

(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6月19日(19.06.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/092141 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/1393 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/083288
- (22) 国際出願日: 2013年12月12日(12.12.2013)
- (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 2012-272380 2012年12月13日(13.12.2012) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K. K.)
[JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 原田 大輔(HARADA Daisuke); 〒1058518
東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工
株式会社内 Tokyo (JP). 武内 正隆(TAKEUCHI
Masataka); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 石井
伸晃(ISHII Nobuaki); 〒1058518 東京都港区芝大門

一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo
(JP). 利根川 明央(TONEGAWA Akihisa); 〒
1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号
昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

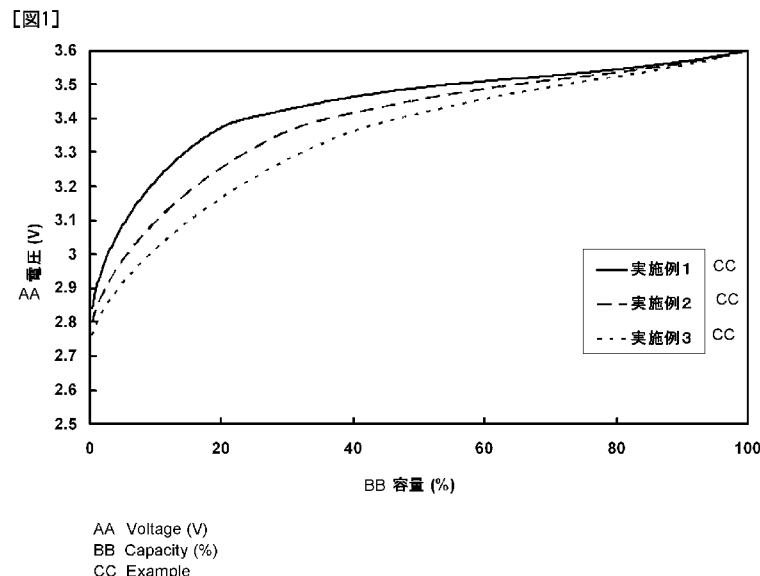
(74) 代理人: 大家 邦久, 外(OHIE Kunihisa et al.); 〒
1030013 東京都中央区日本橋人形町二丁目14
番6号 セルバ人形町6階 大家特許事務所
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, 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.

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, NEGATIVE ELECTRODE SHEET FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用負極材、リチウムイオン二次電池用負極シート及びリチウム二次電池



(57) Abstract: This negative electrode material for a lithium ion secondary battery is characterised by comprising a mixture of: artificial graphite (A) for which the spacing ($d(002)$) of the (002) surface of the graphite structure, as measured using powder X-ray diffractometry, is in the range 0.335-0.339nm, and the particle diameter (D50) for which the volume total frequency of the particle size distribution measured using laser diffractometry is 50% is 4-10 μ m; and a carbon material (B) for which $d(002)$ is at least 0.340nm, and D50 is 7-17 μ m and is greater than the D50 of the artificial graphite (A).

(57) 要約: 粉末X線回折法によって測定される黒鉛構造の(002)面の面間隔($d(002)$)が0.335~0.339nmの範囲にあり、レーザー回折法により測定した粒度分布の体積累計頻度が50%である粒子径(D50)が4~10 μ mである人造黒鉛(A)、及び $d(002)$ が0.340nm以上であり、D50が7~17 μ mであってかつD50が前記人造黒鉛(A)のD50よりも大きい炭素材料(B)の混合物を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材。



WO 2014/092141 A1



(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).

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：

リチウムイオン二次電池用負極材、リチウムイオン二次電池用負極シート
及びリチウム二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、高い出力及び高エネルギー密度を維持したまま、高速充電特性に優れたリチウムイオン二次電池とすることのできる負極材に関する。また、本発明はその負極材を用いたリチウムイオン二次電池用負極シート、及びリチウム二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は携帯電子機器の電源として使用されているほか、近年では電動工具や電気自動車などの電源としても使用されている。バッテリー電気自動車（BEV）、ハイブリッド電気自動車（HEV）などの電気自動車においては、10年間以上に亘って高い充放電サイクル特性を維持すること、ハイパワーモーターを駆動させるために十分な大電流負荷特性を有すること、および航続距離を伸ばすために高い体積エネルギー密度を有することが要求される。特にプラグインハイブリッド自動車（PHEV）は、搭載される電池容量がEVと比べ小さく、低容量の電池でモーターを駆動しトリクル充電を行わなければならないため、大電流負荷特性が重視される。

従来、負極材としては黒鉛をはじめとする炭素系材料が主として用いられてきたが、最近では金属系負極材の開発も行われている。しかし、サイクル寿命や安定性等の問題があり、未だ課題が多く残されているのが現状である。

[0003] 炭素系材料には大きく分けて結晶化度の高い黒鉛材料、結晶化度の低いアモルファス炭素材料があるが、いずれもリチウムの挿入脱離反応が可能であることから、負極活物質に用いることができる。

黒鉛材料には、天然黒鉛と人造黒鉛がある。天然黒鉛は球状に造粒してな

るものが知られている。例えば、特許文献1には、球状に造粒してなる天然黒鉛の表面に人造カーボンをコーティングしてなる黒鉛材料が記載されている。この黒鉛材料を用いてなるリチウムイオン二次電池は、携帯電子機器の電源として要求される性能をある程度有しているが、電気自動車や電動工具などの電源として要求される性能には十分に達していない。高結晶性黒鉛材料はサイクル特性が安定である代わりに、充電特性は十分ではない。急速充放電を行う際に、負極活物質側でのリチウムイオンの挿入脱離反応が間に合わず、電池の電圧が急激に下限値若しくは上限値まで達し、それ以上反応が進まなくなるためであり、これは高結晶性の黒鉛材料に顕著である。しかし、黒鉛の理論電池容量相等の容量を得ることができると、サイクル特性が安定していることなどから、現在は高結晶性の黒鉛材料が広く負極材として用いられている。

[0004] アモルファス炭素材料は、黒鉛では充電不可能な低電位領域から充電できるため急速充放電でも使用できることが知られているが、サイクル劣化が著しく、不可逆容量が大きい上に容量が小さいという欠点を持つ。

[0005] 上記背景から、アモルファス材料と高結晶性黒鉛材を複合化させるなど、両方の特徴を持ち合わせた材料の開発研究が盛んに行われ、様々な技術が提案されている。

[0006] 特許文献2には、芯材となる炭素材料をタール又はピッチに浸漬させ、それを乾燥又は900～1300℃で熱処理する技術が開示されている。

特許文献3には、天然黒鉛又は鱗状人造黒鉛を造粒させた黒鉛粒子の表面にピッチなど炭素前駆体を混合し、不活性ガス雰囲気下で700～2800℃の温度範囲で焼成させる技術が開示されている。

特許文献4には、 $d(002)$ が0.3356nm、R値が0.07前後、 L_c が約50nmである鱗片状黒鉛を機械的外力で造粒球状化した球状黒鉛粒子に、フェノール樹脂などの樹脂の加熱炭化物を被覆してなる複合黒鉛粒子を負極活物質として用いることが開示されている。この複合黒鉛粒子は、窒素雰囲気下1000℃で炭化のための前処理をし、3000℃で炭化処

理することによって得られる。

特許文献5では、平均粒子径 $15\mu\text{m}$ で表面が低結晶性炭素である黒鉛系炭素材と、平均粒子径 $10\mu\text{m}$ の低結晶性炭素を混合した混合炭素材料を負極活物質として用いることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2005-285633号公報

特許文献2：特許2976299号公報（EP0861804A）

特許文献3：特許3193342号公報（EP0917228A）

特許文献4：特開2004-210634号公報

特許文献5：特開2006-338977号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1～4に記載の炭素材料では、充電特性がいずれも十分でなかった。また、サイクル特性が不十分であった。

特許文献5に記載の炭素材料は低温特性は良好であるが、放電特性は不十分である。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の好ましい実施態様におけるリチウムイオン二次電池用負極材、その負極材を用いたリチウムイオン二次電池用負極シート、及びリチウム二次電池は以下の通りである。

[1] 粉末X線回折法によって測定される黒鉛構造の(002)面の面間隔($d(002)$)が $0.335\sim 0.339\text{nm}$ の範囲にあり、レーザー回折法により測定した粒度分布の体積累計頻度が50%である粒子径($D50$)が $4\sim 10\mu\text{m}$ である人造黒鉛(A)、及び

$d(002)$ が 0.340nm 以上であり、 $D50$ が $7\sim 17\mu\text{m}$ であってかつ $D50$ が前記人造黒鉛(A)の $D50$ よりも大きい炭素材料(B)

の混合物を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材。

〔２〕前記人造黒鉛（Ａ）と前記炭素材料（Ｂ）の組成比が、質量比で、８：２から２：８の範囲である前記１に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

〔３〕前記人造黒鉛（Ａ）が、石油系及び／または石炭系コークスを２５０℃以上で熱処理したものである前記１に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

〔４〕前記人造黒鉛（Ａ）が、芯材としての人造黒鉛の粒子表面に炭素コーティング層を有する粒子からなる前記１に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

〔５〕前記の芯材としての人造黒鉛が、石油系及び／または石炭系コークスを２５０℃以上で熱処理したものである前記４に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

〔６〕前記コーティング層の、ラマン分光スペクトルで測定される１３００～１４００ cm^{-1} の範囲にあるピーク強度（ I_D ）と１５８０～１６２０ cm^{-1} の範囲にあるピーク強度（ I_G ）との強度比 I_D/I_G （Ｒ値）が０．１以上である前記４または５に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

〔７〕芯材としての前記人造黒鉛を１００質量部としたとき、前記コーティング層の量が０．０５～１０質量部である前記４～６のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

〔８〕前記人造黒鉛（Ａ）が、芯材としての人造黒鉛の粒子に有機化合物を付着させた後、５００℃以上２０００℃以下の温度で熱処理して得られるものである前記４～７のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

〔９〕前記有機化合物が、石油系ピッチ、石炭系ピッチ、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、フラン樹脂、セルロース樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリイミド樹脂及びエポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも１種の化合物である前記８に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

〔１０〕前記人造黒鉛（Ａ）のＢＥＴ比表面積が０．５～５ m^2/g である前

記 1 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

[1 1] 前記炭素材料 (B) が、ハードカーボン及び／またはソフトカーボンである前記 1 に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

[1 2] 前記 1 - 1 1 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極材とバインダーと分散媒とを含む負極用ペーストを集電箔上に塗布、乾燥し、加圧成形して得られるリチウムイオン二次電池用負極シート。

[1 3] 集電箔以外の負極部分の密度が 1.1 g/cm^3 以上 1.6 g/cm^3 以下である前記 1 2 に記載のリチウムイオン二次電池用負極シート。

[1 4] 前記 1 2 または 1 3 に記載のリチウムイオン二次電池用負極シートを構成要素として含むリチウムイオン電池。

[1 5] 非水系電解液及び／または非水系ポリマー電解質を用い、前記非水系電解液及び／または非水系ポリマー電解質に用いられる非水系溶媒にプロピレンカーボネートが含まれている前記 1 4 に記載のリチウムイオン電池。

発明の効果

[0010] 特定の人造黒鉛と特定の炭素材料との混合物を含む材料をリチウム二次電池用負極材として用いることにより、充放電特性及びサイクル特性、並びにその性能バランスに優れたリチウム二次電池とすることができる。また、前記人造黒鉛として、黒鉛粒子表面に炭素コーティング層を設けたものを用いることにより、より一層サイクル特性を向上させることが可能である。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例 1 ～ 3 で得た電池の 5 C 充電の充電曲線。

発明を実施するための形態

[0012] <リチウムイオン二次電池用負極材>

本発明の好ましい実施態様におけるリチウムイオン二次電池用負極材は、人造黒鉛 (A) と、前記人造黒鉛 (A) よりも平均粒子径 (D 5 0 , 下記参照) が大きく、結晶度の低い炭素材料 (B) との混合物を含む。

[0013] [人造黒鉛 (A)]

人造黒鉛 (A) は、粉末 X 線回折法によって測定される黒鉛構造の (0 0

2) 面の面間隔 ($d(002)$) が $0.335 \sim 0.339 \text{ nm}$ の範囲にあることが好ましい。より好ましい $d(002)$ は $0.335 \sim 0.337 \text{ nm}$ の範囲である。 $d(002)$ が大きくなると、放電容量が小さく、真密度も低くなるため、エネルギー密度の低い電池になる。また、結晶性が低く導電性に劣るため、放電特性も低下する傾向がある。また、 c 軸方向の結晶子の厚さ (L_c) は 50 nm 以上が好ましい。

[0014] 人造黒鉛 (A) は、レーザー回折法により測定した粒度分布の体積累計頻度が 50% である粒子径 (D_{50}) (本明細書において平均粒子径と称する場合がある) が $4 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。 D_{50} は、より好ましくは $4 \sim 8 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $4 \sim 6 \mu\text{m}$ である。 D_{50} が上記範囲にあることにより、リチウムイオンが効率よく電解液と反応し優れた放電特性を示した上で、容量及びサイクル特性を高く維持することができる。 D_{50} が小さすぎるとリチウムイオンと電気化学的な反応に効率よく関与できない粒子が増え、容量およびサイクル特性が低下する傾向がある。逆に D_{50} が大きすぎると、電解液との接触面積が小さくなることから、出力特性が低下する傾向がある。

また、人造黒鉛 (A) は、レーザー回折法による粒度分布測定における個数基準累計粒度分布において 90% 以上の個数の粒子が $4 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましい。上記範囲にある黒鉛は効率良く電解液と反応するため、優れた充放電特性を示す。

[0015] 粒度分布は、粉碎及び分級によって調整することができる。粉碎装置としては、例えば、ハンマーミル、ジョークラッシャー、衝突式粉碎器などが挙げられる。また、分級は、気流分級法、篩分級法にて行うことができる。気流分級装置としては、例えば、ターボクラシファイヤー、ターボプレックスなどが挙げられる。

[0016] 人造黒鉛 (A) は、その BET 比表面積が、好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ である。BET 比表面積が上記範囲にあることにより、クーロン効率が良く、サイクル・出力特性のバランスの

取れた黒鉛となる。BET比表面積が大きすぎると粒子の表面活性が高くなり、電解液の分解などによってクーロン効率が低下し、またサイクル特性が低下する傾向がある。また、BET比表面積が小さすぎると電解液との接触面積が少なくなり、出力特性が低下する傾向がある。

[0017] 人造黒鉛（A）は、粒子表面に炭素コーティング層を有するものであってよい。その場合の芯材としては、上記した人造黒鉛（A）と同様のものを用いることができる。芯材及びコーティング層からなる人造黒鉛（A）（以下、複合化黒鉛という場合がある）を用いることにより、入出力特性を向上させることができる。

[0018] 前記複合化黒鉛のコーティング層は、ラマン分光スペクトルで測定される $1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるピーク強度（ I_D ）と $1580 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるピーク強度（ I_G ）との強度比 I_D/I_G （R 値）が 0.1 以上の炭素からなるものが好ましい。さらに好ましい R 値は 0.20 以上である。R 値の大きな表層を設けることにより、黒鉛層間へのリチウムイオンの挿入・脱離が容易になり、二次電池の電極材としたときの急速充電性が改善する。なお、R 値は大きいほど結晶性が低いことを示す。

[0019] 人造黒鉛（A）の製造に用いる炭素原料は、不活性雰囲気下で 300°C から 1200°C まで加熱した際の加熱減量分（例えば、炭化に伴う炭化水素の揮発分）が 5～20 質量%のものであることが好ましい。この加熱減量分が少ないと粉砕後に粒子形状が板状になる傾向があり、また、粉砕面（エッジ部分）が露出しており比表面積が大きくなり副反応が多くなる傾向がある。逆に当該加熱減量分が多いと黒鉛化の過程で粒子同士が多く結着し、収率に影響する傾向がある。

このような加熱減量分を有する炭素原料は、石油系ピッチコークス又は石炭系ピッチコークスから選択される。特に人造黒鉛（A）のための炭素原料は石油コークスの一種である生コークスにより選択されるものが好ましい。生コークスは結晶が未発達であるので粉砕したときに球状になり、比表面積は小さくなりやすい。従って炭素原料は非針状のコークスであることが好ま

しい。

石油コークスは、石油または歴青油のクラッキング又は分解蒸留により得られる黒色で多孔質の固形残留物である。石油コークスには、コーキングの方法によりフルード・コークスとディレード・コークスがある。しかし、フルード・コークスは粉状で、製油所の自家燃料に使用される程度であり用途が無く、一般に石油コークスと称するのはディレード・コークスのことである。ディレード・コークスには、生コークスとか焼コークスとがある。生コークスはコーキング装置から採取されたそのままのコークスで、か焼コークスはこれをさらにもう一度焼いて揮発分を除去したものである。生コークスは粉じん爆発を起こす可能性が高いので、微粒子状の石油コークスを得るためには生コークスをか焼して揮発分を除去してから粉砕されていた。また、従来、電極などにはか焼コークスが一般に使われていた。生コークスは石炭コークスよりも灰分が少ないので、カーバイド工業の炭素材、鋳物用コークス、合金鉄用コークスなどに使用されるだけであった。

[0020] 次にこの炭素原料を粉砕する。炭素原料の粉砕には公知のジェットミル、ハンマーミル、ローラーミル、ピンミル、振動ミルなどが用いられる。炭素原料の粉砕はできるだけ低い熱履歴を有する炭素原料で行うことが好ましい。低い熱履歴を有する炭素原料で粉砕を行うと、炭素原料の粉砕が容易である上、破碎時の亀裂方向がほぼランダムになり、アスペクト比が小さくなる傾向がある。また、後の加熱プロセスで粉砕面に露出したエッジ部分が修復される確率が高まり、充放電時の副反応を低減できる効果がある。

[0021] 粉砕した炭素原料は、黒鉛化処理を施す前に、非酸化性雰囲気下で500～1200℃程度で低温焼成することができる。この低温焼成によって次に行う黒鉛化処理でのガス発生を低減させることができ、また、嵩密度を下げられることから黒鉛化処理コストを低減することができる。

[0022] 粉砕された炭素原料の黒鉛化処理は、炭素原料が酸化しにくい雰囲気で行うことが望ましい。例えば、アルゴンガスなどの雰囲気で行う方法、アチソン炉で熱処理する方法（非酸化黒鉛化プロセス）などが挙げられる。

これらのうち非酸化黒鉛化プロセスがコストの観点から好ましい。

黒鉛化処理における温度の下限は、通常2000℃、好ましくは2500℃、さらに好ましくは2900℃、もっとも好ましくは3000℃である。黒鉛化処理における温度の上限は特に限定されないが、高い放電容量が得られやすいという観点から、好ましくは3300℃である。

[0023] 黒鉛化処理の後、得られた人造黒鉛を解砕または粉砕しないことが好ましい。黒鉛化処理後に解砕または粉砕すると、滑らかになった表面が傷つき、性能が低下するおそれがある。

[0024] 得られた人造黒鉛は、そのまま負極材として使用することができる。また、前記人造黒鉛を芯材としてその表面を炭素材料によりコーティングをし、複合化して負極材として使用することもできる。

複合化は、公知の方法に従って行うことができ、例えば、得られた人造黒鉛に有機化合物を噴きかけながら攪拌する。また、奈良機械製ハイブリダイザー等の装置により前記人造黒鉛と前記有機化合物を混合し、その後、熱処理をかける段階で自然に前記黒鉛表面に付着させ複合化することもできる。

[0025] 好ましいコーティング層は、有機化合物を200℃以上3000℃以下、好ましくは500℃以上2000℃以下で熱処理して得られたものである。最終の熱処理温度は、低すぎると炭素化が十分に終了せず水素や酸素が残留し電池特性に悪影響を及ぼす可能性があることから、500℃以上が望ましい。また、処理温度が高すぎると黒鉛結晶化が進みすぎて充電特性が低下する恐れがあることから、2000℃以下が望ましい。

[0026] 前記有機化合物は特に限定されないが、等方性ピッチ、異方性ピッチ、樹脂又は樹脂前駆体若しくはモノマーが好ましい。樹脂前駆体若しくはモノマーを用いた場合は、樹脂前駆体若しくはモノマーを重合して樹脂にすることが好ましい。好適な有機化合物としては、石油系ピッチ、石炭系ピッチ、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、フラン樹脂、セルロース樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリイミド樹脂及びエポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の化合物が挙げられる。

有機化合物の使用量は人造黒鉛 100 質量部に対して 0.1 ~ 10 質量部が好ましい。

[0027] 熱処理は、非酸化性雰囲気で行うことが好ましい。非酸化性雰囲気としては、アルゴンガス、窒素ガスなどの不活性ガスを充填させた雰囲気が挙げられる。

[0028] 前記熱処理の後、解砕することが好ましい。前記熱処理によって、人造黒鉛同士が融着して塊になるので、電極活物質として用いるために微粒化する。

コーティング層の厚みは nm オーダーであるので、複合化した人造黒鉛の粒子径は、芯材の粒子径とほぼ同等である。すなわち前記複合化黒鉛の D50 は 4 ~ 10 μm が好ましく、4 ~ 8 μm がより好ましく、4 ~ 6 μm がさらに好ましい。

[0029] 複合化黒鉛は、複合化していない人造黒鉛 (A) と同様に、全体の 90 % 以上の個数の粒子が 4 ~ 10 μm の範囲にあることが望ましい。

また、複合化黒鉛の d (002) や BET 比表面積についても、複合化していない人造黒鉛 (A) と同じ範囲が好ましい。

[0030] コーティング層を有する場合、芯材としての人造黒鉛とコーティング層との割合は、特に限定されないが、芯材を 100 質量部としたとき、コーティング層が 0.05 ~ 10 質量部が好ましく、0.1 ~ 10 質量部がさらに好ましい。コーティング層の量が少なすぎると、コーティング層を形成したことに基づく効果が得られない。コーティング層の量が多すぎると電池容量が低下するおそれがある。コーティング層の量は、有機化合物を使用する場合はその量から算出できる。

[0031] [炭素材料 (B)]

炭素材料 (B) は、d (002) が 0.340 nm 以上であることが好ましい。さらに好ましい d (002) は 0.342 nm 以上である。d (002) が 0.340 nm より狭くなると、リチウムイオンの受け入れ性が下がり、充電効率が小さくなる。また、Lc は 10 nm 以下が好ましい。

[0032] 炭素材料（B）は、D50が7～17 μm であることが好ましい。D50が上記範囲にあることにより、リチウムイオンが効率よく電解液と反応し優れた放電特性を示した上で、容量、サイクル特性を高く維持することができる。D50が小さすぎると比表面積が大きくなるため電解液との反応活性点が増加し、初回効率の低下に繋がる。D50が大きすぎると、電解液との接触面積が小さくなり、抵抗値、入出力特性が小さくなる。

また、炭素材料（B）のD50は、前記人造黒鉛（A）のD50よりも大きいことが好ましい。

[0033] 炭素材料（B）は、BET比表面積の上限値が好ましくは7 m^2/g 、より好ましくは6 m^2/g である。BET比表面積の下限値は、好ましくは0.5 m^2/g 、より好ましくは1.0 m^2/g である。BET比表面積が大きすぎると電解液との接触面積が増大することから不可逆容量が大きく、またサイクル特性が低下する傾向がある。また比表面積が大きい炭素材料（B）を含む合剤（スラリー）は、粘度が高く、塗布性が低下する傾向がある。逆にBET比表面積が小さすぎると、電解液と反応面積が小さくなってしまうため、充放電特性が小さくなる傾向がある。

[0034] 炭素材料（B）は易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）及び難黒鉛化炭素（ハードカーボン）のいずれもが使用できる。

炭素材料（B）の原料は石炭系もしくは石油系の生コークス、か焼コークス、樹脂、樹脂前駆体、またはモノマーが用いられる。樹脂前駆体およびモノマーを使用する場合は、重合して樹脂にする方が好ましい。好適な樹脂としては、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、フラン樹脂、セルロース樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリイミド樹脂、及びエポキシ樹脂等が挙げられ、これらは単独で、または組み合わせて用いることができる。

[0035] これらの原料はあらかじめオートクレーブ等で熱処理され粉砕されることが好ましい。粉砕には公知のジェットミル、ハンマーミル、ローラーミル、ピンミル、振動ミルなどが用いられる。

[0036] 粉砕された材料は、非酸化性雰囲気下で700～1500℃程度で焼成す

る。材料の種類により好適な熱処理温度は異なるが、最終熱処理温度が低すぎると炭素化が十分に進行せず、水素、酸素等が残留し電池性能に悪影響を及ぼす可能性があるので700℃以上が好ましい。また、易黒鉛化炭素の場合は熱処理温度が高すぎると黒鉛結晶化が進行しすぎて充電特性が低下するおそれがあるため、1200℃以下の熱処理が好ましい。

[0037] ここで、易黒鉛化炭素（ソフトカーボン）とは、易黒鉛化性の有機物を700℃以上2000℃以下で熱処理した炭素材料をいう。また、難黒鉛化炭素（ハードカーボン）とは、難黒鉛化性有機物を熱処理した炭素材料をいう。

[0038] [混合]

本発明の好ましい実施態様におけるリチウムイオン二次電池用負極材は、前記人造黒鉛（A）と前記炭素材料（B）とを混合することにより製造することができる。

混合方法は、特に限定されない。例えば、ヘンシェルミキサーやスパルタンリユーターのような高速チョッパーを有するものや、ナウターミキサー、リボンミキサーなどを用いて、高速に均一に混合することができる。

前記人造黒鉛（A）と前記炭素材料（B）との混合比率は、要求特性に応じて異なる。例えば、エネルギー密度が重要視されるBEVでは、前記人造黒鉛（A）が30～80質量%、前記炭素材料（B）が70～20質量%が好ましく、前記人造黒鉛（A）が50～80質量%、前記炭素材料（B）が50～20質量%がさらに好ましい。入力特性が重要視されるPHEVでは、前記人造黒鉛（A）が20～60質量%、前記炭素材料（B）が80～40質量%が好ましく、前記人造黒鉛（A）が20～40質量%、前記炭素材料（B）が80～60質量%がさらに好ましい。人造黒鉛（A）の割合が20質量%より少ないと、電極密度、電池容量、出力密度が低下し、さらにサイクル特性が低下する傾向がある。炭素材料（B）の割合が20質量%より少ないと、電極のリチウムイオン受け入れ性が低下し、十分な充電特性の改善効果が得られなくなる。

[0039] <リチウムイオン二次電池>

[負極用ペースト]

本発明の好ましい実施態様における負極用ペーストは、前記負極材とバインダーと分散媒とを含む。この負極用ペーストは、導電助剤を含んでも良い。

この負極用ペーストは、前記負極材とバインダーと分散媒とを混練することによって得ることができる。負極用ペーストは、シート状、ペレット状等の形状に成形することができる。

バインダーとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンターポリマー、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルゴム、イオン伝導率の大きな高分子化合物等が挙げられる。イオン伝導率の大きな高分子化合物としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロルヒドリン、ポリファスファゼン、ポリアクリロニトリル等が挙げられる。複合黒鉛とバインダーとの混合比率は、複合黒鉛 100 質量部に対して、バインダーを 0.5～20 質量部用いることが好ましい。

[0040] 分散媒は、特に制限はなく、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、イソプロパノール、水等が挙げられる。分散媒として水を使用するバインダーの場合は、増粘剤を併用することが好ましい。分散媒の量は集電体に塗布しやすいような粘度となるように調整される。

導電助剤としては、特に制限はなく、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維等が挙げられる。特に、結晶性が高く、熱伝導性の高い気相法炭素繊維が好ましい。その配合量は負極材（負極活物質）100質量部としたとき0.01～20質量部程度が好ましい。導電助剤を添加することにより、電極への導電性の付与がされ電池寿命も良くなる。

[0041] [負極]

前記負極用ペーストを集電体上に塗布し、乾燥し、加圧成形することにより、負極を得ることができる。

集電体としては、例えばニッケル、銅等の箔、メッシュなどが挙げられる。ペーストの塗布方法は特に制限されない。ペーストの塗布厚は、通常50～200 μm である。塗布厚が大きくなりすぎると、規格化された電池容器に負極を収容できなくなることや、リチウムイオン拡散距離の増大による電池の内部抵抗の増加に繋がる。

加圧成形法としては、ロール加圧、プレス加圧等の成形法を挙げることができる。加圧成形するときの圧力は約100MPa～約300MPa（1～3t/cm²程度）が好ましい。このようにして得られた負極は、リチウム二次電池に好適である。

加圧成形後の電極密度は、1.1～1.6g/cm³が望ましい。電極密度が1.1g/cm³より小さいと体積エネルギー密度が小さい電池となり、逆に1.6g/cm³よりも大きいと電極内の空隙が少なくなり、電解液の浸透が悪くなる、リチウムイオンの拡散が悪くなり充放電特性が小さくなるという問題がある。

[0042] [リチウム二次電池]

前記の負極を構成要素として、リチウム二次電池を製造することができる。

[0043] [正極]

リチウム二次電池の正極には、正極活物質として、通常、リチウム含有遷移金属酸化物が用いられ、好ましくはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo及びWから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属元素のモル比が0.3～2.2の化合物が用いられ、より好ましくはV、Cr、Mn、Fe、Co及びNiから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3～2.2の化合物が用いられる。なお、主として存在する遷移金属に対し30モルパーセント未満の範囲でAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを含有していても良い。上記の正極活物質の中で、一

般式 Li_xMO_2 (MはCo、Ni、Fe、Mnの少なくとも1種、 $x=0\sim1.2$)、または $\text{Li}_y\text{N}_2\text{O}_4$ (Nは少なくともMnを含む。 $y=0\sim2$) で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0044] さらに、正極活物質は $\text{Li}_y\text{M}_a\text{D}_{1-a}\text{O}_2$ (MはCo、Ni、Fe、Mnの少なくとも1種、DはCo、Ni、Fe、Mn、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Sr、B、Pの中のM以外の少なくとも1種、 $y=0\sim1.2$ 、 $a=0.5\sim1$) を含む材料、または $\text{Li}_z(\text{N}_b\text{E}_{1-b})_2\text{O}_4$ (NはMn、EはCo、Ni、Fe、Mn、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Sr、B、Pの少なくとも1種、 $b=1\sim0.2$ 、 $z=0\sim2$) で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることが特に好ましい。

[0045] 具体的には、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ (ここで $x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.8\sim0.98$ 、 $c=1.6\sim1.96$ 、 $z=2.01\sim2.3$) が挙げられる。最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ ($x=0.02\sim1.2$ 、 $a=0.1\sim0.9$ 、 $b=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.01\sim2.3$) が挙げられる。なお、 x の値は充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

[0046] 正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、 $0.1\sim50\mu\text{m}$ が好ましい。 $0.5\sim30\mu\text{m}$ の粒子の体積が95%以上であることが好ましい。粒径 $3\mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が全体積の18%以下であり、かつ $15\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下の粒子群の占める体積が、全体積の18%以下であることが更に好ましい。ここでの粒子径は、レーザー回折法による粒度分布測定における体積基準累計粒度分布により算出したものであり、平均粒

子径は累計 50%における粒子径である。

比表面積は特に限定されないが、BET法で $0.01 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、特に $0.2 \text{ m}^2/\text{g} \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。また正極活物質 5 g を蒸留水 100 ml に溶かした時の上澄み液の pH としては 7 以上 12 以下が好ましい。

[0047] リチウム二次電池に用いられる電解液は、特に制限されない。例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等のリチウム塩を、例えばエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、アセトニトリル、プロピロニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン等の非水系溶媒に溶かしたいわゆる有機電解液や、固体若しくはゲル状のいわゆるポリマー電解質を挙げることができる。

[0048] また、電解液には、リチウム二次電池の初回充電時に分解反応を示す添加剤を少量添加することが好ましい。添加剤としては例えば、ビニレンカーボネート、ビフェニール、プロパンスルホン等が挙げられる。添加量としては $0.01 \sim 5$ 質量%が好ましい。

[0049] 本発明のリチウム二次電池には正極と負極との間にセパレーターを設けることができる。セパレーターとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルムまたはそれらを組み合わせたものなどを挙げることができる。

実施例

[0050] 以下に本発明の実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。なお、物性の測定方法、材料の調製方法及び電池の評価方法は以下に従った。

[0051] <物性の測定>

(1) 比表面積

比表面積測定器(ユアサイオニクス社製NOVA1200)を用いて、液体窒素温度化(77K)における窒素ガス吸着量を求め、BET法により測定した。

[0052] (2) 粒子径

黒鉛を極小型スパーテル2杯分、及び非イオン性界面活性剤(TRITON(登録商標)-X)2滴を水50mlに添加し、3分間超音波分散させた。この分散液をCILAS社製レーザー回折式粒度分布測定器に投入し、粒度分布を測定し、体積基準で全粒子の90%以上の粒子が含まれる粒子径範囲を算出した。

この分布より算出した体積基準で50%となる粒径を平均粒子径(D50)とした。

[0053] (3) d(002)及びLc

学振法に従って粉末X線回折法により、d(002)及びLcを求めた。

[0054] <材料の調製>

(1) 人造黒鉛(A)

石油系コークスを原料に用い、平均粒子径(D50)が5 μ mとなるように粉碎を行った。これをアチソン炉にて3000℃の熱処理を行い、d(002)が0.336nm、Lc値が63nmの芯材を得た。これに粉末状の等方性ピッチを芯材に対して1質量%を混合し、アルゴン雰囲気下で1100℃にて熱処理を行って人造黒鉛(A)を得た。人造黒鉛(A)のBET比表面積は2.5m²/gであり、D50は5 μ mであった。

(2) 炭素材料(B)

石油系コークスを原料に用い、平均粒子径(D50)15 μ mとなるように粉碎を行った。これを1100℃の熱処理を行い、d(002)が0.343nm、Lcが4.5nmの炭素材料(B)を得た。炭素材料(B)のBET比表面積は2.6m²/gであり、D50は15 μ mであった。

[0055] <電池の評価>

(1) 負極作製

負極材 100 g に増粘剤としてカルボキシメチルセルロース (CMC) 1.5 g、水を適宜加えて粘度を調節し、固形分比 40% のスチレンーブタジエン (SBR) 微粒子を含む水分散液 3.8 g を加え攪拌・混合し、十分な流動性を有するスラリー状の分散液を作製した。作製した分散液を厚み 20 μm の銅箔上にドクターブレードを用いて厚さ 150 μm で均一となるように塗布し、ホットプレートにて乾燥後、真空乾燥機で 70°C、12 時間乾燥した。乾燥した電極はロールプレスにより密度を調製し、電池評価用負極を得た。得られた電極の塗布量は 7 mg / cm^2 であり、電極密度は 1.4 g / cm^3 であった。

(2) 正極作製

LiFePO_4 90 g と導電助剤としてカーボンブラック (TIMCAL 社製) 5 g、および結着材としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5 g に N-メチルピロリドンに適宜加えながら攪拌・混合し、スラリー状の分散液を作製した。

作製した分散液を厚さ 20 μm のアルミ箔上にロールコーターにより塗布し、乾燥させ、その後、ロールプレスにて加圧成形した。得られた正極の塗布量は 10 mg / cm^2 であり、電極密度は 2.0 g / cm^3 であった。

[0056] (3) 電解液調製

非水溶媒として、エチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) を体積比 3 : 7 で混合し、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1.0 mol / L 溶解させたものを電解液とした。

[0057] (4) 電池作製

上記負極および正極を打ち抜いて面積 20 cm^2 の負極片および正極片を得た。正極片の Al 箔に Al タブを、負極片の Cu 箔に Ni タブをそれぞれ取り付けた。ポリプロピレン製フィルム微多孔膜を負極片と正極片との間に挟み入れ、その状態でアルミラミネートにパックした。そして、それに電解液を注液した。その後、開口部を熱融着によって封止して評価用の電池 (設計容量 25 mAh) を作製した。

[0058] (5) 初回放電容量

上限電圧 3.6 V として CC (コンスタントカレント)、CV (コンスタントボルテージ) モードで、5 mA で、カットオフ電流値 1.25 mA で充電を行った。

下限電圧 2.5 V として、CC モードで 5 mA の放電を行って、初回放電容量を測定した。

[0059] (6) 充放電レート試験

セルを上限電圧 3.6 V、カットオフ電流値 1.25 mA として CC、CV モードにより 5 mA で充電後、下限電圧 2.5 V で CC モードにより 5 C (約 125 mA) 放電し、5 C におけるエネルギー密度 (mWh) を算出した。

また、セルを下限電圧 2.5 V として CC モードにより 5 mA で放電後、上限電圧 3.6 V として CC モードにより 5 C で充電し、0.2 C 充電容量 (0.2 C = 約 5 mA) を基準として、5 C における充電容量の比を算出した。

(5 C 充電容量 (%))

$$= (5 \text{ C 充電容量 (mAh)}) / (0.2 \text{ C 充電容量 (mAh)}) \times 100$$

[0060] (7) サイクル特性の測定

上限電圧 3.6 V として CC、CV モードで、2 C (2 C = 約 50 mA) で、カットオフ電流値 1.25 mA で充電を行った。

下限電圧 2.5 V として、CC モードで 2 C 放電を行った。

上記条件で、500 サイクル充放電を繰り返した。

500 サイクル時の放電容量を測定した。初回放電容量に対する 500 サイクル時放電容量の割合を算出し、それを放電容量維持率とした。

(500 サイクル後放電容量維持率 (%))

$$= (500 \text{ サイクル時放電容量}) / (\text{初回放電容量}) \times 100$$

[0061] 実施例 1

人造黒鉛（A）70質量部と、炭素材料（B）30質量部とを不二パンダ
ル製スパルタンリユーズーに入れ、5分間混合して、負極材を得た。得られ
た負極材はD50が8.2 μm 、BET比表面積が2.6 m^2/g であった。
この負極材を用いて電極及び電池セルを作製し、電池特性の評価を行った。
結果を表1に示す。

[0062] 実施例2

人造黒鉛（A）の量を50質量部に、炭素材料（B）の量を50質量部に
変えた以外は実施例1と同じ方法で負極材、電極及び電池セルを作製した。
得られた負極材は、D50が9.9 μm 、BET比表面積が2.6 m^2/g で
あり、電池特性は表1に示すとおりであった。

[0063] 実施例3

人造黒鉛（A）の量を30質量部に、炭素材料（B）の量を70質量部に
変えた以外は実施例1と同じ方法で負極材、電極及び電池セルを作製した。
得られた負極材は、D50が11.4 μm 、BET比表面積が2.5 m^2/g
であり、電池特性は表1に示すとおりであった。

[0064] 比較例1

平均粒子径（D50）が16 μm となるように粉砕を行なった以外は、前
記人造黒鉛（A）の製法と同様に操作を行ない、BET比表面積が1.1 m^2
／gであり、d（002）が0.336 nmである人造黒鉛を得た。

得られた人造黒鉛50質量部と、炭素材料（B）50質量部とを不二パン
ダル製スパルタンリユーズーに入れ、5分間混合して、負極材を得た。得ら
れた負極材はD50が14.5 μm 、BET比表面積が1.8 m^2/g であっ
た。この負極材を用いて電極及び電池セルを作製し、電池特性の評価を行っ
た。結果を表1に示す。

[0065] 比較例2

負極活物質として炭素材料（B）のみを用い、電極の潰れ性が劣るため負
極の電極密度を1.3 g/cm^2 とした以外は実施例1と同じ方法で電池特性の
評価を行った。結果を表1に示す。

[0066] [表1]

	容量	放電特性(5C)	充電レート(5C)	サイクル特性(500サイクル)
	mAh	mWh	%	%
実施例1	26	52	75	91
実施例2	25	49	76	89
実施例3	24	48	77	87
比較例1	25	48	64	85
比較例2	22	41	84	82

[0067] 表1に示すとおり、実施例の負極材を用いることにより、放電時のエネルギー密度が高く、充電特性も高く、サイクル特性にも優れたバランスの良い性能を有するリチウムイオン二次電池とできることがわかる。

[0068] 実施例1～3で得られた電池で測定した5C充電の充電曲線を図1に示す。結晶性の低い炭素材料(B)を混合することにより、セルが低電位の状態から充電できることがわかる。これは炭素材料(B)により充電初期のLiイオン受け入れ性が増加したものによると考えられ、これにより円滑な充電が可能となる。

請求の範囲

- [請求項1] 粉末X線回折法によって測定される黒鉛構造の(002)面の面間隔($d(002)$)が $0.335 \sim 0.339 \text{ nm}$ の範囲にあり、レーザー回折法により測定した粒度分布の体積累計頻度が50%である粒子径($D50$)が $4 \sim 10 \mu\text{m}$ である人造黒鉛(A)、及び $d(002)$ が 0.340 nm 以上であり、 $D50$ が $7 \sim 17 \mu\text{m}$ であってかつ $D50$ が前記人造黒鉛(A)の $D50$ よりも大きい炭素材料(B)の混合物を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材。
- [請求項2] 前記人造黒鉛(A)と前記炭素材料(B)の組成比が、質量比で、8:2から2:8の範囲である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。
- [請求項3] 前記人造黒鉛(A)が、石油系及び／または石炭系コークスを 2500°C 以上で熱処理したものである請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。
- [請求項4] 前記人造黒鉛(A)が、芯材としての人造黒鉛の粒子表面に炭素コーティング層を有する粒子からなる請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。
- [請求項5] 前記の芯材としての人造黒鉛が、石油系及び／または石炭系コークスを 2500°C 以上で熱処理したものである請求項4に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。
- [請求項6] 前記コーティング層の、ラマン分光スペクトルで測定される $1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるピーク強度(I_D)と $1580 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるピーク強度(I_G)との強度比 I_D/I_G (R値)が0.1以上である請求項4または5に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。
- [請求項7] 芯材としての前記人造黒鉛を100質量部としたとき、前記コーテ

ィング層の量が0.05～10質量部である請求項4～6のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

[請求項8] 前記人造黒鉛（A）が、芯材としての人造黒鉛の粒子に有機化合物を付着させた後、200℃以上3000℃以下の温度で熱処理して得られるものである請求項4～7のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

[請求項9] 前記有機化合物が、石油系ピッチ、石炭系ピッチ、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、フラン樹脂、セルロース樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリイミド樹脂及びエポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の化合物である請求項8に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

[請求項10] 前記人造黒鉛（A）のBET比表面積が0.5～5 m²/gである請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

[請求項11] 前記炭素材料（B）が、ハードカーボン及び／またはソフトカーボンである請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

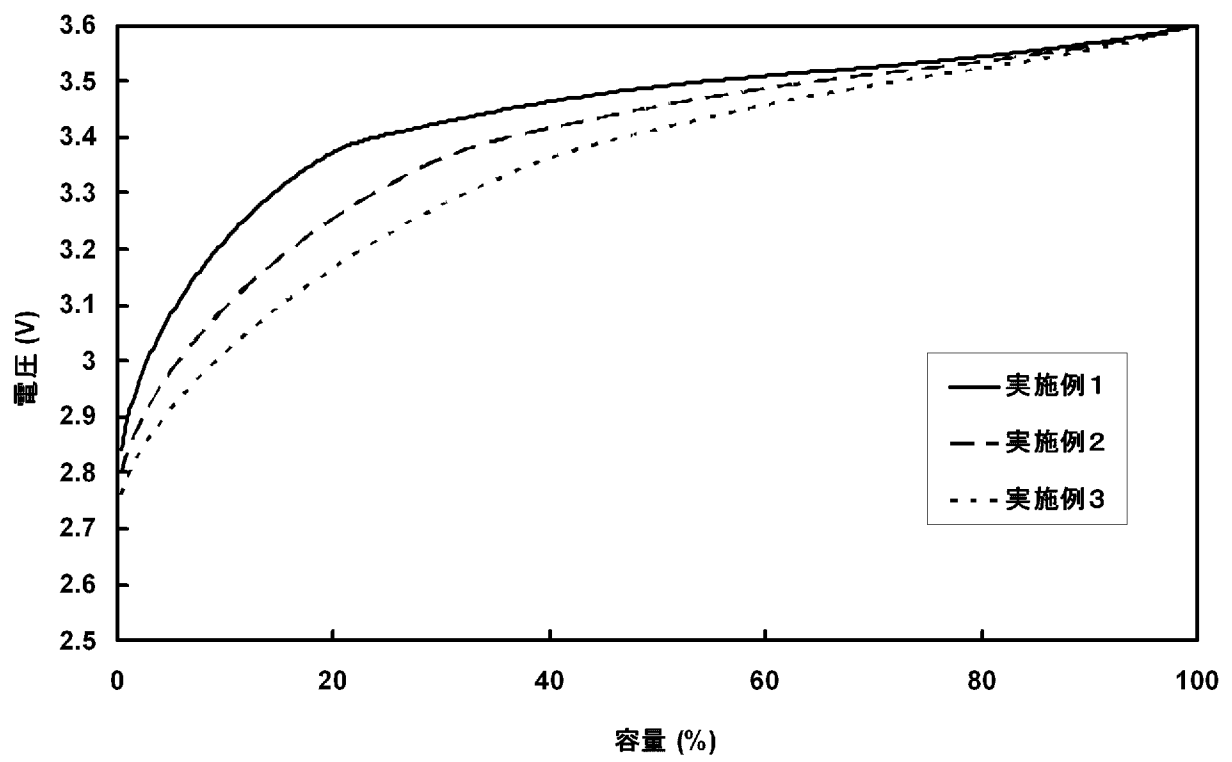
[請求項12] 請求項1～11のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極材とバインダーと分散媒とを含む負極用ペーストを集電箔上に塗布、乾燥し、加圧成形して得られるリチウムイオン二次電池用負極シート。

[請求項13] 集電箔以外の負極部分の密度が1.1 g/cm³以上1.6 g/cm³以下である請求項12に記載のリチウムイオン二次電池用負極シート。

[請求項14] 請求項12または13に記載のリチウムイオン二次電池用負極シートを構成要素として含むリチウムイオン電池。

[請求項15] 非水系電解液及び／または非水系ポリマー電解質を用い、前記非水系電解液及び／または非水系ポリマー電解質に用いられる非水系溶媒にプロピレンカーボネートが含まれている請求項14に記載のリチウムイオン電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083288

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/587(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/1393(2010.01)i, H01M4/36(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)

H01M4/587, H01M4/133, H01M4/1393, H01M4/36

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2008-251523 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), claims 1 to 3; paragraphs [0015] to [0022], [0033]; example 6 (Family: none)	1-3, 11-15 4-10, 12-15
X Y	JP 10-284060 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 23 October 1998 (23.10.1998), claims 1 to 3; paragraphs [0014] to [0016], [0020], [0029]; examples (Family: none)	1-3, 11-15 4-10, 12-15

☒ 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
11 March, 2014 (11.03.14)

Date of mailing of the international search report
25 March, 2014 (25.03.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083288

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 10-255766 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 25 September 1998 (25.09.1998), claim 1; paragraphs [0007] to [0009]; examples 1 to 5, 9 to 11 (Family: none)	1-3, 11-15 4-10, 12-15
Y	JP 2005-209591 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 04 August 2005 (04.08.2005), claims 1 to 5; paragraphs [0017], [0028] to [0033], [0036] to [0042]; examples (Family: none)	4-9, 12-15
Y	JP 5-307977 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 19 November 1993 (19.11.1993), claim 1; paragraphs [0010] to [0058] (Family: none)	4-10, 12-15
Y	JP 6-318459 A (Toshiba Corp.), 15 November 1994 (15.11.1994), claims 1 to 4; paragraphs [0035], [0050], [0060], [0074] (Family: none)	10
A	JP 9-171814 A (Ricoh Co., Ltd.), 30 June 1997 (30.06.1997), entire text & US 5900336 A	1-15
A	JP 2006-338977 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 14 December 2006 (14.12.2006), entire text (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/587(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/1393(2010.01)i, H01M4/36(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. H01M4/587, H01M4/133, H01M4/1393, H01M4/36

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 2008-251523 A（日立化成工業株式会社）2008.10.16, 請求項1－3, 段落【0015】－【0022】, 【0033】, 実施例6（ファミリーなし）	1-3, 11-15 4-10, 12-15
X Y	JP 10-284060 A（日立マクセル株式会社）1998.10.23, 請求項1－3, 段落【0014】－【0016】, 【0020】, 【0029】, 実施例（ファミリーなし）	1-3, 11-15 4-10, 12-15

☒ 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 1 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 3 . 2 0 1 4

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100-8915

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）

天野 斉

4 X

9 1 5 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 10-255766 A (新神戸電機株式会社) 1998.09.25, 請求項1, 段落【0007】－【0009】, 実施例1－5, 9－11 (ファミリーなし)	1-3, 11-15 4-10, 12-15
Y	JP 2005-209591 A (三洋電機株式会社) 2005.08.04, 請求項1－5, 段落【0017】, 【0028】－【0033】, 【0036】－【0042】, 実施例 (ファミリーなし)	4-9, 12-15
Y	JP 5-307977 A (三菱油化株式会社) 1993.11.19, 請求項1, 段落【0010】－【0058】 (ファミリーなし)	4-10, 12-15
Y	JP 6-318459 A (株式会社東芝) 1994.11.15, 請求項1－4, 段落【0035】, 【0050】, 【0060】, 【0074】 (ファミリーなし)	10
A	JP 9-171814 A (株式会社リコー) 1997.06.30, 全文 & US 5900336 A	1-15
A	JP 2006-338977 A (新神戸電機株式会社) 2006.12.14, 全文 (ファミリーなし)	1-15