

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5675546号
(P5675546)

(45) 発行日 平成27年2月25日(2015.2.25)

(24) 登録日 平成27年1月9日(2015.1.9)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/48 (2010.01)

H O 1 M 4/48

H O 1 G 11/46 (2013.01)

H O 1 G 11/46

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2011-227079 (P2011-227079)
 (22) 出願日 平成23年10月14日(2011.10.14)
 (65) 公開番号 特開2013-89364 (P2013-89364A)
 (43) 公開日 平成25年5月13日(2013.5.13)
 審査請求日 平成25年11月25日(2013.11.25)

(73) 特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 100102532
 弁理士 好宮 幹夫
 (72) 発明者 福岡 宏文
 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信
 越化学工業株式会社 シリコン電子材料
 技術研究所内
 (72) 発明者 上野 進
 群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越
 化学工業株式会社 群馬事業所内
 審査官 富士 美香

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物、その製造方法、リチウムイオン二次電池及び電気化学
 キャパシタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物であって、S i Oガスと炭素含有ガスとから共析出させることで得られる炭素含有珪素酸化物であり、該炭素含有珪素酸化物の炭素含有量が0.5～30%であり、X線回折分析により、S i Cの形成が確認されないものであることを特徴とする非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物。

【請求項2】

前記炭素含有珪素酸化物の含有炭素が、S i C化していないものであることを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物。

【請求項3】

前記炭素含有珪素酸化物が、平均粒子径0.1～30μm、BET比表面積0.5～30m²/gであることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物。

【請求項4】

非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を製造する方法であって、S i Oガスが発生する原料を加熱してS i Oガスを発生させ、該発生したS i Oガスに、500～1100の温度域で炭素含有ガスを供給して、炭素含有量が0.5～30%の炭素含有珪素酸化物を析出させることを特徴とする非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物の製造方法。

【請求項5】

前記S i Oガスが発生する原料を、酸化珪素粉末、又は、二酸化珪素粉末と金属珪素粉

10

20

末との混合物とすることを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物の製造方法。

【請求項 6】

前記 SiO ガスが発生する原料を加熱する際、不活性ガスの存在下もしくは減圧下、 $1100 \sim 1600$ の温度範囲で加熱することを特徴とする請求項 4 又は請求項 5 に記載の非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物の製造方法。

【請求項 7】

前記炭素含有ガスを、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 1 \sim 3$) で表される炭化水素ガスとすることを特徴とする請求項 4 乃至請求項 6 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物の製造方法。

10

【請求項 8】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を使用したものであることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 9】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を使用したものであることを特徴とする電気化学キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用負極活物質として用いた際に高容量及び良好なサイクル特性を有する非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物、その製造方法、それを用いたリチウムイオン二次電池及び電気化学キャパシタに関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、携帯型の電子機器、通信機器等の著しい発展に伴い、経済性と機器の小型化、軽量化の観点から、高エネルギー密度の非水電解質二次電池が強く要望されている。従来、この種の非水電解質二次電池の高容量化策として、例えば、負極材料に B 、 Ti 、 V 、 Mn 、 Co 、 Fe 、 Ni 、 Cr 、 Nb 、 Mo 等の酸化物及びそれらの複合酸化物を用いる方法（特許文献 1、2）、熔湯急冷した $\text{M}_{100-x}\text{Si}_x$ ($x > 50 \text{ at}\%$ 、 $\text{M} = \text{Ni}$ 、 Fe 、 Co 、 Mn) を負極材として適用する方法（特許文献 3）、負極材料に珪素の酸化物を用いる方法（特許文献 4）、負極材料に $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ 及び $\text{Sn}_2\text{N}_2\text{O}$ を用いる方法（特許文献 5）等が知られている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特許第 3008228 号公報

【特許文献 2】特許第 3242751 号公報

【特許文献 3】特許第 3846661 号公報

【特許文献 4】特許第 2997741 号公報

【特許文献 5】特許第 3918311 号公報

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記材料の中で珪素酸化物は、 SiO_x （ただし、 x は酸化被膜のため理論値の 1 よりわずかに大きい）と表記することができるが、X 線回折による分析では数 nm ～ 数十 nm 程度のアモルファスシリコンがシリカ中に微分散している構造をとっている。このため、電池容量は珪素と比較して小さいものの、炭素と比較すれば重量あたりで 5 ～ 6 倍と高く、さらには体積膨張も小さく、比較的サイクル特性も優れていることから実用化に近い負極材料と考えられていた。

しかしながら、車載用としては、サイクル特性は未だ不十分であり、現行の負極材料で

50

ある炭素材料並みのサイクル特性にまで向上させる必要がある。

【 0 0 0 5 】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、負極材として用いることで、優れたサイクル特性と高い電池容量の非水電解質二次電池を作製できる珪素酸化物、その製造方法、それを用いたリチウムイオン二次電池及び電気化学キャパシタを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

上記目的を達成するために、本発明は、非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物であって、 SiO ガスと炭素含有ガスとから共析出させることで得られる炭素含有珪素酸化物であり、該炭素含有珪素酸化物の炭素含有量が $0.5 \sim 30\%$ であることを特徴とする非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を提供する。

10

【 0 0 0 7 】

このような炭素含有珪素酸化物であれば、負極材として用いた場合に、電池容量が高く、かつ、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を作製することができるので、高品質の非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物となる。

【 0 0 0 8 】

このとき、前記炭素含有珪素酸化物の含有炭素が、 SiC 化していないものであることが好ましい。

このように含有炭素が SiC 化していない炭素含有珪素酸化物であれば、電池容量が十分に高く、サイクル特性の優れた非水電解質二次電池を作製可能な負極材用珪素酸化物となる。

20

【 0 0 0 9 】

このとき、前記炭素含有珪素酸化物が、平均粒子径 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、 BET 比表面積 $0.5 \sim 30 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましい。

このような炭素含有珪素酸化物であれば、非水電解質二次電池負極材を作製した場合に、電極に塗布した際の接着性が良好で、電池容量を十分に高くすることができる非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物となる。

【 0 0 1 0 】

また、本発明は、非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を製造する方法であって、 SiO ガスが発生する原料を加熱して SiO ガスを発生させ、該発生した SiO ガスに、 $500 \sim 1100$ の温度域で炭素含有ガスを供給して、炭素含有量が $0.5 \sim 30\%$ の炭素含有珪素酸化物を析出させることを特徴とする非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物の製造方法を提供する。

30

【 0 0 1 1 】

このように炭素含有珪素酸化物を製造することで、炭素含有量が $0.5 \sim 30\%$ の炭素含有珪素酸化物を効率的に析出させることができ、電池容量が高く、かつ、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池負極材が作製可能な珪素酸化物を生産性良く製造できる。

【 0 0 1 2 】

このとき、前記 SiO ガスが発生する原料を、酸化珪素粉末、又は、二酸化珪素粉末と金属珪素粉末との混合物とすることが好ましい。

40

このような原料を用いることで、 SiO ガスを効率的に発生させることができ、非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物の生産性をより向上できる。

【 0 0 1 3 】

このとき、前記 SiO ガスが発生する原料を加熱する際、不活性ガスの存在下もしくは減圧下、 $1100 \sim 1600$ の温度範囲で加熱することが好ましい。

このように加熱することで、反応が効率的に進行して SiO ガスが十分に発生し、非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物の生産性をより向上できる。

【 0 0 1 4 】

前記炭素含有ガスを、 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 1 \sim 3$) で表される炭化水素ガスとするこ

50

とが好ましい。

このような炭化水素ガスであれば、コスト的に有利であるため、非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を安価に製造できる。

【0015】

また、本発明の非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を使用したものであることを特徴とするリチウムイオン二次電池を提供する。

このように、本発明の非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を使用したものであれば、高容量でサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池となる。

【0016】

また、本発明の非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を使用したものであることを特徴とする電気化学キャパシタを提供する。

このように、本発明の非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を使用したものであれば、高容量でサイクル特性に優れた電気化学キャパシタとなる。

【発明の効果】

【0017】

以上のように、本発明によれば、負極材として用いた場合に、電池容量が高く、かつ、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を作製することができる高品質の非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】実施例、比較例において用いた横型管状炉を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明者らは、炭素材料の電池容量を上回る活物質である酸化珪素系負極材に着目し、高容量を維持しつつ、炭素材料並のサイクル特性を有することが可能な珪素系活物質について検討した。

その結果、絶縁材料である珪素酸化物の負極材に導電ネットワークを形成することで、著しくサイクル特性が向上することが判明し、上記目的を達成できる可能性が高いことを見出した。さらに、本発明者らは、珪素酸化物の負極材に導電ネットワークを形成させる方法について鋭意検討を行った結果、SiO₂ガスを析出させ、珪素酸化物を製造する際に、炭素含有ガスにて共析出させることで、比較的容易に、導電性を有する炭素含有珪素酸化物を得ることができ、この炭素含有珪素酸化物を活物質として非水電解質二次電池負極材に用いることで、高容量でサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を得られることを知見し、以下のような本発明をなすに至った。

【0020】

以下、本発明について、実施態様の一例として詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0021】

本発明の非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物は、SiO₂ガスを析出させる際に炭素源となる炭素含有ガスを供給して共析出させることで得られ、炭素含有量が0.5～30%である炭素含有珪素酸化物である。

このような炭素含有珪素酸化物であれば、非水電解質二次電池負極材として用いた場合に高容量とすることができると同時に、優れたサイクル特性を得ることができる。

【0022】

本発明の炭素含有珪素酸化物の炭素含有量が0.5%より少ないと、非水電解質二次電池負極材として用いた場合、通常の珪素酸化物に比べてサイクル特性の向上は確認されない。逆に炭素含有量が30%より多いと、サイクル特性の向上は確認されるものの、電池容量が低下してしまう。また、サイクル特性の確実な向上のためには、炭素含有量は、1～25%が好ましく、1.5～20%がより好ましい。

【0023】

また、本発明の炭素含有珪素酸化物の含有炭素がS i C化していないものであることが好ましい。

このように、含有された炭素がS i C化していないものであれば、電池容量やサイクル特性の劣化を確実に防止して、優れた電池容量とサイクル特性を示す非水電解質二次電池を作製できる。

【0024】

なお、本発明における炭素含有珪素酸化物の炭素含有量以外の物性は、特に限定されるものではないが、平均粒子径が $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、特に $0.2 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましい。

平均粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上、特に $0.2 \mu\text{m}$ 以上である粒子は、製造が容易であり、比表面積が小さく、粒子表面の二酸化珪素の割合が小さくなる。従って、非水電解質二次電池負極材として用いた際に電池容量がより高くなる。また、平均粒子径が $30 \mu\text{m}$ 以下、特に $20 \mu\text{m}$ 以下であれば、電極に塗布した際に異物となりにくく、電池特性の低下を防止できる。

このような平均粒子径は、例えばレーザー光回折法による粒度分布測定における重量平均粒子径で表すことができる。

【0025】

また、本発明の炭素含有珪素酸化物のBET比表面積は、 $0.5 \sim 30 \text{m}^2/\text{g}$ 、特に $1 \sim 20 \text{m}^2/\text{g}$ が好ましい。

BET比表面積が $0.5 \text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に $1 \text{m}^2/\text{g}$ 以上であれば、電極に塗布した際の接着性が良く、電池特性が良好になる。一方、 $30 \text{m}^2/\text{g}$ 以下、特に $20 \text{m}^2/\text{g}$ 以下であれば、粒子表面の二酸化珪素の割合が小さくなり、非水電解質二次電池負極材として用いた際に電池容量が高くなる。

【0026】

次に、上記した本発明の非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を製造する方法について説明する。

本発明の製造方法では、S i Oガスが発生する原料を加熱してS i Oガスを発生させ、該発生したS i Oガスに、 $500 \sim 1100$ の温度域で炭素含有ガスを供給して、炭素含有量が $0.5 \sim 30\%$ の炭素含有珪素酸化物を析出させる。

【0027】

このような本発明であれば、炭素含有量が $0.5 \sim 30\%$ の炭素含有珪素酸化物を効率的に析出させて得ることができ、生産性良く、高品質の非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を製造することができる。

なお、炭素含有量は、例えば酸素燃焼法によって測定され、具体的な測定装置としては、堀場製作所金属中炭素分析装置E M I A - 110が挙げられる。

【0028】

ここで、S i Oガス（酸化珪素ガス）は、S i Oガスが発生する原料を加熱することで得られ、この場合S i Oガスが発生する原料としては、酸化珪素粉末、あるいは二酸化珪素粉末とこれを還元する粉末との混合物を用いることが好ましい。

このように、酸化珪素粉末や、二酸化珪素粉末と還元粉末の混合物であれば、S i Oガスが十分に発生する。具体的な還元粉末としては、金属珪素化合物、炭素含有粉末等が挙げられるが、特に金属珪素粉末を用いたものが、（１）反応性を高める、（２）収率を高めるといった点で効果的であり、好ましく用いられる。

【0029】

この場合、金属珪素粉末と二酸化珪素粉末との混合割合は適宜選定されるが、金属珪素粉末の表面酸素及び反応炉中の微量酸素の存在を考慮すると、混合モル比が、 $1 < \text{金属珪素粉末} / \text{二酸化珪素粉末} < 1.1$ 、特に $1.01 \sim 1.08$ の範囲であることが望ましい。

【0030】

また、上記のような原料を加熱してS i Oガスを発生させる際には、原料を $1100 \sim 1600$ 、特に $1200 \sim 1500$ の温度に加熱、保持し、S i Oガスを生成させる

10

20

30

40

50

ことが好ましい。

反応温度が1100 以上、特に1200 以上であれば、反応が効率的に進行し、SiO₂ガスの発生量が十分になる。また、1600 以下、特に1500 以下であれば、原料が溶融することなく、反応性が高い状態で維持でき、SiO₂ガスが十分な量で発生し、また、あまり高温にならないため炉材が限定されない。

【0031】

この加熱の際、炉内雰囲気は不活性ガスの存在下もしくは減圧下とすることが好ましく、熱力学的には減圧下の方が反応性が高く、低温反応が可能となるため、より好ましい。

従って、減圧下、1～200 Pa、特に5～100 Paで原料を加熱することが特に望ましい。

10

【0032】

また、このSiO₂ガスを析出させる際に供給する炭素含有ガスについては、特に限定するものではなく、 C_nH_{2n+2} ($n=1\sim3$) で表される炭化水素ガス、又はメタノール、エタノール等のアルコール化合物、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼン、ジフェニルメタン、ナフタレン、フェノール、クレゾール、ニトロベンゼン、クロルベンゼン、インデン、クマロン、ピリジン、アントラセン、フェナントレン等の1環乃至3環の芳香族炭化水素及びこれらの混合物、あるいはこれら還元性ガスとAr、Heガス等の不活性ガスとの混合物といった形で供給することができる。

この中で、特に、 C_nH_{2n+2} ($n=1\sim3$) で表される炭化水素ガスは、コスト的にも有利であることより、好適に使用することができる。

20

【0033】

炭素含有珪素酸化物の析出は、上記SiO₂ガスが析出する際に炭素含有ガスを供給し、例えば析出基体上に共析出させることができ、析出する温度域を、500～1100 に設定する。

析出温度が500 より低いと、炭素含有ガスの熱分解速度が低下し、全く炭素を含有しない珪素酸化物が析出したり、また、本発明の炭素含有量の炭素含有酸化珪素とするのに長時間を要し、現実的ではない。逆に1100 より高いと、SiO₂ガスと炭素含有ガスとの反応でSiCが生成してしまい、負極材として用いた際に、容量、サイクル特性といった電池特性が著しく低下する。また、析出効率等を考慮すると、析出温度は700～1000 が特に好ましい。

30

【0034】

析出室の温度の制御は、ヒーター加熱、断熱性能(断熱材の厚み)、強制冷却等により適宜行うことができる。

また、炭素含有珪素酸化物を析出させる析出基体の種類も特に限定されないが、加工性の点で、SUSやモリブデン、タングステンといった高融点金属が好適に用いられる。

【0035】

製造される炭素含有珪素酸化物の炭素含有量は、供給する炭素含有ガスの流量、時間等により容易に制御することが可能である。

【0036】

上記のような析出基体上に析出した炭素含有珪素酸化物は、必要により適宜の手段で粉碎し、例えば上記した好ましい平均粒径、BET比表面積とすることができる。

40

【0037】

上記のようにして製造された本発明の非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を負極材として用いる際には、更に導電性を増大するため、本発明で得られた非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物に化学蒸着処理あるいはメカニカルアロイングによって炭素被覆することが好ましい。

この場合、常圧下又は減圧下で600～1200、好ましくは800～1100 の温度で炭化水素系化合物のガス及び/又は蒸気を導入して、公知の熱化学蒸着処理等を実施することにより、炭素含有珪素酸化物の粒子表面にカーボン膜を形成し、それと同時に、珪素-炭素層の界面に炭化珪素層が形成された珪素複合体粒子としてもよい。

50

【0038】

炭化水素系化合物としては、上記熱処理温度で熱分解して炭素を生成するものが選択され、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の他、エチレン、プロピレン、ブチレン、アセチレン等の炭化水素の単独もしくは混合物、あるいは、メタノール、エタノール等のアルコール化合物、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼン、ジフェニルメタン、ナフタレン、フェノール、クレゾール、ニトロベンゼン、クロルベンゼン、インデン、クマロン、ピリジン、アントラセン、フェナントレン等の1環乃至3環の芳香族炭化水素もしくはこれらの混合物が挙げられる。また、タール蒸留工程で得られるガス軽油、クレオソート油、アントラセン油、ナフサ分解タール油も単独もしくは混合物で用いられる。

10

なお、炭素被覆する場合、炭素被覆量は、炭素被覆された珪素酸化物に1～50質量%、特に1～20質量%であることが好ましい。

【0039】

以上のように、本発明で得られた非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を加工し、リチウムイオン二次電池を製造することができる。

この場合、製造するリチウムイオン二次電池は、本発明の非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を用いる点に特徴を有し、その他の正極、電解質、セパレータ等の材料及び電池形状などは公知のものを用いることができ、限定されない。

【0040】

例えば、正極活物質としては LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 V_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 等の遷移金属の酸化物及びカルコゲン化合物などが用いられる。電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム等のリチウム塩を含む非水溶液が用いられ、非水溶媒としてはプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン等の単体又は2種類以上を組み合わせ用いられる。また、それ以外の種々の非水系電解質や固体電解質も使用できる。

20

【0041】

なお、上記本発明の珪素酸化物から得られる二次電池負極材を用いて負極を作製する場合、二次電池負極材に黒鉛等の導電剤を添加することができる。この場合においても、導電剤の種類は特に限定されず、構成された電池において、分解や変質を起こさない電子伝導性の材料であればよい。具体的には、 Al 、 Ti 、 Fe 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ag 、 Sn 、 Si 等の金属粉末や金属繊維又は天然黒鉛、人造黒鉛、各種のコークス粉末、メソフェーズ炭素、気相成長炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、PAN系炭素繊維、各種の樹脂焼成体等の黒鉛を用いることができる。

30

【0042】

また、電気化学キャパシタを得る場合は、電気化学キャパシタは、電極に上記本発明の珪素酸化物（活物質）を用いる点に特徴を有し、その他の電解質、セパレータ等の材料及びキャパシタ形状などは限定されない。例えば、電解質として、六フッ化リン酸リチウム、過塩素リチウム、ホウフッ化リチウム、六フッ化砒素酸リチウム等のリチウム塩を含む非水溶液が用いられ、非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン等の単体又は2種類以上を組み合わせ用いられる。また、それ以外の種々の非水系電解質や固体電解質も使用できる。

40

【0043】

以上のような、本発明の非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を用いたリチウムイオン二次電池や電気化学キャパシタであれば、電池容量やサイクル特性等の電池特性に優れたものとなる。

【実施例】

【0044】

以下、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに

50

限定されるものではない。

(実施例 1)

図 1 の横型管状炉 10 を用い、炭素含有珪素酸化物を製造した。反応管 1 は内径 80 mm のアルミナ製であり、平均粒子径が 5 μm の金属珪素粉末とヒュームドシリカ粉末 (BET 比表面積 ; 200 m^2/g) の等モル混合物を原料 2 とし、反応管 1 内に原料 2 を 50 g 仕込んだ。

【0045】

次に真空ポンプ 7 にて排気して、炉内を 20 Pa 以下に減圧しながら、ヒーター 6 により、300 / 時間の昇温速度で 1400 まで昇温した。また、同時に析出部ヒーター 8 で加熱し、析出基体 3 が配置された析出部を 700 に保持した。原料が 1400 に到達後、流量計 4 を介して、ガス導入管 5 から 1 NL / 分の流量で CH_4 ガスを流入させた (炉内圧は 100 Pa に上昇)。この運転を 3 時間行った後、 CH_4 ガスの流入及びヒーター加熱を停止し、室温まで冷却した。

冷却後、析出基体 3 上に析出した析出物を回収したところ、析出物は黒色塊状物であり、回収量は 41 g であった。

【0046】

次に、この析出物 30 g を 2 L アルミナ製ボールミルにて乾式粉碎を行い、非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を製造した。

得られた珪素酸化物は、平均粒子径 ; 7.5 μm 、BET 比表面積 ; 4.3 m^2/g 、炭素含有量が 5.3 % の粉末であった。

【0047】

電池評価

次に、得られた珪素酸化物の処理粉末を負極活物質として用いた電池評価を、以下の方法で行った。

まず、得られた処理粉末に、人造黒鉛 (平均粒子径 10 μm) を 45 wt %、ポリイミドを 10 wt % 加え、更に N - メチルピロリドンを加えてスラリーとし、このスラリーを厚さ 12 μm の銅箔に塗布し、80 で 1 時間乾燥後、ローラープレスにより電極を加圧成形し、この電極を 350 で 1 時間真空乾燥した後、2 cm^2 に打ち抜き、負極とした。

【0048】

ここで、得られた負極の充放電特性を評価するために、対極にリチウム箔を使用し、非水電解質として六フッ化リンリチウムをエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの 1 / 1 (体積比) 混合液に 1 モル / L の濃度で溶解した非水電解質溶液を用い、セパレータに厚さ 30 μm のポリエチレン製微多孔質フィルムを用いた評価用リチウムイオン二次電池を作製した。

【0049】

作製したリチウムイオン二次電池は、一晩室温で放置した後、二次電池充放電試験装置 ((株) ナガノ製) を用い、テストセルの電圧が 0 V に達するまで 0.5 mA / cm^2 の定電流で充電を行い、0 V に達した後は、セル電圧を 0 V に保つように電流を減少させて充電を行った。そして、電流値が 40 $\mu\text{A} / \text{cm}^2$ を下回った時点で充電を終了した。放電は 0.5 mA / cm^2 の定電流で行い、セル電圧が 2.0 V を上回った時点で放電を終了し、放電容量を求めた。

【0050】

以上の充放電試験を繰り返し、評価用リチウムイオン二次電池の 200 サイクル後の充放電試験を行った。その結果、初回充電容量 1440 mAh / g、初回放電容量 1090 mAh / g、初回充放電効率 75.7 %、200 サイクル目の放電容量 1070 mAh / g、200 サイクル後のサイクル保持率 98 % となり、高容量で、かつ初回充放電効率及びサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池であることが確認された。

【0051】

(実施例 2)

CH₄ ガスに代えてアセチレンガスを用い、析出部温度を550 とした他は、実施例1と同様な方法で、非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を製造した。

得られた珪素酸化物は、平均粒子径；7.6 μm、BET比表面積；14.3 m²/g、炭素含有量が2.2%の粉末であった。

【0052】

次に、実施例1と同様な方法で負極を作製し、電池評価を行った。その結果、初回充電容量1460 mAh/g、初回放電容量1100 mAh/g、初回充放電効率75.3%、200サイクル目の放電容量1080 mAh/g、200サイクル後のサイクル保持率98%となり、高容量で、かつ初回充放電効率及びサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池であることが確認された。

10

【0053】

(実施例3)

アセチレンガス量を1.5 NL/minとし、析出部温度を1000 とした他は、実施例2と同様な方法で非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を製造した。

得られた珪素酸化物は、平均粒子径；7.5 μm、BET比表面積；2.8 m²/g、炭素含有量が22.5%の粉末であった。

【0054】

次に、実施例1と同様な方法で負極を作製し、電池評価を行った。その結果、初回充電容量1320 mAh/g、初回放電容量1020 mAh/g、初回充放電効率77.3%、200サイクル目の放電容量1000 mAh/g、200サイクル後のサイクル保持率98%となり、実施例1、2に比べ、容量は低下するものの、初回充放電効率及びサイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池であることが確認された。

20

【0055】

(比較例1)

炭素含有ガスを供給せずに珪素酸化物を析出させた他は、実施例1と同様な方法で非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を製造した。

得られた珪素酸化物は、平均粒子径；7.6 μm、BET比表面積；5.6 m²/g、炭素を含まない粉末であった。

【0056】

次に、実施例1と同様な方法で負極を作製し、電池評価を行った。その結果、初回充電容量1460 mAh/g、初回放電容量1100 mAh/g、初回充放電効率75.3%、200サイクル目の放電容量990 mAh/g、200サイクル後のサイクル保持率90%となり、実施例1-3に比べ、サイクル特性に劣るリチウムイオン二次電池であることが確認された。

30

【0057】

(比較例2)

アセチレンガス量を1 NL/minとし、析出部温度を450 とした他は、実施例2と同様な方法で非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を製造した。

得られた珪素酸化物は、平均粒子径；7.5 μm、BET比表面積；34.2 m²/g、炭素含有量が0.2%の粉末であった。

40

次に、実施例1と同様な方法で負極を作製し、電池評価を行った。その結果、初回充電容量1410 mAh/g、初回放電容量1060 mAh/g、初回充放電効率75.1%、200サイクル目の放電容量940 mAh/g、200サイクル後のサイクル保持率89%となり、実施例1-3に比べ、明らかにサイクル特性に劣るリチウムイオン二次電池であることが確認された。

【0058】

(比較例3)

アセチレンガス量を2 NL/minとし、析出部温度を1000 とした他は、実施例2と同様な方法で非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を製造した。

得られた珪素酸化物は、平均粒子径；7.5 μm、BET比表面積；3.2 m²/g、

50

炭素含有量が 33.4% の粉末であった。

【0059】

次に、実施例 1 と同様な方法で負極を作製し、電池評価を行った。その結果、初回充電容量 1260 mAh/g、初回放電容量 980 mAh/g、初回充放電効率 77.8%、200 サイクル目の放電容量 960 mAh/g、200 サイクル後のサイクル保持率 98% であり、実施例 1 - 3 に比べ、明らかに電池容量に劣るリチウムイオン二次電池であることが確認された。

【0060】

(比較例 4)

析出部温度を 1150 とした他は、実施例 1 と同様な方法で非水電解質二次電池負極材用珪素酸化物を製造した。

10

得られた珪素酸化物は、平均粒子径 ; 7.5 μm 、BET 比表面積 ; 1.1 m^2/g であり、X 線回折分析により、SiC が生成している事が確認された。

【0061】

次に、実施例 1 と同様な方法で負極を作製し、電池評価を行った。その結果、初回充電容量 1300 mAh/g、初回放電容量 950 mAh/g、初回充放電効率 73.2%、200 サイクル目の放電容量 720 mAh/g、200 サイクル後のサイクル保持率 76% となり、実施例 1 - 3 に比べ、明らかに電池容量、初回充放電効率、サイクル特性に劣るリチウムイオン二次電池であることが確認された。

【0062】

20

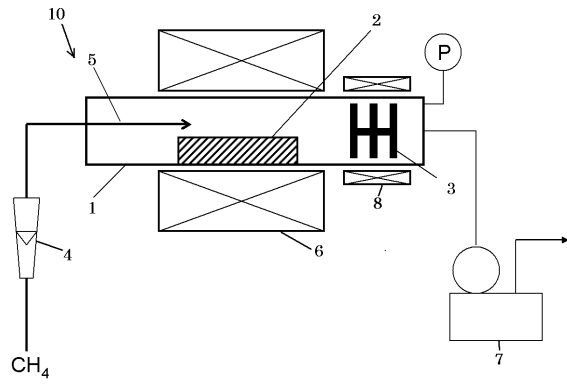
なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【符号の説明】

【0063】

1 ... 反応管、 2 ... 原料、 3 ... 析出基体、 4 ... 流量計、 5 ... ガス導入管、
6 ... ヒーター、 7 ... 真空ポンプ、 8 ... 析出部ヒーター、 10 ... 横型管状炉。

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-063433(JP,A)
特開2003-317717(JP,A)
特開2011-192453(JP,A)
特開2008-084842(JP,A)
特開2008-098151(JP,A)
特開2007-053084(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/48

H01G 11/46