

(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
2014 年 3 月 6 日(06.03.2014)



(10) 国際公開番号

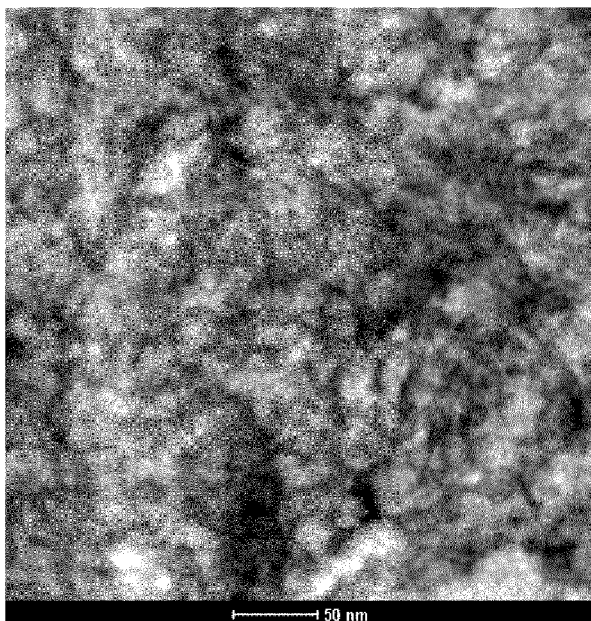
WO 2014/034494 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
C01B 33/06 (2006.01) H01M 10/52 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/072301
- (22) 国際出願日: 2013 年 8 月 21 日(21.08.2013)
- (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 2012-192202 2012 年 8 月 31 日(31.08.2012) JP
- (71) 出願人: 中央電気工業株式会社(CHUO DENKI KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9492193 新潟県妙高市大字田口 2 7 2 番地 Niigata (JP). 新日鐵住金株式会社(NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 永田 辰夫(NAGATA Tatsuo); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 禰宜 教之(NEGI Noriyuki); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 北原 宏修, 外(KITAHARA Hiroyoshi et al.); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田二丁目 5 番 6 号 桜橋八千代ビル 3 F りのわ国際特許事務所 Osaka (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, 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).

[続葉有]

(54) Title: ALLOY PARTICLES, ELECTRODE, NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND METHOD FOR PRODUCING ALLOY PARTICLES

(54) 発明の名称: 合金粒子、電極、非水電解質二次電池および合金粒子製造方法



(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a negative electrode material for nonaqueous electrolyte secondary batteries, which has a charge/discharge cycle life equal to or longer than those of conventional negative electrode materials for nonaqueous electrolyte secondary batteries, and which has a charge/discharge capacity larger than those of conventional negative electrode materials for nonaqueous electrolyte secondary batteries. Each alloy particle of the present invention comprises a metal silicide phase and silicon phases. The metal silicide phase is formed of silicon atoms and at least two kinds of metal atoms. The silicon phases are mainly formed of silicon atoms. The silicon phases are dispersed in the metal silicide phase. The silicon phases account for 20% by mass or more of the total mass of each alloy particle. Meanwhile, silicon atoms account for 85% by mass or less of the total mass of each alloy particle.

(57) 要約: 本発明の課題は、従前の非水電解質二次電池用負極材料と同等またはそれよりも高い充放電サイクル寿命を有すると共に、従前の非水電解質二次電池用負極材料よりも充電・放電容量が大きい非水電解質二次電池用負極材料を提供することにある。本発明に係る合金粒子は、金属ケイ化物相およびケイ素相を備える。金属ケイ化物相は、ケイ素原子および少なくとも二種の金属原子から形成される。ケイ素相は、主としてケイ素原子から形成される。そして、このケイ素相は、

金属ケイ化物相中に分散されている。また、この合金粒子において、ケイ素相は、全量に対して 20 質量%以上の割合を占める。また、ケイ素原子は、全量に対して 85 質量%以下の割合を占める。



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：

合金粒子、電極、非水電解質二次電池および合金粒子製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池用負極活物質として利用することができる合金粒子に関する。本発明は、その合金粒子の製造方法にも関する。本発明は、その合金粒子から形成される電極にも関する。本発明は、その電極を負極として備える非水電解質二次電池にも関する。

背景技術

[0002] 過去に「リチウム（Li）と可逆的に反応可能な1以上の元素で構成する1以上の活物質相と、長周期型周期表のIIA族元素、遷移元素、IIIB族元素及びIVB族元素から選ばれた1以上の元素で構成する1以上の不活性相とを有する、メカニカルグラインディング処理された非水電解質二次電池用負極材料」が提案されている（特表2007-502004号公報参照）。

[0003] このような非水電解質二次電池用負極材料は、「充電・放電容量が大きい」、「充放電サイクル寿命に非常に優れる」、「充放電効率が高い」、「特性のバラツキが小さい」との特徴を有するため、次世代材料として注目を浴びている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2004-095469号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の課題は、従前の非水電解質二次電池用負極材料と同等またはそれよりも高い充放電サイクル寿命を有すると共に、従前の非水電解質二次電池用負極材料よりも充電・放電容量が大きい非水電解質二次電池用負極材料を

提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明の一局面に係る合金粒子は、金属ケイ化物相およびケイ素相を備える。金属ケイ化物相は、ケイ素原子および少なくとも二種の金属原子から形成される。ケイ素相は、主としてケイ素原子から形成される。ケイ素相は、ケイ素原子のみから形成されることが好ましい。そして、このケイ素相は、金属ケイ化物相中に分散されている。この合金粒子において、ケイ素相は、合金粒子の全量に対して20質量%以上の割合を占める。ケイ素相は、合金粒子の全量に対して22質量%以上の割合を占めることが好ましく、24質量%以上の割合を占めることがより好ましく、26質量%以上の割合を占めることがさらに好ましく、28質量%以上の割合を占めることがさらに好ましく、30質量%以上の割合を占めることが特に好ましい。ケイ素原子は、全量に対して85質量%以下の割合を占める。ケイ素原子は、全量に対して70質量%以下の割合を占めることが好ましい。
- [0007] この合金粒子では、ケイ素相が金属ケイ化物相中に分散されている。このため、この合金粒子が非水電解質二次電池用負極材料として利用された場合、リチウム(Li)と実質的に反応性を示さない金属ケイ化物相が、リチウム(Li)の吸蔵・放出により膨張収縮するケイ素相を物理的に拘束することができる。したがって、この合金粒子は、従前の非水電解質二次電池用負極材料と同等またはそれよりも高い充放電サイクル寿命を示すことができる。
- [0008] また、この合金粒子では、ケイ素相が、合金粒子全量に対して20質量%以上の割合を占めている。このため、この合金粒子は、従前の非水電解質二次電池用負極材料よりも充電・放電容量が大きくなる。
- [0009] したがって、この合金粒子は、従前の非水電解質二次電池用負極材料と同等またはそれよりも高い充電・放電サイクル寿命を有すると共に、従前の非水電解質二次電池用負極材料よりも充電・放電容量が大きい。
- [0010] なお、金属ケイ化物は、通常、導電性が良好であり、また、ケイ素より酸

化しにくいため、表面酸化物に起因する不可逆反応が少ない。このため、この合金粒子が非水電解質二次電池用負極材料として利用された場合、非水電解質二次電池の負極において効率的に電子の授受を行うことができ、延いては充放電効率を良好に保つことができる。

[0011] この合金粒子が非水電解質二次電池用負極材料として利用された場合、電解液と接触するケイ素部分（ケイ素相）の面積が小さくなるため、ケイ素による電解液の分解が抑制される。

[0012] さらに、この合金粒子では、ケイ素原子が、合金粒子全量に対して85質量%以下、好ましくは70質量%以下の割合を占める化学組成を有する。このため、この合金粒子は、製造時において連続鑄造性に優れる。

[0013] 上述の合金粒子において、ケイ素相は、平均粒子径が0nm超100nm以下であるのが好ましい。ケイ素相の平均粒子径が小さくなる程、充放電サイクル寿命が向上するからである。

[0014] 上述の合金粒子において、金属ケイ化物相は、主に MSi_x の組成を有するのが好ましい。なお、ここで、Mは二種以上の金属元素であり、Siはケイ素であり、xは0超2未満の値である。

[0015] Mは、ケイ化物を形成することができる金属元素であるのが好ましい。なお、Mは、ケイ素と単独でケイ化物を形成しない金属元素であっても、他のケイ素化合物形成元素と共に添加することによってケイ素化合物を形成する金属元素であってもかまわない。そのような金属元素としては、例えば、アルミニウム（Al）、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、チタン（Ti）、銅（Cu）、コバルト（Co）及びクロム（Cr）が挙げられる。

[0016] 原料費の抑制を考慮すると、Mには、アルミニウム（Al）、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、チタン（Ti）及び銅（Cu）より成る群から選択される少なくとも一種の金属元素が含まれるのが好ましい。

[0017] 耐酸化性の向上を考慮すると、Mには、コバルト（Co）及びクロム（Cr）より成る群から選択される少なくとも一種の金属元素が含まれるのが好ましい。

[0018] 上述の合金粒子において、金属ケイ化物相は、ケイ素（S i）、ニッケル（N i）及びチタン（T i）を含有するのが好ましい。このような組成の合金粒子は、製造時においてケイ素相が従前よりも微細化されやすいからである。

[0019] 本発明の他の局面に係る電極は、上述の合金粒子を活性物質として備える。なお、本電極は、非水電解質二次電池の負極として利用されるのが好ましい。

[0020] 本発明の他の局面に係る非水電解質二次電池は、上述の電極を負極として備える。

[0021] この非水電解質二次電池は、50回の充放電サイクル時点において初期サイクル時点に対する容量保持率が85%以上であるのが好ましく、90%以上であるのがより好ましく、95%以上であるのがさらに好ましく、98%以上であるのが特に好ましい。

[0022] 本発明の他の局面に係る合金粒子製造方法は、金属溶融工程、急冷凝固工程、粉碎工程およびメカニカルグラインディング工程を備える。金属溶融工程では、少なくともケイ素（S i）および少なくとも二種の金属が溶融されて特定合金溶湯が調製される。なお、特定合金溶湯には、ニッケル（N i）およびチタン（T i）が添加されるのが好ましく、さらに銅（C u）が添加されるのがより好ましい。急冷凝固工程では、特定合金溶湯が急冷凝固されて特定合金固化物が生成される。粉碎工程では、特定合金固化物が粉碎されて特定合金粉末が形成される。メカニカルグラインディング工程では、特定合金粉末がメカニカルグラインディング処理されて上述の合金粒子が製造される。

[0023] この合金粒子製造方法を利用すれば、従前の非水電解質二次電池用負極材料に比べて、合金粒子中のケイ素相を微細化することができる。このため、この合金粒子製造方法を利用すれば、充放電サイクル寿命に優れる非水電解質二次電池用負極材料（すなわち、合金粒子）を得ることができる。

[0024] 上述の合金粒子製造方法では、特定合金溶湯において、ケイ素（S i）が

85質量%以下の割合を占めるのが好ましく、70質量%以下の割合を占めるのが好ましい。急凝固工程において良好に連続鋳造を行うことができ、合金粒子の製造効率を高めることができるからである。

[0025] 上述の合金粒子製造方法では、特定合金粉末は、ケイ素相の含有量が20質量%以上の割合を占め、比重を y とし、ケイ素相の含有量（質量%）を x としたとき、 $y > -0.02x + 3.8$ の関係が成立するのが好ましい。なお、この特定合金粉末において、ケイ素相の含有量は30質量%以上の割合を占めることが好ましく、35質量%以上の割合を占めることがより好ましく、40質量%以上の割合を占めることがより好ましく、45質量%以上の割合を占めることがさらに好ましい。

[0026] メカニカルグラインディング工程では、特定合金粉末の破碎と造粒とが繰り返される。そして、特定合金粉末がどの程度の頻度で加工媒体となるボールに衝突するかは、その体積比率に左右される。したがって、同一質量の特定合金粉末をメカニカルグラインディングする場合、比重が大きい程、効率よく処理することができる。すなわち、この合金粒子製造方法では、ケイ素相の含有率を高く維持しながら合金粒子を効率よく処理することができる。

[0027] また、特定合金粉末とボールとの体積比率をある一定値に固定した場合、比重が大きい特定合金粉末ほど、質量換算で多量に処理されることになる。このため、この合金粒子製造方法を利用すれば、メカニカルグラインディング装置の1バッチ当たりの合金粒子の製造量を増大させることができる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]実施例1に係る合金粒子の透過型電子顕微鏡写真である（黒色部分がケイ素相である）。

[図2]実施例および比較例に係る合金粒子のケイ素相含有量と比重との関係を示すグラフ図である。

発明を実施するための形態

[0029] <合金粒子の構成>

本発明の一実施形態に係る合金粒子は、金属ケイ化物相およびケイ素相を

備える。なお、本実施の形態に係る合金粒子では、金属ケイ化物相中にケイ素相が分散された状態となっている。また、この合金粒子では、ケイ素原子が、合金粒子の全量に対して85質量%以下の割合を占める。ケイ素原子は、合金粒子の全量に対して70質量%以下の割合を占めるのが好ましい。なお、この合金粒子において、ケイ素原子の含有量は、上述の通り、ケイ素相が金属ケイ化物相中に分散される状態になるまで高められる必要がある。以下、金属ケイ化物相およびケイ素相についてそれぞれ詳述する。

[0030] (1) 金属ケイ化物相

金属ケイ化物相は、ケイ素原子および少なくとも二種の金属原子から形成される。なお、金属ケイ化物相は、金属間化合物であってもよい。また、この金属ケイ化物相には、完全な結晶質とは言い難いほど、歪（転位）が導入されている。この金属ケイ化物相は、リチウム（Li）と実質的に反応しないことが必要とされるが、本発明の趣旨を損ねない範囲でリチウム（Li）に対して反応性があってもかまわない。

[0031] この金属ケイ化物相は、主に MSi_x の組成を有するのが好ましい。ここで、Mは二種以上の金属元素であり、Siはケイ素であり、xは0超2未満の値である。そして、Mは、アルミニウム（Al）、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、チタン（Ti）、銅（Cu）、コバルト（Co）、クロム（Cr）、バナジウム（V）、マンガン（Mn）、亜鉛（Zn）、イットリウム（Y）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、モリブデン（Mo）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）、ハフニウム（Hf）、タンタル（Ta）、タングステン（W）、白金（Pt）、ランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）及びネオジウム（Nd）より成る群から選択される二種以上の金属元素であるのが好ましい。また、金属ケイ化物相は、ケイ素（Si）、ニッケル（Ni）及びチタン（Ti）を含有するのが好ましく、さらに銅（Cu）を含有するのがより好ましい。

[0032] 金属ケイ化物相には、本発明の趣旨を損ねない範囲で、 $TiSi_2$ 、 Ni_4

Ti_4Si_7 及び $NiSi_2$ 等の MSi_x 以外の組織が含まれていてもかまわない。かかる場合、金属ケイ化物相中の MSi_x 含有量は、20体積%以上であるのが好ましく、30体積%以上であるのがより好ましい。

[0033] (2) ケイ素相

ケイ素相は、主としてケイ素原子から形成される。ケイ素相は、ケイ素原子のみから形成されるのが好ましい。このケイ素相は、上述の通り、金属ケイ化物相中に分散されている。このケイ素相には、完全な結晶質とは言い難いほど、歪（転位）が導入されている。

[0034] このケイ素相は、合金粒子の全質量に対して20質量%以上の割合を占める。ケイ素相は、合金粒子の全質量に対して30質量%以上の割合を占めるのがより好ましく、40質量%以上の割合を占めるのがより好ましく、合金粒子の全質量に対して50質量%以上の割合を占めるのがさらに好ましく、合金粒子の全質量に対して60質量%以上の割合を占めるのがさらに好ましい。ケイ素相の含有量は、ケイ素相が金属ケイ化物相中に分散される状態が維持される限り、すなわち、ケイ素相が島となり金属ケイ化物相が海となる海島構造が維持される限り、高めることができる。

[0035] ケイ素相の平均粒子径は、0nm超100nm以下であるのが好ましく、0nm超90nm以下であるのがより好ましく、0nm超80nm以下であるのがさらに好ましく、0nm超70nm以下であるのがさらに好ましく、0nm超60nm以下であるのがさらに好ましく、0nm超50nm以下であるのがさらに好ましく、0nm超40nm以下であるのがさらに好ましく、0nm超30nm以下であるのがさらに好ましく、0nm超20nm以下であるのがさらに好ましく、0nm超10nm以下であるのがさらに好ましい。

[0036] <合金粒子の製造方法>

上記構成を有する合金粒子は、金属溶融工程、急冷凝固工程、粉碎工程およびメカニカルグラインディング工程を経て製造される。以下、各工程について詳述する。

[0037] (1) 金属溶融工程

金属溶融工程では、ケイ素 (S i) を含む複数の金属原料が溶融されて特定金属溶湯が調製される。かかる場合、ケイ素 (S i) は、金属原料の全質量に対して 85 質量%以下となるように、且つ、後工程の急凝固工程において 20 質量%以上のケイ素相が析出するように金属原料に添加される。かかる場合、平衡状態図を利用すれば、ケイ素添加量を容易に決定することができる。金属原料には、ケイ素 (S i) 以外にニッケル (N i) 及びチタン (T i) が含まれるのが好ましく、さらに銅 (C u) が含まれるのがより好ましい。なお、金属原料は、必ずしも同時に溶融される必要はなく、段階的に溶融されてもかまわない。

[0038] 金属原料は、通常、加熱により溶融状態とされる。金属原料は、不活性ガスまたは真空の雰囲気下で加熱溶融されるのが好ましい。

[0039] 加熱方法としては、高周波誘導加熱、アーク放電加熱（アーク溶解）、プラズマ放電加熱（プラズマ溶解）、抵抗加熱などが挙げられる。なお、本工程では、組成的に均一な溶湯を形成することが重要となる。

[0040] (2) 急凝固工程

急凝固工程では、特定合金溶湯が急凝固されて特定合金固化物が生成される。なお、この急凝固工程では、100 K/秒以上の冷却速度で特定合金溶湯が急凝固されるのが好ましく、1,000 K/秒以上の冷却速度で特定合金溶湯が急凝固されるのが好ましい。

[0041] 急凝固方法（急冷鑄造方法）としては、ガスアトマイズ法、ロール急冷法、平板鑄造法、回転電極法、液体アトマイズ法、メルトスピニング法などが挙げられる。

[0042] ガスアトマイズ法は、タンディッシュ内の金属溶湯をタンディッシュ底部の細孔から流出させ、この金属溶湯の細流にアルゴン (A r)、窒素 (N₂) およびヘリウム (H e) 等の高圧の不活性ガスを吹き付けて金属溶湯を粉碎しながら粉末状で凝固させる方法であり、球状の粒子が得られる。

[0043] ロール急冷法は、高速回転する単ロール若しくは双ロール上に金属溶湯を

落下させるか、金属溶湯をロールで引き上げて薄鋳片を得る方法である。なお、得られた薄鋳片は、後工程である粉砕工程において、適当なサイズに粉砕される。

[0044] 平板鋳造法は、金属溶湯を鋳造する際に、インゴットの厚みが薄くなるよう平板状の鋳型に鋳込む方法であり、ブロック状のインゴットよりも冷却速度が速くなる。なお、得られた平板状インゴットは、後工程である粉砕工程において、適当なサイズに粉砕される。

[0045] (3) 粉砕工程

粉砕工程では、特定合金固化物が粉砕されて特定合金粉末が形成される。

なお、特定合金粉末は、(バルク) 比重を y とし、ケイ素相の含有量(質量%) を x としたとき、 $y > -0.02x + 3.8$ の関係(図2参照) が成立するのが好ましい。その理由は、[課題を解決するための手段] の欄で述べた通りである。

[0046] また、この粉砕工程は、非酸化性雰囲気下で実施されるのが好ましい。粉砕工程では、特定合金固化物が粉砕されると、新生面が形成されると共に比表面積も増大するからである。なお、非酸化性雰囲気としては、不活性ガス雰囲気が好ましいが、2 から 5 体積%程度の酸素が含まれていても特段の問題はない。

[0047] (4) メカニカルグラインディング工程

メカニカルグラインディング工程では、特定合金粉末がメカニカルグラインディング処理(以下「MG処理」と称する)されて上述の合金粒子が製造される。なお、MG処理に供する特定合金粉末は、5 mm以下の平均粒子径を有するのが好ましく、1 mm以下の平均粒子径を有するのがより好ましく、500 μ m以下の平均粒子径を有するのがさらに好ましい。

[0048] MG処理では、被処理材である粉末に圧縮力および剪断力が加えられ、粉末が擦りつぶされながら粉末の崩壊と造粒とが繰り返し行われる。その結果、粉末の元々の組織は崩壊され、処理前に存在していた相がナノメートルオーダーで超微細に分散した組織をもつ粒子が形成される。ただし、この微細

組織を構成する相の種類や含有量は処理前と実質的に同じであり、処理によって新たな相が形成されることは起こらない。このMG処理の特性のため、本発明に係る合金粒子を非水電解質二次電池用の負極材料として用いた場合、その負極は、安定した放電容量を示す。この点で、元素間の合金化反応が起こり、処理により相の含有量が変化するMA法（メカニカルアロイング法）とは異なる。なお、MG処理の過程において、合金粉末の極一部に局所的なメカニカルアロイングが生じてもかまわない。

[0049] 一方、単なる粉砕では、組織（より具体的には結晶構造）は壊れないので、粉砕後の粒子は粉砕前の組織を保持している。即ち、粉砕では粒子径だけが小さくなり、組織の微細化は起こらない。処理中に組織が擦りつぶされて壊れ、組織が微細化するMG処理は、この点で粉砕と異なる。

[0050] MG処理は、材料の擦りつぶしが可能な任意の粉砕機により実施することができる。このような粉砕機の中でも、ボール状の粉砕媒体を用いる粉砕機、即ち、ボールミル型の粉砕機が好ましい。ボールミル型の粉砕機は、構造が簡単であること、粉砕媒体のボールが多様な材質で容易に入手できること、ボール同士の接触点で粉砕・グラインディングが起こるため非常に多くの場所で均一にグラインディングが進行すること（これは、反応の高均一性、すなわち、製品の安定性の観点から特に重要である）等のメリットを有しており、本発明で採用するのに特に好適である。また、ボールミル型の粉砕機の中でも、粉砕筒を単純に回転するだけではなく、振動を加えることにより粉砕エネルギーを高めた振動ボールミルや、回転するロッドで被粉砕物および粉砕媒体のボールを強制的に攪拌するアトライター、回転力と遠心力とで粉砕エネルギーを高めた遊星ボールミル等が好ましい。

[0051] MG処理は、処理中の材料の酸化を防止するため、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中で行うのが好ましい。ただし、急凝固工程における場合と同様、材料に易酸化性の金属元素が含有されない場合、材料は、空気雰囲気下でMG処理されてもかまわない。なお、本実施の形態では、MG処理後の金属粒子は、酸素濃度が2.5質量%以下であるのが好ましく、2.0質量%以

下であるのがより好ましい。MG処理後の金属粒子の酸素濃度が2.5質量％を超えると、金属粒子を非水電解質二次電池用の電極材料として利用した場合、不可逆容量が大きくなり、充放電効率が著しく低下するからである。

[0052] MG処理中、加工熱により合金温度が上昇すると、最終的に得られる合金粒子内部の組織サイズが粗大化するおそれがある。このため、粉碎機に冷却機構が設けられるのが好ましい。かかる場合、MG処理は、系内が冷却されながら行われる。

[0053] MG処理は、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸バリウム、ラウリン酸亜鉛、ポリビニルピロリドン、オクチル酸亜鉛、リシノール酸カルシウム、リシノール酸バリウム、リシノール酸亜鉛等を被処理材に添加して行ってもよい。これにより、容器への被処理材の付着が低減される。

[0054] なお、一種以上の金属ケイ化物相、ケイ素相について、それぞれ別々に上述の(1)～(3)の工程により合金粉末を準備し、上記関係式を満たすように混合した混合合金粉末をMG処理してもかまわない。このようにして合金粒子が製造されることにより、(i)溶解性・鋳造性の良い化学組成で原料合金を調製することができ、高い歩留まりで生産できる、(ii)用途により容量が僅かに異なる合金粉末を複数種製造する場合にあらかじめ準備しておいた合金粉末の混合比率を変えるだけで作り分けすることができる等のメリットを享受することができるからである。

[0055] <電極の作製>

本発明の実施の形態に係る電極は、上述の合金粒子から形成することができる。例えば、合金粒子に適当な結着剤を混合し、必要に応じて導電性向上のために適当な導電粉を混合して、電極合剤を調製する。次いで、結着剤を溶解する溶媒を電極合剤に加え、必要であればホモジナイザーとガラスビーズを用いて十分に攪拌して電極合剤をスラリー状にする。なお、このとき、自転運動と公転運動とを組み合わせたスラリー混練機を用いてもよい。この

スラリー状の電極合剤を圧延銅箔、銅電析銅箔などの電極基板（集電体）にドクターブレード等を用いて塗布し、乾燥した後、ロール圧延等で圧密化させると、非水電解質二次電池用電極が得られる。なお、この電極は、通常、負極として利用される。

[0056] 結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリメチルメタクリレート（P M M A）及びポリテトラフルオロエチレン（P T F E）等の非水溶性の樹脂（但し、電池の非水電解質に使用する溶媒に不溶性のもの）、カルボキシメチルセルロース（C M C）及びポリビニルアルコール（P V A）等の水溶性樹脂ならびにスチレンーブタジエン系ゴム（S B R）等の水性ディスパージョンタイプの結着剤等が挙げられる。結着剤の溶媒としては、結着剤に応じて、N－メチルピロリドン（N M P）、ジメチルホルムアミド（D M F）等の有機溶媒または水を使用することができる。

[0057] 導電粉としては、炭素材料（例、カーボンブラック、黒鉛）および金属（例、N i）が挙げられるが、これらの中でも炭素材料が好ましい。炭素材料は、その層間にL i イオンを吸蔵することができるので、導電性に加えて、負極の容量にも寄与することができ、また保液性にも富んでいる。このような炭素材料の中でもアセチレンブラックが特に好ましい。

[0058] <非水電解質二次電池の作製>

本発明の実施の形態に係る非水電解質二次電池は、上述の負極を利用して作製される。なお、非水電解質二次電池は、例えば、リチウムイオン二次電池である。そして、上述の合金粒子および電極は、リチウムイオン二次電池の負極材料および負極として好適である。ただし、本実施の形態に係る合金粒子および電極は、理論的には、他の非水電解質二次電池にも適用することができる。

[0059] なお、非水電解質二次電池は、基本構造として、負極、正極、セパレーター及び非水電解質を備える。負極は、上述のように本発明に従って製造されたものを使用するが、正極、セパレーター及び電解質は、公知のもの又は今後開発される材料を適当に使用すればよい。

[0060] なお、非水電解質は、液状であってもよいし、固体状であってもよいし、ゲル状であってもよい。固体電解質としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素含有共重合体およびこれらの組合せなどの高分子電解質が挙げられる。また、液体電解質としては、例えば、炭酸エチレン、炭酸ジエチル、炭酸プロピレン及びこれらの組合せが挙げられる。電解質は、リチウム電解質塩と共に提供される。適切な塩としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、ホウフッ化リチウム (LiBF_4) 及び過塩素酸リチウム (LiClO_4) 等が挙げられる。また、適切なカソード組成物としては、例えば、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、マンガニウム酸リチウム (LiMn_2O_4) および $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

[0061] 以下、実施例を示して本発明をより詳細に説明する。

なお、以下に示される実施例によって本発明が限定されることはない。

実施例 1

[0062] <合金粉末の製造>

先ず、ニッケル (Ni)、チタン (Ti) 及びケイ素 (Si) の質量比が 25.0 : 17.0 : 58.0 となるようにニッケル、チタン及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつぼに投入した。次いで、その溶解るつぼ内をアルゴン (Ar) 雰囲気とした後、溶解るつぼ内の純原料 (金属混合物) を高周波誘導加熱により 1500℃まで加熱して完全に溶解させた。続いて、その溶解物を、周速 90 m/分で回転する銅製の水冷ロール上に接触させることにより急凝固させて、薄片状の鋳片を得た (ストリップキャスト法 (SC) 法)。なお、このときの冷却速度はおよそ 500~2,000℃/秒程度であると推察される。そして、このようにして得られた鋳片を粉碎した後、63 μm の篩で分級して平均粒径 25~30 μm の一次粉末を作製した。三元系平衡状態図に基づいた方法により一次粉末中のケイ素相含有率を算出したところ、その値は 38 質量%であった。また、一次粉末の粒子の比重は 4.34 であった (表 1 参照)。そして、式: $y > -0.02x +$

3. 8（ただし、 x は一次粉末中のケイ素相含有率（質量％）であり、 y は一次粉末の比重である。）の x に3.8を代入すると共に y に4.34を代入したところ $4.34 > 3.04$ となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。そして、さらに、この一次粉末を遊星ボールミル（株式会社栗本鐵工所製B X 3 8 4 E）に投入して、その一次粉末を回転数500 rpmでメカニカルグラインディング処理（以下「MG処理」と略する）して合金粉末（以下、合金粉末の一粒を「合金粒子」という場合がある）を調製した。なお、MG処理は、窒素雰囲気（酸素1％未満）のグローブボックス内で、一次粉末およびボール（材質：SUS304，ボール径：4 mm，ボール比，一次粉末：黒鉛（ボールや外壁に対する合金粉末の固着防止）：ボール（混合）＝34 g：6 g：600 g）をポッド（材質：SUS304，内径：100 mm，深さ：67 mm，回転数：500 rpm）内へ挿入した後、そのポッドに蓋をして10時間に亘って行われた。MG処理後、窒素雰囲気（酸素1％未満）のグローブボックス内で合金粉末を取り出して篩分級（ $63\ \mu\text{m}$ ）した。

[0063] なお、上記MG処理時のMG加工性指標値は136であった（表1参照）。このMG加工性指標値は、合金粉末の粒子の比重が3.2であるときの合金粉末に対するボールの体積比を基準として求められる。すなわち、例えば、上述の体積比でボールと合金粉末を混合する際に、仮に合金粒子の比重が先の合金粒子の比重の1.2倍であれば、1バッチ処理質量が+20％となり、MG加工性指標値が120％となる。

[0064] <合金粒子中のケイ素相の寸法>

透過型電子顕微鏡写真（明視野像）（図1参照）を利用してnmオーダー（ $1\ \mu\text{m}$ 未満）のケイ素相の直径を直接的に計測した。

[0065] また、合金粒子の断面が露出するように切断した試料片の断面の走査型電子顕微鏡写真を利用して μm オーダー（ $1\ \mu\text{m}$ 以上）のケイ素相の直径を直接的に計測した。なお、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は5～20 nmであった（表1参照）。

[0066] <合金粉末の負極特性および合金粒子中のケイ素相含有率>

(1) 負極の製造

上述の合金粉末75質量部に対して、5質量部のスチレンブタジエンラバー(SBR)(バインダー)、5質量部のカルボキシメチルセルロース(CMC)(バインダー)、15質量部のアセチレンブラック粉末(導電粉)を加え、さらにその混合物に蒸留水を添加した後に混練して均一な負極合剤スラリーを調製した。

[0067] この負極合剤スラリーを、ドクターブレードを用いて30 μ m厚の電解銅箔上に薄く塗布し、乾燥させて塗膜を形成した。この塗膜を、直径13mmの大きさのポンチを用いて打ち抜き、非水電解質二次電池の負極とした。なお、銅箔上の合剤塗布量は2~3mg/cm²の範囲内であった。

[0068] (2) 負極性能評価方法

(2-1) 負極性能評価用コイン型電池の作製

上述の負極の性能を、対極にLi金属を用いたコイン型電池(2016型)を作製して評価した。具体的には、負極電極上に直径19mmのセパレーターを配置し、さらにその上に直径15mmに打ち抜いた金属Liを配置し、その積層物をケース内に納めた後にそのケースの外周部を専用のかしめ機でプレス加工して、コイン型電池(2016型)を作製した。なお、電解液としては、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの1:3混合溶媒中に、支持電解質のLiPF₆が1mol/LとなるようにLiPF₆を溶解させた溶液を使用した。また、この電解液には、添加剤として8質量%のフルオロエチレンカーボネートを添加した。

[0069] (2-2) 初回充電容量、初回放電容量、初回効率

上述のコイン型電池において、まず、0.15mAの電流値で、対極に対して電位差5mVになるまで定電流ドープ(負極へのリチウムイオンの挿入、リチウムイオン二次電池の充電に相当)を行った後、さらに5mVを保持したまま、電流値が10 μ Aになるまで定電圧でドープを続けた。30分間の休止時間後、0.15mAの定電流で、電位差1.2Vになるまで脱ドープ

（電極からのリチウムイオンの離脱、リチウムイオン二次電池の放電に相当）を行ってこのコイン型電池の初回充電容量および初回放電容量を求めた。なお、本実施例において、初回充電容量および初回放電容量は、黒鉛のリチウムイオン吸蔵量を 0（ゼロ）と仮定して計算したもの、すなわち合金粒子のみの質量を分母として計算したものである。つまり、本実施例に係る初回充電容量および初回放電容量は、初回充電容量および初回放電容量の測定値を $0.85 (= 34 / (34 + 6))$ で割った値である。このコイン型電池の初回充電容量は $1051 \text{ mA h} / \text{g}$ であり、初回放電容量は $834 \text{ mA h} / \text{g}$ であり、初回効率は 79% であった。

[0070] （2-3）容量維持率

上述のコイン型電池において、先ず、 0.15 mA の電流値で、対極に対して電位差 5 mV になるまで定電流ドーピング（負極へのリチウムイオンの挿入、リチウムイオン二次電池の充電に相当）を行った後、さらに 5 mV を保持したまま、電流値が $10 \mu\text{A}$ になるまで定電圧でドーピングを続けた。30 分間の休止時間後、 0.15 mA の定電流で、電位差 1.2 V になるまで脱ドーピング（電極からのリチウムイオンの離脱、リチウムイオン二次電池の放電に相当）を行った。

[0071] 2 サイクル目以降、 0.75 mA の定電流で、対極に対して電位差 5 mV になるまでドーピングした後（充電に相当）、さらに 5 mV を保持したまま、 $10 \mu\text{A}$ になるまで定電圧でドーピングを続けた。次に、 0.75 mA の定電流で、電位差 5 mV になるまで脱ドーピングを行って（放電に相当）、脱ドーピング容量を測定した。このときの脱ドーピング容量を放電容量とした。

[0072] 上述と同一条件でドーピングと脱ドーピングとを 51 回繰り返し、「2 サイクル目の脱ドーピング時の放電容量」に対する「51 サイクル目の脱ドーピング時の放電容量」の比率を容量維持率（以下「51 C 容量維持率」という）とした。なお、環境温度は 25°C であった。この 51 C 容量維持率が 85% 以上であれば、実用電池として良好であると見なすことができる。なお、本実施例に係るコイン型電池の 51 C 容量維持率は、89.8% であった（表 1 参照）。

[0073] (3) 合金粒子中のケイ素相含有率

合金粒子中のケイ素相含有率は、「上記コイン型電池の1サイクル目の放電容量」を「ケイ素粉末のみを活物質とする活物質層を備える電極が組み込まれたコイン型電池の1サイクル目の放電容量の実測値 3200 mAh/g 」で割って100を掛けることにより求めた。なお、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は26質量%であった(表1参照)。

実施例 2

[0074] ニッケル、チタン及びケイ素の質量比が13.5 : 21.5 : 65.0となるようにニッケル、チタン及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつぽに投入したこと、MG処理時の一次粉末：黒鉛の質量比を36g : 4gとしたこと以外は、実施例1と同様にして合金粉末を調製し、実施例1と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、実施例1と同様に、この合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製して、そのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

[0075] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は3.68であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は41質量%であった。そして、式： $y > -0.02x + 3.8$ の x に41を代入すると共に y に3.68を代入したところ $3.68 > 2.98$ となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。また、本実施例に係るMG処理時のMG加工性指標値は115であり、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は5~20nmであった。また、本実施例に係るコイン型電池の初回充電容量は958mAh/gであり、初回放電容量は782mAh/gであり、初回効率は82%であった。また、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は24質量%であった。(表1参照)

実施例 3

[0076] ニッケル、チタン及びケイ素の質量比が14.0 : 19.0 : 67.0となるようにニッケル、チタン及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解る

つぽに投入したこと、MG処理時の一次粉末：黒鉛の質量比を36g：4gとしたこと以外は、実施例1と同様にして合金粉末を調製し、実施例1と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、実施例1と同様に、この合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製して、そのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率ならびに51C容量維持率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

[0077] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は3.66であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は46質量%であった。そして、式： $y > -0.02x + 3.8$ のxに46を代入すると共にyに3.66を代入したところ $3.66 > 2.88$ となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。また、本実施例に係るMG処理時のMG加工性指標値は115であり、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は5～20nmであった。また、本実施例に係るコイン型電池の初回充電容量は979mAh/gであり、初回放電容量は807mAh/gであり、初回効率は82%であり、51C容量維持率は89.9%であった。また、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は25質量%であった。（表1参照）

実施例 4

[0078] ニッケル、チタン及びケイ素の質量比が12.0：18.0：70.0となるようにニッケル、チタン及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつぽに投入したこと、MG処理時の一次粉末：黒鉛の質量比を36g：4gとしたこと以外は、実施例1と同様にして合金粉末を調製し、実施例1と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、実施例1と同様に、この合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製して、そのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

[0079] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は3.51であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は50質量%であった。そして、式： $y > -0.0$

$2x + 3.8$ の x に 50 を代入すると共に y に 3.51 を代入したところ $3.51 > 2.80$ となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。また、本実施例に係る MG 処理時の MG 加工性指標値は 110 であり、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は $5 \sim 20 \text{ nm}$ であった。また、本実施例に係るコイン型電池の初回充電容量は 1627 mAh/g であり、初回放電容量は 1420 mAh/g であり、初回効率は 87% であった。また、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は $44 \text{ 質量}\%$ であった。（表 1 参照）

実施例 5

[0080] アルミニウム (Al)、ニッケル (Ni) 及びケイ素 (Si) の質量比が $26.5 : 28.9 : 44.6$ となるようにアルミニウム、ニッケル及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつぽに投入した以外は、実施例 1 と同様にして合金粉末を調製し、実施例 1 と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、実施例 1 と同様に、この合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製して、そのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率ならびに 51 C 容量維持率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

[0081] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は 4.33 であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は $40 \text{ 質量}\%$ であった。そして、式： $y > -0.02x + 3.8$ の x に 40 を代入すると共に y に 4.33 を代入したところ $4.33 > 3.00$ となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。また、本実施例に係る MG 処理時の MG 加工性指標値は 135 であり、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は $5 \sim 20 \text{ nm}$ であった。また、本実施例に係るコイン型電池の初回充電容量は 1028 mAh/g であり、初回放電容量は 833 mAh/g であり、初回効率は 81% であり、 51 C 容量維持率は 85.8% であった。また、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は $26 \text{ 質量}\%$ であった。（表 1 参照）

実施例 6

[0082] アルミニウム、ニッケル及びケイ素の質量比が26.5 : 28.9 : 44.6となるようにアルミニウム、ニッケル及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつばに投入したこと、MG処理時の一次粉末：黒鉛の質量比を36.8 g : 3.2 gとしたこと以外は、実施例1と同様にして合金粉末を調製し、実施例1と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、実施例1と同様に、この合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製して、そのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率ならびに51C容量維持率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

[0083] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は4.33であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は40質量%であった。そして、式： $y > -0.02x + 3.8$ のxに40を代入すると共にyに4.33を代入したところ $4.33 > 3.00$ となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。また、本実施例に係るMG処理時のMG加工性指標値は135であり、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は5～20 nmであった。また、本実施例に係るコイン型電池の初回充電容量は1108 mAh/gであり、初回放電容量は960 mAh/gであり、初回効率は87%であり、51C容量維持率は85.2%であった。また、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は30質量%であった。（表1参照）

実施例 7

[0084] アルミニウム（Al）、ニッケル（Ni）及びケイ素（Si）の質量比が30.1 : 32.7 : 37.2となるようにアルミニウム、ニッケル及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつばに投入したこと、MG処理時の一次粉末：黒鉛の質量比を36.8 g : 3.2 gとしたこと以外は、実施例1と同様にして合金粉末を調製し、実施例1と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、実施例1と同様に、この合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製して、そのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率ならびに51C容量維

持率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

[0085] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は4.59であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は32質量%であった。そして、式： $y > -0.02x + 3.8$ のxに32を代入すると共にyに4.59を代入したところ4.59 > 3.16となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。また、本実施例に係るMG処理時のMG加工性指標値は144であり、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は5～20nmであった。また、本実施例に係るコイン型電池の初回充電容量は912mAh/gであり、初回放電容量は772mAh/gであり、初回効率は85%であり、51C容量維持率は89.7%であった。また、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は24質量%であった。（表1参照）

実施例 8

[0086] アルミニウム（Al）、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）及びケイ素（Si）の質量比が26.5：23.9：5.0：44.6となるようにアルミニウム、ニッケル、コバルト及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解するつばに投入したこと、MG処理時の一次粉末：黒鉛の質量比を36.8g：3.2gとしたこと以外は、実施例1と同様にして合金粉末を調製し、実施例1と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、実施例1と同様に、この合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製して、そのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率ならびに51C容量維持率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

[0087] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は4.33であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は38質量%であった。そして、式： $y > -0.02x + 3.8$ のxに38を代入すると共にyに4.33を代入したところ4.33 > 3.04となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。また、本実施例に係るMG処理時のMG加工性指標値は135であり、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は5～20nmで

あった。また、本実施例に係るコイン型電池の初回充電容量は 1076 mAh/g であり、初回放電容量は 930 mAh/g であり、初回効率は 86% であり、 51 C 容量維持率は 88.5% であった。また、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は 29% であった。（表 1 参照）

実施例 9

[0088] アルミニウム (Al)、鉄 (Fe) 及びケイ素 (Si) の質量比が $26.1 : 21.6 : 52.3$ となるようにアルミニウム、鉄及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつぽに投入した以外は、実施例 1 と同様にして合金粉末を調製し、実施例 1 と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、実施例 1 と同様に、この合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製して、そのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率ならびに 51 C 容量維持率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

[0089] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は 3.44 であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は 30% であった。そして、式： $y > -0.02x + 3.8$ の x に 30 を代入すると共に y に 3.44 を代入したところ $3.44 > 3.20$ となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。また、本実施例に係る MG 処理時の MG 加工性指標値は 107 であり、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は $5 \sim 20 \text{ nm}$ であった。また、本実施例に係るコイン型電池の初回充電容量は 946 mAh/g であり、初回放電容量は 758 mAh/g であり、初回効率は 80% であり、 51 C 容量維持率は 89.4% であった。また、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は 24% であった。（表 2 参照）

実施例 10

[0090] アルミニウム (Al)、鉄 (Fe)、コバルト (Co) 及びケイ素 (Si) の質量比が $29.8 : 12.7 : 12.0 : 45.5$ となるようにアルミニウム、鉄、コバルト及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつぽに投入した以外は、実施例 1 と同様にして合金粉末を調製し、実施例 1 と同様

にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、実施例 1 と同様に、この合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製して、そのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率ならびに 5 1 C 容量維持率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

[0091] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は 3. 93 であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は 25 質量%であった。そして、式： $y > -0.02x + 3.8$ の x に 25 を代入すると共に y に 3. 93 を代入したところ $3.93 > 3.30$ となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。また、本実施例に係る MG 処理時の MG 加工性指標値は 123 であり、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は 5 ~ 20 nm であった。また、本実施例に係るコイン型電池の初回充電容量は 834 mAh / g であり、初回放電容量は 651 mAh / g であり、初回効率は 78 % であり、5 1 C 容量維持率は 95. 2 % であった。また、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は 20 質量%であった。（表 2 参照）

実施例 11

[0092] アルミニウム (Al)、鉄 (Fe)、クロム (Cr) 及びケイ素素 (Si) の質量比が 29. 8 : 14. 7 : 10. 0 : 45. 5 となるようにアルミニウム、鉄、クロム及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつぽに投入した以外は、実施例 1 と同様にして合金粉末を調製し、実施例 1 と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、実施例 1 と同様に、この合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製して、そのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率ならびに 5 1 C 容量維持率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

[0093] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は 3. 74 であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は 25 質量%であった。そして、式： $y > -0.02x + 3.8$ の x に 25 を代入すると共に y に 3. 74 を代入したところ 3

、 $7.4 > 3.30$ となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。また、本実施例に係るMG処理時のMG加工性指標値は11.7であり、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は5～20nmであった。また、本実施例に係るコイン型電池の初回充電容量は849mAh/gであり、初回放電容量は672mAh/gであり、初回効率は79%であり、51C容量維持率は91.2%であった。また、合金粒子中のケイ素相含有率は21質量%であった。（表2参照）

実施例 12

[0094] 銅（Cu）、ニッケル（Ni）、チタン（Ti）及びケイ素（Si）の質量比が7.5：23.8：18.4：50.3となるように銅、ニッケル、チタン及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつぽに投入したこと、MG処理時の一次粉末：黒鉛の質量比を36g：4gとしたこと以外は、実施例1と同様にして合金粉末を調製し、実施例1と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、実施例1と同様に、この合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製して、そのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率ならびに51C容量維持率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

[0095] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は4.79であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は30質量%であった。そして、式： $y > -0.02x + 3.8$ のxに30を代入すると共にyに4.79を代入したところ $4.79 > 3.20$ となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。また、本実施例に係るMG処理時のMG加工性指標値は15.0であり、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は5～20nmであった。また、本実施例に係るコイン型電池の初回充電容量は948mAh/gであり、初回放電容量は780mAh/gであり、初回効率は82%であり、51C容量維持率は93.7%であった。また、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は24質量%であった。（表2参照）

実施例 13

[0096] 銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、チタン (Ti) 及びケイ素 (Si) の質量比が 15.0 : 21.1 : 15.4 : 48.5 となるように銅、ニッケル、チタン及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつぽに投入したこと、MG 処理時の一次粉末 : 黒鉛の質量比を 36 g : 4 g としたこと以外は、実施例 1 と同様にして合金粉末を調製し、実施例 1 と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、実施例 1 と同様に、この合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製して、そのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率ならびに 51 C 容量維持率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

[0097] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は 5.04 であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は 35 質量%であった。そして、式： $y > -0.02x + 3.8$ の x に 35 を代入すると共に y に 5.04 を代入したところ $5.04 > 3.10$ となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。また、本実施例に係る MG 処理時の MG 加工性指標値は 158 であり、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は 5 ~ 20 nm であった。また、本実施例に係るコイン型電池の初回充電容量は 1109 mAh/g であり、初回放電容量は 926 mAh/g であり、初回効率は 83% であり、51 C 容量維持率は 92.6% であった。また、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は 29 質量%であった。(表 2 参照)

実施例 14

[0098] 銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、チタン (Ti) 及びケイ素 (Si) の質量比が 15.0 : 19.2 : 13.8 : 52.0 となるように銅、ニッケル、チタン及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつぽに投入したこと、MG 処理時の一次粉末 : 黒鉛の質量比を 36 g : 4 g としたこと以外は、実施例 1 と同様にして合金粉末を調製し、実施例 1 と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、実施例 1 と同様に、この合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製して、そのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率ならびに 51 C

容量維持率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

- [0099] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は4.88であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は38質量%であった。そして、式： $y > -0.02x + 3.8$ のxに38を代入すると共にyに4.88を代入したところ4.88 > 3.04となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。また、本実施例に係るMG処理時のMG加工性指標値は153であり、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は5～20nmであった。また、本実施例に係るコイン型電池の初回充電容量は1266mAh/gであり、初回放電容量は1111mAh/gであり、初回効率は88%であり、51C容量維持率は85.2%であった。また、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は35質量%であった。（表2参照）

実施例 15

- [0100] 銅（Cu）、ニッケル（Ni）、チタン（Ti）、コバルト（Co）及びケイ素（Si）の質量比が11.2：15.6：15.4：5.0：52.8となるように銅、ニッケル、チタン、コバルト及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつぼに投入したこと、MG処理時の一次粉末：黒鉛の質量比を36g：4gとしたこと以外は、実施例1と同様にして合金粉末を調製し、実施例1と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、実施例1と同様に、この合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製して、そのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率ならびに51C容量維持率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

- [0101] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は4.76であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は36質量%であった。そして、式： $y > -0.02x + 3.8$ のxに36を代入すると共にyに4.76を代入したところ4.76 > 3.08となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。また、本実施例に係るMG処理時のMG加工性指標値は149であり、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は5～20nmで

あった。また、本実施例に係るコイン型電池の初回充電容量は $1\,227\text{ mAh/g}$ であり、初回放電容量は $1\,064\text{ mAh/g}$ であり、初回効率は 87% であり、 $5\,1\text{ C}$ 容量維持率は 87.2% であった。また、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は $33\text{ 質量}\%$ であった。（表2参照）

実施例 16

[0102] ニッケル（Ni）、チタン（Ti）及びケイ素（Si）の質量比が $20.9 : 17.1 : 62.0$ となるようにニッケル、チタン及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつぽに投入したこと、MG処理時の一次粉末：黒鉛の質量比を $94\text{ g} : 6\text{ g}$ としたこと以外は、実施例1と同様にして合金粉末を調製し、実施例1と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、負極合剤スラリーの調製を、上述の合金粉末 22.5 質量部 に対して 52.5 質量部 の黒鉛粉末、 5.0 質量部 のSBR、 5.0 質量部 のCMC、 15.0 質量部 のアセチレンブラック粉末を加え、さらにその混合物に蒸留水を添加した後に混練することによって行った以外は、実施例1と同様にしてこの合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製した。そして、実施例1と同様にしてそのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率ならびに $5\,1\text{ C}$ 容量維持率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

[0103] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は 4.08 であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は $44\text{ 質量}\%$ であった。そして、式： $y > -0.02x + 3.8$ の x に 44 を代入すると共に y に 4.08 を代入したところ $4.08 > 2.92$ となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。また、本実施例に係るMG処理時のMG加工性指標値は 127 であり、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は $10 \sim 40\text{ nm}$ であった。また、本実施例に係るコイン型電池の初回充電容量は $1\,573\text{ mAh/g}$ であり、初回放電容量は $1\,352\text{ mAh/g}$ であり、初回効率は 86% であり、 $5\,1\text{ C}$ 容量維持率は 91.5% であった。また、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は $42\text{ 質量}\%$ であった。（表2参照）

実施例 17

[0104] ニッケル (Ni)、チタン (Ti) 及びケイ素 (Si) の質量比が 16.8 : 13.6 : 69.6 となるようにニッケル、チタン及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつぽに投入したこと、MG 処理時の一次粉末 : 黒鉛の質量比を 94 g : 6 g としたこと以外は、実施例 1 と同様にして合金粉末を調製し、実施例 1 と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、負極合剤スラリーの調製を、上述の合金粉末 22.5 質量部に対して 52.5 質量部の黒鉛粉末、5.0 質量部の SBR、5.0 質量部の CMC、15.0 質量部のアセチレンブラック粉末を加え、さらにその混合物に蒸留水を添加した後に混練することによって行った以外は、実施例 1 と同様にしてこの合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製した。そして、実施例 1 と同様にしてそのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率ならびに 51 C 容量維持率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

[0105] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は 3.73 であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は 56 質量%であった。そして、式： $y > -0.02x + 3.8$ の x に 56 を代入すると共に y に 3.73 を代入したところ $3.73 > 2.68$ となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。また、本実施例に係る MG 処理時の MG 加工性指標値は 117 であり、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は 10 ~ 40 nm であった。また、本実施例に係るコイン型電池の初回充電容量は 1688 mAh/g であり、初回放電容量は 1482 mAh/g であり、初回効率は 88% であり、51 C 容量維持率は 90.1% であった。また、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は 46 質量%であった。(表 3 参照)

実施例 18

[0106] ニッケル (Ni)、チタン (Ti) 及びケイ素 (Si) の質量比が 12.6 : 10.2 : 77.2 となるようにニッケル、チタン及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつぽに投入したこと、MG 処理時の一次粉末 : 黒

鉛の質量比を 94 g : 6 g としたこと以外は、実施例 1 と同様にして合金粉末を調製し、実施例 1 と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、負極合剤スラリーの調製を、上述の合金粉末 22.5 質量部に対して 52.5 質量部の黒鉛粉末、5.0 質量部の SBR、5.0 質量部の CMC、15.0 質量部のアセチレンブラック粉末を加え、さらにその混合物に蒸留水を添加した後に混練することによって行った以外は、実施例 1 と同様にしてこの合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製した。そして、実施例 1 と同様にしてそのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率ならびに 51 C 容量維持率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

[0107] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は 3.38 であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は 67 質量%であった。そして、式： $y > -0.02x + 3.8$ の x に 67 を代入すると共に y に 3.38 を代入したところ $3.38 > 2.46$ となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。また、本実施例に係る MG 処理時の MG 加工性指標値は 106 であり、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は 10~40 nm であった。また、本実施例に係るコイン型電池の初回充電容量は 2074 mAh/g であり、初回放電容量は 1824 mAh/g であり、初回効率は 88% であり、51 C 容量維持率は 88.5% であった。また、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は 57 質量%であった。（表 3 参照）

実施例 19

[0108] ニッケル (Ni)、チタン (Ti) 及びケイ素 (Si) の質量比が 8.4 : 6.8 : 84.8 となるようにニッケル、チタン及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつぼに投入したこと、MG 処理時の一次粉末：黒鉛の質量比を 94 g : 6 g としたこと以外は、実施例 1 と同様にして合金粉末を調製し、実施例 1 と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、負極合剤スラリーの調製を、上述の合金粉末 22.5 質量部に対して 52.5 質量部の黒鉛粉末、5.0 質量部の SBR、5.0 質量部の CMC、

15. 0質量部のアセチレンブラック粉末を加え、さらにその混合物に蒸留水を添加した後に混練することによって行った以外は、実施例1と同様にしてこの合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製した。そして、実施例1と同様にしてそのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率ならびに51C容量維持率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

[0109] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は3.03であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は78質量%であった。そして、式： $y > -0.02x + 3.8$ のxに78を代入すると共にyに3.03を代入したところ $3.03 > 2.24$ となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。また、本実施例に係るMG処理時のMG加工性指標値は95であり、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は20～50nmであった。また、本実施例に係るコイン型電池の初回充電容量は2460mAh/gであり、初回放電容量は2045mAh/gであり、初回効率は83%であり、51C容量維持率は83.4%であった。また、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は64質量%であった。（表3参照）

実施例 20

[0110] ニッケル（Ni）、鉄（Fe）及びケイ素（Si）の質量比が21.3：8.7：70.0となるようにニッケル、鉄及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつぼに投入したこと、MG処理時の一次粉末：黒鉛の質量比を94g：6gとしたこと以外は、実施例1と同様にして合金粉末を調製し、実施例1と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、負極合剤スラリーの調製を、上述の合金粉末22.5質量部に対して52.5質量部の黒鉛粉末、5.0質量部のSBR、5.0質量部のCMC、15.0質量部のアセチレンブラック粉末を加え、さらにその混合物に蒸留水を添加した後に混練することによって行った以外は、実施例1と同様にしてこの合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製した。そして、実施例1と同様にしてそのコイン型電池の初回充電容量、

初回放電容量および初回効率ならびに 5 1 C 容量維持率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

- [0111] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は 4. 2 1 であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は 5 6 質量%であった。そして、式： $y > -0. 02x + 3. 8$ の x に 5 6 を代入すると共に y に 4. 2 1 を代入したところ $4. 2 1 > 2. 6 8$ となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。また、本実施例に係る MG 処理時の MG 加工性指標値は 1 3 2 であり、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は 1 0 ~ 4 0 nm であった。また、本実施例に係るコイン型電池の初回充電容量は 1 7 5 0 mAh / g であり、初回放電容量は 1 5 4 0 mAh / g であり、初回効率は 8 8 % であり、5 1 C 容量維持率は 8 9. 3 % であった。また、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は 4 8 質量%であった。（表 3 参照）

実施例 21

- [0112] ニッケル (Ni)、クロム (Cr) 及びケイ素 (Si) の質量比が 2 1. 6 : 8. 2 : 7 0. 2 となるようにニッケル、クロム及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつぼに投入したこと、MG 処理時の一次粉末：黒鉛の質量比を 9 4 g : 6 g としたこと以外は、実施例 1 と同様にして合金粉末を調製し、実施例 1 と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、負極合剤スラリーの調製を、上述の合金粉末 2 2. 5 質量部に対して 5 2. 5 質量部の黒鉛粉末、5. 0 質量部の SBR、5. 0 質量部の CMC、1 5. 0 質量部のアセチレンブラック粉末を加え、さらにその混合物に蒸留水を添加した後に混練することによって行った以外は、実施例 1 と同様にしてこの合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製した。そして、実施例 1 と同様にしてそのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率ならびに 5 1 C 容量維持率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。
- [0113] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は 4. 1 5 であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は 5 6 質量%であった。そして、式： $y > -0. 0$

$2x + 3.8$ の x に 5.6 を代入すると共に y に 4.15 を代入したところ $4.15 > 2.68$ となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。また、本実施例に係る MG 処理時の MG 加工性指標値は 130 であり、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は $10 \sim 40 \text{ nm}$ であった。また、本実施例に係るコイン型電池の初回充電容量は 1882 mAh/g であり、初回放電容量は 1664 mAh/g であり、初回効率は 88.8% であり、 51°C 容量維持率は 88.8% であった。また、本実施例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は 52% 質量% であった。（表 3 参照）

[0114] （比較例 1）

チタン（Ti）及びケイ素（Si）の質量比が $46.0 : 54.0$ となるようにチタン及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつばに投入した以外は、実施例 1 と同様にして合金粉末を調製し、実施例 1 と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、実施例 1 と同様に、この合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製して、そのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

[0115] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は 3.33 であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は 0% 質量% であった。そして、式： $y > -0.02x + 3.8$ の x に 0 を代入すると共に y に 3.33 を代入したところ $3.33 < 3.80$ となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立しないことが明らかとなった。また、本比較例に係る MG 処理時の MG 加工性指標値は 104 であった。また、本比較例に係るコイン型電池の初回充電容量は 26 mAh/g であり、初回放電容量は 6 mAh/g であり、初回効率は 23% であった。また、本比較例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は 0% 質量% であった。（表 4 参照）

[0116] （比較例 2）

チタン及びケイ素の質量比が $36.8 : 63.2$ となるようにチタン及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつばに投入した以外は、実施例 1

と同様にして合金粉末を調製し、実施例 1 と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、実施例 1 と同様に、この合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製して、そのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率ならびに 5 1 C 容量維持率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

[0117] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は 3. 13 であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は 20 質量%であった。そして、式： $y > -0.02x + 3.8$ の x に 20 を代入すると共に y に 3.13 を代入したところ $3.13 < 3.40$ となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立しないことが明らかとなった。また、本比較例に係る MG 処理時の MG 加工性指標値は 98 であり、本比較例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は 5 ~ 20 nm であった。また、本比較例に係るコイン型電池の初回充電容量は 851 mAh / g であり、初回放電容量は 681 mAh / g であり、初回効率は 80 % であり、5 1 C 容量維持率は 88. 0 % であった。また、本比較例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は 21 質量%であった。（表 4 参照）

[0118] （比較例 3）

チタン及びケイ素の質量比が 34. 5 : 65. 5 となるようにチタン及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつばに投入したこと、MG 処理時の一次粉末：黒鉛の質量比を 36 g : 4 g としたこと以外は、実施例 1 と同様にして合金粉末を調製し、実施例 1 と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、実施例 1 と同様に、この合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製して、そのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率ならびに 5 1 C 容量維持率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

[0119] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は 3. 08 であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は 25 質量%であった。そして、式： $y > -0.02x + 3.8$ の x に 25 を代入すると共に y に 3.08 を代入したところ $3.08 < 3.30$ となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立しないこと

が明らかとなった。また、本比較例に係るMG処理時のMG加工性指標値は96であり、本比較例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は5~20nmであった。また、本比較例に係るコイン型電池の初回充電容量は891mAh/gであり、初回放電容量は738mAh/gであり、初回効率は83%であり、51C容量維持率は81.0%であった。また、本比較例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は23質量%であった。(表4参照)

[0120] (比較例4)

ニッケル、チタン及びケイ素の質量比が18.0:26.0:56.0となるようにニッケル、チタン及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつぼに投入したこと、MG処理時の一次粉末:黒鉛の質量比を36g:4gとしたこと以外は、実施例1と同様にして合金粉末を調製し、実施例1と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、実施例1と同様に、この合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製して、そのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

[0121] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は4.08であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は15質量%であった。そして、式: $y > -0.02x + 3.8$ のxに15を代入すると共にyに4.08を代入したところ $4.08 > 3.50$ となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。また、本比較例に係るMG処理時のMG加工性指標値は128であり、本比較例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は5~20nmであった。また、本比較例に係るコイン型電池の初回充電容量は570mAh/gであり、初回放電容量は422mAh/gであり、初回効率は74%であった。また、本比較例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は13質量%であった。(表4参照)

[0122] (比較例5)

アルミニウム、鉄及びケイ素の質量比が33.5:27.8:38.7となるようにアルミニウム、鉄及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解る

つぽに投入したこと、MG処理時の一次粉末：黒鉛の質量比を36g：4gとしたこと以外は、実施例1と同様にして合金粉末を調製し、実施例1と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、実施例1と同様に、この合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製して、そのコイン型電池の初回充電容量、初回放電容量および初回効率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

[0123] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は3.99であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は10質量%であった。そして、式： $y > -0.02x + 3.8$ のxに10を代入すると共にyに3.99を代入したところ3.99 > 3.60となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。また、本比較例に係るMG処理時のMG加工性指標値は125であり、本比較例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は5～20nmであった。また、本比較例に係るコイン型電池の初回充電容量は254mAh/gであり、初回放電容量は133mAh/gであり、初回効率は52%であった。また、本比較例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は4質量%であった。（表4参照）

[0124] （比較例6）

ニッケル（Ni）、チタン（Ti）及びケイ素（Si）の質量比が4.2：3.4：92.4となるようにニッケル、チタン及びケイ素の純原料をチタン酸アルミ製溶解るつぽに投入したこと、MG処理時の一次粉末：黒鉛の質量比を94g：6gとしたこと以外は、実施例1と同様にして合金粉末を調製し、実施例1と同様にして合金粒子中のケイ素相の寸法を測定した。また、負極合剤スラリーの調製を、上述の合金粉末22.5質量部に対して52.5質量部の黒鉛粉末、5.0質量部のSBR、5.0質量部のCMC、15.0質量部のアセチレンブラック粉末を加え、さらにその混合物に蒸留水を添加した後に混練することによって行った以外は、実施例1と同様にしてこの合金粉末から負極を製造すると共にその負極を組み込んだコイン型電池を作製した。そして、実施例1と同様にしてそのコイン型電池の初回充電

容量、初回放電容量および初回効率ならびに 5 1 C 容量維持率を求めると共に、合金粒子中のケイ素相含有率を求めた。

[0125] 合金粉末製造時の一次粉末の粒子の比重は 2. 6 8 であり、同一次粉末中の粒子のケイ素相含有率は 8 9 質量%であった。そして、式： $y > -0. 02x + 3. 8$ の x に 8 9 を代入すると共に y に 2. 6 8 を代入したところ $2. 6 8 > 2. 0 2$ となり、同一次粉末の粒子に対して同式が成立することが明らかとなった。また、本比較例に係る MG 処理時の MG 加工性指標値は 8 4 であり、本比較例に係る合金粒子中のケイ素相の直径は 2 0 ~ 5 0 nm であった。また、本比較例に係るコイン型電池の初回充電容量は 2 9 5 6 mAh / g であり、初回放電容量は 2 4 0 9 mAh / g であり、初回効率は 8 1 % であり、5 1 C 容量維持率は 7 7. 4 % であった。また、本比較例に係る合金粒子中のケイ素相含有率は 7 5 質量%であった。（表 4 参照）

[0126]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
原料質量比	ケイ素 (S i)	58.0	65.0	67.0	70.0	44.6	37.2	44.6
	ニッケル (N i)	25.0	13.5	14.0	12.0	28.9	32.7	23.9
	チタン (T i)	17.0	21.5	19.0	18.0	—	—	—
	アルミニウム (A l)	—	—	—	—	26.5	30.1	26.5
	鉄 (F e)	—	—	—	—	—	—	—
	銅 (C u)	—	—	—	—	—	—	—
	コバルト (C o)	—	—	—	—	—	—	5.0
	クロム (C r)	—	—	—	—	—	—	—
MG処理	一次粒子ケイ素相含有率 (質量%)	38	41	46	50	40	32	38
	一次粉末：黒鉛 (質量比)	85 : 15	90 : 10	90 : 10	90 : 10	85 : 15	92 : 8	92 : 8
	MG処理時間 (h r)	10	10	10	10	10	10	10
	一次粒子比重	4.34	3.68	3.66	3.51	4.33	4.59	4.33
	式成立	成立	成立	成立	成立	成立	成立	成立
	MG加工性指標値	136	115	115	110	135	144	135
	ケイ素相直径 (nm)	5-20	5-20	5-20	5-20	5-20	5-20	5-20
	ケイ素相含有率 (質量%)	26	24	25	44	26	24	29
合金粒子	初回充電容量 (mA h / g)	1051	958	979	1627	1028	912	1076
	初回放電容量 (mA h / g)	834	782	807	1420	833	772	930
	初回効率 (%)	79	82	82	87	81	85	86
	5 1 C 容量維持率 (%)	89.8	—	89.9	—	85.8	89.7	88.5

[0127] [表2]

		実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
原料質量比	ケイ素（S i）	52.3	45.5	45.5	50.3	48.5	52.0	52.8	62.0
	ニッケル（N i）	—	—	—	23.8	21.1	19.2	15.6	20.9
	チタン（T i）	—	—	—	18.4	15.4	13.8	15.4	17.1
	アルミニウム（A l）	26.1	29.8	29.8	—	—	—	—	—
	鉄（F e）	21.6	12.7	14.7	—	—	—	—	—
	銅（C u）	—	—	—	7.5	15.0	15.0	11.2	—
	コバルト（C o）	—	12.0	—	—	—	—	5.0	—
	クロム（C r）	—	—	10.0	—	—	—	—	—
MG処理	一次粒子ケイ素相含有率 （質量％）	30	25	25	30	35	38	36	44
	一次粉末：黒鉛（質量比）	85：15	85：15	85：15	90：10	90：10	90：10	90：10	94：6
	MG処理時間（h r）	10	10	10	10	10	10	10	10
	一次粒子比重	3.44	3.93	3.74	4.79	5.04	4.88	4.76	4.08
	式成立	成立	成立	成立	成立	成立	成立	成立	成立
	MG加工性指標値	107	123	117	150	158	153	149	127
合金粒子	ケイ素相直径（n m）	5-20	5-20	5-20	5-20	5-20	5-20	5-20	10-40
	ケイ素相含有率（質量％）	24	20	21	24	29	35	33	42
電池試験	初回充電容量（m A h／g）	946	834	849	948	1109	1266	1227	1573
	初回放電容量（m A h／g）	758	651	672	780	926	1111	1064	1352
	初回効率（％）	80	78	79	82	83	88	87	86
	5 1 C容量維持率（％）	89.4	95.2	91.2	93.7	92.6	85.2	87.2	91.5

[0128] [表3]

	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21
原料質量比	ケイ素 (S i)	69.6	77.2	84.8	70.0
	ニッケル (N i)	16.8	12.6	8.4	21.3
	チタン (T i)	13.6	10.2	6.8	—
	アルミニウム (A l)	—	—	—	—
	鉄 (F e)	—	—	—	8.7
	銅 (C u)	—	—	—	—
	コバルト (C o)	—	—	—	—
	クロム (C r)	—	—	—	8.2
MG処理	一次粒子ケイ素相含有率 (質量%)	56	67	78	56
	一次粉末：黒鉛 (質量比)	94 : 6	94 : 6	94 : 6	94 : 6
	MG処理時間 (h r)	10	10	10	10
	一次粒子比重	3.73	3.38	3.03	4.21
	式成立	成立	成立	成立	成立
	MG加工性指標値	117	106	95	132
合金粒子	ケイ素相直径 (n m)	10-40	10-40	20-50	10-40
	ケイ素相含有率 (質量%)	46	57	64	48
電池試験	初回充電容量 (m A h / g)	1688	2074	2460	1750
	初回放電容量 (m A h / g)	1482	1824	2045	1540
	初回効率 (%)	88	88	83	88
	5 1 C 容量維持率 (%)	90.1	88.5	83.4	89.3
					88.8

[0129]

[表4]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
原料質量比	ケイ素 (S i)	54.0	63.2	65.5	56.0	92.4
	ニッケル (N i)	—	—	—	18.0	4.2
	チタン (T i)	46.0	36.8	34.5	26.0	3.4
	アルミニウム (A l)	—	—	—	—	—
	鉄 (F e)	—	—	—	—	—
	銅 (C u)	—	—	—	—	—
	コバルト (C o)	—	—	—	—	—
	クロム (C r)	—	—	—	—	—
MG処理	一次粒子ケイ素相含有率 (質量%)	0	20	25	15	89
	一次粉末：黒鉛 (質量比)	85 : 15	85 : 15	90 : 10	90 : 10	94 : 6
	MG処理時間 (h r)	10	10	10	10	10
	一次粒子比重	3.33	3.13	3.08	4.08	2.68
	式成立	不成立	不成立	不成立	成立	成立
	MG加工性指標値	104	98	96	128	84
合金粒子	ケイ素相直径 (n m)	—	5-20	5-20	5-20	20-50
	ケイ素相含有率 (質量%)	0	21	23	13	75
電池試験	初回充電容量 (mA h / g)	26	851	891	570	2956
	初回放電容量 (mA h / g)	6	681	738	422	2409
	初回効率 (%)	23	80	83	74	81
	5 1 C 容量維持率 (%)	—	88.0	81.0	—	77.4

産業上の利用可能性

[0130] 本発明に係る合金粒子は、非水電解質二次電池用の負極活物質として利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] ケイ素原子および少なくとも二種の金属原子から形成される金属ケイ化物相と、
- 主としてケイ素原子から形成され、前記金属ケイ化物相中に分散されるケイ素相と
- を備え、
- 前記ケイ素相は、全量に対して20質量%以上の割合を占めており、
- 前記ケイ素原子は、全量に対して85質量%以下の割合を占めている合金粒子。
- [請求項2] 前記ケイ素原子は、全量に対して70質量%以下の割合を占めている
- 請求項1に記載の合金粒子。
- [請求項3] 前記ケイ素相は、平均粒子径が100nm以下である
- 請求項1または2に記載の合金粒子。
- [請求項4] 前記金属ケイ化物相は、主に $MSix$ （ここで、Mは二種以上の金属元素であり、Siはケイ素であり、xは0超2未満の値である。）の組成を有する
- 請求項1から3のいずれかに記載の合金粒子。
- [請求項5] 前記Mには、アルミニウム（Al）、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、チタン（Ti）及び銅（Cu）より成る群から選択される少なくとも一種の金属元素が含まれる
- 請求項4に記載の合金粒子。
- [請求項6] 前記Mには、コバルト（Co）及びクロム（Cr）より成る群から選択される少なくとも一種の金属元素が含まれる
- 請求項4または5に記載の合金粒子。
- [請求項7] 前記金属ケイ化物相は、ケイ素（Si）、ニッケル（Ni）及びチ

タン（Ti）を含有する

請求項 1 から 3 のいずれかに記載の合金粒子。

[請求項8] 請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の合金粒子を活物質として備える電極。

[請求項9] 請求項 8 に記載の電極を負極として備える非水電解質二次電池。

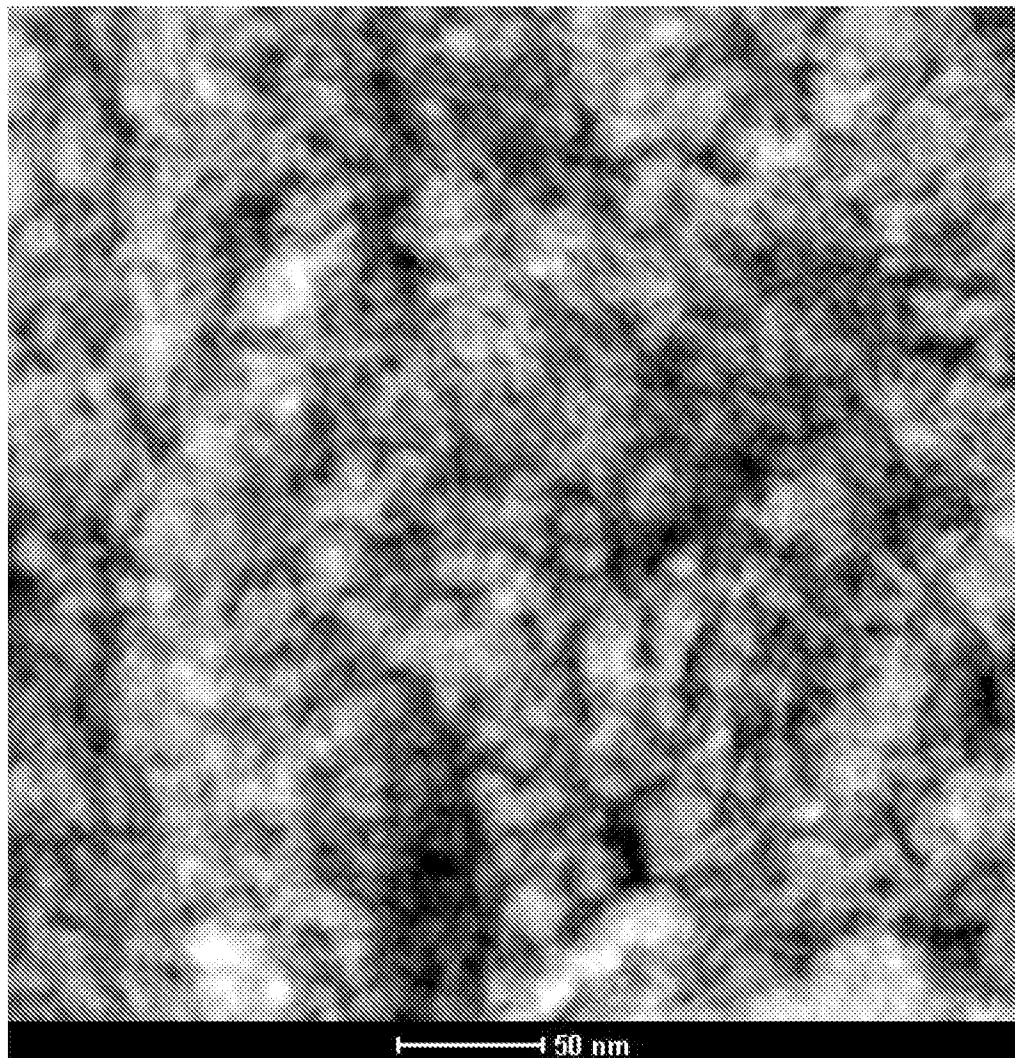
[請求項10] 50回の充放電サイクル時点において初期サイクル時点に対する容量保持率が85%以上である
請求項 9 に記載の非水電解質二次電池。

[請求項11] 少なくともケイ素（Si）および少なくとも二種の金属を溶融して特定合金溶湯を調製する金属溶融工程と、
前記特定合金溶湯を急凝固して特定合金固化物を生成させる急凝固工程と、
前記特定合金固化物を粉砕して特定合金粉末を形成する粉砕工程と、
前記特定合金粉末をメカニカルグライディング処理して請求項 1 または 2 に記載の合金粒子を製造するメカニカルグライディング工程と
を備える、合金粒子製造方法。

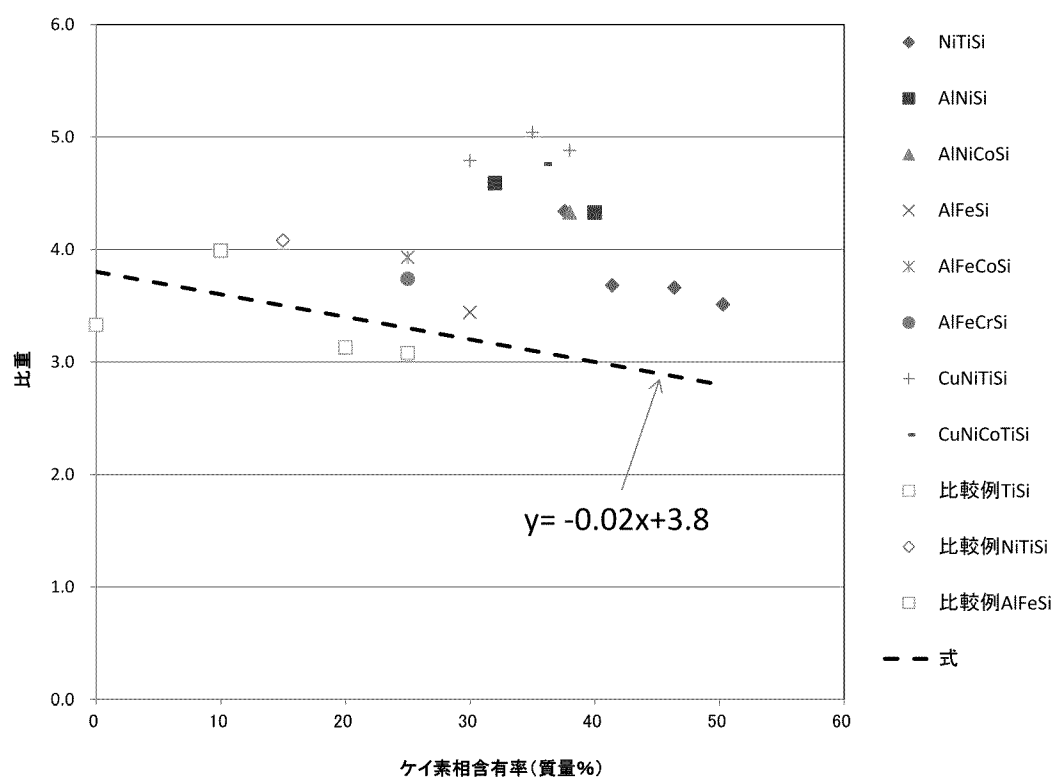
[請求項12] 前記特定合金溶湯では、前記ケイ素（Si）が85質量%以下の割合を占めている
請求項 11 に記載の合金粒子製造方法。

[請求項13] 前記特定合金粉末は、ケイ素相の含有量が20質量%以上の割合を占め、比重を y とし、前記ケイ素相の含有量（質量%）を x としたとき、 $y > -0.02x + 3.8$ の関係が成立する
請求項 11 または 12 に記載の合金粒子製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072301

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/38(2006.01)i, C01B33/06(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)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, C01B33/06, H01M4/36, H01M10/052

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	1996-2013
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.
X Y	JP 2007-502004 A (3M Innovative Properties Co.), 01 February 2007 (01.02.2007), claims 1, 7, 17; paragraphs [0013] to [0016]; fig. 3 & JP 2012-4130 A & JP 4865556 B & US 2005/0031957 A1 & EP 1652249 A2 & WO 2005/018026 A2 & DE 602004014384 D & CA 2535006 A & KR 10-2006-0054430 A & CN 1842932 A & AT 398339 T & KR 10-1120692 B	1-10 11-13

☒ 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
25 September, 2013 (25.09.13)

Date of mailing of the international search report
08 October, 2013 (08.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072301

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	JP 2004-95469 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 25 March 2004 (25.03.2004), claims 1, 2; paragraphs [0006], [0017], [0021], [0022], [0028], [0035], [0077] (Family: none)	1-13 11-13
X Y	WO 2012/099056 A1 (Sanyo Special Steel Co., Ltd.), 26 July 2012 (26.07.2012), paragraphs [0013], [0016], [0020], [0026], [0034] & JP 2012-150910 A	1-10 11-13
X Y	JP 2004-362895 A (Sony Corp.), 24 December 2004 (24.12.2004), claims; paragraphs [0016] to [0020], [0042], [0056]; fig. 1 (Family: none)	1-10 11-13
X Y	JP 2004-228059 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 12 August 2004 (12.08.2004), paragraphs [0025] to [0027], [0048] to [0051], [0068] & US 2005/0208379 A1 & US 2006/0051675 A1 & EP 1566855 A1 & WO 2004/051768 A1 & BR 315457 A & KR 10-2005-0075449 A & AU 2003302519 A & CN 1714463 A & RU 2005116850 A	1-10 11-13
A	JP 2005-11802 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 13 January 2005 (13.01.2005), paragraphs [0033], [0034], [0037], [0038], [0094], [0104] & US 2006/0147800 A1 & EP 1638158 A2 & WO 2004/105152 A2 & KR 10-2006-0010727 A & CN 1768438 A	1-13
A	JP 2000-149937 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 30 May 2000 (30.05.2000), claims; paragraphs [0015], [0016], [0031], [0035], [0036], [0039], [0041], [0062], [0142] to [0145]; fig. 4 & US 2003/0175589 A1 & US 6835496 B1 & EP 1028476 A1 & WO 2000/014817 A1 & CN 1286811 A	1-13
A	JP 10-294112 A (Hitachi Metals, Ltd.), 04 November 1998 (04.11.1998), claims; paragraphs [0012], [0013], [0021] (Family: none)	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072301

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 2009-517850 A (3M Innovative Properties Co.), 30 April 2009 (30.04.2009), claims; paragraph [0024] & US 2007/0128517 A1 & US 2010/0167126 A1 & EP 1955393 A1 & WO 2007/064531 A1 & KR 10-2008-0072025 A & CN 101322266 A	1-13
A	JP 2007-149685 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 14 June 2007 (14.06.2007), paragraph [0042] & US 2007/0122702 A1 & EP 1791200 A2 & KR 10-2007-0056323 A & CN 101005133 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/38(2006.01)i, C01B33/06(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)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（I P C））

Int.Cl. H01M4/38, C01B33/06, H01M4/36, H01M10/052

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2007-502004 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カ ンパニー) 2007.02.01, 請求項 1, 7, 17, 【0013】 - 【0016】, 図 3 & JP 2012-4130 A & JP 4865556 B & US 2005/0031957 A1 & EP 1652249 A2 & WO 2005/018026 A2 & DE 602004014384 D & CA 2535006 A & KR 10-2006-0054430 A & CN 1842932 A & AT 398339 T & KR 10-1120692 B	1-10 11-13

☒ 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

2 5 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 8 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

松嶋 秀忠

4 X

9 8 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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
X Y	JP 2004-95469 A (住友金属工業株式会社) 2004. 03. 25, 請求項 1, 2, 【0006】 , 【0017】 , 【0021】 , 【0022】 , 【0028】 , 【0035】 , 【0077】 (ファミリーなし)	1-13 11-13
X Y	WO 2012/099056 A1 (山陽特殊製鋼株式会社) 2012. 07. 26, [0013], [0016], [0020], [0026], [0034] & JP 2012-150910 A	1-10 11-13
X Y	JP 2004-362895 A (ソニー株式会社) 2004. 12. 24, 特許請求の範囲, 【0016】 - 【0020】 , 【0042】 , 【0056】 , 図 1 (ファミリーなし)	1-10 11-13
X Y	JP 2004-228059 A (三井金属鉱業株式会社) 2004. 08. 12, 【0025】 - 【0027】 , 【0048】 - 【0051】 , 【0068】 & US 2005/0208379 A1 & US 2006/0051675 A1 & EP 1566855 A1 & WO 2004/051768 A1 & BR 315457 A & KR 10-2005-0075449 A & AU 2003302519 A & CN 1714463 A & RU 2005116850 A	1-10 11-13
A	JP 2005-11802 A (松下電器産業株式会社) 2005. 01. 13, 【0033】 , 【0034】 , 【0037】 , 【0038】 , 【0094】 , 【0104】 & US 2006/0147800 A1 & EP 1638158 A2 & WO 2004/105152 A2 & KR 10-2006-0010727 A & CN 1768438 A	1-13
A	JP 2000-149937 A (松下電器産業株式会社) 2000. 05. 30, 特許請求 の範囲, 【0015】 , 【0016】 , 【0031】 , 【0035】 , 【0036】 , 【0039】 , 【0041】 , 【0062】 , 【0142】 - 【0145】 , 図 4 & US 2003/0175589 A1 & US 6835496 B1 & EP 1028476 A1 & WO 2000/014817 A1 & CN 1286811 A	1-13
A	JP 10-294112 A (日立金属株式会社) 1998. 11. 04, 特許請求の範囲, 【0012】 , 【0013】 , 【0021】 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2009-517850 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カ ンパニー) 2009. 04. 30, 特許請求の範囲, 【0024】 & US 2007/0128517 A1 & US 2010/0167126 A1 & EP 1955393 A1 & WO 2007/064531 A1 & KR 10-2008-0072025 A & CN 101322266 A	1-13
A	JP 2007-149685 A (三星エスディアイ株式会社) 2007. 06. 14, 【0042】 & US 2007/0122702 A1 & EP 1791200 A2 & KR 10-2007-0056323 A & CN 101005133 A	1-13