

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011年5月5日(05.05.2011)



PCT



(10) 国際公開番号

WO 2011/052452 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
C01B 31/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2010/068488

(22) 国際出願日:

2010年10月20日(20.10.2010)

(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 2009-246798 2009年10月27日(27.10.2009) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目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): 高橋 哲平(TAKAHASHI, Teppei) [JP/JP]; 〒3160036 茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 石井 義人(ISHII, Yoshito) [JP/JP]; 〒3160036 茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 岡部 圭児(OKABE, Keiji) [JP/JP]; 〒3160036 茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 井田 百合子(IDA, Yuriko) [JP/JP]; 〒3160036 茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 中村 喜重(NAKAMURA, Nobushige)

[JP/JP]; 〒3160036 茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 三好 秀和, 外(MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー 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, 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, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: CARBON PARTICLES FOR NEGATIVE ELECTRODE OF LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池負極用炭素粒子、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池

(57) Abstract: Disclosed are carbon particles for a negative electrode of a lithium ion secondary battery, which have a pore volume of pores having a size from 2×10 to 2×10^4 Å of 0.1 ml/g or less with respect to the mass of the carbon particles, an inter-layer distance $d(002)$ of a graphite crystal as determined by an x-ray diffraction measurement of 3.38 Å or less, a crystallite size L_c in the C-axis direction of 500 Å or more, and a circularity of the particle cross-sections of 0.6-0.9. Consequently, the carbon particles for a negative electrode of a lithium ion secondary battery have high capacity and excellent high-rate charge characteristics. Also disclosed are: a negative electrode for a lithium ion secondary battery, which uses the carbon particles for a negative electrode of a lithium ion secondary battery; and a lithium ion secondary battery.

(57) 要約: リチウムイオン二次電池負極用炭素粒子において、 $2 \times 10 \sim 2 \times 10^4$ Å の細孔の細孔体積が、炭素粒子質量あたり 0.1 ml/g 以下であり、X線回折測定より求められる黒鉛結晶の層間距離 $d(002)$ が 3.38 Å 以下であり、C軸方向の結晶子サイズ L_c が 500 Å 以上であり、粒子断面の円形度が 0.6~0.9 とする。それにより、高容量を有し、より急速充電特性に優れたリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子、それを用いたリチウムイオン二次電池用負極、リチウムイオン二次電池を提供できる。



WO 2011/052452 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池負極用炭素粒子、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池負極用炭素粒子、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池に関する。

[0002] さらに詳しくは、ポータブル機器、電気自動車、電力貯蔵等に用いるのに好適な、高容量で且つ急速充電特性に優れたリチウムイオン二次電池用負極とそれを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0003] リチウムイオン二次電池の負極活物質としては、これまで金属や黒鉛等が検討されてきた。金属電極は、充放電を繰り返すと電極上にリチウムがデンドライト状に析出し、最終的には両極を短絡させてしまうという問題があった。そのため、充放電過程において、リチウム金属が析出しない炭素材料、特に黒鉛が注目されている。

[0004] 負極活物質に黒鉛を用いた例として、天然黒鉛粒子、コークスを黒鉛化した人造黒鉛粒子、有機系高分子材料やピッチ等を黒鉛化した人造黒鉛粒子、これらを粉碎した黒鉛粒子等がある。これらの黒鉛粒子は、有機系結着剤及び有機溶剤と混合して黒鉛ペーストとし、この黒鉛ペーストを銅箔の表面に塗布し、溶剤を乾燥、成形して、リチウムイオン二次電池用負極として使用している。負極に黒鉛を使用することでリチウムのデンドライトによる内容短絡の問題を解消し、充放電特性の改良を図っている（例えば、特許文献1参照）。

[0005] しかしながら、黒鉛結晶が発達している天然黒鉛は、C軸方向の結晶の層間の結合力が、結晶の面方向の結合に比べて弱い。そのため、粉碎により黒鉛層間の結合が切れ、アスペクト比が大きいいわゆる鱗片状の黒鉛粒子とな

る。鱗片状黒鉛は、アスペクト比が大きいために、有機系結着剤と混練して集電体に塗布して電極を作製したときに、鱗片状黒鉛粒子が集電体の面方向に配向しやすい。その結果、充放電特性や急速充放電特性が低下しやすくなる問題がある。

[0006] この問題を改善するために、鱗片状黒鉛を球形に近づくように改質した球形化黒鉛が示されている（例えば、特許文献2参照）。鱗片状黒鉛を機械的な処理を施すことによって、粒子を球形化することで充放電特性を向上させている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特公昭62-23433号公報

特許文献2：特許第3787030号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、特許文献2に記載の処理は、黒鉛層間の結合を切らない程度の弱い力を、繰り返し粒子に加えることを特徴とした処理である。そのため、処理された粒子は粒子内に $2 \times 10 \sim 2 \times 10^4 \text{ \AA}$ の細孔を多数有することとなる。粒子内に、 $2 \times 10 \sim 2 \times 10 \sim 2 \times 10^4 \text{ \AA}$ の大きさの多数の細孔を有すると、負極作製時に有機系結着剤がこの粒子内細孔に入り込み、粒子の導電性を低下させることを本発明者等は見出した。

[0009] また、 $2 \times 10 \sim 2 \times 10^4 \text{ \AA}$ の大きさの多数の細孔を有すると、粒子間に存在する有機系結着剤量が少なくなり、黒鉛活物質層と集電体との接着強度を低下させる傾向がある。さらに、特許文献2に記載の処理を用いると、鱗片状黒鉛が球形の粒子となり、球形になり過ぎると粒子間の接触が点接触となり導電性が低下する傾向がある。これらのことは、特に急速充電特性に悪影響を及ぼすこととなることも本発明者等の検討でわかった。

[0010] 本発明は、高容量を有し、より急速充電特性に優れたリチウムイオン二次

電池負極用炭素粒子、それを用いたリチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者等は、リチウムイオン二次電池用として種々の負極材料を作製し検討を行った結果、特定の形状パラメータを有し、特定の結晶構造を有する炭素粒子を用いることで、負極とした状態での炭素粒子が好ましい細孔体積と粒子断面の円形度を示し、高容量で急速充電特性に優れることを見出した。
- [0012] 具体的には、従来の鱗片状黒鉛の球形化処理では、粒子内に多数の細孔を有することとなり、粒子内細孔に有機系結着剤成分が入り込むことで炭素粒子の導電性が低下する傾向があることを見出した。さらに従来法では粒子が球形となりすぎ、粒子間導電性が低下する傾向があることを見出した。そこで、炭素粒子の特定の大きさの細孔を一定以下とすること、さらに粒子断面の円形度を一定範囲とすることで、急速充電特性に悪影響を及ぼすことを回避できることを見出した。これらの知見をもとに、本発明に至った。
- [0013] すなわち、具体的には、本発明は下記（１）～（８）に記載の事項を特徴とするものである。
- [0014] （１） $2 \times 10 \sim 2 \times 10^4 \text{ \AA}$ の細孔の細孔体積が、炭素粒子質量あたり 0.1 ml/g 以下であり、X線回折測定より求められる黒鉛結晶の層間距離 $d(002)$ が $3.38 \text{ \AA}$ 以下であり、C軸方向の結晶子サイズ L_c が $500 \text{ \AA}$ 以上であり、粒子断面の円形度が $0.6 \sim 0.9$ であるリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子。
- [0015] （２）空気気流中における示差熱分析で 550°C 以上 650°C 以下に発熱ピークを有し、昇温 5°C/min におけるピーク面積が $100 \mu\text{V} \cdot \text{s/mg}$ 以上 $2100 \mu\text{V} \cdot \text{s/mg}$ 以下である上記（１）記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子。
- [0016] （３）レーザー回折式粒度分布計により測定される平均粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である上記（１）又は（２）記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素粒

子。

- [0017] (4) 77 Kでの窒素吸着測定より求めた N_2 比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である上記(1)～(3)のいずれか一つに記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子。
- [0018] (5) かさ密度が 0.7 g/ml 以上である上記(1)～(4)のいずれか一つに記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子。
- [0019] (6) 真比重が2.2以上である上記(1)～(5)のいずれか一つに記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子。
- [0020] (7) 上記(1)～(6)のいずれか一つに記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子を含有するリチウム二次電池用負極。
- [0021] (8) 上記(7)に記載の負極及びリチウム化合物を含む正極を有するリチウムイオン二次電池。

発明の効果

- [0022] 本発明によれば、高容量を有し、負極作製時に有機系結着剤が炭素粒子内細孔に入り込むことを抑制でき、それにより過剰な有機系結着剤添加による導電性の低下を抑制できる。さらに粒子間接触の減少を抑制し、粒子間導電性の低下を抑制できる。これらのことにより、急速充電特性に優れたリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子を得ることができる。
- [0023] 本願の開示は、2009年10月27日に出願された特願2009-246798号に記載の主題と関連しており、それらの開示内容は引用によりここに援用される。

発明を実施するための形態

- [0024] 本発明のリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子は、 $2 \times 10 \sim 2 \times 10^4$ Åの細孔の細孔体積が、炭素粒子質量あたり 0.1 ml/g 以下であり、X線回折測定より求められる黒鉛結晶の層間距離 $d(002)$ が 3.38 Å 以下であり、C軸方向の結晶子サイズ L_c が 500 Å 以上であり、粒子断面の円形度が $0.6 \sim 0.9$ である。
- [0025] 負極に用いる炭素粒子は、 $2 \times 10 \sim 2 \times 10^4\text{ Å}$ の細孔の細孔体積が、炭

素粒子質量あたり、 0.1 ml/g 以下であることが好ましく、 0.08 ml/g 以下であることがより好ましく、 0.04 ml/g 以下であることがさらに好ましい。該炭素粒子をリチウムイオン二次電池用負極に使用すると、粒子内細孔に有機系結着剤が入り込みにくく、リチウムイオン二次電池の急速充電特性を向上させることができる。

[0026] 上記細孔体積は、本発明の炭素粒子を用い、水銀圧入法による細孔径分布測定（例えば、株式会社島津製作所製 オートポア 9520）により求めることができる。細孔の大きさもまた水銀圧入法による細孔径分布測定により知ることができる。

[0027] なお、細孔体積の基準の大きさを $2 \times 10 \sim 2 \times 10^4 \text{ \AA}$ としたのは、細孔体積が小さな細孔を減少させることが急速充電特性の向上に効果的である理由からである。

[0028] 本発明において、炭素粒子の細孔体積を上記範囲とするには、加圧処理、機械的処理による改質、被覆処理等で調整することができる。

[0029] なお、上記 $2 \times 10 \sim 2 \times 10^4 \text{ \AA}$ の細孔の細孔体積が、炭素粒子質量あたり、 0.1 ml/g 以下となるように調整する方法のうち、後述の被覆処理により調整した炭素粒子は、空気気流中における示差熱分析で $550 \sim 650^\circ\text{C}$ に発熱ピークを有することを主たる特徴とする。それは後述するように、上記発熱ピークを有する炭素粒子が、核となる黒鉛質粒子に、適当な炭素被覆処理を施すことに由来する。この「炭素被覆処理」において低結晶性炭素を用いることで、上記発熱ピークを有することとなる。

[0030] また、昇温 5°C/min における発熱ピークの面積が、 $100 \mu\text{V} \cdot \text{s/mg}$ 以上 $2100 \mu\text{V} \cdot \text{s/mg}$ 以下とすることが最も好ましい。

[0031] なお、上記 $2 \times 10 \sim 2 \times 10^4 \text{ \AA}$ の細孔の細孔体積が、炭素粒子質量あたり、 0.1 ml/g 以下となるように調整する被覆処理を、低結晶性炭素以外を用いても行える。しかし、例えば樹脂を用いて行った場合、空気気流中における示差熱分析での発熱ピークは $550 \sim 650^\circ\text{C}$ とは違う領域となる。

- [0032] 発熱ピークの面積が、 $100 \mu\text{V} \cdot \text{s} / \text{mg}$ 以上であると、負極集電体との十分な密着性が得られる傾向がある。また、 $2100 \mu\text{V} \cdot \text{s} / \text{mg}$ 以下であると、不可逆容量の増大を抑制することができる傾向がある。
- [0033] より好ましい発熱ピークの面積は、細孔体積を減少させる点から、 $200 \sim 2100 \mu\text{V} \cdot \text{s} / \text{mg}$ であり、さらに好ましくは $1100 \sim 2100 \mu\text{V} \cdot \text{s} / \text{mg}$ である。
- [0034] 細孔体積を調整するための被覆処理とは例えば、熱処理により炭素質を残す有機化合物（炭素前駆体）を炭素粒子の表面に付着させた後、焼成することで表面を改質する（低結晶性炭素とする）ことが挙げられる。炭素粒子の表面に有機化合物を付着させる方法としては、特に制限はないが、例えば、有機化合物を溶媒に溶解、又は分散させた混合溶液に核となる炭素粒子（粉末）を分散・混合した後、溶媒を除去する湿式方式や炭素粒子と有機化合物を固体同士で混合し、その混合物に力学的エネルギーを加えることで付着させる乾式方式、有機化合物を固体同士で混合し、その混合物を不活性雰囲気下で焼成する方法、CVD法等の気相方式等が挙げられる。
- [0035] 被覆に用いる材料は、石油系ピッチ、ナフタレン、アントラセン、フェナントロレン、コールタール、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール等が挙げられる。
- [0036] 空気気流中における示差熱分析で $550 \sim 650^\circ\text{C}$ に発熱ピークを有し、昇温 $5^\circ\text{C} / \text{min}$ における発熱ピークの面積が、 $100 \mu\text{V} \cdot \text{s} / \text{mg}$ 以上 $2100 \mu\text{V} \cdot \text{s} / \text{mg}$ 以下とするには、例えば、被覆量を調整すればよい。すなわち、被覆量が多ければ発熱ピークの面積が増加する傾向がある。
- [0037] 通常、リチウムイオン二次電池の電極材料は、溶媒及び有機系結着剤と混合してスラリー化し、集電体である銅箔等に塗布して、溶剤を乾燥、成形して使用される。この場合、例えば円形度の小さい鱗片状黒鉛は、板状の形状を有することから、溶媒及びバインダとの混合時の流動性が悪く、作製するリチウムイオン二次電池用負極の密度のバラツキが大きく、かつ負極集電体との密着性が低下する傾向がある。その結果、得られるリチウムイオン二次

電池の充放電特性が低下する傾向がある。

[0038] 一方で、円形度が1に近い値を有する球状化粒子は、球形となり過ぎると粒子間の接触が点接触となり導電性が低下する傾向がある。また、黒鉛結晶へのリチウムの吸蔵・放出の繰り返しによる粒子の膨張・収縮により粒子間の接触面積が減少する傾向がある。その結果、充放電特性に悪影響をおよぼす傾向がある。

[0039] 従って、本発明において、炭素粒子の円形度を0.6～0.9とすることにより、リチウムイオン二次電池用負極とした状態での粒子断面像の輪郭が擬似的に多角形に近い形状を有することとなる。これにより炭素粒子間の接触面積が増大し、炭素粒子間の導電性を保ちやすい形状とすることができる。その結果、このような形状にすることによって、炭素粒子間の接触面積が減少せず、良好な充放電特性が得られることとなる。

[0040] 本発明の炭素粒子の円形度は以下のようにして測定する。まず、粒子断面を写真撮影して、下記式により求める。

[0041] 円形度＝（相当円の周囲長）／（粒子断面像の周囲長）

ここで「相当円」とは、粒子断面像と同じ面積を持つ円である。粒子断面像の周囲長とは、撮像した粒子断面像の輪郭線の長さである。本発明における円形度は、走査式電子顕微鏡で倍率1000倍に拡大し、任意に10個の炭素粒子を選択し、上記方法にて個々の炭素粒子の円形度を測定し、その平均値をとった平均円形度である。負極とした場合の炭素粒子断面像の撮影法としては、試料電極を作製し、その電極をエポキシ樹脂に埋め込んだ後、鏡面研磨して、走査式電子顕微鏡で観察を行う。

[0042] 本発明において試料電極は、以下の様に作製する。まず、負極材としての炭素粒子97質量部、有機系結着剤としてのポリフッ化ビニリデン樹脂3質量部の混合物を固形分として、該混合物の25℃における粘度が1500～2500mPa・sとなるようにN-メチルー2-ピロリドンを添加した塗料を作製する。そして、これを10μmの銅箔上に70μm程度の厚み（塗工時）になるように塗工後、120℃で1時間乾燥させて、試料電極を得る。

- 。
- [0043] なお、粘度の測定方法は以下のとおりである。粘度計（ブルックフィールド社製、製品名：DV-III スピンドル：SC4-18 #14）を用い、回転数100rpm、温度25℃において粘度を測定する。
- [0044] 相当円の周囲長及び粒子断面増の周囲長は、例えば、走査式電子顕微鏡に付属の解析ソフトによって求めることが可能である。
- [0045] 本発明のリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子は、粒子断面の形状において、輪郭線に直線的な部分を含み、鋭角又は鈍角を有する非球形の形状であることが好ましい。また、上記好ましい形状において、粒子断面の形状に、へこみ、曲線部分を有する輪郭線を含んでいてもかまわない。炭素粒子が上記範囲の円形度を有することで、負極とした状態での炭素粒子間の接触面積が増大し、リチウムイオンの吸蔵・放出の繰り返しによっても接触面積が大きく変化することはない。そのため炭素粒子間の導電性を保ちやすく、良好な急速充電特性が得られると考えられる。
- [0046] 本発明において、炭素粒子の円形度を0.6～0.9とするには、炭素粒子の原料に円形度0.9～1.0の球状化天然黒鉛や球状化人造黒鉛を用い、後述のように炭素粒子の原料となる黒鉛を改質処理する等で調整できる。なお、炭素粒子の原料としての、円形度0.9～1.0の球状化天然黒鉛や球状化人造黒鉛は、後述するが、鱗片状天然黒鉛、鱗状天然黒鉛等の扁平状の天然黒鉛粒子や人造黒鉛粒子を改質処理のための機械的処理を行うことにより得られる。
- [0047] 本発明において、炭素粒子の黒鉛結晶の層間距離 $d(002)$ は、リチウムイオン二次電池用負極に用いる炭素粒子の広角X線回折による測定から算出される値であり、この値を3.38Å以下とする。3.35～3.37Åの範囲がより好ましい。 $d(002)$ が3.38Åを超えると放電容量が小さくなる傾向がある。 $d(002)$ の下限値に特に制限はないが、純粋な黒鉛結晶の $d(002)$ の理論値で通常3.35Å以上とされる。
- [0048] 本発明の炭素粒子の $d(002)$ の測定は、詳しくは、X線（CuK α 線

）を炭素粒子に照射し、回折線をゴニオメーターにより測定して得られた回折プロファイルにより、回折角 $2\theta = 24 \sim 26^\circ$ 付近に現れる炭素 d（002）面に対応した回折ピークより、ブラッグの式を用い算出する。

[0049] 本発明において、炭素粒子の d（002）を $3.38 \text{ \AA}$ 以下とするには、結晶性の高い天然黒鉛を用いるか、結晶性を高くした人造黒鉛を用いればよい。結晶性を高くするには、例えば、 2000°C 以上の温度で熱処理を施せばよい。

[0050] また、炭素粒子の C 軸方向の結晶子サイズ L_c も広角 X 線回折による測定から算出される値で、この値が $500 \text{ \AA}$ 未満であると放電容量が小さくなる傾向があることから、本発明のリチウムイオン二次電池用負極に用いる炭素粒子は、 L_c を $500 \text{ \AA}$ 以上とする。 L_c の上限値に特に制限はないが、通常 $10000 \text{ \AA}$ 以下とされる。

[0051] 本発明の炭素粒子の L_c の測定は、通常の方法が用いられるが、具体的には以下のようにして行う。広角 X 線回折測定装置を用い、学振法に基づき、結晶子の大きさ L_c を算出する。

[0052] また、本発明の炭素粒子の L_c を $500 \text{ \AA}$ 以上とするには、結晶性の高い天然黒鉛を用いるか、結晶性を高くした人造黒鉛を用いればよい。結晶性を高くするには、例えば、 2000°C 以上の温度で熱処理を施せばよい。

[0053] 本発明の炭素粒子は、 77 K での窒素吸着測定より求めた N_2 比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものが好ましく、より好ましくは $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。該炭素粒子を負極に使用すると、得られるリチウムイオン二次電池のサイクル特性を向上させることができ、また、第一サイクル目の不可逆容量を小さくすることができる。比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、得られるリチウムイオン二次電池の第一サイクル目の不可逆容量が大きくなる傾向にあり、エネルギー密度が小さく、さらに負極を作製する際多くの有機系結着剤が必要になる傾向にある。得られるリチウムイオン二次電池のサイクル特性等がさらに良好な点から、比表面積は、 $0.3 \sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがさらに好ましく、 $0.3 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが極め

て好ましい。

- [0054] 77 Kでの窒素吸着測定より求めた N_2 比表面積の測定は、BET法（窒素ガス吸着法）等の既知の方法をとることができる。
- [0055] 本発明において、炭素粒子の77 Kでの窒素吸着測定より求めた N_2 比表面積を $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とするには、機械的な表面改質処理、被覆処理、粉碎等を行えばよい。また、粒径を小さくすると比表面積は大きくなる傾向があり、粒径を大きくすると比表面積は小さくなる傾向がある。
- [0056] 本発明の炭素粒子は、真比重が2.2以上であることが好ましい。さらに好ましくは2.200～2.270である。真比重が2.2未満であるとリチウムイオン二次電池の体積当りの充放電容量が低下し、また初回充放電効率が減少する傾向がある。
- [0057] 本発明において、真比重はブタノールを用いたピクノメーター法により求めることができる。
- [0058] 本発明において、炭素粒子の真比重を2.2以上とするには、結晶性の高い天然黒鉛を用いるか、結晶性を高くした人造黒鉛を用いればよい。結晶性を高くするには、例えば、2000℃以上の温度で熱処理を施せばよい。
- [0059] 本発明の炭素粒子は、レーザー回折式粒度分布計による平均粒径が1～100 μm の範囲となることが好ましい。より好ましくは1～80 μm であり、さらに好ましくは5～30 μm である。平均粒径が100 μm 以上であるとペーストにし塗工する際に塗工性が悪く、また、急速充放電特性に劣る傾向がある。また、平均粒径が1 μm 以下であ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となり、容量、サイクル特性が低下する傾向がある。
- [0060] 本発明において、平均粒径の測定は、レーザー回折粒度分布計で測定した際の50%Dとして算出したものである。
- [0061] 本発明において、炭素粒子の平均粒径を上記範囲とするには、例えば、粉碎機や篩を用いて所望の大きさの粒子を得ればよい。
- [0062] 本発明の炭素粒子のかさ密度は0.7 g/m^3 以上が好ましい。かさ密度

が0.7 g/m³未満であると負極を作製する際に多くの有機系結着剤が必要になり、その結果、作製するリチウムイオン二次電池のエネルギー密度が小さくなる傾向がある。かさ密度の上限値に特に制限はないが、通常1.5 g/m³以下とされる。

[0063] かさ密度は、容量100 m³のメスシリンダーを斜めにし、これに試料粉末100 m³をさじを用いて徐々に投入し、メスシリンダーに栓をした後、メスシリンダーを5 cmの高さから30回落下させた後の試料粉末の質量及び容積から算出することができる30回タップ密度である。

[0064] 本発明において、炭素粒子のかさ比重を上記範囲とするには、例えば、粉碎機や篩を用いて所望の大きさの粒子を得ればよい。

[0065] 本発明において、X線回折測定より求められる黒鉛結晶の層間距離 d （002）が3.38 Å以下、C軸方向の結晶子サイズ L_c が500 Å以上の炭素粒子は、例えば、鱗片状天然黒鉛、鱗状天然黒鉛等の扁平状の天然黒鉛粒子を用いて2000℃以上、好ましくは2600～3000℃で熱処理すればよい。

[0066] また、炭素粒子の円形度を0.6～0.9とするため、また炭素粒子の平均粒径、細孔体積を本発明の範囲内に調製するために、以下の改質処理を行う。まず、平均粒径1～100 μmで円形度0.2～0.55である扁平状の天然黒鉛粒子を好ましい原料として用い、機械的処理を施し、炭素粒子の平均粒径を5～50 μm、円形度を0.9～1.0とした球状化天然黒鉛を得る。機械的処理とは、上記の粒子を処理装置の一部、または粒子同士を衝突させる処理をいう。

[0067] 次いで、上記球状化天然黒鉛を加圧処理する。球状化天然黒鉛の加圧処理の方法としては、加圧できる方法であれば特に制限はなく、例えば原料の黒鉛をゴム型等の容器に入れ、水を加圧媒体とする静水圧等方性プレスや、空気等のガスを加圧媒体とする空圧による等方性プレス等の加圧処理が挙げられる。また、原料の黒鉛を金型に充填し、一軸プレスで一定方向に加圧処理を加えてもよい。

- [0068] 球状天然黒鉛の加圧処理の加圧媒体の圧力としては、 $50 \sim 2000 \text{ kg f / cm}^2$ の範囲が好ましく、 $300 \sim 2000 \text{ kg f / cm}^2$ の範囲であればより好ましく、 $500 \sim 1000 \text{ kg f / cm}^2$ の範囲であればさらに好ましい。圧力が 50 kg f / cm^2 未満では、得られるリチウムイオン二次電池のサイクル特性の向上の効果が小さくなる傾向にある。また、圧力が 2000 kg f / cm^2 を超えると、得られるリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子の比表面積が大きくなり、その結果、得られるリチウムイオン二次電池の第一サイクル目の不可逆容量が大きくなる傾向にある。
- [0069] 上記のように球状天然黒鉛に加圧処理を行うと、得られる炭素粒子同士が凝集しやすくなるため、加圧処理後に、解砕、篩い等の処理を行うことが好ましい。なお、炭素粒子同士が凝集しないときは解砕をしなくともよい。
- [0070] 本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、上記炭素粒子を有機系結着剤及び溶剤又は水と混合し、集電体に塗布し溶剤又は水を乾燥し、加圧することにより負極層を成形しリチウムイオン二次電池用負極とすることができる。
- [0071] 有機系結着剤としては、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ラバー、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサ이드、ポリエピクロルヒドリン、ポリアクリロニトリル等の高分子化合物等が用いられる。この中でも、本発明のリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子は、疎水性があり炭素粒子になじみやすいポリフッ化ビニリデン等を有機系結着剤として用いて負極とした場合に、細孔に有機結着剤が入り込むことを抑制する効果をより発揮する。
- [0072] 炭素粒子と有機系結着剤の混合割合は、炭素粒子100質量部に対し有機系結着剤1～20質量部が好ましい。
- [0073] 炭素粒子と有機系結着剤の混合に使用する溶剤としては特に制限が無く、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン等が用いられる。

- [0074] 集電体としては、例えばニッケル、銅等の箔やメッシュ等が使用できる。
- [0075] 本発明のリチウムイオン二次電池用負極において、集電体上の炭素粒子及び有機系結着剤を含有する混合物層（負極層）の密度が $1.40 \sim 1.90 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。上密度は、 $1.45 \sim 1.80 \text{ g/cm}^3$ がより好ましく、 $1.50 \sim 1.70 \text{ g/cm}^3$ がさらに好ましい。
- [0076] 本発明の負極における集電体上の炭素粒子及び有機系結着剤を含有する負極層の密度を高くすることにより、この負極を用いて得られるリチウムイオン二次電池の体積当りのエネルギー密度を大きくすることができる。上記炭素粒子及び有機系結着剤を含有する負極層の密度が 1.40 g/cm^3 未満では得られるリチウム二次電池の体積当りのエネルギー密度が小さくなる傾向がある。一方、上記炭素粒子及び有機系結着剤を含有する負極層の密度が 1.90 g/cm^3 を超えると、リチウムイオン二次電池を作製するときの電解液の注液性が悪くなる傾向があるばかりでなく、作製するリチウムイオン二次電池の急速充放電特性及びサイクル特性が低下する傾向がある。
- [0077] ここで、上記炭素粒子及び有機系結着剤を含有する負極層の密度は、炭素粒子及び有機系結着剤を含有する負極層の質量及び体積の測定値から算出できる。
- [0078] 負極層の集電体への一体化後の炭素粒子及び有機系結着剤を含有する負極層の密度は、例えば、一体化成形するときの圧力やロールプレス等の装置のクリアランス等により適宜調整することができる。
- [0079] 得られた負極を用いて、本発明のリチウムイオン二次電池とするために、例えばリチウム化合物を含む正極とセパレータを介して対向して配置し、電解液を注入する。リチウム化合物を含む正極としては、例えば、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等を単独又は混合して使用することができる。正極は、負極と同様にして、集電体表面上に正極層を形成することで得ることができる。
- [0080] また、電解液は、例えば LiClO_4 、 LiPF_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 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、ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートテトラヒドロフラン等に溶解したものが使用できる。また、電解液のかわりに固体又はゲル状のいわゆるポリマ電解質を用いることもできる。

[0081] セパレータとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等ポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微孔フィルム又はそれらを組み合わせたものを用いることができる。また、前述のセパレータに SiO_2 や Al_2O_3 等の無機化合物を塗布したものも用いることができる。なお、作製するリチウムイオン二次電池の正極と負極が直接接触しない構造にした場合は、セパレータを使用しなくてもよい。

[0082] 本発明のリチウムイオン二次電池の構造は、特に限定されないが、通常、正極及び負極と、必要に応じて設けられるセパレータとを、扁平状渦巻状に巻回して巻回式極板群とする、またはこれらを平板状として積層して積層式極板群とし、これら極板群を外装体中に封入した構造とするのが一般的である。

[0083] 本発明のリチウムイオン二次電池は、特に限定されないが、ペーパー型電池、ボタン電池、コイン型電池、積層型電池、円筒型電池等として使用される。

実施例

[0084] 以下、本発明の実施例を説明する。

[0085] (実施例 1)

(1) リチウムイオン二次電池用負極の作製

球状化天然黒鉛（平均粒径 $22\ \mu\text{m}$ 、円形度 0.95 、比表面積 $5.0\ \text{m}^2/\text{g}$ 、真比重 2.25 、 $L_c > 1000\ \text{\AA}$ 、 $d(002) 3.354\ \text{\AA}$ 、かさ密度 $0.72\ \text{g/ml}$ ）をゴム製の容器に充填、密閉したのち、該ゴム製容器を静水圧プレス機で、加圧媒体の圧力 $1000\ \text{kgf/cm}^2$ で、等方性加圧処理を行った。ついでカッターミルで解砕し、リチウム二次電池用負極に用いる炭素粒子を得た。

- [0086] 得られたリチウムイオン二次電池用負極に用いる炭素粒子の細孔体積、円形度、 $d(002)$ 、 L_c 等の、得られた負極材試料の特性を表1に示す。
- [0087] 円形度は、下記のように試料電極を作製して測定した。炭素粒子97質量部、有機系結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF 5%NMP(N-メチルー2-ピロリドン)分散液)(製造元:クレハ化学工業(株)、製品名:PVDF#9305)3質量部の混合物を固形分として、25°Cにおける粘度が1600 mPa・sとなるようにNMPを加えた塗料を作製した。次いで、これを10 μ mの銅箔上に70 μ m程度の厚みになるように塗工後、120°Cで1時間乾燥させ、得られたものを試料電極として用いた。
- [0088] 円形度は、試料電極をエポキシ樹脂に埋め込んだ後、鏡面研磨して、走査式電子顕微鏡(株式会社キーエンス製 VE-7800)で観察を行った。
- [0089] 塗料の粘度は、粘度計(ブルックフィールド社製、製品名:DV-III(スピンドル:SC4-18 #14、温度:25°C、回転数100 rpm))により求めた。
- [0090] 相当円の周囲長及び粒子断面増の周囲長は、走査式電子顕微鏡に付属の解析ソフト(VE-7800観察アプリケーション)によって求めた。
- [0091] (2) 評価セル作製法
- 試料電極は、下記の様にして作製した。炭素粒子97質量部、有機系結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF 5%NMP分散液)(製造元:クレハ化学工業(株)、製品名:PVDF#9305)3質量部の混合物を固形分として、25°Cにおける粘度が1600 mPa・sとなるようにNMPを加えた塗料を作製した。次いで、これを10 μ mの銅箔上に70 μ m程度の厚みになるように塗工後、120°Cで1時間乾燥させて得られたものを試料電極として用いた。乾燥後、1.65 g/cm³となるようプレスし、試料電極(負極)として、充電容量評価用に14 mm ϕ の円形状に打ち抜いた。
- [0092] 評価電池は、CR2016型コインセルに上記負極と金属リチウムを40 μ mのポリプロピレン製セパレータを介して対向させ、電解液を注入することにより作製した。電解液は、エチルカーボネート(EC)とメチルエチル

カーボネート（MEC）を体積比 3 対 7 混合溶媒にビニレンカーボネートを 0.5 質量%添加させ、 LiPF_6 を 1 mol/L の濃度になるように溶解させたものを用いた（ $1\text{ M LiPF}_6\text{ EC:MEC}=3:7$ V C 0.5 wt %）。

[0093] （3）評価条件

電極密度 1.65 g/cm^3 の試料電極を用いた。試料電極評価条件は 25°C 雰囲気下、 0.38 mA (0.25 mA/cm^2) の定電流で 0 V まで充電し、続いて 0 V の定電圧で電流値が 0.04 mA になるまで充電した。次いで、 0.38 mA の定電流で 1.5 V の電圧値まで放電を行った。

[0094] 次に、 0.38 mA (0.1 C ; 0.25 mA/cm^2) の定電流で 0 V まで充電し、 0.1 C における定電流充電容量を測定した。 0.38 mA の定電流で 1.5 V の電圧値まで放電を行った。

[0095] その後、 1.89 mA (0.5 C ; 1.2 mA/cm^2) の定電流で 0 V まで充電し、定電流充電容量を測定した。

[0096] 急速充電容量割合は以下の式に基づき算出した。

[数1]

$$\text{急速充電容量割合 (\%)} = \frac{0.5\text{ C における定電流充電容量 (Ah/kg)}}{0.1\text{ C における定電流充電容量 (Ah/kg)}}$$

[0097] （実施例 2、3、4）

実施例 1 と同様の球状化天然黒鉛を用い、同様に等方性加圧処理を行い、カッターミルで解砕し、同様の炭素粒子を得た。得られた炭素粒子 1000 g に対し石油系ピッチ（軟化点 80°C 、炭化率 50% 、平均粒径 $80\text{ }\mu\text{m}$ ） 40 g （実施例 2）、 120 g （実施例 3）、 200 g （実施例 4）をそれぞれに入れ、室温で混合した。得られたピッチ被覆黒鉛質粒子を窒素流通下、 20°C/h の昇温速度で 900°C まで昇温し、炭素被覆黒鉛質粒子とした。得られた炭素被覆黒鉛質粒子を 250 メッシュの標準篩に通し、リチウムイオン二次電池負極用炭素粒子とした。得られた各実施例のリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子の特性を表 1 に示す。

[0098] (実施例 5)

実施例 1 に用いたものと同じ球状化天然黒鉛を金型に充填し、一軸プレスで上部から 1000 kgf/cm^2 で一定方向に加圧処理を行った以外は、実施例 1 と同様の方法でリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子を得た。

[0099] 得られた各実施例のリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子の特性を表 1 に示す。

[0100] (実施例 6)

実施例 1 に用いたものと同じ球状化天然黒鉛を、実施例 5 と同様に一定方向に加圧処理を行い、カッターミルで解砕し、実施例 5 と同様の炭素粒子を得た。得られた炭素粒子 1000 g に対し石油系ピッチ 200 g をそれぞれに入れ、室温で混合した。得られたピッチ被覆黒鉛質粒子を窒素流通下、 20°C/h の昇温速度で 900°C まで昇温し、炭素被覆黒鉛質粒子とした。得られた炭素被覆黒鉛質粒子を 250 メッシュの標準篩に通し、リチウムイオン二次電池負極用炭素粒子とした。得られた各実施例のリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子の特性を表 1 に示す。

[0101] (比較例 1)

実施例 1 において、該ゴム製容器を静水圧プレス機での等方性加圧処理を行わないこと以外は、同様の実験を行った。得られたリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子の特性を表 1 に示す。

[0102] (比較例 2、3、4)

実施例 2、3、4 において、該ゴム製容器を静水圧プレス機での等方性加圧処理を行わないこと以外は、同様の実験を行った。具体的には、実施例 1 で用いた同様の球状化天然黒鉛 1000 g に対し石油系ピッチ（軟化点 80°C 、炭化率 50% 、平均粒径 $80 \mu\text{m}$ ） 40 g （比較例 2）、 120 g （比較例 3）、 200 g （比較例 4）をそれぞれに入れ、室温で混合した。得られたピッチ被覆黒鉛質粒子を窒素流通下、 20°C/h の昇温速度で 900°C まで昇温し、炭素被覆黒鉛質粒子とした。得られた炭素被覆黒鉛質粒子を 250 メッシュの標準篩に通し、リチウムイオン二次電池負極用炭素粒子とし

た。得られた各比較例のリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子の特性を表 1 に示す。

[0103] (比較例 5)

鱗片状黒鉛 (平均粒径 $35 \mu\text{m}$ 、円形度 0.55 、比表面積 $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$) をリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子として用いた。この炭素粒子の特性を表 1 に示す。

[0104] (比較例 6)

実施例 1 に用いたものと同じ球状化天然黒鉛を、同様に等方性加圧処理を行い、カッターミルで解砕し、実施例 1 と同様の炭素粒子を得た。得られた炭素粒子 1000 g に対し石油系ピッチ 400 g をそれぞれに入れ、室温で混合した。得られたピッチ被覆黒鉛質粒子を窒素流通下、 $20^\circ\text{C}/\text{h}$ の昇温速度で 900°C まで昇温し、炭素被覆黒鉛質粒子とした。得られた炭素被覆黒鉛質粒子を 250 メッシュの標準篩に通し、リチウムイオン二次電池負極用炭素粒子とした。得られた各実施例のリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子の特性を表 1 に示す。

[0105] (比較例 7)

鱗片状黒鉛 (平均粒径 $26 \mu\text{m}$ 、円形度 0.56 、比表面積 $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$) をリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子として用いた。この炭素粒子の特性を表 1 に示す。

[0106] (比較例 8)

球状化天然黒鉛 (平均粒径 $20 \mu\text{m}$ 、円形度 0.85 、比表面積 $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、真比重 2.25 、 $L_c > 1000 \text{ \AA}$ 、 $d(002) 3.356 \text{ \AA}$ 、かさ密度 0.8 g/ml) をリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子として用いた。この炭素粒子の特性を表 1 に示す。

[表1]

項目	細孔体積 (ml/g)	円形度	d(002) (Å)	L _c (Å)	DTAピーク 面積 ($\mu\text{V} \cdot \text{s}/\text{mg}$)	平均粒径 (μm)	比表面積 (m^2/g)	かさ密度 (g/ml)	真比重	急速充電 容量割合 (%)
実施例 1	0.087	0.87	3.354	>1000	0	22	5.0	1.1	2.25	58.5
実施例 2	0.070	0.83	3.359	>1000	267	22	2.3	1.2	2.24	61.4
実施例 3	0.043	0.88	3.359	>1000	1193	23	1.1	1.2	2.24	62.8
実施例 4	0.024	0.85	3.364	>1000	2040	24	0.5	1.2	2.23	64.3
実施例 5	0.081	0.85	3.352	>1000	0	22	5.1	1.2	2.25	59.5
実施例 6	0.024	0.83	3.366	>1000	2034	25	0.5	1.2	2.23	64.0
比較例 1	0.164	0.95	3.354	>1000	0	22	5.0	1.0	2.25	3.0
比較例 2	0.151	0.96	3.359	>1000	283	22	2.8	1.2	2.24	20.1
比較例 3	0.127	0.96	3.360	>1000	1302	23	1.5	1.2	2.23	35.3
比較例 4	0.110	0.93	3.360	>1000	1979	24	1.0	1.2	2.22	40.8
比較例 5	0.101	0.55	3.353	>1000	0	35	1.1	1.1	2.23	53.1
比較例 6	0.061	0.95	3.369	>1000	2863	26	0.2	1.0	2.22	42.7
比較例 7	0.081	0.56	3.357	>1000	0	26	5.0	0.4	2.25	28.7
比較例 8	0.130	0.85	3.356	>1000	0	20	5.0	0.8	2.25	5.8

産業上の利用可能性

[0107] 本発明により、高容量を有し、より急速充電特性に優れたリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子、それを用いたリチウムイオン二次電池用負極、リ

チウムイオン二次電池を提供できる。

請求の範囲

- [請求項1] $2 \times 10 \sim 2 \times 10^4 \text{ \AA}$ の細孔の細孔体積が、炭素粒子質量あたり 0.1 ml/g 以下であり、X線回折測定より求められる黒鉛結晶の層間距離 $d(002)$ が $3.38 \text{ \AA}$ 以下であり、C軸方向の結晶子サイズ L_c が $500 \text{ \AA}$ 以上であり、粒子断面の円形度が $0.6 \sim 0.9$ であるリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子。
- [請求項2] 空気気流中における示差熱分析で 550°C 以上 650°C 以下に発熱ピークを有し、昇温 5°C/min におけるピーク面積が $100 \mu\text{V} \cdot \text{s/mg}$ 以上 $2100 \mu\text{V} \cdot \text{s/mg}$ 以下である請求項1記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子。
- [請求項3] レーザー回折式粒度分布計により測定される平均粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である請求項1又は2記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子。
- [請求項4] 77 K での窒素吸着測定より求めた N_2 比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である請求項1～3のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子。
- [請求項5] かさ密度が 0.7 g/ml 以上である請求項1～4のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子。
- [請求項6] 真比重が 2.2 以上である請求項1～5のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用炭素粒子を含有するリチウム二次電池用負極。
- [請求項8] 請求項7に記載の負極及びリチウム化合物を含む正極を有するリチウムイオン二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/068488

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/587(2010.01)i, C01B31/04(2006.01)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, C01B31/04, 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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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	JP 2000-294243 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 20 October 2000 (20.10.2000), claims; paragraphs [0016], [0017], [0019] to [0024], [0045], [0046]; table 2 (Family: none)	1-8
A	JP 2007-39289 A (Toda Kogyo Corp.), 15 February 2007 (15.02.2007), paragraphs [0011] to [0022], [0048] to [0064]; complex 2; example 2 (Family: none)	1-8
A	JP 2009-238584 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims; overall of "Detailed Explanation of the Invention" (Family: none)	1-8

☒ 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 January, 2011 (05.01.11)Date of mailing of the international search report
18 January, 2011 (18.01.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/068488

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/026380 A1 (Toyo Tanso Co., Ltd.), 06 March 2008 (06.03.2008), the entire description & US 2009/0280413 A1 & EP 2061107 A1	1-8
A	JP 2005-50807 A (The Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd.), 24 February 2005 (24.02.2005), overall of "Detailed Explanation of the Invention" & US 2005/0014067 A1	1-8
A	JP 2007-324067 A (Nippon Carbon Co., Ltd.), 13 December 2007 (13.12.2007), overall of "Detailed Explanation of the Invention" & EP 2037515 A1 & WO 2007/141905 A1	1-8

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, C01B31/04(2006.01)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, C01B31/04, 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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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	JP 2000-294243 A（日立化成工業株式会社）2000.10.20, 特許請求の範囲、【0016】、【0017】、【0019】～【0024】、【0045】、【0046】、表2（ファミリーなし）	1～8
A	JP 2007-39289 A（戸田工業株式会社）2007.02.15, 【0011】～【0022】、【0048】～【0064】、複合体2、実施例2（ファミリーなし）	1～8

☒ 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

0 5 . 0 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 1 . 2 0 1 1

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）

佐武 紀子

4 X

4 4 9 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-238584 A (日立化成工業株式会社) 2009. 10. 15, 特許請求の範囲、発明の詳細な説明全体 (ファミリーなし)	1 ～ 8
A	WO 2008/026380 A1 (東洋炭素株式会社) 2008. 03. 06, 明細書全体 & US 2009/0280413 A1 & EP 2061107 A1	1 ～ 8
A	JP 2005-50807 A (関西熱化学株式会社) 2005. 02. 24, 発明の詳細な説明全体 & US 2005/0014067 A1	1 ～ 8
A	JP 2007-324067 A (日本カーボン株式会社) 2007. 12. 13, 発明の詳細な説明全体 & EP 2037515 A1 & WO 2007/141905 A1	1 ～ 8