



(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 201543740 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：104110536

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 31 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/133 (2010.01)**H01M10/052 (2010.01)**B60L11/18 (2006.01)*

(30)優先權：2014/03/31 日本

2014-074974

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

日本

日本吳羽電池材料股份有限公司 (日本) KUREHA BATTERY MATERIALS JAPAN
CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：今治誠 IMAJI, MAKOTO (JP)；岡田佳余子 OKADA, KAYOKO (JP)；多田靖浩
TADA, YASUHIRO (JP)；園部直弘 SONOBE, NAOHIRO (JP)；小松真友
KOMATSU, MAYU (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

非水電解質二次電池負極用碳質材料、非水電解質二次電池用負極電極、非水電解質二次電池及車輛

(57)摘要

本發明提供一種提供輸入輸出特性優異之非水電解質二次電池用負極電極之非水電解質二次電池負極用碳質材料、以及每單位體積之放電電容較高之非水電解質二次電池用負極電極、具備該非水電解質二次電池用負極電極之非水電解質二次電池及車輛。

本發明之非水電解質二次電池負極用碳質材料之個數平均粒徑為 0.1~2.0 μ m，個數平均粒徑除以體積平均粒徑所得之值為 0.3 以下，藉由 X 射線繞射法測定之(002)面之平均層面間隔 d_{002} 為 0.340~0.390nm，且氫與碳之原子比(H/C)為 0.10 以下。

發明摘要

※ 申請案號：104110536

H01M 4/133 (2010.01)

※ 申請日：104.7.7

H01M 10/052 (2010.01)

※IPC 分類：~~H01M, C01B~~

B60L 11/18 (2006.01)

【發明名稱】

非水電解質二次電池負極用碳質材料、非水電解質二次電池用負極電極、非水電解質二次電池及車輛

【中文】

● 本發明提供一種提供輸入輸出特性優異之非水電解質二次電池用負極電極之非水電解質二次電池負極用碳質材料、以及每單位體積之放電電容較高之非水電解質二次電池用負極電極、具備該非水電解質二次電池用負極電極之非水電解質二次電池及車輛。

本發明之非水電解質二次電池負極用碳質材料之個數平均粒徑為0.1～2.0 μm ，個數平均粒徑除以體積平均粒徑所得之值為0.3以下，藉由X射線繞射法測定之(002)面之平均層面間隔 d_{002} 為0.340～0.390 nm，且氫與碳之原子比(H/C)為0.10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】

非水電解質二次電池負極用碳質材料、非水電解質二次電池用負極電極、非水電解質二次電池及車輛

【技術領域】

本發明係關於一種非水電解質二次電池負極用碳質材料、非水電解質二次電池用負極電極、非水電解質二次電池及車輛。

【先前技術】

近年來，由於對環境問題之關心提高，因此正研究能量密度較高、且輸出特性優異之大型鋰離子二次電池對電動汽車之搭載。於行動電話或筆記型電腦等小型行動機器用途中，每單位體積之電容較為重要，因此主要利用密度較大之石墨質材料作為負極活性物質。然而，車載用鋰離子二次電池由於大型且價格昂貴，因此難以於中途更換。因此，需要與汽車相同之耐久性，例如要求實現10年以上之壽命性能(高耐久性)。

又，對於二次電池之使用形態，亦要求與面向小型行動型之鋰離子二次電池相比壓倒性優異之快速充放電(輸入輸出)特性，例如，充電時間於小型行動機器中為1~2小時，於油電混合車用電源中，若考慮到進行制動時之能量回充則要求為數十秒，對於放電，若考慮到踩下加速器之時間則亦要求為數十秒。

作為鋰離子二次電池之負極，先前有效地使用將有機材料或植物原料碳化而獲得之碳質材料，但對於如上所述般用於車載鋰離子二次電池之負極用碳質材料，要求優異之充放電特性，為了實現該充放電特性，而必須提昇輸入輸出特性。

至今為止，為了提昇輸入輸出特性，而研究於非水電解質二次電池之負極電極中，確保負極活性物質間之空隙。例如，作為確保負極活性物質間之空隙之方法，記載有藉由使用球狀之難石墨化性碳質材料作為負極電極而改善輸出特性及充放電能力者(專利文獻1)，藉由將電極密度設定為適當之值而提昇輸入輸出特性者(專利文獻2)，但輸入輸出特性並不充分。又，提出有為了確保活性物質之粒子間空隙，而調整粒子形狀及粒徑分佈之碳質材料(專利文獻3)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]國際公開第2005/098998號公報

[專利文獻2]日本專利特開2002-334693號公報

[專利文獻3]國際公開第2013/118757號

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，於車載用鋰離子二次電池中，為了延長一次充電之續航距離，並且進一步改善車輛燃料效率，而要求進一步提昇包含每單位體積之放電電容在內之輸入輸出特性。又，亦考慮到於寒冷地區使用汽車，而要求於低溫環境中亦維持較高之輸入特性。

本發明之目的在於提供一種提供輸入輸出特性優異之非水電解質二次電池用負極電極之非水電解質二次電池負極用碳質材料、以及每單位體積之放電電容較高之非水電解質二次電池用負極電極、具備該非水電解質二次電池用負極電極之非水電解質二次電池及車輛。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人發現：於個數平均粒徑為 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 之小粒徑粉末富集之碳質材料中，若採用個數平均粒徑除以體積平均粒徑所得之值為0.3以下之較寬之粒度分佈，則可提昇輸入輸出特性，從而完成

本發明。具體而言，本發明提供如下者。

(1)一種非水電解質二次電池負極用碳質材料，其個數平均粒徑為 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ ，個數平均粒徑除以體積平均粒徑所得之值為 0.3 以下，藉由X射線繞射法測定之 (002) 面之平均層面間隔 d_{002} 為 $0.340 \sim 0.390 \text{ nm}$ ，且氫與碳之原子比 (H/C) 為 0.10 以下。

(2)如上述(1)記載之非水電解質二次電池負極用碳質材料，其體積平均粒徑 D_{v50} 為 $1 \sim 7 \mu\text{m}$ 。

(3)如上述(1)或(2)記載之非水電解質二次電池負極用碳質材料，其累積體積粒徑 D_{v10} 為 $2.5 \mu\text{m}$ 以下。

(4)如上述(1)至(3)中任一項記載之非水電解質二次電池負極用碳質材料，其中粒徑 $30 \mu\text{m}$ 以上之粒子之量為 1.0 體積%以下。

(5)一種非水電解質二次電池用負極電極，其包含如上述(1)至(4)中任一項記載之非水電解質二次電池負極用碳質材料。

(6)如上述(5)記載之非水電解質二次電池用負極電極，其中於施加 13 MPa (2.5 tf/cm^2)之加壓壓力之情形時，電極密度為 1.02 g/cm^3 以上。

(7)如上述(5)或(6)記載之非水電解質二次電池用負極電極，其平均厚度為 $60 \mu\text{m}$ 以下。

(8)一種非水電解質二次電池，其具備如上述(5)至(7)中任一項記載之非水電解質二次電池用負極電極。

(9)一種車輛，其搭載有如上述(8)記載之非水電解質二次電池。

[發明之效果]

根據本發明，藉由使用個數平均粒徑為 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、個數平均粒徑除以體積平均粒徑所得之值為 0.3 以下、藉由X射線繞射法測定之 (002) 面之平均層面間隔 d_{002} 為 $0.340 \sim 0.390 \text{ nm}$ 、且氫與碳之原子比 (H/C) 為 0.10 以下的碳質材料，而提供輸入輸出特性優異之負極。可

獲得尤其是低溫環境下之輸入特性良好且具有較高之每單位體積之放電電容之負極電極。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

以下，對本發明之實施形態進行說明。

[1]非水電解質二次電池負極用碳質材料

本發明之非水電解質二次電池負極用碳質材料之特徵在於：個數平均粒徑為 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ ，個數平均粒徑除以體積平均粒徑所得之值為0.3以下，藉由X射線繞射法測定之(002)面之平均層面間隔 d_{002} 為 $0.340 \sim 0.390 \text{ nm}$ ，且氫與碳之原子比(H/C)為0.10以下。

個數平均粒徑為 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、且個數平均粒徑除以體積平均粒徑所得之值為0.3以下之碳質材料係小粒徑之粒子富集且具有較寬之粒度分佈。由於此種碳質材料可緊密地填充，因此每單位體積之活性物質質量較高，容易製造每單位體積之充放電電容較高之負極。

碳質材料之(002)面之平均層面間隔係結晶完整性越高則顯示越小之值，理想之石墨結構之平均層面間隔顯示 0.3354 nm 之值，且具有結構越雜亂則該值越增加之傾向。因此，平均層面間隔作為表示碳之結構之指標有效。於本發明中，藉由X射線繞射法求出之(002)面之平均層面間隔 d_{002} 為 $0.340 \sim 0.390 \text{ nm}$ 。關於如 d_{002} 未達 0.340 nm 之石墨結構發達之碳質材料，於將此種碳質材料用作負極材料之二次電池中，容易發生活性物質之摻雜、脫摻雜所引起之碳質物質之崩解或電解液之分解，而使電池之充放電循環特性變差，因此欠佳。又，關於如 d_{002} 超過 0.390 nm 之碳質材料，鋰等活性物質之不可逆電容變大，而活性物質之利用率降低。就該觀點而言， d_{002} 較佳為 $0.340 \sim 0.390 \text{ nm}$ 。其下限更佳為 0.345 nm ，進而較佳為 0.350 nm 。又，其上限更佳

為0.385 nm以下。

d_{002} 為0.365 nm以上(尤其是0.370 nm以上)且0.390 nm以下之碳質材料係稱為所謂硬碳(難石墨化碳)， d_{002} 為0.345～0.370 nm(尤其是0.345～0.365 nm)之碳質材料係稱為所謂軟碳(易石墨化碳)。本發明之碳質材料可使用任一碳質材料，藉由具有上述粒度分佈，可緊密地填充。

本發明之碳質材料之H/C係藉由元素分析測定氫原子及碳原子所得者，由於碳化度越高則碳質材料之氫含有率越小，因此存在H/C變小之傾向。因此，H/C作為表示碳化度之指標有效。本發明之碳質材料之H/C並無限定，為0.10以下，更佳為0.08以下。尤佳為0.05以下。若氫原子與碳原子之比H/C超過0.1，則碳質材料中存在較多官能基，有因與鋰之反應而使不可逆電容增加之情況，因此欠佳。

於本發明中，若碳質材料之體積平均粒徑(D_{v50})過小，則與電解液之反應性較高之超微細之粉末增加，而容易使不可逆電容增加，因此 D_{v50} 較佳為1 μm 以上，更佳為2 μm 以上。另一方面，若 D_{v50} 過大，則上述參與輸入輸出特性提昇之小粒徑之粉末容易不足，因此 D_{v50} 較佳為7 μm 以下，更佳為6 μm 以下。

碳質材料之累積體積粒徑 D_{v10} 較佳地反映小粒徑粉末之頻度。如上所述，於本發明中，小粒徑之碳質粉末有助於輸入輸出特性之改善，因此就充分包含該小粒徑之碳質粉末之方面而言， D_{v10} 較佳為2.5 μm 以下，更佳為2.0 μm 以下。

於本發明中，緊密地填充碳質材料係提昇輸入輸出特性之一個因素，因此若累積體積粒徑 D_{v90} 過大，則有助於改善輸入輸出特性之小粒徑之碳質粉末之量容易不足，因此 D_{v90} 較佳為16 μm 以下，更佳為14 μm 以下。

作為粒度分佈之指標，可使用 $(D_{v90} - D_{v10})/D_{v50}$ ，就賦予較寬之

粒度分佈之方面而言，本發明之非水電解質二次電池用碳質材料之 $(D_{v90} - D_{v10})/D_{v50}$ 較佳為1.4以上，更佳為1.6以上。但，過寬之粒度分佈耗費粉碎及分級之工夫，因此 $(D_{v90} - D_{v10})/D_{v50}$ 之上限較佳為3以下。

於本發明中，為了使輸入輸出特性提昇，有效的是使負極之活性物質層較薄，但並無特別限定。上述碳質材料可緊密地填充，但如此一來，形成於負極之碳質粉末之間之空隙變小，鋰於電解液中之移動受到抑制而影響輸出特性。然而，於負極之活性物質層較薄之情形時，鋰離子之擴散行程變短，因此其結果，每單位體積之電容增加之優點容易超越因緊密填充導致上述鋰之移動受到抑制之缺點。就形成此種較薄且平滑之活性物質層之觀點而言，較佳為不大量包含大粒徑之粒子，具體而言，體積粒徑30 μm 以上之粒子之量較佳為1.0體積%以下，更佳為0.5體積%以下，最佳為0體積%。此種粒度分佈之調整可藉由於製造過程中之粉碎後進行分級而進行。

藉由丁醇法求出之真密度(ρ_{Bt})可為1.52 g/cm^3 以上且未達2.10 g/cm^3 。本發明之碳質材料若具有如此高之真密度，則可呈現更高之每單位體積之電容。具體而言， ρ_{Bt} 可為1.52 g/cm^3 以上且1.75 g/cm^3 以下，或可為1.70 g/cm^3 以上且未達2.10 g/cm^3 。

本發明之碳質材料之藉由氮氣吸附之BET(Brunauer-Emmett-Teller，布厄特)法而求出之比表面積(SSA)若過大，則存在所得之電池之不可逆電容變大之傾向，因此可為25 m^2/g 以下，較佳為20 m^2/g 以下。另一方面，BET比表面積若過小則存在電池之放電電容變小之傾向，因此為1 m^2/g 以上，較佳為3 m^2/g 以上，更佳為6 m^2/g 以上。

本發明之非水電解質二次電池負極用碳質材料可藉由以與先前之非水電解質二次電池用碳負極材料類似之製造法為基礎，並控制粉碎條件等而良好地製造，但並無特別限定。具體而言，如下所述。

(碳前驅物)

本發明之碳質材料係由碳前驅物製造者。作為碳前驅物，可列舉石油瀝青或焦油、煤瀝青或焦油、熱塑性樹脂、或熱硬化性樹脂。又，作為熱塑性樹脂，可列舉聚縮醛、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、聚芳酯、聚砵、聚苯硫醚、氟樹脂、聚醯胺醯亞胺、或聚醚醚酮。進而，作為熱硬化性樹脂，可列舉酚樹脂、胺基樹脂、不飽和聚酯樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂、醇酸樹脂、環氧樹脂、胺基甲酸酯樹脂。

再者，於本說明書中，「碳前驅物」意為未處理之碳質之階段至最終獲得之非水電解質二次電池用碳質材料之前階段為止的碳質。即，意為最終步驟未結束之所有碳質。

(交聯處理)

於使用石油瀝青或焦油、煤瀝青或焦油、或者熱塑性樹脂作為碳前驅物之情形時，進行交聯處理。交聯處理之方法並無特別限定，例如可使用氧化劑進行。氧化劑亦並無特別限定，作為氣體，可使用 O_2 、 O_3 、 SO_3 、 NO_2 、以空氣、氮氣等稀釋該等所得之混合氣體、或空氣等氧化性氣體。又，作為液體，可使用硫酸、硝酸、或過氧化氫等氧化性液體、或其等之混合物。氧化溫度亦並無特別限定，較佳為 $120\sim 400^{\circ}C$ ，更佳為 $150\sim 350^{\circ}C$ 。若溫度未達 $120^{\circ}C$ ，則無法充分進行交聯反應，而反應需要長時間。又，若溫度超過 $400^{\circ}C$ ，則分解反應會變得多於交聯反應，而使所得之碳材料之產率變低。

煅燒係將碳前驅物製成非水電解質二次電池負極用碳質材料者。於進行預煅燒及正式煅燒之情形時，亦可於預煅燒後暫時使溫度降低，進行粉碎，並進行正式煅燒。粉碎步驟亦可於交聯處理後進行，但較佳為於預煅燒後進行。

本發明之碳質材料係藉由粉碎碳前驅物之步驟、煅燒碳前驅物之步驟而製造。

(預煅燒步驟)

本發明中之預煅燒步驟係藉由於 300°C 以上且未達 900°C 下煅燒碳源而進行。預煅燒去除揮發成分、例如 CO_2 、 CO 、 CH_4 及 H_2 等、及焦油成分，於正式煅燒中，可減少其等之產生，從而減少煅燒器之負擔。若預煅燒溫度未達 300°C 則存在脫焦油不充分，粉碎後之正式煅燒步驟中產生之焦油成分或氣體較多而附著於粒子表面的可能性，無法確保粉碎時之表面性而引起電池性能之降低，因此欠佳。預煅燒溫度較佳為 300°C 以上，更佳為 500°C 以上，尤佳為 600°C 以上。另一方面，若預煅燒溫度為 900°C 以上則超過焦油產生溫度區域，而使用之能量效率降低，因此欠佳。進而，存在產生之焦油引起二次分解反應，其等附著於碳前驅物而引起性能之降低的情況，因此欠佳。又，若預煅燒溫度過高，則進行碳化，碳前驅物之粒子變得過硬，於預煅燒後進行粉碎之情形時，存在刮削粉碎機之內部等粉碎變得困難之情形，因此欠佳。

預煅燒係於惰性氣體環境中進行，作為惰性氣體，可列舉氮氣或氬氣等。又，預煅燒亦可於減壓下進行，例如可於 10 kPa 以下進行。預煅燒之時間亦並無特別限定，例如可進行 $0.5\sim 10$ 小時，更佳為 $1\sim 5$ 小時。

於丁醇真密度成為 $1.55\sim 1.75\text{ g/cm}^3$ 之碳前驅物之預煅燒中，產生之焦油成分較多，若快速升溫則粒子會發泡，或焦油成為黏合劑而使粒子彼此熔合。因此，於實施丁醇真密度成為 $1.55\sim 1.75\text{ g/cm}^3$ 之碳前驅物之預煅燒的情形時，較理想為使預煅燒之升溫速度緩慢。例如，升溫速度較佳為 5°C/h 以上且 300°C/h 以下，更佳為 10°C/h 以上且 200°C/h 以下，進而較佳為 20°C/h 以上且 100°C/h 以下。

(粉碎步驟)

粉碎步驟係為了使碳前驅物之粒徑均勻而進行者。亦可於藉由正式煅燒而碳化後進行粉碎。若進行碳化反應則碳前驅物會變硬，而難以控制由粉碎產生之粒徑分佈，因此粉碎步驟較佳為於預煅燒後且正式煅燒前進行。

用於粉碎之粉碎機並無特別限定，例如可使用噴射磨機、球磨機、錘磨機、或棒磨機等。

作為分級，可列舉藉由篩進行之分級、濕式分級、或乾式分級。作為濕式分級機，可列舉例如利用重力分級、慣性分級、水力分級、或離心分級等之原理之分級機。又，作為乾式分級機，可列舉利用沈澱分級、機械分級、或離心分級之原理之分級機。

於粉碎步驟中，粉碎與分級亦可使用1個裝置進行。例如可使用具備乾式分級功能之噴射磨機而進行粉碎與分級。

進而，亦可使用粉碎機與分級機獨立之裝置。於該情形時，可連續進行粉碎與分級，亦可不連續地進行粉碎與分級。

(正式煅燒步驟)

本發明中之正式煅燒步驟可依照通常之正式煅燒之程序進行，藉由進行正式煅燒，可獲得非水電解質二次電池負極用碳質材料。正式煅燒之溫度為 $900\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 。若正式煅燒溫度未達 900°C ，則碳質材料中會殘留較多官能基而使H/C之值變高，因與鋰之反應而使不可逆電容增加，因此欠佳。本發明之正式煅燒溫度之下限為 900°C 以上，更佳為 1000°C 以上，尤佳為 1100°C 以上。另一方面，若正式煅燒溫度超過 1600°C 則碳六角平面之選擇配向性變高而使放電電容降低，因此欠佳。本發明之正式煅燒溫度之上限為 1600°C 以下，更佳為 1500°C 以下，尤佳為 1450°C 以下。

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、氬氣或氫氣等，該等可單獨或混合使用。進而，亦可於將氯氣等鹵素氣體與上述非氧化性氣體混合而成之氣體環境中進行正式煅燒。又，正式煅燒亦可於減壓下進行，例如亦可於10 kPa以下進行。正式煅燒之時間亦並無特別限定，例如可進行0.1～10小時，較佳為0.2～8小時，更佳為0.4～6小時。

(碳質材料自焦油或瀝青之製造)

對於自焦油或瀝青製造本發明之碳質材料之方法，於以下舉例進行說明。

首先，對焦油或瀝青實施交聯處理(不熔化)。該實施過交聯處理之焦油或瀝青藉由其後之煅燒而碳化，成為經結構控制之碳質材料。

作為焦油或瀝青，可使用乙烯製造時複製之石油焦油或瀝青、煤乾餾時產生之煤焦油、及將煤焦油之低沸點成分蒸餾去除所得之重餾分或瀝青、藉由煤之液化而獲得之焦油或瀝青等石油或煤之焦油或瀝青。又，亦可混合該等焦油及瀝青之2種以上。

具體而言，作為交聯處理之方法，有使用交聯劑之方法、或以空氣等氧化劑進行處理之方法等。於使用交聯劑之情形時，對於石油焦油或瀝青、或者煤焦油或瀝青，添加交聯劑並進行加熱混合進行交聯反應而獲得碳前驅物。例如，作為交聯劑，可使用藉由自由基反應而進行交聯反應之二乙烯苯、三乙烯苯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、或N,N-亞甲雙丙稀醯胺等多官能乙烯基單體。利用多官能乙烯基單體之交聯反應係藉由添加自由基起始劑而使反應開始。作為自由基起始劑，可使用 α,α' -偶氮雙異丁腈(AIBN)、過氧化苯甲醯(BPO)、過氧化月桂醯、氫過氧化異丙苯、1-丁基過氧化氫、或過氧化氫等。

又，於藉由空氣等氧化劑進行處理而進行交聯反應之情形時，較佳為藉由如下方法獲得碳前驅物。即，對於石油瀝青或煤瀝青，添

加沸點 200°C 以上之2至3環之芳香族化合物或其混合物作為添加劑並進行加熱混合後，進行成形而獲得瀝青成形體。其次，藉由對於瀝青具有低溶解度且對於添加劑具有高溶解度之溶劑，自瀝青成形體萃取去除添加劑而製成多孔性瀝青後，使用氧化劑進行氧化，獲得碳前驅物。上述芳香族添加劑之目的在於：自成形後之瀝青成形體萃取去除該添加劑而使成形體成為多孔質，使利用氧化進行之交聯處理變得容易，又，使碳化後獲得之碳質材料成為多孔質。作為上述添加劑，可自例如萘、甲基萘、苯基萘、苊基萘、甲基蒽、菲、或聯苯等之1種或2種以上之混合物選擇。關於芳香族添加劑相對於瀝青之添加量，相對於瀝青100質量份較佳為30～70質量份之範圍。

瀝青與添加劑之混合為了達成均勻之混合，係進行加熱而於熔融狀態下進行。為了可自混合物容易地萃取添加劑，較佳為將瀝青與添加劑之混合物成形為粒徑1 mm以下之粒子後進行。成形可於熔融狀態下進行，又，亦可採取將混合物冷卻後粉碎等方法。作為用以自瀝青與添加劑之混合物萃取去除添加劑之溶劑，較佳為丁烷、戊烷、己烷、或庚烷等脂肪族烴、石腦油、或煤油等以脂肪族烴為主體之混合物、甲醇、乙醇、丙醇、或丁醇等脂肪族醇類。藉由利用此種溶劑自瀝青與添加劑之混合物成形體萃取添加劑，可維持成形體之形狀而自成形體去除添加劑。此時，於成形體中形成添加劑之空洞，可獲得具有均勻之多孔性之瀝青成形體。

為了使所得之多孔性瀝青進行交聯，其次，使用氧化劑，於較佳為 $120\sim 400^{\circ}\text{C}$ 之溫度下進行氧化。作為氧化劑，可使用 O_2 、 O_3 、 NO_2 、將該等以空氣、氮氣等稀釋而成之混合氣體、或空氣等氧化性氣體、或者硫酸、硝酸、過氧化氫水等氧化性液體。使用空氣或空氣與其他氣體、例如燃燒氣體等之混合氣體之類的包含氧氣之氣體作為氧化劑，於 $120\sim 400^{\circ}\text{C}$ 下進行氧化而進行交聯處理較為簡便，於經濟

上亦有利。於該情形時，若瀝青之軟化點較低，則於氧化時瀝青會熔融而難以氧化，因此較佳為使用之瀝青之軟化點為 150°C 以上。

對於以如上所述之方式實施過交聯處理之碳前驅物進行預煅燒後，於非氧化性氣體環境中在 $900^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$ 下進行碳化，藉此可獲得本發明之碳質材料。

(碳質材料自樹脂之製造)

對於自樹脂製造碳質材料之方法，以下舉例進行說明。

本發明之碳質材料亦可藉由使用樹脂作為前驅物，於 $900^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$ 下進行碳化而獲得。作為樹脂，可使用酚樹脂或呋喃樹脂等、或將該等樹脂之官能基之一部分改性而成的熱硬化性樹脂。亦可藉由視需要於未達 900°C 之溫度下對熱硬化性樹脂進行預煅燒後，進行粉碎，於 $900^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$ 下進行碳化而獲得。為了促進熱硬化性樹脂之硬化、促進交聯度、或提昇碳化產率，亦可視需要於 $120 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 之溫度下進行氧化處理。作為氧化劑，可使用 O_2 、 O_3 、 NO_2 、將該等以空氣、氮氣等稀釋而成之混合氣體、或空氣等氧化性氣體、或者硫酸、硝酸、過氧化氫水等氧化性液體。

進而，亦可使用對聚丙烯腈或苯乙烯/二乙烯苯共聚物等熱塑性樹脂實施交聯處理而成之碳前驅物。該等樹脂例如可以如下方式獲得：將混合自由基聚合性之乙烯基單體及聚合起始劑所得之單體混合物添加於含有分散穩定劑之水性分散介質中，藉由攪拌混合使其懸浮而使單體混合物成為微細之液滴後，繼而藉由升溫而進行自由基聚合。對於所得之樹脂，藉由交聯處理而使交聯結構發達，藉此可使其成為球狀之碳前驅物。交聯處理可於 $120 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內進行，尤佳為於 $170^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 、更佳為 $220 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍內進行。作為氧化劑，可使用 O_2 、 O_3 、 SO_3 、 NO_2 、將該等以空氣、氮氣等稀釋而成之混合氣體、或空氣等氧化性氣體、或者硫酸、硝酸、過氧化氫水

等氧化性液體。其後，將如上所述對於熱不熔之碳前驅物於視需要進行預煅燒後，進行粉碎，於非氧化性氣體環境中在 $900^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$ 下進行碳化，藉此可獲得本發明之碳質材料。

粉碎步驟亦可於碳化後進行，但若進行碳化反應則碳前驅物會變硬，因此難以控制由粉碎產生之粒徑分佈，故而粉碎步驟較佳為於未達 900°C 之預煅燒後且正式煅燒前進行。

[2]非水電解質二次電池負極

本發明之非水電解質二次電池負極包含本發明之非水電解質二次電池負極用碳質材料。

對於本發明之負極，就進一步改善輸入輸出特性之觀點而言，電極密度較佳為 1.02 g/cm^3 以上，更佳為 1.04 g/cm^3 以上。

對於本發明之負極，就可抑制由於粒子間之間隙因緊密填充而不足從而可能產生之鋰之移動受到抑制之缺點的方面而言，較佳為平均厚度較薄，具體而言可為 $60 \mu\text{m}$ 以下。另一方面，若平均厚度過小，則擔憂所需之碳質材料之最大粒徑變低，而用以達成該最大粒徑之粉碎條件之困難性增加，且由此產生之超微細粉末增加。因此，平均厚度可為 $10 \mu\text{m}$ 以上。

(負極電極之製造)

使用本發明之碳質材料之負極電極可藉由如下方式製造：於碳質材料中添加結合劑(黏合劑)並適量添加適當之溶劑，進行混練而製成電極合劑後，塗佈於包含金屬板等之集電板並進行乾燥後，進行加壓成形。藉由使用本發明之碳質材料，即便不特別添加導電助劑亦可製造具有較高之導電性之電極，但為了賦予更高之導電性可視需要於製備電極合劑時添加導電助劑。作為導電助劑，可使用導電性之碳黑、氣相成長碳纖維(VGCF)、奈米管等，雖添加量亦根據所使用之導電助劑之種類而不同，但若添加之量過少則無法獲得所期待之導電

性因此欠佳，若過多則電極合劑中之分散變差因此欠佳。就此種觀點而言，添加之導電助劑之較佳之比率為0.5~10質量%(此處，設為活性物質(碳質材料)量+黏合劑量+導電助劑量=100質量%)，更佳為0.5~7質量%，尤佳為0.5~5質量%。作為結合劑，只要為PVDF (Polyvinylidene Fluoride，聚偏二氟乙烯)、聚四氟乙烯、及SBR (Styrene-Butadiene Rubber，苯乙烯-丁二烯橡膠)與CMC (Carboxymethyl Cellulose，羧甲基纖維素)之混合物等不與電解液反應者則並無特別限定。其中，PVDF由於附著於活性物質表面之PVDF阻礙鋰離子移動之情況較少，可獲得良好之輸入輸出特性，因此較佳。為了溶解PVDF而形成漿料，較佳為使用N-甲基吡咯啉酮(NMP)等極性溶劑，亦可使用SBR等水性乳液或將CMC溶解於水中使用。若結合劑之添加量過多，則所得之電極之電阻變大，故而會使電池之內部電阻變大而使電池特性降低，因此欠佳。又，若結合劑之添加量過少，則負極材料粒子相互之結合及與集電材之結合變得不充分而欠佳。結合劑之較佳添加量亦根據所使用之黏合劑之種類而不同，PVDF系之黏合劑較佳為3~13質量%，更佳為3~10質量%。另一方面，關於使用水作為溶劑之黏合劑，SBR與CMC之混合物等混合複數種黏合劑使用之情況較多，以使用之所有黏合劑之總量計較佳為0.5~5質量%，更佳為1~4質量%。電極活性物質層基本係形成於集電板之兩面，但視需要亦可為單面。電極活性物質層越厚，則集電板或分隔件等越少即可，因此對高電容化而言較佳，但與相對電極對向之電極面積越大則對輸入輸出特性之提昇越有利，因此若活性物質層過厚則會使輸入輸出特性降低，因此欠佳。

再者，負極之電極密度可藉由調整加壓壓力而調節。由於本發明之負極較佳為具有較高之電極密度，因此加壓壓力典型而言可為5.2 MPa(1.0 tf/cm²)以上。另一方面，若加壓壓力過高則電極之彎曲

變大，因此欠佳。加壓壓力較佳為52.0 MPa(10.0 tf/cm²)以下，更佳為41.6 MPa(8.0 tf/cm²)以下。

[3]非水電解質二次電池

本發明之非水電解質二次電池包含本發明之非水電解質二次電池負極。

(非水電解質二次電池之製造)

於使用本發明之負極材料形成非水電解質二次電池之負極電極之情形時，正極材料、分隔件、及電解液等其他構成電池之材料並無特別限定，可使用作為非水溶劑二次電池先前使用、或者提出之各種材料。

例如，作為正極材料，較佳為層狀氧化物系(表示為LiMO₂者，M為金屬：例如LiCoO₂、LiNiO₂、LiMnO₂、或LiNi_xCo_yMo_zO₂(此處x、y、z表示組成比)、橄欖石系(以LiMPO₄表示，M為金屬：例如LiFePO₄等)、尖晶石系(以LiM₂O₄表示，M為金屬：例如LiMn₂O₄等)複合金屬硫族元素化合物，亦可視需要混合該等硫族元素化合物。藉由將該等正極材料與適當之黏合劑及用以對電極賦予導電性之碳材料共同成形，於導電性之集電材上形成層而形成正極。

該等正極與負極之組合所使用之非水溶劑型電解液通常係藉由於非水溶劑中溶解電解質而形成。作為非水溶劑，例如可使用碳酸丙二酯、碳酸乙二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、 γ -丁內酯、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、環丁砜、或1,3-二氧戊環等有機溶劑中之一種或組合兩種以上使用。又，作為電解質，可使用LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiAsF₆、LiCl、LiBr、LiB(C₆H₅)₄、或LiN(SO₃CF₃)₂等。二次電池通常係藉由使以上述方式形成之正極層與負極層視需要介隔包含不織布、其他多孔質材料等之透液性分隔件對向並浸漬於電解液中而形成。作為分隔件，可

使用二次電池通常使用之包含不織布、其他多孔質材料之透過性分隔件。或者亦可代替分隔件、或與分隔件一併使用包含含浸有電解液之高分子凝膠之固體電解質。

本發明之鋰離子二次電池較佳作為例如搭載於汽車等車輛之電池(典型而言為車輛驅動用鋰離子二次電池)。

本發明之車輛能夠以通常已知之電動車輛、或燃料電池與內燃機之油電混合車等為對象而並無特別限制，但至少具備：具備上述電池之電源裝置、藉由來自該電源裝置之電源供給而驅動之電動驅動機構、及控制其之控制裝置。進而，亦可具備包括發電煞車或回充煞車，將制動所產生之能量轉換為電而對該鋰離子二次電池進行充電之機構。油電混合車由於尤其是電池體積之自由度較低，因此本發明之電池對其有用。

[實施例]

以下，藉由實施例而對本發明進行具體說明，但該等並不限定本發明之範圍。

以下記載本發明之非水電解質二次電池負極用碳質材料之物性值(ρ_{Bt} 、BET比表面積、個數平均粒徑、體積平均粒徑(D_{v50})、累積體積粒徑 D_{v10} 及 D_{v90} 、氫/碳之原子比(H/C)、 d_{002} 、充電電容、放電電容、不可逆電容、輸入特性、電極密度)之測定法，包含實施例在內，本說明書中記載之物性值係基於藉由以下之方法而求出之值者。

(藉由丁醇法之真密度(ρ_{Bt}))

真密度係依照JIS R 7212所規定之方法，藉由丁醇法而測定。精確地測量內容積約40 mL之附側管之比重瓶之質量(m_1)。其次，於其底部以成為約10 mm之厚度之方式平放試樣後，精確地測量其質量(m_2)。對其緩緩地添加1-丁醇，設為距底20 mm左右之深度。其次，對比重瓶施加輕微之振動，確認大氣泡之產生停止後，放入至真空乾

燥器中，緩慢地進行排氣而設為2.0～2.7 kPa。保持為該壓力20分鐘以上，於氣泡之產生停止後取出，進而加滿1-丁醇，塞緊而浸入至恆溫水槽(預先調節為 $30 \pm 0.03^\circ\text{C}$)中15分鐘以上，使1-丁醇之液面對齊標線。其次，將其取出，仔細擦拭外部並冷卻至室溫後，精確地測量其質量(m_4)。

其次，於相同比重瓶中僅加滿1-丁醇，以與上述相同方式浸入至恆溫水槽，對齊標線後，測量質量(m_3)。又，於比重瓶中採集於即將使用前沸騰而去除溶解之氣體之蒸餾水，與上述同樣地浸入至恆溫水槽，對齊標線後，測量質量(m_5)。 ρ_{Bt} 係藉由下式計算。

[數1]

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

此時， d 為水於 30°C 下之比重(0.9946)。

(藉由氮氣吸附之比表面積(SSA))

以下記載根據BET之式導出之近似式。

[數2]

$$v_m = \frac{1}{\{v(1-x)\}}$$

使用上述近似式，藉由液氮溫度下之利用氮氣吸附之1點法(相對壓力 $x = 0.2$)而求出 v_m ，藉由下式而計算試樣之比表面積。

[數3]

$$\text{比表面積(SSA)} = 4.35 \times v_m (\text{m}^2/\text{g})$$

此時， 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」，以如下之方式測定液氮溫度下氮氣向碳質材料之吸附量。將粉碎為粒徑約 $1\sim 7\ \mu\text{m}$ 之碳質材料填充至試管中，一面通入氮氣：氮氣=80：20之混合氣體，一面將試管冷卻至 -196°C ，使氮氣吸附於碳質材料。其次，使試管恢復至室溫。此時，以導熱度型檢測器測定自試樣脫離之氮氣量，設為吸附氣體量 v 。

(氫/碳之原子比(H/C))

依照JIS M8819所規定之方法進行測定。根據藉由利用CHN分析儀之元素分析所得之試樣中之氫及碳之質量比率，作為氫之碳之原子數之比求出。

(藉由X射線繞射法之平均層面間隔(d_{002}))

將碳質材料粉末填充至試樣保持器，使用PANalytical公司製造之X'Pert PRO，藉由對稱反射法進行測定。於掃描範圍為 $8 < 2\theta < 50^\circ$ 、施加電流/施加電壓為45 kV/40 mA之條件下，以藉由Ni濾波器而經單色化之 $\text{CuK}\alpha$ 射線($\lambda = 1.5418\ \text{\AA}$)作為射線源，獲得X射線繞射圖譜。使用標準物質用高純度矽粉末之(111)面之繞射波峰進行修正。將 $\text{CuK}\alpha$ 射線之波長設為 $0.15418\ \text{nm}$ ，藉由布拉格(Bragg)公式而計算出 d_{002} 。

[數4]

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (\text{布拉格公式})$$

λ ：X射線之波長， θ ：繞射角

(藉由雷射繞射法之體積平均粒徑(D_{v50})、累積體積粒徑(D_{v10} ， D_{v90})

對於試樣約0.01 g，添加3滴分散劑(陽離子系界面活性劑「SN Wet 366」(San Nopco公司製造))，使分散劑融合於試樣。其次，添加純水，藉由超音波使其分散後，藉由粒徑分佈測定器(日機裝股份有限公司製造之「Microtrac MT3300EX」)，求出粒徑0.02~2000 μm 之範圍之粒徑分佈。於測定條件中，透過性選擇吸收、粒子折射率選擇1.81、形狀選擇非球形。根據所得之粒徑分佈，取以體積為基準之累積量成為50%之粒徑設為體積平均粒徑 D_{v50} 。又，將累積體積成為90%之粒徑設為 D_{v90} ，將累積體積成為10%之粒徑設為 D_{v10} 。

又，體積粒徑30 μm 以上之粒子之量係藉由自100減去所測定之體積粒徑累計至30 μm 之累積值而計算出。

(個數平均粒徑)

藉由與上述相同之方法，取以個數為基準之累積量成為50%之粒徑，設為個數平均粒徑。

(活性物質之摻雜-脫摻雜試驗)

使用實施例1~10及比較例1~5中獲得之碳質材料1~10及比較碳質材料1~3，進行以下(a)~(d)之操作，製作負極電極及非水電解質二次電池，並且進行電極性能之評價。

(a)電極製作

對94質量份上述碳質材料、6質量份聚偏二氟乙烯(KUREHA股份有限公司製造之「KF#9100」)添加NMP而製成膏狀，均勻地塗佈於銅箔上。乾燥後，自銅箔沖裁為直徑15 mm之圓板狀，對其進行2.5 tf/cm^2 (13 MPa)加壓而製成電極。再者，電極中之碳質材料之量係以成為約9 mg之方式進行調整。

(電極密度)

關於負極，係於厚度為 $t_1[\text{cm}]$ 、每單位面積之質量為 $W_1[\text{g}/\text{cm}^2]$ 之集電體上，塗佈碳質材料之質量比率為 P 之與結合劑之混合物，進行加壓而製造厚度 $t_2[\text{cm}]$ 之負極電極，對該負極電極以特定之面積 $S[\text{cm}^2]$ 進行沖裁，將該沖裁後之負極電極之質量設為 $W_2[\text{g}]$ 。此時，電極密度係如下般計算。

$$\text{電極密度}[\text{g}/\text{cm}^3] = (W_2/S - W_1)/(t_2 - t_1)$$

(平均厚度)

負極活性物質層之厚度於負極活性物質層存在於負極電極之集電體之兩面之情形時，相當於自負極電極減去集電體之厚度所得之厚度的一半。又，於負極活性物質層僅存在於集電體之單側之情形時，相當於自負極電極減去集電體之厚度所得之厚度。具體而言，係藉由厚度測定機測定負極活性物質及集電體之厚度。於5個部位進行測定，將其平均值設為平均厚度。

(b)試驗電池之製作

本發明之碳質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之性能之偏差影響而高精度地對電池活性物質之放電電容(脫摻雜量)及不可逆電容(非脫摻雜量)進行評價，而將特性穩定之鋰金屬設為相對電極，使用上述所得之電極而構成鋰二次電池，對其特性進行評價。

鋰極之製備係於Ar環境中之手套箱內進行。預先於2016尺寸之硬幣型電池用罐之外蓋點焊直徑16 mm之不鏽鋼網圓盤後，於不鏽鋼網圓盤壓接將厚度0.8 mm之金屬鋰薄板沖裁為直徑15 mm之圓盤狀者，設為電極(相對電極)。

使用以此種方式製造之電極對，將於以體積比1：2：2混合碳酸乙二酯、碳酸二甲酯與碳酸甲乙酯而成之混合溶劑中以1.4 mol/L之比率添加 LiPF_6 而成者用作電解液，將直徑19 mm之硼矽酸鹽玻璃纖維製

微細孔隙膜用作分隔件，使用聚乙烯製襯墊，於Ar手套箱中，組裝2016尺寸之硬幣型非水電解質系鋰二次電池。

(c)電池電容之測定

對於上述構成之鋰二次電池，使用充放電試驗裝置(TOYO-SYSTEM製造之「TOSCAT」)於25℃下進行充放電試驗。藉由定電流定電壓法而進行鋰向碳極之摻雜反應，藉由定電流法而進行脫摻雜反應。此處，於使用鋰硫族元素化合物作為正極之電池中，鋰向碳極之摻雜反應為「充電」，如本發明之試驗電池般使用鋰金屬作為相對電極之電池中，向碳極之摻雜反應稱為「放電」，根據使用之相對電極不同，鋰向相同碳極之摻雜反應之稱呼不同。因此，此處出於方便而將鋰向碳極之摻雜反應記述為「充電」。相反地，「放電」於試驗電池中為充電反應，但由於係鋰自碳質材料之脫摻雜反應，因此出於方便而記述為「放電」。此處採用之充電方法為定電流定電壓法，具體而言，以 0.5 mA/cm^2 進行定電流充電直至端子電壓成為 0.050 V ，於端子電壓達到 0.050 V 後，以端子電壓 0.050 V 進行定電壓充電，持續充電直至電流值成為 $20 \text{ }\mu\text{A}$ 。此時，將供給之電量除以電極之碳質材料之質量所得之值定義為碳質材料之每單位質量之充電電容(mAh/g)。充電結束後，斷開電池電路30分鐘，其後進行放電。放電係以 0.5 mA/cm^2 進行定電流放電，將終止電壓設為 1.5 V 。此時，將放電之電量除以電極之碳質材料之質量所得之值定義為碳質材料之每單位質量之放電電容(mAh/g)。藉由使該等每單位質量之電容乘以上述電極密度，而計算出每單位體積之電容。不可逆電容係以充電電容－放電電容進行計算。對於使用同一試樣製作之試驗電池，測定3次($n=3$)，將其測定值平均而決定充放電電容及不可逆電容。進而，使放電電容除以充電電容所得之值乘以100，求出初始效率(%)。其係表示有效使用活性物質之程度之值。

(d)50%充電狀態之輸入特性

負極係以與上述(a)相同之程序製作負極電極。再者，電極中之碳質材料之量係以於加壓後成為規定電極厚度之方式進行調整。關於正極，對94質量份鈷酸鋰(LiCoO_2)、3質量份碳黑、及3質量份聚偏二氟乙烯(KUREHA製造之KF#1300)添加NMP而製成膏狀，並均勻地塗佈於鋁箔上。於乾燥後，於直徑14 mm之圓板上沖裁塗佈電極，對其進行加壓而製成電極。再者，以成為負極活性物質之充電電容之95%之方式調整正極電極中之鈷酸鋰之量。將鈷酸鋰之電容設為150 mAh/g而進行計算。

使用以此種方式製備之電極對，將於以體積比1：2：2混合碳酸乙二酯、碳酸二甲酯與碳酸甲乙酯而成之混合溶劑中以1.4莫耳/升之比率添加 LiPF_6 而成者用作電解液，將直徑19 mm之硼矽酸鹽玻璃纖維製微細孔隙膜用作分隔件，並使用聚乙烯製襯墊，於Ar手套箱中組裝2032尺寸之硬幣型非水電解質系鋰二次電池。

首先，於25℃下反覆進行2次充放電而進行老化後，開始輸入輸出試驗。關於老化所採用之定電流定電壓條件，第1次老化時係將電流值設為C/5進行充電直至電池電壓成為4.2 V，其後，以將電壓保持為4.2 V之方式(保持為定電壓)使電流值連續地變化，繼續進行充電直至電流值達到C/100。充電結束後，斷開電池電路10分鐘，其後進行放電。放電係將電流值設為C/5而進行直至電池電壓成為2.75 V。第2次老化時，除將電流值設為2C/5以外，與第1次同樣地進行。將第2次2/5C之老化中之放電電容設為初始電容。進行充電直至相對於初始電容之充電深度為50%為止，充電後將試驗環境設為-20℃，充分保持後，以0.5C、1C、2C之順序交替地進行10秒放充電。根據以各電流值進行放充電時之第1秒之電壓與電流之關係，外插將上限電壓設為4.2 V時之電流值，根據所得之上限電壓、電流值而計算出輸入值。

使該輸入值除以正極及負極之體積，計算出輸入密度。根據與上述-20℃之輸入輸出試驗中獲得之輸入密度之比，計算出-20℃輸入密度比。

將所得之鋰二次電池之特性示於表1、表2中。

(實施例1)

將軟化點205℃、H/C原子比0.65之石油瀝青70 kg、及萘30 kg放入至附有攪拌葉片及出口噴嘴之內容積300升之耐壓容器中，於190℃下進行加熱熔融混合後，冷卻至80~90℃，藉由氮氣而對耐壓容器內進行加壓，自出口噴嘴擠出內容物，獲得直徑約500 μm之帶狀成型體。繼而，以直徑(D)與長度(L)之比(L/D)成為約1.5之方式粉碎該帶狀成型體，將所得之破碎物投入至加熱至93℃之溶解有0.53質量%之聚乙烯醇(皂化度88%)之水溶液中，進行攪拌分散，並冷卻而獲得球狀瀝青成型體漿料。藉由過濾而去除大部分水後，藉由球狀瀝青成型體之約6倍量之質量之正己烷而萃取去除瀝青成型體中之萘。對於以此種方式獲得之多孔性球狀瀝青，使用流體床，一面通入加熱空氣，一面升溫至240℃，於240℃下保持1小時而進行氧化，獲得對熱為不溶性之多孔性球狀氧化瀝青。

其次，將多孔性球狀氧化瀝青7 kg放入至直徑130 mm之立式管狀爐，於氮氣流通下，以100℃/h升溫至600℃，於600℃下保持1小時而實施預煅燒，獲得碳前驅物。藉由蒸氣噴射磨機(TOYO HITEC股份有限公司)將所得之碳前驅物粉碎，製成個數平均粒徑0.73 μm、體積平均粒徑6.9 μm之粉末狀碳前驅物。繼而，將該粉末狀碳前驅物10 g放入至直徑100 mm之橫置式管狀爐中，以250℃/h之升溫速度升溫至1200℃，於1200℃下保持1小時，進行正式煅燒，製備碳質材料1。再者，正式煅燒係於流量10 L/min之氮氣環境下進行。

(實施例2)

製成個數平均粒徑 $0.68\ \mu\text{m}$ 、體積平均粒徑 $4.9\ \mu\text{m}$ 之粉末狀碳前驅物，除此以外係以與實施例1同樣之方式獲得碳質材料2。

(實施例3)

製成個數平均粒徑 $0.59\ \mu\text{m}$ 、體積平均粒徑 $2.8\ \mu\text{m}$ 之粉末狀碳前驅物，除此以外係以與實施例1同樣之方式獲得碳質材料3。

(實施例4)

將多孔性球狀瀝青之氧化溫度變更為 270°C ，藉由反噴射磨機(Hosokawa Micron股份有限公司/100-AFG)以轉數20000 rpm進行粉碎，混合以過濾袋回收之微粉，製成個數平均粒徑 $0.62\ \mu\text{m}$ 、體積平均粒徑 $3.8\ \mu\text{m}$ 之粉末狀碳前驅物，除此以外係以與實施例1同樣之方式獲得碳質材料4。

(實施例5)

將多孔性球狀瀝青之氧化溫度設為 240°C ，製成個數平均粒徑 $0.67\ \mu\text{m}$ 、體積平均粒徑 $3.8\ \mu\text{m}$ 之粉末狀碳前驅物，除此以外係以與實施例4同樣之方式獲得碳質材料5。

(實施例6)

將多孔性球狀瀝青之氧化溫度變更為 205°C ，製成個數平均粒徑 $0.62\ \mu\text{m}$ 、體積平均粒徑 $3.7\ \mu\text{m}$ 之粉末狀碳前驅物，除此以外係以與實施例4同樣之方式獲得碳質材料6。

(實施例7)

對於藉由與實施例1相同之方法獲得之多孔性球狀瀝青，使用流體床，一面通入加熱空氣，一面升溫至 190°C ，於 190°C 下保持1小時而進行氧化，獲得經實施交聯處理之多孔性球狀氧化瀝青。將所得之多孔性球狀氧化瀝青200 g放入至150 mm之橫置式管狀爐，以 150°C/h 升溫至 600°C ，於 600°C 下保持1小時而實施預煅燒，獲得碳前驅物。將所得之碳前驅物粗粉碎至直徑2 mm以下後，藉由反噴射磨機

(Hosokawa Micron股份有限公司/100-AFG)進行粉碎，混合以過濾袋回收之微粉，製成個數平均粒徑 $0.55\ \mu\text{m}$ 、體積平均粒徑 $3.2\ \mu\text{m}$ 之粉末狀碳前驅物。繼而，將該粉末狀碳前驅物 $10\ \text{g}$ 放入直徑 $100\ \text{mm}$ 之橫置式管狀爐中，以 $250^\circ\text{C}/\text{h}$ 之升溫速度升溫至 1200°C ，於 1200°C 下保持1小時，進行正式煅燒，製備碳質材料7。再者，正式煅燒係於流量 $10\ \text{L}/\text{min}$ 之氮氣環境下進行。

(實施例8)

將多孔性球狀瀝青之氧化處理時間變更為 $7\ \text{min}$ ，製成個數平均粒徑 $0.53\ \mu\text{m}$ 、體積平均粒徑 $3.1\ \mu\text{m}$ 之粉末狀碳前驅物，除此以外係以與實施例7同樣之方式獲得碳質材料8。

(實施例9)

製成個數平均粒徑 $0.53\ \mu\text{m}$ 、體積平均粒徑 $4.6\ \mu\text{m}$ 之粉末狀碳前驅物，除此以外係以與實施例6同樣之方式獲得碳質材料9。

(實施例10)

對於軟化點 188°C 、H/C原子比0.51之煤瀝青，藉由反噴射磨機(Hosokawa Micron股份有限公司/100-AFG)以轉數 $13000\ \text{rpm}$ 進行粉碎，獲得平均粒徑 $5.2\ \mu\text{m}$ 之粉末狀瀝青。繼而，將該粉末狀瀝青放入至馬弗爐(DENKEN股份有限公司)，一面以 $20\ \text{L}/\text{min}$ 使空氣流通，一面於 280°C 下保持1小時而進行不熔化處理，獲得不熔化瀝青。將所得之不熔化瀝青 $100\ \text{g}$ 放入至坩堝，藉由立式管狀爐，以 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 之速度升溫至 600°C ，於 600°C 下保持1小時而實施預煅燒，獲得碳前驅物。預煅燒係於流量 $5\ \text{L}/\text{min}$ 之氮氣環境下進行，且係以坩堝敞開之狀態實施。藉由樣品磨機將所得之碳前驅物粉碎，獲得平均粒徑 $4.6\ \mu\text{m}$ 之粉末狀碳前驅物。將粉末狀碳前驅物 $10\ \text{g}$ 放入至直徑 $100\ \text{mm}$ 之橫置式管狀爐中，以 $250^\circ\text{C}/\text{h}$ 之升溫速度升溫至 1200°C ，於 1200°C 下保持1小時而進行正式煅燒，製備碳質材料10。再者，正式煅燒係於流量 10

L/min之氮氣環境下進行。

(比較例1)

藉由利用球磨機將預煅燒後之前驅物粉碎，並進行微粉分級，而製成個數平均粒徑 $2.9\ \mu\text{m}$ 、體積平均粒徑 $10.5\ \mu\text{m}$ 之粉末狀碳前驅物，除此以外係以與實施例4同樣之方式獲得比較碳質材料1。

(比較例2)

藉由利用反噴射磨機(Hosokawa Micron股份有限公司/100-AFG)將預煅燒後之前驅物粉碎，並進行微粉分級，而製成個數平均粒徑 $2.7\ \mu\text{m}$ 、體積平均粒徑 $6.5\ \mu\text{m}$ 之粉末狀碳前驅物，除此以外係以與實施例4同樣之方式獲得比較碳質材料2。

(比較例3)

使用實施例2之以過濾袋回收之個數平均粒徑 $0.44\ \mu\text{m}$ 、體積平均粒徑 $0.80\ \mu\text{m}$ 之粉末狀碳前驅物，除此以外係以與實施例2同樣之方式獲得比較碳質材料3。

(比較例4)

將煅燒溫度變更為 800°C ，除此以外係以與實施例2同樣之方式獲得比較碳質材料4。

將實施例及比較例中獲得之碳質材料之特性、使用其製作之負極及電池性能之測定評價結果表示於表1、2中。又，於表3中，將使用實施例5之碳質材料並變更負極之平均厚度而測定輸入密度所得之結果表示於表2。

實施例1~10之碳質材料包含個數平均粒徑為 $0.1\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 之範圍之小粒子，且個數平均粒徑/體積平均粒徑處於0.3以下之範圍內而具有較寬之粒度分佈，因此填充性提昇，獲得較高之每單位體積之放電電容。其亦表現為以相同加壓條件進行加壓所得之電極密度較高。又，低溫環境下之輸入密度亦有所提昇。

與此相對，比較例1～3之碳質材料之個數平均粒徑及個數平均粒徑/體積平均粒徑不滿足本發明之範圍，比較例4之碳材料之H/C不滿足本發明之範圍。因此，電極密度低於實施例。又，每單位體積之放電電容低於實施例，具有初始效率或低溫環境下之輸入密度差於實施例之傾向。如此，滿足本發明之範圍之實施例具備良好之輸入輸出特性。

[表 1]

	粒 度								ρ_{Bt}	SSA	d ₀₀₂		H/C	負極 厚度	電極 密度
	個數平均				(D _{v90} — D _{v10})/D _{v50}	個數平均 粒徑	個數平均 粒徑/D _{v50}	30 μm以上 之粒子之量							
	D _{v10}	D _{v50}	D _{v90}												
	[μm]	[μm]	[μm]		[μm]		[vol%]	[g/cm ³]	[m ² /g]	[nm]		[μm]	[g/cm ³]		
實施例1	1.2	6.5	12.5	1.7	0.7	0.1	0	1.56	6.8	0.381	0.02	54	1.08		
實施例2	1.2	4.5	9.3	1.8	0.7	0.2	0	1.56	10.5	0.380	0.02	54	1.09		
實施例3	0.6	2.5	4.5	1.6	0.6	0.2	0	1.56	17.4	0.380	0.02	53	1.08		
實施例4	1.1	4.5	9.1	1.8	0.7	0.2	0	1.52	9.5	0.383	0.03	53	1.06		
實施例5	1.1	3.5	6.6	1.6	0.7	0.2	0	1.56	14.6	0.381	0.02	54	1.04		
實施例6	1.1	3.5	7.5	1.8	0.6	0.2	0	1.63	10.7	0.374	0.02	52	1.09		
實施例7	0.7	3.1	5.5	1.5	0.5	0.2	0	1.74	15.3	0.370	0.02	46	1.19		
實施例8	0.6	3.0	5.3	1.6	0.5	0.2	0	1.92	15.6	0.360	0.02	40	1.25		
實施例9	1.8	4.5	10.0	1.8	0.5	0.1	0	1.63	18.2	0.374	0.02	51	1.10		
實施例10	1.1	4.5	9.2	1.8	0.6	0.1	0	1.62	10.3	0.375	0.03	52	1.09		
比較例1	3.8	9.8	17.0	1.3	2.8	0.3	1	1.52	5.2	0.383	0.02	56	1.01		
比較例2	2.8	5.0	8.2	1.1	2.6	0.5	0	1.52	7.3	0.383	0.02	55	0.98		
比較例3	0.4	0.8	2.3	2.5	0.4	0.5	0	1.54	54.8	0.382	0.03	54	1.00		
比較例4	1.1	4.5	9.1	1.8	0.7	0.1	0	1.49	61.5	0.380	0.12	56	0.98		



[表 2]

	充電電容	放電電容	不可逆電容	初始效率	-20℃輸入密度比
	[mAh/cm ³]	[mAh/cm ³]	[mAh/cm ³]	[%]	[%]
實施例1	255	211	44	82.5	110
實施例2	263	212	51	80.6	122
實施例3	268	211	57	78.6	162
實施例4	263	207	56	78.5	139
實施例5	265	206	59	77.7	138
實施例6	281	231	50	82.4	124
實施例7	316	259	57	82.2	164
實施例8	342	281	61	82.0	176
實施例9	269	215	54	79.8	114
實施例10	268	207	61	77.2	120
比較例1	249	196	54	78.5	100
比較例2	248	189	59	76.2	119
比較例3	291	198	93	68.0	-
比較例4	342	212	130	62.1	-

[表 3]

	負極厚度	-20℃輸入密度比
	[μm]	[%]
實施例5	41.3	141
實施例5a	62.0	107
實施例5b	97.7	100

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種非水電解質二次電池負極用碳質材料，其特徵在於：個數平均粒徑為 $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ ，個數平均粒徑除以體積平均粒徑所得之值為0.3以下，藉由X射線繞射法測定之(002)面之平均層面間隔 d_{002} 為 $0.340 \sim 0.390 \text{ nm}$ ，且氫與碳之原子比(H/C)為0.10以下。
2. 如請求項1之非水電解質二次電池負極用碳質材料，其體積平均粒徑 D_{v50} 為 $1 \sim 7 \mu\text{m}$ 。
3. 如請求項1或2之非水電解質二次電池負極用碳質材料，其累積體積粒徑 D_{v10} 為 $2.5 \mu\text{m}$ 以下。
4. 如請求項1至3中任一項之非水電解質二次電池負極用碳質材料，其中體積粒徑 $30 \mu\text{m}$ 以上之粒子之量為1.0體積%以下。
5. 一種非水電解質二次電池用負極電極，其包含如請求項1至4中任一項之非水電解質二次電池負極用碳質材料。
6. 如請求項5之非水電解質二次電池用負極電極，其中於施加 13 MPa (2.5 tf/cm^2)之加壓壓力之情形時，電極密度為 1.02 g/cm^3 以上。
7. 如請求項5或6之非水電解質二次電池用負極電極，其平均厚度為 $60 \mu\text{m}$ 以下。
8. 一種非水電解質二次電池，其具備如請求項5至7中任一項之非水電解質二次電池用負極電極。
9. 一種車輛，其搭載有如請求項8之非水電解質二次電池。