



(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 201230475 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100145295

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 09 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/58 (2010.01)*

H01M10/0525(2010.01)

C01B31/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/12/10 日本

2010-275949

2010/12/10 日本

2010-275950

2010/12/10 日本

2010-275951

2010/12/10 日本

2010-275977

(71)申請人：日立化成工業股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：神頭將之 KOUZU, MASAYUKI (JP)；星賢匠 HOSHI, KENTO (JP)；嶋崎俊勝
SHIMAZAKI, TOSHIKATSU (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

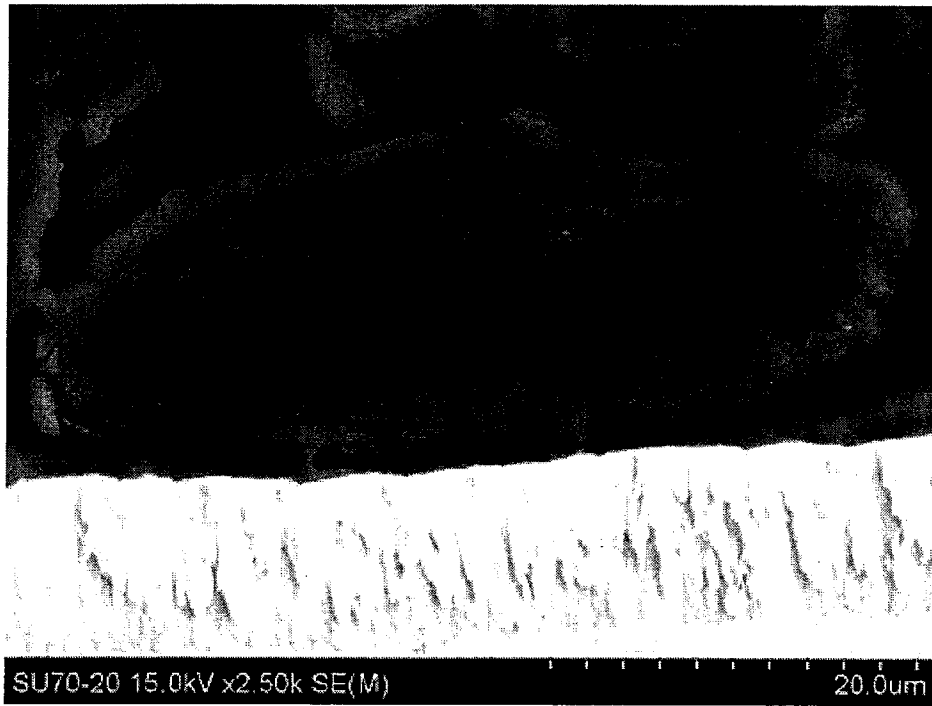
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：11 共 75 頁

(54)名稱

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及鋰離子二次電池
NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY AND
METHOD OF PRODUCING THE SAME, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-ION
SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

(57)摘要

本發明提供一種鋰離子二次電池用負極材料，其包含：含有碳性物質 A 之第一粒子與含有矽之第二粒子經碳性物質 B 複合化而成之複合粒子，於觀察所述複合粒子之剖面時，相對於以相對於最大長度之長軸而於所述長軸之中點正交之短軸之長度的 1/8 長度為半徑、中心為所述長軸之中點之圓的內部區域中所含之矽原子之含量而言，自其外周起，於內側直至所述短軸之長度的 1/8 長度之深度的內側區域中所含之矽原子之含量的比率為 2 以上。並提供其製造方法、包含該鋰離子二次電池用負極材料之鋰離子二次電池用負極、以及鋰離子二次電池。





(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 201230475 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100145295

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 09 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/58 (2010.01)*

H01M10/0525(2010.01)

C01B31/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/12/10 日本

2010-275949

2010/12/10 日本

2010-275950

2010/12/10 日本

2010-275951

2010/12/10 日本

2010-275977

(71)申請人：日立化成工業股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：神頭將之 KOUZU, MASAYUKI (JP)；星賢匠 HOSHI, KENTO (JP)；嶋崎俊勝
SHIMAZAKI, TOSHIKATSU (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：11 共 75 頁

(54)名稱

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及鋰離子二次電池
NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY AND
METHOD OF PRODUCING THE SAME, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-ION
SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

(57)摘要

本發明提供一種鋰離子二次電池用負極材料，其包含：含有碳性物質 A 之第一粒子與含有矽之第二粒子經碳性物質 B 複合化而成之複合粒子，於觀察所述複合粒子之剖面時，相對於以相對於最大長度之長軸而於所述長軸之中點正交之短軸之長度的 1/8 長度為半徑、中心為所述長軸之中點之圓的內部區域中所含之矽原子之含量而言，自其外周起，於內側直至所述短軸之長度的 1/8 長度之深度的內側區域中所含之矽原子之含量的比率為 2 以上。並提供其製造方法、包含該鋰離子二次電池用負極材料之鋰離子二次電池用負極、以及鋰離子二次電池。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種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及鋰離子二次電池。

【先前技術】

隨著行動電話、筆記型電腦等移動式機器之高性能化，鋰離子二次電池之高容量化要求變強。於現在，鋰離子二次電池之負極材料主要使用石墨，為了更進一步之高容量化，開始積極地開發使用理論容量高，能夠吸藏、放出鋰離子之元素（以下亦稱為「特定元素」，且亦將含該特定元素者稱為「特定元素體」）的負極材料。

上述特定元素廣泛已知有矽、錫、鉛、鋁等。其中，矽及矽氧化物與包含其他特定元素者相比而言具有容量高、廉價、加工性良好等優點，特別盛行使用矽及矽氧化物之負極材料之研究。

另一方面，已知該些特定元素體於藉由充電而合金化時有較大程度之體積膨脹。此種體積膨脹使特定元素體自身微細化，另外使用該些元素之負極材料亦由於其結構被破壞而切斷導電性。因此，由於循環經過而造成容量顯著降低之現象成為課題。

對於該課題，提出了將特定元素體微粒子化，藉由碳性物質或樹脂等而與石墨複合化之手法。已知於此種複合粒子中，特定元素與 Li 產生合金化，即使微細化亦可由於石墨或碳性物質而確保導電性，因此與將特定元素體單獨

用作負極材料相比而言，可使循環特性顯著提高。

然而，依然存在由於 Li 合金化時之膨脹破壞複合粒子結構而切斷複合粒子內之導電性，從而無法獲得充分之循環特性之情形，主要盛行以該膨脹之吸收與緩和為目的，著眼於複合粒子內之空隙之導入的研究（例如參照日本專利第 3466576 號公報、日本專利特開 2006-228640 號公報、日本專利第 3995050 號公報、日本專利第 3987853 號公報）。

包含如上所述之複合粒子的粉末狀負極材料通常在塗佈於集電體上之後，藉由輥壓等而調整電極密度後使用。然而，含有較多如上所述空隙的複合粒子由於輥壓時之壓縮性差、電極密度變低而存在構成鋰離子二次電池之情形時無法獲得充分之高容量化效果之情形。另一方面，於藉由高壓進行輥壓而高密度化之情形時，複合粒子內之空隙基本上被擠破，因此存在空隙之膨脹吸收、緩和作用降低，循環特性之改善效果降低之情形。

而且，於製作具有如上所述之空隙之複合粒子之情形時，特定元素體微粒子通常是使用微粒石墨等大量之碳性物質，進一步視需要添加空隙形成材料等，進行複合粒子化。然而，此種粒子一般情況下比表面積高，而且包含大量之低結晶性碳，因此存在充放電效率變低，作為電池之高容量化變得不充分之情形。

另外，於如上所述之複合粒子中，特定元素體微粒子亦分布於複合粒子內部。於此情形時，隨著於複合粒子內部中所存在之特定元素體微粒子之膨脹，複合粒子一面於

內部形成空間一面膨脹，因此存在由於相乘作用而造成複合粒子過度膨脹之情形。因此，與特定元素體微粒子自身之膨脹量相比而言，複合粒子與負極之膨脹量進一步變大，其結果存在電池單元膨脹，於安全性上產生問題之情形。

【發明內容】

本發明是鑒於以上之先前問題點而成者，以達成以下目的為課題。亦即，本發明之目的在於提供循環特性與安全性優異之鋰離子二次電池。而且，其目的在於提供能夠構成循環特性與安全性優異之鋰離子二次電池、且抑制充電所帶來之膨脹的鋰離子二次電池用負極材料以及鋰離子二次電池用負極。

用以解決所述課題之具體手段如下所述，本發明包含以下之態樣。

<1> 一種鋰離子二次電池用負極材料，其包含：含有碳性物質 A 之第一粒子與含有矽原子之第二粒子經與所述碳性物質 A 不同之碳性物質 B 複合化而成之複合粒子，於觀察所述複合粒子之剖面時，相對於以所述複合粒子之最大長度之長軸的中點為中心、以於所述長軸之中點正交之短軸之長度的 $1/8$ 長度為半徑之圓的內部區域中所含之矽原子之含量而言，自所述複合粒子之外周起，於內側直至所述短軸之長度的 $1/8$ 長度之深度的內側區域中所含之矽原子之含量的比率為 2 以上。

<2> 如上述 <1> 所述之鋰離子二次電池用負極材

料，其中所述圓之內部區域中所含之矽原子之含量相對於所述複合粒子之剖面所含之矽原子之總含量的比率為 0.2 以下。

<3> 如上述<1>或<2>所述之鋰離子二次電池用負極材料，其中所述第一粒子是圓形度為 0.60~1.00 之石墨粒子。

<4> 如上述<1>~<3>中任一項所述之鋰離子二次電池用負極材料，其中所述第一粒子之體積平均粒徑為 5 μm 以上 40 μm 以下。

<5> 如上述<1>或<2>所述之鋰離子二次電池用負極材料，其中所述第一粒子是使多個扁平狀之粒子以配向面成為不平行之方式集合或結合而成的具有細孔之石墨粒子。

<6> 如上述<5>所述之鋰離子二次電池用負極材料，其中所述第一粒子之縱橫比 (aspect ratio) 為 1.2~5.0。

<7> 如上述<5>或<6>所述之鋰離子二次電池用負極材料，其中所述扁平狀粒子之體積平均粒徑是所述第一粒子之體積平均粒徑之 2/3 以下。

<8> 如上述<1>~<7>中任一項所述之鋰離子二次電池用負極材料，其中所述碳性物質 B 之含量於所述複合粒子全體中為 1 wt% 以上 10 wt% 以下，所述碳性物質 B 是有機物之碳化物。

<9> 如上述<1>~<8>中任一項所述之鋰離子二次電池用負極材料，其更含有具有導電性之物質。

<10> 一種鋰離子二次電池用負極材料之製造方法，其是如上述<1>～<9>中任一項所述之鋰離子二次電池用負極材料之製造方法，其包含：將含有碳性物質 A 之第一粒子與含有矽原子之第二粒子，使用與碳性物質 A 不同之碳性物質 B 而複合化，獲得體積平均粒徑相對於所述第一粒子之體積平均粒徑而言為 1.0 倍以上 1.3 倍以下之複合粒子的步驟。

<11> 一種鋰離子二次電池用負極，其包含集電體與負極劑層，所述負極劑層設於所述集電體上，且含有如上述<1>～<9>中任一項所述之鋰離子二次電池用負極材料。

<12> 一種鋰離子二次電池，其包含如上述<11>所述之鋰離子二次電池用負極、正極、電解質。

[發明的效果]

藉由本發明，可提供循環特性與安全性優異之鋰離子二次電池。而且，可提供能夠構成循環特性優異之鋰離子二次電池、且抑制充電所帶來之膨脹的鋰離子二次電池用負極材料以及鋰離子二次電池用負極。

【實施方式】

<鋰離子二次電池用負極材料>

本發明之鋰離子二次電池用負極材料（以下亦簡稱為「負極材料」）包含含有碳性物質 A 之第一粒子與含有矽原子之第二粒子經與所述碳性物質 A 不同之碳性物質 B 複合化而成之複合粒子之至少 1 種。另外，亦可視需要而包

含其他成分。

而且，所述複合粒子於觀察其剖面時，相對於以所述複合粒子之最大長度之長軸的中點為中心、以於所述長軸之中點正交之短軸之長度的 $1/8$ 長度為半徑之圓的內部區域中所含之矽原子之含量而言，自所述複合粒子之外周起，於內側直至所述短軸之長度的 $1/8$ 長度之深度的內側區域中所含之矽原子之含量的比率為 2 以上。

亦即，其特徵在於：於所述複合粒子中，與複合粒子之內部相比而言，含有矽原子之第二粒子於其表面附近更多地存在。於本發明中，進一步較佳的是所述圓之內部區域所含之矽原子之含量相對於所述複合粒子之剖面所含之矽原子之總含量的比率為 0.2 以下。

藉由使其為此種複合狀態，充電時之第二粒子之體積膨脹主要於複合粒子表面附近產生，於複合粒子內部基本不產生，因此可抑制複合粒子自身之過度膨脹。

具有鋰離子二次電池用負極（所述鋰離子二次電池用負極使用包含該複合粒子之鋰離子二次電池用負極材料而形成）而構成的鋰離子二次電池之循環特性及安全性優異，另外電池容量及充放電效率優異。

於本說明書中，「步驟」之用語不僅僅是獨立之步驟，於無法與其他步驟明確地區別之情形時，若可達成該步驟之所期望之作用，則包含於本用語中。而且，使用「 $\sim$ 」所表示之數值範圍是表示包含「 $\sim$ 」之前後所記載之數值分別作為最小值及最大值的範圍。另外，作為組成物中之

各成分之含量，於組成物中存在多種相當於各成分之物質之情形時，並無特別限定，表示組成物中所存在之該多種物質之合計量。

以下，對本發明加以說明。

[複合粒子]

於所述複合粒子中，第一粒子與第二粒子經碳性物質 B 而複合化。此處，所謂複合化是表示相互不同之多個要素一體化。

本發明中之複合粒子是至少第一粒子與第二粒子一體化而成者，較佳的是於第一粒子中，多個第二粒子一體化而構成獨立之粒子。

所述複合粒子中之複合化之具體態樣可列舉：於第一粒子與第二粒子之間存在有碳性物質 B，而於第一粒子之表面附著第二粒子而一體化之態樣；以及第一粒子與第二粒子直接接觸，且碳性物質 B 與第一粒子及第二粒子之雙方接觸，於第一粒子之表面附著第二粒子而一體化之態樣。亦即，所述碳性物質 B 具有將第一粒子與第二粒子相互連結而一體化之功能。

而且，所述複合粒子中之第一粒子與第二粒子之複合狀態可藉由以下之方式而判斷。另外，包含滿足以下必要條件之複合粒子的鋰離子二次電池用負極材料包含於本發明之範圍中。

關於複合粒子之複合狀態，可觀察複合粒子之剖面，根據第二粒子之分布狀態而判斷。關於複合粒子之剖面之

觀察，並不特別地限定手法等。例如，調製如後所述之包含複合粒子與有機黏著劑之漿料，將其塗佈乾燥而製作塗佈電極。藉由聚焦離子束（FIB）或離子研磨等對所得之塗佈電極之剖面進行加工，製作複合粒子被切斷之試樣。可列舉利用掃描式電子顯微鏡（SEM）或掃描式離子顯微鏡（SIM）等對由此而所得之複合粒子剖面進行觀察之方法。

於藉由如上所述之方法而觀察之複合粒子剖面中，將滿足以下之（a）及（b）之條件的複合粒子作為複合狀態判斷之對象粒子。另外，關於（a）及（b）之剖面觀察中之長軸及短軸之定義如後所述。

（a）粒徑

複合粒子之粒徑大致與藉由雷射繞射式粒度分布測定裝置所測定之體積平均粒徑（50%D）同等。具體而言，將複合粒子之剖面觀察中之長軸之長度相對於所述體積平均粒徑之比為 1.0~1.2 的複合粒子作為對象粒子。

（b）粒子狀態

破損之複合粒子、開裂之複合粒子並不適於複合狀態之判斷對象而將其排除在外。亦即，將複合粒子之剖面觀察中之長軸及短軸與複合粒子之外周之交點數均為 2 之複合粒子作為對象粒子。

觀察符合所述複合狀態判斷之對象粒子之條件的複合粒子之剖面，以如下之方式而選擇複合粒子之剖面中的長軸之中心及短軸之長度。

選擇與複合粒子之外周外切之平行的 2 根切線，且其距離成為最大之切線 m_1 及切線 m_2 。將該切線 m_1 及切線 m_2 之間的距離作為複合粒子之最大長度、亦即長軸之長度。

然而，較佳的是以複合粒子之剖面中之長軸之長度相對於藉由掃描式電子顯微鏡（SEM）等對複合粒子之整體影像進行觀察而求出之複合粒子之最大長度而言成為 70% 以上之方式進行選擇。亦即，複合粒子之剖面較佳的是以包含 3 維地整體拍攝之複合粒子自身的長軸之長度或接近其之長度之軸的方式進行選擇。另外，複合粒子自身之長軸之長度是與複合粒子外切之平行的 2 個平面、且其距離成為最大之 2 個平面之間的距離。

其次，於所述複合粒子之剖面上，選擇與所述切線 m_1 及切線 m_2 正交，且與複合粒子之外周外切之 2 根平行之切線 n_1 及切線 n_2 。

將與切線 n_1 平行之直線，且至切線 n_1 之距離與至切線 n_2 之距離相等之直線作為複合粒子之長軸。將長軸與切線 m_1 及切線 m_2 之交點分別作為交點 P_1 及交點 P_2 ，將連結交點 P_1 與交點 P_2 之線段之中點作為長軸之中點。將通過該長軸之中點，且與長軸正交之直線作為短軸。將短軸與複合粒子之外周的 2 個交點 Q_1 及交點 Q_2 之間的距離作為短軸之長度。

其次，於所述複合粒子之剖面上，描繪以長軸之中點為中心，以短軸之長度之 $1/8$ 長度 R 為半徑之圓，將該圓

之內部區域作為複合粒子之中心部分。

另一方面，於複合粒子之剖面上，將自其外周向內側直至長度 R 之深度的內側區域作為複合粒子之表面部分。

此處，於中心部分與表面部分中產生重複部分之情形時，將其排除至複合狀態判斷之對象粒子之外。

關於如上所述而決定之複合粒子之中心部分及表面部分，分別使用 SEM 進行觀察，對於所觀察之區域，適用 X 射線分光裝置而分別定量分析被觀察區域中所含有之元素。使用藉此而所得之元素重量濃度，對下述複合狀態之條件進行評價，將滿足該條件之複合粒子鑑定為構成本發明之鋰離子二次電池用負極材料者。

另外，作為所述 X 射線分光裝置，若可定量被觀察區域中所含有之元素則並無特別限制，例如可使用能量分散型 (EDX) 及波長分散型 (WDX)。

(複合狀態之條件)

所述複合粒子之表面部分中所含之矽原子之含量相對於中心部分中所含之矽原子之含量的比率(表面部分/中心部分)為 2 以上。這表示含有矽原子之第二粒子偏向於複合粒子之表面而存在。

所述比率是分別求出矽原子之含量相對於中心部分之碳原子、氧原子及矽原子之總含量的比率 ($\text{Si}/(\text{C} + \text{O} + \text{Si})$)，及矽原子之含量相對於表面部分之碳原子、氧原子及矽原子之總含量的比率，以該些之比而算出。

具體而言，例如於藉由 EDX 而進行定量分析時，如

果僅僅對碳原子、氧原子及矽原子進行定量分析，則可藉由僅僅對中心部分與表面部分之矽原子之重量濃度進行比較，而獲得所述比率。

於本發明中，所述比率較佳的是 3 以上，更佳的是 5 以上。若所述比率不足 2，則存在無法充分抑制複合粒子之膨脹之情形，而且存在循環特性降低之情形。

作為中心部分及表面部分之矽原子之含量相對於碳原子、氧原子及矽原子之總含量之比率，具體而言，於中心部分及表面部分之各個中，以儘可能不重複之方式選擇 3 處一邊之長度為所述長度 R 之 $1/5 \sim 1/2$ 的正方形區域。關於所選擇之正方形區域，分別測定矽原子相對於碳原子、氧原子及矽原子之含有比，算出該些測定值之算術平均值。

於所述複合粒子中，進一步較佳的是所述中心部分中所含之矽原子之含量相對於所述複合粒子之剖面中所含之矽原子之總含量之比率為 0.2 以下，更佳的是 0.15 以下。這表示了於複合粒子之中心部分實質上並不存在矽原子。

複合粒子之剖面中所含之矽原子之總含量、以及中心部分中所含之矽原子之含量可與上述同樣地獲得。

於本發明中，對 10 個滿足上述條件 (a) 及條件 (b) 之複合粒子，評價上述複合狀態之條件，於 3 個以上、較佳的是 5 個以上複合粒子滿足條件之情形時，判斷為本發明之鋰離子二次電池用負極材料。

作為如上所述那樣構成本發明之複合粒子之複合狀態的方法，例如可列舉藉由如後所述之複合粒子之製造方法

而製造複合粒子的方法。

(第一粒子)

本發明之鋰離子二次電池用負極材料中所含之複合粒子包含至少 1 種包含碳性物質 A 之第一粒子。

所述第一粒子包含碳性物質 A 而構成。較佳的是所述碳性物質 A 之結晶性比後述之碳性物質 B 更高。而且，較佳的是所述碳性物質 A 之基於學振法(Japan Society for the Promotion of Science method)進行測定所得之平均面間隔(d_{002})之值為 0.335 nm~0.347 nm。作為滿足該條件之碳性物質，例如可列舉人造石墨、天然石墨、低結晶性碳、中間相碳等。

作為所述平均面間隔(d_{002})，自電池容量之觀點考慮，較佳的是 0.335 nm~0.345 nm，更佳的是 0.335 nm~0.340 nm，進一步更佳的是 0.335 nm~0.337 nm。若所述平均間隔為 0.347 nm 以下，則存在結晶性高、且電池容量及充放電效率均提高之傾向。另一方面，石墨結晶之理論值為 0.335 nm，因此若接近該值則存在電池容量及充放電效率均提高之傾向。

而且，第一粒子中所含之碳性物質 A 之含有率並無特別限制，較佳的是 70 wt%以上，更佳的是 90 wt%以上。

所述第一粒子之體積平均粒徑(50%D)並無特別限制，較佳的是大於後述之第二粒子，較佳的是 5 μm ~40 μm ，更佳的是 5 μm ~35 μm ，更佳的是 7 μm ~30 μm ，進一步更佳的是 10 μm ~30 μm 。

若體積平均粒徑為 5 μm 以上，則抑制比表面積過於變大，且初次之充放電效率提高。而且，電極密度進一步提高，獲得高容量之鋰離子二次電池。另一方面，若體積平均粒徑為 40 μm 以下，則存在速率特性等電極特性提高之傾向。

另外，第一粒子之體積平均粒徑是使用雷射繞射式粒度分布測定裝置，於通常之條件下進行測定。

含有碳性物質 A 之第一粒子之形態、形狀等並無特別限定。形態可列舉包含 1 個粒子之單個粒子、以及多個一次粒子造粒而成之造粒粒子等，可為任意種。而且，作為形狀，若為單個粒子則可列舉鱗片狀、球狀粒子等。而且，作為造粒粒子，可列舉球狀或多孔質狀等各種形狀。

關於上述含有碳性物質 A 之第一粒子之形態，自構成電池之情形時的速率特性之觀點考慮，造粒粒子較單個粒子更佳。認為其原因在於：例如於第一粒子包含結晶性高之石墨粒子之情形時，多個石墨粒子造粒而成之粒子於形成電極時進行壓製而高密度化之情形時，可更容易地抑制粒子之面方向配向，且更有效率地進行第一粒子中之 Li 離子之授受，從而使速率特性提高。

而且，關於造粒粒子之形狀，自構成電池之情形時的速率特性之觀點考慮，多孔質狀較球狀更佳。認為其原因在於：例如於多孔質狀之造粒粒子中存在有內部空間，因此 Li 離子變得容易擴散，因此速率特性提高。

其中，較佳的是第二粒子並不進入至造粒粒子之中心

部分的空隙比小之多孔質粒子。若為此種造粒粒子，則於形成複合粒子時可達成高的敲緊密度，且所形成之電極之電極密度提高，因此可達成高的體積容量。

所述第一粒子例如可以自各公司所市售之粉末狀碳製品之方式獲得。而且，可藉由如下方式而製造：利用通常所使用之方法，對所述平均面間隔為 0.335 nm~0.347 nm 之人造石墨、天然石墨、低結晶性碳、中間相碳等進行粉碎或造粒處理以使其具有所期望之體積平均粒徑（較佳的是 4 μm ~40 μm ）。

作為所述第一粒子，自電氣特性之觀點考慮，較佳的是使用選自由如下之石墨粒子所構成之群組的至少一種，所述石墨粒子是使多個圓形度為 0.60~1.00 之石墨之粒子及扁平狀之粒子以配向面成為不平行之方式集合或結合而成的具有細孔之石墨粒子。

-球狀石墨粒子-

作為所述第一粒子，較佳的是圓形度為 0.60~1.00 之石墨粒子（以下亦稱為「球狀石墨粒子」）。

藉由設為此種形態之第一粒子，可於形成電極時之加壓時，抑制構成負極材料之各個複合粒子配向於面方向上。藉此可構成複合粒子中之 Li 離子之授受變容易且速率特性優異之電池。

作為所述圓形度，自控制粒子配向之觀點考慮，較佳的是 0.60~0.95，更佳的是 0.65~0.90，進一步更佳的是 0.70~0.90。於圓形度為 0.60 以上之情形時，於形成電極

時之壓製中抑制複合粒子於面方向上配向，且存在速率特性提高之傾向。另一方面，1.00 是正圓，相當於上限。

此處，所謂圓形度是根據具有與石墨粒子之投影面積相同面積之圓的直徑亦即等效圓直徑而算出之圓的周長，除以根據石墨粒子之投影圖像所測定之周長（輪廓線之長度）而所得之數值，藉由下述式而求出。另外，圓形度於正圓中成為 1.00。

$$\text{圓形度} = (\text{等效圓之周長}) / (\text{粒子剖面圖像之周長})$$

具體而言，圓形度是藉由掃描式電子顯微鏡觀察放大為倍率 1000 倍之影像，任意選擇 10 個石墨粒子，藉由上述方法而測定各個第一粒子之圓形度，作為其算術平均值而算出的平均圓形度。另外，圓形度及等效圓之周長及石墨粒子之投影圖像之周長可藉由市售之影像解析軟體而求出。

球狀石墨粒子之形態、形狀等如果是圓形度為 0.60～1.00 則並無特別限定。形態可列舉包含 1 個粒子之單個粒子、以及多個一次粒子造粒而成之造粒粒子等，可為任意種。而且，作為形狀，若為單個粒子則可列舉球狀粒子等。而且，作為造粒粒子，可列舉球狀或多孔質狀等各種形狀。

所述球狀石墨粒子較佳的是基於學振法進行測定而所得之平均面間隔（ d_{002} ）之值為 0.335 nm～0.338 nm。作為滿足該條件之石墨，例如可列舉人造石墨、天然石墨、石

墨化之 MCMB (中間相碳微顆粒)等。

作為所述平均面間隔 (d_{002})，自電池容量之觀點考慮，更佳的是 0.335 nm~0.337 nm，進一步更佳的是 0.335 nm~0.336 nm。若所述平均面間隔為 0.338 nm 以下，則存在作為石墨之結晶性高、且電池容量及充放電效率均提高之傾向。另一方面，石墨結晶之理論值為 0.335 nm，因此若接近該值則存在電池容量及充放電效率均提高之傾向。

所述球狀石墨粒子之體積平均粒徑 (50%D) 並無特別限制，較佳的是大於後述之第二粒子，較佳的是 5 μm ~40 μm ，更佳的是 5 μm ~35 μm ，更佳的是 7 μm ~30 μm ，進一步更佳的是 10 μm ~30 μm 。

若體積平均粒徑為 5 μm 以上，則抑制比表面積過於變大，且初次之充放電效率提高。而且，電極密度進一步提高，獲得高容量之鋰離子二次電池。另一方面，若體積平均粒徑為 40 μm 以下，則存在速率特性等電極特性提高之傾向。

所述球狀石墨粒子例如可以自各公司所市售之粉末之碳製品之方式獲得。

而且，可使用通常所使用之石墨之球狀化處理方法，對圓形度不足 0.6 之鱗片狀等石墨進行球狀化處理，使圓形度為 0.60~1.00。另外，亦可使用通常所使用之造粒方法，對石墨粒子進行造粒處理以使其圓形度成為 0.60~1.00，從而調製包含多個粒子之球狀石墨粒子。

所述球狀化處理例如可列舉機械化學法等處理方法。

而且，所述造粒方法可列舉流化床造粒法、噴霧乾燥造粒法、攪拌造粒法等處理方法。

-塊狀石墨粒子-

所述第一粒子較佳的是使多個扁平狀粒子以配向面互相成為不平行之方式集合或結合而成之具有細孔之石墨粒子（以下亦稱為「塊狀石墨粒子」）。

作為第一粒子之塊狀石墨粒子具有該特定之結構，因此於構成負極之情形時，集電體上所形成之負極材料層中之石墨粒子之結晶面變得難以於面方向上配向，變得容易於負極上吸藏、放出鋰。而且，於粒子表面具有大量凹凸，因此於表面複合化包含矽原子之第二粒子而成的複合粒子中，該第二粒子之膨脹收縮後亦變得容易維持塊狀石墨粒子間之導電性，且變得可獲得更優異之循環特性。

所述扁平狀之粒子是指具有長軸與短軸之形狀之粒子，並非完全之球狀者。例如鱗狀、鱗片狀、部分之塊狀等形狀包含於其中。於所述塊狀石墨粒子中，多個扁平狀之粒子之配向面相互不平行是指將各個粒子所具有之扁平之面、換言之為最接近平坦之面作為配向面之情形時，多個扁平狀之粒子之各自之配向面並不集中於固定之方向上而集合之狀態。

而且，於塊狀石墨粒子中，扁平狀之粒子集合或結合。此處所謂結合是指各個粒子經由焦油或瀝青等有機黏著劑碳化而形成的碳質而化學性結合之狀態。而且，所謂集合是指各個粒子並非化學性結合，由於其形狀等而保持作為

其集合體之形狀的狀態。自機械強度之方面而言，較佳的是所述塊狀石墨粒子結合有扁平狀之粒子。

於 1 個塊狀石墨粒子中，作為扁平狀之粒子集合或結合之數，並無特別限制，較佳的是 3 個以上，更佳的是 5 個～20 個，更佳的是 5 個～15 個。

而且，構成塊狀石墨粒子之各個扁平狀粒子之大小並無特別限制，較佳的是體積平均粒徑為 $1\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ ，更佳的是 $1\ \mu\text{m}\sim 30\ \mu\text{m}$ ，進一步更佳的是 $1\ \mu\text{m}\sim 20\ \mu\text{m}$ 。

另外，作為各個扁平狀粒子之體積平均粒徑，自電池容量與循環特性之觀點考慮，較佳的是塊狀石墨粒子之體積平均粒徑之 $2/3$ 以下，更佳的是 $1/20\sim 2/3$ 。

所述塊狀石墨粒子之縱橫比並無特別限制。自循環特性與電池容量之觀點考慮，所述縱橫比較佳的是 $1.2\sim 5.0$ ，更佳的是 $1.3\sim 4.0$ ，進一步更佳的是 $1.3\sim 3.0$ 。

若縱橫比為 1.2 以上，則存在粒子間之接觸面積增加，導電性進一步提高之傾向。另一方面，若縱橫比為 5.0 以下，則存在急速充放電特性提高之傾向。

另外，縱橫比是將塊狀石墨粒子之長軸方向之長度（長徑）設為 A 、將短軸方向之長度（短徑）設為 B 時，以 A/B 而表示。所述縱橫比是藉由顯微鏡放大第一粒子，任意地選擇 100 個第一粒子，測定各自之 A/B ，取該些測定值之算術平均值。

具體而言，長軸方向之長度 A 及短軸方向之長度 B 以如下方式而測定。亦即，於使用顯微鏡而觀察之第一粒子

之投影圖像中，選擇與第一粒子之外周外切之平行的 2 根切線，且其距離成為最大之切線 a_1 及切線 a_2 ，將該切線 a_1 及切線 a_2 之間的距離作為長軸方向之長度 A 。而且，選擇與第一粒子之外周外切之平行的 2 根切線，且其距離成為最小之切線 b_1 及切線 b_2 ，將該切線 b_1 及切線 b_2 之間的距離作為短軸方向之長度 B 。

而且，所述塊狀石墨粒子之結構是具有細孔之多孔質狀。藉此可使構成電池之情形時的速率特性提高。可認為其原因在於：例如於粒子內存在內部空間，因此鋰離子變得容易擴散，因此速率特性提高。

塊狀石墨粒子之結構較佳的是第二粒子並不進入至其中心部分的空隙比小之多孔質粒子。若為此種粒子，則於形成複合粒子時可達成高的敲緊密度（tap density），且所形成之電極的電極密度提高，因此可達成高體積容量。

自電池容量之觀點考慮，塊狀石墨粒子之基於學振法進行測定而所得之平均面間隔（ d_{002} ）之值較佳的是 0.335 nm~0.338 nm，更佳的是 0.335 nm~0.337 nm，進一步更佳的是 0.335 nm~0.336 nm。若所述平均間隔為 0.338 nm 以下，則存在作為石墨之結晶性高、且電池容量及充放電效率均提高之傾向。另一方面，石墨結晶之理論值為 0.335 nm，因此若接近該值則存在電池容量及充放電效率均提高之傾向。

塊狀石墨粒子之體積平均粒徑（50%D）並無特別限制，較佳的是大於後述之第二粒子，較佳的是 5 μm ~40

μm ，更佳的是 $5\ \mu\text{m}\sim 35\ \mu\text{m}$ ，更佳的是 $7\ \mu\text{m}\sim 30\ \mu\text{m}$ ，進一步更佳的是 $10\ \mu\text{m}\sim 30\ \mu\text{m}$ 。

若體積平均粒徑為 $5\ \mu\text{m}$ 以上，則抑制比表面積過於變大，且初次之充放電效率提高。而且，電極密度進一步提高，獲得高容量之鋰離子二次電池。另一方面，若體積平均粒徑為 $40\ \mu\text{m}$ 以下，則存在速率特性等電極特性提高之傾向。

（塊狀石墨粒子之製造方法）

作為所述塊狀石墨粒子之製造方法，只要可形成規定之結構則，並無特別限制。例如可藉由如下方式而獲得：於選自由可石墨化之骨料及石墨所構成之群組之至少 1 種、可石墨化之黏合劑（有機黏著劑）中，添加相對於總量而言為 $1\ \text{wt}\%\sim 50\ \text{wt}\%$ 之石墨化觸媒而加以混合，進行煅燒後而加以粉碎。藉此，於除掉石墨化觸媒後生成細孔，作為塊狀石墨粒子而賦予良好之特性。而且，塊狀石墨粒子可藉由適宜選擇石墨或骨料與黏合劑之混合方法、黏合劑量等混合比例之調整、煅燒後之粉碎條件等而調整為所期望之構成。

作為所述可石墨化之骨料，若為可石墨化之粉末材料則並無特別限制。例如可使用焦炭粉末、樹脂之碳化物等。其中，較佳的是針狀焦炭等容易石墨化之焦炭粉末。而且，作為石墨，若為粉末狀則並無特別限制。例如可使用天然石墨粉末、人造石墨粉末等。可石墨化之骨料或石墨之體積平均粒徑較佳的是小於塊狀石墨粒子之體積平均粒徑，

更佳的是塊狀石墨粒子之體積平均粒徑之 $2/3$ 以下。而且，可石墨化之骨料或石墨較佳的是扁平狀之粒子。

所述石墨化觸媒例如可使用鐵、鎳、鈦、矽、硼等金屬、該些之碳化物、該些之氧化物等石墨化觸媒。該些石墨化觸媒中，較佳的是矽或硼之碳化物或氧化物。該些石墨化觸媒之添加量相對於所得之塊狀石墨粒子而言較佳的是 $1\text{ wt}\%\sim 50\text{ wt}\%$ ，更佳的是 $5\text{ wt}\%\sim 40\text{ wt}\%$ 之範圍，進一步更佳的是 $5\text{ wt}\%\sim 30\text{ wt}\%$ 之範圍。若石墨化觸媒之添加量為 $1\text{ wt}\%$ 以上，則存在抑制塊狀石墨粒子之縱橫比及比表面積增大，使石墨之結晶之發育變良好之傾向；另一方面，若為 $50\text{ wt}\%$ 以下，則容易均一地混合且並不損及作業性，因此分別較佳。

所述黏合劑（有機黏著劑）若可藉由煅燒而石墨化則並無特別限制，例如所述黏合劑除了焦油、瀝青以外，可列舉熱固性樹脂、熱塑性樹脂等有機系材料。而且，相對於扁平狀之可石墨化之骨料或石墨而言，黏合劑之調配量較佳的是添加 $5\text{ wt}\%\sim 80\text{ wt}\%$ ，更佳的是添加 $10\text{ wt}\%\sim 80\text{ wt}\%$ ，進一步更佳的是添加 $15\text{ wt}\%\sim 80\text{ wt}\%$ 。藉由使黏合劑之添加量為適宜之量，可抑制所製造之塊狀石墨粒子之縱橫比或比表面積過於變大。

可石墨化之骨料或石墨與黏合劑之混合方法並無特別限制，可使用捏合機等而進行，但較佳的是於黏合劑之軟化點以上之溫度下進行混合。具體而言，於黏合劑為瀝青、焦油等時，較佳的是 $50^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ ；於熱固性樹脂之情形

時，較佳的是 $20^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 。

其次，對上述可石墨化之骨料或石墨與黏合劑之混合物加以煅燒，進行石墨化處理。另外，亦可於該石墨化處理前將上述混合物成形為規定形狀。另外，亦可於成形後、石墨化處理前進行粉碎，調整粒徑等之後，進行石墨化處理。煅燒較佳的是於所述混合物難以氧化之條件下進行煅燒。例如可列舉於氮氣環境中、氫氣環境中、真空中等條件下進行煅燒之方法。石墨化處理之溫度較佳的是 2000°C 以上，更佳的是 2500°C 以上，進一步更佳的是 $2800^{\circ}\text{C} \sim 3200^{\circ}\text{C}$ 。

若石墨化處理之溫度為 2000°C 以上，則存在石墨結晶之發育變良好，放電容量提高之傾向。而且，可抑制所添加之石墨化觸媒殘存於所製造之塊狀石墨粒子中。若石墨化觸媒殘存於塊狀石墨粒子中，則存在放電容量降低之情形，因此較佳的是抑制殘存。另一方面，若石墨化處理之溫度為 3200°C 以下，則可抑制石墨昇華。

於石墨化處理前並未調整粒徑之情形時，為了調整塊狀石墨粒子之粒徑，較佳的是以成為所期望之體積平均粒徑之方式而粉碎所得之石墨化物。石墨化物之粉碎方法並無特別限制，例如可列舉噴磨機、振磨機、針磨機、錘磨機等已知之方法。

藉由如上所示之製造方法，可獲得使多個扁平狀粒子以配向面成為不平行之方式集合或結合而成的具有細孔之石墨粒子、亦即塊狀石墨粒子。

另外，上述製造方法之詳細例如亦可參照日本專利第 3285520 號公報、日本專利第 3325021 號公報等。

(第二粒子)

本發明之鋰離子二次電池用負極材料包含含有矽原子之第二粒子之至少 1 種。所述第二粒子若為含有矽原子者則並無特別限制。例如可列舉：包含矽之粒子、包含矽氧化物等矽化合物之粒子等。自電池容量之觀點考慮，較佳的是包含矽或矽氧化物之粒子，更佳的是實質上包含矽之粒子或者實質上包含矽氧化物之粒子。

此處，所謂實質上是表示容許不可避免地混入的雜質，較佳的是雜質之含有率於第二粒子中為 10 wt% 以下。

所述第二粒子之體積平均粒徑並無特別限制，較佳的是具有比所述第一粒子之體積平均粒徑更小之體積平均粒徑，更佳的是體積平均粒徑為 $0.01\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ ，進一步更佳的是 $0.03\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ ，進一步更佳的是 $0.05\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ ，特佳的是 $0.1\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ 。

若第二粒子之體積平均粒徑為 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上，則可以良好之生產性而獲得第二粒子，且操作性優異，且可有效率地進行於所述第一粒子表面之複合化。另一方面，若體積平均粒徑為 $5\ \mu\text{m}$ 以下，則存在如下之傾向：可有效率地進行於第一粒子表面上之複合化，且可抑制充電時之第二粒子之膨脹定域化，從而使循環特性進一步提高。

另外，所述矽氧化物一般情況下以 SiO_x 而表示。 x 之範圍較佳的是 $0.8 \leq x \leq 1.6$ ，更佳的是 $0.9 \leq x \leq 1.5$ ，進一

步更佳的是 $1.0 \leq x \leq 1.4$ 。若 x 為 0.8 以上，則容易製造及獲得。另一方面，若 x 為 1.6 以下，則存在如下之傾向：可抑制矽氧化物中之二氧化矽部分過於變多，促進矽氧化物中之鋰離子之擴散，從而使速率特性提高。

第二粒子之體積平均粒徑相對於所述第一粒子之體積平均粒徑之比（第二粒子之體積平均粒徑/第一粒子之體積平均粒徑）並無特別限制。自循環特性與電池容量之觀點考慮，較佳的是 0.0003~0.2，更佳的是 0.001~0.1。

而且，於所述複合粒子之剖面之觀察中，作為第二粒子之長軸之長度相對於複合粒子之長軸之長度的比（第二粒子之長軸之長度/複合粒子之長軸之長度，以下亦稱為「長軸長度比」），自循環特性與電池容量之觀點考慮，較佳的是 0.0003~0.2，更佳的是 0.001~0.1。另外，於對 10 個任意選擇之複合粒子進行剖面之觀察之情形時，較佳的是 5 個以上複合粒子滿足該條件，特佳的是全部之粒子滿足該條件。

另外，第二粒子之長軸之長度可與複合粒子之長軸之長度同樣地進行而求出。而且，於複合粒子中存在多個第二粒子之情形時，第二粒子之長軸之長度為任意選擇之 3 個第二粒子的長軸之長度之算術平均值。

而且，複合粒子中所含之第二粒子之含有率並無特別限制，可視需要而適宜選擇。自循環特性與電池容量之觀點考慮，較佳的是於複合粒子全體中為 0.5 wt%~20 wt%，更佳的是 1 wt%~15 wt%，進一步更佳的是 2 wt%

~10 wt%。若第二粒子之含量為 0.5 wt%以上，則電池容量進一步提高。而且，若為 20 wt%以下，則循環特性進一步提高。

另外，複合粒子中之第二粒子之含量相對於第一粒子之含量之比（第二粒子之含量/第一粒子之含量）可視需要而適宜選擇，自循環特性與電池容量之觀點考慮，以重量基準計而言較佳的是 0.005~0.3，更佳的是 0.01~0.25。

（碳性物質 B）

本發明中之複合粒子是所述第一粒子與第二粒子經與所述碳性物質 A 不同之碳性物質 B 之至少 1 種複合化而成。所述碳性物質 B 若為以有機物為前驅體，藉由熱處理等而碳化而成者，則並不對成為前驅體之有機物之種類、熱處理之歷程、碳性物質 B 之結構等作出特別限制。

所述有機物可列舉酚樹脂、苯乙烯樹脂等高分子化合物、瀝青等可碳化之固體物等。該些有機物可以溶解物或固形之形態而作為複合化時之黏合劑使用。

藉由碳性物質 B 之前驅體將第一粒子與第二粒子複合化後，可藉由對所述前驅體進行碳化而獲得本發明之複合粒子。

所述複合粒子中之碳性物質 B 之含有率於複合粒子全體中較佳的是 1 wt%~10 wt%，更佳的是 1 wt%~8 wt%，進一步更佳的是 2 wt%~8 wt%，特佳的是 2 wt%~6 wt%。

若碳性物質 B 之含有率為 10 wt%以下，則可抑制非晶質碳之含有率，可抑制初次充放電效率降低。而且，於製

造複合粒子之步驟中，可抑制複合粒子彼此黏著，可抑制粒徑過於增加。另一方面，若為 1 wt% 以上，則存在循環特性提高之傾向。可認為其原因在於：例如第二粒子變得容易於第一粒子表面有效率地複合化。

而且，作為碳性物質 B 相對於所述第二粒子之含有比率（碳性物質 B/第二粒子），只要可使第一粒子與第二粒子複合化，則並無特別限制。例如，自循環特性與電池容量之觀點考慮，以重量基準計而言較佳的是 0.1~10，更佳的是 0.3~5。

本發明中之複合粒子之體積平均粒徑（50%D）並無特別限制。例如較佳的是 5 μm ~40 μm ，更佳的是 5 μm ~35 μm ，進一步更佳的是 7 μm ~30 μm ，特佳的是 10 μm ~30 μm 。

若複合粒子之體積平均粒徑為 5 μm 以上，則可抑制比表面積過於增大，且初次之充放電效率進一步提高。而且，變得容易使電極密度上升，且變得可使鋰離子二次電池高容量化。另一方面，若體積平均粒徑為 40 μm 以下，則存在速率特性等電極特性進一步提高之傾向。

而且，複合粒子之體積平均粒徑相對於所述第一粒子之體積平均粒徑之比（複合粒子之粒徑/第一粒子之粒徑）並無特別限制。自循環特性與電池容量之觀點考慮，較佳的是 1.0~1.3，更佳的是 1.01~1.25，進一步更佳的是 1.03~1.20，特佳的是 1.05~1.15。複合粒子之體積平均粒徑若為 1.0 倍以上，則複合粒子並不被破壞地得到維持之傾

向高；另一方面，若為 1.3 倍以下，則複合粒子彼此之黏著少，且各個複合粒子獨立地存在之傾向高，因此分別較佳。

複合粒子之體積平均粒徑是使用雷射繞射式粒度分布測定裝置而於通常之條件下測定。作為複合粒子之體積平均粒徑，於後述之複合粒子之製造方法中，可藉由適宜選擇破碎條件而控制。

所述複合粒子之敲緊密度並無特別之限制。例如較佳的是 $0.6 \text{ g/cm}^3 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ ，更佳的是 $0.7 \text{ g/cm}^3 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ ，進一步更佳的是 $0.8 \text{ g/cm}^3 \sim 1.15 \text{ g/cm}^3$ ，特佳的是 $0.9 \text{ g/cm}^3 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$ 。

敲緊密度若為 0.6 g/cm^3 以上，則循環特性提高。而且，形成負極時之壓製時之壓縮性提高，達成高電極密度，可獲得更高容量之電池。另一方面，若為 1.2 g/cm^3 以下，則可抑制電池特性降低。可認為其原因在於：例如複合粒子之粒徑或複合粒子自身之密度對 Li 離子之授受、擴散造成影響。

另外，複合粒子之敲緊密度可基於 JIS 規格 R1628 而測定。

[具有導電性之物質]

所述鋰離子二次電池用負極材料除了所述複合粒子以外，較佳的是進一步含有具有導電性之物質之至少 1 種。

具有導電性之物質可列舉碳黑、石墨、焦炭、碳纖維、碳奈米管等。

而且，具有導電性之物質之種類、形狀等可視需要而適宜選擇。例如，自電池容量、充放電效率之方面而言較佳的是石墨等，而且，碳纖維、碳奈米管等因為能夠以少量而確保複合粒子間之導電性，故較佳。

鋰離子二次電池用負極材料中之具有導電性之物質之含有率可視需要而適宜選擇。例如，自容量之觀點考慮，較佳的是於鋰離子二次電池用負極材料中為 0.1 wt%~20 wt%，更佳的是 0.5 wt%~10 wt%。另一方面，自循環之觀點考慮，較佳的是 20 wt%~95 wt%，更佳的是 50 wt%~90 wt%。

[鋰離子二次電池用負極材料之製造方法]

所述鋰離子二次電池用負極材料之製造方法若可製造包含所述複合粒子之鋰離子二次電池用負極材料則並無特別限制。例如，可包含：獲得所述複合粒子之步驟、視需要之其他步驟。

自電池之循環特性與負極材料之膨脹率之觀點考慮，較佳的是於本發明中獲得所述複合粒子之步驟包含如下之步驟：將含有碳性物質 A 之第一粒子與含有矽原子之第二粒子，使用與所述碳性物質 A 不同之碳性物質 B 而複合化，獲得體積平均粒徑相對於所述第一粒子之體積平均粒徑而言為 1.0 倍以上 1.3 倍以下之複合粒子。

藉由該步驟製造複合粒子，可使複合粒子之表面部分的矽原子之含量為中心部分之 2 倍以上。另外，可設為於複合粒子之中心部分實質上並不存在矽原子之狀態。

較佳的是獲得所述複合粒子之步驟具體而言包含：將含有碳性物質 A 之第一粒子與含有矽之第二粒子、及與所述碳性物質 A 不同之碳性物質 B 之碳性物質前驅體複合化的步驟；對藉由所述複合化而所得之複合化物進行煅燒而獲得塊狀物的步驟；對所述塊狀物賦予剪力，獲得具有相對於所述第一粒子之體積平均粒徑而言為 1.0 倍以上 1.3 倍以下之體積平均粒徑，且所述第一粒子及所述第二粒子經所述碳性物質 B 複合化而成之複合粒子的步驟。

（複合化）

第一粒子與第二粒子與碳性物質前驅體之複合化如果能夠以可實現藉由本製造方法而所得之複合粒子中之第一粒子、第二粒子及碳性物質 B 之構成比率的量比而將該些構成要素複合化，則並無特別限制。藉由複合化而獲得包含第一粒子、第二粒子、碳性物質前驅體之複合化物。另外，藉由複合化步驟而所得之複合化物是於第一粒子表面一體化有第二粒子與碳性物質前驅體者，是碳性物質前驅體未被碳化之未碳化複合物。

為了抑制僅僅由於第二粒子及碳性物質前驅體而造成之複合化而更確實地形成上述未碳化複合化物，較佳的是第二粒子與碳性物質前驅體以溶解或分散於分散介質中之狀態下與第一粒子混合。

作為製成分散物之情形時所使用之分散介質，較佳的是使用有機溶劑。藉此例如可抑制第二粒子之氧化。而且，於碳性物質前驅體為固形物之情形時，較佳的是溶解於所

述有機溶劑中之狀態。作為所使用之有機溶劑，並無特別限制，例如於使用瀝青等作為碳性物質前驅體之情形時，較佳的是相對於瀝青等而言具有可溶性之甲苯或甲基萘等芳香族烴系溶劑。

為了將具有凝聚性之第二粒子與碳性物質前驅體均一地複合化於第一粒子之表面上，較佳的是第二粒子與碳性物質前驅體高度地分散於分散介質中。對於分散方法並無特別限制，對第二粒子與碳性物質前驅體及分散介質進行超音波分散處理的方法可獲得更均一之分散物，因此較佳。

另外，於獲得分散物時，可同時混合第一粒子。作為此情形時之分散方法，只要第一粒子於分散時並不被粉碎，則並無特別限制。例如可使用攪拌式之均質器或珠磨機、球磨機等而實施分散。

於將第一粒子與包含第二粒子及碳性物質前驅體之分散物加以混合之情形時，藉由分散物中之碳性物質前驅體及第二粒子之量與第一粒子中所含之碳性物質 A 之構成而決定所得之負極材料之構成。

所述碳性物質前驅體於藉由煅燒處理而成為碳化物時，重量減少。因此，作為複合化時之碳性物質前驅體之量，較佳的是預先測定碳化率，於複合化處理中使用相當於複合粒子中殘留碳之量的量。亦即，設定相當於複合粒子中之碳性物質 B 之量的碳性物質 B 之量，將如上所述那樣考慮碳化率而所得之碳性物質前驅體之量適用於複合化中即可。關於複合粒子中之碳性物質 B 之量，如上所述。

第二粒子之量成為決定使用本發明之負極材料而構成之鋰離子二次電池之容量的主要原因之一。因此，較佳的是根據目標容量而適宜決定複合化中所使用之第二粒子之量。

具體而言，較佳的是以成為所述之範圍的方式而適宜選擇複合粒子中之第二粒子之含量。

複合化時所使用之第一粒子之量設定為相當於複合粒子中之第一粒子之量的第一粒子之量即可。例如，較佳的是於複合粒子之總重量之 60 wt%~99 wt%之範圍內適宜選擇。

作為將第一粒子、第二粒子及碳性物質前驅體複合化之具體方法，並無特別限制。例如於將包含第二粒子、碳性物質前驅體及有機溶劑之分散物與第一粒子複合化之情形時，可列舉：一面藉由可加熱之混練機將所述分散物與第一粒子加以混合，一面使有機溶劑揮發而複合化的方法；或者將第一粒子預先混合於所述分散物中，對其進行噴霧乾燥而將其複合化之方法等。

於該些之複合化方法中，較佳的是於第一粒子與所述分散物均一地混合之糊狀或漿料狀等之狀態下進行混合。

（煅燒步驟）

於煅燒步驟中，對藉由複合化步驟而所得之複合化物進行煅燒處理。藉由該煅燒處理，碳性物質前驅體成為碳化物，第一粒子與第二粒子一體化。而且，於第二粒子中包含矽氧化物之情形時，例如矽氧化物被歧化

(disproportionation)，成為於矽氧化物內分散有矽之微晶的結構體。

藉由煅燒處理，複合化物被煅燒而獲得塊狀物。此處，塊狀物是具有第一粒子、第二粒子、碳性物質 B 之複合粒子集合而一體化而成者。

於抑制氧化之方面而言，較佳的是於惰性環境下進行煅燒處理。作為惰性環境，較佳的是氮、氫等。

煅燒處理條件並無特別限定，較佳的是於 200°C 左右下保持固定時間，使殘留溶劑揮發，其後升溫至目標溫度。

關於煅燒溫度，較佳的是 800°C ~ 1200°C，更佳的是 850°C ~ 1200°C，進一步更佳的是 900°C ~ 1200°C。藉由使煅燒溫度為 800°C 以上，存在碳性物質前驅體之碳化充分地進行，初次充放電效率提高之傾向。另一方面，藉由使煅燒溫度為 1200°C 以下，存在於矽中可抑制碳化矽化，且可抑制電池容量降低之傾向。而且，可抑制矽氧化物中之二氧化矽部分之沈積，可抑制矽氧化物內之鋰離子之擴散阻礙與速率特性之降低。

(剪力賦予步驟)

於剪力賦予步驟中，對煅燒步驟中所得之塊狀物賦予剪力，獲得具有相對於所述第一粒子之體積平均粒徑而言為 1.0 倍以上 1.3 倍以下之體積平均粒徑，且所述第一粒子及所述第二粒子經所述碳性物質 B 複合化而成之複合粒子。

藉由煅燒步驟而所得之塊狀物是藉由由於碳性物質前

驅體之碳化而相互黏著之複合粒子而形成。若對於該塊狀物而賦予剪力，則對於相互黏著之複合粒子而賦予適度之剪力，分離為具有規定之粒徑之各個複合粒子。由此而所得之複合粒子是具有於其表面存在有較多第二粒子之形態者。

剪力之賦予若為可賦予複合粒子之體積平均粒徑成為所期望之範圍的剪力的裝置，則並無特別限制。例如，可使用作為一般的裝置之混合機、剪切粉碎機、錘磨機、噴磨機等而進行。

而且，作為賦予複合粒子之體積平均粒徑成為所期望之範圍內的剪力之條件，因所使用之裝置等而異，例如於使用 WARING 公司製造之 Waring mixer (7012S) 之情形時，採用以 3000 rpm~13000 rpm 之轉速，經過 30 秒~3 分鐘之時間而進行剪切之條件即可。

而且，作為剪力之賦予，如果是使塊狀物成為形成塊狀物之各個複合粒子之狀態且不破壞複合粒子之處理，則可為粉碎處理或破碎處理等本領域中所一般使用之處理之任意種。

藉由剪力賦予步驟而所得之複合粒子是第一粒子及所述第二粒子經碳性物質 B 複合化而成之複合粒子，且具有相對於第一粒子之體積平均粒徑而言為 1.0 倍以上 1.3 倍以下之體積平均粒徑。

若複合粒子之體積平均粒徑相對於第一粒子之體積平均粒徑而言為 1.0 倍以上，則抑制目標複合粒子之破壞，

第二粒子成為與第一粒子一體化之狀態。其結果，可藉由循環經過而充分地維持導電性，循環性進一步提高。另一方面，若複合粒子之體積平均粒徑相對於第一粒子之體積平均粒徑而言為 1.3 倍以下，則抑制複合粒子彼此黏著而成之塊狀物之過度生成，抑制第二粒子存在於塊狀物之內部。其結果，於充電時產生第二粒子之體積膨脹時，可抑制塊狀物之過度膨脹。

（其他步驟）

鋰離子二次電池用負極材料之製造方法除了上述之複合化步驟、煅燒步驟及剪力賦予步驟以外，亦可視需要而具有其他步驟。

例如，較佳的是於剪力賦予步驟後，以整粒為目的而包含分級步驟。藉此可獲得具有均一之粒徑的複合粒子。於分級處理中，例如較佳的是使用孔徑為 40 μm 之篩。而且，於分級處理中，較佳的是儘可能地除去 1 μm 以下之微粉。

關於分級處理之方法，並無特別限定。例如可藉由氣流式分級機而除去。

於分級步驟後，亦可包含將分級處理而所得之複合粒子於惰性環境下進一步進行熱處理之熱處理步驟。關於熱處理條件，與上述之煅燒條件相同。藉由實施該處理，可使由於粉碎而混亂之粒子表面之結構平滑化，可使初次之充放電效率進一步提高。

另外，鋰離子二次電池用負極材料之製造方法亦可於

熱處理步驟之後包含碳包覆步驟。藉由該碳包覆步驟，於複合粒子上實施碳包覆而進一步形成低結晶性碳層。作為碳包覆量，較佳的是以並不由於非晶質碳之增加而造成初次充放電效率減低，從而使負極材料之特性降低之方式而適宜決定。

碳包覆之方法可列舉濕式混合法、化學氣相沈積法、機械化學法等。自均一旦反應系之控制容易，可維持複合粒子之形狀之方面而言，較佳的是化學氣相沈積法及濕式混合法。

關於用以形成低結晶性碳層之碳源，並無特別限定。例如於化學氣相沈積法中可使用脂肪族烴、芳香族烴、脂環族烴等。具體而言，可列舉甲烷、乙烷、丙烷、甲苯、苯、二甲苯、苯乙烯、萘、甲酚、蒽、該些之衍生物等。

而且，於濕式混合法及機械化學法中，可將酚樹脂、苯乙烯樹脂等高分子化合物、瀝青等可碳化之固體物等直接以固形或者製成溶解物等而進行處理。

處理溫度較佳的是於與上述所記載之煅燒處理條件相同之條件下進行。

另外，本製造方法亦可視需要進一步包含混合其他成分之步驟。作為其他成分，例如可列舉已述之具有導電性之物質（導電輔助材料）、黏合劑等。

< 鋰離子二次電池用負極 >

本發明之鋰離子二次電池用負極包含集電體與負極材料層，所述負極材料層設置於集電體上，且含有已述之本

發明之鋰離子二次電池用負極材料，且亦可視需要進一步包含其他構成要素。藉此可構成高容量且循環特性與安全性優異之鋰離子二次電池。

所述鋰離子二次電池用負極例如可藉由如下之方式而獲得：藉由攪拌機、球磨機、超級砂磨機、加壓捏合機等分散裝置將已述之本發明之鋰離子二次電池用負極材料及有機黏著劑與溶劑一同混練，調製負極材料漿料，將其塗佈於集電體上而形成負極材料層，或者將糊狀之負極材料漿料成形為薄板狀、顆粒狀等形狀，將其與集電體一體化。

作為上述有機黏著劑（以下亦稱為「黏合劑」），並無特別限定，例如可列舉：苯乙烯-丁二烯共聚物；由乙烯性不飽和羧酸酯（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、（甲基）丙烯酸羥基乙酯等）、乙烯性不飽和羧酸（例如丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、富馬酸、馬來酸等）等所形成之（甲基）丙烯酸系共聚物；聚偏氟乙烯、聚環氧乙烷、聚表氯醇、聚磷腈、聚丙烯腈、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺等高分子化合物。

該些有機黏著劑，由於各自之物性而亦可為分散或溶解於水中者，而且亦可為溶解於N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)等有機溶劑者。於該些有機黏著劑中，自密接性優異之方面考慮，較佳的是主骨架為選自由聚丙烯腈、聚醯亞胺、及聚醯胺醯亞胺所構成之群組之至少1種的有機黏著劑，自熱處理溫度低、電極之柔軟性優異之方面考慮，更佳的是主骨架為聚丙烯腈之有機黏著劑。作為以聚丙烯腈為主

骨架之有機黏著劑，例如可使用於聚丙烯腈骨架上加成有賦予接著性之丙烯酸、賦予柔軟性之直鏈醚基的製品（日立化成工業股份有限公司製造、LSR7）。

鋰離子二次電池負極之負極層中的有機黏著劑之含有比率較佳的是 1 wt%~30 wt%，更佳的是 2 wt%~20 wt%，進一步更佳的是 3 wt%~15 wt%。

若有機黏著劑之含有比率為 1 wt%以上，則密接性良好，且可抑制充放電時之膨脹、收縮所造成之負極被破壞現象。另一方面，若為 30 wt%以下，則可抑制電極電阻變大。

而且，於上述負極材料漿料中，亦可視需要而混合導電輔助材料。導電輔助材料例如可列舉碳黑、石墨、乙炔黑、或表現出導電性之氧化物或氮化物等。導電輔助材料之含有率相對於本發明之鋰離子二次電池負極材料而言設為 0.1 wt%~20 wt%左右即可。

而且，關於所述集電體之材質及形狀，並無特別限定，例如使用將鋁、銅、鎳、鈦、不鏽鋼等製成為箔狀、開孔箔狀、網狀等之帶狀集電體即可。而且，亦可使用多孔性材料，例如多孔金屬（發泡金屬）或碳紙等。

作為將上述負極材料漿料塗佈於集電體上之方法，並無特別限定，例如可列舉金屬遮罩印刷法、靜電塗裝法、浸塗法、噴塗法、輥塗法、刮刀成形法、凹版印刷塗佈法、絲網印刷法等公知之方法。於塗佈後，較佳的是視需要進行利用平板壓製機、研光輥等之壓延處理。

而且，成形為薄板狀、顆粒狀等形狀之負極材料漿料與集電體之一體化例如可藉由輥、壓製、該些之組合等公知之方法而進行。

與所述集電體上所形成之負極材料層及集電體一體化之負極層較佳的是根據所使用之有機黏著劑而進行熱處理。例如，於使用以聚丙烯腈為主骨架之有機黏著劑之情形時，較佳的是於 $100^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 下進行熱處理；於使用以聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺為主骨架之有機黏著劑之情形時，較佳的是於 $150^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ 下進行熱處理。

藉由該熱處理，可除去溶劑，使黏合劑硬化之高強度化進展，使粒子間及粒子與集電體之間的密接性提高。另外，為了防止處理中之集電體之氧化，較佳的是於氮、氬、氦等惰性環境、或真空環境下進行該些熱處理。

較佳的是於熱處理以前，對負極進行壓製（加壓處理）。藉由進行加壓處理，可調整電極密度。於所述鋰離子二次電池用負極材料中，電極密度較佳的是 $1.4 \text{ g/cm}^3 \sim 1.9 \text{ g/cm}^3$ ，更佳的是 $1.5 \text{ g/cm}^3 \sim 1.85 \text{ g/cm}^3$ ，進一步更佳的是 $1.6 \text{ g/cm}^3 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ 。關於電極密度，電極密度越高則體積容量越高，除此以外亦存在密接性提高，循環特性亦提高之傾向。

< 鋰離子二次電池 >

本發明之鋰離子二次電池之特徵在於包含：已述之本發明之鋰離子二次電池用負極、正極、電解質。例如，鋰離子二次電池可藉由如下方式而構成：視需要介隔分隔件

而將上述鋰離子二次電池用負極與正極對向配置，注入包含電解質之電解液。

所述正極可與所述負極同樣地藉由於集電體表面上形成正極材料層而獲得。此情形時之集電體可使用將鋁、鈦、不鏽鋼等金屬或合金製成為箔狀、開孔箔狀、網狀等之帶狀集電體。

作為所述正極材料層中所使用之正極材料，並無特別限制，例如使用可摻雜或嵌入鋰離子之金屬化合物、金屬氧化物、金屬硫化物、或導電性高分子材料即可，並無特別限定。例如可將鈷酸鋰 (LiCoO_2)、鎳酸鋰 (LiNiO_2)、錳酸鋰 (LiMnO_2)、及該些之多氧化物 ($\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 $x+y+z=1$ 、 $0<x$ 、 $0<y$ ； $\text{LiNi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ 、 $0<x\leq 2$)、鋰錳尖晶石 (LiMn_2O_4)、鋰鈮化合物、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 VO_2 、 MnO_2 、 TiO_2 、 MoV_2O_8 、 TiS_2 、 V_2S_5 、 VS_2 、 MoS_2 、 MoS_3 、 Cr_3O_8 、 Cr_2O_5 、橄欖石型 LiMPO_4 ($M:\text{Co}$ 、 Ni 、 Mn 、 Fe)、聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、多并苯等導電性聚合物、多孔質碳等單獨或者混合使用。其中，鎳酸鋰 (LiNiO_2) 及其多氧化物 ($\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 $x+y+z=1$ 、 $0<x$ 、 $0<y$ ； $\text{LiNi}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ 、 $0<x\leq 2$) 由於電池容量高而可適用為本發明中所使用之正極材料。

所述分隔件例如可使用以聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴為主成分之不織布、布、微孔膜或該些組合而成者。另外，於所製作之鋰離子二次電池之正極與負極並不直接接觸之結構之情形時，不必使用分隔件。

作為所述電解液，例如可使用將作為電解質之 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 等鋰鹽溶解於碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸丁二酯、碳酸伸乙烯酯、碳酸氟乙二酯、環戊酮、環丁砜、3-甲基環丁砜、2,4-二甲基環丁砜、3-甲基-1,3-噁唑啉-2-酮、 γ -丁內酯、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、碳酸乙丁酯、碳酸二丙酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,3-二氧戊環、乙酸甲酯、乙酸乙酯等單質或 2 種成分以上之混合物之非水系溶劑中而成的所謂之有機電解液。其中，含有碳酸氟乙二酯之電解液存在於本發明之負極材料之表面形成穩定之 SEI（固體電解質界面）之傾向，循環特性顯著提高而較佳。

本發明之鋰離子二次電池之結構並無特別限定，通常情況下一般設為將正極及負極、與視需要而設置之分隔件捲繞為扁平旋渦狀而製成捲繞式極板群組或者將該些積層為平板狀而製成積層式極板群組，將該些極板群組封入至外裝體中的結構。

本發明之鋰離子二次電池並無特別限定，可作為紙型電池、鈕扣型電池、硬幣型電池、積層型電池、圓筒型電池、角型電池等而使用。

上述本發明之鋰離子二次電池用負極材料雖然記載為鋰離子二次電池用，亦可適用於全體以插入脫離鋰離子為充放電機構之電化學裝置，例如混合電容器等中。

[實例]

以下，藉由實例對本發明加以具體說明，但本發明並不限定於該些實例。另外，若無特別限定，則「份」及「%」是重量基準。

< 實例 1 >

(複合粒子之製作)

首先，藉由珠磨機 (Ashizawa Finetech Ltd. 製造之 LMZ) 將體積平均粒徑為 $25\ \mu\text{m}$ 之矽粉末 (純度 99.9%、東洋金屬粉股份有限公司製造之 HiSi-300、第二粒子) 與甲基萘、分散劑 (花王股份有限公司製造之 L-1820) 一同粉碎至體積平均粒徑為 $0.2\ \mu\text{m}$ 而製作矽漿料。

將該矽漿料 500 g (固形物為 30%)、煤焦油瀝青 (碳化率為 50%、碳性物質 B 之前驅體) 300 g、甲基萘 2000 g 放入至 SUS 製容器中進行攪拌，進一步藉由通液型之超音波均質機 (Ginsen Co., Ltd. 製造之 GSD600HAT) 而一面循環一面進行 30 分鐘之超音波分散處理而獲得分散物。

其次，將 2700 g 體積平均粒徑為 $18\ \mu\text{m}$ 之針狀焦炭 (碳性物質 A) 投入至加壓式捏合機中，於其中投入所述分散物，於 200°C 下使甲基萘蒸發，獲得碳性物質 A 與矽粒子經碳性物質 B 複合化而成之複合化物。

將所得之複合化物於氮氣環境之煅燒爐中，於 900°C 下煅燒 2 小時而獲得塊狀物。使用 Waring mixer (WARING 公司製造之 7012S) 而於轉速為 3100 rpm 之條件下將所得之塊狀物破碎 1 分鐘，其次使用孔徑為 $40\ \mu\text{m}$ 之振動篩而進行分級，獲得體積平均粒徑為 $20\ \mu\text{m}$ 之複合粒子，將其

作為鋰離子二次電池用負極材料。

關於包含藉由上述製造方法而所得之複合粒子的鋰離子二次電池用負極材料，藉由下述方法而評價矽原子之含有比率、平均面間隔、敲緊密度、BET 比表面積、體積平均粒徑（50%D）、第二粒子之含有率、長軸長度比。將評價結果示於表 1 中。另外，於表 1 中，「-」表示未評價。

而且，於圖 1 中顯示表示所得之複合粒子之剖面之全體的 SEM 影像，於圖 2 中顯示表示複合粒子之剖面之表面部分的 SEM 影像。另外，圖 2 中之箭頭表示矽粒子。

[剖面觀察及定量分析]

電極剖面之加工使用日立高新技術公司製造之離子研磨裝置（E-3500）。於此，對所加工之電極剖面，一面藉由 SEM（日立高新技術公司製造之 S-3400N）進行觀察一面使用 EDX（Oxford Instruments 製造之 INCA Energy350）而進行碳原子、氧原子及矽原子之定量分析，作為矽原子之含量相對於碳原子、氧原子及矽原子之總含量之比率，分別求出複合粒子全體及表面部分、中心部分中之矽原子之含有比率。

複合粒子全體中之矽原子之含有比率是放大至觀察對象之複合粒子之長軸之長度與觀察區域之寬度變得大致相等，作為被觀察區域全體中之矽原子之含有比率而求出。而且，表面部分及中心部分中之矽原子之含有比率是於表面部分及中心部分之各個中，儘可能不重複地選擇 3 處一邊之長度為 1 μm 之正方形區域，算出為各個正方形區域

中之測定值之算術平均值。

另外，一併算出表面部分相對於中心部分之矽原子之比率（表面/中心）及表面部分相對於複合粒子全體之矽原子之比率（中心/全體）。

而且，於剖面觀察中，算出長軸長度比作為第二粒子之長軸之長度相對於複合粒子之長軸之長度之比。於表 1 中表示四捨五入至小數點後第 3 位之值。

另外，第二粒子之長軸之長度是任意選擇之 3 個第二粒子之長軸之長度之算術平均值。

所測定之複合粒子為 10 個，於實例中，10 個複合粒子全部滿足本申請發明之規定。因此，表 1 之各值是 10 個之平均值。於各複合粒子中，各被觀察區域分別為 3 處。而且，於各比較例中，10 個複合粒子全部不滿足本申請發明之規定。表 1 之各值同樣是 10 個之平均值。

[平均面間隔 (d_{002}) (XRD) 測定]

使用 RIGAKU 公司製造之廣角 X 射線繞射測定裝置而進行，基於學振法算出平均面間隔 (d_{002})。

[敲緊密度測定]

藉由以 JIS 規格 R1628 為依據之方法而測定敲緊密度。

[BET 比表面積測定]

使用氮氣吸附測定裝置 ASAP-2010（島津製作所製造），於相對壓力為 0.04~0.20 之範圍中，對 5 點測定氮氣吸附，適用 BET 法而算出 BET 比表面積。

[平均粒徑 (50%D) 測定]

使用雷射繞射式粒度分布測定裝置 SALD-3000J (島津製作所製造), 將所得之複合粒子與界面活性劑一同分散於純水中而所得之分散液放入至試樣水槽中, 一面進行超音波處理一面藉由泵使其循環而進行測定。將所得之粒度分布之自小徑側起之體積累計成為 50% 之粒徑 (50%D) 作為體積平均粒徑。

[第二粒子之含有率]

複合粒子中所含之第二粒子之含有率可藉由以下之方式而測定。將所得之複合粒子 3 g 放入至氧化鋁坩堝中, 於大氣下、900℃ 下進行 60 小時之熱處理。將所得之灰分視為完全被氧化, 藉由以下之式, 測定構成第二粒子之矽或矽氧化物之含有率。

$$\text{矽含有率 (\%)} = (\text{灰分量} \times 28.09 / 60.09) / \text{複合粒子重量} \times 100$$

$$\text{矽氧化物含有率 (\%)} = (\text{灰分量} \times 44.09 / 60.09) / \text{複合粒子重量} \times 100$$

(鋰離子二次電池用負極之製作)

相對於所得之複合粒子 95 份, 添加作為黏合劑之以聚丙烯腈為主骨架之樹脂 (日立化成工業公司製造、LSR7) 5 份, 適量加入 NMP (N-甲基-2-吡咯啉酮) 而使其稠硬之後, 進一步添加 NMP 而製作固形物為 40% 之漿料。

使用敷料器將所得之漿料以固形物塗佈量成為 7 mg/cm^2 之方式塗佈於銅箔上，藉由 90°C 之固定運轉式乾燥機進行 2 小時之乾燥。於乾燥後，於線性壓力為 1 t/cm 之條件進行輥壓，進一步於真空下、 160°C 下進行 2 小時之熱處理，獲得鋰離子二次電池用負極。將所得之鋰離子二次電池用負極衝壓為 $14 \text{ mm}\phi$ 之圓形，將其作為評價用試樣而使用。

（評價用單元之製作）

評價用單元可藉由如下方式而製作：於 CR2016 型硬幣型單元中，介隔 $20 \text{ }\mu\text{m}$ 之聚丙烯製分隔件而使上述負極與作為相對電極之金屬鋰對向，注入電解液。電解液使用於碳酸乙酯與碳酸甲乙酯之體積比為 3 比 7 之混合溶劑中，溶解 LiPF_6 以使其成為 1 mol/L 之濃度，於其中添加 $1.5 \text{ wt}\%$ 之碳酸乙烯基酯之後，進一步添加 $20 \text{ vol}\%$ 之碳酸氟乙二酯而成之電解液。

（評價條件）

將評價用單元放入至 25°C 之恆溫槽內，進行循環試驗。充電是以 2 mA 之恆定電流充電至 0 V 後，藉由 0 V 之恆定電壓而進行充電直至電流值成為 0.2 mA 。而且，放電是於 2 mA 之恆定電流下進行至 1.5 V 之電壓值。放電容量與充放電效率是初次充放電試驗之結果。

而且，膨脹率是於上述條件下反覆進行 5 次循環充放電後，於充電之狀態下將評價用單元解體，將所得之負電極之厚度相對於製作負電極時之厚度的比率作為膨脹率。

而且，循環特性是將於所述充放電條件下進行 50 次充放電試驗後之放電容量與初次放電容量加以比較，評價其容量維持率。

將評價結果示於表 1 中。

< 實例 2 >

於實例 1 中，使用矽氧化物粉末（SiO₂、高純度化學研究所股份有限公司製造之 SiO₂2PB、第二粒子）代替矽粉末，進行粉碎以使其體積平均粒徑成為 0.5 μm ，製作矽氧化物漿料。對 800 g 該矽氧化物漿料與 300 g 煤焦油瀝青進行超音波分散處理，與 2.61 kg 針狀焦炭進行複合化，除此以外與實例 1 同樣地製作複合粒子，進行同樣之評價。

< 實例 3 >

於實例 1 中，使用噴磨機（Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd. 製造之 LJ-3），於粉碎壓為 0.1 MPa、使分級區域為間隙 12 mm、使用大型遮板之條件下對煅燒所得之塊狀物進行破碎，除此以外與實例 1 同樣地製作複合粒子，進行同樣之評價。

< 實例 4 >

於實例 1 中，於所得之複合粒子中混合平均粒徑為 4 μm 、比表面積為 14 m^2/g 之鱗片狀石墨粒子以使其於總量中為 10%，將其作為鋰離子二次電池用負極材料，除此以外與實例 1 同樣地製作複合粒子，進行同樣之評價。

< 實例 5 >

（複合粒子之製作）

首先，藉由珠磨機（Ashizawa Finetech Ltd.製造之 LMZ）將體積平均粒徑為 30 μm 之矽氧化物粉末（ SiO_2 、高純度化學研究所股份有限公司製造之 SiO_2PB 、第二粒子）與甲基萘、分散劑（花王股份有限公司製造之 L-1820）一同粉碎至體積平均粒徑為 0.5 μm 而調製矽氧化物漿料。

將該矽漿料 500 g（固形物為 30%）、煤焦油瀝青（碳化率為 50%、碳性物質 B 之前驅體）300 g、甲基萘 2000 g 放入至 SUS 製容器中進行攪拌，進一步藉由通液型之超音波均質機（Ginsen Co., Ltd.製造之 GSD600HAT）而一面循環一面進行 30 分鐘之超音波分散處理而獲得分散物。

其次，將 2700 g 體積平均粒徑為 20 μm 及圓形度為 0.95 之球形化天然石墨（球形石墨粒子、第一粒子）投入至加壓式捏合機中，於其中投入所述分散物，於 200°C 下使甲基萘蒸發，獲得矽氧化物粒子經碳性物質複合化而成的包含球形化天然石墨之複合物。

將所得之複合物於氮氣環境之煅燒爐中，於 900°C 下煅燒 2 小時。使用 Waring mixer（WARING 公司製造之 7012S）而於轉速為 3100 rpm 之條件下將煅燒所得之塊狀物破碎 1 分鐘，其次使用孔徑為 40 μm 之振動篩而進行分級，獲得體積平均粒徑為 22 μm 之複合粒子，將其作為鋰離子二次電池用負極材料。

關於包含藉由上述製造方法而所得之複合粒子的鋰離子二次電池用負極材料，藉由下述方法而與實例 1 同樣地評價矽原子之含有比率、平均面間隔、敲緊密度、BET 比

表面積、體積平均粒徑（50%D）及第二粒子之含有率，第一粒子之圓形度以如下方式進行評價。將評價結果示於表 1 中。

[圓形度]

關於第一粒子，藉由掃描式電子顯微鏡觀察放大為倍率 1000 倍之影像，任意選擇 10 個球狀石墨粒子，使用住友金屬技術公司之粒子解析之影像解析軟體，測定各個碳粒子之圓形度，求出為算術平均值。另外，所謂圓形度是根據具有與球狀石墨粒子之投影面積相同面積之圓的直徑亦即等效圓直徑而算出之圓的周長，除以根據球狀石墨粒子之投影圖像所測定之周長（輪廓線之長度）而所得的之數值，藉由下述式而求出。另外，圓形度於正圓中成為 1.00。

$$\text{圓形度} = (\text{等效圓之周長}) / (\text{粒子剖面圖像之周長})$$

（鋰離子二次電池用負極之製作）

相對於所得之複合粒子 95 份，添加作為黏合劑之以聚丙烯腈為主骨架之樹脂（日立化成工業公司製造、LSR7）5 份，適量加入 NMP（N-甲基-2-吡咯啉酮）而使其稠硬之後，進一步添加 NMP 而製作固形物為 40%之漿料。

使用敷料器將所得之漿料以固形物塗佈量成為 7 mg/cm^2 之方式塗佈於銅箔上，藉由 90°C 之固定運轉式乾燥機進行 2 小時之乾燥。於乾燥後，於線性壓力為 1 t/cm

之條件進行輥壓，進一步於真空下、160°C下進行 2 小時之熱處理，獲得鋰離子二次電池用負極。將所得之鋰離子二次電池用負極衝壓為 14 mmφ 之圓形，將其作為評價用試樣而使用。

（評價用單元之製作）

評價用單元可藉由如下方式而製作：於 CR2016 型硬幣型單元中，介隔 20 μm 之聚丙烯製分隔件而使上述負極與作為相對電極之金屬鋰對向，注入電解液。電解液使用於碳酸乙酯與碳酸甲乙酯之體積比為 3 比 7 之混合溶劑中，溶解 LiPF_6 以使其成為 1 mol/L 之濃度，於其中添加 1.5 wt%-之碳酸乙烯基酯之後，進一步添加 20 vol%-之碳酸氟乙二酯而成之電解液。

（評價條件）

將評價用單元放入至 25°C 之恆溫槽內，進行循環試驗。充電是以 2 mA 之恆定電流充電至 0 V 後，藉由 0 V 之恆定電壓而進行充電直至電流值成為 0.2 mA。而且，放電是於 2 mA 之恆定電流下進行至 1.5 V 之電壓值。放電容量與充放電效率是初次充放電試驗之結果。

而且，膨脹率是於上述條件下反覆進行 5 次循環充放電後，於充電之狀態下將評價用單元解體，將所得之負電極之厚度相對於製作負電極時之厚度的比率作為膨脹率。

而且，循環特性是將於所述充放電條件下進行 50 次充放電試驗後之放電容量與初次放電容量加以比較，評價其容量維持率。將評價結果示於表 1 中。

< 實例 6 >

於實例 5 中，使用體積平均粒徑為 25 μm 之矽粉末(純度為 99.9%、東洋金屬粉股份有限公司製造之 HiSi-300、第二粒子)代替矽氧化物粉末，進行粉碎至其體積平均粒徑成為 0.2 μm 而製作矽漿料，對 200 g 該漿料與 180 g 煤焦油瀝青一同進行超音波分散處理，除此以外與實例 5 同樣地進行而製作複合粒子，進行同樣之評價。將評價結果示於表 1 中。

而且，於圖 3 中顯示表示所得之複合粒子之剖面之全體的 SEM 影像，於圖 4 中顯示表示複合粒子之剖面之中心部分的 SEM 影像，於圖 5 中顯示表示複合粒子之剖面之表面部分的 SEM 影像。另外，圖 5 中之箭頭表示矽粒子。

藉由圖 3~圖 5 可知：於實例 6 之複合粒子中，於表面部分存在矽粒子，於中心部分並不存在矽粒子。

< 實例 7 >

於實例 5 中，使用藉由以下方式而調製之造粒粒子代替球狀化天然石墨，除此以外與實例 5 同樣地進行而製作複合粒子，進行同樣之評價。將評價結果示於表 1 中。

-造粒粒子之調製-

將體積平均粒徑為 8 μm 之鱗片狀石墨 980 g 與羧甲基纖維素 20 g (第一工業製藥公司之 WS-C) 與純水 3000 g 一同加以攪拌混合。將該漿料於流化床造粒裝置 (Powerex 公司製造之 GPCG) 中進行造粒。藉由將該造粒粒子於氮

氣環境下、900°C下進行2小時之煅燒，獲得體積平均粒徑為24 μm 及圓形度為0.93之造粒粒子。

<實例 8>

於實例5中，使用噴磨機(Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd.製造之LJ-3)，於粉碎壓為0.1 MPa、使分級區域為間隙12 mm、使用大型遮板之條件下對煅燒所得之塊狀物進行破碎，除此以外與實例5同樣地製作複合粒子，進行同樣之評價。將評價結果示於表1中。

<實例 9>

於實例5中，於所得之複合粒子中混合體積平均粒徑為4 μm 、比表面積為14 m^2/g 之鱗片狀石墨粒子以使其於總量中為10%，將其作為鋰離子二次電池用負極材料，除此以外與實例5同樣地製作複合粒子，進行同樣之評價。將評價結果示於表1中。

<實例 10>

於實例5中，對體積平均粒徑為20 μm 及圓形度為0.95之球形化天然石墨進行100 MPa之冷均壓成型處理，獲得體積平均粒徑為20 μm 及圓形度為0.86之球形化天然石墨。除了使用該球形化天然石墨以外，與實例5同樣地進行而製作複合粒子，進行同樣之評價。將評價結果示於表1中。

<實例 11>

(複合粒子之製作)

藉由以下方式而製作第一粒子(以下亦稱為「塊狀石

墨粒子」)。

使用加壓捏合機，將體積平均粒徑為 10 μm 之焦炭粉末 2000 g、煤焦油瀝青 800 g、碳化矽 400 g、及煤焦油 800 g 於 100°C 下混練 1 小時。將所得之塊狀物於氮氣環境中、900°C 下煅燒 2 小時後，於相同環境下、2800°C 下以 2 小時進行石墨化。將石墨化之塊狀物用噴磨機進行粉碎，製作體積平均粒徑為 23 μm 及縱橫比為 1.5 之第一粒子。

其次，藉由珠磨機 (Ashizawa Finetech Ltd. 製造之 LMZ) 將體積平均粒徑為 30 μm 之矽氧化物粉末 (SiO、高純度化學研究所股份有限公司製造之 SiO02PB、第二粒子) 與甲基萘、分散劑 (花王股份有限公司製造之 L-1820) 一同粉碎至體積平均粒徑為 0.5 μm 而調製矽氧化物漿料。

將該矽氧化物漿料 500 g (固形物為 30%)、煤焦油瀝青 (碳化率為 50%、碳性物質 B 之前驅體) 300 g、甲基萘 2000 g 放入至 SUS 製容器中進行攪拌，進一步藉由通液型之超音波均質機 (Ginsen Co., Ltd. 製造之 GSD600HAT) 而一面循環一面進行 30 分鐘之超音波分散處理而獲得分散物。

其次，將 2700 g 上述所得之體積平均粒徑為 23 μm 之塊狀石墨粒子 (第一粒子) 投入至加壓式捏合機中，於其中投入所述分散物，於 200°C 下使甲基萘蒸發，獲得矽氧化物粒子經碳性物質前驅體複合化而成之包含塊狀石墨粒子之複合化物。

將所得之複合化物於氮氣環境之煅燒爐中，於 900°C

下煅燒 2 小時。使用 Waring mixer (WARING 公司製造之 7012S) 而於轉速為 3100 rpm 之條件將煅燒所得之塊狀物破碎 1 分鐘，其次使用孔徑為 40 μm 之振動篩而進行分級，獲得體積平均粒徑為 25 μm 之複合粒子，將其作為鋰離子二次電池用負極材料。

關於包含藉由上述製造方法而所得之複合粒子的鋰離子二次電池用負極材料，藉由下述方法而與實例 1 同樣地評價剖面觀察、矽原子之含有比率、平均面間隔、敲緊密度、BET 比表面積、體積平均粒徑 (50%D) 及第二粒子之含有率，第一粒子之縱橫比以如下方式進行評價。將評價結果示於表 1 中。

[縱橫比]

藉由電子顯微鏡將所得之複合粒子放大 1000 倍而進行觀察，任意地選擇 100 個複合粒子，分別算出複合粒子之長軸方向之長度 A 相對於短軸方向之長度 B 之比，取該些之算術平均值，求出縱橫比。

(鋰離子二次電池用負極之製作)

相對於所得之複合粒子 95 份，添加作為黏合劑之以聚丙稀腈為主骨架之樹脂 (日立化成工業公司製造、LSR7) 5 份，適量加入 NMP (N-甲基-2-吡咯啉酮) 而使其稠硬之後，進一步添加 NMP 而製作固形物為 40% 之漿料。

使用敷料器將所得之漿料以固形物塗佈量成為 7 mg/cm^2 之方式塗佈於銅箔上，藉由 90°C 之固定運轉式乾燥機進行 2 小時之乾燥。於乾燥後，於線性壓力為 1 t/cm

之條件進行輥壓，進一步於真空下、160°C 下進行 2 小時之熱處理，獲得鋰離子二次電池用負極。將所得之鋰離子二次電池用負極衝壓為 14 mm ϕ 之圓形，將其作為評價用試樣而使用。

（評價用單元之製作）

評價用單元可藉由如下方式而製作：於 CR2016 型硬幣型單元中，介隔 20 μ m 之聚丙烯製分隔件而使上述負極與金屬鋰對向，注入電解液。電解液使用於碳酸乙酯與碳酸甲乙酯之體積比為 3 比 7 之混合溶劑中，溶解 LiPF₆ 以使其成為 1 mol/L 之濃度，於其中添加 1.5 wt% 之碳酸乙烯基酯之後，進一步添加 20 vol% 之碳酸氟乙二酯而成之電解液。

（評價條件）

將評價用單元放入至 25°C 之恆溫槽內，進行循環試驗。充電是以 2 mA 之恆定電流充電至 0 V 後，藉由 0 V 之恆定電壓而進行充電直至電流值成為 0.2 mA。而且，放電是於 2 mA 之恆定電流下進行至 1.5 V 之電壓值。放電容量與充放電效率是初次充放電試驗之結果。

而且，膨脹率是於上述條件下反覆進行 5 次循環充放電後，於充電之狀態下將評價用單元解體，將所得之負電極之厚度相對於製作負電極時之厚度的比率作為膨脹率。

而且，循環特性是將於所述充放電條件下進行 50 次充放電試驗後之放電容量與初次放電容量加以比較，評價其容量維持率。

將評價結果示於表 1 中。

而且，於圖 6 中顯示表示所得之複合粒子之剖面之全體的 SEM 影像，於圖 7 中顯示表示複合粒子之剖面之中心部分的 SEM 影像，於圖 8 中顯示表示複合粒子之剖面之表面部分的 SEM 影像。另外，圖 8 中之箭頭表示矽粒子。

藉由圖 6～圖 8 可知：於實例 11 之複合粒子中，於表面部分存在矽粒子，於中心部分並不存在矽粒子。

<實例 12>

於實例 11 中，使用體積平均粒徑為 25 μm 之矽粉末（純度為 99.9%、東洋金屬粉股份有限公司製造之 HiSi-300、第二粒子）代替矽氧化物粉末，進行粉碎以使其體積平均粒徑成為 0.2 μm 而製作矽漿料，將 200 g 該漿料與 180 g 煤焦油瀝青一同進行超音波分散處理，除此以外，與實例 11 同樣地進行而製作複合粒子，進行同樣之評價。將評價結果示於表 1 中。

<實例 13>

於實例 11 中，使用噴磨機(Nippon Pneumatic Mfg. Co., Ltd.製造之 LJ-3)，於粉碎壓為 0.1 MPa、使分級區域為間隙 12 mm、使用大型遮板之條件下對煅燒所得之塊狀物進行破碎，除此以外與實例 11 同樣地製作複合粒子，進行同樣之評價。將評價結果示於表 1 中。

<實例 14>

於實例 11 中，於所得之複合粒子中混合體積平均粒徑

為 4 μm 、比表面積為 14 m^2/g 之鱗片狀石墨粒子以使其於總量中為 10%，將其作為鋰離子二次電池用負極材料，除此以外與實例 11 同樣地製作複合粒子，進行同樣之評價。將評價結果示於表 1 中。

<實例 15>

於實例 11 中，使用體積平均粒徑為 20 μm 及縱橫比為 3.1 之塊狀石墨粒子代替體積平均粒徑為 23 μm 及縱橫比為 1.5 之第一粒子，除此以外與實例 11 同樣地製作複合粒子，進行同樣之評價。將評價結果示於表 1 中。

<比較例 1>

於實例 1 中，使用體積平均粒徑為 10 μm 之針狀焦炭，與矽漿料及煤焦油瀝青一同於甲基萘中進行超音波分散處理，將該分散物於加壓式捏合機中使甲基萘蒸發而獲得複合化物。與上述同樣地對所得之複合化物進行煅燒而獲得塊狀物。

藉由噴磨機（Hosokawa Micron Group 製造之 AFG），於粉碎壓為 0.4 MPa、分級轉子轉速為 1500 rpm 之條件下將所得之塊狀物粉碎至體積平均粒徑為 23 μm ，獲得複合粒子。

除了使用如此而所得之複合粒子以外，與實例 1 同樣地進行而製作負極材料，進行同樣之評價。將評價結果示於表 1 中。

<比較例 2>

於實例 1 中，使用體積平均粒徑為 10 μm 之針狀焦

炭，與矽漿料、煤焦油瀝青一同於甲基萘中進行超音波分散處理。將該分散物使用噴霧乾燥機（大川原化工機公司製造之 CL-8i）而獲得複合化物。噴霧器使用雙噴嘴，於噴霧條件是噴霧壓為 0.1 MPa、噴霧入口溫度為 110℃ 下實施。

將所得之複合化物與比較例 1 同樣地進行煅燒、粉碎，獲得體積平均粒徑為 16 μm 之複合粒子。

除了使用如此而所得之複合粒子以外，與實例 1 同樣地進行而製作負極材料，進行同樣之評價。將評價結果示於表 1 中。

而且，於圖 9 中顯示表示所得之複合粒子之剖面之全體的 SEM 影像，於圖 10 中顯示表示複合粒子之剖面之中心部分的 SEM 影像，於圖 11 中顯示表示複合粒子之剖面之表面部分的 SEM 影像。另外，圖 10 及圖 11 中之箭頭表示矽粒子。

根據圖 9～圖 11 可知：於比較例 2 之複合粒子中，除了表面部分以外，於中心部分亦存在矽粒子。

[表 1]

	實例 1	實例 2	實例 3	實例 4	實例 5	實例 6	實例 7	實例 8	實例 9	實例 10	實例 11	實例 12	實例 13	實例 14	實例 15	比較 例 1	比較 例 2
第二粒子	Si	SiO	Si	Si	SiO	Si	SiO	SiO	SiO	SiO	SiO	Si	SiO	SiO	SiO	Si	Si
破碎、粉碎機	混合 機	混合 機	噴磨 機	混合 機	混合 機	混合 機	混合 機	噴磨 機	混合 機	混合 機	混合 機	混合 機	噴磨 機	混合 機	混合 機	噴磨 機	噴磨 機
導電性粒子	無	無	無	石墨 粒子	無	無	無	無	石墨 粒子	無	無	無	無	石墨 粒子	無	無	無
矽 原 子 含 有 比 率	粒子全 體 (%)	5.50	5.20	5.00	3.50	2.80	3.80	3.70	3.40	3.60	3.6	2.4	3.4	3.4	3.50	5.50	5.30
	粒子內 部 (%)	0.20	0.10	0.10	0.20	0.10	0.50	0.10	0.10	0.10	0.4	0.2	0.3	0.2	0.20	6.40	8.10
	粒子表 面 (%)	5.00	5.30	6.40	4.80	3.00	3.70	3.80	3.90	4.00	3.8	3.1	3.8	3.4	3.7	5.00	4.90
	表面/ 內部	25.0	53.0	64.0	48.0	30.0	7.4	38.0	39.0	40.0	9.5	15.5	12.7	17.0	18.5	0.8	0.6
	內部/ 全體	0.04	0.02	0.02	0.02	0.04	0.13	0.03	0.03	0.01	0.11	0.06	0.08	0.06	0.06	1.16	1.53
圓形度	-	-	-	-	0.95	0.93	0.78	0.92	0.88	0.80	-	-	-	-	-	-	-
縱橫比	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	1.6	1.6	1.7	3.1	-	-
平均面間隔 (nm)	0.345	0.345	0.345	0.345	0.335	0.335	0.335	0.335	0.335	0.335	0.335	0.335	0.335	0.335	0.33	0.345	0.345
敲緊密度 (g/cm ³)	0.65	0.63	0.66	0.65	0.95	0.97	0.81	0.97	0.93	1.01	0.97	0.97	0.98	0.95	0.89	0.61	0.5
BET 比表面 積 (m ² /g)	4.5	4.2	4.1	4.7	3.7	3.8	6.5	3.5	4.3	3.9	4.0	3.8	3.8	4.6	4.2	4.0	6.1
平均粒徑	20	20	20	19	22	21	26	22	19	22	25	26	25	24	24	23	16

根據表 1 可知：使用本發明之鋰離子二次電池用負極材料而構成之鋰離子二次電池用負極可抑制隨著充電所產生之負極之膨脹。而且，使用本發明之鋰離子二次電池用負極材料而構成之本發明之鋰離子二次電池之循環特性優異。

日本專利申請 2010-275949 號、日本專利申請 2010-275950 號、日本專利申請 2010-275951 號、及日本專利申請 2010-275977 號之揭示藉由參照而將其全體結合於本說明書中。

本說明書中所記載之所有之文獻、專利申請及技術規格，與具體且各個地記載各個文獻、專利申請及技術規格藉由參照而結合之情形同等程度地引用結合於本說明書中。

【圖式簡單說明】

圖 1 是表示本發明之實例 1 之複合粒子的剖面影像之一例之圖。

圖 2 是表示本發明之實例 1 之複合粒子的剖面影像中之表面部分之一例之圖。

圖 3 是表示本發明之實例 6 之複合粒子的剖面之一例之圖。

圖 4 是表示本發明之實例 6 之複合粒子的剖面之中心部分之一例之圖。

圖 5 是表示本發明之實例 6 之複合粒子的剖面之表面部分之一例之圖。

圖 6 是表示本發明之實例 11 之複合粒子的剖面之一例之圖。

圖 7 是表示本發明之實例 11 之複合粒子的剖面之中心部分之一例之圖。

圖 8 是表示本發明之實例 11 之複合粒子的剖面之表面部分之一例之圖。

圖 9 是表示本發明之比較例 2 之複合粒子的剖面之一例之圖。

圖 10 是表示本發明之比較例 2 之複合粒子的剖面之中心部分之一例之圖。

圖 11 是表示本發明之比較例 2 之複合粒子的剖面之表面部分之一例之圖。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100145295

※申請日：100.12.9

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

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及鋰離子二次電池

NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY AND METHOD OF PRODUCING THE SAME, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

二、中文發明摘要：

本發明提供一種鋰離子二次電池用負極材料，其包含：含有碳性物質 A 之第一粒子與含有矽之第二粒子經碳性物質 B 複合化而成之複合粒子，於觀察所述複合粒子之剖面時，相對於以相對於最大長度之長軸而於所述長軸之中點正交之短軸之長度的 $1/8$ 長度為半徑、中心為所述長軸之中點之圓的內部區域中所含之矽原子之含量而言，自其外周起，於內側直至所述短軸之長度的 $1/8$ 長度之深度的內側區域中所含之矽原子之含量的比率為 2 以上。並提供其製造方法、包含該鋰離子二次電池用負極材料之鋰離子二次電池用負極、以及鋰離子二次電池。

三、英文發明摘要：

The present invention provides a negative electrode material for a lithium-ion secondary battery, comprising a complex particle in which a first particle including a carbon material A and a second particle including silicon are combined by a carbon material B, and in which, when observing a cross section of the complex particle, with respect to the content of silicon atoms included in an inner domain of a circle whose radius is $1/8$ of the length of the minor axis crossing the major axis at right angles at the middle point of the major axis and whose center is the middle point of the major axis, which is the maximum length of a diameter of the complex particle, a ratio of silicon atoms included in a domain which exists from the periphery of the cross section inward to $1/8$ of the length of the minor axis in depth is to 2 or more. The present invention also provides a method of producing the negative electrode material, a negative electrode including the negative electrode material, and a lithium ion secondary battery.

七、申請專利範圍：

1. 一種鋰離子二次電池用負極材料，其包含：

含有碳性物質 A 之第一粒子；以及

含有矽原子之第二粒子；

經與所述碳性物質 A 不同之碳性物質 B 複合化而成之複合粒子，

於觀察所述複合粒子之剖面之情形時，相對於以所述複合粒子之最大長度之長軸的中點為中心、以於所述長軸之中點正交之短軸之長度的 $1/8$ 長度為半徑之圓的內部區域中所含之矽原子之含量而言，自所述複合粒子之外周起，於內側直至所述短軸之長度的 $1/8$ 長度之深度的內側區域中所含之矽原子之含量的比率為 2 以上。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之鋰離子二次電池用負極材料，其中所述圓之內部區域中所含之矽原子之含量相對於所述複合粒子之剖面所含之矽原子之總含量的比率為 0.2 以下。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之鋰離子二次電池用負極材料，其中所述第一粒子是圓形度為 $0.60 \sim 1.00$ 之石墨粒子。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之鋰離子二次電池用負極材料，其中所述第一粒子之體積平均粒徑為 $5 \mu\text{m}$ 以上 $40 \mu\text{m}$ 以下。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之鋰離子二次電池用負極材料，其中所述第一粒子是使多個扁平狀之粒子以配向面成為不平行之方式集合或結合而成的具有細孔之石墨粒子。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之鋰離子二次電池用負極材料，其中所述第一粒子之縱橫比為 1.2~5.0。

7. 如申請專利範圍第 5 項所述之鋰離子二次電池用負極材料，其中所述扁平狀粒子之體積平均粒徑是所述第一粒子之體積平均粒徑之 2/3 以下。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述之鋰離子二次電池用負極材料，其中所述碳性物質 B 之含量於所述複合粒子全體中為 1 wt% 以上 10 wt% 以下，所述碳性物質 B 是有機物之碳化物。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述之鋰離子二次電池用負極材料，其更含有具有導電性之物質。

10. 一種鋰離子二次電池用負極材料之製造方法，其是如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項所述之鋰離子二次電池用負極材料之製造方法，其包含：

將含有碳性物質 A 之第一粒子與含有矽原子之第二粒子，使用與所述碳性物質 A 不同之碳性物質 B 而複合化，獲得體積平均粒徑相對於所述第一粒子之體積平均粒徑而言為 1.0 倍以上 1.3 倍以下之複合粒子的步驟。

11. 一種鋰離子二次電池用負極，其包含：

集電體以及負極材料層，所述負極材料層設於所述集電體上，且含有如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項所述之鋰離子二次電池用負極材料。

12. 一種鋰離子二次電池，其包含：

如申請專利範圍第 11 項所述之鋰離子二次電池用負極、正極、以及電解質。

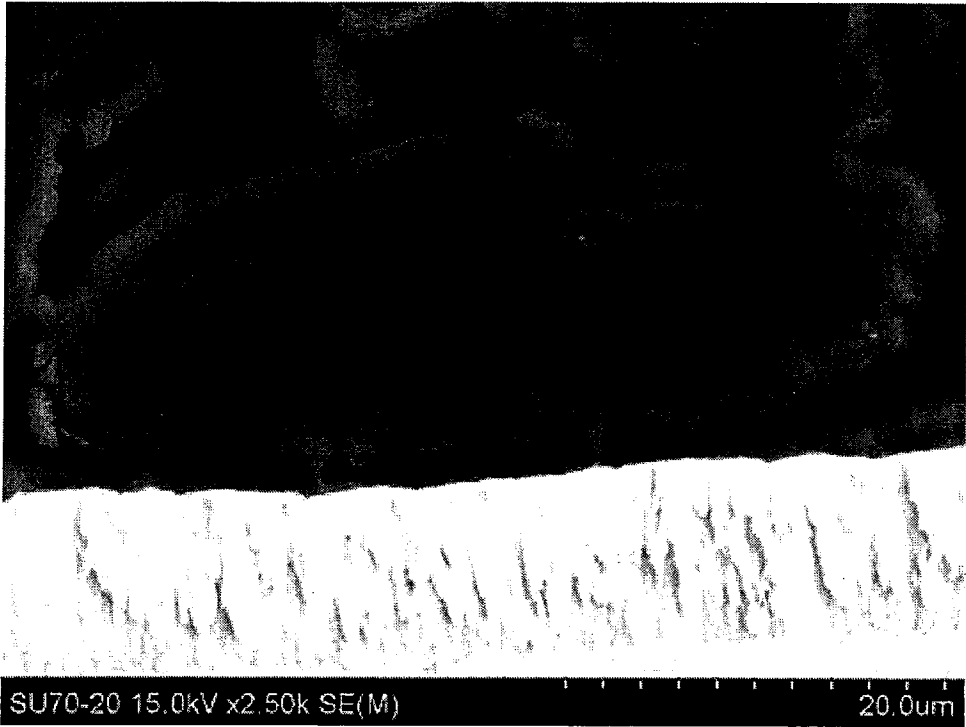


圖 1



圖 2

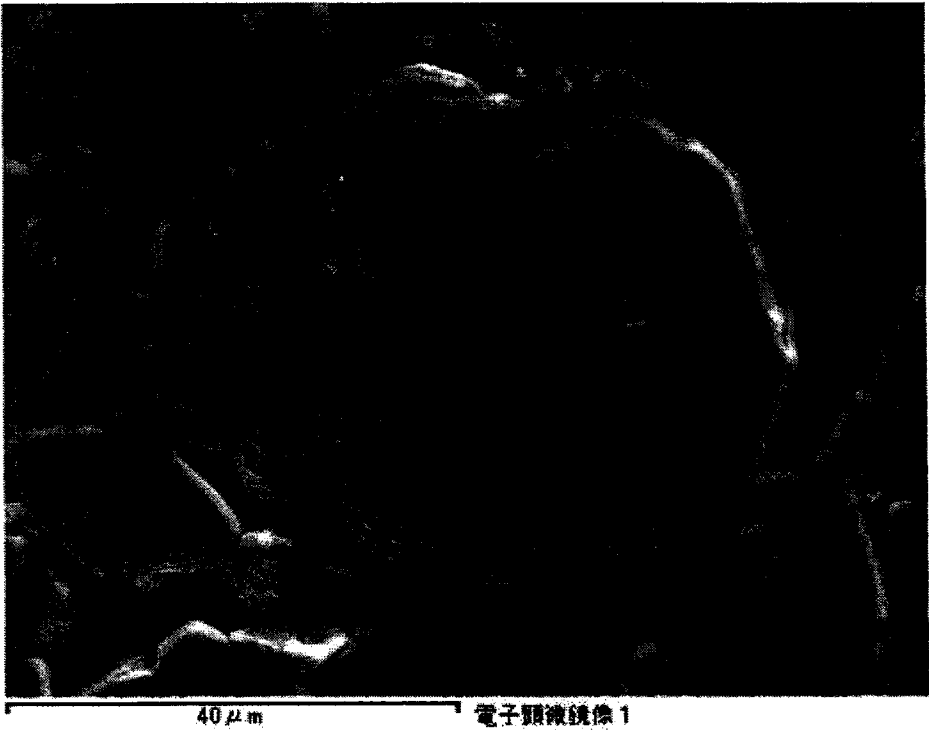
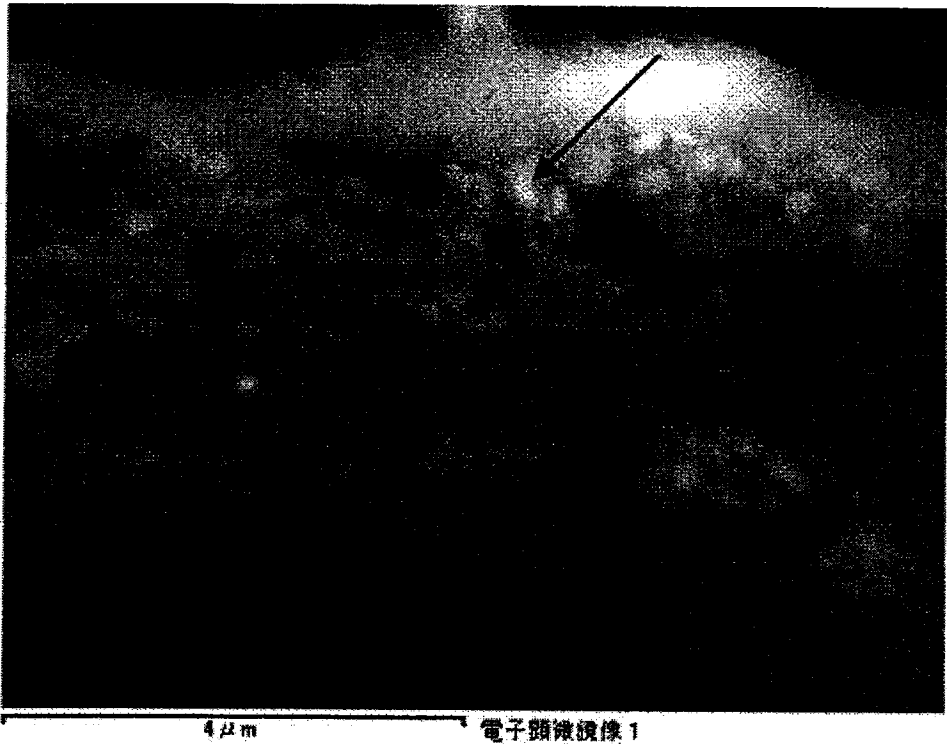


圖 3

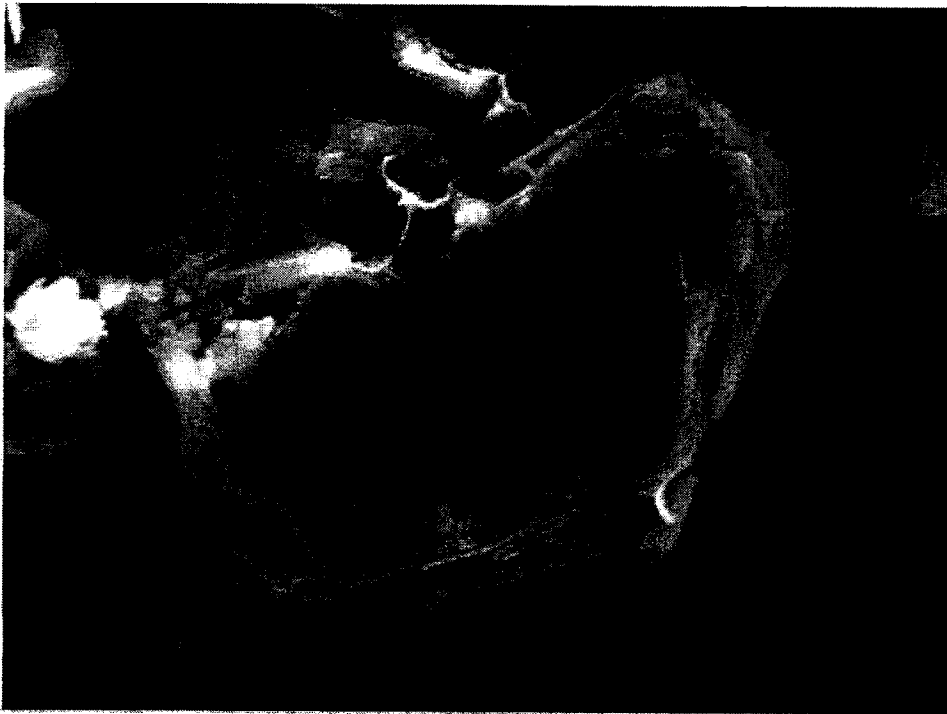


圖 4



4 μ m 電子顯微鏡像 1

圖 5



20 μ m 電子顯微鏡像 1

圖 6

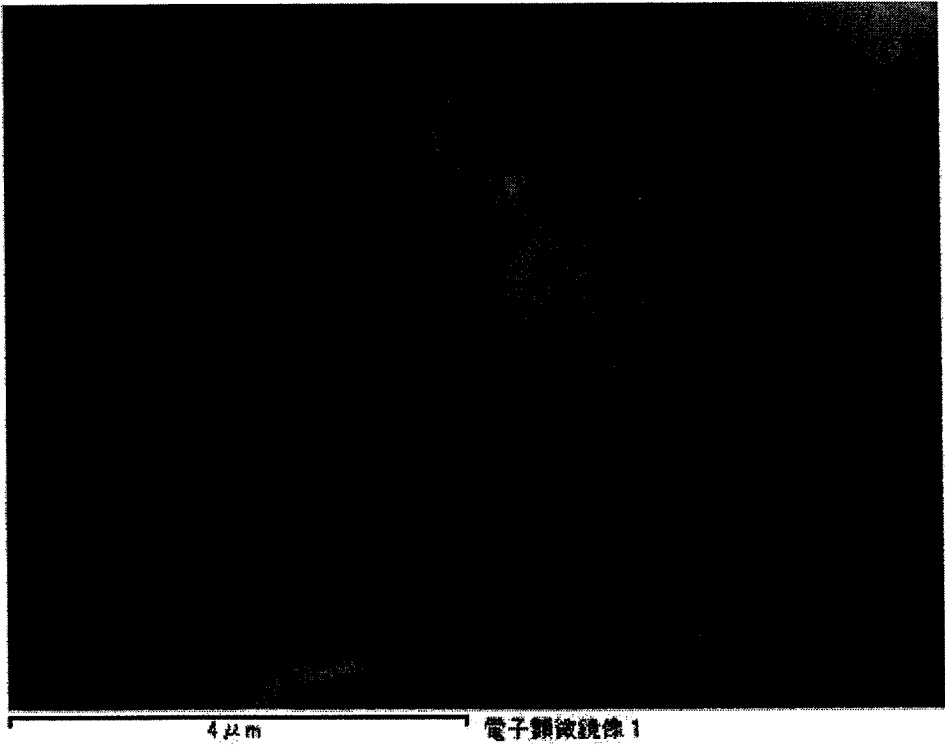


圖 7



圖 8

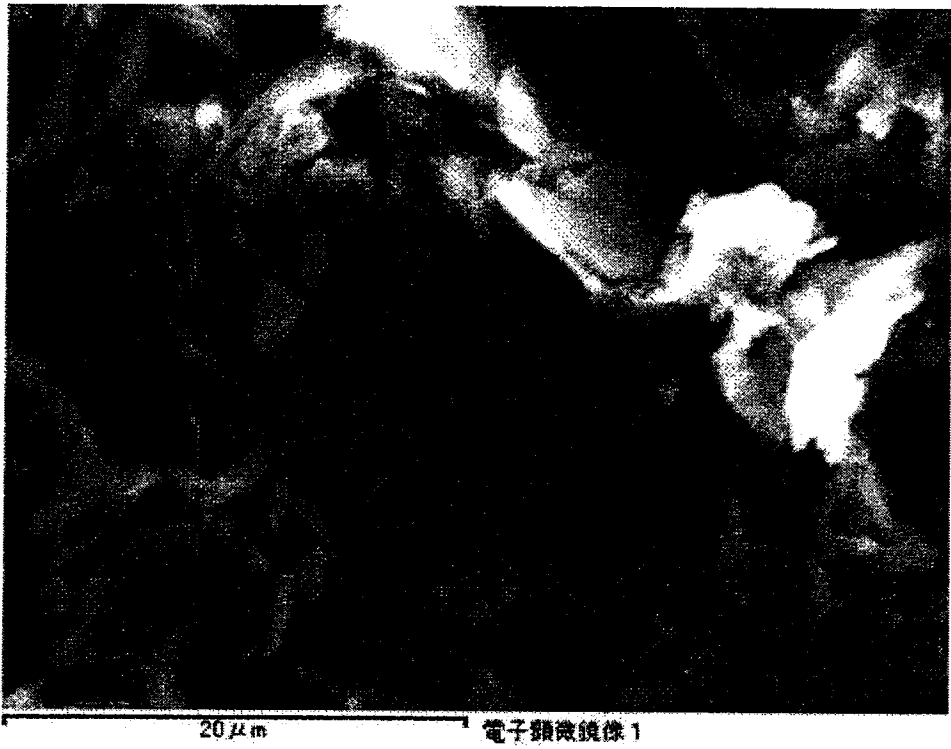


圖 9

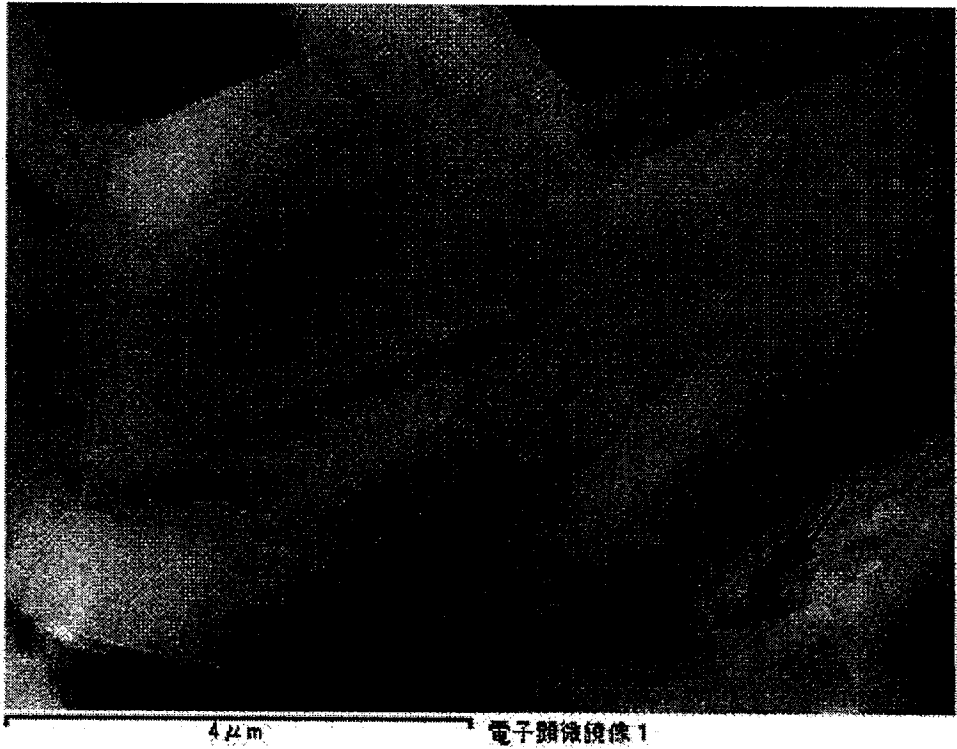


圖 10



圖 11

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。