

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】令和1年12月5日(2019.12.5)

【公表番号】特表2018-532222(P2018-532222A)

【公表日】平成30年11月1日(2018.11.1)

【年通号数】公開・登録公報2018-042

【出願番号】特願2017-567668(P2017-567668)

【国際特許分類】

H 01 M	4/587	(2010.01)
H 01 M	4/36	(2006.01)
H 01 M	4/38	(2006.01)
H 01 M	4/48	(2010.01)
H 01 M	4/485	(2010.01)
H 01 M	4/66	(2006.01)

【F I】

H 01 M	4/587	
H 01 M	4/36	D
H 01 M	4/38	
H 01 M	4/48	
H 01 M	4/485	
H 01 M	4/66	A

【手続補正書】

【提出日】令和1年10月21日(2019.10.21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0150

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0150】

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

【表6】

表6：水銀ポロシメトリーによる孔体積分布

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

本開示は以下も包含する。

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

[2] 前記複合粒子は、複合粒子を15kN/cm<sup>2</sup>で10秒間プレスした後に、BET比表面積が3

.5m<sup>2</sup>/gを超えて増加せず、及び/又は、80%（プレス前のBET比表面積と比較して）を超えて増加しない圧力安定性をさらに特徴とする、上記態様1記載の炭素質複合粒子。

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

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

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

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

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

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

i) 0.3～20m<sup>2</sup>/gのBET比表面積（BET SSA）、

ii) 300nm未満の結晶子サイズLc；

iii) 少なくとも2.00又は少なくとも2.10又は少なくとも2.20g/cm<sup>3</sup>のキシリエン密度、

iv) 少なくとも1又は少なくとも2又は少なくとも3のL<sub>c</sub>/L<sub>a</sub>比、及び/又は、

v) 10～90%のスプリングパック、及び/又は、

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[17] 走査型電子顕微鏡（SEM）によって観察される前記一次粒子の長軸の平均長さ

は1~15μm又は1~10μm又は1~7μmである、上記態様1~16のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

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

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

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

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

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

iii) 炭素前駆体を一次粒子上で溶融すること、

iv) ピッチコーティング、

v) 熱分解、及び、

vi) 蒸発。

[21] 前記複合粒子の粒度分布(PSD)が5~70μmのD<sub>90</sub>値及び/又は2~30μmのD<sub>50</sub>値及び/又は0.5~20μmのD<sub>10</sub>値を有することをさらに特徴とする、上記態様1~20のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

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

[23] カーボンブラック、コロイド状グラファイト、グラフェン、グラフェンナノフレートレット、グラフェン又は炭素繊維、フラーレン、ナノグラファイト、チャー、単層ナノチューブ(SWNT)、多層ナノチューブ(MWNT)を包含するカーボンナノチューブ(CNT)又は上記のいずれかの混合物、ケイ素、アルミニウム、スズ、銀、銅、ニッケル、アンチモン、ゲルマニウムなどの金属/メタロイド、TiO<sub>2</sub>、チタン酸リチウム、酸化ケイ素又は酸化スズなどの金属/メタロイド酸化物、カルコゲナイト又は金属合金からなる群より選択される添加剤をさらに含み、場合により、金属/メタロイドはケイ素、アルミニウム又はスズ、又は、前記金属を含む合金から選択されることを特徴とする、上記態様1~22のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

[24] 200mg/kg未満、150mg/kg未満、30mg/kg未満、10mg/kg未満、5mg/kg未満、2mg/kg未満、1mg/kg未満又は0.5mg/kg未満の多環芳香族炭化水素(PAH)濃度を有する、上記態様1~23のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

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

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

[27] 上記態様1~26のいずれか1項記載の炭素質複合粒子を含む組成物。

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

[29] 他の未変性又は変性炭素質粒子と一緒に混合された、上記態様27又は上記態様28記載の組成物。

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

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

(c) 工程(a)又は工程(b)の間又は後に、コーティングされた一次炭素質粒子の塊化を引き起こすこと、  
を含む、炭素質複合粒子の製造方法。

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

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

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

[34] 前記炭素質バインダ前駆体材料はコールタール、タールピッチ及び石油ピッチでなく、又は、それを含まない、上記態様30～33のいずれか1項記載の方法。

[35] 工程(a)で使用される前記炭素質粒子は天然グラファイト、合成グラファイト、グラフェン、グラフェンナノプレートレット、グラフェン又は炭素繊維、フラーレン、ナノグラファイト、ハードカーボン、ソフトカーボン、石油系又は石炭系コークス、グラファイト化微細コークス、チャー、カーボンブラック、単層ナノチューブ(SWNT)、多層ナノチューブ(MWNT)を包含するカーボンナノチューブ(CNT)、カーボンナノファイバー(CNF)又はそれらの混合物からなる群より選択され、又は、ケイ素、酸化ケイ素、スズ、酸化スズ又は二酸化スズ、アルミニウム、ビスマス、チタン酸リチウム又は上記のいずれかの混合物などの非炭素質材料から選択される、上記態様30～34のいずれか1項記載の方法。

[36] 工程(a)で使用される炭素質粒子は非グラファイト粒子であり、場合により、ハードカーボン、ソフトカーボン、石油系又は石炭系コークス、グラファイト化微細コークス、チャー、カーボンブラック及びそれらの混合物からなる群より選択され、又は、コーティングされるべき炭素質粒子は微細コークス及びカーボンブラックから選択され、場合によりグラファイト粒子と一緒に混合される、上記態様30～35のいずれか1項記載の方法。

[37] 工程(a)で使用される前記炭素質粒子の粒度分布はD<sub>90</sub> <35 μmであり、及び/又は、D<sub>50</sub> <約20 μmであり、場合により、D<sub>90</sub> <25 μmであり、及び/又は、D<sub>50</sub> <約15 μmであることを特徴とする、上記態様30～36のいずれか1項記載の方法。

[38] 工程(a)においてコーティングされるべき炭素質粒子は、

(i) 球形度Q3 [S = 0.8]が約22%以上であり、及び/又は、

(ii) スコット密度>0.2g/cm<sup>3</sup>である、

上記態様30～37のいずれか1項記載の方法。

[39] 工程(a)で使用される炭素質バインダ前駆体材料は、ポリマー、例えば、リグニン系ポリマー、ポリスチレン又はその誘導体、スチレン-ブタジエン、溶融フェノール樹脂、ポリビニルアルコール、ポリフルフリルアルコール、フルフラール、ポリウレタン、ポリスチレン-アクリレート、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリロニトリル、ポリオキシメチレン、ポリ(メチルアトロペート)、ポリイソブテン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルアクリレート、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリアクリロニトリル、ポリアニリン、タンニン酸、デンプン、アラビアゴム、マルトデキストリン、ホルムアルdehyドフェノール樹脂、ホルムアルdehyドテトラヒドロフラン樹脂、ニトリルブチルゴム、スクロース、グルコース又は他の糖類、ポリエチルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリ塩化ビニル、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリ乳酸、それらのラテックス、炭化水素ガス、例えば、メタン

、エタン、エチレン、プロパン、プロペン、アセチレン、ブタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、又は、アルコール、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノールで、不活性キャリアガスと混合したものの、及びそれらの組み合わせからなる群より選択される、上記態様30～38のいずれか1項記載の方法。

[40] 前記炭素質バインダ前駆体材料の前記炭素質粒子の表面への付着は、  
i) 場合により溶媒の存在下で、混合して分散体を形成し、続いて乾燥させること、  
ii) 炭素質バインダ前駆体を一次粒子上で溶融させること、  
(iii) 熱分解、  
(iv) ピッチコーティング、及び、  
(v) 蒸発、

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

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

[42] 前記溶媒は極性溶媒であり、場合により、該溶媒は水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アセトン又はそれらの混合物から選択される、上記態様41記載の方法。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[52] 工程(c)からの塊化粒子の表面に付着した前記炭素質バインダ前駆体材料は、真空又は不活性雰囲気下に、場合により窒素又はアルゴン雰囲気下で、400～3500の範囲の温度での熱分解により炭化され、場合により、バインダ前駆体材料の前記炭化は工程(d)の前に別個の工程で行われる、上記態様30～44のいずれか1項記載の方法。

[53] 工程(d)の前記熱処理は、工程cから得られた中間塊化粒子中の非グラファイ

ト炭素をグラファイト炭素に転化させるのに十分な時間、温度で実施される、上記態様30～44のいずれか1項記載の方法。

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

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

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

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

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

[59] 上記態様1～26のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は上記態様27～29のいずれか1項記載の組成物を含む、エネルギー貯蔵デバイス。

[60] 上記態様1～26のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は上記態様27～29のいずれか1項記載の組成物を含む、カーボンブラシ。

[61] 上記態様1～26のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は上記態様27～29のいずれか1項記載の組成物を含む、ポリマー複合材料。

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

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

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

[65] 上記態様62～64のいずれか1項記載のリチウムイオン電池を含む電気乗物、ハイブリッド電気乗物又はプラグインハイブリッド電気乗物。

[66] 前記炭素質複合粒子はグラファイト材料を含む、上記態様65記載の電気乗物、ハイブリッド電気乗物又はプラグインハイブリッド電気乗物。

[67] 前記炭素質複合粒子は非グラファイト材料を含む、上記態様65記載の電気乗物、ハイブリッド電気乗物又はプラグインハイブリッド電気乗物。

[68] 上記態様1～26のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は上記態様27～29のいずれか1項記載の組成物を含む、ナトリウムイオン電池。

[69] 前記コーティングは、上記態様1～26のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は上記態様27～29のいずれか1項記載の組成物を含む、等方的な電気、機械又は熱伝導性を示す炭素系コーティング。

[70] 電池における集電体のコーティングとしての上記態様69記載の炭素系コーティングの使用。

[71] 上記態様1～26のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は上記態様27～2

9のいずれか1項記載の組成物を含む分散体。

[72] 分散体はスラリーの形態であり、場合により、溶媒は水又はN-メチル-2-ピロリドン(NMP)から選択される、上記態様71記載の分散体。

[73] 上記態様1~26のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は上記態様27~29のいずれか1項記載の組成物を用いる、負電極の構築ブロックの製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

多数の凝集した一次粒子を含み、前記一次粒子は該一次粒子の表面に付着した炭素質バインダ材料によって一緒に保持されており、

(i) 前記複合粒子は、複合粒子を $15\text{kN/cm}^2$ で10秒間プレスした後に、BET比表面積が $3.5\text{m}^2/\text{g}$ を超えて増加せず、及び/又は、80% (プレス前のBET比表面積と比較して) を超えて増加しない圧力安定性を特徴とし、

(ii) 前記複合粒子は熱重量分析による非グラファイト炭素の質量損失が5%未満又は2%未満又は1%未満又は0.5%未満であり、及び/又は

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

場合により、前記凝集複合粒子中の一次粒子がほぼランダムな又はランダムな配向であることを特徴とする、炭素質複合粒子。

【請求項2】

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

【請求項3】

前記炭素質複合粒子は、下記のことをさらに特徴とする、請求項1又は2記載の炭素質複合粒子。

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

ii)  $300\text{nm}$ 未満の結晶子サイズ $L_c$ ;

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

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

v) 10~90%のスプリングバック、

vi)  $200\text{mg/kg}$ 未満、 $150\text{mg/kg}$ 未満、 $30\text{mg/kg}$ 未満、 $10\text{mg/kg}$ 未満、 $5\text{mg/kg}$ 未満、 $2\text{mg/kg}$ 未満、 $1\text{mg/kg}$ 未満又は $0.5\text{mg/kg}$ 未満の多環芳香族炭化水素(PAH)濃度、

及び/又は、

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

【請求項4】

(i) 前記複合粒子は、層間距離 $c/2$ が $0.337\text{nm}$ 以下であることを特徴とするグラファイト複合粒子(「グラファイト複合粒子」)であり、又は

(ii) 前記複合粒子は、少なくとも $0.338\text{nm}$ 又は少なくとも $0.340\text{nm}$ の層間距離 $c/2$ を特徴とする非グラファイト複合粒子(「非グラファイト複合粒子」)である、請求項1~3のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

【請求項5】

前記一次粒子は、天然グラファイト、合成グラファイト、グラフェン、グラフェンナノプレートレット、グラフェン又は炭素繊維、フラーレン、ナノグラファイト、ハードカ-

ポン、ソフトカーボン、石油系又は石炭系コークス、グラファイト化微細コークス、チャー、カーボンブラック、単層ナノチューブ(SWNT)、多層ナノチューブ(MWNT)を包含するカーボンナノチューブ(CNT)又は上記のいずれかの混合物などの炭素質材料から選択され、

ケイ素、酸化ケイ素、スズ、酸化スズ又は二酸化スズ、アルミニウム、ビスマス、チタン酸リチウム又は上記の非炭素材料のいずれかの混合物などの非炭素質材料と場合により混合されている、請求項1～4のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

#### 【請求項6】

前記一次粒子の表面に付着した炭素質バインダ材料は以下から選択される方法によって得ることができる、請求項1～5のいずれか1項記載の炭素質複合粒子、

- i) 一次炭素質粒子と炭素質バインダ前駆体材料との混合及びその後の前記炭素質バインダ前駆体材料の炭化、
- ii) 一次炭素質粒子と炭素質バインダ前駆体材料との混合及びその後の前記炭素質バインダ前駆体材料の高温処理(>1850℃)、
- iii) 炭素前駆体を一次粒子上で溶融すること、
- iv) ピッチコーティング、
- v) 熱分解、及び、
- vi) 蒸発。

#### 【請求項7】

請求項9～13のいずれか1項記載の方法によって得ることができる、請求項1～6のいずれか1項記載の炭素質複合粒子。

#### 【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項記載の炭素質複合粒子を含み、  
場合により、本開示に記載の1つ以上の他のタイプの炭素質複合粒子と一緒に混合され、及び／又は他の未変性又は変性炭素質粒子と一緒に混合された、組成物。

#### 【請求項9】

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

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

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

(d) 工程(c)からの乾燥したコーティングされた塊化した一次粒子を1850～3500℃の間の高温処理に供すること、  
を含み、

これにより、一次粒子の表面に付着した炭素質バインダ材料によって一緒に保持されている、多数の凝集した一次粒子を含む炭素質複合粒子を生成し、

場合により、この方法から得られる炭素質複合粒子は請求項1～7のいずれか1項記載のものである、方法。

#### 【請求項10】

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

場合により、工程(a)で使用される炭素質粒子は非グラファイト粒子であり、好ましくは、ハードカーボン、ソフトカーボン、石油系又は石炭系コークス、グラファイト化微細コークス、チャー、カーボンブラック及びそれらの混合物からなる群より選択され、より好ましくは、コーティングされるべき炭素質粒子は微細コークス及びカーボンブラックから選択され、場合によりグラファイト粒子と一緒に混合される、請求項9記載の方法。

#### 【請求項11】

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

場合により、前記炭素質バインダ前駆体材料の前記炭素質粒子の表面への付着は、  
 i) 案により溶媒の存在下で、混合して分散体を形成し、続いて乾燥させること、  
 ii) 炭素質バインダ前駆体を一次粒子上で溶融させること、  
 (iii) 熱分解、  
 (iv) ピッチコーティング、及び、  
 (v) 蒸発、

からなる群より選択される方法により達成される、請求項9又は10記載の方法。

#### 【請求項12】

工程(c)の塊化、及び、場合により、工程(a)及び(b)は、下記方法：  
 (i) 一次炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料を含む分散体を噴霧乾燥すること、  
 (ii) 加熱可能な真空反応器中で、工程(a)から得られた一次炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料を含む分散体を真空乾燥すること、  
 (iii) 搅拌凍結乾燥器中で、工程(a)から得られた一次炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料を含む分散体を凍結乾燥すること、  
 (iv) フラッシュドライヤー中で、工程(a)から得られた一次炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料を含む分散体をフラッシュ乾燥すること、  
 (v) 流動床ドライヤー中で、場合によりスプレイシステムと組み合わせて、工程(a)から得られた一次炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料を含む流動化分散体を乾燥すること、  
 (vi) ディスクドライヤー中で、工程(a)から得られた一次炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料を含む分散体をディスク乾燥すること、  
 (vii) パドルドライヤー中で、工程(a)から得られた一次炭素質粒子及び炭素質バインダ前駆体材料を含む分散体をパドル乾燥すること、  
 のいずれかによって達成される、請求項9～11のいずれか1項記載の方法。

#### 【請求項13】

工程(c)からの塊化粒子の表面に付着した前記炭素質バインダ前駆体材料は、真空又は不活性雰囲気下に、場合により窒素又はアルゴン雰囲気下で、400～3500の範囲の温度での熱分解により炭化され、場合により、バインダ前駆体材料の前記炭化は工程(d)の前に別個の工程で行われる、請求項9～12のいずれか1項記載の方法。

**【請求項 1 4】**

リチウムイオン電池のための負電極材料を調製するための、請求項1～7のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は請求項8記載の組成物の使用。

**【請求項 1 5】**

(i) 請求項1～7のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は請求項8記載の組成物を活性材料として含むリチウムイオン電池の負電極、

(ii) 請求項1～7のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は請求項8記載の組成物を含む、エネルギー貯蔵デバイス、

(iii) 請求項1～7のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は請求項8記載の組成物を含む、カーボンブラシ、

(iv) 請求項1～7のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は請求項8記載の組成物を含む、ポリマー複合材料、

(v) 請求項1～7のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は請求項8記載の組成物を電池の負電極において活性材料として含む、リチウムイオン電池を含む電気乗物、ハイブリッド電気乗物又はプラグインハイブリッド電気乗物、

(vi) 請求項1～7のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は請求項8記載の組成物を含む、ナトリウムイオン電池、

(vii) 請求項1～7のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は請求項8記載の組成物を含む、等方的な電気、機械又は熱伝導性を示す炭素系コーティング、

(viii) 請求項1～7のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は請求項8記載の組成物を含み、  
場合により、スラリーの形態であり、場合により、溶媒は水又はN-メチル-2-ピロリドン(NMP)から選択される、請求項1～7のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は請求項8記載の組成物を含む分散体、  
から選ばれる、請求項1～7のいずれか1項記載の炭素質複合粒子又は請求項8記載の組成物を含む製品。