

(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2016-18695  
(P2016-18695A)

(43) 公開日 平成28年2月1日(2016.2.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 M 4/36 (2006.01)</b>	HO 1 M 4/36 A	4 G 1 4 6
<b>CO 1 B 31/02 (2006.01)</b>	CO 1 B 31/02 I O 1 B	5 H O 5 0
	HO 1 M 4/36 E	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2014-141276 (P2014-141276)	(71) 出願人	000003218 株式会社豊田自動織機 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地
(22) 出願日	平成26年7月9日(2014.7.9)	(74) 代理人	110000604 特許業務法人 共立
		(72) 発明者	岡本 夕紀 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会 社豊田自動織機内
		(72) 発明者	中川 雄太 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会 社豊田自動織機内
		(72) 発明者	安田 直人 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会 社豊田自動織機内

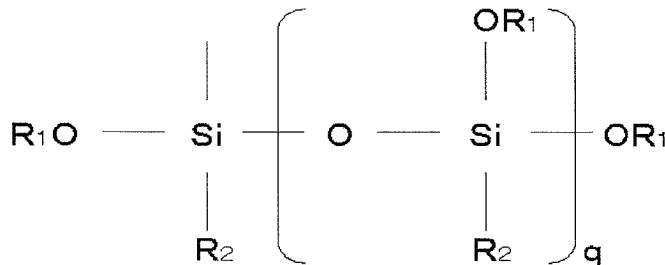
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 S i 含有炭素材料の製造方法、リチウムイオン二次電池用負極活物質、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】良好な初期容量とサイクル特性に優れた S i と C との複合体からなるリチウムイオン二次電池用負極活物質の提供。

【解決手段】反応性官能基と芳香環とを有する有機部と、式 ( I ) の構造を有する S i 部と、が結合した有機 S i 化合物を炭化して得られる S i 含有炭素材料の製造方法。



( I )

[ R<sub>1</sub> は C 1 ~ 8 のアルキル基 ; R<sub>2</sub> は C 1 ~ 8 のアルキル基又はアルコキシ基 ; q は 1 ~ 1 0 0 の整数 ]

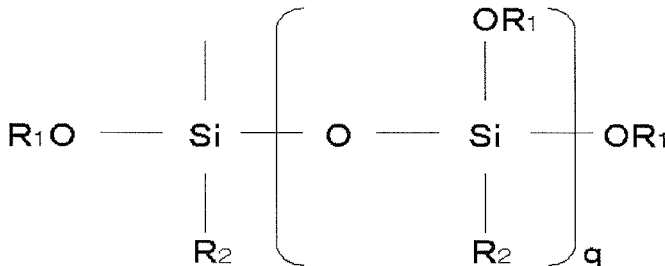
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

反応性官能基と芳香環とを有する有機部と、式 (I) で示される構造を有する Si 部と、  
 が結合した有機 Si 化合物を準備する準備工程と、  
 前記有機 Si 化合物を炭化する炭化工程と、  
 を含むことを特徴とする Si 含有炭素材料の製造方法。

## 【化 1】



10

## (I)

式中、 $R_1$  は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、 $R_2$  は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又はアルコキシ基、 $q$  は 1 ~ 100 の整数。

20

## 【請求項 2】

前記準備工程と前記炭化工程の間に、前記有機 Si 化合物に対して硬化剤を加える又は加えない前記有機 Si 化合物の架橋反応工程を含む請求項 1 の Si 含有炭素材料の製造方法。

## 【請求項 3】

前記炭化工程における温度は、700 以上 1200 以下である請求項 1 又は 2 に記載の Si 含有炭素材料の製造方法。

## 【請求項 4】

前記反応性官能基がエポキシ基を含む請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の Si 含有炭素材料の製造方法。

30

## 【請求項 5】

前記反応性官能基がフェノール基を含む請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の Si 含有炭素材料の製造方法。

## 【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の Si 含有炭素材料の製造方法によって得られた Si 含有炭素材料からなるリチウムイオン二次電池用負極活物質。

## 【請求項 7】

請求項 6 に記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質を含むリチウムイオン二次電池用負極。

## 【請求項 8】

請求項 7 に記載のリチウムイオン二次電池用負極を含むリチウムイオン二次電池。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、Si 含有炭素材料の製造方法、リチウムイオン二次電池用負極活物質、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウムイオン二次電池は、充放電容量が高く、高出力化が可能な二次電池である。現在リチウムイオン二次電池は、主として携帯電子機器用の電源として用いられており、更

50

に、今後普及が予想される電気自動車用の電源として期待されている。そのため、更に高容量のリチウムイオン二次電池が望まれている。高容量のリチウムイオン二次電池を得るために負極活物質の選択や設計が検討されている。

【0003】

近年、リチウムイオン二次電池の負極活物質として、炭素材料の理論容量を大きく超える充放電容量を持つ珪素、珪素合金、珪素酸化物などの珪素系材料が検討されている。

【0004】

珪素系材料は、リチウムと合金化することで、1000mAh/g以上の高容量を持つことも可能である。しかし、珪素系材料を負極活物質として用いると、リチウムイオン二次電池の充放電サイクルにおけるリチウム(Li)の吸蔵及び放出に伴って、負極活物質が膨張及び収縮することが知られている。負極活物質が膨張或いは収縮することで、負極活物質を集電体に保持する役割を果たす結着剤に負荷がかかり、負極活物質と集電体との密着性が低下する、電極内の導電パスが破壊されて容量が著しく低下する、或いは膨張と収縮の繰り返しにより負極活物質に歪が生じて負極活物質が微細化して電極から脱離する等の不具合が起こり得る。

【0005】

この問題点を解決するために、例えば、SiをCと複合化し、Siの膨張及び収縮を複合化によって抑制してリチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上させる検討が行われている。以下の特許文献1及び特許文献2では、特定の方法でSiとCとの複合体を作製する技術が検討されている。

【0006】

特許文献1では、(A)架橋可能な基を有する含ケイ素化合物を含む架橋性組成物、および、(B)架橋性組成物の架橋反応に関与しない液体または溶融体から少なくともなる均一相中で、(A)成分を架橋反応させることにより、(B)成分から相分離して形成した含ケイ素架橋粒子または(B)成分中に含ケイ素架橋粒子が分散した分散体を、不活性ガスまたは真空中、300~1500で焼成してなるケイ素含有炭素系複合材料からなる電極活物質が提案されている。含ケイ素化合物として、シロキサン類、シラン類、シラザン類、カルボシラン類及びこれらの共重合体が開示されている。特許文献1の実施例では、ポリスチレンとトルエンからなる溶液にヒドロシリル化可能なシリコン組成物を混合し、ヒドロシリル化反応用触媒を添加してシリコン組成物を架橋させ、その後トルエンを除去して、ポリスチレン中に含ケイ素架橋粒子が分散している固形物を得たことが開示されている。そしてこの固形物を焼成しケイ素含有炭素系複合材料を得ている。

【0007】

特許文献2では、(A)架橋性基含有有機化合物及び(B)架橋性基含有有機化合物を架橋可能な含ケイ素化合物を架橋反応させて得られた硬化物、並びに(C)炭素系物質の混合物を焼成する工程を含む表面炭素被覆ケイ素含有炭素系複合材料の製造方法が提案されている。上記硬化物が脂肪族不飽和基を有する(A)成分と、ケイ素原子結合水素原子を有する(B)成分とのヒドロシリル化反応により得られたものであることが開示されている。また上記硬化物が脂肪族不飽和基を有する(A)成分と、脂肪族不飽和基、アクリル基、メタクリル基又はケイ素原子結合水素原子を有する(B)成分とのラジカル反応により得られたものであることが開示されている。特許文献2の実施例2では、ジビニルベンゼンとビニルエチルベンゼンが主成分である物質に分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン共重合体を混合して架橋性組成物を調製し、乳化して水系エマルジョンとし、触媒を加えて硬化物粉末を得ている。

【0008】

特許文献1及び特許文献2では、いずれも原料成分を架橋反応させた硬化物を得、その硬化物を焼成することによって、ケイ素含有炭素系複合材料を得ている。

【0009】

しかしながら、SiとCとの複合体を作製する新たな技術が要望されている。

【先行技術文献】

10

20

30

40

50

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】国際公開第2011/013851号

【特許文献2】特開2012-178224号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、このような事情に鑑みて為されたものであり、SiとCとの複合体であるSi含有炭素材料の新たな製造方法、Si含有炭素材料からなるリチウムイオン二次電池用負極活物質を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者等が鋭意検討した結果、ある特定の構造を有する有機Si化合物を炭化することで得られるSi含有炭素材料を負極活物質として用いることでリチウムイオン二次電池が十分な初期容量を有しかつ良好なサイクル特性を有することを見いだした。

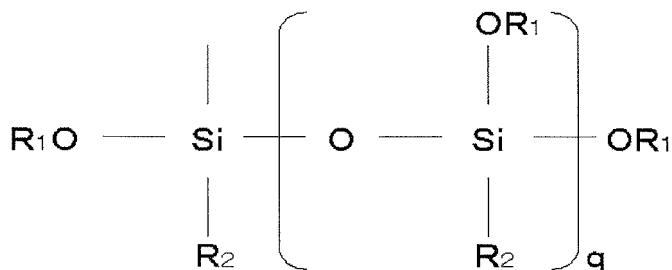
【0013】

すなわち、本発明のSi含有炭素材料の製造方法は、反応性官能基と芳香環とを有する有機部と、式(I)で示される構造を有するSi部と、が結合した有機Si化合物を準備する準備工程と、有機Si化合物を炭化する炭化工程と、を含むことを特徴とする。

【0014】

【化1】

20



30

(I)

【0015】

式中、R<sub>1</sub>は炭素数1～8のアルキル基、R<sub>2</sub>は炭素数1～8のアルキル基又はアルコキシ基、qは1～100の整数。

【0016】

準備工程と炭化工程の間に有機Si化合物に対して硬化剤を加える架橋反応工程を含む又は上記硬化剤を加えない架橋反応工程を含むことが好ましい。

【0017】

炭化工程における温度は、700 以上1200 以下であることが好ましい。

40

【0018】

反応性官能基がエポキシ基を含むことが好ましい。

【0019】

また反応性官能基がフェノール基を含むことが好ましい。

【0020】

本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質は、上記Si含有炭素材料からなることを特徴とする。

【0021】

本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、上記リチウムイオン二次電池用負極活物質を含むことを特徴とする。

50

## 【 0 0 2 2 】

本発明のリチウムイオン二次電池は、上記リチウムイオン二次電池用負極を含むことを特徴とする。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 2 3 】

本発明の Si 含有炭素材料の製造方法は、リチウムイオン二次電池用負極活物質となり得る Si 含有炭素材料の新たな製造方法を提供できる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 2 4 】

【 図 1 】 実施例 8 の負極活物質の粉末 X 線回折結果である。

10

【 図 2 】 実施例 8 の負極活物質の粒度分布である。

【 図 3 】 硬化剤の量の違いによる架橋反応物の  $914\text{ cm}^{-1}$  付近の IR スペクトルである。

【 図 4 】  $N = 3$  で行った実施例 8 のリチウムイオン二次電池のサイクル数ごとの容量維持率を示すグラフである。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 2 5 】

< Si 含有炭素材料の製造方法 >

本発明の Si 含有炭素材料の製造方法は、有機 Si 化合物を準備する準備工程と、有機 Si 化合物を炭化する炭化工程とを有する。

20

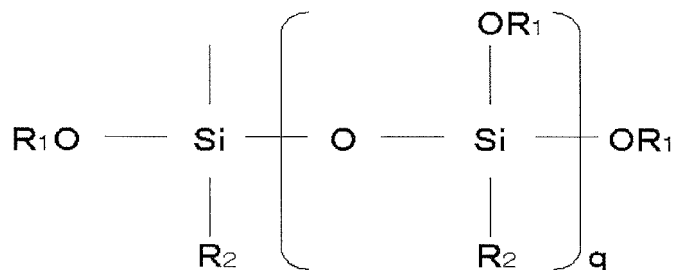
## 【 0 0 2 6 】

( 準備工程 )

有機 Si 化合物は、反応性官能基と芳香環とを有する有機部と、式 ( I ) で示される構造を有する Si 部と、が結合したものである。

## 【 0 0 2 7 】

## 【 化 1 】



30

( I )

## 【 0 0 2 8 】

式中、 $\text{R}_1$  は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、 $\text{R}_2$  は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又はアルコキシ基、 $q$  は 1 ~ 100 の整数。

40

## 【 0 0 2 9 】

反応性官能基は、有機部同士或いは有機部と Si 部とを、例えば縮合反応、付加反応、開環反応などにより反応させることができる官能基を指す。反応性官能基として、例えば、脂肪族不飽和基、エポキシ基、アクリル基、メタクリル基、アミノ基、カルボキシ基、水酸基、フェノール基、メルカプト基又はハロゲン化アルキル基が挙げられる。

## 【 0 0 3 0 】

脂肪族不飽和基として、具体的には、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；エテニル基、プロピニル基、ペンチニル基等のアルキニル基が例示される。

## 【 0 0 3 1 】

50

有機部が反応性官能基を有することで、有機 Si 化合物は、有機部同士或いは有機部と Si 部とが反応性官能基を介して反応できる。有機部同士或いは有機部と Si 部とが反応して化学結合することによって、有機 Si 化合物は、有機部同士或いは有機部と Si 部とが複雑にかつ不規則に架橋した三次元架橋構造物となると推測される。更に三次元架橋構造物が高温で加熱されると、三次元架橋構造物が炭化し、Si 元素、C 元素、O 元素が三次元的に不規則に配列した骨格構造を有する Si 含有炭素材料となると推測される。

【0032】

芳香環の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、イミダゾール環、ピロール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環などが挙げられる。

10

【0033】

芳香環は、炭化した場合には炭素を含む 6 員環や 5 員環などの平面環構造となる。芳香環の一部はグラファイト化していると考えられる。このような炭素を含む平面環構造は導電性が高い。従って、有機 Si 化合物の有機部が芳香環を有することで、炭化後の Si 含有炭素材料は導電性が高くなる。

【0034】

有機部は、上記反応性官能基及び/又は芳香環を多数有することが好ましい。有機部が多数の反応性官能基を有すれば、三次元架橋構造が作製されやすい。又、有機部が芳香環を多数有すれば、導電性の高い Si 含有炭素材料が作製されやすい。そのため、有機部は反応性官能基及び/又は芳香環を繰り返し単位に有する高分子構造を有することが好ましい。有機部は、例えばエポキシ樹脂構造、フェノール樹脂構造、アクリル樹脂構造、ポリアミック酸樹脂構造、ポリアミドイミド樹脂構造を有することが好ましい。

20

【0035】

Si 部は、式 (I) で示される構造を有する。式 (I) で示される構造はアルコキシシリル基と称される。

【0036】

式 (I) で示される構造はゾルゲル反応部位構造を含む。ゾルゲル反応部位構造とはゾルゲル法を行う際の反応に寄与する構造である。ゾルゲル法とは無機、有機金属塩の溶液を出発溶液とし、この溶液を加水分解及び縮重合反応によりコロイド溶液 (Sol) とし、更に反応を促進させることにより流動性を失った固体 (Gel) を形成させる方法である。一般的にゾルゲル法では金属アルコキシド ( $M(OR)_x$  で表される化合物、M は金属、R はアルキル基) を原料とする。

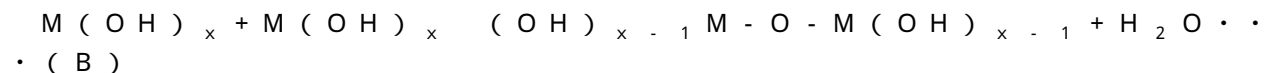
30

$M(OR)_x$  で表される化合物は加水分解によって下記式 (A) のように反応する。



【0037】

ここで示した反応が更に進行すると最終的に  $M(OH)_x$  が生じ、この  $M(OH)_x$  2 分子間で脱水反応がおこると下記式 (B) のようになる。



【0038】

この時 M と結合している全ての OH 基は反応することが可能であり、また末端に OH 基を持つ有機部とも脱水反応することが可能である。有機 Si 化合物は式 (I) で示されるゾルゲル反応部位構造を有するため、ゾルゲル反応部位同士またゾルゲル反応部位と有機部の OH 基とが反応できる。

40

【0039】

上記した Si 部は、ゾルゲル反応によって、ゲル化した微細なシリカ部位構造 (シロキサン結合の高次網目構造) となる。この構造はシロキサン結合を有する有機珪素ポリマーの構造であるともいえる。

【0040】

そのため式 (I) で示される構造を有する Si 部を有することにより、有機 Si 化合物

50

はゾルゲル反応によって三次元架橋構造物になりやすい。

【0041】

有機Si化合物は、上記有機部と上記Si部とが化学結合している。このような有機Si化合物は有機部の前駆体とアルコキシシラン部分縮合物とを反応させて形成することができる。アルコキシシラン部分縮合物は加水分解性アルコキシシランモノマーを、酸又は塩基触媒、及び水の存在下で部分的に縮合させて得られるものを用いることができる。アルコキシシラン部分縮合物はあらかじめ反応性官能基を有する化合物と反応させて、反応性官能基含有アルコキシシラン部分縮合物としてもよく、その後、反応性官能基含有アルコキシシラン部分縮合物を有機部の前駆体と反応させて有機Si化合物を形成してもよい。

10

【0042】

このような有機Si化合物として、市販品を好適に用いることができる。市販品の有機Si化合物として、例えば、アルコキシ基含有シラン変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂又はアルコキシ基含有シラン変性ノボラック型エポキシ樹脂である商品名「コンポセランE」（荒川化学工業株式会社製）、アルコキシ基含有シラン変性フェノール樹脂である商品名「コンポセランP」（荒川化学工業株式会社製）、アルコキシ基含有シラン変性ポリアミック酸樹脂である商品名「コンポセランH800」（荒川化学工業株式会社製）、アルコキシ基含有シラン変性可溶性ポリイミド樹脂である商品名「コンポセランH700」（荒川化学工業株式会社製）、或いはアルコキシ基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂である商品名「コンポセランH900」（荒川化学工業株式会社製）が挙げられる。

20

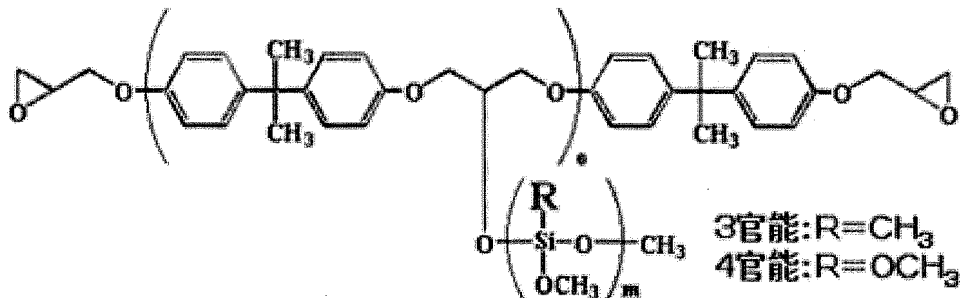
【0043】

上記商品名「コンポセランE」（荒川化学工業株式会社製）、商品名「コンポセランP」（荒川化学工業株式会社製）、商品名「コンポセランH800」（荒川化学工業株式会社製）、或いは商品名「コンポセランH900」（荒川化学工業株式会社製）の基本骨格の化学式を下記に示す。

【0044】

「コンポセランE ビスフェノールA型エポキシ」

【化2】

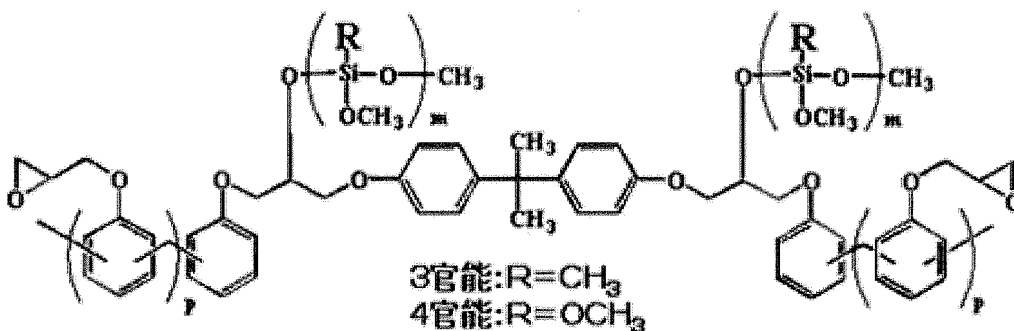


30

【0045】

「コンポセランE フェノールノボラックエポキシ」

【化3】



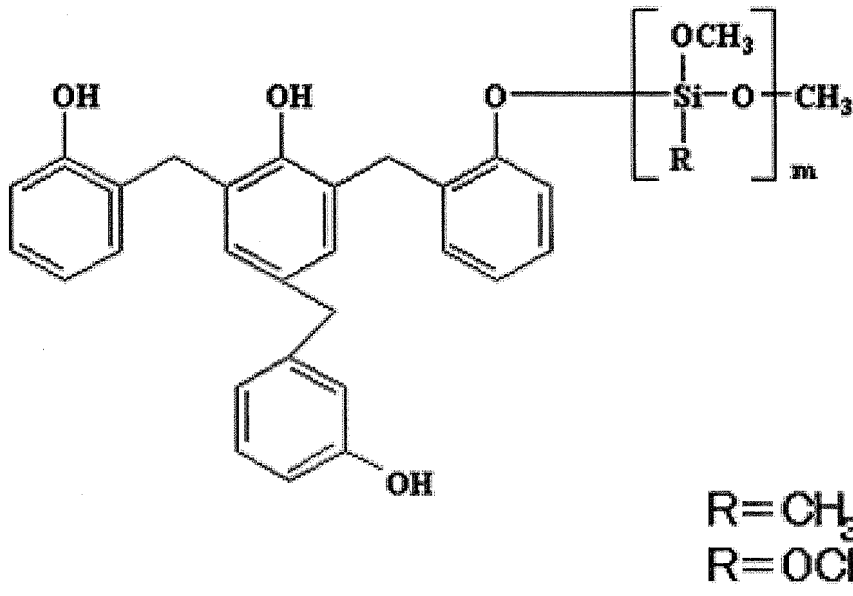
40

【0046】

「コンポセランP」

50

【化 4】

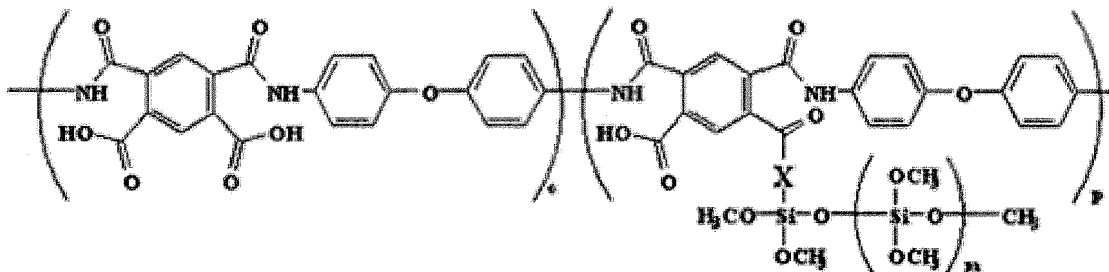


10

【 0 0 4 7 】

「コンポセラン H 8 0 0」

【化 5】

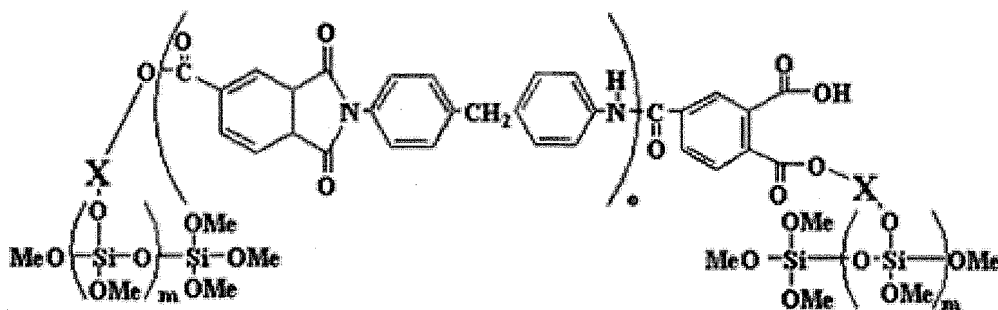


20

【 0 0 4 8 】

「コンポセラン H 9 0 0」

【化 6】



30

【 0 0 4 9 】

[化 2] ~ [化 6] において、o、m、p はそれぞれ独立に 1 以上の整数を示す。

【 0 0 5 0 】

(炭化工程)

有機 Si 化合物を炭化する炭化工程では、有機 Si 化合物を炭化する温度まで加熱する。加熱温度は有機 Si 化合物の炭化温度以上であればよい。加熱過程において、有機 Si 化合物は、いったん三次元架橋構造物となると考えられる。これは有機 Si 化合物がゾルゲル反応可能な Si 部を有するため、加熱によりゾルゲル反応が進行して有機 Si 化合物はゲル化し、その結果三次元架橋構造を形成する。

【 0 0 5 1 】

更に加熱が進むと三次元架橋構造物が炭化する。この三次元架橋構造物は、Si 部と有

40

50

機部とが複雑に且つ不規則に配列したものである。

【0052】

このような三次元架橋構造物が炭化することで、Si元素、C元素、O元素が三次元的に不規則に配列した骨格構造を有するSi含有炭素材料となると推測される。つまりSi含有炭素材料においてSi元素はSi含有炭素材料に含まれ且つC元素或いはO元素に周りを囲まれて分散していると推測される。

【0053】

有機部の反応性官能基のうち未反応部は、炭化時に、ガスとして離脱すると推測される。従って、Si含有炭素材料には、ガスの離脱部に形成されたマイクロポアが存在すると推測される。また、このマイクロポアは2nm以下の孔であると推測される。

10

【0054】

有機部に含まれる芳香環は、環構造を有したまま炭化されて、炭素を含む6員環や5員環などの平面環構造となる。芳香環の一部はグラファイト化していると考えられる。

【0055】

加熱温度は700以上1200以下とすることが好ましい。加熱温度を700以上とすれば、有機Si化合物が炭化されやすい。加熱温度が1200以下であれば、形成されたSi含有炭素材料の構造が分解されにくい。

【0056】

炭化工程は真空中又は不活性ガス中で行われることが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴンが例示される。なお、この不活性ガス中に、水素ガスなどの還元性ガスを含んでもよい。

20

【0057】

(その他の工程)

(架橋反応工程)

準備工程と炭化工程の間に、有機Si化合物を架橋させる架橋反応工程を有しても良い。架橋反応工程とは、有機Si化合物の反応性官能基同士、有機Si化合物のSi部同士、又は有機Si化合物の反応性官能基とSi部とが反応して有機Si化合物が架橋した架橋化合物を得る工程である。架橋反応工程では、有機Si化合物を加熱してもよい。架橋反応工程の加熱温度は80以上300以下であることが好ましい。

【0058】

架橋反応工程において、主に反応性官能基を反応させる硬化剤を加えても良いし、加えなくてもよい。

30

【0059】

架橋反応工程において、有機部に含まれる反応性官能基のうち、未反応部が残っていると、その未反応部は次の炭化工程においてガスとして離脱し得る。ガスの離脱により、Si含有炭素材料にマイクロポアが生じると推測される。実施例において後述するが、実施例の硬化剤を使用していない未反応部が多いと考えられる方が負極活物質として電池特性が良好であった。そのため架橋反応工程において硬化剤は加えない方が好ましく、また、硬化剤を加える場合は、硬化剤の量は、有機Si化合物の有機部の反応性官能基が完全に反応するのに必要な量よりも少ない方が好ましい。

40

【0060】

硬化剤はそれぞれの有機部の反応性官能基に応じたものを用いることができる。

【0061】

反応性官能基がエポキシ基を有する場合の硬化剤として、脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミン、ポリアミドポリアミン、芳香族ポリアミン、酸無水物系、フェノール樹脂系、三級アミン類、イミダゾール、ホスフィン、オニウム塩、ポリメルカプタン類が例示される。

【0062】

脂肪族ポリアミンとして、例えば、ジエチレントリアミン(DETA)、トリエチレントリアミン(TETA)、テトラエチレンペンタミン(TEPA)が挙げられる。

50

## 【0063】

脂環式ポリアミンとして、例えば、イソホロンジアミン（IPDA）が挙げられる。

## 【0064】

ポリアミドポリアミンは、アミド結合と多くのアミノ基を有する化合物であり、粘度、アミン価、反応性の異なる様々な化合物が挙げられる。ポリアミドアミンとして、例えば、三洋化成工業株式会社製登録商標ポリマイドLシリーズが挙げられる。

## 【0065】

芳香族ポリアミンとして、例えば、メタフェニレンジアミン（MPDA）、ジアミノジフェニルスルホン（DDS）、ジアミノジフェニルメタン（DDM）が挙げられる。

## 【0066】

酸無水物系として、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、オクテニル無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラプロモ無水フタル酸、無水ハイミック酸、無水メチルナジック酸、ドデシル無水コハク酸、無水クロレンジック酸、トリアルキルトetraヒドロ無水フタル酸、ジフェン酸無水物、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメート）、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、ピフェニルテトラカルボン酸無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ビスクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸無水物、  
、  
-無水アコニット酸、無水グリコール酸、無水トリメリット酸、ポリアゼライン酸無水物が挙げられる。

10

20

## 【0067】

フェノール樹脂系として、例えば、フェノールノボラック樹脂が挙げられる。

## 【0068】

三級アミン類として、例えば、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（DMP-30）、ベンジルジメチルアミン（BDMA）、1,8-ジアザビシクロ（5,4,0）-ウンデセン-7（DBU）、1,5-ジアザビシクロ（4,3,0）-ノネン-5（DBN）が挙げられる。

## 【0069】

イミダゾールとして、例えば、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールが挙げられる。

30

## 【0070】

ホスフィンとして、例えば、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリ（p-メチルフェニル）ホスフィン、トリ（ノニルフェニル）ホスフィン、トリフェニルホスフィン・トリフェニルボレート、テトラフェニルホスフィン・テトラフェニルボレートが挙げられる。

## 【0071】

オニウム塩としては、例えば、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が挙げられる。ホスホニウム塩として、例えば、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロリド、ベンジルトリフェニルホスホニウムブロミド、四フッ化ホウ素ベンジルトリフェニルホスホニウム、六フッ化アンチモンベンジルトリフェニルホスホニウム、（p-ブトキシベンジル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（p-ブトキシベンジル）トリフェニルホスホニウムクロリド、（p-メトキシベンジル）トリフェニルホスホニウムクロリド、（ジメトキシベンジル）トリフェニルホスホニウムブロミド、（p-ジメチルアミノベンジル）トリフェニルホスホニウムクロリド、四フッ化ホウ素（p-ブトキシベンジル）トリフェニルホスホニウム、六フッ化アンチモン（p-ブトキシベンジル）トリフェニルホスホニウム、テトラフェニルホウ素（p-ブトキシベンジル）トリフェニルホスホニウム、（p-ブトキシベンジル）トリフェニルホスホニウムアセテート、テトラ（パーフルオロフェニル）ホウ素（p-ブトキシベンジル）トリフェニルホスホニウム、ヨウ化（p-ブ

40

50

トキシベンジル)トリフェニルホスホニウム、フェナシルトリフェニルホスホニウムブロミド、フェナシルトリフェニルホスホニウムクロリド、エトキシカルボニルメチルトリフェニルホスホニウム、ナフタレニルメチルトリフェニルホスホニウムクロリド、フルオレニルトリフェニルホスホニウムクロリド、アントラセニルメチルトリフェニルホスホニウムクロリド、アントラセニルメチルトリフェニルホスホニウムブロミド、ピレニルメチルトリフェニルホスホニウムクロリドが挙げられる。

【0072】

ヨードニウム塩として、例えば、ジフェニルヨードニウムクロリド、ジフェニルヨードニウムブロミド、テトラ(パーフルオロフェニル)ホウ素ジフェニルヨードニウム、四フツ化ホウ素ジフェニルヨードニウム；[フェニル-p-(2-ヒドロキシテトラデシロキシ)フェニル]ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、[フェニル-p-(2-ヒドロキシテトラデシルオキシ)フェニル]ヨードニウムクロリド、[フェニル-p-(2-ヒドロキシテトラデシルオキシ)フェニル]ヨードニウムブロミド、テトラ(パーフルオロフェニル)ホウ素[フェニル-p-(2-ヒドロキシテトラデシルオキシ)フェニル]ヨードニウム、ビス(p-ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(p-ドデシルフェニル)ヨードニウムクロリド、ビス(p-ドデシルフェニル)ヨードニウムブロミド、四フツ化ホウ素ビス(p-ドデシルフェニル)ヨードニウム、テトラ(パーフルオロフェニル)ホウ素ビス(p-ドデシルフェニル)ヨードニウム、(p-n-デシロキシフェニル)フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、[p-(2-ヒドロキシ-n-テトラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、[p-(2-ヒドロキシ-n-テトラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、[p-(2-ヒドロキシ-n-テトラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(p-t-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(p-t-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(p-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-t-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートが挙げられる。

10

20

30

【0073】

スルホニウム塩として、例えば、(p-プトキシベンジル)ジフェニルスルホニウムブロミド、(p-プトキシベンジル)ジフェニルスルホニウムクロリド、四フツ化ホウ素(p-プトキシベンジル)ジフェニルスルホニウム、六フツ化アンチモン(p-プトキシベンジル)ジフェニルスルホニウム、テトラフェニルホウ素(p-プトキシベンジル)ジフェニルスルホニウム、(p-プトキシベンジル)ジフェニルスルホニウムアセテート、ヨウ化トリメチルスルホニウム、四フツ化ホウ素ジフェニルメチルスルホニウム、ヨウ化ジフェニルメチルスルホニウム、ジベンジルメチルスルホニウムブロミド、ベンジルジフェニルスルホニウムクロリド、ベンジルドデシルメチルスルホニウムブロミド、ヨウ化(3-メチル-2-ブテニル)テトラメチレンスルホニウム、六フツ化アンチモン(2-ブテニル)テトラメチレンスルホニウム、メチルオクチルフェナシルスルホニウムブロミド、ベンジルメチルオクチルスルホニウムブロミド、ヨウ化ベンジルドデシルメチルスルホニウム、ヨウ化ベンジルドデシルメチルスルホニウムが挙げられる。

40

【0074】

反応性官能基がフェノール基を有する場合の硬化剤として、有機酸、無機酸、ホルムアルデヒド又はホルムアルデヒド等価体が挙げられる。有機酸としては例えば、P-トルエンスルホンが挙げられる。無機酸としては例えば、リン酸、塩酸が挙げられる。ホルムアルデヒド等価体としては、例えば、ヘキサメチレンテトラミン(ヘキサミンとも称する)

50

が挙げられる。

【0075】

反応性官能基がアミック酸構造を有する場合の硬化剤として、脱水剤及び触媒が挙げられる。脱水剤は、使用するアミック酸に対して脱水剤として機能するものであれば制限無く用いることが可能で、例えばその主成分として、脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物、N, N - ジアルキルカルボジイミド、低級脂肪酸ハロゲン化物、ハロゲン化低級脂肪酸無水物、アリアルスルホン酸ジハロゲン化物、チオニルハロゲン化物またはそれら2種類以上の混合物を、好ましく用いることができる。その中でも特に、脂肪族酸無水物及び芳香族酸無水物が好ましい。

【0076】

また、触媒は脱水剤のアミック酸に対する脱水作用を促進する効果を有する成分であり、その主成分として、脂肪族3級アミン、芳香族3級アミン、複素環式3級アミンが好ましく例示される。そのうち、イミダゾール、ベンズイミダゾール、イソキノリン、キノリン、または - ピコリンなどの置換ピリジンなどの置換もしくは非置換の含窒素複素環化合物であることが好ましい。

【0077】

反応性官能基がアミド構造を有する場合の硬化剤として、例えば、多官能型エポキシ化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル化合物が挙げられる。多官能型エポキシ化合物としては、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ノボラック型、アミン型、アルコール型、ビフェニル型、エステル型が例示される。

【0078】

硬化剤は、複数のものを同時に併用することができる。

【0079】

(粉砕工程)

炭化工程の後にSi含有炭素材料を粉砕する粉砕工程を有してもよい。Si含有炭素材料の粉砕は公知の方法を用いればよい。粉砕は、例えば、Si含有炭素材料を乳鉢と乳棒で粉砕すればよい。

【0080】

また粉砕工程の後に粉砕されたSi含有炭素材料を分級し、所望の粒径のものを選択する分級工程を有してもよい。粉砕物の分級は公知の方法を用いればよい。分級は例えば、所望の粒径の分級用メッシュを用いて分級すればよい。

【0081】

<リチウムイオン二次電池用負極活物質>

本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質は、上記したSi含有炭素材料の製造方法で製造されたSi含有炭素材料からなる。

【0082】

Si含有炭素材料は、Si元素、C元素、O元素を含み、かつSi元素はC元素或いはO元素に周りを囲まれて分散していると推測される。つまり、Si含有炭素材料は、Si元素、C元素、O元素が三次元的に不規則に配列した骨格構造を有すると推測される。

【0083】

本発明のSi含有炭素材料はリチウムイオン二次電池用負極活物質となり得る。

【0084】

本発明のSi含有炭素材料は、Siを含有しているため黒鉛などの一般の炭素材料よりも電池容量が多い。また、Si含有炭素材料内でSiがCによって覆われているため、Si含有炭素材料は導電性が高く、Siの充放電に伴う膨張収縮を抑制できる。そのため、本発明のSi含有炭素材料は、リチウムイオン二次電池の充放電容量を黒鉛よりも大きくでき、且つ、リチウムイオン二次電池のサイクル特性をSi単体よりも向上できる。

【0085】

Siの含有量、Oの含有量及びCの含有量の合計を100%としたときに、Si含有炭素材料のSiの含有量は、11%~22%であることが好ましく、Oの含有量は、23%

10

20

30

40

50

～42%であることが好ましく、Cの含有量は36%～65%であることが好ましい。この各元素の含有量は、例えば、電子線マイクロアナライザー（EPMA）で測定できる。

【0086】

Si含有炭素材料は、ラマン分光装置で分析した場合に、6員環構造に起因する $1600\text{ cm}^{-1}$ 付近のGバンドと、炭素二重結合に起因する $1350\text{ cm}^{-1}$ 付近のDバンドが観測され、全体にブロードなバンド形状のラマンスペクトルが観察されることが好ましい。

【0087】

ラマンスペクトルのピークは、入射光の波長や分解能の違いなどにより、波数が変わったり、ピークトップの位置がずれたりすることがある。したがってラマンスペクトルを測定すると、上記のピークと同じピーク、または、上記のピークとは波数やピークトップの位置が僅かに異なるピークが確認される。

【0088】

なお上記したラマンスペクトルの波数は、ナノフォトン株式会社製 RAMAN-11（励起波長 =  $532\text{ nm}$ 、グレーティング： $600\text{ gr/mm}$ 、分解能： $1.6\text{ cm}^{-1}$ ）で測定した場合の値である。

【0089】

Si含有炭素材料は、非晶質構造を有することが好ましい。非晶質構造であることは、例えばCuK $\alpha$ 線によるX線回折測定で、シャープな結晶性ピークが観察されず、散乱を示すハローが観察されることで確認できる。X線回折測定は、例えば、粉末X線回折装置（株式会社リガク製、型番：SmartLab）により行うことができる。

【0090】

Si含有炭素材料からなる負極活物質は、平均粒径 $D_{50}$ が $1\text{ }\mu\text{m}$ ～ $100\text{ }\mu\text{m}$ であるものが好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ ～ $80\text{ }\mu\text{m}$ であるものが更に好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ ～ $50\text{ }\mu\text{m}$ であるものがより好ましい。負極活物質の平均粒径 $D_{50}$ が小さすぎると、電極を製造した際に負極活物質の分散性が悪くなるおそれがあり、平均粒径 $D_{50}$ が大きすぎると電極を製造した際に集電体との密着性が損なわれやすいおそれや、二次電池を構成するセパレータを損傷するおそれがある。なお、本明細書における平均粒径 $D_{50}$ は、一般的なレーザー回折式粒度分布測定装置で計測した場合の $D_{50}$ の値を意味する。

【0091】

<リチウムイオン二次電池用負極>

本発明のリチウムイオン二次電池用負極は負極活物質として上記Si含有炭素材料を含むことを特徴とする。上記Si含有炭素材料を有する負極を具備するリチウムイオン二次電池は、十分な容量と良好なサイクル特性を有する。

【0092】

負極は、集電体と、集電体に配置され上記負極活物質と結着剤とを含む負極活物質層とを有する。

【0093】

集電体は、リチウムイオン二次電池の放電又は充電の間、電極に電流を流し続けるための化学的に不活性な電子高伝導体をいう。集電体に用いられる材料として、例えば、ステンレス鋼、チタン、ニッケル、アルミニウム、銅などの金属材料及び導電性樹脂が挙げられる。また集電体は、箔、シート、フィルムなどの形態をとることができる。集電体として、例えば、銅箔、ニッケル箔、アルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔が挙げられる。

【0094】

集電体は、その厚みが $5\text{ }\mu\text{m}$ ～ $200\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0095】

上記負極活物質層は更に導電助剤を含んでもよい。

【0096】

負極は、以下の方法で製造できる。負極活物質及び結着剤、必要に応じて導電助剤を含

10

20

30

40

50

む負極活物質層形成用組成物を調製し、更に上記組成物に適当な溶媒を加えてペーストとする。上記ペーストを集電体の表面に塗布後、乾燥する。乾燥は、常圧条件で行ってもよいし、真空乾燥機を用いた減圧条件下で行ってもよい。乾燥温度は適宜設定すればよい。乾燥時間は塗布及び乾燥温度に応じ適宜設定すればよい。負極活物質層の密度を高めるべく、負極活物質層を形成させた乾燥後の集電体に対し、圧縮工程を加えてもよい。

【0097】

ペーストの塗布方法としては、例えば、ロールコート法、ディップコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法が挙げられる。

【0098】

粘度調整のための溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、メタノール、メチルイソブチルケトン(MIBK)が挙げられる。

10

【0099】

結着剤は、負極活物質及び導電助剤を集電体に繋ぎ止める役割を果たす。結着剤として、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド等のイミド系樹脂、アルコキシシリル基含有樹脂、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)が挙げられる。

【0100】

結着剤の使用量については特に制限はないが、負極活物質100質量部に対して結着剤0.5~50質量部の範囲が好ましい。結着剤の配合量が少なすぎると負極活物質を集電体に良好に結着できないおそれがある。また、結着剤の配合量が多すぎると、負極活物質層における負極活物質の量が減少するため、好ましくない。

20

【0101】

導電助剤は、導電性を高めるために添加される。導電助剤として、例えば、炭素質微粒子であるカーボンブラック、黒鉛、アセチレンブラック(AB)、ケッチェンブラック(KB)、気相法炭素繊維(Vapor Grown Carbon Fiber:VCCF)が挙げられる。これらの導電助剤を単独又は二種以上組み合わせて負極活物質層に添加することができる。導電助剤の使用量については、特に限定的ではないが、例えば、負極に含有される活物質100質量部に対して、0質量部~95質量部程度とすることができる。

30

【0102】

<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、電池構成要素として、上記したリチウムイオン二次電池用負極に加えて、正極、電解質及び必要に応じてセパレータを有する。

【0103】

正極は、集電体と、集電体の表面に結着させた正極活物質層とを有する。正極活物質層は、正極活物質、結着剤を含み、必要に応じて導電助剤を含む。集電体、結着剤、導電助剤は負極で説明したものと同様である。

【0104】

正極活物質としては、リチウム含有化合物、他の金属化合物或いは高分子材料が挙げられる。リチウム含有化合物として、例えば、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物、リチウム鉄リン酸複合酸化物が挙げられる。他の金属化合物としては、例えば、酸化チタン、酸化バナジウム若しくは二酸化マンガンの酸化物、又は硫化チタン若しくは硫化モリブデンなどの硫化物が挙げられる。高分子材料としては、例えば、ポリアニリン或いはポリチオフェンなどの導電性高分子が挙げられる。リチウムを含有しない金属化合物又は高分子材料を正極に用いる場合は、正極、負極及び電池構成体から選ばれる少なくとも一つにリチウムをドーブする。ドーブ方法は特に規定されないが、例えば、電極へのリチウムスパッタ、対極リチウムでの予備充放電が挙げられる。

40

【0105】

50

正極活物質として、一般式： $\text{LiCo}_p\text{Ni}_q\text{Mn}_r\text{O}_2$  ( $p+q+r=1$ 、 $0 < p < 1$ 、 $0 < q < 1$ 、 $0 < r < 1$ )で表される複合金属酸化物が好ましい。複合金属酸化物として、例えば $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{LiMnSiO}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、及びこれらの酸化物の少なくとも2つを含む固溶体が挙げられる。

【0106】

セパレータは正極と負極とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータの形状としては、例えば多孔質膜、不織布が挙げられる。多孔質膜の材料としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン或いはポリエチレンなどの合成樹脂、セルロースなど天然高分子及びセラミックスが挙げられる。不織布の材料としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン或いはポリエチレンなどの合成樹脂又はセルロースなど天然高分子が挙げられる。

10

【0107】

電解質は移動可能なリチウムイオンを含む。電解質として、非水電解液を用いることができる。非水電解液は、有機溶媒とこの有機溶媒に溶解された電解質塩とを含む。

【0108】

有機溶媒として、例えば環状エステル類、鎖状エステル類、エーテル類が使用できる。環状エステル類として、例えば、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、ガンマブチロラクトン、ピニレンカーボネート、2-メチル-ガンマブチロラクトン、アセチル-ガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトンが使用できる。鎖状エステル類として、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステルが使用できる。エーテル類として、例えば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンが使用できる。

20

【0109】

また上記有機溶媒に溶解させる電解質塩として、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を使用することができる。

30

【0110】

非水電解液として、例えば、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどの有機溶媒に $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ などのリチウム塩を0.5 mol/lから2 mol/l程度の濃度で溶解させた溶液を使用することができる。

【0111】

上記Si含有炭素材料を負極活物質として有する本発明のリチウムイオン二次電池は、十分な容量と良好なサイクル特性を有する。

40

【0112】

本発明のリチウムイオン二次電池は車両に搭載することができる。上記リチウムイオン二次電池は、十分な容量と良好なサイクル特性を有するため、そのリチウムイオン二次電池を搭載した車両は、高性能の車両とすることができる。

【0113】

車両としては、電池による電気エネルギーを動力源の全部又は一部に使用する車両であればよく、例えば、電気自動車、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、ハイブリッド鉄道車両、電動フォークリフト、電気車椅子、電動アシスト自転車、電動二輪車が挙げられる。

【0114】

50

以上、本発明の Si 含有炭素材料の製造方法、リチウムイオン二次電池用負極活物質、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池の実施形態を説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

【実施例】

【0115】

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

【0116】

<材料の準備>

有機 Si 化合物として、商品名「コンポセラン E」（荒川化学工業株式会社製）の品番 E 1 0 2 B、E 2 0 1、E 2 0 2 C、E 2 0 3 と商品名「コンポセラン P」（荒川化学工業株式会社製）の品番 P 5 0 1、P 5 0 2 を準備した。なお、商品名「コンポセラン E」（荒川化学工業株式会社製）の品番 E 1 0 2 B、E 2 0 1、E 2 0 2 C、E 2 0 3 は、いずれも商品名「コンポセラン E」シリーズの一部であり、上記の [化 2] に示した構造の化合物を有する。商品名「コンポセラン P」（荒川化学工業株式会社製）の品番 P 5 0 1、P 5 0 2 は、商品名「コンポセラン P」シリーズの一部であり、上記の [化 4] に示した構造の化合物を有する。

10

【0117】

下記に詳細を記す。なお、下記の硬化残分とは各有機 Si 化合物を硬化させ揮発性成分を除いた固形分を意味する。また、シリカの種別は上記 [化 2] 又は [化 4] において R = CH<sub>3</sub> のものを 3 官能、R = OCH<sub>3</sub> のものを 4 官能と称す。

20

【0118】

商品名コンポセラン E：品番 E 1 0 2 B は、シリカ：4 官能、溶剤組成：ジプロピレングリコールジメチルエーテル（DMFDG）、硬化残分 5 2 %、粘度 5 0 mPa・s（2 5）、硬化残分中のシリカ：5 0 wt % である。

【0119】

商品名コンポセラン E：品番 E 2 0 1 は、シリカ：3 官能、無溶剤、硬化残分 9 0 %、粘度 1 5 0 0 mPa・s（2 5）、硬化残分中のシリカ：2 6 wt % である。

【0120】

商品名コンポセラン E：品番 E 2 0 2 C は、シリカ：4 官能、無溶剤、硬化残分 8 0 %、粘度 1 5 0 0 mPa・s（2 5）、硬化残分中のシリカ：2 7 wt % である。

30

【0121】

商品名コンポセラン E：品番 E 2 0 3 は、シリカ：3 官能 + 4 官能、無溶剤、硬化残分 8 0 %、粘度 4 0 0 mPa・s（2 5）、硬化残分中のシリカ：4 0 wt % である。

【0122】

商品名コンポセラン P：品番 P 5 0 1 は、シリカ：3 官能、無溶剤、硬化残分 8 5 %、粘度 6 0 0 0 mPa・s（2 5）、硬化残分中のシリカ：4 4 wt % である。

【0123】

商品名コンポセラン P：品番 P 5 0 2 は、シリカ：4 官能、無溶剤、硬化残分 7 3 %、粘度 6 0 0 0 mPa・s（2 5）、硬化残分中のシリカ：4 1 wt % である。

40

【0124】

硬化剤として、1、8 - ジアザピシクロ [ 5 , 4 , 0 ] ウンデセン - 7（DBU）、ヘキサミン、3 5 % 濃度の塩酸を準備した。

【0125】

<負極活物質の作製>

（実施例 1 の負極活物質）

有機 Si 化合物として商品名コンポセラン P：品番 P 5 0 1 を用い、硬化剤として塩酸を用いた。有機 Si 化合物の質量の 1 質量 % の硬化剤（有機 Si 化合物 1 0 0 g の場合、硬化剤 1 g）を有機 Si 化合物と混合して混合物とした。この混合物を空气中で 1 2 0 で加熱して、有機 Si 化合物の架橋反応物を得た。この架橋反応物は、固体状であった。

50

## 【0126】

この架橋反応物をアルゴン雰囲気下、昇温速度10 /分で加熱し、600 で4時間保持した。続いて昇温速度10 /分で加熱し700 で4時間保持して炭化物、すなわちSi含有炭素材料を得た。得られた炭化物を、粒径が50 μm以下となるように乳鉢で粉碎し、75 μmの分級用メッシュで分粒した。分粒後の粉碎された炭化物を実施例1の負極活物質とした。

## 【0127】

(実施例2の負極活物質)

硬化剤として、ヘキサミンを用いた以外は実施例1の負極活物質と同様にして実施例2の負極活物質を得た。架橋反応物は固体状であった。

10

## 【0128】

(実施例3の負極活物質)

有機Si化合物の質量の5質量%の硬化剤を有機Si化合物と混合して混合物とした以外は実施例2の負極活物質と同様にして実施例3の負極活物質を得た。架橋反応物は固体状であった。

## 【0129】

(実施例4の負極活物質)

有機Si化合物の質量の10質量%の硬化剤を有機Si化合物と混合して混合物とした以外は実施例2の負極活物質と同様にして実施例4の負極活物質を得た。架橋反応物は固体状であった。

20

## 【0130】

(実施例5の負極活物質)

有機Si化合物の質量の20質量%の硬化剤を有機Si化合物と混合して混合物とした以外は実施例2の負極活物質と同様にして実施例5の負極活物質を得た。架橋反応物は固体状であった。

## 【0131】

(実施例6の負極活物質)

有機Si化合物を商品名コンポセランP：品番P502を用いた以外は実施例1の負極活物質と同様にして実施例6の負極活物質を得た。架橋反応物は固体状であった。

## 【0132】

(実施例7の負極活物質)

硬化剤としてヘキサミンを用い、有機Si化合物の質量の10質量%の硬化剤を有機Si化合物と混合して混合物とした以外は実施例6の負極活物質と同様にして実施例7の負極活物質を得た。架橋反応物は固体状であった。

30

## 【0133】

(実施例8の負極活物質)

有機Si化合物として商品名コンポセランE：品番E102Bを用い硬化剤を使用せずに、120 で加熱した以外は実施例1の負極活物質と同様にして、実施例8の負極活物質を得た。この架橋反応物は、ゲル状であった。実施例8の負極活物質の平均粒径D<sub>50</sub>は43 μmであった。

40

## 【0134】

(実施例9の負極活物質)

硬化剤としてDBUを用い、有機Si化合物の質量の5質量%の硬化剤を有機Si化合物と混合して混合物とした以外は実施例8の負極活物質と同様にして実施例9の負極活物質を得た。架橋反応物は固体状であった。

## 【0135】

(実施例10の負極活物質)

有機Si化合物の質量の10質量%の硬化剤を有機Si化合物と混合して混合物とした以外は実施例9の負極活物質と同様にして実施例10の負極活物質を得た。架橋反応物は固体状であった。

50

## 【0136】

(実施例11の負極活物質)

有機Si化合物の質量の20質量%の硬化剤を有機Si化合物と混合して混合物とした以外は実施例9の負極活物質と同様にして実施例11の負極活物質を得た。架橋反応物は固体状であった。

## 【0137】

(実施例12の負極活物質)

有機Si化合物の質量の50質量%の硬化剤を有機Si化合物と混合して混合物とした以外は実施例9の負極活物質と同様にして実施例12の負極活物質を得た。架橋反応物は固体状であった。

10

## 【0138】

(実施例13の負極活物質)

有機Si化合物として、商品名コンポセランE：品番E201を用いた以外は実施例10の負極活物質と同様にして実施例13の負極活物質を得た。架橋反応物は固体状であった。

## 【0139】

(実施例14の負極活物質)

有機Si化合物として、商品名コンポセランE：品番E202Cを用いた以外は実施例10の負極活物質と同様にして実施例14の負極活物質を得た。架橋反応物は固体状であった。

20

## 【0140】

(実施例15の負極活物質)

有機Si化合物として、商品名コンポセランE：品番E203を用いた以外は実施例10の負極活物質と同様にして実施例15の負極活物質を得た。架橋反応物は固体状であった。

## 【0141】

<負極活物質の元素分析>

上記実施例1～15の負極活物質の元素分析を、以下の条件で電子線マイクロアナライザー(EPMA)(EPMA1600、株式会社島津製作所製)を用いて行った。測定条件は、プローブ径100 $\mu$ m、加速電圧15kV、照射電流50nA、測定時間15分、測定点数3点とした。結果を表1に示す。分析はN=3で行いその平均値を元素分析結果とした。各負極活物質はSi元素、O元素、C元素を含み、各負極活物質のSi含有量はSiの含有量、Oの含有量及びCの含有量の合計を100%としたときに、11%～22%であった。同様にOの含有量は、23%～42%、Cの含有量は36%～65%であった。

30

## 【0142】

<負極活物質のラマン分析>

上記実施例1～15の負極活物質のラマンスペクトルを測定した。ラマンスペクトルは、ナノフoton株式会社製RAMAN-11(励起波長=532nm、グレーチング：600gr/mm、分解能：1.6 $\text{cm}^{-1}$ )で測定したものである。

40

## 【0143】

各ラマンスペクトルの1600 $\text{cm}^{-1}$ 付近のGバンドと、1350 $\text{cm}^{-1}$ 付近のDバンドの各ピーク強度とGバンドピーク強度とDバンドピーク強度の比であるG/D比の値を表1に示す。

## 【0144】

<負極活物質のX線回折測定>

実施例1～15の負極活物質のX線回折測定を行った。X線回折測定は、粉末X線回折装置(株式会社リガク製、型番：SmartLab)によって行った。各実施例1～15の負極活物質のX線回折測定結果から、実施例1～15の負極活物質のX線回折チャートからはいずれも、シャープな結晶性ピークが観察されず、散乱を示すハローが観察された

50

。実施例 8 の負極活物質の粉末 X 線回折結果を図 1 に示す。

【 0 1 4 5 】

< 負極活物質の粒度分布測定 >

実施例 8 の負極活物質の粒度分布測定を行った。粒度分布測定は、レーザー回折式粒度分布測定装置：日機装株式会社製、品番マイクロトラック M T 3 3 0 0 E X I I で測定した。実施例 8 の負極活物質の粒度分布測定結果を図 2 に示す。

【 0 1 4 6 】

また実施例 8 の負極活物質の粒度分布測定結果は、回折光量 [ D V ] : 0 . 0 9 2 9 、  
 $D_{10}$  (  $\mu\text{m}$  ) : 1 7 . 0 0 、  $D_{50}$  (  $\mu\text{m}$  ) : 4 3 . 4 4 、  $D_{90}$  (  $\mu\text{m}$  ) : 7 3 . 8 3 、  
 体積平均径 [ M V ] (  $\mu\text{m}$  ) : 4 6 . 0 5 、個数平均径 [ M N ] (  $\mu\text{m}$  ) : 9 . 4 2  
 0 、面積平均径 [ M A ] (  $\mu\text{m}$  ) : 3 1 . 3 1 、比表面積 [ C S ] (  $\text{m}^2 / \text{cc}$  ) : 0 .  
 1 9 1 6 5 、標準偏差 [ S D ] : 2 1 . 3 6 であった。

10

【 0 1 4 7 】

< 硬化剤の添加量による架橋反応物の違い >

硬化剤の添加量による架橋反応物の違いを測定するための確認試験を行った。

【 0 1 4 8 】

反応性官能基としてエポキシ基を有する有機 S i 化合物として、商品名コンボセラン E  
 : 品番 E 1 0 2 B 、硬化剤として D B U を用いた。硬化剤の量を、有機 S i 化合物と硬化  
 剤を合わせた量を 1 0 0 質量%とし、それに対して硬化剤が 0 質量%、0 . 1 質量%、1  
 質量%、5 質量%、1 0 質量%となるようにして混合物を作製した。各混合物を 2 0 0  
 のホットプレート上で 2 時間加熱し、架橋反応物を得た。各架橋反応物をフーリエ変換型  
 赤外分光 ( F T - I R ) 装置で測定した。エポキシ環を示す波数  $914 \text{ cm}^{-1}$  付近の I  
 R スペクトルを図 3 に示す。図 3 の結果から、硬化剤の添加量が 0 質量%、0 . 1 質量%  
 、1 質量%のものは、エポキシ環を示す波数  $914 \text{ cm}^{-1}$  のピークがはっきり観察され  
 、5 質量%、1 0 質量%では波数  $914 \text{ cm}^{-1}$  のピークが観察されないことがわかった  
 。このことから、商品名コンボセラン E : 品番 E 1 0 2 B に対し、D B U の添加量を 5 %  
 未満とすると、エポキシ基での架橋反応が十分には進行していないことがわかった。

20

【 0 1 4 9 】

< コイン型リチウムイオン二次電池の作製 >

( 実施例 1 のリチウムイオン二次電池 )

上記実施例 1 の負極活物質を用い、以下のようにコイン型リチウムイオン二次電池を作  
 製した。

30

【 0 1 5 0 】

実施例 1 の負極活物質、アセチレンブラック ( 導電助剤 ) 、ポリフッ化ビニリデン ( バ  
 インダー ) を、負極活物質 / アセチレンブラック ( 導電助剤 ) / ポリフッ化ビニリデン ( バ  
 インダー ) = 5 0 / 4 0 / 1 0 ( 質量比 ) の割合で混合した。この混合物を適量の N -  
 メチル - 2 - ピロリドン ( N M P ) に分散させて、スラリーを作製した。

【 0 1 5 1 】

厚さ  $20 \mu\text{m}$  の銅箔に上記スラリーを乗せて、ドクターブレードを用いて銅箔上に成膜  
 した。得られたシートを 8 0 で 2 0 分間乾燥して N M P を揮発させて除去し、銅箔から  
 なる集電体上に負極活物質層を形成させた。ロールプレス機により、集電体と負極活物質  
 層とを強固に密着接合させた。これを  $0.95 \text{ cm}^2$  の円形ポンチで抜き取り、1 0 0  
 で 6 時間、真空乾燥させて電極を得た。

40

【 0 1 5 2 】

上記した電極を評価極とし、金属リチウムを対極として、ハーフセルでの評価を行った  
 。エチレンカーボネート ( E C ) 及びジエチルカーボネート ( D E C ) ( E C : D E C =  
 1 : 1 ( 体積比 ) ) の混合溶媒に L i P F <sub>6</sub> を 1 モル / l となるように溶解した溶液を電  
 解液として、ドライルーム内でコイン型モデル電池 ( C R 2 0 3 2 タイプ ) を作製した。  
 コイン型モデル電池は、スペーサー、対極となる厚み  $500 \mu\text{m}$  のリチウム箔、セパレー  
 タ ( セルガード社製 商標名 C e l g a r d # 2 4 0 0 ) 、及び評価極を順に重ね、電

50

解液を注入した後、かしめ加工して、実施例 1 のリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 5 3 】

( 実施例 2 ~ 実施例 1 5 のリチウムイオン二次電池 )

実施例 1 の負極活物質に代えて各実施例 2 ~ 1 5 の負極活物質を用いた以外は実施例 1 のリチウムイオン二次電池と同様にして実施例 2 ~ 1 5 のリチウムイオン二次電池を作製した。

【 0 1 5 4 】

< 充放電試験 >

実施例 1 ~ 1 5 のリチウムイオン二次電池の充放電試験を行った。充放電試験は、0 . 2 C レートで 0 V に達するまで放電し、その後 2 V に達するまで充電することによって行った。この充放電を 1 サイクルとして 1 0 サイクルまで繰り返した。1 0 サイクル目の放電容量から、負極活物質 1 g 当たりの 1 0 サイクル目の放電容量を計算し、電池容量 ( m A h / g ) とした。結果を表 1 に示す。表 1 の結果から、実施例 1 ~ 1 5 のリチウムイオン二次電池の電池容量は、いずれも黒鉛の理論容量である 3 7 2 m A h / g よりも高いことがわかった。

10

【 0 1 5 5 】

また特に実施例 8 のリチウムイオン二次電池の電池容量が高いことがわかった。このことから炭化工程前の架橋反応工程において硬化剤を入れないで製造された S i 含有炭素材料はリチウムイオン二次電池の電池容量が高くなることがわかった。

20

【 0 1 5 6 】

< サイクル試験 >

実施例 8 のリチウムイオン二次電池に対して、1 C レートで 0 V に達するまで放電し、その後 2 V に達するまで充電する充放電を 1 サイクルとして 1 0 0 サイクルまで繰り返すサイクル試験を行った。容量維持率は以下の式で求めた。容量維持率 ( % ) = ( 各サイクルの容量 / 1 サイクル目の容量 ) × 1 0 0

【 0 1 5 7 】

実施例 8 のリチウムイオン二次電池の各サイクルの容量維持率 ( % ) とサイクル数との関係を示すグラフを図 4 に示す。このサイクル試験は N = 3 で行い、N = 3 の全ての結果を図 4 に示した。

30

【 0 1 5 8 】

図 4 から、実施例 8 のリチウムイオン二次電池は、1 0 0 サイクル行ってもほとんど容量維持率は低下せず、非常にサイクル特性が良いことがわかった。

【 0 1 5 9 】

【表 1】

実施例	有機Si化合物		硬化剤	EPMA			ラマン						
	品番	有機部		Si部のSiのタイプ	種類	配合量 %	Si %	O %	C %	電池容量 (mAh/g)	D	G	G/D
実施例1	P501	ノボラック フェノール	3官能	無溶剤	塩酸 ヘキサミン	1	14.8	33.6	51.6	513.0	7.1	8.0	1.13
実施例2						1	13.2	26.1	60.7	461.1	6.4	7.6	1.19
実施例3						5	15.4	30.9	53.7	483.8	6.2	7.3	1.17
実施例4						10	12.9	24.9	62.3	470.2	7.1	8.3	1.17
実施例5						20	12.1	23.0	64.9	409.8	3.9	4.3	1.10
実施例6	P502		4官能	無溶剤	塩酸 ヘキサミン	1	17.1	33.7	49.2	494.9	33.5	34.5	1.03
実施例7						10	11.3	26.9	61.8	431.8	3.8	4.4	1.17
実施例8						0	18.3	39.1	42.6	542.0	5.2	6.2	1.20
実施例9	E102B	ビスフェノール Aエポキシ	4官能	DMFDG		5	22.0	41.3	36.7	499.0	6.8	7.2	1.07
実施例10						10	18.6	38.1	43.4	527.9	5.4	6.5	1.19
実施例11						20	19.3	36.9	43.8	529.0	4.0	4.5	1.12
実施例12						50	21.9	40.9	37.2	458.7	0.7	0.9	1.17
実施例13						10	17.9	31.6	50.6	460.4	9.0	9.8	1.10
実施例14	E201		3官能	無溶剤		DBU	10	15.7	31.3	53.0	3.1	3.4	1.12
実施例15	E202C		4官能	無溶剤		DBU	10	16.8	33.4	49.8	7.9	9.1	1.16
	E203		3+4官能	無溶剤		DBU	10						

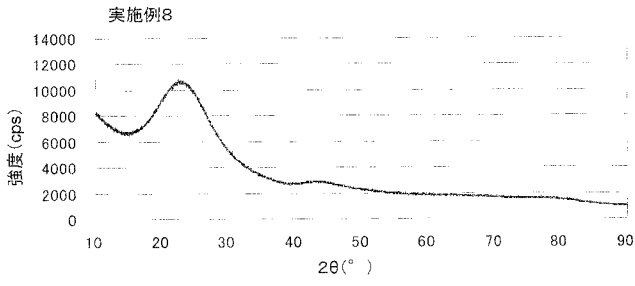
10

20

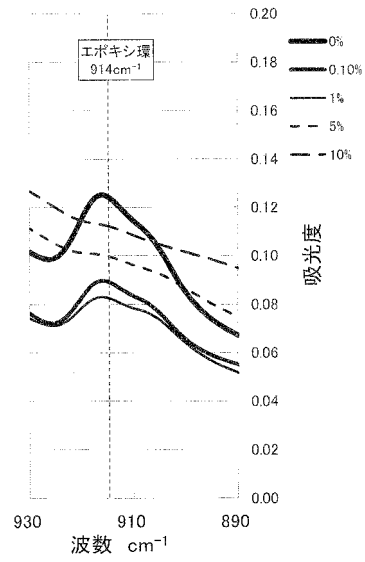
30

40

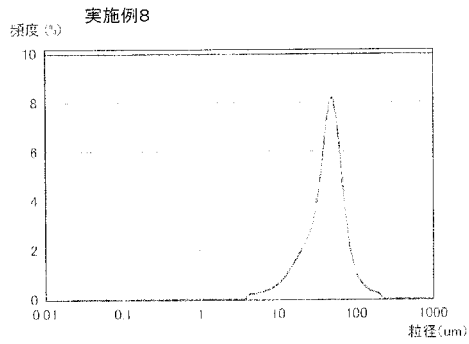
【 図 1 】



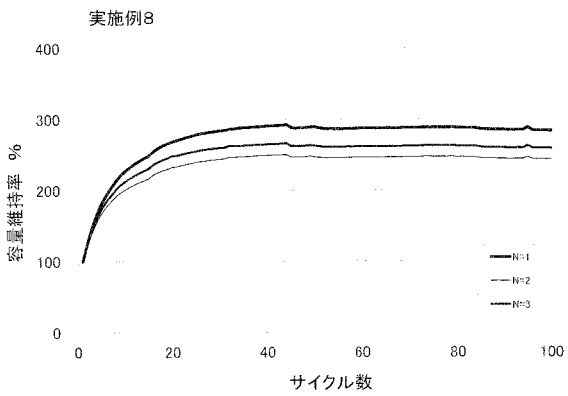
【 図 3 】



【 図 2 】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G146 AA01 AA15 AA17 AB01 AC02B AC16B AC27B AD23 AD25 BA20  
BA38 BB04 BB06 BB11 BC03 BC07 BC23 BC33A BC33B BC34A  
BC37B CB09  
5H050 AA07 AA08 BA17 CA01 CA08 CA09 CB02 CB07 CB29 EA08  
EA09 EA10 EA23 EA24 EA28 GA02 HA02 HA14