

(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
2011年6月3日(03.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/065307 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/070694
- (22) 国際出願日: 2010年11月19日(19.11.2010)
- (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 2009-267373 2009年11月25日(25.11.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本電気硝子株式会社(NIPPON ELECTRIC GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 Shiga (JP). 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1-3-1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山内 英郎(YAMAUCHI Hideo) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 永金 知浩(NAGAKANE Tomohiro) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 坂本 明彦(SAKAMOTO Akihiko) [JP/JP]; 〒5208639 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内 Shiga (JP). 境 哲男(SAKAI Tetsuo) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究

所 関西センター内 Osaka (JP). スウ ビセイ(ZOU Meijing) [CN/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 城村 邦彦, 外(SHIROMURA Kunihiko et al.); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目15番26号 江原特許事務所 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR AN ELECTRICAL STORAGE DEVICE, AND NEGATIVE ELECTRODE USING SAID MATERIAL

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス用負極材料及びそれを用いた蓄電デバイス用負極

(57) Abstract: Provided is a negative electrode material for an electrical storage device, said material being characterized by containing: a negative electrode active material comprising a compound that contains at least SnO and P₂O₅; and a binder comprising a thermosetting resin. Also provided is a negative electrode for an electrical storage device, said negative electrode comprising the aforementioned negative electrode material applied to the surface of a collector. Further provided is a method for manufacturing a negative electrode for an electrical storage device, said method being characterized in that the negative electrode material is applied to the surface of a collector and then heat-treated at 150-400°C under reduced pressure.

(57) 要約: 少なくともSnOとP₂O₅を含有する化合物からなる負極活物質と、熱硬化性樹脂からなる結着剤を含有することを特徴とする蓄電デバイス用負極材料、および当該蓄電デバイス用負極材料が集電体表面に塗布されてなる蓄電デバイス用負極。さらに、前記蓄電デバイス用負極を製造する方法であって、蓄電デバイス用負極材料を集電体表面に塗布した後、減圧下にて150~400°Cで熱処理することを特徴とする蓄電デバイス用負極の製造方法。

WO 2011/065307 A1

明 細 書

発明の名称：

蓄電デバイス用負極材料及びそれを用いた蓄電デバイス用負極

技術分野

[0001] 本発明は、携帯型電子機器や電気自動車等に用いられるリチウムイオン非水二次電池等の蓄電デバイス用負極材料に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯用パソコンや携帯電話の普及に伴い、リチウムイオン二次電池の高容量化と小サイズ化に対する要望が高まっている。リチウムイオン二次電池の高容量化が進めば電池材料の小サイズ化も容易となるため、リチウムイオン二次電池用電極材料の高容量化へ向けての開発が急務となっている。

[0003] リチウムイオン二次電池用の正極材料には高電位型の LiCoO_2 、 $\text{LiCoO}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等が広く用いられている。一方、負極材料には一般に炭素質材料が用いられている。これらの材料は充放電によってリチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出する電極活物質として機能し、非水電解液あるいは固体電解質によって電気化学的に連結されたいわゆるロッキングチェア型の二次電池を構成する。

[0004] 負極材料として用いられる炭素質材料には、黒鉛質炭素材料、ピッチコークス、繊維状カーボン、低温で焼成される高容量型のソフトカーボンなどがある。しかしながら、炭素質材料はリチウム挿入容量が比較的小さいため、電池容量が低いという問題がある。具体的には、化学量論量のリチウム挿入容量を実現できたとしても、炭素材料の電池容量は約 372mAh/g が限界である。

[0005] そこで、リチウムイオンを吸蔵および放出することが可能であり、カーボン系材料を超える高容量密度を有する負極材料として、 SnO を含有する負極材料が提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかし、特許文献1に記載の負極材料は、リチウムイオンの吸蔵および放出に伴う体積変化を十

分に緩和できず、充放電サイクル特性が非常に悪いという問題があった。

[0006] そこで、酸化スズを主体とする複合酸化物からなる負極材料と、当該負極材料を溶融法により製造する方法が提案されている（例えば、特許文献2参照）。また、酸化スズおよびケイ素を含有する複合酸化物からなり、均質で比表面積の大きい負極材料を製造するための方法として、ゾルゲル法による製造方法が提案されている（例えば、特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第2887632号公報

特許文献2：特許第3498380号公報

特許文献3：特許第3890671号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記特許文献にて提案されている負極材料は、充放電時にリチウムイオンの吸蔵および放出反応に起因する体積変化を緩和できず、繰り返し充放電した際に負極材料の構造劣化が著しく亀裂が生じやすくなる。亀裂が進行すると、場合によっては負極材料中に空洞が形成され、微粉化してしまうこともある。負極材料に亀裂が生じると、電子伝導網が分断されるため、繰り返し充放電した後の放電容量（サイクル特性）の低下が問題となっていた。

[0009] さらに、上記特許文献にて提案されている負極材料には、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVDF）やポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などの熱可塑性直鎖状高分子が使用されている。当該負極材料においては、負極活物質どうしがこれらの直鎖状高分子により、言わば2次元的に絡み付けられた状態で結着しているため結着性が弱い。そのため、充放電した際に負極活物質はその体積変化により負極材料中から剥離してしまい、やはりサイクル特性が低下しやすくなる。

[0010] したがって、本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、サイ

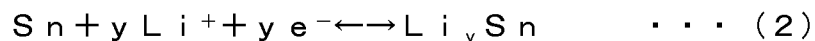
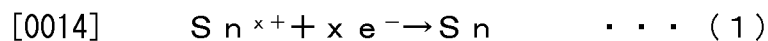
クル特性に優れた蓄電デバイス用負極材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者等は種々の検討を行った結果、負極材料が、少なくとも SnO と P_2O_5 を含有する負極活物質であり、結着剤に特定の樹脂を用いることで前記課題を解決できることを見出し、本発明として提案するものである。

[0012] すなわち、本発明は、少なくとも SnO と P_2O_5 を含有する化合物からなる負極活物質と、熱硬化性樹脂からなる結着剤を含有することを特徴とする蓄電デバイス用負極材料に関する。

[0013] 例えば蓄電デバイスである非水二次電池の一例として、リチウムイオン二次電池は充放電の際、負極にて以下のような反応が起こることが知られている。



[0015] まず初回の充電時に、 Sn^{x+} イオン ($0 < x \leq 4$) が電子を受容して金属 Sn が生成する反応が不可逆的に起こる (式 (1))。続いて、生成した金属 Sn は正極から電解液を通して移動した Li イオンと回路から供給された電子と結合し、 Sn-Li 合金を形成する反応が起こる。当該反応は、充電時には右方向に反応が進み、放電時には左方向に進む可逆反応として起こる (式 (2))。

[0016] ここで初回の充電時に生じる式 (1) の反応に着目すると、当該反応に要するエネルギーが小さければ小さいほど、初回充電容量が小さくなり、結果として初回充放電効率に優れることになる。したがって、 Sn^{x+} イオンの価数が小さいほど、還元に必要な電子が少なくて済むため、二次電池の初回充放電効率を向上させるために有利である。

[0017] ところで、初回充電時に Sn^{x+} イオンから $\text{Li}_y \text{Sn}$ の合金形成が起こるとき、負極材料は、正極材料から放出された y 個のリチウムイオンを吸蔵し体積膨張を起こす。この体積変化は結晶構造学の観点から見積もることができる。たとえば、 SnO 結晶は結晶単位格子の長さが $3.802 \text{ \AA} \times 3.80$

$2 \text{ \AA} \times 4.836 \text{ \AA}$ の正方晶系であるため、結晶単位体積は $69.9 \text{ \AA}^3$ となる。この結晶単位格子内にSn原子は2個存在するので、Sn 1原子あたりの占有体積は $34.95 \text{ \AA}^3$ となる。一方、充電時に形成される Li_ySn 合金としては、 $\text{Li}_{2.6}\text{Sn}$ 、 $\text{Li}_{3.5}\text{Sn}$ 、 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ などが知られている。例えば充電時に $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ の合金が形成された場合を考えると、 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ （立方晶系、空間群 $F23$ ）の単位格子の長さは $19.78 \text{ \AA} \times 19.78 \text{ \AA} \times 19.78 \text{ \AA}$ であるため、格子単位体積は $7739 \text{ \AA}^3$ となる。この単位格子内にSn原子は80個存在するので、Sn 1原子あたりの占有体積は $96.7 \text{ \AA}^3$ となる。このため、負極材料にSnO結晶を用いると、初回充電時にSn原子の占有体積が2.77倍（ $96.7 \text{ \AA}^3 / 34.95 \text{ \AA}^3$ ）膨張することになる。

[0018] つぎに、放電時は前記反応式（2）が左方向に進み、 Li_ySn 合金からLiイオンと電子がそれぞれ y 個放出されて金属Snが形成されるため、負極材料は体積収縮する。この場合の収縮率を前述のように結晶学的観点から求める。金属Snの単位格子の長さは $5.831 \text{ \AA} \times 5.831 \text{ \AA} \times 3.182 \text{ \AA}$ の正方晶系であり、単位格子体積は $108.2 \text{ \AA}^3$ になる。この格子内にSn原子は4個存在するため、Sn 1原子あたりの占有体積は $27.05 \text{ \AA}^3$ になる。このため、 Li_ySn 合金が $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ である場合、負極材料中の放電反応が進行して金属Snが生成されると、Sn原子の占有体積は0.28倍（ $27.05 \text{ \AA}^3 / 96.7 \text{ \AA}^3$ ）に収縮する。

[0019] また、2回目以降の充電時は反応式（2）が右方向に進み、金属Snが y 個のLiイオンと電子をそれぞれ吸蔵し、 Li_ySn の合金が形成されるため、負極材料は体積膨張する。このとき、金属Snから $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ が形成される場合、Sn原子の占有体積が3.52倍（ $96.7 \text{ \AA}^3 / 27.05 \text{ \AA}^3$ ）に膨張する。

[0020] このように、SnOを含有する負極材料は充放電の際に著しく体積変化を伴うため、繰り返し充放電した際に負極材料に亀裂が生じやすくなる。亀裂が進行すると、場合によっては負極材料中に空洞が形成され、微粉化してし

まうこともある。負極材料に亀裂が生じると、電子伝導網が分断されるため、充放電容量が低下しやすくなり、サイクル特性低下の原因となる。

[0021] また、本発明では結着剤に熱硬化性樹脂を用いることで、充放電した際に負極活物質がその体積変化により負極材料中から剥離することを防止できる。つまり、熱硬化性樹脂は直鎖状高分子の主鎖から枝状に分岐した側鎖を有する構造を有しているため、熱処理を施すと、側鎖同士の架橋反応が進み、負極活物質を3次元的に包括固化できるため結着性に優れる。よって、負極材料から負極活物質が剥離することを抑制できるとともに、負極集電体との接着性にも優れる。さらに、熱硬化性樹脂は熱処理により負極活物質とともに膨張した状態で硬化する。これを冷却すると、負極活物質のみが収縮するため、熱硬化性樹脂との間に空隙が形成される。この空隙は充放電に伴う活物質の体積変化を緩和するのに有効なスペースとなる。

[0022] 以上の理由から、本発明の負極材料は繰り返しの充放電によるサイクル特性が優れたものになる。

[0023] なお、熱硬化性樹脂は熱可塑性樹脂に比べて耐薬品性や耐熱性に優れているため、本発明の負極材料を用いた蓄電デバイスは安全性にも優れる。

[0024] 第二に、本発明の蓄電デバイス用負極材料は、さらに、導電助剤を含有することを特徴とする。

[0025] 導電助剤は、負極材料中に電子伝導網を形成し、負極材料の高容量化およびハイレート化を可能とする。

[0026] 第三に、本発明の蓄電デバイス用負極材料は、質量%で、負極活物質 55～90%、結着剤 5～30%、導電助剤 3～20%を含有することを特徴とする。

[0027] 第四に、本発明の蓄電デバイス用負極材料は、負極活物質が、モル%で、 SnO 45～95%、 P_2O_5 5～55%の組成を含有することを特徴とする。

[0028] 第五に、本発明の蓄電デバイス用負極材料は、負極活物質が実質的に非晶質であることを特徴とする。

- [0029] 当該構成により、リチウムイオンの吸蔵および放出に伴う体積変化を緩和できる負極材料となり、充放電サイクル特性に優れた二次電池を得ることができる。なお、「実質的に非晶質である」とは、CuK α 線を用いた粉末X線回折測定において結晶性回折線が検出されないものをいい、具体的には結晶化度が0.1%以下であることを指す。
- [0030] 第六に、本発明の蓄電デバイス用負極材料は、熱硬化性樹脂がポリイミド樹脂であることを特徴とする。
- [0031] 第七に、本発明の蓄電デバイス用負極材料は、導電助剤が高導電性カーボンブラックであることを特徴とする。
- [0032] 第八に、本発明の蓄電デバイス用負極材料は、蓄電デバイスが、非水二次電池であることを特徴とする。
- [0033] 第九に、本発明は、前記いずれかの蓄電デバイス用負極材料が集電体表面に塗布されてなる蓄電デバイス用負極に関する。
- [0034] 第十に、本発明は、前記蓄電デバイス用負極を製造する方法であって、蓄電デバイス用負極材料を集電体表面に塗布した後、減圧下にて150～400℃で熱処理することを特徴とする蓄電デバイス用負極の製造方法に関する。
- [0035] 当該製造方法によれば、結着剤である熱硬化性樹脂を硬化させる際、縮合反応によって生成される水分またはアルコール等の除去と同時に、負極材料に存在する望まない水または有機溶媒も除去することが可能となる。よって、安全性に優れた二次電池を作製することができる。さらに、減圧下で熱処理することで集電体の酸化を防止でき、電気伝導性の低下も抑制できる。

発明を実施するための形態

- [0036] 本発明の負極材料には結着材として熱硬化性樹脂が使用される。熱硬化性樹脂としては、熱硬化性ポリイミド、熱硬化性ポリアミドイミド、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタンが好ましい。特に、耐薬品性、耐熱性、耐クラック性に優れる熱硬化性ポリイミドが好ましい。なお、熱硬化性ポリイミドおよび熱硬

化性ポリアミドイミドはイミド化されたものを用いてもよい。イミド化された熱硬化性ポリイミドまたはイミド化された熱硬化性ポリアミドイミドを用いると、負極作製時において、熱処理時間を短縮することができ、かつ熱処理温度も低減することができる。

[0037] 本発明の負極材料において、負極活物質の含有量は、質量%で、55～90%、60～88%、70～86%であることが好ましい。負極活物質の含有量が55%より少ないと、負極材料の単位質量当たりの充放電容量が小さくなり、高容量化の達成が困難となる。一方、負極活物質の含有量が90%より多いと、負極材料中に負極活物質が密に詰まった状態となるため、充放電に伴う体積変化を緩和する隙間が十分に確保できず、サイクル特性が低下する傾向にある。

[0038] 本発明の負極材料において、結着剤の含有量は、質量%で、5～30%、7～25%、10～23%であることが好ましい。結着剤の含有量が5%より少ないと、負極活物質と導電助剤との結着性に欠くため繰り返し充放電した際に、負極活物質が体積変化に伴い負極材料から剥離しやすくなるため、サイクル特性が低下する傾向にある。一方、結着剤の含有量が30%より多いと、負極材料中の負極活物質と導電助剤、または導電助剤同士の間には結着剤が介在しやすくなるため、電子伝導網が分断され、結果的に高容量化が達成できずハイレート特性が著しく低下する。

[0039] 本発明の負極材料は、高容量化やハイレート化を達成するために導電助剤を含有することが好ましい。導電助剤の具体例としては、アセチレンブラックやケッチェンブラック等の高導電性カーボンブラック、グラファイト等のカーボン粉末、炭素繊維などが挙げられる。なかでも、少量の添加でも優れた導電性を示す高導電性カーボンブラックを用いることが好ましい。

[0040] 導電助剤の含有量は、質量%で、3～20%、4～15%、特に5～13%であることが好ましい。導電助剤の含有量が3%より少ないと、負極活物質を包括するだけの電子伝導網が形成できず、容量が低下し、ハイレート特性も著しく低下する。一方、導電助剤の含有量が20%より多いと、負極材

料の嵩密度が低下し、結果的に、負極材料の単位体積あたりの充放電容量が低下する。また、負極材料の強度も低下する。

[0041] 本発明の負極材料は、例えばN-メチルピロリドンなどの有機溶剤に分散され、均一混合されたペースト状態であってもよい。

[0042] 本発明の蓄電デバイス用負極材料における負極活物質中の SnO はリチウムイオンを吸蔵および放出するサイトとなる活物質成分である。 SnO の含有量は、モル%で、45～95%、50～90%、55～87%、60～85%、特に68～83%であることが好ましい。 SnO の含有量が45%より少ないと、負極活物質単位質量あたりの充放電容量が小さくなる。 SnO の含有量が95%より多いと、負極活物質中の非晶質成分が少なくなるため、充放電時のリチウムイオンの吸蔵および放出に伴う体積変化を緩和できずに、急速な放電容量の低下を招くおそれがある。なお、本発明において SnO 成分含有量は、 SnO 以外の酸化スズ成分(SnO_2 等)も SnO に換算して合算したものを指す。

[0043] P_2O_5 は網目形成酸化物であり、 SnO のリチウムイオンの吸蔵および放出サイトを包括し、リチウムイオンが移動可能な固体電解質としての機能を果たす。 P_2O_5 の含有量は、モル%で、5～55%、10～50%、特に15～45%であることが好ましい。 P_2O_5 の含有量が5%より少ないと、充放電時のリチウムイオンの吸蔵および放出に伴う SnO の体積変化を緩和できず構造劣化を起こすため、繰り返し充放電時の放電容量の低下が大きくなりやすい。 P_2O_5 の含有量が55%より多いと、 Sn 原子とともに安定な結晶(例えば SnP_2O_7)を形成しやすく、鎖状 P_2O_5 における酸素原子が有する孤立電子対による Sn 原子への配位結合の影響がより強い状態になる。結果として、初回充放電効率が低下する傾向がある。

[0044] SnO と P_2O_5 のモル比($\text{SnO}/\text{P}_2\text{O}_5$)を適宜調整することにより、負極材料中の Sn^{x+} イオンをリン酸ネットワークに包括された状態で存在させることができ、充放電に伴う Sn 原子の体積変化を当該リン酸ネットワークで緩和することができる。結果として、繰り返し充放電した際のサイクル

特性に優れた二次電池を得ることが可能となる。具体的には、 SnO と P_2O_5 のモル比は、 $0.8 \sim 1.9$ 、 $1 \sim 1.8$ 、特に $1.2 \sim 1.7$ であることが好ましい。 $\text{SnO}/\text{P}_2\text{O}_5$ が 0.8 より小さいと、 SnO における Sn 原子が P_2O_5 の配位の影響を受けやすく、 Sn 原子の価数が大きくなる傾向があり、結果として、初回充電効率が低下する傾向がある。一方、 $\text{SnO}/\text{P}_2\text{O}_5$ が 1.9 より大きいと、繰り返し充放電した際に放電容量が低下しやすくなる。これは、負極材料中の SnO に配位する P_2O_5 が少なくなって P_2O_5 が SnO を十分に包括できず、結果として、リチウムイオンの吸蔵および放出に伴う SnO の体積変化を緩和できなくなり、構造劣化を引き起こすためであると考えられる。

[0045] また本発明の負極材料には、上記成分に加えてさらに種々の成分を添加することができる。例えば、 CuO 、 ZnO 、 B_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 R_2O （ R は Li 、 Na 、 K または Cs を示す）を含量で $0 \sim 20\%$ 、 $0 \sim 10\%$ 、特に $0 \sim 7\%$ 含有することができる。 20% より多いと構造が無秩序になりやすく非晶質材料が得られ易くなるが、リン酸ネットワークが切断され易くなる。結果的に、充放電に伴う負極活物質の体積変化を緩和できずサイクル特性の低下を招く恐れがある。

[0046] 本発明の蓄電デバイス用負極材料中の負極活物質は、例えば複数の酸化物成分を組成として含有する非晶質および／または結晶質からなる。本発明の蓄電デバイス用負極材料中の負極活物質は、結晶化度が 95% 以下、 80% 以下、 70% 以下、 50% 以下、特に 30% であることが好ましく、最も好ましくは実質的に非晶質であることが好ましい。 SnO を高い割合で含有する負極材料において、結晶化度が小さい（非晶質相の割合が大きい）ほど、繰り返し充放電時の体積変化を緩和でき放電容量の低下抑制の観点から有利である。

[0047] 負極活物質の結晶化度は、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた粉末X線回折測定によって得られる 2θ 値で、 $10 \sim 60^\circ$ の回折線プロファイルにおいて、結晶性回折線と非晶質ハローにピーク分離することで求められる。具体的には、回折

線プロファイルからバックグラウンドを差し引いて得られた全散乱曲線から、 $10 \sim 45^\circ$ におけるブロードな回折線（非晶質ハロー）をピーク分離して求めた積分強度を I_a 、 $10 \sim 60^\circ$ において検出される各結晶性回折線をピーク分離して求めた積分強度の総和を I_c とした場合、結晶化度 X_c は次式から求められる。

$$[0048] \quad X_c = [I_c / (I_c + I_a)] \times 100$$

[0049] 本発明の負極材料中の負極活物質は、金属と酸化物の複合酸化物からなる相または金属と金属の合金相を含有していてもよい。

[0050] なお、本発明の負極材料中の負極活物質を用いた蓄電デバイスを充放電した後は、当該負極活物質はリチウム酸化物、 S_n-Li 合金または金属スズを含有する場合がある。

[0051] 本発明の蓄電デバイス用負極材料中の負極活物質は、例えば原料粉末を加熱熔融してガラス化することにより製造される。ここで、原料粉末の熔融は還元雰囲気または不活性雰囲気中で行うことが好ましい。

[0052] S_n を含む酸化物は、熔融条件によって S_n 原子の酸化状態が変化しやすく、大気中で熔融した場合、望まない S_nO_2 や $S_nP_2O_7$ 等の結晶が融液表面や融液中に形成されやすい。その結果、負極材料の初回充放電効率およびサイクル特性の低下を招くおそれがある。そこで、還元雰囲気または不活性雰囲気中で熔融を行うことで、負極活物質中の S_n イオンの価数の増加を抑制し、望まない結晶の形成を抑制でき、初回充放電効率およびサイクル特性に優れた蓄電デバイスを得ることが可能となる。

[0053] 還元雰囲気中で熔融するには、熔融槽中へ還元性ガスを供給することが好ましい。還元性ガスとしては、体積%で、 N_2 90～99.5%、 H_2 0.5～10%、特に N_2 92～99%、 H_2 1～8%の混合気体を用いることが好ましい。

[0054] 不活性雰囲気中で熔融する場合は、熔融槽中へ不活性ガスを供給することが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウムのいずれかを用いることが好ましい。

- [0055] 還元性ガスまたは不活性ガスは、溶融槽において溶融ガラスの上部雰囲気
に供給してもよいし、バブリングノズルから溶融ガラス中に直接供給しても
よく、両手法を同時に行ってもよい。
- [0056] また、本発明の蓄電デバイス用負極材料中の負極活物質の製造方法におい
て、出発原料粉末にリンとスズを含む複合酸化物を使用することが好ましい
。出発原料粉末にリンとスズを含む複合酸化物を用いることにより、失透異
物が少なく均質性に優れた負極材料を得られやすくなる。当該負極材料を電
極として用いることにより、放電容量が安定した蓄電デバイスが得られる。
リンとスズを含む複合酸化物としては、ピロリン酸第一錫 ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) が
挙げられる。
- [0057] 本発明の蓄電デバイス用負極材料を、集電体としての役割を果たす金属箔
等の表面に塗布することで蓄電デバイス用負極として用いることができる。
負極材料の厚みは、目的とする電池容量に応じて適宜調整すればよく、例え
ば $1 \sim 250 \mu\text{m}$ 、 $2 \sim 200 \mu\text{m}$ 、 $3 \sim 150 \mu\text{m}$ であることが好ましい
。負極材料の厚みが $250 \mu\text{m}$ より大きいと、負極を折り曲げた状態で電池
として用いる場合、負極材料の表面に引張り応力が生じやすくなる。そのた
め、繰り返し充放電した際に負極活物質の体積変化により亀裂が生じやす
くなり、サイクル特性が著しく低下する傾向にある。一方、負極材料の厚みが
 $1 \mu\text{m}$ より小さいと、結着剤により負極活物質が包括できない箇所が部分的
に生じ、結果的にサイクル特性が低下する傾向にある。
- [0058] 本発明の蓄電デバイス用負極は、負極材料を集電体表面に塗布した後、減
圧下にて $150 \sim 400^\circ\text{C}$ で熱処理して製造することが好ましい。熱処理温
度が 150°C より低いと、熱硬化性樹脂の硬化が不十分となって結着性に欠
き、結着剤により負極活物質が包括できない箇所が部分的に生じるため、結
果的にサイクル特性が低下しやすくなる。また、負極材料に吸着した水分の
除去が不十分となるため、蓄電デバイス内部で水分が分解し、酸素の放出に
よって破裂したり、リチウムと水との反応による発熱が原因で発火したりす
るため、安全性を欠く。一方、熱処理温度が 400°C より高いと、熱硬化性

樹脂が分解されやすくなる。結果として、結着剤により負極活物質が包括できない箇所が部分的に生じるため、サイクル特性が低下しやすくなる。熱処理温度の好ましい範囲は180～380℃、さらには200～360℃である。

[0059] 以上、主にリチウムイオン二次電池用負極材料について説明してきたが、本発明の蓄電デバイス用負極材料およびそれを用いた蓄電デバイス用負極はこれに限定されるものではなく、他の非水系の二次電池や、さらには、リチウムイオン二次電池用の負極材料と非水系電気二重層キャパシタ用の正極材料とを組み合わせたハイブリットキャパシタ等にも適用できる。

[0060] ハイブリットキャパシタであるリチウムイオンキャパシタは、正極と負極の充放電原理が異なる非対称キャパシタの1種である。リチウムイオンキャパシタは、リチウムイオン二次電池用の負極と電気二重層キャパシタ用の正極を組み合わせた構造を有している。ここで、正極は表面に電気二重層を形成し、物理的な作用（静電気作用）を利用して充放電するのに対し、負極は既述のリチウムイオン二次電池と同様にLi⁺イオンの化学反応（吸蔵および放出）により充放電する。

[0061] リチウムイオンキャパシタの正極には、活性炭、ポリアセン、メソフェーズカーボンなどの高比表面積の炭素質粉末などからなる正極材料が用いられる。一方、負極には、本発明の負極活物質に対しLi⁺イオンと電子を吸蔵したものをを用いることができる。

[0062] 本発明の負極活物質にLi⁺イオンと電子を吸蔵する手段は特に限定されない。例えば、Li⁺イオンと電子の供給源である金属Li⁺極をキャパシタセル内に配置し、本発明の負極材料を含む負極と直接あるいは導電体を通じて接触させてもよいし、別のセルで本発明の負極材料に予めLi⁺イオンと電子を吸蔵させたうえで、キャパシタセルに組み込んでもよい。

実施例 1

[0063] 以下、本発明の蓄電デバイス用負極材料の一例として、非水二次電池用負極材料を、実施例を用いて詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限

定されるものではない。

[0064] (1) 非水二次電池用負極活物質の作製

表 1～3 に実施例 1～14 および比較例 1～8 を示す。各負極活物質は以下のようにして作製した。

[0065] 表 1～3 に示す組成となるように、主原料としてスズとリンの複合酸化物（ピロリン酸第一錫： $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ）を用い、各種酸化物、炭酸塩原料などで原料粉末を調製した。原料粉末を石英ルツボに投入し、電気炉を用いて窒素雰囲気にて 950°C 、40 分間の溶融を行い、ガラス化した。

[0066] 次に、溶融ガラスを一對の回転ローラー間に流し出し、回転ローラーで急冷しながら成形し、厚み 0.1～2 mm のフィルム状のガラスを得た。このフィルム状ガラスを $\phi 2\sim 3\text{ cm}$ のジルコニアボールを入れたボールミルに入れ、100 rpm で 3 時間粉碎した後、目開き $120\text{ }\mu\text{m}$ の樹脂製篩に通過させ、平均粒径 $8\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ ガラス粗粉末を得た。次に、この粗粉末ガラスを $\phi 5\text{ mm}$ のジルコニアボールを入れたボールミルに入れ、エタノールを添加して 40 rpm で 5 時間粉碎した後、 200°C で 4 時間乾燥して平均粒径 $2\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ のガラス粉末（負極活物質）を得た。

[0067] 各試料について粉末 X 線回折測定することにより構造を同定した。実施例 1～9、12～14 および比較例 1～4、6 の負極活物質は非晶質であり、結晶は検出されなかった。実施例 10、11、比較例 5、7 の負極活物質は概ね非晶質であったが、一部結晶が検出された。比較例 8 の負極活物質は結晶度がほぼ 100% であった。

[0068] (2) 非水二次電池用負極の作製

上記で得られた負極活物質に対し、表 1～3 に示す組成となるように導電助剤と結着剤を秤量し、N-メチルピロリドン（NMP）に分散した後、自転・公転ミキサーで十分に攪拌してスラリー化した。ここで、表 1 および 2 に示す実施例 1～14 の負極材料には導電助剤にケッチャンブラック（以下、「KB」と略す）を用い、結着剤に実施例 1～12 ではポリイミド樹脂（以下、「PI」と略す）、実施例 13 ではイミド化されたポリイミド樹脂（

以下、「イミド化PI」と略す）、実施例14ではイミド化されたポリアミドイミド樹脂（以下、「イミド化PAI」と略す）をそれぞれ用いた。表3に示す比較例1～8は導電助剤にKB、結着剤に熱可塑性樹脂であるポリフッ化ビニリデン（以下、「PVDF」と略す）を用いた。

[0069] 次に、隙間150 μ mのドクターブレードを用いて、得られたスラリーを負極集電体である厚さ20 μ mの銅箔上にコートし、70 $^{\circ}$ Cの乾燥機で乾燥後、一對の回転ローラー間に通してプレスすることにより電極シートを得た。実施例1～12については、電極シートを電極打ち抜き機で直径11mmに打ち抜き、表1に示す熱硬化温度にて10時間、減圧中で乾燥と同時に硬化（イミド化）させて円形の作用極（非水二次電池用負極）を得た。実施例13および14については、電極シートを電極打ち抜き機で直径11mmに打ち抜き、表2に示す熱処理温度にて3時間、減圧中で乾燥させて円形の作用極（非水二次電池用負極）を得た。一方、比較例1～8では、電極シートを電極打ち抜き機で直径11mmに打ち抜き、140 $^{\circ}$ Cで4時間減圧乾燥し、円形の作用極を得た。

[0070] （3）試験電池の作製

コインセルの下蓋に、上記作用極を銅箔面を下に向けて載置し、その上に60 $^{\circ}$ Cで8時間減圧乾燥した直径16mmのポリプロピレン多孔質膜（ヘキストセラニーズ社製 セルガード#2400）からなるセパレータ、および対極である金属リチウムを積層し、試験電池を作製した。電解液としては、1M LiPF₆溶液/EC:DEC=1:1（EC=エチレンカーボネート、DEC=ジエチルカーボネート）を用いた。なお試験電池の組み立ては露点温度-60 $^{\circ}$ C以下の環境で行った。

[0071] （4）充放電試験

充電（負極材料へのリチウムイオンの吸蔵）は、0.2mAで2Vから0VまでCC（定電流）充電を行った。次に、放電（負極材料からのリチウムイオンの放出）は、0.2mAの定電流で0Vから2Vまで放電させた。この充放電サイクルを繰り返し行った。

[0072] 表 1 および 2 に実施例および比較例の負極材料を用いた電池について、充放電試験を行った際の初回の充放電特性と、繰り返し充放電した際のサイクル特性の結果を示した。

[0073] [表1]

		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
組成「モル%」 負極活物質	SnO	68	68	71	71	71	76	76	81	81	86	86	63
	P ₂ O ₅	32	32	29	29	29	24	24	19	19	14	14	20
	Al ₂ O ₃												3
	B ₂ O ₃												11
	MgO												3
SnO/P ₂ O ₅		2.1	2.1	2.4	2.4	2.4	3.2	3.2	4.3	4.3	6.1	6.1	3.2
析出結晶 結晶化度[%]		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	SnO ₂	SnO ₂	なし
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	4	4	0
組成「質量%」 負極材料	負極活物質	80	85	80	80	85	80	85	80	85	80	85	85
	結着剤 PI	15	10	15	15	10	15	10	15	10	15	10	10
	導電助剤 KB	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
熱処理温度 [°C]		200	200	200	300	200	200	200	200	200	200	200	200
充放電特性	初回充電容量 [mAh/g]	1269	1146	1257	1355	1126	1274	1141	1427	1179	1375	1197	1133
	初回放電容量 [mAh/g]	741	670	752	833	685	762	692	888	783	916	863	677
	初回充放電効率 [%]	58.4	58.5	59.8	61.5	60.8	59.8	60.6	62.2	66.4	66.6	72.1	59.8
	50サイクル目の放電容量 [mAh/g]	560	541	585	643	545	413	421	424	412	401	396	544

[0074]

[表2]

		実施例	
		13	14
組成「 負極活物質 モル％」	SnO	72	72
	P ₂ O ₅	28	28
	Al ₂ O ₃		
	B ₂ O ₃		
	MgO		
	SnO/P ₂ O ₅	2.1	2.1
析出結晶		なし	なし
結晶化度[%]		0	0
組成「 負極材料 質量％」	負極活物質	85	85
	結着剤	10 イミド化PI	10 イミド化PAI
	導電助剤	5	5
	KB		
熱処理温度 [°C]		180	180
充放電特性	初回充電容量 [mAh/g]	1137	1099
	初回放電容量 [mAh/g]	678	671
	初回充放電効率 [%]	59.6	61.1
	50サイクル目の放 電容量 [mAh/g]	556	516

[0075]

[表3]

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
負極 活物質組成 〔モル％〕	SnO	68	71	76	81	86	63	40	96
	P ₂ O ₅	32	29	24	19	14	20	60	4
	Al ₂ O ₃						3		
	B ₂ O ₃						11		
	MgO						3		
	SnO/P ₂ O ₅	2.1	2.4	3.2	4.3	6.1	3.2	0.7	24
析出結晶		なし	なし	なし	なし	SnO ₂	なし	SnP ₂ O ₇	SnO ₂
結晶化度[%]		0	0	0	0	4	0	24	96
負極材料組成 〔質量％〕	負極活物質	85	85	85	85	85	85	85	85
	結着剤 PVDF	10	10	10	10	10	10	10	10
	導電助剤 KB	5	5	5	5	5	5	5	5
充放電特性	初回充電容量 [mAh/g]	1015	1029	1035	1073	1138	1065	943	1303
	初回放電容量 [mAh/g]	521	605	592	678	750	651	392	901
	初回充放電効率 [%]	51.3	58.8	57.2	63.2	65.9	61.1	41.6	69.1
	50サイクル目の 放電容量 [mAh/g]	271	370	113	158	147	230	258	52

[0076] 実施例 1 ～ 14 の負極材料を用いた電池の初回放電容量は 670mAh/g 以上であり、50 サイクル目の放電容量は 396mAh/g 以上と良好であった。一方、比較例 1 ～ 8 の負極材料を用いた電池は初回放電容量は 392mAh/g 以上であったが、50 サイクル目の放電容量は 370mAh/g 以下と著しく低下した。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも SnO と P_2O_5 を含有する化合物からなる負極活物質と、熱硬化性樹脂からなる結着剤を含有することを特徴とする蓄電デバイス用負極材料。
- [請求項2] さらに、導電助剤を含有することを特徴とする請求項1に記載の蓄電デバイス用負極材料。
- [請求項3] 質量%で、負極活物質 55～90%、結着剤 5～30%、導電助剤 3～20%を含有することを特徴とする請求項2に記載の蓄電デバイス用負極材料。
- [請求項4] 負極活物質が、モル%で、 SnO 45～95%、 P_2O_5 5～55%の組成を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の蓄電デバイス用負極材料。
- [請求項5] 負極活物質が実質的に非晶質であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の蓄電デバイス用負極材料。
- [請求項6] 熱硬化性樹脂がポリイミド樹脂であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の蓄電デバイス用負極材料。
- [請求項7] 導電助剤が高導電性カーボンブラックであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の蓄電デバイス用負極材料。
- [請求項8] 蓄電デバイスが、非水二次電池であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の蓄電デバイス用負極材料。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれかに記載の蓄電デバイス用負極材料が集電体表面に塗布されてなる蓄電デバイス用負極。
- [請求項10] 請求項9に記載の蓄電デバイス用負極を製造する方法であって、蓄電デバイス用負極材料を集電体表面に塗布した後、減圧下にて150～400℃で熱処理することを特徴とする蓄電デバイス用負極の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/070694

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/62(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)

H01M4/13, H01M4/139, H01M4/48, H01M4/62

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
Y	JP 8-236158 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 13 September 1996 (13.09.1996), claims 1 to 7; paragraphs [0004] to [0011], [0038] to [0044] & US 005707756 A1	1-10
Y	JP 8-298121 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 12 November 1996 (12.11.1996), claims 1 to 9; paragraphs [0012] to [0015], [0047] to [0057] (Family: none)	1-10

☒ 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
17 December, 2010 (17.12.10)Date of mailing of the international search report
28 December, 2010 (28.12.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/070694

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-164104 A (Canon Inc.), 23 July 2009 (23.07.2009), paragraphs [0129] to [0139] & US 2009-0162750 A1 & EP 002204867 A1 & WO 2009-031715 A1 & KR 10-2010-0063747 A & CN 101849306 A	1-3, 5-10
A	JP 2008-153117 A (NEC Tokin Corp.), 03 July 2008 (03.07.2008), paragraphs [0023] to [0051] (Family: none)	1, 6
A	JP 2009-266473 A (Sony Corp.), 12 November 2009 (12.11.2009), paragraphs [0038] to [0042] & US 2009-0269677 A1 & CN 101567462 A	1, 6
A	JP 2002-231209 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 August 2002 (16.08.2002), paragraph [0031] (Family: none)	1, 6
A	JP 2004-349016 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 09 December 2004 (09.12.2004), paragraphs [0010] to [0032] (Family: none)	1, 6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/62(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（I P C））

Int.Cl. H01M4/13, H01M4/139, H01M4/48, H01M4/62

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
Y	JP 8-236158 A（富士写真フイルム株式会社）1996.09.13 請求項 1-7, 段落【0004】～【0011】，【0038】～【0044】 & US 005707756 A1	1-10
Y	JP 8-298121 A（富士写真フイルム株式会社）1996.11.12 請求項 1-9, 段落【0012】～【0015】，【0047】～【0057】 ファミリーなし	1-10
Y	JP 2009-164104 A（キヤノン株式会社）2009.07.23 段落【0129】～【0139】& US 2009-0162750 A1 & EP 002204867 A1 & WO 2009-031715 A1 & KR 10-2010-0063747 A & CN 101849306 A	1-3, 5-10

☒ 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

1 7 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 2 . 2 0 1 0

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）

國島 明弘

4 X

4 7 6 1

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
A	JP 2008-153117 A (NEC トーキン株式会社) 2008.07.03 段落【0023】～【0051】，ファミリーなし	1, 6
A	JP 2009-266473 A (ソニー株式会社) 2009.11.12 段落【0038】～【0042】 & US 2009-0269677 A1 & CN 101567462 A	1, 6
A	JP 2002-231209 A (松下電器産業株式会社) 2002.08.16 段落【0031】，ファミリーなし	1, 6
A	JP 2004-349016 A (松下電器産業株式会社) 2004.12.09 段落【0010】～【0032】，ファミリーなし	1, 6