

(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
2016年9月22日(22.09.2016)

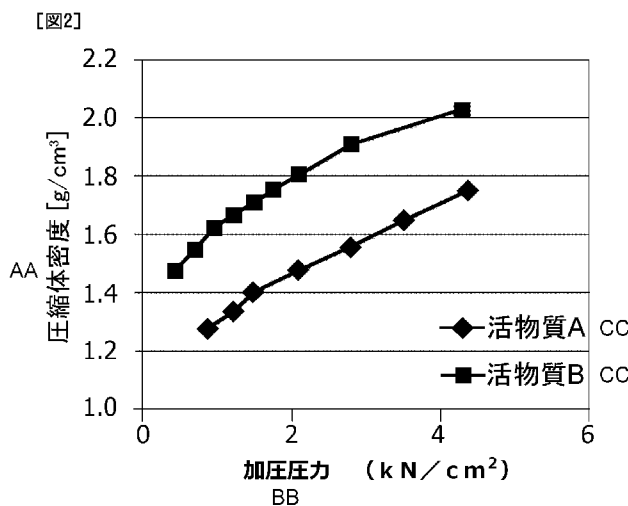


(10) 国際公開番号
WO 2016/148185 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
C01B 31/04 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/058310
 - (22) 国際出願日: 2016年3月16日(16.03.2016)
 - (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 2015-056185 2015年3月19日(19.03.2015) JP
 - (71) 出願人: NECエナジーデバイス株式会社(NEC ENERGY DEVICES, LTD.) [JP/JP]; 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 Kanagawa (JP).
 - (72) 発明者: 高橋 浩雄(TAKAHASHI, Hiroo); 〒2525298 神奈川県相模原市中央区下九沢 1 1 2 0 番地 NECエナジーデバイス株式会社内 Kanagawa (JP).
 - (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1080014 東京都港区芝5丁目26番24号 田町スクエア3階 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL, AND NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL IN WHICH SAID NEGATIVE ELECTRODE IS USED

(54) 発明の名称: 非水系二次電池用負極及び該負極を用いた非水系二次電池



(57) Abstract: Cracking of amorphous carbon-coated graphite is minimized and high-temperature lifespan characteristics are improved by using a secondary-cell negative electrode obtained by press-molding, as a negative electrode active material, a mixture obtained by mixing an amorphous carbon-coated graphite active material A, in which the density after pelletization from application of a pressure of 2 kN/cm² is 1.50 g/cm³ or lower, and a carbon-based active material B, in which the above density is 1.65 g/cm³ or higher, so that the mass ratio of A:B is 90:10 to 99:1.

(57) 要約: 負極活物質として、2 kN/cm² の加圧によるペレット化における密度が 1.50 g/cm³ 以下である非晶質炭素被覆黒鉛活物質 A と、同密度が 1.65 g/cm³ 以上である炭素系活物質 B を、A : B の質量比で 90 : 10 ~ 99 : 1 となるように混合してなる合剤をプレス成形した二次電池用負極を用いることで、非晶質炭素被覆黒鉛の割れを抑制して高温寿命特性を向上する。

AA... COMPACT DENSITY
BB... COMPRESSION PRESSURE
CC... ACTIVE MATERIAL

WO 2016/148185 A1

明 細 書

発明の名称：

非水系二次電池用負極及び該負極を用いた非水系二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水系二次電池用の負極及び該負極を用いた非水系二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池の負極材料としては、黒鉛や非晶質炭素などの炭素材料が使用されることが多い。負極活物質として炭素材料を用いる場合、炭素材料はS i系やS n系など金属系の負極活物質に比べて理論容量が低い。そのため、電池の高容量化には負極活物質を高密度に充填する必要がある。黒鉛は、高容量化のために負極材料を含む活物質層を高密度化すると、材料破壊により初期サイクル時の充放電不可逆容量が増え、結果として、高容量化に至らないといった問題点があった。

[0003] このような問題に対して、特許文献1では、球状天然黒鉛および炭素化物前駆体から特定の方法により製造される複合炭素材料(A)と、天然黒鉛粒子(B)からなる炭素材料を負極活物質として使用することが提案されている。

[0004] また、平均粒径の小さな炭素材料と、平均粒径の大きな炭素材料を組み合わせ高密度充填する方法も知られており、特許文献2では、非水電解質二次電池において、負極に用いられる炭素質材料からなる負極活物質は、平均粒径が5～25 μm の第1黒鉛粒子と、平均粒径が20 μm ～45 μm の第2黒鉛粒子とを混合して形成しており、かつ第1黒鉛粒子は当該粒子内に孔径が0.1 μm ～10 μm の微細孔を備えている。この場合、第1および第2の黒鉛粒子をそれぞれ金型内に充填して2.0N/cm²で圧縮した場合に、第1黒鉛粒子は充填密度が1.60g/cm³以上になる黒鉛、即ち、硬度が柔らかい粒子であり、第2黒鉛粒子は充填密度が1.20g/cm³以下に

なる黒鉛、即ち、硬度が硬い粒子であると、これらの粒子を混合して充填する場合に、粒径が大きくて硬い粒子からなる第2黒鉛粒子間に、粒径が小さくて柔らかい粒子からなる第1黒鉛粒子が入り込むので、圧縮力によりこれらの粒子が破壊されることが防止できるようになるとともに、吸液性も向上させることができるようになるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2012-33375号公報

特許文献2：特開2005-108611号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1、2では、初期サイクルの特性値と数サイクル後の特性値とが示されているが、実際の電池では数百サイクル、例えば、500サイクル以上の特性値が重要となる。さらに、電池の使用条件では、発熱によって室温よりも高い温度に曝されることが多く、高温寿命特性を向上することが重要となる。

[0007] 従来公知の非晶質炭素被覆天然黒鉛を負極活物質として用いると、非晶質炭素で被覆されていることで炭素材の瓦解にまでは至らず、不可逆容量の増加は少ない。しかしながら、負極プレス時に割れが発生し、内部の天然黒鉛が露出する。天然黒鉛は電解液と反応しやすく、特に常温よりも高い温度条件下では、充放電サイクルを繰り返すに従い容量の低下が著しくなる。

そこで、本発明の目的は、非晶質炭素被覆黒鉛を用いて高圧プレス成形された非水系二次電池用負極において、非晶質炭素被覆黒鉛の割れを抑制して高温寿命特性を向上することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決する本発明の一態様によれば、

負極活物質として、 2 kN/cm^2 の加圧によるペレット化における密度が

1. 50 g/cm^3 以下である非晶質炭素被覆黒鉛活物質Aと、同密度が 1.65 g/cm^3 以上である炭素系活物質Bを、A : Bの質量比で90 : 10 ~ 99 : 1となるように混合してなる非水系二次電池用負極が提供される。

発明の効果

[0009] 本発明の一態様による非水系二次電池用負極は、500サイクルまで高い容量維持率、特に高温下での高い容量維持率を達成できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]負極活物質のペレット化の態様を示す概念図である。

[図2]活物質AとBのペレット化時の加圧圧力と圧縮体密度との関係を示すグラフである。

[図3]活物質A単独使用の場合と、活物質AとBの混合使用の場合の500サイクルまでの容量維持率を示すグラフである。

[図4]本発明の一実施形態例であるラミネート型リチウムイオン二次電池100の一断面構造を表す模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明では、比較的硬い非晶質炭素被覆黒鉛物質A（活物質Aという）と柔らかい炭素材料B（活物質Bという）とを所定の質量比で組み合わせることによって、負極プレス時の活物質Aの割れを抑制し、結果的に電解質との反応を抑制することで、高温寿命特性を向上させる。硬い炭素材と柔らかい炭素材とを組み合わせることは特許文献2にも示されているが、特許文献2で規定される加圧力は 2 N/cm^2 であり、本発明における 2 kN/cm^2 の千分の1である。また、特許文献2では、第2黒鉛粒子は、天然黒鉛に炭素被覆を施したものでも良いことが記載されているものの、評価した第2黒鉛粒子（β）は、炭素被覆を施していないものである。

[0012] 特許文献2で規定される加圧力は炭素材料の最密充填の程度の指標となるものであり、一方、本発明で規定される加圧力は、炭素材料の塑性変形を伴う充填密度の指標となる。

[0013] 本発明において、ペレット化における密度は、図1に示すように、活物質

A及びBのそれぞれの粉体を円筒状のシリンダーに充填し、所定の加重Z（ kN ）にてピストンで一軸圧縮し、圧縮体の断面積（面積 X ）、圧縮体の体積（面積 $X \times$ 高さ Y ： cm^3 ）と使用した粉体の量（ g ）から算出する。図2には、加圧圧力と圧縮体密度との関係の一例を示す。活物質Aには、非晶質炭素被覆天然黒鉛を用い、活物質Bには、人造黒鉛を用いた。 $2kN/cm^2$ において、活物質Aの圧縮体密度は $1.47g/cm^3$ （ $1.50g/cm^3$ 以下）であり、活物質Bの圧縮体密度は $1.78g/cm^3$ （ $1.65g/cm^3$ 以上）であった。なお、この活物質Bは、 $1kN/cm^2$ において、すでに $1.60g/cm^3$ 未満であることから、特許文献2における第1の黒鉛粒子には該当しない。

[0014] 活物質Aとしては、黒鉛であり、上記の圧縮体密度を満たすものであれば、天然黒鉛と人造黒鉛のいずれでも良いが、比較的黒鉛化度の高い炭素材料である天然黒鉛を用いることが好ましい。

[0015] 活物質Bとしては、上記の圧縮体密度を満たすものであれば、いずれの炭素材料も使用できるが、比較的黒鉛化度の高い人造黒鉛が挙げられる。活物質Bの黒鉛化度は、ラマンスペクトルにおける I_d/I_g 比で表され、この値が0.2以下であることが好ましい。また、活物質Bの結晶構造はX線回折で調べられ、黒鉛構造の層間距離 d_{002} が $0.3365nm$ 以下であることが好ましい。 d_{002} が $0.3365nm$ 以下であることで、負極プレス時に活物質Bが変形した際にも、電解液との反応性を低減することができる。

[0016] 活物質Aは、さらに非晶質炭素で被覆されている。非晶質炭素で被覆することで、電解液との反応を抑制し、また、材料の硬度を高く（硬く）することができる。活物質Bは上記の圧縮体密度を満たす限り、非晶質炭素で被覆されていても良いが、活物質Bが人造黒鉛であれば、天然黒鉛と比較して電解液との反応性は低く、また、活物質Bは活物質Aに比較して使用量が少ないことから、非晶質炭素で被覆されていなくとも問題はない。

[0017] 活物質Aと活物質Bの平均粒子径（ D_{50} ）は、活物質Aの方が活物質Bよりも大きくなるように選択することが好ましい。具体的には、活物質Aの

平均粒子径 (D50) は、好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下の範囲から、活物質 B の平均粒子径 (D50) は、好ましいは $5\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下の範囲から選択される。

[0018] このような負極活物質を用いて二次電池用負極を形成する際に、粒子同士を基材となる集電体上に結着させるため、バインダを用いる。バインダとしては特に制限はなく、従来公知のものが使用でき、例えば、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)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、スチレン・ブタジエン共重合体 (SBR)、変性アクリロニトリルゴム粒子などを用いることができる。また、負極には導電助剤等を適宜加えることができ、導電助剤としては、カーボンブラック、炭素繊維または黒鉛などの 1 種または 2 種以上を組み合わせることができる。なお、導電助剤の黒鉛は負極活物質の黒鉛とは異なるものであって、例えば、導電助剤の黒鉛は比表面積が大きく、容量への寄与がないか少ないものである。導電助剤としては、カーボンブラックを好適に使用することができる。

[0019] 負極集電体としては銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはこれらの合金を用いることができ、特に銅が好ましい。

[0020] 負極の形成方法は、本発明に係る活物質 A 及び B を所定の比で混合し、これにバインダや導電助剤等の添加剤を加えて合剤を構成し、適当な溶媒に分散してスラリーを調製する。このスラリーを負極集電体上に塗布、乾燥して、電極密度が $1.40\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.70\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下の範囲となるように所定の加圧力でプレスすることで形成することができる。スラリーの塗布方法としては、例えば、ドクターブレード法、ダイコーター法等が挙げられる。予め負極活物質層をプレス成形した後に、該負極活物質層の上に、蒸着、スパッタ等の方法でニッケル、銅またはそれらの合金の薄膜を形成し、負極を作製してもよい。この時、活物質 A と活物質 B の比は、質量基準で $90:10\sim 99:1$ となるように混合する。混合比 A : B は、好ましくは $92:8\sim 98:2$ である。

- [0021] 負極活物質は、負極活物質層中に80質量%以上、好ましくは90質量%以上、更に好ましくは93質量%以上の量で使用することができる。
- [0022] バインダは、乾燥後の負極活物質層中に0.1~10質量%、好ましくは0.5~5質量%の量で使用することができる。
- [0023] 導電助剤等のその他の添加剤は、適宜添加されるもので、所望の特性が得られる限りは、その量について制限はないが、乾燥後の負極活物質層中に合計で0.1~10質量%、好ましくは0.1~5質量%の量で使用することができる。
- 負極活物質層は、負極集電体の片面に形成しても、両面に形成してもよい。
- [0024] このように形成される負極に対して、正極をセパレータを介して対向させ、電極積層体を構成し、電極積層体を電池外装となる容器に非水電解質（電解液）とともに封入して非水電解質二次電池を得る。
- [0025] 正極は、正極集電体上に正極活物質を含む正極活物質層を負極と同様に形成することができる。
- [0026] 正極活物質としては、特に制限はなく、従来公知のものが使用できる。例えば、LiNi系複合酸化物やLiMn系複合酸化物などの公知の酸化物粒子を使用することができる。
- [0027] 正極集電体としてはアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンまたはこれらの合金等を用いることができ、特にアルミニウムが好ましい。
- [0028] 正極活物質層も負極活物質層と同様に、正極集電体の片面に形成しても、両面に形成してもよい。
- [0029] 正極集電体及び負極集電体の活物質層未形成領域は、それぞれの電極タブとして正極端子及び負極端子に接続して外部に引き出すことができる。
- [0030] セパレータとしては、樹脂製の多孔膜、織布、不織布等があげられ、例えば樹脂成分としてはポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂またはナイロン樹脂等を用いることができる。特にポリオレフィン系の微多孔膜は、イオン透過性お

よび正極と負極との物理的な隔離性に優れているため好ましい。

電極積層体は、正極と負極のそれぞれ1層から多層を組み合わせることができる。

[0031] また、電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）等の鎖状カーボネート類、脂肪族カルボン酸エステル類、 γ -ブチロラクトン等の γ -ラクトン類、鎖状エーテル類、環状エーテル類、などの有機溶媒を一種又は二種以上を混合して使用することができ、これらの有機溶媒に溶解するリチウム塩を溶解させる。また、これらの電解液にはプロパンスルトン、ジスルホン酸エステル、ビニルエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等、負極の表面にSEI膜（Solid Electrolyte Interface）を形成する添加剤や、その他難燃剤を含ませることができる。

[0032] 電極積層体を収容する容器には可撓性フィルムや缶ケース等を用いることができ、電池の軽量化の観点からは可撓性フィルムを用いることが好ましい。可撓性フィルムは、基材となる金属層の表裏面に樹脂層が設けられたラミネートフィルムを用いることができる。金属層には電解液の漏出や外部からの水分の侵入を防止する等のバリア性を有するものを選択することができ、アルミニウム、ステンレス鋼などを用いることができるが、アルミニウムが特に好ましい。金属層の少なくとも一方の面には変性ポリオレフィンなどの熱融着性の樹脂層が設けられ、可撓性フィルムの熱融着性の樹脂層同士を対向させ、電極積層体を収納する部分の周囲を熱融着することで外装体を形成する。熱融着性の樹脂層が形成された面と反対側の面となる外装体表面にはナイロンフィルム、ポリエステルフィルムなどの樹脂層を設けることができる。

[0033] 正極端子には、アルミニウムやアルミニウム合金で構成されたもの、負極端子には銅や銅合金、ニッケルあるいはそれらにニッケルメッキを施したも

のなどを用いることができる。それぞれの端子は可撓性フィルムの外部に引き出されるが、外装体の周囲を熱溶着する部分に位置する箇所には、それぞれの端子にも熱融着性の樹脂をあらかじめ設けることができる。

[0034] 図4に、本発明の一実施形態例であるラミネート型リチウムイオン二次電池100の一断面構造を模式的に示す。

[0035] 正極1には正極集電体の表裏に、正極活物質を含むスラリーを塗布し乾燥した塗布部（正極活物質層）2とスラリーが塗布されない未塗布部がそれぞれ設けられており、負極6には負極集電体8の表裏に、負極活物質を含むスラリーを塗布し乾燥した塗布部（負極活物質層）7とスラリーが塗布されない未塗布部がそれぞれ設けられている。

[0036] 図4に示すラミネート電池100では、正極集電体における正極活物質の未塗布部を正極端子11と接続するための正極タブ3とし、負極集電体における負極活物質の未塗布部は負極端子16と接続するための負極タブ8とする。正極活物質の塗布部2と負極活物質の塗布部7とがセパレータ20を介して対向して積層されている。

[0037] 正極タブ3同士は正極端子11上にまとめられ、正極端子11とともに超音波溶接等で互いに接続され、負極タブ8同士は負極端子16上にまとめられ、負極端子16とともに超音波溶接等で互いに接続される。そのうえで、正極端子11の一端は可撓性フィルム30の外部に引き出され、負極端子16の一端も可撓性フィルム30の外部に引き出されている。

[0038] 正極活物質の塗布部2と未塗布部の境界部4には、負極端子との短絡を防止するための絶縁部材を形成してもよい。

[0039] なお、負極活物質の塗布部7の外形寸法は正極活物質の塗布部2の外形寸法よりも大きく、セパレータ20の外形寸法よりも小さいことが好ましい。

実施例

[0040] 以下、実施例を参照して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0041] 実施例1

活物質Aとして、非晶質炭素被覆天然黒鉛（平均粒子径 $D_{50} = 15 \mu\text{m}$ ）を用意した。また、活物質Bとして平均粒子径 $D_{50} = 10 \mu\text{m}$ の人造黒鉛粉末を用意した。それぞれのペレット化時の密度を図1に示すように測定した。結果は図2に示した。活物質Bのラマンスペクトルにおける I_d/I_g 比は0.09、 d_{002} は0.3360であった。

[0042] 次に、活物質AとBを用いて、増粘材としてのカルボキシメチルセルロース（CMC）、バインダ（スチレン・ブタジエン共重合体）と導電助剤としてのカーボンブラックとを下記表1に示すように混合し、これらの合剤を精製水中に分散したスラリーを準備した。このスラリーを、負極集電体である厚み $10 \mu\text{m}$ の銅箔に塗布・乾燥し、プレス後の電極密度が $1.46 \text{g}/\text{cm}^3$ となるよう、ロールプレス機で加圧成形した。

[0043] [表1]

	活物質A	活物質B	増粘材	バインダ	導電助剤
水準1	96.7%	0%	1%	2%	0.3%
水準2	91.9%	4.8%	1%	2%	0.3%

(%は質量基準)

[0044] このように形成した負極に対して、厚み $25 \mu\text{m}$ の多孔質ポリプロピレンからなるセパレータを介して正極と重ね合わせ、電極積層体を形成し、これらの負極タブ及び正極タブと負極端子及び正極端子とをそれぞれ超音波溶接し、可撓性のフィルムに、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）を体積比3：7で混合し、 LiPF_6 を $1 \text{M}/\text{L}$ 添加した非水電解液とともに収容することで二次電池を作製した。

[0045] 正極は、活物質として、平均粒子径 $D_{50} = 10 \mu\text{m}$ の、 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ なる組成で表されるリチウム・遷移金属複合酸化物60質量部と、 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_2\text{O}_4$ の組成比で表されるリチウム・マンガン複合酸化物40質量部を混合した粉末を用意した。これに導電助材としてのカーボンブラック、バインダとしてのPVDFとを、活物質93質量部、導電助材

3質量部、バインダ4質量部となるように混合した。これらの合材を溶媒となるN-メチルピロリドン中に混合し、各粒子が分散したスラリーを準備した。このスラリーを、正極集電体である厚さ20 μ mのアルミ箔上に塗布・乾燥し、プレス後の電極密度が3.03g/cm³となるよう、ロールプレス機で加圧成型した。

[0046] 作製した二次電池について、45℃、1ItA、4.15-2.5Vの条件で充放電を500サイクル繰り返し、初期容量(100%)に対する容量維持率(%)を測定した。結果を図3に示す。

本発明を適用した水準2では、500サイクル到達時に80%近い容量維持率を達成した。

[0047] 以上、実施形態(及び実施例)を参照して本願発明を説明したが、本願発明は上記実施形態(及び実施例)に限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、本願発明のスコープ内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

この出願は、2015年3月19日に提出された日本出願特願2015-056185を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

- [0048]
- 1 正極
 - 2 正極活物質の塗布部(正極活物質層)
 - 3 正極タブ
 - 4 正極活物質の塗布部と未塗布部の境界部
 - 6 負極
 - 7 負極活物質の塗布部(負極活物質層)
 - 8 負極タブ
 - 11 正極端子
 - 12 保護層
 - 16 負極端子

20 セパレータ

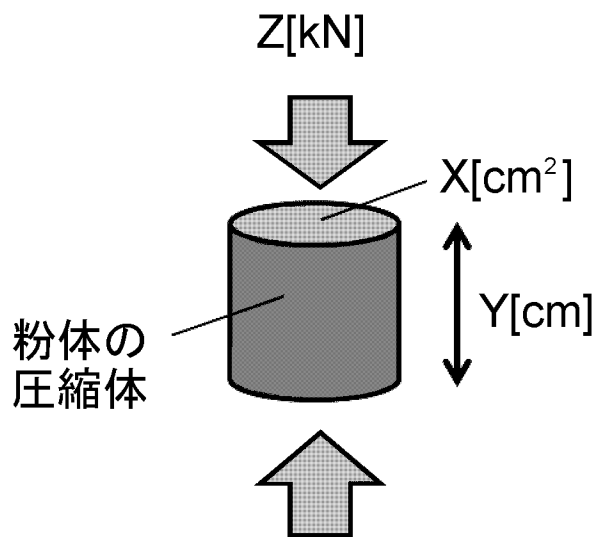
30 可撓性フィルム

100 ラミネート電池

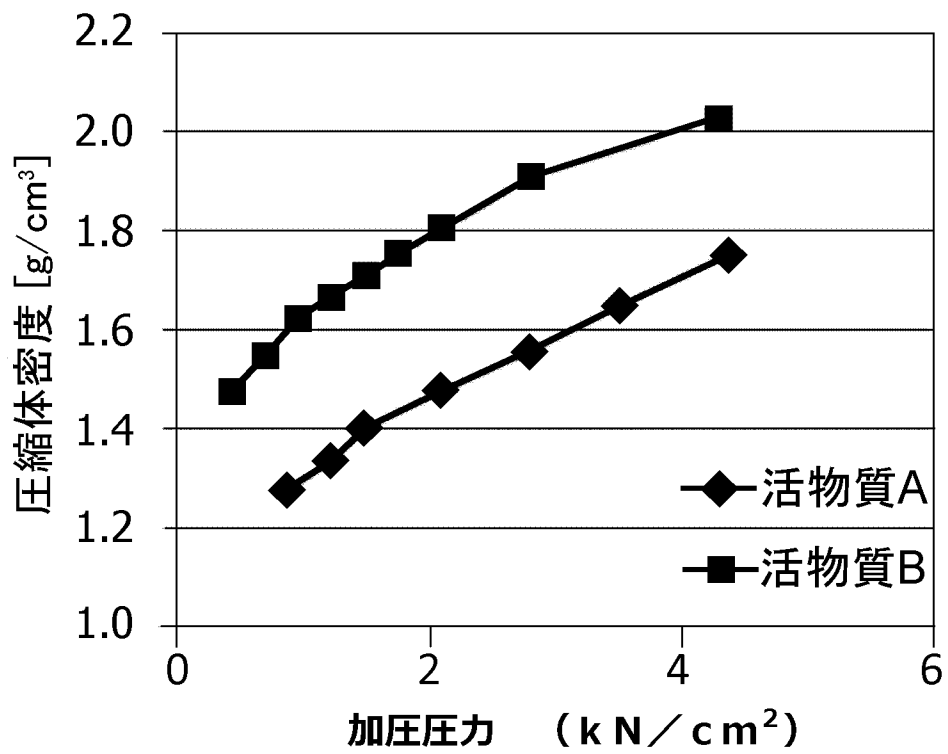
請求の範囲

- [請求項1] 負極活物質として、 $2\text{ kN}/\text{cm}^2$ の加圧によるペレット化における密度が $1.50\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下である非晶質炭素被覆黒鉛活物質Aと、同密度が $1.65\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上である炭素系活物質Bを、A：Bの質量比で90：10～99：1となるように混合してなる合剤をプレス成形した二次電池用負極。
- [請求項2] 前記活物質Bのラマンスペクトルにおける I_d/I_g 比が0.2以下である請求項1に記載の二次電池用負極。
- [請求項3] 前記活物質Bの d_{002} が 0.3365 nm 以下である黒鉛を含む、請求項1又は2に記載の二次電池用負極。
- [請求項4] 平均粒子径 D_{50} が、前記活物質Bよりも前記活物質Aの方が大きい請求項1乃至3のいずれか1項に記載の二次電池用負極。
- [請求項5] 前記活物質Aの平均粒子径 D_{50} が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、前記活物質B平均粒子径 D_{50} が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項4に記載の二次電池用負極。
- [請求項6] 前記負極は、密度が $1.40\text{ g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.70\text{ g}/\text{cm}^3$ 以下となるようにプレス成形された請求項1乃至5のいずれか1項に記載の二次電池用負極。
- [請求項7] 請求項1乃至6のいずれか1項に記載の二次電池用負極を含む非水系二次電池。

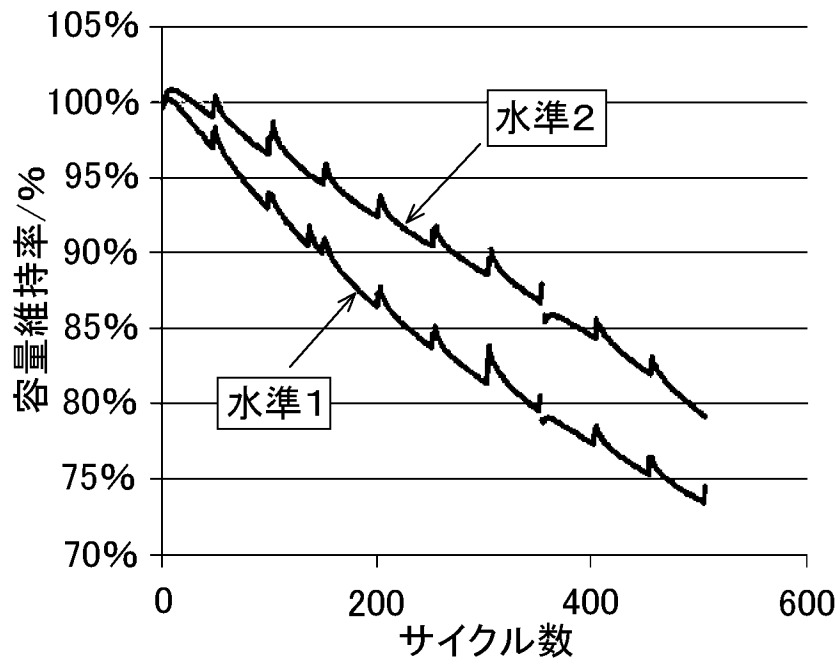
[図1]



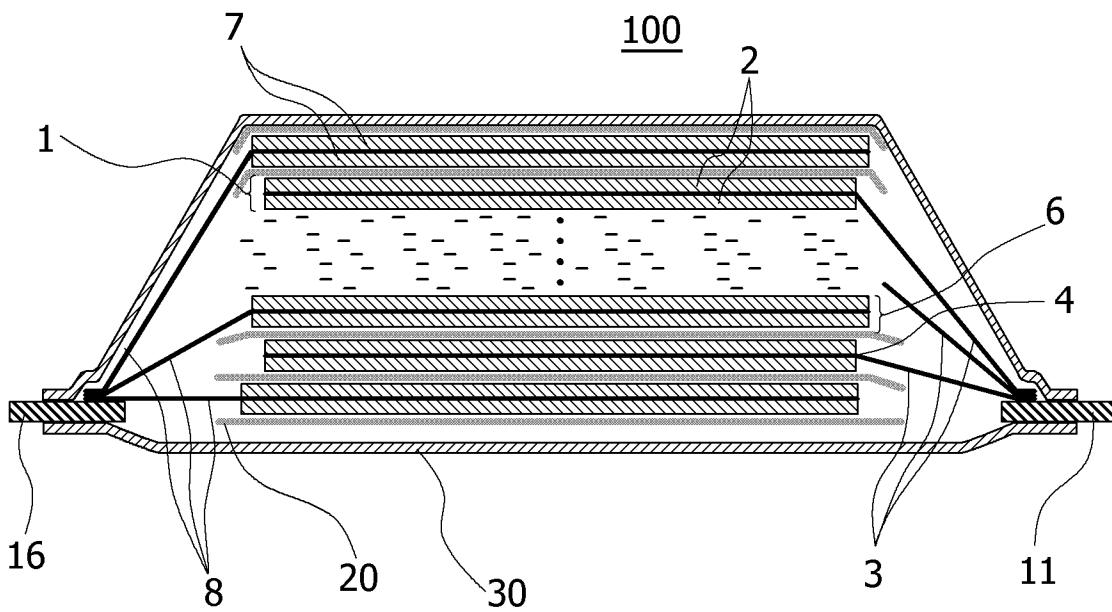
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/058310

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/133(2010.01)i, C01B31/04(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/587(2010.01)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)
H01M4/133, C01B31/04, H01M4/36, H01M4/587

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2010-251314 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 04 November 2010 (04.11.2010), & US 2012/0064403 A1 & WO 2010/110443 A1 & EP 2413404 A1 & CN 102362380 A & KR 10-2012-0003442 A	1-7
A	JP 2015-38862 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 26 February 2015 (26.02.2015), & JP 2015-38852 A & US 2015/0194668 A1 & WO 2014/046144 A1 & EP 2899782 A1 & KR 10-2015-0058205 A & CN 104904045 A	1-7

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 application or patent 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 09 June 2016 (09.06.16)	Date of mailing of the international search report 21 June 2016 (21.06.16)
--	---

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. H01M4/133(2010.01)i, C01B31/04(2006.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/587(2010.01)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. H01M4/133, C01B31/04, H01M4/36, H01M4/587

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-251314 A（三菱化学株式会社）2010.11.04, & US 2012/0064403 A1 & WO 2010/110443 A1 & EP 2413404 A1 & CN 102362380 A & KR 10-2012-0003442 A	1-7
A	JP 2015-38862 A（三菱化学株式会社）2015.02.26, & JP 2015-38852 A & US 2015/0194668 A1 & WO 2014/046144 A1 & EP 2899782 A1 & KR 10-2015-0058205 A & CN 104904045 A	1-7

☐ 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

09.06.2016

国際調査報告の発送日

21.06.2016

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）

小森 重樹

4 X

4145

電話番号 03-3581-1101 内線 3477