

(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
2020年7月2日(02.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/137909 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/587 (2010.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2019/050171

(22) 国際出願日:

2019年12月20日(20.12.2019)

(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 2018-242693 2018年12月26日(26.12.2018) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 武内 正隆 (TAKEUCHI Masataka); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 上條 祐一 (KAMIJO Yuichi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 脇坂 安顕 (WAKIZAKA Yasuaki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目

13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 吉岡 俊介 (YOSHIOKA Shunsuke); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

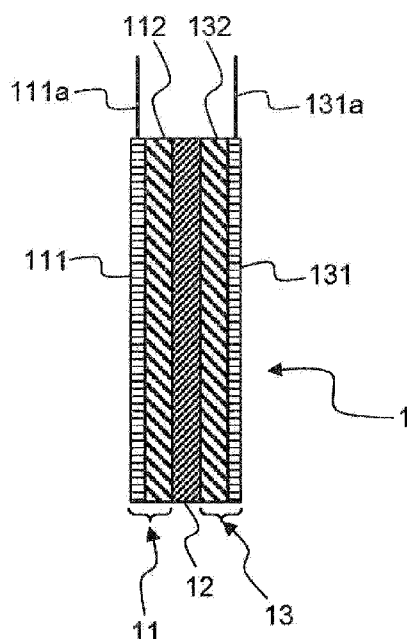
(74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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,

(54) Title: GRAPHITE MATERIAL FOR NEGATIVE ELECTRODE OF LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池負極用黒鉛材料

[図1]



(57) Abstract: This graphite material for a negative electrode of a lithium-ion secondary battery: has an average plane interval d002 of (002) planes of 0.3354-0.3370 nm as determined by X-ray diffraction measurement; shows that the ratio ID/IG between an intensity (ID) of a peak within 1300-1400 cm⁻¹ and an intensity (IG) of a peak within 1580-1620 cm⁻¹ as respectively determined by Raman spectroscopic measurement is 0.09-0.40; has a surface roughness of 6.0-14.0; has optically anisotropic domains, the area of which accounts for 95.0-99.0% with respect to 100.0% of the sum total area of the optically anisotropic domains, optically isotropic domains, and voids; and satisfies (1) 5 μm² ≤ Da(10) ≤ 20 μm², (2) 40 μm² ≤ Da(50) ≤ 250 μm², and (3) 200 μm² ≤ Da(90) ≤ 500 μm², where the area of the largest domain is defined as Da(n) when an integrated value obtained by integrating the areas of the optically anisotropic domains sequentially, starting with the smallest one, reaches n % of the total area of all the optically anisotropic domains.

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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明のリチウムイオン二次電池負極用黒鉛材料は、X線回折測定による(002)面の平均面間隔 d_{002} が $0.3354 \sim 0.3370 \text{ nm}$; ラマン分光スペクトル測定による $1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ にあるピークの強度(I_D)と $1580 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ にあるピークの強度(I_G)との比I_D/I_Gが $0.09 \sim 0.40$; 表面粗さが $6.0 \sim 14.0$; 光学異方性ドメイン、光学等方性ドメインおよび空隙の面積の合計100.0%に対して光学異方性ドメイン面積の割合が $95.0 \sim 99.0\%$; 光学異方性ドメインの面積を小さいものから順に積算した際の積算値が全光学異方性ドメインの面積のn%に達した際の最大ドメインの面積を $D_a(n)$ とした場合、(1) $5 \mu\text{m}^2 \leq D_a(10) \leq 20 \mu\text{m}^2$ 、(2) $40 \mu\text{m}^2 \leq D_a(50) \leq 250 \mu\text{m}^2$ 及び(3) $200 \mu\text{m}^2 \leq D_a(90) \leq 500 \mu\text{m}^2$ を満足する。

明 細 書

発明の名称： リチウムイオン二次電池負極用黒鉛材料

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池負極用黒鉛材料、ならびに、その黒鉛材料を負極材に用いたリチウムイオン二次電池および全固体型リチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 携帯機器の電源として、リチウムイオン二次電池がそのエネルギー密度の大きさやサイクル寿命が長いことから主流になっている。携帯機器はその機能が多様化して消費電力が大きくなっているため、リチウムイオン二次電池には、そのエネルギー密度をさらに増加させ、同時に充放電サイクル特性を向上させることが求められている。また最近では、電動ドリル等の電動工具や、ハイブリッド自動車用等、高出力で大容量の二次電池への要求が高まっている。この分野は従来、鉛二次電池、ニッケルカドミウム二次電池、ニッケル水素二次電池が主に使用されているが、小型軽量で高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池への期待は高く、大電流負荷特性（レート特性）に優れたリチウムイオン二次電池が求められている。

[0003] 特に、バッテリー電気自動車（BEV）、ハイブリッド電気自動車（HEV）等の自動車用途においては、10年以上にわたる長期間のサイクル特性と、ハイパワーモーターを駆動させるためのレート特性とを主たる要求特性とし、さらに航続距離を伸ばすための高い体積エネルギー密度も要求され、モバイル用途に比して過酷なものとなっている。

[0004] このリチウムイオン二次電池は、一般に正極活物質にコバルト酸リチウム、マンガン酸リチウムなどの金属酸化物やこれらの複合酸化物が使用され、電解液にリチウム塩が使用され、負極活物質に黒鉛などの炭素質材料が使用されている。黒鉛としては、天然黒鉛と人造黒鉛とがある。

[0005] 天然黒鉛は一般的に安価であり、高結晶性であるため高容量であるとの利

点がある。しかし、形状が鱗片状であるため、バインダーとともにペーストにし、それを集電体に塗布すると、天然黒鉛が一方向に配向してしまう。そのような電極で充電すると電極が一方向にのみ膨張し、電流特性やサイクル寿命など、電極としての性能を低下させる。天然黒鉛を造粒して球状にした球状化天然黒鉛が提案されているが、電極作製時のプレスによって球状化天然黒鉛が潰れて配向してしまう。また、高結晶性の欠点として、天然黒鉛の表面活性が高いために初回充電時にガスが多量に発生し、初期効率が低く、それによって、さらにサイクル寿命が悪化する。これらを解決するため、特許文献1では、球状に加工した天然黒鉛の表面に人造カーボンをコーティングする方法が提案されている。しかし、本方法で作製された材料は、モバイル用途等が要求する高容量、低電流および中サイクル特性については対応可能であるが、上記のような大型電池の大電流および長期サイクル特性といった要求を満たすことは非常に難しい。また、天然黒鉛は鉄などの金属不純物が多く、品質安定性の面でも問題がある。

[0006] 人造黒鉛として、石油、石炭ピッチ、コークス等を黒鉛化处理したものは比較的安価に入手できる。しかし、結晶性のよい針状コークスは鱗片状になり配向しやすい。この問題を解決するため、特許文献2に記載された方法が成果を上げている。この方法は、人造黒鉛原料の微粉の他、天然黒鉛等の微粉も使用可能であり、これまでの小型リチウムイオン二次電池用黒鉛としては、高容量で優れた特性を有する。しかし、自動車用途の要求特性を満足するためには、使用量の増加に向けた生産性の向上や製造コスト低減、不純物管理、サイクル特性および保存特性の向上などが必須である。

[0007] また、特許文献3に記載されている、いわゆるハードカーボンや非結晶質カーボンを用いた負極材料は、大電流に対する特性に優れ、また、サイクル特性も比較的良好である。しかし、体積エネルギー密度があまりにも低く、また、価格も非常に高価なため、一部の特殊な大型電池にしか使用されていない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特許第3 5 3 4 3 9 1号公報

特許文献2：特許第3 3 6 1 5 1 0号公報

特許文献3：特開平7－3 2 0 7 4 0号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の課題は、大型電池が要求する、高サイクル特性と高レート特性と高エネルギー密度を併せ持った電極が作製可能なリチウムイオン二次電池負極用黒鉛材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は以下の構成からなる。

[1] X線回折測定による(002)面の平均面間隔 d_{002} が0.3354 nm以上0.3370 nm以下であり、

ラマン分光スペクトル測定による1300～1400 cm^{-1} の範囲にあるピークの強度(I_D)と1580～1620 cm^{-1} の範囲にあるピークの強度(I_G)との比I_D/I_G(R値)が0.09以上0.40以下であり、

粒度分布から算出される球換算面積に対するBET表面積の比(BET表面積/球換算面積)により求められる表面粗さが6.0～14.0であり、

偏光顕微鏡による黒鉛材料の断面観察から測定される光学異方性ドメイン、光学等方性ドメインおよび空隙の面積の合計100.0%に対して、光学異方性ドメインの面積の割合が95.0～99.0%であり、

前記光学異方性ドメインの面積を小さいものから順に積算した際の積算値が、全光学異方性ドメインの面積(μm^2)のn%に達した際の最大ドメインの面積(μm^2)を $D_a(n)$ (ただし、nは0～100の範囲の数値を表す。)とした場合、下記条件(1)～(3)を満足するリチウムイオン二次電池負極用黒鉛材料。

$$(1) \quad 5 \mu\text{m}^2 \leq D_a(10) \leq 20 \mu\text{m}^2$$

$$(2) \quad 40 \mu\text{m}^2 \leq D_{a(50)} \leq 250 \mu\text{m}^2$$

$$(3) \quad 200 \mu\text{m}^2 \leq D_{a(90)} \leq 500 \mu\text{m}^2$$

[2] 前記光学異方性ドメインの面積、前記光学等方性ドメインの面積および前記空隙の面積の合計100.0%に対して、前記空隙の面積の割合が1.0%以下である前記1に記載のリチウムイオン二次電池負極用黒鉛材料。

[3] 前記光学異方性ドメインを面積の小さい順に配列させた際の個数の合計が、全光学異方性ドメインの個数のm%に達した際の最大ドメインの面積(μm^2)を $D_{b(m)}$ (ただし、mは0~100の範囲の数値を表す。)とした場合、下記条件(4)を満足する前記1または2に記載のリチウムイオン二次電池負極用黒鉛材料。

$$(4) \quad D_{b(99.5)} / D_{a(100)} \leq 0.75$$

[4] 前記光学異方性ドメインのうち長辺部の長さの最大値を L_{max} とし、レーザー回折法により測定した体積基準の粒子径分布における50%粒子径(D_{50})を L_{ave} とした場合、 L_{max} / L_{ave} が1.0以下である前記1~3のいずれか1つに記載のリチウムイオン二次電池負極用黒鉛材料。

[5] レーザー回折法により測定した体積基準の粒子径分布における10%粒子径(D_{10})が $1.0 \mu\text{m}$ 以上 $16.0 \mu\text{m}$ 以下であり、50%粒子径(D_{50})が $6.0 \mu\text{m}$ 以上 $30.0 \mu\text{m}$ 以下であり、90%粒子径(D_{90})が $25.0 \mu\text{m}$ 以上 $80.0 \mu\text{m}$ 以下である前記1~4のいずれか1つに記載のリチウムイオン二次電池電極用黒鉛材料。

[6] BET比表面積が $0.5 \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $6.0 \text{m}^2/\text{g}$ 以下である前記1~5のいずれか1つに記載のリチウムイオン二次電池電極用黒鉛材料。

[7] 円形度が0.89以上0.98以下である前記1~6のいずれか1つに記載のリチウムイオン二次電池負極用黒鉛材料。

[8] 粒度の均一度(D_{60} / D_{10})が1.5以上3.0以下である前記1~7のいずれか1つに記載のリチウムイオン二次電池負極用黒鉛材料。

[9] 表面酸素量が0.010以上0.030以下である前記1~8のい

れか１つに記載のリチウムイオン二次電池負極用黒鉛材料。

〔１０〕前記１～９のいずれか１つに記載の黒鉛材料を含む負極活物質。

〔１１〕前記１０に記載の負極活物質を含むリチウムイオン二次電池用負極。

〔１２〕前記１１に記載の負極を用いたリチウムイオン二次電池。

〔１３〕前記１１に記載の負極を用いた全固体型リチウムイオン二次電池。

発明の効果

〔００１１〕 本発明によれば、大型電池が要求する、高サイクル特性と高レート特性と高エネルギー密度を併せ持った電極が作製可能なりチウムイオン二次電池用黒鉛材料を得ることができる。

図面の簡単な説明

〔００１２〕〔図１〕本発明の一実施態様における全固体型リチウムイオン二次電池の構成の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

〔００１３〕 以下、本発明の実施態様を詳細に説明する。

〔００１４〕〔１〕黒鉛材料

本発明の一実施態様におけるリチウムイオン二次電池負極用黒鉛材料（以下「黒鉛材料（１）」ともいう。）を以下で詳細に説明する。

〔００１５〕〔１－１〕 d_{002} 、 L_c

黒鉛材料（１）のＸ線回折測定による（００２）面の平均面間隔 d_{002} は 0.3354 nm 以上である。 0.3354 nm は黒鉛結晶の d_{002} の下限値である。また、前記 d_{002} は 0.3356 nm 以上が好ましい。前記 d_{002} が 0.3356 nm 以上であると、黒鉛結晶組織が発達しすぎないため、サイクル特性に優れる。また、前記 d_{002} は、放電容量が大きくなり、大型電池に要求されるエネルギー密度を満足する電池が得られる観点から、 0.3370 nm 以下、好ましくは 0.3365 nm 以下、より好ましくは 0.3360 nm 以下である。

〔００１６〕 黒鉛材料（１）のＸ線回折測定による（００２）回折線の結晶子サイズ L

cは、放電容量が大きくなり、大型電池に要求されるエネルギー密度を満足する電池が得られる観点から、好ましくは80nm以上、より好ましくは90nm以上、さらに好ましくは100nm以上である。また、前記Lc(002)は、黒鉛結晶組織が発達しすぎず、サイクル特性に優れる観点から、好ましくは1000nm以下、より好ましくは500nm以下、さらに好ましくは300nm以下である。

[0017] 黒鉛結晶面間隔d002および結晶子サイズLcは、粉末X線回折(XRD)法を用いて測定することができる(Iwashita et al., Carbon vol. 42(2004), p. 701-714参照)。

[0018] [1-2]表面粗さ

黒鉛材料の表面粗さは、粒度分布から算出される球換算面積に対するBET表面積の比(BET表面積/球換算面積)により求められる(大島敏男など、粉体工学会誌、30巻、7号(1993)496-501参照)。

[0019] 黒鉛材料(1)の表面粗さは、抵抗が下がり、レート特性が向上する傾向が見られる観点から、6.0以上、好ましくは7.0以上、より好ましくは8.0以上である。また、前記表面粗さは、電解液との副反応が抑えられサイクル特性が優れる観点から、14.0以下、好ましくは13.0以下、より好ましくは12.0以下である。

[0020] BET比表面積は、窒素ガス吸着法を用いた比表面積計(例えば、Quantachrome社製NOVA-1200)を用いて決定することができる。

[0021] 粒度分布から算出される球換算面積(S_D)は、レーザー回折式粒度分布測定装置(例えば、マルバーン社製マスターサイザー)を用いて得られる粒度分布のデータに基づいて次式によって算出することができる。

[0022]

[数1]

$$S_D = \frac{6}{\rho D} = \frac{6 \sum \frac{V_i}{d_i}}{\rho \sum V_i}$$

V_i は粒径区分 i （平均径 d_i ）の相対体積、 ρ は粒子密度、 D は粒径をそれぞれ表す。

[0023] [1-3] 偏光顕微鏡による黒鉛材料の光学組織評価

偏光顕微鏡によって黒鉛材料の光学組織を評価することができる。

[0024] [1-3-1] 光学異方性ドメインの面積割合

黒鉛材料は、光学的に異方性を示すドメイン（結晶が発達し黒鉛網面が整ったドメイン。以下、光学異方性ドメインと記す）と光学的に等方性を示すドメイン（結晶が未発達、もしくはハードカーボンのような結晶の乱れが大きいドメイン。以下、光学等方性ドメインと記す）と空隙とで構成される。ここでドメインとは光学組織が連続している単位領域を示す。測定方法は実施例に記載の方法による。

[0025] 黒鉛材料（I）では、光学異方性ドメインの面積と光学等方性ドメインの面積と空隙の面積の合計100.0%に対する光学異方性ドメインの面積が95.0%以上、好ましくは96.0%以上である。光学異方性ドメインは、リチウムイオン等の挿入脱離に寄与するため、95.0%以上であるとエネルギー密度が大きくなる。また、前記光学異方性ドメインの面積は、光学等方性ドメインが十分に確保でき、サイクル特性およびレート特性に優れる観点から、99.0%以下、好ましくは98.0%以下である。

[0026] 黒鉛材料（I）では、光学異方性ドメインの面積と光学等方性ドメインの面積と空隙の面積の合計100.0%に対する光学等方性ドメインの面積は、レート特性およびサイクル特性に優れる観点から、好ましくは1.0%以

上、より好ましくは1.5%以上である。また、光学等方性ドメインの面積は、光学異方性ドメインが十分に確保でき、エネルギー密度に優れる観点から、好ましくは5.0%以下、より好ましくは4.0%以下である。

[0027] 黒鉛材料(1)では、光学異方性ドメインの面積と光学等方性ドメインの面積と空隙の面積の合計100.0%に対する空隙の面積は、好ましくは1.0%以下、より好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.3%以下である。空隙は充放電に直接は寄与しないので1.0%以下であると、エネルギー密度が高くなる。

[0028] [1-3-2] Da

黒鉛材料(1)において、光学異方性ドメインの大きさの分布の観点から、光学異方性ドメインの面積を面積が小さい順に積算していった際、その積算値が、全光学異方性ドメインの面積(μm^2)のn%に達した際の最大ドメインの面積をDa(n)(ただし、nは0~100の範囲の数値を表す。)とした場合、下記条件(1)~(3)を満たす。

[0029] (1) $5\mu\text{m}^2 \leq \text{Da}(10) \leq 20\mu\text{m}^2$

(2) $40\mu\text{m}^2 \leq \text{Da}(50) \leq 250\mu\text{m}^2$

(3) $200\mu\text{m}^2 \leq \text{Da}(90) \leq 500\mu\text{m}^2$

条件(1)~(3)を満たすと放電容量、サイクル特性、レート特性をいづれも高くすることができる。

[0030] 条件(1)において、Da(10)は、好ましくは $7\mu\text{m}^2$ 以上、より好ましくは $8\mu\text{m}^2$ 以上であり、また、Da(10)は、好ましくは $16\mu\text{m}^2$ 以下、より好ましくは $12\mu\text{m}^2$ 以下である。

[0031] 条件(2)において、Da(50)は、好ましくは $100\mu\text{m}^2$ 以上、より好ましくは $150\mu\text{m}^2$ 以上であり、また、Da(50)は、好ましくは $230\mu\text{m}^2$ 以下、より好ましくは $210\mu\text{m}^2$ 以下である。

[0032] 条件(3)において、Da(90)は、好ましくは $250\mu\text{m}^2$ 以上、より好ましくは $300\mu\text{m}^2$ 以上であり、また、Da(90)は、好ましくは $450\mu\text{m}^2$ 以下、より好ましくは $420\mu\text{m}^2$ 以下である。

[0033] また、条件（１）～（３）に加えて、上記と同様の観点から、 D_a （３０）は、好ましくは $10\mu\text{m}^2$ 以上、より好ましくは $20\mu\text{m}^2$ 以上、さらに好ましくは $30\mu\text{m}^2$ 以上であり、また、 D_a （３０）は、好ましくは $90\mu\text{m}^2$ 以下、より好ましくは $80\mu\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $70\mu\text{m}^2$ 以下である。

[0034] [１－３－３] D_b/D_a

黒鉛材料（１）において、光学異方性ドメインの大きさの分布の観点から、光学異方性ドメインを面積の小さい順に配列させた際、その個数の合計が、全光学異方性ドメインの個数の $m\%$ に達した際の最大ドメインの面積値を $D_b(m)$ （ただし、 m は $0\sim100$ の範囲の数値を表す。）とした場合、下記条件（４）を満たすことが好ましい。

$$(4) D_b(99.5)/D_a(100) \leq 0.75$$

[0035] 条件（４）を満たすと光学組織ドメインの面積が十分に大きく、大きな放電容量が得られる。同様の観点から $D_b(99.5)/D_a(100)$ は、より好ましくは 0.65 以下、さらに好ましくは 0.55 以下である。

[0036] [１－３－４] L_{max}/L_{ave}

黒鉛材料（１）の光学異方性ドメインのうち、長辺部の長さの最大値を L_{max} とし、レーザー回折法による黒鉛材料（１）の体積基準粒子径分布における 50% 粒子径（ D_{50} ）を L_{ave} とした場合、 L_{max}/L_{ave} は、好ましくは 1.00 以下、より好ましくは 0.95 以下である。 L_{max}/L_{ave} が 1.00 以下であると、光学異方性ドメインが大きすぎず、一つ一つのドメインにおける炭素網目の向きが一方向に配向せずに任意の方向を向くことから、充放電時の結晶子の膨張収縮が分散され結果として電極の変形量は小さくなる。これにより、充放電を繰り返しても粒子同士の電氣的接点を失う確率が低減され、サイクル特性は向上する。また、イオンの出入りする黒鉛のエッジが電極表面に存在する確率も高まる為、レート特性も有利になる。 L_{ave} の測定はマルバーン製マスターサイザー等のレーザー回折式粒度分布測定器を使用して測定することができる。

[0037] [１－３－５] C_{min}

光学異方性ドメインの向きは、偏光顕微鏡の検光子に対してサンプルを0度から45度回転した場合のドメイン干渉色の変化から確認できる。この場合、ドメインの向きにより、ブルー、イエロー、マゼンタの3種の干渉色に分類できるが、各色の面積の合計値のうち、最も小さいものの面積割合を C_{min} と表し、この値が大きいとドメインの向きがランダムであり、異方性組織が大きく成長していないことを示し、小さいと揃っていて異方性組織が大きく成長していることを示す。

[0038] 黒鉛材料(1)の光学異方性ドメインの向きのランダムさを表す C_{min} は、好ましくは20%以下、より好ましくは15%以下、さらに好ましくは12%以下である。 C_{min} が20%以下であると異方性組織が十分に成長し放電容量が高くなる。

[0039] [1-4] ラマンR値

黒鉛材料(1)において、ラマン分光スペクトル測定による $1300\sim1400\text{ cm}^{-1}$ の範囲(具体的には 1360 cm^{-1} の付近)にあるピーク強度(ID)と $1580\text{ cm}^{-1}\sim1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるピーク強度(IG)との強度比 ID/IG (R値)は0.09以上、好ましくは0.10以上、より好ましくは0.12以上である。 ID/IG (R値)が0.09以上であるとリチウムの出入りの障壁が低くなり、電流負荷特性が向上しやすくなる。また、 ID/IG (R値)は0.40以下、好ましくは0.30以下、より好ましくは0.20以下である。 ID/IG (R値)が0.40以下であると活性の高いエッジ部分の過度の露出が抑えられ、クーロン効率を高くできる。

[0040] [1-5] レーザー回折法による体積基準粒子径分布

黒鉛材料(1)のレーザー回折法による体積基準粒子径分布における50%粒子径(D50)は、好ましくは $6.0\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $10.0\mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $15.0\mu\text{m}$ 以上である。前記D50が $6.0\mu\text{m}$ 以上であると、塗工性が増すことにより生産効率が向上し、さらにクーロン効率が高くなり易い。また、前記D50は、レート特性を高くする観

点から、好ましくは30.0 μm 以下、より好ましくは29.0 μm 以下、さらに好ましくは27.0 μm 以下である。

[0041] 黒鉛材料(1)のレーザー回折法による体積基準粒子径分布における10%粒子径(D10)は、サイクル特性を高くする観点から、好ましくは1.0 μm 以上、より好ましくは4.0 μm 以上、さらに好ましくは7.0 μm 以上である。また、前記D10は16.0 μm 以下が好ましい。前記D10が16.0 μm 以下であると、薄い電極を製造することができ高エネルギー密度化に有利である。

[0042] 黒鉛材料(1)のレーザー回折法による体積基準粒子径分布における90%粒子径(D90)は25.0 μm 以上が好ましい。また、前記D90は、薄い電極を製造することができ高エネルギー密度化に有利であるという観点から、好ましくは80.0 μm 以下、より好ましくは70.0 μm 以下、さらに好ましくは50.0 μm 以下である。

[0043] レーザー回折法による体積基準粒子径分布はレーザー散乱回折式粒度分布測定装置(MALVERN社製MASTERSIZER)にて測定することができる。

[0044] [1-6] BET比表面積

黒鉛材料(1)のBET比表面積は、レート特性を高くできる観点から、好ましくは0.5 m^2/g 以上、より好ましくは0.8 m^2/g 以上、さらに好ましくは1.0 m^2/g 以上である。前記BET比表面積は、クーロン効率やサイクル特性を高くすることができるという観点から、好ましくは6.0 m^2/g 以下、より好ましくは4.0 m^2/g 以下、さらに好ましくは3.0 m^2/g 以下である。BET比表面積は実施例に記載のBET比表面積測定装置を用いて測定することができる。

[0045] [1-7] 円形度

黒鉛材料(1)の円形度は、エネルギー密度を高くできるという観点から、好ましくは0.89以上、より好ましくは0.90以上である。また、前記円形度は、粒子同士の接触が多くなりレート特性が高くなる観点から、好

ましくは0.98以下、より好ましくは0.96以下である。円形度は実施例に記載の円形度測定装置を用いて測定することができる。

[0046] [1-8] 粒度の均一度 (D_{60}/D_{10})

黒鉛材料(1)における粒度の均一度(D_{60}/D_{10})は、粒子の電極塗工性に優れる観点から、好ましくは1.5以上、より好ましくは1.8以上、さらに好ましくは2.0以上である。また、前記粒度の均一度(D_{60}/D_{10})は、好ましくは3.0以下、より好ましくは2.8以下、さらに好ましくは2.6以下である。 D_{60}/D_{10} が3.0以下であると均一度が小さい、すなわち粒度分布の幅が狭いことを示し、電極密度を高くできる。ここで、 D_{60} はレーザー回折法による体積基準粒子径分布における60%粒子径であり、 D_{10} はレーザー回折法による体積基準粒子径分布における10%粒子径である。

[0047] [1-9] 表面酸素量

黒鉛材料は、粉体への直接通電により黒鉛化すると表面が適度に酸化され表面が安定化され、電解液との副反応が抑えられる。

黒鉛材料(1)において、7940 eVの硬X線を用いたHAX-PES測定により得られるO1sのピーク強度から測定される、粒子の表面から深さ方向に対し40 nmまでの間の表面酸素量は、好ましくは0.010質量%以上、より好ましくは0.015質量%である。前記表面酸素量が0.010質量%以上であると、酸化の効果によりクーロン効率が向上する。また、前記表面酸素量は、好ましくは0.040質量%以下、より好ましくは0.030質量%以下である。前記表面酸素量が0.040質量%以下であると黒鉛材料の導電性低下に悪影響を及ぼさず、抵抗を低く抑えられるので、レート特性を高く維持できる。

[0048] [2] リチウムイオン二次電池電極用黒鉛材料の製造方法

本発明の一実施態様における黒鉛材料(1)の製造方法(以下「製造方法(11)」ともいう。)は、炭素材料を粉砕して炭素粒子を得る工程と、炭素粒子を2800℃以上3300℃以下で熱処理して黒鉛材料を得る黒鉛化

工程とを含む。

[2 - 1] 炭素材料

[0049] 前記炭素材料は限定されないが、例えば石油ピッチ、石炭ピッチ、石炭コークス、石油コークス、石油由来バルクメソフェーズカーボン、石油由来メソフェーズマイクロビーズ、石炭由来バルクメソフェーズカーボン、石炭由来メソフェーズマイクロビーズ、およびこれらの混合物が熱処理されたものから選択することが好ましい。中でも石油由来バルクメソフェーズカーボン、石油由来メソフェーズマイクロビーズ、石炭由来バルクメソフェーズカーボン、石炭由来メソフェーズマイクロビーズ、石油由来メソフェーズピッチ、石炭由来メソフェーズピッチ、石油コークスがより好ましく、石油コークスがさらに好ましい。特にパラフィン含有量が40%以上の原油から得られた石油コークスが好ましい。パラフィン含有量が好ましくは40質量%以上、より好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは60質量%以上であると、光学異方性ドメインの大きな黒鉛材料が得られ、高エネルギー密度、高サイクル特性点の電池が得やすい。

[0050] パラフィン含有量は原油成分のパラフィン成分、芳香族成分、レジン成分、アスファルテン成分の合計量を100質量%としたときのパラフェン成分の質量から求められる。測定方法としてはTLC-FID法を用いて測定することができ、イオトロスキヤン（株式会社LSIメディエンス製）にて測定することができる。

[0051] 前記炭素材料において、不活性雰囲気下で300℃から1200℃まで加熱した際、この温度領域における質量減少は0.1質量%以上が好ましい。前記質量減少が0.1質量%以上であると、粉碎時に粒子形状が塊状または球状になりやすく、電極を高密度にしやすく、また、負極として用いた場合に電解液との副反応が減少する。この理由としては、300℃から1200℃の加熱によって揮発する成分が、黒鉛化する時に露出したエッジ部分の結晶を安定化すると推定している。また、前記質量減少は、黒鉛化後の粒子同士の結着が少なく、収率が良いという観点から、3.0質量%以下が好まし

い。

[0052] 前記加熱減量分は、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で、示差熱－熱重量同時測定（TG-DTA）が行える市販の装置を用いることによって測定することができる。実施例ではセイコーインスツルメント社製 TGDTAw6300 を使用し、測定サンプル約 15 mg を正確に測りとり、白金製パンにのせて装置にセットし、アルゴンガスを $200\text{ ml}/\text{分}$ で流し、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 300°C から 1200°C まで昇温して測定する。リファレンスとして和光純薬製 α アルミナを 1500°C で 3 hr あらかじめ処理し、揮発分を除去したものをを用いる。

[0053] [2-2] 粉砕工程

前記炭素材料の粉砕方法は限定されないが、ジェットミル、ハンマーミル、ローラーミル、ピンミル、振動ミル等市販の粉砕機を用いて行うことができる。また、これらの粉砕機を2種類以上使用し、2段階で粉砕することもできる。前記炭素材料を粉砕することで炭素粒子を得る。

[0054] 前記炭素材料の最高熱履歴は 600°C 以下が好ましい。前記最高熱履歴が 600°C 以下であると、炭素材料を粉砕時に鱗片状に解砕されてエッジ面が多く露出することがなく、黒鉛化後に負極として用いた場合に電解液との副反応が少なくなる。

[0055] 前記炭素粒子は 800°C 以上 1500°C 以下の熱処理をすることが好ましい。 800°C 以上で熱処理すると黒鉛化処理時に抵抗値が下がり生産性が上がる。同様の観点から熱処理温度は 900°C 以上がより好ましく、 1000°C 以上がさらに好ましい。また、熱処理温度が 1500°C 以下であると前記炭素材料の揮発分が適度に残存し、黒鉛材料（I）の表面が適切な状態になる。同様の観点から熱処理温度は 1400°C 以下がより好ましく、 1300°C 以下がさらに好ましい。熱処理の方法は限定されないが、例えばロータリーキルン、ローラーハースキルン、バッチ式焼成炉を用いることができ、不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。

[0056] 前記炭素粒子の安息角は、好ましくは 30° 以上、より好ましくは 32°

以上である。安息角が 30° 未満となると炭素材料の流動性が高くなることから、炉体への充填中に飛散したり通電中に粉体が噴出したりする場合がある。また、前記安息角は、好ましくは 50° 以下、より好ましくは 45° 以下、さらに好ましくは 40° 以下である。安息角が 50° を超えると炭素材料の流動性が低下するため炉体内での充填性が低くなって生産性が低下し、炉全体の通電抵抗が極端に上がったりする場合がある。

[0057] 安息角はタップデンサーを用いて測定することができる。具体的には、セイシン企業製KYT-4000を用い、50gの測定用サンプルを装置上部の専用投入口より自由落下させて、付属のテーブル上に三角錐型に堆積させ、次いで前記テーブルと三角錐の立ち上がり角度を分度器により測定し、安息角が求められる。

[0058] 前記炭素粒子の、緩め嵩密度（0回タッピング）と固め嵩密度（タップ密度）から算出される圧縮率（（固め嵩密度－緩め嵩密度）／緩め嵩密度）は20%以上50%以下が好ましい。この範囲にあれば、バインダー及び溶剤と混練した電極スラリーを作製する際に、良好な流動性を持ち集電体上へ塗布しやすい電極スラリーを得ることができる。

[0059] 緩め嵩密度は、高さ20cmから試料100gをメスシリンダーに落下させ、振動を加えずに体積と質量を測定して得られる密度である。また、固め嵩密度（タップ密度）は、カンタクローム製オートタップを使用して400回タッピングした100gの粉の体積と質量を測定して得られる密度である。

[0060] これらはASTM B527およびJIS K5101-12-2に準拠した測定方法であるが、タップ密度測定におけるオートタップの落下高さは5mmとした。

[0061] 前記炭素粒子の円形度は、密度を高くできるため黒鉛化時に熱を均一に分布できるという観点から、好ましくは0.89以上、より好ましくは0.90以上である。また、前記円形度は、粒子同士の接触が多くなり黒鉛化時の発熱効率が高くなる観点から、好ましくは0.98以下、より好ましくは0

、 96 以下である。

[0062] 前記炭素粒子の粒度の均一度 (D_{60}/D_{10}) は、好ましくは 1.5 以上、より好ましくは 1.8 以上、さらに好ましくは 2.0 以上である。前記 D_{60}/D_{10} が 1.5 以上であると均一度が小さい、すなわち粒度分布の幅が狭いことを示し、黒鉛化時の流動性が高く熱が均一に分布しやすい。また、前記 D_{60}/D_{10} は、流動性が良く、輸送性に優れる観点から、好ましくは 3.0 以下、より好ましくは 2.8 以下、さらに好ましくは 2.6 以下である。

[0063] [2-3] 黒鉛化工程

製造方法 (11) における黒鉛化工程は限定されないが、上記の炭素粒子に直接電流を流して発熱させることにより行うことが好ましい。

[0064] 炭素粒子に直接電流を流す方法は限定されないが、例えば、セラミックスレンガ製で、上方が開口した直方体状の炉体を用いて行うことができる。このような炉体構造を採用すると、炭素粒子に熱が均一に加わるため、黒鉛化の際に凝集が生じないとの利点を有する。また、温度分布が均一で、不純物揮発のトラップ部分がないため不純物の少ない黒鉛材料が得られる。

[0065] 黒鉛化処理は、非酸化性雰囲気で行うことが好ましい。例えば、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中で熱処理する方法や、空気と接する面に酸素をバリヤする層を設ける方法が挙げられる。バリヤ層としては、例えば、炭素板や炭素粉体層などを別途設け、酸素を消費させる方法などが挙げられる。

[0066] 黒鉛化処理温度は、2500℃以上が好ましく、2900℃以上がより好ましく、3000℃以上がさらに好ましい。黒鉛化処理温度の上限は、材料の昇華による変質を防ぐ観点から、3300℃以下が好ましい。黒鉛化処理後は、得られた黒鉛材料を解砕または粉砕しないことが好ましい。黒鉛処理後に解砕または粉砕することで、表面のエッジ面が新たに露出し、性能が低下するおそれがある。

[0067] 黒鉛化処理において、 B_4C などのホウ素化合物や SiC などの珪素化合物のような黒鉛化助触媒を添加することが好ましい。配合量は炭素材料中 10

質量ppm以上100000質量ppm以下が好ましい。これにより黒鉛化の熱処理効率や生産性を上げることができる。

[0068] [3] リチウムイオン二次電池の負極活物質

本発明の一実施態様におけるリチウムイオン二次電池の負極活物質（以下「負極活物質（III）」ともいう。）は上記黒鉛材料（I）を含む。

[0069] 負極活物質（III）は前記黒鉛材料（I）からなるか、あるいはさらに他の黒鉛または炭素材料を含む。他の黒鉛または炭素材料を含む場合、黒鉛材料（I）100.00質量部に対して、他の黒鉛材料または炭素材料を0.01～20.00質量部添加することが好ましい。他の黒鉛または炭素材料を混合して用いることにより、黒鉛材料（I）の優れた特性を維持した状態で、他の黒鉛または炭素材料が有する優れた特性も兼ね備えた負極活物質とすることが可能である。同様の観点から0.01～10.00質量部配合することがより好ましい。他の黒鉛または炭素材料として、球状天然黒鉛や人造黒鉛が好ましい。

[0070] また、負極活物質（III）には炭素繊維を配合することが好ましい。炭素繊維の配合量は、前記負極活物質（III）100.00質量部に対して、0.01～20.00質量部が好ましく、0.500～5.00質量部がより好ましい。

[0071] 炭素繊維としては、例えば、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維などの有機系カーボンファイバー、気相法炭素繊維などが挙げられる。これらのうち、特に、結晶性が高く、熱伝導性の高い、気相法炭素繊維が好ましい。炭素繊維を複合炭素粒子の表面に接着させる場合には、特に気相法炭素繊維が好ましい。

[0072] 複合炭素粒子と他の材料を混合するための装置としては、市販の混合機、攪拌機を用いることができる。具体的な例としてはリボンミキサー、V型混合機、W型混合機、ワンプレードミキサー、ナウターミキサー等の混合機を挙げることができる。

[0073] [4] リチウムイオン二次電池用負極

本発明の一実施態様におけるリチウムイオン二次電池用負極（以下「負極（ⅠⅤ）」ともいう。）は、前記負極活物質（ⅢⅢ）を含む。より具体的には、負極（ⅠⅤ）は、集電体と、負極活物質（ⅢⅢ）およびバインダーを含む負極合剤を該集電体上に塗布して形成された負極合剤層とからなる。負極合剤には導電助剤を含むことが好ましい。導電助剤は例えばデンカブラック（登録商標、HS-100）、VGCF（登録商標）-H等が挙げられる。

[0074] 集電体は、例えばアルミニウム、ニッケル、銅、ステンレス等の箔、メッシュなどが挙げられる。負極合剤の塗布厚は、50～200 μm とすることが好ましい。負極合剤の塗布方法は特に制限されず、例えばドクターブレードやバーコーターなどで塗布後、ロールプレス等で成形する方法等が挙げられる。

[0075] 加圧成形法としては、ロール加圧、プレス加圧等の成形法を挙げることができる。加圧成形するときの圧力は $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ とすることが好ましい。

[0076] バインダーは、例えばポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系ポリマー、SBR（スチレンブタジエンラバー）が挙げられる。

[0077] [5] リチウムイオン二次電池

リチウムイオン二次電池は、正極と負極とが電解液または電解質の中に浸漬された構造を有する。本発明の一実施態様におけるリチウムイオン二次電池は、前記負極（ⅠⅤ）を用いてなる。

[0078] リチウムイオン二次電池の正極には、正極活物質として、通常、リチウム含有遷移金属酸化物が用いられ、好ましくはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo及びWから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムの遷移金属元素に対するモル比が0.3～2.2の化合物が用いられ、より好ましくはV、Cr、Mn、Fe、Co及びNiから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムの遷移金属に対する

モル比が0.3～2.2の化合物が用いられる。なお、主として存在する遷移金属に対し30モル%未満の範囲でAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを含有していてもよい。上記の正極活物質の中で、一般式 Li_xMO_2 (MはCo、Ni、Fe、Mnの少なくとも1種、 $x=0.02\sim1.2$)、または $Li_yN_2O_4$ (Nは少なくともMnを含む。 $y=0.02\sim2$)で表わされるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることが好ましい。

[0079] リチウムイオン二次電池では正極と負極との間にセパレーターを設けることがある。セパレーターとしては、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、微孔フィルムまたはそれらを組み合わせたものなどを挙げることができる。

[0080] 本発明の好ましい実施態様におけるリチウムイオン二次電池を構成する電解液及び電解質としては公知の有機電解液、無機固体電解質、高分子固体電解質が使用できるが、電気伝導性の観点から有機電解液が好ましい。

[0081] なお、上記以外の電池構成上必要な部材の選択についてはなんら制約を受けない。

[0082] [6] 全固体型リチウムイオン二次電池

全固体型リチウムイオン二次電池は、正極と負極とが固体電解質層と接触した構造を有する。図1は、本実施形態にかかる全固体型リチウムイオン二次電池1の構成の一例を示した概略図である。全固体型リチウムイオン二次電池1は、正極層11と、固体電解質層12と、負極層13とを備える。

[0083] 正極11は、正極集電体111と正極合剤層112とを有する。正極集電体111には、外部回路との電荷の授受を行うための正極リード111aが接続されている。正極集電体111は、金属箔であることが好ましく、金属箔としては、アルミニウム箔を用いることが好ましい。

[0084] 正極合剤層112は、正極活物質を含み、さらに固体電解質、導電助剤、バインダー等を含んでもよい。正極活物質としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiVO_2$ 、 $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 等の岩塩型層状活物

質、 LiMn_2O_4 等のスピネル型活物質、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCuPO_4 等のオリビン型活物質、 Li_2S 等の硫化物活物質等を使用することができる。また、これらの活物質はLTO (Lithium Tin Oxide) や炭素等でコーティングされていてもよい。

[0085] 正極合剤層112に含まれていてもよい固体電解質としては、後述する固体電解質層12で挙げられている材料を用いることができるが、固体電解質層12に含まれている材料と異なる材料を用いてもよい。正極合剤層112における固体電解質の含有量は、正極活物質100質量部に対して、50質量部以上であることが好ましく、70質量部以上であることがより好ましく、80質量部以上であることがさらに好ましい。正極合剤層112における固体電解質の含有量は、正極活物質100質量部に対して、200質量部以下であることが好ましく、150質量部以下であることがより好ましく、125質量部以下であることがさらに好ましい。

[0086] 導電助剤としては、粒子状炭素質導電助剤または繊維状炭素質導電助剤を用いることが好ましい。粒子状炭素質導電助剤としては、デнкаブラック（登録商標）（電気化学工業株式会社製）、ケッチェンブラック（登録商標）（ライオン株式会社製）、黒鉛微粉SFGシリーズ（Timcal社製）、グラフェン等の粒子状炭素を使用することができる。繊維状炭素質導電助剤としては、気相法炭素繊維（VGCF（登録商標）、VGCF（登録商標）-H（昭和電工株式会社製））、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン等を使用することができる。サイクル特性に優れることから気相法炭素繊維「VGCF（登録商標）-H」（昭和電工株式会社製）が最も好ましい。正極合剤層112における導電助剤の含有量は、正極活物質100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、0.3質量部以上であることがより好ましい。正極合剤層112における導電助剤の含有量は、正極活物質100質量部に対して、5質量部以下であることが好ましく、3質量部以下であることがより好ましい。

[0087] バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオ

ロエチレン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアセテート、ポリメタクリレート、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、スチレンーブタジエンラバー、カルボキシメチルセルロース等を挙げることができる。

[0088] 正極合剤層 112 において、正極活物質 100 質量部に対するバインダーの含有量は、1 質量部以上 10 質量部以下であることが好ましく、1 質量部以上 7 質量部以下であることがより好ましい。

[0089] 固体電解質層 12 は、正極層 11 と負極層 13 との間に介在し、正極層 11 と負極層 13 との間でリチウムイオンを移動させるための媒体となる。固体電解質層 12 は、硫化物固体電解質及び酸化物固体電解質からなる群から選ばれる少なくとも 1 つを含有することが好ましく、硫化物固体電解質を含有することがより好ましい。

[0090] 硫化物固体電解質としては、硫化物ガラス、硫化物ガラスセラミックス、Thio-LISICON 型硫化物などを挙げることができる。より具体的には、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Z}_m\text{S}_n$ （式中、 m 、 n は正の数、 Z は Ge 、 Zn 、 Ga のいずれかを表す。） $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_x\text{MO}_y$ （式中、 x 、 y は正の数、 M は P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al 、 Ga 、 In のいずれかを表す。） $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 、 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_3 \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ 等を挙げることができる。硫化物固体電解質材料は、非晶質であっても良く、結晶質であっても良く、ガラスセラミックスであっても

よい。

[0091] 酸化物固体電解質としては、ペロブスカイト、ガーネット、 LiSiCON 型酸化物が挙げられる。より具体的には、例えば、 $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{2.94}$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ (LIPON)、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.69}\text{Ti}_{1.46}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 等を挙げることができる。酸化物固体電解質材料は、非晶質であっても良く、結晶質であっても良く、ガラスセラミックスであっても良い。

[0092] 負極層13は、負極集電体131と負極合剤層132とを有する。負極集電体131には、外部回路との電荷の授受を行うための負極リード131aが接続されている。負極集電体131は、金属箔であることが好ましく、金属箔としては、ステンレス箔、銅箔またはアルミニウム箔を用いることが好ましい。集電体の表面はカーボン等でコートされていてもよい。

[0093] 負極合剤層132は、負極活物質を含み、固体電解質、バインダー及び導電助剤等を含んでもよい。負極活物質としては、前記複合炭素粒子が用いられる。

[0094] 負極合剤層132に含まれていてもよい固体電解質としては、固体電解質層12で挙げられている材料を用いることができるが、固体電解質層12に含まれる固体電解質あるいは正極合剤層に含まれている固体電解質と異なる材料を用いてもよい。負極合剤層132における固体電解質の含有量は、負極活物質100質量部に対して、50質量部以上であることが好ましく、70質量部以上であることがより好ましく、80質量部以上であることがさらに好ましい。負極合剤層132における固体電解質の含有量は、負極活物質100質量部に対して、200質量部以下であることが好ましく、150質量部以下であることがより好ましく、125質量部以下であることがさらに好ましい。

[0095] 負極合剤層132に含まれていてもよい導電助剤としては、正極合剤層112の説明で挙げられた導電助剤を用いることができるが、正極合剤層11

2に含まれる導電助剤と異なる材料を用いてもよい。負極合剤層132における導電助剤の含有量は、負極活物質100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、0.3質量部以上であることがより好ましい。負極合剤層132における導電助剤の含有量は、負極活物質100質量部に対して、5質量部以下であることが好ましく、3質量部以下であることがより好ましい。

[0096] バインダーは、例えば、正極合剤層112の説明で挙げた材料を用いることができるが、これらに限られない。負極合剤層132において、負極活物質100質量部に対するバインダーの含有量は、0.3質量部以上10質量部以下であることが好ましく、0.5質量部以上5質量部以下であることがより好ましい。

[0097] なお、上記以外の電池構成上必要な部材の選択についてはなんら制約を受けないものではない。

実施例

[0098] 以下、本発明に実施例を具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明を限定するものではない。

実施例及び比較例の黒鉛材料の物性評価方法、電池の作製方法、電池の特性の測定方法、及び各例で用いた黒鉛材料は以下の通りである。

[0099] [7] 黒鉛材料の物性評価方法、

[7-1] 面間隔 d_{002} 、 L_c

黒鉛材料と標準シリコン（NIST製）が9対1の質量比になるように混ぜた混合物をガラス製試料板（試料板窓 18×20 mm、深さ0.2 mm）に充填し、以下のような条件で測定を行った。

XRD装置：リガク製SmartLab（登録商標）

X線種：Cu-K α 線

K β 線除去方法：Niフィルター

X線出力：45 kV、200 mA

測定範囲：24.0～30.0 deg.

スキャンスピード：2.0 deg./min.

得られた波形に対し、学振法を適用し面間隔 d_{002} 、 L_c の値を求めた。
(Iwashita et al., Carbon vol. 42 (2004), p. 701-714 参照)。

[0100] [7-2] レーザー回折法による体積基準粒子径、球換算面積算出

粒度測定装置：Marvern製Mastersizer 2000

5 mgのサンプルを容器に入れ、界面活性剤が0.04質量%含まれた水を加えて5分間超音波処理を行った後に測定を行った。

[0101] [7-3] BET比表面積

BET比表面積測定装置：Quantachrome製NOVA 2200e

測定セル(9 mm×135 mm)に3 gのサンプルを入れ、300℃、真空条件下で1時間乾燥後、測定を行った。BET比表面積測定用のガスは N_2 を用いた。

[0102] [7-4] 光学組織評価

黒鉛材料の光学組織評価は以下のようにして行った。(最新の炭素材料実験技術(分析・解析編)炭素材料学会編(2001年), 出版:サイベック株式会社)

[0103] [7-4-1] 黒鉛材料の調製

内容積30 cm³のプラスチック製サンプル容器の底に両面テープを貼り、その上にスパチュラ2杯ほど(2 g程度)の観察用サンプルを乗せた。冷間埋込樹脂(商品名:冷間埋込樹脂#105, 製造会社:ジャパンコンポジット(株), 販売会社:丸本ストルアス(株))に硬化剤(商品名:硬化剤(M剤), 製造会社:日本油脂(株), 販売会社:丸本ストルアス(株))を加え、30秒練った。得られた混合物(5 ml程度)を前記サンプル容器に高さ約1 cmになるまでゆっくりと流し入れ、1日静置して硬化させた。次に硬化したサンプルを取り出し、両面テープを剥がした。そして、研磨板回転式の研磨機を用いて、測定する面を研磨した。

[0104] 研磨は、回転面に研磨面を押し付けるように行った。研磨板の回転速度は1000rpmで行う。研磨板の番手は、#500、#1000、#2000の順に行い、最後はアルミナ（商品名：バイカロックス タイプ0.3CR，粒子径0.3 μ m，製造会社：バイコウスキー，販売会社：バイコウスキージャパン）を用いて鏡面研磨した。

研磨したサンプルをプレパラート上に粘土で固定し、偏光顕微鏡（OLYMPUS社製、BX51）を用いて反射モードにてランダムに10箇所観察を行った。

[0105] [7-4-2] 偏光顕微鏡による黒鉛材料の断面観察

偏光顕微鏡で観察した画像は、OLYMPUS製CAMEDIA C-5050 ZOOMデジタルカメラをアタッチメントで偏光顕微鏡に接続し、撮影した。撮影モードはHQ2560 $\times$ 1280とし、シャッタータイムは1.6秒で行った。撮影データは、bmp形式で株式会社ニレコ製画像解析装置LUZEX APを用いて読み込んだ。色データの表示形式は、IHPカラーとする（Iは輝度、Hは色相、Pは純度を示す）。画像は2560 $\times$ 1920画素で取込んだ。

[0106] 選択した倍率の画像を、観察角度0度と45度においてそれぞれ同じ地点から正方形の領域（100 μ m四方）を切り抜き、その範囲内の全粒子について以下の解析を行い、平均を求めた。解析に用いている倍率は、対物レンズ $\times$ 50、1画素=0.05 μ mで行った。粒子内の領域について、ブルー・イエロー・マゼンタ・ブラック・ピュアマゼンタについて色の抽出を行い、それぞれの面積比をカウントした。光学異方性ドメインは結晶子の向きにより色が変わるが、真正面を向いている確率はきわめて低いため、マゼンタを示しても、波長はピュアマゼンタとは若干異なることがほとんどである。一方、光学等方性ドメインは常にピュアマゼンタの波長を示す。そこで本発明では、ピュアマゼンタはすべて光学等方性領域と認定した。

[0107] 色の抽出については、LUZEX APのコマンドを使用し、各色の抽出幅は、IHPのデータを以下の表1のように設定して行った。また、ノイズ

除去のため、ロジカルフィルタのE L I M I N A T E 1のW-1コマンドを用い、1ドット以下の領域を除去する。カウントについては、ピクセル数を用い、画像の総和ピクセル数と、該当色ピクセル数を算出した。

[0108] [表1]

表1 各色の抽出幅（各チャートの幅は0～255）

	I(輝度)	H(色相)	P(純度)
ブルー	255～③	255～200、100～0	255～④
イエロー	255～②	170～100	255～④
マゼンタ	255～②	200～170	255～④
ブラック	②～0	255～0	255～0
ピュアマゼンタ	255～①	200～185	255～④

①:2つの山で描かれる輝度のチャートの中で、値が大きい側の山の最高値にあたる値、

②:2つの山で描かれる輝度のチャートの中で、2つの山の間の谷にあたる値、

③:2つの山で描かれる輝度のチャートの中で、値が小さい側の山の最高値にあたる値、

④:純度のチャートの中で、最高値にあたる値。

ただし、ブラックは、最大長:20 μ m以上、面積:50 μ m²以上のどちらか1つを満たす領域を選択。

[0109] 光学異方性ドメインとしては、偏光顕微鏡の検光子に対してサンプルを0度、45度、90度回転させた際に色が変わった部分の面積比を表2に示したように算出した。

[0110] [表2]

表2: 回転角度と各色の面積比（単位: %）

	ブルー	イエロー	マゼンタ	ブラック	ピュアマゼンタ
d00	B1	Y1	M1	K1	PM1
d45	B2	Y2	M2	K2	PM2
d90	B3	Y3	M3	K3	PM3

$$\text{粒子面積(\%)} = B1 + Y1 + M1 + K1 + PM1$$

$$\text{光学等方性面積比(\%)} = PM1$$

$$\text{空隙面積比(\%)} = K1$$

$$\text{光学異方性面積比(\%)} = 100 - (\text{光学等方性面積比}) - (\text{空隙面積比})$$

同様に d 4 5、d 9 0 についても算出し、d 0 0 と d 4 5 と d 9 0 の平均値をとり、当該粒子の値とした。

ここで炭素材料の空隙とは、粒子内の空隙を意味し、粒子間の空隙は含まない。

[0111] [7-5] ラマン分光分析

ラマン分光装置：日本分光株式会社 NRS-5100

励起波長 532.36 nm、入射スリット幅 200 μm、露光時間 15 秒、積算回数 2 回、回折格子 600 本/mm の条件で測定を行い、1300～1400 cm⁻¹ の範囲にあるピークの強度 (I_D) と 1580～1620 cm⁻¹ の範囲にあるピークの強度 (I_G) の強度比を R 値 (I_D/I_G) とした。

[0112] [7-6] 円形度

円形度測定装置：フロー式粒子像分析装置 FPIA-3000 (シスメックス社製)

円形度とは、観測された粒子像の面積と同面積を有する円の周長を粒子像の周長で割ったものであり、1 に近いほど真円に近い。円形度は粒子像の面積を S、周長を L とすると、以下の式で表すことができる。

$$\text{円形度} = (4\pi S)^{1/2} / L$$

[0113] 黒鉛材料を目開き 106 μm のフィルターを通すことで精製し、その試料 0.1 g を 20 ml のイオン交換水中に添加し、界面活性剤 0.1～0.5 質量% 加えることによって均一に分散させ、測定用試料溶液を調製した。分散は超音波洗浄機 UT-105S (シャープマニファクチャリングシステム社製) を用い、5 分間処理することにより行った。得られた測定用試料溶液を装置に投入し、LPF モードで 10000 個の粒子に対して解析された円形度の個数基準の度数分布により円形度の中央値を算出した。

[0114] [7-7] 表面酸素量

SPRING-8 (ビームライン BL46XU) に常設の装置を用いて、入射エネルギー 7940 eV の HAX-PE S 測定を行い、黒鉛材料表面の酸素量を定量した。測定条件は、C1s のナロースペクトルでは光電子の K_i

$Kinetic Energy$ が7638～7658 eVのエネルギー範囲を測定し、O1sのナロースペクトルでは光電子の $Kinetic Energy$ が7396～7416 eVのエネルギー範囲を測定した。黒鉛材料表面の酸素量は以下の方法に従って定量した。

[0115] [7-7-1] 光電子スペクトルのエネルギー校正

標準試料として板状のAu試料の測定を行った。Au4fのナロースペクトルとして $Kinetic Energy$ が7648～7859 eVのエネルギー範囲を測定し、測定で得られたAu4f_{7/2}のピーク位置とAu4f_{7/2}の理論ピーク位置との差を計算することでBL46XUの常設装置の仕事関数 ϕ 値を算出した。算出した ϕ 値を元に、黒鉛材のナロースペクトルのエネルギー校正を行った。

[0116] [7-7-2] 光電子スペクトル強度の規格化

黒鉛材料のO1sナロースペクトル強度を任意のC1sナロースペクトル強度と測定で得られたC1sナロースペクトル強度をもとに規格化した。ノーマライズ強度 $\times$ (O1s) は下記式1から算出した。

[式1]

ノーマライズ強度 $\times$ (O1s) = 測定強度 (O1s) $\times$ 任意の強度 (C1s) / 測定強度 (C1s)

[0117] [7-7-3] 黒鉛材料表面の酸素量の定量

上記に基づき、実施例及び比較例の黒鉛材料のノーマライズ強度 (O1s) から、黒鉛材料の表面酸素量を下記式2より定量した。ここで、式2における任意の強度 (C1s) は式1で用いた値である。

[式2]

黒鉛材料表面酸化量 a (mol %) = (ノーマライズ強度 $\times$ (O1s) / 任意の強度 (C1s)) $\times$ 測定積算回数 d (C1s) / 測定積算回数 e (O1s)

[0118] 本測定は、非常に高輝度の放射光を用いることで、黒鉛材料表面から40 nm程度の深度までの情報を積算している。そのため、黒鉛材料表面の汚染の影響をほとんど受けずに、精度の高い測定結果が得られる。黒鉛材料は主

成分の炭素の占める割合が圧倒的に高いため、炭素のC1sナロースペクトル強度から規格化した上記方法による酸素量の算出は妥当である。

[0119] [7-8] リチウムイオン二次電池評価

[7-8-1] ペースト作製：

黒鉛材料100質量部に呉羽化学社製KFポリマーL1320（ポリビニリデンフルオライド(PVDF)を12質量%含有したN-メチルピロリドン(NMP)溶液品)10質量部を加え、プラネタリーミキサーにて混練し、主剤原液とした。

[0120] [7-8-2] 電極作製、電極密度：

主剤原液にNMPを加え、粘度を調整した後、高純度銅箔上でドクターブレードを用いて250 μ m厚に塗布した。これを120℃で1時間真空乾燥し、18mm ϕ に打ち抜き、打ち抜いた電極を超鋼製プレス板で挟み、電極に対して2t/cm²の圧でプレスした。その後、真空乾燥器で120℃、12時間乾燥して、評価用電極とした。このときの活物質質量を活物質の体積で除算し、電極密度(g/cm³)とした。

[0121] [7-8-3] 電池作製：

下記のようにして電池を作製した。なお以下の操作は露点-80℃以下の乾燥アルゴン雰囲気下で実施した。

ポリプロピレン製のねじ込み式フタ付きのセル（内径約18mm）内において、上記[7-8-2]で作製した銅箔付き電極と金属リチウム箔をセパレーター（ポリプロピレン製マイクロポラスフィルム（セルガード2400））で挟み込んで積層した。これに電解液を加えフタをして評価用電池とした。電解液としてはEC（エチレンカーボネート）8質量部及びDEC（ジエチルカーボネート）12質量部の混合液に、電解質としてLiPF₆を1モル/リットル溶解したものを使用した。

[0122] [7-8-4] 放電容量、エネルギー密度、クーロン効率

25℃に設定した恒温槽内でレストポテンシャルから0.002Vまで0.4mAでCC（コンスタントカレント：定電流）充電を行った。次に0.

0.02 VでCV（コンスタントボルト：定電圧）充電に切り替え、カットオフ電流値50.8 μ Aで充電を行った。上限電圧1.5 VとしてCCモードで0.4 mAで放電を行った。

[0123] 初回放電時の電気量をリチウムイオン二次電池負極用黒鉛材料の重量で割った値を放電容量とした。また、放電容量（0.2 C）と電極密度を乗算し、体積エネルギー密度とした。また初回充電時の充電容量と初回放電時の放電容量比率、すなわち初回放電容量／初回充電容量を百分率で表した値をクーロン効率とした。

[0124] [7-8-5] レート特性

25℃に設定した恒温槽内で行った。充電（黒鉛へのリチウムの挿入）はレストポテンシャルから0.02 Vまで0.2 mA/cm²でCC（コンスタントカレント：定電流）充電を行う。次に0.02 VでCV（コンスタントボルト：定電圧）充電に切り替え、電流値が25.4 μ Aに低下した時点で停止させた。放電（炭素からの放出）は電流密度0.2 Cおよび3 Cで定電流定電圧放電試験を行い、電圧1.5 Vでカットオフした。放電容量（3 C）/放電容量（3 C）の値を放電レート特性とした。

[0125] [7-8-6] サイクル特性

60℃に設定した恒温槽中で充電（炭素へのリチウムの挿入）はレストポテンシャルから0.02 Vまで0.2 mA/cm²でCC（コンスタントカレント：定電流）充電を行った。次に0.02 VでCV（コンスタントボルト：定電圧）充電に切り替え、電流値が25.4 μ Aに低下した時点で停止させた。

[0126] 放電（黒鉛からの放出）は電流密度1 CでCC放電を行い、電圧1.5 Vでカットオフした。放電を200サイクル繰り返した。200サイクル目放電容量／1サイクル目放電容量の値をサイクル特性とした。

[0127] [実施例1]

パラフィン含有量45質量%の中国産原油に対してディレードコーキングプロセスを用いて得られた石油コークスを炭素材料に用いた。これをホソカ

ワミクロン製バンタムミルで粉碎し、日清エンジニアリング製ターボクラシファイアーで気流分級してD50を17.0 μ mとし、日本碍子製ローラーハースキルンで窒素ガスを流しながら、1000℃で熱処理し、炭素粒子1を得た。炭素粒子1の物性を表3にまとめた。

[0128] セラミックレンガで縦500mm、横1000mm、深さ200mmの炉を作り、内側の両端面に450×180mm、厚み20mmの炭素電極板を設置した。その炉の中に、上記炭素粒子1を詰め込み、窒素ガス投入口と排気口が設けられた蓋をした。トランスを設置し、窒素ガスを流しながら、電極板間に約5時間電流を流すことで加熱し、最高温度3200℃で黒鉛化して黒鉛材料1を得た。得られた黒鉛材料1の各種物性およびリチウムイオン電池の評価結果を、表4にまとめた。

[0129] [実施例2]

炭素材料をD50が15.0 μ mとなるように粉碎して分級した以外は実施例1と同様の製造方法により炭素粒子2を得た。炭素粒子2の物性を表3にまとめた。

次いで、得られた炭素粒子2を用いたこと以外は実施例1と同様の方法で黒鉛材料2を得た。得られた黒鉛材料2の各種物性およびリチウムイオン電池の評価結果を、表4にまとめた。

[0130] [実施例3]

炭素材料をD50が24.0 μ mとなるように粉碎して分級した以外は実施例1と同様の製造方法により炭素粒子3を得た。炭素粒子3の物性を表3にまとめた。

次いで、得られた炭素粒子3を用いたこと以外は実施例1と同様の方法で黒鉛材料3を得た。得られた黒鉛材料3の各種物性およびリチウムイオン電池の評価結果を、表4にまとめた。

[0131] [実施例4]

炭素材料をD50が27.0 μ mとなるように粉碎して分級した以外は実施例1と同様の製造方法により炭素粒子4を得た。炭素粒子4の物性を表3

にまとめた。

次いで、得られた炭素粒子4を用いたこと以外は実施例1と同様の方法で黒鉛材料4を得た。得られた黒鉛材料4の各種物性およびリチウムイオン電池の評価結果を、表4にまとめた。

[0132] [実施例5]

パラフィン含有量65質量%の中国産原油に対してディレードコーキングプロセスを用いて得られた石油コークスを炭素材料に用いた。これをホソカワミクロン製バンタムミルで粉砕し、日清エンジニアリング製ターボクラシファイアーで気流分級してD50を23.0 μ mとし、日本碍子製ローラーハースキルンで窒素ガスを流しながら、1000℃で熱処理し、炭素粒子5を得た。炭素粒子5の物性を表3にまとめた。

次いで、得られた炭素粒子5を用いたこと以外は実施例1と同様の方法で黒鉛材料5を得た。得られた黒鉛材料5の各種物性およびリチウムイオン電池の評価結果を、表4にまとめた。

[0133] [比較例1]

パラフィン含有量27質量%のベネズエラ産原油に対してディレードコーキングプロセスを用いて得られた石油コークスを炭素材料に用いた。これをホソカワミクロン製バンタムミルで粉砕し、日清エンジニアリング製ターボクラシファイアーで気流分級してD50を16.0 μ mとし、日本碍子製ローラーハースキルンで窒素ガスを流しながら、1000℃で熱処理し、炭素粒子6を得た。炭素粒子6の物性を表3にまとめた。

次いで、得られた炭素粒子6を用いたこと以外は実施例1と同様の方法で黒鉛材料6を得た。得られた黒鉛材料6の各種物性およびリチウムイオン電池の評価結果を、表4にまとめた。

[0134] [比較例2]

パラフィン含有量32質量%のメキシコ産原油に対してディレードコーキングプロセスを用いて得られた石油コークスを炭素材料に用いた。これをホソカワミクロン製バンタムミルで粉砕し、日清エンジニアリング製ターボク

ラシファイアーで気流分級してD50を16.0 μ mとし、日本碍子製ローラーハースキルンで窒素ガスを流しながら、1000℃で熱処理し、炭素粒子7を得た。炭素粒子7の物性を表3にまとめた。

次いで、得られた炭素粒子7を用いたこと以外は実施例1と同様の方法で黒鉛材料7を得た。得られた黒鉛材料7の各種物性およびリチウムイオン電池の評価結果を、表4にまとめた。

[0135] [比較例3]

パラフィン含有量36質量%のカリフォルニア産原油に対してディレードコーキングプロセスを用いて得られた石油コークスを炭素材料に用いた。これをホソカワミクロン製バンタムミルで粉砕し、日清エンジニアリング製ターボクラシファイアーで気流分級してD50を16.0 μ mとし、日本碍子製ローラーハースキルンで窒素ガスを流しながら、1000℃で熱処理し、炭素粒子8を得た。炭素粒子8の物性を表3にまとめた。

次いで、得られた炭素粒子8を用いたこと以外は実施例1と同様の方法で黒鉛材料8を得た。得られた黒鉛材料8の各種物性およびリチウムイオン電池の評価結果を、表4にまとめた。

[0136] [比較例4]

炭素粒子2をネジ蓋つき黒鉛ルツボに充填し、アチソン炉を用いて最高温度3200℃で黒鉛化して黒鉛材料9を得た。得られた黒鉛材料9の各種物性およびリチウムイオン電池の評価結果を、表4にまとめた。

[0137] [比較例5]

炭素粒子3をネジ蓋つき黒鉛ルツボに充填し、アチソン炉を用いて最高温度3200℃で黒鉛化し、黒鉛材料10を得た。得られた黒鉛材料10の各種物性およびリチウムイオン電池の評価結果を、表4にまとめた。

[0138] [比較例6]

D50が7 μ mの中国産天然黒鉛600gを奈良機械製ハイブリダイザーNHS1型に投入し、ローター周速度60m/secにて3分間処理して平均粒子径15 μ mの球状黒鉛粒子を得た。この球状黒鉛粒子3kgと石油系

タール 1 kg を、（株）マツボー社製の M20 型レディゲミキサー（内容積 20 リットル）に投入し、混練を行った。続いて、窒素ガス雰囲気下にて 700℃ まで昇温して脱タール処理した後に、1300℃ まで昇温して熱処理を行った。得られた熱処理物をピンミルにて解砕し、黒鉛材料 11 を得た。得られた黒鉛材料 11 の各種物性およびリチウムイオン電池の評価結果を、表 4 にまとめた。

[0139] [比較例 7]

大阪ガス製 MCMB2528（黒鉛化温度 2800℃）を黒鉛材料 12 として用いた。黒鉛材料 12 の各種物性およびリチウムイオン電池の評価結果を、表 4 にまとめた。

[0140] [比較例 8]

石炭コークスをバンタムミル（ホソカワミクロン（株）製）を用いて粉碎し、ターボクラシファイアー（日清エンジニアリング（株）製）を用いて気流分級により D50 が 6 m の炭素粒子 9 を得た。炭素粒子 9 の物性を表 3 にまとめた。

[0141] 炭素粒子 9 100 質量部と石炭系ピッチ 100 質量部とを混合し、200℃ の熱を加えながら 30 分間混練した。その後、誘導加熱炉を用いてアルゴンガス気流下において 3200℃ の熱処理を 10 分間行い、D50 が 23.0 μm となるように粉碎して黒鉛材料 13 を得た。得られた黒鉛材料 13 の各種物性およびリチウムイオン電池の評価結果を、表 4 にまとめた。

[0142]

[表3]

表 3

		炭素粒子1	炭素粒子2	炭素粒子3	炭素粒子4	炭素粒子5	炭素粒子6	炭素粒子7	炭素粒子8	炭素粒子9
パラフィン含有量	質量%	45	45	45	45	65	27	32	36	42
圧縮率	-	30	30	25	24	21	32	34	34	40
安息角	°	38	38	34	33	34	35	36	36	45
D50	μm	17.0	15.0	24.0	27.0	23.0	16.0	16.0	16.0	6.0
均一度 (D60/D10)	-	2.3	2.3	2.1	2.4	1.7	2.9	2.9	2.8	2.8
円形度	-	0.90	0.90	0.92	0.91	0.95	0.90	0.90	0.90	0.80

[0143] [表4]

表 4

	物性評価																								
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8												
炭素粒子	1	2	3	4	5	6	7	8	2	3	—	—	9												
	黒鉛材料																								
	d 0 0 2																								
	Lc																								
	表面粗さ																								
	Da(10)																								
	Da(30)																								
	Da(50)																								
	Da(90)																								
	光学異方性ドメインの面積割合																								
	光学等方性ドメインの面積割合																								
	空隙の面積割合																								
	Db(99.5)/Da(100)																								
	Cmin																								
	Lmax/Lave																								
	R値(ID/IG)																								
	D10																								
	D50																								
	D90																								
BET比表面積																									
円形度																									
均一度 (D60/D10)																									
リチウムイオン二次電池評価	表面酸素量																								
	放電容量																								
	mAh/g																								
	電極密度																								
	g/cm ³																								
	エネルギー密度																								
	mAh/cm ³																								
	クーロン効率																								
	%																								
	レート特性																								
%																									
サイクル特性																									
%																									

[0144] [8] 全固体型リチウムイオン二次電池の作製

以下、実施例および比較例で得られた黒鉛材料を用いた全固体型リチウムイオン二次電池の作製方法について説明する。ここで作製する電池の各構成

について、図 1 に示された参照符号が付された構成に対応するものは、その対応する構成の参照符号を付して説明する。

[0145] [8-1] 固体電解質層 12 の準備

アルゴンガス雰囲気下で出発原料の Li_2S （日本化学工業株式会社製）と P_2S_5 （シグマアルドリッチジャパン合同会社製）を 75 : 25 のモル比率で秤量して混ぜ合わせ、遊星型ボールミル（P-5 型、フリッチュ・ジャパン株式会社製）及びジルコニアボール（10 mm ϕ 7 個、3 mm ϕ 10 個）を用いて 20 時間メカニカルミリング（回転数 400 rpm）することにより、D50 が 0.3 μm の Li_3PS_4 の非晶質固体電解質を得る。

得られた非晶質固体電解質を、内径 10 mm ϕ のポリエチレン製ダイと SUS 製のパンチを用いて、一軸プレス成形機によりプレス成形を行うことで、厚さ 960 μm のシートとして固体電解質層 12 を準備する。

[0146] [8-2] 負極合剤層 132 の準備

黒鉛材料 48.5 質量部と、固体電解質（ Li_3PS_4 、D50 : 8 μm ）48.5 質量部と、VGC F（登録商標）-H（昭和電工株式会社製）3 質量部とを混合する。この混合物を、遊星型ボールミルを用いて 100 rpm で 1 時間ミリング処理することにより均一化する。均一化された混合物を、内径 10 mm ϕ ポリエチレン製ダイと SUS 製のパンチを用いて一軸プレス成形機により 400 MPa でプレス成形して、厚さ 65 μm のシートとして負極合剤層 132 を準備する。

[0147] [8-3] 正極合剤層 112 の準備

正極活物質 LiCoO_2 （日本化学工業株式会社製、D50 : 10 μm ）55 質量部と、固体電解質（ Li_3PS_4 、D50 : 8 μm ）40 質量部と、VGC F（登録商標）-H（昭和電工株式会社製）5 質量部とを混合する。この混合物を、遊星型ボールミルを用いて 100 rpm で 1 時間ミリング処理することにより均一化する。均一化された混合物を、内径 10 mm ϕ ポリエチレン製ダイと SUS 製のパンチを用いて一軸プレス成形機により 400 MPa でプレス成形して、厚さ 65 μm のシートとして正極合剤層 112 を準備

する。

[0148] [8-4] 全固体型リチウムイオン二次電池 1 の組み立て

内径 10 mm ϕ ポリエチレン製ダイの中に、上記で得られた負極合剤層 132、固体電解質層 12、正極合剤層 112 の順に積層し、負極合剤層 132 側及び正極合剤層 112 側の両側から SUS 製のパンチで 100 MPa ($1000 \text{ kg f} / \text{cm}^2$) の圧力で挟み、負極合剤層 132、固体電解質層 12、及び正極合剤層 112 を接合して積層体 A を得る。

[0149] 得られた積層体 A を一旦ダイから取り出し、上記ダイの中に、下から負極リード 131a、銅箔（負極集電体 131）、負極合剤層 132 を下側に向けた積層体 A、アルミニウム箔（正極集電体 111）、正極リード 111a の順に重ねて、負極リード 131a 側及び正極リード 111a 側の両側から SUS 製のパンチで 1 MPa ($10 \text{ kg f} / \text{cm}^2$) の圧力で挟み、負極リード 131a、銅箔、積層体 A、アルミニウム箔、及び正極リード 111a を接合して全固体型リチウムイオン二次電池 1 を得る。

[0150] [8-5] 電池の評価

以下の電池評価はすべて 25℃ の大気中で行う。

[0151] [8-5-1] クーロン効率

上記の通り作製された全固体型リチウムイオン二次電池 1 に対し、レストポテンシャルから 4.2 V になるまで 1.25 mA (0.05 C) で定電流充電を行う。続いて 4.2 V の一定電圧で 40 時間の定電圧充電を行う。定電圧充電による充電容量 (mAh) を初回充電容量 Q_{c1} とする。

[0152] 次に、1.25 mA (0.05 C) で 2.75 V になるまで定電流放電を行う。初回定電流放電による放電容量 (mAh) を放電容量 Q_{d1} とする。放電容量 Q_{d1} (mAh) を負極層中の複合材料の質量で割った値を放電容量密度 (mAh/g) とする。

また、充電容量 Q_{c1} に対する放電容量 Q_{d1} の割合を百分率で表した数値、 $100 \times Q_{d1} / Q_{c1}$ をクーロン効率 (%) とする。

[0153] [8-5-2] レート特性

上記と同様の手順で充電した後、2.5 mA (0.1 C) で2.75 Vになるまで定電流放電して測定される放電容量 $Q_{2.5d}$ [mAh] を測定する。上記と同様の手順で充電した後、75 mA (3.0 C) で2.75 Vになるまで定電流放電して測定される放電容量 Q_{75d} [mAh] を測定する。 $100 \times Q_{75d} / Q_{2.5d}$ を3 Cレート容量維持率 (%) (レート特性) とする。

[0154] [8-5-3] サイクル特性

充電は4.2 Vになるまで5.0 mA (0.2 C) の定電流充電を行い、続いて4.2 Vの一定電圧で、電流値が1.25 mA (0.05 C) に減少するまで定電圧充電を行う。放電は25 mA (1.0 C) の定電流放電で、電圧が2.75 Vになるまで行う。

これらの充放電を100回行い、100回目の放電容量 Q_{d100} として、 $100 \times Q_{d100} / Q_{d1}$ を100サイクル容量維持率 (%) (サイクル特性) とする。

[0155] [実施例6、比較例9～11]

上記の実施例および比較例で得られた黒鉛材料1、6、9、11を用いた全固体型リチウムイオン二次電池の評価結果を、表5にまとめた。

[0156] [表5]

表5

			実施例6	比較例9	比較例10	比較例11
炭素粒子			1	6	2	—
黒鉛材料			1	6	9	11
全固体リチウムイオン 二次電池評価	放電容量	mAh/g	343	327	338	343
	クーロン効率	%	92	92	88	87
	レート特性	%	98	95	93	88
	サイクル特性	%	98	93	92	51

符号の説明

[0157] 1・・・全固体型リチウムイオン二次電池

11・・・正極層

12・・・固体電解質層

13・・・負極層

111・・・正極集電体

1 1 1 a . . . 正極リード

1 1 2 . . . 正極合剤層

1 3 1 . . . 負極集電体

1 3 1 a . . . 負極リード

1 3 2 . . . 負極合剤層

請求の範囲

[請求項1] X線回折測定による(002)面の平均面間隔 d_{002} が0.3354 nm以上0.3370 nm以下であり、

ラマン分光スペクトル測定による1300~1400 cm^{-1} の範囲にあるピークの強度(I_D)と1580~1620 cm^{-1} の範囲にあるピークの強度(I_G)との比 I_D/I_G (R値)が0.09以上0.40以下であり、

粒度分布から算出される球換算面積に対するBET表面積の比(BET表面積/球換算面積)により求められる表面粗さが6.0~14.0であり、

偏光顕微鏡による黒鉛材料の断面観察から測定される光学異方性ドメイン、光学等方性ドメインおよび空隙の面積の合計100.0%に対して、光学異方性ドメインの面積の割合が95.0~99.0%であり、

前記光学異方性ドメインの面積を小さいものから順に積算した際の積算値が、全光学異方性ドメインの面積(μm^2)のn%に達した際の最大ドメインの面積(μm^2)を $D_a(n)$ (ただし、nは0~100の範囲の数値を表す。)とした場合、下記条件(1)~(3)を満足するリチウムイオン二次電池負極用黒鉛材料。

$$(1) \quad 5 \mu\text{m}^2 \leq D_a(10) \leq 20 \mu\text{m}^2$$

$$(2) \quad 40 \mu\text{m}^2 \leq D_a(50) \leq 250 \mu\text{m}^2$$

$$(3) \quad 200 \mu\text{m}^2 \leq D_a(90) \leq 500 \mu\text{m}^2$$

[請求項2] 前記光学異方性ドメインの面積、前記光学等方性ドメインの面積および前記空隙の面積の合計100.0%に対して、前記空隙の面積の割合が1.0%以下である請求項1に記載のリチウムイオン二次電池負極用黒鉛材料。

[請求項3] 前記光学異方性ドメインを面積の小さい順に配列させた際の個数の合計が、全光学異方性ドメインの個数のm%に達した際の最大ドメイ

ンの面積 (μm^2) を D_b (m) (ただし、m は 0 ~ 100 の範囲の数値を表す。) とした場合、下記条件 (4) を満足する請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン二次電池負極用黒鉛材料。

$$(4) D_b(99.5)/D_a(100) \leq 0.75$$

[請求項4] 前記光学異方性ドメインのうち長辺部の長さの最大値を L_{max} とし、レーザー回折法により測定した前記黒鉛材料の体積基準の粒子径分布における 50% 粒子径 (D_{50}) を L_{ave} とした場合、 L_{max}/L_{ave} が 1.0 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池負極用黒鉛材料。

[請求項5] レーザー回折法により測定した体積基準の粒子径分布における 10% 粒子径 (D_{10}) が $1.0\mu\text{m}$ 以上 $16.0\mu\text{m}$ 以下であり、50% 粒子径 (D_{50}) が $6.0\mu\text{m}$ 以上 $30.0\mu\text{m}$ 以下であり、90% 粒子径 (D_{90}) が $25.0\mu\text{m}$ 以上 $80.0\mu\text{m}$ 以下である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池電極用黒鉛材料。

[請求項6] BET 比表面積が $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $6.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池電極用黒鉛材料。

[請求項7] 円形度が 0.89 以上 0.98 以下である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池負極用黒鉛材料。

[請求項8] 粒度の均一度 (D_{60}/D_{10}) が 1.5 以上 3.0 以下である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池負極用黒鉛材料。

[請求項9] 表面酸素量が 0.010 以上 0.030 以下である請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のリチウムイオン二次電池負極用黒鉛材料。

[請求項10] 請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の黒鉛材料を含む負極活物質。

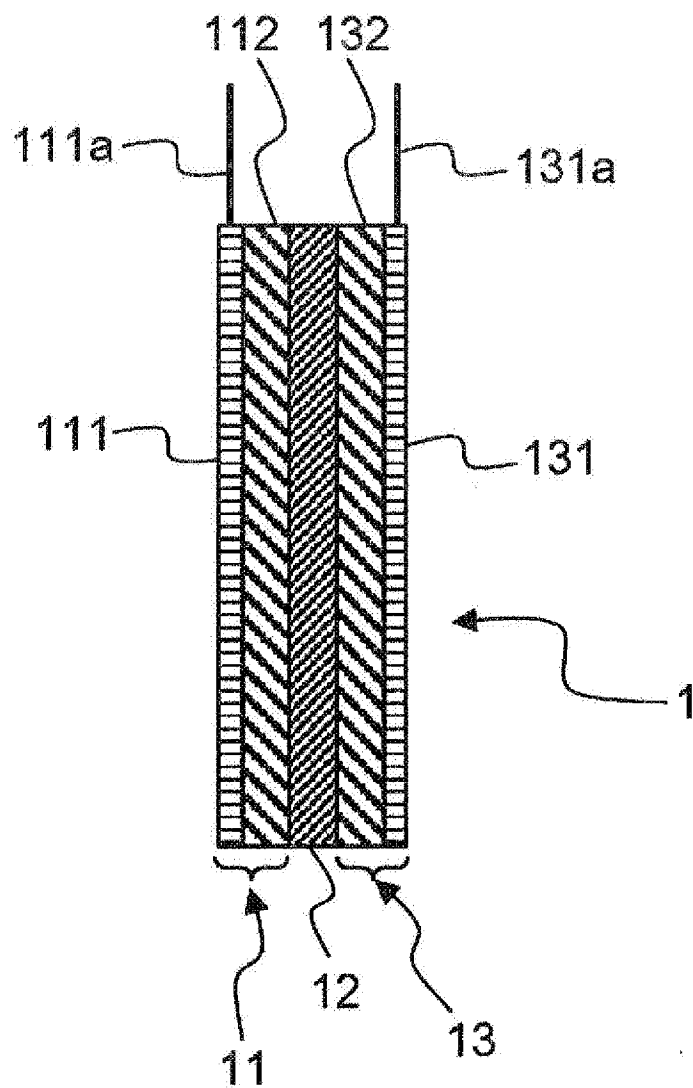
[請求項11] 請求項 10 に記載の負極活物質を含むリチウムイオン二次電池用負極。

[請求項12] 請求項 1 1 に記載の負極を用いたリチウムイオン二次電池。

[請求項13] 請求項 1 1 に記載の負極を用いた全固体型リチウムイオン二次電池

。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/050171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M4/587 (2010.01) i

FI: H01M4/587

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. H01M4/587

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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	WO 2012/144617 A1 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 26 October 2012, entire text	1-13
A	WO 2012/144618 A1 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 26 October 2012, entire text	1-13
A	WO 2011/049199 A1 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 28 April 2011, entire text	1-13
A	JP 08-162096 A (TOSHIBA BATTERY CO., LTD.) 21 June 1996, entire text	1-13
A	JP 08-031410 A (TOSHIBA BATTERY CO., LTD.) 02 February 1996, entire text	1-13



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

31.01.2020

Date of mailing of the international search report

18.02.2020

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2019/050171

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 07-320740 A (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 08 December 1995, entire text	1-13
A	JP 04-190555 A (OSAKA GAS CO., LTD.) 08 July 1992, entire text	1-13
P, A	WO 2019/151201 A1 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 08 August 2019, entire text	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2019/050171

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2012/144617 A1	26.10.2012	US 2013/0330620 A1 entire text EP 2667436 A1 CN 102844918 A KR 10-2012-0129880 A	
WO 2012/144618 A1	26.10.2012	US 2013/0323601 A1 entire text EP 2667435 A1 CN 102844919 A KR 10-2012-0129881 A	
WO 2011/049199 A1	28.04.2011	US 2012/0045642 A1 entire text EP 2418172 A1 KR 10-2011-0053464 A CN 102196994 A JP 2011-184293 A	
JP 08-162096 A	21.06.1996	(Family: none)	
JP 08-031410 A	02.02.1996	(Family: none)	
JP 07-320740 A	08.12.1995	US 5587255 A entire text EP 613197 A1 JP 2004-235161 A	
JP 04-190555 A	08.07.1992	(Family: none)	
WO 2019/151201 A1	08.08.2019	(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 FI: H01M4/587														
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 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
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	WO 2012/144617 A1（昭和電工株式会社）26.10.2012（2012 - 10 - 26） 全文	1-13												
A	WO 2012/144618 A1（昭和電工株式会社）26.10.2012（2012 - 10 - 26） 全文	1-13												
A	WO 2011/049199 A1（昭和電工株式会社）28.04.2011（2011 - 04 - 28） 全文	1-13												
A	JP 08-162096 A（東芝電池株式会社）21.06.1996（1996 - 06 - 21） 全文	1-13												
A	JP 08-031410 A（東芝電池株式会社）02.02.1996（1996 - 02 - 02） 全文	1-13												
A	JP 07-320740 A（呉羽化学工業株式会社）08.12.1995（1995 - 12 - 08） 全文	1-13												
A	JP 04-190555 A（大阪瓦斯株式会社）08.07.1992（1992 - 07 - 08） 全文	1-13												
☒ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 31.01.2020	国際調査報告の発送日 18.02.2020													
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） 磯部 香 4X 3637 電話番号 03-3581-1101 内線 3435													

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
P, A	W0 2019/151201 A1 (昭和電工株式会社) 08.08.2019 (2019 - 08 - 08) 全文	1-13

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/JP2019/050171

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2012/144617	A1	26.10.2012	US	2013/0330620	A1	
				全文			
				EP	2667436	A1	
				CN	102844918	A	
				KR	10-2012-0129880	A	
WO	2012/144618	A1	26.10.2012	US	2013/0323601	A1	
				全文			
				EP	2667435	A1	
				CN	102844919	A	
				KR	10-2012-0129881	A	
WO	2011/049199	A1	28.04.2011	US	2012/0045642	A1	
				全文			
				EP	2418172	A1	
				KR	10-2011-0053464	A	
				CN	102196994	A	
				JP	2011-184293	A	
JP	08-162096	A	21.06.1996	(ファミリーなし)			
JP	08-031410	A	02.02.1996	(ファミリーなし)			
JP	07-320740	A	08.12.1995	US	5587255	A	
				全文			
				EP	613197	A1	
				JP	2004-235161	A	
JP	04-190555	A	08.07.1992	(ファミリーなし)			
WO	2019/151201	A1	08.08.2019	(ファミリーなし)			