

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 1 月 3 日(03.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/002602 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/062173
- (22) 国際出願日: 2013 年 4 月 25 日(25.04.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-144213 2012 年 6 月 27 日(27.06.2012) JP
- (71) 出願人: J N C 株式会社(JNC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008105 東京都千代田区大手町二丁目
2 番 1 号 Tokyo (JP). J N C 石油化学株式会社
(JNC PETROCHEMICAL CORPORATION) [JP/JP];
〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1
号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大野 勝彦(OHNO Katsuhiko); 〒2908551
千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 J N C 石油
化学株式会社 市原研究所内 Chiba (JP). 岩谷
敬三(IWATANI Keizo); 〒2908551 千葉県市原市五
井海岸 5 番地の 1 J N C 石油化学株式会社

市原研究所内 Chiba (JP). 木崎 哲朗(KIZAKI Tet-
suro); 〒2908551 千葉県市原市五井海岸 5 番地の
1 J N C 石油化学株式会社 市原研究所内
Chiba (JP). 金尾 啓一郎(KANAO Keiichiro); 〒
2908551 千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 J
N C 石油化学株式会社 市原研究所内 Chiba
(JP). 近藤 正一(KONDO Masakazu); 〒2908551 千
葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 J N C 石油化
学株式会社 市原研究所内 Chiba (JP).

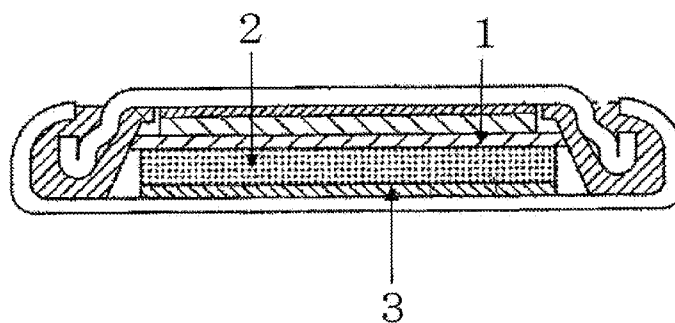
- (74) 代理人: 結田 純次, 外(YUITA Junji et al.); 〒
1020083 東京都千代田区麹町一丁目 10 番地
麹町広洋ビル すばる特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY, PROCESS FOR PRODUCING SAME, AND
NEGATIVE ELECTRODE AND LITHIUM-ION BATTERY BOTH OBTAINED USING SAME

(54) 発明の名称: 二次電池用負極活物質及びその製造方法、それを用いた負極並びにリチウムイオン電池

【図4】



(57) Abstract: The present invention relates to: a negative active material for secondary batteries which comprises a silicon oxide-based composite material, attains a high battery capacity, and has excellent charge/discharge cycling characteristics; a process for producing the negative active material; and a negative electrode and a lithium-ion battery both obtained using the negative active material. The silicon oxide-based composite material has a new structure and is directly obtained by burning, in an inert gas atmosphere, a polysilsesquioxane having a specific structure. The yielded silicon oxide-based composite material has graphitic carbon and is represented by the general formula SiO_xC_y ($0.5 < x < 1.8$, $1 < y < 5$). In an examination by the X-ray small-angle scattering method, the composite material gives a spectrum which shows scattering in the range of $0.02 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$. In an examination by Raman spectroscopy, the composite material gives a spectrum which shows scattering at $1,590 \text{ cm}^{-1}$ (G band; graphite structure) and at $1,325 \text{ cm}^{-1}$ (D band; amorphous carbon), the peak intensity ratio of crystalline carbon and amorphous carbon (I_D/I_G ratio) being in the range of 2.0-5.0. The silicon oxide-based composite material is used as a negative active material to form a negative electrode therefrom, and the negative electrode is used to form a lithium-ion secondary battery.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/002602 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

高い電池容量と優れた充放電・サイクル特性を有するケイ素酸化物系複合材料の二次電池用負極活物質及びその製造方法、それを用いた負極並びにリチウムイオン電池に関する。特定の構造を有するポリシルセスキオキサンを不活性ガス雰囲気下で焼成することにより直接得られる新しい構造のシリコン酸化物系複合材料を生成するものであって、生成したシリコン酸化物系複合材料は、X線小角散乱法により測定したスペクトルにおいて、 $0.02 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ に散乱がみとめられ、ラマン分光法により測定したスペクトルにおいて、 1590 cm^{-1} (Gバンド/グラファイト構造)と 1325 cm^{-1} (Dバンド/非晶性炭素)に散乱がみとめられ、結晶性炭素と非晶性炭素のピーク強度比 (I_D/I_G 比)が2.0から5.0の範囲にある、黒鉛質炭素を有する、一般式 SiO_xC_y ($0.5 < x < 1.8$ 、 $1 < y < 5$)で表示されるものである。前記シリコン酸化物系複合材料を負極活物質とし、該負極活物質から負極を形成し、該負極を用いてリチウムイオン二次電池を形成する。

明 細 書

発明の名称：

二次電池用負極活物質及びその製造方法、それを用いた負極並びにリチウムイオン電池

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、高容量、優れた充放電特性及びサイクル特性を示す二次電池用負極活物質及びその製造方法、それを用いた負極並びにリチウムイオン電池に関する。

さらに詳細には、ポリシルセスキオキサンを不活性ガス雰囲気下で熱処理して得られるシリコン酸化物系複合材料を含有する負極活物質であって、元素分析によりSi、C及びOを含有し、X線小角散乱法により測定したスペクトルにおいて、 $0.02 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ に散乱がみとめられ、炭素-酸化ケイ素のナノドメイン構造を有し、ラマン分光法により測定したスペクトルにおいて、 1590 cm^{-1} (Gバンド/グラファイト構造) と 1325 cm^{-1} (Dバンド/非晶性炭素) に散乱がみとめられ、結晶性炭素と非晶性炭素のピーク強度比 (I_D/I_G 比) が2.0から5.0の範囲にある、黒鉛質炭素を有する、一般式 SiO_xC_y ($0.5 < x < 1.8$ 、 $1 < y < 5$) で表示されるシリコン酸化物系複合材料を含有する負極活物質及びその製造方法、それを用いた負極並びにその負極活物質を含んで電池容量及び寿命特性が向上した負極とリチウムイオン電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、急速な電子機器、通信機器等の発展及び小型化の技術の発達に伴い、様々な携帯型の機器が普及してきている。そして、これらの携帯型の機器の電源として、経済性と機器の小型化、軽量化の観点から、高容量及び寿命特性の優れた二次電池の開発が強く求められている。

このような小型、軽量な高容量の二次電池としては、今日、リチウムイオンを層間から放出するリチウムインターカレーション化合物を正極物質に、

リチウムイオンを結晶面間の層間に充放電時に吸蔵放出（インターカレート）できる黒鉛などに代表される炭素質材料を負極物質に用いた、ロッキングチェアー型のリチウムイオン電池の開発が進み、実用化されて一般的に使用されている。

[0003] リチウム化合物を負極として使用する非水電解質二次電池は、高電圧と高エネルギー密度とを有しており、そのうちでもリチウム金属は、豊富な電池容量により負極活物質として初期に、多くの研究対象になった。しかし、リチウム金属を負極として使用する場合、充電時に負極リチウム表面に多くの樹枝状リチウムが析出するため、充放電効率が低下したり、また、樹枝状リチウムが成長し、正極と短絡を起こしたりすることがあり、あるいはリチウム自体の不安定性、すなわち高い反応性によって熱や衝撃に敏感であって爆発の危険性があり、商用化の障害になっていた。

そこで、かかるリチウム金属に代わる負極活物質として、リチウムを吸蔵、放出する炭素系負極が用いられるようになった。

[0004] 炭素系負極は、リチウム金属が有する各種問題点を解決し、リチウムイオン電池が普及されるのに大きく寄与をした。しかし、次第に各種携帯用機器が小型化、軽量化及び高性能化されるにつれて、リチウムイオン二次電池の高容量化が重要な問題として浮び上がってきた。

炭素系負極を使用するリチウムイオン二次電池は、炭素の多孔性構造のため、本質的に低い電池容量を有する。例えば、使用されている炭素として最も結晶性の高い黒鉛の場合にも、理論的な容量は、 LiC_6 の組成であるとき、 372 mAh/g ほどである。これは、リチウム金属の理論的な容量が 3860 mAh/g であることに比べれば、僅か 10% ほどに過ぎない。そこで、金属負極が有する既存の問題点にもかかわらず、再びリチウムのような金属を負極に導入し、電池の容量を向上させようという研究が活発に試みられている。

[0005] 代表的なものとして、 Si 、 Sn 、 Al のような、リチウムと合金化可能な金属を主成分とする材料を負極活物質として使うことが検討されている。

しかし、 Si 、 Sn のような、リチウムとの合金化が可能な物質は、リチウムとの合金化反応時に体積膨張を伴って、金属材料粒子が微粉化し、そのため金属材料粒子間の接触が低下して電極内で電氣的に孤立する活物質が発生したり、金属材料粒子が電極から脱離して、内部抵抗の増加、容量の低下が生じたり、結果としてサイクル特性を低下させ、また、比表面積拡大による電解質分解反応を深刻化させるなどの問題点を抱えている。

[0006] かかる金属材料の使用による問題点を解決するために、金属に比べて体積膨張率が相対的に低い金属酸化物を負極活物質の材料として使用する研究も進められている。

実際に Sn の大きさを最小化し、充放電時に発生する Sn の凝集を防止して優れた容量維持率を示す、非晶質 Sn 系酸化物を提案している（例えば、非特許文献1を参照）。しかし、 Sn 系酸化物は、リチウムと酸素原子との間の反応が必然的に発生し、非可逆容量が存在するという問題点があった。

[0007] また、シリコン酸化物をリチウムイオン二次電池の負極材料として使用し、高容量を有する電極を得ることが開示されている（例えば、特許文献1を参照）。しかし、この場合にも、初期充放電時の非可逆容量が大きく、サイクル特性が実用化には不十分であった。

[0008] さらに、非晶質シリコン酸化物を含むシリコン酸化物系負極活物質として、水素シルセスキオキサン（ $\text{Si}_2\text{O}_5\text{H}_2$ ）の焼成物を用いる方法を提案している（例えば、特許文献2を参照）。しかし、該方法では、初期充放電時の不可逆容量が大きいだけでなく、サイクル特性を改善するために、炭素材料を混ぜる必要があり、実用化には不十分であった。

[0009] また、ポリシランやシロキサンなどの有機ケイ素化合物とケイ素不含有機化合物を合わせ、焼成することで、多孔性ケイ素含有炭素系複合材料を電池材料として得る方法が提案された（例えば、特許文献3を参照）。しかし、当該方法ではシリコン系材料の特性を十分に引き出すことができず、容量的には不十分であった。また、ケイ素含有化合物とケイ素不含有の有機化合物を混ぜ合わせるなど、電極を得るには製造方法として生産性の面でも不十分であ

った。

従来の負極材料の有するかかる問題点を解決し、さらに高容量、かつ優れた充放電特性及びサイクル特性を示す負極活物質の開発及び生産性に優れた製造方法が、依然として求められている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平6－325765号公報

特許文献2：特開2008－171813号公報

特許文献3：国際公開第2008／081883号パンフレット

非特許文献

[0011] 非特許文献1：J. Am. Ceram. Soc., 89 [7] 2188 (2006)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は、以上の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、優れた充放電容量及び容量維持率が向上した二次電池用負極として有効なX線小角散乱パターンで特定のピークを有するとともに、ラマン分光法により測定したスペクトルにおいて、ナノドメイン構造に由来する特徴的な散乱パターンを有するシリコン酸化物系複合材料を含有する負極活物質及びその製造方法、それを用いた負極並びにリチウムイオン二次電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、上記目的を達成するため、ポリシルセスキオキサン（以下、P S Qということがある）を不活性ガス雰囲気下で熱処理して得られるシリコン酸化物系複合材料を含有する負極活物質であって、シリコン酸化物系複合材料が、X線小角散乱法により測定したスペクトルにおいて、元素分析によりS i、C及びOを含有し、 $0.02 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ に散乱がみとめられ、炭素－酸化ケイ素のナノドメイン構造を有し、ラマン分光法により測定し

たスペクトルにおいて、 1590 cm^{-1} （Gバンド／グラファイト構造）と 1325 cm^{-1} （Dバンド／非晶性炭素）に散乱がみとめられ、結晶性炭素と非晶性炭素のピーク強度比（ I_D/I_G 比）が2.0から5.0の範囲にある、黒鉛質炭素を有する、一般式 SiO_xC_y （ $0.5 < x < 1.8$ 、 $1 < y < 5$ ）で示されるシリコン酸化物系複合材料を含有する負極活物質を提供する。

[0014] また、本発明は、目的を達成するため前記シリコン酸化物系複合材料を含有する負極活物質を採用した負極及び、本発明では、少なくとも、正極と、負極と、リチウムイオン導電性の非水電解質とからなるリチウム二次電池であって、前記負極に前記負極活物質を用いた負極を用いることにより優れた充放電容量及び容量維持率が向上したリチウムイオン二次電池を提供する。

[0015] さらに、本発明は、前記目的を達成するために、ポリシルセスキオキサンを不活性雰囲気下で、 $200\sim 2,000^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱処理する工程を含むことによって、シリコン酸化物表面に導電性を有する黒鉛を有するシリコン酸化物系複合材料を一工程により形成することが可能となり、歩留まり及び生産性のよい黒鉛を含有するシリコン酸化物系複合材料を含有する負極活物質の製造方法を提供する。

[0016] 本発明による負極活物質は、従来の二酸化ケイ素などから得られるシリコン酸化物負極活物質とは異なり、新しい構造を有するシリコン酸化物系複合材料を含有する負極活物質である。また、かかる負極活物質を含む負極及びリチウムイオン二次電池は充放電容量及びサイクル特性に優れたものが得られる。

発明の効果

[0017] 本発明により、ポリシルセスキオキサンの熱処理による焼成物から直接得られる新しい構造のシリコン酸化物系複合材料を含有する負極活物質を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1] X線回折測定法（XRD）による実施例で製造されたシリコン酸化物系複合材料のXRDパターン。

[図2]図2 Aは、X線小角散乱測定法による熱処理（焼成）したオクタフェニルシルセスキオキサン（OSiO₂）のX線小角散乱パターン。図2 Bは、X線小角散乱測定法によるOSiO₂と炭素（C）混合物及び1200℃で熱処理したオクタフェニルシルセスキオキサン（OSiO₂）のX線小角散乱パターン。

[図3]ラマン分析法によるシリコン酸化物系複合材料のラマンスペクトル。

[図4]コイン型のリチウムイオン二次電池の構成例を示す図。

[図5]²⁹Si-NMR測定による熱処理した、オクタフェニルシルセスキオキサンのスペクトルパターン

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明についてより詳細に説明する。

（負極活物質）

本発明のシリコン酸化物系複合材料を含有する負極活物質は、ポリシルセスキオキサン（OSiO₂）を熱処理により焼成して製造されるものであって、本発明のシリコン酸化物系複合材料では、図1に示したXRD（X線回折測定法）による結晶構造解析によれば、結晶性ピークが存在しない非晶質相であることを示している。

[0020] また、本発明のシリコン酸化物系複合材料を元素分析により測定すると、少なくともケイ素（Si）、炭素（C）及び酸素（O）を含有するものであり、従来の一般的なシリコン酸化物とは異なり、図2に示すようにX線小角散乱法により $2\theta < 10^\circ$ 以下の低角領域に現れるものを測定したスペクトルにおいて、 $0.02 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲に散乱がみとめられ、慣性直径が1～3 nmの炭素-酸化ケイ素のナノドメイン構造を有していると推定される。

散乱 q が $0.02 \text{ \AA}^{-1} \sim 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲にあれば、所望のナノドメイン構造をとることができ、本発明の良好な特性を発現する。

[0021] さらに、図3に示すように、本発明のシリコン酸化物系複合材料の熱処理温度による炭素材料の構造変化をラマン分光法により測定したスペクトルにおいて、 1590 cm^{-1} （Gバンド／グラファイト構造）と 1325 cm^{-1} （

Dバンド／非晶性炭素）に散乱がみとめられ、結晶性炭素と非晶性炭素のピーク強度比（ I_D/I_G 比）が2.0から5.0の範囲にある、炭素として黒鉛質炭素材料の形成が認められ、シリコン酸化物系複合材料中に黒鉛炭素固体を有するものである。

ピーク強度比（ I_D/I_G 比）が、2.0～5.0の範囲にあれば、結晶性炭素が多くなり黒鉛質炭素材料が発達し、導電性に異方性が発現することもなく、所望のナノドメイン構造が得られ、良好な導電性が得られる。

[0022] 以上のことから、本発明のシリコン酸化物系複合材料は、組成式 SiO_xC_y ($0.5 < x < 1.8$ 、 $1 < y < 5$) で表示される複合材料であることを示しているもので、炭素に被覆された直径1～3 nm程度のナノドメイン構造を含むものと推定される。

x が0.5～1.8の範囲であれば、シリコン酸化物系複合材料としてナノドメイン構造が得られる非晶質シリコン酸化物成分を製造し易く、十分な電池容量が得られる。 y が1～5の範囲であれば、グラファイトが適度に発達し、導電性と電池容量のバランスがよく、十分な導電性と高い電池容量が得られる。

[0023] さらに、本発明のシリコン酸化物系複合材料は、望ましくは、X線小角散乱法により測定したスペクトルにおいて、 $0.02 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ に散乱がみとめられる。散乱 q がこの範囲にあれば、所望のサイズのナノドメイン構造が得られ、電池とした場合、十分なサイクル特性が得られる。

しかも、ラマン分光法により測定したスペクトルにおいて、 1590 cm^{-1} （Gバンド／グラファイト構造）と 1325 cm^{-1} （Dバンド／非晶性炭素）に散乱がみとめられ、結晶性炭素と非晶性炭素のピーク強度比（ I_D/I_G 比）が2.0から5.0の範囲にある、黒鉛質炭素を有することを特徴とする、一般式 SiO_xC_y ($0.5 < x < 1.8$ 、 $1 < y < 5$) で表示されるものがさらに望ましい。

本発明は、前記PSQを熱処理により焼成し、形成された黒鉛炭素で被覆されたナノドメイン構造を有するシリコン酸化物系複合材料を含有する負極

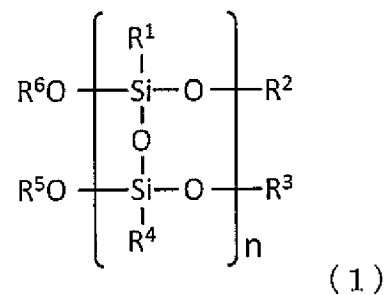
活物質が得られる。

[0024] (シリコン酸化物系複合材料を含有する負極活物質の製造方法)

前記シリコン酸化物系複合材料は、ポリシルセスキオキサンを、直接、不活性雰囲気下で200℃～2,000℃の温度範囲で熱処理により焼成する工程を含むことにより製造できる。

ポリシルセスキオキサンは、下記一般式(1)で示すことができる。

[0025] [化1]



(式中、R¹およびR⁴は、それぞれ、炭素数1～45の置換または非置換のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群、および置換または非置換のアリールアルキルの群から選択される基、但し、炭素数の1～45のアルキルにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は、-O-、-CH=CH-、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は、-O-、-CH=CH-、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

R²、R³、R⁵およびR⁶は、水素原子、炭素数1～45の置換または非置換のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群、および置換または非置換のアリールアルキルの群から選択される基、但し、炭素数の1～45のアルキルにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は、-O-、-CH=CH-、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、または-SiR₁₂-で置き換えられてもよい。置換または非置換のアリー

ルアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、または $-\text{SiR}_2-$ で置き換えられてもよい。 n は1以上の整数を示す。)

本件明細書において、「ハロゲン」はフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などを示すが、中でもフッ素または塩素が好ましい。

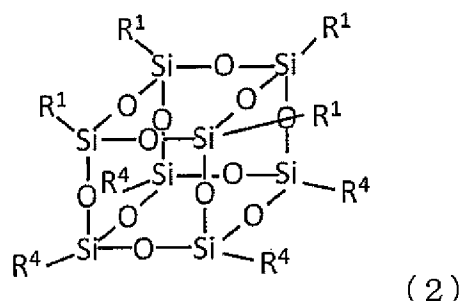
[0026] 前記ポリシルセスキオキサンは、下記化学式(2)、化学式(3)、化学式(4)またはそれらの複合構造のうちから選択された少なくとも一つの構造を有することが望ましい。

前記ポリシルセスキオキサンは、より詳しくは、以下のようなケージ構造(2)、梯子型構造(3)、ランダム構造(4)又はそれらの混合構造を有するものである。

しかし、該ポリシルセスキオキサンは、熱処理後には、炭素に被覆されたシリコン酸化物系複合材料のナノドメイン構造に変換される。

[0027] 一般式化合物(2)のケージ構造のポリシルセスキオキサンは、下記のとおりである。

[化2]

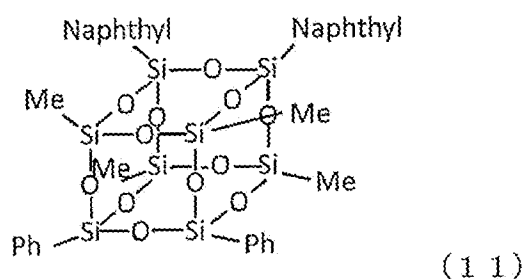
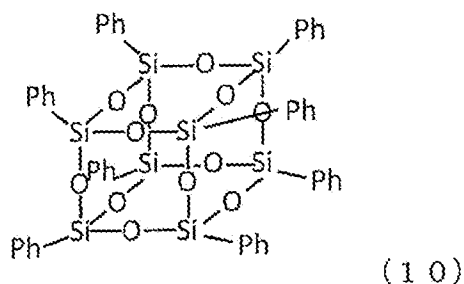
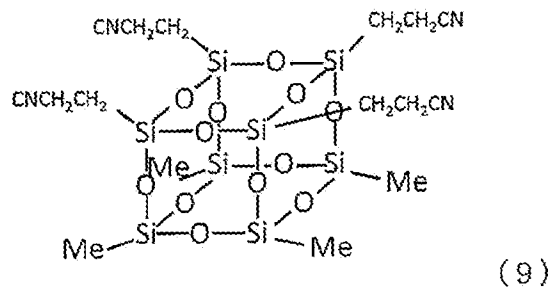
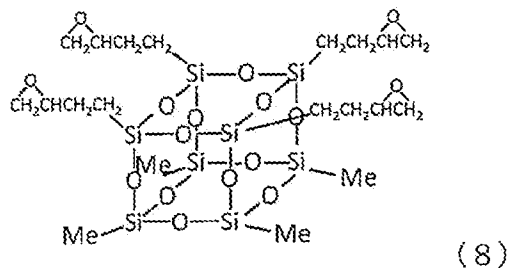
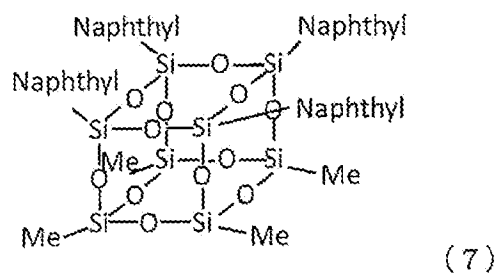
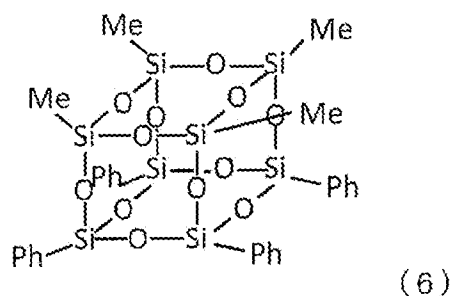


(式中、 R^1 および R^4 は、それぞれ、炭素数1～45の置換または非置換のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群、および置換または非置換のアリールアルキルの群から選択される基、但し、炭素数の1～45のアルキルにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニ

レンで置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。）

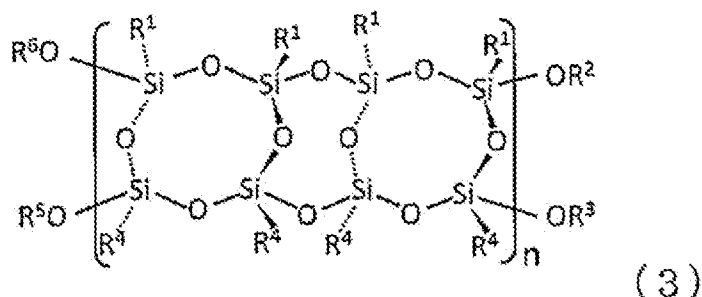
[0028] 以下に、一般式化合物（２）の好ましい具体的な例（６）～（１１）を示す。本発明はこれらの化合物に限定されない。ここで、これらの式中で、Me はメチル基を、Ph はフェニル基を、Naphthyl はナフチル基を表す。

[化3]



[0029] 一般式化合物（３）の梯子形構造のポリシルセスキオキサンは、下記のとおりである。

[化4]



(式中、 R^1 および R^4 は、それぞれ、炭素数1～45の置換または非置換のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群、および置換または非置換のアリールアルキルの群から選択される基、但し、炭素数の1～45のアルキルにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

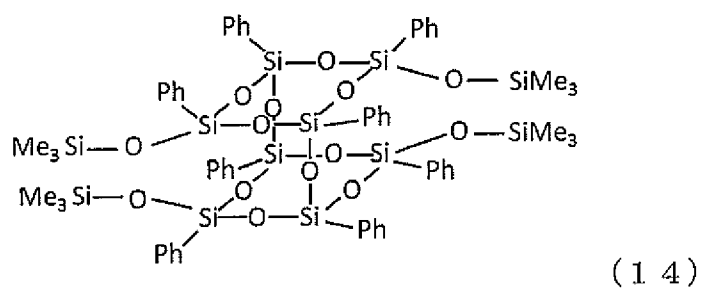
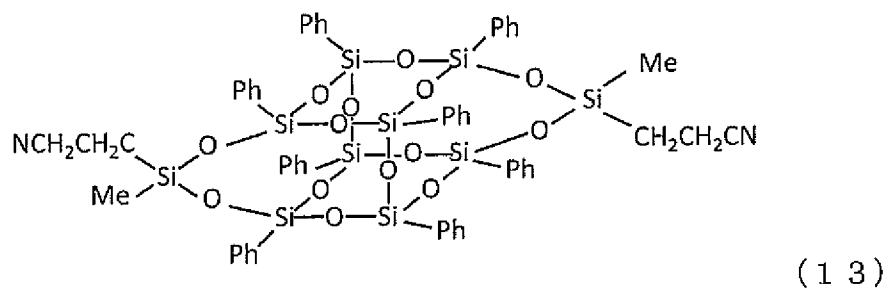
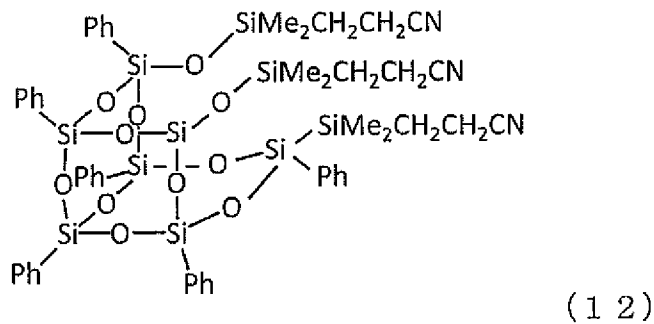
R^2 、 R^3 、 R^5 および R^6 は、水素原子、炭素数1～45の置換または非置換のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群、および置換または非置換のアリールアルキルの群から選択される基、但し、炭素数の1～45のアルキルにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、または $-SiR^{1_2}-$ で置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、または $-SiR^{1_2}-$ で置き換えられてもよい。 n は1以上の整数を示す。)

[0030] 一般式化合物(3)の例としては、国際公開第2003/024870号及び国際公開第2004/081084号の各パンフレットに記載された化

化合物があげられる。

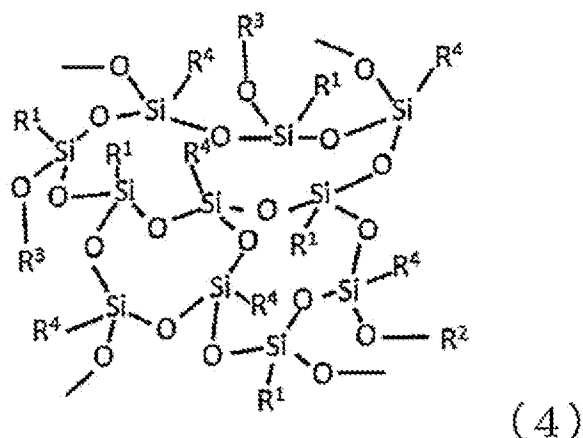
以下に、好ましい具体的な例（１２）～（１４）を示す。本発明は、これらの化合物に限定されない。ここで、これらの式中で、Meはメチル基を、Phはフェニル基を表す。

[化5]



[0031] 一般式化合物（４）のランダム構造のポリシルセスキオキサンは、下記のとおりである。

[化6]



(式中、 R^1 および R^4 は、それぞれ、炭素数1～45の置換または非置換のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群、および置換または非置換のアリールアルキルの群から選択される基、但し、炭素数の1～45のアルキルにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

R^2 、 R^3 、 R^5 および R^6 は、水素原子、炭素数1～45の置換または非置換のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群、および置換または非置換のアリールアルキルの群から選択される基、但し、炭素数の1～45のアルキルにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、または $-SiR^1_2-$ で置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、または $-SiR^1_2-$ で置き換えられてもよい。)

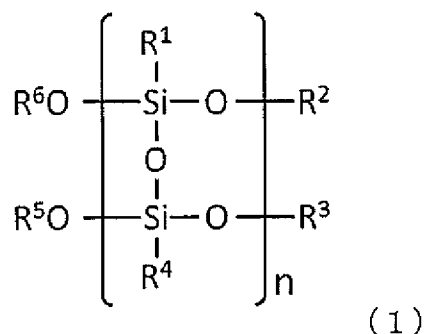
[0032] 本発明で用いるポリシルセスキオキサンは、誘電率の低い物質であり、ゾ

ル・ゲル反応を使用する場合、一定の大きさの微多孔質を有するメソ多孔性物質の製造も可能であり、半導体の絶縁体として多くの研究の対象になってきた。本発明では、前記ポリセスキオキサンを200℃～2,000℃の範囲の温度で不活性雰囲気下、熱処理することにより直接得られる、新しいシリコン酸化物系複合材料を含む負極活物質も製造できる。

[0033] 本発明では、前記シリコン酸化物系複合材料を含有する負極活物質の製造に使われるポリシルセスキオキサンは、シラン化合物をゾル・ゲル反応して得られることが望ましい。そのシラン化合物のゾル・ゲル反応は、適切な条件下で低分子量のシラン化合物が加水分解及び縮合反応により非常に安定で、かつ均一構造を有する無機粒子が分散されたゾルや前記無機粒子が得られる反応である。

[0034] 本発明では、シラン化合物のゾル・ゲル反応によって、一般式(1)で示されるポリシルセスキオキサンが得られる。

[化7]



(式中、R¹およびR⁴は、それぞれ、炭素数1～45の置換または非置換のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群、および置換または非置換のアリールアルキルの群から選択される基、但し、炭素数の1～45のアルキルにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は、-O-、-CH=CH-、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は、-O-、-CH=CH-、シクロアルキレン、またはシクロア

ルケニレンで置き換えられてもよい。

R^2 、 R^3 、 R^5 および R^6 は、水素原子、炭素数 1 ～ 4 5 の置換または非置換のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群、および置換または非置換のアリールアルキルの群から選択される基、但し、炭素数の 1 ～ 4 5 のアルキルにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、または $-SiR^1_2-$ で置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、または $-SiR^1_2-$ で置き換えられてもよい。 n は 1 以上の整数を示す。)

[0035] 前記式 (2)、(3) および (4) おいて、 R^1 および R^4 は、それぞれ、炭素数 1 ～ 4 5 の置換または非置換のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群、および置換または非置換のアリールアルキルの群から選択され、具体的には、フェニル基、ナフチル基などの芳香族、ハロゲン、 $C1-C5$ アルキル基が好ましく、より好ましくは、フェニル基、ナフチル基などの芳香族である。

[0036] また、本発明では、前記ポリシルセスキオキサンの、下記一般化学式 (5) で表示されるシラン化合物を酸触媒下でゾル・ゲル反応させて得られるものを用いることができる。



(前記式 (5) で、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して水素、ハロゲン、水酸基または炭素数 1 ～ 4 のアルキルオキシ基である。メチル基、エチル基などが特に好ましい。このうち、トリクロロシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシランが特に望ましい。 R^{10} は、水素原子、炭素数 1 ～ 4 5 の置換または非置換のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群、および置換または非置換のアリールアルキルの群から選択される基、但し、炭素数の 1 ～ 4 5 のアルキルにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよ

く、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のアリーラルアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。)

[0037] 本発明では、前記一般化学式(5)における置換されたアルキル基の置換基として、ハロゲン、 $C1-C10$ アルキル基、 $C2-C10$ アルケニル基、 $C1-C5$ アルコキシ基、及びフェニル基、ナフチル基などが好ましい。

[0038] 本発明でポリシルセスキオキサンを焼成する場合、シリコン酸化物系複合材料内のシリコン酸化物表面は、前記ポリシルセスキオキサンに含まれる炭素源($R^1 \sim R^{10}$)で形成される炭素成分でコーティングされるため、新たに導電性助材として炭素前駆体を添加する必要はないが、本発明の効果を失わない範囲で、前記ポリシルセスキオキサンとともに、炭素前駆体を混合し、熱処理することにより、シリコン酸化物系複合材料を被覆する炭素系コーティングの量を調整、制御して形成することもできる。炭素前駆体を混合する場合、混合物の総重量の10~90重量%を添加することができる。

この含有量の範囲であれば、エネルギー密度が良好であり、炭化反応後に残存する炭素の量が十分となり、良好な特性が得られる。

[0039] 前記炭素前駆体として、石油ピッチ、コールタールピッチ、スクロース、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、フルフリルアルコール、ポリ塩化ビニル及びポリビニルアルコールなどが好ましい。

また、グラファイト粉末やカーボンブラック(アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラックなど)の従来のリチウムイオン二次電池において電極活物質又は導電性材料として使用されている炭素質材料を単独又は組み合わせて炭素前駆体の代わりに使用することができる。

[0040] (負極)

本発明は、前記負極活物質を採用した負極及びリチウムイオン二次電池を提供する。

具体的には、本発明の負極は、前記シリコン酸化物系複合材料を含有する負極活物質を含んで製造される。

前記負極は、例えば、本発明の前記各種 P S Q を熱処理して焼成し、形成された負極活物質及び結着剤を含む負極混合材料を一定の形状に成形してもよく、前記の負極混合材料を銅箔などの集電体に塗布させる方法で製造されたものでもよい。負極の成形方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

[0041] より詳しくは、通常のとおり本発明のシリコン酸化物系複合材料を含有する負極活物質と結着剤及び必要に応じて導電材料などの負極材料組成物を調製し、これを銅、ニッケル、ステンレスなどを主体とする棒状体、板状体、箔状体、網状体などの集電体に直接コーティングするか、または負極材料組成物を別途、支持体上にキャストし、その支持体から剥離させた負極活物質フィルムを集電体にラミネートして負極極板を得る。また、本発明の負極は、前記で列挙した形態に限定されるものではなく、列挙した形態以外の形態でも可能である。

[0042] 電池は、高容量化のために大量の電流を充放電することが必須であり、このためには、電極の電気抵抗が低い材料が要求されている。従って、電極の抵抗を減少させるために、各種導電材料の添加が一般的であり、主に使われる導電助材としてカーボンブラック、黒鉛微粒子などの導電材料がある。

結着剤としては、二次電池において一般的に使われるものならば何れでも使用可能であり、フッ化ビニリデン／六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ポリビニリデン（P V D F）、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリ四フッ化エチレン及びその混合物、スチレンブタジエン・ゴム系ポリマーなどが例示される。

[0043] （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、前記負極を含んで製造されることを特徴とする。本発明のリチウムイオン二次電池は、次のように製造できる。

まず、L i を可逆的に吸蔵及び放出可能な正極活物質、導電助材、結着剤

及び溶媒を混合して正極活物質組成物を準備する。前記正極活物質組成物を負極と同様、通常に行われているとおり、金属集電体上に直接コーティング及び乾燥し、正極板を準備する。

前記正極活物質組成物を別途、支持体上にキャストした後、この支持体から剥離して得たフィルムを金属集電体上にラミネートして正極を製造することも可能である。正極の成形方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。

[0044] 前記正極活物質としては、リチウム含有複合金属酸化物であって、当該二次電池の分野で一般的に使われるものであるならば何れも使用可能であり、例えば、 LiCoO_2 、 $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ 、 $\text{LiNi}_{x-1}\text{Mn}_x\text{O}_{2x}$ ($x=1, 2$)、 $\text{Li}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$)などを挙げることができる。具体的な複合酸化物としては、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFeO_2 、を挙げることができる。また、リチウムの酸化還元が可能な化合物である V_2O_5 、 TiS 及び MoS なども使用することができる。

[0045] 導電助材としてはカーボンブラック、黒鉛微粒子などを使用し、結着剤としては、フッ化ビニリデン／六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ポリビニリデン (PVDF)、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリ四フッ化エチレン及びその混合物、スチレンブタジエン・ゴム系ポリマーを使用でき、溶媒としては、N-メチルピロリドン、アセトン、水などを使用する。

この時、カソード活物質、導電助材、結着剤及び溶媒の含有量は、リチウムイオン二次電池で一般的に使用することができる量とする。

[0046] 正極と負極との間に介在するセパレータとしては、リチウムイオン二次電池で一般的に使われるものならば、何れも使用可能である。特に、電解質のイオン移動に対して低抵抗であり、又は電解液含浸能に優れるものが好ましい。具体的には、ガラスファイバー、ポリエステル、テフロン (登録商標)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ四フッ化エチレン (PTFE)、その化合物のうちから選択された材質であって、不織布または織布の形態でも

よい。

より具体的には、リチウムイオン二次電池の場合には、ポリエチレン、ポリプロピレンのような材料からなる巻き取り可能なセパレータを使用し、リチウムイオンポリマー電池の場合には、有機電解液含浸能に優れたセパレータを使用するが、かかるセパレータの成形方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、下記方法によって製造可能である。

[0047] すなわち、高分子樹脂、充填剤及び溶媒を混合してセパレータ組成物を準備した後、前記セパレータ組成物を電極上部に直接コーティング及び乾燥してセパレータフィルムを形成するか、または前記セパレータ組成物を支持体上にキャスト及び乾燥した後、前記支持体から剥離させたセパレータフィルムを電極上部にラミネートして形成できる。

前記高分子樹脂は、特に限定されず、電極板の結着剤に使われる物質が何れも使用可能である。例えば、フッ化ビニリデン／六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ポリビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート及びその混合物などが使用できる。

[0048] 電解液としては、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ジエチレン、炭酸エチルメチル、炭酸メチルプロピル、炭酸ブチレン、ベンゾニトリル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、スルフォラン、ジクロロエタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、炭酸ジメチル、炭酸メチルイソプロピル、炭酸エチルプロピル、炭酸ジプロピル、炭酸ジブチル、ジエチレングリコールまたは、ジエチルエーテルなどの溶媒またはそれらの混合溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ （ただし、 x は自然数）、 LiCl 、 LiI のようなリチウム塩からなる電解質のうち一種またはそれらを二種以上混

合したものを溶解して使用できる。

[0049] 前述のような正極極板と負極極板との間にセパレータを配して電池構造体を形成する。かかる電池構造体をワインディングするか、または折りたたんで円筒形電池ケース、または角型電池ケースに入れた後、本発明の有機電解液を注入すればリチウムイオン二次電池が完成する。

[0050] また、前記電池構造体をバイセル構造に積層した後、これを有機電解液に含浸させ、得られた物をパウチに入れて密封すれば、リチウムイオンポリマー電池が完成する。

[0051] 本発明のポリシルセスキオキサンを熱処理することにより焼成して形成されるシリコン酸化物系複合材料は、従来の一般的なシリコン酸化物に比べて、図1から分かるように、X線回折実験では結晶性ピークが存在しない非晶質相であることを示し、図2に示すように、X線小角散乱法により測定したスペクトルにおいて、 $0.02 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ に散乱がみとめられ、慣性直径が1～3 nmのナノドメイン構造を含んでいると推定されるものであって、図3に示すように、ラマン分光法により測定したスペクトルにおいて、シリコン酸化物中に黒鉛炭素固体の形成が認められ、元素分析値より一般式 SiO_xC_y ($0.5 < x < 1.8$ 、 $1 < y < 5$) を示しており、さらに、図5に示すように、 ^{29}Si -NMRスペクトルにおいて、 -38 ppm (SiO_2 C_2)、 -70 ppm (SiO_3C) の $\text{Si}-\text{C}$ 結合に基づく吸収が認められることより、炭素に被覆された直径が1～3 nm程度のナノドメイン構造を有することにより相対的に優秀なリチウム保存／放出特性を示すことができると考える。

実施例

[0052] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0053] 本実施例においては、実施例1～実施例5、並びに比較例1、2において調製したシリコン酸化物系複合材料、二酸化ケイ素などについて、各種分析・評価を行った。

なお、式中、Phはフェニル基を示し、Meはメチル基を示す。

また、各実施例及び比較例における「X線回折法測定」、「元素分析測定」、「レーザーラマン分光測定」及び「X線小角散乱法測定」の測定装置及び測定方法並びに「電池特性の評価」は、以下のとおりである。

[0054] (X線回折法測定)

X線回折は、X線回折装置として、ブルカー・エイエックスエス(株)製D8 Discoverを用いて、キャピラリー法により、X線： $\text{CuK}\alpha$ 線($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)、管電圧：45 kV、管電流：360 mA、 $2\theta = 5 - 80$ 、入射側：0.4 mmスリット、受光側：ソラースリット条件下、測定した。

[0055] (元素分析)

CHN元素分析については、酸素循環燃焼・TCD検出方式により炭素・水素・窒素元素分析装置として、(株)住化分析センター製NCH-21型を用いて、また、酸素元素分析については、高温炭素反応・NDIR検出方式により酸素元素分析装置として、(株)堀場製作所EMGA-2800を用いて、さらに、Si元素分析については、灰化-アルカリ溶融-酸溶解・ICP発光分析法によりケイ素元素分析装置として、セイコー電子工業(株)製SPS4000を用いて、それぞれ、元素分析を行った。

[0056] (レーザーラマン分光測定)

ラマン分光分析は、レーザーラマン分光分析装置として、日本分光(株)製NRS-3100を用いて、レーザー波長：532 nm、対物レンズ：50倍(長焦点型)、レーザー強度：0.1~1 mW、露光時間：100秒、積算回数：1回の条件下で測定した。

[0057] (X線小角回折法測定)

X線小角回折装置として、ブルカー・エイエックスエス(株)製D8 Discoverを用いて、キャピラリー法により、測定条件：X線発生装置：ターゲットCu、管電圧：45 kV、管電流：360 mA、 $2\theta = 0 - 7^\circ$ 、入射側：0.4 mmスリット、受光側：0.1 mmスリット+Niフィル

ター+0.05mmスリットの条件下で測定した。

[0058] (²⁹S i 固体NMR測定)

²⁹S i 固体NMR測定装置として、バリアンテクノロジーズジャパンリミテッド製500MHz NMR装置 (VARIAN NMR SYSTEM) を用いてDDMAS測定を行った。回転数は8kHz、パルス待ち時間は10秒とし、外部基準としてポリジメチルシラン (-34.44ppm) を用いた。

[0059] (電池特性の評価)

本発明のシリコン酸化物系複合材料を含有する負極活物質を用いた負極を含むリチウムイオン二次電池等の充放電特性は、次のようにして測定した。

北斗電工製HJR-110mSM、HJ1001SM8AもしくはHJ1010mSM8Aを用い、充電・放電ともに測定は、定電流で行った。その際、シリコン酸化物系複合材料1g重量あたり、黒鉛の理論容量である370mAhに対して20分の1となるような電流値0.05Cとした。

また、充電は、電池電圧が0Vまで低下するまでの容量とし、放電は、電池電圧が3Vに到達するまでの容量とした。各充放電の切り替え時には、30分間、開回路で放電した。

[0060] サイクル特性についても同様の条件で行った。ただし、上記電流値では、本発明のシリコン酸化物系複合材料を含有する負極活物質を用いた場合、1サイクルに長時間を有する。そこで、一部実施例については、電流値を徐々に0.05Cから3.0Cへ上げて行った。

また、可逆容量は、初回の放電容量とし、初回充放電率は、第1サイクルにおいて、充電容量に対する放電容量の比率とし、サイクル試験後の容量維持率は、初回の充電量に対するサイクル後の充電容量で表示した。

[0061] (シリコン酸化物系複合材料前駆体の調製)

(合成例1)

オクタフェニルシルセスキオキサン(10)の合成

1000mlの四つ口フラスコにトルエン(和光純薬工業)360ml、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド(東京化成工業)42.2g(37%

TBAH in MeOH)、純水16.2gを入れ、氷浴中で攪拌し冷却した。500mlの滴下ロートにジエチルエーテル(和光純薬工業)360ml、フェニルトリメトキシシラン(東京化成工業)118.9gを仕込み、5min掛けて滴下した。滴下後、氷浴をはずし、室温にて70時間攪拌した。70時間後、加圧濾過機にて濾過を行った。

得られた粉体をビーカーに移して、トルエンにて洗浄し、再度、加圧濾過をした。濾過後、減圧乾燥器にて120℃、6時間減圧乾燥し、14.3gオクタフェニルシルセスキオキサン(10)を得た。

[0062] (合成例2)

($(\text{PhSiO}_{3/2})_n$ の合成)

500ml四つ口フラスコに、フェニルトリメトキシシラン(東京化成)99.1g、メタノール(和光純薬工業)16gを入れる。室温で攪拌しながら、滴下ロートにて1NHCl.36gを、30分掛けてゆっくり滴下した。滴下終了後、60℃にて2時間加熱攪拌した。2時間後、冷却し、トルエン(和光純薬工業)200gを滴下した。

その後、反応液を500mlの分液ロートに移し換えた。飽和の食塩水にて水洗した後、飽和の重曹水にて水洗し、更に飽和の食塩水にて2回水洗し、最後に2回純水にて水洗した。水洗後、硫酸マグネシウム(和光純薬工業)にて脱水した。その液をセパラブルフラスコに移し、溶媒を留去し、減圧加熱して($\text{PhSiO}_{3/2})_n$ を得た。

[0063] [実施例1]

(シリコン酸化物系複合材料の調製)

SSA-Sグレードのアルミナ製ボートにオクタフェニルシルセスキオキサン(10)15.0重量部をのせた後、該ボートを真空パージ式チューブ炉KTF43N1-VPS(光洋サーモシステム社製)にセットし、熱処理条件として、アルゴン雰囲気下(高純度アルゴン99.999%)にて、Arを200ml/分の流量で供給しつつ、4℃/分の割合で昇温し、1000℃で1時間焼成することで、シリコン酸化物系複合材料を得た。

次いで、得られたシリコン酸化物系複合材料をジルコニア製ボールミルを用いて約3時間大気中にて粉碎し、 $32\mu\text{m}$ のステンレス製篩を用いて分級することにより最大粒子径が $32\mu\text{m}$ である粉粒状のシリコン酸化物系複合材料(15)を得た。

得られたシリコン酸化物系複合材料のX線回析パターン、X線小角散乱パターン、レーザーラマン分光測定の結果を、それぞれ、図1、2及び図3に示す。また、得られたシリコン酸化物系複合材料の元素分析結果を表1に示す。

[0064] (負極体の作成)

前記シリコン酸化物系複合材料(15)100重量部に、12.5重量部のアセチレンブラックを加え、フラスコ内で攪拌子を用いて15分混合した後、12.5重量部のポリフッ化ビニリデンを加え、さらに15分混合した。その後、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンを混合することにより、スラリー状にした。その後、ドクターブレード法により、銅箔ロール上にスラリーを $100\mu\text{m}$ の厚さにて塗工した。

塗工後30分風乾した後、 80°C のホットプレートにて90分乾燥した。乾燥後、負極シートを2t小型精密ロールプレス(サンクメタル社製)にてプレスした。プレス後、 $\phi 14.50\text{mm}$ の電極打ち抜きパンチHSNG-E Pにて電極を打ち抜き、ガラスチューブオーブンGTO-200(SIBATA)にて、 80°C で、12時間以上減圧乾燥を行い、負極体を作成した。

[0065] (リチウムイオン二次電池の作成及び評価)

図4に示す構造の2032型コイン電池を作成した。正極3として金属リチウム、セパレータ2として微多孔性のポリプロピレン製フィルム、負極1として上記負極体を使用し、電解液として LiPF_6 を1モル/Lの割合で溶解させたエチレンカーボネートとジエチルカーボネート1:1(体積比)混合溶媒を使用した。

次いで、リチウムイオン二次電池の電池特性の評価を実施した。充放電試験機としては、(株)ナガノ製BTS2005Wを用いた。充放電条件とし

ては、充電・放電共に0.05Cにて定電流で行い、放電終止電圧1mV、充電終止電圧は1500mVとした。

結果を表1に示す。

[0066] [実施例2]

シリコン酸化物系複合材料の調製において、オクタフェニルシルセスキオキサンの代わりに合成例2で得た、シリコン酸化物系複合材料前駆体を用いた以外は、実施例1と同様に行い、シリコン酸化物系複合材料(17)を得た。

得られたシリコン酸化物系複合材料(17)のX線回析パターン、X線小角散乱パターン、レーザーラマン分光測定の結果を、それぞれ、図1、2及び図3に示す。また、得られたシリコン酸化物系複合材料(17)の元素分析結果を表1に示す。

[0067] [実施例3]

シリコン酸化物系複合材料の調製において、熱処理における焼成温度を1200℃にしたこと以外は、実施例1と同様に行い、シリコン酸化物系複合材料(18)を得た。

得られたシリコン酸化物系複合材料(18)のX線回析パターン、X線小角散乱パターン、レーザーラマン分光測定の結果を、それぞれ、図1、2及び図3に示す。また、得られたシリコン酸化物系複合材料(18)の元素分析結果を表1に示す。

[0068] [実施例4]

シリコン酸化物系複合材料の調製において、熱処理の焼成温度を1300℃にしたこと以外は、実施例1と同様に行い、シリコン酸化物系複合材料(19)を得た。

得られたシリコン酸化物系複合材料(19)のX線回析パターン、X線小角散乱パターン、レーザーラマン分光測定の結果を、それぞれ、図1、2及び図3に示す。また、得られたシリコン酸化物系複合材料(19)の元素分析結果を表1に示す。

[0069] [実施例 5]

シリコン酸化物系複合材料の調製において、熱処理の焼成温度を 1400℃にしたこと以外は、実施例 1 と同様に行い、シリコン酸化物系複合材料 (20) を得た。

得られたシリコン酸化物系複合材料 (20) の X 線回析パターン、X 線小角散乱パターン、レーザーラマン分光測定の結果を、それぞれ、図 1、2 及び図 3 に示す。また、得られたシリコン酸化物系複合材料 (20) の元素分析結果を表 1 に示す。

[0070] [比較例 1]

(シリコン酸化物 (SiO_x) の調製)

オクタヒドロキシシルセスキオキサンの合成

トリエトキシシラン 10.5 g をエタノール 100 ml に入れた後、30 分間攪拌した。ここに、0.5 M HCl 溶液 6 g を入れてさらに 6 時間攪拌した。攪拌が終わった後、前記溶液を常温で二日間外気の接触をさせないまま、ゲル化させた。

次に、前記ゲル化された溶液を 80℃オーブンに二日間放置し、エタノール及び水分が蒸発して白色粉末を得た。前記白色粉末を 900℃のアルゴン雰囲気 (流量 = 100 ml/min) で 1 時間焼成し、シリコン酸化物 (SiO_x) を得た。

[0071] (シリコン酸化物炭素複合材料の調製)

前記比較例 1 で得られたシリコン酸化物粉末 1 g と石油ピッチ (三菱化学 (株)、軟化点 250℃) 0.4 g をテトラヒドロフラン (THF) 20 ml に入れた後で 30 分間攪拌した。次に、前記溶液を続けて攪拌し、THF を蒸発させて粉末を得た。

前記粉末を 900℃のアルゴン雰囲気 (流量 = 100 ml/min) で 1 時間焼成し、炭素系物質でコーティングされたシリコン酸化物炭素材料 (21) を得た。

[0072] (負極体の作成)

前記シリコン酸化物炭素複合材料の調製で得られたシリコン酸化物炭素複合材料（１５）～（２０）及びシリコン酸化物（２１）を用いた以外は、実施例１と同様に行った。

[0073] [比較例２]

（ SiO_2 の調製）

２００ｍｌフラスコにエタノール（和光純薬製・特級試薬）３０．０ｇとテトラエトキシシラン（関東化学製・３Ｎ）４８．４ｇを仕込み、室温で撹拌した。そこへ１ｍｏｌ／Ｌ塩酸水溶液１６．８ｇを滴下した後、６０℃のオイルバス中でゲル化するまで撹拌した。得られたゲルを薬さじで砕き、減圧乾燥して SiO_2 を１３．８ｇ得た。

[0074] （ SiO_2 ／黒鉛の調製）

SiO_2 の調製で得られた SiO_2 １．０ｇと黒鉛（ＣＧＢ－１０・日本黒鉛製）１．０ｇをメノウ鉢にとり、乳棒により混合した。混合物を、実施例１と同様に処理し、 SiO_2 ／黒鉛複合材料（２２）を得た。

該複合材料の図２にＸ線小角散乱パターンの結果を示す。

本発明の実施例１～５及び比較例１、２の元素分析の結果及び各負極活物質を用いて作製した負極を採用した電池特性の評価結果は、表１に示すとおりである。

[0075] [表１]

表１

	化合物	焼成温度 ℃	I_D/I_G 比	元素分析 (モル比)			初回充電 容量 mAh/g	50回目の 放電容量 mAh/g	容量維持率 %
				Si	C	O			
実施例１	15	1000	3.2	1.0	4.2	1.7	1000	420	42
実施例２	17	1000	3.0	1.0	3.6	1.7	1010	470	46
実施例３	18	1200	3.3	1.0	3.9	1.6	1020	510	50
実施例４	19	1300	3.0	1.0	4.5	1.5	990	540	55
実施例５	20	1400	3.0	1.0	3.7	1.4	860	430	50
比較例１	21	1000	—	—	—	—	500	100	20
比較例２	22	1000	—	1.0	1.0	0.9	1700	100	6

[0076] 上記結果によると、本発明で用いたポリシルセスキオキサン系の有機シリコン化合物から作製されるシリコン酸化物系複合材料は、何れも初期容量と

50回目の放電容量とともに従来の炭素系負極活物質よりも高い容量を有し、しかも、容量低下が少なく、高い容量維持率を有するものであり、本発明の負極活物質は、負極材料として実用に耐え得るものと評価できる。

[0077] また、比較例1、2において示した、従来のシリコン酸化物系の負極活物質を用いた負極を採用した電池特性は、本発明の負極活物質を採用した負極と同じ条件下で作製した電池特性と比較したとき、初回放電容量は高い値を示すものの、急激に容量が低下し、さらに、炭素系負極活物質を用いたものより容量が低くなるなど、電池特性としては従来の電池のような特性を示し得ない負極活物質である。

[0078] しかも、本発明のポリシルセスキオキサンを焼成して得られるシリコン酸化物系複合材料を負極活物質とした実施例のものは、組成上は本発明と類似した組成のシリコン酸化物と炭素の複合材料を負極活物質に用いた比較例1のものと比較したとき、初期容量が1.5倍以上の容量を有する電池を構成することができ、50回目の放電容量にみられるように、本発明の負極活物質は、容量が低下しても高容量を示し、かつ容量維持率においても優れた結果がえられ、高容量で安定した電池寿命のものを得ることができることを示している。

[0079] 以上のとおり、実施例1～5に示すとおり、本発明の負極活物質がすべてほぼ同程度の優れた容量を示し、高い容量維持率を有するものであり、かつ、単にシリコン酸化物と炭素材料とが均一混合した負極活物質と違って、本発明の負極活物質は、リチウムの吸蔵放出による体積膨張によりシリコン酸化物と炭素質材料が分離することなく、シリコン酸化物とPSQに由来する炭素質材料とが相互作用した状態にあり、シリコン酸化物の表面を炭素質材料が均一に被覆したシリコン酸化物系複合材料として存在することによるものと推定できる。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質及びそれを用いて負極を形成し、リチウムイオン二次電池に用いることにより、優れた容量を有し、優

れた充放電特性及びサイクル特性を有するリチウムイオン二次電池を得ることができ、例えば、本発明は、電池の分野に、特に、二次電池の分野において有用な技術である。

符号の説明

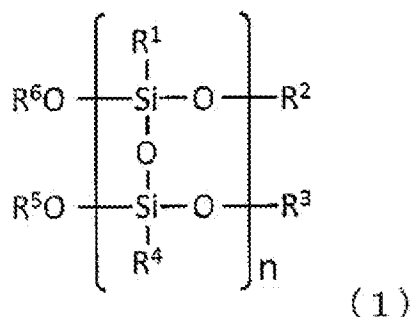
- [0081] 1 : 負極材
 2 : セパレータ
 3 : 正極材
 Q : $-(\text{SiO}_4)-$ ユニット
 T : $-\text{SiO}_3\text{C}-$ ユニット
 D : $-\text{SiO}_2\text{C}_2-$ ユニット

請求の範囲

[請求項1]

下式（１）で示されるポリシルセスキオキサン構造を有する有機ケイ素化合物を、不活性ガス雰囲気下で、熱処理して得られるシリコン酸化物系複合材料を含有する負極活物質であって、前記シリコン酸化物系複合材料が、元素分析によりケイ素（Si）、炭素（C）及び酸素（O）を含有し、X線小角散乱法により測定したスペクトルにおいて、 $0.02 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ に散乱がみとめられる炭素－酸化ケイ素のナノドメイン構造を有し、ラマン分光法により測定したスペクトルにおいて、 1590 cm^{-1} （Gバンド／グラファイト構造）と 1325 cm^{-1} （Dバンド／非晶性炭素）に散乱がみとめられ、結晶性炭素と非晶性炭素のピーク強度比（ I_D/I_G 比）が2.0から5.0の範囲にある、黒鉛質炭素を有する、一般式 SiO_xC_y （ $0.5 < x < 1.8$ 、 $1 < y < 5$ ）で表示されるシリコン酸化物系複合材料を含有する負極活物質。

[化1]



（式中、 R^1 および R^4 は、それぞれ、炭素数1～45の置換または非置換のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群、および置換または非置換のアリールアルキルの群から選択される基、但し、炭素数の1～45のアルキルにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意

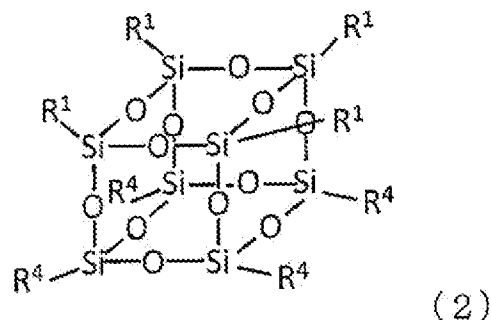
の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

R^2 、 R^3 、 R^5 および R^6 は、水素原子、炭素数1～45の置換または非置換のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群、および置換または非置換のアリールアルキルの群から選択される基、但し、炭素数の1～45のアルキルにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、または $-\text{SiR}_2-$ で置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、または $-\text{SiR}_2-$ で置き換えられてもよい。 n は1以上の整数を示す。)

[請求項2]

前記シリコン酸化物系複合材料が、下記式(2)で示されるポリシルセスキオキサンを窒素もしくはアルゴンガス雰囲気中、 200°C ～ $2,000^\circ\text{C}$ の範囲で熱処理して得られることを特徴とする、請求項1に記載の負極活物質。

[化2]

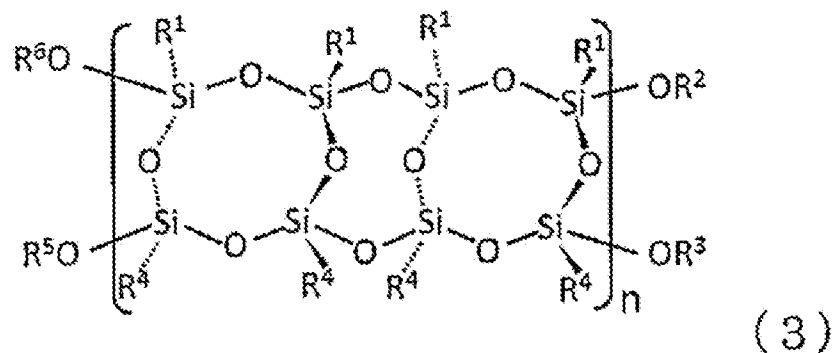


(式中、 R^1 および R^4 は、それぞれ、置換または非置換の炭素数1～45のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群、および置換または非置換のアリールアルキルの群から選択される基、但し、炭素

数の 1 ～ 4 5 のアルキルにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。)

[請求項3] 前記シリコン酸化物系複合材料が、下記式 (3) で示されるポリシルセスキオキサンを窒素もしくはアルゴンガス雰囲気中、 $200^{\circ}\text{C} \sim 2,000^{\circ}\text{C}$ の範囲で熱処理して得られることを特徴とする、請求項 1 に記載の負極活物質。

[化3]



(式中、 R^1 および R^4 は、それぞれ、炭素数 1 ～ 4 5 の置換または非置換のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群、および置換または非置換のアリールアルキルの群から選択される基、但し、炭素数の 1 ～ 4 5 のアルキルにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレ

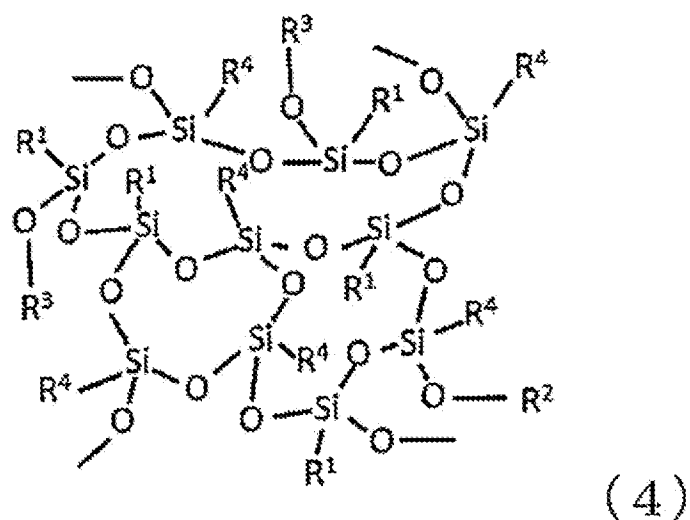
ンで置き換えられてもよい。

R^2 、 R^3 、 R^5 および R^6 は、水素原子、炭素数1～45の置換または非置換のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群、および置換または非置換のアリールアルキルの群から選択される基、但し、炭素数の1～45のアルキルにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、または $-SiR_{1/2}-$ で置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、または $-SiR_{1/2}-$ で置き換えられてもよい。 n は1以上の整数を示す。)

[請求項4]

前記シリコン酸化物系複合材料が、下記式(4)で示されるポリシルセスキオキサンを窒素もしくはアルゴンガス雰囲気中、 $200^{\circ}C \sim 2,000^{\circ}C$ の範囲で熱処理して得られることを特徴とする、請求項1に記載の負極活物質。

[化4]



(式中、 R^1 および R^4 は、それぞれ、炭素数1～45の置換または非

置換のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群、および置換または非置換のアリールアルキルの群から選択される基、但し、炭素数の1～45のアルキルにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。

R^2 、 R^3 、 R^5 および R^6 は、水素原子、炭素数1～45の置換または非置換のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群、および置換または非置換のアリールアルキルの群から選択される基、但し、炭素数の1～45のアルキルにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、または $-SiR^{1_2}-$ で置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、または $-SiR^{1_2}-$ で置き換えられてもよい。 n は1以上の整数を示す。)

[請求項5] 前記シリコン酸化物系複合材料が、上記式(2)、(3)及び(4)で示されるポリシルセスキオキサンの混合物を窒素もしくはアルゴンガス雰囲気中、 $200^{\circ}C \sim 2,000^{\circ}C$ の範囲で熱処理して得られることを特徴とする、請求項1に記載の負極活物質。

[請求項6] 前記負極活物質が、前記シリコン酸化物系複合材料上に形成された炭素系コーティング層をさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の負極活物質。

[請求項7] 前記負極活物質が、前記シリコン酸化物系複合材料内に分散された

炭素系粒子をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載のシリコン酸化物系複合負極活物質。

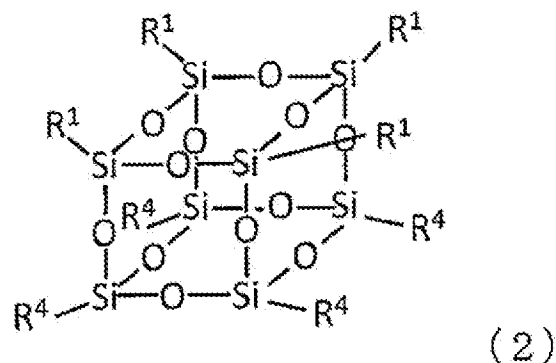
[請求項 8] 請求項 1 ～請求項 7 のうちいずれか 1 項に記載の負極活物質を含むことを特徴とする負極。

[請求項 9] 請求項 8 に記載の負極を採用したことを特徴とするリチウム電池。

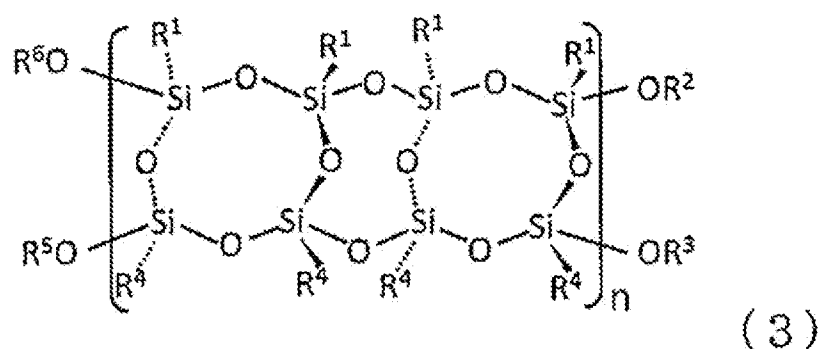
[請求項 10] 請求項 1 ～請求項 7 のうちいずれか 1 項に記載のシリコン酸化物系複合材料を含有する負極活物質を製造する方法であって、ポリシルセスキオキサンを不活性雰囲気下で、200～2,000℃の温度範囲で熱処理する工程を含むことを特徴とするシリコン酸化物系複合材料を含有する負極活物質の製造方法。

[請求項 11] 前記ポリシルセスキオキサンが、下記式 (2)、(3)、(4) またはそれらの誘導体およびそれらの混合物のうちから選択された一つの構造を有することを特徴とする請求項 10 に記載の負極活物質の製造方法。

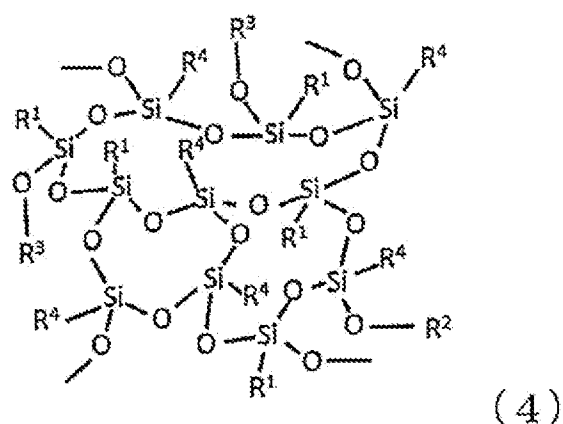
[化 5]



[化6]



[化7]

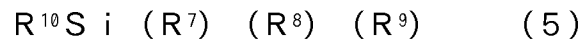


(式中、R¹およびR⁴は、それぞれ、炭素数1～45の置換または非置換のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群、および置換または非置換のアリールアルキルの群から選択される基、但し、炭素数の1～45のアルキルにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は、-O-、-CH=CH-、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の-CH₂-は、-O-、-CH=CH-、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。nは1以上の整数を示す。

R²、R³、R⁵およびR⁶は、水素原子、炭素数1～45の置換また

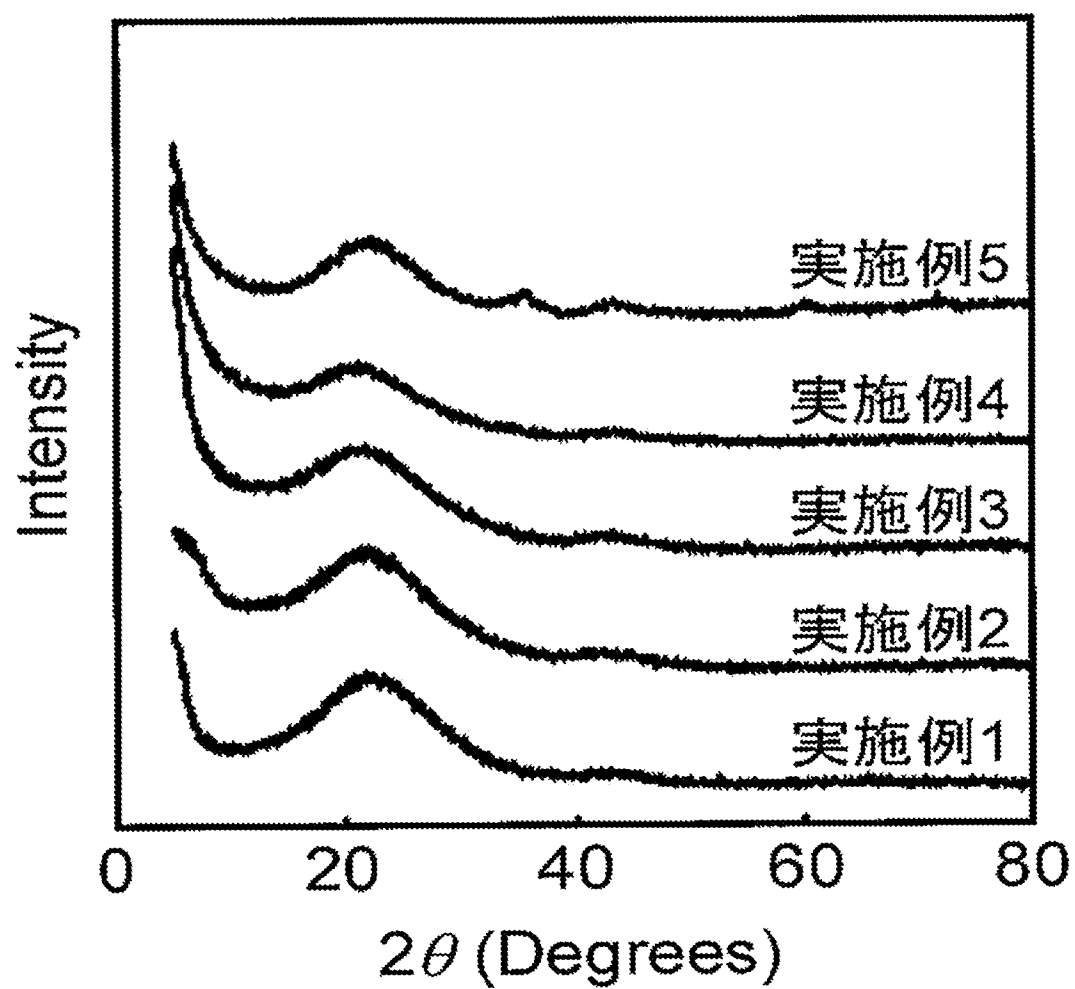
は非置換のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群、および置換または非置換のアリールアルキルの群から選択される基、但し、炭素数の1～45のアルキルにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、または $-SiR^{12}_2-$ で置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、または $-SiR^{12}_2-$ で置き換えられてもよい。 n は1以上の整数を示す。)

[請求項12] 前記ポリシルセスキオキサンが、下記化学式5で表示されるシラン化合物を酸触媒下でゾル・ゲル反応させて得られることを特徴とする請求項10に記載の負極活物質の製造方法。

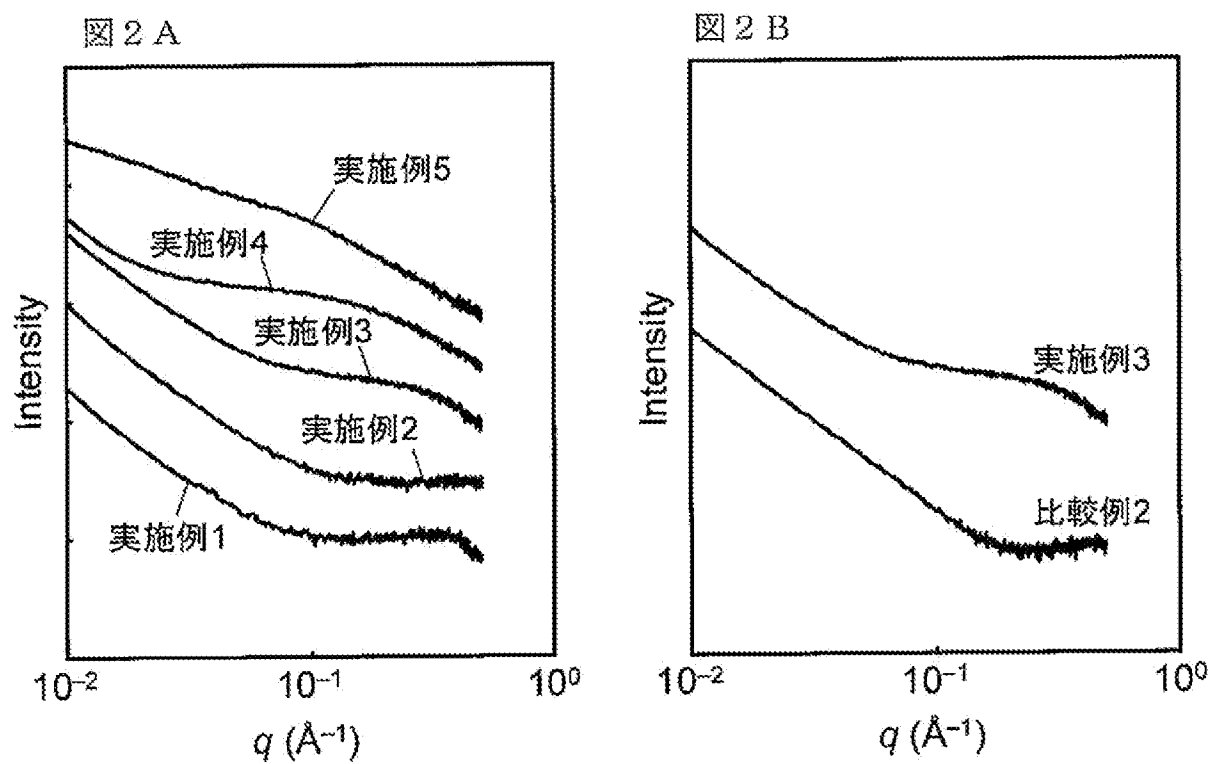


(式中、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して水素、ハロゲン、水酸基または炭素数1～4のアルキルオキシ基であり、式 R^{10} は、炭素数1～45の置換または非置換のアルキルの群、置換または非置換のアリールの群、および置換または非置換のアリールアルキルの群から選択される基、但し、炭素数の1～45のアルキルにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。置換または非置換のアリールアルキル中のアルキレンにおいて、任意の水素はハロゲンで置き換えられてもよく、任意の $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CH=CH-$ 、シクロアルキレン、またはシクロアルケニレンで置き換えられてもよい。)

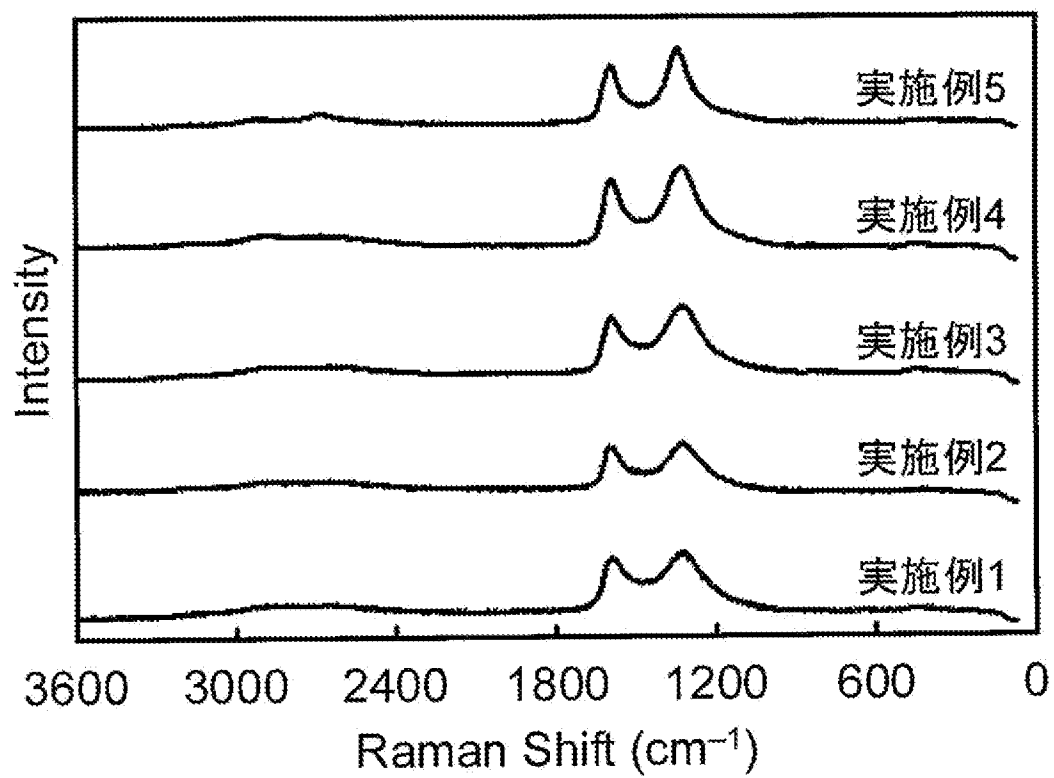
[図1]



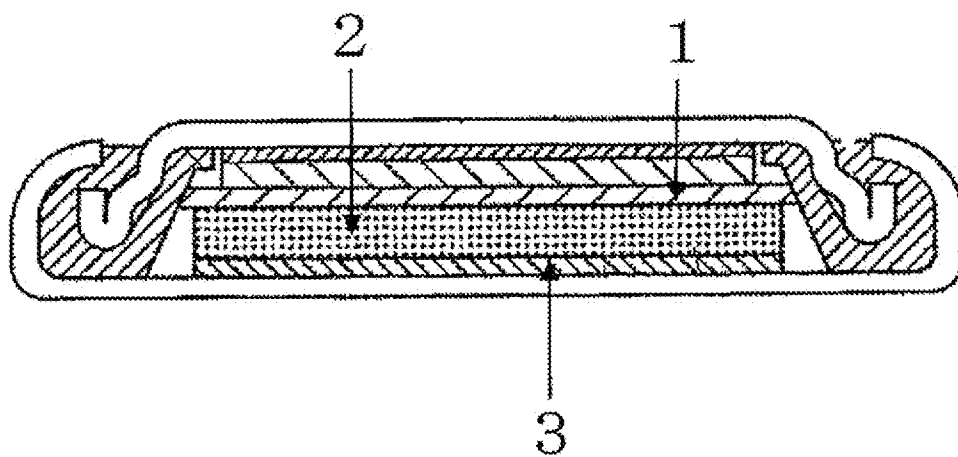
[図2]



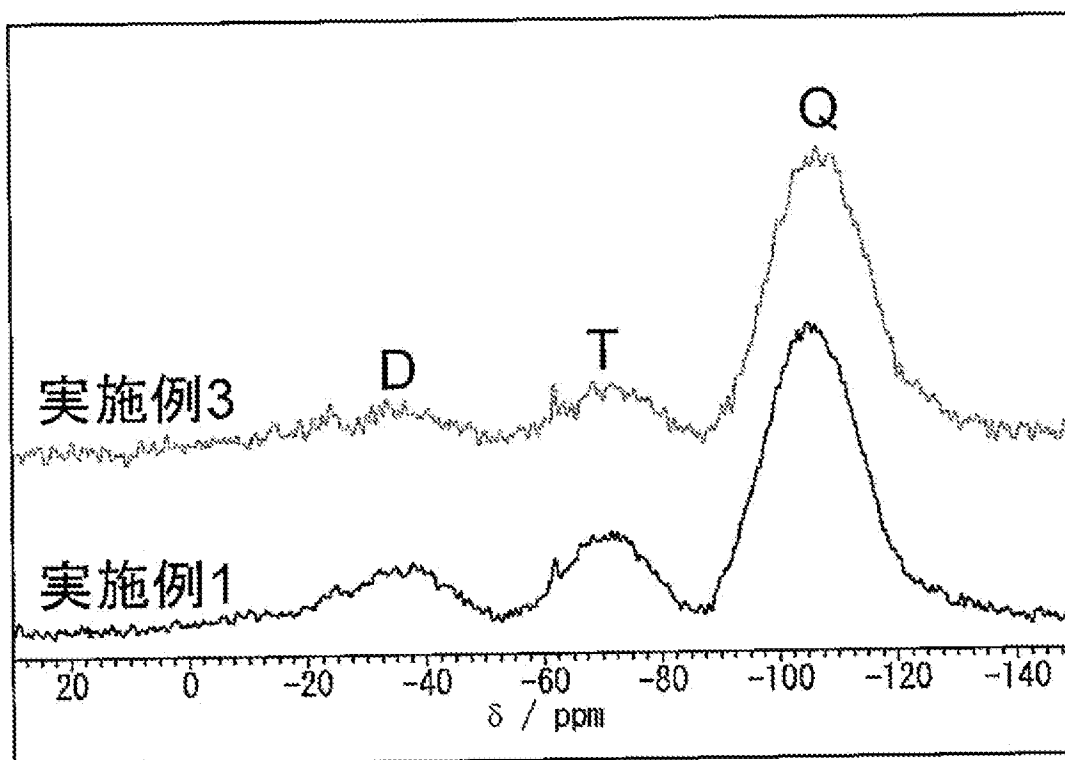
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/062173

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/48(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/587(2010.01)i

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)

H01M4/48, H01M4/134, H01M4/36, H01M4/587

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2008-171813 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 24 July 2008 (24.07.2008), claim 1 & US 2011/0024676 A1 & KR 10-0851969 B1	1-12
A	WO 2008/123311 A1 (Tokyo Institute of Technology, Dow Corning Toray Co., Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), claim 1 & US 2010/0140540 A1 & EP 2166600 A1	1-12
A	WO 2008/081883 A1 (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 10 July 2008 (10.07.2008), claim 1 & US 2010/0163791 A1 & EP 2104164 A1	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 May, 2013 (22.05.13)Date of mailing of the international search report
04 June, 2013 (04.06.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/48(2010.01)i, H01M4/134(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/587(2010.01)i

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（I P C））

Int.Cl. H01M4/48, H01M4/134, H01M4/36, H01M4/587

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 請求項の番号
A	JP 2008-171813 A（三星エスディアイ株式会社）2008.07.24, 請求項 1 & US 2011/0024676 A1 & KR 10-0851969 B1	1-12
A	WO 2008/123311 A1 (国立大学法人東京工業大学, 東レ・ダウコーニング株式会社) 2008.10.16, 請求の範囲 1 & US 2010/0140540 A1 & EP 2166600 A1	1-12
A	WO 2008/081883 A1（東レ・ダウコーニング株式会社）2008.07.10, 請求の範囲 1 & US 2010/0163791 A1 & EP 2104164 A1	1-12

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

2 2 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 6 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

赤樫 祐樹

4 X

3 4 3 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7