

(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2010-40231

(P2010-40231A)

(43) 公開日 平成22年2月18日(2010.2.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48 I O 1	5 E O 7 8
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 A	5 H O 5 O
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	
HO 1 G 9/058 (2006.01)	HO 1 M 4/36 E	
	HO 1 M 4/38 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2008-199272 (P2008-199272)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成20年8月1日(2008.8.1)		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用負極材及びその製造方法、負極、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) 【要約】

【解決手段】一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) で表される酸化珪素、 Si/O のモル比が $1/0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物に中性子を照射し、 Si 中の ^{30}Si を核反応により ^{31}P に変換させた ^{31}P 変換粒子からなることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材。

【効果】本発明で得られた ^{31}P 変換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、レート特性及び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等の非水電解質二次電池を得ることができる。また、製造方法についても簡便であり、工業的規模の生産にも十分耐え得るものである。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) で表される酸化珪素、 Si / O のモル比が $1 / 0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物に中性子を照射し、 Si 中の ^{30}Si を核反応により ^{31}P に変換させた ^{31}P 変換粒子からなることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材。

【請求項 2】

P の含有量が $20 \sim 10,000 \text{ ppm}$ 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用負極材。

【請求項 3】

^{31}P 変換粒子表面が、カーボン被膜で被覆されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の非水電解質二次電池用負極材。

【請求項 4】

一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) で表される酸化珪素、 Si / O のモル比が $1 / 0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物に中性子を照射し、 Si 中の ^{30}Si を核反応により ^{31}P に変換させる工程を含む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 5】

下記工程 (I) 及び (II) を含む請求項 3 記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

(I) 一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) で表される酸化珪素、 Si / O のモル比が $1 / 0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物に中性子を照射し、 Si 中の ^{30}Si を核反応により ^{31}P に変換させ、 ^{31}P 変換粒子を得る工程

(II) (I) で得られた ^{31}P 変換粒子を、有機物ガス中で化学蒸着することにより、 ^{31}P 変換粒子表面をカーボン被膜で被覆する工程

【請求項 6】

上記 (II) 工程が、(I) で得られた ^{31}P 変換粒子を、有機物ガス中、 $30,000 \text{ Pa}$ 以下の減圧下で化学蒸着することにより、 ^{31}P 変換粒子表面をカーボン被膜で被覆する工程である請求項 5 記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 3 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非水電解質二次電池用負極。

【請求項 8】

請求項 7 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 9】

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 8 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 10】

請求項 7 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電気化学キャパシタ。

【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負極活物質として用いた際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、非水電解質二次電池用負極、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二次電池が強く要望されている。従来、この種の二次電池の高容量化策として、例えば、負極材料にV、Si、B、Zr、Sn等の酸化物及びそれらの複合酸化物を用いる方法（例えば、特許文献1：特開平5-174818号公報、特許文献2：特開平6-60867号公報参照）、溶融急冷した金属酸化物を負極材として適用する方法（例えば、特許文献3：特開平10-294112号公報参照）、負極材料に酸化珪素を用いる方法（例えば、特許文献4：特許第2997741号公報参照）、負極材料に $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 及び $\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ を用いる方法（例えば、特許文献5：特開平11-102705号公報参照）等が知られている。また、負極材に導電性を付与する目的として、SiOを黒鉛とメカニカルアロイング後、炭化処理する方法（例えば、特許文献6：特開2000-243396号公報参照）、珪素粒子表面に化学蒸着法により炭素層を被覆する方法（例えば、特許文献7：特開2000-215887号公報参照）、酸化珪素粒子表面に化学蒸着法により炭素層を被覆する方法（例えば、特許文献8：特開2002-42806号公報参照）がある。

10

【0003】

しかしながら、上記従来の方法では、充放電容量が上がり、エネルギー密度が高くなるものの、サイクル性が不十分であったり、市場の要求特性には未だ不十分であったりし、必ずしも満足でき得るものではなく、更なるエネルギー密度の向上が望まれていた。

【0004】

特に、特許第2997741号公報（特許文献4）では、酸化珪素をリチウムイオン二次電池負極材として用い、高容量の電極を得ているが、本発明者らが見る限りにおいては、未だ初回充放電時における不可逆容量が大きかったり、サイクル性が実用レベルに達していなかったりし、改良する余地がある。また、負極材に導電性を付与した技術についても、特開2000-243396号公報（特許文献6）では、固体と固体の融着であるため、均一な炭素被膜が形成されず、導電性が不十分であるといった問題があるし、特開2000-215887号公報（特許文献7）の方法においては、均一な炭素被膜の形成が可能となるものの、Siを負極材として用いているため、リチウムイオンの吸脱着時の膨張・収縮があまりにも大きすぎて、結果として実用に耐えられず、サイクル性が低下するためにこれを防止するべく充電量の制限を設けなくてはならず、特開2002-42806号公報（特許文献8）の方法においては、微細な珪素結晶の析出、炭素被覆の構造及び基材との融合が不十分であることより、サイクル性の向上は確認されるも、充放電のサイクル数を重ねると徐々に容量が低下し、一定回数後に急激に低下するという現象があり、二次電池用としては未だ不十分であるといった問題があった。

20

30

【0005】

【特許文献1】特開平5-174818号公報

【特許文献2】特開平6-60867号公報

【特許文献3】特開平10-294112号公報

【特許文献4】特許第2997741号公報

【特許文献5】特開平11-102705号公報

【特許文献6】特開2000-243396号公報

【特許文献7】特開2000-215887号公報

【特許文献8】特開2002-42806号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、サイクル特性及びレート特性がより高い非水電解質二次電池の負極の製造を可能とする非水電解質二次電池用負極材及びその製造方法、非水電解質二次電池用負極、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ことを目的とする。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 0 7 】

本発明者は、上記目的を達成するため種々検討を行った結果、一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) で表される酸化珪素、 Si / O のモル比が $1 / 0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物に中性子を照射し、 Si 中の ^{30}Si を核反応により ^{31}P に変換させた ^{31}P 変換粒子を、非水電解質二次電池用負極材として用いることで、バルク導電性の向上によるレート特性及びサイクル特性の向上が見られることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【 0 0 0 8 】

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、非水電解質二次電池用負極、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。

10

[1] . 一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) で表される酸化珪素、 Si / O のモル比が $1 / 0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物に中性子を照射し、 Si 中の ^{30}Si を核反応により ^{31}P に変換させた ^{31}P 変換粒子からなることを特徴とする非水電解質二次電池用負極材。

[2] . P の含有量が $20 \sim 10,000 \text{ ppm}$ であ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。

[3] . ^{31}P 変換粒子表面が、カーボン被膜で被覆されていることを特徴とする [1] 又は [2] 記載の非水電解質二次電池用負極材。

[4] . 一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) で表される酸化珪素、 Si / O のモル比が $1 / 0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物に中性子を照射し、 Si 中の ^{30}Si を核反応により ^{31}P に変換させる工程を含むことを特徴とする [1] 記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

20

[5] . 下記工程 (I) 及び (II) を含む [3] 記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

(I) 一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) で表される酸化珪素、 Si / O のモル比が $1 / 0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物に中性子を照射し、 Si 中の ^{30}Si を核反応により ^{31}P に変換させ、 ^{31}P 変換粒子を得る工程

(II) (I) で得られた ^{31}P 変換粒子を、有機物ガス中で化学蒸着することにより、 ^{31}P 変換粒子表面をカーボン被膜で被覆する工程

30

[6] . 上記 (II) 工程が、(I) で得られた ^{31}P 変換粒子を、有機物ガス中、 $30,000 \text{ Pa}$ 以下の減圧下で化学蒸着することにより、 ^{31}P 変換粒子表面をカーボン被膜で被覆する工程である [5] 記載の非水電解質二次電池用負極材の製造方法。

[7] . [1] ~ [3] 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非水電解質二次電池用負極。

[8] . [7] 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。

[9] . 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 [8] 記載の非水電解質二次電池。

[10] . [7] 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電気化学キャパシタ。

40

【 発明の効果 】

【 0 0 0 9 】

本発明で得られた ^{31}P 変換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、レート特性及び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等の非水電解質二次電池を得ることができる。また、製造方法についても簡便であり、工業的規模の生産にも十分耐え得るものである。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 0 】

本発明の非水電解質二次電池用負極材は、一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$) で表

50

される酸化珪素、 Si/O のモル比が $1/0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物に中性子を照射し、 Si 中の ^{30}Si を核反応により ^{31}P に変換させた ^{31}P 変換粒子からなる。

【0011】

[酸化珪素、珪素複合体]

本発明において酸化珪素とは、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、一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$)で表されるものをいう。本発明の珪素複合体は、 Si/O のモル比が $1/0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体である。上記 x 及び Si 1に対する O のモル比は $0.5 \sim 1.6$ であり、 $0.8 \sim 1.3$ が好ましく、 $0.8 \sim 1.2$ がより好ましい。上記値が、 0.5 より小さい酸化珪素、珪素複合体の製造は困難であり、 1.6 より大きいと、熱処理を行い、不均化反応を行った際に、不活性な SiO_2 の割合が大きく、非水電解質二次電池として使用した場合、充放電容量が低下するおそれがある。

10

【0012】

酸化珪素、珪素複合体の粒子径はレーザー回折散乱式粒度分布測定法による平均粒子径(体積平均値 D_{50})で $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。平均粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ より小さいと表面酸化の影響で純度が低下するおそれがあり、非水電解質二次電池用負極材として用いた場合、充放電容量が低下したり、嵩密度が低下し、単位体積あたりの充放電容量が低下する場合がある。逆に $50 \mu\text{m}$ より大きい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。

20

【0013】

珪素複合体は、例えば、特許第3952180号公報に記載の方法で得ることができる。また、本発明における、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体は、銅を対陰極としたX線回折($\text{Cu}-\text{K}\alpha$)において、 $2\theta = 28.4^\circ$ 付近を中心とした $\text{Si}(111)$ に帰属される回折ピークにより確認され、下記性状を有していることが好ましい。

(i)、銅を対陰極としたX線回折($\text{Cu}-\text{K}\alpha$)において、 $2\theta = 28.4^\circ$ 付近を中心とした $\text{Si}(111)$ に帰属される回折ピークが観察され、その回折線の広がりをもとに、シェーラーの式によって求めた珪素の結晶の粒子径が好ましくは $1 \sim 500 \text{nm}$ 、より好ましくは $2 \sim 200 \text{nm}$ 、さらに好ましくは $2 \sim 50 \text{nm}$ である。珪素の微粒子の大きさが 1nm より小さいと、充放電容量が小さくなる場合があるし、逆に 500nm より大きい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。なお、珪素の微粒子の大きさは透過電子顕微鏡写真により測定することができる。

30

(ii)、固体NMR($^{29}\text{Si}-\text{DDMAS}$)測定において、そのスペクトルが -110ppm 付近を中心とするブロードな二酸化珪素のピークとともに -84ppm 付近に Si のダイヤモンド結晶の特徴であるピークが存在する。なお、このスペクトルは、通常の酸化珪素(SiO_x ; $x = 1.0 + \alpha$)とは全く異なるもので、構造そのものが明らかに異なっているものである。また、透過電子顕微鏡によって、シリコンの結晶が無定形の二酸化珪素に分散していることが確認される。

40

【0014】

酸化珪素及び珪素複合体の Si 中には ^{28}Si 、 ^{29}Si 及び ^{30}Si 等の同位体が存在し、 ^{30}Si は、 Si 全体の約3質量%である。

【0015】

次に、本発明における ^{31}P 変換粒子からなる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 ^{31}P 変換粒子からなる非水電解質二次電池用負極材は、例えば、上記一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$)で表される酸化珪素、 Si/O のモル比が $1/0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物に中性子を照射し、 Si 中の ^{30}Si を核反応により ^{31}P に変換させることにより得ることができる。照射は、上記酸化珪素又は珪素複合体を石英管に充填し、それを専

50

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等でも可能である。

【0016】

照射条件としては、熱中性子束 $1.0 \times 10^{16} \sim 1.0 \times 10^{20} / \text{m}^2 \cdot \text{s}$ が好ましく、 $1.0 \times 10^{17} \sim 1.0 \times 10^{19} / \text{m}^2 \cdot \text{s}$ の範囲がより好ましい。照射時間は熱中性子束にもよるが $1.0 \times 10^{18} / \text{m}^2 \cdot \text{s}$ の条件で 0.5 ~ 20 時間が好ましく、0.5 ~ 10 時間がより好ましく、1 ~ 10 時間がさらに好ましい。また、照射終了後は 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。

【0017】

上記酸化珪素又は珪素複合体の粉碎は、上記照射の前後いずれでもよく、未粉碎で照射を行った場合は、照射後の酸化珪素又は珪素複合体を取り出した後に、目標の粒径に粉碎・分級を行う。

【0018】

P の含有量は装置の熱中性子束と照射時間により決まるが、 ^{31}P 変換粒子に対して 20 ~ 10,000 ppm (質量比、以下同様) が好ましく、100 ~ 10,000 ppm がより好ましい。1 ppm 未満だと導電性が不足気味となるおそれがある。

【0019】

本発明における非水電解質二次電池用負極材は、上記 ^{31}P 変換粒子表面を、カーボン被膜で被覆し、導電性を付与することが好ましい。この被覆方法としては、 ^{31}P 変換粒子を、有機物ガス中で化学蒸着 (CVD) する方法が好適であり、熱処理時に反応器内に有機物ガスを導入することで効率よく行うことが可能である。

【0020】

具体的には、 ^{31}P 変換粒子を、有機物ガス中、30,000 Pa 以下の減圧下で化学蒸着することにより得ることができる。上記圧力は、10,000 Pa 以下が好ましく、2,000 Pa 以下がより好ましい。減圧度が 30,000 Pa より大きいと、グラファイト構造を有する黒鉛材の割合が大きくなり過ぎて、非水電解質二次電池用負極材として用いた場合、電池容量の低下に加えてサイクル性が低下するおそれがある。化学蒸着温度は 800 ~ 1,200 が好ましく、900 ~ 1,100 がより好ましい。処理温度が 800 より低いと、長時間の処理が必要となるおそれがある。逆に 1,200 より高いと、化学蒸着処理により粒子同士が融着、凝集を起こす可能性があり、凝集面で導電性被膜が形成されず、非水電解質二次電池用負極材として用いた場合、サイクル性能が低下するおそれがある。なお、処理時間は目的とするカーボン被覆量、処理温度、有機物ガスの濃度 (流速) や導入量等によって適宜選定されるが、通常、1 ~ 10 時間、特に 2 ~ 7 時間程度が経済的にも効率的である。

【0021】

本発明における有機物ガスを発生する原料として用いられる有機物としては、特に非酸性雰囲気下において、上記熱処理温度で熱分解して炭素 (黒鉛) を生成し得るものが選択され、例えば、メタン、エタン、エチレン、アセチレン、プロパン、ブタン、ブテン、ペンタン、イソブタン、ヘキサン等の炭化水素の単独もしくは混合物、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 ~ 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。

【0022】

この場合のカーボン被覆量は特に限定されるものではないが、カーボン被覆した ^{31}P 変換粒子全体に対して 0.3 ~ 40 質量% が好ましく、0.5 ~ 30 質量% がより好ましい。カーボン被覆量が 0.3 質量% 未満では、十分な導電性を維持できないおそれがあり、結果として非水電解質二次電池用負極材とした際にサイクル性が低下する場合がある。逆にカーボン被覆量が 40 質量% を超えても、効果の向上が見られないばかりか、負極材料

10

20

30

40

50

に占める黒鉛の割合が多くなり、非水電解質二次電池用負極材として用いた場合、充放電容量が低下する場合がある。

【0023】

[³¹P変換粒子]

得られた³¹P変換粒子は、一般式 SiO_x ($x = 0.5 \sim 1.6$)で表される酸化珪素、 Si/O のモル比が $1/0.5 \sim 1.6$ で、珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体、又はこれらの混合物に中性子を照射し、 Si 中の³⁰ Si を核反応により³¹Pに変換させたものである。³⁰ Si が核反応により³¹Pに変換したことは、ICP発光分析によりPの含有量を測定することで確認できる。³¹P変換粒子の粒子径はレーザー回折散乱式粒度分布測定法による平均粒子径(体積平均値 D_{50})で $0.01 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。

10

【0024】

[非水電解質二次電池用負極材、非水電解質二次電池用負極]

本発明は、上記³¹P変換粒子を非水電解質二次電池用負極材に用いるものであり、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、負極を作製することができる。この場合、カーボン、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

【0025】

負極(成型体)の調製方法としては下記の方法が挙げられる。上記³¹P変換粒子と、必要に応じて導電剤と、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。また、本発明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を提供することができる。

30

【0026】

[リチウムイオン二次電池]

本発明の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、その他の負極(成型体)、正極(成型体)、セパレーター、非水電解質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

【0027】

[電気化学キャパシタ]

また、本発明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電気化学キャパシタの場合は、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、その他の負極(成型体)、正極(成型体)、セパレーター、非水電解質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

50

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。

【実施例】

【0028】

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。

【0029】

[実施例1]

10

一般式 SiO_x ($x = 1.02$)で表される酸化珪素で平均粒子径 $5\text{ }\mu\text{m}$ の酸化珪素粉末 10 g を石英管に充填し、熱中性子束 $9.6 \times 10^{17} / \text{m}^2 \cdot \text{s}$ の中性子を12時間照射した。3時間後に取り出し、この粉末をICP発光分析したところ、Pの含有量は 520 ppm であった。次にこの粉末をバッチ式加熱炉内に仕込んだ。油回転式真空ポンプで炉内を減圧しつつ炉内を 1100 に昇温し、 1100 に達した後に CH_4 ガスを 0.3 NL/min 流入し、5時間のカーボン被覆処理を行った。なお、この時の減圧度は 800 Pa であった。処理後は降温し、約 10.5 g の黒色粉末を得た。得られた黒色粉末は、平均粒子径 $5.2\text{ }\mu\text{m}$ 、黒色粉末に対するカーボン被覆量 $5\text{ 質量\%}$ の導電性粉末であった。なお、中性子照射前の酸化珪素粉末における、銅を対陰極としたX線回折($\text{Cu-K}\alpha$)結果は、 $2\theta = 28.4^\circ$ 付近の $\text{Si}(111)$ に帰属される回折線ピークが観察されず(図1)、カーボン被覆処理工程後の導電性粉末は、上記ピークが観察された。

20

【0030】

電池評価

次に、以下の方法で、得られた導電性粉末を負極活物質として用いた電池評価を行った。

得られた導電性粉末 $90\text{ 質量\%}$ にポリイミドを $10\text{ 質量\%}$ 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 $20\text{ }\mu\text{m}$ 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、 2 cm^2 に打ち抜き負極とした。

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 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 $30\text{ }\mu\text{m}$ 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。

30

【0031】

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((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/cm^2 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 $40\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ を下回った時点で充電を終了した。放電は 0.5 mA/cm^2 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。

40

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 200 サイクル後の充放電試験を行った。その結果、 200 サイクル後の容量維持率 85% であり、サイクル特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。

また、放電を 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ところ、 88% であった。

【0032】

[実施例2]

一般式 SiO_x ($x = 1.02$)で表される酸化珪素で平均粒子径 $5\text{ }\mu\text{m}$ の酸化珪素粉末 10 g の代わりに、 Si/O のモル比が $1/1.1$ で、平均粒子径 $5\text{ }\mu\text{m}$ の珪素が二酸

50

化珪素に分散した構造を有する珪素複合体粉末 10 g を用いた他は実施例 1 と同様に中性子照射し、その後カーボン被覆処理を行い 10.4 g の黑色粉末を得た。得られた黑色粉末は、平均粒子径 = 5.3 μm 、カーボン被覆量 5 質量%の導電性粉末であった。カーボン被覆処理前の粉末の P 含有量は 610 ppm であった。なお、中性子照射前の珪素複合体粉末における、銅を対陰極とした X 線回折 (Cu - K α) 結果は、 $2\theta = 28.4^\circ$ 付近の Si (111) に帰属される回折線ピークが観察された (図 2)。

【0033】

[比較例 1]

実施例 1 で用いた酸化珪素粉末 10 g に中性子照射を行わずバッチ式加熱炉内に仕込み、実施例 1 と同様な方法でカーボン被覆処理を行い約 10.6 g の導電性粉末を製造した。得られた導電性粉末は平均粒子径 5.2 μm 、カーボン被覆量 5 質量%の導電性粉末であった。カーボン被覆処理前の P 含有量は 16 ppm であった。なお、この P 含有量は原料にもともと含まれる不純物である。

10

【0034】

これらの導電性粉末を用いて実施例 1 と同じ方法で評価用リチウムイオン二次電池を製作し、同様な電池評価を行った結果、実施例 2 の粉末は実施例 1 に劣らない結果を得られたが、比較例 1 のものは 200 サイクル目の容量維持率 80%、1.0c / 0.2c 比は 84% であり実施例 1 に比べレート特性、サイクル性の劣るリチウムイオン二次電池であった。電池評価の結果を下記に示す。

20

【0035】

【表 1】

	P 含有量 (ppm)	200 サイクル後 容量維持率 (%)	1.0c/0.2c 比 (%)
実施例 1	520	85	88
実施例 2	610	86	89
比較例 1	16	80	84

【図面の簡単な説明】

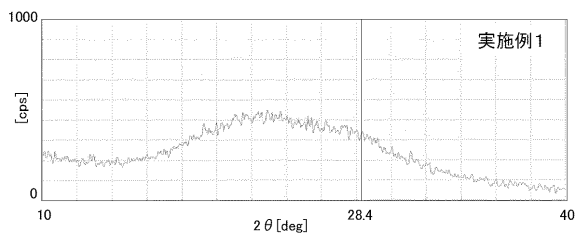
【0036】

30

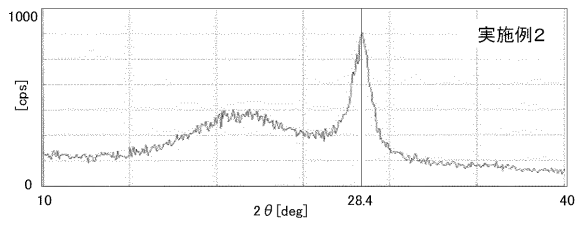
【図 1】実施例 1 で使用した、中性子照射前の一般式 SiO_x ($x = 1.02$) で表される酸化珪素粉末における、銅を対陰極とした X 線回折 (Cu - K α) 結果を示すチャートである。

【図 2】実施例 2 で使用した、中性子照射前の珪素が二酸化珪素に分散した構造を有する珪素複合体粉末における、銅を対陰極とした X 線回折 (Cu - K α) 結果を示すチャートである。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 G 9/00 3 0 1 A

F ターム(参考) 5E078 AA05 AB02 AB04 BA30 BA31 BA71 BB30 ZA03
5H050 AA02 AA07 AA12 BA16 CA02 CA05 CA08 CA09 CA11 CB02
CB11 CB29 DA10 EA08 FA02 FA12 FA18 GA11 GA24 GA29
HA01 HA02