(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
2023年5月4日(04.05.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/074346 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 32/20 (2017.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/037832

(22) 国際出願日： 2022年10月11日(11.10.2022)

(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 2021-176633 2021年10月28日(28.10.2021) JP

(71) 出願人：三菱ケミカル株式会社(**MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION**) [JP/JP]；〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者：吉田 博明 (**YOSHIDA, Hiroaki**)；〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 平原 聡(**HIRAHARA, Satoshi**)；〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 石渡 信亨 (**ISHIWATARI, Nobuyuki**)；〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 近藤 寿子 (**KONDO, Hisako**)；〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 湯浅 隆人(**YUASA, Ryuto**)；〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 横溝 正和(**YOKOMIZO, Masakazu**)；〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：重野 剛，外(**SHIGENO, Tsuyoshi** et al.)；〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目５番１０号日伸ビル９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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,

(54) **Title:** CARBON MATERIAL AND PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称： 炭素材及びその製造方法と、二次電池及びその製造方法

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing: a carbon material which has both a high capacity retention rate and a low DCR retention rate even after 500 cycles; and a secondary battery using the same. The present invention pertains to: a carbon material in which the number of peaks in the particle size distribution obtained from flow-type particle image analysis is at least 2, and the number Ne of particles calculated by expression (1) is at least 700; and a secondary battery comprising a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte, wherein the negative electrode includes a current collector and a negative electrode active material layer formed on the current collector, and the negative electrode active material layer contains said carbon material. Expression (1): Ne=No×F (In expression (1), No (particles) is the number of the carbon material particles, as obtained from flow-type particle image analysis. F(%) is the frequency of the carbon material particles having a particle size smaller than 3 μm, as obtained from flow-type particle image analysis.)

(57) 要約：本発明は、５００サイクル後においても高い容量維持率と低いＤＣＲ維持率とを両立する炭素材とこれを用いた二次電池を提供することを課題とする。 本発明は、以下に関する。 フロー式粒子像分析から得られる粒径分布のピーク数が、２個以上であり、下記式（１）で算出される粒子個数Ｎｅが、７００個以上である炭素材。正極、負極及び電解質を含む二次電池であって、該負極が、集電体と、該集電体上に形成された負極活物質層とを含み、該負極活物質層が、この炭素材を含む二次電池。 Ｎｅ＝Ｎｏ×Ｆ （１） （式（１）中、Ｎｏ（個）は、フロー式粒子像分析から得られる炭素材の粒子個数である。Ｆ（％）は、フロー式粒子像分析から得られる粒径３μｍ未満の炭素材の粒子頻度である。）

WO 2023/074346 A1

［続葉有］

SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

炭素材及びその製造方法と、二次電池及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池の負極活物質として、サイクル特性に優れ、５００サイクル後においても、高い容量維持率と低いＤＣＲ維持率とを両立する炭素材及びその製造方法に関する。本発明はまた、この炭素材を負極活物質として用いた二次電池及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型化に伴い、高容量の二次電池に対する需要が高まってきている。特に、ニッケル・カドミウム電池や、ニッケル・水素電池に比べ、よりエネルギー密度が高く、大電流充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池が注目されてきている。

[0003] リチウムイオン二次電池の負極材としては、コストと耐久性の面から、黒鉛材料や非晶質炭素が使用されることが多い。しかし、非晶質炭素材は、実用化可能な材料範囲での可逆容量が小さい。また黒鉛材料は、高容量化のために負極材料を含む活物質層を高密度化すると、材料破壊により初期サイクル時の充放電不可逆容量が増え、結果として、高容量化に至らない。

[0004] 特許文献１には、非水系二次電池用負極材として、より電解液との反応が抑制され、サイクル時の劣化が少ない非水系二次電池を提供することができ、また、電極の膨張やガス発生が少なく、充放電レート特性に優れた高容量な非水系二次電池を得ることができる非水系二次電池用負極炭素材として、下記（Ａ）と（Ｂ）を含む非水系二次電池用負極材料が提案されている。

加圧処理された炭素材（ａ）を炭素質物又は黒鉛質物で被覆した複合炭素材（Ａ）

天然黒鉛（Ｃ）、人造黒鉛（Ｄ）、加圧処理されていない原料炭素材を炭素質物又は黒鉛質物で被覆した被覆黒鉛（Ｅ）、及び非晶質炭素（Ｆ）から

選択される１種以上の炭素材（Ｂ）

[0005] 特許文献１の負極材料では、複合炭素材（Ａ）と特定の炭素材（Ｂ）とを含むことにより、複合炭素材（Ａ）本来の電池特性を損ねることなく、より優れた電池特性を得ることができるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０１３－２０１１０４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献１に記載の負極材料では、ある程度のサイクル特性の改善効果は得られるが、高サイクル後、例えば５００サイクル後の容量維持率とＤＣＲ維持率において更なる改良の余地があった。

[0008] 本発明は、５００サイクル後においても高い容量維持率と低いＤＣＲ維持率とを両立する炭素材とこれを用いた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

[0009] 本発明者は、比表面積が１０m^2／ｇ以下で、フロー式粒子像分析から得られる粒径分布のピーク数が、２個以上であり、かつ、フロー式粒子像分析から得られる粒子個数Ｎｏ（個）と、フロー式粒子像分析から得られる粒径３μｍ未満の粒子頻度Ｆ（％）との積で求められる値Ｎｅ（個）が７００個以上の炭素材を、二次電池の負極活物質として用いることで、５００サイクル後であっても、高い容量維持率と低いＤＣＲ維持率とを両立することができることを見出した。

[0010] 即ち、本発明は以下を要旨とする。

[0011] ［１］ フロー式粒子像分析から得られる粒径分布のピークの数が、２個以上であり、下記式（１）で算出される粒子個数Ｎｅが、７００個以上であり、比表面積が１０m^2／ｇ以下である、炭素材。

Ｎｅ＝Ｎｏ×Ｆ　　（１）

（式（１）中、Ｎｏ（個）は、フロー式粒子像分析から得られる炭素材の粒子個数である。Ｆ（％）は、フロー式粒子像分析から得られる粒径３μｍ未満の炭素材の粒子頻度である。）

[0012] ［２］　Ｎｅが、１５００個以上である、［１］に記載の炭素材。

[0013] ［３］　Ｎｅが、１００００００個以下である、［１］又は［２］に記載の炭素材。

[0014] ［４］　比表面積が、１ｍ^2／ｇ以上である、［１］～［３］のいずれかに記載の炭素材。

[0015] ［５］　体積平均粒径が、８μｍ以上である、［１］～［４］のいずれかに記載の炭素材。

[0016] ［６］　タップ密度が、０．６０ｇ／ｃｍ^3～１．８０ｇ／ｃｍ^{3}である、［１］～［５］のいずれかに記載の炭素材。

[0017] ［７］　前記ピークのうちの、少なくとも一つが１０μｍ～２５μｍに存在する、［１］～［６］のいずれかに記載の炭素材。

[0018] ［８］　前記ピークのうちの、少なくとも一つが１μｍ～５μｍに存在する、［１］～［７］のいずれかに記載の炭素材。

[0019] ［９］　Ｎｅ（Ａ）が１０～１０００個の炭素材（Ａ）と、Ｎｅ（Ｂ）が３０００～３０００００個の炭素材（Ｂ）とを含む、［１］～［８］のいずれかに記載の炭素材。（ただし、Ｎｅ（Ａ）は、下記式（２）で算出される炭素材（Ａ）の粒子個数であり、Ｎｅ（Ｂ）は、下記式（３）で算出される炭素材（Ｂ）の粒子個数である。式（２）中、Ｎｏ（Ａ）（個）は、フロー式粒子像分析から得られる炭素材（Ａ）の粒子個数である。Ｆ（Ａ）（％）は、フロー式粒子像分析から得られる粒径３μｍ未満の炭素材（Ａ）の粒子頻度である。式（３）中、Ｎｏ（Ｂ）（個）は、フロー式粒子像分析から得られる炭素材（Ｂ）の粒子個数である。Ｆ（Ｂ）（％）は、フロー式粒子像分析から得られる粒径３μｍ未満の炭素材（Ｂ）の粒子頻度である。）

Ｎｅ（Ａ）＝Ｎｏ（Ａ）×Ｆ（Ａ）　　（２）

Ｎｅ（Ｂ）＝Ｎｏ（Ｂ）×Ｆ（Ｂ）　　（３）

[0020] ［１０］　Ｎｅ（Ｂ）が、１００００個以上である、［９］に記載の炭素材。

[0021] ［１１］　炭素材（Ｂ）の含有率が、炭素材１００質量％中、１質量％～３０質量％である、［９］又は［１０］に記載の炭素材。

[0022] ［１２］　炭素材（Ｂ）のタップ密度が、０．５０ｇ／ｃｍ^{3}以下である、［９］～［１１］のいずれかに記載の炭素材。

[0023] ［１３］　二次電池に用いる、［１］～［１２］のいずれかに記載の炭素材。

[0024] ［１４］　Ｎｅ（Ａ）が１０～１０００個の炭素材（Ａ）と、Ｎｅ（Ｂ）が３０００～３０００００個の炭素材（Ｂ）とを混合する工程を含む、［１］～［１３］のいずれかに記載の炭素材の製造方法。（ただし、Ｎｅ（Ａ）は、下記式（２）で算出される炭素材（Ａ）の粒子個数であり、Ｎｅ（Ｂ）は、下記式（３）で算出される炭素材（Ｂ）の粒子個数である。式（２）中、Ｎｏ（Ａ）（個）は、フロー式粒子像分析から得られる炭素材（Ａ）の粒子個数である。Ｆ（Ａ）（％）は、フロー式粒子像分析から得られる粒径３μｍ未満の炭素材（Ａ）の粒子頻度である。式（３）中、Ｎｏ（Ｂ）（個）は、フロー式粒子像分析から得られる炭素材（Ｂ）の粒子個数である。Ｆ（Ｂ）（％）は、フロー式粒子像分析から得られる粒径３μｍ未満の炭素材（Ｂ）の粒子頻度である。）

Ｎｅ（Ａ）＝Ｎｏ（Ａ）×Ｆ（Ａ）　　（２）

Ｎｅ（Ｂ）＝Ｎｏ（Ｂ）×Ｆ（Ｂ）　　（３）

[0025] ［１５］　正極、負極及び電解質を含む二次電池であって、

該負極が、集電体と、該集電体上に形成された負極活物質層とを含み、

該負極活物質層が、［１］～［１３］のいずれかに記載の炭素材を含む、二次電池。

[0026] ［１６］　正極、負極及び電解質を含む二次電池の製造方法であって、

集電体上に、［１］～［１３］のいずれかに記載の炭素材を用いて負極活

物質層を形成して該負極を得る工程を含む、二次電池の製造方法。

発明の効果

[0027] 本発明の炭素材によれば、サイクル特性に優れ、５００サイクル後であっても高い容量維持率と低いＤＣＲ維持率とを両立する二次電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明を詳細に説明する。本発明は以下の説明に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施することができる。

本発明において、「～」を用いてその前後に数値又は物性値を挟んで表現する場合、その前後の値を含むものとして用いることとする。

[0029] 〔炭素材〕

本発明の炭素材は、フロー式粒子像分析から得られる粒径分布のピークの数が、２個以上であり、下記式（１）で算出される粒子個数Ｎｅが、７００個以上であり、比表面積が１０m^2／ｇ以下であることを特徴とする。

$$Ne = No \times F \qquad (1)$$

（式（１）中、Ｎｏ（個）は、フロー式粒子像分析から得られる炭素材の粒子個数である。Ｆ（％）は、フロー式粒子像分析から得られる粒径３μｍ未満の炭素材の粒子頻度である。）

[0030] 粒径分布のピーク数が２個以上であり、粒子個数Ｎｅが７００個以上で、比表面積が１０m^2／ｇ以下の炭素材により、高い容量維持率と低いＤＣＲ維持率とを両立することができるメカニズムの詳細は明らかではないが、以下のように推定される。

[0031] リチウムイオン二次電池に代表される二次電池の充放電サイクルでは、サイクルにともなう負極活物質粒子の膨張収縮によって、粒子同士の電気的接触が弱まることがある。この電気的接触の弱まりは、一部粒子の孤立・失活を引き起こし、サイクル特性の低下に繋がる。これに対して、粒径分布のピーク数が２個以上であり、粒子個数Ｎｅが７００個以上で、比表面積が１０

m^2／ｇ以下の黒鉛では、大きな粒子同士の隙間に３μｍ未満の微小粒子が入り込み、空間を十分に満たすことができる。これにより、サイクル中の粒子同士の電気的接触を保ち、粒子の孤立・失活を抑制することで、サイクル特性の改善につながると考えられる。また、粒子の孤立・失活は、ＤＣＲ維持率悪化の一因にもなるため、電気的接触の改善によって、サイクル容量維持率と同時にＤＣＲ維持率も改善されると考えられる。

[0032] このような観点から、本発明の炭素材の粒子個数Ｎｅは、７００個以上であることが好ましく、１０００個以上であることがより好ましく、１５００個以上であることが更に好ましい。一方で、粒子個数Ｎｅが過度に大きいものは比表面積の過度な増大が電池耐久性の低下を引き起こす恐れがあることから、本発明の炭素材の粒子個数Ｎｅは、１００００００個以下が好ましく、５００００個以下がより好ましく、２００００個以下が更に好ましく、１００００個以下が殊更好ましく、７０００個以下が特に好ましい。

本明細書において、炭素材の粒子個数Ｎｅは、フロー式粒子像分析装置を用いて、炭素材の粒子個数Ｎｏ（個）と粒径３μｍ未満の炭素材の粒子頻度Ｆ（％）とを測定し、下記式（１）により算出した値とする。

$$Ne = No \times F \qquad (1)$$

[0033] 本発明の炭素材の比表面積は、１０m^2／ｇ以下であるが、電池耐久性の観点から、６．０m^2／ｇ以下であることが好ましく、４．０m^2／ｇ以下であることがより好ましい。一方、粒子同士の電気的接触確保の観点から、本発明の炭素材の比表面積は、１m^2／ｇ以上であることが好ましく、１．５m^2／ｇ以上であることがより好ましく、２．０m^2／ｇ以上であることが更に好ましい。

本明細書において、各種比表面積は、窒素吸着によるＢＥＴ法により測定した値とする。

[0034] 本発明の炭素材の平均粒径は、電池耐久性の観点から、４μｍ以上であることが好ましく、７μｍ以上であることがより好ましく、８μｍ以上であることが更に好ましい。一方、本発明の炭素材の平均粒径は、粒子同士の電気

的接触確保の観点から、２４μｍ以下であることが好ましく、１９μｍ以下であることがより好ましい。

本明細書において、各種平均粒径は、レーザー回折法により測定した体積基準の粒度分布から測定した体積平均粒径（メジアン径（ｄ５０））とする。

[0035] 本発明の炭素材のタップ密度は、電池のエネルギー密度向上の観点から、０．６０ｇ／ｃｍ^{3}以上であることが好ましく、０．９５ｇ／ｃｍ^{3}以上であることがより好ましく、１．０５ｇ／ｃｍ^{3}以上であることが更に好ましい。一方、本発明の炭素材のタップ密度は、粒子同士の電気的接触確保の観点から、１．８０ｇ／ｃｍ^{3}以下であることが好ましく、１．３５ｇ／ｃｍ^{3}以下であることがより好ましく、１．２５ｇ／ｃｍ^{3}以下であることが更に好ましい。

本明細書において、各種タップ密度は、粉体密度測定器を用いて、直径１．６ｃｍ、体積容量２０ｃｍ^{3}の円筒状タップセルに満杯に充填した後、ストローク長１０ｍｍのタップを１０００回行って、その時の体積と試料の質量から算出した密度とする。

[0036] 本発明の炭素材の粒径分布における２個以上のピークのうち、少なくとも一つは、１０μｍ～２５μｍに存在することが好ましい。該ピークが１０μｍ～２５μｍの範囲に存在することで、３μｍ未満の粒子との接触が良好となる。この観点から、本発明の炭素材は、粒径分布におけるピークが特に１０μｍ～２５μｍの範囲に一つ存在することが好ましい。

[0037] 本発明の炭素材の粒径分布における２個以上のピークのうち、少なくとも一つは、１μｍ～５μｍに存在することが好ましい。該ピークが１μｍ～５μｍの範囲に存在することで、１０μｍ～２５μｍの粒子との接触が良好となる。この観点から、本発明の炭素材は、粒径分布におけるピークが特に１μｍ～５μｍの範囲に一つ存在することが好ましい。

[0038] 粒径分布のピーク数が２個以上の炭素材は、粒子個数の異なる２種以上の炭素材を混合することにより製造することができる。その際、上記粒子個数

Ｎｅを満たすように炭素材の混合比率を調整すれば、粒径分布のピーク数及び粒子個数Ｎｅの両者を上記範囲とすることができる。

また、その際、用いる２種以上の炭素材として、体積平均粒径が１２μｍ～２５μｍに存在する炭素材と、体積平均粒径が５μｍ～１１μｍに存在する炭素材とを用いることで、１０μｍ～２５μｍ及び１μｍ～５μｍに粒径分布のピークを有する炭素材とすることができる。

本明細書において、粒径分布のピーク数は、フロー式粒子像分析により測定した粒径分布から測定した値とする。

[0039] 粒子個数の異なる２種以上の炭素材を混合して本発明の炭素材を得る場合、本発明の炭素材は、Ｎｅ（Ａ）が少ない炭素材（Ａ）と、Ｎｅ（Ｂ）が多い炭素材（Ｂ）と、を混合して製造したものであることが、電池耐久性の観点から好ましい。

ただし、Ｎｅ（Ａ）は、下記式（２）で算出される炭素材（Ａ）の粒子個数であり、Ｎｅ（Ｂ）は、下記式（３）で算出される炭素材（Ｂ）の粒子個数である。式（２）中、Ｎｏ（Ａ）（個）は、フロー式粒子像分析から得られる炭素材（Ａ）の粒子個数である。Ｆ（Ａ）（％）は、フロー式粒子像分析から得られる粒径３μｍ未満の炭素材（Ａ）の粒子頻度である。式（３）中、Ｎｏ（Ｂ）（個）は、フロー式粒子像分析から得られる炭素材（Ｂ）の粒子個数である。Ｆ（Ｂ）（％）は、フロー式粒子像分析から得られる粒径３μｍ未満の炭素材（Ｂ）の粒子頻度である。

Ｎｅ（Ａ）＝Ｎｏ（Ａ）×Ｆ（Ａ）　　（２）

Ｎｅ（Ｂ）＝Ｎｏ（Ｂ）×Ｆ（Ｂ）　　（３）

[0040] ＜炭素材（Ａ）＞

炭素材（Ａ）としては、例えば、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛と非晶質炭素を含む複合炭素材等が挙げられる。これらの炭素材（Ａ）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。これらの炭素材（Ａ）の中でも、電池耐久性の観点から、人造黒鉛、黒鉛と非晶質炭素を含む複合炭素材、黒鉛と非晶質炭素を含む複合炭素材と天然黒鉛との混合物が好ましく、黒鉛

と非晶質炭素を含む複合炭素材、黒鉛と非晶質炭素を含む複合炭素材と天然黒鉛との混合物がより好ましい。

[0041] 炭素材（Ａ）として黒鉛と非晶質炭素を含む複合炭素材を用いた場合、黒鉛と非晶質炭素との質量比率（黒鉛：非晶質炭素）は、比表面積抑制の観点から、１：０．０１以上が好ましく、１：０．０４以上がより好ましい。一方、炭素材（Ａ）として黒鉛と非晶質炭素を含む複合炭素材を用いた場合、黒鉛と非晶質炭素との質量比率（黒鉛：非晶質炭素）は、比容量確保の観点から、１：０．１５以下が好ましく、１：０．１０以下がより好ましい。

[0042] 炭素材（Ａ）の粒子個数Ｎｅ（Ａ）は、粒子同士の電気的接触確保やエネルギー密度向上の観点から、１０個以上であることが好ましく、５０個以上であることがより好ましい。一方、炭素材（Ａ）の粒子個数Ｎｅ（Ａ）は、比表面積増大による電池耐久性低下の観点から、１０００個以下であることが好ましく、９００個以下であることがより好ましい。

本明細書において、炭素材（Ａ）の粒子個数Ｎｅ（Ａ）は、フロー式粒子像分析装置を用いて、炭素材の粒子個数Ｎｏ（Ａ）（個）と粒径３μｍ未満の炭素材の粒子頻度Ｆ（Ａ）（％）とを測定し、下記式（２）により算出した値とする。

Ｎｅ（Ａ）＝Ｎｏ（Ａ）×Ｆ（Ａ） （２）

[0043] 炭素材（Ａ）の比表面積は、粒子同士の電気的接触確保の観点から、０．５m^2／ｇ以上であることが好ましく、１．０m^2／ｇ以上であることがより好ましい。一方、炭素材（Ａ）の比表面積は、電池耐久性の観点から、５．０m^2／ｇ以下であることが好ましく、３．０m^2／ｇ以下であることがより好ましい。

[0044] 炭素材（Ａ）の平均粒径は、電池耐久性の観点から、５．０μｍ以上であることが好ましく、８．０μｍ以上であることがより好ましい。一方、炭素材（Ａ）の平均粒径は、粒子同士の電気的接触確保の観点から、２５．０μｍ以下であることが好ましく、２０．０μｍ以下であることがより好ましい。

[0045] 炭素材（Ａ）のタップ密度は、電池のエネルギー密度向上の観点から、１．００ｇ／ｃｍ^{3}以上であることが好ましく、１．１０ｇ／ｃｍ^{3}以上であることがより好ましい。一方、炭素材（Ａ）のタップ密度は、粒子同士の電気的接触確保の観点から、１．４０ｇ／ｃｍ^{3}以下であることが好ましく、１．３０ｇ／ｃｍ^{3}以下であることがより好ましい。

[0046] ＜炭素材（Ｂ）＞

炭素材（Ｂ）としては、例えば、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛と非晶質炭素を含む複合炭素材等が挙げられる。これらの炭素材（Ｂ）は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。これらの炭素材（Ｂ）の中でも、粒子同士の電気的接触確保と電池耐久性との両立の観点から、人造黒鉛、天然黒鉛、人造黒鉛と天然黒鉛との混合物、黒鉛と非晶質炭素を含む複合炭素材が好ましく、人造黒鉛、天然黒鉛がより好ましい。

[0047] 炭素材（Ｂ）の粒子個数Ｎｅ（Ｂ）は、粒子同士の電気的接触確保の観点から、３０００個以上であることが好ましく、１００００個以上であることがより好ましい。一方、炭素材（Ｂ）の粒子個数Ｎｅ（Ｂ）は、比表面積増大による電池耐久性低下の観点から、３００００個以下であることが好ましく、２００００個以下であることがより好ましい。

本明細書において、炭素材（Ｂ）の粒子個数Ｎｅ（Ｂ）は、フロー式粒子像分析装置を用いて、炭素材の粒子個数Ｎｏ（Ｂ）（個）と粒径３μｍ未満の炭素材の粒子頻度Ｆ（Ｂ）（％）とを測定し、下記式（３）により算出した値とする。

$$Ne(B) = No(B) \times F(B) \qquad (3)$$

[0048] 炭素材（Ｂ）の比表面積は、粒子同士の電気的接触確保の観点から、１．０ｍ^2／ｇ以上であることが好ましく、３．０ｍ^2／ｇ以上であることがより好ましい。一方、炭素材（Ａ）の比表面積は、電池耐久性の観点から、２０．０ｍ^2／ｇ以下であることが好ましく、１５．０ｍ^2／ｇ以下であることがより好ましい。

[0049] 炭素材（Ｂ）の平均粒径は、電池耐久性の観点から、３μｍ以上であるこ

とが好ましく、５μｍ以上であることがより好ましい。一方、炭素材（Ｂ）の平均粒径は、粒子同士の電気的接触確保の観点から、１５μｍ以下であることが好ましく、１０μｍ以下であることがより好ましい。

[0050] 炭素材（Ｂ）のタップ密度は、電池のエネルギー密度向上の観点から、０．２０ｇ／ｃｍ^{3}以上であることが好ましく、０．３０ｇ／ｃｍ^{3}以上であることがより好ましい。一方、炭素材（Ｂ）のタップ密度は、粒子同士の電気的接触確保の観点から、１．２０ｇ／ｃｍ^{3}以下であることが好ましく、０．８０ｇ／ｃｍ^{3}以下であることがより好ましく、０．５０ｇ／ｃｍ^{3}以下であることが更に好ましい。

[0051] ＜炭素材の粉砕方法＞

炭素材（Ａ）や炭素材（Ｂ）の粉砕には、ローラーミルなどの圧壊式粉砕機、高速回転粉砕機などの衝撃式粉砕機、ジェットミルなどの気流衝突式粉砕機、乾式旋回流式粉砕機などを用いればよい。

[0052] ＜炭素材の組成＞

炭素材（Ａ）と炭素材（Ｂ）とを混合して本発明の炭素材を製造する場合の炭素材の組成について説明する。

[0053] 炭素材（Ａ）の含有率Ｃ（Ａ）は、電池の耐久性を損なわない範囲で粒子同士の電気的接触を最大限向上させることができることから、炭素材の合計１００質量％中、７０質量％以上であることが好ましく、８５質量％以上であることがより好ましい。一方、炭素材（Ａ）の含有率Ｃ（Ａ）は、電池の耐久性を最大限維持しながら粒子同士の電気的接触を最低限確保することができることから、炭素材の合計１００質量％中、９９質量％以下であることが好ましく、９８質量％以下であることがより好ましい。

[0054] 炭素材（Ｂ）の含有率Ｃ（Ｂ）は、電池の耐久性を最大限維持しながら粒子同士の電気的接触を最低限確保することができることから、炭素材の合計１００質量％中、１質量％以上であることが好ましく、２質量％以上であることがより好ましい。一方、炭素材（Ｂ）の含有率Ｃ（Ｂ）は、電池の耐久性を損なわない範囲で粒子同士の電気的接触を最大限向上させることができ

ることから、炭素材の合計１００質量％中、３０質量％以下であることが好ましく、１５質量％以下であることがより好ましい。

[0055] 炭素材全体の中の炭素材（Ａ）の粒子個数Ｎｅｍ（Ａ）は、粒子同士の電気的接触確保やエネルギー密度向上の観点から、７個以上であることが好ましく、３５個以上であることがより好ましい。一方、炭素材全体の中の炭素材（Ａ）の粒子個数Ｎｅｍ（Ａ）は、比表面積増大による電池耐久性低下の観点から、９９０個以下であることが好ましく、８９０個以下であることがより好ましい。

本明細書において、炭素材全体の中の炭素材（Ａ）の粒子個数Ｎｅｍ（Ａ）は、炭素材（Ａ）の粒子個数Ｎｅ（Ａ）と炭素材（Ａ）の含有率Ｃ（Ａ）とから、下記式（４）により算出した値とする。

Ｎｅｍ（Ａ）＝Ｎｅ（Ａ）×Ｃ（Ａ）÷１００（％） （４）

[0056] 炭素材全体の中の炭素材（Ｂ）の粒子個数Ｎｅｍ（Ｂ）は、比表面積増大による電池耐久性低下の観点から、２００個以上であることが好ましく、１０００個以上であることがより好ましい。一方、炭素材全体の中の炭素材（Ｂ）の粒子個数Ｎｅｍ（Ｂ）は、粒子同士の電気的接触確保やエネルギー密度向上の観点から、３００００個以下であることが好ましく、２００００個以下であることがより好ましい。

本明細書において、炭素材全体の中の炭素材（Ｂ）の粒子個数Ｎｅｍ（Ｂ）は、炭素材（Ｂ）の粒子個数Ｎｅ（Ｂ）と炭素材（Ｂ）の含有率Ｃ（Ｂ）とから、下記式（５）により算出した値とする。

Ｎｅｍ（Ｂ）＝Ｎｅ（Ｂ）×Ｃ（Ｂ）÷１００（％） （５）

[0057] 炭素材（Ａ）と炭素材（Ｂ）とを混合するには、水平円筒型や二重円錐型に代表される容器回転型混合器；スクリュー型やリボン型に代表される固定容器型混合器；ジェットポンプ型に代表される流体運動型混合器等を用いてこれらを混合すればよい。

[0058] ＜用途＞

本発明の炭素材は、二次電池の負極活物質として用いることで、サイクル

特性に優れ、高い容量維持率と低いＤＣＲ維持率とを両立する二次電池を実現することができることから、二次電池の負極活物質として有用である。

[0059] ［二次電池］

本発明の二次電池は、正極、負極及び電解質を含む二次電池であって、該負極が、集電体と、該集電体上に形成された負極活物質層とを含み、該負極活物質層に本発明の炭素材を含むものであって、通常、集電体上に、本発明の炭素材を用いて負極活物質層を形成して負極を得る工程を含む本発明の二次電池の製造方法により製造される。

[0060] ＜負極＞

本発明の炭素材を用いて負極（以下、「本発明の負極」と称す場合がある。）を作製するには、本発明の炭素材にバインダ（結着樹脂）を配合したものを分散媒に分散させてスラリーとし、これを集電体に塗布、乾燥して集電体上に負極活物質層を形成する。

[0061] バインダとしては、分子内にオレフィン性不飽和結合を有するものを用いる。その種類は特に制限されないが、具体例としては、スチレン－ブタジエンゴム、スチレン・イソプレン・スチレンゴム、アクリロニトリル－ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体などが挙げられる。このようなオレフィン性不飽和結合を有するバインダを用いることにより、負極活物質層の電解液に対する膨潤性を低減することができる。中でも入手の容易性から、スチレン－ブタジエンゴムが好ましい。

[0062] 分子内にオレフィン性不飽和結合を有するバインダとしては、その分子量が大きいものか、或いは、不飽和結合の割合が高いものが望ましい。

具体的に、分子量が大きいバインダの場合には、その重量平均分子量が通常１万以上、好ましくは５万以上で、通常１００万以下、好ましくは３０万以下の範囲にあるものが望ましい。不飽和結合の割合が高いバインダの場合には、全バインダの１ｇ当たりのオレフィン性不飽和結合のモル数が、通常２．５×１０$^{-7}$以上、好ましくは８×１０$^{-7}$以上で、通常５×１０$^{-6}$以下、好ましくは１×１０$^{-6}$以下の範囲にあるものが望ましい。

[0063] バインダとしては、これらの分子量に関する規定と不飽和結合の割合に関する規定のうち、少なくとも何れか一方を満たしていればよいが、両方の規定を同時に満たすものがより好ましい。オレフィン性不飽和結合を有するバインダの分子量が小さ過ぎると機械的強度に劣り、大き過ぎると可撓性に劣る。バインダ中のオレフィン性不飽和結合の割合が低過ぎると強度向上効果が薄れ、高過ぎると可撓性に劣る。

[0064] オレフィン性不飽和結合を有するバインダは、その不飽和度が、通常１５％以上、好ましくは２０％以上、より好ましくは４０％以上で、通常９０％以下、好ましくは８０％以下の範囲にあるものが望ましい。不飽和度とは、ポリマーの繰り返し単位に対する二重結合の割合（％）を表す。

[0065] 本発明においては、オレフィン性不飽和結合を有さないバインダも、本発明の効果が失われない範囲において、上述のオレフィン性不飽和結合を有するバインダと併用することができる。オレフィン性不飽和結合を有するバインダ量に対する、オレフィン性不飽和結合を有さないバインダの混合比率は、通常１５０質量％以下、好ましくは１２０質量％以下の範囲である。

オレフィン性不飽和結合を有さないバインダを併用することにより、塗布性を向上することができるが、併用量が多すぎると活物質層の強度が低下する。

[0066] オレフィン性不飽和結合を有さないバインダの例としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、澱粉等の多糖類；カラギナン、プルラン、グアーガム、ザンサンガム（キサンタンガム）等の増粘多糖類；ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル類；ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のビニルアルコール類；ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸等のポリ酸、或いはこれらポリマーの金属塩；ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素ポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのアルカン系ポリマー及びこれらの共重合体などが挙げられる。

[0067] スラリー中の本発明の炭素材と、バインダ（上述のように不飽和結合を有するバインダと、不飽和結合を有さないバインダとの混合物であってもよい

。）との質量比率（本発明の炭素材／バインダ）は、それぞれの乾燥質量比で、通常９０／１０以上、好ましくは９５／５以上であり、通常９９．９／０．１以下、好ましくは９９．５／０．５以下の範囲である。

バインダの割合が高過ぎると容量の減少や、抵抗の増大を招きやすく、バインダの割合が少な過ぎると負極板強度が劣るものとなる。

[0068] 本発明の炭素材とバインダとを分散させるスラリーとするための分散媒としては、アルコールなどの有機溶媒や、水を用いることができる。

このスラリーには更に、所望により導電剤を加えてもよい。導電剤としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラックなどのカーボンブラック、平均粒径１μｍ以下のＣｕ、Ｎｉ又はこれらの合金からなる微粉末などが挙げられる。導電剤の添加量は、本発明の炭素材に対して通常１０質量％以下程度である。

[0069] スラリーを塗布する集電体には、従来公知のものを用いることができる。具体的には、圧延銅箔、電解銅箔、ステンレス箔等の金属薄膜が挙げられる。集電体の厚さは、通常４μｍ以上、好ましくは６μｍ以上であり、通常３０μｍ以下、好ましくは２０μｍ以下である。

[0070] 上記のスラリーは、ドクターブレード等を用いて集電体上に塗布して乾燥させた後、ロールプレス等でプレスして負極活物質層が形成される。この際、スラリーは集電体上の本発明の炭素材の付着量が５～１５ｍｇ／ｃｍ^{2}となるように塗布することが好ましい。

[0071] スラリーを集電体上に塗布した後の乾燥は、通常６０℃以上、好ましくは８０℃以上、通常２００℃以下、好ましくは１９５℃以下の温度で、乾燥空気又は不活性雰囲気下で行われる。

[0072] スラリーを塗布、乾燥して得られる負極活物質層の厚さは、プレス後の状態において、通常５μｍ以上、好ましくは２０μｍ以上、更に好ましくは３０μｍ以上、通常２００μｍ以下、好ましくは１００μｍ以下、更に好ましくは７５μｍ以下である。負極活物質層が薄すぎると、負極活物質である本発明の炭素材の粒径との兼ね合いから負極活物質層としての実用性に欠ける

。負極活物質層が厚すぎると、高密度の電流値に対する十分なＬｉイオンの吸蔵・放出の機能が得られにくい。

[0073] 負極活物質層における本発明の炭素材の密度は、用途により異なるが、好ましくは１．５ｇ／ｃｍ^{3}以上、より好ましくは１．５４ｇ／ｃｍ^{3}以上、容量を重視する用途では、とりわけ１．６ｇ／ｃｍ^{3}以上、更に１．６５ｇ／ｃｍ^{3}以上、特に１．７ｇ／ｃｍ^{3}以上が好ましい。密度が低すぎると、単位体積あたりの電池の容量が必ずしも充分ではない。一方で、密度が高すぎるとレート特性が低下するので、本発明の炭素材の密度は１．９ｇ／ｃｍ^{3}以下が好ましい。

[0074] 以上説明した本発明の炭素材を用いて本発明の負極を作製する場合、その手法や他の材料の選択については、特に制限されない。また、この負極を用いて二次電池を作製する場合も、二次電池を構成する正極、電解液等の電池構成上必要な部材の選択については特に制限されない。

[0075] ＜二次電池＞

以下、本発明の炭素材を用いた負極を含む本発明の二次電池の詳細を、リチウムイオン二次電池を例示して説明する。本発明の二次電池に使用し得る材料や作製の方法等は以下の具体例に限定されるものではない。

[0076] 本発明の二次電池、特にリチウムイオン二次電池の基本的構成は、従来公知のリチウムイオン二次電池と同様である。本発明の二次電池は、通常、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極及び負極、並びに電解質を備える。負極としては、上述した本発明の負極を用いる。

[0077] 正極は、正極活物質及びバインダを含有する正極活物質層を、集電体上に形成したものである。

[0078] 正極活物質としては、リチウムイオンなどのアルカリ金属カチオンを充放電時に吸蔵、放出できる金属カルコゲン化合物などが挙げられる。金属カルコゲン化合物としては、バナジウムの酸化物、モリブデンの酸化物、マンガンの酸化物、クロムの酸化物、チタンの酸化物、タングステンの酸化物などの遷移金属酸化物；バナジウムの硫化物、モリブデンの硫化物、チタンの硫

化物、ＣｕＳなどの遷移金属硫化物；ＮｉＰＳ$_3$、ＦｅＰＳ$_3$等の遷移金属のリン－硫黄化合物；ＶＳｅ$_2$、ＮｂＳｅ$_3$などの遷移金属のセレン化合物；Ｆｅ$_{0.25}$Ｖ$_{0.75}$Ｓ$_2$、Ｎａ$_{0.1}$ＣｒＳ$_2$などの遷移金属の複合酸化物；ＬｉＣｏＳ$_2$、ＬｉＮｉＳ$_2$などの遷移金属の複合硫化物等が挙げられる。

[0079] これらの中でも、Ｖ$_2$Ｏ$_5$、Ｖ$_5$Ｏ$_{13}$、ＶＯ$_2$、Ｃｒ$_2$Ｏ$_5$、ＭｎＯ$_2$、ＴｉＯ、ＭｏＶ$_2$Ｏ$_8$、ＬｉＣｏＯ$_2$、ＬｉＮｉＯ$_2$、ＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$、ＴｉＳ$_2$、Ｖ$_2$Ｓ$_5$、Ｃｒ$_{0.25}$Ｖ$_{0.75}$Ｓ$_2$、Ｃｒ$_{0.5}$Ｖ$_{0.5}$Ｓ$_2$などが好ましく、特に好ましいのはＬｉＣｏＯ$_2$、ＬｉＮｉＯ$_2$、ＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$や、これらの遷移金属の一部を他の金属で置換したリチウム遷移金属複合酸化物である。これらの正極活物質は、単独で用いても複数を混合して用いてもよい。

[0080] 正極活物質を結着するバインダとしては、公知のものを任意に選択して用いることができる。例としては、シリケート、水ガラス等の無機化合物や、テフロン（登録商標）、ポリフッ化ビニリデン等の不飽和結合を有さない樹脂などが挙げられる。これらの中でも好ましいのは、不飽和結合を有さない樹脂である。正極活物質を結着する樹脂として不飽和結合を有する樹脂を用いると酸化反応時（充電時）に分解するおそれがある。これらの樹脂の重量平均分子量は通常１万以上、好ましくは１０万以上で、通常３００万以下、好ましくは１００万以下の範囲である。

[0081] 正極活物質層中には、電極の導電性を向上させるために、導電剤を含有させてもよい。導電剤としては、活物質に適量混合して導電性を付与できるものであれば特に制限はない。導電剤としては、通常、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末、各種の金属の繊維、粉末、箔などが挙げられる。

[0082] 正極板は、前記した本発明の負極の製造と同様の手法で、正極活物質やバインダを分散剤でスラリー化し、集電体上に塗布、乾燥することにより形成する。正極の集電体としては、アルミニウム、ニッケル、ステンレススチール（ＳＵＳ）などが用いられるが、何ら限定されない。

[0083] 電解質としては、非水系溶媒にリチウム塩を溶解させた非水系電解液や、

この非水系電解液を有機高分子化合物等によりゲル状、ゴム状、固体シート状にしたものなどが用いられる。

[0084] 非水系電解液に使用される非水系溶媒は特に制限されず、従来から非水系電解液の溶媒として提案されている公知の非水系溶媒の中から、適宜選択して用いることができる。例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類；１，２－ジメトキシエタン等の鎖状エーテル類；テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、１，３－ジオキソラン等の環状エーテル類；ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル類；γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン等の環状エステル類などが挙げられる。

[0085] これらの非水系溶媒は、何れか１種を単独で用いても良く、２種以上を混合して用いても良い。混合溶媒の場合は、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む混合溶媒の組合せが好ましく、環状カーボネートが、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶媒であることが、低温でも高いイオン電導度を発現でき、低温充電負荷特性が向上するという点で特に好ましい。

[0086] 中でもプロピレンカーボネートの含有率が非水系溶媒全体に対し、２質量％以上８０質量％以下の範囲が好ましく、５質量％以上７０質量％以下の範囲がより好ましく、１０質量％以上６０質量％以下の範囲が更に好ましい。プロピレンカーボネートの含有率が上記下限より低いと低温でのイオン電導度が低下する。プロピレンカーボネートの含有率が上記上限より高いと、Ｌｉイオンに溶媒和したプロピレンカーボネートが負極の黒鉛相間へ共挿入することにより黒鉛系負極活物質の層間剥離劣化が起こり、十分な容量が得られなくなる問題がある。

[0087] 非水系電解液に使用されるリチウム塩も特に制限されず、この用途に用い得ることが知られている公知のリチウム塩の中から、適宜選択して用いるこ

とができる。例えば、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒなどのハロゲン化物；$LiClO_4$、$LiBrO_4$、$LiClO_4$などの過ハロゲン酸塩；$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$などの無機フッ化物塩などの無機リチウム塩；$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$などのパーフルオロアルカンスルホン酸塩；Ｌｉトリフルオロスルフォンイミド（$(CF_3SO_2)_2NLi$）などのパーフルオロアルカンスルホン酸イミド塩などの含フッ素有機リチウム塩などが挙げられる。この中でも$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiBF_4$、が好ましい。

[0088] リチウム塩は、単独で用いても、２種以上を混合して用いてもよい。非水系電解液中におけるリチウム塩の濃度は、通常０．５ｍｏｌ／Ｌ以上、２．０ｍｏｌ／Ｌ以下の範囲である。

[0089] 上述の非水系電解液に有機高分子化合物を含ませ、ゲル状、ゴム状、或いは固体シート状にして電解質を使用する場合、有機高分子化合物の具体例としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物；ポリエーテル系高分子化合物の架橋体高分子；ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどのビニルアルコール系高分子化合物；ビニルアルコール系高分子化合物の不溶化物；ポリエピクロルヒドリン；ポリフォスファゼン；ポリシロキサン；ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリルなどのビニル系高分子化合物；ポリ（ω－メトキシオリゴオキシエチレンメタクリレート）、ポリ（ω－メトキシオリゴオキシエチレンメタクリレート－ｃｏ－メチルメタクリレート）、ポリ（ヘキサフルオロプロピレン－フッ化ビニリデン）等のポリマー共重合体などが挙げられる。

[0090] 上述の非水系電解液は、更に被膜形成剤を含んでいても良い。被膜形成剤の具体例としては、ビニレンカーボネート、ビニルエチルカーボネート、メチルフェニルカーボネートなどのカーボネート化合物；エチレンサルファイド、プロピレンサルファイドなどのアルケンサルファイド；１，３－プロパンスルトン、１，４－ブタンスルトンなどのスルトン化合物；マレイン酸無

水物、コハク酸無水物などの酸無水物などが挙げられる。

更に、非水系電解液には、ジフェニルエーテル、シクロヘキシルベンゼン等の過充電防止剤が添加されていても良い。

[0091] これらの添加剤を用いる場合、その非水系電解液中の含有率は通常１０質量％以下、中でも８質量％以下、更には５質量％以下、特に２質量％以下が好ましい。上記添加剤の含有量が多過ぎると、初期不可逆容量の増加や低温特性、レート特性の低下等、他の電池特性に悪影響を及ぼすおそれがある。

[0092] 電解質として、リチウムイオン等のアルカリ金属カチオンの導電体である高分子固体電解質を用いることもできる。高分子固体電解質としては、前述のポリエーテル系高

分子化合物にＬｉの塩を溶解させたものや、ポリエーテルの末端水酸基がアルコキシドに置換されているポリマーなどが挙げられる。

[0093] 正極と負極との間には通常、電極間の短絡を防止するために、多孔膜や不織布などの多孔性のセパレータを介在させる。この場合、非水系電解液は、多孔性のセパレータに含浸させて用いる。セパレータの材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエーテルスルホンなどが用いられ、好ましくはポリオレフィンである。

[0094] 本発明が適用されるリチウムイオン二次電池の形態は特に制限されない。例としては、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が挙げられる。

これらの形態の電池を任意の外装ケースに収めることにより、コイン型、円筒型、角型等の任意の形状にして用いることができる。

[0095] リチウムイオン二次電池を組み立てる手順も特に制限されず、電池の構造に応じて適切な手順で組み立てればよい。例を挙げると、外装ケース上に負極を載せ、その上に電解液とセパレータを設け、更に負極と対向するように正極を載せて、ガスケット、封口板と共にかしめて電池にすることができる

。

[0096] ＜二次電池の性能＞

本発明の二次電池は、本発明の炭素材を負極活物質に用いたことで、サイクル特性に優れる。

具体的には、後掲の実施例の項に記載の方法で測定される５００サイクル後容量維持率が９１．０％以上、特に９２．０％以上であることが好ましい。

また、後掲の実施例の項に記載の方法で測定される５００サイクル後ＤＣＲ維持率は１６０％以下、特に１５０％以下であることが好ましい。

実施例

[0097] 次に実施例により本発明の具体的態様を更に詳細に説明する。本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0098] ［測定方法］

以下の実施例及び比較例で用いた黒鉛の物性の測定方法は以下の通りである。

[0099] ＜粒子個数Ｎｅ・Ｎｅ（Ａ）・Ｎｅ（Ｂ）＞

実施例及び比較例で得られた炭素材、並びに、実施例及び比較例で用いた炭素材（Ａ）と炭素材（Ｂ）について、フロー式粒子像分析装置（機種名「ＦＰＩＡ」、シスメックス社製）を用いて、粒子個数を測定した。

具体的には、試料約０．２ｇを、界面活性剤であるポリオキシエチレン（２０）ソルビタンモノラウレートの０．２質量％水溶液（約５０ｍＬ）に分散させ、２８ｋＨｚの超音波を出力６０Ｗで１分間照射した後、検出範囲を０．６～４０μｍに指定し、炭素材・炭素材（Ａ）・炭素材（Ｂ）の粒子個数（Ｎｏ・Ｎｏ（Ａ）・Ｎｏ（Ｂ））と、粒径３μｍ未満の炭素材・炭素材（Ａ）・炭素材（Ｂ）の粒子の出現頻度（Ｆ・Ｆ（Ａ）・Ｆ（Ｂ））とを測定し、下記式（１）～（３）により算出した。

$$Ne = No \times F \quad (1)$$

$$Ne(A) = No(A) \times F(A) \quad (2)$$

Ｎｅ（Ｂ）＝Ｎｏ（Ｂ）×Ｆ（Ｂ）　　（３）

[0100] ＜粒子個数Ｎｅｍ（Ａ）・Ｎｅｍ（Ｂ）＞

実施例及び比較例で用いた炭素材（Ａ）と炭素材（Ｂ）について、上記で算出した粒子個数（Ｎｅ（Ａ）・Ｎｅ（Ｂ））と、含有率（Ｃ（Ａ）・Ｃ（Ｂ））とから、下記式（４）～（５）により算出した

Ｎｅｍ（Ａ）＝Ｎｅ（Ａ）×Ｃ（Ａ）÷１００（％）　　（４）

Ｎｅｍ（Ｂ）＝Ｎｅ（Ｂ）×Ｃ（Ｂ）÷１００（％）　　（５）

[0101] ＜ピーク数＞

実施例及び比較例で得られた炭素材について、フロー式粒子像分析により測定した粒径分布から、ピーク数を測定した。

具体的には、試料約０．２ｇを、界面活性剤であるポリオキシエチレン（２０）ソルビタンモノラウレートの０．２質量％水溶液（約５０ｍＬ）に分散させ、２８ｋＨｚの超音波を出力６０Ｗで１分間照射した後、検出範囲を０．６～４０μｍに指定し、炭素材・炭素材（Ａ）・炭素材（Ｂ）の粒径分布を得た。得られた粒径分布から、ピーク数を測定した。

また、炭素材については、ピークの存在する粒径を求めた。

[0102] ＜平均粒径＞

実施例及び比較例で得られた炭素材、並びに、実施例及び比較例で用いた炭素材（Ａ）と炭素材（Ｂ）について、レーザー回折法により測定した体積基準の粒度分布から、平均粒径を測定した。

具体的には、試料約２．０ｇを、界面活性剤であるポリオキシエチレン（２０）ソルビタンモノラウレート（ツィーン２０（登録商標））の０．１体積％水溶液約１５０ｍＬに、試料０．０１ｇを懸濁させ、これを測定サンプルとしてレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（ＨＯＲＩＢＡ製「ＬＡ－９２０」）に導入し、測定サンプルに超音波を強度４にて１分間照射した後、前記測定装置により測定した体積基準の粒度分布から、平均粒径（ｄ５０）を測定した。

[0103] ＜比表面積＞

実施例及び比較例で得られた炭素材、並びに、実施例及び比較例で用いた炭素材（Ａ）と炭素材（Ｂ）について、比表面積測定装置（機種名「ＡＭＳ８０００」、大倉理研社製）を用いて、窒素ガス吸着流通法により、ＢＥＴ１点法にて、比表面積を測定した。

具体的には、試料０．４ｇをセルに充填し、３５０℃に加熱して前処理を行った後、液体窒素温度まで冷却して、窒素３０％、ヘリウム７０％のガスを飽和吸着させ、その後室温まで加熱して脱着したガス量を計測し、得られた結果から、ＢＥＴ法により、比表面積を算出した。

[0104] ＜タップ密度＞

実施例及び比較例で得られた炭素材、並びに、実施例及び比較例で用いた炭素材（Ａ）と炭素材（Ｂ）について、粉体密度測定器（機種名「タップデンサーＫＹＴ－４０００」、セイシン企業社製）を用いて、直径１．６ｃｍ、体積容量２０ｃｍ^{3}の円筒状タップセルに、目開き３００μｍの篩を通して、試料を落下させて、セルに満杯に充填した後、ストローク長１０ｍｍのタップを１０００回行って、その時の体積と試料の質量から算出した密度をタップ密度とした。

[0105] ［製造例１］

平均粒径が１００μｍの鱗片状天然黒鉛を球形化処理して球形化黒鉛（平均粒径１６．０μｍ、ＢＥＴ比表面積６．９ｍ^2／ｇ、タップ密度１．０６ｇ／ｃｍ^3）を得た。この球形化黒鉛をゴム製容器に充填・密閉して等方的加圧処理を２００ＭＰａで処理し、次いで解砕・分級処理することで球形化黒鉛粉末を得た。この球形化黒鉛粉末と、非晶質炭素前駆体として灰分０．０１質量％未満、金属不純物量６０質量ｐｐｍ、Ｑｉ０．１質量％未満に調整したタールとを混合した後、炉内圧力を１０ｔｏｒｒ以下に減圧処理して窒素で大気圧まで復圧し、更に窒素を流通させて炉内の酸素濃度１００ｐｐｍ未満にして１３００℃の熱処理を施した。得られた焼成物を解砕・分級処理することにより、球形化黒鉛の表面に非晶質炭素質物を含有する炭素材（Ａ－１）を得た。得られた炭素材（Ａ－１）は、球形化黒鉛と非晶質炭素との質

量比率（球形化黒鉛：非晶質炭素）が１：０．０５であった。

[0106] ［製造例２］

平均粒径が１００μｍの鱗片状天然黒鉛を球形化処理して球形化黒鉛（平均粒径１６．０μｍ、ＢＥＴ比表面積６．９ｍ^2／ｇ、タップ密度１．０６ｇ／ｃｍ^3）を得た。この球形化黒鉛と、非晶質炭素前駆体として灰分０．０２質量％、金属不純物量２０質量ｐｐｍ、Ｑｉ１質量％に調整したピッチとを混合した後、炉内圧力を１０ｔｏｒｒ以下に減圧処理して窒素で大気圧まで復圧し、更に窒素を流通させて炉内の酸素濃度１００ｐｐｍ未満にして１３００℃の熱処理を施した。得られた焼成物を解砕・分級処理することにより、球形化黒鉛の表面に非晶質炭素質物を含有する炭素材（Ａ－２）を得た。得られた炭素材（Ａ－２）は、球形化黒鉛と非晶質炭素との質量比率（球形化黒鉛：非晶質炭素）が１：０．０５５であった。

[0107] ［製造例３］

平均粒径が１００μｍの鱗片状天然黒鉛を球形化処理して球形化黒鉛（平均粒径１６．０μｍ、ＢＥＴ比表面積６．９ｍ^2／ｇ、タップ密度１．０６ｇ／ｃｍ^3）を得た。この球形化黒鉛をゴム製容器に充填・密閉して等方的加圧処理を２００ＭＰａで処理し、次いで解砕・分級処理することで球形化黒鉛粉末を得た。この球形化黒鉛粉末と、非晶質炭素前駆体として灰分０．０２質量％、金属不純物量２０質量ｐｐｍ、Ｑｉ１質量％に調整したピッチとを混合した後、炉内圧力を１０ｔｏｒｒ以下に減圧処理して窒素で大気圧まで復圧し、更に窒素を流通させて炉内の酸素濃度１００ｐｐｍ未満にして１３００℃の熱処理を施した。得られた焼成物を解砕・分級処理することにより、球形化黒鉛の表面に非晶質炭素質物を含有する炭素材（Ａ－３）を得た。得られた炭素材（Ａ－３）は、球形化黒鉛と非晶質炭素との質量比率（球形化黒鉛：非晶質炭素）が１：０．０３であった。

[0108] ［製造例４］

平均粒径が１００μｍの鱗片状天然黒鉛を球形化処理して球形化黒鉛（平均粒径９．６μｍ、ＢＥＴ比表面積８．３ｍ^2／ｇ、タップ密度０．６９ｇ／

ｃｍ^3）を得た。この球形化黒鉛と、非晶質炭素前駆体として灰分０．０２質量％、金属不純物量２０質量ｐｐｍ、Ｑｉ１質量％に調整したピッチとを混合した後、炉内圧力を１０ｔｏｒｒ以下に減圧処理して窒素で大気圧まで復圧し、更に窒素を流通させて炉内の酸素濃度１００ｐｐｍ未満にして１３００℃の熱処理を施した。得られた焼成物を解砕・分級処理することにより、球形化黒鉛の表面に非晶質炭素質物を含有する炭素材（Ａ－４）を得た。得られた炭素材（Ａ－４）は、球形化黒鉛と非晶質炭素との質量比率（球形化黒鉛：非晶質炭素）が１：０．０７５であった。

[0109] ［製造例５］

平均粒径が１００μｍの鱗片状天然黒鉛を球形化処理して炭素材（Ｂ－１）を得た。

[0110] ［製造例６］

Ｑｉ１質量％未満のコールタールピッチをコーキングして得られた生コークスを、気流衝突式粉砕機を用いて平均粒径８μｍに微粉砕した。この粉砕物を６００℃で焼成した後に黒鉛製坩堝に充填した後、鉛化炉にて３０００℃で４０時間黒鉛化処理を行った。得られた黒鉛化物を衝撃型粉砕機により粉砕して人造黒鉛である炭素材（Ｂ－２）を得た。

[0111] ［製造例７］

炭素材（Ｂ－１）と、非晶質炭素前駆体として灰分０．０１質量％未満、金属不純物量６０質量ｐｐｍ、Ｑｉ０．１質量％未満に調整したタールとを混合した後、炉内圧力を１０ｔｏｒｒ以下に減圧処理して窒素で大気圧まで復圧し、更に窒素を流通させて炉内の酸素濃度１００ｐｐｍ未満にして１３００℃の熱処理を施した。得られた焼成物を解砕・分級処理することにより、球形化黒鉛の表面に非晶質炭素質物を含有する炭素材（Ｂ－３）を得た。得られた炭素材（Ｂ－３）は、球形化黒鉛と非晶質炭素との質量比率（球形化黒鉛：非晶質炭素）が１：０．０５であった。

[0112] ［製造例８］

Ｑｉ１質量％未満のコールタールピッチを２４時間コーキングした後にロ

ータリーキルンでか焼して得られたカルサインコークスを、気流衝突式粉砕機を用いて平均粒径８μｍに微粉砕した。この粉砕物を黒鉛製坩堝に充填した後、鉛化炉にて３０００℃で４０時間黒鉛化処理を行った。得られた黒鉛化物を乾式旋回流式粉砕機により粉砕して人造黒鉛である炭素材（Ｂ－４）を得た。

[0113] ［製造例９］

Ｑｉ１質量%未満のコールタールピッチをコーキングして得られた生コークスを、衝撃式粉砕機を用いて平均粒径１２μｍに微粉砕した。この粉砕物を６００℃で焼成した後に黒鉛製坩堝に充填した後、鉛化炉にて３０００℃で４０時間黒鉛化処理を行った。得られた黒鉛化物を乾式旋回流式粉砕機により粉砕して人造黒鉛である炭素材（Ｂ－５）を得た。

[0114] ［製造例１０］

平均粒径が１００μｍの鱗片状天然黒鉛を球形化処理して炭素材（Ｂ－６）を得た。

[0115] ［製造例１１］

平均粒径が１００μｍの鱗片状天然黒鉛を球形化処理して炭素材（Ｂ’－１）を得た。

[0116] ［実施例１～９，比較例１～８］

＜炭素材の製造＞

表１に示す炭素材（Ａ）と炭素材（Ｂ）（又は炭素材（Ｂ’））とを、表１に示す含有率及び粒子個数Ｎｅｍ（Ａ）、Ｎｅｍ（Ｂ）となるように用い、ポリエチレン袋内にそれぞれ合計２００ｇとなるように投入し、袋の開口部を塞いだ状態で上下を６０回手動回転させることで混合し、それぞれ表１に示すＮｅ及びピーク数の炭素材を得た。

[0117]

[表1]

	炭素材(A)						炭素材(B)							炭素材	
	種類	含有率C(A)[質量%]	平均粒径[μm]	比表面積[m^2/g]	タップ密度[g/cm^3]	Ne(A)[個]	Nem(A)[個]	種類	含有率C(B)[質量%]	平均粒径[μm]	比表面積[m^2/g]	タップ密度[g/cm^3]	Ne(B)[個]	Nem(B)[個]	Ne[個]	ピーク数[個]
実施例1	(A-1)	97.5	17.6	2.6	1.21	615	599	(B-1)	2.5	5.5	15.0	0.46	88797	2220	2275	2
実施例2	(A-1)	95	17.6	2.6	1.21	615	584	(B-1)	5	5.5	15.0	0.46	88797	4440	4270	2
実施例3	(A-1)	90	17.6	2.6	1.21	615	553	(B-2)	10	7.5	2.8	1.08	22336	2234	4095	2
実施例4	(A-1)	92.5	17.6	2.6	1.21	615	569	(B-3)	7.5	7.2	6.4	0.70	3422	257	765	2
実施例5	(A-2)	97.5	17.1	1.9	1.19	49	48	(B-1)	2.5	5.5	15.0	0.46	88797	2220	2220	2
実施例6	(A-2)	95	17.1	1.9	1.19	49	47	(B-1)	5	5.5	15.0	0.46	88797	4440	3108	2
実施例7	(A-3)	97.5	17.8	2.4	1.22	106	103	(B-1)	2.5	5.5	15.0	0.46	88797	2220	2423	2
実施例8	(A-1)	90	17.6	2.6	1.21	615	553	(B-4)	10	9.0	4.4	0.46	12219	1222	1934	2
実施例9	(A-1)	90	17.6	2.6	1.21	615	553	(B-5)	10	6.7	17.2	0.61	30113	3011	4167	2
比較例1	(A-1)	100	17.6	2.6	1.21	615	615	–	–	–	–	–	–	–	615	1
比較例2	(A-1)	95	17.6	2.6	1.21	615	584	(B'-1)	5	10.5	8.5	0.91	1129	56	476	2
比較例3	(A-1)	90	17.6	2.6	1.21	615	553	(B'-1)	10	10.5	8.5	0.91	1129	113	528	2
比較例4	(A-2)	100	17.1	1.9	1.19	49	49	–	–	–	–	–	–	–	49	1
比較例5	(A-2)	93	17.1	1.9	1.19	49	46	–	–	–	–	–	–	–	51	2
	(A-4)	7	10.3	4.6	0.89	541	38									
比較例6	(A-2)	95	17.1	1.9	1.19	49	47	(B-6)	5	9.5	9.1	0.77	5585	279	295	2
比較例7	(A-3)	100	17.8	2.4	1.22	106	106	–	–	–	–	–	–	–	106	1
比較例8	(A-3)	93	17.8	2.4	1.22	106	98	–	–	–	–	–	–	–	74	2
	(A-4)	7	10.3	4.6	0.89	541	38									

[0118] ＜リチウムイオン二次電池の作製＞

この黒鉛を負極活物質として用いて、以下の通り、リチウムイオン二次電池を作製した。

[0119] （負極の作製）

表２に示す炭素材を負極活物質とし、この黒鉛１００質量部に、増粘剤、バインダとしてそれぞれ、カルボキシメチルセルロースナトリウム１質量部、及び、スチレンーブタジエンゴムの水性ディスパージョン（スチレンーブタジエンゴムの濃度４０質量％）１質量部を加え、２軸混練で混合してスラリー化した。得られたスラリーを厚さ１０μｍの圧延銅箔の片面に塗布して乾燥し、プレス機で圧延したものを、負極活物質層のサイズとして幅３０ｍｍ、長さ４０ｍｍ及び集電部タブ溶接部として未塗工部を有する形状に切り出し、負極とした。この時の負極活物質層の厚さは約６０μｍであり、炭素材の密度は１．６０～１．７０ｇ／ｃｍ^{3}であった。

[0120] （正極の作製）

正極活物質は、以下に示す方法で合成したリチウム遷移金属複合酸化物であり、組成式$LiMn_{0.33}Ni_{0.33}Co_{0.33}O_2$で表される。

[0121] マンガン原料としてMn_3O_4、ニッケル原料としてＮｉＯ、及びコバルト原料として$Co(OH)_2$を、Ｍｎ：Ｎｉ：Ｃｏ＝１：１：１のモル比となるように秤量し、これに純水を加えてスラリーとし、攪拌しながら、循環式媒体攪拌方湿式ビーズミルを用いて、スラリー中の固形分を、体積基準平均粒径ｄ５０が０．２μｍになるように湿式粉砕した。

得られたスラリーをスプレードライヤーにより噴霧乾燥し、マンガン原料、ニッケル原料、コバルト原料のみからなる、粒径約５μｍのほぼ球状の造粒粒子を得た。得られた造粒粒子に、体積基準平均粒径ｄ５０が３μｍのＬｉＯＨ粉末を、Ｍｎ、Ｎｉ、及びＣｏの合計モル数に対するＬｉのモル数の比が１．０５となるように添加し、ハイスピードミキサーにて混合して、ニッケル原料、コバルト原料、マンガン原料の造粒粒子とリチウム原料との混合粉を得た。この混合粉を空気流通下、９５０℃で１２時間焼成（

昇降温度５℃／ｍｉｎ）した後、解砕し、目開き４５μｍの篩を通し、正極活物質を得た。この正極活物質のＢＥＴ比表面積は１m^2／ｇ、平均一次粒径は１μｍ、体積基準平均粒径ｄ５０は８μｍ、タップ密度は１．７ｇ／cm^3であった。

[0122] 上述の正極活物質を８５質量％と、導電剤としてのアセチレンブラック１０質量％と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）５質量％とを、Ｎ－メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー化した。得られたスラリーを厚さ１５μｍのアルミ箔に塗布して乾燥し、プレス機で厚さ１００μｍに圧延したものを、正極活物質層のサイズとして幅３０ｍｍ、長さ４０ｍｍ及び集電用の未塗工部を有する形状に切り出し正極とした。正極活物質層の密度は２．６ｇ／cm^3であった。

[0123]（電解液の調製）

不活性雰囲気下でエチレンカーボネート（ＥＣ）とエチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）の混合物（体積比３：７）に、１ｍｏｌ／Ｌの濃度で、十分に乾燥したヘキサフルオロリン酸リチウム（$LiPF_6$）を溶解させた。更に、その電解液にビニレンカーボネート（ＶＣ）を２質量％添加したものを用いた。

[0124]（電池の作製）

正極１枚と負極１枚は活物質面が対峙するように配置し、電極の間に多孔性ポリエチレンシートのセパレータ（厚さ２０μｍ）が挟まれるようにした。この際、正極活物質面が負極活物質面内から外れないよう対面させた。この正極と負極それぞれについての未塗工部に集電タブを溶接し、電極体としたものをポリプロピレンフィルム、厚さ０．０４ｍｍのアルミニウム箔、及びナイロンフィルムをこの順に積層したラミネートシート（合計厚さ０．１ｍｍ）を用い、内面側にポリプロピレンフィルムがくるようにしてラミネートシートではさみ、電解液を注入するための一片を除いて、電極のない領域をヒートシールした。その後、活物質層に前記非水電解液を２３５μＬ注入して、電極に充分浸透させ、密閉して、ラミネートセルを作製した。この電

池の定格容量は、３３ｍＡｈである。

[0125] ＜電池性能の評価＞

作製されたリチウムイオン二次電池を用いて、それぞれ以下の方法で５００サイクル後容量維持率と５００サイクル後ＤＣＲ維持率を測定し、結果を表２に示した。

[0126] （１５サイクル後容量維持率の測定）

２５℃環境下で、電圧範囲４．２～３．０Ｖ、電流値０．２Ｃ（１時間率の放電容量による定格容量を１時間で放電する電流値を１Ｃとする、以下同様）にて初期コンディショニングを行った。更に、６０℃でエージングを行った後、サイクル試験を４５℃環境下、充電時電流値０．８Ｃ、放電時電流値０．８Ｃの条件で行った。１サイクル目の放電容量を基準とし、１５サイクル目の放電容量から次式に従って１５サイクル後容量維持率を算出した。

１５サイクル後容量維持率

＝（１５サイクル目の放電容量÷１サイクル目の放電容量）×１００

[0127] （５００サイクル後容量維持率の測定）

上記サイクル後容量維持率の測定同様、１サイクル目の放電容量を基準とし、５００サイクル目の放電容量から次式に従って５００サイクル後容量維持率を算出した。

５００サイクル後容量維持率

＝（５００サイクル目の放電容量÷１サイクル目の放電容量）×１００

[0128] （５００サイクル後ＤＣＲ維持率の測定）

上記５００サイクル後容量維持率の測定におけるサイクル前（初期）のＤＣＲ（直流抵抗：Ｄｉｒｅｃｔ　Ｃｕｒｒｅｎｔ　Ｒｅｓｉｓｔａｎｃｅ）と５００サイクル後のＤＣＲを下記方法により測定し、次式に従って５００サイクル後ＤＣＲ維持率を算出した。

５００サイクル後ＤＣＲ維持率（％）

＝（５００サイクル後ＤＣＲ÷初期ＤＣＲ）×１００

－３０℃環境下、事前にＳＯＣ５０％（充電深度：Ｓｔａｔｅ　Ｏｆ　Ｃ

ｈａｒｇｅ）に調整した電池に対して、電流値０．２Ｃ、０．５Ｃ、１．０Ｃ、２．０Ｃ、３．０Ｃでそれぞれ１０秒間放電し、１０秒放電後の電圧降下量を計測する。これより得られる電圧降下量（Ｖ）－電流値（Ａ）曲線の傾きから、ＤＣＲ（Ω）を算出する。

[0129] 表２には、各実施例及び比較例で調製した炭素材の電池性能の評価結果を示し、比表面積、体積平均粒径（ｄ５０）及びタップ密度とピーク位置を併記した。

[0130]

[表2]

	炭素材						初期	15サイクル後	500サイクル後		
	Ne [個]	ピーク数 [個]	ピーク位置 [μm]	比表面積 [m^2/g]	d50 [μm]	タップ密度 [g/cm^3]	DCR [Ω]	容量維持率 [%]	DCR [Ω]	DCR維持率 [%]	容量維持率 [%]
実施例1	2275	2	2.2	14.2	2.7	17.6	1.2	34.8	99.1	55.9	160.4	91.6
実施例2	4270	2	1.2	13.8	3.0	17.2	1.2	36.6	99.1	58.0	158.5	92.2
実施例3	4095	2	0.9	15.0	2.5	16.2	1.2	42.7	99.3	58.3	136.5	91.2
実施例4	765	2	4.4	13.4	2.7	16.7	1.2	31.3	99.2	52.7	168.6	91.2
実施例5	2220	2	2.3	12.3	2.2	16.6	1.2	38.7	99.2	53.7	138.7	92.0
実施例6	3108	2	2.5	11.3	2.5	16.4	1.2	40.2	99.2	52.4	130.4	91.0
実施例7	2423	2	1.7	15.5	2.5	17.3	1.2	38.8	99.4	56.4	145.3	92.7
実施例8	1934	2	3.6	14.6	2.5	16.2	1.2	38.6	99.7	58.3	151.1	95.0
実施例9	4167	2	3.0	12.3	3.6	16.3	1.2	39.0	99.5	56.4	144.4	93.8
比較例1	615	1	14.2		2.3	17.7	1.2	32.3	99.2	60.1	185.9	79.6
比較例2	476	2	0.7	15.5	2.7	17.3	1.2	36.6	99.1	59.2	161.6	61.0
比較例3	528	2	0.7	13.8	2.9	17.0	1.2	36.7	99.2	53.8	146.5	89.0
比較例4	49	1	12.7		1.9	17.1	1.2	36.8	99.1	62.6	170.1	56.2
比較例5	51	2	5.0	11.6	2.0	16.5	1.2	38.5	99.0	54.5	141.6	86.4
比較例6	295	2	3.5	11.0	2.1	16.6	1.2	38.3	99.2	54.2	141.5	90.1
比較例7	106	1	14.2		2.4	17.8	1.2	33.3	99.3	58.3	174.9	76.7
比較例8	74	2	4.9	12.0	2.3	17.0	1.2	36.1	99.2	50.2	139.1	89.4

[0131] 表１，２より、粒径分布のピーク数が２個以上で、粒子個数Ｎｅが７００個以上であり、比表面積が１０ｍ^2／ｇ以下の本発明の炭素材を負極活物質として用いることで、サイクル特性に優れ、５００サイクル後容量維持率及び５００サイクル後ＤＣＲ維持率に優れた二次電池を提供することができることが分かる。

[0132] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、２０２１年１０月２８日付で出願された日本特許出願２０２１－１７６６３３に基づいており、その全体が引用により援用される。

請求の範囲

[請求項1] フロー式粒子像分析から得られる粒径分布のピークの数が、２個以上であり、下記式（１）で算出される粒子個数Ｎｅが、７００個以上であり、比表面積が１０m^2／ｇ以下である、炭素材。

Ｎｅ＝Ｎｏ×Ｆ （１）

（式（１）中、Ｎｏ（個）は、フロー式粒子像分析から得られる炭素材の粒子個数である。Ｆ（％）は、フロー式粒子像分析から得られる粒径３μｍ未満の炭素材の粒子頻度である。）

[請求項2] Ｎｅが、１５００個以上である、請求項１に記載の炭素材。

[請求項3] Ｎｅが、１００００００個以下である、請求項１又は２に記載の炭素材。

[請求項4] 比表面積が、１m^2／ｇ以上である、請求項１～３のいずれか１項に記載の炭素材。

[請求項5] 体積平均粒径が、８μｍ以上である、請求項１～４のいずれか１項に記載の炭素材。

[請求項6] タップ密度が、０．６０ｇ／ｃm^3～１．８０ｇ／ｃm^3である、請求項１～５のいずれか１項に記載の炭素材。

[請求項7] 前記ピークのうちの、少なくとも一つが１０μｍ～２５μｍに存在する、請求項１～６のいずれか１項に記載の炭素材。

[請求項8] 前記ピークのうちの、少なくとも一つが１μｍ～５μｍに存在する、請求項１～７のいずれか１項に記載の炭素材。

[請求項9] Ｎｅ（Ａ）が１０～１０００個の炭素材（Ａ）と、Ｎｅ（Ｂ）が３０００～３０００００個の炭素材（Ｂ）とを含む、請求項１～８のいずれか１項に記載の炭素材。（ただし、Ｎｅ（Ａ）は、下記式（２）で算出される炭素材（Ａ）の粒子個数であり、Ｎｅ（Ｂ）は、下記式（３）で算出される炭素材（Ｂ）の粒子個数である。式（２）中、Ｎｏ（Ａ）（個）は、フロー式粒子像分析から得られる炭素材（Ａ）の粒子個数である。Ｆ（Ａ）（％）は、フロー式粒子像分析から得られ

る粒径３μｍ未満の炭素材（Ａ）の粒子頻度である。式（３）中、Ｎｏ（Ｂ）（個）は、フロー式粒子像分析から得られる炭素材（Ｂ）の粒子個数である。Ｆ（Ｂ）（％）は、フロー式粒子像分析から得られる粒径３μｍ未満の炭素材（Ｂ）の粒子頻度である。）

Ｎｅ（Ａ）＝Ｎｏ（Ａ）×Ｆ（Ａ）　　（２）

Ｎｅ（Ｂ）＝Ｎｏ（Ｂ）×Ｆ（Ｂ）　　（３）

[請求項10] Ｎｅ（Ｂ）が、１００００個以上である、請求項９に記載の炭素材。

[請求項11] 炭素材（Ｂ）の含有率が、炭素材１００質量％中、１質量％～３０質量％である、請求項９又は１０に記載の炭素材。

[請求項12] 炭素材（Ｂ）のタップ密度が、０．５０ｇ／ｃｍ^{3}以下である、請求項９～１１のいずれか１項に記載の炭素材。

[請求項13] 二次電池に用いる、請求項１～１２のいずれか１項に記載の炭素材。

[請求項14] Ｎｅ（Ａ）が１０～１０００個の炭素材（Ａ）と、Ｎｅ（Ｂ）が３０００～３００００個の炭素材（Ｂ）とを混合する工程を含む、請求項１～１３のいずれか１項に記載の炭素材の製造方法。（ただし、Ｎｅ（Ａ）は、下記式（２）で算出される炭素材（Ａ）の粒子個数であり、Ｎｅ（Ｂ）は、下記式（３）で算出される炭素材（Ｂ）の粒子個数である。式（２）中、Ｎｏ（Ａ）（個）は、フロー式粒子像分析から得られる炭素材（Ａ）の粒子個数である。Ｆ（Ａ）（％）は、フロー式粒子像分析から得られる粒径３μｍ未満の炭素材（Ａ）の粒子頻度である。式（３）中、Ｎｏ（Ｂ）（個）は、フロー式粒子像分析から得られる炭素材（Ｂ）の粒子個数である。Ｆ（Ｂ）（％）は、フロー式粒子像分析から得られる粒径３μｍ未満の炭素材（Ｂ）の粒子頻度である。）

Ｎｅ（Ａ）＝Ｎｏ（Ａ）×Ｆ（Ａ）　　（２）

Ｎｅ（Ｂ）＝Ｎｏ（Ｂ）×Ｆ（Ｂ）　　（３）

[請求項15] 正極、負極及び電解質を含む二次電池であって、

該負極が、集電体と、該集電体上に形成された負極活物質層とを含み、

該負極活物質層が、請求項１～１３のいずれか１項に記載の炭素材を含む、二次電池。

[請求項16] 正極、負極及び電解質を含む二次電池の製造方法であって、

集電体上に、請求項１～１３のいずれか１項に記載の炭素材を用いて負極活物質層を形成して該負極を得る工程を含む、二次電池の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/037832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 32/20(2017.01)i; ***H01M 4/36***(2006.01)i; ***H01M 4/587***(2010.01)i
FI: C01B32/20; H01M4/587; H01M4/36 D

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)

C01B32/20; H01M4/36; H01M4/587

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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 2016-91632 A (HITACHI MAXELL) 23 May 2016 (2016-05-23) paragraphs [0074]-[0100]	1-16
A	JP 2013-201104 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP) 03 October 2013 (2013-10-03) entire text	1-16
A	WO 2017/057123 A1 (NEC ENERGY DEVICES LTD) 06 April 2017 (2017-04-06) entire text	1-16

☐ 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
15 December 2022	**27 December 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/037832

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2016-91632 A	23 May 2016	(Family: none)	
JP 2013-201104 A	03 October 2013	WO 2012/133699 A1	
		CN 103477476 A	
		KR 10-2014-0006967 A	
WO 2017/057123 A1	06 April 2017	US 2018/0241038 A1 entire text	
		EP 3358653 A1	
		CN 108028362 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/037832

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01B 32/20(2017.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i
FI: C01B32/20; H01M4/587; H01M4/36 D

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））

C01B32/20; H01M4/36; H01M4/587

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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 2016-91632 A (日立マクセル株式会社) 23.05.2016 (2016-05-23) 段落００７４－０１００	１－１６
A	JP 2013-201104 A (三菱化学株式会社) 03.10.2013 (2013-10-03) 全文	１－１６
A	WO 2017/057123 A1 (ＮＥＣエナジーデバイス株式会社) 06.04.2017 (2017-04-06) 全文	１－１６

☐ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
15.12.2022	27.12.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
青木　千歌子 4G 9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/037832

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-91632 A	23.05.2016	（ファミリーなし）	
JP 2013-201104 A	03.10.2013	WO 2012/133699 A1	
		CN 103477476 A	
		KR 10-2014-0006967 A	
WO 2017/057123 A1	06.04.2017	US 2018/0241038 A1 全文	
		EP 3358653 A1	
		CN 108028362 A	