

說明書發明人續頁

發明人 2

姓 名：(中文) 長山勝博

(英文) 長山勝博

住居所地址：(中文) 日本國千葉縣千葉市中央區川崎町一番地
川崎製鐵株式會社技術研究所內

(英文)

發明人 3

姓 名：(中文) 羽多野仁美

(英文) 羽多野仁美

住居所地址：(中文) 日本國千葉縣千葉市中央區川崎町一番地
川崎製鐵株式會社技術研究所內

(英文)

發明人 4

姓 名：(中文) 佐藤則夫

(英文) 佐藤則夫

住居所地址：(中文) 日本國千葉縣千葉市中央區川崎町一番地
川崎製鐵株式會社技術研究所內

(英文)

發明人 5

姓 名：(中文) 北川淳一

(英文) 北川淳一

住居所地址：(中文) 日本國東京都台東區藏前二丁目一七番四號
河藏前大樓 阿杜卡姆可股份有限公司內(英文) 日本國東京都台東區藏前2丁目17番4号
リバー蔵前ビル アドケムコ株式会社
內

說明書發明人續頁

發明人 6

姓 名：(中文) 田林一晃

(英文) 田林一晃

住居所地址：(中文) 日本國東京都台東區藏前二丁目一七番四號
河藏前大樓 阿杜卡姆可股份有限公司內

(英文) 日本国東京都台東区蔵前2丁目17番4号

リバー蔵前ビル アドケムコ株式会社
内

捌、聲明事項

■主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1.日本 ; 2002/07/30 ; 2002-221238

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於放電量大且初期放電效率高的鋰離子二次電池及其構成材料。具體來說，（是至少由 3 種結晶性不同之石墨所形成的複合石墨材料及其製造方法、以及使用該複合石墨材料的負極材料、負極以及鋰離子二次電池）。

【先前技術】

近年來，隨著電子機器的小型化以及性能的提高，對於電池的高能量密度化的需求也日趨高漲。相較於其他類型的二次電池，由於鋰離子二次電池可藉由高電壓化來提高能量密度因而備受各界矚目。鋰離子二次電池是以負極、正極以及非水電解質作為主要的構成要素。由非水電解質所產生鋰離子，在充放電的過程中游移於負極與正極之間，形成二次電池。

（通常，上述鋰離子二次電池的負極材料是使用碳材料。而上述的碳材料，又以具有絕佳放電性、大放電量及電位均等性的石墨最具發展潛力）（請參閱日本特公昭 62-23433 號公報等）。

石墨，由於其縮合多環（Condensed-ring）六角網平面（本案中稱為碳網面）所衍生而成之立體結晶規則性（本案中稱為結晶性）的發達程度，可輕易於鋰的層間（interlayer）形成安定的化合物。（因此，有研究報告指出因石墨的高結晶性，可在碳網面的層間內插入大量的

(2)

鋰，故能增進放電量)(如 1993 年日本電氣化學及工業化學協會，61(2),1383 等報告)。(也有報告指出，藉由插入該碳網面層間之鋰的數量所形成的各種層結構，可在其共存的領域內產生平均且近乎鋰金屬的高電位)(1993 年 J.Electrochem.Soc.,Vol.140,9,2490 等報告)。因此，當作爲組合電池使用時，可獲得極高的輸出電力。一般而言，當使用石墨作爲負極材料時的理論容量，最終是以石墨與鋰所形成之最佳石墨層間化合物 LiC_6 的放電量作爲基準，其最大放電量爲 372 mAh/g。

(但是，採用石墨作爲負極材料的鋰離子二次電池中，倘若石墨結晶性過高，容易於首次進行充電時再石墨表面產生電解液分解之類的副作用。該副作用將使分解的衍生物持續堆積於石墨表面，直到形成石墨電子無法直接移動至溶劑的厚度爲止)。(由於首次充電時的副作用與電池反應無關，因此在首次放電的過程中，將明顯增加無法釋出放電量的所謂「不可逆容量」。換言之，也就是指首次充電量與首次放電量之比率(本文中稱爲首次放電效率)不彰的問題(如 1970 年 J.Electrochem.Soc.,Vol.117 222 等)。不可逆容量則如下列計算式所示：

$$\text{不可逆容量} = \text{首次充電量} - \text{首次放電量}$$

此外，也有報告指出共同插入溶劑分子與鋰離子將造成時膜表面層剝落，剝落後外露的石墨表面與電解液產生反應導致初期充放電效率不彰的情形(如 1990 年 J.Electrochem.Soc.,Vol.137 2009 等)。

(3)

而用來解決上述初期充放電率不彰的手段，如業界所熟知追加二次電池之正極材料的方法。但是添加多餘的正極材料，將導致降低能量密度的新問題產生。

如上所述地，在採用石墨作為負極材料的鋰離子二次電池中，對同樣依賴石墨結晶度的放電量與初期放電效率而言，必須同時兼顧大放電量級高初期放電率的要求是背道而馳的。

於是發展出一種：採用有利於增加放電量之高結晶性的石墨作為核心，並在其表面覆蓋有利於提高初期放電效率之低結晶性石墨或碳的雙層結構來解決上述的問題。因為低結晶性的碳的放電量低，故與電解液產生分解反應性也較低。

而這種採用不同結晶性之雙層結構碳材料與傳統技術最大的不同在於：

(1) 採用丙烷、苯等有機化合物之熱分解所衍生的低結晶性碳，覆蓋作為核心之高結晶性石墨的表面（譬如日本特開平 4-368778 號公報、特開平 5-275076 號公報）。

(2) 採用液態的瀝青包覆或浸泡作為核心的高結晶性石墨後，以 1000℃ 左右的溫度進行燒結，在其表層形成低結晶性的石墨（譬如日本特開平 5-121066 號公報、特開平 5-217604 號公報、日本特開平 6-845168 號公報、特開平 11-541123 號公報及日本特開 2000-229924 號公報）。

(4)

(3) 採用可藉由 3000°C 左右之燒結形成石墨的碳 (本文中稱為易石墨化碳) , 譬如焦炭 , 於氣態或液態的氧化性環境中 , 以 300°C 左右的溫度進行氧化處理後形成石墨 (譬如日本特開平 10-326611 號公報、特開平 10-2186156 號公報) 。

(4) 組合上述 (1) ~ (3) 的方法者 (譬如日本特開平 10-214615 號公報、特開平 10-284080 號公報) 。

但是 , 無論上述的哪一種方法 , 均無法充分滿足近年來對增加放電量的需求標準。

而 , 就工業生產的觀點來看 , 由於上述 (1) 與 (4) 的製作過程繁瑣 , 以致生產本過高並具有生產上的困難。更由於難以控制其表面之低結晶碳的厚度 , 因而產生比表面積 (specific surface area) 與體密度 (bulk density) 之粉體特性、及放電量與初期放電效率之電池特性不穩定的問題。

此外 , 上述 (2) 的方法中 , 當利用 1000°C 進行燒結之際 , 將使表層的低結晶性碳之間產生熔著 , 在其產生碎裂的狀態下 , 表層的低結晶性碳將由作為核心的石墨處剝落 , 進而導致比表面積與體密度之粉體特性、及放電量與初期放電效率之電池特性不彰的問題。

在上述 (1) 、 (2) 的方法中 , 由於核心的石墨與表層的低結晶性碳在充放電的過程中所產生之膨脹與收縮的反應不一致 , 隨著充覆充放電次數的增加 , 教導至表層的低結晶性碳剝落 , 引發與上述相同的問題產生。

(5)

在上述（3）的方法中，爲了獲得高初期充放電的效率，必須降低高度氧化厚的表層結晶性，連帶地也降低表層本身及其內部之易石墨化碳的結晶性，導致即使利用高溫形成石墨化也無法獲得充分結晶性，進而產生放電量低落的問題。

（電池的放電量，是取決於增加每個構成負極之石墨容積的放電量）。（因此，爲了增加電池的放電量，最有效的方法是將每個單位重量的放電量（mAh/g）大的石墨充填成高密度的方式）。但是，利用將石墨充填成高密度以形成負極，將產生上述（1）、（2）中所述，石墨與表層之低結晶性碳間貼著力不足的傾向。一旦如此，低結晶性碳的披膜將由石墨的表面剝離，使得與電解液產生高反應性的石墨表面外露，導致初期放電效率下降的問題產生。

本發明的目的是獲得一種：可達到採用石墨作爲鋰離子二次電池之負極材料時無法兼顧之大放電量及高初期充放電效率的鋰離子二次電池。具體來說，本發明的目的是提供一種：可同時滿足兩種性能的石墨材料及其製造方法、以及使用該複合石墨材料的負極材料、負極以及鋰離子二次電池。除此之外，本發明更提供一種：可於製造複合石墨材料的過程中，可抑制熔著、且生產性極佳的製造方法。

【發明內容】

換言之，本發明的複合石墨材料，其具備的構造爲：

(6)

在於石墨 A 的外側具有結晶性較該石墨 A 更低的石墨 B，且該石墨 B 的外表面的至少其中一部份是存在著結晶性較該石墨 B 更低的石墨 C。

而，該複合石墨材料，以具有該石墨 B 來披覆該石墨 A，並且以該石墨 C 來披覆該石墨 B 的構造者較佳。

而，無論上述的哪一種石墨材料，皆以球狀或者橢圓體狀的造粒物最為合適。

此外，無論上述的哪一種石墨材料，整體上以碳網面層的面間隔 (d_{002}) 是 0.3365nm 以下，結晶子的 C 軸方向的大小 (L_c) 是 40nm 以上，拉曼光譜的 1360cm^{-1} 的峰值強度 (I_{1360}) 相對於 1580cm^{-1} 的峰值強度 (I_{1580}) 的比值 (I_{1360}/I_{1580}) 是 0.05 以上 0.30 以下者最為合適。

(又，無論上述的哪一種石墨材料，前述石墨 A 以鱗片狀石墨者最為合適。)

再者，無論上述的哪一種石墨材料，前述石墨 A 之碳網面層的面間隔 (d_{002}) 最好低於是 0.3358nm 以下。

(無論上述的哪一種石墨材料，前述石墨 B 之碳網面層的面間隔 (d_{002}) 最好低於是 0.3370nm 以下。)

而，本案也提供一種含有上述任何一項所述之複合石墨材料的鋰離子二次電池用的負極材料。

又，本案也提供一種含有上述任何一項所述之複合石墨材料的鋰離子二次電池用的負極。

本案也提供一種含有上述任何一項所述之負極的鋰離子二次電池。

(7)

最後，本發明提供一種複合石墨材料之製造方法，是用以製造具有：在於石墨 A 的外側具有較之該石墨 A 更低的結晶性的石墨 B，且該石墨 B 的外表面的至少其中一部份是存在著較之該石墨 B 更低的結晶性的部分的構造之複合石墨材料，該製造方法是具有：在於石墨的外側附著上具有易於石墨化特性的碳的過程；以使該具有易於石墨化特性的碳實質上尚未石墨化的程度，對於該附著體進行第一次燒結的過程；對於該第一次燒結體，以實質上不加以粉碎的方式施予機械能量而予以改質的過程；對於該改質體進行直到該具有易於石墨化特性的碳實質上已經石墨化為止的第二次燒結的過程。

在上述的製造方法中，前述石墨以鱗片狀石墨最為合適。

此外，無論上述的哪一種製造方法中，前述石墨之碳網面層的面間隔（ d_{002} ）最好低於 0.3358nm 以下。

而無論上述的哪一種製造方法中，前述具有易於石墨化特性的碳最好是由：焦油、瀝青以及中間相所組成的群組中所選出的至少一種。

再者，無論上述的哪一種製造方法中，最好在進行前述附著過程之前，具有將該石墨予以造粒的過程。

而，無論上述的哪一種製造方法中，前述附著過程最好是利用：融熔、溶解或分散所選出的至少一種方法先將該具有易於石墨化特性的碳變成液狀，再使其附著於該石墨上。

(8)

又，無論上述的哪一種製造方法中，前述第一次燒結過程最好是使得該具有易於石墨化特性的碳中所殘留的揮發成分變成 2.0 質量 % 以上 20 質量 % 以下。

最後，無論上述的哪一種製造方法中，最好於前述第一次燒結過程後，具有將二次凝集以上的凝集體加以碎解（disagglomerate）的過程。

【實施方式】

接下來，對本發明進行詳細的說明。

本發明的複合式石墨材料，其具備的構造為：在於石墨 A 的外側具有結晶性較該石墨 A 更低的石墨 B，且該石墨 B 的外表面的至少其中一部份是存在著結晶性較該石墨 B 更低的石墨 C。

據此，本發明的複合石墨材料，首先其所謂的一次結構，是在石墨 A 的外側具有結晶性較該石墨 A 更低的石墨 B。這裡所指的「石墨 A 的外側」，可為該石墨 A 的外表面全體或者局部。因此，該一次結構亦可形成複數個該石墨 A 由外部該石墨 B 包覆的樣態。舉例來說，可由 2 個石墨 A 將石墨 B 包夾成啞鈴狀。在上述的任何一種狀態下，即使該石墨 B 形成局部間斷，或者沒有間斷地使該石墨 A 的局部外露都沒有關係。

上述一次結構的狀態整理如下所示：

- (1) 石墨 B 附著於 1 個石墨 A，或者石墨 B 包覆 1 個石墨 A 的狀態。

(9)

(2) 聚集複數個上述(1)的狀態。

(3) 複數個石墨 A 被石墨 B 所包覆。

(4) 聚集複數個上述(3)的狀態。

(亦可將上述的狀態中的任何 1 種或 2 種以上加以組合。而其中以(3)的狀態最佳)。特別是由石墨 B 包覆複數個石墨 A，且形成近似球形者最為合適)。

(構成本發明中複合石墨材料的石墨 C，只需存在上述一次結構之石墨 B 外表面的局部即可)。其中又以存在石墨 B 整個外表面上，並與石墨 B 形成一體者最佳。而，本發明中所述的石墨，除了石墨本身之外，也含有部分用來使石墨之間產生結合的碳質，業界將其稱為「石墨質材料」。

在本發明中，(石墨 A 的結晶性高於石墨 B。舉例來說，石墨 A 可為人造石墨、天然石墨、膨脹石墨、石墨碳纖維、石墨化碳黑等)。其中更含有使中間相燒結碳(原料為焦油、瀝青)、中間相小球體、焦炭(生焦炭、濕焦炭、瀝青焦炭、天然焦炭、石油焦炭等)之類的易石墨化碳經 3000℃ 左右處理後的石墨化物質。其中以有助於獲得大放電量的高結晶性石墨最佳，特別是天然石墨最適合)。

(石墨的結晶性，可由 X 光廣角繞射法中之碳網面層的面間隔(d_{002})來判斷)。換言之，採用 CuK α 光作為 X 光源，並以高純度的矽作為標準物質來測量石墨(002)的繞射峰值，再藉由該峰值位置算出 d_{002} 。計算的方法是

(10)

根據學振法（日本學術振興會第 117 委員會所製定的測定法），具體的方可適用如「碳纖維」第 733~742 頁（近代編輯社，1986 年 3 月發行）所記載的方法。

（在本發明中，雖然並未特別限定石墨 A 的結晶性必須高於石墨 B，但以 d_{002} 低於 0.3358nm 以下者最為適當。）

石墨 A 的形狀可為球狀、橢圓體狀、鱗片狀、塊狀、板狀、纖維狀及粒狀等各種形狀。即使利用塊狀的石墨加工而成者亦無妨。

而石墨 A 又以鱗片狀的石墨最為合適。其中，又以聚集或造粒出複數個鱗片狀石墨，並形成球狀或橢圓體狀的外形者最佳。在這種情形下，雖然在最後所獲得的複合石墨材料中，石墨 A 以形成球狀或橢圓體狀者較佳，但如果預先造粒出複數鱗片狀石墨，並使其形成緊密的球狀或橢圓體狀的石墨 A 則更為合適。具體來說，造粒成緊密的球狀或橢圓體狀的石墨 A，其造粒體的空隙率以低於 50 體積 % 以下者為宜，其中又以低於 30 體積 % 以下者最佳。倘若造粒體的空隙率低於 50 體積 % 以下，將使後續加工過程中易石墨化性碳形成適當的附著量，可輕易獲得充分的放電量。況且，一旦複合石墨材料中不易殘存空隙的話，即使製作出高密度的負極，也恐有複合石墨材料破裂導致初期衝放電效率下降之虞。

（石墨 A 的粒子徑，根據體積換算以 1~100 μ m 較為合適，其中又以 2~30 μ m 最為適當。）

(11)

石墨 A 與石墨 B 的比例，就石墨 B 的質量單位來說，石墨 A 最好為 50~1000 質量單位，其中石墨 A 的比例又以 100~2000 質量單位最佳。

本發明的石墨 B，只要是結晶性低於石墨 A 者，無論哪種石墨皆適用。譬如，（石墨 B 可為易石墨化性碳的石墨化物。所謂的易石墨化性碳，是指藉由 3000℃ 左右的鍛燒而轉變成石墨的碳）易石墨化性碳中的成分，可藉由如增加一次 QI (Primary Quinoline Insoluble) 的比例、或降低若干石墨化時的溫度來獲得結晶性低於石墨 A 的石墨 B。其中又以採用焦油、瀝青作為原料，並進行鍛燒形成中間相後於 3000℃ 左右形成石墨化者最為合適。石墨 B 的結晶性最好是 d_{002} 低於 0.3370nm 以下。

本發明的複合石墨材料，至少在構成上述一次結構之石墨 B 外表面的局部，存在結晶性低於石墨 B 的石墨 C。舉例來說，（該石墨 C 可藉由對作為石墨 B 原料的易石墨化性碳施以壓縮、剪斷、衝擊及 / 或磨擦等機械性能量來進行改質處理後，利用產生石墨化來製作或形成）

（經由上述改質處理所獲得的易石墨化性碳），（由於其表面至少有部分的結晶結構紊亂，因此改質處理後形成石墨化的石墨 C 的結晶性較石墨 B 更低）。構成本發明之複合石墨材料的石墨 C，可利用上述的方法形成於構成上述一次結構之石墨 B 的局部表面。當然也能採用其他方法所取得的石墨 C 藉由貼著或插入之類的手段使其存在於石墨 B 的表面。就生產效率的觀點來看，使石墨 C 一體形成於石

(12)

墨 B 表面的方法，較採用其他製程製造者更有效率。

只要是能製作出具有前述型態的複合石墨材料，任何方法皆適用於本發明的複合石墨材料，並無特別的限制。

爲了有助於對本發明的理解，乃列舉一個製作上述複合石墨材料的製造方法，以下便針對本發明所揭示的部分製造方法進行說明。

本發明所揭示的製造方法，是用來製造具有：在於石墨 A 的外側具有結晶性低於該石墨 A 的石墨 B，且該石墨 B 的外表面的至少其中一部份是存在著結晶性低於該石墨 B 的部分之構造的複合石墨材料，該製造方法是具有：在於石墨的外側附著上具有易於石墨化特性的碳的過程；以使該具有易於石墨化特性的碳實質上尚未石墨化的程度，對於該附著體進行第一次燒結的過程；對於該第一次燒結體，以實質上不加以粉碎的方式施予機械能量而予以改質的過程；對於該改質體進行直到該具有易於石墨化特性的碳實質上已經石墨化爲止的第二次燒結的過程。以下，將其稱爲「本發明的方法」。

（依據本發明的方法，可輕易獲得石墨 A > 石墨 B > 石墨 C 之結晶性的本發明複合石墨材料）。（特別是在石墨 B 與石墨 C 之間不存在界面所一體成形的複合體。）

相對於石墨 B，石墨 C 的結晶性更低。特別是與石墨 B 一體形成後，最好是以薄層的狀態存在。當利用上述的方法形成石墨 C 時，雖然因石墨 B 與石墨 C 的分界不明顯，無法清楚地限定石墨 C 的厚度，但石墨 C 的厚度以

(13)

0.01~5 μm 最爲合適)。

在本發明中，石墨 A、石墨 B 及石墨 C 的結晶性必須維持石墨 A > 石墨 B > 石墨 C 的順序。(藉此，可在使石墨 A 維持原本的大放電量的同時，保有石墨 C 所具有之高初期放電效率的特徵)。再者，藉由緊緻地包含於其中之石墨 B 的作用，即使將複合石墨材料進行高密度充填形成負極的狀態下，也能維持上述優越的電池特性。

在本發明中，複合石墨材料的外表面結晶性，也就是指石墨 C 的結晶性，可藉由採用氬雷射的拉曼光譜來進行評估。換言之，在石墨結構的 9 種晶格振動中，對應相當於碳網面內晶格振動的 E_{2g} 型之 1580cm^{-1} 附近的拉曼光譜、及反應因主要存在於表層隻結晶缺陷與積層不平之類的紊亂結晶結構之 1360cm^{-1} 附近的拉曼光譜，可採用波長爲 514.5nm 之氬雷射的拉曼分光分析器（日本分光股份有限公司生產，型號爲 NR1100）來進行量測。分別根據拉曼光譜的峰值強度計算出其強度比 R ($R = I_{1360} / I_{1580}$)，並判定出強度比越大者表面結晶性低的結論。由增加初期充放電效率的觀點來看，強度比 R 最好是 ≥ 0.05 。這樣做是基於爲了降低表層結晶化在略呈紊亂之複合石墨材料表面上的電解液分解反應。而，由將放電量之下降抑制到最小的觀點來看， R 最好小於 0.30。

另外，複合石墨材料全體的結晶性，可藉由與前述相同的 X 光廣角繞射法來求取其平均值。也可由碳網面層的面間隔 (d_{002}) 及結晶子 C 軸方向的尺寸 (L_c) 來判

(14)

定。也就是指採用 $\text{CuK}\alpha$ 光作為 X 光源，並以高純度的矽作為標準物質來測量石墨（002）的繞射峰值，再藉由該峰值位置及其半值寬度，分別算出 d_{002} 與 L_c 。

本發明之全體複合石墨材料，其 d_{002} 最好低於 0.3365nm 以下，而 L_c 則最好高於 40nm 以上。其中又以 d_{002} 低於 0.3362nm 以下， L_c 高於 50nm 以上者最為合適。倘若 d_{002} 低於 0.3365nm 以下，且 L_c 高於 40nm 以上時，由於複合石墨材料的平均石墨結構非常的發達，當使用複合石墨材料作為鋰離子二次電池的負極材料時，由於鋰的摻雜量變大，故能獲得極大的放電量。

本發明的複合石墨材料，可視用途選擇其是當的平均粒子徑。當作為電極材料使用時，可視電極的設計厚度、電池特性的調整等來選擇平均粒子徑。當採用本發明的複合石墨材料作為鋰離子二次電池的負極材料時，其最佳平均粒子徑為 $5\sim100\mu\text{m}$ ，其中又以 $5\sim30\mu\text{m}$ 最合適。

（本發明的複合石墨材料，最好儘可能地形成趨近於球狀的形狀。）球狀或橢圓體狀的複合石墨材料，由於具有極佳的電解液注入性及保持性，並能提高急速放電效率及循環性，所以非常適合用於鋰離子二次電池的負極材料。倘若採用以鱗片狀石墨為代表之天然石墨的造粒物作為石墨 A，可輕易形成形狀趨近於球狀的複合石墨材料。本發明的複合石墨材料的平均長寬比最好低於 3 以下，其中又以 2 以下最適合。

又，由於該複合石墨材料形成趨近於球體的形狀，故

(15)

可形成極高的體密度。在高體密度的狀態下製作高密度的負極之際，無須施加額外的壓力，有助於降低石墨材料的破壞等問題。體密度最好高於 0.5 g/cm^3 以上，以 0.7 g/cm^3 以上較合適，其中又以 1.0 g/cm^3 以上最佳。

本發明之複合石墨材料的比表面積，可配合鋰離子二次電池的特性、及負極黏合劑的糊狀特性可任意的設計。而 BET 比表面積低於 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下者，其鋰離子二次電池的安全性也較佳。一般 BET 比表面積為 $0.3 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，以低於 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 者更合適，其中又以低於 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 者最合適。

接下來，針對上述的本發明製造方法作更詳細的說明。

在本發明的方法中，是令易石墨化性碳附著於石墨的外側。換言之，只需使一個或複數個石墨包夾於易石墨化性碳中即可。

該石墨相當於本發明複合石墨材料中的石墨 A。所使用的石墨，以碳網面層之面間隔 (d_{002}) 低於 0.3358 nm 以下者最為合適。而易石墨化性碳至少是由焦油、瀝青及中間相所形成的物質中所選出的 1 種。其中又以至少由焦油、瀝青等石油系或石炭重油中選出一種作為原料，經一次燒結處理受所形成的中間相物質較佳。

在該附著處理中，該易石墨化性碳最好是利用熔融、溶解或分散的其中一種方法形成液體狀，使其附著於該石墨。舉例來說，再加熱的狀態下對熔融狀態的易石墨化性碳與石墨加以捏揉，可獲得彼此緊密混合的石墨與易石墨

(16)

化性碳的混合物。在該方法中，最好是將加熱捏揉物冷卻固化後加以碎解，再調整成所需的形狀。或者，亦可在石墨內添加少量熔融狀的易石墨化性碳，再將其造粒形成所需的粒子形狀。具體來說，可將焦油及瀝青等易石墨化碳，溶解於苯、甲苯、喹、中焦油、重焦油等物之中形成溶液，再將石墨浸入其中利用加熱、減壓處理，使易石墨化性碳附著於石墨 A 後順便去除溶劑。而，所形成之附著有易石墨化性碳的石墨，附著量不均勻亦無妨，中心部與表面部的揮發量不同也無所謂。

而，在本發明的方法中，最好在進行附著處理之前，先進行石墨的造粒處理。

由於本發明的複合石墨材料，以球狀或橢圓體狀最為合適，連帶地使石墨也形成該形狀。換言之，石墨 A 也以球狀或橢圓體狀最合適。而利用複數鱗片狀石墨造粒而成者最佳。而石墨的造粒方法，可採用傳統上對複數鱗片狀石墨施以乾式、濕式的造粒方法。

在進行造粒的過程中，亦可使用黏結劑。而黏結劑的成分可採用上述易石墨化性碳。黏著劑的成分亦可採用可於稍後二次燒結中消失的成分。只要在不損及本發明效果的範疇內，即使未採用上述利用二次燒結來產生石墨構造的方式易無妨。

此外，當採用焦油或瀝青作為易石墨化性碳時，最好含有更細的微粒子。藉由微粒子可降低一次燒結後的熔融膠合性，將有助於碎解的執行。只要抑制一次燒結後的熔

(17)

融膠合性，便能以易石墨化性碳完全覆蓋於石墨的外側，最終將可更進一步提高複合石墨材料的初期充放電效率。

對具有親油性之焦油、瀝青或前述兩者於一次燒結後所形成的中間相而言，微粒子的附著性越低越好。一旦具有附著性時，將降低碎解的改良效果。而該微粒子最好是具有親水性的粒子。

雖然微粒子可採用在燒結的過程中與碳產生反應、或者殘留於一次燒結後的複合石墨材料中的粒子，但該微粒子或衍生物最好在二次燒結之前氣化、分解，避免殘留於複合石墨材料中。

微粒子只需極小的尺寸及使用量，便能達到防止熔融膠合及提高碎解性的效果。故微粒子的平均粒徑最好低於 $1\mu\text{m}$ 以下。只要低於 $1\mu\text{m}$ 以下，不必添加大量的微粒子，也不會導致電容量等電池性能下降的問題產生。

微粒子的使用量，以複合石墨材料中之石墨 B 的 0.01~10 質量%最合適。其中又以 0.05~3 質量%最佳。當大於 0.01 質量%以上時，將增加碎解性的改良效果，當低於 10 質量%以下時，將使所製成之複合石墨材料形成適當的比表面積，並形成適當的粒子徑，不易產生初期放充放電效率下降的情形。

符合上述條件的微粒子，譬如氧化矽、氧化鋁、氧化鈦之類的無機微粉；和金屬氧化物、經氧化處理之碳黑之類的碳質粒子；和鐵黑、鉻黃、鋅黃、黃色氧化鐵、黃鐵華、鈦黃、氧化鐵紅、鉛丹、氧化鋅、鋅白、硫酸鉛、鋅

(18)

銀白、氧化鈦、氧化銻、矽鋁、釉白、硫酸鈣、石膏之類的顏料；和高嶺土、滑石黏土、燒結黏土、含水矽酸鋁合成物之類的矽酸鋁類；和白堊、粉筆之類的碳酸鈣類；和白雲石粉末之類的鈣·鎂碳酸鹽類、菱鎂礦粉末、鹼基硫酸鎂等的硫酸鎂類；和矽灰石、含水矽酸鈣合成品之類的矽酸鈣類；和滑石、雲母等矽酸鎂類；和石英粉末、粉化矽酸、矽藻土等矽酸類；及樹脂球等物。

在本發明的方法中，可以單獨使用一種、或者混合使用數種前述的物質。其中又以不會與易石墨化性碳產生反應、利用氣相法製成的氧化矽、氧化鋁及氧化鈦之類的無機微粉最合適。

雖然並沒有特別限制將微粒子加入易石墨化性碳的混合方法，本案中是採用預先將微粒子溶入溶劑中，再將該含有微粒子的溶劑注入熔融狀態的焦油或瀝青中進行攪拌的方法。而溶劑可採用前述的溶劑。

在本發明的方法中，係於易石墨化性碳附著於石墨後，對該附著體進行一次燒結，該一次燒結並不會使附著於表面的易石墨化性碳產生實質上石墨化的程度。

所謂「不會形成實質上的石墨化」的程度，是指在下個流程的改質處理中，可使結晶結構產生不穩定的狀態，也就是分子結構中具有流動性的狀態。在該處理過程中，也進行若干易石墨化性碳的重縮合反應。這種狀態可藉由殘存之易石墨化性碳的揮發量來顯示適合的範圍。一次燒結後之易石墨化性碳，其含有的揮發量最好是 2.0 質量 %

(19)

以上~不滿 20 質量%以下。其中又以 4 質量%以上~不滿 15 質量%以下最佳。在本發明中，揮發量是根據 JIS K2425 所規範的固定碳法，並藉由以下方法所測得。

易石墨化性碳揮發量的測量方法：量取 1g 的測量對象物（易石墨化性碳）置於坩堝，在不加蓋的狀態下放入電爐內以 430℃ 加熱 30 分鐘。接下來，該採雙層坩堝以 800℃ 加熱 30 分鐘來除去揮發量，所減少的部分就等於揮發量。

倘若以其他的方式來表示一次燒結後的易石墨化性碳的話，是指軟化點（梅特勒法）約高於 360℃ 以上的固體，喹的不溶量（QI）為 50 質量%以上~100 質量%以下，其中又以 80 質量%以上~99.5 質量%以下更為合適。

在本發明中，QI 是根據 JIS K2425 的規範，採用下列的過濾法進行測量。

QI 測量法：將粉末狀的碳材料（易石墨化性碳）溶解於喹中，以 75℃ 加熱 30 分鐘後，在熱的狀態下進行吸引過濾。按照喹、丙酮的順序來清洗殘渣，直到每種濾液形成無色狀態後（以目視判斷），將其乾燥後測量其質量，便完成整個 QI（Quinoline insoluble）。其中係採用矽藻土作為助濾劑。過濾器則採用 JIS R3530 所規定的壺型過濾器 1G4。

揮發量大、或者 QI 低的易石墨化性碳，可顯示利用二次燒結形成石墨化過程中的熔融性。這種易石墨化性碳，在二次燒結時其形狀將產生變化，其因於材料間產生

(20)

熔融之故。因此，一次燒結後揮發量低於 20 質量％以下者，在利用機械性能量進行改質處理的過程中，容易使表層的結晶解構紊亂，而容易在稍後的二次燒結中形成石墨化。根據這個理由，本發明所使用的易石墨化性碳，以可藉由一次燒結將揮發量抑制在適當範圍內者較佳。

反觀揮發量少、或者 QI 高的易石墨化性碳，則不具上述的熔融特性。只要揮發量大於 2.0 質量％以上，在施加機械性能量後容易在易石墨化性碳的外表面形成紊亂的結晶結構，並於二次燒結後形成合適的低結晶性石墨 C。據此，在本發明中，一次燒結所產的易石墨化性碳的揮發量，最好調整在 2.0 質量％以上~未滿 20 質量％以下的範圍內。

一次燒結，可在減壓、常壓或加壓的任何一種狀態下進行。而一次燒結的溫度通常為 300~1200℃，最好是在 350~600℃ 的溫度範圍內進行。雖然最好在非氧化性的環境下進行，但也能在部分氧化性環境下執行熱處理。而一次燒結亦可分多次來進行。燒結時間並無特殊限制，約為 0.5~100 小時左右。

雖然經一次燒結之燒結物的形狀並無特別的限制，可為粒狀、鱗片狀、球狀、針狀及纖維狀等的任何一種，但以球狀或橢圓體狀最為合適。在一次燒結後僅形成熔融膠合的狀態下，可使用習知的各種粉碎機來碎解熔融膠合物。而碎解的方法，可採用滾子式、衝擊式、磨擦式、壓縮式、石臼式、動力衝突式、渦流式、氣流式、剪斷式及

(21)

振動式等各種市面販賣的粉碎機。

在本發明的方法中，是對利用上述一次燒結所獲得的一次燒結體，施以不會產生實質上粉碎的機械性能量來進行改質處理。

藉由該改質處理，可於二次燒結後獲得複合石墨材料，該複合石墨材料的結構為：於高結晶性的石墨 A 外側形成結晶性低於石墨 A 的石墨 B，並至少在該石墨 B 的局部外表面上存在結晶性低於石墨 B 的石墨 C。

在該製造方法中，最好是在碎解該一次燒結體並將其形狀調整至近似完成品後，再施以機械性能量。話雖如此，也可以在碎解由複數石墨與易石墨化性碳所形成之熔融膠合物時，施以連續的機械性能量。

本發明中所稱的機械性能量，是指各種壓縮、剪斷、衝突、摩擦之類的應力。該機械性能量，最好是作用於一次燒結後之易石墨化性碳的外表面。倘若採用一般的機械化學處理來進行這類操作，所獲得的機械性能量，將大於一般攪拌所賦予的力量。但是，至少不要對構成一次燒結體之石墨（石墨 A）的粒子及凝集體產生實質上的破壞。一但形成過度的破壞，反而產生初期充放電率下降的傾向。具體來說，因施加機械性能量所導致一次燒結體之平均粒徑的下降率，最好抑制在 20% 以下。

改質處理，可對一次燒結體的外表面施以機械性能量。任何裝置皆適用，並無構造及種類的限制。舉例來說，用來施加機械性能量的裝置，可為加壓揉合機、2 根

(22)

轉子之類的捏揉機、旋轉球磨機、HYBRIDIZATION SYSTEM（商品名，奈良機械製作所出品）、MECHANOMICROS（商品名，奈良機械製作所出品）及MECHANOFUSION SYSTEM（商品名，HOSOKAWA MICRON GROUP出品）等。

在上述的裝置中，以利用旋轉速度差並同時賦予剪斷力與壓縮力者最佳。譬如，於第2圖（a）、（b）中顯示局部結構之HOSOKAWA MICRON GROUP出品的MECHANOFUSION SYSTEM便符合上述條件。也就是說，可採用如第2圖（b）所示之具有轉動滾筒11、和與轉動滾筒11之轉動速度不同的內部構件（內部螺絲）12、及用於一次燒結體13之循環機構14與排出機構15的裝置。在該裝置中，如第2圖（a）所示地，改質處理可藉由對被供應至轉動滾筒11與內部構件12之間的一次燒結體13賦予離心力的同時，反覆同步施加導致內部構件12與轉動滾筒11產生速度差之壓縮力與剪斷力的方式進行。

此外、亦可使用如第3圖所示，奈良機械製作所出品的HYBRIDIZATION SYSTEM。換言之，改質處理可採用具有固定滾筒21、可高速轉動的轉子22、用於一次燒結體23的循環機構24與排出機構25、葉片26、定子27及夾套28的裝置，並利用將一次燒結體23供應至固定滾筒21與轉子22之間，對一次燒結體23施加造成固定滾筒21與轉子22產生速度差之壓縮力與剪斷力的方式進行。

(23)

雖然改質處理的條件視採用的裝置而有所不同，無法一概而論，但最好將因處理所導致複合石墨材料之平均粒徑的下降率，設定成抑制在 20% 以下。舉例來說，當使用具備轉動滾筒與內部構件的裝置（第 2 圖）時，最好在採下述條件來進行，轉動滾筒與內部構件的周邊速度差： $5\sim50\text{ m/s}$ ，兩者間的距離： $1\sim100\text{ mm}$ ，處理時間： $5\sim60$ 分鐘。

當使用具備固定滾筒與高轉速轉子的裝置（第 3 圖）時，最好在採下述條件來進行，固定滾筒與轉子周邊速度差： $10\sim100\text{ m/s}$ ，處理時間： $30\text{ 秒}\sim5\text{ 分鐘}$ 。

此外，只要在不損及本發明效果的範圍內，無論在改質處理前、處理過程中、或者處理過程後的哪個階段，皆能摻加各種習知的導電性材料、離子傳導性材料、界面活性劑、金屬化合物及結合劑等物。

在本發明的方法中，將對經改質處理之一次燒結體（本案中稱為改質體）進行二次燒結，直到其中所包含的易石墨化性碳形成實質的石墨化為止。

譬如，將改質體放入坩堝中，在非氧化性的環境下執行二次燒結。利用二次燒結可使易石墨化性碳素形成石墨化，並產生石墨 B 及石墨 C。雖然二次燒結的溫度並無特別的限制，但由提高石墨化程度的觀點來看越高越好。最好是高於 1500°C ，高於 2500°C 以上更合適。若由裝置耐熱性及防止石墨昇華的觀點來看，大約為 3300°C 左右，其中以 $2800\sim3200^{\circ}\text{C}$ 最佳。在上述的高溫環境下需加熱

(24)

0.5~50 小時，其中又以加熱 2~20 小時較佳。經由上述的處理，可獲得本發明的石墨材料，採用該石墨材料作為負極材料，便能製作出放電量大的鋰離子二次電池。

在本發明的方法中，在好的一次燒結處理後，進行可將二次凝集以上之凝集體加以碎解的碎解處理。在本發明的二次燒結時，固體之間不會產生熔融膠合及熔融變形。因此，倘若提供符合最終成品形狀的前述複合體，可簡化二次燒結後為了形成所需形狀而進行的粉碎及成形處理。再者，由於可使利用該處理所形成的表面保持低結晶化，故能充分達成本發明效果以上的功效。因此，一次燒結後的碎解，只要在一次燒結後進行的話，任何處理方式皆適用。舉例來說，亦可於二次燒結後進行。不要使構成石墨 A 的石墨產生碎解，只需使大於所需複合石墨材料粒子徑的二次凝結體產生碎解即可。

根據本發明的方法，可在不變更 X 光廣角繞射法中 d_{002} 與 L_c 的狀態下，增加拉曼光譜中的 R 值。所獲得的複合石墨材料，具有核心（由高結晶性之石墨 A 所形成）、及披覆層（由結晶性低於石墨 A 的石墨 B 所形成），並於石墨 B 的位表面形成結晶性最低的石墨 C。由於石墨 A 與石墨 B 皆為石墨材質，故兩者可於連接界面形成牢固的緊密結合。特別在複數個石墨 A 造粒體被石墨 B 所披覆的狀態下，因固定效果使得石墨 A 與石墨 B 產生極高的緊密結合性。（再者石墨 C 是由部分石墨 B 所改質形成的，故三者可形成一體化）。因此，由於石墨 A、

(25)

石墨 B 及石墨 C 不易產生剝離，並能兼顧石墨 A 所原本具有的大放電量、及石墨 B 所原本具有的高初期充放電效率，故非常適合作為鋰離子二次電池的負極材料使用。

雖然本發明之複合石墨材料的 R 值小於傳統技術的 R 值，但具有極佳的初期充放電效率。雖然其結構不容易分辨，但可藉由僅對易石墨化性碳的外表面施加機械性能量後形成石墨化的新技術所達成。

在本發明中，提供含有上述任何一種複合石墨材料的負極材料。

(本發明的複合石墨材料，可活用其特徵而具有負極以外的用途，譬如，可當作燃料電池隔板所採用的導電材料或耐火性石墨等，但最適合作為上述鋰離子二次電池的負極材料使用)。

換言之，本發明之負極材料的基本條件，是至少含有上述的複合石墨材料。因此，本發明的複合石墨材料，本身也是本發明的負極材料。此外，本發明的複合石墨材料與結合劑混合而成的負極合劑、及更進一步添加溶劑而成的負極合劑膏、及將負極合劑膏塗布於聚電材而成的構件，都屬於本發明之負極材料的範圍。

接下來，針對採用本發明複合石墨材料作為負極材料的鋰離子二次電池的負極、以及該鋰離子二次電池進行說明。

<鋰離子二次電池用之負極>

(26)

本 案 中 提 供 一 種 : 採 用 含 有 本 發 明 中 任 何 一 種 複 合 石 墨 材 料 作 爲 鋰 離 子 二 次 電 池 之 負 極 材 料 的 發 明 。

本 發 明 的 負 極 ， 是 將 上 述 本 發 明 之 負 極 材 料 加 以 固 化 及 / 或 塑 形 而 成 。 雖 然 該 負 極 的 形 狀 通 常 是 以 成 形 的 方 式 來 製 造 ， 但 只 要 能 充 分 發 揮 石 墨 的 性 能 ， 並 對 粉 末 賦 予 極 高 的 塑 形 性 ， 進 而 獲 得 化 學 性 及 電 氣 性 安 定 的 負 極 時 ， 任 何 方 法 均 適 用 並 無 特 別 的 限 制 。

在 負 極 的 製 造 過 程 中 ， (可 採 用 在 複 合 石 墨 材 料 內 添 加 結 合 劑 而 成 的 負 極 合 劑) (而 負 極 合 劑 ， 最 好 採 用 對 電 解 質 及 電 解 液 溶 劑 具 有 化 學 安 定 性 、 電 氣 化 學 安 定 性 者) 。 譬 如 ， 可 採 用 聚 偏 二 氯 乙 烯 、 四 氯 乙 烯 聚 合 物 之 類 的 氟 系 樹 脂 ； 和 聚 乙 烯 、 聚 氯 乙 烯 醇 、 苯 乙 烯 - 丁 二 烯 橡 膠 ； 以 及 羧 甲 基 纖 維 素 等 。 當 然 同 時 採 用 上 述 各 物 。

結 合 劑 的 使 用 量 ， 通 常 以 占 負 極 合 劑 整 體 之 1~20 質 量 % 左 右 的 量 較 爲 合 適 。

負 極 合 劑 ， 具 體 來 說 是 利 用 分 級 將 複 合 石 墨 材 料 調 整 成 適 當 的 粒 徑 後 ， 藉 由 與 結 合 劑 混 合 調 製 成 負 極 合 劑 ， 通 常 ， 該 負 極 合 劑 可 塗 布 於 聚 電 體 的 其 中 一 面 或 兩 面 。 塗 布 時 可 使 用 一 般 的 溶 劑 ， 當 負 極 合 劑 溶 解 於 溶 劑 內 形 成 膏 狀 後 ， 只 需 將 其 塗 布 於 聚 電 體 並 加 以 乾 燥 ， 便 可 使 負 極 合 劑 平 均 且 堅 固 地 貼 著 於 聚 電 體 並 獲 得 負 極 。 前 述 的 膏 狀 物 ， 可 利 用 各 種 攪 拌 機 進 行 攪 拌 調 製 。

舉 例 來 說 ， 可 將 本 發 明 的 複 合 石 墨 材 料 、 及 四 氯 乙 烯 聚 合 物 等 氟 系 樹 脂 粉 末 ， 放 入 異 丙 醇 等 溶 劑 類 中 加 以 混

(27)

合、揉捏，接著在塗布之後便形成負極合劑層。或者可將本發明的複合石墨材料、及聚偏二氯乙烯等氟系樹脂粉末或者羧甲基纖維素等水溶性黏結劑，利用 N-甲基吡咯啉酮、二甲基甲醯胺或水、酒精之類的溶劑混合成懸浮液後，進行塗部並形成負極合劑層。

當於聚電體塗布由本發明之複合石墨材料與結合劑混合而成的負極合劑時，其塗布的厚度以 $10\sim300\mu\text{m}$ 較為合適。

倘若在形成負極合劑後進行衝壓加壓之類的壓著時，可更進一步提高負極合劑層與聚電體的貼著強度。

在本發明的鋰離子二次電池中，並無特別限制負極所採用的聚電體形狀，可採用箔狀或者網目、膨脹金屬等網狀的形狀。而聚電材可採用銅、不鏽鋼、鎳等金屬。當形成箔狀時，聚電體的厚度以 $5\sim20\mu\text{m}$ 較為合適。

在本發明中，更進一步提供採用上述任何一種負極的鋰離子二次電池。

<鋰離子二次電池>

通常，鋰離子二次電池的主要電池結構為：負極、正極及非水系電解質。並分別由正極與負極擔任鋰離子的載體。該電池結構在充電時，鋰離子將滲入負極內，而放電時則由負極內脫出。

本發明的鋰離子二次電池，除了採用由含有本發明複合石墨材料之負極材料所構成的負極之外，並無其他的限

(28)

制。其他的構成要件，採用一般鋰離子二次電池的構件即可。

正極的材料（正極活性物質），最好選擇可滲入/脫出相當份量之鋰離子的材料。舉例來說，上述的正極活性物質可為鋰與過渡金屬之複合硫屬化物、或者鋰與過渡金屬之複合氧化物。

鋰與過渡金屬的複合氧化物（或稱為含有鋰的過渡金屬氧化物），以鋰與 2 種以上的過渡金屬固熔而成者較佳。具體來說，如 $\text{LiM} (1)_{1-x}\text{M} (2)_x\text{O}_2$ （化學式中： $0 \leq x \leq 1$ ， $\text{M} (1)$ 、 $\text{M} (2)$ 至少是由一種過渡金屬所形成）或者 $\text{LiM} (1)_{2-y}\text{M} (2)_y\text{O}_4$ （化學式中： $0 \leq y \leq 1$ ， $\text{M} (1)$ 、 $\text{M} (2)$ 至少是由一種過渡金屬所形成）。

上述的說明中，M 所表示的過渡金屬可為 Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In 及 Sn 等金屬。

上述含有鋰的過渡金屬氧化物，譬如可採用 Li、過渡金屬的氧化物或者鹽類作為起始原料，並根據起始原料的組合進行混合，在存有氧氣的環境下以 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 的溫度範圍進行燒結來獲得。而起始原料並沒有限定氧化物或鹽類，只要可由氫氧化合物合成即可。

在本發明中，正極活性物質可以單獨使用 1 種、或混合上述 2 種以上使用。舉例來說，可在正極中添加碳酸鋰之類的碳酸鹽。

藉由上述的正極材料形成正極時，譬如，可將由正極材料與結合劑、及賦予電極導電性的導電劑所形成的正極

(29)

合劑塗布於聚電體的兩面後形成正極合劑層。而結合劑可採用製作負極時所列舉的任何一種。導電劑則可採用碳材料、石墨或碳黑。

聚電體的形狀並無特殊的限制，可採用箔狀或者網目、膨脹金屬之類的網狀形狀。舉例來說，聚電體可為鋁箔、不鏽鋼箔或鎳箔等。其厚度以 $10\sim 40\ \mu\text{m}$ 較佳。

正極的製造方法與負極相同，先使正極合劑溶解於溶劑中形成膏狀，再將膏狀的正極合劑塗布於聚電體後，可藉由乾燥形成正極合劑層，同樣地於形成正極合劑層後，可藉由衝壓加壓之類的壓著，使正極合劑層平均且堅固地貼著於聚電體。

在本發明中，在形成上述負極與正極的過程中，可適當添加傳統上慣用的導電劑或結合劑之類的各種添加劑。

本發明所使用的電解質，可採用由溶劑與電解質鹽所形成的有機電解質、或由高分子與電解質鹽所形成的聚合物電解質等。而電解質鹽，可採用如 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)$ 、 $\text{LiB}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 等。其中，由於 LiPF_6 、 LiBF_4 的氧化安定性佳，故最為合適。

有機系電解質中的電解質鹽濃度，以 $0.1\sim 5\ \text{mol/L}$ 較

(30)

佳，其中又以 0.5 ~ 3.0 mol/L 更合適。

有機系電解質的溶劑，可採用碳酸乙烯酯；碳酸丙烯酯；二甲基碳酸酯；二乙基碳酸酯；乙基甲基碳酸酯；1、1-或 2、2-二甲氧基乙烷；1、2-乙二醇乙醚、四氫呋喃； $C_6H_{12}O$ （2-Methyltetrahydropyran）； $C_4H_6O_2$ （ γ -Butyrolactone）； $C_3H_6O_2$ （1,3-Dioxolane）； $C_4H_6O_3$ （Propylene Carbonate）；苯甲醚；二乙醚；環丁； $C_8H_{18}O_4S_2$ （Methylsulfonyl）；乙腈；氮腈；丙酸腈；三甲基硼酸； $Si(OCH_3)_4$ （Tetramethyl Orthosilicate）；硝基甲烷；二甲基甲醯胺；N-甲基吡咯啉酮；乙酸乙酯；三甲基正甲酸酯；硝基苯；過氧苯醯；溴化甲苯基；四氫吩；二甲亞砷；乙二醇；3-Methyl-2-Oxazolidone；甲硫醚等非質子性有機溶劑。

當使用非水電解質作為聚合物電解質時，含有利用可塑劑（非水電解液）形成膠化的基體高分子，該基體高分子可以單獨或混合使用聚氧化乙烯及其架橋體之類的醚系高分子；聚酯系；聚丙烯酸酯系；聚偏二氟乙烯及聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共重合體之類的氟系高分子。

根據氧化還原安定性的觀點，上述列舉的高分子中以聚偏二氟乙烯及聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共重合體之類的氟系高分子最佳。

而構成含於聚合物電解質內之可塑劑的電解質鹽及溶劑，可採用前述的任何一種。電解液中的電解質（可塑劑）濃度，以 0.1~5 mol/L 較佳，其中又以 0.5~2.0 mol/L

(31)

最佳。

上述聚合物電解質的製作方法並無特別的限制，舉例來說，可將形成基體的高分子化合物、鋰鹽與溶劑混和後加熱溶解之類的方法。此外，亦可採用使高分子化合物、鋰鹽及溶劑溶解於適量的混合用有機溶劑後，再使混合用有機溶劑蒸發的方法。或者將單分子、鋰鹽及溶劑混合，利用紫外線、電子射線或者分子射線對其照射後形成聚合物的方法。

而，聚合物電解質中之溶劑的添加比例，以 10~90 質量 % 較佳，其中又以 30~80 質量 % 最合適。當上述的添加比例為 10~90 質量 % 時，導電率高、且機械强度高並容易形成薄膜化。

在本發明的鋰離子二次電池中，也能採用隔板。

而該隔板也無特別的限制。可採用如織布、不織布及合成樹脂製成的微細多孔膜。其中又以合成樹脂製成的微細多孔膜最合適。而合成樹脂製微細多孔膜中，以聚烯烴系微細多孔膜的厚度、膜強度及膜磨擦面最佳。具體來說，可採用聚乙烯及聚丙烯製成的微細多孔膜，或前述二者的複合微細多孔膜。

在本發明的鋰離子二次電池中，由於初期放電率高的緣故，可採用聚合物電解質。

使用聚合物電解質的鋰離子二次電池，通常稱為聚合物電池。其結構可由含有本發明複合石墨材料的負極、正極及聚合物電解質所構成。舉例來說，可按照負極、聚合

(32)

物電解質、正極的順序堆疊，並收容於電池外包材內的方式製成。除此之外，也能在負極與正極的外側配設聚合物電解質。在使用本發明複合石墨材料作為負極的聚合物電池中，可於聚合物電解質中含有碳酸丙烯酯。一般來說，雖然碳酸丙烯酯對石墨具有激烈的電氣分解反應，但對本發明之複合石墨材料的分解反應性極低。

此外，本發明之鋰離子二次電池的結構可為任意的結構，其形狀及形態也無特別的限制。可選用圓筒型、方型、錢幣型、鈕扣型中的任何一種。為了能製作出安全性更高的密閉型非水電解液電池，可配置能於發生過量充電等異常時偵測出電池內壓力上升，並切斷電流的手段。在採用聚合物電解質製作聚合物電池時，可採用封入堆疊薄膜的結構。

實施例

接下來，具體地說明本發明的實施例，但本發明並不侷限於下述的實施例。此外，在後述的實施例及比較例中，是採用複合石墨材料製作成第 1 圖中所示之評估用鈕扣型二次電池來進行評估。而該電池是根據本案的技術思想，並依一般的製作方法所製得。在該評估用電池中，作用極係指負極，而對極則相當於正極。

< 負極合劑膏的調製 >

對應於複合石墨材料 90 質量%，採用 10 質量%的聚

(33)

偏二氟乙烯作為結合劑，並使用 N-甲基吡咯啉酮作為溶劑進行混和，接著採用乳化混合裝置以 2000 RPM 攪拌 30 分鐘後，調製成有機溶劑系負極合劑膏。

< 負極的製作 >

先將上述負極合劑膏在銅箔（聚電材）上塗布一致的厚度，再於真空環境下加熱至 90°C 使溶劑揮發後乾燥。接著利用滾子衝壓機對塗布於銅箔上的負極合劑加壓，藉由與銅箔一起衝製作成直徑 15.5 mm 的圓筒形，可製作出緊密附著於銅箔（聚電體 7b）的負極合劑層（負極 2）。

< 正極的製作 >

將鋰金屬箔按壓於鎳的網狀箔後，衝製成直徑 15.5 mm 的圓柱狀，可獲得由鎳的網狀箔所形成的聚電體 7a、與緊密附著於該聚電體之鋰金屬箔所形成的正極 4。

< 電解質 >

使 LiPF_6 溶解於由 33 vol% 的碳酸乙烯酯與 67 vol% 的乙基甲基碳酸酯所構成的混合溶劑中形成 1 mol/dm^3 的濃度後，調製成非水電解液。使所製得的非水電解液浸染入聚丙烯多孔體內，形成浸染有電解液的隔板 5。

< 評估用電池的製作 >

評估用電池，是製作成具有第 1 圖所示之結構的鈕扣

(34)

型二次電池。

首先，將浸染有電解液的隔板 5 放入緊密附著於聚電體 7b 的負極 2、與緊密附著於聚電體 7a 的正極 4 之間形成包夾並進行層合。接著，將負極聚電體 7b 側放入外杯 1 內，並將正極聚電體 7a 側放入外罐 3 內後，將外杯 1 及外罐 3 裝配組合。此時，使絕緣襯墊 6 夾介於外杯 1 與外罐 3 的周緣部，進而封閉兩個外緣部形成密閉。

而根據上述方式所製得的評估用電池，是在 25℃ 的環境下完成下述的充放電實驗。

< 充放電實驗 >

以 0.9mA 的電流進行定量電流充電，直到迴路電壓達到 0mV 為止。接著，當迴路電壓達到 0mV 時切換成定量電壓充電，直到電流值達到 20μA 為止。完成上述充電後，暫停 120 分鐘。

接下來，以 0.9mA 的電流進行定量電流放電，直到迴路電壓達到 2.5V 為止。為了由第 1 循環中的通電量求出充電量與放電量，乃根據以下的計算式來計算出初期充放電效率。

$$\text{初期充放電效率 (\%)} = \frac{(\text{第1循環的放電量})}{(\text{第1循環的充電量})} \times 100$$

在上述的實驗中，充電是指鋰離子滲入複合石墨材料內的過程，而放電則是鋰離子由複合石墨材料脫出的過

(35)

程。

相當於 1g 測定用複合石墨材料的放電量 (mAh/g)、與初期充放電效率 (%) 等電池的特性係如表 2 所示。

如表 2 所示地，使用本發明複合石墨材料作為負極的鋰離子二次電池，具有大放電量，且初期充放電效率高。

接下來，第 2 循環則是在進行與第 1 循環相同的充電後，利用 18mA 的電流進行定量電流放電，直到迴路電壓達到 2.5V 為止。此時，根據第 1 循環中的放電量與第 2 循環中的放電量，按照下列計算式來評估急速放電效率。

$$\text{急速放電效率 (\%)} = \frac{(\text{第2循環的放電量})}{(\text{第1循環的放電量})} \times 100$$

此外，採用與第 1 循環相同的條件重複充放電 20 次，來進行與前述實驗不同的實驗，並按照下列的計算是來評估循環特性。

$$\text{循環特性 (\%)} = \frac{(\text{第20循環的放電量})}{(\text{第20循環的充電量})} \times 100$$

上述的實驗是在負極之電極密度為 1.6 g/cm² 與 1.8 g/cm² 的條件下，分別採用評估電池所進行。

(實施例 1)

< 複合石墨材料的調製 >

(36)

溶解 80 質量單位、且內含約 40 質量％揮發量的煤焦油（川崎製鐵（股）生產，品名為 PK-QL），並於其中添加 50 質量單位的天然石墨（中越石墨工業所（股）生產，品名為 BF5A，平均粒徑為 5 μm ），以加熱揉合機進行揉合。

對所得的附著體施以粗粉碎加工形成碎解後，於非氧化性的環境中進行一次燒結，可獲得具有下列特性的一次燒結體。原料與一次燒結體的特性，以及是否經改質處理等，全數彙整如表 1 所示。

此外，對煤焦油施以一次燒結形成之易石墨化性碳的部分，其軟化點（梅特勒法）為 445℃。

在所獲得的一次燒結體中，含有 50 質量單位之經一次燒結的煤焦油、與 50 質量單位的天然石墨。

利用渦流式粉碎機來碎解上述的一次燒結體，將其製成調製成平均粒徑為 20 μm 的塊狀粒子。將該塊狀粒子投入第 2 圖（a）、（b）所示的改質處理裝置（HOSOKAWA MICRON GROUP 出品的 MECHANOFUSION SYSTEM），施以機械性能量。此時，在轉動滾筒的周速度為 20 m/s、處理時間為 10 分鐘、及轉動滾筒與內部構件之間的距離為 5mm 的條件下，重覆施以壓縮力及剪斷力。而改質處理後之一次燒結物的平均 19 μm 。

接下來，將該值處理後的一次燒結體放入石墨坩堝中，並於坩堝周圍充填焦炭粉後以 3000℃ 加熱 5 個小

(37)

時，可獲得二次燒結後的複合石墨材料。所獲得的複合石墨材料內不會產生融著及變形，可保持其粒子的形狀。接著，使用前述複合石墨材料製作評估用電池，並對電池特性進行評估。所測得的結晶性與相當於 1g 複合石墨材料的放電量 (mAh/g)、初期充放電效率 (%) 及急速放電效率 (%) 等值如表 2 所示。

如表 2 所示地，實施例 1 的複合石墨材料 (本發明的範例)，其放電量大於比較例 1 之不含天然石墨且未經改質處理的材料，且初期充放電效率更高。再者，相較於含有天然石墨卻未經改質處理的比較例 2，具有更好的初期充放電效率、急速放電效率及循環特性。此外，經該改質處理之實施例 1 的複合石墨材料表面，可形成低結晶化。

(實施例 2)

<石墨造粒物的調製>

使用天然石墨 (中越石墨工業所 (股) 生產的 HG30A，平均粒徑為 30 μm) 進行造粒，可獲得緊緻的球狀或橢圓體狀的石墨造粒物。該石墨造粒物，其平均粒徑為 20 μm ，長寬比為 1.8，根據 X 廣角繞射法所測得的 $d_{002} = 0.3355\text{nm}$ 、 $L_c = 86\text{nm}$ 。

對所製成的石墨造粒體表面進行研磨，當使用掃描型電子顯微鏡測量粒子內的空隙率 (面積率) 時，約為 15 體積%。

(38)

< 石墨與易石墨化性碳之複合體的調製 >

將 42 質量單位、且內含約 40 質量 % 揮發量的煤焦油（川崎製鐵（股）生產，品名為 PK-QL）溶解於 58 質量單位的中焦油內形成溶液，並預先準備 100 質量單位的該溶液。

將 100 質量單位之先前製得的石墨造粒體、與上述 100 質量單位的溶液一起複入攪拌機內，以 150℃ 攪拌 30 分鐘後將該石墨造粒體浸染於該煤焦油溶液內，接著在 10mmHg 的壓力下，以相同的溫度過濾掉作為溶劑的中焦油。

將製成的石墨造粒體的瀝青附著體充填入鋼鐵製容器內。在具備可燃燒處理揮發氣體之裝置的燒結爐內，在流通著鈍氣的狀態下，以 450℃ 對該附著體進行 20 分鐘的一次燒結。該燒結體僅在石墨造粒體表面的易石墨化性碳之間形成熔融附著的狀態。

採用衝擊式粉碎機碎解一次燒結體。碎解所得的一次燒結體，其平均粒徑為 22 μm ，長寬比為 1.7。

< 改質處理 >

接下來，將一次燒結體投入第 2 圖（a）、（b）所示的改質處理裝置（HOSOKAWA MICRON GROUP 出品的 MECHANOFUSION SYSTEM）內，賦予機械性能量。也就是在：轉動滾筒周速度 20m/s、處理時間 30 分鐘、轉動滾筒與內部構件保持 5mm 距離的條件下，重複施加壓縮

(39)

力與剪斷力。改質處理後之一次燒結體的平均例子徑為 $22\ \mu\text{m}$ 、長寬比為 1.7，相較於改質處理前的平均例子徑與長寬比，並未產生變化。

< 複合石墨材料的製造 >

接下來，將所製成的改質處理體充填入石墨坩鍋內，並在石墨坩鍋的周圍充填焦油粉後以 3000°C 加熱 5 個小時形成石墨化，最後製成複合石墨材料。經確認後，複合石墨材料內並未產生熔融附著及變形，可保持原有的粒子形狀。複合石墨材料的平均粒徑為 $22\ \mu\text{m}$ 、長寬比為 1.7、比表面積為 $0.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 、體密度為 $1.02\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。根據 X 廣角繞射法所測得的結晶性 $d_{002} = 0.3357\text{nm}$ 、 $L_c = 88\text{nm}$ ，根據拉曼分光法所測得的 R 值為 0.08。第 4 圖中，便是顯示所製成之複合石墨材料的掃描型電子顯微鏡相片。

採用該複合石墨材料來製作評估用電池的負極，並將其電池特性的評估結果彙整於表 2。

(實施例 3~5)

預先在實施例 2 所採用之 100 質量單位的煤焦油中，添加 0.5 質量單位之利用氣相法製成的無水氧化矽粉末（日本 AEROSIL（股）生產之「AEROSIL300」，平均粒徑為 0.7nm ）後進行一次燒結，並採用變更揮發量後的易石墨化性碳。其他的條件，則採用與實施例 2 相同的條件來製造複合石墨化材料。可於一次燒結後的碎解過程中，

(40)

減輕粉碎機的負荷輕易形成碎解。對所製成的複合石墨材料進行各種評估，其結晶性及電池特性彙整於表 2。

如表 2 所示地，使用實施例 2~5 之複合石墨材料的評估用電池，具有趨近於石墨理論容量（ 372 mAh/g ）的大放電量，更具有極高的初期充放電效率。其中，在易石墨化性碳中添加利用氣相法製成之無水氧化矽粉末的實施例 3~5，更具有極佳的初期充放電效率。具有可抑制「導致熔融附著後易石墨化性碳容易產生碎解之易石墨化性碳披膜剝離」的效果。此外，也具有極佳的急速放電效率與循環特性。即使在設成高電極密度的狀態下，同樣具有極佳的急速放電效率與循環特性。

（比較例 1）

除了不在與實施例 1 相同的易石墨化性碳中添加天然石墨，且不執行改質處理之外，採用與實施例 1 相同的條件來製作石墨材料。

所製成的石墨材料，其石墨材料間將於二次燒結後形成熔融附著，且無法保持一次燒結後所碎解而成的形狀。因此，必須再次對熔融附著後的石墨材料進行碎解，將其平均粒徑調整為 $19 \mu\text{m}$ 後製作成評估用電池。其結晶性與電池特性的評估結果如表 2 所示。

如表 2 所示地，採用不含天然石墨且未經改質處理之石墨材料的比較例 1，其放電量及初期充放電效率顯著地下降。

(41)

(比較例 2)

除了省略實施例 1 中的改質處理之外，採用與實施例 1 相同的方式來製作石墨材料。所製得的石墨材料，經二次燒結後石墨材料之間產生些微的熔融附著，且無法保持一次燒結後碎解而成的形狀。因此，必須再次對熔融附著後的石墨材料進行碎解，將其平均粒徑調整為 $19\mu\text{m}$ 後製作成評估用電池。其結晶性與電池特性的評估結果如表 2 所示。

如表 2 所示地，未經本發明特徵之改質處理的比較例 2，其石墨表面不會形成低結晶化，且初期充放電效率也顯著地下降。

(比較例 3)

除了將實施例 1 中的二次燒結溫度改為 1300°C 之外，採用與實施例 1 相同的方法製作石墨材料。所製成的石墨材料，相當於傳統的製品，在非石墨質材料中含有天然石墨。此外，所製成的材料中並未發現熔融附著現象，其粉碎後的形狀可獲得保持。以該石墨材料採用與實施例 1 相同的方式來製作評估用電池。其結晶性與電池特性的評估結果如表 2 所示。

如表 2 所示地，在降低二次燒結溫度，導致易石墨化性碳無法充分石墨化的比較例 3 中，材料的結晶性低，且放電量也顯著地下降。

(42)

(比較例 4)

適用實施例 1 之改質處理的條件，直接對天然石墨（中越石墨工業所（股）生產，品名為 BF10A，平均粒徑為 $10\ \mu\text{m}$ ）進行改質處理。改質處理後的石墨內並未發現熔融附著及變形，其粉碎後的形狀可獲得保持。其平均粒子徑為 $9\ \mu\text{m}$ 。接著，採用該天然石墨製作與實施例 1 相同的評估用電池，並評估其電池特性。其結晶性與電池特性如表 2 所示。

如表 2 所示地，嘗試直接對天然石墨進行改質處理，以降低表面結晶性的比較例 4，其初期充放電效率低。而其急速放電效率與循環特性不彰。一旦提高電極密度將使石墨粒子產生定向，導致上述特性再度下降。

(比較例 5)

直接採用天然石墨（中越石墨工業所（股）生產，品名為 BF10A，平均粒徑為 $10\ \mu\text{m}$ ）來製作評估用電池。評估電池的製作方法與評估方法採用與實施例 1 相同的方式。其結晶性與電池特性的評估結果如表 2 所示。

如表 2 所示地，單獨使用天然石墨的比較例 5，雖然其放電量大，但初期充放電效率、急速放電效率及循環特性不彰。倘若提高其電極密度，將導致上述特性明顯下降。

(43)

(比較例 6)

除了省略實施例 2 中的改質處理之外，採用與實施例 2 相同的方式來製作石墨材料。其結晶性與電池特性的評估結果如表 2 所示。

如表 2 所示地，未經改質處理來製成石墨材料的比較例 6，其初期充放電效率低。此外，相較於比較例 6，可得知實施例 2 的 R 值較大，並可選擇性地在石墨材料的表面形成低結晶化。

表 1

	石墨 A		石墨 B 的原料 (易石墨化性碳)	微粒子		一次燒結後之易石墨化性碳的物理性		改質處理	備註
	形狀	含有量(%)		種類	含有量(%)	揮發量(%)	QI(%)		
實施例 1	鱗片狀	50	煤焦油	無	0	4.2	96	有	
實施例 2	造物粒	80	煤焦油	無	0	6.2	95	有	
實施例 3	造物粒	80	煤焦油	氣相氧化矽	0.5	3.8	98	有	
實施例 4	造物粒	80	煤焦油	氣相氧化矽	0.5	6.2	95	有	
實施例 5	造物粒	80	煤焦油	氣相氧化矽	0.5	8.4	92	有	
比較例 1	無	0	煤焦油	無	0	6.0	96	無	1)
比較例 2	鱗片狀	50	煤焦油	無	0	4.2	96	無	1)
比較例 3	鱗片狀	50	煤焦油	無	0	4.2	96	有	2)
比較例 4	鱗片狀	100	無	無	0	0	100	有	
比較例 5	鱗片狀	100	無	無	0	0	100	無	
比較例 6	造物粒	80	煤焦油	無	0	6.2	95	無	1)

1) 由於二次燒結後粒子產生熔融附著,因此必須再次加以碎解。
2) 二次燒結溫度為 1300 °C

*含有量是換算成複合石墨材料中之所含量的值

表 2

石墨 A			電池特性								備註	
X 光廣角 繞射(nm)	d ₀₀₂	拉曼分 光 R 值	電極密度:1.6 g/cm ³				電極密度:1.8 g/cm ³					
			放電量 (mAh/g)	初期充放 電率(%))	急速放電 率(%))	循環特性 (%)	放電量 (mAh/g)	初期充放 電率(%))	急速放電 率(%))	循環特性 (%)		
實施例 1	0.3358	65	0.12	360	93	90	93	360	91	86	90	
實施例 2	0.3357	88	0.08	365	94	95	96	365	92	91	92	
實施例 3	0.3357	89	0.06	366	95	94	97	366	94	92	93	
實施例 4	0.3357	85	0.09	365	95	95	98	365	95	93	95	
實施例 5	0.3358	76	0.13	363	94	94	97	363	93	92	94	
比較例 1	0.3360	75	0.03	355	88	83	88	354	85	77	85 1)	
比較例 2	0.3358	65	0.04	361	87	88	89	360	84	80	86 1)	
比較例 3	0.3367	38	0.32	295	89	85	90	292	85	79	6 2)	
比較例 4	0.3356	53	0.02	368	86	73	83	366	83	65	76	
比較例 5	0.3356	53	0.02	369	87	68	79	365	84	60	69	
比較例 6	0.3357	89	0.04	365	89	90	92	365	87	85	89 1)	

3) 由於二次燒結後粒子產生熔融附著,因此必須再次加以碎解。

二次燒結溫度為 1300 °C

*含有量:是換算成複合石墨材料中之所含量的值

(46)

【產業上的利用性】

本發明的複合石墨材料，可適用於負極及負極材料。使用該負極材料的鋰離子二次電池，可充分地同時達到高初期充放電效率與大放電量之兩種背道而馳的特性。此外，根據本發明的方法，可抑制石墨化過程中的熔融附著等現象，並製作出生產性佳的前述複合石墨材料。因此，藉由本發明的複合石墨材料，可滿足近年來對電池能源高密度化的要求。再者，搭載有本發明之負極材料、負極以及鋰離子二次電池的機器，可有效地小型化並達到高效能化，對社會有廣大的貢獻。

【圖式簡單說明】

第 1 圖：用來說明本案實施例與比較例所採用之評估用電池結構的示意剖面圖。

第 2 圖：（a）是說明對本案所採用之機械性能量進行改質處理裝置的作用機構圖，（b）是該裝置的結構示意圖。

第 3 圖：是對本案所採用之機械性能量進行改質處理裝置的示意圖。

第 4 圖：是根據實施例 2 所製成之複合石墨材料的掃描型電子顯微鏡圖像。

【符號說明】

(47)

- 1 外 杯
- 2 負 極
- 3 外 罐
- 4 正 極
- 5 隔 板
- 6 絕 緣 襯 墊
- 7 a 聚 電 體
- 7 b 聚 電 體
- 1 1 轉 動 滾 筒
- 1 2 內 部 構 件 (內 部 螺
絲)
- 1 3 一 次 燒 結 體
- 1 4 循 環 機 構
- 1 5 排 出 機 構
- 2 1 固 定 滾 筒
- 2 2 轉 子
- 2 3 一 次 燒 結 體
- 2 4 循 環 機 構
- 2 5 排 出 機 構
- 2 6 葉 片
- 2 7 定 子
- 2 8 夾 套

肆、中文發明摘要

發明之名稱：複合石墨材料及其製造方法、以及使用該材料的負極材料、負極以及鋰離子二次電池

本發明是提供一種複合石墨材料，其具備的構造為：在於石墨 A 的外側具有結晶性較該石墨 A 更低的石墨 B，且該石墨 B 的外表面的至少其中一部份是存在著結晶性較該石墨 B 更低的石墨 C。除此之外，本發明更是提供該複合石墨材料的製造方法及其用途的發明。(該複合石墨材料，適用於鋰離子二次電池的負極及負極材料)，可獲得傳統上使用石墨作為鋰離子二次電池時所無法兼顧的性能，也就是指兼顧高初期充放電效率與大放電量的鋰離子二次電池。

伍、英文發明摘要

發明之名稱：

- 陸、（一）、本案指定代表圖為：第 4 圖
（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種複合石墨材料，其具有的構造是：

在於石墨 A 的外側具有較之該石墨 A 更低的結晶性的石墨 B，且該石墨 B 的外表面的至少其中一部份是存在著較之該石墨 B 更低的結晶性的石墨 C。

2. 如申請專利範圍第 1 項之複合石墨材料，其具有以該石墨 B 來披覆該石墨 A，並且以該石墨 C 來披覆該石墨 B 的構造。

3. 如申請專利範圍第 1 項之複合石墨材料，其中前述複合石墨材料是球狀或者橢圓體狀的造粒物。

4. 如申請專利範圍第 1 項之複合石墨材料，其中前述複合石墨材料整體上，碳網面層的面間隔 (d_{002}) 是 0.3365nm 以下，結晶子的 C 軸方向的大小 (L_c) 是 40nm 以上，拉曼光譜的 1360cm^{-1} 的峰值強度 (I_{1360}) 相對於 1580cm^{-1} 的峰值強度 (I_{1580}) 的比值 (I_{1360}/I_{1580}) 是 0.05 以上 0.30 以下。

5. 如申請專利範圍第 1 項之複合石墨材料，其中前述石墨 A 是鱗片狀石墨。

6. 如申請專利範圍第 1 項之複合石墨材料，其中前述石墨 A 是碳網面層的面間隔 (d_{002}) 是 0.3358nm 以下者。

7. 如申請專利範圍第 1 項之複合石墨材料，其中前述石墨 B 是碳網面層的面間隔 (d_{002}) 是 0.3370nm 以下者。

(2)

8. 一種鋰離子二次電池用的負極材料，係含有如申請專利範圍第1項至第7項的任何一項所述的複合石墨材料。

9. 一種鋰離子二次電池用的負極，係含有如申請專利範圍第1項至第7項的任何一項所述的複合石墨材料。

10. 一種鋰離子二次電池，係含有如申請專利範圍第9項所述的負極。

11. 一種複合石墨材料之製造方法，是用以製造具有：在於石墨A的外側具有較之該石墨A更低的結晶性的石墨B，且該石墨B的外表面的至少其中一部份是存在著較之該石墨B更低的結晶性的部分的構造之複合石墨材料，該製造方法是具有：

在於石墨的外側附著上具有易於石墨化特性的碳的過程；

以使該具有易於石墨化特性的碳實質上尚未石墨化的程度，對於該附著體進行第一次燒結的過程；

對於該第一次燒結體，以實質上不加以粉碎的方式施予機械能量而予以改質的過程；

對於該改質體進行直到該具有易於石墨化特性的碳實質上已經石墨化為止的第二次燒結的過程。

12. 如申請專利範圍第11項之複合石墨材料之製造方法，其中前述石墨是鱗片狀石墨。

13. 如申請專利範圍第11項之複合石墨材料之製造方法，其中前述石墨是碳網面層的面間隔（ d_{002} ）是

(3)

0.3358nm 以下者。

14. 如申請專利範圍第 11 項之複合石墨材料之製造方法，其中前述具有易於石墨化特性的碳是由：焦油、瀝青以及中間相所組成的群組中所選出的至少一種。

15. 如申請專利範圍第 11 項之複合石墨材料之製造方法，其中在進行前述附著過程之前，具有將該石墨予以造粒的過程。

16. 如申請專利範圍第 11 項之複合石墨材料之製造方法，其中前述附著過程是利用：融熔、溶解或分散所選出的至少一種方法先將該具有易於石墨化特性的碳變成液狀，再使其附著於該石墨上。

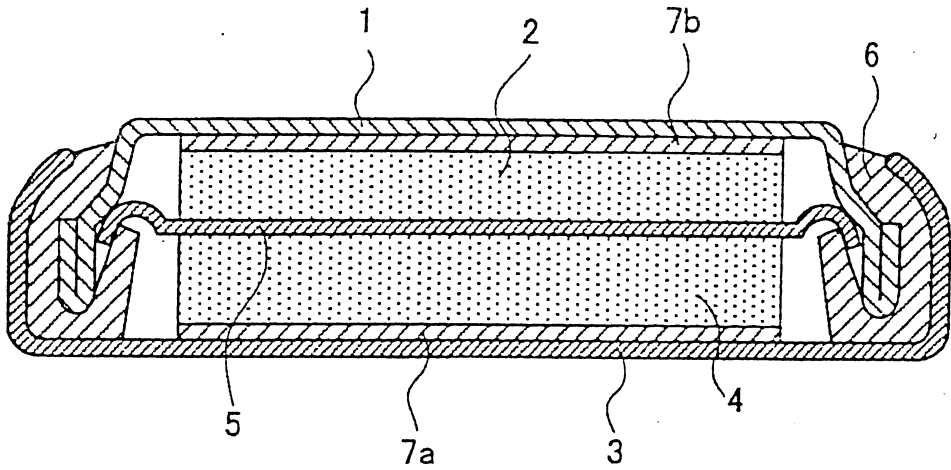
17. 如申請專利範圍第 11 項之複合石墨材料之製造方法，其中前述第一次燒結過程是使得該具有易於石墨化特性的碳中所殘留的揮發成分變成 2.0 質量%以上 20 質量%以下。

18. 如申請專利範圍第 11 項之複合石墨材料之製造方法，其中前述第一次燒結過程之後，又具有將二次凝集以上的凝集體加以碎解（disagglomerate）的過程。

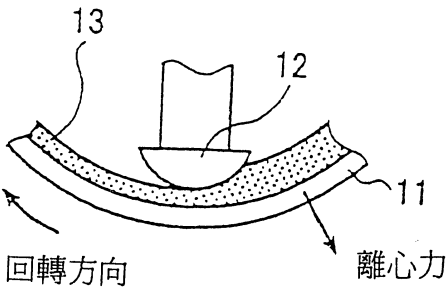
9-106053

748232

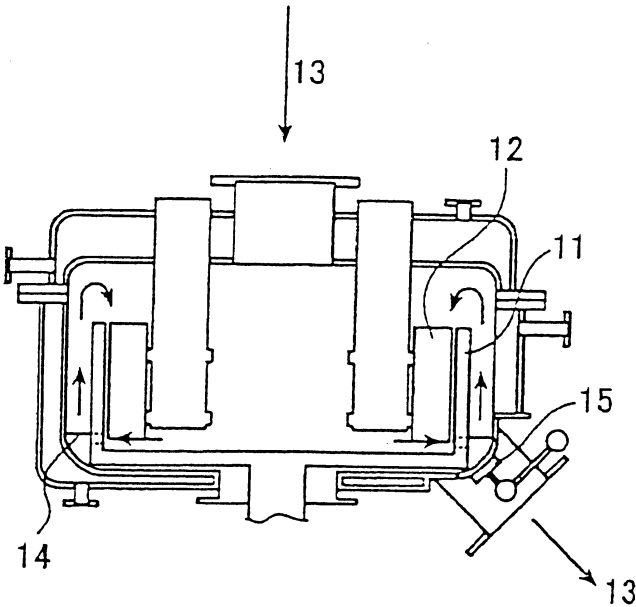
第 1 圖



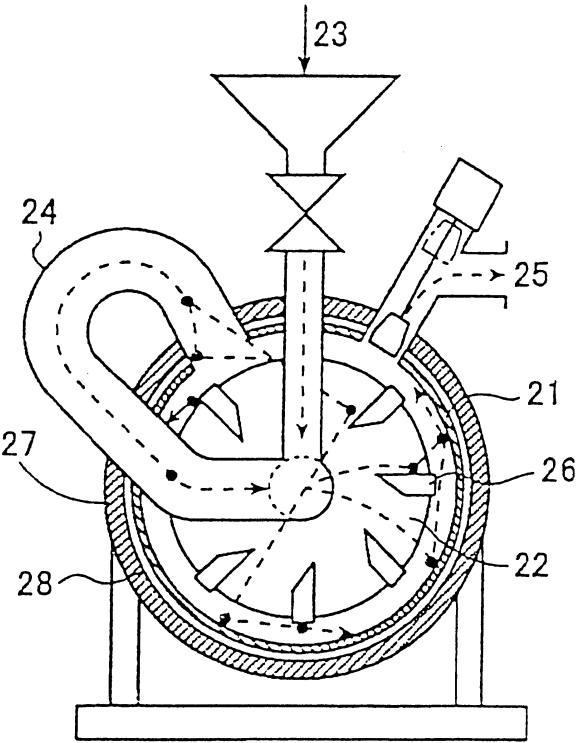
第 2 圖(a)



第 2 圖(b)



第 3 圖



發明專利說明書

587350

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92106053

※IPC分類：H01M 4/58

※申請日期：92年03月19日

Col B 3/4

壹、發明名稱：

(中文) 複合石墨材料及其製造方法、以及使用該材料的負極材料、負極以及鋰離子二次電池

(英文) 複合黑鉛材料およびその製造方法、ならびにこれを用いた負極材料、負極およびリチウムイオン二次電池

貳、發明人(共 6 人)

發明人 1

姓名：(中文) 江口邦彦

(英文) 江口邦彦

住居所地址：(中文) 日本國千葉縣千葉市中央區川崎町一番地
川崎製鐵株式会社技術研究所内

(英文)

參、申請人(共 1 人)

申請人 1

姓名或名稱：(中文) 傑富意化學股份有限公司

(英文) J F E ケミカル株式会社

住居所地址：(中文) 日本國東京都台東區蔵前二丁目一七番四號
(或營業所) (英文)

國籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

代表人：(中文) 1. 束野耕一郎

(英文)