

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-21100

(P2010-21100A)

(43) 公開日 平成22年1月28日(2010.1.28)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)	
H O 1 M	4/48	(2010.01)	H O 1 M	4/48	1 O 1	5 E O 7 8
H O 1 M	4/36	(2006.01)	H O 1 M	4/36	A	5 H O 5 O
H O 1 G	9/058	(2006.01)	H O 1 M	4/36	C	
H O 1 G	9/00	(2006.01)	H O 1 G	9/00	3 O 1 A	
			H O 1 G	9/00		
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁)						

(21) 出願番号	特願2008-182636 (P2008-182636)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成20年7月14日 (2008.7.14)		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	100079304
			弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	渡邊 浩一朗
			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
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用負極材、ならびにリチウムイオン二次電池及び電気化学キャパシタ

(57) 【要約】

【解決手段】一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) で表される酸化珪素、 Si/O のモル比が $1/0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物がリンドープされ、リン含有量が $50 \sim 100,000 \text{ ppm}$ であるリンドープ粒子からなることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材。

【効果】本発明で得られたリンドープ粒子をリチウムイオン二次電池負極材として用いることで、レート特性及びサイクル性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。また、製造方法についても簡便であり、工業的規模の生産にも十分耐え得るものである。

。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) で表される酸化珪素、 Si / O のモル比が $1 / 0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物がリンドープされ、リン含有量が $50 \sim 100, 000 \text{ ppm}$ であるリンドープ粒子からなることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材。

【請求項 2】

POCl_3 を用いてリンドープしてなることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池用負極材。

【請求項 3】

リンドープ粒子表面が、カーボン被膜で被覆されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の非水電解質二次電池用負極材。

【請求項 4】

一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) で表される酸化珪素、 Si / O のモル比が $1 / 0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物をリンドープすることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

【請求項 5】

一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) で表される酸化珪素、 Si / O のモル比が $1 / 0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物を、 POCl_3 により $500 \sim 1,200$ でリンドープすることを特徴とする請求項 4 記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

【請求項 6】

下記工程 (I) 及び (II) を含む請求項 3 記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

(I) 一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) で表される酸化珪素、 Si / O のモル比が $1 / 0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物を、 POCl_3 により $500 \sim 1,200$ でリンドープし、リンドープ粒子を得る工程。

(II) (I) で得られたリンドープ粒子を、有機物ガス中で化学蒸着することにより、リンドープ粒子表面をカーボン被膜で被覆する工程。

【請求項 7】

上記 (II) 工程が、(I) で得られたリンドープ粒子を、有機物ガス中、 $30,000 \text{ Pa}$ 以下の減圧下で化学蒸着することにより、リンドープ粒子表面をカーボン被膜で被覆する工程である請求項 6 記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載の非水電解質二次電池用負極材を含む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 ～ 3 のいずれか 1 項記載の非水電解質二次電池用負極材を含む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良好なサイクル特性を有する非水電解質二次電池用負極材及びその製造方法、ならびに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。

【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

10

20

30

40

50

量化の観点から、高エネルギー密度の二次電池が強く要望されている。従来、この種の二次電池の高容量化策として、例えば、負極材料にV、Si、B、Zr、Sn等の酸化物及びそれらの複合酸化物を用いる方法（例えば、特許文献1：特開平5-174818号公報、特許文献2：特開平6-60867号公報参照）、熔融急冷した金属酸化物を負極材として適用する方法（例えば、特許文献3：特開平10-294112号公報参照）、負極材料に酸化珪素を用いる方法（例えば、特許文献4：特許第2997741号公報参照）、負極材料に $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 及び $\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ を用いる方法（例えば、特許文献5：特開平11-102705号公報参照）等が知られている。また、負極材に導電性を付与する目的として、SiOを黒鉛とメカニカルアロイング後、炭化処理する方法（例えば、特許文献6：特開2000-243396号公報参照）、珪素粒子表面に化学蒸着法により炭素層を被覆する方法（例えば、特許文献7：特開2000-215887号公報参照）、酸化珪素粒子表面に化学蒸着法により炭素層を被覆する方法（例えば、特許文献8：特開2002-42806号公報参照）がある。

10

【0003】

しかしながら、上記従来の方法では、充放電容量が上がり、エネルギー密度が高くなるものの、サイクル性が不十分であったり、市場の要求特性には未だ不十分であったりし、必ずしも満足でき得るものではなく、更なるエネルギー密度の向上が望まれていた。

【0004】

特に、特許第2997741号公報（特許文献4）では、酸化珪素をリチウムイオン二次電池負極材として用い、高容量の電極を得ているが、本発明者らが見る限りにおいては、未だ初回充放電時における不可逆容量が大きかったり、サイクル性が実用レベルに達していなかったりし、改良する余地がある。また、負極材に導電性を付与した技術についても、特開2000-243396号公報（特許文献6）では、固体と固体の融着であるため、均一な炭素被膜が形成されず、導電性が不十分であるといった問題があるし、特開2000-215887号公報（特許文献7）の方法においては、均一な炭素被膜の形成が可能となるものの、Siを負極材として用いているため、リチウムイオンの吸脱着時の膨張・収縮があまりにも大きすぎて、結果として実用に耐えられず、サイクル性が低下するためにこれを防止するべく充電量の制限を設けなくてはならず、特開2002-42806号公報（特許文献8）の方法においては、微細な珪素結晶の析出、炭素被覆の構造及び基材との融合が不十分であることより、サイクル性の向上は確認されるも、充放電のサイクル数を重ねると徐々に容量が低下し、一定回数後に急激に低下するという現象があり、二次電池用としては未だ不十分であるといった問題があった。

20

30

【0005】

【特許文献1】特開平5-174818号公報

【特許文献2】特開平6-60867号公報

【特許文献3】特開平10-294112号公報

【特許文献4】特許第2997741号公報

【特許文献5】特開平11-102705号公報

【特許文献6】特開2000-243396号公報

【特許文献7】特開2000-215887号公報

【特許文献8】特開2002-42806号公報

【特許文献9】特許第3952180号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、よりサイクル特性及びレート特性の高いリチウムイオン二次電池の負極の製造を可能とする非水電解質二次電池用負極材及びその製造方法、ならびに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】

40

50

【 0 0 0 7 】

本発明者は、上記目的を達成するため種々検討を行った結果、一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) で表される酸化珪素、 Si / O のモル比が $1 / 0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物がリンドープされ、リン含有量が $50 \sim 100, 000 \text{ ppm}$ であるリンドープ粒子を非水電解質二次電池用負極材として用いることで、バルク導電性の向上によるレート特性及びサイクル特性の向上が見られることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【 0 0 0 8 】

従って、本発明は、下記の非水電解質二次電池用負極材及びその製造方法、ならびに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。

10

[1] . 一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) で表される酸化珪素、 Si / O のモル比が $1 / 0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物がリンドープされ、リン含有量が $50 \sim 100, 000 \text{ ppm}$ であるリンドープ粒子からなることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材。

[2] . POCl_3 を用いてリンドープしてなることを特徴とする [1] 記載の非水電解質二次電池用負極材。

[3] . リンドープ粒子表面が、カーボン被膜で被覆されていることを特徴とする [1] 又は [2] 記載の非水電解質二次電池用負極材。

[4] . 一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) で表される酸化珪素、 Si / O のモル比が $1 / 0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物をリンドープすることを特徴とする [1] 記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

20

[5] . 一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) で表される酸化珪素、 Si / O のモル比が $1 / 0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物を、 POCl_3 により $500 \sim 1, 200$ でリンドープすることを特徴とする [4] 記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

[6] . 下記工程 (I) 及び (II) を含む請求項 3 記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

(I) 一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) で表される酸化珪素、 Si / O のモル比が $1 / 0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物を、 POCl_3 により $500 \sim 1, 200$ でリンドープし、リンドープ粒子を得る工程。

30

(II) (I) で得られたリンドープ粒子を、有機物ガス中で化学蒸着することにより、リンドープ粒子表面をカーボン被膜で被覆する工程。

[7] . 上記 (II) 工程が、(I) で得られたリンドープ粒子を、有機物ガス中、 $30, 000 \text{ Pa}$ 以下の減圧下で化学蒸着することにより、リンドープ粒子表面をカーボン被膜で被覆する工程である [6] 記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

[8] . [1] ~ [3] のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[9] . [1] ~ [3] のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材を含むことを特徴とする電気化学キャパシタ。

40

【 発明の効果 】

【 0 0 0 9 】

本発明で得られたリンドープ粒子をリチウムイオン二次電池負極材として用いることで、レート特性及びサイクル性に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。また、製造方法についても簡便であり、工業的規模の生産にも十分耐え得るものである。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 0 】

本発明の非水電解質二次電池用負極材は、リンドープされたリンドープ粒子であって、例えば、一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) で表される酸化珪素、 Si / O のモル比

50

が $1/0.5 \sim 1.6$ で、 Si/O のモル比が $0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物をリンドープすることにより得ることができる。

【0011】

[酸化珪素、珪素複合体]

本発明において酸化珪素とは、二酸化珪素と金属珪素との混合物を加熱して生成した一酸化珪素ガスを冷却・析出して得られた非晶質の珪素酸化物の総称であり、本発明においては、一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) で表されるものをいう。本発明の珪素複合体は、 Si/O のモル比が $1/0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体である。上記 x 及び Si 1 に対する O のモル比は $0.5 \sim 1.6$ であり、 $0.8 \sim 1.3$ が好ましく、 $0.8 \sim 1.2$ がより好ましい。上記値が、 0.5 より小さい酸化珪素、珪素複合体の製造は困難であり、 1.6 より大きいと、熱処理を行い、不均化反応を行った際に、不活性な SiO_2 の割合が大きく、リチウムイオン二次電池として使用した場合、充放電容量が低下するおそれがある。

【0012】

酸化珪素、珪素複合体の粒子径はレーザー回折散乱式粒度分布測定法による体積平均値 D_{50} (即ち、累積体積が 50% となる時の粒子径又はメジアン径) で $0.01 \sim 50 \mu m$ が好ましく、 $0.1 \sim 10 \mu m$ がより好ましい。 D_{50} が $0.01 \mu m$ より小さいと表面酸化の影響で純度が低下するおそれがあり、リチウムイオン二次電池負極材として用いた場合、充放電容量が低下したり、嵩密度が低下し、単位体積あたりの充放電容量が低下する場合がある。逆に $50 \mu m$ より大きいと負極膜を貫通してショートする原因となるおそれがある。

【0013】

珪素複合体は、例えば、特許第 3952180 号公報に記載の方法で得ることができる。また、本発明における、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体は、銅を対陰極とした X 線回折 ($Cu-K\alpha$) において、 $2\theta = 28.4^\circ$ 付近を中心とした $Si(111)$ に帰属される回折ピークにより確認され、下記性状を有していることが好ましい。

(i) . 銅を対陰極とした X 線回折 ($Cu-K\alpha$) において、 $2\theta = 28.4^\circ$ 付近を中心とした $Si(111)$ に帰属される回折ピークが観察され、その回折線の広がりをもとに、シェーラーの式によって求めた珪素の結晶の粒子径が好ましくは $1 \sim 500 nm$ 、より好ましくは $2 \sim 200 nm$ 、さらに好ましくは $2 \sim 50 nm$ である。珪素の微粒子の大きさが $1 nm$ より小さいと、充放電容量が小さくなる場合があるし、逆に $500 nm$ より大きいと充放電時の膨張収縮が大きくなり、サイクル性が低下するおそれがある。なお、珪素の微粒子の大きさは透過電子顕微鏡写真により測定することができる。

(ii) . 固体 NMR ($^{29}Si-DDMAS$) 測定において、そのスペクトルが $-110 ppm$ 付近を中心とするブロードな二酸化珪素のピークとともに $-84 ppm$ 付近に Si のダイヤモンド結晶の特徴であるピークが存在する。なお、このスペクトルは、通常の酸化珪素 (SiO_x ; $x = 1.0 + \alpha$) とは全く異なるもので、構造そのものが明らかに異なっているものである。また、透過電子顕微鏡によって、シリコンの結晶が無定形の二酸化珪素に分散していることが確認される。

【0014】

次に、本発明におけるリチウムイオン二次電池負極材の製造方法について詳細に説明する。本発明のリンドープ粒子からなるリチウムイオン二次電池負極材は、例えば、一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) で表される酸化珪素、 Si/O のモル比が $1/0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物をリン化合物によりリンドープすることによって得ることができ、好適には、 $POCl_3$ により $500 \sim 1,200$ でリンドープすることにより得ることができる。具体的には、上記酸化珪素、珪素複合体又はこれらの混合物と $POCl_3$ とを混合し、 $500 \sim 1,200$ で熱処理を行うことで製造できる。処理温度は $800 \sim 1,200$ が好ましく、 800

～ 900 がより好ましく、Ar ガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。ここで、処理温度が500 より低いと、ドーブ量が少なくなる。逆に1,200 より高いと、二酸化珪素部の構造化が進み、リチウムイオンの往来が阻害されるので、リチウムイオン二次電池としての機能が低下するおそれがある。

【0015】

なお、処理時間は目的とするドーブ量、処理温度によって適宜選定されるが、通常、1～10時間、特に2～5時間程度が経済的にも効率的である。

【0016】

リンドーブ含有量は、リンドーブ粒子中50～100,000ppmであり、100～10,000ppmが好ましい。50ppm未満だとレート特性が不足気味であり、100,000ppmを超えると容量の低下を生じるおそれがある。

10

【0017】

本発明における非水電解質二次電池用負極材は、上記リンドーブ粒子表面を、カーボン被膜で被覆し、導電性を付与することが好ましい。この被覆方法としては、リンドーブ粒子を、有機物ガス中で化学蒸着(CVD)する方法が好適であり、熱処理時に反応器内に有機物ガスを導入することで効率よく行うことが可能である。

【0018】

具体的には、リンドーブ粒子を、有機物ガス中、30,000Pa以下の減圧下で化学蒸着することにより得ることができる。上記圧力は、10,000Pa以下が好ましく、2,000Paがより好ましい。減圧度が30,000Paより大きいと、グラファイト構造を有する黒鉛材の割合が大きくなり過ぎて、リチウムイオン二次電池負極材として用いた場合、電池容量の低下に加えてサイクル性が低下するおそれがある。化学蒸着温度は800～1,200 が好ましく、900～1,100 がより好ましい。処理温度が800 より低いと、長時間の処理が必要となるおそれがある。逆に1,200 より高いと、化学蒸着処理により粒子同士が融着、凝集を起こす可能性があり、凝集面で導電性被膜が形成されず、リチウムイオン二次電池負極材として用いた場合、サイクル性能が低下するおそれがある。なお、処理時間は目的とする黒鉛被覆量、処理温度、有機物ガスの濃度(流速)や導入量等によって適宜選定されるが、通常、1～10時間、特に2～7時間程度が経済的にも効率的である。

20

【0019】

本発明における有機物ガスを発生する原料として用いられる有機物としては、特に非酸性雰囲気下において、上記熱処理温度で熱分解して炭素(黒鉛)を生成し得るものが選択され、例えば、メタン、エタン、エチレン、アセチレン、プロパン、ブタン、ブテン、ペンタン、イソブタン、ヘキサン等の炭化水素の単独もしくは混合物、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～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として用いることができる。

30

【0020】

この場合のカーボン被覆量は特に限定されるものではないが、カーボン被覆したリンドーブ粒子全体に対して0.3～40質量%が好ましく、0.5～30質量%が好ましい。カーボン被覆量が0.3質量%未満では、十分な導電性を維持できないおそれがあり、結果として非水電解質二次電池用負極材とした際にサイクル性が低下する場合がある。逆にカーボン被覆量が40質量%を超えても、効果の向上が見られないばかりか、負極材料に占める黒鉛の割合が多くなり、非水電解質二次電池用負極材として用いた場合、充放電容量が低下する場合がある。

40

【0021】

[リンドーブ粒子]

得られたリンドーブ粒子は、一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) で表される酸化珪

50

素、 Si/O のモル比が $1/0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物がリンドープされ、リン含有量が $50 \sim 100,000 \text{ ppm}$ である。上記 x 及び Si 1に対する O のモル比は $0.5 \sim 1.6$ であり、 $0.8 \sim 1.3$ が好ましく、 $0.8 \sim 1.2$ がより好ましい。リンドープ粒子の粒子径はレーザー回折散乱式粒度分布測定法による体積平均値 D_{50} （即ち、累積体積が 50% となる時の粒子径又はメジアン径）で $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。また、珪素複合体の場合は上記（i）、（ii）の性状を有することが好ましい。

【0022】

[非水電解質二次電池用負極材]

本発明は、上記リンドープ粒子を非水電解質二次電池用負極材に用いるものであり、ウィスカー含有粒子からなる非水電解質二次電池用負極材である。この本発明で得られた非水電解質二次電池負極材を用いて、負極を作製し、リチウムイオン二次電池を製造することができる。

【0023】

なお、上記非水電解質二次電池用負極材を用いて負極を作製する場合、カーボン、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く、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。

【0024】

負極（成型体）の調製方法としては下記の方法が挙げられる。上記リンドープ粒子と、必要に応じて導電剤と、結着剤等の他の添加剤とに、 N -メチルピロリドン又は水等の溶剤を混練してペースト状の合剤とし、この合剤を集電体のシートに塗布する。この場合、集電体としては、銅箔、ニッケル箔等、通常、負極の集電体として使用されている材料であれば、特に厚さ、表面処理の制限なく使用することができる。なお、合剤をシート状に成形する成形方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

【0025】

[リチウムイオン二次電池]

リチウムイオン二次電池は、上記負極材を用いる点に特徴を有し、その他の正極、負極、電解質、セパレータ等の材料及び電池形状等は公知のものを使用することができ、特に限定されない。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、リチウム、及びカルコゲン化合物等が用いられる。電解質としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム、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1種又は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。

【0026】

[電気化学キャパシタ]

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、上記負極材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等は限定されない。例えば、電解質として六フッ化リン酸リチウム、過塩素酸リチウム、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1種又は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。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0027】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0028】

[実施例1]

Si / Oのモル比が1 / 1.02で平均粒子径5 μ mの珪素複合体粉末100gをバッチ式加熱炉内に仕込んだ。また炉内の温度分布を調査して、珪素複合体を900 に設定した時に200 となる場所にPOCl₃を2.5g仕込んだ。Arガスにて炉内置換後、Arを停止し300 / hrの昇温速度で900 まで昇温、3時間保持した。その後、1,100 に再昇温させつつ油回転式真空ポンプで炉内を減圧し、1,100 、100 Pa以下に達した後にCH₄ガスを0.5NL / min流入し、5時間の黒鉛被覆処理を行った。なお、この時の減圧度は800 Paであった。処理後は降温し、約105gの黒色粉末を得た。得られた黒色粉末は、平均粒子径 = 5.2 μ m、黒色粉末に対する黒鉛被覆量4.9質量%の導電性粉末であった。またこの粉末のP含有量をICPにて測定した結果、1,500 ppmであった。

10

【0029】

<電池評価>

次に、以下の方法で、得られた導電性粉末を負極活物質として用いた電池評価を行った。

20

得られた導電性粉末90質量%にポリイミドを10質量%加え、さらに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20 μ m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 cm²に打ち抜き、負極とした。

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 μ m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。

30

【0030】

作製したリチウムイオン二次電池は、一晚室温で放置した後、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0Vに達するまで0.5mA / cm²の定電流で充電を行い、0Vに達した後は、セル電圧を0V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 μ A / cm²を下回った時点で充電を終了した。放電は0.5mA / cm²の定電流で行い、セル電圧が2.0Vを上回った時点で放電を終了し、放電容量を求めた。

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、200サイクル後の容量維持率86%であり、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。

また、放電を0.2c及び1.0cで行い、1.0c放電時の放電容量を0.2c放電時の放電容量で割ったものを百分率で求めたところ、90%であり、優れたレート特性も確認できた。

40

【0031】

[実施例2]

POCl₃の量を1.0gとした他は、実施例1と同様の方法で約105gの導電性粉末を製造した。得られた導電性粉末は、平均粒子径 = 5.1 μ m、黒色粉末に対する黒鉛被覆量 = 5.1質量%の導電性粉末であった。この粉末のP含有量は400 ppmであった。

【0032】

[比較例1]

50

実施例 1 で用いた珪素複合体粉末 100 g のみをバッチ式加熱炉内に仕込み、900 で POCl_3 を仕込む工程を経ずに 1,100 で黒鉛被覆処理を行った他は、実施例 1 と同様な方法で約 104 g の導電性粉末を製造した。得られた導電性粉末は、平均粒子径 = $5.2 \mu\text{m}$ 、黒鉛被覆量 = 4.8 質量%の導電性粉末であった。この粉末の P 含有量は 12 ppm であった。なお、これは原料由来のリンである。

【0033】

[比較例 2]

実施例 1 で用いた珪素複合体粉末 100 g をバッチ式加熱炉内に仕込み、1,100 に昇温した後、 PH_3 を Ar で 2 ppm に希釈したガスを 3.0 L/min で 3 時間通気した。その後同様に黒鉛被覆処理を行った他は、実施例 1 と同様な方法で約 105 g の導電性粉末を製造した。得られた導電性粉末は、平均粒子径 = $5.2 \mu\text{m}$ 、黒鉛被覆量 = 5.0 質量%の導電性粉末であった。この粉末の P 含有量は 31 ppm であった。

10

【0034】

これらの導電性粉末を用いて試験用電池を作製し、同様な電池評価を行った結果を示す。

【0035】

【表 1】

	P 含有量 (ppm)	200 サイクル後 容量維持率 (%)	1.0c/0.2c 比 (%)
実施例 1	1,500	86	90
実施例 2	400	83	87
比較例 1	12	75	80
比較例 2	31	77	82

20

【0036】

なお、実施例 1, 2 の珪素複合体、黒色粉末について、銅を対陰極とした X 線回折 ($\text{Cu-K}\alpha$) において、 $2\theta = 28.4^\circ$ 付近を中心とした $\text{Si}(111)$ に帰属される回折ピークにより確認され、珪素が二酸化珪素に分散されたものであることが確認された。

フロントページの続き

F ターム(参考) 5E078 AB06 BA26 BA59
5H050 AA02 AA07 AA19 BA16 CA02 CA05 CA08 CA09 CA11 CB02
CB11 DA03 DA09 EA08 EA12 FA05 FA17 FA18 GA16 GA24
GA27 HA01 HA02 HA14 HA15