

(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  
2015年3月5日(05.03.2015)



(10) 国際公開番号  
WO 2015/029248 A1

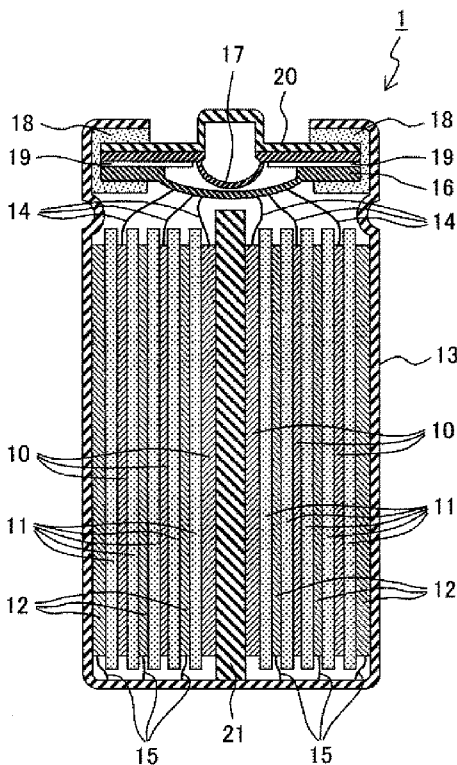
- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/62 (2006.01) C07C 311/48 (2006.01)  
C07C 303/38 (2006.01) C08F 12/30 (2006.01)  
C07C 303/40 (2006.01) C08F 28/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/073527
- (22) 国際出願日: 2013年9月2日(02.09.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社日立製作所 (HITACHI, LTD.)  
[JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目  
6番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岩安 紀雄 (IWAYASU Norio); 〒1008280  
東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会  
社日立製作所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: ポレール特許業務法人 (POLAIRE I.P.C.);  
〒1040032 東京都中央区八丁堀二丁目7番1号  
Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,  
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,  
IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,  
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,  
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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,

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL-COATING MATERIAL, NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL USING SAME, NEGATIVE ELECTRODE, LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, BATTERY SYSTEM, MONOMER, AND METHOD FOR SYNTHESIZING MONOMER

(54) 発明の名称: 負極活物質被覆材並びにこれを用いた負極材料、負極、リチウムイオン二次電池及び電池システム並びにモノマー及びその合成方法

図 1



(57) Abstract: This negative electrode active material-coating material for lithium ion secondary batteries is a polyvinyl polymer which comprises a main chain and a branched chain that has a functional group containing an SO<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>X group. In this connection, X represents hydrogen, an alkali metal or an alkaline earth metal. Consequently, there can be provided a negative electrode which has small irreversible capacity and low resistance. In addition, a lithium ion secondary battery which has large capacity and excellent output characteristics can be achieved by using this negative electrode.

(57) 要約: 本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材は、主鎖と分枝鎖とを含むポリビニル系の重合体であり、分枝鎖はSO<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>X基を含む官能基を有する。ここで、Xは、水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属である。これにより、不可逆容量が小さく、かつ、抵抗が低い負極を提供することができる。また、この負極を用いることにより、容量が大きく、かつ、出力特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

WO 2015/029248 A1

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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

負極活物質被覆材並びにこれを用いた負極材料、負極、リチウムイオン二次電池及び電池システム並びにモノマー及びその合成方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン二次電池（以下、「Li電池」ともいう。）に用いる材料の開発が盛んに進められている。

[0003] Li電池用の負極は、電解液の還元活性が高く、不可逆容量が増加して、電池容量の低下などの問題を引き起こすことが知られている。そのため、負極活物質を被覆して電池性能の低下を抑制することが必要である。しかし、従来の被覆材で被覆すると電池抵抗が高くなる問題がある。

[0004] 特許文献1には、難燃性電解液の溶媒にフッ素を含有するオリゴマーを用いる技術が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2000-82494号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、特許文献1に記載のオリゴマーで負極活物質を被覆しても電池性能は向上しない。これは、特許文献1に記載のオリゴマーの耐電解液溶解性が低いことが原因として考えられる。

[0007] そこで、本発明では、不可逆容量の低減と、電池抵抗の低減とを両立した新規な負極活物質用被覆材を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材は、主鎖と分枝鎖とを含むポリビニル系の重合体であり、分枝鎖は $\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3\text{X}$ 基を含む官能基を有することを特徴とする。ここで、Xは、水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属である。

### 発明の効果

[0009] 本発明によれば、不可逆容量が小さく、かつ、抵抗が低い負極を提供することができる。また、この負極を用いることにより、容量が大きく、かつ、出力特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の内部構造を模式的に示す縦断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0011] 本発明のリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材は、負極活物質の表面を被覆するポリマー（高分子化合物）である。本明細書においては、当該被覆材で負極活物質の表面を被覆した結果得られた材料を負極材料と呼ぶ。

[0012] 以下、本発明の実施形態について図面等を用いて説明する。

[0013] 以下の説明は本発明の内容の具体例を示すものであり、本発明がこれらの説明に限定されるものではなく、本明細書に開示される技術的思想の範囲内において当業者による様々な変更および修正が可能である。また、本発明を説明するための図において、同一の機能を有するものは、同一の符号を付け、その繰り返しの説明は省略する場合がある。

[0014] 図1は、本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の内部構造を模式的に表す断面図である。

[0015] 本図において、リチウムイオン二次電池1は、正極10、セパレータ11、負極12、電池容器13（即ち電池缶）、正極集電タブ14、負極集電タブ15、内蓋16、内圧開放弁17、ガスケット18、PTC抵抗素子19（「PTC」は、正温度係数（Positive Temperature Coefficient）の略称である。）、電池蓋20及び軸心21を

備えている。電池蓋 20 は、内蓋 16、内圧開放弁 17、ガスケット 18 及び PTC 抵抗素子 19 からなる一体化部品である。また、軸心 21 には、正極 10、セパレータ 11 及び負極 12 が捲回されている。

[0016] 正極 10 と負極 12 との間にセパレータ 11 を挟み込み、軸心 21 に捲回した電極群を作製する。軸心 21 は、正極 10、セパレータ 11 及び負極 12 を担持できるものであれば、公知の任意のものを用いることができる。電極群は、本図に示す円筒形状の他に、短冊状電極を積層したもの、正極 10 及び負極 12 を扁平状等の任意の形状に捲回したもの等、種々の形状にすることができる。電池容器 13 の形状は、電極群の形状に合わせ、円筒形、扁平長円形状、扁平楕円形状、又は角形等の形状を選択してもよい。

[0017] 電池容器 13 の材質は、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼製等、非水電解質に対し耐食性のある材料から選択される。また、電池容器 13 を正極 10 又は負極 12 に電氣的に接続する場合は、非水電解質と接触している部分において、電池容器 13 の腐食やリチウムイオンとの合金化による材料の変質が起こらないように、電池容器 13 の材料の選定を行う。

[0018] 電池容器 13 に電極群を収納し、電池容器 13 の内壁に負極集電タブ 15 を接続し、電池蓋 20 の底面に正極集電タブ 14 を接続する。電解液は、電池の密閉の前に電池容器内部 13 に注入する。電解液の注入方法は、電池蓋 20 を解放した状態にて電極群に直接添加する方法、又は電池蓋 20 に設置した注入口から添加する方法がある。

[0019] その後、電池蓋 20 を電池容器 13 に密着させ、電池全体を密閉する。電解液の注入口がある場合は、それも密封する。電池を密閉する方法には、溶接、かしめ等公知の技術がある。

[0020] 本発明の一実施形態に係るリチウムイオン電池は、例えば、下記のような負極と正極とをセパレータを介して対向して配置し、電解質を注入することによって製造することができる。本発明のリチウムイオン電池の構造は特に限定されないが、通常、正極及び負極とそれらを隔てるセパレータとを捲回した捲回式電極群、又は正極、セパレータ及び負極を積層した積層型の電極

群とすることができる。

[0021] <正極>

正極10は、正極活物質、導電剤、バインダ及び集電体から構成されている。正極活物質を例示すると、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、及び $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ が代表例である。他に、 $\text{LiMnO}_3$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （ただし、MはCo、Ni、Fe、Cr、Zn及びTiからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、 $x=0.01\sim 0.2$ である。）、 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ （ただし、MはFe、Co、Ni、Cu及びZnからなる群から選ばれる少なくとも1種である。）、 $\text{Li}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ （ただし、AはMg、B、Al、Fe、Co、Ni、Cr、Zn及びCaからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、 $x=0.01\sim 0.1$ である。）、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （ただし、MはCo、Fe及びGaからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、 $x=0.01\sim 0.2$ である。）、 $\text{LiFeO}_2$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （ただし、MはNi、Fe及びMnからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、 $x=0.01\sim 0.2$ である。）、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （ただし、MはMn、Fe、Co、Al、Ga、Ca及びMgからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、 $x=0.01\sim 0.2$ である。）、 $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 等を列挙することができる。

[0022] 正極活物質の粒径は、正極活物質、導電剤及びバインダから形成される合剤層の厚さ以下になるように通常は規定される。正極活物質の粉末中に合剤層厚さ以上のサイズを有する粗粒がある場合、予めふるい分級や風流分級等により粗粒を除去し、合剤層厚さ以下の粒子を作製することが好ましい。

[0023] また、正極活物質は、一般に、酸化物系であるために電気抵抗が高い。このため、電気伝導性を補うための炭素粉末からなる導電剤を利用する。正極活物質及び導電剤はともに通常は粉末であるので、粉末にバインダを混合して、粉末同士を結合させると同時に集電体へ接着させることができる。

[0024] 正極10の集電体には、厚さが $10\sim 100\mu\text{m}$ のアルミニウム箔、厚さ

が10～100 $\mu$ mで孔径が0.1～10mmのアルミニウム製穿孔箔、エキスパンドメタル、発泡金属板等が用いられる。アルミニウムの他に、ステンレスやチタン等も集電体に適用可能である。本発明では、材質、形状、製造方法等に制限されることなく、任意の集電体を使用することができる。

[0025] 正極活物質、導電剤、バインダ及び有機溶媒を混合した正極スラリーを、ドクターブレード法、ディッピング法、スプレー法等によって集電体へ付着させた後、有機溶媒を乾燥し、ロールプレスによって加圧成形することにより、正極10を作製することができる。また、塗布から乾燥までを複数回行うことにより、複数の合剤層を集電体に積層することも可能である。

[0026] <負極>

負極は、負極活物質を被覆材で被覆した負極材料、バインダ及び集電体を含む。負極活物質としては、天然黒鉛、石油コークスや石炭ピッチコークス等から得られる易黒鉛化材料を2500 $^{\circ}$ C以上の高温で熱処理したもの、メソフェーズカーボン、非晶質炭素、炭素繊維、リチウムと合金化する金属、炭素粒子表面に金属を担持した材料等が用いられる。例えば、リチウム、銀、アルミニウム、スズ、ケイ素、インジウム、ガリウム及びマグネシウムからなる群から選ばれた金属あるいは合金である。また、該金属または該金属の酸化物を負極活物質として利用することもできる。さらに、チタン酸リチウムを用いることもできる。

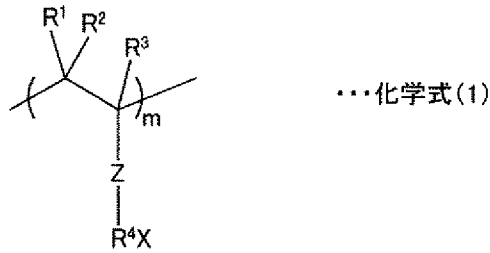
[0027] 前記負極活物質は、本発明の被覆材で被覆されている。被覆量は本発明の効果を得るために重要な値である。被覆量は、負極活物質に対し0.01～10質量%であり、好ましくは0.1～5%であり、特に好ましくは0.3～3質量%である。

[0028] <被覆材>

本発明の被覆材は、主鎖と分枝鎖とを含み、下記化学式(1)で表される構造単位を含むポリマーである。

[0029]

[化1]

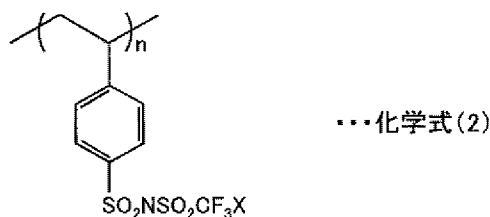


[0030] 式中、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、アルキル基、ハロゲン基又は水素である。R<sup>4</sup>Xは、SO<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>X基を含む。Zは、前記主鎖とR<sup>4</sup>Xとの間に存在する官能基である。Zが存在しない場合、前記主鎖とR<sup>4</sup>Xとは直結する。Zとしては、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基が好適に用いられる。Zは、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とを組み合わせることもできる。また、Zの一部は、ハロゲンなどの電子吸引性官能基で一部置換したものをを用いることができる。mは、前記構造単位の繰り返し数である。Xは、水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属である。電池性能の観点からは、アルカリ金属が好ましく、特に好ましくはナトリウム又はリチウムである。

[0031] なお、後述の実施例においては、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>がHの場合を示すが、本発明の作用効果を得るための構成としては、上記のR<sup>4</sup>Xの構成が重要であり、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>が炭素数1～10の炭化水素基である場合には同様の作用効果を得ることができる。

[0032] 上記化学式(1)で表されるポリマーの例としては、下記化学式(2)～(4)で表されるものが挙げられる。ここで、式中のnは、構造単位の繰り返し数である。

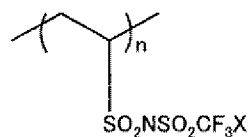
[0033] [化2]



[0034]

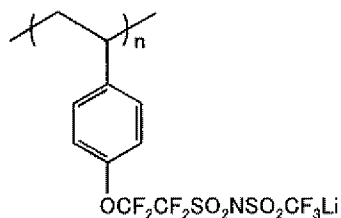


[化3]



…化学式(3)

[0035] [化4]

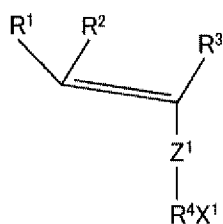


…化学式(4)

[0036] ポリマーは、モノマーを重合することで作製する。

[0037] 上記化学式(1)で表されるポリマーの前駆体であるモノマーは、下記化学式(5)で表される。式中の記号は、上記化学式(1)のものと同様である。

[0038] [化5]



…化学式(5)

[0039] 下記化学式(2)～(4)で表されるポリマーの前駆体であるモノマーはそれぞれ、下記化学式(6)～(8)で表される。

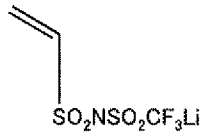
[0040] [化6]



…化学式(6)

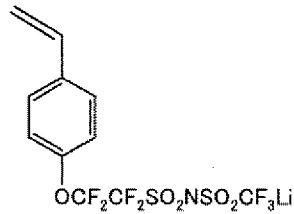
[0041]

[化7]



…化学式(7)

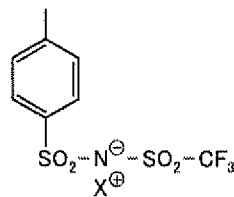
[0042] [化8]



…化学式(8)

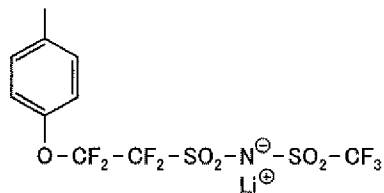
[0043] なお、上記化学式(6)及び(8)で表されるモノマーの官能基の結合状態を更に明瞭に表記すると、それぞれ下記化学式(9)、(10)のようになる。 $-SO_2-$ を介して電子吸引性の高いフッ素原子(F)を有するフルオロアルキル基( $-CF_3$ 又は $-CF_2-$ )を結合した構造とすることにより、正イオンであるリチウムイオン( $Li^+$ )と結びつく窒素原子(N)の電子を減らし、リチウムイオンの解離性を高めることができる。

[0044] [化9]



…化学式(9)

[0045] [化10]



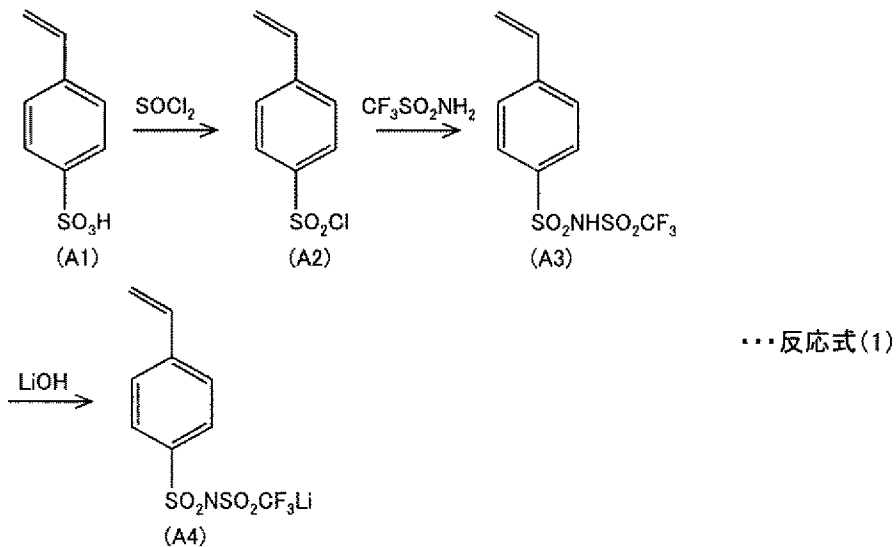
…化学式(10)

[0046] 上記化学式(6)～(8)で表されるモノマーの合成スキームは、下記のとおりである。

[0047] [上記化学式(6)で表されるモノマーの合成方法]

上記化学式（6）で表されるモノマーは、下記反応式（1）により合成される。

[0048] [化11]



[0049] 溶媒のテトロヒドロフランにスルホン酸スチレン（A1）を溶解し、そこに塩化チオニル（ $\text{SOCl}_2$ ）を（A1）の量を基準として1.1当量加える。1時間室温で攪拌し、（A2）を生成する。これにトリフルオロメタンスルホンアミド（ $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ ）を（A1）の量を基準として1.0当量になるように加える。その後、反応溶液を12時間攪拌する。生成した（A3）に水酸化リチウム（ $\text{LiOH}$ ）を（A1）の量を基準として1.0当量加え、（A4、上記化学式（6））を得る。（A4）は、カラムクロマトグラフィーにより精製する。

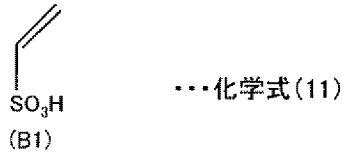
[0050] ここでは、水酸化リチウムを添加する例を挙げたが、これに限定されるものではなく、他の水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物を用いることもできる。

[0051] [上記化学式（7）で表されるモノマーの合成方法]

上記化学式（7）で表されるモノマーの合成方法は、上記化学式（6）で表されるモノマーの合成方法（上記反応式（1））においてモノマー（A1）の代わりに下記化学式（11）で表されるモノマー（B1）（ビニルスル

ホン酸)を用いること以外は同様である。

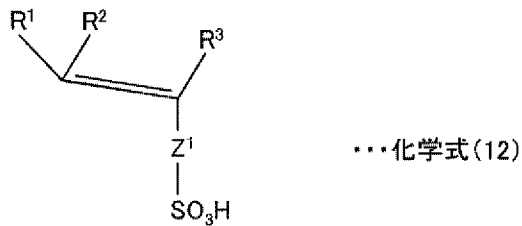
[0052] [化12]



[0053] 上記反応式(1)におけるモノマー(A1)及びモノマー(B1)を一般化した化合物は、下記化学式(12)で表される。

[0054] すなわち、上記反応式(1)で表されるモノマーの合成方法は、下記化学式(12)で表される化合物を含む溶液に塩化チオニルを添加し、その後、トリフルオロメタンスルホンアミドを更に添加し、その後、水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物(上記反応式(1)においてはLiOHを例として示している。)を更に添加するものである。

[0055] [化13]

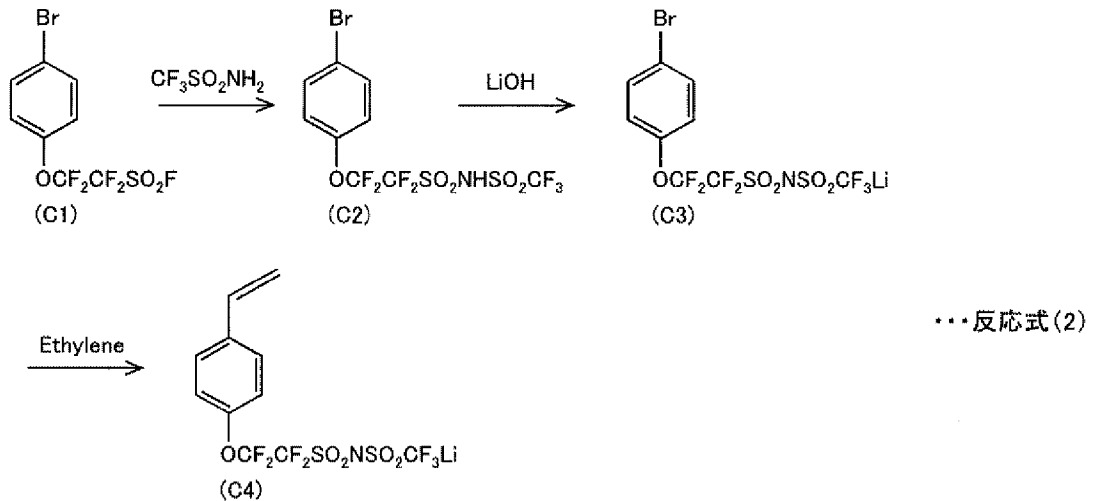


[0056] [上記化学式(8)で表されるモノマーの合成方法]

上記化学式(8)で表されるモノマーの合成方法は、下記反応式(2)で表される。

[0057]

[化14]

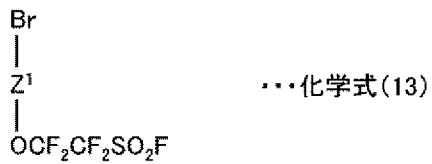


[0058] 溶媒のトリエチルアミンに (C1) と (C1) の量を基準として1.1当量の  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$  とを加える。その後、反応溶液を  $80^\circ\text{C}$  で20時間加熱する。反応後、水酸化リチウム ( $\text{LiOH}$ ) を (C1) の量を基準として1.1当量になるように加え、1時間攪拌する。得られた (C3) に、触媒の  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  の存在下、エチレンガスを吹き込む。反応温度は  $90^\circ\text{C}$  であり、反応時間は14時間であった。反応終了後、カラムクロマトグラフィーで精製して (C4、上記化学式(8)) を得た。

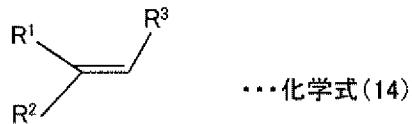
[0059] ここでは、水酸化リチウムを添加する例を挙げたが、これに限定されるものではなく、他の水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物を用いることもできる。また、エチレンガスを用いる代わりに、エチレンに結合した水素をアルキル基又はハロゲン基に置換したものを用いてもよい。

[0060] すなわち、上記反応式(2)で表されるモノマーの合成方法は、下記化学式(13)で表される化合物を含む溶液にトリフルオロメタンスルホンアミド ( $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$ ) を添加し、その後、水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物(上記反応式(2)においては  $\text{LiOH}$  を例として示している。)を更に添加し、その後、下記化学式(14)で表される化合物(上記反応式(2)においてはエチレンを例として示している。)を更に添加するものである。

[0061] [化15]



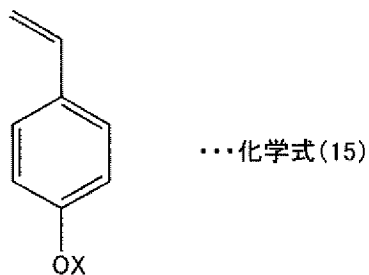
[0062] [化16]



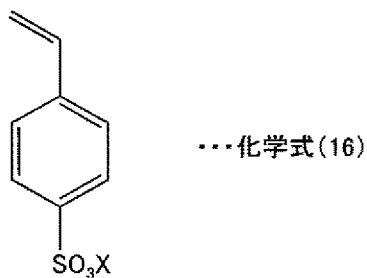
[0063] (被覆材が共重合体の場合)

本発明の被覆材は、上記化学式(1)で表されるポリマーに他のモノマーを共重合させて合成することも可能である。共重合することで、より高い不可逆容量の低減効果が発現する。共重合するモノマーとしては、下記化学式(15)～(19)の構造を含むモノマーが好適に用いられる。なお、これらのモノマーのXは、アルカリ金属又はHであり、アルカリ金属が電気化学的安定性の観点から好適に用いられる。

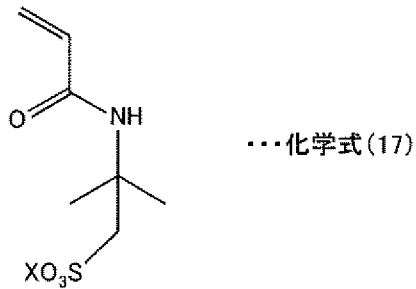
[0064] [化17]



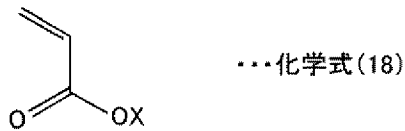
[0065] [化18]



[0066] [化19]



[0067] [化20]



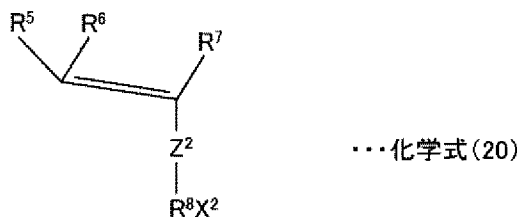
[0068] [化21]



[0069] 本発明において、上記化学式(1)で表されるポリマーと上記化学式(15)～(19)で表される構造を有するモノマーから形成されたポリマーとを、それぞれ事前に合成し、混合して用いることも可能である。

[0070] 上記化学式(15)～(19)で表される構造を有するモノマーを一般化すると、下記化学式(20)で表すことができる。

[0071] [化22]



[0072] 式中、 $R^5 \sim R^7$ は、アルキル基、ハロゲン基又は水素である。 $R^8X^2$ は、 $SO_2NSO_2CF_3X$ 基を含む。 $Z^2$ は、主鎖と $R^8X^2$ との間に存在する官能基である。 $Z^2$ が存在しない場合、主鎖と $R^8X^2$ とは直結する。 $X^2$ は、水素

、アルカリ金属又はアルカリ土類金属である。

[0073] (重合法)

本発明の被覆材は、前述のとおり、モノマーを重合することにより作製することができる。重合は、従来知られているバルク重合、溶液重合及び乳化重合のいずれによっても良い。また、重合方法は特に限定されないが、ラジカル重合が好適に用いられる。重合に際しては重合開始剤を用いても用いなくても良く、取り扱いの容易さの点からはラジカル重合開始剤を用いるのが好ましい。ラジカル重合開始剤を用いた重合方法は、通常行われている温度範囲および重合時間で行うことができる。本発明における開始剤の配合量は、重合性化合物に対し0.1～20質量%であり、好ましくは0.3～5質量%である。

[0074] (ポリマーの構造)

本発明において、ポリマーの構造は、直鎖構造、枝分かれ構造、架橋構造又は dendrimer 構造でもよい。被覆する際の作業性の観点からは、直鎖構造のポリマーが好適に用いられる。モノマーを共重合した際の重合様式は、ポリマーが形成できれば特に問わないが、ランダム共重合、交互共重合、ブロック共重合、グラフト共重合などが挙げられる。

[0075] (ポリマーの分子量)

本発明の負極活物質被覆材として用いるポリマーの重量平均分子量は、1,000～5,000,000である。被覆材が電池の溶媒に溶解しないという観点からは、好ましくは10,000～5,000,000であり、更に好ましくは100,000～5,000,000である。分子量を制御することで、負極活物質被覆材が電解液に溶解しにくくなるため、本発明の効果が高くなると考えられる。

[0076] (共重合体の組成)

本発明において、上記化学式(1)で表されるポリマーとモノマーとを共重合させる場合、共重合体の組成比は、本発明の効果を得る上で重要である。



[0077] 上記化学式(1)で表されるポリマーの比率を $x$ 、共重合させるモノマー(上記化学式(20)で表される。)の比率を $y$ とすると、 $x/(x+y)$ は $0 < x/(x+y) \leq 1$ であり、好ましくは $0.05 \leq x/(x+y) \leq 1$ であり、特に好ましくは $0.1 \leq x/(x+y) \leq 1$ である。 $x/(x+y)$ を制御することにより、不可逆容量の低減と電池抵抗の低減とを両立したLi電池が提供できる。言い換えると、上記化学式(1)の官能基 $R^4X$ は必須であり、官能基 $R^8X^2$ は含まれることが望ましいものである( $x=1$ 、 $y=0$ の場合)。

[0078] 本発明の負極活物質被覆材を負極活物質に被覆する方法は本発明の効果をj得る上で重要である。

[0079] 被覆方法としては、ポリマーを溶媒に溶解し、その溶液中に負極活物質を加え、攪拌後、溶媒を乾燥することにより被覆することが好ましい。事前に負極活物質に被覆させることで、電池に適用した際、耐電解液溶解性が高くなり、被覆材が負極活物質にとどまることで、本発明の効果が高くなる。溶媒としては、ポリマーが溶解すれば特に問わないが、水、エタノールなどのプロトン性溶媒、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性溶媒、トルエン、ヘキサンなどの非極性溶媒などが好適に用いられる。

[0080] (被覆量及び膜厚について)

被覆材は、負極活物質である天然黒鉛の表面に薄い膜を形成して付着していると考える。付着の状態は、化学結合ではなく、物理的に付着した状態であり、溶剤等により除去することが可能である。

[0081] 被覆量は本発明の効果をj得るために重要な値である。被覆量は、負極活物質に対し0.01~10質量%であり、好ましくは0.1~5質量%であり、特に好ましくは0.3~3質量%である。被覆材の濃度を調整することにより、熱安定性に優れた固体電解質界面(SEI)が形成され、電池の耐熱性が高まると考えられる。

[0082] また、膜厚は、膜にむらがあるため、正確に測定することが困難であるが、平均でおよそ1nmと考えられる。

## [0083] &lt;セパレータ&gt;

上記の方法で作製した正極10と負極12との間にセパレータ11を挟み込み、正極10及び負極12の短絡を防止する。セパレータ11には、ポリエチレン、ポリプロピレン等からなるポリオレフィン系高分子シート、又はポリオレフィン系高分子と4フッ化ポリエチレンを代表とするフッ素系高分子シートを溶着させた2層構造等を使用することが可能である。電池温度が高くなったときにセパレータ11が収縮しないように、セパレータ11の表面にセラミックス及びバインダの混合物を薄層状に形成してもよい。これらのセパレータ11は、電池の充放電時にリチウムイオンを透過させる必要があるため、一般に細孔径が0.01~10 $\mu$ m、気孔率が20~90%であれば、リチウムイオン電池に使用可能である。

## [0084] &lt;電解質&gt;

本発明の一実施形態で使用可能な電解液の代表例として、エチレンカーボネートにジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等を混合した溶媒に、電解質として六フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)又はホウフッ化リチウム(LiBF<sub>4</sub>)を溶解した溶液がある。本発明は、溶媒や電解質の種類、溶媒の混合比に制限されることなく、他の電解液も利用可能である。

[0085] なお、電解液に使用可能な非水溶媒の例としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、テトラヒドロフラン、1,2-ジエトキシエタン、クロルエチレンカーボネート、クロルプロピレンカーボネート等の非水溶媒がある。本発明の電池に内蔵される正極10又

は負極 12 上で分解しなければ、これ以外の溶媒を用いてもよい。

[0086] また、電解質の例としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 若しくは $\text{LiSbF}_6$ 、又はリチウムトリフルオロメタンスルホンイミドで代表されるリチウムのイミド塩等、多種類のリチウム塩がある。これらの塩を、上記の溶媒に溶解して作製した非水電解液を電池用電解液として使用することができる。本実施形態に係る電池が有する正極 10 及び負極 12 上で分解しなければ、これ以外の電解質を用いてもよい。

[0087] 固体高分子電解質（ポリマー電解質）を用いる場合には、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリメタクリル酸メチル、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサライド等のイオン伝導性ポリマーを電解質に用いることができる。これらの固体高分子電解質を用いた場合、セパレータ 11 を省略することができる利点がある。

[0088] さらに、イオン性液体を用いることができる。例えば、1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMI-BF<sub>4</sub>)、リチウム塩 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  (LiTFSI) とトリグライムとテトラグライムとの混合錯体、環状四級アンモニウム系陽イオン (N-methyl-N-propylpyrrolidinium が例示される。)、及びイミド系陰イオン (bis(fluorosulfonyl)imide が例示される。) より、正極 10 及び負極 12 にて分解しない組み合わせを選択して、本実施形態に係る電池に用いることができる。

[0089] <電池システム>

本発明で見出された負極材料を用いた Li 電池は、抵抗が低いという優れた性質を持つ。そのため、電池の使用時に電池の内部抵抗に起因する発熱を抑制することができる。そのため、電池の冷却機構の簡略化も図れるため、携帯機器用の小型電池は勿論のこと、車載用などの大型電池にも有用である。

[0090] 以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0091] <ポリマーの合成方法>

反応容器にモノマーと反応溶媒とを加えた。さらに、その溶液に重合開始剤としてAIBNを加えた。重合開始剤の濃度はモノマーの総量に対し4質量%になるように加えた。その後、反応溶液を60℃、3h加熱することでポリマーを合成した。

[0092] <正極の作製方法>

正極活物質(LiCoO<sub>2</sub>)、導電剤(SP270:日本黒鉛社製黒鉛)及びポリフッ化ビニリデンバインダーを質量比85:7.5:7.5で混合し、N-メチル-2-ピロリドンに投入混合して、スラリー状の溶液を作製した。該スラリーを厚さ20μmのアルミニウム箔にドクターブレード法で塗布し、乾燥した。合剤塗布量は、200g/m<sup>2</sup>であった。その後、プレスして正極を作製した。

[0093] <負極の作製方法>

グラファイトにポリフッ化ビニリデンを質量比95:5で混合し、更にN-メチル-2-ピロリドンに投入混合して、スラリー状の溶液を作製した。該スラリーを厚さ10μmの銅箔にドクターブレード法で塗布し、乾燥した。合剤かさ密度が1.5g/cm<sup>3</sup>になるようにプレスして負極を作製した。

[0094] <負極単極の評価方法>

作製した負極を、直径15mmの円形に打ち抜いて電極を準備した。評価セルは、負極と対極としてLi金属とを用い、負極とLi金属との間にセパレータを挿入し、そこに電解液を加えることで構成した。評価セルの充電は、予め設定した下限電圧まで電流密度0.72mA/cm<sup>2</sup>で充電した。放電は、予め設定した上限電圧まで、電流密度0.72mA/cm<sup>2</sup>で放電した。下限電圧は0.01V、上限電圧は1.5Vであった。不可逆容量は、充電容量と放電容量との差分から求めた。

[0095] <直流抵抗の評価方法>

正極及び負極を直径15mmの円形に打ち抜いて電極を準備した。小型電池は、正極と負極との間にセパレータを挿入し、そこに電解液を加えることで構成した。小型電池の充電は、予め設定した上限電圧まで電流密度 $0.72\text{ mA/cm}^2$ で充電した。放電は、予め設定した下限電圧まで、電流密度 $0.72\text{ mA/cm}^2$ で放電した。上限電圧は $4.2\text{ V}$ 、下限電圧は $3.0\text{ V}$ であった。1サイクル目に得られた放電容量を、電池の初期容量とした。その後、初期容量の50%まで充電して直流抵抗を測定した。

### 実施例 1

[0096] モノマーとして、上記化学式(6)で表されるものを使用してポリマー(A)を合成した。また、このポリマー(A)を使用して負極活物質を被覆した。負極活物質には、グラファイトを用いた。なお、被覆量は0.5質量%にした。負極単極を作製し、不可逆容量を測定した。不可逆容量は $24.5\text{ mAh g}^{-1}$ であった。次に、小型電池を作製し、直流抵抗を測定した。直流抵抗は $10.4\ \Omega$ であった。

### 実施例 2

[0097] モノマーとして、上記化学式(7)で表されるものを使用してポリマー(B)を合成した。また、このポリマー(B)を使用して負極活物質を被覆した。負極活物質には、グラファイトを用いた。なお、被覆量は0.5質量%にした。負極単極を作製し、不可逆容量を測定した。不可逆容量は $24.6\text{ mAh g}^{-1}$ であった。次に、小型電池を作製して、直流抵抗を測定した。直流抵抗は $10.2\ \Omega$ であった。

### 実施例 3

[0098] モノマーとして、上記化学式(8)で表されるものを使用してポリマー(C)を合成した。また、このポリマー(C)を使用して負極活物質を被覆した。負極活物質には、グラファイトを用いた。なお、被覆量は0.5質量%にした。負極単極を作製し、不可逆容量を測定した。不可逆容量は $25.2\text{ mAh g}^{-1}$ であった。次に、小型電池を作製して、直流抵抗を測定した。直流抵抗は $9.7\ \Omega$ であった。

#### 実施例 4

[0099] モノマーとして上記化学式(6)で表されるものと上記化学式(17)で表されるものとを、モル比75:25で混合して重合し、共重合ポリマーを合成した。このポリマーをポリマー(D)とした。ポリマー(D)の被覆量が0.5質量%になるようにグラファイトに被覆した。被覆後のグラファイトを用いて負極単極を作製し、不可逆容量を測定した。不可逆容量は24.3 mA h g<sup>-1</sup>であった。次に、小型電池を作製して、直流抵抗を測定した。直流抵抗は10.5 Ωであった。

#### 実施例 5

[0100] 実施例4においてモノマーの比率をモル比で50:50とすること以外は、実施例4と同様にして評価した。その結果、不可逆容量は24.0 mA h g<sup>-1</sup>であった。次に、小型電池を作製して、直流抵抗を測定した。直流抵抗は10.7 Ωであった。

#### 実施例 6

[0101] 実施例4においてモノマーの比率をモル比で25:75とすること以外は、実施例4と同様にして評価した。その結果、不可逆容量は23.8 mA h g<sup>-1</sup>であった。次に、小型電池を作製して、直流抵抗を測定した。直流抵抗は10.8 Ωであった。

[0102] (比較例1)

実施例1において被覆材を用いないこと以外は、実施例1と同様に評価した。その結果、不可逆容量は25.4 mA h g<sup>-1</sup>であった。次に、小型電池を作製して、直流抵抗を測定した。直流抵抗は11.5 Ωであった。

[0103] 表1は、実施例及び比較例についてまとめたものである。

[0104]

[表1]

表 1

	ポリマー名	モノマー組成		組成比		負極単極評価	電池評価
		a	b	x	y	不可逆容量 /mAh	直流抵抗 /Ω
実施例1	A	式(6)	—	100	0	24.5	10.4
実施例2	B	式(7)	—	100	0	24.6	10.2
実施例3	C	式(8)	—	100	0	25.2	9.7
実施例4	D	式(6)	式(17)	75	25	24.3	10.5
実施例5	E	式(6)	式(17)	50	50	24.0	10.7
実施例6	F	式(6)	式(17)	25	75	23.8	10.8
比較例1	—	被覆無し		—	—	25.4	11.5

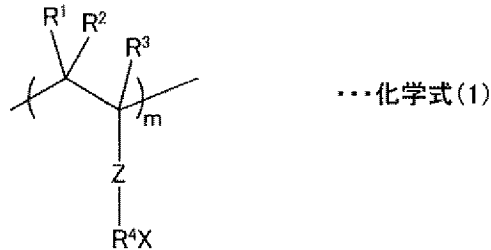
## 符号の説明

[0105] 1 : リチウムイオン二次電池、10 : 正極、11 : セパレータ、12 : 負極、13 : 電池容器、14 : 正極集電タブ、15 : 負極集電タブ、16 : 内蓋、17 : 内圧開放弁、18 : ガスケット、19 : PTC抵抗素子、20 : 電池蓋、21 : 軸心。

## 請求の範囲

[請求項1] 主鎖と分枝鎖とを含み、下記化学式(1)で表される構造単位を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材。

[化1]



(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、アルキル基、ハロゲン基又は水素である。R<sup>4</sup>Xは、SO<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>X基を含む。Zは、前記主鎖とR<sup>4</sup>Xとの間に存在する官能基である。Zが存在しない場合、前記主鎖とR<sup>4</sup>Xとは直結する。mは、前記構造単位の繰り返し数である。Xは、水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属である。)

[請求項2] 前記R<sup>4</sup>Xは、SO<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>X基又はOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>X基であることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材。

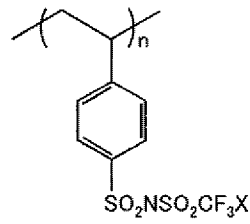
[請求項3] 前記Zは、脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を含むことを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材。

[請求項4] 前記Zは、ベンゼン環を含むことを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材。

[請求項5] 前記構造単位が下記化学式(2)～(4)のいずれかで表されることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材。

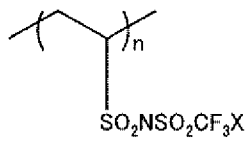


[化2]



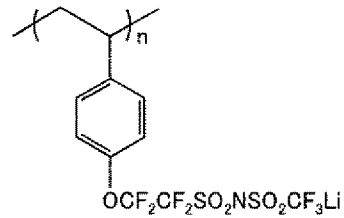
…化学式(2)

[化3]



…化学式(3)

[化4]

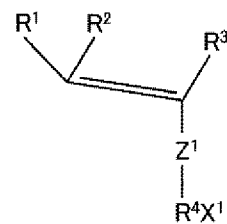


…化学式(4)

(式中、nは、構造単位の繰り返し数である。Xは、水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属である。)

[請求項6] 請求項1記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材の前駆体であって、下記化学式(5)で表されるモノマー。

[化5]



…化学式(5)

(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、アルキル基、ハロゲン基又は水素である。R<sup>4</sup>X<sup>1</sup>は、SO<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>X<sup>1</sup>基を含む。Z<sup>1</sup>は、前記主鎖とR<sup>4</sup>X<sup>1</sup>との間に存在する官能基である。Z<sup>1</sup>が存在しない場合、前記主

鎖と  $R^4X^1$  とは直結する。  $X^1$  は、水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属である。)

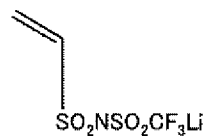
[請求項7] 下記化学式(6)～(8)のいずれかで表されることを特徴とする請求項6記載のモノマー。

[化6]



…化学式(6)

[化7]



…化学式(7)

[化8]

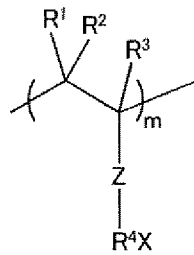


…化学式(8)

[請求項8] 重量平均分子量が1,000～5,000,000であることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材。

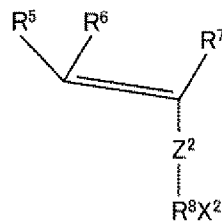
[請求項9] 下記化学式(1)で表されるポリマーと、下記化学式(9)で表されるモノマーとの共重合体であるリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材。

[化9]



…化学式(1)

[化10]



…化学式(9)

(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>及びR<sup>5</sup>～R<sup>7</sup>は、アルキル基、ハロゲン基又は水素である。R<sup>4</sup>X及びR<sup>8</sup>X<sup>2</sup>は、SO<sub>2</sub>NSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>X基を含む。Z及びZ<sup>2</sup>は、前記主鎖とR<sup>4</sup>X又はR<sup>8</sup>X<sup>2</sup>との間に存在する官能基である。Z及びZ<sup>2</sup>が存在しない場合、前記主鎖とR<sup>4</sup>X又はR<sup>8</sup>X<sup>2</sup>とは直結する。mは、前記構造単位の繰り返し数である。X及びX<sup>2</sup>は、水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属である。)

[請求項10] 負極活物質と、請求項1記載のリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材とを含み、前記負極活物質を前記リチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材で被覆した構成を有すること特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材料。

[請求項11] 請求項10記載のリチウムイオン二次電池用負極材料と、集電体とを含むことを特徴とする負極。

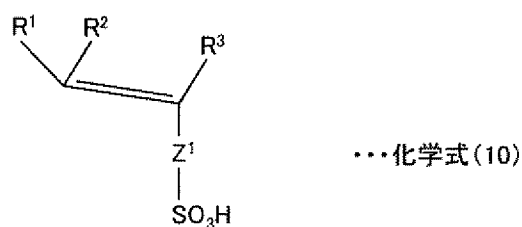
[請求項12] 請求項10記載のリチウムイオン二次電池用負極材料を負極に用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[請求項13] 請求項12記載のリチウムイオン二次電池を備えた電池システム。

[請求項14] 請求項6記載のモノマーを合成する方法であって、下記化学式(10)で表される化合物を含む溶液に塩化チオニルを添加し、その後、

トリフルオロメタンスルホンアミドを更に添加し、その後、水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物を更に添加することを特徴とするモノマーの合成方法。

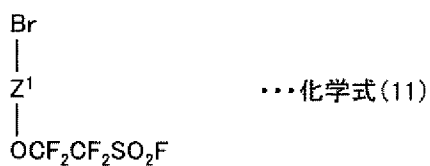
[化11]



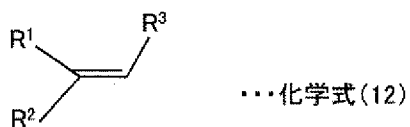
[請求項15]

請求項6記載のモノマーを合成する方法であって、下記化学式(11)で表される化合物を含む溶液にトリフルオロメタンスルホンアミドを添加し、その後、水素、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物を更に添加し、その後、下記化学式(12)で表される化合物を更に添加することを特徴とするモノマーの合成方法。

[化12]

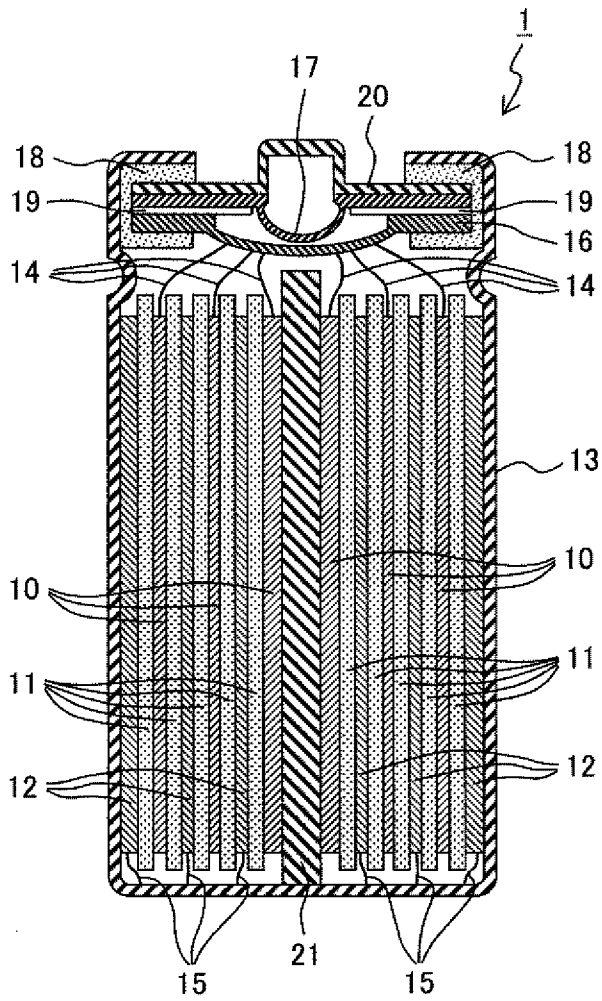


[化13]



[図1]

図 1



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/073527

<p><b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>  <i>H01M4/62(2006.01) i, C07C303/38(2006.01) i, C07C303/40(2006.01) i, C07C311/48(2006.01) i, C08F12/30(2006.01) i, C08F28/02(2006.01) i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p><b>B. FIELDS SEARCHED</b></p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  <i>H01M4/62, C07C303/38, C07C303/40, C07C311/48, C08F12/30, C08F28/02</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  <table border="0"> <tr> <td><i>Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1922-1996</i></td> <td><i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i></td> <td><i>1996-2013</i></td> </tr> <tr> <td><i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1971-2013</i></td> <td><i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1994-2013</i></td> </tr> </table> </p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  <i>CAplus/REGISTRY (STN)</i></p>			<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2013</i>	<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2013</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2013</i>				
<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2013</i>											
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2013</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2013</i>											
<p><b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y A</td> <td>JP 2002-373643 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 December 2002 (26.12.2002), entire text (Family: none)</td> <td>1-5, 8-13 6, 7, 14, 15</td> </tr> <tr> <td>Y A</td> <td>JP 2012-074167 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 12 April 2012 (12.04.2012), entire text (Family: none)</td> <td>1-5, 8-13 6, 7, 14, 15</td> </tr> <tr> <td>X Y A</td> <td>JP 2000-508678 A (Hydro-Quebec), 11 July 2000 (11.07.2000), entire text &amp; WO 1998/029388 A1</td> <td>6, 7, 14 1-5, 8-13 15</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y A	JP 2002-373643 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 December 2002 (26.12.2002), entire text (Family: none)	1-5, 8-13 6, 7, 14, 15	Y A	JP 2012-074167 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 12 April 2012 (12.04.2012), entire text (Family: none)	1-5, 8-13 6, 7, 14, 15	X Y A	JP 2000-508678 A (Hydro-Quebec), 11 July 2000 (11.07.2000), entire text & WO 1998/029388 A1	6, 7, 14 1-5, 8-13 15
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
Y A	JP 2002-373643 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 December 2002 (26.12.2002), entire text (Family: none)	1-5, 8-13 6, 7, 14, 15												
Y A	JP 2012-074167 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 12 April 2012 (12.04.2012), entire text (Family: none)	1-5, 8-13 6, 7, 14, 15												
X Y A	JP 2000-508678 A (Hydro-Quebec), 11 July 2000 (11.07.2000), entire text & WO 1998/029388 A1	6, 7, 14 1-5, 8-13 15												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.      <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&amp;” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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	“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)	“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	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed			
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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													
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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													
“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)	“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													
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family													
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
<p>Date of the actual completion of the international search                  25 October, 2013 (25.10.13)</p>		<p>Date of mailing of the international search report                  05 November, 2013 (05.11.13)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/                  Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>												
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>												

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/073527

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2003-525957 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 02 September 2003 (02.09.2003), examples 5 to 7 & EP 1095071 A                      & WO 1999/067304 A1 & DE 69918117 D                      & DE 69918117 T & AU 4719899 A                      & CA 2330792 A & AU 752929 B                      & CN 1307599 A	6, 7, 15 1-5, 8-13 14
A	JP 2000-082494 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 21 March 2000 (21.03.2000), entire text (Family: none)	1-15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/073527

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:  
See extra sheet.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/073527

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

JP 2012-074167 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 12 April 2012 (12.04.2012) sets forth a monomer which is included in the monomers represented by chemical formula (5) set forth in claim 6. (Example 14 and Example 16)

Therefore, the inventions of claim 6 and claim 7 which is a claim dependent on claim 6 cannot be considered to be novel in the light of the invention disclosed in the above-said document, and have no special technical feature.

Consequently, the following three inventions (invention groups) are involved in claims.

Meanwhile, the inventions of claims 6 and 7 having no special technical feature are classified into invention 1.

(Invention group 1) claims 6, 7 and 14: A monomer compound itself and a specific method for producing the compound.

(Invention group 2) claim 15: A specific method for producing the above-mentioned monomer compound, said method being different from the method set forth in claim 14.

(Invention group 3) claims 1-5 and 8-13: A negative electrode active material coating material for lithium ion secondary batteries, which contains a structural unit represented by chemical formula (1) set forth in claim 1; a negative electrode material using the coating material; a negative electrode; and a secondary electron and battery system.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M4/62(2006.01)i, C07C303/38(2006.01)i, C07C303/40(2006.01)i, C07C311/48(2006.01)i, C08F12/30(2006.01)i, C08F28/02(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. H01M4/62, C07C303/38, C07C303/40, C07C311/48, C08F12/30, C08F28/02		
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 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013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） CAplus/REGISTRY(STN)		
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 A	JP 2002-373643 A（松下電器産業株式会社）2002.12.26, 全文（ファミリーなし）	1-5, 8-13 6, 7, 14, 15
Y A	JP 2012-074167 A（積水化学工業株式会社）2012.04.12, 全文（ファミリーなし）	1-5, 8-13 6, 7, 14, 15
X Y A	JP 2000-508678 A（イドローケベック）2000.07.11, 全文 & WO 1998/029388 A1	6, 7, 14 1-5, 8-13 15
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 100px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 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 25. 10. 2013	国際調査報告の発送日 05. 11. 2013	
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） 森井 隆信 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X   9 4 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 Y A	JP 2003-525957 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2003.09.02, 実施例 5～7 & EP 1095071 A & WO 1999/067304 A1 & DE 69918117 D & DE 69918117 T & AU 4719899 A & CA 2330792 A & AU 752929 B & CN 1307599 A	6, 7, 15 1-5, 8-13 14
A	JP 2000-082494 A (三洋化成工業株式会社) 2000.03.21, 全文 (ファミリーなし)	1-15

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
  
2.  請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
  
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。  
特別ページ参照。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

JP 2012-074167 A (積水化学工業株式会社) 2012.04.12 には、請求項6記載の化学式(5)に包含されるモノマーが記載されている(例14、例16)。したがって、請求項6及びその従属請求項である請求項7に係る発明は、上記文献に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。よって、請求の範囲には、以下に示す3の発明(群)が含まれる。

なお、特別な技術的特徴を有しない請求項6、7に係る発明は、発明1に区分する。

(発明1) 請求項6、7、14:モノマー化合物自体及び当該化合物の特定の製造方法。

(発明2) 請求項15:請求項14記載の方法とは異なる、上記モノマー化合物の特定の製造方法。

(発明3) 請求項1-5、8-13:請求項1記載の化学式(1)で表される構造単位を含むリチウムイオン二次電池用負極活物質被覆材、並びに、該被覆材を用いた負極材料、負極、二次電子及び電池システム。