

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5390336号
(P5390336)

(45) 発行日 平成26年1月15日(2014.1.15)

(24) 登録日 平成25年10月18日(2013.10.18)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M 4/48	(2010.01)	HO 1 M 4/48	
HO 1 M 4/36	(2006.01)	HO 1 M 4/36	C
HO 1 M 4/13	(2010.01)	HO 1 M 4/13	
HO 1 M 4/62	(2006.01)	HO 1 M 4/62	Z

請求項の数 8 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2009-243170 (P2009-243170)	(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
(22) 出願日	平成21年10月22日(2009.10.22)	(74) 代理人	100102532 弁理士 好宮 幹夫
(65) 公開番号	特開2011-90869 (P2011-90869A)	(72) 発明者	中西 鉄雄 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
(43) 公開日	平成23年5月6日(2011.5.6)	審査官	市川 篤
審査請求日	平成24年6月27日(2012.6.27)		

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料、非水電解質二次電池用負極材の製造方法並びに非水電解質二次電池用負極及び非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非水電解質を用いる二次電池用の負極に用いられる負極材料であって、
該負極材料は、一般式 SiO_x で表される酸化珪素粒子の表面上に炭素皮膜が被覆されたものであり、かつ前記炭素皮膜は熱プラズマ処理されたものであることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料。

【請求項2】

非水電解質を用いる二次電池用の負極材の製造方法であって、
少なくとも、
一般式 SiO_x で表される酸化珪素粒子の表面上に炭素を蒸着させる工程と、
前記炭素蒸着後の酸化珪素粒子に熱プラズマ処理を行う工程と、
前記熱プラズマ処理後の酸化珪素粒子と結着剤とを混合する工程とを有することを特徴とする非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

【請求項3】

前記炭素蒸着後の酸化珪素粒子のBET比表面積を、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることを特徴とする請求項2に記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

【請求項4】

前記結着剤を、ポリイミド樹脂とすることを特徴とする請求項2または請求項3に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】

前記炭素蒸着工程を、前記酸化珪素粒子上に、圧力50～30000Pa、有機物のガス及び/または蒸気の雰囲気下、温度600～1100にて炭素を化学蒸着させる工程とし、

前記熱プラズマ処理工程を、前記炭素蒸着後の酸化珪素粒子を5000～10000の温度の熱プラズマ雰囲気中に投入する工程とすることを特徴とする請求項2ないし請求項4のいずれか1項に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】

請求項2ないし請求項5のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法により製造された非水電解質二次電池用負極材を含む負極であって、充電後の体積が充電前の2倍未満であることを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

10

【請求項7】

少なくとも、請求項6に記載の非水電解質二次電池用負極と、正極と、セパレーターと、非水電解質とを備えたものであることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項8】

前記非水電解質二次電池が、リチウムイオン二次電池であることを特徴とする請求項7に記載の非水電解質二次電池。

【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等の非水電解質二次電池用負極材料と、非水電解質二次電池用の負極材の製造方法、この方法で製造された負極材を用いた非水電解質二次電池用負極及び非水電解質二次電池に関するものである。

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等参照)、熔融急冷した $M_{100-x}Si_x$ ($x=50$ at%, $M=Ni, Fe, Co, Mn$)を負極材に用いる方法(特許文献3参照)、酸化珪素を用いる方法(特許文献4参照)、 Si_2N_2O 、 Ge_2N_2O 及び Sn_2N_2O を用いる方法(特許文献5参照)等が提案されている。

30

【0003】

珪素は、現在実用化されている炭素材料の理論容量372mAh/gより遙かに高い理論容量(4200mAh/g)を示すことから、電池の小型化と高容量化において最も期待される材料である。

珪素は、その製法により結晶構造の異なった種々の形態が知られている。例えば、単結晶珪素を負極活物質の支持体として使用したリチウムイオン二次電池が提案されており(特許文献6参照)、単結晶珪素、多結晶珪素及び非晶質珪素の Li_xSi (但し、 x は0～5)なるリチウム合金を使用したリチウムイオン二次電池が提案されている(特許文献7参照)。これは非晶質珪素を用いた Li_xSi 、具体的にはモノシランをプラズマ分解した非晶質珪素で被覆した結晶性珪素の粉砕物が例示されている。しかしながら、珪素分を30wt%、導電剤としてのグラファイトを55wt%使用しており、珪素の電池容量を十分発揮させることができなかった。

40

【0004】

また、負極材に導電性を付与する目的として、酸化珪素を例とする金属酸化物と黒鉛とをメカニカルアロイング後、炭化処理する方法(特許文献8参照)、Si粒子表面を化学蒸着法により炭素層で被覆する方法(特許文献9参照)、酸化珪素粒子表面を化学蒸着法により炭素層で被覆する方法(特許文献10参照)が提案されている。

しかしながら、粒子表面に炭素層を設けることによって導電性を改善することはできる

50

が、珪素負極の克服すべき課題である充放電に伴う大きな体積変化の緩和、これに伴う集電性の劣化とサイクル特性の低下を防止することはできなかった。

【0005】

このため、近年では、珪素の電池容量利用率を制限して体積膨張を抑制する方法（特許文献9, 11, 12, 13等参照）、あるいは多結晶粒子の粒界を体積変化の緩衝帯とすべくアルミナを添加した珪素融液を急冷する技術（特許文献14参照）、 FeSi_2 の混相多結晶からなる多結晶粒子（特許文献15参照）、単結晶珪素インゴットの高温塑性加工（特許文献16参照）が提案されている。

【0006】

この他珪素活物質の積層構造を工夫することで体積膨張を緩和する方法も提案されており、例えば珪素負極を2層に配置する方法（特許文献17参照）、炭素や他金属及び酸化物で被覆あるいはカプセル化して粒子の崩落を抑制する方法（特許文献18 - 24参照）等が開示されている。また、集電体に直接珪素を気相成長させる方法において、成長方向を制御することで体積膨張によるサイクル特性の低下を抑制する方法も提案されている（特許文献25参照）。

【0007】

しかしながら、珪素表面を炭素被覆して導電化したり非晶質金属層で被覆したりする等して負極材のサイクル特性を高めるという方法では、珪素本来の電池容量の半分程度を発揮できるにすぎず、さらなる高容量化が求められていた。

また、結晶粒界を持つ多結晶珪素では、提案された方法では冷却速度の制御が困難であり、安定した物性を再現することが難しかった。

【0008】

一方、酸化珪素は 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質量あたりで5~6倍と高く、さらには体積膨張も小さく、負極活物質として使用しやすいと考えられていた。

しかしながら、酸化珪素は不可逆容量が大きく、初期効率が70%程度と非常に低いため、実際に電池を作製した場合には正極の電池容量を過剰に必要とし、活物質あたり5~6倍の容量増加分に見合うだけの電池容量の増加を期待することができなかった。

【0009】

このように、酸化珪素の実用上の問題点は著しく初期効率が低い点にあり、これを解決する手段としては不可逆容量分を補充する方法、不可逆容量を抑制する方法が挙げられる。例えばLi金属をあらかじめドーブすることで、不可逆容量分を補う方法が有効であることが報告されている。例えば、Li金属をドーブするためには負極活物質表面にLi箔を貼り付ける方法（特許文献26参照）、負極活物質表面にLi蒸着を行う方法（特許文献27参照）等が開示されている。

しかしながら、Li箔の貼り付けでは酸化珪素負極の初期効率に見合ったLi薄体の入手が困難で、かつ高コストであり、Li蒸気による蒸着は製造工程が複雑となり実用的でない等の問題があった。

【0010】

一方、LiドーブによらずにSiの質量割合を高めることで初期効率を増加させる方法が開示されている。

ひとつには珪素粉末を酸化珪素粉末に添加して酸化珪素の質量割合を減少させる方法であり（特許文献28参照）、他方では酸化珪素の製造段階において珪素蒸気を同時に発生、析出することで珪素と酸化珪素の混合固体を得る方法である（特許文献29参照）。

しかしながら、珪素は酸化珪素と比較して高い初期効率と電池容量を併せ持つが、充電時に400%もの体積膨張率を示す活物質であり、酸化珪素と炭素材料の混合物に添加する場合であっても、体積膨張率が非常に大きくなる。更に、結果的に炭素材料を20質量%以上添加して電池容量を1000mAh/gに抑えることが必要であった。一方、珪素

10

20

30

40

50

と酸化珪素の蒸気を同時に発生させて混合固体を得る方法では、珪素の蒸気圧が低いことから、2000 を超える高温での製造工程を必要とし、作業上問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【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

10

【特許文献6】特許第2964732号公報

【特許文献7】特許第3079343号公報

【特許文献8】特開2000-243396号公報

【特許文献9】特開2000-215887号公報

【特許文献10】特開2002-42806号公報

【特許文献11】特開2000-173596号公報

【特許文献12】特許第3291260号公報

【特許文献13】特開2005-317309号公報

【特許文献14】特開2003-109590号公報

【特許文献15】特開2004-185991号公報

20

【特許文献16】特開2004-303593号公報

【特許文献17】特開2005-190902号公報

【特許文献18】特開2005-235589号公報

【特許文献19】特開2006-216374号公報

【特許文献20】特開2006-236684号公報

【特許文献21】特開2006-339092号公報

【特許文献22】特許第3622629号公報

【特許文献23】特開2002-75351号公報

【特許文献24】特許第3622631号公報

【特許文献25】特開2006-338996号公報

30

【特許文献26】特開平11-086847号公報

【特許文献27】特開2007-122992号公報

【特許文献28】特許第3982230号公報

【特許文献29】特開2007-290919号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

以上のように、珪素系活物質は金属単体及びその酸化物であってもそれぞれ解決課題を有しており、実用上問題となっていた。

そこで、十分にLiの吸蔵、放出に伴う体積変化の抑制、粒子の割れによる微粉化や集電体からの剥離による導電性の低下を緩和することが可能であり、大量生産が可能で、コスト的に有利であって、かつ携帯電話用等の特に繰り返しのサイクル特性を重要視される用途に適応することが可能な負極活物質が望まれていた。

40

【0013】

本発明は、上記問題に鑑みなされたものであって、酸化珪素の欠点である電極の膨張と、ガス発生による電池の膨張を解決し、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池負極として有効な負極材料と、負極材の製造方法、ならびにこの方法で製造された負極材を用いた非水電解質二次電池の負極と、非水電解質二次電池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】

【0014】

50

上記課題を解決するため、本発明では、非水電解質を用いる二次電池用の負極に用いられる負極材料であって、該負極材料は、一般式 SiO_x で表される酸化珪素粒子の表面上に炭素皮膜が被覆されたものであり、かつ前記炭素皮膜は熱プラズマ処理されたものであることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材料を提供する。

【0015】

このような負極材料は、高強度・高密度・高絶縁性なダイヤモンド構造の炭素と、電気伝導性のグラファイト構造の炭素の割合が、充放電時に伴う電極材料の膨張・収縮による電極破壊が強く防止され、かつ導電性の高い導電ネットワークを有するのに適した割合の炭素皮膜に被覆された酸化珪素粒子である。すなわち、高容量、かつサイクル特性に優れた、例えばリチウムイオン二次電池の負極に好適な非水電解質を用いる二次電池用の負極材料が提供される。

10

【0016】

そして、本発明では、非水電解質を用いる二次電池用の負極材の製造方法であって、少なくとも、一般式 SiO_x で表される酸化珪素粒子の表面上に炭素を蒸着させる工程と、前記炭素蒸着後の酸化珪素粒子に熱プラズマ処理を行う工程と、前記熱プラズマ処理後の酸化珪素粒子と結着剤とを混合する工程とを有することを特徴とする非水電解質二次電池用負極材の製造方法を提供する。

【0017】

このように、炭素を蒸着させた酸化珪素粒子に対して熱プラズマ処理を行う。

これによって、酸化珪素粒子の表面を被覆する炭素材が、ダイヤモンド構造を有する炭素材とグラファイト構造を有する炭素材の割合が適当な値となり、高強度・高密度・高絶縁性とのダイヤモンドの特徴と、電気伝導性とのグラファイトの特徴が最適化され、充放電時に伴う電極材料の膨張・収縮による電極破壊を強く防止でき、かつ導電性の高い導電ネットワークを有する負極活物質を製造することができる。

20

そしてこのような非水電解質二次電池用負極材を用いることで、電池の変形が小さく、高い電池容量を維持しつつ、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池を得ることができる。

【0018】

ここで、前記炭素蒸着後の酸化珪素粒子の BET 比表面積を、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることが好ましい。

30

このように、炭素蒸着後の酸化珪素粒子の BET 比表面積を、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることによって、酸化珪素粒子の表面上に炭素が均一に皮膜されたものとして製造することができ、負極材として用いる場合に、導電性が高く、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池用負極材を製造することができる。

【0019】

また、前記結着剤を、ポリイミド樹脂とすることが好ましい。

このように、結着剤に、ポリイミド樹脂を用いることによって、銅箔等の集電体との密着性に優れ、また初期充放電効率が高く、充放電時の体積変化を緩和することができ、繰返しによるサイクル特性及びサイクル効率が良好な非水電解質二次電池を製造することができる。

40

【0020】

そして、前記炭素蒸着工程を、前記酸化珪素粒子上に、圧力 $50 \sim 30000\text{ Pa}$ 、有機物のガス及び/または蒸気の雰囲気下、温度 $600 \sim 1100$ にて炭素を化学蒸着させる工程とし、前記熱プラズマ処理工程を、前記炭素蒸着後の酸化珪素粒子を $5000 \sim 10000$ の温度の熱プラズマ雰囲気中に投入する工程とすることが好ましい。

このように、炭素蒸着処理の処理雰囲気の圧力を 50 Pa 以上とすることによって、電池特性を向上させることができるとともに、過剰な真空能力が必要にならず、装置コスト、ランニングコストの増加を防止することができる。また 30000 Pa 以下とすることによって、導電性が低下することによって粉体の粉体比抵抗が増加することを防止でき、非水電解質二次電池用負極材として用いた場合に電池容量が低下することを確実に防止で

50

きる。

そして、炭素蒸着処理温度を600以上とすることによって、短時間の蒸着処理とすることができ、歩留り向上を図ることができる。また1100以下とすることによって、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を小さくすることができ、凝集面で導電性皮膜が形成されない危険性を極力小さくすることができる。よって、リチウムイオン二次電池負極材として用いた場合に、サイクル性能が低下するおそれを無くすることができ、サイクル特性の良好な非水電解質二次電池用負極材を得ることができる。

また、炭素蒸着後の酸化珪素粒子を5000～10000の温度の熱プラズマ雰囲気中に投入することによって、表面を被覆する炭素皮膜中の炭素を、電池特性を向上させるのに好適なダイヤモンド構造炭素とグラファイト構造炭素の割合のものとする¹⁰ことができ、電池特性に優れた非水電解質二次電池用負極材とすることができる。

従って、更に電池の変形が小さく、高い電池容量を維持しつつ、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池用負極材を製造することができる。

【0021】

そして、本発明では、本発明に記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法により製造された非水電解質二次電池用負極材を含む負極であって、充電後の体積が充電前の2倍未満であることを特徴とする非水電解質二次電池用負極を提供する。

上述のように、本発明の製造方法によって製造された非水電解質二次電池用負極材は、表面にダイヤモンド構造の炭素とグラファイト構造の炭素を従来に比べて電池特性を改善できる割合でバランスよく含んだ酸化珪素粒子と結着剤からなる負極材である。従ってこのような非水電解質二次電池用負極材を用いた負極は、充電後の体積膨張が従来に比べて小さく抑制されたものであり、充電前の2倍未満となるものである。²⁰

【0022】

また、本発明では、少なくとも、本発明に記載の非水電解質二次電池用負極と、正極と、セパレーターと、非水電解質とを備えたものであることを特徴とする非水電解質二次電池を提供する。

このように、電池の変形が小さく、高い電池容量を維持しつつ、サイクル特性に優れた本発明の非水電解質二次電池用負極と、正極と、セパレーターと、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池は、充放電を繰り返しても、従来に比べて電池の変形が小さく、また電池容量の低下が小さいサイクル特性に非常に優れた二次電池である。³⁰

【0023】

ここで、前記非水電解質二次電池が、リチウムイオン二次電池であることが好ましい。

上述のように、本発明の非水電解質二次電池は、電池の変形や容量低下が小さな、サイクル特性に非常に優れた二次電池である。従って近年の高エネルギー密度化の要望が強いリチウムイオン二次電池として非常に好適なものである。

【発明の効果】

【0024】

以上説明したように、本発明によれば、酸化珪素の欠点である電極の膨張と、ガス発生による電池の膨張が抑制され、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池の負極用として有効な負極材等が提供される。⁴⁰

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、本発明についてより具体的に説明する。

前述のように、電池の負極として用いた際の変形が小さく、高い電池容量を維持しつつ、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池用の負極材の開発が待たれていた。

【0026】

そこで、本発明者は、炭素材料の電池容量を上回り、稼働時の電池膨張が小さく、かつ酸化珪素の欠点である初期充放電効率の低さを克服し、初期充放電効率が高い活物質について検討した。

【0027】

その結果、熱プラズマ処理された炭素皮膜が被覆された酸化珪素粒子を活物質として用いることによって、上記課題を解決できることを見出した。

そして、この活物質に結着剤を適量配合した負極材を用いることによって、充放電による膨張・収縮が繰り返されても負極材の破壊・粉化が防止でき、電極自体の導電性が低下しない非水電解質二次電池用負極材を製造することができることが判った。

更に、この負極材を非水電解質二次電池として用いると、ガス発生量が少なく、サイクル特性が良好な非水電解質二次電池が得られることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0028】

以下、本発明について図を参照して詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本発明の非水電解質を用いる二次電池用の負極に用いられる負極材料は、一般式 SiO_x で表される酸化珪素粒子の表面上に炭素皮膜が被覆されたものであり、かつ被覆された炭素皮膜は熱プラズマ処理されたものである。

【0029】

このような負極材料は、酸化珪素粒子の表面に被覆された炭素皮膜の組成が、高強度・高密度・高絶縁性とのダイヤモンドの特徴と、電気伝導性とのグラファイトの特徴が最適化されるようなダイヤモンド構造を有する炭素材とグラファイト構造を有する炭素材の適当な割合となったものであり、充放電時に伴う電極材料の膨張・収縮による電極破壊が強く防止され、かつ導電性の高い導電ネットワークを有する高容量でサイクル特性に優れた非水電解質二次電池用の負極材料である。

【0030】

以下、本発明の非水電解質二次電池用負極材の製造方法について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

まず、一般式 SiO_x で表される酸化珪素粒子の表面上に炭素を蒸着させる。

【0031】

このため最初に一般式 SiO_x で表される酸化珪素粒子を準備する。

ここで、本発明における酸化珪素とは、二酸化珪素と金属珪素との混合物を加熱して生成した酸化珪素ガスを冷却・析出して得られた非晶質珪素酸化物であり、一般式 SiO_x で表されるものである。

その一般物性などは特に限定されないが、 x の範囲は $0.1 < x < 2.0$ であることが望ましく、より好適には $0.5 < x < 1.2$ である。

【0032】

このような酸化珪素の製造方法としては、例えば、二酸化珪素と金属珪素との混合物を減圧下、好適には $5 \sim 200 \text{ Pa}$ で、 $1000 \sim 1500$ に加熱して得られる酸化珪素ガスを、 $500 \sim 1100$ で析出させることにより製造することができる。特に、析出室を $500 \sim 1100$ に保つことが重要であり、より望ましくは $600 \sim 950$ とするのがよい。

この条件であれば、酸化珪素中に析出してくる結晶珪素は数 nm ~ 数十 nm のナノサイズの粒子となるため、充放電時の体積膨張が非常に小さいものとなることから、非水電解質を用いる二次電池の負極材に好適に使用することができるものとなる。

一方、高温によって不均化が生じると、珪素粒子が増大する傾向が見られる上、電極膨張が増大する傾向を示すため、できるだけ低い温度に保持した酸化珪素を用いることが望ましい。目安として固体 NMR (^{29}Si -DD/MAS) 測定において、 -110 ppm 付近を中心とするブロードなシグナル面積と -84 ppm 付近のシグナル面積との比 S_{-84} / S_{-110} が $0.5 < S_{-84} / S_{-110} < 1.1$ である事が望ましい。

【0033】

また、酸化珪素はさらに粉碎して酸化珪素粒子とする。なお、粒子径はレーザー回折散乱式粒度分布測定法により、その粒子の全体積を 100% として累積カーブを求めたときに、その累積カーブが 10% 、 50% 、 90% となる点の粒子径をそれぞれ 10% 径、 5

10

20

30

40

50

0%径、90%径(μm)として評価するものとする。以下において粒子径とは、50%径の累積中位径 D_{50} (メジアン径)のことを意味するものである。

準備する酸化珪素粒子は、メジアン径 D_{50} が $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲のものが望ましく、より好適には $1 \sim 10 \mu\text{m}$ がより望ましい。メジアン径 D_{50} が $0.1 \mu\text{m}$ 以上であれば、BET比表面積が大きく($10 \text{m}^2/\text{g}$ 以上)なることを抑制でき、また負極膜密度が小さくなりすぎることを抑制できる。そして、メジアン径 D_{50} が $20 \mu\text{m}$ 以下であれば、負極膜を貫通してショートする原因となるおそれを確実に防止することができる。

【0034】

ところで、酸化珪素粒子を所定の粒子径とするためには、一般的によく知られた粉碎機や分級機を用いることができる。

粉碎機の例としては、例えば、ボール、ピーズ等の粉碎媒体を運動させ、その運動エネルギーによる衝撃力や摩擦力、圧縮力を利用して被碎物を粉碎するボールミル、媒体攪拌ミルを用いることができる。また、ローラによる圧縮力を利用して粉碎を行うローラミルや、被碎物を高速で内張材に衝突、粒子を相互に衝突させ、その衝撃による衝撃力によって粉碎を行うジェットミルを用いることもできる。そして、ハンマー、ブレード、ピン等を固設したローターの回転による衝撃力を利用して被碎物を粉碎するハンマーミル、ピンミル、ディスクミルや、剪断力を利用するコロイドミルや高圧湿式対向衝突式分散機「アルティマイザー」等を用いることができる。

そして、この粉碎は、湿式、乾式共に用いることができる。

【0035】

また、粉碎後に粒度分布を整えるため、乾式分級や湿式分級もしくはふるい分け分級を行うことができる。

乾式分級では、主として気流を用い、分散、分離(細粒子と粗粒子の分離)、捕集(固体と気体の分離)、排出のプロセスが逐次もしくは同時に行われる。粒子相互間の干渉、粒子の形状、気流の流れの乱れ、速度分布、静電気の影響等で分級効率を低下させないように、分級をする前に前処理(水分、分散性、湿度等の調整)を行うか、使用される気流の水分や酸素濃度を調整して行うことができる。また、乾式で分級機が一体となっているタイプでは、一度に粉碎、分級が行われ、所望の粒度分布とすることが可能となり、より好適である。

【0036】

そして、準備した酸化珪素粒子に対して、蒸着処理を行って、表面上に炭素を蒸着させる。

これによって、絶縁性の酸化珪素に導電性を付与することができる。

【0037】

そして、この炭素蒸着は、酸化珪素粒子上に、圧力 $50 \sim 30000 \text{Pa}$ 、有機物のガス及び/または蒸気の雰囲気下、温度 $600 \sim 1100$ にて炭素を化学蒸着させる工程とすることができる。

圧力範囲は、 $50 \sim 30000 \text{Pa}$ の減圧下、より望ましくは $100 \sim 20000 \text{Pa}$ であり、更には $1000 \sim 20000 \text{Pa}$ が望ましい。

このように、炭素蒸着処理の処理雰囲気圧力が 50Pa 以上であれば、電池特性を向上させることができ、過剰な真空能力も必要でなく、装置コストやランニングコストの増加を防止できる。また 30000Pa 以下であれば、導電性の低下および粉体比抵抗が増加することを防ぐことができ、非水電解質二次電池用負極材として用いた場合に電池容量が低下することが確実に防止される。

【0038】

温度範囲は $600 \sim 1100$ とすることが良く、 $800 \sim 1050$ がより望ましい。

炭素蒸着処理の処理温度を 600 以上であれば、蒸着処理が短時間となり、歩留り向上を達成できる。また 1100 以下であれば、化学蒸着処理により粒子同士が融着、凝集することを防止でき、炭素皮膜が形成されない箇所が発生することを防止できる。すな

10

20

30

40

50

わち、導電性の低下・サイクル性能が低下するおそれ無くすることができ、サイクル特性の良好な非水電解質二次電池用負極材を得ることができる。

【0039】

なお、処理時間は目的とする炭素被覆量、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。

【0040】

ここで、炭素蒸着後の酸化珪素粒子のBET比表面積を、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることができる。

このように、炭素蒸着後の酸化珪素粒子のBET比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であれば、表面上に炭素がムラなく皮膜されたものであり、負極材として用いる場合に、導電性が高く、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池用負極材となる。

10

【0041】

炭素被覆量は、特に限定されないが、炭素被覆酸化珪素粒子の総重量に占める割合が1～30質量%が望ましく、より望ましくは5～20質量%がよい。

1質量%以上であれば炭素被覆にばらつきが出ることを防止できるとともに、十分な導電性を得ることができる。一方、炭素量が30質量%以下であれば、炭素の割合が多くなって酸化珪素としての高い電池容量が減少することを防止でき、BET比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ を超えることによって電解液の分解反応が増大し、ガス発生などにより電池の膨張が生じることも確実に防止することができる。

20

【0042】

また、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、熱分解して炭素（黒鉛）を生成し得るものが選択される。

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およびシクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘキセンなどの環式炭化水素の単独又は混合物、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又はこれらの混合物が挙げられる。

30

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又は混合物も用いることができる。

【0043】

そして、次に、炭素蒸着後の酸化珪素粒子に対して、熱プラズマ処理を行う。

この熱プラズマ処理に用いるプラズマ処理装置は、粉体をアルゴン等のガス気流にて搬送する粉体供給装置を備え、粉体が反応器上部よりプラズマ雰囲気投入されるものとすることができる。

また、アルゴンあるいはアルゴン/水素を原料ガスとして用いた熱プラズマ雰囲気下に投入することによって処理されるものとするのが望ましい。

処理時間は概ね1秒以下とすることが望ましいが、短時間で処理することがより望ましく、これによって内部の酸化珪素粒子の不均化反応を抑制することができる。

40

【0044】

熱プラズマ処理を行った後の炭素被覆酸化珪素粒子は、ラマンスペクトル分析を行うと、 1330 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} に散乱ピークを有し、それらの強度比 I_{1330}/I_{1580} が、 $0.5 < I_{1330}/I_{1580} < 1.5$ となっているものとなる。

一般的に、炭素材は三つの同素体、すなわちダイヤモンド、グラファイト（黒鉛）、アモルファスカーボン（無定形炭素）に分けられる。これら炭素材料はそれぞれ特徴的な物性を有している。すなわち、ダイヤモンドは高強度、高密度、高絶縁性であり、グラファイトは電気伝導性に優れている。

ラマン強度が上記の値の範囲内であれば、酸化珪素粒子の表面を被覆する炭素皮膜中の

50

ダイヤモンド構造を有する炭素材とグラファイト構造を有する炭素材の割合が適当な値となり、上記のそれぞれの特徴が最適化され、結果として充放電時に伴う電極材料の膨張・収縮による電極破壊を防止でき、かつ導電ネットワークを有する負極材となる。

【0045】

そして、この熱プラズマ処理は、炭素蒸着後の酸化珪素粒子を2000～10000、特に5000～10000の温度の熱プラズマ雰囲気中に投入するものとすることができる。

これによって、表面に被覆された炭素皮膜中のダイヤモンド構造の炭素とグラファイト構造の炭素の割合を、充放電時に伴う電極材料の膨張・収縮による電極破壊をより強く防止でき、かつより高い導電ネットワークを有する負極材とするのに好適な割合により容易にすることができる。

10

よって、更に電池の変形が小さく、高い電池容量を維持しつつ、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池用負極材を製造することができる。

【0046】

プラズマの発生条件は使用するプラズマトーチによって種々様々であるが、本発明においてはプラズマ接触時間を1秒以下とすることが望ましいため、粉体の供給量を高く設定することができる事から、1時間あたり2kg程度の処理量であっても出力35kw程度のプラズマトーチを選択できる。

アルゴン供給量は50～200L/minが望ましいが、供給量が多すぎるとプラズマ状態を維持できなくなるため80～150L/minとすることがより望ましく、水素プラズマ条件とするためには水素供給量をアルゴン供給量の1/20～1/5L/minとすることが良い。

20

反応器内圧力は1～25kPaとすると良いが、反応器内圧が上昇するとプラズマが不安定となるので1～15kPaとすることがより望ましい。

上記の供給速度・処理条件であれば、0.1秒以下の処理が可能であり、より短時間での処理が可能となり、熱プラズマ処理での内部の酸化珪素粒子の不均化反応を更に抑制することができる。

【0047】

この熱プラズマ処理された後の炭素被覆酸化珪素粒子の平均粒子径は、処理前の酸化珪素粒子とほとんど同様の0.1～50μmの範囲であり、1～20μmがより望ましい。

30

【0048】

次に、熱プラズマ処理後の酸化珪素粒子と結着剤とを混合する。これによって、非水電解質二次電池用負極材が製造される。

【0049】

ここで結着剤としては、ポリイミド樹脂を用いることができ、芳香族ポリイミド樹脂がより望ましい。

結着剤としてポリイミド樹脂を用いることによって、集電体との密着性に優れ、また初期充放電効率が高く、充放電時の体積変化が緩和されて、繰り返しによるサイクル特性や効率が良好な非水電解質二次電池が得られる。

また、芳香族ポリイミド樹脂は耐溶剤性に優れ、集電体からの剥離や活物質の分離を強く抑制することができる。なお、結着剤は1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。

40

【0050】

芳香族ポリイミド樹脂は、一般に有機溶剤に対して難溶性、特に電解液に対して膨潤あるいは溶解しないことが必要であり、一般的に高沸点の有機溶剤、例えばクレゾール等に溶解するのみである。

従って、電極ペーストの作製の際には、ポリイミドの前駆体であって、種々の有機溶剤、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジオキソランに比較的易溶であるポリアミック酸の状態に添加し、300以上の温度で長時間加熱処理するこ

50

とにより、脱水、イミド化させて結着剤とするとよい。

【0051】

この場合、芳香族ポリイミド樹脂としては、テトラカルボン酸二無水物とジアミンより構成される基本骨格を有するが、具体例としては、ピロメリット酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物及びビフェニルテトラカルボン酸二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物及びシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物等の脂環式テトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族テトラカルボン酸二無水物等が挙げられ、1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。

【0052】

また、ジアミンとしては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,2'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2,3-ジアミノナフタレン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ジ(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等の芳香族ジアミン、脂環式ジアミン、脂肪族ジアミン等が挙げられ、1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。

【0053】

ポリアミック酸中間体の合成方法としては、通常は溶液重合法が用いられる。溶液重合法に使用される溶剤としては、N,N'-ジメチルホルムアミド、N,N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルホスホルアミド及びブチロラクトン等が挙げられ、1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。

【0054】

また、反応温度は、通常、-20~150の範囲内であるが、-5~100の範囲が望ましい。さらに、ポリアミック酸中間体をポリイミド樹脂に転化するには、通常は、加熱により脱水閉環する方法がとられる。この加熱脱水閉環温度は140~400、望ましくは150~250の任意の温度を選択できる。この脱水閉環に要する時間は、上記反応温度にもよるが30秒間~10時間、望ましくは5分間~5時間が適当である。

【0055】

このようなポリイミド樹脂としては、ポリイミド樹脂粉末のほか、ポリイミド前駆体のN-メチルピロリドン溶液等が入手できるが、例えば、U-ワニスA、U-ワニスS、UIP-R、UIP-S(宇部興産(株)製)やKAYAFLEX KPI-121(日本化薬(株)製)、リカコートSN-20、PN-20、EN-20(新日本理化(株)製)が挙げられる。

【0056】

また、上記非水電解質二次電池の負極材には、熱プラズマ処理された炭素被覆酸化珪素粒子と結着剤以外に、黒鉛等の導電剤を添加することができる。

この場合、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、SnSi等の金属粉末や金属繊維、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等を用いることができる。

これらの導電剤は、予め水又はN-メチル-2-ピロリドン等の溶剤の分散物を作製し、添加することで、珪素粒子に均一に付着、分散した電極ペーストを作製することができることから、上記溶剤分散物として添加することが望ましい。

なお、導電剤は上記溶剤に公知の界面活性剤を用いて分散を行うことができる。また、導電剤に用いる溶剤は、結着剤に用いる溶剤と同一のものであることが望ましい。

【0057】

また、結着剤の他に、粘度調整剤としてカルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸ソーダ、その他のアクリル系ポリマー又は脂肪酸エステル等を添加してもよい。

【0058】

ここで、負極材に対する炭素被覆酸化珪素粒子の配合量は50～98質量%が望ましく、75～96質量%、特には80～96質量%がさらに望ましい。

そして、結着剤の配合量は、負極材中に1～20質量%が好適であり、3～15質量%がより望ましい。結着剤が少なすぎると負極活物質が分離することがあり、多すぎると空隙率が減少して絶縁膜が厚くなり、 Li イオンの移動を阻害する場合がある。このため、1～20質量%とすることが望ましい。

10

更に、導電剤の配合量は、負極材中に50質量%以下（負極材あたりの電池容量は概ね1000mAh/g以上となる）が望ましく、1～30質量%、更には1～10質量%が望ましい。導電剤の量が少ないと、負極材の導電性に乏しい場合があり、初期抵抗が高くなる傾向がある。一方、導電剤の量の増加は電池容量の低下につながるおそれがある。

【0059】

そして、先に製造した非水電解質二次電池用負極材と、必要に応じて導電剤と、その他の添加剤とに、 N -メチルピロリドン又は水等の結着剤の溶解、分散に適した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し、乾燥・プレス等することで、非水電解質二次電池用の負極を製造することができる。

このような負極は、充電後の体積膨張が従来に比べて小さなものであり、充電前の2倍未満となるものである。なお、充填後の体積(V_2)が充填前の体積(V_1)の2倍未満、つまり(V_2)/(V_1)が2未満となる場合の測定条件は、後述する実施例1に記載した測定条件における値である。

20

ここで、本発明における集電体は、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。

【0060】

更に、このようにして得られた非水電解質二次電池用負極（成型体）、正極、セパレーター及び非水電解質を備えた非水電解質二次電池を製造することができ、特にリチウムイオン二次電池とすると好適である。

30

非水電解質二次電池は、上記負極材を用いる点に特徴を有し、その他の正極、セパレーター、非水電解質溶液等の材料及び電池形状等は限定されない。

【0061】

ここで、正極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵及び離脱することが可能な酸化物あるいは硫化物等が挙げられ、1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。

具体的には、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbS_2 、 ZrS_2 、 VS_2 、 V_2O_5 、 MoO_3 、 $Mg(V_3O_8)_2$ 等のリチウムを含有しない金属硫化物もしくは酸化物、又はリチウム及びリチウムを含有するリチウム複合酸化物等が挙げられ、 $NbSe_2$ 等の複合金属等も用いられる。中でも、エネルギー密度を高くするには、 Li_pMetO_2 を主体とするリチウム複合酸化物が望ましい。なお、 Met は、コバルト、ニッケル、鉄及びマンガンのうちの1種以上が望ましく、 p は通常0.05 p 1.10の範囲内の値である。

40

【0062】

このようなりチウム複合酸化物の具体例としては、層構造を持つ $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiFeO_2$ 、 $Li_qNi_rCo_{1-r}O_2$ （但し、 q 及び r の値は電池の充電状態によって異なり、通常、 $0 < q < 1$ 、 $0.7 < r < 1$ ）、スピネル構造の $LiMn_2O_4$ 及び斜方晶 $LiMnO_2$ 等が挙げられる。さらに高電圧対応型として置換スピネルマンガン化合物として $LiMet_sMn_{1-s}O_4$ （ $0 < s < 1$ ）も使用されており、この場合の Met はチタン、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅及び亜鉛等が挙げられる

50

【0063】

なお、上記のリチウム複合酸化物は、例えば、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物とを所望の組成に応じて粉碎混合し、酸素雰囲気中において600～1,000の範囲内の温度で焼成することにより調製することができる。

【0064】

さらに、正極活物質としては有機物も使用することができる。例示すると、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセン、ポリスルフィド化合物等である。

10

【0065】

以上の正極活物質は負極合材にも使用した導電剤や結着剤と共に混練して集電体に塗布され、公知の方法により正極（成型体）とすることができる。

【0066】

また、正極と負極の間に用いられるセパレーターは電解液に対して安定であり、保液性に優れていれば特に制限はないが、一般的にはポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン及びこれらの共重合体やアラミド樹脂等の多孔質シート又は不織布が挙げられる。これらは単層あるいは多層に重ね合わせて使用してもよく、表面に金属酸化物等のセラミックスを積層してもよい。また、多孔質ガラス、セラミックス等も使用される。

【0067】

非水電解質としては電解質塩及び非水溶媒を含む非水電解質溶液が挙げられる。

電解質塩としては、例えば、軽金属塩が挙げられる。軽金属塩にはリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、マグネシウム塩、カルシウム塩等のアルカリ土類金属塩、アルミニウム塩等が挙げられ、目的に応じて1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ用いることができる。例えば、リチウム塩であれば、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{FSO}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $(3,5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_3)_4\text{BLi}$ 、 LiCF_3 、 LiAlCl_4 あるいは $\text{C}_4\text{BO}_8\text{Li}$ が挙げられる。

20

30

【0068】

非水電解質溶液中における電解質塩の濃度は、電気伝導度の点から、0.5～2.0 mol/L が望ましい。なお、この電解質の温度25における導電率は0.01 S/cm 以上であることが望ましく、電解質塩の種類あるいはその濃度により調整される。

【0069】

さらに、非水電解質溶液には、必要に応じて各種添加剤を添加してもよい。

例えば、サイクル寿命向上を目的としたビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、4-ビニルエチレンカーボネート等や、過充電防止を目的としたピフェニル、アルキルピフェニル、シクロヘキシルベンゼン、t-ブチルベンゼン、ジフェニルエーテル、ベンゾフラン等や、脱酸や脱水を目的とした各種カーボネート化合物、各種カルボン酸無水物、各種含窒素及び含硫黄化合物が挙げられる。

40

【0070】

非水溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の非プロトン性高誘電率溶媒や、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,3-ジオキサラン、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、メチルアセテート等の酢酸エステル類あるいはプロピオン酸エステル類等の非プロトン性低粘度溶媒が挙げられる。これらの

50

非プロトン性高誘電率溶媒と非プロトン性低粘度溶媒を適当な混合比で併用することが望ましい。さらには、イミダゾリウム、アンモニウム、及びピリジニウム型のカチオンを用いたイオン液体を使用することができる。対アニオンは特に限定されるものではないが、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等が挙げられる。イオン液体は前述の非水電解液溶媒と混合して使用することが可能である。

【0071】

また、非水電解質として、固体電解質、ゲル電解質等も用いることができ、シリコーンゲル、シリコーンポリエーテルゲル、アクリルゲル、シリコーンアクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリ(ピニリデンフルオライド)等を高分子材料として含有することが可能である。なお、これらは予め重合していてもよく、注液後重合してもよい。これらは1

10

【0072】

非水電解質二次電池の形状は任意であり、特に制限はない。一般的にはコイン形状に打ち抜いた電極とセパレーターを積層したコインタイプ、電極シートとセパレーターをスパイラル状に巻回した角型あるいは円筒型等の電池が挙げられる。

【実施例】

【0073】

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、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1)

20

二酸化珪素粒子(BET比表面積 = $200 \text{ m}^2 / \text{g}$)とケミカルグレード金属珪素粒子(BET比表面積 = $4 \text{ m}^2 / \text{g}$)を等モルの割合で混合した混合粒子を、 1350 、 10 Pa の高温減圧雰囲気中で熱処理し、発生した酸化珪素ガスを 800 に保持したSUS製基体に析出させた。

次にこの析出物を回収した後、ジョークラッシャーで粗砕した。この粗砕物をジェットミル(ホソカワミクロン社製AFG-100)を用いて分級機の回転数 9000 rpm にて粉碎し、 $D_{50} = 7.6 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 11.9 \mu\text{m}$ の酸化珪素粒子(SiO_x : $x = 1.02$)をサイクロンにて回収した。

【0074】

さらに、得られた酸化珪素粒子を縦型加熱炉にて、油回転式真空ポンプを作動させながら 1000 / 2000 Pa の条件で CH_4 ガスを $0.5 \text{ NL} / \text{min}$ 流入し、8時間の炭素被覆処理を行った。

30

運転終了後、冷却して炭素被覆量10質量%の黒色粒子「A」を回収した。この粒子について、固体NMR(^{29}Si -DDMAS)測定したところ、 -110 ppm 付近を中心とするブロードな二酸化珪素のシグナル面積と -84 ppm 付近のダイヤモンド構造珪素のシグナル面積との比(S_{-84} / S_{-110})は 0.69 であり、顕微ラマン分析を行った結果、ラマンシフトが 1330 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} 付近にスペクトルを有しており、強度比 I_{1330} / I_{1580} は 1.1 であった。このときBET比表面積は $6.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

【0075】

40

次に、得られた黒色粒子「A」に対して熱プラズマ処理を行った。尚、この黒色粒子「A」の一部を後述する比較例1に用いるため、別途保管した。

プラズマの発生条件は出力 12.5 kW 、圧力 15 kPa として、アルゴン供給量を $120 \text{ L} / \text{min}$ 、水素供給量 $10 \text{ L} / \text{min}$ とした。なお、得られた黒色粒子「A」は $25 \text{ g} / \text{min}$ の速度で $10 \text{ L} / \text{min}$ のアルゴンをキャリアーガスに使用してプラズマ反応室に供給した。

【0076】

熱プラズマ処理後の粒子をふるい分けすることによって、平均粒子径が $7.2 \mu\text{m}$ 、炭素量が5%(黒色粒子中)である導電性粒子を得ることができた。この粒子について、固体NMR(^{29}Si -DDMAS)測定したところ、 -110 ppm 付近を中心とするブ

50

ロードな二酸化珪素のシグナル面積と - 84 ppm 付近のダイヤモンド構造珪素のシグナル面積との比 (S_{84} / S_{110}) は 0.72 であり、顕微ラマン分析を行った結果、ラマンシフトが 1330 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} 付近にスペクトルを有しており、強度比 I_{1330} / I_{1580} は 1.0 であった。このとき BET 比表面積は $4.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

【0077】

その後、熱プラズマ処理した炭素被覆酸化珪素粒子 85 質量% に、結着剤としてポリイミド樹脂 U-ワニス A (宇部興産 (株) 製) (固形分 18.1%) を固形分比で 15 質量% 加え、N-メチルピロリドンで希釈してスラリーとした。

このスラリーを厚さ $12 \mu\text{m}$ の銅箔に $50 \mu\text{m}$ のドクターブレードを使用して塗布し、200 で 2 時間減圧乾燥後、60 のローラープレスにより電極を加圧成形し、負極成型体を得た。

【0078】

負極材としての有用性を確認するため、充放電容量及び体積膨張率の測定を行った。

上記で得られた負極成型体を円盤状に 2 cm^2 に打ち抜き、対極にリチウム箔、非水電解質としてリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド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 mol/L の濃度で溶解した非水電解質溶液、セパレーターに厚さ $30 \mu\text{m}$ 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各 6 個作製した。

【0079】

作製したリチウムイオン二次電池を、24 時間室温で放置した後、2 個は直ちに解体して厚み測定を行い、電解液膨潤状態での膜厚を測定して体積を求めた (V_1)。なお、電解液及び充電によるリチウム増加量は含まないものとした。

次の 2 個は、二次電池充放電試験装置 (アスカ電子 (株) 製) を用いて、リチウムイオン二次電池の電圧が 5 mV に達するまで 0.05 c の定電流で充電を行い、 5 mV に達した後は、セル電圧を 5 mV 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 0.02 c を下回った時点で充電を終了した。なお、 c は負極の理論容量を 1 時間で充電する電流値であり、 $1 \text{ c} = 15 \text{ mA}$ である。

充電終了後、先の 2 個のリチウムイオン二次電池を解体し、厚みを測定することで充電時の体積を求めた (V_2)。そして、上記 V_1 と V_2 の結果から、 V_2 / V_1 により充電後の体積変化率を算出した。

残りの 2 個は上記の方法で充電を行った後、 2000 mV に達するまで 0.05 c の定電流で放電を行うことで、充放電容量 [mAh/g] を算出し、初回充放電効率 (%) を求めた。なお、充放電容量は結着剤を除いた活物質あたりの容量であり、初回充放電効率 (%) は充電容量に対する放電容量の百分率 (放電容量 / 充電容量 $\times 100$) で示した。

【0080】

次に、サイクル特性を評価するために、以下に示す方法で評価用リチウムイオン二次電池を製造した。

正極に、コバルト酸リチウム / アセチレンブラック / PVDF (= 94 / 2 / 4) を使用し、先に作製した負極を組み合わせることで $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ のラミネート電池を作製した。

非水電解質は六フッ化リン酸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 mol/L の濃度で溶解した非水電解質溶液を用い、セパレーターに厚さ $30 \mu\text{m}$ のポリエチレン製微多孔質フィルムを用いた。

【0081】

作製したラミネート型リチウムイオン二次電池は、2 晩室温で放置した。

その後、二次電池充放電試験装置 (アスカ電子 (株) 製) を用い、テストセルの電圧が 4.2 V に達するまで 380 mA (正極基準で 1 c) の定電流で充電を行い、 4.2 V に達した後は、セル電圧を 4.2 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 mA を下回った時点で充電を終了した。放電は 250 mA の定電流で行い、

セル電圧が 2.5 V に達した時点で放電を終了した。これを 50 サイクル継続したのちの電池厚みを測定した。

また、初回放電容量に対する 50 サイクル目の放電容量の百分率 (50 サイクル目の放電容量 / 初回放電容量 × 100) を放電容量維持率 (%) として算出した。

これらの結果を表 1 に示す。

【0082】

(実施例 2)

二酸化珪素粒子 (BET 比表面積 = 200 m² / g) とケミカルグレード金属珪素粒子 (BET 比表面積 = 4 m² / g) を等モルの割合で混合した混合粒子を、1350、10 Pa の高温減圧雰囲気中で熱処理し、発生した酸化珪素ガスを 800 に保持した SUS 10

製基体に析出させた。次にこの析出物を回収した後、ジョークラッシャーで粗砕した。この粗砕物をジェットミル (ホソカワミクロン社製 AFG-100) を用いて分級機の回転数 9000 rpm にて粉碎し、D₅₀ = 7.6 μm、D₉₀ = 11.9 μm の酸化珪素粒子 (SiO_x: x = 1.02) をサイクロンにて回収した。

【0083】

さらに、得られた酸化珪素粒子を縦型加熱炉にて、油回転式真空ポンプを作動させながら 1000 / 2000 Pa の条件で、シクロヘキサンガスを 0.5 NL / min 流入し、8 時間の炭素被覆処理を行った。

運転終了後冷却し炭素被覆量 10 質量% の黒色粒子「B'」を回収した。この粒子について、固体 NMR (²⁹Si - DDMA S) 測定したところ、-110 ppm 付近を中心とするブロードな二酸化珪素のシグナル面積と -84 ppm 付近のダイヤモンド構造珪素のシグナル面積との比 (S₋₈₄ / S₋₁₁₀) は 0.68 であり、顕微ラマン分析を行った結果、ラマンシフトが 1330 cm⁻¹ と 1580 cm⁻¹ 付近にスペクトルを有しており、強度比 I₁₃₃₀ / I₁₅₈₀ は 1.0 であった。このとき BET 比表面積は 2.5 m² / g であった。 20

【0084】

次に、得られた黒色粒子「B'」に対して熱プラズマ処理を行った。

プラズマの発生条件は出力 12.5 kW、圧力 15 kPa として、アルゴン供給量を 120 L / min、水素供給量 10 L / min とした。なお、得られた黒色粒子「B'」は 25 g / min の速度で 10 L / min のアルゴンをキャリアーガスに使用してプラズマ反応室に供給した。 30

【0085】

熱プラズマ処理後の粒子をふるい分けすることによって、平均粒子径が 7.2 μm、炭素量が 5% (黒色粒子中) である導電性粒子を得ることができた。この粒子について、固体 NMR (²⁹Si - DDMA S) 測定したところ、-110 ppm 付近を中心とするブロードな二酸化珪素のシグナル面積と -84 ppm 付近のダイヤモンド構造珪素のシグナル面積との比 (S₋₈₄ / S₋₁₁₀) は 0.71 であり、顕微ラマン分析を行った結果、ラマンシフトが 1330 cm⁻¹ と 1580 cm⁻¹ 付近にスペクトルを有しており、強度比 I₁₃₃₀ / I₁₅₈₀ は 0.99 であった。このとき BET 比表面積は 2.2 m² / g であった。 40

【0086】

その後、実施例 1 と同様の方法で非水電解質二次電池用負極材、評価用リチウムイオン二次電池を製造し、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0087】

(比較例 1)

実施例 1 において作製した炭素被覆酸化珪素粒子 [A'] の一部を取り出しておき、熱プラズマ処理を行わずにしておいたものをポリイミド樹脂と混合し、非水電解質二次電池用負極材とした以外は実施例 1 と同様の方法で評価用リチウムイオン二次電池を製造し、同様の評価を行った。その結果を表 1 に示す。 50

【 0 0 8 8 】

【表 1】

	実施例1	実施例2	比較例1
電極体積変化率 (V2/V1)	1.51	1.50	1.52
初回充電容量 [mAh/g]	2389	2410	2202
初回放電容量 [mAh/g]	1835	1853	1680
初回充放電効率 [%]	76.8	76.9	76.3
50サイクル後の放電容量維持率 [%]	87.5	89.5	82.2
50サイクル後の電極厚み増加率 [%]	1.05	—	1.25

【 0 0 8 9 】

10

表 1 に示すように、充電による電極体積の変化率は実施例 1 , 2 共に比較例 1 に比べて小さく、また、初回充電容量・初回放電容量・初回充放電効率いずれも比較例 1 の評価用リチウムイオン二次電池に比べて良好な値を示しており、熱プラズマ処理による表面炭素皮膜の改質によって、電池特性を改善できることが判った。

また、50サイクル後の放電容量維持率も、実施例 1 , 2 共に比較例 1 の炭素被覆酸化珪素粒子を用いた場合よりも 5 % 以上良好な値であり、熱プラズマ処理によってサイクル特性も改善できたことが判った。

更に、実施例 1 の負極は初期厚み 2 mm に対して 50 サイクルの充放電後の厚みが 2 . 1 mm であったのに対して、比較例 1 の負極の場合には 2 . 5 mm に増加していた。すなわち、実施例 1 の電極表面でのガス発生が少ないことが判った。

20

【 0 0 9 0 】

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。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-063433(JP,A)
特開2006-228505(JP,A)
特開2003-272624(JP,A)
特開2005-350750(JP,A)
特開2004-047404(JP,A)
特開2009-152037(JP,A)
特開2005-149946(JP,A)
特開2006-092969(JP,A)
特開平04-237948(JP,A)
特開2002-190296(JP,A)
特開2009-224168(JP,A)
特開2007-157704(JP,A)
特開2005-085717(JP,A)
特開2004-335195(JP,A)
特開2007-165108(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62