

(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
2010年11月18日(18.11.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/131473 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/003249
- (22) 国際出願日: 2010年5月13日(13.05.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-118854 2009年5月15日(15.05.2009) JP
特願 2009-266764 2009年11月24日(24.11.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 新日鐵化学株式会社(NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 池田大佐 (IKEDA, Taisha) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP). 田川和樹 (TAGAWA, Kazuki) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP). 川野陽一 (KAWANO, Yoichi) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46-80 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所 (SAKURA PATENT OFFICE, p.c.); 〒1010046 東京都千代田区神田多町二丁目1番地 神田東山ビル 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ANODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERIES, ANODE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERIES, IN-VEHICLE LITHIUM SECONDARY BATTERY USING SAID ANODE ACTIVE MATERIAL AND ANODE ELECTRODE, AND METHOD FOR MANUFACTURING AN ANODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERIES

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用負極活物質、リチウム二次電池用負極電極、それらを用いた車載用リチウム二次電池、及びリチウム二次電池用負極活物質の製造方法

(57) Abstract: Green coke from coal and/or petroleum and calcined coke from coal and/or petroleum are blended using a weight ratio between 90:10 and 10:90, and the resulting coke material is fired to produce a novel anode active material for lithium secondary batteries, said anode active material having stable charging/discharging characteristics and excellent output characteristics, initial efficiency, and capacity retention rate.

(57) 要約: 石炭系及び/又は石油系(以下、石炭系等という)生コークス及び前記石炭系等が焼コークスを、重量比で90:10~10:90に配合したコークス材料を焼成し、安定した充放電特性を呈し、出力特性、初期効率及び容量維持率に優れた、新規なリチウム二次電池負極活物質を得る。



WO 2010/131473 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウム二次電池用負極活物質、リチウム二次電池用負極電極、それらを用いた車載用リチウム二次電池、及びリチウム二次電池用負極活物質の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池用負極活物質、リチウム二次電池用負極電極、それらを用いた車載用リチウム二次電池、及びリチウム二次電池用負極活物質の製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウム二次電池は、他の二次電池と比較して高いエネルギー密度を有することから、小型化・軽量化が可能であるため、携帯電話、パソコン、携帯情報端末（PDA：Personal Digital Assistant）およびハンディビデオカメラ等の移動電子機器の電源として多く利用されており、今後もその需要は益々高くなると予想されている。

[0003] また、エネルギー問題や環境問題に対応するために、電気自動車やニッケル水素電池駆動のモーターとガソリンエンジンとを組み合わせたハイブリッド電気自動車（HEV：Hybrid Electric Vehicle）が開発され、その普及台数を伸ばしている。これらの自動車では、使用する電池のさらなる高性能化が要求されており、この要求に応えるものとしてもリチウム二次電池が注目を集めている。

[0004] リチウム二次電池は、負極材（負極活物質）として、安全性および寿命の面で優れる炭素材料が一般に用いられる。炭素材料のなかでも黒鉛材料は、少なくとも2,000℃程度以上、通常は2,600～3,000℃程度の高温で得られる、高エネルギー密度を持つ優れた材料であるが、高入出力特性やサイクル特性に課題を有している。このため、例えば電力貯蔵用や電気自動車等の高入出力用途には、黒鉛材料よりも低い温度で焼成され、黒鉛化

度の低い低結晶炭素材料の利用が主に研究されている。

[0005] 近年においては、ハイブリッド電気自動車のさらなる高性能化の観点から、リチウム二次電池に対してもさらなる高性能化が求められており、その性能の向上が急務となっている。特にリチウム二次電池の特性としては、負電極側の電位を十分に低減して実電池電圧を向上させ、十分に高い出力特性を呈することが要求される。

[0006] また、ハイブリッド電気自動車のエネルギー源である電流を十分に供給できるように、リチウム二次電池の放電容量が重要な特性として上げられる。加えて、充電電流量に比較して放電電流量が十分に高くなるように、放電容量に対する充電容量の割合、すなわち初期効率が高いことも要求される。

[0007] さらに、短時間での充電を可能とすべく、リチウム二次電池は高電流密度まで高い充電容量を維持することが好ましく、容量維持率が高いことも要求されている。すなわち、この様な出力特性、放電容量、初期効率、容量維持率等の特性をバランス良く高めることが要求される。

[0008] この様なリチウム二次電池を目的として、負極材としてコークスや黒鉛等の炭素材料が多く検討されているが、上述した放電容量を増大させることはできるものの、初期効率は十分でない。また、実電池電圧が不十分であって近年の高出力特性を満足することができず、容量維持率の要件をも満足することができない。

[0009] 例えば、特許文献 1 には、インターカレーション又はドーピングを利用した負極材として、有機化合物の熱分解又は焼成炭化により得られる特定の比表面積及び X 線回折結晶厚み等を規定した炭素質材料が開示されているが、H E V 用などの車載用途においては未だ不十分であった。

[0010] また、特許文献 2 には、負極材としてか焼されたコークスを原料として不活性雰囲気下、熱処理をすることにより不純物を除去することで、リサイクル特性に優れた比較的高い放電容量を有する炭素材料が開示されているが、H E V 用などの車載用途において出力特性等の面で十分でなかった。

[0011] 特許文献 3 には、黒鉛類似構造を有する炭素質などに特定の被覆層を設け

て熱処理して得られる炭素質材料を負極材として用いることが開示され、特許文献4には、負極材として低温で熱処理されたコークスを原料として不活性雰囲気下、熱処理をすることにより、より高度に不純物を除去することで、比較的高い放電容量を有する炭素材料が開示されているが、いずれもやはりHEV用などの車載用途において十分な電池特性を有するものではなかった。

[0012] また、特許文献5には、石油又は石炭の生コークスを500～850℃にて熱処理した熱処理コークスを負極材とすることで、充・放電容量の大きなリチウム二次電池を供給しうることが開示されているが、HEV用などの車載用途において出力特性の面で十分でなかった。

[0013] 以上のようなコークス等を原料とした低結晶炭素材料のリチウム二次電池用負極材の研究は殆んどが小型携帯機器用電源としての二次電池用負極材の特性改善に向けられていて、HEV用二次電池に代表される大電流入出力リチウム二次電池用に適した十分な特性を有する負極材が開発されていなかったのが実情である。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開昭62-90863号公報

特許文献2：特開平1-221859号公報

特許文献3：特開平6-5287号公報

特許文献4：特開平8-102324号公報

特許文献5：特開平9-320602号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明は、リチウム二次電池の出力特性を十分に向上させることができるとともに、放電容量、初期効率及び容量維持率を含むHEV用などの車載用途に要求される実用特性を備えた、新規な負極活物質を得ることを目的とす

る。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を実施した。その結果、石炭系及び／又は石油系（以下、石炭系等という）生コークス及び前記石炭系等か焼コークスが、重量比で90：10～10：90に配合されたコークス材料を、焼成してなることを特徴とするリチウム二次電池用負極活物質が、リチウム二次電池の負電極の電位を十分に低減して実電池電圧を向上させることができ、出力特性、放電容量、初期効率及び容量維持率などの車載用途に要求される実用特性を備えたものであることを見出し、本発明を完成した。

[0017] なお、本発明における“石炭系等生コークス”とは、石油系及び／又は石炭系重質油を例えばディレードコーカー等のコークス化設備を用い、最高到達温度が400℃～700℃程度の温度で24時間程度、熱分解・重縮合反応を実施して得たものを意味する。また、“石炭系等か焼コークス”とは、石炭系等生コークスに対してか焼処理を施したものを意味し、最高到達温度が800℃～1500℃程度でか焼した石油系及び又は石炭系のコークスを意味する。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、リチウム二次電池の出力特性を十分に向上させることが出来るとともに、放電容量、初期効率及び容量維持率を含むHEV用などの車載用途に要求される実用特性を備え、性能バランスに優れた負極活物質を提供することが出来る。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明を、リチウム二次電池用負極活物質の実施の形態に基づいて、より詳細に説明する。

[0020] 本発明のリチウム二次電池用負極活物質は、最初に、石炭系等重質油を例えばディレードコーカー等のコークス化設備を用い、最高到達温度が400℃～700℃程度の温度で24時間程度、熱分解・重縮合反応を進めること

によって石炭系等生コークスを得る。その後、得られた石炭系等生コークスの塊を所定の大きさに粉砕する。粉砕には、工業的に用いられる粉砕機を使用することができる。具体的にはアトマイザー、レイモンドミル、インペラミル、ボールミル、カッターミル、ジェットミル、ハイブリダイザー等を挙げることができるが、特にこれに限定されるものではない。

[0021] ここで使用される石炭系等重質油は、石油系重質油であっても石炭系重質油であっても構わないが、石炭系重質油の方が芳香族性に富んでおり、且つリチウムとの不可逆反応を生じるN、S等のヘテロ元素の含有量が少ない利点を有し揮発分も少ないため、石炭系重質油を使用する方が好ましい。

[0022] また、上記のようにして得た石炭系等生コークスを最高到達温度800℃～1500℃でか焼して石炭系等か焼コークスを製造する。好ましくは1000℃～1500℃、より好ましくは1200℃～1500℃の範囲である。石炭系等生コークスの焼成には、大量熱処理が可能なリードハンマー炉、シャトル炉、トンネル炉、ロータリーキルン、ローラーハースキルンあるいはマイクロウェーブ等の設備を用いることができるが、特にこれに限定されるものではない。また、これらの焼成設備は、連続式およびバッチ式のどちらでもよい。次いで、得られた石炭系等か焼コークスの塊を、上記同様に、工業的に用いられるアトマイザー等の粉砕機を用いて所定の大きさに粉砕する。

[0023] なお、粉砕後の石炭系等生コークス粉及び石炭系等か焼コークス粉の大きさは特に限定されるものではないが、メジアン径として求められる平均粒子径が5～15 μm であるとより好ましく、このとき、BET比表面積が5 m^2/g 以下であるとより好ましい。平均粒子径が5 μm を下回ると比表面積が過度に増加して、得られたリチウム二次電池の初期効率が低下するおそれがある。一方、平均粒子径が15 μm を上回るとリチウム二次電池の充放電特性が低下するおそれがある。BET比表面積は5 m^2/g を上回ると、上述したように、比表面積が過度に増加して、リチウム二次電池の初期効率が低下するおそれがある。BET比表面積は微細細孔を形成する観点からは2 m^2/g

g 以上程度であることが望ましい

[0024] 次いで、上述のようにして得た石炭系等生コークス粉及び石炭系等か焼コークス粉をそれぞれ所定量の割合で配合する。なお、石炭系等生コークス粉及び石炭系等か焼コークス粉の配合量は、例えば重量比で 90 : 10 ~ 10 : 90 とすることが好ましく、さらには 70 : 30 ~ 30 : 70 とすることが好ましい。石炭系等か焼コークスの割合を増大させると、リチウム二次電池の負電極側の電位を十分に低減することができ、実電池特性を向上させることによって出力特性が向上する。一方、石炭系等生コークスの割合を増大させると放電容量や初期効率が向上する。どの特性が高く要求されるかによって異なるが、例えば、出力特性の面からは、石炭系等か焼コークスの含有量を 50 % 以上含有させることがよい。

[0025] 石炭系等生コークス粉及び石炭系等か焼コークス粉の割合が上記範囲外になると、リチウム二次電池負極活物質からなる負電極の電位を十分に低減することができず、実電池電圧を向上させることができなくなり、十分に高い出力特性が得られない場合がある。また、充放電末期におけるリチウム二次電池の抵抗値が増大してしまい、安定した充放電特性を呈することができなくなってしまう場合がある。

[0026] こうしたコークスについて、焼成を行う。この焼成温度は、最高到達温度で 800℃ 以上 1400℃ 以下とすることがよい。好ましくは 900℃ ~ 1200℃、更に好ましくは 900℃ ~ 1100℃ の範囲である。焼成温度が上限を超えると、コークス材料の結晶成長が過剰に促進され電池特性バランスに悪影響を及ぼし、量産性の観点からも好ましくない。一方、焼成温度が下限よりも低いと、十分な結晶成長ができず電池特性バランスに悪影響を及ぼす傾向となる。

[0027] また、最高到達温度での保持時間は特に限定しないが 30 分以上が好ましい。また、焼成雰囲気は、特に限定されないが、アルゴンあるいは窒素等の不活性ガス雰囲気でも良く、ロータリーキルンの様な非密閉状態での非酸化雰囲気でも良いし、リードハンマー炉の様な密閉状態での非酸化雰囲気でも

良い。

[0028] こうした本発明の負極活物質を負極材に用いてリチウム二次電池を構成する場合、相対する正極としては、リチウム含有遷移金属酸化物 $\text{LiM}(1)_x\text{O}_2$ (式中、 x は $0 \leq x \leq 1$ の範囲の数値であり、式中 $\text{M}(1)$ は遷移金属を表し、 Co 、 Ni 、 Mn 、 Ti 、 Cr 、 V 、 Fe 、 Zn 、 Al 、 Sn 、 In の少なくとも1種類からなる)、あるいは $\text{LiM}(1)_y\text{M}(2)_{2-y}\text{O}_4$ (式中、 y は $0 \leq y \leq 1$ の範囲の数値であり、式中、 $\text{M}(1)$ 、 $\text{M}(2)$ は遷移金属を表し、 Co 、 Ni 、 Mn 、 Ti 、 Cr 、 V 、 Fe 、 Zn 、 Al 、 Sn 、 In の少なくとも1種類からなる)、遷移金属カルコゲン化物 (Ti 、 S_2 、 NbSe 、等)、バナジウム酸化物 (V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 V_2O_4 、 V_3O_6 、等) およびリチウム化合物、一般式 $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{Ch}_{6-y}$ (式中、 x は $0 \leq x \leq 4$ 、 y は $0 \leq y \leq 1$ の範囲の数値であり、式中 M は遷移金属をはじめとする金属、 Ch はカルコゲン金属を表す) で表されるシュブレル相化合物、あるいは活性炭、活性炭素繊維等の正極活物質を用いることができる。

[0029] また、上記正極と負極との間を満たす電解質としては、従来公知のものをいずれも使用することができ、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 LiCl 、 LiBr 、 Li_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4$ 等の1種または2種以上の混合物を挙げることができる。

[0030] また、非水系電解質としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロ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、エチルメチルカーボネート、1, 1-ジメトキシエタン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチルー1, 3-ジオキソラン、アニソール、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニ

トリル、クロロニトリル、プロピオニトリル、ホウ酸トリメチル、ケイ酸テトラメチル、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、酢酸エチル、トリメチルオルトホルメート、ニトロベンゼン、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、3-メチルー2-オキサゾリドン、エチレングリコール、サルファイト、ジメチルサルファイト等の単独溶媒もしくは2種類以上の混合溶媒を使用できる。

[0031] なお、上記負極活物質を用いて負極を構成する場合は、一般には、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）等のフッ素系樹脂粉末あるいはポリイミド（P I）系樹脂、スチレンブタジエンゴム（S B R）、カルボキシメチルセルロース（C M C）等の水溶性粘結剤を炭素質バインダーにして、このバインダーと、上記負極活物質とを、N-メチルピロリドン（N M P）、ジメチルホルムアミドあるいは水、アルコール等の溶媒を用いて混合することによりスラリーを作製し、集電体上に塗布、乾燥することによって行う。

実施例

[0032] 以下に本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。但し、これら実施例によって、本発明の内容が制限されるものではない。

[0033] （実施例1）

石炭系重質油よりキノリン不溶分を除去した精製ピッチを用い、ディレードコーキング法によって500℃の温度で24時間熱処理して製造した塊状コークス（生コークス）を得、ジェットミルにて微粉碎及び整粒し、平均粒径が9.9μmの生コークス片（微粉碎生コークス）を得た。

[0034] 上述のようにして得た塊状の生コークスを、ロータリーキルンによって入口付近温度700℃から出口付近温度1500℃（最高到達温度）の温度で1時間以上熱処理して塊状のか焼コークスを得、同じくジェットミルにて微粉碎及び整粒し、平均粒径が9.5μmのか焼コークス粉を得た。

[0035] 次いで、上述のようにして得た生コークス粉の70重量部とか焼コークス粉の30重量部（コークス材料100重量部）とを配合したコークス材料を

、室温から600℃/時間の速度で昇温して、900℃に到達（最高到達温度）後、さらに2時間保持して炭化处理（焼成）を行い、リチウム二次電池用負極活物質を得た。

[0036] 次いで、リチウム二次電池用負極活物質にバインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF、（株式会社クレハ製）を5質量%加え、N-メチルピロリドン（NMP）を溶媒として混練してスラリーを作製し、これを厚さ18μmの銅箔に均一となるように塗布して負極電極箔を得た。この負極電極箔を乾燥し所定の電極密度にプレスすることにより電極シートを作製し、このシートから直径15mmφの円形に切り出すことにより負極電極を作製した。この負極電極単極での電極特性を評価するために、対極には約15.5mmφに切り出した金属リチウムを用いた。

[0037] また、電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒（体積比1：1混合）にLiPF₆を1mol/lの濃度で溶解したものを用い、セパレーターにプロピレンの多孔質膜を用いてコインセルを作製し、リチウム二次電池を作製した。25℃の恒温下、端子電圧の充電下限電圧を0V、放電の上限電圧を1.5Vとした電圧範囲で5mA/cm²の定電流放電を実施した際の、放電特性を調べた。結果を表1に示す。

[0038] （実施例2及び3）

実施例1において、生コークス粉及びか焼コークス粉の配合比を重量で70：30からそれぞれ50：50（実施例2）、及び30：70（実施例3）に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行い、リチウム二次電池を得た。また、実施例1と同様にして放電特性を調べた。結果を表1に示す。

[0039] （比較例1）

生コークス粉100重量部（か焼コークス粉を配合しない）のコークス材料を使用し、実施例1と同様の操作を行い、リチウム二次電池を得た。また、実施例1と同様にして放電特性を調べた。結果を表1に示す。

[0040] （比較例2）

か焼コークス粉100重量部（生コークス粉を配合しない）のコークス材料

を使用し、実施例 1 と同様の操作を行い、リチウム二次電池を得た。また、実施例 1 と同様にして放電特性を調べた。結果を表 1 に示す。

[0041] (実施例 4 ～ 6)

実施例 1 ～ 3 において、コークス材料の焼成温度（最高到達温度）を 900℃から 1000℃に変更した以外は、それぞれ実施例 1 ～ 3 と同様の操作を行い、リチウム二次電池を得た。また、実施例 1 と同様にして放電特性を調べた。結果を表 1 に示す。

[0042] (比較例 3)

生コークス粉 100 重量部（か焼コークス粉を配合しない）のコークス材料を使用し、実施例 4 と同様の操作を行い、リチウム二次電池を得た。また、実施例 1 と同様にして放電特性を調べた。結果を表 1 に示す。

[0043] (比較例 4)

か焼コークス粉 100 重量部（生コークス粉を配合しない）のコークス材料を使用し、実施例 4 と同様の操作を行い、リチウム二次電池を得た。また、実施例 1 と同様にして放電特性を調べた。結果を表 1 に示す。

[0044] (実施例 7 ～ 9)

実施例 1 ～ 3 において、コークス材料の焼成温度（最高到達温度）を 900℃から 1100℃に変更した以外は、それぞれ実施例 1 ～ 3 と同様の操作を行い、リチウム二次電池を得た。また、実施例 1 と同様にして放電特性を調べた。結果を表 1 に示す。

[0045] (比較例 5)

生コークス粉 100 重量部（か焼コークス粉を配合しない）のコークス材料を使用し、実施例 7 と同様の操作を行い、リチウム二次電池を得た。また、実施例 1 と同様にして放電特性を調べた。結果を表 1 に示す。

[0046] (比較例 6)

か焼コークス粉 100 重量部（生コークス粉を配合しない）のコークス材料を使用し、実施例 7 と同様の操作を行い、リチウム二次電池を得た。また、実施例 1 と同様にして放電特性を調べた。結果を表 1 に示す。

[0047] [表1]

	炭素 (重量部)	生コークス (重量部)	か焼コークス (重量部)	焼成温 度(°C)	DOD:50 (V)	出力特性 (W)	放電容量 (mAh/g)	初期効率 (%)	0.5mA/cm ² 維持率(%)	2.5mA/cm ² 維持率(%)	5.0mA/cm ² 維持率(%)
比較例1	100	100	0	900	0.66	9.3	456	77.4	96.8	79.7	59.1
実施例1		70	30		0.61	10.3	427	81.1	96.2	81.6	70.2
実施例2		50	50		0.49	12.7	358	82.7	94.8	85.9	77.0
実施例3		30	70		0.42	14.0	324	85.2	96.1	89.0	82.7
比較例2		0	100	1,000	0.25	17.0	243	86.2	99.2	96.3	95.9
比較例3		100	0		0.41	11.1	323	76.4	93.0	76.9	65.2
実施例4		70	30		0.36	13.7	299	81.8	95.1	87.0	79.9
実施例5		50	50		0.34	16.3	282	82.9	96.8	96.4	94.2
実施例6		30	70	1,100	0.27	16.9	255	84.2	97.9	96.9	95.7
比較例4		0	100		0.24	17.1	243	85.9	100.0	97.1	96.3
比較例5		100	0		0.33	15.0	283	78.6	98.9	92.0	86.2
実施例7		70	30		0.30	16.3	277	82.6	99.1	95.8	93.2
実施例8		50	50		0.29	16.9	271	83.6	100.0	97.4	96.2
実施例9		30	70		0.27	17.1	255	83.8	99.4	97.5	96.8
比較例6		0	100		0.24	17.3	238	84.7	99.6	97.5	97.0

- [0048] 表1から明らかなように、本発明に従って生コークス粉及びか焼コークス粉を配合したコークス材料を焼成することにより得た、実施例に係わるリチウム二次電池用負極活物質においては、生コークスに対するか焼コークスの配合比が増大するにつれて、DOD（放電深度：Depth of Discharge）：50が減少し、出力特性が増大していることが分かる。すなわち、上記負極材用炭素材料からなる上記負極電極の実質的な電位が低下して上記二次電池の実電池電圧が上昇し、これによって出力特性が増大していることが分かる。
- [0049] 一方、生コークスに対するか焼コークスの配合比が増大するにつれて、放電容量（mAh/g）は減少していることが分かる。なお、初期効率（%）については、特に依存性は見られないが、約80（mAh/g）以上の高い値を示すことが分かる。
- [0050] 結果として、本実施例で示すように、生コークス粉及びか焼コークス粉を配合することにより、出力特性、放電容量、初期効率及び容量維持率の性能バランスが良いことがわかる。特にその配合量を、重量比で70：30～30：70の範囲に設定することによって、出力特性（W）が10W以上であって、放電容量（mAh/g）が250（mAh/g）以上、かつ初期効率（%）が80（%）以上、かつ容量維持率（%）が70（%）以上の良好な放電特性を示すリチウム二次電池の負極材用炭素材料（リチウム二次電池用負極活物質）が得られることが分かる。
- [0051] なお、比較例1、3及び5は、生コークス粉のみ（か焼コークスを配合しない）からなるコークス材料を使用した場合であるが、これらの場合には、初期効率（%）が80（%）未満であり、本発明に従った実施例に比較して、当該特性が劣ることが分かる。容量維持率についても本発明に従った実施例に比較して、各焼成温度において当該特性が劣ることが分かる。
- [0052] また、比較例2、4及び6は、か焼コークス粉のみ（生コークスを配合しない）からなるコークス材料を使用した場合であるが、これらの場合には、放電容量（mAh/g）が250（mAh/g）未満であって、本発明に従

った実施例に比較して、当該特性の劣ることが分かる。

[0053] (実施例 10)

負極電極箔を作製する際に用いるバインダーをポリフッ化ビニリデンからポリイミド樹脂（宇部興産社製）に代えた以外は、実施例 2 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。また、実施例 1 と同様にして放電特性を調べた。結果を表 2 に示す。なお、比較のため、実施例 2 に関する結果も併せて表 2 に示す。

[0054] (実施例 11)

負極電極箔を作製する際に用いるバインダーをポリフッ化ビニリデンからポリイミド樹脂（宇部興産社製）に代えた以外は、実施例 5 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。また、実施例 1 と同様にして放電特性を調べた。結果を表 2 に示す。なお、比較のため、実施例 5 に関する結果も併せて表 2 に示す。

[0055] (実施例 12)

負極電極箔を作製する際に用いるバインダーをポリフッ化ビニリデンからポリイミド樹脂（宇部興産社製）に代えた以外は、実施例 8 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。また、実施例 1 と同様にして放電特性を調べた。結果を表 2 に示す。なお、比較のため、実施例 8 に関する結果も併せて表 2 に示す。

[0056]

[表2]

	炭素 (重量部)	生コークス (重量部)	か焼コークス (重量部)	焼成温度 (°C)	バインダ	DOD:50 (V)	出力特性 (W)	放電容量 (mAh/g)	初期効率 (%)	0.5mA/cm ² 維持率(%)	2.5mA/cm ² 維持率(%)	5.0mA/cm ² 維持率(%)
実施例10				900	PVDF	0.49	12.7	358	82.7	94.8	85.9	77.0
実施例 2					PI	0.55	13.0	351	81.0	98.6	89.3	80.0
実施例11				1000	PVDF	0.34	16.3	282	82.9	96.8	96.4	94.2
実施例 5	100	50	50		PI	0.39	16.7	276	81.3	98.7	98.3	98.0
実施例12				1100	PVDF	0.29	16.9	271	83.6	100.0	97.4	96.2
実施例 8					PI	0.35	16.8	266	82.0	100.0	98.3	97.2

- [0057] 表2から明らかなように、リチウム二次電池用負極活物質から負極電極を作製する際に使用するバインダーを、ポリフッ化ビニリデンからポリイミドに変更した場合においても、DOD（放電深度：Depth of Discharge）：50が十分に小さく、出力特性が増大していることが分かる。すなわち、上記負極材用炭素材料からなる上記負極電極の実質的な電位が低下して上記二次電池の実電池電圧が上昇し、これによって出力特性が増大していることが分かる。
- [0058] また、出力特性（W）が13W以上であって、放電容量（mAh/g）が260（mAh/g）以上、かつ初期効率（%）が81（%）以上、かつ容量維持率（%）が80（%）以上の良好な放電特性を示すリチウム二次電池の負極材用炭素材料（リチウム二次電池用負極活物質）が得られることが分かる。
- [0059] 一方、表2から明らかなように、リチウム二次電池の負極電極を作製する際に使用するバインダーがポリイミドの場合において、ポリフッ化ビニリデンをバインダーとした場合に比較して、DOD（放電深度：Depth of Discharge）：50が減少し、これによって出力特性（W）が向上していることが分かる。また、放電容量（mAh/g）、初期効率（%）及び容量維持率（%）についても、向上していることが分かる。なお、このようにバインダーの種類を代えたことによって、二次電池の放電特性が変化する原因については、現在明らかとはなっていない。
- [0060] 以上、本発明を上記具体例に基づいて詳細に説明したが、本発明は上記具体例に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない限りにおいてあらゆる変形や変更が可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 石炭系及び又は石油系（以下、石炭系等という）生コークス及び前記石炭系等か焼コークスが、重量比で90：10～10：90に配合されたコークス材料を、焼成してなることを特徴とする、リチウム二次電池負極活物質。
- [請求項2] 前記生コークス及び前記か焼コークスが粉碎された粉末状であることを特徴とする、請求項1記載のリチウム二次電池負極活物質。
- [請求項3] 前記生コークス及び前記か焼コークスの平均粒子径が、 $5\mu\text{m}$ ～ $15\mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする、請求項2記載のリチウム二次電池負極活物質。
- [請求項4] 前記生コークス及び前記か焼コークスのBET比表面積が、 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする、請求項2又は3記載のリチウム二次電池負極活物質。
- [請求項5] 前記石炭系等生コークスと前記石炭系等か焼コークスとの配合比が、重量比で70：30～30：70であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載のリチウム二次電池負極活物質。
- [請求項6] 前記焼成は、 800°C ～ 1400°C の温度で実施することを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載のリチウム二次電池負極活物質。
- [請求項7] 出力特性（W）が10W以上、放電容量（ mAh/g ）が250（ mAh/g ）以上、初期効率（%）が80（%）以上、及び容量維持率（%）が70（%）以上であることを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載のリチウム二次電池負極活物質。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載のリチウム二次電池負極活物質と、このリチウム負極活物質に対するバインダーとを備えることを特徴とする、リチウム二次電池負極電極。
- [請求項9] 前記バインダーは、ポリフッ化ビニリデン及びポリイミドの少なくとも一方であることを特徴とする、請求項8記載のリチウム二次電池

負極電極。

[請求項10] 前記バインダーは、ポリイミドであることを特徴とする、請求項9記載のリチウム二次電池負極電極。

[請求項11] 請求項1～7のいずれかに記載のリチウム二次電池負極活物質を用いた車載用二次電池。

[請求項12] ハイブリッド自動車、電気自動車用途であることを特徴とする請求項11記載の車載用二次電池。

[請求項13] 石炭系及び又は石油系（以下、石炭系等という）生コークス及び前記石炭系等か焼コークスを、重量比で90：10～10：90に配合してコークス材料を調整する工程と、
前記コークス材料を焼成する工程と、
を備えることを特徴とする、リチウム二次電池負極活物質の製造方法。

[請求項14] 前記コークス材料を調整する際に、前記石炭系等生コークスを粉砕して粉末状とすることを特徴とする、請求項13記載のリチウム二次電池負極活物質の製造方法。

[請求項15] 前記焼成は、800℃～1400℃の温度で実施することを特徴とする、請求項13又は14記載のリチウム二次電池負極活物質の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/003249

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/587(2010.01) i, H01M4/133(2010.01) i, H01M4/62(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/587, H01M4/133, H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 52-133098 A (Ibigawa Electric Industry Co., Ltd.), 08 November 1977 (08.11.1977), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 04-228412 A (Ibiden Co., Ltd.), 18 August 1992 (18.08.1992), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 05-043318 A (Ibiden Co., Ltd.), 23 February 1993 (23.02.1993), entire text (Family: none)	1-15



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

05 August, 2010 (05.08.10)

Date of mailing of the international search report

17 August, 2010 (17.08.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/003249

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 2007-019257 A (Japan Energy Corp.), 25 January 2007 (25.01.2007), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 08-102324 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 16 April 1996 (16.04.1996), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 08-287911 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 01 November 1996 (01.11.1996), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 09-320602 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 12 December 1997 (12.12.1997), entire text & US 5958622 A	1-15
A	JP 09-320571 A (UCAR CARBON TECHNOLOGY CORP.), 12 December 1997 (12.12.1997), entire text & US 5639576 A & DE 19703954 A	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, H01M4/62(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M4/587, H01M4/133, H01M4/62			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1－2 0 1 0年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6－2 0 1 0年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4－2 0 1 0年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	JP 52-133098 A（掛斐川電気工業株式会社）1977. 11. 08, 全文（ファミリーなし）	1－1 5	
A	JP 04-228412 A（イビデン株式会社）1992. 08. 18, 全文（ファミリーなし）	1－1 5	
A	JP 05-043318 A（イビデン株式会社）1993. 02. 23, 全文（ファミリーなし）	1－1 5	
☒ 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 0 5 . 0 8 . 2 0 1 0		国際調査報告の発送日 1 7 . 0 8 . 2 0 1 0	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号1 0 0－8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 小森 利永子 電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 4 7 7	4 X 4 4 9 1

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 2007-019257 A (株式会社ジャパンエナジー) 2007. 01. 25, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 5
A	JP 08-102324 A (三菱化学株式会社) 1996. 04. 16, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 5
A	JP 08-287911 A (三菱化学株式会社) 1996. 11. 01, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 5
A	JP 09-320602 A (株式会社豊田中央研究所) 1997. 12. 12, 全文 & US 5958622 A	1 - 1 5
A	JP 09-320571 A (ユーカー、カーボン、テクノロジー、コーポレー ション) 1997. 12. 12, 全文 & US 5639576 A & DE 19703954 A	1 - 1 5