(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 7 月 4 日 (04.07.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/099441 A1

(51) 国際特許分類：
H01M 4/38 (2006.01)　C22C 30/04 (2006.01)
C01G 23/00 (2006.01)　C23C 14/14 (2006.01)
C22C 13/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号：PCT/JP2012/078602

(22) 国際出願日：2012 年 11 月 5 日 (05.11.2012)

(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 2011-284655　2011 年 12 月 27 日 (27.12.2011)　JP

(71) 出願人：日産自動車株式会社 (NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者：渡邊 学 (WATANABE, Manabu); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山 1 番 1 日産自動車株式会社知的財産部内 Kanagawa (JP). 田中 修 (TANAKA, Osamu); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山 1 番 1 日産自動車株式会社知的財産部内 Kanagawa (JP). 吉田 雅夫 (YOSHIDA, Masao); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山 1 番 1 日産自動車株式会社知的財産部内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人：三好 秀和，外 (MIYOSHI, Hidekazu et al); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 2 番 8 号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).

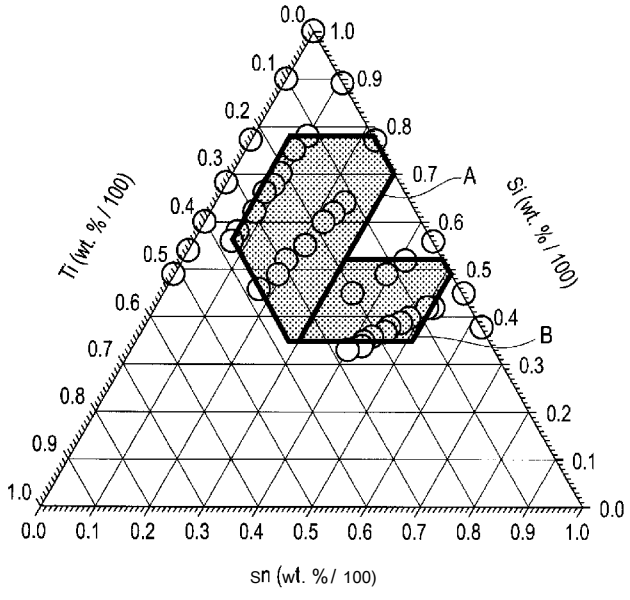
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, 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,

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR ELECTRICAL DEVICE

(54) 発明の名称：電気デバイス用負極活物質



(57) Abstract: This negative electrode active material for an electrical device comprises an alloy that contains constituents in the following ranges, by mass ratio: 35% ≤ Si ≤ 78%, 7% ≤ Sn ≤ 30%, and 0% < Ti ≤ 37%, and/or 35% ≤ Si ≤ 52%, 30% ≤ Sn ≤ 51%, 0% < Ti ≤ 35%; with the remainder being unavoidable impurities. This negative electrode active material can be obtained through the use of a multicomponent direct-current magnetron sputtering device with, for instance, silicon, tin, and titanium as targets. An electrical device to which this negative electrode active material is applied can maintain a high discharge capacity while exhibiting excellent cycle characteristics.

(57) 要約：本発明の電気デバイス用負極活物質は、質量比で、35%≤Si≤78%、7%≤Sn≤30%、0%<Ti≤37%の領域、及びノ又は35%≤Si≤52%、30%≤Sn≤51%、0%<Ti≤35%の領域内の成分を含有し、残部が不可避不純物である合金を有する。当該負極活物質は、例えば、ケィ素、錫及びチタンをターゲットとして、多元DCマグネトロンスパッタ装置を用いることにより得ることができる。そして、当該負極活物質を適用した電気デバイスは、高い放電容量を維持しつつ、優れたサイクル特性を発揮し得る。

2013 099441 1

GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NNLL,, NNOO,, PPLL,, PPTT,, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI ((BBFF,, BBJJ,, CCFF,, CCGG,, 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)）

明　細　書

発明の名称　:電気デバイス用負極活物質

技術分野

[0001] 本発明は、例えば、電気自動車 (ＥＶ）やハイブリッド電気自動車 (ＨＥＶ）などのモータを駆動するための電源として好適に用いられる、二次電池やキャパシタ等の電気デバイス用負極活物質に関する。さらに本発明は、上記負極活物質を用いた負極、電気デバィス及びリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、大気汚染や地球温暖化の対策として、二酸化炭素排出量の低減のために種々の対策がとられている。そして、自動車業界においては、電気自動車やハイプリッド電気自動車の導入による二酸化炭素排出量の削減が期待されている。そのため、これら車両のモータ駆動用電源として、高性能な二次電池の開発が進んでいる。

[0003] 上記車両用モータの駆動に用いられる二次電池としては、高容量であることやサイクル特性に優れることが特に求められる。このため、各種二次電池の中でも高い理論エネルギーを備えたリチウムィオン二次電池が注目されている。

[0004] このようなリチウムィオン二次電池における工ネルギー密度を高めるためには、正極と負極の単位質量当たりに蓄えられる電気量を高める必要がある。そして、このような要求を満たすためには、それぞれの活物質の選定が極めて重要なものとなる。

[0005] こうしたリチウムイオン二次電池の性能を向上させるために、特許文献 1では、低抵抗で充放電効率の高い高容量の電池を得ることができる電極材料や電極構造体、これらを用いた二次電池の提案がなされている。すなわち特許文献 1では、シリコンを主成分とする固体状態の合金粒子であって、微結晶シリコン又は非晶質化シリコンの中に、シリコン以外の元素からなる微結

晶又は非晶質が分散した合金粒子から成る電極材料が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1 :特開２００４_３１１４２９号公報

発明の概要

[0007] しかしながら、特許文献１に記載の電極材料を用いたリチウムイオン二次電池では、シリコンとリチウムが合金化する際、アモルファス状態から結晶状態へ遷移し、大きな体積変化が生ずるため、電極のサイクル寿命が低下するという問題がある。また、このようなケィ素系活物質の場合、容量とサイクル耐久性とは一般にトレー ドオフの関係にあるため、高容量を示しつつも高サイクル耐久性を有する活物質の開発が課題となっていた。

[0008] 本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものである。そして、その目的は、アモルファス—結晶の相転移を抑えてサイクル寿命を向上させることができると共に高容量である電気デバイス用負極活物質を提供することにある。さらに本発明の目的は、このような負極活物質を適用した負極や電気デバィス、リチウムィオン二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の態様に係る電気デバイス用負極活物質は、質量比で、３５％≦Ｓｉ≦７８％、７％≦Ｓｎ≦３０％、０％< Ｔｉ≦３７％の領域、及び/ 又は３５％≦Ｓｉ≦５２％、３０％≦Ｓｎ≦５１％、０％< Ｔｉ≦３５％の領域内の成分を含有し、残部が不可避不純物である合金を有する。

図面の簡単な説明

[001 0] [図1] 図１は、本発明の実施形態に係る電気デバイス用負極活物質を構成するＳｉ- Ｓｎ- Ｔｉ系合金の組成範囲と共に、実施例で成膜した合金成分をプロットして示す三元組成図である。

[図2] 図２は、本実施形態の負極活物質を構成するＳｉ- Ｓｎ- Ｔｉ系合金の好適な組成範囲を示す三元組成図である。

[図3]図３は、本実施形態の負極活物質を構成するＳｉ-Ｓｎ-Ｔｉ系合金の、より好適な組成範囲を示す三元組成図である。

[図4]図４は、本実施形態の負極活物質を構成するＳｉ-Ｓｎ-Ｔｉ系合金の、さらに好適な組成範囲を示す三元組成図である。

[図5]図５は、実施例及び比較例で得られた電池の初期放電容量と負極活物質の合金組成との関係を示す図である。

[図6]図６は、実施例及び比較例で得られた電池における、５０サイクル目の放電容量維持率と負極活物質の合金組成との関係を示す図である。

[図7]図７は、実施例及び比較例で得られた電池における、１００サイクル目の放電容量維持率と負極活物質の合金組成との関係を示す図である。

[図8]図８は、本発明の実施形態に係るリチウムイオン二次電池の一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[001 1] 以下、本実施形態の電気デバイス用負極活物質、これを用いた電気デバイス用負極及び電気デバイスについて詳細に説明する。なお、説明の便宜上、上記負極活物質が適用され得る電気デバイスの一例であるリチウムイオン二次電池を例に挙げて、電気デバイス用負極活物質、電気デバイス用負極及び電気デバイスを説明する。また、図面の寸法比率は説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

[001 2] 本実施形態の電気デバイス用負極活物質は、図１の符号Ａで示す第１の領域及び符号Ｂで示す第２の領域内のいずれかの成分を含有し、残部が不可避不純物である合金を有する。そして、上記第１の領域は、３５質量％以上７８質量％以下のケイ素（Ｓｉ）、７質量％以上３０質量％以下の錫（Ｓｎ）、０を超え３７質量％以下のチタン（Ｔｉ）を含む領域である。また、上記第２の領域は、３５質量％以上５２質量％以下のＳｉ、３０質量％以上５１質量％以下のＳη、０を超え３５質量％以下のＴｉを含む領域である。なお、図１乃至４における「ｗｔ％/１００」は、各成分の質量％を１００で除算することを示す。

[001 3] 本実施形態の負極活物質は、ケィ素 (Ｓｉ) に対して、第１添加元素として錫 (Ｓｎ) を選択し、第２添加元素としてチタン (Ｔｉ) を選択している。これによつて、負極活物質がリチウム (Ｌｉ) と合金を形成する際に、アモルファス—結晶の相転移を抑制して、サイクル寿命を向上させることができる。また、これによつて従来の負極活物質、例えば炭素系負極活物質よりも高容量のものとなる。そして、第１及び第２の添加元素であるＳｎとＴｉの組成範囲をそれぞれ最適化することにより、５０サイクル及び１００サイクル後にも良好なサイクル寿命を備えたＳｉ系の合金負極活物質となる。

[0014] より詳細に説明すると、上記負極活物質がリチウムイオン二次電池の負極に用いられる場合、上記合金は、電池の充電の際にリチウムイオンを吸収し、放電の際にリチウムイオンを放出する。そして、上記負極活物質は、充電によってリチウムと合金化する際に、アモルファス—結晶の相転移を抑制してサイクル寿命を向上させる第１添加元素としての錫 (Ｓｎ) と第２添加元素としてのチタン (Ｔｉ) を含有する。これによつて、本実施形態に係るＳｉ（Ｓｉ_Ｓη_Ｔｉ系）合金の負極活物質は、高容量で高サイクル耐久性を発揮することができ、さらに初期において高い充放電効率を発揮することができる。

[001 5] 本実施形態の負極活物質は、上記組成範囲のＳｉ-Ｓη-Ｔｉ系合金から成ることを特徴とする。そして、ケィ素、錫及びチタンの各成分の含有量が上記範囲から外れた場合、１ＯＯＯｍＡｈ/ｇを超える初期放電容量が得られず、さらに後述の実施例で示すように、５０サイクル後における放電容量維持率も９０％を超えることができない。

[001 6] なお、当該負極活物質の上記特性の更なる向上を図る観点からは、チタンの含有量が７質量％以上の範囲とすることが望ましい。つまり、図２の符号Ｃで示すように、第１の領域は、３５質量％以上７８質量％以下のケィ素 (Ｓｉ)、７質量％以上３０質量％以下の錫 (Ｓｎ)、７質量％以上３７質量％以下のチタン (Ｔｉ) を含む領域であることが好ましい。また、図２の符号Ｄで示すように、第２の領域は、３５質量％以上５２質量％以下のＳｉ、

３０質量％以上５１質量％以下のＳｎ、７質量％以上３５質量％以下のＴｉを含む領域であることが好ましい。これにより、後述の実施例で示すように、５０サイクル後における放電容量維持率を４５％以上とすることが可能となる。

[001 7] そして、より良好なサイクル特性を確保する観点から、図３の符号Ｅで示すように、第１の領域は、３５質量％以上６８質量％以下のＳｉ、７質量ｇ$_0$以上３０質量％以下のＳｎ、L8質量％以上３７質量％以下のＴｉを含む領域であることが好ましい。また、図３の符号Ｆで示すように、第２の領域は、３９質量％以上５２質量％以下のＳｉ、３０質量％以上５１質量％以下のＳｎ、７質量ｇ$_0$以上２０質量ｇ$_0$以下のＴｉを含む領域であることが望ましい。

[001 8] そして、初期放電容量及びサイクル特性の観点から、本実施形態の負極活物質は、図４の符号Ｇで示す領域の成分を含有し、残部が不可避不純物である合金を有することが特に好ましい。なお、符号Ｇで示す領域は、４６質量％以上５８質量％以下のＳｉ、７質量％以上２１質量％以下のＳη、２４質量％以上３７質量％以下のＴｉを含有する領域である。

[001 9] また、本実施形態の負極活物質は、上記３成分の他に原料や製法に由来する不純物の含有を避けることができない。このような不可避不純物の含有量としては、０．５質量％未満であることが好ましく、０．１質量％未満であることがより好ましい。

[0020] ここで、本実施形態の負極活物質に含まれる合金は、上述のように、質量比で３５％≦Ｓｉ≦７８％、７％≦Ｓη≦３０％、０％＜Ｔｉ≦３７％の領域、及び/又は３５％≦Ｓｉ≦５２％、３０％≦Ｓｎ≦５１％、０％＜Ｔｉ≦３５％の領域内の成分を含有し、残部が不可避不純物である。そのため、言い換えれば、上記合金は、質量比で、３５％≦Ｓｉ≦７８％、７％≦Ｓｎ≦３０％、０％＜Ｔｉ≦３７％の領域、及び/又は３５％≦Ｓｉ≦５２％、３０％≦Ｓｎ≦５１％、０％＜Ｔｉ≦３５％の領域内の成分と、不可避不純物のみからなるものである。

[0021] 次に、上述した本実施形態の負極活物質の製造方法について説明する。本

実施形態の負極活物質、すなわち上記組成のＳｉ- Ｓｎ- Ｔｉ系合金の製造方法としては特に制限されるものではなく、従来公知の各種の製法を利用して製造することができる。要するに、作製方法による合金状態や特性の違いは殆どないことから、従来公知の作製方法をいずれも支障なく適用することができる。

[0022] 本実施形態の負極活物質の一例として、例えば、薄膜状態の合金を挙げることができる。このような合金の製造方法としては、例えば、スパッタ法、抵抗加熱法、レーザーアブレーションヨン法などの多元物理気相蒸着法（多元ＰＶＤ法）や、化学気相成長法のような多元化学蒸着法（多元ＣＶＤ法）などを挙げることができる。これらの製造方法では、集電体となる基板上に合金薄膜を直接成膜して負極とすることができる。そのため、工程の簡略化及び簡素化を図ることができるという観点において優れている。更には、バインダや導電助剤などの負極活物質（合金）以外の成分を用いる必要がなく、負極活物質としての合金薄膜をそのまま負極とすることができる。そのため、車両用途の実用化レベルを満足し得る高容量及び高エネルギー密度化を図ることができるという観点において優れている。さらに、このような薄膜状態の合金は、負極活物質の電気化学特性を調べるのに適している。

[0023] 上記した合金薄膜の製造に際しては、多元ＤＣマグネトロンスパッタ装置として、例えば、独立制御の三元ＤＣマグネトロンスパッタ装置を用いることができる。これによつて、基板（集電体）表面に種々の合金組成及び厚さのＳｉ—Ｓη_Ｔｉ系合金薄膜を自在に形成することができる。具体的には、例えば、ターゲット1をケィ素（Ｓｉ）、ターゲット2を錫（Ｓη）、タ—ゲット3をチタン（Ｔｉ）としてスパッタ時間を固定し、ＤＣ電源のパワ—をそれぞれ変化させることにより種々の合金を得ることができる。また例えば、ＤＣ電源のパワーをＳｉでは１８５Ｗ、Ｓｎでは0から１２０Ｗ、Ｔｉでは0から１５ＯＷのようにそれぞれ変化させることによって、種々の組成を有する三元系の合金サンプルを得ることができる。但し、スパッタ条件はスパッタ装置ごとに異なるため、スパッタ装置ごとに予備実験などを通じ

て適宜好適な範囲を把握しておくことが望ましい。

[0024] ここで、上述のように、本実施形態の負極活物質層は、上記Ｓｉ＿Ｓｎ＿Ｔｉ系合金の薄膜を使用することができる。しかし、負極活物質層は、上記Ｓｉ-Ｓη-Ｔｉ系合金の粒子を含有する層とすることもできる。つまり、本実施形態の負極活物質の他の一例として、例えば粒子形態の合金を挙げることもできる。

[0025] このような上記組成を有する粒子形態の合金の製造方法としては、例えばメカニカルアロイ法を利用することができる。また、アークプラズマ溶融後に急冷ロール法で凝固させる方法を用いることもできる。このような粒子形態の合金を負極活物質として使用する場合には、当該合金粒子にバインダや導電助剤、粘度調整溶剤などを加えたスラリーを調製し、このスラリーを集電体に塗布して負極を形成することができる。この製造方法は、上述の合金薄膜の製造方法に比べて大量生産し易く、実際の電池用電極として実用化し易いという観点において優れている。

[0026] なお、負極活物質として粒子形態の合金を用いる場合には、その平均粒子径は、従来の負極活物質と同程度であれば特に制限されることはない。但し、高出力化の観点からは、合金の平均粒子径 (Ｄ５０) は１~２０μｍの範囲であることが好ましい。ただ、上記作用効果が有効に発現できるものであれば、この範囲を外れていてもよい。

[0027] 本実施形態の電気デバイス用負極は、上記Ｓｉ-Ｓｎ-Ｔｉ系合金を含有する負極活物質を含んでいる。このような電気デバイスとして代表的なリチウムイオン二次電池は、上記負極活物質を含む負極活物質層を集電体表面に設けた負極を備えている。以下、このようなリチウムイオン二次電池の構成やその材料などについて、図面を参照しながら詳細に説明する。

[0028] リチウムイオン二次電池は、一般に、正極集電体に正極活物質等を塗布した正極と、負極集電体に負極活物質等を塗布した負極とが、電解質層を介して接続されている。そして、正極、電解質層及び負極から形成される積層体が電池ケース内に収納された構造を有している。

[0029] 正極〕

リチウムイオン二次電池において、正極は、集電体 (正極集電体）の片面又は両面に、正極活物質層を形成した構造を備えている。そして、集電体としては、アルミニウム箔、銅箔、ニッケル箔、ステンレス箔などの導電性材料を用いることができる。また、正極活物質層は、正極活物質と共に必要に応じて導電助剤やバインダを含有する。

[0030] 集電体の厚さとしては特に限定されないが、一般には1~30μm程度であることが好ましい。また、正極活物質層中におけるこれら正極活物質、導電助剤及び/バィンダの配合比は特に限定されない。

[0031] 正極活物質としては、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な正極材料のいずれか1種又は2種以上を含んでおり、必要に応じてバインダや導電助剤を含んでいてもよい。

[0032] リチウムを吸蔵及び放出することが可能な正極材料としては、例えば容量及び出力特性の観点からリチウム含有化合物が好ましい。このようなリチウム含有化合物としては、例えばリチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物や、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物、リチウムと遷移金属元素とを含む硫酸化合物、固溶体系、3元系、NiMn系、NiCo系、スピネルマンガン系などが挙げられる。

[0033] リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物の具体例としては、$LiMn_2O_4$、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$Li(NiMnCo)O_2$、$Li(LiNiMnCo)O_2$、$LiFePO_4$及びこれらの遷移金属の一部が他の元素により置換されたもの等を挙げることができる。

[0034] また、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物の具体例としては、$LiFePO_4$々$LiFeMnPO_4$などが挙げられる。なお、これらのリン酸化合物において、構造を安定化させる等の目的から、遷移金属の一部を他の元素で置換したものなどを挙げることもできる。リチウムと遷移金属元素とを含む硫酸化合物の具体例としては、$Li_XFe_2(SO_4)_3$等を挙げることができる。

[0035] 固溶体系としては、$xLiMO_2\cdot(1-x)Li_2NO_3$（$0<x<1$、Mは平均酸化状態が3十、Nは平均酸化状態が4＋である1種類以上の遷移金属）、$LiRO_2-LiMn_2O_4$（Rは Ni、Mn、Co、Fe等の遷移金属元素）等が挙げられる。

[0036] 3元系としては、ニッケル・コバルト・マンガン系複合正極材等が挙げられる。スピネルマンガン系としては、$LiMn_2O_4$等が挙げられる。また、NiMη系としては、$LiNi_{0.5}M_{\eta 1.5}O_4$等が挙げられる。NiCo系としては、Li（NiCo）O_2等が挙げられる。場合によっては、二種以上の正極活物質が併用することも可能である。好ましくは、容量及び出力特性の観点からリチウム—遷移金属複合酸化物が正極活物質として用いられる。

[0037] なお、上記正極活物質の粒径は特に限定するものではない。ただ、一般には細かいほど望ましく、作業能率や取り扱いの容易さなどを考慮すると、正極活物質の平均粒径は1～30μm程度であればよく、5～20从m程度であることがより好ましい。また、上記以外の正極活物質が用いられてもよく、活物質それぞれの固有の効果を発現する上で最適な粒径が異なる場合には、最適な粒径同士を混合して用いればよい。つまり、全ての活物質の粒径を必ずしも均一化させる必要はない。

[0038] 上記バインダは、活物質同士や活物質と集電体とを結着させて電極構造を維持する目的で添加される。このようなバインダとしては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリ酢酸ビニル、ポリイミド（PI）、ポリアミド（PA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリメチルアクリレート（PMA）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリエーテルニトリル（PEN）、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）およびポリアクリロニトリル（PAN）などの熱可塑性樹脂；エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂及びユリア樹脂などの熱硬化性樹脂；スチレンブタジエンゴム（SBR）などのゴム系材料を用いることができる。

[0039] 導電助剤は、導電性を向上させるために配合される導電性の添加物を意味

する。上記導電助剤としては特に制限されず、従来公知のものを利用することができる。例えば、アセチレンブラック等のカーボンブラック、グラファイト、炭素繊維などの炭素材料を挙げることができる。導電助剤を含有させることによって、活物質層の内部における電子ネットワークが効果的に形成され、電池の出力特性の向上、電解液の保液性の向上による信頼性向上に寄与する。

[0040] 負極〕

リチウムイオン二次電池において、負極は、正極と同様に、上記導電性材料から成る集電体 (負極集電体)の片面又は両面に負極活物質層を形成した構造を備えている。そして、上述のように、本実施形態に係る負極活物質層は、Ｓｉ＿Ｓｎ＿Ｔｉ系合金からなる薄膜であってもよい。この場合、負極活物質層は、Ｓｉ＿Ｓｎ＿Ｔｉ系合金のみから形成されていてもよく、また後述する他の負極活物質が含有されていてもよい。

[0041] また、上述のように、負極活物質層は、Ｓｉ＿Ｓｎ＿Ｔｉ系合金の粒子を主成分として含有する層であってもよい。この場合には、必要に応じて、負極活物質層に導電助剤やバインダを含有させてもよい。なお、本明細書において 主成分」とは負極活物質層中の含有量が５０質量％以上の成分のことをいう。

[0042] 本実施形態に係るリチウムイオン二次電池においては、上記組成を備えたＳｉ-Ｓη-Ｔｉ系合金から成る負極活物質が用いられる。ただ、このような合金から成る負極活物質が必須成分として含有されてさえいれば、リチウムを可逆的に吸蔵及び放出できる従来公知の負極活物質を併用することに支障はない。

[0043] 他の負極活物質としては、例えば、高結晶性カーボンであるグラファイト(天然グラファイト、人造グラファイト等)、低結晶性カーボン (ソフトカーボン、ハードカーボン)、カーボンブラック (ケッチェンブラック (登録商標)、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、オイルファーネスブラック、サーマルブラック等)、フラーレン、カーボンナノ

チューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、カーボンフィブリルなどの炭素材料を挙げることができる。また、負極活物質としては、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ａし Ｉｎ、Ｚｎ、Ｈ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｉｒ、Ｐｄ、Ｐｔ、Ａｇ、Ａｕ、Ｃｄ、Ｈｇ、Ｇａ、Ｔし Ｃ、Ｎ、Ｓｂ、Ｂｉ、０、Ｓ、Ｓｅ、Ｔｅ、ＣＩ等のリチウムと合金化する元素の単体、これらの元素を含む酸化物及び炭化物等を挙げることもできる。このような酸化物としては一酸化ケィ素 (Ｓｉ０）、ＳｉＯｘ（０＜ｘ＜２）、二酸化スズ (Ｓｎ０$_2$）、ＳｎＯ$_x$（０＜ｘ＜２）、ＳｎＳｉ０$_3$などを挙げることができ、炭化物としては炭化ケィ素 (ＳｉＣ）などを挙げることができる。さらに、負極活物質としては、リチウム金属等の金属材料、リチウム—チタン複合酸化物 (チタン酸リチウム :Ｌｉ$_4$Ｔｉ$_5$０$_{12}$）等のリチウム—遷移金属複合酸化物を挙げることもできる。しかしながら、これらに限定されるものではなく、リチウムィオン二次電池用の負極活物質として用いられている従来公知の材料を用いることができる。これらの負極活物質は、１種のみを単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0044] なお、負極活物質層に含有され得る導電助剤やバインダは、正極活物質層に含有され得るものと同様のものを使用することができる。

[0045] このように負極としては、負極活物質と共に導電助剤やバインダを含むスラリーを集電体表面に塗布することによって負極活物質層を形成したものを用いることが可能である。また、負極としては、多元ＰＶＤ法やＣＶＤ法等によって負極活物質合金の薄膜を集電体表面に直接成膜することによって負極活物質層を形成したものを用いることが可能である。

[0046] なお、上記においては、正極活物質層及び負極活物質層をそれぞれの集電体の片面又は両面上に形成するものとして説明した。しかし、１枚の集電体の一方の面に正極活物質層を形成し、他方の面に負極活物質層を形成することもでき、このような電極は双極型電池に適用される。

[0047] 電解質層〕

電解質層は非水電解質を含む層である。そして、電解質層に含まれる非水

電解質は、充放電時に正極と負極との間を移動するリチウムイオンのキヤリァとしての機能を有する。なお、電解質層の厚さは、内部抵抗を低減させる観点から薄ければ薄いほど好ましい。そのため、電解質層の厚さは通常1~１００μｍ程度、好ましくは５~５０μｍの範囲とする。

[0048] 非水電解質としてはこのような機能を発揮できるものであれば特に限定されず、例えば液体電解質やポリマー電解質を用いることができる。

[0049] 液体電解質 (電解液）は、有機溶媒にリチウム塩 (電解質塩）が溶解した形態を有する。有機溶媒としては、エチレンカーボネート (ＥＣ）、プロピレンカーボネート (ＰＣ）、プチレンカーポネート (ＢＣ）、ビニレンカーボネート (ＶＣ）、ジメチルカーボネート (ＤＭＣ）、ジェチルカーボネート (ＤＥＣ）、エチルメチルカーボネート (ＥＭＣ）、メチルプロピルカーボネート (ＭＰＣ）等のカーボネート類が例示される。また、リチウム塩としては、Ｌｉ（ＣＦ$_3$Ｓ０$_2$）$_2$Ｎ、Ｌｉ（Ｃ$_2$Ｆ$_5$Ｓ０$_2$）$_2$Ｎ、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＢＦ$_4$、ＬｉＡｓＦ$_6$、ＬｉＴａＦ$_6$、ＬｉＣＩ０$_4$、ＬｉＣＦ$_3$Ｓ０$_3$等の電極の活物質層に添加され得る化合物を採用することができる。

[0050] 一方、ポリマー電解質は、電解液を含むゲルポリマー電解質 (ゲル電解質）と、電解液を含まない真性ポリマー電解質に分類される。

[0051] ゲルポリマー電解質は、好ましくはイオン伝導性ポリマーからなるマトリックスポリマー (ホストポリマー）に、上記液体電解質が注入されて成る構成を有する。電解質層としてゲルポリマー電解質を用いることで電解質の流動性がなくなり、各層間のイオン伝導を遮断することが容易になる点で優れている。

[0052] マトリックスポリマー (ホストポリマー）として用いられるイオン伝導性ポリマーとしては、特に限定されない。ただ、ィオン伝導性ポリマーとしては、ポリエチレンオキシド (ＰＥＯ）、ポリプロピレンオキシド (ＰＰＯ）、ポリフッ化ビニリデン (ＰＶＤＦ）、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体 (ＰＶＤＦ＿ＨＦＰ）、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）、ポリアクリロニトリル (ＰＡＮ）、ポリメチルメタクリレート

（ＰＭＭＡ）及びこれらの共重合体等が挙げられる。ここで、上記のイオン伝導性ポリマーは、活物質層において電解質として用いられるィオン伝導性ポリマーと同じであってもよく、異なっていてもよいが、同じであることが好ましい。また電解液 (リチウム塩及び有機溶媒）の種類は特に制限されず、上記で例示したリチウム塩などの電解質塩及びカーボネー ト類などの有機溶媒が用いられる。

[0053] 真性ポリマー電解質は、上記マ トリックスポリマーにリチウム塩が溶解して成るものであって、有機溶媒を含まない。したがって、電解質として真性ポリマー電解質を用いることによって電池からの液漏れの心配がなくなり、電池の信頼性が向上することになる。

[0054] ゲルポリマー電解質や真性ポリマー電解質のマ トリックスポリマーは、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度を発現することができる。このような架橋構造を形成させるには、適当な重合開始剤を用いて、高分子電解質形成用の重合性ポリマー (例えば、ＰＥＯ々ＰＰＯ）に対して熱重合、紫外線重合、放射線重合、電子線重合等の重合処理を施せばよい。

[0055] これらの電解質層に含まれる非水電解質は、１種のみから成る単独のものでも2 種以上を混合したものであっても差し支えない。

[0056] なお、電解質層が液体電解質やゲルポリマー電解質から構成される場合には、電解質層にセパレータを用いる。セパレータの具体的な形態としては、例えばポリエチレンやポリプロビレン等のポリオレフィンから成る微多孔膜が挙げられる。

[0057] 電池の形状〕

リチウムィオン二次電池は、上述のような正極と負極とが電解質層を介して接続された電池素子 (電極構造体）を有している。そして、かかる電池素子を缶体やラミネー ト容器 (包装体）などの電池ケースに収容した構造を有している。なお、電池素子は正極、電解質層及び負極を巻回した構造を有する巻回型電池と、正極、電解質層及び負極を積層した構造を有する積層型電池に大別され、上述の双極型電池は積層型構造を有する。また、電池ケース

の形状や構造に応じて、いわゆるコインセル、ボタン電池、ラミネート電池などと称されることもある。

[0058] 図８は、本発明の実施形態に係るリチウムイオン二次電池の一例を示す概略断面図である。図８に示すように、本実施形態のリチウムイオン二次電池１は、正極タブ２１及び負極タブ２２が取り付けられた電池素子１０が包装体３０の内部に封入された構成を有している。そして、本実施形態においては、正極タブ２１及び負極タブ２２が、包装体３０の内部から外部に向かって反対方向に導出されている。なお、図示しないが、正極タブ及び負極タブが、包装体の内部から外部に向かって同一方向に導出されていてもよい。また、このような正極タブ及び負極タブは、例えば超音波溶接や抵抗溶接などにより後述する正極集電体及び負極集電体に取り付けることができる。

[0059] そして、電池素子１０は、正極集電体１１ａの両方の主面上に正極活物質層１１ｂが形成された正極１１と、電解質層１３と、負極集電体１２ａの両方の主面上に負極活物質層１２ｂが形成された負極１２とを複数積層した構成を有している。

[0060] このとき、一の正極１１における正極集電体１１ａの片方の主面上に形成された正極活物質層１１ｂと正極１１に隣接する負極１２における負極集電体１２ａの片方の主面上に形成された負極活物質層１２ｂとが電解質層１３を介して対向する。このようにして、正極、電解質層及び負極がこの順に複数積層されている。これにより、隣接する正極活物質層１１ｂ、電解質層１３及び負極活物質層１２ｂは、１つの単電池層１４を構成する。従って、本実施形態のリチウムイオン二次電池１は、単電池層１４が複数積層されることにより、電気的に並列接続された構成を有するものとなる。なお、電池素子１０の最外層に位置する負極集電体１２ａには、片面のみに負極活物質層１２ｂが形成されている。

実施例

[0061] 以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0062] 〔１〕負極の作製

スパッタ装置として、独立制御方式の三元ＤＣマグネトロンスパッタ装置（大和機器工業株式会社製コンビナトリアルスパッタコーティング装置、ガン—サンプル間距離：約１００ｍｍ）を用いた。そして、厚さ２０μｍのニッケル箔から成る基板（集電体）上に、下記の条件のもとで、各組成を有する負極活物質合金の薄膜をそれぞれ成膜することによって、４０種の負極サンプルを得た。

[0063] （１）ターゲット（株式会社高純度化学研究所製、純度：４Ｎ）

Ｓｉターゲット：直径５０．８ｍｍ、厚さ３ｍｍ（厚さ２ｍｍの無酸素銅製バッキングプレート付）

Ｓｎターゲット：直径５０．８ｍｍ、厚さ５ｍｍ

Ｔｉターゲット：直径５０．８ｍｍ、厚さ５ｍｍ

[0064] （２）成膜条件

ベース圧力：～７Ｘ１０$^{-6}$

スパッタガス種：Ａｒ（９９．９９９％以上）

スパッタガス導入量；１０ｓｃｃｍ

スパッタ圧力：３ＯｍＴｏｒｒ

ＤＣ電源：Ｓｉ（１８５Ｗ）、Ｓｎ（０～４０Ｗ）、Ｔｉ（０～１５ＯＷ）

プレスパッタ時間：１ｍｉｎ．

スパッタ時間：１０ｍｉη．

基板温度：室温（２５℃）

[0065] すなわち、上記のようなＳｉターゲット、Ｓｎターゲット及びＴｉターゲットを使用し、スパッタ時間を１０分に固定し、ＤＣ電源のパワーを上記の範囲でそれぞれ変化させた。これによつて、Ｎｉ基板上にアモルファス状態の合金薄膜を成膜し、種々の組成の合金薄膜を備えた負極サンプルを得た。

[0066] ここで、サンプル作製の例を示せば、実施例１７では、ＤＣ電源１（Ｓｉターゲット）を１８５Ｗ、ＤＣ電源２（Ｓｎターゲット）を３０Ｗ、ＤＣ電

源３（Ｔｉターゲット）を１５０Ｗとした。また比較例２では、ＤＣ電源１（３ｉターゲット）を１８５Ｗ、ＤＣ電源２（Ｓｎターゲット）を２２Ｗ、ＤＣ電源３（Ｔｉターゲット）をＯＷとした。さらに比較例７では、ＤＣ電源１（Ｓｉターゲット）を１８５Ｗ、ＤＣ電源２（Ｓｎターゲット）をＯＷ、ＤＣ電源３（Ｔｉターゲット）を３０Ｗとした。

[0067] これら合金薄膜の成分組成を表１、２及び図１に示す。なお、得られた合金薄膜の分析は、下記の分析方法及び分析装置により行った。

[0068] （３）分析方法

組成分析：ＳＥＭ—ＥＤＸ分析（日本電子株式会社製）、ＥＰＭＡ分析（日本電子株式会社製）

膜厚測定（スパッタレート算出のため）：膜厚計（株式会社東京インスツルメンツ製）

膜状態分析：ラマン分光測定（ブルカー社）

[0069] 〔２〕電池の作製

上記により得られた各負極サンプルとリチウム箔から成る対極とをセパレータを介して対向させた後、電解液を注入することによってＣＲ２０３２型コインセルをそれぞれ作製した。なお、リチウム箔としては、本城金属株式会社製、直径１５ｍｍ、厚さ２００μｍのリチウムを使用し、セパレータとしては、セルガード社製セルガード２４００を使用した。なお、電解液としては、エチレンカーボネート（ＥＣ）とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）を１：１の容積比で混合した混合非水溶媒中に、ＬｉＰＦ$_6$（六フッ化リン酸リチウム）を１Ｍの濃度となるように溶解させたものを用いた。

[0070] 〔３〕電池の充放電試験

上記により得られたそれぞれの電池に対して、充放電試験機を使用し、３００Ｋ（２７℃）の温度に設定された恒温槽中にて下記の充放電試験を実施した。すなわち、充電過程（評価対象である負極へのＬｉ挿入過程）では、定電流・定電圧モードとして０．１ｍＡにて２Ｖから１０ｍＶまで充電した。その後、放電過程（負極からのＬｉ脱離過程）では、定電流モードとし、

０．１ｍＡ、１０ｍＶから２Ｖまで放電した。以上の充放電サイクルを１サイクルとして、これを１００回繰り返した。なお、充放電試験機は北斗電工株式会社製ＨＪ０５０１ＳＭ８Ａを使用し、恒温槽は工スペック株式会社製ＰＦＵ-３Ｋを使用した。

[0071] そして、５０サイクル目の放電容量を求め、５０サイクル目の放電容量を１サイクル目の放電容量で除算することにより、５０サイクル目の放電容量維持率を算出した。また、同様に１００サイクル目の放電容量維持率を算出した。１サイクル目の放電容量及び放電容量維持率の結果を表１、２に併せて示す。また、図５では１サイクル目の放電容量と合金組成の関係を示す。さらに、図６及び７では５０サイクル及び１００サイクル目の放電容量維持率と合金組成の関係をそれぞれ示す。なお、放電容量は、合金重量当りで算出した値を示している。

[0072]

[表 1]

	負極活物質成分（質量%）			1サイクル目の放電容量（mAh/g）	放電容量維持率（%）	
	Si	Sn	Ti		50サイクル目	100サイクル目
実施例1	52	41	7	1764	94	51
実施例2	49	39	12	1635	95	53
実施例3	45	35	20	1375	94	53
実施例4	42	51	7	1319	98	52
実施例5	42	50	8	1307	94	52
実施例6	40	48	12	1217	94	51
実施例7	39	47	14	1175	94	51
実施例8	38	45	17	1108	94	49
実施例9	37	45	18	1089	94	48
実施例10	36	43	21	1050	93	47
実施例11	35	42	23	1008	93	47
実施例12	64	24	12	2277	93	46
実施例13	62	23	15	2173	94	47
実施例14	60	22	18	1978	94	50
実施例15	55	21	24	1818	97	55
実施例16	52	19	29	1661	98	58
実施例17	49	19	32	1538	98	59
実施例18	46	17	37	1371	96	58
実施例19	78	10	12	2669	91	43
実施例20	75	9	16	2531	91	43
実施例21	70	9	21	2294	94	49
実施例22	68	9	23	2194	94	50
実施例23	66	8	26	2073	95	51
実施例24	62	8	30	1878	95	53
実施例25	58	7	35	1775	95	56
実施例26	56	7	37	1632	96	55

[0073]

[表2]

	負極活物質成分（質量%）			1サイクル目の放電容量（mAh/g）	放電容量維持率（%）	
	Si	Sn	Ti		50サイクル目	100サイクル目
比較例1	100	0	0	3232	47	22
比較例2	89	11	0	3149	78	36
比較例3	77	23	0	2622	84	38
比較例4	56	44	0	1817	91	42
比較例5	45	55	0	1492	91	42
比較例6	38	62	0	1325	91	42
比較例7	90	0	10	3218	82	36
比較例8	77	0	23	2685	82	39
比較例9	68	0	32	2398	82	39
比較例10	60	0	40	2041	83	37
比較例11	54	0	46	1784	83	32
比較例12	49	0	51	1703	75	24
比較例13	34	42	24	977	90	38
比較例14	33	40	27	870	82	23

[0074] 以上の結果、各成分が特定範囲内にあるＳｉ－Ｓｎ－Ｔｉ系合金を負極活物質として用いた実施例の電池では、少なくとも１０００ｍＡｈ／ｇを超える初期容量を備えている。さらに実施例の電池においては、５０サイクル後では９１％以上、１００サイクル後でも４３％以上の放電容量維持率を示すことが確認された。

[0075] 特願２０１１—２８４６５５号（出願日：２０１１年１２月２７日）の全内容は、ここに援用される。

[0076] 以上、実施例に沿って本発明の内容を説明したが、本発明はこれらの記載に限定されるものではなく、種々の変形及び改良が可能であることは、当業者には自明である。

産業上の利用可能性

[0077] 本発明の電気デバイス用負極活物質は、上記組成を有するＳｉ－Ｓｎ－Ｔ

ｉ系三元合金を用いている。そのため、このような負極活物質を電気デバイス、例えばリチウムイオン二次電池に適用することによって、そのサイクル寿命を向上させ、容量及びサイクル耐久性に優れたものとすることができる。

符号の説明

[0078] １　リチウムイオン二次電池

１０　電池素子

１１　正極

１２　負極

１２ａ　負極集電体

１２ｂ　負極活物質層

１３　電解質層

３０　包装体

請求の範囲

[請求項1] 質量比で、３５％≦Ｓｉ≦７８％、７％≦Ｓｎ≦３０％、０％＜Ｔｉ≦３７％の領域、及び/又は３５％≦Ｓｉ≦５２％、３０％≦Ｓｎ≦５１％、０％＜Ｔｉ≦３５％の領域内の成分を含有し、残部が不可避不純物である合金を有することを特徴とする電気デバイス用負極活物質。

[請求項2] 前記合金は、質量比で、３５％≦Ｓｉ≦７８％、７％≦Ｓｎ≦３０％、７％≦Ｔｉ≦３７％の領域、及び/又は３５％≦Ｓｉ≦５２％、３０％≦Ｓｎ≦５１％、７％≦Ｔｉ≦３５％の領域内の成分を含有し、残部が不可避不純物であることを特徴とする請求項１に記載の電気デバイス用負極活物質。

[請求項3] 前記合金は、質量比で、３５％≦Ｓｉ≦６８％、７％≦Ｓｎ≦３０％、１８％≦Ｔｉ≦３７％の領域、及び/又は３９％≦Ｓｉ≦５２％、３０％≦Ｓｎ≦５１％、７％≦Ｔｉ≦２０％の領域内の成分を含有し、残部が不可避不純物であることを特徴とする請求項１又は２に記載の電気デバィス用負極活物質。

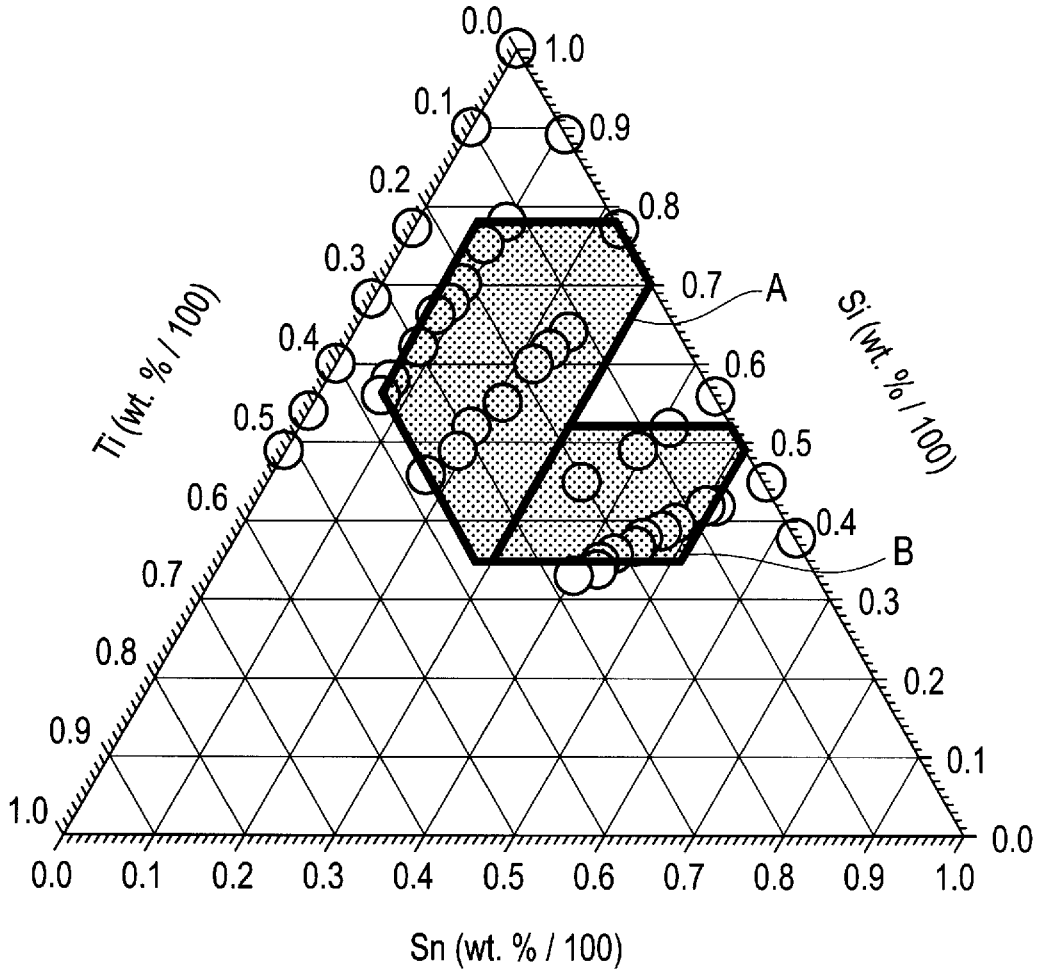
[請求項4] 前記合金は、質量比で、４６％≦Ｓｉ≦５８％、７％≦Ｓｎ≦２１％、２４％≦Ｔｉ≦３７％の領域内の成分を含有し、残部が不可避不純物であることを特徴とする請求項１乃至３のいずれか一項に記載の電気デバィス用負極活物質。

[請求項5] 請求項１乃至４のいずれか一項に記載の負極活物質を含むことを特徴とする電気デバイス用負極。

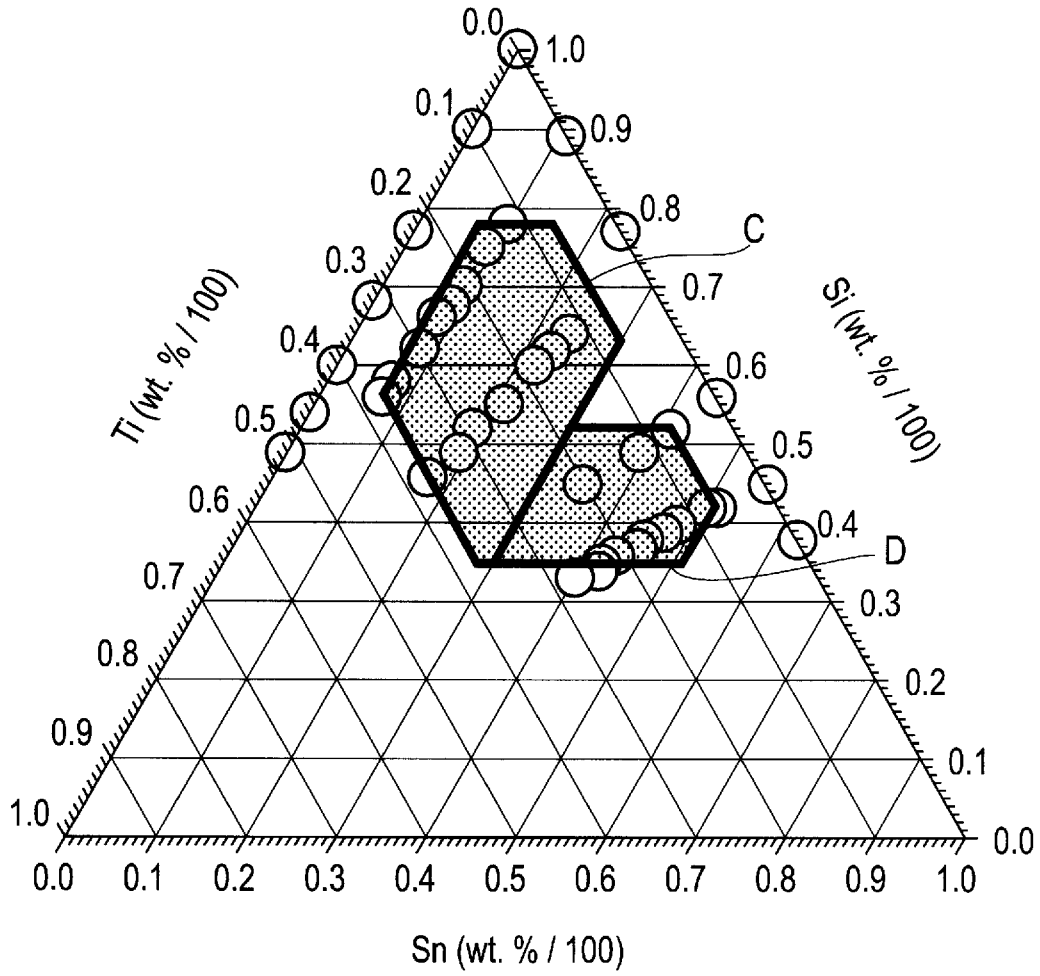
[請求項6] 請求項５に記載の電気デバイス用負極を備えることを特徴とする電気デバイス。

[請求項7] リチウムイオン二次電池であることを特徴とする請求項６に記載の電気デバイス。

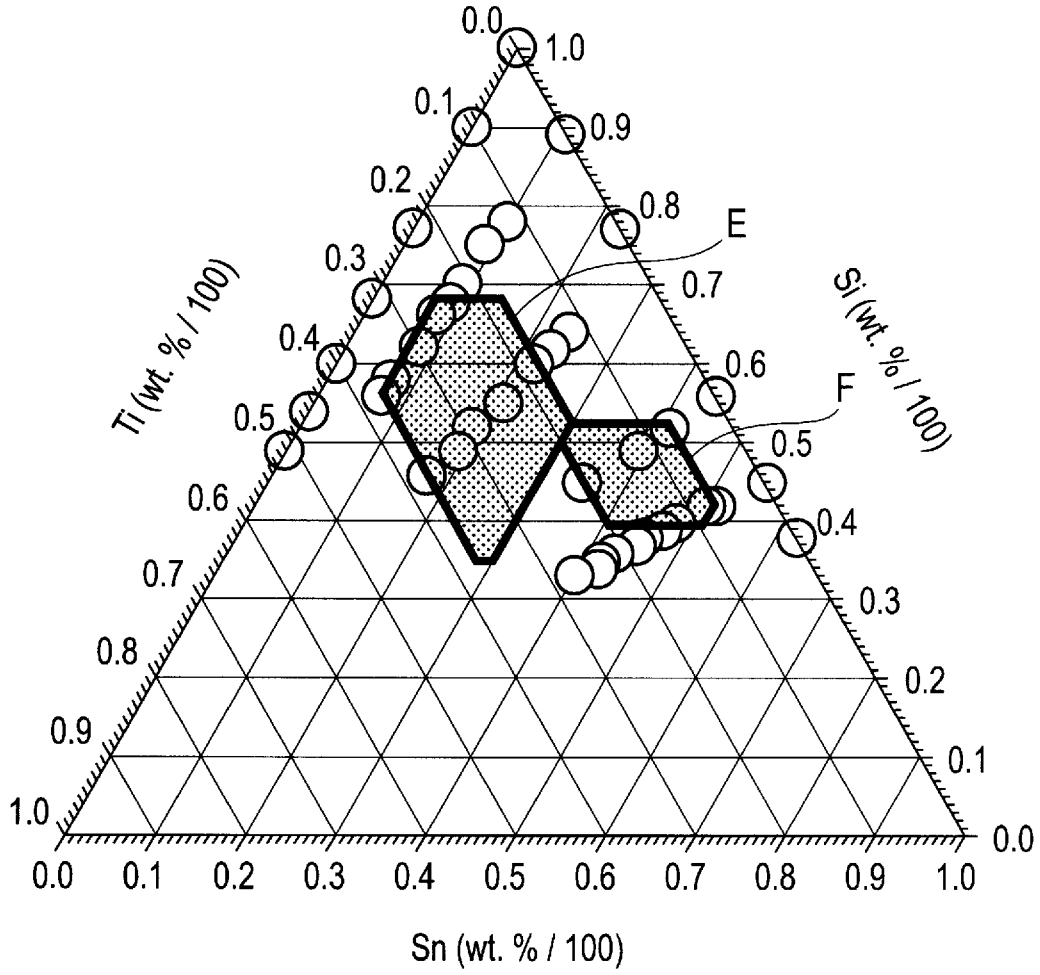
[図1]


0.0
1.0
0.1
0.9
0.2
0.8
0.3
0.7
A
0.4
0.6
0.5
0.5
0.6
0.4
B
0.7
0.3
0.8
0.2
0.9
0.1
1.0
0.0
0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0
Ti (wt. % / 100)
Si (wt. % / 100)
Sn (wt. % / 100)

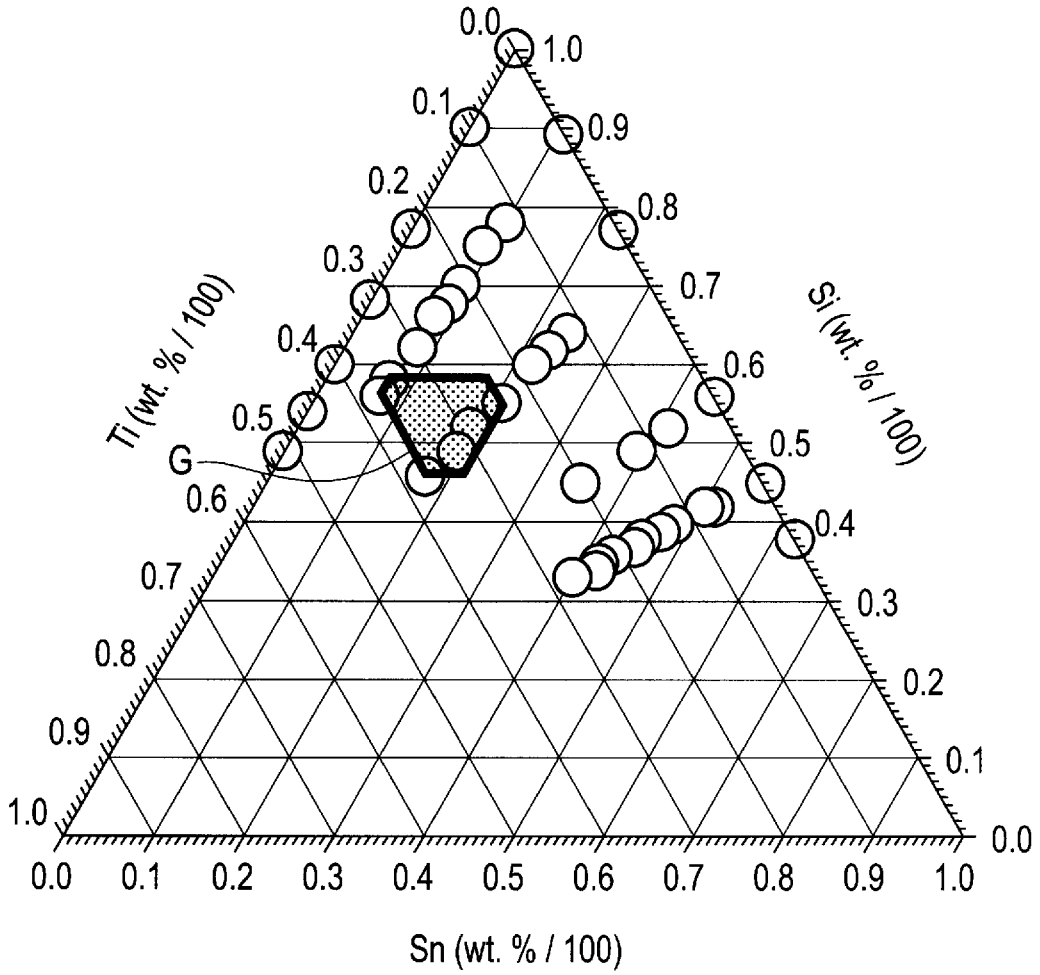
[図2]


0.0
1.0
0.1
0.9
0.2
0.8
0.3
0.7
0.4
0.6
0.5
0.5
0.6
0.4
0.7
0.3
0.8
0.2
0.9
0.1
1.0
0.0
0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0
Ti (wt. % / 100)
Si (wt. % / 100)
Sn (wt. % / 100)
C
D

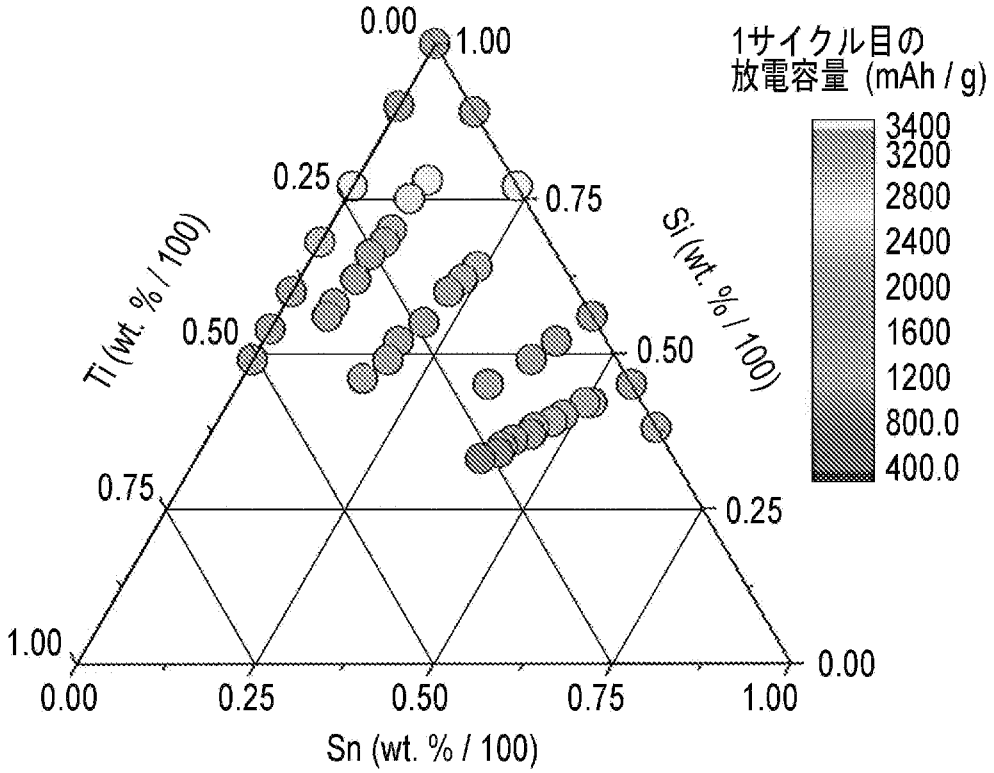
[図3]


0.0
1.0
0.1
0.9
0.2
0.8
0.3
0.7
0.4
0.6
0.5
0.5
0.6
0.4
0.7
0.3
0.8
0.2
0.9
0.1
1.0
0.0
0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0
Ti (wt. % / 100)
Si (wt. % / 100)
Sn (wt. % / 100)
E
F

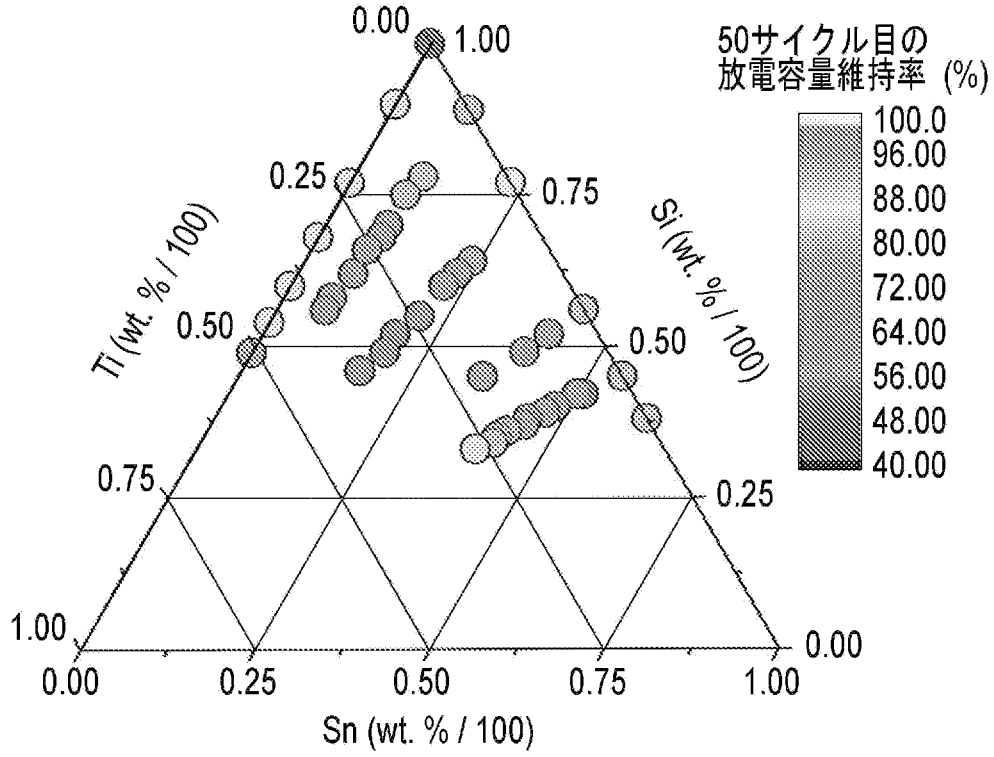
[図4]


0.0
1.0
0.1
0.9
0.2
0.8
0.3
0.7
0.4
0.6
0.5
0.5
0.6
0.4
0.7
0.3
0.8
0.2
0.9
0.1
1.0
0.0
Ti (wt. % / 100)
Si (wt. % / 100)
G
0.0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0
Sn (wt. % / 100)

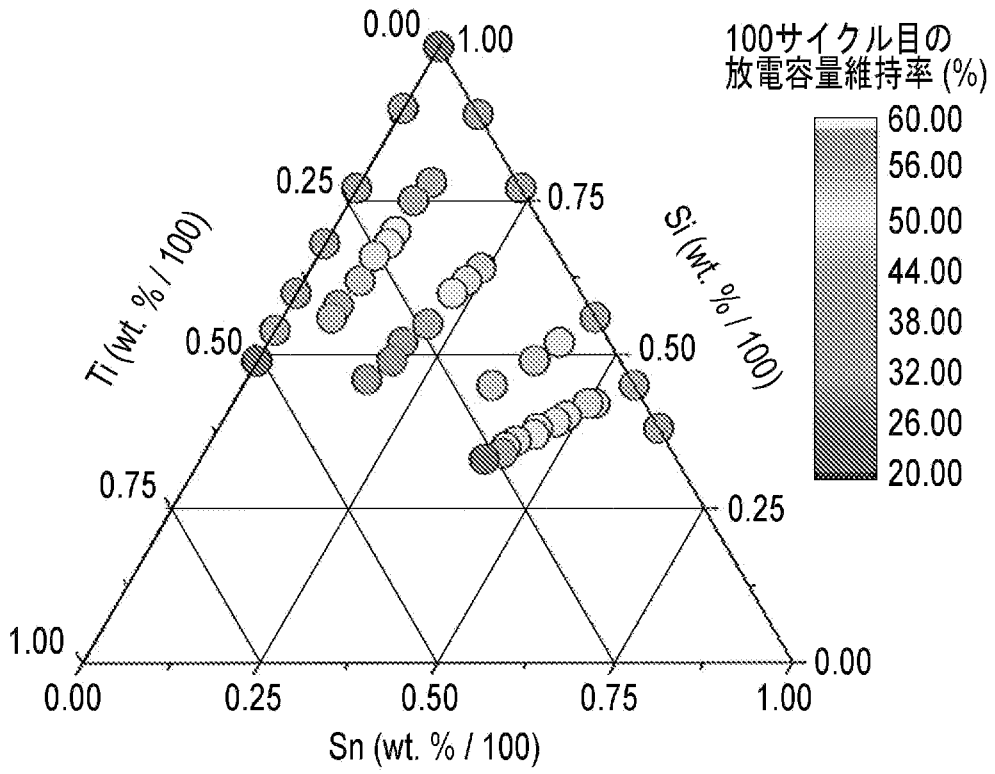
[図5]


1サイクル目の
放電容量 (mAh / g)
3400
3200
2800
2400
2000
1600
1200
800.0
400.0
Ti (wt. % / 100)
Si (wt. % / 100)
Sn (wt. % / 100)
0.00
0.25
0.50
0.75
1.00

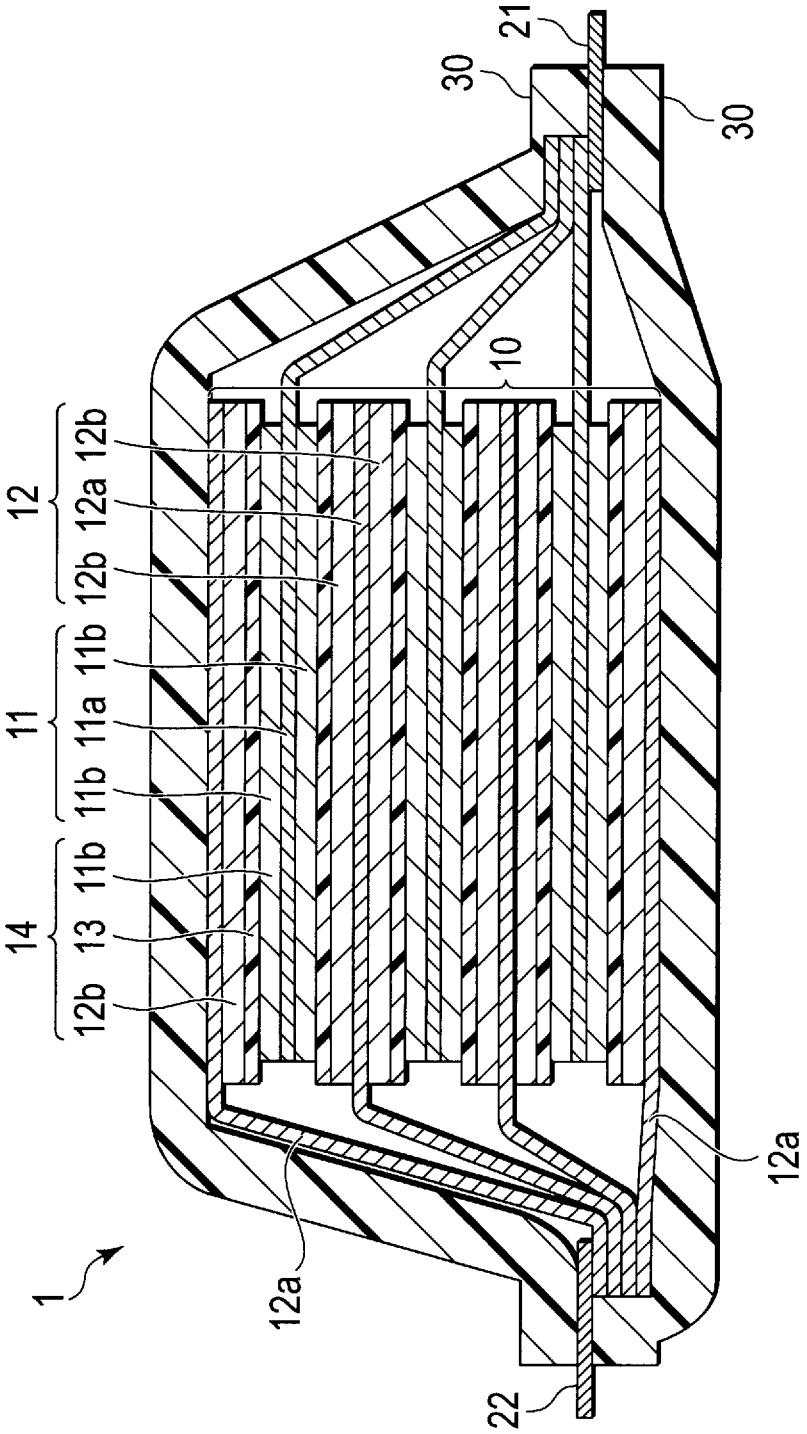
[図6]


50サイクル目の
放電容量維持率 (%)
100.0
96.00
88.00
80.00
72.00
64.00
56.00
48.00
40.00
Ti (wt. % / 100)
Si (wt. % / 100)
Sn (wt. % / 100)
0.00
0.25
0.50
0.75
1.00

[図7]


100サイクル目の
放電容量維持率 (%)
60.00
56.00
50.00
44.00
38.00
32.00
26.00
20.00
0.00
1.00
0.25
0.75
0.50
0.50
0.75
0.25
1.00
0.00
0.00
0.25
0.50
0.75
1.00
Ti (wt. % / 100)
Si (wt. % / 100)
Sn (wt. % / 100)

[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT / JP2 012 / 078602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4 / 38 (2006.01)i, C01 G23/0 0 (2006.01)i, C22C1 3/0 0 (2006.01)i, C22C3 0/0 4 (2006.01)i, C23C1 4/1 4 (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, C01G23/ 00, C22C13/ 00, C22C30/ 04, C23C14/ 14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1 996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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.
A	JP 2004-311429 A (Canon Inc.), 04 November 2004 (04.11.2004), entire text (particularly, examples 3, 4) & JP 2010-135336 A & US 2006/0040182 A1 & EP 2302720 A1 & WO 2004/086539 A1 & KR 10-2005-0114698 A & CN 1765024 A & CN 101179126 A	1-7
A	JP 2007-26926 A (NEC Corp.), 01 February 2007 (01.02.2007), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2007-26805 A (NEC Corp.), 01 February 2007 (01.02.2007), entire text (Family: none)	1-7

☐ 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, exhibnion 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
16 January , 2013 (16.01.13)	29 January , 2013 (29.01.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2012/078602

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, C01G23/00 (2006.01)i, C22C13/00 (2006.01)i, C22C30/04 (2006.01)i, C23C14/14 (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, C01G23/00, C22C13/00, C22C30/04, C23C14/14

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－
日本国公開実用新案公報 1971－2
日本国実用新案登録公報 1996－
日本国登録実用新案公報 1994－2

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
A	JP 2004-311429 A (キヤノン株式会社) 2004.11.04, 全文 (特に実施例3, 実施例4) & JP 2010-135336 A & US 2006/0040182 A1 & EP 2302720 A1 & WO 2004/086539 A1 & KR 10-2005-0114698 A & CN 1765024 A & CN 101179126 A	1-7
A	JP 2007-26926 A (日本電気株式会社) 2007.02.01, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2007-26805 A (日本電気株式会社) 2007.02.01, 全文 (ファミリーなし)	1-7

☐ 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	国際調査報告の発送日
16.01.2013	29.01.2013

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	4X	4491
日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100—8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	小森 利永子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477		