

(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
2013 年 3 月 14 日(14.03.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/035859 A1

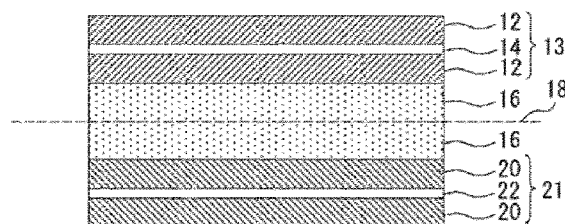
- (51) 国際特許分類:
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/072966
- (22) 国際出願日: 2012 年 9 月 7 日(07.09.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-197491 2011 年 9 月 9 日(09.09.2011) JP
特願 2011-207543 2011 年 9 月 22 日(22.09.2011) JP
特願 2011-218311 2011 年 9 月 30 日(30.09.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友
ベークライト株式会社 (SUMITOMO BAKELITE
COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品
川区東品川 2 丁目 5 番 8 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): 佐々木 龍
朗 (SASAKI Tatsuro) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川
区東品川 2 丁目 5 番 8 号 住友ベークライト株
式会社内 Tokyo (JP). 市川 裕一 (ICHIKAWA Yui-
chi) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川 2 丁目
5 番 8 号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo
(JP).
- (74) 代理人: 朝比 一夫, 外 (ASAHI Kazuo et al.); 〒
1050003 東京都港区西新橋 1 丁目 1 8 番 9 号
西新橋ノアビル 4 階 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,
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, PA, 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, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用炭素材、リチウムイオン二次電池用負極材およびリチウムイオン二次電池

[図2]



10

FIG. 2

(57) Abstract: This carbon material for lithium ion secondary batteries is a carbon material used in lithium ion secondary batteries, which is characterized by: containing graphite that serves as the base material and hard carbon; satisfying the relation of $1.2 \leq A/B \leq 19$ when the graphite content is represented by A (% by weight) and the hard carbon content is represented by B (% by weight); and having a graphite content of from 55% by weight to 95% by weight (inclusive). Consequently, the present invention is able to provide: a carbon material for lithium ion secondary batteries, which is capable of providing a lithium ion secondary battery that has high charge and discharge capacity and excellent charge and discharge efficiency in a balanced manner; a negative electrode material for lithium ion secondary batteries; and a lithium ion secondary battery which has the above-mentioned characteristics. In this connection, it is preferable that the hard carbon is contained in an amount of from 5% by weight to 45% by weight (inclusive).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/035859 A1



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, 添付公開書類:

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).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明のリチウムイオン二次電池用炭素材は、リチウムイオン二次電池に用いられる炭素材であって、その主材としての黒鉛と、ハードカーボンとを含み、黒鉛の含有量をA〔重量%〕、ハードカーボンの含有量をB〔重量%〕としたとき、 $1.2 \leq A/B \leq 19$ の関係を満足し、かつ、黒鉛の含有量が55重量%以上95重量%以下であることを特徴とする。これにより、高い充放電容量と優れた充放電効率とをバランスよく備えるリチウムイオン二次電池を得ることができるリチウムイオン二次電池用炭素材、リチウムイオン二次電池用負極材および上記特性を備えるリチウムイオン二次電池を提供することができる。また、ハードカーボンの含有量は、5重量%以上45重量%以下であるのが好ましい。

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用炭素材、リチウムイオン二次電池用負極材およ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用炭素材、リチウムイオン二次電池用負極材およびリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 従来、リチウムイオン二次電池の負極の構成材料（負極材）には、炭素材が使用されている。これは、リチウムイオン二次電池の充放電サイクルを繰り返し行っても、炭素材を使用した負極上にはデンドライト状リチウムが析出されにくく、安全性が保証されるためである。

[0003] このような炭素材としては、リチウムイオン二次電池の充放電効率を高めることができることから、黒鉛（グラファイト）が用いられてきた（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、黒鉛を負極材として用いた場合、充放電サイクルを繰り返し行った際のリチウムイオン二次電池の充放電容量の低下が著しく、また、リチウムイオン二次電池に大電流の入出力特性を付与し難いという欠点がある。

[0004] このような充放電特性の問題を解決する炭素材として、グラファイト結晶構造が発達しにくい高分子を焼成して得られるハードカーボン（難黒鉛化性炭素）が開発されている（例えば、特許文献2参照）。

しかしながら、ハードカーボンを負極材として用いた場合、充放電サイクル時のリチウムイオン二次電池の安定性を高め、その大電流の入出力特性を改善することができるが、充放電効率が十分に得られないという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平5－74457号公報

特許文献2：特開2006－083012号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、高い充放電容量と優れた充放電効率とをバランスよく備えるリチウムイオン二次電池を得ることができるリチウムイオン二次電池用炭素材、リチウムイオン二次電池用負極材および上記特性を備えるリチウムイオン二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] このような目的は、下記（１）～（９）に記載の本発明により達成される。

（１） リチウムイオン二次電池に用いられる炭素材であって、
前記炭素材の主材としての黒鉛と、ハードカーボンとを含み、
前記黒鉛の含有量をA〔重量％〕、前記ハードカーボンの含有量をB〔重量％〕としたとき、 $1.2 \leq A/B \leq 19$ の関係を満足し、かつ、前記黒鉛の含有量が55重量％以上95重量％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炭素材。

[0008] （２） 前記ハードカーボンの含有量は、5重量％以上45重量％以下である上記（１）に記載のリチウムイオン二次電池用炭素材。

[0009] （３） 前記炭素材は、複数個の粒子で構成され、
体積基準の累積分布において、前記粒子の小径側から5％累積時の粒径、50％累積時の粒径、および95％累積時の粒径を、それぞれD5、D50およびD95としたとき、

D50が $1.0\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であり、

D95/D5が2.0以上30以下である上記（１）に記載のリチウムイオン二次電池用炭素材。

[0010] （４） 前記黒鉛および前記ハードカーボンは、それぞれ複数個の粒子で構成され、

体積基準の累積分布において、前記黒鉛の粒子の50%累積時の粒径が、 $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であり、前記ハードカーボンの粒子の50%累積時の粒径が、 $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下である上記(3)に記載のリチウムイオン二次電池用炭素材。

[0011] (5) 前記炭素材は、メソ孔およびマクロ孔を含む空孔を有する多孔質体で構成され、

前記多孔質体の前記空孔の全容積に対する前記メソ孔の全容積と前記マクロ孔の全容積との和の比率が、80%以上98%以下であり、

前記多孔質体の単位重量当たりの前記マクロ孔の容積が、 0.005ml/g 以上 0.030ml/g 以下である上記(1)に記載のリチウムイオン二次電池用炭素材。

[0012] (6) 前記多孔質体の単位重量当たりの前記メソ孔の容積が、 0.001ml/g 以上 0.025ml/g 以下である上記(5)に記載のリチウムイオン二次電池用炭素材。

[0013] (7) 以下の条件(A)～(E)のもと、陽電子消滅法により測定した前記ハードカーボンの陽電子寿命が370ピコ秒以上480ピコ秒以下であり、

(A) 陽電子線源 : 電子加速器を用いて電子・陽電子対から陽電子を発生

(B) ガンマ線検出器 : BaF_2 シンチレーターおよび光電子増倍管

(C) 測定温度および雰囲気 : 25°C 、真空中

(D) 消滅 γ 線カウント数 : 3×10^6 以上

(E) 陽電子ビームエネルギー : 10keV

かつ、X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS法)により測定した 285eV 付近に認められるピークの半値幅が 0.8eV 以上 1.8eV 以下である上記(1)に記載のリチウムイオン二次電池用炭素材。

[0014] (8) 上記(1)に記載のリチウムイオン二次電池用炭素材を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材。

[0015] (9) 上記(8)に記載のリチウムイオン二次電池用負極材を用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

発明の効果

[0016] 発明によれば、高い充放電容量と優れた充放電効率とをバランスよく備えるリチウムイオン二次電池を得ることができるリチウムイオン二次電池用炭素材、リチウムイオン二次電池用負極材および上記特性を備えるリチウムイオン二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は、消滅 γ 線のカウント数と、陽電子消滅時間との関係を示す図である。

[図2]図2は、リチウムイオン二次電池の模式図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明のリチウムイオン二次電池用炭素材、リチウムイオン二次電池用負極材およびリチウムイオン二次電池の好適実施形態を、図面に基いて説明する。

[0019] 《リチウムイオン二次電池用炭素材》

まず、本発明のリチウムイオン二次電池用炭素材（以下、「炭素材」という場合もある）について説明する。

本発明のリチウムイオン二次電池用炭素材は、その主材としての黒鉛（グラファイト）と、ハードカーボンとを含む。

[0020] ところで、従来より、炭素材としては、リチウムイオン二次電池の充放電効率（放電容量／充電容量）を高めることができることから、黒鉛（グラファイト）が用いられてきた。しかしながら、黒鉛単体をリチウムイオン二次電池の負極の構成材料（負極材）として用いた場合、リチウムイオン二次電池の充放電サイクルを繰り返し行った際の充放電容量の低下が著しく、また、リチウムイオン二次電池に大電流の入出力特性を付与し難いという欠点が

ある。

[0021] このような充放電特性の問題を解決する炭素材として、グラファイト結晶構造が発達しにくい高分子を焼成して得られるハードカーボン（難黒鉛化性炭素）が開発されている。

しかしながら、ハードカーボン単体を負極材として用いた場合、充放電サイクル時のリチウムイオン二次電池の安定性を高め、その大電流の入出力特性を改善することができるが、充放電効率（充電効率および放電効率）が十分に得られないという問題がある。

[0022] これに対して、本発明では、主材としての黒鉛に、ハードカーボンを添加した炭素材をリチウムイオン二次電池の負極材として用いる。これにより、黒鉛単体を負極材として用いた場合と同程度の充放電効率を維持したまま、すなわち、充放電効率の著しい低下を防止するとともに、充放電サイクル時の安定性を高め、大電流の入出力特性を改善することができる。その結果、高い充放電容量と優れた充放電効率とをバランスよく備えるリチウムイオン二次電池を得ることができる。

[0023] 以下、各成分について詳細に説明する。

[黒鉛（グラファイト）]

黒鉛とは、炭素の同素体の1つであり、六炭素環が層状に連なった層状格子で構成される六方晶系の物質（六角板状結晶）である。

[0024] 黒鉛単体を負極材として用いた場合、リチウムイオン二次電池の充放電効率を高めることができるが、充放電サイクルを繰り返した際の充放電容量の低下が著しく、また、大電流の入出力特性を付与し難いという問題がある。

[0025] これに対して、黒鉛に後述するようなハードカーボンを添加することにより、リチウムイオン二次電池の充放電効率を高いものとしつつ、すなわち、充放電効率の著しい低下を防止しつつ、充放電サイクル時の安定性を高め、大電流の入出力特性を改善することができる。

[0026] リチウムイオン二次電池用炭素材中における黒鉛の含有量は、55重量%以上95重量%以下であるのが好ましく、60重量%以上85重量%以下で

あるのがより好ましい。黒鉛の含有量が上記範囲であると、リチウムイオン二次電池の充放電効率を高く維持しつつ、充放電サイクル時の安定性を高め、大電流の入出力特性を改善することができる。これに対して、黒鉛の含有量が前記下限値未満であると、リチウムイオン二次電池の素子構造、電解液の組成等によっては、十分な充放電効率を得られない場合がある。一方、黒鉛の含有量が前記上限値を超えても、リチウムイオン二次電池の充放電サイクル時の安定性、および、大電流の入出力特性の改善効果のそれ以上の向上が期待できない。

[0027] [ハードカーボン]

ハードカーボン（難黒鉛化性炭素）とは、グラファイト結晶構造が発達しにくい高分子を焼成して得られる物質である。言い換えると、ハードカーボンとは、樹脂または樹脂組成物を炭化处理することにより得られる物質である。かかるハードカーボンは、アモルファス（非晶質）状をなしている。なお、アモルファスとは、微細結晶の集合体を含む概念である。

[0028] このようなハードカーボンは、リチウムイオン二次電池の充放電サイクル時の安定性が高く、リチウムイオン二次電池に対して大電流の出し入れを容易に行うことができる。しかしながら、ハードカーボン単体を負極材として用いた場合、リチウムイオン二次電池の充放電効率が十分に得られないという問題がある。

[0029] これに対して、本発明のリチウムイオン二次電池用炭素材では、その主材としての黒鉛に上記特性を有するハードカーボンを添加することにより、リチウムイオン二次電池の充放電効率を優れたものとしつつ、充放電サイクル時の安定性、および、大電流の入出力特性にも優れたものとすることができる。

[0030] このようなハードカーボンのリチウムイオン二次電池用炭素材中における含有量は、5重量%以上45重量%以下であるのが好ましく、15重量%以上40重量%以下であるのがより好ましい。これにより、リチウムイオン二次電池は、優れた充放電効率を損なうことなく、その充放電サイクル時の安

定性、および、大電流の入出力特性がより効果的に高くなる。

[0031] 特に、黒鉛の含有量をA〔重量％〕、ハードカーボンの含有量をB〔重量％〕としたとき、 $1.2 \leq A/B \leq 19$ の関係を満足するのが好ましく、 $1.5 \leq A/B \leq 5$ の関係を満足するのがより好ましい。このような関係を満足することにより、リチウムイオン二次電池は、優れた充放電効率を損なうことなく、その充放電サイクル時の安定性、および、大電流の入出力特性がさらに効果的に高くなる。

[0032] ハードカーボンの原材料となる、樹脂あるいは樹脂組成物に含まれる樹脂としては、特に限定されず、例えば、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、あるいはエチレン製造時に副生する石油系のタールおよびピッチ、石炭乾留時に生成するコールタール、コールタルの低沸点成分を蒸留除去した重質成分やピッチ、石炭の液化により得られるタールおよびピッチのような石油系または石炭系のタールあるいはピッチ、さらには前記タール、ピッチ等を架橋処理した化合物などが挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0033] また、後述するように、樹脂組成物は、上記樹脂を主成分とするとともに、硬化剤、添加剤などを併せて含有することができ、さらに、樹脂組成物には、酸化等による架橋処理なども適宜施すようにしてもよい。

[0034] 熱硬化性樹脂としては、特に限定されず、例えば、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂などのフェノール樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アニリン樹脂、シアネート樹脂、フラン樹脂、ケトン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂などが挙げられる。また、熱硬化性樹脂としては、これらの樹脂を種々の成分で変性させた変性物を用いることもできる。

[0035] また、熱可塑性樹脂としては、特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルースチレン（AS）樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）樹脂、ポリブ

ロピレン、塩化ビニル、メタクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリフタルアミドなどが挙げられる。

[0036] 特に、ハードカーボンに用いられる主成分となる樹脂としては、熱硬化性樹脂が好ましい。これにより、ハードカーボンの残炭率をより高めることができる。

特に、熱硬化性樹脂としては、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、アニリン樹脂、およびこれらの変性物から選択されるものであることが好ましい。これにより、炭素材の設計の自由度が広がり、炭素材やリチウムイオン二次電池を低価格で製造することができる。また、リチウムイオン二次電池の充放電サイクル時の安定性、および、大電流の入出力特性をさらに高いものとすることができる。

[0037] また、熱硬化性樹脂を用いる場合には、その硬化剤を併用することができる。

用いられる硬化剤としては、特に限定されない。熱硬化性樹脂が、例えば、ノボラック型フェノール樹脂である場合、硬化剤には、ヘキサメチレンテトラミン、レゾール型フェノール樹脂、ポリアセタール、パラホルムなどを用いることができる。また、熱硬化性樹脂が、例えば、エポキシ樹脂である場合、硬化剤には、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミンなどのポリアミン化合物、酸無水物、イミダゾール化合物、ジシアンジアミド、ノボラック型フェノール樹脂、ビスフェノール型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂など、エポキシ樹脂にて公知の硬化剤を用いることができる。

[0038] なお、通常は所定量の硬化剤を併用する熱硬化性樹脂であっても、本実施形態の樹脂組成物においては、通常よりも少ない量を用いたり、あるいは硬化剤を併用することなく用いることもできる。

[0039] また、ハードカーボンの原材料としての樹脂組成物においては、上記成分

の他、添加剤を配合することができる。

ここで、用いられる添加剤としては、特に限定されないが、例えば、200～800℃にて炭化処理した炭素材前駆体、有機酸、無機酸、含窒素化合物、含酸素化合物、芳香族化合物、非鉄金属元素などを挙げることができる。これらの添加剤は、用いる樹脂の種類や性状などにより、1種を単独で用いたり、2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0040] ハードカーボンの原材料として用いられる樹脂としては、後述する含窒素樹脂類を主成分樹脂として含んでいてもよい。また、主成分樹脂に含窒素樹脂類が含まれていないときには、主成分樹脂以外の成分として、少なくとも1種の含窒素化合物を含んでいてもよいし、含窒素樹脂類を主成分樹脂として含むとともに、含窒素化合物を主成分樹脂以外の成分として含んでいてもよい。このような樹脂を炭化処理することにより、窒素原子を含有するハードカーボンを得ることができる。ハードカーボン中に窒素原子が含まれると、窒素原子の有する電気陰性度により、ハードカーボン（リチウムイオン二次電池用炭素材）に好適な電気的特性を付与することができる。これにより、ハードカーボンによるリチウムイオンの吸蔵・放出を促進させることができ、リチウムイオン二次電池に高い充放電特性を付与することができる。

[0041] ここで、含窒素樹脂類としては、以下の含窒素熱硬化性樹脂、含窒素熱可塑性樹脂などを例示することができる。

含窒素熱硬化性樹脂としては、メラミン樹脂、尿素樹脂、アニリン樹脂、シアネート樹脂、ウレタン樹脂のほか、アミンなどの含窒素成分で変性されたフェノール樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0042] 含窒素熱可塑性樹脂としては、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルースチレン（AS）樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）樹脂、ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリフタルアミドなどが挙げられる。

[0043] また、主成分樹脂以外の成分として含窒素化合物を用いる場合、この含窒素化合物には、特に限定されないが、例えば、ノボラック型フェノール樹脂

の硬化剤であるヘキサメチレンテトラミン、エポキシ樹脂の硬化剤である脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミン、ジシアンジアミドなどのほか、硬化剤成分以外にも、硬化剤として機能しないアミン化合物、アンモニウム塩、硝酸塩、ニトロ化合物など窒素を含有する化合物を用いることができる。

上記含窒素化合物は、主成分樹脂に含窒素樹脂類を含む場合およびこれを含まない場合のいずれの場合であっても、1種を単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。

[0044] ハードカーボンの原材料として用いられる樹脂組成物あるいは樹脂中の窒素含有量は、特に限定されないが、5重量%以上65重量%以下であることが好ましく、10重量%以上20重量%以下であるのがより好ましい。

[0045] このような樹脂組成物あるいは樹脂の炭化処理を行うことにより、ハードカーボンが得られるが、このハードカーボン中における炭素含有量（炭素原子の含有量）は、95重量%以上であるのが好ましく、さらに、窒素含有量（窒素原子の含有量）は、0.5重量%以上5重量%以下であるのが好ましい。

[0046] このように窒素含有量を0.5重量%以上、特に1.0重量%以上とすることで、窒素原子の有する電気陰性度により、ハードカーボンに好適な電気的特性を付与することができる。これにより、ハードカーボンによるリチウムイオンの吸蔵・放出を促進させることができ、リチウムイオン二次電池に高い充放電特性を付与することができる。

[0047] また、窒素含有量を5重量%以下、特に3重量%以下とすることで、ハードカーボンに付与される電気的特性が過剰に強くなってしまうことが抑制され、ハードカーボンに吸蔵されたりリチウムイオンが窒素原子と必要以上の電気的吸着を起こすことが防止される。これにより、リチウムイオン二次電池に不可逆容量が増加するのを抑制し、高い充放電特性を付与することができる。

[0048] ハードカーボン中の窒素含有量は、上記樹脂組成物あるいは樹脂中の窒素含有量のほか、樹脂組成物あるいは樹脂を炭化する際の条件や、炭化処理の

前に硬化処理やプレ炭化処理を行う場合には、それらの条件についても適宜設定することによって、調整することができる。

[0049] 例えば、上述したような窒素含有量であるハードカーボンを得る方法としては、樹脂組成物あるいは樹脂中の窒素含有量を所定値として、これを炭化処理する際の条件、特に、最終温度を調整する方法が挙げられる。

[0050] ハードカーボンの原材料として用いられる樹脂組成物の調製方法としては、特に限定されず、例えば、上記主成分樹脂と、これ以外の成分とを所定の比率で配合し、これらを溶融混合する方法、これらの成分を溶媒に溶解して混合する方法、あるいは、これらの成分を粉砕して混合する方法などが挙げられる。

[0051] なお、上記窒素含有量は、例えば、熱伝導度法により測定することができる。

本方法は、測定試料を、燃焼法を用いて単純なガス（ CO_2 、 H_2O および N_2 ）に変換した後に、ガス化した測定試料を均質化し、その後、カラムを通過させる方法である。これにより、これらのガスが段階的に分離され、それぞれの熱伝導率から、炭素、水素および窒素の含有量を測定することができる。

なお、かかる方法は、例えば、パーキンエルマー社製・元素分析測定装置「PE2400」を用いることにより実施可能である。

[0052] また、本発明で用いるハードカーボンは、陽電子消滅法により測定した陽電子寿命が370ピコ秒以上480ピコ秒以下であるのが好ましく、380ピコ秒以上460ピコ秒以下であるのがより好ましい。

[0053] 陽電子消滅法により測定した陽電子寿命が370ピコ秒以上480ピコ秒以下である場合には、後述するように、リチウムイオンが出入りしやすいサイズの空隙がハードカーボンに形成されているといえ、リチウムイオン二次電池の充電容量および放電容量をさらに高めることができる。

[0054] なお、陽電子消滅法による陽電子寿命の測定は、例えば、以下の条件で行うことができる。

- [0055] (A) 陽電子線源 : 電子加速器を用いて電子・陽電子対から陽電子を発生
- (B) ガンマ線検出器 : BaF₂シンチレーターおよび光電子増倍管
- (C) 測定温度および雰囲気 : 25℃、真空中
- (D) 消滅 γ 線カウント数 : 3×10^6 以上
- (E) 陽電子ビームエネルギー : 10 keV
- [0056] ここで、陽電子寿命と、空隙サイズとの関係について説明する。
- 陽電子寿命法とは、陽電子 (e^+) が試料に入射してから、消滅するまでの時間を計測して、空隙の大きさを測定する方法である。
- [0057] 陽電子は、電子の反物質であり、電子と同じ静止質量を持つが、その電荷は、正である。陽電子は、物質中に入射すると、電子と対（陽電子－電子対（ポジトロニウム））になり、その後消滅することが知られている。
- [0058] ハードカーボンに陽電子を打ち込むと、陽電子 (e^+) は、ハードカーボン中で叩き出された電子の1つと結合してポジトロニウムを形成する。ポジトロニウムは、ハードカーボン中の電子密度の低い部分、すなわちハードカーボン中の局所空隙にトラップされ、空隙壁から出た電子雲と重なり消滅する。
- [0059] ポジトロニウムがハードカーボン中の空隙に存在する場合、その空隙の大きさとポジトロニウムの消滅寿命は、反比例の関係にある。すなわち、空隙が小さいと、ポジトロニウムと周囲電子との重なりが大きくなり、陽電子消滅寿命は短くなる。一方、空隙が大きいと、ポジトロニウムが空隙壁からしみ出した他の電子と重なって消滅する確率が低くなり、ポジトロニウムの消滅寿命は長くなる。したがって、ポジトロニウムの消滅寿命を測定することにより、ハードカーボン中の空隙の大きさを評価することができる。
- [0060] 上述したように、ハードカーボンに入射した陽電子は、エネルギーを失った後、電子とともに、ポジトロニウムを形成し消滅する。この際、ハードカーボンからは、 γ 線が放出されることとなる。したがって、放出された γ 線

が測定の終了信号となる。

[0061] 陽電子消滅寿命の測定には、陽電子源として電子加速器や、汎用のものとしては放射性同位元素 ^{22}Na がよく用いられる。 ^{22}Na は、 ^{22}Ne に β^+ 崩壊するとき、陽電子と 1.28 MeV の γ 線とを同時に放出する。ハードカーボン中に入射した陽電子は、消滅過程を経て 511 keV の γ 線を放出する。

[0062] したがって、 1.28 MeV の γ 線を開始信号とし、 511 keV の γ 線を終了信号として、両者の時間差を計測すれば陽電子の消滅寿命を求めることができる。具体的には、図1に示すような、陽電子寿命スペクトルが得られる。この陽電子寿命スペクトルの傾きAが陽電子寿命を示しており、陽電子寿命スペクトルからハードカーボンの陽電子寿命を把握することができる。

[0063] また、陽電子源として、電子加速器を使用する場合には、タンタルまたはタングステンからなるターゲットに電子ビームを照射することによって発生する制動X線により電子・陽電子対を生成させ、陽電子を発生させる。陽電子源として、電子加速器を使用する場合、陽電子ビームをハードカーボンに入射した時点を測定開始点（前記 ^{22}Na における開始信号に相当）とし、終了信号は ^{22}Na の場合と同様として陽電子寿命の測定を実施することができる。

[0064] 陽電子消滅法により測定した陽電子寿命が 370 ピコ秒未満の場合には、空隙サイズが小さすぎて、ハードカーボンは、リチウムイオンを吸蔵、放出しにくくなるおそれがある。また、陽電子消滅法により測定した陽電子寿命が 480 ピコ秒を超えると、ハードカーボンのリチウムイオン吸蔵量は多くなるが、電解液等他の物質の侵入により、静電容量が増加し、その結果、ハードカーボンは、リチウムイオンを放出しにくくなるおそれがある。

[0065] また、ハードカーボンは、X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS法)により測定した 285 eV 付近に認められるピークの半値幅が 0.8 eV 以上 1.8 eV 以下であるのが好ましく

、0.9 eV以上1.6 eV以下であるのがより好ましい。

[0066] XPS法により測定した285 eV付近に認められるピークの半値幅が1.8 eV以下である場合には、ハードカーボンの表面に存在する元素のほとんどが不活性なC-C結合等によるものであり、ハードカーボンの表面には、リチウムイオン等のイオン伝導に関わる活性物質と反応する官能基や不純物が実質的に存在しない状態となる。一方、285 eV付近に認められるピークの半値幅が0.8 eV以上の場合には、ハードカーボンに過度な結晶化などが生じることがない。

[0067] したがって、XPS法により測定した285 eV付近に認められるピークの半値幅が0.8 eV以上1.8 eV以下のハードカーボンを用いることにより、リチウムイオン二次電池における不可逆容量に起因する充放電効率の低下を抑制することができる。

[0068] 次に、XPS測定と表面状態との関係について説明する。

XPS測定法とは、固体試料の表面にX線を照射し、それによって励起された原子から放出された光電子の運動エネルギーを測定することで、原子内における電子の結合エネルギー（原子毎に固有の値を持つ）を求め、表面に存在する構成元素を同定する方法である。

[0069] FT-IR法も固体試料の表面状態を分析することができるが、このFT-IR法では、固体試料の表面から約1 μm の深さに存在する化学結合の同定を行うのに対し、XPS測定法では、固体試料の表面から数Åの深さに存在する元素の同定を行うことができる。このことから、より固体試料の表面に近い領域に存在する官能基の同定を行う場合には、XPS測定法を用いるのが好ましい。

[0070] また、ハードカーボンは、広角X線回折法からBragg式を用いて算出される(002)面の平均面間隔 d_{002} が3.4 Å以上3.9 Å以下であることが好ましい。平均面間隔 d_{002} が3.4 Å以上、特に3.6 Å以上である場合には、リチウムイオンの吸蔵に伴うハードカーボンの積層構造における層間の収縮・膨張が起こり難くなる。これにより、リチウムイオン二次電池の

充放電サイクル性の低下を抑制することができる。

[0071] 一方で、平均面間隔 d_{002} が $3.9 \text{ \AA}$ 以下、特に $3.8 \text{ \AA}$ 以下である場合には、ハードカーボンにおけるリチウムイオンの吸蔵・脱離が円滑に行われ、リチウムイオン二次電池の充放電効率の低下を抑制することができる。

[0072] さらに、ハードカーボンは、 c 軸方向（ (002) 面直交方向）の結晶子の大きさ L_c が $8 \text{ \AA}$ 以上 $50 \text{ \AA}$ 以下であることが好ましい。

L_c を $8 \text{ \AA}$ 以上、特に $9 \text{ \AA}$ 以上とすることで、ハードカーボンの積層構造に、リチウムイオンを吸蔵・脱離することができる層間スペースが形成され、リチウムイオン二次電池に十分な充放電容量を付与することができる。一方、 L_c を $50 \text{ \AA}$ 以下、特に $15 \text{ \AA}$ 以下とすることで、リチウムイオンの吸蔵・脱離によるハードカーボンの積層構造の崩壊や、電解液の還元分解を抑制し、リチウムイオン二次電池の充放電効率および充放電サイクル性の低下を抑制することができる。

[0073] L_c は、例えば、以下のようにして算出することができる。

具体的には、X線回折測定から求められるスペクトルにおける (002) 面ピークの半値幅と回折角とから、次の *Scherrer* の式を用いて、 L_c を決定することができる。

[0074] $L_c = 0.94 \lambda / (\beta \cos \theta)$ (*Scherrer* の式)

L_c : 結晶子の大きさ

λ : 陰極から出力される特性X線 $K\alpha 1$ の波長

β : ピークの半値幅 (ラジアン)

θ : スペクトルの反射角度

[0075] ハードカーボンにおけるX線回折スペクトルは、例えば、島津製作所製・X線回折装置「XRD-7000」により測定することができる。ハードカーボンの平均面間隔の測定方法は、例えば、以下のようにして行うことができる。

具体的には、ハードカーボンのX線回折測定から求められるスペクトルより、その平均面間隔 d を、以下の *Bragg* 式より算出することができる。

[0076] $\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta$ (Bragg式) ($d_{hkl} = d_{002}$)

λ : 陰極から出力される特性X線K α 1の波長

θ : スペクトルの反射角度

[0077] さらに、ハードカーボンは、窒素吸着におけるBET3点法による比表面積が15 m²/g以下1 m²/g以上であることが好ましい。

窒素吸着におけるBET3点法による比表面積が15 m²/g以下であることで、ハードカーボン（炭素材）と電解液との反応を抑制することができる。

また、窒素吸着におけるBET3点法による比表面積を1 m²/g以上とすることで、電解液のハードカーボンへの適切な浸透性を確保することができる。

[0078] 比表面積の算出方法は、例えば、以下のようにして行うことができる。

具体的には、下記(1)式より単分子吸着量 W_m を算出し、下記(2)式より総表面積 S_{total} を算出し、下記(3)式より比表面積 S を求めることができる。

[0079] $1 / [W (P_o / P - 1) = (C - 1) / W_m C (P / P_o) / W_m C \cdot$
 $\cdot (1)$

式(1)中、 P : 吸着平衡にある吸着質の気体の圧力、 P_o : 吸着温度における吸着質の飽和蒸気圧、 W : 吸着平衡圧 P における吸着量、 W_m : 単分子層吸着量、 C : 固体表面と吸着質との相互作用の大きさに関する定数 ($C = \exp \{ (E_1 - E_2) / RT \}$) [E_1 : 第一層の吸着熱 (kJ/mol)、 E_2 : 吸着質の測定温度における液化熱 (kJ/mol)]

[0080] $S_{total} = (W_m N A c s) M \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (2)$

式(2)中、 N : アボガドロ数、 M : 分子量、 $A c s$: 吸着断面積

[0081] $S = S_{total} / w \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (3)$

式(3)中、 w : サンプル重量 (g)

[0082] 以上のようなハードカーボンは、原材料を樹脂あるいは樹脂組成物とする代表例では、例えば、以下のようにして製造することができる。

はじめに、炭化処理すべき、樹脂あるいは樹脂組成物を用意する。

[0083] 樹脂組成物の調製のための装置としては、特に限定されない。例えば、樹脂組成物を溶融混合して調製する場合、前記装置には、混練ロール、単軸あるいは二軸ニーダーなどの混練装置を用いることができる。また、樹脂組成物を溶解混合して調製する場合、前記装置には、ヘンシェルミキサー、ディスパーザなどの混合装置を用いることができる。そして、樹脂組成物を粉碎混合して調製する場合、前記装置には、例えば、ハンマーミル、ジェットミルなどの粉碎装置を用いることができる。

[0084] このようにして得られた樹脂組成物は、これに含まれる複数種類の成分を物理的に混合しただけのものであってもよいし、樹脂組成物の調製時、混合（攪拌、混練など）に際して付与される機械的エネルギーおよびこれが変換された熱エネルギーにより、その一部を化学的に反応させたものであってもよい。具体的には、複数種類の成分を機械的エネルギーによるメカノケミカル的反応、熱エネルギーによる化学反応をさせてもよい。

[0085] ハードカーボンは、上述したように、かかる樹脂組成物あるいは樹脂を炭化処理してなるものである。

ここで、炭化処理の条件としては、特に限定されないが、例えば、常温から1～200℃/時間で昇温して、800～3000℃で0.1～50時間、好ましくは0.5～10時間保持する条件とすることができる。また、炭化処理は、窒素、ヘリウムガスなどの不活性雰囲気下、不活性ガス中に微量の酸素が存在するような実質的に不活性な雰囲気下、または還元ガス雰囲気下で行うことが好ましい。このようにすることで、樹脂の熱分解（酸化分解）を抑制し、所望のハードカーボンを得ることができる。

[0086] このような炭化処理時の温度、時間等の条件は、ハードカーボンの特性を最適なものにするため適宜調整することができる。

[0087] また、XPS法により測定した285 eV付近に認められるピークの半値幅が0.8 eV以上1.8 eV以下であるハードカーボンを得るために、樹脂の種類等に応じて、炭化処理時の条件を適宜設定すればよいが、例えば炭

化処理時の温度を1000℃以上にしたり、昇温速度を200℃／時間未満にするとよい。

[0088] このようにすることで、ハードカーボンの表面が不活性な官能基等を有することになり、XPS法により測定した285 eV付近に認められるピークの半値幅が0.8 eV以上1.8 eV以下であるハードカーボンをより確実に得ることができる。

[0089] なお、上記炭化処理を行う前に、前記樹脂組成物あるいは樹脂には、プレ炭化処理を行うことができる。

ここで、プレ炭化処理の条件としては、特に限定されないが、例えば、200～600℃で1～10時間とすることができる。このように、炭化処理前にプレ炭化処理を行うことで、樹脂組成物あるいは樹脂等を不融化させ、炭化処理工程前に樹脂組成物あるいは樹脂等の粉碎処理を行った場合でも、粉碎後の樹脂組成物あるいは樹脂等が炭化処理時に再融着するのを防ぎ、所望とするハードカーボンを効率的に得ることができるようになる。

[0090] このとき、陽電子消滅法により測定した陽電子寿命が370ピコ秒以上480ピコ秒以下であるハードカーボンを得るための方法の一例としては、還元ガス、不活性ガスが存在しない状態で、プレ炭化処理を行う方法が挙げられる。

[0091] また、ハードカーボン製造用の樹脂として、熱硬化性樹脂や重合性高分子化合物を用いた場合には、このプレ炭化処理の前に、樹脂組成物あるいは樹脂の硬化処理を行うこともできる。

[0092] 硬化処理方法としては、特に限定されないが、例えば、樹脂組成物に硬化反応が可能な熱量を与えて熱硬化する方法、あるいは、樹脂と硬化剤とを併用する方法などが挙げられる。これにより、プレ炭化処理を実質的に固相で行うことができるようになる。このため、樹脂の構造をある程度維持した状態で、炭化処理またはプレ炭化処理を行うことができ、その結果、ハードカーボンの構造や特性を比較的容易に制御することができるようになる。

[0093] なお、上記炭化処理あるいはプレ炭化処理を行う場合には、上記樹脂組成

物に、金属、顔料、滑剤、帯電防止剤、酸化防止剤などを添加することにより、所望する特性をハードカーボンに付与することもできる。

[0094] 上記硬化処理および／またはプレ炭化処理を行った場合は、その後、上記炭化処理の前に、処理物を粉砕しておいてもよい。こうした場合には、炭化処理時の熱履歴のバラツキを低減させ、ハードカーボンの表面状態の均一性を高めることができる。また、処理物の取り扱い性を良好なものにすることもできる。

[0095] さらに、陽電子消滅法により測定した陽電子寿命が370ピコ秒以上480ピコ秒以下のハードカーボンを得るために、例えば、必要に応じて炭化処理後において、処理物を、還元ガスまたは不活性ガスの存在下で、800～500℃まで自然冷却し、その後、100℃以下となるまで100℃／時間で冷却してもよい。

[0096] このようにすることで、急速冷却によるハードカーボンの割れが抑制され、ハードカーボン中に形成された空隙を、より確実に維持することができる。かかる理由により、陽電子消滅法により測定した陽電子寿命が370ピコ秒以上480ピコ秒以下であるハードカーボンを得ることができる。

[0097] 以上のような炭素材は、複数個の粒子で構成されていることが好ましい。これにより、リチウムイオン二次電池の負極の表面積を増大させることができ、負極におけるリチウムイオン吸蔵量を、より確実に増加させることができる。

[0098] そして、体積基準の累積分布において、これらの粒子の小径側から5%累積時の粒径、50%累積時の粒径（平均粒径）、および95%累積時の粒径を、それぞれD5、D50およびD95としたとき、D50が1.0μm以上50μm以下であり、D95／D5が2.0以上30以下であることが好ましい。

[0099] このような構成であることにより、リチウムイオン二次電池の充放電容量および充放電効率をより向上することができる。また、炭素材に良好なプレス性を付与できるとともに、リチウムイオン二次電池用負極材、

リチウムイオン二次電池の製造時における炭素材の取り扱いが容易となり、その結果、リチウムイオン二次電池用負極材、リチウムイオン二次電池の生産性が向上する。

[0100] また、炭素材に良好なプレス性を付与することができるので、リチウムイオン二次電池用負極材、リチウムイオン二次電池の製造時における炭素材の圧縮比を最適な値とすること、すなわち、高密度の負極（電極）を作製することができ、負極に最適な導電パスを容易かつ確実に形成することができる。

[0101] これに対し、上記の条件を満足しない場合には、上記のような優れた効果が得られない場合がある。すなわち、D 5 0（平均粒径）が前記下限値未満であると、炭素材をプレスした際の圧縮比を小さくすることができず、炭素材の圧縮物（炭素材層）が嵩高くなり、その取り扱い性（取り扱いのし易さ）が低下するおそれがある。また、比表面積が大きくなりすぎるため、炭素材を用いて製造されるリチウムイオン二次電池の充放電効率を十分向上することができないおそれもある。

[0102] 一方、D 5 0（平均粒径）が前記上限値を超えると、炭素材を用いて調製されるスラリーの粘度等によっては、このスラリーを基材に塗工した際の塗膜の平滑性を十分に高めることが困難となる場合がある。また、炭素材を用いて負極を製造する際における加圧の圧力等によっては、粒子に割れが生じ、炭素材を用いて製造されるリチウムイオン二次電池の充放電容量を十分に向上することができないおそれがある。また、炭素材をプレスした際の圧縮比が小さく、圧縮に伴う粒子の移動が少ないため、電極に最適な導電パスを得るのが困難となるおそれもある。

[0103] また、D 9 5 / D 5 が前記下限値未満であると、やはり炭素材をプレスした際の圧縮比が小さく、圧縮に伴う粒子の移動が少ないため、電極に最適な導電パスを得るのが困難となるおそれがある。また、リチウムイオン二次電池用負極材とする際のパッキング性が低下することで、電極密度を十分に高かめることができず、その結果、リチウムイオン二次電池の充放電容量を十

分に向上することができない場合がある。また、リチウムイオン二次電池の充放電効率も十分に向上することができない場合もある。

[0104] 一方、 D_{95}/D_5 が前記上限値を超えると、炭素材をプレスした際の圧縮比を小さくすることができず、炭素材層が嵩高くなり、その取り扱い性（例えば、集電体へ積層する際の取り扱いやすさなど）が低くなるおそれがある。また、負極を形成したときに集電体が破損しやすくなり、また、電極の抵抗が高くなる場合がある。そして、炭素材の比表面積が大きくなりすぎ、リチウムイオン二次電池の充放電効率を十分に向上することができないおそれもある。

[0105] 上記のように、粒子の D_{50} （平均粒径）は、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましいが、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下であるのがさらに好ましい。これにより、上述したような効果をより顕著なものとすることができる。

[0106] また、上記のように、粒子の D_{95}/D_5 は、 2.0 以上 30 以下であるのが好ましいが、 3.0 以上 28 以下であるのがより好ましく、 4.0 以上 20 以下であるのがさらに好ましい。これにより、上述したような効果をより顕著なものとすることができる。

[0107] 粒子の D_5 は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましい。

また、粒子の D_{95} は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましい。

[0108] また、本発明の炭素材は、単位面積当たりの荷重が $2\ \text{t}/\text{cm}^2$ となるようにプレスした際のプレス前後での炭素材層の密度の比率（圧縮比）、すなわち、プレス前の炭素材層の密度を d_0 [g/cm^3]、プレス後の炭素材層の密度を d_1 [g/cm^3]としたときの d_1/d_0 の値は、 1.2 以上 1.5 以下であるのが好ましく、 1.3 以上 1.4 以下であるのがより好ましい。圧縮比が前記範囲内の値であると、炭素材のプレス性は最適なものであるといえ、上述したような効果がより顕著に発揮される。

[0109] また、本発明のリチウムイオン二次電池用炭素材は、その主材としての黒鉛と、ハードカーボンとを含むので、上述したような条件（粒子のD50の値およびD95/D5の値）を容易かつ確実に満たすものとすることができる。このため、リチウムイオン二次電池用炭素材を用いて製造されるリチウムイオン二次電池は、高い充放電容量と優れた充放電効率とを特に良好なバランスで備えることができる。

[0110] なお、炭素材を複数個の粒子で構成する場合、黒鉛およびハードカーボンのそれぞれが別個の粒子を構成してもよく、黒鉛とハードカーボンとの複合物が粒子（複合粒子）を構成してもよい。複合粒子は、例えば、黒鉛の粒子とハードカーボンの粒子とを機械的に衝突させることにより製造することができる。

[0111] ここで、黒鉛およびハードカーボンのそれぞれが別個の粒子で構成される場合、体積基準の累積分布において、黒鉛の粒子の50%累積時の粒径（平均粒径）は、5 μ m以上50 μ m以下であるのが好ましく、5 μ m以上30 μ m以下であるのがより好ましい。これにより、より高密度の負極（電極）を作製することが可能となる。また、かかる負極を用いて製造されたリチウムイオン二次電池は、高い充放電効率を維持することができる。

[0112] この場合、黒鉛（黒鉛の粒子）の含有量が前記範囲内の値であると、上述したような条件（粒子全体のD50の値およびD95/D5の値）を容易かつ確実に満たすものとすることができ、リチウムイオン二次電池の充放電効率を高いものとしつつ、その充放電サイクル時の安定性をさらに高め、大電流の入出力特性をさらに優れたものとすることができる。

[0113] また、黒鉛およびハードカーボンのそれぞれが別個の粒子で構成される場合、体積基準の累積分布において、ハードカーボンの粒子の50%累積時の粒径（平均粒径）は、1 μ m以上50 μ m以下であるのが好ましく、2 μ m以上30 μ m以下であるのがより好ましい。これにより、より高密度の負極を作製することができる。

[0114] この場合、ハードカーボン（ハードカーボンの粒子）の含有量が前記範囲

内の値であると、上述したような条件（粒子全体のD50の値およびD95／D5の値）を容易かつ確実に満たすものとすることができ、リチウムイオン二次電池の優れた充放電効率を損なうことなく、その充放電サイクル時の安定性、および、大電流の入出力特性をより効果的に高いものとすることができる。

[0115] 特に、ハードカーボン（ハードカーボン粒子）の原材料となる、樹脂あるいは樹脂組成物に含まれる樹脂を、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、アニリン樹脂、およびこれらの変性物から選択することにより、上述したような条件（粒子全体のD50の値およびD95／D5の値）を容易かつ確実に満たすものとすることができる。

[0116] また、以上のような炭素材は、メソ孔およびマクロ孔を含む空孔を有する多孔質体で構成されているのが好ましい。これにより、リチウムイオン二次電池の負極の表面積を増大させることができ、負極におけるリチウムイオンの吸蔵量を、より確実に増加させることができる。

[0117] そして、多孔質体の空孔の全容積に対するメソ孔の全容積とマクロ孔の全容積との和の比率が、80％以上98％以下であり、多孔質体の単位重量当たりのマクロ孔の容積が、0.005 ml／g以上0.030 ml／g以下であることが好ましい。

[0118] このような構成であることにより、リチウムイオン二次電池の充放電容量および充放電時の電流密度を増大させ、高速充電および高速放電を実現することができる。また、リチウムイオン二次電池用炭素材に良好なプレス性を付与することができるため、負極の生産性を向上することができる。また、炭素材に良好なプレス性を付与することができるので、リチウムイオン二次電池用負極材、リチウムイオン二次電池の製造時における炭素材の圧縮比を最適な値とすること、すなわち、高密度の負極（電極）を作製することができ、負極に最適な導電パスを容易かつ確実に形成することができる。

[0119] これに対し、多孔質体の空孔の全容積に対するメソ孔の全容積とマクロ孔

の全容積との和の比率が前記範囲から外れる場合、あるいは、多孔質体の単位重量当たりのマクロ孔の容積が前記範囲から外れる場合には、上記のような優れた効果は得られない場合がある。すなわち、多孔質体の空孔の全容積に対するメソ孔の全容積とマクロ孔の全容積との和の比率が前記下限値未満であると、炭素材を用いて製造される負極において、負極内の微細な空孔が多くなり電極密度を十分に高かめることができず、その結果、リチウムイオン二次電池の充放電効率を十分に向上することができないおそれがある。

[0120] 一方、多孔質体の空孔の全容積に対するメソ孔の全容積とマクロ孔の全容積との和の比率が前記上限値を超えると、炭素材を用いて負極を製造する際における加圧の圧力等によっては、この加圧により、空孔が崩壊してしまい、負極内へのリチウムイオンの出入りが可能である領域（スペース）が少なくなり、その結果、リチウムイオン二次電池の充放電時の電流密度を十分に向上することができないおそれもある。

[0121] また、多孔質体の単位重量当たりのマクロ孔の容積が前記下限値未満であると、炭素材を用いて製造される負極において、電解液の浸透する経路が少なくなり、電解液の粘度等によっては、電解液の拡散が遅くなる。このため、リチウムイオン二次電池の充放電時の電流密度を十分に高いものとすることができない場合がある。

[0122] 一方、多孔質体の単位重量当たりのマクロ孔の容積が前記上限値を超えると、炭素材（多孔質体）の密度が小さくなり、炭素材の嵩が大きく取り扱いが困難になる場合がある。また、炭素材（黒鉛および／またはハードカーボン）と電解液との充放電に関わらない副反応が大きくなり、リチウムイオン二次電池の充放電効率を十分に向上することができないおそれがある。

[0123] なお、本明細書中において、メソ孔とは、直径が2 nm以上50 nm未満の空孔のことを指し、マクロ孔とは、直径が50 nm以上の空孔のことを指すものとし、直径が2 nm未満の空孔をマイクロ孔という。

[0124] 上記のように、多孔質体の空孔の全容積に対するメソ孔の全容積とマクロ孔の全容積との和の比率は、80%以上98%以下であるのが好ましいが、

85%以上95%以下であるのがより好ましく、85%以上92%以下であるのがさらに好ましい。これにより、上述したような効果をより顕著なものとすることができる。

[0125] また、上記のように、多孔質体の単位重量当たりのマクロ孔の容積は、 0.005 ml/g 以上 0.030 ml/g 以下であるのが好ましいが、 0.007 ml/g 以上 0.025 ml/g 以下であるのがより好ましい。これにより、上述したような効果をより顕著なものとすることができる。

[0126] 多孔質体の単位重量当たりのメソ孔の容積は、 0.001 ml/g 以上 0.025 ml/g 以下であるのが好ましく、 0.003 ml/g 以上 0.020 ml/g 以下であるのが好ましい。

[0127] 多孔質体の空孔の全容積に対するメソ孔の全容積の比率は、20%以上50%以下であるのが好ましく、30%以上45%以下であるのがより好ましい。

多孔質体の空孔の全容積に対するマクロ孔の全容積の比率は、30%以上70%以下であるのが好ましく、40%以上60%以下であるのがより好ましい。

[0128] また、本発明のリチウムイオン二次電池用炭素材は、主材としての黒鉛と、ハードカーボンとを含むので、上述したような条件（多孔質体の空孔の全容積に対するメソ孔の全容積とマクロ孔の全容積との和の比率、および、多孔質体の単位重量当たりのマクロ孔の容積）を容易かつ確実に満たすものとすることができる。このため、リチウムイオン二次電池用炭素材を用いて製造されるリチウムイオン二次電池は、高い充放電容量と優れた充放電効率とを特に良好なバランスで備えることができる。

[0129] なお、炭素材を多孔質体で構成する場合、黒鉛の多孔質体がメソ孔およびマクロ孔のいずれか一方の空孔を有し、ハードカーボンの多孔質体が他方の空孔を有する構成であってもよく、黒鉛およびハードカーボンの多孔質体が、それぞれメソ孔およびマクロ孔を有する構成であってもよい。

[0130] ここで、黒鉛およびハードカーボンの多孔質体が、それぞれメソ孔および

マクロ孔を有する場合、黒鉛（黒鉛の多孔質体）の含有量が前記範囲内の値であると、上述したような条件（多孔質体全体の空孔の全容積に対するメソ孔の全容積とマクロ孔の全容積との和の比率、および、多孔質体全体の単位重量当たりのマクロ孔の容積）を容易かつ確実に満たすものとすることができ、リチウムイオン二次電池の充放電効率を高いものとしつつ、その充放電サイクル時の安定性をさらに高め、大電流の入出力特性をさらに優れたものとすることができる。

[0131] また、黒鉛およびハードカーボンの多孔質体が、それぞれメソ孔およびマクロ孔を有する場合、ハードカーボン（ハードカーボンの多孔質体）の含有量が前記範囲内の値であると、上述したような条件（多孔質体全体の空孔の全容積に対するメソ孔の全容積とマクロ孔の全容積との和の比率、および、多孔質体全体の単位重量当たりのマクロ孔の容積）を容易かつ確実に満たすものとすることができ、リチウムイオン二次電池の優れた充放電効率を損なうことなく、その充放電サイクル時の安定性、および、大電流の入出力特性をより効果的に高いものとすることができる。

[0132] 以上のようなことを考慮した場合、本発明のリチウムイオン二次電池用炭素材は、上述したような条件を満足する複数個の多孔質の粒子で構成するのが特に好ましい。

[0133] 《二次電池用負極材・リチウムイオン二次電池》

次に、本発明の二次電池用負極材（以下、単に「負極材」ともいう）およびこれを用いたリチウムイオン二次電池（以下、単に「二次電池」ともいう）について説明する。

[0134] 本発明のリチウムイオン二次電池用負極材は、上述したような本発明のリチウムイオン二次電池用炭素材を含み、本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材を備える。これにより、高い充放電容量と優れた充放電効率とをバランスよく備えるリチウムイオン二次電池が得られる。また、炭素材を複数個の粒子で構成し、その粒度分布を適宜設定することにより、リチウムイオン二次電池の大電流特性を高めることが

できる。さらに、炭素材をメソ孔およびマクロ孔を有する多孔質体で構成し、それらの比率等を適宜設定することにより、リチウムイオン二次電池の充放電時の電流密度を高めることができる。

[0135] 以下、本発明のリチウムイオン二次電池用負極材およびリチウムイオン二次電池の好適な実施形態について説明する。

[0136] 図2は、二次電池の実施形態の構成を示す概略図である。

二次電池10は、図2に示すように、負極13と、正極21と、電解液16と、セパレータ18とを有している。

[0137] 負極13は、図2に示すように、負極材12と負極集電体14とを有している。

負極集電体14は、例えば、銅箔またはニッケル箔等で構成されている。

負極材12は、上述したような本発明のリチウムイオン二次電池用炭素材により構成されている。

[0138] 負極13は、例えば、以下のようにして製造することができる。

まず、上記リチウムイオン二次電池用炭素材100重量部に対して、有機高分子結着剤（ポリエチレン、ポリプロピレンなどを含むフッ素系高分子、ブチルゴム、ブタジエンゴムなどのゴム状高分子など）1～30重量部、および適量の粘度調整用溶剤（N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミドなど）を添加して混練して、ペースト状にした混合物を調製する。次いで、この混合物を、圧縮成形、ロール成形などによりシート状、ペレット状などに成形して、負極材12を得る。そして、このようにして得られた負極材12と負極集電体14とを積層することにより、負極13を得ることができる。

[0139] また、上記リチウムイオン二次電池用炭素材100重量部に対して、有機高分子結着剤（ポリエチレン、ポリプロピレンなどを含むフッ素系高分子、ブチルゴム、ブタジエンゴムなどのゴム状高分子など）1～30重量部、および適量の粘度調整用溶剤（N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミドなど）を添加して混練して、スラリー状にした混合物を調製する。次

いで、この混合物を負極材 1 2 として用い、負極集電体 1 4 に塗布、乾燥し、必要に応じて加圧成形することにより、負極 1 3 を製造することもできる。

[0140] 電解液 1 6 は、正極 2 1 と負極 1 3 との間を満たすものであり、充放電によってリチウムイオンが移動する層である。

電解液 1 6 としては、非水系溶媒に電解質となるリチウム塩を溶解したものが用いられる。

[0141] この非水系溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトンなどの環状エステル類、ジメチルカーボネートやジエチルカーボネートなどの鎖状エステル類、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル類などの混合物などを用いることができる。

[0142] 電解質としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 などのリチウム金属塩、テトラアルキルアンモニウム塩などを用いることができる。また、上記塩類をポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリルなどに混合し、固体電解質として用いることもできる。

[0143] セパレータ 1 8 としては、特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの多孔質フィルム、不織布などを用いることができる。

[0144] 正極 2 1 は、図 2 に示すように、正極材 2 0 と正極集電体 2 2 とを有している。

正極材 2 0 としては、特に限定されず、例えば、リチウム金属単体や、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウムニッケル酸化物 (LiNiO_2)、リチウムマンガン酸化物 (LiMn_2O_4) などの複合酸化物などが挙げられる。また、正極材 2 0 には、ポリアニリン、ポリピロールなどの導電性高分子などを添加して用いることもできる。

[0145] 正極集電体 2 2 としては、例えば、アルミニウム箔を用いることができる。

そして、本実施形態における正極 2 1 は、既知の正極の製造方法により製造することができる。

[0146] 以上、本発明について、好適な実施形態に基づいて説明したが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例

[0147] 以下、本発明を実施例および比較例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また、各実施例、比較例および参考例で示される「部」は「重量部」、「%」は「重量%」を示す。

[0148] [1] 測定方法

はじめに、以下の各実施例、比較例および参考例における測定方法を説明する。

[0149] 1. 陽電子寿命法による陽電子寿命の測定方法

陽電子・ポジトロニウム寿命測定・ナノ空孔計測装置（産業技術総合研究所製）を用いて、下記の条件にて、陽電子が消滅する際に発生する電磁波（消滅 γ 線）を検出し、陽電子寿命を測定した。

[0150] 具体的には、以下の通りである。

（A）陽電子線源：産業技術総合研究所 計測フロンティア研究部門の電子加速器を用いて、電子・陽電子対を生成させ、陽電子を発生させた（前記電子加速器では、ターゲット（タンタル）に電子ビームを照射して、電子・陽電子対を生成させ、陽電子を発生させた）

（B）ガンマ線検出器：BaF₂シンチレーターおよび光電子増倍管

（C）測定温度および雰囲気：25℃、真空中（ 1×10^{-5} Pa（ 1×10^{-7} Torr））

（D）消滅 γ 線カウント数： 3×10^6 以上

（E）陽電子ビームエネルギー：10 keV

（F）試料サイズ：粉末を試料ホルダ（アルミ板）に厚み0.1 mmで塗布

[0151] 2. XPS測定による表面状態の分析

Escalab-220iXL（サーモフィッシャー サイエンティフィック社製）を用い、下記の条件にて、XPS測定を実施し、得られたスペク

トルにおいて、285 eV付近に認められるピークの強度および半値幅を、下記の計算方法で算出した。

[0152] (測定条件)

X線源：Mg-K α

出力：12 kV - 10 mA

(計算方法)

得られたスペクトルを基に、以下のようにして、ピーク強度およびピーク半値幅を求めた。

[0153] 具体的には、対象のピークの両端からベースラインを引き、このベースラインからピーク頂点までの距離を測定し、この距離をピーク強度とした。これは、通常得られるスペクトルのベースラインが、測定時の環境やサンプルの違い等により変化するからである。なお、得られたスペクトルにおいて、複数のピークが重複した場合は、それらが重複した重複ピークの両端からベースラインを引くようにした。また、ピーク半値幅は、ピーク頂点から前記で求めたピーク強度の1/2の強度の点を通り、ベースラインに平行な線を引き、ピーク両端との交点のエネルギーを読み取ることで求めた。

[0154] 3. 平均面間隔 (d_{002})、c軸方向の結晶子の大きさ (L_c)

島津製作所製・X線回折装置「XRD-7000」を使用して、ハードカーボンの平均面間隔を測定した。

[0155] 具体的には、ハードカーボンのX線回折測定で得られたスペクトルより、その平均面間隔 d_{002} を、以下のBragg式より算出した。

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Bragg式}) \quad (d_{hkl} = d_{002})$$

λ : 陰極から出力される特性X線K α 1の波長

θ : スペクトルの反射角度

[0156] また、ハードカーボンの L_c は、以下のようにして測定した。

具体的には、ハードカーボンのX線回折測定で得られたスペクトルにおける(002)面ピークの半値幅と回折角とから、その L_c を、次のScherrerの式を用いて決定した。

[0157] $L_c = 0.94 \lambda / (\beta \cos \theta)$ (Scherrerの式)

L_c : 結晶子の大きさ

λ : 陰極から出力される特性X線 $K\alpha 1$ の波長

β : ピークの半値幅 (ラジアン)

θ : スペクトルの反射角度

[0158] 4. 比表面積

ユアサ社製のNova-1200装置を使用して、窒素吸着におけるBET 3点法により、ハードカーボンの比表面積を測定した。具体的な算出方法は、前記実施形態で述べた通りである。

[0159] 5. 炭素含有量、窒素含有量

パーキンエルマー社製・元素分析測定装置「PE2400」を用いて、ハードカーボンの炭素含有量および窒素含有量を測定した。具体的には、測定試料を、燃焼法を用いて CO_2 、 H_2O および N_2 に変換した後に、ガス化した測定試料を均質化し、その後、カラムを通過させた。これにより、これらのガスを段階的に分離し、それぞれの熱伝導率から、ハードカーボンにおける炭素、水素および窒素の含有量を測定した。

[0160] 5-1) 炭素含有量

後述する各実施例、比較例および参考例で得られたハードカーボンを、 $110^\circ C$ /真空中、3時間乾燥処理した後、かかるハードカーボンについて、元素分析測定装置を用いて炭素含有量を測定した。

[0161] 5-2) 窒素含有量

後述する各実施例、比較例および参考例で得られたハードカーボンを、 $110^\circ C$ /真空中、3時間乾燥処理した後、かかるハードカーボンについて、元素分析測定装置を用いて窒素含有量を測定した。

[0162] 6. 充電容量、放電容量、充放電効率等

(1) 二次電池評価用二極式コインセルの製造

各実施例、比較例および参考例で得られた炭素材100部に対して、結合剤としてポリフッ化ビニリデン10部、希釈溶媒としてN-メチル-2-ピ

ロリドンを適量加え混合し、スラリー状の負極混合物（負極材）を調製した。調製したスラリー状の負極混合物を $18\ \mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布し、その後、 110°C で1時間真空乾燥した。真空乾燥後、負極混合物が塗布された銅箔をロールプレスによって加圧成形し、成形体を得た。この成形体を、直径 $16.156\ \text{mm}$ の円形として切り出すことにより、負極を作製した。

[0163] 正極は、リチウム金属を用いて作製し、電解液は、体積比が $1:1$ の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液に、過塩素酸リチウムを1モル／リットル溶解させることにより調製した。これらを用いて、二次電池評価用二極式コインセルを製造し、この二極式コインセルについて、以下の評価を行った。

[0164] (2) 充電容量、放電容量の評価

二極式コインセルを、電流密度 $25\ \text{mA/g}$ の定電流で電位が $1\ \text{mV}$ になるまで充電した後、 $1\ \text{mV}$ の定電圧に保持して充電を行い、 $1.25\ \text{mA/g}$ まで電流密度が減衰するまでに、二極式コインセルに充電した電気量を充電容量とした。一方、充電された二極式コインセルを、電流密度 $25\ \text{mA/g}$ の定電流で放電し、電位（カットオフ電位）が $1.5\ \text{V}$ となるまでに放電した電気量を放電容量とした。

[0165] (3) 充放電効率の評価

上記(2)で得られた値をもとに、下記式により算出した。

$$\text{充放電効率}(\%) = [\text{放電容量} / \text{充電容量}] \times 100$$

[0166] (4) 60サイクル容量維持率の評価

上記(2)で得られた充電容量の値と、二極式コインセルに60回充放電を繰り返した後の放電容量の値との比を、下記式により算出した。

$$60\text{サイクル容量維持率}(\%) = [60\text{サイクル目放電容量} / 1\text{サイクル目充電容量}] \times 100$$

[0167] 2回目以降の充電容量および放電容量は、次のようにして求めた。

二極式コインセルを、電流密度 $250\ \text{mA/g}$ の定電流で電位が $1\ \text{mV}$ になるまで充電した後、 $1\ \text{mV}$ の定電圧に保持して充電を行い、 $12.5\ \text{mA}$

／gまで電流密度が減衰するまでに、二極式コインセルに充電した電気量を充電容量とした。一方、充電された二極式コインセルを、電流密度250 mA／gの定電流で放電し、電位（カットオフ電位）が1.5 Vとなるまでに放電した電気量を放電容量とした。

[0168] (5) 大電流特性

上記(2)で得られた放電容量の値をもとに、1時間で二極式コインセルの放電が終了する電流値を1 Cとし、1 Cの電流値で二極式コインセルを放電して得られた放電容量と、5 Cの電流値で二極式コインセルを放電して得られた放電容量との比[5 C放電容量／1 C放電容量]を、大電流特性の指標とした。

[0169] (6) 圧縮比

銅箔上に炭素材を塗布した後に、油圧式プレス機を用いて、単位面積当たりの荷重が2 t／cm²となるようにプレスした際のプレス前後での炭素材層の密度の比率（圧縮比）、すなわち、プレス前の炭素材層の密度を d_0 [g／cm³]、プレス後の炭素材層の密度を d_1 [g／cm³]としたときの $d_1／d_0$ の値を求めた。

[0170] 7. 粒度分布

堀場製作所社製レーザー回折式粒度分布測定装置LA-920を用いて、レーザー回折法により、炭素材を構成する粒子全体（黒鉛の粒子およびハードカーボンの粒子）の粒度分布、黒鉛の粒子の粒度分布、ハードカーボンの粒子の粒度分布を測定した。測定結果から、体積基準の累積分布における、粒子全体の小径側から5%累積時の粒径（D5）、50%累積時の粒径（D50、平均粒径）、および95%累積時の粒径（D95）を求め、黒鉛の粒子およびハードカーボンの粒子の50%累積時の粒径（D50、平均粒径）をそれぞれ求めた。

[0171] 8. 空孔の大きさ、存在量の測定

測定試料を島津製作所製・細孔分布測定装置「ASAP2010」を用いて、623 Kで真空加熱前処理後、測定ガスとして窒素ガスを用い、77 K

での吸着等温線を測定し、DH法により細孔容積を計算した。直径が2 nm以上50 nm未満の空孔の容積の和をメソ孔の容積、50 nm以上の空孔の容積の和をマクロ孔の容積とした。

[0172] [2] 炭素材の製造および結果

(実施例1A)

樹脂組成物として、フェノール樹脂PR-217（住友ベークライト（株）製）を、以下の工程（a）～（f）の順で処理して、ハードカーボンの粒子を得た。

[0173] （a）還元ガス置換、不活性ガス置換、還元ガス流通、不活性ガス流通のいずれも無しで、室温から500℃まで、100℃／時間で昇温

（b）還元ガス置換、不活性ガス置換、還元ガス流通、不活性ガス流通のいずれも無しで、500℃で2時間脱脂処理後、冷却

（c）振動ボールミルで微粉砕

（d）不活性ガス（窒素）置換および流通下、室温から1200℃まで、100℃／時間で昇温

（e）不活性ガス（窒素）流通下、1200℃で8時間炭化処理

（f）不活性ガス（窒素）流通下、600℃まで自然放冷後、600℃から100℃以下まで、100℃／時間で冷却

[0174] 黒鉛の粒子（メソフェーズカーボンマイクロビーズ）100重量部と、得られたハードカーボンの粒子43重量部とを乳鉢を用いて混合し、黒鉛の粒子とハードカーボンの粒子とから構成される炭素材を得た。

[0175] （実施例2A～5A）

黒鉛の粒子およびハードカーボンの粒子の含有量を、表1に示すように変更した以外は、前記実施例1Aと同様にして炭素材を得た。

[0176] （実施例6A）

前記実施例1Aにおいてフェノール樹脂に代えて、アニリン樹脂（以下の方法で合成したもの）を用いた。

[0177] アニリン100部と、37%ホルムアルデヒド水溶液697部と、蔞酸2

部とを攪拌装置および冷却管を備えた3つ口フラスコに入れ、100℃で3時間反応後、脱水し、アニリン樹脂110部を得た。得られたアニリン樹脂の重量平均分子量は、約800であった。

[0178] 以上のようにして得られたアニリン樹脂100部と、ヘキサメチレンテトラミン10部とを粉碎混合して得られた樹脂組成物を、前記実施例1Aと同様の工程で処理して、炭素材を得た。

[0179] (実施例7A)

前記実施例6Aと同様の樹脂組成物を使用した。

また、樹脂組成物の処理に際して、実施例1Aの(d)および(e)の工程を、以下のように変更した以外は、前記実施例6Aと同様にして炭素材を得た。

[0180] (d) 不活性ガス(窒素)置換および流通下、室温から1100℃まで、100℃/時間で昇温

(e) 不活性ガス(窒素)流通下、1100℃で8時間炭化处理

[0181] (比較例1A)

黒鉛の粒子(メソフェーズカーボンマイクロビーズ)から構成される炭素材を用意した。

[0182] (比較例2A)

前記実施例1Aのハードカーボンの粒子から構成される炭素材を用意した。

[0183] 上記各実施例および比較例で得られた炭素材について、黒鉛の粒子の含有量、ハードカーボンの粒子の含有量、ハードカーボンの陽電子寿命、XPS、平均面間隔、結晶子の大きさ、比表面積、炭素含有量および窒素含有量を、表1に示した。

[0184] また、各実施例および比較例で得られた炭素材を用いて形成された負極を備える二極式コインセル(リチウムイオン二次電池)の充電容量、放電容量および充放電効率を、同じく表1に示した。

[0185]

[表1]

	黒鉛の粒子 の含有量 A[重量%]	α-βカーボンの粒子								A/B	充電容量 [mAh/g]	放電容量 [mAh/g]	充放電効率 [%]	60サイクル 容量維持率 [%]	5C放電容量 /1C放電容量
		含有量 B[重量%]	陽電子寿命 [ps]	AFS [eV]	d _{ave} [Å]	L _c [Å]	比表面積 [m ² /g]	炭素 含有量 [重量%]	窒素 含有量 [重量%]						
実施例 1A	70	30	408	1.1	3.78	9.99	7	97.5	0.9	2.3	335	315	94	94	0.92
実施例 2A	60	40	408	1.1	3.78	9.99	7	97.5	0.9	1.5	346	320	92	95	0.93
実施例 3A	80	20	408	1.1	3.78	9.99	7	97.5	0.9	4.0	323	310	95	90	0.87
実施例 4A	90	10	408	1.1	3.78	9.99	7	97.5	0.9	9.0	318	296	93	86	0.82
実施例 5A	55	45	408	1.1	3.78	9.99	7	97.5	0.9	1.2	347	300	86	95	0.94
実施例 6A	70	30	446	1.2	3.64	11.4	6	96.5	1.6	2.3	332	309	93	94	0.90
実施例 7A	70	30	404	1.5	3.66	10.7	5	95.0	2.9	2.3	366	341	93	92	0.81
比較例 1A	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	290	276	94	21	0.57
比較例 2A	—	100	408	1.1	3.78	9.99	7	97.5	0.9	—	453	377	78	97	0.97

[0186] 表1から解るように、黒鉛の粒子にハードカーボンの粒子を添加した炭素材を用いたリチウムイオン二次電池では、高い充放電効率を持ち、また、充放電サイクル時の安定性、および、大電流の入出力特性も優れたものであった。これに対して、比較例では、十分な結果が得られなかった。

[0187] (実施例1B)

樹脂組成物として、フェノール樹脂PR-217（住友ベークライト（株）製）を、以下の工程（a）～（f）の順で処理して、ハードカーボンの粒子を得た。

[0188] （a）還元ガス置換、不活性ガス置換、還元ガス流通、不活性ガス流通のいずれも無しで、室温から500℃まで、100℃／時間で昇温

（b）還元ガス置換、不活性ガス置換、還元ガス流通、不活性ガス流通のいずれも無しで、500℃で2時間脱脂処理後、冷却

（c）振動ボールミルで微粉砕

（d）不活性ガス（窒素）置換および流通下、室温から1200℃まで、100℃／時間で昇温

（e）不活性ガス（窒素）流通下、1200℃で8時間炭化処理

（f）不活性ガス（窒素）流通下、600℃まで自然放冷後、600℃から100℃以下まで、100℃／時間で冷却

[0189] 黒鉛の粒子（メソフェーズカーボンマイクロビーズ）100重量部と、得られたハードカーボンの粒子43重量部とを乳鉢を用いて混合し、黒鉛の粒子とハードカーボンの粒子とから構成される炭素材を得た。

[0190] (実施例2B)

黒鉛の粒子およびハードカーボンの粒子の含有量を、表2に示すように変更した以外は、前記実施例1Bと同様にして炭素材を得た。

[0191] (実施例3B)

上記（c）の工程の条件を変更し、ハードカーボンの粒子のD50が2になるように調製した以外は、前記実施例1Bと同様にして炭素材を得た。

[0192] (実施例4B)

黒鉛の粒子およびハードカーボンの粒子の含有量を、表2に示すように変更した以外は、前記実施例3Bと同様にして炭素材を得た。

[0193] (実施例5B)

前記実施例1Bにおいてフェノール樹脂に代えて、アニリン樹脂（以下の方法で合成したもの）を用いた。

[0194] アニリン100部と、37%ホルムアルデヒド水溶液697部と、蔞酸2部とを攪拌装置および冷却管を備えた3つ口フラスコに入れ、100℃で3時間反応後、脱水し、アニリン樹脂110部を得た。得られたアニリン樹脂の重量平均分子量は、約800であった。

[0195] 以上のようにして得られたアニリン樹脂100部と、ヘキサメチレンテトラミン10部とを粉碎混合し得られた樹脂組成物を、前記実施例1Bと同様の工程で処理して、炭素材を得た。

[0196] (実施例6B)

黒鉛の粒子およびハードカーボンの粒子の含有量を、表2に示すように変更した以外は、前記実施例5Bと同様にして炭素材を得た。

[0197] (実施例7B)

前記実施例5Bと同様の樹脂組成物を使用した。

また、樹脂組成物の処理に際して、前記実施例1Bの(d)および(e)の工程を、以下のように変更した以外は、前記実施例5Bと同様にして炭素材を得た。

[0198] (d) 不活性ガス（窒素）置換および流通下、室温から1100℃まで、100℃/時間で昇温

(e) 不活性ガス（窒素）流通下、1100℃で8時間炭化処理。

[0199] (実施例8B)

黒鉛の粒子およびハードカーボンの粒子の含有量を、表2に示すように変更した以外は、前記実施例7Bと同様にして炭素材を得た。

[0200] (比較例1B)

前記実施例1Bと同様の樹脂組成物を使用した。

また、樹脂組成物の処理に際して、前記実施例 1 B の (c) 振動ボールミルで微粉碎において、D 5 0 が表 2 の値になるように微粉碎した以外は、前記実施例 1 B で説明したのと同様にして製造したハードカーボンの粒子を、黒鉛の粒子と混合することなくそのまま炭素材とした。

[0201] (参考例)

前記比較例 1 B と同様のハードカーボンの粒子 1 0 0 重量部と、黒鉛の粒子 (メソフェーズカーボンマイクロビーズ) 1 5 0 重量部とを乳鉢で混合し、黒鉛の粒子とハードカーボンの粒子とから構成される炭素材を得た。

[0202] (比較例 2 B、3 B)

前記実施例 1 B で説明したのと同様にして製造したハードカーボンの粒子を、ふるい分けにより、D 5 0 および D 9 5 / D 5 が表 2 の値になるように調製し、黒鉛の粒子と混合することなくそのまま炭素材とした。

[0203] 前記各実施例、比較例および参考例で得られた炭素材について、炭素材を構成する粒子全体の D 5 0、D 5、D 9 5、黒鉛の粒子およびハードカーボンの粒子の D 5 0、D 5、D 9 5、黒鉛の粒子の含有量、ハードカーボンの粒子の含有量、ハードカーボンの陽電子寿命、X P S、平均面間隔、結晶子の大きさ、比表面積、炭素含有量および窒素含有量を、表 2 に示した。

[0204] また、各実施例、比較例および参考例で得られた炭素材を用いて形成された負極を備える二極式コインセル (リチウムイオン二次電池) の充電容量、放電容量および充放電効率等を、表 3 に示した。

[0205]

[表2]

	黒鉛の粒子		カーボナボンの粒子										A/B	D50 [μm]	D5 [μm]	D95 [μm]	D95/D5
	D50 [μm]	含有量 A[重量%]	D50 [μm]	含有量 B[重量%]	陽電子 寿命 [ps]	XPS [eV]	d _{eq} [Å]	Lc [Å]	比表面積 [m ² /g]	炭素 含有量 [重量%]	窒素 含有量 [重量%]						
実施例1B	13	70	10	30	408	1.1	3.78	9.99	7	97.5	0.9	2.3	12	2.0	26	13	
実施例2B	13	80	10	20	408	1.1	3.78	9.99	7	97.5	0.9	4.0	12	3.0	25	8.3	
実施例3B	13	70	2	30	408	1.1	3.78	9.99	15	97.5	0.9	2.3	9.6	1.9	23	12	
実施例4B	13	55	2	45	408	1.1	3.78	9.99	15	97.5	0.9	1.2	5.5	1.1	23	21	
実施例5B	13	70	10	30	446	1.2	3.64	11.4	6	96.5	1.6	2.3	12	2.6	24	9.2	
実施例6B	13	60	10	40	446	1.2	3.64	11.4	6	96.5	1.6	1.5	11	3.0	23	7.7	
実施例7B	13	70	10	30	404	1.5	3.66	10.7	5	95.0	2.9	2.3	12	2.6	26	10	
実施例8B	13	60	10	40	404	1.5	3.66	10.7	5	95.0	2.9	1.5	12	2.3	27	12	
比較例1B	—	—	0.7	100	408	1.1	3.78	9.99	31	97.5	0.9	—	0.7	0.4	1.2	3.0	
参考例	13	60	0.7	40	408	1.1	3.78	9.99	31	97.5	0.9	1.5	7.3	0.6	23	38	
比較例2B	—	—	61	100	408	1.1	3.78	9.99	4	97.5	0.9	—	61	6.8	116	17	
比較例3B	—	—	11	100	408	1.1	3.78	9.99	7	97.5	0.9	—	11	7.9	15	1.9	

[0206] [表3]

表 3

	充電 容量 [mAh/g]	放電 容量 [mAh/g]	充放電 効率 [%]	60分後 容量 維持率 [%]	5C放電容量 /1C放電容量	圧縮比
実施例 1B	335	315	94	94	0.92	1.2
実施例 2B	323	310	95	90	0.87	1.2
実施例 3B	343	312	91	90	0.90	1.3
実施例 4B	364	332	91	91	0.91	1.4
実施例 5B	332	309	93	94	0.93	1.3
実施例 6B	351	322	92	94	0.94	1.2
実施例 7B	366	341	93	92	0.81	1.3
実施例 8B	378	340	90	93	0.86	1.3
比較例 1B	382	297	78	86	0.74	1.9
参考例	371	281	76	86	0.68	1.7
比較例 2B	321	240	78	83	0.81	1.1
比較例 3B	357	257	72	95	0.94	1.2

[0207] 表から明らかなように、粒子全体のD50およびD95/D5が所定の範囲内の値である本発明では、優れた結果が得られたのに対し、比較例では満足のいく結果が得られなかった。

[0208] (実施例 1 C)

樹脂組成物として、フェノール樹脂PR-217（住友ベークライト（株）製）を、以下の工程（a）～（f）の順で処理して、多孔質のハードカーボンの粒子を得た。

[0209] （a）還元ガス置換、不活性ガス置換、還元ガス流通、不活性ガス流通のいずれも無しで、室温から500℃まで、100℃/時間で昇温

（b）還元ガス置換、不活性ガス置換、還元ガス流通、不活性ガス流通のいずれも無しで、500℃で2時間脱脂処理後、冷却

（c）振動ボールミルで微粉砕

（d）不活性ガス（窒素）置換および流通下、室温から1200℃まで、

100℃／時間で昇温

(e) 不活性ガス（窒素）流通下、1200℃で8時間炭化处理

(f) 不活性ガス（窒素）流通下、600℃まで自然放冷後、600℃から100℃以下まで、100℃／時間で冷却

[0210] 多孔質の黒鉛の粒子（メソフェーズカーボンマイクロビーズ）100重量部と、得られた多孔質のハードカーボンの粒子43重量部とを乳鉢を用いて混合し、多孔質の黒鉛の粒子と多孔質のハードカーボンの粒子とから構成される炭素材を得た。

[0211] （実施例2C、3C）

多孔質の黒鉛の粒子および多孔質のハードカーボンの粒子の含有量を、表4に示すように変更した以外は、前記実施例1Cと同様にして炭素材を得た。

[0212] （実施例4C）

前記実施例1Cと同様の樹脂組成物を使用した。

[0213] また、樹脂組成物の処理に際して、前記実施例1Cの（c）の工程を、以下のように変更した以外は、前記実施例1Cと同様にして炭素材を得た。

[0214] （c）ビーズミルで微粉砕

（実施例5C）

前記実施例1Cにおいてフェノール樹脂に代えて、アニリン樹脂（以下の方法で合成したもの）を用いた。

[0215] アニリン100部と、37%ホルムアルデヒド水溶液697部と、蔞酸2部とを攪拌装置および冷却管を備えた3つ口フラスコに入れ、100℃で3時間反応後、脱水し、アニリン樹脂110部を得た。得られたアニリン樹脂の重量平均分子量は、約800であった。

[0216] 以上のようにして得られたアニリン樹脂100部と、ヘキサメチレンテトラミン10部とを粉砕混合し得られた樹脂組成物を、前記実施例1Cと同様の工程で処理して、多孔質のハードカーボンの粒子を得た。多孔質の黒鉛の粒子（メソフェーズカーボンマイクロビーズ）100重量部と、得られた多

孔質のハードカーボンの粒子 6 7 重量部とを乳鉢を用いて混合し、多孔質の黒鉛の粒子と多孔質のハードカーボンの粒子とから構成される炭素材を得た。

[0217] (実施例 6 C)

前記実施例 5 C と同様の樹脂組成物を使用した。

また、樹脂組成物の処理に際して、前記実施例 1 C の (d) および (e) の工程を、以下のようにした以外は、前記実施例 5 C と同様にして、多孔質のハードカーボンの粒子を得た。

[0218] (d) 不活性ガス（窒素）置換および流通下、室温から 1 1 0 0 °C まで、1 0 0 °C / 時間で昇温

(e) 不活性ガス（窒素）流通下、1 1 0 0 °C で 8 時間炭化处理

[0219] 多孔質の黒鉛の粒子（メソフェーズカーボンマイクロビーズ）1 0 0 重量部と、得られた多孔質のハードカーボンの粒子 4 3 重量部とを乳鉢を用いて混合し、多孔質の黒鉛の粒子と多孔質のハードカーボンの粒子とから構成される炭素材を得た。

[0220] (比較例 1 C)

多孔質の黒鉛の粒子（メソフェーズカーボンマイクロビーズ）を用意し、これを炭素材として用いた。

[0221] (比較例 2 C)

前記実施例 4 C と同様にして製造した多孔質のハードカーボンの粒子を、多孔質の黒鉛の粒子と混合することなくそのまま炭素材とした。

[0222] (比較例 3 C)

前記実施例 1 C と同様の樹脂組成物を使用した。

また、樹脂組成物の処理に際して、前記実施例 1 C の (d) および (e) の工程を、以下のようにした以外は、前記実施例 1 C と同様にして、多孔質のハードカーボンの粒子を得た。

[0223] (d) 不活性ガス（窒素）置換および流通下、室温から 1 0 0 0 °C まで、1 0 0 °C / 時間で昇温

(e) 不活性ガス（窒素）流通下、 1000°C で8時間炭化处理

得られた多孔質のハードカーボンの粒子を、多孔質の黒鉛の粒子と混合することなくそのまま炭素材とした。

[0224] 前記各実施例および比較例で得られた炭素材について、炭素材を構成する粒子全体の空孔の全容積に対するメソ孔の全容積の比率、空孔の全容積に対するマクロ孔の全容積の比率、空孔の全容積に対するメソ孔の全容積とマクロ孔の全容積との和の比率、粒子全体の単位重量当たりのマクロ孔の容積、粒子全体の単位重量当たりのメソ孔の容積、黒鉛の粒子の含有量、ハードカーボンの粒子の含有量、ハードカーボンの陽電子寿命、XPS、平均面間隔、結晶子の大きさ、比表面積、炭素含有量および窒素含有量を、表4に示した。

[0225] なお、表4中、空孔の全容積に対するメソ孔の全容積の比率を R_1 、空孔の全容積に対するマクロ孔の全容積の比率を R_2 、空孔の全容積に対するメソ孔の全容積とマクロ孔の全容積との和の比率を $R_1 + R_2$ 、粒子全体の単位重量当たりのマクロ孔の容積を X 、および粒子全体の単位重量当たりのメソ孔の容積 Y で示した。

[0226] また、各実施例および比較例で得られた炭素材を用いて形成された負極を備える二極式コインセル（リチウムイオン二次電池）の充電容量、放電容量および充放電効率等を、表5に示した。

[0227]

[表4]

表 4
ハードカーボンの粒子

	黒鉛の粒子		ハードカーボンの粒子									A/B	Ri [%]	R2 [%]	R1+R2 [%]	X [mL/g]	Y [mL/g]
	含有量 A [重量%]	含有量 B [重量%]	陽電子 寿命 [Ps]	XPS [eV]	d ₀₂ [Å]	Lc [Å]	比表面積 [m ² /g]	炭素 含有量 [重量%]	窒素 含有量 [重量%]								
実施例 1C	70	30	408	1.1	3.78	9.99	7	97.5	0.9	2.3	38	54	92	0.007	0.005		
実施例 2C	60	40	408	1.1	3.78	9.99	7	97.5	0.9	1.5	38	54	92	0.008	0.006		
実施例 3C	90	10	408	1.1	3.78	9.99	7	97.5	0.9	9.0	38	55	93	0.005	0.004		
実施例 4C	70	30	408	1.1	3.78	9.99	15	97.5	0.9	2.3	38	47	85	0.007	0.008		
実施例 5C	60	40	446	1.2	3.64	11.4	6	96.5	1.6	2.3	37	54	92	0.008	0.005		
実施例 6C	70	30	404	1.5	3.66	10.7	5	95.0	2.9	2.3	38	55	93	0.010	0.007		
比較例 1C	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	38	55	93	0.004	0.003		
比較例 2C	—	100	408	1.1	3.78	9.99	15	97.5	0.9	—	48	28	75	0.014	0.019		
比較例 3C	—	100	367	1.5	3.83	8.67	12	96.0	1.0	—	34	59	92	0.039	0.023		

[0228] [表5]

表 5

	充電 容量 [mAh/g]	放電 容量 [mAh/g]	充放電 効率 [%]	60分後 容量 維持率 [%]	5C 放電容量 /1C 放電容量	圧縮比
実施例 1C	335	315	94	94	0.92	1.2
実施例 2C	346	320	92	95	0.93	1.3
実施例 3C	318	296	93	86	0.82	1.2
実施例 4C	343	312	91	90	0.90	1.3
実施例 5C	351	322	92	94	0.94	1.2
実施例 6C	366	341	93	92	0.81	1.3
比較例 1C	290	276	94	21	0.57	1.1
比較例 2C	341	271	80	93	0.93	1.6
比較例 3C	481	327	68	61	0.78	1.3

[0229] 表から明らかなように、粒子全体が有する空孔の全容積に対するメソ孔の全容積とマクロ孔の全容積との和の比率、および、粒子全体の単位重量当たりのマクロ孔の容積が所定の範囲内の値である本発明では、優れた結果が得られたのに対し、比較例では満足 of いく結果が得られなかった。

産業上の利用可能性

[0230] 本発明によれば、主材としての黒鉛とハードカーボンとを含むことにより、高い充放電容量と優れた充放電効率とをバランスよく備えるリチウムイオン二次電池を得ることができるリチウムイオン二次電池用炭素材、リチウムイオン二次電池用負極材および上記特性を備えるリチウムイオン二次電池を提供することができる。したがって、産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

- [請求項1] リチウムイオン二次電池に用いられる炭素材であって、
前記炭素材の主材としての黒鉛と、ハードカーボンとを含み、
前記黒鉛の含有量をA〔重量％〕、前記ハードカーボンの含有量をB〔重量％〕としたとき、 $1.2 \leq A/B \leq 19$ の関係を満足し、かつ、前記黒鉛の含有量が55重量％以上95重量％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炭素材。
- [請求項2] 前記ハードカーボンの含有量は、5重量％以上45重量％以下である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用炭素材。
- [請求項3] 前記炭素材は、複数個の粒子で構成され、
体積基準の累積分布において、前記粒子の小径側から5％累積時の粒径、50％累積時の粒径、および95％累積時の粒径を、それぞれD5、D50およびD95としたとき、
D50が $1.0\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であり、
 $D95/D5$ が2.0以上3.0以下である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用炭素材。
- [請求項4] 前記黒鉛および前記ハードカーボンは、それぞれ複数個の粒子で構成され、
体積基準の累積分布において、前記黒鉛の粒子の50％累積時の粒径が、 $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であり、前記ハードカーボンの粒子の50％累積時の粒径が、 $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下である請求項3に記載のリチウムイオン二次電池用炭素材。
- [請求項5] 前記炭素材は、メソ孔およびマクロ孔を含む空孔を有する多孔質体で構成され、
前記多孔質体の前記空孔の全容積に対する前記メソ孔の全容積と前記マクロ孔の全容積との和の比率が、80％以上98％以下であり、
前記多孔質体の単位重量当たりの前記マクロ孔の容積が、 0.005ml/g 以上 0.030ml/g 以下である請求項1に記載のリチ

ウムイオン二次電池用炭素材。

[請求項6] 前記多孔質体の単位重量当たりの前記メソ孔の容積が、 0.001 ml/g 以上 0.025 ml/g 以下である請求項5に記載のリチウムイオン二次電池用炭素材。

[請求項7] 以下の条件(A)～(E)のもと、陽電子消滅法により測定した前記ハードカーボンの陽電子寿命が 370 ピコ秒以上 480 ピコ秒以下であり、

(A) 陽電子線源 : 電子加速器を用いて電子・陽電子対から陽電子を発生

(B) ガンマ線検出器 : BaF_2 シンチレーターおよび光電子増倍管

(C) 測定温度および雰囲気 : 25°C 、真空中

(D) 消滅 γ 線カウント数 : 3×10^6 以上

(E) 陽電子ビームエネルギー : 10 keV

かつ、X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS法)により測定した 285 eV 付近に認められるピークの半値幅が 0.8 eV 以上 1.8 eV 以下である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用炭素材。

[請求項8] 請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用炭素材を含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池用負極材。

[請求項9] 請求項8に記載のリチウムイオン二次電池用負極材を用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

[図1]

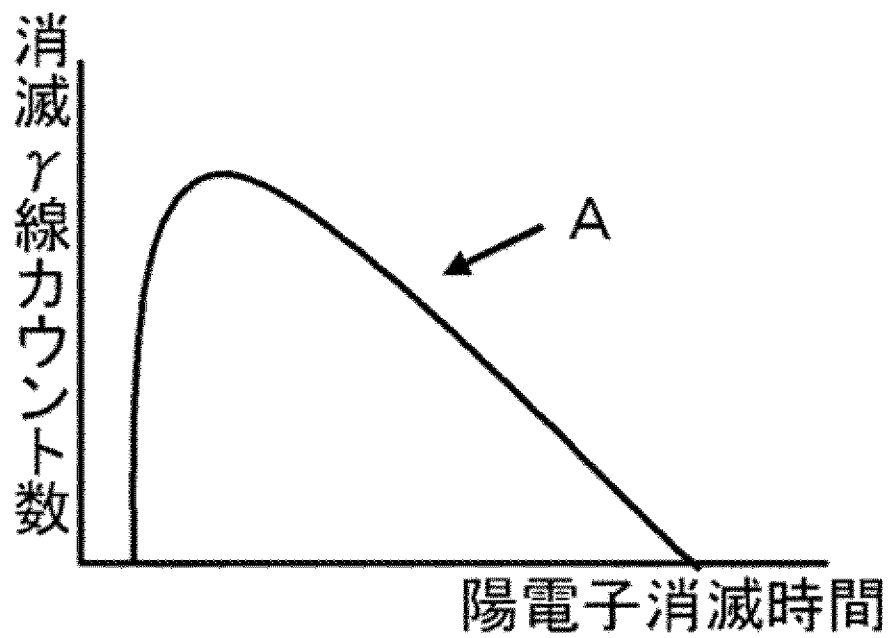


FIG. 1

[図2]

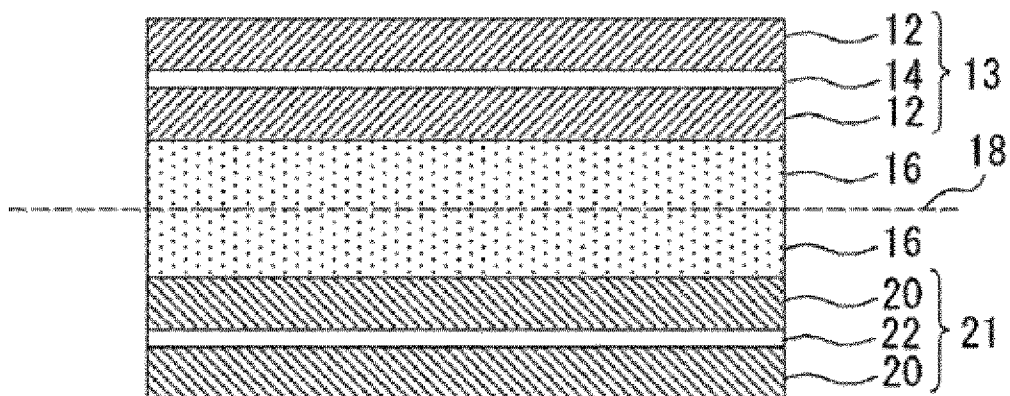
10

FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/072966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/587(2010.01)i, C01B31/02(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)

H01M4/00-4/62, C01B31/02

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.
X Y A	JP 11-250909 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 17 September 1999 (17.09.1999), claim 1; paragraphs [0005] to [0007], [0017] to [0026]; table 1; fig. 1 (Family: none)	1-4, 8-9 5-6 7
X Y A	JP 7-192724 A (Sony Corp.), 28 July 1995 (28.07.1995), claims 1 to 11; paragraphs [0013] to [0015], [0089] to [0092], [0097], [0108] to [0113], [0118]; tables 1 to 3 & US 5451477 A & EP 0627777 A3 & DE 69422854 D	1-4, 8-9 5-6 7



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
26 September, 2012 (26.09.12)Date of mailing of the international search report
09 October, 2012 (09.10.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/072966

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2005-209591 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 04 August 2005 (04.08.2005), claims 1 to 5; paragraphs [0009] to [0025], [0044] to [0059] (Family: none)	1-4, 8-9 5-6 7
X Y A	JP 2009-032575 A (GS Yuasa Corp.), 12 February 2009 (12.02.2009), paragraphs [0047] to [0054], [0074] to [0075]; table 4 (Family: none)	1-4, 8-9 5-6 7
X Y A	JP 2002-270159 A (Sony Corp.), 20 September 2002 (20.09.2002), claims 1 to 2; paragraphs [0067] to [0074]; table 1 (Family: none)	1-2, 8-9 3-6 7
X Y A	JP 2008-091249 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 17 April 2008 (17.04.2008), claims 1 to 3; paragraphs [0053] to [0072] (Family: none)	1-2, 8-9 5-6 3-4, 7
Y	JP 2000-348726 A (Hitachi Powdered Metals Co., Ltd.), 15 December 2000 (15.12.2000), claims 1 to 3; paragraphs [0008], [0013] to [0014]; tables 1 to 4 & DE 10012963 A1	3-6
Y	JP 2010-205827 A (Asahi Kasei Corp.), 16 September 2010 (16.09.2010), claim 3; paragraphs [0033] to [0034]; table 1 (Family: none)	5-6
Y	JP 2007-311180 A (Teijin Ltd.), 29 November 2007 (29.11.2007), paragraphs [0031], [0035] (Family: none)	5-6
A	JP 2008-041402 A (Toshiba Corp.), 21 February 2008 (21.02.2008), entire text & US 2008/0176142 A1 & EP 2057710 A1 & WO 2008/015987 A1	5-6
A	JP 2004-259629 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 16 September 2004 (16.09.2004), entire text (Family: none)	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/072966

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2011-198690 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), entire text (Family: none)	7
P,A	JP 2012-156042 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 16 August 2012 (16.08.2012), entire text (Family: none)	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/072966

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/072966

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 1: JP 11-250909 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 17 September 1999 (17.09.1999), claim 1, paragraphs [0005] to [0007], [0017] to [0026], table 1, fig. 1

Document 2: JP 7-192724 A (Sony Corp.), 28 July 1995 (28.07.1995), claims 1 to 11, paragraphs [0013] to [0015], [0089] to [0092], [0097], [0108] to [0113], [0118], tables 1 to 3

Document 3: JP 2005-209591 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 04 August 2005 (04.08.2005), claims 1 to 5, paragraphs [0009] to [0025], [0044] to [0059]

Document 4: JP 2009-032575 A (GS Yuasa Corp.), 12 February 2009 (12.02.2009), paragraphs [0047] to [0054], [0074] to [0075], table 4

Document 5: JP 2002-270159 A (Sony Corp.), 20 September 2002 (20.09.2002), claims 1 to 2, paragraphs [0067] to [0074], table 1

Document 6: JP 2008-091249 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 17 April 2008 (17.04.2008), claims 1 to 3, paragraphs [0053] to [0072]

Documents 1-6 set forth "a carbon material for lithium ion secondary batteries, which contains graphite and hard carbon and satisfies the relation of $1.2 \leq A/B \leq 19$ when the content of graphite is represented by A (% by weight) and the content of hard carbon is represented by B (% by weight), with the content of graphite being from 55% by weight to 95% by weight (inclusive)". Consequently, the invention of claim 1 cannot be considered novel over the invention set forth in documents 1-6, and does not have a special technical feature.

Therefore, it is obvious that a group of inventions set forth in claims 1-9 do not comply with the requirement of unity of invention.

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, C01B31/02(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. H01M4/00-4/62, C01B31/02

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 11-250909 A（三洋電機株式会社）1999.09.17, 請求項 1, 【0005】 - 【0007】, 【0017】 - 【0026】, 表 1, 図 1（ファミリーなし）	1-4, 8-9 5-6 7
X Y A	JP 7-192724 A（ソニー株式会社）1995.07.28, 請求項 1-11, 【0013】 - 【0015】, 【0089】 - 【0092】, 【0097】, 【0108】 - 【0113】, 【0118】, 表 1-3 & US 5451477 A & EP 0627777 A3 & DE 69422854 D	1-4, 8-9 5-6 7

☒ 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

2 6 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 9 . 1 0 . 2 0 1 2

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）

長谷川 真一

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

4 X

4 0 3 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2005-209591 A (三洋電機株式会社) 2005. 08. 04, 請求項 1-5, 【0009】 - 【0025】, 【0044】 - 【0059】 (ファミリーなし)	1-4, 8-9 5-6 7
X Y A	JP 2009-032575 A (株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション) 2009. 02. 12, 【0047】 - 【0054】, 【0074】 - 【0075】, 表 4 (ファミリ ーなし)	1-4, 8-9 5-6 7
X Y A	JP 2002-270159 A (ソニー株式会社) 2002. 09. 20, 請求項 1-2, 【0067】 - 【0074】, 表 1 (ファミリーなし)	1-2, 8-9 3-6 7
X Y A	JP 2008-091249 A (三洋電機株式会社) 2008. 04. 17, 請求項 1-3, 【0053】 - 【0072】 (ファミリーなし)	1-2, 8-9 5-6 3-4, 7
Y	JP 2000-348726 A (日立粉末冶金株式会社) 2000. 12. 15, 請求項 1-3, 【0008】, 【0013】 - 【0014】, 表 1-4 & DE 10012963 A1	3-6
Y	JP 2010-205827 A (旭化成株式会社) 2010. 09. 16, 請求項 3, 【0033】 - 【0034】, 表 1 (ファミリーなし)	5-6
Y	JP 2007-311180 A (帝人株式会社) 2007. 11. 29, 【0031】, 【0035】 (フ ァミリーなし)	5-6
A	JP 2008-041402 A (株式会社東芝) 2008. 02. 21, 全文 & US 2008/0176142 A1 & EP 2057710 A1 & WO 2008/015987 A1	5-6
A	JP 2004-259629 A (日清紡績株式会社) 2004. 09. 16, 全文 (ファミ リーなし)	7
P, A	JP 2011-198690 A (住友ベークライト株式会社) 2011. 10. 06, 全文 (ファミリーなし)	7
P, A	JP 2012-156042 A (住友ベークライト株式会社) 2012. 08. 16, 全文 (ファミリーなし)	7

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

- 文献 1 : JP 11-250909 A (三洋電機株式会社) 1999.09.17,
請求項 1, 【0005】 - 【0007】, 【0017】 - 【0026】, 表 1, 図 1
- 文献 2 : JP 7-192724 A (ソニー株式会社) 1995.07.28,
請求項 1-11, 【0013】 - 【0015】, 【0089】 - 【0092】, 【0097】, 【0108】 - 【0113】, 【0118】,
表 1-3
- 文献 3 : JP 2005-209591 A (三洋電機株式会社) 2005.08.04,
請求項 1-5, 【0009】 - 【0025】, 【0044】 - 【0059】
- 文献 4 : JP 2009-032575 A (株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション) 2009.02.12,
【0047】 - 【0054】, 【0074】 - 【0075】, 表 4
- 文献 5 : JP 2002-270159 A (ソニー株式会社) 2002.09.20,
請求項 1-2, 【0067】 - 【0074】, 表 1
- 文献 6 : JP 2008-091249 A (三洋電機株式会社) 2008.04.17,
請求項 1-3, 【0053】 - 【0072】

文献 1 - 6 には「黒鉛とハードカーボンを含み、黒鉛の含有量を A [重量%]、ハードカーボンの含有量を B [重量%]としたとき、 $1.2 \leq A/B \leq 19$ の関係を満足し、黒鉛の含有量が 55 重量%以上 95 重量%以下であるリチウムイオン二次電池用炭素材」が記載されており、請求項 1 に係る発明は、文献 1 - 6 に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

そのため、請求項 1 - 9 に記載されている一群の発明が、発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。