

(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  
2022年12月22日(22.12.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/265040 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/587* (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)  
*C01B 32/205* (2017.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/023950
- (22) 国際出願日: 2022年6月15日(15.06.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2021-101703 2021年6月18日(18.06.2021) JP
- (71) 出願人: E N E O S 株式会社 (ENEOS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 貴志(SUZUKI Takashi); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E

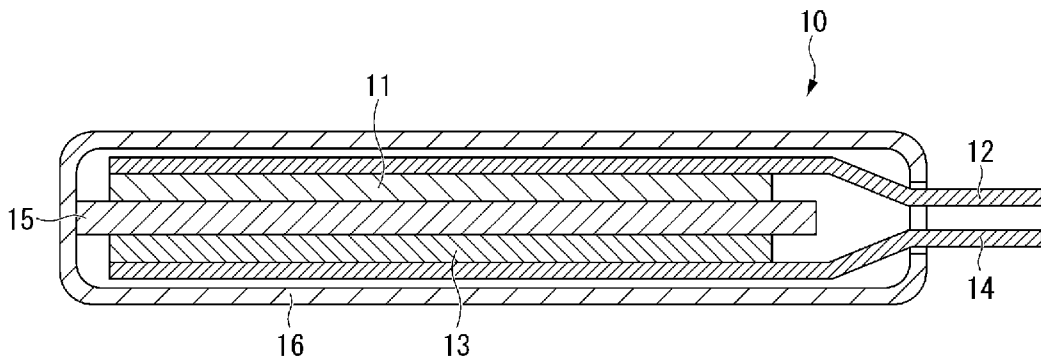
N E O S 株式会社内 Tokyo (JP). 廣木 寿之 (HIROKI Toshiyuki); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP). 王 振(OH Shin); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP). 猪飼 慶三(IKAI Keizo); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP). 木内 規之(KIUCHI Noriyuki); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP). 白井 崇弘(SHIRAI Takahiro); 〒1008162 東京都千代田区大手町一丁目1番2号 E N E O S 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 松沼 泰史, 外(MATSUNUMA Yasushi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ARTIFICIAL GRAPHITE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODES, ARTIFICIAL GRAPHITE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODES, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法、リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料、リチウムイオン二次電池用負極、及び、リチウムイオン二次電池

[図1]



(57) Abstract: A method for producing an artificial graphite material for lithium ion secondary battery negative electrodes, the method comprising: a step for forming a coking coal composition by subjecting a stock oil composition to a coking treatment that is carried out by means of a delayed coking process; a step for obtaining a heat-treated coking coal composition by subjecting the coking coal composition to a heat treatment; a step for obtaining a coking coal powder by grinding the heat-treated coking coal composition; a step for obtaining a coated coking coal powder by coating the coking coal powder with a coating material; and a step for obtaining an artificial graphite material for lithium ion secondary battery negative electrodes by graphitizing the coated coking coal powder. With respect to this method for producing an artificial graphite material for lithium ion secondary battery negative electrodes, the specific surface area of the coking coal powder is 10.5 m<sup>2</sup>/g or more.

(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, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : 原料油組成物をディレードコーキングプロセスによってコーキング処理して、原料炭組成物を生成する工程と、前記原料炭組成物を熱処理して、熱処理原料炭組成物を得る工程と、前記熱処理原料炭組成物を粉砕して、原料炭粉体を得る工程と、前記原料炭粉体に被覆材を被覆して、被覆原料炭粉体を得る工程と、前記被覆原料炭粉体を黒鉛化して、リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を得る工程とを含み、前記原料炭粉体の比表面積が  $10.5 \text{ m}^2/\text{g}$  以上である、リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法。

## 明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法、リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料、リチウムイオン二次電池用負極、及び、リチウムイオン二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法、リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料、リチウムイオン二次電池用負極、及び、リチウムイオン二次電池に関する。

本願は、2021年6月18日に日本に出願された、特願2021-101703号に基づき優先権主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、自動車用、系統インフラの電力貯蔵用などの産業用に利用されている。

リチウムイオン二次電池の負極材料としては、人造黒鉛材料などの黒鉛が用いられている（例えば、特許文献1参照）。

リチウムイオン二次電池が社会インフラの一部として利用され始めてから、特に急速充電特性が求められるようになってきている。例えば、電気自動車（BEV）用途に適用される場合は、（i）満充電まで充電するために必要な時間が短いほど、給電スタンドの稼働率を高められる、（ii）ブレーキエネルギーの回生効率向上（電費向上）により、一充電当たりの航続距離を伸長できるため、その利用者の利便性が向上するからである。

また、自然エネルギーの系統連系用途に適用される場合も、許容され得る充電電流が大きいほど、自然エネルギーの蓄電効率を高められるため、その発電容量向上に貢献できる。

しかし、負極材料として黒鉛を使用したリチウムイオン二次電池では、急速充電で負極上にリチウム金属が析出し易いという課題がある。負極上にリ

チウム金属が析出すると、正極と負極とを移動可能なリチウムイオンが減少する。このため、リチウムイオン二次電池の容量が劣化する。

[0003] 負極に黒鉛材料を使用したリチウムイオン二次電池を大電流で急速充電した場合、負極の黒鉛粒子表面上にリチウム金属が電析して、サイクル特性が低下する問題に対して、従来から様々な対策が講じられている。

[0004] 例えば、特許文献2に記載の非水電解質電池では、オリビン型結晶構造を持つ正極活物質からなる正極と無機酸化物ナノ粒子を添加した負極とを組み合わせている。これにより、負極へのLi受け入れ性の向上により、オリビン系正極を有する電池の問題点であった、急速充電時の負極表面のLi析出を抑制し、高負荷における劇的なサイクル特性の向上を得ることができると開示されている。

[0005] また、特許文献3に記載のリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法では、炭素前駆体を粉碎・分級し、光学的に等方性の石炭系ピッチを被覆して焼成し、黒鉛化する製造方法が提案されている。これにより、高容量であるとともに、放電ロスが少なく、さらに、高かさ密度で電池内に多量の負極材を充填することができ、急速充電も可能な高性能のリチウムイオン二次電池用負極材を提供できると開示されている。

[0006] また、特許文献4に記載の黒鉛粉末の製造方法では、黒鉛化前の炭化材の粉末に、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂等樹脂を被覆してから、黒鉛化する製造方法が提案されている。これにより、理論容量にかなり近づいた $340\text{mAh/g}$ を越える高い放電容量を示し、かつ充放電効率が80%以上、好ましくは90%以上と高い、リチウムイオン二次電池の負極材料に適した黒鉛粉末を、安定して比較的低コストで製造することができる方法を提供できると開示されている。

[0007] また、特許文献5には、コアとなる黒鉛粒子表面に非晶質炭素を被覆したリチウムイオン二次電池用負極材が開示されている。この被覆方法は、コアとなる黒鉛粒子と、ピッチとを機械的衝撃を与えながら混練して、黒鉛粒子表面に非晶質炭素を分散・固定化した後に、熱処理する方法である。該リチ

ウムイオン二次電池用負極材は、コアである黒鉛粒子表面の活性部が、電解液とリチウムイオンを消費して新たな保護被膜を形成し、容量減少することを抑制するだけでなく、非晶質炭素の持つ優れたレート特性を有すると開示されている。

[0008] また、特許文献6には、コアとなる高結晶性黒鉛粒子の表面に低結晶性黒鉛質層を持つ複合黒鉛質材料が提案されている。該複合黒鉛質材料は、コアとなる黒鉛質を含む黒鉛前駆体をメカノケミカル処理した後、黒鉛化することにより得られるものであり、高い可逆容量を維持しながらハイレート特性を有すると開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0009] 特許文献1：特許第5415684号公報  
特許文献2：特開2009-54469号公報  
特許文献3：特開2003-151551号公報  
特許文献4：特開2003-132884号公報  
特許文献5：特許第5062596号公報  
特許文献6：特許第4666876号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0010] 近年、リチウムイオン二次電池が、電気自動車用途や自然エネルギーの系統連系用途等の社会インフラとして利用され始めている。そのため、さらなる大電流の充電受け入れ性に適したリチウムイオン電池、及びその負極黒鉛材料が望まれる。上述したような従来の負極黒鉛材料を用いて作製される負極では、その要求に対して、大電流の充電受け入れ性等が未だ不十分である。

[0011] また、上述した従来の負極材料を含む負極を有するリチウムイオン二次電池は、急速充放電を繰り返した際に被覆材の一部が脱落し、コアである高結

晶性の黒鉛粒子、すなわち活性の高い黒鉛粒子の表面が新たに露出することで、電解液とリチウムイオンを消費して新たな保護被膜を形成して容量減少するため、更なる改良の余地がある。

[0012] 特許文献6に記載の複合黒鉛質材料においては、コアとなる黒鉛質が必要であり、精製された結晶度の高い天然黒鉛か、3000℃近い温度で熱処理することで黒鉛化した人造黒鉛を原料に用いる必要がある。さらに、コアとなる粒子を黒鉛質前駆体と共にメカノケミカル処理した後、3000℃近い温度で熱処理を含む工程が必要であり、製造時のエネルギー消費や生産コストが嵩む。

[0013] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、大電流で充放電サイクルを繰り返しても放電容量が劣化し難い、リチウムイオン二次電池用の負極を作製することができるリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法、当該製造方法により得られるリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料、当該黒鉛材料により作製されるリチウムイオン二次電池用負極、及び、当該負極を有するリチウムイオン二次電池を提供することを課題とする。

#### 課題を解決するための手段

[0014] 発明者等は鋭意検討を重ねた結果、比較的比表面積が大きい原料炭粉体を作製し、該原料炭粉体に被覆材を被覆させると、該原料炭粉体と該被覆材との接触面積が大きいこと、及び、強固な結合を形成しやすくなることから、最終的に得られる黒鉛材料においても、黒鉛材料（被覆材に由来する相と原料炭粉体に由来する相の相間）の中をリチウムイオンが高速で拡散可能となり、該黒鉛材料をリチウムイオン二次電池の負極に用いたとき、大電流で充放電サイクルを繰り返しても放電容量の劣化が好適に抑制されることを見出し、本発明を完成するに至った。

具体的には、本発明は以下の構成を採用した。

[0015] [1] リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法であって、原料油組成物をディレードコーキングプロセスによってコーキング処理して、原料炭組成物を生成する工程と、前記原料炭組成物を熱処理して、熱処理

原料炭組成物を得る工程と、前記熱処理原料炭組成物を粉碎して、原料炭粉体を得る工程と、前記原料炭粉体に被覆材を被覆して、被覆原料炭粉体を得る工程と、前記被覆原料炭粉体を黒鉛化して、リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を得る工程とを含み、前記原料炭粉体の窒素吸着比表面積が  $10.5 \text{ m}^2/\text{g}$  以上である、リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法。

[2] 前記原料炭粉体の揮発分が、 $3.71\%$ 未満であり、前記原料炭粉体の真密度が、 $1.22 \text{ g}/\text{cm}^3$ 超 $1.73 \text{ g}/\text{cm}^3$ 未満である、リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法。

[3] 前記熱処理原料炭組成物を得る工程の熱処理の温度が、 $500^\circ\text{C}$ 以上 $700^\circ\text{C}$ 以下である、[1]又は[2]に記載のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法。

[0016] [4] 前記原料油組成物は、ノルマルパラフィン含有量が、前記原料油組成物全量に対して、 $5\sim 20$ 質量%であり、Knight法により求められた芳香族指数  $f_a$  が $0.3\sim 0.65$ である、[1]から[3]のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法。

[5] [1]から[4]のいずれか一項に記載の製造方法で得られた、リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料。

[6] [5]に記載のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を含む、リチウムイオン二次電池用負極。

[7] [6]に記載のリチウムイオン二次電池用負極を有する、リチウムイオン二次電池。

## 発明の効果

[0017] 本発明によれば、大電流で充放電サイクルを繰り返しても放電容量が劣化し難い、リチウムイオン二次電池用の負極を作製することができるリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法、当該製造方法により得られるリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料、当該黒鉛材料により作製されるリチウムイオン二次電池用負極、及び、当該負極を有するリチウムイオ

ン二次電池を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明のリチウムイオン二次電池の一例を示した概略断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法、リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料、リチウムイオン二次電池用負極、及び、リチウムイオン二次電池について詳細に説明する。本発明は、以下に示す実施形態のみに限定されるものではない。

[0020] (リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法)

本実施形態のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法は、原料油組成物をディレードコーキングプロセスによってコーキング処理して、原料炭組成物を生成する工程（以下、「工程A」ともいう）と、前記原料炭組成物を熱処理して、熱処理原料炭組成物を得る工程（以下、「工程B」ともいう）と、前記熱処理原料炭組成物を粉砕して、原料炭粉体を得る工程（以下、「工程C」ともいう）と、前記原料炭粉体に被覆材を被覆して、被覆原料炭粉体を得る工程（以下、「工程D」ともいう）と、前記被覆原料炭粉体を黒鉛化して、リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を得る工程（以下、「工程E」ともいう）とを含む。

[0021] <工程Aについて>

工程Aは、原料油組成物をディレードコーキングプロセスによってコーキング処理して、原料炭組成物を生成する工程である。

[0022] 工程Aにおける原料油組成物として、具体的には、重質油が挙げられる。

重質油としては、例えば、流動接触分解油のボトム油（FCC DO）、高度な水添脱硫処理を施した重質油、減圧蒸留残油（VR）、石炭液化油、石炭の溶剤抽出油、常圧蒸留残油、シェールオイル、タールサンドビチューメン、ナフサタールピッチ、コールタールピッチ、エチレンボトム油等が挙げられる。

また、工程Aにおける原料油組成物としては、該重質油に、水素化精製な

どの各種処理を施したものであってもよい。

[0023] 工程 A における原料油組成物としては、上記の中でも、適度な芳香族成分と、適度なノルマルパラフィンとを含み、高度な水添脱硫処理を施した重質油を用いることが好ましい。

また、原料油組成物が重質油を含有する場合、単独の重質油を用いても良いし、二種類以上の重質油を混合して用いてもよい。原料油組成物として、二種類以上の重質油を混合して用いる場合、各重質油の配合比率は各重質油の性状に応じて適宜調整できる。各重質油の性状は、原油の種類、原油から重質油が得られるまでの処理条件などによって異なる。

[0024] 工程 A における原料油組成物としては、上記の中でも、コーキング処理時に良好なバルクメソフェーズを生成する成分と、このバルクメソフェーズが重縮合して炭化及び固化する際に、バルクメソフェーズの大きさを小さくするガスを生じさせる成分とを含む重質油が好ましい。

[0025] 《コーキング処理時に良好なバルクメソフェーズを生成する成分》

コーキング処理時に良好なバルクメソフェーズを生成する成分としては、Knight 法により求められた芳香族指数  $f_a$  が、所定の範囲内である成分が挙げられる。該成分として、具体的には、Knight 法により求められた芳香族指数  $f_a$  が 0.30~0.65 である成分が好ましく、芳香族指数  $f_a$  が 0.35~0.60 である成分がより好ましく、芳香族指数  $f_a$  が 0.40~0.55 である成分がさらに好ましい。

[0026] 本明細書において、「芳香族指数  $f_a$ 」とは、Knight 法により求めた芳香族炭素分率である。

Knight 法では、炭素の分布を  $^{13}\text{C}$ -NMR 法による芳香族炭素のスペクトルとして 3 つの成分 (A1, A2, A3) に分割する。ここで、A1 は芳香族環内部炭素数 (置換されている芳香族炭素と置換していない芳香族炭素の半分 ( $^{13}\text{C}$ -NMR の約 40~60 ppm のピークに相当))、A2 は置換していない残りの半分の芳香族炭素 ( $^{13}\text{C}$ -NMR の約 60~80 ppm のピークに相当)、A3 は脂肪族炭素数 ( $^{13}\text{C}$ -NMR の約 130~1

90 ppmのピークに相当)である。芳香族指数  $f_a$  は、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  を用いて  $f_a = (A_1 + A_2) / (A_1 + A_2 + A_3)$  により求められる。<sup>1</sup>  $^{13}\text{C}$ -NMR法は、ピッチ類の化学構造パラメータの最も基本的な量である  $f_a$  を定量的に求められる最良の方法であることは、例えば、文献(「ピッチのキャラクタリゼーション ⅠⅠ. 化学構造」横野、真田、(炭素、1981 (No. 105)、p73~81)に示されている。

[0027] 《バルクメソフェーズが重縮合して炭化及び固化する際に、バルクメソフェーズの大きさを小さくするガスを生じさせる成分》

バルクメソフェーズが重縮合して炭化及び固化する際に、バルクメソフェーズの大きさを小さくするガスを生じさせる成分として、具体的には、ノルマルパラフィンが挙げられる。

[0028] 工程Aにおける原料油組成物中のノルマルパラフィン含有量は、原料油組成物全量に対して、5~20質量%であることが好ましく、10~15質量%であることがより好ましい。

[0029] 本明細書において、「ノルマルパラフィン含有量」は、キャピラリーカラムが装着されたガスクロマトグラフによって測定した値を意味する。具体的には、ノルマルパラフィンの標準物質によって検定した後、溶出クロマトグラフィーによって分離された非芳香族成分の試料をキャピラリーカラムに通して測定する。この測定値から原料油組成物の全量を基準としたノルマルパラフィン含有量が算出可能である。

[0030] 原料油組成物の中に含まれるノルマルパラフィンは、コーキング処理時にガスを発生させる。このガスは、コーキング処理時に生成するバルクメソフェーズの大きさを小さなサイズに制限し、メソフェーズを小さなサイズに制限する重要な役割を果たしている。また、コーキング処理時に発生するガスは、小さなサイズに制限された隣接するメソフェーズ同士を一軸配向させ、選択的な配向性を有する微細組織にする機能も有している。

[0031] 原料油組成物のノルマルパラフィン含有量が、5質量%以上であると、バルクメソフェーズが必要以上に成長することが抑制され、適度な大きさの炭

素六角網平面積層体がより形成されやすくなる。

また、原料油組成物のノルマルパラフィン含有量が、20質量%以下であると、ノルマルパラフィンから発生するガスの発生量がより適度となる。

コーキング処理時にガスが過剰に発生すると、原料炭組成物の熱処理後の粉砕で生じる粒子最表面の凸凹が大きく成長し易く、黒鉛化後も粒子最表面の原子は急速充電に適した表面超構造に再配列し難くなるため好ましくない。

[0032] 工程Aにおける原料油組成物としては、上記の中でも、Knight法により求められた芳香族指数  $f_a$  が0.30~0.65であることが好ましく、0.35~0.60であることがより好ましく、0.40~0.55であることがさらに好ましい。

[0033] 工程Aにおける原料油組成物の芳香族指数  $f_a$  が0.3以上であると、原料炭組成物の熱処理と、その後の粉砕処理との組み合わせにより、原料炭粉体の表面には適切な凸凹がより形成されやすくなり、黒鉛化後の粒子表面には急速充電に適した表面構造がより導入されやすくなる。また、この適度な凸凹を有する原料炭粉体を用いることで、後述する工程Dにおいて、適度な表面積増大効果により原料炭粉体と被覆材とを強固に結合することができる。これにより、最終的に得られるリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を含む負極を有するリチウムイオン二次電池は、急速充電を繰り返しても被覆材が脱落しにくく、劣化しにくい。

これに対し、芳香族指数  $f_a$  が小さすぎると、原料炭組成物の熱処理後の粉砕で生じる凹凸が大きく成長し易く、黒鉛化後も粒子最表面の原子は急速充電に適した表面超構造に再配列し難くなるため好ましくない。

[0034] また、芳香族指数  $f_a$  が0.65以下であると、コーキング処理時に発生するガスによってバルクメソフェーズを小さなサイズにより制限しやすくなるため好ましい。

これに対し、芳香族指数  $f_a$  が大きすぎると、コーキング処理時にマトリックス中に急激にメソフェーズが多数発生し、メソフェーズのシングル成長

速度よりも、メソフェーズ同士の合体速度が速くなる。その結果、コーキング処理時に発生するガスによるバルクメソフェーズの大きさを小さくする効果が得られにくくなり、バルクメソフェーズを小さなサイズに制限し難くなるため好ましくない。

[0035] 以上より、工程Aにおける原料油組成物は、ノルマルパラフィン含有量が、原料油組成物全量に対して、好ましくは5～20質量%であり、より好ましくは、10～15質量%であり、かつ、Knight法により求められる芳香族指数 $f_a$ が、好ましくは0.3～0.65であり、より好ましくは、0.35～0.60であり、さらに好ましくは、0.40～0.55である。

また、工程Aにおける原料油組成物は、ノルマルパラフィン含有量及び芳香族指数 $f_a$ が上記の範囲内であり、高度な水添脱硫処理を施した重質油であることが好ましい。

[0036] また、工程Aにおける原料油組成物は、ノルマルパラフィン含有量及び芳香族指数 $f_a$ が上記の範囲内であって、密度 $D$ が $0.91\sim 1.02\text{ g/cm}^3$ であるものがより好ましく、加えて、粘度 $V$ が $10\sim 220\text{ mm}^2/\text{s}$ であるものがさらに好ましい。

[0037] 《コーキング処理》

工程Aにおける原料油組成物をディレードコーキングプロセスによってコーキング処理する方法としては、例えば、特許第5415684号公報に記載されている公知の方法を用いることができる。原料油組成物をディレードコーキングプロセスによってコーキング処理する方法は、高品質の人造黒鉛材料の原料を大量生産するために大変適している。

[0038] 工程Aにおいて、原料油組成物をコーキング処理する方法としては、ディレードコーキングプロセスを用いる。コーキング処理を行うことによって、原料油組成物の熱分解及び重縮合反応が起こり、メソフェーズと呼ばれる大きな液晶が中間生成物として生成する過程を経て、原料炭組成物が得られる。

[0039] ディレドコーカーの条件としては、例えば、圧力が、0.1～0.8 MPaであることが好ましく、0.2～0.6 MPaであることがより好ましい。

また、温度が、400～600℃であることが好ましく、490～540℃であることがより好ましい。

[0040] 本実施形態の製造方法では、メソフェーズを構成する炭素六角網平面のサイズを、コーキング処理時に原料油組成物より発生するガスによって制御する。このため、コーキング処理時に原料油組成物より発生したガスの系内での滞留時間は、炭素六角網平面のサイズを決定するための重要な制御パラメータである。コーキング処理時に発生したガスの系内での滞留時間は、コーキング処理における圧力によって調整できる。

そのため、コーキング処理における圧力が上記の好ましい範囲内であると、原料油組成物より発生するガスの系外への放出速度をより制限しやすくなる。

また、コーキング処理における温度が上記の好ましい範囲内であると、本発明の効果を得るために調整された原料油組成物からより良好なメソフェーズを成長させることができる。

[0041] 対して、コーキング処理における温度が低すぎ、かつ圧力が高すぎる場合は、コーキング処理時のガス発生量が不十分となり、原料炭組成物の結晶組織が成長しすぎる。この場合において、後述する工程Bにおける熱処理にて作成した熱処理原料炭組成物の粒子表面に開口部を有する細孔、及び、粒子表面に凸凹が形成されにくくなるため好ましくない。

また、コーキング処理における温度が高すぎ、かつ圧力が低すぎる場合は、コーキング処理時のガス発生量が過多となり、その後の黒鉛化工程で熱処理しても黒鉛結晶組織が成長しにくく、高容量が発現しないためリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料として好ましくない。

[0042] 工程Aにおける原料炭組成物は、生コークスを含む組成物である。

[0043] <工程Bについて>

工程Bは、上述した原料炭組成物を熱処理して、熱処理原料炭組成物を得る工程である。

工程Bにおける熱処理としては、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気下で熱処理が行われる。

このとき雰囲気ガスには、雰囲気ガス全量に対して、0.01～21体積%の範囲で酸素ガスが含まれていてもよい。

熱処理としては、例えば、原料炭組成物をサヤに投入し、ローラーハースキルンを使用する方法や、ロータリーキルンに原料炭組成物を直接投入する方法等が挙げられる。

[0044] 本実施形態のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法において、原料炭粉体の窒素吸着比表面積（以下、単に「比表面積」ともいう）は、原料炭組成物の熱処理温度（最高到達温度）及び熱処理時間（最高到達温度の保持時間）と相関がある。

一般的な傾向として、熱処理温度が高いほど、又は熱処理時間が長いほど、若しくは熱処理雰囲気ガスの酸素含有率が高いほど、熱処理原料炭組成物及びそれから得られる原料炭粉体の比表面積は大きくなる。

原料炭組成物の熱処理温度及び熱処理時間、若しくは熱処理雰囲気ガスの酸素含有率は、原料炭粉体の比表面積が $10.5\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上となるように設定する必要がある。

[0045] 本明細書において、「比表面積」はJIS Z 8830（2013）の「ガス吸着による粉体（固体）の比表面積測定方法」に準拠して測定および計算された窒素吸着比表面積である。

[0046] 本実施形態のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法において、原料炭粉体の揮発分、及び、真密度は、原料炭組成物の熱処理温度（最高到達温度）及び熱処理時間（最高到達温度の保持時間）と相関がある。

一般的な傾向として、熱処理温度が高いほど、又は熱処理時間が長いほど、熱処理原料炭組成物及びそれから得られる原料炭粉体の揮発分は減少し、かつ、真密度は大きくなる。

原料炭組成物の熱処理温度及び熱処理時間は、原料炭粉体の揮発分が3.71%未満であり、原料炭粉体の真密度が $1.22\text{ g/cm}^3$ 超 $1.73\text{ g/cm}^3$ 未満となるように設定することが好ましい。

[0047] 工程Bにおける最高到達温度の下限值は、原料炭粉体の揮発分及び真密度を上記の範囲により調整しやすく、かつ、熱処理時間を短時間にすることができ、製造コストをより抑えることができるため、 $450^\circ\text{C}$ 以上が好ましく、 $500^\circ\text{C}$ 以上がより好ましく、 $550^\circ\text{C}$ 以上がさらに好ましい。

工程Bにおける最高到達温度の上限値は、原料炭粉体の揮発分及び真密度を上記の範囲により調整しやすく、かつ、熱処理原料炭組成物及び原料炭粉体の品質安定性をより向上することができるため、 $750^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、 $700^\circ\text{C}$ 以下がより好ましく、 $650^\circ\text{C}$ 以下がさらに好ましい。

[0048] 例えば、工程Bにおける最高到達温度は、好ましくは $450\sim 750^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $500\sim 700^\circ\text{C}$ であり、さらに好ましくは $550\sim 650^\circ\text{C}$ である。

[0049] 熱処理温度が低すぎる場合には長時間を要し、製造コストが不必要に増大するため好ましくない。また、熱処理温度が高すぎると、熱処理原料炭組成物及び原料炭粉体の比表面積や性状（揮発分と真密度）のバラツキが大きくなり、品質安定性の観点から好ましくない。

[0050] 工程Bにおける最高到達温度の保持時間の下限値は、原料炭粉体の揮発分及び真密度を上記の範囲に調整しやすく、かつ、熱処理原料炭組成物及び原料炭粉体の品質安定性を向上することができることから、0.1時間以上が好ましく、0.2時間以上がより好ましく、0.5時間以上がさらに好ましい。

工程Bにおける最高到達温度の保持時間の上限値は、原料炭粉体の揮発分及び真密度を上記の範囲により調整しやすく、かつ、製造コストをより抑えることができることから、3時間以下が好ましく、2時間以下がより好ましく、1時間以下がさらに好ましい。

[0051] 例えば、工程Bにおける最高到達温度の保持時間は、好ましくは0.1～

3時間であり、より好ましくは0.2～2時間であり、さらに好ましくは0.5～1時間である。

[0052] <工程Cについて>

工程Cは、上述した熱処理原料炭組成物を粉砕して、原料炭粉体を得る工程である。

工程Cにより得られる原料炭粉体は、比表面積が $10.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。

また揮発分が、3.71%未満であり、真密度が、 $1.22 \text{ g}/\text{cm}^3$ 超 $1.73 \text{ g}/\text{cm}^3$ 未満であることが好ましい。

原料炭粉体の比表面積は、上述の通り、工程Bにより制御されるものであり、工程Cの粉砕条件による影響は小さい。また、原料炭粉体の揮発分及び真密度も、上述の通り、工程Bにより制御されるものであり、工程Cの粉砕条件による影響は小さい。

本明細書において、「揮発分」は、JIS M 8812 (2004)の「石炭類及びコークス類—工業分析方法」に記載される「7. 揮発分定量方法」の「7.2 縦形管状電気炉法」、「b) コークスの場合」に準拠して計算される揮発分 [質量分率 (%)] を意味する。

[0053] 本明細書において、「真密度」は、JIS K 2151 (2004)の「コークス類—試験方法」に記載される「7. 密度・気孔率試験方法」の「7.3 真密度試験方法」に準拠して計算される真密度 [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] を意味する。

[0054] 原料油組成物をディレードコーキングプロセスによってコーキング処理して生成した原料炭組成物の真密度は、通常 $1.1 \sim 1.4 \text{ g}/\text{cm}^3$ であり、また揮発分は、通常5～15%である（例えば、「燃料協会誌」第58巻第642号 (1979)、p257-263参照）。このような性状の原料炭組成物を熱処理することにより生じる一般的な変化として、揮発分は低下し、真密度は向上する。揮発分が減少する理由は、原料炭組成物に含まれる揮発分が、ディレードコーキングプロセスで熱分解、及び重縮合反応が不十分

の状態に残存した原料油組成物の反応生成物のため、その後の熱処理により飛散するからである。真密度が向上する理由は、熱処理により前記熱分解、及び重縮合反応が更に進行するからである。

このような特性の原料炭組成物を、熱処理し、その後、例えば、粉碎して得られる原料炭粉体の揮発分を3.71%未満に制御し、かつ、前記原料炭粉体の真密度を $1.22\text{ g/cm}^3$ 超 $1.73\text{ g/cm}^3$ 未満に制御すれば、原料炭粉体の比表面積が $10.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上まで向上し、被覆材との接触面積が増大する結果、黒鉛化後の黒鉛粉体の中をリチウムイオンが高速で拡散可能となる。

[0055] 原料炭粉体の揮発分が、3.71%未満であることにより、原料炭粉体の表面、及び内部バルクには、揮発分の蒸発経路、即ち曲路状の大小様々なサイズの細孔が形成される。また、粉碎による力学的なエネルギーにより、小さな径の細孔はキャビティー（割れ目）として成長し、大きな径の細孔はキャビティーとして成長後に切断（粉碎）が生じる。その結果、原料炭粉体は粒子表面に開口部を有する細孔、及び、粒子表面に凸凹が形成されている。

[0056] 工程Cにより得られる原料炭粉体は、比表面積が $10.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、 $11\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $11.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、 $12\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがさらに好ましく、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが特に好ましい。

また、工程Cにより得られる原料炭粉体は、比表面積が $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $95\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましい。

例えば、工程Cにより得られる原料炭粉体は、比表面積が $10.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $11\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $11.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましく、 $12\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $95\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが特に好ましく、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $95\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが最も好ましい。

[0057] また、原料炭粉体は、揮発分が、3.71%未満であることが好ましく、0.1%以上3.6%以下であることがより好ましい。

また、原料炭粉体は、真密度が、 $1.22\text{ g/cm}^3$ 超 $1.73\text{ g/cm}^3$ 未満であることが好ましく、 $1.26\text{ g/cm}^3$ 以上 $1.68\text{ g/cm}^3$ 以下であることがより好ましい。

[0058] 原料炭組成物の熱処理反応が進行し過ぎた場合、例えば、原料炭粉体の揮発分が0.1%より小さく、かつ、真密度が $1.68\text{ g/cm}^3$ より大きい場合は、炭素原子から構成される六角網平面の成長が大き過ぎるため、比表面積が $10.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の大比表面積の原料炭粉体が形成しにくい。従って、その後の工程Dで被覆材との接触面積が減少する結果、黒鉛化後の人造黒鉛材料の中をリチウムイオンが高速で拡散できなくなるため、急速充電を繰り返した場合の放電容量が大きく劣化してしまう恐れがある。

[0059] 逆に、原料炭組成物の熱処理が不十分の場合、例えば、原料炭粉体の揮発分が3.6%より多く、かつ、真密度が $1.26\text{ g/cm}^3$ 未満であると、ディレドコーキングプロセスで生じた熱分解反応や重縮合反応が不十分の比較的分子量の化合物しか蒸発しない状態のため、その後の粉砕により原料炭粉体の粒子表面には適切なサイズの凸凹が導入されず、比表面積が $10.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の大比表面積の原料炭粉体を形成しにくい。このような場合も、その後の工程Dで被覆材との接触面積が減少する結果、黒鉛化後の人造黒鉛材料の中をリチウムイオンが高速で拡散できなくなるため、急速充電を繰り返すと放電容量が大きく劣化してしまう恐れがある。

したがって、以上の理由により、比表面積は $10.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。また、原料炭粉体の揮発分が0.1~3.6%であることが好ましく、真密度が $1.26\sim 1.68\text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。

[0060] 工程Cにおける粉砕手段としては、ハンマー式ミルを用いる方法；気流式ジェットミルを用いる方法など公知の方法を用いることができ、特に限定されない。

[0061] 工程Cにより得られる原料炭粉体は、平均粒子径が $3\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ であるこ

とが好ましく、 $4\sim 20\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

原料炭粉体の平均粒子径が $3\sim 40\ \mu\text{m}$ であると、被覆材を被覆後に黒鉛化することで得られる人造黒鉛材料が、リチウムイオン二次電池の負極として好適な粒子径を有するものとなる。

[0062] 原料炭粉体の平均粒子径が小さすぎると、被覆材を被覆後に黒鉛化したりリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の比表面積が大きくなりすぎるため、リチウムイオン二次電池の負極の形成に用いるペースト状の負極合剤を作製すると、必要な溶媒量が莫大となるため好ましくない。

対して、原料炭粉体の平均粒子径が大きすぎると、被覆材を被覆後に黒鉛化したりリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料をリチウムイオン二次電池の負極に用いた場合、負極厚みを $80\ \mu\text{m}$ 以下に設定しにくくなり、設計自由度が低下しやすくなる。

[0063] 本明細書において「平均粒子径」とは、レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置を用いて、粒度分布を測定し、得られた粒度分布の測定結果を、JIS Z 8819-2 (2001)の「粒子径測定結果の表現—第2部：粒子径分布からの平均粒子径又は平均粒子直径及びモーメントの計算」のうち「4.2.3 重み付き平均粒子径」の「重み付き体積基準平均径」に準拠して算出した値を意味する。

[0064] 工程Cにおける粉碎条件は、原料炭粉体の平均粒子径が $3\sim 40\ \mu\text{m}$ となるように適宜設定される。

[0065] 工程Cにより得られる原料炭粉体は、所定の粒度となるように分級してもよい。

工程Cにおける分級手段としては、分級機を用いる方法など公知の方法を用いることができ、特に限定されない。

[0066] <工程Dについて>

工程Dは、原料炭粉体に被覆材を被覆して、被覆原料炭粉体を得る工程である。

本実施形態のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法では、工程Cにより得られる原料炭粉体の比表面積が比較的大きくなるように制御されているため、被覆材と原料炭粉体との接触面積が広く、かつ、原料炭粉体の表面に形成された凸凹によるアンカー効果によって被覆材と原料炭粉体との間に強固な結合（接着力）が形成される。

[0067] 該被覆材は、典型的には、原料炭粉体よりも低結晶の炭素材が用いられる。

原料炭粉体を被覆材で被覆することで、最終的に得られるリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料のリチウムイオンの入り口を増やすことができる。これにより、リチウムイオンの充電受入性を向上させる（リチウム金属を析出し難くする）ことができる。

[0068] 原料炭粉体を被覆する被覆材としては、リチウムイオン二次電池負極用黒鉛材料に使用されている一般的なものが、特に制限なく利用できる。

例えば、石油系異方性ピッチ；石油系等方性ピッチ；石炭系異方性ピッチ；石炭系等方性ピッチ；メソフェーズピッチ；熱硬化性樹脂（フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂など）；熱可塑性樹脂（アクリル樹脂など）等が挙げられる。

[0069] 被覆材としては、上記の中でも、樹脂と比べて極めて安価でかつ易黒鉛化性で、後述の工程Eの黒鉛化により高い可逆容量を維持しながらハイレート特性の発現が可能となる均質な（分子量分布が狭い）石油系異方性ピッチが好ましい。

[0070] 石油系異方性ピッチは、石油系等方性ピッチを減圧下で熱処理することにより得られる。石油系等方性ピッチの原料としては、流動接触分解油のボトム油（FCC DO）、高度な水添脱硫処理を施した重質油、減圧残油（VR）等が挙げられる。

これら出発原料油を窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下、好ましくは350～550℃、より好ましくは400～500℃の温度で、かつ、好ましくは0.5～10時間、より好ましくは0.5～

3時間、攪拌しながら熱処理することで得られる。

このとき圧力条件は常圧下、加圧下のいずれであってもよい。前記熱処理物中には、軟化点が高く、早期コーキング成分や灰分・触媒等の固形分が含有されているので、前記熱処理によって生成したメソフェーズをバルクメソフェーズの形でこれらの成分と共に除去する。このようにしてバルクメソフェーズが除去された均質な光学的等方性ピッチが得られる。

このようにして得られた等方性ピッチを、不活性ガス雰囲気下、10 mm Hg以下、好ましくは1～5 mm Hgの減圧下において、好ましくは350℃～450℃、より好ましくは380～420℃の温度で加熱処理することにより、均質な（分子量分布が狭い）石油系異方性ピッチが得られる。

[0071] 被覆材は、平均粒子径が1～10 μmであることが好ましく、5～10 μmであることがより好ましい。

被覆材の平均粒子径が1～10 μmであると、原料炭粉体表面对して被覆材が適度に被覆される。

[0072] 工程Dにおいて、被覆材の添加量は、原料炭粉体100質量部に対して、2～30質量部であることが好ましく、3～20質量部であることがより好ましく、3～10質量部であることがさらに好ましい。

被覆材の添加量が、2～30質量部であると、原料炭粉体表面に対して、被覆材が適度に被覆される。

一方で、添加量が多いと造粒により粒子内空隙が増加し、後述の工程Eの黒鉛化後のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料のタップ密度が低下する場合がある。

[0073] 工程Dにおける被覆手段としては、リチウムイオン二次電池負極用黒鉛材料に使用されている一般的な方法を特に制限なく利用することができる。

例えば、液相で均一に溶融または溶剤で溶解した被覆材に原料炭粉体を浸漬する液相被覆や、ガス化した被覆材をキャリアガスと共に反応装置に導入し、化学反応により原料炭粉体の表面に薄膜を形成する化学気相成長法などがあるが、中でも原料炭粉体に微粉碎した被覆材を添加し、被覆材を固相、

あるいは半液相状態で圧縮剪断応力を加えて混合する固相・半液相被覆方法が、装置や製法が比較的簡素で工業的に大量生産に適していることから好ましい。圧縮剪断応力を付与する装置としては、混合機、攪拌機、粉碎機等が特に制限なく利用できる。具体的には、メカノフュージョン（登録商標）システム（ホソカワミクロン社製）、ノビルタ（登録商標）（ホソカワミクロン社製）、ナノキュラ（登録商標）（ホソカワミクロン社製）等が挙げられる。

[0074] 例えば、ノビルタ（登録商標）（ホソカワミクロン社製）を用いる場合、ブレードの回転数を1500～5000 rpm、10～180分間で運転することが好ましい。

[0075] また、工程Dは、ヘリウム、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中、好ましくは400～700℃、より好ましくは500～600℃で加熱しながら行ってもよい。

[0076] <工程Eについて>

工程Eは、上述した被覆原料炭粉体を黒鉛化して、リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を得る工程である。

具体的には、被覆原料炭粉体をさらに熱処理して、被覆原料炭粉体から揮発成分を除去し、脱水、熱分解して、固相黒鉛化反応させる。この黒鉛化処理を行うことにより、安定な品質のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料が得られる。

[0077] 黒鉛化処理方法としては、例えば、被覆原料炭粉体から揮発成分を除去する、か焼を行って、か焼コークスを得た後、炭素化する炭化処理を行い、その後、黒鉛化処理を行う熱処理が挙げられる。

か焼及び炭化処理は、必要に応じて行うことができ、行わなくてもよい。

黒鉛化処理方法において、か焼及び炭化処理を省略しても、最終的に製造される人造黒鉛材料の物性に与える影響はほとんど無い。

[0078] か焼は、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気下、最高到達温度が好ましくは500～1500℃、より好ましくは900～1

200℃で、最高到達温度の保持時間0～10時間の加熱処理を行う方法が挙げられる。

[0079] 炭化処理としては、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気下、最高到達温度が好ましくは500～1500℃、より好ましくは900～1500℃で、最高到達温度の保持時間0～10時間の加熱処理を行う方法が挙げられる。

[0080] 黒鉛化処理としては、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気下、最高到達温度が好ましくは2500～3200℃、より好ましくは2800～3200℃で、最高到達温度の保持時間0～100時間の加熱処理を行う方法が挙げられる。

黒鉛化処理は、例えば、原料炭粉体をグラファイトからなる坩堝に封入し、アチソン炉やLWG炉のような黒鉛化炉を用いて行ってもよい。

[0081] 本実施形態のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法は、上述した工程A～Eを有する。

本実施形態のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法は、原料炭粉体の比表面積が $10.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上となるように制御されている。また、好ましくは工程Cにより得られる原料炭粉体の揮発分が、3.71%未満であり、前記原料炭粉体の真密度が、 $1.22 \text{ g}/\text{cm}^3$ 超 $1.73 \text{ g}/\text{cm}^3$ 未満となるように制御されている。

これにより、工程Dにおいて、原料炭粉体と被覆材との接触面積が増大し、強固な結合が形成される。よって、最終的に得られる黒鉛材料において、黒鉛材料の中をリチウムイオンが高速で拡散可能となる。

その結果、リチウムイオンの急速なインターカレーション反応が生じた場合でも（急速充電しても）リチウム金属の電析が起こり難くなり、急速充電を繰り返した場合でも、放電容量の劣化が好適に抑制される。

また、原料炭粉体と被覆材との間に強固な結合が形成されることにより、最終的に得られるリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を含む負極を有するリチウムイオン二次電池は、急速充電を繰り返しても被覆材が脱落し

にくく、劣化しにくい。

したがって、本実施形態のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法により得られる人造黒鉛材料を含む負極を有するリチウムイオン二次電池は、急速充電を繰り返しても放電容量が劣化し難いものとなる。

[0082] (リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料)

本実施形態のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料は、上述したリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法により得られるリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料である。

[0083] 本実施形態のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料は、原料炭粉体と被覆材とが強固に結合するように制御して製造されている。したがって、最終的に得られる本実施形態のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料においても、該人造黒鉛材料の粒子内部でリチウムイオンが高速で拡散できるため、該人造黒鉛材料はリチウムイオン二次電池負極用の材料として有用である。

[0084] (リチウムイオン二次電池用負極)

本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極は、上述した実施形態のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を含む。

具体的には、該リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料と、バインダー（結着剤）と、必要に応じて含有される導電助剤とを含む。

[0085] <黒鉛材料>

本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極は、必要に応じて、黒鉛材料として、上述した実施形態のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料だけでなく、公知の黒鉛材料又は非晶質炭素材料を1種または2種以上含んでもよい。

[0086] 公知の黒鉛材料としては、例えば、上述した実施形態のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料以外の人造黒鉛材料（以下、「他の人造黒鉛材料」という）、及び、天然黒鉛系材料などが挙げられる。また非晶質炭素材料としても公知の易黒鉛化性炭素材料、難黒鉛化性炭素材料などが挙げられる

。

[0087] 天然黒鉛系材料としては、天然から産出される黒鉛状物、前記黒鉛状物を高純度化したもの、その後、球状にしたもの（メカノケミカル処理を含む）、高純度品や球状品の表面を別の炭素で被覆したもの（例えば、ピッチコート品、CVDコート品等）、プラズマ処理をしたものなどが挙げられる。

[0088] 他の人造黒鉛材料、天然黒鉛系材料、及び、非晶質炭素材料の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、鱗片状であってもよいし、球状、又は塊状であってもよい。

[0089] 炭素材料として、他の人造黒鉛材料を含む場合、上述した実施形態のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料と他の人造黒鉛材料との混合割合は任意の割合とすることができる。

例えば、上述した実施形態のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料と他の人造黒鉛材料との混合100質量%において、上述した実施形態のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を20質量%以上含むことが好ましく、30質量%以上含むことがより好ましく、50質量%以上含むことがさらに好ましい。

[0090] <バインダー>

バインダーとしては、リチウムイオン二次電池用負極に用いられる公知のものを用いることができる。

例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、SBR（スチレンーブタジエンゴム）などを単独で、または2種以上を混合して使用できる。

本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極中のバインダーの含有量は、リチウムイオン二次電池の設計上、必要に応じて適宜設定すればよく、例えば、上述した黒鉛材料100質量部に対して、1～30質量部であることが好ましい。

[0091] <導電助剤>

導電助剤としては、リチウムイオン二次電池用負極に用いられる公知のも

のを用いることができる。

例えば、カーボンブラック；グラファイト；アセチレンブラック；導電性を示すインジウム－錫酸化物；ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリフェニレンビニレンなどの導電性高分子などを単独で、または2種以上を混合して使用できる。

本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極中の導電助剤の含有量は、リチウムイオン二次電池の設計上、必要に応じて適宜設定すればよく、例えば、上述した黒鉛材料100質量部に対して、1～15質量部であることが好ましい。

[0092] 本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極を製造する方法としては、例えば、上述した実施形態のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を含む黒鉛材料と、バインダーと、必要に応じて含有される導電助剤と、溶媒とを含む混合物である負極合剤を製造し、該負極合剤を所定の寸法に加圧成形することにより製造することができる。

[0093] <溶媒>

負極合剤に使用される溶媒としては、リチウムイオン二次電池用負極に用いられる公知の溶媒を用いることができる。

例えば、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、イソプロパノール、トルエンなどの有機溶媒、水などを単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

[0094] 黒鉛材料と、バインダーと、必要に応じて含有される導電助剤と、溶媒とを混合する手段としては、例えば、スクリュウ型ニーダー、リボンミキサー、万能ミキサー、プラネタリーミキサー等の公知の装置を用いることができる。

[0095] 負極合剤を所定の寸法に加圧成形する手段としては、例えば、ロール加圧、プレス加圧などの方法を用いて行うことができる。

負極合剤の加圧成形は、100～300MPa程度の圧力で行うことが好ましい。

[0096] 本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極は、例えば、以下に示す方法により、製造してもよい。すなわち、上述した実施形態のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を含む黒鉛材料と、バインダーと、必要に応じて含有される導電助剤と、溶媒とを、公知の方法により混練してスラリー状又はペースト状の負極合剤を製造する。その後、スラリー状又はペースト状の負極合剤を銅箔等の負極集電体上に塗布し、乾燥することにより、シート状、又は、ペレット状等の形状に成形し、乾燥した負極合剤からなる層を形成する。その後、乾燥した負極合剤からなる層を圧延し、所定の寸法に裁断し、リチウムイオン二次電池用負極を製造する。

[0097] スラリー状又はペースト状の負極合剤を負極集電体上に塗布する方法としては、特に限定されない。

例えば、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法、ダイコーター法など公知の方法を用いることができる。

[0098] 乾燥した負極合剤からなる層を圧延する手段としては、例えば、平板プレス、カレンダーロール等を用いて圧延することができる。負極集電体上に形成した乾燥した負極合剤からなる層は、例えば、ロール、プレス、又は、これらの組み合わせで用いる方法など公知の方法により、負極集電体と一体化することができる。

[0099] 負極集電体の材料としては、リチウムと合金を形成しないものであれば、特に制限なく使用できる。具体的には、負極集電体の材料として、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等が挙げられる。

負極集電体の形状についても、特に制限なく利用可能である。具体的には、負極集電体の形状として、箔状、穴開け箔状、メッシュ状であって、全体形状が帯状であるものなどが挙げられる。

[0100] また、負極集電体としては、例えば、ポーラスメタル（発泡メタル）、カーボンペーパーなどの多孔性材料を使用してもよい。

[0101] 以上説明した、本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極は、上述した

実施形態のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を含むため、大電流で充放電サイクルを繰り返しても放電容量が劣化し難い。

[0102] (リチウムイオン二次電池)

本実施形態のリチウムイオン二次電池は、上述した実施形態のリチウムイオン二次電池用負極を有するリチウムイオン二次電池である。

本実施形態のリチウムイオン二次電池の一実施形態について、図1を用いて説明する。

図1は、本実施形態のリチウムイオン二次電池の一例を示した概略断面図である。

図1に示すリチウムイオン二次電池10は、負極集電体12と一体化された負極11と、正極集電体14と一体化された正極13とを有している。

リチウムイオン二次電池10では、負極11として、上述した本実施形態のリチウムイオン二次電池用負極が用いられている。

負極11と正極13とは、セパレータ15を介して対向配置されている。

負極集電体12と一体化された負極11と、正極集電体14と一体化された正極13とは、アルミラミネート外装16により覆われている。

アルミラミネート外装16内には、電解液が注入されている。

[0103] 正極13は、活物質と、バインダーと、必要に応じて含有される導電助剤とを含む。

活物質としては、リチウムイオン二次電池用正極に用いられる公知のものを用いることができ、リチウムイオンをドーピング又はインターカレーション可能な金属化合物、金属酸化物、金属硫化物、又は導電性高分子材料を用いることができる。具体的に、活物質としては、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、及び複酸化物 ( $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 $X+Y+Z=1$ )、リチウムバナジウム化合物、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{VO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MoV}_2\text{O}_8$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{S}_5$ 、 $\text{VS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoS}_3$ 、 $\text{Cr}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_5$ 、オリビン型  $\text{LiMPO}_4$  (M: Co、Ni、Mn、Fe)、ポリアセ

チレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセン等の導電性ポリマー、多孔質炭素等及びこれらの混合物などを挙げることができる。

[0104] バインダーとしては、上述した負極 11 に用いられるバインダーと同様のものを用いることができる。

導電助剤としては、上述した負極 11 に用いられる導電助剤と同様のものを用いることができる。

正極集電体 14 としては、例えば、電解液中での陽極酸化によって表面に不動態皮膜を形成する弁金属又はその合金を用いるのが好ましい。具体的には、Al、Ti、Zr、Hf、Nb、Ta 及びこれらの金属を含む合金などを用いることができる。特に軽量かつエネルギー密度が高いことから Al 及びその合金が好ましい。

[0105] セパレータ 15 としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを主成分とした不織布、クロス、微多孔性フィルム又はそれらを組み合わせたものなどを使用できる。リチウムイオン二次電池が、正極と負極とが直接接触しない構造である場合には、セパレータは不要である。

[0106] リチウムイオン二次電池 10 に使用する電解液及び電解質としては、リチウムイオン二次電池に使用される公知の有機電解液、無機固体電解質、高分子固体電解質を使用できる。電解液としては、電気伝導性の観点から有機電解液を用いることが好ましい。

[0107] 有機電解液としては、ジブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル等のエーテル、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド等のアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の含硫黄化合物、メチルエチルケトン、メチル

イソブチルケトン等のジアルキルケトン、テトラヒドロフラン、2-メトキシテトラヒドロフラン等の環状エーテル、エチレンカーボネート、ブ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等の環状カーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン等の環状炭酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の鎖状炭酸エステル、N-メチル2-ピロリジノン、アセトニトリル、ニトロメタン等の有機溶媒を挙げることができる。これらの有機電解液は、単独で又は2種以上を混合して使用できる。

- [0108] 電解質としては、公知の各種リチウム塩を使用できる。例えば、リチウム塩として、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等が挙げられる。
- [0109] 高分子固体電解質としては、ポリエチレンオキサイド誘導体および該誘導体を含む重合体、ポリプロピレンオキサイド誘導体および該誘導体を含む重合体、リン酸エステル重合体、ポリカーボネート誘導体および該誘導体を含む重合体などが挙げられる。
- [0110] 本実施形態のリチウムイオン二次電池10は、上述した本実施形態のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を含む負極11を備えるため、大電流で充放電サイクルを繰り返しても放電容量が劣化し難い。このため、本実施形態のリチウムイオン二次電池10は、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、電気自動車などの自動車用、系統インフラの電力貯蔵用などの産業用として好ましく利用できる。
- [0111] 本実施形態のリチウムイオン二次電池は、上述した実施形態のリチウムイオン二次電池用負極を用いたものであればよく、負極以外の電池構成上必要な部材の選択について、なんら制約を受けるものではない。
- [0112] 具体的には、本発明のリチウムイオン二次電池の構造は、図1に示すリチ

ウムイオン二次電池 10 に限定されるものではない。

[0113] 本実施形態のリチウムイオン二次電池を製造する方法としては、上述した実施形態のリチウムイオン二次電池用負極を利用するものであれば特に限定されず、公知の製造方法を用いることができる。

例えば、上述した実施形態のリチウムイオン二次電池用負極と、正極とをセパレータを介して対向配置する工程を含む。より具体的には、上述した実施形態のリチウムイオン二次電池用負極と、負極集電体とを一体化し、正極と正極集電体とを一体化し、負極集電体と一体化された負極と、正極集電体と一体化された正極とをセパレータを介して対向配置する工程を含むことが好ましい。

次いで、負極集電体と一体化された負極と、正極集電体と一体化された正極とがセパレータを介して対向配置された単層電極体を外装体に収容し、前記外装体の内部に電解液を注入して、本実施形態のリチウムイオン二次電池を得ることができる。

[0114] リチウムイオン二次電池の構造は、例えば、帯状に成型された正極と負極とが、セパレータを介して渦巻状に巻回された巻回電極群を、電池ケースに挿入し、封口した構造であってもよい。また、リチウムイオン二次電池の構造は、平板状に成型された正極と負極とが、セパレータを介して順次積層された積層式極板群を外装体中に封入した構造であってもよい。

[0115] 本実施形態のリチウムイオン二次電池は、例えば、ペーパー型電池、ボタン型電池、コイン型電池、積層型電池、円筒型電池、角形電池などとして使用できる。

## 実施例

[0116] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

本実施例では、実施例 1 のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造で用いられる原料油組成物を「実施例 1 の原料油組成物」と表記し、他の原料・製造される物についても同様に表記する。

[0117] <リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造>

(実施例1)

《原料油組成物の製造》

常圧蒸留残油を減圧蒸留し、更に水素化脱硫したもの（硫黄分380質量ppm、15℃における密度0.83g/cm<sup>3</sup>）を、反応温度530℃、全圧0.23MPa、触媒/油比13、接触時間7秒で流動接触分解し、流動接触分解残油を得た。触媒としては、シリカ・アルミナ触媒に白金が担持されたものを使用した。「硫黄分」とは、JIS K2541に従い測定された値を意味する。

[0118] また、このようにして得られた流動接触分解残油に同体積のn-ヘプタンを加え混合した後、ジメチルホルムアミドで選択抽出し、芳香族分と飽和分に分離した。

[0119] 更に、常圧蒸留残油（硫黄分0.35質量%、15℃における密度0.92g/cm<sup>3</sup>）を、加熱炉出口温度350℃、圧力1.3kPaの条件下で減圧蒸留し、初留点410℃、アスファルト分9質量%、飽和分61質量%、硫黄分0.1質量%、窒素分0.3質量%の減圧蒸留残油を得た。この減圧蒸留残油に、同体積のn-ヘプタンを加え混合した後、ジメチルホルムアミドで選択抽出し、芳香族分と飽和分に分離した。

「窒素分」とは、JIS K2609に従い測定された値を意味する。また「飽和分」及び「アスファルト分」は薄層クロマトグラフを用いて測定された値を意味する。

[0120] このようにして得られた流動接触分解残油と、流動接触分解残油の飽和分と、減圧蒸留残油の飽和分とを、質量比で43:50:7の割合で混合し、実施例1の原料油組成物を得た。得られた実施例1の原料油組成物のノルマルパラフィン含有量及び芳香族指数faを、以下に示す方法により求めた。その結果を表1に示す。

[0121] [ノルマルパラフィン含有量]

原料油組成物のノルマルパラフィン含有量を、キャピラリーカラムが装着

されたガスクロマトグラフによって測定した。具体的には、ノルマルパラフィンの標準物質によって検定した後、溶出クロマトグラフィーによって分離された非芳香族成分の試料をキャピラリーカラムに通して測定した。この測定値から原料油組成物の全質量を基準とした含有量（質量％）を算出した。

[0122] [芳香族指数  $f_a$ ]

原料油組成物の芳香族指数  $f_a$  を、Knight法により求めた。具体的には、炭素の分布を $^{13}\text{C}$ -NMR法による芳香族炭素のスペクトルとして3つの成分（A1, A2, A3）に分割した。ここで、A1は芳香族環内部炭素数（置換されている芳香族炭素と置換していない芳香族炭素の半分（ $^{13}\text{C}$ -NMRの約40～60 ppmのピークに相当））、A2は置換していない残りの半分の芳香族炭素（ $^{13}\text{C}$ -NMRの約60～80 ppmのピークに相当）、A3は脂肪族炭素数（ $^{13}\text{C}$ -NMRの約130～190 ppmのピークに相当）である。芳香族指数  $f_a$  は、A1, A2, A3を用いて  $f_a = (A1 + A2) / (A1 + A2 + A3)$  により求めた。

[0123] 《工程A》

次に、実施例1の原料油組成物を試験管に入れ、コーキング処理として、常圧500℃で3時間熱処理を行ってコークス化し、実施例1の原料炭組成物を得た。

[0124] 《工程B》

得られた実施例1の原料炭組成物を、窒素と酸素との体積比率が、83：17の混合ガス気流下550℃で加熱し、実施例1の熱処理原料炭組成物を得た。熱処理方法としては、室温（25℃）から550℃までの昇温時間を1時間、550℃の保持時間を1時間、550℃から400℃までの降温時間を1時間とし、400℃以降は当該混合ガスの気流を継続しながら4時間放冷する処理を行った。

[0125] 《工程C》

得られた実施例1の熱処理原料炭組成物を、以下に示す方法により求められる平均粒子径が、7.5～8.5  $\mu\text{m}$ の範囲となるように気流式ジェット

ミルで粉碎し、実施例1の原料炭粉体を得た。また、原料炭粉体の比表面積、揮発分及び真密度を、以下に示す方法により求めた。それらの結果を表1に示す。

[0126] [比表面積の測定]

マイクロトラック・ベル株式会社製の比表面積測定装置 (BELSORP mini II) を使用し、JIS Z 8830 (2013) の「ガス吸着による粉体 (固体) の比表面積測定方法」に準拠して測定し、算出した。人造黒鉛材料の予備乾燥は、減圧下 300℃ で 3 時間行った。その後、ガス流動法による窒素吸着 BET 多点法で比表面積を算出した。

[平均粒子径の測定]

マイクロトラック・ベル株式会社製のレーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置 MT 3300 EX II を使用して平均粒子径を測定した。測定に使用した分散液は、約 0.5 g の黒鉛粉末に、0.1 wt % のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液 (数滴) と、界面活性剤 (数滴) を乳鉢で均質となるように十分混ぜ合わせた後、更に 0.1 wt % のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液を 40 mL 加え、超音波ホモジナイザーで分散させることにより作製した。

得られた粒度分布の測定結果を、JIS Z 8819-2 (2001) の「粒子径測定結果の表現—第2部：粒子径分布からの平均粒子径又は平均粒子直径及びモーメントの計算」のうち「4.2.3 重み付き平均粒子径」の「重み付き体積基準平均径」に準拠して算出した。

[0127] [揮発分の測定]

原料炭粉体の揮発分 [質量分率 (%)] を、JIS M 8812 (2004) の「石炭類及びコークス類—工業分析方法」に記載される「7. 揮発分定量方法」の「7.2 縦形管状電気炉法」、「b) コークスの場合」に準拠して求めた。

[0128] [真密度の測定]

原料炭粉体の真密度 [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] は、JIS K 2151 (2004) の「コークス類—試験方法」に記載される「7. 密度・気孔率試験方法」の

「7. 3 真密度試験方法」に準拠して求めた。

[0129] ≪工程D≫

・被覆材の製造

残油流動接触分解装置（R F C C）のボトム油である重質油をステンレス容器に投入し、約250℃で加熱溶解した後、昇温速度3℃/分で400℃に加熱し、50分間保持し、熱処理物を得た。この熱処理物を窒素ガス雰囲気中、270℃で30分攪拌し、6重量%のバルクメソフェーズからなる凝集物を除去することで、バルクメソフェーズが除去された均質な光学的等方性ピッチを得た。次に、得られた光学的等方性ピッチを、5 mm H g以下の減圧下、400℃で3時間、攪拌しながら加熱処理することで、石油系異方性ピッチを得た。得られた石油系異方性ピッチの平均粒子径が、約5 μ mとなるように気流式ジェットミルで粉砕し、石油系異方性ピッチからなる被覆材を製造した。

[0130] ・原料炭粉体に被覆材を被覆

得られた被覆材と実施例1の原料炭粉体を重量比で5：95に混合し、ホソカワミクロン社製の圧縮剪断付加装置「ノビルタ130型」へ、嵩密度基準の充填率として50%となるように投入し、ブレードの回転数を3500 rpm、ブレードとハウジング間の間隙を3 mmとして60分間運転することにより実施例1の被覆原料炭粉体を得た。

[0131] ≪工程E≫

実施例1の被覆原料炭粉体を、グラファイトからなる坩堝に投入し、その坩堝をアチソン炉内の加温材、保温材であるパッキングコークスに埋め込んだ後、2950℃で黒鉛化した。

黒鉛化処理としては、室温（25℃）から2950℃までの昇温時間を130時間、2950℃の保持時間を8時間とし、25日間放冷した後に取り出し、実施例1のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を得た。

[0132] （実施例2）

≪原料油組成物の製造≫

硫黄分 3.1 質量%の常圧蒸留残油を、触媒存在下、水素化分解率が 25%以下となるように水素化脱硫し、水素化脱硫油を得た。水素化脱硫条件は、全圧 18 MPa、水素分圧 16 MPa、温度 380°Cとした。

[0133] このようにして得られた水素化脱硫油と、実施例 1 で得られた流動接触分解残油とを、質量比で 5 : 95 の割合で混合し、実施例 2 の原料油組成物を得た。

実施例 2 の原料油組成物のノルマルパラフィン含有量および芳香族指数  $f_a$  を、実施例 1 と同じ方法により求めた。その結果を表 1 に示す。

[0134] 《工程 A》

実施例 2 の原料油組成物を、実施例 1 と同じ方法のコーキング処理でコークス化し、実施例 2 の原料炭組成物を得た。

[0135] 《工程 B》

実施例 2 の原料炭組成物を、窒素と酸素との体積比率が 98 : 2 の混合ガス気流下、700°Cで加熱し、実施例 2 の熱処理原料炭組成物を得た。

熱処理方法としては、室温 (25°C) から 700°Cまでの昇温時間を 2 時間、700°Cの保持時間を 1 時間、700°Cから 400°Cまでの降温時間を 2 時間とし、400°C以降は当該混合ガスの気流を継続しながら 4 時間放冷する処理を行った。

[0136] 《工程 C》

実施例 2 の熱処理原料炭組成物を、実施例 1 の [平均粒子径の測定] に記載の方法で測定される平均粒子径が 7.5 ~ 8.5  $\mu\text{m}$  の範囲となるように気流式ジェットミルで粉碎し、実施例 2 の原料炭粉体を得た。

実施例 2 の原料炭粉体の比表面積と揮発分と真密度とを、実施例 1 と同じ方法で求めた。その結果を表 1 に示す。

[0137] 《工程 D、工程 E》

実施例 2 の原料炭粉体を実施例 1 と同じ被覆材で同じ方法により被覆し、その後、実施例 1 と同じ方法で黒鉛化して実施例 2 のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を得た。

[0138] (実施例3)

《原料油組成物の製造》

実施例1で得られた流動接触分解残油の飽和分と、流動接触分解残油の芳香族分とを質量比で70:30の割合で混合し、実施例3の原料油組成物を得た。

実施例3の原料油組成物のノルマルパラフィン含有量および芳香族指数  $f_a$  を、実施例1と同じ方法により求めた。その結果を表1に示す。

[0139] 《工程A》

実施例3の原料油組成物を、実施例1と同じ方法のコーキング処理でコークス化し、実施例3の原料炭組成物を得た。

[0140] 《工程B》

実施例3の原料炭組成物を、窒素と酸素との体積比率が90:10の混合ガス気流下600℃で加熱し、実施例3の熱処理原料炭組成物を得た。

熱処理方法としては、室温(25℃)から600℃までの昇温時間を1時間30分、600℃の保持時間を1時間、600℃から400℃までの降温時間を1時間30分とし、400℃以降は当該混合ガスの気流を継続しながら4時間放冷する処理を行った。

[0141] 《工程C》

実施例3の熱処理原料炭組成物を、実施例1の(平均粒子径の測定)に記載の方法で測定される平均粒子径が7.5~8.5  $\mu\text{m}$ の範囲となるように気流式ジェットミルで粉砕し、実施例3の原料炭粉体を得た。

実施例3の原料炭粉体の比表面積と揮発分と真密度とを、実施例1と同じ方法で求めた。その結果を表1に示す。

[0142] 《工程D、工程E》

実施例3の原料炭粉体を実施例1と同じ被覆材で同じ方法により被覆し、その後、実施例1と同じ方法で黒鉛化して実施例3のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を得た。

[0143] (実施例4)

《原料油組成物の製造》

実施例 1 で得られた減圧蒸留残渣油の飽和分と、同じく実施例 1 で得られた流動接触分解残油の芳香族分とを、質量比で 30 : 70 の割合で混合し、実施例 4 の原料油組成物を得た。

実施例 4 の原料油組成物のノルマルパラフィン含有量および芳香族指数  $f_a$  を、実施例 1 と同じ方法により求めた。その結果を表 1 に示す。

[0144] 《工程 A》

実施例 4 の原料油組成物を、実施例 1 と同じ方法のコーキング処理でコークス化し、実施例 4 の原料炭組成物を得た。

[0145] 《工程 B》

実施例 4 の原料炭組成物を、窒素と酸素との体積比率が 83 : 17 の混合ガス気流下 500℃で加熱し、実施例 4 の熱処理原料炭組成物を得た。

熱処理方法としては、室温 (25℃) から 500℃までの昇温時間を 1 時間、500℃の保持時間を 1 時間、500℃から 400℃までの降温時間を 1 時間とし、400℃以降は当該混合ガスの気流を継続しながら 4 時間放冷する処理を行った。

[0146] 《工程 C》

実施例 4 の熱処理原料炭組成物を、実施例 1 の (平均粒子径の測定) に記載の方法で測定される平均粒子径が 7.5 ~ 8.5  $\mu\text{m}$  の範囲となるように気流式ジェットミルで粉碎し、実施例 4 の原料炭粉体を得た。

実施例 4 の原料炭粉体の比表面積と揮発分と真密度とを、実施例 1 と同じ方法で求めた。その結果を表 1 に示す。

[0147] 《工程 D、工程 E》

実施例 4 の原料炭粉体を実施例 1 と同じ被覆材で同じ方法により被覆し、その後、実施例 1 と同じ方法で黒鉛化して実施例 4 のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を得た。

[0148] (実施例 5)

《原料油組成物の製造》

実施例 1 で得られた流動接触分解残油の飽和分と、同じく実施例 1 で得られた流動接触分解残油の芳香族分と、実施例 2 で得られた水素化脱硫油とを、質量比で 20 : 20 : 60 の割合で混合し、実施例 5 の原料油組成物を得た。

実施例 5 の原料油組成物中におけるノルマルパラフィン含有量および芳香族指数  $f_a$  を、実施例 1 と同じ方法により求めた。その結果を表 1 に示す。

[0149] <<工程 A>>

実施例 5 の原料油組成物を、実施例 1 と同じ方法のコーキング処理でコークス化し、実施例 5 の原料炭組成物を得た。

[0150] <<工程 B>>

実施例 5 の原料炭組成物を、窒素と酸素との体積比率が 83 : 17 の混合ガス気流下、500℃で加熱し、実施例 5 の熱処理原料炭組成物を得た。

熱処理方法としては、室温 (25℃) から 500℃までの昇温時間を 1 時間、500℃の保持時間を 1 時間、500℃から 400℃までの降温時間を 1 時間とし、400℃以降は当該混合ガスの気流を継続しながら 4 時間放冷する処理を行った。

[0151] <<工程 C>>

実施例 5 の熱処理原料炭組成物を、実施例 1 の (平均粒子径の測定) に記載の方法で測定される平均粒子径が 7.5 ~ 8.5  $\mu\text{m}$  の範囲となるように気流式ジェットミルで粉碎し、実施例 5 の原料炭粉体を得た。

実施例 5 の原料炭粉体の比表面積と揮発分と真密度とを、実施例 1 と同じ方法で求めた。その結果を表 1 に示す。

[0152] <<工程 D、工程 E>>

実施例 5 の原料炭粉体を実施例 1 と同じ被覆材で同じ方法により被覆し、その後、実施例 1 と同じ方法で黒鉛化して実施例 5 のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を得た。

[0153] (比較例 1)

<<原料油組成物の準備>>

比較例 1 の原料炭組成物としては、実施例 1 の原料炭組成物と同一のものを使用した。

[0154] 《工程 A》

比較例 1 の原料炭組成物を、実施例 1 と同じ方法のコーキング処理でコークス化し、比較例 1 の原料炭組成物を得た。

[0155] 《低温熱処理工程》

比較例 1 の原料炭組成物を、窒素と酸素の体積比率が 83 : 17 の混合ガス気流下、400℃で加熱し、比較例 1 の熱処理原料炭組成物を得た。

熱処理方法としては、室温（25℃）から400℃までの昇温時間を1時間、400℃の保持時間を1時間とし、その後は当該混合ガスの気流を継続しながら4時間放冷する処理を行った。

[0156] 《工程 C》

比較例 1 の熱処理原料炭組成物を、実施例 1 の（平均粒子径の測定）に記載の方法で測定される平均粒子径が7.5～8.5 μmの範囲となるように気流式ジェットミルで粉碎し、比較例 1 の原料炭粉体を得た。

比較例 1 の原料炭粉体の比表面積と揮発分と真密度とを、実施例 1 と同じ方法で求めた。その結果を表 1 に示す。

[0157] 《工程 D、工程 E》

比較例 1 の原料炭粉体を実施例 1 と同じ被覆材で同じ方法により被覆し、その後、実施例 1 と同じ方法で黒鉛化して比較例 1 のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を得た。

[0158] （比較例 2）

《原料油組成物の準備》

比較例 2 の原料炭組成物としては、実施例 1 の原料炭組成物と同一のものを使用した。

[0159] 《工程 A》

比較例 2 の原料炭組成物を、実施例 1 と同じ方法のコーキング処理でコークス化し、比較例 2 の原料炭組成物を得た。

## [0160] 《高温熱処理工程》

比較例2の原料炭組成物を、窒素と酸素の体積比率が99：1の混合ガス気流下、750℃で加熱し、比較例2の熱処理原料炭組成物を得た。

熱処理方法としては、室温（25℃）から750℃までの昇温時間を2時間、750℃の保持時間を1時間、750℃から400℃までの降温時間を2時間とし、400℃以降は当該混合ガスの気流を継続しながら4時間放冷する処理を行った。その後は当該混合ガスの気流を継続しながら4時間放冷する処理を行った。

## [0161] 《工程C》

比較例2の熱処理原料炭組成物を、実施例1の（平均粒子径の測定）に記載の方法で測定される平均粒子径が7.5～8.5μmの範囲となるように気流式ジェットミルで粉碎し、比較例2の原料炭粉体を得た。

比較例2の原料炭粉体の比表面積と揮発分と真密度とを、実施例1と同じ方法で求めた。その結果を表1に示す。

## [0162] 《工程D、工程E》

比較例2の原料炭粉体を実施例1と同じ被覆材で同じ方法により被覆し、その後、実施例1と同じ方法で黒鉛化して比較例2のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を得た。

## [0163] （比較例3）

## 《原料油組成物の製造》

比較例3の原料炭組成物としては、実施例1の原料炭組成物と同一のものを使用した。

## [0164] 《工程A》

比較例3の原料炭組成物を、実施例1と同じ方法のコーキング処理でコークス化し、比較例3の原料炭組成物を得た。

## [0165] 《熱処理工程》

比較例3のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法においては、原料炭組成物の熱処理を行わなかった。

## [0166] 《工程C》

比較例3の原料炭組成物を、実施例1の（平均粒子径の測定）に記載の方法で測定される平均粒子径が7.5～8.5 $\mu\text{m}$ の範囲となるように気流式ジェットミルで粉碎し、比較例3の原料炭粉体を得た。

比較例3の原料炭粉体の比表面積と揮発分と真密度とを、実施例1と同じ方法で求めた。その結果を表1に示す。

## [0167] 《工程D、工程E》

比較例3の原料炭粉体を実施例1と同じ被覆材で同じ方法により被覆し、その後、実施例1と同じ方法で黒鉛化して比較例3のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を得た。

## [0168] （比較例4）

## 《原料油組成物の製造》

実施例1で得られた流動接触分解残油の芳香族分と、実施例1で得られた流動接触分解残油の飽和分と、実施例2で得られた水素化脱硫油とを、質量比で15：20：65の割合で混合し、比較例4の原料油組成物を得た。

比較例4の原料油組成物のノルマルパラフィン含有量および芳香族指数 $f_a$ を、実施例1と同じ方法により求めた。その結果を表1に示す。

## [0169] 《工程A》

比較例4の原料炭組成物を、実施例1と同じ方法のコーキング処理でコークス化し、比較例4の原料炭組成物を得た。

## [0170] 《工程B》

比較例4の原料炭組成物を、窒素と酸素の体積比率が83：17の混合ガス気流下、500 $^{\circ}\text{C}$ で加熱し、比較例4の熱処理原料炭組成物を得た。

熱処理方法としては、室温（25 $^{\circ}\text{C}$ ）から500 $^{\circ}\text{C}$ までの昇温時間を1時間、500 $^{\circ}\text{C}$ の保持時間を1時間、500 $^{\circ}\text{C}$ から400 $^{\circ}\text{C}$ までの降温時間を1時間とし、400 $^{\circ}\text{C}$ 以降は当該混合ガスの気流を継続しながら4時間放冷する処理を行った。

## [0171] 《工程C》

比較例 4 の熱処理原料炭組成物を、実施例 1 の（平均粒子径の測定）に記載の方法で測定される平均粒子径が 7.5 ~ 8.5  $\mu\text{m}$  の範囲となるように気流式ジェットミルで粉碎し、比較例 4 の原料炭粉体を得た。

比較例 4 の原料炭粉体の比表面積と揮発分と真密度とを、実施例 1 と同じ方法で求めた。その結果を表 1 に示す。

[0172] 《工程 D、工程 E》

比較例 4 の原料炭粉体を実施例 1 と同じ被覆材で同じ方法により被覆し、その後、実施例 1 と同じ方法で黒鉛化して比較例 4 のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を得た。

[0173] （比較例 5）

《原料油組成物の製造》

実施例 1 で得られた流動接触分解残油の芳香族分と、同じく実施例 1 で得られた流動接触分解残油の飽和分とを、質量比で 50 : 50 の割合で混合し、比較例 5 の原料油組成物を得た。

比較例 5 の原料油組成物のノルマルパラフィン含有量および芳香族指数  $f_a$  を、実施例 1 と同じ方法により求めた。その結果を表 1 に示す。

[0174] 《工程 A》

比較例 5 の原料油組成物を、実施例 1 と同じ方法のコーキング処理でコークス化し、比較例 5 の原料炭組成物を得た。

[0175] 《工程 B》

比較例 5 の原料炭組成物を、窒素と酸素の体積比率が 98 : 2 の混合ガス気流下、700°C で加熱し、比較例 5 の熱処理原料炭組成物を得た。

熱処理方法としては、室温（25°C）から 700°C までの昇温時間を 2 時間、700°C の保持時間を 1 時間、700°C から 400°C までの降温時間を 2 時間とし、400°C 以降は当該混合ガスの気流を継続しながら 4 時間放冷する処理を行った。

[0176] 《工程 C》

比較例 5 の熱処理原料炭組成物を、実施例 1 の（平均粒子径の測定）に記載

載の方法で測定される平均粒子径が7.5～8.5 μmの範囲となるように気流式ジェットミルで粉碎し、比較例5の原料炭粉体を得た。

比較例5の原料炭粉体の比表面積と揮発分と真密度とを、実施例1と同じ方法で求めた。その結果を表1に示す。

[0177] 《工程D、工程E》

比較例5の原料炭粉体を実施例1と同じ被覆材で同じ方法により被覆し、その後、実施例1と同じ方法で黒鉛化して比較例5のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を得た。

[0178] (比較例6)

《原料油組成物の製造》

実施例1で得られた減圧蒸留残油の飽和分と、実施例1で得られた流動接触分解残油の芳香族分とを、質量比で15：85の割合で混合し、比較例6の原料油組成物を得た。

比較例6の原料油組成物のノルマルパラフィン含有量および芳香族指数faを、実施例1と同じ方法により求めた。その結果を表1に示す。

[0179] 《工程A》

比較例6の原料油組成物を、実施例1と同じ方法のコーキング処理でコークス化し、比較例6の原料炭組成物を得た。

[0180] 《工程B》

比較例6の原料炭組成物を、窒素と酸素の体積比率が90：10の混合ガス気流下、600℃で加熱し、比較例6の熱処理原料炭組成物を得た。

熱処理方法としては、室温(25℃)から600℃までの昇温時間を1時間30分、600℃の保持時間を1時間、600℃から400℃までの降温時間を1時間30分とし、400℃以降は当該混合ガスの気流を継続しながら4時間放冷する処理を行った。

[0181] 《工程C》

比較例6の熱処理原料炭組成物を、実施例1の(平均粒子径の測定)に記載の方法で測定される平均粒子径が7.5～8.5 μmの範囲となるように

気流式ジェットミルで粉碎し、比較例 6 の原料炭粉体を得た。

比較例 6 の原料炭粉体の比表面積と揮発分と真密度とを、実施例 1 と同じ方法で求めた。その結果を表 1 に示す。

[0182] 《工程 D、工程 E》

比較例 6 の原料炭粉体を実施例 1 と同じ被覆材で同じ方法により被覆し、その後、実施例 1 と同じ方法で黒鉛化して比較例 6 のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を得た。

[0183] (比較例 7)

《原料油組成物の製造》

実施例 1 で得られた減圧蒸留残油の飽和分と、実施例 1 で得られた流動接触分解残油の芳香族分と、実施例 2 で得られた水素化脱硫油とを、質量比で 4 : 91 : 5 の割合で混合し、比較例 7 の原料油組成物を得た。比較例 7 の原料油組成物のノルマルパラフィン含有量および芳香族指数  $f_a$  を、実施例 1 と同じ方法により求めた。その結果を表 1 に示す。

[0184] 《工程 A》

比較例 7 の原料油組成物を、実施例 1 と同じ方法のコーキング処理でコークス化し、比較例 7 の原料炭組成物を得た。

[0185] 《工程 B》

比較例 7 の原料炭組成物を、窒素と酸素の体積比率が 94 : 6 の混合ガス気流下 650℃で加熱し、比較例 7 の熱処理原料炭組成物を得た。

熱処理方法としては、室温 (25℃) から 650℃までの昇温時間を 1 時間 30 分、650℃の保持時間を 1 時間、650℃から 400℃までの降温時間を 1 時間 30 分とし、400℃以降は当該混合ガスの気流を継続しながら 4 時間放冷する処理を行った。

[0186] 《工程 C》

比較例 7 の熱処理原料炭組成物を、実施例 1 の (平均粒子径の測定) に記載の方法で測定される平均粒子径が 7.5 ~ 8.5  $\mu\text{m}$  の範囲となるように気流式ジェットミルで粉碎し、比較例 7 の原料炭粉体を得た。

比較例 7 の原料炭粉体の比表面積と揮発分と真密度とを、実施例 1 と同じ方法で求めた。その結果を表 1 に示す。

[0187] 《工程 D、工程 E》

比較例 7 の原料炭粉体を実施例 1 と同じ被覆材で同じ方法により被覆し、その後、実施例 1 と同じ方法で黒鉛化して比較例 7 のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を得た。

[0188] (比較例 8)

実施例 1 で得られた流動接触分解残油の芳香族分と、実施例 2 で得られた水素化脱硫油とを、質量比で 15 : 85 の割合で混合し、比較例 8 の原料油組成物を得た。

比較例 8 の原料油組成物のノルマルパラフィン含有量および芳香族指数  $f_a$  を、実施例 1 と同じ方法により求めた。その結果を表 1 に示す。

[0189] 《工程 A》

比較例 8 の原料油組成物を、実施例 1 と同じ方法のコーキング処理でコークス化し、比較例 8 の原料炭組成物を得た。

[0190] 《工程 B》

比較例 8 の原料炭組成物を、窒素と酸素の体積比率が 83 : 17 の混合ガス気流下、550℃で加熱し、比較例 8 の熱処理原料炭組成物を得た。

熱処理方法としては、室温 (25℃) から 550℃までの昇温時間を 1 時間、550℃の保持時間を 1 時間、550℃から 400℃までの降温時間を 1 時間とし、400℃以降は当該混合ガスの気流を継続しながら 4 時間放冷する処理を行った。

[0191] 《工程 C》

比較例 8 の熱処理原料炭組成物を、実施例 1 の (平均粒子径の測定) に記載の方法で測定される平均粒子径が 7.5 ~ 8.5  $\mu\text{m}$  の範囲となるように気流式ジェットミルで粉碎し、比較例 8 の原料炭粉体を得た。

比較例 8 の原料炭粉体の比表面積と揮発分と真密度とを、実施例 1 と同じ方法で求めた。その結果を表 1 に示す。

[0192] 《工程D、工程E》

比較例8の原料炭粉体を実施例1と同じ被覆材で同じ方法により被覆し、その後、実施例1と同じ方法で黒鉛化して比較例8のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を得た。

[0193] (実施例6)

実施例1で得たリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料と、比較例3で得たリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料とを、質量比で50:50の割合で混合した混合物からなる実施例6のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を得た。

[0194] (実施例7)

実施例1で得たリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料と、比較例3で得たリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料とを、質量比で30:70の割合で混合した混合物からなる実施例7のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を得た。

[0195] (実施例8)

実施例1で得たリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料と、比較例3で得たリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料とを、質量比で20:80の割合で混合した混合物からなる実施例8のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を得た。

[0196] <評価用電池の作製>

以下に示す方法により、評価用電池として図1に示すリチウムイオン二次電池10を作製した。負極11、負極集電体12、正極13、正極集電体14、セパレータ15としては、それぞれ以下に示すものを用いた。

[0197] (負極11、負極集電体12)

実施例1~8、比較例1~8で得た何れかのリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料と、1.5質量%の濃度に調整された結着剤としてのカルボキシメチルセルロース(CMC(第一工業製薬株式会社製のBSH-6))水溶液と、48質量%の濃度で結着剤としてのスチレンブタジエンゴム(S

B R) が分散した水溶液とを、固形分の質量比で 98 : 1 : 1 の割合で混合し、ペースト状の負極合剤を得た。

得られた負極合剤を、負極集電体 12 としての厚さ 18  $\mu\text{m}$  の銅箔の片面全面に塗布し、乾燥及び圧延操作を行い、負極合剤からなる層である負極 11 が負極集電体 12 上に形成された負極シートを得た。

負極シートにおける負極合剤の単位面積当たりの塗布量は、黒鉛材料の質量として約 10  $\text{mg}/\text{cm}^2$  となるように調整した。

[0198] その後、負極シートを、幅 32 mm、長さ 52 mm となるように切断した。そして、負極 11 の一部を、シートの長手方向に対して垂直方向に掻き取り、負極リード板としての役割を担う負極集電体 12 を露出させた。

[0199] (正極 13、正極集電体 14)

正極材料である平均粒子径 12  $\mu\text{m}$  のニッケル・コバルト・マンガンとリチウムの複合酸化物 NCM523 (Beijing Easpring Material Technology Co., Ltd. 製) と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (クレハ社製 KF # 1120) と、導電助剤としてのアセチレンブラック (デンカ社製のデンカブラック (登録商標)) とを質量比で 89 : 6 : 5 に混合し、溶媒としての N-メチル-2-ピロリジノンを加えて混練し、ペースト状の正極合剤を得た。

得られた正極合剤を、正極集電体 14 としての厚さ 30  $\mu\text{m}$  のアルミニウム箔の片面全面に塗布し、乾燥及び圧延操作を行い、正極合剤からなる層である正極 13 が正極集電体 14 上に形成された正極シートを得た。

正極シートにおける正極合剤の単位面積当たりの塗布量は、NCM523 の質量として、約 17.2  $\text{mg}/\text{cm}^2$  となるように調整した。

[0200] その後、正極シートを、幅 30 mm、長さ 50 mm となるように切断した。そして、正極 13 の一部を、シートの長手方向に対して垂直方向に掻き取り、正極リード板としての役割を担う正極集電体 14 を露出させた。

[0201] (セパレータ 15)

セパレータ 15 としては、セルロース系不織布 (日本高度紙 (株) 製の T

F40-50)を用いた。図1に示すリチウムイオン二次電池10を作製するために、まず、負極11と負極集電体12と負極リード板とが一体化された負極シートと、正極13と正極集電体14と正極リード板とが一体化された正極シートと、セパレータ15と、その他のリチウムイオン二次電池10に使用する部材とを乾燥させた。具体的には、負極シートおよび正極シートを、減圧状態の下120℃で12時間以上乾燥させた。また、セパレータ15及びその他部材を、減圧状態の下70℃で12時間以上乾燥させた。

[0202] 次に、乾燥させた負極シート、正極シート、セパレータ15及びその他部材を、露点が-60℃以下に制御されたアルゴンガス循環型のグローブボックス内で組み立てた。このことにより、図1に示すように正極13と負極11とがセパレータ15を介して対向して積層され、ポリイミドテープ（不図示）で固定された単層電極体を得た。負極シートと正極シートとは、積層した正極シートの周縁部が、負極シートの周縁部の内側に囲まれる配置となるように積層した。

[0203] 次に、単層電極体をアルミラミネート外装16に収容し、内部に電解液を注入した。電解液としては、溶媒に、電解質としてヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)が1mol/Lの濃度となるように溶解され、更にビニレンカーボネート(VC)が1質量%の濃度となるように混合されたものを用いた。溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)とエチルメチルカーボネート(EMC)とを体積比で30:40:30の割合で混合したものを用いた。

[0204] その後、正極リード板および負極リード板がはみ出した状態で、アルミラミネート外装16を熱融着した。以上の工程により、実施例1~10、比較例1~10の密閉型のリチウムイオン二次電池10を得た。

[0205] <評価用電池の充放電試験>

実施例1~8、比較例1~8のリチウムイオン二次電池10について、それぞれ以下に示す充放電試験を行った。

先ず、電池の異常を検知するための予備試験を行った。すなわち、電池を

25℃の恒温室内に設置し、4 mAの電流で、電池電圧が4.2 Vとなるまで定電流で充電し、10分間休止した後、同じ電流で電池電圧が3.0 Vとなるまで定電流で放電した。これらの充電、休止、および放電を1つの充放電サイクルとし、同様の条件で充放電サイクルを3回繰り返す、予備試験とした。

この予備試験により、実施例1～10、比較例1～10の電池は、全て異常がないことを確認した。その上で、以下の本試験を実施した。予備試験は、本試験のサイクル数には含まない。

[0206] 本試験では、電池を25℃の恒温室内に設置し、充電電流を30 mA、充電電圧を4.2 V、充電時間を3時間とした定電流／定電圧充電を行い10分間休止した後、同じ電流（30 mA）で電池電圧が3.0 Vとなるまで定電流で放電した。これらの充電、休止、および放電を1つの充放電サイクルとし、同様の条件で充放電サイクルを3回繰り返す、第3サイクル目の放電容量を「初期放電容量」とした。

[0207] 次に、同じ恒温槽内で、充電電流を160 mA、充電電圧を4.2 V、充電時間を3時間とした定電流／定電圧充電を行い10分間休止した後、30 mAの定電流で電池電圧が3.0 Vとなるまで放電した。これらの充電、休止、および放電を1つの充放電サイクルとし、同様の条件で充放電サイクルを100回繰り返した。その後、電池を同じ恒温槽内に設置し、5時間放置した後、初期放電容量を求めた充放電サイクルと同じ条件で、充放電サイクルを3回繰り返す、第3サイクル目の放電容量を「急速充電を繰り返した後の放電容量」とした。

[0208] 急速充電を繰り返した後の容量劣化を表す指標として、上記の「初期放電容量」に対する「急速充電を繰り返した後の放電容量」の維持率（％）を、以下の式（1）を用いて算出した。その結果を表1に示す。

[0209]

[数1]

$$\left( \begin{array}{c} \text{急速充電を繰り返した後の放電容量維持率} \\ (\%) \end{array} \right) = \frac{\left( \begin{array}{c} \text{急速充電を繰り返した後の放電容量} \\ (\text{mAh}) \end{array} \right)}{\left( \begin{array}{c} \text{初期放電容量} \\ (\text{mAh}) \end{array} \right)} \times 100 \quad \dots (1)$$

[0210] [表1]

	原料油組成物		原料炭粉体			電池特性
	ノルマルパラフィン含有量 (質量%)	芳香族指数 fa	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	揮発分 (%)	真密度 (g/cm <sup>3</sup> )	急速充電を繰り返した後の放電容量維持率 (%)
実施例1	9.8	0.47	95	0.92	1.39	81.3
実施例2	5.0	0.65	54	0.1	1.68	76.6
実施例3	5.2	0.37	71	0.32	1.33	78.3
実施例4	17	0.62	26	3.31	1.56	72.9
実施例5	20	0.3	12	3.6	1.26	71.2
比較例1	9.8	0.47	9.6	3.71	1.41	47.4
比較例2	9.8	0.47	6.1	0.08	1.91	31.4
比較例3	9.8	0.47	10.2	5.13	1.39	45.1
比較例4	18	0.22	7.3	2.66	1.22	38.1
比較例5	3.2	0.48	6.2	1.68	1.73	36.0
比較例6	8.1	0.72	8.8	0.49	1.78	42.9
比較例7	3.8	0.76	8.2	0.07	1.79	40.3
比較例8	24	0.18	5.3	3.87	1.19	29.3
実施例6	-	-	-	-	-	78.0
実施例7	-	-	-	-	-	74.1
実施例8	-	-	-	-	-	70.1

[0211] 表1に示すように、実施例1～5のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法においては、比表面積が10.5 m<sup>2</sup>/g以上である原料炭粉体がいわれている。また、該原料炭粉体は、揮発分が3.71%未満であり、かつ、真密度が1.22 g/cm<sup>3</sup>超1.73 g/cm<sup>3</sup>未満の範囲内である。

実施例1～5のリチウムイオン二次電池では「急速充電を繰り返した後の放電容量維持率 (%)」が70%以上であった。このことから、実施例1～

5のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を含む負極を用いたリチウムイオン二次電池は、急速充電を繰り返しても放電容量は劣化し難いことが確認できた。

[0212] また、比表面積が $10.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である原料炭粉体がいわれている実施例1のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料と、比表面積が $10.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満である他の人造黒鉛材料（比較例3のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料）とを併用した負極を用いた実施例6～8のリチウムイオン二次電池においても、「急速充電を繰り返した後の放電容量維持率（％）」が70%以上であり、急速充電を繰り返しても放電容量は劣化し難いことが確認できた。

[0213] 一方、比較例1～8のリチウムイオン二次電池負極には、比表面積が $10.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の原料炭粉体から得られた人造黒鉛材料がいわれている。比較例1～8のリチウムイオン二次電池は、いずれも、「急速充電を繰り返した後の放電容量維持率（％）」が、実施例1～8のリチウムイオン二次電池の値よりも低く、放電容量は劣化し易いことが確認できた。

### 産業上の利用可能性

[0214] 本発明に係るリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法により得られる人造黒鉛材料を含む負極を有するリチウムイオン二次電池は、急速充電を繰り返しても放電容量が劣化し難いものとなる。そのため、本発明に係るリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法により得られる人造黒鉛材料を含む負極を有するリチウムイオン二次電池は、電気自動車用途や、自然エネルギーの系統連系用途などの産業用として、好ましく利用できる。

### 符号の説明

[0215] 10・・・リチウムイオン二次電池  
11・・・負極  
12・・・負極集電体  
13・・・正極

14 . . . 正極集電体

15 . . . セパレータ

16 . . . アルミラミネート外装

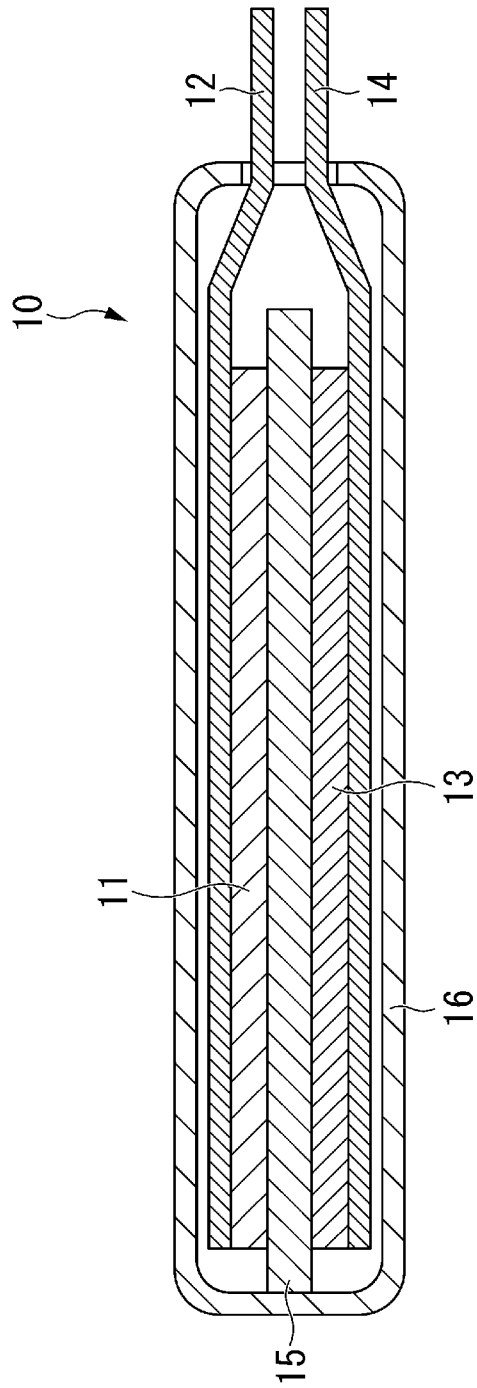
[0216] 以上、本発明の好ましい実施例を説明したが、本発明はこれら実施例に限定されることはない。本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。本発明は前述した説明によって限定されることはなく、添付のクレームの範囲によってのみ限定される。

## 請求の範囲

- [請求項1]           リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法であって、原料油組成物をディレードコーキングプロセスによってコーキング処理して、原料炭組成物を生成する工程と、  
前記原料炭組成物を熱処理して、熱処理原料炭組成物を得る工程と、  
、  
前記熱処理原料炭組成物を粉碎して、原料炭粉体を得る工程と、  
前記原料炭粉体に被覆材を被覆して、被覆原料炭粉体を得る工程と、  
、  
前記被覆原料炭粉体を黒鉛化して、リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を得る工程とを含み、  
前記原料炭粉体の窒素吸着比表面積が  $10.5 \text{ m}^2/\text{g}$  以上である、  
リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法。
- [請求項2]           前記原料炭粉体の揮発分が、 $3.71\%$ 未満であり、  
前記原料炭粉体の真密度が、 $1.22 \text{ g}/\text{cm}^3$ 超 $1.73 \text{ g}/\text{cm}^3$ 未満である、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法。
- [請求項3]           前記熱処理原料炭組成物を得る工程の熱処理の温度が、 $500^\circ\text{C}$ 以上 $700^\circ\text{C}$ 以下である、請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法。
- [請求項4]           前記原料油組成物は、ノルマルパラフィン含有量が、前記原料油組成物全量に対して、 $5\sim 20$ 質量%であり、Knight法により求められた芳香族指数  $f_a$  が、 $0.3\sim 0.65$ である、請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料の製造方法。
- [請求項5]           請求項1又は2に記載の製造方法で得られた、リチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料。
- [請求項6]           請求項5に記載のリチウムイオン二次電池負極用人造黒鉛材料を含む、リチウムイオン二次電池用負極。

[請求項7]           請求項6に記載のリチウムイオン二次電池用負極を有する、リチウムイオン二次電池。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/023950

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/587</i> (2010.01)i; <i>C01B 32/205</i> (2017.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i FI: H01M4/587; C01B32/205; H01M4/36 C		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/587; C01B32/205; H01M4/36		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 11-343108 A (OSAKA GAS CO LTD) 14 December 1999 (1999-12-14) paragraph [0014], examples 1, 15, 18	5-7 1-4
X A	JP 2011-60467 A (KANSAI COKE & CHEM CO LTD) 24 March 2011 (2011-03-24) production examples 1, 2	5-7 1-4
A	JP 2020-111489 A (JX NIPPON OIL & ENERGY CORP) 27 July 2020 (2020-07-27) claims, examples	1-7
A	JP 2009-13012 A (NIPPON OIL CORP) 22 January 2009 (2009-01-22) claims, examples	1-7
A	JP 2007-19257 A (JAPAN ENERGY CORP) 25 January 2007 (2007-01-25) claims, paragraphs [0023], [0024]	1-7
A	JP 2000-3708 A (OSAKA GAS CO LTD) 07 January 2000 (2000-01-07) claims, examples	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>18 August 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>06 September 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/023950**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	11-343108	A	14 December 1999	US 2004/0151837 A1 paragraph [0014], examples 1, 15, 18 WO 1997/018160 A1 EP 861804 A1 CA 2238286 A KR 10-0722071 B1	
JP	2011-60467	A	24 March 2011	(Family: none)	
JP	2020-111489	A	27 July 2020	US 2022/0093924 A1 claims, examples WO 2020/149252 A1 EP 3912961 A1 CN 113365942 A KR 10-2021-0110830 A	
JP	2009-13012	A	22 January 2009	US 2010/0214722 A1 claims, examples WO 2009/005170 A1 EP 2172422 A1 KR 10-2010-0040906 A CN 101730661 A	
JP	2007-19257	A	25 January 2007	(Family: none)	
JP	2000-3708	A	07 January 2000	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/587(2010.01)i; C01B 32/205(2017.01)i; H01M 4/36(2006.01)i FI: H01M4/587; C01B32/205; H01M4/36 C		
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）） H01M4/587; C01B32/205; 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 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 11-343108 A（大阪瓦斯株式会社）14.12.1999（1999-12-14） [0014]、実施例1、15、18	5-7 1-4
X A	JP 2011-60467 A（関西熱化学株式会社）24.03.2011（2011-03-24） 製造例1、2	5-7 1-4
A	JP 2020-111489 A（JXTGエネルギー株式会社）27.07.2020（2020-07-27） 特許請求の範囲、実施例	1-7
A	JP 2009-13012 A（新日本石油株式会社）22.01.2009（2009-01-22） 特許請求の範囲、実施例	1-7
A	JP 2007-19257 A（株式会社ジャパンエナジー）25.01.2007（2007-01-25） 特許請求の範囲、[0023]、[0024]	1-7
A	JP 2000-3708 A（大阪瓦斯株式会社）07.01.2000（2000-01-07） 特許請求の範囲、実施例	1-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 18.08.2022	国際調査報告の発送日 06.09.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 石井 徹 4X 4428 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/023950

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 11-343108 A	14.12.1999	US 2004/0151837 A1 [0014], examples 1, 15, 18 WO 1997/018160 A1 EP 861804 A1 CA 2238286 A KR 10-0722071 B1	
JP 2011-60467 A	24.03.2011	(ファミリーなし)	
JP 2020-111489 A	27.07.2020	US 2022/0093924 A1 claims, examples WO 2020/149252 A1 EP 3912961 A1 CN 113365942 A KR 10-2021-0110830 A	
JP 2009-13012 A	22.01.2009	US 2010/0214722 A1 claims, examples WO 2009/005170 A1 EP 2172422 A1 KR 10-2010-0040906 A CN 101730661 A	
JP 2007-19257 A	25.01.2007	(ファミリーなし)	
JP 2000-3708 A	07.01.2000	(ファミリーなし)	