

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2018-532222  
(P2018-532222A)

(43) 公表日 平成30年11月1日(2018.11.1)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/587	(2010.01)	HO 1 M 4/587 5 H017
HO 1 M 4/36	(2006.01)	HO 1 M 4/36 D 5 H050
HO 1 M 4/38	(2006.01)	HO 1 M 4/38
HO 1 M 4/48	(2010.01)	HO 1 M 4/48
HO 1 M 4/485	(2010.01)	HO 1 M 4/485

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-567668 (P2017-567668)	(71) 出願人	511089686 イメリス グラファイト アンド カーボン スイッツアーランド リミティド スイス国, チアッカ-6743 ボディオ, ストラーダ インドゥストリアレ
(86) (22) 出願日	平成28年10月21日 (2016.10.21)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成30年2月9日 (2018.2.9)	(74) 代理人	100123582 弁理士 三橋 真二
(86) 國際出願番号	PCT/EP2016/075423	(74) 代理人	100173107 弁理士 胡田 尚則
(87) 國際公開番号	W02017/068147	(74) 代理人	100128495 弁理士 出野 知
(87) 國際公開日	平成29年4月27日 (2017.4.27)	(74) 代理人	100146466 弁理士 高橋 正俊
(31) 優先権主張番号	15190921.5		
(32) 優先日	平成27年10月21日 (2015.10.21)		
(33) 優先権主張国	歐州特許庁 (EP)		
(31) 優先権主張番号	62/244, 556		
(32) 優先日	平成27年10月21日 (2015.10.21)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】スノーボール様形態を有する炭素質複合材料

## (57) 【要約】

本開示は、好ましい結晶学的、形態学的及び機械的特性を有する等方性炭素質複合粒子の新規製造方法に関するもので、比較的微細な炭素質一次粒子を炭素質バインダ前駆体材料でコーティングし、塊化させ、最終的に約1850 ~ 3500 の温度で熱処理して、バインダ前駆体材料を非グラファイト又はグラファイト炭素に転化させ、それにより、安定な高度に等方性の炭素質複合材料となり、凝集物の一次粒子は炭化/グラファイト化バインダによって一緒に保持されている。本開示はまた、本開示に記載の方法によって得ることができる等方性炭素質複合粒子に関するものである。本開示はさらに、様々な用途における前記等方性炭素質複合材料の使用に関するもので、該使用は、リチウムイオン電池の負電極における活性材料としての前記等方性炭素質複合材料の使用、及び、前記等方性炭素質複合材料を含む二次製品における使用を含む。

【選択図】図3

Figure 3: Scanning electron microscopy (SEM) images of graphitic carbon powder 8



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

多数の凝集した一次粒子を含み、前記一次粒子は該一次粒子の表面に付着した炭素質バインダ材料によって一緒に保持されていることを特徴とする、炭素質複合粒子。

## 【請求項 2】

前記複合粒子は、複合粒子を $15\text{kN}/\text{cm}^2$ で10秒間プレスした後に、BET比表面積が $3.5\text{m}^2/\text{g}$ を超えて増加せず、及び/又は、80%（プレス前のBET比表面積と比較して）を超えて増加しない圧力安定性をさらに特徴とする、請求項1記載の炭素質複合粒子。

## 【請求項 3】

前記複合粒子は熱重量分析による非グラファイト炭素の質量損失が5%未満又は2%未満又は1%未満又は0.5%未満であることをさらに特徴とする、請求項1又は2記載の炭素質複合粒子。

## 【請求項 4】

前記複合粒子は、ラマン分光法により $I_D/I_G$ バンド振幅比を測定することによって決定される表面結晶化度が $\text{La} > 4\text{nm}$ 又は $> 6\text{nm}$ 又は $> 10\text{nm}$ のLaで表される表面結晶性を有することを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

## 【請求項 5】

前記凝集複合粒子中の一次粒子がほぼランダムな又はランダムな配向であることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

## 【請求項 6】

電気、機械及び/又は熱伝導特性が等方的である、請求項1～5のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

## 【請求項 7】

前記炭素質複合粒子は、[004]反射と[110]反射とのピーク面積比が10未満又は8未満又は6未満又は4未満であることをさらに特徴とする、請求項1～6のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

## 【請求項 8】

前記炭素質複合粒子は、下記のことをさらに特徴とする、請求項1～7のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

i)  $0.3 \sim 20\text{m}^2/\text{g}$ のBET比表面積（BET SSA）、

ii) 300nm未満の結晶子サイズ $L_c$ ；

iii) 少なくとも2.00又は少なくとも2.10又は少なくとも2.20 $\text{g}/\text{cm}^3$ のキシレン密度、

iv) 少なくとも1又は少なくとも2又は少なくとも3の $L_c/L_a$ 比、及び/又は、

v) 10～90%のスプリングバック、及び/又は、

vi) 前記一次粒子を結合させる炭素質バインダ材料がグラファイト又は非グラファイト炭素又はその両方であること。

## 【請求項 9】

前記一次粒子は、天然グラファイト、合成グラファイト、グラフェン、グラフェンナノプレートレット、グラフェン又は炭素纖維、フラーレン、ナノグラファイト、ハードカーボン、ソフトカーボン、石油系又は石炭系コークス、グラファイト化微細コークス、チャーチカーボンブラック、単層ナノチューブ（SWNT）、多層ナノチューブ（MWNT）を包含するカーボンナノチューブ（CNT）又は上記のいずれかの混合物などの炭素質材料から選択され、

ケイ素、酸化ケイ素、スズ、酸化スズ又は二酸化スズ、アルミニウム、ビスマス、チタン酸リチウム又は上記の非炭素材料のいずれかの混合物などの非炭素質材料と場合により混合されている、請求項1～8のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

## 【請求項 10】

前記一次粒子は单一材料から選択され、場合により、单一炭素質材料から選択される、請求項1～9のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

## 【請求項 11】

10

20

30

40

50

前記一次粒子は少なくとも2、3、4又は少なくとも5種の異なる材料から選択される、請求項1～10のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

【請求項12】

前記炭素質バインダ材料は前記複合粒子中のすべての一次粒子について同一である、請求項1～11のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

【請求項13】

前記一次粒子の表面に付着した前記炭素質バインダ材料はグラファイト炭素である、請求項1～12のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

【請求項14】

前記複合粒子は、層間距離 $c/2$ が0.337nm以下であることを特徴とするグラファイト複合粒子（「グラファイト複合粒子」）である、請求項1～13のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

【請求項15】

前記一次粒子の表面に付着した前記炭素質バインダ材料は非グラファイト炭素である、請求項1～12のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

【請求項16】

前記複合粒子は、少なくとも0.338nm又は少なくとも0.340nmの層間距離 $c/2$ を特徴とする非グラファイト複合粒子（「非グラファイト複合粒子」）である、請求項1～12及び15のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

【請求項17】

走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察される前記一次粒子の長軸の平均長さは1～15μm又は1～10μm又は1～7μmである、請求項1～16のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

【請求項18】

前記炭素質バインダ材料は前記複合粒子中の一次粒子の少なくとも一部について異なり、場合により、少なくとも2、3、4、5又はそれ以上の異なる炭素質バインダ材料は複合粒子中に存在することを特徴とする、請求項1～17のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

【請求項19】

前記複数の炭素質バインダ材料は異なるコーティング方法によって、及び/又は、異なる炭素前駆体を使用することによって得られる、請求項18記載の炭素質複合粒子。

【請求項20】

前記一次粒子の表面に付着した炭素質バインダ材料は以下から選択される方法によって得ることができる、請求項1～19のいずれか1項記載の炭素質複合粒子、

i) 一次炭素質粒子と炭素質バインダ前駆体材料との混合及びその後の前記炭素質バインダ前駆体材料の炭化、

ii) 一次炭素質粒子と炭素質バインダ前駆体材料との混合及びその後の前記炭素質バインダ前駆体材料の高温処理(>1850)、

iii) 炭素前駆体を一次粒子上で溶融すること、

iv) ピッチコーティング、

v) 熱分解、及び、

vi) 蒸発。

【請求項21】

前記複合粒子の粒度分布(PSD)が5～70μmの $D_{90}$ 値及び/又は2～30μmの $D_{50}$ 値及び/又は0.5～20μmの $D_{10}$ 値を有することをさらに特徴とする、請求項1～20のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

【請求項22】

前記炭素質複合粒子は、前記複合粒子の表面上の非グラファイト炭素コーティングをさらに特徴とする、請求項1～21のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

【請求項23】

10

20

30

40

50

カーボンブラック、コロイド状グラファイト、グラフェン、グラフェンナノプレートレット、グラフェン又は炭素繊維、フラーレン、ナノグラファイト、チャー、単層ナノチューブ(SWNT)、多層ナノチューブ(MWNT)を包含するカーボンナノチューブ(CNT)又は上記のいずれかの混合物、ケイ素、アルミニウム、スズ、銀、銅、ニッケル、アンチモン、ゲルマニウムなどの金属/メタロイド、 $TiO_2$ 、チタン酸リチウム、酸化ケイ素又は酸化スズなどの金属/メタロイド酸化物、カルコゲナイト又は金属合金からなる群より選択される添加剤をさらに含み、場合により、金属/メタロイドはケイ素、アルミニウム又はスズ、又は、前記金属を含む合金から選択されることを特徴とする、請求項1～22のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

## 【請求項24】

200mg/kg未満、150mg/kg未満、30mg/kg未満、10mg/kg未満、5mg/kg未満、2mg/kg未満、1mg/kg未満又は0.5mg/kg未満の多環芳香族炭化水素(PAH)濃度を有する、請求項1～23のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

## 【請求項25】

前記粒子は、リチウムイオン電池の負電極に活性材料として存在する場合に、レート能力2C/0.2Cが少なくとも97%又は少なくとも98%又は少なくとも99%又は少なくとも99.5%であることをさらに特徴とする、請求項1～24のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

## 【請求項26】

請求項30～56のいずれか1項記載の方法によって得ることができる、請求項1～25のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

## 【請求項27】

請求項1～26のいずれか1項記載の炭素質複合粒子を含む組成物。

## 【請求項28】

本開示に記載の1つ以上の他のタイプの炭素質複合粒子と一緒に混合された、請求項27記載の組成物。

## 【請求項29】

他の未変性又は変性炭素質粒子と一緒に混合された、請求項27又は請求項28記載の組成物。

## 【請求項30】

(a) 場合により溶媒の存在下に、炭素質バインダ前駆体材料を炭素質粒子の表面に付着させることによって、炭素質バインダ前駆体材料による炭素質粒子のコーティングを形成すること、

(b) 工程(a)において溶媒を使用した場合に、工程aから得られる材料を乾燥させること、

(c) 工程(a)又は工程(b)の間又は後に、コーティングされた一次炭素質粒子の塊化を引き起こすこと、

を含む、炭素質複合粒子の製造方法。

## 【請求項31】

前記方法は、工程(c)からの塊化した一次粒子を300～3500の間の熱処理に供することをさらに含み、好ましくは該熱処理工程d)は約1850～3500での高温処理である、請求項30記載の方法。

## 【請求項32】

前記炭素質複合粒子は、一次粒子の表面に付着した炭素質バインダ材料によって一緒に保持されている、多数の凝集した一次粒子を含み、好ましくは、この方法から得られる炭素質複合粒子は請求項1～25のいずれか1項記載のものである、請求項30又は請求項31記載の方法。

## 【請求項33】

前記炭素質バインダ前駆体材料がリグノスルホン酸アンモニウムでなく、又は、それを含まない、請求項30～32のいずれか1項記載の方法。

10

20

30

40

50

**【請求項 3 4】**

前記炭素質バインダ前駆体材料はコールタール、タールピッチ及び石油ピッチでなく、又は、それを含まない、請求項 3 0 ~ 3 3 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 3 5】**

工程 (a) で使用される前記炭素質粒子は天然グラファイト、合成グラファイト、グラフェン、グラフェンナノプレートレット、グラフェン又は炭素纖維、フラーレン、ナノグラファイト、ハードカーボン、ソフトカーボン、石油系又は石炭系コークス、グラファイト化微細コークス、チャーチー、カーボンブラック、単層ナノチューブ (SWNT)、多層ナノチューブ (MWNT) を包含するカーボンナノチューブ (CNT)、カーボンナノファイバー (CNF) 又はそれらの混合物からなる群より選択され、又は、ケイ素、酸化ケイ素、スズ、酸化スズ又は二酸化スズ、アルミニウム、ビスマス、チタン酸リチウム又は上記のいずれかの混合物などの非炭素質材料から選択される、請求項 3 0 ~ 3 4 のいずれか 1 項記載の方法。

10

**【請求項 3 6】**

工程 (a) で使用される炭素質粒子は非グラファイト粒子であり、場合により、ハードカーボン、ソフトカーボン、石油系又は石炭系コークス、グラファイト化微細コークス、チャーチー、カーボンブラック及びそれらの混合物からなる群より選択され、又は、コーティングされるべき炭素質粒子は微細コークス及びカーボンブラックから選択され、場合によりグラファイト粒子と一緒に混合される、請求項 3 0 ~ 3 5 のいずれか 1 項記載の方法。

20

**【請求項 3 7】**

工程 (a) で使用される前記炭素質粒子の粒度分布は  $D_{90} < 35 \mu\text{m}$  であり、及び/又は、 $D_{50} < \text{約} 20 \mu\text{m}$  であり、場合により、 $D_{90} < 25 \mu\text{m}$  であり、及び/又は、 $D_{50} < \text{約} 15 \mu\text{m}$  であることを特徴とする、請求項 3 0 ~ 3 6 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 3 8】**

工程 (a) においてコーティングされるべき炭素質粒子は、

(i) 球形度  $Q_3 [S = 0.8]$  が約 22% 以上であり、及び/又は、

(ii) スコット密度  $> 0.2 \text{ g/cm}^3$  である、

請求項 3 0 ~ 3 7 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 3 9】**

工程 (a) で使用される炭素質バインダ前駆体材料は、ポリマー、例えば、リグニン系ポリマー、ポリスチレン又はその誘導体、ステレン-ブタジエン、溶融フェノール樹脂、ポリビニルアルコール、ポリフルフリルアルコール、フルフラール、ポリウレタン、ポリスチレン-アクリレート、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリロニトリル、ポリオキシメチレン、ポリ(メチルアトロペート)、ポリイソブテン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルアクリレート、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリアクリロニトリル、ポリアニリン、タンニン酸、デンプン、アラビアゴム、マルトデキストリン、ホルムアルデヒドフェノール樹脂、ホルムアルデヒドテトラヒドロフラン樹脂、ニトリルブチルゴム、スクロース、グルコース又は他の糖類、ポリエチルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリ塩化ビニル、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリ乳酸、それらのラテックス、炭化水素ガス、例えば、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロペン、アセチレン、ブタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、又は、アルコール、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノールで、不活性キャリアガスと混合したものの、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 3 0 ~ 3 8 のいずれか 1 項記載の方法。

30

**【請求項 4 0】**

前記炭素質バインダ前駆体材料の前記炭素質粒子の表面への付着は、

i) 場合により溶媒の存在下で、混合して分散体を形成し、続いて乾燥させること、

ii) 炭素質バインダ前駆体を一次粒子上で溶融させること、

(iii) 熱分解、

40

50

(iv) ピッチコーティング、及び、

(v) 蒸発、

からなる群より選択される方法により達成される、請求項 30～39 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 4 1】**

前記炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料は溶媒の存在下で分散される、請求項 30～40 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 4 2】**

前記溶媒は極性溶媒であり、場合により、該溶媒は水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトン又はそれらの混合物から選択される、請求項 4 1 記載の方法。

**【請求項 4 3】**

前記炭素質バインダ前駆体材料は前記炭素質粒子上で溶融される、請求項 30～42 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 4 4】**

工程 (a) の間にさらなる添加剤は添加され、場合により、該添加剤はクエン酸、アンモニア、酢酸、ギ酸、リンゴ酸、ステアリン酸及びそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 30～43 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 4 5】**

工程 (c) の塊化、及び、場合により、工程 (a) 及び (b) は一次炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料を含む分散体を噴霧乾燥することによって達成される、請求項 30～44 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 4 6】**

工程 (b) の乾燥及び工程 (c) の塊化は、加熱可能な真空反応器中で、工程 (a) から得られた一次炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料を含む分散体を真空乾燥することにより達成される、請求項 30～44 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 4 7】**

工程 (b) の乾燥及び工程 (c) の塊化は、攪拌凍結乾燥器中で、工程 (a) から得られた一次炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料を含む分散体を凍結乾燥することによって達成される、請求項 30～44 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 4 8】**

工程 (b) の乾燥及び工程 (c) の塊化は、フラッシュドライヤー中で、工程 (a) から得られた一次炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料を含む分散体をフラッシュ乾燥することによって達成される、請求項 30～44 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 4 9】**

工程 (b) の乾燥及び工程 (c) の塊化は、流動床ドライヤー中で、場合によりスプレイシステムと組み合わせて、工程 (a) から得られた一次炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料を含む流動化分散体を乾燥することによって達成される、請求項 30～44 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 5 0】**

工程 (b) の乾燥及び工程 (c) の塊化は、ディスクドライヤー中で、工程 (a) から得られた一次炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料を含む分散体をディスク乾燥することによって達成される、請求項 30～44 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 5 1】**

工程 (b) の乾燥及び工程 (c) の塊化は、パドルドライヤー中で、工程 (a) から得られた一次炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料を含む分散体をパドル乾燥することによって達成される、請求項 30～44 のいずれか 1 項記載の方法。

**【請求項 5 2】**

工程 (c) からの塊化粒子の表面に付着した前記炭素質バインダ前駆体材料は、真空又は不活性雰囲気下に、場合により窒素又はアルゴン雰囲気下で、400～3500 の範囲の

10

20

30

40

50

温度での熱分解により炭化され、場合により、バインダ前駆体材料の前記炭化は工程(d)の前に別個の工程で行われる、請求項30～44のいずれか1項記載の方法。

【請求項53】

工程(d)の前記熱処理は、工程cから得られた中間塊化粒子中の非グラファイト炭素をグラファイト炭素に転化させるのに十分な時間、温度で実施される、請求項30～44のいずれか1項記載の方法。

【請求項54】

炭化工程(d)の前に、コーティングされた塊化炭素質粒子を、真空、空気、窒素、アルゴン又はCO<sub>2</sub>雰囲気下で、1100未満又は700未満の温度で行われる前処理に供する、請求項30～53のいずれか1項記載の方法。

10

【請求項55】

工程(d)から得られた粒子を、窒素、アルゴン、窒素と、アセチレン、プロパン又はメタンなどの炭化水素、又は、空気、水蒸気もしくはCO<sub>2</sub>などの酸化性ガスとの混合物などのガス雰囲気中での追加の熱処理に供し、それにより、炭素質複合粒子の形態及び表面化学的性質を調節し、場合により、前記熱処理は300～1500の範囲の温度で実施される、請求項30～54のいずれか1項記載の方法。

【請求項56】

前記追加の熱処理は、空気、二酸化炭素、水蒸気、酸素、オゾン又はそれらのいずれかの組み合わせを用いた気相/固相プロセス、又は、液相中に存在する過酸化水素水溶液又は他の酸化剤を用いた液相/固相プロセスのいずれかで、粒子を酸化剤と接触させることによって行われる、請求項55記載の方法。

20

【請求項57】

リチウムイオン電池のための負電極材料を調製するための、請求項1～26のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は請求項27～29のいずれか1項記載の組成物の使用。

【請求項58】

請求項1～26のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は請求項27～29のいずれか1項記載の組成物を電池の負電極において活性材料として含む、リチウムイオン電池の負電極。

【請求項59】

請求項1～26のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は請求項27～29のいずれか1項記載の組成物を含む、エネルギー貯蔵デバイス。

30

【請求項60】

請求項1～26のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は請求項27～29のいずれか1項記載の組成物を含む、カーボンブラシ。

【請求項61】

請求項1～26のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は請求項27～29のいずれか1項記載の組成物を含む、ポリマー複合材料。

【請求項62】

請求項1～26のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は請求項27～29のいずれか1項記載の組成物を電池の負電極において活性材料として含む、リチウムイオン電池。

40

【請求項63】

前記電池はレート能力2C/0.2Cが少なくとも97%又は少なくとも98%又は少なくとも99%又は少なくとも99.5%であることを特徴とする、請求項62記載のリチウムイオン電池。

【請求項64】

前記リチウムイオン電池の第一の充電及び/又は放電速度が請求項1～26のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は請求項27～29のいずれか1項記載の組成物を含まないリチウムイオン電池の第二の充電及び/又は放電速度よりも大きい、請求項62又は63記載のリチウムイオン電池。

【請求項65】

50

請求項 6 2 ~ 6 4 のいずれか 1 項記載のリチウムイオン電池を含む電気乗物、ハイブリッド電気乗物又はプラグインハイブリッド電気乗物。

【請求項 6 6】

前記炭素質複合粒子はグラファイト材料を含む、請求項 6 5 記載の電気乗物、ハイブリッド電気乗物又はプラグインハイブリッド電気乗物。

【請求項 6 7】

前記炭素質複合粒子は非グラファイト材料を含む、請求項 6 5 記載の電気乗物、ハイブリッド電気乗物又はプラグインハイブリッド電気乗物。

【請求項 6 8】

請求項 1 ~ 2 6 のいずれか 1 項記載の炭素質複合粒子又は請求項 2 7 ~ 2 9 のいずれか 1 項記載の組成物を含む、ナトリウムイオン電池。

【請求項 6 9】

前記コーティングは、請求項 1 ~ 2 6 のいずれか 1 項記載の炭素質複合粒子又は請求項 2 7 ~ 2 9 のいずれか 1 項記載の組成物を含む、等方的な電気、機械又は熱伝導性を示す炭素系コーティング。

【請求項 7 0】

電池における集電体のコーティングとしての請求項 6 9 記載の炭素系コーティングの使用。

【請求項 7 1】

請求項 1 ~ 2 6 のいずれか 1 項記載の炭素質複合粒子又は請求項 2 7 ~ 2 9 のいずれか 1 項記載の組成物を含む分散体。

【請求項 7 2】

分散体はスラリーの形態であり、場合により、溶媒は水又はN-メチル-2-ピロリドン(NMP)から選択される、請求項 7 1 記載の分散体。

【請求項 7 3】

請求項 1 ~ 2 6 のいずれか 1 項記載の炭素質複合粒子又は請求項 2 7 ~ 2 9 のいずれか 1 項記載の組成物を用いる、負電極の構築ブロックの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

開示の分野

本開示は良好な結晶学的及び形態学的特性を有する等方性炭素質複合粒子を製造するための新規方法、ならびに前記方法によって得ることができる等方性炭素質複合粒子に関する。本開示はまた、リチウムイオン電池の負電極における活性材料としての使用を含む、様々な用途における等方性炭素質複合材料の使用、及び、前記等方性炭素質複合材料を含む他の製品に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

開示の背景

リチウムイオン電池はポータブルコンピュータ、携帯電話、及び、ビデオカメラ又は写真カメラなどのポータブル民生デバイスに広く使用されている。さらに、大型リチウム電池は、燃料経済性の改善及びCO<sub>2</sub>排出量の削減により、将来の市場シェアが拡大するハイブリッド電気乗物、プラグイン電気乗物及び完全電気乗物のための魅力的なバッテリー技術である。再生可能エネルギー生産の重要性の増大には大きなエネルギー貯蔵システムが必要であり、大型リチウムイオン電池は住宅のピーク電力消費を補うためにスマートグリッドに使用される、又は、オフグリッド光起電力システムで生成されるエネルギーを貯蔵するための可能性のあるバッテリーシステムとして考えられている。

【0 0 0 3】

グラファイトはリチウムイオン電池の負電極における電気化学的活性材料として使用される。グラファイトの結晶性は理論値の372Ah/kgグラファイトまで高い可逆比電荷(可逆

10

20

30

40

50

的電気化学容量)を得るために必要とされている。エネルギーを発生させる電気化学的酸化還元プロセスは、グラファイト構造へのリチウムの可逆的電気化学的インターカレーションに基づく。理論可逆容量はこのインターカレーションプロセスで形成された第1段階のリチウムグラファイトインターカレーション化合物の $\text{LiC}_6$ の化学量論量に対応する。リチウムイオン電池の充電過程の間に、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  (式中、 $x+y+z=1$ )などの材料を含み、スピネル構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、オリビンタイプの $\text{LiFePO}_4$ である層状構造を有する正電極からのリチウムイオンは電解質を通して移行し、グラファイト負電極中にインターカレートされている。放電過程の間に、リチウムイオンはグラファイトから脱インターカレートされ、正電極材料の構造中に挿入される。

【0004】

リチウムイオン電池技術及び炭素質負電極材料の詳細は、いくつかのレビュー及びモノグラフに記載されている(例えば、P. Novak, D. Goers, M.E. Spahr, "Carbon Materials in Lithium-Ion Batteries", in: Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems, F. Beguin, E. Frackowiak (Eds.), Chapter 7, p. 263-328, CRC Press, Boca Raton FL, USA, 2010; Lithium-Ion Batteries-Science and Technologies, M. Yoshio, R.J. Brodd, A. Kozawa (Eds.), Springer, New York, New York, 2009; Lithium Batteries-Science and Technology, G.-A. Nazri, G. Pistoia (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA, USA, 2004; Carbon Anodes for Lithium-Ion Batteries, in: New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems, I. Barsukov, C. S. Johnson, J. E. Doninger, W. Z. Barsukov (Eds.), Chapter 3, Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2006を参照されたい)。

【0005】

同様に、等方性炭素材料はPEM燃料電池のグラファイト双極板にも有利である。燃料電池内の双極板は、フレーク状添加剤が使用されるときに、通常、低い面内導電率によって悩まされる。より高い等方性を有する材料は双極板の面内導電率を改善する。

【0006】

さらに、等方性炭素材料は、高い面内導電率を達成するために、様々な電池システム用の集電体コーティングに有益である。

【0007】

グラファイト粒子の成形及びコーティングにおける現行技術

小板状グラファイト粒子の丸み付けは、典型的には天然グラファイトのボールミル、ハンマーミル中における特殊機械的処理によって、又は自動粉碎プロセスによって達成することができる。通常、これらのプロセスでは、丸み付けされたグラファイト製品から分離しなければならない多量の微粉又はグラファイトダストが生成され、グラファイトの有意な損失を引き起こす。さらに、粒子の輪郭の丸め付けは、粒子内に含まれる結晶子の異方性配列を有意には変化させず、また、歪みを粒子中に導入し、サイクル中にこの歪みが解放されたときにリチウムイオン電池の膨潤効果をもたらし得る。

【0008】

現在のところ、非晶質炭素層によるグラファイト粒子のコーティングは、主に、ピッチが乾燥粉末、溶融液体のいずれかとして混合されるか、又は、有機溶媒中に溶解される混合プロセスのいずれかにおいて、グラファイト粒子をコールタールピッチと混合することにより、当該技術分野において得られる。続いて、乾燥グラファイト/ピッチ混合物を炭化し、続いて約1500 °Cの温度にて不活性ガス条件下で焼成する。このコーティングプロセスの1つの主要な問題は、多価芳香族有機ピッチ成分(PAH)のいくつかが非常に有毒、発癌性及び/又は突然変異誘発性であると考えられることによる、コールタールピッチ又は他のピッチタイプの環境及び健康に及ぼす影響である。したがって、コールタールピッチは、欧州REACH規制において非常に懸念される物質と考えられており、既存の製造プロセスでは制御された使用が要求されている。コールタールピッチを含む製造プロセスの新たな許可は、通常、欧州の州当局によって与えられない。したがって、新たに開発される製造プロセスは、これまで存在していないようなピッチ系コーティングプロセス代替物を必

10

20

30

40

50

要とする。炭化の間に高い炭素収率をもたらす特殊ポリマー又は他の固体有機物質のようなピッチ代替物は、また、有意に高価であり、同じ品質の炭素コーティングをもたらすことができず、又は、環境もしくは健康上懸念される。

【0009】

グラファイト化メソカーボンマイクロビーズ (MCMB) は球状の粒子形状を有する人造グラファイトコークスを表す。コールタールピッチを約450 で加熱すると、固体球状コークス粒子は溶融物中に形成される。球状粒子は抽出され、空気中で高温にて酸化され、炭化され、最後にグラファイト化され、滑らかな球面を有する粒子が得られる。

【0010】

高速充放電性能はリチウムイオン電池ではいくつかの用途で重要である。具体的には、完全電気乗物又はプラグイン電気乗物に使用される自動推進体用リチウムイオン電池は、負電極に高容量のグラファイト系活性材料を必要とする。電極及び電極の細孔構造における小板面に沿った異方性グラファイト小板の整列は多孔質グラファイト電極における限定されたリチウムイオン拡散の原因となると考えられる。リチウムイオン拡散及びリチウムの固相拡散に関する制限は、しばしば、充放電中の高電流速度でのグラファイト電極の非理想的性能特性の理由と理解される。このようなグラファイト電極の拡散制限は、電池の出力及び充電速度を低下させるだけでなく、高電流速度での電池の充電中に負電極表面に金属リチウムをめっきすることもあり、そのことはリチウムイオン電池の主要な安全上の問題と考えられる。

10

【0011】

天然グラファイトをベースとする市販のグラファイト負電極材料において、グラファイトの小板状形状は、しばしば、より球状又は丸み付けされた形状に変性される。丸み付けされた炭素粒子の形状は、通常、特別な機械的処理によって得られる。機械的処理はエッジを磨耗させ、それにより、粒子を丸め、その結果、粒度分布の微細区分を増加させ、リチウムイオン電池における寄生反応につながることがある多くの表面欠陥を作り出す。しかしながら、これらの機械的処理は異方性粒子特性を有意に変化させず、すなわち、結果として生じる粒子は、丸み付けされた粒子輪郭を示すことができるが、上記の問題を回避するものではない。

20

【0012】

等方性ハードカーボンは急速な充放電及び低温性能が重要な用途のための好ましいリチウムインターラーチュン/脱インターラーチュン曲線のために歴史的に使用されてきた。しかしながら、これらのハードカーボンの可逆容量はグラファイトよりも低い。

30

【0013】

等方性の細孔形状及び低曲げ性の重要性は正電極において実証されている。D. E. Stephensonら J. Electrochem. Soc. 2011, 158 (7), A781を参照されたい。

【0014】

等方性グラファイト粒子はランダム又は少なくともほぼランダムな配向のより小さな粒子の塊によって作製することができる。しかしながら、多くの塊となったグラファイト粒子の問題は、これらの塊が、典型的には、付着性（主にファンデルワールス力による）によってのみ一般に保持されるので、粒子形態の生来的なもろさであり、該付着性はコーティング（存在する場合には）の一体性及びそれらのより小さい粒子への破壊を容易にし、それによってより高い表面積をもたらす。この不安定性は、グラファイト材料をリチウムイオン電池の負電極へとプレス加工するときなどの機械的処理を受ける材料に特に関連性がある。集合させた粒子の破壊は粒子特性の変化を考慮して少なからず問題であることは容易に明らかである。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

したがって、一方で望ましい高速充放電特性、高い可逆容量及び/又は機械的安定性を示す電極を製造することを可能にし、粒子が電極を調製するためのプレス工程などの間に

50

形態及び表面特性を維持することを可能にする炭素質材料を製造することが望ましいであろう。

【課題を解決するための手段】

【0016】

開示の要旨

本願の発明者は、従来技術の集合グラファイト材料に観察される問題を示さない、すなわち、高速充放電特性、高い可逆容量及び/又は優れた機械的安定性に好適な等方性形態及び高多孔性を示すことを特徴とすることができる、高等方性炭素質粒子を製造するための新規方法を開発した。

【0017】

したがって、第一の態様において、本開示は、多数の凝集した一次粒子を含み、該一次粒子が一次粒子の表面に付着した炭素質バインダ材料によって一緒に保持されている炭素質複合粒子に関する。これらの複合粒子は、以下のパラメータのいずれか1つ又は組み合わせをさらに特徴とする。

(i) 15kN/cm<sup>2</sup>で10秒間プレスした後に、BET比表面積が3.5m<sup>2</sup>/gを超えて増加せず、及び/又は、80% (プレス前の粒子のBET比表面積と比較して) を超えて増加しない圧力安定性、

(ii) 熱重量分析による非グラファイト炭素の質量損失が5%未満又は2%未満又は1%未満又は0.5%未満であること、

(iii) ラマン分光法により $I_D/I_G$ バンド振幅比を測定することによって決定される表面結晶化度が $La > 4\text{nm}$ 又は $> 6\text{nm}$ 又は $> 10\text{nm}$ の $La$ で表される表面結晶性を有すること。

【0018】

本開示の別の態様は、本開示に記載の炭素質複合粒子を含む組成物に関する。これらの組成物は、本開示に記載の、1種の炭素質複合粒子を含んでいてもよいし又は異種の炭素質複合粒子を含んでいてもよい。

【0019】

さらに別の態様はこのような炭素質複合粒子の製造方法に関する。本開示に記載の方法は、場合により溶媒の存在下で、炭素質バインダ前駆体材料を炭素質粒子の表面に付着させ、それにより、炭素質バインダ前駆体材料による(一次)炭素質粒子のコーティングを形成することを含む。この工程で溶媒を使用した場合には、分散体を乾燥させて溶媒を除去する。コーティング及び/又は乾燥工程の間又は後に、この方法は、コーティングされた一次炭素質粒子の塊化を引き起こすことをさらに含む。塊化後、乾燥した塊化粒子を約1850~3500の高温処理に供する。この熱処理により、多数の凝集した一次粒子を含み、該一次粒子が一次粒子の表面に付着した炭素質バインダ材料によって一緒に保持されている炭素質複合粒子が得られる。換言すれば、一次粒子は、1850を超える温度(実用上は3500まであり、幾つかの点で、経済的考慮により、このような温度を超えて加熱することを妨げる)での熱処理の間に炭素又はさらにはグラファイトに転化される炭素質バインダ前駆体材料によって一緒に「接着」されている。

【0020】

さらに別の態様は、リチウムイオン電池のための負電極材料を調製するための本開示に記載の炭素質複合粒子又は組成物の使用に関する。結果的に、本開示に記載の炭素質複合粒子を負電極における活性材料として含むリチウムイオン電池の負電極は本開示の別の態様であり、前記炭素質複合粒子を含むリチウムイオン電池も同様である。

【0021】

さらなる態様は、本開示に記載の炭素質複合粒子又は該炭素質複合粒子を含む組成物を含む、エネルギー貯蔵デバイス、カーボンブラシ、ポリマー複合材料に関する。

【0022】

さらに別の態様は、好適な急速充放電ならびに低温性能特性を有するリチウムイオン電池を含む電気乗物、ハイブリッド電気乗物又はプラグインハイブリッド電気乗物に関し、ここで、前記リチウムイオン電池は、本開示に記載の炭素質複合粒子又は該炭素質複合粒

10

20

30

40

50

子を含む組成物を、電池の負電極における活性材料として含む。

【0023】

さらに別の態様は、本開示に記載の炭素質複合粒子又は該炭素質複合粒子を含む組成物を含むナトリウムイオン電池に関する。

【0024】

本開示の別の態様は、本開示に記載の炭素質複合粒子又は該炭素質複合粒子を含む組成物を含む、等方的な電気、機械又は熱伝導特性示す炭素系コーティング、ならびに、電池中の集電体のコーティングとしての前記炭素系コーティングの使用に関する。

【0025】

本開示に記載の炭素質複合粒子又は該炭素質複合粒子を含む組成物を含む分散体は本開示の別の態様である。

【0026】

最後に、本開示はまた、本開示に記載の炭素質複合粒子又は該炭素質複合粒子を含む組成物を使用する、負電極の構築ブロックの製造方法に関する。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】図1のパネルa)は例1に記載したとおりに調製したグラファイト炭素粉末4の走査型電子顕微鏡(SEM)画像を示す。パネルb)は単一球状粒子の拡大である。

【図2】図2のパネルa)は例2に記載したとおりに調製された炭素中間体5の走査電子顕微鏡(SEM)画像を示す。パネルb)は表面上に非結晶性バインダドロップレットの存在を示す単一球状粒子の拡大である。

【図3】図3のパネルa)は例2に記載したとおりに調製したグラファイト炭素粉末6の走査型電子顕微鏡(SEM)画像を示す。パネルb)は単一球状粒子の拡大である。

【図4】図4のパネルa)は例3に記載したとおりに調製した炭素粉末7の走査電子顕微鏡(SEM)画像を示す。パネルb)は単一球状粒子の拡大である。

【図5】図5は活性炭混合物13を含む未プレス電極の断面の3つの異なる倍率での走査型電子顕微鏡(SEM)画像を示す。

【図6】図6は活性炭混合物13を含むプレスされた電極の断面の3つの異なる倍率での走査型電子顕微鏡(SEM)画像を示す。

【図7】図7は水銀ポロシメトリーで測定した合成グラファイト、天然グラファイト及び炭素粉末11の孔サイズに対する差分侵入度を示す。

【図8】図8は水銀ポロシメトリーで測定した合成グラファイト、天然グラファイト及び炭素粉末11の孔サイズに対する累積侵入度を示す。

【図9】図9は水銀ポロシメトリーで測定した合成グラファイト、天然グラファイト及び炭素粉末11の圧力に対する増分孔体積を示す。

【発明を実施するための形態】

【0028】

本開示の詳細な説明

本開示に言及された先行技術文献における関連する開示はその全体が参照により本開示に組み込まれる。本出願で使用される全ての用語は、本開示において特に別のことが明記されていない限り、当業者によって通常使用される意味を有するものとする。

【0029】

優れた機械特性及び電気化学特性を示すことができる新規の高度に等方性の炭素質(すなわち、グラファイト又は非グラファイト)複合粒子の生成を可能にする、新規の多段階プロセスが本願発明者によって開発された。より具体的には、本方法は、比較的高いキシリエン密度(例えば、 $2.20\text{g/cm}^3$ を超える)と組み合わせて、電解質にアクセス可能な細孔又はチャネルの大きな含有量(すなわち、高い電解質拡散容量)を有する高度に球状の粒子を製造するのに適している。この形態は、良好なリチウム拡散性及び電気化学的容量を示す電極を製造するのに有益であり、高いエネルギー、電力密度及び充電速度を有する電池をもたらす。

10

20

30

40

50

## 【0030】

これらの有利な特性は、新規炭素質複合粒子をリチウムイオン電池の負電極の活性材料として、特に急速充放電及び低温性能が要求される用途に非常に有用にする。例えば、完全電気乗物又はプラグイン電気乗物で使用される自動推進体用リチウムイオン電池は、低い湾曲性を有する電解質充填チャネルを有する電極の製造を可能にし、グラファイトの基本的な異方性構造にもかかわらず等方的にリチウムイオンを拡散することを可能にし、とりわけ良好な充放電及び良好な低温性能をもたらす、高容量のグラファイトベースの活性材料を負電極に必要とする。

## 【0031】

新規多段階法は、所望の電気化学特性及び機械特性を有する高度に等方性の複合体粒子の「ボトムアップ」構築を可能にし、ここで、複合粒子は、炭素質バインダ材料でコーティングされた、塊化した、より微細な一次粒子から作られ、該バインダ材料は、より高い温度（典型的には1850～3500℃）で炭化すると、多数の微粒子を安定して結合するグラファイト又は非グラファイト材料に転化され、「スノーボール様」、フランボイド又は「バラ芽」形態（詳細は図1～4を参照）のような特徴的な球形多孔性形状となる。

10

## 【0032】

このような複合粒子は、「接着剤」として作用する炭化バインダ材料を介した一次粒子の結合により、増加した機械的安定性を示し、それにより、より微細な粒子をランダム配向で安定的に保持するという点で、単に塊となったグラファイト粒子とは異なる。本開示に記載の炭素質複合材料のいくつかの実施形態は、優れた機械的安定性と組み合わされて、より微細な一次粒子のランダムな又はほぼランダムな配向、及び、複合粒子内に等方的に分布した細孔の存在を考慮してユニークであり、粒子が電極製造プロセス中の有意な損傷/破壊に対して耐えることができる。

20

## 【0033】

複合粒子中の凝集し、場合によりコーティングされた单一粒子の上記の形態は、固体中のリチウム拡散を助長する大きな孔を介して電解質へのアクセスを可能にする。というのは、固体中の拡散経路は凝集した粒子の一次粒子のサイズにまで減少するからである。これは、例えばピッチコーティングプロセスの場合に、非晶性炭素コーティングが粒子表面に存在し、かくして塊化した炭素質粒子の細孔を潜在的に閉塞/閉鎖する典型的な非晶性炭素コーティング化グラファイト粒子とは異なる。電解質がアクセス可能な細孔がないことで、リチウムの拡散の経路が粒子の寸法にまで増大し、このため、液体電解質による直接的な湿潤化がもはや可能でない。

30

## 【0034】

## 炭素質複合粒子

したがって、本開示の第一の態様は、複合粒子が多数の凝集した一次粒子を含み、該一次粒子は一次粒子の表面に付着した炭素質バインダ材料によって一緒に保持された炭素質複合粒子に関する。これらの複合粒子は、以下のパラメータのいずれか1つ又は組み合わせをさらに特徴とする。

(i) 15kN/cm<sup>2</sup>で10秒間プレスした後に、BET比表面積 (BET SSA) が3.5m<sup>2</sup>/gを超えて、又は、3.0m<sup>2</sup>/gを超えて、又は、2.5m<sup>2</sup>/gを超えて、又は、2.0m<sup>2</sup>/gを超えて、又は、1.5m<sup>2</sup>/gを超えて、又は、1.0m<sup>2</sup>/gを超えて増加しない（粒子の加圧試験をどのように行ったかの詳細については下記の材料及び方法のセクションを参照されたい）、代わりに又は加えて、15kN/cm<sup>2</sup>で10秒間プレスした後に、BET比表面積 (BET SSA) が、プレス前の材料のBET比表面積と比較して100%を超えて、又は、80%を超えて、又は、60%を超えて増大しない、良好な圧力安定性、

40

(ii) 5%未満、又は、4%未満、又は、3%未満、又は、2%未満、又は、1%未満、又は、0.5%未満の熱重量分析 (TGA) による非グラファイト炭素の質量損失 (TGA測定の詳細については、下記の材料及び方法のセクションを再度参照されたい)、及び/又は、

(iii) ラマン分光法によりI<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>バンド振幅比を測定することによって決定されるLa>

50

4nm又は> 6nm又は> 10nmで表される表面結晶化度。

【0035】

炭素質複合粒子の関係で使用される「凝集した(aggregated)」という用語は、一次粒子の表面上の何らかの追加の炭素(グラファイト又は非グラファイト)を介した結合を指すと理解されるべきである(追加の炭素は本開示において「炭素質バインダ材料」と呼ぶ)。これは、より微細な粒子が比較的弱い粒子間相互作用(主にファンデルワールス力)によって単に一緒に保持される單なる「塊化(agglomeration)」とは対照的である。一次粒子を一緒に保持する「接着剤」として作用する前記追加の炭素は、一次粒子の表面に付着した炭素質バインダ前駆体材料(コーティング)から誘導されたものであり、それは、次いで、塊化した中間粒子の熱処理によりグラファイト又は非グラファイト炭素に転化されたものである。

10

【0036】

非グラファイト炭素(質量損失パラメータの目的のために、熱分解炭素を含むことがある)の質量損失は、一般に、粒子の表面上の炭素の厚さ及び構造に依存し、また、プロセスパラメータならびに一次粒子のコーティングに用いられる炭素源の量及び炭素収率に依存することが理解されるであろう。例えば、高温(>1850)では、バインダ前駆体材料は、非常に少ししかヘテロ原子又は欠陥を示さないグラファイト又は非グラファイト炭素にほぼ完全に転化される。結果として、以下の実施例で、主に熱分解した炭素の質量損失が0.5%未満であることが判明し、微量の熱分解又は非晶質炭素のみが粒子の表面上に残っていることを示した。

20

【0037】

本開示の方法に従って得られたサンプル材料(図1~図4を参照)から判るように、炭素質複合粒子は、上述したように、「スノーボール様」又は「フランボイド」又は「バラ芽」形態、すなわち、カーボンブリッジを介して安定して結合された多数の別個のより小さい一次粒子からなる特有の丸形状をさらに特徴とすることができる。

【0038】

いくつかの実施形態では、炭素質複合粒子は、凝集複合粒子を形成する一次粒子のほぼランダムな又はランダムな配向をさらに特徴とすることができます。

【0039】

本開示に記載の炭素質複合粒子の特定の実施形態を特性化するために使用される他の特徴は、例えば、1000倍の異方性導電率を示す高配向熱分解グラファイト(HOPG)と比較して、粒子はその電気、機械及び/又は熱伝導特性の点でむしろ等方性であることである。この関係での等方性とは、異方性の未変性天然又は合成グラファイトとは対照的に、異なる方向の粒子のそれぞれの特性が40倍を超え、又は20倍を超え、又は、10倍を超えて異なることがないこと(例えば、測定[004]/[110] XRD比<4又はさらには<3)によって反映される)を意味すると理解されるべきである。例えば、比較例4のグラファイト材料8の測定[004]/[110] XRD比(面積)は180である。

30

【0040】

炭素質複合粒子の等方性は、特定の実施形態において、[004]反射及び[110]反射のピーク面積の比(ピーク面積%[004]/[110])が10未満又は8未満又は6未満又は4未満又は3未満又は2未満であることをさらに特徴とすることができます。ピーク面積の[004]/[110]比に関して小さな値は粒子内の結晶ドメインの等方性分布を反映し、したがって、複合粒子中の一次粒子のランダム配向性を反映する。結晶ドメインの完全等方性分布についての理論[004]/[110]比は1.56であろう。

40

【0041】

いくつかの実施形態では、本開示による炭素質複合粒子は、以下のパラメータのいずれか1つ又は組み合わせをさらに特徴とすることができます。

(i) 0.3~20m<sup>2</sup>/g又は1~15m<sup>2</sup>/g又は1~10m<sup>2</sup>/g又は1~5m<sup>2</sup>/gのBET比表面積(BET SSA)

、

(ii) 300nm未満又は250nm未満又は200nm未満の結晶子サイズL<sub>c</sub>、

50

(iii) 少なくとも1又は少なくとも1.5又は少なくとも2又は少なくとも2.5又は少なくとも3の $L_c/L_a$ 比、及び/又は、

(iv) 少なくとも $2.00\text{g/cm}^3$ 又は少なくとも $2.10\text{g/cm}^3$ 又は少なくとも $2.15\text{g/cm}^3$ 又は少なくとも $2.20\text{g/cm}^3$ のキシレン密度(DIN 51 901による)、

(v) 10~90%又は15~80%又は20~70%又は30~60%のスプリングバック、及び/又は、

(vi) 前記一次粒子を結合する炭素質バインダ材料はグラファイト又は非グラファイト炭素又はその両方であること。

#### 【0042】

これに関して、本開示による炭素質複合粒子の前記一次粒子の表面に付着した炭素質バインダ材料は、いくつかの実施形態で、グラファイトであり、すなわち、一次粒子をコーティングしている炭素質バインダ前駆体材料は、一次粒子をその隣接物に結合させるバインダのグラファイト化を達成するのに十分な時間の1850<sup>10</sup>を超える高温での熱処理工程中にグラファイト炭素に転化されている。そのような実施形態では、複合粒子の表面に存在するバインダはまた、典型的には、グラファイトに転化され、これは、そのような粒子が比較的高い表面結晶化度を有することを意味する。しかしながら、得られた複合粒子が熱処理に続いて追加的に変性されてもよいことを除外するわけではないので、いくつかの実施形態では、バインダがなおもグラファイト炭素であるとの事実に關らず、非晶質炭素などの他の材料でコーティングされていてもよい(例えば、後続のCVDコーティングなどによる)。

#### 【0043】

他の実施形態では、本開示による炭素質複合粒子の前記一次粒子の表面に付着した炭素質バインダ材料は非グラファイト炭素であり、すなわち、一次粒子をコーティングする炭素質バインダ前駆体材料は、1850<sup>20</sup>を超える高温での熱処理工程の間に、炭化されたのみである(グラファイト炭素へと転化されず、又は、完全には転化されない)。複合粒子中のバインダの一部がグラファイト化され、バインダの他の部分が炭化のみされた複合粒子は、本開示の別の可能な実施形態を表すことは容易に明らかである。バインダ前駆体材料のグラファイト化度は、本開示の複合粒子を生成するために施される熱処理の条件及び持続時間によって影響されうることは理解されるであろう。

#### 【0044】

炭素質複合粒子を特徴付ける可能性のある関連するが独立したパラメータは、層間距離 $c/2$ である。特定の実施形態において、炭素質複合粒子は、0.338nm以下又は0.337nm以下の層間距離 $c/2$ を特徴とする。そのような複合粒子は、本開示では「グラファイト複合粒子」と呼ばれる。他の実施形態では、炭素質複合粒子は、0.338nmを超える、0.339nmを超える、又は、0.340nmを超える層間距離 $c/2$ を特徴とする。このような複合粒子は、本開示では「非グラファイト複合粒子」と呼ばれる。

#### 【0045】

ほとんどの用途では、粒子の平均サイズは30~40 $\mu\text{m}$ を超えないことが望ましい。複合粒子は、定義上、多数の一次炭素質粒子によって形成されるので、走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察される一次粒子の長軸の平均長さは、特定の実施形態では、1~15 $\mu\text{m}$ 、又は、1~10 $\mu\text{m}$ 、又は、1~7 $\mu\text{m}$ 、又は、さらには1~5 $\mu\text{m}$ の厚さであってよく、例えば、図1~4に示すとおりである。

#### 【0046】

炭素質複合粒子を形成する一次粒子は、ほとんどの実施形態で、天然グラファイト、合成グラファイト、グラフェン、グラフェンナノプレートレット、グラフェン又は炭素纖維、フラーレン、ナノグラファイト、ハードカーボン、ソフトカーボン、石油又は石炭系コークス、グラファイト化微細コークス、チャー、カーボンブラック、単層ナノチューブ(SWNT)、多層ナノチューブ(MWNT)を包含するカーボンナノチューブ(CNT)又はこれらのいずれかの混合物などの炭素質材料から選択されうる。本開示に記載の複合粒子中の一次粒子を形成する炭素質材料は、特定の実施形態では、ケイ素、酸化ケイ素、スズ、酸化

10

20

30

40

50

スズ又は二酸化スズ、アルミニウム、ビスマス、チタン酸リチウム又は上述の非炭素質材料のいずれかの混合物などの1種以上の非炭素質材料と混合されうる。しかしながら、高温での熱処理工程が望ましくない化学反応（例えば、炭化ケイ素の形成）を招くことがあるとすると、非炭素質一次粒子は好ましくない。

【0047】

高レベルの粒子の等方性を達成するためには、複合粒子中の一次粒子でさえも可能な限り球形形状を示すことが特定の実施形態では望ましい。天然グラファイトは典型的にはフレーク状の形態を有するので、異方性形態があまり顕著にならない非常に小さいサイズに粉碎されない限り、未変性天然グラファイトからのこのよう球状一次粒子を提供することは不可能である。したがって、このような実施形態では、変性された丸み付けされたグラファイト（合成又は天然）又は非グラファイト粒子（コークスなど）を一次粒子として使用することができる。適切な例としては、コークス、カーボンブラック、グラファイト化微細コークス、球状（合成又は天然）グラファイト、又は、ミクロン化超微細又はサブミクロンサイズの合成又は天然グラファイトなどが挙げられる。

10

【0048】

一次粒子が必ずしも均質である必要はないことは明らかである。したがって、いくつかの実施形態では、一次粒子は、上記のとおりの単一の材料、場合により、単一の炭素質材料から選択される。他の実施形態では、一次粒子は、少なくとも2,3,4又は少なくとも5種類の異なる炭素質又は非炭素質材料から選択される。好ましくは、一次粒子を形成する少なくとも1種の材料は炭素質材料である。

20

【0049】

上述のように、多数の一次粒子を結合する炭素質バインダ材料は、グラファイト、非グラファイト又はその両方であることができる。これは、熱処理条件及び持続時間に依存するだけでなく、本開示の複合粒子の形成中に炭素に転化される炭素質バインダ前駆体材料の選択にも依存する。

20

【0050】

炭素質バインダ材料は、既に経済上の理由から、いくつかの実施形態では、複合粒子中のすべての一次粒子について同一であり、すなわち、複合粒子の調製のために一種類の炭素質バインダ前駆体材料のみが使用されている。しかしながら、特定の実施形態では、異なる炭素質バインダ前駆体材料を使用し、複合粒子中の一次粒子の少なくとも一部について炭素質バインダ材料が同一でなく、異なる炭素質複合粒子をもたらすことが推奨されることがある。これらの実施形態では、少なくとも2,3,4,5又はそれ以上の異なる炭素質バインダ材料が複合粒子中に存在することができる。

30

【0051】

これは、少なくとも2,3,4,5又はそれ以上の異なる炭素バインダ前駆体材料を使用することによって達成することができ、これは熱処理工程後に異なる炭素層をもたらす。あるいは、同一の炭素質バインダ前駆体材料又は異なる炭素質バインダ前駆体材料は、異なるコーティング方法によって複数の炭素質バインダ前駆体材料が一次粒子の表面に付着した場合に、異なる炭素質バインダをもたらすことができ、該異なるコーティング方法は、同様に、複合粒子内部のバインダの最終構造にも影響を及ぼしうる。

40

【0052】

一次粒子の表面に付着した炭素質バインダ材料を得るための適切な技術の観点から、これらには、限定するわけではないが、当該技術分野で一般に知られている以下の技術が挙げられる：

- (i) 一次炭素質粒子と炭素質バインダ前駆体材料との混合及び続いて行う前記炭素質バインダ前駆体材料の炭化、
- (ii) 一次炭素質粒子と炭素質バインダ前駆体材料との混合及び続いて行う前記炭素質バインダ前駆体材料のグラファイト化、
- (iii) 一次粒子上への炭素前駆体の溶融、
- (iv) ピッチコーティング、

50

(v) 热分解、  
(vi) 蒸発。

【0053】

これらの中で、溶媒を含み又は含まず、一次炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料を含む分散体を形成し（例えば、2つの成分を一緒に混合し、次いで、必要に応じて分散体を乾燥させることによる）、次いで、塊化及び熱処理を行い、バインダ前駆体材料を複合材料中の一次粒子を一緒に保持する炭化/グラファイト化バインダへの転化を行うことは、その単純さ及び環境に優しい方法及び材料、例えば、溶媒として水を用いた非有害有機前駆体分子に基づくコーティングの使用の可能性のために特に適している。しかしながら、以下でより詳細に記載されるように、熱処理を受ける塊化した中間粒子へとコーティングされた粒子を集合させることができるのであれば、前駆体を一次粒子の表面に付着させる他の方法も同様に使用することができる。

10

【0054】

本開示による炭素質複合粒子は、特定の実施形態では、下記の複合粒子の粒度分布（PS D）

(i) 5~70 μm又は10~50 μm又は12~30 μm又は12~25 μmの範囲のD<sub>90</sub>値、及び/又は、  
(ii) 2~30 μm又は5~25 μm又は10~20 μmの範囲のD<sub>50</sub>値、及び/又は、  
(iii) 0.5~20 μm又は2~10 μm又は3~8 μmの範囲のD<sub>10</sub>値、

20

を有することをさらに特徴とする。

【0055】

いくつかの好ましい実施形態では、粒度分布値D<sub>90</sub>は35 μmを超える、又は、30 μmを超える、又は、25 μmを超えない。

20

【0056】

以下に簡単に述べるように、いくつかの実施形態では、特に、粒子の表面上のバインダを完全にグラファイト化するために十分長い間熱処理を行っていない場合には、炭素質複合粒子は、複合粒子の表面上の非グラファイト（例えば、熱分解又は非晶性）炭素コーティングをさらに特徴とすることができます。これは、例えば、RAMAN分光法におけるDバンド及びGバンドの振幅の振幅比（I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>）を決定することによって評価することができます。

30

【0057】

本発明の新規方法により、一次粒子のコーティングのための非有害炭素前駆体の使用が可能になること（すなわち（コールタール）ピッチコーティングが要求されないことを考慮すると、本開示による炭素質複合粒子は、いくつかの場合に、低多環芳香族炭化水素（PAH）濃度を有することをさらに特徴とすることができます。これらの場合におけるこれらの粒子のPAH濃度は200mg/kg未満、150mg/kg未満、100mg/kg未満、30mg/kg未満、10mg/kg未満、5mg/kg未満、2mg/kg未満、1mg/kg未満、又は、さらには0.5mg/kg未満である。

30

【0058】

最後に、炭素質複合粒子は、いくつかの実施形態では、カーボンブラック、コロイド状グラファイト、グラフェン、グラフェンナノプレートレット、グラフェン又は炭素纖維、フラー-レン、ナノグラファイト、ハードカーボン、ソフトカーボン、石油又は石炭系コークス、グラファイト化微細コークス、チャー、単層ナノチューブ（SWNT）、多層ナノチューブ（MWNT）を包含するカーボンナノチューブ（CNT）、金属/メタロイド、例えば、ケイ素、アルミニウム、スズ、銀、銅、ニッケル、アンチモン、ゲルマニウム、金属/メタロイド酸化物、例えば、TiO<sub>2</sub>、チタン酸リチウム、SiO<sub>x</sub>又はSnO<sub>x</sub>、カルコゲナイト、又は、金属合金からなる群より選択される添加剤をさらに含み、場合により、該金属/メタロイドはケイ素、アルミニウム又はスズ又は前記金属を含む合金から選択される。

40

【0059】

炭素質複合粒子は、特定の実施形態では、約0.25g/cm<sup>3</sup>を超える、又は、約0.30g/cm<sup>3</sup>を超える、又は、約0.33g/cm<sup>3</sup>を超えるスコット密度（見かけ密度又はポア密度）をさらに特徴とする。

【0060】

50

本発明のこの態様のいくつかの実施形態では、炭素質複合粒子は、水銀圧入ポロシメトリーによって測定される気孔率が少なくとも約50%又は少なくとも約60%又は少なくとも約65%又は70%であることをさらに特徴とすることができる。

#### 【0061】

最後に、炭素質複合粒子は、特定の実施形態では、とりわけ、高リチウム受容性、増加した電力及び電気化学容量、急速充放電性能及び好ましい低温性能をさらに特徴とすることができる。例えば、特定の実施形態では、本開示に記載の炭素質複合粒子は、リチウムイオン電池の負電極に活性材料として存在する場合に、少なくとも97%又は少なくとも98%又は少なくとも99%又は少なくとも99.5%の充放電レート能力2C/0.2Cをさらに特徴とすることができる。充放電レート能力は、特に自動推進物用途などの高出力密度用途を想定する際に、改善するのに有利なりチウム電池のカソード材料の最も関連性の高い特性の1つである。

10

#### 【0062】

本開示の別の態様は、本開示に記載の炭素質複合粒子を含む組成物に関する。

#### 【0063】

いくつかの実施形態では、本開示で規定されるの炭素質複合粒子を含む組成物は、本開示に記載されるが、第一の炭素質複合粒子とは異なる1種以上の他のタイプの炭素質複合粒子と混合される（すなわち、本開示による少なくとも2種の異なる炭素質複合粒子の混合物）。例えば、（非グラファイト化性）ハードカーボン及びグラファイト又はグラファイト化可能な出発材料などの異なる炭素前駆体から作られた複合粒子を組み合わせて、ハードカーボンタイプの活性材料の好ましい高速特性（約10nmの $L_c$ ）及びグラファイト活性材料によって提供される高い容量（ $L_c > 70\text{nm}$ を有する）を示す等方性炭素活性材料を得ることができる。

20

#### 【0064】

代わりに又は追加的に、本開示に記載の炭素質複合粒子を含む組成物又は少なくとも2種類の炭素質複合粒子の混合物を含む組成物は、さらに別のタイプの未変性又は変性炭素質粒子をさらに含むことができる。特に、例4に示すように、本開示に記載の炭素質複合粒子を、高容量であるが球状性が低いグラファイト活性材料、例えば、WO2016/008951に開示されているような材料と混合すると、優れた電気化学特性を有する活性炭素質材料を生成することができるが発見された。したがって、いくつかの実施形態では、本発明は、本開示に記載の炭素質複合粒子を、1種又は複数の高容量表面変性親水性グラファイトとの混合物で含む組成物に関する。

30

#### 【0065】

##### 炭素質複合粒子の製造方法

本開示の1つの態様は、本開示に記載され特徴化された炭素質複合粒子などの炭素質複合粒子を調製するための新規方法に関する。新規方法では、等方性の高い炭素質複合粒子、例えば、グラファイト複合粒子であって、電気化学的拳動及び機械的安定性の点で有利な特性を示す複合粒子を製造することが可能である。組み合わせた好ましい特性は、高い可逆容量だけでなく、迅速な充放電性能を特徴とするリチウムイオン電池を使用することが重要である、自動推進体セクション及び関連分野などにおいて、このような粒子をリチウムイオン電池の負電極における極めて有望な活性材料とする。

40

#### 【0066】

新規方法は、得られる等方性複合粒子が等方的に分布した細孔を有し、高い充放電電流で高いリチウムイオン拡散速度を可能にし、電池の十分に高い出力密度を提供することを確実にする。同時に、本開示の方法は、凝集した一次粒子が、例えば、リチウムイオン電池のための負電極を作製するための製造プロセス中に粒子に加えられる圧力及びせん断力に耐えることができる、顕著に改善された機械特性を示す複合粒子の製造を可能にする。これは、等方性複合粒子を形成する一次粒子が炭素質（グラファイト又は非グラファイト）バインダを介して互いに付着していることに起因する。これは、従来技術に記載されるファンデルワールス力による一次粒子の単なる塊化とは対照的である。

50

## 【0067】

したがって、本開示のこの態様では、方法は多段階法である（下記により詳細に説明するところあり、幾つかの工程を単一の反応器内で組み合わせ又は実施することができるけれども）。この方法の1つの工程は、一般に、場合により溶媒の存在下で、炭素質粒子（「一次粒子」）の表面に炭素質バインダ前駆体材料を付着させ、それによって炭素質バインダ前駆体材料による炭素質粒子のコーティングを形成すること（「工程（a）」）を含む。コーティング工程（a）において溶媒が使用される場合には、分散体を、次いで、（任意の適切な手段によって）乾燥させ、コーティングされた粒子から溶媒を除去する（「工程（b）」）。コーティング及び/又は乾燥工程の間又は後に、この方法は、コーティングされた一次炭素質粒子の塊化を引き起こすこと（「工程（c）」）をさらに含む。多数のコーティングされた一次炭素質粒子によって形成された複合中間体粒子へと塊化した後に、乾燥した塊化粒子は、約1850～3500の高温処理に場合により供されて、多数の凝集した一次粒子からなる炭素質複合粒子を生成し、前記一次粒子は一次粒子の表面に付着した炭素質バインダ材料によって一緒に保持される（「工程（d）」）。

## 【0068】

本方法では、一次粒子は最終的に、炭素質バインダ前駆体材料によって互いに結合され（又は一緒に「接着」され）、該前駆体材料は、1850を超える、3500（これは実用的かつ経済的な理由から、加熱工程の間の最高温度の合理的な上限である）までの温度での熱処理の間に炭素質又はさらにグラファイトバインダに転化される。

## 【0069】

本方法の一般記載から明らかなように、本方法は、非常に望ましい等方性グラファイト（又は非グラファイト）複合粒子を構築するための「再合成」又は「ボトムアップ」プロセスとして特徴化することができ、所望の特性のいくつかは、以下に詳細に説明するように、出発材料及びプロセスパラメータ/条件の適切な選択によって影響を受け又は微調整することができる。

## 【0070】

このような粒子に限定されるものではないが、本開示の方法によって得られる炭素質複合粒子は、ほとんどの実施形態において、上記の本開示に記載の又は添付の特許請求の範囲に記載のパラメータを特徴とすることができます。

## 【0071】

典型的には、コーティング工程（「工程（a）」）で使用される炭素質粒子は、天然グラファイト、合成グラファイト、グラフェン、グラフェン又は炭素繊維、フラーレン、ナノグラファイト、ハードカーボン、ソフトカーボン、石油又は石炭系コークス、グラファイト化微細コークス、チャー、カーボンブラック、単層ナノチューブ（SWNT）、多層ナノチューブ（MWNT）を包含するカーボンナノチューブ（CNT）、又は、上記のいずれかの混合物からなる群から選択されうる。特定の実施形態では、ケイ素、酸化ケイ素、スズ、酸化スズ又は二酸化スズ、アルミニウム、ビスマス、チタン酸リチウム又は上記のいずれかの混合物などの非炭素質材料も、粒状形態で炭素質一次粒子に添加することもできる（「一次粒子の非均質混合物」）。

## 【0072】

上述したように、天然グラファイトフレークよりも異方性が低い一次粒子では、等方性に関して特に良好な結果が得られた。したがって、特定の実施形態では、工程（a）で使用される炭素質粒子は非グラファイト粒子であり、好ましくは、ハードカーボン、ソフトカーボン、石油又は石炭系コークス、グラファイト化微細コークス、チャー、カーボンブラック及びそれらの混合物からなる群より選択される。いくつかの特に好ましい実施形態では、コーティングされる炭素質粒子は、石油又は石炭系コークス、カーボンブラックから選択され、場合によってはグラファイト粒子と一緒に混合される。

## 【0073】

工程（a）で使用される炭素質粒子の粒度分布は、ほとんどの実施形態において、 $D_{90} < 35 \mu\text{m}$ 又は $< 30 \mu\text{m}$ 又は $< 25 \mu\text{m}$ 又は $< 20 \mu\text{m}$ 及び/又は $D_{50} < \text{約} 20 \mu\text{m}$ 又は $< \text{約} 15 \mu\text{m}$ 又は $< \text{約} 10 \mu\text{m}$ を

10

20

30

40

50

特徴とする。約20~25 μmのD<sub>50</sub>を超えない複合粒子を得るために、一次粒子のD<sub>90</sub>は<約20 μmとすべきであり、及び/又は、D<sub>50</sub>は<約15 μmとすべきである。

【0074】

一次粒子の形状又は形態に関して、工程(a)でコーティングされる炭素質粒子は、いくつかの実施形態において、22%以上、又は約30%超、40%超、50%超の球形度Q3 [S = 0.8]を示し、すなわち、例えば、一次粒子の22%超は、動的イメージングによって決定して、少なくとも0.8の球形度を有する(このパラメータがどのように決定されるかの詳細については方法のセクションを参照されたい)。

【0075】

この関係における炭素質バインダ前駆体材料という用語は、不活性雰囲気中での加熱時に純粋な非グラファイト又はグラファイト炭素に転化され得る任意の適切な炭素含有分子を包含すると理解されるべきである。

【0076】

したがって、本方法の工程(a)で使用される炭素質バインダ前駆体材料は、いくつかの実施形態では、ポリマー、例えば、リグニン系ポリマー、ポリスチレン又はその誘導体、スチレン-ブタジエンコポリマー、溶融フェノール樹脂、ポリビニルアルコール、ポリフルフリルアルコール、フルフラール、ポリウレタン、ポリスチレン-アクリレート、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリロニトリル、ポリオキシメチレン、ポリ(メチルアトロペート)、ポリイソブテン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルアクリレート、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリアクリロニトリル、ポリアニリン、タンニン酸、デンプン、アラビアゴム、マルトデキストリン、ホルムアルデヒドフェノール樹脂、ホルムアルデヒドテトラヒドロフラン樹脂、ニトリルブチルゴム、スクロース、グルコース又は他の糖類、ポリエチルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリ塩化ビニル、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリ乳酸、それらのラテックス、炭化水素ガス、例えば、メタン、エタン、エチレン、プロパン、プロペン、アセチレン、ブタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、又は、アルコール、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノール(場合により、不活性キャリアガスと混合したもの)、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される。適切な炭素質バインダ前駆体材料の選択はまた、以下に詳述するように、一次炭素質粒子の表面にバインダ前駆体材料をコーティングし、すなわち、付着させる技術に依存することが理解されるであろう。

【0077】

一般に、その質量比に限定されないが、炭素質一次粒子の量に対する炭素質バインダ前駆体材料の量は、典型的には30% (w/w) 未満であり、例えば、約15~18%である。いくつかの実施形態では、バインダ前駆体材料の量は、バインダ前駆体材料によりコーティングされる炭素質一次粒子の量の約18%又は約15%、又は、約15%未満又は約14%未満又は約12%未満又は約10%未満又は約5% (w/w) 未満である。本願発明者はバインダ前駆体材料の炭素又はグラファイトへの転化時に一次粒子を互いに安定に結合するのに明らかに十分である、比較的少量のバインダを使用することにより、機械的に安定な高度に等方性の凝集粒子を製造する所望の結果を達成することが可能であることを見出した(バインダ前駆体材料の量が約15%~18% (w/w) であった実施例を参照されたい)。

【0078】

いずれにせよ、本方法の工程(a)で使用される炭素質バインダ前駆体材料は、いくつかの実施形態では、リグノスルホン酸アンモニウムでない、又は、それを含まない。他の実施形態では、本方法の工程(a)で使用される炭素質バインダ前駆体材料は、コールタール、タールピッチ及び石油ピッチでないか又は含まず、場合により、リグノスルホン酸アンモニウムも含まない。コールタール、タールピッチ及び石油ピッチなどの物質は、本開示の方法において技術的な観点から使用することができるが、発癌性又は有害物質であることが知られているか又は疑われているので、明らかに望ましくなく、可能な場合には

10

20

30

40

50

回避されるべきである。

【0079】

一次炭素質粒子の表面に炭素質バインダ前駆体材料を付着させるための任意の適切な方法は本開示の関係で使用されうる。特定の実施形態では、炭素質バインダ前駆体材料を炭素質一次粒子の表面に付着させる適切な方法としては、限定するわけではないが、以下のものからなる群より選択される以下の方法が挙げられる。

- (i) 場合により溶媒の存在下に混合して分散体を形成し、続いて乾燥させること、
- (ii) 炭素質バインダ前駆体を一次粒子上で溶融させること、
- (iii) 熱分解、及び、
- (iv) 蒸発。

10

【0080】

いくつかの実施形態では、コーティングは炭素質一次粒子を炭素質バインダ前駆体材料と混合して分散体を形成することによって得られることが好ましい。好ましくは、混合は溶媒の存在下で行われる。

【0081】

溶媒は、典型的には極性溶媒である。溶媒は、いくつかの実施形態では、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトン又はそれらの混合物から選択することができ、水は環境に優しく、有害でない特性のために特に好ましい。

20

【0082】

他の実施形態では、炭素質バインダ前駆体材料はまた、炭素質粒子上で溶融されてもよく、これは、炭素質粒子と炭素質バインダ前駆体材料の混合物を、前駆体材料が溶融しそして炭素質粒子の表面に付着するまで加熱し、それにより、炭素質一次粒子の表面上にコーティングを形成することにより行われることができる。

【0083】

所望ならば、いくつかの実施形態では、さらなる添加剤を工程(a)の間に添加することができる。

【0084】

適切な添加剤としては、限定するわけではないが、クエン酸、アンモニア、酢酸、ギ酸、リンゴ酸、ステアリン酸又はそれらの組み合わせを挙げることができる。

30

【0085】

上記のように、コーティング工程(a)が溶媒を含む場合には、溶媒は、一次粒子の表面に付着した炭素質バインダ前駆体材料を転化させる前に除去されなければならない。第一の工程として、溶媒の大部分を除去するために分散体(コーティングされた一次粒子を含む)を単にろ過することがしばしば有用である。溶媒を除去するための適切な周知の技術によって、あらゆる残留溶媒を原則除去することができる。適切な技術としては、凍結乾燥、一定の雰囲気中での蒸発、又は、場合により高温での減圧/真空下での蒸発、又は、場合により加熱された不活性ガス流中での乾燥などの周知の乾燥法が挙げられる。

【0086】

乾燥工程は任意であり、工程(a)における溶媒の存在に関連する規定により、コーティングされた一次粒子の続いて行う塊化は、いかなる速度においても、本開示の方法の必須の重要な特徴である。

40

【0087】

一般に、一次粒子の塊化を達成するための任意の適切な方法は、本開示に記載され、請求される方法の工程(c)において使用されうる。一次粒子の塊化プロセスは、バインダ前駆体材料と炭素質粒子との混合の間に既に起こり得ること、又は、溶媒が使用される場合には、あらゆる残留溶媒を除去するための乾燥工程の間に達成されうることが理解されるであろう。しかしながら、塊化物は、先行技術で公知の任意の適切な技術によって、混合及び場合により行う乾燥工程(それぞれ工程(a)及び(b))の後に形成することもできる。

【0088】

50

一次（コーティングされた）粒子の塊化を達成するための1つの周知の適切な技術は、一次炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料を含む分散体の噴霧乾燥である。

【0089】

噴霧乾燥条件を調整することにより、その後の熱処理工程の前に最終粒子の粒度を変化させることができる。この点に関して、噴霧形成と、結果としてのドロップレットとチャンバ内の高温空気との接触がその主な特徴である。噴霧工程の間に生成されるドロップレットのサイズならびに溶媒の蒸発速度は、最終製品の粒度と強く相関することが分かった。高温空気流は典型的に並流であり、噴霧蒸発が迅速であり、乾燥製品が有意な熱劣化を起こさないことを確保する。溶媒がドロップレットから完全に蒸発すると、乾燥した製品は高温空気流に同伴され、そこから、例えばサイクロンによって分離することができる。噴霧乾燥機の入口温度、出口温度、ポンプ速度及び噴霧化のためのガス流などのプロセスパラメータは、当業者に周知のように、粒子の所望の特性に応じて個別に最適化することができる。適切なデバイス及びプロセス条件などのさらなる詳細は、下記の実施例においてより詳細に記載される。

10

【0090】

追加の情報は、PCT/EP2015/058112から得ることができ、その全体が参考により本開示に取り込まれる。

【0091】

しかしながら、工程（b）の乾燥及び工程（c）の塊化は、いくつかの実施形態では、工程（a）から得られた一次炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料を含む分散体を加熱可能な真空反応器内で真空乾燥することによって達成することもできる。この乾燥プロセスは、一次粒子の粒度分布が選択された乾燥条件の下で塊化を可能にするかぎり、適切な塊化物を自動的にもたらすであろう。

20

【0092】

あるいは、工程（b）の乾燥及び工程（c）の塊化は、工程（a）から得られた一次炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料を含む分散体を攪拌凍結乾燥機内で凍結乾燥することによって達成することができる。

【0093】

工程（b）の乾燥及び工程（c）の塊化は、特定の実施形態では、工程（a）から得られた一次炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料を含む分散体をフラッシュドライヤー内でフラッシュ乾燥することによっても達成することができる。

30

【0094】

工程（b）の乾燥及び工程（c）の塊化を達成するためのさらに別の可能な方法は、工程（a）から得られた一次炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料を含む流動化分散体を流動床乾燥機で乾燥させ、場合により噴霧システムと組み合わせることによる。

【0095】

工程（b）の乾燥及び工程（c）の塊化はまた、工程（a）から得られた一次炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料を含む分散体を、ディスク乾燥機でディスク乾燥させることによっても達成することができる。

【0096】

あるいは、工程（b）の乾燥及び工程（c）の塊化は工程（a）から得られた一次炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料を含む分散体をパドル乾燥機でパドル乾燥することによって達成することができる。

40

【0097】

工程（b）の乾燥は、いくつかの実施形態では、工程（a）から得られた炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料を含む分散体をろ過すること及び得られたろ過ケークを上述の適切な乾燥機の1つで乾燥することも含む。

【0098】

工程（c）から得られた塊化粒子の表面に付着した炭素質バインダ前駆体材料は、次いで、必要ならば、真空又は不活性雰囲気下で、場合により窒素又はアルゴン雰囲気下で、

50

一般に400 ~ 3500 の範囲の温度で熱処理に粒子を付し、それによって前駆体材料の熱分解を引き起こすことによって炭化される。約400 ~ 600 の温度は、一次粒子の表面に存在する炭素質前駆体材料を炭化するのに十分であると一般に考えられるが、より高い温度は同様に前駆体材料を非晶質炭素に転化させ、又は、約2000 を超える温度でグラファイト炭素に転化させる。

#### 【0099】

したがって、前駆体の炭化は、工程(d)の前の別個の熱処理工程で実施されてよく、又は、反応器内の温度の制御された上昇で熱処理工程(d)の一部として実施されてもよい。さらに、塊化工程(c)はすでに加熱を使用することができるので、工程(c)及び(d)（及び、可能性として工程(b)、すなわち分散体の乾燥）をも同時に実施することができることは理解されるであろう。

10

#### 【0100】

例えば、適切な加熱スキームは、塊化した粒子を真空下又は不活性雰囲気中で最初に400 ~ 800 まで加熱し、粒子をその温度に、前駆体材料を炭化させ、前駆体材料の熱分解からのすべてのガスを除去するのに十分な時間維持し、次いで、1850 を超え（そして3500

まで）の温度に上昇させ、前駆体材料から誘導された非晶質炭素の少なくとも一部をグラファイト炭素に転化するのに十分な時間、粒子を維持することを含む。あるいは、炭化は別個の工程及び/又は別個の反応器中で行うこともできる。

#### 【0101】

いずれにしても、特定の実施形態では、400 ~ 800 のより低い温度で前駆体材料を最初に炭化して、前駆体材料の熱分解によって生成された任意のガスを完全に除去することができ、その後、塊化した粒子を1850 を超える温度に加熱して、非グラファイトバインダ又はグラファイトバインダによって互いに結合した凝集した一次粒子からなる安定な高密度に等方性の複合粒子を得ることが好ましい。

20

#### 【0102】

本開示のこの態様のいくつかの実施形態では、工程(d)の熱処理は、工程(c)から得られた中間体塊化粒子中の任意の非グラファイト炭素をグラファイト炭素に転化させるのに十分な時間及び温度で行われることが好ましい。他の実施形態では、加熱工程(d)は、非晶質炭素の全てをグラファイト炭素に転化することはない。どちらの場合も、良好な電気化学特性及び機械特性を示す粒子が得られている。

30

#### 【0103】

本方法は、特定の実施形態では、熱処理工程(d)の前に前処理工程を含むことができ、ここで、コーティングされた塊化炭素質粒子を、真空、空気、窒素、アルゴン又はCO<sub>2</sub>雰囲気下に、1100 未満又は700 未満の温度で前処理に供して、塊化された粒子の表面を変性する。

#### 【0104】

なお他の実施形態では、本方法は工程(d)の後に、追加の熱処理工程（「後処理工程」）を含むことができる。この後処理工程において、工程(d)から得られた複合粒子を、窒素、アルゴン、窒素とアセチレン、プロパン又はメタンなどの炭化水素、又は、空気、水蒸気又はCO<sub>2</sub>などの酸化性ガスとの混合物などのガス雰囲気で追加の熱処理に供し、炭素質複合粒子の形態及び表面化学を調節する。後処理は、典型的には、300 ~ 1500 の温度で行われる。いくつかの実施形態では、この追加の熱処理工程（「後処理工程」）は、空気、二酸化炭素、水蒸気、酸素、オゾン又はそれらのいずれかの組み合わせを用いた気相/固相プロセス、又は、その代わりに、液相中に存在する過酸化水素水又は他の酸化剤を用いた液相/固相プロセスのいずれかで複合粒子を酸化剤と接触させることによって行われる。そのような後処理は、例えば、得られる粒子の親水性を高めるために使用される。上述の後処理工程に関するさらなる情報は、例えば、WO 2013/149807又はPCT/EP2015/066212に見出すことができ、両方ともImerys Graphite & Carbonのものであり、参照によりその全体を本開示に取り込む。

40

#### 【0105】

50

別の可能な後処理工程（すなわち、工程（d）の後）は、いくつかの実施形態では、CVDコーティング又はPVDコーティングなどの、得られた複合粒子の追加のコーティング工程を含むことができる。非晶質炭素層による次のコーティングは、得られる複合粒子の表面特性を変化させること（CVDコーティングの場合には、例えば、より低いBET SSA、より低い気孔率、低い表面結晶化度など）は容易に明らかである。

#### 【0106】

特に好ましい実施形態では、本方法は、出発材料として微細非グラファイト炭素質粒子（ $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満の $D_{90}$ 及び $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満の $D_{50}$ ）で実施される。このような非グラファイト粒子（例えば、微細なコークス又はカーボンブラック）はグラファイト粒子よりも既に異方性が低い。次いで、これらの粒子を溶媒の存在下に炭素質バインダ前駆体材料によりコーティングする。次いで、得られた分散体を次に噴霧乾燥させて溶媒を除去し、コーティングされた一次粒子を塊化させる。次いで、得られた塊化した中間体粒子を、最初に約400～600

で熱処理に供し、次いで1850<sup>10</sup>を超える温度で熱処理に供し、本開示に記載の炭素質（及び多くの場合には、少なくとも部分的にグラファイトである）複合粒子を生成する。そのような方法は、例えば、以下の実施例においてさらに詳細に記載される。

#### 【0107】

本開示に記載の方法によって得られた結果としての炭素質複合粒子は、上述したような好ましい電気化学特性及び機械特性を示す。

#### 【0108】

したがって、本発明のさらなる態様は、本開示に詳細に記載されているように、本発明による方法によって得ることができる本開示に記載の炭素質複合粒子に関する。本発明の方法から得ることができる炭素質複合粒子は、いくつかの実施形態では、上記の本開示及び添付の特許請求の範囲に記載されたパラメータを特徴とする。

#### 【0109】

##### 炭素質複合粒子を含む組成物

本発明の別の態様は前記炭素質複合粒子を含む組成物に関する。この態様のいくつかの実施形態では、組成物は炭素質複合粒子の混合物を含み、該粒子は互いに異なり、例えば、異なる方法又は異なる出発材料によって製造される。組成物は、他の実施形態では、さらに又は代わりに、他の未変性（例えば、天然又は合成グラファイト）又は変性炭素質、例えば、グラファイト又は非グラファイト粒子を含むことができる。したがって、言い換えれば、種々の比（例えば、1:99 (%w/w)～99:1 (%w/w)）の他の炭素質材料又は非炭素質材料とともに、本開示による炭素質複合粒子を含む組成物もまた、本開示によって考えられる。特定の実施形態では、未変性グラファイトは本開示に記載の製品を製造する様々な段階で炭素質複合粒子に添加することができる。

#### 【0110】

##### 炭素質複合粒子の使用及びそれを含む二次製品

本発明のさらに別の態様は、リチウムイオン電池のための負電極材料を調製するための本開示に記載の炭素質複合粒子又は該炭素質複合粒子を含む組成物の使用に関する。従って、本開示の別の関連する態様は、本開示に記載の炭素質複合粒子又は該炭素質複合粒子を含む組成物をリチウムイオン電池の負電極で活性材料として含む、リチウムイオン電池の負電極及び/又はリチウムイオン電池に関する。例えば、バインダ及び本開示に記載の炭素質複合粒子又は前記炭素質複合粒子を含む組成物を使用して負電極を製造することができる。

#### 【0111】

さらに別の態様では、本開示は、本開示に記載の炭素質複合粒子又は該炭素質複合粒子を含む組成物を含むエネルギー貯蔵デバイスに関する。

#### 【0112】

本開示のさらなる態様は、本開示に記載の炭素質複合粒子又は該炭素質複合粒子を含む組成物を含むカーボンブラシに関する。

#### 【0113】

10

20

30

40

50

本開示に記載の炭素質複合粒子又は該炭素質複合粒子を含む組成物を含むポリマー複合材料は本開示の別の態様を表す。

【0114】

リチウムイオン電池を含む電気乗物、ハイブリッド電気乗物又はプラグインハイブリッド電気乗物であって、前記リチウムイオン電池が、本開示に記載の炭素質複合粒子又は該炭素質複合粒子を含む組成物を電池の負電極において活性材料として含むものは本開示の別の態様である。この態様のいくつかの実施形態では、炭素質粒子はグラファイト材料のみを含み、他の材料では、炭素質粒子は非グラファイト材料をも含むことができる。

【0115】

リチウムイオンと比較してナトリウムイオンのサイズが大きいため、ナトリウムイオンは典型的にはグラファイトとのインターラーニングを経験せず、むしろ炭素表面、特に十分に大きな直径を有する細孔内に吸着される。しかしながら、負電極において良好なナトリウムイオン拡散を得るために、低曲率の等方性電解質充填細孔の重要性は、リチウムイオン電池電極に類似している。したがって、本開示に記載の炭素質複合粒子又は該炭素質複合粒子を含む組成物を含むナトリウムイオン電池は、本発明の別の態様を表す。

【0116】

本開示のさらに別の態様は、本開示に記載の炭素質複合粒子又は該炭素質複合粒子を含む組成物を含む、等方的な電気、機械又は熱伝導特性を示す炭素系コーティングに関する。したがって、関連する態様は、電池における集電体のコーティングとしての前記炭素系コーティングの使用を指す。

【0117】

本開示に記載の炭素質複合粒子又は該炭素質複合粒子を含む組成物を含む分散体は、本開示のさらに別の態様である。このような分散体は、典型的には液体固体分散体であり、すなわち溶媒も含む。適切な溶媒としては、いくつかの実施形態では、水又はN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を含むことができ、その両方は炭素系分散体ための溶媒として一般に使用される。

【0118】

最後に、本開示は、本開示に記載の炭素質複合粒子又は該炭素質複合粒子を含む組成物を使用する、負電極の構築ブロックを調製する方法に関する。複合粒子が既にほぼ最適な形状及び細孔分布を有するとすれば、本開示に記載の炭素質複合粒子を負電極の製造に使用することにより、電極中にグラファイト粒子を等方的に分布させること(すなわち、従来の異方性グラファイト粒子の場合の優先的な配向を回避する)を確保するために、含まれなければならなかつた追加の工程を省くことができる。したがって、複合粒子は、リチウムイオン電池のための負電極の製造に使用することができる「事前作製された」構築ブロックを表す。

【0119】

良好なエネルギー密度及び2CのCレート(すなわち30分以内の充放電)又はそれ以上の良好な充放電性能の両方を示す負電極のための構築ブロックを調製するという概念は前駆体材料としてコークス及びグラファイトの両方をベースとする「スノーボール」炭素粉末を調製することによりさらに開発した(以下の例4及び表4参照)。それは、水銀ポロシメトリーによる材料の特性化によって示されるように、電極中における最適なLi拡散を達成するための粒度分布の微調整を可能にする。

【0120】

さらに、このようなスノーボール炭素粉末を高容量であるが低い球状性のグラファイト活性材料(例えば30%のスノーボール炭素粉末及び70%の高容量グラファイト、例4を参照されたい)と混合すると、劇的に出力性能が向上することが示された(表5を参照されたい)。したがって、スノーボール炭素粉末と高容量グラファイトを混合することにより、エネルギー密度、出力性能及び製造コストは、自動推進体用電池(電気乗物、ハイブリッド電気乗物又はプラグインハイブリッド電気乗物に使用される)、グリッド蓄電池又は他の用途のための電池などの特定の用途に好適に調整することができる。

10

20

30

40

50

## 【0121】

## 方法

## BET比表面積 (BET SSA)

この方法は、77Kで $p/p_0=0.04 \sim 0.26$ の範囲の液体窒素の吸収等温線の表示に基づく。Brunauer, Emmet and Teller (Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309-319) により提案される手順に従って、単層吸着容量を決定することができる。窒素分子の断面積、単層容量及びサンプルの重量に基づいて、比表面積を計算することができる。

## 【0122】

15kN/cm<sup>2</sup>でプレスした後のBET比表面積

15kN/cm<sup>2</sup>のプレス力で10秒間(プレス傾斜持続時間:5秒)、粉末サンプルをピストン内でプレスした後に、BET比表面積を上記のように測定する。より具体的には、0.5gのグラファイト/炭素粉末サンプルを、2つのスチールディスクの間に、13mmの円筒穴直径を有するペレットプレス (PIKE Technologies, USA) に挿入した。スチールピストン (PIKE Technologies, USA) を円筒穴に挿入した。液圧プレス (P/O/Weber, Germany) を用いて、自動プロトコールを以下のように実施した:

- 1) 5秒間にわたってプレス力を0kNから20kN (15kN/cm<sup>2</sup>) に増加させる。
- 2) プレス力を20kNで10秒間一定に保つ。
- 3) プレス力を5秒間にわたって20kNから0kNに減少させる。

充分な材料を得るためのプロトコールの完了及び手順の反復後に、粉末のBET比表面積を上記のように測定した。

## 【0123】

## X線回折

PANalytical X'Celerator検出器と結合したPANalytical X'Pert PRO回折計を使用してXRDデータを収集した。回折計は表1に示す以下の特性を有する。

## 【表1】

表1: 計器データ及び測定パラメータ

計器	PANalytical X' Pert PRO
X-線検出器	PANalytical X' Celerator
X-線源	Cu-K <sub>α</sub>
発生器パラメータ	45 kV - 40 mA
スキャン速度	0.07° /s (L <sub>c</sub> 及びc/2について) ----- 0.01° /s ([004]/[110]比について)
発散スリット	1° (L <sub>c</sub> 及びc/2について) ----- 2° ([004]/[110]比について)
サンプルスピニング	60 rpm

## 【0124】

PANalytical X'Pert HighScore Plusソフトウェアを使用してデータを分析した。

## 【0125】

## 層間間隔c/2

層間間隔c/2はX線回折法により決定される。[002]及び[004]反射プロファイルのピーク最大値の角度位置を決定し、プラッグ式を適用することによって、層間間隔を計算する(K

10

20

30

40

50

Iug and Alexander, X-ray Diffraction Procedures, John Wiley & Sons Inc., New York, London (1967))。炭素の低い吸収係数、計器アライメント及びサンプルの非平面性による問題を避けるために、内部標準であるシリコン粉末をサンプルに加え、グラファイトのピーク位置を、シリコンピークの位置に基づいて再計算する。グラファイトサンプルを、ポリグリコールとエタノールとの混合物を添加することによってシリコン標準粉末と混合する。次いで、得られたスラリーを150 μm間隔のブレードによりガラス板上に塗布し、そして乾燥する。

【0126】

結晶子サイズ $L_c$

結晶子サイズは[002]及び[004] X線回折プロファイルの分析及び半値でのピークプロファイルの幅を決定することによって決定される。Scherrer (P. Scherrer, Gottinger Nachrichten 2, 98 (1918)) によって提案されるように、ピークの広がりは結晶子サイズによって影響されるはずである。しかしながら、この広がりは、X線吸収、ローレンツ分極及び原子散乱因子などの他の要因によっても影響される。内部シリコン標準を使用し、Scherrer式に補正関数を適用することによって、これらの効果を考慮するいくつかの方法が提案されている。本開示では、Iwashitaが提案した方法 (N. Iwashita, C.Rae Park, H.Fujimoto, M. Shiraishi及びM. Inagaki, Carbon 42, 701-714 (2004)) を用いた。サンプル調製は、上記のc/2決定と同じであった。

【0127】

[004]/[110]比

結晶子の等方性は、強度の比及び/又は[004]及び[110] XRDピークの間の面積比によって決定される。ピークの強度及び面積は、PANalytical X'Pert HighScore Plusソフトウェアを使用してピークフィッティングプログラムを適用した後に決定される。サンプルをマイラー箔上のスラリーとして調製し、その後に乾燥する。箔上のスラリーのブレーディングの間に、フレーク状粒子の整列が起こる。このブレーディング手順を通して、グラファイトのような異方性粒子の優先的な配向化が行われる。

【0128】

結晶子がマイラー箔上に異方的に配置される場合に、ピーク領域の[004]/[110]比は非常に高い(すなわち、好ましい配向)。対照的に、結晶子がランダムに配向される場合に、[004]/[110]比は低い。比率はピーク面積と強度に基づいて報告される。

【0129】

ラマン分光法による結晶サイズ $L_a$

ラマン分析は、HORIBA ScientificのLabRAM-ARAMISマイクロラマン分光計を用いて632.8 nm HeNeレーザを用いて行った。比率 $I_G/I_D$ は、バンドDとバンドGのピーク振幅の比に基づいている。これらのピークは、それぞれ1580 cm<sup>-1</sup>及び1350 cm<sup>-1</sup>で測定された炭素材料に特徴的である。

結晶子の大きさ $L_a$ は下記式を用いてラマン測定から計算される。

$$L_a [\text{nm}] = C * (I_G/I_D)$$

(上式中、定数Cは波長632.8 nmのレーザについての値5.8 nmである) (A. C. Ferrari, Solid State Comm. 2007, 143, 47-57)。

【0130】

レーザ回折による粒度分布

コヒーレント光ビーム内の粒子の存在は回折を引き起す。回折パターンの寸法は粒度と相關する。水中に懸濁したサンプルを含むセルに、低出力レーザからの平行ビームを照射する。セルを出るビームは光学系によって集束される。次に、系の焦点面における光エネルギーの分布を分析する。光検出器によって提供される電気信号を計算機によって粒度分布に変換する。グラファイトの小さいサンプルを数滴の湿潤剤及び少量の水と混合する。上述の方法で調製されたサンプルを装置の貯蔵容器に導入し、測定する。

参考文献: ISO 13320-1 / ISO 14887

【0131】

10

20

30

40

50

## キシレン密度

この分析はDIN 51 901に規定されるとおりの液体排除の原理に基づく。約2.5g(精度0.1mg)の粉末を25mL比重計で秤量する。キシレンを真空下(20mbar)で添加する。標準圧下で数時間の滞留時間の後に、比重計を調整し、計量する。密度は、質量と体積の比を表す。質量はサンプルの重量により与えられ、体積は、サンプル粉末あり及びなしでのキシレン充填比重計の重量の差から計算される。

参考文献:DIN 51 901

【0 1 3 2】

## スコット密度(見掛け密度)

スコット密度は、ASTM B 329-98(2003)に従って、スコット体積計に乾燥炭素粉末を通して決定される。粉末を1/3容器(16.39cm<sup>3</sup>に対応)に集め、0.1mgの精度で計量する。重量と体積の比はスコット密度に対応する。3回測定し、平均値を計算することが必要である。グラファイトの嵩密度は、校正されたガラスシリンダー中の250mLサンプルの重量から計算される。

参考文献:ASTM B 329-98(2003)

【0 1 3 3】

## スプリングパック

スプリングパックは緻密化グラファイト粉末のレジリエンスに関する情報源である。規定量の粉末をダイに注入する。パンチを挿入してダイを密閉した後に、空気をダイから排気する。約1.5トン/cm<sup>2</sup>の圧縮力を加え、粉末の高さを記録する。この高さを圧力が解放された後に再び記録する。スプリングパックは圧力下での高さに対する高さの差の百分率である。

【0 1 3 4】

## 水銀圧入ポロシメトリー

この方法は、水銀中に浸漬されたサンプルに加えられる圧力に対する水銀侵入量の測定に基づく。加えられた圧力、水銀の表面張力及び水銀と固体表面との間の接触角に基づいて、孔サイズを計算することができる。実験は、Micromeritics Autopore III機械を用いて、0.5~4000バールの圧力範囲にわたってサンプル(約0.1~0.3g)に対して実施した。データを処理するために、130°の接触角及び485×10<sup>-3</sup>N/mの表面張力を使用した。サンプルの気孔率は以下の式から決定される。

【数1】

$$\text{気孔率} = \frac{\text{比孔体積}}{\text{比孔体積} + 1/\text{キシレン密度}}$$

上式中、比孔体積は1gのサンプル当たりに侵入される水銀の体積(粒子間及び粒子内気孔を含む)として測定される。課された圧力に起因するサンプルの初期沈降を引き起こす水銀の体積は含まれない。

参考文献:ISO 15901-1:2005(E)

【0 1 3 5】

## 熱重量分析(TGA)

熱分解炭素の質量損失パーセントの決定は従来の熱重量測定装置(TGA)を用いて行われる。約20~30mgのサンプルを測定に使用した。熱重量測定装置の雰囲気は純酸素であり、10mL/分の流速(初期バージング30mL/分)にて、1000まで5/分の加熱速度で、その後、2時間の等温とする。熱分解炭素は、より低い温度で燃焼するので、グラファイト又は非グラファイト炭素と区別することができる。

【0 1 3 6】

## 動的画像分析

材料の粒子の球形度及びアスペクト比は、粒度及び形状分析の組み合わせである画像分析センサから得た。実験はSympatec QICPICセンサ及びMIXCEL分散ユニットを用いて行つ

10

20

30

40

50

た。材料は、水及び界面活性剤（液体洗剤）を含むペーストとして調製した。この計器は高速度カメラ（最大500fps）及びパルス光源を使用して、同伴粒子のクリアな背面照射画像を取得する。測定時間は30~60秒の間で変化し、500000を超える測定粒子の平均を用いた。再現性測定のために各サンプルを3回繰り返した。ソフトウェアプログラムは粒子の全てのパラメータを決定する。

#### 【0137】

##### 球形度

球形度Sは、等価円の周囲（粒子が粒子の投影面積と同じ面積を有するような直径の円であると仮定）PEQPCの実周囲Prealに対する比である。本開示で言及される $Q_3$ （S=0.8）値は、S=0.8より低い球形度を有する粒子のパーセント（累積体積による）に対応する。したがって、小さなパーセントは、サンプル中の大部分の粒子が0.8より大きな球形度を有するので、高度に球形の粒子を有するサンプルを示す。

10

#### 【0138】

さらに、 $k_{S_1}$ は、百分率 $Q_3$ （S=0.8）/グラファイトの理論値（2.26g/cm<sup>3</sup>）からのキシレン密度の減少の比率を表すパラメータである。

$$k_{S_1} = Q_3 \text{ (S=0.8)} / (2.26 - \text{キシレン密度})$$

#### 【0139】

非晶質炭素でコーティングされた非グラファイト（コークス）粒子に関して、 $k_{S_2}$ は百分率 $Q_3$ （S=0.8）/平均の未コート化コークス粒子に関して観測された値（2.1 g/cm<sup>3</sup>）からのキシレン密度の減少の比率を表すパラメータである。

20

$$k_{S_2} = Q_3 \text{ (S=0.8)} / (2.1 - \text{キシレン密度})$$

#### 【0140】

##### PAH 濃度

多環芳香族炭化水素PAHの濃度をGrimmer法により測定し、分析をBIU-Grimmer（ドイツ）によって外部から行った。PAH分析に一般的に使用されるGrimmer法はppbを下回る範囲で定量するためにGC-MS（SIM）を使用した安定同位体希釈法に基づく。

20

#### 【0141】

##### リチウムイオン負電極ハーフセル試験-標準手順

この試験を使用して、表面変性コート化炭素質粒子の可逆的及び不可逆的容量を定量した。

30

##### 一般的なハーフセルパラメータ：

カウンター/参照電極としてLi金属箔を含み、アルゴン充填グローブボックス（酸素及び水分含量<1ppm）中のセルアセンブリによる2電極コインセル設計。

##### 電極の直径：

13 mm

電極に規定の力を与えるために、較正されたばね（100N）を使用した。試験は25°で行った。

##### 分散体配合物：

グラファイト/コークス97%、CMC（ナトリウムカルボキシメチルセルロース）1%、SBR（スチレン-ブタジエンゴム）2%

40

##### 分散体の調製：

カーボン粉末をCMC溶液（水中1.5%）に添加し、ディソルバーディスクで600rpmにて減圧下で20分間均質化する。SBRラテックス（水中46%）を添加し、さらに20分間均質化する。

##### Cu箔上のブレーディング高さ：

200 μm（ドクターブレード）。

##### 乾燥手順：

コート化銅箔を80°で1時間乾燥させ、続いて真空下（<50mbar）にて120°で12時間乾燥させた。切断後に、電極を真空下（<50mbar）に120°で10時間乾燥させた後に、グローブボックスに挿入した。

50

**電極のプレス：**

表3及び表4に示すように、電極はプレスせずに測定したか、又は、液圧プレスを用いて1.5~1.7g/cm<sup>3</sup>の密度にプレスした。

**電解質：**

エチレンカーボネート (EC)：エチルメチルカーボネート (EMC) 1:3、1M LiPF<sub>6</sub>をすべての例に使用した。

**セパレータ：**

ガラス纖維シート、約1mm。

**ポテンシオスタット/ガルバノスタットを用いたサイクリングプログラム：**

第1回充電：5mV電位 vs. Li/Li<sup>+</sup>まで20mA/gの定電流工程、次いで、5mA/gのカットオフ電流に達するまで5mV vs. Li/Li<sup>+</sup>で定電圧工程

第1回放電：1.5V電位 vs. Li/Li<sup>+</sup>まで20mA/gの定電流工程、次いで、5mA/gのカットオフ電流に達するまで1.5V vs. Li/Li<sup>+</sup>で定電圧工程

第2回充電：5mV電位 vs. Li/Li<sup>+</sup>まで50mA/gの定電流工程、次いで、5mA/gのカットオフ電流に達するまで5mV vs. Li/Li<sup>+</sup>で定電圧工程

第2回放電：1.5V電位 vs. Li/Li<sup>+</sup>まで3Cでの定電流工程、次いで、5mA/gのカットオフ電流に達するまで1.5V vs. Li/Li<sup>+</sup>で定電圧工程。

**出力性能**

2Cを完全充電電池に加え、1.5V電位 vs. Li/Li<sup>+</sup>とした。出力性能は、得られた容量を第2回サイクルの可逆容量で割ったものとして定義した。

**【0142】**

本開示の様々な態様を一般的な用語で説明したので、本開示の主旨及び範囲から逸脱することなく、多くの修正及びわずかな変更が可能であることは、当業者には明らかであろう。

**【実施例】****【0143】**

これらの実施形態のいくつかを、ここで例示により以下の実施例を参照して説明する。

**【0144】****例****例1：**

ディゾルバーディスクで激しく攪拌しながら30gのリグノスルホン酸アンモニウムを600mLの脱イオン水に溶解した。200gのコークス前駆体1(下記の表1に列挙する特性)をゆっくり加え、次いで、さらに2時間混合した。この分散体をBuchiB-290実験室噴霧乾燥機を使用して、170°の入口温度及び700L/hの空気ガス流速を有する並流モードの2流体ノズルを用いて噴霧乾燥させ、炭素質粉末とし、それをサイクロンに取り付けられた製品収集容器中に集めた。ガラス管炭化オーブン中で、この粉末を窒素雰囲気下で1時間にわたって450°に加熱し、次いで、450°で1時間さらに処理した。アルゴン雰囲気中の熱処理(2,000°までの傾斜:10°/分、2,000~3000°からの傾斜:5°/分、次に3,000°で4時間)により炭素粉末4を得た(表2を参照されたい)。

**【0145】****例2：**

ディゾルバーディスクで激しく攪拌しながら、30gのリグノスルホン酸アンモニウムを600mLの脱イオン水に溶解した。200gのコークス前駆体2(下記の表1に列挙する特性)をゆっくり添加し、次いで、さらに2時間混合した。この分散体をBuchiB-290実験室噴霧乾燥機を使用して、170°の入口温度及び700L/hの空気ガス流速を有する並流モードの2流体ノズルを用いて噴霧乾燥させ、炭素質粉末とし、それをサイクロンに取り付けられた製品収集容器中に集めた。ガラス管炭化オーブン中で、この粉末を窒素雰囲気下で1時間にわたって450°に加熱し、次いで、450°で1時間さらに処理した。アルゴン雰囲気中の熱処理(2,000°までの傾斜:10°/分、2,000~3,000°の傾斜:5°/分、次に3,000°で4時間)により炭素粉末6を得た(表2を参照されたい)。あるいは、アルゴン雰囲気における45

10

20

30

40

50

0 での炭化後の熱処理 (1,800 までの傾斜 : 10 / 分、次いで、1,800 で4時間) により、炭素中間体5を得た (表2を参照されたい)。

【 0 1 4 6 】

例3 :

ディゾルバーディスクで激しく攪拌しながら、30gのリグノスルホン酸アンモニウムを600mLの脱イオン水に溶解した。200gのコークス前駆体3 (下記の表1に列挙する特性) をゆっくり添加し、次いで、さらに2時間混合した。この分散体をBuchiB-290実験室噴霧乾燥機を使用して、170 の入口温度及び700L/hの空気ガス流速を有する並流モードの2流体ノズルを用いて噴霧乾燥させ、炭素質粉末とし、それをサイクロンに取り付けられた製品収集容器中に集めた。ガラス管炭化オーブン中で、この粉末を窒素雰囲気下で1時間にわたって450 に加熱し、次いで、450 で1時間さらに処理した。アルゴン雰囲気中の熱処理 (2,000 までの傾斜 : 10 / 分、2,000 ~ 3,000 の傾斜 : 5 / 分、次に3,000 で4時間) により炭素粉末7を得た (表2を参照されたい)。

10

【 0 1 4 7 】

例4 :

ディゾルバーディスクで激しく攪拌しながら、300gのリグノスルホン酸アンモニウムを6,000mLの脱イオン水に溶解した。1,100gのコークス前駆体9及び600gのグラファイト前駆体10 (下記の表3に列挙する特性) をゆっくり添加し、次いで、さらに2時間混合した。この分散体を、入口温度220 及び空気ガス圧3バルの並流モードの2流体ノズルを使用してパイロット規模の噴霧乾燥機を用いて噴霧乾燥して、炭素質粉末とし、それをサイクロンに取り付けられた製品収集容器中に集めた。炭化オーブン中で、この粉末を窒素雰囲気下で1時間にわたって450 に加熱し、次いで、450 で1時間さらに処理した。アルゴン雰囲気中の熱処理 (2,000 までの傾斜 : 10 / 分、2,000 ~ 3,000 の傾斜 : 5 / 分、次に3,000 で4時間) により炭素粉末11を得た。炭素粉末11の物理化学的パラメータを表4に示す。電気化学的試験では、炭素粉末11をグラファイト活性材料12 (WO2016/008951に記載の親水性コーティングを有する合成グラファイト) を3:7の重量比で混合し、この混合物を用いて負電極を調製した。活性グラファイト混合物13の電気化学的データを表4及び5に報告する。図5及び6に示すように、これらの電極の断面のSEMによる分析は、二次グラファイトのスノーボール形態がプレスされた電極においても本質的に維持されていることを示す。

20

【 0 1 4 8 】

比較例 5 :

アルゴン雰囲気中のコークス前駆体1 (以下の表1に列挙する特性) の熱処理 (2,000 までの傾斜 : 10 / 分、2,000 ~ 3,000 の傾斜 : 5 / 分、次いで、3,000 で4時間) で炭素粉末8を得た (表2を参照されたい)。

30

【表2】

## 結果

表2：炭素前駆体の特性

	コークス 前駆体1	コークス 前駆体2	コークス 前駆体3
<b>粒度</b>			
$D_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	3.3	2.9	3.8
$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	7.8	6.9	9.0
$D_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	15.0	13.2	16.2
BET SSA ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	4.7	13.3	19
キシレン密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.13	2.077	1.534
スコット密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	0.22	0.26	0.44
層間距離 $c/2$ (nm)	0.3486	0.3490	0.3561
結晶子サイズ $L_c$ (nm)	4	2.9	2

10

20

【表3】

表3：炭素質複合粒子の特性

	炭素 粉末4	炭素 中間体5	炭素 粉末6	炭素 粉末7	炭素 粉末8 (比較例)
<b>粒度</b>					
D <sub>10</sub> (μm)	7.5	7.6	6.7	n. d.	2.9
D <sub>50</sub> (μm)	14.9	15.6	14.1		7.5
D <sub>90</sub> (μm)	25.9	29.0	26.0		14.1
BET SSA (m <sup>2</sup> /g)	1.7	2.1	1.9	n. d.	2.9
15 kN/cm <sup>2</sup> でのプレス後の BET SSA (m <sup>2</sup> /g)	2.4	3.1	2.7	n. d.	n. d.
キシレン密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.254	2.161	2.251	2.029	2.256
スコット密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.30	n. d.	0.35	n. d.	0.19
層間距離c/2 (nm)	0.3363	0.3482	0.3364	0.3438	0.3362
結晶子サイズL <sub>c</sub> (nm)	108	10	86	10	132
結晶子サイズL <sub>a</sub> (nm)	58	4	n. d.	n. d.	n. d.
[004]/[110] (強度)	2.08	n. d.	1.59	n. d.	147
[004]/[110] (面積)	3.36	n. d.	2.26	n. d.	180
熱分解炭素の質量損失 (TGA) [%]	0.2	n. d.	0.2	0.3	n. d.
可逆容量第2回サイクル (mAh/g), プレスされていない電極	324	n. d.	n. d.	181	n. d.
可逆容量第1回サイクル [%], プレスされていない電極	6.3	n. d.	n. d.	18.2	n. d.

10

20

30

## 【表4】

表4：コークス/グラファイト前駆体混合物に基づく炭素質複合粒子の特性

	コークス 前駆体9	グラファイト 前駆体10	炭素 粉末11	グラファイト 活性材料12	活性材料13 (炭素粉末11と 材料12との 重量比3:7での 混合物)
粒度					n. d.
D <sub>10</sub> (μm)	1.4	2.4	5.6	7.4	
D <sub>50</sub> (μm)	7.3	6.0	15.5	17.2	
D <sub>90</sub> (μm)	19.7	12.3	33.3	34.9	
BET SSA (m <sup>2</sup> /g)	19.2	15.2	2.1	3.4	n. d.
15 kN/cm <sup>2</sup> でのプレス後の BET SSA (m <sup>2</sup> /g)	n. d.	n. d.	2.8	n. d.	n. d.
キシレンb密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.052	2.25	2.22	2.217	n. d.
層間距離 c/2 (nm)	0.3493	0.3358	0.3365	0.3357	n. d.
結晶子サイズL <sub>c</sub> (nm)	3	99	72	147	n. d.
可逆容量第1回サイクル (mAh/g)	n. d.	n. d.	325	358	347
不可逆容量第1回サイクル [%]	n. d.	n. d.	7.9	8.2	8.3
Hg-ポロシメトリー	n. d.	n. d.	69.2	n. d.	n. d.

10

20

30

## 【0149】

いくつかの材料を、その電気化学特性に関して、特に、その比電荷及びクーロン効率に関して試験した。第1回の電気化学リチウム挿入及び続く脱挿入サイクルで得られた比電荷、第1回の挿入/脱挿入サイクルのクーロン効率、直流抵抗 (DCR) 及び0.2C (5時間放電)での比電荷に正規化した2Cでの電極の高速性能 (30分で完全放電により得られたハーフセルの比電荷)。

## 【表5】

表5：電気化学パラメータ

	球形コート化 天然グラファイト (参照材料)	炭素 粉末11	グラファイト 活性材料12	活性材料13 (炭素粉末11と 材料12との 重量比3:7での 混合物)
比電荷第1回 リチウム挿入 mAh/g	392.0	353.1	389.7	377.7
比電荷第1回 リチウム脱挿入 mAh/g	359.8	325.0	357.6	346.5
クーロン効率 (第1回充電/ 放電サイクル) %	91.8	92.2	91.8	91.7
DCR, 0hm	19.5	24.2	23.8	26.3
2C / 0.2Cでの 比電荷保持 (レート能力) %	98.2	99.9	97.5	99.0

10

20

30

40

## 【0150】

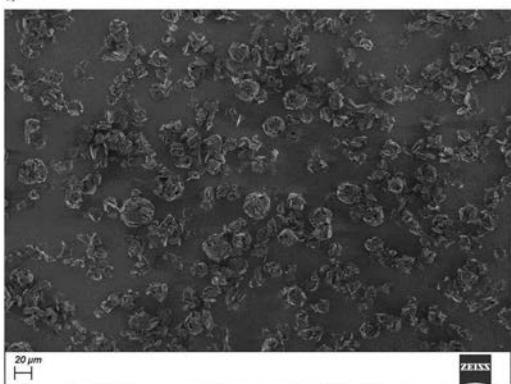
さらに、いくつかの炭素質材料（合成グラファイト、球状天然グラファイト及び炭素粉末11）について、細孔体積分布を水銀ポロシメトリーによって測定した。結果のグラフ表示に関して図8も参照されたい。

## 【表6】

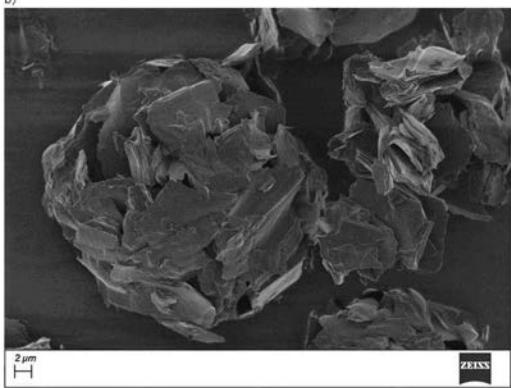
表6：水銀ポロシメトリーによる孔体積分布

	>10 μm	5~10 μm	1~5 μm	0.1~1 μm
合成グラファイト	0.3	0	0.7	0
球形天然グラファイト	<0.1	0	0.3	0.1
グラファイト粉末11	0.2	0	0.8	0

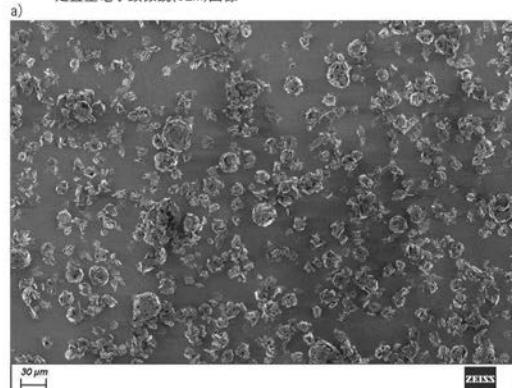
## 【図1】

図1：グラファイト炭素粉末4の走査型電子顕微鏡(SEM)画像  
a)

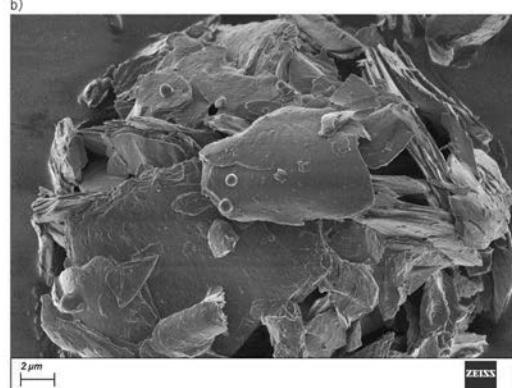
b)



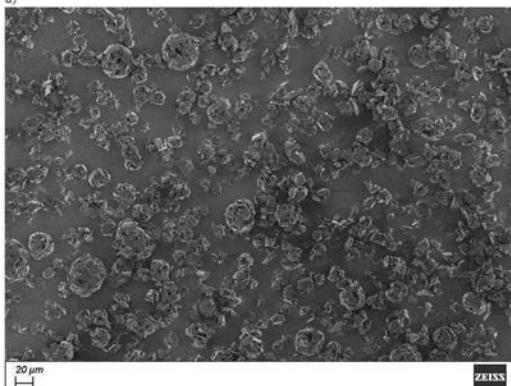
## 【図2】

図2：表面上に非結晶性バインダドロップレットを示す炭素中間体5の走査型電子顕微鏡(SEM)画像  
a)

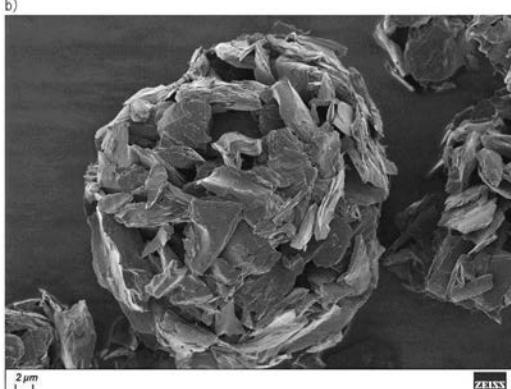
b)



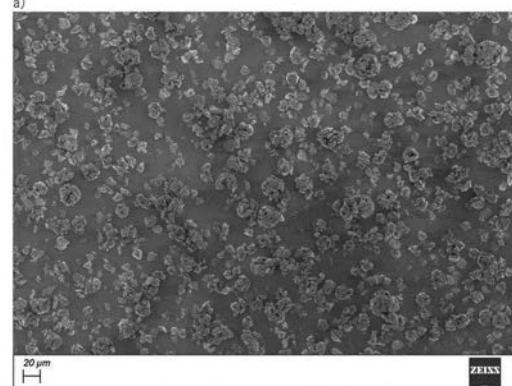
## 【図3】

図3：グラファイト炭素粉末6の走査型電子顕微鏡(SEM)画像  
a)

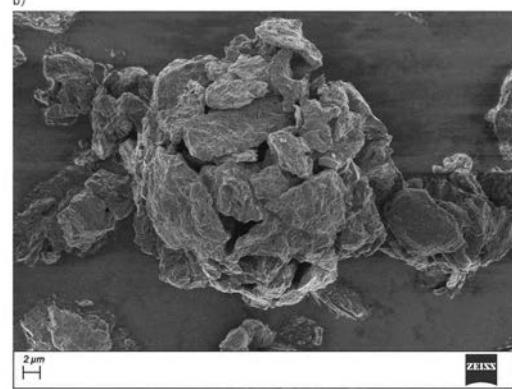
b)



## 【図4】

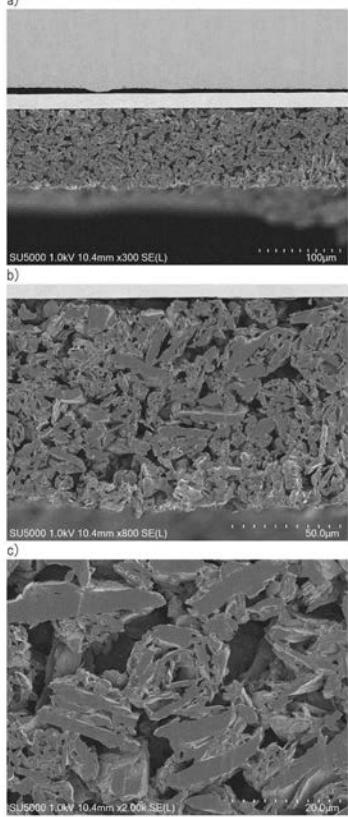
図4：炭素粉末7の走査型電子顕微鏡(SEM)画像  
a)

b)

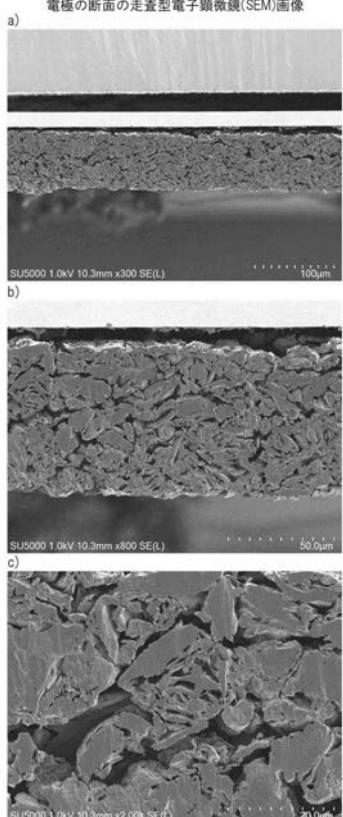


## 【図5】

図5：炭素混合物1.3を含む電極（未プレス）の断面の走査型電子顕微鏡(SEM)画像

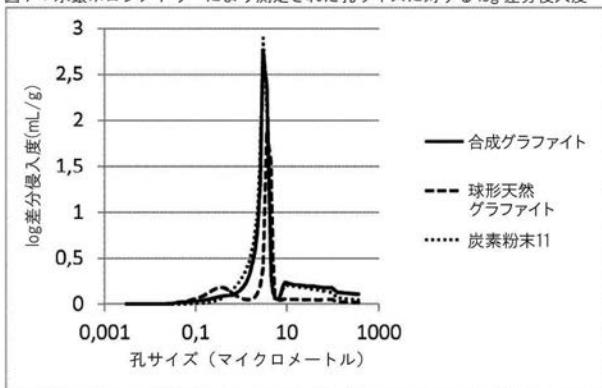


## 【図6】

図6：電極密度1.7g/cm<sup>3</sup>にプレスされた、炭素混合物1.3を含む電極の断面の走査型電子顕微鏡(SEM)画像

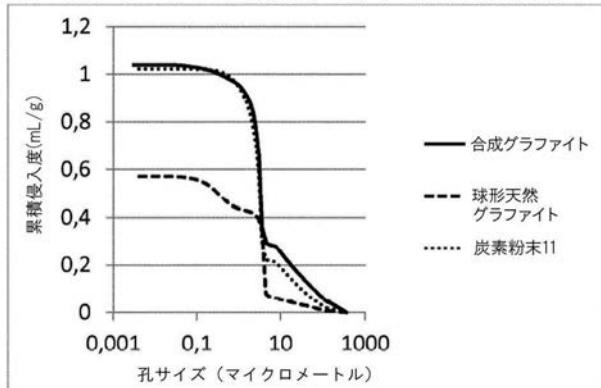
## 【図7】

図7：水銀ポロシメトリーにより測定された孔サイズに対するlog差分侵入度



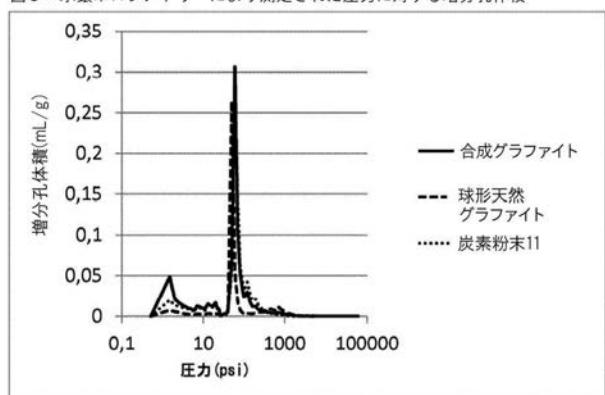
## 【図8】

図8：水銀ポロシメトリーにより測定された孔サイズに対する累積侵入度



## 【図9】

図9：水銀ポロシメトリーにより測定された圧力に対する増分孔体積



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/075423

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C01B31/00 H01M2/00  
ADD.

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)  
C01B H01M

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

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

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/064560 A1 (CONOCOPHILLIPS CO [US]; MAO ZHENHUA [US]; ROMINE H ERNEST [US]; CAREL) 7 August 2003 (2003-08-07) examples 11,12 page 5, line 22 - page 6, line 2 page 17, lines 26-27 page 19, lines 20-23 page 21, line 1 - page 22, line 13 example 1 the whole document ----- US 2014/065488 A1 (LEE SUNG-MAN [KR] ET AL) 6 March 2014 (2014-03-06) paragraphs [0011] - [0020] examples 1,4,6,7 the whole document ----- -/-	1-73
X		1-73

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

10 November 2016

18/11/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Follens, Lana

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/075423

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	WO 2015/158741 A2 (IMERYS GRAPHITE & CARBON SWITZERLAND LTD [CH]) 22 October 2015 (2015-10-22) claims 1-23; examples 1-13 the whole document -----	1-73

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2016/075423

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 03064560	A1 07-08-2003	CA 2471015	A1	07-08-2003
		CN 1625593	A	08-06-2005
		EP 1472327	A1	03-11-2004
		JP 4303126	B2	29-07-2009
		JP 2005515957	A	02-06-2005
		KR 20040086320	A	08-10-2004
		MY 139584	A	30-10-2009
		US 2003160215	A1	28-08-2003
		US 2005247914	A1	10-11-2005
		US 2008090148	A1	17-04-2008
		WO 03064560	A1	07-08-2003
-----				
US 2014065488	A1 06-03-2014	CN 103682258	A	26-03-2014
		JP 5920989	B2	24-05-2016
		JP 2014044950	A	13-03-2014
		US 2014065488	A1	06-03-2014
-----				
WO 2015158741	A2 22-10-2015	CA 2942243	A1	22-10-2015
		WO 2015158741	A2	22-10-2015
-----				

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
 H 01M 4/66 (2006.01) H 01M 4/66 A

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA

(74) 代理人 100142387

弁理士 斎藤 都子

(72) 発明者 ミヒヤエル シュパール

スイス国, 6500 ベリンツォナ, ピア パルコ, 1ア

(72) 発明者 ピルミン ウルマン

スイス国, 6512 ジュビアスコ, ストラーダ マドンナ デッリ アンジェリ, 19

(72) 発明者 ジモーネ チュルヒャー

スイス国, 6945 オリーリヨ, ストレーチャ ディ クアドリ, 3

(72) 発明者 セルジヨ パケコ ベニート

スイス国, 6710 ピアスカ, ピア フランチェスコ ボッロミーニ, 15

(72) 発明者 滝 博之

東京都世田谷区砧2-16-1 916

F ターム(参考) 5H017 AA03 BB04 BB08 DD05 HH00 HH03 HH04 HH06 HH08 HH10  
 5H050 AA12 AA15 BA15 BA17 CB02 CB03 CB08 CB09 CB12 FA17  
 FA18 GA02 GA22 GA27 HA00 HA05 HA07 HA08 HA14