(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
2013 年 9 月 6 日(06.09.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/128829 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) *C01B 31/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/000831

(22) 国際出願日: 2013 年 2 月 15 日(15.02.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-046775 2012 年 3 月 2 日(02.03.2012) JP
特願 2012-282816 2012 年 12 月 26 日(26.12.2012) JP

(71) 出願人: ＪＦＥケミカル株式会社(JFE CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1110051 東京都台東区蔵前二丁目１７番４号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 江口　邦彦(EGUCHI, Kunihiko); 〒1110051 東京都台東区蔵前二丁目１７番４号ＪＦＥケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 美野　裕香里(MINO, Yukari); 〒1110051 東京都台東区蔵前二丁目１７番４号ＪＦＥケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 熊坂　晃，外(KUMASAKA, Akira et al.); 〒1030027 東京都中央区日本橋二丁目１番１０号柳屋ビルディング７階ＪＦＥテクノリサーチ株式会社知的財産事業部内 Tokyo (JP).

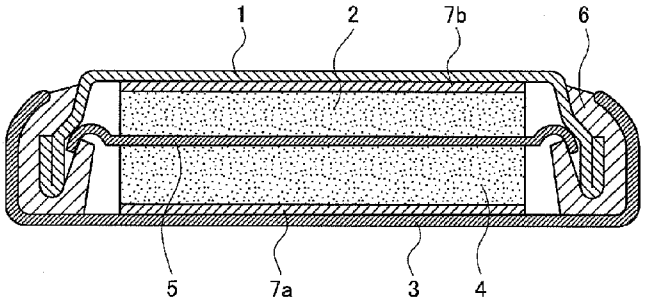
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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, 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**: NAGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, NAGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, 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料、リチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池



(57) **Abstract**: A negative electrode material for lithium ion secondary batteries, which contains (A) a spheroidized or ellipsoidized natural graphite having an average particle diameter of 5-35 μm and an average aspect ratio of less than 2.0, (B) a bulk mesophase graphitized material having an average particle diameter of 2-25 μm and an average aspect ratio of less than 2.0 and (C) a flake graphite having an average particle diameter of 1-15 μm, said average particle diameter being smaller than the average particle diameter of the bulk mesophase graphitized material (B), and an average aspect ratio of 5.0 or more, at a specific mass ratio; a negative electrode for lithium ion secondary batteries, which uses this negative electrode material for lithium ion secondary batteries; and a lithium ion secondary battery.

(57) 要約: （Ａ）平均粒子径が５～３５μｍで、平均アスペクト比が２．０未満である球状化または楕円体状化天然黒鉛、（Ｂ）平均粒子径が２～２５μｍで、平均アスペクト比が２．０未満であるバルクメソフェーズ黒鉛化物、及び（Ｃ）平均粒子径が１～１５μｍでかつ前記バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）の平均粒子径よりも小さく、平均アスペクト比が５．０以上である鱗片状黒鉛を特定の質量割合で含むリチウムイオン二次電池用負極材料、これを用いるリチウムイオン二次電池用負極およびリチウムイオン二次電池。

WO 2013/128829 A1

明　細　書

発明の名称 ：

リチウムイオン二次電池用負極材料、リチウムイオン二次電池用負極およ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料、リチウムイオン二次電池負極およびリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型化あるいは高性能化に伴い、電池のエネルギー密度を高める要望がますます高まっている。特にリチウムイオン二次電池は、他の二次電池に比べて高電圧化が可能なので、高いエネルギー密度が達成できるため注目されている。

[0003] リチウムイオン二次電池は、負極、正極および電解液（非水電解質）を主たる構成要素とする。リチウムイオンは電解液を介して、放電過程および充電過程で負極と正極との間を移動し二次電池となる。負極は、一般に、銅箔からなる集電材（current collector）とバインダーによって結着された負極材料（活物質：anode active material）から構成されている。通常、負極材料には炭素材料が使用される。このような炭素材料として、充放電特性に優れ、高い放電容量と電位平坦性とを示す黒鉛が汎用されている（特許文献１参照）。

[0004] 最近の携帯用電子機器に搭載されるリチウムイオン二次電池には、優れた急速充電性、急速放電性が要求されるとともに、充放電を繰返しても初期の放電容量が劣化しないこと（高サイクル特性：cycle performance）が求められている。

[0005] 従来の黒鉛系負極材料の代表例には下記のものがある。

扁平状の粒子を複数、配向面（orientation surface）が非平行となるように集合または結合させてなり、粒子に細孔を有する黒鉛粒子（特許文献２）

。

直径方向に垂直な方向に黒鉛のベーサル面（basal surface）が層状に配列したブルックス・テーラー型（Brooks-Taylor type）の単結晶からなるメソカーボン小球体の黒鉛化物（特許文献３）。

天然黒鉛粒子を球状化または楕円体状化してなる造粒物の黒鉛粒子間の空隙に炭素質物が充填してなる複合黒鉛粒子、または、該造粒物の表面を炭素質物が被覆してなる複合黒鉛粒子（特許文献４）。

バルクメソフェーズピッチを粉砕、酸化、炭化、黒鉛化してなる塊状の黒鉛粒子（特許文献５）。

[0006] しかしながら、近年のリチウムイオン二次電池の高容量化への要求に応えるべく、活物質層（coated active material）の密度を高くし、体積当たりの放電容量を高く設定した場合、すなわち、負極材料を集電材に塗布した後、高圧力でプレスして活物質層を高密度化した場合には、これら従来の負極材料では種々の課題が生じる。

[0007] 特許文献２に記載の集合化黒鉛粒子を用いた負極材料は、活物質層の密度が１．７ｇ／ｃｍ^{3}を超えると、集合体が潰れ、構成単位である扁平状の黒鉛粒子が天然黒鉛のように一方向に配向する。そのため、リチウムイオンのイオン拡散性が低下し、急速充電性、急速放電性、サイクル特性が低下する。また、活物質層の表面が閉塞しやすく、電解液の浸透性が低下して、電池の生産性が低下するほか、活物質層内部において電解液の枯渇が生じ、サイクル特性を低下させる。

[0008] 特許文献３に記載のメソカーボン小球体の黒鉛化物を用いた負極材料は、黒鉛化物が球状であるため、高密度化しても黒鉛のベーサル面の配向をある程度抑えることができる。しかし、黒鉛化物が緻密で硬質であるため、高密度化するために高圧力を必要とし、集電材の銅箔の変形、伸び、破断といった問題が生じる。また、電解液との接触面積が小さい。そのため、急速充電性が特に低い。充電性の低下は、充電時に負極表面にリチウムの電析を生じる原因になり、サイクル特性の低下を引起す。

[0009] 特許文献４に記載の塊状の黒鉛粒子を用いた負極材料は、高い放電容量を有する天然黒鉛の欠点である高反応性（初期充放電効率の低下）が炭素質物の被覆により改善されているものの、高密度にすると天然黒鉛粒子の造粒物が潰れて扁平になり、急速充電性、急速放電性、サイクル特性が低下するほか、炭素質物の被覆が剥げて天然黒鉛粒子が露出することにより、初期充放電効率が低下する。

[0010] 特許文献５に記載の塊状の黒鉛粒子を用いた負極材料は、高密度化しても黒鉛のベーサル面の配向をある程度抑えることができる。しかし、黒鉛化物が緻密で硬質であるため、高密度化するために高圧力を必要とし、集電材の銅箔の変形、伸び、破断といった問題が生じる。また、酸化によって、黒鉛粒子表面の結晶性が低くなっており、そのため放電容量が低いという課題がある。

[0011] このように、高密度においても優れた急速充電性、急速放電性およびサイクル特性を維持し、かつ、軟質で、低いプレス圧力でも容易に高密度化できる負極材料が望まれている。そのために、複数種の黒鉛材料を混合することが提案されている。代表例を下記する。

[0012] 球形化した天然黒鉛粉末を鱗片状炭素性物質で被覆した黒鉛系炭素質物と、該鱗片状炭素性物質の平均粒径の２／３以下のメソカーボンマイクロビーズを混合した負極材料を用いたリチウム二次電池（特許文献６）。

メソフェーズ小球体黒鉛化品と、該黒鉛化品より平均粒子径が小さい非鱗片状黒鉛質粒子（メソフェーズ小球体破砕品の黒鉛化品）を混合した負極材料を用いたリチウムイオン二次電池用負極（特許文献７）。

メソフェーズ小球体の黒鉛化粒子の親水化物と、低結晶性の炭素材料を被覆した複合黒鉛質炭素材料を混合したリチウム二次電池用負極材料（特許文献８）。

非黒鉛性炭素で被覆された、平均粒径が１０～３０μｍの球状または楕円体状の黒鉛と、平均粒径が１～１０μｍの一次粒子（扁片状）である黒鉛を混合した負極材料を用いたリチウム二次電池用負極（特許文献９）。

[0013] ピッチ黒鉛化物と黒鉛化メソカーボンマイクロビーズの混合物を負極材料に用いた非水系二次電池（特許文献１０）。

非黒鉛質炭素材料で被覆した黒鉛材料と天然黒鉛材料を混合した負極材料を用いた非水電解液二次電池（特許文献１１）。

平均粒径が８μｍ以上のメソフェーズ球状黒鉛と、その隙間を埋めるように平均粒径が３μｍ以下のメソフェーズ微小球状黒鉛を７．５重量％以下含有させてなる負極材料を用いたリチウム二次電池（特許文献１２）。

黒鉛、第一の非黒鉛炭素材料と、これらより小粒子径のアセチレンブラックの混合体を負極材料に用いた非水電解液二次電池（特許文献１３）。

メソカーボンマイクロビーズの黒鉛化物と、該黒鉛化物より平均粒子径が小さい人造黒鉛粉末を混合した負極材料を用いた非水電解液二次電池（特許文献１４）。

また本願出願人はこれまでに特許文献１５を提案している。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特公昭６２－２３４３３号公報

特許文献2：特開平１０－１５８００５号公報

特許文献3：特開２０００－３２３１２７号公報

特許文献4：特開２００４－６３３２１号公報

特許文献5：特開平１０－１３９４１０号公報

特許文献6：特開２００８－１７１８０９号公報

特許文献7：特開２００７－１３４２７６号公報

特許文献8：特開２００４－２５３３７９号公報

特許文献9：特開２００５－４４７７５号公報

特許文献10：特開２００５－１９０９６号公報

特許文献11：特開２００１－１８５１４７号公報

特許文献12：特開平１１－３７０６号公報

特許文献13：特開平１０－２７００１９号公報

特許文献14：特開平７－３７６１８号公報

特許文献15：特開２０１１－９０５１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] しかしながら、これらの混合系負極材料を用いても、依然として、活物質層を高密度化した場合のリチウムイオン二次電池の急速充電性、急速放電性、サイクル特性等の電池性能の劣化が解消されない。すなわち、特許文献６、７、１０、１２、１４の場合は、メソフェーズ小球体黒鉛化物が硬質であることから、活物質層を高密度化するために高いプレス圧が必要になり、集電材の銅箔の変形、伸び、破断といった問題が生じる。特許文献８、９、１１の場合は、活物質層の高密度化に伴い、リチウムイオンのイオン拡散性が低下し、リチウムイオン二次電池の急速充電性、急速放電性、サイクル特性の低下を引起す。また、活物質層の表面が閉塞しやすく、電解液の浸透性が低下して、電池の生産性が低下するほか、活物質層内部において電解液の枯渇を生じ、サイクル特性が低下する。特許文献１３の場合は、硬質の非黒鉛炭素材料を用いると、活物質層を高密度化するために高いプレス圧が必要になり、集電材の銅箔の変形、伸び、破断といった問題が生じる。特許文献１５の場合は、導電性が関与する電池特性として、急速充電性や長期のサイクル特性について改善の余地があった。

[0016] 本発明の目的は、リチウムイオン二次電池の負極材料として用いた場合に、低いプレス圧力で高い密度に到達し、体積当たりの放電容量が高く、かつ、高い密度でありながら、黒鉛の潰れや配向が抑えられ、電解液の浸透性や保持性を損なうことがなく、優れた急速充電性、急速放電性およびサイクル特性を有する負極材料を提供することにある。また、該負極材料を用いたリチウムイオン二次電池負極、および、該負極を有するリチウムイオン二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0017] 本願発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、（Ａ）平均粒子径が

５～３５μｍで、平均アスペクト比が２．０未満である球状化または楕円体状化天然黒鉛、（Ｂ）平均粒子径が２～２５μｍで、平均アスペクト比が２．０未満であるバルクメソフェーズ黒鉛化物、及び（Ｃ）平均粒子径が１～１５μｍでありかつ前記バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）の平均粒子径よりも小さく、平均アスペクト比が５．０以上である鱗片状黒鉛を、特定の質量割合で含む組成物が、リチウムイオン二次電池の負極材料として用いた場合に、低いプレス圧力で高い密度に到達し、体積当たりの放電容量が高く、かつ、高い密度でありながら、黒鉛の潰れや配向が抑えられ、電解液の浸透性や保持性を損なうことがなく、優れた急速充電性、急速放電性およびサイクル特性を有するリチウムイオン二次電池用負極材料となることを見出し、本願発明を完成させた。

[0018] すなわち本発明は以下の１～９を提供する。

１． （Ａ）平均粒子径が５～３５μｍで、平均アスペクト比が２．０未満である球状化または楕円体状化天然黒鉛、

（Ｂ）平均粒子径が２～２５μｍで、平均アスペクト比が２．０未満であるバルクメソフェーズ黒鉛化物、及び

（Ｃ）平均粒子径が１～１５μｍでありかつ前記バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）の平均粒子径よりも小さく、平均アスペクト比が５．０以上である鱗片状黒鉛を、下記式（１）および下記式（２）を満たす質量割合で含む、リチウムイオン二次電池用負極材料：

ａ：ｂ＝（６０～９５）：（４０～５） （１）

（ａ＋ｂ）：ｃ＝（８５以上～１００未満）：（１５以下～０超） （２）

ここで、ａ、ｂおよびｃは、前記（Ａ）、前記（Ｂ）および前記（Ｃ）各成分の質量を示す。

２． 前記球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ）が、その表面の少なくとも一部に炭素質材料または黒鉛質材料が付着した、球状化または楕円体状

化天然黒鉛を含む上記１に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

３． 前記バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）が、タール類及び／又はピッチ類を熱処理し、粉砕、酸化、炭化、黒鉛化してなるバルクメソフェーズ黒鉛化物を含む上記１または２に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

４． 前記バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）の平均粒子径が、前記球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ）の平均粒子径よりも小さいことを特徴とする上記１～３のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

５． 前記鱗片状黒鉛（Ｃ）が、その表面の少なくとも一部に炭素質材料が付着した、鱗片状黒鉛を含む上記１～４のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

６． 前記球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ）、前記バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）および前記鱗片状黒鉛（Ｃ）のうちの少なくとも一つ又は全部が、その表面に金属酸化物が埋設されたものを含む上記１～５のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

７． 上記１～６のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極材料を活物質の主要構成素材として用い、該活物質層の密度が１．７ｇ／ｃｍ^{3}以上である、リチウムイオン二次電池負極。

８． 前記リチウムイオン二次電池負極のＸ線回折における（００４）面の回折ピーク強度Ｉ００４と（１１０）面の回折ピーク強度Ｉ１１０の比Ｉ００４／Ｉ１１０が２０以下である上記７に記載のリチウムイオン二次電池負極。

９． 上記７又は８に記載のリチウムイオン二次電池負極を有するリチウムイオン二次電池。

発明の効果

[0019] 本発明のリチウムイオン二次電池負極は、上記に（Ａ）～（Ｃ）で特定される３種の黒鉛を特定量比で含む、本発明の負極材料で形成されることにより、活物質層の密度を高くした場合にも、集電体の変形や破断が生じること

がなく、また、各黒鉛の潰れや配向が抑えられ、電解液の浸透性に優れる。そして、各黒鉛の周りに、電解液が存在しやすいので、リチウムイオンの拡散性が良くなる。そのため、本発明の負極を用いたリチウムイオン二次電池（本発明のリチウムイオン二次電池）は、体積当たりの放電容量が高く、急速充電性、急速放電性、サイクル特性等の電池性能が良好である。よって、本発明のリチウムイオン二次電池は、近年の電池の高エネルギー密度化に対する要望を満たし、搭載する機器の小型化および高性能化に有用である。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]実施例において充放電試験に用いるためのボタン型評価電池の構造を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明について具体的に説明する。

リチウムイオン二次電池（以下、単に、二次電池とも記す）は、通常、電解液（非水電解質）、負極および正極を主たる電池構成要素とし、これら要素が、例えば、二次電池缶内に封入されている。負極および正極はそれぞれリチウムイオンの担持体として作用する。充電時には、リチウムイオンが負極に吸蔵され、放電時には負極からリチウムイオンが離脱する電池機構によっている。

本発明の二次電池は、負極材料として本発明の負極材料を用いること以外、特に限定されず、非水電解質、正極、セパレータなどの他の電池構成要素については一般的な二次電池の要素に準じる。

本発明のリチウムイオン二次電池用負極材料（本発明の負極材料）は、

（Ａ）平均粒子径が５～３５μｍで、平均アスペクト比が２．０未満である球状化または楕円体状化天然黒鉛、

（Ｂ）平均粒子径が２～２５μｍで、平均アスペクト比が２．０未満であるバルクメソフェーズ黒鉛化物、及び

（Ｃ）平均粒子径が１～１５μｍでありかつ前記バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）の平均粒子径よりも小さく、平均アスペクト比が５．０以上である

鱗片状黒鉛を、下記式（１）および下記式（２）を満たす質量割合で含む、リチウムイオン二次電池用負極材料である。

ａ：ｂ＝（６０～９５）：（４０～５）（１）

（ａ＋ｂ）：ｃ＝（８５以上～１００未満）：（１５以下～０超）（２）

ここで、ａ、ｂおよびｃは、前記（Ａ）、前記（Ｂ）および前記（Ｃ）各成分の質量を示す。

本発明の負極材料は、特定の球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ）と、２種の黒鉛（Ｂ）、（Ｃ）とを特定量比で含む。

[0022] 本発明において、球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ）、バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）および鱗片状黒鉛（Ｃ）のうちの少なくとも一つ又は全部が、その表面に金属酸化物が埋設されたものを含むのが、急速充電性および、これに伴ってサイクル特性に優れるという観点から、好ましい。

金属酸化物が埋設された態様としては、例えば、球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ）、バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）、鱗片状黒鉛（Ｃ）自体に金属酸化物が埋設している場合；これらの黒鉛に炭素質材料、黒鉛質材料が付着し、その炭素質材料または黒鉛質材料の内部または表面に金属酸化物が埋設した場合；これらの組合わせが挙げられる。

金属酸化物としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化鉄が挙げられる。

金属酸化物は微粒子であるのが好ましい態様の１つとして挙げられる。金属酸化物の大きさは、黒鉛（Ａ）（Ｂ）（Ｃ）、これらに付着することができる炭素質材料、黒鉛質材料よりも小さいものとすることができる。

金属酸化物を埋設させる方法としては、例えば、原料と金属酸化物との混合物に対して圧縮力、せん断力を繰り返し付与し、メカノケミカル処理を行う方法が挙げられる。

黒鉛（Ａ）～（Ｃ）について以下に詳述する。

[0023] 〔（Ａ）球状化または楕円体状化天然黒鉛〕

本発明で用いられる球状化または楕円体状化天然黒鉛（以下、「略球状天

然黒鉛」とも称する）（Ａ）は、平均粒子径が５～３５μｍであり、平均アスペクト比が２．０未満である球状化または楕円体状化された天然黒鉛である。

略球状天然黒鉛（Ａ）の形状は球状又は楕円体状であれば特に制限されない。

また略球状天然黒鉛（Ａ）は天然黒鉛を球状化又は楕円体状化させたものであればその製造について特に制限されない。扁平状、鱗片状の天然黒鉛を湾曲させたり、折畳んで略式球状化したもの、または、複数の鱗片状の天然黒鉛を同心円状、キャベツ状に造粒し球状化したものが好ましい。

略球状天然黒鉛（Ａ）の平均粒子径（体積換算の平均粒子径）は、５～３５μｍであり、特に１０～３０μｍであることが好ましい。５μｍ以上であれば、活物質層の密度を高めることができ、体積当たりの放電容量が向上する。そして、３５μｍ以下であると、急速充電性やサイクル特性が向上する。

[0024] 略球状天然黒鉛（Ａ）の平均アスペクト比は、２．０未満であり、１．５未満であることが好ましく、１．３以下であることがより好ましい。真球状に近い形状であるほど、略球状天然黒鉛（Ａ）の結晶構造が粒子内や負極上で一方向に配向せず、電解液中のリチウムイオンの拡散性が高く、急速充電性、急速放電性、サイクル特性を良好にすることができる。

[0025] 略球状天然黒鉛（Ａ）は高い結晶性を有する。結晶性が高いがゆえに軟質であり、活物質層の密度を高くすることにも寄与する。結晶性の指標としての平均格子面間隔d_{002}が０．３３６０ｎｍ未満、特に０．３３５８ｍｍ以下であることが好ましい。

また、略球状天然黒鉛（Ａ）は、結晶性が高いがゆえに、二次電池の負極活物質に用いた場合に、高い放電容量を示すことができる。略球状天然黒鉛（Ａ）単独を負極材料としたときの放電容量は、負極や評価電池の作製条件によって変化するものの、およそ３５０ｍＡｈ／ｇ以上、好ましくは３６０ｍＡｈ／ｇ以上である。

略球状天然黒鉛（Ａ）の比表面積は、大きすぎると二次電池の初期充放電効率の低下を招くため、比表面積で２０ｍ^2／ｇ以下が好ましく、１０ｍ^2／ｇ以下がより好ましい。

[0026] 本発明の負極材料に含まれる略球状天然黒鉛（Ａ）はその製造について特に制限されない。例えば、扁平状、鱗片状の天然黒鉛に機械的外力を加えることにより製造することができる。具体的には、高い剪断力を付与したり、転動操作を加えることにより湾曲させて球状化したり、同心円状に造粒して球状化することができる。球状化処理の前後において、結着剤を配合して造粒を促進することもできる。球状化処理が可能な装置としては、「カウンタジェットミル」「ＡＣＭパルベライザ」（ホソカワミクロン（株）製）、「カレントジェット」（日清エンジニアリング（株）製）等の粉砕機、「ＳＡＲＡＲＡ」（川崎重工（株）製）、「ＧＲＡＮＵＲＥＸ」（フロイント産業（株）製）、「ニューグラマシン」（（株）セイシン企業製）、「アグロマスター」（ホソカワミクロン（株）製）などの造粒機、加圧ニーダー、二本ロール等の混練機、「メカノマイクロシステム」（（株）奈良機械製作所製）、押出機、ボールミル、遊星ミル、「メカノフュージョンシステム」（ホソカワミクロン（株）製）、「ノビルタ」（ホソカワミクロン（株）製）、「ハイブリダイゼーション」（（株）奈良機械製作所製）、回転ボールミル等の圧縮剪断式加工装置などを挙げることができる。

[0027] 略球状天然黒鉛（Ａ）は、その一部または全部が、少なくともその表面の一部に炭素質材料が付着したもの（Ａ１）または黒鉛質材料が付着したもの（Ａ２）であることがより好ましい。炭素質材料または黒鉛質材料の付着により、天然黒鉛（Ａ）の潰れを防止することができる。

略球状天然黒鉛（Ａ１）に付着した炭素質材料としては、例えば、石炭系または石油系の重質油、タール類、ピッチ類や、フェノール樹脂等の樹脂類を最終的に５００℃以上１５００℃未満で加熱処理してなる炭化物が挙げられる。炭素質材料の付着量は略球状天然黒鉛（Ａ）１００質量部に対し０．１～１０質量部が好ましく、特に０．５～５質量部であることが好ましい。

略球状天然黒鉛（Ａ２）に付着した黒鉛質材料としては、例えば、石炭系または石油系の重質油、タール類、ピッチ類や、フェノール樹脂等の樹脂類を１５００℃以上３３００℃未満で加熱処理してなる黒鉛化物が挙げられる。黒鉛質材料の付着量は略球状天然黒鉛（Ａ）１００質量部に対し１～３０質量部が好ましく、特に５～２０質量部であることが好ましい。

[0028] 略球状天然黒鉛（Ａ）の一部または全部に、炭素質材料または黒鉛質材料を付着させる方法としては、略球状天然黒鉛（Ａ）に炭素質材料または黒鉛質材料の前駆体（例えば、石炭系または石油系の重質油、タール類、ピッチ類や、フェノール樹脂等の樹脂類）を気相法、液相法、固相法のいずれかにより付着または被覆した後、熱処理することによって製造することができる。

[0029] 気相法の具体例としては、略球状天然黒鉛（Ａ）の表面に、ベンゼン、トルエン等の炭化水素で代表される炭素質材料の前駆体の蒸気を９００～１２００℃で蒸着する方法が挙げられる。蒸着時に炭化水素の前駆体が炭化し、炭素質材料が付着した略球状天然黒鉛（Ａ１）が得られる。

[0030] 液相法の具体例としては、コールタール、タール軽油、タール中油、タール重油、ナフタリン油、アントラセン油、コールタールピッチ、ピッチ油、メソフェーズピッチ、酸素架橋石油ピッチ等の石油系または石炭系のタールピッチ類、ポリビニルアルコール等の熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂等の熱硬化性樹脂、糖類、セルローズ類（以下、炭素質材料前駆体とも記す）等の溶液に、略球状天然黒鉛（Ａ）を浸漬した後、溶媒を除去、あるいは炭素質材料前駆体またはこれらの溶液を略球状天然黒鉛（Ａ）に付着させた後、最終的に５００℃以上１５００℃未満で熱処理することによって、炭素質材料が付着した略球状天然黒鉛（Ａ１）を製造する方法が挙げられる。同様に、熱処理温度を１５００℃以上３３００℃未満に高めることにより、黒鉛質材料が付着した略球状天然黒鉛（Ａ２）を製造することができる。

なお、炭素質材料前駆体またはこれらの溶液を略球状天然黒鉛（Ａ）に接

触させる際には、攪拌、加熱、減圧を施すことができる。

[0031] 固相法の具体例としては、液相法の説明で例示した炭素質材料前駆体の粉末と略球状天然黒鉛（Ａ）とを混合し、圧縮、剪断、衝突、摩擦等の機械的エネルギーを付与するメカノケミカル処理によって、略球状天然黒鉛（Ａ）の表面に炭素質材料前駆体の粉末を圧着する方法が挙げられる。メカノケミカル処理によって、炭素質材料前駆体が溶融または軟化し、略球状天然黒鉛（Ａ）に擦り付けられることにより付着する。メカノケミカル処理可能な装置としては、前記した各種圧縮剪断式加工装置を挙げることができる。炭素質材料前駆体の粉末が付着した略球状天然黒鉛（Ａ）を最終的に５００℃以上１５００℃未満で熱処理することによって、炭素質材料が付着した略球状天然黒鉛（Ａ１）を製造することができる。同様に、熱処理温度を１５００℃以上３３００℃未満に高めることにより、黒鉛質材料が付着した略球状天然黒鉛（Ａ２）を製造することができる。

[0032] なお、炭素質材料前駆体とともに、炭素繊維やカーボンブラック等の導電材を用いてもよい。さらに、黒鉛質材料が付着した略球状天然黒鉛（Ａ２）を製造する場合には、炭素質材料前駆体とともに、Ｎａ、Ｋ等のアルカリ金属、Ｍｇ、Ｃａ等のアルカリ土類金属、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｎ、Ｍｏ、Ｔｃ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ等の遷移金属、Ａｌ、Ｇｅ等の金属、Ｂ、Ｓｉ等の半金属、これらの金属化合物、例えば、水酸化物、酸化物、窒化物、塩化物、硫化物等を単独または２種以上混合して用いてもよい。

[0033] 略球状天然黒鉛（Ａ）が、少なくともその表面の一部に炭素質材料が付着したもの（Ａ１）または黒鉛質材料が付着したもの（Ａ２）を含む場合、（Ａ）全量中の（Ａ１）及び／又は（Ａ２）の量は、負極の密度を高くしても略球状天然黒鉛（Ａ）の形状維持、すなわち初期充放電効率に優れるという観点から、３０～１００質量％であるのが好ましい。

[0034] 本発明において、炭素質材料が付着した略球状天然黒鉛（Ａ１）または黒鉛質材料が付着した略球状天然黒鉛（Ａ２）は、その炭素質材料または黒鉛

質材料の内部または表面に、炭素繊維やカーボンブラック等の導電材を有するものであってもよく、シリカ、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化チタン（チタニア）等の金属酸化物を（例えば微粒子で）付着または埋設したものであってもよく、ケイ素、錫、コバルト、ニッケル、銅、酸化ケイ素、酸化錫、チタン酸リチウムなどの金属または金属化合物を付着または埋設したものであってもよい。

[0035] 特に、略球状天然黒鉛（Ａ）に付着する、炭素質材料または黒鉛質材料がその内部や表面に上記の金属酸化物（例えば、これを金属酸化物の微粒子として）を、有することが好ましく、埋設させることがより好ましい。

埋設方法としては、例えば、略球状天然黒鉛（Ａ１）または（Ａ２）に前記金属酸化物の微粒子の共存下で、機械的外力を加える方法が例示され、下記の球状化処理が可能な装置のうち圧縮せん断式加工装置を用いることによって製造可能である。

金属酸化物の量は、略球状天然黒鉛（Ａ１）または（Ａ２）１００質量部に対して、０．０１～１０質量部が好ましく、さらに好ましくは０．０５～２質量部である。

[0036] 略球状天然黒鉛（Ａ）が、少なくともその表面の一部に炭素質材料が付着したもの（Ａ１）または黒鉛質材料が付着したもの（Ａ２）を含み、炭素質材料または黒鉛質材料がその内部や表面に金属酸化物を有する場合（このような黒鉛材料を天然黒鉛（Ａ３）という。）、天然黒鉛（Ａ３）の量は、急速充電性に優れるという観点から、（Ａ）全量中の３０～１００質量％であるのが好ましい。

[0037] 炭素質材料が付着した略球状天然黒鉛（Ａ１）、黒鉛質材料が付着した略球状天然黒鉛（Ａ２）、金属酸化物が埋設された後の天然黒鉛の平均粒子径、平均アスペクト比、平均格子面間隔d_{002}、比表面積の好適範囲は、前記した炭素質材料または黒鉛質材料の付着がない略球状天然黒鉛（Ａ）の場合と同じである。

略球状天然黒鉛（Ａ）はそれぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせて使

用することができる。

[0038] 〔（Ｂ）バルクメソフェーズ黒鉛化物〕

本発明で用いられるバルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）は、粒子内部が緻密な人造黒鉛粒子である。

バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）の平均粒子径（体積換算で）は２～２５μｍであり、特に３～２０μｍであることが好ましい。２μｍ未満の場合は、初期充放電効率の低下が生じることがある。２５μｍ超の場合、活物質層を高密度にするために高い圧力を必要とし、集電体である銅箔の変形、伸び、破断といった問題を生じることがある。特に、バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）の平均粒子径が、球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ）の平均粒子径よりも小さい場合に、低い圧力で活物質層を高密度にすることができ望ましい。

[0039] バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）の平均アスペクト比は２．０未満であり、１．５未満であることが好ましく、１．３未満であることがより好ましい。真球状に近い形状であるほど、バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）の結晶構造が粒子内や負極上で一方向に配向しない上、電解液中のリチウムイオンの拡散性が高く、急速充電性、急速放電性やサイクル特性が良好になる。

[0040] バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）は高い結晶性を有することが好ましく、平均格子面間隔d_{002}が０．３３７０nm未満、特に０．３３６５nm以下であることが好ましい。

バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）単独を二次電池の負極活物質に用いた場合の放電容量は、負極や評価電池の作製条件によって変化するものの、３２０ｍＡｈ／ｇ以上、好ましくは３３０ｍＡｈ／ｇ以上である。

[0041] バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）の比表面積は、大きすぎると二次電池の初期充放電効率の低下を招くため、比表面積で２０m^2／ｇ以下が好ましく、１０m^2／ｇ以下がより好ましい。

[0042] バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）は、タール類及び／又はピッチ類を熱処理し、粉砕、酸化、炭化、黒鉛化してなるバルクメソフェーズ黒鉛化物を

含むのが好ましい。

バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）のアスペクト比をできるだけ１．０に近づける、すなわち真球に近い形状に近づけるうえでは、石炭系のタール及び／又はピッチを加熱して得られるメソフェーズ焼成炭素（バルクメソフェーズ）を原料とし、これを粉砕、酸化、炭化及び黒鉛化してなるバルクメソフェーズ黒鉛化物が特に好ましい。この製造方法を例示すると、石炭系のタール、ピッチを２５０～４００℃で熱処理し重合させ、これを粉砕したのち、空気中で３００～５００℃で加熱して粒子表面を酸化させて不融化を行う。その後、不活性雰囲気にて５００～１３００℃で炭化したのち、２５００～３３００℃で黒鉛化を行う。

比較的低い温度で熱処理されたバルクメソフェーズは、結晶構造がランダムであり、粉砕後のアスペクト比を小さくするのに有効である。この状態では溶融性が残存しているため、酸化によって不融化処理を行い、段階的に熱処理して粉砕形状を維持したまま黒鉛化するのである。

タール、ピッチ類を熱処理し、粉砕、酸化、炭化及び黒鉛化してなるバルクメソフェーズ黒鉛化物の量はバルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）全量中５０～１００質量％とすることができる。

[0043] なお、バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）の原料や最終熱処理前の中間品または最終熱処理後に、金属、金属化合物、金属酸化物、無機化合物、樹脂、炭素材料、繊維、黒鉛材料等の異種の成分を介在、付着、埋設、被覆することもできる。さらに、最終熱処理前の中間品または最終熱処理後に、微粒子を除去する分級処理や、粒子破砕面の角取りや表面の低結晶化を目的とした整粒処理を行うこともできる。整粒処理は、球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ）を製造することができる、圧縮、せん断、衝突、摩擦等の機械的エネルギーを付与するメカノケミカル処理装置を使用することができる。

[0044] バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）は、その一部または全部が、少なくともその表面の一部に炭素質材料が付着したもの（Ｂ１）または黒鉛質材料が付着したもの（Ｂ２）であることが好ましい態様の１つとして挙げられる。

炭素質材料または黒鉛質材料の付着により、バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）の潰れを防止することができる。

使用できる炭素質材料は上記と同様である。炭素質材料の付着量はバルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）１００質量部に対し０．１～１０質量部が好ましく、特に０．５～５質量部であることが好ましい。

使用できる黒鉛質材料は上記と同様である。黒鉛質材料の付着量はバルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）１００質量部に対し１～３０質量部が好ましく、特に５～２０質量部であることが好ましい。

[0045] バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）の一部または全部に、炭素質材料または黒鉛質材料を付着させる方法は上記と同様である。

[0046] バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）が、少なくともその表面の一部に炭素質材料が付着したもの（Ｂ１）または黒鉛質材料が付着したもの（Ｂ２）を含む場合、（Ｂ）全量中の（Ｂ１）及び／又は（Ｂ２）の量は、負極の密度を高くしてもバルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）の形状維持、すなわち初期充放電効率に優れるという観点から、３０～１００質量％であるのが好ましい。

[0047] 炭素質材料が付着したバルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ１）または黒鉛質材料が付着したバルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ２）は、その炭素質材料または黒鉛質材料の内部または表面に、炭素繊維やカーボンブラック等の導電材を有するものであってもよく、シリカ、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化チタン（チタニア）等の金属酸化物を（例えば微粒子で）付着または埋設したものであってもよく、ケイ素、錫、コバルト、ニッケル、銅、酸化ケイ素、酸化錫、チタン酸リチウムなどの金属または金属化合物を付着または埋設したものであってもよい。

[0048] 特に、バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）に付着する、炭素質材料または黒鉛質材料がその内部や表面に上記の金属酸化物（例えば、これを金属酸化物の微粒子として）を、有することが好ましく、埋設させることがより好ましい。埋設方法は上記と同様である。

金属酸化物の量は、略球状天然黒鉛（Ｂ１）または（Ｂ２）１００質量部に対して、０．０１～１０質量部が好ましく、さらに好ましくは０．０５～２質量部である。

[0049] バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）が、少なくともその表面の一部に炭素質材料が付着したもの（Ｂ１）または黒鉛質材料が付着したもの（Ｂ２）を含み、炭素質材料または黒鉛質材料がその内部や表面に金属酸化物を有する場合（このような黒鉛材料をバルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ３）という。）、バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ３）の量は、急速充電性に優れるという観点から、（Ｂ）全量中の３０～１００質量％であるのが好ましい。

[0050] 炭素質材料、黒鉛質材料、金属酸化物等を付着、埋設等させた後のバルクメソフェーズ黒鉛化物［例えば、（Ｂ１）、（Ｂ２）、（Ｂ３）］の平均粒子径、平均アスペクト比、平均格子面間隔d_{002}、比表面積の好適範囲は、付着、埋設等されていないバルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）と同じである。

バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）はそれぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0051] 〔（Ｃ）鱗片状黒鉛〕

本発明で用いられる鱗片状黒鉛（Ｃ）は、鱗片状の人造黒鉛もしくは天然黒鉛である。鱗片状黒鉛（Ｃ）は複数個が積層した状態であってもよいが、単一粒子として分散している状態が好ましい。鱗片形状の途中で屈曲した状態や、粒子端部が丸められた状態であってもよい。鱗片状黒鉛（Ｃ）の平均粒子径は、前記バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）の平均粒子径より小さくなければならず、その体積換算の平均粒子径は１～１５μｍであり、特に３～１０μｍであることが好ましい。１μｍ以上であれば、電解液の反応性を抑え、高い初期充放電効率を得ることができる。そして、１５μｍ以下であると、急速放電性やサイクル特性が向上する。鱗片状黒鉛（Ｃ）の平均粒子径が、バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）の平均粒子径より大きい場合、活物質層を高密度化したときに、負極内に充分な空隙が確保されず、リチウムイオンの拡散性が低下し、急速充電性、急速放電性、サイクル特性の低下を

引起す。

[0052] 鱗片状黒鉛（Ｃ）の平均アスペクト比は、５．０以上であり、２０以上であることが好ましい。アスペクト比が大きく厚みが薄いものであるほど、他の各黒鉛（Ａ）（Ｂ）の接触を阻害せずに、これら各黒鉛からなる負極の導電性を高めることができ、急速充電性、サイクル特性が向上する。平均アスペクト比が５未満の場合には、活物質層を高密度にするために高い圧力を必要とし、集電体である銅箔の変形、伸び、破断といった問題を生じることがある。

[0053] 鱗片状黒鉛（Ｃ）は高い結晶性を有する。結晶性が高いがゆえに軟質であり、活物質層の密度を高くすることにも寄与する。平均格子面間隔d_{002}が０．３３６０ｎｍ未満、特に０．３３５８ｎｍ以下であることが好ましい。

また、鱗片状黒鉛（Ｃ）は、結晶性が高いがゆえに、二次電池の負極活物質に用いた場合に、高い放電容量：を示す。鱗片状黒鉛（Ｃ）単独を負極材料としたときの放電容量は、負極や評価電池の作製条件によって変化するものの、およそ３５０ｍＡｈ／ｇ以上、好ましくは３６０ｍＡｈ／ｇ以上である。

鱗片状黒鉛（Ｃ）の比表面積は、大きすぎると二次電池の初期充放電効率の低下を招くため、比表面積で２０m^2／ｇ以下が好ましく、１０m^2／ｇ以下がより好ましい。

[0054] 鱗片状黒鉛（Ｃ）は、その一部または全部が、その表面の少なくとも一部に炭素質材料が付着したもの（Ｃ１）であることがより好ましい。炭素質材料の付着により、鱗片状黒鉛（Ｃ）の初期充放電効率を高めることができる。

鱗片状黒鉛（Ｃ１）に付着した炭素質材料としては、前述の略球状天然黒鉛（Ａ１）と同様のものが例示され、炭素質材料の付着量は鱗片状黒鉛（Ｃ）１００質量部に対し０．１～１０質量部、特に０．５～５質量部であることが好ましい。

[0055] 鱗片状黒鉛（Ｃ）の一部または全部に、炭素質材料を付着させる方法とし

ては、前述の天然黒鉛（Ａ）に炭素質材料の前駆体を気相法、液相法、固相法のいずれかにより付着または被覆した後、熱処理する方法と同じ方法を適用することができる。

[0056] 鱗片状黒鉛（Ｃ）が、少なくともその表面の一部に炭素質材料が付着したもの（Ｃ１）を含む場合、（Ｃ）全量中の（Ｃ１）の量は、負極の密度を高くしても鱗片状黒鉛（Ｃ）の形状維持、すなわち初期充放電効率に優れるという観点から、３０～１００質量％であるのが好ましい。

[0057] 鱗片状黒鉛（Ｃ）または炭素質材料が付着した鱗片状黒鉛（Ｃ１）は、その表面または炭素質材料の内部に、炭素繊維やカーボンブラック等の導電材を有するものであってもよく、シリカ、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化チタン（チタニア）等の金属酸化物の微粒子を付着または埋設したものであってもよく、ケイ素、錫、コバルト、ニッケル、銅、酸化ケイ素、酸化錫、チタン酸リチウムなどの金属または金属化合物を付着または埋設したものであってもよい。

[0058] 特に前記金属酸化物の微粒子を埋設することが好ましい。

鱗片状黒鉛（Ｃ）に付着する炭素質材料がその内部や表面に上記の金属酸化物（例えば、これを金属酸化物の微粒子として）を、有することが好ましく、埋設させることがより好ましい態様として挙げられる。

埋設方法としては、鱗片状黒鉛（Ｃ）または炭素質材料が付着した鱗片状黒鉛（Ｃ１）に前記金属酸化物の微粒子の共存下で、機械的外力を加える方法が例示され、下記の球状化処理が可能な装置のうち圧縮せん断式加工装置を用いることによって製造可能である。

この場合の前記金属酸化物の量は、鱗片状黒鉛（Ｃ）または炭素質材料が付着した鱗片状黒鉛（Ｃ１）１００質量部に対して、０．０１～１０質量部が好ましく、さらに好ましくは０．０５～２質量部である。

[0059] 鱗片状黒鉛（Ｃ）が、少なくともその表面の一部に炭素質材料が付着したもの（Ｃ１）を含み、炭素質材料がその内部や表面に金属酸化物を有する場合（このような黒鉛材料を鱗片状黒鉛（Ｃ３）という。）、鱗片状黒鉛（Ｃ

３）の量は、急速充電性に優れるという観点から、（Ｃ）全量中の３０～１００質量％であるのが好ましい。

[0060] 炭素質材料、黒鉛質材料、金属酸化物等を付着、埋設等させた後の鱗片状黒鉛［例えば、（Ｃ１）、（Ｃ３）］の平均粒子径、平均アスペクト比、平均格子面間隔d_{002}、比表面積の好適範囲は、付着、埋設等がされていない鱗片状黒鉛（Ｃ）と同じである。

鱗片状黒鉛（Ｃ）はそれぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0061] 〔リチウムイオン二次電池用負極材料〕

本発明のリチウムイオン二次電池用負極材料（以下、単に、負極材料とも記す）は、本質的に上記（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）の３成分を、下式（１）および（２）を満たす特定割合で含む。

ａ：ｂ＝（６０～９５）：（４０～５）（１）

（ａ＋ｂ）：ｃ＝（８５以上～１００未満）：（１５以下～０超）（２）

ここで、ａ、ｂおよびｃは、前記（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）各成分の質量を示す。０超とは０を超える値であることを示す。

[0062] ａ：ｂが６０未満：４０超である場合には、相対的に硬質なバルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）が過剰であるため、活物質層を高密度にするために高い圧力を必要とし、集電体である銅箔の変形、伸び、破断といった問題を生じることがある。

一方、ａ：ｂが９５超：５未満である場合には、バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）による黒鉛の配向防止効果が小さく、活物質に占める球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ）が過剰になり、高密度化に伴って黒鉛が潰れ、黒鉛が一方向に配向してしまう。このため、リチウムイオンのイオン拡散性が低下し、急速充電性、急速放電性、サイクル特性の低下を引き起こす。また、活物質層の表面が閉塞しやすく、電解液の浸透性が低下して、二次電池の生産性が低下するほか、活物質層内部において、電解液の枯渇を生じたり、充電膨張が大きくなって黒鉛粒子の接触が保てなくなることにより、サイ

クル特性が低下する。

[0063] ａ：ｂの値は、好ましくはａ：ｂ＝（７０～９２）：（３０～８）、さらに好ましくはａ：ｂ＝（７５～９１）：（２５～９）、もっとも好ましくはａ：ｂ＝（８０～９０）：（２０～１０）である。

（ａ＋ｂ）：ｃが８５未満：１５超である場合には、鱗片状黒鉛（Ｃ）が過剰であり、負極層内の黒鉛粒子間の空隙が小さくなる、あるいは、鱗片状黒鉛（Ｃ）が一方向に配向してしまうことにより、リチウムイオンのイオン拡散性が低下し、急速放電性、サイクル特性の低下を引き起こす。

（ａ＋ｂ）：ｃの値は、好ましくは（ａ＋ｂ）：ｃ＝（８７～９９）：（１３～１）、さらに好ましくは（ａ＋ｂ）：ｃ＝（９３～９８）：（７～２）である。

[0064] 本発明の負極材料には、本発明の効果を損なわない限り、上記（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）以外の公知の活物質や導電材を混合することができる。例えば、前記の炭素質材料前駆体を500～1500℃で熱処理してなるソフトカーボン、ハードカーボンなどの炭化物粒子、ケッチェンブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラック類、気相成長炭素繊維、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ等の導電材、リチウムと合金を形成するケイ素、錫またはこれらの酸化物等の金属類、半金属類粒子が挙げられる。

上記（Ａ）、（Ｂ）および（Ｃ）の３成分からなる本発明の負極材料の放電容量は、負極や評価電池の作製条件によって変化するものの、およそ355mAh/g以上、好ましくは360mAh/g以上である。

[0065] 〔リチウムイオン二次電池用負極〕

本発明のリチウムイオン二次電池用負極（以下、単に負極とも記す）の作製は、通常の負極の作製方法に準じて行うことができるが、化学的、電気化学的に安定な負極を得ることができる作製方法であれば何ら制限されない。

負極の作製には、前記負極材料に結合剤を加えた負極合剤を用いることができる。結合剤としては、電解質に対して化学的安定性、電気化学的安定性を有するものを用いることが好ましく、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポ

リテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、スチレンブタジエンゴム、さらにはカルボキシメチルセルロース等が用いられる。これらを併用することもできる。結合剤は、通常、負極合剤の全量中１～２０質量％の割合であることが好ましい。

負極の作製には、負極作製用の通常の溶媒であるＮ－メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、水、アルコール等を用いることができる。

[0066] 負極は、例えば、負極合剤を溶媒に分散させ、ペースト状の負極合剤を調製した後、該負極合剤を集電体の片面または両面に塗布し、乾燥して作製される。これにより、負極合剤層（活物質層）が均一かつ強固に集電体に接着した負極が得られる。

より具体的には、例えば、前記負極材料の粒子、フッ素系樹脂粉末またはスチレンブタジエンゴムの水分散剤と溶媒を混合してスラリーとした後、公知の攪拌機、混合機、混練機、ニーダーなどを用いて攪拌混合して、負極合剤ペーストを調製する。これを集電体に塗布、乾燥すれば、負極合剤層が均一かつ強固に集電体に接着する。負極合剤層の膜厚は１０～２００μｍ、好ましくは３０～１００μｍである。

[0067] また、負極合剤層は、前記負極材料の粒子と、ポリエチレン、ポリビニルアルコール等の樹脂粉末とを乾式混合し、金型内でホットプレス成形して作製することもできる。ただし、乾式混合では、十分な負極の強度を得るために多くの結合剤を必要とし、結合剤が過多の場合は、放電容量や急速充放電効率が低下することがある。

負極合剤層を形成した後、プレス加圧などの圧着を行うと、負極合剤層と集電体との接着強度をさらに高めることができる。

負極合剤層の密度は、負極の体積容量を高めることから、１．７０ｇ／ｃｍ^{3}以上、特に１．７５ｇ／ｃｍ^{3}以上であることが好ましい。

負極に用いる集電体の形状は特に限定されないが、箔状、メッシュ、エキスパンドメタル等の網状物等が好ましい。集電体の材質としては、銅、ステンレス、ニッケル等が好ましい。集電体の厚みは、箔状の場合、好ましくは

５～２０μｍである。

[0068] [負極の配向度]

本発明の負極材料は、高い密度でありながら、黒鉛の潰れや配向が抑えられている。負極の配向度は、Ｘ線回折によって定量的に評価することができ、以下にその測定方法を説明する。

負極合剤層の密度を1.70～1.75g/cm^{3}に調整した負極を、2cm^{2}の円盤状に打ち抜き、これを硝子板の上に負極合剤層が上向きとなるように貼りつける。この試料にＸ線を照射し、回折させると、黒鉛の結晶面に対応した回折ピークが現れる。複数の回折ピークのうち、(004)面に由来する2θ=54.6°付近のピーク強度I004と(110)面に由来する2θ=77.4°付近のピーク強度I110の比I004/I110を配向度の指標とすることができる。負極の配向度が低いほど、充電時の負極の膨張率が小さく、また、電解液の浸透性や流動性にも優れ、リチウムイオン二次電池の急速充電性、急速放電性、サイクル特性等が良好となる。

本発明の負極の配向度（I004/I110）は、負極合剤層の密度が1.70～1.75g/cm^{3}において、20以下、好ましくは15以下、さらに好ましくは12以下である。

[0069] [リチウムイオン二次電池]

本発明のリチウムイオン二次電池は、前記負極を用いて形成される。

本発明の二次電池は、前記負極を用いること以外は特に限定されず、他の電池構成要素については、一般的な二次電池の要素に準じる。すなわち、電解液、負極および正極を主たる電池構成要素とし、これら要素が、例えば電池缶内に封入されている。そして負極および正極はそれぞれリチウムイオンの担持体として作用し、充電時には負極からリチウムイオンが離脱する。

[0070] [正極]

本発明の二次電池に使用される正極は、例えば正極材料と結合剤および導電材よりなる正極合剤を集電体の表面に塗布することにより形成される。正極の材料（正極活物質）としては、リチウム化合物が用いられるが、充分な量のリチウムを吸蔵／脱離し得るものを選択するのが好ましい。例えば、リ

チウム含有遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物、その他のリチウム化合物、化学式$M_XMo_6OS_{8-Y}$（式中Xは０≦Ｘ≦４、Ｙは０≦Ｙ≦１の範囲の数値であり、Ｍは少なくとも一種の遷移金属元素である）で表されるシュブレル相化合物、活性炭、活性炭素繊維等を用いることができる。前記バナジウム酸化物はV_2O_5、V_6O_{13}、V_2O_4、V_3O_8等である。

[0071] 前記リチウム含有遷移金属合酸化物は、リチウムと遷移金属とに複合酸化物であり、リチウムと２種類以上の遷移金属を固溶したものであってもよい。複合酸化物は単独でも、２種類以上組合せて用いてもよい。リチウム含有遷移金属合酸化物は、具体的には、$LiM^1_{1-X}M^2_XO_2$（式中Xは０≦Ｘ≦１の範囲の数値であり、M^1、M^2は少なくとも一種の遷移金属元素である）または$LiM^1_{1-Y}M^2_YO_4$（式中Ｙは０≦Ｙ≦１の範囲の数値であり、M^1、M^2は少なくとも一種の遷移金属元素である）で示される。

M^1、M^2で示される遷移金属元素は、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｖ、Ｆｅ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｉｎ、Ｓｎ等であり、好ましいのはＣｏ、Ｍｎ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｖ、Ｆｅ、Ａｌ等である。好ましい具体例は、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMnO_2$、$LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$、$LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$等である。

リチウム含有遷移金属酸化物は、例えば、リチウム、遷移金属の酸化物、水酸化物、塩類等を出発原料とし、これら出発原料を所望の金属酸化物の組成に応じて混合し、酸素雰囲気下６００～１０００℃の温度で焼成することにより得ることができる。

[0072] 正極活物質は、前記リチウム化合物を単独で使用しても２種類以上併用してもよい。また、正極中に炭酸リチウム等のアルカリ炭酸塩を添加することができる。

正極は、例えば、前記リチウム化合物、結合剤、および正極に導電性を付与するための導電材よりなる正極合剤を、集電体の片面または両面に塗布して正極合剤層を形成して作製される。結合剤としては、負極の作製に使用さ

れるものと同じものが使用可能である。導電材としては、黒鉛、カーボンブラック等の炭素材料が使用される。

[0073] 正極も負極と同様に、正極合剤を溶媒に分散させ、ペースト状にした正極合剤を集電体に塗布、乾燥して正極合剤層を形成してもよく、正極合剤層を形成した後、さらにプレス加圧等の圧着を行ってもよい。これにより正極合剤層が均一且つ強固に集電材に接着される。

集電体の形状は特に限定されないが、箔状、メッシュ、エキスパンドメタル等の網状等のものが好ましい。集電体の材質は、アルミニウム、ステンレス、ニッケル等である。その厚さは、箔状の場合、１０～４０μｍが好適である。

[0074] [非水電解質]

本発明の二次電池に用いる非水電解質（電解液）は、通常の非水電解液に使用される電解質塩である。電解質塩としては、例えば、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiClO_4$、$LiB(C_6H_5)_4$、LiCl、LiBr、$LiCF_3SO_3$、$LiCH_3SO_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiN(CF_3CH_2OSO_2)_2$、$LiN(CF_3CF_2OSO_2)_2$、$LiN(HCF_2CF_2CH_2OSO_2)_2$、$LiN[(CF_3)_2CHOSO_2]_2$、$LiB[C_6H_3(CF_3)_2]_4$、$LiAlCl_4$、$LiSiF_5$等のリチウム塩を用いることができる。特に$LiPF_6$、$LiBF_4$が酸化安定性の点から好ましい。

電解液の電解質塩濃度は０．１～５ｍｏｌ／Ｌが好ましく、０．５～３ｍｏｌ／Ｌがより好ましい。

[0075] 非水電解質は液状としてもよく、固体、ゲル状等の高分子電解質としてもよい。前者の場合、非水電解質電池は、いわゆるリチウムイオン二次電池として構成され、後者の場合は、それぞれ高分子固体電解質電池、高分子ゲル電解質電池等の高分子電解質電池として構成される。

非水電解質液を構成する溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボ

ネート、１，1－または１，2－ジメトキシエタン、１，2－ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、γ－ブチロラクトン、1，３－ジオキソラン、4－メチル－1，3－ジオキソラン、アニソール、ジエチルエーテル等のエーテル、スルホラン、メチルスルホラン等のチオエーテル、アセトニトリル、クロロニトリル、プロピオニトリル等のニトリル、ホウ酸トリメチル、ケイ酸テトラメチル、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドン、酢酸エチル、トリメチルオルトホルメート、ニトロベンゼン、塩化ベンゾイル、臭化ベンゾイル、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、３－メチル－２－オキサゾリドン、エチレングリコール、ジメチルサルファイト等の非プロトン性有機溶媒等を用いることができる。

[0076] 前記高分子電解質を用いる場合には、可塑剤（非水電解液）でゲル化された高分子化合物をマトリックスとして使用することが好ましい。マトリクスを構成する高分子化合物としては、ポリエチレンオキサイドやその架橋体等のエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレート系高分子化合物、ポリアクリレート系高分子化合物、ポリビニリデンフルオライドやビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素系高分子化合物等を単独または混合して用いることができる。ポリビニリデンフルオライドやビニリデンフルオライド－ヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素系高分子化合物を用いることが特に好ましい。

[0077] 前記高分子固体電解質または高分子ゲル電解質には、可塑剤が配合されるが、可塑剤として前記の電解質塩や非水溶媒を使用することができる。高分子ゲル電解質の場合、可塑剤である非水電解液中の電解質塩濃度は０．１～５ｍｏｌ／Ｌが好ましく、０．５～２ｍｏｌ／Ｌがより好ましい。

[0078] 前記高分子固体電解質の作製方法は特に限定されないが、例えば、マトリックスを構成する高分子化合物、リチウム塩および非水溶媒（可塑剤）を混合し、加熱して高分子化合物を溶融する方法、混合用有機溶媒に高分子化合物、リチウム塩、および非水溶媒（可塑剤）を溶解させた後、混合用有機溶

媒を蒸発させる方法、重合性モノマー、リチウム塩および非水溶媒（可塑剤）を混合し、混合物に紫外線、電子線、分子線等を照射して、重合性モノマーを重合させ、高分子化合物を得る方法などを挙げることができる。

高分子固体電解質中の非水溶媒（可塑剤）の割合は１０～９０質量％が好ましく、３０～８０質量％がより好ましい。１０質量％未満であると導電率が低くなり、９０質量％を超えると機械的強度が弱くなり、製膜しにくくなる。

[0079] 本発明のリチウムイオン二次電池においては、セパレータを使用することもできる。

セパレータの材質は特に限定されるものではないが、例えば、織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜等が挙げられる。合成樹脂製微多孔膜が好適であるが、なかでもポリオレフィン系微多孔膜が、厚さ、膜強度、膜抵抗の面で好適である。具体的には、ポリエチレンおよびポリプロピレン製微多孔膜、またはこれらを複合した微多孔膜等である。

[0080] 本発明の二次電池は、前記負極、正極および非水電解質を、例えば、負極、非水電解質、正極の順に積層し、電池の外装材内に収容することで作製される。

さらに、負極と正極の外側に非水電解質を配するようにしてもよい。

[0081] 本発明の二次電池の構造は特に限定されず、その形状、形態についても特に限定されるものではなく、用途、搭載機器、要求される充放電容量等に応じて、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等の中から任意に選択することができる。より安全性の高い密閉型非水電解液電池を得るためには、過充電などの異常時に電池内圧上昇を感知して電流を遮断させる手段を備えたものであることが好ましい。

高分子電解質電池の場合には、ラミネートフィルムに封入した構造とすることもできる。

実施例

[0082] 以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実

施例に限定されるものではない。

実施例および比較例においては、図１に示すような構成の評価用のボタン型二次電池を作製して評価した。該電池は、本発明の目的に基づき、公知の方法に準拠して作製することができる。

[0083] （実施例１）

〔球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ）の調製〕

球状～楕円体状に造粒加工された天然黒鉛粒子（平均アスペクト比１．４、平均粒子径１８μｍ、平均格子面間隔d_{002}０．３３５６ｎｍ、比表面積５．０m^2／ｇ）を準備した。

[0084] 〔バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）の調製〕

コールタールピッチを不活性雰囲気中で12時間かけて400℃に昇温し熱処理したのち、不活性雰囲気中で常温まで自然冷却した。得られたバルクメソフェーズを粉砕し、平均アスペクト比1.6、平均粒子径15μｍの塊状に賦形した。次いで、空気中280℃で15分熱処理して表面を酸化させ、不融化処理を行ったのち、非酸化性雰囲気中で900℃で6時間、3000℃で5時間かけて黒鉛化処理を行い、バルクメソフェーズ黒鉛化物（B）を調製した。

得られたバルクメソフェーズ黒鉛化物（B）の粒子形状は、粉砕時の形状を維持していた。平均格子面間隔d_{002}は0.3362nm、比表面積は1.0m^2/gであった。

[0085] 〔鱗片状黒鉛（C）の調製〕

天然黒鉛を粉砕して、平均粒子径５μｍ、平均アスペクト比が20、d_{002}が0.3357nm、比表面積が9.5m^2/gに調整した。

[0086] 〔負極材料の調製〕

前記球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ）75質量部、バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）20質量部および鱗片状黒鉛（C）５質量部を混合し、負極材料を調製した。

[0087] ［負極合剤の調製］

前記負極材料９８質量部、結合剤カルボキシメチルセルロース１質量部およびスチレンブタジエンゴム１質量部を水に入れ、攪拌して負極合剤ペース

トを調製した。

[0088] [作用電極の作製]

前記負極合剤ペーストを、厚さ１６μｍの銅箔上に均一な厚さで塗布し、さらに真空中９０℃で分散媒の水を蒸発させて乾燥した。次に、この銅箔上に塗布された負極合剤をハンドプレスによって１２ｋＮ／ｃｍ^2（１２０ＭＰａ）で加圧し、さらに直径１５．５ｍｍの円形状に打抜くことで、銅箔に密着した負極合剤層（厚み６０μｍ）を有する作用電極を作製した。負極合剤層の密度は１．７５ｇ／ｃｍ^{3}であった。作用電極には伸び、変形がなく、断面から見た集電体に凹みがなかった。

[0089] [対極の作製]

リチウム金属箔を、ニッケルネットに押付け、直径１５．５ｍｍの円形状に打抜いて、ニッケルネットからなる集電体と、該集電体に密着したリチウム金属箔（厚さ０．５ｍｍ）からなる対極（正極）を作製した。

[0090] [電解液・セパレータ]

エチレンカーボネート３３vol%－メチルエチルカーボネート６７vol%の混合溶媒に、ＬｉＰＦ$_6$を１mol／Ｌとなる濃度で溶解させ、非水電解液を調製した。得られた非水電解液をポリプロピレン多孔質体（厚さ２０μｍ）に含浸させ、電解液が含浸されたセパレータを作製した。

[0091] [評価電池の作製]

評価電池として図１に示すボタン型二次電池を作製した。

外装カップ１と外装缶３は、その周縁部において絶縁ガスケット６を介在させ、両周縁部をかしめて密閉した。その内部に外装缶３の内面から順に、ニッケルネットからなる集電体７ａ、リチウム箔よりなる円筒状の対極（正極）４、電解液が含浸したセパレータ５、負極合剤からなる円盤状の作用電極（負極）２および銅箔からなる集電体７ｂが積層された電池である。

評価電池は、電解液が含浸したセパレータ５を、集電体７ｂに密着した作用電極２と、集電材７ａに密着した対極４との間に挟んで積層した後、作用電極２を外装カップ１内に、対極４を外装缶３内に収容して、外装カップ１

と外装缶３とを合わせ、さらに、外装カップ１と外装缶３との周縁部に絶縁ガスケット６を介在させ、両周縁部をかしめて密閉して作製した。

評価電池は、実電池において、負極活物質として使用可能な黒鉛質物粒子を含有する作用電極２と、リチウム金属箔とからなる対極４とから構成される電池である。

[0092] 前記のように作製された評価電池について、２５℃の温度下で下記のような充放電試験を行い、質量当たりの放電容量、体積当たりの放電容量、初期充放電効率、急速充電率、急速放電率およびサイクル特性を評価した。評価結果を表１に示す。

[0093] ［質量当たりの放電容量、体積当たりの放電容量］

回路電圧が０ｍＶに達するまで０．９ｍＡの定電流充電を行った後、定電圧充電に切替え、電流値が２０μＡになるまで充電を続けた。その間の通電量から質量当たりの充電容量を求めた。その後、１２０分間休止した。次に０．９ｍＡの電流値で、回路電圧が１．５Ｖに達するまで定電流放電を行い、この間の通電量から質量当たりの放電容量を求めた。これを第１サイクルとした。第１サイクルにおける充電容量と放電容量から、次式により初期充放電効率を計算した。

初期充放電効率（％）＝（放電容量／充電容量）×１００

なおこの試験では、リチウムイオンを負極材料に吸蔵する過程を充電、負極材料から離脱する過程を放電とした。

[0094] ［急速充電率］

第１サイクルに引続き、第２サイクルにて急速充電を行なった。

回路電圧が０ｍＶに達するまで、電流値を第１サイクルの５倍の４．５ｍＡとして、定電流充電を行い、定電流充電容量を求め、次式から急速充電率を計算した。

急速充電率（％）＝（第２サイクルにおける定電流充電容量／第１サイクルにおける放電容量）×１００

[0095] ［急速放電率］

別の評価電池を用い、第１サイクルに引続き、第２サイクルにて急速放電を行なった。前記同様に、第１サイクルを行った後、第１サイクルと同様に充電し、次いで、電流値

を第１サイクルの２０倍の１８ｍＡとして、回路電圧が１．５Ｖに達するまで、定電流放電を行った。この間の通電量から質量当たりの放電容量を求め、次式により急速放電率を計算した。

急速放電率（％）＝（第２サイクルにおける放電容量／第１サイクルにおける放電容量）×１００

[0096] ［サイクル特性］

質量当たりの放電容量、急速充電率、急速放電率を評価した評価電池とは別の評価電池を作製し、以下のような評価を行なった。

回路電圧が０ｍＶに達するまで４．０ｍＡの定電流充電を行った後、定電圧充電に切替え、電流値が２０μＡになるまで充電を続けた後、１２０分間休止した。次に４．０ｍＡの電流値で、回路電圧が１．５Ｖに達するまで定電流放電を行った。５０回充放電を繰返し、得られた質量当たりの放電容量から、次式を用いてサイクル特性を計算した。

サイクル特性（％）＝（第５０サイクルにおける放電容量／第１サイクルにおける放電容量）×１００

[配向度]

評価電池に供した作用電極と同じものをＸ線回折分析し、(004)面に由来する2θ=54.6°付近のピーク強度I004と(110)面に由来する2θ=77.4°付近のピーク強度I110の比　I004/I110を配向度として測定した。

[0097]

[表1]

表1	球状化/楕円体状化天然黒鉛(A)				バルクメソフェーズ黒鉛化物(B)				鱗片状黒鉛(C)				負極	リチウムイオン二次電池特性					
	平均粒子径(μm)	平均アスペクト比	質量割合(%)	付着物	平均粒子径(μm)	平均アスペクト比	質量割合(%)	付着物	平均粒子径(μm)	平均アスペクト比	質量割合(%)	付着物	配向度	放電容量(mAh/g)	初期充放電効率(%)	急速充電率(%)	急速放電率(%)	サイクル特性(%)	備考
実施例1	18	1.4	75	-	15	1.6	20	-	5	20	5	-	16.5	362	94.3	64	93	86	
実施例2	18	1.4	75	炭素質	15	1.6	20	-	5	20	5	炭素質	10.2	360	95.0	67	94	88	
実施例3	18	1.4	90	炭素質	15	1.6	5	-	5	20	5	炭素質	18.4	365	94.5	63	90	84	
実施例4	18	1.4	62	炭素質	15	1.6	33	-	5	20	5	炭素質	8.3	356	94.4	65	96	88	
実施例5	18	1.4	69	炭素質	15	1.6	18	-	5	20	13	炭素質	16.0	363	94.1	63	90	83	
比較例1	18	1.4	100	-									32.7	366	93.7	58	82	68	
比較例2	18	1.4	100	炭素質									26.5	364	94.5	62	86	73	
比較例3					15	1.6	100	-					5.8	340	93.3	60	98	86	※
比較例4									5	20	100	-	42.6	366	87.8	53	62	20	
比較例5									5	20	100	炭素質	35.4	365	90.2	58	74	46	
比較例6	18	1.4	92	炭素質	15	1.6	3	-	5	20	5	炭素質	22.1	363	94.6	63	88	78	
比較例7	18	1.4	55	炭素質	15	1.6	40	-	5	20	5	炭素質	7.2	354	94.1	64	93	86	※
比較例8	18	1.4	80	炭素質	15	1.6	20	-					9.4	359	95.0	61	92	78	
比較例9	18	1.4	67	炭素質	15	1.6	16	-	5	20	17	炭素質	23.3	361	91.5	55	70	41	
実施例6	19	1.4	75	黒鉛質	15	1.6	20	-	5	20	5	炭素質	10.4	364	95.2	63	95	88	
実施例7	18	1.4	75	炭素質シリカ	15	1.6	20	-	5	20	5	炭素質シリカ	9.8	360	94.8	70	94	92	
実施例8	18	1.4	75	炭素質シリカ	15	1.6	20	-	5	20	5	炭素質	10.0	361	95.0	67	94	90	
実施例9	18	1.4	75	炭素質	15	1.6	20	-	5	20	5	炭素質シリカ	9.9	361	95.1	66	94	90	
実施例10	28	1.7	75	炭素質シリカ	18	1.6	20	-	10	42	5	炭素質シリカ	17.2	360	95.2	64	91	86	
実施例11	12	1.6	75	炭素質シリカ	8	1.5	20	-	3	13	5	炭素質シリカ	8.8	360	94.3	72	95	90	
実施例12	10	1.8	75	炭素質シリカ	4	1.4	20	-	2	7	5	炭素質シリカ	7.6	360	94.0	74	96	92	
実施例13	18	1.4	75	炭素質シリカ	18	1.6	20	-	4	15	5	炭素質シリカ	9.1	360	94.9	67	92	88	
比較例10	40	2.1	75	炭素質シリカ	18	1.6	20	-	5	20	5	炭素質シリカ	23.9	360	95.3	56	82	73	
比較例11	18	1.4	75	炭素質シリカ	26	1.7	20	-	5	20	5	炭素質シリカ	9.5	360	94.8	58	91	78	※
比較例12	18	1.4	75	炭素質シリカ	15	1.6	20	-	18	62	5	炭素質シリカ	22.3	360	95.3	59	84	75	
比較例13	18	1.4	75	炭素質	15	1.6	20	-	5（非造粒型）	1.2	5	ーシリカ	9.2	360	93.9	58	90	79	
比較例14	18	1.4	75	炭素質	15	1.6	20	-	15（造粒型）	1.7	5	ー	14.7	360	94.0	60	90	81	
実施例14	18	1.4	75	炭素質	15	1.6	20	-	5	20	5	-	11.1	360	94.2	63	94	86	
実施例15	18	1.4	75	-	15	1.6	20	-	5	20	5	炭素質	15.2	361	94.7	62	92	85	
実施例16	18	1.4	75	炭素質	15	1.6	20	炭素質シリカ	5	20	5	炭素質	8.9	360	95.3	71	95	92	
実施例17	18	1.4	75	炭素質	13	1.2	20	-	5	20	5	炭素質	9.1	361	94.6	69	94	92	

※負極合剤層の密度1.75g/cm3において、負極合剤層の一部剥離や銅箔の延びが認められた。

[0098] [表2]

表2	球状化/楕円体状天然黒鉛(A)				バルクメソフェーズ黒鉛化物(B)				鱗片状黒鉛(C)				負極	リチウムイオン二次電池特性				
	平均粒子径(μm)	平均アスペ比	質量割合(%)	付着物	平均粒子径(μm)	平均アスペ比	質量割合(%)	付着物	平均粒子径(μm)	平均アスペ比	質量割合(%)	付着物	配向度	放電容量(mAh/g)	初期充放電効率(%)	急速充電率(%)	急速放電率(%)	サイクル特性(%)	備考
実施例18	18	1.4	75	炭素質シリカ	15	1.6	20	-	5	20	5	炭素質シリカ	8.8	359	95.1	73	95	93	
実施例19	18	1.4	75	炭素質アルミナ	15	1.6	20	-	5	20	5	炭素質	9.8	360	94.7	69	94	92	
実施例20	18	1.4	75	炭素質	15	1.6	20	炭素質酸化チタン	5	20	5	炭素質	8.9	360	95.2	70	94	92	
実施例21	18	1.4	75	炭素質	15	1.6	20	-	5	20	5	炭素質アルミナ	10.0	360	95.0	65	94	90	
比較例15	18	1.4	75	-	15*	1.3*	20*	-	5	20	5	-	16.0	363	93.5	59	91	81	*
比較例16	18	1.4	75	炭素質	15*	1.3*	20*	-	5	20	5	炭素質	9.9	361	94.2	61	92	82	*

*バルクメソフェーズ黒鉛化物をメソフェーズ小球体黒鉛化物に変更した。

[0099] 〔作用電極の作製〕

表1に示すように、作用電極に実施例1の負極材料を用いて得られた評価電池は、活物質層の密度を高くすることができ、かつ、高い質量当たりの放

電容量を示す。このため、体積当たりの放電容量を大幅に向上させることができる。その高い密度においても、急速充電率、急速放電率およびサイクル特性は優れた結果を維持している。

[0100] （実施例２）

〔炭素質材料を付着させた球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ１－１）の調製〕

実施例１で用いた球状化または楕円体状化天然黒鉛（A）100質量部に、軟化点120℃のピッチ粉末（平均粒子径２μm）３質量部およびケッチェンブラック（平均粒子径30nm）0.1質量部を混合し、「メカノフュージョンシステム」に投入し、回転ドラムの周速20m/秒、処理時間30分の条件で、圧縮力、せん断力を繰り返し付与し、メカノケミカル処理を行った。得られた試料を黒鉛るつぼに充填し、非酸化性雰囲気中1000℃で3時間かけて焼成を行った。得られた球状化または楕円体状化天然黒鉛はその表面の大部分に炭化物が膜状に付着していた。

[0101] 〔炭素質材料を付着させた鱗片状黒鉛（Ｃ１）の調製〕

実施例１で用いた鱗片状黒鉛（C）についても前記と同様の条件で炭素質材料を付着させた。得られた鱗片状黒鉛の表面の大部分に炭化物が膜状に付着していることを確認した。

[0102] 実施例１において前記球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ）および前記鱗片状黒鉛（C）を、これら（Ａ１－１）、（C1）に替えた以外は、実施例１と同様にして負極合剤層の密度を1.75g/cm^{3}に調整して作用電極を作製し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表１に示す。

[0103] （実施例３～５）

実施例２において、炭素質材料を付着させた球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ１－１）、バルクメソフェーズ黒鉛化物（B）および炭素質材料を付着させた鱗片状黒鉛（Ｃ１）の質量割合を表１に示すように変更した以外は実施例２と同様にして負極合剤層の密度を1.75g/cm^{3}に調整して作用電極を作製

し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表１に示す。

本発明の規定する質量割合に入る負極材料によって作用電極を作製した場合、負極合剤層の密度を高くすることができ、放電容量、初期充放電効率、急速充電率、急速放電率、サイクル特性のいずれもが優れていた。

[0104] （比較例１）

実施例１で用いた球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ）を単独で負極材料とした以外は、実施例１と同様にして負極合剤層の密度を1.75g/cm^{3}に調整して作用電極を作製し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表１に示す。

[0105] （比較例２）

実施例２で用いた炭素質材料を付着させた球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ１－１）を単独で負極材料とした以外は、実施例１と同様にして負極合剤層の密度を1.75g/cm^{3}に調整して作用電極を作製し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表１に示す。

[0106] 表１に示すように、負極材料として球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ）あるいは炭素質材料を付着させた球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ１－１）を単独で用いた場合には、急速充電率、急速放電率、サイクル特性が不十分であった。

[0107] （比較例３）

実施例１で用いたバルクメソフェーズ黒鉛化物（B）を単独で負極材料とした以外は、実施例１と同様にして負極合剤層の密度を1.75g/cm^{3}に調整して作用電極を作製し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表１に示す。

[0108] 表１に示すように、負極材料としてバルクメソフェーズ黒鉛化物（B）を単独で用いた場合には、負極合剤層の密度を1.75g/cm^{3}に調整する際に高いプレス圧力を必要とし、集電体である銅箔が延び、活物質層の一部が剥離した。非剥離部について充放電試験を行ったところ、放電容量、初期充放電効率、

急速充電率、サイクル特性が不十分であった。

[0109] （比較例４）

実施例１で用いた鱗片状黒鉛（C）を単独で負極材料とした以外は、実施例１と同様にして負極合剤層の密度を1.75g/cm^{3}に調整して作用電極を作製し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表１に示す。

[0110] （比較例５）

実施例２で用いた炭素質材料を付着させた鱗片状黒鉛（Ｃ１）を単独で負極材料とした以外は、実施例１と同様にして負極合剤層の密度を1.75g/cm^{3}に調整して作用電極を作製し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表１に示す。

[0111] 表１に示すように、鱗片状黒鉛（C）または炭素質材料を付着させた鱗片状黒鉛（Ｃ１）を単独で用いた場合には、初期充放電効率、急速充電率、急速放電率、サイクル特性が不十分であった。

[0112] （比較例６～９）

実施例２において、炭素質材料を付着させた球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ１－１）、バルクメソフェーズ黒鉛化物（B）および炭素質材料を付着させた鱗片状黒鉛（Ｃ１）の質量割合を表１に示すように変更した以外は実施例２と同様にして負極合剤層の密度を1.75g/cm^{3}に調整して作用電極を作製し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表１に示す。

本発明の規定する質量割合を逸脱した負極材料によって作用電極を作製した場合、放電容量、初期充放電効率、急速充電率、急速放電率、サイクル特性のうちのいずれかが不十分であった。

[0113] （実施例６）

〔黒鉛質材料を付着させた球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ２－１）の調製〕

実施例１で用いた球状化または楕円体状化天然黒鉛（A）100質量部に、軟

化点120℃のピッチ粉末（平均粒子径２μm）２５質量部を混合し、「メカノフュージョンシステム」に投入し、回転ドラムの周速20m/秒、処理時間30分の条件で、圧縮力、せん断力を繰り返し付与し、メカノケミカル処理を行った。得られた試料を黒鉛るつぼに充填し、非酸化性雰囲気中1000℃で3時間かけて焼成を行った。次いで、非酸化性雰囲気中3000℃で5時間かけて黒鉛化処理を行い、黒鉛質材料を付着させた球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ２－１）を調製した。得られた球状化または楕円体状化天然黒鉛はその表面の大部分に黒鉛化物が膜状に付着していた。

得られた黒鉛質材料を付着させた球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ２－１）の平均粒子径は19μm、平均格子面間隔d_{002}は0.3357nm、比表面積は1.2m^2/gであった。

[0114] 実施例２において前記炭素質材料を付着させた球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ１－１）を、（Ａ２－１）に替えた以外は、実施例２と同様にして負極合剤層の密度を1.75g/cm^3に調整して作用電極を作製し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表１に示す。

[0115]（実施例７）

〔金属酸化物微粒子を埋設させた球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ３）の調製〕

実施例２で用いた炭素質を付着させた球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ１－１）100質量部に、シリカ粉末（平均粒子径50nm）0.5質量部を混合し、「メカノフュージョンシステム」に投入し、回転ドラムの周速20m/秒、処理時間30分の条件で、圧縮力、せん断力を繰り返し付与し、メカノケミカル処理を行った。得られた球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ３）は表面の炭化物の被膜にシリカ粉末が均一に埋設されていた。

[0116]〔金属酸化物微粒子を埋設させた鱗片状黒鉛（Ｃ１’）の調製〕

実施例２で用いた炭素質を付着させた鱗片状黒鉛（Ｃ１）についても前記と同様の条件でシリカ粉末を埋設させた。得られた鱗片状黒鉛（Ｃ１’）は、表

面の炭化物の被膜にシリカ粉末が均一に埋設されていた。

[0117] 実施例２において前記炭素質を付着させた球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ１－１）および前記炭素質を付着させた鱗片状黒鉛（Ｃ１）を、これら（Ａ３）、（C1’）に替えた以外は、実施例２と同様にして負極合剤層の密度を1.75g/cm^{3}に調整して作用電極を作製し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表１に示す。

[0118] （実施例８～９）

実施例７において、（Ａ１－１）又は（Ａ３）、バルクメソフェーズ黒鉛化物（B）、および、（Ｃ１）又は（Ｃ１’）の組み合わせを表１に示すように変更した以外は実施例７と同様にして負極合剤層の密度を1.75g/cm^{3}に調整して作用電極を作製し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表１に示す。

[0119] （実施例１０～１３）

実施例７において、金属酸化物微粒子を埋設させた球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ３）、バルクメソフェーズ黒鉛化物（B）および／または金属酸化物微粒子を埋設させた鱗片状黒鉛（Ｃ１’）の平均粒子径を表１に示すように変更した以外は実施例７と同様にして負極合剤層の密度を1.75g/cm^{3}に調整して作用電極を作製し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表１に示す。

[0120] 本発明の規定する平均粒子径範囲に入る負極材料によって作用電極を作製した場合、負極合剤層の密度を高くすることができ、放電容量、初期充放電効率、急速充電率、急速放電率、サイクル特性のいずれもが優れていた。

[0121] （比較例１０～１２）

実施例７において、（Ａ３）、バルクメソフェーズ黒鉛化物（B）および（Ｃ１’）の平均粒子径を表１に示すように変更した以外は実施例７と同様にして負極合剤層の密度を1.75g/cm^{3}に調整して作用電極を作製し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表１に示す。

[0122] 本発明の規定する平均粒子径範囲を逸脱した負極材料によって作用電極を作製した場合、放電容量、初期充放電効率、急速充電率、急速放電率、サイクル特性のうちのいずれかが不十分であった。

[0123] （比較例１３）

実施例２において、鱗片状黒鉛（Ｃ１）に代えて下記の平均アスペクト比が小さい非造粒型黒鉛を試作し用いた。

コールタールピッチを不活性雰囲気中450℃で90分間加熱処理し、メソフェーズ小球体をピッチマトリックス中に３５質量％生成させた。その後、タール中油を用いて、メソフェーズ小球体を溶解抽出し、濾過によって分離し、窒素雰囲気中120℃で乾燥した。これを窒素雰囲気中600℃で３時間加熱処理して、メソフェーズ小球体焼成物を調製した。

この焼成物を粉砕し、黒鉛るつぼに充填して、非酸化性雰囲気下、３１５０℃で５時間かけて黒鉛化した。次いで、得られた黒鉛化物100質量部に、シリカ粉末（平均粒子径50nm）0.5質量部を混合し、「メカノフュージョンシステム」に投入し、回転ドラムの周速20m/秒、処理時間30分の条件で、圧縮力、せん断力を繰り返し付与し、メカノケミカル処理を行った。得られた黒鉛の表面にはシリカ粉末が均一に埋設されていた。

得られた非造粒型メソフェーズ小球体黒鉛化物は、平均アスペクト比が１．２の角が取れた塊状であり、平均粒子径は５μｍ、平均格子面間隔d_{002}は0.3360nm、比表面積は4.2m^2/gであった。

鱗片状黒鉛（Ｃ１）を前記の非造粒型黒鉛に変更した以外は実施例２と同様にして負極合剤層の密度を1.75g/cm^3に調整して作用電極を作製し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表１に示す。

[0124] 本発明の規定する鱗片状黒鉛の平均アスペクト比範囲を逸脱した負極材料によって作用電極を作製した場合、急速充電率、サイクル特性が不十分であった。

[0125] （比較例１４）

実施例２において、鱗片状黒鉛（Ｃ１）に代えて下記の平均アスペクト比が小さい造粒型黒鉛を試作し用いた。

コークス粒子（平均粒子系５μｍ）８０質量部とコールタールピッチ20質量部を、ニ軸ニーダーを用いて、200℃で１時間混練した。混練生成物を２００℃で箱型に成形した後、非酸化性雰囲気下、3150℃で５時間かけて黒鉛化を行った。得られた黒鉛化物を粉砕し、造粒型黒鉛を調製した。

得られた造粒型黒鉛は、平均アスペクト比が１．７の塊状集合体であり、平均粒子径は１５μｍ、平均格子面間隔d_{002}は0.3358nm、比表面積は3.2m^2/gであった。

鱗片状黒鉛（Ｃ１）を前記の造粒型黒鉛に変更した以外は実施例２と同様にして負極合剤層の密度を1.75g/cm^3に調整して作用電極を作製し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表１に示す。

[0126] 本発明の規定する鱗片状黒鉛の平均アスペクト比範囲を逸脱した負極材料によって作用電極を作製した場合、急速充電率、サイクル特性が不十分であった。

[0127]（実施例１４、１５）

実施例２において、（Ａ１－１）、および、（Ｃ１）の組み合わせを表１に示すように変更した以外は実施例２と同様にして負極合剤層の密度を1.75g/cm^3に調整して作用電極を作製し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表１に示す。

[0128]（実施例１６）

〔金属酸化物微粒子を埋設させたバルクメソフェーズ黒鉛化物（B1’）の調製〕

実施例２で用いたバルクメソフェーズ黒鉛化物（B）についても実施例２で用いたA1-1と同様にして炭化物を付着させた。次いで、得られた炭素質材料が付着されたバルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ１）に、実施例７で用いた球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ３）と同様にしてシリカ粉末を均一に埋設

させ、金属酸化物微粒子を埋設させたバルクメソフェーズ黒鉛化物（B1’）を調製した。

[0129] 実施例２において、バルクメソフェーズ黒鉛化物（B）を前記（B1’）に変更した以外は実施例２と同様にして負極合剤層の密度を1.75g/cm^{3}に調整して作用電極を作製し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表１に示す。

[0130]（実施例１７）

実施例２において、バルクメソフェーズ黒鉛化物（B）を調製する際に、バルクメソフェーズの粉砕方式を変えて、平均アスペクト比と平均粒子径を変更した以外は実施例２と同様にして負極合剤層の密度を1.75g/cm^{3}に調整して作用電極を作製し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表１に示す。

[0131]（実施例１８）

実施例７で調製した金属酸化物微粒子を埋設させた球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ３）、実施例１６で調製した金属酸化物微粒子を埋設させたバルクメソフェーズ黒鉛化物（B1’）および実施例７で調製した金属酸化物微粒子を埋設させた鱗片状黒鉛（C１’）を用いて、実施例１と同様にして負極合剤層の密度を1.75g/cm^{3}に調整して作用電極を作製し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表２に示す。

[0132]（実施例１９）

〔金属酸化物微粒子を埋設させた球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ３’）の調製〕

金属酸化物としてシリカに替えてアルミナを用いた以外は、実施例７と同様にして、アルミナを埋設させた球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ３’）を調製した。

実施例２において、炭素質材料を付着させた球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ１－１）を上記（Ａ３’）に変更した以外は、実施例２と同様にし

て負極合剤層の密度を1.75g/cm^{3}に調整して作用電極を作製し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表２に示す。

[0133] （実施例２０）

〔金属酸化物微粒子を埋設させたバルクメソフェーズ黒鉛化物（B1’’）の調製〕

実施例１６において金属酸化物としてシリカに替えて酸化チタンを用いた以外は、実施例１６と同様にして酸化チタンを埋設させたバルクメソフェーズ黒鉛化物（B1’’）を調製した。

実施例２において、バルクメソフェーズ黒鉛化物（B）を前記（B1’’）に変更した以外は実施例２と同様にして負極合剤層の密度を1.75g/cm^{3}に調整して作用電極を作製し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表２に示す。

[0134] （実施例２１）

〔金属酸化物微粒子を埋設させた鱗片状黒鉛（C１’’）の調製〕

金属酸化物としてシリカに替えてアルミナを用いた以外は、実施例７と同様にして、アルミナを埋設させた鱗片状黒鉛（C１’’）を調製した。

実施例２において、炭素質材料を付着させた鱗片状黒鉛（C１）を前記（C１’’）に変更した以外は実施例２と同様にして負極合剤層の密度を1.75g/cm^{3}に調整して作用電極を作製し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表２に示す。

[0135] （比較例１５）

（メソフェーズ小球体黒鉛化物の調製）

コールタールピッチを不活性雰囲気中450℃で90分間加熱処理し、メソフェーズ小球体をピッチマトリックス中に３５質量％生成させた。その後、タール中油を用いて、メソフェーズ小球体を溶解抽出し、濾過によって分離し、窒素雰囲気中120℃で乾燥した。これを窒素雰囲気中600℃で３時間加熱処理して、メソフェーズ小球体焼成物を調製した。

この焼成物を粉砕し、黒鉛るつぼに充填して、非酸化性雰囲気下、３０００℃で５時間かけて黒鉛化して、メソフェーズ小球体黒鉛化物を得た。

実施例１において、バルクメソフェーズ黒鉛化合物（B）を上記のとおり調製したメソフェーズ小球体黒鉛化物に変更した以外は実施例１と同様にして負極合剤層の密度を1.75g/cm^{3}に調整して作用電極を作製し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表２に示す。

[0136] （比較例１６）

実施例２において、バルクメソフェーズ黒鉛化合物（B）を比較例１５で調製したメソフェーズ小球体黒鉛化物に変更した以外は実施例２と同様にして負極合剤層の密度を1.75g/cm^{3}に調整して作用電極を作製し、評価電池を作製した。実施例１と同様の充放電試験を行い、電池特性の評価結果を表２に示す。

産業上の利用可能性

[0137] 本発明の負極材料は、搭載する機器の小型化および高性能化に有効に寄与するリチウムイオン二次電池の負極材料に用いることができる。

符号の説明

[0138] １　外装カップ

２　作用電極（負極）

３　外装缶

４　対極（正極）

５　セパレータ

６　絶縁ガスケット

７ａ、７ｂ　集電体

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）平均粒子径が５～３５μｍで、平均アスペクト比が２．０未満である球状化または楕円体状化天然黒鉛、

（Ｂ）平均粒子径が２～２５μｍで、平均アスペクト比が２．０未満であるバルクメソフェーズ黒鉛化物、及び

（Ｃ）平均粒子径が１～１５μｍでありかつ前記バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）の平均粒子径よりも小さく、平均アスペクト比が５．０以上である鱗片状黒鉛を、下記式（１）および下記式（２）を満たす質量割合で含む、リチウムイオン二次電池用負極材料：

ａ：ｂ＝（６０～９５）：（４０～５）（１）

（ａ＋ｂ）：ｃ＝（８５以上～１００未満）：（１５以下～０超）（２）

ここで、ａ、ｂおよびｃは、前記（Ａ）、前記（Ｂ）および前記（Ｃ）各成分の質量を示す。

[請求項2] 前記球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ）が、その表面の少なくとも一部に炭素質材料または黒鉛質材料が付着した、球状化または楕円体状化天然黒鉛を含む請求項１に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

[請求項3] 前記バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）が、タール類及び／又はピッチ類を熱処理し、粉砕、酸化、炭化、黒鉛化してなるバルクメソフェーズ黒鉛化物を含む請求項１または２に記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

[請求項4] 前記バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）の平均粒子径が、前記球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ）の平均粒子径よりも小さいことを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

[請求項5] 前記鱗片状黒鉛（Ｃ）が、その表面の少なくとも一部に炭素質材料が付着した、鱗片状黒鉛を含む請求項１～４のいずれかに記載のリチ

ウムイオン二次電池用負極材料。

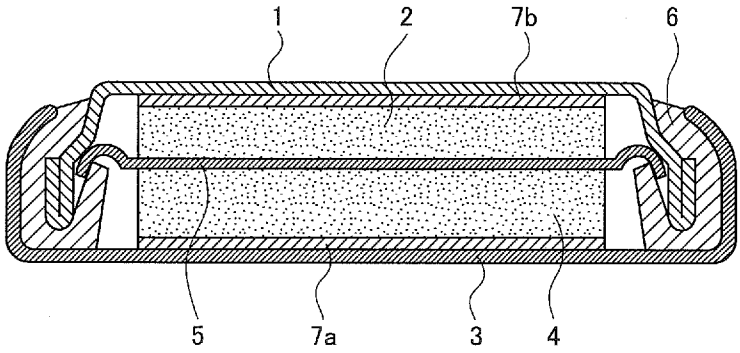
[請求項6] 前記球状化または楕円体状化天然黒鉛（Ａ）、前記バルクメソフェーズ黒鉛化物（Ｂ）および前記鱗片状黒鉛（Ｃ）のうちの少なくとも一つ又は全部が、その表面に金属酸化物が埋設されたものを含む請求項１～５のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極材料。

[請求項7] 請求項１～６のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用負極材料を活物質の主要構成素材として用い、該活物質層の密度が１．７ｇ／ｃｍ^{3}以上である、リチウムイオン二次電池負極。

[請求項8] 前記リチウムイオン二次電池負極のＸ線回折における（００４）面の回折ピーク強度Ｉ００４と（１１０）面の回折ピーク強度Ｉ１１０の比Ｉ００４／Ｉ１１０が２０以下である請求項７に記載のリチウムイオン二次電池負極。

[請求項9] 請求項７又８に記載のリチウムイオン二次電池負極を有するリチウムイオン二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/000831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/587(2010.01)i, *H01M4/133*(2010.01)i, *H01M4/36*(2006.01)i, *C01B31/04*(2006.01)n

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, H01M4/133, H01M4/36, C01B31/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
E,X	JP 2012-133981 A (JFE Chemical Corp.), 12 July 2012 (12.07.2012), claims; paragraphs [0005], [0040], [0042], [0052], [0054]; example 18 & WO 2012/086826 A1 & TW 201232906 A	1,2,4-7,9
A	JP 2011-9051 A (JFE Chemical Corp.), 13 January 2011 (13.01.2011), claims; table 1 (Family: none)	1-9
A	JP 2003-68301 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 07 March 2003 (07.03.2003), claims; table 1 (Family: none)	1-9

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 April, 2013 (02.04.13)	16 April, 2013 (16.04.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/000831

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-340157 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 08 December 2005 (08.12.2005), tables 1-1 to 1-3 (Family: none)	1-9
A	JP 2011-138680 A (Panasonic Corp.), 14 July 2011 (14.07.2011), claims; paragraphs [0046] to [0050] (Family: none)	1-9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０００８３１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/587(2010.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, C01B31/04(2006.01)n

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））

Int.Cl.　H01M4/587, H01M4/133, H01M4/36, C01B31/04

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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
E, X	JP 2012-133981 A（ＪＦＥケミカル株式会社）2012.07.12, 特許請求の範囲,【0005】,【0040】,【0042】,【0052】,【0054】,実施例18 & WO 2012/086826 A1 & TW 201232906 A	1,2,4-7,9
A	JP 2011-9051 A（ＪＦＥケミカル株式会社）2011.01.13, 特許請求の範囲,表１（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2003-68301 A（日立マクセル株式会社）2003.03.07, 特許請求の範囲,表１（ファミリーなし）	1-9

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、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 ０２．０４．２０１３	国際調査報告の発送日 １６．０４．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　９８３６ 松嶋　秀忠 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

C（続き）．　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 2005-340157 A（三洋電機株式会社）2005.12.08，表１－１～表１－３（ファミリーなし）	1-9
A	JP 2011-138680 A（パナソニック株式会社）2011.07.14，特許請求の範囲，【0046】-【0050】（ファミリーなし）	1-9