

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年11月21日 (21.11.2002)

PCT

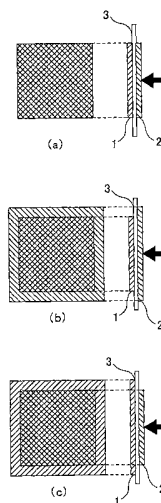
(10) 国際公開番号
WO 02/093666 A1

- (51) 国際特許分類: **H01M 4/58**, 社内 Tokyo (JP). 中西 正典 (NAKANISHI, Masanori) [JP/JP]; 〒105-0004 東京都 港区 新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号 エフ・ディー・ケイ株式会社内 Tokyo (JP). 原田 吉郎 (HARADA, Yoshiro) [JP/JP]; 〒105-0004 東京都 港区 新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号 エフ・ディー・ケイ株式会社内 Tokyo (JP). 鷺坂 博人 (SAGISAKA, Hiroto) [JP/JP]; 〒105-0004 東京都 港区 新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号 エフ・ディー・ケイ株式会社内 Tokyo (JP).
- 4/02, 10/40, H01G 9/155, C01B 31/36
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/04705
- (22) 国際出願日: 2002年5月15日 (15.05.2002)
- (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2001-145587 2001年5月15日 (15.05.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): エフ・ディー・ケイ株式会社 (FDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒105-0004 東京都 港区 新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (74) 代理人: 一色 健輔, 外 (ISSHIKI, Kensuke et al.); 〒105-0004 東京都 港区 新橋 2 丁目 1 2 番 7 号 労金新橋ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 貴志 (SUZUKI, Takashi) [JP/JP]; 〒105-0004 東京都 港区 新橋 5 丁目 3 6 番 1 1 号 エフ・ディー・ケイ株式会社
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY AND METHOD OF PRODUCING ANODE MATERIAL THEREOF

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池及びその正極材料の製造方法



(57) Abstract: A nonaqueous electrolytic secondary battery comprising an anode consisting of a carbon material, an electrolyte containing a lithium salt, and a cathode consisting of a material capable of occluding/releasing lithium metal or lithium, characterized in that the anode consists of a graphite boride material, and an abundance ratio of boron and boron compound in terms of boron is 0.05-11 wt.%; and a method of producing the anode material thereof.

[続葉有]



WO 02/093666 A1



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

炭素材料からなる正極、リチウム塩を含んだ電解質、リチウム金属又はリチウムの吸蔵・放出が可能な材料からなる負極とを備えた非水電解質二次電池において、上記正極はホウ素化黒鉛材料であって、該ホウ素化黒鉛中に含まれるホウ素及びホウ素化合物の、ホウ素としての存在比率が0.05～11重量%であることを特徴とする非水電解質二次電池及びその正極材料の製造方法に関する。

1

明細書

非水電解質二次電池及びその正極材料の製造方法

技術分野

本発明は正極として炭素質材料を、負極としてリチウム金属又はリチウムの吸蔵・放出が可能な材料を、電解質の溶質としてリチウム塩を用いてなる非水電解質二次電池及びその正極材料の製造方法に関する。

背景技術

従来、各種の非水電解質二次電池は蓄電可能なエネルギー密度が高く様々な用途に利用されてきたが、所定の充放電サイクルに到達した時点で継続した使用が困難な又は不可能な状態に陥る欠点を有している。本発明者等は、この種の二次電池のサイクル寿命を向上させる手段として、黒鉛化された炭素材料から成る正極、リチウム塩を含んだ電解質、リチウム金属又はリチウムの吸蔵・放出が可能な材料からなる負極とを用いた非水電解質二次電池に着目し、鋭意研究を重ねた。

黒鉛化された炭素材料からなる正極、リチウム塩を含んだ電解質、リチウム金属から成る負極とを用いた非水電解質二次電池は、古くから知られている。また当該電池の負極としてリチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料を適用し、サイクル特性を向上させる試みも為されてきた(例えば特開昭61-7567、特開平2-82466)。リチウム金属は充放電サイクルによって溶解・析出を繰り返す、デンドライトの生成及び不動態化が生じる結果、サイクル寿命が短いからである。

以上のような構成の非水電解質二次電池は、通常放電状態で電池が組み立てられ、充電を行わなければ放電可能な状態にはならない。以下負極として、リチウムの可逆的な吸蔵・放出が可能な黒鉛材料が使用された場合を例に取り、その充放電反応を説明する。

先ず第1サイクル目の充電を行うと、電解質中のアニオンは正極(黒鉛材料)に、カチオン(リチウムイオン)は負極に吸蔵(インターカレーション)され、正極ではアクセプタ型黒鉛層間化合物が、負極ではドナー型黒鉛層間化合物が各々形成される。その後放電を行うと両極に吸蔵されたカチオン及びアニオンは放出(デインターカレーション)され、電池電圧は低下する。その充放電反応は下式のように表現することができる。

2

正極：(放電) $C_x + A^- = C_x A + e^-$ (充電)

負極：(放電) $C_y + Li^+ + e^- = Li C_y$ (充電)

従ってこの種の二次電池における正極は、充放電に伴ってアニオンの黒鉛層間化合物が可逆的に形成される反応を利用したものである。

- 5 このような正極材料としては、黒鉛化炭素繊維(特開昭61-10882)、膨張化黒鉛シート(特開昭63-194319)、黒鉛化炭素繊維の織布(特開平4-366554)、プラスチック補強黒鉛、天然黒鉛粉末、熱分解黒鉛、黒鉛化された気相成長炭素繊維及びPAN系炭素繊維等が検討されてきた。

- しかしながら、この種の電池は充放電サイクルを繰り返す毎に放電容量が劣化するという欠点があった。この原因は、主に正極材料の劣化に起因している。即ち充放電サイクルの進行に伴って、分子サイズの比較的大きなアニオンが黒鉛材料に繰り返し吸蔵・放出される結果、黒鉛結晶が崩壊し、粒子に亀裂が生じるため、その一部が充放電不可能な形態に変化するからである。特に充電容量をある一定値(約24mAh/g)以上にして充放電サイクルを行わせた場合、サイクル劣化の進行が速まり、電極自体の形態保持も困難になる。
- 10
- 15

一方充電容量を、黒鉛材料の単位重量当たり $36 C/g (= 10 mAh/g)$ と低く制限して充放電を行わせることで、黒鉛化された気相成長炭素繊維は400サイクル以上の寿命が確認されているものの、容量が低いという問題は依然解決されていない。

- 20 なお、本明細書中において「黒鉛化」とは、無定形炭素から黒鉛への熱エネルギーによる固相遷移を指し、具体的には黒鉛化後の結晶化度に関係なく、 $2000^{\circ}C$ 以上の温度で熱処理することを意味する。また「炭素材料」とは、炭素原子を主成分として含む物質(有機高分子化合物を含む)を指すこととし、その配列の規則性までは指定しないこととする。同様に「黒鉛材料」は炭素原子を主成分として含み、当該炭素原子が三次元的な規則性を伴って配列した結晶構造を有する固体物質を意味することとし、前記黒鉛化を行った材料であるか否かは関係無いこととする。また黒鉛材料は炭素材料の一部に含まれることにする。
- 25

本発明は以上の問題に鑑みて為されたものであり、その主たる目的は、容量が大きく且つサイクル特性に極めて優れた非水電解質二次電池及びその正極の製造

方法を提供することにある。

発明の開示

上記及び他の問題を解決するために本出願の発明の一態様は、炭素材料からなる正極、リチウム塩を含んだ電解質、リチウム金属又はリチウムの吸蔵・放出が可能な材料からなる負極とを備えた非水電解質二次電池において、前記正極はホウ素化黒鉛材料であって、該ホウ素化黒鉛中に含まれるホウ素及びホウ素化合物の、ホウ素としての存在比率が0.05～11重量%であることを特徴とする非水電解質二次電池である。

また、本出願の発明の別の態様は、炭素材料からなる正極、リチウム塩を含んだ電解質、リチウム金属又はリチウムの吸蔵・放出が可能な材料からなる負極とを備えた非水電解質二次電池において、前記正極の炭素材料として黒鉛材料、易黒鉛化性炭素材料又はその出発原料若しくは炭素前駆体から選択される一種以上の材料を使用し、これらの材料を粉砕し、これにホウ素又はホウ素化合物の微粉末及び結着成分を添加・混合し、一旦成形体とした後に、これらを不活性ガス雰囲気中で熱処理（黒鉛化または炭素化）し、その後粉砕・粒度調整したことを特徴とする非水電解質二次電池の正極材料の製造方法である。

図面の簡単な説明

図1は四角形の正極及び負極の対向面積関係と積層配置方法の例を示す概念図で、右側の図はセパレータを介して配置された正負極の縦断面図で、左側の図は矢印方向から見たセパレータを省略した状態の側面図で、(a)は正極部と負極部の面積が同じ場合、(b)は正極部の面積が負極部の面積より小さい場合、(c)は正極部の面積が負極部の面積より大きい場合を示す。

図2は本発明が適用された捲回電極体の断面を模式的に描いた図、

図3は捲回電極体を作成する前に積層配置された正・負極部とセパレータの位置関係を示す斜視説明図。

図4は図3のセパレータを省略して正極部の負極部に対向する面に負極部を投影して両者の配置関係を示す説明図。

図5は本発明におけるテストセルの断面図。

図6は本発明におけるテストセルタイプの電池の断面図。

図 7 は図 6 のテストセルにおいて用いた正極と負極の配置関係をセパレータを省略して示す平面図。

図 8 は捲回電極体を有した非水電解液二次電池の断面図。

図 9 はテストセルNo. 1 の充放電カーブを示す図。

5 図 10 はテストセルNo. 13 の充放電カーブを示す図。

図 11 はテストセルNo. 14 の充放電カーブを示す図。

図 12 はテストセルNo. 18 の充放電カーブを示す図。

図 13 はテストセルNo. 19 の充放電カーブを示す図。

図 14 はテストセルNo. 20 の充放電カーブを示す図。

10 図 15 はテストセルNo. 21 の充放電カーブを示す図。

図 16 はテストセルNo. 22 の充放電カーブを示す図。

図 17 はテストセルNo. 5 の充放電カーブを示す図。

図 18 はテストセルNo. 16 の充放電カーブを示す図。

図 19 はテストセルNo. 17 の充放電カーブを示す図。

15 図 20 はテストセルNo. 39 の充放電カーブを示す図。

図 21 はテストセルNo. 29 の充放電カーブを示す図。

図 22 はテストセルNo. 40 の充放電カーブを示す図。

図 23 はテストセルNo. 27 の充放電カーブを示す図。

図 24 はテストセルF-2 の充放電カーブを示す図。

20 図 25 はテストセルF-6 の充放電カーブを示す図。

図 26 はテストセルF-12 の充放電カーブを示す図。

図 27 はテストセルタイプ電池 (正極φ 15mm-負極φ 13mm) の充放電カーブを示す図。

図 28 はテストセルタイプ電池 (正極φ 15mm-負極φ 13mm) の充放電カーブを示す図。

図 29 はテストセルタイプ電池 (正極φ 13mm-負極φ 13mm) の充放電カーブを示す図。

25 図 30 はテストセルタイプ電池 (正極φ 13mm-負極φ 13mm) の充放電カーブを示す図。

図 31 はテストセルタイプ電池 (正極φ 13mm-負極φ 15mm) の充放電カーブを示す図。

図 32 はテストセルタイプ電池 (正極φ 13mm-負極φ 15mm) の充放電カーブを示す図。

図 33 は空隙率と電池容量との関係を示す図。

図 34 は18650型電池および電気二重層キャパシタの放電カーブを示す図。

発明を実施するための最良の形態

==開示の概要==

本出願の第1の発明は、炭素材料からなる正極、リチウム塩を含んだ電解質、リチウム金属又はリチウムの吸蔵・放出が可能な材料からなる負極とを備えた非水電解質二次電池において、前記正極はホウ素化黒鉛材料であって、該ホウ素化黒鉛中に含まれるホウ素及びホウ素化合物の、ホウ素としての存在比率が0.05～11重量%であることを特徴とする非水電解質二次電池である。

ここでホウ素化黒鉛とは、通常、ホウ素が黒鉛を構成する炭素原子と置換した固溶体と、炭化ホウ素等に代表されるホウ素化合物の混合物から成る黒鉛材料を指す。

通常合成黒鉛材料は、石油ピッチ、コールタールピッチ、縮合多環炭化水素化合物、有機高分子化合物等の有機材料を窒素またはアルゴンガスあるいはヘリウムガス等の不活性ガス雰囲気中、300～700℃で炭素化した後、さらに2500℃以上、望ましくは3000℃以上で熱処理（黒鉛化）することで生成される。また天然に産出する黒鉛材料も、前記合成黒鉛に匹敵するか、それ以上に発達した結晶構造を備えている場合が多い。以上のような高度に黒鉛化された合成黒鉛材料、若しくは天然黒鉛材料は、結晶子サイズが大きく且つ隣接六角網平面間の格子歪が少ないため、結晶子内部に存在する格子欠陥の量は僅かである。

しかしこのような黒鉛材料にアニオンが電気化学的に吸蔵されると黒鉛結晶が崩壊し、充放電サイクルの進行と共に可逆的な吸蔵・放出可能容量が減少する。黒鉛結晶を構成する六角網平面は弱いファン・デル・ワールスの力のみにより積み重なっているため、六角網平面間の距離よりも分子サイズの大きなアニオンがインターカレーションすると簡単にへき開してしまうからである。一方、初期サイクルのみではあるが、アニオンの吸蔵・放出可能容量は結晶化度が高いほど大きく、放電カーブの安定性にも優れることが一般的に知られている。

そこで本発明者等は、黒鉛材料の結晶化度を高度に発達させ、且つその一部に欠陥を導入することで結晶構造の安定性を高めることにより、大きな吸蔵・放出可能容量を保ったままサイクル特性を大幅に改善できることを見出し、本出願の第1の発明を完成するに至った。本発明において、黒鉛材料の結晶化度を高度に

6

発達させ、且つその一部に欠陥を導入する手段としては、ホウ素又はホウ素化合物を含有する炭素材料を熱処理（黒鉛化または炭素化）することである。この様にして得られた黒鉛材料を、本出願においては、特に「ホウ素化黒鉛材料」と呼称している。

5 ホウ素化黒鉛材料の代表的な製造方法としては、易黒鉛化性炭素材料又はその出発原料若しくは炭素前駆体にホウ素又はホウ素化合物粉末を添加・混合し、熱処理（炭素化又は黒鉛化）することで得られる。熱処理後のホウ素又はホウ素化合物は、黒鉛結晶を構成する炭素原子と置換した状態で、若しくは積層した黒鉛層面間に侵入した状態で黒鉛化後の炭素材料中に残存する。固溶置換型のホウ素は、六角網平面を構成する炭素原子と置換して残存するため、その部位で六角網平面が僅かに歪むこととなる。また侵入型のホウ素は六角網平面の間に残存するため、二層の隣接網平面は共に歪むこととなる。このようにして導入された歪みは、アニオンが結晶構造中へインターカレーションする際に、互いに結晶の崩壊を食い止め合うことで構造の安定化に寄与するものと考えられる。

10 易黒鉛化性炭素材料の出発原料としては、コールタールピッチ又は石油ピッチ等の各種ピッチ類が代表的である。これらのピッチは、コールタール又は原油等の原料を蒸留、抽出、熱分解、乾留等の精製若しくは改質工程を経て得られる。

 またナフタレン、フェナンスレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、アセナフチレン等の芳香族化合物を原料とした縮合多環多核芳香族（COPNA樹脂）及びポリ塩化ビニル樹脂等の有機高分子化合物も使用可能である。これらの出発原料は、熱処理段階の途中約350℃付近で液相状態を経由するため、重縮合した多環炭化水素化合物の生成及びその三次元的な積層化が容易に進行し、異方性領域が形成され、炭素前駆体を生成する。当該前駆体は、その後の熱処理で容易に黒鉛材料を与え得る状態となる。以上の有機材料を出発原料として窒素またはアルゴンガスあるいはヘリウムガス等の不活性ガス雰囲気中、300～700℃で炭素化した後、最高到達温度800～2000℃程度の条件で焼成し、易黒鉛化性炭素を生成させる。

25 また得られた炭素材料として、メソフェーズピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、熱分解炭素、メソカーボンマイクロビーズ、ピッチコークス又は石油コー

クス、若しくはニードルコークス等も易黒鉛化性の炭素材料である。

以上に挙げた易黒鉛化性炭素材料又はその出発原料若しくは炭素前駆体から選択される一種以上の材料にホウ素又はホウ素化合物を添加・混合し、これらを不活性ガス雰囲気中で熱処理（炭素化又は黒鉛化）することでホウ素化黒鉛が得られる。

ホウ素又はホウ素化合物を添加・混合する時期(段階)は、前記出発原料に添加しても良いし、炭素前駆体又は生成した炭素材料に添加しても特に問題は無い。何れの場合も、混合する際の分散性を高めるために、予め平均粒子径で200(μ m)以下、好ましくは50(μ m)以下程度に粉砕しておくことが望ましい。ホウ素又はホウ素化合物の例としては、ホウ素金属単体の他にホウ素原子を含んだ化合物であれば何れも適用可能である。例示するのであれば、ホウ化コバルト、ホウ化ハフニウム、ホウ化ジルコニウム等のホウ化物セラミックス、炭化ホウ素(B_4C)、酸化ホウ素(B_2O_3)、オルトホウ酸又はメタホウ酸及びこれらの塩等である。

このようにして得られたホウ素又はホウ素化合物が混合された炭素材料を、前述の不活性ガス雰囲気中で1400°C以上、好ましくは2000°C以上の熱処理温度で炭素化又は黒鉛化することにより、ホウ素化黒鉛材料が得られる。

前記方法に加え、黒鉛材料に前述のホウ素又はホウ素化合物を添加し、その後不活性ガス雰囲気中で2400°C以上、好ましくは3000°C程度の温度で熱処理を行っても良い。黒鉛材料の例としては、2400°C以上の熱処理温度で黒鉛化されたメソフェーズピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、熱分解炭素、メソカーボンマイクロビーズ、ピッチコークス又は石油コークス等の多結晶黒鉛材料や各種合成黒鉛材料、膨張黒鉛材料及び各種天然黒鉛材料である。ここで膨張黒鉛材料とは、黒鉛層間に硫酸分子や酢酸分子等を挿入した酸-黒鉛層間化合物を、急激に加熱することによって層間を広げた黒鉛を指すが、本出願で特定したホウ素化黒鉛材料の原料としても好適に使用することが出来る。

天然黒鉛は、中国、マダカスカル、ブラジル、スリランカ等で産出される。鉱石の状態では黒鉛以外の不純物が多く含まれているため、ホウ素又はホウ素化合物と共に混合し2400°C以上で熱処理を行ったとしても黒鉛中へのホウ素の拡散が進行し難く、均質にホウ素が含有された黒鉛材料が得られ難い。このためこ

れら不純物を予め除去しておく必要がある。例えばフッ化水素、塩化水素、硫酸及び硝酸またはこれらの混酸等の酸性水溶液、または苛性ソーダ等のアルカリ性水溶液または有機系溶媒中でこれらの不純物を溶解させることにより除去することが可能である。またフッ素、塩素ガス等のハロゲンガス気流中で500℃以上の熱処理を行うことによっても不純物を除去し、黒鉛材料を高純度化することが可能である。

黒鉛材料、易黒鉛化性炭素材料又はその出発原料若しくは炭素前駆体から選択される一種以上の材料に、ホウ素又はホウ素化合物を添加・混合する手段としては、前述のような製造方法の他にも、イオン源にホウ素又はホウ素化合物を用いたイオン注入法を挙げることが出来る。イオン注入法の条件としては、特に制限されるものではないが、注入エネルギー（ビームエネルギー）として10～500 keV、ビーム電流として100～1000 kA、注入量として $10^6 \sim 10^{20}$ / cm^2 が、特に好ましく用いられる。なおビーム電流が高すぎると、注入時に試料が発熱し、試料の変質を生じる場合があるので注意を要する。このようにして得られたイオン注入処理後の炭素材料を、前述のように、不活性ガス雰囲気中で1400℃以上、好ましくは2000℃以上の熱処理温度で炭素化又は黒鉛化することにより、ホウ素化黒鉛材料が得られる。

またホウ素原子を含んだ炭素前駆体を得る方法として、CVD法（化学蒸着法）も有用である。ここで用いられるホウ素源ガスにはBCl₃などのハロゲン化ホウ素、炭素源ガスにはベンゼン、アセチレン、エチレン、メタン、エタン、プロパンなどの炭化水素を挙げることができる。また、これら原料に加えてアルゴンなどのキャリアガスを用いることが好ましい。反応温度は、500～1400℃が好ましく、これより低い温度では合成反応が充分に進まない。また、反応温度が1500℃以上になるとB₄C（炭化ホウ素）が偏在して生成し、均一にホウ素原子が分散した前駆体を得ることは難しい。なお、生成した炭素前駆体中に含まれるホウ素の割合は、反応管内に導入される前記ホウ素源ガスと前記炭素源ガスの供給量（モル/時間）の比率で制御可能である。以上のようにして得られた炭素前駆体を、前述のように、不活性ガス雰囲気中で1400℃以上、好ましくは2000℃以上の熱処理温度で炭素化又は黒鉛化することにより、ホウ素化黒鉛材

料が得られる。

このようにして得られたホウ素化黒鉛の中でも、本出願の第1の発明で特定したホウ素化黒鉛材料は、当該ホウ素化黒鉛中に含まれるホウ素及びホウ素化合物の、ホウ素としての存在比率が0.05～11重量%であることを特徴としている。

ここで「ホウ素又ホウ素化合物」と表現したのは、ホウ素が黒鉛結晶を構成する炭素原子と置換した状態で、若しくは積層した黒鉛層面間に侵入した状態で存在する場合は、炭素原子とホウ素との間には何らかの相互作用が介在した化合物の状態が存在すると考えられるが、ホウ素が単体で存在する可能性も否定できないと考えられるからである。

炭素材料又は黒鉛材料にホウ素又はホウ素化合物を添加する量は、熱処理後のホウ素化黒鉛材料に残存するホウ素又はホウ素化合物の、ホウ素としての含有率が0.05～11重量%の範囲内となるように、炭素出発原料、炭素前駆体、炭素化又は黒鉛化前の各段階、あるいは炭素材料又は黒鉛材料の種類(特性)に応じて、ホウ素又はホウ素化合物の添加量を適宜設定しなければならない。熱処理後の残存量が0.05重量%未満では、ホウ素によって導入される欠陥の量が少な過ぎて、充放電を繰り返すとサイクル毎に容量が低下するため本発明の効果が十分に得られず好ましくない。また11重量%を上回る場合には、黒鉛材料中に多量の炭化ホウ素(B_4C)が生成・混在(偏在)し均一な物理特性を有する材料が得られ難いほか、これらが充放電反応に関与しないため好ましくない。黒鉛中へのホウ素化合物の固溶量には限界があり、その限界以上の過剰な化合物は、最終的に炭化ホウ素(B_4C)として残存することが知られている。炭化ホウ素とホウ素が固溶した黒鉛材料とを完全に分別するのは事実上不可能であるため、ホウ素添加量には注意を要する。しかし前記熱処理(炭素化又は黒鉛化)段階における最高到達温度を経た後に、炭化ホウ素の融点 $2250^{\circ}C$ 以上の温度に保持し、反応炉内を減圧状態にすることで、残存した炭化ホウ素(B_4C)の一部を除去することも可能である。何れの場合も、熱処理後のホウ素化黒鉛に含まれるホウ素の割合が、0.05～11重量%の範囲内であれば、本発明の効果は十分に得られる。

10

本出願の第2の発明は、第1の発明に係る非水電解質二次電池の正極が、ケイ素含有のホウ素化黒鉛材料であって、該黒鉛中に含まれるケイ素及びケイ素化合物のケイ素としての存在比率が0.01～5重量%であることを特徴としている。

ケイ素又はケイ素化合物を炭素材料と共に熱処理しても、炭素材料の内部までケイ素が拡散することは無いが、ホウ素又はホウ素化合物との共存下では、ホウ素の触媒的な作用により炭素材料を構成する結晶子の内部や結晶子間の隙間（結晶粒界）までケイ素が浸透し、炭化ケイ素として残存し、結晶構造の力学的な安定化に寄与する。その結果、充放電反応の進行に伴ってアニオンの吸蔵・放出が繰り返されても結晶構造が崩壊し難くなり、正極としての充放電サイクル特性は更に向上する。

ケイ素又はケイ素化合物を添加する時期（段階）については、ホウ素又はホウ素化合物を添加する時期と同様に特に制限はなく、前記出発原料に添加しても良いし、炭素前駆体又は生成した炭素材料若しくは黒鉛材料に添加しても特に問題は無いが、ホウ素又はホウ素化合物を添加する時期と同じである方が好ましい。この理由は、前述のように、炭素材料内部へのケイ素の拡散がホウ素の触媒的作用を利用するからである。何れの場合も、混合する際の分散性を高めるために、予め平均粒子径で100(μm)以下、好ましくは30(μm)以下程度に粉砕しておくことが望ましい。ケイ素又はケイ素化合物の例としては、一酸化ケイ素(SiO)、二酸化ケイ素(SiO_2)、四塩化シラン(SiCl_4)、シラン(SiH_4)等や、炭化ケイ素、窒化ケイ素などの無機ケイ素化合物、シリコン樹脂、含ケイ素高分子化合物などの有機ケイ素化合物等がある。また添加・混合する手段として、ホウ素の場合と同様に、イオン注入法及びCVD法も利用することが出来る。CVD法におけるケイ素源ガスとしては、四塩化シラン(SiCl_4)、トリクロロシラン(SiHCl_3)、トリクロロメチルシラン(CH_3SiCl_3)等である。

炭素材料にホウ素又はホウ素化合物及びケイ素又はケイ素化合物を添加する量は、熱処理後のホウ素化黒鉛材料に残存する、ホウ素又はホウ素化合物のホウ素としての含有率が0.05～1.1重量%の範囲内、ケイ素又はケイ素化合物のケイ素としての含有率が0.01～5重量%となるように、炭素出発原料、炭素前駆体、炭素化又は黒鉛化前の各段階、あるいは炭素材料又は黒鉛材料の種類(特性)

に応じて、ホウ素又はホウ素化合物及びケイ素又はケイ素化合物の添加量を適宜設定しなければならない。熱処理後のケイ素としての残存量が0.01%重量未満では、ケイ素の導入による効果が少な過ぎて、ホウ素のみが含有された黒鉛材料の場合と比較して優位な差が見出せないため好ましくない。また5重量%を上回る

5 場合には、熱処理によるホウ素化黒鉛の結晶成長が阻害され、充放電容量が低下すると共に、黒鉛材料中に多量の炭化ケイ素 (SiC) が生成し、これらが充放電反応に関与しないため好ましくない。

本出願の第3の発明は、炭素材料からなる正極、リチウム塩を含んだ電解質、リチウム金属又はリチウムの吸蔵・放出が可能な材料からなる負極とを備えた非水電解質二次電池において、前記正極の炭素材料として黒鉛材料、易黒鉛化性炭素材料又はその出発原料若しくは炭素前駆体から選択される一種以上の材料を使用し、これらの材料を粉砕し、これにホウ素又はホウ素化合物の微粉末及び結着成分を添加・混合し、一旦成形体とした後に、これらを不活性ガス雰囲気中で熱

10 処理（黒鉛化または炭素化）し、その後粉砕・粒度調整してなることを特徴とする非水電解質二次電池の正極材料の製造方法である。

通常のホウ素化黒鉛材料の製造方法に関しては既に説明した通りであるが、前記熱処理（炭素化又は黒鉛化）段階で起こる黒鉛六角網平面内へのホウ素原子の拡散反応は、固相又は気相反応であるため、六角網平面を構成する炭素原子とホウ素原子の置換反応が起こる頻度は、原料炭素材料（黒鉛材料、易黒鉛化性炭素

20 材料又はその出発原料若しくは炭素前駆体から選択される一種以上の材料）とホウ素又はホウ素化合物との接触面積及びホウ素の拡散可能距離に依存する。このため炭素材料及びホウ素又はホウ素化合物は共に微粉砕し、混合・圧縮成形した状態で前記熱処理を行なった方が好ましい。しかし微粉砕した粉体の成形は困難で、可能であったとしても脆弱であることから取り扱い（運搬）が難しく、期待

25 したほどの効果が得られない場合も多い。そこで、前記原料炭素材料及びホウ素又はホウ素化合物に結着成分を添加・混合し、一旦成形体とした後に熱処理することとした。このような製造方法を採用することにより、前記問題点が解決可能であると共に、本出願に係る非水電解質二次電池の正極材料としての充放電サイクル特性が更に向上することを見出すに至った。その理由は、黒鉛結晶を構成す

る六角網平面内の炭素原子と置換した状態のホウ素原子の割合を高くすることが可能となり、アニオンの可逆的な吸蔵・放出反応が行われる場としてのホウ素化黒鉛材料の結晶構造が更に安定化したためと考えられる。

前記結着成分は、前記原料炭素材料及びホウ素又はホウ素化合物との密着性及びお互いのヌレ特性を考慮して選択する方が好ましい。例示するのであれば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、ポリフルフリルアルコール、ポリアクリロニトリル、カルボキシメチルセルロース、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミドアミド、ポリビニルアルコール、ポリアミド樹脂、各種の縮合性多環多核芳香族樹脂等である。これら結着成分と原料炭素材料及びホウ素又はホウ素化合物は、一旦溶剤中に分散し、液相状態（スラリー状態又はゴム弾性状態）で混合した方が好ましい。ここで用いられる溶剤は、結着成分が均一に分散できるものを適宜選択すれば良い。例示するのであれば、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキサイド、N-メチルピロリジン-2-オン、水等である。混合が終了した時点で、残留した前記溶剤等を蒸発させても良い。なお適度な軟化点を有した石油ピッチ、コールタールピッチ等のピッチ類等は、そのままでも結着作用を有しているため、その軟化点以上の温度で混合することにより、新たに溶剤等を加えなくても液相状態での混合が可能である。

このようにして得られた混合体を成形体とするには、加圧する方法が一般的であるが、加圧は必ずしも必要な操作ではない。例えば、前記スラリー状態の混合体を任意形状の型に流し込み、蒸発・乾固させ、型から取り出し、そのまま前記熱処理（炭素化又は黒鉛化）を行えば良い。

加圧して成形を行なう場合は、前記混合体を乾燥させた後、粉碎・造粒し、任意形状の型に押し込んで加圧すれば良い。ただし前記原料炭素材料の結晶粒は、多少なりとも異方的形状を持っているので、従来のような押し出し成形やモールド成形では加圧方向に対して、黒鉛やコークス粒子が一定の方向に配向し異方性を示すようになるため、ホウ素又はホウ素化合物との反応速度が低下する場合が多い。従ってこれらの造粒粉は、冷間静水圧成形法（CIP成形法）で成形することが特に好ましい。造粒粉はモールド成形や押し出し成形のように一定方向の圧力を受けるのではなく、すべての方向から一様な圧力を受けるので粒子の選択的

配向が起こらないからである。またCIP成形法には、モールド成形のように型と成形粉の間の摩擦が無いので圧力の伝達が良く、同じ成形圧力を加えた場合より高密度の（空隙率が低い状態の）圧粉体が得られる。従って熱処理段階においては、黒鉛結晶の六角網平面を構成する炭素原子とホウ素の置換固溶反応が円滑

5 に進行し易くなる。操作は①成形粉をゴム性の型容器に入れ、②容器を密封し、必要な場合には脱気し、③これを加圧容器中の圧力媒体に沈め加圧する、④一定時間保持した上で圧力を除き型から取り出す、というように比較的簡単である。

以上の操作の後、前記成形体を熱処理（炭素化又は黒鉛化）し、粉砕・粒度調整を行なう。粉砕にはピンミル、ボールミル、ジェットミル、コロイダルミル等

10 の各種粉砕機が使用可能であり、目的に応じて粒度調整を行えば良い。

本出願の第4の発明は、前記第3の発明における正極の炭素材料の粉砕後に、前記ホウ素又は前記ホウ素化合物の微粉末に加えてケイ素又はケイ素化合物の微粉末を添加し、これらに結着成分を添加・混合し、一旦成形体とした後に、これらを不活性ガス雰囲気中で熱処理（黒鉛化または炭素化）し、その後粉砕・粒

15 度調整してなる非水電解質二次電池の正極材料の製造方法である。

本出願の第2の発明に対する第4の発明の関係は、第1の発明に対する第3の発明の関係と全く同様であり、第2の発明で特定した、ケイ素を含有したホウ素化黒鉛材料中におけるケイ素の分散状態を、更に均一化するための製造方法を規定している。

本製造方法は、第3の発明に記載された製造方法における原料成分に、ケイ素又はケイ素化合物を加えるだけであり、結着成分及びその添加・混合方法、成形の方法及びそれらが及ぼす発明の効果は全く同様である。

本出願の第5の発明は、前記第3及び第4の発明において記載された前記正極材料の製造方法において、前記粉砕・粒度調整してなる正極材料の平均粒子径が

25 10～60（ μm ）であり、且つ粒径5（ μm ）以下の粒子が、正極材料全体に対して体積率で10%以下であることを特徴としている。

前記平均粒子径とは、平均体積径（体積加重平均径）を意味し、レーザー回折式粒度分布測定装置を使用して、レーザー光の散乱により粒子個数 n 及びそれらの各粒子径 d を測定することで、下式に従って算出される値のことである。

$$\{(\Sigma n d^2) / (\Sigma n)\}^{1/2}$$

粒子径が5 (μm) 以下のホウ素化黒鉛材料が体積率で10%以下で、且つ平均粒子径が10~60 (μm) の範囲内であれば、負荷特性、即ち電流密度を低く設定して放電した場合に得られる放電容量に対する、電流密度を高く設定した場合に得られる放電容量の割合が高く、特に好ましい。

本発明に係る非水電解質二次電池の正極材料は、充電時には電解質中に溶解したアニオンを吸蔵し、放電時には当該アニオンを電解質中に放出する。従って充電状態にある電池の正極では、アニオンはホウ素化黒鉛の結晶構造の内部に吸蔵された状態であるが、放電すると当該ホウ素化黒鉛の結晶構造中(固相)を拡散し、電解質に溶解することとなる。ホウ素化黒鉛の粒子径が大き過ぎる場合には、当該固相内拡散距離が長くなることに起因して負荷特性が低下するため好ましくない。本出願の第5の発明では、その粒子径の上限を表現する尺度として、平均粒子径が60 (μm) 以下であることを規定した。

一方、ホウ素化黒鉛材料を非水電解質二次電池の正極材料として使用した場合、第一サイクルにおける充放電効率は、第二サイクル以降の各サイクルにおける充放電効率よりも極端に低い場合が多い。具体的な数値の例を挙げて説明すると、第一サイクルにおける充放電効率は概ね60~80%、第二サイクル以降の各サイクルでは約100%となり、充放電効率が低下するのは第一サイクル特有の問題であることが分かる。この主な原因は、①充電に要した電気量の一部が電解質の分解反応に消費されたこと、②ホウ素化黒鉛材料にインターカレーションしたアニオンの一部が放電不可能な状態に変質したことの二点である。特に①に起因して生じる不可逆容量分は、ホウ素化黒鉛の粒子表面に分解生成物として堆積し、電気化学反応の抵抗成分として残存する。当該抵抗成分は負荷特性に大きな影響を与えるため、可能な限り小さい方が好ましい。発明者等は第一サイクルの充放電効率が粒度分布に依存して変化することを見出し、粒径が小さい粒子の体積含有率が高いほど第一サイクルの充放電効率が低く、負荷特性が低下することを見出した。そこで本出願の第5の発明では、粒径5 (μm) 以下のホウ素化黒鉛材料が、ホウ素化黒鉛材料全体に対して体積率で10%以下であり、その平均粒子径が10 (μm) 以上であることを規定した。

粒径 5 (μm) 以下の比較的小さな粒子の体積含有率を可能な限り低下させるためには、ホウ素化黒鉛材料の粉碎を行なった後に、分級処理を行なって微粉末を可能な限り除去することが望ましい。また粉碎後の粉体にリン酸を添加して熱処理することにより、粒子表面に静電気力で付着したサブミクロン単位の超粒子

5 を酸化・除去することが可能である。熱処理温度はリン酸の沸点以上の温度、即ち 700°C 以上で任意に設定すれば良い。

本出願の第 6 の発明は、黒鉛材料への欠陥の導入に伴う結晶構造の歪み、及びその結晶化度を特定することにより、前記黒鉛材料を具体的に分光学的な手段で規定している。

10 即ち第 6 の発明は、第 1～第 5 の発明で特定した正極（ホウ素化黒鉛材料）が、下記 (a) 及び (b) の要件を共に満足することを特徴とする非水電解質二次電池である。

(a) 黒鉛結晶構造を有した炭素材料の (002) 面の平均面間隔 $d(002)$ が 3.365 (オングストローム) 以下。

15 (b) 波長 5145 オングストロームのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1580\text{ cm}^{-1} \pm 100\text{ cm}^{-1}$ の波長領域にピーク P_a 、及び $1360\text{ cm}^{-1} \pm 100\text{ cm}^{-1}$ の波長領域にピーク P_b を有し、 P_a のピーク強度を I_a 、 P_b のピーク強度を I_b とした場合、下式で定義された R 値が 0.35 以上となる。

20
$$R \text{ 値} = I_b / I_a \text{ (式1)}$$

一般的にラマン散乱の振動スペクトルから得られる情報は、分子の構造、原子の配列等である。例えば、ほぼ完全な単結晶と考えられる天然黒鉛は $1580\text{ cm}^{-1} \pm 100\text{ cm}^{-1}$ の波長領域に一本のラマンバンドを示すが、多結晶から成る人造黒鉛や、未組織炭素から成る活性炭とかガラス状炭素では、このバンドに相当するものの他に、 $1360\text{ cm}^{-1} \pm 100\text{ cm}^{-1}$ 付近にも一本のラマンバンド

25 が現れる。 1580 cm^{-1} 付近に生じるバンドの強度に対する 1360 cm^{-1} 付近に出現するバンドの相対強度比は、一般に試料中の未組織炭素の増大とともに増加し、黒鉛結晶子の増大とともに小さくなる。従って本出願の第 6 の発明で規定した R 値（前記相対強度比）は、しばしば黒鉛化度を示すパラメータとして用

いられている。

これら二本のラマンバンドは、ベースラインを設定した上で、スペクトルの形状を最小二乗法によってローレンツ関数にフィッティングし、ピーク強度を各々算出する。なお、本出願の第1～4の発明で特定したホウ素化黒鉛材料中に残存する炭化ホウ素 (B_4C) 又は炭化ケイ素 (SiC) の量が多くなると、これらの成分に由来した蛍光の影響によりバックグラウンドが上昇する可能性があるが、黒鉛成分由来の前記ピークのみが残るように前記バックグラウンドを差し引き、ベースラインを補正すれば良い。

例えば前記R値は、X線回折から得られるa軸方向の結晶子の大きさ L_a と密接な関係が有り、各種の炭素材料から得られた $1/L_a$ (L_a の逆数)をR値に対してプロットすると直線関係が認められ、 L_a (オングストローム) $\approx 44/R$ の実験式が帰納的に得られるとの報告もある。

一方本出願に記載された炭素材料の(002)面の面間隔 $d(002)$ は、粉末X線回折法によって測定することができる。 $d(002)$ は、一般的に熱処理温度が高くなるほど減少し、最終的には理想黒鉛結晶の同面間隔である 3.354 (オングストローム)に漸近するが、この値以下になることは無い。例えば黒鉛材料は、炭素原子から成る六角網平面が三次元的な規則性を伴って積み重なる結晶構造を有しているが、秩序ある黒鉛的な積み重なる部分と無秩序な積み重なる部分とが混在した状態であると考えられることも可能である。無秩序な積み重なる部分が全体に占める割合を p とすると、 $d(002) = 3.440 - 0.086 \times (1 - p^2)$ の関係式が成立すると報告されており、 $d(002)$ も黒鉛化度を示すパラメータとして、しばしば用いられてきた。

以上のように本発明の黒鉛材料を規定する発明特定事項のR値及び $d(002)$ は共に黒鉛化度を示すパラメータである。例えば $d(002)$ が 3.365 (オングストローム)以下となるように黒鉛化された合成黒鉛材料、若しくは $d(002)$ が 3.365 (オングストローム)以下であるような高度に結晶が発達した天然黒鉛材料は、結晶子サイズが大きく且つ隣接六角網平面間の格子歪が少ないため、結晶子内部に存在する格子欠陥の量は僅かである。従って上記に示したような黒鉛材料のラマンバンドを測定すると、R値は通常 0.25 以下となる。

これに対して本出願の第6の発明で規定した黒鉛材料は、 $d(002)$ が3.365 (オングストローム) 以下であってR値が0.35以上であり、通常の合成黒鉛材料又は天然黒鉛材料の性質とは全く異なる。前述のように、黒鉛材料の結晶化度を高度に発達させ、且つその一部に欠陥が導されているからである。導入された欠陥の量は、ラマンスペクトルから算出されるR値で把握することが可能である。

各種の炭素材料に観測される 1360 cm^{-1} のラマンバンドは、黒鉛の結晶構造の不完全性、即ち結晶格子の欠陥と密接な関係にある。このバンドは六方格子から成る黒鉛結晶には存在しない振動モードに起因したもので、結晶中に存在する構造欠陥によってラマン活性になったものである。構造欠陥によって六方格子の対称性が低下するか、あるいは失われるからである。従ってR値は炭素の構造に含まれる欠陥量を反映すると言える。

ここでR値が0.35を下回る場合は、黒鉛材料に導入された欠陥の量が少な過ぎるため、充放電を繰り返すと前述のように放電容量が劣化する傾向にあるため好ましくない。また $d(002)$ が3.365 (オングストローム) より大きな場合には、充放電容量が小さくなるため好ましくない。

従って本出願の第6の発明では、ホウ素又はホウ素化合物を含有する炭素材料を熱処理して得られた黒鉛材料のなかでも、 $d(002)$ が3.365 (オングストローム) 以下であることと、R値が0.35以上であることを同時に満たす黒鉛材料を特定し、当該黒鉛材料が正極として使用された非水電解質二次電池を規定した。

このようにして得られた正極は、導電剤及び結着剤と共に混練・成形し、正極合剤として電池内に組み込まれる。なお本発明に係る正極材料は元々導電性が高く導電剤等は不要と考えられるが、電池の用途を考慮し、必要に応じて使用しても構わない。

リチウム塩が溶解された一般的な非水電解質二次電池の導電剤としては、通常各種黒鉛材料及びカーボンブラックが汎用されてきた。本発明に係る非水電解質二次電池の場合は黒鉛材料が正極として機能するため、導電剤として適用するのは好ましくない。従って導電性カーボンブラック類を使用する方が好ましい。

ここで用いられるカーボンブラックはチャンネルブラック、オイルファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の何れも使用可能である。ただしアセチレンブラック以外のカーボンブラックは石油ピッチまたはコールタールピッチの一部を原料として用いているため、硫黄化合物または窒素化合物等の不純物が多く混入する場合があるので特にこれらの不純物を除去してから使用する方が好ましい。一方アセチレンブラックはアセチレンのみが原料として用いられ、連続熱分解法によって生成されるため不純物が混入し難く、著しく粒子の鎖状構造が発達して液体の保持力に優れ、電気抵抗が低いため、この種の導電剤として特に好ましい。

- 10 これら導電剤と本発明に係る黒鉛材料の混合比率は、電池の用途に応じて適宜設定して構わない。完成電池への要求事項として、特に急速充電特性や重負荷放電特性の向上が挙げられた場合には、本発明に係る黒鉛材料と共に、導電性を付与する作用が十分に得られる範囲内で導電剤を混合し、正極合剤を構成する方が好ましい。ただし導電剤を必要以上に多く含んだ場合には、その分だけ正極材料
- 15 (本発明に係るホウ素化黒鉛材料)の充填量が減少し、容量(体積エネルギー密度)が低下するため好ましくない。

- また結着剤としては、電解液に対して溶解しないこと、耐溶剤性に優れることからポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニル(PVF)等のフッ素系樹脂、カルボキシメチルセルロース、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸及びポリアクリル酸ソーダ等の有機
- 20 高分子化合物が適当である。

- 以上のように正極合剤は、本発明に係るホウ素化合物を含有した黒鉛材料の他に、結着剤及び必要に応じて導電剤等を用いて構成され、混合・成形した後に電池内に組み込まれる。ただし成形時の圧力は、当然のことながら正極合剤の空隙
- 25 率を決定する。

発明者等が正極合剤の空隙率と充放電特性の関係を検討した結果、本発明に係る黒鉛材料の充放電特性は、合剤の空隙率に強く影響されることが判明した。そこで本出願の第7の発明は、前記ホウ素化黒鉛材料を用いて成形され、成形後の(電池に組み込まれた状態での)正極合剤の空隙率が、0.2~0.6であるこ

とを特定した。

ここで正極合剤が n 個の要素から構成されている場合、正極合剤の空隙率は、 i 番目の構成要素の配合比率（重量%）を $c(i)$ 、及びその真密度を $d(i)$ (g/cm^3) とすれば下式のようにして算出される。

$$5 \quad (\text{空隙率}) = 1 - \Sigma (1/d(i) \times c(i) / 100) \times (\text{見掛け密度})$$

例えば正極合剤の見掛け密度が d (g/cm^3) で、構成要素とその配合割合及び各々の真密度が下表1で示される場合、正極部の空隙率は以下のように算出される。

表1

構成要素	配合比率 (重量%)	真密度(g/cm^3)
a	c 1	d 1
b	c 2	d 2
c	c 3	d 3
d	c 4	d 4

$$10 \quad (\text{空隙率}) = 1 - ((1/d1) \times c1/100 + (1/d2) \times c2/100 + (1/d3) \times c3/100 + (1/d4) \times c4/100) \times d$$

なお見掛け密度 d (g/cm^3) とは、正極合剤の見かけの密度であり、 $1 cm^2$ 当たりの正極合剤の重量 w (g/cm^2) 及びその見掛けの厚み t (cm) から
20 下式のように算出される。

$$(\text{正極部の見かけの密度}) = w / t \quad (g/cm^3)$$

本発明に係る正極合剤の空隙率は以上の操作により算出される値であるが、その範囲は0.2~0.6に限定される。0.2を下回る場合には、サイクル特性の劣化が大きくなり好ましくない。また0.6を上回る場合には、サイクル特性に何ら問題
25 は生じないものの、その分だけ正極材料(本発明に係る黒鉛材料)の充填量が減少し、容量(体積エネルギー密度)が低下するため好ましくない。

一方、負極はリチウムイオンを電気化学的に吸蔵・放出が可能な材料であれば何れも使用可能である。例えばリチウム金属、リチウムアルミニウム合金、黒鉛材料、易黒鉛化性炭素材料、難黒鉛化性炭素材料、五酸化ニオブ (Nb_2O_5)、チタン酸リチウム ($Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$)、一酸化珪素 (SiO)、一酸化錫 (SnO)、
30 錫とリチウムの複合酸化物 (Li_2SnO_3)、リチウム・リン・ホウ素の複合酸化物 (例えば $LiP_{0.4}B_{0.6}O_{2.9}$)、等である。

特に黒鉛材料、易黒鉛化性炭素材料、難黒鉛化性炭素材料等の炭素材料を負極に用いた場合は、リチウムの吸蔵・放出を行う電位が卑で、可逆性が高く、容量が大きいため、本発明を適用した場合には大きな効果を発揮する。炭素材料の例としては、適度な粉碎処理が施された各種の天然黒鉛、合成黒鉛、膨張黒鉛等の黒鉛材料、炭素化処理されたメソカーボンマイクロビーズ、メソフェーズピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、熱分解炭素、石油コークス、ピッチコークス及びニードルコークス等の炭素材料、及びこれら炭素材料に黒鉛化処理を施した合成黒鉛材料、又はこれらの混合物等である。また本出願で特定したホウ素化黒鉛材料も負極として使用可能である。負極も以上に例示列挙したような材料と結着剤及び必要に応じて前記導電剤等を混合・成形して負極合剤を構成し、電池内に組み込まれる。この場合、結着剤及び導電剤は正極合剤を作製する際に例示したような材料をそのまま使用できる。

非水電解質としては、有機溶媒にリチウム塩を溶解した非水電解液、リチウムイオン導電性の固体物質にリチウム塩を溶解させた固体電解質等を挙げることが出来る。

非水電解液はリチウム塩を有機溶媒に溶解して調整されるが、これら有機溶媒とリチウム塩もこの種の電池に用いられるものであれば何れも使用可能である。例示するならば、有機溶媒としては炭酸プロピレン(PC)、炭酸エチレン(EC)、炭酸ブチレン(BC)、γ-ブチロラクトン(GBL)、炭酸ビニレン(VC)、アセトニトリル(AN)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)及びこれらの誘導体、若しくはそれらの混合溶媒等である。リチウム塩も、この種の電池に使用されるものであれば何れも適用可能であるが、例示するのであれば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiGaCl_4 、 LiBCl_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiInCl_4 、 LiSCN 、 LiBrF_4 、 LiTaF_6 、 $\text{LiB}(\text{CH}_3)_4$ 、 LiNbF_6 、 LiIO_3 、 LiAlCl_4 、 LiNO_3 、 LiI 、 LiBr 等である。

これら塩の有機溶媒への溶解量は、従来の非水電解質二次電池の場合と同様に0.5～4.0(mol/L)の範囲で適宜設定して構わないが、好ましくは0.8～3.5(mol/L)、更に好ましくは1.0～3.0(mol/L)である。

以上のように構成された正極部及び負極部とを、リチウム塩が溶解された非水電解質を介した状態で密閉容器内に配置することにより、本発明が適用された非水電解質二次電池が完成する。ただし発明者等は、正極及び負極の前記配置方法に依存して、初期サイクルにおける充放電効率が大きく変化することを見出し、
5 本出願の第8の発明を完成するに至った。

即ち、本出願の第8の発明は、第1乃至第7の発明で特定したホウ素化黒鉛材料を主成分とした正極合剤がシート状に成形された正極部と、リチウムの吸蔵・放出可能な炭素材料を主成分とした負極合剤がシート状に成形された負極部とが、セパレータを介して積層配置された電極体を構成し、リチウム塩を含んだ非水電解質と共に密閉容器内に配置された非水電解質二次電池において、正極部の負極部と対向した面に投影される負極部の正極部に対向した面の周縁部が、正極部の負極部と対向した面の周縁部の内側で囲まれるように、正極部と負極部とがセパレータを介して配置されたことを特徴とする非水電解質二次電池である。ここで前記セパレータとは、リチウム塩が溶解された非水電解液が含浸した不溶性の多孔質膜や、リチウム塩が溶解された固体電解質膜を指す。
10 15

負極にリチウムの吸蔵・放出が可能な炭素材料を使用する場合は、それがどのような種類であったとしても、初期サイクルにおいて幾らかの不可逆容量が発生するが、この現象は既に公知である。本発明に係る正極材料と組み合わせた場合も、初期サイクルではこの種の不可逆容量が発生するものの、その大きさは前記正極部の形状及び配置方法に依存して大きく変化する。
20

図1は、シート状の正極部1及び負極部2がセパレータ3を介して積層配置された前記電極体の概念図を示している。図1(b)は正極部1の負極部2と対向した面に投影される負極部の正極部に対向した面の周縁部が、正極部の負極部と対向した面の周縁部の外側で囲まれた状態を示している。このように負極部の正極部と対向する面に投影される正極部の負極部と対向する面の周縁部の全領域で、前記負極部の面がはみ出し部分を有する場合は、第一サイクルで発生する負極部に起因した不可逆容量が大きく、充放電効率が低下し、それらに起因して容量が低下するため好ましくない。これに対して図1(a)は、正極部の負極部と対向した面に投影される負極部の正極部に対向した面の周縁部が、正極部の負極部と
25

対向した面の周縁部と一致した状態を示しており、前記はみ出し部分は存在していない。このように正・負極を配置した場合は、先の図1（b）の場合より不可逆容量は小さい。

最も前記不可逆容量を小さく、且つ初期充放電効率を高くする方法は、図1（c）
5 で示されたように、正極部1の負極部2と対向した面に投影される負極部の正極部に対向した面の周縁部が、正極部の負極部と対向した面の周縁部の内側で囲まれるように、正・負極を配置する場合である。このように正極部の負極部と対向する面に投影される負極部の正極部と対向する面の周縁部の全領域で、前記正極部の面がはみ出し部分を有する場合に、不可逆容量を最も低く抑制することが出来る。即ち重要なことは、はみ出し部分を有することであって、その面積の大小は
10 問題とならない。

以上は、各々シート状に成形された正極部と負極部とが、セパレータを介して積層された場合の正・負極の配置方法であるが、積層された電極体を渦巻状に捲回して密閉容器内に配置する場合でも、前述の初期サイクルでの充放電効率向上の
15 効果を得るためには、更に工夫が必要であり、本出願の第9の発明を規定するに至った。

即ち、本出願の第9の発明は、第1乃至第7の発明によって得られたホウ素化黒鉛材料を主成分とした正極合剤で構成された帯状の正極部と、リチウムの吸蔵・放出可能な炭素材料を主成分とした負極合剤で構成された帯状の負極と、帯状の
20 セパレータとが、その長手方向に沿って渦巻状に捲回されて、前記正極部と前記負極部との間に前記セパレータが介在するように構成された捲回電極体を具備する請求項1記載の非水電解質二次電池において、前記負極部の最内周領域の更に内周に、前記正極部の周回領域を設けると共に、当該周回領域の末端部が、前記負極部の最内周領域に位置する末端部よりはみ出すように、当該周回部の内周に向かった長手方向に第一の余裕部を設け、前記負極部の最外周領域の更に外周に、
25 前記正極部の周回領域を設けると共に、当該周回領域の末端部が、前記負極部の最外周領域に位置する末端部よりはみ出すように、当該周回部の外周に向かった長手方向に第2の余裕部を設け、前記負極部の幅方向に位置する両末端部から、前記正極部の幅方向の末端部が、負極部の長手方向の全領域に渡ってはみ出すよ

うに第3及び第4の余裕部を設けたことを特徴とする非水電解質二次電池である。なお、前記セパレータとは、前述のように、リチウム塩が溶解された非水電解液が含浸した不溶性の多孔質膜や、リチウム塩が溶解された固体電解質膜を指している。

5 本発明を図2～4に従って順次説明する。図2は、本出願の第9の発明が適用された前記捲回電極体の断面を模式的に描いた状態図である。図2において、4は帯状正極部、5は帯状負極部、6はセパレータを示している。8は帯状負極部5の最内周領域を指し、その更に内周に帯状正極部の最内周領域7が周回されていると共に、当該周回領域7の末端部11が、前記負極部の最内周領域8に位置する末端部10よりはみ出すように、当該周回部7の内周に向かった長手方向に
10 余裕部9が設られ、前記負極部の最外周領域13の更に外周に、前記正極部の周回領域12を設けられると共に、当該周回領域の末端部15が、前記負極部の最外周領域に位置する末端部16よりはみ出すように、当該周回部12の外周に向かった長手方向に余裕部14を設けられている。

15 図3は図2の捲回電極体を作製する前に積層配置された正・負極部とセパレータの位置関係を示す斜視図であり、セパレータに遮られ見えない正極部は破線で描かれている。また図4には、セパレータを省略した図3における正極部4と、正極部4の負極部5に対向する面に投影された負極部5及び配置関係が描かれている。図4において、前記負極部5の幅方向に位置する両末端部17及び18から、
20 前記正極部4の幅方向の末端部19及び20が、負極部の長手方向の全領域に渡ってはみ出すように余裕部21及び22が設けられている。

以上の構成を採用することにより、前記捲回電極体に配置された負極部は、全領域に渡って正極部に覆われた状態となり、捲回電極体の場合も本出願の第8の発明で得られた効果と同様な効果を得ることが出来る。

25 [黒鉛材料の作製]

黒鉛材料A群

イソピオラントロン（東京化成）と9，10-ジヒドロアントラセン（東京化成）をモル比で1：1となるように混合し、この混合物にポリリン酸（MERCK）を重量比で1：15となるように添加して十分に攪拌した。その後窒素雰

雰囲気下で操作を続けながら150℃まで加熱し、この状態を5時間保持した後、炭酸水素アンモニウム溶液を加えて中和し、放冷した。このようにして得られた縮合性多環多核芳香族を、黒鉛坩堝に投入し、電気炉に設置した。窒素雰囲気下において、昇温速度70℃/時間で350℃まで昇温し、15時間保持した後、

5 昇温速度70℃/時間で700℃まで昇温し、1時間保持して、窒素気流を保持したまま室温まで放冷した。得られた炭素前駆体を一旦スタンプミルで粗粉碎したあと、振動型ディスクミルで微粉碎し、#391メッシュ（目開き38μm）の篩を通過した粉体を採取した。この粉体と#330メッシュ（目開き45μm）の篩を通過した炭化ホウ素粉末（B₄C，電気化学工業株式会社製、デンカボロン）

10 をホウ素換算量の割合として0～27重量%となるように各々混合し、黒鉛坩堝に投入した。坩堝を電気炉内に設置し、アルゴンガス雰囲気下、毎分10℃の速度で昇温し、最高到達温度1200～2900℃で1時間熱処理し、炭素化または黒鉛化を行った。以上のようにして得られた炭素材料を、必要に応じてスタンプミルで粗粉碎し、ジェットミルで更に微粉碎したあと、#391メッシュ（目開

15 き38μm）の篩を通過した粉体のみ採取し、試料とした。

黒鉛材料B群

Timcal Japanより購入した合成黒鉛粉末（SFG-6グレード）に、#391メッシュ（目開き38μm）の篩を通過させた酸化ホウ素（B₂O₃）粉末を、ホウ素換算量の割合として5重量%となるように混合し、黒鉛坩堝に投

20 入した。坩堝を電気炉内に設置し、アルゴンガス雰囲気下、毎分100℃の速度で昇温し、最高到達温度2800℃で一時間保持した。得られた黒鉛材料を、一旦スタンプミルで粗粉碎し、又は振動型ディスクミルで微粉碎し、#391メッシュ（目開き38μm）の篩を通過した粉体を採取した。なおSFG-6粉末は、そのままの状態でも検討を行った。

25 以上のようにして得られた黒鉛材料A群、B群の熱処理温度、添加ホウ素量及び熱処理後の残存ホウ素濃度を表2に示す。

表2 作製した黒鉛材料の物性値及びテストセルの充放電特性

テストセル No.	サンプル No.	黒鉛群	黒鉛化温度 (°C)	添加ホウ素源	添加ホウ素の割合 (ホウ素として換算) (重量%)	d(002) = (Å)	R値	黒鉛化後の残存ホウ素量 (重量%)	電解液	充電電圧 (V)	放電容量 1サイクル目 (mAh/g)	放電容量 10サイクル目 (mAh/g)	容量維持率 (%)
1	1	A	2900	---	---	3.370	0.24	0	2M LiClO ₄ /PC	4.80	17.8	8.6	48.3
2	2	A	2900	B ₄ C	0.02	3.363	0.35	0.02	2M LiClO ₄ /PC	4.90	24.1	22.5	93.4
3	3	A	2900	B ₄ C	0.08	3.357	0.55	0.05	2M LiClO ₄ /PC	4.90	27.8	28.3	101.8
4	4	A	2900	B ₄ C	2	3.351	0.68	1.07	2M LiClO ₄ /PC	4.90	31.4	32.1	102.2
5	5	A	2900	B ₄ C	5	3.349	0.76	3.28	2M LiClO ₄ /PC	4.90	32.2	33.2	103.1
6	6	A	2900	B ₄ C	10	3.350	0.81	4.74	2M LiClO ₄ /PC	4.90	33.5	34.7	103.6
7	7	A	2900	B ₄ C	15	3.351	0.84	7.63	2M LiClO ₄ /PC	4.90	33.2	34.1	102.7
8	8	A	2900	B ₄ C	20	3.352	0.81	10.98	2M LiClO ₄ /PC	4.90	30.5	31.6	103.6
9	9	A	2900	B ₄ C	27	3.354	0.83	12.60	2M LiClO ₄ /PC	4.90	23.4	22.9	97.9
10	10	A	1200	B ₄ C	1	3.371	0.94	0.91	2M LiClO ₄ /PC	4.90	23.6	22.8	96.6
11	11	A	1500	B ₄ C	1	3.365	0.89	0.88	2M LiClO ₄ /PC	4.90	27.5	28.2	102.5
12	12	A	2300	---	---	3.421	0.60	0	2M LiClO ₄ /PC	4.80	7.2	2.6	36.1
13	13	A	2600	---	---	3.379	0.44	0	2M LiClO ₄ /PC	4.80	9.1	3.7	40.7
14	14	B	---	---	---	3.357	0.18	0	2M LiClO ₄ /PC	4.80	19.4	3.2	16.5
15	15	B	2800	B ₂ O ₃	5	3.353	0.64	1.58	2M LiClO ₄ /PC	4.90	33.6	37.4	111.3
16	5	A	2900	B ₄ C	5	3.349	0.76	3.28	2M LiPF ₆ /PC	5.05	39.7	48.0	120.9
17	5	A	2900	B ₄ C	5	3.349	0.76	3.28	2M LiBF ₄ /PC	5.10	27.3	27.8	101.8
18	14	B	---	---	---	3.357	0.18	0	2M LiPF ₆ /PC	4.80	21.6	14.7	68.1
19	14	B	---	---	---	3.357	0.18	0	2M LiBF ₄ /PC	4.80	22.9	19.2	83.8
20	14	B	---	---	---	3.357	0.18	0	2M LiClO ₄ /PC	5.00	27.8	1.2	4.3
21	14	B	---	---	---	3.357	0.18	0	2M LiPF ₆ /PC	5.00	23.9	0.9	3.8
22	14	B	---	---	---	3.357	0.18	0	2M LiBF ₄ /PC	5.00	35.4	7.7	21.8

黒鉛材料C群

アントラセン（東京化成）とベンズアルデヒド（関東化学）をモル比で1：1.5となるように混合し、当該混合体に対して6.0重量%のパラトルエンスルホン酸一水和物（関東化学）を加え、更に混合を続けながら、窒素気流中160℃
5 で加熱し、1時間保持した。

このようにして得られた縮合性多環多核芳香族を、黒鉛坩堝に投入し、電気炉に設置した。窒素雰囲気下において、昇温速度70℃/時間で350℃まで昇温し、15時間保持した後、昇温速度70℃/時間で700℃まで昇温し、1時間保持して、窒素気流を保持したまま室温まで放冷した。得られた炭素前駆体を一旦スタンプミルで粗粉碎したあと、振動型ディスクミルで微粉碎し、#391メッシュ（目開き38μm）の篩を通過した粉体を採取した。この粉体と#330メッシュ（目開き45μm）の篩を通過した酸化ホウ素粉末（B₂O₃、関東化学）及び酸化ケイ素粉末（SiO₂、関東化学）を種々の割合で混合し、黒鉛坩堝に投入した。坩堝を電気炉内に設置し、アルゴンガス雰囲気下、毎分10℃の速度で
15 昇温し、最高到達温度2800℃で5時間熱処理した。以上のようにして得られた炭素材料を、必要に応じてスタンプミルで粗粉碎し、ジェットミルで更に微粉碎したあと、#391メッシュ（目開き38μm）の篩を通過した粉体のみ採取し、試料とした。なお酸化ケイ素粉末を混合しないで、同様に炭素化及び黒鉛化を行った炭素材料も作製した。以上のようにして得られた黒鉛材料の熱処理後の
20 残存ホウ素濃度、残存ケイ素濃度及びそれらの物性値を表3に示す。

表3 作製した黒鉛材料C群及びD, Eの物性値及びテストセルの充放電特性

テストセル No.	サンプル No.	黒鉛材料	黒鉛化後の残存ホウ素割合 (重量%)		d(002) (Å)	R値	放電容量 (mAh/g)		容量維持率 (%)
			黒鉛化後の残存ホウ素割合 (重量%)	黒鉛化後の残存ケイ素割合 (重量%)			1サイクル目	500サイクル目	
23	23	C	0.05	0	3.362	0.53	38.4	36.4	94.8
24	24	C	0.05	0.01	3.362	0.54	42.2	40.5	96.0
25	25	C	0.05	1.94	3.364	0.59	45.3	43.9	96.9
26	26	C	0.05	4.98	3.365	0.58	41.6	40.3	96.9
27	27	C	1.92	0	3.351	0.62	42.8	41.2	96.3
28	28	C	1.98	0.01	3.356	0.65	46.9	45.4	96.8
29	29	C	2.11	1.87	3.600	0.69	48.5	47.2	97.3
30	30	C	2.05	5.06	3.600	0.69	45.4	44.2	97.4
31	31	C	6.37	0	3.348	0.81	45.3	43.9	96.9
32	32	C	6.42	0.01	3.350	0.85	48.2	46.9	97.3
33	33	C	6.53	2.11	3.358	0.88	51.4	50.3	97.9
34	34	C	6.48	5.05	3.358	0.88	47.6	46.6	97.9
35	35	C	10.82	0	3.353	0.80	40.6	39.4	97.0
36	36	C	10.98	0.01	3.355	0.81	42.7	41.6	97.4
37	37	C	10.92	1.79	3.357	0.82	43.4	42.3	97.5
38	38	C	11.06	5.03	3.358	0.82	41.9	40.9	97.6
39	39	D	2.08	1.76	3.358	0.72	55.3	54.9	99.3
40	40	E	2.15	0	3.353	0.68	44.6	44.3	99.3

黒鉛材料D

黒鉛材料C群と同様な縮合性多環多核芳香族を作製し、黒鉛坩堝に投入し、電気炉に設置した。窒素雰囲気下において、昇温速度70℃/時間で350℃まで昇温し、15時間保持した後、昇温速度70℃/時間で700℃まで昇温し、1時間保持して、窒素気流を保持したまま室温まで放冷した。得られた炭素前駆体を一旦スタンプミルで粗粉碎したあと、振動型ディスクミルで微粉碎し、#391メッシュ（目開き38μm）の篩を通過した粉体を採取した。この粉体85重量部と#330メッシュ（目開き45μm）の篩を通過した酸化ホウ素粉末（B₂O₃、関東化学）11重量部及び酸化ケイ素粉末（SiO₂、関東化学）4重量部を混合し、当該混合体とコールタールピッチ（関西熱化学社製Pellet）とを重量比で1：1に混合し、160℃で2時間混練を続けた。室温まで放冷した後、冷間静水圧等方性プレス（CIP）にてブロック状に成型し、得られた成型物をアルゴンガス気流中、1000℃で1時間の熱処理を行い、更に2800℃で5時間の黒鉛化処理を行った。このようにして得られた炭素材料を、一旦スタンプミルで粗粉碎し、ジェットミルで更に微粉碎したあと、#391メッシュ（目開き38μm）の篩を通過した粉体のみ採取し、試料とした。得られた黒鉛材料の熱処理後の残存ホウ素濃度、残存ケイ素濃度及びそれらの物性値を表3に示す。

黒鉛材料E

黒鉛材料C群と同様な縮合性多環多核芳香族を作製し、黒鉛坩堝に投入し、電気炉に設置した。窒素雰囲気下において、昇温速度70℃/時間で350℃まで昇温し、15時間保持した後、昇温速度70℃/時間で700℃まで昇温し、1時間保持して、窒素気流を保持したまま室温まで放冷した。得られた炭素前駆体を一旦スタンプミルで粗粉碎したあと、振動型ディスクミルで微粉碎し、#391メッシュ（目開き38μm）の篩を通過した粉体を採取した。この粉体90重量部と#330メッシュ（目開き45μm）の篩を通過した酸化ホウ素粉末（B₂O₃、関東化学）10重量部を混合し、当該混合体とカルボキシメチルセルロース（第一製薬セロゲン4H）の2重量%水溶液とを重量比で1：1に混合し、蒸留水を加え、自動乳鉢にて1時間混練した。得られたスラリー状混練物をポリプロピレン製容器に流し込み、それを60℃の熱風乾燥機中で1週間放置し、スラリー

一を蒸発・乾固させた。ポリプロピレン製容器を除去した後、得られた成型物をアルゴンガス気流中、1000℃で1時間の熱処理を行い、更に2800℃で5時間の黒鉛化処理を行った。以上のようにして得られた炭素材料を、一旦スタンプミルで粗粉碎し、ジェットミルで更に微粉碎したあと、#391メッシュ（目開き38μm）の篩を通過した粉体のみ採取し、試料とした。このようにして得られた黒鉛材料の熱処理後の残存ホウ素濃度を表3に示す。

黒鉛材料F群

黒鉛材料Dを作製する最終段階で、スタンプミルでの粗粉碎を行った後、ジェットミルで更に粉碎する際に、圧縮空気圧力及び粉体落下速度を種々に変化させ、また必要に応じて分級操作を行い、表4に示す粒度分布を有した黒鉛材料F群を得た。

表4 黒鉛材料F群(サンプルF-1~12)の粒度分布と負荷特性

サンプル	平均粒子径 (μm)	5 μm 以下の粒子が 占める割合(%)	各電流密度で得られた放電容量(mAh/g)及び容量維持率(%)																	
			評価項目		1mA/cm ²	5mA/cm ²	10mA/cm ²	20mA/cm ²	40mA/cm ²	60mA/cm ²	80mA/cm ²	100mA/cm ²								
F-1	3.3	76.4	放電容量(mAh/g)	23.8	23.1	22.4	21.9	19.9	14.9	9.0	4.7	容量維持率(%)	100.0	97.0	94.3	92.0	83.6	62.5	37.8	19.6
F-2	6.5	35.2	放電容量(mAh/g)	25.0	24.4	24.0	23.2	21.1	16.1	10.4	5.5	容量維持率(%)	100.0	97.6	96.0	93.1	84.4	64.6	41.8	22.0
F-3	9.8	20.8	放電容量(mAh/g)	26.1	25.6	25.2	24.6	22.8	19.0	13.5	8.3	容量維持率(%)	100.0	98.0	96.5	94.3	87.5	72.9	51.8	31.8
F-4	10.0	10.0	放電容量(mAh/g)	26.5	26.0	25.5	24.9	23.5	21.3	16.6	11.5	容量維持率(%)	100.0	98.0	96.2	93.9	88.8	80.4	62.6	43.4
F-5	13.7	15.4	放電容量(mAh/g)	25.6	25.0	24.6	24.1	22.5	18.9	14.9	9.9	容量維持率(%)	100.0	97.7	96.2	94.1	87.9	73.9	58.2	38.7
F-6	20.2	3.8	放電容量(mAh/g)	26.0	25.5	25.1	24.5	23.4	21.3	17.6	13.1	容量維持率(%)	100.0	98.1	96.6	94.3	89.9	82.1	67.7	50.5
F-7	22.0	14.9	放電容量(mAh/g)	25.8	25.2	24.9	24.3	22.7	19.3	14.6	9.1	容量維持率(%)	100.0	97.6	96.4	94.3	88.1	74.8	56.4	35.2
F-8	37.6	5.6	放電容量(mAh/g)	26.2	25.7	25.1	24.4	23.4	21.3	16.9	12.2	容量維持率(%)	100.0	98.1	95.7	93.2	89.2	81.3	64.6	46.7
F-9	34.9	11.6	放電容量(mAh/g)	26.1	25.5	24.6	23.9	21.9	18.6	12.2	8.3	容量維持率(%)	100.0	97.8	94.3	91.6	84.0	71.3	46.6	31.7
F-10	42.5	7.8	放電容量(mAh/g)	26.0	25.4	25.1	24.5	23.3	21.2	17.1	12.7	容量維持率(%)	100.0	97.5	96.4	94.1	89.5	81.3	65.7	48.6
F-11	60.0	3.7	放電容量(mAh/g)	25.4	24.7	24.2	23.5	21.9	20.2	15.9	10.3	容量維持率(%)	100.0	97.4	95.3	92.7	86.4	79.5	62.7	40.5
F-12	74.1	0.9	放電容量(mAh/g)	26.1	25.6	25.2	24.6	22.8	19.0	13.5	8.3	容量維持率(%)	100.0	98.0	96.5	94.3	87.5	72.9	51.8	31.8

[黒鉛材料の分析]

① X線広角回折の測定

管球に銅を用いたX線広角回折装置を用いて、黒鉛材料の(002)面の面間隔 d (002)を測定した。測定方法及び測定データからの算出手法は日本学術振興会117委員会が規定した方法(日本学術振興会第117委員会,炭素,36,25(1963))に準拠した。試料に対して約15重量%の高純度シリコン粉末を内部標準物質として加え、十分に混合して試料セルにつめ、グラファイトモノクロメータで単色化したCuK α 線を線源とし、反射式デイクラクトメータ法によって回折X線を測定する。X線広角回折の測定装置はガイガーフレックス型である。

② ラマン分光分析

波長5145(オングストローム)のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマン分光分析を行い、 $1580\text{ cm}^{-1} \pm 100\text{ cm}^{-1}$ の範囲に出現するピークPa及び $1360\text{ cm}^{-1} \pm 100\text{ cm}^{-1}$ の範囲に出現するピークPbのピーク強度Ia及びIbを測定し、(R値=Ib/Ia)で定義されるR値を算出した。

③ 炭素材料に含まれるホウ素及びケイ素の含有率の分析

炭素材料に含まれるホウ素の定量は、JIS-R7223-1997(日本規格協会)に従って測定し、含有率を算出した。またケイ素の含有率は、以下のような手順に従って算出した。まず測定試料[a(g)]を815℃の空气中で燃焼・灰化させ、これを過酸化ナトリウム(Na₂O₂)と炭酸ナトリウム(Na₂CO₃)の混合体に溶解し、塩酸で抽出する。当該抽出物に過塩素酸を加え、白煙をあげるまで加熱し、これをろ過・洗浄する。ろ過物を1100℃で加熱し、冷却後の試料を秤量[b(g)]する。更にフッ酸処理及び強熱灰化を行い、冷却後の試料を秤量[c(g)]する。灰化試料中のSiO₂の含有率(%)を(b-c)/a×100の式から算出し、更に炭化物のケイ素(Si)含有率に換算する。

④ 粒度分布の測定

レーザー回折式粒度分布測定装置(JEOL/SYMPATEC HELOS)を使用し、平均粒子径及び5 μm 以下の粒子径を有する粒子の含有率を測定した。

[黒鉛材料A群及びB群のテストセルによる試験]

黒鉛材料、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）の水性ディスパーション（三井デュポンフルオロケミカル30J）及びCMC（カルボキシメチルセルロース）（第1製薬（株）セロゲン4H）の2重量%水溶液を、重量比で96：3：1となるように混合し、蒸留水を加えてスラリーを得た。なお30J及びCMC
5 は固形分の割合である。得られたスラリーを、単位面積当たりの黒鉛材料の量が約7.0mg/cm²となるように、ドクタープレート法でアルミニウム箔（厚さ20μm）の片面に塗布し、60℃で20分間乾燥してシート状電極を作成した。その後ダイセットに当該シートを挟み込み、正極合剤の空隙率が約0.50となるようにプレス機でシート全体を圧縮・成形した。得られたシート電極を打ち抜きプレスでφ9mmに打ち抜き、テストセルの作用極とした。
10

図5にテストセルの断面図を示す。テストセルは作用極及び対極がバネで加圧された3電極式であり、作用極にはφ9mmに打ち抜いたシート電極を、対極及び参照極にはリチウム金属を使用した。シート電極は120℃で、パラフィルムは45℃で、その他の樹脂部品及び金属部品は60℃で10時間以上の減圧乾燥
15 を行い、露点-40℃以下のドライエアー雰囲気下でテストセルを組み立てた。セパレータは、厚さ50μmのポリプロピレン製不織布（空隙率78.6%）を二枚重ねて使用し、その間に参照極となるリチウム金属が対極及び作用極と重ならないように挿入されている。シート電極及びセパレータは、各々電解液を満たしたテフロン容器に入れ、減圧含浸を行った後にテストセルへ組み込んだ。使用
20 した電解液は、2(mol/L)の濃度（以下、2Mと略記）で溶質が溶解されたPC（プロピレンカーボネート）溶液であり、溶質はLiClO₄、LiPF₆、LiBF₄の各々を単独で使用した。なお組み立て後は、大気中の25℃恒温室内で充放電サイクルを行った。

充放電試験は、作用極が所定の電位（4.80～5.10）（V vs Li⁺/Li）となるまで、電流密度を0.1mA/cm²とした定電流で充電を行い、5
25 分間休止した後に、同じ電流密度で3.0Vとなるまで放電した。このような充放電サイクルを10回繰り返して行い、充放電カーブ及び容量を測定した。第1サイクル目と第10サイクル目の放電容量、及び容量維持率（第1サイクル目の放電容量に対する第10サイクル目の放電容量の割合）を表2中に示す。

本試験において充電電圧を4.80~5.10 (V vs Li^+/Li) と変化させたのは、後述するように、ホウ素を含んだ黒鉛材料の充放電電位 (V vs Li^+/Li) が他のホウ素を含まない黒鉛材料の場合よりも貴だったからである。ホウ素を含まない黒鉛材料の場合は、通常充電電圧を4.8Vに設定したが、ホウ素を含んだ黒鉛材料の充電電圧を4.8Vとすれば、第1サイクル目の充電時に全く容量が得られないまま終止電圧に達してしまうため、その後の放電容量も全く得られなくなる。そこで電解液が2M LiClO_4/PC の場合は、ホウ素含有黒鉛材料の充電電圧を4.90Vとした。更に実験が進行するに従って、ホウ素含有黒鉛材料の充放電電位は、電解質のアニオン種にも影響されることが分かった。そこで前述と同様な理由により、電解液が2M LiPF_6/PC の場合は充電電圧を5.05V、2M LiBF_4/PC の場合は充電電圧を5.10Vとした。なお、ホウ素を含んだ黒鉛材料と通常のホウ素を含まない黒鉛材料との充放電サイクルの比較を行うために、通常の黒鉛材料であっても、充電電圧を5.0Vとした試験を一部の黒鉛材料について実施した。

15 [黒鉛材料C群, D, Eのテストセルによる試験]

上記黒鉛材料A群及びB群の場合と同様にして作用極を作製し、PC (プロピレンカーボネート) とMEC (メチルエチルカーボネート) が体積比で1:2に混合された混合溶媒に、2 (mol/L) の LiPF_6 が溶解された電解液を用いて、図5に示したテストセルを作製し、大気中の25°C恒温室内で充放電サイクルを行った。

第一サイクルの充放電条件は、先ず作用極の黒鉛重量換算で、20mA/gとなるような電流値を設定し、黒鉛重量換算で80 (mAh/g) となるまで充電を行い、1分間の休止ののち、同電流で作用極の電位が参照極に対し、3.0 (V vs Li^+/Li) となるまで放電した。次に同電流で4.8 (V vs Li^+/Li) となるまで定電流で充電し、1分間の休止ののち、同電流で3.0 (V vs Li^+/Li) となるまで放電する充放電サイクルを9回繰り返した。

第11サイクル目以降は、黒鉛重量換算で300 (mA/g) となるような定電流で、4.8 (V vs Li^+/Li) まで充電し、1分間の休止ののち、作用極の見掛け面積基準で1mA/cm²となるような定電流で3.0 (V vs

Li^+/Li) まで放電する充放電サイクルを500回繰り返した。当該500サイクル過程での、第1サイクル目及び第500サイクル目の放電容量、及び容量維持率（第1サイクル目の放電容量に対する第500サイクル目の放電容量の割合）を表3に示す。

5 [黒鉛材料F群のテストセルによる試験]

上記黒鉛材料A群及びB群の場合と同様にして作用極を作製し、PC（プロピレンカーボネート）とMEC（メチルエチルカーボネート）が体積比で1：2に混合された混合溶媒に、2（mol/L）の LiClO_4 が溶解された電解液を用いて、図5に示したテストセルを作製し、大気中の25℃恒温室内で充放電サイ

10 クルを行った。

図5において30はφ9mmに打ち抜いたシート電極からなる作用極、31はリチウム金属からなる対極、32は先端にリチウム金属を貼付けたニッケルリード板、33はポリプロピレン不織布、34はステンレスディスク、35はバネ、36はステンレス固定板、37はポリプロピレン板、38はパラフィルム、39

15 はアルミニウム板、40はポリプロピレン製挿間ブロック、41はボルト、42はナット、43は参照極固定用ボルト、44はステンレス固定板である。

第一サイクルの充放電条件は、先ず作用極の黒鉛重量換算で、20mA/gとなるような電流値を設定し、黒鉛重量換算で80（mAh/g）となるまで充電を行い、1分間の休止ののち、同電流で作用極の電位が参照極に対し、2.0（V

20 vs Li^+/Li ）となるまで放電した。次に同電流で4.7（V vs Li^+/Li ）となるまで定電流で充電し、1分間の休止ののち、同電流で2.0（V vs Li^+/Li ）となるまで放電する充放電サイクルを9回繰り返した。

第11サイクル目以降は、負荷特性を測定した。先ず黒鉛重量換算で300（mA/g）となるような電流密度で、充電電圧4.7（V vs Li^+/Li ）、充電時間10分となるように定電流/定電圧充電を行い、1分間の休止ののち、作用極の見掛け面積基準で1～100mA/cm²となるように種々の電流密度で放電した。各電流密度で得られた放電容量（mAh/g）及び容量維持率（1mA/cm²の電流密度で得られた放電容量に対する、各電流密度で得られた放電容量の割合）を表4に示す。

25

[テストセルタイプの電池による充放電試験]

黒鉛材料、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）の水性ディスパージョン（三井デュポンフルオロケミカル30J）及びCMC（カルボキシメチルセルロース）（第1製薬（株）セロゲン4H）の2重量%水溶液を、重量比で97：1：2となるように混合し、蒸留水を加えてスラリーを得た。なお30J及びCMCは固形分の割合である。得られたスラリーを、単位面積当たりの黒鉛材料の量が8.0mg/cm²となるように、ドクタープレート法でアルミニウム箔（厚さ20μm）の片面に塗布し、60℃で20分間乾燥してシート状電極を作成した。その後ダイセットに当該シートを挟み込み、正極合剤の空隙率が約0.50となるようにプレス機でシート全体を圧縮・成形した。得られたシート電極を打ち抜きプレスでφAmmに打ち抜き、正極部を得た。

一方、ピッチコークス（新日鉄化学LPC-A）を微粉碎し、#391メッシュ（目開き38μm）の篩を通過した粉体と結着剤のポリフッ化ビニリデンPVdF（呉羽化学KF#1100）を重量比で90：10の割合で混合し、N-メチルピロリジノン-2-オン（NMP三菱化学）を加えてペースト状に混練して負極合剤スラリーを得た。得られたスラリーを、単位面積当たりの炭素材料の量が1.5mg/cm²となるように、ドクタープレート法で厚さ14μmの圧延銅箔の片面に塗布し、60℃で20分間乾燥してシート状電極を作成した。その後ダイセットに当該シートを挟み込み、合剤密度が約0.60となるようにプレス機でシート全体を圧縮・成形した。得られたシート電極を打ち抜きプレスでφBmmに打ち抜き、負極部を得た。

図6にテストセルタイプの電池の断面図を示す。このテストセルタイプの電池は正極31a及び負極30aがバネ35で加圧された3電極式であり、二枚重ねられた厚さ50μmのポリプロピレン製不織布（空隙率78.6%）33を介して対向している。その他の構成は図5に示したものと実質的に同じである。

上記の対向した正・負極は、図7に示した通り、同心円状に（円の中心が重なるように）配置されている。図7において、(A)は正極部31aの負極部30aと対向した面に投影される負極部の正極部に対向した面の周縁部が、正極部の負極部と対向した面の周縁部の内側で囲まれるように配置された例、(B)は正極部

31aの負極部30aと対向した面に投影される負極部の正極部に対向した面の周縁部が、正極部の負極部と対向した面の周縁部と一致した例、(C)は負極部30aの正極部31aと対向した面に投影される正極部の負極部に対向した面の周縁部が、負極部の正極部と対向した面の周縁部の外側で囲まれるように配置された例である。

シート電極は120℃で、パラフィルムは45℃で、その他の樹脂部品及び金属部品は60℃で10時間以上の減圧乾燥を行い、露点-40℃以下のドライエア雰囲気下でテストセルを組み立てた。前記テストセルの場合と同様に、二枚のセパレータの間に参照極となるリチウム金属正極及び負極と重ならないように挿入されている。当該参照極を用いて、充放電中の正・負極電位をモニターし、充放電の制御を行った。使用した電解液は、炭酸プロピレン(PC)とメチルエチルカーボネート(MEC)が体積比で1:2に混合されている混合溶媒に過塩素酸リチウム LiClO_4 が2(mol/L)となるように溶解されたものである。なお組み立て後は、大気中の25℃恒温室内で充放電サイクルを行った。

充放電試験は、負極重量換算で100mA/gとなるように電流値を設定し、負極電位が0(V vs Li^+/Li)となるまで定電流で充電し、1分間休止の後、同電流で負極電位が1.2(V vs Li^+/Li)となるまで放電した。このような充放電サイクルを10回繰り返して行い、充放電カーブ及び容量(負極重量換算)を測定した。各セルの充放電カーブを図9~図32に、各サイクルで得られた充放電容量を表5に示す。

[電池の作製]

図8は本発明が適用された18650サイズ型の非水電解質二次電池の構造である。図8において4は正極のシート電極である。前述の黒鉛材料D、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)の水性ディスパーション(三井デュボンフルオロケミカル30J)及びCMC(カルボキシメチルセルロース、第一製薬(株)セロゲン4H)の2重量%水溶液を、重量比で97:1:2となるように混合し、蒸留水を加えてペースト状に混練して正極合剤スラリーを作製した。なお30J及びCMCの比率は固形分の割合である。厚さ20 μm のアルミニウム箔50の両面に当該スラリーを塗布した後、乾燥、圧延し、幅56(mm)に裁断して正

極のシート電極を作製した。

塗布工程においては、単位面積当たりの黒鉛材料の重量が 7.5 mg/cm^2 となるように塗布し、圧延工程においては、圧延ロールの間隔を調節して当該シート電極の空隙率(正極合剤の空隙率)を制御した。このシート電極の一部をシートの長手方向に対して垂直に合剤を搔き取り、アルミニウム製の正極リード板 5 1 を集電体(アルミニウム箔 5 0)上に超音波溶接して取り付けた。

5 は負極のシート電極で、ピッチコークス(新日鉄化学 L P C - A)を微粉碎し、# 3 9 1 メッシュ(目開き $38 \mu\text{m}$)の篩を通過した粉体と結着剤の CMC(カルボキシメチルセルロース、第一製薬(株)セロゲン 4 H)の 2 重量%水溶液を重量比で 9 8 : 2 の割合で混合し、蒸留水を加えてペースト状に混練して負極合剤スラリーを作製した。なお CMC の比率は固形分の割合である。厚さ $14 \mu\text{m}$ の圧延銅箔 5 2 の両面に当該スラリーを塗布した後、乾燥、圧延し、幅 54 mm に裁断して負極のシート電極を作製した。このシート電極の一部をシートの長手方向に対して垂直に合剤を搔き取り、ニッケル製負極リード板 5 3 を集電体上に抵抗溶接して取り付けた。

これら正極及び負極のシート電極を、セパレータ 6 のポリプロピレン製不織布を介して渦巻き状に巻回し、ステンレス製の負極ケース 5 4 内に挿入する。また負極リード板 5 3 は負極端子を兼ねた負極ケース 5 4 の円形底面の中心位置に抵抗溶接した。5 5 はポリプロピレン製絶縁底板で、巻回時に生じる空間と同面積になるように穴が開いている。

以上の操作の後、電解液を注入する。用いた電解液は、炭酸エチレン(E C) とメチルエチルカーボネート(M E C) が体積比で 1 : 4 に混合されている混合溶媒に過塩素酸リチウム LiClO_4 が 2 (mol/L) となるように溶解されたものを用いた。

その後、正極リード板 5 1 をアルミニウム製封口板 5 6 にレーザー溶接する。5 7 はニッケル製の正極端子であり、アルミニウムラミネート箔 5 8 を介して封口板 5 6 と共に嵌合され、電池蓋要素が構成されている。アルミニウムラミネート箔 5 8 は電池に異常が起きて、電池内圧が上昇した場合に内部のガスが外部へ放出されるように取り付けた安全弁である。最後に負極ケース 5 4 の開口部を、

ポリプロピレン製の絶縁ガスケット59を介して前記蓋要素と共に嵌合し、電池の封口を行う。なお完成電池のサイズは18650型(18φmm×65mm)である。

[電気二重層キャパシタの作製]

- 5 本発明の電池と対比するために、正・負極共に電位を変化させても電極から電解質への電荷の移動が起こらない分極性電極で構成されているため、繰り返し充放電回数が無限とされている電気二重層キャパシタを作製し、比較試験を行った。電気二重層キャパシタも前記[電池の作製]と同様に18650サイズ型セルとして作製した。その構造は図6と同様であるので、図8を用いて電気二重層キャパシタ
- 10 の構造を説明する。図8において4は正極板であり、活性炭YP-17(クラレケミカル(株)社製)、アセチレンブラックHS-100(電気化学工業(株)社製)、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)の水性ディスパーション(三井デュボンフルオロケミカル30J)及びCMC(第1製薬(株)セロゲン4H)の2重量%水溶液を、重量比で88:8:2:2となるように混合し、蒸留水を加えてペース
- 15 ト状に混練して正極合剤スラリーを作製した。なお30J及びCHCの比率は固形分の割合である。厚さ20μmのアルミニウム箔50の両面に当該スラリーを塗布した後、乾燥、圧延し、幅56mmに裁断して正極のシート電極を作製した。

- このシート電極の一部をシートの長手方向に対して垂直に合剤を掻き取り、アルミニウム製の正極リード板51を集電体(アルミニウム箔50)上に超音波溶接
- 20 して取りつけた。

- 5は負極のシート電極で、正極の場合と全く同様な手順でスラリーを作製した。厚さ14μmの圧延銅箔52の両面に当該スラリーを塗布した後、乾燥、圧延し、幅56mmに裁断して負極のシート電極を作製した。このシートの一部をシートの長手方向に対して垂直に合剤を掻き取り、ニッケル製負極リード板53を集電
- 25 体上に抵抗溶接して取りつけた。

なお電気二重層キャパシタの場合は、前述のように、正極及び負極のシート電極の幅が同じである。図8では負極の幅の方が正極のそれより短くなっているが、当該構成は電池の場合のみである。

これ以降の操作は電池の作製方法と全く同じであるので省略する。なお電解液

として、プロピレンカーボネート溶媒にテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート $(C_2H_5)_4NBF_4$ が $1 (mol/L)$ となるように溶解されたものを用いた。

[電池の充放電試験]

- 5 得られた電池を $25^\circ C$ の恒温室内に設置し、以下に示す充放電試験を行った。まず負極重量を基準として $100 mA/g$ の電流値を設定し、電池電圧が $4.7 V$ となるまで定電流で充電した。1 分間休止の後、同じ電流で電池電圧が $2.5 V$ となるまで定電流で放電を行った。この充放電サイクルを 10 回繰り返したが、当該充放電サイクルは活性化処理であり、充放電サイクルの回数には含まない。
- 10 次の充放電サイクルを第 1 サイクル (初期サイクル) とし、充電電流を $1 A$ 、充電電圧を $4.6 V$ 、充電時間を 10 分とした定電流/定電圧充電を行い、5 分間休止の後、電流を $0.5 A$ 、放電カットオフ電圧を $2.5 V$ とした定電流放電を行う充放電サイクルを 1000 回繰り返した。

[電気二重層キャパシタの充放電試験]

- 15 得られた電気二重層キャパシタを $25^\circ C$ の恒温室内に設置し、以下に示す充放電試験を行った。まず正極の電極面積を基準として $0.1 mA/cm^2$ となるように電流値を設定し、端子間電圧が $2.3 V$ となるまで定電流で充電を行い、5 分間休止の後、同じ電流で $0 (V)$ となるまで放電する充放電サイクルを 10 回繰り返した。この充放電は活性化処理であり、充放電サイクルの回数には含まない。
- 20 次の充放電サイクルを第 1 サイクル (初期サイクル) とし、充電電流を $1 A$ 、充電電圧を $2.3 V$ 、充電時間を 10 分とした定電流/定電圧充電を行い、5 分間休止の後、電流を $0.5 A$ 、放電カットオフ電圧を $0.575 (V)$ とした定電流放電を行う充放電サイクルを 1000 回繰り返した。

<<実施例の結果と概要>>

- 25 [黒鉛材料 A 群及び B 群のテストセルによる試験]

第 1 サイクル目及び 10 サイクル目に得られた放電容量、及び 10 サイクルまでの放電容量維持率を表 2 中に示す。ここで容量維持率とは、10 サイクル後の放電容量の初期放電容量に対する割合 (%) である。

a) ホウ素を含まない黒鉛材料

充電電圧を4.8Vとし、電解液として2M LiClO_4/PC を使用した場合の、結晶化度の異なる種々の黒鉛材料の充放電サイクルをテストセルNo. 1, 12, 13, 14において検討した。その初期放電容量を比較すると、d(002)が小さいほど、即ち黒鉛化度が高くなるほど大きくなった。テストセルNo. 1, 13, 14の充放電カーブを図9, 10, 11に各々示す。これらのカーブには、充電及び放電過程とも平坦部が出現していた。またサイクルの進行と共に充電開始電圧が上昇し、放電開始電圧が低下して、放電容量が低下し続けた。

テストセルNo. 14, 18, 19において、充電電圧を4.8Vとし、黒鉛材料SFG-6の充放電特性に与える電解液の影響を検討した。各々の充放電カーブを図11, 12, 13に示す。電解液として2M LiPF_6/PC 又は2M LiBF_4/PC を使用した方が、2M LiClO_4/PC を用いるよりも充放電サイクルの進行に伴うカーブの変化が小さかった。ただし何れの電解液を用いた場合でも放電容量のサイクル劣化が大きく、実用的であるとは言えない。

テストセルNo. 20, 21, 22において、充電電圧を5.0Vとした場合の黒鉛材料のサイクル特性を、SFG-6を例に取り、各電解液毎に検討した。各々の充放電カーブを図14, 15, 16に示す。何れの電解液を用いた場合であっても、初期容量は充電電圧を4.8Vとした場合より高い値が得られた。しかし、10サイクル後の容量維持率は4.8Vの場合の方が高かった。

以上で検討を行ってきたように、ホウ素を添加しないで最終的な熱処理を行った黒鉛材料を用いたテストセル(No. 1, 12~14, 18~22)は、何れの電解液を用いても、10サイクルを行っただけで放電容量が大きく劣化した。10サイクル目の容量維持率が最も高かったのは、テストセルNo. 19で、電解液として2M LiBF_4/PC を、黒鉛材料としてSFG-6を使用した場合であるが、高々84%程度である。また充電電圧を4.8Vとした場合に、第1サイクル目の放電容量が最も大きかったセルも、前記と同じ仕様のセルであったが、その値は約23mAh/gであった。

b) 本発明に係るホウ素を含んだ黒鉛材料

テストセルNo. 2~9において、充電電圧を4.9Vとし、電解液として2M LiClO_4/PC を使用した場合の、種々の割合でホウ素を含有する黒鉛材

料のサイクル特性を検討し、黒鉛化前の炭素原料が同じで、ホウ素が含まれていない黒鉛材料の場合（テストセルN o. 1）と比較した。ホウ素が含まれた黒鉛材料のサイクル特性は、テストセルN o. 1と比較して容量維持率が極めて高かった。黒鉛化後のホウ素濃度が0.02重量%のテストセルN o. 2は、テストセルN o. 1と比較すれば容量維持率の向上が認められ、ホウ素添加の効果は十分に認められたものの、ホウ素含有量が低すぎたために他のテストセルN o. 3～9と比較して容量維持率が低下した。テストセルN o. 2及び3を比較して明らかかなように、黒鉛化後のホウ素含有濃度は0.05重量%以上とした方が好ましいと言える。また黒鉛化後の含有ホウ素濃度と初期放電容量の関係に着目すると、ホウ素濃度が高くなるほど放電容量が大きくなる傾向が認められたものの、4.74重量%を境にして逆に減少傾向へ転じた。含有ホウ素濃度が高過ぎる場合は、前述のように、黒鉛化前に添加したホウ素化合物が炭化ホウ素（ B_4C ）として残存し、ホウ素が固溶した黒鉛材料の割合が減少するからであると考えられる。例えばテストセルN o. 9は残存したホウ素の割合が12.6重量%であるが、他のテストセル（N o. 2～8）と比較して放電容量が著しく低下していた。以上の結果から、黒鉛化後の残存したホウ素の割合は、サンプルN o. 8（テストセルN o. 8）の11重量%が上限であり、この値以下とする方が好ましい。

テストセルN o. 10, 11では、ホウ素を含む化合物の熱処理温度を低下させることにより、黒鉛化度を低下させたホウ素含有黒鉛材料の充放電挙動を検討した。ホウ素化合物を添加することで、1500℃という低い温度で熱処理した場合（サンプルN o. 11）であってもd（002）が3.365（オングストローム）となり、2900℃で熱処理されたホウ素を含まない黒鉛材料の場合（サンプルN o. 1）よりも結晶性が向上した。更にサンプルN o. 11は充放電サイクルを行っても放電容量の低下（サイクル特性の劣化）が認められなかった。一方1200℃で熱処理されたサンプルN o. 10のd（002）に関しても、サンプルN o. 1の場合と比較して明らかかなように、結晶性は同様に高いと判断できる。ただし、そのホウ素含有濃度が0.05重量%を超えているにも拘わらず、10サイクル後の放電容量は初期容量よりも低かった。この原因は、熱処理温度が低すぎたために、結晶の発達が不十分だったからである。サンプルN o. 10

の $d(002)$ は 3.371 (オングストローム) であり、サンプル 11 の値 3.365 (オングストローム) と比較して大きいことから明らかである。以上の結果から、ホウ素が含まれた黒鉛材料の $d(002)$ は 3.365 (オングストローム) 以下であることが望ましいと言える。

- 5 テストセル No. 14, 15 において、元々結晶性の高い黒鉛材料 SFG-6 にホウ素化合物を添加し、熱処理したことによる充放電特性の変化を検討した。以上の操作により SFG-6 の $d(002)$ は減少し、ラマン分光法により算出される R 値は高くなった。従って 2900°C の熱処理により、添加したホウ素が SFG-6 に固溶したと考えられる。
- 10 ホウ素が含まれた黒鉛材料サンプル No. 15 の初期放電容量及び 10 サイクル後の容量維持率は、元々の黒鉛材料 SFG-6 の場合よりも共に高く、黒鉛材料にホウ素を含有させた場合でもサイクル特性を大幅に改善できることが分かった。

15 以上のようにホウ素が含有された黒鉛材料は、ホウ素が含まれていない黒鉛材料と比較して大きな放電容量が得られ、サイクル特性に極めて優れることが分かった。ホウ素の存在状態まで特定することはできないが、通常の黒鉛材料と比較した場合の差異は、ラマンスペクトルを測定することにより算出される R 値に良く現れている。同様な $d(002)$ であってもラマンスペクトルの R 値はホウ素が含まれた黒鉛材料の方が高く、そのような値は $d(002)$ が 3.365 (オ
20 ングストローム) 以下の通常の黒鉛材料には認められなかった。R 値は少なくともサンプル No. 2 が示した 0.35 以上であれば、本発明の効果は十分に得られる。

25 電解液として 2M LiClO₄/PC を、充電電圧を 4.9V とした場合における、ホウ素を含んだ黒鉛材料の代表的な充放電カーブを、サンプル No. 5 (テストセル No. 5) の場合を例にとり、図 17 に示す。第 1 サイクルの充電カーブはホウ素を含まない通常の黒鉛材料の場合 (図 9 ~ 16) と同様な形態であるが、その後得られる放電カーブには明確な平坦部が認められず、ヒステリシスが現れた。第 2 サイクル以降に得られた放電カーブにも平坦部は認められず、容量の増加に伴って電位が単調に減少する形態であった。このようにホウ素を含ん

だ黒鉛材料の充放電カーブは、通常のホウ素を含まない黒鉛材料の場合とは異なるため、従来の黒鉛材料の場合とは充放電反応機構が異なっている可能性も考えられる。

このような現象は、異なる電解液を用いた場合にも認められた。テストセルNo. 16, 17では、テストセルNo. 5の電解液を2M LiPF_6/PC 又は2M LiBF_4/PC とした場合の充放電特性について検討した。充放電カーブを図18, 19に各々示す。両電解液の場合共に、初期充放電カーブには前述のようなヒステリシスが認められ、その後続く放電カーブにも明確な平坦部は認められなかった。またテストセルNo. 16, 17は充電電圧を5.0V以上に設定したが、通常の黒鉛材料で観察された(テストセルNo. 20~2)ような激しいサイクル特性の劣化は認められなかった。

なお本実施例では、サンプルNo. 5の黒鉛材料に対してのみ、電解液を2M LiPF_6/PC 又は2M LiBF_4/PC とした場合の結果を示したが、他のホウ素が含まれた黒鉛材料のサンプルNo. 2~4, 6~11及び15についても2種の電解液を使用して同じ試験を実施したところ、同様な傾向が認められたため、個別の結果に関するデータは省略した。

テストセルの実験を通して、ホウ素又はホウ素化合物を含有する炭素材料を熱処理して得られた黒鉛材料であって、その(002)面の面間隔 $d(002)$ が3.365(オングストローム)以下で、R値が0.35以上であれば、同様な $d(002)$ である黒鉛材料と比較して放電容量が大きく、且つ充放電サイクルを繰り返しても放電容量の低下が極めて小さいことが分かった。また以上のようにして得られた黒鉛材料の中でも、黒鉛に含まれるホウ素の割合が0.05~11重量%の範囲である場合には、大きな放電容量が確保されたまま10サイクル後の容量維持率が100%を超え、試験の範囲内ではサイクルの進行に伴う放電容量の劣化が認められなかった。

[黒鉛材料C群, D, Eのテストセルによる試験]

表3に、黒鉛材料C群及び黒鉛材料D, Eで得られた黒鉛材料の物性値、テストセルによる試験で得られた第1サイクル目及び第500サイクル目の放電容量、及び容量維持率(第1サイクル目の放電容量に対する第500サイクル目の放電

容量の割合)を示す。

黒鉛材料C群では、黒鉛材料中に残存するホウ素含有率及びケイ素含有率が、放電容量及びサイクル特性に与える影響について調査した。黒鉛化後の残存ホウ素濃度が同様なグループ内(サンプルNo. 23~26, No. 27~30, No. 31~34, No. 35~38)で比較すると、ケイ素とホウ素の両方を含有した黒鉛材料は、ホウ素のみを含有した黒鉛材料より放電容量が大きく、且つ500サイクルまでの容量維持率が向上している。従って表3より、黒鉛材料に含まれるホウ素の含有率が0.05~11重量%の範囲内において、更にケイ素が0.01~5重量%の範囲内で含有された場合は、放電容量の増加及びサイクル特性の向上効果が得られると判断できる。黒鉛材料の物性値に着目すると、ホウ素に加えケイ素が含有されることにより、ホウ素単独が含有された場合よりもd(002)及びラマンスペクトルR値が共に大きくなっていることから、ケイ素の導入により黒鉛結晶の歪が大きくなったと考えられ、放電容量及びサイクル特性の向上との相関が認められた。

ただし、ケイ素とホウ素の両方が含有されたサンプル(例えばサンプルNo. 24)よりも、ホウ素のみを含有したサンプル(例えばサンプルNo. 31)の方が放電容量及びその容量維持率が共に高い場合もあるため、ケイ素含有の効果を得るためにはホウ素の含有率も共に考慮しなければならないことが分かる。

表3においてサンプル39及び40は、原料炭素材料(黒鉛材料C群)及びそれに混合するホウ素化合物(B_2O_3)、ケイ素化合物(SiO_2)共に、サンプルNo. 23~38と同じであるが、その製造工程において、前記混合処理の後一旦成型し、熱処理(黒鉛化)後に再び粉砕する点で異なる。サンプルNo. 39のホウ素含有率及びケイ素含有率は、No. 29の場合と殆ど同様であるが、放電容量及び500サイクルの容量維持率は、共にサンプルNo. 39の方が大きい。またサンプルNo. 40のホウ素含有率は、No. 27の場合と殆ど同様であるが、放電容量及び500サイクルの容量維持率は、共にサンプルNo. 40の方が大きい。サンプルNo. 39と29、27と40の500サイクル過程における充放電カーブを図20~23に示す。製造工程の違いに起因した充放電カーブの相違は認められなかったが、黒鉛材料に含有されたホウ素及びケイ素の分

散状態が良好であったためと考えられる。

[黒鉛材料F群のテストセルによる試験]

黒鉛材料F群（サンプルF-1～12）の粒度分布と負荷特性を表4に示す。
1 mA/cm²で得られた容量は殆ど同様であるが、平均粒子径が10～60 μm
5 であって、且つ5 μm以下の粒子の占める割合が10%以下の場合（サンプルF
-4, 6, 8, 10, 11）に限り、100 mA/cm²での容量維持率（1 mA
/cm²の電流密度で得られた放電容量に対する、100 mA/cm²で得られた
放電容量の割合）が40%以上であった。平均粒子径が10 μm以下の微粉であ
るか、又は60 μm以上の粗粉である場合や、5 μm以下の粒子の占める割合が
10 10%以上の場合には、特に60 mA/cm²以上の領域で得られる容量及び容量
維持率が低下する傾向が認められた。

サンプルF-2、F-6及びF-12の放電カーブを図24～26に示す。容
量維持率が低かったF-2、F-12は、特に60 mA/cm²以上の領域におい
て、放電開始直後の電圧降下が特に大きく、分極の大きさが粒度分布に依存する
15 ことが分かった。

[テストセルタイプの電池による充放電試験]

下表5に各サイクルで得られた充放電容量、充放電効率、及び放電容量維持率
（第1サイクルで得られた放電容量に対する、各サイクルで得られた放電容量の
割合）を、図27～32に各セルの充放電カーブを示す。

表5 正・負極の配置方法を変えたテストセルの充放電容量

電池仕様	調査項目	充放電サイクル数					
		1	2	3	5	7	10
5 正極：φ15mm 負極：φ13mm	充電容量(mAh/g)	399.9	212.8	190.7	182.9	182.4	184.0
	放電容量(mAh/g)	177.4	174.7	170.2	170.2	171.9	176.3
	充放電効率(%)	44.4	82.1	89.3	93.1	94.2	95.8
	容量維持率(%)	100.0	98.4	96.0	96.0	96.9	99.4
10 正極：φ13mm 負極：φ13mm	充電容量(mAh/g)	460.2	253.2	219.5	173.6	149.8	137.1
	放電容量(mAh/g)	177.8	178.9	176.1	155.6	138.9	129.4
	充放電効率(%)	38.6	70.7	80.2	89.6	92.7	94.4
	容量維持率(%)	100.0	100.6	99.1	87.5	78.1	72.8
15 正極：φ13mm 負極：φ15mm	充電容量(mAh/g)	1302.2	578.6	382.3	274.4	284.7	265.6
	放電容量(mAh/g)	181.5	186.5	193.6	196.1	208.9	216.5
	充放電効率(%)	13.9	32.2	50.7	71.5	73.4	81.5
	容量維持率(%)	100.0	102.8	106.7	108.0	115.1	119.3

25 第一サイクルの充放電効率は、正極部の負極部と対向した面に投影される負極部の正極部に対向した面の周縁部が、正極部の負極部と対向した面の周縁部の内側で囲まれるように配置した（正極15φmm－負極13φmm）の場合が3セルの中で最も高かった。また当該セルでは、顕著なサイクル劣化も認められなかった。

30 正極部の負極部と対向した面に投影される負極部の正極部に対向した面の周縁部が、正極部の負極部と対向した面の周縁部と一致するように配置した（正極13φmm－負極13φmm）の場合は、第一サイクルでの充放電効率が（正極15φmm－負極13φmm）の場合より低く、また大きなサイクル劣化が認められた。

35 負極部の正極部と対向した面に投影される正極部の負極部に対向した面の周縁部が、負極部の正極部と対向した面の周縁部の内側で囲まれるように配置した（正極13φmm－負極15φmm）の場合、第一サイクルでの不可逆容量が3セルの中で最も大きく、且つ各サイクルでの充放電効率が最も低かった。充放電サイクルの進行に伴う容量劣化は認められなかったが、第一サイクルで発生する負荷

逆容量が大き過ぎるため、電解液中に溶解した溶質の多くが不可逆的に消費されるため好ましくない。

以上のように正・負極の配置方法は、正極部の負極部と対向した面に投影される負極部の正極部に対向した面の周縁部が、正極部の負極部と対向した面の周縁部の内側で囲まれる（覆われる）ように配置しなければ良好な電池特性は得られないことが分かった。

[電池及び電気二重層キャパシタの充放電試験]

前述の黒鉛材料Dを正極材料とし、正極合剤の空隙率を種々に変化させた正極シート電極を作製し、前述のような手順〔電池の作製〕に従って電池を作製した。

10 正極合剤の空隙率と初期放電容量、1000サイクル後の放電容量、及び1000サイクル後の容量維持率を下表6に示す。

表6 正極合剤の空隙率と放電容量、及び容量維持率の関係

空隙率	初期容量 (mAh/g)	1000サイクル後の容量 (mAh/g)	1000サイクル後の維持率 (%)
0.11	90.1	48.0	53.3
0.15	89.0	55.0	61.8
0.20	87.9	61.3	69.7
0.24	86.6	66.8	77.1
0.29	85.2	71.8	84.3
0.34	83.7	75.7	90.4
0.38	82.0	78.4	95.6
0.43	80.2	78.7	98.1
0.48	78.1	77.8	99.6
0.52	75.8	75.6	99.7
0.57	73.2	73.2	100.0
0.61	70.2	70.2	100.0
0.66	66.8	66.8	100.0
0.71	62.8	62.8	100.0
0.75	58.2	58.2	100.0

また空隙率と初期放電容量、及び1000サイクル後の容量維持率との関係を図33に示す。容量維持率とは、1000サイクル後の放電容量の第一サイクルで放電容量に対する割合(%)である。

図33で示されたように、空隙率を増加させるほど電池容量は低下するが、逆に1000サイクル後の容量維持率は向上し、空隙率が0.57以上であれば何れの電池も約100%であった。代表的な充放電カーブとして、正極合剤の空隙率を0.57に設定した電池の初期放電カーブを図34に示す。なお本仕様の電

池は1000サイクルまでの容量維持率が約100%であり、1000サイクルまでの放電カーブは殆ど初期放電カーブに重なっていることを確認した。正極合剤の空隙率が他の仕様である電池も、放電カーブの形態は殆ど同様であった。1000サイクル後の放電容量維持率が70%以上、放電容量が70 (mAh) 以上の特性を同時に満足するためには、空隙率を0.2~0.6に設定しなければならないことがわかった。

比較を行った電気二重層キャパシタの初期放電容量は26.8 (mAh)、1000サイクル後の放電容量は26.8 (mAh)、1000サイクル後の容量維持率は99.9%であった。また初期放電カーブを図34に示す。なお電気二重層キャパシタは1000サイクルまでの容量維持率が約100%であり、1000サイクルまでの放電カーブは殆ど初期放電カーブに重なっていることを確認した。電気二重層キャパシタの1000サイクルまでの容量維持率は極めて高いものの、得られた放電容量は前記実施例電池と比較して小さかった。

図34の放電カーブから算出される電力量は、実施例電池の場合が0.263 (Wh)、電気二重層キャパシタの場合が0.027 (Wh)であり、そのエネルギー密度を比較すれば、実施例電池は電気二重層キャパシタの約10倍であった。

産業上の利用の可能性

本発明によれば、例えば、容量が大きく且つサイクル特性に極めて優れた非水電解質二次電池及びその正極の製造方法を提供することができる。

請求の範囲

1. 炭素材料からなる正極、リチウム塩を含んだ電解質、リチウム金属又はリチウムの吸蔵・放出が可能な材料からなる負極とを備えた非水電解質二次電池において、前記正極はホウ素化黒鉛材料であって、該ホウ素化黒鉛中に含まれるホウ素及びホウ素化合物の、ホウ素としての存在比率が0.05～1.1重量%であることを特徴とする非水電解質二次電池。
5
2. 請求項1記載の非水電解質二次電池の正極は、ケイ素含有のホウ素化黒鉛材料であって、該黒鉛中に含まれるケイ素及びケイ素化合物のケイ素としての存在比率が0.01～5重量%であることを特徴とする非水電解質二次電池。
- 10 3. 炭素材料からなる正極、リチウム塩を含んだ電解質、リチウム金属又はリチウムの吸蔵・放出が可能な材料からなる負極とを備えた非水電解質二次電池において、前記正極の炭素材料として黒鉛材料、易黒鉛化性炭素材料又はその出発原料若しくは炭素前駆体から選択される一種以上の材料を使用し、これらの材料を粉砕し、これにホウ素又はホウ素化合物の微粉末及び結着成分を添加・混合し、
15 一旦成形体とした後に、これらを不活性ガス雰囲気中で熱処理（黒鉛化または炭素化）し、その後粉砕・粒度調整したことを特徴とする非水電解質二次電池の正極材料の製造方法。
4. 前記正極の炭素材料の粉砕後に、前記ホウ素又は前記ホウ素化合物の微粉末に加えてケイ素又はケイ素化合物の微粉末を添加し、これらに結着成分を添加・
20 混合し、一旦成形体とした後に、これらを不活性ガス雰囲気中で熱処理（黒鉛化または炭素化）し、その後粉砕・粒度調整したことを特徴とする請求項3記載の非水電解質二次電池の正極材料の製造方法。
5. 前記粉砕・粒度調整してなる正極材料の平均粒子径が10～60（ μm ）であり、且つ粒径5（ μm ）以下の粒子が、正極材料全体に対して体積率で10%
25 以下であることを特徴とする請求項3または4記載の非水電解質二次電池の正極材料の製造方法。
6. 前記ホウ素化黒鉛材料が下記（a）及び（b）の要件を共に満足することを特徴とする請求項1乃至5の何れか1項に記載の非水電解質二次電池。
（a）黒鉛結晶構造を有した炭素材料の（002）面の平均面間隔 d （002）

が3. 365オングストローム以下となる。

(b) 波長5145オングストロームのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1580\text{ cm}^{-1} \pm 100\text{ cm}^{-1}$ の波長領域にピークPa、及び $1360\text{ cm}^{-1} \pm 100\text{ cm}^{-1}$ の波長領域にピークPbを有し、Paのピーク強度をIa、Pbのピーク強度をIbとした場合、下式で定義されたR値が0.35以上となる。

$$R\text{値} = I\text{b} / I\text{a}$$

7. 前記ホウ素化黒鉛材料を用いて成形された正極合剤の空隙率が0.2乃至0.6であることを特徴とする請求項1乃至6の何れか1項に記載の非水電解質二次電池。

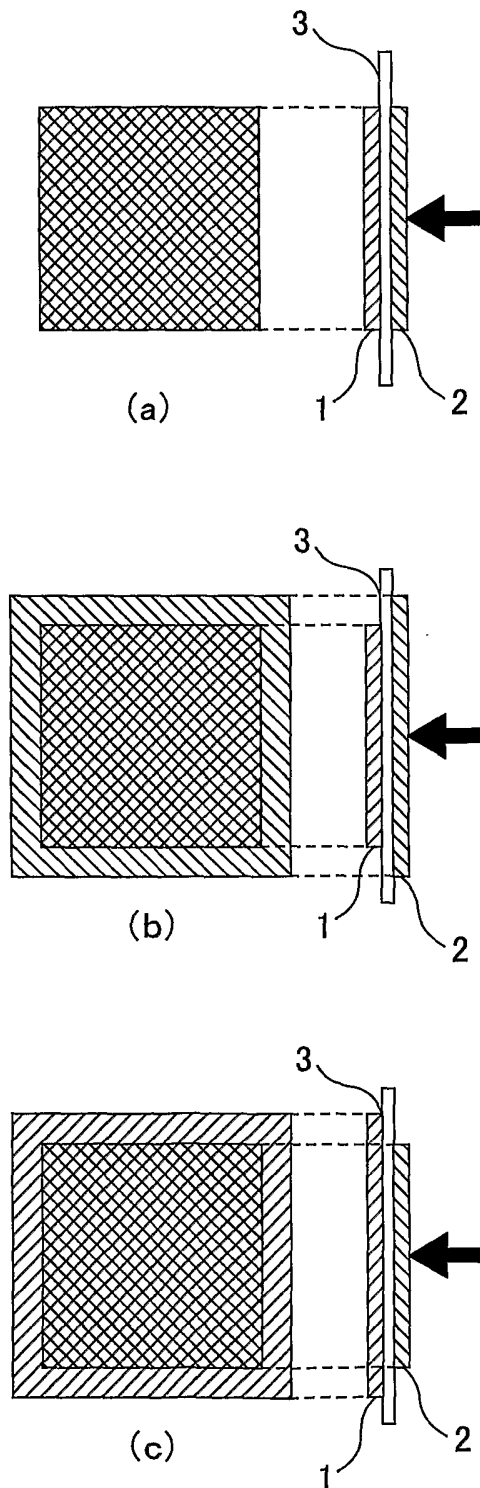
8. 請求項1乃至7の何れか1項に係る前記ホウ素化黒鉛材料を主成分として形成した正極合剤がシート状に成形された正極部とリチウムの吸蔵・放出可能な炭素材料を主成分とした負極合剤がシート状に成形された負極部とをセパレータを介して積層配置して電極体を構成し、該電極体をリチウム塩を含んだ非水電解質と共に密閉容器内に配置して形成した非水電解質二次電池において、該正極部の該負極部と対向した面に投影される該負極部の該正極部に対向した面の周縁部が、該正極部の該負極部と対向した面の周縁部の内側で囲まれるように、該正極部と該負極部とがセパレータを介して配置されたことを特徴とする非水電解質二次電池。

9. 請求項1乃至7の何れか1項に係る前記ホウ素化黒鉛材料を主成分として形成した正極合剤で構成された帯状の正極部と、リチウムの吸蔵・放出可能な炭素材料を主成分とした負極合剤で構成された帯状の負極と、帯状のセパレータとが各々積層された電極体を構成し、その長手方向に沿って渦巻状に捲回されて、前記正極部と前記負極部との間に前記セパレータが介在するように構成された捲回電極体を具備する非水電解質二次電池において、前記負極部の最内周領域の更に内周に、前記正極部の周回領域を設けると共に、当該周回領域の末端部が、前記負極部の最内周領域に位置する末端部よりはみ出すように、当該周回部の内周に向かった長手方向に第一の余裕部を設け、前記負極部の最外周領域の更に外周に、前記正極部の周回領域を設けると共に、当該周回領域の末端部が、前記負極部の

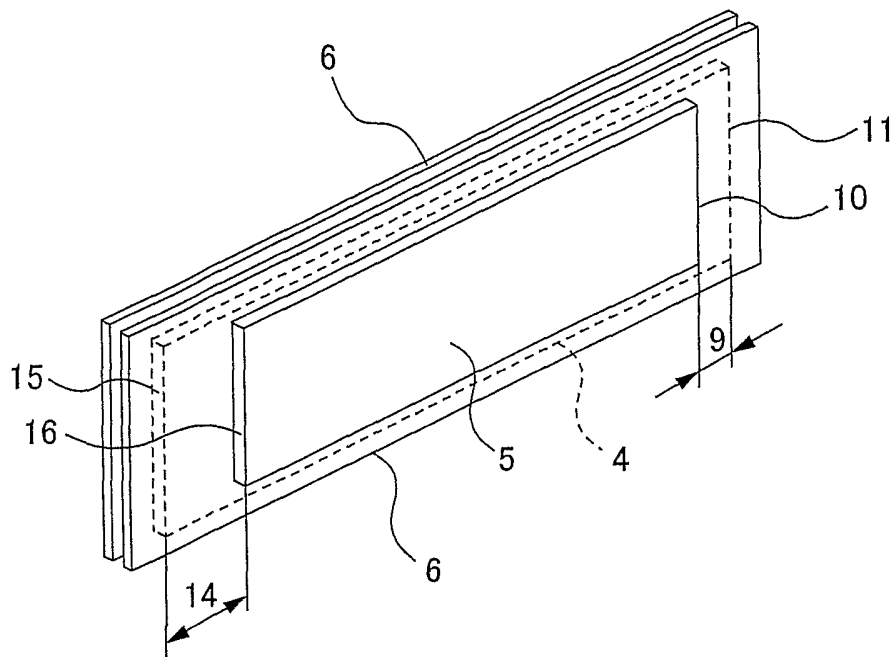
51

最外周領域に位置する末端部よりはみ出すように、当該周回部の外周に向かった長手方向に第2の余裕部を設け、前記負極部の幅方向に位置する両末端部から、前記正極部の幅方向の末端部が、負極部の長手方向の全領域に渡ってはみ出すように第3及び第4の余裕部を設けたことを特徴とする非水電解質二次電池。

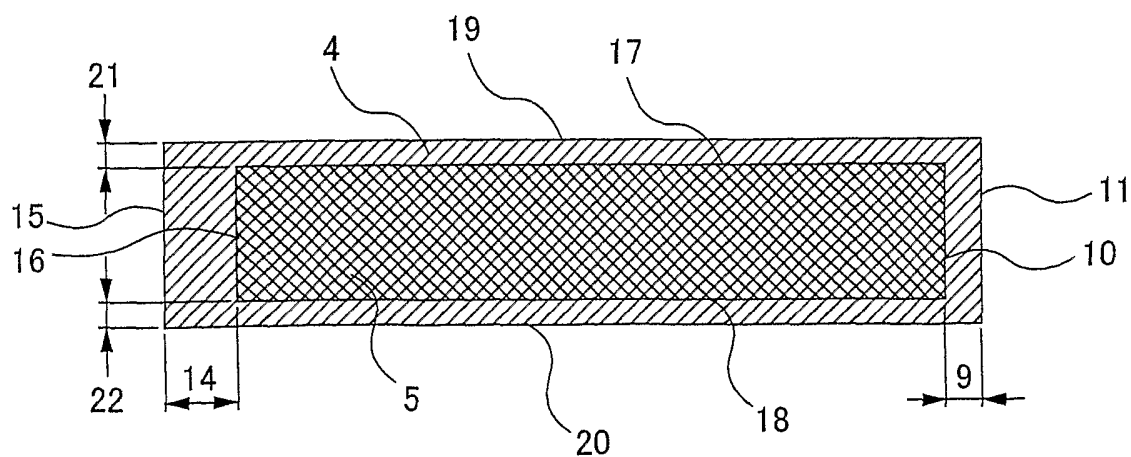
第1図



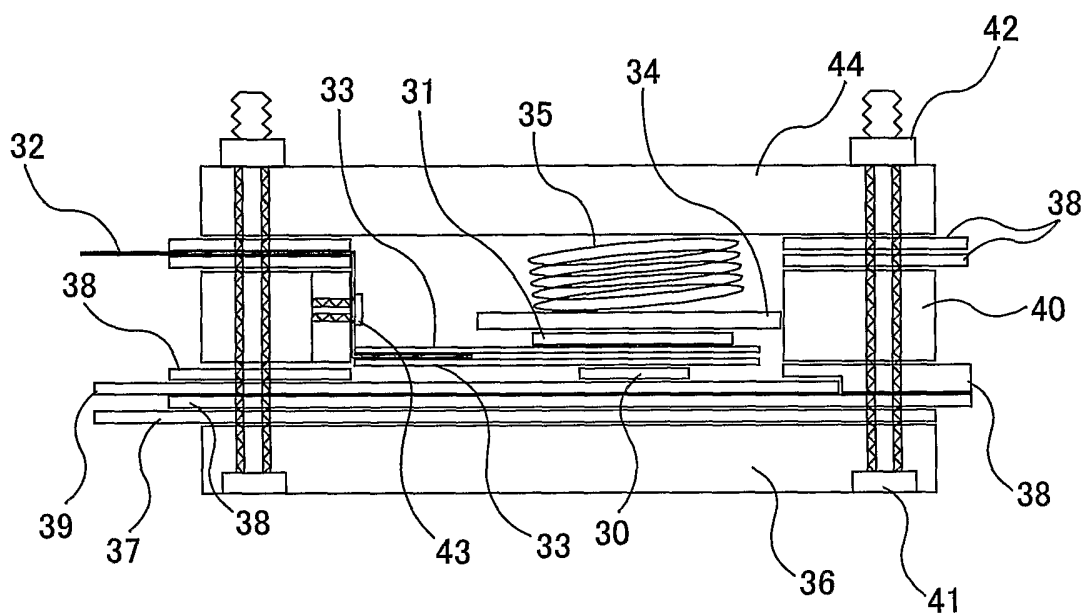
第3図



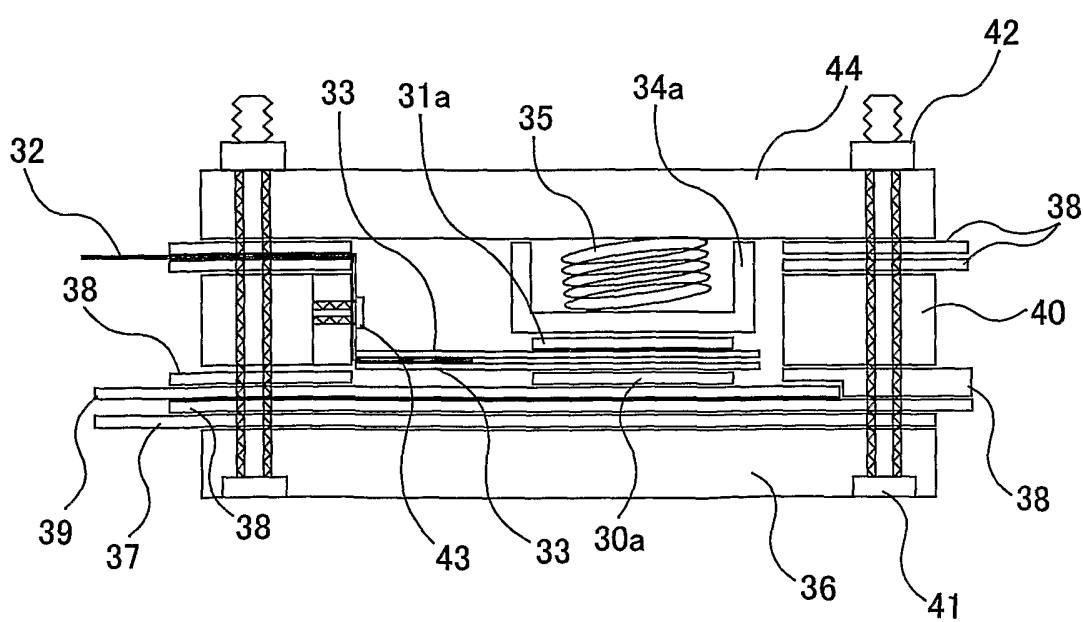
第4図



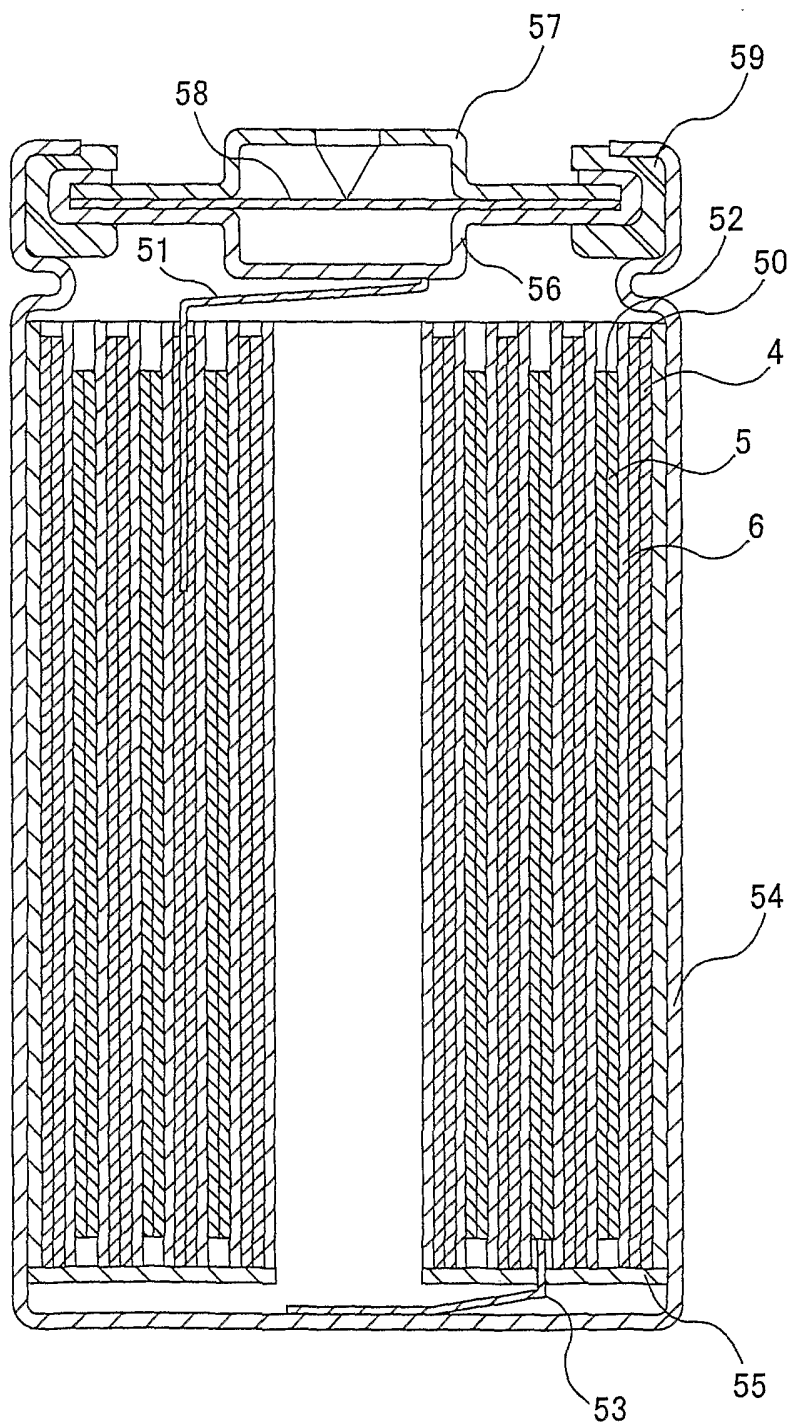
第5図



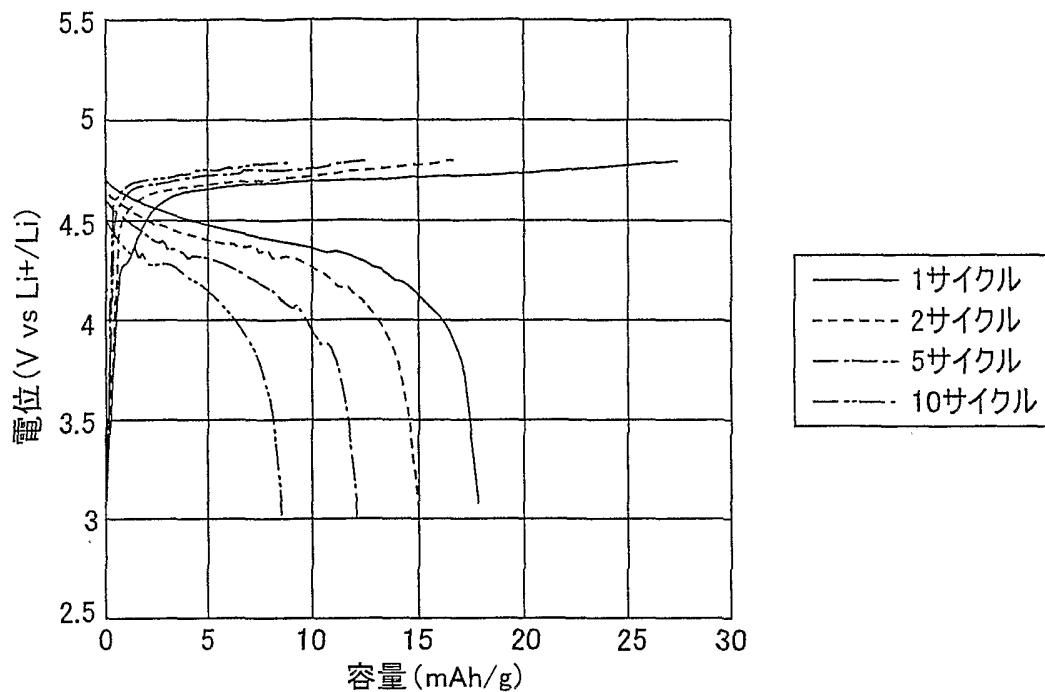
第6図



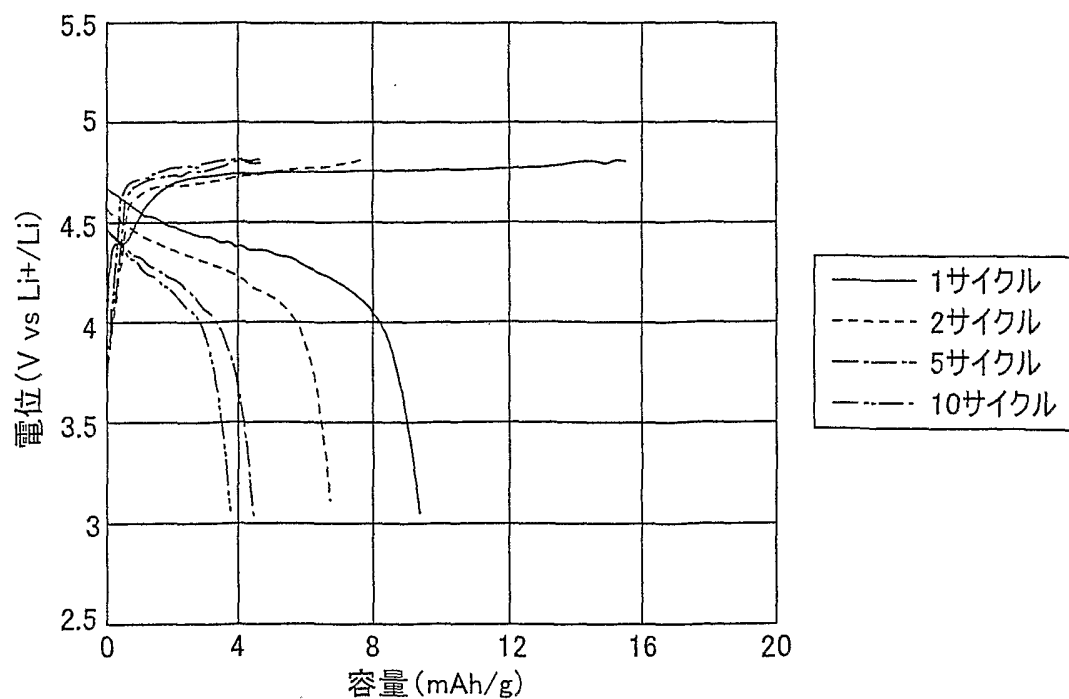
第8図



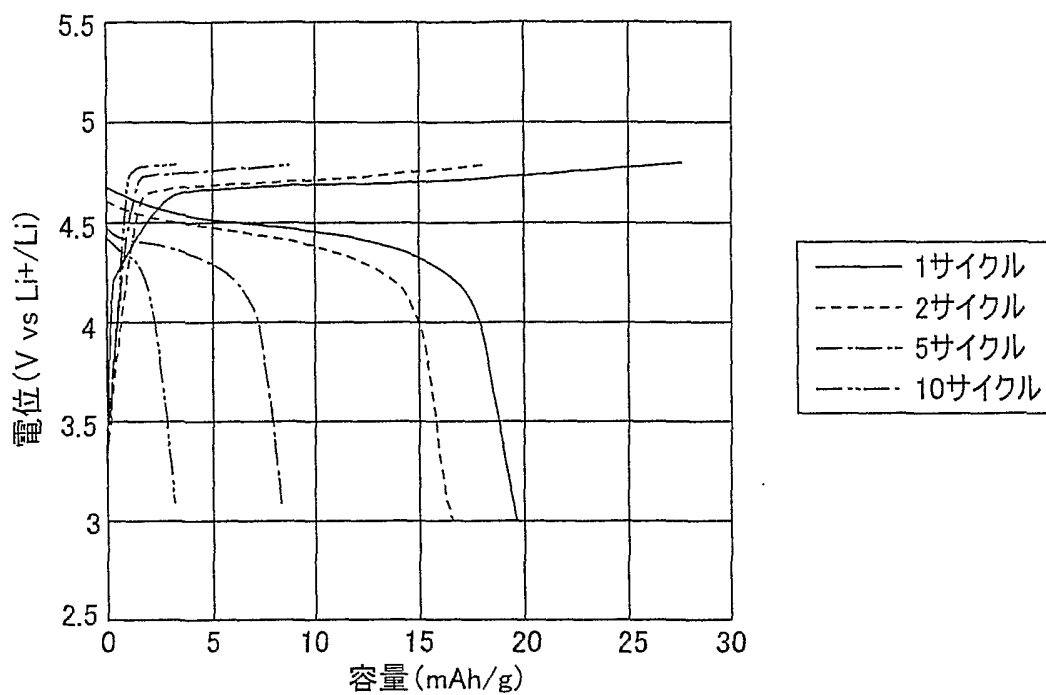
第9図



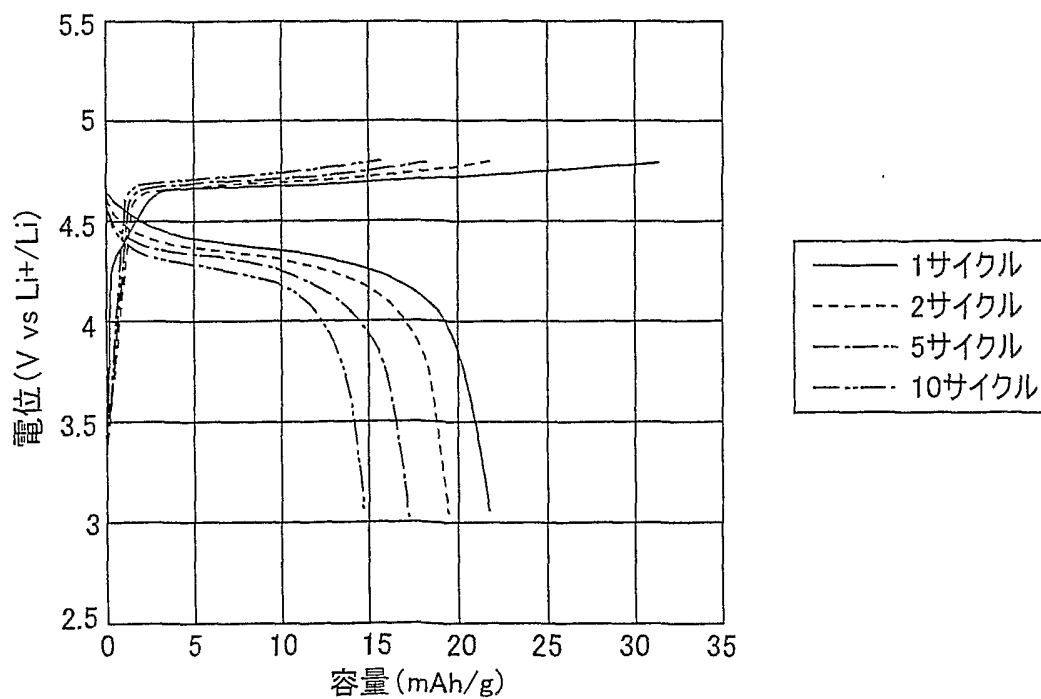
第10図



第11図

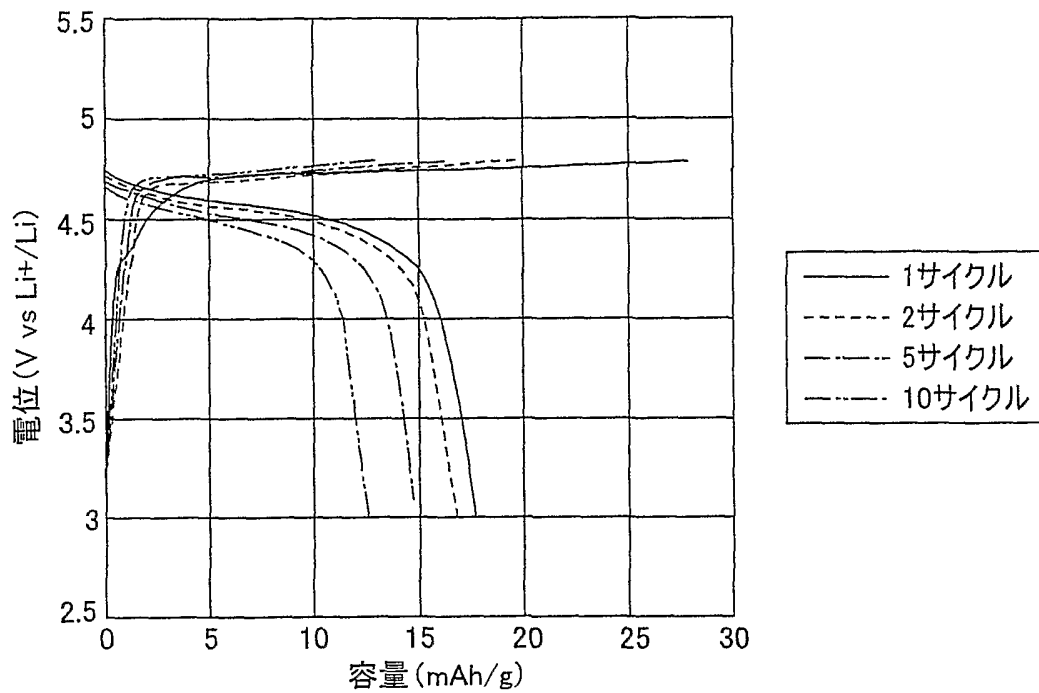


第12図

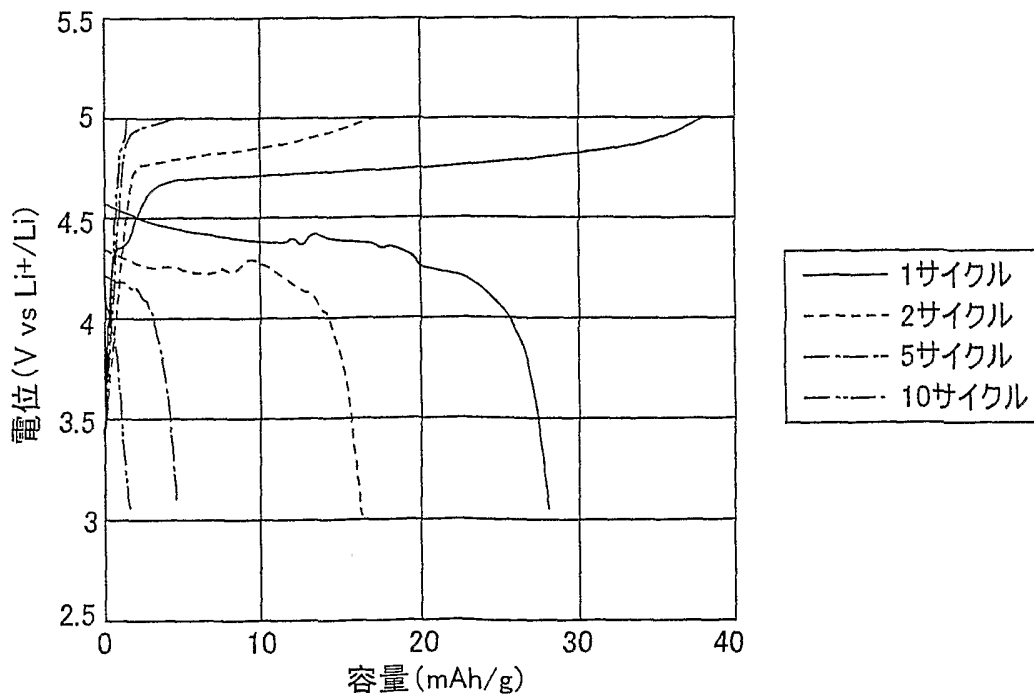


8/20

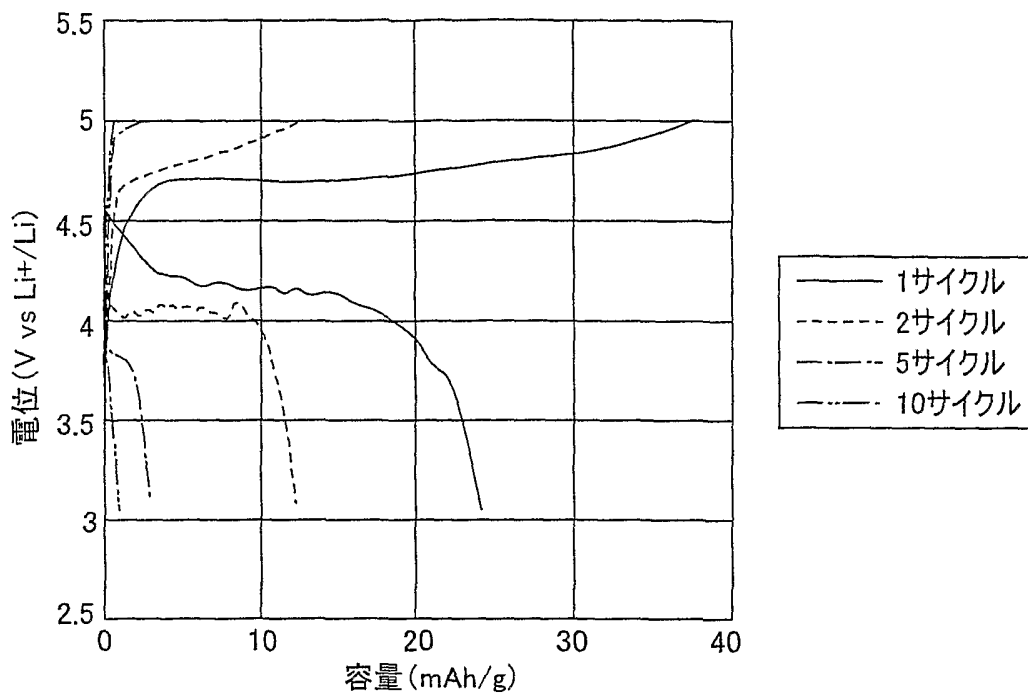
第13図



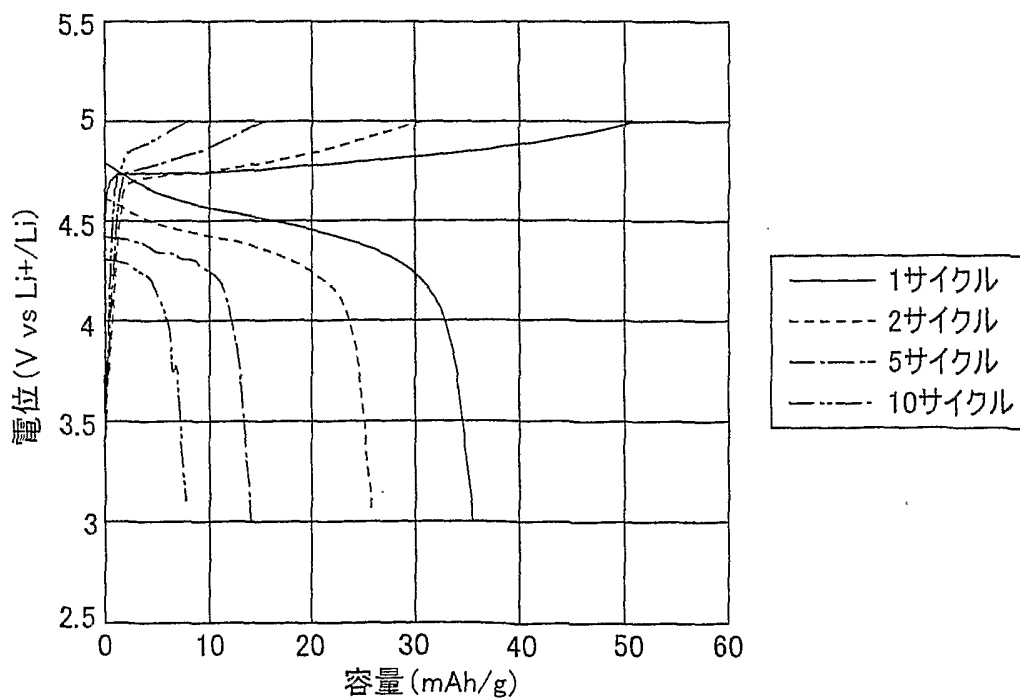
第14図



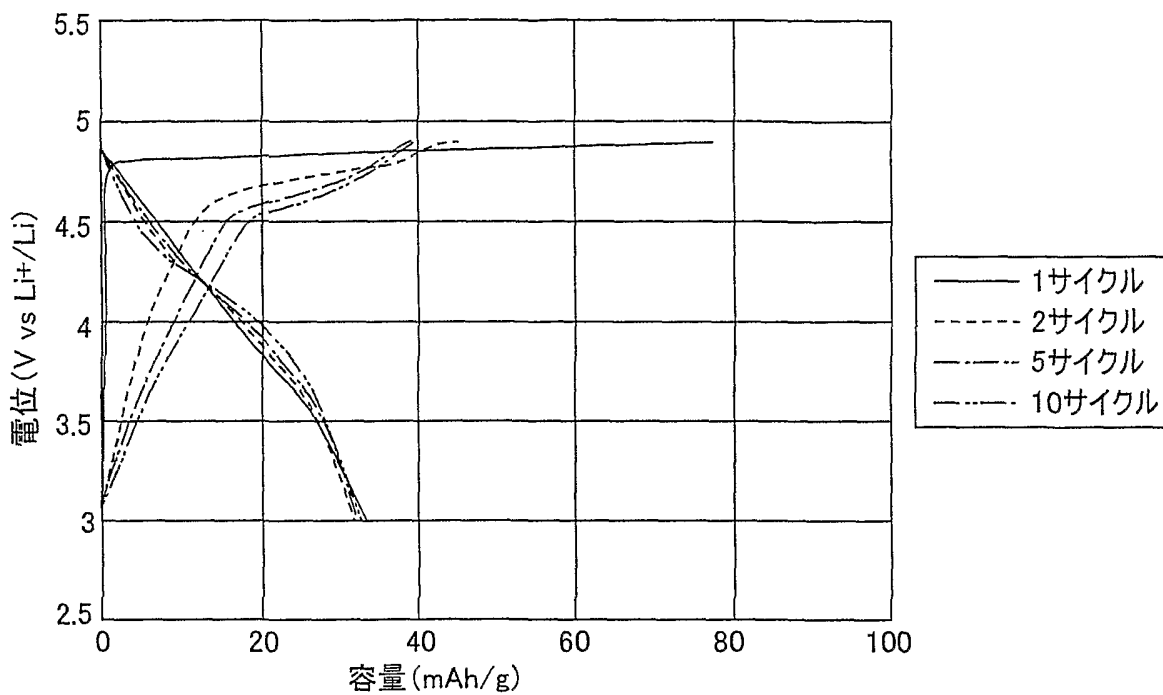
第15図



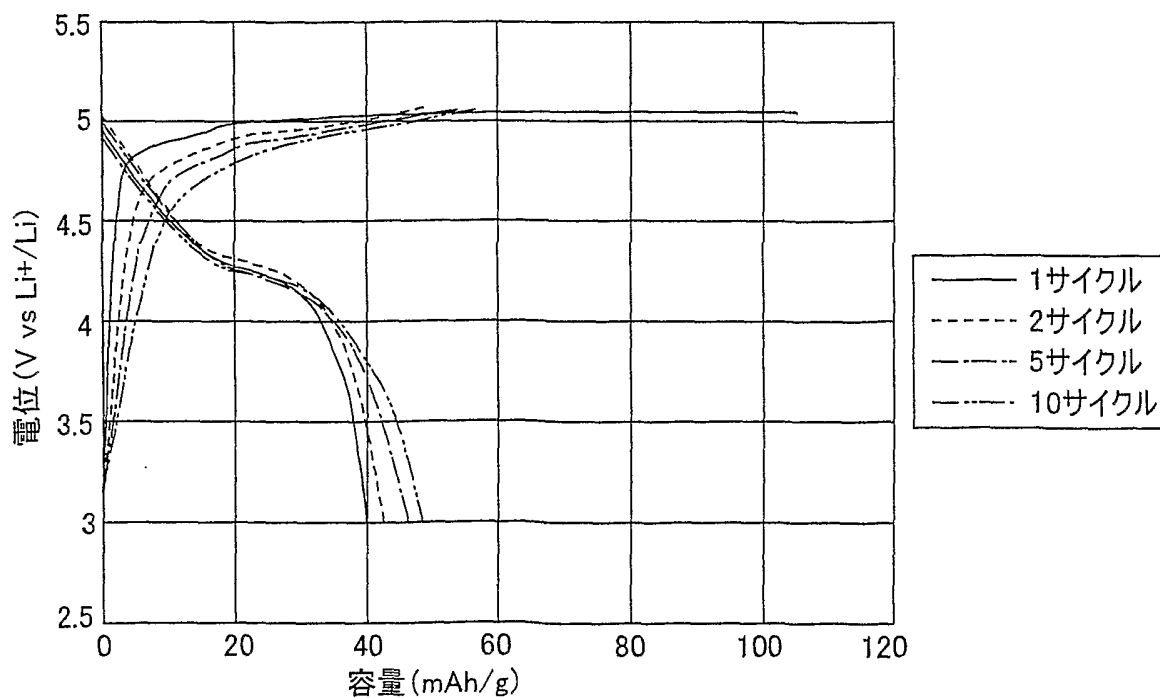
第16図



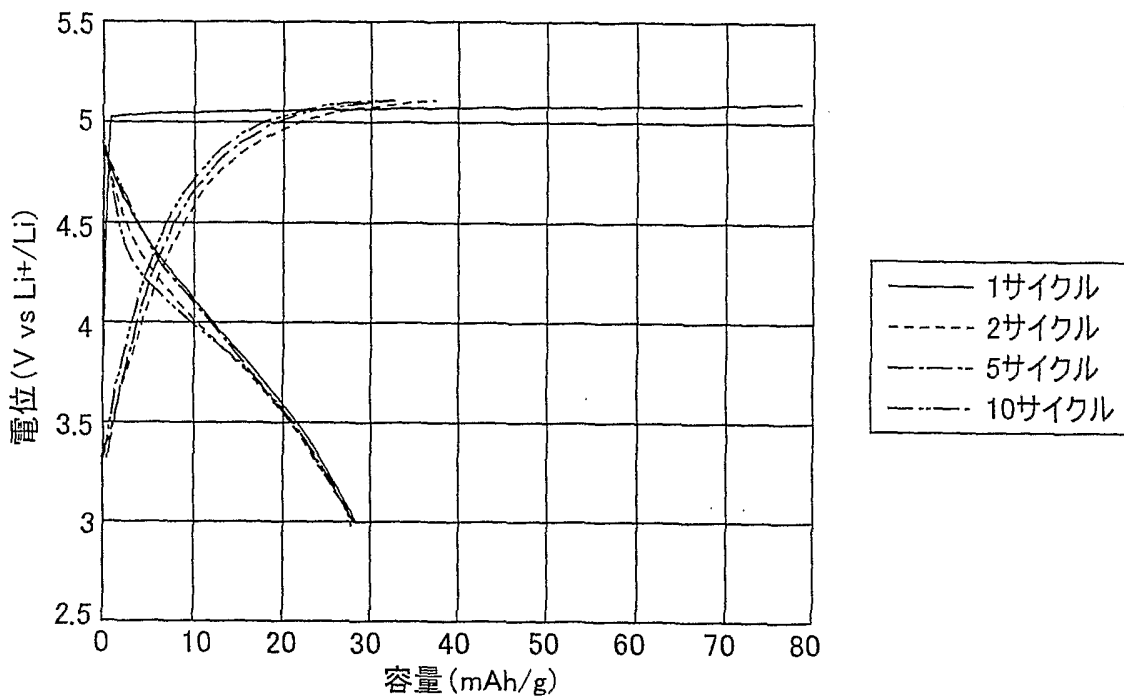
第17図



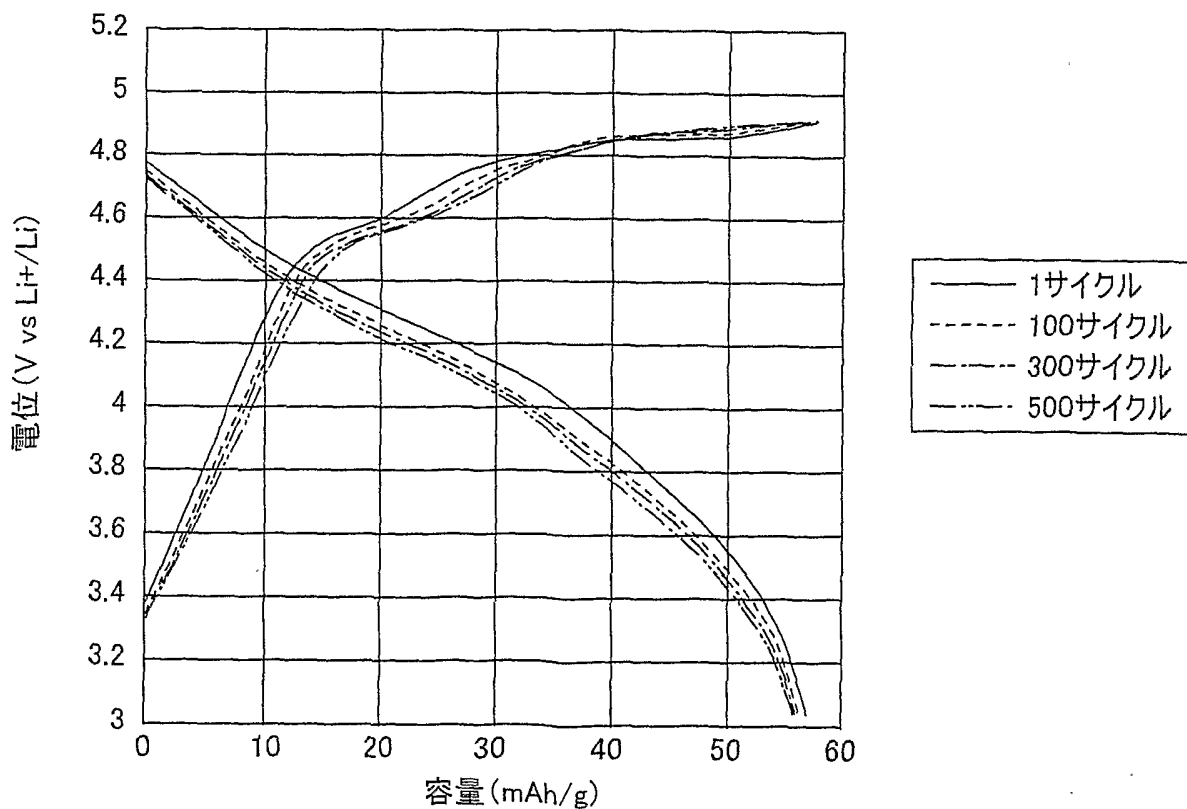
第18図



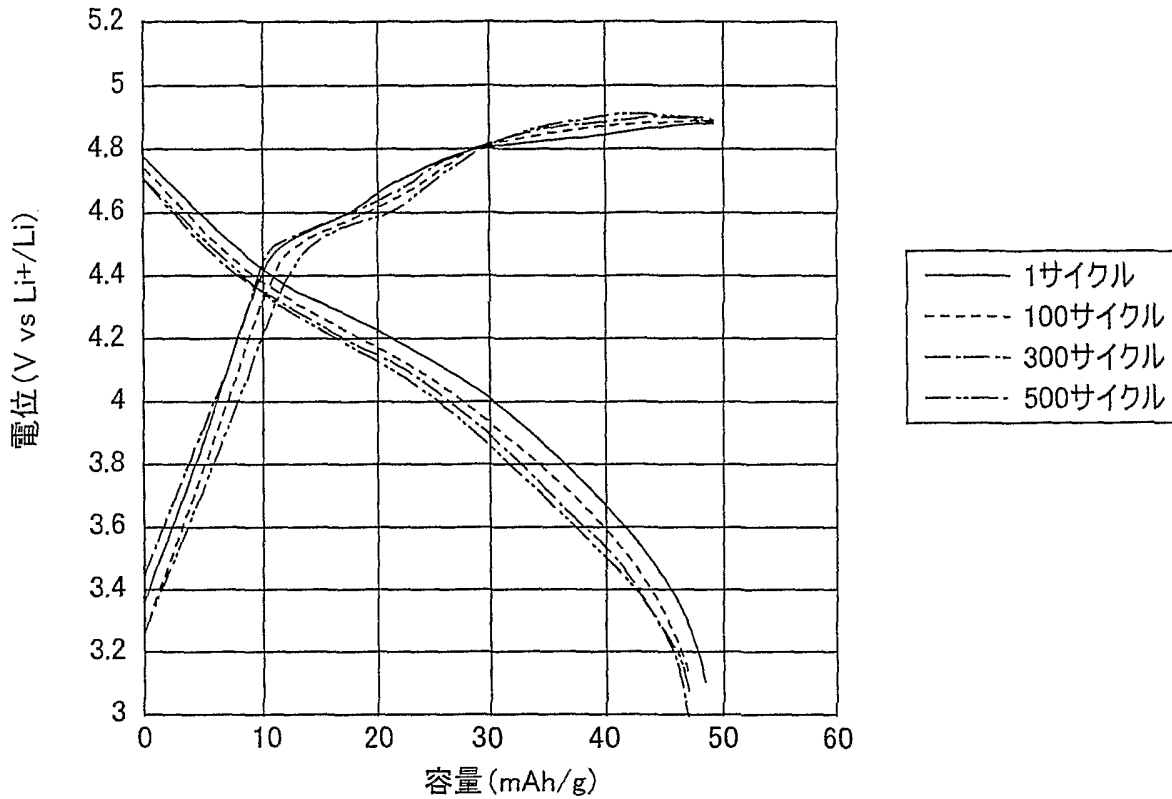
第19図



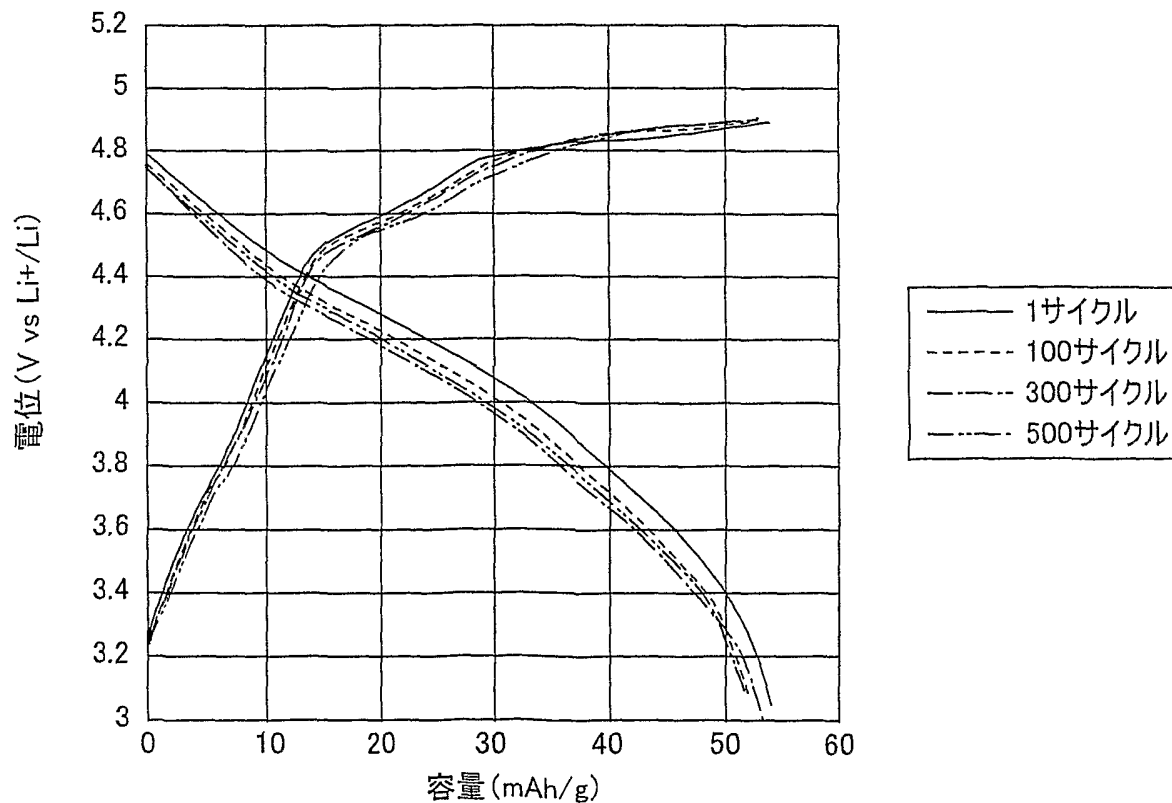
第20図



12/20
第21図



第22図



第23図

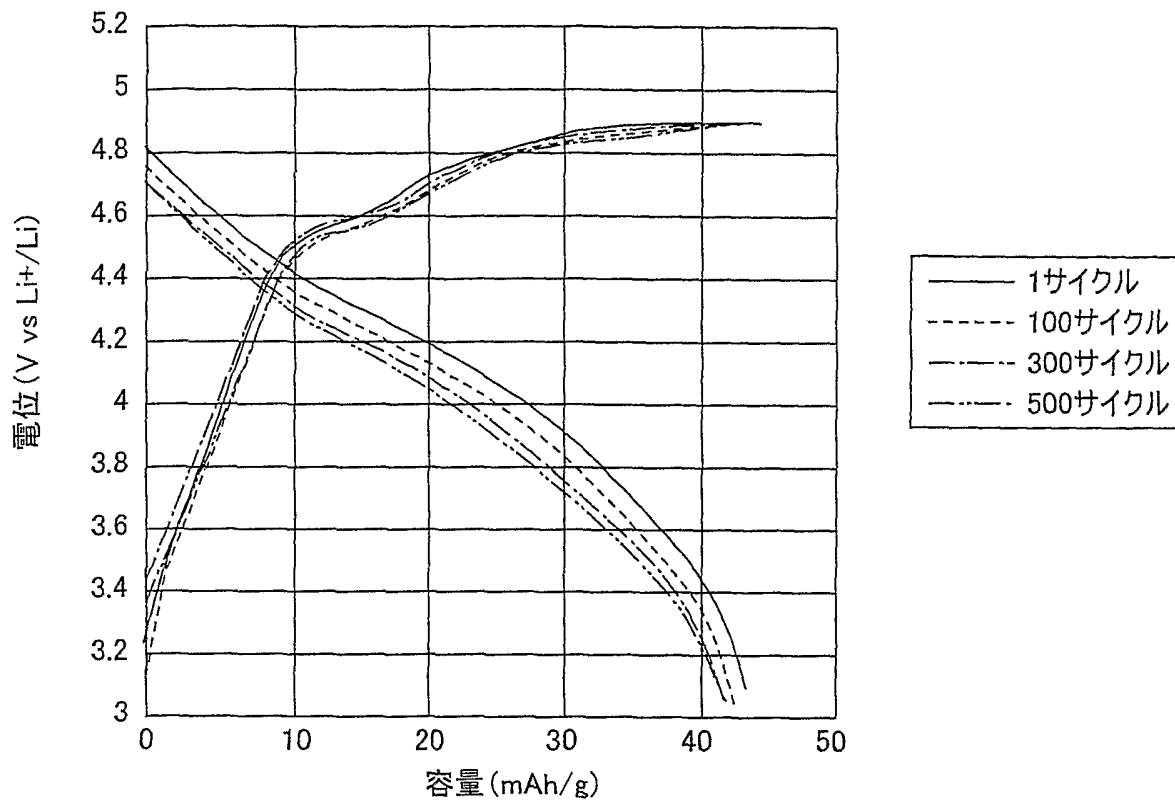


図24

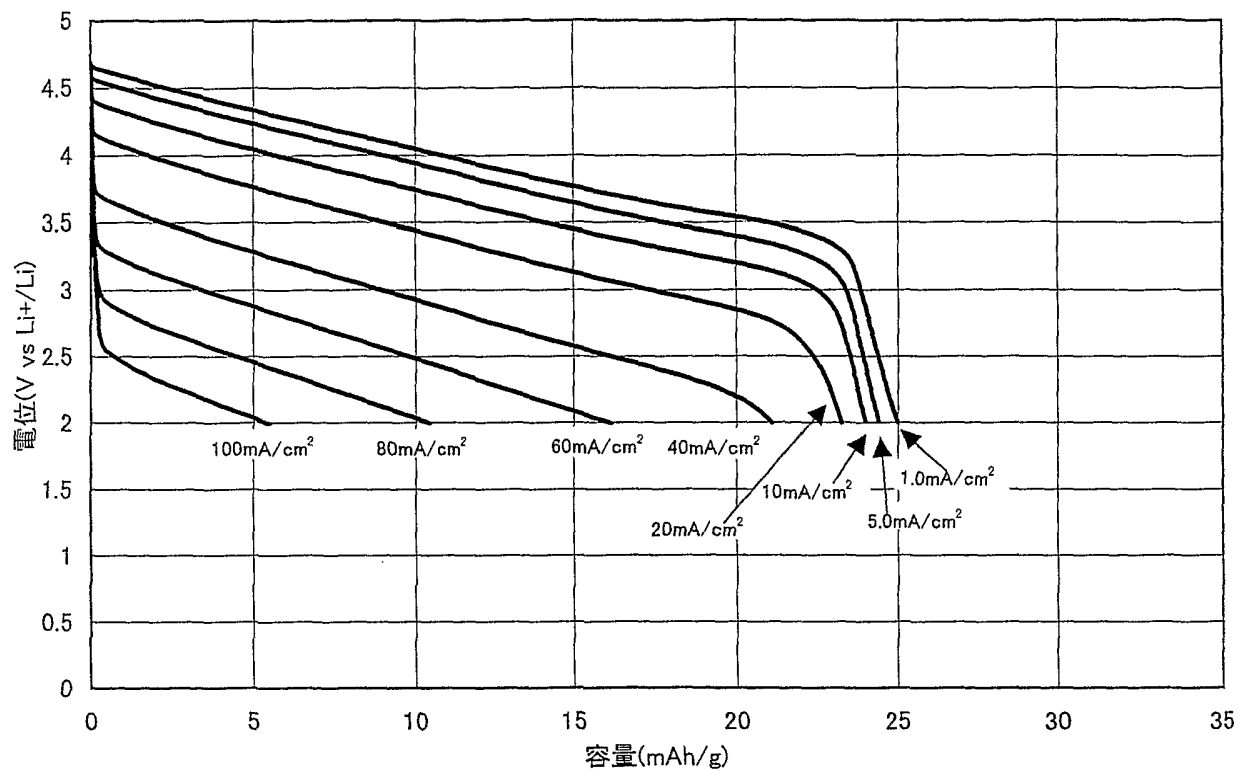


図25

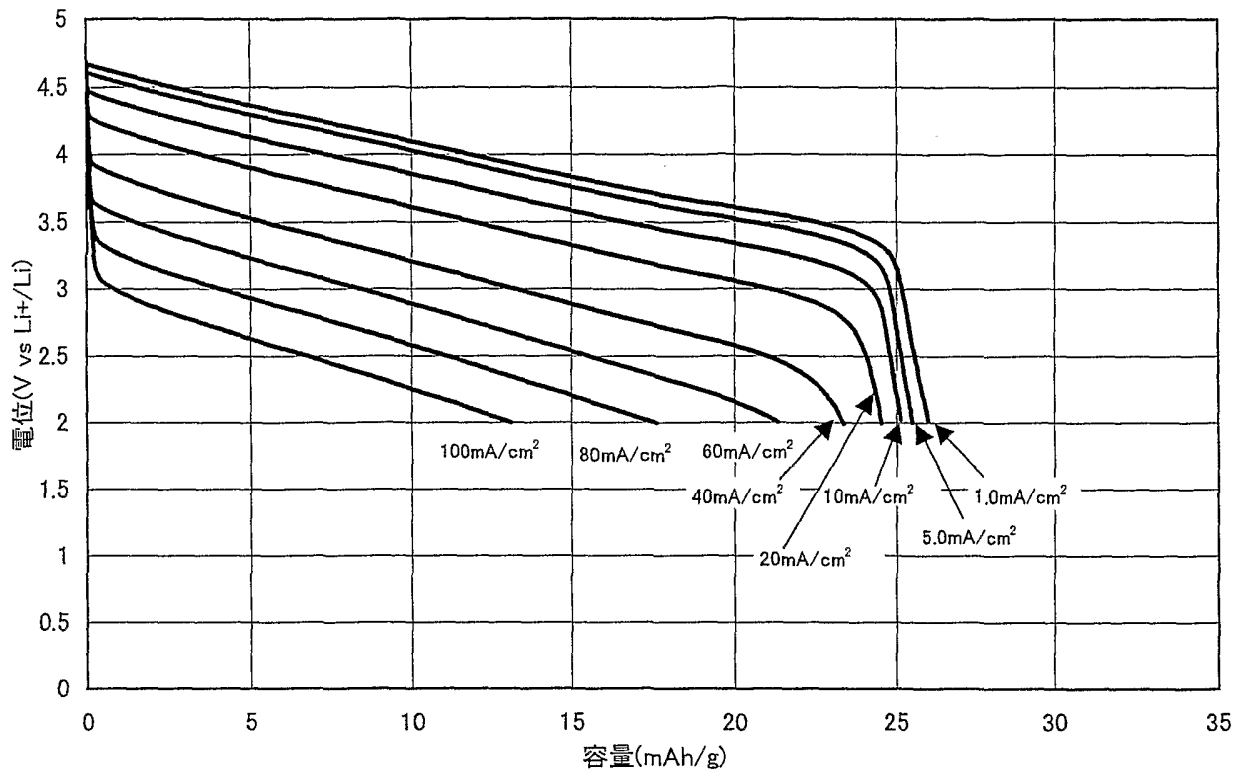
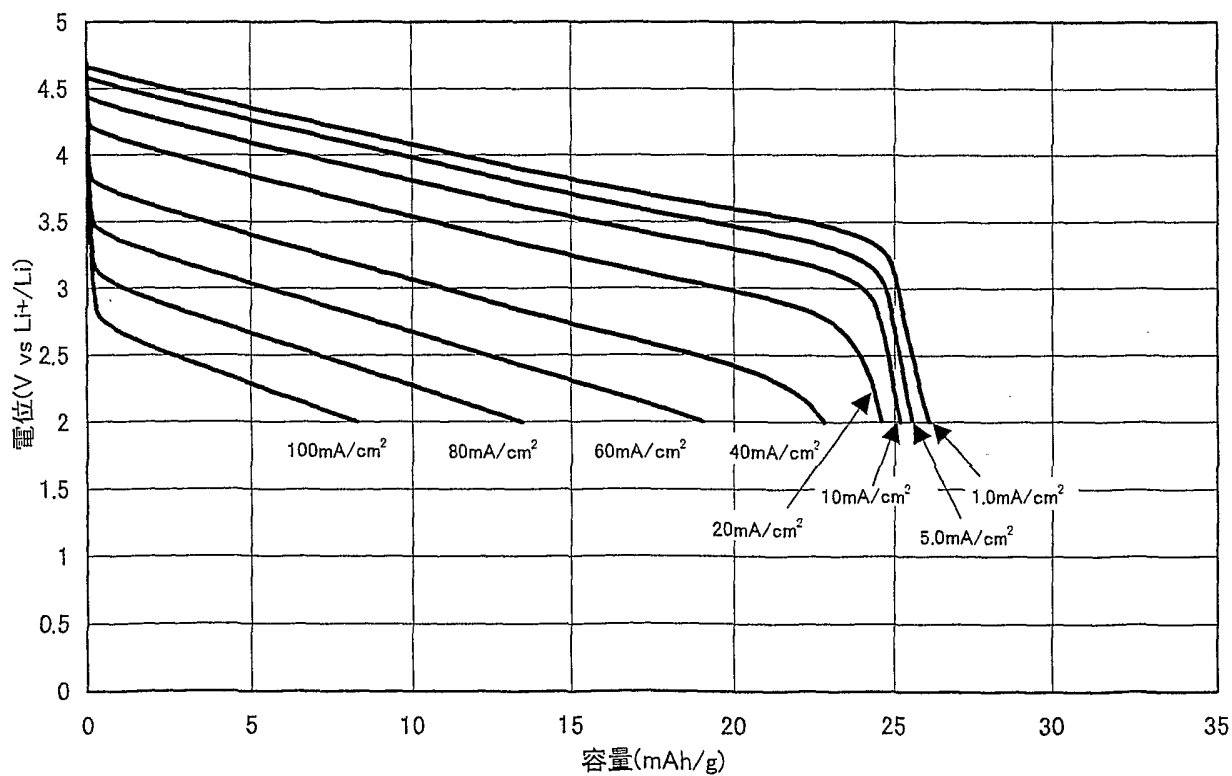
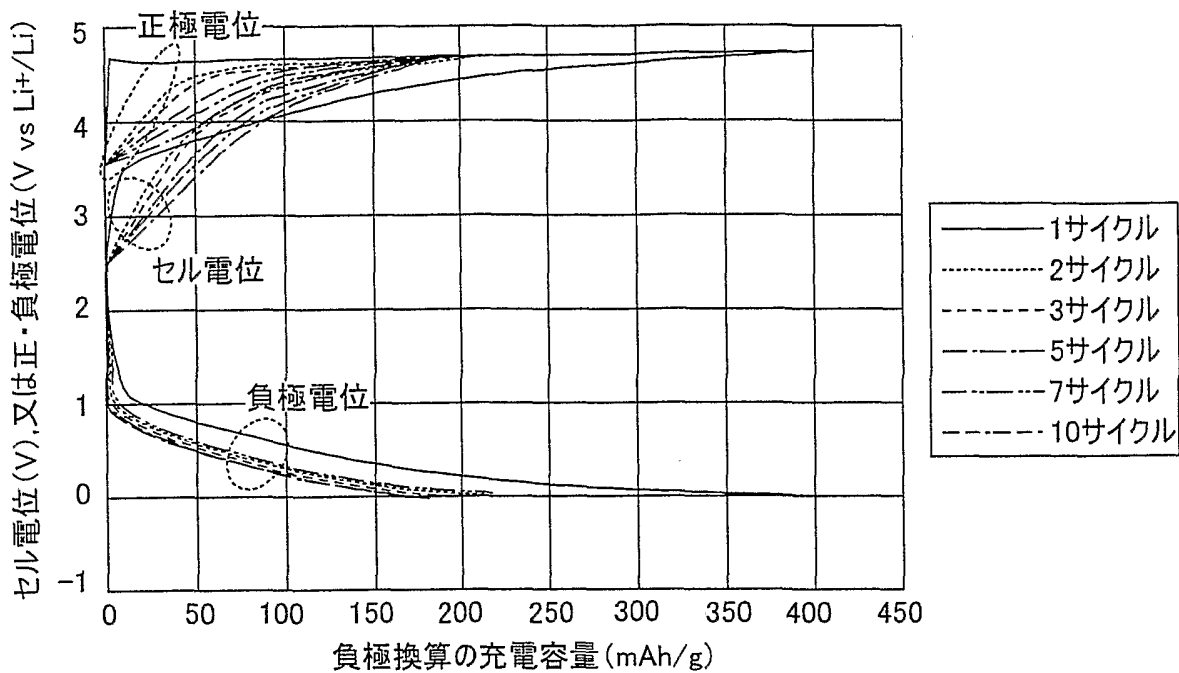


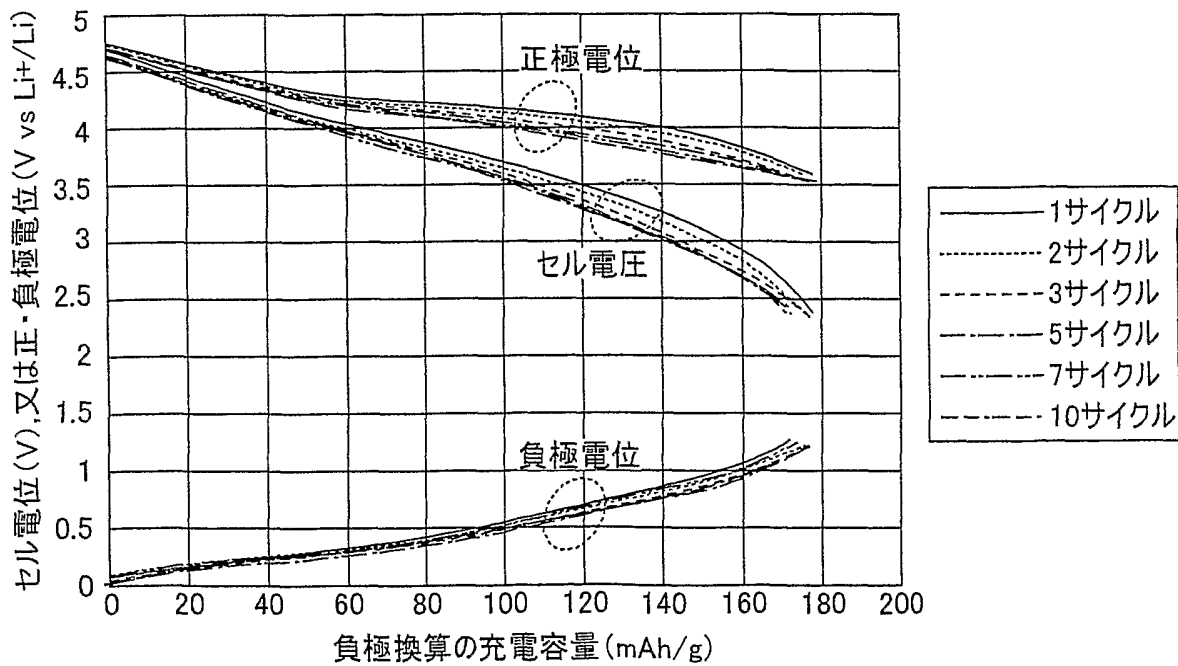
図26



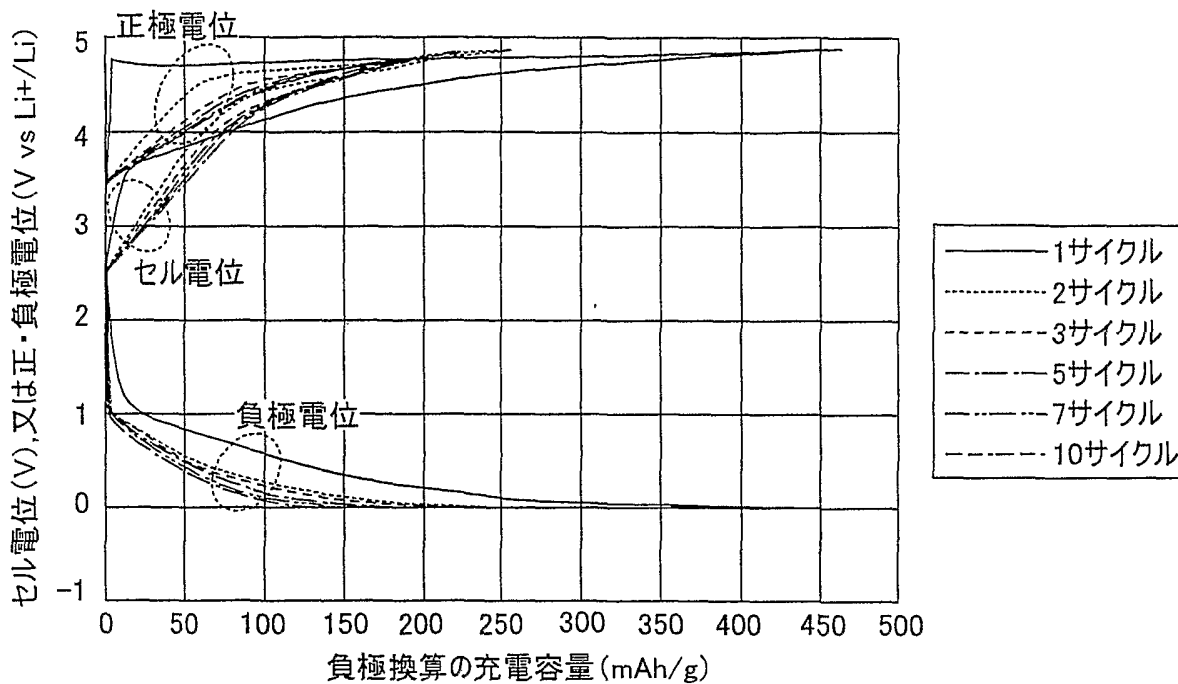
第27図



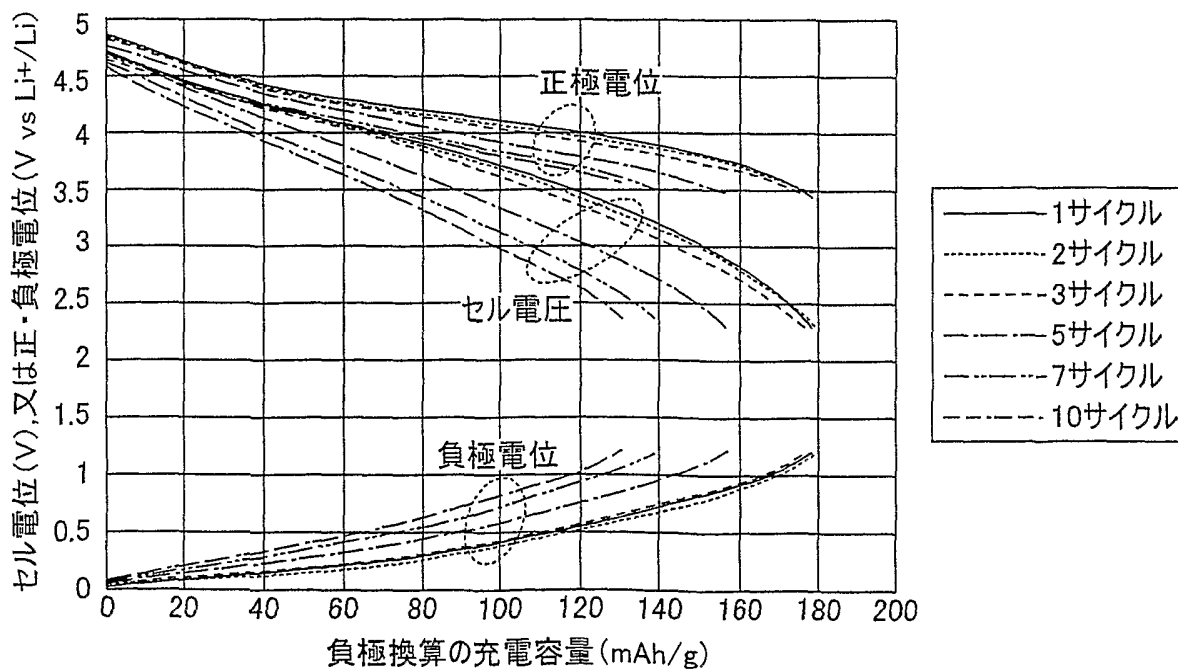
第28図



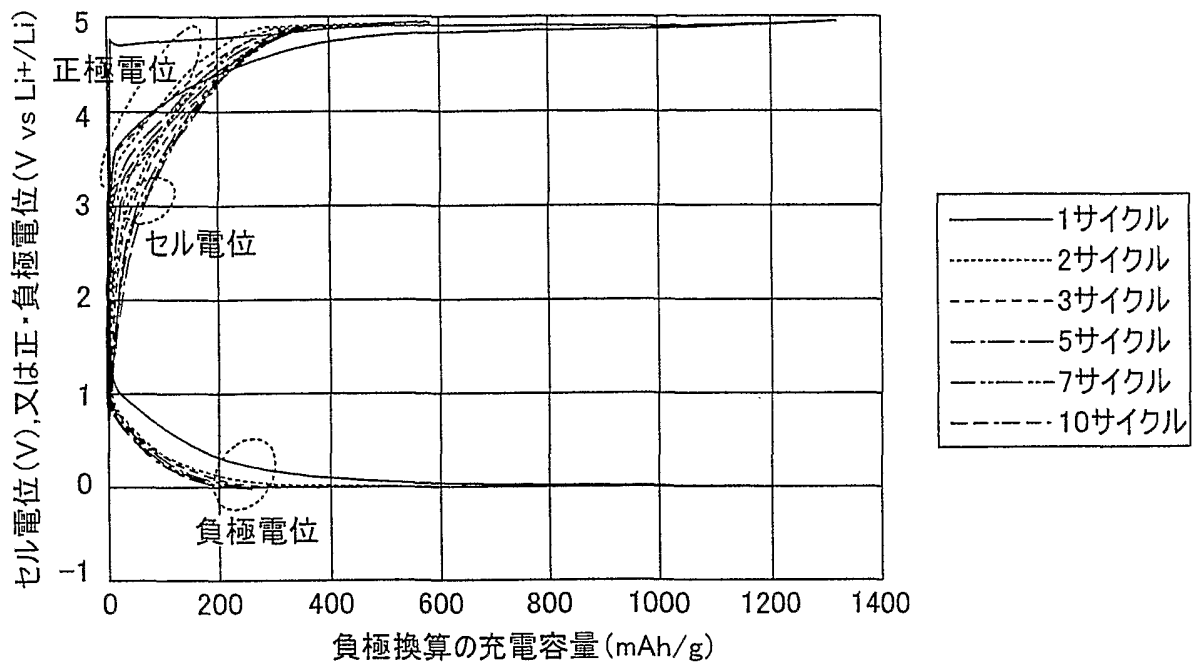
第29図



第30図



第31図



第32図

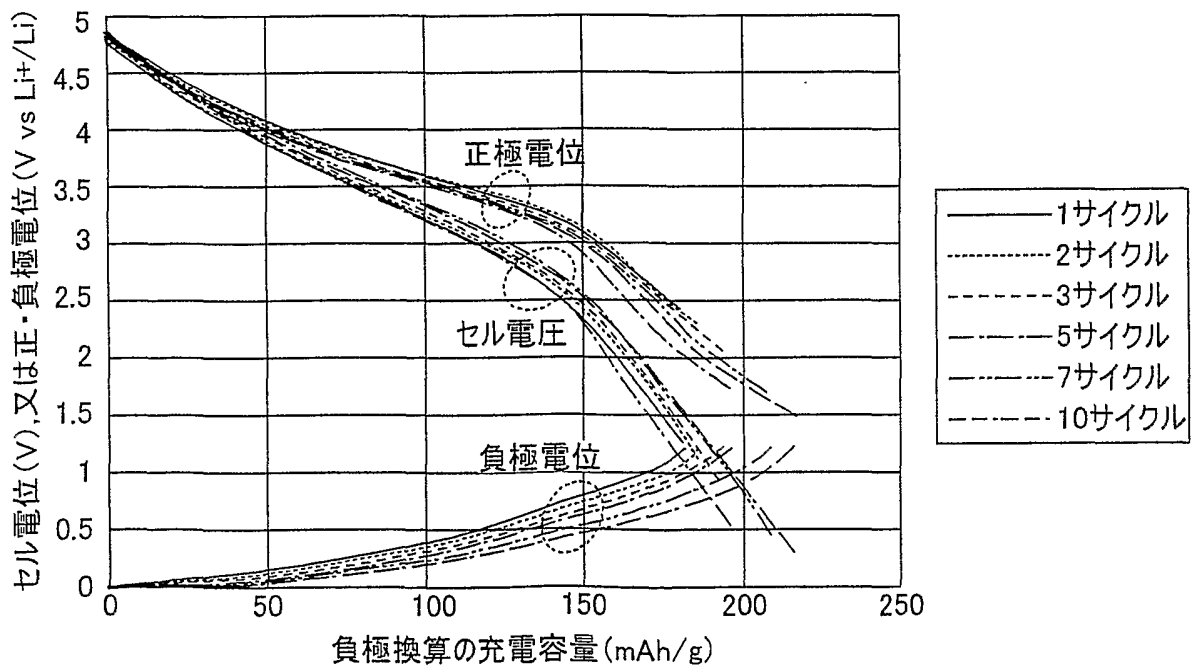


図33

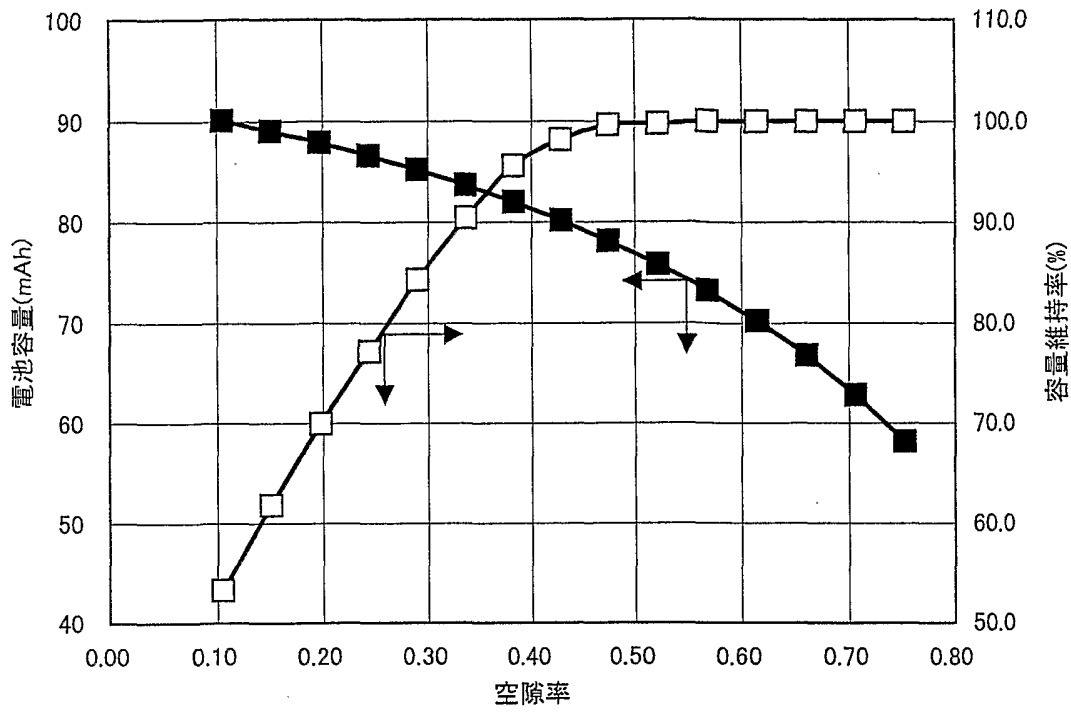
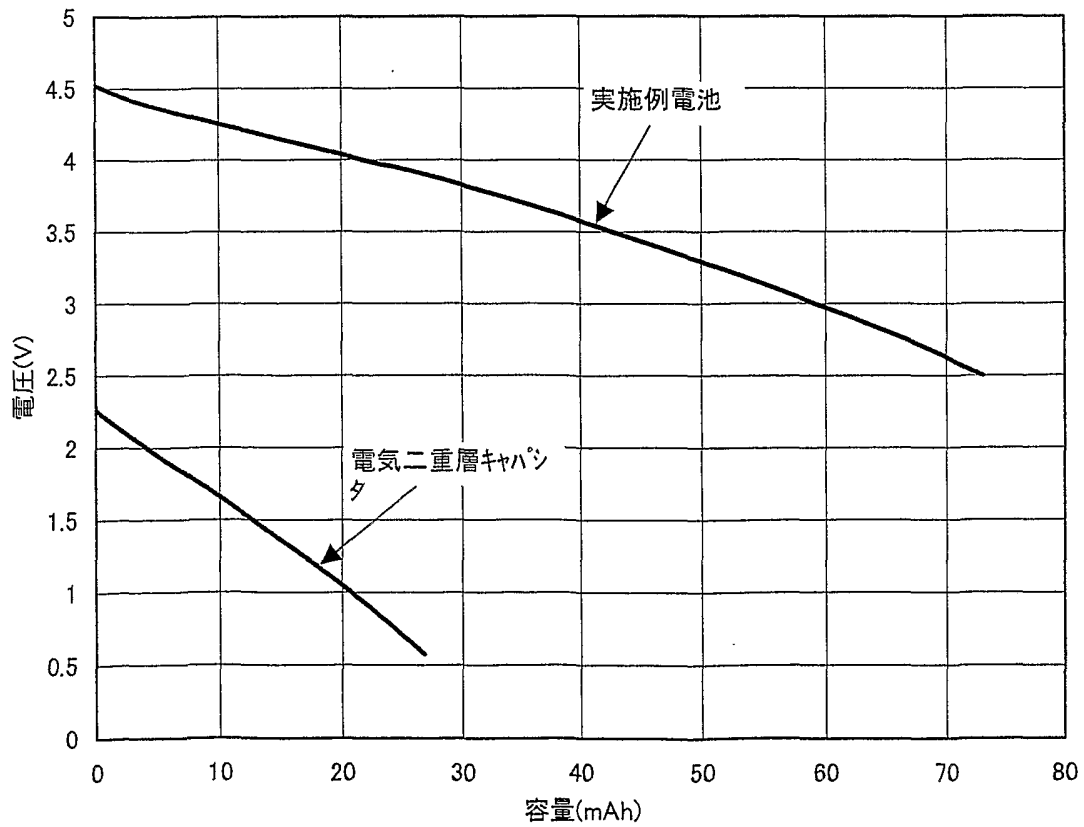


図34



<符号の説明>

- 4 正極部
- 5 負極部
- 7 帯状正極部の最内周部
- 8 帯状負極部の最内周部
- 9 第1の余裕部
- 10 帯状負極部の最内周領域における末端部
- 11 帯状正極部の最内周領域における末端部
- 12 帯状正極部の最外周部
- 13 帯状負極部の最外周部
- 14 第2の余裕部
- 15 帯状正極部の最外周領域における末端部
- 16 帯状負極部の最外周領域における末端部
- 17 負極部の幅方向の末端部
- 18 負極部の幅方向の末端部
- 19 正極部の幅方向の末端部
- 20 正極部の幅方向の末端部
- 21 第3の余裕部
- 22 第4の余裕部

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/58, 4/02, 10/40, H01G9/155, C01B31/36

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)

Int.Cl⁷ H01M4/36-62, 4/02-04, 10/40, H01G9/155, C01B31/36

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-325970 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 10 December, 1993 (10.12.93), (Family: none)	1-9
A	JP 6-176794 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 24 June, 1994 (24.06.94), (Family: none)	1-9
A	JP 8-031422 A (Nippon Steel Corp.), 02 February, 1996 (02.02.96), (Family: none)	1-9
A	JP 9-320599 A (Ricoh Co., Ltd.), 12 December, 1997 (12.12.97), (Family: none)	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 16 August, 2002 (16.08.02)	Date of mailing of the international search report 03 September, 2002 (03.09.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/04705

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-245458 A (Sony Corp.), 01 November, 1991 (01.11.91), (Family: none)	1-9
A	JP 10-241735 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 11 September, 1998 (11.09.98), (Family: none)	8,9
A	JP 2-262277 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 October, 1990 (25.10.90), (Family: none)	8,9
A	JP 8-153542 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 11 June, 1996 (11.06.96), & WO 96/10273 A1 & EP 780920 A1 & US 5989743 A	8,9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/58, 4/02, 10/40, H01G9/155, C01B31/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/36-62, 4/02-04, 10/40, H01G9/155, C01B31/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002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 請求の範囲の番号
A	JP 5-325970 A (三洋電機株式会社), 1993. 1 2. 10 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 6-176794 A (松下電器産業株式会社), 1994. 06. 24 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 8-031422 A (新日本製鐵株式会社), 1996. 0 2. 02 (ファミリーなし)	1-9

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

16. 08. 02

国際調査報告の発送日

03.09.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 天野 斉

4X 9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-320599 A (株式会社リコー), 1997. 12. 12 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 3-245458 A (ソニー株式会社), 1991. 11. 01 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 10-241735 A (三洋電機株式会社), 1998. 0 9. 11 (ファミリーなし)	8, 9
A	JP 2-262277 A (松下電器産業株式会社), 1990. 10. 25 (ファミリーなし)	8, 9
A	JP 8-153542 A (旭化成工業株式会社), 1996. 0 6. 11 & WO 96/10273 A1 & EP 7809 20 A1 & US 5989743 A	8, 9