



(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 201220583 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100127182

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 29 日

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

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2010/07/30 日本

2010-171912

2010/12/21 日本

2010-284422

(71)申請人：日立化成工業股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：中村喜重 NAKAMURA, NOBUSHIGE (JP)；石井義人 ISHII, YOSHITO (JP)；本
棒英利 HONBOU, HIDETOSHI (JP)；岡部圭兒 OKABE, KEIJI (JP)；井田百合子
IDA, YURIKO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 51 頁

(54)名稱

鋰離子蓄電池用負極材料，鋰離子蓄電池用負極及鋰離子蓄電池

NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, NEGATIVE
ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM ION SECONDARY
BATTERY

(57)摘要

一種鋰離子蓄電池用負極材料，其係含有：藉由 X 射線繞射法所求取之平均面間隔 d_{002} 為
0.335nm~0.340nm，體積平均粒徑(50%D)為 1 μ m~40 μ m，最大粒徑 D_{max} 為 74 μ m 以下，以及在空
氣氣流中的示差熱分析中，在 300℃ 以上 1000℃ 以下的溫度範圍內具有至少 2 個放熱峰值之碳材
料。



(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 201220583 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100127182

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 29 日

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

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2010/07/30 日本

2010-171912

2010/12/21 日本

2010-284422

(71)申請人：日立化成工業股份有限公司 (日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：中村喜重 NAKAMURA, NOBUSHIGE (JP)；石井義人 ISHII, YOSHITO (JP)；本
棒英利 HONBOU, HIDETOSHI (JP)；岡部圭兒 OKABE, KEIJI (JP)；井田百合子
IDA, YURIKO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 51 頁

(54)名稱

鋰離子蓄電池用負極材料，鋰離子蓄電池用負極及鋰離子蓄電池

NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, NEGATIVE
ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM ION SECONDARY
BATTERY

(57)摘要

一種鋰離子蓄電池用負極材料，其係含有：藉由 X 射線繞射法所求取之平均面間隔 d_{002} 為
0.335nm~0.340nm，體積平均粒徑(50%D)為 1 μ m~40 μ m，最大粒徑 D_{max} 為 74 μ m 以下，以及在空
氣氣流中的示差熱分析中，在 300℃ 以上 1000℃ 以下的溫度範圍內具有至少 2 個放熱峰值之碳材
料。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於鋰離子蓄電池用負極材料，鋰離子蓄電池用負極及鋰離子蓄電池。

【先前技術】

鋰離子蓄電池，由於與鎳氫電池、鉛蓄電池等之其他蓄電池相比為輕量且具有高輸出入特性，故近年來作為電動車、油電混合車等所使用之高輸出入用電源而受到矚目。

鋰離子蓄電池中所使用之負極活性物質，例如可列舉出石墨、非晶質碳。

石墨係具有碳原子的六角網面呈規則地層合之結構，並從層合之網面的端部來進行鋰離子的插入及脫離反應而進行充放電。

此外，非晶質碳，由於六角網面的層合呈不規則或不具有網目結構，所以鋰離子的插入及脫離反應均在全體表面上進行，而容易得到輸出入特性佳之鋰離子（例如參考日本特開平4-370662號公報及日本特開平5-307956號公報）。此外，非晶質碳，對照於石墨，其結晶性低，可將與電解液之反應抑制至較低程度，而具有壽命特性佳之特徵。

【發明內容】

(發明所欲解決之課題)

然而，石墨由於鋰離子的插入及脫離反應僅在端部進行，所以其輸出入性能不可謂充足。此外，由於結晶性高且表面反應性高，尤其在高溫下與電解液之反應性有時會變高，所以就鋰離子蓄電池的壽命特性之觀點來看，仍有改善的空間。

另一方面，非晶質碳由於結晶性較石墨更低，使結晶結構呈不規則，所以其能量密度不可謂充足。

如此，對於能量密度大，且輸出入特性及壽命特性及熱安定性佳之鋰離子蓄電池以及用以製得該鋰離子蓄電池之負極材料，仍存在著需求。

本發明之目的在於提供一種能量密度大，且輸出入特性、壽命特性及熱安定性佳之鋰離子蓄電池，以及用以製得該鋰離子蓄電池之鋰離子蓄電池用負極材料，以及使用該負極材料而成之鋰離子蓄電池用負極。

(用以解決課題之手段)

本發明者們係進行精心探討，結果發現可解決本課題

。

亦即，根據本發明之各型態，係提供下列鋰離子蓄電池用負極材料，鋰離子蓄電池用負極，及鋰離子蓄電池。

[1]一種鋰離子蓄電池用負極材料，其特徵係含有：藉由X射線繞射法所求取之平均面間隔 d_{002} 為 $0.335\text{nm}\sim 0.340\text{nm}$ ，體積平均粒徑(50%D)為 $1\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ ，最大

粒徑 $D_{\max}$ 為 $74\ \mu\text{m}$ 以下，以及在空氣氣流中的示差熱分析中，在 300°C 以上 1000°C 以下的溫度範圍內具有至少 2 個放熱峰值之碳材料。

[2] 如 [1] 之鋰離子蓄電池用負極材料，其中前述至少 2 個放熱峰值，係含有：在 300°C 以上且未達 700°C 的溫度範圍內具有峰值之放熱峰值、以及在 700°C 以上 1000°C 以下的溫度範圍內具有峰值之放熱峰值。

[3] 如 [1] 或 [2] 之鋰離子蓄電池用負極材料，其中前述至少 2 個放熱峰值中，於最高溫度具有峰值之放熱峰值與於最低溫度具有峰值之放熱峰值之峰值溫度差，為 300°C 以內。

[4] 如 [1] 至 [3] 中任一項之鋰離子蓄電池用負極材料，其中從前述碳材料在 77K 的氮吸附測定所求取之比表面積為 $0.5\text{m}^2/\text{g} \sim 25\text{m}^2/\text{g}$ 。

[5] 如 [1] 至 [4] 中任一項之鋰離子蓄電池用負極材料，其中從前述碳材料在 273K 的二氧化碳吸附測定所求取之吸附量為 $0.1\text{cm}^3/\text{g} \sim 5.0\text{cm}^3/\text{g}$ 。

[6] 如 [1] 至 [5] 中任一項之鋰離子蓄電池用負極材料，其中前述碳材料的敲緊密度為 $0.3\text{g}/\text{cm}^3 \sim 2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[7] 如 [1] 至 [6] 中任一項之鋰離子蓄電池用負極材料，其中從前述碳材料的拉曼光譜分析所得之 R 值為 $0.10 \sim 1.5$ 。

[8] 如 [1] 至 [7] 中任一項之鋰離子蓄電池用負極材料，其中前述碳材料係含有：成為中核之第一碳相、以及存在

於該第一碳相的表面並且結晶性較該第一碳相更低之第二碳相。

[9]如[8]之鋰離子蓄電池用負極材料，其中前述第二碳相的含有率為前述碳材料的全部質量之0.1質量%~30質量%。

[10]一種鋰離子蓄電池用負極，其特徵係含有：含有如[1]至[9]中任一項之鋰離子蓄電池用負極材料之負極材料層、以及集電體。

[11]一種鋰離子蓄電池，其特徵係含有：如[10]之鋰離子蓄電池用負極、正極、以及電解質。

發明之效果：

根據本發明，可提供一種能量密度大，且輸出入特性、壽命特性及熱安定性佳之鋰離子蓄電池，以及用以製得該鋰離子蓄電池之鋰離子蓄電池用負極材料，以及使用該負極材料而成之鋰離子蓄電池用負極。

【實施方式】

本發明之鋰離子蓄電池用負極材料（以下有僅稱為「負極材料」之情形），係含有：藉由X射線繞射法所求取之平均面間隔 d_{002} 為0.335nm~0.340nm，體積平均粒徑（50%D）為 $1\mu\text{m}$ ~ $40\mu\text{m}$ ，最大粒徑 D_{max} 為 $74\mu\text{m}$ 以下，以及在空氣氣流中的示差熱分析中，在 300°C 以上 1000°C 以下的溫度範圍內具有至少2個放熱峰值之碳材料。

本發明之前述負極材料，藉由含有滿足此等各物性質之碳材料，係成為可提供能量密度大，且輸出入特性、壽命特性及熱安定性佳之鋰離子蓄電池之負極材料。

本說明書中「步驟」之用語，不僅是獨立的步驟，即使在無法與其他步驟明確區分時亦可達成本步驟所期望之效果者，亦包含於本用語。

此外，本說明書中使用「 $\sim$ 」所示之數值範圍，係顯示出分別含有「 $\sim$ 」前後所記載之數值作為最小值及最大值之範圍。

此外，本發明中，在提及組成物中之各成分的量之情形時，當組成物中存在有複數種相當於各成分之物質時，未特別言明時，係意味著存在於組成物中之該複數種物質的合計量。

以下說明本發明。

< 負極材料 >

本發明之負極材料，係含有具備既定的平均面間隔 d_{002} 、既定的體積平均粒徑、既定的最大粒徑、既定的放熱峰值之碳材料。本發明之負極材料（負極活性物質），只要是含有前述碳材料者即可，前述碳材料較佳係含有整體負極材料中的50質量%以上，尤佳含有80質量%以上，更佳含有90質量%以上，特佳是由前述碳材料所構成（100質量%）。

前述碳材料之藉由X射線繞射法所求取之平均面間隔

d_{002} ，為 $0.335\text{ nm} \sim 0.340\text{ nm}$ 。平均面間隔 d_{002} 之值， 0.3354 nm 為石墨結晶的理論值，愈接近於此值，能量密度有愈大之傾向，無法得到前述平均面間隔 d_{002} 未達 0.335 nm 之碳材料。另一方面，超過 0.340 nm 時，鋰離子蓄電池的初次充放電效率及能量密度兩者不可謂充分。前述平均面間隔 d_{002} ，就鋰離子蓄電池的能量密度之觀點來看，較佳為 $0.335\text{ nm} \sim 0.337\text{ nm}$ 。

前述平均面間隔 d_{002} ，可將 X 射線（ $\text{CuK}\alpha$ 線）照射至碳粒子粉末試樣，並從藉由測向儀測定繞射線所得之繞射剖面，得到對應於在繞射角 $2\theta = 24^\circ \sim 27^\circ$ 附近所顯現之碳 002 面的繞射峰值，並使用布拉格的式子從該繞射峰值來算出。

前述平均面間隔 d_{002} ，係具有例如藉由提高對前述碳材料的熱處理溫度而使該值降低之傾向，故可應用該性質將平均面間隔 d_{002} 設定在上述範圍內。

前述負極材料所含有之碳材料的體積平均粒徑（ $50\%D$ ），為 $1\text{ }\mu\text{ m} \sim 40\text{ }\mu\text{ m}$ 。當體積平均粒徑未達 $1\text{ }\mu\text{ m}$ 時，比表面積增大，使鋰離子蓄電池的初次充放電效率降低，並且粒子彼此的接觸變差而使輸出入特性降低。另一方面，當體積平均粒徑超過 $40\text{ }\mu\text{ m}$ 時，電極面產生凹凸而有電池容易短路之傾向，並且 Li 從粒子表面往內部之擴散距離增長，而有鋰離子蓄電池的輸出入特性降低之傾向。前述碳材料的體積平均粒徑，就初次充放電容量及輸出入特性之觀點來看，較佳為 $3\text{ }\mu\text{ m} \sim 35\text{ }\mu\text{ m}$ ，尤佳為 $5\text{ }\mu\text{ m} \sim 25\text{ }\mu\text{ m}$ 。

前述體積平均粒徑（50%D），係採用在粒徑分布上，從小粒徑側描繪體積累積分布曲線時成為累積50%之粒徑。前述體積平均粒徑（50%D），可將試樣分散於含有界面活性劑之精製水中，並藉由雷射繞射方式粒度分布測定裝置（例如島津製作所股份有限公司製的SALD-3000J）來測定。

前述負極材料所含有之碳材料的最大粒徑 D_{max} ，為74 μm 以下。當前述最大粒徑 D_{max} 超過74 μm 時，製作電極時難以達到電極板的薄膜化，而損及輸出入特性及高速率循環特性。前述負極材料所含有之碳材料的最大粒徑 D_{max} ，就輸出入特性之觀點來看，較佳為70 μm 以下，尤佳為63 μm 以下，更佳為45 μm 以下。此外，前述最大粒徑 D_{max} ，一般可構成為10 μm 以上，就輸出入特性之觀點來看，較佳為38 μm 以上。

前述最大粒徑 D_{max} ，例如可依照順序將篩的網目開口降低為90 μm 、74 μm 、63 μm 、53 μm 、45 μm 、及38 μm 來進行篩選，並確認是否在各網目開口的篩之篩上部存在有粒子來決定。具體而言，以上述各網目開口的篩進行篩選，並將篩上部出現粒子前之網目開口設為最大粒徑 D_{max} 。惟只要可特定出前述最大粒徑 D_{max} ，則篩的網目開口並不限定於此等。

前述負極材料所含有之碳材料，係在空氣氣流中的示差熱分析（DTA分析）中，在300℃以上1000℃以下的溫度範圍內具有至少2個DTA的放熱峰值（本發明中僅稱為

「放熱峰值」)。當前述放熱峰值在 300°C 以上 1000°C 以下的溫度範圍內僅具有1個時，無法得到兼具能量密度、輸出入特性、壽命特性及熱安定性之鋰離子蓄電池。由於具有可容易同時得到例如由結晶性的石墨質碳等之碳材料所帶來的高能量密度，以及例如由非晶質碳等之碳材料所帶來的輸出入特性、壽命特性及熱安定性之傾向，因此，顯現出至少2個放熱峰值之溫度範圍，較佳為 500°C 以上 850°C 以下。

前述碳材料具有至少2個放熱峰值者，係意味著前述碳材料是由具有可辨識成複數個放熱峰值之複數種特性的碳材料所構成。在此，所謂「可辨識」複數個放熱峰值，意味著只要在裝置的測定精度上可予以區分者即可，放熱峰值的峰值至少相離 5°C 以上。

前述示差熱分析（DTA分析），可藉由示差熱熱重量同步測定裝置（例如Seiko Instruments股份有限公司製的EXSTAR TG/DTA6200）來測定。具體而言，係以 α -氧化鋁作為參考值，在乾燥空氣 300ml/min 的流通下，以升溫速度 2.5°C/min 來進行測定，並確認在 300°C 以上 1000°C 以下是否有DTA的放熱峰值。

前述負極材料所含有之碳材料，只要在 300°C 以上 1000°C 以下的溫度範圍內顯示出複數個可辨識的放熱峰值者，則可為任意性質或結構。此般碳材料可由複數種碳材料所構成或是1種碳材料所構成。例如可列舉出由性質或結構為不同之複數種碳材料所構成之碳材料、具有對氧化

反應顯示出複數種反應性之表面性狀之1種或複數種碳材料、對鋰離子的吸存釋放反應具有不同電化學特性之1種或複數種碳材料等。藉由使用此般碳材料，可在前述溫度範圍內得到至少2個放熱峰值。

當前述碳材料由複數種碳材料所構成時，只要前述碳材料整體在300℃以上1000℃以下的溫度範圍內顯示出可辨識的放熱峰值者，則前述碳材料中的前述複數種碳材料可為任意形態或以任意形態所含有。

前述性質或結構為不同之複數種碳材料的例子，可列舉出結晶性或是 N_2 比表面積或 CO_2 吸附量等性質為不同之碳材料、平均粒徑或粒子寬高比等的粒子形態為不同之碳材料、前述性質或結構為不同之碳材料的複合狀態、以及分布狀態等之分散性或均一性為不同之碳材料等，由於可兼具石墨質碳與非晶質碳各自的特長，故較佳為結晶性不同之碳材料。

前述放熱峰值的數目並無特別限制，就發揮石墨質碳與非晶質碳各自特有的電化學特性，係在300℃以上1000℃以下的溫度範圍內，較佳在500℃以上850℃以下的溫度範圍內具有2個。

構成在300℃以上1000℃以下的溫度範圍內具有至少2個放熱峰值之碳材料時，例如可藉由碳材料的表面性狀、碳材料中所包含之複數種碳材料的種類或性質、複數種碳材料的複合形態、碳材料的製作條件等來適當地調整。

此外，前述300℃以上1000℃以下的溫度範圍內之至

少 2 個放熱峰值中之放熱峰值的峰值差，並無特別限定，前述至少 2 個放熱峰值中，於最高溫度具有峰值之放熱峰值與於最低溫度具有峰值之放熱峰值之峰值溫度差，較佳是在 300°C 以內，尤佳為 25°C 以上 300°C 以下，更佳為 25°C 以上 200°C 以下，特佳為 25°C 以上 180°C 以下。該溫度差在 300°C 以內者，乃具有下列傾向，亦即關於對應於各放熱峰值之前述性質或結構為不同之複數種碳材料的分布或配置，可消除不均而達均一，使有利於更高溫度的放熱峰值之碳材料容易進行反應而使峰值溫度達低溫化，結果可容易發揮負極之良好的輸出入特性、壽命特性及熱安定性之傾向。此外，前述溫度差為 25°C 以上者，可確實地發揮具有複數種特性之碳材料的效果，故較佳。

就提升輸出入特性、壽命特性及熱安定性之觀點來看，前述放熱峰值，較佳者係含有：在 300°C 以上且未達 700°C 的溫度範圍（以下稱為「低溫區」）內具有峰值之放熱峰值、以及在 700°C 以上 1000°C 以下的溫度範圍（以下稱為「高溫區」）內具有峰值之放熱峰值，尤佳是具有：在低溫區具有峰值之 1 個放熱峰值、以及在高溫區具有峰值之 1 個放熱峰值的 2 個放熱峰值。

此般於高溫區與低溫區分別具有至少 1 個峰值之放熱峰值的顯現，可藉由選擇例如結晶性不同的複數種碳材料、 N_2 比表面積或 CO_2 吸附量等性質為不同之碳材料、平均粒徑或粒子寬高比等的粒子形態為不同之複數種碳材料、前述性質或結構為不同之碳材料的複合狀態、以及分布狀

態等之分散性或均一性為不同之碳材料等，作為具有前述複數種特性之碳材料而得。當中，使用結晶性不同的複數種碳材料者，就發揮石墨質碳與非晶質碳各自特有的電化學特性，達成高能量密度、高輸出入特性、長壽命特性及較佳熱安定性之觀點來看係較佳。

當前述至少2個放熱峰值包含在低溫區具有峰值之放熱峰值以及在高溫區具有峰值之放熱峰值時，在低溫區具有峰值之放熱峰值之中於最低溫度具有峰值之放熱峰值，與在高溫區具有峰值之放熱峰值之中於最高溫度具有峰值之放熱峰值之溫度差，較佳為 25°C 以上 300°C 以下，尤佳為 25°C 以上 200°C 以下，特佳為 25°C 以上 180°C 以下。

關於對應於低溫區及高溫區的各放熱峰值之前述性質或結構為不同之複數種碳材料的負極材料中的分布，或是在一方的碳材料中之另一方碳材料的配置，藉由消除不均而達均一，乃具有使有利於高溫側的放熱峰值之碳材料容易進行反應而使峰值溫度達低溫化之傾向。因此，該溫度差位於 300°C 以內者，可使此般碳材料的分布或配置達均一，結果具有容易發揮負極之良好的輸出入特性、壽命特性及熱安定性之傾向。此外，前述溫度差為 25°C 以上者，可確實地發揮對應於低溫區及高溫區的各放熱峰值之具有前述複數種特性之碳材料的效果，故較佳。

例如，當選擇結晶性不同的複數種碳材料時，於低溫區顯現之放熱峰值，可視為來自負極材料的結構中之低結晶性碳與氧的反應之峰值，於高溫區顯現之放熱峰值，可

視為來自負極材料的結構中之結晶性碳與氧的反應之峰值。從該內容中，可考量為負極材料中之低結晶碳與結晶性碳愈呈均一分布，充放電時之鋰離子的吸存釋放反應愈呈均一且安定，負極好的輸出入特性、壽命特性及熱安定性愈佳。此時，在示差熱分析（DTA分析）中，可視為呈均一分布之低結晶性碳被拉離，容易引起結晶性碳的反應而使該反應達低溫化，因此，如上述般，使DTA之2個放熱峰值的溫度差減少。

放熱峰值的溫度差，例如可藉由負極材料中所含有之複數種性質的碳材料的各種類或性質、複數種碳材料的複合形態、碳材料的製作條件等來適當地調整。具體而言，當使用結晶性碳材料與結晶性較該結晶性碳材料更低之低結晶性有機材料的複合材料時，可藉由調整結晶性碳材料的種類、低結晶性有機材料的種類、結晶性碳材料之低結晶性有機材料之組合、以結晶性碳材料為中核時之結晶性碳的粒徑、以結晶性碳材料為中核並被覆低結晶性有機材料時之低結晶性有機材料的被覆量、前述碳材料的燒結條件等，來調整上述溫度差。

從前述負極材料所含有之碳材料在77K的氮吸附測定所求取之比表面積為（以下有時稱為 N_2 比表面積），較佳為 $0.5\text{ m}^2/\text{g}\sim 25\text{ m}^2/\text{g}$ ，尤佳為 $0.5\text{ m}^2/\text{g}\sim 15\text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $0.8\text{ m}^2/\text{g}\sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ 。若 N_2 比表面積位於上述範圍內，則具有可維持輸出入特性與初次效率的均衡之傾向。氮吸附下的比表面積，可使用BET法，從經由77K時的氮吸附測定所

得之吸附等溫線來求得。 N_2 比表面積，乃具有例如藉由增大前述負極材料中所含有之碳材料的體積平均粒徑、提高對前述負極材料中所含有之碳材料的熱處理溫度、對前述負極材料中所含有之碳材料的表面進行改質等，而使該值變小之傾向，可應用此性質，將 N_2 比表面積設定在上述範圍內。此外，當增大 N_2 比表面積時，放熱峰值有往低溫測移動之傾向。

從前述負極材料所含有之碳材料在273K的二氧化碳吸附測定所求取之吸附量（以下有時稱為 CO_2 吸附量），較佳為 $0.1\text{cm}^3/\text{g}\sim 5.0\text{cm}^3/\text{g}$ ，尤佳為 $0.1\text{cm}^3/\text{g}\sim 3.0\text{cm}^3/\text{g}$ 。若 CO_2 吸附量為 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 以上，則輸出入特性有變佳之傾向。另一方面，若 CO_2 吸附量為 $5.0\text{cm}^3/\text{g}$ 以下，則可減少因與電解液的副反應所造成之不可逆容量，而有抑制初次效率的降低之傾向。二氧化碳吸附下的吸附量，係使用測定溫度273K、相對壓力 $P/P_0=3.0\times 10^{-2}$ （ P =平衡壓、 $P_0=26142\text{mmHg}$ （3.49MPa））時之值。 CO_2 吸附量，乃具有例如藉由增大前述負極材料中所含有之碳材料的體積平均粒徑、提高對前述負極材料中所含有之碳材料的熱處理溫度、選擇結晶性不同的複數種碳材料作為碳材料並且減少低結晶性碳材料的量等，而使該值變小之傾向，可應用此性質，將 CO_2 吸附量設定在上述範圍內。此外，當增大 CO_2 吸附量時，放熱峰值有往低溫測移動之傾向。

前述負極材料所含有之碳材料的敲緊密度，較佳為 $0.3\text{g}/\text{cm}^3\sim 2.0\text{g}/\text{cm}^3$ ，尤佳為 $0.5\text{g}/\text{cm}^3\sim 2.0\text{g}/\text{cm}^3$ ，特佳為

$0.5\text{ g/cm}^3 \sim 1.3\text{ g/cm}^3$ 。當敲緊密度為 0.3 g/cm^3 以上時，製作負極時不需使用較多的有機系黏結劑，其結果乃具有製作出之鋰離子蓄電池的能量密度增大之傾向，當敲緊密度為 2.0 g/cm^3 以下時，輸出入特性有變得良好之傾向。此外，當使用結晶性不同的碳材料作為前述複數種性質或結構為不同之碳材料時，若敲緊密度位於上述範圍內，則在低結晶性碳與結晶性碳呈分散之負極材料中存在有電解液所滲透之適度的細孔，藉此可促進充放電反應，降低負極電阻而得到良好的輸出入特性，故較佳。

敲緊密度，乃具有例如可藉由增大負極材料中所含有之碳材料的體積平均粒徑等而使該值提高之傾向，可應用此性質，將敲緊密度設定在上述範圍內。

敲緊密度以前述負極材料整體來看，除了前述負極材料之外，例如更含有後述金屬粉末等，可設為 $0.3\text{ g/cm}^3 \sim 3.0\text{ g/cm}^3$ 。

本發明中所謂敲緊密度，係意味著將試樣粉末 100 cm^3 緩慢地投入於容量 100 cm^3 的量筒，並對量筒加栓，然後使該量筒從 5 cm 的高度降下 250 次後，從該試樣粉末的重量及容積中所求取之值。

前述負極材料所含有之碳材料之藉由激發波長 532 nm 的拉曼分光測定所求取之剖面中，將在 1360 cm^{-1} 附近所顯現之峰值的強度設為 I_d ，將在 1580 cm^{-1} 附近所顯現之峰值的強度設為 I_g ，並將兩峰值的強度比 I_d/I_g 設為 R 值時，該 R 值較佳為 $0.10 \sim 1.5$ ，尤佳為 $0.15 \sim 1.0$ 。當 R 值為 0.10 以上時

，壽命特性及輸出入特性有變佳之傾向，為1.5以下時，可抑制不可逆容量的增大，而有可抑制初次效率的降低之傾向。

在此，所謂在 1360 cm^{-1} 附近所顯現之峰值，通常被鑑定為對應於碳的非晶質結構之峰值，意味著例如在 $1300\text{ cm}^{-1}\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 所觀測到之峰值。此外，所謂在 1580 cm^{-1} 附近所顯現之峰值，通常被鑑定為對應於碳的石墨結晶結構之峰值，意味著例如在 $1530\text{ cm}^{-1}\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ 所觀測到之峰值。

R值，可使用拉曼光譜測定裝置（例如日本分光股份有限公司製的NRS-1000型、激發波長 532 nm ），並以測定範圍（ $830\text{ cm}^{-1}\sim 1940\text{ cm}^{-1}$ ）整體作為基準線來求取。

滿足以上所述的物性值之負極材料，由於充放電時的輸出入特性、壽命特性及熱安定性佳，故適合於電動車、電動工具或是電力儲存用之相對大容量的鋰離子蓄電池。尤其在電動車（EV）、油電混合車（HEV）或插電式油電混合車（PHEV）之用途中，為了提升加速性能及煞車回充性能，係要求大電流下的充放電，就滿足此般要求下，較佳係使用高輸出入之本發明之負極材料。

尤其是具有適當地組合並兼具上述物性值之碳材料的負極材料，就能量密度、輸出入特性、壽命特性及熱安定性之觀點來看為較佳，例如可列舉出下列（a）～（c），各項目中，尤佳是放熱峰值為2個。

（a）一種鋰離子蓄電池用負極材料，其係含有：藉

由 X 射線繞射法所求取之平均面間隔 d_{002} 為 $0.335\text{ nm} \sim 0.340\text{ nm}$ ，體積平均粒徑（50%D）為 $1\text{ }\mu\text{ m} \sim 40\text{ }\mu\text{ m}$ ，最大粒徑 D_{max} 為 $74\text{ }\mu\text{ m}$ 以下，以及在空氣氣流中的示差熱分析中，在 300°C 以上 1000°C 以下的溫度範圍內具有至少 2 個放熱峰值，該至少 2 個放熱峰值，係含有：在 300°C 以上且未達 700°C 的溫度範圍內具有峰值之放熱峰值、以及在 700°C 以上 1000°C 以下的溫度範圍內具有峰值之放熱峰值，並且具有 $0.5\text{ m}^2/\text{g} \sim 25\text{ m}^2/\text{g}$ 之值作為在 77K 的氮吸附測定所求取之比表面積及 / 或具有 $0.1\text{ cm}^3/\text{g} \sim 5.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 之值作為在 273K 的二氧化碳吸附測定所求取之吸附量之碳材料。

此外，就能量密度、輸出入特性、壽命特性及熱安定性之觀點來看，上述（a）的鋰離子蓄電池用負極材料中，尤佳者是體積平均粒徑（50%D）為 $5\text{ }\mu\text{ m} \sim 25\text{ }\mu\text{ m}$ ，最大粒徑 D_{max} 為 $30\text{ }\mu\text{ m} \sim 45\text{ }\mu\text{ m}$ ，在 77K 的氮吸附測定所求取之比表面積為 $0.8\text{ m}^2/\text{g} \sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ ，在 273K 的二氧化碳吸附測定所求取之吸附量為 $0.1\text{ cm}^3/\text{g} \sim 3.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 。

（b）一種鋰離子蓄電池用負極材料，其係含有：藉由 X 射線繞射法所求取之平均面間隔 d_{002} 為 $0.335\text{ nm} \sim 0.340\text{ nm}$ ，體積平均粒徑（50%D）為 $1\text{ }\mu\text{ m} \sim 40\text{ }\mu\text{ m}$ ，最大粒徑 D_{max} 為 $74\text{ }\mu\text{ m}$ 以下，以及在空氣氣流中的示差熱分析中，在 300°C 以上 1000°C 以下的溫度範圍內具有至少 2 個放熱峰值，該至少 2 個放熱峰值中，於最高溫度具有峰值之放熱峰值與於最低溫度具有峰值之放熱峰值之峰值溫度差為

300℃以內，並且具有 $0.5\text{m}^2/\text{g}\sim 25\text{m}^2/\text{g}$ 之值作為在77K的氮吸附測定所求取之比表面積及/或具有 $0.1\text{cm}^3/\text{g}\sim 5.0\text{cm}^3/\text{g}$ 之值作為在273K的二氧化碳吸附測定所求取之吸附量之碳材料。

此外，就能量密度、輸出入特性、壽命特性及熱安定性之觀點來看，上述（b）的鋰離子蓄電池用負極材料中，尤佳者是體積平均粒徑（50%D）為 $5\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ ，最大粒徑 D_{max} 為 $45\mu\text{m}$ 以下，在77K的氮吸附測定所求取之比表面積為 $0.8\text{m}^2/\text{g}\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ ，在273K的二氧化碳吸附測定所求取之吸附量為 $0.1\text{cm}^3/\text{g}\sim 3.0\text{cm}^3/\text{g}$ 。

此外，就能量密度、輸出入特性、壽命特性及熱安定性之觀點來看，上述（b）的鋰離子蓄電池用負極材料中，尤佳者是前述至少2個放熱峰值中，於最高溫度具有峰值之放熱峰值與於最低溫度具有峰值之放熱峰值之峰值溫度差為180℃以內，體積平均粒徑（50%D）為 $5\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ ，最大粒徑 D_{max} 為 $45\mu\text{m}$ 以下，在77K的氮吸附測定所求取之比表面積為 $0.8\text{m}^2/\text{g}\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ ，在273K的二氧化碳吸附測定所求取之吸附量為 $0.1\text{cm}^3/\text{g}\sim 3.0\text{cm}^3/\text{g}$ 。

（c）一種鋰離子蓄電池用負極材料，其係含有：藉由X射線繞射法所求取之平均面間隔 d_{002} 為 $0.335\text{nm}\sim 0.340\text{nm}$ ，體積平均粒徑（50%D）為 $1\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ ，最大粒徑 D_{max} 為 $74\mu\text{m}$ 以下，以及在空氣氣流中的示差熱分析中，在300℃以上1000℃以下的溫度範圍內具有至少2個放熱峰值，該至少2個放熱峰值，係含有：在300℃以上且未

達 700°C 的溫度範圍內具有峰值之放熱峰值、以及在 700°C 以上 1000°C 以下的溫度範圍內具有峰值之放熱峰值，且該至少 2 個放熱峰值中，於最高溫度具有峰值之放熱峰值與於最低溫度具有峰值之放熱峰值之峰值溫度差為 300°C 以內，並且具有 $0.5\text{m}^2/\text{g}\sim 25\text{m}^2/\text{g}$ 之值作為在 77K 的氮吸附測定所求取之比表面積及 / 或具有 $0.1\text{cm}^3/\text{g}\sim 5.0\text{cm}^3/\text{g}$ 之值作為在 273K 的二氧化碳吸附測定所求取之吸附量之碳材料。

此外，就能量密度、輸出入特性、壽命特性及熱安定性之觀點來看，上述 (c) 的鋰離子蓄電池用負極材料中，尤佳者是體積平均粒徑 ($50\%D$) 為 $5\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ ，最大粒徑 D_{max} 為 $45\mu\text{m}$ 以下，在 77K 的氮吸附測定所求取之比表面積為 $0.8\text{m}^2/\text{g}\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ ，在 273K 的二氧化碳吸附測定所求取之吸附量為 $0.1\text{cm}^3/\text{g}\sim 3.0\text{cm}^3/\text{g}$ 。

此外，就能量密度、輸出入特性、壽命特性及熱安定性之觀點來看，上述 (c) 的鋰離子蓄電池用負極材料中，尤佳者是前述至少 2 個放熱峰值中，於最高溫度具有峰值之放熱峰值與於最低溫度具有峰值之放熱峰值之峰值溫度差為 180°C 以內，體積平均粒徑 ($50\%D$) 為 $5\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ ，最大粒徑 D_{max} 為 $45\mu\text{m}$ 以下，在 77K 的氮吸附測定所求取之比表面積為 $0.8\text{m}^2/\text{g}\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ ，在 273K 的二氧化碳吸附測定所求取之吸附量為 $0.1\text{cm}^3/\text{g}\sim 3.0\text{cm}^3/\text{g}$ 。

前述負極材料所含有之碳材料，只要含有顯示出前述各物性之碳材料，則可採用任意種類及形態。

前述碳材料，可列舉出石墨（例如人造石墨、天然石

墨、石墨化介相碳、石墨化碳纖維等）、低結晶性碳、及介相碳等之碳材料。就容易增大充放電容量來看，較佳為石墨。採用石墨時，可為鱗片狀、球狀、塊狀等任意形態。當中，球形石墨可得高敲緊密度，故較佳。可從此等碳材料中，適當地選擇具備前述物性之碳材料。此等碳材料可單獨使用1種或組合2種以上使用。

此外，上述碳材料亦可採用由成為中核之碳相與成為該被覆層之其他種類的碳相所構成之複合材料。亦即，可構成為含有成為中核之第一碳相、以及存在於該第一碳相的表面並且結晶性較該第一碳相更低之第二碳相之碳材料。藉由形成為由此般結晶性不同的複數種碳相所構成之碳材料，可成為能夠有效地發揮期望物性或性質之碳材料。

成為中核之前述第一碳相，可列舉出前述石墨（例如人造石墨、天然石墨、石墨化介相碳、石墨化碳纖維）等之碳材料。

前述第二碳相，只要該結晶性較第一碳相更低者即可，並無特別限制，可因應期望的性質來適當地選擇。較佳者是從可藉由熱處理使碳質殘留之有機化合物（碳前驅物）所得之碳相，例如可列舉出乙烯分解殘渣瀝青、原油瀝青、煤焦瀝青、柏油分解瀝青、使聚氯乙烯等產生熱分解所生成之瀝青、在超強酸的存在下使萘等聚合所製作之合成瀝青等。此外，亦可使用聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯縮醛等之熱可塑性合成樹脂作為熱可塑性的高分子化合物。此外，亦可使用澱粉或纖維素等之天然

物。

在此，前述負極材料中的碳材料為前述至少2個放熱峰值中的一方是來自前述第一碳相且另一方是來自前述第二碳相者，可確實地調製出容易進行前述各物性的調整，並且能量密度大，輸出入特性、壽命特性及熱安定性良好之負極，故較佳。

具有前述第一碳相與第二碳相之碳材料中，該第二碳相的含量，只要碳材料整體顯示出前述物性者即可，並無特別限制，當前述至少2個放熱峰值中的一方是來自前述第一碳相且另一方是來自前述第二碳相時，相對於碳材料整體的質量，較佳為0.1質量%~30質量%，尤佳為0.5質量%~15質量%，更佳為1質量%~10質量%。

前述第二碳相相對於前述碳材料整體的質量之含有率，可藉由熱重量分析等，預先測定出對作為碳來源之前述有機化合物（碳前驅物）單獨或是與既定比率的前述第一碳相之混合物進行熱處理後的殘碳率，從製作時的碳來源用量及該殘碳率之積求取前述第二碳相的質量後，求取相對於整體質量之比率。若前述第二碳相的含有率為0.1質量%以上，則有輸出入特性提升之傾向。此外，若前述第二碳相的含有量為30質量%以下，則有抑制低結晶性成分所起因的容量降低之傾向。

前述第二碳相，可被覆前述第一碳相的表面整體來形成層，或是為部分存在於負極材料表面之狀態。在此，將藉由被覆第一碳相的表面整體或一部分之第二碳相所形成

的層，稱為「低結晶性碳層」。

前述低結晶性碳層中，較佳係存在有含有氧之 C-O、C=O、C-OH、C-OOH 等的表面官能基。此般官能基的氧量，可藉由 X 射線光電子分光法（XPS）來求取。負極材料的氧量，係與前述第二碳相的量，亦即低結晶性碳量相關聯，如上所述，當表面具有 0.1 質量%~30 質量%的低結晶性碳層時，以元素組成計之全氧量的比率為 0.5 atom%~5 atom%。藉由構成為此般氧量，就顯現出負極之良好的輸出入特性、壽命特性及熱安定性而言為較佳。

前述負極材料之較佳形態的一例，係含有複合化碳材料，該複合化碳材料係具有：作為第一碳相之成為中核之石墨材料、以及配置在該石墨材料的表面之作為第二碳相的低結晶性碳層。

成為中核之碳材料是平均面間隔 d_{002} 位於 0.335 nm~0.340 nm 的範圍之石墨材料者，就提高充放電容量之觀點來看係較佳。當使用 d_{002} 位於 0.335 nm~0.338 nm 的範圍，尤其是 0.335 nm~0.337 nm 的範圍之石墨材料時，充放電容量為較大的 330 nAh/g~370 nAh/g，故較佳。

前述成為中核之石墨材料的體積平均粒徑（50%D）較佳為 1 μ m~40 μ m。藉由構成為 1 μ m 以上，可在原料石墨中含有適量的微粉，在使有機化合物附著於中核材料之步驟中抑制凝聚的產生，而有使低結晶碳與結晶碳呈均一之傾向。藉由構成為 40 μ m 以下，可抑制粗大粒子於完成的負極材料中之混合存在，而有在負極塗佈時可抑制條紋

等的產生之傾向。

前述成為中核之石墨材料，在77K的氮吸附測定所求取之比表面積，亦即BET比表面積（ N_2 比表面積），較佳為 $0.1\text{m}^2/\text{g}\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ ，尤佳為 $0.5\text{m}^2/\text{g}\sim 25\text{m}^2/\text{g}$ ，特佳為 $0.5\text{m}^2/\text{g}\sim 15\text{m}^2/\text{g}$ 。藉由將 N_2 比表面積設為 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上，乃具有在使有機化合物附著於中核材料之步驟中不易產生凝聚之傾向，相反的，藉由設為 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以下，可將比表面積維持在適度的範圍，而有容易均一地使有機化合物附著之傾向。

此外，當 N_2 比表面積過大時，在示差熱分析（DTA分析）中，會促進燃燒反應而使高溫側的放熱峰值往低溫側移位，而有從 700°C 以上 1000°C 以下的範圍中脫離之傾向，因此，藉由設定在 $0.1\text{m}^2/\text{g}\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ 的範圍內，可容易使有機化合物附著於中核材料，故較佳，尤其在 $0.5\text{m}^2/\text{g}\sim 15\text{m}^2/\text{g}$ 的範圍內，可使有機化合物均一地附著於中核材料，故更佳。

前述成為中核之石墨材料的形狀，例如可列舉出鱗片狀、球狀、塊狀等，當中，球形石墨可得高敲緊密度，故較佳。表示球形化度之指標，可列舉出寬高比（寬高比表示最大長垂直長度/最大長，該最大值為1）。平均寬高比可使用流動式粒子像分析裝置之Sysmex股份有限公司製FPIA-3000）來求取。

前述成為中核之石墨材料的平均寬高比較佳為0.1以上，更佳為0.3以上。若平均寬高比為0.1以上，則鱗片狀

石墨的比率不會過多，亦即可將石墨邊緣面控制在適當範圍內。由於邊緣面與基面相比具有活性，所以在使有機化合物附著於中核材料之步驟中，存在著有機化合物選擇性地附著於邊緣面之疑慮，但若位於上述範圍內，則有低結晶碳均一地分散之傾向。當平均寬高比為0.1以上，尤佳為0.3以上時，有機化合物對中核材料之附著更為均一，結果可使本發明之負極材料中的低結晶碳與結晶碳均一地分布。

本發明之負極材料，除了前述碳材料外，為了達到高容量化，可因應必要含有Al、Si、Ga、Ge、In、Sn、Sb、Ag等之與鋰合金化之金屬粉末；或是至少含有Al、Si、Ga、Ge、In、Sn、Sb、Ag等之與鋰合金化之多元系合金粉末；鋰合金粉末等。此等成分可單獨添加，或是作為前述碳材料與此等粉末的複合材料而添加使用。藉由將此等金屬粉末或複合材料與負極材料併用，可將敲緊密度增大至較前述碳材料單獨時更大。藉此，可使前述負極材料整體的敲緊密度達到 $0.3\text{ g/cm}^3 \sim 3.0\text{ g/cm}^3$ ，促進充放電反應，降低負極電阻而得到良好的輸出入特性，故較佳。併用量並無特別限制，例如可併用負極材料總量的1~50質量%。

< 負極材料的製造方法 >

前述負極材料的製造方法並無特別限制，可應用通常所進行之一般所知的方法。

前述負極材料，是含有前述第一碳相與第二碳相之碳

材料，當該至少2個放熱峰值中的一方是來自前述第一碳相且另一方是來自前述第二碳相時，例子之一，可藉由對成為中核之第一碳相的表面進行改質，來形成由前述第二碳相所構成之低結晶性碳層，並形成具有前述各物性之負極材料。

形成前述低結晶性碳層之方法，例如可列舉出將藉由熱處理使碳質殘留之有機化合物（碳前驅物）附著於第一碳相的表面後，在 $750^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的非活性環境氣體中進行燒結及碳化之方法。

可成為前述第二碳相之藉由前述熱處理使碳質殘留之有機化合物（碳前驅物）的例子，可列舉出前述者。

使前述有機化合物附著於前述第一碳相的表面之方法並無特別限制，例如可列舉出使成為中核之碳粒子（粉末），分散並混合於使前述有機化合物溶解或分散於溶劑之混合溶液後，再去除溶劑之濕式方式，或是使碳粒子與有機化合物的固體彼此混合，並對該混合物施加力學能量而藉此附著之乾式方式，或是CVD法等之氣相方式等，就控制比表面積之觀點來看，較佳是藉由上述乾式方式來附著。

藉由前述乾式方式使前述有機化合物附著於第一碳相的表面之方法並無特別限制，例如可將前述第一碳粒子與前述有機化合物（碳前驅物）之混合物，充填於可進行混合或攪拌之構造的容器，並進行混合以進行材料的複合化。較佳者例如在配置有葉片或螺桿等之容器中作為可進行

混合或攪拌之構造的容器來進行混合或攪拌之方法等。在此，對該混合物所施加之力學能量，較佳為該混合物每 1 kg 為 $0.360\text{kJ/kg} \sim 36000\text{kJ/kg}$ ，尤佳為 $0.360\text{kJ/kg} \sim 7200\text{kJ/kg}$ ，更佳為 $2.50\text{kJ/kg} \sim 2000\text{kJ/kg}$ 。

在此，對該混合物所施加之力學能量，是以將時間（h）乘上負載（kW）後再除以所充填的混合物質量（kg）之商來表示。藉由將對該混合物所施加之力學能量設定在上述範圍，可使碳粒子與有機化合物均一地分散，使低結晶碳與結晶性碳均一地分布於燒結後的負極材料中，而降低 2 個 DTA 放熱峰值的溫度差，故較佳。

此外，前述負極材料，可藉由對使可成為前述第二碳相之有機化合物附著於前述第一碳相的表面之中間製造物進行加熱燒結來製作。燒結溫度較佳為 $750^{\circ}\text{C} \sim 2000^{\circ}\text{C}$ ，尤佳為 $800^{\circ}\text{C} \sim 1800^{\circ}\text{C}$ ，最佳為 $900^{\circ}\text{C} \sim 1400^{\circ}\text{C}$ 。燒結溫度為 750°C 以上時，具有可良好地維持所製作之電池的充放電效率、輸出入特性、循環特性之傾向，燒結溫度為 2000°C 以下時，具有可抑制低結晶性碳部分的結晶性變得過高之傾向，此外，亦有可確實地偵測出 2 個 DTA 放熱峰值的溫度差為 25°C 以上的放熱峰值或在 300°C 以上且未達 700°C 時所顯現之 DTA 放熱峰值之傾向。其結果乃具有可良好地維持急速充電特性、低溫充電特性、過充電安全性之傾向。燒結時的環境氣體，只要是負極材料不易氧化之環境氣體即可，並無特別限制，例如可應用氮氣環境氣體、氬氣環境氣體、自我分解氣體環境氣體等。所使用之爐的形式並

無特別限制，較佳例如為以電或氣體為熱源之分批爐或連續爐。

所製作之鋰離子蓄電池用負極材料的2個DTA放熱峰值，可在前述燒結溫度內適當地調整，亦可藉由提高燒結溫度使在300℃以上且未達700℃之DTA放熱峰值的峰值溫度在低溫區的範圍內往高溫側移位。

當使用結晶性不同的複數種碳材料時，可藉由增加低結晶碳的量，使在300℃以上且未達700℃之DTA放熱峰值的峰值溫度在低溫區的範圍內往高溫側移位，並可藉由提高燒結溫度，使在300℃以上且未達700℃之DTA放熱峰值的峰值溫度在低溫區的範圍內往高溫側移位，同時使在700℃以上1,000℃以下之DTA放熱峰值的峰值溫度在高溫區的範圍內往低溫側移位，而調整各DTA放熱峰值的峰值溫度及2個DTA放熱峰值的溫度差。

< 鋰離子蓄電池用負極 >

前述鋰離子蓄電池用負極，係含有：含有前述鋰離子蓄電池用負極材料之負極材料層、以及集電體。藉此可構成能量密度大，且輸出入特性、壽命特性及熱安定性佳之鋰離子蓄電池。前述鋰離子蓄電池用負極，除了含有前述負極材料之負極材料層以及集電體之外，可因應必要含有其他構成要素。

前述鋰離子蓄電池用負極，例如可藉由攪拌機、球磨機、快速砂磨機、加壓捏合機等之分散裝置，將前述鋰離

子蓄電池用負極材料與有機黏結劑與溶劑一同進行捏揉，調製出負極材料漿液，然後將此塗佈於集電體來形成負極層，或是將膏狀負極材料漿液成形為薄片狀、粒狀等形狀，再將此與集電體形成為一體而得。

前述有機黏結劑並無特別限定，例如可列舉出苯乙烯-丁二烯共聚物、（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯腈、（甲基）丙烯酸羥乙酯等之乙烯性不飽合羧酸酯；丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富馬酸、馬來酸等之乙烯性不飽合羧酸；聚偏二氟乙烯、聚氧化乙烯、聚表氯醇、聚磷氮烯、聚丙烯腈等之離子導電性大的高分子化合物等。該有機黏結劑的含量，相對於本發明之鋰離子蓄電池用負極材料與有機黏結劑的合計100質量份，較佳是含有0.5質量份~20質量份。

前述負極材料漿液中，可添加用以調整黏度之增黏劑。增黏劑例如可使用羧甲基纖維素、甲基纖維素、羥甲基纖維素、乙基纖維素、聚乙烯醇、聚丙烯酸（鹽）、氧化澱粉、磷酸化澱粉、酪蛋白等。

前述負極材料漿液中，亦可添加導電輔助材料。導電輔助材料，例如可列舉出碳黑、石墨、乙炔黑、或是顯示出導電性之氧化物或氮化物等。導電輔助劑的使用量，可設為本發明之負極材料的大約0.5質量%~15質量%。

對於前述集電體的材質及形狀，並無特別限定，例如可使用將鋁、銅、鎳、鈦、不銹鋼等成形為箔狀、開孔箔

狀、網目狀等之帶狀者。此外，亦可使用多孔性材料，例如多孔質金屬（發泡金屬）或碳紙等。

將前述負極材料漿液塗佈於集電體之方法並無特別限定，例如可列舉出金屬遮罩印刷法、靜電塗裝法、浸泡塗佈法、噴霧塗佈法、輥塗佈法、刀片塗佈法、刮刀塗佈法、凹版塗佈法、網版印刷法等之一般所知的方法。塗佈後，可藉由熱風乾燥機、紅外線乾燥機或組合此等之乾燥機，使負極材料漿液中所含有之溶劑乾燥。再者，可因應必要，藉由平板模壓、壓延輥等來進行壓延處理。此外，成形為薄片狀、粒狀等形狀之負極層與集電體一體化，例如可藉由輥、模壓或此等的組合等之一般所知的方法來進行。進行一體化時的壓力，較佳約為 $1\text{MPa}\sim 200\text{MPa}$ 。

本發明之鋰離子蓄電池用負極材料的負極密度，較佳為 $1.3\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.8\text{g}/\text{cm}^3$ ，尤佳為 $1.4\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.7\text{g}/\text{cm}^3$ ，特佳為 $1.4\text{g}/\text{cm}^3\sim 1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。藉由設為 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上，具有可在不會降低電阻值下提高容量之傾向，此外，藉由設為 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，具有可抑制速率特性及循環特性的降低之傾向。

< 鋰離子蓄電池 >

本發明之鋰離子蓄電池，係含有前述鋰離子蓄電池用負極及正極以及電解質。例如，可藉由使前述鋰離子蓄電池用負極與正極夾介間隔板而對向配置，並注入電解液而得。

前述正極，與前述負極相同，可在集電體表面上形成正極層而得。此時的集電體，可使用將鋁、銅、鎳、鈦、不銹鋼等之金屬或合金成形為箔狀、開孔箔狀、網目狀等之帶狀者。

前述正極層所使用之正極材料並無特別限制，例如可使用可將鋰離子摻雜或插層之金屬化合物、金屬氧化物、金屬硫化物、或導電性高分子，並無特別限定，例如可單獨使用或混合使用鈷酸鋰（ LiCoO_2 ）、鎳酸鋰（ LiNiO_2 ）、錳酸鋰（ LiMnO_2 ）、此等之複合氧化物（ $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 $x+y+z=1$ ）、及含有添加元素 M' 之複合氧化物（ $\text{LiCo}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{M}'_d\text{O}_2$ 、 $a+b+c+d=1$ 、 M' ：Al、Mg、Ti、Zr或Ge）、鋰錳尖晶石（ LiMn_2O_4 ）、鋰鈮化合物、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 VO_2 、 MnO_2 、 TiO_2 、 MoV_2O_8 、 TiS_2 、 V_2S_5 、 VS_2 、 MoS_2 、 MoS_3 、 Cr_3O_8 、 Cr_2O_5 、橄欖石晶體型 LiMPO_4 （ M ：Co、Ni、Mn、Fe）、聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、多並苯等之導電性聚合物、多孔質碳等。

前述間隔板，例如可使用以聚乙烯、聚丙烯等之聚烯烴為主成分之不織布、織物、微孔膜或組合此等者者。當構成爲所製作之鋰離子蓄電池的正極與負極不直接接觸之構造時，不需使用間隔板。

前述電解液，例如可使用下列有機電解液，亦即將 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsO_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 等之鋰鹽，溶解於碳酸乙烯酯、碳酸氟乙烯酯、碳酸氫乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸仲乙烯酯、環戊酮、環己基苯、

環丁砜、丙烷磺內酯、3-甲基環丁砜、2,4-二甲基環丁砜、3-甲基-1,3-噁唑啉-2-酮、 γ -丁內酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯、碳酸甲基丙酯、碳酸丁基甲酯、碳酸乙基丙酯、碳酸丁基乙酯、碳酸二丙酯、1,2-二甲氧乙烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,3-二氧戊環、乙酸甲酯、乙酸乙酯、三甲基磷酸酯、三乙基磷酸酯等之單體或2種成分以上的混合物之非水系溶劑中之有機電解液。

前述鋰離子蓄電池的構造並無特別限定，通常，一般是將正極及負極與因應必要所設置之間隔板捲繞成扁平渦捲狀而構成捲繞式電極板群，或是將此等層合為平板狀而構成層合式電極板群，然後將此等電極板群封入於外裝體中。

前述鋰離子蓄電池並無特別限定，可使用作為疊合型電池、紙型電池、鍵型電池、鈕扣型電池、層合型電池、圓筒型電池、方型電池等。

在此，本發明之負極材料，除了充放電時的輸出入特性、壽命特性及熱安定性佳之外，更可列舉出：電解液的滲透性快，容易製造電池，並且在重覆進行充放電循環時的負極膨脹和因電極內的氣體產生所導致之壓力上升較小之優點。因此，在上述各種形狀的鋰離子蓄電池中，疊合型電池、紙型電池、層合型電池、或方型電池等之電解液的注入相對較難或是充放電時容易膨脹之薄型鋰離子蓄電池中，可適當地使用本發明之負極材料。

此可推測為：前述負極材料中，藉由在至少2個放熱

峰值中產生峰值溫度較低的放熱峰值之碳材料中所含有之C-O、C=O、C-OH、C-OOH等之含氧表面官能基的化學及靜電效果，使負極材料與電解液的親和性增加而提升滲透性，藉此減少負極之充放電反應的電流分布或反應分布，結果可抑制負極膨脹和氣體產生，但並不限定於該推測。

前述薄型鋰離子蓄電池中，電池容量較佳為3.5Ah以上，尤佳為5Ah以上，特佳為10Ah以上，當電池尺寸較大時，就均一旦迅速地注入電解液並藉此抑制電池膨脹而言，較佳係使用本發明之負極材料。

此外，在電極尺寸為縱（a）x橫（b）x厚（c）的薄型鋰離子蓄電池中，厚（c）均較縱（a）及橫（b）的任一方更短，較佳為1/2以下，尤佳為1/4以下，特佳為1/10以下，當構成為扁平且薄型化時，由於充放電循環所造成之負極膨脹的影響相對較大，故較佳係使用本發明之負極材料。

本發明之鋰離子蓄電池，與使用以往的碳材料作為負極之鋰離子蓄電池相比，其輸出入特性、壽命特性及熱安定性佳。尤其是使用前述負極材料之薄型鋰離子蓄電池，具有高輸出入及低膨脹的特性，並且在使用複數個單一電池來構成組合電池時，就實裝性和電池的冷卻性之觀點來看為較佳。

因此，本發明之鋰離子蓄電池，尤其是薄型鋰離子蓄電池，係適合於電動車、電動工具等用途，尤其在電動車（EV）、油電混合車（HEV）或插電式油電混合車（

PHEV) 之用途。

[實施例]

以下藉由實施例進一步地具體說明本發明，但本發明並不限定於下列實施例。

[實施例 1]

(負極材料的製作)

將平均粒徑 $10\ \mu\text{m}$ 的球形天然石墨 ($d_{002}=0.336\text{nm}$ 、平均寬高比 $=0.7$) 100 質量份與煤焦瀝青 (軟化點 98°C 、殘碳率 (碳化率) 50%) 10 質量份混合。將上述混合物密閉在下列裝置中，亦即在壓缸內配置旋轉翼並在壓缸內壁與旋轉翼之間使材料相互摩擦而藉此進行材料的複合化之裝置。以 24kW 的負載使裝置運轉 5 分鐘來製作出瀝青石墨複合體 (負載: 1800kJ/kg)。接著在氮氣流通下，以 20°C /小時的升溫速度升溫至 900°C ，保持 1 小時而構成被覆碳層的石墨粒子。以銑刀將所得之被覆碳層的碳粒子予以粉碎後，以 300 網目篩進行篩選，將篩下部的粒子用作為本實施例的負極材料。藉由下列方法，對所得之負極材料進行 XRD 解析、拉曼光譜分析、比表面積測定、體積平均粒徑 ($50\%D$) 測定、及最大粒徑 D_{max} 測定。該特性如第 1 表所示。

[XRD 解析 (平均面間隔 d_{002} 的測定)]

將負極材料試樣充填於石英製的試樣保持器的凹部分，並安置於測定載台上。在下列測定條件下以廣角X射線繞射裝置（Rigaku股份有限公司製）來進行測定。

射線源：CuK α 線（波長=0.15418nm）

輸出：40kV、20mA

取樣寬度：0.010°

掃描範圍：10~35°

掃描速度：0.5°/min

[體積平均粒徑（50%D）測定]

將使負極材料試樣與界面活性劑一同分散於精製水中之溶液，裝入於雷射繞射方式粒度分布測定裝置SALD-3000J（島津製作所股份有限公司製）的試樣水槽，一邊施以超音波一邊以泵浦進行循環，並藉由雷射繞射方式來測定。將所得之粒度分布的體積累積50%的粒徑（50%D）設為平均粒徑。

[最大粒徑D_{max}測定]

使用該篩進行篩選，並確認有無篩上部的粒子。依照順序將篩的網目開口降低為90 μ m、74 μ m、63 μ m、53 μ m、45 μ m、及38 μ m，並將出現於篩上部的粒子前之網目開口設為最大粒徑D_{max}。

[示差熱測定]

使用示差熱熱重量同步測定裝置 EXSTAR TG/DTA6200
(Seiko Instruments 股份有限公司製) ，在下列測定條件
下進行測定。

參考試樣： α -氧化鋁

溫度範圍：30~1000℃

升溫速度：2.5℃/min (30~300℃ 間為 20℃/min)

環境氣體、流量：乾燥空氣、300ml/min

[N₂比表面積測定]

使用高速比表面積/細孔分布測定裝置 ASAP2010 (MICROMERITICS 公司製) ，以多點法來測定出液態氮溫度 (77K) 下的氮吸附，並藉由 BET 法 (相對壓力範圍：0.05~0.2) 來算出。

[CO₂吸附量測定]

使用全自動氣體吸附量測定裝置 AUTOSORB-1 (Quantachrome 公司製) ，243K 時的 CO₂ 吸附量係採用相對壓力 $P/P_0=3.0 \times 10^{-2}$ 時之值。

(P=平衡壓、 $P_0=26142$ mmHg)

[敲緊密度測定]

將試樣粉末 100cm³ 緩慢地投入於容量 100cm³ 的量筒，並對量筒加栓。使該量筒從 5cm 的高度降下 250 次後，將從該試樣粉末的重量及容積中所求取之值設為敲緊密度。

[R值測定（拉曼光譜分析）]

使用拉曼光譜測定裝置NRS-1000型（日本分光股份有限公司製、激發波長532nm）來進行測定。R值以測定範圍（ $830\text{cm}^{-1}\sim 1940\text{cm}^{-1}$ ）整體作為基準線，並將來自G能帶的峰值高度（ I_g ）與來自D能帶的峰值高度（ I_d ）之比，亦即 I_d/I_g 設為R值。

[平均寬高比]

平均寬高比（寬高比表示最大長垂直長度/最大長，該最大值為1），係使用流動式粒子像分析裝置（Sysmex股份有限公司製FPIA-3000）來求取。

（初次充放電效率的測定）

相對於本實施例的負極材料98質量份，以使CMC的固體含量計成為1質量份之方式添加CMC（羧甲基纖維素、第一工業製藥股份有限公司製Serogen WS-C）的濃度為2質量%的水溶液作為增黏劑，並進行10分鐘的捏揉。接著以使加總負極材料與CMC之固體含量濃度成為40質量%~50質量%之方式，加入精製水並進行10分鐘的捏揉。然後以使SBR的固體含量計成為1質量份之方式添加SBR（BM-400B、Japan Zeon公司製）的濃度為40%的水分散液作為黏結劑，混合10分鐘而製作出膏狀負極材料漿液。使用厚度 $200\mu\text{m}$ 的遮罩，將該漿液塗佈於厚度 $40\mu\text{m}$ 的電解銅箔

使直徑成爲 9.5 mm，然後在 105℃ 下乾燥以去除水，而製作出試樣電極（負極）。

接著依照順序層合上述試樣電極、間隔板、對極後，將 LiPF_6 溶解於碳酸乙烯酯（EC）及碳酸甲基乙酯（MEC）（EC與MEC以體積比計爲 1：3）的混合溶劑中以成爲 1.5 莫耳/升的濃度而得電解液溶液，然後注入該電解液溶液，而製作出鈕扣電池。對極係使用金屬鋰，間隔板使用厚度 20 μm 的聚乙烯微孔膜。

於所得之鈕扣電池的試樣電極與對極之間，以 0.2 mA/cm² 的定電流充電至 0 V（V vs. Li/Li⁺），接著以 0 V 的定電壓充電至電流成爲 0.02 mA。在 30 分鐘的休止期間後，以 0.2 mA/cm² 的定電流放電至 2.5 V（V vs. Li/Li⁺），以此作爲 1 循環試驗，來測定初次充放電效率。初次充放電效率，係以（放電容量）/（充電容量）×100 來算出。在此，係以鋰離子吸存於負極材料的試樣電極之情形爲充電，相反的，以鋰離子從試樣電極被釋放之情形爲放電。

（壽命特性的評估）

以與初次充放電效率的項目同樣之方法來製作負極材料漿液。以使每單位面積的塗佈量成爲 4.5 mg/cm² 之方式，使用經調整間隙後之刮刀塗佈機，將該漿液塗佈於厚度 40 μm 的電解銅箔。然後，以手壓機將電極密度調整爲 1.5 g/cm³。將該電極鑿穿爲直徑 14 mm 的圓盤狀而製作出試樣電極（負極）。

接著依照順序層合上述試樣電極、間隔板、對極後，將 LiPF_6 溶解於碳酸乙烯酯（EC）及碳酸甲基乙酯（MEC）（EC與MEC以體積比計為1：3）的混合溶劑中以成為1.5莫耳/升的濃度而得電解液溶液，然後注入該電解液溶液，而製作出鈕扣電池。對極係使用金屬鋰，間隔板使用厚度 $20\ \mu\text{m}$ 的聚乙烯微孔膜。

使用上述製得之鈕扣電池，並依循下列步驟來進行壽命特性的評估。

（1）以 0.24mA 的定電流充電至 0V （V vs. Li/Li^+ ），接著以 0V 的定電壓充電至電流成為 0.024mA 。

（2）在30分鐘的休止期間後，以 0.24mA 的定電流放電至 1.5V （V vs. Li/Li^+ ），以此作為1循環試驗，來測定放電容量。

（3）以 2.4mA 的定電流充電至 0V （V vs. Li/Li^+ ），接著以 0V 的定電壓充電至電流成為 0.24mA 。

（4）在30分鐘的休止期間後，以 2.4mA 的定電流放電至 1.5V （V vs. Li/Li^+ ）。

（5）進行上述（3）及（4）的充放電循環試驗50循環。

測定出從第1循環至重複進行該循環50循環後之放電容量維持率（=第50循環的放電容量/第1循環的放電容量 $\times$ 100），來進行壽命特性評估。該放電容量維持率愈高，顯示其為壽命特性愈佳之材料。

(輸出入特性的評估)

以與壽命特性同樣之方法來製作鈕扣電池，並依循下列步驟來進行輸出特性的評估。

(1) 以 0.48mA 的定電流充電至 0V (V vs. Li/Li⁺) ，接著以 0V 的定電壓充電至電流成為 0.048mA 。

(2) 在 30 分鐘的休止期間後，以 0.48mA 的定電流放電至 1.5V (V vs. Li/Li⁺) 。

(3) 以 0.48mA 的定電流進行充電直至容量的一半。

(4) 在 2.4mA、7.2mA、12mA 的電流值下進行 10 秒的放電，並確認此時的電壓降低 (ΔV) 。在各電流值下的試驗之間，設置 30 分鐘的休止期間。相對於各電流值點繪出 ΔV ，並以該斜率作為電阻值 (Ω) 。該值愈小，可判斷其輸出入特性愈佳。

(熱安定性的評估)

以與壽命特性同樣之方法來製作鈕扣電池，並依循下列步驟來進行熱安定性的評估。

(1) 以 0.24mA 的定電流充電至 0V (V vs. Li/Li⁺) ，接著以 0V 的定電壓充電至電流成為 0.024mA 。

(2) 在氬氣環境下，將經由上述 (1) 而成為滿充電狀態 (SOC100%) 之鈕扣電池拆解，以碳酸二乙酯 (DEC) 洗淨取出的負極後，進行 30 分鐘的真空乾燥。

(3) 從經由上述 (2) 而被乾燥之負極中，分解出電解銅箔與負極材料，並僅將負極材料封入於 SUS 罐。此外

，亦製作出僅封入氫氣之鋁罐作為參考值。

(4) 使用示差掃描熱量測定裝置 EXSTAR DSC6200 (SII Nanotechnologies 股份有限公司製)，以 50ml/min 導入氫氣，並以 10°C/min 的升溫速度，將經由上述 (3) 所製作之評估用 SUS 罐從 100°C 升溫至 400°C。

放熱峰值溫度愈高，可視為安全性（熱安定性）愈佳。

[實施例 2]

實施例 1 中，將單純混合時之煤焦瀝青的投入量從 10 質量份變更為 5 質量份，除此之外，其他以與實施例 1 相同之方法來製作負極材料試樣。所得之負極材料試樣的特性如第 1 表所示。

[實施例 3]

實施例 1 中，將球形天然石墨的平均粒徑從平均粒徑 10 μm 變更為 5 μm ，將篩的網目大小從 300 網目變更為 400 網目，除此之外，其他以與實施例 1 相同之方法來製作負極材料試樣。所得之負極材料試樣的特性如第 1 表所示。

[實施例 4]

實施例 1 中，將所混合之碳前驅物從煤焦瀝青變更為聚乙烯醇（聚合度 1700、完全鹼化型、碳化率 15%），將篩的網目大小從 300 網目變更為 250 網目，除此之外，其他

以與實施例1相同之方法來製作負極材料試樣。所得之負極材料試樣的特性如第1表所示。

[實施例5]

實施例1中，將球形天然石墨的平均粒徑從平均粒徑 $10\mu\text{m}$ 變更爲 $20\mu\text{m}$ ，將單純混合時之煤焦瀝青的投入量從10質量份變更爲20質量份，將壓缸內的複合化處理時間從5分鐘變更爲10秒（負載： 60kJ/kg ），將篩的網目大小從300網目變更爲350網目，除此之外，其他以與實施例1相同之方法來製作負極材料試樣。所得之負極材料試樣的特性如第1表所示。

[比較例1]

藉由熱壓釜在 400°C 下對煤系煤焦瀝青進行熱處理，而得生焦炭。粉碎此生焦炭後，在 1200°C 的非活性氣體環境下進行鍛燒，而得焦炭塊。使用附有分級機的碰撞粉碎機將此焦炭塊粉碎成平均粒徑 $15\mu\text{m}$ 後，將通過200網目的篩之碳粒子用作爲負極材料試樣（ $d_{002}=0.342\text{nm}$ ）。所得之負極材料試樣的特性如第1表所示。

[比較例2]

將比較例1中所使用之平均粒徑 $15\mu\text{m}$ 的焦炭粒子100質量份與聚乙烯醇（聚合度1700、完全鹼化型、碳化率15%）20質量份混合。將上述混合物與實施例1同樣地構成

為被覆碳層的石墨粒子。以銑刀將所得之被覆碳的碳粒子予以粉碎後，以350網目篩進行篩選，將篩下部的粒子用作為本比較例的負極材料，除此之外，其他以與實施例1相同之方法來製作負極材料試樣。所得之負極材料試樣的特性如第1表所示。

[比較例3]

使鱗片狀石墨（ $d_{002}=0.337\text{nm}$ 、平均寬高比 $=0.2$ ）通過200網目的篩，並用作為負極材料。所得之負極材料試樣的特性如第1表所示。

[比較例4]

使平均粒徑 $20\mu\text{m}$ 的球形天然石墨（ $d_{002}=0.336\text{nm}$ 、平均寬高比 $=0.7$ ）通過300網目的篩，並用作為負極材料試樣。所得之負極材料試樣的特性如第1表所示。

[比較例5]

將比較例1中所製作之碳粒子裝入於石墨容器，使用感應加熱燒結爐，在氮氣環境下，以 300°C/hr 的升溫速度升溫至 2800°C ，保持1小時以進行石墨化處理。以200網目篩來篩選所得之人造石墨粉末，並將通過篩的部分用作為負極材料，除此之外，其他以與實施例1相同之方法來製作負極材料。所得之負極材料的特性如第1表所示。

[實施例 6]

將比較例 5 中所得之人造石墨粉末 100 質量份，和與實施例 1 相同的煤焦瀝青 7 質量份的量混合，除此之外，其他以與實施例 1 相同之方法來製作負極材料。所得之負極材料的特性如第 1 表所示。

[比較例 6]

在 250℃ 下，將比較例 1 中所製作之碳粒子 100 質量份、與煤焦瀝青 30 質量份與氧化鐵粉末 5 質量份混合 1 小時。以角柱粉碎機將所得之塊狀物予以粉碎後，藉由模壓而成形加工為密度 1.52 g/cm³ 的塊體狀。在焙室爐中以最高溫度 800℃ 燒結所得之塊體後，在艾其遜石墨化爐中，於本身環境氣體中，在 290℃ 下進行石墨化。接著以榔頭粉碎石墨化後的塊體後，藉由角柱粉碎機來製得平均粒徑 45 μm 的石墨粉末。然後，使用球形化處理裝置（Hosokawa Micron 公司製、Faculty），在粉碎轉數 1800rpm、分級轉數 7000rpm 下對該石墨粉末進行 10 分鐘的處理，而製作出球形化人造石墨粉末。將該粉末用作為負極材料，並以與實施例 1 相同之方法來評估特性。該結果如第 1 表所示。

[實施例 7]

將比較例 6 中所得之球狀化人造石墨粉末 100 質量份，和與實施例 1 相同的煤焦瀝青 4 質量份的量混合，將負載設為 2.5 kJ/kg，並以與實施例 1 相同之方法來製作負極材料。

所得之負極材料的特性如第1表所示。

[實施例 8]

使用實施例 5 的球形天然石墨，將燒結溫度從 900℃ 變更爲 1050℃，除此之外，其他以與實施例 7 相同之方法來製作負極材料。以與實施例 1 相同之方法來製作負極材料。所得之負極材料的特性如第 1 表所示。

[實施例 9]

使用實施例 5 的球形天然石墨，將燒結溫度從 900℃ 變更爲 820℃，除此之外，其他以與實施例 7 相同之方法來製作負極材料。以與實施例 1 相同之方法來製作負極材料。所得之負極材料的特性如第 1 表所示。

[實施例 10]

使用實施例 5 的球形天然石墨，將燒結溫度從 900℃ 變更爲 777℃，除此之外，其他以與實施例 7 相同之方法來製作負極材料。以與實施例 1 相同之方法來製作負極材料。所得之負極材料的特性如第 1 表所示。

[第1表]

項目	平均粒徑 (μm)	最大 粒徑 (μm)	d_{002} (nm)	DTA 放熱峰溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	N_2 比表面積 (m^2/g)	CO_2 吸附量 (cm^3/g)	拉曼 R值	敲擊 密度 (g/cm^3)	初次放 電容量 (Ah/kg)	初次充 放電 效率 (%)	輸出入 特性 (電阻· Ω)	第50循環 的放電容 量維持率 (%)	DSC 放熱峰溫 度 ($^{\circ}\text{C}$)
實施例1	11	53	0.336	570, 722	2.8	0.6	0.51	0.85	368	93	16	82	308
實施例2	10	53	0.336	572, 725	5.7	0.6	0.46	0.82	369	93	15	80	308
實施例3	7	38	0.336	566, 724	5.1	0.6	0.52	0.50	362	90	12	81	304
實施例4	11	63	0.336	550, 728	5.2	0.3	0.49	0.83	361	92	13	78	313
實施例5	21	45	0.336	595, 740	0.9	0.8	0.45	1.17	364	90	13	84	336
實施例6	16	74	0.337	570, 733	1.4	0.7	0.44	0.81	332	90	19	75	318
實施例7	34	53	0.337	568, 745	2.4	0.5	0.41	1.16	343	93	17	72	315
實施例8	21	45	0.336	628, 701	0.8	0.2	0.41	1.25	360	94	13	89	315
實施例9	21	45	0.336	569, 735	1.1	2.9	0.46	1.17	361	89	19	80	312
實施例10	21	45	0.336	555, 752	1.4	5.0	0.49	1.16	357	86	21	70	311
比較例1	15	74	0.342	694	8.1	0.2	1.06	0.49	249	82	24	62	322
比較例2	17	45	0.346	708	2.0	0.4	0.93	0.84	244	83	25	81	345
比較例3	35	63	0.337	813	1.0	0.1	0.15	1.15	329	89	22	77	275
比較例4	20	53	0.336	804	4.8	0.3	0.21	1.01	365	94	15	69	294
比較例5	15	74	0.337	801	1.6	0.05	0.17	0.47	330	88	23	72	305
比較例6	33	53	0.337	795	5.9	0.2	0.24	1.10	341	87	19	67	270

從第1表中，可得知使用實施例1~10的鋰離子蓄電池用負極材料之鋰離子蓄電池，可一邊維持高充放電效率，並且輸出入特性、壽命特性及熱安定性佳。

從上述內容中，可得知具有應用本發明的鋰離子蓄電池用負極材料之負極之鋰離子蓄電池，其充放電效率、壽命特性、輸出入特性及熱安定性，以及此等特性之均衡均佳。

於 2010 年 7 月 30 日 提 出 申 請 之 日 本 特 許 出 願 第 2010-171912 號 的 揭 示 內 容 以 及 於 2010 年 12 月 21 日 提 出 申 請 之 日 本 特 許 出 願 第 2010-284422 號 的 揭 示 內 容 ， 係 藉 由 參 考 而 將 該 全 體 內 容 援 引 至 本 說 明 書 中 。

藉 由 參 考 而 將 個 別 文 獻 、 專 利 申 請 、 及 技 術 規 格 援 引 至 本 說 明 書 中 所 記 載 之 所 有 文 獻 、 專 利 申 請 、 及 技 術 規 格 者 ， 係 與 具 體 且 個 別 記 載 時 為 同 等 程 度 ， 來 援 引 至 本 說 明 書 中 。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100127182

※申請日：100年07月29日

※IPC分類：

H01M 4/583 (2006.01)
B01J 23/525 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

鋰離子蓄電池用負極材料，鋰離子蓄電池用負極及鋰離子蓄電池

Negative electrode material for lithium ion secondary battery, negative electrode for lithium ion secondary battery, and lithium ion secondary battery

二、中文發明摘要：

一種鋰離子蓄電池用負極材料，其係含有：藉由X射線繞射法所求取之平均面間隔 d_{002} 為 $0.335\text{ nm} \sim 0.340\text{ nm}$ ，體積平均粒徑(50%D)為 $1\text{ }\mu\text{ m} \sim 40\text{ }\mu\text{ m}$ ，最大粒徑 D_{max} 為 $74\text{ }\mu\text{ m}$ 以下，以及在空氣氣流中的示差熱分析中，在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的溫度範圍內具有至少2個放熱峰值之碳材料。

三、英文發明摘要：

A negative electrode material for a lithium ion secondary battery comprising a carbon material having an average surface distance (d_{002}) obtained by X-ray diffraction of 0.335 nm to 0.340 nm , a volume average particle diameter (50%D) of $1\text{ }\mu\text{ m}$ to $40\text{ }\mu\text{ m}$, a maximum particle diameter D_{max} of $74\text{ }\mu\text{ m}$ or less and at least two exothermic peaks obtained by differential thermal analysis in an air current in temperature range from $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ or more to $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ or less.

七、申請專利範圍：

1.一種鋰離子蓄電池用負極材料，其特徵係含有：藉由X射線繞射法所求取之平均面間隔 d_{002} 為 $0.335\text{ nm}\sim 0.340\text{ nm}$ ，體積平均粒徑（ $50\%D$ ）為 $1\text{ }\mu\text{ m}\sim 40\text{ }\mu\text{ m}$ ，最大粒徑 D_{max} 為 $74\text{ }\mu\text{ m}$ 以下，以及在空氣氣流中的示差熱分析中，在 300°C 以上 1000°C 以下的溫度範圍內具有至少2個放熱峰值之碳材料。

2.如申請專利範圍第1項之鋰離子蓄電池用負極材料，其中前述至少2個放熱峰值，係含有：在 300°C 以上且未達 700°C 的溫度範圍內具有峰值之放熱峰值、以及在 700°C 以上 1000°C 以下的溫度範圍內具有峰值之放熱峰值。

3.如申請專利範圍第1項之鋰離子蓄電池用負極材料，其中前述至少2個放熱峰值中，於最高溫度具有峰值之放熱峰值與於最低溫度具有峰值之放熱峰值之峰值溫度差，為 300°C 以內。

4.如申請專利範圍第1項之鋰離子蓄電池用負極材料，其中從前述碳材料在 77 K 的氮吸附測定所求取之比表面積為 $0.5\text{ m}^2/\text{g}\sim 25\text{ m}^2/\text{g}$ 。

5.如申請專利範圍第1項之鋰離子蓄電池用負極材料，其中從前述碳材料在 273 K 的二氧化碳吸附測定所求取之吸附量為 $0.1\text{ cm}^3/\text{g}\sim 5.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 。

6.如申請專利範圍第1項之鋰離子蓄電池用負極材料，其中前述碳材料的敲緊密度為 $0.3\text{ g/cm}^3\sim 2.0\text{ g/cm}^3$ 。

7.如申請專利範圍第1項之鋰離子蓄電池用負極材料

，其中從前述碳材料的拉曼光譜分析所得之 R 值為 0.10~1.5。

8.如申請專利範圍第 1 項之鋰離子蓄電池用負極材料，其中前述碳材料係含有：成為中核之第一碳相、以及存在於該第一碳相的表面並且結晶性較該第一碳相更低之第二碳相。

9.如申請專利範圍第 8 項之鋰離子蓄電池用負極材料，其中前述第二碳相的含量為前述碳材料的全部質量之 0.1 質量%~30 質量%。

10.一種鋰離子蓄電池用負極，其特徵係含有：含有如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之鋰離子蓄電池用負極材料之負極材料層、以及集電體。

11.一種鋰離子蓄電池，其特徵係含有：如申請專利範圍第 10 項之鋰離子蓄電池用負極、正極、以及電解質。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無