

(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8月4日(04.08.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/163867 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/003834

(22) 国際出願日: 2022年2月1日(01.02.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
PCT/JP2021/003589 2021年2月1日(01.02.2021) JP

(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: 久保田 高志 (KUBOTA, Takashi); 〒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). 松本 喜幸 (MATSUMOTO, Yoshiyuki); 〒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). 下山 雄大 (SHIMOYAMA, Takehiro); 〒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). 内山 慶紀 (UCHIYAMA, Yoshinori); 〒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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY, EVALUATION METHOD THEREFOR, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, 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、その評価方法及びその製造方法、リチウムイオン二次電池用負極、並びに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, said material being graphite particles that satisfy the following formula 1. Formula 1: $[\text{spring-back rate} \times 7.6] + [\text{compressive load (kN/cm}^2)] \geq 4.2$

(57) 要約: 以下の式(1)を満たす黒鉛粒子である、リチウムイオン二次電池用負極材。 [スプリングバック率×7.6] + [圧縮荷重 (kN/cm²)] ≥ 4.2 (1)



WO 2022/163867 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用負極材、その評価方法及びその製造方法、リチウムイオン二次電池用負極、並びにリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、リチウムイオン二次電池用負極材、その評価方法及びその製造方法、リチウムイオン二次電池用負極、並びに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入力特性には、リチウムイオン二次電池の負極材の性能が大きく影響する。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。例えば、高密度の負極を得るための材料として、人造黒鉛、鱗状天然黒鉛を球形化した球状天然黒鉛等の結晶化度の高い炭素材料が提案されている。

[0004] 人造黒鉛としては、例えば、特許文献1には、配向面が非平行となるように集合又は結合している複数の扁平状の黒鉛粒子と、球状の黒鉛粒子と、を含む複合粒子を含むリチウムイオン二次電池用負極材が開示されている。また、特許文献2には、板状の粒子が面に沿って配向積層されて一次的に安定

な構造に組み立てられた形態を有し、表面に微細気孔が形成されている炭素粉末粒子を含むリチウム二次電池用負極活物質が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2015/147012号

特許文献2：特開2005-302725号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] リチウムイオン二次電池では、充放電を繰り返す過程で活物質粒子間の空隙が消失し、電解液と活物質が接触できない部分が出てくる。その結果として、セル抵抗増大によるサイクル容量維持率等のサイクル特性の低下が課題となる。

[0007] 上記事情に鑑み、本開示は、サイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池を作製可能であるリチウムイオン二次電池用負極材、その評価方法及びその製造方法、並びに当該負極材を用いて作製される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を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するための手段は、以下の態様を含む。

<1> 以下の式(1)を満たす黒鉛粒子である、リチウムイオン二次電池用負極材。

$$[\text{スプリングバック率} \times 7.6] + [\text{圧縮荷重} (\text{kN/cm}^2)] \geq 4.2 \dots (1)$$

<2> 前記黒鉛粒子の圧縮荷重が 2.0 kN/cm^2 以上である、<1>に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

<3> 前記黒鉛粒子のスプリングバック率が 0.25 以上である、<1>又は<2>に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。

<4> 前記黒鉛粒子は複数の扁平状黒鉛粒子が積層された構造を有する複

合粒子を含む、＜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＞ リチウムイオン二次電池用負極材である黒鉛粒子のスプリングバック率及び前記黒鉛粒子の圧縮荷重（ kN/cm^2 ）を説明変数とし、前記リチウムイオン二次電池用負極材を含む負極の吸液時間を目的変数とする重回帰分析により得られた回帰式を用いてリチウムイオン二次電池用負極材を評価するリチウムイオン二次電池用負極材の評価方法。

＜6＞ ＜5＞に記載のリチウムイオン二次電池用負極材の評価方法を用いたリチウムイオン二次電池用負極材の評価結果に基づいて、リチウムイオン二次電池用負極材を製造するリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

＜7＞ ＜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を製造するリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法であり、

コークスを黒鉛化する工程を含む、リチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

＜8＞ 前記コークスの 1400°C で焼成した後の熱膨張係数が $2.30 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 以上である＜7＞に記載のリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

＜9＞ ＜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。

＜10＞ ＜7＞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

[0009] 本開示によれば、サイクル特性に優れるリチウムイオン二次電池を作製可能であるリチウムイオン二次電池用負極材、その評価方法及びその製造方法、並びに当該負極材を用いて作製される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が提供される。

発明を実施するための形態

[0010] 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。

[0011] 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、実施例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まれていてもよい。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」又は「膜」との語には、当該層又は膜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。

[0012] 本開示において、負極材、及び複合粒子に含まれる一次粒子の粒度分布は、レーザー回折粒度分布測定装置により測定することができる。粒子の平均粒径は、体積基準の粒度分布において小径側からの積算が50%となるときの粒径(D50)である。D90は体積基準の粒度分布において小径側からの積算が90%となるときの粒径であり、D10は体積基準の粒度分布において小径側からの積算が10%となるときの粒径である。

[0013] 《リチウムイオン二次電池用負極材》

本開示のリチウムイオン二次電池用負極材（以下、単に負極材ともいう）は、以下の式（1）を満たす黒鉛粒子である。

$$[\text{スプリングバック率} \times 7.6] + [\text{圧縮荷重} (\text{kN/cm}^2)] \geq 4.2 \dots (1)$$

[0014] 本発明者らは、リチウムイオン二次電池の充放電を繰り返す過程で黒鉛粒子間の空隙が消失し、電解液と負極活物質が接触できない部分が生じることが原因で負極の吸液性が低下してサイクル容量維持率の低下が生じることに着目した。リチウムイオン二次電池の充放電を繰り返した際にも電解液が負極内を流れやすくなり、負極の吸液性を向上させることができれば、サイクル容量維持率の低下が抑制され、サイクル特性が良好になると考えられる。

[0015] 以上を考慮し、本発明者らは、負極における吸液性に寄与する負極材の物性及び負極の物性について検討した。その結果、負極材である黒鉛粒子のスプリングバック率及び圧縮荷重の組み合わせが吸液性と強い相関があることを見出した。

[0016] そして、本発明者らは、黒鉛粒子のスプリングバック率及び圧縮荷重の組み合わせを適切な範囲に調整すること、すなわち、黒鉛粒子が前述の式（1）を満たすことで、負極の吸液性が向上でき、リチウムイオン二次電池のサイクル特性を良好に維持しやすいことを見出した。

[0017] 黒鉛粒子のスプリングバック率及び圧縮荷重の組み合わせが吸液性と強い相関がある理由としては、必ずしも明らかではないが、以下のように考えることができる。

[0018] 黒鉛粒子の圧縮荷重が大きいことは、圧縮により黒鉛粒子が変形しにくいことを意味している。そのため、黒鉛粒子の圧縮荷重が大きい場合、黒鉛粒子間の空隙が消失しにくく、この黒鉛粒子を含む負極では電解液が通る流路が好適に確保されて電解液と負極活物質が接触できない部分の発生が抑制される。

[0019] 黒鉛粒子のスプリングバック率が大きいことは、圧縮により黒鉛粒子が折れにくいこと、破壊しにくいこと等を意味している。そのため、黒鉛粒子のスプリングバック率が大きい場合、黒鉛粒子の一部が破壊しにくくなるため、黒鉛粒子間の空隙が消失しにくい。その結果、この黒鉛粒子を含む負極では電解液が通る流路が好適に確保されて電解液と負極活物質が接触できない部分の発生が抑制される。

[0020] 以上の点から、黒鉛粒子のスプリングバック率及び圧縮荷重の組み合わせが吸液性と強い相関があり、黒鉛粒子のスプリングバック率及び圧縮荷重が向上することで、負極の吸液性が向上すると考えられる。

[0021] (圧縮荷重)

黒鉛粒子の圧縮荷重は、黒鉛粒子が前述の式(1)を満たすことが可能な値であれば特に限定されない。例えば、黒鉛粒子の圧縮荷重は、負極作製の際のプレスによる黒鉛粒子の変形等を抑制する観点、及びリチウムイオン二次電池のサイクル特性をより向上させる観点から、 2.0 kN/cm^2 以上であることが好ましく、 2.4 kN/cm^2 以上であることがより好ましく、 2.8 kN/cm^2 以上であることがさらに好ましく、 3.0 kN/cm^2 以上であることが特に好ましい。

[0022] 負極作製の際のプレスによる集電体の変形、集電体の活物質からの剥離等を抑制する観点から、黒鉛粒子の圧縮荷重は 4.5 kN/cm^2 以下であってもよく、 4.3 kN/cm^2 以下であってもよく、 4.0 kN/cm^2 以下であってもよい。

[0023] 本開示において、黒鉛粒子の圧縮荷重とは、密度 1.7 g/cm^3 まで圧縮するのに要する圧力の大きさであり、圧縮荷重が大きいほど、加圧による黒

鉛粒子の変形、破壊等が生じにくいことを意味する。

具体的には、金型に所定の質量（例えば、3.0 g）の黒鉛粒子を充填し、定速（例えば、10 mm/min）で圧縮し、圧縮された黒鉛粒子の密度が1.7 g/cm³に達したときの圧力（kN/cm²）を黒鉛粒子の圧縮荷重とする。

上記測定において金型としては、例えば、直径15 mmのものを使用し、圧縮はオートグラフ（例えば、株式会社島津製作所製）を用いて行う。黒鉛粒子の密度は、金型の底面積（例えば、1.767 cm²）と、金型の底面から黒鉛粒子のプレス面までの距離とから算出した黒鉛粒子の体積と黒鉛粒子の質量とから算出する。

[0024] （スプリングバック率）

黒鉛粒子のスプリングバック率は、黒鉛粒子が前述の式（1）を満たすことが可能な値であれば特に限定されない。例えば、負極作製の際のプレスによる黒鉛粒子の破壊等をより抑制する観点からは、黒鉛粒子のスプリングバック率は0.25以上であることが好ましく、0.27以上であることが好ましく、0.30以上であることがより好ましい。

[0025] 負極作製の際のプレスによる高密度化のしやすさの観点から、黒鉛粒子のスプリングバック率は0.50以下であってもよく、0.45以下であってもよく、0.40以下であってもよい。

[0026] 本開示において黒鉛粒子のスプリングバック率とは、黒鉛粒子を基準密度まで圧縮した後、圧力を開放したときに密度が低下する度合いである。スプリングバック率が大きいほど、圧縮により変形した黒鉛粒子がもとの状態に戻りやすい。

具体的には、金型に所定の質量（例えば、3.0 g）の黒鉛粒子を充填し、黒鉛粒子の密度が基準密度（例えば、1.7 g/cm³）に達するまで定速（例えば、10 mm/min）で圧縮する。その後、圧力を開放して、プレス面が弾性による移動を停止したときに、圧力開放後の密度（g/cm³）を測定する。得られた値から、下記式によりスプリングバック率を求める。

スプリングバック率 = { (基準密度 - 圧力開放後の密度) / 基準密度 }

上記測定において金型としては、例えば、直径 15 mm のものを使用し、圧縮はオートグラフ（例えば、株式会社島津製作所製）を用いて行う。黒鉛粒子の密度は、金型の底面積（例えば、 1.767 cm^2 ）と、金型の底面から黒鉛粒子のプレス面までの距離とから算出した黒鉛粒子の体積と黒鉛粒子の質量とから算出する。

[0027] 黒鉛粒子の圧縮荷重及びスプリングバック率については、黒鉛粒子の原料（例えば、ニードルコークス）の物性、組成等を変更したり、黒鉛化の条件等を変更したりすることで、調整することができる。

[0028] 本開示では、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、黒鉛粒子は、下記式（2）を満たしていてもよい。

$$[\text{スプリングバック率} \times 7.6] + [\text{圧縮荷重} (\text{kN} / \text{cm}^2)] \geq 4.5 \cdot \dots (2)$$

[0029] 本開示では、X線回折法により求められる平均面間隔 (d_{002}) が 0.340 nm 未満の炭素材料を黒鉛とする。

本開示では、後述するように、黒鉛粒子の表面の少なくとも一部に低結晶性炭素が配置された状態の粒子も「黒鉛粒子」とする。

黒鉛結晶の平均面間隔 (d_{002}) の理論値は 0.3354 nm であり、この値に近いほど黒鉛化が進んでいることを意味する。

リチウムイオン二次電池の初回充放電効率及びエネルギー密度の観点からは、平均面間隔 (d_{002}) は 0.33600 nm 以下であることが好ましく、 0.33596 nm 以下であることがより好ましく、 0.33592 nm 以下であることがさらに好ましい。

上記観点から、黒鉛粒子の平均面間隔 (d_{002}) は $0.3354 \text{ nm} \sim 0.33600 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $0.3354 \text{ nm} \sim 0.33596 \text{ nm}$ であることがより好ましく、 $0.3354 \text{ nm} \sim 0.33592 \text{ nm}$ であることがさらに好ましい。

[0030] 黒鉛粒子の平均面間隔 (d_{002}) は、X線 ($\text{CuK}\alpha$ 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て得られる回折プロファイルにおいて、回折角 2θ が $24^\circ \sim 27^\circ$ となる付近に現れる、炭素 002 面に対応する回折ピークに基づいて、ブラッグの式を用いて算出することができる。平均面間隔 (d_{002}) は、以下の条件で測定を行うことができる。

線源：CuK 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： $10^\circ \sim 35^\circ$

スキャンスピード： $0.5^\circ / \text{min}$

[0031] ブラッグの式： $2d \sin \theta = n\lambda$

ここで、 d は 1 周期の長さ、 θ は回折角度、 n は反射次数、 λ は X 線波長を示している。

[0032] （比表面積）

黒鉛粒子の比表面積は、特に限定されない。例えば、電解液の分解をより抑制する観点からは、黒鉛粒子の比表面積は $2.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましく、 $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましい。

黒鉛粒子の比表面積は $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよく、 $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよく、 $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよい。比表面積が $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、単位面積あたりにかかる電流密度が急上昇せず、負荷が抑制されるため、急速充放電性能が向上する傾向にある。

[0033] 本開示において黒鉛粒子の比表面積は、 77 K での窒素吸着測定により求められる比表面積 (N_2 比表面積) を意味する。

N_2 比表面積は、 77 K 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。具体的には、比表面積は実施例に記載の方法によって求めることができる。

[0034] 黒鉛粒子の比表面積は、粒度分布、粒子構造等によって調節することができる。

黒鉛粒子の比表面積は、黒鉛粒子を被覆して調節してもよい。粒径を細かくしたい場合には、粉碎によって生じた凹凸により比表面積が大きく上昇するが、被覆を行うことで凹凸を被覆材で埋めて平滑にして比表面積を調整することができる。

[0035] (黒鉛粒子の粒子構造)

黒鉛粒子は、複数の黒鉛粒子が集合又は結合している状態（複合粒子）を含んでもよく、複数の扁平状黒鉛粒子が積層された構造を有する複合粒子（以下、特定複合粒子ともいう）を含んでもよい。

特定複合粒子は、例えば、複数の扁平状黒鉛粒子の主面がランダムな方向を向いた構造を有する複合粒子に比べて、粒子内部における電解液との接触面積を減らすことができ、電解液の分解を効果的に抑制できると考えられる。また、負極を作製する際に加圧しても粒子の変形又は破壊が生じにくく、粒子間の電解液のパスが確保されやすいと考えられる。また、複数の扁平状黒鉛粒子の主面がランダムな方向を向いた構造を有する複合粒子の内部に位置する電解液は、移動拡散経路が複雑で低速となる。このため、より多くの粒子界面を有した活物質であっても、拡散障害が生じて高い入出力性能を發揮することができないと考えられる。特に、Cレートが高い入出力条件にてこの傾向が顕著である。

[0036] 特定複合粒子に含まれる扁平状の黒鉛粒子とは、形状に異方性を有する非球状の黒鉛粒子をいう。扁平状の黒鉛粒子としては、鱗状、鱗片状、一部塊状等の形状を有する黒鉛粒子が挙げられる。

複合粒子とは、一次粒子同士が集合又は結合した状態の粒子を意味する。すなわち、特定複合粒子は、複数の扁平状黒鉛粒子が互いに主面を対向させた状態で重なり合って集合又は結合した構造を有する。したがって、複数の扁平状黒鉛粒子は略平行な状態で重なり合い、複合粒子を形成している。扁平状黒鉛粒子が積層されているか否かは、顕微鏡観察により確認することができる。

[0037] 複数の扁平状黒鉛粒子が集合又は結合している状態とは、2個以上の扁平

状黒鉛粒子が集合又は結合している状態をいう。結合とは、互いの粒子が直接又は炭素物質を介して、化学的に結合している状態をいう。集合とは、互いの粒子が化学的に結合してはいないが、その形状等に起因して、集合体としての形状を保っている状態をいう。

扁平状黒鉛粒子は、炭素物質を介して集合又は結合していてもよい。炭素物質としては、例えば、タール、ピッチ等の有機結着材が黒鉛化した黒鉛が挙げられる。扁平状黒鉛粒子が集合又は結合しているか否かは、例えば、走査型電子顕微鏡による観察により確認することができる。

[0038] 扁平状黒鉛粒子及びその原料は特に制限されず、人造黒鉛、鱗状天然黒鉛、鱗片状天然黒鉛、コークス、樹脂等が挙げられる。なかでも、変形し難く、比表面積が低いという観点から、人造黒鉛が好ましい。原料の一部に天然黒鉛を用いる場合には、球形化が進行しにくく、積層された構造物を得られやすい観点から、特定複合粒子中の天然黒鉛の割合は40質量%以下であることが好ましい。

[0039] 特定複合粒子を構成する扁平状黒鉛粒子の平均粒径は、集合又は結合のし易さの観点から、例えば、 $5\ \mu\text{m}$ ～ $25\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $8\ \mu\text{m}$ ～ $20\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ ～ $15\ \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

扁平状黒鉛粒子の平均粒径は、以下のいずれかの方法により求めることができる。

特定複合粒子の原料となる後述の扁平状の黒鉛化可能な骨材の平均粒径、すなわち、体積基準の粒度分布において小径側からの積算が50%となるときの粒径(D50)を、特定複合粒子を構成する扁平状黒鉛粒子の平均粒径とみなすことができる。

また、扁平状黒鉛粒子の平均粒径は、特定複合粒子の断面を走査型顕微鏡により観察し、任意の100個の扁平状黒鉛粒子の粒径の中央値として求めてもよい。このとき、各扁平状黒鉛粒子の粒径は、投影面積と同じ面積を持つ円の直径である円相当径とする。

[0040] 特定複合粒子に含まれる扁平状黒鉛粒子の粒度分布 D_{90}/D_{10} は、4.4以下であることが好ましく、4.0以下であることがより好ましく、3.5以下であることがさらに好ましい。

複数の扁平状黒鉛粒子の粒度分布 D_{90}/D_{10} が4.4以下であると、扁平状黒鉛粒子の粒径が比較的そろっているため、得られる特定複合粒子の内部における電解液との接触面積をさらに減らすことができ、電解液の分解をさらに抑制できると考えられる。また、負極を作製する際に加圧しても粒子の変形又は破壊がさらに生じにくく、粒子間の電解液のパスがさらに確保されやすいと考えられる。

複数の扁平状黒鉛粒子の粒度分布 D_{90}/D_{10} の下限は特に制限されないが、例えば、2.0以上であってもよい。

[0041] 扁平状黒鉛粒子の粒度分布 D_{90}/D_{10} は、以下のいずれかの方法により求めることができる。

特定複合粒子の原料となる後述の扁平状の黒鉛化可能な骨材の、レーザー回折粒度分布測定装置（例えば、SALD3100、株式会社島津製作所）により測定して得られる粒度分布 D_{90}/D_{10} を、特定複合粒子を構成する扁平状黒鉛粒子の粒度分布 D_{90}/D_{10} とみなすことができる。

また、扁平状黒鉛粒子の粒度分布 D_{90}/D_{10} は、特定複合粒子の断面を走査型顕微鏡により観察し、任意の1000個の扁平状黒鉛粒子の、小径側からの積算個数が90%となるときの粒径（ D_{90} ）と、小径側からの積算個数が10%となるときの粒径（ D_{10} ）の比として求めることができる。このとき、各扁平状黒鉛粒子の粒径は、投影面積と同じ面積を持つ円の直径である円相当径とする。

[0042] 扁平状黒鉛粒子は、長軸方向の長さをA、短軸方向の長さをBとしたときに、 A/B で表されるアスペクト比が、例えば、2～20であることが好ましく、4～10であることがより好ましい。アスペクト比が2以上であると、より外表面積が増えるため、かかる浮力を小さくする作用が生まれ粒子は凝集する傾向にある。粒子が凝集する際に、外表面積が小さくなるように、

長軸面を有する面同士が積層することで、粒子どうしの接着面積が最大となり、粒子間に働くファンデルワールス力も加わって、粒子どうしがより強く接着し安定化する傾向にある。アスペクト比が20以下であると、リチウムイオン二次電池の急速充放電特性等の入出力特性がより向上する傾向にある。また、アスペクト比が20以下であると、1枚ごとの扁平状黒鉛粒子が薄くなって積層数が増え、粒子内の隙間が増えて比表面積が増え、その結果保存特性が低下することを抑制できる傾向にある。

[0043] アスペクト比は、黒鉛粒子を顕微鏡で観察し、任意に100個の黒鉛粒子を選択してそれぞれのA/Bを測定し、それらの測定値の算術平均値をとったものである。アスペクト比の観察において、長軸方向の長さA及び短軸方向の長さBは、以下のようにして測定される。すなわち、顕微鏡を用いて観察される黒鉛粒子の投影像において、黒鉛粒子の外周に外接する平行な2本の接線であって、その距離が最大となる接線a1及び接線a2を選択して、この接線a1及び接線a2の間の距離を長軸方向の長さAとする。また、黒鉛粒子の外周に外接する平行な2本の接線であって、その距離が最小となる接線b1及び接線b2を選択して、この接線b1及び接線b2の間の距離を短軸方向の長さBとする。

[0044] 黒鉛粒子が特定複合粒子を含む場合、黒鉛粒子の全てが特定複合粒子であっても、一部が特定複合粒子以外の黒鉛粒子であってもよい。

[0045] 黒鉛粒子が特定複合粒子と特定複合粒子以外の粒子との混合物である場合、黒鉛粒子全量に対する特定複合粒子の割合は、50質量%以上であってもよく、60質量%以上であってもよく、70質量%以上であってもよく、80質量%以上であってもよく、90質量%以上であってもよい。また、黒鉛粒子全量に対する特定複合粒子の割合は95質量%以下であってもよい。

[0046] 黒鉛粒子は、表面の少なくとも一部に低結晶性炭素が配置されたものであってもよい。黒鉛粒子の表面の少なくとも一部に低結晶性炭素が配置されていると、リチウムイオン二次電池を構成した際に、低温時の充電特性がより向上する傾向にある。

一方、黒鉛粒子は、表面に低結晶性炭素が配置されていないものであってもよい。黒鉛粒子の表面に低結晶性炭素が配置されていないと、電極作製時のプレスにおいて黒鉛粒子に亀裂、剥離等が生じ、電解液の分解活性が高まって保存特性が低下することを抑制できる傾向にある。また、これにより、製造条件の自由度が広がるという利点がある。本開示の黒鉛粒子は、低結晶性炭素が表面に配置されていない場合であっても、急速入出力特性に優れる傾向にあることが見いだされている。これは、黒鉛粒子の表面構造よりも、粒子の硬さ、弾性等が急速入出力特性には大きく影響するためと考えられる。

[0047] 本開示において「低結晶性炭素」とは、ラマンスペクトルにおけるR値が0.2以上である炭素を意味する。

ラマンスペクトルにおけるR値は、励起波長532nmのレーザーラマン分光測定において、 1360 cm^{-1} 付近に現れる最大ピークの強度をI_d、 1580 cm^{-1} 付近に現れる最大ピークの強度をI_gとしたときに、その両ピークの強度比I_d/I_gとして与えられる値である。

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。また、 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。

[0048] R値の測定は、ラマンスペクトル測定装置（例えば、株式会社堀場製作所、XploRA 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：532nm
- ・レーザー強度：100mW以上
- ・減光フィルター：1%
- ・照射強度：1mW
- ・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

[0049]（平均粒径）

黒鉛粒子の平均粒径は、電解液の浸透性をより向上させる観点から、例えば、5 μm ～30 μm であることが好ましく、8 μm ～25 μm であることがより好ましく、10 μm ～20 μm であることがさらに好ましい。

[0050] 黒鉛粒子の平均粒径は、レーザー回折粒度分布測定装置（例えば、SALD 3100、株式会社島津製作所）により測定することができる。平均粒径は、体積基準の粒度分布において小径側からの積算が50%となるときの粒径（D50）である。

[0051] 負極に含まれた状態の黒鉛粒子の平均粒径の測定方法としては、試料電極を作製し、その電極をエポキシ樹脂に埋め込んだ後、鏡面研磨して電極断面を走査型電子顕微鏡（例えば、株式会社キーエンス製、「VE-7800」）で観察する方法、イオンミリング装置（例えば、株式会社日立ハイテクノロジー製、「E-3500」）を用いて電極断面を作製して走査型電子顕微鏡（例えば、株式会社キーエンス製、「VE-7800」）で測定する方法等が挙げられる。この場合の平均粒径は、任意に選択した100個の粒径の中央値である。

[0052]（粒度分布D90/D10）

黒鉛粒子の粒度分布D90/D10は5.0以下であることが好ましく、4.0以下であることがより好ましく、3.0以下であることがさらに好ましい。黒鉛粒子の粒度分布D90/D10が5.0以下であると、電解液のパスが良好に維持されやすく、電解液の注液性が良好に維持されると考えられる。

黒鉛粒子の粒度分布 D_{90}/D_{10} の下限は特に制限されず、例えば、2.0以上であってもよい

[0053] 粒度分布 D_{90}/D_{10} は、レーザー回折粒度分布測定装置（例えば、SALD3100、株式会社島津製作所）により測定することができる。

[0054] 負極に含まれた状態の黒鉛粒子の粒度分布 D_{90}/D_{10} の測定方法としては、試料電極を作製し、その電極をエポキシ樹脂に埋め込んだ後、鏡面研磨して電極断面を走査型電子顕微鏡（例えば、株式会社キーエンス製、「VE-7800」）で観察する方法、イオンミリング装置（例えば、株式会社日立ハイテクノロジー製、「E-3500」）を用いて電極断面を作製して走査型電子顕微鏡（例えば、株式会社キーエンス製、「VE-7800」）で測定する方法等が挙げられる。この場合の粒度分布 D_{90}/D_{10} は、以下の方法により求めることができる。

(1) 2値化法等を用いて、映し出された粒子の面積 S_n （ n は選択粒子に付けた粒子固有番号）を求める。

(2) 粒子は理想形状の真球体であると仮定して、面積 S_n から円相当径 $L_n = \sqrt{S_n / \pi}$ を求める。

(3) 円相当径 L_n から、球体積 $V_n = (4/3) \pi (L_n)^3$ を求める。

(4) 選択した100個の粒子について(1)～(3)を繰り返す。

(5) 縦軸を100個分の体積の積算%とし横軸に粒径とした分布曲線が、10%の横軸と交差するポイントの粒径を10%径（ D_{10} ）、90%の横軸と交差するポイントの粒径を90%径（ D_{90} ）として、 D_{90}/D_{10} を求めることができる。

[0055] (粒度分布の標準偏差)

黒鉛粒子の粒度分布の標準偏差は、0.30以下であることが好ましく、0.25以下であることがより好ましく、0.20以下であることがさらに好ましい。粒度分布の標準偏差が0.30以下であると、電解液のパスが良好に維持されやすく、電解液の注液性が良好に維持されると考えられる。粒度分布の標準偏差の下限値は特に制限されない。粒度分布の標準偏差は、レ

ーザー回折粒度分布測定装置（例えば、SALD3100、株式会社島津製作所）により、横軸を粒径の対数スケール、縦軸を粒子量（%）とする頻度分布グラフに基づいて測定することができる。

[0056] （吸油量）

黒鉛粒子は、吸油量が10 mL / 100 g ~ 60 mL / 100 gであってもよく、15 mL / 100 g ~ 45 mL / 100 gであってもよく、20 mL / 100 g ~ 40 mL / 100 gであってもよい。

[0057] 黒鉛粒子の吸油量は、粒子の内部及び表面に存在する細孔、及び粒子間の空隙の量の指標である。

黒鉛粒子の吸油量が60 mL / 100 g以下であると、粒子内及び粒子表面に存在する細孔の量が少なく、電解液との接触面積が十分に小さいと考えられる。加えて、界面が小さいため、負極を作製するときのバインダの量を減らすことが可能となり、これにより、電気抵抗を低減し電池性能を向上させることができる傾向にある。さらに、細孔が少ないため、電極を乾燥するときの溶媒を減らすことが可能となり、乾燥に係る設備及び電力の抑制等、製造ラインのコスト面及び環境面でも利点がある。

黒鉛粒子の吸油量が10 mL / 100 g以上であると、粒子間の空隙が少な過ぎる場合に生じる、バインダ等と混練する際のスラリーの粘度上昇を抑制できる傾向にある。また、バインダが好適に広がりやすく、混練がしやすくなる傾向にある。また、リチウムイオンが移動するための粒子間の空隙を確保しやすくなる。

[0058] 本開示において、黒鉛粒子の吸油量は、JIS K6217-4 : 2017

「ゴム用カーボンブラック - 基本特性 - 第4部 : オイル吸収量の求め方」に記載の方法において、試薬液体としてフタル酸ジブチル（DBP）の代わりに亜麻仁油（例えば、関東化学株式会社製）を使用して測定する。

具体的には、対象粉末に定速度ピュレットで亜麻仁油を滴定し、粘度特性変化をトルク検出器から測定する。発生した最大トルクの70%のトルクに対応する、対象粉末の単位質量あたりの亜麻仁油の添加量を、吸油量（mL

／100g)とする。測定器としては、例えば、株式会社あさひ総研の吸収量測定装置（商品名：S-500）を用いることができる。

[0059]（菱面体晶構造ピーク強度比）

黒鉛粒子の、CuK α 線によるX線回折パターンにおける、菱面体晶構造の(101)面の回折ピーク(P1)と六方晶構造の(101)面の回折ピーク(P2)との強度比(P1/P2、菱面体晶構造ピーク強度比ともいう)は0.15以下であってもよく、0.10以下であってもよく、0.05以下であってもよい。前記ピーク強度比(P1/P2)は、下記の方法によって観測できない範囲であることが好ましい。

黒鉛粒子の菱面体晶構造ピーク強度比が0.15以下であると、黒鉛粒子の黒鉛化の程度がより高く、充放電容量がより高い傾向にある。

[0060] 黒鉛粒子の菱面体晶構造ピーク強度比は、CuK α 線を用いたX線回折パターンにおける菱面体晶構造の回折線(P1：回折角43.2°)と六方晶構造の回折線(P2：回折角44.3°)の強度比から算出することができる。ここで、回折角は2 θ (θ はブラッグ角)で表されるが、回折角43.2°には菱面体晶構造の(101)面の回折線が現れ、回折角44.3°には六方晶構造の(101)面の回折線が現れる。

[0061]（黒鉛化度）

黒鉛粒子のX線回折法により求められる黒鉛化度は、90.0%~100.0%であってもよく、90.5%~99.0%であってもよく、91.0%~98.0%であってもよい。

例えば、粒径が12 μ mを超える比較的大きな黒鉛粒子の黒鉛化度が98.0%以下であると、黒鉛粒子の硬度が十分に高く、粒子の変形、破壊等が生じにくくなる傾向にある。高い黒鉛化度を求める場合には、粒径を10 μ mより小さくすることによっても硬度を上げることができる。例えば、黒鉛化度100%でも粒子形状を維持できる。

黒鉛粒子の黒鉛化度が90.0%以上であると、放電容量に優れる傾向にある。

[0062] 黒鉛粒子の黒鉛化度は、例えば以下のように求めることができる。

黒鉛粒子60質量部とシリコン粉末（例えば、富士フイルム和光純薬株式会社、純度99.9%）40質量部をメノウ乳鉢で5分間混合し、得られた混合物をX線回折測定用セルに設置する。X線回折測定装置（例えば、リガク社製X線回折測定装置 X-RAY DIFFRACTIOMETER MultiFlex）を使用して、CuK α 線を用いたX線回折測定（ $2\theta = 25^\circ \sim 29^\circ$ ）により、黒鉛の（002）面に対応する回折角度及びシリコン（111）面に対応する回折角度を測定する。

Siの理論回折角度（ $2\theta = 28.442^\circ$ ）を用いて、観測されたシリコン及び黒鉛の回折角度を補正することで、正しい黒鉛の回折角度を求める。

ブラッグの式（ $2d\sin\theta = n\lambda$ ）を用いて負極材のd（002）面の面間隔（Å）を算出し、黒鉛化度を下記式により計算する。

$$\text{黒鉛化度} = [(3.44 - \text{面間隔}) / (0.086)] \times 100$$

[0063] 《リチウムイオン二次電池用負極材の評価方法》

本開示のリチウムイオン二次電池用負極材の評価方法は、リチウムイオン二次電池用負極材である黒鉛粒子のスプリングバック率及び前記黒鉛粒子の圧縮荷重（kN/cm²）を説明変数とし、前記リチウムイオン二次電池用負極材を含む負極の吸液時間を目的変数とする重回帰分析により得られた回帰式を用いてリチウムイオン二次電池用負極材を評価する。

[0064] 本発明者らは、負極材である黒鉛粒子のスプリングバック率及び圧縮荷重の組み合わせが吸液性と強い相関があることを見出した。そのため、上記のように重回帰分析により得られた回帰式を用いることで、黒鉛粒子のスプリングバック率及び圧縮荷重から負極の吸液時間が推測できる。負極の吸液時間から、当該負極を含むリチウムイオン二次電池のサイクル特性が評価できるため、本開示の評価方法によりリチウムイオン二次電池用負極材の性能を簡易に評価することができる。

[0065] 例えば、回帰式である以下の式（2）により、特定のスプリングバック率

及び圧縮荷重を有する黒鉛粒子を用いた負極の吸液時間が推定可能である。

$$(\text{吸液時間}) = a - b \times (\text{スプリングバック率}) - c \times (\text{圧縮荷重}) \dots$$

(2)

式(2)中、a、b、cはそれぞれ定数を表す。

[0066] 重回帰分析を行なう際の黒鉛粒子のスプリングバック率及び圧縮荷重並びに吸液時間のサンプル数は、重回帰分析を行なう際の通常のサンプル数であれば特に限定されず、例えば、20以上であってもよく、30以上であってもよい。前述の式(2)にて吸液時間は、特定のサンプルの吸液時間の値を100としたときの換算値であってもよい。

[0067] ≪リチウムイオン二次電池用負極材の製造方法1≫

本開示のリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法1は、前述の本開示のリチウムイオン二次電池用負極材の評価方法を用いたリチウムイオン二次電池用負極材の評価結果に基づいて、リチウムイオン二次電池用負極材を製造する。本開示の製造方法1は、コークスを黒鉛化する工程を含んでいてもよい。

[0068] 例えば、本開示の製造方法1では、上記式(2)の関係に基づいて、吸液時間の計算値が特定の値以下となるようなスプリングバック率及び圧縮荷重を有する黒鉛粒子であるリチウムイオン二次電池用負極材を製造してもよい。本開示の製造方法1にて、リチウムイオン二次電池用負極材を製造するときの好ましい条件は、以下の本開示の製造方法2に記載の条件と同様である。

[0069] ≪リチウムイオン二次電池用負極材の製造方法2≫

本開示のリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法2は、本開示のリチウムイオン二次電池用負極材を製造するリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法であり、コークスを黒鉛化する工程を含む。

[0070] 本開示の製造方法2では、コークスを黒鉛化して人造黒鉛であるリチウムイオン二次電池用負極材を製造する。人造黒鉛である黒鉛粒子では、天然黒鉛よりもスプリングバック率が上昇する傾向にあり、前述の式(1)を満た

しやすくなる傾向にある。

[0071] 上記製造方法 1 及び製造方法 2（以下、単に「製造方法」とも称する。）で使用するコークスの種類は特に制限されず、フルードコークス、ニードルコークス、モザイクコークス、ニードルコークスとモザイクコークスの中間の性質を有するセミニードルコークス等の石油系又は石炭系コークスが挙げられる。

これらの中では熱膨張係数が小さい傾向にあるニードルコークス及びセミニードルコークスが好適に使用される。さらに、セミニードルコークス及びニードルコークスは結晶性が高いため扁平状の粒子が得られやすい。また、ニードルコークスは結晶性が高いため粒子が大きく、粉砕及び分級により粒径調整を行いやすい。コークスは 1 種のみを用いても、2 種以上を併用してもよい。上述した条件を満たす範囲内でニードルコークスとセミニードルコークスを併用してもよい。

[0072] コークスの粒子（コークス粒子）を得る方法は特に制限されず、公知の方法で実施できる。コークス粒子の粒径は特に制限されず、黒鉛粒子の所望の粒径、粒子構造等を考慮して選択できる。

[0073] 黒鉛粒子の圧縮荷重を向上させる観点から、コークスの 1400℃で焼成した後の熱膨張係数が $2.30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以上であることが好ましい。コークスの 1400℃で焼成した後の熱膨張係数は、 $2.50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ~ $4.00 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $2.80 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ~ $3.70 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であることがさらに好ましい。

[0074] コークスの熱膨張係数は、下記の方法で測定する。

1400℃で焼成した後のコークス 70g とバインダーピッチ 30g を 5 分間混合し均一化する。この混合品 100g に対して、常温で液体状の蒸留油 15g を添加し、プラネタリミキサー等で 3 分間混合を行い試料とする。この試料を加圧成型機に入れ、面圧 10MPa で 30 秒間加圧し、成形する。成形品を窒素雰囲気下で室温（25℃）から 1000℃まで 5 時間かけて昇温し、1000℃で 1 時間保持した後、冷却して焼成品を得る。この焼成

品を精密切断機で5.0mm×5.0mm×15.0mmのサイズに切断し、テストピースを得る。このテストピースに対し、TMA（熱機械分析装置、例えば日立ハイテクノロジーズ製）で30℃～500℃の測定温度範囲における熱膨張測定を行い、CTEを算出する。

[0075] 上記製造方法で製造される黒鉛粒子は、複数の黒鉛粒子が集合又は結合している状態（複合粒子）であってもよく、複数の扁平状黒鉛粒子が積層された構造を有する複合粒子（特定複合粒子）であってもよい。

特定複合粒子の状態である黒鉛粒子は、例えば、扁平状のコークス粒子をバインダと混合して得られる混合物を加工して、扁平状のコークス粒子が積層された構造を有する二次粒子を作製した後に、得られた二次粒子を黒鉛化して製造することができる。

[0076] 好ましい一実施形態において、負極材の製造方法は、
扁平状のコークス粒子をバインダと混合して混合物を得る工程と、
前記混合物を加工して、前記扁平状のコークス粒子が積層された構造を有する二次粒子を作製する工程と、
前記二次粒子を黒鉛化して、複数の扁平状黒鉛粒子が積層された構造を有する複合粒子（特定複合粒子）を得る工程と、をこの順で含む。

[0077] 特定複合粒子を製造する場合、上記方法は、扁平状のコークス粒子を分級して微粒及び粗粒からなる群より選択される少なくとも1つを除去する工程を含んでもよい。コークス粒子を分級することで、特定複合粒子の積層構造がより密に形成され、比表面積がより抑えられる傾向にある。

[0078] 特定複合粒子を製造する場合、上記方法は、得られた特定複合粒子を分級して微粒及び粗粒からなる群より選択される少なくとも1つを除去する工程を含んでもよい。特定複合粒子を分級することで、特定複合粒子の粒径のばらつきが抑えられ、電解液のパスがより良好に維持される傾向にある。

[0079] したがって、好ましい一実施形態において、負極材の製造方法は、
(a) 必要に応じ、コークス粒子を分級して微粒及び粗粒からなる群より選択される少なくとも1つを除去する工程と、

- (b) 扁平状のコークス粒子をバインダと混合して混合物を得る工程と、
- (c) 前記混合物を加工して、前記扁平状のコークス粒子が積層された構造を有する二次粒子を作製する工程と、
- (d) 前記二次粒子を黒鉛化して、複数の扁平状黒鉛粒子が積層された構造を有する複合粒子（特定複合粒子）を得る工程と、
- (e) 必要に応じ、前記複合粒子を分級して微粒及び粗粒からなる群より選択される少なくとも1つを除去する工程と、をこの順で含む。

[0080] なお、本開示において「微粒」とは分級により回収される粒子よりも粒径の小さい粒子をいい、「粗粒」とは分級により回収される粒子よりも粒径の大きい粒子をいう。

[0081] 以下、本開示の負極材の製造方法に含まれていてもよい各工程について詳述する。

[0082] [(a) 扁平状のコークス粒子を分級して微粒及び粗粒からなる群より選択される少なくとも1つを除去する工程]

扁平状のコークス粒子は、複合化前に分級して微粒及び粗粒からなる群より選択される少なくとも1つを除去してもよい。分級によって、扁平状のコークス粒子の粒度分布 D_{90}/D_{10} を、例えば2.0~4.4、好ましくは2.0~4.0、より好ましくは2.0~3.5となるように調整してもよい。

[0083] 分級では、例えば粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の微粒を除去することが好ましく、粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以下の微粒を除去することがより好ましく、粒径 $3\ \mu\text{m}$ 以下の微粒を除去することがさらに好ましい。

[0084] また、分級では、例えば粒径 $60\ \mu\text{m}$ 以上の粗粒を除去することが好ましく、粒径 $50\ \mu\text{m}$ 以上の粗粒を除去することがより好ましく、粒径 $40\ \mu\text{m}$ 以上の粗粒を除去することがさらに好ましい。除去された粗粒は、解砕して再度原料として用いてもよい。

[0085] 分級方法は特に制限されず、篩を用いた分級、気流式遠心分離器を用いた分級、コアンダ効果を利用した精密気流分級機等が挙げられる。また、ロー

ルミルを用いて粗大粒子に集中的に圧縮圧を加えて粉砕することでも調整することができる。

[0086] [(b) 扁平状のコークス粒子をバインダと混合して混合物を得る工程]

バインダとしては、黒鉛化可能なバインダを用いる。石炭系、石油系、人造等のピッチ及びタール、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、スターチなどが挙げられる。混合工程での扁平状粒子の流動性が高くなるように、粘性の低いバインダを選定することが好ましい。

また、必要に応じて、黒鉛化触媒、流動性付与剤等を添加してもよい。

黒鉛化触媒としては、ケイ素、鉄、ニッケル、チタン、ホウ素、バナジウム、アルミニウム等の黒鉛化触媒作用を有する物質、これらの物質の炭化物、酸化物、窒化物、雲母質粘土鉱物などが挙げられる。

[0087] 黒鉛化触媒の含有量は、目的物を得られる限り制限されない。黒鉛化を進めすぎない観点からは、黒鉛化触媒を配合しないか、配合量を低減することが好ましい。例えば、黒鉛化触媒が炭化ケイ素 (SiC) である場合は、炭化ケイ素の含有量は、黒鉛化可能な骨材の質量に対して5質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましい。より好ましくは1質量%以下であることが好ましい。

[0088] 混合方法は特に制限されない。二次粒子中の細孔量を少なくする観点からは、できる限り剪断力を与えないように混合する方法、例えばキルン式混合器、ハドル攪拌機等を用いて混合する方法が好ましい。混練機と呼ばれる、練り込みを伴うニーダ等は用いないことが好ましい。

[0089] [(c) 混合物を加工して、複数の扁平状のコークス粒子が積層された構造を有する二次粒子を作製する工程]

混合物の加工方法は特に制限されない。一実施形態において、混合物を加熱してバインダの揮発成分を揮発させることにより加工してもよい。加熱温度は400℃以下であることが好ましい。加熱温度が400℃以下であると、酸化燃焼による微細な穴が空きにくく、比表面積の小さい粒子を得やすくなる。このとき、攪拌機等で混合物を流動させながら加熱することで、好適

に造粒されやすくなる。

[0090] 混合物の加熱の際に、雰囲気内を減圧してもよい。雰囲気内を減圧することにより、バインダがコークス粒子に含浸しやすくなり、粒子内の隙間が埋まり、内部細孔が少なく積層した粒子を得やすい傾向にある。

[0091] 以下に、二次粒子の作製方法の具体例を説明する。

コークス粒子とバインダとの混合物を、バインダの軟化点以上、好ましくは揮発成分が揮発する温度領域で、攪拌しながら揮発分が除去されるまで時間をかけて攪拌混合する。黒鉛化（焼成）前にゆっくりと脱気させることで、結晶が焼結する際に気泡の発生が少なくなり、粒子内及び粒子表面の細孔が少ない粒子となり、硬質で、低比表面積であり、高温耐性に優れる構造体となる傾向にある。この際に、揮発ガスが発火しないように混合機内に窒素等の不活性ガスを流し込み酸素濃度を15%以下に抑えると、安全面に優れるため好ましい。また、混合機内の温度は400℃以下であると、酸化燃焼による微細な穴が空きにくく、比表面積の小さい粒子を得やすくなるため好ましい。また、バインダとしてピッチを用いる場合、ピッチに雰囲気中の酸素を取り込ませて不融化するができる。これにより、黒鉛化の際に結晶発達が良好となり、より緻密で高い結晶体を得ることができる。ただし、酸化による凹凸が発生し易くなるので、比表面積や硬度などを考慮したうえで調整することが求められる。

バインダ成分が軟化した液相又は気相の流動性が確保されている環境下で脱気、不融化及び減圧処理を実施すると、より高い効果を得られる傾向にある。

[0092] [(d) 二次粒子を黒鉛化して、複数の扁平状黒鉛粒子が積層された構造を有する複合粒子（特定複合粒子）を得る工程]

本工程では、得られた二次粒子を黒鉛化する。これにより、二次粒子中の黒鉛化可能な成分が黒鉛化される。黒鉛化は、混合物が酸化し難い雰囲気で行うことが好ましく、例えば、窒素雰囲気中、又はアルゴンガス中で加熱する方法が挙げられる。黒鉛化の際の温度は、黒鉛化可能な成分を黒鉛化でき

る温度であれば特に制限されない。例えば2000℃以上であってもよく、2500℃以上であってもよく、2800℃以上であってもよく、3000℃以上であってもよい。前記温度の上限は黒鉛が昇華しない程度であれば特に制限されず、例えば3200℃以下であってもよい。前記温度が2000℃以上であると結晶の変化が生じる。前記温度が2500℃以上であると黒鉛の結晶の発達が良いとなり、2800℃以上であるとリチウムイオンをより多く吸蔵することができる高容量な黒鉛結晶に発達し、焼成後に残存する黒鉛化触媒の量が少なく灰分量の増加が抑制される傾向にある。いずれの場合も充放電容量及び電池のサイクル特性が良い傾向にある。一方、黒鉛化の際の温度が3200℃以下であると、黒鉛の一部が昇華することを抑制できる。

[0093] 負極材の製造方法は、黒鉛化の前に二次粒子をブロック等の形状に成形する工程、及び黒鉛化の後に成形体を解砕する工程を含んでもよい。二次粒子を成形することにより、嵩密度が高くなるため、黒鉛化炉の詰め量が上昇し、エネルギー効率が上昇して省エネルギーで黒鉛化することができる。さらに、二次粒子をブロック等の形状に成形した成形物を黒鉛化する場合、ケース等に二次粒子を詰めて粉体状の二次粒子を黒鉛化する場合と比較して黒鉛粒子の圧縮荷重が向上しやすい傾向にある。特に、黒鉛の圧縮荷重をより向上させる観点から、1400℃で焼成した後の熱膨張係数が $2.80 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 以上であるコークスを原料として用い、二次粒子をブロック等の形状に成形した成形物を黒鉛化することが好ましい。

また、二次粒子をブロック等の形状に成形した成形物を黒鉛化する場合、ケース等に二次粒子を詰めて粉体状の二次粒子を黒鉛化する場合と比較して、結晶性の高い黒鉛が得られやすく、リチウムイオン二次電池の放電容量に優れる傾向にある。

成形の手法は、特に制限されず、例えば、二次粒子を金型等の容器に入れて加圧してもよい。

負極材の製造方法は、黒鉛化の前に二次粒子を成形する工程を含まない（

したがって、成形体を粉砕する工程も含まない) こともまた好ましい。これにより、成形及び粉砕の過程における菱面体晶の増加を抑えることができ、高温耐性をより好適に向上させることができると考えられる。

[0094] 黒鉛化前の二次粒子の嵩密度は、 $0.4 \text{ g/cm}^3 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $0.6 \text{ g/cm}^3 \sim 1.1 \text{ g/cm}^3$ であることがより好ましく、 $0.8 \text{ g/cm}^3 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ であることがさらに好ましい。黒鉛化前の二次粒子の嵩密度が 0.4 g/cm^3 以上であると、粒子内の空隙が比較的少ないため、黒鉛化後も高密度の複合粒子を得ることができる傾向にある。黒鉛化前の二次粒子の嵩密度が 1.0 g/cm^3 以下であると、黒鉛化後の解砕を不要にしたり、解砕を弱い力で行ったりすることができ、菱面体晶の増加を抑制できる傾向にある。

[0095] 本開示において、粒子の嵩密度は、重量測定法により求めることができる。すなわち、粒子の空気中の質量を嵩容量で除することで、粒子の嵩密度を求めることができる。ここで、粒子の質量は、黒鉛化触媒を除く質量（例えば、二次粒子が骨材、バインダ、及び黒鉛化触媒の混合粒子である場合、骨材及びバインダの揮発成分を除く質量の合計）とする。

[0096] [(e) 複合粒子を分級して微粒及び粗粒からなる群より選択される少なくとも1つを除去する工程]

得られた複合粒子を分級して微粒及び粗粒からなる群より選択される少なくとも1つを除去してもよい。これにより、複合粒子の粒径をそろえることができ、電解液のパスをより好適に維持できると考えられる。分級によって、複合粒子の粒度分布 D_{90}/D_{10} が前述の範囲、例えば $2.0 \sim 5.0$ 、好ましくは $2.0 \sim 4.0$ 、より好ましくは $2.0 \sim 3.0$ となるように調整してもよい。

[0097] 分級方法は特に制限されず、篩を用いた分級、気流式遠心分離器を用いた分級、コアンダ効果を利用した精密気流分級機等が挙げられる。ロールミルを用いて粗大粒子に集中的に圧縮圧を加えて粉砕することでも調整することができる。

[0098] 本工程において微粒を除去する場合、例えば粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒を除去することが好ましく、粒径 $2 \mu\text{m}$ 以下の微粒を除去することがより好ましく、粒径 $3 \mu\text{m}$ 以下の微粒を除去することがさらに好ましい。

本工程において粗粒を除去する場合、例えば粒径 $60 \mu\text{m}$ 以上の粗粒を除去することが好ましく、粒径 $50 \mu\text{m}$ 以上の粗粒を除去することがより好ましく、粒径 $40 \mu\text{m}$ 以上の粗粒を除去することがさらに好ましい。

[0099] [その他の工程]

本開示の負極材の製造方法は、上述した工程以外の工程を含んでもよい。

例えば、負極材の製造方法は、黒鉛化の後に二次粒子の表面に有機化合物を付着させて熱処理する工程を含んでもよい。二次粒子の表面に有機化合物を付着させて熱処理を行うことによって、表面に付着した有機化合物が低結晶性炭素へと変化する。これにより、複合粒子の表面の少なくとも一部に低結晶性炭素を配置させることができる。

[0100] 二次粒子の表面に有機化合物を付着させる方法は特に制限されない。例えば、有機化合物を溶媒に溶解又は分散させた混合溶液に、二次粒子を分散及び混合した後、溶媒を除去して付着させる湿式方式；二次粒子と固体状の有機化合物とを混合して得た混合物に力学的エネルギーを加えて付着させる乾式方式等が挙げられる。

[0101] 有機化合物は、熱処理により低結晶性炭素に変化するもの（炭素前駆体）であれば特に制限されない。例えば、石油系ピッチ、ナフタレン、アントラセン、フェナントロリン、コールタール、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール等が挙げられる。有機化合物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0102] 表面に有機化合物が付着した二次粒子を熱処理する際の熱処理温度は、二次粒子の表面に付着させた有機化合物が低結晶性炭素に変化する温度であれば特に制限されず、例えば、 400°C ～ 1500°C であることが好ましい。高温耐性を特に高める観点からは、 1000°C ～ 1500°C であることがよ

り好ましい。熱処理は、例えば、窒素雰囲気等の不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。

[0103] 《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、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、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。

[0104] リチウムイオン二次電池用負極は、例えば、リチウムイオン二次電池用負極材とバインダを溶剤とともに混練してスラリー状のリチウムイオン二次電池用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、リチウムイオン二次電池用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、ディスパー攪拌機、プラネタリー混練機等の分散装置を用いて行うことができる。

[0105] リチウムイオン二次電池用負極材組成物の調製に用いるバインダは、特に限定されない。バインダとしては、スチレン-ブタジエン共重合体（SBR）、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、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及びアクリル酸、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単独重合体又は共重合体、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、ポリメタクリロニトリル等のイオン伝導性の大きな高分子化合物などが挙げられる。リチウムイオン二次電池用負極材組成物がバインダを含む場合、バインダの含有量は特に制限されない。例えば、リチウムイオン二次電池用負極材とバインダの合計100質量部に対して0.5質量部～20質量部であってもよい。

[0106] リチウムイオン二次電池用負極材組成物は、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、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、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、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等を使用することができる。リチウムイオン二次電池用負極材組成物が増粘剤を含む場合、増粘剤の含有量は特に制限されない。例えば、リチウムイオン二次電池用負極材100質量部に対して、0.1質量部～5質量部であってもよい。

[0107] リチウムイオン二次電池用負極材組成物は、導電補助材を含んでもよい。導電補助材としては、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック等の炭素材料、導電性を示す酸化物、導電性を示す窒化物等の無機化合物などが挙げられる。リチウムイオン二次電池用負極材組成物が導電補助材を含む場合、導電補助材の含有量は特に制限されない。例えば、リチウムイオン二次電池用負極材100質量部に対して、0.5質量部～15質量部であってもよい。

[0108] 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）等の多孔性材料、カーボンペーパーなども集電体として使用可能である。

[0109] リチウムイオン二次電池用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。リチウムイオン二次電池用負極材組成物を集電体に塗布した後は、リチウムイオン二次電池用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。必要に応じて負極材層に対し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。

[0110] シート、ペレット等の形状に成形されたリチウムイオン二次電池用負極材

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。リチウムイオン二次電池用負極材組成物を集電体と一体化する際の圧力は、例えば、1 MPa～200 MPa程度であることが好ましい。

[0111] 負極材層の負極密度は、特に制限されず、例えば、 $1.1 \text{ g/cm}^3 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましく、 $1.1 \text{ g/cm}^3 \sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ であることがより好ましく、 $1.1 \text{ g/cm}^3 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ であることがさらに好ましい。負極密度を 1.1 g/cm^3 以上とすることで、電気抵抗の増加が抑制され、容量が増加する傾向にあり、 1.8 g/cm^3 以下とすることで、入力特性及びサイクル特性の低下が抑制される傾向がある。

[0112] 《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、本開示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。

[0113] 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を用いることができる。

[0114] 正極材層の形成に用いる正極材料は、特に制限されない。正極材料としては、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）、導電性高分子材料などが挙げられる。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 ($\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{M}'_d\text{O}_2$ 、 $a+b+c+d=1$ 、 $M' : \text{Al}$ 、 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 ($M: \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}$) 等の金属化合物、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。正極材料は、1種単独であっても2種以上であってもよい。

[0115] 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）を使用することができる。

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、ビ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種単独でも2種以上であってもよい。

[0116] 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。

[0117] 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を使用することができる。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、正極と負極が接触しない場合は、セパレータは使用しなくてもよい。

[0118] 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。

[0119] 特に、従来の円筒型電池は、電気自動車（EV）等で採用されており、負極材層は高密度化されて円筒ケースに充填されているため、充放電を繰り返すことで懸念される黒鉛粒子間の導通切れ由来のサイクル容量維持率低下は大きく抑制される傾向にある。しかし、負極材層は高密度化されているため、充放電を繰り返す過程で黒鉛粒子間の空隙が消失し、電解液と負極活物質が接触できない部分が生じ、その結果としてセル抵抗増大によるサイクル容量維持率の低下が課題となる。

[0120] 一方、本開示のリチウムイオン二次電池では、吸液性に優れる負極を製造可能な負極材を用いている。そのため、本開示のリチウムイオン二次電池では、円筒型電池のように負極材層を高密度化した場合であっても、黒鉛粒子間の導通切れ由来のサイクル容量維持率の低下、及び、電解液と負極活物質が接触できない部分が生じることに由来するサイクル容量維持率の低下の両方を抑制でき、サイクル特性に優れる傾向にある。

[0121] 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。

実施例

[0122] 以下、本開示を実施例により具体的に説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0123] 《吸液時間と粉体物性との相関の決定》

黒鉛粒子の原料として、石油由来のコークスであるニードルコークスを使用した。

上記コークスを、ハンマー式ミルで粗砕した。粗砕物について、目開き3 mmの篩を用いてふるい分けを行い、篩下物について目開き1 mmの篩を用

いてふるい分けを行って、粒径 1 mm～3 mmの顆粒を回収した。

[0124] 得られたコークス粒子を、ローラーミル（株式会社栗本鐵工所、K-VXミル）を使用して粉碎及び分級を行い、扁平状のコークス粒子を得た。

[0125] 得られたコークス粒子を90質量%と、コールタールピッチ（軟化点100℃～150℃、キノリン不溶分15質量%以下、固定炭素55質量%～75質量%）10質量%と、を常温にて混合して、混合物を得た。次いで混合物の入った混合容器内を乾燥空気と窒素との混合ガスフロー下で、300℃～400℃で加熱し、減圧した。この際、混合機内の攪拌羽を動かしてガスを排出しやすくすると、比表面積が下がりやすい。加熱攪拌の終点判断は、コールタールピッチ中の低分子量ガスが揮発して混合物の粘度が下がる現象を利用し、攪拌羽の電流値が下がり安定化した時点とし、嵩密度が0.7 g/cm³の二次粒子を得た。

[0126] 次いで、二次粒子を黒鉛化ケースに詰めて3100℃で黒鉛化した。その後、得られた粒子を300メッシュ網でふるい分けして、黒鉛粒子を得た。

[0127] 前述の黒鉛粒子以外に、コークス粒子の粉碎、分級等の条件、混合機の攪拌条件、黒鉛化の条件などを変更し、前述の黒鉛粒子と合わせて10種類の黒鉛粒子を準備した。これら10類の黒鉛粒子を用いて、D50、粒度分布の標準偏差、比表面積、タップ密度、圧縮荷重及びスプリングバック率をそれぞれ求め、さらに、この黒鉛粒子を用いて以下のようにして負極を製造し、負極における黒鉛粒子の配向及び負極の吸液時間を求めた。

[0128] （タップ密度）

容量150 cm³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）に黒鉛粒子の試料粉末100 cm³を投入し、前記目盛付き平底試験管に栓をした。そして、この目盛付き平底試験管を5 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タップ密度を求めた。

[0129] （負極における黒鉛粒子の配向の測定）

黒鉛粒子（97.6質量部）、カルボキシメチルセルロース（CMC）（

1. 2質量部)及びスチレンブタジエンゴム(SBR)(1.2質量部)を混練し、スラリーを調製した。このスラリーを電解銅箔の光沢面に塗布量が 10 g/cm^2 となるように塗布し、 90°C 、2時間で予備乾燥させた後、ロールプレスで電極密度が 1.70 g/cm^3 になるように調整した。その後、真空雰囲気下で、 120°C で4時間乾燥させることによって硬化処理を行い、リチウムイオン二次電池用負極を得た。

[0130] CuK α 線をX線源とするX線回折装置により、試料電極であるリチウムイオン二次電池用負極の表面を測定することにより、黒鉛粒子の配向を求めた。

具体的には、試料電極の表面のX線回折パターンを測定し、回折角 $2\theta = 20^\circ \sim 20^\circ$ 付近に検出される炭素(002)面回折ピークと、回折角 $2\theta = 70^\circ \sim 80^\circ$ 付近に検出される炭素(110)面回折ピークとの強度から下記式(X)により黒鉛粒子の配向を求めた。

(002)面回折ピーク強度 / (110)面回折ピーク強度・・・式(X)

[0131] タップ密度及び負極における黒鉛粒子の配向以外の物性については、前述の方法により求めた。

[0132] (吸液時間の測定)

(負極における黒鉛粒子の配向の測定)と同様にして得られたリチウムイオン二次電池用負極を $2.0\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$ の正方形に打ち抜き、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。この正方形の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:キシダ化学株式会社製)を $3\ \mu\text{L}$ 垂らし、浸透するまでの吸液時間を計測した。同じ電極を6個用意し、6回の計測時間の平均値を求めた。

次に、上記条件にて製造し、圧縮荷重 2.804 kN/cm^2 及びスプリングバック率0.277であった黒鉛粒子を用いて作製したリチウムイオン二次電池用負極における吸液時間の値を基準値100とし、各リチウムイオン二次電池用負極にて測定された吸液時間の値を上記基準値に基づいて換算し

た値を吸液時間指数とした。

[0133] 10種類の黒鉛粒子について、上記のようにして求めた粉体物性と、吸液時間指数との相関関係を単回帰分析及び重回帰分析を用いて求めた。単回帰分析の結果を表1に示し、重回帰分析の結果を表2に示す。

[0134] [表1]

	D50	粒度分布の標準偏差	比表面積	タップ密度	圧縮荷重	スプリングバック率	配向
吸液時間指数との相関係数 R	0.698	-0.376	0.024	-0.239	-0.911	-0.173	0.435

[0135] [表2]

	D50及び圧縮荷重	スプリングバック率及び圧縮荷重	圧縮荷重及び配向
吸液時間指数との決定係数 R ²	0.669	0.995	0.905

[0136] 表1及び表2に示すように、スプリングバック率及び圧縮荷重を説明変数とし、吸液時間指数を目的変数として重回帰分析を行うことで最も強い相関を有する回帰式が得られた。得られた回帰式を以下に示す。

$$\text{回帰式} \cdots (\text{吸液時間指数}) = 337.7 - 369 \times (\text{スプリングバック率}) - 48.4 \times (\text{圧縮荷重})$$

[0137] 吸液時間指数の値が、約135以下となるときにリチウムイオン二次電池の吸液性が良好となり、充放電を繰り返す過程でのサイクル特性の低下が抑制される傾向にある。そこで、上記回帰式について右辺が135以下となることでリチウムイオンのサイクル特性が良好になると考え、以下の式(1)を求めた。

$$[\text{スプリングバック率} \times 7.6] + [\text{圧縮荷重 (kN/cm}^2)] \geq 4.2 \cdots (1)$$

[0138] 以下、各実施例及び各比較例にて黒鉛粒子を作製し、作製した黒鉛粒子の圧縮荷重及びスプリングバック率を測定した。そして、上記の回帰式に基づいて各実施例及び各比較例にて作製した黒鉛粒子を用いて得られる負極の吸

液時間指数の計算値を求め、吸液時間指数の計算値からサイクル容量維持指数を求めた。

[0139] 〔実施例1〕

黒鉛粒子の原料として、石油由来のコークスであるニードルコークスを使用した。

上記コークスを、ハンマー式ミルで粗砕した。粗砕物について、目開き3 mmの篩を用いてふるい分けを行い、篩下物について目開き1 mmの篩を用いてふるい分けを行って、粒径1 mm～3 mmの顆粒を回収した。

[0140] 得られたコークス粒子を、ローラーミル（株式会社栗本鐵工所、K-VXミル）を使用して粉碎及び分級を行い、扁平状のコークス粒子を得た。コークス粒子の体積粒度分布を測定したところ、D10が8.9 μm、D50が15.8 μm、D90が23.5 μmであった。コークス粒子の1400℃で焼成した後の熱膨張係数は $3.52 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であった。

[0141] 得られたコークス粒子を85質量%と、コールタールピッチ（軟化点100℃～150℃、キノリン不溶分15質量%以下、固定炭素55質量%～75質量%）15質量%と、を常温にて混合して、混合物を得た。次いで混合物の入った混合容器内を乾燥空気と窒素との混合ガスフロー下で、300℃～400℃で加熱し、減圧した。この際、混合機内の攪拌羽を動かしてガスを排出しやすくすると、比表面積が下がりやすい。加熱攪拌の終点判断は、コールタールピッチ中の低分子量ガスが揮発して混合物の粘度が下がる現象を利用し、攪拌羽の電流値が下がり安定化した時点とし、二次粒子を得た。

[0142] 次いで、二次粒子を黒鉛化ケースに詰めて3100℃で黒鉛化した。その後、得られた粒子を300メッシュ網でふるい分けして、黒鉛粒子を得た。

黒鉛粒子の体積粒度分布を測定したところ、D10が9.0 μm、D50が16.0 μm、D90が24.9 μmであった。得られた黒鉛粒子の圧縮荷重及びスプリングバック率を測定した結果を表3に示す。

[0143] 〔実施例2〕

実施例1とは異なる石油由来のコークスであるニードルコークスを黒鉛粒

子の原料として使用した。実施例1と同様の手順で、扁平状のコークス粒子を得た。コークス粒子の体積粒度分布を測定したところ、D10が8.2 μ m、D50が13.2 μ m、D90が20.8 μ mであった。コークス粒子の1400 $^{\circ}$ Cで焼成した後の熱膨張係数は3.57 $\times 10^{-6}/^{\circ}$ Cであった。

[0144] 得られたコークス粒子を用いて、実施例1と同様にして黒鉛粒子を作製した。黒鉛粒子の体積粒度分布を測定したところ、D10が8.5 μ m、D50が14.6 μ m、D90が22.5 μ mであった。黒鉛粒子の圧縮荷重及びスプリングバック率を測定した結果を表3に示す。

[0145] [実施例3]

実施例2にて得られたコークス粒子を用い、実施例1と同様にして二次粒子を得た。次いで、得られた二次粒子を室温で、1軸プレスにより成形して、ブロック状の成形物を得た。次いで、得られた成形物を窒素雰囲気中で800 $^{\circ}$ C \sim 850 $^{\circ}$ Cで熱処理した後、2600 $^{\circ}$ C \sim 3100 $^{\circ}$ Cで黒鉛化して黒鉛化物を得た。得られた黒鉛化物を粉砕し、得られた粒子を300メッシュ網でふるい分けして、黒鉛粒子を得た。

黒鉛粒子の体積粒度分布を測定したところ、D10が9.5 μ m、D50が17.5 μ m、D90が31.2 μ mであった。得られた黒鉛粒子の圧縮荷重及びスプリングバック率を測定した結果を表3に示す。

[0146] [実施例4]

実施例1にて得られたコークス粒子を用い、実施例3と同様にして黒鉛粒子を得た。

黒鉛粒子の体積粒度分布を測定したところ、D10が10.0 μ m、D50が18.4 μ m、D90が33.1 μ mであった。得られた黒鉛粒子の圧縮荷重及びスプリングバック率を測定した結果を表3に示す。

[0147] [実施例5]

実施例1とは異なる石油由来のコークスであるニードルコークスを黒鉛粒子の原料として使用した。実施例1と同様の手順で、扁平状のコークス粒子を得た。コークス粒子の体積粒度分布を測定したところ、D10が9.4 μ

m、D50が15.8 μm、D90が21.4 μmであった。コークス粒子の1400℃で焼成した後の熱膨張係数は $3.90 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。

[0148] 得られたコークス粒子を用いて、実施例1と同様にして黒鉛粒子を作製した。黒鉛粒子の体積粒度分布を測定したところ、D10が9.6 μm、D50が16.1 μm、D90が23.4 μmであった。黒鉛粒子の圧縮荷重及びスプリングバック率を測定した結果を表3に示す。

[0149] [実施例6]

実施例1とは異なる石油由来のコークスであるニードルコークスを黒鉛粒子の原料として使用した。実施例1と同様の手順で、扁平状のコークス粒子を得た。コークス粒子の体積粒度分布を測定したところ、D10が6.4 μm、D50が12.5 μm、D90が18.0 μmであった。コークス粒子の1400℃で焼成した後の熱膨張係数は $2.30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。

[0150] 実施例6にて得られたコークス粒子を用い、実施例3と同様にして黒鉛粒子を得た。

黒鉛粒子の体積粒度分布を測定したところ、D10が11.4 μm、D50が19.2 μm、D90が33.1 μmであった。得られた黒鉛粒子の圧縮荷重及びスプリングバック率を測定した結果を表3に示す。

[0151] [実施例7]

実施例1とは異なる石油由来のコークスであるニードルコークスを黒鉛粒子の原料として使用した。実施例1と同様の手順で、扁平状のコークス粒子を得た。コークス粒子の体積粒度分布を測定したところ、D10が7.3 μm、D50が13.9 μm、D90が25.2 μmであった。コークス粒子の1400℃で焼成した後の熱膨張係数は $2.72 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。

[0152] 実施例7にて得られたコークス粒子を用い、実施例3と同様にして黒鉛粒子を得た。

黒鉛粒子の体積粒度分布を測定したところ、D10が8.8 μm、D50が18.8 μm、D90が36.4 μmであった。得られた黒鉛粒子の圧縮荷重及びスプリングバック率を測定した結果を表3に示す。

[0153] [実施例 8]

実施例 7 と同様のニードルコークスを黒鉛粒子の原料として使用した。実施例 1 と同様の手順で、扁平状のコークス粒子を得た。コークス粒子の体積粒度分布を測定したところ、D 10 が 3. 3 μm 、D 50 が 10. 4 μm 、D 90 が 22. 3 μm であった。

[0154] 原料として実施例 8 にて得られたコークス粒子を 81 質量%と、バインダとしてコーラルとスターチ (α 化度 95%以上) をそれぞれ 9 質量%、10 質量%使用した以外は実施例 3 と同様にして黒鉛粒子を得た。黒鉛粒子の体積粒度分布を測定したところ、D 10 が 5. 5 μm 、D 50 が 12. 5 μm 、D 90 が 21. 4 μm であった。得られた黒鉛粒子の圧縮荷重及びスプリングバック率を測定した結果を表 3 に示す。

[0155] [実施例 9]

実施例 7 と同様のニードルコークスを黒鉛粒子の原料として使用した。実施例 1 と同様の手順で、扁平状のコークス粒子を得た。コークス粒子の体積粒度分布を測定したところ、D 10 が 5. 1 μm 、D 50 が 10. 1 μm 、D 90 が 17. 7 μm であった。

[0156] 原料として実施例 9 にて得られたコークス粒子を 90 質量%と、バインダとしてスターチ (α 化度 95%以上) を 10 質量%使用した以外は実施例 3 と同様にして黒鉛粒子を得た。黒鉛粒子の体積粒度分布を測定したところ、D 10 が 6. 4 μm 、D 50 が 14. 0 μm 、D 90 が 29. 6 μm であった。得られた黒鉛粒子の圧縮荷重及びスプリングバック率を測定した結果を表 3 に示す。

[0157] [実施例 10]

実施例 1 とは異なる石油由来のコークスであるニードルコークスを黒鉛粒子の原料として使用した。実施例 1 と同様の手順で、扁平状のコークス粒子を得た。コークス粒子の体積粒度分布を測定したところ、D 10 が 8. 8 μm 、D 50 が 13. 9 μm 、D 90 が 19. 0 μm であった。コークス粒子の 1400°C で焼成した後の熱膨張係数は $2. 25 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であった。

[0158] コークス粒子を85質量部と、コールタールピッチ（軟化点100℃～150℃、キノリン不溶分15質量%以下、固定炭素55質量%～75質量%）15質量部と、を常温にて混合して、混合物を得た。次いで、得られた混合物を用い、実施例3と同様にして黒鉛粒子を得た。黒鉛粒子の体積粒度分布を測定したところ、D10が12.0μm、D50が19.5μm、D90が28.6μmであった。得られた黒鉛粒子の圧縮荷重及びスプリングバック率を測定した結果を表3に示す。

[0159] [比較例1～3]

D10が15.1μm、D50が22.0μm、D90が30.5μmの球状天然黒鉛を比較例1の黒鉛粒子とし、D10が2.3μm、D50が4.0μm、D90が6.3μmの球状天然黒鉛を比較例2の黒鉛粒子とし、D10が8.2μm、D50が10.5μm、D90が13.6μmの球状天然黒鉛を比較例3の黒鉛粒子とした。

黒鉛粒子の圧縮荷重及びスプリングバック率を上述した方法で測定した結果を表3に示す。

[0160] [比較例4]

実施例1とは異なる石油由来のコークスであるニードルコークスを黒鉛粒子の原料として使用した。実施例1と同様の手順で、扁平状のコークス粒子を得た。コークス粒子の体積粒度分布を測定したところ、D10が8.8μm、D50が13.9μm、D90が19.0μmであった。コークス粒子の1400℃で焼成した後の熱膨張係数は $2.25 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であった。

[0161] コークス粒子を85質量部と、コールタールピッチ（軟化点100℃～150℃、キノリン不溶分15質量%以下、固定炭素55質量%～75質量%）15質量部と、黒鉛化触媒として炭化ケイ素6質量部と、を常温にて混合して、混合物を得た。次いで、得られた混合物を用い、実施例3と同様にして黒鉛粒子を得た。

黒鉛粒子の体積粒度分布を測定したところ、D10が11.4μm、D50が19.7μm、D90が30.3μmであった。得られた黒鉛粒子の圧

縮荷重及びスプリングバック率を測定した結果を表3に示す。

[0162] [比較例5]

比較例4にて得られたコークス粒子を85質量部と、コールタールピッチ（軟化点100℃～150℃、キノリン不溶分15質量%以下、固定炭素55質量%～75質量%）15質量部と、黒鉛化触媒として炭化ケイ素12質量部と、を常温にて混合して、混合物を得た。次いで、得られた混合物を用い、実施例3と同様にして黒鉛粒子を得た。

黒鉛粒子の体積粒度分布を測定したところ、D10が11.0 μm 、D50が19.9 μm 、D90が31.7 μm であった。得られた黒鉛粒子の圧縮荷重及びスプリングバック率を測定した結果を表3に示す。

[0163] (圧縮荷重)

直径15mmの金型に負極材を3.0g充填し、オートグラフ（株式会社島津製作所製）を用いて定速10mm/minの速度で圧縮した。この圧縮の際に、負極材底面からプレス面までの距離を測定し、これに金型の底面積を乗じて得られる負極材の体積から加圧中の密度を算出した。オートグラフのプレスハンマはロードセルを取り付けて、所定の密度1.7g/cm³に達したときの加圧力(kN/cm²)を圧縮荷重とした。

[0164] (スプリングバック率)

オートグラフ（株式会社島津製作所製）を用いて、上記の方法でプレスしたときの基準密度1.7g/cm³と、スプリングバック後の負極材の密度と、の差の絶対値を、密度1.7g/cm³で除して、スプリングバック率を求めた。

[0165] (吸液時間指数の計算)

各実施例及び各比較例にて得られた黒鉛粒子の圧縮荷重及びスプリングバック率の結果、及び、下記の回帰式を用いて、負極の吸液時間指数の計算値を求めた。結果を表3に示す。

回帰式・・・(吸液時間指数) = 337.7 - 369 × (スプリングバック率) - 48.4 × (圧縮荷重)

[0166] (吸液時間指数とサイクル容量維持率との関係)

[0167] ≪リチウムイオン二次電池の作製≫

上記で得られた電極を負極とし、対極として金属リチウム、電解液として、1 MのLiPF₆を含むエチレンカーボネート／エチルメチルカーボネート（3：7体積比）とビニレンカーボネート（VC）（1.0質量%）の混合液、セパレータとして厚さ25 μmのポリエチレン製微孔膜、及びスペーサーとして、厚み250 μmの銅板を用いてコインセルを作製した。

[0168] ≪電池の特性評価≫

前述のようにして作製したリチウムイオン二次電池のサイクル特性を以下のようにして評価した。

具体的には、作製したリチウムイオン二次電池を25℃に保持した恒温槽内に入れ、4.6 mAで4.2 Vになるまで定電流充電を行った後、4.2 Vの定電圧で電流が0.046 mAに相当する値に減衰するまでさらに充電した。充電後、10分間の休止を入れたのちに放電を4.6 mAで2.75 Vになるまで行い、初期放電容量を測定した。この充電と放電をさらに299サイクル繰り返した。この際、100サイクル目の放電容量及び300サイクル目の放電容量を測定した。

この各サイクル後の放電容量を初期放電容量で割った値に100を乗じたものをサイクル容量維持率（%）とした。

結果を表3に示す。

[0169] 100サイクル後の容量維持率（%）と300サイクル後の容量維持率（%）とを比較することで、充放電サイクルを繰り返した際の容量維持率の変動について評価した。具体的には、以下の式（3）に示すように100サイクル後から300サイクル後までの容量維持率の変動率（%）を求めた。この変動率の値が大きくなることは、充放電サイクルの繰り返しによりサイクル特性が大きく低下していることを意味する。

変動率（%）＝〔（100サイクル後の容量維持率－300サイクル後の容量維持率）／100サイクル後の容量維持率〕×100・・・（3）

結果を表3に示す。

[0170] [表3]

	ユーラニウム濃縮係数 [$\times 10^{10}$ / $^{\circ}\text{C}$]	混合粉中の SiC (質量部)	D50 [μm]	圧縮荷重 [kN/cm^2]	スプリングバック率	吸液時間指数 (計算値)	[スプリングバック率 \times 7.6] +[圧縮荷重]	100サイクル後 容量維持率 (%)	300サイクル後 容量維持率 (%)	変動率 (%)
実施例1	3.52	0	16.0	2.493	0.337	93	5.056	98.0	92.8	5.3
実施例2	3.57	0	14.6	2.675	0.353	78	5.359	95.2	93.2	5.1
実施例3	3.57	0	17.5	3.478	0.388	26	6.427	97.8	95.0	2.9
実施例4	3.52	0	18.4	3.435	0.377	32	6.296	98.0	94.6	3.5
実施例5	3.9	0	16.1	2.804	0.277	100	4.912	97.8	92.0	5.9
実施例6	2.3	0	19.2	2.051	0.338	114	4.622	98.1	91.3	6.9
実施例7	2.72	0	18.8	2.513	0.275	114	4.605	97.7	91.0	6.9
実施例8	2.72	0	12.5	2.632	0.293	131	4.261	97.6	82.3	15.7
実施例9	2.72	0	14.0	2.429	0.315	104	4.822	97.9	92.4	5.6
実施例10	2.25	0	19.5	2.068	0.291	130	4.280	98.0	87.4	10.8
比較例1	-	0	22.0	1.748	0.060	231	2.204	96.0	45.0	53.1
比較例2	-	0	3.0	3.234	0.115	139	4.105	97.4	74.3	23.7
比較例3	-	0	10.5	2.386	0.076	194	2.963	96.4	47.0	51.2
比較例4	2.25	6	19.7	1.868	0.275	146	3.960	97.9	72.1	26.4
比較例5	2.25	12	19.9	1.731	0.257	159	3.686	96.0	65.6	33.1

[0171] 表3に示すように、各実施例では、以下に示す式(1)の条件を満たしており、容量維持率の結果、特に300サイクル後の容量維持率の結果が各比較例よりも良好であった。

$$[\text{スプリングバック率} \times 7.6] + [\text{圧縮荷重} (\text{kN}/\text{cm}^2)] \geq 4.2 \dots (1)$$

さらに、表3に示すように、各実施例では各比較例よりも100サイクル後から300サイクル後までの容量維持率の変動率(%)が小さいことが確認できた。これにより、吸液時間指数が小さくなること、式(1)の左辺の値がより大きくなること等により、充放電のサイクルを繰り返したときであってもサイクル容量維持率の低下が緩やかになることが分かった。

[0172] 2021年2月1日に出願されたPCT/JP2021/003589の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

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] 以下の式（1）を満たす黒鉛粒子である、リチウムイオン二次電池用負極材。
- $$[\text{スプリングバック率} \times 7.6] + [\text{圧縮荷重 (kN/cm}^2\text{)}] \geq 4.2 \dots (1)$$
- [請求項2] 前記黒鉛粒子の圧縮荷重が2.0 kN/cm²以上である、請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用負極材。
- [請求項3] 前記黒鉛粒子のスプリングバック率が0.25以上である、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。
- [請求項4] 前記黒鉛粒子は複数の扁平状黒鉛粒子が積層された構造を有する複合粒子を含む、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。
- [請求項5] リチウムイオン二次電池用負極材である黒鉛粒子のスプリングバック率及び前記黒鉛粒子の圧縮荷重（kN/cm²）を説明変数とし、前記リチウムイオン二次電池用負極材を含む負極の吸液時間を目的変数とする重回帰分析により得られた回帰式を用いてリチウムイオン二次電池用負極材を評価するリチウムイオン二次電池用負極材の評価方法。
- [請求項6] 請求項5に記載のリチウムイオン二次電池用負極材の評価方法を用いたリチウムイオン二次電池用負極材の評価結果に基づいて、リチウムイオン二次電池用負極材を製造するリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。
- [請求項7] 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を製造するリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法であり、
- コークスを黒鉛化する工程を含む、リチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。
- [請求項8] 前記コークスの1400℃で焼成した後の熱膨張係数が2.30×

10⁻⁶/°C以上である請求項7に記載のリチウムイオン二次電池用負極材の製造方法。

[請求項9] 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10] 請求項7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/JP2022/003834

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/133</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/139</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/587</i> (2010.01)i FI: H01M4/133; H01M4/139; H01M4/587		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/133; H01M4/139; H01M4/587		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-115418 A (CHUO DENKI KOGYO CO LTD) 23 June 2016 (2016-06-23) paragraphs [0036], [0039]	1-10
A	JP 6779859 B2 (ENVISION AESC ENERGY DEVICES LTD.) 04 November 2020 (2020-11-04) fig. 1-2, paragraphs [0013]-[0014]	1-10
A	JP 6029200 B2 (NIPPON CARBON CO LTD) 24 November 2016 (2016-11-24) paragraph [0024]	1-10
A	JP 2019-532469 A (IMERYS GRAPHITE & CARBON SWITZERLAND LTD) 07 November 2019 (2019-11-07) paragraphs [0004], [0132]	1-10
A	JP 2012-516826 A (TIMCAL S.A) 26 July 2012 (2012-07-26) paragraphs [0058]-[0064]	1-10
A	JP 2014-229517 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 08 December 2014 (2014-12-08) paragraphs [0043], [0060]	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 April 2022		Date of mailing of the international search report 19 April 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 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/JP2022/003834

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2016-115418 A	23 June 2016	(Family: none)	
JP 6779859 B2	04 November 2020	US 2018/0083270 A1 fig. 1-2, paragraphs [0019]-[020] WO 2016/148185 A1 EP 3273511 A1 CN 107431190 A	
JP 6029200 B2	24 November 2016	(Family: none)	
JP 2019-532469 A	07 November 2019	US 2019/0237755 A1 paragraphs [0004], [0206] WO 2018/046767 A1 EP 3510656 A1 CN 109690837 A KR 10-2019-0049812 A	
JP 2012-516826 A	26 July 2012	US 2012/0077035 A1 paragraphs [0060]-[0066] WO 2010/089326 A1 EP 2393753 A1 KR 10-2011-0118153 A CN 102300807 A	
JP 2014-229517 A	08 December 2014	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i FI: H01M4/133; H01M4/139; H01M4/587		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/133; H01M4/139; H01M4/587 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-115418 A (中央電気工業株式会社) 23.06.2016 (2016-06-23) 段落0036、0039	1-10
A	JP 6779859 B2 (株式会社エンビジョンAESCEナジーデバイス) 04.11.2020 (2020-11-04) 図1-2、段落0013-0014	1-10
A	JP 6029200 B2 (日本カーボン株式会社) 24.11.2016 (2016-11-24) 段落0024	1-10
A	JP 2019-532469 A (イメリス グラファイト アンド カーボン スイツァランド リ ミテイド) 07.11.2019 (2019-11-07) 段落0004、0132	1-10
A	JP 2012-516826 A (ティムカル ソシエテ アノニム) 26.07.2012 (2012-07-26) 段落0058-0064	1-10
A	JP 2014-229517 A (日立化成株式会社) 08.12.2014 (2014-12-08) 段落0043、0060	1-10
<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 06.04.2022	国際調査報告の発送日 19.04.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 儀同 孝信 4X 3566 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/JP2022/003834

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-115418 A	23.06.2016	(ファミリーなし)	
JP 6779859 B2	04.11.2020	US 2018/0083270 A1 図1-2、段落0019-0020 WO 2016/148185 A1 EP 3273511 A1 CN 107431190 A	
JP 6029200 B2	24.11.2016	(ファミリーなし)	
JP 2019-532469 A	07.11.2019	US 2019/0237755 A1 段落0004、0206 WO 2018/046767 A1 EP 3510656 A1 CN 109690837 A KR 10-2019-0049812 A	
JP 2012-516826 A	26.07.2012	US 2012/0077035 A1 段落0060-0066 WO 2010/089326 A1 EP 2393753 A1 KR 10-2011-0118153 A CN 102300807 A	
JP 2014-229517 A	08.12.2014	(ファミリーなし)	