

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5338676号
(P5338676)

(45) 発行日 平成25年11月13日 (2013.11.13)

(24) 登録日 平成25年8月16日 (2013.8.16)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z

請求項の数 14 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2009-541112 (P2009-541112)	(73) 特許権者	000001889
(86) (22) 出願日	平成20年11月7日 (2008.11.7)		三洋電機株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/070272		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(87) 国際公開番号	W02009/063801	(73) 特許権者	000002060
(87) 国際公開日	平成21年5月22日 (2009.5.22)		信越化学工業株式会社
審査請求日	平成22年8月6日 (2010.8.6)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(31) 優先権主張番号	特願2007-293486 (P2007-293486)	(74) 代理人	100079304
(32) 優先日	平成19年11月12日 (2007.11.12)		弁理士 小島 隆司
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池負極材、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】

活物質としての多結晶珪素粒子を含有し、該多結晶珪素の結晶子の粒子径が、X線回折パターンの分析において $2\theta = 28.4^\circ$ 付近の $\text{Si} (111)$ に帰属される回折線の半値全幅よりシェラー法 (Scherrer 法) で求められる該結晶子サイズで 20nm 以上 100nm 以下であり、かつ該珪素粒子の真比重が $2.300 \sim 2.320$ であることを特徴とする非水電解質二次電池負極材。

【請求項 2】

更に、結着剤を含有する請求項 1 記載の非水電解質二次電池負極材。

【請求項 3】

結着剤がポリイミド樹脂であることを特徴とする請求項 2 記載の非水電解質二次電池負極材。

【請求項 4】

多結晶珪素粒子の割合が $60 \sim 97$ 質量%、結着剤の割合が $3 \sim 20$ 質量%であり、導電剤を $0 \sim 37$ 質量%の割合で含有する請求項 2 又は 3 記載の非水電解質二次電池負極材。

【請求項 5】

導電剤の含有割合が $1 \sim 37$ 質量%であり、導電剤が予め分散処理を実施した導電剤の分散液であることを特徴とする請求項 4 記載の非水電解質二次電池負極材。

【請求項 6】

10

20

多結晶珪素粒子がホウ素、リン及びヒ素から選択される少なくとも一種のドーパントを 0.1～100ppm含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載の非水電解質二次電池負極材。

【請求項7】

多結晶珪素粒子が、シランガスを原料として1,000℃以下の熱分解により得られたものである請求項1～6のいずれか1項記載の非水電解質二次電池負極材。

【請求項8】

多結晶珪素粒子が、シランガスの熱分解を流動層にて行うことにより得られた粒状多結晶珪素であることを特徴とする請求項7記載の非水電解質二次電池負極材。

【請求項9】

シランガスが、シラン又はクロロシランであることを特徴とする請求項7又は8記載の非水電解質二次電池負極材。

【請求項10】

シランがモノシランであることを特徴とする請求項9記載の非水電解質二次電池負極材。

【請求項11】

クロロシランがジクロロシランであることを特徴とする請求項9記載の非水電解質二次電池負極材。

【請求項12】

請求項1～11のいずれか1項記載の非水電解質二次電池負極材を含む負極であって、充電前後の膜厚変化が3倍を超えないことを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

【請求項13】

請求項12記載の非水電解質二次電池用負極を用いた負極成型体と、正極成型体、セパレーター及び非水電解質とを備えた非水電解質二次電池。

【請求項14】

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13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などの非水電解質二次電池用の負極材に関するものであり、特に負極活物質として特定の多結晶珪素を用いた非水電解質二次電池負極材に関するものである。また、本発明は、この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。更にまた本発明は、非水電解質二次電池負極材の活物質用として適用される多結晶珪素粒子の製造方法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など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 $M_{100-x}Si_x$ ($x \geq 50 \text{ at } \%$, $M = Ni, Fe, Co, Mn$)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）、負極材料に酸化珪素を用いる方法（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。

【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4,200mAh/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

10

20

30

40

50

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、特許第2964732号公報（特許文献6）では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を開示しており、特許第3079343号公報（特許文献7）では単結晶珪素、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を開示しており、特に非晶質珪素を用いた Li_xSi が好ましく、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碎物が例示されている。しかしながら、この場合においては、実施例にあるように珪素分は30部、導電剤としてのグラファイトを55部使用しており、珪素の電池容量を十分発揮させることができなかった。

【0004】

10

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（特開2000-243396号公報：特許文献8）、 Si 粒子表面を化学蒸着法により炭素層で被覆する方法（特開2000-215887号公報：特許文献9）、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（特開2002-42806号公報：特許文献10）がある。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低下を防止することはできなかった。

【0005】

20

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（特開2000-215887号公報、特開2000-173596号公報、特許第3291260号公報、特開2005-317309号公報：特許文献9、11～13）、あるいは多結晶粒子の粒界を体積変化の緩衝帯とする方法としてアルミナを添加した珪素融液を急冷（特開2003-109590号公報：特許文献14）、 α 、 β - $FeSi_2$ の混相多結晶からなる多結晶粒子（特開2004-185991号公報：特許文献15）、単結晶珪素インゴットの高温塑性加工（特開2004-303593号公報：特許文献16）が開示されている。

【0006】

30

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開示されており、例えば珪素負極を2層に配置する方法（特開2005-190902号公報：特許文献17）、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（特開2005-235589号公報、特開2006-216374号公報、特開2006-236684号公報、特開2006-339092号公報、特許第3622629号公報、特開2002-75351号公報、特許第3622631号公報：特許文献18～24）などが開示されている。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開示されている（特開2006-338996号公報：特許文献25）。

【0007】

40

以上のように、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など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、更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、開示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。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、コスト的有利であって、かつ携帯電話用など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。

【0008】

【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

50

【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
 【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

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、珪素の高い初期効率と電池容量を維持しつつ、サイクル特性に優れ、充放電時の大きな体積変化を減少させた非水電解質二次電池負極用として有効な活物質としての多結晶珪素粒子を含む負極材、並びにこの負極材を用いた非水電解質二次電池負極を提供し、更に新規な非水電解質二次電池を提供することを目的とする。更にまた本発明は、上記非水電解質二次電池負極材の活物質として有効な多結晶珪素粒子の有効な製造方法を提供

20

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、体積当たりの電池容量が炭素材料の 844mAh/cc を超え、なおかつこれまでに開示されたSi合金系負極活物質が期待されている $1,500\text{mAh/cc}$ を超える珪素活物質について検討したところ、多結晶珪素粒子、特にはシランガスを原料として $1,000^\circ\text{C}$ 以下で熱分解により製造された多結晶珪素粒子であって、その多結晶珪素中の結晶子の粒子径が 20nm 以上 100nm 以下であり、かつ比重が $2.300\sim 2.320$ である珪素粒子を活物質として用いた負極材によって上記課題が解決されることを見出した。多結晶珪素粒子を用いた負極材は、充電による体積膨張が金属珪素と比較して $1/2\sim 1/3$ となり、また他の製法で製造された多結晶珪素と比較しても $1/2\sim 2/3$ となることを見出した。体積膨張の非常に少ない珪素粒子を用いると、高容量であっても充電時の電極密度を $0.5\sim 0.9\text{g/cm}^3$ とすることができ、体積当たりの電池容量が増加するほか、ホウ素やリンをドーピングすることによって導電性を向上させることができる上、ポリイミド樹脂を結着剤として採用す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。この負極材を非水電解質二次電池として用いた場合、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、本発明を完成した。

40

【0011】

従って、本発明は、下記[1]～[14]の非水電解質二次電池負極材、負極、及び二

50

次電池を提供する。

[1] 活物質としての多結晶珪素粒子を含有し、該多結晶珪素の結晶子の粒子径が、X線回折パターンの分析において $2\theta = 28.4^\circ$ 付近のSi(111)に帰属される回折線の半値全幅よりシェラー法(Scherrer法)で求められる該結晶子サイズで20nm以上100nm以下であり、かつ該珪素粒子の真比重が2.300~2.320であることを特徴とする非水電解質二次電池負極材。

[2] 更に、結着剤を含有する[1]記載の非水電解質二次電池負極材。

[3] 結着剤がポリイミド樹脂であることを特徴とする[2]記載の非水電解質二次電池負極材。

[4] 多結晶珪素粒子の割合が60~97質量%、結着剤の割合が3~20質量%であり、導電剤を0~37質量%の割合で含有する[2]又は[3]記載の非水電解質二次電池負極材。

10

[5] 導電剤の含有割合が1~37質量%であり、導電剤が予め分散処理を実施した導電剤の分散液であることを特徴とする[4]記載の非水電解質二次電池負極材。

[6] 多結晶珪素粒子がホウ素、リン及びヒ素から選択される少なくとも一種のドーパントを0.1~100ppm含有することを特徴とする[1]~[5]のいずれかに記載の非水電解質二次電池負極材。

[7] 多結晶珪素粒子が、シランガスを原料として1,000℃以下の熱分解により得られたものである[1]~[6]のいずれかに記載の非水電解質二次電池負極材。

[8] 多結晶珪素粒子が、シランガスの熱分解を流動層にて行うことにより得られた粒状多結晶珪素であることを特徴とする[7]記載の非水電解質二次電池負極材。

20

[9] シランガスが、シラン又はクロロシランであることを特徴とする[7]又は[8]記載の非水電解質二次電池負極材。

[10] シランがモノシランであることを特徴とする[9]記載の非水電解質二次電池負極材。

[11] クロロシランがジクロロシランであることを特徴とする[9]記載の非水電解質二次電池負極材。

[12] [1]~[11]のいずれかに記載の非水電解質二次電池負極材を含む負極であって、充電前後の膜厚変化が3倍を超えないことを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

30

[13] [12]記載の非水電解質二次電池用負極を用いた負極成型体と、正極成型体、セパレーター及び非水電解質とを備えた非水電解質二次電池。

[14] 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[13]記載の非水電解質二次電池。

[15] シランガスを原料として1,000℃以下の温度で熱分解することを特徴とする非水電解質二次電池負極材の活物質用多結晶珪素粒子の製造方法。

[16] シランガスの熱分解を流動層にて行うものである[15]記載の非水電解質二次電池負極材の活物質用多結晶珪素粒子の製造方法。

[17] シランガスが、シラン又はクロロシランであることを特徴とする[15]又は[16]記載の非水電解質二次電池負極材の活物質用多結晶珪素粒子の製造方法。

40

[18] シランがモノシランであることを特徴とする[17]記載の非水電解質二次電池負極材の活物質用多結晶珪素粒子の製造方法。

[19] クロロシランがジクロロシランであることを特徴とする[17]記載の非水電解質二次電池負極材の活物質用多結晶珪素粒子の製造方法。

[20] 上記シランガスを原料として1,000℃以下の温度で熱分解して得た多結晶珪素粒子を、ジボラン、ホスフィン又はアルシンを含む非酸化性雰囲気中において、1,000℃以下で熱処理することを特徴とする[15]~[19]のいずれかに記載の非水電解質二次電池負極材の活物質用多結晶珪素粒子の製造方法。

【発明の効果】

【0012】

50

本発明によれば、珪素の高い初期効率と電池容量を維持しつつ、サイクル特性に優れ、充放電時の大きな体積変化を減少させたリチウムイオン二次電池負極が得られる。また、活物質として上記多結晶珪素粒子を含む本発明の非水電解質二次電池負極材を用いた場合、集電体との密着性に優れ、また初期効率が高く、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及び効率が良好な非水電解質二次電池が得られる。更にまた本発明によれば、負極活物質としての上記多結晶珪素粒子の有効な製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の多結晶珪素の結晶構造を示すTEM画像（15，000倍）である。

【図2】本発明の多結晶珪素の結晶粒を示すTEM画像（60，000倍）である。

【図3】比較負極活物質1の結晶構造を示すTEM画像（12，000倍）である。

【図4】比較負極活物質2の結晶構造を示すTEM画像（12，000倍）である。

【図5】充放電試験による放電容量変化を比較したグラフである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の非水電解質二次電池負極材は、特にシランガスを原料として製造された多結晶珪素を負極活物質として含有するものであって、該多結晶珪素の結晶組織構造が単結晶粒の積層構造となっている珪素粒子を使用することによって達成される。

【0015】

珪素には結晶性の違いにより単結晶珪素、多結晶珪素、非晶質珪素あるいは純度の違いにより金属珪素と呼ばれるケミカルグレード珪素、冶金グレード珪素が知られている。多結晶珪素は、部分的な規則性を持っている結晶である。一方、非晶質珪素は、Si原子がほとんど規則性をもたない配列をしており、網目構造をとっている点で異なるが、加熱エージングすることにより非晶質珪素を多結晶珪素とすることができる。多結晶珪素は配向の異なった比較的大きな結晶粒からなり、それぞれの結晶粒の間に結晶粒界が存在する。多結晶珪素は無機化学全書第XI I - 2巻ケイ素（丸善（株））184頁に記載されているようにモノシランあるいはトリクロロシランから合成することができる。多結晶珪素の工業的な製法は析出反応器（ベルジャー）の中でモノシランあるいはトリクロロシランを熱分解し、珪素ロッド状に堆積させるシーメンス法、コマツ-A Si M I 社法が現在主流であるが、流動層反応器を使用して珪素粒子表面に多結晶珪素を成長させることで製造されるエチル社法も行われている。また、金属珪素を溶融し、一方向凝固によって不純物を偏析させ純度を向上させる方法で多結晶珪素を製造する方法や、溶融珪素を急冷することで多結晶珪素を得る方法もある。このようにして合成した多結晶珪素は結晶粒のサイズや配向性によって電気伝導度や残留歪が異なっていることが知られている。

【0016】

本発明の非水電解質二次電池に有用な多結晶珪素は、シランガス、即ちシラン又はクロロシランを用いて1，000℃以下の低温領域での熱分解を行い、結晶成長させた多結晶珪素である。珪素の融点以上に昇温して溶融した一方向凝固や珪素インゴットの高温塑性加工物は包含されない。製造方法としては上記のシーメンス法、コマツ-A Si M I 社法やエチル社法が挙げられるが、珪素ロッド表面上に多結晶珪素を析出させるシーメンス法、コマツ-A Si M I 社法では回分式の製造法となり、ロッド表面に成長した多結晶珪素の再結晶化が進行し、比較的大きな結晶粒を形成しやすい。

一方、エチル社法として知られている流動層反応器を使用する場合には、多結晶珪素を粒子表面に成長させることで反応比表面積を大きくとることができるため生産性も高く、気-固間の伝熱に優れ反応器内の熱分布が均一であるという特徴がある。また、流動層の線速に対応する特定の粒子径に成長した多結晶珪素粒子は反応器内部から排出されるため連続反応が可能であるばかりでなく、結晶子の成長も緩慢であることから比較的小きな結晶粒を形成しやすい。

上記の製造方法で使用されるシラン又はクロロシランとしては、モノシラン、ジシラン、モノクロロシラン、ジクロロシラン、トリクロロシラン、テトラクロロシランなどが挙

10

20

30

40

50

げられる。モノシランを用いた多結晶珪素のロッド上への成長温度は850℃付近であり、トリクロロシランの場合では1,100℃付近であることから、特に1,000℃以下で熱分解可能なモノシラン、ジクロロシランが好ましい。一方、モノシランを用いた流動層法では更に低温の600～800℃で行われるが、高温での運転では気相中で分解成長した微小粒子が形成されるため概ね650℃前後で操業される。モノシランあるいはジクロロシランを原料ガスとして用いることによって反応炉温度を比較的低温に保持することができ、反応装置として流動層反応器を使用することで、反応層内部の滞留時間が少なく、堆積した多結晶珪素の結晶成長が緩慢となることで、非常に緻密な結晶粒が形成され、しかもそれぞれの結晶粒は粒子の堆積によって生じた微細な空隙が形成される。この微細な空隙が充電時の体積膨張を緩和し、割れを抑制する要因と考えられる。

10

【0017】

多結晶珪素の結晶粒の物理的な尺度としてはX線回折による結晶子の測定が有効である。結晶子径はNIST製X線回折標準試料であるSRM640c(シリコン)を使用したX線回折パターンの分析において、 $2\theta = 28.4^\circ$ 付近のSi(111)に帰属される回折線の半値全幅よりシェラー法(Scherrer法)で求められる。モノシラン又はジクロロシランによって製造された多結晶珪素の結晶子サイズは概ね20～100nmである。特に、20～80nmであることが好ましく、流動層にてモノシランを熱分解することにより得られた粒状多結晶珪素が該当する。一方、トリクロロシランから製造された結晶子サイズは150～300nmとなり、結晶子サイズの増大が観測される。また、金属珪素や一方向凝固法、急冷法、高温塑性加工法などにより製造された多結晶珪素の結晶子サイズは500～700nmであって、本発明の非水電解質二次電池には不適當である。

20

【0018】

更に、上記の流動層反応器で製造された多結晶珪素の真比重は概ね2.300～2.320を示し、単結晶珪素と比較して非常に低い値を示すことから、珪素粒子中に微細な空隙を有する。一方、トリクロロシランを用いてシーメンス法で製造された多結晶珪素、モノシランを使用したコマツ-A Si MI法により製造された多結晶珪素及び金属珪素の真比重は2.320～2.340であって、単結晶珪素とほぼ同程度の値を示し、粒子内部が緻密な結晶構造を有する。

【0019】

なお、上記の方法で製造された多結晶珪素には、水素原子が化学結合しているため、しばしば、1,000～1,200℃で2～4時間程度の短時間で加熱処理することにより珪素の純度を向上させることができる。この場合、加熱処理前後での水素含有量は、通常、処理前600～1,000ppm程度から、加熱処理によって30ppm以下とすることができる。なお、本発明の負極材には、加熱処理品を行って水素含有量が30ppm以下としたものの方が好ましい。

30

【0020】

また、該多結晶珪素はホウ素、リン及びヒ素から選択される一種又は二種以上のドーパントを含有してもよい。一般に、ホウ素、リン、酸素、アルミニウム、鉄、カルシウムなどを含有する冶金グレードの金属珪素は上記製造方法にて製造された多結晶珪素と比較して導電性が高いが、上記の元素を多結晶珪素にドーピングすることによって導電性が向上し、バルク導電性の向上した負極剤とすることができる。ドーピングの方法としては、シランガスにジボラン(B_2H_6)、ホスフィン(PH_3)、アルシン(AsH_3)から選択されるガスを添加して多結晶珪素を析出させる方法と、多結晶珪素を製造した後、上記のガス雰囲気下にさらして拡散させる方法から製造することができる。処理温度はおおむねシランガスの熱分解温度で達成されるが、たとえばホスフィンの場合には熱分解温度が375℃であることから、モノシランの熱分解温度で十分分解することができる。

40

【0021】

多結晶珪素を粉碎、分級し、粒度制御を行って使用する場合にはドーピング原料ガス雰囲気下にさらしてドーピングさせるタイミングとして、多結晶珪素の粉碎、分級後であることが好

50

ましい。これにより粒子間でのドーピング量の均一性が高くなる。このように、多結晶珪素を粉碎、分級し、粒度制御を行った後に、ドーピング原料ガスを含む非酸化性雰囲気中においてドーピング処理を行う場合の処理温度としては1,000℃以下が好ましい。このドーピング方法の場合、ドーピングは多結晶珪素粒子の表面より進行していくが、粒子内部にまでドーピングを進行させるには、表面部分にドーピングされたドーパントの粒子内部への拡散を促していく必要がある。この拡散の促進のための効果的な手段としては、処理時の温度を上げることが挙げられる。しかしながら、温度を上げすぎて1,000℃を超えると多結晶珪素の結晶子サイズの増加が開始し始めるため、充放電時の体積変化を減少させる効果が低下することになり好ましくない。

【0022】

ドーパントの添加量は、かかる効果を得る点から、ドーピング後の多結晶珪素の質量基準でドーパントの総量として0.1~100ppmであることが好ましい。添加量が0.1ppm未満であると十分な電気伝導度の向上が見られず、また100ppmを超えると充放電容量の低下が見られることから好ましくない。所望する導電性の向上効果と経済性を考慮すると0.5~10ppm程度とすることが好ましい。

【0023】

製造された多結晶珪素は更に粉碎されて使用される。粒子径はレーザー回折散乱式粒度分布測定法による体積平均値 D_{50} （即ち、累積体積が50%となる時の粒子径又はメジアン径）として測定した値であるが、粒度分布で D_{50} が0.1 μm 以上50 μm 以下であって、好ましくは5 μm 以上20 μm 以下である。平均粒子径が小さすぎると比表面積が大きく、負極膜密度が小さくなりすぎる場合があり、大きすぎると負極膜を貫通してショートする原因となるおそれがある。

【0024】

多結晶珪素を所定の粒子径とするためには、よく知られた粉碎機と分級機が用いられる。粉碎機は、例えば、ボール、ビーズなど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、媒体攪拌ミルや、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もしくは粒子相互に衝突させ、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や、ハンマー、ブレード、ピンなど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」などが用いられる。粉碎は、湿式、乾式共に用いられる。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が用いられる。乾式分級は、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、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、静電気の影響など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、湿度などの調整）を行うか、使用される気流の水分や酸素濃度を調整して用いられる。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る。

【0025】

更に、予め所定の粒度まで粉碎した上記多結晶珪素粒子を常圧下又は減圧下で600~1,200℃の温度、好ましくは800~1,000℃で可能な限り短時間で炭化水素系化合物ガス及び／又は蒸気を導入して熱化学蒸着処理を施すことにより、多結晶珪素表面にカーボン膜を形成してもよい。

【0026】

本発明で得られた多結晶珪素粉末は、これを非水電解質二次電池負極の負極活物質として用いることができ、現行のグラファイトなどと比較して高容量であり、酸化珪素及び酸化珪素を原料にした材料（例えば、酸化珪素を不均化して得られる（珪素／二酸化珪素）分散複合体）と比較して初期効率が高く、珪素そのものと比較して充放電に伴う体積変化が小さくコントロールされ、粒子と結着剤間の接着性も優れることなどより、サイクル特

10

20

30

40

50

性の優れた非水電解質二次電池、特に、リチウムイオン二次電池を製造することができる。

【0027】

活物質としての多結晶珪素粒子を含む負極材を用いて負極を作製する場合、結着剤としてはポリイミド樹脂、特に芳香族ポリイミド樹脂を好適に採用し得る。芳香族ポリイミド樹脂は耐溶剤性に優れ、充放電による体積膨張に追従して集電体からの剥離や活物質の分離を抑制することができるため好ましい。

【0028】

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であり、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る。このため一般的に高沸点の有機溶剤、例えばクレゾールなどに溶解するのみであることから、電極ペーストの作製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で添加し、300℃以上の温度で長時間加熱処理することにより、脱水、イミド化させて結着剤とする。

【0029】

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がある。

【0030】

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、脂肪族ジアミンが挙げられる。

【0031】

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る。これらは単独でも又は混合して使用してもよい。

【0032】

反応温度は、通常、-20～150℃の範囲内であるが、特に-5～100℃の範囲が望ましい。

【0033】

更に、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℃、好ましくは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、好ましくは5分間～5時間が適当である。

【0034】

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などが入手できるが、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

10

20

30

40

50

）が挙げられる。

【0035】

本発明の負極材中の多結晶珪素粒子の配合量は、60～97質量%、特に70～95質量%、とりわけ75～95質量%が好ましい。なお、後述する導電剤を配合した場合、その上限は96質量%以下、好ましくは94質量%以下、特に93質量%以下である。また、上記結着剤の配合量は、活物質全体中に3～20質量%の割合が好ましい。より好ましくは5～15質量%であって、結着剤が少なすぎると負極活物質が分離してしまう場合があり、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。

【0036】

活物質としての上記多結晶珪素粒子と結着剤としてのポリイミド樹脂を用いて負極材を作製する場合、黒鉛等の導電剤を添加することができる。この場合、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などを用いることができる。これらの導電剤は、予め水あるいは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好ましい。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

【0037】

導電剤の添加量は、負極材全体中に0～37質量%であり、配合する場合は1～37質量%であることが好ましく、更には1～20質量%が好ましく、特に2～10質量%が好ましい。導電剤量が少ないと、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、導電剤量の増加は電池容量の低下につながるおそれがある。

【0038】

また、上記ポリイミド樹脂結着剤の他に、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あるいは脂肪酸エステル等を添加してもよい。

【0039】

本発明の非水電解質二次電池負極材は、例えば以下のように負極成型体とすることができる。即ち、上記負極活物質と、導電剤と、結着剤と、その他の添加剤とに、N-メチルピロリドンあるいは水などの結着剤の溶解、分散に適した溶剤を混練してペースト状の合剤とし、該合剤を集電体にシート状に塗布する。この場合、集電体としては、銅箔、ニッケル箔など、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。非水電解質二次電池負極材を含む負極は、充電前後の膜厚変化が3倍を超えないことが好ましく、2.5倍を超えないことがより好ましい。

【0040】

このようにして得られた負極成型体を用いることにより、非水電解質二次電池を製造することができる。この場合、非水電解質二次電池は、上記負極活物質を用いる点に特徴を有し、その他の正極（成型体）、セパレーター、電解液、非水電解質などの材料及び電池形状などは限定されない。

【0041】

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、これらのいずれか1種又は2種以上が用いられる。具体的には、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbS_2 、 ZrS_2 、 VS_2 あるいは V_2O_5 、 MoO_3 及び $\text{Mg}(\text{V}_3\text{O}_8)_2$ 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が挙げられ、また、 NbSe_2 等の複合金属も挙げられる。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好ましい。なお、 Met は、コバルト、ニッケル、鉄及びマンガンのうちの少なくとも1種が好ましく、 p は、通常、 $0.05 \leq p \leq 1.10$ の範囲内の値である。このようなリ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 、 $\text{Li}_q\text{Ni}_r\text{Co}_{1-r}\text{O}_2$ （但し、 q 及び r の値は電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0 < q < 1$ 、 $0.7 < r \leq 1$ ）、スピネル構造の LiMn_2O_4 及び斜方晶 LiMnO_2 が挙げられる。更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 $\text{LiMetsMn}_{1-s}\text{O}_4$ （ $0 < s < 1$ ）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。

10

【0042】

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 $600 \sim 1,000^\circ\text{C}$ 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。

【0043】

更に、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。

【0044】

以上の正極活物質は負極合材に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。

20

【0045】

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など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。

【0046】

本発明に使用される非水電解質二次電池用溶媒としては、非水電解液として使用できるものであれば特に制限はない。一般に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、ジプロピルカーボネート、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-ジオキソラン、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。更には、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。

30

40

【0047】

固体電解質やゲル電解質とする場合には、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（ビ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。これらは単独もしくは混合物として使用可能である。

【0048】

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

50

ウム塩、あるいはカリウム塩等のアルカリ金属塩、又はマグネシウム塩あるいはカルシウム塩等のアルカリ土類金属塩、又はアルミニウム塩などがあり、目的に応じて1種又は複数種が選択される。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、これらのうちのいずれか1種又は2種以上が混合して用いられる。

【0049】

10

非水電解液の電解質塩の濃度は、電気伝導度の点から、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ が好ましい。なお、この電解質の温度 25°C における導電率は 0.01 S/cm 以上であることが好ましく、電解質塩の種類あるいはその濃度により調整される。

【0050】

更に、非水電解液中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ビフェニル、アルキルビフェニル、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。

20

【0051】

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捲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】

【0052】

以下、製造例、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。下記の例において%は質量%を示し、平均粒子径はレーザー光回折法による粒度分布測定における累積体積 50% 径 D_{50} （又はメジアン径）により測定した値を示す。

30

【0053】

〔負極活物質1の作製〕

内温 800°C の流動層内に多結晶珪素微粒子を導入し、モノシランを送入することで製造した粒状多結晶珪素をジェットミル（ホソカワミクロン社製AFG-100）を用いて分級機の回転数 $7,200 \text{ rpm}$ にて粉碎した後、分級機（日清エンジニアリング社製TC-15）にて分級し、 $D_{50} = 10.2 \mu\text{m}$ の多結晶珪素粉末を得た。X線回折線の半値全幅よりScherrer法で結晶子サイズが 44 nm であることを確認した。また、真比重は 2.308 であった。粒子断面のTEM像を図1に、また結晶粒の拡大TEM像を図2に示した。

【0054】

40

〔負極活物質2の作製〕

負極活物質1で製造した粒状多結晶珪素粉末を 5 ppm （質量）のホスフィンを含むアルゴン気流下 $1,000^\circ\text{C}$ において3時間処理して 0.8 ppm （ドーピング後の多結晶珪素の質量基準）のリンを含む多結晶珪素粉末を得た。X線回折線の半値全幅よりScherrer法で結晶子サイズが 95 nm であることを確認した。また、真比重は 2.317 であった。

【0055】

〔負極活物質3の作製〕

負極活物質1で製造した粒状多結晶珪素粉末を 3 ppm （質量）のジボランを含むアルゴン気流下 $1,000^\circ\text{C}$ において3時間処理して 1.4 ppm （ドーピング後の多結晶珪

50

素の質量基準)のホウ素を含有する多結晶珪素粉末を得た。X線回折線の半値全幅よりScherrer法で結晶子サイズが98nmであることを確認した。また、真比重は2.318であった。

【0056】

[負極活物質4の作製]

負極活物質1で製造した粒状多結晶珪素粉末をアルゴン気流下1,000℃において3時間処理して熱履歴を施した多結晶珪素粉末を得た。X線回折線の半値全幅よりScherrer法で結晶子サイズが94nmであることを確認した。また、真比重は2.318であった。

【0057】

[比較負極活物質1の作製]

内温800℃の加熱容器内に多結晶珪素塊を設置し、モノシランを送入することで製造したロッド状多結晶珪素をジョークラッシャーで破碎したものをジェットミル(ホソカワミクロン社製AFG-100)を用いて分級機の回転数7,200rpmにて粉碎した後、分級機(日清エンジニアリング社製TC-15)にて分級し、 $D_{50}=9.8\mu\text{m}$ の多結晶珪素粉末を得た。X線回折線の半値全幅よりScherrer法で結晶子サイズが149nmであることを確認した。また、真比重は2.326であった。粒子断面のTEM像を図3に示した。

【0058】

[比較負極活物質2の作製]

トリクロロシランの1,100℃での熱分解によって製造された多結晶珪素塊をジョークラッシャーで破碎したものをジェットミル(ホソカワミクロン社製AFG-100)を用いて分級機の回転数7,200rpmにて粉碎した後、分級機(日清エンジニアリング社製TC-15)にて分級し、 $D_{50}=10.0\mu\text{m}$ の多結晶珪素粉末を得た。X線回折線の半値全幅よりScherrer法で結晶子サイズが212nmであることを確認した。真比重は2.326であった。粒子断面のTEM像を図4に示した。

【0059】

[比較負極活物質3の作製]

窒化ホウ素で被覆したカーボン製の坩堝に一方向凝固により高純度化した塊状珪素を投入し、アルゴン雰囲気下で1,600℃に加熱して溶解した。 $\phi 1.5\text{mm}$ のノズルから加圧することでアルゴンによるガスアトマイズを行った。得られた球状粒子は $20\mu\text{m}$ であり、これをジェットミル(ホソカワミクロン社製AFG-100)を用いて分級機の回転数7,200rpmにて粉碎した後、分級機(日清エンジニアリング社製TC-15)にて分級し、 $D_{50}=10.5\mu\text{m}$ の多結晶珪素粉末を得た。X線回折線の半値全幅よりScherrer法で結晶子サイズが590nmであることを確認した。真比重は2.335であった。

【0060】

[比較負極活物質4の作製]

一方向凝固により高純度化した $\phi 35\times H 50\text{mm}$ の珪素テストピースを使用して、1300℃で歪み速度 $5\times 10^{-5}/\text{秒}$ にて高温塑性加工を行った。プレスは10mmまでとし、プレス後直ちに冷却(8℃/min)を行った。これをジェットミル(ホソカワミクロン社製AFG-100)を用いて分級機の回転数7,200rpmにて粉碎した後、分級機(日清エンジニアリング社製TC-15)にて分級し、 $D_{50}=10.5\mu\text{m}$ の多結晶珪素粉末を得た。X線回折線の半値全幅よりScherrer法で結晶子サイズが700nmであることを確認した。真比重は2.334であった。

【0061】

[比較負極活物質5の作製]

金属珪素塊(ELKEM製)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7,200rpmにて粉碎した後、分級機(日清エンジニアリング社製TC-15)にて分級し、 $D_{50}=10.1\mu\text{m}$ の金属珪素粉末を得た。X線回折線

10

20

30

40

50

の半値全幅より S c h e r r e r 法で結晶子サイズが 6 9 0 n m であることを確認した。真比重は 2 . 3 3 5 であった。

【 0 0 6 2 】

[比較負極活物質 6 の作製]

負極活物質 1 で製造した粒状多結晶珪素粉末を 5 p p m (質量) のホスフィンを含むアルゴン気流下 1 , 3 0 0 ° C において 3 時間処理して 2 . 1 p p m (ドープ後の多結晶珪素の質量基準) のリンを含む多結晶珪素粉末を得た。X 線回折線の半値全幅より S c h e r r e r 法で結晶子サイズが 1 0 7 n m であることを確認した。また、真比重は 2 . 3 2 5 であった。

【 0 0 6 3 】

[比較負極活物質 7 の作製]

負極活物質 1 で製造した粒状多結晶珪素粉末を 3 p p m (質量) のジボランを含むアルゴン気流下 1 , 3 0 0 ° C において 3 時間処理して 1 . 6 p p m (ドープ後の多結晶珪素の質量基準) のホウ素を含む多結晶珪素粉末を得た。X 線回折線の半値全幅より S c h e r r e r 法で結晶子サイズが 1 0 9 n m であることを確認した。また、真比重は 2 . 3 2 6 であった。

【 0 0 6 4 】

[比較負極活物質 8 の作製]

負極活物質 1 で製造した粒状多結晶珪素粉末を 1 0 0 p p m (質量) のオキシ塩化リンを含むアルゴン気流下 9 0 0 ° C において 3 時間処理して 3 5 p p m (ドープ後の多結晶珪素の質量基準) のリンを含む多結晶珪素粉末を得た。X 線回折線の半値全幅より S c h e r r e r 法で結晶子サイズが 9 3 n m であることを確認した。また、真比重は 2 . 3 2 9 であった。

【 0 0 6 5 】

[比較負極活物質 9 の作製]

負極活物質 1 で製造した粒状多結晶珪素粉末をアルゴン気流下 1 , 3 0 0 ° C において 3 時間処理して多結晶珪素粉末を得た。X 線回折線の半値全幅より S c h e r r e r 法で結晶子サイズが 1 1 0 n m であることを確認した。また、真比重は 2 . 3 2 5 であった。

【 0 0 6 6 】

得られた多結晶珪素の結晶子サイズ、真比重、比抵抗、D₅₀の結果を表 1 に示す。なお、多結晶珪素の真比重はヘリウムガスを用いたガス吸着法 (ピクノメーター) により測定した。また、比抵抗は四端子を用いた A C インピーダンス法により測定した。

【 0 0 6 7 】

多結晶珪素の結晶子サイズ及び真比重は負極活物質 1 と比較負極活物質 1 ~ 5 の比較から 1 , 0 0 0 ° C 以下のモノシラン熱分解であって、流動層法による多結晶粒子の製造がもっとも好ましい製造条件であることがわかった。また、負極活物質 1 ~ 4 及び比較負極活物質 6 ~ 9 の比較から概ね 1 , 0 0 0 ° C 以下の 2 次的な処理であれば、結晶子サイズを 1 0 0 n m 以下とし、真比重を 2 . 3 0 0 ~ 2 . 3 2 0 とすることができるとわかった。

【 0 0 6 8 】

比抵抗の比較を行うと、負極活物質 1 と比較して、負極活物質 2 及び 3 及び比較負極活物質 6 ~ 8 ではドープによるバルク抵抗の低下が見られた。一方、負極活物質 4 は加熱処理のみを施したものであるが、比抵抗の値に変化はなかった。金属珪素の製造方法による比較では負極活物質 1 及び比較負極活物質 1 ~ 4 の多結晶珪素群とケミカルグレードの金属珪素を用いた比較負極活物質 5 では純度による違いにより著しい違いが見られ、不純物をより多く含む比較負極活物質 5 が最も低い値を示した。

【 0 0 6 9 】

10

20

30

40

【表 1】

	結晶子サイズ (nm)	真比重	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	D_{50} (μm)
負極活物質1	44	2.308	2.5M	10.2
負極活物質2	95	2.317	56k	10.2
負極活物質3	98	2.318	90k	10.2
負極活物質4	94	2.318	2.5M	10.2
比較負極活物質1	149	2.326	1M	9.8
比較負極活物質2	212	2.326	2.5M	10.0
比較負極活物質3	590	2.335	1M	10.5
比較負極活物質4	700	2.334	1.2M	10.5
比較負極活物質5	690	2.335	100	10.1
比較負極活物質6	107	2.325	75k	10.2
比較負極活物質7	109	2.326	85k	10.2
比較負極活物質8	93	2.329	35k	10.2
比較負極活物質9	110	2.325	2.5M	10.2

10

20

【0070】

<体積膨張率の確認>

本発明における多結晶珪素を用いた負極材の有用性を確認するため体積膨張率の測定を行った。負極活物質1と導電剤として人造黒鉛（平均粒子径 $D_{50} = 3 \mu\text{m}$ ）、アセチレンブラックのN-メチルピロリドン分散物（固形分17.5%）との混合物をN-メチルピロリドンで希釈した。これに結着剤として宇部興産（株）製ポリイミド樹脂（商標名：U-ワニスA、固形分18%）を加え、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°C で2時間乾燥後、 60°C のローラープレスにより電極を加圧成形し、最終的には 2cm^2 に打ち抜き、負極（成型体）とした。固形分組成を表2に示した。

30

【0071】

得られた負極成型体を対極にリチウム箔を使用し、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 1mol/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評価用リチウムイオン二次電池を各4個作製した。

【0072】

作製したリチウムイオン二次電池は一晩室温でエージングし、この内2個を解体して、負極の厚み測定を行い、電解液膨潤状態での初期重量に基づく電極密度を算出した。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。また、2個を二次電池充放電試験装置（（株）ナガノ製）を用い、テストセルの電圧が0Vに達するまで 0.15c の定電流で充電を行い、0Vに達した後は、セル電圧を0V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 0.02c を下回った時点で充電を終了し、充電容量を算出した。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、Run1では $1 \text{c} = 3 \text{mA}$ である。充電終了後、これらの評価用リチウムイオン二次電池を解体し、負極の厚みを測定した。算出した厚みから同様にして電極密度を算出し、充電時の体積当たり充電容量を求めた。結果を表2に示す。負極活物質1が概ね60%以上含有すれば1,500 mAh/c 以上の充放電容量を達成できることがわかる。

40

50

【0073】

【表2】

Run	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
負極活物質1 (質量%)	9	18	27	36	45	54	63	72	81	90
人造黒鉛 (質量%)	81	72	63	54	45	36	27	18	9	0
アセチレンブラック (質量%)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ポリイミド樹脂 (質量%)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
エージング後電極密度 (g/cm ³)	1.42	1.44	1.40	1.47	1.50	1.42	1.40	1.40	1.41	1.40
充電後電極密度 (g/cm ³)	1.05	0.93	0.85	0.75	0.70	0.70	0.66	0.66	0.67	0.66
充電容量 (mAh/cc)	546	735	846	943	1,022	1,370	1,550	1,720	1,870	2,343

10

【0074】

20

同様に負極活物質1の代わりに負極活物質2～4と比較負極活物質1～9を用いて負極活物質質量81%で成型体を作製し、リチウムイオン二次電池を作製した。結果を表3に示す。なお、表3には本発明負極活物質1を用いたRun9の結果を併記する。本発明の負極活物質1を用いた負極材と比較して結晶子サイズが100nmを超え、真比重が2.320を超える比較負極活物質を用いた負極材は体積膨張が激しく、従って体積当たりの電池容量が増加しないことがわかる。

【0075】

【表 3】

負極活物質	エージング後 電極密度(g/cm ³)	体積変化倍率	充電後電極密度 (g/cm ³)	充電容量 (mAh/cc)
負極活物質1	1.41	2.1	0.67	1,870
負極活物質2	1.42	2.4	0.59	1,685
負極活物質3	1.42	2.5	0.55	1,730
負極活物質4	1.41	2.5	0.56	1,655
比較負極活物質1	1.44	3.7	0.39	1,215
比較負極活物質2	1.42	4.1	0.35	1,200
比較負極活物質3	1.45	4.5	0.32	1,132
比較負極活物質4	1.36	4.9	0.28	939
比較負極活物質5	1.44	4.0	0.36	1,266
比較負極活物質6	1.43	4.2	0.34	936
比較負極活物質7	1.43	4.7	0.30	875
比較負極活物質8	1.44	3.7	0.39	1,080
比較負極活物質9	1.44	4.5	0.32	880

10

20

30

【0076】

＜サイクル特性の確認＞

リチウムイオン二次電池負極活物質としての評価は、本発明の負極活物質1と比較負極活物質1及び5について行った。いずれのサンプルも以下の方法・手順にて行った。

まず、得られた負極活物質8.75質量部に人造黒鉛（平均粒子径 $D_{50}=3\mu\text{m}$ ）0.25質量部を加え、更にアセチレンブラックのN-メチルピロリドン分散物（固形分17.5%）1.4質量部を加え、N-メチルピロリドン4質量部で希釈した。これに結着剤として宇部興産（株）製ポリイミド樹脂（商標名：U-ワニスA、固形分18%）4.2質量部を加え、攪拌してスラリーを得た。このスラリーを $50\mu\text{m}$ のドクターブレードを使用して厚さ $12\mu\text{m}$ の銅箔に塗布し、 200°C で2時間乾燥後、 60°C のローラープレスにより電極を加圧成形し、最終的には 2cm^2 に打ち抜き負極成型体とした。

40

【0077】

得られた負極成型体のサイクル特性を評価するために、正極材料として LiCoO_2 を活物質とし、集電体としてアルミ箔を用いた単層シート（パイオニクス（株）製、商品名；ピオクセル C-100）を用いた。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 1mol/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コイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

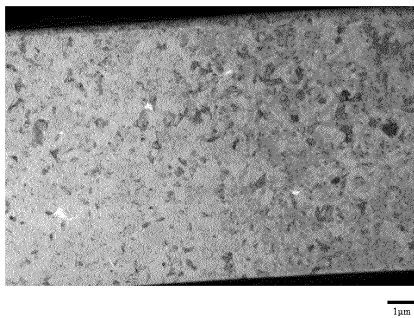
【0078】

作製したコイン型リチウムイオン二次電池は、二晩室温で放置した後、二次電池充放電

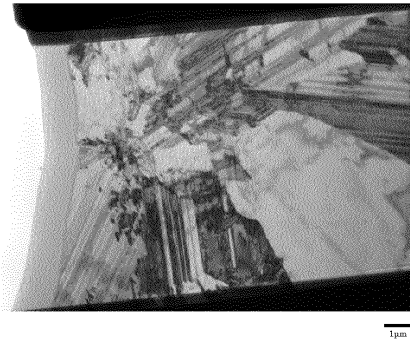
50

試験装置（（株）ナガノ製）を用い、テストセルの電圧が4.2 Vに達するまで1.2 mA（正極基準で0.25 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0.3 mAを下回った時点で充電を終了した。放電は0.6 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、放電容量を求めた。これを200サイクル継続した。これらの結果を図5に示す。体積膨張の小さい負極活物質1を用いたリチウムイオン二次電池は比較例の多結晶珪素及び金属珪素と比較して高いサイクル特性を示すことがわかる。

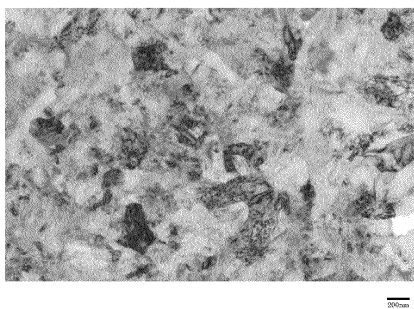
【図1】



【図3】



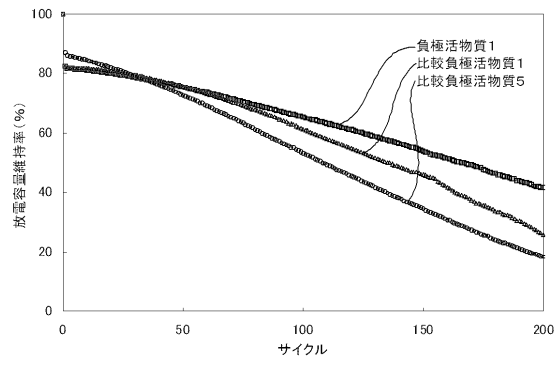
【図2】



【図4】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 高野 靖男
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 福井 厚史
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 砂野 泰三
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 神野 丸男
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (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
- (72)発明者 渡邊 浩一郎
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 太田 一平

- (56)参考文献 特開2004-296161 (JP, A)
特開2000-243395 (JP, A)
特開2004-288564 (JP, A)
特開2008-243661 (JP, A)
特開2008-034352 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|--------|
| H01M | 4/38 |
| H01M | 4/134 |
| H01M | 4/62 |
| H01M | 4/02 |
| C01B | 33/029 |