



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201712931 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：105131387

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 29 日

(51)Int. Cl. : H01M4/583 (2010.01)

H01M10/054 (2010.01)

(30)優先權：2015/09/30 日本

2015-194725

(71)申請人：吳羽股份有限公司 (日本) KUREHA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：小林哲廣 KOBAYASHI, TETSUHIRO (JP)；小林正太 KOBAYASHI, SHOTA (JP)；多田靖浩 TADA, YASUHIRO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：2 共 36 頁

(54)名稱

鈉離子二次電池負極用碳質材料及使用了該碳質材料之鈉離子二次電池

(57)摘要

本發明之目的在於，提供一種具有高放電容量，並且具有優異之循環特性及保存特性之鈉離子二次電池。

前述課題係可藉由一種鈉離子二次電池負極用碳質材料解決，該鈉離子二次電池負極用碳質材料之特徵在於，藉由元素分析求出之氫原子與碳原子之比 H/C 為 0.05 以下。

指定代表圖：

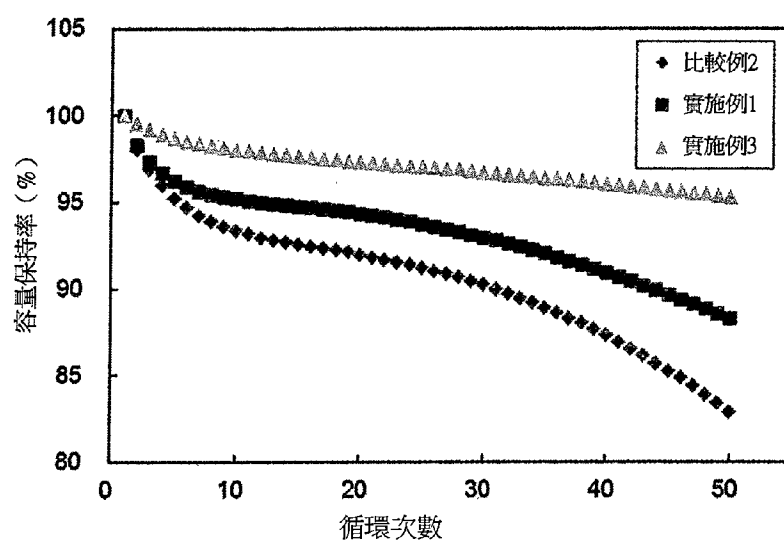


圖1

發明摘要

※ 申請案號：105131387

※ 申請日：105 9. 29

※IPC 分類：H01M 4/583 (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01)

【發明名稱】 鈉離子二次電池負極用碳質材料及使用了該碳質材料之鈉離子二次電池

【中文】

本發明之目的在於，提供一種具有高放電容量，並且具有優異之循環特性及保存特性之鈉離子二次電池。

前述課題係可藉由一種鈉離子二次電池負極用碳質材料解決，該鈉離子二次電池負極用碳質材料之特徵在於，藉由元素分析求出之氫原子與碳原子之比 H/C 為 0.05 以下。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 鈉離子二次電池負極用碳質材料及使用了該碳質材料之鈉離子二次電池

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種鈉離子二次電池負極用碳質材料及使用了該碳質材料之鈉離子二次電池。根據本發明，能夠提供一種具有高放電容量，並且具有優異之循環特性及保存特性之鈉離子二次電池。

【先前技術】

【0002】 近年來，因為鋰離子二次電池能夠作為汽車用電源、固定式大型電源來使用，其需求不斷擴大。但是，材料中所使用之鈷、鎳、鋰等稀少金屬之供應使人擔憂。對此，為了解決材料供應之擔憂，在研究中使用了資源量豐富之鈉之鈉離子二次電池。

【0003】 鈉離子二次電池之基本結構與鋰離子二次電池類似，但是，代替鋰而使用鈉作為電荷載體在這一點上則相異。因此，鈉離子二次電池具有與鋰離子二次電池相異之電化學特性。

【0004】 鈉離子二次電池要作為汽車用電源或固定式大型電源來使用的話，必須係具有高放電容量，並且係具有優異之循環特性及保存特性之電池。為了具有高放電容量，需要一種能夠電氣插入（摻雜）及脫離（脫摻雜）較多鈉的負極材料。此外，因為係二次電池，需要一種能夠承受反復摻雜及去摻雜，且具有優異之循環

特性的負極材料。此外，用於固定式時，需能以充電狀態保持電池，以備非常時期之電源供應。因此，需要一種能夠以較高之維持率保持充滿電後之容量的負極材料。特別需要於高溫中之保存特性。

【0005】 作為鈉離子二次電池之負極材料之候補，碳質材料成為其研究對象。眾所周知，鋰離子二次電池中普遍被使用之石墨不能將鈉電化學地摻雜且去摻雜。因此，作為鈉離子二次電池負極用碳質材料，提出有能夠將鈉離子摻雜且去摻雜之非晶質碳材料。

【先前技術文獻】

【專利文獻】

【0006】

【專利文獻 1】日本專利特開 2007-35588 號公報

【專利文獻 2】日本專利特開 2010-251283 號公報

【專利文獻 3】日本專利特開 2009-129741 號公報

【專利文獻 4】日本專利特開 2015-50050 號公報

【發明內容】

【0007】 在專利文獻 1 中，公開了一種二次電池，其將 d_{002} 為 0.377 nm 以上、 L_c 之大小為 1.29 nm 以下之非石墨質碳質材料，作為負極材料而使用。但是其初期放電容量密度為 234 mAh/g，比較小。

於專利文獻 2 中，作為負極材料，使用了將植物作為原料而製備之碳質材料。但是其初次放電容量為 223 mAh/g，比較小。

於專利文獻 3 中，公開了將玻璃狀碳作為負極材料而使用之二次電池。但是其放電容量為 265 mAh/g，比較小。

於專利文獻 4 中，公開了將 $\rho\rho/\rho\text{H}$ 之比不足 0.950 之碳質材料作為負極材料而使用之二次電池。但是，每單位重量之負極容量為 230 mAh/g。

如上所述，一直以來作為石墨材料之代替負極材料，研究了非石墨質的碳質材料，但至今為止於報告中使用之非石墨質的碳質材料之鈉二次電池之放電容量為 200 至 260 mAh/g 左右，不能說其具備充分之容量。因此，本發明之目的在於，提供一種具有高放電容量，並且具有優異之循環特性及保存特性之鈉離子二次電池。進而，本發明之目的在於，提供一種用於前述電池之二次電池負極用碳質材料。

【0008】 本發明者針對具有高放電容量，並且，具有優異之循環特性及保存特性之鈉離子二次電池進行了廣泛研究之結果，驚人發現為：將藉由元素分析求得之氫原子與碳原子之比 H/C 為 0.05 以下之碳質材料作為鈉離子二次電池之負極材料而使用，能夠獲得具有優異之電池特性之鈉離子二次電池。

本發明係基於上述見解而所得。

因此，本發明涉及如下內容：[1]一種鈉離子二次電池負極用碳質材料，其特徵在於，藉由元素分析求出之氫原子與碳原子之比 H/C 為 0.05 以下；[2][1]中所記載之鈉離子二次電池負極用碳質材料，其中，BET 比表面積不足 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ；[3][1]或[2]中所記載之鈉離子二

次電池負極用碳質材料，其中，根據丁醇法求出之真密度不足 1.53 g/cm^3 ；[4][1]至[3]中任一項所記載之鈉離子二次電池負極用碳質材料，其中，將石油瀝青或焦油、煤瀝青或焦油作為碳源；[5]一種鈉離子二次電池用負極電極，其含有[1]至[4]中任一項所記載之碳質材料；以及，[6]一種鈉離子二次電池，其含有[5]中所記載之電極。

【0009】 使用了本發明之碳質材料之鈉離子二次電池，具有較大之放電容量，並且具有優異之循環特性及保存特性。具體而言，藉由氫原子與碳原子之比 H/C 為 0.05 以下，能夠顯示出優異之循環特性。進一步，藉由 BET 比表面積不足 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ，能夠提高保存特性。再進一步，藉由丁醇真密度不足 1.53 g/cm^3 ，能夠顯示出高放電容量。

此外，藉由組合前述範圍之 H/C 、BET 比表面積以及丁醇真密度之物理特性，使用了本發明之碳質材料之鈉離子二次電池，能夠顯示出尤其優異之放電容量、循環特性以及保存特性。

【圖式簡單說明】

【0010】

圖 1 表示將本發明之碳質材料作為負極材料而使用之鈉離子二次電池之循環特性之圖表。

圖 2 表示將本發明之碳質材料作為負極材料而使用之鈉離子二次電池在 40°C 下之保存特性之圖表。

【實施方式】

【0011】

[1]鈉離子二次電池負極用碳質材料

本發明之鈉離子二次電池負極用碳質材料，其根據元素分析求出之氫原子與碳原子之比 H/C 為 0.05 以下。此外，較佳為 BET 比表面積不足 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 。進一步，較佳為根據丁醇法求出之真密度不足 1.53 g/cm^3 。

【0012】

《碳源》

本發明之鈉離子二次電池負極用碳質材料之碳源並無特別限制，可列舉例如：石油類瀝青或焦油、煤類瀝青或焦油、熱塑性樹脂（例如酮樹脂、聚乙烯醇、聚對苯二甲酸乙二酯、聚縮醛、聚丙烯腈、苯乙烯/二乙烯苯共聚物、聚醯亞胺、聚碳酸酯、改性聚苯醚、聚對苯二甲酸丁二酯、聚芳香酯、聚砒、聚苯硫、聚醯亞胺樹脂、氟樹脂、聚醯胺-亞醯胺、芳基醯胺樹脂、或聚醚醚酮）、以及熱固性樹脂（例如環氧樹脂、聚胺酯樹脂、脲樹脂、酞酸二烯丙酯樹脂、聚酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、矽樹脂、聚縮醛樹脂、尼龍樹脂、呋喃樹脂、酚醛樹脂、三聚氰胺樹脂、胺基樹脂及醯胺樹脂）。作為碳源，較佳為石油類瀝青或焦油、煤類瀝青或焦油，特別較佳雜質少，且廉價之石油類瀝青。

【0013】

《氫原子與碳原子之原子比(H/C)》

H/C 是藉由元素分析測定氫原子及碳原子而求得者，碳化度越高，碳質材料之氫含量越小，因此 H/C 傾向於變小。因此， H/C 作

為表示碳化度之指標係有效的。本發明之碳質材料之 H/C 為 0.05 以下，較佳較佳為 0.04 以下，尤其最佳為 0.03 以下。氫原子與碳原子之 H/C 若超過 0.05，碳質材料中存在較多官能基，藉由與鈉之反應，摻雜在負極碳中之鈉沒有經完全去摻雜，大量之鈉殘留在負極碳中，藉此，存在作為活性物質之鈉被浪費之問題。H/C 之下限並無特別限制，但存在 H 為檢測界限以下之情況，這種情況下 H/C 實質上為 0。具體而言，藉由氫原子與碳原子之 H/C 於前述範圍之內，能夠顯示出優異之循環特性。

【0014】

《比表面積》

比表面積可藉由從氮吸附之 BET 公式導出之近似式來求得。本發明之碳質材料之比表面積雖無限制，但較佳為 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。若比表面積超過 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ，則其與電解液之反應會增加，並導致不可逆容量之增加，因此電池性能可能會降低。具體而言，藉由比表面積在前述範圍之內，能夠提高保存特性。即能夠防止在滿充電且高溫保存下之容量減少。此外，若比表面積為 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，無助於減少儲鈉之細孔，能夠儲鈉之尺寸之細孔增加，因此，能夠顯示出優異之放電容量。

比表面積之下限並無特別限制，但若比表面積不足 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，則輸入輸出特性可能會降低。因此，比表面積之下限較佳為 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上

【0015】

《丁醇真密度》

本發明之碳質材料之丁醇真密度雖無限制，但較佳為不足 1.53 g/cm^3 。丁醇真密度之上限更佳為 1.525 g/cm^3 以下，尤其較佳為 1.52 g/cm^3 以下，最佳為 1.515 g/cm^3 以下。若碳質材料之真密度超過 1.53 g/cm^3 ，則有時尺寸能夠儲鈉之細孔較少，摻雜及去摻雜容量會變小。具體而言，藉由丁醇真密度於前述範圍之內，使用了本發明之碳質材料之鈉離子二次電池，能夠顯示出高放電容量。再者，丁醇真密度之下限雖無限制，但較佳為 1.35 g/cm^3 以上，更佳為 1.39 g/cm^3 以上。

此外，丁醇真密度為 1.48 g/cm^3 以下之碳質材料，顯示出尤其優異之放電容量。因此，本發明之碳質材料之丁醇真密度，最佳為 1.35 g/cm^3 至 1.45 g/cm^3 。

【0016】

《氮氣真密度》

本發明之碳質材料之氮氣真密度並無特別限制，較佳為不足 2.20 g/cm^3 。若碳質材料之氮氣真密度超過 2.20 g/cm^3 ，則有時能夠儲鈉之細孔較少，摻雜及去摻雜容量會降低。氮氣真密度之下限較佳為 1.35 g/cm^3 以上，更佳為 1.39 g/cm^3 以上。

【0017】

《平均粒徑》

本發明之碳質材料之平均粒徑(D_{v50})為 $1\sim 50 \mu\text{m}$ 。平均粒徑之下限較佳為 $1 \mu\text{m}$ 以上，更佳為 $1.5 \mu\text{m}$ 以上，特別較佳為 $2.0 \mu\text{m}$ 以上。

平均粒徑不足 $1\ \mu\text{m}$ 時，比表面積會隨著微粉之增加而增加。因此，與電解液之反應性會提高，充電後亦不放電之容量即不可逆容量會增加，正極容量失效比例會增加，因此並非較佳。平均粒徑之上限較佳為 $40\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $35\ \mu\text{m}$ 以下。若平均粒徑超過 $50\ \mu\text{m}$ ，則顆粒內鈉之擴散自由行程會增加，因而難以進行急速地充放電。進而，二次電池中，為提高輸入輸出特性，需增大電極面積，因此製備電極時，必須降低將活性物質塗佈於集電板上之厚度。為了降低塗佈厚度，必須減小活性物質之粒徑。在此觀點上，平均粒徑之上限較佳為 $50\ \mu\text{m}$ 以下。

【0018】

《鈉離子二次電池負極用碳質材料之製造》

本發明之鈉離子二次電池負極用碳質材料並無限制，能夠藉由組合以下之製程，即選自由多孔性成型體之成型製程、不熔化製程、鹼浸漬製程、粉碎製程、預煅燒製程、正式煅燒製程、以及熱分解碳之覆蓋製程組成之組中之多個製程來製造。

本發明之非水電解質二次電池負極用碳質材料並無限制，例如實施例 1 至 3 所示，作為碳源使用石油類瀝青或焦油、煤類瀝青或焦油之情況下，能夠透過如下之製造方法來製造，該製造方法包括：

- (1)藉由在碳源中添加添加劑，並加熱及成型，獲得多孔性瀝青成形體之製程；
- (2)將前述多孔性瀝青成形體在 120 至 400°C 下進行氧化之不熔化製程；
- (3)於非氧化性氣體環境中，在 400°C 以下且不足 800°C 下進行煅燒之預煅燒工序；
- (4)於非氧化性氣體環境中，在 800°C

至 1500℃ 下進行煅燒之正式煅燒工序。再者，以下之製造方法中，以瀝青作為例子而進行了記載，但焦油也可用同樣之方法製造碳質材料。

【0019】

[多孔性瀝青成型製程(1)]

對石油類或煤類之瀝青等添加沸點為 200℃ 以上之 2 至 3 環之芳香族化合物或其混合物作為添加劑，進行加熱混合後實施成形，獲得瀝青成型體。接著利用對瀝青為低溶解性並且對添加劑為高溶解性之溶劑，從瀝青成型體中提取去除添加劑，獲得多孔性瀝青。前述芳香族添加劑之目的在於，從成型後之瀝青成型體中提取去除該添加劑，使成型體為多孔質，使得藉由氧化容易實施交聯處理，並使碳化後獲得之碳質材料成為多孔質。作為此種添加劑，例如可從萘、甲萘、苯萘、苳萘、甲蒽、菲、或者聯苯等之一種或兩種以上之混合物中進行選擇。相對於瀝青 100 重量份，添加劑之添加量較佳為 30~70 重量份之範圍。為了實現均勻之混合，需於加熱並熔融之狀態下混合瀝青與添加劑。為了能夠從混合物中容易提取添加劑，較佳為將瀝青與添加劑之混合物成型為粒徑 1 mm 以下之微粒。成型可以於熔融狀態下進行，亦可藉由將混合物冷卻後進行粉碎來進行。作為用來從瀝青與添加劑之混合物中提取除去添加劑之溶劑，可使用丁烷、戊烷、己烷或庚烷等脂族烴、石腦油、或者煤油等脂族烴主體之混合物、以及甲醇、乙醇、丙醇、或丁醇等脂族醇類。藉由使用此種溶劑從瀝青與添加劑之混合物成型體中提取添加

劑，能夠於維持成型體之形狀之狀態下，從成型體中去除添加劑。可推斷，此時會於成型體中形成添加劑之空孔，能夠獲得具有均勻之多孔性之瀝青成型體。

【0020】

[不熔化製程(2)]

為了將所獲得之多孔性瀝青進行交聯，接著使用氧化劑，較佳為於 120~400℃ 之溫度下進行氧化。作為氧化劑，可使用 O_2 、 O_3 、 NO_2 、利用空氣或氮氣等將該等進行稀釋之混合氣體、或者空氣等氧化性氣體、或者硫酸、硝酸、雙氧水等氧化性液體。作為氧化劑，使用空氣或者空氣與例如燃燒氣體等之其他氣體之混合氣體等含氧氣體，以 120~400℃ 進行氧化，實施交聯處理，該方法較為簡便且有益於經濟方面。此時，若瀝青等之軟化點過低，則氧化時瀝青會發生熔融，難以進行氧化，故所使用之瀝青等之軟化點為 150℃ 以上則較佳。

【0021】

(氧交聯度)

只要可獲得本發明之效果，則藉由氧化對碳質前驅物實施不熔化處理時之氧交聯度並無特別限制。即不進行利用氧交聯之不熔化處理時，氧交聯度可為 0 重量百分比，但氧交聯度之下限較佳為 1 重量百分比以上，更佳為 2 重量百分比以上，最佳為 3 重量百分比以上。若不足 1 重量百分比，則真密度會變大，儲納之空隙會變小，因此並非較佳。具體而言，為了獲得最適合之丁醇真密度之碳質材

料，氧含率較佳為 10 重量百分比以上。氧交聯度之上限較佳為 25 重量百分比以下，更佳為 20 重量百分比以下，最佳為 18 重量百分比以下。若超過 25 重量百分比，則真密度會變小，每單位體積之充放電容量會降低，因此並非較佳。

【0022】

（鹼浸漬製程）

藉由對碳質前驅物進行鹼浸漬之後，進行預煅燒等熱處理，能夠獲得最適合之細孔結構之碳質材料。鹼浸漬之碳質前驅物並無限制，可列舉石油類瀝青或焦油、煤類瀝青或焦油、熱塑性樹脂或熱固性樹脂。

【0023】 鹼浸漬製程係向碳質前驅物中添加含有鹼金屬元素之化合物，於非氧化性氣體環境中，於 500℃ 至 1000℃ 下進行熱處理，藉此，獲得鹼處理碳質前驅物之製程。鹼金屬元素，可使用鋰、鈉、或鉀等鹼金屬元素。鹼金屬元素可以金屬之狀態浸漬至碳質前驅物中，但亦可作為含有氫氧化物、碳酸鹽、碳酸氫鹽、或鹵化合物等鹼金屬元素之化合物（以下有時會稱為鹼金屬化合物）加以浸漬。作為鹼金屬化合物並無限制，但由於浸透性高且可均勻地浸漬至碳質前驅物，所以較佳為氫氧化物。

【0024】

（鹼浸漬碳質前驅物）

藉由於該碳質前驅物中添加鹼金屬元素或鹼金屬化合物，可獲得鹼浸漬碳質前驅物。鹼金屬元素或鹼金屬化合物之添加方法並無

限制。例如，亦可對碳質前驅物，以粉末狀混合規定量之鹼金屬元素或鹼金屬化合物。或者，將鹼金屬化合物溶解於適當之溶劑中，製備成鹼金屬化合物溶液。亦可將該鹼金屬化合物溶液與碳質前驅物混合後，使溶劑揮發而製備浸漬有鹼金屬化合物之碳質前驅物。浸漬至碳質前驅物的鹼金屬化合物之添加量並無特別限制，添加量之上限較佳為 70.0 重量百分比以下，更佳為 60.0 重量百分比以下，最佳為 50.0 重量百分比以下。若鹼金屬元素或鹼金屬化合物之添加量過多，則會產生鹼活化過剩。因此，比表面積會增加，並且不可逆容量會隨之增加，因此並非優選。此外，添加量之下限並無特別限制，較佳為 5.0 重量百分比以上，更佳為 10.0 重量百分比以上，最佳為 15.0 重量百分比以上。若鹼金屬化合物之添加量過少，則難以形成用來實施摻雜及去摻雜之細孔結構，因此並非優選。

【0025】

[預煅燒製程(3)]

預煅燒製程係藉由對碳前驅物進行熱處理，去除例如 CO_2 、 CO 、 CH_4 、及 H_2 等揮發成分、以及焦油成分之製程。預煅燒之溫度較佳為 400°C 以上且不足 800°C ，更佳為 500°C 以上且不足 800°C 。若預煅燒溫度不足 400°C ，則脫焦油不充分，粉碎後之正式煅燒製程中產生之焦油成分及氣體較多，可能附著至微粒表面，無法確保粉碎後之表面性能，導致電池性能降低。另一方面，若預煅燒溫度為 800°C 以上，則超出產生焦油之溫度範圍，能量利用效率會降低。進而，

產生之焦油會引起二次分解反應，其可能會附著至碳前驅物上，導致性能降低。

【0026】

[粉碎製程]

在碳材料中，為了增加能夠將鈉摻雜且去摻雜之區域，較佳為將粒徑減小。粉碎之時機並無特別限制，較佳係在正式煅燒之前。其原因為，可粉碎預煅燒前之碳質前驅物，但有時碳質前驅物會在預煅燒時熔化。此外，亦可於正式煅燒後進行，但進行碳化反應的話，碳前驅物會變硬，因此難以控制粉碎後之粒徑分布。藉由粉碎，可使本發明之碳質材料之平均粒徑成為 1~50 μm 。用於粉碎之粉碎機並無特別限制，可使用例如噴射磨機、棒磨機、振動球磨機、或者鎚磨機，但較佳為具有分級機之噴射磨機。

【0027】

(鹼金屬及鹼金屬化合物之清洗)

本發明之煅燒製程中，較佳為對鹼金屬及鹼金屬化合物實施去除處理(鹼化合物之清洗)。碳質材料中殘留有大量鹼金屬及鹼金屬化合物時，碳質材料會具有強鹼性。例如，使用 PVDF(聚偏二氟乙烯)作為黏合劑製作負極時，若碳質材料顯示強鹼性，則 PVDF 有時會出現膠化。此外，若碳質材料中殘存有鹼金屬，則於二次電池之放電時，鹼金屬會移動至相對電極，可能對充放電特性造成不良影響。因此，較佳為從碳質前驅物中去除鹼金屬化合物。雖無限制，但可於正式煅燒之前或正式煅燒之後實施鹼化合物之清洗。鹼

金屬及鹼金屬化合物之清洗可按照一般方法來實施。具體而言，可以氣相或液相實施鹼金屬及鹼金屬化合物之清洗。氣相時，可藉由於高溫下使鹼金屬元素或鹼金屬化合物揮發的方式來進行。

【0028】

〔正式煅燒製程(4)〕

本發明之製造方法中，正式煅燒可按照一般之正式煅燒步驟實施，藉由正式煅燒，能夠獲得鈉離子二次電池負極用碳質材料。正式煅燒之溫度並無限制，例如為 800 至 1500℃。但是，本發明之正式煅燒溫度下限係較佳為超過 1000℃，更佳為 1050℃ 以上，尤其較佳為 1100℃ 以上，特別最佳為 1150℃ 以上。若熱處理溫度過低，則碳化會不充分，有時碳質材料中會殘存眾多官能基，H/C 值變高，與鈉反應後，會造成不可逆容量增加。另一方面，本發明之正式煅燒溫度之上限為 1450℃ 以下。若正式煅燒溫度超過 1450℃，則作為儲鈉位置所形成之空隙會減少，摻雜及去摻雜容量亦會減少。即有可能會增高碳六角平面之選擇配向性，降低放電容量。

【0029】 正式煅燒較佳為於非氧化性氣體環境中進行。作為非氧化性氣體，可列舉氮氣、氬氣、或者氫氣等，該等可單獨或混合使用。進一步，亦可將氯等鹵素氣體與上述非氧化性氣體混合，於該混合氣體環境中進行正式煅燒。此外，正式煅燒亦可於減壓下進行，例如亦可於 10 kPa 以下環境中進行。正式煅燒之時間亦無特別限制，例如可實施 0.1~10 小時，較佳為 0.3~8 小時，更佳為 0.4~6 小時。

【0030】

（利用熱分解碳之覆蓋製程）

利用熱分解碳之覆蓋可使用 CVD 法。具體而言，使煅燒物與直鏈狀或環狀之烴氣接觸，將藉由熱分解得以純化之碳蒸鍍至煅燒物上。該方法作為所謂化學蒸鍍法（CVD 法），係眾所周知之方法。藉由利用熱分解碳之覆蓋製程，可控制獲得之碳質材料之比表面積。用於本發明之熱分解碳係可作為烴氣添加者，若為可減少碳質材料之比表面積者，則並無限制。較佳為使該烴氣與非氧化性氣體混合，並與碳質材料接觸。

同樣，烴氣之碳源並無限制，可列舉例如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、辛烷、壬烷、癸烷、乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、乙炔、環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷、環壬烷、環丙烯、環戊烯、環己烯、環庚烯、環辛烯、萘烷酮、降冰片烯、甲基環己烷、降冰片二烯、苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、異丙苯、丁苯或苯乙烯。此外，作為烴氣之碳源，可使用氣體之有機物質，以及加熱固體或液體之有機物質後產生之烴氣。

【0031】

《負極電極之製造》

使用本發明碳質材料之負極電極可採用如下方法製造，即於碳質材料中添加結合劑（黏合劑），再添加適量之溶劑進行混練，製成電極合劑後，將由金屬板等形成之集電板塗佈、乾燥，再進行加壓成型。藉由使用本發明所述碳質材料，無需添加導電助劑即可製造

具有高導電性之電極，為賦予更高導電性，根據需要在製備電極合劑時，可添加導電助劑。作為導電助劑，可使用乙炔黑、科琴黑、碳奈米纖維、碳奈米管、或碳纖維等，添加量根據所使用之導電助劑之種類而有所不同，但若添加量過少，則無法獲得所期待之導電性，若添加量過多，則於電極合劑中之分散會變差而不佳。根據上述觀點，所添加之導電助劑之較佳比例為 0.5~15 重量百分比(此處，活性物質(碳質材料)量+黏合劑量+導電助劑量=100 重量百分比)，進一步較佳為 0.5~7 重量百分比，最佳為 0.5~5 重量百分比。作為結合劑，PVDF(聚偏二氟乙烯)、聚四氟乙烯、以及 SBR(苯乙烯-丁二烯橡膠)與 CMC(羧甲基纖維素)之混合物等與電解液不發生反應者均可使用，無特別限制。其中，PVDF 係附著於活性物質表面，PVDF 對鈉離子移動之阻礙較少，可獲得良好之輸入輸出特性，因此較理想。為了溶解 PVDF 而形成漿液，較佳為使用 N-甲基吡咯啉酮(NMP)等極性溶劑，但亦可使用 SBR 等之水性乳液或將 CMC 溶解於水中使用。若結合劑之添加量過多，則所獲得之電極之電阻會增大，因此電池內部電阻亦會增大，電池特性會降低而不佳。此外，若結合劑之添加量過少，則負極材料微粒相互之間以及與集電材料之間之結合會變得不充分而不佳。結合劑之較佳添加量根據所使用之黏合劑之種類而有所不同，但 PVDF 類黏合劑較佳為 3~13 重量百分比，更佳為 3~10 重量百分比。另一方面，使用水作為溶劑之黏合劑中，經常會使用 SBR 與 CMC 之混合物等，將多種黏合劑進行混合使用，此時作為所使用之全部黏合劑總量，較佳為 0.5~5

重量百分比，更佳為 1~4 重量百分比。電極活性物質層基本形成於集電板之兩面，但亦可根據需要形成於單面。電極活性物質層越厚，則集電板或隔膜等便可以越少，有利於實現高容量化，但與相對電極對向之電極面積越大，則越有利於提高輸入輸出特性，因此活性物質層過厚時，輸入輸出特性會降低而不佳。較佳之活性物質層（每單面）之厚度並無限制，為 $10\ \mu\text{m}$ ~ $1000\ \mu\text{m}$ 之範圍內，但較佳為 $10\sim 80\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $20\sim 75\ \mu\text{m}$ ，最佳為 $20\sim 60\ \mu\text{m}$ 。

負極電極通常具有集電體。作為負極集電體，可使用例如 SUS、銅、鋁、鎳或碳，其中較佳為銅或 SUS。

【0032】

[3]鈉離子二次電池

使用本發明之負極材料形成鈉離子二次電池之負極時，正極材料、隔膜、以及電解液等構成電池之其他材料並無特別限制，可使用以往用於鈉離子二次電池或者現已提出之各種材料。

【0033】

（正極電極）

正極電極含有正極活性物質，亦可還含有導電助劑、黏合劑或者這兩者。正極活性物質層中之正極活性物質與其他材料之混合比只要可獲得本發明之效果即可，並無特別限制，可適當決定。

作為正極活性物質，可不限於能夠摻雜及去摻雜鈉離子之正極活性物質而使用。例如，作為正極活性物質、可列舉： NaFeO_2 、 NaNiO_2 、 NaCoO_2 、 NaMnO_2 、 $\text{NaFe}_{1-x}\text{M}^1_x\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1-x}\text{M}^1_x\text{O}_2$ 、

$\text{NaCo}_{1-x}\text{M}^1_x\text{O}_2$ 、 $\text{NaMn}_{1-x}\text{M}^1_x\text{O}_2$ （但是， M^1 係選自由 3 價金屬組成之群中之 1 種以上之元素， $0 \leq x < 0.5$ ）、 $\text{Na}_b\text{M}_2\text{cSi}_{12}\text{O}_{30}$ （ M_2 係 1 種以上之過度金屬元素， $2 \leq b \leq 6$ ， $2 \leq c \leq 5$ ：例如， $\text{Na}_6\text{Fe}_2\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ 或 $\text{Na}_2\text{Fe}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ ）、 $\text{Na}_d\text{M}_3\text{eSi}_6\text{O}_{18}$ （ M_3 係 1 種以上之過度金屬元素， $3 \leq d \leq 6$ ， $1 \leq e \leq 2$ ：例如， $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ 或 $\text{Na}_2\text{MnFeSi}_6\text{O}_{18}$ ）、 $\text{Na}_f\text{M}_4\text{gSi}_2\text{O}_6$ （ M_4 過度金屬元素，係選自由 Mg 和 Al 組成之群中之 1 種以上之元素， $1 \leq f \leq 2$ ， $1 \leq g \leq 2$ ：例如， $\text{Na}_2\text{FeSi}_2\text{O}_6$ ）、磷酸鹽（例如， NaFePO_4 、 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ）、硼酸鹽（例如， NaFeBO_4 、或 $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{BO}_4)_3$ ）、 $\text{Na}_h\text{M}_5\text{F}_6$ （ M_5 係 1 種以上之過度金屬元素， $2 \leq h \leq 3$ ：例如， Na_3FeF_6 及 Na_2MnF_6 ）所示之化合物。

【0034】 正極電極還可含有導電助劑及/或黏合劑。作為導電助劑，可列舉例如乙炔黑、科琴黑、或碳纖維。導電助劑之含量並無限制，例如為 0.5~15 重量百分比。此外，作為黏合劑，可列舉例如 PTFE 或 PVDF 等含氟黏合劑。導電助劑之含量並無限制，例如為 0.5~15 重量百分比。此外，正極活性物質層之厚度並無限制，例如為 10 μm ~1000 μm 之範圍內。

正極活性物質層通常具有集電體。作為負極集電體，例如可使用 SUS、鋁、鎳、鐵、鈦以及碳，其中較佳為鋁或 SUS。

【0035】

（電解液）

使用於該等正極及負極之組合中之非水溶劑型電解液，一般係藉由將電解質溶解於非水溶劑中而形成者。但是，電解液只要能夠

獲得本發明之效果，並無特別限制，例如使用離子液體也可。作為非水溶劑，可使用例如碳酸丙烯酯、碳酸仲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、二甲氧乙烷、二乙氧乙烷、 γ -丁基內酯、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、環丁砜、或 1、3-二氧五環等有機溶劑之一種或兩種以上組合使用。此外，作為電解質，可列舉： NaClO_4 、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 NaCF_3SO_3 、 $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{NaN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{NaC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 NaAsF_6 、 NaPF_6 、 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ 、 NaCl 或者 NaBR 。一般而言，使如上所述形成之正極層與負極層根據需要，透過由不織布及其他多孔介質等構成之透液性隔膜相互對向，並浸漬於電解液中，由此將形成二次電池。作為隔膜，可使用由通常用於二次電池之不織布及其他多孔介質構成之通透性隔膜。或者，亦可取代隔膜或與隔膜一同，使用由浸漬有電解液之聚合物凝膠構成之固體電解質。

【實施例】

【0036】 以下，藉由實施例具體說明本發明，但該等說明並非用來限制本發明的範圍。

再者，以下記載碳質材料之物理性質值（「氫/碳之原子比（H/C）」、「丁醇真密度」、「氮氣真密度」、「平均粒徑」、「比表面積」、「碳材料之平均層面間隔 d_{002} 」以及「 L_c 」）之測定方法，包含實施例，本說明書中記載之該等物理性質值係基於以下方法計算出之數值。

【0037】

《氫原子與碳原子之原子比(H/C)》

依據 JIS M8819 中規定之方法進行測定。根據使用 CHN 分析儀進行元素分析所獲得之試樣中的氫及碳之質量比例，求出氫/碳原子個數比。

【0038】

《丁醇真密度》

依據 JIS R7212 中規定之方法，使用丁醇進行測定。概要如下所述。再者，碳質前驅物及碳質材料皆為利用相同測定方法進行測定。精確稱量內容積約 40 ml 之附側管之比重瓶之質量(m_1)。接著，將試樣平置於底部使其形成約 10 mm 厚度，然後精確稱量其質量(m_2)。向其中慢慢加入 1-丁醇，由底部形成 20 mm 左右厚度。接著，輕輕振動比重瓶，確認不再產生大氣泡後，放入真空乾燥器中，慢慢排氣，使內壓為 2.0~2.7 kPa。於該壓力下保持 20 分鐘以上，不再產生氣泡後，將其取出，再用 1-丁醇裝滿，蓋好瓶塞，浸入恆溫水槽（調節至 $30 \pm 0.03^\circ\text{C}$ ）中 15 分鐘以上，使 1-丁醇之液面與標線對齊。接著，將其取出，外部擦拭乾淨，冷卻至室溫，然後精確稱質量(m_4)。接著，僅用 1-丁醇裝滿同樣之比重瓶，如前所述同樣地浸入恆溫水槽中，同標線對齊後，稱質量(m_3)。此外，將使用之前沸騰起來而溶解之氣體去除後之蒸餾水取入比重瓶中，如前所述同樣地浸入恆溫水槽中，同標線對齊後，稱質量(m_5)。藉由以下公式，計算真密度(ρ_{Bt})。

【數學式 1】

$$\rho_{Bt} = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_1 - (m_4 - m_3)} \times \frac{m_3 - m_1}{m_5 - m_1} d$$

(其中，d 為 30℃ 時的水之比重(0.9946))

【0039】

《平均粒徑》

於試樣約 0.1 g 中，添加分散劑(陽離子類表面活性劑「SN WET 366」(SAN NOPCO 公司製)) 3 滴，使分散劑溶合至試樣中。然後，添加 30 mL 純水，用超音波清洗機使其擴散約 3 分鐘，再藉由粒徑分布測量儀(日機裝株式會社製造之「MicrotracMT3300EXII」)，計算粒徑於 0.02~2000 μm 範圍之粒徑分布。

根據所獲得之粒徑分布，將累積容積達 50%之粒徑作為平均粒徑 Dv50(μm)。

【0040】

《氦氣真密度》

使用氦氣作為取代介質測定真密度 ρ_{He} 係，使用 Micromeritics 公司製造之多孔盤真密度分析儀(AccuPyc 1330)，於 200℃ 下使試樣真空乾燥 12 小時後進行測定的。將測定時之環境溫度固定為 25℃ 而進行。本測定方法之壓力皆為表壓，其係從絕對壓力減去環境壓力而得之壓力。

測定裝置 Micromeritics 公司製造之多孔盤真密度分析儀具有試樣室及膨脹室，試樣室具有用來測定室內壓力之壓力計。試樣室與

膨脹室藉由具有閥門之連接管進行連接。試樣室連接有具有截止閥之氮氣導入管，膨脹室連接有具有截止閥之氮氣排出管。

測定為如下實施。使用標準球，預先測定試樣室之容積(V_{CELL})以及膨脹室之容積(V_{EXP})。將試樣放入試樣室中，藉由試樣室之氮氣導入管、連接管、膨脹室之氮氣排出管，流入氮氣 2 小時，將裝置內用氮氣取代。接著，關閉試樣室與膨脹室之間之閥門以及自膨脹室之氮氣排出管之閥門（膨脹室內殘留有壓力與環境壓力相同之氮氣），從試樣室之氮氣導入管導入氮氣至 134 kPa 後，關閉氮氣導入管之截止閥。關閉截止閥 5 分鐘後，測定試樣室之壓力(P_1)。接著，釋放試樣室與膨脹室之間之閥門，將氮氣移送至膨脹室，測定此時之壓力(P_2)。

藉由以下公式計算試樣之體積(V_{SAMP})。

$$V_{\text{SAMP}} = V_{\text{CELL}} - V_{\text{EXP}} / [(P_1/P_2) - 1]$$

因此，將試樣之重量設定為 W_{SAMP} 時，氮氣真密度為 $\rho_{\text{He}} = W_{\text{SAMP}}/V_{\text{SAMP}}$ 。

平衡速度設定為 0.010 psig/min。

【0041】

《比表面積》

依據 JIS Z8830 中規定之方法，測定比表面積。概要如下所述。

使用根據 BET 公式導出之近似式，

【數學式 2】

$$v_m = 1/(v(1 - x))$$

於液態氮溫度下，利用氮吸附之一點測定法（相對壓力 $x=0.2$ ）計算出 v_m ，並根據以下公式計算出試樣之比表面積：比表面積= $4.35 \times v_m(\text{m}^2/\text{g})$ （在此， v_m 係於試樣表面形成單分子層所需之吸附量 (cm^3/g)， v 係實測之吸附量 (cm^3/g)， x 係相對壓力）。

具體而言，使用 MICROMERITICS 公司製造之「Flow Sorb II2300」，以如下方式測定液態氮溫度下氮對碳質物質之吸附量。

將碳材料填充至試樣管內，一邊通入含 20 莫耳百分比濃度氮氣之氮氣，一邊將試樣管冷卻至 -196°C ，使氮吸附至碳材料上。接著，將試驗管恢復至室溫。此時，利用導熱率型檢測器測定從試樣上脫離之氮量，將其作為吸附氣體量 v 。

【0042】

（碳材料之平均層面間隔 d_{002} ）

將碳質材料粉末填充至試樣架，使用 PANalytical 公司製造之 X'Pert PRO，利用對稱反射法進行測定。於掃描範圍為 $8 < 2\theta < 50^\circ$ 、外加電流/外加電壓為 45 kV/40 mA 之條件下，將藉由 Ni 過濾器形成單色化之 $\text{CuK}\alpha$ 線 ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) 作為線源，獲得 X 射線衍射圖形。用標準物質用高純度矽粉末之 (111) 面之衍射峰來進行補正。將 $\text{CuK}\alpha$ 線之波長設為 0.15418 nm，根據 Bragg 之公式計算出 d_{002} 。

【0043】

《藉由 X 射線衍射法的 $\text{Lc}(002)$ 之計算》

藉由代入至 Scherrer 之式中，來算出 $L_{c(002)}$ 。

$$L = K\lambda / (\beta \cdot \cos\theta) \quad (\text{Scherrer 之式})$$

K ：形狀因子(0.9)， λ ：X 線之波長($\text{CuK}\alpha_m = 0.15418 \text{ nm}$)， θ ：衍射角， β ：半寬度

【0044】

《實施例 1》

將軟化點 205°C 、H/C 原子比 0.65、苯并吡啶不溶物 0.4%之石油類瀝青 70 kg 及萘 30 kg 放入帶攪拌葉片及出口管嘴且內容積為 300 公升之耐壓容器中，進行加熱熔融混合。其後，將經過加熱熔融混合之石油類瀝青冷卻，然後粉碎，將所獲得之粉碎物投入 $90\sim 100^\circ\text{C}$ 之水中，攪拌分散並進行冷卻後，獲得球狀瀝青成形體。藉由過濾去除大部分水後，利用正己烷提取去除球狀瀝青成型體中之萘。一邊對如此獲得之多孔性球狀瀝青通入加熱空氣，一邊加熱氧化，獲得遇熱不熔之多孔性球狀氧化瀝青。多孔性球狀氧化瀝青之氧交聯度為 17 重量百分比。接著，在氮氣環境中 600°C 下進行熱處理，用粉碎機粉碎，獲得平均粒徑 10 至 $15 \mu\text{m}$ 之碳質前驅物。於氮氣環境中以 250°C/h 之升溫速度將獲得之碳前驅物升溫至 1200°C ，並在 1200°C 下保持 1 小時，然後實施正式煅燒，獲得碳質材料 1。再者，於流量 10 L/min 之氮氣環境下實施正式煅燒。

【0045】

《實施例 2》

除了將正式煅燒溫度設為 1350℃ 以外，實施與實施例 1 相同之操作，獲得碳質材料 2。

【0046】

《實施例 3》

除了將正式煅燒溫度設為 1450℃ 以外，實施與實施例 1 相同之操作，獲得碳質材料 3。

【0047】

《比較例 1》

除了將正式煅燒溫度設為 800℃ 以外，實施與實施例 1 相同之操作，獲得碳質材料 5。

【0048】

《比較例 2》

除了將正式煅燒溫度設為 1000℃ 以外，實施與實施例 1 相同之操作，獲得碳質材料 6。

【0049】 使用實施例及比較例中之碳質材料，如下製作負極電極及鈉離子二次電池，並且進行電極性能之評價。

【0050】

(a)製作電極

在上述碳材料 94 重量份，聚偏二氟乙烯（株式會社 KUREHA 製造之「KF#9100」）6 重量份中，添加 NMP 製成糊狀，並均勻地塗佈於銅箔上。經乾燥後，從銅箔沖裁出直徑 15 mm 之圓板狀，並

對其進行加壓而製成電極。再者，將電極中之碳材料之重量調整為 10 mg。

【0051】

(b)製作試驗電池

本發明之碳材料適合構成非水電解質二次電池之負極電極，但為了不受相對電極性能不均之影響，而能精準地評估電池活性物質之放電容量（去摻雜量）以及不可逆容量（非去摻雜量），使用特性穩定之鈉金屬作為相對電極，並使用上述所獲電極構成鈉二次電池，評估其特性。

鈉極於 Ar 環境中之手套箱內製備而成。預先於 2016 尺寸之鈕扣型電池用罐外蓋上點焊直徑 16 mm 之不鏽鋼網圓盤，然後將厚度 0.8 mm 之金屬鈉薄板沖裁成直徑 15 mm 之圓盤狀，將其壓接在不鏽鋼網圓盤上，製成了電極（相對電極）。

使用以此種方式製造之電極對，將於碳酸丙烯酯中按照 1.0 mol/L 之比例添加 LaPF_6 作為電解液，將直徑 19 mm 之硼矽酸鹽玻璃纖維製微細細孔膜作為隔膜，使用聚乙烯製墊片，於 Ar 手套箱中，組裝 2016 尺寸之鈕扣型非水電解質類鈉二次電池。

【0052】

(c)電池容量之測定

使用充放電試驗裝置（東洋系統製造之「TOSCAT」），對上述結構之鈉二次電池進行充放電試驗。利用恆定電流及恆定電壓法實施鈉對碳極之摻雜反應，利用恆定電流法實施去摻雜反應。此處為了

方便，將鈉對碳極之摻雜反應記作「充電」。反之，「放電」雖然係指試驗電池中之充電反應，但其係鈉從碳材中去摻雜之反應，因此為了方便，將其記作「放電」。此處採用之充電方法為恆定電流及恆定電壓法，具體而言，於端子電壓變為 0 mV 之前，以 0.1 mA/cm^2 之電流密度進行恆定電流充電，於端子電壓達 0 mV 後，以端子電壓 0 mV 進行恆定電壓充電，持續至電流值達 $20 \mu\text{A}$ 。將此時供應之電量除以電極之碳材料質量，將所獲得的值定義為碳材料每單位重量之充電容量(mAh/g)。充電結束後，釋放電池電路 30 分鐘，然後進行了從碳材中的鈉之去摻雜。去摻雜以 0.1 mA/cm^2 之電流密度進行，終止電壓為 1.5 V。將此時之電量除以電極之碳材料質量，將所獲得值定義為碳材料每單位重量之放電容量(mAh/g)。並且，將不可逆容量定義為充電容量與放電容量之差。在將放電容量除以充電容量之值上乘以 100，作為效率(%)。測定在 25°C 下進行，對使用同一試樣製成之試驗電池，平均其 $n=3$ 之測定值，決定充放電容量、不可逆容量及效率。

【0053】

(d)循環特性之測定

上述結構之鈉離子二次電池之電解液，使用了在以 1:2:2 之容量比混合了碳酸亞乙酯和碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯之混合溶劑中，按照 1.5 mol/L 之比例添加 NaPF_6 。初次之充電利用恆定電流及恆定電壓法進行。具體而言，於端子電壓變為 0 mV 前，以 0.1 mA/cm^2 之電流密度進行恆定電流充電，於端子電壓達 0 mV 後，以端子電壓 0

mV 進行恆定電壓充電，持續至電流值達 $20\ \mu\text{A}$ 。充電結束後，釋放電池電路 10 分鐘，以 $0.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 之恆定電流，終止電壓為 $1.5\ \text{V}$ 而進行放電。初次充放電反應之後，重複進行充放電試驗。具體而言，於端子電壓變為 $0\ \text{mV}$ 前，以 $0.2\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 之電流密度進行恆定電流充電，於端子電壓達 $0\ \text{mV}$ 後，以端子電壓 $0\ \text{mV}$ 進行恆定電壓充電，持續至電流值達 $20\ \mu\text{A}$ 。充電結束後，釋放電池電路 10 分鐘，以 $0.2\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 之恆定電流，終止電壓為 $1.5\ \text{V}$ 而進行放電。重複上述充放電試驗 50 次。將第 50 次循環之放電容量相對於第 1 次循環之放電容量之比例作為容量保持率而算出。測定在 25°C 下進行，對使用同一試樣製成之試驗電池，平均其 $n=3$ 之測定值，決定放電容量、容量保持率(%)。

【0054】

(e)保存特性

上述結構之鈉離子二次電池之電解液，使用了在以 1:2:2 之容量比混合了碳酸亞乙酯和碳酸二甲酯和碳酸甲乙酯之混合溶劑中，按照 $1.5\ \text{mol/L}$ 之比例添加 NaPF_6 。作為初次充放電，於端子電壓變為 $0\ \text{mV}$ 前，以 $0.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 之電流密度進行恆定電流充電，於端子電壓達 $0\ \text{mV}$ 後，以端子電壓 $0\ \text{mV}$ 進行恆定電壓充電，持續至電流值達 $20\ \mu\text{A}$ 。充電結束後，釋放電池電路 10 分鐘，以 $0.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 之恆定電流，終止電壓為 $1.5\ \text{V}$ 而進行放電。作為第 2 次充放電，於端子電壓變為 $0\ \text{mV}$ 前，以 $0.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 之電流密度進行恆定電流充電，於端子電壓達 $0\ \text{mV}$ 後，以端子電壓 $0\ \text{mV}$ 進行恆定電壓充電，持續

至電流值達 $20\ \mu\text{A}$ 。充電結束後，釋放電池電路 10 分鐘，以 $0.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 之電流密度進行恆定電流放電，於端子電壓達 $1.5\ \text{V}$ 後，以端子電壓 $1.5\ \text{V}$ 進行恆定電壓放電，持續至電流值達 $20\ \mu\text{A}$ 。然後，作為保存前之充電，以 $0.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 之電流密度進行恆定電流充電，於端子電壓達 $0\ \text{mV}$ 後，以端子電壓 $0\ \text{mV}$ 進行恆定電壓充電，持續至電流值達 $20\ \mu\text{A}$ 。將充電狀態之試驗電池在 40°C 下保存了 168 小時。保存後，以 $0.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 之電流密度進行恆定電流放電，於端子電壓達 $1.5\ \text{V}$ 後，以端子電壓 $1.5\ \text{V}$ 進行恆定電壓放電，放電至電流值達 $20\ \mu\text{A}$ 。在將保存後之放電容量除以保存前之充電容量之值上乘以 100，作為容量維持率(%)。充放電試驗在 25°C 下進行，對使用同一試樣製成之試驗電池，平均其 $n=3$ 之測定值，決定容量維持率(%)。

【0055】

【表 1】

	原料	H/C	SSA m ² /g	d ₀₀₂ nm	Lc nm	ρ _{Bt} g/cm ³	ρ _{He} g/cm ³	放電 mAh/g	不可逆 mAh/g	效率 %	50cy 時之保持率(%) 和			40℃、168h 保存後 之容量維持率(%)
											放電容量 (mAh/g)	%	mAh/g	
實施例 1	石油瀝青	0.01	4.5	0.381	1.17	1.52	2.05	273	24	92	88	88	220	93
實施例 2	石油瀝青	0.01	4.7	0.381	1.16	1.51	1.95	269	22	93	93	93	241	93
實施例 3	石油瀝青	0.01	4.8	0.377	1.21	1.51	1.89	261	23	92	95	95	244	94
比較例 1	石油瀝青	0.1	68.1	0.385	1.13	1.49	1.89	242	52	82	72	72	101	88
比較例 2	石油瀝青	0.06	5.4	0.385	1.13	1.55	2.03	257	35	88	83	83	193	91

【0056】 實施例 1 至 3 中所獲得之 H/C 為 0.05 以下之碳質材料，顯示出了優異之 50 循環時之保持率(%)以及放電容量(mAh/g) (表 1 及圖 1)。即，使用了本發明之碳質材料之鈉離子二次電池，具有優異之循環特性。另一方面，使用了比較例 1 及 2 中所獲得之 H/C 為 0.1 及 0.06 之碳質材料之二次電池，其循環特性較差。

進而，使用了實施例中所獲得之比表面積較小之碳質材料之鈉離子二次電池，顯示出了優異之容量維持率 (表 1 及圖 2)。

再者，測定了電池性能之試驗電池係，使用了鈉金屬 (相對電極)，以及，含有本發明之碳質材料之碳極之半電池。因此，前述試驗電池 (半電池) 並不係具有「[3]鈉離子二次電池」項中所記載之實電池 (全電池) 之結構之電池。但是，只要係本行業技術人員，就能夠根據「[3]鈉離子二次電池」之記載，使用本發明之碳質材料製造出全電池。此外，本實施例中所獲得之半電池之電池性能與全電池之電池性能相關。

【產業上之可利用性】

【0057】 使用了本發明所涉及之碳質材料之鈉離子二次電池，其放電容量得到了提高。使用了資源量豐富之鈉離子的鈉離子二次電池，能夠廉價製造，因此，本發明有用於工業生產。此外，所獲得之鈉離子二次電池能夠有效地使用於混合動力汽車(HEV)、插電式混合動力(PHEV)以及電動汽車(EV)。

申請專利範圍

1. 一種鈉離子二次電池負極用碳質材料，其特徵在於，藉由元素分析求出之氫原子與碳原子之比 H/C 為 0.05 以下。
2. 如請求項 1 所記載之鈉離子二次電池負極用碳質材料，其中，BET 比表面積不足 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 。
3. 如請求項 1 或 2 所記載之鈉離子二次電池負極用碳質材料，其中，根據丁醇法求出之真密度不足 1.53 g/cm^3 。
4. 如請求項 1 至 3 中任一項所記載之鈉離子二次電池負極用碳質材料，其中，將石油瀝青或焦油、煤瀝青或焦油作為碳源。
5. 一種鈉離子二次電池用負極電極，其含有請求項 1 至 4 中任一項所記載之碳質材料。
6. 一種鈉離子二次電池，其含有請求項 5 中所記載之電極。

圖式

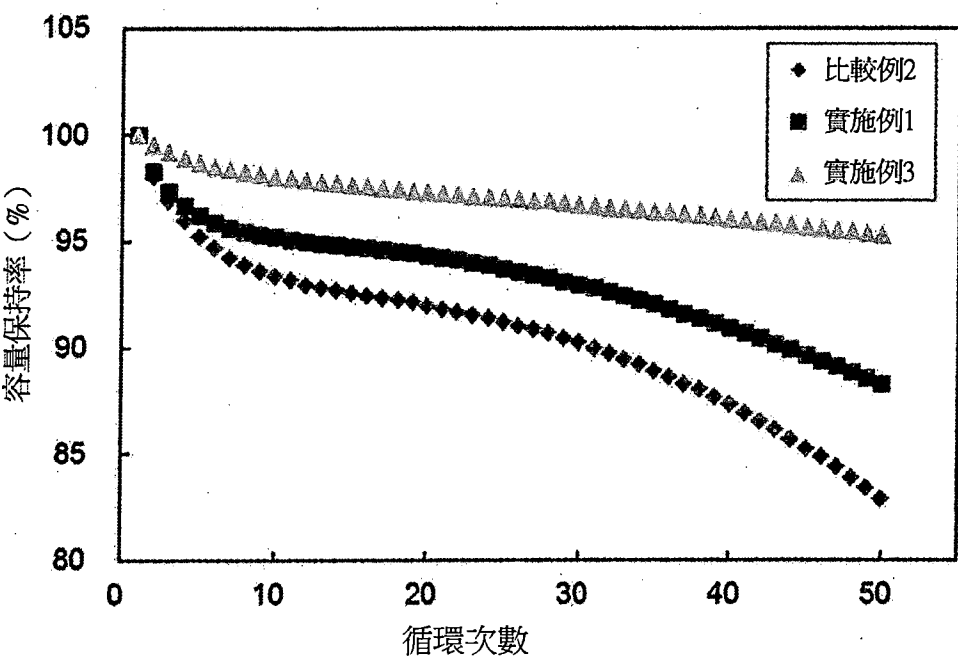


圖1

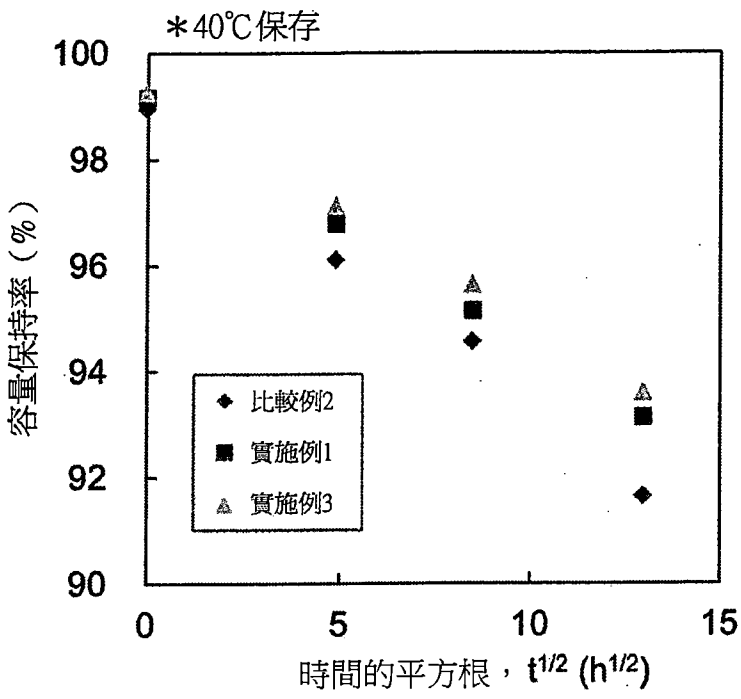


圖2