

(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2014-192064

(P2014-192064A)

(43) 公開日 平成26年10月6日(2014.10.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	5 H O 2 9
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	5 H O 5 0
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2013-67742 (P2013-67742)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成25年3月28日 (2013. 3. 28)		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	100102532
			弁理士 好宮 幹夫
		(72) 発明者	谷口 一行
			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	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
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 珪素含有粒子、非水電解質二次電池の負極材、および、非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 非水電解質二次電池用負極活物質として用いた際に、黒鉛と比較して高容量であり、サイクル特性にも優れた非水電解質二次電池とすることができる非水電解質二次電池用負極活物質用の珪素含有粒子を提供することを目的とする。

【解決手段】 非水電解質二次電池の負極活物質に使われる珪素含有粒子であって、前記珪素含有粒子が、珪素粒子の表面の少なくとも一部が熱硬化された熱硬化性樹脂で被覆されたものであり、前記熱硬化性樹脂の厚みが5 nm以上、500 nm以下であり、前記珪素粒子の結晶粒子径が1 nm以上、300 nm以下であることを特徴とする珪素含有粒子。

。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非水電解質二次電池の負極活物質に使われる珪素含有粒子であって、
前記珪素含有粒子が、珪素粒子の表面の少なくとも一部が熱硬化された熱硬化性樹脂で被覆されたものであり、
前記熱硬化性樹脂の厚みが 5 nm 以上、500 nm 以下であり、
前記珪素粒子の結晶粒子径が 1 nm 以上、300 nm 以下であることを特徴とする珪素含有粒子。

【請求項 2】

前記珪素粒子の真密度が 2.260 g/cm^3 以上、 3.500 g/cm^3 以下であることを特徴とする、請求項 1 に記載の珪素含有粒子。 10

【請求項 3】

前記珪素粒子は、ホウ素、アルミニウム、リン、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ヒ素、ゲルマニウム、スズ、アンチモン、インジウム、タンタル、タングステン、ガリウムから選択される一種又は二種以上の元素を含有することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の珪素含有粒子。

【請求項 4】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載する珪素含有粒子を、非水電解質二次電池の負極活物質として含むことを特徴とする非水電解質二次電池の負極材。

【請求項 5】

前記非水電解質二次電池の負極材が、結着剤として、水溶性バインダーをさらに含むことを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解質二次電池の負極材。 20

【請求項 6】

前記非水電解質二次電池の負極材が、導電剤として、黒鉛をさらに含むことを特徴とする請求項 4 又は請求項 5 に記載の非水電解質二次電池の負極材。

【請求項 7】

請求項 4 乃至請求項 6 のいずれか一項に記載の非水電解質二次電池用負極材からなる負極成型体と、

正極成型体と、

前記負極成型体と、前記正極成型体とを分離するセパレーターと、 30

非水電解質と、

を具備するものであることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 8】

前記非水電解質がリチウムイオンを含むものであることを特徴とする請求項 7 に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、珪素含有粒子、これを用いた非水電解質二次電池の負極材、および、非水電解質二次電池に関する。 40

【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。一方で、自動車用途に於いて燃費向上、地球温暖化ガスの排出抑制を目的にハイブリッド自動車、電気自動車の開発が盛んに行われている。

【0003】

珪素は現在実用化されている炭素材料の理論容量 372 mAh/g より遙かに高い理論容量 4200 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 50

れる材料である。

【0004】

一方で、珪素は炭素材料に比べ充放電に伴う粒子の体積変化が非常に大きく、充放電を繰り返すことにより珪素粒子の微細化や導電助材あるいは集電体からの剥離・脱落が進行し、結果良好なサイクル特性が得られないという問題点があり、改良が求められている。

【0005】

上記問題点を解決する手段として、例えば、特許文献1、2に示すような珪素粒子と黒鉛とを炭素性物質で複合化し、焼成による炭素化を行なう手法や、特許文献3に示すような珪素合金をアルミナ、シリカ、チタニア、炭化珪素、窒化珪素といったセラミックと混合、焼結する手法が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2011-119207号公報

【特許文献2】特開2012-124113号公報

【特許文献3】特許4967839号公報

【0007】

しかしながら、本発明者が鋭意検討を行なった結果、これらの手法では珪素粒子又は珪素合金粒子の膨張を抑制することが出来ず、充放電サイクルを経過するに従って電池の容量が低下するといった課題が依然残されていた。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、非水電解質二次電池用負極活物質として用いた際に、黒鉛などと比較して高容量であるとともに、サイクル特性にも優れた非水電解質二次電池とすることができる非水電解質二次電池の負極活物質に使われる珪素含有粒子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】

上記目的を達成するために、本発明は、非水電解質二次電池の負極活物質に使われる珪素含有粒子であって、前記珪素含有粒子が、珪素粒子の表面の少なくとも一部が熱硬化された熱硬化性樹脂で被覆されたものであり、前記熱硬化性樹脂の厚みが5nm以上、500nm以下であり、前記珪素粒子の結晶粒子径が1nm以上、300nm以下であることを特徴とする珪素含有粒子を提供する。

【0010】

このような珪素含有粒子を非水電解質二次電池の用負極活物質に使えば、基材となる珪素粒子の充放電に伴う体積膨張が比較的小さく、かつ、表面を被覆している熱硬化性樹脂により珪素含有粒子の体積膨張をさらに抑制することができ、これにより、結着力の強い有機溶剤系バインダーはもとより、結着力の比較的弱いSBR（スチレンーブタジエンラバー）やポリアクリル酸等の水系バインダー（水溶性バインダー）を結着剤として用いて負極活物質合材を調製し、集電体に塗布して負極を作製しても、サイクル特性の良好な非水電解質二次電池とすることができ、また、黒鉛系負極材と混合使用した場合でも良好なサイクル特性が得られる。

【0011】

さらに、体積膨張により珪素粒子の微細化（すなわち、分裂）が起きた場合でも、珪素粒子表面が熱硬化性樹脂により被覆されていることにより、微細化で新たに生じた活性な珪素表面と電解液との過剰な反応を抑制することが出来るため、サイクル特性の安定した非水電解質二次電池を提供できる。

【0012】

前記珪素粒子の真密度が2.260g/cm³以上、3.500g/cm³以下である

10

20

30

40

50

ことが好ましい。

真密度を 2.260 g/cm^3 以上とすることで、充放電に伴う体積変化が小さく、かつサイクル特性の良い珪素粒子が得られる。また、真密度を 3.500 g/cm^3 以下とすることで、重量あたりの電気容量が大きく低下することを防止できる。

【0013】

このとき、前記珪素粒子は、ホウ素、アルミニウム、リン、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ヒ素、ゲルマニウム、スズ、アンチモン、インジウム、タンタル、タングステン、ガリウムから選択される一種又は二種以上の元素を含有していることが好ましい。

このような元素グループから選択される一種又は二種以上の元素を含有するものであれば、体積抵抗率を低くすることができるので、電子伝導性に優れた非水電解質二次電池の負極を形成することができる。

【0014】

さらに、上述した珪素含有粒子を、非水電解質二次電池の負極活物質として、非水電解質二次電池の負極材に用いることができる。

このように、上述した珪素含有粒子を、非水電解質二次電池の負極活物質として、非水電解質二次電池の負極材に用いることで、高容量で長寿命な非水電解質二次電池を提供できる。

【0015】

また、上記の非水電解質二次電池の負極材が、水溶性のバインダーを結着剤としてさらに含んでいてもよい。

このように、本発明では、非水電解質二次電池の負極材が、決着力の比較的弱い水溶性のバインダーを結着剤として用いることができ、高容量で長寿命な非水電解質二次電池を提供できる。

【0016】

また、上記の非水電解質二次電池の負極材が、黒鉛を導電剤としてさらに含んでいてもよい。

このように、黒鉛を導電剤としてさらに含むことで、非水電解質二次電池の負極材の導電性を保持することができる。

【0017】

ここで、非水電解質二次電池が、上述した非水電解質二次電池の負極材からなる負極成型体と、正極成型体と、前記負極成型体と、前記正極成型体とを分離するセパレーターと、非水電解質とを具備したものであることが好ましい。

このように、非水電解質二次電池が、上述した非水電解質二次電池の負極材からなる負極成型体を具備することで、高容量で長寿命の非水電解質二次電池が得られる。

【0018】

上記の非水電解質二次電池は、非水電解質がリチウムイオンを含んでいるものであることが好ましい。

上述した非水電解質二次電池の負極材からなる負極成型体は、従来の黒鉛材料を活物質として含む非水電解質二次電池の負極材からなる負極成型体などと比較して高容量でかつ不可逆容量が小さく、充放電に伴う体積変化が小さくコントロールされ、サイクル特性が優れているので、非水電解質がリチウムイオンを含んでいるリチウムイオン二次電池に、好適に用いることができる。

【発明の効果】

【0019】

以上のように、本発明の珪素含有粒子を、非水電解質二次電池の負極活物質に用いることで、高容量で長寿命の非水電解質二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下本発明についてより具体的に説明する。

前述のように、珪素を活物質として利用するために種々の手法が従来提案されているが、これらの手法では、珪素粒子又は珪素合金粒子の膨張を抑制することが出来ず、充放電サイクルを経過するに従い電池の容量が低下するといった課題が依然残されていた。

【0021】

そこで、本発明者は、サイクル安定性を維持しながら、活物質の単位質量当たりの電池容量が、炭素材料の理論容量 372 mAh/g を超える珪素系活物質について鋭意検討を重ねた。

その結果、非水電解質二次電池の負極活物質に使われる珪素含有粒子として、珪素粒子の表面の少なくとも一部が熱硬化された熱硬化性樹脂で被覆されるものであり、熱硬化性樹脂の厚みが 5 nm 以上、 500 nm 以下であり、珪素粒子の結晶粒子径が 1 nm 以上、 300 nm 以下である珪素含有粒子を用いることで、炭素系活物質より高い電池容量を示す一方で、基材となる珪素粒子の充放電に伴う体積変化を粒子表面の熱硬化性樹脂が抑制し、サイクル特性を向上させることができることを見出し、本発明をなすに至った。

【0022】

本発明の珪素含有粒子の基材である珪素粒子の表面を熱硬化性樹脂で被覆する方法としては、熱硬化性樹脂又はその前駆体の溶液と珪素粒子を混合し、加熱条件下や減圧条件下などで溶媒を除去する方法が挙げられる。溶媒を除去する方法に特に制限は無いが、噴霧乾燥法や攪拌乾燥法を用いることでより均一に粒子表面を被覆することが可能となるためより有利である。

【0023】

上記の前記熱硬化性樹脂は、例えば、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、キシレン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、熱硬化性ポリイミド、熱硬化性ポリアミドイミド等、特に制限無く用いることができるが、樹脂の強度、耐熱性、耐溶剤性の観点からポリイミド又はポリアミドイミドを用いるのが好ましい。

また、これらの熱硬化性樹脂は、官能基として水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホン基が導入されていることが好ましい。これらの官能基を有する熱硬化性樹脂を用いることで、充放電の際にリチウムイオンの挿入あるいは脱離をスムーズにすることができる。

【0024】

また、前記熱硬化性樹脂には導電材を混合しても良い。導電材はアセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラックや、カーボンナノファイバー等、非水電解質二次電池用の導電材として広く用いられているものであれば特に制限はなく、これらの導電材を1種類又は2種類以上混合して用いることができる。これにより、本発明により得られる珪素含有粒子の電気抵抗を下げる事が出来る。

【0025】

珪素粒子の表面を被覆した熱硬化性樹脂の熱硬化は、常圧下又は減圧下、不活性雰囲気中で 150 度以上 600 度以下の温度で行なうのが好ましく、 400 度以下の温度で行なうのがより好ましい。

熱硬化温度を 150 度以上とすれば、加熱による熱硬化性樹脂の硬化が十分に進行し、また、熱硬化温度が 600 度以下とすれば、熱硬化性樹脂の炭化が起こることもないため、いずれの場合にも、充放電に伴う粒子の体積膨張を抑制する効果が十分に発揮される。

【0026】

珪素粒子の表面を被覆した熱硬化性樹脂は、熱硬化後において、 5 nm 以上、 500 nm 以下の厚みを有している。

厚みが 5 nm より小さい場合、充放電に伴う基材となる珪素粒子の体積膨張を抑制する効果が小さくなり、サイクル特性の向上に寄与しなくなる。

また、厚みが 500 nm より大きい場合、得られる珪素含有粒子において熱硬化性樹脂の占める割合が大きくなりすぎて、電池容量が低下する。

【0027】

本発明の珪素含有粒子は、その基体である珪素粒子の結晶粒子径として、X線回折パタ

10

20

30

40

50

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) で求められる値が、1 nm 以上、300 nm 以下である。

【0028】

このような珪素含有粒子であれば、非水電解質を用いる二次電池用の負極活物質に用いた場合、充放電時の体積変化が抑制されて結晶粒界での応力が緩和されるため、珪素系活物質の高い初期効率 (最初の充電容量に対する放電容量の比) と高い電池容量が維持される。

また、一般的に体積膨張の少ない黒鉛系材料との混合使用においても、珪素含有粒子のみが大きく体積膨張を起こさないことから、黒鉛材料と珪素含有粒子の分離が小さく、サイクル特性に優れた非水電解質二次電池が得られる。

10

【0029】

以下に、X線結晶回折の測定条件を例示する。

X線回折装置としては、BRUKER AXS社製のD8 ADVANCEを使用できる。X線源はCu K α 線、Niフィルターを使用して、出力40 kV / 40 mA、スリット幅 0.3° 、ステップ幅 0.0164° 、1ステップあたり1秒の計数時間にて $10-90^\circ$ まで測定する。測定後のデータ処理は強度比0.5にてK α 2線を除去して、スムージング処理を行ったもので比較する。この測定によって、 $10-60^\circ$ の範囲を詳細に観察すると、ダイヤモンド構造の $\text{Si}(111)$ に帰属される 28.4° の回折線、 $\text{Si}(220)$ に帰属される 47.2° の回折線、 $\text{Si}(311)$ に帰属される 56.0° の回折線の3本のシグナルが強度大で鋭いシグナルとして観測される。

20

【0030】

本発明の珪素含有粒子の基体である珪素粒子は、 $\text{Si}(111)$ に帰属される 28.4° の回折線の半値全幅よりシェラー法 (Scherrer 法) によって解析を行い、結晶粒子径を算出する事によって選別される。本発明の珪素含有粒子の基体である珪素粒子の結晶粒子径は1 nm 以上、300 nm 以下であり、200 nm 以下であることが好ましい。

【0031】

本発明の珪素含有粒子の基体である珪素粒子の乾式密度計による真密度の値が 2.260 g/cm^3 より高く 3.500 g/cm^3 未満であることが好ましい。

30

真密度を 2.260 g/cm^3 以上とすることで、充放電に伴う体積変化が小さく、かつサイクル特性の良い珪素粒子が得られる。また、真密度を 3.500 g/cm^3 以下とすることで、重量あたりの電気容量が大きく低下することを防止できる。

【0032】

珪素粒子の真密度を測定するときの乾式密度計の測定条件を以下に例示する。

乾式密度計としては、株式会社島津製作所製のアキュピックII1340を使用することができる。パージガスはヘリウムガスとし、 23°C に設定したサンプルホルダー内にて、200回のパージを繰り返した後、測定を行う。

【0033】

本発明の珪素含有粒子の基体である珪素粒子の真密度は、例えば、珪素と異なる元素を添加することによっても達成される。

40

添加する元素としては、ホウ素、アルミニウム、リン、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ヒ素、ゲルマニウム、スズ、アンチモン、インジウム、タンタル、タングステン、ガリウムから選択される一種又は二種以上の元素とすることが特に好ましい。

このような珪素と異なる元素の添加量は必要に応じて添加され、概ね50質量%以下であれば良いが、好ましくは $0.001-30$ 質量%であり、さらに $0.01-10$ 質量%であることがより好ましい。

0.01 質量%以上であれば体積抵抗率が確実に低下し、一方、 10 質量%以下であれば添加元素の偏析が生じにくく、体積膨張の増加を防止できる。

50

【0034】

珪素粒子に珪素と異なる元素を添加する手法としては、真空蒸着法、溶融急冷法、スパッタリング法、メカノケミカル法等が挙げられ、これらの手法は特に制限無く用いることが出来るが、量産性及び製造コストの観点から真空蒸着法が好ましい。

【0035】

以上のようにして得られた非水電解質二次電池の負極活物質として使われる珪素含有粒子の基体である珪素粒子は、非晶質粒界及び結晶質粒界を有し、非晶質層及び結晶粒界の応力緩和効果によって、充放電サイクルでの粒子崩壊が減じられる。よって、非水電解質二次電池の負極活物質として使われる珪素含有粒子の基体に用いることによって、充放電による体積膨張変化の応力に耐えることができ、高容量で長寿命の電池特性を示す。

10

【0036】

本発明の非水電解質二次電池の負極活物質に使われる珪素含有粒子の基体である珪素粒子の粉体粒子径（以下粒子径と称する）が、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）で、 $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

D_{50} を $1\mu\text{m}$ 以上とすることによって、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危険性を極力低くすることができる。

また、 D_{50} を $20\mu\text{m}$ 以下とすることによって、負極膜を貫通してショートする原因となるおそれを最小限に抑えることができるとともに、電極の形成が難しくなることもなく、集電体からの剥離の可能性を十分に低いものとする事ができる。

20

【0037】

珪素粒子の粒子径を測定するのに用いるレーザー回折散乱式粒度分布測定装置としては、日機装株式会社製マイクロトラックMT3000を使用することができる。分散媒には水を用い、2回測定を行なった平均値が D_{50} として算出される。

【0038】

本発明の珪素含有粒子の基体である珪素粒子を上記の粒子径とするために、以下に示すような公知の方法によって粉碎・分級することができる。

【0039】

用いる粉碎機としては、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、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、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、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」などを用いることができる。

30

そして粉碎は、湿式、乾式共に用いることができる。

【0040】

また、粒度分布を整えるために、粉碎後に乾式分級や湿式分級もしくはふるい分け分級が行われる。

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る。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行うことができる。

40

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。

【0041】

本発明の珪素含有粒子の負極材中の配合量は、負極材全体に対して3～97質量%とすることができる。また、上記負極材中の結着剤の配合量は、負極材全体に対して1～20質量%（より望ましくは3～10質量%）の割合が良い。この結着剤の配合量を上記範囲

50

とすることによって、負極活物質が分離してしまう危険性を極力低くすることができ、また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危険性を極力低くすることができる。

【0042】

活物質としての上記非水電解質二次電池の負極活物質用の珪素含有粒子と、結着剤とを用いて負極材を作製する場合に、黒鉛等の活物質で希釈することで、導電性を向上させるとともに、体積膨張の緩和効果をさらに得ることができる。

その場合、希釈する割合によって負極材の電池容量は低下するが、従来の黒鉛材料と比較して高容量とすることが可能であり、珪素含有粒子単独の場合と比較してサイクル特性が向上する。

10

【0043】

この場合、黒鉛材料の種類は特に限定されず、具体的には、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。

【0044】

黒鉛材料を用いる場合、その添加量は、負極材全体に対して2～96質量%であり、更には60～95質量%であっても従来の黒鉛材料と比較して高容量となる。

この導電剤の添加量・配合量を上記範囲とすることによって、負極材の導電性が乏しくなって、初期抵抗が高くなることを確実に抑制することができる。

【0045】

20

上記のように得られる本発明の非水電解質二次電池用の負極材は、例えば、以下のよう

に負極とすることができる。

即ち、上記負極活物質と、黒鉛材料と、結着剤と、その他の添加剤とからなる負極材に、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、この合剤を集電体上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、上記の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。

このような非水電解質二次電池用負極材を含む負極は、充放電での体積変化が従来の珪素含有粒子に比べて大幅に小さい本発明の非水電解質二次電池用負極活物質用の珪素含有粒子からなる負極活物質から主に構成されており、充電前後の膜厚変化が3倍（特に2.5倍）を超えないものとなっている。

30

【0046】

このようにして得られた負極を用いた負極成型体を用いることにより、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。

この場合、非水電解質二次電池は、上記負極成型体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特に限定されない。

【0047】

40

例えば、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種以上のものが用いられる。

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、オリビン酸鉄も挙げられる。中でも、エネルギー密度を高くするには、 $\text{Li}_p\text{Me}_t\text{O}_2$ を主体とするリチウム複合酸化物が望ましい。なお、「 Me_t 」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種が良く、 p は、通常、 $0.05 \leq p \leq 1.10$ の範囲内の値である。このようなり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 、 $\text{Li}_q\text{Ni}_r\text{Co}_{1-r}\text{O}_2$ （

50

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。

さら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 $\text{LiMet}_s\text{Mn}_{1-s}\text{O}_4$ ($0 < s < 1$) 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。

【0048】

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 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ 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。

【0049】

さらに、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。

【0050】

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。

【0051】

また、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。

【0052】

そして、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。

さらには、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。

【0053】

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。

【0054】

また、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

10

20

30

40

50

、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{FSO}_2\text{C}_6\text{F}_4)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $(3, 5-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_3)_4\text{BLi}$ 、 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種以上のものが混合して用いられる。

【0055】

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

10

【0056】

さらに、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、サイクル寿命の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、トールエンベンゼン、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。

【0057】

そして、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。

20

【実施例】

【0058】

以下、実施例および比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0059】

(珪素粒子1の作製)

油拡散ポンプ、メカニカルブースターポンプおよび油回転真空ポンプからなる排気装置を有した真空チャンバー内部に、厚さ 5 mm のカーボン製ハースライナーを有する多点銅坩堝を設置し、金属珪素塊 200 g を投入してチャンバー内を減圧とした。2時間後の到達圧力は $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ であった。

30

次に、チャンバーに設置した偏向型電子銃によって徐々に出力を上げながら金属珪素塊の溶解を完結した後、出力 10 kW 、出力密度 1.2 kW/cm^2 にて蒸着を2時間継続した。蒸着中、ステンレスからなる蒸着基板の温度を 600°C に制御した。チャンバーを開放して蒸着珪素塊 100 g を得た。

【0060】

上記のようにして製造した蒸着珪素塊をロールクラッシャーミルおよびジェットミルを用いて粉砕・分級し、得られた珪素粉末を Ar 気流下にて 700°C に保持されたアルミナ製炉心管を有するロータリキルンにて3時間熱処理を行うことで珪素粒子1を得た。

40

【0061】

(珪素粒子2の作製)

珪素粒子1と同様にして、珪素粒子2を作製した。ただし、熱処理温度は 200°C とした。

【0062】

(珪素粒子3の作製)

ケミカル用シリコン(SIMCOA社製)をロールクラッシャーミルおよびジェットミルを用いて粉砕・分級し珪素粒子3を得た。

【0063】

(珪素粒子4の作製)

50

珪素粒子 1 と同様にして、珪素粒子 4 を作製した。ただし、熱処理温度は 1 1 0 0 °C とした。

【0 0 6 4】

珪素粒子 1 ～ 4 の累積体積 5 0 % 径 D_{50} 、結晶粒子径、および、真密度を表 1 にまとめて示す。

【0 0 6 5】

【表 1】

	珪素粒子1	珪素粒子2	珪素粒子3	珪素粒子4
D50(μm)	7.8	8.1	7.9	7.9
結晶粒子径(nm)	211	34	338	294
真密度(g/cm^3)	2.3299	2.258	2.3312	2.331

10

【0 0 6 6】

表 1 に示すように、珪素粒子 1、珪素粒子 4 は、1 結晶粒子径が 1 nm 以上 3 0 0 nm 以下であり、かつ真密度が 2. 2 6 0 ～ 3. 5 0 0 g/cm^3 であるのに対し、珪素粒子 2 は真密度が 2. 2 6 0 g/cm^3 より小さく、また珪素粒子 3 は結晶粒子径が 3 0 0 nm より大きいことが確認された。

【0 0 6 7】

20

(珪素含有粒子の作製)

(実施例 1)

N-メチル-2-ピロリドン(NMP) 1 0 0 g に珪素粒子 1 を 1 0 g、ポリイミド前駆体 NMP 溶液 (固形分 3 0. 7 質量%) 0. 0 5 g をそれぞれ加え、マグネチックスターラーを用いて 3 0 分間攪拌を行なった。

得られたスラリーを、乾燥温度を 2 0 0 °C に設定したスプレードライヤー (日本ビュッヒ製 B-2 9 0) を用いて噴霧乾燥を行った後、得られた粉末を Ar 気流下にて 4 0 0 °C に保持されたアルミナ製炉心管を有するロータリキルンにて 3 時間熱硬化を行うことで珪素含有粒子を得た。

得られた珪素含有粒子の断面を TEM 観察し、珪素含有粒子表面の樹脂層の厚みの平均値を算出したところ、7 nm であった。

30

【0 0 6 8】

(実施例 2)

NMP 1 0 0 g 中に珪素粒子 1 を 1 0 g、ポリイミド前駆体 NMP 溶液 (固形分 3 0. 7 質量%) 7 g をそれぞれ加え、マグネチックスターラーを用いて 3 0 分間攪拌を行なった。

得られたスラリーを、乾燥温度を 1 5 0 °C に設定したスプレードライヤーを用いて噴霧乾燥を行った後、得られた粉末を Ar 気流下にて 4 0 0 °C に保持されたアルミナ製炉心管を有するロータリキルンにて 3 時間熱硬化を行うことで珪素含有粒子を得た。

得られた珪素含有粒子の断面を TEM 観察し、珪素含有粒子表面の樹脂層の厚みの平均値を算出したところ、4 7 2 nm であった。

40

【0 0 6 9】

(実施例 3)

NMP 1 0 0 g 中に珪素粒子 1 を 1 0 g、ポリイミド前駆体の NMP 溶液 (固形分 3 0. 7 質量%) を 7 g、アセチレンブラックの NMP 分散物 (固形分 1 7. 5 %) 0. 1 2 g をそれぞれ加え、マグネチックスターラーを用いて 3 0 分間攪拌を行なった。

得られたスラリーを、乾燥温度を 1 5 0 °C に設定したスプレードライヤーを用いて噴霧乾燥を行った後、得られた粉末を Ar 気流下にて 4 0 0 °C に保持されたアルミナ製炉心管を有するロータリキルンにて 3 時間熱硬化を行うことで珪素含有粒子を得た。

得られた珪素含有粒子の断面を TEM 観察し、珪素含有粒子表面の樹脂層の厚みの平均

50

値を算出したところ、487 nmであった。

【0070】

(実施例4)

NMP 100 g中に珪素粒子1を10 g、ポリアミドイミド前駆体のNMP溶液（固形分29.8質量%）を9 g、アセチレンブラックのNMP分散物（固形分17.5%）0.12 gをそれぞれ加え、マグネチックスターラーを用いて30分間攪拌を行なった。

得られたスラリーを、乾燥温度を150℃に設定したスプレードライヤーを用いて噴霧乾燥を行った後、得られた粉末をAr気流下にて400℃に保持されたアルミナ製炉心管を有するロータリキルンにて3時間熱硬化を行うことで珪素含有粒子を得た。

得られた珪素含有粒子の断面をTEM観察し、珪素含有粒子表面の樹脂層の厚みの平均値を算出したところ、452 nmであった。

10

【0071】

(実施例5)

アセトン100 g中に珪素粒子1を10 g、レゾール樹脂のアセトン溶液（固形分30.0質量%）を0.3 g、アセチレンブラックのアセトン分散物（固形分17.5%）0.12 gをそれぞれ加え、マグネチックスターラーを用いて30分間攪拌を行なった。

得られたスラリーを、乾燥温度を80℃に設定したスプレードライヤーを用いて噴霧乾燥を行った後、得られた粉末をAr気流下にて170℃に保持されたアルミナ製炉心管を有するロータリキルンにて3時間熱硬化を行うことで珪素含有粒子を得た。

得られた珪素含有粒子の断面をTEM観察し、珪素含有粒子表面の樹脂層の厚みの平均値を算出したところ、15 nmであった。

20

【0072】

(実施例6)

NMP 100 g中に珪素粒子4を10 g、ポリイミド前駆体NMP溶液（固形分30.7質量%）0.05 gをそれぞれ加え、マグネチックスターラーを用いて30分間攪拌を行なった。

得られたスラリーを、乾燥温度を150℃に設定したスプレードライヤーを用いて噴霧乾燥を行った後、得られた粉末をAr気流下にて400℃に保持されたアルミナ製炉心管を有するロータリキルンにて3時間熱硬化を行うことで珪素含有粒子を得た。

得られた珪素含有粒子の断面をTEM観察し、珪素含有粒子表面の樹脂層の厚みの平均値を算出したところ、6 nmであった。

30

【0073】

(実施例7)

NMP 100 g中に珪素粒子4を10 g、ポリイミド前駆体NMP溶液（固形分30.7質量%）0.05 gをそれぞれ加え、マグネチックスターラーを用いて30分間攪拌を行なった。

得られたスラリーを、乾燥温度を150℃に設定したスプレードライヤーを用いて噴霧乾燥を行った後、得られた粉末をAr気流下にて400℃に保持されたアルミナ製炉心管を有するロータリキルンにて3時間熱硬化を行うことで珪素含有粒子を得た。

得られた珪素含有粒子の断面をTE観察し、珪素含有粒子表面の樹脂層の厚みの平均値を算出したところ、487 nmであった。

40

【0074】

(比較例1)

珪素粒子1に熱硬化性樹脂の被覆を行わず、Ar気流下にて400℃に保持されたアルミナ製炉心管を有するロータリキルンにて3時間熱処理を行った。

【0075】

(比較例2)

NMP 100 g中に珪素粒子1を10 g、ポリイミド前駆体のNMP溶液（固形分8.7質量%）0.02 gをそれぞれ加え、マグネチックスターラーを用いて30分間攪拌を行なった。

50

得られたスラリーを、乾燥温度を150℃に設定したスプレードライヤーを用いて噴霧乾燥を行った後、得られた粉末をAr気流下にて400℃に保持されたアルミナ製炉心管を有するロータリキルンにて3時間熱硬化を行うことで珪素含有粒子を得た。

得られた珪素含有粒子の断面をTEM観察し、珪素含有粒子表面の樹脂層の厚みの平均値を算出したところ、2nmであった。

【0076】

(比較例3)

NMP100g中に珪素粒子1を10g、ポリイミド前駆体のNMP溶液(固形分8.7質量%)28gをそれぞれ加え、マグネチックスターラーを用いて30分間攪拌を行なった。

得られたスラリーを、乾燥温度を150℃に設定したスプレードライヤーを用いて噴霧乾燥を行った後、得られた粉末をAr気流下にて400℃に保持されたアルミナ製炉心管を有するロータリキルンにて3時間熱硬化を行うことで珪素含有粒子を得た。

得られた珪素含有粒子の断面をTEM観察し、珪素含有粒子表面の樹脂層の厚みの平均値を算出したところ、541nmであった。

【0077】

(実施例8)

実施例1と同様にして珪素含有粒子を作製した。ただし、珪素粒子として珪素粒子2を用いた。得られた珪素含有粒子の断面をTEM観察し、珪素含有粒子表面の樹脂層の厚みの平均値を算出したところ、6nmであった。

【0078】

(比較例4)

実施例1と同様にして珪素含有粒子を作製した。ただし、珪素粒子として珪素粒子3を用いた。得られた珪素含有粒子の断面をTEM観察し、珪素含有粒子表面の樹脂層の厚みの平均値を算出したところ、10nmであった。

【0079】

実施例1-8、比較例1-4の珪素含有粒子の基材珪素粒子、熱硬化性樹脂の種類及び厚みを表2にまとめて示す。

【0080】

【表 2】

	珪素粒子	熱硬化性樹脂	熱硬化樹脂層厚み (nm)
実施例1	1	ポリイミド	7
実施例2	1	ポリイミド	472
実施例3	1	ポリイミド+アセチレン ブラック	487
実施例4	1	ポリアミドイミド +アセチレンブラック	452
実施例5	1	レゾール樹脂 +アセチレンブラック	15
実施例6	4	ポリイミド	6
実施例7	4	ポリイミド	487
実施例8	2	ポリイミド	6
比較例1	1	なし	0
比較例2	1	ポリイミド	2
比較例3	1	ポリイミド	541
比較例4	3	ポリイミド	10

【0081】

<電池特性の評価>

実施例1～8、比較例1～4の珪素含有粒子について、負極活物質としての有用性を確認するため、電池特性の評価を行った。

負極活物質として実施例1～8および比較例1～4の珪素含有粒子を15質量%と、導電剤として人造黒鉛（平均粒子径 $D_{50} = 10 \mu\text{m}$ ）を79.5%と、CMC（カルボキシメチルセルロース）粉を1.5質量%混合した。これにアセチレンブラックの水分散物（固形分17.5%）を固形分換算で2.5質量%とSBR（スチレン-ブタジエンラバー）の水分散物（固形分40%）を固形分換算で1.5質量%を加え、イオン交換水で希釈してスラリーとした。

【0082】

このスラリーを厚さ $12 \mu\text{m}$ の銅箔に $150 \mu\text{m}$ のドクターブレードを使用して塗布し、予備乾燥後 60°C のローラープレスにより電極を加圧成形し、 160°C で2時間乾燥後、 2 cm^2 に打ち抜き、負極成型体とした。

【0083】

上記のようにして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 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 $30 \mu\text{m}$ 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。

そして作製したリチウムイオン二次電池を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。

【0084】

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 0.15 c 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 0.02 c 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る。

【0085】

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。測定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。その結果を表2に示す。

【0086】

＜サイクル特性の評価＞

得られた負極成型体のサイクル特性を評価するために、実施例1－8、比較例1－4の負極活物質から作製した負極成型体を準備した。正極材料として LiCoO_2 を正極活物質、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）を用いて、正極成型体を作製した。非水電解質に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 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。

【0087】

作製した4種類のコイン型リチウムイオン二次電池を、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4.2Vに達するまで1.2mA（正極基準で0.25c）の定電流で充電を行い、4.2Vに達した後は、セル電圧を4.2V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0.3mAを下回った時点で充電を終了した。

放電は0.6mAの定電流で行い、セル電圧が3.3Vに達した時点で放電を終了し、放電容量を求めた。

【0088】

上記の充放電を200サイクル継続して、初回の放電容量と100サイクル、200サイクル後の放電容量を初回の放電容量で割った値（容量維持率）を表3に示した。

【0089】

【表3】

	充電容量 (mAh/g, 対極Li)	フル充電時 体積膨張率 (%)	容量維持率(%)	
			100サイクル後	200サイクル後
実施例1	738	153	75	66
実施例2	672	139	81	74
実施例3	670	141	83	77
実施例4	659	143	79	72
実施例5	693	150	72	63
実施例6	740	160	74	63
実施例7	657	145	81	70
実施例8	725	162	72	60
比較例1	751	195	57	40
比較例2	741	171	61	53
比較例3	608	135	74	65
比較例4	750	180	60	49

【0090】

表3に示すように、充電容量については、実施例1-8及び比較例1-4の全てにおいて黒鉛の充電容量(372mAh/g)と比較して高い充電容量を示す負極材を形成していることが確認された。次に、実施例1と比較例4を比較すると、結晶粒子径が1nm以上300nm以下である珪素粒子1を用いた実施例1は、結晶粒子径が前記範囲を満たさない比較例4と比べて体積膨張率が低くかつ容量維持率が高く、優位性が確認された。また、真密度が2.260g/cm³以上3.500g/cm³以下である珪素粒子1を用いた実施例1は、真密度が前記範囲を満たさない珪素粒子2を用いた実施例8と比べて容量維持率がより高くなっていることがわかる。また、実施例1-8と比較例1-3を比較すると、珪素粒子の表面を被覆する熱硬化性樹脂の厚みが5nm以上500nm以下である実施例1-8は、前記範囲を満たさない比較例1-3と比べて充電容量または容量維持率が高く、優位性が確認された。また、珪素粒子表面を熱硬化性樹脂で被覆しない比較例1は、実施例1-8、比較例2-4と比較し体積膨張率が高くかつ容量維持率が低いことから、熱硬化性樹脂による被覆が体積膨張率の低下及び容量維持率の向上に効果があることが確認された。

10

【0091】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK01 AK02 AK03 AK16 AL11 AM03 AM04 AM05
AM07 DJ08 EJ12 HJ04 HJ05 HJ08
5H050 AA07 AA08 BA17 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CA20 CB11
DA03 DA09 DA10 DA11 EA02 EA03 EA04 EA09 EA23 FA18
HA03 HA05 HA08