



(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 201716319 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：105124557

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 03 日

(51)Int. Cl.：

C01B31/02 (2006.01)

H01M4/587 (2010.01)

H01M4/133 (2010.01)

H01M10/05 (2010.01)

(30)優先權：2015/08/05

日本

2015-155168

(71)申請人：可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

可樂麗化學股份有限公司 (日本) KURARAY CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

吳羽股份有限公司 (日本) KUREHA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：藤岡準治 FUJIOKA, JUNJI (JP)；趙俊相 CHO, JUN-SANG (KR)；奧野壯敏

OKUNO, TAKETOSHI (JP)；岩崎秀治 IWASAKI, HIDEHARU (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：2 共 56 頁

(54)名稱

充滿電使用之非水電解質二次電池用的難石墨化碳質材料、其製造方法、非水電解質二次電池用負極材料、及充滿電之非水電解質二次電池

(57)摘要

本發明提供使用於具有高充電容量同時具有高充放電效率，且充滿電使用之非水電解質二次電池(例如鋰離子電池)的負極材料之難石墨化碳質材料及其製造方法。又，本發明提供包含如此的難石墨化碳質材料而成之非水電解質二次電池用負極材料，以及包含如此的非水電解質二次電池用負極材料而成之經充滿電之非水電解質二次電池。

該難石墨化碳質材料係充滿電使用之非水電解質二次電池用的難石墨化碳質材料，氧元素含量為 0.25 質量%以下。

發明摘要

※ 申請案號：105124557

※ 申請日：105/08/03

※IPC 分類：

B01B 31/02 (2006.01)*H01M 4/587* (2010.01)*H01M 4/133* (2010.01)*H01M 10/05* (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

充滿電使用之非水電解質二次電池用的難石墨化碳質材料、其製造方法、非水電解質二次電池用負極材料、及充滿電之非水電解質二次電池

【中文】

本發明提供使用於具有高充電容量同時具有高充放電效率，且充滿電使用之非水電解質二次電池(例如鋰離子電池)的負極材料之難石墨化碳質材料及其製造方法。又，本發明提供包含如此的難石墨化碳質材料而成之非水電解質二次電池用負極材料，以及包含如此的非水電解質二次電池用負極材料而成之經充滿電之非水電解質二次電池。

該難石墨化碳質材料係充滿電使用之非水電解質二次電池用的難石墨化碳質材料，氧元素含量為 0.25 質量%以下。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【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】(中文/英文)

充滿電使用之非水電解質二次電池用的難石墨化碳質材料、其製造方法、非水電解質二次電池用負極材料、及充滿電之非水電解質二次電池

【技術領域】

【0001】本發明關於適合作為充滿電使用之非水電解質二次電池(例如鋰離子二次電池)的負極材料之難石墨化碳質材料及其製造方法、非水電解質二次電池用負極材料、以及充滿電之非水電解質二次電池。

【先前技術】

【0002】鋰離子二次電池係廣泛使用於如行動電話或筆記型個人電腦之小型攜帶機器。難石墨化碳質材料係超過石墨的理論容量 372mAh/g 之量的鋰之摻雜(充電)及脫摻雜(放電)為可能，而且由於輸入輸出特性、循環耐久性、低溫特性亦優異，而被開發(專利文獻 1)作為鋰離子二次電池的負極材料並被使用。

【0003】難石墨化碳質材料例如可以石油瀝青、煤炭瀝青、酚樹脂、植物作為碳源而得。於此等碳源之中，植物係可藉由栽培而持續穩定地供給之原料，由於可便宜地取得而受到注目。又，於將植物起源的碳原料煅燒而得之碳質材料中，由於存在許多細孔，故被期待良好的充放電容量(例如專利文獻 1 及專利文獻 2)。

【0004】於鋰離子二次電池中，若在充電中超過充滿電狀態而成爲過充電狀態，則發生溶劑的分解反應，鋰離子二次電池之溫度會上升，同時因在正極的反應而產生許多的鋰離子，而在無法再接納的負極之表面上會析出金屬鋰，鋰離子二次電池的熱穩定性會降低。因此，通常係藉由例如具備電流遮斷裝置，或在電解液中添加少量的芳香族化合物作爲添加劑(例如專利文獻3及專利文獻4)，而進行對於過充電的安全性之確保。另一方面，爲了更確實地確保安全性，通常鋰離子二次電池之充電係藉由以下方法(恒定電流恒定電壓法)進行：進行(例如以 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$)恒定電流充電，直到以金屬鋰爲基準之負極端子電位成爲 0mV 以上的指定電位爲止，於負極端子電位到達指定電位後，進行恒定電壓充電，若電流值(例如 $20\mu\text{A}$)在指定時間成爲固定，則完成充電之方法(恒定電流恒定電壓法)。此時，實際上即使在負極尚有收納鋰離子之餘地的情況中，也不會充電至成爲充滿電狀態。

【0005】另一方面，近年來由於對於環境問題的關心升高，而鋰離子二次電池之車載用途的開發係正在進展、實用化。因此，要求一種難石墨化碳質材料，其係用於製造除了更高的充電容量，還具有更高的充放電效率之鋰離子電池。

先前技術文獻

專利文獻

【0006】

專利文獻 1 日本特開平 9-161801 號公報

專利文獻 2 日本特開平 10-21919 號公報

專利文獻 3 日本特開 2015-88354 號公報

專利文獻 4 日本特開 2001-15155 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

【0007】本發明之課題在於提供使用於具有高充電容量同時具有高充放電效率，且充滿電使用之非水電解質二次電池(例如鋰離子電池)的負極材料之難石墨化碳質材料及其製造方法。又，本發明之課題在於提供包含如此的難石墨化碳質材料而成之非水電解質二次電池用負極材料，以及包含如此的非水電解質二次電池用負極材料而成之經充滿電之非水電解質二次電池。

[解決問題的手段]

【0008】本發明者專心致力地檢討，結果發現藉由在充滿電使用之非水電解質二次電池的負極材料中使用具有特定的氧元素含量之難石墨化碳質材料，可解決上述問題，終於完成本發明。

【0009】即，本發明包含以下的合適態樣。

[1]一種難石墨化碳質材料，其係充滿電使用之非水電解質二次電池用的難石墨化碳質材料，氧元素含量為 0.25 質量%以下。

[2]如上述[1]記載之難石墨化碳質材料，其於充滿電狀態下，藉由 ^7Li 核-固體 NMR 分析所觀測之以氯化鋰為基準的化學位移值之主共振峰位置係大於 115ppm。

[3]如上述[1]或[2]之記載難石墨化碳質材料，其係來自植物起源的碳前驅物。

[4]如上述[1]~[3]中任一項記載之難石墨化碳質材料，其使用廣角 X 射線繞射法的 Bragg 式所算出之(002)面的平均面間隔 d_{002} 為 0.36~0.42nm。

[5]如上述[1]~[4]中任一項記載之難石墨化碳質材料，其藉由氮吸附 BET3 點法所求得的比表面積為 1~20m²/g。

[6]如上述[1]~[5]中任一項記載之難石墨化碳質材料，其藉由丁醇法所求得的真密度為 1.40~1.70g/cm³。

[7]如上述[1]~[6]中任一項記載之難石墨化碳質材料，其鉀元素含量為 0.1 質量%以下，鐵元素含量為 0.02 質量%以下。

[8]一種如上述[1]~[7]中任一項記載之難石墨化碳質材料之製造方法，其包含：將碳前驅物進行酸處理之步驟、及將經酸處理的碳前驅物在 1100℃~1400℃ 的惰性氣體環境下煅燒之步驟。

[9]一種非水電解質二次電池用負極材料，其係包含如上述[1]~[7]中任一項記載之難石墨化碳質材料而成。

[10]一種非水電解質二次電池，其係包含非水電解質二次電池用負極材料而成且該非水電解質二次電池用負極材料係包含難石墨化碳質材料而成之經充滿電的非水電解質二次電池，難石墨化碳質材料的氧元素含量為 0.25 質量%以下。

[11]如上述[10]記載之非水電解質二次電池，其藉由⁷Li核-固體 NMR 分析所觀測之以氯化鋰為基準的難石墨化碳質材料的化學位移值之主共振峰位置係大於 115ppm。

[12]如上述[10]或[11]記載之非水電解質二次電池，其中難石墨化碳質材料係來自植物起源的碳前驅物。

[13]如上述[10]~[12]中任一項記載之非水電解質二次電池，其使用廣角 X 射線繞射法的 Bragg 式所算出之難石墨化碳質材料的(002)面之平均面間隔 d_{002} 為 0.36~0.42nm。

[14]如上述[10]~[13]中任一項記載之非水電解質二次電池，其藉由氮吸附 BET3 點法所求得的難石墨化碳質材料之比表面積為 1~20m²/g。

[15]如上述[10]~[14]中任一項記載之非水電解質二次電池，其藉由丁醇法所求得的難石墨化碳質材料之真密度為 1.40~1.70g/cm³。

[16]如上述[10]~[15]中任一項記載之非水電解質二次電池，其中難石墨化碳質材料之鉀元素含量為 0.1 質量%以下，難石墨化碳質材料之鐵元素含量為 0.02 質量%以下。

[發明的效果]

【0010】若使用本發明之難石墨化碳質材料，製造充滿電使用之非水電解質二次電池，則如此的非水電解質二次電池具有非常高的充電容量，同時具有非常高的充放電效率。

【圖式簡單說明】**【0011】**

第 1 圖係顯示依照實施例 1 所調製之難石墨化碳質材料的 ^7Li 核-固體 NMR 圖。

第 2 圖係顯示依照比較例 2 所調製之碳質材料的 ^7Li 核-固體 NMR 圖。

【實施方式】

[實施發明的形態]

【0012】 < 難石墨化碳質材料 >

本發明之難石墨化碳質材料係充滿電使用之非水電解質二次電池用的難石墨化碳質材料，其氧元素含量為 0.25 質量%以下。

【0013】 本說明書中所謂的「充滿電使用」，係意指使用包含難石墨化碳質材料而成之負極與包含鋰而成之正極，組裝非水電解質二次電池，將鋰充電(摻雜)至負極直到在 ^7Li 核-固體 NMR 分析中看到金屬鋰的析出之跟前為止，通常以一定的電流值，以負極活性物質的每單位質量為 580~700mAh/g 之範圍充電。因此，具有與如先前記載之以往藉由恒定電流恒定電壓法完成充電而使用者完全不同的意義。再者，將鋰充電至負極直到在 ^7Li 核-固體 NMR 分析中看到金屬鋰的析出之跟前為止時的負極之充電容量，相對於看到鋰析出的充電容量，從保持高的電池容量或充放電效率之觀點而言，較佳為在 85~98%中設定，更佳為在 88~95%中設定，特佳為在 90~92%中設定。

【0014】 < 氧元素含量 >

本發明之難石墨化碳質材料的氧元素含量係愈少愈佳。由元素分析所得之分析值通常為 0.25 質量%以下，較佳為 0.24 質量%以下。更佳為難石墨化碳質材料實質上不含有氧元素。此處，所謂的實質上不含有，係意指為後述的元素分析法(惰性氣體熔解-熱傳導法)之檢測極限的 10^{-6} 質量%以下。若氧元素含量為上述之值以下，則可抑制因鋰離子與氧之反應而消耗鋰離子所導致之鋰離子的利用效率的降低，及可抑制因氧引誘空氣中的水分而水被吸附且不容易脫離所導致之鋰離子的利用效率的降低。

【0015】 將氧元素含量調整至上述之值以下的方法係沒有任何的限定。例如，將植物起源的碳前驅物在指定之溫度進行酸處理後，與揮發性有機物混合，在 1100℃~1400℃ 之溫度，於惰性氣體環境下煅燒，藉此可將氧元素含量調整至上述之值以下。氧元素含量之測定的詳細內容係如實施例中記載。

【0016】 < 化學位移值之主共振峰位置 >

對於本發明之難石墨化碳質材料，將鋰充電(摻雜)到成為充滿電狀態為止，進行 ^7Li 核-固體 NMR 分析時所觀測之以氯化鋰為基準的化學位移值之主共振峰位置，較佳為大於 115ppm，更佳為大於 118ppm，特佳為大於 120ppm。 ^7Li 核-固體 NMR 分析之詳細內容如實施例中記載。

【0017】所謂以氯化鋰為基準的化學位移值之主共振峰位置大於 115ppm，亦即，在比 115ppm 低的磁場側觀察到上述之主共振峰位置，係意指難石墨化碳質材料中團簇化鋰的吸藏量多，亦即，電池的充電容量高。所吸藏之團簇化鋰係能自難石墨化碳質材料進行放電(脫摻雜)之可逆性鋰，所謂難石墨化碳質材料中團簇化鋰的吸藏量多，係意指由「放電容量/充電容量」所計算出的充放電效率高。

【0018】所謂充放電效率高，係意指充放電中之因副反應等所造成之負極中之鋰的損失少。若負極中之鋰的損失少，則變得沒有過剩地使用正極而將鋰補充至負極之必要性，在每電池體積的容量、成本方面上變有利。

【0019】於以氯化鋰為基準的化學位移值之主共振峰位置小於 115ppm 的碳質材料中，由於團簇化鋰的吸藏量少，故極難以如本發明之難石墨化碳質材料般具有非常高的充電容量及非常高的充放電效率之兩者。

【0020】< 碳前驅物 >

本發明之難石墨化碳質材料係如日本特開平 9-161801 號公報(前述專利文獻 1)及日本特開平 10-21919 號公報(前述專利文獻 2)中記載，例如來自酚樹脂、呋喃樹脂、瀝青、焦油及植物起源的碳前驅物。

本發明之難石墨化碳質材料較佳為來自植物起源的碳前驅物。於本發明中，所謂的「植物起源的碳前驅物」，係意指炭化前的植物起源物質、或炭化後的植物起源物質(來自植物的炭(char))。成為原料的植物(以下亦稱為

「植物原料」)係沒有特別的限定。例如，可例示椰子殼、咖啡豆、茶葉、甘蔗、果實(例如，柑橘、香蕉)、稻草、稻穀殼、闊葉樹、針葉樹、竹。此例示包含供本來之用途後的廢棄物(例如，使用過的茶葉)或植物原料的一部分(例如，香蕉或柑橘之皮)。此等植物係可單獨或 2 種以上組合使用。於此等植物之中，較佳為容易大量取得的椰子殼。

【0021】椰子殼係沒有特別的限定。例如，可舉出棕櫚(palm)(油椰子)、椰子(coconut)、蛇皮果、海椰子之椰子殼。此等椰子殼係可單獨或組合使用。被利用作為食品、洗劑原料、生質柴油原料等而大量產生的生質廢棄物之椰子及棕櫚的椰子殼係特佳。

【0022】將植物原料炭化之方法，亦即，製造來自植物的炭之方法，係沒有特別的限定。例如，可藉由將植物原料在 300℃ 以上的惰性氣體環境下熱處理(以下亦稱為「初步煅燒」)而進行。

【0023】又，亦可以炭(例如，椰子殼炭)之形態取得。

【0024】< 平均面間隔 d_{002} >

本發明之難石墨化碳質材料，較佳為使用廣角 X 射線繞射法的 Bragg 式所算出之(002)面的平均面間隔 d_{002} 為 0.36~0.42nm，更佳為 0.38nm~0.40nm，特佳為 0.381nm~0.389nm。若(002)面的平均面間隔 d_{002} 為上述範圍內，則可抑制因鋰離子插入碳質材料中時的阻力變大或輸出時的阻力變大所造成之鋰離子電池之輸入輸出

特性的降低。又，可抑制難石墨化碳質材料因重複膨脹收縮所造成的電池材料之穩定性的降低。再者，可避免雖然鋰離子之擴散阻力變小但是難石墨化碳質材料的體積變大所造成的每體積的執行容量之降低。爲了將平均面間隔調整至上述範圍，例如可在 $1100\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 之範圍內進行給予難石墨化碳質材料的碳前驅物之煅燒溫度。又，亦可使用與聚苯乙烯等的熱分解性樹脂混合而煅燒之方法。此處，平均面間隔 d_{002} 之測定的詳細內容係如實施例中記載。

【0025】＜比表面積＞

本發明之難石墨化碳質材料，較佳爲藉由氮吸附 BET3 點法所求得的比表面積爲 $1\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ ，更佳爲 $1.2\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ ，特佳爲 $1.4\sim 9.5\text{m}^2/\text{g}$ 。若比表面積爲上述範圍內，則可藉由後述的煅燒步驟而充分地減低難石墨化碳質材料的微細孔，可充分降低難石墨化碳質材料的吸濕性，可抑制使用難石墨化碳質材料所製造的非水電解質二次電池中鋰離子之利用效率的降低。比表面積係可藉由控制後述的脫灰步驟之溫度而調整。此處，利用氮吸附 BET3 點法的比表面積之測定的詳細內容係如實施例中記載。

【0026】＜真密度 ρ_{Bt} ＞

本發明之難石墨化碳質材料，從提高電池的每質量之容量的觀點而言，較佳爲藉由丁醇法所測定的真密度 ρ_{Bt} 爲 $1.40\sim 1.70\text{g}/\text{cm}^3$ ，更佳爲 $1.42\sim 1.65\text{g}/\text{cm}^3$ ，特佳爲 $1.44\sim 1.60\text{g}/\text{cm}^3$ 。上述範圍之真密度，例如可藉由將從植

物原料來製造難石墨化碳質材料時的煅燒步驟溫度設為 1100~1400℃ 而得。此處，真密度 ρ_{Bt} 之測定的詳細內容係如實施例中記載。

【0027】 < 鉀元素含量及鐵元素含量 >

本發明之難石墨化碳質材料的鉀元素含量，從增大脫摻雜容量之觀點及減小非脫摻雜容量之觀點而言，較佳為 0.1 質量%以下，更佳為 0.05 質量%以下，尤佳為 0.03 質量%以下。特佳為難石墨化碳質材料實質上不含有鉀元素。又，本發明之難石墨化碳質材料的鐵元素含量，從增大脫摻雜容量之觀點及減小非脫摻雜容量之觀點而言，較佳為 0.02 質量%以下，更佳為 0.015 質量%以下，尤佳為 0.01 質量%以下。特佳為難石墨化碳質材料實質上不含有鐵元素。此處，所謂的實質上不含有，係意指後述螢光 X 射線分析(例如使用島津製作所製「LAB CENTER XRF-1700」之分析)的檢測極限值以下者。若鉀元素含量及鐵元素含量為上述之值以下，則於使用難石墨化碳質材料的非水電解質二次電池中，可得到充分的脫摻雜容量及非脫摻雜容量。再者，可避免因為此等之金屬元素溶出至電解液中而再析出時短路所造成的非水電解質二次電池之安全性問題。鉀元素含量及鐵元素含量之測定的詳細內容係如實施例中記載。

【0028】 < 吸濕量 >

本發明之難石墨化碳質材料的吸濕量較佳為 10000ppm 以下，更佳為 9000ppm 以下，特佳為 8000ppm 以下。吸濕量愈少，吸附於難石墨化碳質材料的水分愈

減少，吸附於難石墨化碳質材料的鋰離子愈增加，故較佳。又，吸濕量愈少，愈可減低因所吸附的水分與鋰離子之反應所致的自我放電，故較佳。難石墨化碳質材料的吸濕量，例如可藉由減少難石墨化碳質材料中所含有的氧原子之量而減小。難石墨化碳質材料的吸濕量，例如可使用卡耳費雪(Karl Fischer)等進行測定。吸濕量之測定的詳細內容係如實施例中記載。

【0029】 < 難石墨化碳質材料之製造方法 >

本發明之難石墨化碳質材料之製造方法包含：將碳前驅物(例如，植物起源的碳前驅物)進行酸處理之步驟，及將經酸處理的碳前驅物在 1100℃~1400℃ 的惰性氣體環境下煅燒之步驟。

【0030】 < 碳前驅物 >

所謂的「碳前驅物」，如先前記載，係例如酚樹脂、呋喃樹脂、瀝青、焦油及植物起源的碳前驅物。於本發明中，碳前驅物較佳為植物起源的碳前驅物。

所謂的「植物起源的碳前驅物」，如先前記載，係意指炭化前的植物起源物質或炭化後的植物起源物質(來自植物的炭)。成為原料的植物(植物原料)係沒有特別的限定。可將如先前例示的植物單獨或 2 種以上組合使用。於此等之中，較佳為容易大量取得的椰子殼。

【0031】 椰子殼係沒有特別的限定。可將如先前例示的椰子殼單獨或組合使用。被利用作為食品、洗劑原料、生質柴油原料等而大量產生的生質廢棄物之椰子及棕櫚的椰子殼係特佳。

【0032】將植物原料炭化之方法，亦即，製造來自植物的炭之方法，係沒有特別的限定。例如，可藉由將植物原料在 300℃ 以上的惰性氣體環境下熱處理(以下，亦稱為「初步煅燒」)而進行。

【0033】又，亦可以炭(例如，椰子殼炭)之形態取得。

【0034】一般而言，植物原料含有許多的鹼金屬元素(例如，鉀、鈉)、鹼土類金屬元素(例如，鎂、鈣)、過渡金屬元素(例如，鐵、銅)及非金屬元素(例如，磷)等。若將含有許多的如此之金屬元素及非金屬元素的難石墨化碳質材料用作為負極材料，則會對非水電解質二次電池的電化學特性或安全性造成不良影響。

【0035】< 酸處理 >

因此，本發明之難石墨化碳質材料之製造方法包含將碳前驅物(例如，植物起源的碳前驅物)進行酸處理之步驟。此處，藉由將碳前驅物(例如，植物起源的碳前驅物)進行酸處理而使前述碳前驅物中的金屬元素及/或非金屬元素之含量降低者，在以下亦稱為脫灰。

【0036】酸處理之方法，亦即，脫灰之方法，係沒有特別的限定。例如，可使用：使用含有鹽酸、硫酸等之礦酸、醋酸、甲酸等之有機酸等的酸性水，將金屬部分予以萃取脫灰之方法(液相脫灰)；使暴露於含有氯化氫等之鹵素化合物的高溫之氣相中而進行脫灰之方法(氣相脫灰)。

【0037】< 液相脫灰 >

作為液相脫灰，較佳為將碳前驅物(例如，植物起源的碳前驅物)浸漬於有機酸水溶液中，自碳前驅物使鹼金屬元素、鹼土類金屬元素及/或非金屬元素溶出而去除者。

【0038】若將含有此等金屬元素的碳前驅物(例如，植物起源的碳前驅物)予以炭化，則有在炭化時所需要的碳質被分解之情況。又，由於磷等之非金屬元素係容易氧化，炭化物之表面的氧化度會變化，炭化物的性質形狀會大幅變化，故不宜。再者，若於炭化碳前驅物後進行液相脫灰，則亦有磷、鈣及鎂無法充分去除之情況。又，取決於炭化物中的金屬元素及/或非金屬元素之含量，液相脫灰實施時間或液相脫灰後的炭化物中之金屬元素及/或非金屬元素的殘存量係大不相同。因此，較佳為在炭化前充分去除碳前驅物中的金屬元素及/或非金屬元素之含量。亦即，於液相脫灰中，作為「碳前驅物(例如，植物起源的碳前驅物)」，較佳為使用炭化前的物質(例如，植物起源物質)。

【0039】液相脫灰中所使用的有機酸較佳為不含磷或硫、鹵素等之成為雜質源的元素。有機酸不含磷或硫、鹵素等之元素時，由於省略液相脫灰後的水洗，即使為將有機酸殘存的碳前驅物予以炭化之情況，也得到能適用作為碳材料之炭化物而有利。又，使用後的有機酸之廢液處理，由於不使用特別的裝置，能比較容易地進行而有利。

【0040】作為有機酸之例，可舉出飽和羧酸，例如甲酸、醋酸、丙酸、草酸、酒石酸、檸檬酸等，不飽和羧酸，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、馬來酸、富馬酸等，芳香族羧酸，例如苯甲酸、苯二甲酸、苯甲酸等。從取得可能性、酸性度所致之腐蝕及對人體的影響之觀點而言，較佳為醋酸、草酸及檸檬酸。

【0041】於本發明中，從溶出的金屬化合物之溶解度、廢棄物之處理、環境適合性等之觀點而言，有機酸係與水性溶液混合而作為有機酸水溶液使用。作為水性溶液，可舉出水、水與水溶性有機溶劑之混合物等。作為水溶性有機溶劑，例如可舉出甲醇、乙醇、丙二醇、乙二醇等之醇。

【0042】作為有機酸水溶液中的酸之濃度，係沒有特別的限定。可按照所用的酸之種類，調節濃度而使用。於本發明中，通常以有機酸水溶液的總量為基準，使用0.001質量%~20質量%，較佳為0.01質量%~18質量%，特佳為0.02質量%~15質量%之範圍的酸濃度之有機酸水溶液。若酸濃度為上述範圍內，則能以得到恰當的金屬元素及/或非金屬元素之溶出速度的實用時間進行液相脫灰。又，由於碳前驅物中之酸的殘留量變少，故對於以後的製品之影響亦變少。

【0043】有機酸水溶液之pH較佳為3.5以下，更佳為3以下。有機酸水溶液之pH不超過上述之值時，金屬元素及/或非金屬元素在有機酸水溶液中的溶解速度不降低，可有效率地進行金屬元素及/或非金屬元素之去除。

【0044】浸漬碳前驅物時的有機酸水溶液之溫度係沒有特別的限定。較佳為 $45^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $50^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$ ，特佳為 $60^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 之範圍。由於浸漬碳前驅物時的有機酸水溶液之溫度只要是上述範圍內，則可抑制所使用的酸之分解，得到實用時間的液相脫灰之實施成為可能的金屬元素之溶出速度，故較佳。又，由於能不使用特殊的裝置來進行液相脫灰，故較佳。

【0045】作為將碳前驅物浸漬於有機酸水溶液的時間，係可依據所使用的酸而適宜調節。於本發明中，從經濟性及脫灰效率之觀點而言，浸漬時間通常為 $1 \sim 100$ 小時，較佳為 $2 \sim 80$ 小時，更佳為 $2.5 \sim 50$ 小時之範圍。

【0046】相對於有機酸水溶液之質量，所浸漬的碳前驅物之質量的比例係可依據所使用的有機酸水溶液之種類、濃度及溫度等而適宜調節，通常為 0.1 質量%~ 200 質量%，較佳為 1 質量%~ 150 質量%，更佳為 1.5 質量%~ 120 質量%之範圍。若為上述範圍內，則已溶出至有機酸水溶液中的金屬元素及/或非金屬元素係難以自有機酸水溶液中析出，由於對於碳前驅物的再附著係被抑制，故較佳。又，若為上述範圍內，則由於容積效率成為恰當，故從經濟的觀點而言較佳。

【0047】作為進行液相脫灰之環境，並沒有特別的限定，可依據浸漬所使用的方法而異。於本發明中，液相脫灰通常在大氣環境中實施。

【0048】此等操作可較佳為重複進行 1 次~ 5 次，更佳為重複進行 2 次~ 4 次。

【0049】於本發明，在液相脫灰後，視需要可進行洗淨步驟及/或乾燥步驟。

【0050】〈氣相脫灰〉

作為氣相脫灰，較佳為將碳前驅物(例如，植物起源的碳前驅物)在含有鹵素化合物的氣相中予以熱處理。於氣相脫灰中，在熱處理時若伴隨碳前驅物的急遽熱分解反應，則會因熱分解成分之產生而氣相脫灰效率降低，同時因所產生的熱分解成分而污染熱處理裝置內，在穩定運轉上發生障礙。從此等之觀點而言，作為「碳前驅物(例如，植物起源的碳前驅物)」，較佳為使用炭化後的物質(例如，植物起源物質)。

【0051】氣相脫灰所使用的鹵素化合物係沒有特別的限制。例如，可使用氟、氯、溴、碘、氟化氫、氯化氫、溴化氫、溴化碘、氟化氯(ClF)、氯化碘(ICl)、溴化碘(IBr)、氯化溴(BrCl)及彼等之混合物。亦可使用藉由熱分解而產生此等的鹵素化合物之化合物、或彼等之混合物。從供給穩定性及所使用的鹵素化合物之穩定性的觀點而言，較佳為使用氯化氫。

【0052】於氣相脫灰中，可混合鹵素化合物與惰性氣體而使用。惰性氣體只要是與構成碳前驅物(例如，植物起源的碳前驅物)的碳成分不反應之氣體，則沒有特別的限制。例如，可使用氮、氬、氫、氦或彼等之混合氣體。從供給穩定性及經濟性之觀點而言，較佳為使用氮。

【0053】於氣相脫灰中，鹵素化合物與惰性氣體之混合比只要是能達成充分的脫灰，則沒有限定。例如，

從安全性、經濟性及在碳中的殘留性之觀點而言，相對於惰性氣體，鹵素化合物之量較佳為 0.01~10.0 體積%，更佳為 0.05~8.0 體積%，特佳為 0.1~5.0 體積%。

【0054】氣相脫灰之溫度係可依據為脫灰對象之碳前驅物(例如，植物起源的碳前驅物)而改變，但從得到所欲的氧元素含量及比表面積之觀點而言，例如可在 500~950℃、較佳在 600~940℃、更佳在 650~940℃、特佳在 850~930℃ 實施。脫灰溫度若為上述範圍內，則得到良好的脫灰效率，可充分地脫灰，可避免鹵素化合物所致的活化。

【0055】氣相脫灰之時間係沒有特別的限制。從反應設備的經濟效率、碳分的構造保持性之觀點而言，例如為 5~300 分鐘，較佳為 10~200 分鐘，更佳為 20~150 分鐘。

【0056】成為氣相脫灰的對象之碳前驅物(例如，植物起源的碳前驅物)的粒徑係沒有特別的限定。粒徑過小時，將含有所去除的鉀等之氣相與碳前驅物予以分離者可能變困難，故粒徑的平均值之下限較佳為 100 μm 以上，更佳為 300 μm 以上，特佳為 500 μm 以上。又，粒徑的平均值之上限，從在混合氣體氣流中的流動性之觀點而言，較佳為 10000 μm 以下，更佳為 8000 μm 以下，特佳為 5000 μm 以下。此處，粒徑之測定的詳細內容係如實施例中記載。

【0057】用於氣相脫灰的裝置，只要是可將碳前驅物(例如，植物起源的碳前驅物)與含有鹵素化合物之氣

相一邊混合一邊加熱之裝置，則沒有特別的限定。例如，可採用流動爐，使用藉由流動床等的連續式或分批式之層內流通方式。氣相之供給量(流動量)亦沒有特別的限定。從在混合氣體氣流中的流動性之觀點而言，碳前驅物(例如，植物起源的碳前驅物)每 1g 較佳為供給 1mL/分鐘以上之氣相，更佳為 5mL/分鐘以上之氣相，特佳為 10mL/分鐘以上之氣相。

【0058】於氣相脫灰中，較佳為在含有鹵素化合物的惰性氣體環境中之熱處理(以下亦稱為「鹵素熱處理」)之後，進一步進行在鹵素化合物不存在下之熱處理(以下亦稱為「氣相脫氧處理」)。藉由前述鹵素熱處理，由於在碳前驅物(例如，植物起源的碳前驅物)中含有鹵素，故較佳為藉由氣相脫氧處理而去除碳前驅物中所含有的鹵素。具體而言，氣相脫氧處理係較佳為在不含鹵素化合物的惰性氣體環境中，通常以 500℃~940℃，較佳為 600~940℃，尤佳為 650~940℃，特佳為 850~930℃ 進行熱處理而進行。此熱處理之溫度較佳為以與先前進行的鹵素熱處理之溫度相同或比其更高的溫度進行。例如，於鹵素熱處理後，藉由遮斷鹵素化合物之供給而進行熱處理，可進行氣相脫氧處理。又，氣相脫氧處理之時間係沒有特別的限定。較佳為 5 分鐘~300 分鐘，更佳為 10 分鐘~200 分鐘，特佳為 10 分鐘~100 分鐘。

【0059】本發明中的酸處理係去除(脫灰)碳前驅物(例如，植物起源的碳前驅物)中所含有的鉀、鐵等者。酸處理後所得之碳前驅物中所含有的鉀元素含量，較佳

為減低至 0.1 質量%以下，更佳為 0.05 質量%以下，尤佳為 0.03 質量%以下。特佳為將鉀元素含量減低至難石墨化碳質材料實質上不含有之程度為止。又，酸處理後所得之碳前驅物中所含有的鐵元素含量，較佳為減低至 0.02 質量%以下，更佳為 0.015 質量%以下，尤佳為 0.01 質量%以下。特佳為將鐵元素含量減低至難石墨化碳質材料實質上不含有之程度為止。此處，所謂的實質上不含有，係意指為後述之螢光 X 射線分析(例如使用島津製作所製「LAB CENTER XRF-1700」之分析)的檢測極限值以下者。若鉀元素含量及鐵元素含量為上述之值以下，則如先前記載，可得到充分的脫摻雜容量及非脫摻雜容量，可避免非水電解質二次電池的安全性問題。鉀元素含量及鐵元素含量之測定的詳細內容係如實施例中記載。

【0060】於本發明的酸處理中，脫灰同時去除碳成分的一部分。具體而言，若為液相脫灰，則碳成分之一部分係藉由溶出而被去除，若為氣相脫灰，則碳成分的一部分係藉由氯活化而被去除。此經去除的部分係在後述的煅燒步驟後造成團簇化鋰的吸藏點。

【0061】本發明中酸處理係進行至少 1 次。也可使用相同或不同的酸，進行 2 次以上的酸處理。

【0062】為酸處理的對象之碳前驅物(例如，植物起源的碳前驅物)係炭化前的物質(例如，植物起源物質)或炭化後的物質(例如，植物起源物質)，但當藉由液相脫灰進行酸處理時，從碳成分的溶出之增加，亦即，鋰吸

藏點的增加之觀點而言，較佳為在炭化前之原料(例如，植物原料)本身進行液相脫灰。

【0063】當酸處理後的碳前驅物為尚未交給炭化處理的碳前驅物時，亦即，為將炭化前的原料(例如，植物原料)予以酸處理後的碳前驅物時，接著係施予炭化處理。炭化方法係如先前記載，並沒有特別的限定。例如，可藉由將經酸處理的炭化前之原料(例如，植物原料)在300℃以上的惰性氣體環境下熱處理(初步煅燒)而進行。

【0064】碳前驅物(例如，植物起源的碳前驅物)係視需要被粉碎及分級，調整其平均粒徑。粉碎步驟及分級步驟較佳為在酸處理之後實施。

【0065】<粉碎>

從電極製作時的塗布性之觀點而言，較佳為於粉碎步驟中，將碳前驅物(例如，植物起源的碳前驅物)粉碎到使煅燒步驟後的平均粒徑例如成為3~30 μm 之範圍。亦即，將本發明之難石墨化碳質材料的平均粒徑(D_{v50})例如調整至3~30 μm 之範圍。若難石墨化碳質材料的平均粒徑為3 μm 以上，則可抑制微粉增加而比表面積增加、與電解液的反應性變高而為即使充電也不放電的容量之不可逆容量增加、正極之容量成為無用的比例增加之傾向。又，使用所得之難石墨化碳質材料製造負極時，可充分地確保在碳質材料之間所形成的空隙，可確保電解液中的鋰離子之良好移動。本發明之碳質材料的平均粒徑(D_{v50})較佳為3 μm 以上，更佳為4 μm 以上，特佳為5 μm 以上。另一方面，平均粒徑若為30 μm 以下，則粒

子內的鋰離子之擴散自由行程少，可急速的充放電而較佳。再者，於鋰離子二次電池中，爲了輸入輸出特性之提高，重要的是增大電極面積，因此於電極調製時必須減薄活性物質對於集電板的塗布厚度。爲了減薄塗布厚度，必須減小活性物質的粒徑。從如此的觀點而言，平均粒徑較佳爲 $30\mu\text{m}$ 以下，更佳爲 $19\mu\text{m}$ 以下，尤佳爲 $17\mu\text{m}$ 以下，尤更佳爲 $16\mu\text{m}$ 以下，特佳爲 $15\mu\text{m}$ 以下。

【0066】再者，碳前驅物(例如，植物起源的碳前驅物)係因後述的正式煅燒之條件，而收縮 $0\sim 20\%$ 左右。因此，爲了使煅燒後的平均粒徑成爲 $3\sim 30\mu\text{m}$ ，較佳爲將碳前驅物的平均粒徑調整至比所欲的煅燒後之平均粒徑更大 $0\sim 20\%$ 左右之粒徑。因此，較佳爲以粉碎後的平均粒徑較佳成爲 $3\sim 36\mu\text{m}$ ，更佳成爲 $3\sim 22.8\mu\text{m}$ ，尤佳成爲 $3\sim 20.4\mu\text{m}$ ，尤更佳成爲 $3\sim 19.2\mu\text{m}$ ，特佳成爲 $3\sim 18\mu\text{m}$ 之方式進行粉碎。

【0067】碳前驅物由於即使實施後述的煅燒步驟也不溶解，故粉碎步驟的順序係沒有特別的限定。若考慮在酸處理中的碳前驅物之回收率(產率)，則較佳爲在酸處理後實施，從使碳質材料的比表面積充分減低之觀點而言，較佳爲在煅燒步驟之前實施。然而，亦不排除在酸處理前或煅燒步驟後實施粉碎步驟。

【0068】用於粉碎步驟的粉碎機係沒有特別的限定。例如，可使用噴射磨機、球磨機、鎚碎機或棒磨機等。從微粉的發生少之觀點而言，較佳爲具備分級機能之噴射磨機。使用球磨機、鎚磨機或棒磨機等時，可藉由在粉碎步驟後進行分級而去除微粉。

【0069】 < 分級 >

藉由分級步驟，可更正確地調整碳質材料的平均粒徑。例如，可去除粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下的粒子。

【0070】 藉由分級而去除粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下的粒子時，於本發明之難石墨化碳質材料中，較佳為使粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下的粒子成為含量 3 體積 % 以下。粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下的粒子之去除只要是在粉碎後，則沒有特別的限定，但較佳為在粉碎中與分級同時地進行。於本發明之難石墨化碳質材料中，從使比表面積降低、使不可逆容量降低之觀點而言，粒徑 $1\mu\text{m}$ 以下的粒子之含量較佳為 3 體積 % 以下，更佳為 2.5 體積 % 以下，特佳為 2.0 體積 % 以下。

【0071】 分級方法係沒有特別限制。例如，可舉出使用篩之分級、濕式分級、乾式分級。作為濕式分級機，例如可舉出利用重力分級、慣性分級、水力分級、離心分級等之原理的分級機。作為乾式分級機，可舉出利用沈降分級、機械分級、離心分級等之原理的分級機。

【0072】 粉碎步驟與分級步驟亦可使用一個裝置實施。例如，可使用具備乾式的分級機能之噴射磨機，實施粉碎步驟與分級步驟。再者，亦可使用粉碎機與分級機為獨立的裝置。此時，亦可連續地進行粉碎與分級，但也可不連續地進行粉碎與分級。

【0073】 < 煅燒 >

視情況進行粉碎及分級後，藉由將已實施酸處理及炭化處理的碳前驅物予以煅燒，可製造本發明之難石墨化碳質材料。煅燒步驟係自室溫起升溫到指定的煅燒溫

度爲止後，於煅燒溫度進行煅燒之步驟。可將上述碳前驅物在(a)1100~1400℃煅燒(正式煅燒)，或也可將上述碳前驅物在(b)低於350~1100℃煅燒(預備煅燒)後，進一步在1100~1400℃煅燒(正式煅燒)。以下，依順序說明預備煅燒及正式煅燒的程序之一例。

【0074】<預備煅燒>

本發明之難石墨化碳質材料之製造方法中的預備煅燒步驟，例如可藉由將已實施酸處理及炭化處理的碳前驅物在350~低於1100℃溫度煅燒而進行。利用預備煅燒而去除揮發分(例如，CO₂、CO、CH₄及H₂等)及焦油分，藉此可減低正式煅燒中的彼等之發生、減輕煅燒器之負擔。預備煅燒溫度通常爲350~低於1100℃，較佳爲400~低於1100℃。預備煅燒係可依照通常的預備煅燒之程序而進行。具體而言，預備煅燒係可在惰性氣體環境中進行，作爲惰性氣體，可舉出氮或氬等。又，預備煅燒亦可在減壓下進行，例如可在10KPa以下進行。預備煅燒之時間係沒有特別的限定，通常爲0.5~10小時，較佳爲1~5小時。

【0075】再者，於本發明之難石墨化碳質材料之製造方法中進行預備煅燒時，認爲在預備煅燒步驟中發生焦油成分及烴系氣體對於碳前驅物之被覆。認爲藉由此碳質被膜，而難石墨化碳質材料之比表面積較佳地減少。

【0076】<正式煅燒>

本發明之難石墨化碳質材料之製造方法中的正式煅燒步驟，係可依照通常的正式煅燒之程序而進行，在正式煅燒後得到難石墨化碳質材料。

【0077】正式煅燒溫度通常為 1100~1400℃，較佳為 1200~1380℃，更佳為 1250~1350℃。正式煅燒係可在惰性氣體環境中進行，作為惰性氣體，可舉出氮或氫等。又，亦可於含有鹵素氣體的惰性氣體中進行正式煅燒。再者，正式煅燒也可在減壓下，例如在 10KPa 以下進行。正式煅燒的時間係沒有特別的限定，例如為 0.05~10 小時，較佳為 0.05~8 小時，更佳為 0.05~6 小時。

【0078】還有，於本發明之難石墨化碳質材料之製造方法中不進行預備煅燒時，認為在正式煅燒步驟中發生焦油成分及烴系氣體對於碳前驅物之被覆。

【0079】於本發明中，煅燒碳前驅物時，可與揮發性有機物混合而煅燒。藉由與揮發性有機物混合而煅燒，可使自碳前驅物所得的難石墨化碳質材料之比表面積對於鋰離子二次電池用負極材料來說成為更合適的比表面積。

【0080】＜揮發性有機物＞

本發明中可使用的揮發性有機物，只要是在 800℃ 灰化時，以灰化前的揮發性有機物之質量為基準，殘炭率小於 5 質量%且常溫為固體之揮發性有機物，則沒有特別的限定，但較佳為產生能使自碳前驅物所製造的難石墨化碳質材料之比表面積減低的揮發物質(例如，烴系氣體或焦油成分)。揮發性有機物中能使比表面積減低之揮發物質的含量係沒有特別的限定，但以揮發性有機物的質量為基準，通常為 1~20 質量%，較佳為 3~15 質量%。還有，於本說明書中，常溫係指 25℃。

【0081】作為揮發性有機物，可舉出熱塑性樹脂或低分子有機化合物。更具體而言，作為熱塑性樹脂，可舉出聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚(甲基)丙烯酸或聚(甲基)丙烯酸酯等，作為低分子有機化合物，可舉出甲苯、二甲苯、均三甲苯、苯乙烯、萘、菲、蒽或芘等。從揮發、在煅燒溫度熱分解時不將碳前驅物的表面予以氧化活化之觀點而言，作為熱塑性樹脂，較佳為聚苯乙烯、聚乙烯或聚丙烯，作為低分子有機化合物，較佳為萘、菲、蒽或芘。從由於在常溫下揮發性小而安全上良好之觀點而言，更佳為使用萘、菲、蒽或芘。

【0082】殘炭率係可藉由將試料在惰性氣體中灼燒後的灼燒殘分之碳量予以定量而測定。所謂的灼燒，係意指將揮發性有機物約 1g(將此正確的質量設為 $W_1(g)$)置入坩堝內，一邊以 1 分鐘使 20 公升的氮氣流動，一邊在電爐中以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 將坩堝升溫到 800°C 為止，然後在 800°C 保持 1 小時者。將此時的殘存物作為灼燒殘分，將其質量設為 $W_2(g)$ 。

【0083】接著，針對上述灼燒殘分，依據 JIS M8819 中規定之方法，進行元素分析，測定碳的質量比例 $P_1(\%)$ 。殘炭率 $P_2(\%)$ 係藉由以下之式算出。

$$P_2 = P_1 \times \frac{W_2}{W_1}$$

【0084】混合碳前驅物與揮發性有機物而煅燒時，較佳為以 97:3~40:60 之質量比混合碳前驅物與揮發性有機物。此混合比更佳為 95:5~60:40，特佳為 93:7~80:20。

藉由將混合比設為上述範圍內，可使難石墨化碳質材料之比表面積充分減低，另一方面，可避免比表面積之減低效果飽和而浪費地消耗揮發性有機物。

【0085】碳前驅物與揮發性有機物之混合係可在碳前驅物的粉碎前或粉碎後之任一階段中進行。於碳前驅物的粉碎前進行混合時，藉由將碳前驅物與揮發性有機物同時地計量供給至粉碎裝置，可同時進行粉碎與混合。亦較佳為於碳前驅物的粉碎後，混合揮發性有機物。此時的混合方法只要是將兩者均勻混合之手法，則可為任何的混合方法。

【0086】揮發性有機物較佳為以粒子之形狀混合，但粒子的形式或粒徑係沒有特別的限定。從使均勻地分散於經粉碎的碳前驅物中之觀點而言，揮發性有機物的平均粒徑較佳為 $0.1\sim 2000\mu\text{m}$ ，更佳為 $1\sim 1000\mu\text{m}$ ，特佳為 $2\sim 600\mu\text{m}$ 。

【0087】碳前驅物與揮發性有機物之混合物，只要是得到本發明之難石墨化碳質材料的效果，亦即，只要是難石墨化碳質材料之比表面積減低，則亦可包含碳前驅物及揮發性有機物以外的其它成分。例如，可包含天然石墨、人造石墨、金屬系材料、合金系材料或氧化物系材料。其它成分的含量係沒有特別的限定，相對於碳前驅物與揮發性有機物之混合物 100 質量份，較佳為 50 質量份以下，更佳為 30 質量份以下，尤佳為 20 質量份以下，特佳為 10 質量份以下。

【0088】 < 非水電解質二次電池用負極材料 >

本發明之非水電解質二次電池用負極材料係包含本發明之難石墨化碳質材料而成。

【0089】 < 負極電極之製造 >

包含本發明之難石墨化碳質材料的負極電極材料，係可藉由在難石墨化碳質材料中添加黏合劑(黏結劑)、適量添加適當溶劑、並進行混煉作成爲電極合劑後，於由金屬板等所構成之集電板上塗布電極合劑並進行乾燥、加壓成形而製造。藉由使用本發明之難石墨化碳質材料，即使不特別地添加導電助劑，也能製造具有高導電性的電極。然而，爲了賦予更高的導電性，視需要亦可在電極合劑之調製時添加導電助劑。

【0090】 作爲導電助劑，可使用導電性的碳黑、氣相成長碳纖維(VGCF)、奈米管等。導電助劑之添加量亦隨著所使用的導電助劑之種類而不同，但較佳爲 0.5~10 質量%(此處，活性物質(難石墨化碳質材料)量+黏合劑量+導電助劑量=100 質量%)，更佳爲 0.5~7 質量%，特佳爲 0.5~5 質量%。藉由將導電助劑之添加量設爲上述範圍內，電極合劑中的導電助劑之分散不變差，可得到所期待的導電性。

【0091】 作爲所添加的黏合劑，只要是不與電解液反應者，則沒有特別的限定。例如，可舉出 PVDF(聚偏二氟乙烯)、聚四氟乙烯及 SBR(苯乙烯·丁二烯·橡膠)與 CMC(羧甲基纖維素)之混合物等。其中，PVDF 係附著於活性物質表面的 PVDF 阻礙鋰離子移動者少，可得

到良好的輸入輸出特性而較佳。黏合劑之添加量亦隨著所使用的黏合劑之種類而不同，但於 PVDF 系之黏合劑中，以難石墨化碳質材料、黏合劑及導電助劑之總質量為基準，較佳為 3~13 質量%，更佳為 3~10 質量%。藉由將黏合劑之添加量設為上述範圍內，可避免以下的問題：所得之電極的電阻變大而電池的內部電阻變大，電池特性降低，或負極材料粒子彼此及負極材料粒子與集電板之結合變不充分。

【0092】為了將 PVDF 溶解而形成漿料，較宜使用 N-甲基吡咯啉酮(NMP)等之極性溶劑作為溶劑。又，為了形成 SBR 等之水性乳液或 CMC 等之水溶液，作為溶劑，較宜使用水。於使用水作為溶劑的黏合劑中，多混合使用 SBR 與 CMC 之混合物等之複數的黏合劑。以所使用的黏合劑之總質量為基準，溶劑之添加量較佳為 0.5~5 質量%，更佳為 1~4 質量%。

【0093】電極活性物質層基本上係形成在集電板之兩面，視需要亦可為單面。活性物質層(每一面)的厚度較佳為 10~80 μm ，更佳為 20~75 μm ，特佳為 20~60 μm 。藉由將此厚度設為上述範圍內，由於集電板或隔板等只要少量便已足夠，故可實現高容量化，另一方面，由於可寬廣地確保與配對電極相向的電極面積，故可得到高的輸入輸出特性。

【0094】<非水電解質二次電池>

本發明之非水電解質二次電池係包含本發明之非水電解質二次電池用負極材料而成。使用包含本發明之難

石墨化碳質材料而成之非水電解質二次電池用負極材料而製造的經充滿電之非水電解質二次電池，係同時顯示高的充電容量以及高的充放電效率。

【0095】使用本發明之難石墨化碳質材料，形成非水電解質二次電池用的負極材料時，正極材料、隔板及電解液等之構成電池的其它材料係沒有特別的限定。作為非水溶劑二次電池所習用或提案的各種材料係可使用。

【0096】例如，作為正極材料，較佳為層狀氧化物系(以 LiMO_2 表示者，M 為金屬；例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 或 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mo}_z\text{O}_2$ (此處，x、y、z 表示組成比))、橄欖石系(以 LiMPO_4 表示者，M 為金屬；例如 LiFePO_4 等)、尖晶石系(以 LiM_2O_4 表示，M 為金屬；例如 LiMn_2O_4 等)之複合金屬硫屬化合物，亦可按照需要混合此等之硫屬化合物。藉由將此等正極材料與適當黏結劑及賦予電極導電性用的碳材料一起成形，在導電性之集電材上形成層，而形成正極。

【0097】與此等正極及負極組合使用的非水溶劑型電解液，一般係藉由在非水溶劑中溶解電解質而形成。作為非水溶劑，例如可使用一種或組合二種以上的碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、 γ -丁基內酯、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、環丁砜或 1,3-二氧戊環等的有機溶劑而使用。又，作為電解質，使用 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 或 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等。

【0098】非水電解質二次電池一般係藉由將如上述所形成的正極與負極，視需要地隔著由不織布、其它多孔質材料等所構成之透液性隔板，使相向並浸漬於電解液中而形成。作為隔板，可使用二次電池中通常使用之由不織布、其它的多孔質材料所構成之透過性隔板。或者，代替隔板，或與隔板一起，使用由含浸有電解液的聚合物凝膠所構成之固體電解質。

【0099】本說明書中所謂的「經充滿電之非水電解質二次電池」，係意指組裝本發明之非水電解質二次電池，將鋰充電(摻雜)至負極直到在 ^7Li 核-固體 NMR 分析中看到金屬鋰的析出之跟前為止之非水電解質二次電池者，通常意指已以一定的電流值充電至負極活性物質的每質量為 580~700mAh/g 之範圍之非水電解質二次電池者。

【0100】< 氧元素含量 >

於本發明之非水電解質二次電池中，難石墨化碳質材料的氧元素含量愈少愈佳。由元素分析所得之分析值通常為 0.25 質量%以下，較佳為 0.24 質量%以下。難石墨化碳質材料更佳為實質上不含有氧元素。此處，所謂的實質上不含有，係意指為後述的元素分析法(惰性氣體熔解-熱傳導法)的檢測極限之 10^{-6} 質量%以下。如先前記載，若氧元素含量為上述之值以下，則可抑制鋰離子的利用效率之降低。

【0101】又，如先前記載，氧元素含量之調整方法係沒有任何的限定。例如，藉由將植物起源的碳前驅物

在指定之溫度進行酸處理後，與揮發性有機物混合，在 1100℃~1400℃ 之溫度，於惰性氣體環境下煅燒，可調整氧元素含量。氧元素含量之測定的詳細內容係如實施例中記載。

【0102】 < 化學位移值之主共振峰位置 >

針對本發明之非水電解質二次電池中的難石墨化碳質材料，將鋰充電(摻雜)到成為充滿電狀態為止，進行 ^7Li 核-固體 NMR 分析時所觀測之以氯化鋰為基準的化學位移值之主共振峰位置，較佳為大於 115ppm，更佳為大於 118ppm，特佳為大於 120ppm。 ^7Li 核-固體 NMR 分析之詳細內容如實施例中記載。

【0103】 如先前記載，所謂以氯化鋰為基準的化學位移值之主共振峰位置大於 115ppm 者，係意指電池的充電容量高、及由「放電容量/充電容量」所計算出的充放電效率高。由於充放電效率高，在每電池體積的容量或成本方面上變有利。於以氯化鋰為基準的化學位移值之主共振峰位置小於 115ppm 的碳質材料中，非常難以如本發明之難石墨化碳質材料般，帶來非常高的充電容量及非常高的充放電效率這兩者。

【0104】 < 碳前驅物 >

本發明之非水電解質二次電池中的難石墨化碳質材料，如先前記載，例如，來自酚樹脂、呋喃樹脂、瀝青、焦油及植物起源的碳前驅物。

難石墨化碳質材料，較佳為來自植物起源的碳前驅物。於本發明中，所謂的「植物起源的碳前驅物」，係

意指炭化前的植物起源物質或炭化後的植物起源物質(來自植物的炭)。如先前記載，植物原料係沒有特別的限定。可將如先前記載的植物單獨或 2 種以上組合使用。其中，較佳為容易大量取得的椰子殼。

【0105】椰子殼係沒有特別的限定。可將先前例示的椰子殼單獨或組合使用。特佳係作為食品、洗劑原料、生質柴油原料等利用之大量產生的生質廢棄物之椰子及棕櫚的椰子殼係特佳。

【0106】將植物原料炭化之方法，亦即，製造來自植物的炭之方法，係沒有特別的限定。例如，可藉由將植物原料在 300℃ 以上的惰性氣體環境下進行熱處理(以下亦稱為「初步煅燒」)而進行。

【0107】又，亦可以炭(例如，椰子殼炭)之形態取得。

【0108】< 平均面間隔 d_{002} >

本發明之非水電解質二次電池中的難石墨化碳質材料，係使用廣角 X 射線繞射法的 Bragg 式所算出之(002)面的平均面間隔 d_{002} 較佳為 0.36~0.42nm，更佳為 0.38nm~0.40nm，特佳為 0.381nm~0.389nm。若(002)面的平均面間隔 d_{002} 為上述範圍內，則如先前記載，可抑制作為鋰離子電池的輸入輸出特性之降低，可抑制作為電池材料的穩定性之降低，可避免每體積執行容量之降低。為了將平均面間隔調整至上述範圍，例如可在 1100~1400℃ 之範圍內進行給予難石墨化碳質材料的碳前驅物之煅燒溫度。又，亦可使用與聚苯乙烯等的熱分

解性樹脂混合而煅燒之方法。平均面間隔 d_{002} 之測定的詳細內容係如實施例中記載。

【0109】＜比表面積＞

本發明之非水電解質二次電池中的難石墨化碳質材料，係藉由氮吸附 BET3 點法所求得的比表面積較佳為 $1\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $1.2\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ ，特佳為 $1.4\sim 9.5\text{m}^2/\text{g}$ 。若比表面積為上述範圍內，則如先前記載，可藉由後述的煅燒步驟而充分地減低難石墨化碳質材料的微細孔，可充分降低難石墨化碳質材料的吸濕性，可抑制鋰離子的利用效率之降低。比表面積係可藉由控制後述的脫灰步驟之溫度而調整。利用氮吸附 BET3 點法的比表面積之測定的詳細內容係如實施例中記載。

【0110】＜真密度 ρ_{Bt} ＞

本發明之非水電解質二次電池中的難石墨化碳質材料，從提高電池的每質量之容量的觀點而言，藉由丁醇法所測定的真密度 ρ_{Bt} 較佳為 $1.40\sim 1.70\text{g}/\text{cm}^3$ ，更佳為 $1.42\sim 1.65\text{g}/\text{cm}^3$ ，特佳為 $1.44\sim 1.60\text{g}/\text{cm}^3$ 。上述範圍之真密度，例如可藉由將煅燒步驟溫度設為 $1100\sim 1400^\circ\text{C}$ 而得。真密度 ρ_{Bt} 之測定的詳細內容係如實施例中記載。

【0111】＜鉀元素含量及鐵元素含量＞

本發明之非水電解質二次電池中的難石墨化碳質材料之鉀元素含量係如先前記載，較佳為 0.1 質量%以下，更佳為 0.05 質量%以下，尤佳為 0.03 質量%以下，難石墨化碳質材料特佳為實質上不含有鉀元素。又，本發明之非水電解質二次電池中的難石墨化碳質材料之鐵元素

含量係如先前記載，較佳為 0.02 質量%以下，更佳為 0.015 質量%以下，尤佳為 0.01 質量%以下，難石墨化碳質材料特佳為實質上不含有鐵元素。此處，所謂的實質上不含有，係意指為後述螢光 X 射線分析(例如使用島津製作所製「LAB CENTER XRF-1700」之分析)的檢測極限值以下者。若鉀元素含量及鐵元素含量為上述之值以下，則如先前記載，可得到充分的脫摻雜容量及非脫摻雜容量，可避免非水電解質二次電池的安全性問題。鉀元素含量及鐵元素含量之測定的詳細內容如實施例中記載。

【0112】<吸濕量>

本發明之非水電解質二次電池中的難石墨化碳質材料之吸濕量較佳為 10000ppm 以下，更佳為 9000ppm 以下，特佳為 8000ppm 以下。如先前記載，吸濕量愈少，吸附於難石墨化碳質材料的鋰離子愈增加，由於可減低因所吸附的水分與鋰離子之反應所致的自我放電而較佳。難石墨化碳質材料之吸濕量，例如可藉由減少難石墨化碳質材料中所含有的氧原子之量而減小。難石墨化碳質材料之吸濕量，例如可使用卡耳費雪等進行測定。吸濕量之測定的詳細內容係如實施例中記載。

[實施例]

【0113】以下，藉由實施例來具體地說明本發明，惟此等不限定本發明之範圍。還有，以下記載難石墨化碳質材料的物性值之測定法，惟包含實施例在內，本說明書中記載之物性值係以藉由以下之方法所求得之值為基礎。

【0114】<元素分析>

使用堀場製作所股份有限公司製「氧・氮・氫分析裝置 EMGA-930」，進行元素分析。

此裝置之檢測方法係氧：惰性氣體熔解-非分散型紅外線吸收法(NDIR)、氮：惰性氣體熔解-熱傳導度法(TCD)、氫：惰性氣體熔解-非分散型紅外線吸收法(NDIR)，校正係以(氧・氮)Ni 膠囊、TiH₂(H 標準試料)、SS-3(N、O 標準試料)進行，作為前處理，在 250℃、約 10 分鐘，將已測定含水量的試料 20mg 取至 Ni 膠囊中，於元素分析裝置內 30 秒脫氣體後進行測定。試驗係在 3 個試樣進行分析，將平均值當作分析值。

【0115】<⁷Li 核-固體 NMR 分析>

將包含鋰離子以充滿電狀態所摻雜的難石墨化碳質材料之負極自電池中取出，將已擦掉電解液的負極全部填充於 NMR 用樣品管中。⁷Li 核-固體 NMR 分析係使用 BRUKER 製「核磁共振裝置 AVANCE300」進行。測定時以氯化鋰作為基準物質，將此設定成 0ppm。

【0116】<(002)面的平均面間隔 d₀₀₂ 之測定>

使用 RIGAKU 股份有限公司製「MiniFlex II」，將難石墨化碳質材料粉末填充於試料保持器中，將經由 Ni 濾波器所單色化的 CuKα 射線當作射線源，得到 X 射線繞射圖形。繞射圖形的尖峰位置係藉由重心法(求得繞射線的重心位置，以對應於此的 2θ 值，求得尖峰位置之方法)求得，使用標準物質用高純度矽粉末的(111)面之繞射峰進行修正。CuKα 射線的波長為 0.15418nm，藉由以下記載的 Bragg 之公式算出 d₀₀₂。

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (\text{Bragg之公式})$$

【0117】 < 利用氮吸附 BET3 點法的比表面積之測定 >

以下，記載由 BET 之式所導出的近似式。

$$p/[v(p_0-p)] = (1/v_m c) + [(c-1)/v_m c](p/p_0)$$

使用上述的近似式，藉由在液態氮溫度之氮吸附的 3 點法求得 v_m ，藉由下式計算試料的比表面積。

$$\text{比表面積} = \left(\frac{v_m N a}{22400} \right) \times 10^{-18}$$

此時， v_m 係在試料表面上形成單分子層所必要的吸附量 (cm^3/g)， v 係實測的吸附量 (cm^3/g)， p_0 係飽和蒸氣壓， p 係絕對壓， c 係常數 (反映吸附熱)， N 係亞佛加厥數 6.022×10^{23} ， $a(\text{nm}^2)$ 係吸附質分子佔試料表面之面積 (分子佔有剖面積)。

【0118】具體而言，使用日本 BELL 公司製「BELL Sorb Mini」，如以下地測定在液態氮溫度中的氮到難石墨化碳質材料上之吸附量。將經粉碎至粒徑約 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 的難石墨化碳質材料填充於試料管中，於將試料管冷卻至 -196°C 之狀態下，一旦減壓後，在所欲的相對壓力下使氮 (純度 99.999%) 吸附於難石墨化碳質材料。將在各所欲的相對壓力下達到平衡壓力時的試料上所吸附的氮量設為吸附氣體量 v 。

【0119】 < 藉由丁醇法的真密度 ρ_{Bt} 之測定 >

真密度係依照 JIS R 7212 中所規定之方法，藉由丁醇法測定。正確地秤量內容積約 40mL 的附側管之比重瓶的質量(m_1)。接著，在其底部平坦地置入試料，使成為約 10mm 的厚度後，正確地秤量其質量(m_2)。於其中輕輕地添加 1-丁醇，形成自底部起 20mm 左右之深度。接著，對於比重瓶施加輕的振動，確認變得不產生大的氣泡後，置入真空乾燥器中，徐徐地排氣而成為 2.0~2.7kPa。在該壓力下保持 20 分鐘以上，於氣泡之產生停止後取出，再裝滿 1-丁醇，塞住並在恒溫水槽(調節至 $30 \pm 0.03^\circ\text{C}$ 者)中浸 15 分鐘以上，將 1-丁醇之液面對準標線。接著，取出此，充分擦拭外部，冷卻至室溫為止後，正確地秤量質量(m_4)。接著，於相同的比重瓶中僅裝滿 1-丁醇，與前述同樣地浸於恒溫水槽中，對準標線後，秤量質量(m_3)。又，在比重瓶中量取於使用的跟前使沸騰而去除已溶解的氣體之蒸餾水，與前述同樣地浸於恒溫水槽中，對準標線後，秤量質量(m_5)。

真密度 ρ_{Bt} 係藉由下式計算。

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

此時， d 為水在 30°C 的比重(0.9946)。

【0120】<金屬元素含量之測定>

鉀元素含量及鐵元素含量係藉由以下之方法測定。預先調製特定之含有鉀元素及鐵元素的碳試料，使用螢光 X 射線分析裝置，作成鉀 $K\alpha$ 射線的強度與鉀元素含量之關係、及鐵 $K\alpha$ 射線的強度與鐵元素含量之關係的

相關校正曲線。接著，針對試料，測定螢光 X 射線分析中的鉀 $K\alpha$ 射線及鐵 $K\alpha$ 射線之強度，藉由先前作成的校正曲線求得鉀元素含量及鐵元素含量。螢光 X 射線分析係使用島津製作所股份有限公司製「LAB CENTER XRF-1700」，於以下的條件下進行。使用上部照射方式使用保持器，將試料測定面積作成爲直徑 20mm 的圓周內。被測定試料之設置係在內徑 25mm 的聚乙烯製容器之中置入 0.5g 的被測定試料，以浮游生物網壓住背面，以聚丙烯製薄膜覆蓋測定表面，進行測定。X 射線源係設定在 40kV、60mA。針對鉀，於分光結晶中使用 LiF(200)，於檢測器中使用氣體流動型比例係數管，以 8° /分鐘的掃描速度測定 2θ 爲 $90\sim140^\circ$ 之範圍。針對鐵，於分光結晶中使用 LiF(200)，於檢測器中使用閃爍計數器，以 8° /分鐘的掃描速度測定 2θ 爲 $56\sim60^\circ$ 之範圍。

【0121】<吸濕量之測定>

將 10g 經粉碎至粒徑約 $5\sim50\mu\text{m}$ 的難石墨化碳質材料置入樣品管中，於 133Pa 的減壓下，在 120°C 事先乾燥 2 小時，移至 $50\text{mm}\phi$ 的玻璃製培養皿中，在 25°C 、濕度 50% 的恒溫恒濕槽中，暴露指定時間。量取 1g 樣品，用卡耳費雪(三菱化學分析科技公司製)，加熱至 250°C ，在氮氣流下測定含水量。

【0122】實施例 1(液相脫灰、半電池評價)

<碳前驅物之調製>

將 100g 之約 5mm 見方的菲律賓民答那峨島產椰子殼碎片浸漬於 150g 之 7.4 質量%檸檬酸水溶液中，加溫

至 80℃，加熱 4 小時。然後冷卻至室溫為止，藉由過濾而脫液。進行 5 次的此操作而進行脫灰。將經脫灰的椰子殼在真空 1Torr 下，於 80℃ 乾燥 24 小時。將 20g 之如此經脫灰的椰子殼碎片置入坩堝內，使用 Koyo Thermo 製 KTF1100 爐(內徑 70mmΦ)，於氧含量 15ppm 的氮氣流 3L/分鐘(0.012 公尺/秒鐘)之流量下，以 10℃/分鐘升溫到 500℃ 為止，保持 60 分鐘後，花費 6 小時冷卻，於 50℃ 以下取出，得到炭化物。

使用球磨機，將所得之炭化物予以粗粉碎到平均粒徑 10μm 後，使用小型噴射磨機(SEISHIN 股份有限公司企業製，CO-JET 系統 α-mkIII)進行粉碎及分級，得到平均粒徑 9.0μm 的碳前驅物。

【0123】< 難石墨化碳質材料之調製 >

混合 9.1g 之如上述所調製的碳前驅物與 0.9g 之聚苯乙烯(積水化成工業股份有限公司製，平均粒徑 400μm，殘炭率 1.2%)。將 10g 之此混合物置入石墨製鞘(縱 100mm，橫 100mm，高度 50mm)內，於 MOTOYAMA 股份有限公司製高速升溫爐中，於每分鐘 5L 的氮流量下，以每分鐘 60℃ 的升溫速度升溫到 1270℃ 為止後，保持 11 分鐘，自然冷卻。確認爐內溫度降低至 200℃ 以下，自爐內取出難石墨化碳質材料。所回收的難石墨化碳質材料為 7.3g，相對於碳前驅物而言的回收率為 80%。

【0124】< 半電池評價 >

混合 94 質量份之如上述所調製的難石墨化碳質材料、6 質量份之 PVDF(聚偏二氟乙烯)及 90 質量份之

NMP(N-甲基吡咯啉酮)，得到漿料。於厚度 $14\mu\text{m}$ 的銅箔上，塗布所得之漿料，乾燥後加壓，得到厚度 $60\sim 70\mu\text{m}$ 的電極。所得之電極的密度為 $0.9\sim 1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

將負極作為工作電極，使用金屬鋰作為配對電極及參照電極。作為溶劑，以體積比成為 3：7 之方式混合碳酸仲乙酯與碳酸甲乙酯而使用。於此溶劑中，溶解 1mol/L 的 LiPF_6 ，作為電解質使用。於隔板中使用玻璃纖維不織布。於氬氣環境下之手套箱內製作硬幣型電池。

針對上述構成的負極半電池，使用充放電試驗裝置(東洋系統股份有限公司製，「TOSCAT」)，進行充放電試驗。鋰之摻雜係對於活性物質質量，到金屬鋰不析出之特定容量($580\sim 700\text{mAh/g}$)為止，以 30mA/g 之速度進行，完成摻雜。將此時的容量(mAh/g)設為充電容量。接著，對於活性物質質量，以 30mA/g 之速度，對於鋰電位，到成為 1.5V 為止，進行脫摻雜，將此時放電的容量設為放電容量。將放電容量/充電容量的百分率設為充放電效率(初期的充放電效率)，作為電池內的鋰離子之利用效率的指標。此處，所謂的「金屬鋰不析出之特定容量」，係指在 Li-NMR 中未看到金屬鋰的析出之上限的充電容量(mAh/g)。

【0125】針對難石墨化碳質材料，進行 ^7Li 核-固體 NMR 分析，測定氧元素含量、(002)面的平均面間隔 d_{002} 、比表面積、真密度、鉀元素含量及鐵元素含量、以及吸濕量。表 1 中彙總其結果，第 1 圖中顯示 ^7Li 核-固體 NMR 圖。

【0126】實施例 2(氣相脫灰、半電池評價)**< 碳前驅物之調製 >**

將椰子殼擊碎，在 500℃乾餾，得到粒徑 2.36~0.85mm 的椰子殼炭。對於 100g 之此椰子殼炭，一邊以 10L/分鐘之流量供給含有氯化氫氣體 1 體積%的氮氣，一邊在 870℃實施 30 分鐘鹵素熱處理。然後，僅停止氯化氫氣體之供給，一邊以 10L/分鐘之流量供給氮氣，一邊更在 900℃實施 30 分鐘氣相脫氧處理，而得到碳前驅物。

使用球磨機，將所得之碳前驅物予以粗粉碎到平均粒徑 10 μ m 後，使用小型噴射磨機(SEISHIN 股份有限公司企業製，CO-JET 系統 α -mkIII)進行粉碎及分級，得到平均粒徑 9.6 μ m 的碳前驅物。

【0127】< 難石墨化碳質材料之調製 >

混合 9.1g 之如上述所調製的碳前驅物與 0.9g 之聚苯乙烯(積水化成品工業股份有限公司製，平均粒徑 400 μ m，殘炭率 1.2%)。將 10g 之此混合物置入石墨製鞘(縱 100mm，橫 100mm，高度 50mm)內，於 MOTOYAMA 股份有限公司製高速升溫爐中，於每分鐘 5L 的氮流量下，以每分鐘 60℃的升溫速度升溫到 1320℃為止後，保持 11 分鐘，自然冷卻。確認爐內溫度降低至 200℃以下，自爐內取出難石墨化碳質材料。所回收的難石墨化碳質材料為 8.1g，相對於碳前驅物而言的回收率為 89%。

【0128】< 半電池評價 >

混合 94 質量份之如上述所調製的難石墨化碳質材料、6 質量份之 PVDF(聚偏二氟乙烯)及 90 質量份之 NMP(N-甲基吡咯啉酮)，得到漿料。於厚度 $14\mu\text{m}$ 的銅箔上，塗布所得之漿料，乾燥後加壓，得到厚度 $60\sim 70\mu\text{m}$ 的電極。所得之電極的密度為 $0.9\sim 1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

將負極作為工作電極，使用金屬鋰作為配對電極及參照電極。作為溶劑，以體積比成為 3：7 之方式混合碳酸仲乙酯與碳酸甲乙酯而使用。於此溶劑中，溶解 1mol/L 的 LiPF_6 ，作為電解質使用。於隔板中使用玻璃纖維不織布。於氬氣環境下之手套箱內製作硬幣型電池。

針對上述構成的負極半電池，使用充放電試驗裝置(東洋系統股份有限公司製，「TOSCAT」)，進行充放電試驗。鋰之摻雜係對於活性物質質量，到金屬鋰不析出之特定容量($580\sim 700\text{mAh/g}$)為止，以 30mA/g 之速度進行，完成摻雜。將此時的容量(mAh/g)設為充電容量。接著，對於活性物質質量，以 30mA/g 之速度，對於鋰電位，到成為 1.5V 為止，進行脫摻雜，將此時放電的容量作為放電容量。將放電容量/充電容量的百分率設為充放電效率(初期的充放電效率)，作為電池內的鋰離子之利用效率的指標。此處，所謂的「金屬鋰不析出之特定容量」，係指在 Li-NMR 中未看到金屬鋰的析出之上限的充電容量(mAh/g)。

【0129】針對難石墨化碳質材料，進行 ^7Li 核-固體 NMR 分析，測定氧元素含量、(002)面的平均面間隔 d_{002} 、比表面積、真密度、鉀元素含量及鐵元素含量、以及吸濕量。

【0130】實施例 3(氣相脫灰、全電池評價)

使用與實施例 2 同樣之難石墨化碳質材料及負極，實施以下的全電池評價。

【0131】<全電池評價>

使用與實施例 2 相同之負極。

・正極之製作

混合 92 質量份之作為正極活性物質的三元系氧化物($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)、3 質量份之 PVDF(聚偏二氟乙烯)、5 質量份之乙炔黑及 120 質量之 NMP(N-甲基吡咯啉酮)，得到漿料。於厚度 $20\mu\text{m}$ 之鋁箔上，塗布所得之漿料，乾燥後加壓，得到厚度 $75\sim 85\mu\text{m}$ 之電極。所得之電極的密度為 $2.4\sim 2.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。將此電極沖壓(punching)成直徑 14mm 的圓板狀，得到正極板。

【0132】・正極半電池之製作

對於所得之正極，使用金屬鋰作為配對電極及參照電極。作為溶劑，以體積比成為 3：7 之方式混合碳酸仲乙酯與碳酸甲乙酯而使用。於此溶劑中，溶解 1mol/L 的 LiPF_6 ，作為電解質使用。於隔板中使用玻璃纖維不織布。於氬氣環境下之手套箱內製作硬幣型電池。

針對上述構成的負極半電池，使用充放電試驗裝置(東洋系統股份有限公司製，「TOSCAT」)，進行充放電試驗。自正極的鋰脫摻雜，係對於活性物質質量，以 15mA/g 之速度，對於鋰電位，進行到成為 4.2V 為止，將此時的容量設為充電容量。接著，往正極的鋰摻雜，係對於活性物質質量，以 15mA/g 之速度，對於鋰電位，

進行到成爲 3.0V 爲止，將此時的容量設爲放電容量。所得之充電容量爲 174mAh/g，放電容量爲 154mAh/g，以放電容量/充電容量的百分率所算出之充放電效率(初期的充放電效率)爲 88.5%。

【0133】・全電池之製作及評價

以正極(直徑 14mm)不從實施例 2 所得之直徑 15mm 的負極面內露出之方式，隔著由玻璃纖維不織布所構成的隔板，使負極及正極的合劑塗布面相向。此時，每相向面積的負極充電容量(mAh)與正極充電容量(mAh)之比率(負極容量/正極容量)係調整成 1。作爲溶劑，以體積比成爲 3:7 之方式混合碳酸仲乙酯與碳酸甲乙酯而使用。於此溶劑中，溶解 1mol/L 的 LiPF_6 ，作爲電解質使用。於氬氣環境下之手套箱內製作硬幣型電池。

【0134】・充放電試驗

針對上述構成的硬幣型電池(全電池)，使用充放電試驗裝置(東洋系統股份有限公司製，「TOSCAT」)，進行充放電試驗。充電係對於負極活性物質質量，以 30mA/g 之速度，對於鋰電位，進行到成爲 4.2V 爲止，將此時的容量設爲充電容量。接著，放電係對於負極活性物質質量，以 30mA/g 之速度，對於鋰電位，進行到成爲 2.0V 爲止，將此時的容量設爲放電容量。

【0135】針對難石墨化碳質材料，進行 ^7Li 核-固體 NMR 分析，測定氧元素含量、(002)面的平均面間隔 d_{002} 、比表面積、真密度、鉀元素含量及鐵元素含量、以及吸濕量。表 1 中彙總其結果。

【0136】比較例 1(半電池評價)**< 碳前驅物之調製 >**

將 100g 之約 5mm 見方的菲律賓民答那峨島產椰子殼碎片置於坩堝內，使用 Koyo Thermo 製 KTF1100 爐(內徑 70mm Φ)，於氧含量 15ppm 的氮氣流 3L/分鐘(0.012 公尺/秒)之流量下，以 10℃/分鐘升溫到 500℃為止，保持 60 分鐘後，花費 6 小時冷卻，於 50℃以下取出，得到炭化物。

使用球磨機，將所得之炭化物予以粗粉碎至平均粒徑 10 μ m 後，使用小型噴射磨機(SEISHIN 股份有限公司企業製，CO-JET 系統 α -mkIII)進行粉碎及分級，得到平均粒徑 9.0 μ m 的碳前驅物。

將 20g 之如此所得之碳前驅物浸漬於 100g 之 35 質量%鹽酸水溶液中 1 小時後，以 80℃的水洗淨 1 小時，進行 2 次的此操作，而進行脫灰。將經脫灰的椰子殼在真空 1Torr 下，於 80℃乾燥 24 小時。

【0137】< 難石墨化碳質材料之調製 >

混合 9.1g 之如上述所調製的碳前驅物與 0.9g 之聚苯乙烯(積水化成工業股份有限公司製，平均粒徑 400 μ m，殘炭率 1.2%)。將 10g 之此混合物置入石墨製鞘(縱 100mm，橫 100mm，高度 50mm)內，於 MOTOYAMA 股份有限公司製高速升溫爐中，於每分鐘 5L 的氮流量下，以每分鐘 60℃的升溫速度升溫到 1270℃為止後，保持 11 分鐘，自然冷卻。確認爐內溫度降低至 200℃以下，自爐內取出難石墨化碳質材料。所回收的難石墨化碳質材料為 7.6g，相對於碳前驅物而言的回收率為 84%。

【0138】 <半電池評價>

混合 94 質量份之如上述所調製的難石墨化碳質材料、6 質量份之 PVDF(聚偏二氟乙烯)及 90 質量份之 NMP(N-甲基吡咯啉酮)，得到漿料。於厚度 $14\mu\text{m}$ 的銅箔上，塗布所得之漿料，乾燥後加壓，得到厚度 $60\sim70\mu\text{m}$ 的電極。所得之電極的密度為 $0.9\sim1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

將負極作為工作電極，使用金屬鋰作為配對電極及參照電極。作為溶劑，以體積比成為 3：7 之方式混合碳酸仲乙酯與碳酸甲乙酯而使用。於此溶劑中，溶解 1mol/L 的 LiPF_6 ，作為電解質使用。於隔板中使用玻璃纖維不織布。於氬氣環境下之手套箱內製作硬幣型電池。

對於上述構成的負極半電池，使用充放電試驗裝置(東洋系統股份有限公司製，「TOSCAT」)，進行充放電試驗。鋰之摻雜係對於活性物質質量，到金屬鋰不析出之特定容量($450\sim600\text{mAh/g}$)為止，以 30mA/g 之速度進行，完成摻雜。將此時的容量(mAh/g)設為充電容量。接著，對於活性物質質量，以 30mA/g 之速度，對於鋰電位，到成為 1.5V 為止，進行脫摻雜，將此時放電的容量設為放電容量。將放電容量/充電容量的百分率設為充放電效率(初期的充放電效率)，作為電池內的鋰離子之利用效率的指標。此處，所謂的「金屬鋰不析出之特定容量」，係指在 Li-NMR 中未看到金屬鋰的析出之上限的充電容量(mAh/g)。

【0139】針對難石墨化碳質材料，進行 ^7Li 核-固體 NMR 分析，測定氧元素含量、(002)面的平均面間隔

d_{002} 、比表面積、真密度、鉀元素含量及鐵元素含量、以及吸濕量。

【0140】比較例 2(半電池評價)

< 半電池評價 >

混合 94 質量份之 KUREHA 公司製 Carbotron PJ、6 質量份之 PVDF(聚偏二氟乙烯)及 90 質量份之 NMP(N-甲基吡咯啉酮)，得到漿料。於厚度 $14\mu\text{m}$ 的銅箔上，塗布所得之漿料，乾燥後加壓，得到厚度 $60\sim70\mu\text{m}$ 之電極。所得之電極的密度為 $0.9\sim1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

將負極作為工作電極，使用金屬鋰作為配對電極及參照電極。作為溶劑，以體積比成為 3：7 之方式混合碳酸仲乙酯與碳酸甲乙酯而使用。於此溶劑中，溶解 1mol/L 的 LiPF_6 ，作為電解質使用。於隔板中使用玻璃纖維不織布。於氬氣環境下之手套箱內製作硬幣型電池。

針對於上述構成的負極半電池，使用充放電試驗裝置(東洋系統股份有限公司製，「TOSCAT」)，進行充放電試驗。鋰之摻雜係對於活性物質質量，到金屬鋰不析出之特定容量($450\sim600\text{mAh/g}$)為止，以 30mA/g 之速度進行，完成摻雜。將此時的容量(mAh/g)設為充電容量。接著，對於活性物質質量，以 30mA/g 之速度，對於鋰電位，到成為 1.5V 為止，進行脫摻雜，將此時放電的容量設為放電容量。將放電容量/充電容量的百分率設為充放電效率(初期的充放電效率)，作為電池內的鋰離子之利用效率的指標。此處，所謂的「金屬鋰不析出之特定容量」，係指在 Li-NMR 中未看到金屬鋰的析出之上限的充電容量(mAh/g)。

【0141】針對於難石墨化碳質材料，進行 ^7Li 核-固體 NMR 分析，測定氧元素含量、(002)面的平均面間隔 d_{002} 、比表面積、真密度、鉀元素含量及鐵元素含量、以及吸濕量。表 1 中彙總其結果，第 2 圖中顯示 ^7Li 核-固體 NMR 圖。

【 0142】 表 1

	原料	酸處理 (脫灰)	炭化	酸處理 (脫灰)	煅燒	氧元素含量 (質量%)	平均面 間隔 d ₀₀₂ (nm)	比表 面積 (m ² /g)	真密度 (g/cm ³)	鉀元素 含量 (質量%)	鐵元素 含量 (質量%)	吸濕量 (ppm)	化學位移值之 主共振峰位置 (ppm)	充電 (mAh/g)	放電 (mAh/g)	不可逆 容量 (mAh/g)	充放電 效率 (%)
實施例	1	椰子殼	~500℃	—	1270℃	0.21	0.387	5.1	1.50	0.0023	0.0020	7200	123	600	500	100	83.3
	2	椰子殼	~500℃	氣相 (870℃)	1320℃	0.11	0.389	3.8	1.47	0.0020	0.0018	3100	126	589	491	98	83.4
	3	椰子殼	~500℃	氣相 (870℃)	1320℃	0.11	0.389	3.8	1.47	0.0020	0.0018	3100	122	586	488	98	83.3
比較例	1	椰子殼	~500℃	35 質量% HCl	1270℃	0.31	0.388	13	1.48	0.3200	0.0240	12400	107	560	461	99	82.3
	2	Carbotron PJ	—	—	—	0.34	0.381	4.8	1.52	0.0010	0.0012	10200	105	520	427	93	82.1

[產業上的利用可能性]

【0143】包含本發明之難石墨化碳質材料而成之充滿電使用之非水電解質二次電池，係具有非常高的充電容量，同時具有非常高的充放電效率。因此，例如可特別使用於混合動力汽車(HEV)及電動汽車(EV)等之車載用途。

【符號說明】

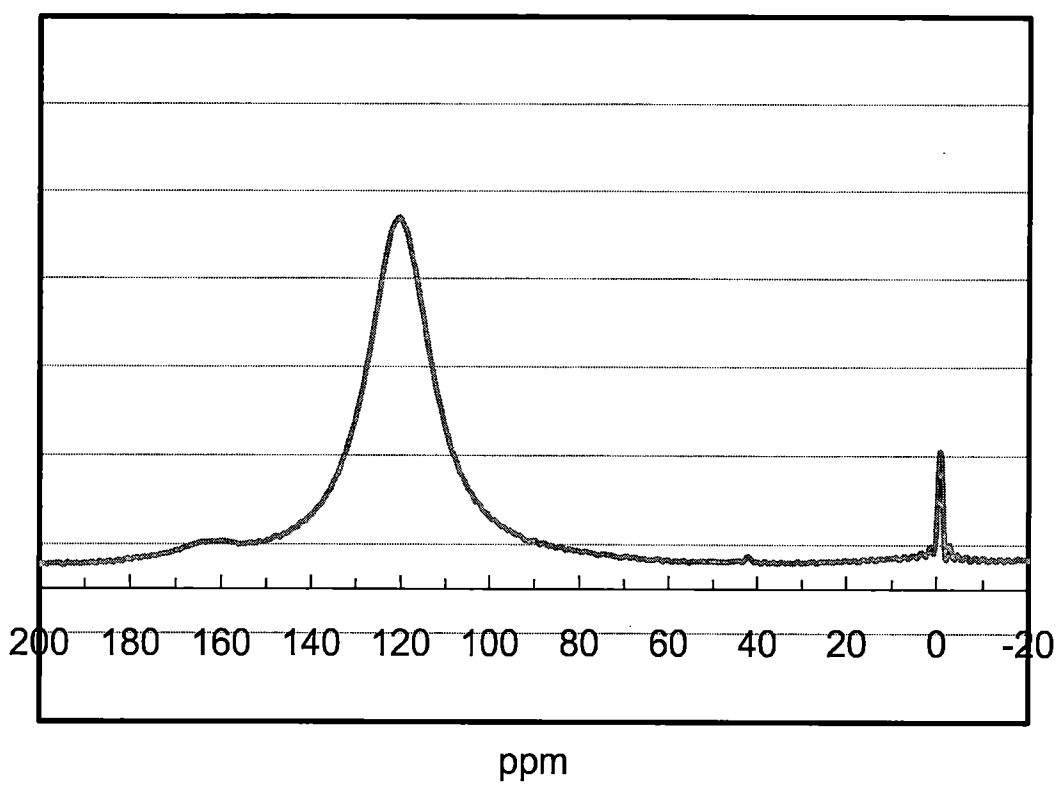
無。

申請專利範圍

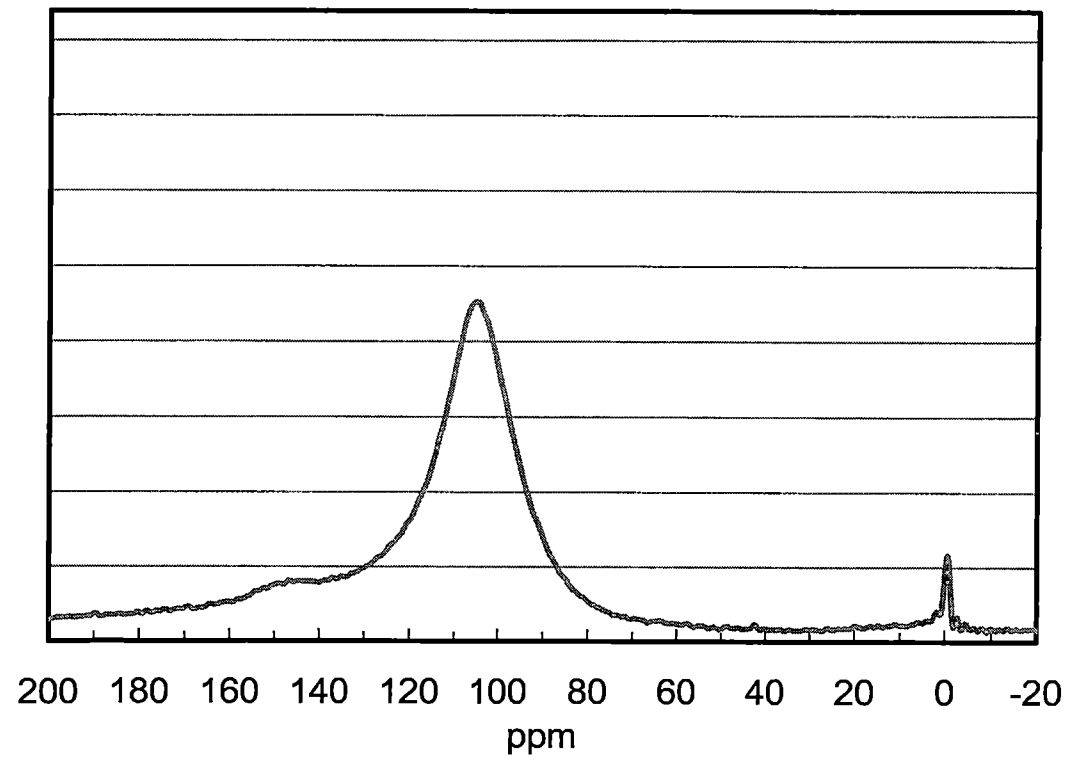
- 1.一種難石墨化碳質材料，其係充滿電使用之非水電解質二次電池用的難石墨化碳質材料，氧元素含量為0.25質量%以下。
- 2.如請求項1之難石墨化碳質材料，其於充滿電狀態下，藉由 ^7Li 核-固體NMR分析所觀測之以氯化鋰為基準的化學位移值之主共振峰位置係大於115ppm。
- 3.如請求項1之難石墨化碳質材料，其係來自植物起源的碳前驅物。
- 4.如請求項1至3中任一項之難石墨化碳質材料，其使用廣角X射線繞射法的Bragg式所算出之(002)面的平均面間隔 d_{002} 為0.36~0.42nm。
- 5.如請求項1至3中任一項之難石墨化碳質材料，其藉由氮吸附BET3點法所求得的比表面積為1~20 m^2/g 。
- 6.如請求項1至3中任一項之難石墨化碳質材料，其藉由丁醇法所求得的真密度為1.40~1.70 g/cm^3 。
- 7.如請求項1至3中任一項之難石墨化碳質材料，其鉀元素含量為0.1質量%以下，鐵元素含量為0.02質量%以下。
- 8.一種如請求項1至3中任一項之難石墨化碳質材料之製造方法，其包含：將碳前驅物進行酸處理之步驟、及將經酸處理的碳前驅物在1100℃~1400℃的惰性氣體環境下煅燒之步驟。
- 9.一種非水電解質二次電池用負極材料，其係包含如請求項1至3中任一項之難石墨化碳質材料而成。

- 10.一種非水電解質二次電池，其係包含非水電解質二次電池用負極材料而成之經充滿電之非水電解質二次電池，其中該非水電解質二次電池用負極材料係包含難石墨化碳質材料而成，且難石墨化碳質材料的氧元素含量為 0.25 質量%以下。
- 11.如請求項 10 之非水電解質二次電池，其藉由 ^7Li 核-固體 NMR 分析所觀測之以氯化鋰為基準的難石墨化碳質材料的化學位移值之主共振峰位置係大於 115ppm。
- 12.如請求項 10 之非水電解質二次電池，其中難石墨化碳質材料係來自植物起源的碳前驅物。
- 13.如請求項 10 至 12 中任一項之非水電解質二次電池，其使用廣角 X 射線繞射法的 Bragg 式所算出之難石墨化碳質材料的 (002) 面之平均面間隔 d_{002} 為 0.36~0.42nm。
- 14.如請求項 10 至 12 中任一項之非水電解質二次電池，其藉由氮吸附 BET3 點法所求得的難石墨化碳質材料之比表面積為 1~20m²/g。
- 15.如請求項 10 至 12 中任一項之非水電解質二次電池，其藉由丁醇法所求得的難石墨化碳質材料之真密度為 1.40~1.70g/cm³。
- 16.如請求項 10 至 12 中任一項之非水電解質二次電池，其中難石墨化碳質材料之鉀元素含量為 0.1 質量%以下，難石墨化碳質材料之鐵元素含量為 0.02 質量%以下。

圖式



第 1 圖



第 2 圖