

(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2012-254899

(P2012-254899A)

(43) 公開日 平成24年12月27日(2012.12.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 33/02 (2006.01)	CO1B 33/02	Z 4G072
HO1M 4/38 (2006.01)	HO1M 4/38	Z 5H050
HO1M 4/36 (2006.01)	HO1M 4/36	C

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2011-129070 (P2011-129070)
 (22) 出願日 平成23年6月9日 (2011.6.9)

(71) 出願人 502333068
 株式会社マステック
 東京都世田谷区下馬6丁目50番6号
 (74) 代理人 100076532
 弁理士 羽鳥 修
 (72) 発明者 江本 雅文
 東京都世田谷区下馬6丁目50番6号
 (72) 発明者 木枝 暢夫
 神奈川県藤沢市辻堂1丁目11番38号
 セツテム105
 Fターム(参考) 4G072 AA01 BB05 DD03 GG02 GG03
 HH01 JJ34 JJ42 LL03 LL06
 MM26 MM31 MM36 QQ09 UU30

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン二次粒子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 導電性が高く、かつ放充電時体積変化が抑制されたシリコン二次粒子を提供すること。

【解決手段】 50～100nm粒径のシリコン微粒子を核とし、該核の周囲にアモルファスグラファイトのカーボンシェルが形成された被覆シリコン微粒子が凝集してなる、シリコン二次粒子。このシリコン二次粒子は、50～100nm粒径のシリコン微粒子0.1～1.0質量部が100質量部の純水にコロイド状に浮遊する上澄みを有する溶液を調製し、上澄みに、0.3～3.0質量部のアニリンを添加し溶解させ、5～20質量部の過酸化水素水を添加し、攪拌しながらシリコン微粒子を核としてアニリンを重合させて、周囲にポリアニリンシェルが形成されたシリコン微粒子を製造し、シリコン微粒子を凝集させて二次粒子を製造し、乾燥させた後、650～750 で焼成し、ポリアニリンシェルをカーボンシェルに変性させることによって得ることができる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

50 ~ 100 nm 粒径のシリコン微粒子を核とし、該核の周囲にアモルファスグラファイトのカーボンシェルが形成された被覆シリコン微粒子が凝集してなる、シリコン二次粒子。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のシリコン二次粒子の製造方法であって、シリコンを微粉碎機により純水を用いて粉砕して、50 ~ 100 nm 粒径のシリコン微粒子 0.1 ~ 1.0 質量部が 100 質量部の純水にコロイド状に浮遊する上澄みを有する溶液を調製し、該上澄みに、0.3 ~ 3.0 質量部のアニリンを添加し溶解させた後、酸化剤である 5 ~ 20 質量部の過酸化水素水を添加し、得られた溶液を攪拌しながらシリコン微粒子を核としてアニリンを重合させて、シリコン微粒子の周囲にポリアニリンシェルが形成されたシリコン微粒子を製造し、該シリコン微粒子を凝集させて二次粒子を製造し、該二次粒子を乾燥させた後、650 ~ 750 で焼成し、ポリアニリンシェルをアモルファスグラファイトのカーボンシェルに変性させる、シリコン二次粒子の製造方法。

10

【請求項 3】

請求項 1 に記載のシリコン二次粒子を活物質として負極に用いたリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

20

【0001】

本発明は、金属シリコン（以下シリコンという）周囲にアモルファスグラファイトのシェルを化学反応によって形成するものであり、金属材料分野に属する。

【背景技術】**【0002】**

シリコンをリチウムイオン二次電池の負極に用いた場合、質量当りの容量は、従来のグラファイトの約 10 倍あり、電池の負極用活物質として注目されて来たが、半導体であるため電気抵抗が大きく、レート特性に問題があった。

【0003】

また、充放電時の体積変化が大きく、結晶格子が崩れ、サイクル特性が悪かった。

30

【0004】

そこで、シリコンにカーボンをコーティングすることが行われている。シリコンへのカーボンコーティング方法としては、シリコン粒子の周囲に接着成分を塗って、不活性ガス中で焼成してカーボンのみとし、シェル状にする方法や、スパッタリングによりカーボンコーティングを施す方法が知られている。しかし、シリコン粒子の微粒化が困難であり、二次粒子化できないため、電気抵抗が大きく問題解決には至らなかった。

【0005】

また両者とも、カーボンシェルを形成するカーボンの結合が弱いため、リチウムイオン二次電池の負極の活物質に用いた場合、シリコンの充放電時の体積変化を抑制させることができなかった。

40

【0006】

特許文献 1 には、電極材料前駆体の製造方法が開示されている。しかし、特許文献 1 においては、コアの $FePO_4$ 、 TiO_2 及び MnO_2 にカーボンコーティングすることにより、電極材料前駆体の製造を目的としている。

【0007】

また、特許文献 1 においては、酸化剤である該コア微粒子の表面にアニリンを重合させているが、酸化剤である過酸化水素水を用いて金属シリコン微粒子を核としてアニリンを重合させるものではない。

【0008】

従来、リチウムイオン二次電池等の電極材料として、リチウム、マンガン等の金属酸化

50

物からなる活物質コアの表面に、導電性物質からなる被覆を持つコアシェル構造を有する電極材料が提案されており、活物質コア粒子の表面で重合化合物を重合させることにより、ポリアニリン等のポリマーで被覆された電極材料の製造法も知られている。(特許文献2～4参照)

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2010-40357号公報

【特許文献2】特開2001-118570号公報

【特許文献3】特開2002-358959号公報

【特許文献4】特表2007-522619号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

これらの特許文献に記載された技術は、酸化剤である活物質コア粒子を分散させた溶液中で重合化合物を酸化重合させるものであるが、これらの技術も酸化剤である過酸化水素水を用いてシリコン微粒子を核としてアニリンを重合させるものではない。

【0011】

また、シリコン微粒子を核としたアニリンの重合ではない。

【0012】

従って、本発明の目的は、導電性が高く、かつ放充電時体積変化が抑制されたシリコン二次粒子を提供することにある。

また本発明は、カーボンシェルを有するシリコン二次粒子を製造することができる、新しい製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、50～100nm粒径のシリコン微粒子を核とし、該核の周囲にアモルファスグラファイトのカーボンシェルが形成された被覆シリコン微粒子が凝集してなる、シリコン二次粒子を提供するものである。

【0014】

また本発明は、上記のシリコン二次粒子の好適な製造方法として、シリコンを微粉碎機により純水を用いて粉碎して、50～100nm粒径のシリコン微粒子0.1～1.0質量部が100質量部の純水にコロイド状に浮遊する上澄みを有する溶液を調製し、該上澄みに、0.3～3.0質量部のアニリンを添加し溶解させた後、酸化剤である5～20質量部の過酸化水素水を添加し、得られた溶液を攪拌しながらシリコン微粒子を核としてアニリンを重合させて、シリコン微粒子の周囲にポリアニリンシェルが形成されたシリコン微粒子を製造し、該シリコン微粒子を凝集させて二次粒子を製造し、該二次粒子を乾燥させた後、650～750℃で焼成し、ポリアニリンシェルをアモルファスグラファイトのカーボンシェルに変性させる、シリコン二次粒子の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0015】

本発明のシリコン二次粒子は、導電性が高く、かつ放充電時体積変化が抑制されたものであり、リチウム二次電池の負極の活物質として、好適に用いることができる。

また、本発明のシリコン二次粒子の製造方法によれば、シリコン微粒子の表面にカーボンシェルの形成された本発明のシリコン二次粒子を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】表面に重合されたポリアニリンシェルを持つシリコン微粒子の凝集の態様を示す模式図である。

【図2】実施例で用いた電池試験装置の構造図である。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明のシリコン二次粒子について説明する。本発明において核として用いられるシリコン微粒子としては、粒径が50～120nm、好ましくは80～100nmのものが用いられる。シリコン微粒子の粒径が50nm未満であると、微粉碎機によるシリコン微粒子の製造が困難になり、シリコン微粒子の粒径が120nm超であると、シリコン微粒子がコロイド状に浮遊できず、アニリンの重合が安定してできなくなる。

アモルファスグラファイトとしては、例えば、ポリアニリンを高温(650～750)で焼成したもの、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂及びポリエステル樹脂を高温で焼成したものなどが挙げられる。

【0018】

被覆シリコン微粒子におけるアモルファスグラファイトのカーボンシェルの被覆量は、シリコン微粒子100質量部に対し、好ましくは30～100質量部、より好ましくは50～90質量部である。被覆量が30質量部より少ないとカーボンシェルの強度が不足し、被覆量が100質量部より多いと二次電池の活物質として用いた場合、容量不足が生じる。

【0019】

被覆シリコン微粒子が凝集してなる本発明のシリコン二次粒子は、振動式ボールミル等で粉碎後の粒径が1～30 μ mであることが好ましい。特に10～20 μ mであることが好ましい。シリコン二次粒子の粒径が1 μ m未満であると活物質として用いた場合、バインダ量が増加し高抵抗になり、30 μ mを超えると、電極の薄膜化が困難になる。

【0020】

本発明のシリコン二次粒子は、リチウムイオン二次電池の負極の活物質として、好適に用いることができる他、その導電性により半導体の特性を変えることができる。

【0021】

次に、本発明のシリコン二次粒子の好適な製造方法について説明する。

本製造方法においてはまず最初に、シリコン微粒子を微粉碎機により純水を用いて粉碎し、50～100nm粒径のシリコン微粒子0.1～1.0質量部、好ましくは0.2～0.7質量部が100質量部の純水にコロイド状に浮遊する上澄みを有する溶液を調製する。本発明では、この上澄みのみを次工程の重合に用いることが重要である。本発明者等は、シリコン微粒子の粒径が50～100nmで、かつ該シリコン微粒子が純水100質量部に対し0.1～1.0質量部の割合で存在する場合に、シリコン微粒子がコロイド状に分散、浮遊し、凝集しないことを知見した。

【0022】

次に、得られた上澄みにアニリンを添加し、溶解させる。アニリンは、上澄みに対し0.3～3.0質量部、好ましくは0.8～1.5質量部添加する。アニリンの添加量が0.3質量部未満であると、アニリンの重合に時間が掛かり、3.0質量部を超えると、ポリアニリンが過剰になる。

【0023】

アニリンを添加した上澄みに、酸化剤として過酸化水素水を添加する。酸化剤の過酸化水素水は、好ましくは濃度20～40%、より好ましくは25～35%のものを、5～20質量部、好ましくは7.5～12.5質量部添加する。過酸化水素水の添加量が5質量部より少ないと重合が不十分になり、20質量部を超えても重合反応に進展はない。過酸化水素水としては、市販のものを特に制限なく用いることができる。

【0024】

過酸化水素水の添加後、得られた溶液を攪拌しながらシリコン微粒子を核としてアニリンを重合させて、ポリアニリンシェルが周囲に形成されたシリコン微粒子を製造する。

【0025】

ポリアニリンシェルが周囲に形成されたシリコン微粒子は、図1に示すように凝集し、ポリアニリンシェルを有するシリコン二次粒子を得ることができる。

10

20

30

40

50

【0026】

次に、ポリアニリンシェルを有するシリコン二次粒子を乾燥させる。乾燥条件は、好ましくは温度60～90 で6～24時間、より好ましくは温度60～70 で12～18時間である。

【0027】

乾燥後、シリコン二次粒子を650～750 で、好ましくは680～720 で焼成し、ポリアニリンシェルをアモルファスグラファイトのカーボンシェルに変性させる。焼成温度が650 未満であると、焼成に時間が掛かり、またアモルファスグラファイトは形成が不十分となる。750 を超えると、焼成の際に発生するガス量が増え焼成が困難になり、特に900 を超えるとアモルファスグラファイトが変性してしまう。焼成は、1.5～3.0時間、特に1.75～2.25時間行うことが好ましい。

10

【0028】

シリコン二次粒子の焼成はアルゴン等の不活性ガス中で行うことが好ましい。焼成の際に用いる不活性ガスは99.99質量%以上の高純度のものを用いることが好ましい。また1～10質量%程度の水素ガス(還元成分)を含んだ不活性ガスを用いてもよい。

【実施例】

【0029】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、これらの実施例に何ら制約されるものではない。

【0030】

シリコンを微粉砕機により純水を用いて粉砕し、純水100ml中に50～100nm粒径のシリコン微粒子約0.3gがコロイド状に浮遊した上澄みを有する溶液を調製した。次に該上澄みをビーカーに入れ、アニリンを1g加え、スターラ(室温、500rpm)を用いて2時間攪拌しながら溶解させた後、10gの30%過酸化水素水を加えて、更に12時間攪拌した。

20

【0031】

上記の操作により、シリコン微粒子を核として、アニリンの重合によりシリコン微粒子の周囲にポリアニリンシェルが形成されたシリコン微粒子を得た。このとき、乳白色の溶液が黒褐色に変色した。そして、ポリアニリンシェルを周囲に有するシリコン微粒子が図1に示すように凝集し、ポリアニリンシェルを有するシリコン二次粒子が形成された。

30

【0032】

得られた黒褐色溶液を0.5ミクロンの孔径を有するテフロン(登録商標)製ろ紙を用いて、真空ろ過した。

【0033】

ろ過後、ろ紙と共に得られたシリコン二次粒子を取り出し、60 の恒温槽で12時間乾燥させた。

【0034】

ろ紙を取り除き、残ったシリコン二次粒子を高純度アルゴン中で700 x 2hr焼成した。

【0035】

焼成中、ポリアニリンシェルはアモルファスグラファイトに変性し、黒色のカーボンシェルが形成された本発明のシリコン二次粒子が得られた。得られたシリコン二次粒子の振動式ボールミルで粉砕後の粒径は、10～20μm程度であった。

40

【0036】

図2の電池試験装置に、以下の表1の2種類の電池を組み込んで、放電深度DOD50%でのサイクル試験及びCレート測定を行った。

【0037】

【表 1】

	現行型リチウムイオン電池	本発明のシリコン二次粒子を負極に用いた電池
正極	NCM (三元系NiCoMn) 粒径 $10 \mu\text{m}$ PVdFバインダ アセチレンブラック導電剤	同左
負極活物質	シリコン 粒径 $10 \mu\text{m}$	実施例で得られた本発明のシリコン二次粒子
負極バインダ	PvDFに質量比5%のカーボンを添 加したもの	同左
電解液	LiPF ₆ 1mol/L 溶媒EC/DEC (50/50)	同左

10

【0038】

セパレータ $25 \mu\text{m}$ 厚 空孔率 38% PP製、正極集電箔 Al、負極集電箔 Cu、をそれぞれ使用し、正極は共通使用、負極のみ容量の適正化を図った。

【0039】

放電深度 DOD 50%でのサイクル試験結果は、現行型が 100 サイクルに対して、本発明のものは 500 サイクルに達し、レート特性は現行型リチウムイオン電池が 1.5 C に対して、本発明負極を用いた電池は 10 C 以上となり、本発明の効果が確認された。

20

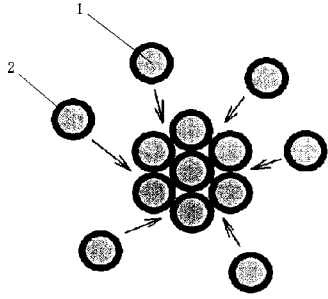
【符号の説明】

【0040】

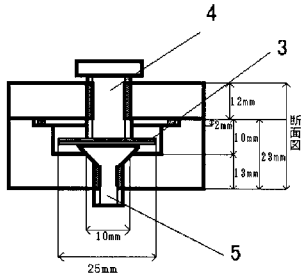
- 1 シリコン微粒子
- 2 ポリアニリンシェル
- 3 試験電池 (正負極、セパレータ等)
- 4 正極ターミナル
- 5 負極ターミナル

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA07 AA12 BA17 CA08 CA09 CB11 EA10 EA24 FA17 FA18
GA02 GA05 GA10 GA11 HA01 HA05 HA14