



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 H01M 4/58, 4/02, 4/04, 10/40, C01B 33/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/24135</p> <p>(43) 国際公開日 1998年6月4日(04.06.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04317</p> <p>(22) 国際出願日 1997年11月26日(26.11.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/314792 1996年11月26日(26.11.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 花王株式会社(KAO CORPORATION)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋茅場町一丁目14番10号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 鈴木 淳(SUZUKI, Atsushi)[JP/JP] 一色信之(ISSHIKI, Nobuyuki)[JP/JP] 中西邦之(NAKANISHI, Kuniyuki)[JP/JP] 〒640 和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社 研究所内 Wakayama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 古谷 馨, 外(FURUYA, Kaoru et al.) 〒103 東京都中央区日本橋堀留町1-8-11 日本橋TMビル Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY AND NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY</p> <p>(54)発明の名称 非水系二次電池用負極材料及び非水系二次電池</p> <p>(57) Abstract A negative electrode material for a nonaqueous secondary battery and a nonaqueous secondary battery, the nonaqueous secondary battery having a positive electrode and a negative electrode as essential components, in which a negative electrode material having a large discharging capacity, a silicon content of 30-90 % by weight and a carbon content of 10-70 % by weight is provided by heat-treating silicon or a silicon compound at 600-1500 °C in a non-oxidizing atmosphere in the presence of an organic material or a carbon material.</p>		

(57) 要約

放電容量大きい負極材料を提供することを目的とする。

正極と負極とを必須成分とする非水系二次電池において、負極材料がケイ素又はその化合物を有機材料又は炭素材料の存在下で非酸化雰囲気下 600 ~ 1,500 °C で熱処理して得られる、ケイ素含有率が 30 ~ 90 重量% であり、炭素含有率が 10 ~ 70 重量%であることを特徴とする非水系二次電池用負極材料及び非水系二次電池。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード (参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	TD	チャド
AU	オーストラリア	GB	英国	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GE	グルジア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴス ラヴィア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GM	ギニア・ビサウ			TT	トリニダード・トバゴ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	UG	ウガンダ
BH	バーレーン	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	UZ	ウズベキスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MW	モザンビーク	VN	ベトナム
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	YU	ユーゴスラヴィア
CA	カナダ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	ZW	ジンバブエ
CF	中央アフリカ コンゴ共和国	IS	アイスランド	NL	オランダ		
CG	コンゴ共和国	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CH	スイス	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CI	コートジボワール	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CM	カメルーン	KG	キルギス	PT	ポルトガル		
CN	中国	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CU	キューバ	KR	韓国	RU	ロシア		
CY	キプロス	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
CZ	チェコ	LC	セント・ルシア セント・ジュズ セント・クリスチン	SE	スウェーデン		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	SI	スロヴェニア		
EE	エストニア	LR	リベリア	SK	スロバキア		
ES	スペイン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ		

明 細 書

非水系二次電池用負極材料及び非水系二次電池

発明の背景

技術分野

本発明は、非水系二次電池に関するものであり、さらに詳しくは、非水系二次電池用負極材料に関する。

従来技術

近来、携帯機器の小型化、軽量化はめざましく、それに伴い、電源となる電池に対する小型軽量化の要請が非常に大きく、いわゆるリチウム電池のごとき、種々の非水系二次電池が提案されている。

リチウム電池においては、負極に金属リチウムを使用するのが望ましいが、特に二次電池とする場合に、充放電の繰り返しの伴って、デンドライト状リチウムの生成等のリチウムの非可逆的変化等による容量の低下や、安全上の問題等により、満足の結果は得られていない。

そこで、これらの問題点を解決する一手法として負極に炭素材料を用いることが一般的となっており、炭素材料としては、黒鉛（JP-A-62-23433）やピッチコークス（例えば JP-A-62-122066、JP-A-2-66856 等）等が提案されている。

しかしながら、炭素材料では黒鉛の理論容量（372 mAh / g）を超えることは困難であり種々のアモルファス系炭素が提案されており、低電

流充放電（例えば $0.1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 程度）では高容量が得られるものの、実際の使用条件では低い容量（ $< 270 \text{ mAh} / \text{g}$ ）しか得られず、さらなる性能の改善が望まれていた。

発明の開示

本発明は、上記の問題に鑑み、放電容量の大きい負極材料を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、ケイ素又はその化合物を有機材料又は炭素材料の共存下で非酸化雰囲気下 $600 \sim 1,500 \text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理することにより、上記課題を解決しうる負極材料が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、正極と負極とを有する非水系二次電池において、負極材料がケイ素又はその化合物を有機材料又は炭素材料の存在下で非酸化雰囲気下 $600 \sim 1,500 \text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理して得られたものであることを特徴とする非水系二次電池用負極材料に関する。

換言すれば、本発明はケイ素又はその化合物を有機材料又は炭素材料の存在下で非酸化雰囲気下 $600 \sim 1,500 \text{ }^\circ\text{C}$ で熱処理して得られる、ケイ素含有率が $30 \sim 90$ 重量%であり、炭素含有率が $10 \sim 70$ 重量%である非水系二次電池用負極材料を提供する。

好ましいケイ素化合物は、酸化ケイ素、シリコーン樹脂、含ケイ素高分子化合物より選ばれる。特に好ましいのはケイ素単体である。

好ましい有機材料は熱処理にて炭化する材料である。

本発明はさらに、ケイ素又はその化合物を有機材料又は炭素材料の存在

下で非酸化雰囲気下、例えば窒素雰囲気下で、600～1,500℃で熱処理して得る、ケイ素含有率が30～90重量%であり、炭素含有率が10～70重量%である非水系二次電池用負極材料の製造方法を提供する。

本発明はまた、上記非水系二次電池用負極材料を用いた、非水系二次電池に関する。詳しくは、リチウムを吸蔵しおよび放出し得る正極、負極および非水電解液とを有し、負極が上記の負極材料を含む非水系二次電池である。通常負極が負極材料と結着材を含む。

本発明はケイ素を負極として炭素を導電剤として用い、よって高い放電容量を得ることを特徴とする。

ケイ素は従来の検討では、JP-A-4-126374 や JP-A-6-310144 にみられるように、リチウムと反応して容量を低下させるものとして敬遠されてきた。

JP-A-7-29602 (US 5,556,721 が対応する) は、負極活性物質として Li_xSi ($0 \leq x \leq 5$) で示されるリチウムを含有するケイ素を開示している。しかしながら、ケイ素をそのまま用いる場合には、導電性を付与するために大量の導電剤を必要とし、また、高密度電流での性能が発現できないという問題があった。また、JP-A-7-315822 (EP-A-685896 が対応する) は、少量のケイ素を含む炭素質負極物質からなる再充電可能な電池を開示している。しかしながら、当該負極材料を用いた場合、電池特性は炭素質材料によって規制されるため、高容量高密度の電池を得ることはできなかった。

本発明において、ケイ素又はその化合物は有機材料又は炭素材料の共存下で非酸化雰囲気下 600～1,500℃で熱処理することにより、充放電可能となり、その容量は炭素材料のみと比較してかなり高容量になることを

見い出したのである。

発明の詳細な説明

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いるケイ素単体としては、結晶質、非晶質のいずれも用いることができる。ケイ素化合物としては、酸化ケイ素などの無機ケイ素化合物や、シリコーン樹脂、含ケイ素高分子化合物などの有機ケイ素化合物等の焼成によりケイ素に変化し得る材料が挙げられる。これらの中でも、特にケイ素（単体）が好ましい。

また、本発明に用いる有機材料としては、熱処理にて炭化する材料であれば特に限定されるものではないが、具体例を挙げれば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フラン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、キシレン樹脂等の熱硬化性樹脂をそのまま又はブレンドもしくは変性したもの、ナフタレン、アセナフチレン、フェナンthren、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタセン、ピセン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセン等の縮合系多環炭化水素化合物、その誘導体、あるいは、これらの混合物を主成分とするピッチ等が挙げられる。

また、上記有機材料に変え、あるいは有機材料とともに炭素材料を用いることもできる。かかる炭素材料としては、上記有機材料を熱処理して炭化させたもの、コークスやガラス状炭素、黒鉛等が挙げられる。かかる炭素材料は一般に炭素を70重量%以上含み、結晶質または非晶質の炭素を主体とするものである。

ケイ素の含有量は負極材料中において30～90重量%が望ましく、さ

らに望ましくは、50～90重量%である。ケイ素の含有量が少ないと炭素が主成分となり、容量は炭素材料の容量が支配的となり低下し、ケイ素の含有量が多すぎるとケイ素のみの場合と同様に容量が低下する。

炭素の含有量は負極材料中において10～70重量%が望ましく、さらに望ましくは10～50重量%である。炭素が70重量%を超えると上記の通り炭素の容量が支配的になり、容量の低下を招き、10重量%未満の場合はケイ素のみと同様にリチウムと反応してしまい、やはり容量が低下してしまう。

ケイ素又はその化合物が、有機材料又は炭素材料の存在下で非酸化雰囲気下で熱処理することにより、充放電可能となり、高容量をもたらすようになる理由は、有機材料の表面状態が変化したためではなくケイ素化合物の表面状態が変化したためと推定される。

ケイ素又はその化合物を有機材料又は炭素材料の存在下で非酸化雰囲気下、例えば窒素またはアルゴン、好ましくは窒素、で熱処理する温度は600～1,500℃であり、望ましくは800～1,200℃である。600℃未満の熱処理では炭化が不十分であり、1,500℃を超える熱処理では充放電に関与しない炭化ケイ素(SiC)が生成し、いずれも容量の低下を招いてしまう。熱処理時間は0.1時間以上10時間以下、好ましくは1～6時間が望ましい。

ケイ素又はその化合物を有機材料又は炭素材料の存在下で非酸化雰囲気下で熱処理するとき、粉末の状態でも、スラリーの状態でもよい。

本発明の負極材料のケイ素/カーボン複合材料は銅箔または銅メッシュに塗布した後、乾燥させて塗膜を形成させ負極電池として用いることができる。塗布には、公知の結着剤をn-メチル-2-ピロリドン等の適当

な溶媒に溶解したものをを用いることができる。かかる結着材としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の電池内で不活性な従来公知の何れの方法も使用できる。

ケイ素／カーボン複合材料を塗布、乾燥後、熱処理をすると銅箔等から脱落しにくくなり、さらに好ましい。この場合熱処理は非酸化雰囲気下で600～1,000℃、10分～10時間、好ましくは1～6時間で処理を行う。

本発明に使用される正極材料としては、従来公知の何れの方法も使用でき、例えば Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 MnO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 、 $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 TiS_2 等が挙げられる。これらのうちでは、リチウムの複合酸化物が特に好ましい。

本発明に使用される非水電解液は、有機溶媒と電解質とを適宜組み合わせで調製されるが、これら有機溶媒や電解質はこの種の電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。

有機溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンメチルフォルメイト、ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサソラン、4-メチル-1,3-ジオキサソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、1,2-ジクロロエタン、4-メチル-2-ペンタノン、1,4-ジオキサソラン、アニソール、ジグリム $[(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}]$ 、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等である。これらの溶媒はその1種を単独で使用す

ることもできるし、2種以上を併用することもできる。上記記載の鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルをそれぞれ単独で用いるより複合して用いる方が好ましく、その混合比は前者が1 vol %から99 vol %の混合比で用いるのがよく、より好ましくは20 vol %から80 vol %の範囲である。

電解質としては、例えば LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiAlCl_4 等が挙げられ、これらの1種を単独で使用することもできるし、2種以上を併用することもできる。特に好ましい電解質は LiPF_6 である。

実施例

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。尚、以下の例において「部」、「%」とあるのは特にことわらない限り、それぞれ「重量部」、「重量%」を意味する。

実施例 1

クレゾール (m-クレゾール含有率 38%) 150 部に 30%ホルムアルデヒド水溶液 135 部と 25%アンモニア水 7.5 部を混合し、85℃で 105 分加熱した。水を減圧蒸留で除き、フェノール樹脂を得た。ケイ素粉末 10 部に得られたフェノール樹脂 10 部を良く混合し、80℃で 3 日間硬化させた。得られたケイ素含有フェノール樹脂硬化物を 1,000℃で 3 時間焼成し、乾式粉碎して平均粒径約 10 μm の粉末を得た。この粉末のケイ素含有率は約 67%であった。この粉末材料の負極としての性能を確認す

るため、以下のような電池を作成し、充放電特性を測定した。

この粉末材料 90 g に対して、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 10 g を加え n-メチル-2-ピロリドンを用いてペースト状にして、その一部をステンレス網に塗布した後、 $1 \text{ t} / \text{cm}^2$ の圧力で圧着した。乾燥後、一定の大きさに打ち抜き負極とした。

一方対極は、コバルト酸リチウム 88 部、アセチレンブラック 6 部、ポリテトラフルオロエチレン樹脂 6 部からなる混合物の一部を成型型に入れ、 $1 \text{ t} / \text{cm}^2$ の圧力で成型し、円板状の電極を作成したものを使用し、コイン電池を作成した。

電解液は、エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート混合溶媒（体積比 1 : 1）に $1 \text{ mol} / \text{l}$ の LiPF_6 を加えたものを一定量添加して評価を行った。測定は、測定電圧範囲 2.7 V ~ 4.2 V、電流密度 $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の条件で行なった。結果を表 1 に示す。

実施例 2

ケイ素粉末 10 部に対し、フェノール樹脂 5 部を混合した以外は実施例 1 と同様にしてコイン電池を作成し、充放電評価を行なった。結果を表 1 に示す。

実施例 3

実施例 1 において、フェノール樹脂の代わりにフェノール・フルフリルアルコール・ホルムアルデヒド樹脂（フェノール/フルフリルアルコール/ホルムアルデヒド（重量比） = 220 / 246 / 114）を用いた以外は実施例 1 と同様にして粉末 サンプルを得、コイン電池を作成し、評価を行なった。結果を表 1 に示す。

実施例 4

市販（高純度化学）の純度 99.9 %、粒径 1 μ m の結晶質ケイ素粉末と、グラファイトとピッチ樹脂との混合物（グラファイト／ピッチ樹脂＝9／1：グラファイトン（商品名、大阪化成））をトルエン中にて混合攪拌した後、窒素雰囲気下 600 °C 3 時間で焼成することで、揮発成分を除去した。固形物を粗粉碎後に再び窒素雰囲気下 1,100 °C、3 時間で焼成した。乾式粉碎によりケイ素／カーボン複合粉末を得た。この粉末を結着剤であるポリフッ化ビニルデンを n-メチル-2-ピロリドンに溶解させたものを用いてスラリー状にし、銅箔に塗布後 80 °C にて乾燥した後、平板プレス機で圧着した。この塗膜を窒素雰囲気下 800 °C で 3 時間加熱後、直径 20 mm に打ち抜き負極電極とした。正極は実施例 1 と同様にして作製した。電解液はエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比 1：1 混合溶媒に六フッ化リン酸リチウム LiPF_6 を 1 モル／1 溶解したものをを用いた。この様にして作製されたコイン型電池は室温で一昼夜放置エージングした後、後述の充放電試験を行った。この電池を 1.0 mA / cm^2 の定電流で、定容量充電し（充電容量 55 mAh）し、その放電容量とサイクル特性を調べた。この電池は 1 サイクルめの充電で複合粒子の結晶性はすべて失われ、リチウムイオンを可逆的に挿入・放出可能な非晶質構造に変化し、1 サイクルめの放電時以降はこの構造から変化することなく可逆的にリチウムイオンを挿入・放出する電池が得られた。

実施例 5

実施例 4 において、グラファイトとピッチ樹脂の混合物をピッチ樹脂（HSB-S ピッチ、（商品名、大阪化成））に置き換えた以外は実施例 4 と同様にして負極電極を作製し、コイン電池を作製して充放電試験を行った。

実施例 6

正極は次の様にして作製した。田中化学（株）の LiNiO_2 粉末 50 g に対して、アセチレンブラック 10 g、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 6.7 g を加え *n*-メチル-2-ピロリドンを用いてペースト状にして、その一部を A 1 箔に塗布した後、直径 20 mm の大きさに打ち抜き正極とした。負極は実施例 4 に準じて作製した。電解液は、エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート混合溶媒（体積比 1 : 1）に 1 mol/l の LiPF_6 を加えたものを一定量添加して評価を行った。測定は、定容量充電（750 mAh/g）、電流密度 0.5 mA/cm² の条件で行った。

比較例 1

フェノール樹脂と混合せず、ケイ素粉末をそのまま用いた以外は実施例 1 と同様にしてコイン電池を作成し、充放電評価を行なった。結果を表 1 に示す。

結果からわかるように、ケイ素単体では十分な放電容量が得られなかった。

比較例 2

実施例 1 において、熱処理温度を 1800 °C にした以外は、実施例 1 と同様にしてコイン電池を作成し、充放電評価を行なった。結果を表 1 に示す。

表 1

	Si 含有率 (%)	熱処理温度 (°C)	負極放電容量 (mAh/g)	電池容量 (mAh)
実施例 1	67	1000	560	40
実施例 2	80	1000	480	35
実施例 3	67	1000	650	48
実施例 4	80	1100	750	55
実施例 5	80	1100	750	55
実施例 6	80	1100	750	60
比較例 1	100	1000	150	10
比較例 2	67	1800	10	2

請 求 の 範 囲

1. ケイ素又はその化合物を有機材料又は炭素材料の存在下で非酸化雰囲気下 600 ~ 1,500 °C で熱処理して得られる、ケイ素含有率が 30 ~ 90 重量%であり、炭素含有率が 10 ~ 70 重量%である非水系二次電池用負極材料。
2. ケイ素化合物が、酸化ケイ素、シリコーン樹脂、含ケイ素高分子化合物より選ばれる請求項 1 に記載した負極材料。
3. 有機材料が熱処理にて炭化する材料である請求項 1 に記載した負極材料。
4. ケイ素又はその化合物を有機材料又は炭素材料の存在下で非酸化雰囲気下 600 ~ 1,500 °C で熱処理して得る、ケイ素含有率が 30 ~ 90 重量%であり、炭素含有率が 10 ~ 70 重量%である非水系二次電池用負極材料の製造方法。
5. ケイ素化合物が酸化ケイ素、シリコーン樹脂、含ケイ素高分子化合物より選ばれる請求項 4 に記載した方法。
6. 有機材料が熱処理にて炭化する材料である請求項 4 に記載した方法。
7. リチウムを吸蔵しおよび放出し得る正極、負極および非水電解液とを有し、負極が請求項 1 に記載した負極材料を含む非水系二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP97/04317

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl⁶ H01M4/58, H01M4/02, H01M4/04, H01M10/40, C01B33/02</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																																			
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl⁶ H01M4/58, H01M4/02, H01M4/04, H01M10/40, C01B33/02</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1926-1996</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-1998</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-1997</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-1998</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1998	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1997	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1998																									
Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-1998																																
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-1997	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-1998																																
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP, 8-236104, A (Asahi Yukizai Kogyo Co., Ltd.), September 13, 1996 (13. 09. 96), Claims 1 to 4 ; column 4, line 9 to column 5, line 39 (Family: none)</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP, 8-231273, A (Asahi Yukizai Kogyo Co., Ltd.), September 10, 1996 (10. 09. 96), Claims 1, 2 ; column 3, line 21 to column 5, line 23 ; Example 4 (Family: none)</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP, 8-213012, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), August 20, 1996 (20. 08. 96), Claims 1, 4 ; column 4, line 10 to column 5, line 46 (Family: none)</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 5-144474, A (Seiko Denshi Buhin K.K.), June 11, 1993 (11. 06. 93), Claims 1, 2 (Family: none)</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p> <table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier document but published on or after the international filing date</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table> <table border="1"> <tr> <td>Date of the actual completion of the international search February 24, 1998 (24. 02. 98)</td> <td>Date of mailing of the international search report March 10, 1998 (10. 03. 98)</td> </tr> <tr> <td>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</td> <td>Authorized officer</td> </tr> <tr> <td>Facsimile No.</td> <td>Telephone No.</td> </tr> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	JP, 8-236104, A (Asahi Yukizai Kogyo Co., Ltd.), September 13, 1996 (13. 09. 96), Claims 1 to 4 ; column 4, line 9 to column 5, line 39 (Family: none)	1-7	Y	JP, 8-231273, A (Asahi Yukizai Kogyo Co., Ltd.), September 10, 1996 (10. 09. 96), Claims 1, 2 ; column 3, line 21 to column 5, line 23 ; Example 4 (Family: none)	1-7	Y	JP, 8-213012, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), August 20, 1996 (20. 08. 96), Claims 1, 4 ; column 4, line 10 to column 5, line 46 (Family: none)	1-7	A	JP, 5-144474, A (Seiko Denshi Buhin K.K.), June 11, 1993 (11. 06. 93), Claims 1, 2 (Family: none)	1-7	* Special categories of cited documents:	"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	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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	"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)	"&" document member of the same patent family	"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		Date of the actual completion of the international search February 24, 1998 (24. 02. 98)	Date of mailing of the international search report March 10, 1998 (10. 03. 98)	Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	Facsimile No.	Telephone No.
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																																	
Y	JP, 8-236104, A (Asahi Yukizai Kogyo Co., Ltd.), September 13, 1996 (13. 09. 96), Claims 1 to 4 ; column 4, line 9 to column 5, line 39 (Family: none)	1-7																																	
Y	JP, 8-231273, A (Asahi Yukizai Kogyo Co., Ltd.), September 10, 1996 (10. 09. 96), Claims 1, 2 ; column 3, line 21 to column 5, line 23 ; Example 4 (Family: none)	1-7																																	
Y	JP, 8-213012, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), August 20, 1996 (20. 08. 96), Claims 1, 4 ; column 4, line 10 to column 5, line 46 (Family: none)	1-7																																	
A	JP, 5-144474, A (Seiko Denshi Buhin K.K.), June 11, 1993 (11. 06. 93), Claims 1, 2 (Family: none)	1-7																																	
* Special categories of cited documents:	"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																																		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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																																		
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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																																		
"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)	"&" document member of the same patent family																																		
"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																																			
Date of the actual completion of the international search February 24, 1998 (24. 02. 98)	Date of mailing of the international search report March 10, 1998 (10. 03. 98)																																		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer																																		
Facsimile No.	Telephone No.																																		

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁶ H01M4/58、H01M4/02、H01M4/04、H01M10/40、C01B33/02		
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 ⁶ H01M4/58、H01M4/02、H01M4/04、H01M10/40、C01B33/02		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1997年 日本国登録実用新案公報 1994-1998年 日本国実用新案登録公報 1996-1998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 請求の範囲の番号
Y	J P, 8-236104, A (旭有機材工業株式会社), 13. 9月. 1996 (13. 09. 96), 請求項1-4, 第4欄第9行-第5欄第39行 (ファミリーなし)	1-7
Y	J P, 8-231273, A (旭有機材工業株式会社), 10. 9月. 1996 (10. 09. 96), 請求項1-2, 第3欄第21行-第5欄第23行, 実施例4 (ファミリーなし)	1-7
Y	J P, 8-213012, A (三井東圧化学株式会社), 20. 8月. 1996 (20. 08. 96), 請求項1, 4, 第4欄第10行-第5欄第46行 (ファミリーなし)	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	24. 02. 98	国際調査報告の発送日
		10.03.98
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)	4 K 9 1 5 1
日本国特許庁 (ISA/J P)	天野 斉 印	
郵便番号100-8915		
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	内線 3435

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 請求の範囲の番号
A	JP, 5-144474, A (セイコー電子部品株式会社), 1 1. 6月. 1993 (11. 06. 93), 請求項1-2 (ファミ リーなし)	1-7