(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10月22日(22.10.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/213627 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 32/00 (2017.01) *H01M 4/36* (2006.01)
C01B 32/182 (2017.01) *H01M 4/587* (2010.01)
C01B 32/21 (2017.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/016523

(22) 国際出願日： 2020年4月15日(15.04.2020)

(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 2019-079186 2019年4月18日(18.04.2019) 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: 白 鎭碩(**BAEK Jinseok**); 〒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). 利根川 明央(**TONEGAWA Akihisa**); 〒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). 茂利 敬(**MORI Takashi**); 〒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). 香野 大輔(**KOHNO Daisuke**); 〒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ＳＳＩＮＰＡＴ(**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, 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)）

(54) **Title:** COMPOSITE CARBON PARTICLE, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND USE THEREOF

(54) 発明の名称： 複合炭素粒子、その製造方法及びその用途

(57) **Abstract:** The present invention provides a composite carbon particle for a lithium ion secondary battery having excellent low-temperature charge/discharge rate characteristics, high-temperature storage characteristics, and high-temperature cycle characteristics, and low internal resistance and high coulombic efficiency. This composite carbon particle comprises carbon particles (A) and a carbonaceous coating layer (B) covering the surfaces of the carbon particles, wherein the carbonaceous coating layer (B) includes a carbonaceous coating layer (B1) and carbon fine particles (B2), and the carbonaceous coating layer (B1) includes a mono-layered or multi-layered graphene layer having a thickness of 0.1-30.0 nm.

(57) 要約：本発明は、低温充放電レート特性、高温保存特性、高温サイクル特性がバランス良く優れ、内部抵抗が低く、高クーロン効率を有するリチウムイオン二次電池のための複合炭素粒子を提供する。本発明の複合炭素粒子は、炭素粒子（Ａ）及びその表面を被覆する炭素性被覆層（Ｂ）を含む複合炭素粒子であって、前記炭素性被覆層（Ｂ）は炭素性被膜層（Ｂ１）と炭素微粒子（Ｂ２）とを含み、前記炭素性被膜層（Ｂ１）は厚さが０．１ｎｍ以上３０．０ｎｍ以下の、単層または多層のグラフェン層を含む。

WO 2020/213627 A1

明　細　書

発明の名称 ： 複合炭素粒子、その製造方法及びその用途

技術分野

[0001] 本発明は、複合炭素粒子、その製造方法、前記複合炭素粒子を含む負極活物質、その負極活物質を含む負極、及びその負極を用いたリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 携帯電子機器などの電源としてリチウムイオン二次電池が使用されている。リチウムイオン電池は、当初、電池容量の不足、充放電サイクル寿命が短いなど多くの課題があった。現在ではそのような課題が克服され、リチウムイオン二次電池の用途は携帯電話、ノートブック型パソコン、デジタルカメラなどの弱電機器から、電動工具、電動自転車などのパワーを必要とする強電機器にも適用が広がってきている。さらに、リチウムイオン二次電池は、自動車の動力源への利用が特に期待されており、電極材料、セル構造などの研究開発が盛んにすすめられている。

[0003] 自動車の電源として用いられるリチウムイオン二次電池には、低温充放電レート特性、高温保存特性、高温サイクル特性に優れること、及び内部抵抗が低く、高いクーロン効率を有することが求められ、それぞれの課題に対し様々な手法が講じられている。

[0004] リチウムイオン二次電池の負極活物質としては炭素材料が使用される。また、炭素材料の表面欠陥を修復するため、あるいは芯材となる炭素材料とは異なる特性を付与するために表面に被覆層を形成することが提案されている。

[0005] 特許文献１には被覆材として石油系ピッチを用いて表面にアモルファス炭素層を形成した複合炭素粒子が記載されている。

特許文献２はＣＶＤ処理により表面に熱分解炭素層を形成した複合炭素粒子が記載されている。

[0006] 特許文献３は被覆材としてグラフェンを用いて表面にグラフェン付着させた複合炭素粒子が記載されている。

特許文献４はシリコン表面にグラフェンシートを付着させた炭素複合シリコンが記載されている。

[0007] 特許文献５はグラフェン膜をシェル構造としたグラフェンシェルの製造方法が記載されている。

非特許文献１には多層グラフェンが記載され、非特許文献２には２層グラフェンが記載されている。

[0008] 特許文献６には黒鉛粒子と非晶質炭素と炭素微粒子の複合粒子が開示されている。

特許文献７には黒鉛粒子とピッチ炭化物とカーボンブラックの複合粒子が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特許第４５３１１７４号公報

特許文献2：特許第５８９８６２８号公報

特許文献3：国際公開２０１７／１６８９８２号

特許文献4：特開２０１３－６０３５５号公報

特許文献5：特許第５７４９４１８号公報

特許文献6：特開２０１４－６０１４８号公報

特許文献7：国際公開２００７／０８６６０３号

非特許文献

[0010] 非特許文献1：生産と技術，第６６巻第３号（２０１４）８８－９１

非特許文献2：Ｓｃｉｅｎｃｅ，３１３（２００６）　９５１

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] ピッチを用いて被膜層を形成する従来の技術では、炭素粒子の表面にアモ

ルファス炭素（非晶質炭素）層を形成した複合炭素粒子を作製することができる。しかし、アモルファス炭素層は高温特性が不十分であり、またアモルファス炭素層の厚みを均一に制御することが難しく、そのため電子伝導性も不均一となるため、内部抵抗が高く、レート特性も不十分であった。

[0012] ＣＶＤ処理により炭素性被膜層を形成する場合、炭素粒子のような凹凸の大きい芯材に対して薄く均一な層を形成することは難しく、均一な層を形成するには被膜層を厚くするか、内部に緩衝層を形成する必要があり、その結果高温サイクル特性や高温保存特性や不十分であった。

[0013] 特許文献３に記載のグラフェンを被覆させる技術では、芯材とグラフェンの結着にアモルファス炭素が用いられ、高温特性が不十分である。

特許文献４に記載のグラフェンを被覆させる技術は電気泳動法を用いて被覆層を付着させるものであり、炭素粒子表面にグラフェン層を形成することはできない。

[0014] 特許文献５に記載のグラフェン膜をシェルとしたグラフェンシェルは内部に触媒金属を用いる技術であり、炭素粒子表面にグラフェン層を被覆することはできない。

特許文献６に記載の複合粒子は非晶質炭素層で覆われており、特許文献７に記載の複合粒子はピッチ炭化物で覆われており、いずれも高温特性が不十分である。

[0015] 本発明の課題は、低温充放電レート特性、高温保存特性、高温サイクル特性がバランス良く優れ、内部抵抗が低く、高クーロン効率を有するリチウムイオン二次電池のための複合炭素粒子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明は例えば、以下の構成からなる。

［１］ 炭素粒子（Ａ）及びその表面を被覆する炭素性被覆層（Ｂ）を含む複合炭素粒子であって、前記炭素性被覆層（Ｂ）は炭素性被膜層（Ｂ１）と炭素微粒子（Ｂ２）とを含み、前記炭素性被膜層（Ｂ１）は厚さが０．１ｎｍ以上３０．０ｎｍ以下の、単層または多層のグラフェン層を含む、複合

炭素粒子。

[0017] ［２］ 顕微ラマン分光分析法によって測定されるＲ値（１３５０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度（ＩＤ）と１５８０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度（ＩＧ）の比（ＩＤ／ＩＧ））の変動係数が０．５０以下である前記［１］に記載の複合炭素粒子。

[0018] ［３］ ラマン分光分析法によって測定されるＲ値（１３５０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度（ＩＤ）と１５８０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度（ＩＧ）の比（ＩＤ／ＩＧ））が０．１０以上１．５０以下である前記［１］または前記［２］に記載の複合炭素粒子。

[0019] ［４］ 空気中での示差熱分析（ＤＴＡ）において２００℃以上６２０℃未満に１つのピークと、６２０℃以上１０００℃以下に２つ以上のピークを有する前記［１］～［３］のいずれかに記載の複合炭素粒子。

[0020] ［５］ 空気中での示差熱分析（ＤＴＡ）において２００℃以上６００℃未満に１つ以上のピークと、６００℃以上６２０℃未満に１つのピークと、６２０℃以上１０００℃以下に１つ以上のピークを有する前記［１］～［３］のいずれかに記載の複合炭素粒子。

[0021] ［６］ レーザー回折法による体積基準累積粒度分布における５０％粒子径（Ｄ５０）が１．０μｍ以上５０．０μｍ以下であり、４００回タッピング密度が０．３０ｇ／ｃｍ^{3}以上１．５０ｇ／ｃｍ^{3}以下である前記［１］～［５］のいずれかに記載の複合炭素粒子。

[0022] ［７］ ＢＥＴ比表面積が０．１ｍ^{2}／ｇ以上４０．０ｍ^{2}／ｇ以下である前記［１］～［６］のいずれかに記載の複合炭素粒子。

［８］ 前記炭素粒子（Ａ）が、黒鉛粒子である前記［１］～［７］のいずれかに記載の複合炭素粒子。

[0023] ［９］ 前記炭素粒子（Ａ）が、シリコンを含有する前記［１］～［８］のいずれかに記載の複合炭素粒子。

［１０］ （複合炭素粒子のＢＥＴ比表面積）／（炭素粒子（Ａ）のＢＥＴ比表面積）が０．３０以上１０．００以下である前記［１］～［９］のい

ずれかに記載の複合炭素粒子。

[0024] ［１１］ 前記複合炭素粒子および前記炭素粒子（Ａ）のラマン分光分析法によって測定されるＲ値（１３５０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度（ＩＤ）と１５８０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度（ＩＧ）との比（ＩＤ／ＩＧ））の比（（複合炭素粒子のＲ値）／（炭素粒子（Ａ）のＲ値））が１．５０以上２０．００以下である前記［１］～［１０］のいずれかに記載の複合炭素粒子。

[0025] ［１２］ 前記炭素微粒子（Ｂ２）の一次粒子の平均粒径が１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下、二次粒子径の最大値が１０００ｎｍ以下である前記［１］～［１１］のいずれかに記載の複合炭素粒子。

[0026] ［１３］ 前記［１］～［１２］のいずれかに記載の複合炭素粒子を製造する方法であって、

炭素粒子（Ａ）を７０．０質量部以上９９．８９質量部以下、カルボキシ基及びヒドロキシ基をそれぞれ１つ以上有するヒドロキシカルボン酸化合物を０．１質量部以上２０．０質量部以下、および炭素微粒子（Ｂ２）を０．０１質量部以上１０．０質量部以下の割合（ただし、前記炭素粒子（Ａ）と前記ヒドロキシカルボン酸化合物と前記炭素微粒子（Ｂ２）との合計を１００質量部とする。）で含む混合物を熱処理する工程を含む複合炭素粒子の製造方法。

[0027] ［１４］ 前記［１］～［１２］のいずれかに記載の複合炭素粒子を製造する方法であって、

炭素粒子（Ａ）を７０．０質量部以上９９．８９質量部以下、ヒドロキシ基を有さずカルボキシ基を２つ以上有するポリカルボン酸化合物を０．１質量部以上２０．０質量部以下、および炭素微粒子（Ｂ２）を０．０１質量部以上１０．０質量部以下の割合（ただし、前記炭素粒子（Ａ）と前記ポリカルボン酸化合物と前記炭素微粒子（Ｂ２）との合計を１００質量部とする。）で含む混合物を熱処理する工程を含む複合炭素粒子の製造方法。

［１５］前記［１］～［１２］のいずれかに記載の複合炭素粒子を製造する方法であって、

炭素粒子（Ａ）を７０．０質量部以上９９．８９質量部以下、カルボキシ基及びヒドロキシ基をそれぞれ１つ以上有するヒドロキシカルボン酸化合物とヒドロキシ基を有さずカルボキシ基を２つ以上有するポリカルボン酸化合物とを合計で０．１質量部以上２０．０質量部以下、および炭素微粒子（Ｂ２）を０．０１質量部以上１０．０質量部以下の割合（ただし、前記炭素粒子（Ａ）と前記ヒドロキシカルボン酸化合物と前記ポリカルボン酸化合物と前記炭素微粒子（Ｂ２）との合計を１００質量部とする。）で含む混合物を熱処理する工程を含む複合炭素粒子の製造方法。

［１６］前記［１］～［１２］のいずれかに記載の複合炭素粒子を含む負極活物質。

［１７］前記［１６］に記載の負極活物質と集電体とを含む負極。

［１８］前記［１７］に記載の負極を用いたリチウムイオン二次電池。

発明の効果

[0028] 本発明によれば、炭素粒子の表面に炭素微粒子を含んだ薄いグラフェン層が形成され、低温充放電レート特性、高温保存特性、高温サイクル特性に優れ、内部抵抗が低く、高クーロン効率を有する複合炭素粒子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]実施例５で製造された複合炭素粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

[図2]実施例７で製造された複合炭素粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

[図3]比較例５で製造された複合炭素粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

[図4]比較例１０で製造された複合炭素粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

[図5]実施例５で製造された複合炭素粒子のＲ値イメージング結果である。

[図6]比較例５で製造された複合炭素粒子のＲ値イメージング結果である。

発明を実施するための形態

[0030] 以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。

［１］複合炭素粒子

本発明の一実施態様における複合炭素粒子は、炭素粒子（Ａ）及びその表

面を被覆する炭素性被覆層（Ｂ）を含む。前記炭素性被覆層（Ｂ）は炭素性被膜層（Ｂ１）と炭素微粒子（Ｂ２）とを含み、前記炭素性被膜層（Ｂ１）は厚さが０．１ｎｍ以上３０．０ｎｍ以下の、単層または多層のグラフェン層（以下、単にグラフェン層と称することがある。）を含む。

[0031] 炭素粒子（Ａ）は特に限定されず、既知の炭素粒子であるソフトカーボン、ハードカーボン等のアモルファス炭素粒子や黒鉛粒子が利用できるが、黒鉛粒子を用いることが好ましい。黒鉛粒子は結晶性が高いことから、放電容量、高温サイクル特性、高温保存特性に優れる。炭素粒子（Ａ）には、その表面の一部または全部がアモルファス炭素によりコーティングされているものも含む。

[0032] 黒鉛粒子の中でも人造黒鉛粒子が好ましく、中実構造の人造黒鉛粒子がさらに好ましい。内部が中実構造であると、充放電に伴う膨張収縮の繰り返しによっても粒子内剥離がほとんど起きず、高温サイクル特性、高温保存特性が優れる。

[0033] また、炭素粒子（Ａ）には金属、金属酸化物または合金を含むことができる。金属、金属酸化物または合金はリチウムを吸蔵・放出するものであれば限定されないが、例えばシリコン（Ｓｉ）（以下、単に「シリコン」ともいう。）、すず、亜鉛やそれらの酸化物、合金などが挙げられる。

[0034] また、炭素粒子（Ａ）はシリコン（Ｓｉ）を含むことが好ましく、シリコンを含むアモルファス炭素粒子であることがさらに好ましい。シリコンを含むアモルファス炭素粒子の構造は限定しないが、多孔質のアモルファス炭素粒子中の細孔内にシリコンを充填している複合体が好ましい。多孔質のアモルファス炭素粒子は公知の製造方法で生成でき、例えば、活性炭と同様の製造方法や、ポリマーに対して適切な熱処理を行うことによって生成することができる。シリコンを含ませる方法は限定されないが、例えば化学気相成長（ＣＶＤ）によって、シリコン含有ガス、好ましくはシランの存在下で、高温でシランガスに多孔質炭素粒子（例えば、多孔質のアモルファス炭素粒子）を曝露することによって、多孔質炭素粒子の細孔内にケイ素を生成させる

ことによって得られる。

[0035] 炭素粒子（Ａ）がシリコンを含む場合、シリコン原子を１５ｗｔ％以上含有することが好ましく、２０ｗｔ％以上であることがさらに好ましく、２５ｗｔ％以上であることがよりさらに好ましい。１５ｗｔ％以上であることで、放電容量を高くできる。

[0036] 炭素粒子（Ａ）がシリコンを含む場合、シリコン原子を７０ｗｔ％以下含有することが好ましく、６５ｗｔ％以下であることがさらに好ましく、６０ｗｔ％以下であることがよりさらに好ましい。７０ｗｔ％以下であることで、粒子1個当たりの充電時の膨張量を抑えられる。

[0037] 前記炭素性被膜層（Ｂ１）に含まれるグラフェンは炭素原子がハニカム状に連続している２次元のシート状物質であり、アモルファス炭素よりも優れた導電性、化学的安定性、及び高い機械的強度を有する。グラフェンを含む炭素性被膜層（Ｂ１）によって炭素粒子（Ａ）の表面が被覆されることにより、炭素粒子の体積変化を抑えて導電性を改善することができ、耐久性及び充放電特性の優れたリチウムイオン二次電池用負極材が得られる。前記炭素性被膜層（Ｂ１）はグラフェン層であることが好ましい。グラフェンは、炭素粒子（Ａ）の表面にグラフェン層として形成されており、炭素粒子（Ａ）のほぼ全面を被覆していることがより好ましい。また、炭素粒子（Ａ）の表面を単層または多層のグラフェン層が直接覆っていることがさらに好ましい。前記炭素性被覆層（Ｂ）はグラフェン層と炭素微粒子（Ｂ２）のみからなることがさらに好ましい。なお、１層からなるグラフェン層を単層グラフェン層、２層以上からなるグラフェン層を多層グラフェン層と呼ぶ。また、グラフェン層にはグラフェンに炭素以外の成分を含む官能基が付加した官能基修飾グラフェン層も含み、例えば酸素性官能基の付加した酸化グラフェンを含んでもよい。

[0038] 炭素微粒子（Ｂ２）は石炭微粉、気相法炭素粉、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等のアモルファス炭素の微粒子が好ましい。この中でもカーボンブラックがより好ましい。カーボンブラックを用

いることにより、低温下における入出力特性がより高くなる傾向にある。

[0039] 炭素微粒子（Ｂ２）の一次粒子の平均粒径は１０ｎｍ以上が好ましく、１５ｎｍ以上がより好ましく、２０ｎｍ以上がさらに好ましく、３０ｎｍ以上が特に好ましい。一次粒子の平均粒径が１０ｎｍ以上であると凝集が抑えられ均一分散性に優れる。一次粒子の平均粒径は５００ｎｍ以下が好ましく、２００ｎｍ以下がより好ましく、１００ｎｍ以下がさらに好ましく、７０ｎｍ以下が特に好ましく、６０ｎｍ以下が最も好ましい。一次粒子の平均粒径が５００ｎｍ以下であると、サイズが十分に小さく均一分散性に優れる。

[0040] 炭素微粒子（Ｂ２）の一次粒子の平均粒径は、実施例に記載する走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いる方法によって測定する。

複合炭素粒子中の炭素微粒子（Ｂ２）の二次粒子径の最大値は１０００ｎｍ以下が好ましく、５００ｎｍ以下がより好ましく、３００ｎｍ以下がさらに好ましく、１００ｎｍ以下が特に好ましい。二次粒子径の最大値が１０００ｎｍ以下であると炭素微粒子（Ｂ２）が均一に分散されており、リチウムイオン二次電池における低温レート特性に優れる。

[0041] 炭素微粒子（Ｂ２）の二次粒子径の最大値は、実施例に記載する走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いる方法によって測定する。

炭素性被覆層（Ｂ）は、炭素微粒子（Ｂ２）が炭素性被膜層（Ｂ１）の表面に添着した構造であっても良いし、炭素微粒子（Ｂ２）の一部または全部が炭素性被膜層（Ｂ１）に埋め込まれた構造であっても良い。また、それぞれの場合で炭素微粒子（Ｂ２）の表面の一部または全部が炭素性被膜層（Ｂ１）に覆われていても良い。

[0042] 前記炭素性被膜層（Ｂ１）の厚さは０．１ｎｍ以上である。０．１ｎｍはグラフェンの単層の厚さに相当する。一定以上の導電性、化学的安定性、機械的強度を備える観点から炭素性被膜層（Ｂ１）の厚さは１．０ｎｍ以上であることが好ましく、２．０ｎｍ以上がさらに好ましい。炭素性被膜層（Ｂ１）の厚さは３０．０ｎｍ以下である。炭素性被膜層（Ｂ１）の厚さが３０．０ｎｍ以下であると、過剰な炭素性被膜層（Ｂ１）の形成が抑制され高温

保存性や高温サイクル特性を良好に保つことができる。同様の観点から２０．０ｎｍ以下が好ましく、１０．０ｎｍ以下がより好ましく、５．０ｎｍ以下がさらに好ましい。

[0043] 炭素性被膜層（Ｂ１）の厚さは、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）観察により測定する。測定精度の観点から測定箇所は３０点以上とする。その算術平均を炭素性被膜層（Ｂ１）の厚さとする。具体的には、実施例に記載の方法により測定することができる。

[0044] 本発明の一実施態様における複合炭素粒子のラマン分光分析法によって測定されるＲ値は０．１０以上が好ましい。Ｒ値が０．１０以上であると、複合炭素粒子の表面における電気抵抗が下がり、低温充放電特性が良好なリチウムイオン二次電池が得られる。同様の観点から、Ｒ値は０．１５以上がより好ましく、０．１８以上が最も好ましい。複合炭素粒子のラマン分光分析法によって測定されるＲ値は１．５０以下が好ましい。Ｒ値が１．５０以下であると、表面の結晶化度が低すぎないことから、良好な高温保存、高温サイクル特性を維持できるためである。同様の観点から、Ｒ値は０．６０以下がより好ましく、０．５０以下がさらに好ましい。

[0045] Ｒ値とは、ラマン分光測定で観測される１３５０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度（ＩＤ）と１５８０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度（ＩＧ）の強度比（ＩＤ／ＩＧ）を意味する。Ｒ値により複合炭素粒子表面の状態を評価することができる。Ｒ値が小さい程、複合炭素粒子の表面の結晶化度が高いことを示す。なお、ピーク強度はピークの高さを表す。Ｒ値の測定は実施例に記載の顕微ラマン分光分析を用いてもよいし、通常のラマン分光分析を用いてもよい。

[0046] 本発明の一実施態様における複合炭素粒子の顕微ラマン分光分析法によって測定されるＲ値（１３５０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度（ＩＤ）と１５８０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度（ＩＧ）の比（ＩＤ／ＩＧ））の変動係数は０．５０以下が好ましい。Ｒ値の変動係数が０．５０以下であると、コーティング状態のばらつきが小さいため、低抵抗化の効果が大きく、高温サイクル特性、低温レート特性が向上する。同様の観点から、変動係数は０．４５以下がより好

ましく、０．４０以下がさらに好ましい。

[0047] Ｒ値の変動係数は、顕微ラマン分光分析法によりＲ値を複数点測定し、その標準偏差値をＲ値の平均値で割って求める。変動係数を求めることでコーティングのばらつきを評価することができる。変動係数が大きいほどＲ値のばらつきが大きく、コーティングの均一性が悪いことを示し、変動係数が小さければ、Ｒ値のばらつきが小さく、コーティングの均一性が高いことを示す。

[0048] 顕微ラマン分光分析法では、高い空間分解能を有する顕微レーザーラマン分光器を用い、同一サンプルに対してＲ値を複数点測定する。測定精度の観点から５０点以上とし、１００点以上が好ましい。典型的には、毎回箇所が異なるよう、各回の測定終了後にレーザーの照射位置をずらして測定を行う。空間分解能が低すぎると（すなわち、照射位置の重なりが大きすぎると）、粒子間のばらつきがＲ値に反映され難く、評価結果の精度が低下する場合がある。

[0049] 本発明の一実施態様における複合炭素粒子において、前記複合炭素粒子および前記炭素粒子（Ａ）のラマン分光分析法によって測定されるＲ値の比（（複合炭素粒子のＲ値）／（炭素粒子（Ａ）のＲ値））が１．５０以上２０．００以下であることが好ましい。Ｒ値の比（（複合炭素粒子のＲ値）／（炭素粒子（Ａ）のＲ値））が、１．５０以上であると、炭素粒子（Ａ）の表面に炭素性被覆層（Ｂ）が形成され低抵抗化の効果が大きく、低温レート特性が向上する。同様の観点から、前記比は１．７０以上であることがさらに好ましく、１．８０以上が最も好ましい。一方、Ｒ値の比（（複合炭素粒子のＲ値）／（炭素粒子（Ａ）のＲ値））は、２０．００以下であることが好ましい。前記比が２０．００以下であると、過剰な炭素性被覆層（Ｂ）の形成を抑制し、それにより高温保存特性や高温サイクル特性を良好に保つことができる。同様の観点から前記比は７．００以下がさらに好ましく、５．００以下が最も好ましい。前記比を満たす方法としては例えば、炭素粒子（Ａ）として黒鉛粒子を用いる方法が挙げられる。

[0050] 本発明の一実施態様における複合炭素粒子において炭素粒子（Ａ）がアモルファス炭素粒子の場合、前記複合炭素粒子および前記炭素粒子（Ａ）のラマン分光分析法によって測定されるＲ値の比（（複合炭素粒子のＲ値）／（炭素粒子（Ａ）のＲ値））が１．００以下であることが好ましい。前記比が１．００以下であると、炭素粒子（Ａ）の表面に炭素性被覆層（Ｂ）が形成され低抵抗化の効果が大きく、低温レート特性が向上する。同様の観点から、前記比は０．９５以下であることがさらに好ましい。一方、前記比は０．７０以上であることが好ましい。前記比が０．７０以上であると、過剰な炭素性被覆層（Ｂ）の形成を抑制し、それにより高温保存性や高温サイクル特性を良好に保つことができる。同様の観点から前記比は０．８０以上がさらに好ましく、０．８５以上が最も好ましい。

[0051] 本発明の一実施態様における複合炭素粒子のＸ線回折法で測定される（００２）面の平均面間隔ｄ００２は０．３３５４ｎｍ以上が好ましい。これは黒鉛の理論下限値である。ｄ００２は０．３３７０ｎｍ以下が好ましい。ｄ００２が０．３３７０ｎｍ以下であると、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。同様の観点から、ｄ００２は０．３３６７ｎｍ以下がより好ましく、０．３３６４ｎｍ以下がさらに好ましい。炭素粒子（Ａ）として黒鉛粒子を用いる場合に、ｄ００２が前記範囲であることが好ましい。

[0052] 炭素材料の示差熱分析（ＤＴＡ）におけるピークは、炭素成分の結晶構造に由来して異なる温度にて燃焼することによる発熱ピークを示す。そのため、芯材となる炭素粒子（Ａ）と炭素性被膜層（Ｂ１）と炭素微粒子（Ｂ２）の３成分からなる本発明の複合炭素粒子は３つ以上のピークを有する。炭素性被膜層（Ｂ１）と炭素微粒子（Ｂ２）とが類似の成分である場合は同一のピークを示す場合がある。この場合、異なる成分からなる複合粒子の効果が小さく、電池特性の改善効果が十分でない。

[0053] 本発明の一実施態様における複合炭素粒子を空気中で示差熱分析を行った場合、２００℃以上６２０℃未満に１つのピークと、６２０℃以上１０００

℃以下に２つ以上のピークを有することが好ましい。２００℃以上６２０℃未満のピークであると熱安定性を備えた薄い炭素性被膜成分であることを示す。６２０℃以上１０００℃以下に２つ以上のピークを有することで炭素粒子（Ａ）と炭素微粒子（Ｂ２）とが異なる成分で構成されていることを示す。この場合、炭素粒子（Ａ）と炭素性被膜層（Ｂ１）と炭素微粒子（Ｂ２）とが異なる結晶構造を備えており、複合粒子の効果が十分に発揮されバランスよく電池特性を改善する。炭素粒子（Ａ）として黒鉛粒子を用いることにより、ＤＴＡにおけるピークを前記範囲とすることが容易になる。

[0054] 複合炭素粒子を構成する炭素粒子（Ａ）が黒鉛粒子である場合には２００℃以上６２０℃未満の１つのピークは、５００℃以上がより好ましく、５８５℃以上がさらに好ましく、６００℃以上が最も好ましい。

[0055] 複合炭素粒子を構成する炭素粒子（Ａ）が黒鉛粒子である場合の２００℃以上６２０℃未満の１つのピークは、６１８℃以下がより好ましく、６１５℃以下がさらに好ましい。

複合炭素粒子を構成する炭素粒子（Ａ）が黒鉛粒子である場合の６２０℃以上１０００℃以下に示す２つ以上のピークは、６５０℃以上がより好ましく、６８０℃以上がさらに好ましく、７００℃以上が最も好ましい。

[0056] 複合炭素粒子を構成する炭素粒子（Ａ）が黒鉛粒子である場合の６２０℃以上１０００℃以下に示す２つ以上のピークは、９５０℃以下がより好ましく、９００℃以下がさらに好ましく、８８０℃以下が最も好ましい。

[0057] 本発明の一実施態様における複合炭素粒子を空気中で示差熱分析を行った場合、２００℃以上６００℃未満に１つ以上のピークと、６００℃以上６２０℃未満に１つのピークと、６２０℃以上１０００℃以下に１つ以上のピークを有することが好ましい。６００℃以上６２０℃未満のピークであると熱安定性を備えた薄い炭素性被膜成分であることを示す。２００℃以上６００℃未満に１つ以上のピークと、６２０℃以上１０００℃以下に１つ以上のピークを有することで炭素粒子（Ａ）と炭素微粒子（Ｂ２）とが異なる成分で構成されていることを示す。この場合、炭素粒子（Ａ）と炭素性被膜層（Ｂ

１）と炭素微粒子（Ｂ２）とが異なる結晶構造を備えており、複合粒子の効果が十分に発揮されバランスよく電池特性を改善する。炭素粒子（Ａ）としてアモルファス炭素粒子を用いることにより、ＤＴＡにおけるピークを前記範囲とすることができる。

[0058] 複合炭素粒子を構成する炭素粒子（Ａ）がアモルファス炭素粒子である場合の２００℃以上６００℃未満の１つ以上のピークは、４００℃以上がより好ましく、５００℃以上がさらに好ましく、５５０℃以上が最も好ましい。

[0059] 複合炭素粒子を構成する炭素粒子（Ａ）がアモルファス炭素粒子である場合の２００℃以上６００℃未満の１つ以上のピークは、５９０℃以下がより好ましく、５８２℃以下がさらに好ましい。

[0060] 複合炭素粒子を構成する炭素粒子（Ａ）がアモルファス炭素粒子である場合の６００℃以上６２０℃未満の１つのピークは、６０２℃以上がより好ましい。

複合炭素粒子を構成する炭素粒子（Ａ）がアモルファス炭素粒子である場合の６００℃以上６２０℃未満の１つのピークは、６１８℃以下がより好ましく、６１５℃以下がさらに好ましい。

[0061] 複合炭素粒子を構成する炭素粒子（Ａ）がアモルファス炭素粒子である場合の６２０℃以上１０００℃以下の１つ以上のピークは、６５０℃以上がより好ましく、７００℃以上がさらに好ましい。

[0062] 複合炭素粒子を構成する炭素粒子（Ａ）がアモルファス炭素粒子である場合の６２０℃以上１０００℃以下の１つ以上のピークは、８００℃以下がより好ましく、７５０℃以下がさらに好ましい。

[0063] 本発明の一実施態様における複合炭素粒子の５０％粒子径（Ｄ５０）は、１．０μｍ以上が好ましい。Ｄ５０が１．０μｍ以上であると粒子の凝集が抑制され電極塗工のためのスラリーを作製しやすくなる。同様の観点から、Ｄ５０は３．０μｍ以上がより好ましく、５．０μｍ以上が最も好ましい。Ｄ５０は５０．０μｍ以下が好ましい。Ｄ５０が５０．０μｍ以下であると電極の電気抵抗が小さくなりレート特性が向上するためである。同様の観点

から３０．０μｍ以下がさらに好ましく、１０．０μｍ以下が最も好ましい。

[0064] 本明細書において、「５０％粒子径（Ｄ５０）」とは、レーザー回折式粒度分布測定器によって求めた体積基準の粒径分布における累積５０％となる粒子径を意味する。

本発明の一実施態様における複合炭素粒子の４００回タッピング密度は０．３０ｇ／ｃｍ^{3}以上が好ましい。タッピング密度が０．３０ｇ／ｃｍ^{3}以上であるとプレス時に到達する電極密度を充分高くすることが可能となり高エネルギー密度の電池が得られる。同様の観点から、タッピング密度は０．４０ｇ／ｃｍ^{3}以上がより好ましく、０．５０ｇ／ｃｍ^{3}以上が最も好ましい。４００回タッピング密度は１．５０ｇ／ｃｍ^{3}以下が好ましい。タッピング密度が１．５０ｇ／ｃｍ^{3}以下の場合、得られた電極の電解液浸透性を充分高くすることが可能となり入出力特性の高い電池が得られる。同様の観点から、タッピング密度は１．２０ｇ／ｃｍ^{3}以下がより好ましく、０．８０ｇ／ｃｍ^{3}以下が最も好ましい。

[0065] 本発明の一実施態様における複合炭素粒子のＢＥＴ比表面積は０．１ｍ^2／ｇ以上が好ましい。ＢＥＴ比表面積が０．１ｍ^2／ｇ以上であると高速充放電が可能となる。同様の観点から、ＢＥＴ比表面積は１．０ｍ^2／ｇ以上がより好ましく、３．０ｍ^2／ｇ以上が最も好ましい。ＢＥＴ比表面積は４０．０ｍ^2／ｇ以下が好ましい。４０．０ｍ^2／ｇ以下であると凝集が抑制されるためスラリーを作製しやすく、また電池としたときの副反応を抑制し、クーロン効率、高温保存性や高温サイクル特性が優れる。同様の観点から、好ましくは１２．０ｍ^2／ｇ以下であり、より好ましくは９．０ｍ^2／ｇ以下である。

[0066] 本発明の一実施態様における複合炭素粒子において、（複合炭素粒子のＢＥＴ比表面積）／（炭素粒子（Ａ）のＢＥＴ比表面積）は１０．００以下が好ましい。前記比が１０．０以下であれば、炭素微粒子（Ｂ２）が均一に分散されており、高温保存特性、高温サイクル特性に優れる。同様の観点から、前記比は２．００以下がより好ましく、１．５０以下がさらに好ましい。

前記比は０．３０以上が好ましい。前記比が０．３０以上であれば、コーティング量が過剰にならず、高温サイクル特性や高温保存特性が良好に保たれる。同様の観点から、前記比は０．５０以上であることがさらに好ましく、０．６０以上であることが最も好ましい。なお、炭素粒子（Ａ）のＢＥＴ比表面積は原料として用いた炭素粒子の値を用いる。

[0067] 本明細書に記載のｄ００２、Ｄ５０、４００回タッピング密度及びＢＥＴ比表面積は実施例に記載の方法により測定する。

［２］複合炭素粒子の製造方法

本発明の一実施態様における複合炭素粒子の製造方法は、炭素粒子（Ａ）を７０．０質量部以上９９．８９質量部以下、カルボン酸化合物を０．１質量部以上２０．０質量部以下、および炭素微粒子（Ｂ２）を０．０１質量部以上１０．０質量部以下の割合（ただし、前記炭素粒子（Ａ）と前記カルボン酸化合物と前記炭素微粒子（Ｂ２）との合計を１００質量部とする。）で含む混合物を熱処理する工程を含む。

[0068] 前記混合物は炭素粒子（Ａ）とカルボン酸化合物と炭素微粒子（Ｂ２）とを混合して混合物を得る混合工程により得ることができる。

また、前記熱処理する工程（熱処理工程）は例えば、得られた混合物を５００℃以上２０００℃以下で熱処理する工程として行うことができる。

［２－１］混合工程

混合工程では炭素粒子（Ａ）とカルボン酸化合物と炭素微粒子（Ｂ２）とを混合して混合物を得る。

[0069] 混合工程は炭素粒子（Ａ）とカルボン酸化合物を先に混合した後、その混合物と炭素微粒子（Ｂ２）とを混合してもよいし、炭素粒子（Ａ）と炭素微粒子（Ｂ２）とを先に混合した後、その混合物とカルボン酸化合物を混合してもよいし、カルボン酸化合物と炭素微粒子（Ｂ２）とを先に混合した後、その混合物と炭素粒子（Ａ）とを混合してもよいし、炭素粒子（Ａ）とカルボン酸化合物と炭素微粒子（Ｂ２）とを同時に混合してもよい。

[0070] 本発明の一実施態様で用いるカルボン酸化合物としては、一分子中に、ヒ

ドロキシ基を有さずカルボキシ基を２つ以上有するポリカルボン酸化合物（単に「ポリカルボン酸化合物」ともいう）、および一分子中に、カルボンキシ基及びヒドロキシ基をそれぞれ１つ以上有するヒドロキシカルボン酸化合物（単に「ヒドロキシカルボン酸化合物」ともいう）が挙げられる。

[0071] このようなポリカルボン酸化合物としては、例えば、コハク酸（融点１８５℃）、グルタル酸（同９５℃）、マレイン酸（同１３１℃）、フタル酸（同２１０℃）、テレフタル酸（同３００℃）、オキサロ酢酸（同１６１℃）、マロン酸（同１３５℃）が挙げられる。ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、リンゴ酸（融点１３０℃）、クエン酸（同１５３℃）、酒石酸（同１６８℃（Ｌ体）、同１５１℃（メソ体）、同２０６℃（ラセミ体））、没食子酸（同２５０℃）、サリチル酸（同１５９℃）が挙げられる。このようなカルボン酸化合物を用いることにより、後述する熱処理工程において、分子間で脱水して、より密なネットワーク構造が形成され、より広範囲かつ薄く、強固に炭素粒子を覆うことができる。

[0072] 中でも、一分子中にカルボキシ基を２つ以上、ヒドロキシル基を１つ以上含む化合物がより好ましく、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸（Ｌ体）が特に好ましい。

カルボン酸化合物は１種でもよいし、２種以上含んでいても良い。すなわち、ポリカルボン酸化合物を２種以上用いてもよいし、ヒドロキシカルボン酸化合物を２種以上用いてもよいし、ポリカルボン酸化合物とヒドロキシカルボン酸化合物を組み合わせて用いてもよい。上記カルボン酸化合物と、一分子中にカルボキシ基を１つ含む化合物を組み合わせることもできる。

[0073] すなわち、カルボン酸化合物としては、例えば以下の三つの態様で用いることができる。一つ目の態様はカルボン酸化合物としてヒドロキシカルボン酸化合物のみを用いる態様、二つ目の態様はカルボン酸化合物としてポリカルボン酸化合物のみを用いる態様、三つ目の態様は、カルボン酸化合物としてヒドロキシカルボン酸化合物とポリカルボン酸化合物とを用いる態様である。

[0074] カルボン酸化合物の融点は５００℃以下であることが好ましい。融点がこの範囲内であることにより、カルボン酸化合物の熱分解が少なく被覆効果が高くなる。同様の観点から融点は４００℃以下がより好ましく、３００℃以下がさらに好ましい。カルボン酸化合物の融点は１００℃以上であることが好ましい。融点がこの範囲であることにより、カルボン酸化合物の取り扱いが容易であり混合処理後の収率も高い。同様の観点から融点は１２０℃以上がより好ましく、１４０℃以上がさらに好ましい。

[0075] 混合工程で得られる混合物には炭素粒子（Ａ）とカルボン酸化合物と炭素微粒子（Ｂ２）以外の材料を含んでもよいが、混合物は炭素粒子（Ａ）、カルボン酸化合物及び炭素微粒子（Ｂ２）のみからなるものが好ましい。カルボン酸化合物は粉末状態のものを用いることが好ましい。混合方法は乾式混合が好ましく、市販の混合機、撹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、ワンブレードミキサー、ナウターミキサー等の混合機を挙げることができる。

[0076] 本発明で用いられるカルボン酸化合物は従来のコーティングに使用されるピッチや高分子と比べて粘性が低く、またカルボン酸化合物の官能基が炭素微粒子上の官能基と相互作用するため、炭素微粒子をよく分散させることが可能になる。その結果、炭素微粒子の二次粒子径の最大値が従来の場合よりも小さくなるものと考えられる。

[0077] 前記混合物中の、炭素粒子（Ａ）とカルボン酸化合物と炭素微粒子（Ｂ２）の配合量は、炭素粒子（Ａ）とカルボン酸化合物と炭素微粒子（Ｂ２）との合計を１００質量部としたとき、炭素粒子（Ａ）は７０．０質量部以上９９．８９質量部以下、カルボン酸化合物は０．１質量部以上２０．０質量部以下、炭素微粒子（Ｂ２）は０．０１質量部以上１０．０質量部以下が好ましい。言い換えると、前記混合物としては例えば、炭素粒子（Ａ）を７０．０質量部以上９９．８９質量部以下、ヒドロキシカルボン酸化合物を０．１質量部以上２０．０質量部以下、および炭素微粒子（Ｂ２）を０．０１質量部以上１０．０質量部以下の割合（ただし、前記炭素粒子（Ａ）と前記ヒド

ロキシカルボン酸化合物と前記炭素微粒子（Ｂ２）との合計を１００質量部とする。）で含む混合物（一つ目の態様）、炭素粒子（Ａ）を７０．０質量部以上９９．８９質量部以下、ポリカルボン酸化合物を０．１質量部以上２０．０質量部以下、および炭素微粒子（Ｂ２）を０．０１質量部以上１０．０質量部以下の割合（ただし、前記炭素粒子（Ａ）と前記ポリカルボン酸化合物と前記炭素微粒子（Ｂ２）との合計を１００質量部とする。）で含む混合物（二つ目の態様）、炭素粒子（Ａ）を７０．０質量部以上９９．８９質量部以下、ヒドロキシカルボン酸化合物とポリカルボン酸化合物とを合計で０．１質量部以上２０．０質量部以下、および炭素微粒子（Ｂ２）を０．０１質量部以上１０．０質量部以下の割合（ただし、前記炭素粒子（Ａ）と前記ヒドロキシカルボン酸化合物と前記ポリカルボン酸化合物と前記炭素微粒子（Ｂ２）との合計を１００質量部とする。）で含む混合物（三つ目の態様）が挙げられる。

[0078] カルボン酸化合物の配合量を０．１質量部以上とする理由は、カルボン酸化合物で炭素粒子（Ａ）を十分に被覆するためである。この観点から、カルボン酸化合物の量は、１．０質量部以上がより好ましく、２．０質量部以上がさらに好ましい。カルボン酸化合物の配合量を２０．０質量部以下とする理由は、過剰な炭素性被膜層（Ｂ１）の形成を抑制し、それにより高温保存性や高温サイクル特性を良好に保つためである。この観点から、カルボン酸化合物の量は、１０．０質量部以下がより好ましく、８．０質量部以下がさらに好ましい。

[0079] 炭素微粒子（Ｂ２）の配合量を０．０１質量部以上とする理由は、表面に炭素微粒子（Ｂ２）が十分に含まれ低抵抗化の効果が大きく低温レート特性が向上するためである。この観点から、炭素微粒子（Ｂ２）の量は、０．１質量部以上がより好ましく、１．０質量部以上がさらに好ましい。炭素微粒子（Ｂ２）の配合量を１０．０質量部以下とする理由は、炭素微粒子（Ｂ２）が過剰にならないため二次粒子の大きさが抑えられ、均一な炭素性被覆層（Ｂ）が形成されるためであり、高温特性の点で有利となる。この観点から

、炭素微粒子（Ｂ２）の量は、８．０質量部以下がより好ましく、６．０質量部以下がさらに好ましい。

[0080] カルボン酸化合物の量に対する炭素微粒子（Ｂ２）の量（質量）の比率（炭素微粒子の量／カルボン酸化合物の量）は０．０５以上が好ましい。前記比率が０．０５以上であると、炭素微粒子（Ｂ２）が炭素粒子表面に十分に含まれ低温レート特性が向上する。同様の観点から０．１０以上がより好ましく、０．２０以上がさらに好ましい。カルボン酸化合物の量に対する炭素微粒子（Ｂ２）の量の比率は１．５０以下が好ましい。前記比率が１．５０以下であると炭素微粒子（Ｂ２）の二次粒子径が十分に小さくなり、均一な炭素性被覆層（Ｂ）が形成される。同様の観点から１．３０以下がより好ましく、１．１０以下がさらに好ましい。

［２－２］熱処理工程

前記混合物を熱処理する工程は複合炭素粒子を得ることができればよく、特に限定はない。熱処理する工程（熱処理工程）は、ロータリーキルン、ローラーハースキルン、電気式管状炉等の熱処理装置を用いて行うことができる。熱処理工程により、炭素粒子（Ａ）の表面が炭素性被覆層（Ｂ）によって被覆された複合炭素粒子が得られる。

[0081] カルボン酸化合物の炭素化を十分に進行させ、水素や酸素の残留を抑制し、電池特性を向上させるため、熱処理工程における熱処理温度は５００℃以上が好ましく、７００℃以上がさらに好ましく、９００℃以上であることが最も好ましい。また、黒鉛化を抑制し、充放電レート特性を良好に保つために、熱処理温度は２０００℃以下が好ましく、１５００℃以下がさらに好ましく、１２００℃以下が最も好ましい。処理時間は炭素化が十分に進行していれば特に制限はないが、１０分以上が好ましく、３０分以上がより好ましく、５０分以上がさらに好ましい。

[0082] 熱処理工程は、不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。不活性ガス雰囲気のための不活性ガスとしては、アルゴンガス、窒素ガスなどが挙げられる。

熱処理後の複合炭素粒子に対して、適宜、解砕、篩分け処理を行ってもよい。

［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は上記複合炭素粒子を含んでなる。

[0083] 負極活物質は前記複合炭素粒子のみからなるか、あるいは前記複合炭素粒子および他の成分を含む。他の成分としては、例えば他の炭素材料や導電付与剤（導電助剤）が挙げられる。他の炭素材料や導電付与剤を含む場合例えば、複合炭素粒子１００質量部に対して、球状の天然黒鉛または人造黒鉛を０．０１～２００質量部、好ましくは０．０１～１００質量部配合したものを使用することができる。他の黒鉛材料を混合して用いることにより、複合炭素粒子の優れた特性を維持した状態で、他の黒鉛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。

[0084] このような負極活物質は複合炭素粒子と他の炭素材料等を混合することにより得ることができる。混合に際しては、要求される電池特性に応じて適宜、混合材料を選択し、混合量を決定することができる。

[0085] また、負極活物質には炭素繊維を配合することもできる。配合量は、前記負極活物質１００質量部中に、０．０１～２０質量部が好ましく、０．５～５質量部がより好ましい。

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。

[0086] 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、ワンブレードミキサー、ナウターミキサー等の混合機を挙げることができる。剪断力と衝撃、圧縮などの機械的なエネルギーが同時

に係る装置による混合が好ましい。例えば、高速旋回流により粉体に剪断力・衝撃が加わる高速攪拌機や、混合羽根と容器内壁間の間隔が狭く粉体が容器内壁に押し付けられるような構造を持つ乾式混合機などが好ましい。このような混合機としては、メカノフュージョン（登録商標、ホソカワミクロン（株）製）、ノビルタ（登録商標、ホソカワミクロン（株）製）、コンポジ（登録商標、日本コークス工業(株)製）、マルチパーパスミキサー（日本コークス工業(株)製）、ハイブリダイゼーションシステム（登録商標、(株)奈良機械製作所製）等を挙げることができる。

［４］電極用ペースト

本発明の一実施態様における電極用ペーストは、上記負極活物質とバインダーと溶媒を含んでなる。電極用ペーストは、負極活物質とバインダーとを混練することによって得られる。混練には、リボンミキサー、スクリュー型ニーダー、スパルタンリューザー、レディゲミキサー、プラネタリーミキサー、万能ミキサー等の装置が使用できる。電極用ペーストは、シート状、ペレット状等の形状に成形することができる。

[0087] 電極用ペーストに用いるバインダーとしては、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）等のゴム系材料等が挙げられる。

[0088] バインダーの使用量は、負極活物質１００質量部に対して１～３０質量部であることが好ましく、１～１０質量部であることがより好ましい。

混練する際に用いる溶媒としては、各々のバインダーに適したもの、例えばフッ素系ポリマーの場合はトルエン、Ｎ－メチルピロリドン等；ＳＢＲの場合は水等；その他にジメチルホルムアミド、イソプロパノール等が挙げられる。溶媒として水を使用するバインダーの場合は、例えば、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）等の増粘剤を併用することが好ましい。溶媒、及び増粘剤の量は、電極用ペーストが集電体に塗布しやすい粘度となるように調整される。

［５］負極

本発明の一実施態様における負極は、前記負極活物質と集電体とを含む負極である。前記負極は通常は、集電体とその集電体上の負極活物質とを含む。前記負極は、上記電極用ペーストを集電体上に塗布し、乾燥し、加圧成形することによって得ることができる。前記負極は、リチウムイオン二次電池用負極として好適に用いることができる。なお、電極用ペーストから形成される活物質を含む層を一般に活物質層ともいう。

[0089] 集電体としては、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。電極用ペーストの塗布厚は、５０～２００μｍとすることが好ましい。電極用ペースト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。

[0090] 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１×１０^3～３×１０^{3}ｋｇ／ｃｍ^{2}とすることが好ましい。

［６］リチウムイオン二次電池

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、前記負極を用いたリチウムイオン二次電池である。リチウムイオン二次電池は一般に、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、負極として前記負極を用いていればよく、それ以外の部材については、特に制限はない。

[0091] 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良い。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＝０．０２～１．２）、または$Li_yZ_2O_4$（Ｚは少なくともＭｎを含み、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｆｅ、Ｍｎをさらに含んでいてもよい。ｙ＝０．０２～２）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。

[0092] 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。

[0093] 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。

[0094] 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るものではない。

実施例

[0095] 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複合炭素粒子の評価方法、電池の作製方法、電池の特性の測定方法、及び各例で用いた原料は以下の通りである。

［１］複合炭素粒子の評価

［１－１］５０％粒子径（Ｄ５０）

レーザー回折式粒度分布測定装置としてマルバーン製マスターサイザー２０００（Mastersizer；登録商標）を用い、５ｍｇ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１０ｇ加えて５分間超音波処理を行った後に測定を行い体積基準累積粒度分布における５０％粒子径（Ｄ５０）を得た。

［１－２］タッピング密度（タップ密度）

タップ密度測定装置としてカンタクローム（Quantachrome）社製Ａｕｔｏｔａｐを用い、２５０ｍＬのガラスシリンダーに５０ｇのサンプルを入れ、４００回タップ後の密度を測定した。これはＡＳＴＭ　Ｂ５２７及びＪＩＳＫ５１０１－１２－２に準拠した測定方法であるが、オートタップの落下高さは５ｍｍとした。

［１－３］ＢＥＴ比表面積

ＢＥＴ比表面積測定装置としてカンタクローム（Quantachrome）社製ＮＯＶＡ２２００ｅを用い、サンプルセル（９ｍｍ×１３５ｍｍ）に３ｇ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。

［１－４］平均面間隔ｄ００２

複合炭素粒子と標準シリコン（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１８×２０ｍｍ、深さ０．２ｍｍ）に充填し、以下のような条件で測定を行った。

[0096] ＸＲＤ装置：リガク製ＳｍａｒｔＬａｂ（登録商標）

Ｘ線種：Ｃｕ－Ｋα線

Ｋβ線除去方法：Ｎｉフィルター

Ｘ線出力：４５ｋＶ、２００ｍＡ

測定範囲：２４．０～３０．０ｄｅｇ．

スキャンスピード：２．０ｄｅｇ．／ｍｉｎ．

得られた波形に対し、学振法を適用し平均面間隔ｄ００２の値を求めた。（Ｉｗａｓｈｉｔａ　ｅｔ　ａｌ．，Ｃａｒｂｏｎ　ｖｏｌ．４２（２００４），ｐ．７０１－７１４参照）。

［１－５］Ｒ値とＲ値の変動係数

顕微レーザーラマン分光装置として日本分光株式会社ＮＲＳ－５１００を用い、励起波長５３２．３６ｎｍで測定を行った。

[0097] ラマンスペクトルにおける１３５０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度（ＩＤ）と１５

８０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度（ＩＧ）の比をＲ値（ＩＤ／ＩＧ）とする。

複合炭素粒子に対して以下の領域で顕微レーザーラマン分光イメージングを行った。

[0098] 測定ポイント：２２×２８箇所

測定ステップ：０．３２μｍ

測定エリア：７．０×９．０μｍ

上記測定のうち複合炭素粒子に相当する領域からランダムに１００点を抽出し、得られたＲ値の標準偏差をＲ値の平均値で割った値を変動係数とした。

[0099] また、Ｒ値の平均値を複合炭素粒子のＲ値とした。

［１－６］透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）観察による炭素性被膜層（Ｂ１）の状態と厚さ

複合炭素粒子をエタノールに分散させ、マイクログリッドメッシュに回収し、以下のような条件で測定を行った。

[0100] 透過型電子顕微鏡装置：日立製Ｈ－９５００

加速電圧：３００ｋＶ

観察倍率：３０，０００倍

測定から炭素性被膜層（Ｂ１）の状態を観察した。ランダムに１つの複合炭素粒子を選択し、その複合炭素粒子表面の被膜層を上記倍率にて５視野観察し、１視野当り２箇所の被膜層の厚さを測定した。各箇所の被膜層の厚さは、被膜層長さ１０ｎｍの平均値とした。この測定を、ランダムに選択した３つの複合炭素粒子に対して行い、合計３０点のデータを得て、その平均を被膜層の厚さとした。また、ＦＦＴ（Ｆａｓｔ Ｆｏｕｒｉｅｒ Ｔｒａｎｓｆｏｒｍ）パターンを評価することでグラフェン層、アモルファス炭素層等の層構造を決定した。

［１－７］走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）観察

走査型電子顕微鏡装置として日本電子株式会社製ＪＳＭ－７６００を用い、５，０００～３０，０００倍にて測定を行った（ＷＤは１０ｍｍ前後、加

速電圧１．０ｋｅＶ、２次電子像、ＧＢ－Ｈｉｇｈ）。

[0101] 上記条件での測定から複合炭素粒子の表面状態を観察した。ランダムに１つの複合炭素粒子を選択し、その複合炭素粒子表面に存在する炭素微粒子（Ｂ２）の一次粒子及び二次粒子の長径の長さを上記倍率にて５視野以上観察し、１視野当り５箇所の一次粒子及び二次粒子の長径の長さを測定した。この測定を、ランダムに選択した４つの複合炭素粒子に対して行い、合計１００点のデータを得た。炭素微粒子（Ｂ２）の一次粒子の平均粒径は、一次粒子１００点の長径の平均値から得た。炭素微粒子（Ｂ２）の二次粒子径の最大値は、二次粒子１００点の長径の最大値から得た。二次粒子が全くない場合は、二次粒子径の最大値は一次粒子径の最大値とした。

［１－８］示差熱分析（ＤＴＡ）

示差熱分析（ＤＴＡ）にはエスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製のＥＸＳＴＡＲ６０００　ＴＧ／ＤＴＡを用いた。白金パンの上に試料を１０ｍｇ載せ、空気１００ｍｌ／分流通下、５℃／分にて１０００℃まで昇温し測定した。標準物質はAl_2O_3を１０ｍｇ使用した。

［２］電池の作製

［２－１］電極用ペースト作製

後述する各実施例及び比較例で得られた複合炭素粒子を９６．５ｇ、導電助剤としてカーボンブラック（ＴＩＭＣＡＬ社製、Ｃ６５）を０．５ｇ、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）を１．５ｇ及び水を８０～１２０ｇ適宜加えて粘度を調節し、水系バインダー（昭和電工株式会社製、ポリゾール（登録商標）ＬＢ１５０）微粒子の分散した分散液１．５ｇを加え撹拌・混合し、充分な流動性を有するスラリー状の分散液を作製し、電極用ペーストとした。

［２－２］負極１の作製

電極用ペーストを高純度銅箔上でドクターブレードを用いて１５０μｍ厚に塗布し、７０℃で１２時間真空乾燥した。塗布部が４．２ｃｍ×４．２ｃｍとなるように打ち抜き機を用いて打ち抜いた後、超鋼製プレス板で挟み、

電極密度が１．３ｇ／ｃｍ^{3}となるようにプレスし、負極１を作製した。プレス後の活物質層の厚さは６５μｍである。

［２－３］負極２の作製

上記の電極用ペーストが塗布された銅箔を１６ｍｍφの円形に打ち抜いた後、負極１と同様の方法で、電極密度が１．３ｇ／ｃｍ^{3}となるようにプレスし、負極２を作製した。プレス後の活物質層の厚さは６５μｍである。

［２－４］正極の作製

ＬｉＦｅ$_2$ＰＯ$_4$（Ｄ５０：７μｍ）を９５ｇ、導電助剤としてのカーボンブラック（ＴＩＭＣＡＬ社製、Ｃ６５）を１．２ｇ、気相法炭素繊維（昭和電工株式会社製、ＶＧＣＦ（登録商標）－Ｈ）を０．３ｇ、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）を３．５ｇ、Ｎ－メチル－ピロリドンを適宜加えながら撹拌・混合し、正極用スラリーを作製した。

[0102] この正極用スラリーを厚み２０μｍのアルミ箔上に厚さが均一になるようにロールコーターにより塗布し、乾燥後、ロールプレスを行い、塗布部が４．２ｃｍ×４．２ｃｍとなるように打ち抜き、正極を得た。プレス後の活物質層の厚さは６５μｍである。

［２－５］電解液の作製

ＥＣ（エチレンカーボネート）３質量部、ＤＭＣ（ジメチルカーボネート）２質量部及びＥＭＣ（エチルメチルカーボネート）５質量部の混合液に、電解質としてＬｉＰＦ$_6$を１．２モル／リットル溶解し、添加剤としてＶＣ（ビニレンカーボネート）１質量部を加えて、電解液とした。

［２－６］電池の組み立て

（二極セル）

負極１の銅箔部にニッケルタブを、正極のアルミ箔部にアルミタブを超音波溶接機で溶接しとりつけた。ポリプロピレン製フィルム微多孔膜を介して、負極１の活物質層側と正極の活物質層側とを対向させ積層し、アルミラミネートフィルムによりパックし、電解液を注液後、開口部を熱融着により封止し、二極セルを作製した。

（対極リチウムセル（ハーフセル））

ポリプロピレン製のねじ込み式フタつきのセル（内径約１８ｍｍ）内において、負極２の活物質層側と１６ｍｍφに打ち抜いた金属リチウム箔との間にセパレーター（ポリプロピレン製マイクロポーラスフィルム（セルガード２４００））で挟み込んで積層し、電解液を加えて加締め機で加締めることで、対極リチウムセルを作製した。

［３］電池の評価

［３－１］初回クーロン効率の測定

対極リチウムセルを用いて２５℃に設定した恒温槽内で試験を行った。レストポテンシャルから０．００５Ｖまで０．０２ｍＡで定電流充電を行った。次に０．００５Ｖで定電圧充電に切り替え、定電流充電と定電圧充電とを合わせて４０時間になるように充電を行い、初回充電容量（ａ）を測定した。

[0103] 上限電圧１．５Ｖとして０．２ｍＡで定電流放電を行い、初回放電容量（ｂ）を測定した。

初回放電容量（ｂ）／初回充電容量（ａ）を百分率で表した値、すなわち１００×（ｂ）／（ａ）を初回クーロン効率とした。

［３－２］基準容量の測定

二極セルを用いて、２５℃に設定した恒温槽内で試験を行った。セルを上限電圧４Ｖとして０．２Ｃ（満充電状態の電池を１時間で放電する電流値を１Ｃとする、以下同様）で定電流充電したのち、カットオフ電流値０．８５ｍＡ、４Ｖで定電圧充電した。その後、下限電圧２Ｖ、０．２Ｃで定電流放電を行った。上記操作を計４回繰り返し、４回目の放電容量を二極セルの基準容量（ｃ）とした。

［３－３］高温サイクル特性の測定

二極セルを用いて、５５℃に設定した恒温槽中で試験を行った。充電はレストポテンシャルから上限電圧を４Ｖとして定電流値８５ｍＡ（５Ｃ相当）で定電流充電を行ったのち、カットオフ電流値０．３４ｍＡ、４Ｖで定電圧

充電を行った。

[0104] その後、下限電圧２Ｖとして、８５ｍＡで定電流放電を行った。

上記条件で、５００サイクル充放電を繰り返し、高温サイクル放電容量（ｄ）を測定した。上記条件で測定した高温サイクル放電容量（ｄ）／二極セルの基準容量（ｃ）を百分率で表した値、すなわち１００×（ｄ）／（ｃ）を高温サイクル容量維持率とした。

［３－４］内部抵抗（ＤＣ－ＩＲ）の測定

試験は２５℃に設定した恒温槽内で行った。満充電状態から満充電容量の５０％まで０．１Ｃで定電流放電をした。３０分休止後、１７ｍＡを５秒放電したときの電圧降下量からオームの法則（Ｒ＝ΔＶ／０．０１７）により二極セルの内部抵抗（ＤＣ－ＩＲ）（ｅ）を求めた。

［３－５］高温保存・回復特性の測定試験

二極セルを用いて、充電及び放電のいずれについても２５℃に設定した恒温槽内で試験を行った。セルを上限電圧４Ｖとして０．２Ｃで定電流充電したのち、カットオフ電流値０．３４ｍＡとして４Ｖで定電圧充電した。充電したセルを６０℃に設定した恒温槽で４週間静置後、下限電圧２Ｖで０．２Ｃで定電流放電し、放電容量を測定した。この放電容量を高温保存容量（ｆ）とした。二極セルの基準容量（ｃ）に対する高温保存容量（ｆ）を百分率で表した値、すなわち１００×（ｆ）／（ｃ）を高温保持特性の値とした。

[0105] 保存容量の測定後、セルを上限電圧４Ｖとして０．２Ｃで定電流充電したのち、カットオフ電流値０．３４ｍＡとして４Ｖで定電圧充電を行った。その後、下限電圧２Ｖ、０．２Ｃで定電流放電を行い、放電容量を測定した。この放電容量を高温回復容量（ｇ）とした。二極セルの基準容量（ｃ）に対する高温回復容量（ｇ）を百分率で表した値、すなわち１００×（ｇ）／（ｃ）を高温回復特性の値とした。

［３－６］低温充放電レート測定

二極セルを用いて試験を行った。２５℃に設定した恒温槽内にてセルを上限電圧４Ｖとして０．２Ｃで定電流充電したのち、カットオフ電流値０．３

４ｍＡとして４Ｖで定電圧充電した。充電したセルを－２０℃に設定した恒温槽にて下限電圧２Ｖ、１Ｃで定電流放電し、放電容量を測定した。この放電容量を低温放電容量（ｈ）とした。二極セルの基準容量（ｃ）に対する低温放電容量（ｈ）を百分率で表した値、すなわち１００×（ｈ）／（ｃ）を低温放電レート特性の値とした。

[0106] 低温放電容量の測定後、恒温槽内温度を２５℃に戻し、下限電圧２Ｖ、０．２Ｃで定電流放電を行った。そのセルを－２０℃に設定した恒温槽にて上限電圧４Ｖとして１Ｃで定電流充電したのち、カットオフ電流値０．３４ｍＡとして４Ｖで定電圧充電し、充電容量を測定した。この充電容量を低温充電容量（ｉ）とした。二極セルの基準容量（ｃ）に対する低温充電容量（ｉ）を百分率で表した値、すなわち１００×（ｉ）／（ｃ）を低温充電レート特性の値とした。

［４］原料

炭素粒子（Ａ）：

［黒鉛粒子（ＳＣＭＧ（登録商標））］

昭和電工株式会社製人造黒鉛、５０％粒子径（Ｄ５０）：６．０μｍ、ＢＥＴ比表面積：５．９m^2／ｇ、ラマンＲ値０．１０、中実構造。

[0107] ［シリコン含有アモルファス炭素粒子（ＳｉＣ）］

ＢＥＴ比表面積が９００m^2／ｇの市販活性炭に対して、窒素ガスと混合された１．３体積％のシランガス流を有する管炉で設定温度５００℃、圧力７６０ｔｏｒｒ、流量１００ｓｃｃｍ、６時間処理して得られたシリコン含有アモルファス炭素粒子（ＳｉＣ）を用いた。このＳｉＣはＤ５０が１０．０μｍ、ＢＥＴ比表面積が１６．９m^2／ｇ、ラマンＲ値１．１５、ケイ素含有量は３５ｗｔ％であった。

[0108] 炭素性被膜層（Ｂ１）の原料：表１及び表２に示す炭素質被覆材料。

炭素微粒子（Ｂ２）：カーボンブラック（ＴＩＭＣＡＬ製、ＳＵＰＥＲＣ６５）、ＢＥＴ比表面積：６２m^2／ｇ、一次粒子の平均粒径：５０ｎｍ（前記のＳＥＭ観察による測定）。

実施例１－２６，比較例１－２５、２９、３０：

各実施例及び各比較例において、表１及び表２に示す原料及び割合でマルチパーパスミキサー（日本コークス工業株式会社製）に投入し、常温で１０分間乾式混合を行った。その混合物を窒素ガス雰囲気下で表１及び２に示す温度にて電気式管状炉にて１時間熱処理を行い、複合炭素粒子または炭素粒子を得た。なお、表１及び２において、熱処理工程の欄に「なし」とあるのは、該当する熱処理工程を行っていないことを意味する。

[0109] 得られた複合炭素粒子に対し、各種物性を測定した。また、得られた複合炭素粒子を用いて電池を作製し評価した。その結果を表３～６に示す。

実施例５、７、比較例５及び１０で得られた複合炭素粒子のＳＥＭ写真を図１～４にそれぞれ示す。実施例５、比較例５で得られた複合炭素粒子のＲ値イメージング結果を図５及び６にそれぞれ示す。Ｒ値イメージングは濃淡がない方がＲ値のバラツキが少ない（変動係数が小さい）ことを表す。

比較例２６－２８、３１：

流動式反応炉にベンゼンを０．０５ｇ／Ｌ含む窒素ガスを１Ｌ／ｍｉｎで導入し、９００℃で表２に示す時間で、炭素粒子（Ａ）と炭素微粒子（Ｂ２）の混合物に流動状態で化学蒸着（Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ：ＣＶＤ）処理した。ＣＶＤ処理に用いたベンゼンの使用量は１～５質量％であった。

[0110] 得られた複合炭素粒子に対し、実施例と同様に各種物性を測定し電池の作製を行った。その結果を表４及び６に示す。

[0111]

[表1]

	原料											熱処理	
	炭素粒子(A)			炭素質被覆材			炭素質被覆材			炭素微粒子(B2)		最高温度	最高温度保持時間
	材料名	使用量[g]	質量部	材料名	使用量[g]	質量部	材料名	使用量[g]	質量部	使用量[g]	質量部	[℃]	[min]
実施例1	SCMG	495	99	コハク酸	5	1	なし	0	0	0.5	0.1	1100	60
実施例2	SCMG	485	97	コハク酸	10	2	なし	0	0	5	1	1100	60
実施例3	SCMG	435	87	コハク酸	40	8	なし	0	0	25	5	1100	60
実施例4	SCMG	495	99	クエン酸	5	1	なし	0	0	0.5	0.1	1100	60
実施例5	SCMG	485	97	クエン酸	10	2	なし	0	0	5	1	1100	60
実施例6	SCMG	435	87	クエン酸	40	8	なし	0	0	25	5	1100	60
実施例7	SCMG	494	99	グルタル酸	5	1	なし	0	0	1.5	0.3	1100	60
実施例8	SCMG	485	97	グルタル酸	10	2	なし	0	0	5	1	1100	60
実施例9	SCMG	435	87	グルタル酸	40	8	なし	0	0	25	5	1100	60
実施例10	SCMG	480	96	コハク酸	5	1	クエン酸	5	1	10	2	1100	60
実施例11	SCMG	420	84	コハク酸	25	5	クエン酸	25	5	30	6	1100	60
実施例12	SCMG	480	96	クエン酸	5	1	グルタル酸	5	1	10	2	1100	60
実施例13	SCMG	420	84	クエン酸	25	5	グルタル酸	25	5	30	6	1100	60
実施例14	SCMG	480	96	コハク酸	5	1	グルタル酸	5	1	10	2	1100	60
実施例15	SCMG	420	84	コハク酸	25	5	グルタル酸	25	5	30	6	1100	60
実施例16	SCMG	480	96	コハク酸	10	2	なし	0	0	10	2	700	60
実施例17	SCMG	480	96	コハク酸	10	2	なし	0	0	10	2	1300	60
実施例18	SCMG	460	92	マレイン酸	25	5	なし	0	0	15	3	1100	60
実施例19	SCMG	460	92	テレフタル酸	25	5	なし	0	0	15	3	1100	60
実施例20	SCMG	460	92	フタル酸	25	5	なし	0	0	15	3	1100	60
実施例21	SCMG	460	92	オキサロ酢酸	25	5	なし	0	0	15	3	1100	60
実施例22	SCMG	460	92	サリチル酸	25	5	なし	0	0	15	3	1100	60
実施例23	SCMG	460	92	酒石酸	25	5	なし	0	0	15	3	1100	60
実施例24	SCMG	460	92	没食子酸	25	5	なし	0	0	15	3	1100	60
実施例25	SIC	460	92	酒石酸	25	5	なし	0	0	15	3	1100	60
実施例26	SIC	460	92	クエン酸	25	5	なし	0	0	15	3	1100	60

[0112]

[表2]

	原料											焼成条件	
	炭素粒子(A)			炭素質被覆材			炭素質被覆材			炭素微粒子(B2)		焼成温度	焼成温度保持時間
	材料名	使用量[g]	質量部	材料名	使用量[g]	質量部	材料名	使用量[g]	質量部	使用量[g]	質量部	[℃]	[min]
比較例1	SCMG	500	100	なし	0	0	なし	0	0	0	0	なし	なし
比較例2	SCMG	500	100	なし	0	0	なし	0	0	0	0	1100	60
比較例3	SCMG	495	99	なし	0	0	なし	0	0	5	1	1100	60
比較例4	SCMG	495	99	ピッチ	5	1	なし	0	0	0.5	0.1	1100	60
比較例5	SCMG	485	97	ピッチ	10	2	なし	0	0	5	1	1100	60
比較例6	SCMG	435	87	ピッチ	40	8	なし	0	0	25	5	1100	60
比較例7	SCMG	495	99	コハク酸	5	1	なし	0	0	0	0	1100	60
比較例8	SCMG	495	99	コハク酸	0.25	0.05	なし	0	0	5	1	1100	60
比較例9	SCMG	350	70	コハク酸	125	25	なし	0	0	25	5	1100	60
比較例10	SCMG	495	99	クエン酸	0.25	0.05	なし	0	0	5	1	1100	60
比較例11	SCMG	350	70	クエン酸	125	25	なし	0	0	25	5	1100	60
比較例12	SCMG	495	99	グルタル酸	0.25	0.05	なし	0	0	5	1	1100	60
比較例13	SCMG	350	70	グルタル酸	125	25	なし	0	0	25	5	1100	60
比較例14	SCMG	490	98	フェノール	5	1	なし	0	0	5	1	1100	60
比較例15	SCMG	435	87	フェノール	40	8	なし	0	0	25	5	1100	60
比較例16	SCMG	490	98	安息香酸	5	1	なし	0	0	5	1	1100	60
比較例17	SCMG	435	87	安息香酸	40	8	なし	0	0	25	5	1100	60
比較例18	SCMG	485	97	フェノール	5	1	安息香酸	5	1	5	1	1100	60
比較例19	SCMG	425	85	フェノール	25	5	安息香酸	25	5	25	5	1100	60
比較例20	SCMG	485	97	ピッチ	5	1	コハク酸	5	1	5	1	1100	60
比較例21	SCMG	425	85	ピッチ	25	5	コハク酸	25	5	25	5	1100	60
比較例22	SCMG	485	97	ピッチ	5	1	クエン酸	5	1	5	1	1100	60
比較例23	SCMG	425	85	ピッチ	25	5	クエン酸	25	5	25	5	1100	60
比較例24	SCMG	485	97	ピッチ	5	1	グルタル酸	5	1	5	1	1100	60
比較例25	SCMG	425	85	ピッチ	25	5	グルタル酸	25	5	25	5	1100	60
比較例26	SCMG	490	98	ベンゼン	5	1	なし	0	0	5	1	900	20
比較例27	SCMG	480	92	ベンゼン	15	3	なし	0	0	25	5	900	60
比較例28	SCMG	450	90	ベンゼン	25	5	なし	0	0	25	5	900	100
比較例29	SCMG	490	98	ピッチ	5	1	PVA樹脂	5	1	0	0	1100	60
比較例30	SiC	495	99	ピッチ	5	1	なし	0	0	0.5	0.1	1100	60
比較例31	SiC	490	98	ベンゼン	5	1	なし	0	0	5	1	900	20

[0113]

[表3]

	複合炭素粒子												
	炭素性被膜層（B1）の状態	炭素性被膜層（B1）の厚さ [nm]	炭素微粒子（B2）の二次粒子径の最大値 [nm]	示差熱分析によるピーク温度 [℃]				R値の変動係数 [-]	R値 [-]	d002 [nm]	D50 [μm]	400回タップ密度 [g/cm^3]	BET比表面積 [m^2/g]
実施例1	グラフェン層	2	50	-	606	721	865	0.25	0.20	0.3361	6.0	0.7	3.9
実施例2	グラフェン層	4	300	-	606	720	866	0.22	0.29	0.3361	6.0	0.7	4.6
実施例3	グラフェン層	10	800	-	605	723	866	0.35	0.41	0.3363	6.1	0.6	7.2
実施例4	グラフェン層	3	50	-	610	723	867	0.24	0.19	0.3361	6.0	0.7	3.8
実施例5	グラフェン層	4	440	-	609	722	866	0.19	0.30	0.3361	6.0	0.7	4.7
実施例6	グラフェン層	10	860	-	610	721	868	0.36	0.45	0.3363	6.1	0.6	7.3
実施例7	グラフェン層	3	150	-	601	723	866	0.27	0.23	0.3361	6.0	0.7	4.0
実施例8	グラフェン層	6	420	-	600	722	867	0.22	0.29	0.3361	6.0	0.6	4.6
実施例9	グラフェン層	11	830	-	602	723	868	0.38	0.46	0.3362	6.1	0.6	7.2
実施例10	グラフェン層	4	520	-	603	720	864	0.25	0.31	0.3361	6.0	0.7	5.2
実施例11	グラフェン層	14	900	-	603	721	865	0.39	0.49	0.3362	6.1	0.6	7.9
実施例12	グラフェン層	2	550	-	604	722	867	0.25	0.31	0.3361	6.0	0.7	5.9
実施例13	グラフェン層	13	890	-	605	723	865	0.38	0.48	0.3362	6.1	0.6	8.0
実施例14	グラフェン層	3	420	-	604	721	867	0.26	0.30	0.3361	6.0	0.7	5.6
実施例15	グラフェン層	12	870	-	605	722	862	0.37	0.47	0.3362	6.1	0.6	8.1
実施例16	グラフェン層	4	540	-	606	721	863	0.25	0.30	0.3363	6.0	0.6	5.3
実施例17	グラフェン層	4	530	-	607	723	863	0.24	0.31	0.3361	6.0	0.7	5.2
実施例18	グラフェン層	6	610	-	610	725	862	0.26	0.36	0.3362	6.0	0.6	6.0
実施例19	グラフェン層	5	630	-	614	724	861	0.28	0.35	0.3362	6.0	0.6	5.9
実施例20	グラフェン層	6	620	-	611	722	862	0.27	0.36	0.3363	6.0	0.6	6.1
実施例21	グラフェン層	7	650	-	611	723	863	0.29	0.38	0.3362	6.0	0.6	6.2
実施例22	グラフェン層	5	590	-	602	723	864	0.28	0.37	0.3362	6.0	0.7	5.8
実施例23	グラフェン層	5	600	-	602	723	865	0.28	0.36	0.3363	6.0	0.6	6.0
実施例24	グラフェン層	6	600	-	603	721	865	0.27	0.37	0.3362	6.0	0.6	6.1
実施例25	グラフェン層	6	600	578	605	721	-	0.30	1.05	-	10.5	0.4	10.3
実施例26	グラフェン層	5	600	580	603	721	-	0.35	1.00	-	10.0	0.4	12.3

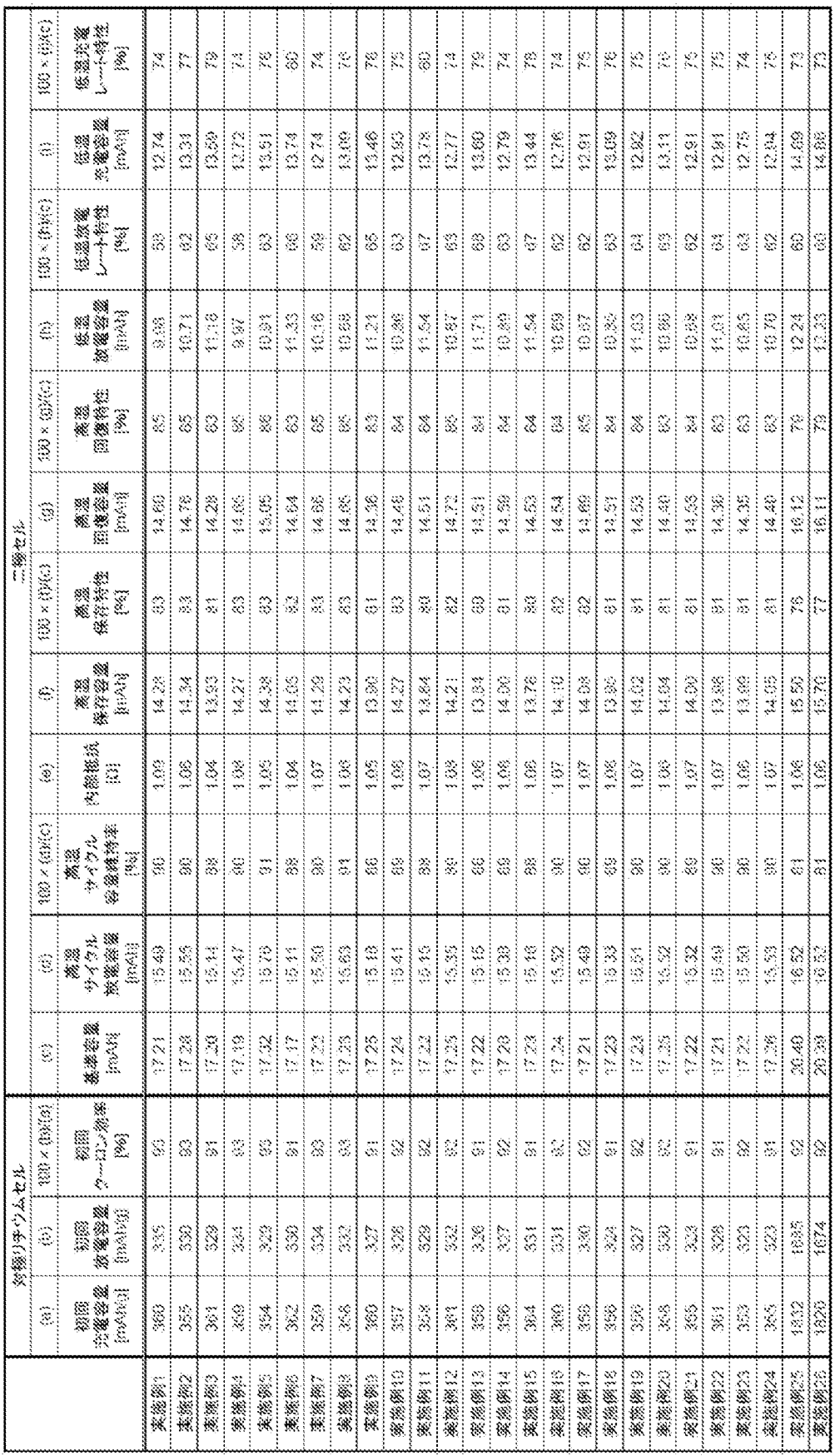
[0114]

[表4]

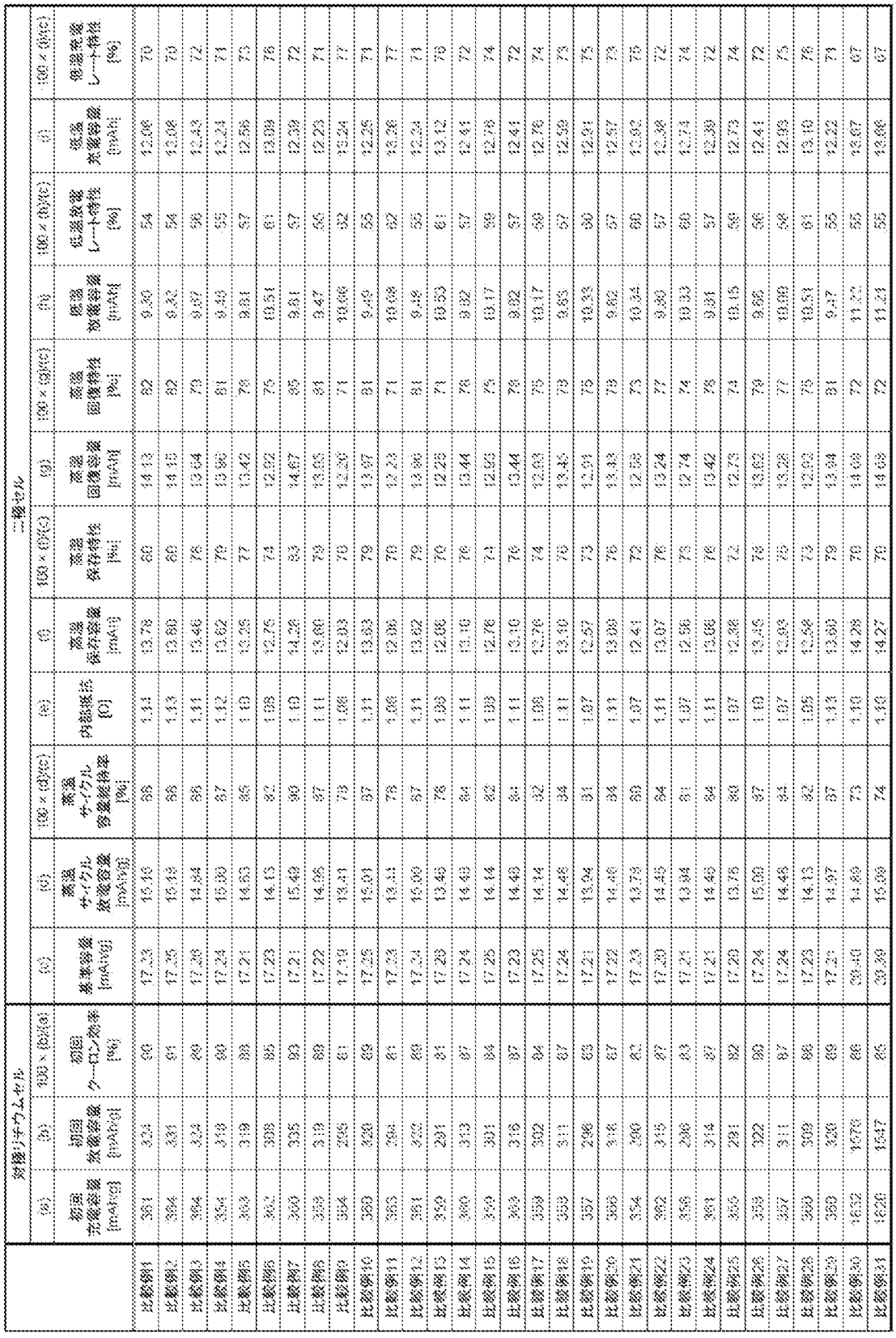
	複合炭素粒子														
	炭素性被膜層（B1）の状態	炭素性被膜層（B1）の厚さ [nm]	炭素質粒子（B2）の二次粒子径の最大値 [μm]	示差熱分析によるピーク温度 [℃]						尖鋭の変動係数 [-]	R値 [-]	d002 [nm]	D50 [μm]	405回タップ密度 [g/cm³]	BET比表面積 [m²/g]
比較例1	なし	-	-		-		-	-	865	0.80	0.10	0.3361	5.0	0.7	5.9
比較例2	なし	-	-		-		-	-	866	0.58	0.09	0.3361	5.9	0.7	5.0
比較例3	なし	-	2200	-	-		723	-	867	0.74	0.21	0.3361	5.9	0.7	6.6
比較例4	アセルファス炭素	-	1300	-	-	681	724	-	868	0.49	0.15	0.3361	6.5	0.6	4.0
比較例5	アセルファス炭素	-	2000	-	-	682	722	-	864	0.51	0.38	0.3361	6.1	0.6	4.6
比較例6	アセルファス炭素	-	2500	-	-	685	721	-	865	0.58	0.75	0.3362	6.4	0.5	6.8
比較例7	グラファイト	2	-	-	610	-	-	-	867	0.19	0.25	0.3361	6.0	0.7	3.8
比較例8	なし	-	2100	-	-	-	721	-	868	0.75	0.24	0.3361	5.9	0.7	5.5
比較例9	グラファイト	50	1400	-	610	-	723	-	867	0.54	0.79	0.3365	9.5	0.4	13.6
比較例10	なし	-	2200	-	-	-	721	-	868	0.72	0.24	0.3361	5.9	0.7	5.6
比較例11	グラファイト	50	1300	-	608	-	723	-	867	0.48	0.74	0.3366	10.2	0.4	13.9
比較例12	なし	-	2400	-	-	-	723	-	864	0.78	0.25	0.3361	5.9	0.7	6.0
比較例13	グラファイト	50	1400	-	607	-	721	-	867	0.50	0.72	0.3367	10.0	0.4	14.5
比較例14	アセルファス炭素	-	1500	-	-	652	726	-	868	0.81	0.30	0.3361	6.6	0.7	6.2
比較例15	アセルファス炭素	-	2400	-	-	655	724	-	864	0.52	0.76	0.3366	6.0	0.5	13.8
比較例16	アセルファス炭素	-	1300	-	-	635	723	-	867	0.67	0.29	0.3361	6.6	0.7	6.1
比較例17	アセルファス炭素	-	2300	-	-	637	722	-	868	0.55	0.73	0.3364	6.3	0.5	13.1
比較例18	アセルファス炭素	-	1500	-	-	662	722	-	865	0.75	0.30	0.3361	6.6	0.7	6.1
比較例19	アセルファス炭素	-	2600	-	-	664	725	-	867	0.51	0.75	0.3364	6.1	0.5	12.1
比較例20	アセルファス炭素	-	1300	-	-	658	721	-	868	0.63	0.29	0.3361	6.9	0.7	4.9
比較例21	アセルファス炭素	-	2300	-	-	646	722	-	864	0.48	0.75	0.3363	6.6	0.5	8.3
比較例22	アセルファス炭素	-	1400	-	-	650	724	-	865	0.68	0.30	0.3361	6.6	0.7	5.0
比較例23	アセルファス炭素	-	2400	-	-	645	725	-	867	0.45	0.76	0.3362	6.1	0.6	8.5
比較例24	アセルファス炭素	-	1600	-	-	648	724	-	868	0.71	0.26	0.3361	6.0	0.7	4.9
比較例25	アセルファス炭素	-	2400	-	-	647	722	-	864	0.49	0.75	0.3362	6.2	0.5	8.4
比較例26	グラファイト	40	1600	-	-	661	724	-	867	0.43	0.49	0.3362	6.2	0.7	6.2
比較例27	グラファイト	60	5200	-	-	669	725	-	868	0.32	0.64	0.3363	8.9	0.5	8.4
比較例28	グラファイト	170	2600	-	-	668	723	-	865	0.25	1.43	0.3367	9.8	0.4	7.6
比較例29	アセルファス炭素	-	-	-	-	625	650	-	868	0.55	0.35	0.3362	6.1	0.6	4.8
比較例30	アセルファス炭素	-	1300	578	-	661	724	-	-	0.55	1.12	-	10.5	0.4	10.5
比較例31	グラファイト	45	1500	580	-	669	725	-	-	0.54	1.08	-	10.0	0.4	12.5

[0115]

[表5]



[0116] [表6]



実施例の複合炭素粒子は、図及び表から炭素粒子表面に薄いグラフェン層

と均一に分散した炭素微粒子（Ｂ２）とを含む炭素性被覆層（Ｂ）が形成され、各実施例の電池評価の結果が比較例より向上していることがわかる。

[0117] 実施例と比較例１～２とを対比することより明らかなように、炭素粒子（Ａ）表面にグラフェン層と炭素微粒子（Ｂ２）とを含む炭素性被覆層（Ｂ）が形成された複合炭素粒子は、表面に被覆層が形成されていない炭素粒子に比べて、高温特性及び低温特性がバランス良く向上する。

[0118] 実施例２、５及び８と比較例３とを対比することにより明らかなように、炭素粒子（Ａ）表面にグラフェン層と炭素微粒子（Ｂ２）とを含む炭素性被覆層（Ｂ）が形成された複合炭素粒子は、炭素粒子（Ａ）と炭素微粒子（Ｂ２）とを混合してなるグラフェン層を有しない複合炭素粒子に比べて、初回クーロン効率、高温特性及び低温特性のすべてにおいて優れている。

[0119] 実施例１～３と比較例４～６とをそれぞれ対比することにより明らかなように、炭素粒子（Ａ）表面にグラフェン層と炭素微粒子（Ｂ２）とを含む炭素性被覆層（Ｂ）が形成された複合炭素粒子は、炭素粒子（Ａ）表面にアモルファス層と炭素微粒子（Ｂ２）とを含む炭素性被覆層（Ｂ）が形成された複合炭素粒子に比べて、初回クーロン効率、高温特性において優れている。比較例１４～２５のように、アモルファス層の原料や配合比を変更しても上記傾向に変わりはない。

[0120] 実施例１、４及び７と比較例７とを対比することにより明らかなように、炭素粒子（Ａ）表面にグラフェン層と炭素微粒子（Ｂ２）とを含む炭素性被覆層（Ｂ）が形成された複合炭素粒子は、炭素粒子（Ａ）表面にグラフェン層が形成され炭素微粒子（Ｂ２）が含まれない複合炭素粒子に比べて、低温特性が向上している。

[0121] カルボン酸化合物を用いてもその量が少なすぎるとグラフェン層が形成されず、カルボン酸化合物を用いる効果が十分に発揮されない（比較例８、１０及び１２）。逆にカルボン酸化合物の量が多すぎると、ｄ００２の増大及びタップ密度の低下が生じるとともに、Ｒ値及びＢＥＴ比表面積が過剰に上昇し、初回クーロン効率や高温特性が大幅に低下する（比較例９、１１及び

１３）。

[0122] 炭素性被覆層形成原料として所定のカルボキシ基やヒドロキシ基を含まない化合物を用いた複合炭素粒子は、炭素性被覆層（Ｂ）がアモルファス炭素層となり、炭素微粒子（Ｂ２）の分散性が悪く初回クーロン効率や高温での電池特性は劣っている（比較例１４～１９）。炭素質被覆材としてカルボン酸化合物とピッチの両方を用いた複合炭素粒子もまた、炭素性被覆層（Ｂ）がアモルファス炭素層となり、炭素微粒子（Ｂ２）の分散性が悪く初回クーロン効率や高温での電池特性は劣っている（比較例２０～２５）。また、炭素性被覆層（Ｂ）がアモルファス炭素層の場合、Ｒ値の変動係数が大きいことから、コーティングが不均一であり、被覆の効果が十分に得られていない

ＣＶＤ処理による被覆を行った場合には、炭素粒子のような凹凸の大きい粒子に対してグラフェン層を薄く制御することが困難であり、また炭素微粒子（Ｂ２）の二次粒子の大きさを小さくする効果も得られず、高温での電池特性が十分ではない（比較例２６～２８、３０）。

[0123] 炭素性被覆材としてソフトカーボンであるピッチとハードカーボンであるＰＶＡ（ポリビニルアルコール）樹脂を被覆層形成材料として同時に用いた場合、空気中での示差熱分析において６２５℃と６５０℃と８６８℃に異なる示差熱ピークが観察され、高温特性、低温特性が共に十分ではない（比較例２９）。

[0124] 実施例２５，２６と比較例３０を対比することにより明らかなように、炭素粒子（Ａ）としてシリコン含有アモルファス炭素粒子（ＳｉＣ）を用いた場合も、表面にグラフェン層と炭素微粒子（Ｂ２）とを含む炭素性被覆層（Ｂ）が形成された複合炭素粒子は、炭素粒子（Ａ）表面にアモルファス層と炭素微粒子（Ｂ２）とを含む炭素性被覆層（Ｂ）が形成された複合炭素粒子に比べて、初回クーロン効率、高温特性において優れている。

請求の範囲

[請求項1] 炭素粒子（Ａ）及びその表面を被覆する炭素性被覆層（Ｂ）を含む複合炭素粒子であって、前記炭素性被覆層（Ｂ）は炭素性被膜層（Ｂ１）と炭素微粒子（Ｂ２）とを含み、前記炭素性被膜層（Ｂ１）は厚さが０．１ｎｍ以上３０．０ｎｍ以下の、単層または多層のグラフェン層を含む、複合炭素粒子。

[請求項2] 顕微ラマン分光分析法によって測定されるＲ値（１３５０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度（ＩＤ）と１５８０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度（ＩＧ）の比（ＩＤ／ＩＧ））の変動係数が０．５０以下である請求項１に記載の複合炭素粒子。

[請求項3] ラマン分光分析法によって測定されるＲ値（１３５０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度（ＩＤ）と１５８０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度（ＩＧ）の比（ＩＤ／ＩＧ））が０．１０以上１．５０以下である請求項１または請求項２に記載の複合炭素粒子。

[請求項4] 空気中での示差熱分析（ＤＴＡ）において２００℃以上６２０℃未満に１つのピークと、６２０℃以上１０００℃以下に２つ以上のピークを有する請求項１～３のいずれか１項に記載の複合炭素粒子。

[請求項5] 空気中での示差熱分析（ＤＴＡ）において２００℃以上６００℃未満に１つ以上のピークと、６００℃以上６２０℃未満に１つのピークと、６２０℃以上１０００℃以下に１つ以上のピークを有する請求項１～３のいずれか１項に記載の複合炭素粒子。

[請求項6] レーザー回折法による体積基準累積粒度分布における５０％粒子径（Ｄ５０）が１．０μｍ以上５０．０μｍ以下であり、４００回タッピング密度が０．３０ｇ／ｃｍ^{3}以上１．５０ｇ／ｃｍ^{3}以下である請求項１～５のいずれか１項に記載の複合炭素粒子。

[請求項7] ＢＥＴ比表面積が０．１ｍ^2／ｇ以上４０．０ｍ^2／ｇ以下である請求項１～６のいずれか１項に記載の複合炭素粒子。

[請求項8] 前記炭素粒子（Ａ）が、黒鉛粒子である請求項１～７のいずれか１

項に記載の複合炭素粒子。

[請求項9] 前記炭素粒子（Ａ）が、シリコンを含有する請求項１～８のいずれか１項に記載の複合炭素粒子。

[請求項10] （複合炭素粒子のＢＥＴ比表面積）／（炭素粒子（Ａ）のＢＥＴ比表面積）が０．３０以上１０．００以下である請求項１～９のいずれか１項に記載の複合炭素粒子。

[請求項11] 前記複合炭素粒子および前記炭素粒子（Ａ）のラマン分光分析法によって測定されるＲ値（１３５０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度（ＩＤ）と１５８０ｃｍ$^{-1}$付近のピーク強度（ＩＧ）との比（ＩＤ／ＩＧ））の比（（複合炭素粒子のＲ値）／（炭素粒子（Ａ）のＲ値））が１．５０以上２０．００以下である請求項１～１０のいずれか１項に記載の複合炭素粒子。

[請求項12] 前記炭素微粒子（Ｂ２）の一次粒子の平均粒径が１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下、二次粒子径の最大値が１０００ｎｍ以下である請求項１～１１のいずれか１項に記載の複合炭素粒子。

[請求項13] 請求項１～１２のいずれか１項に記載の複合炭素粒子を製造する方法であって、

炭素粒子（Ａ）を７０．０質量部以上９９．８９質量部以下、カルボキシ基及びヒドロキシ基をそれぞれ１つ以上有するヒドロキシカルボン酸化合物を０．１質量部以上２０．０質量部以下、および炭素微粒子（Ｂ２）を０．０１質量部以上１０．０質量部以下の割合（ただし、前記炭素粒子（Ａ）と前記ヒドロキシカルボン酸化合物と前記炭素微粒子（Ｂ２）との合計を１００質量部とする。）で含む混合物を熱処理する工程を含む複合炭素粒子の製造方法。

[請求項14] 請求項１～１２のいずれか１項に記載の複合炭素粒子を製造する方法であって、

炭素粒子（Ａ）を７０．０質量部以上９９．８９質量部以下、ヒドロキシ基を有さずカルボキシ基を２つ以上有するポリカルボン酸化合

物を０．１質量部以上２０．０質量部以下、および炭素微粒子（Ｂ２）を０．０１質量部以上１０．０質量部以下の割合（ただし、前記炭素粒子（Ａ）と前記ポリカルボン酸化合物と前記炭素微粒子（Ｂ２）との合計を１００質量部とする。）で含む混合物を熱処理する工程を含む複合炭素粒子の製造方法。

[請求項15] 請求項１～１２のいずれか１項に記載の複合炭素粒子を製造する方法であって、

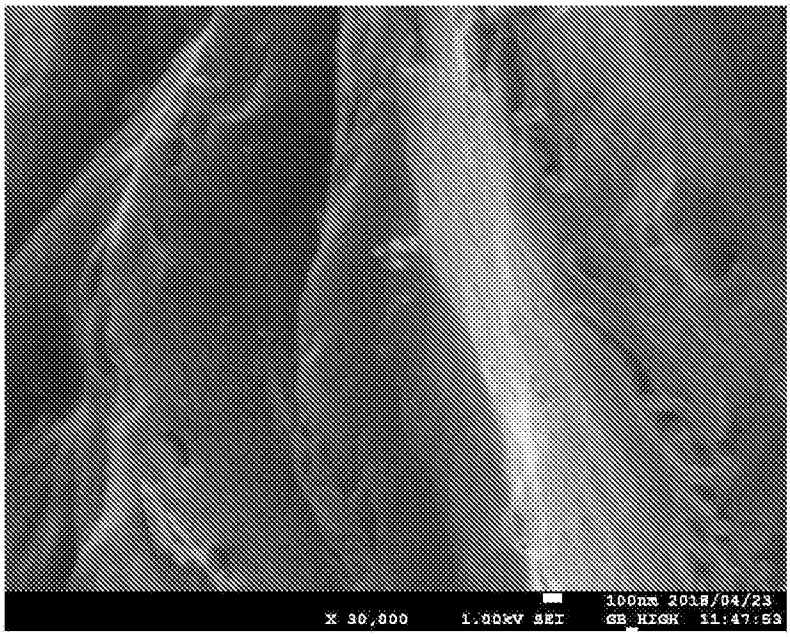
炭素粒子（Ａ）を７０．０質量部以上９９．８９質量部以下、カルボキシ基及びヒドロキシ基をそれぞれ１つ以上有するヒドロキシカルボン酸化合物とヒドロキシ基を有さずカルボキシ基を２つ以上有するポリカルボン酸化合物とを合計で０．１質量部以上２０．０質量部以下、および炭素微粒子（Ｂ２）を０．０１質量部以上１０．０質量部以下の割合（ただし、前記炭素粒子（Ａ）と前記ヒドロキシカルボン酸化合物と前記ポリカルボン酸化合物と前記炭素微粒子（Ｂ２）との合計を１００質量部とする。）で含む混合物を熱処理する工程を含む複合炭素粒子の製造方法。

[請求項16] 請求項１～１２のいずれか１項に記載の複合炭素粒子を含む負極活物質。

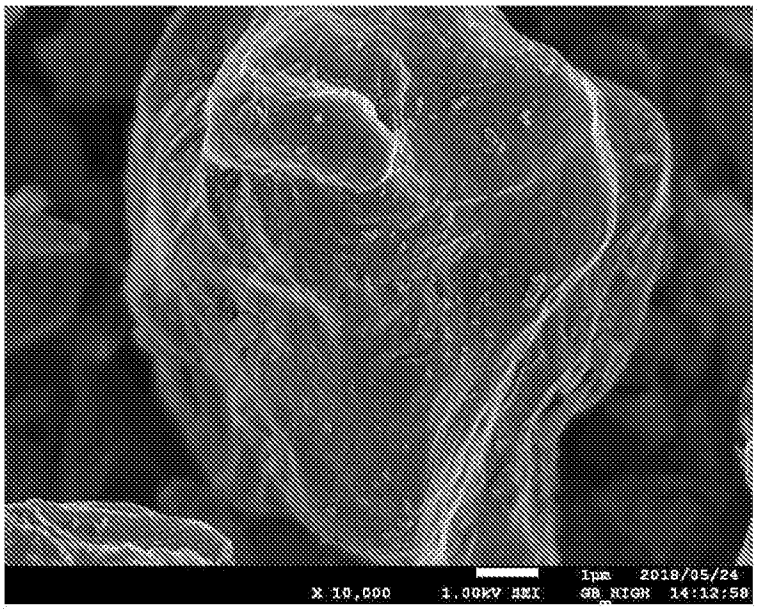
[請求項17] 請求項１６に記載の負極活物質と集電体とを含む負極。

[請求項18] 請求項１７に記載の負極を用いたリチウムイオン二次電池。

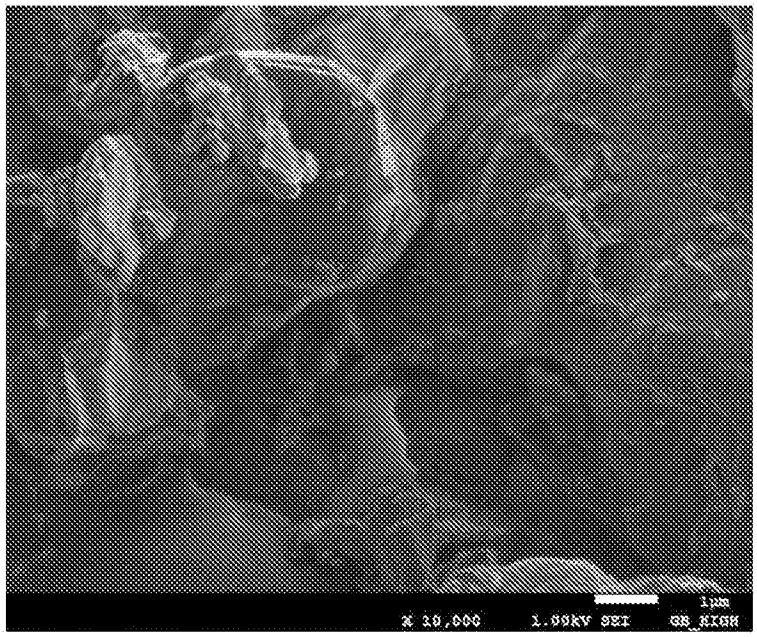
[図1]


100nm 2018/04/23
X 30,000 1.00kV SEI GB HIGH 11:47:53

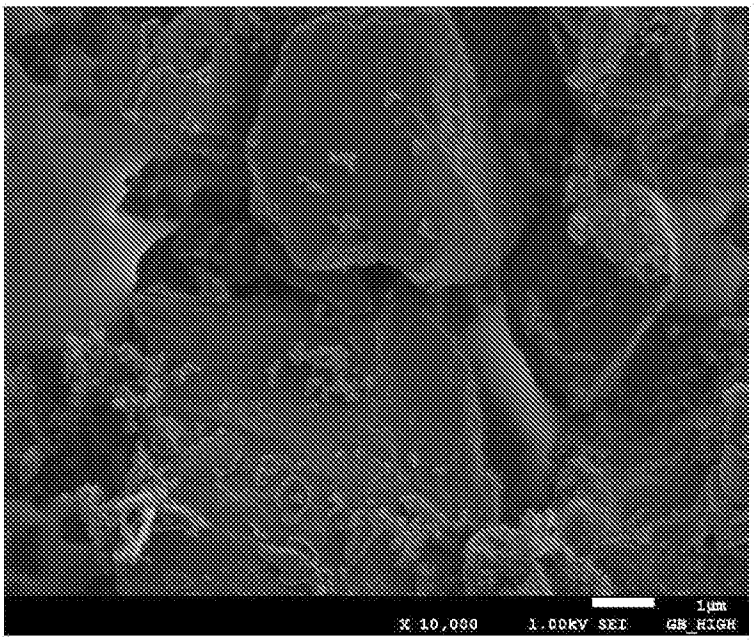
[図2]


1μm 2018/05/24
X 10,000 1.00kV SEI GB HIGH 14:12:50

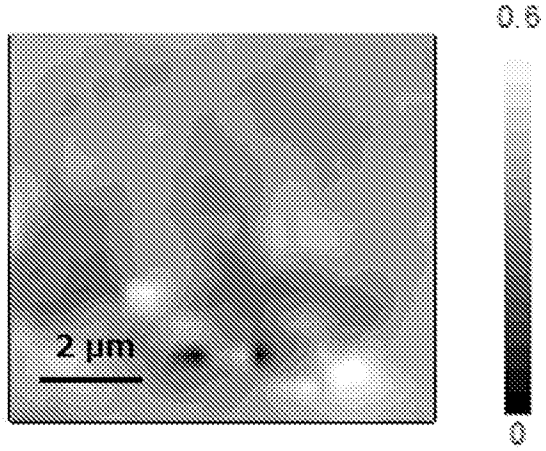
[図3]


1μm
X 10,000 1.00kV SEI GB_HIGH

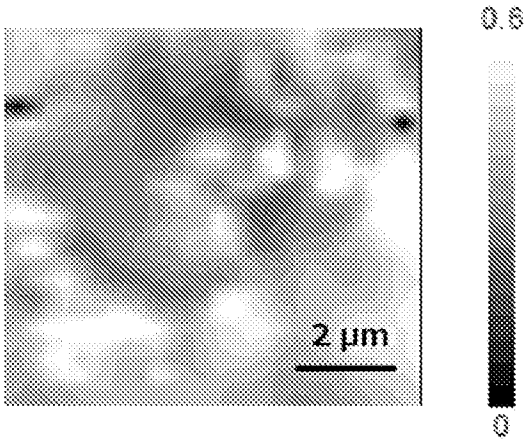
[図4]


1μm
X 10,000 1.00kV SEI GB_HIGH

[図5]


2 μm
0.6
0

[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/016523

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B 32/00(2017.01)i; C01B 32/182(2017.01)i; C01B 32/21(2017.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i
FI: C01B32/00; H01M4/36 C; H01M4/36 B; H01M4/36 D; H01M4/587; C01B32/182; C01B32/21
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)
C01B32/00; C01B32/182; C01B32/21; H01M4/36; 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.
X Y A	JP 2015-519699 A (HYDRO-QUÉBEC, SEI CORPORATION) 09.07.2015 (2015-07-09) claims, paragraphs [0028], [0030], [0082]-[0092], fig. 1	1-4, 6-12, 16-18 5-12, 16-18 13-15
Y	JP 2001-345100 A (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 14.12.2001 (2001-12-14) paragraphs [0003]-[0005]	5-12, 16-18
A	JP 2016-21393 A (OCI COMPANY LTD.) 04.02.2016 (2016-02-04) entire text	1-18
A	JP 2019-506708 A (NEC CORP., UNIVERSITY OF HYOGO) 07.03.2019 (2019-03-07) entire text	1-18
A	JP 2014-123561 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA, UMICORE) 03.07.2014 (2014-07-03) entire text	1-18

☐ 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	Date of mailing of the international search report
24 June 2020 (24.06.2020)	07 July 2020 (07.07.2020)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application no.
PCT/JP2020/016523

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2015-519699 A	09 Jul. 2015	US 2015/0162610 A1 claims, paragraphs [0027], [0229], [0084]-[0094], fig. 1 WO 2013/166598 A1 CA 2776205 A1 KR 10-2015-0021033 A CN 104471753 A	
JP 2001-345100 A	14 Dec. 2001	(Family: none)	
JP 2016-21393 A	04 Feb. 2016	US 2016/0013481 A1 entire text KR 10-2016-0008041 A CN 105280919 A	
JP 2019-506708 A	07 Mar. 2019	US 2019/0006675 A1 entire text WO 2017/122230 A1	
JP 2014-123561 A	03 Jul. 2014	US 2015/0295233 A1 entire text WO 2014/080632 A1 EP 2924783 A1 CN 104813518 A KR 10-2015-0084795 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/016523

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C01B 32/00(2017.01)i; C01B 32/182(2017.01)i; C01B 32/21(2017.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i
FI: C01B32/00; H01M4/36 C; H01M4/36 B; H01M4/36 D; H01M4/587; C01B32/182; C01B32/21

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））

C01B32/00; C01B32/182; C01B32/21; H01M4/36; H01M4/587

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０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

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	JP 2015-519699 A（ハイドローケベック、エス・イー・アイ株式会社）09.07.2015 (2015-07-09) 特許請求の範囲,段落0028,0030,0082-0092,図1	1-4,6-12,16-18
Y		5-12,16-18
A		13-15
Y	JP 2001-345100 A（日立化成工業株式会社）14.12.2001 (2001-12-14) 段落0003-0005	5-12,16-18
A	JP 2016-21393 A（ オーシーアイ カンパニー リミテッド）04.02.2016 (2016-02-04) 全文	1-18
A	JP 2019-506708 A（日本電気株式会社、公立大学法人兵庫県立大学）07.03.2019 (2019-03-07) 全文	1-18
A	JP 2014-123561 A（昭和電工株式会社、ユミコア）03.07.2014 (2014-07-03) 全文	1-18

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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	国際調査報告の発送日
24.06.2020	07.07.2020

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）
青木　千歌子 4G 9351

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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/JP2020/016523

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-519699 A	09.07.2015	US 2015/0162610 A1 特許請求の範囲,段落 0027,00229,0084-0094,図1 WO 2013/166598 A1 CA 2776205 A1 KR 10-2015-0021033 A CN 104471753 A	
JP 2001-345100 A	14.12.2001	（ファミリーなし）	
JP 2016-21393 A	04.02.2016	US 2016/0013481 A1 全文 KR 10-2016-0008041 A CN 105280919 A	
JP 2019-506708 A	07.03.2019	US 2019/0006675 A1 全文 WO 2017/122230 A1	
JP 2014-123561 A	03.07.2014	US 2015/0295233 A1 全文 WO 2014/080632 A1 EP 2924783 A1 CN 104813518 A KR 10-2015-0084795 A	