

(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
2017年6月29日(29.06.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/110796 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
C01B 32/05 (2017.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/087919
- (22) 国際出願日: 2016年12月20日(20.12.2016)
- (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 2015-248957 2015年12月21日(21.12.2015) JP
- (71) 出願人: 住友ベークライト株式会社(SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川2丁目5番8号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三井 保明(MITSUI Yasuaki); 〒1400002 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP). 竹内 健(TAKEUCHI Takeshi); 〒1400002 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP). 小野 哲志(ONO Tetsushi); 〒1400002 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP). 奥村 修平(OKUMURA Shuhei); 〒1400002 東京都品川区

東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP).

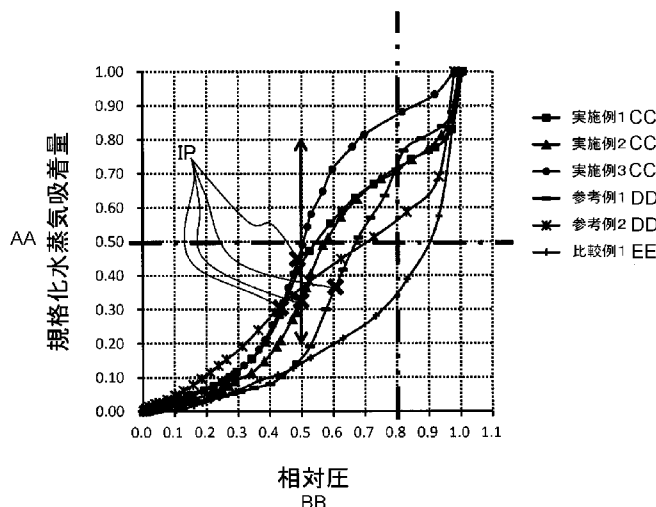
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外(TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: CARBON MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODES, ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODES, SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池負極用炭素材、二次電池負極用活物質、二次電池負極および二次電池

[図1]



AA Normalized water vapor adsorption
BB Relative pressure
CC Example
DD Reference example
EE Comparative example

(57) Abstract: The present invention provides: a carbon material for secondary battery negative electrodes, which enables the achievement of a secondary battery negative electrode having low resistance, while providing high peel strength between a negative electrode active material layer and a negative electrode collector; an active material for secondary battery negative electrodes, which is produced so as to contain this carbon material for secondary battery negative electrodes; a secondary battery negative electrode which is configured using this active material for secondary battery negative electrodes; and a secondary battery which uses this secondary battery negative electrode. A carbon material for secondary battery negative electrodes according to the present invention contains carbon particles which have a relative pressure within the range of from 0.2 to 0.8 (inclusive) when the normalized water vapor adsorption is 0.5 in the normalized water vapor adsorption isotherm.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/110796 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、負極活物質層と負極集電体との間に高い剥離強度を与えつつも低抵抗の二次電池負極を実現する二次電池負極用炭素材、上記二次電池負極用炭素材を含んで生成される二次電池負極用活物質、当該二次電池負極用活物質を用いて構成される二次電池負極、および当該二次電池負極を用いる二次電池を提供する。本発明の二次電池負極用炭素材は、規格化水蒸気吸着等温線における規格化水蒸気吸着量が 0.5 となる際の相対圧が 0.2 以上 0.8 以下の範囲である炭素粒子を含む。

明 細 書

発明の名称：

二次電池負極用炭素材、二次電池負極用活物質、二次電池負極および二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池負極用炭素材、二次電池負極用活物質、二次電池負極および二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話などの小型電気製品から自動車など大型機械製品まで種々の技術分野で二次電池の利用が検討されている。二次電池としては、電解質として有機電解質液等を使用する非水電解液二次電池、または固体電解質を使用する固体電池など種々のタイプが検討されている。いずれのタイプの二次電池においても、従来の二次電池の負極活物質には、ハードカーボンまたは黒鉛などの炭素材が汎用されている。

[0003] 二次電池負極は、粒子状の炭素材などで構成される負極活物質に加えて増粘剤やバインダー（結着剤）その他の添加剤を水性溶媒に配合し、攪拌して負極スラリーを生成し、この負極スラリーを銅箔などの負極集電体に塗布および乾燥させて作製することが一般的である。増粘剤は負極スラリーの粘度を所望に調整し、結着剤は負極スラリーと負極集電体との密着性を向上させる。特許文献1には、増粘剤としてカルボキシルメチルセルロースを用い、結着剤としてスチレン・ブタジエンゴムを用いることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平11-162451号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 負極スラリーに結着剤を混合することで負極スラリーと負極集電体との密着性が向上し、作製される二次電池負極における負極活物質層と負極集電体との剥離強度が向上する。これにより二次電池負極の物理的強度が向上する。しかしながら、結着剤には粘着性を有するエラストマー材料が一般に用いられ、そしてエラストマー材料は導電性が低いことから結着剤を配合することで負極活物質層の電気抵抗は増大するという問題がある。

[0006] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、負極活物質層と負極集電体との間に高い剥離強度を与えつつも低抵抗の二次電池負極を実現する二次電池負極用炭素材を提供するものである。また本発明は、上記の二次電池負極用炭素材を含んで生成される二次電池負極用活物質、当該二次電池負極用活物質を用いて構成される二次電池負極、および当該二次電池負極を用いる二次電池を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者の検討によれば、炭素粒子の親水性が所定の範囲内であることで、水性溶媒の存在下で炭素粒子と結着剤とが良好に結合し、負極集電体に塗布された負極スラリーを乾燥させた際に負極活物質層と負極集電体との密着性が極めて良好になることが明らかとなった。本発明者は上記の検討に基づき、炭素粒子の親水性の度合いを示す規格化水蒸気吸着量を所定の範囲とすることで上記の課題が解決されるとの知見に基づき本発明の完成に至った。

[0008] すなわち本発明の二次電池負極用炭素材は、規格化水蒸気吸着等温線における規格化水蒸気吸着量が0.5となる際の相対圧が0.2以上0.8以下の範囲である炭素粒子を含むものである。

[0009] また本発明の二次電池負極用活物質は、本発明の二次電池負極用炭素材を含有するものである。また本発明の二次電池負極は、本発明の二次電池負極用活物質を含む二次電池負極用活物質層と、上記二次電池負極用活物質層が積層された負極用集電体と、を有するものである。また本発明の二次電池は、本発明の二次電池負極と、電解層と、二次電池正極と、を備えるものである。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、結着剤と共に水性溶媒に配合される炭素粒子の規格化水蒸気吸着量を上記の範囲とすることで負極活物質層と負極集電体との間に高い剥離強度が実現される。このため、結着剤の配合量を低減させても負極活物質層と負極集電体との剥離強度を十分に得ることができ、二次電池負極の抵抗を抑制することが可能である。したがって、本発明の二次電池負極用炭素材を用いることで二次電池の充放電時における電気抵抗の増大を抑制可能な二次電池負極用活物質、二次電池負極および二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]炭素材の規格化水蒸気吸着等温線を表すグラフである。

[図2]本発明の炭素材を用いて製造された負極を備えるリチウムイオン二次電池の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の実施形態にかかる二次電池負極用炭素材（以下、単に炭素材ともいう）、二次電池負極用活物質（以下、単に負極用活物質ともいう）、二次電池負極（以下、単に負極ともいう）、および二次電池について順に説明する。

[0013] 尚、本発明の炭素材、負極用活物質、または負極が用いられる二次電池、および本発明の二次電池としては、たとえばリチウムイオン二次電池またはナトリウムイオン二次電池などのアルカリ金属二次電池を挙げることができる。ただし、当該二次電池は、これに限定されず、他の電荷担体を吸蔵放出する形式の二次電池、非水電解液二次電池、または固体二次電池などの種々の形式を包含する。以下の説明では、二次電池として、リチウムイオン二次電池を例に説明する。

[0014] <炭素材>

本実施形態の二次電池負極用炭素材は、負極用活物質の材料として用いることができる炭素材料である。かかる炭素材は、規格化水蒸気吸着等温線に

おける規格化水蒸気吸着量が0.5となる際の相対圧が0.2以上0.8以下の範囲である炭素粒子を含む。

[0015] はじめに、炭素材の水蒸気吸着特性について説明する。図1は炭素材の規格化水蒸気吸着等温線を表すグラフである。より詳細には、後述する実施例1から3、参考例1および2、ならびに比較例1にかかる炭素材の吸着等温線をそれぞれ規格化した規格化水蒸気吸着等温線を重ね合わせたグラフである。吸着等温線は、BELSORP-max（日本ベル株式会社製）などの市販のガス吸着量測定装置を用いて求めることができる。

[0016] ここで、一般に吸着現象は、粒子の表面に対する分子の吸着から始まり、やがて粒子表面の全体を分子が覆うような状態になると急激に粒子内部の細孔等に当該分子の吸着が進むといわれている。一方、炭素粒子のように親水性かつ多孔質の材料に対する水の吸着の場合、粒子表面に対する水分子の吸着と同時に細孔の内部への吸着も進行すると考えられる。これに対し、水よりも分子サイズが遙かに大きい結着剤が炭素粒子に吸着する場合は、炭素粒子の表面に対して専ら吸着する。このため、炭素粒子に対する結着剤の結合の良否は、炭素粒子の内部に対する水の吸着を極力排除し、炭素粒子の表面に対する水の物理吸着のし易さに支配され则认为られる。

固体に対する気体の吸着現象に関して、吸着温度が一定であれば、単位質量の固体に対して吸着する気体分子の数（吸着数）は圧力にのみに依存し、かつ圧力を増加させると吸着数は単調増加することが知られている。また、吸着と脱着が平衡状態となることを吸着平衡といい、そのときの圧力を吸着平衡圧という。吸着平衡圧と飽和蒸気圧との比を相対圧といい、相対圧は0から1の値をとる。そして、相対圧を横軸に、気体の吸着量（吸着体積など）を縦軸にとってプロットしたものを吸着等温線という。吸着等温線の傾きは、相対圧を微小に増大させた場合の気体の吸着量の増加量を表す。言い換えると、吸着等温線には、固体の表面および細孔の内部に対して吸着可能な気体の全量が示され、固体の表面のみに対する物理吸着のし易さは現れない。

そこで本発明者は、炭素粒子に対する水蒸気の吸着現象が、はじめに炭素粒子の表面に発生してから細孔内部に進行していくことを踏まえ、吸着等温線のうち相対圧が所定以下の低圧領域における立ち上がりの傾きには炭素粒子の表面に対する水の吸着の速さが現れることに想到した。すなわち、炭素粒子の表面への吸着性が良好である場合、比較的低い相対圧で表面への吸着が発生するため、吸着等温線の立ち上がりは低圧側にシフトした状態となる。逆に炭素粒子の表面への吸着性が不良である場合、水の吸着は専ら細孔の内部に対して発生し、かつかかる吸着は吸着平衡に到達する近傍で発生することから、吸着等温線の立ち上がりは高圧側にシフトした状態となると考えられる。

このため本発明者は、吸着等温線そのものではなく、吸着等温線における縦軸（気体の吸着量）を吸脱着平衡状態での気体の吸着量（最大吸着量）で無次元化した規格化水蒸気吸着量に着目した。より詳細には、規格化水蒸気吸着量と相対圧との関係を表す規格化水蒸気吸着等温線において、最大吸着量の半分の気体が吸着する相対圧すなわち規格化水蒸気吸着量が0.5（図1に一点鎖線で示す）となる水蒸気の相対圧が、比較的低い相対圧である場合に、炭素粒子の表面に対する水の吸着が良好と判断できる。具体的には、相対圧が0.8（図1に二点鎖線で示す）以下であることで、炭素粒子の表面に対する水の吸着が十分に良好となり結着剤との結合が高まることが明らかとなっている。このことは後述する実施例において更に詳述する。

なお、本明細書において水蒸気吸着量とは、特に断りなき場合、常温（25℃）下におけるものをいう。

[0017] 本実施形態の炭素材において、規格化水蒸気吸着量が0.5となる際の水蒸気の相対圧の好ましい下限は0.2である。これにより、内部に所定量の細孔が形成されており表面のみならず細孔内部にも所定以上に水蒸気が吸着する炭素材が選定されることとなる。このため、かかる炭素材を用いることで、二次電池負極においてリチウムイオンなどのアルカリ金属が進入するための細孔容積が過少となることが回避される。また上記の観点から、規格化

水蒸気吸着量が0.5となる際の水蒸気の相対圧は、0.4以上が好ましく、また0.6以下が好ましい。

[0018] 本実施形態の炭素材に用いられる炭素粒子の規格化水蒸気吸着等温線は、0.4以上0.8以下の相対圧の範囲に変曲点を有することが好ましい。図1において、変曲点I Pの概略位置を×印で示す。より詳細には、変曲点よりも下側の相対圧では、相対圧の微小増加に対する規格化水蒸気吸着量の増加量を示す増加率が緩やかであり、変曲点においてこの増加率が最大となり、更に変曲点よりも上側の相対圧ではこの増加率が再び減少して規格化水蒸気吸着等温線の傾きは緩やかになる。そして、規格化水蒸気吸着等温線における中程度の相対圧である0.4以上0.8以下の範囲に変曲点I Pを有することで、それよりも低い相対圧で主として生じる炭素粒子の表面への水蒸気の吸着が良好に発生するといえる。これは、炭素粒子の表面に水蒸気が良好に吸着するため中程度の相対圧で規格化水蒸気吸着等温線の傾きは最大となって変曲点I Pが発生するためと考えられる。また、規格化水蒸気吸着等温線の変曲点I Pは、相対圧が0.4以上0.6以下の範囲にあることがより好ましい。

[0019] 更に、本実施形態の炭素粒子は、中程度の相対圧において規格化水蒸気吸着量が所定の上限から下限の範囲内に収まっていることが好ましい。この下限が過少であると炭素粒子の表面への親水性が不十分となって結着剤との結合が十分に得られず、この上限が過大であると炭素粒子の内部の細孔容積が過少となり二次電池の充放電量を十分に得ることが困難となる。より具体的には、本実施形態の炭素粒子は、規格化水蒸気吸着等温線において相対圧が0.5の際の規格化水蒸気吸着量が、0.2以上0.8以下の範囲（図1に両側矢印で示す）であることが好ましく、0.3以上0.6以下の範囲であることがより好ましい。

[0020] 本実施形態において特定する、規格化水蒸気吸着量における好ましい範囲の水蒸気の相対圧を有する炭素粒子を含む炭素材を得る方法は特に限定されない。

[0021] 本実施形態の炭素材は、単位体積当たりの表面積が 10000 cm^{-1} 以上であることが好ましい。これにより、本実施形態の炭素材は、リチウムイオンなどのアルカリ金属イオンの吸蔵放出能に優れ、電気抵抗を抑制する効果を発揮する。また、本実施形態の炭素材は、単位体積当たりの表面積が 16000 cm^{-1} 以下の範囲であり、極端に微小な炭素材の粒子が排除されることが好ましい。単位体積当たりの表面積は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置により測定された個数基準の粒子径分布から得られたデータを用い、下記式（１）により算出することができる。

式（１）

単位体積当たりの面積（ cm^{-1} ）＝総表面積（ cm^2 ）／総体積（ cm^3 ）

（１）

なお、粒子径分布は株式会社堀場製作所製のLA-920などの市販のレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置で測定することができ、粒子径は粒子の直径を意味する。

[0022] また、「総表面積」は、粒子径分布における各粒子径の粒子を真球に換算した際の表面積に各粒子径における粒子の頻度（％）を乗じた値の総和である。「総体積」とは、粒子径分布における各粒子径の粒子を真球に換算した際の体積に各粒子径における粒子の頻度（％）を乗じた値の総和である。「頻度」とは、測定に供された総粒子数に対する各粒子径における粒子の比率である。

[0023] 本実施形態の炭素材の好ましい態様の一つは、炭素材に含まれる炭素粒子の真比重が 1.5 g/cm^3 以上 1.7 g/cm^3 以下の範囲である。真比重が 1.5 g/cm^3 以上である炭素粒子を選択することにより、充放電容量の値を安定させることができる。また真比重が 1.7 g/cm^3 以下である炭素粒子を選択することにより、本実施形態の炭素材が用いられる二次電池の寿命特性の向上に貢献する。上記の真比重は、ブタノールを用いた真比重測定方法により求めることができる。

[0024] 本実施形態の炭素材に含まれる炭素粒子が上記好ましい範囲の真比重にな

るよう調整する方法は、特に限定されないが、たとえば、炭素材の原料の選定、または炭素材の原料の加熱条件によって、真比重を調整することが可能である。

[0025] 以下に、本実施形態の炭素材の主材となる炭素について説明する。

本実施形態の炭素材は、主材として炭素を含み、必要に応じてさらに炭素以外の成分を含んでいてもよい。ここで炭素が主材であるとは、炭素材を100質量%としたときに、炭素が80質量%以上、好ましくは90質量%以上、より好ましくは、95質量%以上含まれていることをいう。本実施形態における炭素材に含まれる炭素は、実質的に粒状をなす炭素粒子である。本実施形態における炭素材は、上記炭素粒子と任意の添加剤とを含んでいてもよいし、実質的に炭素粒子のみから構成されていてもよい。

[0026] 炭素材における炭素以外の含有可能な任意成分は、特に限定されないが、たとえば窒素やリンを挙げることができる。炭素材に窒素が含まれていることによって、窒素の有する電気陰性度により、炭素材（特に、ハードカーボンを含む炭素材）に好適な電気的特性を付与することができる。

[0027] 主材となる炭素は、負極活物質の材料となり、かつリチウムイオンなどの化学種を吸蔵放出可能な炭素であれば、適宜選択して使用することができる。具体的には、ハードカーボン、黒鉛などを挙げることができるが、これに限定されない。

[0028] 以下に、本実施形態の炭素材における炭素粒子が、ハードカーボンを含む態様について説明する。

[0029] 即ち、本実施形態の炭素材の好ましい態様の一つとして、当該炭素材に含まれる炭素粒子は、線源としてCuK α 線を用いたX線回折法により求められる(002)面の平均面間隔 d_{002} が0.340nm以上であるハードカーボンを含むことができる。

[0030] ハードカーボン（難黒鉛化性炭素）とは、グラファイト結晶構造が発達しにくい高分子を焼成して得られる炭素材であって、アモルファス（非晶質）な物質である。換言すると、ハードカーボンは、グラフェン構造を有しない

炭素材料またはグラフェン構造を部分的にしか有しない炭素であって、上記特定の平均面間隔 d_{002} を有する。ハードカーボンの平均面間隔 d_{002} が 0.340 nm 以上、特に 0.360 nm 以上である場合には、リチウムイオンの吸蔵に伴う層間の収縮・膨張が起こり難くなるため、充放電サイクル性の低下を抑制できる。平均面間隔 d_{002} の上限は、特に規定されないが、たとえば 0.390 nm 以下とすることができる。上記平均面間隔 d_{002} が 0.390 nm 以下、特に 0.380 nm 以下である場合にはリチウムイオンの吸蔵放出が円滑に行われ、充放電効率の低下を抑制できる。

[0031] さらに、上記ハードカーボンは、 c 軸方向（ (002) 面直交方向）の結晶子の大きさ L_c が 0.8 nm 以上、 5 nm 以下であることが好ましい。

[0032] L_c を 0.8 nm 以上、特に 0.9 nm 以上とすることでリチウムイオンを吸蔵放出することができる炭素層間スペースが形成され、十分な充放電容量が得られるという効果があり、 5 nm 以下、特に 1.5 nm 以下とすることでリチウムイオンの吸蔵放出による炭素積層構造の崩壊や、電解液の還元分解を抑制し、充放電効率と充放電サイクル性の低下を抑制できるという効果がある。

[0033] L_c は以下のようにして算出される。

X線回折測定から求められるスペクトルにおける 002 面ピークの半値幅と回折角から次の *Scherer* の式を用いて決定した。

[0034] $L_c = 0.94 \lambda / (\beta \cos \theta)$ (*Scherer* の式)

L_c : 結晶子の大きさ

λ : 陰極から出力される特性X線 $K_{\alpha 1}$ の波長

β : ピークの半値幅 (ラジアン)

θ : スペクトルの反射角度

[0035] ハードカーボンにおけるX線回折スペクトルは、島津製作所製・X線回折装置「XRD-7000」により測定することができる。ハードカーボンにおける、上記平均面間隔の測定方法は以下の通りである。

[0036] ハードカーボンのX線回折測定から求められるスペクトルより、平均面間

隔 d を以下の B r a g g 式より以下のとおり算出することができる。

[0037] $\lambda = 2 \times d_{hkl} \times \sin \theta$ (B r a g g 式) ($d_{hkl} = d_{002}$)

λ : 陰極から出力される特性 X 線 $K_{\alpha 1}$ の波長

θ : スペクトルの反射角度

[0038] ハードカーボンである炭素粒子は、その表面全体において、リチウムイオンの吸蔵放出が可能であるという特性を有する。そのため、上述した範囲の単位体積当たりの表面積を示すハードカーボンの炭素粒子を含む炭素材は、表面積の増大によりリチウムイオンの吸蔵放出能に優れるという効果が顕著に発揮される。即ち、ハードカーボンである炭素粒子を含む本実施形態の炭素材は、本実施形態の構成により生じる作用を十分に享受し、優れた効果を発揮する。

[0039] 上述のとおり炭素粒子にハードカーボンを含むことにより得られる効果を十分に享受する観点からは、本実施形態における炭素粒子は、ハードカーボンを 90 質量%以上含んでいてもよい。

[0040] 上記ハードカーボンの原材料は、特に限定されず、例えば、熱硬化性樹脂、または熱可塑性樹脂などの樹脂材料を挙げることができる。また上記原材料は、エチレン製造時に副生する石油系のタールまたはピッチ、石炭乾留時に生成するコールタール、コールタルの低沸点成分を蒸留除去した重質成分またはピッチ、および石炭の液化により得られるタールまたはピッチ等の石油系または石炭系の材料、ならびに前述する石油系または石炭系の材料を架橋処理したもの等を挙げることができる。上述したハードカーボンの原材料は、1 種または 2 種以上を組み合わせる用いることができる。また、ヤシ殻などの植物材料をハードカーボンの原材料とすることもできる。

[0041] 上記熱硬化性樹脂としては、特に限定されず、例えば、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂などのフェノール樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アニリン樹脂、シアネート樹脂、フラン樹脂、ケトン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、またはウレタン樹脂などを挙げることがで

きる。また炭素材の原料は、これらが種々の成分で変性された変性物であってもよい。

[0042] 上記熱可塑性樹脂としては、特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルースチレン（ＡＳ）樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ＡＢＳ）樹脂、ポリプロピレン、塩化ビニル、メタクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、またはポリフタルアミドなどが挙げられる。

[0043] 特にハードカーボンに用いられる主成分となる樹脂としては、熱硬化性樹脂が好ましい。これにより、ハードカーボンの残炭率をより高めることができる。

[0044] 熱硬化性樹脂の中でも、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、もしくはアニリン樹脂、またはこれらの変性物から選ばれる樹脂がハードカーボンの主成分となる樹脂として好ましい。これにより、炭素材の設計の自由度が広がり、低価格で製造することができる。また、サイクル時の安定性、および、大電流の入出力特性をさらに高いものとすることができる。

[0045] また、熱硬化性樹脂を用いる場合には、その硬化剤を併用することができる。上記硬化剤は、特に限定されず、公知の硬化剤を用いることができる。例えば、ノボラック型フェノール樹脂の場合はヘキサメチレンテトラミン、レゾール型フェノール樹脂、ポリアセタール、またはパラホルムなどを硬化剤として用いることができる。またエポキシ樹脂の場合は、脂肪族ポリアミン、芳香族ポリアミンなどのポリアミン化合物、酸無水物、イミダゾール化合物、ジシアンジアミド、ノボラック型フェノール樹脂、ビスフェノール型フェノール樹脂、またはレゾール型フェノール樹脂などを硬化剤として用い

ることができる。

[0046] 次に本実施形態の炭素材における炭素粒子が、黒鉛を含む態様について説明する。

黒鉛とは、炭素の同素体の1つであり、六炭素環が連なった層からできている層状格子をなす六方晶系、六角板状結晶の物質である。所謂、グラフェン構造を有する。上記黒鉛は、天然黒鉛と人造黒鉛を含む。

黒鉛は、放電初期から放電末期まで電圧変化が少ないという望ましい性質を有しており、放電末期まで安定した高い電圧を維持可能である。本実施形態の炭素材に含まれる炭素粒子の一部または全部が黒鉛から構成されていてもよい。

[0047] ハードカーボンおよび黒鉛の長所をそれぞれ活かし、バランスのよい炭素材を提供するという観点から、本実施形態の炭素材における炭素粒子は、ハードカーボンおよび黒鉛を含んでいてもよい。

炭素粒子としてハードカーボンおよび黒鉛の両方を含む本実施形態の態様は、顕微鏡観察において、ハードカーボンの粒子と黒鉛の粒子とが個別独立に観察される場合と、両者が融合または結着し、見かけ上、一体的に観察される場合と、を含む。

[0048] 本実施形態の炭素材におけるハードカーボンと黒鉛との含有比率は特に限定されない。しかし、単位体積当たりの表面積が所定範囲内であるハードカーボンを多く含むことによって本実施形態の所期の課題を良好に解決するという観点からは、以下の比率の範囲であることが好ましい。即ち、ハードカーボンと黒鉛とを含む態様の本実施形態の炭素材において、炭素材における両者の質量比は、ハードカーボン：黒鉛＝51質量%：49質量%から95質量%：5質量%の範囲であることが好ましい。

[0049] 負極スラリーに配合する炭素材以外の成分について説明する。負極スラリーには水性溶媒を用いるとよい。

増粘剤としては、カルボキシメチルセルロースまたはその塩を用いることができる。

結着剤（バインダー）としては、有機高分子結着剤、具体的にはポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系高分子、またはスチレン・ブタジエンゴム、ブチルゴム、ブタジエンゴムなどのゴム状高分子を用いることができる。これらは、表面修飾などにより改質されたものであってもよい。

[0050] 結着剤は、負極スラリーに配合する炭素材の質量を基準として、0.01質量%以上5質量%以下、好ましくは0.1質量%以上3質量%以下の割合で配合するとよい。本実施形態の炭素材は親水性が高く結着剤との結合が良好であるため結着剤を上記の配合率に抑制しても、電極における負極活物質層と負極集電体との間に十分な剥離強度を得ることができる。また結着剤の配合量を抑制することで負極集電体を低抵抗にすることが可能である。

[0051] 増粘剤や結着剤は水性溶媒中に分散して用いられるため、親水性が高い炭素材の粒子には増粘剤や結着剤が容易に吸着する。この結果、増粘剤や結着剤が均一に分散した負極スラリーを作製することができ、かかる負極スラリーを負極集電体に塗布して作製された電極は負極活物質層と負極集電体との密着強度が良好となる。

[0052] 負極スラリーには、必要に応じてさらに粘度調整剤や導電材を添加してもよい。

粘度調整剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、アルコールを例示することができる。

導電材としては、たとえばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、気相法炭素繊維などのいずれかまたは組み合わせを用いることができる。導電材の配合量は、特に限定されないが、たとえば負極用活物質100質量部に対して、2質量部以上10質量部以下が好ましく、さらに好ましくは3質量部以上7質量部以下である。

[0053] 次に、本実施形態の炭素材の製造方法の例について説明する。ここでは炭素材に含まれる炭素がハードカーボンである態様を例に説明するが、これは本実施形態を何ら制限するものではない。

[0054] 本実施形態の炭素材を製造するために、まず原材料、または原材料を含む組成物を準備する。上記原材料は、上述したハードカーボンの原材料となる樹脂または植物材料等から選択された1種または2種以上である。また上記組成物は、上記原材料および任意の添加材を含む。以下の説明では、組成物を用いて炭素材を製造する方法を具体的に説明するが、後述する硬化処理、硬化物の粉碎処理、および炭化処理は、実質的に原材料だけを用いて炭素材を製造する場合も同様である。

[0055] 組成物の調製のための装置としては特に限定されないが、例えば、原材料と添加材とを熔融混合する場合には、混練ロール、単軸あるいは二軸ニーダーなどの混練装置を用いることができる。また、原材料と添加材とを溶解混合する場合は、ヘンシェルミキサー、ディスパーザなどの混合装置を用いることができ、また粉碎混合を行う場合には、例えば、ハンマーミル、ジェットミルなどの装置を用いることができる。

尚、製造される炭素材に所望の特性を付与するために、上記組成物の調整の際に、または後述する硬化処理の後であって炭化処理の前に、金属、顔料、滑剤、帯電防止剤、酸化防止剤などの添加材をさらに添加してもよい。

[0056] 次に、上述のとおり準備された組成物に対し硬化処理を行う。硬化処理を行うことで、組成物に含まれる原材料を硬化させて不融化させることができる。これによって、炭化処理前に樹脂組成物の粉碎処理を行った場合でも、粉碎後の組成物あるいは樹脂等が炭化処理時に再融着するのを防ぎ、所望の粒子径の炭素粒子を効率的に得ることができる。

[0057] 硬化処理の条件は特に限定されないが、例えば、組成物に含まれる原料に硬化反応を生じさせ得る温度（たとえば200℃以上600℃以下）で1時間以上10時間以下の加熱を行うことができる。硬化処理において用いられる加熱装置は、特に限定されず、大型連続炉、中型バッチ炉、または小型炉を適宜選択して使用することができる。

[0058] 次に粉碎処理を行う。粉碎処理は、一般的には上記硬化処理の後、後述する炭化処理の前に行うが、本実施形態の炭素材の製造は、硬化処理を省略し

、原材料または組成物の調製の後、炭化処理の前に粉碎処理を行うこともできる。

[0059] 粉碎処理における粉碎方法は特に限定されないが、たとえば任意の粉碎装置を用いることができる。上記粉碎装置としては、ボールミル装置、振動ボールミル装置、ロッドミル装置、ビーズミル装置などの衝撃型粉碎装置、またはサイクロンミル装置、ジェットミル装置、乾式気流粉碎装置など気流粉碎装置を挙げることができるがこれに限定されない。粉碎処理において、これらの装置を1種または2種以上使用し、または、1種の装置で複数回粉碎して用いてもよい。また粉碎処理において、これらの装置に加え、篩などを用いて適宜、分級してもよく、また分級機能を有する粉碎装置を用いてもよい。

[0060] 次に炭化処理について説明する。

ハードカーボンを含む炭素材を製造するために、上記組成物または上記組成物の硬化物を炭化処理する。炭化処理は、1回または2回以上行ってもよい。たとえば比較的に低温（たとえば200℃以上800℃未満）でプレ炭化処理を行い、その後に高温（例えば800℃以上3000℃以下）で炭化処理を行ってもよい。またプレ炭化処理と上述した硬化処理を同時に行ってもよい。

[0061] 炭化処理の条件は特に限定されないが、例えば、常温から1℃/時間以上200℃/時間以下の範囲の昇温速度で昇温し、800℃以上3000℃以下の範囲の温度を0.1時間以上50時間以下、好ましくは0.5時間以上10時間以下保持して行うことができる。炭化処理時の雰囲気は特に限定されず、例えば窒素もしくはヘリウムガスなどの不活性ガスを含む不活性ガス雰囲気、上記付加性ガス雰囲気に微量の酸素を含む不活性ガス雰囲気、または水素などの還元ガスを主として含む還元ガス雰囲気を採用することが好ましい。かかるガス雰囲気を選択することによって、樹脂などの原材料の熱分解（酸化分解）を抑制し、所望の炭素粒子を含む炭素材を得ることができる。

[0062] 以上の製造方法で、ハードカーボンの炭素粒子を含む本実施形態の炭素材を製造することができる。変形例としては、原料となる組成物に予め黒鉛を配合し、ハードカーボンと黒鉛とを含む本実施形態の炭素材を製造することができる。また異なる変形例として、上述のとおり得られたハードカーボンの炭素粒子を含む炭素材に、適当な粒子径に粉砕した黒鉛を混合し、これによってハードカーボンと黒鉛とを含む本実施形態の炭素材を製造することもできる。

[0063] 以下に、本実施形態の炭素材を含む本実施形態の負極用活物質、当該負極用活物質を含む負極用活物質層を備える本実施形態の二次電池負極、および当該二次電池負極を備える本実施形態の二次電池について説明する。

[0064] <負極用活物質>

本実施形態の二次電池負極用活物質は、上述した本実施形態の二次電池負極用炭素材を含有する。

上述した電気抵抗抑制効果を発揮する本実施形態の炭素材を含有することによって、本実施形態の負極用活物質は、負極の低温環境下での著しい電気抵抗の増大を抑制し、優れた充放電効率の発揮に貢献する。本実施形態において負極用活物質とは、二次電池負極において電荷担体となる化学種を吸蔵放出し得る材料をいう。上記化学種は、例えばアルカリ金属イオン二次電池においては、リチウムイオンまたはナトリウムイオンなどを挙げることができる。

[0065] 負極用活物質とは、アルカリ金属イオン電池などの二次電池において、アルカリ金属イオン（例えばリチウムイオンまたはナトリウムイオン）などの化学種を吸蔵および放出することのできる物質である。本明細書において説明する負極用活物質は、本実施形態の樹脂組成物を用いて生成された炭素材を含有する物質を意味する。

[0066] 負極用活物質は、実質的に本実施形態の炭素材のみから構成されてもよいが、当該炭素材とは異なる材料をさらに含んでもよい。このような材料としては、例えば、シリコン、一酸化ケイ素、他の黒鉛質材料など一般的に負極

材料として公知の材料が挙げられる。

[0067] <二次電池負極および二次電池>

以下、本実施形態の二次電池負極および当該二次電池負極を備える本実施形態の二次電池について説明する。

[0068] 本実施形態の二次電池負極は、上述した本実施形態の二次電池負極用活物質を含む二次電池負極用活物質層と、二次電池負極用活物質層が積層された負極用集電体と、を有して構成される。また本実施形態の二次電池は、上述した本実施形態の二次電池負極と、電解層と、二次電池正極と、を備えて構成される。

[0069] 本実施形態の負極は、本実施形態の負極用活物質を用いて構成されることにより、負極活物質層と負極集電体とが高い剥離強度にて良好に密着しつつも、低抵抗の負極が実現される。

[0070] 上記二次電池としては、例えば、リチウムイオン二次電池またはナトリウムイオン二次電池などのアルカリ金属二次電池を挙げることができるがこれに限定されるものではない。また上記二次電池は、非水電解液二次電池、および固体二次電池などの異なる電解質を使用する種々の形式を含む。以下の説明では、二次電池として、リチウムイオン二次電池を例に説明する。

[0071] 以下に、図2を用いて、本実施形態の炭素材を含むリチウムイオン二次電池の一例を説明する。図2は、本実施形態の炭素材を含むリチウムイオン二次電池100の一例を示す模式図である。リチウムイオン二次電池100は、図2に示すように、負極10と、正極20と、セパレータ30と、電解層40とを有している。

[0072] 負極10は、図2に示すように、負極用活物質層12と負極集電体14とを有している。負極用活物質層12は、上述した本実施形態の炭素材（図示省略）を含有している。負極集電体14は特に限定されず、負極に用いられ得る集電体を適宜選択して使用することができ、例えば、銅箔またはニッケル箔などを用いることができるがこれに限定されない。

[0073] 得られたスラリーを圧縮成形、ロール成形などによりシート状、ペレット

状などに成形して、負極用活物質層 12 を得ることができる。そして、このようにして得られた負極用活物質層 12 と負極集電体 14 とを積層することにより、負極 10 を得ることができる。

また、得られた負極スラリーを負極集電体 14 に塗布して乾燥することにより、負極 10 を製造することもできる。

[0074] 電解層 40 は、正極 20 と負極 10 との間を満たすものであり、充放電によってリチウムイオンが移動する層である。電解層 40 は公知の電解物を満たして構成することができる。電解物としては、例えば、非水系溶媒に電解質となるリチウム塩を溶解した非水電解液が用いられる。

[0075] この非水系溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトンなどの環状エステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状エステル類；ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル類；あるいはこれらの混合物などを用いることができる。

[0076] 電解質としては特に限定されず、一般的に公知の電解質を用いることができ、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 などのリチウム金属塩を用いることができる。

[0077] また非水電解液二次電池以外の態様の二次電池の場合、電解層 40 は、たとえばポリエチレンオキサイドまたはポリアクリロニトリルなどの高分子材料を含むゲル状のポリマー電解質を有する態様、またはジルコニアなどの固体電解質を有する態様が挙げられる。

[0078] セパレータ 30 は特に限定されず、リチウムイオンなどの化学種を透過可能な部材であって一般的に公知のセパレータを用いることができ、例えば、ポリエチレンまたはポリプロピレンなどを用いて構成される多孔質フィルム、不織布などを挙げることができる。

[0079] 正極 20 は、図 2 に示すように、正極活物質層 22 と正極集電体 24 とを有している。

正極活物質層 22 としては特に限定されず、一般的に公知の正極活物質により形成することができる。正極活物質としては特に限定されず、例えば、

リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウムニッケル酸化物 (LiNiO_2)、リチウムマンガン酸化物 (LiMn_2O_4) などの複合酸化物；ポリアニリン、ポリピロールなどの導電性高分子；などを用いることができる。

正極活物質は、上述した負極用活物質と同様に、有機高分子結着剤および導電材が含有される。正極活物質における有機高分子結着剤および導電材の配合量は、特に限定されず、負極用活物質と同等にしてもよく、また負極用活物質とは異なる量を配合してもよい。

[0080] 正極集電体 24 としては特に限定されず、一般的に公知の正極集電体を用いることができ、例えば、アルミニウム箔、ステンレス箔、チタン箔、ニッケル箔、銅箔などを用いることができる。本実施形態における正極 20 は、一般的に公知の正極の製造方法により製造することができる。

[0081] 二次電池は、負極 10、正極 20、セパレータ 30、および電解層 40 を二次電池に適応するケースに適切に配置して形成することができる。

[0082] 以上、本実施形態の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。たとえば、図 2 では、負極集電体 14 の一方側の面に負極用活物質層 12 が形成され、また正極集電体 24 の一方側の面に正極活物質層 22 が形成された例を示した。変形例として、負極集電体 14 の両面に負極用活物質層 12 を形成し、正極集電体 24 の両面に正極活物質層 22 を形成し、これらをセパレータ 30 および電解層 40 を介して対向させて二次電池を構成してもよい。

実施例

[0083] 以下、本発明の実施例および比較例を説明する。ただし、本発明は以下に示す実施例および比較例に限定されるものではない。尚、実施例では、「部」は「質量部」を示し、「%」は「質量%」を示す。

[0084] <二次電池負極用炭素材の調製>

実施例または比較例に用いる二次電池負極用炭素材（以下、炭素材という）を以下のとおり調製した。まず、炭素材を生成するために用いられる樹脂組成物に配合される樹脂（炭素材原料）を以下の通り準備した。

(アニリン樹脂の合成)

アニリン 100 部と 37%ホルムアルデヒド水溶液 697 部、蔞酸 2 部を攪拌装置及び冷却管を備えた 3 口フラスコに入れ、100℃で 3 時間反応後、脱水し、アニリン樹脂 110 部を得た。

(ノボラック型フェノール樹脂の合成)

フェノール 100 部、37%ホルムアルデヒド水溶液 64.5 部、および蔞酸 3 部を攪拌機および冷却管を備えた 3 口フラスコに入れ、100℃で 3 時間反応後、昇温脱水し、ノボラック型フェノール樹脂 90 部を得た。

[0085] <実施例 1>

上記のアニリン樹脂 100 部に対して、ヘキサメチレンテトラミン 10 部を配合し、振動ボールミルにて粉碎混合した。得られた樹脂組成物を、大型連続炉を用いて窒素雰囲気下にて室温から 100℃/時間の昇温速度にて昇温し、550℃に到達後、焼成状態を 1.5 時間保持して炭化処理を行った(第一焼成工程)。その後に粉碎および粒度調整工程を行った後、大型連続炉にて、窒素雰囲気下にて室温から 100℃/時間の昇温速度にて焼成し、1180℃に到達後、焼成状態を 2 時間保持して炭化処理を行った(第二焼成工程)。これにより得られた炭素材を、実施例 1 の炭素材とした。

<実施例 2>

上記のノボラック型フェノール樹脂 100 部に対して、リン酸トリフェニル(大八化学工業株式会社製、商品名: TPP) 10 部、およびヘキサメチレンテトラミン 3 部を配合し、振動ボールミルにて粉碎混合した。得られた樹脂組成物を、中型バッチ炉を用いて窒素雰囲気下にて室温から 100℃/時間の昇温速度にて昇温し、550℃に到達後、焼成状態を 1.5 時間保持して硬化処理を行った。その後に粉碎および粒度調整工程を行った後、小型連続炉にて、窒素雰囲気下にて室温から 100℃/時間の昇温速度にて焼成し、1180℃に到達後、焼成状態を 2 時間保持して炭化処理を行った(第二焼成工程)。これにより得られた炭素材を、実施例 2 の炭素材とした。

<実施例 3>

実施例2における第二焼成工程の昇温速度を80℃／時間に変更したこと以外は、実施例2の炭素材を生成した方法と同様の方法で炭素材を生成し、実施例3の炭素材とした。

<参考例1>

ヤシガラに不融化処理を行った後、中型バッチ炉を用い窒素雰囲気下にて室温から100℃／時間の昇温速度にて昇温し、550℃に到達後、焼成状態を1.5時間保持して硬化処理を行った。その後に粉砕処理を行い、粉砕物を得た。

その後の工程については、実施例2の炭素材を生成した方法と同様の方法で炭素材を生成し、参考例1の炭素材とした。

<参考例2>

平均粒子径10μmに粒度調整した石油コークス100重量部に、ピッチタールを加えて、200℃で混練を行い、ブロック状に成形した。かかる成形体を焼成炉に詰めて窒素雰囲気下において1000℃で熱処理をした後、更に3000℃で黒鉛化を行った。この黒鉛化ブロックを粉砕し、さらに粒度調整を行って得られた黒鉛100部に対して、上記ノボラック型フェノール樹脂150部を、メタノールを用いて分散させて、黒鉛粒子およびフェノール樹脂の混合物溶液を調製した。この混合物溶液から、黒鉛粒子およびフェノール樹脂の混合物を濾取し、濾取された混合物を真空中にて120℃で24時間乾燥させた。乾燥後の混合物を、中型バッチ炉を用いて窒素雰囲気下にて室温から100℃／時間の昇温速度にて昇温し、550℃に到達後、焼成状態を1.5時間保持して硬化処理を行った。その後に粉砕および粒度調整工程を行った。

その後の工程については、上記粉砕物を用いたこと以外は、実施例2の炭素材を生成した方法と同様の方法で炭素材を生成し、参考例2の炭素材とした。

<比較例1>

平均粒子径10μmに粒度調整した石油コークス100重量部に、ピッチ

タールを加えて、200℃で混練を行い、ブロック状に成形した。かかる成形体を焼成炉に詰めて窒素雰囲気下において1000℃で熱処理をした後、更に3000℃で黒鉛化を行った。この黒鉛化ブロックを粉砕および粒度調整を行って得られた炭素材を、比較例1の炭素材とした。

[0086] 各実施例、各参考例および比較例で得られた炭素材の水蒸気吸着等温線を、ガス吸着量測定装置（BELSORP-max：日本ベル株式会社製）を用いて取得した（図示略）。

前処理として、炭素材を300℃かつ1時間、熱処理して乾燥させた。水蒸気吸着等温線の測定温度は常温（25℃）とし、測定サンプルの炭素材の量は0.1gとした。

また、吸脱着平衡判断条件としては、500秒間の圧力変化が0.3%以下に収まった場合に吸脱着平衡に到達したと判断した。

更に、各実施例、各参考例および比較例について、吸脱着平衡状態での水蒸気の吸着量である最大水蒸気吸着量をそれぞれ求め、これを分母として各例の水蒸気吸着量を規格化（無次元化）して、図1に示す規格化水蒸気吸着等温線を得た。

[0087] 得られた各例の規格化水蒸気吸着等温線において、規格化水蒸気吸着量が0.5となる際の相対圧をそれぞれ算出した。結果を表1に示す。あわせて、かかる相対圧が0.2以上かつ0.8以下の範囲に収まっている場合を「○」、収まっていない場合を「×」として評価した。

[0088] 各例の規格化水蒸気吸着等温線において、相対圧0.2以上0.8以下の範囲内で変曲点I Pを有する場合は当該変曲点I Pに対応する相対圧を算出した。結果を表1に示す。

実施例1では相対圧が0.42にて変曲点I Pが発生した。実施例2では相対圧が0.5にて変曲点I Pが発生した。実施例3では相対圧が0.49にて変曲点I Pが発生した。また参考例1では相対圧が約0.6にて変曲点I Pが発生した。一方、参考例2および比較例1は、相対圧0.2以上0.8以下の範囲内に変曲点I Pは生じなかった。

[0089] 各例の規格化水蒸気吸着等温線において、相対圧 0.5 の際の規格化水蒸気吸着量を算出した。水蒸気量範囲として、上記の規格化水蒸気吸着量が 0.2 以上 0.8 以下の範囲に収まっている場合を「○」、収まっていない場合を「×」として評価した。

[0090] 一方、各実施例、各参考例および比較例で得られた炭素材 100 部に対して、カルボキシメチルセルロース（ダイセルファインケム株式会社製、CMC ダイセル 2200）1.5 部、スチレン・ブタジエンゴム（JSR 株式会社製、TRD-2001）1.5 部、アセチレンブラック（電気化学工業株式会社製、デンカブラック）2 部、および、蒸留水 100 部を加え、自転・公転ミキサーで攪拌・混合して負極スラリーを調製した。

[0091] 負極スラリーを、厚み $14\ \mu\text{m}$ の銅箔（古河電気工業株式会社製、NC-WS）の片面に塗布し、その後、 60°C で 2 時間空气中で予備乾燥を行い、次に、 120°C で 15 時間真空乾燥した。真空乾燥後、ロールプレスによって電極を加圧成形した。乾燥後の負極活物質層の目付量は $6.55\ \text{mg}/\text{cm}^2$ とした。

[0092] 各例の負極を十分な長さの帯状に切り出して、負極活物質層と負極集電体との密着強度を測定した。測定は、負極活物質層が設けられた表面側に粘着テープを貼り付け、 $50\ \text{mm}/\text{min}$ の速度で 90° 方向（すなわち粘着テープを起立させる方向）に引張り、剥離強度を測定することにより行った。その結果を、電着密着強度として表 1 に示す。

[0093] [表 1]

(表 1)

	炭素材 種別	規格化水蒸気 吸着量=0.5の 際の相対圧	相対圧 範囲	変曲点	相対圧=0.5の 際の規格化 水蒸気吸着量	水蒸気量 範囲	電極密着 強度[N/m]
実施例 1	HC	0.50	○	○	0.4	○	6
実施例 2	HC	0.54	○	○	0.35	○	6
実施例 3	HC	0.48	○	○	0.46	○	5
参考例 1	HC	0.62	○	○	0.14	×	2
参考例 2	黒鉛	0.54	○	×	0.35	○	4
比較例 1	黒鉛	0.86	×	×	0.14	×	1

[0094] 表 1 に示す結果より、実施例 1 から実施例 3 の炭素材は、規格化水蒸気吸

着量が0.5の際の水蒸気の相対圧がいずれも0.4以上0.6以下の範囲であり、変曲点I Pが相対圧0.4以上0.6以下の範囲であり、また相対圧が0.5の際の規格化水蒸気量が0.3以上0.6以下の範囲であった。この結果、実施例1および実施例2においては電極密着強度が6 [N/m]と最も高い値となり、実施例3においても電極密着強度は5 [N/m]と高い値となった。図1に示すグラフにおいて、実施例1から実施例3の炭素材は0.5程度の相対圧において急激に立ち上がっており、炭素粒子の表面への水蒸気の吸着がこの相対圧において良好に生じていることが分かる。

[0095] 参考例1の炭素材は、規格化水蒸気吸着量が0.5の際の水蒸気の相対圧は0.2以上0.8以下の範囲に収まったが、変曲点I Pは約0.6と比較的高い相対圧で発生し、また相対圧が0.5の際の規格化水蒸気量が0.2以下となった。この結果、電極密着強度は2 [N/m]と低い値となった。図1に示すグラフにおいて、参考例1は実施例1～3よりも緩やかな立ち上がりを示しており、炭素粒子の表面への水蒸気の吸着が各実施例よりも劣ることが分かる。

[0096] 参考例2の炭素材は、規格化水蒸気吸着量が0.5の際の水蒸気の相対圧は0.4以上0.6以下の範囲であったが、相対圧0.2以上0.8以下の範囲に変曲点I Pは発生しなかった。参考例2は、図1に示すグラフにおいて、規格化水蒸気吸着量が全体的になだらかに単調増加することが分かった。このことから、参考例2の炭素材は炭素粒子の表面への水蒸気の吸着が各実施例よりも劣ることが分かる。

[0097] 比較例1の炭素材は、規格化水蒸気吸着量が0.5の際の水蒸気の相対圧が0.8を超え、水蒸気の吸着は表面よりも専ら内部の細孔に対して発生し、言い換えると炭素粒子の表面への水蒸気の吸着が各実施例よりも大きく劣ることが分かる。結果として、電極密着強度は1 [N/m]と最も低い値となった。

[0098] 以上の結果より、実施例1から3および参考例1から2の炭素材は、規格化水蒸気吸着量が0.5の際の水蒸気の相対圧が0.2以上0.8以下の範

囲にあることで比較例 1 よりも高い電極密着強度が得られることが分かった。そして、実施例 1 から 3 は、相対圧が 0.5 の際の規格化水蒸気量が 0.3 以上であり、かつ相対圧 0.2 以上 0.8 以下の範囲に変曲点 I P を有することで、参考例 1 および 2 に比して更に良好な親水性を有し、結着剤との結合が良好で電極密着性が高くなることが分かった。

[0099] 上記実施形態は、以下の技術思想を包含するものである。

(1) 規格化水蒸気吸着等温線における規格化水蒸気吸着量が 0.5 となる際の相対圧が 0.2 以上 0.8 以下の範囲である炭素粒子を含む二次電池負極用炭素材。

(2) 前記規格化水蒸気吸着等温線が、0.4 以上 0.8 以下の相対圧の範囲に変曲点を有することを特徴とする上記 (1) に記載の二次電池負極用炭素材。

(3) 前記規格化水蒸気吸着等温線において相対圧が 0.5 の際の規格化水蒸気吸着量が 0.2 以上 0.8 以下の範囲である炭素粒子を含む上記 (1) または (2) に記載の二次電池負極用炭素材。

(4) 前記炭素粒子は、真比重が、 1.5 g/cm^3 以上 1.7 g/cm^3 以下の範囲である上記 (1) から (3) のいずれか一項に記載の二次電池負極用炭素材。

(5) 前記炭素粒子は、線源として $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いた X 線回折法により求められる (002) 面の平均面間隔 d_{002} が 0.340 nm 以上であるハードカーボンを含む上記 (1) から (4) のいずれか一項に記載の二次電池負極用炭素材。

(6) 前記炭素粒子は、前記ハードカーボンを 90 質量%以上含む上記 (5) に記載の二次電池負極用炭素材。

(7) 前記炭素粒子が、前記ハードカーボンおよび黒鉛を含む上記 (5) または (6) に記載の二次電池負極用炭素材。

(8) 上記 (1) から (7) のいずれか一項に記載の二次電池負極用炭素材を含有する二次電池負極用活物質。

(9) 上記(8)に記載の二次電池負極用活物質を含む二次電池負極用活物質層と、前記二次電池負極用活物質層が積層された負極用集電体と、を有する二次電池負極。

(10) 上記(9)に記載された二次電池負極と、電解層と、二次電池正極と、を備える二次電池。

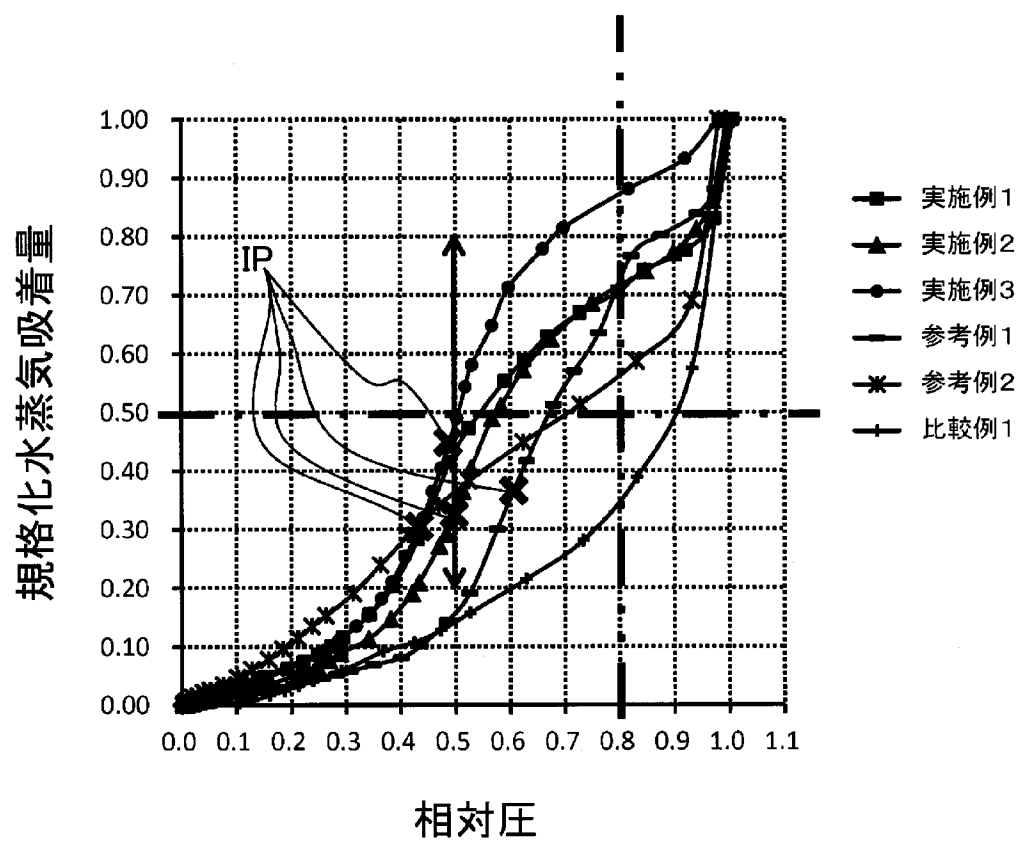
符号の説明

- [0100] 10・・・負極
12・・・負極用活物質層
14・・・負極集電体
20・・・正極
22・・・正極活物質層
24・・・正極集電体
30・・・セパレータ
40・・・電解層
100・・・リチウムイオン二次電池

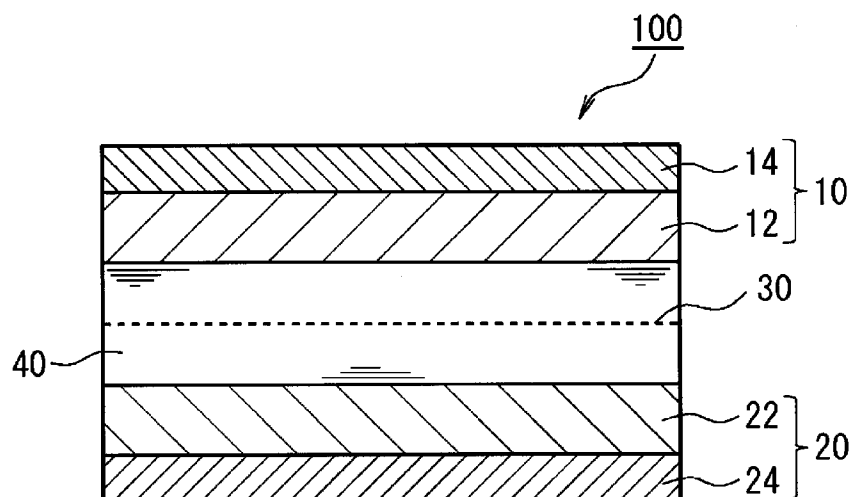
請求の範囲

- [請求項1] 規格化水蒸気吸着等温線における規格化水蒸気吸着量が0.5となる際の相対圧が0.2以上0.8以下の範囲である炭素粒子を含む二次電池負極用炭素材。
- [請求項2] 前記規格化水蒸気吸着等温線が、0.4以上0.8以下の相対圧の範囲に変曲点を有することを特徴とする請求項1に記載の二次電池負極用炭素材。
- [請求項3] 前記規格化水蒸気吸着等温線において相対圧が0.5の際の規格化水蒸気吸着量が0.2以上0.8以下の範囲である炭素粒子を含む請求項1または2に記載の二次電池負極用炭素材。
- [請求項4] 前記炭素粒子は、真比重が、 1.5 g/cm^3 以上 1.7 g/cm^3 以下の範囲である請求項1から3のいずれか一項に記載の二次電池負極用炭素材。
- [請求項5] 前記炭素粒子は、線源としてCuK α 線を用いたX線回折法により求められる(002)面の平均面間隔 d_{002} が0.340nm以上であるハードカーボンを含む請求項1から4のいずれか一項に記載の二次電池負極用炭素材。
- [請求項6] 前記炭素粒子は、前記ハードカーボンを90質量%以上含む請求項5に記載の二次電池負極用炭素材。
- [請求項7] 前記炭素粒子が、前記ハードカーボンおよび黒鉛を含む請求項5または6に記載の二次電池負極用炭素材。
- [請求項8] 請求項1から7のいずれか一項に記載の二次電池負極用炭素材を含有する二次電池負極用活物質。
- [請求項9] 請求項8に記載の二次電池負極用活物質を含む二次電池負極用活物質層と、前記二次電池負極用活物質層が積層された負極用集電体と、を有する二次電池負極。
- [請求項10] 請求項9に記載された二次電池負極と、電解層と、二次電池正極と、を備える二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/087919

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/587(2010.01)i, C01B32/05(2017.01)i, H01M4/36(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/587, C01B32/05, H01M4/36

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2015-92461 A (GS Yuasa International Ltd.), 14 May 2015 (14.05.2015), claims 1 to 8; paragraph [0047]; examples & US 2015/0093647 A1 claims 1 to 8; paragraph [0047]; examples & EP 2854203 A1 & CN 104518198 A & KR 10-2015-37535 A	1-3, 8-10 4-7
Y	WO 2014/046078 A1 (Kureha Corp.), 27 March 2014 (27.03.2014), paragraphs [0095] to [0101] & KR 10-2015-36588 A & CN 104584288 A	4-7
Y	JP 3-252053 A (Sony Corp.), 11 November 1991 (11.11.1991), claim 1; examples; fig. 1 (Family: none)	4-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 January 2017 (30.01.17)

Date of mailing of the international search report
07 February 2017 (07.02.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/587(2010.01)i, C01B32/05(2017.01)i, H01M4/36(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/587, C01B32/05, H01M4/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2015-92461 A（株式会社GSユアサ）2015.05.14, 請求項 1-8, 段落 0047, 実施例 & US 2015/0093647 A1, 請求項 1-8, 段落 0047, 実施例 & EP 2854203 A1 & CN 104518198 A & KR 10-2015-37535 A	1-3, 8-10 4-7
Y	WO 2014/046078 A1（株式会社クレハ）2014.03.27, 段落 0095-0101 & KR 10-2015-36588 A & CN 104584288 A	4-7
Y	JP 3-252053 A（ソニー株式会社）1991.11.11, 請求項 1, 実施例, 図 1（ファミリーなし）	4-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.01.2017

国際調査報告の発送日

07.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

正 知晃

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3648