原則上包含上述矽粒子、上述碳質材料 A 及上述石墨質材料。定複合材料 A 之整體為 100 時，該等之較佳組成(質量比)，較佳為矽粒子：石墨質材料：碳質材料 A = 1~30：35~95：5~50 之範圍，更佳為 2~20：40~90：5~30 之範圍。若矽粒子之組成處於上述範圍內，則將包含複合材料 A 之負極材料用於鋰離子二次電池時，易於表現出電池之放電容量提升效果，電池之循環特性的改良效果亦增大。

[複合材料 B]

本發明之負極材料較佳為於複合材料 A 之至少一部分中進一步具有進而包含碳質材料 B 之被膜 B。本發明中，為方便說明，亦將進一步具有該被膜 B 之複合材料稱為「複合材料 B」。

上述作法之原因在於，附有構成上述複合材料 A 之被膜 A 之上述矽粒子與上述石墨質材料之密著性得到提高，且可抑制因隨著充放電之膨脹收縮等而產生兩者之剝離或脫落，從而可進一步提高初始充放電效率或循環特性。

[碳質材料 B]

該碳質材料 B 之材質可與上述碳質材料 A 相同。為便於理解本發明之鋰離子二次電池用負極材料之構造及製造方法，僅區分「碳質材料 A」與「碳質材料 B」之用語。其中，於一個(1 粒)複合材料 B 中，碳質材料 A 與碳質材料 B 之材質可不同。被膜 B 之形狀、性狀亦可與上述被膜 A 相同。

較佳為該被膜 B 對上述複合材料 A 表面之覆蓋率高，較佳為 50 面積%以上，更佳為 70 面積%以上。該覆蓋率(面積%)係指利用剖面 SEM 影像，測定 50 個粒子並對測定之值取平均之方法所測定之值。

又，被膜 B 之厚度並無特別限定，較佳為 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.01 \sim 0.8 \mu\text{m}$ ，特佳為 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。其原因在於，若為 $0.01 \mu\text{m}$ 以上，則可充分發揮對電解液分解反應之抑制效果，若為 $1 \mu\text{m}$ 以下，則碳之存在比率變小，因此容量降低之可能性減小。再者，被膜 B 之厚度係指平均厚度，且係指利用剖面 SEM 影像，測定 50 個粒子並對測定出之值取平均之方法所測定之厚度。

又，較佳係被膜 B 具有空隙。其原因在於可吸收隨著充放電之矽粒子之膨脹，因此，本發明之複合材料 A 及 B 之構造不易受到破壞，從而可提高充放電效率及循環特性。空隙率較佳為 3~50 體積%，更佳為 5~45 體積%，特佳為 8~40 體積%。再者，空隙率係指利用汞細孔計對粉碎並使剖面露出之被膜 B 進行測定而求出之值。又，空隙之存在係可藉由例如以 SEM 觀察複合材料 A 之剖面而確認。

如上所述，複合材料 B 包含上述矽粒子、上述碳質材料 A、上述碳質材料 B 及上述石墨質材料。於定複合材料 A 之整體為 100 時，由「碳質材料 A+B」表示上述碳質材料 A 與上述碳質材料 B 之合計，該等之較佳組成(質量比)較佳為矽粒子：石墨質材料：碳質材料 A+B=1~30：35

～95：5～50 之範圍，更佳為 2～20：40～90：5～30 之範圍。若矽粒子之組成位於上述範圍內，則將包含複合材料 B 之負極材料用於鋰離子二次電池時，易於表現出電池之放電容量提高之效果，且電池循環特性改良之效果亦增大。

又，將此種被膜 B 形成於上述複合材料 A 之至少一部分而獲得複合材料 B 之方法，並無特別限定，例如可利用下述本發明之製造方法中所說明之方法形成。

如此，本發明之負極材料係包含上述複合材料 A 及/或上述複合材料 B，亦可含有其他物質。例如可包含氣相成長碳纖維或碳黑等碳微粒子，或對該等進行石墨化處理而成者。於本發明之負極材料之總質量中，此種其他物質之含有率較佳為 10 質量%以下，更佳為 8 質量%以下，特佳為 5 質量%以下。

再者，由於本發明之負極材料包含複合材料 A，因此進而包含複合材料 B 之情況，當然亦屬於發明之範圍內。又，由於複合材料 B 包含複合材料 A，因此，認為僅包含複合材料 B 之情況，亦屬於本發明之範圍內。

[製造方法]

其次，對本發明之負極材料之製造方法進行說明。

本發明之負極材料之製造方法並無特別限定，可較佳地利用以下所說明之本發明之鋰離子二次電池用負極材料之製造方法進行製造。

本發明之鋰離子二次電池用負極材料之製造方法包

含：由碳質材料 A 覆蓋矽粒子之實質上整個表面之步驟；將由該碳質材料 A 覆蓋之矽粒子與石墨質材料加以混合，對該混合物施加壓縮力及剪力之密著步驟；及以 950～1200℃之溫度對上述密著步驟中所獲得之混合物進行加熱之步驟。

該「實質上整個表面」之意思與上述內容相同。

該「以碳質材料 A 進行覆蓋之步驟」中所使用之方法並無特別限制，可例示如藉由對固相碳質材料 A 及矽粒子賦予壓縮、剪切、碰撞、摩擦等力而進行壓接之方法；使矽粒子分散於液相碳質材料 A 中之後除去溶媒之方法；或將氣相碳質材料 A 蒸鍍於矽粒子上之方法等。其中，較佳為該碳材料 A 之覆蓋步驟係利用氣相法進行之覆蓋步驟。較佳為可儘量覆蓋該矽粒子之整個表面的方法。

該「密著步驟」中，可同時供給由該碳質材料 A 覆蓋之矽粒子及混合有石墨質材料者，且對該混合物施加壓縮力及剪力，亦可一面添加任一者並進行混合，一面對該混合物施加壓縮力及剪力。該步驟係使由該碳質材料 A 覆蓋之矽粒子與石墨質材料密著之步驟，作為較佳例，可例示如對該混合物施加壓縮力及剪力，使由該碳質材料 A 覆蓋之矽粒子埋設於石墨質材料中之方法。另外，若接著劑亦為可碳化者，則亦可使用。

該「加熱步驟」中所使用之手段並無特別限定，可使用一般之加熱手段。

再者，作為該製造方法之較佳例，可具體舉出以下製造

方法進行說明。即，該製造方法具備如下步驟：碳質被膜形成步驟，係利用氣相法於矽粒子表面之至少一部分上形成包含碳質材料 A 之被膜 A，獲得附有被膜 A 之矽粒子；壓縮・剪切步驟，係對上述附有被膜 A 之矽粒子及石墨質材料賦予壓縮力及剪力，獲得上述石墨質材料密著於上述附有被膜 A 之矽粒子之複合粒子 a；以及加熱步驟 A，係於 950～1200℃之溫度範圍內對上述複合粒子 a 進行加熱，獲得屬於鋰離子二次電池用負極材料之複合材料 A。再者，上述例中，該「碳質被膜形成步驟」相當於該「由碳質材料 A 進行覆蓋之步驟」，該「壓縮・剪切步驟」相當於該「密著步驟」，且該「加熱步驟 A」相當於該「加熱之步驟」。

以下，亦將此種製造方法稱為本發明之製造方法。

以上述較佳製造方法為例，對碳質被膜形成步驟進行說明。

於本發明之製造方法中，碳質被膜形成步驟係利用氣相法於上述矽粒子表面之至少一部分上形成包含上述碳質材料 A 之上述被膜 A，獲得附有上述被膜 A 之矽粒子。

作為氣相法，可舉出例如以 1000℃左右之高溫對上述矽粒子蒸鍍苯等烴之蒸氣之方法。

再者，亦可不使用此種碳質被膜形成步驟，利用其他方法獲得本發明之負極材料之附有上述被膜 A 之上述矽粒子。

例如，代替碳質被膜形成步驟中之氣相法，可應用液相

法或固相法。作為液相法可舉出使上述矽分散於液狀之上述碳質材料 A(使煤溶瀝青溶於溶中油而成者等)中後，除去溶媒之方法。又，作為固相法可舉出對上述碳質材料 A 及上述矽粉末實施賦予壓縮、剪切、碰撞、摩擦等機械能量之機械化學處理並進行壓接之方法。

使用由此種方法所得之附有上述被膜 A 之上述矽粒子，亦可製造本發明之負極材料。

上述被膜 A 相對於上述矽粒子之質量比並無特別限定，較佳為與本發明之負極材料之情況相同。

若於氣相法之情況下，則上述被膜 A 相對於上述矽粒子之質量比，可根據煙之流通速度或處理時間而進行調節，若於液相法或固相法之情況下，則可根據碳質材料之投入量而進行調節。

於本發明之製造方法中，壓縮・剪切步驟係對附有上述被膜 A 之上述矽粒子及上述石墨質材料賦予壓縮力及剪力，獲得上述石墨質材料密著於附有上述被膜 A 之上述矽粒子之複合粒子 a 之步驟。

於本發明之製造方法中，賦予壓縮力及剪力之方法並無特別限定，只要為同時賦予壓縮力及剪力之結果，可使附有上述被膜 A 之上述矽粒子與上述石墨質材料密著於一起之方法即可。一般而言較佳的是使用稱為機械化學處理等之方法。

例如，較佳為將附有上述被膜 A 之上述矽粒子與上述石墨質材料之混合物投入至可進行機械化學處理等之裝置

中並進行處理之方法。

此處，附有上述被膜 A 之上述矽粒子與上述石墨質材料之混合比，較佳為與本發明之負極材料中之該等之存在比相同。

進行機械化學處理之裝置之種類、構造並無特別限定。例如可使用加壓捏合機、雙輥等混練機、GRANUREX(富侖產業(股)製造)、New-Gra Machine(Seishin 企業(股)製造)、Agglomaster(Hosokawamicon(股)製造)等造粒機、旋轉球磨機、混合系統(奈良機械製作所(股)製造)等高速衝擊式乾式複合化裝置、微機械系統(奈良機械製作所(股)製造)、機械融合系統(Hosokawamicon(股))等壓縮剪切式乾式粉體複合化裝置等。

其中，較佳為利用轉速差同時施加剪力及壓縮力之裝置。具體而言，較佳為藉由使用具備旋轉之轉筒(旋轉轉子)、旋轉速度不同於上述轉筒之內部構件(內部件)、及上述附有被膜 A 之矽粒子與上述石墨質材料循環機構(例：循環用輪葉)之裝置(機械融合系統)，對供給至轉筒與內部構件之間之附有上述被膜 A 之矽粒子及上述石墨質材料一面賦予離心力，一面利用內部構件同時重複施加因其與轉筒之速度差所引起之剪力及壓縮力，而進行機械化學處理。

又，亦較佳為藉由使附有上述被膜 A 之矽粒子與上述石墨質材料通過固定筒(定子)與高速旋轉之旋轉轉子間，而同時對附有上述被膜 A 之矽粒子與上述石墨質材料施加

因固定筒與旋轉轉子之速度差所引起之剪力及壓縮力之裝置(混合系統)。

機械化學處理之條件會因使用之裝置而不同，無法一概而論，例如，於機械融合系統之情況下，較佳為轉筒與內部構件之圓周速度差為 $5\sim 50\text{ m/s}$ ，兩者間之距離為 $1\sim 100\text{ mm}$ ，處理時間為 $3\sim 90\text{ min}$ 。又，於混合系統之情況下，較佳為固定筒與旋轉轉子之圓周速度差為 $10\sim 100\text{ m/s}$ ，處理時間為 $30\text{ s}\sim 10\text{ min}$ 。

本發明之製造方法之壓縮・剪切步驟中，可藉由賦予此種壓縮力及剪力之方法，而獲得上述石墨質材料密著於附有上述被膜 A 之上述矽粒子之複合粒子 a。

本發明之製造方法中，加熱步驟 A 係於 $950\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內對上述複合粒子 a 進行加熱，獲得屬於鋰離子二次電池用負極材料之複合材料 A 之步驟。

將上述複合粒子 a 加熱至 $950\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 之溫度之方法並無特別限定。例如可舉出將上述複合粒子 a 封入坩鍋內並投入至電爐中進行升溫之方法。

加熱溫度較佳為 $950\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $950\sim 1150^{\circ}\text{C}$ ，特佳為 $950\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 。

若以 $1050\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 之溫度對上述複合粒子 a 進行加熱，則通常可於上述被膜 A 中與上述矽粒子之接觸面(界面)上，生成矽碳化物(SiC)，故而較佳。

又，若以 $950\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 之溫度對上述碳質被膜形成步驟中所獲得之附有被膜 A 之矽粒子進行加熱，其後將其供給

至上述壓縮・剪切步驟，則可同樣地於上述被膜 A 中與上述矽粒子之接觸面(界面)上生成矽碳化物(SiC)，故而較佳。

可藉由此種加熱方法 A 而獲得複合材料 A。該複合材料 A 可較佳地用作鋰離子二次電池用負極材料。

再者，亦可將提供至加熱步驟 A 前之上述複合粒子 a 用作本發明之負極材料中之複合材料 A。其中，就可除去有可能使電池特性降低之揮發部分之方面而言，較佳為提供於上述加熱步驟 A 而獲得者。

其次，對製造屬於本發明之負極材料之較佳態樣之上述複合材料 B 的方法進行說明。該複合材料 B 係於上述複合材料 A 之至少一部分，進一步具有包含碳質材料 B 之被膜 B 之材料。

即，本發明之製造方法較佳為進而具備於該密著步驟後且該加熱步驟之前，由碳質材料 B 覆蓋該密著步驟中所獲得之混合物之步驟。

根據上述較佳之製造方法進行說明。本發明之製造方法具備上述碳質被膜形成步驟及上述壓縮・剪切步驟，並且具備：附著步驟，係將碳質材料前驅物附著於上述壓縮・剪切步驟中所獲得之上述複合粒子 a，而獲得複合粒子 b；及加熱步驟 B，係於 950~1200℃之溫度範圍內對上述複合粒子 b 進行加熱，獲得屬於鋰離子二次電池用負極材料之複合材料 B。即，該「附著碳質材料前驅物而獲得複合粒子 b 之附著步驟」係相當於「由碳質材料 B 覆蓋之步驟」。

附著步驟係將碳質材料前驅物附著於上述複合粒子 a 之步驟。

該碳質前驅物之種類可使用能夠形成上述碳質材料 B 之上述前驅物。

將此種碳質前驅物附著於上述複合粒子 a 之方法亦無特別限定，可利用例如習知公知之方法進行附著。例如可舉出將上述複合粒子 a 投入至溶解有煤溶瀝青之溶中油中並進行混練後，乾燥除去溶中油。

可利用此種方法，獲得碳質材料前驅物附著於上述複合粒子 a 之複合粒子 b。

於 950~1200℃之溫度範圍內對此種上述複合粒子 b 進行加熱之方法亦無特別限定。可應用與上述說明之加熱步驟 A 中對複合粒子 a 進行加熱之方法相同之方法。

可利用此種方法，製造屬於本發明之負極材料之較佳態樣之複合材料 B，該複合材料 B 係於上述複合材料 A 表面之至少一部分具有包含碳質材料 B 之被膜 B。

[鋰離子二次電池用負極]

其次，對本發明之鋰離子二次電池用負極進行說明。

本發明之鋰離子二次電池用負極係使用可利用上述本發明之製造方法而製造之本發明之負極材料的鋰離子二次電池用負極。

[負極]

本發明之鋰離子二次電池用負極係根據一般負極之成形方法而製作，若為可獲得化學、電化學穩定之負極之方

法則無任何限制。製作負極時，較佳為本發明之負極材料中除了黏合劑之外還使用預先製備之負極合劑。作為黏合劑，較佳為對電解質顯示出化學及電化學穩定性者，例如可使用聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯等之氟系樹脂粉末；聚乙烯、聚乙烯醇等之樹脂粉末；羧甲基纖維素等。亦可將該等加以併用。黏合劑通常以負極合劑總量中之 1~20 質量%左右之比例使用。

更具體而言，首先，藉由分級等而將本發明之負極材料調整為所希望之粒度，與黏合劑進行混合而獲得混合物，使該混合物分散於溶劑中並形成糊狀而製備負極合劑。即，將本發明之負極材料及黏合劑與水、異丙醇、N-甲基吡咯啉酮、二甲基甲醯胺等溶劑進行混合而獲得漿料，使用公知之攪拌機、混合機、混練機、捏合機等對所得之漿料進行攪拌混合而製備糊漿。將上述糊漿塗佈於集電材之單面或雙面並加以乾燥，則可獲得負極合劑層均勻且牢固地黏著之負極。負極合劑層之膜厚較佳為 10~200 μm ，更佳為 20~100 μm 。

又，亦可將本發明之負極材料與聚乙烯、聚乙烯醇等樹脂粉末進行乾式混合，於模具內進行熱壓成型而製作本發明之鋰離子二次電池用負極。

形成負極合劑層後，若進行壓製等壓接，則可進一步提高負極合劑層與集電體之接著強度。

作為用於製作負極之集電體之形狀，並無特別限定，有薄片狀、網孔狀等。作為網孔狀者，可舉出擴展金屬

(expanded metal)等網狀物等。作為集電材之材質，較佳為銅、不鏽鋼、鎳等。於薄片狀之情況下，集電體之厚度較佳為 $5\sim 20\ \mu\text{m}$ 左右。

再者，本發明之鋰離子二次電池用負極亦可於上述複合材料 A 及/或上述複合材料 B 中調配有天然石墨等石墨質材料，進而調配有非晶質硬質碳等碳質材料、酚樹脂等有機物、矽、金屬、氧化錫等金屬化合物等。

[鋰離子二次電池]

其次，對本發明之鋰離子二次電池進行說明。

鋰離子二次電池通常以負極、正極及非水電解質為主要電池構成要素，正極及負極分別包含鋰離子之載體，且由充電時鋰離子被吸藏於負極中，放電時自負極脫離之電池機構形成。

本發明之鋰離子二次電池除了使用本發明之負極材料作為負極材料之外，並無特別限定，正極、電解質、隔離膜等其他電池構成要素係依據一般鋰離子二次電池之要素為準。

[正極]

藉由例如將包含正極材料與黏合劑及導電劑之正極合劑塗佈於集電體表面上，而形成正極。正極材料(正極活性物質)較佳為選擇可吸藏/脫離充足量之鋰者，為含鋰過渡金屬氧化物、過渡金屬硫屬化合物、釩氧化物及其鋰化合物等含鋰化合物、由通式 $\text{M}_X\text{Mo}_6\text{S}_{8-Y}$ (式中 M 係至少一種過渡金屬元素，X 係 $0\leq X\leq 4$ ，Y 係 $0\leq Y\leq 1$ 之範圍之

數值)所示之謝夫爾(Chevrel)相化合物、活性碳、碳纖維等。釩氧化物係由 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 V_2O_4 、 V_3O_8 所示者。

含鋰過渡金屬氧化物係鋰與過渡金屬之複合氧化物，亦可為使鋰與 2 種以上之過渡金屬固溶而成者。複合氧化物可單獨使用，亦可組合 2 種以上使用。含鋰過渡金屬氧化物具體而言係如 $LiM^1_{1-X}M^2_XO_2$ (式中， M^1 、 M^2 係至少一種過渡金屬元素， X 係 $0 \leq X \leq 1$ 之範圍之數值)或 $LiM^1_{1-Y}M^2_YO_4$ (式中， M^1 、 M^2 係至少一種過渡金屬元素， Y 係 $0 \leq Y \leq 1$ 之範圍之數值)所示。

由 M^1 、 M^2 表示之過渡金屬元素係 Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In、Sn 等，較佳為 Co、Fe、Mn、Ti、Cr、V、Al 等。較佳之具體例為 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 等。

可藉由以例如鋰、過渡金屬之氧化物、氫氧化物、鹽類等作為起始原料，根據所期望之金屬氧化物之組成，將該等起始原料進行混合，於氧環境下以 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ 之溫度進行煅燒，而獲得含鋰過渡金屬氧化物。

正極活性物質可單獨使用上述化合物，亦可併用 2 種以上。例如，可於正極中添加碳酸鋰等碳酸鹽。又，形成正極時，可適當地使用公知之導電劑或結著劑等各種添加劑。

將包含上述正極材料、黏合劑、及用以對正極賦予導電性之導電劑之正極合劑，塗佈於集電體之雙面上形成正極合劑層，而製作正極。作為黏合劑，可使用與製作負極時

所使用者相同者。作為導電劑，可使用石墨化物、碳黑等公知者。

集電體之形狀並無特別限定，可使用薄片狀或網孔、擴展金屬等網狀等。集電體之材質為鋁、不鏽鋼、鎳等。其厚度較佳為 $10 \sim 40 \mu\text{m}$ 。

正極亦與負極相同，可使正極合劑分散於溶劑中並製成糊狀，將該糊狀正極合劑塗佈於集電體，進行乾燥而形成正極合劑層，亦可於形成正極合劑層後，進而進行壓製等壓接。藉此，使正極合劑層均勻且牢固地黏著於集電材。
[非水電解質]

作為使用於本發明之鋰離子二次電池之非水電解質，係使用於一般之非水電解液之電解質鹽，可使用例如 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}[(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 等鋰鹽。其中，自氧化穩定性方面考慮，較佳係使用 LiPF_6 、 LiBF_4 。

電解質中之電解質鹽濃度較佳為 $0.1 \sim 5 \text{ mol/l}$ ，更佳為 $0.5 \sim 3.0 \text{ mol/l}$ 。

作為用以製成非水電解質液之溶媒，可使用碳酸伸乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等碳酸酯；1,1-二甲氧基乙烷或 1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、 γ -丁內酯、1,3-二氧戊環 (1,3-dioxolan)、4-甲基-1,3-二氧戊環、苯甲醚、二乙醚等

醚；環丁砜、甲基環丁砜等硫醚；乙腈、氯腈、丙腈等腈；硼酸三甲酯、矽酸四甲酯、硝基甲烷、二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啉酮、乙酸乙酯、原甲酸三甲酯、硝基苯、氯化苯甲醯、溴化苯甲醯、四氫噻吩、二甲基亞砜、3-甲基-2-噁唑啉酮、乙二醇、亞硫酸二甲酯等非質子性有機溶媒。

設非水電解質為高分子固體電解質、高分子凝膠電解質等高分子電解質之情況下，使用由可塑劑(非水電解液)凝膠化之高分子化合物作為基質。作為上述基質高分子化合物，可單獨或混合使用聚環氧乙烷或其交聯體等醚系樹脂、聚甲基丙烯酸酯系樹脂、聚丙烯酸酯系樹脂、聚偏二氯乙烯(PVDF, Polyvinylidene fluoride)或偏二氯乙烯-六氟丙烯共聚物等氟系樹脂等。

該等之中，自氧化還原穩定性之觀點等考慮，較佳為使用聚偏二氯乙烯或偏二氯乙烯-六氟丙烯共聚物等氟系樹脂。

作為所使用之可塑劑，可使用上述電解質鹽或非水溶媒。於高分子凝膠電解質之情況下，作為可塑劑之非水電解液中的電解質鹽濃度較佳為 $0.1 \sim 5 \text{ mol/l}$ ，更佳為 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ 。

高分子電解質之製作並無特別限定，可舉出例如將構成基質之高分子化合物、鋰鹽及非水溶媒(可塑劑)加以混合，進行加熱而使高分子化合物熔融・溶解之方法；使高分子化合物、鋰鹽及非水溶媒溶解於混合用有機溶媒中後，使混合用有機溶媒蒸發之方法；將聚合性單體、鋰鹽

及非水溶媒加以混合，對混合物照射紫外線、電子束或分子束等，使聚合性單體產生聚合而獲得高分子化合物之方法等。

高分子電解質中之非水溶媒之比例較佳為 10~90 質量%，更佳為 30~80 質量%。若未滿 10 質量%，則導電率降低，若超過 90 質量%，則機械強度變弱，難以成膜。

[隔離膜]

本發明之鋰離子二次電池中，亦可使用隔離膜。隔離膜並無特別限定，可舉出例如織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜等。較佳為合成樹脂製微多孔膜，其中聚烯烴系微多孔膜於厚度、膜強度、膜電阻方面較佳。具體而言係聚乙烯及聚丙烯製微多孔膜、或將該等加以複合而成之微多孔膜等。

本發明之鋰離子二次電池中，亦可使用聚合物電解質。

使用聚合物電解質之鋰離子二次電池一般被稱為聚合物電池，其包含使用本發明之負極材料而成之負極、正極及聚合物電解質。例如，可藉由依序積層負極、聚合物電解質、正極，並收容於電池外裝材內而製作。再者，除此之外，亦可進而於負極與正極之外側配置聚合物電解質。

進而，本發明之鋰離子二次電池之構造為任意，對其形狀、形態並無特別限定，可根據用途、搭載設備、所要求之充放電容量等，自圓筒型、方型、硬幣型、鈕扣型等之中任意選擇。為獲得安全性更高之密封型非水電解液電池，較佳為具備於過量充電等異常時感知電池內壓上升並

斷開電流之手段。於高分子固體電解質電池或聚合物電池之情況下，亦可作成封入至層合薄膜之構造。

[實施例]

其次，利用實施例及比較例對本發明進行具體之說明，但本發明並不限定於該等例。又，以下實施例及比較例中，製作圖 1 所示構成之評價用鈕扣型二次電池並進行評價。可根據本發明之目的，依據公知之方法製作實體之電池。

[實施例 1]

[負極材料子之製造]

將矽粒子之粉末(高純度化學研究所製造，平均粒徑為 2 μm)粉碎，使平均粒徑為 0.5 μm 。繼而，將溶中油混合於煤溶瀝青(JFE 化學股份有限公司製造)中，調製煤溶瀝青溶液 1。之後，將矽粒子添加於該煤溶瀝青溶液 1 中。繼而，使用雙軸加熱捏合機，以 150℃混練 1 小時進行分散，獲得混練物 1。此處，使固形分比率(質量比)為矽粒子：煤溶瀝青=84：16。混練後，於真空中除去混練物 1 中之溶媒(溶中油)，獲得於表面具有包含碳質材料 A1 之被膜 A1 之矽粒子 1。

將所獲得者(矽粒子 1)進行粗粉碎後，與作為上述石墨質材料之天然石墨(中越石墨工業所製造，平均粒徑為 15 μm)一併投入至乾式粉體複合化裝置(機械融合系統，Hosokawamicon 股份有限公司製造)中。此處，使表面上具有被膜 A1 之矽粒子 1 與天然石墨之固形分比率(質量比)

為 11 : 89。繼而，於轉筒之圓周速度為 20 m/秒、處理時間為 60 分鐘、轉筒與內部構件之距離為 5 mm 之條件下，實施重複賦予壓縮力及剪力並使之密著之處理(機械化學處理)，獲得表面上具有被膜 A1 之矽粒子 1 與天然石墨密著之複合粒子 a1。

其後，以 1000℃對複合粒子 a1 進行熱處理，獲得複合材料 A1。

[負極合劑糊漿之製作]

將複合材料 A1 與聚偏二氟乙烯以 90:10 之質量比放入至 N-甲基吡咯啉酮，使用均質攪拌機，以 2000 rpm 攪拌混合 30 分鐘，製備有機溶劑系負極合劑。

[工作電極(負極)之製作]

將上述負極合劑糊漿以均勻厚度塗佈於銅箔上，於真空中以 90℃使溶劑揮發，進行乾燥，藉由手動壓製而對負極合劑層進行加壓。將銅箔與負極合劑層衝壓成直徑為 15.5 mm 之圓柱狀，製作包含集電體及密著於上述集電體之負極合劑之工作電極。

[相對電極(正極)之製作]

將鋰金屬箔按壓於鎳網之成品衝壓成直徑為 15.5 mm 之圓柱狀，製作由鎳網形成之集電體，及由密著於上述集電體之鋰金屬箔形成之相對電極。

[電解液・隔離膜]

使 LiPF_6 以濃度達到 1 mol/dm^3 之方式溶解於 33 體積%之碳酸仲乙酯與 67 體積%之甲基乙基碳酸酯之混合溶媒

中，製備非水電解液。使所獲得之非水電解液含浸於聚丙烯多孔質體中，從而製作含浸有電解液之隔離膜。

[評價電池之製作]

製作圖 1 所示之鈕扣型二次電池作為評價電池。

使外裝套 1 與外裝殼 3 於邊緣部介在有絕緣墊片 6，將兩邊緣部密閉。於其內部，自外裝殼 3 之內表面開始，依序積層由鎳網形成之集電體 7a、由鋰箔形成之圓筒狀相對電極(正極)4、含浸有電解液之隔離膜 5、由附著有 Si 之銅箔形成之集電體 7b，製成電池系統。

上述評價電池係將含浸有電解液之隔離膜 5 夾持於集電體 7b 與密著於集電體 7a 之相對電極 4 之間並進行積層後，將集電體 7b 收容於外裝套 1 內，且將相對電極 4 收容於外裝殼 3 內，使外裝套 1 與外裝殼 3 合於一起，進而於外裝套 1 與外裝殼 3 之邊緣部介在著絕緣墊片 6，使兩邊緣部密封而製作。

對以上述方式製作之評價電池，以 25℃之溫度進行下述之充放電試驗，計算初次充放電效率及循環特性。評價結果(放電容量、初始充放電效率及循環特性)表示於表 1 中。

[初次充放電效率]

進行 0.9 mA 之定電流充電，直至電路電壓達到 0 mV 為止後，於電路電壓達到 0 mV 之時間點切換成定電壓充電，進而繼續充電，使電流值達到 20 μ A 為止。而且，根據此期間之通電量求出充電容量。其後，停止 120 分鐘。

其次，以 0.9 mA 之電流值進行定電流放電，直至電路

電壓達到 1.5 V 為止，根據此期間之通電量求出放電容量。然後，將此設為第 1 週期，根據下述式計算出初始充放電效率。再者，該試驗中，將鋰吸藏於負極材料中之過程係定為充電，鋰離子自負極材料脫離之過程係定為放電。

初始充放電效率(%)=(第 1 週期之放電容量/第 1 週期之充電容量) $\times$ 100

[循環特性]

繼而，以 4.0 mA 之電流值進行定電流充電，直至電路電壓達到 0 mV 為止，之後於電路電壓達到 0 mA 之時間點切換成定電壓充電，進而繼續充電直至電流值達到 20 μ A 後，停止 120 分鐘。

其次，以 4.0 mA 之電流值進行定電流放電，直至電路電壓達到 1.5 V 為止。根據此期間之通電量求出放電容量。而且，重複該充放電 100 次，根據所獲得之放電容量，使用下述式計算出循環特性。

循環特性=(第 100 週期之放電容量/第 1 週期之放電容量) $\times$ 100

[實施例 2]

將實施例 1 中所製造之複合粒子 a1 添加於煤溶瀝青溶液 2 中，該煤溶瀝青溶液 2 係將溶中油混合於煤溶瀝青(JFE 化學股份有限公司製造，殘碳率為 60 質量%)中而製備成者。然後，使用雙軸加熱捏合機，以 150℃混練 1 小時進行分散，獲得混練物 2。此處，設固形分比率(質量比)

為複合粒子 a1：煤塔瀝青 = 84：16。混練後，於真空中除去混練物 2 中之溶媒(塔中油)，獲得具有被膜 B1 之複合粒子 b1。

其後，以 1000℃對複合粒子 b1 進行熱處理，獲得複合材料 B1。

然後，除此之外，以與實施例 1 相同之方式，製備負極合劑、製作負極、製作鋰離子二次電池及對電池進行評價。上述負極材料之特性與評價結果同樣表示於表 1 中。

[實施例 3]

使用煤塔瀝青溶液 3 代替實施例 1 中所使用之煤塔瀝青溶液 1，該煤塔瀝青溶液 3 係於煤塔瀝青溶液 1 中進而添加有酚樹脂粉末(昭和高分子化學製造)之溶液。此處，以固形分比率(質量比)為煤塔瀝青：酚樹脂 = 90：10 之方式，投入酚樹脂。而且，除此之外，進行與實施例 1 相同之處理而獲得複合粒子 a2，進而以 1000℃進行熱處理而獲得複合材料 A2。

以 SEM 觀察複合材料 A2 之剖面，確認形成於矽粒子表面之被膜中形成有微細空隙。

又，用汞細孔計測定出之空隙率為 25 體積%。

然後，所獲得之複合材料 A2 係以與實施例 1 相同之方式，製備負極合劑、製作負極、製作鋰離子二次電池及對電池進行評價。上述負極材料之特性與評價結果同樣表示於表 1 中。

[實施例 4]

將實施例 3 中製造之複合粒子 a2 進而添加於煤溶瀝青溶液 3 中，使用雙軸加熱捏合機以 150℃ 混練 1 小時進行分散，獲得混練物 4。此處，設固形分比率(質量比)為複合粒子 a2：煤溶瀝青 = 84：16。混練後，於真空中除去混練物 4 中之溶媒，獲得矽粒子之表面進一步具有所形成之被膜(被膜 B)之複合粒子 b2。

其後，以 1000℃ 對複合粒子 b2 進行熱處理而獲得複合材料 B2。

以 SEM 觀察複合材料 B2 之剖面，確認形成於矽粒子表面之被膜及形成於複合粒子 a2 表面之被膜中形成有微細空隙。

又，用汞細孔計測定出之空隙率為 35 體積%。

所獲得之複合材料 B2 係以與實施例 1 相同之方式，製備負極合劑、製作負極、製作鋰離子二次電池及對電池進行評價。上述負極材料之特性與評價結果同樣地表示表 1 中。

[實施例 5]

除了將實施例 1 中 1000℃ 之熱處理溫度定為 1100℃ 之外，進行與實施例 1 完全相同之處理。將此處所獲得之複合材料設為複合材料 A3。

所獲得之複合材料 A3 係以與實施例 1 相同之方式，製備負極合劑、製作負極、製作鋰離子二次電池及對電池進行評價。上述負極材料之特性與評價結果同樣表示於表 1 中。

[實施例 6]

除了將實施例 1 中機械化學處理之矽粒子 1 與天然石墨之固形分比率(質量比)定為 22:78 之外，以與實施例 1 相同之方式製作複合材料，調製負極合劑、製作負極、製作鋰離子二次電池及對電池進行評價。上述負極材料之特性與評價結果同樣表示於表 1 中。

[實施例 7]

除了將實施例 1 中機械化學處理之矽粒子 1 與天然石墨之固形分比率(質量比)定為 33:67 之外，以與實施例 1 相同之方式製作複合材料，調製負極合劑、製作負極、製作鋰離子二次電池及對電池進行評價。上述負極材料之特性與評價結果同樣表示於表 1 中。

[實施例 8]

將實施例 1 中平均粒徑為 $0.5\ \mu\text{m}$ 之矽粉末封入至具有可流通氣體之開孔部之石英管中，於將石英管內加熱至 800°C 之狀態下，使苯蒸氣流通 5 小時，將藉由苯之熱分解而產生之碳蒸鍍於矽粒子表面。根據處理前後矽粉末之質量變化而計算出之矽粒子與碳之質量比為 91:9。

之後以與實施例 1 相同之方式製作複合材料，調製負極合劑、製作負極、製作鋰離子二次電池及對電池進行評價。上述負極材料之特性與評價結果表示於表 1 中。

[實施例 9]

將實施例 1 中平均粒徑為 $0.5\ \mu\text{m}$ 之矽粉末，與將煤瀝青粉碎並調整成平均粒徑為 $3\ \mu\text{m}$ 之粉末一併投入至乾

式粉體複合化裝置(機械融合系統，Hosokawamicon 股份有限公司製造)中。此處，矽粉末與瀝青粉末之質量比定為 91：9。然後，於轉筒之圓周速度為 20 m/秒、處理時間為 60 分鐘、轉筒與內部構件之距離為 5 mm 之條件下，實施重複賦予壓縮力及剪力以進行密著之處理(機械化學處理)，獲得表面上具有碳被膜之矽粒子。

之後，以與實施例 1 相同之方式製作複合材料，調製負極合劑、製作負極、製作鋰離子二次電池及對電池進行評價。上述負極材料之特性與評價結果表示於表 1 中。

[實施例 10]

使用煤溶瀝青溶液 3 代替實施例 2 中之煤溶瀝青溶液 2，該煤溶瀝青溶液 3 係於煤溶瀝青溶液 1 中進而添加有酚樹脂粉末(昭和高分子化學製造)之溶液。此處，以固形分比率(質量比)為煤溶瀝青：酚樹脂 = 90：10 之方式投入酚樹脂。然後，除此之外，進行與實施例 1 相同之處理而獲得複合粒子，進而以 1000℃ 進行熱處理而獲得複合材料。

以 SEM 觀察所獲得之複合材料之剖面，確認形成於最表面之被膜中形成有微細空隙。又，用汞細孔計測定出之空隙率為 20 體積%。

然後，所獲得之複合材料係以與實施例 1 相同之方式調製負極合劑、製作負極、製作鋰離子二次電池及對電池進行評價。上述負極材料之特性與評價結果表示於表 1 中。

[比較例 1]

將矽粒子之粉末(高純度化學研究所製造，平均粒徑為 2 μm)進行粉碎，使平均粒徑為 0.5 μm 。然後，與作為上述石墨質材料之天然石墨(中越石墨工業所製造，平均粒徑為 15 μm)進行混合，獲得複合材料 C1。此處，設矽粒子與天然石墨之固形分比率(質量比)為 11：89。

然後，使用該複合材料 C1，以與實施例 1 相同之方式製備負極合劑、製作負極、製作鋰離子二次電池及對電池進行評價。上述負極材料之特性與評價結果同樣表示於表 1 中。

[比較例 2]

將矽粒子之粉末(高純度化學研究所製造，平均粒徑為 2 μm)粉碎，使平均粒徑達到 0.5 μm 。然後，與作為上述石墨質材料之天然石墨(中越石墨工業所製造，平均粒徑為 15 μm)一併投入至乾式粉體複合化裝置(機械融合系統，Hosokawamicon 股份有限公司製造)中。此處，矽粒子與天然石墨之固形分比率(質量比)定為 11：89。繼而，於轉筒之圓周速度為 20 m/秒、處理時間為 60 分鐘、轉筒與內部構件之距離為 5 mm 之條件，實施重複賦予壓縮力及剪力以進行密著之處理(機械化學處理)，獲得包含矽粒子及天然石墨之複合粒子 c2。

其後，以 1000°C 對複合粒子 c2 進行熱處理，獲得複合材料 C2。

然後，使用該複合材料 C2，以與實施例 1 相同之方式製備負極合劑、製作負極、製作鋰離子二次電池及對電池

進行評價。上述負極材料之特性與評價結果同樣表示於表 1 中。

[比較例 3]

將比較例 2 中所製造之複合粒子 c2 添加於上述煤溶瀝青溶液 2 中。然後，使用雙軸加熱捏合機以 150℃混練 1 小時並進行分散，獲得混練物 5。此處，固形分比率(質量比)定為複合粒子 c2：煤溶瀝青 = 84：16。混練後，於真空中除去混練物 5 中之溶媒，獲得具有被膜之複合粒子 c2。

其後，以 1000℃對複合粒子 c2 進行熱處理，獲得複合材料 C3。

除此之外，以與實施例 1 相同之方式製備負極合劑、製作負極、製作鋰離子二次電池及對電池進行評價。上述負極材料之特性與評價結果同樣表示於表 1 中。

[比較例 4]

以 1000℃僅對藉由實施例 1 之操作而獲得之表面上具有包含碳質材料 A1 之被膜 A1 之矽粒子 1 進行熱處理。設所獲得者為複合材料 C4。

繼而，使用該複合材料 C4，以與實施例 1 相同之方式製備負極合劑、製作負極、製作鋰離子二次電池及對電池進行評價。上述負極材料之特性與評價結果同樣表示於表 1 中。

[比較例 5]

將複合材料 C4 與實施例 1 中所使用之天然石墨加以混

合。然後設所獲得者為複合材料 C5。此處，將複合材料 C4 與天然石墨之固形分比率(質量比)定為 11：89。

繼而，使用該複合材料 C5，以與實施例 1 相同之方式製備負極合劑、製作負極、製作鋰離子二次電池及對電池進行評價。上述負極材料之特性與評價結果同樣表示於表 1 中。

[比較例 6]

將比較例 5 中製造之複合材料 C5 添加於上述煤溶瀝青溶液 2 中。繼而，使用雙軸加熱捏合機以 150℃混練 1 小時並進行分散，獲得混練物 6。此處，固形分比率(質量比)定為複合材料 C5：煤溶瀝青 = 84：16。混練後，於真空中除去混練物 6 中之溶媒，獲得具有被膜之複合粒子 c6。

其後，以 1000℃對複合粒子 c6 進行熱處理，獲得複合材料 C6。

除此之外，以與實施例 1 相同之方式製備負極合劑、製作負極、製作鋰離子二次電池及對電池進行評價。上述負極材料之特性與評價結果同樣表示於表 1 中。

[比較例 7]

將實施例 1 中所使用之天然石墨添加於上述煤溶瀝青溶液 2 中。繼而，使用雙軸加熱捏合機以 150℃混練 1 小時並進行分散，獲得混練物 7。此處，固形分比率(質量比)定為天然石墨：煤溶瀝青 = 84：16。混練後，於真空中除去混練物 7 中之溶媒，獲得具有被膜之複合粒子 c7。

其後，以 1000℃對複合粒子 c7 進行熱處理後，與複合

材料 C4 進行混合。此處，將複合粒子 c7 與複合材料 C4 之混合比(質量比)定為 90：10。

除此之外，以與實施例 1 相同之方式，製備負極合劑、製作負極、製作鋰離子二次電池及對電池進行評價。上述負極材料之特性與評價結果同樣表示於表 1 中。

[表 1]

	特徵	負極材料				電池特性		
		矽粒子/碳質材料/石墨質材料 (質量比)	空隙率 (體積%)	SiC 量 (質量%)	容量 (mAh/g)	初始效率 (%)	週期 (%)	
實施例 1	附有被膜 A 之矽粒子與石墨質材料密著	10/1/89	5	0	610	90	90	
實施例 2	附有被膜 A 之矽粒子與石墨質材料密著，並且有被膜 B	9/11/80	5	0	604	91	91	
實施例 3	被膜 A 中有孔隙	10/1/89	25	0	606	91	92	
實施例 4	被膜 A 及被膜 B 中有孔隙	9/11/80	35	0	605	91	93	
實施例 5	被膜 A 與矽粒子之界面有 SiC	10/1/89	10	1	600	92	92	
實施例 6	附有被膜 A 之矽粒子與石墨質材料密著	20/2/78	7	0	850	89	87	
實施例 7	附有被膜 A 之矽粒子與石墨質材料密著	30/3/67	9	0	1050	88	84	
實施例 8	附有被膜 A 之矽粒子與石墨質材料密著	10/1/89	5	0	610	91	91	
實施例 9	附有被膜 A 之矽粒子與石墨質材料密著	10/1/89	5	0	610	90	90	
實施例 10	被膜 B 中有孔隙	9/11/80	20	0	605	91	92	
比較例 1	矽粒子與石墨質材料之簡單混合	11/0/89	3	0	600	70	66	
比較例 2	矽粒子與石墨質材料密著	11/0/89	3	0	600	75	70	
比較例 3	矽粒子與石墨質材料密著，進而有被膜	10/1/89	5	0	600	81	76	
比較例 4	附有被膜 A 之矽粒子	91/9/0	5	0	820	83	71	
比較例 5	附有被膜 A 之矽粒子與石墨質材料之簡單混合	10/1/89	5	0	600	75	70	
比較例 6	將附有被膜 A 之矽粒子與石墨質材料之簡單混合，進而由 碳質材料覆蓋	9/11/80	5	0	596	80	72	
比較例 7	附有被膜 A 之矽粒子與由碳質材料覆蓋之石墨之簡單混合	10/9/81	5	0	600	78	72	

(產業上之可利用性)

本發明之鋰離子二次電池用負極材料，於金屬粒子間及金屬粒子與碳質材料之間之密著性高，不會因隨著充放電之膨脹收縮而使金屬粒子彼此、及金屬粒子與碳質材料剝離，因此，若用於鋰離子二次電池之負極，則可獲得放電容量高於石墨之理論容量(372 mAh/g)，且具有優異之循環特性及初始充放電效率之鋰離子二次電池。本發明亦提供鋰離子二次電池用負極材料之製造方法、鋰離子二次電池用負極及使用其之鋰離子二次電池。使用本發明之鋰離子二次電池用負極材料之鋰離子二次電池，可滿足近年來對電池高能量密度化之要求，有利於搭載機器之小型化及高性能化。

【圖式簡單說明】

圖 1 係表示用於充放電試驗之鈕扣型評價電池之構造之示意剖面圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|-------|------|
| 1 | 外裝套 |
| 2 | 混練物 |
| 3 | 外裝殼 |
| 4 | 相對電極 |
| 5 | 隔離膜 |
| 6 | 絕緣墊片 |
| 7a、7b | 集電體 |

五、中文發明摘要：

本發明之鋰離子二次電池用負極材料係包含複合材料 A，該複合材料 A 具有使實質上於整個表面具有包含碳質材料 A 之被膜 A 的矽粒子，密著於石墨質材料的構造。該負極材料之金屬粒子間及金屬粒子與碳質材料間之密著性高，不會因伴隨著充放電之膨脹收縮而使金屬粒子彼此、及金屬粒子與碳質材料剝離，因此當用於鋰離子二次電池之負極時，可獲得放電容量高且具有優異循環特性及初始充放電效率之鋰離子二次電池。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種鋰離子二次電池用負極材料，其包含複合材料 A，該複合材料 A 具有使實質上整個表面具有包含碳質材料 A 之被膜 A 的矽粒子，密著於石墨質材料的構造。

2. 如申請專利範圍第 1 項之鋰離子二次電池用負極材料，其中，於該複合材料 A 之至少一部分，進一步具有包含碳質材料 B 之被膜 B。

3. 如申請專利範圍第 1 項之鋰離子二次電池用負極材料，其中，該被膜 A 具有空隙。

4. 如申請專利範圍第 2 項之鋰離子二次電池用負極材料，其中，該被膜 B 具有空隙。

5. 如申請專利範圍第 1 項之鋰離子二次電池用負極材料，其中，於該被膜 A 與矽粒子之間進一步具有矽碳化物。

6. 一種鋰離子二次電池用負極材料，其係包含複合材料者，該複合材料包含矽粒子、石墨質材料及碳質材料；其中，

係包含複合材料 A，該複合材料 A 所具有之構造為：實施賦予壓縮力及剪力之處理，使於表面之至少一部分具有包含碳質材料 A 之被膜 A 的上述矽粒子與上述石墨質材料密著。

7. 一種鋰離子二次電池用負極，其係使用申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之鋰離子二次電池用負極材料。

8. 一種鋰離子二次電池，其係使用申請專利範圍第 7 項之鋰離子二次電池用負極。

9. 一種鋰離子二次電池用負極材料之製造方法，其包含：

以碳質材料 A 覆蓋矽粒子之實質上整個表面之步驟；

將被該碳質材料 A 覆蓋之矽粒子與石墨質材料進行混合，對該混合物施加壓縮力及剪力之密著步驟；以及

以 950~1200℃ 之溫度，對該密著步驟中所獲得之混合物進行加熱之步驟。

10. 如申請專利範圍第 9 項之鋰離子二次電池用負極材料之製造方法，其中，該碳質材料 A 之覆蓋步驟係利用氣相法進行之覆蓋步驟。

11. 如申請專利範圍第 9 或 10 項之鋰離子二次電池用負極材料之製造方法，其中，於該密著步驟之後且該加熱步驟之前，進一步具有以碳質材料 B 覆蓋該密著步驟中所獲得之混合物之步驟。

12. 一種鋰離子二次電池用負極材料之製造方法，其包含：

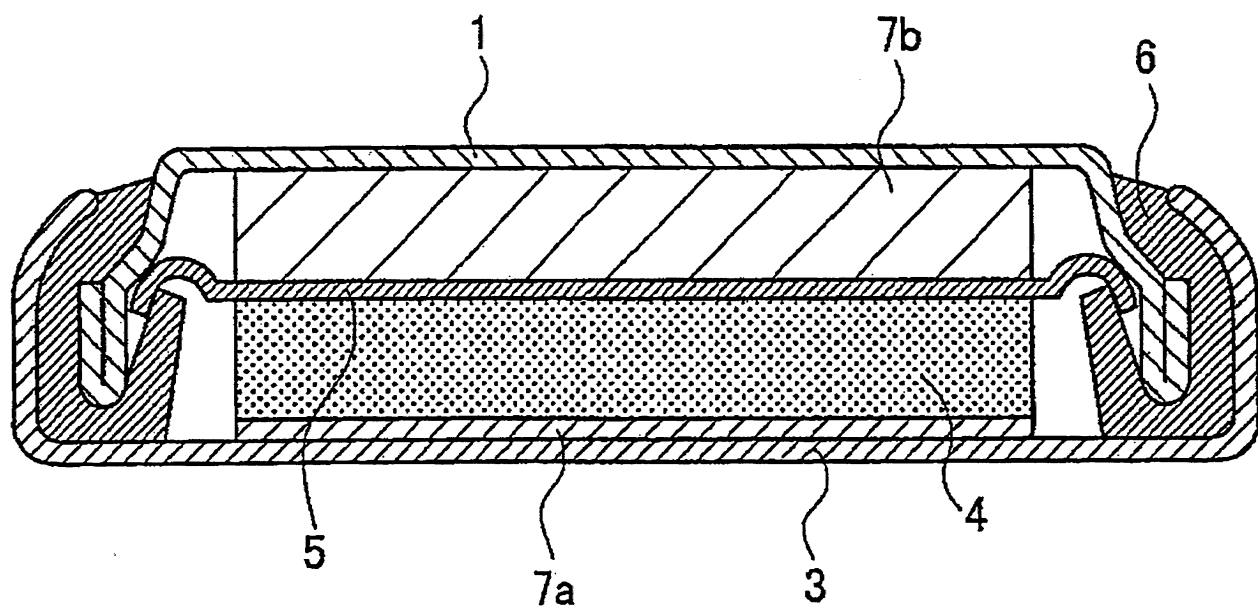
碳質被膜形成步驟，係利用氣相法，於矽粒子表面之至少一部分形成包含碳質材料 A 之被膜 A，而獲得附有被膜 A 之矽粒子；

壓縮・剪切步驟，係對上述附有被膜 A 之矽粒子及石墨質材料賦予壓縮力及剪力，而獲得使上述石墨質材料密著於上述附有被膜 A 之矽粒子之複合粒子 a；以及

加熱步驟 A，係對上述複合粒子 a 於 950~1200℃ 之溫度範圍內進行加熱，獲得屬於鋰離子二次電池用負極材料之複合材料 A。

十一、圖式：

圖 1



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無