(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
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/158823 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/587* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/059832

(22) 国際出願日: 2016 年 3 月 28 日(28.03.2016)

(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 2015-067561 2015 年 3 月 27 日(27.03.2015) JP

(71) 出願人: 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目３番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 馬場 貴規(BABA Takanori); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目３番２号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 崔 英國(CHOI Young-Kuk); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目３番２号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 小林 正太(KOBAYASHI Shota); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目３番２号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 多田 靖浩(TADA Yasuhiro); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目３番２号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内１－７－１２ サピアタワー 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, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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)）

(54) **Title**: CARBONACEOUS MOLDING FOR CELL ELECTRODE, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称 : 電池電極用炭素質成形体、及びその製造方法

(57) **Abstract**: The objective of the present invention is to provide a carbonaceous molding for a cell electrode, the carbonaceous molding having high charge/discharge capacity, high initial charge-discharge efficiency, and excellent cycle life. The problem of the present invention can be solved by this carbonaceous molding for a cell electrode that includes carbon fibers in which lithium can be doped and dedoped, and a carbonaceous material, the carbonaceous molding characterized by having a thickness of 1 mm or less, an atomic ratio (H/C) of hydrogen atoms and carbon atoms of 0.1 or less as defined by element analysis, porosity determined from the bulk density and butanol true density of the molding of 25-80%, and 5.0 wt% or less of volatile components.

(57) 要約: 本発明の目的は、高い充放電容量を有し、初期の充放電効率が高く、且つ優れたサイクル寿命を有する電池電極用炭素質成形体を提供することである。 前記課題は、本発明のリチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維及び炭素質材料を含む電池電極用炭素質成形体であって、厚さが１ｍｍ以下、元素分析による水素原子と炭素原子との原子比（Ｈ／Ｃ）が０．１以下、成形体の嵩密度とブタノール真密度から求められる空隙率が２５～８０％、そして揮発分が５．０重量％以下であることを特徴とする電池電極用炭素質成形体によって、解決することができる。

WO 2016/158823 A1

明　細　書

発明の名称 ： 電池電極用炭素質成形体、及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電池電極用炭素質成形体、及びその製造方法に関する。本発明によれば、優れた効率を示す二次電池を得ることができる。

背景技術

[0002] 近年、非水電解質二次電池の携帯電話やノートパソコンといった小型携帯機器用途においては、体積当たりの容量が重要であるため、主に密度の大きい黒鉛質材料が負極活物質として利用されてきた。

一方、環境問題への関心の高まりから、エネルギー密度が高く、そして出力特性の優れた大型のリチウムイオン二次電池の電気自動車への搭載が検討されている。しかし、車載用リチウムイオン二次電池は、大型で且つ高価であるため、交換は困難である。従って、少なくとも自動車と同じ耐久性が必要であり、１０年以上の寿命性能の実現（高耐久性）が求められる。

[0003] 高性能なリチウムイオン二次電池は、小型携帯機器、又は電気自動車及びハイブリッド自動車等の次世代自動車の動力源として利用されるのみでなく、電力のピークシフト、又は再生可能エネルギーの安定化等のための電力貯蔵にも利用されている。すなわち、リチウムイオン二次電池は、様々な用途に利用されるため、リチウムイオン二次電池の要求性能も用途によって大きく異なる。

リチウムイオン二次電池の規模によって用途を分類した場合、「系統」、「産業」、「中規模グリッド」、及び「家庭」の４つの典型的な用途が考えられる。「系統」においては、リチウムイオン二次電池を大規模太陽光発電所（いわゆるメガソーラー）又は風力発電所等に設置する場合、又は変電所等に設置する場合がある。また、「産業」においては、リチウムイオン二次電池は、工場、商業施設、又は大規模集合住宅等に設置され、再生可能エネルギーの余剰電力の貯蔵、又は電力のピークシフトのための貯蔵などに利用

される。「中規模グリッド」においては、リチウムイオン二次電池は学校、市街地、ビル、又は集合住宅等に設置される。「家庭」においては、家庭ごとに小型蓄電池が設置される。

[0004] 小型携帯機器分野では、機器の高機能化に伴い、高容量、高耐久性、及び製造コスト低減に関する要望が強い。一方、大型電池の分野では、高耐久性、高信頼性、及び製造コスト低減に対する要望が強い。このようなリチウムイオン二次電池に対する要求を満たすために、負極材料は、高い充放電能力、高いクーロン効率、高耐久性、電極抵抗の低減、及び低コスト化が期待されている。

[0005] 従来の一般的なリチウムイオン二次電池の負極電極を製造する方法としては、以下の製造方法が広く用いられている。負極活物質にバインダーを添加し、有機溶剤又は水を用いて溶解する。必要に応じて導電助剤などの添加物を加え、得られた混合物を混練することによって、スラリーとする。このスラリーを、ドクターブレード法などにより銅、ニッケル等からなる金属箔の集電体に片面或いは両面に塗工する。これを乾燥させ、そして加圧成形することにより電極とする。そして、得られた電極を所定の幅及び長さに切断し、正極及びセパレータと共に積層し、そして電解液を添加して、リチウムイオン二次電池が得られる。

[0006] このようなリチウムイオン二次電池における負極電極の製造には、高価な製造設備及び複雑な処理が必要となる。また、電極塗工の均質性が電池性能の変動に大きく影響し、そして、塗工工程及び乾燥工程の速度が、電池の製造能力に大きく影響する。従って、電池の製造工程において、電極作製工程を簡略化することができれば、品質の安定性、及び電池の量産性が大幅に改善されるだけでなく、電池の製造コスト低減につながることが期待される。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平９－９２２８３号公報

特許文献2：特開２００９－１４６５８０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 従来のリチウムイオン二次電池は、充放電容量が小さいこと、初期の充放電効率が低いこと、充放電速度が遅いこと、そしてサイクル寿命が短いことなどの問題点を有していた。

前記の課題を解決するために、短繊維状炭素繊維を骨格とし、その繊維間隔を炭素繊維ミルド等の粉末状炭素材で充填し、バインダーとしてＰＥＴ繊維を用いたペーパー状のリチウム二次電池負極が開示されている（特許文献１）。

また、リチウムイオンを吸蔵脱離する炭素質粒子と、前記炭素質粒子を結着する焼成炭素化物質に気相成長炭素繊維を加えたリチウムイオン二次電池用負極活物質シートが開示されている（特許文献２）。しかしながら、これらの負極を用いた二次電池は、充分な充放電容量を示すものではなかった。

[0009] 本発明の目的は、高い充放電容量を有し、初期の充放電効率が高く、且つ優れたサイクル寿命を有する電池電極用炭素質成形体を提供することである。すなわち、電池用負極として、電極の電気伝導性が高い電池電極用炭素質成形体を提供することである。更に、本発明の別の目的は、効率的な負極の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、高い充放電容量を有し、初期の充放電効率が高く、且つ優れたサイクル寿命を有する電池電極用炭素質成形体について、鋭意研究した結果、驚くべきことに、特定の物性、特にイオン伝導性を有する炭素繊維及び炭素質材料を含み、２５～８０％の空隙率、及び５重量％以下の揮発分含有量を有する電池電極用炭素質成形体が、優れた効率を示すことを見出した。

本発明は、こうした知見に基づくものである。

従って、本発明は、

［１］リチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維及び炭素質材料を含む電池電極用炭素質成形体であって、厚さが１ｍｍ以下、元素分析による水素

原子と炭素原子との原子比（Ｈ／Ｃ）が０．１以下、成形体の嵩密度とブタノール真密度から求められる空隙率が２５～８０％、そして揮発分が５．０重量％以下であることを特徴とする電池電極用炭素質成形体、

［２］前記炭素質材料が難黒鉛化性炭素質材料である、［１］に記載の電池電極用炭素質成形体、

［３］前記炭素質材料が易黒鉛化性炭素質材料である、［１］又は［２］に記載の電池電極用炭素質成形体、

［４］リチウムを挿入及び脱離可能な金属及びリチウムを挿入及び脱離可能な金属化合物からなる群から選択される１つ以上の負極活物質を更に含む、［１］～［３］のいずれかに記載の電池電極用炭素質成形体、

［５］真密度が１．４～２．２０ｇ／ｃｍ^{3}である、［１］～［４］のいずれかに記載の電池電極用炭素質成形体、

［６］示差熱分析装置による測定で、燃焼ピークが７６０℃以下に少なくとも１本以上観測される、［１］～［５］のいずれかに記載の電池電極用炭素質成形体、

［７］前記炭素繊維が等方性構造を有する、［１］～［６］のいずれかに記載の電池電極用炭素質成形体、

［８］［１］～［７］のいずれかに記載の電池電極用炭素質成形体を含む、電池用電極、

［９］［８］に記載の電池用電極を含む非水電解質二次電池、

［１０］（１）リチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維及び／又はその炭素繊維前駆体、及び炭素質前駆体を混合し、混合物を得る工程、（２）前記混合物を成形し、成形体を得る工程、（３）前記成形体を、非酸化性ガス雰囲気下１０００℃～２０００℃で熱処理する焼成工程、を含む、電池電極用炭素質成形体の製造方法、

［１１］前記炭素質前駆体が難黒鉛化性炭素質前駆体及び／又は易黒鉛化性炭素質前駆体である、［１０］に記載の電池電極用炭素質成形体の製造方法、

［１２］前記工程（１）において、リチウムを挿入及び脱離可能な金属及びリチウムを挿入及び脱離可能な金属化合物からなる群から選択される１つ以上の負極活物質を更に混合する、［１０］又は［１１］に記載の電池電極用炭素質成形体の製造方法、

［１３］前記成形工程（２）における成形体が、圧縮成形により得られるものである、［１０］～［１２］のいずれかに記載の電池電極用炭素質成形体の製造方法、及び

［１４］前記炭素繊維が等方性構造を有する［１０］～［１３］のいずれかに記載の電池電極用炭素質成形体の製造方法、

に関する。

発明の効果

[0011] 本発明の電池電極用炭素質成形体はリチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維及び炭素質材料を含み、電池電極用炭素質成形体の空隙率を制御することにより、充電容量に対し、放電容量が高く、不可逆容量が低く、したがって充放電効率の高い非水溶媒二次電池を得ることができる。

また、本発明の電池電極用炭素質成形体は、電気伝導度の低い高分子バインダーをほとんど含んでいない。従って、電池電極用炭素質成形体を、非水溶媒二次電池（例えばリチウムイオン二次電池）の負極材料として用いることにより、活物質粒子の接触抵抗に起因する過電圧の増加を抑制することができる。更に、接触抵抗が増加しないため、電極の過電圧が増加せず、高い電流密度での充放電が可能になる。従って、過電圧が上昇しないため、電解液の分解及び発熱なども起こらず、安全性が上昇する。また、バインダーは電解液を構成する非水溶媒により膨潤し、集電体から剥離する可能性がある。更に、本発明の電池電極用炭素質成形体は、高分子バインダーを含まないため、非水溶媒による膨潤が起こらない。従って負極が集電体から剥離することがなく優れた耐久性を得ることができる。

また、本発明の電池電極用炭素質成形体を負極材料として使用することにより、高い技術が必要である電極集電体への活物質の塗工工程が不要となり

、電池製造工程の簡略化が可能となる。

更に、本発明の難黒鉛化性炭素質材料を含む電池電極用炭素質成形体によれば単位重量当たりの高い放電容量を有する二次電池を得ることができる。更に、本発明の易黒鉛化性炭素質材料を含む電池電極用炭素質成形体によれば、電極密度を高くすることが可能であり、単位体積当たりの高い放電容量を有する二次電池を得ることができる。更に、本発明のリチウムの挿入及び脱離の可能な金属等を含む電池電極用炭素質成形体を用いた二次電池は、充放電容量の非常に高いものである。また、本発明の電池電極用炭素質成形体は、非水溶媒二次電池以外の電池にも使用することが可能であり、例えば全固体二次電池に用いた場合も、非水溶媒二次電池と同様の効果を得ることができる。リチウムを挿入及び脱離可能な金属又は金属化合物は、充放電によって膨張及び収縮しやすいものであるが、本発明の電池電極用炭素質成形体においては、その膨張及び収縮を抑制することが可能であり、安全かつ優れた充放電容量及び効率を示す電極として用いることができる。

発明を実施するための形態

[0012] ［１］電池電極用炭素質成形体

本発明の電池電極用炭素質成形体は、リチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維及び炭素質材料を含む電池電極用炭素質成形体であって、厚さが１ｍｍ以下、元素分析による水素原子と炭素原子との原子比（Ｈ／Ｃ）が０．１以下、成形体の嵩密度とブタノール真密度から求められる空隙率が２５～８０％、そして揮発分が５．０重量％以下である。本発明の電池電極用炭素質成形体は、好ましくは真密度が１．４～２．２０ｇ／ｃｍ^{3}である。また、本発明の電池電極用炭素質成形体は、好ましくは示差熱分析により、７６０℃以下の燃焼ピークを少なくとも一つ有する。前記炭素質材料は、好ましくは難黒鉛化性炭素質材料及び／又は易黒鉛化性炭素質材料であり、本発明の電池電極用炭素質成形体は黒鉛を含んでもよい。更に、本発明の電池電極用炭素質成形体は、リチウムを挿入及び脱離可能な金属又はリチウムを挿入及び脱離可能な金属化合物からなる群から選択される１つ以上の負極活物質

を含むことができる。本明細書において、「非晶質炭素」又は「乱層構造炭素」とは、難黒鉛化性炭素及び易黒鉛化性炭素を意味する。すなわち、黒鉛構造を有しない非黒鉛質材料を本明細書では、非晶質炭素又は乱層構造炭素と呼ぶことがある。

[0013] （電池電極用炭素質成形体の厚さ）

本発明の電池電極用炭素質成形体の厚さは、１ｍｍ以下である。電池電極用炭素質成形体が厚くなると、負極として用いた場合、成形体表面から集電体までの距離が遠くなり、電極抵抗の増加につながる。従って、成形体の厚さの上限は１ｍｍ以下であり、好ましくは０．８ｍｍ以下であり、より好ましくは０．７ｍｍ以下である。一方、電池電極用炭素質成形体が薄いほど電極の抵抗が低減され、急速な充放電が可能となる。従って、電池電極用炭素質成形体の厚さの下限は、限定されるものではない。しかしながら、電池電極用炭素質成形体の厚さが薄い場合、集電体やセパレータの使用量が増加し、非水溶媒二次電池の体積エネルギー密度が低下することがある。従って、成形体の厚さの下限は０．０１ｍｍ以上であり、好ましくは０．１ｍｍ以上であり、より好ましくは０．２ｍｍ以上である。

[0014] （電池電極用炭素質成形体の嵩密度）

本発明の電池電極用炭素質成形体の嵩密度は、限定されるものではないが、好ましくは０．２０～１．４０ｇ／ｃｍ^{3}であり、より好ましくは０．３０～１．４０ｇ／ｃｍ^{3}であり、更に好ましくは０．３０～１．３０ｇ／ｃｍ^{3}であり、最も好ましくは０．４０～１．３０ｇ／ｃｍ^{3}である。嵩密度が、０．２０～１．４０ｇ／ｃｍ^{3}であることにより、充放電効率の高い電池電極用炭素質成形体となる。

しかしながら、リチウムを挿入及び脱離可能な金属又はリチウムを挿入及び脱離可能な金属化合物（以下、金属負極材料と称することがある）を含む電池電極用炭素質成形体の嵩密度は、１．４０ｇ／ｃｍ^{3}を超えることがある。従って、金属負極材料を含む電池電極用炭素質成形体の嵩密度は、限定されるものではないが、好ましくは０．２０～２．２５ｇ／ｃｍ^{3}であり、より

好ましくは０．３０～２．２５ｇ／ｃｍ^{3}であり、更に好ましくは０．３５～２．２０ｇ／ｃｍ^{3}であり、最も好ましくは０．４０～２．２０ｇ／ｃｍ^{3}である。嵩密度が、０．２０～２．２５ｇ／ｃｍ^{3}であることにより、充放電効率に優れた成形体となる。電池電極用炭素質成形体の嵩密度は、電池電極用炭素質成形体の質量を、電池電極用炭素質成形体の外形寸法から求められる体積（面積×厚さ）で除した値である。すなわち、電池電極用炭素質成形体の嵩密度は、開気孔（外気に通じた空隙）及び閉気孔（内部に孤立した空隙）を含んだ単位体積当たりの質量を意味する。嵩密度が０．２０ｇ／ｃｍ^{3}未満の場合、単位体積当たりに蓄えることができる電気量が低下することがある。

[0015]（電池電極用炭素質成形体の比表面積）

本発明の電池電極用炭素質成形体の窒素吸着のＢＥＴ法により求めた比表面積（以下「ＳＳＡ」と称することがある）は、限定されるものではないが、好ましくは０．０１～２０ｍ^2／ｇである。比表面積の上限は、好ましくは１５ｍ^2／ｇ以下、より好ましくは１０ｍ^2／ｇ以下、最も好ましくは５ｍ^2／ｇ以下である。ＳＳＡが２０ｍ^2／ｇを超える場合、得られる電池の不可逆容量が大きくなることがある。また、比表面積の下限は、好ましくは０．０５ｍ^2／ｇ以上、より好ましくは０．１ｍ^2／ｇ以上、最も好ましくは、０．５ｍ^2／ｇ以上である。ＳＳＡが０．０１ｍ^2／ｇ未満の場合、得られる電池の放電容量が小さくなることがある。

[0016]（電池電極用炭素質成形体の原子比（Ｈ／Ｃ））

本発明の電池電極用炭素質成形体のＨ／Ｃは、水素原子及び炭素原子の含有量を、元素分析により測定した値から計算することができる。炭素化度が高くなるほど、炭素質材料の水素含有率が小さくなるため、Ｈ／Ｃが小さくなる傾向にある。従って、Ｈ／Ｃは、炭素化度を表す指標として有効である。本発明の電池電極用炭素質成形体のＨ／Ｃは、０．１以下であり、より好ましくは０．０８以下であり、更に好ましくは０．０５以下である。水素原子と炭素原子の比Ｈ／Ｃが０．１を超えると、炭素質材料に官能基が多く存

在し、リチウムとの反応により不可逆容量が増加することがある。

[0017]（電池電極用炭素質成形体の真密度）

理想的な黒鉛構造を有する成形体の真密度は２．２７ｇ／ｃｍ^{3}であり、結晶構造が乱れるに従い真密度が小さくなる傾向がある。したがって、真密度は炭素の構造を表す指標として用いることができる。本発明の電池電極用炭素質成形体の真密度は、好ましくは１．４～２．２０ｇ／ｃｍ^{3}であり、下限は、より好ましくは１．４５ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、更に好ましくは１．５０ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、更に好ましくは１．５５ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、更に好ましくは１．５６ｇ／ｃｍ^{3}以上である。また、真密度の上限は、好ましくは２．２０ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、より好ましくは２．１５ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、更に好ましくは２．１０ｇ／ｃｍ^{3}以下である。１．４ｇ／ｃｍ^{3}未満の電池電極用炭素質成形体は、閉孔が多くなる場合があり、ドープ及び脱ドープ容量が小さくなることがあるので好ましくない。更に、電極密度が低下するため、体積エネルギー密度の低下をもたらすので好ましくない。また、２．２０ｇ／ｃｍ^{3}を超える場合、電池電極用炭素質成形体の結晶性が高くなり、エッジ面の割合が減少して、入出力性能が低下することがある。また、真密度が２．２０ｇ／ｃｍ^{3}を超えると、本発明の電池電極用炭素質成形体を電池に使用した場合、高温サイクル特性が劣ることがある。

また、難黒鉛化性炭素質材料を含む電池電極用炭素質成形体（金属負極材料を含まない）の真密度は、好ましくは１．４以上１．８５ｇ／ｃｍ^{3}未満である。下限は、より好ましくは１．４５ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、更に好ましくは１．５０ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、更に好ましくは１．５５ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、更に好ましくは１．５６ｇ／ｃｍ^{3}以上である。上限は１．８５ｇ／ｃｍ^{3}未満であり、より好ましくは１．７０ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、更に好ましくは１．６０ｇ／ｃｍ^{3}以下である。真密度が１．４以上１．８５ｇ／ｃｍ^{3}未満である本発明の電池電極用炭素質成形体は、単位重量当たりの高い放電容量を得ることができる。

更に、易黒鉛化性炭素質材料を含む電池電極用炭素質成形体（金属負極材

料を含まない）の真密度は、好ましくは１．８５～２．２０ｇ／ｃｍ^{3}であり、下限は、好ましくは１．８８ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、より好ましくは１．９０ｇ／ｃｍ^{3}以上である。上限は２．２０ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、より好ましくは２．１５ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、更に好ましくは２．１０ｇ／ｃｍ^{3}以下である。真密度が１．８５～２．２０ｇ／ｃｍ^{3}である本発明の電池電極用炭素質成形体は、電極密度を高くすることが可能であり、単位体積当たりの高い放電容量を有する二次電池を得ることができる。

また、金属負極材料を含む電池電極用炭素質成形体の真密度の下限は、限定されるものではないが、１．５１ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、好ましくは１．７０ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、より好ましくは１．８０ｇ／ｃｍ^{3}以上であり、更に好ましくは１．９０ｇ／ｃｍ^{3}以上である。上限は、好ましくは３．００ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、より好ましくは２．９０ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、更に好ましくは２．８０ｇ／ｃｍ^{3}以下である。３．００ｇ／ｃｍ^{3}を超える場合、リチウムを挿入及び脱離可能な金属又は金属化合物の割合が高くなり、金属の膨張・収縮の影響が大きくなり、耐久性が低下することがある。

なお、真密度はブタノールを用いたピクノメーター法により測定する方法、密度こう配管法及びヘリウムを用いた乾式密度測定法があるが、本明細書における電池電極用炭素質成形体の真密度は、ブタノールを用いたピクノメーター法により得られた真密度を意味する。なお、本発明の電池電極用炭素質成形体が複数の構造の異なる炭素材料から構成される場合、それぞれの炭素材料は、その構造の違いにより異なる真密度を示す。しかしながら、本発明の電池電極用炭素質成形体の真密度は、構造の異なる炭素材料が電池電極用炭素質成形体に混在していたとしても、成形体全体としてピクノメーター法により測定された真密度の値を成形体の真密度とする。

[0018]（電池電極用炭素質成形体の空隙率）

本発明の乱層構造炭素質材料を含む電池電極用炭素質成形体の空隙率は１５～８０％であり、好ましくは１５～７０％であり、更に好ましくは１５～６０％であり、最も好ましくは１８～５５％である。特に、本発明の乱層構

造炭素質材料を含む（金属負極材料を含まない）電池電極用炭素質成形体の空隙率は、好ましくは１８～８０％であり、より好ましくは１８～７０％であり、更に好ましくは１８～６０％であり、最も好ましくは２０～５０％である。また、本発明の金属負極材料を含む電池電極用炭素質成形体の空隙率は１５～８０％であるが、好ましくは１５～７０％であり、より好ましくは１５～６０％であり、更に好ましくは１８～５５％であり、最も好ましくは２０～５０％である。本発明の電池電極用炭素質成形体の空隙は、非水電解質二次電池に用いた場合、電解液で満たされる。空隙率が少ないと電解液中のリチウムイオンの移動速度が低下し、イオン電導度が低下することがある。一方、空隙率が大きすぎると電極成形体の強度が低下し、そして成形体の電極としての体積エネルギー密度が低下するので好ましくない。

[0019] 本発明の炭素成形体の気孔体積は、特に限定されるものではない。しかしながら、細孔直径０．０５～１００μｍの気孔体積は、好ましくは０．２７～１．０ｍＬ／ｇである。細孔直径０．０５～１００μｍの気孔体積が少ないと電解液中のリチウムイオンの移動速度が低下し、イオン電導度が低下することがある。一方、細孔直径０．０５～１００μｍの気孔体積が大きすぎると電極成形体の強度が低下し、そして成形体の電極としての体積エネルギー密度が低下するので好ましくない。基本的に、気孔率と細孔直径０．０５～１００μｍの気孔体積とは、相関している。また、本発明の炭素成形体における細孔直径０．０１～０．０５μｍの気孔体積は、非常に少ないため下限は限定されないが、上限は好ましくは０．１ｍＬ／ｇ以下であり、より好ましくは０．０５ｍＬ／ｇ以下であり、更に好ましくは０．０１ｍＬ／ｇ以下である。

[0020] （電池電極用炭素質成形体の揮発分）

本発明の電池電極用炭素質成形体の揮発分は、５重量％以下であり、好ましくは４重量％以下であり、より好ましくは３重量％以下である。炭素材料は揮発分が少ないほど導電性が高くなるので、揮発分量は電池電極用炭素質成形体の導電性の指標とすることができる。また、導電性の低い高分子バイ

ンダーを使用すると揮発分が多く検出されるため、揮発分量を測定することにより高分子バインダーの含有率を測定することができる。

[0021]（電池電極用炭素質成形体の示差熱分析）

本発明の電池電極用炭素質成形体は、限定されるものではないが、好ましくは示差熱分析により７６０℃以下に少なくとも１つの燃焼ピークを有する。示差熱分析による発熱ピークは、本発明の電池電極用炭素質成形体の焼成温度と相関しており、２０００℃以下で焼成された電池電極用炭素質成形体は、７６０℃以下に燃焼ピークを有し、焼成温度が低くなると示差熱分析の燃焼ピークも低下する。本発明の電池電極用炭素質成形体の示差熱分析による燃焼ピークは、より好ましくは７５０℃以下であり、より好ましくは７４０℃以下であり、更に好ましくは７３０℃以下であり、更に好ましくは７２０℃以下であり、更に好ましくは７１０℃以下であり、更に好ましくは７００℃以下である。

[0022]（電池電極用炭素質成形体の焼成温度）

本発明の電池電極用炭素質成形体は、限定されるものではないが、１０００～２０００℃での焼成によって得られるものが好ましい。特に金属負極材料を含む電池電極用炭素質成形体は、１０００～２０００℃での焼成によって得られるものが好ましい。１０００～２０００℃で焼成されることにより、最適なＨ／Ｃが得られ、リチウムとの反応により不可逆容量が増加することを抑えることができる。また、前記の温度で焼成することにより、炭素六角平面の選択的配向性が高くなりすぎるのを抑え、放電容量の低下を抑制することができる。

[0023]（電池電極用炭素質成形体の平均面間隔）

本発明の電池電極用炭素質成形体の構成材料の一つである炭素質材料に対し粉末Ｘ線回折法により求められる（００２）面の平均面間隔は、結晶完全性が高いほど小さな値を示し、理想的な黒鉛構造のそれは、０．３３５４ｎｍの値を示し、構造が乱れるほどその値が増加する傾向がある。したがって、平均面間隔は、炭素の構造を示す指標として有効である。本発明の電池電

極用炭素質成形体に含まれる乱層構造炭素質材料の（００２）面の平均面間隔は、限定されるものではないが、０．３３６ｎｍ以上であり、好ましくは０．３４０ｎｍ以上であり、０．３４５ｎｍ以上がより好ましく、０．３６５ｎｍ以上が更に好ましい。特にリチウムを挿入及び脱離可能な金属及び／又はリチウムを挿入及び脱離可能な金属化合物（金属負極材料）を含む電池電極用炭素質成形体は、（００２）面の平均面間隔は、０．３３６ｎｍ以上であり、好ましくは０．３４０ｎｍ以上であり、０．３４５ｎｍ以上がより好ましく、０．３６５ｎｍ以上が更に好ましい。平均面間隔の上限は、０．４００ｎｍ以下であり、好ましくは０．３９５ｎｍ以下であり、更に好ましくは０．３９０ｎｍ以下である。特に金属負極材料を含む電池電極用炭素質成形体は、（００２）面の平均面間隔は、０．４００ｎｍ以下であり、好ましいは０．３９５ｎｍ以下であり、更に好ましくは０．３９０ｎｍ以下である。００２面の面間隔が０．３３６ｎｍ未満であると、非水電解質二次電池の負極として用いた場合にドープ容量が小さくなるため、あるいはリチウムのドープ、脱ドープに伴う膨張収縮が大きくなり、粒子間に空隙を生じてしまい、粒子間の導電ネットワークを遮断してしまうことから、繰り返し特性に劣るため、特に自動車用途として好ましくない。また、０．４００ｎｍを超えると、非脱ドープ容量が大きくなるため好ましくない。

[0024] 《負極活物質》

本発明の電池電極用炭素質成形体は、負極活物質として、乱層構造炭素質材料（非晶質炭素質材料）を含む。また、電池電極用炭素質成形体はリチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維を含むが、このリチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維も負極活物質として機能する。更に、電池電極用炭素質成形体はリチウムをドープ及び脱ドープ可能な金属又は金属化合物からなる群から選択される１つ以上の負極活物質を含んでもよく、必要に応じて黒鉛質材料を含んでもよい。

[0025] 《リチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維》

本発明の電池電極用炭素質成形体に含まれるリチウムがドープ及び脱ドー

プできる炭素繊維は、リチウムがドープ及び脱ドープする限りにおいて特に限定されるものではないが、例えばポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、又はレーヨン系炭素繊維を挙げることができるが、ピッチ系炭素繊維が好ましい。また、ピッチ系炭素繊維としては、等方性組織を有するピッチ系等方性炭素繊維、又は異方性組織を有するピッチ系異方性炭素繊維を挙げることができるが、等方性組織を有するピッチ系等方性炭素繊維が好ましい。

電池電極用炭素質成形体に含まれるリチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維は、それ自体が負極材料として機能するものであり、リチウムがドープ及び脱ドープすることができるものである。換言するならば、本発明に用いるリチウムをドープ及び脱ドープできる炭素繊維は、イオン伝導体炭素繊維と考えられる。本発明においては、リチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維が負極活物質として機能することにより、充電容量に対し、放電容量が高く、不可逆容量が低く、したがって充放電効率の高い非水溶媒二次電池を得ることができる。

[0026] 炭素繊維の平均繊維長は、限定されるものではないが、０．０１～３０ｍｍであることが好ましく、０．０９～２５ｍｍがより好ましく、０．１～５ｍｍが更に好ましい。炭素繊維の平均繊維径は、０．５～３０μｍであることが好ましく、１～２０μｍであることがより好ましい。炭素繊維の平均繊維径が１μｍより小さくなると、製造コストが高くなることがある。更に、平均繊維径が１～３０μｍであることにより、負極活物質としての適当な容量を示すことができる。また、炭素繊維の真密度は、限定されるものではないが、好ましくは１．４～１．８ｇ／ｃｍ^{3}であり、より好ましくは１．４～１．７ｇ／ｃｍ^{3}である。炭素繊維の真密度は、密度勾配管法によって測定することが可能である。

[0027] 《難黒鉛化性炭素質材料》

難黒鉛化性炭素質材料とは、３０００℃程度の超高温で熱処理しても黒鉛構造に変化しない非黒鉛質炭素の総称であるが、ここでは真密度が１．７０

ｇ／ｃｍ^{3}未満の炭素質材料を難黒鉛化性炭素質材料と呼ぶ。本発明の電池電極用炭素質成形体に含まれる難黒鉛化性炭素質材料は、限定されるものではないが、ピッチ、熱可塑性樹脂、及び熱硬化性樹脂からなる群から選択される炭素前駆体由来の難黒鉛化性炭素質材料である。すなわち、前記電池電極用炭素質成形体に含まれる難黒鉛化性炭素質材料の炭素源は、難黒鉛化性炭素質材料が製造できる限りにおいて限定されるものではなく、例えば石油系ピッチ、石炭系ピッチ、熱可塑性樹脂（例えば、ケトン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリアクリロニトリル、スチレン／ジビニルベンゼン共重合体、ポリイミド、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂、アラミド樹脂、又はポリアミドイミド）、熱硬化性樹脂（例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ユリア樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、ポリアセタール樹脂、ナイロン樹脂、アルデヒド樹脂（例えば、フェノール樹脂、メラミン樹脂、アミノ樹脂、アミド樹脂、又はフラン樹脂）、なお、石油系ピッチ、石炭系ピッチ、又は熱可塑性樹脂は、酸化処理などにより不融化することによって、難黒鉛化性炭素質材料の炭素源として用いることができる。

[0028] 前記本発明の電池電極用炭素質成形体に含まれる難黒鉛化性炭素質材料は、特に限定されるものではないが、例えば難黒鉛化性炭素質材料の粗原料を成形体の焼成条件と同様の条件で熱処理した場合に、以下の物性を有する難黒鉛化炭素であってもよい。また、本発明の電池電極用炭素質成形体の製造に使用される難黒鉛化性炭素前駆体も、成形体の焼成条件と同様の条件で熱処理した場合に、以下の物性を有する難黒鉛化炭素前駆体であってもよい。炭素成形体からの難黒鉛化性炭素質材料の分離は、炭素成形体を０．１ｍｍ以下に粉砕したのち、炭素繊維－密度の試験方法（ＪＩＳＲ７６０３－１９９９）の密度こう配管法記載の浸せき液を適宜選択して行うことができる。

すなわち、本明細書において、電池電極用炭素質成形体に含まれる難黒鉛化性炭素質材料、易黒鉛化性炭素質材料、及び黒鉛などからの、難黒鉛化性炭素質材料の分離及び特定はＪＩＳ記載の密度こう配管法を使用して測定した真密度によって行うことができる。

（比表面積）

難黒鉛化性炭素質材料の比表面積は、特に限定されるものではない。しかしながら、ＢＥＴ比表面積の上限は、好ましくは２５ｍ^2／ｇ以下であり、より好ましくは２０ｍ^2／ｇ以下であり、更に好ましくは１０ｍ^2／ｇ以下であり、更に好ましくは５ｍ^2／ｇ以下である。ＢＥＴ比表面積の下限は、限定されるものではないが、好ましくは０．００５ｍ^2／ｇ以上であり、より好ましくは０．０１ｍ^2／ｇ以上である。ＢＥＴ比表面積が０．００５ｍ^2／ｇ以上であることにより、本発明の電池電極用炭素質成形体を負極として用いた場合に、電解液との反応面積が大きくなることにより入出力特性が向上する可能性がある。

[0029] （$L_{c(002)}$）

難黒鉛化性炭素質材料のＬｃは、特に限定されるものではないが、１０ｎｍ以下が好ましく、より好ましくは０．５～２ｎｍである。L_cが１０ｎｍを超えると、炭素六角網面が多層に積層するため、リチウムのドープ、及び脱ドープに伴う体積膨張収縮が大きくなる。体積膨張収縮が大きくなると、炭素構造を破壊し、リチウムのドープ、及び脱ドープが遮断され、繰り返し特性に劣り、好ましくない。

[0030] （平均面間隔）

難黒鉛化性炭素質材料の平均面間隔は、特に限定されるものではないが、好ましくは０．３６５～０．４００ｎｍであり、より好ましくは０．３７８～０．３９８ｎｍ、更に好ましくは０．３８０～０．３９５ｎｍである。０．３６５ｎｍ未満の小さな平均面間隔を有する炭素質材料ではリチウムのドープ、脱ドープに伴う膨張収縮が大きく、粒子間に空隙を生じてしまい、導電ネットワークが遮断されるため繰り返し特性に劣ることがある。

[0031] （真密度）

難黒鉛化性炭素質材料の真密度は、ブタノール法、ヘリウムを用いた乾式密度測定法又は密度こう配管法のいずれの方法で測定可能であるが、本発明の電池電極用炭素質成形体に含まれる難黒鉛化性炭素質材料の真密度はブタノール法によるものである。真密度の範囲は、特に限定されるものではないが、好ましくは１．４５～１．７０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲にあり、より好ましくは１．５０～１．７０ｇ／ｃｍ^3、更に好ましくは１．５０～１．６５ｇ／ｃｍ^{3}の範囲にある。１．４５ｇ／ｃｍ^{3}未満であると単位体積当たりのドープ容量、および脱ドープ容量が小さくなり好ましくない。また、１．７０ｇ／ｃｍ^{3}を超えることは、炭素の結晶構造の秩序性が増していることを意味しており、平均面間隔が小さくなることから、リチウムのドープ、及び脱ドープに伴う構造の膨張収縮が大きくなり、リチウムのドープ容量の低下に繋がるため好ましくない。

[0032] （平均粒子径）

本発明の電池電極用炭素質成形体に含まれる難黒鉛化性炭素質材料が粒子の場合、粒子の平均粒子径は、特に限定されるものではないが、好ましくは０．１～３０．０μｍの範囲にあり、より好ましくは３．０～３０．０μｍの範囲にあり、更に好ましくは４．０～１９．０μｍの範囲にある。

[0033] 《易黒鉛化性炭素質材料》

易黒鉛化性炭素質材料とは、２０００℃以上の高温で熱処理することにより黒鉛構造に変化する非黒鉛質炭素の総称であるが、ここでは真密度が１．７０ｇ／ｃｍ^{3}以上２．２ｇ／ｃｍ^{3}以下の非黒鉛質炭素を易黒鉛化性炭素質材料と呼ぶ。本発明の電池電極用炭素質成形体に含まれる易黒鉛化性炭素質材料は、限定されるものではないが、ピッチ、又は熱可塑性樹脂の炭素前駆体由来の易黒鉛化性炭素質材料である。すなわち、前記電池電極用炭素質成形体に含まれる易黒鉛化性炭素質材料の炭素源は、易黒鉛化性炭素質材料が製造できる限りにおいて限定されるものではなく、例えば石油系ピッチ、石炭系ピッチ、石油コークス、石炭コークス、中間相ピッチ、メゾカーボンマ

イクロビーズ、塩化ビニル系樹脂、熱可塑性樹脂（例えば、ケトン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、ポリアセタール、ポリアクリロニトリル、スチレン／ジビニルベンゼン共重合体、ポリイミド、ポリカーボネート、変性ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂、アラミド樹脂、又はポリアミドイミド）、を挙げることができる。なお、これらの炭素源は、酸化処理により不融化されていないものである。

[0034] 本発明の電池電極用炭素質成形体に含まれる易黒鉛化性炭素質材料は、特に限定されるものではないが、例えば易黒鉛化性炭素質材料の粗原料を成形体の焼成条件と同様の条件で熱処理した場合に以下の物性を有する易黒鉛化性炭素質材料であってもよい。また、本発明の電池電極用炭素質成形体の製造に使用される易黒鉛化性炭素前駆体も、成形体の焼成条件と同様の条件で熱処理した場合に、以下の物性を有する易黒鉛化炭素前駆体であってもよい。すなわち、易黒鉛化性炭素質材料の物性は、特に限定されるものではないが、０．００５～２５ｍ^2／ｇのＢＥＴ比表面積、３０ｎｍ以下のＬｃ、０．３４０～０．３７５ｎｍの平均面間隔、１．５１～２．２０ｇ／ｃｍ^{3}の真密度が好ましい。また、易黒鉛化性炭素質材料が粒子状の場合は、０．１～３０．０μｍの平均粒子径が好ましい。また、本発明の電池電極用炭素質成形体の製造に使用される易黒鉛化性炭素前駆体も、成形体の焼成条件と同様の条件で熱処理した場合に、前記の物性を有する易黒鉛化炭素前駆体であってもよい。一方、炭素成形体から易黒鉛化性炭素質材料を分離するには、炭素成形体から難黒鉛化性炭素質材料を分離する方法と同様の方法で分離することができる。すなわち、本明細書において、電池電極用炭素質成形体に含まれる難黒鉛化性炭素質材料、易黒鉛化性炭素質材料、及び黒鉛などからの、易黒鉛化性炭素質材料の分離及び特定はＪＩＳ記載の密度こう配管法を使用して測定した真密度によって行うことができる。

[0035] （黒鉛）

本発明の電池電極用炭素質成形体に含むことのできる黒鉛は、限定されるものではないが、天然黒鉛又は人造黒鉛を挙げることができる。

[0036] 黒鉛の物性は、特に限定されるものではないが、０．１～１０m^2／ｇのＢＥＴ比表面積、１５ｎｍ以上のＬｃ、０．３３５～０．３４０ｎｍの平均面間隔、２．２０ｇ／ｃｍ^{3}以上の真密度、及び０．１～３０．０μｍの平均粒子径の黒鉛粒子を用いることができる。また、電池電極用炭素質成形体に含まれる黒鉛の分離及び特定は、難黒鉛化性炭素質材料、又は易黒鉛化性炭素質材料と同じように、ＪＩＳ記載の密度こう配管法を使用して測定した真密度によって行うことができる。

[0037] 《リチウムを挿入及び脱離可能な金属又は金属化合物》

本発明の電池電極用炭素質成形体に含まれる負極活物質としては、リチウムを挿入及び脱離可能な金属又は金属化合物を挙げることができる。リチウムを挿入及び脱離可能な金属としては、リチウムが挿入されることによって、リチウムと合金化する金属を挙げることができる。リチウムと合金を形成する金属としては、Ｍｇ、Ｃａ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ａｓ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ａｇ、Ａｕ、Ｃｄ、又はＨｇが知られており、中でもＰｂ、Ｓｎ、Ｇｅ、Ａｌ、Ｓｉは高い容量を有するので好ましい。また、リチウムを挿入及び脱離可能な合金としては、リチウム挿入型、置換型、逐次合金形成型が挙げられる。リチウム挿入型は、リチウム合金形成時に元の合金（金属間化合物）の結晶構造が変化せず、ホスト内の空サイトにトポタクティックにリチウムを吸蔵する材料であり、下記の反応による。

[数1]

$$xLi^+ + MM' + xe' \leftrightarrow Li_xMM'_y$$

合金としては、Cu_6Sn_5やMg_2Siなどが挙げられる。置換型は合金（金属間化合物）の一つの成分がリチウムと合金化して、もう一方の成分が相分離して析出することによりリチウムを吸蔵する材料である。例えば、Sn_2Fe、Ni_xSn、Co_xSn、ＮｉＳｉ、ＦｅＳｉ、Mg_xNiなどが挙げられる。逐次合金形成型の合金（金属間化合物）は一成分が先に合金化し、相

分離してマトリックスとして働き、更にもう一成分が合金化することによってリチウムを吸蔵する材料であり、例えばＳｎＳｂ、ＩｎＳｂ、Ａｇ－Ｓｎ－Ｓｂなどが挙げられる。リチウムを挿入及び脱離可能な金属化合物としては、金属酸化物、金属窒化物、又は金属硫化物を挙げることができる。金属酸化物としては、例えばNb_2O_5、TiO_2、$Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$、WO_2、MoO_2、Fe_2O_3、SnO_2、ＳｉＯ、又はＣｏＯを挙げることができる。また、金属窒化物としては、Li_3N、$LiFe_3N_2$、又は$Li_{2.6}Co_{0.4}N$を挙げることができる。更に、金属硫化物としては、Ｓｎ－Ｓｂ－Ｓガラスを挙げることができる。リチウムを挿入及び脱離可能な金属又は金属化合物としては、例えばＣｏＯ、ＦｅＯ、ＮｉＯ、又はＣｕＯなどのように、リチウムが酸素と反応し、Li_2Oなどにコンバージョンすることによって負極に入る金属酸化物を挙げることができる。なお、本明細書においては、「リチウムを挿入及び脱離する」は、リチウムのコンバージョンを含む。

[0038] 負極活物質としては、リチウムを吸蔵及び脱離可能な能力が高く、初回の吸蔵及び脱離反応時における吸蔵容量に対する脱離容量の割合（初期クーロン効率）が高いほど好ましい。また、体積エネルギー密度の向上のためには活物質の真密度（複数の活物質粒子を混合して使用する場合は、複数の活物質粒子の平均真密度）が高いほど好ましい。リチウムを挿入及び脱離可能な金属又は金属化合物は、炭素質材料又は黒鉛質材料と比較して、高い容量を有している。なお、リチウムと合金化に関与しない物質を添加することにより電極全体としての膨張収縮を抑えることが可能となるので、リチウムと合金を形成する元素類に対し、リチウムと合金化に寄与しない物質を添加して使用してもよい。

[0039] 本発明の電池電極用炭素質成形体におけるリチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維の含有量は、限定されるものではないが、好ましくは７～５０重量％であり、より好ましくは８～４０重量％であり、更に好ましくは９～３０重量％である。７～５０重量％であることにより、リチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維が負極材料としての十分な容量を示すことがで

きる。また、電池電極用炭素質成形体における負極活物質の含有量も限定されるものではないが、好ましくは５０～９３重量％であり、より好ましくは６０～９２重量％であり、更に好ましくは７０～９１重量％である。

また、電池電極用炭素質成形体における負極活物質の含有量は限定されるものではないが、難黒鉛化性炭素質材料を必須に含む場合、難黒鉛化性炭素質材料が好ましくは１～９３重量％であり、易黒鉛化性炭素質材料が０～９２重量％であり、そして黒鉛が０～９２重量％であり、リチウムを挿入及び脱離可能な金属又は金属化合物が０～９２重量％である。特に、黒鉛の含有量は６０重量％以下が好ましい。黒鉛の含有量が多すぎると、膨張及び収縮が大きくなることがあり、電池電極用炭素質成形体を破壊し、リチウムのドープ、及び脱ドープが遮断され、繰り返し特性に劣ることがある。また、易黒鉛化性炭素質材料を必須に含む場合、易黒鉛化性炭素質材料が好ましくは１～９３重量％であり、難黒鉛化性炭素質材料が０～９２重量％であり、そして黒鉛が０～９２重量％であり、リチウムを挿入及び脱離可能な金属又は金属化合物が０～９２重量％である。特に、黒鉛の含有量は６０重量％以下が好ましい。黒鉛の含有量が多すぎると、膨張及び収縮が大きくなることがあり、電池電極用炭素質成形体を破壊し、リチウムのドープ、及び脱ドープが遮断され、繰り返し特性に劣ることがある。

[0040] 本発明の電池電極用炭素質成形体は、電池電極として用いられる限りにおいて、限定されるものではない。本発明の電池電極用炭素質成形体を電池電極として用いるものとしては、例えば非水電解質二次電池を挙げることができる。非水電解質二次電池としては、リチウムイオン二次電池、ナトリウムイオン二次電池などを挙げることができる。更に、本発明の電池電極用炭素質成形体は、全固体電池の電極として用いることもでき、全固体電池としては、全固体リチウムイオン二次電池、又は全固体ナトリウムイオン二次電池などを挙げることができ、更にバイポーラ型電池のバイポーラ電極として用いることができる。更に、本発明の電池電極用炭素質成形体は、レドックス・フロー電池の電極としても用いることができる。

[0041] ［２］電池用電極

本発明の電池用電極は、前記電池電極用炭素質成形体を含むものである。本発明の電池電極用炭素質成形体は限定されるものでないが、集電体（集電板）を有さない電極として用いることができる。

[0042] しかしながら、本発明の電池電極用炭素質成形体は集電体と接着させることによって、電極として用いてもよく、集電体（集電板）としては、通常、二次電池用電極に用いられているものを限定することなく、使用することができる。例えば集電体（集電板）として、銅、又はニッケルを挙げることができる。また、本発明の炭素質材料を用いることにより、特に導電助剤を添加しなくとも高い導電性を有する負極電極を製造することができる。しかしながら、本発明の電池用電極は、導電助剤（例えば、導電性のカーボンブラック、気相成長炭素繊維（ＶＧＣＦ）、又はカーボンナノチューブ）を含んでもよい。導電助剤は電極の導電性を向上させるために添加するものである。すなわち、導電助剤は導電性を有する電子伝導体であり、負極においてイオン伝導体として使用されるものではない。前記気相成長炭素繊維は電子導電体炭素繊維であり、リチウムは気相成長炭素繊維にほとんどドープ及び脱ドープしない。

[0043] ［３］非水電解質二次電池

本発明の非水電解質二次電池は、前記電池電極用炭素質成形体、又は電池用電極を含むものである。本発明の電池電極用炭素質成形体を用いた非水電解質二次電池は、特に充放電容量、非脱ドープ容量（不可逆容量）、および効率が優れている。

[0044] （非水電解質二次電池の製造）

本発明の電池電極用炭素質成形体を用いて、非水電解質二次電池の負極電極を形成した場合、正極材料、セパレータ、及び電解液など電池を構成する他の材料は特に限定されることなく、非水溶媒二次電池として従来使用され、あるいは提案されている種々の材料を使用することが可能である。

[0045] 例えば、正極材料としては、層状酸化物系（$LiMO_2$と表されるもので、

Mは金属：例えば、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMnO_2$、又は$LiNi_xCo_yMn_zO_2$（ここでx、y、zは組成比を表す）、オリビン系（$LiMPO_4$で表され、Mは金属：例えば$LiFePO_4$など）、スピネル系（LiM_2O_4で表され、Mは金属：例えば$LiMn_2O_4$など）の複合金属カルコゲン化合物が好ましく、これらのカルコゲン化合物を必要に応じて混合してもよい。これらの正極材料を適当なバインダーと電極に導電性を付与するための炭素材料とともに成形して、導電性の集電材上に層形成することにより正極が形成される。

[0046] これら正極と負極との組み合わせで用いられる非水溶媒型電解液は、一般に非水溶媒に電解質を溶解することにより形成される。非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、γ－ブチルラクトン、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、又は１，３－ジオキソランなどの有機溶媒の一種又は二種以上を組み合わせて用いることができる。また、電解質としては、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$、$LiAsF_6$、LiCl、LiBr、$LiB(C_6H_5)_4$、又は$LiN(SO_3CF_3)_2$などが用いられる。

[0047]（電解液添加剤）

本発明の非水電解質二次電池は、好ましくは電解質に半経験的分子軌道法のＡＭ１（Ａｕｓｔｉｎ　Ｍｏｄｅｌ　１）計算法を使用して算出したＬＵＭＯの値が－１．１０～１．１１ｅＶの範囲である添加剤を含むものである。本発明の炭素質材料及び添加剤を使用した非水電解質二次電池用負極電極を用いた非水電解質二次電池は、高いドープ、脱ドープ容量を有し、優れた高温サイクル特性を示す。

二次電池は、一般に上記のようにして形成した正極層と負極層とを必要に応じて不織布、その他の多孔質材料などからなる透液性セパレータを介して対向させ電解液中に浸漬させることにより形成される。セパレータとしては、二次電池に通常用いられる不織布、その他の多孔質材料からなる透過性セ

パレータを用いることができる。あるいはセパレータの代わりに、もしくはセパレータと一緒に、電解液を含浸させたポリマーゲルからなる固体電解質を用いることもできる。

[0048] ［４］電池電極用炭素質成形体の製造方法

本発明の電池電極用炭素質成形体の製造方法は、（１）リチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維及び／又はその炭素繊維前駆体、及び炭素質前駆体を混合し、混合物を得る工程、（２）前記混合物を成形し、成形体を得る工程、（３）前記成形体を、非酸化性ガス雰囲気下１０００℃～２０００℃で熱処理する焼成工程、を含む。前記炭素質前駆体は、好ましくは難黒鉛化性炭素質前駆体及び／又は易黒鉛化性炭素質前駆体である。前記焼成された電池電極用炭素質成形体は、好ましくは７重量％以上のリチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維及び／又はその炭素繊維前駆体を含む。炭素質前駆体に含まれる揮発分により、炭素質とリチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維及び／又はその炭素繊維前駆体とが密接に結着した電池電極用炭素質成形体を得ることができる。

また、本発明の製造方法においては、従来の負極電極の製造で行われていた負極活物質の塗工工程を含まないため、製造工程を簡略にすることができる。

本発明の電池電極用炭素質成形体の製造方法においては、前記混合工程（１）において、更にリチウムを挿入及び脱離可能な金属及びリチウムを挿入及び脱離可能な金属化合物からなる群から選択される１つ以上の負極活物質を混合してもよい。すなわち、本発明の電池電極用炭素質成形体の製造方法は、（１）リチウムを挿入及び脱離可能な金属及びリチウムを挿入及び脱離可能な金属化合物からなる群から選択される１つ以上の負極活物質、炭素質前駆体、及びリチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維及び／又はその炭素繊維前駆体を混合し、混合物を得る工程、（２）前記混合物を成形し、成形体を得る工程、（３）前記成形体を、非酸化性ガス雰囲気下１０００℃～２０００℃で熱処理する焼成工程、を含んでもよい。

[0049] 本発明の電池電極用炭素質成形体の製造方法は、前記混合工程（１）において、更に、難黒鉛化性炭素質材料、易黒鉛化性炭素質材料、及び黒鉛からなる群から選択される１つ以上の負極活物質等を混合させてもよい。

更に、本発明の電池電極用炭素質成形体の製造方法は、前記成形工程（２）における成形体が、圧縮成形により得られるものであってもよい。

[0050] （難黒鉛化性炭素質材料及び難黒鉛化性炭素質前駆体）

本発明の製造方法において用いることのできる難黒鉛化性炭素質材料は、限定されるものではないが、前記「電池電極用炭素質成形体」の欄に記載の難黒鉛化性炭素質材料と同じ物性を有するものを用いてもよく、焼成することにより前記難黒鉛化性炭素質材料と同じ物性を有するようになるものを用いてもよい。本発明の製造方法においては、電池電極用炭素質成形体に含まれる難黒鉛性炭素質を得るために、難黒鉛化性炭素質前駆体を単独で用いることもでき、また難黒鉛化性炭素質材料及び難黒鉛化性炭素質前駆体を混合して用いることもできる。難黒鉛化性炭素質前駆体は、揮発分を含んでいるものが多く、焼成前の成形において、難黒鉛化性炭素質材料及び炭素質前駆体を、リチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維及び／又はその炭素繊維前駆体に結着させることができるからである。また、難黒鉛化性炭素質前駆体は、本製造方法の焼成工程（１０００℃～２０００℃での焼成）により、前記「電池電極用炭素質成形体」の欄に記載の難黒鉛化性炭素質材料と同じ物性を示すようになるものが好ましい。なお、難黒鉛化性炭素質材料又は難黒鉛化性炭素質前駆体は、粒子状のものが好ましい。しかしながら、難黒鉛化性炭素質前駆体として、液体状のものを用いることができる。

[0051] （易黒鉛化性炭素質材料及び易黒鉛化性炭素質前駆体）

本発明の製造方法において用いることのできる易黒鉛化性炭素質材料は、限定されるものではないが、前記「電池電極用炭素質成形体」の欄に記載の易黒鉛化性炭素質材料と同じ物性を有するものを用いてもよく、焼成することにより前記易黒鉛化性炭素質材料と同じ物性を有するようになるものを用いてもよい。本発明の製造方法においては、電池電極用炭素質成形体に含ま

れる易黒鉛化性炭素質を得るために、易黒鉛化性炭素質前駆体を単独で用いることもでき、また易黒鉛化性炭素質材料及び易黒鉛化性炭素質前駆体を混合して用いることもできる。易黒鉛化性炭素質前駆体は、揮発分を含んでいるものが多く、焼成前の成形において、炭素質及び炭素質前駆体を、リチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維及び／又はその炭素繊維前駆体に結着させることができるからである。易黒鉛化性炭素質前駆体は、本製造方法の焼成工程（１０００℃～２０００℃での焼成）により、前記「電池電極用炭素質成形体」の欄に記載の易黒鉛化性炭素質材料と同じ物性を示すようになるものが好ましい。なお、易黒鉛化性炭素質材料又は易黒鉛化性炭素質前駆体は、粒子状のものが好ましい。しかしながら、易黒鉛化性炭素質前駆体として、液体状のものを用いることができる。

[0052] （黒鉛）

本発明の製造方法において用いることのできる黒鉛は、限定されるものではないが、前記「電池電極用炭素質成形体」の欄に記載の黒鉛を用いることができる。

なお、本明細書において、「負極活物質」とは、難黒鉛化性炭素質材料、易黒鉛化性炭素質材料、黒鉛、又はリチウムを挿入及び脱離可能な金属又は金属化合物を意味し、「負極活物質前駆体」、及び「乱層構造炭素質前駆体」とは、難黒鉛化性炭素質前駆体、又は易黒鉛化性炭素質前駆体を意味する。

[0053] （リチウムを挿入及び脱離可能な金属又は金属化合物）

本発明の製造方法において用いることのできるリチウムを挿入及び脱離可能な金属又は金属化合物は、限定されるものではないが、前記「電池電極用炭素質成形体」の欄に記載のリチウムを挿入及び脱離可能な金属又は金属化合物を用いることができる。

[0054] 本発明の製造方法においては、炭素質前駆体と、リチウムを挿入及び脱離可能な金属又は金属化合物とを必須成分として、炭素質材料及び／又は黒鉛を混合して用いてもよい。炭素質前駆体は、揮発分を含んでいるものが多く

、焼成前の成形において、負極活物質を、リチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維及び／又はその炭素繊維前駆体に結着させることができるからである。また、炭素質前駆体は、本製造方法の焼成工程により、前記「電池電極用炭素質成形体」の欄に記載の乱層構造炭素質材料と同じ物性を示すようになるものである。

[0055] （リチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維）

本発明に用いることのできるリチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維は、限定されないが、前記「電池電極用炭素質成形体」の欄に記載のリチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維を用いることができる。すなわち、リチウムのドープ・脱ドープにより膨張収縮の少ない炭素構造を有していることが好ましい。このような構造を有する炭素繊維としては、限定されるものではないが、真密度が好ましくは１．４～１．８ｇ／ｃｍ^{3}であり、より好ましくは１．４～１．７ｇ／ｃｍ^{3}である。炭素繊維の平均繊維長は、限定されるものではないが、０．０１～３０ｍｍであることが好ましく、０．０９～２５ｍｍがより好ましく、０．１～５ｍｍが更に好ましい。また、炭素繊維の平均繊維径は、０．５～３０μｍであることが好ましく、１～２０μｍであることがより好ましい。

具体的には、リチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維として、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、又はレーヨン系炭素繊維を挙げることができるが、ピッチ系炭素繊維が好ましい。また、ピッチ系炭素繊維としては、等方性組織を有するピッチ系等方性炭素繊維、又は異方性組織を有するピッチ系異方性炭素繊維を挙げることができるが、等方性組織を有するピッチ系等方性炭素繊維が好ましい。

[0056] （リチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維の前駆体）

本発明に用いることのできるリチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維の前駆体は、焼成によりリチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維となる限りにおいて、限定されるものではない。しかしながら、リチウムのドープ・脱ドープにより膨張収縮の少ない炭素構造を有する炭素繊維が得られ

るものが好ましい。このような構造の炭素繊維が得られる炭素繊維前駆体としては、限定されるものではないが、真密度が好ましくは１．４～１．８ｇ／ｃｍ^{3}であり、より好ましくは１．４～１．７ｇ／ｃｍ^{3}である。炭素繊維前駆体の平均繊維長は、限定されるものではないが、０．０１～３０ｍｍであることが好ましく、０．０９～２５ｍｍがより好ましく、０．１～５ｍｍが更に好ましい。炭素繊維の平均繊維径は、０．５～３０μｍであることが好ましく、１～２０μｍであることがより好ましい。炭素繊維の真密度は、限定されるものではないが、好ましくは１．４～１．８ｇ／ｃｍ^{3}であり、より好ましくは１．４～１．７ｇ／ｃｍ^{3}である。

具体的には、リチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維前駆体として、ポリアクリロニトリル系炭素繊維前駆体、ピッチ系炭素繊維前駆体、又はレーヨン系炭素繊維前駆体を挙げることができるが、ピッチ系炭素繊維前駆体が好ましい。また、ピッチ系炭素繊維前駆体としては、等方性組織を有するピッチ系等方性炭素繊維前駆体、又は異方性組織を有するピッチ系異方性炭素繊維前駆体挙げることができるが、等方性組織を有するピッチ系等方性炭素繊維前駆体が好ましい。

[0057] （１）混合工程

混合工程（１）においては、炭素質前駆体及びリチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維及び／又はその炭素繊維前駆体を混合する。混合は、当分野において、通常使用されている混合方法を制限なく用いることができる。例えば、混合装置としてリボン混合器、Ｖ型混合器、W型混合器、又はドラム混合器を用いて、炭素質前駆体及びリチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維を混合することができる。

[0058] 混合工程において用いる負極活物質前駆体は、粒子状が好ましい。しかしながら、液体状の負極活物質前駆体を用いることができる。負極活物質前駆体として、液体及び粒子状のものを混合して用いてもよい。

[0059] （２）成形工程

本発明の製造方法における成形工程は、前記混合工程で得られた混合物を

成形し、成形体を得る工程である。成形は、得られた混合物に面圧を付与する圧縮成形により行うことができる。具体的には以下のように圧縮成形を行うことができる。

前記工程で作成した混合物を例えば型に入れ、加圧を行い、常圧に戻して成型することができる。また加熱プレス装置に入れ、非酸化性ガス雰囲気中で加熱しながら成形することもできる。非酸化性ガスとしては、特に限定されるものではないが、ヘリウム、窒素又はアルゴンなどを挙げることができ、これらを単独又は混合して用いることができる。

[0060] （３）焼成工程

本発明の製造方法における焼成工程は、前記成形体を、非酸化性ガス雰囲気下で、１０００℃～２０００℃で焼成する工程である。焼成は、好ましくは非酸化性ガス雰囲気下で行う。１０００℃～２０００℃の焼成は、本発明の技術分野においては、通常「本焼成」と呼ばれている焼成である。また、本発明の焼成工程においては、必要に応じて、本焼成の前に予備焼成を行うことができる。

本発明の製造方法における焼成は、通常の手順にしたがって行うことができ、焼成を行うことにより、電池電極用炭素質成形体を得ることができる。焼成の温度は、１０００～２０００℃である。焼成温度が１０００℃未満では、電池電極用炭素質成形体に官能基が多く残存してＨ／Ｃの値が高くなり、リチウムとの反応により不可逆容量が増加するため好ましくない。本発明の焼成温度の下限は１０００℃以上であり、より好ましくは１１００℃以上であり、特に好ましくは１１５０℃以上である。一方、焼成温度が２０００℃を超えると炭素六角平面の選択的配向性が高まり放電容量が低下するため好ましくない。本発明の焼成温度の上限は２０００℃以下であり、より好ましくは２０００℃未満であり、更に好ましくは１８００℃以下であり、更に好ましくは１６００℃以下であり、最も好ましくは１５００℃以下である。なお、金属負極材料を含む電池電極用炭素質成形体の場合、金属材料を含まない電池電極用炭素質成形体に比べて、やや低めの焼成温度が好ましい。

[0061] 焼成工程（３）により炭素質前駆体は、炭素化され重量が減少する。一方、リチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維は、焼成され炭素化しているため、焼成による重量の減少は小さい。従って、得られる電池電極用炭素質成形体に含まれるリチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維の含有量を、例えば７重量％以上とするためには、前記混合工程（１）におけるリチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維の量を７重量％未満とし、得られる電池電極用炭素質成形体におけるリチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維の量を調整することが好ましい。なお、リチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維の前駆体を用いる場合は、炭素繊維前駆体の重量も減少するため、それに合わせて炭素繊維前駆体の含有量を調整すればよい。

焼成前の混合物におけるリチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維の量は、限定されるものではないが、好ましくは５～５０重量％であり、より好ましくは６～４０重量％であり、更に好ましくは７～３０重量％である。また、前記焼成前の混合物における負極活物質前駆体等の含有量も限定されるものではないが、好ましくは５０～９５重量％であり、より好ましくは６０～９４重量％であり、更に好ましくは７０～９３重量％である。

また、焼成前の混合物における負極活物質の含有量は限定されるものではないが、難黒鉛化性炭素前駆体を必須に含む場合、難黒鉛化性炭素前駆体が好ましくは１～９５重量％であり、易黒鉛化性炭素前駆体が０～９４重量％であり、そして黒鉛が０～９４重量％であり、リチウムを挿入及び脱離可能な金属又は金属化合物が０～９４重量％である。特に、黒鉛の含有量は６０重量％以下が好ましく、５５重量％以下が更に好ましい。黒鉛の含有量が多すぎると、膨張及び収縮が大きくなり電池電極用炭素質成形体を破壊し、リチウムのドープ、及び脱ドープが遮断され、繰り返し特性に劣ることがある

また、易黒鉛化性炭素質材料を必須に含む場合、易黒鉛化性炭素が好ましくは１～９５重量％であり、難黒鉛化性炭素質材料が０～９４重量％であり、そして黒鉛が０～９４重量％であり、リチウムを挿入及び脱離可能な金属又は金属化合物が０～９４重量％である。特に、黒鉛の含有量は６０重量％

以下が好ましく、５５重量％以下が更に好ましい。黒鉛の含有量が多すぎると、膨張及び収縮が大きくなり電池電極用炭素質成形体を破壊し、リチウムのドープ、及び脱ドープが遮断され、繰り返し特性に劣ることがある

また、金属負極材料を必須に含む場合、乱層構造炭素が１～９５重量％であり、黒鉛が０～９４重量％であり、そしてリチウムを挿入及び脱離可能な金属又は金属化化合物が１～９４重量％である。特に、黒鉛の含有量は６０重量％以下が好ましく、５５重量％以下が更に好ましい。黒鉛の含有量が多すぎると、膨張及び収縮が大きくなり電池電極用炭素質成形体を破壊し、リチウムのドープ、及び脱ドープが遮断され、繰り返し特性に劣ることがある。

[0062] 焼成は、非酸化性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。非酸化性ガスとしては、ヘリウム、窒素又はアルゴンなどを挙げることができ、これらを単独又は混合して用いることができる。更には塩素などのハロゲンガスを上記非酸化性ガスと混合したガス雰囲気中で焼成を行うことも可能である。ガスの供給量（流通量）も、限定されるものではないが、成形体１ｇ当たり、１ｍＬ／分以上、好ましくは５ｍＬ／分以上、更に好ましくは１０ｍＬ／分以上である。また、焼成は、減圧下で行うこともでき、例えば、１０ＫＰａ以下で行うことも可能である。焼成の時間も特に限定されるものではないが、例えば１０００℃以上に滞留する時間としては、０．０５～１０時間で行うことができ、０．０５～３時間が好ましく、０．０５～１時間がより好ましい。

実施例

[0063] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

以下に本発明の電池電極用炭素質成形体の物性値（「電池電極用炭素質成形体の厚さ」、「嵩密度」、「比表面積」、「水素／炭素の原子比（Ｈ／Ｃ）」、「ブタノール法による真密度」、「密度こう配管法による真密度」、「空隙率」、「揮発分」、「示差熱分析による燃焼温度の測定」、「Ｘ線回

折法による平均層面間隔ｄ$_{002}$」、「Ｘ線回折法によるＬ$_{c(002)}$」、及び「レーザー回折法による平均粒子径」）の測定法を記載するが、実施例を含めて、本明細書中に記載する物性値は、以下の方法により求めた値に基づくものである。

[0064]（電池電極用炭素質成形体の厚さ）

電池電極用炭素質成形体の厚さは、株式会社ミツトヨ製「厚み計ＩＤ－Ｃ１１２Ｘ、７００２－１０」よって測定した。

[0065]（電池電極用炭素質成形体の嵩密度）

電池電極用炭素質成形体の嵩密度は、電池電極用炭素質成形体の質量を、電池電極用炭素質成形体の外形寸法から求められる体積（面積×厚さ）で除することによって計算した。

電池電極用炭素質成形体の質量は、メトラー・トレド株式会社製「分析用電子天秤ＸＳ１０５ＤＵＶ」によって測定した。電池電極用炭素質成形体の面積は、直径１５ｍｍの円盤状に打ち抜き計算した。また円盤状に打ち抜けない場合は外形寸法を株式会社ミツトヨ製「ノギスＣＤ－２０」によって測定し、体積を計算した。前記重量を体積で除し、電池電極用炭素質成形体の嵩密度ρ$_B$を計算した。

[0066]（比表面積）

ＪＩＳ　Ｚ８８３０に定められた方法に準拠し、比表面積（ＳＳＡ）を測定した。概要を以下に記す。ＢＥＴの式から誘導された近似式ｖ$_m$＝１／（ｖ（１－ｘ））を用いて液体窒素温度における、窒素吸着による１点法（相対圧力ｘ＝０．２）によりｖ$_m$を求め、次式により試料の比表面積を計算した：

[数2]

$$\text{比表面積 } (SSA) = 4.35 \times v_m \quad \left(m^2/g\right)$$

（ここで、ｖ$_m$は試料表面に単分子層を形成するに必要な吸着量（ｃｍ^3／ｇ）、ｖは実測される吸着量（ｃｍ^3／ｇ）、ｘは相対圧力である。）

具体的には、ＭＩＣＲＯＭＥＲＩＴＩＣＳ社製「Ｆｌｏｗ　Ｓｏｒｂ　Ⅱ

Ｉ２３００」を用いて、以下のようにして液体窒素温度における炭素質物質への窒素の吸着量を測定した。２ｍｍ×２ｍｍ程度に切った試料を試料管に充填し、窒素ガスを２０モル％濃度で含有するヘリウムガスを流しながら、試料管を－１９６℃に冷却し、炭素質材料に窒素を吸着させる。次に試験管を室温に戻す。このとき試料から脱離してくる窒素量を熱伝導度型検出器で測定し、吸着ガス量ｖとした。

[0067]（水素／炭素の原子比（Ｈ／Ｃ））

ＪＩＳ　Ｍ８８１９に定められた方法に準拠し測定した。すなわち、ＣＨＮアナライザー（Ｐｅｒｋｉｎ－ｅｌｍｅｒ社製２４００ＩＩ）による元素分析により得られる試料中の水素及び炭素の質量割合をそれぞれの元素の質量数で除し、水素／炭素の原子数の比を求めた。

[0068]（ブタノール法による真密度）

ＪＩＳ　Ｒ７２１２に定められた方法に準拠し、ブタノールを用いて測定した。概要を以下に記す。内容積約４０ｍＬの側管付比重びんの質量（m_1）を正確に量った。次に、その底部に２ｍｍ×２ｍｍ程度に切った試料を約１０ｍｍの厚さになるように平らに入れた後、その質量（m_2）を正確に量った。これに１－ブタノールを静かに加えて、底から２０ｍｍ程度の深さにした。次に比重びんに軽い振動を加えて、大きな気泡の発生がなくなったのを確かめた後、真空デシケーター中に入れ、徐々に排気して２．０～２．７ｋＰａとした。その圧力に２０分間以上保ち、気泡の発生が止まったのち取り出して、更に１－ブタノールで満たし、栓をして恒温水槽（３０±０．０３℃に調節してあるもの）に１５分間以上浸し、１－ブタノールの液面を標線に合わせた。次に、これを取り出して外部をよくぬぐって室温まで冷却した後、質量（m_4）を正確に量った。次に同じ比重びんに１－ブタノールで満たし、前記と同じようにして恒温水槽に浸し、標線を合わせた後、質量（m_3）を量った。また、使用直前に沸騰させて溶解した気体を除いた蒸留水を比重びんにとり、前と同様に恒温水槽に浸し、標線を合わせた後質量（m_5）を量った。真密度（ρ_T）は次の式により計算する。これを、ρ_Tとする。

[数3]

$$\rho_B = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_1 - (m_4 - m_3)} \times \frac{m_3 - m_1}{m_5 - m_1} d$$

（ここでｄは水の３０℃における比重（０．９９４６）である。）

なお、炭素繊維の真密度も、本方法で測定可能である。

[0069]（密度こう配管法による真密度）

炭素繊維－密度の試験方法（ＪＩＳＲ７６０３－１９９９）の密度こう配管法に準拠して真密度を測定した。本方法により、実施例１～４で得られた電池電極用炭素質成形体に含まれる難黒鉛化性炭素質材料、易黒鉛化性炭素質材料、及び黒鉛を、分離及び同定することができる。

[0070]（電池電極用炭素質成形体の空隙率）

電池電極用炭素質成形体の空隙率εは、前記嵩密度ρ_Bとブタノールを用いたピクノメーター法により求められた真密度ρ_Tから次式により求めた。なお、異なる真密度を有する物質の混合物により成形体が構成される場合、成形体を構成する物質の真密度の加重平均値を成形体の真密度としてもよい。

[数4]

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_B}{\rho_T}\right) \times 100$$

[0071]（揮発分）

乾燥した坩堝に試料約１ｇを採取し、非酸化性ガス雰囲気下１０５℃で３０分間乾燥したのち、乾燥デシケーターにて室温まで放冷し、坩堝に入った試料の乾燥質量を測定した。次に、これを電気炉に設置し、１分間に２０リットルの窒素を流しながら坩堝を電気炉にて１０℃／ｍｉｎで８００℃まで昇温、その後８００℃で１時間強熱し、窒素雰囲気下室温まで放冷し揮発分除去後の試料の質量を測定し、以下の式により揮発分を算出した。

[数5]

$$\mathrm{VM} = \frac{W_2 - W_3}{W_2 - W_1} \times 100$$

坩堝の質量：W_1

乾燥後の坩堝と試料の質量：W_2

強熱後の坩堝と試料の質量：W_3

揮発分：ＶＭ

[0072]（示差熱分析による燃焼温度の測定）

示差熱分析による燃焼温度の測定は以下のように行うことができる。

島津製作所社製ＤＴＧ－５０を使用し、乾燥空気気流下で示差熱分析を行う。分析条件は、試料２ｍｇ、１００ｍＬ／ｍｉｎの空気気流下、昇温速度１０℃／ｍｉｎである。示差熱曲線から発熱ピーク温度を読み取ることができる。

得られた発熱ピーク温度から、試料の燃焼温度を決定した。

[0073]（Ｘ線回折法による平均層面間隔d_{002}）

炭素材料粉末を試料ホルダーに充填し、Ｎｉフィルターにより単色化したＣｕＫα線を線源とし、Ｘ線回折図形を得る。回折図形のピーク位置は重心法（回折線の重心位置を求め、これに対応する２θ値でピーク位置をもとめる方法）により求め、標準物質用高純度シリコン粉末の（１１１）面の回折ピークを用いて補正する。ＣｕＫα線の波長を０．１５４１８ｎｍとし、以下に記すＢｒａｇｇの公式によりd_{002}を算出する。

[数6]

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin\theta}$$

[0074]（Ｘ線回折法による$L_{c(002)}$の算出）

Ｓｃｈｅｒｒｅｒの式に代入することにより$L_{c(002)}$を算出する。

[数7]

$$L_{C(002)} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Ｋ：形状因子（０．９），

λ：Ｘ線の波長（$CuK_{\alpha m}$＝０．１５４１８ｎｍ），

θ：回折角，

β：００２回折ピークの半値幅（ピークの広がりを強度半分の所に相当する２θ）

[0075]（レーザー回折法による平均粒子径）

試料約０．０１ｇに対し、分散剤（カチオン系界面活性剤「ＳＮウェット３６６」（サンノプコ社製））を３滴加え、試料に分散剤を馴染ませる。次に、純水３０ｍＬを加え、超音波洗浄機で約２分間分散させたのち、粒径分布測定器（島津製作所製「ＳＡＬＤ－３０００Ｓ」）で、粒径０．５～３０００μｍの範囲の粒径分布を求めた。粒子の屈折率は２．０～０．１ｉとした。得られた粒径分布から、累積容積が５０％となる粒径をもって平均粒子径Dv_{50}（μｍ）とした。

[0076]《製造例１》

本製造例では、難黒鉛化性炭素質前駆体の製造を行った。

軟化点２０５℃、Ｈ／Ｃ原子比０．６５の石油系ピッチ７０ｋｇと、ナフタレン３０ｋｇとを、撹拌翼および出口ノズルのついた内容積３００リットルの耐圧容器に仕込み、１９０℃で加熱溶融混合を行った後、８０～９０℃に冷却し、耐圧容器内を窒素ガスにより加圧して、内容物を出口ノズルから押出し、直径約５００μｍの紐状成型体を得た。次いで、この紐状成型体を直径（Ｄ）と長さ（Ｌ）の比（Ｌ／Ｄ）が約１．５になるように粉砕し、得られた破砕物を９３℃に加熱した０．５３重量％のポリビニルアルコール（ケン化度８８％）を溶解した水溶液中に投入し、撹拌分散し、冷却して球状ピッチ成型体スラリーを得た。大部分の水をろ過により取り除いた後、球状ピッチ成形体の約６倍量の重量のｎ－ヘキサンでピッチ成形体中のナフタレンを抽出除去した。このようにして得た多孔性球状ピッチを、流動床を用いて、加熱空気を通じながら、２７０℃まで昇温し、２７０℃に１時間保持して酸化し、熱に対して不融性の多孔性球状酸化ピッチを得た。それを粉砕し炭素前駆体Ａを得た。

[0077]《製造例２》

本製造例では、易黒鉛化性炭素質前駆体の製造を行った。

軟化点２１０℃、キノリン不溶分１重量%、Ｈ／Ｃ原子比０．６３%の石油系ピッチ６８ｋｇとナフタレン３２ｋｇとを、撹拌翼のついた内容積３００リットルの耐圧容器に仕込み、１９０℃に加熱し溶解混合した後、８０～９０℃に冷却して押し出し、直径が約５００μｍの紐状成形体を得た。次いで、この紐状成形体を直径と長さの比が約１．５となるように粉砕し、得られた粉砕物を９３℃に加熱した０．５３%ポリビニルアルコール（ケン化度８８%）水溶液中に投下し、撹拌分散し、冷却して球状ピッチ成形体を得た。大部分の水を濾過により除いたのち、球状ピッチ成形体の約６倍量の重量のｎ－ヘキサンでピッチ成形体中のナフタレンを抽出除去した。このようにして得られた球状ピッチ多孔体を、加熱空気を通じながら１６５℃で１時間保持して酸化処理を行い、多孔性球状酸化ピッチを得た。それを粉砕し炭素前駆体Ｂを作成した。

[0078] 《製造例３》

前記製造例２で得られた炭素前駆体Ｂを、窒素雰囲気中、４８０℃で１時間熱処理して炭素前駆体Ｃを得た。この炭素前駆体を粉砕し、平均粒子径が約１２μｍの炭素前駆体微粒子とした。

[0079] 《製造例４》

軟化点２０５℃、Ｈ／Ｃ原子比０．６５の石油系ピッチ７０ｋｇと、ナフタレン３０ｋｇとを、撹拌翼および出口ノズルのついた内容積３００リットルの耐圧容器に仕込み、１９０℃で加熱溶融混合を行った後、８０～９０℃に冷却し、耐圧容器内を窒素ガスにより加圧して、内容物を出口ノズルから押出し、直径約５００μｍの紐状成型体を得た。次いで、この紐状成型体を直径（Ｄ）と長さ（Ｌ）の比（Ｌ／Ｄ）が約１．５になるように粉砕し、得られた破砕物を９３℃に加熱した０．５３重量%のポリビニルアルコール（ケン化度８８%）を溶解した水溶液中に投入し、撹拌分散し、冷却して球状ピッチ成型体スラリーを得た。大部分の水をろ過により取り除いた後、球状ピッチ成形体の約６倍量の重量のｎ－ヘキサンでピッチ成形体中のナフタレ

ンを抽出除去した。このようにして得た多孔性球状ピッチを、流動床を用いて、加熱空気を通じながら、２１３℃まで昇温し、２１３℃に２時間保持して酸化し、熱に対して不融性の多孔性球状酸化ピッチを得た。

[0080] 《実施例１》

本実施例では、負極活物質として製造例４から得られた炭素前駆体Ｄを用いて、電池電極用炭素質成形体を製造した。

クレカミルド（Ｍ－１０２Ｓ　株式会社クレハ製）３ｇ、炭素前駆体Ｄ１７ｇを混合し、混合粉体を得た。この時の混合重量比は炭素前駆体Ａ８５重量％、クレカミルド１５重量％である。混合粉体を５ｃｍ×５ｃｍの型に入れ均一になるようならした。プレス装置で、１５ＭＰａで加圧成型し、炭素前駆体の成形体を得た。得られた成形体を窒素雰囲気下１２００℃で１時間熱処理し炭素質成形体１を得た。炭素前駆体及び炭素成形体の組成を表１に、電池電極用炭素質成形体の物性及び電池性能を表２に示す。

[0081] 《実施例２》

本実施例では、負極活物質として、炭素前駆体Ａを用いて、電池電極用炭素質成形体を製造した。

炭素前駆体Ｄに代えて炭素前駆体Ａを用いたことを除いて、実施例１の操作を繰り返して、炭素質成形体２を得た。炭素前駆体及び炭素成形体の組成を表１に、電池電極用炭素質成形体の物性及び電池性能を表２に示す。

[0082] 《実施例３》

本実施例では、負極活物質として、炭素前駆体Ｃ及び炭素前駆体Ｄを用いて、電池電極用炭素質成形体を製造した。

炭素前駆体Ｃ６０重量％、炭素前駆体Ｄ２０重量％、及びクレカミルド２０重量％を用いたことを除いて、実施例１の操作を繰り返して、炭素質成形体３を得た。炭素前駆体及び炭素成形体の組成を表１に、電池電極用炭素質成形体の物性及び電池性能を表２に示す。

[0083] 《実施例４》

本実施例では、負極活物質として、炭素前駆体Ｃを用いて、電池電極用炭

素質成形体を製造した。

炭素前駆体Ｃを用いたことを除いて、実施例１の操作を繰り返して、炭素質成形体４を得た。炭素前駆体及び炭素成形体の組成を表１に、電池電極用炭素質成形体の物性及び電池性能を表２に示す。

[0084]《実施例５》

本実施例では、負極活物質として、黒鉛及び炭素前駆体Ｃを用いて、電池電極用炭素質成形体を製造した。

黒鉛２６重量％及び炭素前駆体Ｃ５９重量％を用いたことを除いて、実施例１の操作を繰り返して、炭素質成形体５を得た。炭素前駆体及び炭素成形体の組成を表１に、電池電極用炭素質成形体の物性及び電池性能を表２に示す。

[0085]《実施例６》

本実施例では、負極活物質として、炭素前駆体Ｃ及びＳｉを用いて、電池電極用炭素質成形体を製造した。

炭素前駆体Ｃ７９重量％及びＳｉ６重量％を用いたことを除いて、実施例１の操作を繰り返して、炭素質成形体６を得た。炭素前駆体及び炭素成形体の組成を表１に、電池電極用炭素質成形体の物性及び電池性能を表２に示す。

[0086]《実施例７》

本実施例では、負極活物質として、炭素前駆体Ｃ及びSnO_2を用いて、電池電極用炭素質成形体を製造した。

炭素前駆体Ｃ７９重量％及び$SnO_2$６重量％を用いたことを除いて、実施例１の操作を繰り返して、炭素質成形体７を得た。炭素前駆体及び炭素成形体の組成を表１に、電池電極用炭素質成形体の物性及び電池性能を表２に示す。

[0087]《比較例１》

本比較例では、負極活物質として、フラン樹脂炭を用いて、電池電極用炭素質成形体を製造した。

フラン樹脂（ヒタフランＶＦ－３０３）をアルミカップに流し込み、減圧下、７０℃で１日、更に１７０℃で１日熱硬化した。得られたシート状のフラン樹脂を窒素雰囲気下１２００℃で１時間熱処理した。得られた活物質成形体の諸物性及び電池性能を表２に示す。

[0088] 《比較例２》

Ｓｉ（リチウムを挿入及び脱離可能な金属）７５質量部、ポリフッ化ビニリデン２０質量部、導電助剤Ｓｕｐｅｒ－Ｐ５質量部にＮＭＰを加えてペースト状にし、銅箔上に均一に塗布した。乾燥した後、銅箔より直径１５ｍｍの円板状に打ち抜き、これをプレスして電極とした。なお、電極中のＳｉ（リチウムを挿入及び脱離可能な金属）の量は約３ｍｇになるように調整した。電池性能を表２に示す。

[0089]

[表1]

	前駆体組成（重量%）							成形炭素組成（重量%）					
	黒鉛	前駆体 C	前駆体 D	前駆体 A	M-102S	Si	SnO_2	黒鉛	炭素 C	炭素 D	炭素 A	M-102S	Si	SnO_2
実施例1	0	0	85	0	15	0	0	0	0	82	0	18	0	0
実施例2	0	0	0	85	15	0	0	0	0	0	80	20	0	0
実施例3	0	60	20	0	20	0	0	0	59	18	0	23	0	0
実施例4	0	85	0	0	15	0	0	0	83	0	0	17	0	0
実施例5	26	59	0	0	15	0	0	28	55	0	0	16	0	0
実施例6	0	79	0	0	15	6	0	0	76	0	0	17	7	0
実施例7	0	79	0	0	15	0	6	0	76	0	0	17	0	7

[0090] [表2]

	厚み	嵩密度	真密度	空隙率	比表面積	DTA	H／C	充電	放電	不可逆容量	効率
	mm	g/cc	g/cc	%	m^2/g	℃	−	mAh/g	mAh/g	mAh/g	%
実施例1	0.35	1.13	1.62	30	1	665 727	0.01	423	376	47	89
実施例2	0.37	1.02	1.53	33	1	647	0.01	419	394	54	88
実施例3	0.32	1.24	1.80	31	1	656 743	0.01	360	321	40	89
実施例4	0.35	1.42	1.88	25	1	650 749	0.01	327	268	59	82
実施例5	0.46	1.47	1.97	25	1	655 761 809	0.01	330	308	22	93
実施例6	0.36	1.49	1.90	21	1	−	0.03	598	554	45	93
実施例7	0.43	1.36	2.21	39	1	−	0.02	359	332	27	92
比較例1	0.23	1.17	1.52	23	0.04	663	0.01	298	196	102	66
比較例2								2542	1010	1532	40

産業上の利用可能性

[0091] 本発明の電池電極用炭素質成形体を用いた非水電解質二次電池は、非脱ドープ容量（不可逆容量）、および効率が優れている。従って、長寿命および高い入出力特性が求められる、ハイブリッド自動車（ＨＥＶ）及び電気自動車（ＥＶ）などの車載用途に用いることができる。

以上、本発明を特定の態様に沿って説明したが、当業者に自明の変形や改良は本発明の範囲に含まれる。

請求の範囲

[請求項1] リチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維及び炭素質材料を含む電池電極用炭素質成形体であって、厚さが１ｍｍ以下、元素分析による水素原子と炭素原子との原子比（Ｈ／Ｃ）が０．１以下、成形体の嵩密度とブタノール真密度から求められる空隙率が２５～８０％、そして揮発分が５．０重量％以下であることを特徴とする電池電極用炭素質成形体。

[請求項2] 前記炭素質材料が難黒鉛化性炭素質材料である、請求項１に記載の電池電極用炭素質成形体。

[請求項3] 前記炭素質材料が易黒鉛化性炭素質材料である、請求項１又は２に記載の電池電極用炭素質成形体。

[請求項4] リチウムを挿入及び脱離可能な金属及びリチウムを挿入及び脱離可能な金属化合物からなる群から選択される１つ以上の負極活物質を更に含む、請求項１～３のいずれか一項に記載の電池電極用炭素質成形体。

[請求項5] 真密度が１．４～２．２０ｇ／ｃｍ^{3}である、請求項１～４のいずれか一項に記載の電池電極用炭素質成形体。

[請求項6] 示差熱分析装置による測定で、燃焼ピークが７６０℃以下に少なくとも１本以上観測される、請求項１～５のいずれか一項に記載の電池電極用炭素質成形体。

[請求項7] 前記炭素繊維が等方性構造を有する、請求項１～６のいずれか一項に記載の電池電極用炭素質成形体。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか一項に記載の電池電極用炭素質成形体を含む、電池用電極。

[請求項9] 請求項８に記載の電池用電極を含む非水電解質二次電池。

[請求項10] （１）リチウムがドープ及び脱ドープできる炭素繊維及び／又はその炭素繊維前駆体、及び炭素質前駆体を混合し、混合物を得る工程、

（２）前記混合物を成形し、成形体を得る工程、

（３）前記成形体を、非酸化性ガス雰囲気下１０００℃～２０００℃で熱処理する焼成工程、

を含む、電池電極用炭素質成形体の製造方法。

[請求項11] 前記炭素質前駆体が難黒鉛化性炭素質前駆体及び／又は易黒鉛化性炭素質前駆体である、請求項１０に記載の電池電極用炭素質成形体の製造方法。

[請求項12] 前記工程（１）において、リチウムを挿入及び脱離可能な金属及びリチウムを挿入及び脱離可能な金属化合物からなる群から選択される１つ以上の負極活物質を更に混合する、請求項１０又は１１に記載の電池電極用炭素質成形体の製造方法。

[請求項13] 前記成形工程（２）における成形体が、圧縮成形により得られるものである、請求項１０～１２のいずれか一項に記載の電池電極用炭素質成形体の製造方法。

[請求項14] 前記炭素繊維が等方性構造を有する請求項１０～１３のいずれか一項に記載の電池電極用炭素質成形体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/059832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/133(2010.01)i, *H01M4/36*(2006.01)i, *H01M4/38*(2006.01)i, *H01M4/587*(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/133, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/587

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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5619321 B2 (Kureha Corp.), 05 November 2014 (05.11.2014), entire text; all drawings & WO 2014/034857 A1 & EP 2892096 A1	1-14
A	WO 2013/118757 A1 (Kureha Corp.), 15 August 2013 (15.08.2013), entire text; all drawings & US 2015/0024277 A1	1-14
A	JP 2014-029848 A (JFE Chemical Corp.), 13 February 2014 (13.02.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-14

☒ 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	Date of mailing of the international search report
16 June 2016 (16.06.16)	28 June 2016 (28.06.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/059832

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-284089 A (Sony Corp.), 23 October 1998 (23.10.1998), entire text; all drawings & US 6335122 B1 & WO 1998/044580 A1	1-14
A	JP 9-092283 A (Petoca, Ltd.), 04 April 1997 (04.04.1997), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2009-146580 A (Osaka Gas Chemicals Co., Ltd.), 02 July 2009 (02.07.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５９８３２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/133(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/587(2010.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/133, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/587

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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）

WPI

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
A	JP 5619321 B2（株式会社クレハ）2014.11.05, 全文、全図 & WO 2014/034857 A1 & EP 2892096 A1	１－１４
A	WO 2013/118757 A1（株式会社クレハ）2013.08.15, 全文、全図 & US 2015/0024277 A1	１－１４
A	JP 2014-029848 A（ＪＦＥケミカル株式会社）2014.02.13, 全文、全図（ファミリーなし）	１－１４

☑　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	国際調査報告の発送日
１６．０６．２０１６	２８．０６．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｘ　３１２２
井上　能宏
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
Ａ	JP 10-284089 A（ソニー株式会社）1998.10.23，全文、全図 & US 6335122 B1 & WO 1998/044580 A1	１－１４
Ａ	JP 9-092283 A（株式会社ペトカ）1997.04.04，全文（ファミリーなし）	１－１４
Ａ	JP 2009-146580 A（大阪ガスケミカル株式会社）2009.07.02，全文、全図（ファミリーなし）	１－１４