



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 H01M 4/04, 4/02, 4/36, 10/40</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/62131</p> <p>(43) 国際公開日 1999年12月2日(02.12.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02729</p> <p>(22) 国際出願日 1999年5月25日(25.05.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/142960 1998年5月25日(25.05.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社(KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103-8210 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 赤木隆一(AKAGI, Ryuichi)[JP/JP] 中西邦之(NAKANISHI, Kuniyuki)[JP/JP] 西村 徹(NISHIMURA, Toru)[JP/JP] 平林 忠(HIRABAYASHI, Tadashi)[JP/JP] 鈴木 淳(SUZUKI, Atsushi)[JP/JP] 〒640-8580 和歌山県和歌山市湊1334番地 花王株式会社 研究所内 Wakayama, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: METHOD OF MANUFACTURING SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE</p> <p>(54)発明の名称 二次電池用負極の製造方法</p> <p>(57) Abstract A method of manufacturing a secondary battery negative electrode capable of reducing a contact resistance between a sintered body including silicon as an active material and a current collector, comprising the steps of adding a binder and a solvent to a negative electrode material containing silicon to prepare slurry, applying the slurry to a base material comprising a conductive metal foil or mesh, removing the solvent to form a coating, and firing the coating in a non-oxidized atmosphere for integration with the base material and for sintering.</p>		

(57)要約

ケイ素を活物質として含む焼結体と集電体との間の接触抵抗を低減できる二次電池用負極の製造方法を提供する。ケイ素を含む負極材料にバインダー及び溶剤を加えスラリーを調製し、スラリーを導電性金属の箔又はメッシュからなる基材上に塗布し、溶剤を除去して塗膜を作製し、さらに塗膜を非酸化雰囲気中で焼成し基材と一体化せしめるとともに、焼結する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア			TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

二次電池用負極の製造方法

5 技術分野

本発明は、ケイ素を活物質とする焼結体を電極材料として用いる二次電池用負極とその製造方法、及びそれを用いた非水系二次電池に関する。

背景技術

10 携帯電話やノートパソコン等の普及に伴って、リチウムイオンを挿入放出可能な正極活物質及び負極活物質を含む高容量なリチウム二次電池が注目されているが、その中でも特に省スペースな薄型の角型電池の需要が高まっている。現在の角型電池では、電極面積を大きくすることにより電池反応の効率を上げる目的から、電極活物質、バインダー及び導電材等を混合した塗料を帯状の金属箔上に塗布した正負両極が用いられ、これらがセパレータとともに巻回された後、押し潰されて電池缶に収納されている。

この電極中に占める活物質の割合は約40体積%、残りはバインダ、導電材、金属箔等20～30体積%及び空孔30～40体積%から構成されている。従って、バインダ、導電材、金属箔といった本来電極の容量に寄与しないものが、
20 体積当たりの電池容量を制限するという問題が有る。また、上記の巻回した電極を角型の電池缶に収納すると、電池缶の隅角の部分には充填できず、無駄なスペースができるため、単位体積当たりの容量はさらに低下する。

そこで、単位体積当たりの容量を増大させる一つの手段として、電極を実質的に活物質からなる焼結体で構成する試みがなされている。電極を焼結体で構成すると、バインダを含まず、さらに導電材を不用又は少量に減らすことができ、活物質の充填密度を高くすることができ、単位体積当たりの容量を増大させることができる。例えば、特開平5-299090号公報には石油ピッチあるいは炭素質材料の焼結体に銅箔を圧着した負極や、特開平8-180

904号公報にはリチウム複合酸化物の焼結体からなる正極が開示されている。

また、負極活物質としては、従来、コークス（例えば特開昭62-122066号、特開平1-204361号公報）やガラス状炭素（特開平2-66856号公報）等の非晶質炭素、天然（特公昭62-23433号公報）又は人造（特開平4-190555号公報）の黒鉛等の炭素材料が提案されている。しかし、非晶質及び結晶質のいずれの炭素材料を用いた場合においても、単位体積当たりの容量が十分ではなく、さらなる性能の向上が望まれている。

そこで、単位体積当たりの容量を増大させるため、ケイ素又はその化合物を負極活物質として用い、負極を構成する試みがなされている。例えば、特開平7-29602号公報には、 Li_xSi ($0 \leq x \leq 5$)を負極活物質として用い、導電材のグラファイトとバインダーを加え成型してペレットとし、導電性接着剤を集電体として負極を製造する方法が、また特開平5-74463号公報には、シリコン単結晶を活物質として用いニッケルメッシュで挟むことにより負極を製造する方法が開示されている。

しかしながら、単位体積当たりの容量を増大させるため、ケイ素を活物質とする負極を焼結体で構成しても、集電体と焼結体の間の大きな接触抵抗により、電池の内部抵抗が大きくなり、必ずしも大きな容量の向上に繋がっていないのが現状である。

一方、携帯電話などに使用する場合の必要容量を考慮すると、電池の厚さなどの制約から電極の底面積は 4 cm^2 以上であることが望ましい。

しかしながら、ケイ素を主体とする焼結体負極においては、これらを同時に満たすものは従来公知の技術では得られなかった。

発明の開示

そこで、本発明は、ケイ素を活物質として含む負極において、集電体と焼結体の間の接触抵抗を低減可能な二次電池用負極の製造方法を提供することを目的とした。

上記の目的を達成するため、本発明はケイ素を含む塗膜と導電性金属の箔又

はメッシュからなる基材を焼成することにより、上記課題を解決できることを見い出して完成されたものである。即ち、本発明の二次電池用負極の製造方法は、a) ケイ素を含む負極材料にバインダー及び溶剤を加えスラリーを調製する工程と、b) 上記スラリーを導電性金属の箔又はメッシュからなる基材上に塗布し、上記溶剤を除去して塗膜を作製する工程と、c) 上記塗膜を非酸化雰囲気下で焼成し、上記基材と一体化せしめるとともに、焼結する工程とからなることを特徴とするものである。

ケイ素を含む塗膜と導電性金属からなる基材を、非酸化雰囲気下で焼成することにより、焼結体と集電体との界面の接触面積が増大し一体化するため、焼結体と集電体との接触抵抗を低減することができ、導電性の向上した薄膜の負極を提供できる。

また、上記負極材料には、熱処理で炭化する材料又は炭素材料が含まれているのが望ましく、その場合、ケイ素又はその化合物を、熱処理で炭化する材料又は炭素材料の存在下、600～1400℃の温度範囲で非酸化雰囲気下で熱処理してなる複合粉末を用いる事が好ましい。

また、上記塗膜を焼結する場合には、導電性金属基材の融点以下で行なうことが好ましく、それにより上記基材が熱変形することなく、焼結体との一体化を行なうことができる。

また、上記導電性金属としては、ステンレス、銅族及び白金族から選ばれたいずれかひとつの金属を用いることにより、負極の還元状態においても電気化学的に安定で、かつ導電性の高い集電体が得られる。

また、本発明の二次電池用負極は、ケイ素を含む負極材料とバインダーからなる塗膜と、導電性金属の箔又はメッシュからなる基材とを焼成し、負極材料焼結体と上記基材とを一体化せしめてなることを特徴とするものである。

さらに、本発明の二次電池用負極は、塗膜形成用フィルムから塗膜を剥離し、その塗膜を導電性金属の箔又はメッシュからなる基材に圧着し焼成することにより、負極材料焼結体と上記基材とを一体化せしめることによっても得ることができる。塗膜形成用フィルムを用いる場合、フィルム巻取り装置等を用い、

スラリーを塗布したフィルムの乾燥、塗膜の剥離そして塗膜及びフィルムの回収等を連続して行うことも可能となり、製造プロセスを簡略化できる効果が得られる。

5 また、上記負極材料焼結体の厚さは、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに底面積が 4 cm^2 以上であることが好ましい。さらに焼結体が $30 \sim 90$ 重量%のケイ素及び $10 \sim 70$ 重量%の炭素材を含むことが好ましい。

10 そして、本発明の非水系二次電池は、ケイ素を含む負極材料及びバインダーからなる塗膜と導電性金属の箔又は網からなる基材とを焼成し、焼結一体化せしめてなる負極と、主としてリチウム遷移金属酸化物からなる正極と、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた電解液、又は高分子にリチウム化合物を固溶

15 或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させたリチウムイオン導電性の非水電解質を含む固体電解質からなることを特徴とするものであり、正極にもリチウム遷移金属酸化物からなる焼結体を用いることが好ましい。

20 また、本発明の非水系二次電池に、電気化学的充放電処理を行うことが好ましい。この処理を行うことにより、高電流密度での充放電が可能となるだけでなく、高容量が得られる。

発明を実施するための最良の形態

25 本発明に用いるケイ素粉末としては、結晶質、非晶質のいずれも用いる事ができ、ケイ素を含む化合物を用いても良い。ケイ素化合物としては、酸化ケイ素などの無機ケイ素化合物や、シリコーン樹脂、含ケイ素高分子化合物などの有機ケイ素化合物様の非酸化雰囲気中で分解又は還元されてケイ素に変化し得る材料が挙げられる。これらの中でも、特にケイ素（単体）が好ましい。ケイ素粉末の純度は特に限定されるものではないが、十分な容量を得るためケイ素含有率 90 重量%以上であることが好ましく、経済性から 99.999 重量%以下のものが好ましい。ケイ素粉末の粒子径は特に限定されないが、ハンドリングや原料価格、負極材料の均一性の観点から、平均粒子径 $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下のものが好適に用いられる。

また、本発明に用いる負極材料には、炭素材料をも含む複合粉末を用いるのが望ましい。複合粉末は、ケイ素又はその化合物を、炭素材料又は熱処理により炭化する材料の存在下、非酸化雰囲気下で、ケイ素が溶融しない範囲で十分な焼結が起こる範囲、すなわち600~1400℃、好ましくは800~1200℃で熱処理することによる作製する。ここで用いる炭素材料としては、

5 コークス、ガラス状炭素、黒鉛、ピッチの炭化物及びこれらの混合物等が挙げられる。

また、熱処理で炭化する材料としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、

10 キシレン樹脂等の熱硬化性樹脂、ナフタレン、アセナフチレン、フェナンthren、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合系多環炭化水素化合物又はその誘導体、あるいは上記化合物の混合物を主成分とするピッチ等が挙げられるが、ピッチが好ましい。

また、基材に用いる導電性金属には、ステンレス、銅族及び白金族から選ば

15 れたいずれか一つの金属を用いることができるが、還元され易く、導電性が高く、さらに安価である銅が望ましい。そして、導電性金属には箔又はメッシュのいずれを用いても良いが、厚さは3~100μmが望ましい。

また、塗膜形成用フィルムは、表面が平滑で、塗膜が剥離可能なものであれば

20 良く、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートそしてポリエチレンナフタレート等の高分子フィルムを用いることができる。なお、これらのフィルムは剥離処理したものが好ましい。そして、厚さは3~100μmが望ましい。

また、負極材料の導電性基材や塗膜形成用フィルムへの塗布には、公知の結

25 着剤を例えば、水、N-メチル-2-ピロリドン等の適当な溶媒に溶解したものを

用いることができる。溶媒には、水系、非水系のいずれを用いても良い。かかる結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリド

ン等の従来公知の何れの材料も使用できる。

また、上記負極塗膜を焼結する温度は、用いる導電性金属の融点以下が望ましく、例えば銅を用いる場合には、融点 1083°C 以下、好ましくは $500\sim 900^{\circ}\text{C}$ である。なお、この負極塗膜を焼成するとき、前述のケイ素と炭素材料を含む複合粉末を作製する焼成を兼ねることもできる。

また、負極材料焼結体の厚さは、強度の観点から $10\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、高電流密度での性能の観点から $500\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

また、電池構成時において、取り扱いを容易にするため、負極材料焼結体の底面積が 4cm^2 以上であることが好ましい。

また、本発明の焼結体は、電解液が活物質と十分接触するように、 $15\sim 60\%$ の空孔率を有する多孔質体であることが好ましい。

本発明の正極活物質として用いられる正極材料は、従来公知の何れの材料も使用でき、例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 MnO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 TiS_2 等が挙げられる。

本発明に使用される非水電解質は、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた非水電解液、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合物を溶解させた有機溶媒を保持させた高分子固体電解質を用いることができる。非水電解液は、有機溶媒と電解質とを適宜組み合わせて調製されるが、これら有機溶媒や電解質はこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。

有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンメチルフォルメイト、ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソフラン、ジエチルエーテル、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、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1,2-ジクロロエタン、4-メチル-2-ペンタノン、1,4-ジオキサソラン、ア

ニソール、ジグライム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等である。これらの溶媒はその1種を単独で使用することができるし、2種以上を併用することもできる。

電解質としては、例えばLiClO₄, LiAsF₆, LiPF₆, LiBF₄,
5 LiB(C₆H₅)₄, LiCl, LiBr, LiI, LiCH₃SO₃, LiCF₃SO₃, LiAlCl₄等が挙げられ、これらの1種を単独で使用することもできるし、2種以上を併用することもできる。

本発明に使用される高分子固体電解質は、上記の電解質から選ばれる電解質を以下に示す高分子に固溶させたものを用いることができる。例えば、ポリエチレンオキサイドやポリプロピレンオキサイドのようなポリエーテル鎖を有する高分子、ポリエチレンサクシネート、ポリカプロラクタムのようなポリエステル鎖を有する高分子、ポリエチレンイミンのようなポリアミン鎖を有する高分子、ポリアルキレンスルフィドのようなポリスルフィド鎖を有する高分子が挙げられる。また、本発明に使用される高分子固体電解質として、ポリフッ化
10 ビニリデン、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレンオキサイド等の高分子に上記非水電解液を保持させ上記高分子を可塑化させたものを用いることもできる。

また、上記部材から組み立てた電池は、低電流にて充放電する過程（エージング過程）を経ることで、その後電池として高電流密度での充放電及び高容量機能を発現させることを特徴とするものである。なお、本過程を経ない電池の高電流密度での充放電効率が低いのは、結晶性ケイ素にリチウムが挿入されて非晶質化するという構造変化を伴う反応が高電流に追従できないためと推定される。

25 以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

実施例1.

市販の純度99.9%、平均粒子径1μmの結晶質ケイ素粉末とフェノール樹

脂を等重量混合攪拌し、80℃で3日間硬化させた。ここで用いたフェノール樹脂はクレゾール（m-クレゾール含有率38%）150部に30%ホルムアルデヒド水溶液135部と25%アンモニア水7.5部を混合し、85℃で105分加熱後、減圧蒸留で水を除いたものを用いた。得られたケイ素含有フェノール樹脂硬化物を窒素雰囲気下1100℃で3時間焼成し、乾式粉碎により、ケイ素/カーボン複合粉末を得た。この粉末を結着剤であるポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を用いてスラリー状にし、銅メッシュの両面に塗布し80℃にて乾燥した後、22mm×20mmに切り抜き、集電用に2mmだけ銅メッシュを露出させた後、平板プレス機で圧着した。この銅メッシュ含有塗膜を窒素雰囲気下900℃で3時間焼成し、負極として使用した。負極材料焼結体の厚さは220μmであった。

正極は次のようにして作製した。炭酸リチウム Li_2CO_3 と炭酸コバルト $CoCO_3$ をモル比1:2で秤量し、イソプロピルアルコールを用いてボールミルで湿式混合した後、溶媒を蒸発させて800℃1時間で仮焼きを行う。仮焼き粉を、振動ミルで再粉碎した後、成形圧1.3ton/cm²で20mm×20mm、厚さ0.5mmのペレットに加圧成型した後、800℃で10時間焼成したものを正極とした。

電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比1:1混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを1mol/l溶解したものを用いた。

この様にして作製された角型電池は室温で一昼夜放置された後、後述の充放電試験を行った。この電池を1.5mAの定電流で充電し、その放電容量を調べた。充放電サイクルは充電からスタートした。

実施例2.

ケイ素粉末を結着剤であるポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を用いてスラリー状にし、銅メッシュに塗布後、22mm×20mmに切り抜き、750℃で3時間加熱後、実施例1と同様の操作を行い負極とした。負極材料焼結体の厚さは200μmであった。以下、実施例1と同様に角型電池を作製し、充放電試験を行った。結果を表1に示す。

実施例 3.

市販の純度 99.9%、平均粒子径 1 μm の結晶質ケイ素粉末と、グラファイトとピッチ樹脂をトルエン中にて混合攪拌した後、窒素雰囲気下 600°C 3 時間で焼成することで、揮発成分を除去した。固形物を粗粉碎後に再び窒素雰囲気下 1100°C 3 時間で焼成した。乾式粉碎によりケイ素/カーボン複合粉末を得た。この粉末を結着剤であるポリフッ化ビニリデンの N-メチル-2-ピロリドン溶液を用いてスラリー状にし、銅メッシュに塗布後、80°C にて乾燥した後、22 mm \times 20 mm に切抜き、実施例 1 と同様の操作を行い負極とした。負極材料焼結体の厚さは 240 μm であった。以下、実施例 1 と同様に角型電池を作製し、充放電試験を行った。結果を表 1 に示す。

実施例 4.

実施例 1 に準ずる方法で得られたケイ素/カーボン複合粉末を、結着剤であるポリフッ化ビニリデンの N-メチル-2-ピロリドン溶液を用いてスラリー状にし、PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルムに塗布後、20 mm \times 20 mm に切り抜き、22 mm \times 20 mm の銅箔に載せ、プレス機で圧着した。この銅箔含有塗膜を窒素雰囲気下 800°C で 3 時間焼成し、負極とした。負極材料焼結体の厚さは 220 μm であった。以下、実施例 1 と同様にして角型電池を作製し、充放電試験を行った。結果を表 1 に示す。

比較例 1.

負極に市販の厚さ 200 μm のケイ素ウエハーをそのまま用いた以外は、実施例 1 と同様にして、角型電池を作製し、充放電試験を行った。この場合充電量が 20 mAh をこえる電池は、すべて試験中に短絡することがわかった。そのため、リチウムが負極に挿入される量を制限する必要があるため、市販のケイ素ウエハーでは高い放電容量を得ることができなかった。結果を表 1 に示す。

比較例 2.

実施例 1 に準ずる方法で得られたケイ素/カーボン複合粉末を、結着剤であるポリフッ化ビニリデンと溶媒 N-メチル-2-ピロリドンを用いてスラリー状にし、銅箔に塗布後、140°C にて乾燥し 20 mm \times 20 mm に切抜き、平

板プレス機で圧着したものを負極とした。この負極の塗膜の厚さは210 μm であった。以下は、実施例1と同様にして角型電池を作製し、充放電試験を行った。結果を表1に示す。

5 表1から明らかなように、実施例1～4では、62～98 mAhという高い容量が得られた。

実施例5.

10 負極焼結体の厚さを200 μm とした以外は、実施例1と同様にして角型電池を作製し、充放電試験を行った。充放電試験は電流密度への依存性を確認するため、電流密度20 mA/gにおける放電容量に対する200 mA/gにおける放電容量の比で評価した。結果を表2に示す。

実施例6.

負極材料焼結体の厚さを400 μm とした以外は、実施例1と同様にして角型電池を作製し、充放電試験を行った。結果を表2に示す。

比較例3.

15 負極材料焼結体の厚さを600 μm とした以外は、実施例1と同様にして角型電池を作製し、充放電試験を行った。結果を表2に示す。

実施例5及び6では、比較例3に比べ、容量の放電電流密度依存性が小さく、電流密度を大きくしても、容量が低下しにくい効果が得られた。

比較例4.

20 負極材料焼結体の厚さを5 μm とした以外は、実施例1と同様にして角型電池の作製を試みたが、強度が不十分で電池を構成することができなかった。

実施例7.

塗膜を20 mm×40 mmの大きさに切り抜き窒素雰囲気下800℃で3時間加熱した以外は、実施例3と同様の操作により行い、負極を得た。

25 正極の大きさを20 mm×40 mmとした以外は、実施例1と同様な操作により行い、正極を得た。

電解液はエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比1：1の混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを1 mol/l溶解したものを用いた。

この様にして作製された角型電池を、室温で一昼夜放置した後、負極に対する電流が5.3 mA (40 mA/g) でリチウムを挿入放出させる過程を施した後、20 mA (150 mA/g) の電流値で充放電試験を行った。結果を表3に示す。

5 実施例8.

実施例1記載の角型電池を室温で一昼夜放置した後、即座に20 mAの電流値で充放電試験を行った。結果を表3に示す。

表3から明らかのように、組み立てた電池に電気化学的充放電処理を施すことにより、容量が大きく増加する効果が得られた。

10 以上の説明から明らかのように、本発明の二次電池用負極の製造方法によれば、ケイ素を含む焼結体と集電体との間の接触抵抗を低減させることが可能となり、電池の容量を向上させることができる。

【表 1】

	放電容量 (mA h)
実施例 1	80
実施例 2	62
実施例 3	98
実施例 4	78
比較例 1	5
比較例 2	5

【表 2】

	負極膜厚 (μm)	放電電流密度依存性
実施例 5	200	0.9
実施例 6	400	0.8
比較例 3	600	0.3

放電電流密度依存性： $\frac{\text{電流密度 } 200 \text{ mA/g における放電容量}}{\text{電流密度 } 20 \text{ mA/g における放電容量}}$

【表 3】

	電池容量 (mA h)
実施例 7	200
実施例 8	50

請求の範囲

1. a) ケイ素を含む負極材料にバインダー及び溶剤を加えスラリーを調製する工程と、
- 5 b) 上記スラリーを導電性金属の箔又はメッシュからなる基材上に塗布し、上記溶剤を除去して塗膜を作製する工程と、
- c) 上記塗膜を非酸化雰囲気下で焼成し、上記基材と一体化せしめるとともに、焼結させる工程とからなる二次電池用負極の製造方法。
2. 上記ケイ素を含む負極材料が、ケイ素又はその化合物と熱処理で炭化する材料又は炭素材料とを非酸化雰囲気下で熱処理してなる複合粉末である請求項
- 10 1記載の二次電池用負極の製造方法。
3. ケイ素を含む負極材料とバインダーからなる塗膜と、導電性金属の箔又はメッシュからなる基材とを焼成し、負極材料焼結体と上記基材とを一体化せしめてなる二次電池用負極。
- 15 4. a) ケイ素を含む負極材料にバインダー及び溶剤を加えスラリーを調製する工程と、
- b) 上記スラリーを塗膜形成用フィルムの上に塗布し、上記溶剤を除去して塗膜を作製する工程と、
- c) 上記塗膜形成用フィルムから塗膜を剥離せしめ、塗膜を導電性金属の箔又は
- 20 メッシュからなる基材の上に圧着して焼成し、上記基材と一体化せしめるとともに、焼結させる工程とからなる二次電池用負極の製造方法。
5. ケイ素を活物質として含み、導電性金属の箔又はメッシュからなる基材と一体化した焼結体であって、底面積が 4 cm^2 以上であり、厚さが $10 \sim 500 \mu\text{m}$ である二次電池用負極。
- 25 6. ケイ素を含む負極材料とバインダーからなる塗膜と、導電性金属の箔又はメッシュからなる基材とを焼成し、焼結一体化せしめてなる二次電池用負極と、主としてリチウム遷移金属酸化物からなる正極と、有機溶媒にリチウム化合物を溶解させた電解液、又は高分子にリチウム化合物を固溶或いはリチウム化合

物を溶解させた有機溶媒を保持させたリチウムイオン導電性の非水電解質を含む固体電解質からなる非水系二次電池。

7. 請求項6記載の電池に電気化学的充放電処理を行った非水系二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02729

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁶ H01M4/04, H01M4/02, H01M4/36, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁶ H01M4/04, 4/02, H01M4/36, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 08-236104, A (Asahi Organic Chemicals Industry Co., Ltd.), 13 September, 1996 (13. 09. 96), Claims ; page 3, column 4, lines 31 to 41 (Family: none)	1-7
A	JP, 08-213012, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 20 August, 1996 (20. 08. 96), Claims ; page 6, column 9, lines 25 to 29 (Family: none)	1-7
A	JP, 08-148141, A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 7 June, 1996 (07. 06. 96), Claims ; page 2, column 2, lines 24 to 37 (Family: none)	1-7
A	JP, 9-7638, A (Seiko Instruments Inc.), 10 January, 1997 (10. 01. 97), Claims ; page 8, column 13, lines 29 to 43 & WO, 9701193, A1 & EP, 840386, A1	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
20 August, 1999 (20. 08. 99)

Date of mailing of the international search report
31 August, 1999 (31. 08. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/02729

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 07-326346, A (FDK Corp.), 12 December, 1995 (12. 12. 95), Claims ; page 2, column 2, lines 24 to 46	1-7
EA	WO, 9824135, A1 (Kao Corp.), 4 June, 1998 (04. 06. 98), Claims ; page 6, lines 12 to 29	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ H01M4/04, H01M4/02, H01M4/36, H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ H01M4/04, 4/02, H01M4/36, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

- 日本国実用新案登録公報 1996-1999年
- 日本国実用新案公報 1926-1996年
- 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
- 日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 08-236104, A (旭有機材工業株式会社), 13. 9月. 1996 (13. 09. 96), 特許請求の範囲, 第3頁第4欄第31行~第41行 (ファミリーなし)	1-7
A	JP, 08-213012, A (三井東圧化学株式会社), 20. 8月. 1996 (20. 08. 96), 特許請求の範囲, 第6頁第9欄第25行~第29行 (ファミリーなし)	1-7
A	JP, 08-148141, A (株式会社村田製作所), 7. 6月. 1996 (07. 06. 96), 特許請求の範囲, 第2頁第2欄第24~37行 (ファミリーなし)	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
20. 08. 99

国際調査報告の発送日
31.08.99

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
石井 淑久



4X 7603

電話番号 03-3581-1101 内線 3475

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 9-7638, A (セイコー電子工業株式会社), 10. 1月. 1997 (10. 01. 97), 特許請求の範囲, 第8頁第13欄第29行~第43行, &WO, 9701193, A1, &E P, 840386, A1	1-7
A	J P, 07-326346, A (富士電気化学株式会社), 12. 12月. 1995 (12. 12. 95), 特許請求の範囲, 第2頁第2欄第24~46行	1-7
EA	WO, 9824135, A1 (花王株式会社), 4. 6月. 1998 (04. 06. 98), 特許請求の範囲, 第6頁第12~29行	1-7