(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
2012 年 6 月 14 日(14.06.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/077653 A1

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/078122

(22) 国際出願日: 2011 年 12 月 6 日(06.12.2011)

(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 2010-273951 2010 年 12 月 8 日(08.12.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本コークス工業株式会社(NIPPON COKE & ENGINEERING Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1356007 東京都江東区豊洲三丁目３番３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): 梅野 達夫 (UMENO, Tatsuo) [JP/JP]; 〒8080021 福岡県北九州市若松区響町１丁目３番地 日本パワーグラファイト株式会社内 Fukuoka (JP). 綱分 忠則 (TSUNAWAKI, Tadanori) [JP/JP]; 〒8080021 福岡県北九州市若松区響町１丁目３番地 日本パワーグラファイト株式会社内 Fukuoka (JP). 水間 紘太郎(MIZUMA, Koutarou) [JP/JP]; 〒8080021 福岡県北九州市若松区響町１丁目３番地 日本パワーグラファイト株式会社内 Fukuoka (JP). 岡部 真也(OKABE, Shinya) [JP/JP]; 〒8080021 福岡県北九州市若松区響町１丁目３番地 日本パワーグラファイト株式会社内 Fukuoka (JP). 尾家 士郎 (OIE, Shiroh) [JP/JP]; 〒8080021 福岡県北九州市若松区響町１丁目３番地 日本パワーグラファイト株式会社内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 高畑 靖世 (TAKAHATA Yasuyo); 〒1700013 東京都豊島区東池袋３丁目１番４号 メゾンサンシャイン１００４号 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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,

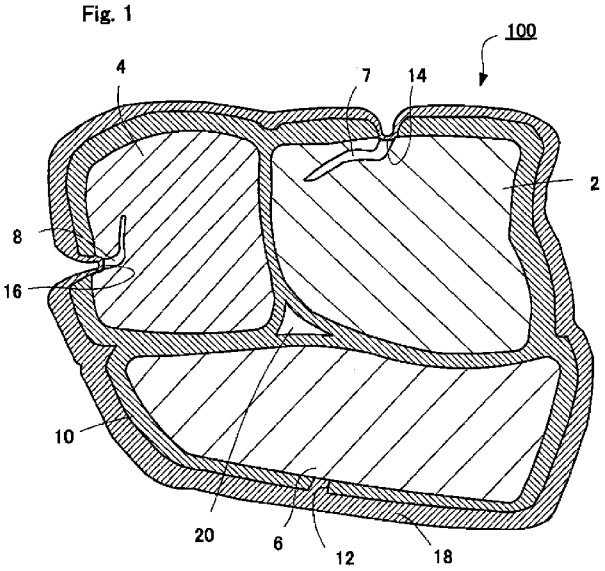
[続葉有]

(54) **Title**: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : リチウムイオン二次電池用負極材料及びその製造方法

[図1]

Fig. 1



(57) **Abstract**: The present invention discloses a negative electrode material for lithium ion secondary batteries, which is characterized by being composed of: amorphous coated particles that are composed of a plurality of consolidated particles having no specific shape, said consolidated particles being obtained by consolidating a plurality of primary spheroidized graphite particles, and 0.5-20% by mass of an amorphous carbon layer that covers the surfaces of the consolidated particles and binds the consolidated particles with each other; and 0.5-25% by mass of a highly crystalline carbon layer that is formed so as to cover the outer surfaces of the amorphous coated particles and has an interplanar distance ascribed to CVD processing of 0.335 nm or more but less than 0.3369 nm. The negative electrode material for lithium ion secondary batteries is also characterized by having a porosity of 5% by volume or less. The present invention also discloses a method for producing the negative electrode material for lithium ion secondary batteries.

(57) 要約: 本発明により、複数の１次球状化黒鉛粒子が圧密化されてなる複数の不定形の圧密粒子と、前記圧密粒子の表面を覆うと共に前記各圧密粒子を互に結合する０．５～２０質量%の非晶質炭素層とからなる非晶質被覆粒子と、 前記非晶質被覆粒子の外表面を覆って形成される０．５～２５質量%のＣＶＤ処理に由来する面間隔０．３３５～０．３３６９ｎｍ未満の高結晶性炭素層とからなり、空隙率が５体積%以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材料、およびその製造方法が開示される。

WO 2012/077653 A1

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)）

明　細　書

発明の名称 ：

リチウムイオン二次電池用負極材料及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、１次球状化黒鉛粒子を原料として製造されるリチウムイオン二次電池用負極材料、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、電気自動車、ハイブリッド自動車、その他の電子機器等の動力源として、需要が急速に高まっている。リチウムイオン二次電池の負極材料としては、黒鉛粒子が主流を占めている。

[0003] 負極材料に用いる黒鉛は、天然黒鉛と人造黒鉛とに大別できる。天然黒鉛を粉砕して得られる黒鉛粒子は、粒子形状が鱗片状（板状）で、その結晶構造に起因する顕著な異方性を示す。

[0004] 即ち、天然黒鉛は、大きく広がったＡＢ面がＣ軸方向に多数積層する結晶構造を有する。天然黒鉛粒子は、ＡＢ面の広がりに対してＣ軸方向の積層の厚みが薄いため、全体として鱗片状の形状をしている。

[0005] 一方、人造黒鉛粒子の場合は、その製造方法を選択することによって、球状に近い形状の黒鉛粒子を製造することができる。更に、異方性の少ない結晶構造の黒鉛粒子を製造することもできる。

[0006] 例えば、半径の異なる複数の円板状黒鉛をランダムに配向させて積層した球状の黒鉛粒子や、半径の同一な複数の円板状黒鉛のＡＢ面を平行にして積層した円柱状の黒鉛粒子を作ることができる。

[0007] しかし、このような人造黒鉛粒子は、一般に高価である上、結晶化度が低い。結晶化度を高くした人造黒鉛は、その性状が天然黒鉛の性状に近いものになる。従って、結晶化度の高い人造黒鉛を粉砕する場合には、得られる黒鉛粒子は、天然黒鉛と同様に、鱗片状、或いは複合化した粒子形状を示す。

[0008] リチウムイオン二次電池の負極は、一般的に、銅箔等の集電体と、前記集

電体表面に形成した薄い黒鉛層とで構成されている。

[0009] リチウムイオン二次電池の充放電容量を大きくするためには、黒鉛層の密度は高いことが好ましい。通常は、集電体の表面に積層した黒鉛層をプレスや圧延等の方法により圧縮して、その密度を高めている。

[0010] しかし、天然黒鉛粒子や結晶化度の高い人造黒鉛粒子の黒鉛層をプレスや圧延することにより圧縮すると、黒鉛粒子は圧縮力を受けて、黒鉛粒子の板面（ＡＢ面）が圧縮面と平行になるように配向する。これは、黒鉛粒子の形状が薄い鱗片状であることに起因する。

[0011] 即ち、黒鉛層を形成する個々の鱗片状の黒鉛粒子は、そのＡＢ面を集電体の表面と平行に配向し易い性質を有する。以下、黒鉛層等の成型体中における黒鉛粒子のこのような配向を、単に「配向」と称する。

[0012] 電池の負極を構成する黒鉛層において、黒鉛粒子が配向することは好ましく無い。電極表面で黒鉛粒子がプレスされて配向すると、電極内の黒鉛層の内部に電解液が浸透し難くなる。その結果、黒鉛と電解液との接触箇所が黒鉛層の表面付近に偏ることになり、電池の発電性能が低下する。

[0013] 電池の黒鉛層においては、電気は黒鉛層の厚み方向に流れる。この厚み方向は、黒鉛層内で配向している黒鉛粒子のＣ軸方向に一致する。黒鉛結晶の導電性は、ＡＢ面の方向に大きく、Ｃ軸方向に小さい。上記理由により、黒鉛粒子が配向すると、黒鉛層の電気抵抗が大きくなり、結果として、電池の充放電容量が小さくなる。

[0014] 一方、結晶化度の低い人造黒鉛粒子は配向性が少ない。しかし、黒鉛粒子の単位質量当たりの充放電容量は小さい。従って、この人造黒鉛粒子をリチウムイオン二次電池の負極材料として用いることは、好ましくない。

[0015] その他の従来の黒鉛電極についても、前記と同様に、黒鉛粒子の配向の問題を伴うことが多い。

[0016] 本発明者らは、結晶構造に起因する異方性の少ない高結晶性黒鉛粒子として、１次球状化黒鉛粒子の製造方法を提案した（特許文献１）。

[0017] １次球状化黒鉛粒子を用いて異方性のない負極材料を製造する技術として

、１次球状化黒鉛粒子と、ピッチのような黒鉛化することのできるバインダーとを混練し、加圧成形した後、焼成し、更に黒鉛化する方法が開示されている(特許文献２)。この方法による場合は、最終の黒鉛化する工程で、２８００℃の高温焼成を行う。しかし、このような高温度の焼成は、低温の焼成と異なり、各種の製造上の困難を伴う。

先行技術文献

特許文献

[0018] 特許文献1：特許第４０６５１３６号(請求項１)

特許文献2：ＷＯ　２００８／０８４６７５(請求の範囲)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0019] 本発明の目的は、結晶構造に起因する異方性が少なく、電池に組込む場合は充放電容量が大きく、かつ寿命性能に優れるリチウムイオン二次電池用負極材料（以下、単に負極材料と略記することがある。）を提供することにある。更に本発明の目的は、高い収率で、安定的に大量生産できる、リチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0020] 本発明者らは研究を重ねた結果、１次球状化黒鉛とフェノール樹脂とを混合し、加圧成形する方法に想到した。１次球状化黒鉛とフェノール樹脂とを混合し、造粒によって２次粒子を形成させ、この２次粒子を加圧成形し、その後、解砕することにより、１次球状化黒鉛は異方性を生じることなく圧密化され、解砕粒子が製造される。この解砕粒子を焼成して残炭率の高いフェノール樹脂を炭素化することにより、空隙率の小さい焼成粒子を得ることができる。この焼成粒子をＣＶＤ処理すると、極めて不活性で、かつ充放電容量が大きく、負極製造に適した黒鉛粒子が得られる。

[0021] この場合、焼成温度、ＣＶＤ処理温度は黒鉛化処理温度よりも遙かに低い温度で良いので、工程上の問題も無い。このようにして得られる黒鉛粒子は

、後述するように、リチウムイオン二次電池用負極材料として極めて好ましい性質を示す。

[0022] 従って、上記課題を解決する本発明は、以下に記載するものである。

[0023] 〔１〕 複数の１次球状化黒鉛粒子が圧密化されてなる複数の不定形の圧密粒子と、前記圧密粒子の表面を覆うと共に前記各圧密粒子を互に結合する０．５～２０質量％の非晶質炭素層とからなる非晶質被覆粒子と、前記非晶質被覆粒子の外表面を覆って形成される０．５～２５質量％のＣＶＤ処理に由来する面間隔０．３３５～０．３３６９ｎｍ未満の高結晶性炭素層とからなり、空隙率が５体積％以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材料。

[0024] 〔２〕 空隙率が０．５～４．１体積％である〔１〕に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

[0025] 〔３〕 嵩比重が０．４～０．９ｇ／ｍｌである〔１〕に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

[0026] 〔４〕 タップ密度が０．７～１．３ｇ／ｍｌである〔１〕に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

[0027] 〔５〕 圧密粒子の平均粒径が５～４０μｍである〔１〕に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

[0028] 〔６〕 ３～５０個の圧密粒子を含む〔１〕に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

[0029] 〔７〕 非晶質炭素層の厚みが０．０５～２μｍである〔１〕に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

[0030] 〔８〕 高結晶性炭素層の厚みが０．０５～２μｍである〔１〕に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

[0031] 〔９〕 下記工程、

（１）平均粒径５～４０μｍの１次球状化黒鉛粒子と、フェノール樹脂とを含むスラリーを造粒して、平均粒径１０～２００μｍの２次粒子を製造する造粒工程、

（２）２次粒子を５～５０ｋＮで加圧成形する２次粒子成形体製造工程、

（３）２次粒子成形体を解砕して、平均粒径１０～５０μｍの解砕粒子を得る解砕工程、

（４）解砕粒子を、不活性雰囲気中で、８００～１５００℃で０．５～１０時間加熱して焼成粒子を得る焼成工程、

（５）焼成粒子に、流動床によるＣＶＤ処理を施すことにより、焼成粒子の表面に高結晶性炭素を被覆させるＣＶＤ処理工程、

を有することを特徴とする〔１〕に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法。

[0032] 〔１０〕 〔１〕に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料を組込んでなるリチウムイオン二次電池用負極。

[0033] 〔１１〕 〔１０〕に記載の負極を組込んでなるリチウムイオン二次電池。

発明の効果

[0034] 本発明のリチウムイオン二次電池用負極材料は、１次球状化黒鉛粒子を原料として用いて製造している。従って、本負極材料は、黒鉛結晶の異方性が少ない。本負極材料は、１次球状化黒鉛粒子を圧密化して製造される。従って、本負極材料を用いて製造する負極は黒鉛の充填密度が高い。その結果、この負極を用いて製造するリチウムイオン二次電池の容量は高い。

[0035] 更に、本負極材料は、圧密化した１次球状化黒鉛粒子を非晶質炭素で結合しているので、圧密粒子は硬い。従って、負極を製造する場合、プレス成形の際の粒子の変形が少なくなり、配向し難くなる。その結果、得られる負極は、導電性に関し異方性がなく、電解液の浸透性が優れる。このため、本負極材料を用いて製造するリチウムイオン二次電池は充放電レートが高い。

[0036] 本負極材料は、外面が高結晶性の炭素層で被覆されているので、比表面積が小さい。その理由により、本負極材料は電解液との反応が低い。従って、本負極材料を用いて製造するリチウムイオン二次電池は、電解液の劣化が少なく、長寿命である。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]図１は、本発明の負極材料の一例を示す説明図である。

[図2]図２において、（ａ）は実施例１で製造された負極材料の顕微鏡写真、（ｂ）はその断面の顕微鏡写真である。

[図3]図３において、（ａ）は比較例１で製造された負極材料の顕微鏡写真、（ｂ）はその断面の顕微鏡写真である。

[図4]図４において、（ａ）は比較例３で製造された負極材料の顕微鏡写真、（ｂ）はその断面の顕微鏡写真である。

符号の説明

[0038] １００　リチウムイオン二次電池用負極材料

２、４、６　圧密粒子

７、８　空隙部

１０　非晶質炭素層

１２　ピンホール

１４、１６　開口部

１８　高結晶性炭素層

２０　粒子間間隙

発明を実施するための最良の形態

[0039] 以下、本発明を詳細に説明する。

（リチウムイオン二次電池用負極材料）

図１は、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材料の一例を示す説明図である。

[0040] 図１中、１００は、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材料(以下、本負極材料と略記することがある。)である。２、４、６は、黒鉛粒子からなる圧密粒子で、不定形である。圧密粒子２、４、６は、原料の球状化された黒鉛粒子が、本負極材料の製造工程において加圧され、圧密化される際に塑性変形されて不定形化したものである。圧密化については、後述する製造工程で詳細に説明する。

[0041] 圧密粒子２、４、６は、内部に黒鉛のＡＢ面が層状に積層した多数の層状構造を有する。層状構造は、黒鉛の結晶構造を保持しており、その面間隔は０．３３５～０．３３６９ｎｍに保たれている。この黒鉛の層状構造は、複雑である。圧密粒子２、４、６の内部には、多数の直線的に伸びた層状構造、褶曲した層状構造、曲折した層状構造等の層状構造を含む。これらの層状構造の間隙で形成される空隙部７、８、２０は、後述するように少ない。

[0042] 圧密粒子２、４、６の平均粒径は５～４０μｍで、１０～２０μｍがより好ましい。

原料の１次球状化黒鉛粒子は、鱗片状黒鉛粒子を折畳むことにより、球状化させて製造する。この製造過程で、１次球状化黒鉛粒子内部に空隙部が形成される。この空隙部は、圧密化する際にかなり縮小する。しかし、空隙部は完全には消滅せず、不定形の圧密粒子２、４内の空隙部７、８として残存する。圧密粒子６の空隙部は、ほぼ完全に消滅している。

[0043] 前記圧密粒子２、４、６の外面は、非晶質炭素層１０で被覆されている。この非晶質炭素層１０は、後述するように、焼成工程において、フェノール樹脂が炭素化されて生成する、非晶質炭素からなる。非晶質炭素層１０の厚みは、０．０５～２μｍが好ましく、０．２～１μｍがより好ましい。非晶質炭素層と、後述する高結晶性炭素層とは、Ｘ線回折像を検討することにより区別できる。非晶質炭素層１０の厚みは、負極材料の断面を透過型電子顕微鏡で観察することにより決定できる。非晶質炭素層の含有率は、本負極材料１００の質量を基準として、０．５～２０質量％が好ましい。

[0044] 圧密粒子２、４、６の外面は、非晶質炭素層１０で不完全に被覆されている。ピンホール１２、ひび割れ(不図示)、更には前記空隙部７、８の開口部１４、１６等は、非晶質炭素層１０で被覆されていない。従って、これらの箇所は圧密粒子２、４、６表面が露出している。

[0045] １８は、高結晶性炭素層で、非晶質炭素層１０の外面に密着して形成されている。非晶質炭素層１０のピンホール、空隙部７、８の開口部１４、１６等は、この高結晶性炭素層１８によって、完全に覆われている。従って、圧

密粒子２、４、６と、本負極材料１００の外部とは、この高結晶性炭素層１８によって、完全に遮断されている。この高結晶性炭素層１８は、後述するように、ＣＶＤ処理工程により形成される。

[0046] 高結晶性炭素層１８の厚みは０．０５～２μｍが好ましく、０．２～１μｍがより好ましい。高結晶性炭素層の厚みは、負極材料の断面を透過型電子顕微鏡で観察することにより決定できる。高結晶性炭素層１８の面間隔は０．３３５～０．３３６９ｎｍである。面間隔は、Ｘ線回折測定装置を用いて２６．４°の結晶ピークを測定することにより、測定できる。

[0047] 高結晶性炭素層の含有率は、本負極材料１００の質量を基準として、０．５～２０質量％が好ましい。

[0048] なお、２０は、粒子間間隙で、加圧成形する際に圧密粒子２、４、６の間に残存した間隙である。通常空隙部７、８の体積と、粒子間間隙２０の体積との合計体積の割合(空隙率)は、本負極材料の体積を基準として、５体積％以下であり、０．５～４．１体積％が好ましい。

[0049] 本負極材料１００の嵩比重は、０．４～０．９ｇ/ｍｌで、０．５～０．８ｇ/ｍｌが好ましい。

[0050] タップ密度は０．７～１．３　ｇ/ｍｌで、１～１．３　ｇ/ｍｌが好ましい。

[0051] 本負極材料１００は、３～５０個、好ましくは３～４０箇の圧密粒子を含むことが好ましく、４～２０箇の圧密粒子を含むことがより好ましく、６～１８箇の圧密粒子を含むことが更に好ましい。

[0052] (リチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法)

上記本負極材料は、以下に記載する（１）～（５）の各工程を経由して好適に製造される。

[0053] 本発明の負極材料の製造方法に用いる出発原料は、球状化処理された１次球状化黒鉛粒子である。球状化された黒鉛粒子であれば、何れの黒鉛粒子でも使用できる。１次球状化黒鉛粒子を原料として使用することにより、後述する造粒工程において得られる複数の１次球状化黒鉛粒子が集合した２次粒

子や、成形体製造工程において得られる２次粒子成形体が、形状的に、また導電性に関し、異方性を示すことが抑制される。即ち、２次粒子や２次粒子成形体は、黒鉛粒子のような鱗片形状にならず、導電性に異方性が生じない。

[0054] １次球状化黒鉛粒子の平均粒径は５～４０μｍが好ましく、１０～２０μｍがより好ましく、アスペクト比は、１～４が好ましく、１～２がより好ましい。この様な１次球状化黒鉛粒子は、例えば、前記日本国特許第４０６５１３６号の製造方法により製造できる。

[0055] この製造方法は、軸心を中心として高速回転する衝撃部材をケーシング内に備える処理装置を用いる方法である。衝撃部材の回転軌跡の外側から気流と共に鱗片状の原料黒鉛粒子を供給して、回転軌跡の内側から１次球状化黒鉛粒子を取り出す。得られる１次球状化黒鉛粒子は、内部に褶曲する黒鉛の積層構造を有する。この積層構造は、黒鉛のＡＢ面が積層して形成される構造である。

[0056] 更には、ＷＯ　２００８／８４６７５の段落［００８２］に記載されている方法で製造される１次球状化黒鉛粒子等が原料黒鉛粒子として使用できる。又、市販品を購入することもできる。

[0057] 前述のように、原料の１次球状化黒鉛粒子は、通常、鱗片状黒鉛粒子を折畳むことにより、球状化させて製造する。この製造過程で、１次球状化黒鉛粒子内部に空隙部が形成される。１次球状化黒鉛粒子の空隙率は、通常３０体積％程度である。

[0058] （１）造粒工程

造粒工程においては、先ず、原料の１次球状化黒鉛粒子と、フェノール樹脂と、溶媒とを含むスラリーが、通常は室温で、製造される。

[0059] フェノール樹脂としては、メタノール又は水に可溶性のフェノール樹脂が使用できる。水に可溶性のフェノール樹脂が好ましい。フェノール樹脂としては、レゾール型またはノボラック型が使用できる。平均分子量は２００～５０００が好ましく、４００～４０００がより好ましい。

[0060] 溶媒としては、メタノール、水等が好ましい。しかし、安全性等を考慮すると、スラリー溶媒としては水が最も好ましい。

[0061] 原料の１次球状化黒鉛粒子とフェノール樹脂との配合割合は、１次球状化黒鉛粒子１００質量部に対して、フェノール樹脂を０．５～３０質量部（乾質量）配合することが好ましく、２～２０質量部がより好ましく、５～１５質量部が更に好ましい。

[0062] １次球状化黒鉛粒子のスラリー濃度は、１０～５５質量％が好ましく、２０～５０質量％が好ましく、２５～４５質量％が更に好ましい。

[0063] 上記製造したスラリーは、本造粒工程において造粒され、平均粒径１０～２００μｍ、好ましくは２０～１００μｍの２次粒子が製造される。この２次粒子は、１次球状化黒鉛粒子が２～２０箇程度凝集したものである。造粒方法としては、任意の公知の造粒方法が採用できる。スプレードライヤーを用いて造粒する方法が好ましい。スプレードライヤーの操作条件は、公知のものである。

[0064] その後、２次粒子は、好ましくは乾燥され、スラリーの製造に用いた溶媒が除去される。同様にヘンシェルミキサーを用いた造粒法でも造粒可能である。

[0065] （２）２次粒子成形体製造工程

この工程においては、前記造粒工程で製造した２次粒子を、加圧成形する。この加圧成形処理により、複数の圧密粒子がフェノール樹脂により一体化されて、２次粒子成形体が製造される。

[0066] 成形圧力は、５ｋＮ～５０ｋＮが好ましく、１０～４０ｋＮがより好ましく、１５～３０ｋＮが特に好ましい。加圧成形には、例えば、市販の汎用プレス機、押し出し機、コンパクター、ブリケットマシン、ペレット成型機、CIP成型機、打錠成型機が好適に利用できる。

[0067] 上記加圧成形により、各１次球状化黒鉛粒子は塑性変形を起しながら圧密化され、外観が不定形の黒鉛粒子（圧密粒子）になる。更に、この圧密化により、各１次球状化黒鉛粒子の内部の空隙部が減少し、減少した空隙部７、

８になる。また更に、各圧密粒子に生じる塑性変形は、各１次球状化黒鉛粒子間の粒子間間隙を減少させる方向に作用する。従って、得られる２次粒子成形体は、圧密粒子２、４、６同士がフェノール樹脂を介して互いに密着した構造になり、圧密粒子間の粒子間間隙２０は加圧成形前よりも減少している。

[0068] この加圧成形を行うことにより、加圧成形前の１次球状黒鉛粒子の有する空隙率３０体積％程度は減少し、５体積％以下、好ましくは０．５～４体積％の圧密粒子の空隙率になる。また、２次粒子成形体の空隙率（圧密粒子の空隙率＋圧密粒子間の空隙率）は、５体積％以下、好ましくは０．５～４体積％、より好ましくは１～３体積％に減少する。

[0069] 各粒子の空隙率は、以下の方法で求める。先ず、各粒子を切断して、切断面の電子顕微鏡撮影を行う。次いで得られた切断面の写真を用いて、空隙部の画像解析を行い、粒子の空隙率を算出する。

[0070] （３）解砕工程

上記工程で製造される２次粒子成形体は、この解砕工程で解砕され、不定形の解砕粒子が製造される。解砕操作により、２次粒子成形体は、圧密粒子間のフェノール樹脂に沿って解砕される。圧密粒子自体は、殆ど解砕されない。

[0071] 解砕に際しては、任意の粉砕機が使用できる。ハンマーミル、ジョークラッシャー、ピンミル、ジェットミル等が、例示される。

[0072] 解砕粒子の平均粒径は１０～５０μｍが好ましく、１５～３０μｍがより好ましい。解砕粒子は、３～５０箇の圧密粒子を含み、好ましくは３～４０箇含み、より好ましくは４～２０箇含む。

[0073] （４）焼成工程

本焼成工程により、解砕粒子は焼成され、解砕粒子の含有するフェノール樹脂が炭素化される。その結果、非晶質炭素層により覆われると共に一体化された複数の、好ましくは３～５０個の圧密粒子からなる焼成粒子が得られる。

[0074] 焼成粒子の空隙率は、５体積％以下、好ましくは４～０．５体積％である。ここで、空隙率は、圧密粒子内部の空隙７、８及び粒子間間隙２０の両者の合計の空隙率を示す。

焼成は、窒素、ヘリウム、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気中で行う。

[0075] 焼成温度は、８００～１５００℃が好ましく、８５０～１１００℃がより好ましい。焼成温度が８００℃未満の場合は、フェノール樹脂の炭素化に長時間を有する。１５００℃を超える場合は、特に問題がないが、不経済である。

[0076] 焼成時間は、０．５～１０時間が好ましく、１～５時間がより好ましい。焼成時間が０．５時間未満の場合は、フェノール樹脂の炭素化が不十分になり、得られる負極材料の電気抵抗が高くなると共に、機械的強度が小さくなる。焼成時間が１０時間を超える場合は、特に問題がないが、不経済である。

[0077] 焼成は、焼成炉や、ロータリーキルン等を用いて行うことが好ましい。

[0078] （５）ＣＶＤ処理工程

上記（４）焼成工程で製造された焼成粒子は化学蒸着（ＣＶＤ）処理が施され、本発明の負極材料が得られる。このＣＶＤ処理により、焼成粒子の表面は完全に面間隔が０．３３５～０．３３６９ｎｍ未満の高結晶性炭素層１８で被覆され、非晶質炭素層１０は、外部から遮蔽される。

[0079] 本発明において、ＣＶＤ処理とは、不活性雰囲気中で焼成粒子を加熱しながら、有機物の蒸気を導入し、焼成粒子表面に有機物蒸気を接触させることにより、有機物を熱分解させ、焼成粒子表面に炭素を沈着させる処理である。ＣＶＤ処理の特徴は、核となる黒鉛粒子を少量の高結晶性炭素層で完全に被覆できることである。

[0080] 高結晶性炭素層は、電池中に存在している場合、電解液溶媒の分解を抑制する。例えば、電解液溶媒中のポリカーボネート含有率が５０容量％以下の場合、充電時の電解液の分解を完全に抑制できる。

[0081] 高結晶性炭素層の被覆量は、本負極材料の質量を基準として０．５～２５

質量％が好ましく、２～２０質量％がより好ましく、５～１５質量％が最も好ましい。高結晶性炭素層の被覆量が０．５質量％以上の場合、充電時における電解液溶媒の分解を抑制することが可能である。ＣＶＤ装置を用いて、高結晶性炭素層の被覆量が２５質量％を超える負極材料を製造する場合、製造工程が不安定になる。上記、不安定な製造工程を経由して得られる負極材料を用いて電池を製造する場合、この電池は充放電量のばらつき等が発生し易く、好ましくない。 ＣＶＤ処理温度は、８００～１５００℃が好ましく、８００～１２００℃がより好ましく、８５０～１１００℃がより好ましい。ＣＶＤ処理温度が８００℃未満である場合、高結晶性炭素の析出速度が小さいので、ＣＶＤ処理に要する時間が長くなる。更に、生成する高結晶性炭素の電気抵抗が大きくなるので、初期放電効率が低くなり、その結果、得られる電池の初期放電効率が低くなる。

[0082] ＣＶＤ処理温度は、高くなるに伴い、有機物蒸気の炭素への変換率は高くなる。しかし、焼成粒子の表面に沈着する炭素は、膜状に成長するよりも、むしろ繊維状に成長する。従って、表面被覆を目的とするＣＶＤ処理の場合には、ＣＶＤ処理温度を高くすることは好ましくない。

[0083] ＣＶＤ処理に用いられる熱分解炭素源の有機物としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼン、ジフェニルメタン、ジフェニル、ナフタレン、フェノール、クレゾール、ニトロベンゼン、クロルベンゼン、インデン、クマロン、ピリジン、アントラセン、フェナントレン及びこれらの混合物が挙げられる。

[0084] 更に、タール蒸留工程で得られるガス軽油、クレオソート油、アントラセン油及びナフサ分解タール油等が挙げられる。

[0085] 更に、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素及びこれらの混合物が挙げられる。

また更に、アセチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブタジエン等の不飽和炭化水素が挙げられる。なお、トリクロルエチレン、ジクロルエチレン等の塩素化合物を用いると、ＣＶＤ処理温度を７００～８００℃に

下げることができる。

[0086] 好ましくは、以上の工程（１）～（５）を経由して、本リチウムイオン二次電池用負極材料が製造される。

[0087] （負極の製造）

本発明のリチウムイオン二次電池用負極材料を用いて、リチウムイオン二次電池の負極を調製する方法は特に限定されない。例えば、先ず該負極材料にバインダーと溶剤を加えて充分に混練してスラリーを得る。次いで、金属箔や、金属メッシュ等からなる集電体に前記スラリーを圧着することにより、負極を製造できる。

[0088] バインダーとしては公知の材料が採用できる。例えば、各種ピッチ、ポリテトラフルオロエチレン等を用いることができる。特に、ポリビニリデンフルオライド（ＰＶＤＦ）又はエチレンプロピレンジエンポリマー（ＥＰＤＭ）が好ましい。

[0089] 正極材料は特に限定されないが、従来から用いられている正極材料が使用できる。例えば、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$又は$LiMn_2O_4$等のリチウム含有化合物が好ましい。粉末状の正極材料は、必要により、バインダー、導電材、溶剤等を加えて混練後、集電体と共に成形することにより調製できる。

[0090] リチウムイオン二次電池の電解液としては、リチウム塩を溶解する非プロトン性の低誘電率の非水溶媒が好ましい。電解液自体は、公知である。

[0091] 電解液としては、エチレンカーボネート（以下ＥＣと略す）、ジメチルカーボネート（以下ＤＭＣと略す）、メチルエチルカーボネート（以下ＭＥＣと略す）、プロピレンカーボネート、ジエチレンカーボネート、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、γ－ブチロラクトン、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－１、３－ジオキソラン、１、２－ジメトキシエタン、１、２－ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、ニトロメタン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらの溶

媒は、単独、又はこれらの二種類以上を混合して用いることができる。

[0092] リチウムイオン二次電池の電解質として用いるリチウム塩としては、ＬｉＣｉＯ$_4$，ＬｉＡｓＦ$_6$，ＬｉＰＦ$_6$，ＬｉＢＦ$_4$，ＬｉＢ（Ｃ$_6$Ｈ$_5$）$_4$，ＬｉＣｌ，Ｌ ｉＢｒ，ＣＨ$_3$ＳＯ$_3$Ｌｉ，ＣＦ$_3$ＳＯ$_3$Ｌｉ等が挙げられる。これらの塩は、単独、又は二種類以上の塩を混合して用いることができる。

[0093] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。各物性値は、以下の方法で測定した。

[0094] 〔タップ密度〕

１００ｍｌのガラス製メスシリンダーに試料を入れてタッピングした。メスシリンダー内の試料の容積が変化しなくなった時点で試料容積を測定した。試料質量を試料容積で除した値をタップ密度とした。

[0095] 〔平均粒径〕

株式会社島津製作所製のレーザー回折式粒度測定装置ＳＡＬＤ２００Ｖを用いて、試料の平均粒径を測定した。

[0096] 〔外部形状〕

株式会社キーエンス製の３Ｄリアルサーフェイスビュー顕微鏡／型式ＶＥ－９８００を用いて、試料外部形状を観察した。

[0097] 〔粒子の内部組織〕

ポリエステル樹脂に埋め込んだ試料を定法により研磨し、表面を薄くＡｕコーティングして測定試料を得た。日本電子株式会社製　走査型電子顕微鏡(ＳＥＭ)、又は株式会社キーエンス製　３Ｄリアルサーフェイスビュー顕微鏡／型式ＶＥ－９８００を用いて、測定試料を観察した。

[0098] 〔非晶質炭素の含有量〕

非晶質炭素層の含有量は、株式会社島津製作所製の熱重量測定装置TGA50を用いて、重量減少法によって測定した。即ち、試料を酸化雰囲気で昇温し、得られる非晶質炭素層の発熱ピークの面積を測定した。その後、得られた測定値を用いて、非晶質炭素層の含有量を算出した。

[0099] 〔高結晶性炭素層の含有量〕

ＣＶＤ処理由来の高結晶性炭素層の含有量は、Li-NMRを用いて測定できる。Li-NMRを用いる場合、高結晶性炭素層の含有量はピーク位置とピーク面積比とから求められる。高結晶性炭素は１０－２０ｐｐｍ、黒鉛炭素は４０－５０ｐｐｍ、フェノール由来の炭素は３０－１２０ｐｐｍにピークを持つ。

[0100] 高結晶性炭素層と圧密粒子との合計含有量は、全体の質量より非晶質炭素質量を減算することにより算出した。

[0101] 〔１次球状化黒鉛粒子〕

本発明の負極材料の製造原料である１次球状化黒鉛粒子は、特許公開２００２－３６７６１１に記載の方法で製造した。この１次球状化黒鉛粒子の平均粒径は２５μｍ、タップ密度１．０ｇ／ｍｌ、平均アスペクト比１．３、空隙率３２体積%、比表面積４．６m^2／ｇであった。

[0102] 実施例１

平均粒径25μｍの１次球状化黒鉛粒子95質量部に、汎用フェノール樹脂（固形分70質量%、郡栄化学工業株式会社製　商品名レゾチップ）を7質量部（フェノール樹脂固形分として5質量%）添加した。さらに、メタノール150質量部を添加してスラリーを得た（スラリー濃度40質量%）。アトマイザーノズルを備えたスプレードライヤーを用いてこのスラリーを造粒して、平均粒径45μｍの2次粒子を得た。

[0103] ハンドプレスを用いて、この2次粒子を１９ｋＮで加圧成型し、直径12mm、厚さ5mmのタブレット状の２次粒子成形体を得た。成型体をピンミルで解砕した。振動篩を用いて、解砕した粒子を53μm篩目で分級した。この操作を3回繰り返して、篩下収率92%、平均粒径32μの解砕粒子１ｋｇを得た。

[0104] 窒素雰囲気下、９００℃で１時間、流動式反応炉を用いて、この解砕粒子を流動状態に保ちながら焼成し、焼成粒子を得た。焼成中は、流動式反応炉中に窒素ガスを１ l/minで送給した。

[0105] その後、流動式反応炉にベンゼンを１ｇ/min含む窒素ガスを１ l/minで導入し、９００℃で１時間、焼成粒子を流動状態でCVD処理した。これにより、平均粒径32μｍ、比表面積1.１ m^2／gのリチウムイオン二次電池用負極材料を

得た。ＣＶＤ処理による高結晶性炭素層の付着量は、負極材料の質量を基準にして６質量％であった。

[0106] 得られた負極材料の顕微鏡写真を図２に示した。製造条件を表１にまとめた。

[0107] 得られた負極材料を用いてリチウムイオン二次電池を製造した。先ず、バインダーと、炭素粒子と、溶媒とを混合してスラリーを得た。このスラリーを銅箔に塗布し、乾燥後圧着して、負極を製造した。銅箔表面に形成した炭素粒子層の厚さは６０μｍであった。

[0108] この負極を用いてリチウムイオン二次電池を製造し、リチウムイオン二次電池用負極材料としての評価試験を行った。評価試験の結果を表３に示した。

[0109] リチウムイオン二次電池の構成、及び評価条件を以下に示す。

[0110] セル　：　２極（対照極金属リチウム）

負極の負極材料量　：　２０ｍｇ

負極の電極面積　：　２．０ｃｍ^2

バインダー：　ＰＶＤＦ　７質量％（負極材料の質量基準）

負極材料スラリーの調製溶媒：　１－メチル－２－ピロリドン

乾燥条件：　１３０℃、５時間（真空中）

電解質、濃度：　$LiPF_6$、１ｍｏｌ／ｌ

電解液溶媒／組成　：　ＥＣ／ＤＭＣ＝１／２（ｖｏｌ）

定電流充電時

電流　：　１ｍＡ

電流密度　：　０．４ｍＡ／ｃｍ^2

定電圧充電時

電圧　：　１ｍＶ

時間　：　１ｈｒ

放電容量計測範囲：　１ｍＶ～１．５Ｖ

更に、実施例を参照して本発明を説明する。

[0111] 実施例２，３

表１に示す製造条件に変更した以外は、実施例１と同様に操作した。結果を表２～４にまとめた。

[0112] 比較例１

フェノール樹脂を配合すること無く、平均粒径26μmの球形化黒鉛単味を19kNで加圧成型処理した。以後、実施例１と同様に処理して、平均粒径26μm、比表面積2.4m^2／gの負極材料を得た。結果を表２～４に示した。

[0113] 比較例２，３

表１の操作条件で操作する以外は実施例１と同様に操作した。結果を表２～４に示した。比較例２は、フェノール樹脂を多量（５０質量%）配合した。また、比較例３は２次粒子を加圧成形する工程を省略した。

[0114] 表３に示すように、第１回目の充放電効率は、実施例、比較例ともに大差がなかった。しかし、表４に示すように、充放電回数が多数（５００サイクル）になると、実施例の負極材料を用いるリチウムイオン二次電池の容量維持率７０%以上であるのに対し、比較例の容量維持率は３５～５８%と低下した。

[0115]

[表1]

表１　負極材料の製造条件

	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	比較例１	比較例２	比較例３
フェノール樹脂（質量%）	5	30	15	5	0	50	5
２次粒子平均径（μｍ）	45	88	63	45	26	250	60
成型圧　（ｋＮ）	19	19	19	8	19	19	0
解砕粒子平均径（μｍ）	32	39	36	31	26	45	35
焼成温度　（℃）	900	900	900	900	900	900	900
ＣＶＤ処理温度　（℃）	900	900	900	900	900	900	900
ＣＶＤ処理時間　（ｈ）	1	1	1	1	1	1	1

[0116]

[表2]

表２　負極材料の性状

	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	比較例１	比較例２	比較例３
非晶質炭素層（質量％）	2	12	5	2	0	25	2
高結晶性炭素層（質量％）	6	6	6	6	6	6	6
負極材料粒径分布 D_{90}（μm）	54	62	58	54	47	66	54
負極材料粒径分布 D_{50}（μm）	32	39	36	32	28	45	34
負極材料粒径分布 D_{10}（μm）	19	23	21	19	19	24	20
負極材料比表面積（m^2/g）	1.1	0.6	0.9	1.6	2.4	1.1	2.6
空隙率（体積％）	2	3	1	5	…	3	23
タップ密度（g/ml）	1.1	1.1	1.2	1.1	1.1	0.8	0.9

[0117]

[表3]

表３　リチウムイオン二次電池の初期特性

負極材料	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	比較例１	比較例２	比較例３
充電容量（mAh/g）	388	389	389	388	385	388	394
放電容量（mAh/g）	354	345	350	354	362	322	354
効率（%）	91.2	88.7	90.0	91.2	94.0	82.7	89.8

d（電極密度）=1.6g/ml，バインダー：CMC1%+LX1%，電解液：1M $LiPF_6$，溶媒：EC/DMC=1/2(vol%)

[0118]

[表4]

表４　リチウムイオン二次電池の寿命特性（60℃）

	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	比較例１	比較例２	比較例３
100サイクル時の容量維持率（%）	88	90	90	88	83	88	85
200サイクル時の容量維持率（%）	83	84	82	81	68	73	70
500サイクル時の容量維持率（%）	72	74	75	70	35	45	58

d（電極密度）=1.6g/ml，バインダー：CMC1%+LX1%，電解液：1M $LiPF_6$，溶媒：EC/DMC=1/2(容積基準)，

陽極：Li

[0119]

[表5]

表５　室温放電レート特性（表中の単位：％）

負極材料	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	比較例１	比較例２	比較例３
放電特性(回)							
1	99.5	99.4	99.5	99.5	99.9	97.5	99.5
2	99.0	99.1	99.1	99.0	99.0	97.0	99.1
2.5	98.1	98.0	98.2	98.2	97.7	95.1	98.3
3	96.9	96.2	96.5	97.2	94.2	91.9	96.3

d（電極密度）=1.6g/ml，バインダー：CMC1％+LX1％，電解液：1M $LiPF_6$，溶媒：EC/DMC=1/2 容積基準），

陽極：Li

請求の範囲

［請求項1］ 複数の１次球状化黒鉛粒子が圧密化されてなる複数の不定形の圧密粒子と、前記圧密粒子の表面を覆うと共に前記各圧密粒子を互に結合する０．５～２０質量％の非晶質炭素層とからなる非晶質被覆粒子と、

前記非晶質被覆粒子の外表面を覆って形成される０．５～２５質量％のＣＶＤ処理に由来する面間隔０．３３５～０．３３６９ｎｍ未満の高結晶性炭素層とからなり、空隙率が５体積％以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材料。

［請求項2］ 空隙率が０．５～４．１体積％である請求項１に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

［請求項3］ 嵩比重が０．４～０．９ｇ／ｍｌである請求項１に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

［請求項4］ タップ密度が０．７～１．３ｇ／ｍｌである請求項１に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

［請求項5］ 圧密粒子の平均粒径が５～４０μｍである請求項１に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

［請求項6］ ３～５０個の圧密粒子を含む請求項１に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

［請求項7］ 非晶質炭素層の厚みが０．０５～２μｍである請求項１に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

［請求項8］ 高結晶性炭素層の厚みが０．０５～２μｍである請求項１に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

［請求項9］ 下記工程、

（１）平均粒径５～４０μｍの１次球状化黒鉛粒子と、フェノール樹脂とを含むスラリーを造粒して、平均粒径１０～２００μｍの２次粒子を製造する造粒工程、

（２） ２次粒子を５～５０ｋＮで加圧成形する２次粒子成形体製造工程、

（３）２次粒子成形体を解砕して、平均粒径１０～５０μｍの解砕粒子を得る解砕工程、

（４）解砕粒子を、不活性雰囲気中で、８００～１５００℃で０．５～１０時間加熱して焼成粒子を得る焼成工程、

（５）焼成粒子に、流動床によるＣＶＤ処理を施すことにより、焼成粒子の表面に高結晶性炭素を被覆させるＣＶＤ処理工程、

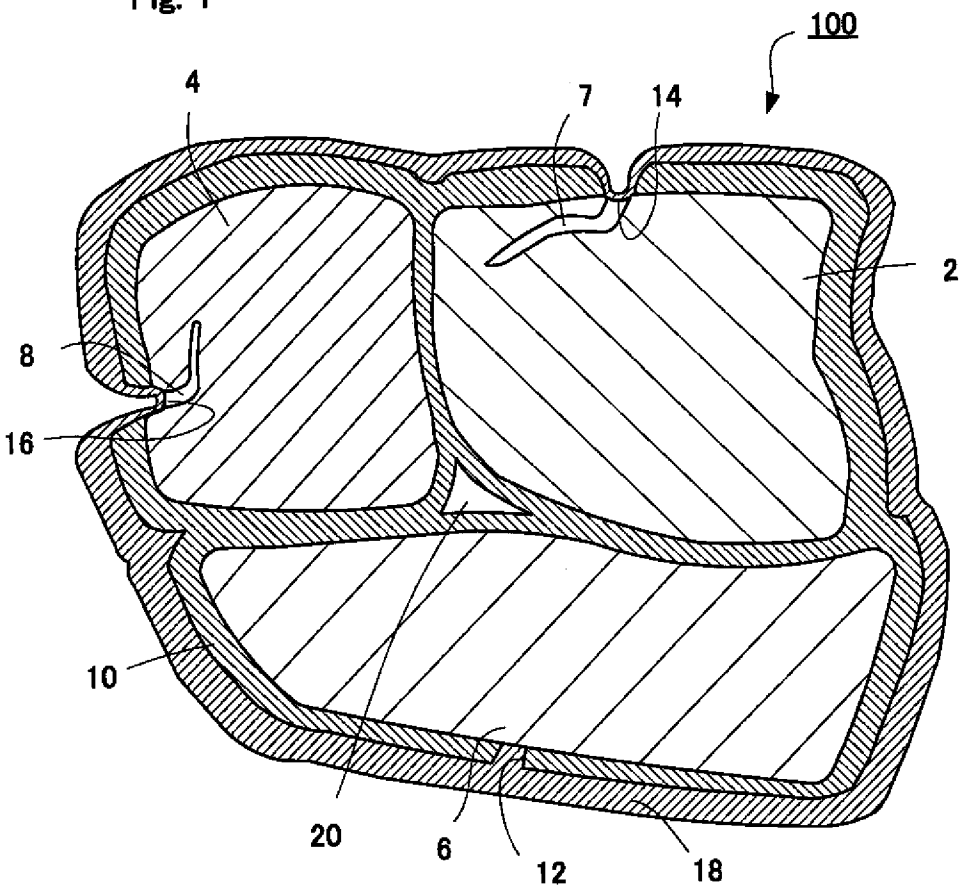
を有することを特徴とする請求項１に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料の製造方法。

［請求項10］ 請求項１に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料を組込んでなるリチウムイオン二次電池用負極。

［請求項11］ 請求項１０に記載の負極を組込んでなるリチウムイオン二次電池。

[図1]

Fig. 1

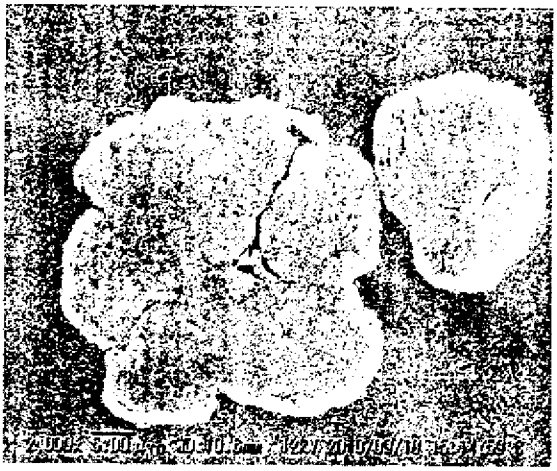


[図2]

Fig. 2(a)



Fig. 2(b)

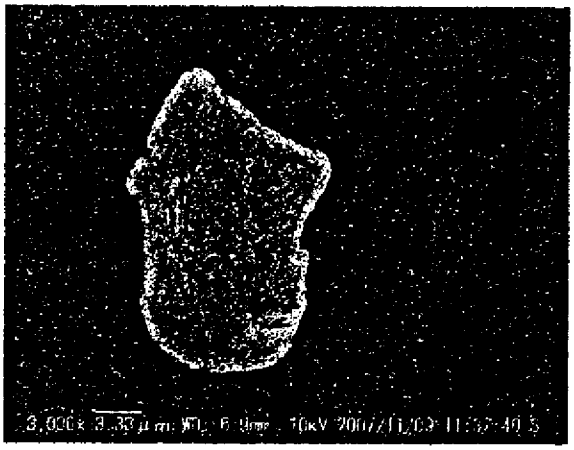


[図3]

Fig. 3(a)



Fig. 3(b)



[図4]

Fig. 4(a)

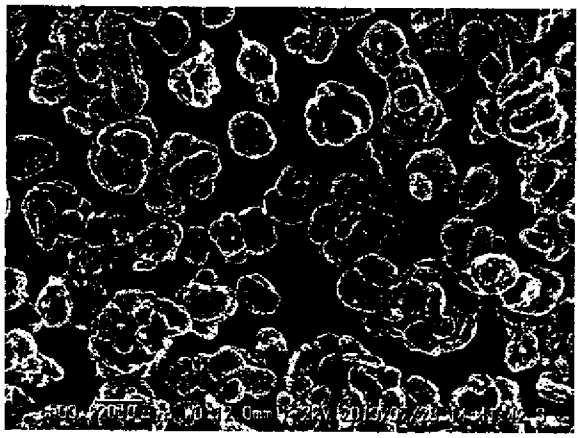
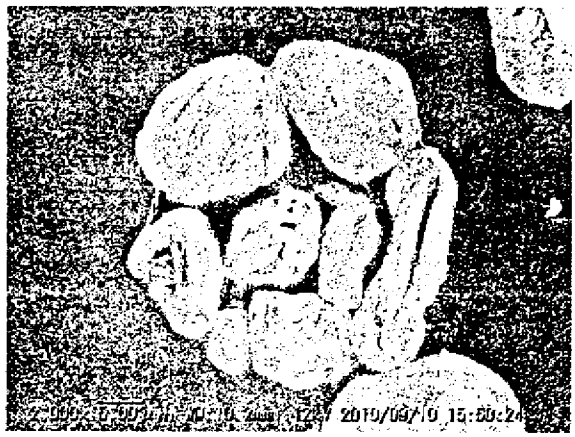


Fig. 4(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/078122

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/00-4/62

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 11-199211 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 27 July 1999 (27.07.1999), entire text (Family: none)	1-11
A	JP 2004-210634 A (JFE Chemical Corp.), 29 July 2004 (29.07.2004), entire text & WO 2004/056703 A1 & TW 243498 B & KR 10-2005-0084413 A & CN 1726168 A & CN 101350407 A	1-11

☒ 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
23 February, 2012 (23.02.12)	06 March, 2012 (06.03.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/078122

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 2005-50807 A (The Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd.), 24 February 2005 (24.02.2005), entire text & US 2005/0014067 A1 & KR 10-2005-0009245 A & CN 1577923 A & CN 101685858 A	1-11
A	JP 7-230803 A (Nippon Sanso Corp.), 29 August 1995 (29.08.1995), entire text (Family: none)	1-11
P,A	JP 2011-60465 A (The Kansai Coke and Chemicals Co., Ltd., Carbon Tech Kabushiki Kaisha), 24 March 2011 (24.03.2011), entire text (Family: none)	1-11
P,A	JP 2011-243567 A (JFE Chemical Corp.), 01 December 2011 (01.12.2011), entire text (Family: none)	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０７８１２２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

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

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/00-4/62

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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 11-199211 A (日立化成工業株式会社) 1999.07.27, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2004-210634 A (ＪＦＥケミカル株式会社) 2004.07.29, 全文 & WO 2004/056703 A1 & TW 243498 B & KR 10-2005-0084413 A & CN 1726168 A & CN 101350407 A	1-11
A	JP 2005-50807 A (関西熱化学株式会社) 2005.02.24, 全文 & US 2005/0014067 A1 & KR 10-2005-0009245 A & CN 1577923 A & CN	1-11

☑　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 ２３．０２．２０１２	国際調査報告の発送日 ０６．０３．２０１２
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　３５５９ 瀧　恭子 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
	101685858 A	
A	JP 7-230803 A（日本酸素株式会社）1995.08.29，全文（ファミリーなし）	1-11
P,A	JP 2011-60465 A（関西熱化学株式会社、カーボンテック株式会社）2011.03.24，全文（ファミリーなし）	1-11
P,A	JP 2011-243567 A（ＪＦＥケミカル株式会社）2011.12.01，全文（ファミリーなし）	1-11