

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5500047号
(P5500047)

(45) 発行日 平成26年5月21日 (2014.5.21)

(24) 登録日 平成26年3月20日 (2014.3.20)

(51) Int.Cl.	F 1		
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48		
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	C	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/36	E	
HO 1 G 11/22 (2013.01)	HO 1 M 4/62	Z	

請求項の数 23 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-246029 (P2010-246029)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成22年11月2日 (2010.11.2)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2012-99341 (P2012-99341A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成24年5月24日 (2012.5.24)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成24年11月28日 (2012.11.28)		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	福岡 宏文
			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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 一般式 SiO_x ($1.0 < x < 1.1$) で表される酸化珪素粒子又は珪素の微結晶が珪素系化合物に分散した構造を有する粒子と、(B) Si 粒子の表面がカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーで被覆された複合粒子との混合物であって、(A) 粒子及び(B) 粒子が、それぞれ炭素膜でさらに被覆された被覆混合物からなる非水電解質二次電池用負極材。

【請求項2】

(A) 粒子の平均粒径が $0.1 \sim 30 \mu m$ 、BET比表面積が $0.5 \sim 30 m^2/g$ である請求項1記載の非水電解質二次電池用負極材。

【請求項3】

(B) 粒子の平均粒径が $0.1 \sim 30 \mu m$ である請求項1又は2記載の非水電解質二次電池用負極材。

【請求項4】

(B) 粒子のSi粒子表面のカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーが、直径が $10 nm \sim 3 \mu m$ 、長さが $1 \sim 50 \mu m$ である請求項1、2又は3記載の非水電解質二次電池用負極材。

【請求項5】

(B) 粒子中、Si粒子に対するカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーの割合が、 $3 \sim 50$ 質量%である請求項1～4のいずれか1項記載の

非水電解質二次電池用負極材。

【請求項 6】

(A) / (B) で表される、(A) 粒子と (B) 粒子の混合質量比が、 $0.5 \leq (A) / (B) \leq 20$ である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の非水電解質二次電池用負極材。

【請求項 7】

(A) 粒子及び (B) 粒子の混合物全体に対する、炭素膜の被覆率が 3 ~ 40 質量% である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の非水電解質二次電池用負極材。

【請求項 8】

(B) 粒子が、Si 粒子表面を金属触媒で担持した後、炭素含有ガス、蒸気又はこれらの混合物中、 $300 \sim 1,000$ の温度範囲で熱処理して得られた複合粒子である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の非水電解質二次電池用負極材。

10

【請求項 9】

(A) 一般式 SiO_x ($1.0 < x < 1.1$) で表される酸化珪素粒子又は珪素の微結晶が珪素系化合物に分散した構造を有する粒子と、(B) Si 粒子の表面がカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーで被覆された複合粒子との混合物を、有機物ガス、蒸気又はこれらの混合物中、化学蒸着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 10】

化学蒸着を 700 以上 $1,300$ 未満で行うことを特徴とする請求項 9 記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

20

【請求項 11】

さらに、(B) 複合粒子を、Si 粒子表面を金属触媒で担持した後、炭素含有ガス、蒸気又はこれらの混合物中、 $300 \sim 1,000$ の温度範囲で熱処理することにより得る工程を含むことを特徴とする請求項 9 又は 10 記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

【請求項 12】

前記金属触媒が、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ニッケル、コバルト、モリブデン、鉄、クロム、マンガン又はゲルマニウムである請求項 11 記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

【請求項 13】

前記炭素含有ガス、蒸気又はこれらの混合物が、一酸化炭素、 C_nH_{4n} ($n = 1 \sim 3$) で表される炭化水素ガス又はこれらの混合ガスである請求項 11 又は 12 記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

30

【請求項 14】

請求項 1 ~ 8 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 15】

(A) 一般式 SiO_x ($1.0 < x < 1.1$) で表される酸化珪素粒子又は珪素の微結晶が珪素系化合物に分散した構造を有する粒子と、(B) Si 粒子の表面がカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーで被覆された複合粒子との混合物であって、(A) 粒子及び (B) 粒子が、それぞれ炭素膜でさらに被覆された被覆混合物からなる電気化学キャパシタ用負極材。

40

【請求項 16】

(A) 粒子の平均粒径が $0.1 \sim 30 \mu m$ 、BET 比表面積が $0.5 \sim 30 m^2 / g$ である請求項 15 記載の電気化学キャパシタ用負極材。

【請求項 17】

(B) 粒子の平均粒径が $0.1 \sim 30 \mu m$ である請求項 15 又は 16 記載の電気化学キャパシタ用負極材。

【請求項 18】

(B) 粒子の Si 粒子表面のカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカー

50

ボンファイバーが、直径が10 nm ~ 3 μm、長さが1 ~ 50 μmである請求項15、16又は17記載の電気化学キャパシタ用負極材。

【請求項19】

(B)粒子中、Si粒子に対するカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーの割合が、3 ~ 50質量%である請求項15 ~ 18のいずれか1項記載の電気化学キャパシタ用負極材。

【請求項20】

(A)/(B)で表される、(A)粒子と(B)粒子の混合質量比が、0.5(A)/(B) ~ 2.0である請求項15 ~ 19のいずれか1項記載の電気化学キャパシタ用負極材。

10

【請求項21】

(A)粒子及び(B)粒子の混合物全体に対する、炭素膜の被覆率が3 ~ 40質量%である請求項15 ~ 20のいずれか1項記載の電気化学キャパシタ用負極材。

【請求項22】

(B)粒子が、Si粒子表面を金属触媒で担持した後、炭素含有ガス、蒸気又はこれらの混合物中、300 ~ 1,000の温度範囲で熱処理して得られた複合粒子である請求項15 ~ 21のいずれか1項記載の電気化学キャパシタ用負極材。

【請求項23】

請求項15 ~ 22のいずれか1項記載の電気化学キャパシタ用負極材を含むことを特徴とする電気化学キャパシタ。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池用、特に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、高い初回充放電効率及び高容量、ならび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、ならびにこれを用いた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ものである。

【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(特許第3008228号公報、特許第3242751号公報:特許文献1,2)、熔湯急冷した $M_{100-x}Si_x$ ($x < 50$ at%, $M = Ni, Fe, Co, Mn$)を負極材として適用する方法(特許第3846661号公報:特許文献3)、負極材料に珪素の酸化物を用いる方法(特許第2997741号公報:特許文献4)、負極材料に Si_2N_2O , Ge_2N_2O 及び Sn_2N_2O を用いる方法(特許第3918311号公報:特許文献5)等が知られている。

30

【0003】

この中で、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。

40

【0004】

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

50

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プすることで、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。しかしながら、Li金属をドープするためには負極活物質表面にLi箔を貼り付ける方法（特開平11-086847号公報：特許文献6）、及び負極活物質表面にLi蒸着する方法（特開2007-122992号公報：特許文献7）等が提案されているが、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、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って実用的でない等の問題があった。

【0005】

一方、Liドープによらずに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提案されている。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（特許第3982230号公報：特許文献8）、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（特開2007-290919号公報：特許文献9）。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、酸化珪素の体積膨張率を維持することができない上、結果的に炭素材料を20質量%以上添加して電池容量が1,000mAh/gに抑えることが必要であった。一方、珪素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を超え高温での製造工程を必要とし、作業上問題があった。

【0006】

また、高い充放電容量を有するSi系負極材にカーボンナノチューブ及びカーボンナノファイバーを合成・混合することでサイクル性を向上させる方法が開示されている。例えば、ケイ素原子又は錫原子を含む化合物表面に炭素繊維を成長させる方法（特許第4385589公報：特許文献10）、酸化珪素表面にカーボンナノファイバーを成長させる方法（特開2007-213825公報：特許文献11）、Si系化合物に炭素繊維、気相成長炭素繊維（VGCF）等を混合する方法（国際公開2006/123601号：特許文献12）がある。但し、本発明者らが追試を行った限りでは、上記方法はサイクル性の向上は認められるものの、市場が要求するレベルに達していないものであり、更なる特性向上が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

- 【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
- 【特許文献6】特開平11-086847号公報
- 【特許文献7】特開2007-122992号公報
- 【特許文献8】特許第3982230号公報
- 【特許文献9】特開2007-290919号公報
- 【特許文献10】特許第4385589公報
- 【特許文献11】特開2007-213825公報
- 【特許文献12】国際公開2006/123601号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、酸化珪素の高い電池容量と低い体積膨張率を維持しつつ、初回充放電効率が高く、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池負極用として有効な活物質を含む負極材

10

20

30

40

50

及びその製造方法、ならびにこの負極材を用いた非水電解質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】

【0009】

本発明者らは炭素材料の電池容量を上回る活物質であって、珪素系負極活物質特有の体積膨張変化を抑制し、かつ珪素酸化物の欠点であった初回充放電効率の低下を向上させることが可能な珪素系活物質について検討した。その結果、一般式 SiO_x ($1.0 < x < 1.1$) で表される酸化珪素を負極活物質として用いた場合、一般式 SiO_x ($1.0 < x < 1.1$) 中の酸素と Li イオンが反応し、不可逆な Li_4SiO_4 が生成するため、初回の充放電効率が低下することが判明した。

10

【0010】

すなわち、従来技術で説明したような酸化珪素粉末に珪素粉末を添加する方法で得られた負極材は、最終的に見掛けの酸素含有量低下することとなり、初回充放電効率が向上する結果となる。但し、どのような物性の珪素粉末を添加しても、充電時に電極の体積膨張が大きくなり、サイクル性が著しく低下するものであった。そこで、本発明者らは、一般式 SiO_x ($1.0 < x < 1.1$) 粒子へ添加する最適な珪素粒子を見出すべく鋭意検討した結果、添加する珪素粉末を、 Si 粒子の表面がカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーで被覆された複合粒子とし、それぞれの粒子表面が、さらに炭素膜で被覆された被覆粒子の混合粒子を、非水電解質二次電池用負極材として用いることで、初回充放電効率が向上するとともに、高容量でサイクル性に優れた非水電解質二次電池が可能となることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

20

【0011】

従って、本発明は下記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。

[1] . (A) 一般式 SiO_x ($1.0 < x < 1.1$) で表される酸化珪素粒子又は珪素の微結晶が珪素系化合物に分散した構造を有する粒子と、(B) Si 粒子の表面がカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーで被覆された複合粒子との混合物であって、(A) 粒子及び(B) 粒子が、それぞれ炭素膜でさらに被覆された被覆混合物からなる非水電解質二次電池用負極材。

[2] . (A) 粒子の平均粒径が $0.1 \sim 30 \mu m$ 、BET比表面積が $0.5 \sim 30 m^2 / g$ である [1] 記載の非水電解質二次電池用負極材。

30

[3] . (B) 粒子の平均粒径が $0.1 \sim 30 \mu m$ である [1] 又は [2] 記載の非水電解質二次電池用負極材。

[4] . (B) 粒子の Si 粒子表面のカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーが、直径が $10 nm \sim 3 \mu m$ 、長さが $1 \sim 50 \mu m$ である [1]、[2] 又は [3] 記載の非水電解質二次電池用負極材。

[5] . (B) 粒子中、 Si 粒子に対するカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーの割合が、 $3 \sim 50$ 質量%である [1] ~ [4] のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材。

[6] . (A) / (B) で表される、(A) 粒子と (B) 粒子の混合質量比が、 $0.5 (A) / (B) \sim 20$ である [1] ~ [5] のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材。

40

[7] . (A) 粒子及び (B) 粒子の混合物全体に対する、炭素膜の被覆率が $3 \sim 40$ 質量%である [1] ~ [6] のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材。

[8] . (B) 粒子が、 Si 粒子表面を金属触媒で担持した後、炭素含有ガス、蒸気又はこれらの混合物中、 $300 \sim 1,000$ の温度範囲で熱処理して得られた複合粒子である [1] ~ [7] のいずれかに記載の非水電解質二次電池用負極材。

[9] . (A) 一般式 SiO_x ($1.0 < x < 1.1$) で表される酸化珪素粒子又は珪素の微結晶が珪素系化合物に分散した構造を有する粒子と、(B) Si 粒子の表面がカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーで被覆された複合粒子

50

との混合物を、有機物ガス、蒸気又はこれらの混合物中、化学蒸着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。

[1 0] . 化学蒸着を 7 0 0 以上 1 , 3 0 0 未満で行うことを特徴とする [9] 記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

[1 1] . さらに、(B) 複合粒子を、S i 粒子表面を金属触媒で担持した後、炭素含有ガス、蒸気又はこれらの混合物中、3 0 0 ~ 1 , 0 0 0 の温度範囲で熱処理することにより得る工程を含むことを特徴とする [9] 又は [1 0] 記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

[1 2] . 前記金属触媒が、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ニッケル、コバルト、モリブデン、鉄、クロム、マンガン又はゲルマニウムである [1 1] 記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

[1 3] . 前記炭素含有ガス、蒸気又はこれらの混合物が、一酸化炭素、 C_nH_{4n} ($n = 1 \sim 3$) で表される炭化水素ガス又はこれらの混合ガスである [1 1] 又は [1 2] 記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

[1 4] . [1] ~ [8] 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。

[1 5] . (A) 一般式 SiO_x ($1.0 < x < 1.1$) で表される酸化珪素粒子又は珪素の微結晶が珪素系化合物に分散した構造を有する粒子と、(B) S i 粒子の表面がカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーで被覆された複合粒子との混合物であって、(A) 粒子及び (B) 粒子が、それぞれ炭素膜でさらに被覆された被覆混合物からなる電気化学キャパシタ用負極材。

[1 6] . (A) 粒子の平均粒径が $0.1 \sim 30 \mu m$ 、B E T 比表面積が $0.5 \sim 30 m^2 / g$ である [1 5] 記載の電気化学キャパシタ用負極材。

[1 7] . (B) 粒子の平均粒径が $0.1 \sim 30 \mu m$ である [1 5] 又は [1 6] 記載の電気化学キャパシタ用負極材。

[1 8] . (B) 粒子の S i 粒子表面のカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーが、直径が $10 nm \sim 3 \mu m$ 、長さが $1 \sim 50 \mu m$ である [1 5]、[1 6] 又は [1 7] 記載の電気化学キャパシタ用負極材。

[1 9] . (B) 粒子中、S i 粒子に対するカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーの割合が、3 ~ 50 質量% である [1 5] ~ [1 8] のいずれかに記載の電気化学キャパシタ用負極材。

[2 0] . (A) / (B) で表される、(A) 粒子と (B) 粒子の混合質量比が、 $0.5 < (A) / (B) < 20$ である [1 5] ~ [1 9] のいずれかに記載の電気化学キャパシタ用負極材。

[2 1] . (A) 粒子及び (B) 粒子の混合物全体に対する、炭素膜の被覆率が 3 ~ 40 質量% である [1 5] ~ [2 0] のいずれかに記載の電気化学キャパシタ用負極材。

[2 2] . (B) 粒子が、S i 粒子表面を金属触媒で担持した後、炭素含有ガス、蒸気又はこれらの混合物中、3 0 0 ~ 1 , 0 0 0 の温度範囲で熱処理して得られた複合粒子である [1 5] ~ [2 1] のいずれかに記載の電気化学キャパシタ用負極材。

[2 3] . [1 5] ~ [2 2] のいずれかに記載の電気化学キャパシタ用負極材を含むことを特徴とする電気化学キャパシタ。

【発明の効果】

【0012】

本発明で得られた非水電解質二次電池用負極材をリチウムイオン二次電池負極材、電気化学キャパシタとして用いることで、初回充放電効率が高く、高容量でかつサイクル性に優れたリチウムイオン二次電池及び電気化学キャパシタを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施例1のS i /カーボンナノファイバーの走査型電子顕微鏡 (S E M) 写真である。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の非水電解質二次電池用負極材は、(A)一般式 SiO_x ($1.0 < x < 1.1$)で表される酸化珪素粒子又は珪素の微結晶が珪素系化合物に分散した構造を有する粒子と、(B)Si粒子の表面がカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーで被覆された複合粒子との混合物であって、(A)粒子及び(B)粒子が、それぞれ炭素膜でさらに被覆された被覆混合物からなるものである。

【0015】

(A)粒子：一般式 SiO_x ($1.0 < x < 1.1$)で表される酸化珪素粒子又は珪素の微結晶が珪素系化合物に分散した構造を有する粒子(以下、炭素膜で被膜される前の粒子を(A)粒子という。)

本発明において酸化珪素とは、通常、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、本発明で用いられる酸化珪素粒子は、一般式 SiO_x ($1.0 < x < 1.1$)で表される。また、珪素の微結晶が珪素系化合物に分散した構造を有する粒子とは、特に限定されるものではなく、例えば、珪素の微粒子を珪素系化合物と混合したものを焼成する方法で得たり、一般式 SiO_x ($1.0 < x < 1.1$)で表される酸化珪素粉末を不活性な非酸化性雰囲気中、400以上の温度で熱処理し、不均化反応を行うことで得ることができる。特に後者の方法で得た材料は、珪素の微結晶が均一に分散され、より好ましい。また、珪素の微粒子が珪素系化合物に分散した微細な構造を有する粒子において、珪素系化合物については、不活性なものが好ましく、製造しやすさの点において二酸化珪素が好ましい。

【0016】

ここで、珪素の微粒子の存在は、銅を対陰極としたX線回折(Cu-K)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、珪素の微粒子の粒子径は、その回折線の広がりをもとに、シェーラーの式によって算出される。この場合、特に珪素の微粒子の大きさは限定されないが、通常1~500nm、好ましくは2~200nm、より好ましくは2~20nmである。珪素の微粒子の大きさが1nm未満だと、充放電容量が小さくなる場合がある。一方、500nmを超えると、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。

【0017】

(A)粒子の平均粒径は、0.1~30 μ mが好ましい。下限は0.2 μ m以上がより好ましく、0.5 μ m以上がさらに好ましい。上限は20 μ m以下がより好ましい。BET比表面積は0.5~30m²/gが好ましく、下限は0.7m²/g以上がより好ましく、上限は20m²/g以下がより好ましい。xの値は自然酸化膜の形成により、若干1より大きくなるが、1に近いことが好ましい。(A)粒子の平均粒径及びBET比表面積を上記範囲とすることで、所望の平均粒径及びBET比表面積を有する負極材を得ることができる。

【0018】

なお、本発明における「平均粒径」は、レーザー光回折法による粒度分布測定における重量平均粒径(メジアン径D₅₀)で表すことができる。

【0019】

(B)粒子：Si粒子の表面がカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーで被覆された複合粒子(以下、炭素膜で被膜される前の複合粒子を(B)粒子という。)

(B)粒子又は被覆前のSi粒子の平均粒径は、0.1~30 μ mが好ましく、下限は0.2 μ m以上がより好ましく、0.5 μ m以上がさらに好ましい。上限は20 μ m以下がより好ましい。この範囲とすることで、所望の平均粒径を有する負極材を得ることができる。

【0020】

10

20

30

40

50

Si 粒子の表面を被覆するカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーの物性は特に限定されるものではないが、直径が10 nm ~ 3 μmが好ましく、30 nm ~ 2 μmがより好ましい。直径が10 nm未満だと、製造が難しくなり、負極材とした時に、サイクル性が低下するおそれがある。一方、3 μmを超えると、繊維どうしが絡み合う力が少なくなり、負極材とした時にサイクル性が低下するおそれがある。また、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーの長さは、1 ~ 50 μmが好ましく、3 μm ~ 40 μmがより好ましい。長さが1 μm未満だと、繊維どうしが絡み合う力が小さくなり、負極材とした時にサイクル性が低下するおそれがあり、一方、50 μmを超えると、高密度が小さくなり、負極材とした時に単位体積あたりの充放電容量が小さくなるおそれがある。なお、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーの直径又は長さは、走査型電子顕微鏡 (SEM) により実測することができる。

10

【0021】

(B) 粒子中、Si 粒子 (100 質量%) に対するカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーの割合は、3 ~ 50 質量%が好ましく、下限は4 質量%以上が好ましく、上限は40 質量%以下が好ましい。この割合が3 質量%未満だと、繊維同士が絡み合う力が少なくなり、負極材とした時にサイクル性が低下するおそれがあり、一方、50 質量%を超えると、高密度が小さくなり、負極材とした時に単位体積あたりの充放電容量が小さくなるおそれがある。

【0022】

20

(A) / (B) で表される (A) 粒子と (B) 粒子の混合質量比は、0.5 (A) / (B) 2.0 が好ましく、0.6 A / B 1.8 がより好ましく、2 A / B 1.0 がさらに好ましい。上記質量比が0.5 未満では、(B) 粒子の割合が多くなり、負極材とした時に充放電容量、初期効率の向上が認められるものの、サイクル性が著しく低下するおそれがある。一方、上記質量比が2.0 を超えると、負極材とした時に充放電容量、初期効率の向上が不十分となるおそれがある。

【0023】

本発明の負極材は、上記 (A) 粒子と (B) 複合粒子との混合物であり、(A) 粒子及び (B) 粒子が、それぞれ炭素膜でさらに被覆された被覆混合物からなるものである。なお、炭素膜での被覆は、(A) 粒子、(B) 粒子それぞれを別個に被覆してから混合してもよいし、(A) 粒子と (B) 粒子を混合した後、それぞれを炭素膜でさらに被覆してもよい。

30

【0024】

(A) 粒子及び (B) 粒子の混合物全体に対する、炭素膜の被覆率は3 ~ 40 質量%が好ましく、4 ~ 35 質量%がより好ましい。炭素膜の被覆率が3 質量%未満だと、(B) 粒子中、Si 粒子の表面のカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーが剥離し、負極材とした時にサイクル性が低下するおそれがあり、一方、40 質量%を超えると、炭素量の割合が大きくなり、充放電容量が低下するおそれがある。

【0025】

なお、本発明における被覆混合物の物性は特に限定されるものではないが、平均粒径は0.1 ~ 30 μmが好ましく、下限は0.2 μm以上が好ましく、上限は20 μmがより好ましい。平均粒径が0.1 μm未満だと、製造が困難になる場合があり、比表面積が大きくなり、また、粒子表面の二酸化珪素の割合が大きくなり、非水電解質二次電池用負極材として用いた際に電池容量が低下するおそれがある。一方、30 μmを超えると、電極に塗布した際に異物となり、電池特性が著しく低下するおそれがある。また、BET比表面積は0.5 ~ 30 m² / g が好ましく、下限は1 m² / g 以上が好ましく、上限は20 m² / g 以下が好ましい。BET比表面積が0.5 m² / g 未満だと、電極に塗布した際の接着性が低下し、電池特性が低下するおそれがあり、一方、30 m² / g を超えると、粒子表面の二酸化珪素の割合が大きくなり、リチウムイオン二次電池負極材として用いた際に電池容量が低下するおそれがある。

40

50

【 0 0 2 6 】

次に非水電解質二次電池用負極材の製造方法について説明する。

本発明の非水電解質二次電池用負極材は、例えば、(A)一般式 SiO_x ($1.0 < x < 1.1$)で表される酸化珪素粒子又は珪素の微結晶が珪素系化合物に分散した構造を有する粒子と、(B)Si粒子の表面がカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーで被覆された複合粒子との混合物を、有機物ガス、蒸気又はこれらの混合物中、化学蒸着することにより製造することができる。

【 0 0 2 7 】

〔(A)粒子の製造方法〕

(A)粒子の製造方法としては、SiOガスを発生する原料を、不活性ガスの存在下又は減圧下で、 $1,100 \sim 1,600$ で加熱してSiOガスを発生させ、この発生したSiOガスを冷却析出させた析出物を回収する方法が挙げられる。以下、酸化珪素粒子の製造方法について詳細に説明するが、これらに限定されるものではない。

10

【 0 0 2 8 】

SiOガスを発生する原料としては、SiOガスを発生させるものであれば特に限定されないが、一酸化珪素(SiO)等の酸化珪素粉末、又は二酸化珪素粉末とこれを還元する粉末との混合物を用いることができる。このような組み合わせとすることで、高い反応性で、かつ収率を高くできるため、高効率でSiOガスを発生させ、高歩留りで製造することができる。還元粉末の具体的な例としては、金属珪素化合物、炭素含有粉末等が挙げられるが、金属珪素粉末を用いたものが、「反応性を高める」、「収率を高める」といった点で効果的である。

20

【 0 0 2 9 】

原料として、二酸化珪素粉末と金属珪素粉末との混合物を用いる場合、混合割合は適宜選定されるが、金属珪素粉末の表面酸素及び反応炉中の微量酸素の存在を考慮すると、混合モル比は $1 < \text{金属珪素粉末} / \text{二酸化珪素粉末} < 1.1$ が好ましく、 $1.01 \sim 1.08$ の範囲がより好ましい。

【 0 0 3 0 】

準備した原料を、不活性ガスの存在下又は減圧下で、 $1,100 \sim 1,600$ 、好適には $1,200 \sim 1,500$ の温度範囲で加熱して、SiOガスを発生させる。不活性ガス雰囲気やその減圧下でなければ、発生させたSiOガスが安定に存在せず、珪素化合物の反応効率が低下して歩留りが低下するという問題が発生するおそれがある。不活性ガスとしては、アルゴン、ヘリウム等が挙げられ、減圧は $1 \sim 1,000 \text{ Pa}$ が好ましい。加熱温度は、 $1,100$ 未満では反応が進行し難く、SiOガスの発生量が低下してしまうため、収率が著しく低下するおそれがある。また、 $1,600$ を超えると、混合原料粉末が溶融してしまつて反応性が低下し、SiOガス発生量が少なくなったり、反応炉材の選定が困難になるという問題が発生するおそれがある。

30

【 0 0 3 1 】

上記発生したSiOガスを冷却析出した析出物を回収することによって、本発明の(A)粒子を得ることができる。冷却析出することで得られた析出物の回収方法についても、特に限定されるものではないが、例えば、冷却ゾーンにて析出基体に析出させる方法、冷却雰囲気中に噴霧する方法等が挙げられる。一般的には、上述のSiOガスを冷却ゾーンに流し、析出基体上に析出させる方法が好ましい。

40

【 0 0 3 2 】

この場合、析出させる析出基体の種類(材質)も特に限定されないが、加工性の点で、SUSやモリブデン、タングステンといった高融点金属が好適に用いられる。また、冷却ゾーンの析出温度は $500 \sim 1,000$ が好ましく、 $700 \sim 950$ がより好ましい。

【 0 0 3 3 】

析出温度が 500 以上であれば、反応生成物のBET比表面積が $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上と大きくなることを抑制しやすい。また $1,000$ 以下であれば、析出基体の材質の選定

50

が容易であり、装置コストが上昇することもない。ここで、析出基体の温度の制御はヒーター加熱、断熱性能（断熱材の厚み）、強制冷却等により適宜行うことができる。析出基体上に析出させた珪素酸化物は、必要により適宜、公知の手段で粉碎し、所望の粒径とすることができる。

【0034】

[(B) 粒子の製造方法]

(B) Si 粒子の表面がカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーで被覆された複合粒子は、例えば、Si 粒子表面を金属触媒で担持した後、炭素含有ガス、蒸気又はこれらの混合物中、300～1,000 の温度範囲で熱処理することにより得ることができる。使用するSi 粒子の種類は、特に限定されず、純度により

10

【0035】

次にこのSi 粒子表面に金属触媒を担持させる。方法は特に限定されるものではなく、スパッタリング、真空蒸着、CVD、メッキ法、及び触媒金属の化合物溶液へ浸漬する方法が挙げられるが、特にこの中で化合物溶液への浸漬法が最も簡便で実用的であり、室温で2～5時間、溶液に浸漬することで容易に得られる。なお、この際、攪拌機等で溶液を攪拌することで、より効率的に金属触媒を担持できる。

【0036】

金属触媒の種類は、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ニッケル、コバルト、モリブデン、鉄、クロム、マンガン及びゲルマニウム等が挙げられ、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。また、触媒担持量は、Si 粒子に対し、0.1～10質量%が好ましく、0.3～7質量%がより好ましい。触媒担持量が0.3質量%未満だと、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーの生成速度が遅くなるおそれがあり、一方、10質量%を超えると、負極活物質の割合が少なくなり、負極材とした際の充放電容量が低下するおそれがある。また、金属触媒を除去する場合においても、酸処理に負担がかかり、十分な除去ができないおそれがある。

20

【0037】

Si 粒子表面を上記金属触媒で担持した後、炭素含有ガス、蒸気又はこれらの混合物中で熱処理をし、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーを生成させる。処理温度は、触媒の種類、量あるいは炭素含有ガス及び蒸気の種類、量等により適宜選定されるが、300～1,000 が好ましく、400～800 がより好ましい。処理温度が300 未満だと、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーの生成速度が遅く、一方、1,000 を超えると、炭素含有ガス及び蒸気の分解速度が速過ぎて、逆にカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー又はカーボンファイバーの生成速度が遅くなるおそれがある。

30

【0038】

前記炭素含有ガス、蒸気又はこれらの混合物の、炭素含有ガスとしては、炭素を含有するものであれば特に限定されないが、中でも、入手のし易さ等の点から、一酸化炭素、 C_nH_{4n} ($n = 1 \sim 3$) で表される炭化水素ガス及びこれらの混合ガスであることが好ましい。

40

【0039】

[被覆混合物の製造方法]

例えば、上記で得られた(A)粒子と(B)複合粒子との混合物を、有機物ガス、蒸気又はこれらの混合物中、化学蒸着することにより製造することができる。ここで、有機物ガス、蒸気又はこれらの混合物中での化学蒸着温度は、700 以上1,300 未満が好ましく、800 以上1,200 未満がより好ましい。化学蒸着温度が700 未満だと、炭素被覆速度が低下し、所定の炭素被覆に長時間を要するおそれがある。一方、化学蒸着温度が1,300 以上だと、酸化珪素粒子の不均化が進み過ぎ、負極材とした際

50

の充放電容量が低下するおそれがある。なお、(A)粒子及び(B)粒子の混合物全体に対する、炭素膜の被覆率は上述した通りである。

【0040】

有機物ガスとしては、上記熱処理温度で熱分解して炭素を生成するものが選択され、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の他、エチレン、プロピレン、ブチレン、アセチレン等の炭化水素の単独もしくは混合物、メタノール、エタノール等のアルコール化合物、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環乃至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。

10

【0041】

[非水電解質二次電池用負極材]

本発明は、上記被覆混合物を負極活物質として用いる、上記被覆混合物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用負極材を用いて、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。

【0042】

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、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。

20

【0043】

負極(成型体)の製造方法としては下記の方法が挙げられる。上記被覆混合物と、必要に応じて導電剤、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。

30

【0044】

[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。

40

【0045】

[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

50

等の1種又は2種類以上を組み合わせて用いられる。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。

【実施例】

【0046】

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。

【0047】

[実施例1]

< Si / カーボンナノファイバー (CNF - 1) の製造 >

平均粒径 $5 \mu\text{m}$ のケミカルグレード Si 100 g に、 $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を 35 g 加え、エタノール溶液 300 mL 中で3時間、攪拌・混合した。次に、この溶液をろ過し、エタノール溶液を除去後、110 で12時間減圧乾燥し、触媒 Fe を担持した Si 粒子を得た。次に、この触媒担持 Si 粒子 100 g を黒鉛製トレイに充填し、内容積 0.2m^3 の処理炉内に仕込んだ。その後、炉内をアルゴンガスで置換し、アルゴンガスを $2 \text{L}/\text{min}$ 流入させながら、580 まで昇温した。580 到達後、水素ガスを $1 \text{L}/\text{min}$ 添加し、15分間熱処理を行った。次に、アルゴンガス流入を停止すると同時に一酸化炭素ガスを $2 \text{L}/\text{min}$ 流入させ、その状態で30分保持し、CVD処理を行った。その後、一酸化炭素ガス及び水素ガスの流入停止と同時に、アルゴンガスを $2 \text{L}/\text{min}$ 流入させ、ヒーター加熱を停止し、室温まで冷却した。

【0048】

得られた処理品は、回収量が約 118 g であり、Si 表面がカーボンナノファイバーで被覆された、平均粒径 $5.8 \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $16.5 \text{m}^2/\text{g}$ 、カーボンナノファイバー直径 $0.3 \mu\text{m}$ 以下、長さ $30 \mu\text{m}$ 以下の黒色粒子であった。処理品の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を図 1 に示す。

【0049】

< 負極材 (被覆混合物) の製造 >

平均粒径 $5 \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $6 \text{m}^2/\text{g}$ の SiO_x ($x = 1.01$) 100 g に上記 Si / CNF 粒子 20 g を添加・混合した ((A) 粒子と (B) 粒子の混合質量比 : (A) / (B) = 5)。この混合粒子を黒鉛製トレイに全量充填し、内容積 0.2m^3 の処理炉内に仕込んだ。その後、油回転式真空ポンプで 100Pa 以下まで減圧しつつ、 $300 / \text{hr}$ の昇温速度で 1,150 まで昇温、保持した。次に、 CH_4 ガスを $0.5 \text{NL}/\text{min}$ 流入し、5時間の炭素被覆処理を行った。なお、この時の減圧度は $2,000 \text{Pa}$ であった。処理後は降温し、約 148 g の黒色粒子を得た。得られた黒色粒子は、平均粒径 $6.1 \mu\text{m}$ 、BET比表面積 $8.2 \text{m}^2/\text{g}$ 、炭素被覆率 19 質量% の黒色粒子であった。

【0050】

< 電池評価 >

次に、以下の方法で、得られた黒色粒子を負極活物質として用いた電池評価を行った。

まず、得られた黒色粒子にポリイミドを 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 $20 \mu\text{m}$ 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、 2cm^2 に打ち抜き、負極とした。

【0051】

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 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 $30 \mu\text{m}$ 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作製した。

【0052】

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

10

20

30

40

50

(株)ナガノ製)を用い、テストセルの電圧が0 Vに達するまで0.5 mA/cm²の定電流で充電を行い、0 Vに達した後は、セル電圧を0 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 μA/cm²を下回った時点で充電を終了した。放電は0.5 mA/cm²の定電流で行い、セル電圧が2.0 Vを上回った時点で放電を終了し、放電容量を求めた。

【0053】

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50サイクル後の充放電試験を行った。その結果、初回充電容量1,930 mAh/g、初回放電容量1,615 mAh/g、初回充放電効率83.7%、50サイクル目の放電容量1,510 mAh/g、50サイクル後のサイクル保持率93.5%の高容量であり、かつ初回充放電効率及びサイクル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。

10

【0054】

[実施例2]

実施例1のSiO_x(x=1.01)100gに実施例1と同じSi/CNF粒子6gを添加・混合した他は実施例1と同様な方法で負極材を製造した((A)粒子と(B)粒子の混合質量比:(A)/(B)=16.5)。

得られた負極材は、回収量約130gの黒色粒子であり、平均粒径=5.7 μm、BET比表面積=7.6 m²/g、炭素被覆率18.5質量%であった。

次に、実施例1と同様な方法で負極を作製し、電池評価を行った。その結果、初回充電容量1,810 mAh/g、初回放電容量1,470 mAh/g、初回充放電効率81.2%、50サイクル目の放電容量1,420 mAh/g、50サイクル後のサイクル保持率96.6%の高容量であり、かつ初回充放電効率及びサイクル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。

20

【0055】

[実施例3]

実施例1のSiO_x(x=1.01)50gに実施例1と同じSi/CNF粒子50gを添加・混合した他は実施例1と同様な方法で負極材を製造した((A)粒子と(B)粒子の混合質量比:(A)/(B)=1)。

得られた負極材は、回収量約125gの黒色粒子であり、平均粒径6.2 μm、BET比表面積9.8 m²/g、炭素被覆率20.0質量%であった

30

次に、実施例1と同様な方法で負極を作製し、電池評価を行った。その結果、初回充電容量2,100 mAh/g、初回放電容量1,650 mAh/g、初回充放電効率86.2%、50サイクル目の放電容量1,650 mAh/g、50サイクル後のサイクル保持率91.2%の高容量であり、かつ初回充放電効率及びサイクル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。

【0056】

[実施例4]

以下の方法で得られたSi/カーボンナノファイバー(CNF-2)を使用した他は、実施例1と同様な方法で負極材を製造した。

<Si/カーボンナノファイバー(CNF-2)の製造>

40

平均粒径5 μmのケミカルグレードSi 100gに、Fe₂(NO₃)₃·9H₂Oを14g、Ni(CO₃)₂·6H₂Oを10g加え、エタノール溶液300 mL中で3時間、攪拌・混合した。次に、この溶液をろ過し、エタノール溶液を除去後、110 °Cで12時間減圧乾燥し、触媒Fe、Niを担持したSiを得た。次にこの触媒担持粒子100gを黒鉛製トレイに充填し、内容積0.2 m³の処理炉内に仕込んだ。その後、炉内をアルゴンガスで置換し、アルゴンガスを2 L/min流入させながら、620 °Cまで昇温した。620 °C到達後、水素ガスを1 L/min添加し、15分間熱処理を行った。次に、アルゴンガス流入を停止すると同時にメタンガスを2 L/min流入させ、その状態で45分保持し、CVD処理を行った。その後、メタンガス及び水素ガスの流入停止と同時に、アルゴンガスを2 L/min流入させ、ヒーター加熱を停止し、室温まで冷却した。

50

【 0 0 5 7 】

得られた処理品は、回収量が約 1 1 6 g であり、S i 表面がカーボンナノファイバーで被覆された、平均粒径 5 . 2 μm 、B E T 比表面積 1 4 . 3 m^2/g 、カーボンナノファイバー直径 0 . 3 μm 以下、長さ 3 0 μm 以下の黒色粒子であった。

【 0 0 5 8 】

次に実施例 1 と同様な方法で炭素被覆処理を行い ((A) 粒子と (B) 粒子の混合質量比 : (A) / (B) = 5)、負極材 (被覆混合物) を製造した。得られた負極材は、回収量約 1 4 5 g の黒色粒子であり、平均粒径 5 . 8 μm 、B E T 比表面積 7 . 8 m^2/g 、炭素被覆率 1 7 . 2 質量 % であった。

【 0 0 5 9 】

次に、実施例 1 と同様な方法で負極を作製し、電池評価を行った。その結果、初回充電容量 1 , 9 6 0 $\text{mA h}/\text{g}$ 、初回放電容量 1 , 6 3 0 $\text{mA h}/\text{g}$ 、初回充放電効率 8 3 . 2 %、5 0 サイクル目の放電容量 1 , 5 2 0 $\text{mA h}/\text{g}$ 、5 0 サイクル後のサイクル保持率 9 3 . 3 % の高容量であり、かつ初回充放電効率及びサイクル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。

【 0 0 6 0 】

[比較例 1]

実施例 1 で使用した S i O_x (x = 1 . 0 1) 1 0 0 g を実施例 1 と同様な方法で炭素被覆処理を行い、負極材を製造した。得られた負極材は、回収量約 1 2 4 g の黒色粒子であり、平均粒径 5 . 1 μm 、B E T 比表面積 7 . 2 m^2/g 、炭素被覆率 1 9 . 4 質量 % であった。次に、実施例 1 と同様な方法で負極を作製し、電池評価を行った。その結果、初回充電容量 1 , 6 2 0 $\text{mA h}/\text{g}$ 、初回放電容量 1 , 1 8 0 $\text{mA h}/\text{g}$ 、初回充放電効率 7 2 . 8 %、5 0 サイクル目の放電容量 1 , 1 6 0 $\text{mA h}/\text{g}$ 、5 0 サイクル後のサイクル保持率 9 8 . 3 % であり、明らかに実施例 1 に比べ、充放電容量、初回充放電効率に劣るリチウムイオン二次電池であることが確認された。

【 0 0 6 1 】

[比較例 2]

実施例 1 で使用した S i / カarbonナノファイバー 1 0 0 g を実施例 1 と同様な方法で炭素被覆処理を行い、負極材を製造した。得られた負極材は、回収量約 1 2 7 g の黒色粒子であり、平均粒径 = 6 . 4 μm 、B E T 比表面積 = 1 1 . 3 m^2/g 、炭素被覆率 2 1 . 3 質量 % であった

次に、実施例 1 と同様な方法で負極を作製し、電池評価を行った。その結果、初回充電容量 2 , 3 7 0 $\text{mA h}/\text{g}$ 、初回放電容量 2 , 1 2 0 $\text{mA h}/\text{g}$ 、初回充放電効率 8 9 . 5 %、5 0 サイクル目の放電容量 1 , 6 5 0 $\text{mA h}/\text{g}$ 、5 0 サイクル後のサイクル保持率 7 7 . 8 % であり、実施例 1 に比べ、充放電容量、初回充放電効率は優れるもののサイクル性に劣るリチウムイオン二次電池であることが確認された。

【 0 0 6 2 】

[比較例 3]

実施例 1 で使用した S i O_x (x = 1 . 0 1) と S i / C N F 粒子の混合粒子を炭素被覆処理を行わない他は、実施例 1 と同様な方法で負極を作製し、電池評価を行った。その結果、初回充電容量 1 8 9 0 $\text{mA h}/\text{g}$ 、初回放電容量 1 , 4 9 0 $\text{mA h}/\text{g}$ 、初回充放電効率 7 8 . 8 %、5 0 サイクル目の放電容量 8 8 0 $\text{mA h}/\text{g}$ 、5 0 サイクル後のサイクル保持率 5 9 . 1 % であり、実施例 1 に比べ、著しくサイクル性に劣るリチウムイオン二次電池であることが確認された。

【 0 0 6 3 】

[比較例 4]

実施例 1 で使用した S i O_x (x = 1 . 0 1) と S i に炭素繊維 (V G C F : 昭和電工製) を S i O_x / S i / V G C F = 1 0 0 / 1 8 / 2 g の割合で混合し、実施例 1 と同様な方法で炭素被覆処理を行い、負極材を製造した。得られた負極材は、回収量約 1 4 3 g の黒色粒子であり、平均粒径 = 5 . 8 μm 、B E T 比表面積 = 7 . 2 m^2/g 、炭素被覆

10

20

30

40

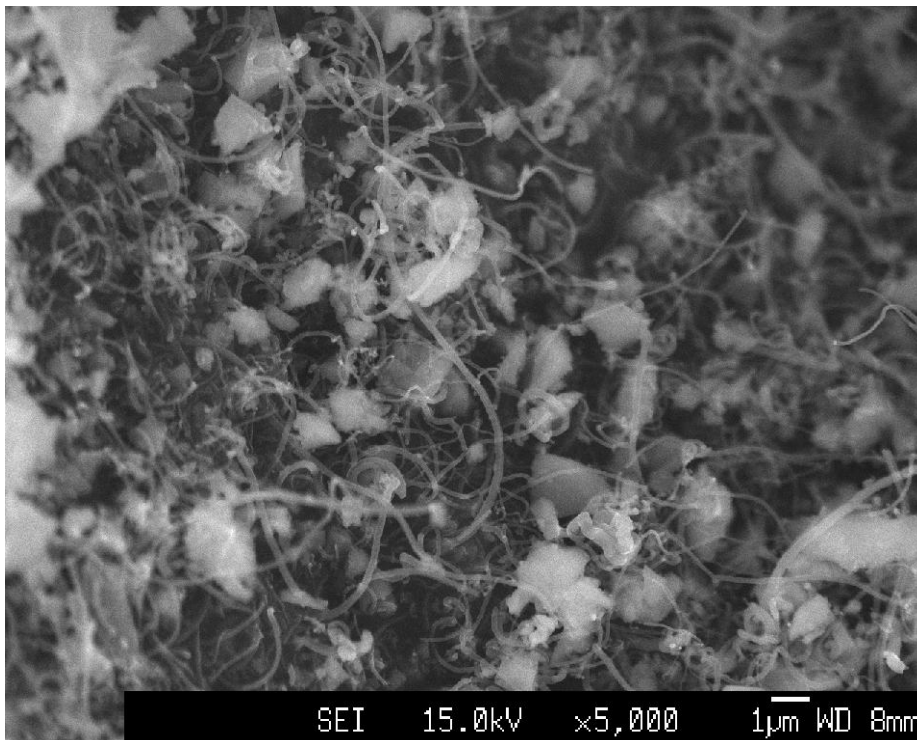
50

率 16.1 質量%であった。

【0064】

次に、実施例 1 と同様な方法で負極を作製し、電池評価を行った。その結果、初回充電容量 1890 mAh/g、初回放電容量 1570 mAh/g、初回充放電効率 83.1%、50 サイクル目の放電容量 1300 mAh/g、50 サイクル後のサイクル保持率 82.8% であり、実施例 1 に比べ、サイクル性に劣るリチウムイオン二次電池であることが確認された。

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 G 11/22

(72)発明者 大庭 敏夫

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

審査官 松嶋 秀忠

(56)参考文献 特開2007-329001(JP,A)

特開2006-339092(JP,A)

特開2006-244984(JP,A)

特開2007-227138(JP,A)

特開2004-047404(JP,A)

特開2004-063433(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 4 8

H 0 1 G 1 1 / 2 2

H 0 1 M 4 / 3 6

H 0 1 M 4 / 3 8

H 0 1 M 4 / 6 2