

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5158460号
(P5158460)

(45) 発行日 平成25年3月6日(2013.3.6)

(24) 登録日 平成24年12月21日(2012.12.21)

(51) Int. Cl.	F 1		
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/58	1 O 3	
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38	Z	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	A	
CO 1 B 31/04 (2006.01)	HO 1 M 4/36	C	
	HO 1 M 4/36	E	
請求項の数 6 (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2005-43432 (P2005-43432)	(73) 特許権者	000228338
(22) 出願日	平成17年2月21日 (2005. 2. 21)		日本カーボン株式会社
(65) 公開番号	特開2006-228640 (P2006-228640A)		東京都中央区八丁堀 2 丁目 6 番 1 号
(43) 公開日	平成18年8月31日 (2006. 8. 31)	(72) 発明者	河井隆伸
審査請求日	平成20年1月30日 (2008. 1. 30)		滋賀県近江八幡市中村町 3 9 - 3
		(72) 発明者	片岡恭子
			滋賀県近江八幡市鷹飼町南 4 - 2 - 2
		(72) 発明者	森谷直人
			滋賀県近江八幡市鷹飼町南 4 - 2 - 2
		審査官	山下 裕久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用シリコン添加黒鉛負極材および製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

黒鉛質粉末、炭素前駆体、及びポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのいずれかからなる空隙形成剤で予めシリコン微粉末を被覆したものを加熱混合した後、焼成してなることを特徴とするリチウム二次電池用負極材の製造法。

【請求項 2】

請求項 1 において、混合物を加熱混合した後、不融化することを特徴とするリチウム二次電池用負極材の製造法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 において、炭素前駆体が石炭系または石油系の非晶質ピッチおよび / または晶質ピッチであることを特徴とするリチウム二次電池用負極材の製造法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかにおいて、シリコン微粉末の平均粒子径が 0 . 1 ~ 0 . 5 μ m で、且つ、最大粒子径が 1 μ m 以下であることを特徴とするリチウム二次電池用負極材の製造法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかの製造法で得られた、負極材の内部にシリコン微粉末が埋設されてなることを特徴とするリチウム二次電池用負極材。

【請求項 6】

ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのいずれかからなる空隙形成剤が被覆してある請求項1～4のいずれかのリチウム二次電池用負極材の製造に使用するシリコン微粉末。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用負極材に関し、黒鉛基材にシリコンを添加することにより得られる高容量でサイクル特性にも優れた負極材および製造法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池はハイパワー、高容量の二次電池として携帯電話、パソコン、PDA等の可搬型機器類に多く使用され、今後もその需要がさらに高くなると予想されている。

可搬型機器類の小型化、軽量化への流れを受けて、リチウム二次電池も小型・軽量化の要請が強くなっている。

この要請に応えるため、リチウム二次電池に使用される材料の高性能化が活発に試みられ、中でも電池の性能を左右するものとして、負極材の開発は、重要度を増している。

【0003】

負極材としては、現在は、カーボン(黒鉛)系が主流であり、350～360mAh/g程度と黒鉛の理論容量の372mAh/gとほぼ同等のものまで開発され実用段階にきている。

近年では、さらに放電容量を高めるため、ケイ素と黒鉛粉末を混合させたものや、炭素粉末や黒鉛粉末表面にケイ素粉末を混合させたピッチをコーティングした負極材が提案されている。

例えば特許第3268770号では炭素材とケイ素粉末を混合、熱処理したものを提案しているが、10サイクルしか評価しておらず、実用には不十分である。(特許文献1)

【0004】

また特許第3285246号では、ケイ素粉末に代えてケイ素金属間化合物などが提案されているが、サイクル特性のみ検討され放電容量や電池効率が考慮されていない。(特許文献2)

【0005】

あるいは、集電体である銅箔の上に直接ケイ素やケイ素とコバルトを複合メッキした電極材料も盛んに研究されているが、リチウムのドープ・アンド・ブに伴う体積変化を吸収するのが困難なため、サイクル特性で大きな問題がある。

【0006】

さらに特開2002-270170号記載の発明では、ケイ素やその他の金属、もしくはそれらの合金を含有する負極材について言及されているが、20サイクルでの評価であり充分とは言えず、初回充放電効率も80%以下である。(特許文献3)

【0007】

【特許文献1】特許第3268770号公報

【特許文献2】特許第3268770号公報

【特許文献3】特開2002-270170号公報

【0008】

このように、現在の主流である黒鉛を超える高容量の負極材の開発が多数検討されているが、高容量であるとともにサイクル特性や電池効率にすぐれ、実用化できる負極材の開発は困難である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上記のような状況に鑑み、本発明者は、黒鉛材を超える高容量で、サイクル特性、電池効率にも優れたリチウムイオン二次電池負極材を提供する。

本発明者は黒鉛材にシリコン微粉を添加した高容量の負極材について、特にサイクル特性

10

20

30

40

50

の改善について鋭意研究をしたところ、サイクルの進行に伴い、シリコン表面が活性化して、電解液と反応することによって放電容量が低下することに気付いた。

また、リチウムのド・ブ・アンド・ブに伴って黒鉛に混合したシリコン微粉の体積変化が生じるが、電池特性の向上にはこの体積膨張を吸収する必要がある。

本発明は、上記のシリコン表面の活性化の防止、及び体積膨張を抑制しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのいずれかからなる空隙形成剤を黒鉛質粉末、炭素前駆体、及びシリコン微粉末からなるリチウムイオン二次電池用負極剤に加えて加熱混合した後、焼成することによって空隙形成剤を消失させて空隙を形成し、シリコン微粉末の体積膨張を吸収するようにしたものである。

10

シリコン粉末を最適な粒径に微粉化して、黒鉛基材に埋設させた負極材とすることが電解液との反応を抑制すること、また、鎖状高分子等の空隙形成剤をシリコン微粉末に被覆して、焼成によってこの空隙形成剤を完全に消失させ、あるいは一部の残渣を残して消失させることにより、シリコン微粉末の周囲に空隙を形成して体積変化を吸収するものである。

本発明のリチウムイオン二次電池負極材と製造法につき以下に詳細に説明する。

【0011】

20

本発明の負極材は、基材の黒鉛粉末、バインダとして炭素前駆体、高容量化のための添加材としてシリコン微粉末を使用するが、これらに加えて空隙形成剤を用いることが特徴である。

【0012】

まず、基材である黒鉛粉末は、コークスまたは生コークスの黒鉛化品、メソフェーズピッチ粉末の黒鉛化品、天然黒鉛および天然黒鉛の造粒品などが使用可能で、これらの二種以上の任意の割合の混合物を用いてもよい。

黒鉛粉末の平均粒子径は、市販の黒鉛負極材と同程度であれば問題ないが、1~50 μm 程度が適当である。

50 μm 以上では、この粒子を造粒後に得られる粒子径がその粒度分布上、負極電極シートの厚さを超える80 μm 以上の粒子を多く含むことになり好ましくない。

30

黒鉛化の程度は、放電容量、電池効率等に優れた負極材を得るために、炭素結晶面同士の間隔 $d(002)$ が0.337nm以下であることが好ましい。

また黒鉛粉末はシリコン微粉末を埋設させやすくするため、その表面のエッジ部分に凹凸があるものがより好ましい。

【0013】

炭素前駆体は次のようなピッチや樹脂を使用する。

ピッチでは石油系、石炭系の非晶質系（イソフェーズピッチ）、晶質系（メソフェーズピッチ）のものいずれも使用可能である。

ピッチの融点は360以下であることが好ましく、これ以上のものでは、混合やコテングの過程で不都合が生じ易い。

40

樹脂ではフェノール樹脂、フラン樹脂等を使用する。これらの樹脂は、酸素含有量が20%以下であることが好ましく、焼成熱処理後に過剰な酸素を含有していると、得られる負極材の放電容量や電池効率を低下させるので好ましくない。

これらの炭素前駆体の使用量は、基材である黒鉛粉末の比表面積や吸油量により若干異なるが、概ね黒鉛粉末100重量部に対して5~30重量部程度が適当で、黒鉛粉末の粉末特性により調整する必要がある。

5重量部以下では少量で、効果が得られず、30重量部を超えると効率を減少させてしまうため好ましくない。

【0014】

50

高容量化のための添加材であるシリコン微粉末は、基材の黒鉛粉末に埋設させるため、微粒子であることが必要で、平均粒子径が $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ であることが好ましい。基本的に微粒子であることが望ましいが、 $0.1\mu\text{m}$ 以下では凝集してしまうので取り扱い上不都合である。

また平均粒子径だけでなく最大粒径についても留意する必要がある、最大粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $1\mu\text{m}$ 以上のものが存在するとサイクル特性に悪影響を及ぼしやすい。

シリコン微粉末の添加量は、黒鉛粉末100重量部に対して1~20重量部が好ましい。1重量部以下では放電容量増加の効果が乏しく、20重量部を超えるとサイクル特性を劣化させるので好ましくない。

10

【0015】

本発明では、さらに、空隙形成剤として鎖状高分子材料を添加する。この鎖状高分子材料は、焼成後に残炭として残らない材料で、焼成によって殆どが消失するものである。

その結果、シリコン微粉末の周囲または近傍に空隙が形成される。この空隙がシリコン微粉末の体積膨張を吸収することにより、電極の破壊を防止し、サイクル特性の向上に優れた効果を発揮する。

空隙形成剤の具体的なものは、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等が適当である。

【0016】

本発明の製造法は次の通りである。

20

まず、黒鉛粉末、炭素前駆体、シリコン微粉末、空隙形成剤を100~200 で加熱混合する。混合に使用する装置は、一般には加熱二 - ダ - が適しているが、これに限定されない。

加熱混合処理後の混合物を、窒素等の非酸化性雰囲気または還元性雰囲気中で800~1300 で焼成して、本発明の負極材が得られる。

また加熱混合後に、不融化处理を行ってもよい。これは、焼成中の粒子同士の融着防止に効果がある。

またシリコン微粉末に予め空隙形成剤を被覆させたのち、黒鉛粉末および炭素前駆体と加熱混合することが望ましい。

【0017】

30

上記のような製造法で得られた本発明の負極材は、次のような特徴を有する。

シリコン微粉末は一粒子の中に、1~20%程度含有されており、これらのシリコン微粉末は黒鉛基材内部に埋設されている。

また、上記のシリコン微粉末の周囲もしくは近傍には、空隙形成剤が焼成熱処理によって消失することにより形成された空隙が存在している。

この空隙の存在が、充放電に伴うシリコンの膨張収縮を吸収するための有効な手段となる。

【発明の効果】

【0018】

本発明のリチウム二次電池負極材によると、微粉化されたシリコン粉末が黒鉛基材の中に埋設された構成とすることにより、シリコンと電解液との反応に起因するサイクル特性の劣化を抑制することができる。

40

またシリコン粉末の周囲に形成された空隙が、リチウムイオンのド - ブ・アンド - ブに伴うシリコンの体積膨張を吸収し、電極の破壊防止に優れた効果を発揮する。

これらの作用、効果により従来の黒鉛負極材を超える高容量を発現するとともに、サイクル特性、電池効率にも優れた負極材を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

次に本発明の実施形態について以下の実施例により説明する。

【実施例1】

50

【0020】

平均粒子径 $15.1\mu\text{m}$ の軟化点 340°C 、メソフェーズ量 95% のメソフェーズピッチを空气中 360°C にて熱処理し、不融化した。解砕後、不活性雰囲気下 1000°C にて熱処理焼成し、更に黒鉛化炉に移して、アルゴン雰囲気下 3000°C で熱処理し、黒鉛化した。これを整粒し、平均粒子径 $14.1\mu\text{m}$ で平均層面間隔 d_{002} が 0.3357nm の黒鉛粉末を得た。

また、あらかじめ空隙形成剤として 5% のポリビニルアルコールを溶解させたアルコール溶液にデッピングした平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下のシリコン微粉末を用意した。

上記の黒鉛粉末 100 重量部とシリコン微粉末 15 重量部をニーダーにて室温で 5 時間混合した。

この粉末に軟化点 120°C のコークタールピッチ 10 重量部を投入し、ニーダーにて 150°C で 1 時間混合熱処理した。得られた粉末をさらに窒素雰囲気下 1200°C で熱処理した後、解砕、整粒し、平均粒子径 $21.8\mu\text{m}$ のリチウムイオン二次電池用負極材を得た。

【実施例2】

【0021】

実施例1で使用した黒鉛粉末の粒径を $10\mu\text{m}$ とし、シリコン微粉末を 5 重量部、コークタールピッチを 15 重量部にした以外は同一の製造法で、平均粒子径 $19.1\mu\text{m}$ のリチウムイオン二次電池負極材を得た。

【実施例3】

【0022】

平均粒子径 $14\mu\text{m}$ 、 $d_{(002)}$ が 0.336nm の鱗片状天然黒鉛 100 重量部に含浸ピッチをバインダーとして造粒成形を行い、これをアルゴン雰囲気下 3000°C で熱処理をし、平均粒径 $16\mu\text{m}$ 、タップ密度が $0.92\text{g}/\text{cm}^3$ の略球形形成体(長径と短径の比は、 $1.1\sim 2.0$ 程度に分布)を調整した。

この黒鉛成形体 100 重量部に対し、平均粒子径 $0.25\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下のシリコン微粉末 8 重量部と、ポリビニルアルコール 5 重量部を加えて予め 200°C にて加熱したニーダーにて 1 時間混合熱処理を行った。このまま、ニーダーの温度を 150°C にした後、実施例1で使用したコークタールピッチ 10 重量部を投入し、 2 時間混合熱処理させた。

得られた粉末を窒素雰囲気下 1200°C で熱処理した焼成品を、(株)セイシン企業製クイックミルで粉碎し、整粒することによって平均粒子径 $22\mu\text{m}$ のリチウムイオン二次電池用負極材を得た。

【実施例4】

【0023】

予め過剰量のキシレンで溶解させた軟化点 80°C のコークタールピッチ 20 重量部と、ポリエチレングリコール 10 重量部、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ で最大粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のシリコン微粉末を 5 重量部混合させて超音波分散させ分散液を得た。

実施例3で使用した天然黒鉛成形体 100 重量部をニーダーに投入し、混合させながら、室温にて前述の分散液をスプレーにて表面に塗布した後、ニーダー処理温度を 150°C にして、分散剤を揮発後、軽く解砕し、この乾燥物を窒素雰囲気下、 1200°C で 6 時間熱処理を行った。この熱処理品を実施例3のクイックミルで解砕し、平均粒子径 $20.6\mu\text{m}$ のリチウムイオン二次電池用負極材を得た。

【実施例5】

【0024】

実施例1で用いた黒鉛粉末 100 重量部に対し、平均粒子径 $0.25\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1\mu\text{m}$ のシリコン微粉末 5 重量部とポリエチレングリコール 5 重量部をニーダーにて 1 時間室温で予備混合させた後、 200°C で 1 時間混合熱処理した。さらに軟化点 110°C の非晶質ピッチ 18 重量部をニーダーに投入し 1 時間混合熱処理した後窒素雰囲気下 1000°C にて熱処理して得た焼成品を解砕、整粒し、平均粒子径 $19.1\mu\text{m}$ のリチウムイオン二次電池用負極材を得た。

【実施例6】

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

実施例1で使用した黒鉛粉末100重量部に対し、平均粒子径 $0.25\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $1\mu\text{m}$ であるシリコン微粉末をエタノールにて分散させ、シリコン濃度が40%である分散液を作成した。この分散液250重量部と、セルロース10重量部をニダにて室温で混合攪拌させた後、過剰量のキシレンにて溶解させたコールタルピッチ15重量部を投入し1時間混合させた。混合後、このまま150℃まで昇温させ、キシレン、エタノールを完全に除去させ、得られた粉末を窒素雰囲気下1200℃にて熱処理して得た焼成品を解砕、整粒し、平均粒子径 $19.2\mu\text{m}$ のリチウムイオン二次電池用負極材を得た。

(比較例1)

【 0 0 2 6 】

平均粒子径 $19.4\mu\text{m}$ の天然黒鉛粉末100重量部に対して、平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $3\mu\text{m}$ のシリコン微粉末8重量部と実施例1で使用したコールタルピッチ20重量部をニダに投入し、3時間以上攪拌混合させた。

得られた混合粉末を窒素雰囲気下で1000℃にて6時間熱処理し焼成した後、クイックミルにて解砕、整粒し、平均粒子径 $20.3\mu\text{m}$ のリチウムイオン二次電池用負極材を得た。

(比較例2)

【 0 0 2 7 】

比較例1で使用した天然黒鉛粉末100重量部に対し、平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $3\mu\text{m}$ のシリコン微粉末8重量部をニダに投入し、室温にて3時間以上攪拌混合させ、黒鉛粉末とシリコン粉末が混合しているリチウムイオン二次電池負極材を得た。

(比較例3)

【 0 0 2 8 】

実施例1のバインダとして使用したコールタルピッチの重量部を40重量部に変更し、平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$ のシリコン微粉末35重量部とコールタルピッチをニダに投入し、室温で1時間混合処理をした。この粉末を窒素雰囲気下1000℃にて熱処理焼成し、平均粒子径 $23.6\mu\text{m}$ のリチウムイオン二次電池負極材を得た。

(比較例4)

【 0 0 2 9 】

比較例1と同じ黒鉛粉末を用い、この黒鉛粉末100重量部に対して、実施例5で用いたポリエチレングリコール10重量部と軟化点150℃のメソフェーズピッチ15重量部をニダにて180℃で1時間混合熱処理した後、窒素雰囲気下1000℃で熱処理焼成し、平均粒子径 $18.9\mu\text{m}$ のリチウムイオン二次電池負極材を得た。

【 0 0 3 0 】

上記の実施例1~6、比較例1~4によって得られた各々の負極材と導電補助剤を添加したものの100重量部とポリフッ化ピロリデン8重量部にN-メチル-2-ピロリドンを混合後ペスト化し、ドクターブレドを用いて銅箔に塗布、これを150℃で1時間乾燥後、 $2\text{t}/\text{cm}^2$ でプレスし電極シートとした。

対極と参照極にLi金属を用い、電解液として $1\text{M LiPF}_6\text{-EC/MEC}$ (体積比1:1)を用いて、各々のコインセルを作成し、充放電試験を以下に述べる条件で実施した。

充電条件は、電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で10mVになるまで充電し、電圧が10mVになった時に定電圧充電に切り替え、電流値が 0.001mA になるまで充電した。放電条件は、電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で1.5Vまで放電した。測定環境温度は30℃で、測定範囲は0.01~1.5Vである。

各測定結果を表1に示す。

【 0 0 3 1 】

10

20

30

40

【表 1】

表1. 充放電測定結果

	放電容量 mAh/g	効率%	50サイクル目の放 電容量 mAh/g	50サイクル後容量 保持率%
実施例1	545	90.5	493	90.5
実施例2	456	91.3	424	93.0
実施例3	546	88.6	462	84.6
実施例4	518	89.2	455	87.8
実施例5	536	90.0	495	92.4
実施例6	535	92.3	494	94.1
比較例1	534	91.5	428	80.1
比較例2	562	76.2	153	27.2
比較例3	395	85.6	365	92.4
比較例4	333	89.6	296	88.8

10

【0032】

本発明の実施例では、いずれの評価においても放電容量が430mAh/g以上の高容量で、充放電効率が88%以上と高く、50回サイクル後の放電容量の保持率が、84%以上の良好なサイクル特性のリチウム電池が得られた。

20

【0033】

本発明によれば、黒鉛質基材の内部にシリコン微粉末を埋設させ、空隙形成剤である低残炭率の高分子や鎖状高分子を用いて、シリコン微粉末と黒鉛質基材との間に空隙を作ることにより、充放電時のシリコンの膨張収縮を吸収し、電極の破壊を防止することができる。またピッチ等でコ-テングすることによりシリコン微粉末を覆い、これを熱処理することによって、効率を向上させることが可能である。

本発明により高容量、高効率で且つサイクル特性に優れた負極材を得ることが可能となり、リチウムイオン二次電池の高性能化が期待できる。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 1 B 31/04 1 0 1 B

(56)参考文献 特開2002-216751(JP,A)
特開2003-223892(JP,A)
特開平10-003920(JP,A)
特開2004-185984(JP,A)
特開2000-123835(JP,A)
特開平08-124557(JP,A)
特開平03-023300(JP,A)
特開2001-000165(JP,A)
特開2000-272911(JP,A)
特開2004-296269(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 5 8 7
H 0 1 M 4 / 3 6
H 0 1 M 4 / 3 8
C 0 1 B 3 1 / 0 4