

(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2014-103128

(P2014-103128A)

(43) 公開日 平成26年6月5日(2014. 6. 5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/38 (2006.01)	H O 1 M 4/38	5 E 0 7 8
H O 1 M 4/62 (2006.01)	H O 1 M 4/62	5 H 0 5 0
H O 1 G 11/06 (2013.01)	H O 1 G 11/06	
H O 1 G 11/30 (2013.01)	H O 1 G 11/30	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2014-45972 (P2014-45972)	(71) 出願人	000003218
(22) 出願日	平成26年3月10日 (2014. 3. 10)		株式会社豊田自動織機
(62) 分割の表示	特願2012-255177 (P2012-255177) の分割	(74) 代理人	110000604 特許業務法人 共立
原出願日	平成24年11月21日 (2012. 11. 21)	(72) 発明者	仲西 正孝 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
		(72) 発明者	杉山 佑介 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
		(72) 発明者	毛利 敬史 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

最終頁に続く

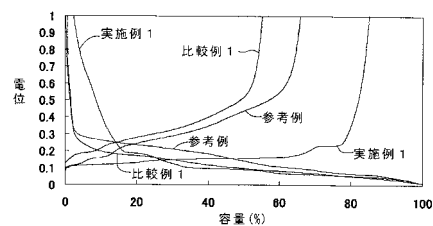
(54) 【発明の名称】 銅含有層状ポリシランと負極活物質及び蓄電装置

(57) 【要約】

【課題】電子伝導性が向上した負極活物質を提供する。

【解決手段】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基本骨格としての組成式 $(SiH)_n$ で示される層状ポリシランと、該層状ポリシランの層間に存在して0.01～50質量%含まれた銅と、よりなる銅含有層状ポリシランを二次電池の負極活物質として用いる。銅を含むことによって電子伝導性が向上する。そのためその負極活物質を負極に用いた蓄電装置は、レート特性が向上し、充放電容量も増大する。

【選択図】図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二次電池の負極活物質用であり、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基本骨格としての組成式 $(SiH)_n$ で示される層状ポリシランと、該層状ポリシランの層間に存在して0.01～50質量%含まれた銅と、よりなることを特徴とする銅含有層状ポリシラン。

【請求項 2】

二次電池の負極活物質用であり、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基本骨格としての組成式 $(SiH)_n$ で示される層状ポリシランと、該層状ポリシランの細孔内に存在して0.01～50質量%含まれた銅と、よりなることを特徴とする銅含有層状ポリシラン。

10

【請求項 3】

二次電池の負極活物質用であり、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基本骨格としての組成式 $(SiH)_n$ で示される層状ポリシランと、該層状ポリシラン上に成長して0.01～50質量%含まれた銅と、よりなることを特徴とする銅含有層状ポリシラン。

【請求項 4】

請求項1～請求項3のいずれかに記載の銅含有層状ポリシランを熱処理してなる銅含有ナノシリコンからなることを特徴とする負極活物質。

【請求項 5】

請求項1～請求項4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。

20

【請求項 6】

前記負極は、集電体と該集電体に形成された負極活物質層とからなり、該負極活物質層にはバインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)を含む請求項5に記載の蓄電装置。

【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などの蓄電装置に用いられる負極活物質用の層状ポリシランと、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。

30

【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。

40

【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

50

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 $\times$ 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)と二ケイ化カルシウム(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リ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、電子伝導性が低くレート特性がまだ不十分であり、また初期効率も不十分であった。本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、電子伝導性が向上した負極活物質として用いられる銅含有層状ポリシランと、その銅含有層状ポリシランを負極活物質として用いた負極を有

10

20

30

40

50

する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】

【0014】

上記課題を解決する本発明の銅含有層状ポリシランの特徴は、二次電池の負極活物質用であり、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基本骨格としての組成式 $(SiH)_n$ で示される層状ポリシランと、層状ポリシランの層間に存在して0.01～50質量%含まれた銅と、よりなることにある。

【0015】

第二の発明の銅含有層状ポリシランの特徴は、二次電池の負極活物質用であり、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基本骨格としての組成式 $(SiH)_n$ で示される層状ポリシランと、層状ポリシランの細孔内に存在して0.01～50質量%含まれた銅と、よりなることにある。

10

【0016】

第三の発明の銅含有層状ポリシランの特徴は、二次電池の負極活物質用であり、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基本骨格としての組成式 $(SiH)_n$ で示される層状ポリシランと、層状ポリシラン上に成長して0.01～50質量%含まれた銅と、よりなることにある。

【0017】

また本発明の負極活物質の特徴は、本発明に係る銅含有層状ポリシランを熱処理してなる銅含有ナノシリコンからなることにある。

20

【0018】

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】

【0019】

本発明の負極活物質によれば、銅を含むことによって電子伝導性が向上する。そのためその負極活物質を負極に用いた蓄電装置は、レート特性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】実施例3に係るナノシリコンのSEM画像を示す。

30

【図2】実施例3に係るナノシリコンのX線回折スペクトルを示す。

【図3】実施例1、参考例及び比較例1に係るリチウムイオン二次電池の充放電曲線を示す。

【図4】実施例1,2に係るリチウムイオン二次電池の充電曲線を示す。

【図5】実施例1,2に係るリチウムイオン二次電池の充放電曲線を示す。

【図6】実施例1,3に係るリチウムイオン二次電池の充放電曲線を示す。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明に係る負極活物質を構成する銅含有層状ポリシランは、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 $(SiH)_n$ で示される層状ポリシランを基本骨格としている。この構造は、非特許文献1に記載された製造方法で製造された層状ポリシランと同様であるが、銅を含むことが異なっている。

40

【0022】

銅は、銅含有層状ポリシラン中に0.01～50質量%の範囲で含まれている。銅の含有量が0.01質量%未満では電子伝導性の向上が僅かとなり実用的でない。また銅の含有量が50質量%を超えると、層状ポリシランの量が相対的に減少し充放電容量が極端に低下してしまう。

【0023】

層状ポリシラン中に銅を含ませるには、非特許文献1に記載された方法で層状ポリシランを製造する際に、銅を含む化合物を混合しておく方法がある。この方法によれば、層状

50

ポリシランと銅との結合力が向上すると考えられ、単に銅粉末を混合したものに比べて蓄電装置とした場合に充放電容量が向上する。

【0024】

本発明の銅含有層状ポリシランにおいては、層状ポリシランの層間に銅粒子が入り込み層状ポリシランを覆うと考えられる。そのため層状ポリシランの酸化が防止され、不可逆容量が低下する。また充放電時の膨張・収縮が抑制され、サイクル特性が向上する。さらに層状ポリシランの細孔や層間を銅が埋めることで比表面積が減少し、SEIの生成による不可逆容量の低下も防止できる。

【0025】

本発明の銅含有層状ポリシランを製造するには、例えば、二ケイ化カルシウム(CaSi_2)と、二ケイ化カルシウム(CaSi_2)からカルシウム(Ca)を引き抜く酸と、銅を含む化合物と、を反応させる。ここで二ケイ化カルシウム(CaSi_2)からカルシウム(Ca)を引き抜く酸としては、塩化水素(HCl)、フッ化水素(HF)と塩化水素(HCl)の混合物を用いることができる。

10

【0026】

また銅を含む化合物としては、金属銅でもよいが、二ケイ化カルシウム(CaSi_2)からカルシウム(Ca)を引き抜く酸の水溶液に溶解する化合物が望ましい。このようにすることで、反応時に層状ポリシラン上に銅が成長し、銅と層状ポリシランとが面接触となり結合強度が高まると考えられる。

【0027】

ところで非特許文献1に記載された塩化水素(HCl)を用いて製造された層状ポリシランは、比表面積が大きく、 SiO_2 成分が多く含まれているために、二次電池の負極活物質材料としては適していないという不具合があった。例えばリチウムイオン二次電池の負極においては、比表面積が大きいと電解液の分解が促進され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。またSiであれば問題がないが負極活物質中に SiO_2 成分が多く含まれると、初期特性の劣化を引き起こすことが知られている。

20

【0028】

そこで鋭意研究の結果、層状ポリシランの製造条件によって、得られる層状ポリシランの比表面積及び酸素量に変化し、それを熱処理して得られるナノシリコンの比表面積及び酸素量も変化することが明らかとなった。非特許文献1及び特許文献3では、塩化水素(HCl)と二ケイ化カルシウム(CaSi_2)とを反応させて層状ポリシランを得ている。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。

30

【0029】

しかしCaを引き抜く酸として、フッ化水素(HF)と塩化水素(HCl)の混合物を用いることで、得られる層状ポリシラン及びナノシリコン材料の比表面積が増大するものの酸素量が少なくなることが明らかとなった。以下、塩化水素(HCl)を用いる方法を第1の製造方法といい、フッ化水素(HF)と塩化水素(HCl)の混合物を用いる方法を第2の製造方法という。

【0030】

< 第1の製造方法 >

第1の製造方法では、塩化水素(HCl)と、二ケイ化カルシウム(CaSi_2)と、銅の化合物とを反応させる。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。

40

【0031】

反応時には、層状ポリシラン上に銅が成長し、銅と層状ポリシランとが面接触となり銅の結合強度が高まる。

【0032】

< 第2の製造方法 >

50

第2の製造方法では、フッ化水素(HF)と塩化水素(HCl)との混合物と、二ケイ化カルシウム(CaSi_2)と、銅の化合物とを反応させる。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。

【0033】

この製造方法では、酸としてフッ化水素(HF)と塩化水素(HCl)との混合物を用いている。フッ化水素(HF)を用いることで、合成中あるいは精製中に生成するSiOがエッチングされ、これにより酸素量が低減される。フッ化水素(HF)のみを用いた場合でも層状ポリシランが得られるものの、活性が高く微量の空気によって酸化され、逆に酸素量が増大するため好ましくない。また塩化水素(HCl)のみを用いた場合は第1の製造方法と同様となり、酸素量が多い層状ポリシランしか得られない。

10

【0034】

フッ化水素(HF)と塩化水素(HCl)との組成比は、モル比で $\text{HF} / \text{HCl} = 1 / 10000 \sim 1 / 1$ の範囲が望ましい。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。またフッ化水素(HF)の量がこの比より少なくなると、HFによるエッチングの効果が弱くなる場合がある。

【0035】

フッ化水素(HF)と塩化水素(HCl)との混合物と二ケイ化カルシウム(CaSi_2)との配合比は、当量より酸を過剰にすることが望ましい。実際の反応では、副反応としてフッ化水素(HF)とSiとが反応して SiF_4 が生じ、 CaF_2 はほとんど生成しない。また反応雰囲気は、真空下又は不活性ガス雰囲気下で行うことが望ましい。窒素ガス雰囲気下では、窒化ケイ素(SiN)が生成する可能性があるため好ましくない。なお本発明の製造方法によれば、第1の製造方法に比べて反応時間が短くなることも明らかとなった。反応時間が長すぎるとSiとHFがさらに反応し SiF_4 が生じてしまうため、反応時間は0.25～24時間程度で充分である。反応温度は、室温でも容易に反応する。

20

【0036】

反応により CaCl_2 などが生成するが、水洗によって容易に除去することができ、銅を含む層状ポリシランの精製は容易である。

【0037】

30

<本発明の負極活物質>

この負極活物質は、本発明の銅含有層状ポリシランを熱処理してなる銅含有ナノシリコンからなる。窒素ガスを除く非酸化性雰囲気下にて300 を超える温度で熱処理するのが好ましい。

【0038】

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。窒素ガス雰囲気では、窒化ケイ素が生成する場合があるので好ましくない。また熱処理温度は、300～800 の範囲が好ましく、400 ～600 の範囲が特に好ましい。

【0039】

第1の製造方法で製造された層状ポリシランの比表面積は約 $20\text{m}^2/\text{g}$ 程度と比較的小さいが、第2の製造方法で製造された層状ポリシランの比表面積は $122.3\text{m}^2/\text{g}$ 程度と大きい。

40

【0040】

第1の製造方法で製造された層状ポリシランを熱処理することで得られたナノシリコンの比表面積は約 $7\text{m}^2/\text{g}$ 程度と小さく、第2の製造方法で製造された層状ポリシランを熱処理することで得られたナノシリコンの比表面積は $55\text{m}^2/\text{g}$ 以下と層状ポリシランに比べて小さくなる。

【0041】

また第1の製造方法で製造された層状ポリシランの酸素量は約40質量%と比較的多いが、第2の製造方法で製造された層状ポリシランの酸素量は30質量%以下ときわめて少ない。なお酸素量は、エネルギー分散X線分光法(EDX)にて測定された数値である。

50

【0042】

そして第1の製造方法で製造された層状ポリシランを熱処理することで得られたナノシリコンの酸素量は約39質量%と比較的大きいが、第2の製造方法で製造された層状ポリシランを熱処理することで得られたナノシリコンの酸素量は20質量%以下ときわめて小さい。

【0043】

こうして得られるナノシリコン材料の粒径は、蓄電装置の電極活物質として用いる場合には0.5nm～30nmが好ましく、1nm～10nmの範囲が特に望ましい。

【0044】

<蓄電装置の負極>

本発明の銅含有層状ポリシラン又は銅含有ナノシリコンを負極活物質として用いて、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。

【0045】

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。

【0046】

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。中でも、ポリフッ化ビニリデン(PolyVinylidene DiFluoride:PVdF)を用いると初期効率率が向上し、サイクル特性も向上する。

【0047】

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。

【0048】

負極活物質として、上記した銅含有層状ポリシラン又は銅含有ナノシリコンに、グラファイト、ハードカーボン、ケイ素、炭素繊維、スズ(Sn)、酸化ケイ素など公知のものを混合することもできる。中でも SiO_x (0.3 < x < 1.6)で表されるケイ素酸化物が特に好ましい。このケイ素酸化物粉末の各粒子は、不均化反応によって微細なSiと、Siを覆う SiO_2 とに分解した SiO_x からなる。xが下限値未満であると、Si比率が高くなるため充放電時の体積変化が大きくなりすぎてサイクル特性が低下する。またxが上限値を超えると、Si比率が低下してエネルギー密度が低下するようになる。0.5 < x < 1.5の範囲が好ましく、0.7 < x < 1.2の範囲がさらに望ましい。

【0049】

一般に、酸素を断った状態であれば800℃以上で、ほぼすべてのSiOが不均化して二相に分離すると言われている。具体的には、非結晶性のSiO粉末を含む原料酸化ケイ素粉末に対して、真空中または不活性ガス中などの不活性雰囲気中で800～1200℃、1～5時間の熱処理を行うことで、非結晶性の SiO_2 相および結晶性のSi相の二相を含むケイ素酸化物粉末が得られる。

【0050】

またケイ素酸化物として、 SiO_x に対し炭素材料を1～50質量%で複合化したものを用い

10

20

30

40

50

ることもできる。炭素材料を複合化することで、サイクル特性が向上する。炭素材料の複合量が1質量%未満では導電性向上の効果が得られず、50質量%を超えると SiO_x の割合が相対的に減少して負極容量が低下してしまう。炭素材料の複合量は、 SiO_x に対して5~30質量%の範囲が好ましく、5~20質量%の範囲がさらに望ましい。 SiO_x に対して炭素材料を複合化するには、CVD法などを利用することができる。

【0051】

ケイ素酸化物粉末は平均粒径が $1\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましい。平均粒径が $10\mu\text{m}$ より大きいと蓄電装置の充放電特性が低下し、平均粒径が $1\mu\text{m}$ より小さいと凝集して粗大な粒子となるため同様に蓄電装置の充放電特性が低下する場合がある。

【0052】

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。

【0053】

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。

【0054】

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、リチウムがブリーディングされていることもできる。負極にリチウムをドーブするには、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ブする電極化成法などを利用することができる。リチウムのドーブ量は特に制約されない。

【0055】

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。

【0056】

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に記載したものと同様のものが使用できる。

【0057】

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リチウム金属塩を用いることができる。

【0058】

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

10

20

30

40

50

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。

【0059】

セパレータは、非水系二次電池に使用されることができ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。

【0060】

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。いずれの形状を採用する場合であっても、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。

10

【0061】

以下、実施例及び比較例により本発明の実施形態を具体的に説明する。

【実施例1】

【0062】

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のニケイ化カルシウム(CaSi_2)と、酢酸銅1gと、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時間攪拌した後、蒸留水20mlを加えてさらに10分間攪拌した。このとき黄色粉末が浮遊した。

20

【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2gの銅含有層状ポリシランを得た。

【0064】

得られた銅含有層状ポリシラン粉末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、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)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120で56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。

30

【0065】

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。

【0066】

対極を ϕ 14mm、評価極を ϕ 11mm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。

40

【実施例2】

【0067】

実施例1で合成された銅含有層状ポリシランを用い、実施例1と同様にして負極を形成した。この負極を用いたこと、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)に代えてポリアミドイミド(PAI)を用いたこと以外は実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を得た。

【実施例3】

【0068】

実施例1で合成された銅含有層状ポリシランを1g秤量し、 O_2 が1体積%以下のアルゴンガス中にて500で1時間保持する熱処理を行い、銅含有ナノシリコン粉末を得た。この銅含

50

有ナノシリコン粉末のSEM画像を図1に、XRD回折チャートを図2に示す。図2にはCuのピークが観察され、銅含有ナノシリコンにはCuが含まれていることが分かる。

【0069】

銅含有層状ポリシランに代えてこの銅含有ナノシリコン粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にして負極を形成し、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を得た。

【0070】

[参考例]

酢酸銅を添加し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得た。この層状ポリシラン粉末に対して銅粉末を30質量%となるように混合し、よく攪拌混合した。この混合粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にして負極を形成し、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を得た。

10

【0071】

[比較例1]

酢酸銅を添加し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得た。この層状ポリシラン粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にして負極を形成し、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を得た。

【0072】

<電池特性試験>

実施例1、参考例及び比較例1のリチウムイオン二次電池について、1Vで充電した際の初期の充放電特性を図3に示す。横軸には、それぞれの放電容量を100としたときの比率を示している。

20

【0073】

参考例と比較例1との比較より、銅粉末を添加することで充電容量が増大していることがわかる。そして実施例1のように層状ポリシランの合成時に銅を含ませることで、合成後に銅粉末を添加する場合に比べて充電容量が著しく増大していることがわかる。

【0074】

実施例1,2のリチウムイオン二次電池について、1Vで充電した際の初期の充電特性を図4に示す。横軸には、それぞれの充電容量を100としたときの比率を示している。また1Vで充電した際の初期の充放電特性を図5に示す。横軸には、それぞれの放電容量を100としたときの比率を示している。

30

【0075】

図4,5から、負極活物質層のバインダーとしてポリアミドイミド(PAI)よりポリフッ化ビニリデン(PVdF)を用いるのが好ましいことがわかる。

【0076】

実施例1,3のリチウムイオン二次電池について、1Vで充電した際の初期の充放電特性を図6に示す。横軸には、それぞれの放電容量を100としたときの比率を示している。

【0077】

図6から、負極活物質として、銅含有層状ポリシランよりも銅含有ナノシリコンを用いるのが好ましいことがわかる。

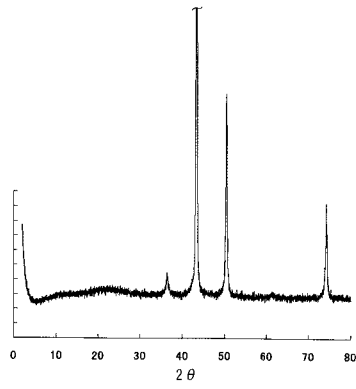
【産業上の利用可能性】

40

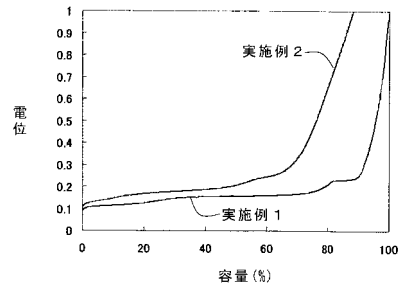
【0078】

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。

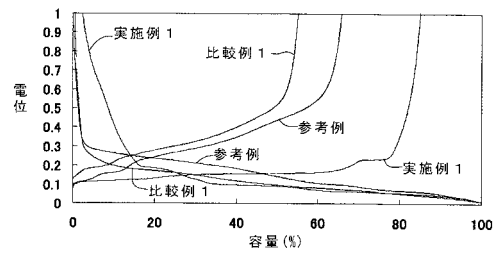
【図 2】



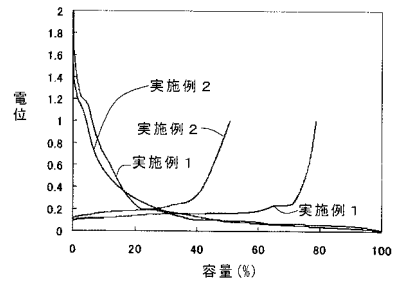
【図 4】



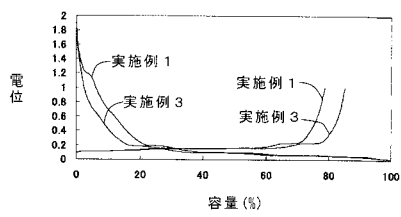
【図 3】



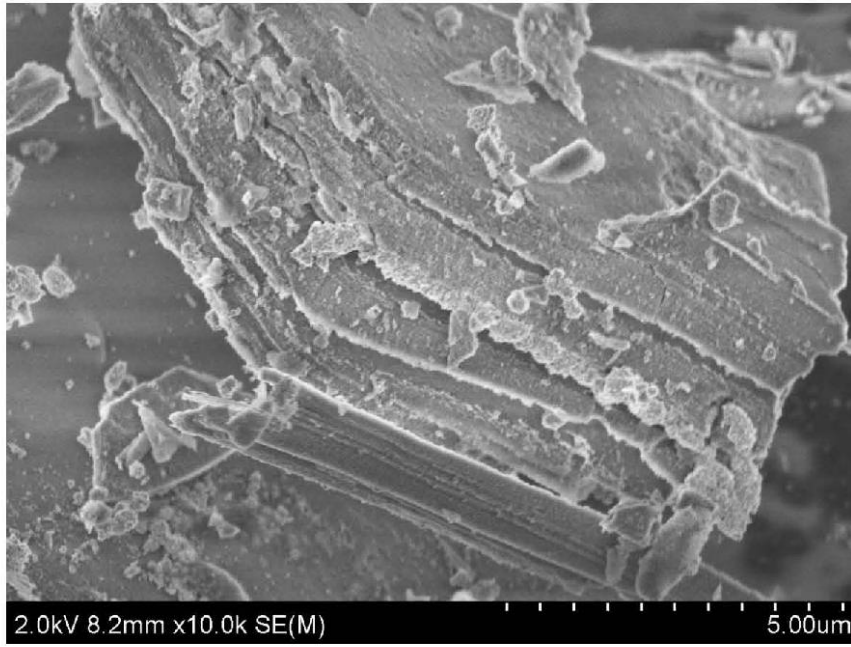
【図 5】



【図 6】



【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 平手 博

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

(72)発明者 村瀬 正和

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

Fターム(参考) 5E078 AA02 AA03 AB06 BA26 BA30

5H050 AA02 BA16 BA17 CA08 CA09 CA11 CA17 CB02 CB07 CB08

CB11 DA11 EA24 GA02 HA01 HA02