



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I765100 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：107135052

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 04 日

(51)Int. Cl. : H01M4/38 (2006.01)

H01M4/583 (2010.01)

H01M4/133 (2010.01)

H01M4/134 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2017/10/05 日本

2017-195245

(71)申請人：比利時商烏明克公司 (比利時) UMICORE (BE)

比利時

(72)發明人：大塚康成 OTSUKA, YASUNARI (JP)；石井伸晃 ISHII, NOBUAKI (JP)；馬克斯

尼可拉斯 MARX, NICOLAS (FR)；普特 史堤安 PUT, STIJN (BE)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 106233511A

JP 2008-277232A

US 2004/0214087A1

US 2016/0365567A1

審查人員：簡廷叡

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：2 共 38 頁

(54)名稱

鋰離子二次電池用負極材料、其製造方法、負極用漿料、負極薄片及鋰離子二次電池

(57)摘要

本發明係關於一種鋰離子二次電池用負極材料，其係由含有一次粒子在數基準累積粒度分布之 50% 粒子徑 (D_{n50}) 為 5 ~ 100nm 之奈米矽粒子、石墨粒子及非晶質碳材料之複合材粒子所構成，前述複合材粒子中，前述奈米矽粒子的含有率為 30 質量% 以上 60 質量% 以下，前述非晶質碳材料的含有率為 30 質量% 以上 60 質量% 以下，前述複合材粒子在體積基準累積粒度分布之 90% 粒子徑 (D_{V90}) 為 10.0 ~ 40.0 μ m，BET 比表面積為 1.0 ~ 5.0m²/g，前述複合材粒子在 DTA 測定之發熱峰值的峰值溫度為 830°C ~ 950°C。根據本發明，可提供一種可達成高至 1000mAh/g 以上之初期放電容量、高初期庫倫效率及高循環特性的負極材料及使用該材料之鋰離子二次電池。



I765100

【發明摘要】

【中文發明名稱】

鋰離子二次電池用負極材料、其製造方法、負極用漿料、負極薄片及鋰離子二次電池

【英文發明名稱】

NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION
SECONDARY BATTERY AND PRODUCTION METHOD THEREOF,
PASTE FOR NEGATIVE ELECTRODE, NEGATIVE ELECTRODE
SHEET, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

【中文】

本發明係關於一種鋰離子二次電池用負極材料，其係由含有一次粒子在數基準累積粒度分布之50%粒子徑(D_{n50})為5~100nm之奈米矽粒子、石墨粒子及非晶質碳材料之複合材粒子所構成，前述複合材粒子中，前述奈米矽粒子的含有率為30質量%以上60質量%以下，前述非晶質碳材料的含有率為30質量%以上60質量%以下，前述複合材粒子在體積基準累積粒度分布之90%粒子徑(D_{v90})為10.0~40.0 μm ，BET比表面積為1.0~5.0 m^2/g ，前述複合材粒子在DTA測定之發熱峰值的峰值溫度為830℃~950℃。根據本發明，可提供一種可達成高至1000mAh/g以上之初期放電容量、高初期庫侖效率及高循環特性的負極材料及使用該材料之鋰離子二次電池。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

鋰離子二次電池用負極材料、其製造方法、負極用漿料、負極薄片及鋰離子二次電池

【英文發明名稱】

NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION
SECONDARY BATTERY AND PRODUCTION METHOD THEREOF,
PASTE FOR NEGATIVE ELECTRODE, NEGATIVE ELECTRODE
SHEET, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

【技術領域】

【0001】本發明係關於鋰離子二次電池用負極材料、其製造方法、使用該材料之負極用漿料、負極薄片及鋰離子二次電池。

【先前技術】

【0002】智慧型手機或平板PC等之IT機器、掃除機、電動工具、電動自行車、空拍機、汽車所使用之電池(二次電池)中，兼備高容量及高出力之負極活物質成為必要。作為負極活物質，正注目在具有較現在所使用之石墨(理論容量：372mAh/g)理論容量更高之矽(理論容量：4200mAh/g)。

惟，已知矽(Si)伴隨鋰之插入，體積膨脹最大至約3～

4倍而自壞，或導致從電極剝離成為原因，使用矽之鋰離子二次電池循環特性顯著低。

【0003】作為高容量且長壽命之負極材的製作方法，揭示有將碳與Si進行化學機械性(Mechanochemical)處理，藉由機械性能量使碳與Si複合化之方法(日本專利第4379971號公報；專利文獻1)、於混合矽粒子與石墨質材料及碳質材料A所得之粒子，混合較該碳質材料A殘碳率更高之碳質材料B並進行加熱之方法(日本專利第3995050號公報；專利文獻2)、混合石墨粒子、Si微粒子及非晶質碳A進行加熱後，混合選自石墨或碳黑之碳質物質粒子與非晶質碳B進行加熱之方法(日本特開2008-277232；專利文獻3)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本專利第4379971號公報

[專利文獻2]日本專利第3995050號公報

[專利文獻3]日本特開2008-277232號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0005】如專利文獻1，已知對碳材料與矽化合物進行賦予壓縮力及剪切力之化學機械性(Mechanochemical)處理時，矽化合物的一部分轉化成碳化矽。由於碳化矽即使

於矽化合物當中對充放電的幫忙小，故於專利文獻1之方法導致負極活物質的容量降低。

本發明之課題係提供一種可達成高至1000mAh/g以上之初期放電容量、高初期庫侖效率及高循環特性的負極材料及使用該材料之鋰離子二次電池。

[用以解決課題之手段]

【0006】亦即，本發明包含以下之構成。

[1] 一種鋰離子二次電池用負極材料，其包含複合材粒子，該複合材粒子含有一次粒子在數基準累積粒度分布之50%粒子徑(D_{n50})為5~100nm之奈米矽粒子；石墨粒子；及非晶質碳材料，

前述複合材粒子含有30質量%以上60質量%以下之奈米矽粒子、及30質量%以上60質量%以下之非晶質碳材料，

前述複合材粒子在體積基準累積粒度分布之90%粒子徑(D_{v90})為10.0~40.0 μm ，

前述複合材粒子的BET比表面積為1.0~5.0 m^2/g ，

前述複合材粒子在DTA測定之發熱峰值的峰值溫度為830℃~950℃。

[2] 如前項1所記載之鋰離子二次電池用負極材料，其中，前述複合材粒子在體積基準累積粒度分布之50%粒子徑(D_{v50})為5.0~25.0 μm 。

[3] 如前項1或2所記載之鋰離子二次電池用負極材

料，其中，前述石墨粒子的 BET 比表面積為 $5.0 \sim 50.0 \text{m}^2/\text{g}$ 。

[4] 一種負極用漿料，其係使用如前項 1～3 中任一項之鋰離子二次電池用負極材料。

[5] 一種負極薄片，其係使用如前項 1～3 中任一項之鋰離子二次電池用負極材料。

[6] 一種鋰離子二次電池，其係使用如前項 5 所記載之負極薄片。

[7] 一種鋰離子二次電池用負極材料的製造方法，該負極材料包含複合材粒子，該方法包含下列步驟：

步驟 1：將一次粒子在數基準累積粒度分布之 50% 粒子徑 (D_{n50}) 為 $5 \sim 100 \text{nm}$ 之奈米矽粒子與碳前驅物以前述碳前驅物之軟化點以上的溫度進行混合，並粉碎所得之混合物，而得到含有奈米矽之粒子；

步驟 2：將藉由混合前述含有奈米矽之粒子與石墨粒子所得之混合物，於惰性氣體環境下，以 900°C 以上 1200°C 以下的溫度處理，然後進行粉碎，而得到複合材粒子，稱為複合材粒子 1；

步驟 3：將藉由進一步混合前述複合材粒子 1 與前述含有奈米矽之粒子所得之混合物，於惰性氣體環境下，以 900°C 以上 1200°C 以下的溫度處理，然後進行粉碎，而得到複合材粒子，稱為複合材粒子 2，將該複合材粒子 2 用作為鋰離子二次電池用負極材料。

[8] 如前項 7 所記載之鋰離子二次電池用負極材料的製造方法，其中，前述碳前驅物為石油瀝青或煤瀝青。

[發明的效果]

【0007】有關本發明之鋰離子二次電池用負極材料，即使Si的含有率高的情況，由於石墨周邊之Si分散性良好，故可提高電池特性(初期放電容量、初期庫侖效率及循環特性)。

【0008】藉由有關本發明之鋰離子二次電池用負極材，得到如上述之效果的理由雖並未確定，但在現象上可說如以下的內容。在有關本發明之鋰離子二次電池用負極材之DTA(示差熱分析)測定所觀測到之發熱峰值，顯示非晶質碳材料及石墨之燃燒。於此，與單純混合非晶質碳材料與石墨之混合物的發熱峰值進行比較，於石墨周邊將非晶質碳材料藉由熱處理被覆之複合材的發熱峰值者，有提高峰值溫度的傾向。亦即，在DTA測定之發熱峰值的峰值溫度高時，認為石墨與含有Si之非晶質碳材料可均勻複合化。欲以專利文獻1、2或3之方法達成高容量化時，由於以對於石墨之含有Si之非晶質碳材料的比例多的狀態進行熱處理，石墨周邊之含有Si之非晶質碳材料的分散性不良，發熱峰值的峰值溫度降低，無法實現高初期放電容量、高初期庫侖效率及高循環特性。於SEM(掃描型電子顯微鏡)觀察或EDX(能量分散X光分光法)，雖評估這般經複合化的狀態有困難，但若進行DTA測定可輕易評估。

【圖式簡單說明】

【 0009 】

[圖 1]表示實施例 1 之複合材粒子之 DTA 測定的結果之圖。

[圖 2]表示比較例 1 之複合材粒子之 DTA 測定的結果之圖。

【 實施方式 】

【 0010 】 以下，針對有關本發明之一實施形態的負極材料、其製造方法、負極漿料、負極薄片及使用此薄片之鋰離子二次電池進行詳細說明。在以下之說明所例示之材料、規格等為一例，本發明並非被限定於該等者，於未變更其要旨的範圍可適當變更實施。

【 0011 】 有關本發明之一實施形態的鋰離子二次電池用負極材料，其包含複合材粒子，該複合材粒子含有奈米矽粒子與石墨粒子與非晶質碳材料。

構成有關本發明之一實施形態的鋰離子二次電池用負極材料的複合材粒子，可藉由包含以下步驟的方法製造，該方法包含：粉碎混合物而得到含有奈米矽之粒子之步驟(步驟 1)，該混合物係將一次粒子在數基準累積粒度分布之 50% 粒子徑 (D_{n50}) 為 5 ~ 100nm 之奈米矽粒子與碳前驅物以前述碳前驅物之軟化點以上的溫度進行混合所得，將混合前述含有奈米矽之粒子與石墨粒子所得之混合物於惰性氣體環境下，以 900℃ 以上 1200℃ 以下的溫度處理後進行粉碎，而得到複合材粒子(複合材粒子 1)之步驟(步驟 2)，

及將於前述複合材粒子1進一步混合前述含有奈米矽之粒子所得之混合物於惰性氣體環境下，以900℃以上1200℃以下的溫度處理後進行粉碎，而得到複合材粒子(複合材粒子2)之步驟(步驟3)。

【0012】

[奈米矽粒子]

有關本發明之負極材料所使用之奈米矽粒子，係一次粒子在數基準累積粒度分布之50%粒子徑(D_{n50})為5~100nm，較佳為10~90nm，更佳為10~75nm。又，一次粒子在數基準累積粒度分布之90%粒子徑(D_{n90})較佳為10~200nm，更佳為50~180nm，再更佳為50~150nm。一次粒子在數基準累積粒度分布之50%粒子徑(D_{n50})超過100nm時，伴隨充放電時，膨脹收縮率增大。又， D_{n50} 未滿5nm時，奈米矽粒子彼此凝集，降低放電容量維持率。

一次粒子徑可用SEM或TEM(透過型電子顯微鏡)等之藉由顯微鏡之觀察來測定。作為具體的測定方法，可列舉使用掃描型電子顯微鏡JSM-7600(日本電子股份有限公司製)，在倍率10萬倍觀察奈米矽粒子，藉由對於經拍攝之圖像進行圖像處理，來計測粒子徑之方法。例如使用圖像處理軟體HALCON(註冊商標、MVTec Software GmbH製)，在經拍攝之圖像，認識粒子，其中，去除於觀察視野的端部未拍攝粒子全體之粒子，對於個別的粒子，計測最大長(粒子之外接圓的直徑)，可將此定為粒子徑。將這般的計測對於粒子200個進行，得到數基準累積粒度分

布，可由此算出 50% 粒子徑 (D_{n50}) 及 90% 粒子徑 (D_{n90})。

【0013】有關本發明之負極材料所使用之奈米矽粒子，較佳為含有粒子表層為 SiO_x ($0 < x \leq 2$) 者。表層以外之部分(芯)可包含元素狀矽，亦可包含 SiO_x ($0 < x \leq 2$)。含有 SiO_x 之表層的平均厚度較佳為 0.5~10.0nm。含有 SiO_x 之表層的平均厚度為 0.5nm 以上時，可抑制因空氣或氧化性氣體之氧化。又，含有 SiO_x 之表層的平均厚度為 10nm 以下時，可抑制初次循環時之不可逆容量的增加。此平均厚度可藉由 TEM 照片測定。

【0014】奈米矽粒子除了矽以外，可於粒子中包含選自其他金屬元素及半金屬元素(碳元素、硼元素等)之元素 M。作為元素 M，例如可列舉鎳、銅、鐵、錫、鋁、鈷等。元素 M 的含量，若為不會大幅阻礙矽之作用的範圍，並未特別限制，例如相對於矽原子 1 莫耳為 1 莫耳以下。

【0015】奈米矽粒子其製法並未特別限制。例如，可藉由國際公開第 2012/000858 號公報所揭示之方法製造。

【0016】本發明所使用之奈米矽粒子係複合材粒子中的含有率為 30 質量% 以上，較佳為 32 質量% 以上，更佳為 35 質量% 以上。複合材粒子中之奈米矽粒子的含有率較 30 質量% 更小時，變成難以得到 1000mAh/g 以上之放電容量。又，本發明所使用之奈米矽粒子係複合材粒子中的含有率為 60 質量% 以下，較佳為 55 質量% 以下，更佳為 50 質量% 以下。複合材粒子中之奈米矽粒子的含有率較 60 質量% 更大時，變成難以得到良好之循環特性。

複合材粒子中之奈米矽粒子的含有率可藉由ICP(感應耦合電漿)發光分光分析法測定。

【0017】

[非晶質碳材料]

有關本發明之負極材料所使用之非晶質碳材料可由碳前驅物製造。作為碳前驅物，可列舉可包含奈米矽粒子，由熱處理而與石墨粒子結著，於900℃以上之高溫轉換成碳之材料。作為碳前驅物，雖並未特別限定，但較佳為於熱硬化性樹脂、熱塑性樹脂、熱重質油、熱分解油、直餾瀝青、吹製瀝青、乙烯製造時副生之焦油或石油瀝青等之源自石油之物質、蒸餾去除於煤乾餾時生成之煤焦油、煤焦油之低沸點成分的重質成分、煤焦油瀝青(煤瀝青)等之煤衍生物質，特佳為石油瀝青或煤瀝青。瀝青為複數個多環芳香族化合物之混合物。使用瀝青時，可製造高碳化率，且雜質少之碳質材料。瀝青由於氧含有率少，將奈米矽粒子分散在碳前驅物中時，奈米矽粒子難以氧化。

【0018】瀝青的軟化點較佳為80～300℃。軟化點為80℃以上時，由於構成瀝青之多環芳香族化合物的平均分子量大，且揮發分少，有增加碳化率的傾向。又，軟化點為80℃以上時，由於有得到細孔少且比表面積比較小之碳質材料的傾向故較佳。瀝青的軟化點為300℃以下時，由於降低溶融時之黏度，容易與奈米矽粒子均勻混合故較佳。瀝青的軟化點可依照ASTM-D3104-77所記載之梅特勒法測定。

【0019】作為碳前驅物之瀝青，較佳為碳化率為20～80質量%，再更佳為25～75質量%。使用碳化率為20質量%以上之瀝青時，有得到比表面積小之碳質材料的傾向。另一方面，碳化率為80質量%以下之瀝青，由於降低溶融時之黏度，故均勻分散奈米矽粒子變容易。

【0020】碳化率係用以下之方法決定。將固體狀的瀝青以乳鉢等粉碎，將粉碎物於氮氣體流通下進行熱重量分析。於本說明書，將相對於置入質量之在1100℃之質量的比例定義為碳化率。碳化率相當於在JIS K2425，在碳化溫度1100℃所測定之固定碳量。

【0021】瀝青係QI(喹啉不溶分)含量較佳為0～10質量%，更佳為0～5質量%，再更佳為0～2質量%。瀝青之QI含量係對應游離碳量之值。熱處理大量包含游離碳之瀝青時，於出現中間相球體的過程，由於游離碳附著在球體表面而形成三維網絡，妨礙球體的成長，易成為鑲嵌狀的組織。另一方面，熱處理游離碳少之瀝青時，中間相球體大幅成長，易生成針狀焦炭。藉由QI含量為上述的範圍，使電極特性更為良好。

【0022】瀝青係TI(甲苯不溶分)含量較佳為10～80質量%，更佳為30～70質量%，再更佳為50～70質量%。TI含量為10質量%以上時，由於構成瀝青之多環芳香族化合物的平均分子量增大，揮發分少，故有得到碳化率提高，細孔少且比表面積小之碳質材料的傾向。TI含量為80質量%以下時，雖由於構成瀝青之多環芳香族化合物的平均分

子量小，降低碳化率，但因為瀝青的黏度降低，易與奈米矽粒子均勻混合。藉由 TI 含量為上述範圍，可得到可均勻混合瀝青與其他成分，且作為電池用活物質顯示適合之特性的複合材料。

瀝青之 QI 含量及 TI 含量可依照 JIS K2425 測定。

【0023】

[含有奈米矽之粒子與其製造方法]

將分散奈米矽粒子於碳前驅物中的粒子稱為含有奈米矽之粒子。作為其製造方法，較佳為藉由雙軸擠出機均勻混合(捏合)碳前驅物與奈米矽粒子之方法。捏合碳前驅物與奈米矽粒子時，由於將加熱溫度設定在碳前驅物的軟化點以上，防止奈米矽粒子及碳前驅物的氧化，於系統內使氮氣體流通故較佳。

原料之投入方法有將經乾混之奈米矽粒子與碳前驅物從加料漏斗投入之方法，或從加料漏斗投入碳前驅物，從側面投入奈米矽粒子之方法。

【0024】藉由由雙軸擠出機之捏合均勻分散奈米矽粒子之碳前驅物，較佳為以在體積基準累積粒度分布之 50% 粒子徑 (D_{V50}) 成為 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ 的方式進行微粉碎。又，更佳為 $3 \sim 15 \mu\text{m}$ ，再更佳為 $5 \sim 13 \mu\text{m}$ 。

若含有奈米矽之粒子的 D_{V50} 為 $3 \mu\text{m}$ 以上，不需顯著降低微粉碎時之原料供給量，不會引起生產性的降低。又，若含有奈米矽之粒子的 D_{V50} 為 $20 \mu\text{m}$ 以下，與導電性填料混合進行熱處理時，由於複合粒子的尺寸不會變過大而成為

適度的大小，不會減低複合粒子每一質量之含有奈米矽之粒子的數量，可與多數導電性填料進行有效複合化。

【0025】包含奈米矽粒子與碳前驅物之含有奈米矽之粒子中之奈米矽粒子的含有率較佳為30～60質量%，更佳為30～55質量%，再更佳為35～55質量%。若奈米矽粒子的含有率為30質量%以上，由於碳前驅物的比例不會過高，藉由熱處理之結著力亦不會過強，為了得到微粒之負極材料，沒有提昇粉碎強度，亦沒有對粒子給予過度損害。若奈米矽粒子的含有率為60質量%以下，由於奈米矽粒子易均勻分散在碳前驅物中，可將奈米矽粒子輕易以碳前驅物被覆。又，於熱處理時亦可輕易進行與導電性填料的複合化。

【0026】本發明所使用之非晶質碳材料的量係於複合材粒子中包含30質量%以上，較佳為包含32質量%以上，再更佳為包含35質量%以上。又，本發明所使用之非晶質碳材料的量係於複合材粒子中為60質量%以下，較佳為55質量%，更佳為50質量%。複合材粒子中之非晶質碳材料的量未滿30質量%時，無法將奈米矽粒子以非晶質碳材料充分被覆，降低放電容量維持率。又，非晶質碳材料的量超過60質量%時，降低初期庫侖效率。

【0027】

[石墨粒子]

有關本發明之負極材料所使用之石墨粒子由藉由CuK α 線之X光繞射圖型的解析所算出之(002)面的平均面

間隔 d_{002} 較佳為 0.3370nm 以下。 d_{002} 越小，由於增加鋰離子每一質量之插入及脫離量，有助於質量能量密度的提昇。尚， d_{002} 為 0.3370nm 以下時，在偏光顯微鏡觀察之光學組織的大部分成為光學各向異性的組織。

【0028】石墨粒子由藉由 $\text{CuK}\alpha$ 線之 X 光繞射圖型的解析所算出之結晶子之 C 軸方向的厚度 L_c 較佳為 $50 \sim 1000\text{nm}$ 。 L_c 較大時，由於提高電池每一體積之能量密度故有利。從提高每一體積之能量密度的觀點來看， L_c 更佳為 $80 \sim 300\text{nm}$ ，再更佳為 $100 \sim 200\text{nm}$ 。 L_c 較小時，由於維持電池之循環特性故有利。從維持電池的循環特性的觀點來看，更佳為 $50 \sim 200\text{nm}$ ，再更佳為 $50 \sim 100\text{nm}$ 。

尚， d_{002} 及 L_c 可使用粉末 X 光繞射 (XRD) 法測定 (參照 Iwashita et al.: Carbon, vol.42(2004), p.701-714)。

【0029】石墨粒子在體積基準累積粒度分布之 50% 粒子徑 (D_{V50}) 較佳為 $1.0 \sim 15.0\mu\text{m}$ ，更佳為 $3.0 \sim 12.0\mu\text{m}$ ，再更佳為 $4.0 \sim 10.0\mu\text{m}$ 。 D_{V50} 為 $1.0\mu\text{m}$ 以上時，於充放電時難以產生副反應， D_{V50} 為 $15.0\mu\text{m}$ 以下時，於負極材料中之鋰離子的擴散迅速，有提昇充放電速度的傾向。

D_{V50} 可使用雷射繞射式粒度分布計，例如 Malvern 公司製 Mastersizer (註冊商標) 等測定。

【0030】石墨粒子係 BET 比表面積較佳為 $5.0 \sim 50.0\text{m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $5.0 \sim 30.0\text{m}^2/\text{g}$ ，再更佳為 $7.0 \sim 20.0\text{m}^2/\text{g}$ 。藉由 BET 比表面積為此範圍，由於不會過剩使用黏結劑，且可確保增大與電解液接觸的面積，鋰離子圓滑地插入脫

離，可縮小電池之反應電阻。尚，BET比表面積係由氮氣體吸著量算出。作為測定裝置，例如可列舉Yuasa Ionics股份有限公司製NOVA-1200等。

【0031】石墨粒子的製法並未特別限制。例如可藉由國際公開第2014/003135號公報(US2015/162600 A1)所揭示之方法等製造。

【0032】

[負極材料(複合材粒子)]

本發明之負極材料所使用之複合材粒子成為包含奈米矽粒子與石墨粒子與非晶質碳材料，此等較佳為至少其一部分相互進行複合化。所謂複合化，例如可列舉奈米矽粒子與石墨粒子藉由非晶質碳材料而固定進行結合的狀態，或奈米矽粒子及石墨粒子之至少一者藉由非晶質碳材料被覆的狀態。

在本發明，較佳為奈米矽粒子藉由非晶質碳材料而被完全被覆，成為奈米矽粒子的表面未露出的狀態，其中，較佳為奈米矽粒子與石墨粒子透過非晶質碳材料而連結，其全體藉由非晶質碳材料而被覆的狀態及奈米矽粒子與石墨粒子直接接觸，其全體藉由非晶質碳材料而被覆的狀態。作為負極材料使用在電池時，藉由奈米矽粒子的表面未露出，抑制電解液分解反應，可高度維持庫侖效率，藉由透過非晶質碳材料連結奈米矽粒子與石墨粒子，可提高個別間之導電性，又，藉由奈米矽粒子由非晶質碳材料被覆，可緩和其膨脹及伴隨收縮之體積變化。

【0033】本發明所使用之複合材粒子藉由雷射繞射法所測定之負極材料在體積基準累積粒徑分布之10%粒子徑(D_{V10})較佳為 $3.5 \sim 9.0\mu\text{m}$ ，更佳為 $5.0 \sim 8.0\mu\text{m}$ 。 D_{V10} 為 $3.5\mu\text{m}$ 以上時，得到負極材料與集電器的充分結著力，於充放電時負極材料不會剝離。 D_{V10} 為 $9.0\mu\text{m}$ 以下時，由於適度包含微粉，變成可於電極製作時提昇電極密度。

【0034】本發明所使用之複合材粒子藉由雷射繞射法所測定之負極材料在體積基準累積粒徑分布之50%粒子徑(D_{V50})較佳為 $5.0 \sim 25.0\mu\text{m}$ ，更佳為 $8.0 \sim 20.0\mu\text{m}$ 。 D_{V50} 為 $5.0\mu\text{m}$ 以上時，由於得到負極材料之適度的體積密度，變成可提昇電極密度。 D_{V50} 為 $25.0\mu\text{m}$ 以下時，變成可於電極製作時提昇電極密度。

【0035】本發明所使用之複合材粒子藉由雷射繞射法所測定之負極材料在體積基準累積粒徑分布之90%粒子徑(D_{V90})為 $10.0 \sim 40.0\mu\text{m}$ ，較佳為 $13.0 \sim 30.0\mu\text{m}$ ，更佳為 $15.0\mu\text{m} \sim 25.0\mu\text{m}$ 。 D_{V90} 較 $10.0\mu\text{m}$ 更小時，有分級效率及生產性顯著降低的傾向。 D_{V90} 較 $40.0\mu\text{m}$ 更大時，於粗大之活物質插入及脫離鋰時，局部性膨脹及收縮增大，而成為電極構造的破壞源。

【0036】本發明所使用之複合材粒子係BET比表面積為 $1.0 \sim 5.0\text{m}^2/\text{g}$ ，較佳為 $1.5 \sim 4.0\text{m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $2.0 \sim 3.5\text{m}^2/\text{g}$ 。BET比表面積超過 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 時，藉由電解液的分解，不可逆容量增大而降低初期庫侖效率。又，BET比表面積未滿 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 時，出力特性惡化。

【0037】本發明所使用之複合材粒子係在DTA(示差熱分析)測定之發熱峰值的峰值溫度為830~950℃，較佳為850~950℃。此值被認為是顯示於石墨周邊，含有Si之非晶質碳材料是否均勻複合化。發熱峰值的峰值溫度較830℃更小時，石墨周邊之含有Si之非晶質碳材料的分散性惡化，局部性膨脹及收縮增大，而成為電極構造的破壞源。又，發熱峰值的峰值溫度超過950℃時，在複合材粒子，已對應非晶質碳的量為不足的狀態，無法將奈米矽粒子以非晶質碳充分被覆，降低放電容量維持率。

【0038】

[含有奈米矽之粒子與石墨粒子的混合]

作為混合含有奈米矽之粒子與石墨粒子的機構，可利用一般之移動混合、擴散混合、剪斷混合。

作為混合裝置，有於容器內回轉攪拌刀片之攪拌混合裝置、藉由氣流使原料流動之流動混合裝置、回轉V型混合器等容器本身，利用重力之混合裝置等。

作為混合含有奈米矽之粒子與石墨之裝置，較佳為攪拌混合裝置，可使用亨舍爾攪拌機(日本Coke工業股份有限公司製)、Nauta Mixer(Hosokawa Micron股份有限公司製)、Byte mix(Hosokawa Micron股份有限公司製)、Cyclomix(註冊商標、Hosokawa Micron股份有限公司製)等。

惟，利用同時賦予球磨機等之壓縮力與剪切力之化學機械性的裝置時，即使在低溫，奈米矽粒子與碳反應，或

形成中間物，容易以熱處理生成碳化矽。

【0039】含有奈米矽之粒子與石墨之混合物的熱處理較佳為以 $900 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ ，更佳為以 $1000 \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 進行。可藉由此熱處理，熔融構成含有奈米矽之粒子的碳前驅物，與石墨結著，進而碳化而複合化。若熱處理溫度為 900°C 以上，碳前驅物的碳化充分進行，於負極材料中不會殘留氫或氧。另一方面，若熱處理溫度為 1200°C 以下，奈米矽粒子不會轉化成碳化矽。

又，熱處理較佳為於惰性氣體環境進行。作為惰性氣體環境，可列舉氬氣體、氮氣體等之將惰性氣體流通在熱處理系統內的環境。

【0040】較佳為相對於包含奈米矽粒子與碳前驅物之含有奈米矽之粒子與石墨之混合物的合計質量，加入 35 質量 % 以下碳前驅物來進行上述熱處理。加入 35 質量 % 以下碳前驅物進行熱處理時，碳前驅物即使熔融亦不會成為塊狀，得到奈米矽粒子的良好分散性。尚，為了進一步改善分散性，可將熱處理分成 2 次進行。

【0041】

[負極用漿料]

本發明所使用之負極用漿料係包含前述負極材料與黏結劑與溶劑與如有必要之導電輔助劑等。此負極用漿料例如可藉由捏合前述負極材料與黏結劑與溶劑與如有必要之導電輔助劑等獲得。負極用漿料可成形成薄片狀、顆粒狀等之形狀。

【0042】作為黏結劑，例如可列舉聚乙烯、聚丙烯、乙烯丙烯三元共聚物、丁二烯橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠、丁基橡膠、丙烯酸橡膠、離子傳導率大的高分子化合物等。作為離子傳導率大的高分子化合物，可列舉聚偏二氟乙烯、聚氧化乙烯、聚環氧氯丙烷、聚磷腈、聚丙烯腈等。漿料所使用之黏結劑的量相對於負極材料100質量份，較佳為0.5～100質量份。

【0043】導電輔助劑若為發揮對於電極賦予導電性及電極安定性(對於在鋰離子之插入暨脫離的體積變化之緩衝作用)的功能者，則並未特別限定。例如可列舉碳奈米管、碳奈米纖維、氣相法碳纖維(例如、「VGCF(註冊商標)」昭和電工股份有限公司製)、導電性碳黑(例如、「DENKA BLACK(註冊商標)」電氣化學工業股份有限公司製、「Super C65」Imerys Graphite & Carbon公司製、「Super C45」Imerys Graphite & Carbon公司製)、導電性石墨(例如、「KS6L」Imerys Graphite & Carbon公司製、「SFG6L」Imerys Graphite & Carbon 公司製)等。又，可使用2種類以上前述導電輔助劑。漿料所使用之導電輔助劑的量相對於負極材料100質量份，較佳為5～100質量份。

【0044】溶劑並未特別限制，可列舉N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲醯胺、異丙醇、水等。作為溶劑，使用水時，較佳為併用增黏劑。溶劑的量係以得到易塗佈在集電器的漿料的黏度的方式適當決定。

【0045】**[負極薄片]**

本發明所使用之負極薄片係具有集電器、與被覆集電器之電極層者。作為集電器，例如可列舉鎳箔、銅箔、鎳篩目或銅篩目等。電極層係含有黏結劑與前述之負極材料者。電極層例如可藉由將前述之負極用漿料塗佈在集電器上並進行乾燥而獲得。漿料之塗佈方法並未特別限制。電極層的厚度通常為 $50 \sim 200 \mu\text{m}$ 。若電極層的厚度為 $200 \mu\text{m}$ 以下，可於經規格化之電池容器收容負極薄片。電極層的厚度可藉由漿料的塗佈量調整。又，電極層的厚度亦可藉由使漿料乾燥後，進行加壓成形來調整。作為加壓成形法，可列舉輥加壓、板加壓等之成形法。沖壓成形時之壓力較佳為 $100 \sim 500 \text{MPa}$ ($1 \sim 5 \text{t/cm}^2$)。負極薄片的電極密度可用以下的方式進行來計算。亦即，將沖壓後之負極薄片(集電器+電極層)沖壓成直徑 16mm 之圓形狀，測定其質量與厚度。由此，減去已在其他途徑測定之集電器(直徑 16mm 之圓形狀)的質量與厚度，求出電極層的質量與厚度，將此等之值為基礎計算電極密度。

【0046】**[鋰離子二次電池]**

有關本發明之鋰離子二次電池係選自由非水系電解液及非水系聚合物電解質所構成之群組中之至少一個，即具有正極薄片及前述負極薄片者。

【0047】 作為正極薄片，可使用於鋰離子二次電池自

以往即使用者，具體而言，可使用包含正極活物質而成之薄片。鋰離子二次電池之正極中，作為正極活物質，通常使用含有鋰之過渡金屬氧化物，較佳為使用將選自 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo 及 W 中之至少 1 種的過渡金屬元素與鋰作為主要含有之氧化物，鋰與過渡金屬元素的莫耳比(鋰/過渡金屬元素)為 0.3~2.2 之化合物，更佳為使用含有選自 V、Cr、Mn、Fe、Co 及 Ni 中之至少 1 種的過渡金屬元素與鋰之氧化物，鋰與過渡金屬元素的莫耳比為 0.3~2.2 之化合物。尚，於相對於過渡金屬元素為 30 莫耳 % 以下的範圍，可含有 Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、B 等。上述之正極活物質當中，較佳為使用具有一般式 Li_yMO_2 (M 為 Co、Ni、Fe、Mn 之至少 1 種、 $y=0\sim 1.2$)，或 $\text{Li}_z\text{N}_2\text{O}_4$ (N 至少包含 Mn。 $z=0\sim 2$) 所表示之尖晶石構造的材料中之至少 1 種。

【0048】鋰離子二次電池所使用之非水系電解液及非水系聚合物電解質並未特別限制。例如可列舉將 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等之鋰鹽，溶解在碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸乙基甲酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、乙腈、丙腈、二甲氧基乙烷、四氫呋喃、 γ -丁內酯等之非水系溶劑而成之有機電解液；含有聚氧化乙烯、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯及聚甲基甲基丙烯酸酯等之凝膠狀的聚合物電解質；含有具有氧化乙烯鍵之聚合物等之固體狀的聚合物電解質。

又，電解液中，於鋰離子二次電池之初次充電時可少量添加引起分解反應之物質。作為這般的物質，例如可列舉碳酸亞乙烯酯(VC)、聯苯、丙磺酸內酯(PS)、氟碳酸乙炔酯(FEC)、乙炔磺內酯(Ethylene sultone)(ES)等。作為添加量，較佳為 0.01～50 質量%。

【0049】可於鋰離子二次電池之正極薄片與負極薄片之間設置隔板。作為隔板，例如可列舉將聚乙烯、聚丙烯等之聚烯烴作為主成分之不織布、布料，微孔膜或組合該等者等。

【0050】鋰離子二次電池可使用在智慧型手機、平板 PC、移動信息終端等之電子機器的電源；電動工具、掃除機、電動自行車、空拍機、電動汽車等之電動機的電源；藉由燃料電池、太陽光發電、風力發電等所獲得之電力的儲藏等。

[實施例]

【0051】於以下雖列舉實施例及比較例具體說明本發明，但本發明並非被限定於此等之實施例者。尚，在實施例及比較例，藉由 X 光繞射法之平均面間隔(d_{002})、結晶子之 C 軸方向的厚度(L_c)、粒子徑(D_{n50} 、 D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90})、藉由 BET 法之比表面積，係藉由本說明書之「用以實施發明的形態」所詳述之方法測定。又，其他物性的測定及電池評估如下述般進行。

【0052】

[DTA測定]

所謂DTA(示差熱分析、differential thermal analysis)，係邊將試料及基準物質的溫度藉由一定的程式變化，邊將其試料與基準物質的溫度差作為溫度的函數測定之方法(JIS K 0129“熱分析通則”)。用以下的條件測定，求出發熱峰值的峰值溫度。

尚，作為進行DTA測定之裝置，可進行與熱重量測定(TG)之同時測定的熱重量-示差熱同時測定(TG-DTA)裝置已廣泛普及，於此係使用此裝置。

測定裝置：TG-DTA2000SA(NETZSCH Japan股份有限公司製)

測定溫度：室溫～1000℃

昇溫速度：20℃/min

測定環境：大氣

【0053】樣品放入鋁鍋($\phi 5.2 \times H5.1$)充分敲擊後測定。

【0054】

[正極薄片的製造]

邊將N-甲基-吡咯烷酮適當地加入至LiCoO₂ 90g與作為導電輔助劑之碳黑(Imerys Graphite & Carbon公司製SUPER C 45) 5g及作為結著材之聚偏二氟乙烯(PVdF) 5g，邊進行攪拌暨混合，而得到漿狀之正極用漿料。

將前述之正極用漿料於厚度20 μ m的鋁箔上藉由輥塗機塗佈，使其乾燥而得到正極用薄片。經乾燥之電極藉由

輥沖壓將密度定為 3.6g/cm^3 ，而得到電池評估用正極薄片。

【0055】

[負極薄片的製造]

作為黏結劑，係使用苯乙炔丁二烯橡膠(SBR)及羧基甲基纖維素(CMC)。具體而言，得到分散固體成分比40質量%之SBR的水溶液及溶解固體成分比2質量%之CMC粉末的水溶液。

作為導電輔助劑，準備碳黑(Imerys Graphite & Carbon 公司製 SUPER C 45)及氣相成長法碳纖維(昭和電工股份有限公司製 VGCF(註冊商標)-H)，將兩者以3：2(質量比)混合者作為混合導電輔助劑。

混合後述之實施例及比較例所製造之負極材料90質量份、與上述混合導電輔助劑5質量份、CMC水溶液(以固體成分換算為2.5質量份)、SBR水溶液(以固體成分換算為2.5質量份)，對此適量加入用以調整黏度之水，在自轉暨公轉混合機進行捏合而得到負極用漿料。

將前述之負極用漿料於厚度 $20\mu\text{m}$ 之銅箔上使用刮刀，以厚度成為 $150\mu\text{m}$ 的方式均勻塗佈，在熱板乾燥後，使其真空乾燥而得到負極薄片。經乾燥之電極在 $300\text{MPa}(3\text{t/cm}^2)$ 的壓力藉由單軸沖壓機進行沖壓，而得到電池評估用負極薄片。

【0056】

[正負極容量比之微調整]

使正極薄片與負極薄片對向製作鋰離子二次電池時，有必要考量兩者的容量平衡。亦即，若接受鋰離子側的負極容量過少，則過剩之Li於負極側析出而成為循環特性劣化的原因，反之若負極容量過多，則循環特性得以提昇，但由於以負荷小的狀態充放電，故能量密度降低。為了防止此，正極薄片的容量固定為一定，負極薄片在對極Li之半電池已預先測定每一活物質質量之放電量，相對於正極薄片的容量(Q_C)之負極薄片的容量(Q_A)的比以成為1.2之一定值的方式，微調整負極薄片的容量。

【0057】

[評估用電池之製作]

於保持在露點 -80°C 以下之乾燥氬氣體環境之手套箱內，如下述般進行，製作二極電池及對極鋰電池。

【0058】

二極電池：

沖壓上述負極薄片及正極薄片而得到面積 20cm^2 之負極片及正極片。分別於正極片之Al箔附上Al標籤，於負極片之Cu箔附上Ni標籤。將聚丙烯製微孔膜(Hipore(註冊商標)NB630B、旭化成股份有限公司製)挾在負極片與正極片之間，以其狀態放入袋狀之鋁層壓板包材當中，對此注入電解液。然後，將開口部藉由熱融著進行密封，製作評估用之電池。尚，電解液係於將碳酸乙烯酯、碳酸乙基甲酯及碳酸二乙酯以體積比3：5：2的比例混合之溶劑，混合碳酸亞乙烯酯(VC)1質量%、氟碳酸乙烯酯(FEC)10質量

%，進而將電解質 LiPF_6 以成為 1mol/L 的濃度的方式溶解之液。

【0059】

對極鋰電池：

在聚丙烯製之螺桿式附蓋子的電池(內徑約 22mm)內，將沖壓成直徑 20mm 之上述負極薄片與沖壓成直徑 16mm 之金屬鋰箔透過隔板(聚丙烯製微孔膜(Hipore(註冊商標)NB630B、旭化成股份有限公司製)層合，加入電解液作為試驗用電池。尚，電解液係於將碳酸乙烯酯、碳酸乙基甲酯及碳酸二乙酯以體積比 $3:5:2$ 的比例混合之溶劑，混合碳酸亞乙烯酯(VC)1質量%、氟碳酸乙烯酯(FEC)10質量%，進而將電解質 LiPF_6 以成為 1mol/L 的濃度的方式溶解之液。

【0060】

[初期放電容量、初期庫侖效率的測定]

使用對極鋰電池，進行初期放電容量及初期庫侖效率的測定。從靜息電位至 0.005V 以電流值 0.1C 進行 CC(定電流：定電流)充電。其次，以 0.005V 切換成 CV(Constant volt：定電壓)充電，以截止電流值 0.005C 進行充電。將上限電壓定為 1.5V ，以 CC 模式以電流值 0.1C 進行放電。充放電係於設定在 25°C 之恆溫槽內進行。於此，將初次放電時之容量定為初期放電容量。又，初次充放電時之電氣量的比率，亦即將放電電氣量/充電電氣量以百分率表示之值定為初期庫侖效率。

【 0061 】**[充放電循環特性的測定]**

使用二極電池進行測定。以 0.2C 之電流值，將 5 次充放電進行重複老化後，用以下之方法進行充放電循環特性的測定。充電係將上限電壓定為 4.2V，以電流值 1C 之 CC(定電流)模式及截止電流 0.05C 之 CV(恆定電壓)模式進行。放電係將下限電壓定為 2.8V，以電流值 1C 之 CC 模式進行。將此充放電操作作為 1 循環重複 50 循環，計算以下一式所定義之 50 循環後之放電容量維持率。

50 循環後放電容量維持率(%)=(50 循環時放電容量/初次放電容量)×100

【 0062 】 於以下表示負極材料(複合材粒子)之原料(含有奈米矽之粒子、石墨粒子)及該等之調製方法。

[含有奈米矽之粒子]

將奈米矽粒子(在數基準累積粒度分布之 50% 粒子徑：90nm、在數基準累積粒度分布之 90% 粒子徑：150nm)45 質量份、與石油瀝青(軟化點：214℃、碳化率：72 質量%、QI 含量：0.1 質量%、TI 含量：47.8 質量%)55 質量份放入 10L 聚容器，進行乾混。將進行乾混之奈米矽粒子與石油瀝青的混合粉投入雙軸擠出機 TEM-18SS(東芝機械股份有限公司製)之原料加料漏斗。於雙軸擠出機之捏合條件為溫度 250℃、螺紋回轉數 700rpm、混合粉投入速度 2kg/h。捏合時，將氮氣體以 1.5L/min 流通。

將以雙軸擠出機捏合者以錘粗磨後，以噴射磨機STJ-200(Seishin企業股份有限公司製)微粉碎，而得到含有奈米矽之粒子1。含有奈米矽之粒子1中之奈米矽粒子含有率藉由ICP(感應耦合電漿)發光分光分析法測定時為36質量%，在體積基準累積粒度分布之50%粒子徑(D_{V50})為 $10\mu\text{m}$ 。

【0063】

[石墨粒子]

將石油系焦以錘粗磨，以非傾倒式攪拌機(bantam mill)(Hosokawa Micron股份有限公司製、篩目1.5mm)進行粉碎。將此以噴射磨機STJ-200(Seishin企業股份有限公司製)以粉碎壓0.6MPa、推壓力0.7MPa的條件粉碎。將經粉碎者在艾奇遜爐以 3000°C 熱處理，而得到石墨粒子($d_{002}=0.3357\text{nm}$ 、 $L_c=200\text{nm}$ 、BET比表面積= $11.0\text{m}^2/\text{g}$ 、 $D_{V50}=4.4\mu\text{m}$)。

【0064】

實施例1：

秤量4.4kg含有奈米矽之粒子1、3.8kg石墨粒子，投入Cyclomix CLX-50(Hosokawa Micron股份有限公司製)，以周速24m/sec混合10分鐘。

於氧化鋁製匣鉢填充混合粉末，於氮氣體流通下以 $150^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 昇溫至 1050°C ，保持1小時後，再以 $150^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 降溫至室溫。從氧化鋁製匣鉢回收熱處理物後，以非傾倒式攪拌機(bantam mill)(Hosokawa Micron股份有限公司製、篩目

0.5mm)粉碎，而得到複合材 A。

其次，秤量 2.4kg 複合材 A、5.0kg 含有奈米矽之粒子 1，投入 CyclomixCLX-50(Hosokawa Micron 股份有限公司製)，以周速 24m/sec 混合 10 分鐘，作為混合粉末。

於氧化鋁製匣鉢填充前述混合粉末，於氮氣體流通下以 150℃/h 昇溫至 1050℃，保持 1 小時後，再以 150℃/h 降溫至室溫。從氧化鋁製匣鉢回收熱處理物後，以非傾倒式攪拌機(bantam mill)(Hosokawa Micron 股份有限公司製、篩目 0.5mm)粉碎，使用篩孔 45 μ m 之不銹鋼篩，切粗粉，而得到複合材 A。針對此複合材粒子 A 測定 D_{v50} 、 D_{v90} 、比表面積及在 DTA 測定之發熱峰值的峰值溫度。將此等之結果示於表 1 及圖 1。

將上述複合材粒子 A 作為負極材料，製作對極鋰電池及二極電池，進行電池特性(初期放電容量、初期庫侖效率、50 循環後放電容量維持率)的評估。將此等之結果示於表 1。

【0065】

實施例 2：

秤量 22.2g 含有奈米矽之粒子 1、19.0g 石墨粒子，投入旋轉切割機，使氮氣體流通，邊保持惰性環境邊以 25000rpm(周速 150m/s)高速攪拌 1 分鐘來混合。

於氧化鋁製匣鉢填充混合粉末，於氮氣體流通下以 150℃/h 昇溫至 1050℃，保持 1 小時後，再以 150℃/h 降溫至室溫。從氧化鋁製匣鉢回收熱處理物後，以非傾倒式攪拌

機(bantam mill)(Hosokawa Micron股份有限公司製、篩目 0.5mm)粉碎，而得到複合材 B。

其次，秤量 11.9g 複合材 B、25.0g 含有奈米矽之粒子 1，投入旋轉切割機，使氮氣體流通，邊保持惰性環境邊以 25000rpm(周速 150m/s)高速攪拌來混合。

於氧化鋁製匣鉢填充混合粉末，於氮氣體流通下以 150℃ /h 昇溫至 1050℃，保持 1 小時後，再以 150℃ /h 降溫至室溫。從氧化鋁製匣鉢回收熱處理物後，以非傾倒式攪拌機(bantam mill)(Hosokawa Micron股份有限公司製、篩目 0.5mm)粉碎，使用篩孔 45 μ m 之不銹鋼篩，切粗粉，而得到複合材粒子 B。

以下，與實施例 1 同樣進行測定複合材粒子 B 之材料物性，進行將複合材料粒子 B 作為負極材料使用之電池特性的評估。將此等之結果示於表 1。

【0066】

比較例 1：

秤量 7.1kg 含有奈米矽之粒子 1、1.3kg 石墨粒子，投入 CyclomixCLX-50(Hosokawa Micron股份有限公司製)，以周速 24m/sec 混合 10 分鐘。

於氧化鋁製匣鉢填充混合粉末，於氮氣體流通下以 150℃ /h 昇溫至 1050℃，保持 1 小時後，再以 150℃ /h 降溫至室溫。從氧化鋁製匣鉢回收熱處理物後，以非傾倒式攪拌機(bantam mill)(Hosokawa Micron股份有限公司製、篩目 0.5mm)粉碎，使用篩孔 45 μ m 之不銹鋼篩，切粗粉，而得

到複合材粒子C。

以下，與實施例1同樣進行測定複合材粒子C之材料物性及在DTA測定之發熱峰值的峰值溫度，進行將複合材料粒子C作為負極材料使用之電池特性的評估。將此等之結果示於表1及圖2。

【0067】

比較例2：

秤量6.4kg含有奈米矽之粒子1、1.3kg石墨粒子，投入CyclomixCLX-50(Hosokawa Micron股份有限公司製)，以周速24m/sec混合10分鐘。

於氧化鋁製匣鉢填充混合粉末，於氮氣體流通下以150℃/h昇溫至1050℃，保持1小時後，再以150℃/h降溫至室溫。從氧化鋁製匣鉢回收熱處理物後，以非傾倒式攪拌機(bantam mill)(Hosokawa Micron股份有限公司製、篩目0.5mm)粉碎，而得到複合材C。

其次，秤量7.0kg複合材C、0.7kg石油瀝青(軟化點：214℃、碳化率：72質量%、QI含量：0.1質量%、TI含量：47.8質量%)，投入CyclomixCLX-50(Hosokawa Micron股份有限公司製)，以周速24m/sec混合10分鐘。

於氧化鋁製匣鉢填充混合粉末，於氮氣體流通下以150℃/h昇溫至1050℃，保持1小時後，再以150℃/h降溫至室溫。從氧化鋁製匣鉢回收熱處理物後，以非傾倒式攪拌機(bantam mill)(Hosokawa Micron股份有限公司製、篩目0.5mm)粉碎，使用篩孔45μm之不銹鋼篩，切粗粉，而得

到複合材粒子D。

以下，與實施例1同樣進行測定複合材粒子D之材料物性，進行將複合材料粒子D作為負極材料使用之電池特性的評估。將此等之結果示於表1。

【0068】

比較例3：

於氧化鋁製匣鉢填充含有奈米矽之粒子1，於氮氣體流通下以150℃/h昇溫至1050℃，保持1小時後，再以150℃/h降溫至室溫。從氧化鋁製匣鉢回收熱處理物後，以非傾倒式攪拌機(bantam mill)(Hosokawa Micron股份有限公司製、篩目0.5mm)粉碎，而得到複合材E。

秤量6.7kg複合材E、1.3kg石墨粒子，投入Cyclomix CLX-50(Hosokawa Micron股份有限公司製)，以周速24m/sec混合10分鐘。

於氧化鋁製匣鉢填充混合粉末，於氮氣體流通下以150℃/h昇溫至1050℃，保持1小時後，再以150℃/h降溫至室溫。從氧化鋁製匣鉢回收熱處理物後，以非傾倒式攪拌機(bantam mill)(Hosokawa Micron股份有限公司製、篩目0.5mm)粉碎，使用篩孔45μm之不銹鋼篩，切粗粉，而得到複合材粒子E。

以下，與實施例1同樣進行測定複合材粒子E之材料物性，進行將複合材粒子E作為負極材料使用之電池特性的評估。將此等之結果示於表1。

【0069】

比較例 4：

除了在實施例 1，使用石墨粒子 ($d_{002}=0.3355\text{nm}$ 、 $L_c=109\text{nm}$ 、 BET 比表面積 $=1.8\text{m}^2/\text{g}$ 、 $D_{v50}=16.8\mu\text{m}$)之外，其他同樣進行，而得到複合材粒子 F。

以下，與實施例 1 同樣進行測定複合材粒子 F 之材料物性，進行將複合材粒子 F 作為負極材料使用之電池特性的評估。將此等之結果示於表 1。

【 0070 】

【表 1】

	複合材粒子						電池特性		
	複合材粒子中之奈米矽粒子的量 [質量 %]	複合材粒子中之非晶質碳材料的量 [質量 %]	TG-DTA 測定發熱峰值之 峰值溫度 [°C]	D_{v50} [μm]	D_{v90} [μm]	比表面積 [m^2/g]	初期放電容量 [mAh/g]	初期庫侖效率 [%]	50 循環後放電容量維持率 [%]
實施例 1	36	46	857	17.0	37.8	2.7	1133	86.8	54.1
實施例 2	36	46	890	13.3	25.8	3.1	1147	87.0	48.6
比較例 1	36	46	815	18.5	43.4	3.2	1200	87.9	37.2
比較例 2	33	49	780	18.2	41.3	2.3	1104	86.3	34.2
比較例 3	37	47	691	13.8	21.3	6.8	1167	85.7	10.8
比較例 4	36	46	710	24.3	50.1	2.6	1095	86.0	15.8

【 0071 】由表 1，瞭解到於將在 DTA 測定之發熱峰值的峰值溫度為 $830\sim 950^{\circ}\text{C}$ 的範圍之複合材粒子作為負極活物質使用之實施例 1 及 2，與峰值溫度為此範圍外之比較例 1～4 相比較，得到初期放電容量、初期庫侖效率及 50 循環後放電容量維持率優異之鋰離子二次電池。

由以上之結果，藉由使用有關本發明之負極材料，可提供一種初期放電容量、初期庫侖效率及循環特性優異之鋰離子二次電池。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種鋰離子二次電池用負極材料，其包含複合材粒子，該複合材粒子含有一次粒子在數基準累積粒度分布之50%粒子徑(D_{n50})為5~100nm之奈米矽粒子；石墨粒子；及非晶質碳材料，

前述複合材粒子含有30質量%以上60質量%以下之奈米矽粒子、及30質量%以上60質量%以下之非晶質碳材料，

前述複合材粒子在體積基準累積粒度分布之90%粒子徑(D_{v90})為10.0~40.0 μm ，

前述複合材粒子的BET比表面積為1.0~5.0 m^2/g ，

前述複合材粒子在DTA測定之發熱峰值的峰值溫度為830~950 $^{\circ}\text{C}$ 。

【第2項】

如請求項1之鋰離子二次電池用負極材料，其中，前述複合材粒子在體積基準累積粒度分布之50%粒子徑(D_{v50})為5.0~25.0 μm 。

【第3項】

如請求項1之鋰離子二次電池用負極材料，其中，前述石墨粒子的BET比表面積為5.0~50.0 m^2/g 。

【第4項】

一種負極用漿料，其包含如請求項1~3中任一項之鋰離子二次電池用負極材料。

【第5項】

一種負極薄片，其包含如請求項1～3中任一項之鋰離子二次電池用負極材料。

【第6項】

一種鋰離子二次電池，其包含如請求項5之負極薄片。

【第7項】

一種鋰離子二次電池用負極材料的製造方法，該負極材料包含複合材粒子，該方法包含下列步驟：

步驟1：將一次粒子在數基準累積粒度分布之50%粒子徑(D_{n50})為5～100nm之奈米矽粒子與碳前驅物以前述碳前驅物之軟化點以上的溫度進行混合，並粉碎所得之混合物，而得到含有奈米矽之粒子；

步驟2：將藉由混合前述含有奈米矽之粒子與BET比表面積為 $5.0 \sim 50.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 之石墨粒子所得之混合物，於惰性氣體環境下，以 900°C 以上 1200°C 以下的溫度處理，然後進行粉碎，而得到複合材粒子，稱為複合材粒子1；

步驟3：將藉由進一步混合前述複合材粒子1與前述含有奈米矽之粒子所得之混合物，於惰性氣體環境下，以 900°C 以上 1200°C 以下的溫度處理，然後進行粉碎，而得到複合材粒子，稱為複合材粒子2，將該複合材粒子2用作為鋰離子二次電池用負極材料。

【第8項】

如請求項7之鋰離子二次電池用負極材料的製造方

法，其中，前述碳前驅物為石油瀝青或煤瀝青。

【發明圖式】

圖 1

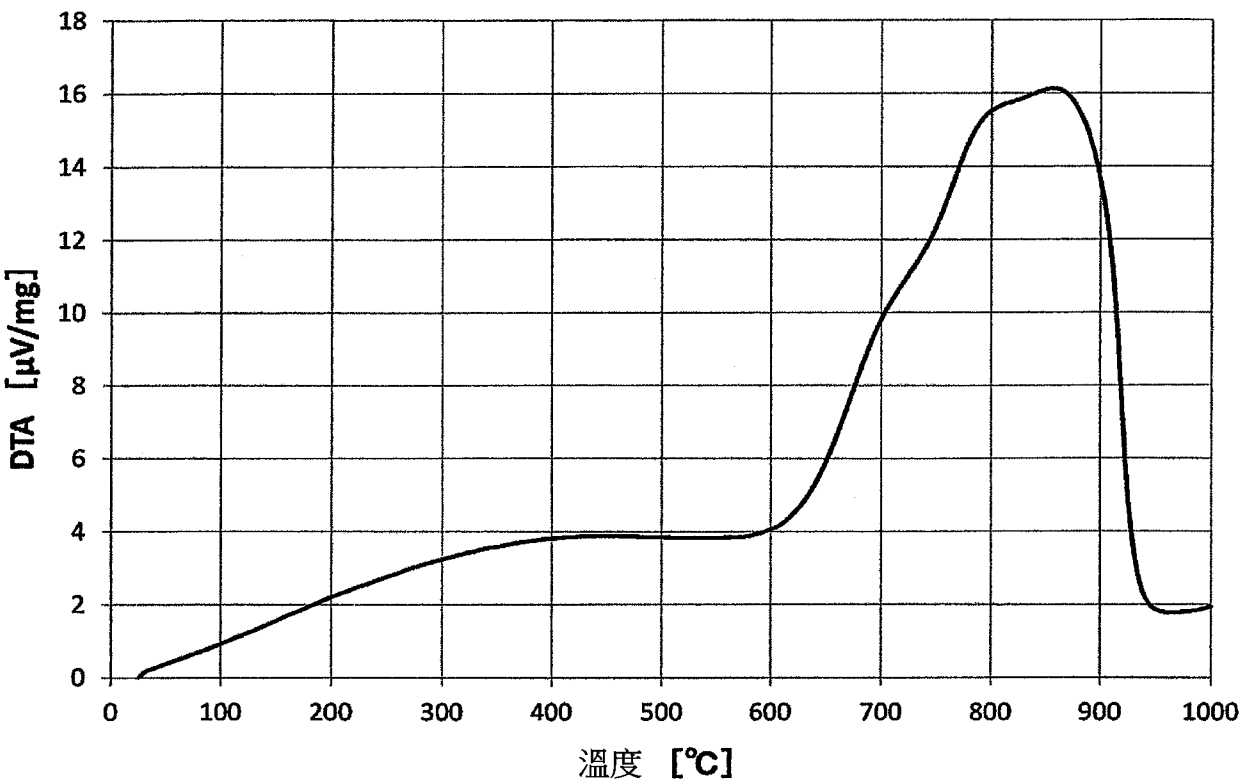


圖 2

