

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-526145

(P2017-526145A)

(43) 公表日 平成29年9月7日 (2017.9.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48	5 H O 2 9
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	A 5 H O 5 0
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2017-511959 (P2017-511959)	(71) 出願人	000004237
(86) (22) 出願日	平成26年8月29日 (2014.8.29)		日本電気株式会社
(85) 翻訳文提出日	平成29年2月28日 (2017.2.28)		東京都港区芝五丁目7番1号
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/073423	(74) 代理人	100123788
(87) 国際公開番号	W02016/031085		弁理士 宮崎 昭夫
(87) 国際公開日	平成28年3月3日 (2016.3.3)	(74) 代理人	100127454
			弁理士 緒方 雅昭
		(72) 発明者	チェン、 チェン
			東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		(72) 発明者	田村 宜之
			東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池用アノード材料

(57) 【要約】

本発明は、活物質埋設ハードカーボンを含むリチウムイオン電池用アノード材料であって、該活物質がシリコン及びスズから選択される少なくとも1種の酸化物を含み、該酸化物が、その前駆体からハードカーボンの前駆体を含む媒体中で溶媒熱合成によって製造されることを特徴とするアノード材料を提供する。

Fig.1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活物質埋設ハードカーボンを含むリチウムイオン電池用アノード材料であって、
該活物質がシリコン及びスズから選択される少なくとも 1 種の酸化物を含み、
該酸化物が、その前駆体からハードカーボンの前駆体を含む媒体中で溶媒熱合成によっ
て製造されることを特徴とするアノード材料。

【請求項 2】

前記溶媒熱合成は溶媒として水を用いる請求項 1 に記載のアノード材料。

【請求項 3】

前記ハードカーボンの前駆体が糖類である請求項 2 に記載のアノード材料。

10

【請求項 4】

前記アノード材料の大きさが $20\text{ nm} \sim 80\text{ }\mu\text{m}$ である請求項 1 に記載のアノード材料
。

【請求項 5】

前記活物質の大きさが 100 nm 未満である請求項 1 に記載のアノード材料。

【請求項 6】

前記ハードカーボンは、ホウ素又は窒素でドーピングされている請求項 1 に記載のアノード
材料。

【請求項 7】

前記活物質は SnO_2 を含み、 SnO_2 の (101) 面に対する (110) 面の強度比
が 1.1 より高い請求項 1 に記載のアノード材料。

20

【請求項 8】

正負極電極を含むリチウムイオン電池であって、前記負極が請求項 1 ～ 7 のいずれか 1
項に記載のアノード材料を含むリチウムイオン電池。

【請求項 9】

前記アノード材料が少なくとも 372 mAh/g の容量を有する請求項 8 に記載のリチ
ウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、リチウムイオン電池用負極（アノード）材料に関する。特に、本発明は、炭
素とケイ素の複合負極材料に関する。

【従来の技術】

【0002】

すべての再充電可能な電池技術の中で、リチウムイオン電池（LIB）は、優れた性能
を提供し、携帯用電子機器の主電源に適している。LIB はまた、電気自動車のための最
も有望な動力源であり、再生可能エネルギー技術に基づいて、スマートグリッドのイネー
ブラであることが予測されている。これらの用途の多くにとって、エネルギー密度とサイ
クル寿命は大幅な改善を必要とする二つの重要な技術的パラメータとして際立っている。
例えば、2010 年に米国エネルギー省は、電気自動車のために現在の電池の二倍のエネ
ルギー密度を有し、かつ携帯用電子機器に使用される典型的な高エネルギーの電池は、ほ
んの $500 \sim 1000$ サイクルのサイクル寿命しか持っていないのに比較して 80% の容
量維持率をもって 5000 サイクルのサイクル寿命を有する LIB を作成するという目標
を掲げている。LIB におけるエネルギー密度を大きくすると、より高い電荷容量または
より高い電圧で電極材料を開発する必要がある。サイクル寿命を改善することは、活性電
極材料及びそれと電解質との界面いわゆる SEI（Solid Electrolyte
Interphase）の電池電極の 2 つの重要な構成要素を安定化させることを含む
。

40

【0003】

負極に対して、チタン酸リチウムは優れたサイクル特性を有するグラファイトの代替で

50

あるが、エネルギー密度はより低い。例えば酸化スズとケイ素のようなグラファイトの他の代替物は、増加したエネルギー密度を提供する可能性を有している。しかし、負極材料のためのこれらの他の代替物、特にシリコンについては、リチウムの挿入／合金化を伴い、構造変化及び異常に大きな体積膨張に関連して乏しい充放電サイクルにより商業的に不適切であることが分かっている。構造変化及び大きな体積変化は、電極の構造的完全性を破壊してサイクル効率を低下させている。

【 0 0 0 4 】

近年、炭素／*Li*貯蔵可能物質の複合アノード材料が提案されている（例えば、特開 2 0 0 4 - 1 1 9 1 7 6 号公報、特開 2 0 0 4 - 3 4 9 2 5 3 号公報及び特開 2 0 0 5 - 7 1 9 3 8 号公報）。これらには、*Si*、*Sn*及びその酸化物などの*Li*貯蔵可能物質が炭素マトリックス中に埋め込まれていることが開示されている。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 4 - 1 1 9 1 7 6 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 4 - 3 4 9 2 5 3 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 5 - 7 1 9 3 8 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

20

従来の複合アノード材料は、予め*Li*貯蔵可能物質である活物質を製造した後、炭素で該活物質を被覆することによって製造される。したがって、活物質の含有量は粒子ごとに変化する。

本発明の目的は、各粒子中でのより少ない含有量変化をもつ活物質埋設ハードカーボンを含むリチウムイオン電池用アノード材料及び該アノード材料を含むリチウムイオン電池を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明の一態様によれば、活物質埋設ハードカーボンを含むリチウムイオン電池用アノード材料であって、該活物質がシリコン及びスズから選択される少なくとも 1 種の酸化物を含み、該酸化物が、その前駆体からハードカーボンの前駆体を含む媒体中で溶媒熱合成によって製造されることを特徴とするアノード材料が提供される。

30

【 発明の効果 】

【 0 0 0 8 】

本発明の一態様によれば、活物質が炭素前駆体分解とともに *in situ* で製造されるため、各粒子中でのより少ない含有量変化をもつ活物質埋設ハードカーボンを含むリチウムイオン電池用アノード材料を提供できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 0 9 】

【 図 1 】 実施例 1 で製造された、アノード材料 A の SEM 像。

40

【 図 2 】 実施例 1 で製造された、アノード材料 A の XRD。

【 図 3 】 実施例 2 で製造された、アノード材料 B の SEM 像。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 0 】

本発明は、ここで実施形態を参照して説明される。

【 0 0 1 1 】

アノード材料

本発明の一実施形態例は活物質埋設ハードカーボンを含むリチウムイオン電池用アノード材料に関する。

本実施形態例のアノード材料は、溶媒熱合成、特に水を溶媒として用いる水熱合成によ

50

り得られる。まず、炭素前駆体を水等の溶媒中に溶解することによって炭素前駆体溶液が提供される。次に、活物質用の前駆体が炭素前駆体溶液に添加され、次いで該混合物を高圧雰囲気下に加熱する。反応装置として、オートクレーブなどの耐圧容器が通常用いられる。溶媒熱（水熱）合成により、活物質用の前駆体は結晶形、特にナノ結晶形を持つ活物質に変換される。本実施形態例において、活物質はシリコン及びスズから選択される少なくとも１種の酸化物を含む。活物質は通常、二酸化シリコン又は二酸化スズであるが、それらは非酸化金属部分を含んでいてもよい。溶媒熱（水熱）合成中、炭素前駆体は分解され、該活物質または該活物質の凝集体上に吸着する。分解された炭素前駆体はその後不活性雰囲気下高温で炭化され、ハードカーボンに変換される。

【 0 0 1 2 】

炭素前駆体の例としては、ポリイミド、フラン樹脂、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール、セルロース樹脂、エポキシ樹脂及びポリスチレン樹脂などの高分子、及びショ糖などの糖類が挙げられる。水熱合成の場合、炭素前駆体は水に可溶であることが好ましく、糖類が適している。

【 0 0 1 3 】

活物質用の前駆体はシリコン又はスズの無機又は有機化合物であることができる。活物質用の前駆体の例としては、シリコン又はスズの塩化物、硫酸塩、炭酸塩などの無機又は有機の塩、３-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、ブチル（トリクロロ）スタナンなどの有機シリコン又は有機スズ化合物が挙げられる。

【 0 0 1 4 】

溶媒熱合成に使用される溶媒は、炭素前駆体を溶解できる溶媒である。水が好ましく使用され、アルコール等の水溶性溶媒を水とともに使用することができる。

【 0 0 1 5 】

炭素前駆体溶液の濃度は、０．２～６モル／Ｌであることが好ましい。溶媒熱合成は、溶媒の超臨界温度より低い温度で行われる。例えば、水熱合成は水の超臨界温度である３７４よりも低い温度、好ましくは１６０～３００で１～２４時間行われる。

【 0 0 1 6 】

アノード材料の大きさは、２０ｎｍ～８０μｍの間、より好ましくは１００ｎｍ～５０μｍの間、最も好ましくは５００ｎｍ～２０μｍの間とすることができる。ハードカーボン内の活物質の大きさは１００ｎｍ未満、好ましくは５０ｎｍ未満、最も好ましくは１０

【 0 0 1 7 】

ここで、リチウムイオン電池アノード材料としてハードカーボン中に埋め込まれた新規な活物質複合材料を設計した。その構造的利点は、

- １）ハードカーボン中に埋め込まれた活物質が、充放電の間、直接電解液（溶媒）と接触しない。そのため、ＳＥＩはサイクル中ハードカーボンの表面にのみ形成され、高いクーロン効率及び長いサイクル寿命を有する。
- ２）活物質は、純粋な活物質よりも低抵抗なハードカーボンで被覆されている。
- ３）活物質がハードカーボン前駆体の分解と *in situ* で製造されるため、活物質はハードカーボン中に原子レベルの均一分散で分散される。それゆえ、各粒子内での活物質の含有量偏差を減らすことができる。

【 0 0 1 8 】

リチウムイオン電池

別の実施形態例は、上記実施形態例に係るアノード材料を含む負極を含むリチウムイオン電池に関する。アノード材料は、少なくともグラファイトの容量、すなわち３７２mAh/gの容量を有している。電池はまた、活物質を含む正極と、少なくとも一種の非水系溶媒に溶解したリチウム塩を含む電解質と、電解質とリチウムイオンが第一の側から対向する第二の側に流れるように構成されたセパレータを備える。

【 0 0 1 9 】

正極活物質としては、種類またはその性質は特に制限されないが、公知のカソード材料が本発明を実施するために使用することができる。カソード材料は、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物、リチウムバナジウム酸化物、リチウム混合金属酸化物、リチウムリン酸鉄、リン酸マンガンリチウム、リン酸バナジウムリチウム、リチウム混合金属リン酸塩、金属硫化物、及びこれらの組み合わせがからなる群から選択される少なくとも一つの材料が挙げられる。正極活物質はまた、チタン二硫酸又はモリブデン二硫酸などのカルコゲン化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物であってもよい。より好ましくは、リチウムコバルト酸化物（例えば、 Li_xCoO_2 、 $0.8 < x < 1$ ）、リチウムニッケル酸化物（例えば、 LiNiO_2 ）、リチウムマンガン酸化物（例えば、 LiMn_2O_4 及び LiMnO_2 ）である。リン酸鉄リチウムは、その安全性と低コストのために好ましい。すべてのこれらのカソード材料は微粉末、ナノワイヤー、ナノロッド、ナノ繊維、またはナノチューブの形態で調製することができる。それらは、容易に、アセチレンブラック、カーボンブラック、及び超微細黒鉛粒子のような追加導電剤と混合することができる。

【0020】

電極の製造のために、バインダーを用いることができる。バインダーの例としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、エチレンプロピレンジエン共重合体（EPDM）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）が挙げられる。正極および負極は、負極に対して銅箔、正極に対してアルミニウム又はニッケル箔などの集電体上に形成することができる。しかしながら、集電体がスムーズに電流を流し、比較的高い耐食性を有することができるのであれば、集電体の種類に特に重要な制限は全くない。正極および負極は、セパレータを挟んで積層することができる。セパレータは、合成樹脂製不織布、多孔性ポリエチレンフィルム、多孔性ポリプロピレンフィルム、または多孔性PTFEフィルムから選択することができる。

【0021】

本発明を実施するには、幅広い電解質を使用することができる。最も好ましいものは非水系およびポリマーゲル電解質であるが、他のタイプも使用することができる。ここで採用される非水系電解質は、電解質塩を非水系溶媒に溶解することで製造される。リチウム二次電池用溶媒として採用されてきた公知のあらゆる非水系溶媒を使用することができる。エチレンカーボネート（EC）と、融点が前述のエチレンカーボネートより低くドナーナンバーが18以下である非水系溶媒（以降、第二溶媒と称する）の少なくとも1種とからなる混合溶媒から主に構成される非水系溶媒が、好ましく採用される。この非水系溶媒は、（a）黒鉛構造がよく発達した炭素質材料を含む負極に対して安定であり、（b）電解質の還元または酸化分解を抑制するのに効果的であり、（c）高い導電性を有する、点で有利である。エチレンカーボネート（EC）のみから構成された非水系電解質は、黒鉛化炭素質材料による還元の際の分解に対して安定であるという点で有利である。しかしながら、ECの融点は39 ~ 40 と比較的高く、粘度が比較的高く、よって自身の導電性が低く、これにより室温あるいはそれ以下で動作させる二次電池電解質としてEC単独で作製することは適さない。ECと混合して使用される第二溶媒は、混合溶媒の粘度をEC単独の場合より低下させるべく機能し、これにより混合溶媒のイオン伝導性を向上させる。さらに、ドナーナンバー18以下（エチレンカーボネートのドナーナンバーは16.4）の第二溶媒が用いられると、上述のエチレンカーボネートは、容易にかつ選択的にリチウムイオンを溶媒和することができ、黒鉛化が良く発達した炭素質材料との第二溶媒の還元反応が抑制されると考えられる。さらに、第二溶媒のドナーナンバーが18以下に制御されると、リチウム電極に対する酸化分解電圧は容易に4V以上に増加させることができ、高電圧のリチウム二次電池を製造することができる。好ましい第二溶媒は、ジメチルカーボネート（DMC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピレンカーボネート（PC）、 γ ブチロラクトン（ γ BL）、アセトニトリル（AN）、エチルアセテート（EA）、ギ酸プロピル（PF）、ギ酸メチル（MF）、トルエン、キシレンおよび酢酸メチル（

10

20

30

40

50

MA)である。これら第二溶媒は、単独または2種以上を組み合わせで使用することができる。より好ましくは、この第二溶媒は、ドナーナンバーが16.5以下のものから選択されるべきである。第二溶媒の粘度は、好ましくは25において28cps以下である。混合溶媒中の上記エチレンカーボネートの混合比は、好ましくは10~80体積%である。エチレンカーボネートの混合比がこの範囲を外れると、溶媒の導電性が低下するか溶媒がより容易に分解する傾向を示し、これにより充放電性能が悪化する。エチレンカーボネートのより好ましい混合比は、20~75体積%である。非水系溶媒中でのエチレンカーボネートの混合比が20体積%以上に増加した場合、エチレンカーボネートのリチウムイオンに対する溶媒和効果が促進され、溶媒分解抑制効果が向上する。

【0022】

また、電解液には、負極の表面に安定した品質のSEI層を維持するために、添加剤が添加されてもよい。SEI層は、電解液との反応(分解)を抑制する、またリチウムイオン電池の脱リチウム化による脱溶媒反応に曝され、アノード材料の構造上の物理的な劣化を抑制する役割を有する。添加剤の例としては、ビニレンカーボネート(VC)、プロパンスルトン(PS)、環状スルホン酸エステルが挙げられる。

【0023】

本実施形態例に係るLi塩の例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)$ (n、mは自然数)、および LiCF_3SO_3 が挙げられる。しかしながら、Li塩は、これらに限定されるものではない。これらのLi塩の1種を使用してもよいし、これらのLi塩の2種以上を併用してもよい。

【0024】

本実施形態例における電池用ケースは、例えば、基材、金属箔、およびシーラントが順次積層されたラミネートフィルムであってもよい。使用することができる基材としては、ポリエステル(PET)またはナイロン製の10~25 μm の厚さの樹脂フィルムが挙げられる。金属箔は、20~40 μm の厚さのアルミニウム膜であってもよい。シーラントは、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、変性ポリプロピレン(PP)またはアイオノマーからなる30~70 μm の厚さを有する樹脂膜であってもよい。

【実施例】

【0025】

実施例1

6.84g(20ミリモル)のショ糖を100mlの脱イオン水に添加し、混合物を60で30分間磁気攪拌して炭素前駆体溶液を得た。次いで、3.78g(20ミリモル)の SnCl_2 を炭素前駆体溶液にゆっくりと添加した。混合物を300mlテフロン(登録商標)被覆ステンレスオートクレーブに装入した。続いて、オートクレーブをオープン中に入れて、180で4時間加熱した。オートクレーブは室温まで自然冷却した。暗色沈殿物を回収し、脱イオン水で数回洗浄し、オープン中100で24時間乾燥した。得られた粉末を N_2 雰囲気下にオープンで炭化してアノード材料Aを得た。炭化は、 N_2 流量100ml/分、昇温速度5/分で、最終温度1000で実施した。アノード材料AのSEM画像を図1に示す。図1に示すように、アノード材料Aは滑らかな表面形態を有する球形粒子である。図2は、アノード材料AのX線回折である。アノード材料Aにおける SnO_2 の(110)面は、他の面が同じ入射角に留まっているのに対し、他の方法で合成した SnO_2 と比較してより高い入射角(2 θ)にシフトした。さらに、アノード材料Aにおける SnO_2 の(110)面の(101)に対する強度比は1.1より高く、他の方法で合成した SnO_2 の強度比はいつも1未満である。

【0026】

実施例2

6.84g(20ミリモル)のショ糖を100mlの脱イオン水に添加し、混合物を60で30分間磁気攪拌して炭素前駆体溶液を得た。次いで、10ml(48ミリモル)の3-アミノプロピルメチルジエトキシシランを炭素前駆体溶液にゆっくりと添加した。

混合物を300mlテフロン（登録商標）被覆ステンレスオートクレーブに装入した。続いて、オートクレーブをオープン中に入れて、180℃で4時間加熱した。オートクレーブは室温まで自然冷却した。暗色沈殿物を回収し、脱イオン水で数回洗浄し、オープン中100℃で24時間乾燥した。得られた粉末をN₂雰囲気下にオープンで炭化してアノード材料Bを得た。炭化は、N₂流量100ml/分、昇温速度5℃/分で、最終温度1000℃で実施した。アノード材料BのSEM画像を図3に示す。水熱合成中、シリコン酸化物は棒状結晶に成長している。

【0027】

比較例1

平均直径10μm SnO₂粒子がアノード材料Cとして使用された。

10

【0028】

（比較例2）

平均直径5μm SiO₂粒子が、アノード材料Dとして使用された。

【0029】

テストセルの作製

アノード材料A～Dのそれぞれと、カーボンブラック、およびPVDFを91：1：8の重量比でN-メチルピロリドン（NMP）中に混合して、スラリーを調製した。該スラリーを、銅箔上に塗布し、15分間120℃で乾燥させ薄い基体を形成した。次に基体を50g/m²の荷重で45μm厚にプレスし、N₂雰囲気下、2時間200℃で加熱処理して負極を作製した。

20

該負極を作用電極として用い、金属リチウム箔を対向電極として用いた。作用電極と対向電極間に多孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータを挿入した。ジエチルカーボネート（DEC）とエチレンカーボネート（EC）を7：3の体積比での混合溶媒に1MのLiPF₆を溶解して電解液を調製し、ラミネートハーフセルを作製した。

【0030】

テストセルは、初期充電容量、クーロン効率及び1C充電/0.1C放電及び6C充電/0.1C放電のレート特性、及び100サイクル後の容量維持率1Cで評価した。結果を表1に示す。

【0031】

【表1】

30

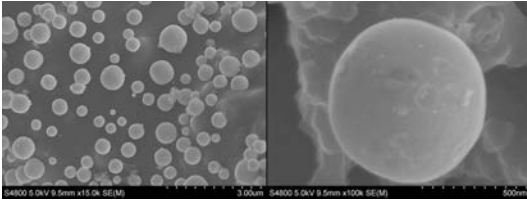
	容量 (mAh/g)	クーロン 効率 (%)	1C/0.1C	6C/0.1C	100サイクル後の容 量維持率 1C (%)
実施例1	380	67	0.62	0.42	65
実施例2	412	53	0.7	0.5	78
比較例1	170	34	0.2	0.01	20
比較例2	1505	70	0.48	0.01	4.2

【0032】

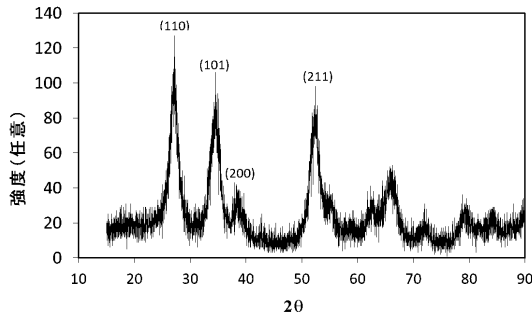
以上、実施形態例を参照して本発明を説明したが、本発明は上記実施形態例に限定されたものではない。本発明の構成や詳細には、請求項に規定されたように本発明の精神及びスコープ内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができるものと理解されよう。

40

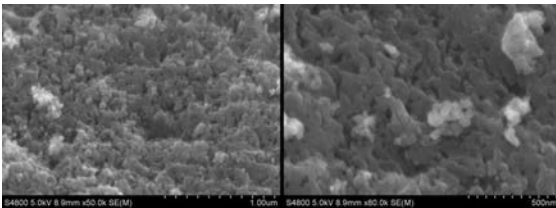
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】平成29年2月28日(2017.2.28)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】全文

【 補正方法 】変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

シリコン酸化物活物質がハードカーボン中に埋設されたりチウムイオン電池用アノード材料の製造方法であって、

前記シリコン酸化物の前駆体と、前記ハードカーボンの前駆体を含む媒体中で溶媒熱合成によって、前記シリコン酸化物の前駆体のナノ結晶形を持つ活物質への変換と前記ハードカーボンへの埋設を同時に行うことを特徴とするアノード材料の製造方法。

【 請求項 2 】

前記溶媒熱合成は溶媒として水を用いる請求項 1 に記載のアノード材料の製造方法。

【 請求項 3 】

前記ハードカーボンの前駆体が糖類である請求項 2 に記載のアノード材料の製造方法。

【 請求項 4 】

前記アノード材料の大きさが 20 nm ~ 80 μm である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のアノード材料の製造方法。

【 請求項 5 】

前記活物質の大きさが 100 nm 未満である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のアノード材料の製造方法。

【 請求項 6 】

前記ハードカーボンは、ホウ素又は窒素でドーブされている請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のアノード材料の製造方法。

【請求項 7】

前記シリコン酸化物の前駆体は 3 - アミノプロピルメチルジエトキシシランである請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載のアノード材料の製造方法。

【請求項 8】

正負極電極を含むリチウムイオン電池の製造方法であって、前記負極に含まれるアノード材料が請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のアノード材料の製造方法により製造されたものであるリチウムイオン電池の製造方法。

【請求項 9】

前記アノード材料が少なくとも 372 mAh / g の容量を有する請求項 8 に記載のリチウムイオン電池の製造方法。

【請求項 10】

リチウムイオン電池用のアノード材料であって、ハードカーボンの中に活物質が埋め込まれており、前記活物質はシリコンの酸化物であり、前記活物質の粒径は 10 nm 未満であることを特徴とするアノード材料。

【請求項 11】

前記アノード材料の大きさが 20 nm ～ 80 μm である請求項 10 に記載のアノード材料。

【請求項 12】

前記ハードカーボンは、ホウ素又は窒素でドーブされている請求項 10 ～ 11 のいずれか 1 項に記載のアノード材料。

【請求項 13】

正負極電極を含むリチウムイオン電池であって、前記負極に含まれるアノード材料が請求項 10 ～ 12 のいずれか 1 項に記載のアノード材料であるリチウムイオン電池。

【請求項 14】

前記アノード材料が少なくとも 372 mAh / g の容量を有する請求項 13 に記載のリチウムイオン電池。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/073423

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. H01M4/48 (2010.01) 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) Int.Cl. H01M4/48, H01M4/36 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2014 Registered utility model specifications of Japan 1996-2014 Published registered utility model applications of Japan 1994-2014 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Hongpeng Liu, Donghui Long, Xiaojin Liu, Wenming Qiao, Liang Zhan, Licheng Ling, Facile synthesis and superior anodic performance of ultrafine SnO ₂ -containing nanocomposites, Electrochimica Acta, 2009, Volume54, issue24, 5782-5788p	1-9
X	Yu-Sheng Lin, Jeng-Gong Duh, Min-Hsiu Hung, Shell-by-Shell Synthesis and Applications of Carbon-Coated SnO ₂ Hollow Nanospheres in Lithium-Ion Battery, Journal of Physical Chemistry C, 2010, volume114, number30, 13136-13141p	1-9
☒ 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		Date of mailing of the international search report
10.11.2014		18.11.2014
Name and mailing address of the ISA/IP		Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		AKAGASHI, Yuki Telephone No. +81-3-3581-1101 Ext. 3477
		4X 3438

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/073423

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Jie Wang, Hailei Zhao, Xiaotong Liu, Jing Wang, Chunmei Wang, Electrochemical properties of SnO ₂ /carbon composite materials as anode material for lithium-ion batteries, <i>Electrochimica Acta</i> , 2011, volume56, issue18, 6441-6447p	1-9
A	JP 2013-069566 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) 2013.04.18, claim 1 (No Family)	1-9
A	JP 2012-048865 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 2012.03.08, claim 1 (No Family)	1-9

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, IR, 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

(72)発明者 中原 謙太郎

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK01 AK03 AK05 AL02 AM02 AM03 AM05 AM07 CJ02
HJ05 HJ19
5H050 AA07 BA17 CA01 CA08 CA09 CA11 CB02 GA02 HA05 HA19