

(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2012-178224

(P2012-178224A)

(43) 公開日 平成24年9月13日(2012.9.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/38 (2006.01)	HO 1M 4/38 Z	5H050
HO 1M 4/36 (2006.01)	HO 1M 4/36 D	
HO 1M 4/587 (2010.01)	HO 1M 4/36 C	
	HO 1M 4/58 103	

審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2011-32462 (P2011-32462)	(71) 出願人	000110077 東レ・ダウコーニング株式会社
(22) 出願日	平成23年2月17日 (2011. 2. 17)		東京都千代田区大手町一丁目5番1号
(31) 優先権主張番号	特願2011-18235 (P2011-18235)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(32) 優先日	平成23年1月31日 (2011. 1. 31)	(74) 代理人	100108578 弁理士 高橋 詔男
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100094400 弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836 弁理士 西 和哉
		(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面炭素被覆ケイ素含有炭素系複合材料の製造方法

(57) 【要約】

【課題】蓄電デバイス、特にリチウム又はリチウムイオン二次電池の電極に好適な複合材料、当該複合材料からなる電極活物質、該活物質を用いてなる電極、及び該電極を備える蓄電デバイスを提供すること

【解決手段】(A) 架橋性基含有有機化合物及び(B) 前記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製造方法で得られた表面炭素被覆ケイ素含有炭素系複合材料を電極活物質として使用する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 架橋性基含有有機化合物及び (B) 前記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。

【請求項 2】

前記焼成が、不活性ガス中又は真空中、300～1500で行われる、請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】

前記架橋性基が、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、水酸基、メルカプト基及びハロゲン化アルキル基からなる群から選択される、請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

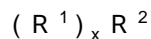
10

【請求項 4】

前記 (A) 成分が芳香族基を有する、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】

前記 (A) 成分が、一般式：



(式中、 R^1 は架橋性基であり、 x は 1 以上の整数であり、 R^2 は x 価の芳香族基である) で表される有機化合物である、請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の製造方法。

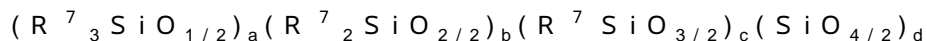
【請求項 6】

前記 (B) 成分が、シロキサン、シラン、シラザン、カルボシラン又はこれらの混合物である、請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の製造方法。

20

【請求項 7】

前記 (B) 成分が、平均単位式：



(式中、 R^7 は、それぞれ独立して、一価炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、アクリル基含有有機基、メタクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基又はヒドロキシ基であり； a 、 b 、 c 及び d は、それぞれ、0 以上、1 以下、且つ、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数であり、但し、 a 、 b 及び c が共に 0 になることはない) で表されるシロキサンである、請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の製造方法。

30

【請求項 8】

前記 (C) 成分が、カーボンブラック、炭素繊維、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ又はこれらの混合物である、請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】

前記架橋反応が、付加反応、縮合反応、開環反応又はラジカル反応である、請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 10】

前記硬化物が、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、請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の製造方法。

40

【請求項 11】

前記硬化物が、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、請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 12】

前記硬化物の表面が前記 (C) 成分で被覆されている請求項 1 乃至 11 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の製造方法で得られた表面炭素被覆ケイ素含有炭素系

50

複合材料。

【請求項 14】

前記ケイ素含有炭素系複合材料が、平均粒子径が 5 nm ~ 50 μm の粒子である、請求項 13 記載の複合材料。

【請求項 15】

炭素含有量が 1 ~ 50 質量（重量）% である、請求項 13 又は 14 記載の複合材料。

【請求項 16】

5 nm から 2 μm の厚みの炭素被覆層を有する、請求項 13 乃至 15 のいずれかに記載の複合材料。

【請求項 17】

請求項 13 乃至 16 のいずれかに記載の複合材料からなる電極活物質。

【請求項 18】

平均粒子径が 1 ~ 50 μm の粒子である、請求項 17 記載の電極活物質。

【請求項 19】

請求項 17 又は 18 記載の電極活物質を含む電極。

【請求項 20】

請求項 19 記載の電極を備える蓄電デバイス。

【請求項 21】

リチウム又はリチウムイオン二次電池である、請求項 20 記載の蓄電デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面炭素被覆ケイ素含有炭素系複合材料及びその製造方法、当該複合材料からなる電極活物質、該活物質を含む電極、及び該電極を備える蓄電デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

蓄電デバイス、特に、リチウム又はリチウムイオン二次電池は高エネルギー密度型二次電池の一種として研究されている。このリチウムイオン二次電池の負極材料として、ケイ素ポリマーを熱分解して得られたケイ素含有炭素材料を使用することが数多く報告されている。例えば、特開平 10 - 97853 号公報及び Solid State Ionics, 122, 71(1999) には、ポリシランとコールタールピッチを前駆体とすることにより、大容量、低不可逆容量、高密度及び良好な安全性挙動を有する電池の製造に使用可能な電極を作製することが記載されている。また、特開平 10 - 74506 号公報、特開平 10 - 275617 号公報、及び、特開 2004 - 273377 号公報及び J. Electrochem. Soc., 144, 2410(1997) には、シロキサポリマーを熱分解し、その後、リチウムを導入してリチウム又はリチウムイオン二次電池用電極とすることにより、大容量、低不可逆容量、高密度及び良好な安全性挙動を有する電池を得ることが記載されている。

【0003】

しかし、このようなケイ素含有炭素材料を含む電極を備えるリチウム又はリチウムイオン二次電池は、充放電サイクル特性等の点で実用上の性能が不足しているという課題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 10 - 97853 号公報

【特許文献 2】特開平 10 - 74506 号公報

【特許文献 3】特開平 10 - 275617 号公報

【特許文献 4】特開 2004 - 273377 号公報

【非特許文献】

【0005】

10

20

30

40

50

【非特許文献 1】Solid State Ionics, 122, 71(1999)

【非特許文献 2】J. Electrochem. Soc., 144, 2410(1997)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、蓄電デバイス、特にリチウム又はリチウムイオン二次電池の電極に好適な複合材料、当該複合材料からなる電極活物質、該活物質を用いてなる電極、及び該電極を備える蓄電デバイスを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の目的は、(A)架橋性基含有有機化合物(以下、「(A)成分」ともいう)及び(B)前記架橋性基含有有機化合物(以下、「(B)成分」ともいう)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(以下、「(C)成分」ともいう)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によって達成される。

【0008】

前記焼成は、不活性ガス中又は真空中、300～1500で行われることが好ましい。

【0009】

前記架橋性基は、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、水酸基、メルカプト基及びハロゲン化アルキル基からなる群から選択されることができ

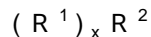
る。

【0010】

前記(A)成分は芳香族基を有してもよい。

【0011】

前記(A)成分は、一般式：



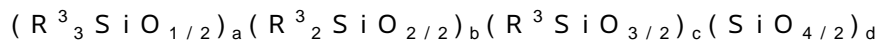
(式中、 R^1 は架橋性基であり、 x は1以上の整数であり、 R^2 は x 個の芳香族基である)で表される有機化合物であることが好ましい。

【0012】

前記(B)成分は、シロキサン、シラン、シラザン、カルボシラン又はこれらの混合物であることができる。

【0013】

前記(B)成分は、平均単位式：



(式中、 R^3 は、それぞれ独立して、一価炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、アクリル基含有有機基、メタクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基又はヒドロキシ基であり； a 、 b 、 c 及び d は、それぞれ、0以上、1以下、且つ、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数であり、但し、 a 、 b 、及び c が共に0になることはない)で表されるシロキサンであることが好ましい。

【0014】

前記(C)成分は、カーボンブラック、炭素繊維、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ又はこれらの混合物であることができる。

【0015】

前記架橋反応は、付加反応、縮合反応、開環反応又はラジカル反応のいずれであってもよい。

【0016】

前記硬化物は、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が好ましい。

【0017】

10

20

30

40

50

前記硬化物は、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が好ましい。

【0018】

前記硬化物の表面は前記(C)成分で被覆されていることが好ましい。

【0019】

本発明は、上記の製造方法で得られた表面炭素被覆ケイ素含有炭素系複合材料にも関する。

【0020】

前記複合材料は、平均粒子径が5nm~50μmの粒子であることが好ましい。

10

【0021】

前記複合材料の炭素含有量は1~50質量(重量)%であることができる。

【0022】

前記複合材料は、5nmから2μmの厚みの炭素被覆層を有することが好ましい。

【0023】

本発明の電極活物質は上記複合材料からなる。前記電極活物質は、平均粒子径が1~50μmの粒子であることが好ましい。

【0024】

本発明の電極は、上記電極活物質を含む。前記電極は蓄電デバイス、特にリチウム又はリチウムイオン二次電池に好適に使用することができる。

20

【発明の効果】

【0025】

本発明の複合材料は、高い可逆容量と安定した充放電サイクル特性、そして、高い初期の充放電効率を有し、リチウムが放出される際の電位損失が小さい電極活物質の原料として使用することができる。また、本発明の複合材料は、廉価な原料を用いて、簡易な製造プロセスで製造可能である。

【0026】

本発明の電極活物質は、蓄電デバイス、特にリチウム又はリチウムイオン二次電池の電極に好適である。そして、本発明の電極は、電池に高い可逆容量と安定した充放電サイクル特性、そして、高い初期の充放電効率を付与できる。これにより、本発明の蓄電デバイスは、高い可逆容量と安定した充放電サイクル特性、そして、高い初期の充放電効率を有することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】本発明の蓄電デバイスの一例であるリチウムイオン二次電池を示す。

【図2】本発明の蓄電デバイスの一例であるリチウム二次電池を示す。

【図3】実施例1で調製した球状含ケイ素架橋粒子の電子顕微鏡写真を示す。

【図4】実施例1で調製した炭素被覆ケイ素含有炭素系複合材料の電子顕微鏡写真を示す。

。

【図5】実施例1で調製した炭素被覆ケイ素含有炭素系複合材料断面の透過型電子顕微鏡写真を示す。

40

【発明を実施するための形態】

【0028】

(複合材料)

本発明の複合材料は、(A)架橋性基含有有機化合物及び(B)前記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製造方法により得ることができる。

【0029】

前記(A)成分中の架橋性基は、架橋可能な基であれば特に限定されるものではないが、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、水酸基

40

、メルカプト基又はハロゲン化アルキル基が挙げられる。脂肪族不飽和基として、具体的には、ビニル基、プロピニル基、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；アセチル基、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。また、エポキシ基として、具体的には、グリシジル基、グリシドキシ基、エポキシシクロヘキシル基、3 - グリシドキシプロピル基、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチル基が例示される。また、アクリル基として、具体的には、3 - アクリロキシプロピル基が例示される。また、メタクリル基として、具体的には、3 - メタクリロキシプロピル基が例示される。また、アミノ基として、具体的には、3 - アミノプロピル基、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピル基が例示される。水酸基として、具体的には、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基等のヒドロキシアルキル基；ヒドロキシフェニル基等のヒドロキシアリアル基が例示される。メルカプト基として、具体的には、3 - メルカプトプロピル基が例示される。ハロゲン化アルキル基として、具体的には、3 - クロロプロピル基が例示される。

10

【0030】

なお、(A)成分は、一分子中に1個の架橋可能な基を有する有機化合物と一分子中に少なくとも2個の架橋可能な基を有する有機化合物の混合物であってもよい。この場合、混合物中の後者の含有率は特に限定されないが、架橋性が優れることから、少なくとも15質量(重量)%であることが好ましく、更には、少なくとも30質量(重量)%であることが好ましい。

【0031】

前記(A)成分は、ケイ素原子を含まなくてもよく、又は、ケイ素原子を含んでもよい。

20

【0032】

ケイ素原子を含まない前記(A)成分としては、グラフェン構造の形成が容易である等、熱による炭化効率がよい点から、分子中に少なくとも1個の芳香族環を有する有機化合物が好ましい。

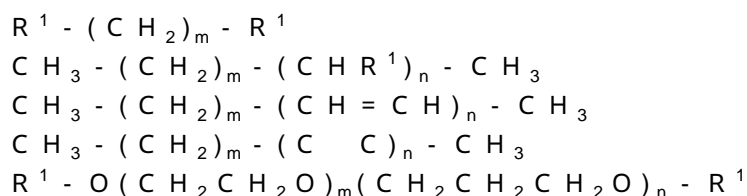
【0033】

このような(A)成分として、具体的には、分子鎖末端及び/又は分子鎖側鎖に架橋性基を有するケイ素原子を含まない脂肪族炭化水素化合物、分子鎖末端及び/又は分子鎖側鎖に架橋性基を有し、分子鎖中に窒素原子、酸素原子、ホウ素原子等の炭素原子以外のヘテロ原子を有するケイ素原子を含まない脂肪族炭化水素化合物、分子中に架橋性基を有するケイ素原子を含まない芳香族炭化水素化合物、分子中に架橋性基を有し、更に窒素原子、酸素原子、ホウ素原子等の炭素原子以外のヘテロ原子を有するケイ素原子を含まない脂環状化合物が例示される。

30

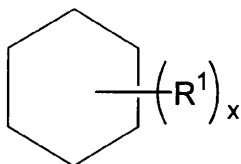
【0034】

前記脂肪族炭化水素化合物として、具体的には、下記一般式で表される化合物が例示される。



40

【化1】



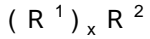
(式中、R¹は架橋性基であり、例えば、脂肪族不飽和基、エポキシ基、アクリル基、メタクリル基、アミノ基、水酸基、メルカプト基、又はハロゲン化アルキル基が挙げられ、

50

具体的には、前記と同様の基が例示される。また、式中、 m 及び n はそれぞれ1以上の整数であり、 x は1以上の整数である)

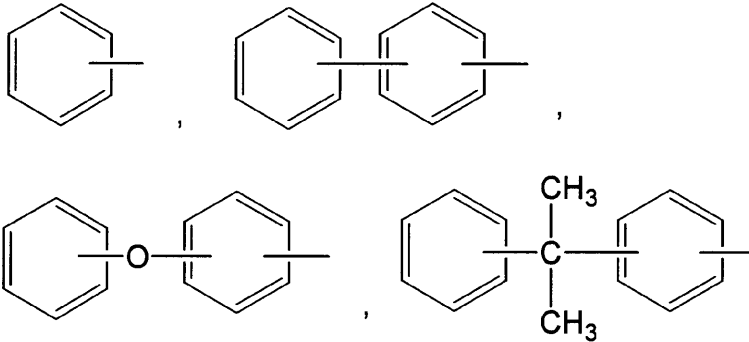
【0035】

また、芳香族炭化水素化合物としては、具体的には、一般式：



が挙げられる。式中、 R^1 は架橋性基であり、前記と同様の基が例示される。また、式中、 x は1以上の整数である。また、式中、 R^2 は x 個の芳香族基を示す。すなわち、式中、 x が1である場合、 R^2 は1個の芳香族基を示し、具体的には、下記の基が例示される。

【化2】



10

20

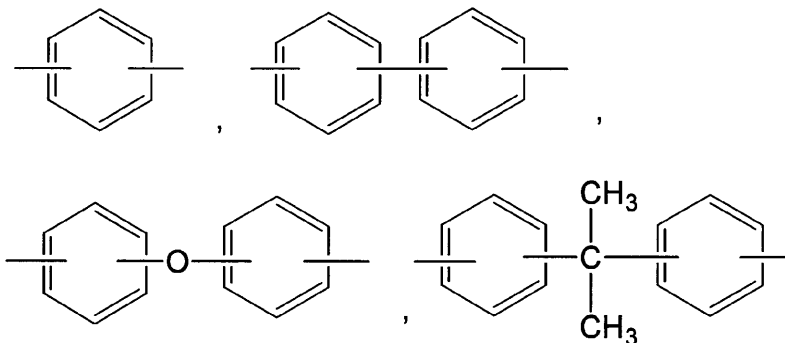
【0036】

このような芳香族炭化水素化合物として、具体的には、 α -若しくは β -メチルスチレン、 α -若しくは β -エチルスチレン、メトキシスチレン、フェニルスチレン、クロロスチレン、 o -、 m -若しくは p -メチルスチレン、エチルスチレン、メチルシリルスチレン、ヒドロキシスチレン、シアノスチレン、ニトロスチレン、アミノスチレン、カルボキシスチレン、 α -スルホキシスチレン、スチレンスルホン酸ソーダ、ビニルピリジン、ビニルチオフェン、ビニルピロリドン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルフェニルが例示される。

【0037】

また、式中、 x が2の場合、 R^2 は2個の芳香族基を示し、具体的には、下記の基が例示される。

【化3】



30

40

【0038】

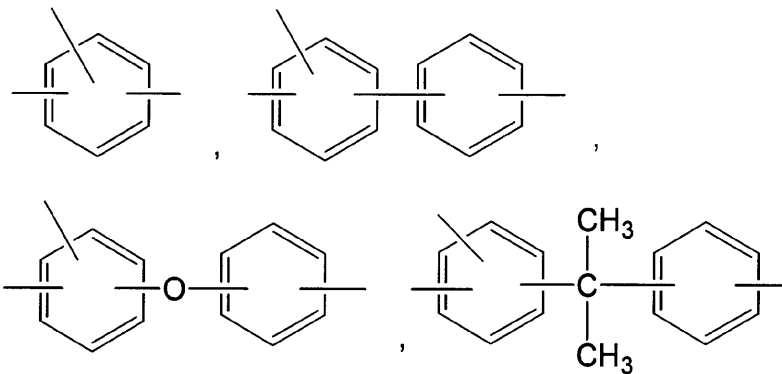
このような芳香族炭化水素化合物として、具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルフェニル、ビニルベンジルクロライド、ジビニルピリジン、ジビニルチオフェン、ジビニルピロリドン、ジビニルナフタレン、ジビニルキシレン、ジビニルエチルベンゼン、ジビニルアントラセンが例示される。得られる硬化物の熱分解特性が優れることから、芳香族炭化水素化合物はジビニルベンゼンが好ましい。

50

【0039】

また、式中、 x が 3 の場合、 R^2 は 3 価の芳香族基を示し、具体的には、下記の基が例示される。

【化4】



10

【0040】

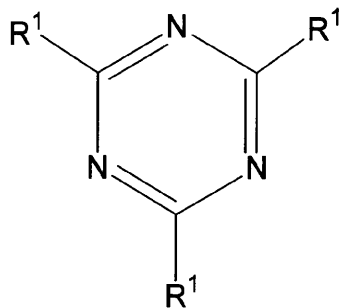
このような芳香族炭化水素化合物として、具体的には、トリビニルベンゼン、トリビニルナフタレンが例示される。

【0041】

また、ヘテロ原子を有する芳香族化合物として、具体的には、下記一般式：

20

【化5】



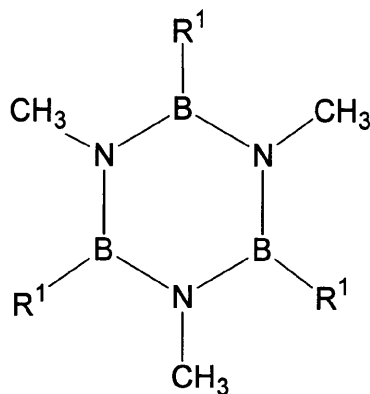
30

で表される芳香族化合物が例示される。式中、 R^1 は架橋性基であり、前記と同様の基が例示される。

【0042】

更に、ヘテロ原子を有する環状化合物として、具体的には、下記一般式：

【化6】



40

で表される環状化合物が例示される。式中、 R^1 は架橋性基であり、前記と同様の基が例示される。

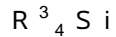
50

【 0 0 4 3 】

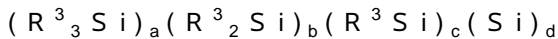
ケイ素原子を含む前記(A)成分としては、架橋性基を有する限り、特に限定されるものではないが、例えば、ケイ素原子を含むモノマー、オリゴマー又はポリマーが挙げられる。例えば、ケイ素-ケイ素結合を有することを特徴とする構造単位からなるシラン、ケイ素-窒素-ケイ素結合を有することを特徴とする構造単位からなるシラザン、ケイ素-酸素-ケイ素結合を有することを特徴とする構造単位からなるシロキサシラン、ケイ素-炭素-ケイ素結合を有することを特徴とする構造単位からなるカルボシラン、及び、これらの混合物を挙げることができる。

【 0 0 4 4 】

前記(A)成分のシランとしては、例えば、平均単位式：



又は、平均単位式：



(式中、

R^3 は、それぞれ独立して、上記架橋性基、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の置換若しくは非置換の飽和脂肪族炭化水素基若しくは芳香族炭化水素基、アルコキシ基、水素原子又はハロゲン原子を示し、

a、b、c 及び d は 0 又は正数を示し、但し、 $a + b + c + d = 1$ であり、

一分子中の R^3 の少なくとも 1 つ、好ましくは少なくとも 2 つ、は上記架橋性基である) で表されるものを使用することができる。

【 0 0 4 5 】

前記飽和脂肪族炭化水素基としてはアルキル基が好ましく、また、前記芳香族炭化水素基としてはアリール基及びアラルキル基が好ましい。

【 0 0 4 6 】

アルキル基としては、 $C_1 - C_{12}$ アルキル基が好ましく、 $C_1 - C_6$ アルキル基がより好ましい。アルキル基は、直鎖若しくは分岐鎖状アルキル基、シクロアルキル基、又は、シクロアルキレン基(直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基(好ましくは、メチレン基、エチレン基等の $C_1 - C_6$ アルキレン基))と炭素環(好ましくは $C_3 - C_8$ 環)との組み合わせからなるアルキル基)のいずれかであることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基としては、直鎖状若しくは分岐鎖状 $C_1 - C_6$ アルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられるが特にメチル基が好ましい。

【 0 0 4 8 】

シクロアルキル基としては、 $C_4 - C_6$ アルキル基が好ましく、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられるが、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基が好ましい。

【 0 0 4 9 】

アリール基としては、 $C_6 - C_{12}$ アリール基が好ましく、フェニル基、ナフチル基、トリル基が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

アラルキル基としては、 $C_7 - C_{12}$ アラルキル基が好ましい。 $C_7 - C_{12}$ アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル等が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

前記炭化水素基は置換基を有していてもよく、当該置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン；水酸基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基等の $C_1 - C_6$ アルコキシ基；アミノ基；アミド基；ニトロ基；エポキシ基等が挙げられる。置換基は炭化水素鎖、飽和環及び芳香環のいずれの部位にも結合することができる。

10

20

30

40

50

【0052】

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基が例示される。

【0053】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示される。

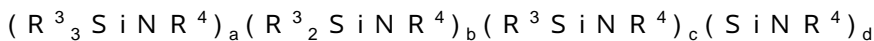
【0054】

前記シランは種々の公知方法を用いて調製することができる。例えば、アルカリ金属の存在下、ハロシラン類の脱ハロゲン反応を行う方法 (Macromolecules, 23, 3423 (1990) 等)、ジシレンのアニオン重合を行う方法 (Macromolecules, 23, 4494 (1990) 等)、電極還元によりハロシラン類の脱ハロゲン反応を行う方法 (J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1161 (1990)、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 897 (1992) 等)、マグネシウム存在下、ハロシラン類の脱ハロゲン反応を行う方法 (WO 98 / 29476 号公報等)、金属触媒の存在下、ヒドロシラン類の脱水素反応を行う方法 (特開平4-334551号公報等) 等の方法が挙げられる。

10

【0055】

前記(A)成分のシラザンとしては、例えば、平均単位式：



(式中、 R^3 は、それぞれ独立して、上記架橋性基、炭素数1~20の1価の置換若しくは非置換の飽和脂肪族炭化水素基若しくは芳香族炭化水素基、アルコキシ基、水素原子又はハロゲン原子を示し、

20

R^4 は、水素原子又は炭素数1~20の1価の置換若しくは非置換の飽和脂肪族炭化水素基若しくは芳香族炭化水素基を示し、

a 、 b 、 c 及び d は0又は正数を示し、但し、 $a + b + c + d = 1$ であり、

一分子中の R^3 の少なくとも1つ、好ましくは少なくとも2つ、は上記架橋性基である) で表されるものを使用することができる。ここで、飽和脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基及びハロゲン原子は上記シランについて定義したものと同一の意味である。

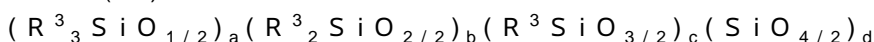
【0056】

前記シラザンは、当技術分野で周知の方法により調製することができる。ポリシラザンの調製方法は、例えば、米国特許第4312970号、第4340619号、第4395460号、第4404153号、第4482689号、第4397828号、第4540803号、第4543344号、第4835238号、第4774312号、第4929742号及び第4916200号に記載されている。更に、J.Mater.Sci., 22, 2609(1987)にも記載されている。

30

【0057】

前記(A)成分のシロキサンの場合は、例えば、平均単位式：



(式中、 R^3 は、それぞれ独立して、上記架橋性基、炭素数1~20の1価の置換若しくは非置換の飽和脂肪族炭化水素基若しくは芳香族炭化水素基、アルコキシ基、水素原子又はハロゲン原子を示し； a 、 b 、 c 及び d は、それぞれ、0以上、1以下、且つ、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数であり、但し、 a 、 b 及び c が共に0となることはなく、一分子中の R^3 の少なくとも1つ、好ましくは少なくとも2つ、は上記架橋性基である) で表されるものを使用することができる。ここで、飽和脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基及びハロゲン原子は上記シランについて定義したものと同一の意味である。

40

【0058】

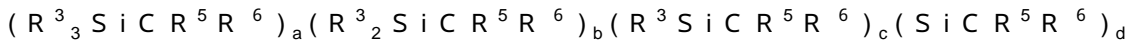
前記シロキサンは、当技術分野で周知の方法により調製することができる。シロキサンの調製方法は特に限定されない。最も一般的には、シロキサンはオルガノクロロシラン類の加水分解によって調製される。そのような方法、及び他の方法は、Noll, Chemistry and Technology of Silicones, Chapter 5

50

(翻訳された第2ドイツ語版, Academic Press, 1968)に記載されている。

【0059】

前記(A)成分のカルボシランとしては、例えば、平均単位式：



(式中、 R^3 は、それぞれ独立して、上記架橋性基、炭素数1~20の1価の置換若しくは非置換の飽和脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基、アルコキシ基、水素原子又はハロゲン原子を示し、

R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~20の1価の置換若しくは非置換の飽和脂肪族炭化水素基若しくは芳香族炭化水素基を示し、

a、b、c、dは0又は正数を示し、但し、 $a + b + c + d = 1$ であり、

一分子中の R^3 の少なくとも1つ、好ましくは少なくとも2つ、は上記架橋性基である)で表されるものを使用することができる。ここで、飽和脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、アルコキシ基及びハロゲン原子は上記シランについて定義したものと同一の意味である。

【0060】

前記カルボシランは、当技術分野で周知の方法により調製することができる。カルボシランの調製方法は、例えば、Macromolecules, 21, 30(1988)、米国特許第3293194号明細書に記載されている。

【0061】

シラン、シラザン、シロキサラン及びカルボシランの形状は、特に限定されず、固体状、液体状、ペースト状等であることができるが、取り扱い性等の点で固体状であることが好ましい。

【0062】

これらのケイ素系高分子化合物のうち、ケイ素含有量が著しく低いこと、十分な化学的安定性があり、常温、空気中での扱いが容易なこと、原料価格並びに製造プロセスコストが低く、十分な経済性を有する等の工業的利点を考慮すると、ケイ素-酸素-ケイ素結合を有する単位よりなるシロキサランが好ましく、ポリシロキサランがより好ましい。

【0063】

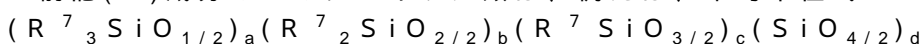
前記(A)成分は、前記有機化合物の1種、或いは、2種以上の混合物でもよく、更に、その他の成分として、アクリロニトリル等の含窒素モノマーを含んでいてもよい。この場合、含窒素モノマーの含有量は50質量(重量)%以下であることが好ましく、特に、10~50質量(重量)%の範囲内であることが好ましい。

【0064】

前記(B)成分は、前記(A)成分を架橋可能な含ケイ素化合物である。このような(B)成分として、例えば、シロキサラン、シラン、シラザン、カルボシラン又はこれらの混合物が挙げられ、具体的には、Si-O-Si結合を有するモノマー、オリゴマー又はポリマー等のシロキサラン類；シラン、Si-Si結合を有するモノマー、オリゴマー又はポリマー等のシラン類；Si-(CH₂)_n-Si結合を有するモノマー、オリゴマー又はポリマー等のシラルキレン類；Si-(C₆H₄)_n-Si或いはSi-(CH₂CH₂C₆H₄CH₂CH₂)_n-Si結合を有するモノマー、オリゴマー又はポリマー等のシラアリーレン類；Si-N-Si結合を有するモノマー、オリゴマー又はポリマー等のシラザン類；Si-O-Si結合、Si-Si結合、Si-(CH₂)_n-Si結合、Si-(C₆H₄)_n-Si結合、及びSi-N-Si結合からなる少なくとも2種の結合を有する含ケイ素共重合体化合物；及びこれらの混合物が例示される。なお、式中、nは1以上の整数である。(B)成分はケイ素原子結合水素原子を有することが好ましい。

【0065】

前記(B)成分のこのシロキサラン類は、例えば、平均単位式：



(式中、 R^7 は、それぞれ独立して、一価炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、エポキ

シ基含有有機基、アクリル基含有有機基、メタクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基又はヒドロキシ基であり；a、b、c及びdは、それぞれ、0以上、1以下、且つ、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数であり、但し、a、b及びcが共に0となることはない）で表される。

【0066】

R⁷の一価炭化水素基として、具体的には、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基が例示される。アルキル基は、C₁～C₁₂アルキル基が好ましく、特に、C₁～C₆アルキル基が好ましい。アルキル基は、直鎖若しくは分岐鎖状アルキル基、シクロアルキル基、又は、シクロアルキレン基（直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基（好ましくは、メチレン基、エチレン基等のC₁～C₆アルキレン基）と炭素環（好ましくはC₃～C₈環）との組み合わせからなるアルキル基）のいずれかであってもよい。直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基は、直鎖状若しくは分岐鎖状C₁～C₆アルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が例示される。シクロアルキル基は、C₄～C₆シクロアルキル基が好ましく、具体的には、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が例示される。アルケニル基は、C₂～C₁₂アルケニル基が好ましく、特に、C₂～C₆アルケニル基が好ましい。C₂～C₆アルケニル基として、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、ヘキセニル基が例示され、ビニル基が好ましい。アラルキル基は、C₇～C₁₂アラルキル基が好ましい。C₇～C₁₂アラルキル基として、具体的には、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピルが例示される。アリール基は、C₆～C₁₂アリール基が好ましく、具体的には、フェニル基、ナフチル基、トリル基が例示される。これらの一価炭化水素基は置換基を有していてもよい。当該置換基として、具体的には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン；水酸基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基等のアルコキシ基が例示される。このような置換一価炭化水素基として、具体的には、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、パーフルオロブチルエチル基、パーフルオロオクチルエチル基が例示される。

10

20

【0067】

また、R⁷のハロゲン原子として、具体的には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示され、好ましくは、塩素原子である。

30

【0068】

また、R⁷のエポキシ基含有有機基として、具体的には、3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基等のグリシドキシアルキル基；2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-エチル基、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-プロピル基等のエポキシシクロヘキシルアルキル基；4-オキシラニルブチル基、8-オキシラニルオクチル基等のオキシラニルアルキル基が例示され、好ましくは、グリシドキシアルキル基であり、特に好ましくは、3-グリシドキシプロピル基である。

【0069】

また、R⁷のアクリル基含有有機基又はメタクリル基含有有機基として、具体的には、3-アクリロキシプロピル基、3-メタクリロキシプロピル基、4-アクリロキシブチル基、4-メタクリロキシブチル基が例示され、好ましくは、3-メタクリロキシプロピル基である。

40

【0070】

また、R⁷のアミノ基含有有機基として、具体的には、3-アミノプロピル基、4-アミノブチル基、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル基が例示され、好ましくは、3-アミノプロピル基、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル基である。

【0071】

また、R⁷のメルカプト基含有有機基として、具体的には、3-メルカプトプロピル基、4-メルカプトブチル基が例示される。

【0072】

50

また、 R^7 のアルコキシ基として、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基が例示され、好ましくは、メトキシ基、エトキシ基である。

【0073】

なお、一分子中、少なくとも1個、好ましくは少なくとも2個、の R^7 は、アルケニル基、水素原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、アクリル基含有有機基、メタクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基、又はヒドロキシ基である。

【0074】

また、 a 、 b 、 c 及び d は、それぞれ、0以上、1以下、且つ、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数である。但し、 a 、 b 及び c が共に0となることはない。

10

【0075】

このようなシロキサン類は、 $(R^7_3SiO_{1/2})$ 、 $(R^7_2SiO_{2/2})$ 、 $(R^7SiO_{3/2})$ 、及び、 $(SiO_{4/2})$ で表された構造単位のうち少なくとも1つの単位で構成されており、具体的には、 $(R^7_3SiO_{1/2})$ 及び $(R^7_2SiO_{2/2})$ の単位からなる直鎖状ポリシロキサン； $(R^7_2SiO_{2/2})$ の単位からなる環状ポリシロキサン； $(R^7SiO_{3/2})$ 又は $(SiO_{4/2})$ の単位からなる分岐鎖状ポリシロキサン； $(R^7_3SiO_{1/2})$ 及び $(R^7SiO_{3/2})$ の単位からなるポリシロキサン； $(R^7_3SiO_{1/2})$ 及び $(SiO_{4/2})$ の単位からなるポリシロキサン； $(R^7SiO_{3/2})$ 及び $(SiO_{4/2})$ の単位からなるポリシロキサン； $(R^7_2SiO_{2/2})$ 及び $(R^7SiO_{3/2})$ の単位からなるポリシロキサン； $(R^7_2SiO_{2/2})$ 及び $(SiO_{4/2})$ の単位からなるポリシロキサン； $(R^7_3SiO_{1/2})$ 、 $(R^7_2SiO_{2/2})$ 及び $(R^7SiO_{3/2})$ の単位からなるポリシロキサン； $(R^7_3SiO_{1/2})$ 、 $(R^7_2SiO_{2/2})$ 及び $(SiO_{4/2})$ の単位からなるポリシロキサン； $(R^7_3SiO_{1/2})$ 、 $(R^7SiO_{3/2})$ 及び $(SiO_{4/2})$ の単位からなるポリシロキサン； $(R^7_2SiO_{2/2})$ 、 $(R^7SiO_{3/2})$ 及び $(SiO_{4/2})$ の単位からなるポリシロキサン； $(R^7_3SiO_{1/2})$ 、 $(R^7_2SiO_{2/2})$ 、 $(R^7SiO_{3/2})$ 及び $(SiO_{4/2})$ の単位からなるポリシロキサン等が挙げられる。 $(R^7_3SiO_{1/2})$ 、 $(R^7_2SiO_{2/2})$ 、 $(R^7SiO_{3/2})$ 、及び、 $(SiO_{4/2})$ で表された構造単位の好ましい繰り返し数は、それぞれ、1~10、000の範囲内が好ましく、更には、1~1,000の範囲内が好ましく、特に、3~500の範囲内が好ましい。

20

【0076】

このシロキサン類は、当技術分野で周知の方法により調製することができる。このシロキサン類の調製方法は特に限定されず、最も一般的には、オルガノクロロシラン類の加水分解によって調製される。そのような方法、及び他の方法は、Noll, Chemistry and Technology of Silicones, Chapter 5 (翻訳された第2ドイツ語版, Academic Press, 1968)に記載されている方法である。

30

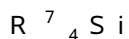
【0077】

なお、このシロキサン類は、ポリマーとの含ケイ素共重合体化合物であってもよい。例えば、 $Si-O-Si$ 結合及び $Si-Si$ 結合を有する含ケイ素共重合体化合物； $Si-O-Si$ 結合及び $Si-N-Si$ 結合を有する含ケイ素共重合体化合物； $Si-O-Si$ 結合及び $Si-(CH_2)_n-Si$ 結合を有する含ケイ素共重合体化合物； $Si-O-Si$ 結合及び $Si-(C_6H_4)_n-Si$ 結合或いは $Si-(CH_2CH_2C_6H_4CH_2CH_2)_n-Si$ 結合を有する含ケイ素共重合体化合物等をシロキサン類として使用することができる。なお、式中、 n は前記と同じである。

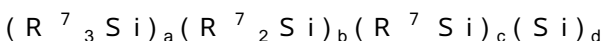
40

【0078】

また、シラン類は、例えば、一般式：



又は、平均単位式：



(式中、 R^7 は、それぞれ独立して、一価炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、アクリル基含有有機基、メタクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基又はヒドロキシ基であり、但し、一分子中、少

50

なくとも1個、好ましくは少なくとも2個、の R^7 は、アルケニル基、水素原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、アクリル基含有有機基、メタクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基又はヒドロキシ基であり； a 、 b 、 c 及び d は、それぞれ、0以上、1以下、且つ、 $a + b + c + d = 1$ を満たす数であり、但し、 a 、 b 及び c が共に0となることはない)で表される。

【0079】

このシラン類は、一般式： R^7_4Si で表されるか、又は、 (R^7_3Si) 、 (R^7_2Si) 、 (R^7Si) 、及び、 (Si) で表された構造単位のうち少なくとも1つの単位で構成されており、具体的には、 (R^7_3Si) 及び (R^7_2Si) の単位からなる直鎖状ポリシラン； (R^7_2Si) の単位からなる環状ポリシラン； (R^7Si) 又は (Si) の単位からなる分岐鎖状ポリシラン（ポリシリン）； (R^7_3Si) 及び (R^7Si) の単位からなるポリシラン； (R^7_3Si) 及び (Si) の単位からなるポリシラン； (R^7Si) 及び (Si) の単位からなるポリシラン； (R^7_2Si) 及び (R^7Si) の単位からなるポリシラン； (R^7_2Si) 及び (Si) の単位からなるポリシラン； (R^7_3Si) 、 (R^7_2Si) 及び (R^7Si) の単位からなるポリシラン； (R^7_3Si) 、 (R^7_2Si) 及び (Si) の単位からなるポリシラン； (R^7_3Si) 、 (R^7Si) 及び (Si) の単位からなるポリシラン； (R^7_2Si) 、 (R^7Si) 及び (Si) の単位からなるポリシラン； (R^7_3Si) 、 (R^7_2Si) 、 (R^7Si) 及び (Si) の単位からなるポリシラン等が挙げられる。 (R^7_3Si) 、 (R^7_2Si) 、 (R^7Si) 及び (Si) で表された構造単位の好ましい繰り返し数は、それぞれ、2～10、000の範囲内が好ましくは、更には、3～1,000の範囲内が好ましく、特に、3～500の範囲内が好ましい。

10

20

【0080】

このシラン類は種々の公知方法を用いて調製することができる。例えば、アルカリ金属の存在下、ハロシラン類の脱ハロゲン反応を行う方法（Macromolecules, 23, 3423 (1990)等）、ジシレンのアニオン重合を行う方法（Macromolecules, 23, 4494 (1990)等）、電極還元によりハロシラン類の脱ハロゲン反応を行う方法（J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1161 (1990)、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 897 (1992)等）、マグネシウムの存在下、ハロシラン類の脱ハロゲン反応を行う方法（WO 98 / 29476号公報等）、金属触媒の存在下、ヒドロシラン類の脱水素反応を行う方法（特開平4 - 334551号公報等）等の方法が挙げられる。

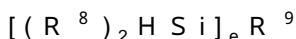
【0081】

なお、このシラン類は、他のポリマーとの含ケイ素共重合体化合物であってもよい。例えば、 $Si-Si$ 結合及び $Si-O-Si$ 結合を有する含ケイ素共重合体化合物； $Si-Si$ 結合及び $Si-N-Si$ 結合を有する含ケイ素共重合体化合物； $Si-Si$ 結合及び $Si-(CH_2)_n-Si$ 結合を有する含ケイ素共重合体化合物； $Si-Si$ 結合及び $Si-(C_6H_4)_n-Si$ 結合或いは $Si-(CH_2CH_2C_6H_4CH_2CH_2)_n-Si$ 結合を有する含ケイ素共重合体化合物等をシラン類として使用することができる。

30

【0082】

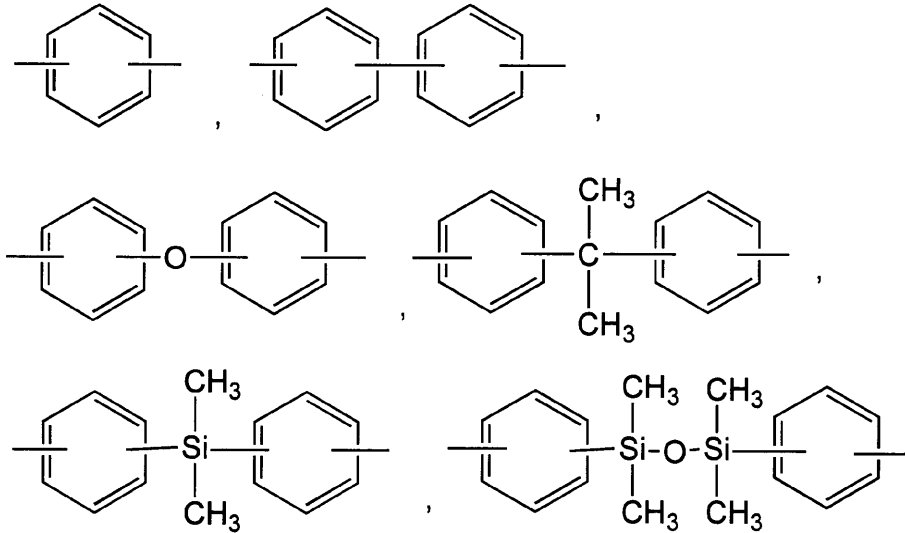
その他のシラン類としては、一般式：



(式中、 R^8 は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の一価炭化水素基であり； e は2以上の整数であり； R^9 は e 価有機基である)で表される含ケイ素化合物が例示される。式中、 R^8 の一価炭化水素基としては、前記 R^7 の一価炭化水素基と同様の基が例示される。 e は2以上の整数であり、好ましくは、2～6の整数である。また、 R^9 は e 価有機基であり、 e が2の場合には、 R^9 は二価有機基であり、具体的には、アルキレン基、アルケニレン基、アルキレンオキシアルキレン基、アリーレン基、アリーノキシアリーレン基、アリーレンアルキレンアリーレン基が例示され、更に具体的には、下記の基が例示される。 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C=C-$ 、 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 、

40

【化7】

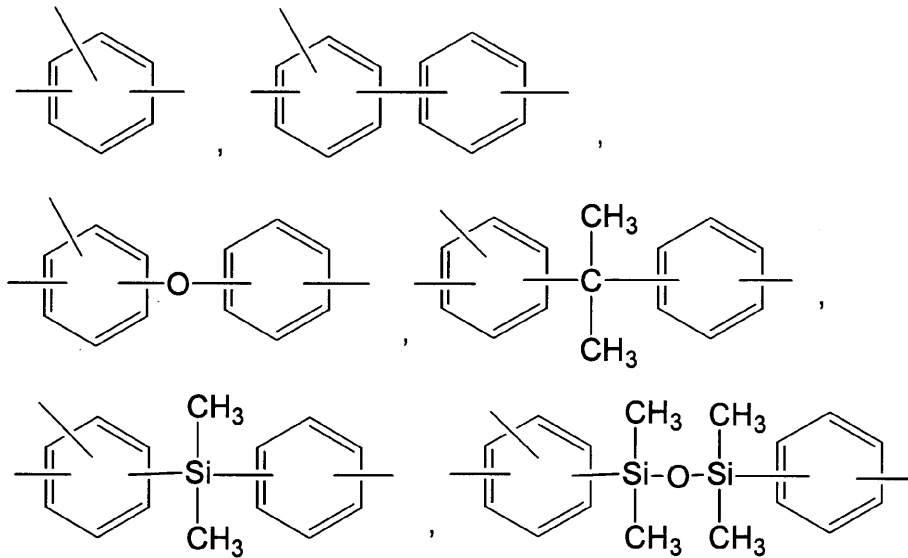


10

【0083】

また、eが3の場合には、R⁹は三価有機基であり、具体的には、下記の基が例示される。

【化8】



30

【0084】

また、シラザン類としては、例えば、平均単位式：



(式中、R⁷は、それぞれ独立して、一価炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、アクリル基含有有機基、メタクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基又はヒドロキシ基であり、但し、一分子中、少なくとも1個、好ましくは少なくとも2個、のR⁷は、アルケニル基、水素原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、アクリル基含有有機基、メタクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基又はヒドロキシ基であり；R¹⁰は水素原子又は置換若しくは非置換の一価炭化水素基であり；a、b、c及びdは、それぞれ、0以上、1以下、且つ、a + b + c + d = 1を満たす数であり、但し、a、b及びcが共に0となることはない)で表される。R¹⁰の一価炭化水素基としては、R⁷の一価炭化水素基と同様の基が例示される。R¹⁰は水素原子又はアルキル基が好ましく、特に、水素原子又はメチル基が好ましい。

40

50

【0085】

このシラザン類は、 $(R^7_3SiNR^{10})$ 、 $(R^7_2SiNR^{10})$ 、 (R^7SiNR^{10}) 、及び、 $(SiNR^{10})$ で表された構造単位のうち少なくとも1つの単位で構成されており、具体的には、 $(R^7_3SiNR^{10})$ 及び $(R^7_2SiNR^{10})$ の単位からなる直鎖状ポリシラザン； $(R^7_2SiNR^{10})$ の単位からなる環状ポリシラザン； (R^7SiNR^{10}) 又は $(SiNR^{10})$ の単位からなる分岐鎖状ポリシラザン； $(R^7_3SiNR^{10})$ 及び (R^7SiNR^{10}) の単位からなるポリシラザン； $(R^7_3SiNR^{10})$ 及び $(SiNR^{10})$ の単位からなるポリシラザン； (R^7SiNR^{10}) 及び $(SiNR^{10})$ の単位からなるポリシラザン； $(R^7_2SiNR^{10})$ 及び (R^7SiNR^{10}) の単位からなるポリシラザン； $(R^7_2SiNR^{10})$ 及び $(SiNR^{10})$ の単位からなるポリシラザン； $(R^7_3SiNR^{10})$ 、 $(R^7_2SiNR^{10})$ 及び (R^7SiNR^{10}) の単位からなるポリシラザン； $(R^7_3SiNR^{10})$ 、 $(R^7_2SiNR^{10})$ 及び $(SiNR^{10})$ の単位からなるポリシラザン； $(R^7_3SiNR^{10})$ 、 (R^7SiNR^{10}) 及び $(SiNR^{10})$ の単位からなるポリシラザン； $(R^7_2SiNR^{10})$ 、 (R^7SiNR^{10}) 及び $(SiNR^{10})$ の単位からなるポリシラザン； $(R^7_3SiNR^{10})$ 、 $(R^7_2SiNR^{10})$ 、 (R^7SiNR^{10}) 及び $(SiNR^{10})$ の単位からなるポリシラザン等が挙げられる。 $(R^7_3SiNR^{10})$ 、 $(R^7_2SiNR^{10})$ 、 (R^7SiNR^{10}) 、及び、 $(SiNR^{10})$ で表された構造単位の好ましい繰り返し数は、それぞれ、2~10,000の範囲が好ましく、更には、3~1,000の範囲内が好ましく、特に、3~500の範囲内が好ましい。

10

20

【0086】

このシラザン類は、当技術分野で周知の方法により調製することができる。このようなシラザン類の調製方法は、例えば、米国特許第4312970号、第4340619号、第4395460号、第4404153号、第4482689号、第4397828号、第4540803号、第4543344号、第4835238号、第4774312号、第4929742号及び第4916200号に記載されている。更に、J.Mater.Sci., 22 2609(1987),にも記載されている。

30

40

【0087】

このシラザン類は、他のポリマーとの含ケイ素共重合体化合物であってもよい。例えば、Si-N-Si結合及びSi-O-Si結合を有する含ケイ素共重合体化合物；Si-N-Si結合及びSi-Si結合を有する含ケイ素共重合体化合物；Si-N-Si結合及びSi-(CH₂)_n-Si結合を有する含ケイ素共重合体化合物；Si-N-Si結合及びSi-(C₆H₄)_n-Si結合或いはSi-(CH₂CH₂C₆H₄CH₂CH₂)_n-Si結合を有する含ケイ素共重合体化合物等をポリシラザンとして使用することができる。なお、式中、nは前記と同じである。

50

【0088】

カルボシラン類としては、例えば、平均単位式：
 $(R^7_3SiR^{11})_a(R^7_2SiR^{11})_b(R^7SiR^{11})_c(SiR^7)_d$
 (式中、R⁷は、それぞれ独立して、一価炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、アクリル基含有有機基、メタクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基又はヒドロキシ基であり、但し、一分子中、少なくとも1個、好ましくは少なくとも2個、のR⁷は、アルケニル基、水素原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、アクリル基含有有機基、メタクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基、又はヒドロキシ基であり；R¹¹はアルキレン基又はアリーレン基であり；a、b、c及びdは、それぞれ、0以上、1以下、且つ、a + b + c + d = 1を満たす数であり、但し、a、b及びcは共に0となることはない)で表される。R¹¹のアルキレン基は、例えば、式：-(CH₂)_n-で表され、また、R⁵のアリーレン基は、例えば、式：-(C₆H₄)_n-で表される。なお、式中、nは前記と同じである。

【0089】

このカルボシラン類は、 $(R^7_3SiR^{11})$ 、 $(R^7_2SiR^{11})$ 、 (R^7SiR^{11}) 及び(

50

SiR^{1 1})で表された構造単位のうち少なくとも1つの単位で構成されており、具体的には、例えば、(R⁷₃SiR^{1 1})及び(R⁷₂SiR^{1 1})の単位からなる直鎖状ポリカルボシラン；(R⁷₂SiR^{1 1})の単位からなる環状ポリカルボシラン；(R⁷SiR^{1 1})又は(SiR^{1 1})の単位からなる分岐鎖状ポリカルボシラン；(R⁷₃SiR^{1 1})及び(R⁷SiR^{1 1})の単位からなるポリカルボシラン；(R⁷₃SiR^{1 1})及び(SiR^{1 1})の単位からなるポリカルボシラン；(R⁷SiR^{1 1})及び(SiR^{1 1})の単位からなるポリカルボシラン；(R⁷₂SiR^{1 1})及び(R⁷SiR^{1 1})の単位からなるポリカルボシラン；(R⁷₂SiR^{1 1})及び(SiR^{1 1})の単位からなるポリカルボシラン；(R⁷₃SiR^{1 1})、(R⁷₂SiR^{1 1})及び(R⁷SiR^{1 1})の単位からなるポリカルボシラン；(R⁷₃SiR^{1 1})、(R⁷₂SiR^{1 1})及び(SiR^{1 1})の単位からなるポリカルボシラン；(R⁷₃SiR^{1 1})、(R⁷SiR^{1 1})及び(SiR^{1 1})の単位からなるポリカルボシラン；(R⁷₂SiR^{1 1})、(R⁷SiR^{1 1})及び(SiR^{1 1})の単位からなるポリカルボシラン；(R⁷₃SiR^{1 1})、(R⁷₂SiR^{1 1})、(R⁷SiR^{1 1})及び(SiR^{1 1})の単位からなるポリカルボシラン等が挙げられる。(R⁷₃SiR^{1 1})、(R⁷₂SiR^{1 1})、(R⁷SiR^{1 1})及び(SiR^{1 1})で表された構造単位の好ましい繰り返し数は、それぞれ、2～10,000の範囲内が好ましく、更には、3～1,000の範囲内が好ましく、特に、3～500の範囲内が好ましい。

10

【0090】

このカルボシラン類は、当技術分野で周知の方法により調製することができる。カルボシラン類の調製方法は、例えば、J. Dunogues, et al., *Macromolecules*, 21, 3(1988)、

20

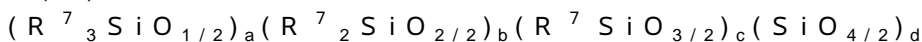
【0091】

このカルボシラン類は、他のポリマーとの含ケイ素共重合体化合物であってもよい。例えば、Si-(CH₂)_n-Si結合及びSi-O-Si結合を有する含ケイ素共重合体化合物；Si-(CH₂)_n-Si結合及びSi-Si結合を有する含ケイ素共重合体化合物；Si-(CH₂)_n-Si結合及びSi-N-Si結合を有する含ケイ素共重合体化合物；Si-(CH₂)_n-Si結合及びSi-(C₆H₄)_n-Si結合を有する含ケイ素共重合体化合物；Si-(C₆H₄)_n-Si結合及びSi-O-Si結合を有する含ケイ素共重合体化合物；Si-(C₆H₄)_n-Si結合及びSi-Si結合を有する含ケイ素共重合体化合物；Si-(C₆H₄)_n-Si結合或いはSi-(CH₂CH₂C₆H₄CH₂CH₂)_n-Si結合及びSi-N-Si結合を有する含ケイ素共重合体化合物等をカルボシラン類として使用することができる。なお、式中、nは前記と同じである。

30

【0092】

(B)成分としては、特に、平均単位式：



(式中、R⁷は、それぞれ独立して、一価炭化水素基、水素原子、ハロゲン原子、エポキシ基含有有機基、アクリル基含有有機基、メタクリル基含有有機基、アミノ基含有有機基、メルカプト基含有有機基、アルコキシ基又はヒドロキシ基であり；a、b、c及びdは、それぞれ、0以上、1以下、且つ、a+b+c+d=1を満たす数であり、但し、a、b及びcが共に0となることはない)で表されるシロキサン、特にポリシロキサンが好ましい。

40

【0093】

架橋反応として、具体的には、ヒドロシリル化反応、マイケル付加反応、ディールズ・アルダー反応等の付加反応；脱アルコール、脱水素、脱水、脱アミン等の縮合反応；エポキシ開環、エステル開環等の開環反応；パーオキシド、UV等のラジカル反応が例示される。特に、(A)成分が脂肪族不飽和基を有し、(B)成分がケイ素原子結合水素原子を有する場合、ヒドロシリル化反応用触媒の存在下、ヒドロシリル化反応することができる。

【0094】

ヒドロシリル化反応用触媒として、具体的には、白金微粉末、白金黒、白金担持シリカ微粉末、白金担持活性炭、塩化白金酸、四塩化白金、塩化白金酸のアルコール溶液、白金

50

とオレフィンの錯体、白金とアルケニルシロキサンの錯体が例示される。この含有量は特に限定されないが、(A)成分と(B)成分の合計量に対して、この触媒中の金属原子が質量(重量)単位で0.1~1,000ppmの範囲内となる量であることが好ましく、特に、1~500ppmの範囲内となる量であることが好ましい。

【0095】

また、(A)成分が脂肪族不飽和基を有し、(B)成分がケイ素原子結合水素原子を有する場合、それぞれの成分の使用量は特に限定されないが、(A)成分中の脂肪族不飽和基1モルに対して、(B)成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1~50モルの範囲内となる量であり、好ましくは、0.1~30モルの範囲内となる量であり、特に好ましくは、0.1~10モルの範囲内となる量である。これは、(B)成分の使用量が、前記範囲の下限未満であると、得られる硬化物を焼成した場合の炭化収率が減少する傾向があり、一方、前記範囲を超えると、得られる硬化物を焼成して得られるケイ素含有炭素系複合材料の電極活物質としての性能が低下する傾向があるからである。

10

【0096】

また、(A)成分が脂肪族不飽和基を有し、(B)成分が脂肪族不飽和基、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場合、ラジカル開始剤により、熱及び/又は光によりラジカル反応することもできる。

【0097】

このラジカル開始剤として、具体的には、過酸化ジアルキル、過酸化ジアシル、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート等の有機過酸化物、或いは有機アゾ化合物が例示される。この有機過酸化物として、具体的には、ジベンゾイルパーオキシド、ビス-p-クロロベンゾイルパーオキシド、ビス-2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルパーベンゾエート、2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)-2,3-ジメチルヘキサン、t-ブチルパーアセテート、ビス(o-メチルベンゾイルパーオキシド)、ビス(m-メチルベンゾイルパーオキシド)、ビス(p-メチルベンゾイルパーオキシド)、2,3-ジメチルベンゾイルパーオキシド、2,4-ジメチルベンゾイルパーオキシド、2,6-ジメチルベンゾイルパーオキシド、2,3,4-トリメチルベンゾイルパーオキシド、2,4,6-トリメチルベンゾイルパーオキシド等のメチル基置換ベンゾイルパーオキシド；t-ブチルパーベンゾエート、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシアセテート、これらの混合物が例示される。また、この有機アゾ化合物として、具体的には、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス-イソブチルバレロニトリル、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)が例示される。

20

30

【0098】

このラジカル開始剤の含有量は特に限定されないが、(A)成分と(B)成分の合計量に対して0.1~10質量(重量)%の範囲内となる量であることが好ましく、特に、0.5~5質量(重量)%の範囲内となる量であることが好ましい。

40

【0099】

また、(A)成分が脂肪族不飽和基を有し、(B)成分が脂肪族不飽和基、アクリル基、メタクリル基、或いはケイ素原子結合水素原子を有する場合、それぞれの成分の使用量は特に限定されないが、(A)成分中の脂肪族不飽和基1モルに対して、(B)成分中の脂肪族不飽和基、アクリル基、メタクリル基或いはケイ素原子結合水素原子が0.1~50モルの範囲内となる量であり、好ましくは、0.1~30モルの範囲内となる量であり、特に好ましくは、0.1~10モルの範囲内となる量である。これは、(B)成分の添加量が、前記範囲の下限未満であると、得られる硬化物を焼成した場合の炭化収率が減少する傾向があり、一方、前記範囲を超えると、得られる硬化物を焼成して得られるケイ素含有炭素系複合材料の電極活物質としての性能が低下する傾向があるからである。

50

【0100】

(A)成分と(B)成分を架橋反応させてなる硬化物を形成する場合、例えば、下記I又はIIの方法で製造し、次いで、焼成の工程に移ることができる。

I：(A)成分と(B)成分を混合した後、300以下、特に60～300の温度でプレキユアする。得られた硬化物を平均粒子径が0.1～30 μm 、より好ましくは1～20 μm の粒度に粉碎した後次の焼成工程に用いることが好ましい。

II：本発明で特に好ましく用いられる硬化物は球状の粒子であり、この球状の粒子を形成するため、例えば、(A)成分と(B)成分からなる架橋性組成物を熱風中に噴霧し架橋反応するか、又は当該架橋性組成物と非相溶性の媒体中に乳化又は分散して架橋反応することが好ましい。

10

【0101】

(A)成分又は(B)成分の一方が脂肪族不飽和基を有し、他方がケイ素原子結合水素原子を有する場合、前記(A)成分と(B)成分とヒドロシリル化反应用触媒を混合した架橋性組成物を熱風中に微粒子状に噴霧して、ヒドロシリル化反応により架橋し、微粒子状の硬化物粉末を得ることができる。

【0102】

一方、前記(A)成分と(B)成分とヒドロシリル化反应用触媒を混合した架橋性組成物を、乳化剤の水溶液中に添加し、攪拌により乳化して架橋性組成物の微粒子を形成し、次いでヒドロシリル化反応により架橋し、微粒子状の硬化物粉末を形成することもできる。

【0103】

この乳化剤は特に限定されないが、具体的には、イオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、イオン性界面活性剤とノニオン性界面活性剤の混合物が例示される。特に、架橋性組成物と水を混合することにより製造される水中油型エマルジョンの均一分散性及び安定性が良好であることから、1種類以上のイオン性界面活性剤と1種類以上のノニオン性界面活性剤の混合物を用いることが好ましい。

20

【0104】

また、乳化剤と併用してシリカ(コロイダルシリカ)、酸化チタン等金属酸化物を使用し、硬化物粉末の表面にシリカを保持した状態で炭素化することにより、炭素表面に安定な皮膜を形成し、炭化収率を上げること又は炭素材の放置時に生じる表面酸化を抑制することができる。

30

【0105】

硬化物粉末の粒子径は特に限定されないが、焼成により、電極活物質として好適な平均粒子径1～20 μm のケイ素含有炭素系複合材料を形成することから、その好ましい平均粒子径は5～30 μm の範囲内であることが好ましく、特に、5～20 μm の範囲内であることが好ましい。

【0106】

このようにして得られた硬化物粉末の架橋を更に促進し、焼成による炭化収率を向上させることから、空气中、150～300で更に熱処理することが好ましい。

【0107】

本発明のケイ素含有炭素系複合材料は、(A)成分及び(B)成分の硬化物を、(C)炭素系物質と共に熱処理(焼成)する工程を経て得ることができる。

40

【0108】

前記焼成工程に先立って、(A)成分と(B)成分を架橋反応させてなる硬化物表面に(C)炭素系物質を被覆して複合化粉体とすることが好ましい。(A)成分と(B)成分を架橋反応させてなる硬化物表面に被覆する(C)成分の量は、複合化粉体中0.5～20質量(重量)%であることが好ましく、1～10質量(重量)%であることがより好ましく、1～5質量(重量)%であることが好ましい。

【0109】

複合化粉体を調製する方法は特に限定されないが、例えば、(i)(A)成分と(B)成分を架橋反応させてなる硬化物と(C)炭素系物質とを機械的エネルギーを与えながら混合

50

攪拌する方法、(i i) (A) 成分と (B) 成分を水性分散媒体中に乳化された状態で架橋反応して硬化物粉末が調製される場合、水性分散媒体中に (C) 炭素系物質を分散させて硬化物表面に (C) 炭素系物質を吸着させる方法が例示される。

【 0 1 1 0 】

(i) (A) 成分と (B) 成分を架橋反応させてなる硬化物と (C) 炭素系物質とを機械的エネルギーを与えながら混合攪拌する際に用いられる粉碎装置、混合装置、表面処理装置は特に限定されない。粉碎、混合又は表面処理は、乾式方法でもよく湿式方法でもよい。

【 0 1 1 1 】

粉碎装置としては、例えば、圧力や打撃力により粉碎する装置：例えばジョークラッシャー、ジャイレトリクラッシャー、ロールクラッシャー、ロールミル、自動乳鉢等；高速回転するローター周辺に打撃板が固定され、ローターと打撃板とによるせん断力等によって処理物を粉碎する装置：例えばハンマーミル、インパクトクラッシャー、ピンミル、アトマイザー、パルペライザー等；リング上にロール又はボールが押しつけられつつ回転し、その間で処理物をすりつぶして粉碎する装置：例えばリングローラーミル、リングボールミル、遠心ローラーミル、ボールベアリングミル、オングミル等；円筒形の粉碎室を備え、その粉碎室の中に粉碎媒体としてボールやロッドを入れて回転若しくは振動させることにより処理物を粉碎する粉碎装置：例えばポットミル、ボールミル、振動ミル、遊星ボールミル等；円筒形の粉碎室を備え、その粉碎室にボール又はビーズ等の粉碎媒体を入れ、この媒体に挿入したディスク型やアニュラー型の攪拌機構による、せん断、摩擦作用によって処理物を粉碎する装置：例えばタワーミル、アトライター、サンドミル等；ノズルから噴射される高圧の空気等の媒体を超高速ジェットとして粒子に衝突させ、粒子どうしの衝撃によって処理物を粉碎する装置：例えばジェットミル等が挙げられる。

10

20

【 0 1 1 2 】

混合装置としては、例えば、混合槽内部に攪拌軸を有し、この軸に攪拌羽根を取り付けて、粉末の混合を行う形式のミキサー：例えば、スーパーミキサー、ハイスピードミキサー、ヘンシェルミキサー等；粉体投入口を備えた縦型シリンダーと混合ブレードを備えたメインシャフトよりなり、メインシャフトは上部軸受けによって支えられ、排出側がフリーになっている構造の連続ミキサー：例えば、フレキシミックスマキサー等；攪拌ピンを有した円盤の上部に原料を投入し、この円盤を高速回転させて、せん断作用によって混合を行う連続ミキサー：例えばフロージェットミキサー、スパイラルピンミキサー等が挙げられる。

30

【 0 1 1 3 】

表面処理装置としては、例えば、奈良機械株式会社製のハイブリダイザー、ホソカワミクロン株式会社製のメカノフュージョン、ノビルタ等が挙げられる。

【 0 1 1 4 】

また、(i i) (A) 成分と (B) 成分を水性分散媒体中に乳化された状態で架橋反応して硬化物粉末を調製する場合、水性分散媒体中に (C) 炭素系物質を分散させて硬化物表面に (C) 炭素系物質を吸着させた後、水を除去することで複合化粉体を得ることができる。この場合、(A) 成分と (B) 成分を水性分散媒体中に乳化した後に (C) 炭素系物質を乳化物に分散させることが好ましい。

40

【 0 1 1 5 】

前記焼成の条件は特に限定されるものではないが、不活性ガス又は真空中、300～1500 で焼成することが好ましい。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、水素ガス等の還元性ガスを含んでもよい。したがって、本発明の複合材料中には若干量の水素が存在していてもよい。焼成温度としては、500 から1000 の範囲がより好ましい。焼成時間も特に限定されるものではないが、例えば、10分～10時間、好ましくは30分～3時間の範囲とすることができる。

【 0 1 1 6 】

焼成は、固定床又は流動床方式の炭化炉で行うことができ、所定温度へ昇温できる機能

50

を有する炉であれば、炭化炉の加熱方式及び種類は特に限定されない。炭化炉として、具体的には、リードハンマー炉、トンネル炉、単独炉が例示される。

【0117】

(C)炭素系物質は、炭素から主に構成される限り特に限定されるものではないが、例えば、活性炭素、天然黒鉛、人造黒鉛、各種のコークス粉末、メソフェーズ炭素；気相成長炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、PAN (Polyacrylonitrile)系炭素繊維等の炭素繊維；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、ガスブラック等のカーボンブラック；カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ等が例示される。

【0118】

本発明のケイ素含有炭素系複合材料は、平均粒子径が5nm～50μmの粒子の形態であることができる。平均粒子径は10nm～40μmであることが好ましく、100nm～30μmであることがより好ましく、1μm～20μmであることが更により好ましい。

10

【0119】

本発明のケイ素含有炭素系複合材料中の炭素含有量は1～50質量(重量)%であることが好ましく、5～30質量(重量)%であることがより好ましく、5～20質量(重量)%であることが更に好ましい。電極活物質として本発明のケイ素含有炭素系複合材料のみを使用する場合でも好適な導電性を有し、電極の充放電容量の低下を抑制できるからである。

【0120】

本発明のケイ素含有炭素系複合材料の表面は炭素からなる被覆層を有する。炭素被覆層の厚みは特に限定されるものではないが、5nm～2μmが好ましく、10～1μmがより好ましく、20～100nmが更により好ましい。炭素被覆層によって被覆されたコア部分は、(A)成分と(B)成分との硬化物の焼成物そのものである。

20

【0121】

このようにして得られるケイ素含有炭素系複合材料は、ケイ素、炭素及び酸素を主成分としており、例えば、平均組成式：



で表される。式中、f、g、及びhは、それぞれ、 $0.5 < f < 100$ 、 $0 < g < 5$ 、及び $0 < h < 10$ を満たす数である。 $1.5 < f < 70$ であることが好ましく、 $2.0 < f < 50$ であることがより好ましい。

30

【0122】

このようにして得られた表面炭素被覆ケイ素含有炭素系複合材料は電極活物質として使用することができる。本発明の電極活物質は粒子の形態であることができ、その場合の平均粒子径は1～50μmであることが好ましく、1～40μmであることがより好ましく、1～30μmであることが更により好ましい。

【0123】

本発明の表面炭素被覆ケイ素含有炭素系複合材料からなる電極活物質は、高い可逆容量と安定した充放電サイクル特性を有し、リチウムが放出される際の電位損失が小さい電極を簡易な製造プロセスで製造可能とすることができる。したがって、この電極活物質は非水電解質二次電池の電極用活物質として好適に使用することができる。特に、この電極活物質はリチウム又はリチウムイオン二次電池の電極の活物質として好適である。

40

【0124】

(電極)

本発明の電極は、前記の電極活物質を含有することを特徴とし、電極の形状及び調製方法は特に限定されるものでない。本発明の電極を調製する方法として、具体的には、ケイ素含有炭素系複合材料をバインダーと混合して電極を作製する方法；ケイ素含有炭素系複合材料をバインダー及び溶媒と混合し、得られたペーストを、集電体上に圧着し、或いは集電体上に塗布し、その後乾燥して電極とする等の方法により電極を作製する方法が例示される。また、集電体に塗布したペーストの膜厚は、例えば、30～500μm、好ま

50

しくは50～300 μm 程度である。なお、塗布後の乾燥の手段は特に限定されるものではないが、加熱真空乾燥処理が好ましい。乾燥処理後の集電体上の電極材料の膜厚は、例えば、10～300 μm 、好ましくは20～200 μm 程度である。なお、ケイ素含有炭素系複合材料が繊維状の場合には、一軸方向に配したり、織物等の構造体の形にし、金属や導電性高分子等の導電性繊維で束ねたり編み込むことにより、電極を作製することができる。電極の形成においては、必要に応じて端子を組み合わせてもよい。

【0125】

集電体は、特に限定されるものではなく、具体的には、銅、ニッケル又はそれらの合金等の金属のメッシュ、箔が例示される。

【0126】

バインダーとして、具体的には、フッ素系樹脂（ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等）、スチレン-ブタジエン樹脂が例示される。バインダーの使用量は、特に限定されるものではなく、その下限値は、ケイ素含有炭素系複合材料100質量（重量）部に対して、5～30質量（重量）部の範囲内であり、好ましくは5～20質量（重量）部の範囲内である。バインダーの使用量が前記範囲を外れると、例えば、集電体表面上へのケイ素含有炭素系複合材料の密着強度が不十分になり、また、電極内部抵抗上昇の原因となる絶縁層が形成されるおそれがある。ペーストの調製方法は、特に制限されず、例えば、バインダーと有機溶媒との混合液（又は分散液）にケイ素含有炭素系複合材料を混合する方法等を例示することができる。

【0127】

溶媒としては、通常、バインダーを溶解又は分散可能な溶媒が使用され、具体的には、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド等の有機溶媒を例示することができる。溶媒の使用量は、ペースト状となる限り特に制限されず、例えば、ケイ素含有炭素系複合材料100質量（重量）部に対して、通常、0.01～500質量（重量）部の範囲内、好ましくは0.01～400質量（重量）部の範囲内、更に好ましくは0.01～300質量（重量）部の範囲内である。

【0128】

なお、本発明の電極には任意の添加材を配合してもよい。例えば、導電助剤を加えて電極を製造してもよい。導電助剤の使用割合は特に制限されないが、ケイ素含有炭素系複合材料100質量（重量）部に対して、2～60質量（重量）部の範囲内であり、好ましくは5～40質量（重量）部の範囲内であり、更に好ましくは5～20質量（重量）部の範囲内である。導電性に優れ、電極の充放電容量の低下を抑制できるからである。

【0129】

導電助剤としては、カーボンブラック（ケッチェンブラック、アセチレンブラック等）、炭素繊維、カーボンナノチューブ等が例示できる。導電助剤は、単独で又は2種以上組み合わせ使用することができる。なお、導電助剤は、例えば、ケイ素含有炭素系複合材料、バインダー及び溶媒を含むペーストに混合することができる。

【0130】

また、本発明の電極にはその他任意の添加材として、黒鉛等の電極活物質を配合してもよい。

【0131】

（蓄電デバイス）

本発明の蓄電デバイスは、前記の電極を備えたことを特徴とする。このような蓄電デバイスとしては、リチウム一次電池、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、キャパシタ、ハイブリッドキャパシタ（レドックスキャパシタ）、有機ラジカル電池、デュアルカーボン電池が例示され、特にリチウム又はリチウムイオン二次電池が好ましい。リチウムイオン二次電池は、例えば、前記電極からなる負極、リチウムを吸蔵・放出可能な正極、電解液、セパレータ、集電体、ガスケット、封口板、ケース等の電池構成要素を用い、常法により製造することができる。リチウム二次電池は、例えば、前記電極からなる正極、金属リチウムからなる負極、電解液、セパレータ、集電体、ガスケット、封口板、ケー

10

20

30

40

50

ス等の電池構成要素を用い、常法により製造することができる。

【0132】

本発明の電池の好ましい態様であるリチウム又はリチウムイオン二次電池を図1及び図2により詳細に説明する。

【0133】

図1は、本発明の電池の一例であるリチウムイオン二次電池であるボタン形電池の概略分解断面図である。

【0134】

図1に示すリチウムイオン二次電池は、上面開口有底円筒形状のケース1、ケース1の外周と略同等のサイズの内周を有する両端開口円筒形状のガスケット2、ワッシャー3、SUS板4、集電体5、本発明のケイ素含有炭素系複合材料を電極活物質として含む負極6、セパレータ7、正極8、集電体9、及び、封口板10からなる。

10

【0135】

図1に示すリチウムイオン二次電池のケース1内には、ケース1の内周よりも若干小さいサイズの略リング状であるワッシャー3が収容されており、ワッシャー3の上にケース1の内周よりも若干小さいサイズの略円盤状であるSUS板4が載置されている。SUS板4の上には、共にケース1の内周よりも若干小さいサイズの略円盤状である集電体5及び負極6が配設される。負極6の上には、ケース1の内周と略同等のサイズの一枚の円盤状部材としてのセパレータ7が載置され、セパレータ7には電解液が含浸されている。なお、セパレータ7は2枚以上の円盤状部材から構成されていてもよい。セパレータ7上には負極6と略同等のサイズの正極8及び集電体5と略同等のサイズの集電体9が配設される。集電体5は銅、ニッケル等の金属からなる箔、メッシュ等で構成されており、集電体9はアルミニウム等の金属からなる箔、メッシュ等で構成されており、それぞれ、負極5及び正極8に密着して一体化している。

20

【0136】

図1に示すリチウムイオン二次電池では、ケース1の壁面にガスケット2が嵌合されており、ガスケット2よりも若干大きいサイズの内周面を有する下面開口有底円筒形状の封口板10の当該内周面がガスケット2の外周面に更に嵌合されている。これにより、ケース1と封口板10はガスケット2によって絶縁され、ケース1、ガスケット2、ワッシャー3、SUS板4、集電体5、負極6、セパレータ7、正極8、集電体9及び封口板10の軸線が一致したボタン形電池が形成される。

30

【0137】

図1に示すリチウムイオン二次電池における正極8は、特に限定されるものではなく、例えば、正極活物質、導電助材及びバインダー等で構成することができる。正極活物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等の金属酸化物、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 等のポリアニオン型酸化物、スピネル型 LiMn_2O_4 等を挙げることができる。正極活物質は、単独で又は二種以上組み合わせ使用してもよい。導電助材及びバインダーとしては上記と同様のものが例示される。

【0138】

図2は実施例で作製した本発明の電池の一例であるリチウム二次電池であるボタン形電池の概略分解断面図である。

40

【0139】

図2に示すリチウム二次電池は、上面開口有底円筒形状のケース1、ケース1の外周と略同等のサイズの内周を有する両端開口円筒形状のガスケット2、ワッシャー3、SUS板4、金属リチウムからなる負極5、セパレータ7、本発明のケイ素含有炭素系複合材料を電極活物質として含む正極8、集電体9'、及び、封口板10からなる。

【0140】

図2に示すリチウム二次電池のケース1内には、ケース1の内周よりも若干小さいサイズの略リング状であるワッシャー3が収容されており、ワッシャー3の上にケース1の内周よりも若干小さいサイズの略円盤状であるSUS板4が載置されている。SUS板4の

50

上には、ケース 1 の内周よりも若干小さいサイズの略円盤状である負極 6 が配設される。負極 6 の上には、ケース 1 の内周と略同等のサイズの一枚の円盤状部材としてのセパレータ 7 が載置され、セパレータ 7 には電解液が含浸されている。なお、セパレータ 7 は 2 枚以上の円盤状部材から構成されていてもよい。セパレータ 7 上には負極 6 と略同等のサイズの正極 8 及び集電体 9' が配設される。集電体 9' は銅、ニッケル等の金属からなる箔、メッシュ等で構成されており、正極 8 に密着して一体化している。

【0141】

図 2 に示すリチウム二次電池では、ケース 1 の壁面にガスケット 2 が嵌合されており、更に、ガスケット 2 よりも若干大きいサイズの内周面を有する下面開口有底円筒形状の封口板 10 の当該内周面がガスケット 2 の外周面に更に嵌合されている。これにより、ケース 1 と封口板 10 はガスケット 2 によって絶縁され、ケース 1、ガスケット 2、ワッシャー 3、SUS 板 4、負極 6、セパレータ 7、正極 8、集電体 9' 及び封口板 10 の軸線が一致したボタン形電池が形成される。

10

【0142】

図 1 及び図 2 に示すリチウム又はリチウムイオン二次電池に含まれる電解液は、特に限定されるものではなく、公知のものを用いることができる。例えば、電解液として、有機溶媒に電解質を溶解させた溶液を用いることにより、非水系リチウム又はリチウムイオン二次電池を製造することができる。電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiClF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiI 等のリチウム塩を例示することができる。有機溶媒としては、例えば、カーボネート類（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート等）、ラクトン類（ γ -ブチロラクトン等）、鎖状エーテル類（1,2-ジメトキシエタン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル等）、環状エーテル類（テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン等）、スルホラン類（スルホラン等）、スルホキシド類（ジメチルスルホキシド等）、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等）、アミド類（N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等）、ポリオキシアルキレングリコール類（ジエチレングリコール等）等の非プロトン性溶媒を例示することができる。有機溶媒は、単独で用いてもよく二種以上の混合溶媒として用いてもよい。電解質濃度は、例えば、電解液 1 L に対して、電解質 0.3 ~ 5 モル、好ましくは 0.5 ~ 3 モル、更に好ましくは 0.8 ~ 1.5 モル程度である。

20

30

【0143】

図 1 及び図 2 に示すリチウム又はリチウムイオン二次電池におけるセパレータ 4、12 は、特に限定されるものではなく、公知のセパレータ、例えば、多孔質ポリプロピレン製不織布、多孔質ポリエチレン製不織布等のポリオレフィン系の多孔質膜等を使用することができる。

【0144】

本発明の蓄電デバイスは、図 1、図 2 に示した例に限定されるものではなく、例えば、積層形、パック形、ボタン形、ガム形、組電池形、角形といった様々な形態のものに適用可能である。本発明の知でデバイス、特に、リチウム又はリチウムイオン二次電池は、軽量且つ高容量で高エネルギー密度の特徴を利用して、ビデオカメラ、パソコン、ワープロ、ラジカセ、携帯電話等の携帯用小型電子機器の電源、ハイブリット自動車や電気自動車の電源、電力貯蔵用電源として使用されることが好ましい。

40

【産業上の利用可能性】

【0145】

本発明の電極活物質は、高い可逆容量と安定した充放電サイクル特性を有し、かつ初期の充放電効率が高く、蓄電デバイス、特にリチウム又はリチウムイオン二次電池の電極に好適である。また、本発明の電極活物質は、廉価な原料を用いて、簡易な製造プロセスで製造可能である。そして、本発明の電極は、電池に高い可逆容量と安定した充放電サイクル特性、且つ、高い初期充放電効率を付与できる。したがって、本発明の蓄電デバイスは

50

、高い可逆容量と安定した充放電サイクル特性、且つ、高い初期充放電効率を有することができる。

【実施例】

【0146】

本発明の複合材料、電極活物質、電極及び蓄電デバイスを実施例により詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、実施例において、X線回折、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡及びエネルギー分散型X線分析による観察、並びに、電池特性の評価は以下のとおりに実施された。

【0147】

(X線回折)

装置：(株)リガク製RINT2000

X線発生装置：ターゲットCu

管電圧：40kV

管電流：40mA

$2\theta = 10 - 90$

発散スリット：2 / 3°

発散縦：10 mm

散乱スリット：2 / 3°

受光スリット：0.3 mm

【0148】

(走査型電子顕微鏡：SEM)

装置：日本電子(株)製JSM-5800LV

【0149】

(透過型電子顕微鏡：TEM)

装置：日本電子(株)製JEOL 2100F TEM

【0150】

(エネルギー分散型X線分析：EDX)

装置：日本電子(株)製JED-2100

【0151】

(電池特性の評価)

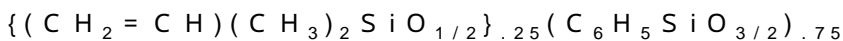
本発明の複合材料を用いたリチウム二次電池の充放電特性を北斗電工製HJR-110mSM6を用いて次のようにして測定した。充電はケイ素含有炭素系複合材料1g(質量)あたり、理論容量を700mAh/gを1.0Cにし、これに対して10分の1となるような0.1C(70.0mAh/g)の定電流で行い、電池電圧が0.02Vに達した後、定電圧に切り替えて電流値が更に1/10となった時点で終了し、充電容量を求めた。また、放電は0.1Cで電池電圧が1.5Vに達した時点で終了し、放電容量を求めた。なお、サイクル特性についても同様な条件で行った。初回充放電効率(CE%)は、第1サイクルにおいて、充電容量に対する放電容量の百分率(%)とした。サイクル試験後の容量維持率は初回の充電容量に対する10サイクル後の充電容量の百分率(%)とした。

【0152】

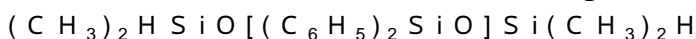
[実施例1]

(含ケイ素架橋粒子の調製)

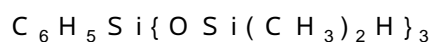
重合度約2,000のポリスチレン2.4gとトルエン3.0gからなる溶液に、式：



で表されるオルガノポリシロキサン2.4g、式：



で表されるオルガノポリシロキサン2.4g、及び式：



で表されるオルガノポリシロキサン2.4gからなるシリコーン組成物を混合して均一な

10

20

30

40

50

溶液とした。次に、この溶液に白金の 1, 3 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体 0.01 g、及びメチルトリス(1, 1 - ジメチル - 2 - プロピン - オキシ)シラン 0.1 g を混合し、室温で均一に混合した。その後、110 のオープン中で30分間静置してシリコン組成物を架橋させて、白濁したゲル状物を得た。このゲル状物を減圧下、加熱することによりトルエンを除去して、白色固形物を得た。得られた固形物の断面をSEMで観測したところ、ポリスチレン中に含ケイ素架橋粒子が均一に分散していることがわかった。含ケイ素架橋粒子をトルエンで抽出して取り出したところ、平均粒子径2.5 μmの真球状粒子であることが確認された(図3)。

【0153】

(炭素被覆ケイ素含有炭素系複合材料の調製)

得られた上記含ケイ素架橋粒子4.75 gとアセチレンブラック0.25 gをボールミルで5分間混合し、黒色の粉末を得た。この粉末をSSA-Sグレードのアルミナ製ポートに入れ、窒素雰囲気下、マッフル炉にて、600 で2時間、次いで1000 で1時間焼成した。冷却後、黒色粉末を75%の収率で得た。得られた炭素表面被覆ケイ素含有炭素系複合材料中の表面に積層された炭素量はケイ素含有炭素系複合材料中6.6質量(重量)%であった。得られた黒色粉末をSEMで観測したところ、平均粒子径約2.45 μmの球状粒子であり(図4)、材料断面の透過型電子顕微鏡(以下、TEM)とエネルギー分散型X線分析(以下、EDX)により、粒子のコアの組成は主にSiOC成分から構成され、粒子の表面が直径30 - 40 nmのカーボン粒子で被覆された複合粒子であることがわかった。(図5)

【0154】

(電極の作製)

得られた上記ケイ素含有炭素系複合材料107.58質量(重量)部及びアセチレンブラック6.94質量(重量)部を乳鉢にて15分混合した後、ポリフッ化ビニリデン12.00質量(重量)部を加え、更に15分混合した。その後、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンを混合してスラリー状にし、ドクターブレード法により、銅箔ロール上に厚み約250 μmで塗布した。次に、85 で12時間以上真空乾燥を行い、厚み約40 μmの電極を作製した。

【0155】

(二次電池の作製及び評価)

前記電極、対極に金属リチウム、電解液として六フッ化リン酸リチウムを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、及びセパレータとしてポリプロピレン不織布を用い、コイン型リチウム二次電池を作製した。次いで、リチウム二次電池の電池特性の評価を前記の電池特性の評価方法に従って実施した。表1に電池の特性を示す。

【0156】

[実施例2]

(含ケイ素架橋粒子の調製)

新日鉄化学工業株式会社製のDV B 570(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り、主成分中のジビニルベンゼンの含有率60質量(重量)%)15.49 gに、粘度20 mPa・sの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(ケイ素原子結合水素原子の含有量=1.58質量(重量)%)9.51 g(前記DV B 570中のビニル基1モルに対して本共重合体中のケイ素原子結合水素原子が1モルとなる量)を混合して架橋性組成物を調製した後、10質量(重量)% - ポリオキシエチレン第2級アルキルエーテル(HLB=14.5、三洋化成工業株式会社製のサンノックSS120)の水溶液25 gを加え、次いで、ホモディスパー(回転数=5000 rpm)により乳化して、架橋性組成物の水系エマルジョンを調製した。

【0157】

次に、前記の架橋性組成物の水系エマルジョンに、別に調製しておいた、白金の1, 3 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を主成分とする白金系触媒の水系エマルジョン

10

20

30

40

50

(白金系触媒の平均粒径 = 0.05 μm、白金金属濃度 = 0.05 質量(重量)%)を架橋性組成物に対して白金金属が質量(重量)単位で20 ppmとなる量、均一に混合し、60 で60分間攪拌した。その後、水を除去することにより平均粒子径が1~5 μmの硬化物粉末を調製した。

【0158】

(炭素被覆ケイ素含有炭素系複合材料の調製)

得られた上記含ケイ素架橋粒子4.75 gとアセチレンブラック0.25 gをボールミルで5分間混合し、黒色の粉末を得た。前記の硬化物粉末を実施例1と同様にSSA-Sグレードのアルミナ製ポートに入れ焼成し、冷却後、黒色粉末を62%の収率で得た。得られた炭素表面被覆ケイ素含有炭素系複合材料中の表面に積層された炭素量はケイ素含有炭素系複合材料中7.6質量(重量)%であった。得られた黒色粉末をSEMとTEMとEDXで観測したところ、主にSiOC成分から構成された平均粒子径約1.0-5.0 μmの球状粒子であり、粒子の表面が直径30-40 nmのカーボン粒子で被覆された複合粒子であることがわかった。

10

【0159】

上記で調製したケイ素含有炭素系複合材料を用いて、電極の作製と二次電池の作製及び評価を実施例1と同様に行った。表1に電池の特性を示す。

【0160】

[実施例3]

(含ケイ素架橋粒子の調製)

新日鉄化学工業株式会社製のDVB630(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り、主成分中のジビニルベンゼンの含有率63.6質量(重量)%)100 g、粘度45 mPa·sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体(ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.76質量(重量)%)153.4 g(前記DVB630中のビニル基1モルに対して、本共重合体中のケイ素原子結合水素原子が1モルとなる量)、塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液(前記DVB630とジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体の合計量に対して、白金量として10 ppmに相当する量)、及び2-メチル-3-ブチン-2-オール0.1 gを加え、混合したものを窒素中、温度80、30分硬化させ、更に200 で60分硬化させた。その後、冷却し、クリアランスを20 μmに設定した粉砕機で粉砕し、平均粒系約15 μmの硬化物粉末を得た。

20

30

【0161】

(炭素被覆ケイ素含有炭素系複合材料の調製)

得られた上記含ケイ素架橋粒子粉末4.75 gとケッチェンブラック0.25 gをボールミルで5分間混合し、黒色の粉末を得た。この粉末を実施例1と同様にSSA-Sグレードのアルミナ製ポートに入れ焼成し、冷却後、黒色粉末を62%の収率で得た。得られた炭素表面被覆ケイ素含有炭素系複合材料中の表面に積層された炭素量はケイ素含有炭素系複合材料中7.6質量(重量)%であった。得られた黒色粉末をTEMとSEMとEDXで観測したところ、主にSiOC成分から構成された平均粒子径約10.0-15.0 μmの粒子であり、粒子の表面が直径30-40 nmのカーボン粒子で被覆された複合粒子であることがわかった。

40

【0162】

上記で調製したケイ素含有炭素系複合材料を用いて、電極の作製と二次電池の作製及び評価を実施例1と同様に行った。表1に電池の特性を示す。

【0163】

[実施例4]

(含ケイ素架橋粒子の調製)

式： $\{(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO\}_2(C_6H_5)_2Si$

で示されるオルガノポリシロキサン500 gと粘度20 mPa·sの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(ケイ素原子結合水素原子

50

の含有量 = 1.58 質量 (重量) %) 951 g (前記オルガノポリシロキサン中のビニル基 1 モルに対して本共重合体中のケイ素原子結合水素原子が 1.2 モルとなる量)、塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液 (前記オルガノポリシロキサンと前記メチルヒドロジェンシロキサン共重合体の合計量に対して、白金金属が質量 (重量) 単位で 10 ppm となる量)、及び 2 - メチル - 3 - ブチン - 2 - オール (前記 RMS オルガノポリシロキサンと前記メチルヒドロジェンシロキサン共重合体の合計量に対して、2 - メチル - 3 - ブチン - 2 - オールが質量 (重量) 単位で 200 ppm となる量) を混合して架橋性組成物を調製し、これを、熱風入口温度 200、直径 2 m、高さ 4 m のスプレードライヤ中に回転ノズルを用いて噴霧し、サイクロンで捕集して、直径 2 ~ 50 μm の球状の硬化物粉末を調製した。

10

【0164】

(炭素被覆ケイ素含有炭素系複合材料の調製)

得られた上記含ケイ素架橋粒子粉末 4.75 g とアセチレンブラック 0.25 g を奈良機器製の HYBRITZER で 5 分間混合し、黒色の粉末を得た。この粉末を実施例 1 と同様に SSA - S グレードのアルミナ製ポートに入れ焼成し、冷却後、黒色粉末を 80 % の収率で得た。得られた炭素表面被覆ケイ素含有炭素系複合材料中の表面に積層された炭素量はケイ素含有炭素系複合材料中 6.1 質量 (重量) % であった。得られた黒色粉末を TEM と SEM と EDX で観測したところ、粒子のコアの組成は主に SiO₂ 成分から構成された平均粒子径約 2.0 - 50.0 μm の粒子であり、粒子の表面が直径 30 - 40 nm のカーボン粒子で被覆された複合粒子であることがわかった。

20

【0165】

上記で調製したケイ素含有炭素系複合材料を用いて、電極の作製と二次電池の作製及び評価を実施例 1 と同様に行った。表 1 に電池の特性を示す。

【0166】

[実施例 5]

炭素粉末で被覆した含ケイ素架橋粒子の調製時に実施例 4 のアセチレンブラックの配合量を 0.05 g に変更する以外は、実施例 4 と同様に行った。表 1 に電池の特性を示す。

【0167】

[実施例 6]

炭素粉末で被覆した含ケイ素架橋粒子の調製時に実施例 4 のアセチレンブラックの配合量を 0.15 g に変更する以外は、実施例 4 と同様に行った。表 1 に電池の特性を示す。

30

【0168】

[実施例 7]

炭素粉末で被覆した含ケイ素架橋粒子の調製時に実施例 4 のアセチレンブラックの配合量を 0.50 g に変更する以外は、実施例 4 と同様に行った。表 2 に電池の特性を示す。

【0169】

[実施例 8]

炭素粉末で被覆した含ケイ素架橋粒子の調製時に実施例 4 のアセチレンブラックを気相成長法で製造されたカーボンファイバー (以下 V G C F) (直径 125 nm、長さ 10 μm 、BET 表面面積 13 cm^3/g) に変更した以外は、実施例 4 と同様に行った。表 2 に電池の特性を示す。

40

【0170】

[実施例 9]

炭素粉末で被覆した含ケイ素架橋粒子の調製時に実施例 8 の V G C F の配合量を 0.05 g に変更した以外は、実施例 8 と同様に行った。表 2 に電池の特性を示す。

【0171】

[実施例 10]

炭素粉末で被覆した含ケイ素架橋粒子の調製時に実施例 8 の V G C F をカーボンナノチューブ (平均直径 11 nm、長さ 最大 10 μm 、BET 表面面積 300 m^2/g) に変更した以外は、実施例 8 と同様に行った。表 2 に電池の特性を示す。

50

【0172】

[比較例1]

(含ケイ素架橋粒子の調製)

新日鉄化学工業株式会社製のDVB570(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り、主成分中のジビニルベンゼンの含有率60質量(重量)%)15.49gに、粘度20mPa・sの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(ケイ素原子結合水素原子の含有量=1.58質量(重量)%)9.51g(前記DVB570中のビニル基1モルに対して本共重合体中のケイ素原子結合水素原子が1モルとなる量)を混合して架橋性組成物を調製した後、10質量(重量)%-ポリオキシエチレン第2級アルキルエーテル(HLB=14.5、三洋化成工業株式会社製のサンノックSS120)の水溶液25gを加え、次いで、ホモディスパー(回転数=5000rpm)により乳化して、架橋性組成物の水系エマルジョンを調製した。次に、前記の架橋性組成物の水系エマルジョンに、別に調製しておいた、白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を主成分とする白金系触媒の水系エマルジョン(白金系触媒の平均粒径=0.05 μ m、白金金属濃度=0.05質量(重量)%)を架橋性組成物に対して白金金属が質量(重量)単位で20ppmとなる量、均一に混合し、60で60分間攪拌した。その後、水を除去することにより平均粒子径が1~5 μ mの硬化物粉末を調製した。

10

【0173】

(ケイ素含有炭素系複合材料の調製)

前記の硬化物粉末を実施例1と同様にSSA-Sグレードのアルミナ製ポートに入れ焼成し、冷却後、黒色粉末を62%の収率で得た。得られた黒色粉末をSEMとEDXで観測したところ、主にSiOC成分から構成された平均粒子径約1.0-5.0 μ mの球状粒子であることがわかった。

20

【0174】

(電極の作製)

得られたケイ素含有炭素系複合材料107.58質量(重量)部及びアセチレンブラック6.94質量(重量)部を乳鉢にて15分混合した後、ポリフッ化ビニリデン12.00質量(重量)部を加え、更に15分混合した。その後、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンを混合してスラリー状にし、ドクターブレード法により、銅箔ロール上に厚み約250 μ mで塗布した。次に、85で12時間以上真空乾燥を行い、厚み約40 μ mの電極を作製した。

30

【0175】

(二次電池の作製及び評価)

二次電池の作製及び評価を実施例1と同様に行った。表2に電池の特性を示す。

【0176】

[比較例2]

比較例1で調製したケイ素含有炭素系複合材料99.40質量(重量)部及びアセチレンブラック14.58質量(重量)部を乳鉢にて15分混合した後、ポリフッ化ビニリデン12.00質量(重量)部を加え、更に15分混合した。その後、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドンを混合してスラリー状にし、ドクターブレード法により、銅箔ロール上に厚み約250 μ mで塗布した。次に、85で12時間以上真空乾燥を行い、厚み約40 μ mの電極を作製した。電極の作製と二次電池の作製及び評価を実施例1と同様に行った。表2に電池の特性を示す。

40

【0177】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
初回放電容量 (mAh/g)	812	842	700	759	743	603
CE%	68	66	67	70	69	68
容量維持率(%) 10サイクル後	95	90	96	98	90	95

10

【 0 1 7 8 】

【表 2】

表 2

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1	比較例 2
初回放電容量 (mAh/g)	603	810	812	830	820	750
CE%	63	68	68	70	60	55
容量維持率(%) 10サイクル後	97	95	90	98	65	60

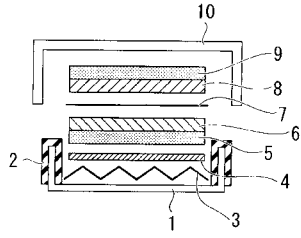
20

【符号の説明】

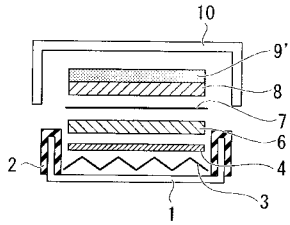
【 0 1 7 9 】

1 : ケース、 2 : ガスケット、 3 : ワッシャー、 4 : SUS板、 5 : 集電体、 6 : 負極、
7 : セパレータ、 8 : 正極、 9、 9' : 集電体、 10 : 封口板

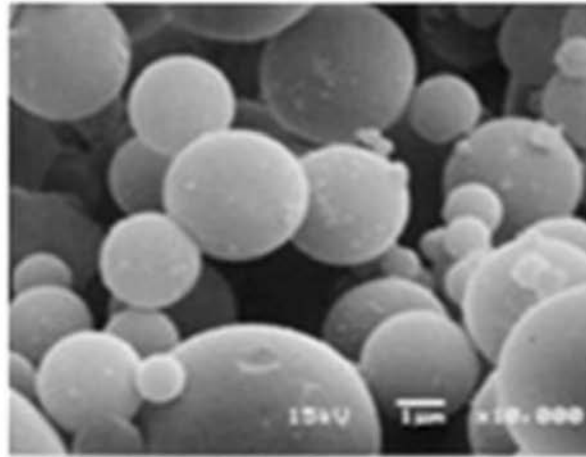
【 図 1 】



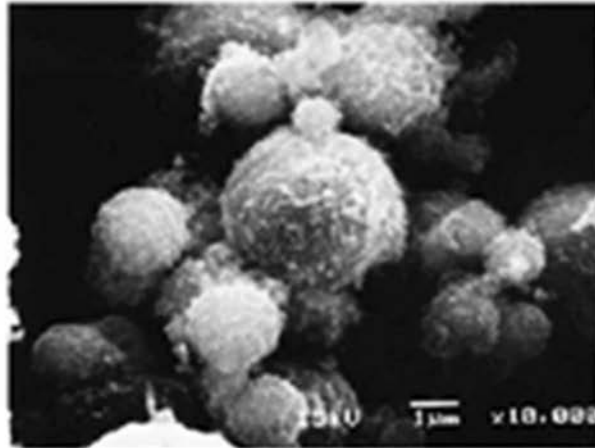
【 図 2 】



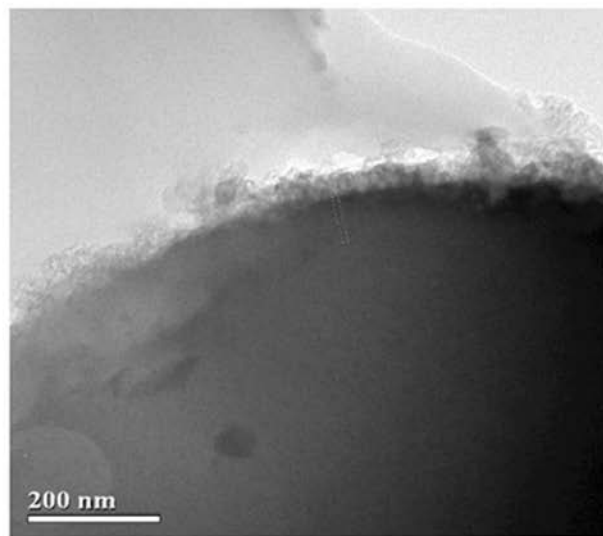
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (72)発明者 張原 志成
神奈川県足柄上郡山北町岸507番1号 東レ・ダウコーニング株式会社内
- (72)発明者 赤坂 昌保
神奈川県足柄上郡山北町岸507番1号 東レ・ダウコーニング株式会社内
- (72)発明者 福井 弘
神奈川県足柄上郡山北町岸507番1号 東レ・ダウコーニング株式会社内
- (72)発明者 江口 勝哉
神奈川県足柄上郡山北町岸507番1号 東レ・ダウコーニング株式会社内
- (72)発明者 潮 嘉人
神奈川県足柄上郡山北町岸507番1号 東レ・ダウコーニング株式会社内
- (72)発明者 ファン ソン タイン
神奈川県足柄上郡山北町岸507番1号 東レ・ダウコーニング株式会社内
- Fターム(参考) 5H050 BA17 CB07 CB11 CB29 EA21 FA18 GA02 GA22 GA27 HA01
HA02 HA05 HA14