

(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
2012年9月13日(13.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/120574 A1

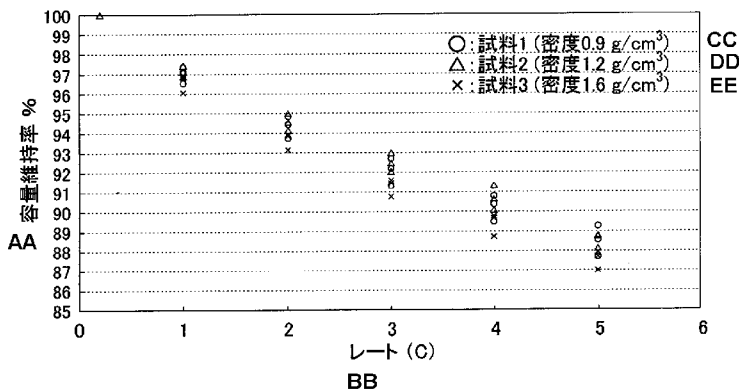
- (51) 国際特許分類:
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/006078
- (22) 国際出願日: 2011年10月31日(31.10.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-050150 2011年3月8日(08.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社豊田自動織機(KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 石川 英明 (ISHIKAWA, Hideaki) [JP/JP]; 〒4488671 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 Aichi (JP). 村瀬 仁俊(MURASE, Hitotoshi) [JP/JP]; 〒4488671 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 Aichi (JP). 三好学(MIYOSHI, Manabu) [JP/JP]; 〒4488671 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 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 大川 宏(OHKAWA, Hiroshi); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目2番5号 Aichi (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, 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, 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, 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.
- (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, MD, 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).

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE-ELECTRODE MIXTURE AND NEGATIVE ELECTRODE FOR USE IN SECONDARY BATTERY, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池用負極合材及び負極、並びに二次電池

[図4]



AA Capacity retention percentage
 BB Rate (C)
 CC Sample 1 (density 0.9 g/cm³)
 DD Sample 2 (density 1.2 g/cm³)
 EE Sample 3 (density 1.6 g/cm³)

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a secondary battery, and a negative-electrode mixture and negative electrode for use therein, that exhibit excellent high-rate characteristics. This negative-electrode mixture for use in a secondary battery contains: a negative-electrode active material comprising elementary silicon and a silicon compound; graphite; and a polyamide-imide/silica hybrid resin comprising a polyamide-imide resin with an alkoxysilyl group bound thereto.

(57) 要約: 本発明の目的は、ハイレート特性に優れた二次電池用負極合材及び負極、並びに二次電池を提供することである。本発明の二次電池用負極合材は、単体珪素及び珪素化合物からなる負極活性物質と、黒鉛と、アルコキシシリル基をポリアミドイミド樹脂に結合してなるポリアミドイミドシリカハイブリッド樹脂とを含有する。

WO 2012/120574 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

— 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

明 細 書

発明の名称：二次電池用負極合材及び負極、並びに二次電池 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池などの二次電池用負極合材及び負極、並びに二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池などの二次電池は、小型で大容量であるため、携帯電話やノート型パソコンといった幅広い分野で用いられている。

[0003] リチウムイオンを吸蔵・放出し得る物質として、珪素（Si）単体の利用が検討されている（特開2004-303638号公報）。珪素単体は、Li（リチウム）を吸蔵・放出することができるとともに、Liの吸蔵・放出に伴って膨張・収縮する。珪素単体を含む珪素含有粉末を負極活物質に用いると、充放電の繰り返しにより珪素含有粉末が微粉化し、負極合材中の導電パスが分断され、電気化学的な反応に関与できない部分が増加し、次第に電池容量が低下する。このため、サイクル特性が低いという問題があった。

[0004] そこで、従来、特開2010-232077号公報には、バインダー樹脂として、ポリイミド-シリカハイブリッド樹脂を用いることが提案されている。この樹脂は、分子内にシリカ（Si）を含むため、活物質であるSiと密着性が高く、またハイブリッド樹脂のポリイミド部分は、Siの膨張・収縮を吸収するため、負極活物質が微粉化することを抑制し、電池のサイクル特性を向上させる。

[0005] また、電池のサイクル特性を向上させるために、負極活物質として、酸化珪素（ SiO_x ： $0.5 \leq x \leq 1.5$ 程度）の使用が検討されている。酸化珪素 SiO_x は、熱処理されると、Siと SiO_2 とに分解することが知られている。これは、不均化反応といい、SiとOとの比が概ね1：1の均質な固体の一酸化珪素 SiO であれば、固体の内部反応によりSi相と SiO_2 相の二相に分離する。分離して得られるSi相は非常に微細であり、 SiO_2 相

により被覆されている。SiO₂相は、Si相の膨張・収縮を吸収し、電池のサイクル特性が向上する。

[0006] このようなSiの膨張・収縮を吸収する成分を含む負極活物質として、酸化珪素以外にも、単体珪素・珪素-ニッケル化合物からなる複合粒子（特開2010-33830号公報）、炭素材料に珪素又は珪素化合物を混合したもの（特開2002-198036号公報）、炭素をSiOの表面に堆積させて被覆層を形成したもの（特開2009-272153号公報）、SiO/黒鉛/炭素複合体（特開2002-231225号公報）が挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2004-303638号公報
特許文献2：特開2010-232077号公報
特許文献3：特開2010-33830号公報
特許文献4：特開2002-198036号公報
特許文献5：特開2009-272153号公報
特許文献6：特開2002-231225号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ところで、近年、ハイブリッド車両や、電気自動車などの車両にも、リチウムイオン電池を搭載することが検討されている。ハイブリッド車両などの車両では、リチウムイオン電池に短時間で高容量の出力、即ちハイレート特性が要求される。

[0009] 負極活物質として酸化珪素を用いた二次電池についても、サイクル特性だけでなく、ハイレート特性が求められており、本願発明者は、負極活物質の改良に取り組んできた。

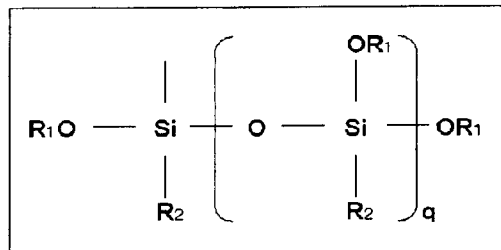
[0010] 本願はかかる事情に鑑みてなされたものであり、ハイレート特性に優れた二次電池用負極合材及び負極、並びに二次電池を提供することを課題とする

。

課題を解決するための手段

[0011] (1) 本発明の二次電池用負極合材は、単体珪素及び珪素化合物からなる負極活物質と、黒鉛と、一般式 (I) で示される構造を有するアルコキシシリル基をポリアミドイミド樹脂に結合してなるポリアミドイミド-シリカハイブリッド樹脂とを含有することを特徴とする。

[0012] [化1]



R₁は、炭素数1～8のアルキル基、
R₂は、炭素数1～8のアルキル基、又はアルコキシル基、
qは1～100の整数

(I)

[0013] 上記構成によれば、負極活物質として、単体珪素と珪素化合物とを用いている。単体珪素は、リチウムイオンを吸蔵・放出し得る成分であり、リチウムイオンの吸蔵・放出に伴って膨張・収縮を生じる。珪素化合物は、単体珪素の膨張・収縮を吸収し、負極活物質全体の体積変化を抑える。黒鉛も、単体珪素の体積変化を吸収する緩衝材である。

[0014] また、ポリアミドイミド-シリカハイブリッド樹脂は、骨格部分にポリアミドイミドをもつバインダー樹脂であり、骨格部分にポリイミドをもつ場合とは異なって、リチウムイオンに対して不可逆容量が低く、電池の初期効率を高くする。単体珪素は、リチウムイオンに対して不可逆容量は少ない。これに対して、SiO₂などの珪素化合物は、リチウムイオンに対して不可逆容量が大きい。このため、不可逆容量の大きいポリイミドをバインダー樹脂の

骨格部分として用いるのではなく、不可逆容量の少ないポリアミドイミドを骨格部分として用いることで、珪素化合物を用いたことによる不可逆容量の増加を抑えることができる。したがって、電池の初期効率を向上させ、ハイレート特性を高めることができる。

[0015] ポリアミドイミドーシリカハイブリッド樹脂の骨格部分をなすポリアミドイミドは、機械的強度が高く、ある程度の弾性も有している。このため、負極活物質の膨張・収縮に追従しつつ、負極合材の体積変化を吸収することができる。したがって、負極合材は、体積変化が少なく、電池のサイクル特性を高めることができる。

[0016] ポリアミドイミドーシリカハイブリッド樹脂は、式(1)で示されるアルコキシシリル基をもつバインダー樹脂である。アルコキシシリル基には、シリカ(Si)が含まれているため、単体珪素と珪素化合物とからなる負極活物質に対して密着性がよい。このため、ポリアミドイミドーシリカハイブリッド樹脂は、負極活物質同士を強固に繋ぎとめ、負極活物質の微粉化を抑えることができる。ゆえに、本発明の負極合材を用いた二次電池は、充放電を繰り返したときのサイクル特性に優れる。

[0017] また、ポリアミドイミドは、ポリイミドよりも、製造時の熱処理温度が低く、安価である。このため、ポリアミドイミドをバインダー樹脂の骨格部分として用いることにより、電池の製造コストを低くすることができる。

[0018] (2) 本発明の二次電池用負極は、前記二次電池用負極合材と、集電体とからなることを特徴とする。

[0019] (3) 本発明の二次電池は、前記二次電池用負極と、正極と、電解液とを備えることを特徴とする。

発明の効果

[0020] 本発明の二次電池用負極合材は、上記のように活物質としての単体珪素及び珪素化合物と、バインダー樹脂としてのポリアミドイミドーシリカハイブリッド樹脂とを含有するため、電池のハイレート特性を高めることができる。また、二次電池用負極合材を用いた負極及び二次電池によれば、ハイレー

ト特性を高めることができる。

図面の簡単な説明

- [0021] [図1]本発明の実施形態に係る二次電池用負極合材の模式断面説明図である。
[図2]本発明の実施形態に係る二次電池用負極合材に含まれる負極活物質の模式説明図である。
[図3]実施例における、二次電池の放電容量を示す特性図である。
[図4]実施例における、二次電池の容量維持率を示す特性図である。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明の実施形態を挙げて、本発明を詳細に説明する。

[0023] <二次電池用負極合材>

図1に示すように、本発明の二次電池用の負極合材5は、負極活物質2と、黒鉛3と、バインダー樹脂4とを所定の形状にしたものであり、多くの場合、集電体1表面にシート状又は層状の形状をなして形成されている。バインダー樹脂4は負極活物質2と黒鉛3と集電体1との間に分散しており、負極活物質2、黒鉛3及び集電体1をお互いにつなぎ止めている状態となっている。図1は模式図であるので描かれた形状は正確なものではない。バインダー樹脂4は図1では粉末形状に記載されているが不定形である。また図1に示すように、集電体1の表面は、バインダー樹脂4、負極活物質2及び又は黒鉛3によって全面的に覆われているのではなく、負極活物質2と集電体1の表面との間には所々空隙が存在している。

[0024] 前記二次電池用負極合材全体の体積に対する前記二次電池用負極合材全体の質量を前記二次電池用負極合材の密度としたとき、前記二次電池用負極合材の密度は、 0.8 g/cm^3 以上 1.5 g/cm^3 以下であることが好ましい。この負極合材の密度は、集電体に負極合材を塗布し、焼成し、放冷した後の負極合材の密度をいう。

[0025] 上記の所定の範囲の密度をもつ負極合材は、イオン伝導性と導電性とを兼ね備えている。このため、この負極合材を用いた二次電池は、更に高いハイレート特性を発揮することができる。

[0026] 負極合材の密度は、更には、 1.0 g/cm^3 以上 1.5 g/cm^3 以下であることが望ましい。この場合には、二次電池のハイレート特性を高めることができる。この負極合材の密度の範囲は、後述の実験結果に基づいている。負極合材の密度がこの範囲の場合にハイレート特性がよい理由は、以下のように考えられる。負極合材には、電気容量に關与する導電パスとイオン伝導パスとがある。導電パスは、電気（電子）の流通する通路であり、イオン伝導パスは、リチウムイオンが流通する通路である。負極合材の密度を上げると、負極活物質同士の接触部分が多くなり、導電パスが多くなる。その反面、負極合材の中のリチウムイオンが流通し得る空隙が少なくなり、イオン伝導パスが減少する。負極合材が上記の範囲である場合には、導電パスとイオン伝導パスとがバランスよく形成され、その結果ハイレート特性が高くなる。

[0027] 一方、負極合材の密度が 0.8 g/cm^3 未満の場合には、負極合材の中の導電パスが過少となるため、イオン伝導パスが多くても、それに見合うハイレート特性の向上は期待し難い。負極合材の密度が 1.5 g/cm^3 を超える場合には、放電容量が低下するおそれがある。これは、負極合材の中のリチウムイオンが通過し得る空隙が少なくなり、イオン伝導パスが過少となったこと、及び、負極合材を構成する物質同士の密着度合いが強すぎ、負極合材の中に電解液が浸透しにくくなったことによると考えられる。

[0028] 図2に示すように、負極合材に含まれる負極活物質2は、単体珪素相21と、珪素化合物相22からなる。単体珪素相21は、微細化しているとよい。珪素化合物相22は、微細化した少なくとも1つの単体珪素相21を被覆しているとよい。単体珪素相21の膨張・収縮の負極合材への影響を抑えることができる。

[0029] 単体珪素相21は、Siの単体からなり、Liイオンを吸蔵・放出する。単体珪素相21は、Liイオンの吸蔵・放出に伴って膨張・収縮する。珪素化合物相22は、単体珪素相21の膨張・収縮を吸収する。珪素化合物相22は、例えば、二酸化珪素（ SiO_2 ）などの酸化珪素（ SiO_x ）（0.5

$\leq x \leq 1.5$) を含む化合物からなる。また、珪素化合物相 22 は、酸化珪素 (SiO_2) のほかに、周期表 2 族 (2A 族) 元素や、周期表 1 族 (2A 族) 元素を含んでも良い。周期表 2 族元素及び周期表 1 族元素は、酸化珪素と複合酸化物を形成していることが多い。周期表 2 族元素としては、Ca (カルシウム)、Mg (マグネシウム)、Ba (バリウム)、Sr (ストロンチウム)、Ra (ラジウム)、及び Be (ベリリウム) の群から選ばれる 1 種以上が挙げられる。周期表 1 族元素としては、Li (リチウム)、Na (ナトリウム)、K (カリウム)、Rb (ルビジウム)、Cs (セシウム)、及び Fr (フランシウム) の群から選ばれる 1 種以上が挙げられる。

[0030] 負極活物質の中の珪素化合物に対する単体珪素の質量比は、70~120 であることが好ましい。更に、前記質量比の下限は、70、望ましくは 90 であり、上限は 120、望ましくは 100 であることがよい。前記質量比が 120 を超える場合には、単体珪素の Li 吸蔵・放出に伴う負極活物質の膨張・収縮が大きく、負極活物質が微粉化し、導電パスが分断されて、電気容量が低下するおそれがある。一方、前記質量比が 70 未満の場合には、負極活物質による Li の吸蔵・放出量が少なく、電気容量が低下するおそれがある。

[0031] 負極活物質は、単体珪素と珪素化合物とのみから構成されていてもよい。また、負極活物質は、単体珪素と珪素化合物とを主成分としているが、その他に、公知の活物質を含んでも良い。具体的には、例えば、SiC、アルカリ金属シリケート、及びアルカリ土類金属シリケートの群のうちの少なくとも 1 種を混合していてもよい。

[0032] 負極活物質は、粒子状又は粉末状を呈しているとよい。この場合、負極活物質の平均粒径は、0.01~10 μm 、更には、0.01~5 μm であることがよい。

[0033] 負極合材全体を 100 質量%としたときに、負極活物質の質量比は、30~60 質量%であることが好ましい。この場合には、電池容量が高くなる。負極活物質の質量比が 30 質量%未満の場合には、電池容量が低くなり、電

池のハイレート特性が低下するおそれがあり、60質量%を超える場合には、負極合材の中の緩衝材である黒鉛の相対量が減少し、負極活物質の体積変化を十分に吸収できず、サイクルの劣化を早めるおそれがある。

[0034] 更には、負極合材全体を100質量%としたときに、負極活物質の質量比の下限は30質量%、望ましくは40質量%であり、上限は、60質量%、望ましくは50質量%である。

[0035] 負極合材に含まれる黒鉛は、Liイオンの吸蔵・放出に伴う負極活物質の体積変化を吸収し得る緩衝材である。黒鉛を負極合材に添加することにより、黒鉛が負極活物質の体積変化を吸収して、負極合材全体の体積変化を抑えることができる。

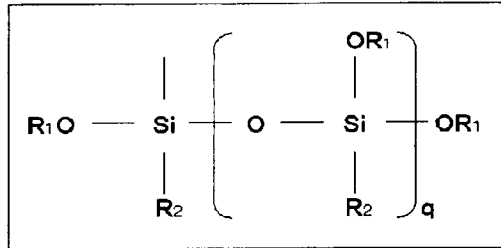
[0036] 負極合材全体を100質量%としたときに、黒鉛の質量比は、20~50質量%であることが好ましい。この場合には、負極合材全体の体積変化を抑えることができ、負極合材の導電性が高くなる。黒鉛の質量比が20質量%未満の場合には、電池容量が低くなるおそれがあり、50質量%を超える場合には、負極合材の中の緩衝材である黒鉛の相対量が減少し、負極活物質の体積変化を十分に吸収できず、サイクルの劣化を早めるおそれがある。

[0037] 更には、負極合材全体を100質量%としたときに、黒鉛の質量比の下限は、20質量%、望ましくは30質量%であり、上限は、50質量%、望ましくは40質量%である。

[0038] バインダー樹脂は、ポリアミドイミド-シリカハイブリッド樹脂からなり、負極活物質や黒鉛を一体に結着させ得る。ポリアミドイミド-シリカハイブリッド樹脂は、一般式(1)で示される構造を有するアルコキシシリル基を有する。

[0039]

[化1]



R₁は、炭素数1～8のアルキル基、
 R₂は、炭素数1～8のアルキル基、又はアルコキシル基、
 qは1～100の整数

(I)

[0040] ポリアミドイミドーシリカハイブリッド樹脂は、ポリアミドイミドとシリカとのハイブリッド体となっている。ポリアミドイミドは、樹脂であるため、ある程度の弾性を持ちつつ、機械的強度も高い。このため、単体珪素の膨張・収縮に柔軟に追従することができる。したがって、電池のサイクル特性を高めることができる。

[0041] また、ポリアミドイミドーシリカハイブリッド樹脂はポリアミドイミドを骨格部分としている。骨格部分のポリアミドイミドは、ポリイミドの場合よりも、リチウムイオンに対して不可逆容量が低く、初期効率が高い。単体珪素自体は、リチウムイオンを吸蔵・放出し得るため、リチウムイオンに対して不可逆容量は少ない。これに対して、SiO₂などの珪素化合物があると珪素化合物がリチウムイオンと反応してLiシリケートを形成する。Liシリケートは、比較的安定のためリチウムイオンを放出し難く、不可逆容量が大きい。このため、不可逆容量の少ないポリアミドイミドをバインダー樹脂の骨格部分として用いることで、不可逆容量の大きいポリイミドを用いた場合に比べて、電池の初期効率を向上させることができる。

[0042] ポリアミドイミドーシリカハイブリッド樹脂は、式(1)で示される構造を有するアルコキシシリル基を有する。アルコキシシリル基は、ポリアミドイミドのどの部位に結合していてもよく、また結合数は1又は2以上である

。アルコキシシリル基は、ポリアミドイミドの末端部位に結合していることが好ましい。アルコキシシリル基は、ポリアミドイミドの一方の末端部位に結合していてもよいし、両方の末端部位に結合していても良い。

[0043] アルコキシシリル基はゾルゲル反応部位構造をもち、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（S o l）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（G e l）を形成させる方法である。

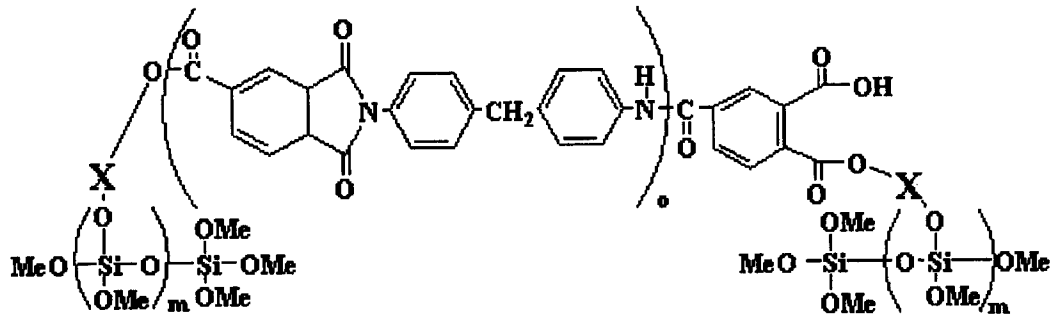
[0044] ポリアミドイミドーシリカハイブリッド樹脂の中の全てのOH基は重縮合することが可能であり、また末端にOH基を持つ有機高分子とも脱水縮重合反応することが可能である。

[0045] ポリアミドイミドーシリカハイブリッド樹脂は、上記一般式（I）で示されるゾルゲル反応部位構造を有することによって、バインダー樹脂の硬化時にゾルゲル反応部位同士または樹脂のOH基とも反応することができる。また樹脂とシリカとのハイブリッド体であることによって無機成分である集電体や負極活物質と密着性がよく、集電体に負極活物質や黒鉛を強固に保持させることができる。

[0046] ポリアミドイミドーシリカハイブリッド樹脂は、公知の技術によって合成することができ、また、商品名「コンポセランH900」（荒川化学工業社製）等種々の市販品を好適に用いることが出来る。商品名「コンポセランH900」の基本骨格の化学式（II）を下記に示す。化学式（I I）中、Xはアルキル連結基（アルキルスペーサ）を示し、Meはメチル基を示し、m及びoは整数を示す。

[0047]

[化2]



(II)

[0048] ポリアミドイミド-シリカハイブリッド樹脂は、式 (B) : $R^1_m Si O_{(4-m)/2}$ ($m = 1 \sim 3$ 又は $0 \sim 2$ の整数、 R^1 は炭素数 8 以下のアルキル基またはアリール基を示す) で示される構造を有するアルコキシシリル基含有シラン変性ポリアミドイミド樹脂硬化物となる。式 (B) で示される構造は、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) である。この構造はシロキサン結合よりなる有機珪素ポリマーの構造であり、下記式 (C) のシラノールの重縮合によって得られる構造である。

[0049] $n R^1_m Si (OH)_{4-m}$
 $\rightarrow (R^1_m Si O_{(4-m)/2})_n \cdots$ 式 (C) (R^1 は有機基であって、例えば、炭素数 8 以下のアルキル基またはアリール基を示す。 $m = 1 \sim 3$ 又は $0 \sim 2$ の整数、 $n > 1$)

[0050] ポリアミドイミド-シリカハイブリッド樹脂の質量比は、負極合材全体を 100 質量%としたときに、0.5~50 質量%であることが好ましく、更には、0.5~20 質量%であることが望ましい。この場合には、負極合材の導電性が高くなり、電池容量も増大する。ポリアミドイミド-シリカハイブリッド樹脂の質量比が 0.5 質量%未満の場合には、負極合材が集電体から剥がれるおそれがあり、50 質量%を超える場合には、負極合材中の負極

活物質の相対的な含有量が低下し、電気容量が低下するおそれがある。更に、ポリアミドイミドーシリカハイブリッド樹脂の質量比が20質量%以下であることにより、電池容量が更に向上する。

[0051] 更には、負極合材全体を100質量%としたときに、ポリアミドイミドーシリカハイブリッド樹脂の質量比の下限は、0.5質量%、望ましくは5質量%であり、上限は、50質量%、更には20質量%、望ましくは15質量%である。

[0052] 前記二次電池用負極合材全体を100質量%としたとき、前記負極活物質30~60質量%、前記黒鉛20~50質量%と、前記ポリアミドイミドーシリカハイブリッド樹脂0.5~20質量%とを含有することが好ましい。上記構成の負極合材によれば、更にハイレート特性に優れた二次電池を得ることができる。

[0053] 負極合材には、上記負極活性物質、黒鉛、及びバインダー樹脂のほかに、導電助剤を含んでいても良い。導電助剤としては、例えば、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンブラックなどを用いることができる。

[0054] <負極合材の製造方法>

二次電池用負極合材を製造するために、以下の活物質調製工程と混合工程と塗布工程とプレス工程と硬化工程とを行う。

[0055] 活物質調製工程では、例えば、原料として一酸化珪素を含む原料粉末を用いる。この場合、一酸化珪素を含む原料粉末中の一酸化珪素を、 SiO_2 など珪素酸化物相と単体珪素相との二相に不均化する。一酸化珪素の不均化では、 Si と O との原子比が概ね1:1の均質な固体である一酸化珪素(SiO_n : n は $0.5 \leq n \leq 1.5$)が固体内部の反応により、 SiO_2 からなる珪素酸化物相と単体珪素からなる単体珪素相との二相に分離する。不均化により得られる酸化珪素粉末は、珪素酸化物相と単体珪素相を含む。

[0056] 原料粉末の一酸化珪素の不均化は、原料粉末にエネルギーを与えることにより進行する。一例として、原料粉末を加熱する、ミリングする、などの方法が挙げられる。

- [0057] 原料粉末を加熱する場合、一般に、酸素を絶った状態であれば800℃以上で、ほぼすべての一酸化珪素が不均化して二相に分離されている。具体的には、非結晶性の一酸化珪素粉末を含む原料粉末に対して、真空中又は不活性ガス中などの不活性雰囲気中で800～1200℃、1～5時間の熱処理を行うことにより、非結晶性の酸化物相と結晶性の珪素相の二相を含む酸化珪素粉末が得られる。
- [0058] 原料粉末をミリングする場合には、ミリングの機械的エネルギーの一部が、原料粉末の固相界面における化学的な原子拡散に寄与し、酸化物相と珪素相などを生成する。
- [0059] ミリング工程では、原料粉末を、真空中、アルゴンガス中などの不活性ガス雰囲気下で、V型混合機、ボールミル、アトライタ、ジェットミル、振動ミル、高エネルギーボールミル等を使用して混合するとよい。例えば、ボールミルで混合する場合には、ボールミリング装置の容器の回転数を500rpm以上、700rpm以上さらには700～800rpmとし、混合時間を10～50時間とするとよい。ミリング後にさらに熱処理を施すことで、一酸化珪素の不均化をさらに促進させてもよい。
- [0060] 混合工程では、上記活物質調製工程で作製した負極活物質を、バインダー樹脂及び黒鉛と混合し、溶媒等を加えてスラリー状の混合物とする。負極活物質とバインダー樹脂と黒鉛とは、二次電池用負極合材全体を100質量%としたとき、負極活物質30～60質量%、黒鉛20～50質量%と、バインダー樹脂0～20質量%となるように配合するとよい。
- [0061] 塗布工程では、負極活物質と黒鉛とバインダー樹脂とを含むスラリー状の混合物を、集電体の表面に塗布する。塗布厚みは10μm～300μmが好ましい。
- [0062] プレス工程では、プレス機械などにより、塗布したスラリーに、所定の加圧力を加える。スラリーに加える加圧力は、0～5kN、更には、1.5～3kNであることが好ましい。この場合には、スラリーを焼成することで、密度が0.8g/cm³以上1.5g/cm³以下の負極合材を作製することがで

きる。

[0063] 硬化工程は、バインダー樹脂を硬化させる工程である。バインダー樹脂を硬化することによって、プレスされた混合物を集電体表面に固定する。バインダー樹脂の硬化の際、バインダー樹脂が有する式(1)で示される構造によってゾルゲル硬化反応もおこる。ゾルゲル硬化反応が生じたアルコキシシリル基を含有するポリアミドイミドシリカハイブリッド樹脂は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)を有するため、負極合材と集電体との密着性がよい。

[0064] 負極活物質は、負極において活物質層として集電体に圧着された状態で用いられるのが一般的である。集電体は、金属製のメッシュや金属箔を用いることができる。たとえば、銅や銅合金などからなる集電体を用いるとよい。

[0065] 負極の製造方法に特に限定はなく、一般的に実施されている二次電池用電極の製造方法に従えばよい。たとえば、上記負極活物質に黒鉛および上記バインダー樹脂を混合し、必要に応じ適量の有機溶剤を加えて、ペースト状の電極合材が得られる。この電極合材を、集電体の表面に塗布し、乾燥後、必要に応じプレス等を行い圧着させる。この製造方法によれば、作製された電極は、シート状の電極となる。このシート状の電極は、作製する二次電池の仕様に応じた寸法に裁断して用いればよい。

[0066] <二次電池>

正極と、上記の二次電池用負極と、電解質とで二次電池が構成される。電解液として、電解質材料を有機溶媒に溶解した非水電解液を用いた二次電池は、非水系二次電池と称される。この非水系二次電池を含めて二次電池は、必要に応じて、正極と負極の間に挟装されるセパレータを備える。なお、電解液は、非水系電解液に限らない。

[0067] セパレータは、正極と負極とを分離し非水電解液を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。

[0068] 非水電解液は、有機溶媒に電解質であるアルカリ金属塩を溶解させたものである。上記の二次電池用負極を備える非水系二次電池で使用される非水電

解液の種類に特に限定はない。非水電解液としては、非プロトン性有機溶媒、たとえばプロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）等から選ばれる一種以上を用いることができる。また、溶解させる電解質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiI 、 LiClO_4 、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaAsF_6 、 LiBOB 等の有機溶媒に可溶なアルカリ金属塩を用いることができる。

[0069] 負極は、上記負極合材と、集電体とからなる。正極は、アルカリ金属イオンを挿入・脱離可能な正極活物質と、正極活物質を結着する結着剤と、を含む。さらに、導電助材を含んでもよい。正極活物質、導電助材および結着剤は、特に限定はなく、二次電池で使用可能なものであればよい。具体的には、正極活物質としては、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 Li_2MnO_2 、Sなどが挙げられる。また、集電体は、アルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼など、二次電池の正極に一般的に使用されるものであればよい。

[0070] 二次電池の形状に特に限定はなく、円筒型、積層型、コイン型等、種々の形状を採用することができる。いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極にセパレータを挟装させ電極体とし、正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を、集電用リード等を用いて接続した後、この電極体を非水電解液とともに電池フィルム又は電池ケースに密閉して電池となる。

実施例

[0071] 本例の二次電池用負極合材を以下のように作製し、電池の放電レート特性評価試験を行った。

[0072] まず、市販のSiO粉末からなる負極活物質を準備した。SiO粉末は、珪素酸化物相と単体珪素相を含む。混合工程で、負極活物質と、黒鉛と、導電助剤としてのケッチェンブラック（KB）と、バインダー樹脂としてのポリアミドイミドーシリカハイブリッド樹脂とを混合し、溶媒を加えてスラリー

一状の混合物を得た。ポリアミドイミドーシリカハイブリッド樹脂は、前記「化2」に示した化学構造式をもつコンポセラン900H（商品名、荒川化学工業株式会社製、品番H901-2、溶剤組成：NMP／キシレン（Xyl）、硬化残分30%、粘度8000mPa・s、硬化残分中のシリカ、2wt%、硬化残分とは樹脂硬化させ揮発性成分を除いた固形分を意味する）を用いた。負極活物質と、黒鉛と、KBと、ポリアミドイミドーシリカハイブリッド樹脂との質量比は、百分率で、負極活物質／黒鉛／KB／ポリアミドイミドーシリカハイブリッド樹脂=46／39.4／2.6／10であった。

[0073] 塗布・プレス・硬化工程で、スラリー状の混合物を、ドクターブレードを用いて集電体である銅箔の片面に成膜し、所定の圧力でプレスし、200℃、2時間加熱し、放冷した。これにより、集電体表面に負極合材が固定されてなる負極が形成された。放冷後の負極合材の密度は、0.9g/cm³、1.2g/cm³、1.6g/cm³とし、それぞれ試料1、2、3とした。試料1、2、3を形成するときの上記のプレス圧は、5kN、2kN、1kNとした。

[0074] 次に、正極活物質としてのリチウムニッケル複合酸化物LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂と、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン（PVDF）を混合してスラリーとなし、このスラリーを集電体としてのアルミニウム箔の片面に塗布し、プレスし、焼成した。これにより、集電体の表面に正極合材を固定してなる正極を得た。正極と負極との間に、セパレータとしてのセルガードを挟み込んだ。この正極、セパレータ及び負極の組み合わせからなる電池要素を複数積層した。2枚のアルミニウムフィルムの周囲を、一部を除いて熱溶着をすることにより封止して、袋状とした。袋状のアルミニウムフィルムの中に、積層された電池要素を入れ、更に、電解液を入れた。電解液の成分は、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）の混合液であった。その後、真空引きしながら、アルミニウムフィルムの開口部分を完全に気密に封止した。このとき、正極側及び負極側の集電体の先

端を、フィルムの端縁部から突出させ、外部端子に接続可能とした。これにより、ラミネート電池が得られた。

[0075] 次に、ラミネート電池の放電レート特性評価試験を行った。新品のラミネート電池を充電した後に放電した。充電時には、0.2 C、定電流定電圧（CC-CV）で4.2 Vまで充電し、放電時には、各放電レートで定電流（CC）で2.5 Vまで放電させた。各放電レート毎の放電容量を測定し、測定結果を図3に示した。図3の横軸はCレート（放電レート）であり、縦軸は放電容量を示す。

[0076] また、図4には、各放電レート毎の容量維持率を示した。図4の横軸はCレート、縦軸は、容量維持率を示す。容量維持率は、各試料について、0.2 Cでの放電容量を100%としたときの、他のレートでの放電容量の相対値である。

[0077] 図3、図4に示すように、Cレートが増加するにしたがって、放電容量が小さくなった。図4に示すように、Cレートが増加するにつれて、容量維持率の低下率に差が生じた。負極合材の密度が小さい試料1, 2の容量維持率の低下率は、負極合材の密度が大きい試料3の容量維持率の低下率よりも小さかった。このことは、密度が低くなるほど、ハイレート時に多量の電気を放出できることを示す。この実験から、負極合材の密度が0.8 g/cm³以上1.5 g/cm³以下の場合には、ハイレート特性に優れることがわかる。

[0078] 一方、密度が1.6 g/cm³の試料3の容量維持率が低かった。これは、密度が高すぎて、電解液が負極合材の内部まで浸透しにくく、放電容量が低かったためであると考えられる。特に、試料3のハイレート時の容量維持率が低かった。これは、試料3は、負極合材の密度が大きすぎて、リチウムイオンの通過可能な空隙（イオン伝導パス）が少なく、短時間でのリチウムイオンの移動に迅速性を欠いたためであると考えられる。

[0079] 以上のことから、単体珪素及び珪素化合物からなる負極活物質と黒鉛とポリアミドイミド-シリカハイブリッド樹脂とからなる負極合材は、ハイレート特性に優れており、また負極合材の密度が0.8 g/cm³以上1.5 g/cm³

cm^3 以下の場合には、特にハイレート特性に優れることがわかる。

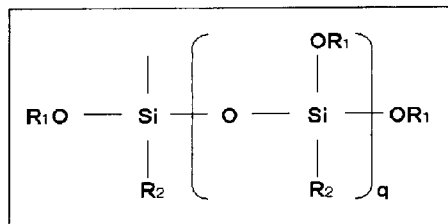
符号の説明

[0080] 1 : 集電体、2 : 負極活物質、3 : 黒鉛、4 : バインダー樹脂、5 : 負極合材、21 : 単体珪素相、22 : 珪素化合物相。

請求の範囲

[請求項1] 単体珪素及び珪素化合物からなる負極活物質と、黒鉛と、一般式（1）で示される構造を有するアルコキシシリル基をポリアミドイミド樹脂に結合してなるポリアミドイミドーシリカハイブリッド樹脂とを含有することを特徴とする二次電池用負極合材。

[化1]



R₁は、炭素数1～8のアルキル基、
R₂は、炭素数1～8のアルキル基、又はアルコキシル基、
qは1～100の整数

[請求項2] 前記二次電池用負極合材全体の体積に対する前記二次電池用負極合材全体の質量を前記二次電池用負極合材の密度としたとき、前記二次電池用負極合材の密度は、0.8 g/cm³以上1.5 g/cm³以下である請求項1記載の二次電池用負極合材。

[請求項3] 前記負極合材全体を100質量%としたときに、前記負極活物質の質量比は、30質量%以上60質量%以下である請求項1記載の二次電池用負極合材。

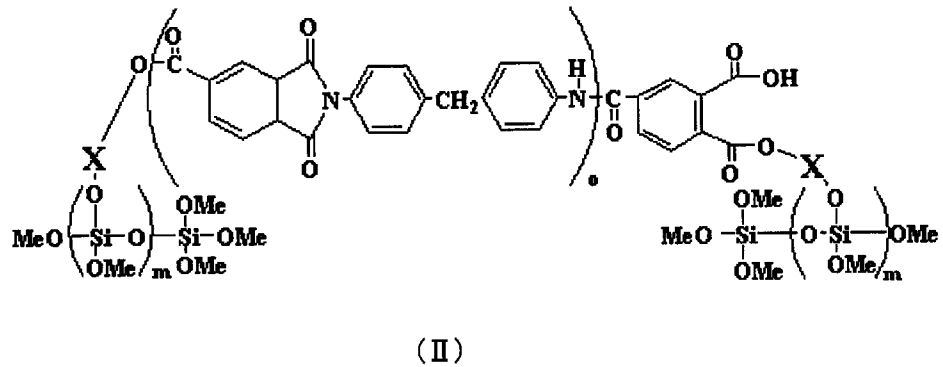
[請求項4] 前記負極合材全体を100質量%としたときに、前記黒鉛の質量比は、20質量%以上50質量%以下である請求項1記載の二次電池用負極合材。

[請求項5] 前記負極合材全体を100質量%としたときに、前記ポリアミドイミドーシリカハイブリッド樹脂の質量比は、0.5質量%以上50質量%以下である請求項1記載の二次電池用負極合材。

[請求項6] 前記二次電池用負極合材全体を100質量%としたとき、前記負極活物質30質量%以上60質量%以下、前記黒鉛20質量%以上50質量%以下と、前記ポリアミドイミドーシリカハイブリッド樹脂0.5質量%以下20質量%以上とを含有する請求項1記載の二次電池用負極合材。

[請求項7] 前記ポリアミドイミドーシリカハイブリッド樹脂は、下記の化学式(II)で表される化合物からなり、化学式(II)中、Xはアルキル連結基を示し、Meはメチル基を示し、o及びmは整数を示す請求項1記載の二次電池用負極合材。

[化2]



[請求項8] 前記珪素化合物は、 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.5$) からなる請求項1記載の二次電池用負極合材。

[請求項9] 請求項1記載の二次電池用負極合材と、集電体とからなることを特徴とする二次電池用負極。

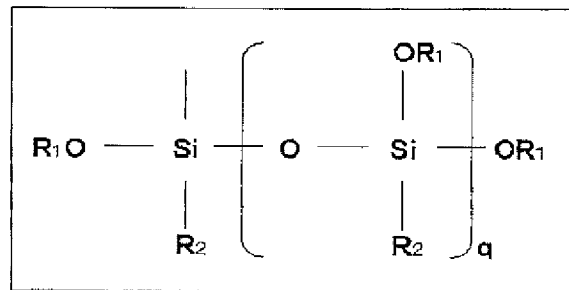
[請求項10] 請求項9記載の二次電池用負極と、正極と、電解液とを備えることを特徴とする二次電池。

補正された請求の範囲

[2012年3月23日(23.03.2012)国際事務局受理]

[請求項1] (補正後) 単体珪素からなる単体珪素相及び珪素化合物からなる珪素化合物相よりなる粒子状又は粉末状の負極活物質と、黒鉛と、一般式(I)で示される構造を有するアルコキシシリル基をポリアミドイミド樹脂に結合してなるポリアミドイミド-シリカハイブリッド樹脂とを含有することを特徴とする二次電池用負極合材。

[化1]



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、又はアルコキシル基、
 q は1～100の整数

(I)

[請求項2] 前記二次電池用負極合材全体の体積に対する前記二次電池用負極合材全体の質量を前記二次電池用負極合材の密度としたとき、前記二次電池用負極合材の密度は、 0.8 g/cm^3 以上 1.5 g/cm^3 以下である請求項1記載の二次電池用負極合材。

[請求項3] 前記負極合材全体を100質量%としたときに、前記負極活物質の質量比は、30質量%以上60質量%以下である請求項1記載の二次電池用負極合材。

[請求項4] 前記負極合材全体を100質量%としたときに、前記黒鉛の質量比は、20質量%以上50質量%以下である請求項1記載の二次電池用負極合材。

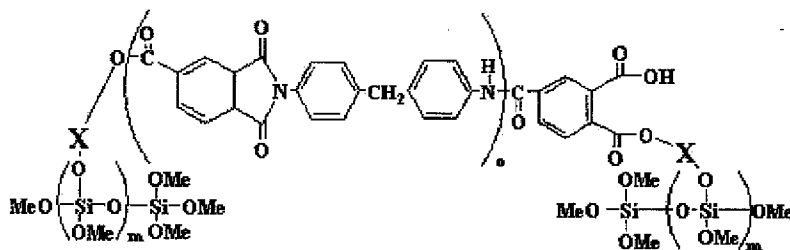
[請求項5] 前記負極合材全体を100質量%としたときに、前記ポリアミドイ

ミドーシリカハイブリッド樹脂の質量比は、0.5質量%以上50質量%以下である請求項1記載の二次電池用負極合材。

[請求項6] (補正後) 前記二次電池用負極合材全体を100質量%としたとき、前記負極活物質30質量%以上60質量%以下、前記黒鉛20質量%以上50質量%以下と、前記ポリアミドイミドーシリカハイブリッド樹脂0.5質量%以上20質量%以下とを含有する請求項1記載の二次電池用負極合材。

[請求項7] 前記ポリアミドイミドーシリカハイブリッド樹脂は、下記の化学式(I1)で表される化合物からなり、化学式(I1)中、Xはアルキル連結基を示し、Meはメチル基を示し、n及びmは整数を示す請求項1記載の二次電池用負極合材。

[化2]



(II)

[請求項8] (削除)

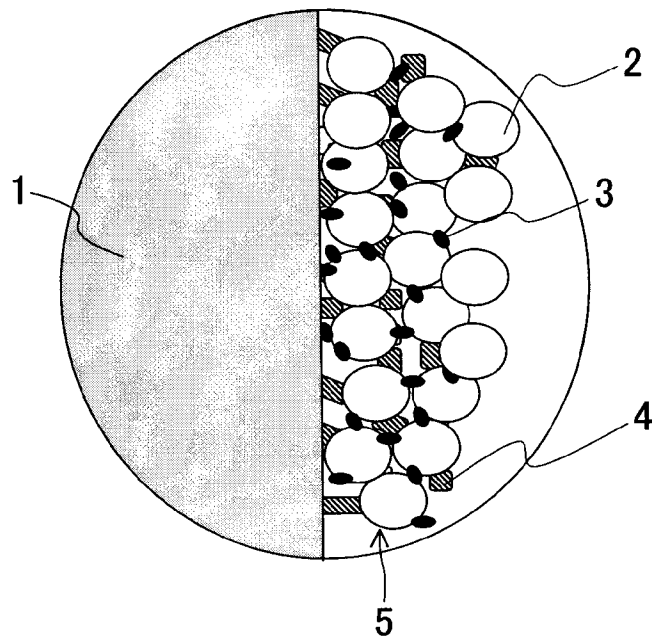
[請求項9] 請求項1記載の二次電池用負極合材と、集電体とからなることを特徴とする二次電池用負極。

[請求項10] 請求項9記載の二次電池用負極と、正極と、電解液とを備えることを特徴とする二次電池。

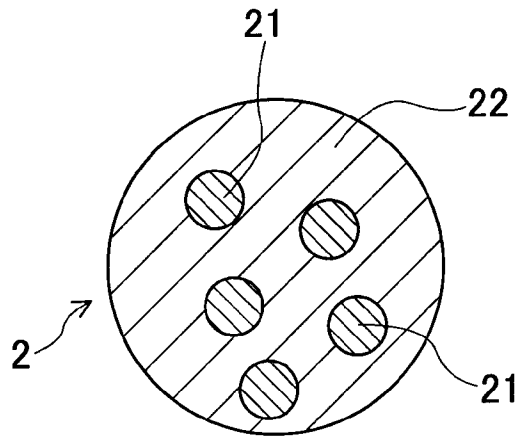
[請求項11] (追加) 前記珪素化合物相は、前記単体珪素相を被覆している請求項1記載の二次電池用負極合材。

- [請求項 1 2] (追加) 前記珪素化合物相の前記珪素化合物は、珪素酸化物を含む請求項 1 記載の二次電池用負極合材。
- [請求項 1 3] (追加) 前記珪素化合物相の前記珪素化合物は、珪素酸化物を含む請求項 1 1 記載の二次電池用負極合材。
- [請求項 1 4] (追加) 前記負極活物質は、 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.5$) からなる一酸化珪素を前記珪素化合物相と前記単体珪素相との二相に不均化してなる請求項 1 2 記載の二次電池用負極合材。
- [請求項 1 5] (追加) 前記負極活物質は、 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.5$) からなる一酸化珪素を前記珪素化合物相と前記単体珪素相との二相に不均化してなる請求項 1 3 記載の二次電池用負極合材。
- [請求項 1 6] (追加) 請求項 1 0 記載の二次電池を搭載したことを特徴とする車両。

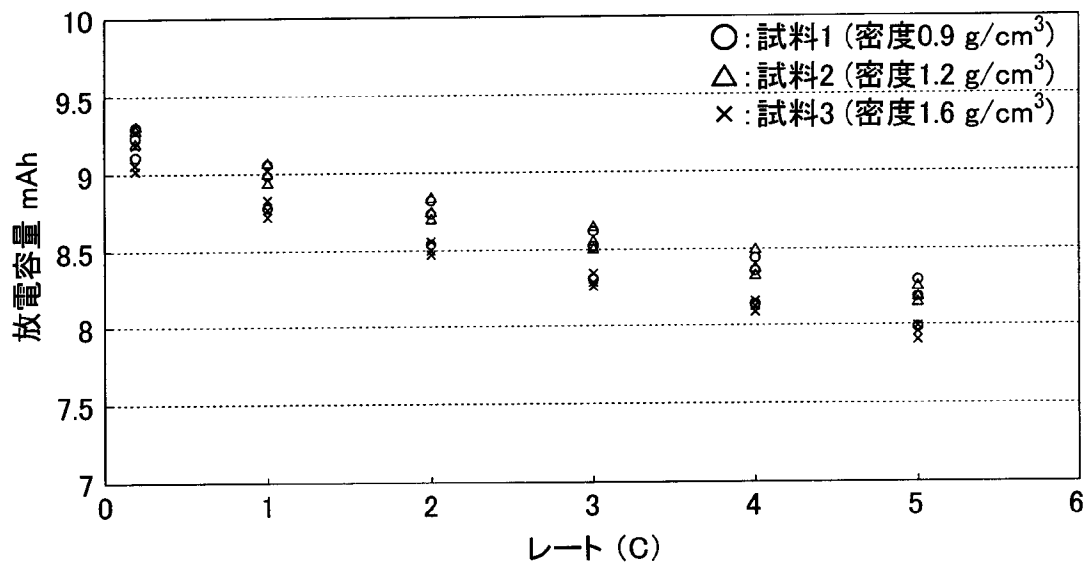
[図1]



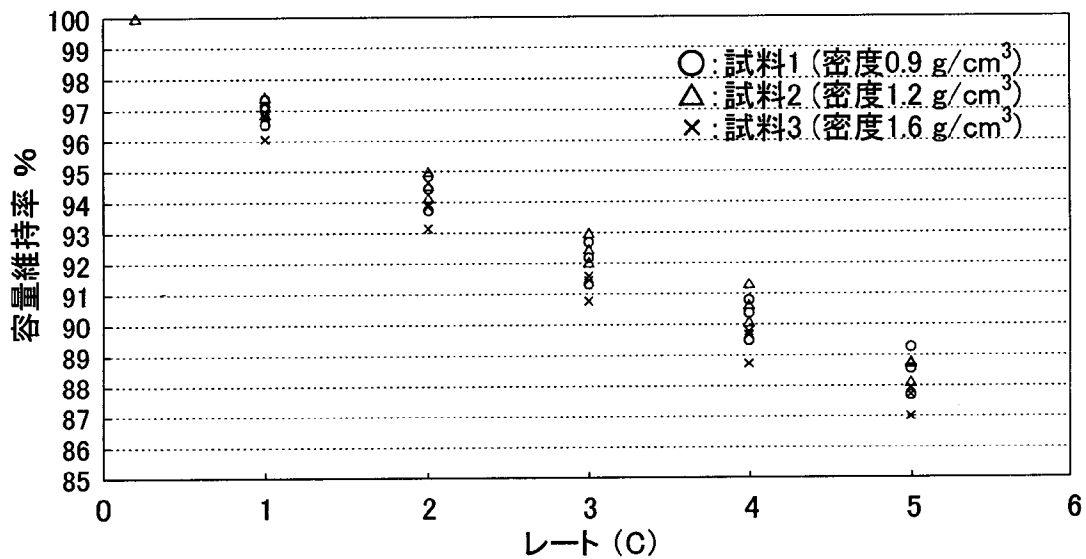
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2011/006078
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/134(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)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)
 H01M4/134, H01M4/13, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/48, H01M4/62

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
X	WO 2009/128319 A1 (Toyota Industries Corp.), 22 October 2009 (22.10.2009), claims 1 to 20; paragraphs [0078] to [0086], [0098], [0099], [0105]; examples & JP 2009-259694 A & JP 2009-259695 A & JP 2010-62041 A & EP 2267824 A1 & US 2011/0031935 A1 & CN 102007627 A & KR 10-2010-0133416 A	1-10
A	JP 2010-182479 A (Toyota Industries Corp.), 19 August 2010 (19.08.2010), claims 1 to 6; full specifications (Family: none)	1-10

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

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

Date of the actual completion of the international search 13 January, 2012 (13.01.12)	Date of mailing of the international search report 24 January, 2012 (24.01.12)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/006078

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/050507 A1 (Hitachi Maxell, Ltd.), 06 May 2010 (06.05.2010), paragraphs [0015] to [0039], [0055] & CN 102132443 A & KR 10-2011-0034031 A	1-10
A	JP 2008-153117 A (NEC Tokin Corp.), 03 July 2008 (03.07.2008), claims 1 to 5; paragraphs [0015] to [0017], [0019]; examples (Family: none)	1-10
A	JP 2005-310759 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 04 November 2005 (04.11.2005), full specifications & US 2005/0214644 A1 & KR 10-2006-0044724 A & CN 1674325 A	1-10
P,A	JP 2011-86480 A (Toray Industries, Inc.), 28 April 2011 (28.04.2011), full specifications (Family: none)	1-10
P,A	JP 2011-60676 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 24 March 2011 (24.03.2011), full specifications & US 2011/0062379 A1 & CN 102024937 A & KR 10-2011-0029087 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/134(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)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 (IPC))

Int.Cl. H01M4/134, H01M4/13, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/48, H01M4/62

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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
X	WO 2009/128319 A1 (株式会社豊田自動織機) 2009. 10. 22, 請求の範囲第 1-20 項、[0078]-[0086]、[0098]、[0099]、[0105]、 実施例 & JP 2009-259694 A & JP 2009-259695 A & JP 2010-62041 A & EP 2267824 A1 & US 2011/0031935 A1 & CN 102007627 A & KR 10-2010-0133416 A	1-10
A	JP 2010-182479 A (株式会社豊田自動織機) 2010. 08. 19, 請求項 1-6、明細書全文 (ファミリーなし)	1-10

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
13. 01. 2012

国際調査報告の発送日
24. 01. 2012

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

特許庁審査官 (権限のある職員)	4 X	9 4 4 5
植前 充司		
電話番号 03-3581-1101 内線 3477		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2010/050507 A1 (日立マクセル株式会社) 2010.05.06, [0015]-[0039]、[0055]など & CN 102132443 A & KR 10-2011-0034031 A	1-10
A	JP 2008-153117 A (NECトーキン株式会社) 2008.07.03, 請求項 1-5、【0015】 - 【0017】、【0019】、実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2005-310759 A (信越化学株式会社) 2005.11.04, 明細書全文 & US 2005/0214644 A1 & KR 10-2006-0044724 A & CN 1674325 A	1-10
P, A	JP 2011-86480 A (東レ株式会社) 2011.04.28, 明細書全文 (ファミリーなし)	1-10
P, A	JP 2011-60676 A (信越化学株式会社) 2011.03.24, 明細書全文 & US 2011/0062379 A1 & CN 102024937 A & KR 10-2011-0029087 A	1-10