

(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2008-153006
(P2008-153006A)

(43) 公開日 平成20年7月3日(2008.7.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 D	5HO29
HO 1 M 4/04 (2006.01)	HO 1 M 4/04 A	5HO50
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	
HO 1 M 4/48 (2006.01)	HO 1 M 4/48	
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-338220 (P2006-338220)
(22) 出願日 平成18年12月15日 (2006.12.15)

(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 官脇 悟
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及びその製造方法

(57) 【要約】

【解決手段】リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な珪素を含有する負極活物質に対して繊維状高分子物質を0.2~30質量%含有する負極材を含む非水電解質二次電池用負極であって、珪素を含有する負極活物質の粒度分布がレーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積粒径を微粒側から累積50質量%に相当する粒子径をD₅₀としたとき、D₅₀が0.1~30μmの範囲内であり、繊維状高分子物質の繊維長が珪素を含有する負極活物質の粒子径D₅₀以上であることを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

【効果】本発明により、損傷が少なく、容量維持率が高く、サイクル特性に優れ、コスト的にも有利な非水電解質二次電池、特にリチウムイオン二次電池用負極を作製することが可能となる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な珪素を含有する負極活物質に対して繊維状高分子物質を 0.2 ~ 30 質量% 含有する負極材を含む非水電解質二次電池用負極であって、珪素を含有する負極活物質の粒度分布がレーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積粒径を微粒側から累積 50 質量% に相当する粒子径を D_{50} としたとき、 D_{50} が 0.1 ~ 30 μm の範囲内であり、繊維状高分子物質の繊維長が珪素を含有する負極活物質の粒子径 D_{50} 以上であることを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

【請求項 2】

繊維状高分子物質が、セルロース樹脂、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、フラン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂及びアクリル樹脂から選択される高分子の繊維状品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。

10

【請求項 3】

珪素を含有する負極活物質と繊維状高分子物質を含む混合物を 200 以上で焼成することにより得られた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。

【請求項 4】

リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な珪素を含有する負極活物質として、その粒度分布が、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積粒径を微粒側から累積 50 質量% に相当する粒子径を D_{50} としたとき、 D_{50} が 0.1 ~ 30 μm の範囲内であるように選定すると共に、この負極活物質に添加する繊維状高分子物質の繊維長が珪素を含有する負極活物質の粒子径 D_{50} 以上であるように選定し、上記負極活物質に対して上記繊維状高分子物質を 0.2 ~ 30 質量% 添加したものを含む混合物を 200 以上で焼成することを特徴とする非水電解質二次電池用負極の製造方法。

20

【請求項 5】

繊維状高分子物質が、セルロース樹脂、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、フラン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂及びアクリル樹脂から選択される高分子の繊維状品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用負極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池用負極及びその製造方法に関するものであり、特に、リチウムイオン二次電池用負極及びそ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（特開平 5 - 174818 号公報、特開平 6 - 60867 号公報：特許文献 1，2 他）、溶湯急冷した金属酸化物を負極材として適用する方法（特開平 10 - 294112 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 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 及び $\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ を用いる方法（特許第 2997741 号公報：特許文献 5）等が知られている。

40

【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】

その中でも、負極材料に酸化珪素を用いる方法（特許文献 4）は、電池特性の良好なり

50

チウムイオン二次電池は得られるものの、膨張収縮により負極膜が損傷する傾向があった。

なお、繊維状品や針状フィラーを添加した負極については、例えば特許文献6（特開2006-172901号公報）等が知られている。

【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】特許第2997741号公報

【特許文献6】特開2006-172901号公報

【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あり、負極膜の損傷が少なく、容量維持率の高いリチウムイオン二次電池用負極として適した非水電解質二次電池用負極及びその製造方法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】

【0007】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な珪素を含有する負極活物質として、その粒度分布が、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積粒径を微粒側から累積50質量%に相当する粒子径を D_{50} としたとき、 D_{50} が $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内であるように選定すると共に、この負極活物質に添加する繊維状高分子物質の繊維長が珪素を含有する負極活物質の粒子径 D_{50} 以上であるように選定し、上記負極活物質に対して上記繊維状高分子物質を $0.2 \sim 30$ 質量%添加したものをを用いること、この場合、特に、これらを含む混合物を 200 以上で焼成して用いることが上記目的の達成にとって有効であることを知見し、本発明をなすに至った。

【0008】

従って、本発明は、下記非水電解質二次電池用負極及びその製造方法を提供する。

(1) リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な珪素を含有する負極活物質に対して繊維状高分子物質を $0.2 \sim 30$ 質量%含有する負極材を含む非水電解質二次電池用負極であって、珪素を含有する負極活物質の粒度分布がレーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積粒径を微粒側から累積50質量%に相当する粒子径を D_{50} としたとき、 D_{50} が $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内であり、繊維状高分子物質の繊維長が珪素を含有する負極活物質の粒子径 D_{50} 以上であることを特徴とする非水電解質二次電池用負極。

(2) 繊維状高分子物質が、セルロース樹脂、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、フラン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂及びアクリル樹脂から選択される高分子の繊維状品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。

(3) 珪素を含有する負極活物質と繊維状高分子物質を含む混合物を 200 以上で焼成することにより得られたことを特徴とする(1)又は(2)記載の非水電解質二次電池用負極。

(4) リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な珪素を含有する負極活物質として、その粒度分布が、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積粒径を微粒側から累積50質量%に相当する粒子径を D_{50} としたとき、 D_{50} が $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲内であるように選定すると共に、この負極活物質に添加する繊維状高分子物質の繊維長が珪素を含有する負極活物質の粒子径 D_{50} 以上であるように選定し、上記負極活物質に対して上記繊維状高分子物質を $0.2 \sim 30$ 質量%添加したものをを含む混合物を 200 以上で焼成することを特徴とする非水電解質二次電池用負極の製造方法。

10

20

30

40

50

(5) 繊維状高分子物質が、セルロース樹脂、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、フラン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂及びアクリル樹脂から選択される高分子の繊維状品であることを特徴とする(4)記載の非水電解質二次電池用負極の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明により、損傷が少なく、容量維持率が高く、サイクル特性に優れ、コスト的にも有利な非水電解質二次電池、特にリチウムイオン二次電池用負極を作製することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0010】

本発明に係る非水電解質二次電池用負極は、リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な珪素を含有する負極活物質に対して繊維状高分子物質を0.2~30質量%含有するものである。

【0011】

ここで、負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な珪素を含む活物質が挙げられる。具体的には、金属不純物濃度が各々1ppm以下の高純度シリコン粉末や塩酸で洗浄したのちフッ化水素酸及びフッ化水素酸と硝酸の混合物で処理することで金属不純物を取り除いたケミカルグレードのシリコン粉末及び冶金的に精製された金属珪素を粉末状に加工したもの、更にそれらの合金や珪素の低級酸化物や部分酸化物、珪素の窒化物や部分窒化物、更にそれらを導電化処理するため炭素材料と混合したり、メカニカルアロイング等により合金化したもの、スパッタリングやめっき法により金属等の導電材で被覆したもの、有機ガスでカーボンを析出させたもの、樹脂を炭化させたものや樹脂にカーボンブラックを添加したのち炭化したものを含む。この場合、負極活物質としては、特開2004-47404号公報に記載されているような、1~500nmの大きさの珪素の微結晶が珪素系化合物、特に二酸化珪素に分散した構造を有する粒子の表面を炭素でコーティングしたものが好適である。これらの活物質は、従来より用いられていた黒鉛と比べ高い充放電容量を持つが、充放電を繰り返した際に生じる体積膨張と収縮により、電極が損傷する問題があった。特に珪素の低級酸化物は、充放電を繰り返した際に生じる体積膨張と収縮が珪素そのものを用いた場合に比べ非常に小さくなり、サイクル特性も良好な様子を示すが、なお改良の余地があった。

20

30

【0012】

かかる点から、本発明においては、珪素を含有する負極活物質として、その粒度分布が、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積粒径を微粒側から累積50質量%に相当する粒子径を D_{50} としたとき、 D_{50} が0.1~30 μm の範囲内であるものを用いる。

【0013】

リチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な珪素を含有する負極活物質を用いた負極は、リチウムのドーブ脱ドーブに伴う膨張収縮が黒鉛に比べて大きく、電極の膨張収縮を均一とするためには、粒子一つ一つが均一であることが好ましい。即ち、珪素を含有する負極活物質がレーザー回折散乱式粒度分布測定法による累積粒径を微粒側から累積50質量%に相当する粒子径を D_{50} としたとき、 D_{50} が0.1~30 μm の範囲内であり、更に好ましくは0.5~20 μm である粒度分布を持つ珪素を含有する負極活物質とすることで均一な膨張収縮を伴う負極材が得られる。

40

【0014】

所定の粒子径とするためには、良く知られた粉碎機と良く知られた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

50

、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、乾式ともに用いられる。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様、分級をする前に前処理（水分、分散性、湿度などの調整）を行ったり、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、ジェットミルに乾式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。

10

【0015】

更に、本発明においては、負極材を保持するために、その珪素を含有する負極活物質の粒子径 D_{50} の等倍以上の繊維長、更に好ましくは2倍以上10倍以下の繊維長を有する有機化合物重合体の繊維状品（繊維状高分子物質）を該負極活物質に対して負極材製造時の乾燥（焼成）工程後において0.2～30質量%、好ましくは0.2～20質量%、より好ましくは1～20質量%、更に好ましくは2～15質量%含有させる。繊維長が負極活物質の粒子径 D_{50} の10倍を超える繊維長の繊維状品を用いた場合、電極作製時に均一なペーストを作製することが困難となったり、均一に塗布することが困難となるおそれがある。また、その含有量が少なすぎると、繊維状品を添加した効果が認められず、多すぎると、活物質の含有量が減少して充放電容量が低下してしまう。

20

【0016】

この場合、従来の繊維状品は、導電性があるカーボン繊維や単層及び多層カーボンナノチューブ、例えば、昭和電工（株）のV G C F（繊維径150nm、繊維長10 μ m）などが導電性カーボン繊維もしくは多層カーボンナノチューブとして挙げられるが、特許文献6にあるように微少短絡の問題、コストの問題もあり、カーボン繊維の使用には細心の注意が必要であった。

【0017】

これに対し、本発明において好適に用いられる繊維状高分子物質は、セルロース樹脂、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、フラン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂及びアクリル樹脂の少なくとも一種から選択される高分子物質の繊維状品であり、特に好ましくはセルロース繊維であって、繊維状構造を有するものである限り、焼成工程において一部又は全部が炭化したものであってもよい。

30

【0018】

なお、セルロースは、特開平2-54866号公報の結晶セルロースの焼成品として負極活物質として用いられており、高温で炭化させたセルロースは特性に優れるリチウム二次電池用負極材としても使用可能である。電極作製の際、体積当たりの容量の向上ため電極を圧密する手法が一般的であるが、膨張収縮の大きな珪素を含有する負極活物質を用いる場合には、電極の圧密条件が難しい等の問題があった。これに対し、セルロース繊維を用いて圧密した電極を200以上（通常200～500）、好ましくは200～400、より好ましくは200～350、更に好ましくは200～300程度の温度で焼成することで適度な空間を作ることが可能となり、膨張収縮を緩和する効果や更に温度を上げてセルロースの繊維状構造を保持して炭化することで、導電経路の確保と膨張収縮時の緩和の役割として有効な負極の作製が可能となる。

40

【0019】

本発明にかかわる非水電解液二次電池用負極は、正極、負極、セパレータ、非水電解液を備えた二次電池、特にリチウムイオン二次電池の負極として使用することができる。

【0020】

ここで、正極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な酸化物、硫化物又は有機高分子化合物が挙げられ、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、例えば TiS_2 、 MoS_2 、 NbS_2 、 ZrS_2 、 VS_2 、 V_2O_5 、 Mo

50

O_3 、 $Mg(V_3O_8)_2$ などのリチウムを含有しない金属硫化物、酸化物、又は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、 $NbSe_2$ など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ためには、 $Li(Met)_xO_2$ を主体とするリチウム複合酸化物が好ましい。なお、 Met は具体的には、コバルト、ニッケル、鉄、及びマンガンのうち少なくとも1種が好ましく、 x は、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 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、層構造をもつ $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiFeO_2$ 、 $Li_xNi_yCo_{1-y}O_2$ （但し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0 \leq y \leq 1$ ）、スピネル構造の $LiMn_2O_4$ 及び斜方晶の $LiMnO_2$ 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 $LiMet_xMn_{1-x}O_4$ （但し、 $0 \leq x \leq 1$ ）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、銅及び亜鉛などが挙げられる。

10

【0021】

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、塩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される。

【0022】

更に、正極活物質としては有機高分子化合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の導電性ポリマーなどの高分子化合物である。

20

【0023】

正極、負極の作製方法については特に制限はない。一般的には、溶媒に活物質、結着剤、導電剤等を加えてスラリー状とし、集電体シートに塗布し、乾燥、圧着して作製する。

【0024】

結着剤としては、一般的にポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、各種ポリイミド、ポリアミド樹脂等が挙げられる。特に高温でセルロース繊維を収縮させて膨張収縮の緩和として用いるには、各種のポリイミド、ポリアミド樹脂が特に好ましい。その使用量は正極又は負極の全体に対して通常20質量%以下（ $0 \sim 20$ 質量%）、好ましくは $2 \sim 20$ 質量%、より好ましくは $5 \sim 15$ 質量%程度とすることができる。

30

【0025】

導電剤としては、一般的に黒鉛、カーボンブラック等の炭素系材料や、銅、ニッケル等の金属材料が挙げられる。その使用量は正極又は負極の全体に対して50質量%以下（ $0 \sim 50$ 質量%）程度とすることができる。

【0026】

集電体としては、正極用にはアルミニウム又はその合金、負極用には銅、ステンレス、ニッケル等の金属又はそれらの合金等が挙げられる。

【0027】

なお、本発明において、負極の作製に対しては、集電体シートに、上記負極活物質、繊維状高分子物質、結着剤、及び必要に応じて導電剤を溶媒に添加してスラリーとしたものを塗布し、これを乾燥した後、圧力 $0 \sim 5 \text{ ton/cm}^2$ 、特に $0 \sim 2 \text{ ton/cm}^2$ で圧着し、 200 以上、好ましくは $250 \sim 500$ 、更に好ましくは $250 \sim 450$ で、 $0.5 \sim 20$ 時間、特に $1 \sim 10$ 時間焼成したものを好ましい。

40

【0028】

また、正極と負極の間に用いられるセパレータ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の多孔質シート、又は不織布が挙げられる。

【0029】

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を積層したコインタイプ、電極シートとセパレータをスパイラル状にしたシリ

50

ンダータイプ等が挙げられる。

【実施例】

【0030】

以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、下記例で%は質量%を示す。

【0031】

[実施例1]

[負極活物質(導電性珪素複合体)の作製]

負極活物質である導電性珪素複合体は、特開2004-47404号公報に記載の方法に基づき作製した。以下にその作製方法を記す。

二酸化珪素粉末(BET比表面積=200m²/g)とケミカルグレード用金属珪素粉末(BET比表面積=4m²/g)を等モルの割合で混合した混合粉末を、1,350、0.1Torrの高温減圧雰囲気中で熱処理し、発生したSiO_xガスをSUS製基体に析出させた。次にこの析出物を回収した後、ジェットミル(ホソカワミクロン(株)製)にて粉砕し、D₅₀=4.8μm、D₁₀=2.5μm(D₅₀/D₁₀=1.9)の酸化珪素粉末(SiO_x:x=1.02)を得た。ここで得られた粉末をCu-K線によるX線回折を行い、得られた粉末は無定形の酸化珪素(SiO_x)粉末であることを確認した。

【0032】

得られたD₅₀=4.8μmの酸化珪素粉末をロータリーキルン型の反応器を用いて、メタン-アルゴン混合ガス通気下で1,150、平均滞留時間約2時間の条件で酸化珪素の不均化と同時に熱CVDを行った。運転終了後、降温し、黒色粉末を回収した。得られた黒色粉末の蒸着炭素量は5.2%であり、X線回折パターンより、得られた黒色粉末は、酸化珪素粉末とは異なり、2θ=28.4°付近のSi(111)に帰属される回折線が存在し、この回折線の半価幅よりシェーラー法で結晶の大きさを求め、二酸化珪素中に分散した珪素の結晶の大きさは11nmであり、このことから微細な珪素(Si)の結晶が、二酸化珪素(SiO₂)の中に分散しているD₅₀=4.8μmの導電性珪素複合体粉末を作製した。

【0033】

[負極の作製]

負極の作製は、以下の手順で行った。

D₅₀=4.8μmの導電性珪素複合体粉末にセルローズ繊維(繊維径1μm、繊維直径5~30μm、平均粒子径D₅₀=6.0μm)の粉末を質量比95対5の割合で秤量し、これにポリイミドを10%加え、更にN-メチルピロリドンを加え、スラリーとし、このスラリーを厚さ20μmの銅箔に塗布し、80℃で1時間真空乾燥後、ローラープレスにより電極を加圧成形し、400℃で1時間真空乾燥(焼成)し、2cm²に打ち抜き負極とした。

【0034】

[電池の作製]

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の濃度で溶解させた非水電解質溶液を用い、セパレータに厚さ30μm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。

【0035】

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0Vに達するまで0.5mA/cm²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0.1mA/cm²を下回った時点で充電を終了した。放電は0.5mA/cm²の定電流で行い、セル電圧が2.0Vを上回った時点で放電を終了し、放電容量を求めた。以上の充放電試験を100回繰り返し、100サイクル後の

10

20

30

40

50

サイクル保持率を求めた。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 6 】

また、使用したセルローズ繊維の示差熱分析 (T g - D T A) を 1 0 0 ~ 5 0 0 、昇温速度 5 . 0 / m i n、大気圧下窒素雰囲気中で求めた。結果を図 1 に示す。

図 1 より、使用したセルローズ繊維は、3 0 0 前後より質量減少し、4 0 0 では 1 0 % 程度の質量になることが判る。

更に、使用したセルローズ繊維を別途に 4 0 0 で熱処理したものを四端子法にて比抵抗を求めた。比抵抗は、0 . 1 ・ c mであった。

【 0 0 3 7 】

[実施例 2]

[負極の作製]

実施例 1 の負極の乾燥 (焼成) 温度を 2 5 0 とした以外は、同様の手順で行った。結果を表 1 に示す。

また、使用したセルローズ繊維を別途に 2 5 0 で熱処理したものを四端子法にて比抵抗を求めた。比抵抗は、 $1 0^7$ ・ c m以上であった。

【 0 0 3 8 】

[比較例 1]

実施例 1 で作製した負極活物質 (導電性珪素複合体粉末) を用い、ポリイミドを 1 0 % 加え、更に N - メチルピロリドンを加え、スラリーとし、このスラリーを厚さ 2 0 μ m の銅箔に塗布し、8 0 で 1 時間真空乾燥後、ローラープレスにより電極を加圧成形し、4 0 0 で 1 時間真空乾燥し、2 c m² に打ち抜き負極とした。

実施例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を作製し、サイクル特性を求めた。結果を表 1 に示す。

【 0 0 3 9 】

【 表 1 】

	実施例1	実施例2	比較例1
初回充電量 [mAh/g-合材]	1,800	1,780	1,850
初回放電量 [mAh/g-合材]	1,404	1,360	1,425
100回目の放電量 [mAh/g-合材]	1,333	1,264	1,282
100回目の容量維持率 [%]	95	93	90

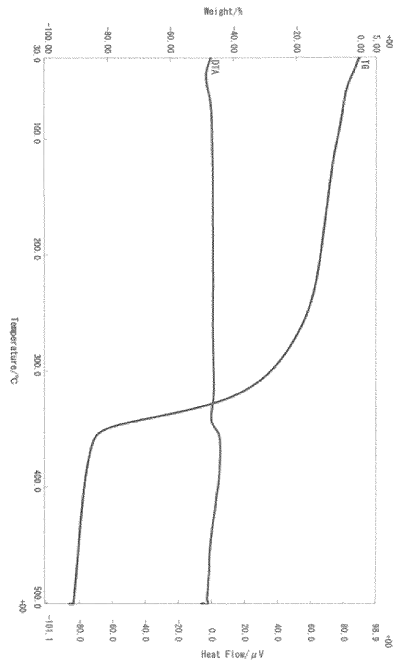
【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 0 】

【 図 1 】セルローズ繊維の示差熱分析 (T g - D T A) を示す図である。

【 図 1 】

使用したセルロース繊維のTg-DTA



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 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z	
H 0 1 M 10/40 (2006.01)	H 0 1 M	10/40	Z	

(72)発明者 荒又 幹夫

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

(72)発明者 榎田 周

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

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AJ14 AK02 AK03 AK05 AK16 AL01 AL02 AL11 AM03
 AM05 AM07 BJ03 CJ02 DJ08 DJ15 EJ12 HJ01 HJ05 HJ14
 5H050 AA07 AA19 BA16 BA17 CA02 CA05 CA07 CA08 CA09 CA11
 CA20 CA21 CA22 CB01 CB02 CB11 DA09 EA23 EA26 GA02
 HA01 HA05 HA14