

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 9 月 25 日(25.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/147935 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/000516
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 31 日(31.01.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-055200 2013 年 3 月 18 日(18.03.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社豊田自動織機 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHO KK) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 湯川 加代子 (YUKAWA, Kayoko); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 共立 (KYORITSU INTERNATIONAL); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅 3 丁目 2 番 5 号 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

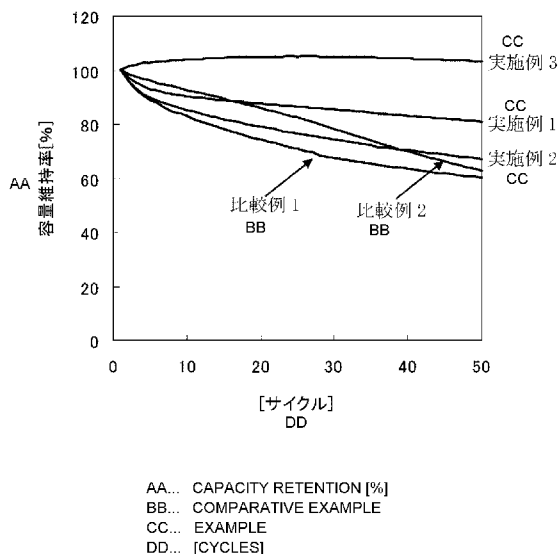
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND POWER STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 負極活物質とその製造方法及び蓄電装置

[図1]



(57) Abstract: A negative electrode active material is used, said negative electrode active material: forming a structure wherein a plurality of six-membered rings composed of silicon atoms extend; being manufactured by treating a layered polysilane represented by the composition formula $(\text{SiH})_n$ with heat; and comprising a nano silicon material in which the molar quantity of halogen elements contained is not more than 11.5 if the molar quantity of silicon is regarded as being 100. Since the halogen content is reduced, this power storage device, which has a negative electrode in which the negative electrode active material is used, has an improved capacity retention.

(57) 要約: ケイ素原子で構成された六員環が複数連なった構造をなし組成式 $(\text{SiH})_n$ で示される層状ポリシランを熱処理することで製造され、ケイ素のモル量を 100 としたときハロゲン元素のモル量が 11.5 以下の量で含まれたナノシリコン材料からなる負極活物質を用いる。ハロゲンの含有量が低減されたため、その負極活物質を負極に用いた蓄電装置は容量維持率が向上する。

WO 2014/147935 A1

明 細 書

発明の名称：負極活物質とその製造方法及び蓄電装置

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池などの蓄電装置に用いられる負極活物質とその製造方法、その負極活物質を用いた二次電池、電気二重層コンデンサ、リチウムイオンキャパシタなどの蓄電装置に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、充放電容量が高く、高出力化が可能な二次電池である。現在、主として携帯電子機器用の電源として用いられており、更に、今後普及が予想される電気自動車用の電源として期待されている。リチウムイオン二次電池は、リチウム(Li)を挿入および脱離することができる活物質を正極及び負極にそれぞれ有する。そして、両極間に設けられた電解液内をリチウムイオンが移動することによって動作する。

[0003] リチウムイオン二次電池には、正極の活物質として主にリチウムコバルト複合酸化物等のリチウム含有金属複合酸化物が用いられ、負極の活物質としては多層構造を有する炭素材料が主に用いられている。リチウムイオン二次電池の性能は、二次電池を構成する正極、負極および電解質の材料に左右される。なかでも活物質を形成する活物質材料の研究開発が活発に行われている。例えば負極活物質材料として炭素よりも高容量なケイ素またはケイ素酸化物が検討されている。

[0004] ケイ素を負極活物質として用いることにより、炭素材料を用いるよりも高容量の電池とすることができる。しかしながらケイ素は、充放電時のLiの吸蔵・放出に伴う体積変化が大きい。そのためケイ素が微粉化して集電体から脱落または剥離し、電池の充放電サイクル寿命が短いという問題点がある。そこでケイ素酸化物を負極活物質として用いることにより、ケイ素よりも充放電時のLiの吸蔵・放出に伴う体積変化を抑制することができる。

[0005] 例えば、負極活物質として、酸化ケイ素(SiO_x : x は $0.5 \leq x \leq 1.5$ 程度)の使

用が検討されている。 SiO_x は熱処理されると、 Si と SiO_2 とに分解することが知られている。これは不均化反応といい、固体の内部反応により Si 相と SiO_2 相の二相に分離する。分離して得られる Si 相は非常に微細である。また、 Si 相を覆う SiO_2 相が電解液の分解を抑制する働きをもつ。したがって、 Si と SiO_2 とに分解した SiO_x からなる負極活物質を用いた二次電池は、サイクル特性に優れる。

[0006] 上記した SiO_x の Si 相を構成するシリコン粒子が微細であるほど、それを負極活物質として用いた二次電池はサイクル特性が向上する。そこで特許第3865033号(特許文献1)には、金属シリコンと SiO_2 を加熱して昇華させて酸化珪素ガスとし、それを冷却して SiO_x を製造する方法が記載されている。この方法によれば、 Si 相を構成するシリコン粒子の粒径を1-5nmのナノサイズとすることができる。

[0007] また特開2009-102219号公報(特許文献2)には、シリコン原料を高温のプラズマ中で元素状態まで分解し、それを液体窒素温度まで急冷してシリコンナノ粒子を得、このシリコンナノ粒子をゾルゲル法などで SiO_2 - TiO_2 マトリクス中に固定する製造方法が記載されている。

[0008] ところが特許文献1に記載の製造方法では、マトリクスが昇華性の材料に限られる。また特許文献2に記載の製造方法では、プラズマ放電のために高いエネルギーが必要となる。さらにこれらの製造方法で得られたシリコン複合体では、 Si 相のシリコン粒子の分散性が低く凝集し易いという不具合がある。 Si 粒子どうしが凝集して粒径が大きくなると、それを負極活物質として用いた二次電池は初期容量が低く、サイクル特性も低下する。

[0009] ところで近年、半導体、電気・電子等の各分野への利用が期待されるナノシリコン材料が開発されている。例えばPhysical Review B(1993), vol48, 8172-8189(非特許文献1)には、塩化水素(HCl)とニケイ化カルシウム(CaSi_2)とを反応させることで層状ポリシランを合成する方法が記載され、こうして得られる層状ポリシランは、発光素子などに利用できることが記載されている。

[0010] そして特開2011-090806号公報(特許文献3)には、層状ポリシランを負極活

物質として用いたりチウムイオン二次電池が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特許第3865033号公報

特許文献2：特開2009-102219号公報

特許文献3：特開2011-090806号公報

非特許文献

[0012] 非特許文献1：Physical Review B(1993), vol48, 8172-8189

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] ところが特許文献3に記載された層状ポリシランからなる負極活物質は、BET比表面積が大きいために、二次電池の負極活物質材料としては好ましくない。例えばリチウムイオン二次電池の負極においては、BET比表面積が大きいと、電解液の分解を促進させるために負極で消費される不可逆容量が大きくなり、高容量化が困難である。

[0014] そこで特許文献3に記載された層状ポリシランを非酸化性雰囲気下で焼成することが想起された。この方法によれば、結晶子サイズが数nmのナノシリコンが得られるため、負極活物質として好適である。

[0015] しかしながら上記方法で製造されたナノシリコンを負極活物質として用いたりチウムイオン二次電池は、サイクル試験時における充電容量の低下度合いが大きく、容量維持率が低いという不具合があった。

[0016] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、層状ポリシランを焼成することで得られるナノシリコンからなる新規な負極活物質と、その負極活物質を負極に用いてなる容量維持率が高い蓄電装置を提供することを解決すべき課題とする。

課題を解決するための手段

[0017] 上記課題を解決する本発明の負極活物質の特徴は、ケイ素原子で構成され

た六員環が複数連なった構造をなし組成式 $(\text{SiH})_n$ で示される層状ポリシランを熱処理することで製造され、ケイ素のモル量を100としたときハロゲン元素のモル量が11.5以下の量で含まれたナノシリコン材料からなることにある。

[0018] またナノシリコン材料に含まれるカルシウムのモル量は、ケイ素のモル量を100としたときが1.5以下であることが好ましい。

[0019] 層状ポリシランは、ラマンスペクトルにおいてラマンシフトの $341 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 、 $360 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 、 $498 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 、 $638 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 、 $734 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ にピークが存在することが好ましい。

[0020] また、ナノシリコン材料のナノシリコンの結晶子は、X線回折測定結果の(111)面の回折ピークの半値幅からシェラーの式より算出される結晶粒径が1～100nmであることが好ましい。

[0021] また、ナノシリコン材料に含まれる酸素量は、30質量%以下であることが好ましい。

[0022] そして本発明の蓄電装置の特徴は、本発明の負極活物質を含む負極を有することにある。

発明の効果

[0023] 本発明の負極活物質によれば、ハロゲン元素量が低減されている。そのためこの負極活物質を有する蓄電装置は、サイクル試験後にも高い充電容量を発現し、容量維持率が格段に向上する。そして負極活物質に含まれる酸素量が30質量%以下と少なければ、蓄電装置とした場合の初期特性の劣化を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]実施例1～3と比較例1,2に係るリチウムイオン二次電池のサイクル数と容量維持率の関係を示す。

[図2]実施例1～3と比較例1,2に係るリチウムイオン二次電池のサイクル数と充電容量の関係を示す。

発明を実施するための形態

[0025] 本願発明者らは、非特許文献1及び特許文献3に記載された層状ポリシラン

に関して鋭意研究を行った。二ケイ化カルシウム(CaSi_2)と酸、例えば塩化水素(HCl)水溶液とを反応させることにより、層状ポリシランを得ることができる。二ケイ化カルシウム(CaSi_2)は、ダイヤモンド型のSiの(111)面の間にCa原子層が挿入された層状結晶をなし、酸との反応でカルシウム(Ca)が引き抜かれることによって層状ポリシランが得られる。

[0026] また、酸としてフッ化水素(HF)水溶液と塩化水素(HCl)水溶液との混合物とを用いることもできる。フッ化水素(HF)と塩化水素(HCl)との組成比は、塩化水素(HCl)のモル量を100としたとき、フッ化水素(HF)のモル量が100以下であることが好ましい。フッ化水素(HF)の量がこの比より多くなると CaF_2 、 CaSiO 系などの不純物が生成し、この不純物と層状ポリシランとを分離するのが困難であるため好ましくない。

[0027] 酸と二ケイ化カルシウム(CaSi_2)との反応比は、当量より酸を過剰にすることが好ましい。また反応雰囲気は、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。反応時間と反応温度は特に限定されないが、通常、反応温度は $0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 、反応時間は0.25～24時間である。

[0028] このように製造された層状ポリシランには、塩素(Cl)、フッ素(F)、カルシウム(Ca)などの不純物が含まれている。不純物元素がどのような状態で含まれているのか不明であるが、得られた層状ポリシランを洗浄してもある程度の量の不純物を含有していることが明らかになった。この層状ポリシランを非酸化性雰囲気下で焼成することで得られるナノシリコンにも、これらの不純物がそのまま含有される。そして本発明者らの研究により、得られたナノシリコンを負極活物質とした蓄電装置においては、この不純物によって容量維持率が低下することが明らかとなった。

[0029] そこで本発明の負極活物質は、ケイ素のモル量を100としたときハロゲン元素のモル量が11.5以下の量で含まれたナノシリコンからなる。このように不純物量を低減したことで、高い容量維持率を発現する蓄電装置が得られる。ケイ素のモル量を100としたときハロゲン元素のモル量が10.0以下の量となるのが特に好ましい。

[0030] 不純物量を低減するには、層状ポリシランの状態でもよいし、ナノシリコンの状態でもよい。また不純物量を低減する具体的な方法としては、イオン交換法、中和法などが例示される。中和法を採用する場合には、層状ポリシランの状態でも中和するのが望ましい。ナノシリコンの状態では、ナノシリコンどうしが凝集して不純物がナノシリコン凝集体内部に取り込まれているため不純物を低減することが困難な場合がある。

[0031] 中和法を採用する場合、水酸化ナトリウムなどの強塩基を用いると層状ポリシランと反応する可能性があるため、アルカリ金属の炭酸塩、重炭酸塩、アンモニアなどの弱塩基を用いて層状ポリシランを含む反応液を中和するのが好ましい。中和後に水洗することで、不純物の塩が除去され、純度の高い層状ポリシランが得られる。この水洗時に、カルシウム(Ca)も容易に除去することができる。

[0032] 不純物除去工程は、中和後の濾液のpHが0.5~8.0となるように行うのが好ましく、pHが0.5~7.0の範囲がより好ましい。濾液のpHが0.5未満では、ケイ素のモル量を100としたときハロゲン元素のモル量が11.5より多くなり、蓄電装置とした場合に容量維持率が低下する。また濾液のpHが8.0を超えると、層状ポリシラン中の酸素量が多くなって蓄電装置の初期効率が低下する場合がある。

[0033] この層状ポリシランのラマンスペクトルでは、Si-Si結合のピークが 340cm^{-1} 付近に観測され、 520cm^{-1} に観測される単結晶シリコンと比較して低周波側にシフトしている。一般的に、ラマンスペクトルでは、ピークが高周波側へシフトすると結合が強くなり、低周波側へシフトすると結合が切れやすくなることが知られている。すなわち層状ポリシラン構造とすることで、Si-Siの結合が弱くなり、穏和な条件でのナノシリコン化が可能となると考えられる。

[0034] 不純物除去工程を経て得られた層状ポリシランを、非酸化性雰囲気下にて100℃以上の温度で熱処理することで、ハロゲン量が低減されたナノシリコン材料が得られる。非酸化性雰囲気としては、不活性ガス雰囲気、真空雰囲気

が例示される。不活性ガスは窒素(N₂)、アルゴン(Ar)、ヘリウム(He)など、酸素(O₂)を含まなければ特に規定されない。

[0035] また熱処理温度は、100℃～1000℃の範囲が好ましく、400℃～600℃の範囲が特に好ましい。100℃未満ではナノシリコンが生成しない。特に400℃以上で熱処理されて形成されたナノシリコン材料を負極活物質とするリチウムイオン二次電池は初期効率が向上する。

<ナノシリコン>

[0036] ナノシリコンのSi結晶子は、蓄電装置の電極活物質として用いるには、1nm～100nmが好ましく、1nm～10nmの範囲が特に好ましい。また、ナノシリコンに含まれる酸素量は、30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることが特に好ましい。

<蓄電装置の負極>

[0037] 上記ナノシリコンからなる負極活物質を用いて、例えば非水系二次電池の負極を作製するには、負極活物質粉末と、炭素粉末などの導電助剤と、バインダーと、適量の有機溶剤を加えて混合しスラリーにしたものを、ロールコート法、ディップコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法などの方法で集電体上に塗布し、バインダーを乾燥あるいは硬化させることによって作製することができる。

[0038] バインダーは、なるべく少ない量で活物質等を結着させることが求められるが、その添加量は活物質、導電助剤、及びバインダーを合計したものの0.5wt%～50wt%が望ましい。バインダーが0.5wt%未満では電極の成形性が低下し、50wt%を超えると電極のエネルギー密度が低くなる。

[0039] バインダーには、ポリフッ化ビニリデン(PolyVinylidene DiFluoride:PVdF)、ポリ四フッ化エチレン(PTFE)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ポリイミド(PI)、ポリアミドイミド(PAI)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ポリ塩化ビニル(PVC)、メタクリル樹脂(PMA)、ポリアクリロニトリル(PAN)、変性ポリフェニレンオキシド(PP0)、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリアクリル酸(PAA)等が例示される。

- [0040] バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを用いると負極の電位を下げることで蓄電装置の電圧向上が可能となる。またバインダーとしてポリアミドイミド(PAI)又はポリアクリル酸(PAA)を用いることで初期効率と放電容量が向上する。
- [0041] 集電体は、放電或いは充電の間、電極に電流を流し続けるための化学的に不活性な電子高伝導体のことである。集電体は箔、板等の形状を採用することができるが、目的に応じた形状であれば特に限定されない。集電体として、例えば銅箔やアルミニウム箔を好適に用いることができる。
- [0042] 負極活物質として、上記したナノシリコン材料に、グラファイト、ハードカーボン、ケイ素、炭素繊維、スズ(Sn)、酸化ケイ素、炭素材料を1~50質量%で複合化した酸化ケイ素など公知のものを混合することもできる。
- [0043] 導電助剤は、電極の導電性を高めるために添加される。導電助剤として、炭素質微粒子であるカーボンブラック、黒鉛、アセチレンブラック(AB)、ケッチェンブラック(KB)、気相法炭素繊維(Vapor Grown Carbon Fiber : VGCF)等を単独でまたは二種以上組み合わせて添加することができる。導電助剤の使用量については、特に限定的ではないが、例えば、活物質100質量部に対して、20~100質量部程度とすることができる。導電助剤の量が20質量部未満では効率のよい導電パスを形成できず、100質量部を超えると電極の成形性が悪化するとともにエネルギー密度が低くなる。なお炭素材料が複合化されたケイ素酸化物を活物質として用いる場合は、導電助剤の添加量を低減あるいは無しとすることができる。
- [0044] 有機溶剤には特に制限はなく、複数の溶剤の混合物でも構わない。N-メチル-2-ピロリドン及びN-メチル-2-ピロリドンとエステル系溶媒(酢酸エチル、酢酸n-ブチル、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート等)あるいはグライム系溶媒(ジグライム、トリグライム、テトラグライム等)の混合溶媒が特に好ましい。
- [0045] 本発明の蓄電装置がリチウムイオン二次電池の場合、負極には、リチウムがプリドーピングされていてもよい。負極にリチウムをドーピングするには、例

例えば対極に金属リチウムを用いて半電池を組み、電気化学的にリチウムをドーピングする電極化成法などを利用することができる。リチウムのドーピング量は特に制約されない。

[0046] 本発明の蓄電装置がリチウムイオン二次電池の場合、特に限定されない公知の正極、電解液、セパレータを用いることができる。正極は、非水系二次電池で使用可能なものであればよい。正極は、集電体と、集電体上に結着された正極活物質層とを有する。正極活物質層は、正極活物質と、バインダーとを含み、さらには導電助剤を含んでも良い。正極活物質、導電助材およびバインダーは、特に限定はなく、非水系二次電池で使用可能なものであればよい。

[0047] 正極活物質としては、金属リチウム、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 Li_2MnO_3 、硫黄などが挙げられる。集電体は、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼など、リチウムイオン二次電池の正極に一般的に使用されるものであればよい。導電助剤は上記の負極で記載したものと同様のものが使用できる。

[0048] 電解液は、有機溶媒に電解質であるリチウム金属塩を溶解させたものである。電解液は、特に限定されない。有機溶媒として、非プロトン性有機溶媒、たとえばプロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)等から選ばれる一種以上を用いることができる。また、溶解させる電解質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 等の有機溶媒に可溶なりチウム金属塩を用いることができる。

[0049] 例えば、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどの有機溶媒に LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 等のリチウム金属塩を0.5mol/Lから1.7mol/L程度の濃度で溶解させた溶液を使用することができる。

[0050] セパレータは、非水系二次電池に使用されることが出来るものであれば特に限定されない。セパレータは、正極と負極とを分離し電解液を保持するも

のであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。

[0051] 本発明の蓄電装置が非水系二次電池である場合、その形状に特に限定はなく、円筒型、積層型、コイン型等、種々の形状を採用することができる。いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極にセパレータを挟装させ電極体とし、正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を、集電用リード等を用いて接続した後、この電極体を電解液とともに電池ケースに密閉して電池となる。

[0052] 以下、実施例及び比較例により本発明の実施態様を具体的に説明する。

実施例 1

[0053] <反応工程>

濃度36重量%のHCl水溶液20mlを氷浴中で0℃とし、アルゴンガス気流中にてそこへ2gの二ケイ化カルシウム(CaSi_2)を加えて攪拌した。発泡が完了したのを確認した後に室温まで昇温し、室温でさらに17時間攪拌した。このとき黄色粉末が浮遊した。

<不純物除去工程>

[0054] 得られた反応液に濃度10質量%の重炭酸ナトリウム水溶液を中和後の濾液のpHが1.5となるまで加えた。得られた溶液を濾過し、残渣を10mlの蒸留水で3回洗浄した後、10mlのエタノールで洗浄し、真空乾燥して2gの層状ポリシランを得た。この層状ポリシランのラマンスペクトルを測定したところ、 341cm^{-1} 、 360cm^{-1} 、 498cm^{-1} 、 638cm^{-1} 、 $734\pm 10\text{cm}^{-1}$ にピークが存在した。

<焼成工程>

[0055] この層状ポリシラン粉末を1g秤量し、 O_2 を1体積%以下の量で含むアルゴンガス中にて500℃で1時間保持する熱処理を行い、ナノシリコン粉末を得た。このナノシリコン粉末に対してCuK α 線を用いたX線回折測定(XRD測定)を行った。XRD測定によれば、Si微粒子由来と考えられるハローを観測した。Si微粒子は、X線回折測定結果の(111)面の回折ピークの半値幅からシェラーの式より算出される結晶粒径が約7nmであった。

＜リチウムイオン二次電池＞

[0056] 得られたナノシリコン粉末45質量部と、天然黒鉛粉末40質量部と、アセチレンブラック5質量部と、バインダー溶液33質量部とを混合してスラリーを調製した。バインダー溶液には、ポリアミドイミド(PAI)樹脂がN-メチル-2-ピロリドン(NMP)に30質量%溶解した溶液を用いている。このスラリーを、厚さ約20 μm の電解銅箔（集電体）の表面にドクターブレードを用いて塗布し、銅箔上に負極活物質層を形成した。その後、ロールプレス機により、集電体と負極活物質層を強固に密着接合させた。これを200℃で2時間真空乾燥し、負極活物質層の厚さが16 μm の負極を形成した。

[0057] 上記の手順で作製した負極を評価極として用い、リチウムイオン二次電池（ハーフセル）を作製した。対極は金属リチウム箔（厚さ500 μm ）とした。

[0058] 対極を $\phi 12\text{mm}$ 、評価極を $\phi 11\text{mm}$ に裁断し、セパレータ（ヘキストセラニーズ社製ガラスフィルター及びCelgard社製「Celgard2400」）を両者の間に介装して電極体電池とした。この電極体電池を電池ケース（CR2032型コイン電池用部材、宝泉株式会社製）に収容した。電池ケースには、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを1:1（体積比）で混合した混合溶媒に LiPF_6 を1Mの濃度で溶解した非水電解液を注入し、電池ケースを密閉してリチウムイオン二次電池を得た。

実施例 2

[0059] 不純物除去工程において、得られた反応液を濾過し、残渣を10mlの蒸留水で洗浄した後、10mlの蒸留水を加え、さらに、濃度10%の重炭酸ナトリウム水溶液を中和後の濾液のpHが5.0となるまで加えたこと以外は実施例1と同様にして層状ポリシラン粉末を調製し、この層状ポリシランを用いたこと以外は実施例1と同様にしてナノシリコン粉末を調製し、このナノシリコン粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。

実施例 3

[0060] 不純物除去工程において重炭酸ナトリウム水溶液を中和後の濾液のpHが7.6となるまで加えたこと以外は実施例1と同様にして層状ポリシラン粉末を調製

し、この層状ポリシランを用いたこと以外は実施例1と同様にしてナノシリコン粉末を調製し、このナノシリコン粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。

[比較例1]

[0061] 不純物除去工程を行わなかったこと以外は実施例1と同様にして層状ポリシラン粉末を調製し、この層状ポリシランを用いたこと以外は実施例1と同様にしてナノシリコン粉末を調製し、このナノシリコン粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。

[比較例2]

[0062] 濃度46質量%のHF水溶液7mlと、濃度36質量%のHCl水溶液56mlとの混合溶液を氷浴中で0℃とし、アルゴンガス気流中にてそこへ3.3gの二ケイ化カルシウム(CaSi_2)を加えて攪拌した。発泡が完了したのを確認した後に室温まで昇温し、室温でさらに2時間攪拌した。このとき黄色粉末が浮遊した。

[0063] 得られた混合溶液を濾過し、残渣を10mlの蒸留水で洗浄した後、10mlのエタノールで洗浄し、真空乾燥して2.5gの層状ポリシランを得た。

[0064] この層状ポリシランを1g秤量し、 O_2 を1体積%以下の量で含むアルゴンガス中にて500℃で1時間保持する熱処理を行い、ナノシリコン粉末を得た。このナノシリコン粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。

<組成分析>

[0065] 実施例1～3及び比較例1,2のナノシリコン粉末について、酸素・窒素・水素分析装置(HORIBA社製「EMGA」)を用いて酸素(O)量をそれぞれ分析し、蛍光X線分析(XRF)によって塩素(Cl)、カルシウム(Ca)及びシリコン(Si)の量をそれぞれ分析して、各元素の組成比率をそれぞれ算出した。結果を表1に示す。

[0066]

[表1]

	酸種類	中和後濾液pH	モル比(対Si)				酸素量 (質量%)
			F	Cl	Ca	Si	
実施例 1	HCl	1.5	0.0	9.9	0.4	100.0	19.3
実施例 2	HCl	5.0	0.0	6.7	0.2	100.0	24.6
実施例 3	HCl	7.6	0.0	8.7	0.7	100.0	35.5
比較例 1	HCl	0.0	0.0	14.5	1.9	100.0	15.9
比較例 2	HF+HCl	0.0	4.9	7.4	1.8	100.0	22.2

[0067] 不純物除去工程を行った各実施例のナノシリコン粉末は、比較例1に比べてハロゲン元素(F, Cl)及びカルシウム(Ca)のケイ素(Si)に対するモル比が低減されていることがわかる。また中和後の濾液のpHが高くなるにつれて、ハロゲン元素のモル比の低減度合いも大きくなっていることも明らかである。しかし中和後の濾液のpHが高くなるにつれて、酸素(O)の質量%が高くなっていることもわかる。

<電池特性>

[0068] 実施例1～3及び比較例1, 2のリチウムイオン二次電池について、温度25℃、電流0.2mAの条件で充電した際の初期の充電容量（初期容量）を測定した結果を表2に示す。また電流0.2mAの条件で放電させた際の放電容量を測定して、初期効率(充電容量／放電容量)を算出した結果を表2に示す。

[0069] 次に実施例1～3及び比較例1, 2のリチウムイオン二次電池を用い、温度25℃、電流0.2mAの条件下において1Vまで充電し、10分間休止した後、電流0.2mAの条件で0.01Vまで放電し、10分間休止するサイクルを50サイクル繰り返すサイクル試験を行った。そして1サイクル目の充電容量に対するNサイクル目の充電容量の割合である容量維持率を測定し、結果を図1に示す。また充電容量の変化を図2に、50サイクル後の容量維持率を表2に示す。

[0070]

[表2]

	酸種類	中和後濾液pH	容量維持率 (%)	初期容量 (mAh/g)	初期効率 (%)
実施例 1	HCl	1.5	80.8	961	68.6
実施例 2	HCl	5.0	67.2	1024	66.5
実施例 3	HCl	7.6	103.2	540	53.0
比較例 1	HCl	0.0	60.2	908	73.9
比較例 2	HF+HCl	0.0	62.8	993	73.8

[0071] 図1及び表2から、濾液のpHが8.0に近いナノシリコンを用いることで、サイクル試験後の容量低下が抑制されていることがわかり、ハロゲン元素を低減することでサイクル特性が大きく向上することが明らかである。しかし図2及び表2から、濾液のpHが8.0に近づくにつれてサイクル後の充電容量が低下するとともに初期容量と初期効率が低下している。これは酸素(0)の質量%と相関していることから、酸素量が増大したことに起因している。特に実施例3では初期容量と初期効率が著しく低いことから、層状ポリシランを中和する場合には、濾液のpHを7.0以下に抑えることが好ましいといえる。

産業上の利用可能性

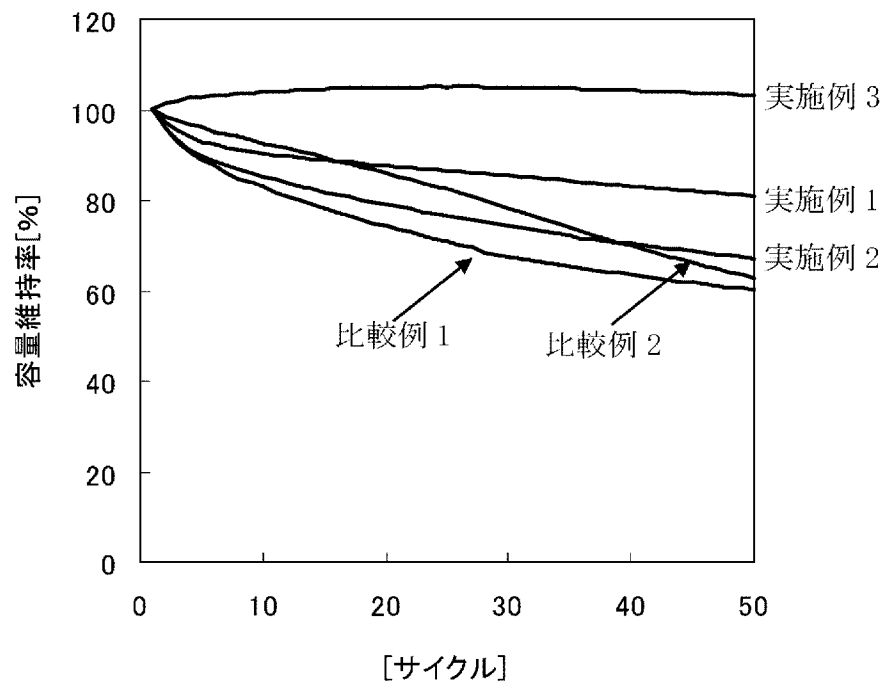
[0072] 本発明の蓄電装置は、二次電池、電気二重層コンデンサ、リチウムイオンキャパシタなどに利用できる。また電気自動車やハイブリッド自動車のモータ駆動用、パソコン、携帯通信機器、家電製品、オフィス機器、産業機器などに利用される非水系二次電池として有用であり、特に、大容量、大出力が必要な電気自動車やハイブリッド自動車のモータ駆動用に好適に用いることができる。

請求の範囲

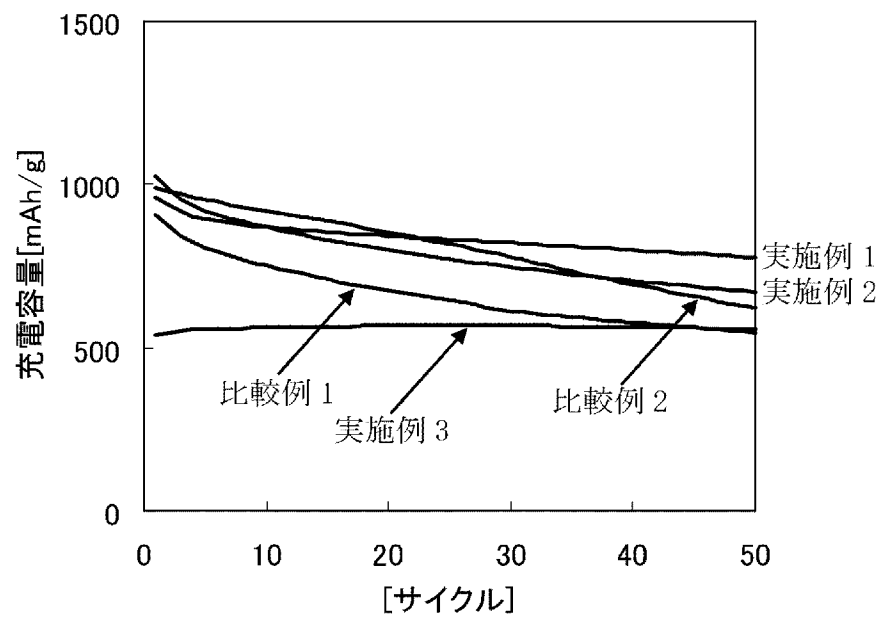
- [請求項1] ケイ素原子で構成された六員環が複数連なった構造をなし組成式 $(SiH)_n$ で示される層状ポリシランを熱処理することで製造され、ケイ素のモル量を100としたときハロゲン元素のモル量が11.5以下の量で含まれたナノシリコン材料からなることを特徴とする負極活物質。
- [請求項2] 前記ナノシリコン材料には、ケイ素のモル量を100としたときカルシウムのモル量が1.5以下の量で含まれている請求項1に記載の負極活物質。
- [請求項3] 前記層状ポリシランは、ラマンスペクトルにおいてラマンシフトの $341 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 、 $360 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 、 $498 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 、 $638 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 、 $734 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ にピークが存在する請求項1又は請求項2に記載の負極活物質。
- [請求項4] 前記ナノシリコン材料のナノシリコンは、X線回折測定結果の(111)面の回折ピークの半値幅からシェラーの式より算出される結晶粒径が1～100nmである請求項1～3のいずれかに記載の負極活物質。
- [請求項5] 含まれる酸素量が30質量%以下である請求項1～4のいずれかに記載の負極活物質。
- [請求項6] 塩化水素(HCl)水溶液と二ケイ化カルシウムとを反応させて層状ポリシランを得る反応工程と、該層状ポリシランからハロゲン元素を除去して不純物低減層状ポリシランとする不純物除去工程と、不純物低減層状ポリシランを非酸化性雰囲気下にて100℃を超える温度で熱処理してナノシリコン粉末を得る焼成工程を含むことを特徴とする負極活物質の製造方法。
- [請求項7] 前記反応工程は、塩化水素(HCl)水溶液とフッ化水素(HF)水溶液の混合物と、二ケイ化カルシウムと、を反応させて行う請求項6に記載の負極活物質の製造方法。
- [請求項8] 前記不純物除去工程は、前記反応工程後に前記層状ポリシラを含む反応溶液を塩基によって中和することで行う請求項6又は請求項7に記載の負極活物質の製造方法。

- [請求項9] 前記不純物除去工程は、中和後の濾液のpHが0.5～8.0となるように行う請求項8に記載の負極活物質の製造方法。
- [請求項10] 前記不純物除去工程は、中和後の濾液のpHが0.5～7.0となるように行う請求項8に記載の負極活物質の製造方法。
- [請求項11] 前記焼成工程は400℃以上で熱処理する請求項6～10のいずれかに記載の負極活物質の製造方法。
- [請求項12] 請求項1～5のいずれかに記載の負極活物質を含む負極を有することを特徴とする蓄電装置。
- [請求項13] リチウムイオン二次電池である請求項12に記載の蓄電装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/000516

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/38 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-59509 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 22 March 2012 (22.03.2012), claims 1 to 8; examples (Family: none)	1-13
A	JP 2012-212561 A (Kuraray Co., Ltd.), 01 November 2012 (01.11.2012), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2013-37809 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 21 February 2013 (21.02.2013), entire text (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 April, 2014 (02.04.14)

Date of mailing of the international search report
15 April, 2014 (15.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/000516

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-90806 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 06 May 2011 (06.05.2011), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2009-224145 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 01 October 2009 (01.10.2009), entire text (Family: none)	1-13
P, A	JP 2013-234088 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 21 November 2013 (21.11.2013), entire text (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/38(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-59509 A（株式会社豊田中央研究所）2012.03.22, 請求項1-8、実施例（ファミリーなし）	1-13
A	JP 2012-212561 A（株式会社クラレ）2012.11.01, 全文（ファミリーなし）	1-13
A	JP 2013-37809 A（株式会社豊田中央研究所）2013.02.21, 全文（ファミリーなし）	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.04.2014

国際調査報告の発送日

15.04.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

結城 佐織

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3 1 3 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-90806 A (株式会社豊田中央研究所) 2011.05.06, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2009-224145 A (株式会社豊田中央研究所) 2009.10.01, 全文 (ファミリーなし)	1-13
P, A	JP 2013-234088 A (株式会社豊田中央研究所) 2013.11.21, 全文 (ファミリーなし)	1-13