

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年10月13日(13.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/215126 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/587 (2010.01) H01M 10/0566 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/014523

(22) 国際出願日: 2021年4月5日(05.04.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 昭和電工マテリアルズ株式会社 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 土屋 秀介 (TSUCHIYA, Hideyuki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP). 須賀 啓太 (SUGA, Keita); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, IT, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用負極材、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池

(57) Abstract: Provided is a negative electrode material for a lithium-ion secondary battery, the negative electrode material including a carbon material that satisfies conditions (1) and (2). (1) The D90/D10 of the particle size by volume is more than 2.0 and less than 4.3. (2) When a number of particles N having an equivalent circle diameter equal to or less than 5 μm by number among 10,000 total measured particles is divided by a specific surface area S obtained by a nitrogen adsorption test at 77 K, the value N/S is equal to or more than 750 (particles*g/cm²).

(57) 要約: 下記(1)及び(2)を満たす炭素材料を含む、リチウムイオン二次電池用負極材。(1) 体積基準による粒子径のD90/D10が2.0より大きく、4.3より小さい。(2) 総測定粒子数10000個における個数基準による円相当径5μm以下の粒子個数Nを、77Kでの窒素吸着測定より求めた比表面積Sで割った値であるN/Sが750(個・g/cm²)以上である。

WO 2022/215126 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用負極材、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池用負極材、リチウムイオン二次電池用負極及びリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は小型、軽量、かつ高エネルギー密度という特性を活かし、従来からノート型パーソナルコンピュータ（PC）、携帯電話、スマートフォン、タブレット型PC等の電子機器に広く使用されている。近年、CO₂排出による地球温暖化等の環境問題を背景に、電池のみで走行を行うクリーンな電気自動車（EV）、ガソリンエンジンと電池を組み合わせたハイブリッド電気自動車（HEV）、プラグインハイブリッド電気自動車（PHEV）等の電気自動車が普及してきており、これらに搭載される電池としてのリチウムイオン二次電池（車載用リチウムイオン二次電池）の開発が進められている。

[0003] リチウムイオン二次電池の負極材は、その性能が、リチウムイオン二次電池の特性に大きく影響する。リチウムイオン二次電池用負極材の材料としては、炭素材料が広く用いられている。負極材に使用される炭素材料は、黒鉛と、黒鉛より結晶性の低い炭素材料（非晶質炭素等）とに大別される。黒鉛は、炭素原子の六角網面が規則正しく積層した構造を有し、リチウムイオン二次電池の負極材としたときに六角網面の端部よりリチウムイオンの挿入及び脱離反応が進行し、充放電が行われる。

[0004] 非晶質炭素は、六角網面の積層が不規則であるか、六角網面を有しない。このため、非晶質炭素を用いた負極材では、リチウムイオンの挿入及び脱離反応が負極材の全表面で進行する。そのため、負極材として黒鉛を用いる場

合よりも入出力特性に優れるリチウムイオン電池が得られやすい（例えば、特許文献1及び特許文献2参照）。一方、非晶質炭素は黒鉛よりも結晶性が低いため、エネルギー密度が黒鉛よりも低い。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開平4－370662号公報
特許文献2：特開平5－307956号公報
特許文献3：国際公開第2012／015054号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 上記のような炭素材料の特性を考慮し、非晶質炭素と黒鉛とを複合化して高いエネルギー密度を維持しつつ入出力特性を高め、かつ黒鉛を非晶質炭素で被覆した状態とすることで表面の反応性を低減させ、初期の充放電効率を良好に維持しつつ入出力特性を高めた負極材も提案されている（例えば、特許文献3参照）。
- [0007] EV、HEV等に用いられるリチウムイオン二次電池においては、運転快適性、連続走行の長距離化等の観点から、高エネルギー密度化が求められている。高エネルギー密度化されたリチウムイオン二次電池は、充電時間を短縮することが求められている。リチウムイオン二次電池の充電時間を短縮するには、電流密度を上昇させる必要がある。しかし、リチウムイオン二次電池を短時間で充填するために電流密度を上昇させる場合、負極にてリチウム析出が発生しやすくなり、入力特性、サイクル特性等が悪化する傾向にある。
- [0008] 充放電できるリチウムイオンの量を増加させることでリチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化を図ることができるため、負極の厚膜化が検討されている。しかし、負極の厚膜化によってリチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化を達成しようとする場合、充放電のサイクル初期は高容量であ

るが、充放電を繰り返すことで次第にSEI (Solid Electrolyte Interphase) 被膜が成長する。これにより、負極における空隙が閉塞してリチウムイオンの移動性が損なわれ、その結果、サイクル特性が低下しやすくなる。

[0009] 本発明の一態様では、入出力特性及びサイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池を製造可能なリチウムイオン二次電池用負極材及びリチウムイオン二次電池用負極を提供することを目的とする。

さらに、本発明の一態様では、入出力特性及びサイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するための具体的手段は、以下の態様を含む。

<1> 下記(1)及び(2)を満たす炭素材料を含む、リチウムイオン二次電池用負極材。

(1) 体積基準による粒子径の D_{90}/D_{10} が2.0より大きく、4.3より小さい。

(2) 総測定粒子数10000個における個数基準による円相当径 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子個数 N を、77Kでの窒素吸着測定より求めた比表面積 S で割った値である N/S が750(個 $\cdot\text{g}/\text{cm}^2$)以上である。

<2> 前記炭素材料は、下記(3)を満たす、<1>に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

(3) 総測定粒子数10000個に対する個数基準による円相当径 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子個数割合が、45%以上である。

<3> 前記炭素材料は、下記(4)を満たす、<1>又は<2>に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

(4) X を $5\mu\text{m}$ 以上の粒子径に限定した粒子径分布の累積99%における個数基準での円相当径、 Y を $5\mu\text{m}$ 以上の粒子径に限定した円形度分布の累積1%における円形度としたときに次式(a)を満たす。

$$Y \geq 0.3 \times \log_{10}(X) + (0.5 - 0.3 \times \log_{10}6) \cdots$$

(a)

<4> 前記炭素材料は、下記(5)を満たす、<1>~<3>のいずれか1つに記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

(5) タップ密度が、 $0.80 \text{ g/cm}^3 \sim 0.95 \text{ g/cm}^3$ である。

<5> 前記炭素材料は、下記(6)を満たす、<1>~<4>のいずれか1つに記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

(6) 平均円形度が $0.90 \sim 0.93$ である。

<6> 前記炭素材料でのX線回折法より求めた平均面間隔 d_{002} が $3.34 \text{ \AA} \sim 3.38 \text{ \AA}$ である、<1>~<5>のいずれか1つに記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

<7> 前記炭素材料でのラマン分光測定のR値が $0.1 \sim 0.4$ である、<1>~<6>のいずれか1つに記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

<8> 前記炭素材料の77Kでの窒素吸着測定より求めた比表面積が、 $14 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、<1>~<7>のいずれか1つに記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

<9> 前記炭素材料は、空気気流中における示差熱分析において、 $300 \text{ }^\circ\text{C} \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度範囲に二つ以上の発熱ピークを有さない、<1>~<8>のいずれか1つに記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

<10> <1>~<9>のいずれか1つに記載のリチウムイオン二次電池用負極材を含む負極材層と、集電体と、を含む、リチウムイオン二次電池用負極。

<11> <10>に記載のリチウムイオン二次電池用負極と、正極と、電解液とを含むリチウムイオン二次電池。

発明の効果

[0011] 本発明の一態様では、入出力特性及びサイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池を製造可能なリチウムイオン二次電池用負極材及びリチウムイオン二次電池用負極を提供することができる。

さらに、本発明の一態様では、入出力特性及びサイクル特性に優れるリチ

ウムイオン二次電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本発明を制限するものではない。

本開示において「工程」との語には、他の工程から独立した工程に加え、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の目的が達成されれば、当該工程も含まれる。

本開示において「～」を用いて示された数値範囲には、「～」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、各試験に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において各成分は該当する物質を複数種含んでいてもよい。組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、各成分の含有率又は含有量は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率又は含有量を意味する。

本開示において各成分に該当する粒子は複数種含んでいてもよい。組成物中に各成分に該当する粒子が複数種存在する場合、各成分の粒子径は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の粒子の混合物についての値を意味する。

本開示において「層」との語には、当該層が存在する領域を観察したときに、当該領域の全体に形成されている場合に加え、当該領域の一部にのみ形成されている場合も含まれる。

本開示において「積層」との語は、層を積み重ねることを示し、二以上の層が結合されていてもよく、二以上の層が着脱可能であってもよい。

[0013] <リチウムイオン二次電池用負極材>

下記（１）及び（２）を満たす炭素材料を含む、リチウムイオン二次電池用負極材。

（１）体積基準による粒子径の D_{90}/D_{10} が 2.0 より大きく、 4.3 より小さい。

（２）総測定粒子数 10000 個における個数基準による円相当径 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子個数 N を、 77K での窒素吸着測定より求めた比表面積 S で割った値である N/S が 750 （個・ g/cm^2 ）以上である。

[0014] リチウムイオン二次電池用負極材が、上記（１）及び（２）を満たすことにより、入出力特性及びサイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池を製造可能となる。この理由は、明らかではないが、以下のように推測される。

[0015] 上記（１）にて D_{90}/D_{10} が 2.0 より大きく 4.3 より小さいことにより、炭素材料の充填性が高い傾向にある。これにより、リチウムイオン二次電池用負極材を集電体に塗布した際の電極密度が高くなり、リチウムイオン二次電池用負極における目的の電極密度を得るために必要なプレス圧を低くすることができる傾向にある。プレス圧を低くすることにより、炭素材料の横方向の配向性が低くなり、充放電時のリチウムイオンの出し入れをしやすくなる結果、入出力特性により優れるリチウムイオン二次電池が製造可能となる傾向にある。特に、天然黒鉛を球形化処理して得られる球形化黒鉛は、球形化の過程で中空粒子が生じやすく、この中空粒子はプレス圧により変形して横方向の配向が生じやすい。一方、本開示のリチウムイオン二次電池用負極材では、目的の電極密度を得るために必要なプレス圧を低くすることができるため、当該負極材に含まれる炭素材料が球形化黒鉛である場合であっても、炭素材料の横方向の配向性が増加することを抑制できる。

[0016] 上記（１）にて D_{90}/D_{10} が 4.3 より小さいことにより、炭素材料間の空隙における液回りの阻害が抑制される。これにより、入出力特性及び

サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池が製造可能となる傾向にある。

[0017] 上記（２）にて、総測定粒子数１００００個における個数基準による円相当径５μm以下の粒子個数Nが多いことは、より多くの炭素材料が小粒径であることを示す。より多くの炭素材料が小粒径であると、リチウムイオンの固体内拡散距離が短く出力特性が良好となる傾向にある。さらに、炭素材料の粒子径に反比例して上記（２）にて比表面積Sが増加し、リチウムイオン二次電池の入出力特性がより向上する傾向にある。しかし、比表面積が大きい炭素材料と電解液との界面では電気分解反応が発生しやすく、電解液の液枯れ等により電流集中を誘発しやすくなる。その結果、リチウム析出が発生しやすくなり、サイクル特性が低下しやすくなる。

[0018] 本開示のリチウムイオン二次電池用負極材では、上記粒子個数N及び比表面積Sの比率である N/S を750（個・g/cm²）以上とすることで、上記粒子個数N及び比表面積Sが好ましいバランスとなる。これにより、リチウムイオン二次電池のサイクル特性の低下を抑制しつつ、リチウムイオン二次電池の入出力特性を向上させることが可能となる。

[0019] なお、入出力特性に優れることは、抵抗が低いことと同義であり、抵抗による発熱を抑制する効果がある。そのため、リチウムイオン二次電池の入出力特性を向上させることで、発熱抑制による高温保存特性の向上が期待できる。

[0020] 一般的にリチウムイオン二次電池では、充放電により炭素材料が膨張収縮を繰り返すため、炭素材料と集電体との界面剥離、炭素材料間の剥離等により導通パス切れが発生しやすい。さらに、失活した負極活物質による充放電容量の低下、及び有効な負極活物質での電流密度上昇により、リチウムイオン二次電池のサイクル特性が低下するおそれがある。

[0021] 一方、本開示のリチウムイオン二次電池用負極材では、上記（１）及び（２）を満たすことにより、負極活物質である炭素材料と集電体との間、及び炭素材料間の接点が増える傾向にある。本開示のリチウムイオン二次電池用

負極材を用いることにより、充放電により炭素材料が膨張収縮を繰り返した場合であっても、炭素材料と集電体との導通パス、炭素材料間の導通パス等が好適に維持されたりリチウムイオン二次電池を製造することができる。以上により、サイクル特性等の寿命特性、入出力特性などに優れるリチウムイオン二次電池を製造可能となる傾向にある。

[0022] 〔炭素材料〕

本開示のリチウムイオン二次電池用負極材（以下、単に「負極材」とも称する。）は、上記（１）及び（２）を満たす炭素材料（以下、「特定の炭素材料」とも称する。）を含む。負極材中における特定の炭素材料の含有率は、特に限定されず、例えば、５０質量％以上であることが好ましく、８０質量％以上であることがより好ましく、９０質量％以上であることがさらに好ましく、１００質量％であることが特に好ましい。

[0023] 負極材は、特定の炭素材料以外のその他の炭素材料を含んでもよい。その他の炭素材料としては、特に制限されず、例えば、鱗状、土状、球状等の天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛、非晶質炭素、カーボンブラック、繊維状炭素、ナノカーボンなどが挙げられる。その他の炭素材料は、１種単独で用いてもよく、２種以上併用してもよい。また、負極材はリチウムイオンを吸蔵・放出可能な元素を含む粒子を含んでいてもよい。リチウムイオンを吸蔵・放出可能な元素としては、特に限定されず、Si、Sn、Ge、In等が挙げられる。

[0024] 特定の炭素材料は、体積基準による粒子径の D_{90}/D_{10} が２．０より大きく、４．３より小さい。

炭素材料と集電体との導通パス、炭素材料間の導通パス等の確保がしやすくなることで容量維持率が高く、サイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池が得られる観点及びタップ密度が向上しやすい観点から、 D_{90}/D_{10} は２．２より大きいことが好ましく、２．５より大きいことがより好ましく、３．０より大きいことがさらに好ましい。

炭素材料間の空隙における液回りの阻害が好適に抑制され、入出力特性及

びサイクル特性により優れるリチウムイオン二次電池が得られる観点から、
4. 1より小さいことが好ましく、3. 6より小さいことがより好ましい。

集電体への負極材組成物の塗布量、負極の厚さ等を考慮し、上記範囲においてD90/D10の値を変更してもよい。

[0025] 炭素材料の粒子径(D10)は、炭素材料の粒子径分布において、小径側から体積累積分布曲線を描いた場合に、累積10%となる時の粒子径である。炭素材料の粒子径(D90)は、炭素材料の粒子径分布において、小径側から体積累積分布曲線を描いた場合に、累積90%となる時の粒子径である。粒子径(D10)及び粒子径(D90)は、界面活性剤を含んだ精製水に炭素材料を分散させ、レーザー回折式粒度分布測定装置(例えば、株式会社島津製作所製、SALD-3100)を用いて測定することができる。

[0026] 特定の炭素材料の平均粒子径(D50)は、22 μ m以下であることが好ましい。

特定の炭素材料の平均粒子径(D50)は、負極材の表面から内部へのリチウムの拡散距離が長くなることが抑制され、リチウムイオン二次電池における入出力特性をより向上させる観点から、21 μ m以下であることがより好ましく、20 μ m以下であることがさらに好ましい。

特定の炭素材料の平均粒子径(D50)は、比表面積が高くなることによるリチウムイオン二次電池の高温保存特性の低下を抑制する観点から、10 μ m以上であることが好ましく、12 μ m以上であることがより好ましく、15 μ m以上であることがさらに好ましく、17 μ m以上であることが特に好ましい。

[0027] 炭素材料の平均粒子径(D50)は、炭素材料の粒子径分布において、小径側から体積累積分布曲線を描いた場合に、累積50%となる時の粒子径である。平均粒子径(D50)は、界面活性剤を含んだ精製水に炭素材料を分散させ、レーザー回折式粒度分布測定装置(例えば、株式会社島津製作所製、SALD-3100)を用いて測定することができる。

[0028] 特定の炭素材料は、総測定粒子数10000個における個数基準による円

相当径 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子個数 N を、 77K での窒素吸着測定より求めた比表面積 S で割った値である N/S が 750 (個 $\cdot \text{g} / \text{cm}^2$) 以上である。

N/S は、リチウムイオン二次電池の入出力特性の観点から、 900 以上であることが好ましく、 1200 以上であることがより好ましい。

N/S は、 2000 以下であってもよく、 1800 以下であってもよい。

[0029] 本開示において、炭素材料の個数基準による円相当径 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子個数及びその割合は、湿式フロー式粒子径・形状分析装置 (マルバーン社製 FPIA-3000) を用い、後述する平均円形度の測定条件と同様にして測定することができる。

[0030] 本開示において、炭素材料の 77K での窒素吸着測定より求めた比表面積は、 77K での窒素吸着測定より得た吸着等温線から BET 法を用いて求めることができる。

[0031] 特定の炭素材料は、下記 (3) を満たすことが好ましい。

(3) 総測定粒子数 10000 個に対する個数基準による円相当径 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子個数割合が、 45% 以上である。

[0032] 特定の炭素材料は、リチウムイオン二次電池の入出力特性により優れる観点から、前述の粒子個数割合が 45% 以上であることが好ましく、 53% 以上であることがより好ましく、 60% 以上であることがさらに好ましい。円相当径 $5 \mu\text{m}$ 以下の炭素材料が増えることで、リチウムイオンが移動する固体内拡散が短く、炭素材料と電解液と界面におけるリチウムイオンの酸化還元反応界面が増え、電流密度が向上しやすい傾向にある。

[0033] 前述の粒子個数割合の上限は特に限定されず、上記 (1) 及び (2) 並びに後述する (5) の条件を炭素材料が満たしやすくする観点から、 95% 以下であることが好ましく、 90% 以下であることがより好ましい。

[0034] 特定の炭素材料の 77K での窒素吸着測定より求めた比表面積は、 $2 \text{m}^2 / \text{g} \sim 14 \text{m}^2 / \text{g}$ であることが好ましく、 $3 \text{m}^2 / \text{g} \sim 8 \text{m}^2 / \text{g}$ であることがより好ましく、 $4 \text{m}^2 / \text{g} \sim 6 \text{m}^2 / \text{g}$ であることがさらに好ましい。前述の比表面積が上記範囲内であれば、リチウムイオン二次電池における入出力特

性及び初回充放電効率の良好なバランスが得られる傾向にある。

[0035] 特定の炭素材料は、リチウムイオン二次電池の入出力特性及びサイクル特性により優れる観点から、下記（４）を満たすことが好ましい。

（４） X を $5\mu\text{m}$ 以上の粒子径に限定した粒子径分布の累積 99% における個数基準での円相当径、 Y を $5\mu\text{m}$ 以上の粒子径に限定した円形度分布の累積 1% における円形度としたときに次式（ a ）を満たす。

$$Y \geq 0.3 \times \log_{10}(X) + (0.5 - 0.3 \times \log_{10}6) \dots$$

（ a ）

[0036] 上記式（ a ）の右辺は、（粒子径（ μm ）、円形度）が（ $6\mu\text{m}$ 、 0.5 ）及び（ 50 、 0.8 ）である 2 点を通る線分（なお、粒子径は対数スケール）の方程式を意味する。上記（４）を満たすことは、円形度が小さく（例えば、扁平状）、粒子径が大きな粒子が特定の炭素材料中に含まれていないこと又はごくわずかに含まれていることを意味する。

[0037] 特定の炭素材料では、 $Y - [0.3 \times \log_{10}(X) + (0.5 - 0.3 \times \log_{10}6)]$ は、 0 以上であることが好ましく、リチウムイオン二次電池の入出力特性及びサイクル特性により優れる観点から、 0 以上 0.15 以下であってもよく、 0 以上 0.10 以下であってもよい。

[0038] 円形度が小さく（例えば、扁平状）、粒子径が大きな粒子の平面は、集電体平面に対して平行に配位し易く、この平行面がリチウムイオンの移動軸に対して垂直であるため、充放電に伴い移動するリチウムイオン、電解液等の経路長が伸びて、充放電全般の特性を低下させる。一方、上記（４）を満たす場合は、粒子間空隙を移動するリチウムイオン、電解液の動きがスムーズになり、リチウムイオン二次電池の入出力特性及びサイクル特性が良好となる傾向にある。

[0039] 平均円形度は個々の粒子の円形度の平均値でありバルクの粉体形状を示せることから、リチウムイオン二次電池の入出力特性及びサイクル特性の向上の観点から検討することが有効である。そのため、上記（４）及び下記（６）を満たす特定の炭素材料を用いることで、特に入出力特性及びサイクル特

性に優れたリチウムイオン二次電池が得られやすくなる。

- [0040] 本開示では、炭素材料において、 $5\ \mu\text{m}$ 以上の粒子径に限定した分布の累積 99% における個数基準での円相当径及び $5\ \mu\text{m}$ 以上の粒子径に限定した円形度分布の累積 1% における円形度は湿式フロー式粒子径・形状分析装置で測定することができる。
- [0041] 特定の炭素材料は、下記(5)を満たすことが好ましい。
- (5) タップ密度が、 $0.80\ \text{g}/\text{cm}^3\sim 0.95\ \text{g}/\text{cm}^3$ である。
- [0042] 特定の炭素材料のタップ密度は、リチウムイオン二次電池における入出力特性及びエネルギー密度により優れる観点から、 $0.80\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、 $0.85\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることがより好ましく、 $0.90\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることがさらに好ましい。特定の炭素材料のタップ密度は、負極材の歩留り及びリチウムイオン二次電池のサイクル特性により優れる観点から、 $0.95\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましい。
- [0043] 炭素材料のタップ密度は、炭素材料の平均粒子径(D50)、炭素材料の平均円形度等を大きくすること、粒子径が大きく扁平状である炭素材料を取り除くことなどによって値が高くなる傾向にある
- [0044] 本開示において、炭素材料のタップ密度は、容量 $150\ \text{cm}^3$ の目盛付き平底試験管(株式会社蔵持科学器械製作所製、KRS-406)に試料粉末 $100\ \text{cm}^3$ を投入し、前記目盛付き平底試験管に栓をし、この目盛付き平底試験管を $5\ \text{cm}$ の高さから 250 回落下させた後の試料粉末の質量及び容積から求められる値を意味する。
- [0045] 特定の炭素材料は、リチウムイオン二次電池における入出力特性及びサイクル特性により優れる観点から、下記(6)を満たすことが好ましい。
- (6) 平均円形度が $0.90\sim 0.93$ である。
- [0046] 平均円形度が 0.90 以上であることにより、集電体平面に対して平行に特定の炭素材料が配位することが抑制される。これにより、充放電に伴い移動するリチウムイオン、電解液等の経路長が短くなり、粒子間空隙を移動するリチウムイオン、電解液の動きがスムーズになり、リチウムイオン二次電

池の入出力特性及びサイクル特性が良好となる傾向にある。

[0047] 平均円形度が0.93以下であることにより、粒子間接触が点接触になることが抑制されるため、充放電に伴う膨張収縮による粒界剥離が抑制される。その結果、リチウムイオン二次電池のサイクル特性が良好となる傾向にある。さらに、特定の炭素材料の原料となる第一炭素材を球形化処理により得る場合、第一炭素材の加工荒れを少なくできるため、リチウムイオン二次電池の高温保存特性が良好となる傾向にあり、また、過度に球形化する必要が無い場合、球形化処理時の歩留まりも向上する傾向にある。

[0048] 特定の炭素材料の平均円形度は、0.90～0.93であることが好ましく、0.905～0.925であることがより好ましい。

[0049] 本開示において、炭素材料の円形度は湿式フロー式粒子径・形状分析装置で測定することができる。

[0050] (平均面間隔 d_{002})

特定の炭素材料でのX線回折法により求めた平均面間隔 d_{002} が3.34 Å～3.38 Åであることが好ましい。平均面間隔 d_{002} が3.38 Å以下であると、リチウムイオン二次電池における初回充放電効率及びエネルギー密度に優れる傾向にある。

平均面間隔 d_{002} の値は、3.354 Åが黒鉛結晶の理論値であり、この値に近いほどエネルギー密度が大きくなる傾向にある。

[0051] 炭素材料の平均面間隔 d_{002} は、X線 (Cu K α 線) を試料に照射し、回折線をゴニオメーターにより測定し得た回折プロファイルより、回折角 $2\theta = 24^\circ \sim 27^\circ$ 付近に現れる炭素002面に対応した回折ピークより、ブラッグの式を用いて算出することができる。

[0052] 平均面間隔 d_{002} の測定は、X線回折法により行うことができる。具体的には、リチウムイオン二次電池用負極材を石英製の試料ホルダーの凹部分に充填して測定ステージにセットし、広角X線回折装置 (例えば、株式会社リガク製) を用いて以下の測定条件で行う。

線源 : Cu K α 線 (波長 = 0.15418 nm)

出力：40 kV、20 mA

サンプリング幅：0.010°

走査範囲：10°～35°

スキャンスピード：0.5°/分

[0053] 炭素材料の平均面間隔 d_{002} の値は、例えば、負極材を作製する際の熱処理の温度を高くすることで小さくなる傾向がある。従って、負極材を作製する際の熱処理の温度を調節することで、炭素材料の平均面間隔 d_{002} を制御できる傾向にある。

[0054] (ラマン分光測定 of R 値)

特定の炭素材料でのラマン分光測定 of R 値は、0.1～0.4 であることが好ましく、リチウムイオン二次電池の高温保存特性に優れる観点から、0.1～0.33 であることがより好ましく、0.1～0.3 であることがさらに好ましく、0.1～0.25 であることが特に好ましい。R 値が 0.1 以上であると、リチウムイオンの出し入れに用いられる黒鉛格子欠陥が充分存在し、リチウムイオン二次電池の入出力特性の低下が抑制される傾向にある。R 値が 0.4 以下であると、電解液の分解反応が充分に抑制され、リチウムイオン二次電池の初回効率の低下が抑制される傾向にある。

[0055] 前記 R 値は、ラマン分光測定において得られたラマン分光スペクトルにおいて、 1580 cm^{-1} 付近の最大ピークの強度 I_g と、 1360 cm^{-1} 付近の最大ピークの強度 I_d の強度比 (I_d/I_g) と定義する。ここで、 1580 cm^{-1} 付近に現れるピークとは、通常、黒鉛結晶構造に対応すると同定されるピークであり、例えば 1530 cm^{-1} ～ 1630 cm^{-1} に観測されるピークを意味する。また 1360 cm^{-1} 付近に現れるピークとは、通常、炭素の非晶質構造に対応すると同定されるピークであり、例えば 1300 cm^{-1} ～ 1400 cm^{-1} に観測されるピークを意味する。

[0056] 本開示において、R 値の測定は、ラマン分光測定装置 (例えば、株式会社堀場製作所、Xpiora PLUS) を用い、得られたスペクトルは下記範囲をベースラインとして、下記の条件で行われる。

- ・レーザー波長：532 nm
- ・レーザー強度：100 mW以上
- ・減光フィルター：1%
- ・照射強度：1 mW
- ・測定範囲：1000 cm^{-1} ～1800 cm^{-1}
- ・照射時間：30秒
- ・照射面積：1 μm^2
- ・ベースライン（Dバンド）：1100 cm^{-1} ～1470 cm^{-1}
- ・ベースライン（Gバンド）：1450 cm^{-1} ～1710 cm^{-1}
- ・1粒子の積算回数：2回
- ・測定粒子の数：30粒子

[0057] 特定の炭素材料は、空気気流中における示差熱分析（DTA分析）において、300℃～1000℃の温度範囲に二つ以上の発熱ピークを有さないことが好ましい。これにより、リチウムイオン二次電池における入出力特性及び高温保存特性がより向上する傾向にある。

[0058] なお、炭素材料が二つ以上の発熱ピークを有さないとは、300℃～1000℃の温度範囲において、識別可能な発熱ピークを複数有さない、すなわち、識別可能な発熱ピークを有さない、あるいは1つ有することを意味する。ここで、識別可能な発熱ピークを複数有するとは、ピーク値が少なくとも5℃以上離れている発熱ピークを複数有することを意味する。

[0059] 本開示において、示差熱分析（DTA分析）は、示差熱重量同時測定装置（例えば、セイコーインスツル株式会社製EXSTAR TG/DTA6200）を用いて測定することができる。具体的には、 α -アルミナをリファレンスとして、乾燥空気300 mL/分の流通下、昇温速度2.5℃/分で測定を行い、300℃～1000℃でのDTAの発熱ピークの有無を確認する。

[0060] 特定の炭素材料及びその他の炭素材料（以下、まとめて「炭素材料」とも称する。）としては、特に限定されず、例えば、黒鉛、低結晶性炭素、非晶

質炭素、メソフェーズカーボン等が挙げられる。黒鉛としては、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化メソフェーズカーボン、黒鉛化炭素繊維等が挙げられる。炭素材料としては、リチウムイオン二次電池における充放電容量に優れ、かつタップ密度に優れる点から、球形の黒鉛粒子であることが好ましく、球形人造黒鉛、球形天然黒鉛等であることがより好ましい。

また、球形の黒鉛粒子を用いることにより、黒鉛粒子同士の凝集を抑制でき、黒鉛粒子をより結晶性の低い炭素材（例えば、非晶質炭素）で被覆する場合に、好適に黒鉛粒子を被覆することができる。さらに、被覆時に凝集した炭素材材料を用いて負極材組成物を作製するときに、攪拌により炭素材材料の凝集がほぐれた際、前述の炭素材で被覆されていない領域が露出することが抑制される。その結果、リチウムイオン二次電池を作製した際、炭素材材料の表面における電解液の分解反応が抑制されて初回効率の低下が抑制される傾向にある。

負極材に含まれる炭素材材料は、1種単独であっても2種以上であってもよい。

[0061] 炭素材材料としては、核としての第一炭素材と、第一炭素材の表面の少なくとも一部に存在し、第一炭素材より結晶性が低い第二炭素材と、を含むものであってもよい。第一炭素材及び第二炭素材は、第二炭素材の結晶性が第一炭素材の結晶性よりも低いという条件を満たすものであれば特に制限されず、例えば、前述の炭素材材料の例示から適宜選択される。第一炭素材及び第二炭素材は、それぞれ1種単独であっても2種以上であってもよい。

第一炭素材の表面に第二炭素材が存在することは、透過型電子顕微鏡観察で確認することができる。

[0062] リチウムイオン二次電池における入出力特性を向上させる点から、第二炭素材は、結晶性炭素又は非晶質炭素の少なくとも一方を含むことが好ましい。具体的には、熱処理により炭素質に変化する有機化合物（以下、第二炭素材の前駆体とも称する）から得られる炭素質の物質及び炭素質粒子からなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。

- [0063] 第二炭素材の前駆体は特に制限されず、ピッチ、有機高分子化合物等が挙げられる。ピッチとしては、例えば、エチレンヘビーエンドピッチ、原油ピッチ、コールタールピッチ、アスファルト分解ピッチ、ポリ塩化ビニル等を熱分解して作製されるピッチ、及びナフタレン等を超強酸存在下で重合させて作製されるピッチが挙げられる。有機高分子化合物としては、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルブチラール等の熱可塑性樹脂、デンプン、セルロース等の天然物質などが挙げられる。
- [0064] 第二炭素材として用いられる炭素質粒子は特に制限されず、アセチレンブラック、オイルファーネスブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、土壌黒鉛等の粒子が挙げられる。
- [0065] 炭素材料が第一炭素材及び第二炭素材を含む場合、炭素材料における第一炭素材と第二炭素材の量の割合は、特に制限されない。リチウムイオン二次電池における入出力特性を向上させる点から、炭素材料の総質量における第二炭素材の量の割合は、0.1質量%～15質量%であることが好ましく、1質量%～10質量%であることがより好ましく、1質量%～5質量%であることがさらに好ましい。
- [0066] 炭素材料における第二炭素材の量は、第二炭素材の前駆体の量から計算する場合は、第二炭素材の前駆体の量にその残炭率（質量%）を乗じることで計算できる。第二炭素材の前駆体の残炭率は、第二炭素材の前駆体を単独で（又は所定割合の第二炭素材の前駆体と第一炭素材の混合物の状態）第二炭素材の前駆体が炭素質に変化する温度で熱処理し、熱処理前の第二炭素材の前駆体の質量と、熱処理後の第二炭素材の前駆体に由来する炭素質の物質の質量とから、熱重量分析等により計算することができる。
- [0067] 本開示の負極材の製造方法は、特に制限されない。上述した条件を満たす負極材を効率よく製造する点から、第一炭素材及び第二炭素材の前駆体を用いて炭素材料を製造する場合、以下の負極材の製造方法により製造することが好ましい。
- [0068] <リチウムイオン二次電池用負極材の製造方法>

本発明の一実施形態におけるリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法は、核となる第一炭素材と、第一炭素材よりも結晶性の低い第二炭素材の前駆体と、を含む混合物を熱処理して特定の炭素材料を製造する工程を含んでいてもよい。

[0069] 上記方法によれば、上述した負極材を効率よく製造することができる。

上記方法において、第一炭素材、第二炭素材の前駆体及び特定の炭素材料の詳細ならびに好ましい態様は、前述のリチウムイオン二次電池用負極材の項目にて説明したものと同様である。

[0070] 第一炭素材は、球形の黒鉛粒子であることが好ましく、球形人造黒鉛、球形天然黒鉛等であることがより好ましい。鱗片状黒鉛粒子等の球形でない黒鉛粒子（例えば、鱗片状天然黒鉛粒子）に球形化処理を施して得られた球形化黒鉛を第一炭素材として用いてもよい。

[0071] 市販の球形化処理装置を使用し、特定の処理条件にて鱗片状黒鉛粒子等の球形でない黒鉛粒子に球形化処理を施すことで球形化黒鉛が得られる。必要に応じて鱗片状黒鉛粒子等の球形でない黒鉛粒子に粉砕処理を施した後に球形化処理を施してもよく、球形化処理は粉砕処理を兼ねていてもよい。

[0072] 球形化処理時のローター周速度の下限としては、特定の炭素材料の $D90/D10$ が上記（１）を満たしやすくする観点から、 65 m/分 以上が好ましく、 70 m/分 以上がより好ましい。球形化処理時のローター周速度の上限としては、特定の炭素材料の 77 K での窒素吸着測定より求めた比表面積を調整して上記（２）を満たしやすくする観点から、 100 m/分 以下が好ましく、 90 m/分 以下がより好ましい。

[0073] 球形化処理の処理時間としては、特定の炭素材料の $D90/D10$ が上記（１）及び上記（２）を満たしやすくする観点から、 2.0 分 ～ 7.0 分 が好ましく、 2.5 分 ～ 6.0 分 がより好ましい。

[0074] 球形化処理時にて、ローター周速度と処理時間との積は、特定の炭素材料の $D90/D10$ が上記（１）及び上記（２）を満たしやすくする観点から、 130 ～ 500 が好ましく、 150 ～ 450 がより好ましい。

- [0075] リチウムイオン二次電池にて電解液の電気分解を抑制して高温保存特性を維持する観点から、特定の炭素材料の比表面積が高くなりすぎないようにすることが好ましい。特定の炭素材料の粒子径に依存しない比表面積の上昇を抑制する観点から、黒鉛粒子の粉碎、球形化処理等により生じる亀裂の発生、表面の凹凸の発生などを抑制することが好ましい。具体的には、黒鉛粒子の粒度、厚さ等を調整したり、前述に示すようなローター周速度及び処理時間の条件にて黒鉛粒子に球形化処理を施したりすることが好ましい。
- [0076] 球形化処理を施して得られた球形化黒鉛を分級し、微粉を除去した球形化黒鉛を第一炭素材としてもよい。分級の方法としては特に限定されず、サイクロンによる分級、篩分けによる分級等が挙げられる。
- [0077] 分級点としては、特に限定されず、 $1\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$ としてもよく、 $1\ \mu\text{m}\sim 5\ \mu\text{m}$ としてもよく、 $1\ \mu\text{m}\sim 3\ \mu\text{m}$ としてもよい。
- [0078] 総測定粒子数10000個に対する個数基準による円相当径 $5\ \mu\text{m}$ 以下の粒子個数割合を増加させて上記(2)及び(3)の条件を満たしやすくする観点から、分級点を小さくしてもよく(例えば、 $1\ \mu\text{m}\sim 3\ \mu\text{m}$ としてもよく)、分級(例えば、サイクロンによる分級)により除去された微粉についてさらに篩分けをして $1\ \mu\text{m}$ 以下等のより小さい微粉を除去した副産物粒子を、微粉を除去した球形化黒鉛に添加してなる混合物を第一炭素材としてもよい。
- [0079] 球形化処理の対象となる黒鉛粒子は、黒鉛化電力が不要で、より安価な材料である天然黒鉛が好ましい。しかし、従来では、天然黒鉛を球状化する工程にて、材料歩留りは30%前後であり、70%前後は除去していたため、歩留りが極めて低いという問題があった。除去された副産物黒鉛は、例えば、樹脂と混ぜて鉛筆の芯材等に利用されているが、近年のEV普及により副産物黒鉛が急増しており、副産物黒鉛が需要に対して供給過剰となっている。そのため、天然黒鉛を球状化する工程での材料歩留りを向上させることが望ましい。なお、天然黒鉛は、例えば中華人民共和国の黒竜江省地区において鉱石中に約10質量%前後含有されており、鉱石副産物も極めて多いこと

から天然黒鉛を球状化する工程での歩留り向上が望ましい。

[0080] 本開示のリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法では、分級点を小さくしたり（例えば、 $1\ \mu\text{m}$ ～ $3\ \mu\text{m}$ とする）、 $1\ \mu\text{m}$ 以下等のより小さい微粉を除去した副産物粒子を第一炭素材に使用したりしてもよい。これにより、球形化処理時の歩留まり向上が可能になる。さらに、特定の炭素材にて上記（2）及び（3）の条件の条件を満たしやすくなり、その結果、入出力特性及び高温保存特性に優れるリチウムイオン二次電池が製造しやすくなる。

[0081] 混合物を熱処理する際の温度は、リチウムイオン二次電池における入出力特性を向上させる点から、 950°C ～ 1500°C であることが好ましく、 1000°C ～ 1300°C であることがより好ましく、 1050°C ～ 1250°C であることがさらに好ましい。混合物を熱処理する際の温度は、熱処理の開始から終了まで一定であっても、変化してもよい。

[0082] 上記方法において、熱処理前の混合物中の第一炭素材及び第二炭素材の前駆体の含有率は、特に制限されない。リチウムイオン二次電池における入出力特性を向上させる点から、第一炭素材の含有率は、混合物の総質量に対して、 $85\ \text{質量}\%$ ～ $99.9\ \text{質量}\%$ であることが好ましく、 $90\ \text{質量}\%$ ～ $99\ \text{質量}\%$ であることがより好ましく、 $95\ \text{質量}\%$ ～ $99\ \text{質量}\%$ であることがさらに好ましい。一方、第二炭素材の前駆体の含有率は、リチウムイオン二次電池における入出力特性を向上させる点から、混合物の総質量に対して、 $0.1\ \text{質量}\%$ ～ $15\ \text{質量}\%$ であることが好ましく、 $1\ \text{質量}\%$ ～ $10\ \text{質量}\%$ であることがより好ましく、 $1\ \text{質量}\%$ ～ $5\ \text{質量}\%$ であることがさらに好ましい。

[0083] <リチウムイオン二次電池用負極>

本開示のリチウムイオン二次電池用負極は、上述した本開示のリチウムイオン二次電池用負極材を含む負極材層と、集電体と、を含む。リチウムイオン二次電池用負極は、前述した負極材を含む負極材層及び集電体の他、必要に応じて他の構成要素を含んでもよい。

[0084] リチウムイオン二次電池用負極は、例えば、負極材と結着剤を溶剤とともに

に混練してスラリー状の負極材組成物を調製し、これを集電体上に塗布して負極材層を形成することで作製したり、負極材組成物をシート状、ペレット状等の形状に成形し、これを集電体と一体化することで作製したりすることができる。混練は、攪拌機、ボールミル、スーパーサンドミル、加圧ニーダー等の分散装置を用いて行うことができる。

[0085] 負極材組成物の調製に用いる結着剤は、特に限定されない。結着剤としては、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート等のエチレン性不飽和カルボン酸エステルの重合体、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸の重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリエピクロロヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリアクリロニトリル等のイオン導電性の大きな高分子化合物などが挙げられる。負極材組成物が結着剤を含む場合、その量は特に制限されない。結着剤の含有量は、例えば、負極材と結着剤の合計100質量部に対して0.5質量部～20質量部であってもよい。

[0086] 溶剤は、結着剤を溶解又は分散可能な溶剤であれば特に制限されない。具体的には、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン等の有機溶剤が挙げられる。溶剤の使用量は、負極材組成物をペースト等の所望の状態にできれば特に制限されない。溶剤の使用量は、例えば、負極材100質量部に対して60質量部以上150質量部未満であることが好ましい。

[0087] 負極材組成物は、増粘剤を含んでもよい。増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース又はその塩、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸又はその塩、アルギン酸又はその塩、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。負極材組成物が増粘剤を含む場

合、その量は特に制限されない。増粘剤の含有量は、例えば、負極材100質量部に対して0.1質量部～5質量部であってもよい。

[0088] 負極材組成物は、導電補助材を含んでもよい。導電補助材としては、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック（アセチレンブラック、サーマルブラック、ファーネスブラック等）等の炭素材料、導電性を示す酸化物、導電性を示す窒化物などが挙げられる。負極材組成物が導電補助材を含む場合、その量は特に制限されない。導電補助材の含有量は、例えば、負極材100質量部に対して0.5質量部～15質量部であってもよい。

[0089] 集電体の材質は特に制限されず、アルミニウム、銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等から選択できる。集電体の状態は特に制限されず、箔、穴開け箔、メッシュ等から選択できる。また、ポーラスメタル（発泡メタル）、カーボンペーパー等の多孔性材料なども集電体として使用可能である。

[0090] 負極材組成物を集電体に塗布して負極材層を形成する場合、その方法は特に制限されず、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、コンマコート法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等の公知の方法を採用できる。負極材組成物を集電体に塗布した後は、負極材組成物に含まれる溶剤を乾燥により除去する。乾燥は、例えば、熱風乾燥機、赤外線乾燥機又はこれらの装置の組み合わせを用いて行うことができる。必要に応じて圧延処理を行ってもよい。圧延処理は、平板プレス、カレンダーロール等の方法で行うことができる。

[0091] シート、ペレット等の形状に成形された負極材組成物を集電体と一体化して負極材層を形成する場合、一体化の方法は特に制限されない。例えば、ロール、平板プレス又はこれらの手段の組み合わせにより行うことができる。一体化する際の圧力は、例えば、1MPa～200MPaであることが好ましい。

[0092] <リチウムイオン二次電池>

本開示のリチウムイオン二次電池は、上述した本開示のリチウムイオン二

次電池用負極（以下、単に「負極」とも称する。）と、正極と、電解液とを含む。

[0093] 正極は、上述した負極の作製方法と同様にして、集電体上に正極材層を形成することで得ることができる。集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼等の金属又は合金を、箔状、穴開け箔状、メッシュ状等にしたものが使用可能である。

[0094] 正極材層の形成に用いる正極材は、特に制限されない。例えば、リチウムイオンをドーピング又はインターカレーション可能な金属化合物（金属酸化物、金属硫化物等）及び導電性高分子材料が挙げられる。より具体的には、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）、マンガン酸リチウム（ LiMnO_2 ）、これらの複酸化物（ $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 $x+y+z=1$ ）、添加元素 M' を含む複酸化物（ $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{M}'_d\text{O}_2$ 、 $a+b+c+d=1$ 、 M' ： Al 、 Mg 、 Ti 、 Zr 又は Ge ）、スピネル型リチウムマンガン酸化物（ LiMn_2O_4 ）、リチウムバナジウム化合物、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 VO_2 、 MnO_2 、 TiO_2 、 MoV_2O_8 、 TiS_2 、 V_2S_5 、 VS_2 、 MoS_2 、 MoS_3 、 Cr_3O_8 、 Cr_2O_5 、オリビン型 LiMPO_4 （ M ： Co 、 Ni 、 Mn 、 Fe ）等のリチウム含有化合物、ポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセン等の導電性ポリマー、多孔質炭素などが挙げられる。正極材は、1種単独であっても2種以上であってもよい。

[0095] 電解液は特に制限されず、例えば、電解質としてのリチウム塩を非水系溶媒に溶解したもの（いわゆる有機電解液）が使用可能である。

リチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 等が挙げられる。リチウム塩は、1種単独であっても2種以上であってもよい。

非水系溶媒としては、エチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、シクロペンタノン、シクロヘキシルベ

ンゼン、スルホラン、プロパンスルトン、3-メチルスルホラン、2, 4-ジメチルスルホラン、3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン、 γ -ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ブチルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキサラン、酢酸メチル、酢酸エチル、トリメチルリン酸エステル、トリエチルリン酸エステル等が挙げられる。非水系溶媒は、1種単独であっても2種以上であってもよい。

[0096] リチウムイオン二次電池における正極及び負極の状態は、特に限定されない。例えば、正極及び負極と、必要に応じて正極及び負極の間に配置されるセパレータとを、渦巻状に巻回した状態であっても、これらを平板状として積層した状態であってもよい。

[0097] セパレータは特に制限されず、例えば、樹脂製の不織布、クロス、微孔フィルム又はそれらを組み合わせたものが使用可能である。樹脂としては、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するものが挙げられる。リチウムイオン二次電池の構造上、正極と負極が直接接触しない場合は、セパレータは使用しなくてもよい。

[0098] リチウムイオン二次電池の形状は、特に制限されない。例えば、ラミネート型電池、ペーパー型電池、ボタン型電池、コイン型電池、積層型電池、円筒型電池及び角型電池が挙げられる。

[0099] 本開示のリチウムイオン二次電池は、電気自動車、パワーツール、電力貯蔵装置等に使用される大容量のリチウムイオン二次電池として好適である。特に、加速性能及びブレーキ回生性能の向上のために大電流での充放電が求められている電気自動車（EV）、ハイブリッド電気自動車（HEV）、プラグインハイブリッド電気自動車（PHEV）等に使用されるリチウムイオン二次電池として好適である。

実施例

[0100] 以下、本発明を以下の試験結果により具体的に説明するが、本発明はこれらの試験結果に限定されるものではない。

[0101] [実施例 1]

(球形化天然黒鉛の準備)

平均粒子径 $50 \mu\text{m}$ の鱗片状天然黒鉛 (中国黒竜江省産) を球形化処理装置 (株式会社 奈良機械製作所、ハイブリダイゼーション NHS-0) を使用し、ローター周速度 $75.0 \text{ m}/\text{分}$ 、 2.5 分の条件にて球形化処理を行い、球形化天然黒鉛を作製した。作製された球形化天然黒鉛をサイクロン式分級装置を用い、分級点を $1 \mu\text{m}$ に設定してサイクロン分級を行った。

[0102] [実施例 2]

平均粒子径 $50 \mu\text{m}$ の鱗片状天然黒鉛 (中国黒竜江省産) を球形化処理装置 (奈良機械製、ハイブリダイゼーション NHS-0) を使用し、ローター周速度 $85.0 \text{ m}/\text{分}$ 、 3.0 分の条件にて球形化処理を行い、球形化天然黒鉛を作製した。作製された球形化天然黒鉛をサイクロン式分級装置を用い、分級点を $10 \mu\text{m}$ に設定してサイクロン分級を行った。サイクロン分級により除去した粒子について、篩分けにより、 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子をさらに除去することで副産物粒子を得た。得られた副産物粒子 30 質量部をサイクロン分級を行うことで得られた球形化天然黒鉛 (表 1 中の主粒子) 70 質量部と混合し、負極材の作製に用いる球形化天然黒鉛を得た。

[0103] (負極材の作製)

実施例 1 にて得られた球形化天然黒鉛の代わりに実施例 2 にて得られた球形化天然黒鉛を用いた以外は実施例 1 と同様にして負極材を作製した。

[0104] [実施例 3、4、7、8]

実施例 1 にて使用する鱗片状天然黒鉛を表 1 に示すものに変更するか、又は、球形化処理の条件を表 1 に示す通りに変更した以外は実施例 1 と同様にして球形化天然黒鉛を得た。

[0105] (負極材の作製)

実施例 1 にて得られた球形化天然黒鉛の代わりに実施例 3、4、7 又は 8

にて得られた球形化天然黒鉛を用いた以外は実施例 1 と同様にして負極材を作製した。

[0106] [実施例 5、6、9]

実施例 2 にて使用する鱗片状天然黒鉛を表 1 に示すものに変更するか、又は、球形化処理の条件を表 1 に示す通りに変更した以外は実施例 2 と同様にしてサイクロン分級を行い、副産物粒子を得た。得られた副産物粒子とサイクロン分級を行うことで得られた球形化天然黒鉛とを表 1 に示す割合で混合し、負極材の作製に用いる球形化天然黒鉛を得た。

[0107] (負極材の作製)

実施例 2 にて得られた球形化天然黒鉛の代わりに実施例 5、6 又は 9 にて得られた球形化天然黒鉛を用いた以外は実施例 2 と同様にして負極材を作製した。

[0108] [比較例 1、2、4]

実施例 1 にて球形化処理の条件を表 1 に示す通りに変更した以外は実施例 1 と同様にして球形化天然黒鉛を得た。

[0109] (負極材の作製)

実施例 1 にて得られた球形化天然黒鉛の代わりに比較例 1、2 又は 4 にて得られた球形化天然黒鉛を用いた以外は実施例 1 と同様にして負極材を作製した。

[0110] [比較例 3]

実施例 2 にて球形化処理の条件を表 1 に示す通りに変更した以外は実施例 2 と同様にしてサイクロン分級を行い、副産物粒子を得た。得られた副産物粒子 30 質量部をサイクロン分級を行うことで得られた球形化天然黒鉛 70 質量部と混合し、負極材の作製に用いる球形化天然黒鉛を得た。

[0111] 各実施例及び比較例における球形化条件、サイクロン分級の条件並びに副産物粒子の添加条件を表 1 に示す。

[0112] 各実施例及び比較例にて得られた負極材については、下記方法により、タップ密度の測定、D90/D10の測定、平均粒子径(50%D)の測定、

平均円形度の測定、 N_2 比表面積の測定、平均面間隔、R値、発熱ピーク、円相当径 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子个数及びその割合の測定、 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子径に限定した粒子径分布の累積99%における个数基準での円相当径の測定並びに $5\mu\text{m}$ 以上の粒子径に限定した円形度分布の累積1%における円形度の測定を行った。その結果を表2及び表3に示す。

なお、表3中の「円相当径の測定値及び式(a)から得られる円形度の境界値」は、式(a)にて累積99%における个数基準での円相当径を代入したときの右辺の値を意味している。

[0113] [タップ密度の測定]

容量 150cm^3 の目盛付き平底試験管(株式会社蔵持科学器械製作所製KR S-406)に試料粉末 100cm^3 を投入し、目盛付き平底試験管に栓をする。この目盛付き平底試験管を 5cm の高さから250回落下させた後の試料粉末の質量及び容積から求められる値をタップ密度とした。結果を表2に示す。

[0114] [平均粒子径(D50)、D10、D90及びD90/D10の測定]

負極材 0.06g と、質量比0.2%の界面活性剤(商品名:リポノールT/15、ライオン株式会社製)を含む精製水とを、試験管($12\text{mm}\times 120\text{mm}$ 、株式会社マルエム製)に入れ、試験管ミキサー(Pasolina NS-80、アズワン株式会社製)で20秒間攪拌して負極材を分散させた液体を得た。当該液体を、レーザー回折式粒度分布測定装置(SALD-3100、株式会社島津製作所製)の試料水槽に入れた。次いで、液体に超音波をかけながらポンプで循環させ(ポンプ流量は最大値から65%)、吸光度を $0.10\sim 0.15$ となるように水量を調整し、得られた粒度分布の体積累積50%粒子径(D50)を平均粒子径とした。さらに、得られた粒度分布の体積累積10%粒子径(D10)及び得られた粒度分布の体積累積90%粒子径(D90)から、D90/D10を求めた。結果を表2に示す。

[0115] [平均円形度及び $5\mu\text{m}$ 以上の粒子径に限定した円形度分布の累積1%にお

ける円形度の測定]

負極材の円形度を、湿式フロー式粒子径・形状分析装置（マルバーン社製 F P I A - 3 0 0 0）を用いて測定した。累積 5 0 % における個数基準での円形度である平均円形度、及び 5 μ m 以上の粒子径に限定した円形度分布の累積 1 % における円形度をそれぞれ求めた。

なお、測定温度は 2 5 $^{\circ}$ C とし、測定試料の濃度は 1 0 質量% とし、カウントする粒子の数は 1 0 0 0 0 個とした。また、分散用の溶媒として水を用いた。

本測定の前処理として、炭素材料 0. 0 6 g と、質量比 0. 2 % の界面活性剤（商品名：リポノール T / 1 5、ライオン株式会社製）を含む精製水とを、試験管（1 2 m m \times 1 2 0 m m、株式会社マルエム製）に入れ、試験管ミキサー（P a s o l i n a N S - 8 0、アズワン株式会社製）で 2 0 秒間攪拌した後、1 分間超音波で攪拌した。超音波洗浄機としては、株式会社エヌエヌディ製 U S 1 0 2（高周波出力 1 0 0 W、発振周波数 3 8 k H z）を用いた。結果を表 2 及び表 3 に示す。

[0116] [N₂比表面積の測定]

N₂比表面積は、高速比表面積／細孔分布測定装置（F l o w S o r b i l l I 株式会社島津製作所製）を用いて、液体窒素温度（7 7 K）での窒素吸着を一点法で測定して B E T 法により算出した。結果を表 2 に示す。

[0117] [平均面間隔、R 値及び発熱ピーク]

各実施例及び比較例にて得られた負極材について、前述の方法により平均面間隔、R 値及び発熱ピークをそれぞれ測定した。結果を表 2 に示す。

表 2 において、各実施例及び比較例にて得られた負極材では、3 0 0 $^{\circ}$ C ~ 1 0 0 0 $^{\circ}$ C での D T A の発熱ピークは 1 つであった。

[0118] [円相当径 5 μ m 以下の粒子個数及びその割合の測定]

負極材の円相当径 5 μ m 以下の粒子個数及びその割合を、湿式フロー式粒子径・形状分析装置（マルバーン社製 F P I A - 3 0 0 0）を用い、平均円形度の測定条件と同じ条件にて測定した。さらに、円相当径 5 μ m 以下の粒

子個数及び全測定カウント数に占める割合から、円相当径 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子個数／全測定カウント数に占める割合（本実施例の場合 10000 個）を求めた。結果を表 3 に示す。

[0119] [円相当径 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子個数／ N_2 比表面積]

前述のようにして求めた N_2 比表面積及び円相当径 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子個数を用いて円相当径 $5 \mu\text{m}$ 以下の粒子個数／ N_2 比表面積を求めた。結果を表 3 に示す。

[0120] [$5 \mu\text{m}$ 以上の粒子径分布の累積 99% における個数基準での円相当径 (μm)]

$5 \mu\text{m}$ 以上の粒子径に限定した粒子径分布の累積 99% における個数基準での円相当径 (μm) を、湿式フロー式粒子径・形状分析装置（マルバーン社製 F P I A - 3 0 0 0）を用い、平均円形度の測定条件と同じ条件にて測定した。結果を表 3 に示す。

[0121] [円相当径の測定値及び式 (a) から得られる円形度の境界値の算出]

式 (a) における X に前述のようにして測定した $5 \mu\text{m}$ 以上の粒子径分布の累積 99% における個数基準での円相当径 (μm) を代入することで式 (a) の右辺の値を算出して、円形度の境界値を求めた。結果を表 3 に示す。

[0122] [$5 \mu\text{m}$ 以上の粒子径に限定した円形度分布の累積 1% における円形度と、円形度の境界値との差]

前述のようにして測定した $5 \mu\text{m}$ 以上の粒子径に限定した円形度分布の累積 1% における円形度と、前述のようにして算出した円形度の境界値との差を求めた。当該差の値が 0 以上である場合、式 (a) の条件が満たされることになる。結果を表 3 に示す。

[0123]

[表1]

	鏡片状黒鉛		球形成条件			サイクロン分級条件	副産物添加	主粒子 (質量部)	副産物粒子 (質量部)
	産出場所	粒子径 (μm)	ローター周速度 (m/分)	時間 (分)	ローター周速度 ×時間				
実施例1	中国黒竜江省産	50	75.0	2.5	187.5	1μm以下の分級	なし		
実施例2	中国黒竜江省産	50	85.0	3.0	255	10μm以下の分級	あり	70.0	30.0
実施例3	マダガスカル産	50	70.0	6.0	420	1μm以下の分級	なし		
実施例4	中国黒竜江省産	50	75.0	2.5	187.5	1μm以下の分級	なし		
実施例5	中国黒竜江省産	50	75.0	4.0	300	10μm以下の分級	あり	90.0	10.0
実施例6	中国黒竜江省産	50	75.0	4.0	300	10μm以下の分級	あり	85.0	15.0
実施例7	マダガスカル産	50	70.0	5.0	350	1μm以下の分級	なし		
実施例8	マダガスカル産	50	70.0	4.0	280	1μm以下の分級	なし		
実施例9	中国黒竜江省産	50	75.0	4.0	300	10μm以下の分級	あり	95.0	5.0
比較例1	中国黒竜江省産	50	80.0	3.0	240	10μm以下の分級	なし		
比較例2	中国黒竜江省産	50	80.0	6.0	480	10μm以下の分級	なし		
比較例3	中国黒竜江省産	50	60.0	2.5	150	10μm以下の分級	あり	70.0	30.0
比較例4	中国黒竜江省産	50	85.0	3.0	255	10μm以下の分級	なし		

[0124] [表2]

	タフ強度 (g/cm ³)	D90/D10	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)	平均円形度	N ₂ 比表面積 (m ² /g)	平均面径 (Å)	R値	発熱ピーク
実施例1	0.88	2.55	12.5	20.9	33.1	0.923	5.2	3.36	0.18	1.0
実施例2	0.92	4.14	7.0	18.0	28.8	0.919	6.1	3.36	0.22	1.0
実施例3	0.94	3.87	6.8	16.6	26.3	0.919	6.8	3.37	0.39	1.0
実施例4	0.88	2.33	12.5	20.3	29.1	0.918	5.0	3.36	0.18	1.0
実施例5	0.94	2.26	12.7	20.2	28.7	0.911	4.7	3.36	0.21	1.0
実施例6	0.85	3.17	8.8	17.5	28.0	0.914	6.4	3.35	0.16	1.0
実施例7	0.94	3.43	8.5	19.2	29.0	0.908	5.8	3.36	0.28	1.0
実施例8	0.86	2.61	11.6	20.2	30.3	0.911	4.8	3.35	0.23	1.0
実施例9	0.92	2.24	12.7	20.1	28.5	0.919	4.8	3.36	0.20	1.0
比較例1	0.96	1.74	8.2	10.8	14.3	0.936	9.0	3.36	0.37	1.0
比較例2	0.97	1.76	11.9	16.2	20.9	0.936	6.6	3.37	0.41	1.0
比較例3	0.70	4.59	7.4	18.3	33.9	0.893	6.3	3.35	0.38	1.0
比較例4	1.01	1.91	16.1	22.7	30.8	0.899	5.2	3.36	0.32	1.0

[0125] [表3]

	円相当径5μm以下の 粒子個数 /N ₂ 比表面積	円相当径5μm以下の 粒子割合	円相当径5μm以下の 粒子個数 (個)	累積99%における 個数基準での円相当径 (μm)	円形度分布の累積1% における円形度	円相当径の測定値及び 式(8)から得られる 円形度の境界値	円形度分布の累積1% における円形度と、 円形度の境界値との差
実施例1	1283	0.67	6674	28.4	0.73	0.70	0.03
実施例2	1390	0.65	8479	19.2	0.71	0.65	0.06
実施例3	1217	0.83	8274	18.5	0.73	0.65	0.08
実施例4	933	0.47	4667	30.0	0.71	0.71	0.00
実施例5	1226	0.56	5760	48.8	0.56	0.77	-0.21
実施例6	950	0.61	6881	54.3	0.54	0.79	-0.25
実施例7	1402	0.81	8130	46.3	0.57	0.77	-0.20
実施例8	1501	0.72	7207	54.1	0.58	0.79	-0.21
実施例9	779	0.37	3741	35.1	0.70	0.73	-0.04
比較例1	422	0.38	3800	22.7	0.70	0.67	0.03
比較例2	657	0.44	4403	22.8	0.74	0.67	0.07
比較例3	820	0.52	5169	30.1	0.71	0.71	0.00
比較例4	603	0.21	3136	56.7	0.58	0.80	-0.22

[0126] (入出力特性評価用のリチウムイオン二次電池の作製)

各実施例及び比較例にて作製した負極材を用いて以下の手順で入出力特性評価用のリチウムイオン二次電池をそれぞれ作製した。

まず、負極材98質量部に対し、増粘剤としてCMC（カルボキシメチルセルロース、ダイセルファインケム株式会社製、品番2200）の水溶液（CMC濃度：2質量%）を、CMCの固形分量が1質量部となるように加え

、10分間混練を行った。次いで、負極材とCMCの合計の固形分濃度が40質量%~50質量%となるように精製水を加え、10分間混練を行った。続いて、結着剤としてスチレンブタジエン共重合体ゴムであるSBR（BM400-B、日本ゼオン株式会社）の水分散液（SBR濃度：40質量%）を、SBRの固形分量が1質量部となるように加え、10分間混合してペースト状の負極材組成物を作製した。次いで、負極材組成物を、厚さ $11\mu\text{m}$ の電解銅箔に単位面積当りの塗布量が $10.0\text{mg}/\text{cm}^2$ となるようにクリアランスを調整したコンマコーターで塗工して、負極材層を形成した。その後、ハンドプレスで $1.65\text{g}/\text{cm}^3$ に電極密度を調整した。負極材層が形成された電解銅箔を直径 14mm の円盤状に打ち抜き、試料電極（負極）を作製した。

[0127] 作製した試料電極（負極）、セパレータ、対極（正極）の順にコイン型電池容器に入れ、電解液を注入して、コイン型のリチウムイオン二次電池を作製した。電解液としては、エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）（ECとEMCとの体積比は3：7）の混合溶媒に、混合溶液全量に対してビニレンカーボネート（VC）を0.5質量%添加し、 LiPF_6 を $1\text{mol}/\text{L}$ の濃度になるように溶解したものを使用した。対極（正極）としては、金属リチウムを使用した。セパレータとしては、厚さ $20\mu\text{m}$ のポリエチレン製微孔膜を使用した。作製したリチウムイオン二次電池を用いて、下記の方法により初回充放電特性、ならびに入力特性（DCR）の評価を行った。

[0128] [入出力特性の評価]

（初回充放電特性の評価）

作製したリチウムイオン二次電池を、電流値 0.2C で電圧 0V （ V vs. Li/Li^+ ）まで定電流充電し、次いで電流値が 0.02C となるまで 0V で定電圧充電を行った。このときの容量を初回充電容量とした。

次いで、30分間休止後、電流値 0.2C で電圧 1.5V （ V vs. Li/Li^+ ）まで定電流放電を行った。このときの容量を初回放電容量（表

4 中の放電容量) とした。

結果を表 4 に示す。

なお、電流値の単位として用いた「C」とは、「電流値 (A) / 電池容量 (Ah)」を意味する。

[0129] 上記リチウムイオン二次電池の直流抵抗 (DCR) を測定してこの電池の出力密度を求めた。具体的には次の通りである。

また、結果を表 4 に示す。

[0130] (25℃でのDCRの測定)

上記リチウムイオン二次電池を 25℃に設定した恒温槽内に入れ、充電 : CC/CV 0.2C 0V 0.02C Cut、放電 : CC 0.2C 1.5V Cut の条件にて 1 サイクル充放電を行った。

次いで、電流値 0.2C で SOC 50% まで定電流充電を行った。

また、上記リチウムイオン二次電池を 25℃に設定した恒温槽内に入れ、1C、3C、5C の条件にて定電流充電を各 10 秒間ずつ行い、各定電流の電圧降下 (ΔV) を測定し、下式を用いて、直流抵抗 (DCR) を測定した。

$$DCR [\Omega] = \{ (3C \text{ 電圧降下 } \Delta V - 1C \text{ 電圧降下 } \Delta V) + (5C \text{ 電圧降下 } \Delta V - 3C \text{ 電圧降下 } \Delta V) \} / 4$$

[0131] (サイクル特性評価用のリチウムイオン二次電池の作製)

各実施例及び各比較例にて作製した負極材を用いて以下の手順でサイクル特性評価用のリチウムイオン二次電池をそれぞれ作製した。

まず、負極材として、各実施例及び各比較例にて作成した負極材 93 質量部に対し、炭素被覆処理を行った SiO (熱処理温度 : 1000℃、炭素被覆量 : 5 質量%) を 7 質量部加えた後に 10 分間混合し、負極活物質とした。作製した各負極活物質 98 質量部に対し、増粘剤として CMC (カルボキシメチルセルロース、第一工業製薬株式会社、セロゲン WS-C) の水溶液 (CMC 濃度 : 2 質量%) を、CMC の固形分量が 1 質量部となるように加え、10 分間混練を行った。次いで、負極材と CMC の合計の固形分濃度が 4

0質量%～50質量%となるように精製水を加え、10分間混練を行った。続いて、結着剤としてSBR（BM400-B、日本ゼオン株式会社）の水分散液（SBR濃度：40質量%）を、SBRの固形分量が1質量部となるように加え、10分間混合してペースト状の負極材組成物を作製した。次いで、負極材組成物を、厚さ11 μ mの電解銅箔に単位面積当りの塗布量が10.0mg/cm²となるようにクリアランスを調整したコンマコーターで塗工して、負極材層を形成した。その後、ロールプレスで1.65g/cm³に電極密度を調整した。負極材層が形成された電解銅箔を4.0cm×3.0cmとなるように打ち抜き、試料電極（負極）を作製した。

正極として、NMCからなる正極を同面積で切り出し、負極と正極の間にはセパレータ

（多孔質ポリエチレンフィルム製）を置き、組み合わせた。電解液としては、エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）（ECとEMCとの体積比は3：7）の混合溶媒に、混合溶液全量に対してビニレンカーボネート（VC）を0.5質量%、フルオロエチレンカーボネート（FEC）を1.0質量%添加し、LiPF₆を1mol/Lの濃度になるように溶解したものを使用した。

[0132] [サイクル特性の評価]

各実施例及び各比較例において、前述のように作製したリチウムイオン電池を用いて、以下のようにしてサイクル特性を評価した。

まず、25℃において電流値0.2C、充電終止電圧4.2Vで定電流充電し、4.2Vに到達した時からその電圧で電流値が0.02Cになるまで定電圧充電した。30分間休止後、25℃で電流値0.2C、終止電圧2.7Vの定電流放電を2回行い、エージング処理を行った。その後、上記充放電の条件にて、1サイクル目の充放電を行った後に、電流値を1.0Cにし、99サイクルのサイクル試験を実施し、計100サイクルのサイクル試験を行った。

100サイクル後の放電容量維持率(%) (表4中のサイクル維持率)は以下の式から算出した。結果を表4に示す。

放電容量維持率(%) = (100サイクル後の放電容量 / 1サイクル目の放電容量) × 100

[0133] [注液性の評価]

上記サイクル特性評価の負極を用意し、ロールプレスで 1.65 g/cm^3 に電極密度を調整した。プレスした負極を 16ϕ の円形に打ち抜き、ガラス基板に両面テープで貼り付け歪みのない平面状の電極面とした。この円形電極中心部分にマイクロピペットを用いてPC (ポリカーボネート: キンダ化学株式会社製) を負極の中心に $3 \mu\text{L}$ 垂らし、浸透するまでの注液時間を計測した。同じ電極を3個用意し、3回測定した平均値を求めた。結果を表4に示す。

[0134] (電極配向性評価用のリチウムイオン二次電池の作製)

前述の(入出力特性評価用のリチウムイオン二次電池の作製)と同様にしてリチウムイオン二次電池用負極を作製し、以下に示す条件にて電極配向性を評価した。

[0135] [電極配向性の評価]

得られたリチウムイオン二次電池用負極を幅 5 cm 及び面積 600 cm^2 の短冊状のシートに成形し、得られた成形物を、ロール型のプレス機を用い、 4 t の油圧でプレスした。このときの線圧は $4 \text{ t} / 5 \text{ cm} = 0.8 \text{ t/cm}$ であった。プレスした負極をX線回折測定用セルに設置し、X線回折測定装置(リガク社製X線回折測定装置 X-RAY DIFFRACTIOMETER MultiFlex)を使用して、走査速度 $0.25^\circ / \text{min}$ 、管電圧 40 kV 、管電流 30 mA 、発散スリット 1° 、散乱スリット 1° 、受光スリット 0.3 mm の条件にて、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いたX線回折図形を測定した($2\theta = 25.5^\circ \sim 27.5^\circ$ 、 $76.5^\circ \sim 78.5^\circ$)。得られた002回折線のピーク強度(I_{002})と110回折線のピーク強度(I_{110})との比である I_{002} / I_{110} を求め、この値を電極配向性とした。結果を表4に

示す。

[0136] [高温貯蔵維持率]

工程1として、前述の（入出力特性評価用のリチウムイオン二次電池の作製）と同様にして作製したリチウムイオン二次電池を、25℃に設定した恒温槽内に入れ、電流値0.2Cで電圧0V（V vs. Li/Li⁺）まで定電流充電し、次いで電流値が0.02Cとなるまで0Vで定電圧充電を行った。次いで、30分間休止後、電流値0.2Cで電圧1.5V（V vs. Li/Li⁺）まで定電流放電を行った。この充放電を2回繰り返した後、電流値0.2Cで電圧0V（V vs. Li/Li⁺）まで定電流充電し、次いで電流値が0.02Cとなるまで0Vで定電圧充電を行い、この電池を60℃に設定した恒温槽に入れ、7日間保存した。

その後、工程2として、リチウムイオン二次電池を25℃に設定した恒温槽内に入れ、60分間放置し、電流値0.2Cで電圧1.5V（V vs.

Li/Li⁺）まで定電流放電を行った。次いで、上記条件で充放電を1回繰り返した。この60℃保存（工程1）と保存後の容量確認（工程2）を合計3回繰り返した。

高温貯蔵維持率を次式から算出し、この算術平均値を高温保存特性（%）とした。結果を表4に示す。

$$\text{高温貯蔵維持率 (\%)} = \left(\frac{\text{60℃、21日間保存後、25℃にて1回目の放電容量}}{\text{60℃保存前25℃にて2回目の放電容量}} \right) \times 100$$

[0137] [表4]

	D50(μm)	平均粒径(μm)	N ₂ 比表面積 (m ² /g)	0.99/0.01μm	0.99/0.01μm以下の粒子割合、N ₂ 比表面積	電極配向性	注液強弱 (%)	DCR (Ω)	放電容量 (Ah/g)	高温保存特性 (%)	サイクル維持率 (%)
実施例1	26.9	0.925	5.2	2.85	1282	647	1092	11	431	81.7	85
実施例2	18.0	0.916	6.1	4.14	1336	767	837	18.7	422	78.6	82
実施例3	16.8	0.916	6.8	3.87	1217	868	1022	10.3	434	76.2	83
実施例4	20.3	0.916	5.0	2.35	983	758	841	11.4	434	82.2	85
実施例5	20.2	0.911	4.7	2.25	1226	865	738	18.8	435	82.6	86
実施例6	17.5	0.914	6.4	3.17	960	1428	1333	11.2	445	78.8	82
実施例7	19.2	0.908	5.8	3.42	1402	1176	944	16.5	427	80.2	85
実施例8	20.2	0.911	4.8	2.61	1301	865	1010	10.7	430	82.5	86
実施例9	20.1	0.912	4.8	2.54	773	823	1288	11.2	428	82.7	83
比較例1	19.3	0.936	9.0	1.74	422	332	525	10.5	418	67.5	88
比較例2	16.3	0.938	6.6	1.78	867	815	985	11.4	421	74.4	78
比較例3	18.3	0.933	6.3	4.55	820	2008	2388	11.8	422	75.7	76
比較例4	22.7	0.998	5.2	1.91	698	1143	1327	12.1	425	79.5	79

[0138] 実施例2と比較例3を比較すると、D50が約18 μm であり、N₂比表面積も約6 m^2/g と同等であるが、実施例2では充電時のDCRが低く良化していた。実施例2は比較例3に比べて平均円形度が高いため、平均円形度の効果によってDCRの結果が良好になっているとも考えられる。しかし、平均円形度がより高くかつD50がより小さい比較例2も含めて比較すると、D50が小さく、N₂比表面積が大きく、平均円形度が高いだけでは入力特性を十分に向上させることができないことが示された。

[0139] 鋭利検討の結果、円相当径5 μm 以下の粒子個数を増加させること、及び粗粉及び微粉の組成を調整してD90/D10を特定の範囲とすることでリチウムイオン二次電池の入力特性がより向上することが分かった。円相当径5 μm 以下の粒子個数を増加させることで、粒子1つごとの固体内拡散が短距離である粒子が多数に存在するとともに、これらの粒子が他の粒子間の導電材としての役割も果たすと考えられる。これにより、負極での電流の流れが分散されて低抵抗化し、良好な入力特性だけでなく良好なサイクル特性が得られたと考えられる。さらに、単位N₂比表面積当たりの円相当径5 μm 以下の粒子個数である円相当径5 μm 以下の粒子個数/N₂比表面積が増加することは、負極材の電解液との反応面積は増加させずに、導電性を向上させること、固体内拡散を短距離化すること等を意味している。これにより、単純に円相当径5 μm 以下の粒子個数を増加させてN₂比表面積を増加させた場合に比較して電解液の消耗が少なくなるため、より良好なサイクル特性が得られたと考えられる。

D90/D10が特定の範囲内であると、負極材層内部の空隙を通り、厚さ方向の一方の面から他方の面に到達するまでの距離である曲路長が長くなりすぎず、液廻りが良好となる傾向にある。これにより、電解液と負極材とが接触できない領域が発生しにくくなり、良好なサイクル特性が維持されやすくなる。

一方、D90/D10が特定の値よりも大きくなると、粒子径が大きい粒子によって曲路長が長くなり液廻りが悪化する。例えば、比較例3では各実

施例及び各比較例と比較して、注液時間が最も長く、さらに電極配向性が最も高い値であるため、曲路長が長くなっていると考えられる。これにより、比較例3では、実施例9よりもサイクル特性に寄与する円相当径5 μm 以下の粒子個数/ N_2 比表面積が大きくなっているが、注液時間が長いため、実施例9よりもサイクル特性に劣ると考えられる。

[0140] 本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 下記（１）及び（２）を満たす炭素材料を含む、リチウムイオン二次電池用負極材。

（１）体積基準による粒子径の D_{90}/D_{10} が 2.0 より大きく、 4.3 より小さい。

（２）総測定粒子数 10000 個における個数基準による円相当径 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子個数 N を、 77K での窒素吸着測定より求めた比表面積 S で割った値である N/S が 750 （個・ g/cm^2 ）以上である。

[請求項2] 前記炭素材料は、下記（３）を満たす、請求項１に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

（３）総測定粒子数 10000 個に対する個数基準による円相当径 $5\mu\text{m}$ 以下の粒子個数割合が、 45% 以上である。

[請求項3] 前記炭素材料は、下記（４）を満たす、請求項１又は請求項２に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

（４） X を $5\mu\text{m}$ 以上の粒子径に限定した粒子径分布の累積 99% における個数基準での円相当径、 Y を $5\mu\text{m}$ 以上の粒子径に限定した円形度分布の累積 1% における円形度としたときに次式（ a ）を満たす。

$$Y \geq 0.3 \times \log_{10}(X) + (0.5 - 0.3 \times \log_{10} 6) \dots (a)$$

[請求項4] 前記炭素材料は、下記（５）を満たす、請求項１～請求項３のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

（５）タップ密度が、 $0.80\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.95\text{g}/\text{cm}^3$ である。

[請求項5] 前記炭素材料は、下記（６）を満たす、請求項１～請求項４のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

（６）平均円形度が $0.90 \sim 0.93$ である。

- [請求項6] 前記炭素材料でのX線回折法より求めた平均面間隔 d_{002} が $3.34 \text{ \AA} \sim 3.38 \text{ \AA}$ である、請求項1～請求項5のいずれか1つに記載のリチウムイオン二次電池用負極材。
- [請求項7] 前記炭素材料でのラマン分光測定のリ値が $0.1 \sim 0.4$ である、請求項1～請求項6のいずれか1つに記載のリチウムイオン二次電池用負極材。
- [請求項8] 前記炭素材料の 77 K での窒素吸着測定より求めた比表面積が、 $14 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、請求項1～請求項7のいずれか1つに記載のリチウムイオン二次電池用負極材。
- [請求項9] 前記炭素材料は、空気気流中における示差熱分析において、 $300 \text{ }^\circ\text{C} \sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度範囲に二つ以上の発熱ピークを有さない、請求項1～請求項8のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。
- [請求項10] 請求項1～請求項9のいずれか1項に記載のリチウムイオン二次電池用負極材を含む負極材層と、集電体と、を含む、リチウムイオン二次電池用負極。
- [請求項11] 請求項11に記載のリチウムイオン二次電池用負極と、正極と、電解液とを含むリチウムイオン二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2021/014523
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M 4/587(2010.01)i; H01M 10/0566(2010.01)i
FI: H01M4/587; H01M10/0566
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/587; H01M10/0566

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-53184 A (TOYOTA MOTOR CORP) 19 March 2015 (2015-03-19) claim 1, table 1	1-11
A	WO 2018/207896 A1 (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 15 November 2018 (2018-11-15) examples 9-11	1-11
A	WO 2020/137909 A1 (SHOWA DENKO KK) 02 July 2020 (2020-07-02) example 1	1-11
A	WO 2015/152090 A1 (KUREHA CORP) 08 October 2015 (2015-10-08) table 1, comparative example 2	1-11
A	WO 2021/005689 A1 (SHOWA DENKO MAT CO LTD) 14 January 2021 (2021-01-14) table 1, example 1	1-11
A	JP 2003-109592 A (SANYO ELECTRIC CO LTD) 11 April 2003 (2003-04-11) claim 1, paragraph [0008]	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 09 June 2021 (09.06.2021)	Date of mailing of the international search report 22 June 2021 (22.06.2021)
--	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/014523

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2015-53184 A	19 Mar. 2015	(Family: none)	
WO 2018/207896 A1	15 Nov. 2018	US 2021/0135220 A1 test 9-11 WO 2018/207333 A1 WO 2018/207410 A1 CN 110892571 A TW 201902013 A TW 201902014 A CN 110612626 A KR 10-2019-0141172 A	
WO 2020/137909 A1	02 Jul. 2020	(Family: none)	
WO 2015/152090 A1	08 Oct. 2015	US 2017/0149062 A1 table 1, comparative example 2 EP 3131144 A1 CN 106165162 A KR 10-2016-0129863 A TW 201543740 A	
WO 2021/005689 A1	14 Jan. 2021	(Family: none)	
JP 2003-109592 A	11 Apr. 2003	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/587(2010.01)i; H01M 10/0566(2010.01)i FI: H01M4/587; H01M10/0566		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/587; H01M10/0566 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-53184 A（トヨタ自動車株式会社）19.03.2015（2015-03-19） 請求項1，表1	1-11
A	WO 2018/207896 A1（日立化成株式会社）15.11.2018（2018-11-15） 実施例9-11	1-11
A	WO 2020/137909 A1（昭和電工株式会社）02.07.2020（2020-07-02） 実施例1	1-11
A	WO 2015/152090 A1（株式会社クレハ）08.10.2015（2015-10-08） 表1の比較例2	1-11
A	WO 2021/005689 A1（昭和電工マテリアルズ株式会社）14.01.2021（2021-01-14） 表1の実施例1	1-11
A	JP 2003-109592 A（三洋電機株式会社）11.04.2003（2003-04-11） 請求項1，段落0008	1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的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 09.06.2021	国際調査報告の発送日 22.06.2021	
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） 松嶋 秀忠 4X 9836 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

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/JP2021/014523

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-53184 A	19.03.2015	(ファミリーなし)	
WO 2018/207896 A1	15.11.2018	US 2021/0135220 A1 テスト 9-11 WO 2018/207333 A1 WO 2018/207410 A1 CN 110892571 A TW 201902013 A TW 201902014 A CN 110612626 A KR 10-2019-0141172 A	
WO 2020/137909 A1	02.07.2020	(ファミリーなし)	
WO 2015/152090 A1	08.10.2015	US 2017/0149062 A1 表 1 の比較例 2 EP 3131144 A1 CN 106165162 A KR 10-2016-0129863 A TW 201543740 A	
WO 2021/005689 A1	14.01.2021	(ファミリーなし)	
JP 2003-109592 A	11.04.2003	(ファミリーなし)	