(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
2013 年 1 月 3 日(03.01.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/002157 A1

(51) 国際特許分類:
*H01M 4/38* (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
*C01B 33/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/066098

(22) 国際出願日: 2012 年 6 月 18 日(18.06.2012)

(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 2011-142065 2011 年 6 月 27 日(27.06.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ・ダウコーニング株式会社 **(DOW CORNING TORAY CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 張原　志成 **(HARIMOTO, Yukinari)** [JP/JP]; 〒2580112 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 Kanagawa (JP). 日野　賢一 **(HINO, Takakazu)** [JP/US]; 48460 ミシガン州ミッドランドロンドンベリー６０２０ Michigan (US).

(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, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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.

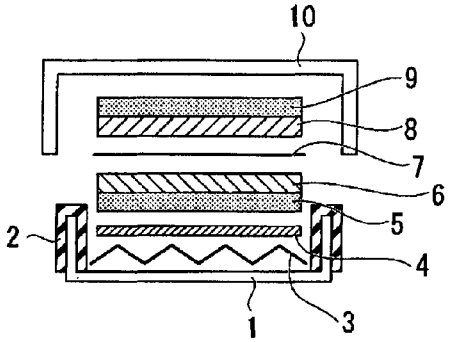
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

**(54) Title**: SILICON-CONTAINING CARBON-BASED COMPOSITE MATERIAL IN WHICH FINE LITHIUM-COATED SILICON METAL OR SILICON ALLOY PARTICLES ARE DISPERSED

**(54)** 発明の名称 : リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末が分散されたケイ素含有炭素系複合材料

［図１］




**(57) Abstract**: A composite material wherein fine silicon metal or silicon alloy particles, each of which has a lithium-containing layer on the surface, are dispersed in a silicon-containing carbon-based composite material. The composite material can be produced by a production method that comprises: a first step wherein fine lithium-coated silicon metal or silicon alloy particles are obtained by forming a lithium-containing layer on the surface of each silicon metal or silicon alloy particle; a second step wherein the fine lithium-coated silicon metal or silicon alloy particles are mixed with (A) a crosslinkable group-containing organic compound and (B) a silicon-containing compound that is crosslinkable with the crosslinkable group-containing organic compound, so that a cured product is obtained by a crosslinking reaction between the component (A) and the component (B); and a third step wherein the cured product is subjected to a heat treatment. The composite material is suitable for electrodes of electricity storage devices, especially electrodes of lithium or lithium ion secondary batteries.

**(57)** 要約:

[続葉有]

WO 2013/002157 A1

リチウム含有層を表面に備える金属ケイ素又はケイ素合金微粉末が、ケイ素含有炭素系複合材料中に分散されている複合材料。前記複合材料は、金属ケイ素又はケイ素合金微粉末表面にリチウム含有層を形成してリチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末を得る第１工程と、前記リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末を（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に混合し、（Ａ）成分と（Ｂ）成分を架橋反応させて硬化物を得る第２工程と、前記硬化物を加熱処理する第３工程とを含む製造方法により製造できる。前記複合材料は、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。

明細書

# リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末が分散されたケイ素含有炭素系複合材料

## [技術分野]

[0001] 本発明は、ケイ素含有炭素系複合材料、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。このような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、大容量の電池の製造に使用可能な材料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、特開2004－273377号公報、及び、J. Electrochem. Soc., 144, 2410 (1997) には、シロキサン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、大容量の電池を得ることが記載されている。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、可逆容量は高いものの、初期充放電効率が低く、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。

[0003] 一方で、ケイ素又はスズを用いた負極活物質のサイクル特性を改善するための研究が盛んに行われている。例えば、特開平11－96993号公報には、黒鉛、ケイ素、スズ系酸化物等の負極活物質の表面にリチウムを含む無機固体電解質をコーティングすることにより、初期の不可逆容量を低減させることが記載されている。また、特開2006－179305号公報には、ケイ素又はスズを含む負極活物質を有する負極の表面に$LiF^{+}$と$Li_2OH^{+}$を含む層を形成することにより、電解液の分解反応を抑制してサイクル特性を向上させる

ことが記載されている。特開２００７－６６７２６号公報には、ケイ素やケイ素合金を含む活物質粉末とバインダーと酸化リチウムを含む合剤層を集電体上に配置して熱処理することにより、高温貯蔵時のガス発生を抑制するとともに、充放電サイクル特性を高めることが記載されている。特開２００５－３１０７５９号公報には、ケイ素含有炭素系複合粉末中に金属ケイ素又は金属ケイ素合金の粉末が分散した複合体が記載されている。

しかし、このような複合体を活物質として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、充電容量、充放電効率、又は充放電を繰り返した際の容量の維持率が十分でなく、依然として実用レベルには至っていない。

［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

［特許文献５］特開平１１－９６９９３号公報

［特許文献６］特開２００６－１７９３０５号公報

［特許文献７］特開２００７－６６７２６号公報

［特許文献８］特開２００５－３１０７５９号公報

［非特許文献］

［０００５］

［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、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、リチウム含有層を表面に備える金属ケイ素又はケイ素合金微粉末が、ケイ素含有炭素系複合材料中に分散されている複合材料によって達成される。

［０００８］　前記金属ケイ素又はケイ素合金微粉末の平均粒子径は、１０ｎｍ～１０μｍであることが好ましい。

［０００９］　リチウムの含有率は、リチウム含有層を備える金属ケイ素又はケイ素合金微粉末の０．１～１０質量％であることが好ましい。リチウムの含有率がこの範囲内であると、良好な導電性及び電池容量を維持することができる。

［００１０］　前記複合材料は、金属ケイ素又はケイ素合金微粉末表面に、リチウム含有層を形成して、リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末を得る第１工程と、前記リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末を（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と混合し、（Ａ）成分と（Ｂ）成分を架橋反応させて、硬化物を得る第２工程と、前記硬化物を加熱処理する第３工程と、により得ることができる。したがって、本発明は、金属ケイ素又はケイ素合金微粉末表面に、リチウム含有層を形成して、リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末を得る第１工程と、前記リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末を（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と混合し、（Ａ）成分と（Ｂ）成分を架橋反応させて、硬化物を得る第２工程と、前記硬化物を加熱処理する第３工程と、を含むことを特徴とする、複合材料の製造方法として側面を有する。

［００１１］　本発明の複合材料はまた、金属ケイ素又はケイ素合金微粉末表面に、リチウム

含有層を形成して、リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末を得る第１工程と、（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、硬化物を得る第２工程と、前記リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末及び前記硬化物を機械的エネルギーを与えながら混合、複合化し、加熱処理する第３工程と、によって得られる。

［００１２］　さらに、本発明の複合材料は、金属ケイ素又はケイ素合金微粉末表面に、リチウム含有層を形成して、リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末を得る第１工程と、（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、硬化物を得る第２工程と、前記硬化物を加熱処理して、ケイ素含有炭素系複合材料を得る第３工程と、前記リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末及び前記ケイ素含有炭素系複合材料を機械的エネルギーを与えながら混合、複合化する第４工程と、によって得られる。

［００１３］　リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末を得る工程としては、金属ケイ素又はケイ素合金微粉末微粉末とリチウム又はリチウム化合物とを混合し、熱処理する方法が例示される。

［００１４］　前記リチウム化合物としては、ＬｉＯＨ（ＬｉＯＨ・$H_2O$），$Li_2O$，ＬｉＲ（Ｒはアルキル基、オルガノシロキシ基が例示される），ＬｉＯＲ（Ｒは前記と同様），$LiCO_3$，$LiNO_3$，ＬｉＸ（Ｘはフッ素、塩素等のハロゲン原子）、Ｌｉ錯体化合物、$R_nSi(OLi)_{4-n}$（Ｒは前記と同様、ｎは１～３の数）が例示される。

［００１５］　本発明の電極活物質は上記複合材料からなる。

［００１６］　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。

［発明の効果］

［００１７］　本発明の複合材料は、高い初回放電容量を有し、且つ、初期の不可逆容量（初回充電容量と初回放電容量の差）が低減されるため、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。

［００１８］　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、電池に高い初期充放電容量、且つ、安定した充放電サイクル特性を付与できる。これにより、本発明の蓄電デバイスは、高い初期充放電容量、そして、安定した充放電サイクル特性を有することができる。

［図面の簡単な説明］

［００１９］　［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。

［発明を実施するための形態］

［００２０］（複合材料）

本発明の複合材料は、金属ケイ素又はケイ素合金微粉末表面に、リチウム含有層を形成して、リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末を得る第１工程と、前記リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末を（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と混合し、（Ａ）成分と（Ｂ）成分を架橋反応させて、硬化物を得る第２工程と、前記硬化物を加熱処理する第３工程とにより得ることができる。

また、本発明の複合材料の製造方法は前記の方法に限定されず、金属ケイ素又はケイ素合金微粉末表面に、リチウム含有層を形成して、リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末を得る第１工程と、（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、硬化物を得る第２工程と、前記リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末及び前記硬化物を機械的エネルギーを与えながら混合、複合化し、加熱処理する第３工程と、により本発明の複合材料を得ることもできる。

［００２１］

さらには、金属ケイ素又はケイ素合金微粉末表面に、リチウム含有層を形成して、リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末を得る第１工程と、（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、硬化物を得る第２工程と、前記硬化物を加熱処理して、ケイ素含有炭素系複合材料を得る第３工程と、前記リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末及び前記ケイ素含有炭素系複合材料を機械的エネルギーを与えながら混合、複合化する第４工程と、により得ることも可能である。

［００２２］　前記金属ケイ素又はケイ素合金微粉末としては、半導体用高純度金属ケイ素、化学用ケイ素金属を粉砕して得た粉末、上記のケイ素金属を急冷法で粉砕したケイ素金属粉末、シランガスの熱分解から得られたアモルファスケイ素金属粉末、クロロシランガスの還元により調製した金属ケイ素又はケイ素合金微粉末を使用することができる。

［００２３］　前記ケイ素合金微粉末としては、ケイ素と、鉄、銅、アルミニウム、マンガン、マグネシウムとの合金が例示され、より具体的には、ＳｉＡｌ，ＳｉＭｎ，ＳｉＭｇ，ＳｉＧｅ，Ａｌ－Ｓｉ－Ｍｇ，Ａｌ－Ｓｉ－Ｍｎ，Ａｌ－Ｓｉ－Ｚｎ，Ａｌ－Ｓｉ－Ｃｕ，Ｎｉ－Ｓｉ－Ａｌ，$Au_{1-x}Si_x$，ＣａＳｉ，ＣａＢａＳｉ，Ｆｅ－Ｓｉ－Ｗが例示される。

［００２４］　前記リチウム化合物としては、ＬｉＯＨ（$LiOH \cdot H_2O$），$Li_2O$，ＬｉＲ（Ｒはアルキル基、オルガノシロキシ基が例示される），ＬｉＯＲ（Ｒは前記と同様），$LiCO_3$，$LiNO_3$，ＬｉＸ（Ｘはフッ素、塩素等のハロゲン原子）、Ｌｉ錯体化合物、$R_nSi(OLi)_{4-n}$（Ｒは前記と同様、ｎは１～３の数）が例示される。

［００２５］　酸化ケイ素被膜を有する金属ケイ素微粉末を用いる場合は、Ｌｉ金属又は表面処理されたＬｉ金属を用いてリチウム含有層を形成することが好ましい。

［００２６］　前記第１工程では、例えば、リチウム化合物を溶媒に溶かして得られた溶液に、例えば平均粒子径が１０ｎｍ～１０μｍの金属ケイ素又はケイ素合金微粉末を添加し、窒素雰囲気下で撹拌した後、乾燥することによりリチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末を得ることができる。別の方法として、金属ケイ素またはケイ素合金微粉末にリチウム化合物を添加し、機械的エネルギーを与えながら混合攪拌することによりリチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末を得ることもできる。混合攪拌する際に用いられる粉砕装置、混合装置、表面処理装置は特に限定されない。粉砕、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。

［００２７］　粉砕装置としては、例えば、圧力や打撃力により粉砕する装置：例えばジョークラッシャー、ジャイレトリクラシャー、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砕する装置：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、パルベライザー等；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砕する装置：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；円筒形の粉砕室を備え、その粉砕室の中に粉砕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砕する粉砕装置：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；円筒形の粉砕室を備え、その粉砕室にボール又はビーズ等の粉砕媒体を入れ、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砕する装置：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砕する装置：例えばジェットミル等が挙げられる。

［００２８］　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竪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、フレキソミックスミキサー等；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。

［００２９］　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。

［００３０］　上記で説明したような混合撹拌方法及び装置は、リチウム被覆金属ケイ素又は

ケイ素合金微粉末と硬化物又はケイ素含有炭素系複合材料とを機械的エネルギーを与えながら混合、複合化する工程においても同様に使用することができる。

［００３１］　上記のようにして得られたリチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末は、さらに加熱処理することが好ましい。加熱処理温度は特に限定されないが、２００℃～８００℃であることが一般的である。

［００３２］　前記金属ケイ素又はケイ素合金微粉末表面のリチウム含有層は、５ｎｍ～５００ｎｍの厚さであることが好ましい。また、良好な導電性と電池容量を維持するために、リチウム原子の含有率は、リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末全体の０．１～１０質量％であることが好ましい。そのようなリチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末は、例えば、金属ケイ素又はケイ素合金微粉末表面にリチウム含有層を形成する工程において、リチウム化合物の配合量を、リチウム原子として、リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末全体の０．１～１０質量％に調整することで得ることができる。

［００３３］　金属ケイ素又はケイ素合金微粉末表面にリチウム含有層を形成する工程では、以下の反応によってケイ素原子に結合したリチウム含有層を得ることができる。

$$2Si + 2LiOH = 2{\equiv}SiOLi + H_2$$

［００３４］　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、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；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ール基が例示される。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。

［００３５］　なお、（Ａ）成分は、一分子中に１個の架橋性基を有する有機化合物と一分子中に少なくとも２個の架橋性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。

［００３６］　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。

［００３７］　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。

［００３８］　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。

［００３９］　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。

$R^1-(CH_2)_m-R^1$

$CH_3-(CH_2)_m-(CHR^1)_n-CH_3$

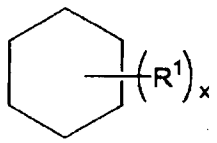
$CH_3-(CH_2CHR^1)_n-CH_3$

$CH_3-(CH_2)_m-(CH=CH)_n-CH_3$

$CH_3-(CH_2)_m-(C\equiv C)_n-CH_3$

$R^1-O(CH_2CH_2O)_m(CH_2CH_2CH_2O)_n-R^1$

［化１］



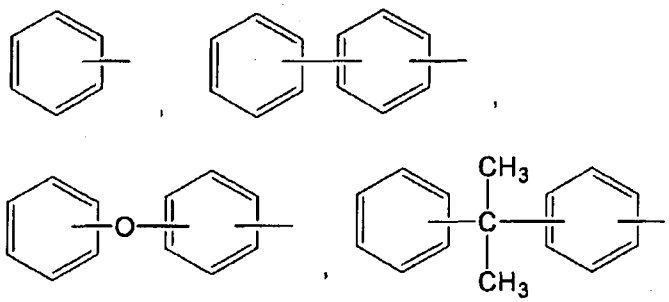
（式中、$R^1$は架橋性基であり、例えば、脂肪族不飽和基、エポキシ基、アクリル基、メタクリル基、アミノ基、水酸基、メルカプト基、又はハロゲン化アルキル基が挙げられ、具体的には、前記と同様の基が例示される。また、式中、ｍ及びｎはそれぞれ１以上の整数であり、ｘは１以上の整数である。）

［００４０］　また、芳香族炭化水素化合物としては、具体的には、一般式：

$(R^1)_xR^2$

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価の芳香族基を示す。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２］

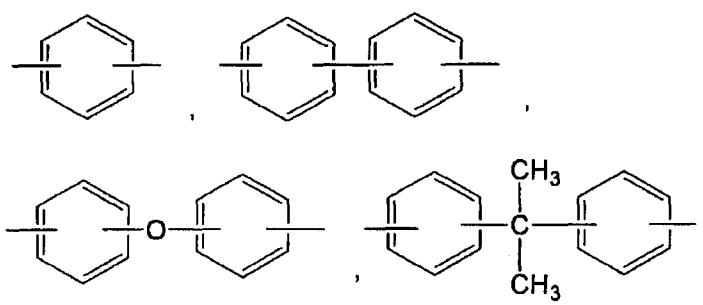


［００４１］　このような芳香族炭化水素化合物として、具体的には、α－若しくはβ－メチルスチレン、α－若しくはβ－エチルスチレン、メトキシスチレン、フェニルスチレン、クロロスチレン、ｏ－、ｍ－若しくはｐ－メチルスチレン、エチルスチレン、メチルシリルスチレ

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、は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、ビニルビフェニルが例示される。

［００４２］　また、式中、ｘが２の場合、$R^2$は２価の芳香族基を示し、具体的には、下記の基が例示される。

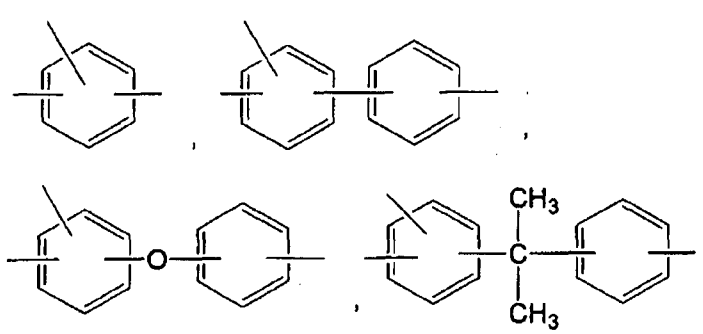
［化３］



［００４３］　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、ジビニルビフェニル、ビニルベンジルクロライド、ジビニルピリンジン、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。

［００４４］　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。

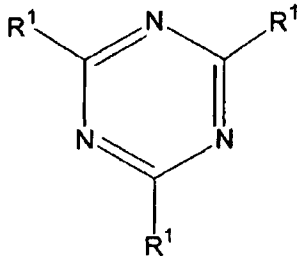
［化４］



［００４５］　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。

［００４６］　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：

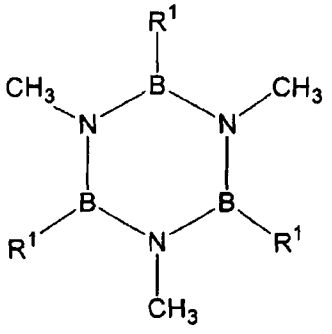
［化５］



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。

［００４７］　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］



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。

［００４８］　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。

［００４９］　前記（Ａ）成分のシランとしては、例えば、平均単位式：

$R^3{}_4Si$

又は、平均単位式：

$(R^3{}_3Si)_a(R^3{}_2Si)_b(R^3Si)_c(Si)_d$

（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。

［００５０］　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。

［００５１］　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。

［００５２］　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。

［００５３］　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。

［００５４］　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。

［００５５］　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。

［００５６］　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。

［００５７］　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。

［００５８］　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。

［００５９］　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）、マグネシウムの存在下、ハロシラン類の脱ハロゲン反応を行う方法（ＷＯ９８／２９４７６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。

００６０］　前記（Ａ）成分のシラザンとしては、例えば、平均単位式：

$(R^3{}_3SiNR^4)_a(R^3{}_2SiNR^4)_b(R^3SiNR^4)_c(SiNR^4)_d$

（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、$R^4$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。

［００６１］　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。

［００６２］　前記（Ａ）成分のシロキサンとしては、例えば、平均単位式：

$(R^3{}_3SiO_{1/2})_a(R^3{}_2SiO_{2/2})_b(R^3SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d$

（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。

［００６３］　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，Ｃｈａｐｔｅｒ５

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

［００６４］　前記（Ａ）成分のカルボシランとしては、例えば、平均単位式：

$(R^3{}_3SiCR^5R^6)_a(R^3{}_2SiCR^5R^6)_b(R^3SiCR^5R^6)_c(SiCR^5R^6)_d$

（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。

［００６５］　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。

［００６６］　シラン、シラザン、シロキサ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。

［００６７］　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くないこと、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ンが好ましく、ポリシロキサンがより好ましい。

［００６８］　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。

［００６９］　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－$(CH_2)_n$－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ルアルキレン類；Ｓｉ－$(C_6H_4)_n$－Ｓｉ或いはＳｉ－$(CH_2CH_2C_6H_4CH_2CH_2)_n$－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ルアリーレン類；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－$(CH_2)_n$－Ｓｉ結合、Ｓｉ－$(C_6H_4)_n$－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。

［００７０］　前記（Ｂ）成分のこのシロキサン類は、例えば、平均単位式：

$$(R^7{}_3SiO_{1/2})_a(R^7{}_2SiO_{2/2})_b(R^7SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d$$

（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。

［００７１］　$R^7$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、$C_1$～$C_{12}$アルキル基が好ましく、特に、$C_1$～$C_6$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$C_1$～$C_6$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$C_1$～$C_6$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、$C_4$～$C_6$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、$C_2$～$C_{12}$アルケニル基が好ましく、特に、$C_2$～$C_6$アルケニル基が好ましい。$C_2$～$C_6$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、$C_7$～$C_{12}$アラルキル基が好ましい。$C_7$～$C_{12}$アラルキル基として、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、$C_6$～$C_{12}$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。

［００７２］　また、$R^7$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。

［００７３］　また、$R^7$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。

［００７４］　また、$R^7$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。

［００７５］　また、$R^7$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。

［００７６］　また、$R^7$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。

［００７７］　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。

［００７８］　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。

［００７９］　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。

［００８０］　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

$^{7}{}_{2}SiO_{2/2}$）及び（$SiO_{4/2}$）の単位からなるポリシロキサン；（$R^{7}{}_{3}SiO_{1/2}$）、（$R^{7}SiO_{3/2}$）及び（$SiO_{4/2}$）の単位からなるポリシロキサン；（$R^{7}{}_{2}SiO_{2/2}$）、（$R^{7}SiO_{3/2}$）及び（$SiO_{4/2}$）の単位からなるポリシロキサン；（$R^{7}{}_{3}SiO_{1/2}$）、（$R^{7}{}_{2}SiO_{2/2}$）、（$R^{7}SiO_{3/2}$）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。（$R^{7}{}_{3}SiO_{1/2}$）、（$R^{7}{}_{2}SiO_{2/2}$）、（$R^{7}SiO_{3/2}$）、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、特には、３～５００の範囲内が好ましい。

［００８１］　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，Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙａｎｄ　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。

［００８２］　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。

［００８３］　また、シラン類は、例えば、一般式：

$R^{7}{}_{4}Si$

又は、平均単位式：

（$R^{7}{}_{3}Si$）$_a$（$R^{7}{}_{2}Si$）$_b$（$R^{7}Si$）$_c$（$Si$）$_d$

（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。

［００８４］　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、特には、３～５００の範囲内が好ましい。

［００８５］　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（Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅ

ｓ，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（ＷＯ９８／２９４７６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。

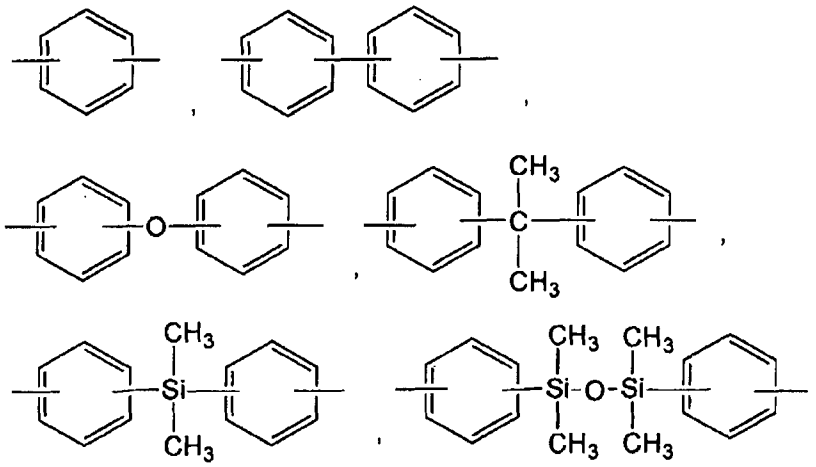
［００８６］　なお、このシラン類は、他のポリマーとの含ケイ素共重合体化合物であってもよい。例えば、Ｓｉ－Ｓｉ結合及びＳｉ－Ｏ－Ｓｉ結合を有する含ケイ素共重合体化合物；Ｓｉ－Ｓｉ結合及びＳｉ－Ｎ－Ｓｉ結合を有する含ケイ素共重合体化合物；Ｓｉ－Ｓｉ結合及びＳｉ－$(CH_2)_n$－Ｓｉ結合を有する含ケイ素共重合体化合物；Ｓｉ－Ｓｉ結合及びＳｉ－$(C_6H_4)_n$－Ｓｉ結合或いはＳｉ－$(CH_2CH_2C_6H_4CH_2CH_2)_n$－Ｓｉ結合を有する含ケイ素共重合体化合物等をシラン類として使用することができる。

［００８７］　その他のシラン類としては、一般式：

$[(R^8)_2HSi]_eR^9$

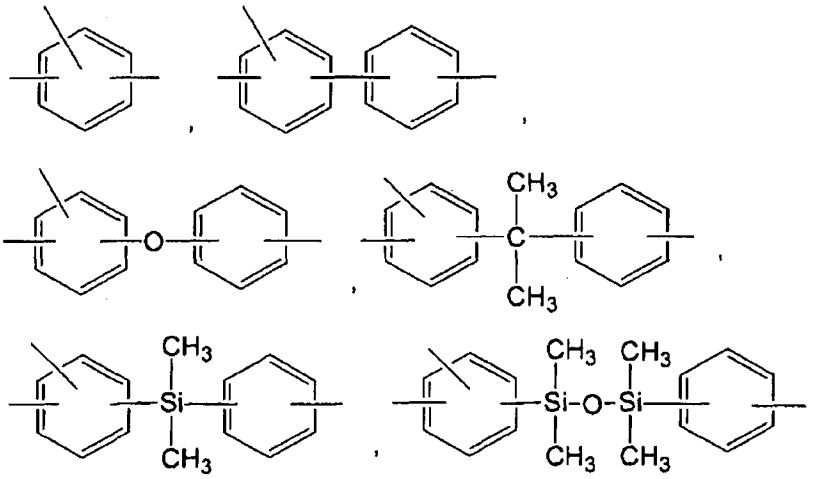
（式中、$R^8$は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の一価炭化水素基であり；ｅは２以上の整数であり；$R^9$はｅ価有機基である）で表される含ケイ素化合物が例示される。式中、$R^8$の一価炭化水素基としては、前記$R^7$の一価炭化水素基と同様の基が例示される。ｅは２以上の整数であり、好ましくは、２～６の整数である。また、$R^9$はｅ価有機基であり、ｅが２の場合には、$R^9$は二価有機基であり、具体的には、アルキレン基、アルケニレン基、アルキレンオキシアルキレン基、アリーレン基、アリーンオキシアリーレン基、アリーレンアルキレンアリーレン基が例示され、更に具体的には、下記の基が例示さ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

［化７］



［００８８］　また、ｅが３の場合には、Ｒ$^{9}$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］



［００８９］　また、シラザン類としては、例えば、平均単位式：

$(R^{7}{}_{3}SiNR^{10})_{a}(R^{7}{}_{2}SiNR^{10})_{b}(R^{7}SiNR^{10})_{c}(SiNR^{10})_{d}$

（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；$R^{10}$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。$R^{10}$の一価炭化水素基としては、$R^{7}$の一価炭化水素基と同様の基が例示される。$R^{10}$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。

［0090］ このシラザン類は、（$R^{7}{}_{3}SiNR^{10}$）、（$R^{7}{}_{2}SiNR^{10}$）、（$R^{7}SiNR^{10}$）、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、（$R^{7}{}_{3}SiNR^{10}$）及び（$R^{7}{}_{2}SiNR^{10}$）の単位からなる直鎖状ポリシラザン；（$R^{7}{}_{2}SiNR^{10}$）の単位からなる環状ポリシラザン；（$R^{7}SiNR^{10}$）又は（$SiNR^{10}$）の単位からなる分岐鎖状ポリシラザン； （$R^{7}{}_{3}SiNR^{10}$）及び（$R^{7}SiNR^{10}$）の単位からなるポリシラザン；（$R^{7}{}_{3}SiNR^{10}$）及び（$SiNR^{10}$）の単位からなるポリシラザン；（$R^{7}SiNR^{10}$）及び（$SiNR^{10}$）の単位からなるポリシラザン；（$R^{7}{}_{2}SiNR^{10}$）及び（$R^{7}SiNR^{10}$）の単位からなるポリシラザン；（$R^{7}{}_{2}SiNR^{10}$）及び（$SiNR^{10}$）の単位からなるポリシラザン；（$R^{7}{}_{3}SiNR^{10}$）、（$R^{7}{}_{2}SiNR^{10}$）及び（$R^{7}SiNR^{10}$）の単位からなるポリシラザン；（$R^{7}{}_{3}SiNR^{10}$）、（$R^{7}{}_{2}SiNR^{10}$）及び（$SiNR^{10}$）の単位からなるポリシラザン；（$R^{7}{}_{3}SiNR^{10}$）、（$R^{7}SiNR^{10}$）及び（$SiNR^{10}$）の単位からなるポリシラザン；（$R^{7}{}_{2}SiNR^{10}$）、（$R^{7}SiNR^{10}$）及び（$SiNR^{10}$）の単位からなるポリシラザン；（$R^{7}{}_{3}SiNR^{10}$）、（$R^{7}{}_{2}SiNR^{10}$）、（$R^{7}SiNR^{10}$）及び（$SiNR^{10}$）の単位からなるポリシラザン等が挙げられる。（$R^{7}{}_{3}SiNR^{10}$）、（$R^{7}{}_{2}SiNR^{10}$）、（$R^{7}SiNR^{10}$）、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、特には、3～500の範囲内が好ましい。

［0091］ 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、たとえば米国特許第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。

［００９２］　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－$(CH_2)_n$－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－$(C_6H_4)_n$－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。

［００９３］　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、$R^7$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；$R^{11}$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。$R^{11}$のアルキレン基は、例えば、式：－$(CH_2)_n$－で表され、また、$R^5$のアリーレン基は、例えば、式：－$(C_6H_4)_n$－で表される。なお、式中、ｎは前記と同じである。

［００９４］　このカルボシラン類は、$(R^7{}_3SiR^{11})$、$(R^7{}_2SiR^{11})$、$(R^7SiR^{11})$及び$(SiR^{11})$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、$(R^7{}_3SiR^{11})$及び$(R^7{}_2SiR^{11})$の単位からなる直鎖状ポリカル

ボシラン；（$R^7{}_2SiR^{11}$）の単位からなる環状ポリカルボシラン；（$R^7SiR^{11}$）又は（$SiR^{11}$）の単位からなる分岐鎖状ポリカルボシラン；（$R^7{}_3SiR^{11}$）及び（$R^7SiR^{11}$）の単位からなるポリカルボシラン；（$R^7{}_3SiR^{11}$）及び（$SiR^{11}$）の単位からなるポリカルボシラン；（$R^7SiR^{11}$）及び（$SiR^{11}$）の単位からなるポリカルボシラン；（$R^7{}_2SiR^{11}$）及び（$R^7SiR^{11}$）の単位からなるポリカルボシラン；（$R^7{}_2SiR^{11}$）及び（$SiR^{11}$）の単位からなるポリカルボシラン；（$R^7{}_3SiR^{11}$）、（$R^7{}_2SiR^{11}$）及び（$R^7SiR^{11}$）の単位からなるポリカルボシラン；（$R^7{}_3SiR^{11}$）、（$R^7{}_2SiR^{11}$）及び（$SiR^{11}$）の単位からなるポリカルボシラン；（$R^7{}_3SiR^{11}$）、（$R^7SiR^{11}$）及び（$SiR^{11}$）の単位からなるポリカルボシラン；（$R^7{}_2SiR^{11}$）、（$R^7SiR^{11}$）及び（$SiR^{11}$）の単位からなるポリカルボシラン；（$R^7{}_3SiR^{11}$）、（$R^7{}_2SiR^{11}$）、（$R^7SiR^{11}$）及び（$SiR^{11}$）の単位からなるポリカルボシラン等が挙げられる。（$R^7{}_3SiR^{11}$）、（$R^7{}_2SiR^{11}$）、（$R^7SiR^{11}$）及び（$SiR^{11}$）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、特には、３～５００の範囲内が好ましい。

［００９５］　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、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。

［００９６］　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－（$CH_2$）$_n$－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－（$CH_2$）$_n$－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－（$CH_2$）$_n$－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－（$CH_2$）$_n$－Ｓｉ結合及びＳｉ－（$C_6H_4$）$_n$－Ｓｉ結合を有する含ケイ素共重合体化合物；Ｓｉ－（$C_6H_4$）$_n$－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－（$C_6H_4$）$_n$－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－（Ｃ

$_6H_4)_n$－Ｓｉ結合或いはＳｉ－（$CH_2CH_2C_6H_4CH_2CH_2)_n$－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。

［００９７］　（Ｂ）成分としては、特に、平均単位式：

$(R^7{}_3SiO_{1/2})_a(R^7{}_2SiO_{2/2})_b(R^7SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d$

（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）で表されるシロキサン、特にポリシロキサンが好ましい。

［００９８］　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；パーオキサイド、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。

［００９９］　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、白金坦持シリカ微粉末、白金坦持活性炭、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、特には、１～５００ｐｐｍの範囲内となる量であることが好ましい。

［０１００］　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、また、（Ａ）成分がケイ素原子結合水素原子を有し、（Ｂ）成分が脂肪族不飽和基を有する場合、各成分の使用量は特に限定されないが、（Ａ）成分又は（Ｂ）成分中の脂肪族不飽和基１モルに対して、（Ｂ）成分又は（Ａ）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、ケイ素原子結合水素原子の量が、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。

［０１０１］　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、並びに、（Ｂ）成分が脂肪族不飽和基を有し、（Ａ）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は、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。

［０１０２］　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サイド、ビス－ｐ－クロロベンゾイルパーオキサイド、ビス－２，４－ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、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サイド）、ビス（ｍ－メチルベンゾイルパーオキサイド）、ビス（ｐ－メチルベンゾイルパーオキサイド）、２，３－ジメチルベンゾイルパーオキサイド、２，４－ジメチルベンゾイルパーオキサイド、２，６－ジメチルベンゾイルパーオキサイド、２，３，４－トリメチルベンゾイルパーオキサイド、２，４，６－トリメチルベンゾイルパーオキサイド等のメチル基置換ベンゾイルパーオキサイド；ｔ－ブチルパーベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、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。

［０１０３］　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、特には、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。

［０１０４］　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、並びに、（Ｂ）成分が脂肪族不飽和基を有し、（Ａ）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、各成分の使用量は特に限定されないが、一方の成分中の脂肪族不飽和基１モルに対して、他方の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、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の量が、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。

［０１０５］　リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末を（Ａ）成分及び（Ｂ）成分に混合し、（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、加熱処理（焼成）の工程に移ることができる。

Ｉ：リチウム被覆ケイ素又はケイ素合金微粉末を（Ａ）成分及び（Ｂ）成分と混合した後、３００℃以下、特に６０～３００℃の温度でプレキュアする。得られた硬化物をそのまま次の焼成工程に用いてもよく、平均粒子径が０．１～３０μｍ、より好ましくは１～２０μｍの粒度に粉砕した後次の焼成工程に用いてもよい。

ＩＩ：硬化物を球状の粒子として形成する場合は、例えば、リチウム被覆ケイ素又はケイ素合

金微粉末、（A）成分及び（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。

［０１０６］　（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応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。

［０１０７］　一方、前記（A）成分と（B）成分とヒドロシリル化反応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。

［０１０８］　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。

［０１０９］　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。

［０１１０］　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１～２０μｍの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５～３０μｍの範囲内であることが好ましく、特に、５～２０μｍの範囲内であることが好ましい。

［０１１１］　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できることから、空気中、１５０～３００℃で更に熱処理することが好ましい。

［０１１２］　本発明の複合材料は、（A）成分及び（B）成分を含む硬化物を熱処理（焼成）する工程を経て得ることができる。

［０１１３］　前記焼成の条件は特には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。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。

［０１１４］　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、オキシノン炉が例示される。

［０１１５］　このようにして得られた本発明の複合材料は、リチウム含有層を表面に備える金属ケイ素又はケイ素合金微粉末が、ケイ素含有炭素系複合粒子中に分散されていることを特徴とする。本発明の複合材料を使用すると、高い初回放電容量を有し、初期の不可逆容量（初回充電容量と初回放電容量の差）が低減された電極を得ることができる。

［０１１６］　ケイ素含有炭素系複合材料は、ケイ素原子が酸素原子及び炭素原子に結合しており、且つ、アモルファス構造であることが好ましい。このような構造は$^{29}$Ｓｉ　ＭＡＳ　ＮＭＲやＸ線回折分析により確認することができる。ケイ素含有炭素系複合材料が結晶化すると、充放電サイクル特性や初期充放電効率が低下する恐れがある。

［０１１７］　また、金属ケイ素又はケイ素合金微粉末とマトリックスであるケイ素含有炭素系複合材料との界面でのケイ素含有炭素系複合材料のＳｉ－Ｃ結合の密度が、ケイ素含有炭素系複合材料中の金属ケイ素又はケイ素合金微粉末との界面部分以外のＳｉ－Ｃ結合の密度に比較して高いことが好ましい。このような構造は、マトリックス中の金属ケイ素又はケイ素合金微粉末の破壊を抑制すると推定される。このような構造は、ＴＥＭ－ＥＥＬＳ分析の結合状態マッピングの手法により確認することができる。

［０１１８］　本発明の複合材料の表面に、炭素による表面被覆処理を更に実施してもよい。

［０１１９］　複合材料の炭素表面被覆方法は任意である。例えば、非酸化性雰囲気下で８０

０℃以上の温度で複合材料表面に（Ｄ１）蒸着炭素源由来の炭素皮膜を熱化学蒸着処理してもよい。また、（Ｄ２）熱により炭化する有機材料と複合材料とを混合し更に焼成することで、熱により炭化する有機材料に由来する炭素相で覆われた複合材料を得ることもできる。さらに、（Ｄ３）機械的エネルギーを与えてカーボンブラックを複合材料表面に被覆することも可能である。

［０１２０］　熱化学蒸着処理に用いる装置は、非酸化性雰囲気で８００℃以上に加熱する手段を有する装置であれば特に限定されず、その目的に応じて適宜選択することができる。連続法、回分法及びこれらを併用した装置が使用でき、具体的には、流動層反応炉、回転炉、竪型移動層反応炉、トンネル炉、バッチ炉、バッチ式ロータリーキルン、連続ロータリーキルンが例示される。

［０１２１］　熱化学蒸着処理に用いる（Ｄ１）蒸着炭素源としては、具体的には、メタン、エタン、エチレン、アセチレン、プロパン、ブタン、ブテン、ペンタン、イソブタン、ヘキサン等の脂肪族系炭化水素若しくはこれらの混合物；ベンゼン、ジビニルベンゼン、モノビニルベンゼン、エチルビニルベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼン、ジフェニルメタン、ナフタレン、フェノール、クレゾール、ニトロベンゼン、クロルベンゼン、インデン、クマロン、ピリジン、アントラセン、フェナントレン等の芳香族系炭化水素；タール蒸留工程で得られるガス軽油、クレオソート油、アントラセン油、ナフサ分解タール油；前記焼成工程発生した排気ガス若しくはこれらの混合物が例示される。メタンやアセチレンであることが一般的である。

［０１２２］　非酸化性雰囲気は、前記蒸着炭素源ガス又はその気化ガス；アルゴンガス、ヘリウムガス、水素ガス、窒素ガス等の非酸化性ガス；及びこれらの混合ガス等を熱化学蒸着処理装置内に導入することで得ることができる。

［０１２３］　（Ｄ２）熱により炭化する有機材料と複合材料とを混合後更に焼成して、熱により炭化する有機材料に由来する炭素相で覆われた複合材料を得る場合、焼成は、前記と同様にしておこなうことができる。（Ｄ２）熱により炭化する有機材料としては、具体的には、常

温で液状若しくはワックス状のパラフィン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ウレタン樹脂、ＡＳ樹脂、ＡＢＳ樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリアセタール、芳香族系ポリカーボネート樹脂、芳香族系ポリエステル樹脂、コールタール、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレア樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂、イミド樹脂、ウレタン樹脂、フラン樹脂、及びこれらの混合物が例示される。中でも、芳香族系ポリカーボネート、芳香族系ポリエステル、コールタール、フェノール樹脂、フッ素樹脂、イミド樹脂、フラン樹脂等の高分子量芳香族化合物やメラミン樹脂であることが好ましい。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からである。

［０１２４］　複合材料表面に炭素による被覆をおこなう場合、炭素の被覆量は、複合材料中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。

［０１２５］　本発明の複合材料は、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。

［０１２６］　本発明の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。

［０１２７］　本発明の複合材料からなる電極活物質は、高い初回放電容量を有し、初期の不可逆容量（初回充電容量と初回放電容量の差）が低減された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。

［０１２８］（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、複合材料をバインダーと混合して電極を作製する方法；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、その後に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、好ましくは５０～３００μｍ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、１０～３００μｍ、好ましくは２０～２００μｍ程度である。なお、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。

［０１２９］　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。

［０１３０］　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、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリイミド、ポリアミド、スチレン－ブタジエンゴムが例示される。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、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）に複合材料を混合する方法等を例示することができる。

［０１３１］　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、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）部の範囲内で、更に好ましくは０．０１～３００質量（重量）部の範囲内である。

［０１３２］　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、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。

［０１３３］　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種以上組み合わせて使用することができる。なお、導電助剤は、例えば、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。

［０１３４］　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。

［０１３５］（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。

［０１３６］　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。

［０１３７］　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。

［０１３８］　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。

［０１３９］　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６及び正極８に密着して一体化している。

［０１４０］　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。

［０１４１］　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、$LiFePO_4$、$Li_2FeSiO_4$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て使用してもよい。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。

［０１４２］　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。

［０１４３］　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６、セパレータ７、本発明の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。

［０１４４］　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。

［０１４５］　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、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。

［０１４６］　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１Ｌ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。

［０１４７］　上記電解液中に必要に応じて各種添加剤を加えてもよい。好ましい添加剤としては、例えば、炭酸フルオロメチルメチル、４－フルオロ－１，３－ジオキシラン－2－オンあるいは４、５－ジフルオロ－１，３－ジオキソラン－2－オンなどのハロゲン化炭酸エステル；ビニルカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、４－ビニルエチレンカーボネートなどのカーボネートが例示される。これらの添加剤は、電解液の分解反応を抑制し、電池のサイクル寿命向上を目的として配合される。これらの添加剤の電解液中の濃度は０．１～５０重量％の範囲であることが好ましい。

［０１４８］　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。

［０１４９］　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。本発明の知でンデバイス、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。

［実施例］

［０１５０］　以下、実施例及び比較例に基づいて本発明を詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例におけるＸ線回折、透過型電子顕微鏡、Ｘ線光電子分光法及び電池特性の評価は以下のとおりに実施された。

［０１５１］［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

２θ＝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：０．３ｍｍ

［透過型電子顕微鏡］

装置：日本電子（株）製ＪＥＯＬ－２１００Ｆ　ＴＥＭ

［電子エネルギー損失分光法　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｅｎｅｒｇｙ－Ｌｏｓｓ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ：ＥＥＬＳ］

装置：Ｇａｔａｎ社製　ＧＩＦ　ＣＣＤ

［０１５２］［電池特性］

本発明の複合材料を用いたリチウムイオン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。

一回目の充電・放電ともに、複合材料１ｇあたり、黒鉛の理論容量である３７２ｍＡｈ／ｇに対して１０分の１となるような０．１Ｃ（３７．２ｍＡｈ／ｇ）の定電流で行った。また、一回目の充電は電池電圧が０Ｖまで低下した時点で終了し初回充電容量（ｍＡｈ／ｇ）を求めた。一回目の放電は電池電圧が３Ｖに到達した時点で終了し初回放電容量（ｍＡｈ／ｇ）を求めた。充放電の切り替え時には、３０分間、開回路で放置した。二回目以降、充電は０．５Ｃで定電流で行い、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さらに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０．５Ｃ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、初回充電容量に対する初回放電容量の百分率（％）とし、サイクル試験後の容量維持率は２サイクル目の放電容量に対する所定サイクル後の放電容量の百分率（％）とした。

［０１５３］［調製例１］（ケイ素微粉末１の調製）

ＬｉＯＨ・$H_2O$　０．５ｇを５ｇの蒸留水に溶かして得られた溶液に、４．５ｇの金属ケイ素微粉末（ダウコーニング（株）製半導体用高純度金属ケイ素，９．９９９９９以上％、平均粒子径サイズ、１μｍ）を添加し、窒素雰囲気下で２４時間撹拌した後、３５０℃で加熱乾燥して褐色のリチウム表面処理ケイ素微粉末（ケイ素微粉末１）を得た。また、この微粉末のＸ線回折（ＣｕＫα）により、２θが１６°－１８°、２２°－２３°、２８°－２９°、３４°付近にＬｉ－Ｏ－Ｓｉ構造に由来する特有な回折ピークが観測された。

［調製例２］（ケイ素微粉末２の調製）

化学用金属ケイ素微粉末（粒径１５０μｍ、ケイ素以外の金属としてＦｅ：０．３％，Ａｌ：０．３％，Ｃａ：０．０３％含有）を、ジョークラッシャーで粗砕し、更にヘキサンを分散媒としてボールミル及びビーズミルで平均粒径約１μｍの微粉末にまで粉砕した。得られた懸濁物をろ過し、窒素雰囲気下で脱溶剤後、日清エンジニアリング（株）製空気式精密分級機で粗粒部分をカットし、平均粒径が約０．８μｍの粉末を得た。窒素雰囲気下で、４．５ｇの粉末にＬｉＯＨ・$H_2O$　０．５ｇを添加し、この混合物をレッチエ（株）製のミルサーミルMM３０１ボールミル装置で５分間ミルして、ポットが十分に冷却した後に粉末を窒素雰囲気下で取り出した。得られた処理体を５５０℃のマッフル炉内で加熱し、褐色のリチウム表面処理ケイ素微粉末（ケイ素微粉末２）を得た。この微粉末のＸ線回折（ＣｕＫα）により、２θが１６°－１８°、２２°－２３°、２８°－２９°、３４°付近にＬｉ－Ｏ－Ｓｉ構造に由来する特有な回折ピークが観測された。

［調製例３］（ケイ素微粉末３の調製）

金属ケイ素微粉末（ダウコーニング（株）製　Ground silicon material）４．５ｇにＬｉ$CO_3$　２．６６ｇを混合し、ドイツ　フリッチュ社製の遊星ボールミル用いて３００ｒｐｍで１２時間処理することで、褐色のリチウム表面処理ケイ素微粉末（ケイ素微粉末３）を得た。この微粉末のＸ線回折（ＣｕＫα）により、２θが、２１°－２２°、２６°－２７°、３６°－３７°付近にＬｉ－Ｏ－Ｓｉ構造に由来する特有な回折ピークが観測された。

［調製例４］（ケイ素微粉末４の調製）

メチルトリメトキシシラン６．８ｇを蒸留水２５ｇに溶かした水溶液に、ＬｉＯＨ・$H_2O$　２．５ｇを５０℃で撹拌しながら滴下し、濃縮してリチウムメチルシリケートを２０質量％含有する水溶液を得た。金属ケイ素微粉末（Aldrich社製、平均粒子径１００ｎｍ）２．０ｇに上記の水溶液１．９５ｇを添加し、窒素雰囲気下で２時間撹拌した後、６００℃で加熱乾燥して褐色のリチウム表面処理ケイ素微粉末（ケイ素微粉末４）を得た。この微粉末のＸ線回折（ＣｕＫα）により、２θが１８°－１９°、２６°－２７°、３３°－３４°、３８°－３９°付近にＬｉ－Ｏ－Ｓｉ構造に由来する特有な回折ピークが観測された。

［調製例５］（ケイ素含有炭素系複合材料粉末１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%）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ハイ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%）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）及び白金の１，３－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体白金触媒を白金金属として１０ｐｐｍ混合して架橋性組成物を調製した。得られた架橋性組成物を１２０℃でプレキュアし、雰囲気コントロール可能な温度プログラム付マッフル炉で窒素雰囲気下にて、６００℃で２時間保持した後、さらに１，０００℃で１時間保持するという条件で焼成を行って、粉砕分級し、平均粒径約１０μｍのケイ素含有炭素系複合材料粉末１を得た。

［０１５４］［実施例１］

上記調製例１で調製したケイ素微粉末１　８．４ｇ、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%）１５．４９ｇ、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ハイ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%）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）及び白金の１，３－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体白金触媒（白金金属として１０ｐｐｍ）を混合して架橋性組成物を調製した。その架橋性組成物を１２０℃で硬化して得た塊状の硬化物を、蓋付のアルミナ製容器に入れて、雰囲気コントロール可能な温度プログラム付マッフル炉で窒素雰囲気下にて、６００℃で２時間保持した後、さらに１，０００℃で１時間保持するという条件で焼成を行った。冷却後、クリアランスを２０μｍに設定した粉砕機（マスコロイダー）で粉砕し、平均粒径約１０μｍを有する、リチウム被覆金属ケイ素微粉末が分散されたケイ素含有炭素系複合材料粉末を得た。

［０１５５］　ＴＧＡ分析から、リチウム被覆金属ケイ素微粉末が分散されたケイ素含有炭素

系複合材料粉末中ゼロ価のケイ素微粉末の含有量は３７．９質量%であることがわかった。ＴＥＭ観測から、ケイ素微粉末がケイ素含有炭素系複合材料中に分散していることが確認された。透過電子顕微鏡に電子エネルギー損失分光法（Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｅｎｅｒｇｙ－Ｌｏｓｓ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ：ＥＥＬＳ）を組み合わせたＴＥＭ－ＥＥＬＳの分析において、ケイ素含有炭素系複合材料中のケイ素微粉末表面に６３ｅＶ付近にエネルギー損失ピークが観測され、Ｌｉが存在することが確認された。また、ＴＥＭ－ＥＥＬＳの分析の結合状態マッピングの手法により、金属ケイ素微粉末とマトリックスであるケイ素含有炭素系複合材料の界面で、Ｓｉ－Ｃ結合の密度が、マトリックス（ケイ素含有炭素系複合材料）中のＳｉ－Ｃ結合の密度に比較して著しく高いことがわかった。

［０１５６］　上記で調製したリチウム被覆金属ケイ素微粉末が分散されたケイ素含有炭素系複合材料８５質量%、カーボンブラック５質量%を加え、１５分混合した。その後、５質量%ポリフッ化ビニリデン含有Ｎ－メチル－２－ピロリドン溶液をポリフッ化ビニリデンが固形分として１０質量%となるように加え、更にＮ－メチル－２－ピロリドン適量を加え１５分混合することによりスラリー状にした。その後、ドクターブレード法により、銅箔ロール上にスラリーを塗布した。こうして得られた電極を１００℃で、１時間乾燥し、ロールプレス（遠光機器製作所製）を用いて１０KNの圧力でプレスし、厚み約２０μｍの電極を作製した。得られた電極を用いて、リチウムイオン二次電池の作製および評価を行った。表１に電池の特性を示した。

［０１５７］［実施例２］

ケイ素微粉末１に替えて上記調製例２で調製したケイ素微粉末２を使用した他は実施例１と同様にしてリチウム被覆金属ケイ素微粉末が分散されたケイ素含有炭素系複合材料粉末を得た。

［０１５８］　ＴＥＭ観測から、ケイ素微粉末がケイ素含有炭素系複合材料に分散していることが確認された。透過電子顕微鏡に電子エネルギー損失分光法（Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｅｎｅｒｇｙ－Ｌｏｓｓ　Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ：ＥＥＬＳ）を組み合わせたＴＥＭ－ＥＥＬＳの

分析において、ケイ素含有炭素系複合材料中のケイ素微粉末表面に６３ｅｖ付近にエネルギー損失ピークが観測され、Ｌｉが存在することが確認された。

［０１５９］　上記で調製したリチウム被覆金属ケイ素微粉末が分散されたケイ素含有炭素系複合材料を用いて実施例１と同様にして電極を作製し、リチウムイオン二次電池の作製および評価を行った。表１に電池の特性を示した。

［０１６０］　［実施例３］

上記調製例３で調製したケイ素微粉末３　２．４ｇ、ジフェニルビス（ジメチルビニルシロキシ）シラン　３０ｇ（１４．０６質量％ビニル基含有）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ハイドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量＝１．５８質量％）９．８ｇ（前記ジフェニルビス（ジメチルビニルシロキシ）シラン中のビニル基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モルとなる量）及び白金の１，３－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体白金触媒を白金金属として１０ｐｐｍをデンタルミキサーで混合して架橋性組成物を調製した。その後、窒素中１５０℃にてこの組成物を硬化させることで硬化物を調製した。ＳＳＡ－Ｓグレードのアルミナ製ボートに、前記硬化物３．７ｇを投入し、ボートを脱脂炉内へ設置した。その後、脱脂炉内を減圧に１０分間維持した後、高純度窒素（９９．９９％）にて常圧へ戻した。この操作を計１回繰り返した。その後、高純度窒素を２Ｌ／分の流量で供給しつつ、２℃／分の割合で昇温し、６００℃で２時間焼成した。得られた焼成物をボールミルで粉砕し、３００メッシュで分級を行った。ＳＳＡ－Ｓグレードのアルミナ製ボートに、粉砕分級後得られた焼成物２．２ｇを投入し、ボートをマッフル炉内へ設置した。マッフル炉内を減圧に６０分間維持した後、高純度窒素（９９．９９％）にて常圧へ戻した。この操作を計１回繰り返した。その後、高純度アルゴンを１００ｍＬ／分の流量で供給しつつ、５℃／分の割合で昇温し、１０００℃で１時間焼成することでケイ素含有炭素材料を得た。

［０１６１］　ＴＧＡ分析から、リチウム被覆金属ケイ素微粉末が分散されたケイ素含有炭素系複合材料粉末中ゼロ価のケイ素微粉末の含有量は１０．０質量％であることがわかった。

［０１６２］　上記で調製したリチウム被覆金属ケイ素微粉末が分散されたケイ素含有炭素系複合材料を用いて実施例１と同様にして電極を作製し、リチウムイオン二次電池の作製および評価を行った。表１に電池の特性を示した。

［０１６３］［実施例４］

上記調製例４で調製したケイ素微粉末　６．４ｇ、粘度７７３ｍＰａ・ｓ（$(CH_3)_3SiO_{1/2})_{1.0}$ $(CH_2{=}CHSiCH_3O_{2/2})_{2.7}$ $(C_6H_5SiO_{3/2})_{2.5}$（以下MD（Vi）Tレジン）０．８２ｇに、粘度５４４６ｍＰａ・ｓの（$(CH_3)_3SiO_{1/2})_{1.0}$ $(HSiCH_3O_{2/2})_{3.4}$ $(C_6H_5SiO_{3/2})_{3.8}$（以下MD(H)Tレジン）０．７４ｇ（前記MD(Vi)Tレジンのビニル基１モルに対して本MD(H)Tレジン中のケイ素原子結合水素原子が約１モルとなる量）及び白金の１，３－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体白金触媒を白金金属として１０ｐｐｍ混合して架橋性組成物を調製した。その架橋性組成物を２００℃で硬化して得た塊状の硬化物を、蓋付のアルミナ製容器に入れて、雰囲気コントロール可能な温度プログラム付マッフル炉で窒素雰囲気下にて、６００℃で２時間保持した後、さらに１，０００℃で１時間保持するという条件で焼成を行った。冷却後、クリアランスを２０μｍに設定した粉砕機（マスコロイダー）で粉砕し、平均粒径約１０μｍを有する、リチウム被覆金属ケイ素微粉末が分散されたケイ素含有炭素系複合材料粉末を得た。

［０１６４］　ＴＧＡ分析から、リチウム被覆金属ケイ素微粉末が分散されたケイ素含有炭素系複合材料粉末中ゼロ価のケイ素微粉末の含有量は８０．０質量％であることがわかった。

［０１６５］　上記で調製したリチウム被覆金属ケイ素微粉末が分散されたケイ素含有炭素系複合材料を用いて実施例１と同様にして電極を作製し、リチウムイオン二次電池の作製および評価を行った。表１に電池の特性を示した。

［０１６６］［比較例１］

ケイ素微粉末１に替えてダウコーニング（株）製金属ケイ素粉末１．５ｇを使用した以外は、実施例１と同様にして金属ケイ素微粉末が分散されたケイ素含有炭素系複合材料粉末を得た。得られた金属ケイ素微粉末が分散されたケイ素含有炭素系複合材料粉末を活物質として用いて実施例１と同様にして電極を作製し、リチウムイオン二次電池の作製および評価を行った。

表１に電池の特性を示した。

［０１６７］　比較例１の複合材料粉末を活物質として用いたリチウムイオン二次電池は、初回充放電効率（ＣＥ％）が著しく低下し、容量維持率も低下した。

［０１６８］［比較例２］

上記調製例５で調製したケイ素含有炭素系複合材料粉末１とダウコーニング（株）製金属ケイ素粉末とを金属ケイ素粉末が３７．９質量％となる比率で混合した。その混合物を活物質として用いて実施例１と同様にして電極を作製し、リチウムイオン二次電池の作製および評価を行った。表１に電池の特性を示した。

［０１６９］　比較例２の混合物を活物質として用いたリチウムイオン二次電池は、初回放電容量、初回放電効率（ＣＥ％）、および容量維持率のいずれも著しく低下した。

［０１７０］［比較例３］

上記調製例５で調製したケイ素含有炭素系複合材料粉末１を活物質として用いて実施例１と同様にして電極を作製し、リチウムイオン二次電池の作製および評価を行った。表１に電池の特性を示した。

［０１７１］　［表１］

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 初回放電容量（mAh/g） | 1438 | 1285 | 934 | 1850 | 1283 | 498 | 700 |
| ＣＥ％ | 82 | 81 | 75 | ８３ | 63 | 36 | 63 |
| 容量維持(%) $10^{th}$ | 95 | 90 | 85 | 75 | 70 | 50 | 87 |

［産業上の利用可能性］

［０１７２］　本発明の電極活物質は、初期の不可逆容量（初回充電容量と初回放電容量の差）が低減され、高い初回放電容量を有し、且つ、安定した充放電サイクル特性を有し、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、電池に高い初回放電容量、且つ、安定した充放電サイクル特性を付与できる。したがって、本発明の蓄電デバイスは、初期の不可逆容量が低減され、高い初回放電容量を有し、且つ、安定した充放電サイクル特性を有することができる。

［符号の説明］

［０１７３］　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

請求の範囲

［請求項１］　リチウム含有層を表面に備える金属ケイ素又はケイ素合金微粉末が、ケイ素含有炭素系複合材料中に分散されている複合材料。

［請求項２］　前記金属ケイ素又はケイ素合金微粉末の平均粒子径が、１０ｎｍ～１０μｍである、請求項１記載の複合材料。

［請求項３］　リチウムの含有率が、リチウム含有層を備える金属ケイ素又はケイ素合金微粉末の０．１～１０質量％である、請求項１または請求項２に記載の複合材料。

［請求項４］　請求項１乃至３のいずれか一項に記載の複合材料からなる電極活物質。

［請求項５］　請求項４記載の電極活物質を含む電極。

［請求項６］　請求項５記載の電極を備える蓄電デバイス。

［請求項７］　リチウム又はリチウムイオン二次電池である、請求項６記載の蓄電デバイス。

［請求項８］　金属ケイ素又はケイ素合金微粉末表面にリチウム含有層を形成してリチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末を得る第１工程と、

前記リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末を（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と混合し、（Ａ）成分と（Ｂ）成分を架橋反応させて硬化物を得る第２工程と、

前記硬化物を加熱処理する第３工程と、

を含む複合材料の製造方法。

［請求項９］　金属ケイ素又はケイ素合金微粉末表面にリチウム含有層を形成してリチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末を得る第１工程と、

（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硬化物を得る第２工程と、

前記リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末及び前記硬化物を機械的エネルギーを与えながら混合、複合化し、加熱処理する第３工程と、

を含む複合材料の製造方法。

［請求項１０］　金属ケイ素又はケイ素合金微粉末表面にリチウム含有層を形成してリチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末を得る第１工程と、

（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硬化物を得る第２工程と、

前記硬化物を加熱処理してケイ素含有炭素系複合材料を得る第３工程と、

前記リチウム被覆金属ケイ素又はケイ素合金微粉末及び前記ケイ素含有炭素系複合材料を機械的エネルギーを与えながら混合、複合化する第４工程と、

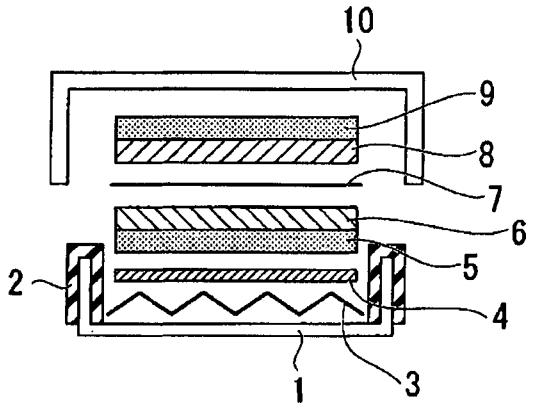
を含む複合材料の製造方法。

［請求項１１］　前記第１工程が、金属ケイ素又はケイ素合金微粉末微粉末とリチウム又はリチウム化合物とを混合し、熱処理する工程を含む、請求項９乃至１０のいずれか一項に記載の複合材料の製造方法。

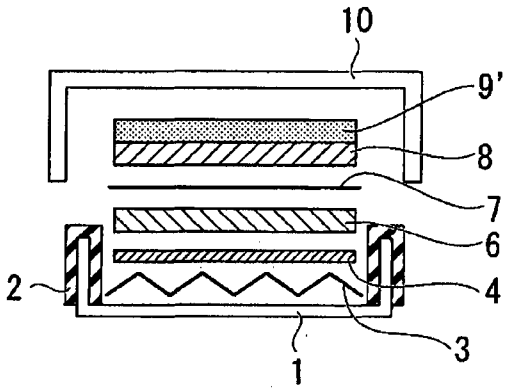
［請求項１２］　前記リチウム化合物が、ＬｉＯＨ（ＬｉＯＨ・$H_2O$）、$Li_2O$、ＬｉＲ（Ｒはアルキル基、オルガノシロキシ基）、ＬｉＯＲ（Ｒは前記と同様）、$LiCO_3$、$LiNO_3$、ＬｉＸ（Ｘはハロゲン原子）、Ｌｉ錯体化合物、$R_nSi(OLi)_{4-n}$（Ｒは前記と同様であり、ｎは１～３の数）又はこれらの混合物である、請求項１１記載の製造方法。

［書類名］図面

［図１］




［図２］



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/066098

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*H01M4/38*(2006.01)i, *C01B33/02*(2006.01)i, *H01M4/36*(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)
H01M4/38, C01B33/02, H01M4/36

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. |
|---|---|---|
| Y<br>A | JP 2009-277485 A (Toyota Motor Corp.),<br>28 November 2009 (28.11.2009),<br>claim 1; paragraphs [0016] to [0049]<br>(Family: none) | 1-7<br>8-12 |
| Y<br>A | JP 2005-310759 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>04 November 2005 (04.11.2005),<br>claims; examples<br>& US 2005/0214644 A1 & KR 10-2006-0044724 A<br>& CN 1674325 A | 1-7<br>8-12 |
| A | JP 2010-272477 A (Sharp Corp.),<br>02 December 2010 (02.12.2010),<br>(Family: none) | 1-12 |

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

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

| | |
|---|---|
| Date of the actual completion of the international search<br>13 August, 2012 (13.08.12) | Date of mailing of the international search report<br>21 August, 2012 (21.08.12) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2012/066098

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 2007-109423 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 April 2007 (26.04.2007), (Family: none) | 1-12 |
| A | JP 2009-164104 A (Canon Inc.), 23 July 2009 (23.07.2009), & US 2009/0162750 A1 & EP 2204867 A1 & WO 2009/031715 A1 & KR 10-2010-0063747 A & CN 101849306 A & TW 200929664 A | 1-12 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０６６０９８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/38(2006.01)i, C01B33/02(2006.01)i, H01M4/36(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.　H01M4/38, C01B33/02, H01M4/36

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 |
|---|---|---|
| Y<br>A | JP 2009-277485 A（トヨタ自動車株式会社）2009.11.28,<br>請求項１，段落００１６－００４９（ファミリーなし） | 1-7<br>8-12 |
| Y<br>A | JP 2005-310759 A（信越化学工業株式会社）2005.11.04,<br>特許請求の範囲，実施例<br>& US 2005/0214644 A1 & KR 10-2006-0044724 A & CN 1674325 A | 1-7<br>8-12 |
| A | JP 2010-272477 A（シャープ株式会社）2010.12.02,<br>（ファミリーなし） | 1-12 |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

| | |
|---|---|
| 国際調査を完了した日<br>１３．０８．２０１２ | 国際調査報告の発送日<br>２１．０８．２０１２ |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>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）　４Ｘ　３９５１<br>山下　裕久<br>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 | JP 2007-109423 A (松下電器産業株式会社) 2007.04.26,<br>(ファミリーなし) | 1-12 |
| A | JP 2009-164104 A (キヤノン株式会社) 2009.07.23,<br>& US 2009/0162750 A1 & EP 2204867 A1 & WO 2009/031715 A1<br>& KR 10-2010-0063747 A & CN 101849306 A & TW 200929664 A | 1-12 |