

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-512635
(P2014-512635A)

(43) 公表日 平成26年5月22日(2014.5.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	4 G 0 7 3
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/587	4 G 1 4 6
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 E	5 H 0 5 0
CO 1 B 37/00 (2006.01)	HO 1 M 4/36 A	
CO 1 B 31/02 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-555742 (P2013-555742)
 (86) (22) 出願日 平成24年3月8日 (2012.3.8)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年9月3日 (2013.9.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2012/072098
 (87) 国際公開番号 W02012/119562
 (87) 国際公開日 平成24年9月13日 (2012.9.13)
 (31) 優先権主張番号 201110068960.8
 (32) 優先日 平成23年3月10日 (2011.3.10)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(71) 出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (71) 出願人 507190994
 上海交通大学
 中華人民共和国上海市閔行区東川路800号
 (74) 代理人 100105957
 弁理士 恩田 誠
 (74) 代理人 100068755
 弁理士 恩田 博宣
 (72) 発明者 楊 立
 中華人民共和国上海市閔行区東川路800号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 錫と炭素の複合体及びその製造方法、並びに該複合体を含有する電池負極材、該負極材を備える電池

(57) 【要約】

本発明は、リチウムイオン電池の負極材料としての錫と炭素との複合体及びその製造方法に関するものである。メソ多孔性分子ふるいをテンプレートとし、錫及び炭素の前駆体をテンプレートのメソ孔に埋め込んだ後に、窒素雰囲気中で炭化させることにより、二酸化錫に炭素が被覆された二酸化錫/炭素の複合体を得る。その後、水熱処理、炭化、エッチング、高温炭熱還元を行うことにより、リチウムイオン電池の負極材料としての錫/炭素メソ多孔性複合体を得る。本発明で合成されたリチウムイオン電池の負極材料としての錫/炭素メソ多孔性複合体は、 $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ の電流密度で100回サイクルした後の可逆的容量が $550 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ である。

【選択図】 図4

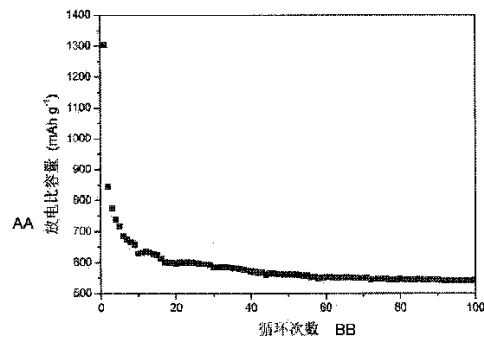


図4 / Fig.4

AA SPECIFIC DISCHARGING CAPACITY
BB NUMBER OF CYCLES

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メソ孔を有することを特徴とする錫と炭素の複合体。

【請求項 2】

前記メソ孔が八ニカム構造状に形成されることを特徴とする請求項 1 に記載の錫と炭素の複合体。

【請求項 3】

前記メソ孔の孔サイズが 30 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の錫と炭素の複合体。

【請求項 4】

錫の粒子径がメソ孔サイズの 3 倍以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の錫と炭素の複合体。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の錫と炭素の複合体を含有するリチウムイオン電池の負極材。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の負極材を備えるリチウムイオン電池。

【請求項 7】

メソ多孔性分子ふるいをテンプレートとし、ハロゲン化第二錫及び分子量 300 - 500 の可溶性レゾール樹脂をテンプレートのメソ孔に埋め込んだ後に、不活性ガス雰囲気中で炭化させることにより、二酸化錫に炭素が被覆された二酸化錫/炭素の複合体を得て、ポリヒドロキシアルデヒド溶液において水熱処理、分離、洗浄、乾燥した後に、再び炭化させることによって、メソ孔中で炭素の外部に露出した二酸化錫ナノ粒子を被覆し、メソ多孔性分子ふるいの外面に一層の炭素を被覆した後に、アルカリ性溶液でテンプレートを除去し、高温処理により二酸化錫を金属錫に還元させることにより、メソ孔を有する錫と炭素の複合体を得ることを特徴とする錫と炭素の複合体の製造方法。

【請求項 8】

前記ハロゲン化第二錫、前記可溶性レゾール樹脂及び前記メソ多孔性分子ふるいは、1 : 0.5 - 5 : 0.5 - 5 の重量比で混合されることを特徴とする請求項 7 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、錫と炭素の複合体及びその製造方法、並びに該複合体を含有する電池負極材、該負極材を備える電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

金属錫は、高比容量 (specific capacity)、高密度、安全、環境にやさしい、低価などの特性を有する、リチウムイオン電池の負極材料として知られている。現在、商品化された石墨負極材料の比容量は $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、或いは $833 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$ であるが、錫の比容量は $993 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 或いは $7313 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-3}$ まで高くなる。しかし、錫は充放電過程においてその体積が急激に膨張したり収縮したりすることにより粉化現象が起こるため、活性材料と集電体とが接触しなくなり、容量が激減される。現在、負極材料としての金属錫に対する研究は、以下の二つの点に着目している。一つ目は、他の金属を導入することによって不活性/活性金属合金材料を形成する。これらの不活性/活性金属合金材料としては、例えば、 Cu_6Sn_5 、 CoSn_3 、 Ni_3Sn_4 、 FeSn_2 等が挙げられる。二つ目は、錫ナノ粒子を炭基材料に分散させることにより、充放電過程における体積の変化を緩和する。

【0003】

現在、リチウムイオン電池の負極材料としての錫/炭素複合体の製造方法は、主に炭熱還元、エレクトロスピニング、電気メッキ、化学メッキ、液相還元法等が挙げられる。

10

20

30

40

50

CN101723315Aには、コア/シェル構造のSn/Cナノ複合材料として、2回の水熱法及び一段階炭熱還元法により得られた無定形炭素ボール被覆のナノ錫材料が開示されている。この製造方法は、高価で危険な還元剤を使わないというメリットがあるが、生成物の形状が不規則である。また、分散されたナノ粒子は、表面反応活性が高すぎて、熱力学的安定性が低く、凝集しやすいため、材料の適用に障害が与えられた。

【0004】

Journal of Power Sources 195 (2010) 1216-1220には、エレクトロスピング法により製造された繊維状のSn/C薄膜が開示されている。この材料において、微細な錫ナノ粒子が無定形炭素に均一に分散されており、 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ の電流密度で20回サイクルした後の可逆的比容量は $382 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。しかし、この方法により得られた生成物は、一部の錫が炭素の外部に露出しているため、酸化されやすく、空気中で長期間に保存できない。

10

【0005】

Journal of Applied Electrochemistry 39 (2009) 1323-1330には、粗化銅箔から一段階電析法により製造されたCu₆Sn₅合金材料が開示されている。この方法は、作業が簡単であるが、得られた生成物の粒径が大きく、充放電過程における金属錫の体積変化を緩和できないため、電気化学性能が低い。

【0006】

ACS Applied Materials & Interfaces 2 (2010) 1548-1551には、テトラエチレングリコール溶液においてNaBH₄を還元剤として製造された合金金属材料シリーズが開示されている。そのうち、FeSn₂は、最もよいサイクル性能を示しており、0.05C倍率で15回サイクルした後の容量が $480 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ に安定している。しかし、この方法を採用する場合、コストが高く、電気化学性能が悪い。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、優れた電気化学サイクル性能を有する錫/炭素複合体及びその製造方法、並びに該複合体含有の電池負極材、電池を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

第1に、本発明は、メソ孔を有する錫と炭素の複合体を提供する。
好ましくは、メソ孔がハニカム構造状に形成される。
好ましくは、メソ孔の孔サイズが30nm以下である。

【0009】

好ましくは、錫の粒子径がメソ孔サイズの3倍以下である。

第2に、本発明は、メソ多孔性分子ふるいをテンプレートとし、ハロゲン化第二錫及び分子量300-500の可溶性レゾール樹脂をテンプレートのメソ孔に埋め込んだ後に、不活性ガス雰囲気中で炭化させることにより、二酸化錫に炭素が被覆された二酸化錫/炭素の複合体を得て、ポリヒドロキシアルデヒド溶液において水熱処理、分離、洗浄、乾燥した後に、再び炭化させることによって、メソ孔中で炭素の外部に露出した二酸化錫ナノ粒子を被覆し、メソ多孔性分子ふるいの外面に一層の炭素を被覆した後に、アルカリ性溶液でテンプレートを除去し、高温処理により二酸化錫を金属錫に還元させることによって、メソ孔を有する錫と炭素の複合体を得ることを特徴とする錫と炭素の複合体の製造方法を提供する。

40

【0010】

好ましくは、ハロゲン化第二錫、可溶性レゾール樹脂及びメソ多孔性分子ふるいは、1:0.5-5:0.5-5の重量比で混合される。

第3に、本発明は、メソ孔を有する錫と炭素の複合体を含有するリチウムイオン電池の

50

負極材を提供する。

【0011】

第4に、本発明は、上記第3の形態における負極材を備えるリチウムイオン電池を提供する。

本発明における錫と炭素の複合体の製造方法は、メソ多孔性分子ふるいをテンプレートとして使用することによって、低価の錫及び炭素の前駆体をテンプレートのメソ孔に制限する。そのため、前駆体が熱処理過程において凝集されることを回避でき、後処理によって、錫が炭素によって完全に被覆される錫/炭素メソ多孔性複合体が得られる。本発明によれば、微細な金属錫ナノ粒子を製造すること、炭素が錫を均一に被覆すること、及び比表面積の高い錫/炭素複合体を得ることが困難であるという、他の合成方法における問題を解決できる。また、本発明で製造されたメソ孔を有する錫と炭素の複合体は、ナノ/マイクロ階層構造(Nano/micro hierarchical structure)を有するため、ナノ粒子の界面反応活性が高く、熱力学的安定性が低く、凝集しやすいという欠点が存在しない。本発明におけるメソ孔を有する錫と炭素の複合体をリチウムイオン電池の負極材料として使用する場合、メソ孔及び微細な粒径がリチウムイオン及び電子の移送及び拡散に有利し、充放電過程における体積変化を効率的に緩和でき、粉化現象を抑制できる。そのため、電池サイクル性能が優れる。

10

【0012】

本発明の好ましい実施例によれば、粒径が僅か5 - 8 nmである錫/炭素メソ多孔性複合体が得られる。また、本発明の錫/炭素メソ多孔性複合体をリチウムイオン電池の負極材料として使用する場合、500 mA・g⁻¹の電流密度で100回サイクルした後の可逆的容量が550 mAh・g⁻¹になる。

20

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施例1で得られたリチウムイオン電池の負極材料としての錫/炭素メソ多孔性複合体の透過電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例1で得られたリチウムイオン電池の負極材料としての錫/炭素メソ多孔性複合体の広角及び小角X線回折図である。

【図3】実施例1で得られたリチウムイオン電池の負極材料としての錫/炭素メソ多孔性複合体の窒素吸着曲線を示す図である。

30

【図4】実施例1で得られたリチウムイオン電池の負極材料としての錫/炭素メソ多孔性複合体を電極材料として組み立てたリチウムイオン電池の循環特性図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明において、メソ孔を有する錫と炭素の複合体の具体的な製造方法は以下の通りである。

1重量部のハロゲン化第一錫及び分子量300 - 500の可溶性レゾール樹脂0.5 - 5重量部を有機溶剤5 - 20重量部に溶解した後に、メソ多孔性分子ふるいを0.5 - 5重量部加えて0.5 - 5h攪拌し、乾燥後に不活性ガス雰囲気において350 - 600°Cで2 - 6h熱処理する。その後、0.1 - 0.5 mol/Lのポリヒドロキシアルデヒド水溶液10 - 50重量部に分散させて160 - 200°Cで2 - 6h水熱処理し、分離、洗浄、乾燥を行ってから、不活性ガス雰囲気において350 - 600°Cで2 - 6h熱処理した後に、0.5 - 5 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液10 - 500重量部に分散させて6 - 24h攪拌し、遠心分離、洗浄、乾燥を行う。その後、不活性ガス雰囲気において650°C以上で2 - 6h熱処理することにより、錫/炭素メソ多孔性複合体を得る。

40

【0015】

上記ハロゲン化第二錫として、塩化第二錫、臭化第二錫などを使用することができる。

上記メソ多孔性分子ふるいとして、メソ多孔性分子ふるいSBA-15、メソ多孔性分子ふるいKIT-6、メソ多孔性分子ふるいMCM-41などを使用することができる。

50

【0016】

上記有機溶剤として、アルコール、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテルなどを使用することができる。

上記不活性ガスとして、窒素、アルゴンなどを使用することができる。

【0017】

上記ポリヒドロキシアルデヒド水溶液として、グルコース水溶液、スクロース水溶液などを使用することができる。

上記アルカリ性溶液として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの溶液を使用することができる。

【0018】

得られる錫/炭素メソ多孔性複合体は、メソ細孔の孔サイズが、2 nm以上50 nm以下であって、好ましくは、30 nm以下、さらに好ましくは、20 nm以下、さらに好ましくは、15 nm以下である。メソ孔の孔サイズが大きすぎると、構造が崩れやすくなる。

【0019】

得られる錫/炭素メソ多孔性複合体は、錫の粒子径がメソ孔サイズの3倍以下、好ましくは2倍以下、さらに好ましくは1.5倍以下である。錫の粒子径が大きすぎると、リチウムがはいつて、膨張したときに、大きくなりすぎて、粉の構造が崩れてしまう。

【0020】

得られる錫/炭素メソ多孔性複合体は、規則的なメソ多孔性構造を有する。即ち、錫/炭素メソ多孔性複合体におけるメソ孔がハニカム状に形成される。

以下の実施例で使用される分子量300 - 500の可溶性レゾール樹脂の製造方法は、以下のとおりである。即ち、フェノール11 g、水酸化ナトリウム0.46 g、及び40 wt.%のホルマリン溶液18.9 gを混合して75°Cで1 h攪拌し、室温まで冷却した後、pH = 7になるまで1.0 mol/Lの塩酸溶液を加え、真空雰囲気において50°Cで12 h乾燥させる。

【0021】

以下の実施例で使用されるメソ多孔性分子ふるいSBA-15の製造方法は、以下のとおりである。即ち、非イオン系界面活性剤P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, Mw = 5800, Aldrich) 4 g、脱イオン水125 mL、35 wt.%の濃塩酸17 mL及びオルトケイ酸テトラエチル9 mLを混合して40°Cで24 h攪拌した後、100°Cで24 h水熱処理し、遠心分離、乾燥を行った後に、550°Cで6 h熱処理する。

【0022】

ただし、本発明で使用される可溶性レゾール樹脂及びメソ多孔性分子ふるいSBA-15の製造方法は、これに限られず、従来知られたいずれの方法で製造することができ、また市販品を使用することもできる。

【実施例1】

【0023】

塩化第一錫0.6 g及び分子量300 - 500の可溶性レゾール樹脂0.6 gをテトラヒドロフラン6 gに溶解した後に、メソ多孔性分子ふるいSBA-15を0.4 g加えて1 h攪拌し、乾燥後に窒素ガス雰囲気において500°Cで4 h熱処理した後に、これを0.2 mol/Lのグルコース水溶液20 mLに分散させて180°Cで4 h水熱処理し、遠心分離、洗浄、乾燥を行ってから、窒素ガス雰囲気において500°Cで4 h熱処理した後に、2 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液80 mLに分散させて12 h攪拌し、遠心分離、洗浄、乾燥を行った後に、窒素ガス雰囲気において700°Cで4 h熱処理することにより、リチウムイオン電池の負極材料としての錫/炭素メソ多孔性複合体が得られた。プラズマ発光分光分析から分かるように、得られたリチウムイオン電池の負極材料としての錫/炭素メソ多孔性複合体において錫の含有量が37.2 wt.%であった。図1は、得られたリチウムイオン電池の負極材料としての錫/炭素メソ多孔性複合体の透

10

20

30

40

50

過電子顕微鏡写真を示す。同図に示すように、このリチウムイオン電池の負極材料としての錫/炭素メソ多孔性複合体は、2次元ヘキサゴナルの規則的なメソ多孔性構造を有し、その粒径が約6 nmである。図2はX線回折図であり、分析により分かるように、得られたリチウムイオン電池の負極材料としての錫/炭素メソ多孔性複合体は、 SnO_2 又は SnO 等の不純物を含有しない純 Sn であり、このリチウムイオン電池の負極材料としての錫/炭素メソ多孔性複合体は規則的なメソ多孔性構造を有する。図3は、窒素吸着曲線を示しており、分析により分かるように、得られたリチウムイオン電池の負極材料としての錫/炭素メソ多孔性複合体は、平均孔径が6.3 nmで、比表面積が $583 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であった。

【0024】

活性材料としての錫/炭素メソ多孔性複合体粉末、導電剤としてのアセチレンブラック、及び結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを8:1:1の重量比で混合した後に、銅箔に均一に塗布することで、電極片を作製した。アルゴンガス雰囲気乾燥グローブ・ボックスにおいて、金属リチウム片を対電極とし、GF/A膜を隔膜とし、炭酸エチレン(EC) + 炭酸ジメチル(DMC) + LiPF_6 を電解液として、2016型ボタン式電池を組み立て、性能を測定した。電池測定の電圧範囲は0.01 V - 3.0 Vで、電解液は1 mol/Lの LiPF_6 / EC : DMC (体積比1:1) で、対電極は金属リチウム片で、定電流充放電測定の電流密度は $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ で、測定温度は 25 ± 2 であった。図4は、得られたリチウムイオン電池の負極材料としての錫/炭素メソ多孔性複合体を電極材として組み立てたリチウムイオン電池のサイクル特性を示す図である。同図から分かるように、組み立てられたリチウムイオン電池は、放電比容量が $550 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ に維持されており、優れた電気化学サイクル性能を示した。

10

20

【図1】

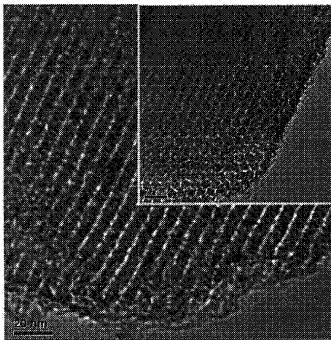
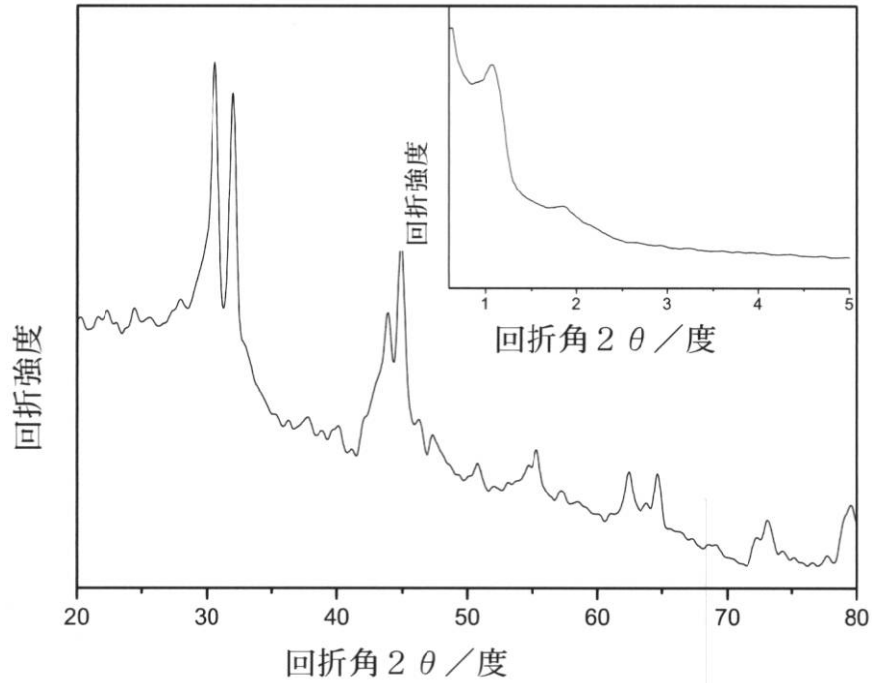
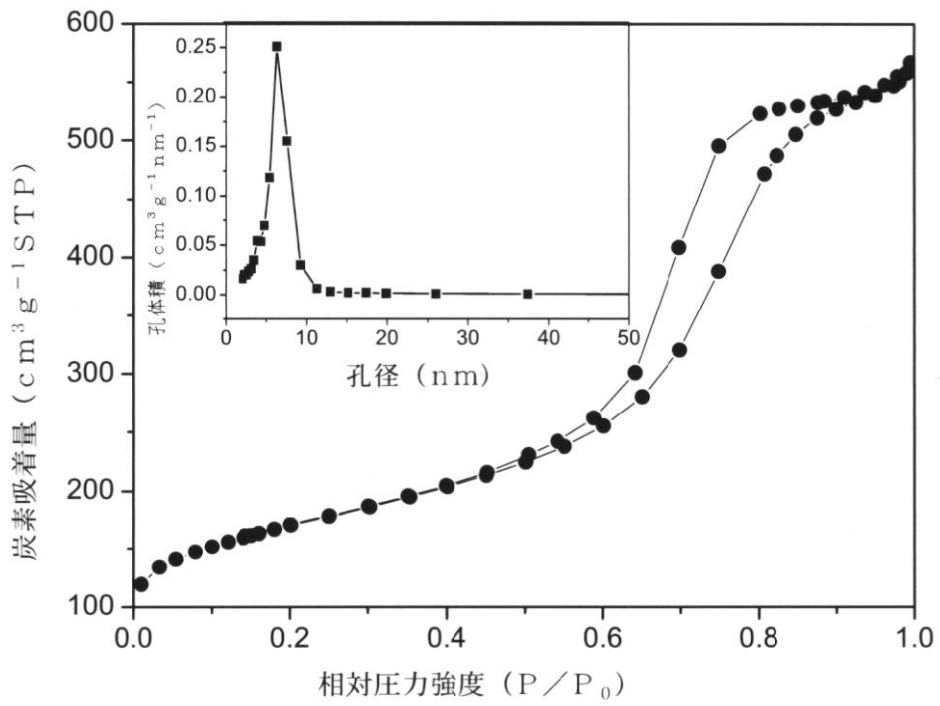


图1

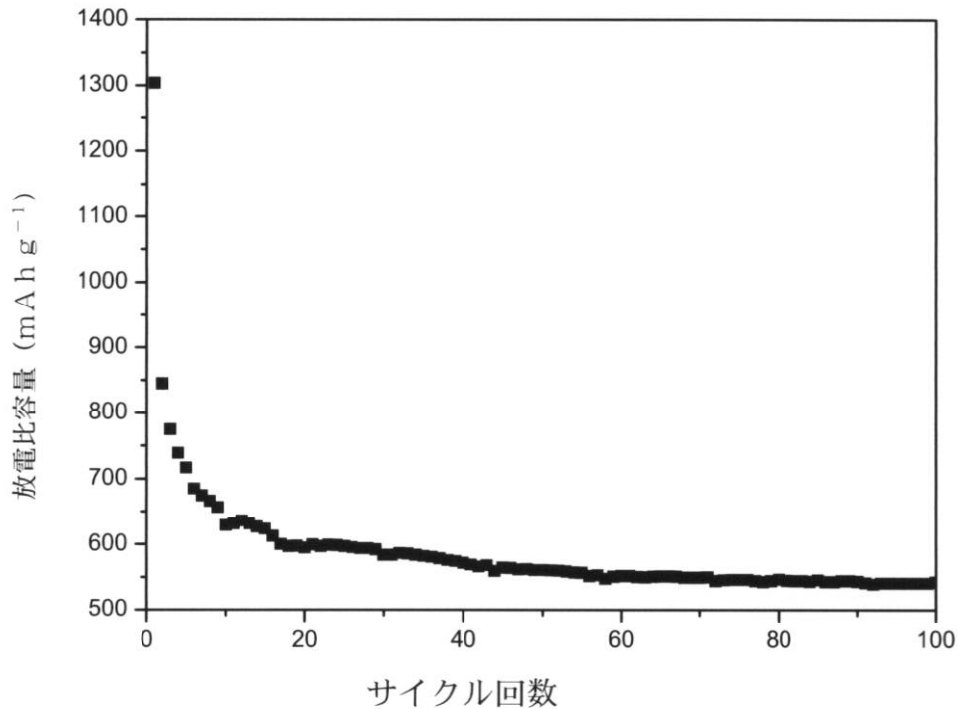
【图 2】



【图 3】



【図 4】



【手続補正書】

【提出日】平成25年9月3日(2013.9.3)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メソ孔を有することを特徴とする錫と炭素の複合体。

【請求項 2】

前記メソ孔がハニカム構造状に形成されることを特徴とする請求項 1 に記載の錫と炭素の複合体。

【請求項 3】

前記メソ孔の孔サイズが 30 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の錫と炭素の複合体。

【請求項 4】

錫の粒子径がメソ孔サイズの 3 倍以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の錫と炭素の複合体。

【請求項 5】

前記錫は前記炭素によって被覆されていることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の錫と炭素の複合体。

【請求項 6】

前記錫は純 Sn であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れか一項に記載の錫と炭素の複合体。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 の何れか一項に記載の錫と炭素の複合体を含有するリチウムイオン電池の負極材。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の負極材を備えるリチウムイオン電池。

【請求項 9】

メソ多孔性分子ふるいをテンプレートとし、ハロゲン化第二錫及び分子量 300 - 500 の可溶性レゾール樹脂をテンプレートのメソ孔に埋め込んだ後に、不活性ガス雰囲気中で炭化させることにより、二酸化錫に炭素が被覆された二酸化錫/炭素の複合体を得て、ポリヒドロキシアルデヒド溶液において水熱処理、分離、洗浄、乾燥した後に、再び炭化させることによって、メソ孔中で炭素の外部に露出した二酸化錫ナノ粒子を被覆し、メソ多孔性分子ふるいの外面に一層の炭素を被覆した後に、アルカリ性溶液でテンプレートを除去し、高温処理により二酸化錫を金属錫に還元させることによって、メソ孔を有する錫と炭素の複合体を得ることを特徴とする錫と炭素の複合体の製造方法。

【請求項 10】

前記ハロゲン化第二錫、前記可溶性レゾール樹脂及び前記メソ多孔性分子ふるいは、1 : 0.5 - 5 : 0.5 - 5 の重量比で混合されることを特徴とする請求項 9 に記載の製造方法。

【 国际调查报告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2012/072098
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
See the extra sheet		
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)		
IPC: H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CPRS, CNKI, WPI, EPODOC: charcoal, sn, tin, carbon, graphite, mesoporous, mesoporus		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 1505188 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY), 16 June 2004 (16.06.2004), claims 1-5, and embodiment 1	1-6
A		7-8
X	KIM, J. et al. SnO ₂ Filled Mesoporous Tin Phosphate High Capacity Negative Electrode for Lithium Secondary Battery. ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE LETTERS. 23 May 2006, vol. 9, no. 8, pages 373-375	1-6
A		7-8
X	US 2010051856 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD. et al), 04 March 2010 (04.03.2010), claims 1-17, and figures 1-2	1-6
A		7-8
A	CN 101723315 A (SHANGHAI UNIVERSITY), 09 June 2010 (09.06.2010), the whole document	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 20 May 2012 (20.05.2012)		Date of mailing of the international search report 28 June 2012 (28.06.2012)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451		Authorized officer WU, Junxia Telephone No.: (86-10) 62411619

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2012/072098

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 1505188 A	16.06.2004	CN 1231985 C	14.12.2005
US 2010051856 A1	04.03.2010	JP 2010056087 A	11.03.2010
		KR 20100024802 A	08.03.2010
CN 101723315 A	09.06.2010	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/072098

CONTINUATION OF CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

H01M 4/36 (2006.01) i

H01M 4/587 (2010.01) i

H01M 10/0525 (2010.01) i

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2012/072098
A. 主题的分类		
参见附加页		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC: H01M		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
CPRS, CNKI, WPI, EPODOC: 炭, 碳, 介孔, 中孔, 锡, sn, tin, carbon, graphite, mesoporous, mesoporus		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X A	CN 1505188 A (中南大学) 16. 6 月 2004 (16.06.2004) 权利要求 1-5 和实施例 1	1-6 7-8
X A	Jinyoung Kim, et al. SnO ₂ Filled Mesoporous Tin Phosphate High Capacity Negative Electrode for Lithium Secondary Battery. <i>Electrochemical and Solid-State Letters</i> . 23. 5 月 2006, 9 卷, 第 8 期, 第 373-375 页	1-6 7-8
X A	US 2010051856 A1 (SAMSUNG SDI CO LTD, et al) 04. 3 月 2010 (04.03.2010) 权利要求 1-17 和附图 1-2	1-6 7-8
A	CN 101723315 A (上海大学) 09. 6 月 2010 (09.06.2010) 全文	1-8
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型:		“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件		“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利		“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)		“&” 同族专利的文件
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件		
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件		
国际检索实际完成的日期 20. 5 月 2012 (20.05.2012)	国际检索报告邮寄日期 28.6 月 2012 (28.06.2012)	
ISA/CN 的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451	受权官员 伍俊霞 电话号码: (86-10) 62411619	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/072098

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 1505188 A	16.06.2004	CN 1231985 C	14.12.2005
US 2010051856 A1	04.03.2010	JP 2010056087 A	11.03.2010
		KR 20100024802 A	08.03.2010
CN 101723315 A	09.06.2010	无	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2012/072098

续主题的分类:

H01M 4/36 (2006.01) i

H01M 4/587 (2010.01) i

H01M 10/0525 (2010.01) i

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 1 B 37/00

C 0 1 B 31/02 1 0 1 B

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T
 J, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, R
 O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, H
 U, ID, IL, IN, IS, JP, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
 UZ, VC, VN

(72) 発明者 陳 繼章

中華人民共和国上海市閔行区東川路800号

(72) 発明者 房 少華

中華人民共和国上海市閔行区東川路800号

Fターム(参考) 4G073 BA62 BA65 BB71 CZ53 FB50 GA03 GA13 UB60
 4G146 AA01 AA16 AB01 AD12 AD23 AD25 BA11 BA18 BC03 BC23
 BC33B BC43 CB11 CB15 CB26 CB29
 5H050 AA07 BA15 CB07 CB11 CB29 DA09 DA10 EA08 FA13 FA17
 FA18 GA02 GA11 GA12 GA14 GA15 GA23 GA27 HA01 HA06