

(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2010-3610

(P2010-3610A)

(43) 公開日 平成22年1月7日(2010.1.7)

(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	Z	5 E O 7 8
H O 1 M	4/02	(2006.01)	H O 1 M	4/02	1 O 5	5 H O 5 O
H O 1 M	4/36	(2006.01)	H O 1 M	4/36	B	
H O 1 G	9/058	(2006.01)	H O 1 G	9/00	3 O 1 A	
H O 1 M	4/62	(2006.01)	H O 1 M	4/62	Z	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁)						

(21) 出願番号 特願2008-162973 (P2008-162973)
 (22) 出願日 平成20年6月23日 (2008.6.23)

(71) 出願人 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
 (74) 代理人 100079304
 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 渡邊 浩一朗
 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負極材並びにそれを用いた非水電解質二次電池及び電気化学キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】珪素の高い初期効率と電池容量を維持しつつ、珪素、特に多結晶珪素の持つ優れたサイクル性に、更に高い電気伝導度を付与し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非水電解質二次電池負極材、及びこの負極材を用いた非水電解質二次電池並びに電気化学キャパシタを提供する。

【解決手段】中性子を照射し、Si中の³⁰Siを核反応により³¹Pに変換させた珪素粒子を用いることを特徴とする非水電解質二次電池負極材。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

中性子を照射し、 Si 中の ^{30}Si を核反応により ^{31}P に変換させた珪素粒子を用い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】

Si が、多結晶珪素であ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負極材。

【請求項 3】

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%の割合で含有する請求項 2 記載の非水電解質二次電池負極材。

10

【請求項 4】

珪素粒子の P の含有量が 1 ~ 100,000 ppmであることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の非水電解質二次電池負極材。

【請求項 5】

珪素粒子の粉体抵抗が 100 kΩ・cm以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の非水電解質二次電池負極材。

【請求項 6】

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を含む非水電解質二次電池用負極。

【請求項 7】

20

請求項 6 記載の非水電解質二次電池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 8】

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 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 9】

請求項 6 記載の非水電解質二次電池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電気化学キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、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充放電容量及び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並びに非水電解質二次電池及び電気化学キャパシタに関する。

【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 $\text{M}_{100-x}\text{Si}_x$ ($x = 50 \text{ at} \%$, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) 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 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, $\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ 及び $\text{Sn}_2\text{N}_2\text{O}$ 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。

40

【0003】

珪素は現在実用化されている炭素材料の理論容量 372 mAh/g より遙かに高い理論容量 4,200 mAh/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。

50

例えば、特許第 2 9 6 4 7 3 2 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 3 0 7 9 3 4 3 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 3 0 部、導電剤としてのグラファイトを 5 5 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】

体積膨張を緩和させてサイクル特性を向上させる方法としては、特開 2 0 0 3 - 1 0 9 5 9 0 号公報（特許文献 8）にあるように多結晶珪素を用いるのが好ましい。しかし多結晶珪素は不純物が少ないゆえに電気伝導度が低く、レート特性の面では金属珪素と較べて不利であり、導電性を付与する必要性が生じる。

10

【0005】

負極材に導電性を付与する目的としては、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 2 0 0 0 - 2 4 3 3 9 6 号公報：特許文献 9）、 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 2 0 0 0 - 2 1 5 8 8 7 号公報：特許文献 1 0）、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 2 0 0 2 - 4 2 8 0 6 号公報：特許文献 1 1）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、珪素表面を炭素被覆して導電性を高めるという方法では多結晶珪素の体積膨張により珪素表面と被膜の密着性が低下し、加速度的にサイクルの劣化が生じるため、多結晶珪素そのものの導電性の向上が求められている。

20

【0006】

また、P、B のドーピングにより多結晶珪素の導電性を向上させる方法としては、例えば（特開 2 0 0 3 - 1 0 9 5 9 0 号公報：特許文献 8）にあるように、熱拡散法、レーザドーピング法、プラズマドーピング法、イオン注入法などが公知であるが、粒子の表面近傍にしかドーパントが入らず、バルク抵抗の低下は困難である。

【0007】

【特許文献 1】特許第 3 0 0 8 2 2 8 号公報

30

【特許文献 2】特許第 3 2 4 2 7 5 1 号公報

【特許文献 3】特許第 3 8 4 6 6 6 1 号公報

【特許文献 4】特許第 2 9 9 7 7 4 1 号公報

【特許文献 5】特許第 3 9 1 8 3 1 1 号公報

【特許文献 6】特許第 2 9 6 4 7 3 2 号公報

【特許文献 7】特許第 3 0 7 9 3 4 3 号公報

【特許文献 8】特開 2 0 0 3 - 1 0 9 5 9 0 号公報

【特許文献 9】特開 2 0 0 0 - 2 4 3 3 9 6 号公報

【特許文献 1 0】特開 2 0 0 0 - 2 1 5 8 8 7 号公報

【特許文献 1 1】特開 2 0 0 2 - 4 2 8 0 6 号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、珪素の高い初期効率と電池容量を維持しつつ、珪素、特に多結晶珪素の持つ優れたサイクル性に、更に高い電気伝導度を付与し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非水電解質二次電池負極材、及びこの負極材を用いた非水電解質二次電池並びに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】

50

本発明者は、体積当たりの電池容量が炭素材料の 844 mAh/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、珪素、特に粒界を持つ多結晶珪素粒子に中性子を照射して均一に P をドーピングすることによって導電性を向上させた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。更にポリイミド樹脂等の結着剤を用いて負極を形成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せず、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。

【0010】

従って、本発明は、非水電解質二次電池負極材並びにそれ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。

〔請求項1〕

中性子を照射し、 Si 中の ^{30}Si を核反応により ^{31}P に変換させた珪素粒子を用い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〕

Si が、多結晶珪素であ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負極材。

〔請求項3〕

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記載の非水電解質二次電池負極材。

〔請求項4〕

珪素粒子の P の含有量が $1 \sim 100,000 \text{ ppm}$ であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の非水電解質二次電池負極材。

〔請求項5〕

珪素粒子の粉体抵抗が $100 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の非水電解質二次電池負極材。

〔請求項6〕

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を含む非水電解質二次電池用負極。

〔請求項7〕

請求項6記載の非水電解質二次電池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8〕

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記載の非水電解質二次電池。

〔請求項9〕

請求項6記載の非水電解質二次電池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電気化学キャパシタ。

【発明の効果】

【0011】

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、サイクル性に優れ、レート特性に優れる非水電解質二次電池負極材が得られる。また、活物質として上記珪素、特に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性及び効率が良好な非水電解質二次電池が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の非水電解質二次電池負極材は、中性子を照射し、 Si 中の ^{30}Si を核反応により ^{31}P に変換させた珪素、特に多結晶珪素粒子を使用することによって達成される。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

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XII - 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・ASiMI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。

10

【 0 0 1 4 】

本発明の非水電解質二次電池に有用な珪素は、多結晶珪素であることが好ましく、その中でもシランガス、又はクロロシランを用いて熱分解を行い、結晶成長させた多結晶珪素であることが好ましい。一方向凝固や気相急冷法による多結晶珪素及び珪素インゴットの高温塑性加工物は包含されない。シランガス、又はクロロシランを用いて熱分解を行い、結晶成長させた多結晶珪素のそれぞれの結晶粒に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。

20

【 0 0 1 5 】

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質量平均値 D_{50} （即ち、累積質量が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り、該 D_{50} が好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であって、より好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 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場合がある。

30

【 0 0 1 6 】

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、ピ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。

40

【 0 0 1 7 】

得られた多結晶珪素粉末に中性子を照射してPをドーブするが、照射は粉碎前後のどち

50

らでも良い。照射は珪素を石英管に充填し、それを専用の照射カプセルにセットして行う。照射時間が短い場合にはポリエチレン袋などでも可能である。Pのドーブ量は装置の熱中性子束と照射時間により決まるが、本発明においては、珪素粉末中のPの含有量が1~100,000ppmであることが好ましく、より好ましくは10~10,000ppmである。10ppm未満だと導電性が不足する場合があります、100,000ppmを超えると容量の低下が目だってしまう場合がある。

【0018】

この場合、照射条件としては、熱中性子束 $1.0 \times 10^{16} \sim 1.0 \times 10^{20} / \text{m}^2 \cdot \text{s}$ 、特に $1.0 \times 10^{17} \sim 1.0 \times 10^{19} / \text{m}^2 \cdot \text{s}$ の範囲であることが好ましく、照射時間は0.5~20時間、特に0.5~10時間、更に1~10時間とすることが好ましい。また、Siの半減期である2.5時間経過後に取り出すことが可能である。

10

【0019】

得られた多結晶珪素粉末は、ACインピーダンス法により測定した粉体抵抗値が100kΩ・cm以下であることが好ましく、より好ましくは50kΩ・cm以下である。抵抗値が上記値より大きいと電極とした際の電極抵抗が大きくなり、電池としての初期特性の低下に繋がる場合がある。

【0020】

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、酸化珪素及び酸化した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。

20

【0021】

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。

【0022】

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に添加し、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。

30

【0023】

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。

40

【0024】

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

50

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。

【0025】

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。

【0026】

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。

10

【0027】

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。

【0028】

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)が挙げられる。

20

【0029】

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%が好ましい。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。

【0030】

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。

30

40

【0031】

導電剤の添加量は、負極材全体中に0 ~ 37質量%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。

【0032】

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。

【0033】

50

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。

【0034】

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、セパレーター、電解液、電解質などの材料及び電池形状などは限定されない。

10

【0035】

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 $Mg(V_3O_8)_2$ 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 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiFeO_2$ 、 $Li_qNi_rCo_{1-r}O_2$ （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 $LiMet_sMn_{1-s}O_4$ （ $0 < s < 1$ ）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。

20

【0036】

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 $600 \sim 1,000$ 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。

30

【0037】

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、ポリチオフエン、ポリアセン、ポリスルフィド化合物等である。

【0038】

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。

【0039】

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。

40

【0040】

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

50

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。

【0041】

10

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。

【0042】

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、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。

20

【0043】

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℃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。

30

【0044】

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。

【0045】

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。

40

【0046】

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、電極に上記活物質を用いる点に特徴を有し、その他の電解質、セパレーター等の材料及びキャパシタ形状などは限定されない。

【実施例】

【0047】

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質量平均値 D_{50} (又はメジアン径)に

50

より測定した値を示す。

【 0 0 4 8 】

〔 負極活物質 1 の作製 〕

内温 8 0 0 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（MEMC製）を石英管に充填し、熱中性子束 $9.6 \times 10^{17} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の中性子を 1 2 時間照射した。3 時間後に取り出し、ジェットミル（ホソカワミクロン社製 A F G - 1 0 0 ）を用いて分級機の回転数 7 , 2 0 0 r p m にて粉碎した後、分級機（日清エンジニアリング社製 T C - 1 5 ）にて分級し、 $D_{50} = 10.2 \mu\text{m}$ の多結晶珪素粉末を得た。この粉末を I C P 発光分析したところ、P を 1 7 0 p p m 含有した。粉体抵抗はソーラトロン社製 1 2 6 0 8 W 型を使用し、1 ~ 1 0 0 , 0 0 0 H z でスキャンして A C インピーダンス法で測定した粉体抵抗は $50 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

10

【 0 0 4 9 】

〔 比較負極活物質 1 の作製 〕

負極活物質 1 と同様にして得られ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 A F G - 1 0 0 ）を用いて分級機の回転数 7 , 2 0 0 r p m にて粉碎した後、分級機（日清エンジニアリング社製 T C - 1 5 ）にて分級し、 $D_{50} = 9.9 \mu\text{m}$ の多結晶珪素粉末を得た。この粉末の P 含有量は 0.1 p p m であり、抵抗は $3.1 \text{ M} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【 0 0 5 0 】

〔 比較負極活物質 2 の作製 〕

金属珪素塊（ELKEM製）をジョークラッシャーにて粗砕後、ジェットミル（ホソカワミクロン社製 A F G - 1 0 0 ）を用いて分級機の回転数 7 , 2 0 0 r p m にて粉碎した後、分級機（日清エンジニアリング社製 T C - 1 5 ）にて分級し、 $D_{50} = 10.2 \mu\text{m}$ の金属珪素粉末を得た。この粉末の P 含有量は 3 5 p p m で、抵抗は $1.2 \text{ k} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

20

【 0 0 5 1 】

得られた多結晶珪素の D_{50} 、P 含有量、抵抗の結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 2 】

【 表 1 】

	D_{50} (μm)	P 含有量 (ppm)	抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
負極活物質1	10.2	170	50
比較負極活物質1	9.9	0.1	3.1×10^6
比較負極活物質2	10.2	35	1.2×10^3

30

【 0 0 5 3 】

< サイクル特性の確認 >

40

リチウムイオン二次電池負極活物質としての評価は、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ポリイミド樹脂（固形分 47 %）1.6 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 で 2 時間乾燥後、60 のローラープレスにより電極を加圧成形し、最終的には 2 cm^2 に打ち抜き、負極成型体とした。

【 0 0 5 4 】

50

得られた負極成型体のレート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（バイオニクス（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 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 μm 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。

【0055】

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 0.2 c 及び 1.0 c で行い、1.0 c 放電時の放電容量を 0.2 c 放電時の放電容量で割ったものを百分率で求めた。結果を表 2 に示す。P 含有量が少ない比較負極活物質 1 を用いたリチウムイオン二次電池はレート特性において劣ることがわかる。

10

【0056】

得られた負極成型体のサイクル特性は、同様に作製したコイン型リチウムイオン二次電池を用いて、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。これらの結果をレート特性と同様に表 2 に示す。金属珪素である比較負極活物質 2 を用いたリチウムイオン二次電池は、サイクル特性で劣ることがわかる。

20

【0057】

【表 2】

	1.0c/0.2c比(%)	200サイクル後容量維持率(%)
負極活物質1	96.1	61
比較負極活物質1	88.4	57
比較負極活物質2	95.6	46

30

フロントページの続き

F ターム(参考) 5E078 AA01 AA05 AB01 BA26 BA30 BA38
5H050 AA02 AA07 BA17 CA07 CA08 CA09 CA11 CA20 CA22 CA25
CA26 CB11 DA03 EA09 EA23 FA17 FA19 GA11 HA01 HA02
HA17