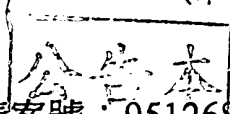


發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)



※申請案號：95126815

※申請日期：95年07月21日

※IPC分類：H01M 4/58, 61B31/02, (2006.01)
^(2010.01)

一、發明名稱：

H01M 10/04 (2010.01)

(中) 非水電解質蓄電池用負極材料及其製造法以及負極及非水電解質蓄電池
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 吳羽股份有限公司
(英) KUREHA CORPORATION代表人：(中) 1. 田中宏
(英) 1. TANAKA, HIROSHI

地 址：(中) 日本國東京都中央區日本橋濱町三丁目三番二號

(英) 3-3-2, Nihonbashi-Hamacho, Chuo-ku, Tokyo 103-8552, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 清水和彥
(英) SHIMIZU, KAZUHIKO國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN2. 姓 名：(中) 永井愛作
(英) NAGAI, AISAKU國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

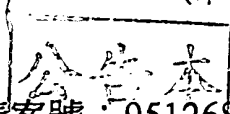
◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2005/09/09 ; 2005-261845 有主張優先權

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)



※申請案號：95126815

※申請日期：95年07月21日

※IPC分類：H01M 4/58, 61B31/02, (2006.01)
H01M 10/04 (2010.01)

一、發明名稱：

(中) 非水電解質蓄電池用負極材料及其製造法以及負極及非水電解質蓄電池
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 吳羽股份有限公司
(英) KUREHA CORPORATION代表人：(中) 1. 田中宏
(英) 1. TANAKA, HIROSHI地 址：(中) 日本國東京都中央區日本橋濱町三丁目三番二號
(英) 3-3-2, Nihonbashi-Hamacho, Chuo-ku, Tokyo 103-8552, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 清水和彥
(英) SHIMIZU, KAZUHIKO國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN2. 姓 名：(中) 永井愛作
(英) NAGAI, AISAKU國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2005/09/09 ; 2005-261845 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種非水電解質蓄電池，尤其係關於一種輸入密度及輸出密度高之非水電解質蓄電池負極材料及其製造方法，以及使用該非水電解質蓄電池負極材料之非水電解質蓄電池，其中亦關於混成型電動車用非水電解質蓄電池。

【先前技術】

就高能量的蓄電池而言，已提出一種使用碳質材料作為負極之非水電解質系鋰蓄電池（例如參照專利文獻 1~4）。此係利用鋰之碳層間化合物可容易地形成電化學性者，若充電此電池者，例如由 LiCoO_2 等之硫屬化合物所構成的正極中之鋰係被電化學性摻雜於負極碳的層間。繼而，摻雜有鋰之碳係形成鋰電極而作用，伴隨放電而鋰係從碳層間脫摻雜，返回正極中。如此之非水電解液蓄電池係小型、輕量具有高能量密度，故攜帶機器之電源用途近年擴大需求。

如此之小型攜帶機器用之非水電解質蓄電池負極材料係具有一大幅超過碳每 1g 之放電電容為石墨的理論值即 372mAh/g 之潛在能力的難石墨化性碳（亦稱為硬碳）亦被廣泛使用，為增大其放電電容，採用一藉由在惰性氣體積極流動之條件下（專利文獻 5）或減壓下（專利文獻 6）進行燒成，俾積極地除去碳化反應時產生之氣體而促進

(2)

細孔（開孔）的發達等之手段。

但，如此做法所形成之難石墨化性碳係若放置於大氣中，則產生氧化反應，有時會引起不可逆電容之增加或循環特性的降低等問題。解決如此之問題的方法已提出一種在惰性氣體環境中保存難石墨化性碳之方法（專利文獻 7）。

又，就其他之抑制劣化手段而言，亦已提出一種於碳表面使熱分解碳析出而調節細孔徑之方法（專利文獻 8），但為增大放電電容，被期待開孔其本身係存在多數者。

就活用所謂小型、輕量之非水電解質蓄電池的特徵之新的用途而言，所謂僅以馬達進行驅動之電動車（EV）或組合內燃引擎與馬達之混成電動車（HEV）之電動車用電池的開發正盛行，其中，組合引擎與電池驅動馬達之 HEV 為經濟性與低燃費並存之汽車已登上舞台。尤其關於 HEV 係 1997 年之市售車登場以來，所謂對環境優之觀點已被接受，年年市場正在擴大。在此等之汽車中，電池之輕量化與輸入及輸出密度直接相關於燃料費提昇，故尋求所搭載之電池的特性提昇，非水電解質蓄電池已一部分被實用化作為汽車用途。

HEV 車在低速度或輕負荷的行駛模式中，係增大運轉效率高於內燃引擎之馬達的負荷而行駛，所謂以急速前進或高速之超車的高速、高負荷之行駛模式中，係以運轉效率高於馬達之引擎作為主體而行駛。又，煞車時係以馬達作為發電機而取出再生電流作為能量，蓄積於電池中。因

(3)

此，馬達係主要使用於車輛之前進、加速或減速時，在對其馬達供給電力之電池中，如小型攜帶機械用途般，並非長時間供給小電力之高能量密度，而被要求一具有可反覆在短時間之大電力供給與接受之高輸入及輸出特性。

如此地，在 HEV 用蓄電池中係要求一與習知之小型攜帶機器用途的蓄電池相異之特性。但，以往之非水電解質蓄電池用負極材料的研究幾乎傾向於作為小型攜帶機器用電源之蓄電池的負極材料之特性改善，以具有如此之 HEV 用蓄電池為代表之大電流輸出入非水電解質蓄電池用的充分特性之負極材料尚未被開發出來乃為實情。

長期使用時具有高的耐久性，且可大電流輸出入之非水電解質蓄電池用的負極材料，係以 d(002) 所示之平均層面間隔大於石墨質材料且依鋰摻雜量而具有電位變化之特性的難石墨化性碳材料為適用，且已被提出各種材料（專利文獻 9）。

此等之材料係因具有微細孔且於微細孔內吸附水分，故初期充電時之不可逆電容的增大、或電池電容伴隨充放電循環之進行而降低之問題仍存在。因此，提出一種使一度燒成之碳材料進行再熱處理而除去吸附水分之方法（專利文獻 10），但材料之水分吸附性本身未被改善，故必須擔心材料之吸濕，保管時或製造時之環境管理成為必須之問題仍存在。

又，為降低材料之分子吸附性，已提出一種藉化學蒸鍍處理使熱分解碳層形成於碳粒子表面之材料（專利文獻

(4)

11) , 在大量生產時係熱分解碳作用成爲碳粒子的黏結劑 , 故在反應槽中進行凝集 , 或 , 對於大量之粒子而很難均一地形成熱分解碳層之製造程序上的問題、或隨著製造程序之追加 , 製造成本的上昇有不能避免之問題。

(專利文獻 1) 特開昭 57-208079 號公報

(專利文獻 2) 特開昭 62-90863 號公報

(專利文獻 3) 特開昭 62-122066 號公報

(專利文獻 4) 特開平 2-66856 號公報

(專利文獻 5) 特許第 3399015 號公報

(專利文獻 6) 特許第 3427577 號公報

(專利文獻 7) 特開平 8-298111 號公報

(專利文獻 8) 特開 2003-3238911 號公報

(專利文獻 9) PCT/JP2005/005908

(專利文獻 10) 特許第 3619789 號公報

(專利文獻 11) 特開平 9-326254 號公報

(專利文獻 12) 特許第 3496901 號公報

(專利文獻 13) 特開平 7-122300 號公報

【發明內容】

(發明欲解決之問題)

本發明之主要目的在於提供一種尤其最適於混成型電動車 (HEV) 用非水電解質蓄電池爲代表之大電流輸出入非水電解質蓄電池用途 , 很難受到水分造成電池特性劣化之影響的非水電解質蓄電池用負極材料及其製造方法。

(5)

又，本發明之另一目的在於提供一種含有很難受到水分造成電池特性劣化之影響的非水電解質蓄電池用負極材料之非水電解質蓄電池以及混成型電動車（HEV）用非水電解質蓄電池

（用以解決問題之手段）

表示於圖 1 之非水電解質蓄電池的充放電曲線係充電時於相對於開放端子電壓成爲高電位之方向進行變化，放電時係於相對於開放端子電壓成爲低電位之方向進行變化。此電位差係以 $\Delta V (=I (\text{電流}) \times R (\text{電池之內部電阻}))$ 表示，使內部電阻爲一定時， ΔV 愈大，愈可能在大電流下使用。又， ΔV 之絕對值係充電時表示爲上限電位與開放端子電壓之差，放電時表示爲下限電位與開放端子電壓之差。

至今各種提案之非水電解質蓄電池用負極材料主要係朝行動電話或攜帶型個人電腦等之小型攜帶機器用途取向進行開發。攜帶機器用途取向之非水電解質蓄電池係尋求以小的電流從滿充電放電至達下限電位（完全放電），再進行滿充電而反覆放電。因此，在放電狀態中儘可能地以高的電位推移，且相對於放電電容變化而電位變化（ ΔV ）儘可能地小。

將目前已被實用化之攜帶機器用途取向的非水電解質蓄電池之充放電曲線於圖 1 表示爲曲線（1）。曲線（1）係形成相對於放電電容（mAh）變化而電位（E）變化很

(6)

小之活性物質，且於正極使用 LiCoO_2 ，於負極使用石墨之小型攜帶機器用非水電解質蓄電池的充放電曲線。從圖 1，在曲線 (1) 中，可知上限電位 4.1V、下限電位 3.0V，在放電比率 50% 之電池電壓為 3.8V，從滿充電時之電池電壓 4.1V，至放電比率接近 100% 以電池電壓 (V) 為 3.6V 以上之高水準進行推移。此時，充電時之電位差 ΔV 為 0.3V (4.1~3.8)，放電時之電位差 ΔV 為 0.8V (3.8~3.0)。

另外，圖 1 之曲線 (2) 係於正極使用 LiMn_2O_4 ，於負極使用本發明之硬碳 (難石墨化性碳) 之大電流輸出入非水電解質蓄電池的充放電曲線。在曲線 (2) 中，上限電位 4.2V、下限電位 2.5V，放電比率 50% 之電池電壓 3.7V，從滿充電時之電池電壓 4.2V 至在放電比率 100% 之 2.5V，電位約以一定之比率降低。此時，充電時之電位差 ΔV 為 0.5V (4.2~3.7)，放電時之電位差 ΔV 為 1.2V (3.7~2.5)。如此，適用於大電流輸出入之充放電曲線中，適用於小型攜帶機器用途取向之非水電解質蓄電池且適用於小電流輸出入之充放電曲線係可看出明顯相異之充放電行為。

在適於以曲線 (2) 所示之大電流輸出入之非水電解質蓄電池中，並非反覆滿充電與完全放電之使用形態，宜為在常取得輸入特性與輸出特性之均衡的區域，亦即電池狀態位於以滿充電為 100% 時之 50% 左右的充電區域般反覆充放電之使用形態。在如此之形態中，為求得小型攜帶

(7)

機器用途取向之負極材料，並非使用活性物質每單位重量之放電電容 (mAh/g) 很大的材料，宜使用相對於放電電容 (mAh) 而電位 (E) 以一定的斜率很大變化之材料作為負極材料。具體上係較宜使用相對於放電電容 (mAh) 而電位 (E) 變化很大之活性物質即難石墨化性碳或易石墨化性碳，但就耐久性而言，宜為難石墨化性碳。難石墨化性碳係作為大電流輸出入非水電解質蓄電池的負極材料而具有優異的輸出入特性，尚且，就在高溫下之耐久性與價格競爭力而言，適宜作為大電流輸出入非水電解質蓄電池的負極材料。

而且，有關作為負極材料之難石墨化性碳，至今係被研究來作為小型攜帶機器用途取向之負極材料，故朝增大放電電容、減少電位變化、增大氣體吸附性之方向進行研究開發，含有開孔 (open pore) 豐富之難石墨化性碳被提案作為負極材料 (專利文獻 5、12 及 13)。在如此之含有豐富開孔之難石墨化性碳中係不能顯示圖 1 曲線 (2) 所示之大電流輸出入非水電解質蓄電池的負極材料所求得的充放電行為。尚且，因開孔為豐富，故有水分吸附性高、非水電解質蓄電池特性進行劣化之問題。

本發明人等係為解決上述之課題，經專心研究之結果，發現藉由形成閉孔 (closed pore) 很多的負極材料，可減少水分吸附量，及使氧含量很少之負極材料前驅體在常壓乃至略加壓下以很低的惰性氣體氣流中進行碳化作為負極材料，可製造閉孔很多之負極材料。

(8)

亦即，若依本發明，可提供一種非水電解質蓄電池用負極材料，係在以空氣氣流下所測定之微分熱分析中，具有在 650°C 以上不足 700°C 至少一個發熱峯值、與在 700°C 以上不足 760°C 至少一個發熱峯值。本發明之非水電解質蓄電池用負極材料，較佳係具有在 654°C 以上不足 690°C 至少一個發熱峯值、與在 700°C 以上不足 758°C 至少一個發熱峯值，更較佳係具有在 660°C 以上不足 690°C 至少一個發熱峯值、與在 704°C 以上不足 758°C 至少一個發熱峯值。

一般，在微分熱分析中之發熱峯值係愈進行結晶化，愈傾向偏移至高溫側。作為以往之小型攜帶機器用途取向負極材料的難石墨化性碳中，有在微分熱分析中之發熱峯值於 700°C 以上之區域不出現的傾向。另外，在石墨之微分熱分析中係於超過 750°C 之高溫度出現發熱峯值。例如，本發明人等係確認以天然石墨於 755.8°C ，以人造石墨於 875°C 出現發熱峯值（參照圖 4）。因而，本發明之非水電解質蓄電池用負極材料係認為結晶化進行之部分與結晶化未進行的部分混在一起者，認為意義在於：在本發明之負極極料的深部中係細孔很發達，但在表面係細孔被堵塞而成為閉孔。

又，本發明之非水電解質蓄電池用負極材料係依 X 線繞射法所求得之 (002) 面的平均層面間隔 d_{002} 為 0.355nm 以上 0.400nm 以下，較佳係 0.360nm 以上 0.375nm 以下之範圍，更宜在於 0.365nm 以上 0.370nm 以

(9)

下之範圍。藉由形成此範圍，可防止充放電之反覆所造成的負極材料（碳質材料）的膨脹收縮引起之電極劣化、高溫循環耐久性之降低、構成正極之活性物質（例如鋰）的摻雜電容與去摻雜電容之差而所求得之活性物質的不可逆電容增大。

進一步，本發明之非水電解質蓄電池用負極材料係宜滿足下述條件（1）~（2）之至少一者。

（1）依據 JIS R1620（4）氣體置換法而測定之氮作為取代介質所測定之真密度（ ρ_H ）為 1.5g/cm^3 以上 1.9g/cm^3 以下；較佳係 1.55g/cm^3 以上 1.85g/cm^3 以下；更較佳係 1.60g/cm^3 以上 1.80g/cm^3 以下；或

（2）依據 JIS K1469 而測定之 120 小時後的平衡水分吸附量為 1 重量%以下；較佳係 0.0 重量%以上 0.5 重量%以下。

進一步（3）以 BET 法所測定之比表面積為 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下；較佳係 $0.8\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $4\text{m}^2/\text{g}$ 以下；更佳係 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下最佳係 $1.3\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

（1）以氮氣作為取代介質所測定之真密度（ ρ_H ）係氮氣擴散性之指標，此值很大且顯示接近 2.0g/cm^3 之值，係意指氮氣擴散性非常高。所謂氮氣擴散性高係意指開孔豐富。另外，氮係因具有最小之原子徑（ 0.26nm ），故可認為氮原子徑以下之細孔係閉孔，所謂氮氣擴散性低係意指閉孔很豐富。因而，以氮氣作為取代介質係氮氣擴散

(11)

如以上般，本發明之非水電解質蓄電池用負極材料係表示於圖 1 曲線 (2) 所示之大電流輸出入非水電解質蓄電池之負極材料所求得的充放電行爲。尚且，與層面間隔小的負極材料相比較而膨脹收縮很少，成爲高溫循環耐久性優者，與層面間隔大的負極材料相比較，就活性物質（鋰等）之摻雜電容與去摻雜電容之差而言，可求得之活性物質的不可逆電容很小，放電效率亦良好。又，閉孔很豐富且開孔很少，故可解決水分吸附性低，非水電解質蓄電池特性劣化之問題。

又，若依本發明，可提供上述非水電解質蓄電池用負極材料之製造方法。本製造方法係其特徵在於：

氧含量爲 5 重量%以上不足 10 重量%之碳質材料在 120ml/g·h 以下之惰性氣體氣流下、常壓乃至 10kPa 加壓下、超過 1100°C 不足 1500°C 之溫度下進行碳化。

在本發明之製造方法中，爲得到難石墨化性碳且氬擴散性小之負極材料，其重要的因素之一係可控制負極材料之前驅體即碳質材料（負極材料前驅體）的氧含量於特定範圍。負極材料前驅體之氧含量爲 5 重量%以上不足 10 重量%，宜爲 6 重量%以上不足 10 重量%，更宜爲 7 重量%以上不足 9.5 重量%。負極材料前驅體之氧含量爲不足 5 重量%時，若使負極材料前驅體進行碳化，平均層面間隔很窄，且碳六角網面層之發達易產生，丁醇真密度成爲 1.70g/cm³ 以上之易石墨化性碳，無法得到藉 X 線繞射法所求得到之 (002) 面的平均層面間隔 d_{002} 爲 0.355nm 以

(12)

上 0.400nm 以下之負極材料。若負極材料前驅體之氧含量為 10 重量%以上，成為氮真度超過 1.9 g/cm^3 之氮擴散性很大之負極材料，水分吸附性變高。又，氧含量為 5 重量%以上不足 7 重量%之範圍中碳化反應時所產生之焦油成分很多，若急速昇溫，則有粒子會發泡，或焦油成為黏結劑而粒子易融接之製造上的問題。因此，使用氧含量為 5 重量%以上不足 7 重量%之負極材料前驅體時，係宜使碳化反應時之昇溫速度減緩。例如，昇溫速度為 5°C/h 以上 300°C/h 以下，宜 10°C/h 以上 100°C/h 以下，更宜為 20°C/h 以上 70°C/h 以下之範圍。

有關氧含量與氮擴散性之關係認為係如以下般。若使負極材料前驅體之石油或煤瀝青進行空氣氧化而導入含氧官能基，即使加熱而亦可得到不熔融（不融化）之負極材料前驅體。從碳化反應時之產生氣體的分析，所導入之含氧官能基係在 500°C 以上 700°C 以下之溫度區域形成一氧化碳或二氧化碳而脫離至系統外。負極材料前驅體中之含氧官能基認為係以羰基、醚基、羥基等之形態存在，此等之官能基為直接或氫鏈地作用為交聯點，為抑制石油或煤瀝青之分子運動，認為負極材料前驅體進行不融化。藉由在前驅體階段進行不融化而可抑制分子運動性之碳質材料，係可抑制成為石墨六角網面層之母胎的中間相瀝青之發展，即使進行 2000°C 以上之碳化，亦成為不石墨化之難石墨性化碳。實施不融化處理之瀝青係在 500°C 以上之區域碳質材料進行固化，產生熱處理溫度之上升以及脂肪族官

(13)

能基之脫離或碳化的環化反應，同時並產生一提高碳含有比率之碳化反應。負極材料前驅體中之氧含量若為 10 重量%以上，認為含氧官能基所造成之瀝青的分子運動抑制作用太強，已脫離之含氧官能基的脫去部分直接殘留成為細孔，且細孔之入口亦開啓（開孔），故成為氮擴散性高之負極材料。另外，在氧含量小的材料中，平均層面間隔與氧含量 10 重量%以上之材料相比較而在同一溫度下小至 3% 左右，有層構造更易發展之傾向，又，比表面積之數值小，有成為外表面積小之材料的傾向，故顯示熱處理時環化構造易發展之傾向。又，於含氧官能基脫去之部分所產生的細孔之出口，係被環化反應所堵塞，形成所謂 closed pore（閉孔）。

在本發明之製造方法中，為減少存在於負極材料表面之開孔，其重要因素之一係使負極材料前驅體進行碳化時之氣流環境。在本製造方法中，惰性氣體流量係負極材料前驅體每 1g 且每 1 小時（h）為 120ml/g·h，較佳係 100 ml/g·h 以下，更佳係 80 ml/g·h 以下。若碳化時增多惰性氣體流量，從負極材料前驅體所產生之低分子氣體（氫、甲烷、一氧化碳、二氧化碳等）迅速被除去，易形成具有許多入口開啓之細孔（開孔）的負極材料（習知之小型攜帶機器用途取向之負極材料）。在如此之負極材料中氮的擴散性很高，氮真密度係顯示超過 1.9g/cm³ 之數值。另外，認為若儘可能地在惰性氣體之氣流量很少的環境中進行碳化反應，一旦從負極材料前驅體所產生之低分子物質在

(14)

碳粒子表面再產生熱分解反應而形成碳皮膜，故形成閉孔。如此做法所得到之負極材料係氫的擴散性低，氫真密度成爲 1.9 g/cm^3 以下。可在本製造方法中使用之惰性氣體係可較宜舉例氮、氬等。

在本發明的製造方法中，爲減少存在於負極材料表面之開孔，其重要因素之另一係使負極材料前驅體進行碳化時之壓力環境。若在減壓下進行碳化，從負極材料前驅體所產生之低分子氣體（氫、甲烷、二氧化碳、一氧化碳等）迅速被吸引除去，易形成具有入口開啓之細孔（開孔）的負極材料。另外，若在常壓或 10 kPa 加壓下，較佳係常壓或 3 kPa 加壓下、更佳係常壓或 1 kPa 加壓下進行碳化，不進行氣體之吸引除去，而阻礙開孔之形成。

在本發明的製造方法中，碳化係在上述低惰性氣體氣流環境且上述常壓附近之壓力環境中，以超過 1100°C 不足 1500°C 之溫度進行燒成實施。碳化之溫度爲 1100°C 以下時認爲係材料之碳化不充分發展，而源自存在於碳構造中之不飽和鍵結的活性處可捕捉鋰，不可逆電容會增加。若使用如此之材料作爲負極材料，存在於電池內部之鋰的利用率會降低，關係到電池全體之能量密度的降低，故不佳。另外，在碳化之溫度爲 1500°C 以上時，材料之碳化反應非常發展，但每單位重量及每單位體積之鋰摻雜量會減少，關係到電池全體之能量密度的降低，故不佳。燒成係工業上例如於模型之燒成爐中使負極材料前驅體堆積成厚約 5 mm 以上之狀態，以成爲上述很少惰性氣體流量之方式使

(15)

惰性氣體流通，同時並在惰性氣體流動層中，宜以接近上述常壓的壓力環境下實施。小規模製造之情形，係亦可以使裝入負極材料前驅體之坩堝置於惰性氣體環境下的密閉環境下實施。此時，在坩堝之負極材料前驅體的層宜儘可能地增厚。

在本發明之製造方法中，負極材料前驅體係宜依含有如下步驟之製造步驟所得到；（1）對於石油或煤系之瀝青，添加一具有沸點 200°C 以上之 2 乃至 3 個環的芳香族化合物之一種或二種以上，加熱，熔融混合，成形，得到一內包該芳香族化合物之球狀瀝青成形體之步驟；（2）然後，使用一對於瀝青之溶解度低且對該芳香族化合物之溶解度高的溶劑，而從該球狀瀝青成形體萃取除去所內包的該芳香族化合物，得到多孔性球狀瀝青成形體之步驟；（3）使所得到之多孔性球狀瀝青成形體進行氧化之步驟。

在本製造步驟（1）中，芳香族化合物之添加係目的在於從成形後之瀝青形成體萃取除去芳香族化合物而使成形體成為多孔質，使氧化所產生之交聯處理更容易，又，使碳化後所得到之負極材料前驅體形成多孔質。可使用於本製造方法之芳香族方法，宜可舉例如：萘、甲基萘、苯基萘、苯甲基萘、甲基蒽、菲、聯苯基等之一種或二種以上之混合物。對於芳香族化合物之瀝青的添加量，宜相對於瀝青 100 重量份為 30 重量份以上 70 重量份以下之範圍。

(16)

瀝青與芳香族化合物之混合係為達成均一之混合，得到內包芳香族化合物之球狀瀝青成形體，宜加熱以熔融狀態實施。對球狀瀝青成形體之成形，亦可以熔融狀態實施，或以瀝青與芳香族化合物之混合物冷卻後進行粉碎等之方法實施。如此做法所形成之球狀瀝青成形體宜為粒徑 1mm 以下之球狀粒子，可使步驟（2）中之芳香族化合物的萃取除去容易化。

可使用於步驟（2）中之溶劑宜可舉例丁烷、戊烷、己烷、庚烷等之脂烴族烴、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等之脂肪族醇類、及石腦油、煤油等。藉由以此等之溶劑處理球狀瀝青成形體，可直球維持球狀，僅萃取除去內包之芳香族化合物。此時，球狀瀝青成形體中係形成以溶解於溶劑之狀態的芳香族化合物之脫去孔，故可形成一具有均一多孔性之多孔性球狀瀝青成形體。

在步驟（3）中，宜使多孔性球狀瀝青成形體氧化而不融化。多孔性球狀瀝青成形體之氧化係宜使用氧化劑，而在 50℃ 以上 400℃ 以下之溫度實施。可使用之氧化劑係可舉例以空氣或氮氣稀釋 O₂、O₃、NO₂ 或此等之混合氣體、空氣等之氧化性氣體、及硫酸、硝酸、過氧化氫水等之氧化性液體。實用上係使用空氣或其他之空氣、例如燃燒氣體等之混合氣體的含氧氣體作為氧化劑，以 120℃ 以上 300℃ 以下之溫度進行氧化而進行交聯處理乃很簡便、經濟上亦很有利。此情形，係若瀝青之軟化點很低，氧化時瀝青會熔融而很難氧化，故宜使用軟化點為 150℃ 以上的

(17)

瀝青。

又，若依本發明，可提供一含有上述之非水電解質蓄電池用負極材料的負極。進一步，亦提供一種具有此負極、含有鋰複合氧化物作為正極活性物質之正極、與非水電解液之非水電解質蓄電池。

本發明之負極係本發明之非水電解質蓄電池用負極材料單獨、或例如與相對於本發明之負極材料為 1 重量%以上 10 重量%以下之乙炔黑或爐黑等之導電性碳黑等所構成的導電性助劑組合，而添加黏結劑 (binder)，適量添加適當的溶劑，進行混練而形成電極合劑糊後，例如塗布於由圓形或矩形之金屬板等所構成的導性集電材，乾燥後，以形成所希望之厚度例如 10 μm 以上 100 μm 以下之層的方式加壓成形而得到。

黏結劑係只要為聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、SBR (苯乙烯 / 丁二烯共聚合物橡膠) 等不與電解液反應者即可，而無特別限定，溶劑係當使用聚偏氟乙烯作為黏結劑時，較佳係可使用 N - 甲基吡咯烷酮 (NMP) 等之極性溶劑，但當使用粒子間之黏結劑 (binder) 作為 SBR 等之水性乳液時，亦可使用水作為溶劑。黏結劑之添加量係宜相對於本發明之負極材料 100 重量份為 0.5 重量份以上 10 重量份以下之範圍。若黏結劑之添加量太多，所得到之電極的電阻會變大，電池之內部電阻變大，故使電池特性降低。另外，若黏結劑之添加量太少，構成負極材料之粒子的相互接著及集電材之黏結變成不充分。

(18)

本發明之非水電解質蓄電池的正極係宜含有鋰複合氧化物作為正極活性物質。可使用之鋰複合氧化物較佳係可舉例 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等之複合金屬硫屬化物。正極係可使用一般之形成方法而形成，使適當的黏結劑、與對電極賦予導電性之碳材料一起成形，可使層形成於導電性之集電材上。

本發明之非水電解質蓄電池的電解液，係可使用一般之非水溶劑型電解液。非水溶劑型電解液係可藉由使電解質溶解於非水溶劑而形成。非水溶解係可組合碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、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、1,3-二氧雜環戊烷等之有機溶劑的一種或二種以上而使用。電解質係可使用 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_5$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等。

本發明之非水電解質蓄電池係可使上述之負極與正極介由分隔膜而對向配置，浸漬於電解液中而形成。分隔膜係可使用一般使用於蓄電池之不織布等之其他多孔質材料所構成的透液性分隔膜。或，取代分隔膜，或與分隔膜一起，亦可使用由含有電解液之聚合物凝膠所構成的固體電解質。

本發明之非水電解質蓄電池係較宜使用來作為混成型電動車用非水電解質蓄電池。

(19)

【實施方式】**實施例**

以下，一面參照實施例及比較例，一面具體地說明本發明，但本發明係不限定於此等。本說明書中之物性值係依據如下之方法所得之值者。

[評估試驗項目]**(XRD 測定)**

「(002)面之平均層面間隔 d_{002} 」係使負極材料粉末填充於試料支撐器，以石墨單色計所單色化之 $\text{CuK}\alpha$ 線作為線源，得到 X 線繞射圖形，藉積分法（求出被繞射線之切線與繞射圖形所包圍之面積的重心位置，以對應於此 2θ 值求出峰值的位置之方法）求出繞射圖形之峰值位置，使用標準物質用高純度矽粉末之 (111) 面的繞射峰值而修正，使 $\text{CuK}\alpha$ 線之波長為 0.15418nm ，藉 Bragg 之公式計算 d_{002} 之值。

【數 1】

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

(比表面積測定)

「以氮吸附所產生之比表面積」係使用從 B.E.T. 之式所衍生之近似式。

(20)

【數 2】

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

而在液態氮溫度中以氮吸附之 1 點法 (相對壓力 $x=0.3$) 求出 V_m ，藉次式計算試料之比表面積之值。

【數 3】

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

式中， V_m 係為於試料表面形成單分子層必須之吸附量 (cm^3/g)、 v 係被實測之吸附量 (cm^3/g)， x 為相對壓力。

具體上係使用 Micromeritics 公司製「Flow Sorb II2300」而如以下做法而測定氮於液態氮溫度中之負極材料的吸附量。

使粉碎成粒子徑 $9\mu\text{m}$ 以上 $24\mu\text{m}$ 以下之負極材料充填於試驗管，一面流入以 20 莫耳 % 濃度含有氮氣之氦氣，一面使試驗管冷卻至 -196°C ，使氮吸附於負極材料。其次使試驗管返回至室溫。此時以熱傳導型檢測器測定從試料脫離之氮量，作為吸附氣體量 v 。

(丁醇真密度測定)

依據 JIS R1620 (2) Pycnometer 法在 30°C 下以丁醇作為取代介質而測定真密度 (ρ_B)。

(21)

(氮真密度測定)

以氮作為取代介質之真密度 ρ_H 的測定，係使用 Micromertitics 公司製 Multivolume/Pycnometer (Accupyc 1330)，使試料以 200°C 真空乾燥 12 小時後實施。測定時之周圍溫度係固定為 25°C 而實施。在本測定法之壓力任一者均為量表壓力，從絕對壓力減去周圍壓力之壓力。

測定裝置 Micromertitics 公司製 Multivolume / Pycnometer 係具備試料室及膨脹室，試料室係具備用以測定室內之壓力的壓力計。試料室及膨脹室係藉由具備閥門之連結管連接。於試料室係連接一具備截止閥門之氮氣導入管，於膨脹室係連接一具備截止閥門之氮氣排出管。

測定係如以下之方式實施。

使用標準球預先測定試料室之容積 (V_{CELL}) 及膨脹室之容積 (V_{EXP})。於試料室置入試料，通過試料室之氮氣導入管、連結管、膨脹室之氮氣排出管，而流入氮氣 2 小時於裝置內以氮氣取代。其次，關閉試料室與膨脹室之間的閥門及來自膨脹室之氮氣排出管的閥門 (於膨脹室係殘留與周圍壓力相同壓力之氮氣)、從試料室之氮氣導入管導入氮氣至成為 134kPa 後，關閉氮氣導入管之截止閥門。關閉截止閥門後測定 5 分後之試料室的壓力 (P_1)。其次，開啓試料室與膨脹室之間的閥門，而使氮氣移送至膨脹室，測定其時之壓力 (P_2)。

(22)

試料之體積 (V_{SAMP}) 係以下式計算。

【數 4】

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

因此，若以試料之重量作為 W_{SAMP} ，氮真密度係成爲

【數 5】

$$\rho_H = W_{SAMP} / V_{SAMP}$$

(微分熱分析測定)

使用島津製作所製 DTG-50，在乾燥空氣氣流下進行微分熱分析。分析條件係試料 2mg、100ml/分之空氣氣流下，昇溫速度爲 10°C/分。從微分熱曲線讀取發熱峯值溫度。

(氧含量)

以 CHN 分析儀進行元素分析。氧含量係以下式計算

【數 6】

$$100\% - C\% - H\% - N\%$$

(水分吸附量測定)

(23)

使負極材料靜置於恆溫恆濕槽內，測定伴隨水分吸附之重量變化。測定係依據 JIS K1469 之水分測定法而實施。測定前，負極材料在 200℃ 真空乾燥 12 小時，其後，使此負極材料 1g 擴展於縱 5.5cm、幅寬 8.5cm、高度 1.5cm 之附蓋子之容器儘可能地成爲很薄的厚度。在控制於溫度 40℃、濕度 90% 之一定環境的恆溫恆濕槽內，以卸下蓋子之狀態放置 120 小時後，從恆溫恆濕槽取出容器，進行重量測定（重量 a）。繼而，使內部保持於 107℃ 之自然對流式的乾燥機乾燥 2 小時，乾燥器中放冷至室溫後，進行重量測定（重量 b）。平衡水分吸附量（單位：重量%）係以下式計算。

【數 7】

$$100 (b - a) / a$$

（含氮量）

使用氫氧焰燃燒裝置（Heraeus 公司製 Wickbold V5 型）而燃燒負極材料，使所生成之燃燒氣體中的 HCl 被 0.01 莫耳的 NaOH 水溶液吸收後，以離子色層分析裝置（DIONEX 公司製 DX-300 型）定量此水溶液中之氮含量。當離子色層分析裝置之檢量線之製成時，係藉由稀釋關東化學（股）製離子色層分析用氯化物離子標準液（氯化鈉水溶液、氮離子濃度 1000ppm），俾調製 20ppm、100ppm、500ppm 之各濃度溶液而分析。

(25)

N - 甲基 - 2 - 吡咯烷酮而形成糊狀，使糊體均一地塗布於銅箔上，在氮氣環境下、130℃乾燥 30 分鐘。使片狀之電極沖打成直徑 15mm 之圓盤狀。再沖壓而形成電極。電極中之碳質材料（負極材料）的重量係調整成爲約 20mg，以碳質材料之充填率成爲約 67%之方式進行沖壓。

負極（鋰極）之調製係於 Ar 氣體環境中之手袋箱內進行。預先對 2016 大小的銅板型電池用罐之外蓋點焊接直徑 17mm 之不銹鋼網圓板後，使厚 0.5mm 之金屬鋰薄板沖打成直徑 15mm 之圓板狀者壓接於不銹鋼網圓板。

使用如此做法所製造之正極及負極，電解液係使用容量比 3 : 4 : 4 混合碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯與碳酸甲乙酯之混合溶劑中以 1 莫耳/升之比率添加 LiPF_6 者，以聚丙烯製微細孔膜作爲分隔膜，使用聚乙烯製之墊圈，於 Ar 手袋箱中組裝 2016 大小之銅板型非水電解質蓄電池。

在如此之構成的鋰蓄電池中，於正極（碳質材料）進行鋰之摻雜、去摻雜，求出此時之電容。摻雜係依定電流定電壓法實施。進行定電流電壓充電至 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電流密度 0V，在到達 0V 之時點直接以一定電壓使電流值衰減，成爲 $20\mu\text{A}$ 之時點結束充電。此時之電量除以所使用的碳質材料之重量的值定義爲充電電容，以 mAh/g 表示爲單位。其次，相同做法而朝逆方向使電流流動，被摻雜於碳質材料之鋰進行去摻雜。去摻雜係以 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電流密度進行，以端子電位 1.5V 作爲截止電壓。此時之電量定義爲放電電容。以 mAh/g 表示爲單位。然後，就充電電容

(26)

與放電電容之差而求出不可逆電容，於以充電電容除放電電容之值乘以 100，求出放電效率（%）。此係表示活性物質任一者被有效使用之值。特性測定係在 25℃ 下實施。

（高溫循環耐久性）

求出在與 LiCoO_2 正極之組合電池中 45℃ 下 100 循環後之放電量作為對於初次放電量之 % 電容維持率。其詳細為如以下般。

使用 LiCoO_2 （日本化學工業（股）製「Cellseed C5-H」）作為正極材料（活性物質），混合此正極材料 94 重量，乙炔黑 3 重量份、黏結劑聚偏氟乙烯 3 重量份，加入 N-甲基-2-吡咯烷酮（非水電解質蓄電池負極材料 NMP）而形成糊狀，均一塗布於厚 20 μm 之帶狀鋁鈾的兩面，在 130℃ 下乾燥 30 分鐘後，將所得到之片狀電極沖打成直徑 14mm 的圓板狀，再進行沖壓而形成正極。

負極（碳極）係於後述之實施例或比較例所製造之負極材料各 95 重量份、聚偏氟乙烯 5 重量份中加入 NMP 而形成糊狀，均一塗布於銅箔上，在惰性環境 130℃ 下乾燥 30 分後，片狀之電極沖打成直徑 15mm 的圓板狀，再進行沖壓而形成負極。又，電極中之負極材料（碳質材料）之量係調整成約 20mg，以碳材料之填充率成為約 67% 之方式進行沖壓。

使用如上述般所調製之正極與負極，電解液係使用容量比 3：4：4 混合碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯與碳酸甲乙酯

(27)

之混合溶劑中以 1 莫耳/升之比率添加 LiPF_6 者，以聚丙烯製微細孔膜作為分隔膜，使用聚乙烯製之墊圈，於 Ar 手袋箱中組裝 2016 大小之銅板型非水電解質蓄電池。在如此之構成的鋰蓄電池中進行充放電試驗。

充電係藉由定電流定電壓法進行。充電條件係設定充電上限電壓 4.2V，充電電流值 1C（亦即為以一小時進行充電必需之電流值），到達 4.2V 後，直接以一定電壓使電流衰減，在成為 1/100C 之電流的時點形成終止充電。繼而，朝逆方向流入電流，進行放電。放電係以 1C 之電流值進行，到達 2.75V 之時點，終止放電。使如此之充電及放電在 45°C 之恆溫槽中反覆進行，進行高溫循環特性之評估。

在上述循環特性評估中，以第 1 循環的放電電容除第 100 循環後之放電電容，作為電容維持率（%）。

使各種負極材料調製之實施例及比較例記載於下。記載於以下之氣體流量係表示標準狀態（0°C、1 氣壓）的值。

（實施例 1）

將軟化點 205°C、H/C 原子比 0.65 之石油系瀝青 70Kg、與萘 30Kg 饋入一具備攪拌葉及出口噴嘴之內容積 300 升的耐壓容器，以 190°C 進行加熱熔融混合後，冷卻至 80°C 以上 90°C 以下，藉氮氣加壓耐壓容器內，而從出口噴嘴押出內容物，得到直徑約 500 μm 之繩狀成形體。然

(28)

後，將此繩狀成形體粉碎成直徑（ D ）與長度（ L ）之比（ L/D ）約為 1.5，將所得到之破碎物投入於一溶解有加熱至 93°C 之 0.53 重量%的聚乙烯醇（皂化度 88%）的水溶液中，攪拌分散，冷卻而得到球狀瀝青成形體漿液。藉過濾除去大部分之水後，以球狀瀝青成形體之約 6 倍量的重量之正己烷，萃取除去球狀瀝青成形體中之萘，形成多孔性球狀瀝青成形體。使如此做法所得到之多孔性球狀瀝青成形體，利用流動床，一面通過 30 升/分之加熱空氣，一面昇溫至 215°C 進行氧化，得到對熱為不融性之多孔性球狀氧化瀝青。所得到之氧化瀝青的氧含量為 6 重量%。

其次，使氧化瀝青在氮氣環境中（常壓）昇溫至 680°C 、在 680°C 下保持 1 小時而實施預備碳化，得到揮發分 2% 以下之負極材料前驅體。粉碎所得到之負極材料前驅體，形成平均粒徑約 $10\mu\text{m}$ 之粉末狀負極材料前驅體。

將所得到之粉末狀負極材料前驅體 30g 饋入於試料收容部為直徑 40mm、高 60mm 之圓柱狀坩堝，以碳板密封入口，以碳化反應時所產生之低分子氣體滯留於坩堝內的狀態進行碳化。於電氣爐內饋入坩堝，使系內真空脫氣而進行氮氣取代後，使電氣爐內形成常壓之氮氣環境（無氣流），以 $250^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的昇溫速度昇溫至 1300°C ，以 1300°C 保持 1 小時，製造負極材料（碳質材料）。

（實施例 2）

藉由使多孔性球狀瀝青之氧化昇溫至 223°C 而製造氧

(29)

含量為 9 重量%之氧化瀝青，除使此氧含量 9 重量%之氧化瀝青的碳化溫度為 1200°C 以外，其餘係與實施例 1 相同做法，而製造負極材料（碳質材料）。

(實施例 3)

除使多孔性球狀氧化瀝青之碳化溫度為 1300°C 以外，其餘係與實施例 2 相同做法，而製造負極材料（碳質材料）。

(實施例 4)

除使碳化壓力為 2kPa 加壓以外，其餘係與實施例 2 相同做法，而製造負極材料（碳質材料）。

(實施例 5)

除使碳化壓力為 10kPa 加壓以外，其餘係與實施例 2 相同做法，而製造負極材料（碳質材料）。

(實施例 6)

除使碳化反應時之氮氣氣流流量為 60ml/g · h 以外，其餘係與實施例 2 相同做法，而製造負極材料（碳質材料）。

(實施例 7)

除使碳化反應時之氮氣氣流流量為 120ml/g · h 以外

(30)

，其餘係與實施例 2 相同做法，而製造負極材料（碳質材料）。

（實施例 8）

除使多孔性球狀氧化瀝青之氧含量為 5 重量%以外，其餘係與實施例 1 相同做法，而製造負極材料（碳質材料）。

（實施例 9）

除使多孔性球狀氧化瀝青之氧含量為 5 重量%，且碳化溫度為 1200℃ 以外，其餘係與實施例 1 相同做法，而製造負極材料（碳質材料）。

（實施例 10）

除使碳化溫度為 1350℃ 以外，其餘係與實施例 2 相同做法，而製造負極材料（碳質材料）。

（實施例 11）

除使碳化溫度為 1400℃ 以外，其餘係與實施例 2 相同做法，而製造負極材料（碳質材料）。

（比較例 1）

除使多孔性球狀氧化瀝青之氧含量為 3 重量%，且碳化溫度為 1200℃ 以外，其餘係與實施例 1 相同做法，而製

(31)

造碳質材料。

(比較例 2)

除使碳化溫度為 1100°C 以外，其餘係與實施例 2 相同做法，而製造碳質材料。

(比較例 3)

除使碳化溫度為 1500°C 以外，其餘係與實施例 2 相同做法，而製造碳質材料。

(比較例 4)

除使多孔性球狀氧化瀝青之氧含量為 10 重量%，且碳化溫度為 1200°C 以外，其餘係與實施例 1 相同做法，而製造碳質材料。

(比較例 5)

使多孔性球狀氧化瀝青之氧含量為 17 重量%，使粉末狀碳前驅體於 8.5cm×15cm 的板上形成 10g 薄層而饋入，以氮氣氣流 200ml/g·h 的速度昇溫至 1200°C，保持 1200°C 1 小時而製造碳質材料以外，其餘係與實施例 1 相同做法，而製造碳質材料。

(比較例 6)

除使多孔性球狀氧化瀝青之氧含量為 17 重量%，且碳

(32)

化溫度為 1200°C 以外，其餘係與實施例 1 相同做法，而製造碳質材料。

(比較例 7)

使於比較例 5 得到之粉末狀碳前驅體 30g 饋入於試料收容部為直徑 40mm 高 60mm 的圓柱狀坩堝內，置於電氣爐內。使電氣爐內環境進行氮氣取代後，以常壓之氮氣氣流 200ml/g·h 的速度以 600°C/h 昇溫至 2000°C，以 1200°C 保持 1 小時而製造碳質材料。

(比較例 8)

在電爐內溫度到達 2000°C 之時點，切換成氮氣流 166ml/g·h 及氫氣流 34 ml/g·h 的混合氣流而保持 1 小時，其後，再切換成氮氣流 200ml/g·h 以外，其餘係與比較例 7 相同做法，而製造碳質材料。

對於各實施例及比較例所得到之負極材料及碳質材料，測定比表面積、氮真密度、平衡水分吸咐量，以微分熱分析所得到之發熱峯值溫度、充電電容、放電電容、不可逆電容、及放電效率、高溫循環特性電容維持率（高溫循環耐久性）、含氮量。結果表示於下述表 1 中。

【表 1】

實施例/ 比較例	氧含量 (wt%)	溫度 (°C)	燒成環境	比表 面積 m ² /g	d(002) nm	密度 (g/cm ³)		水分吸附量 wt % (120小 時後)	DTA(°C)		充電 mAh/g	放電(1.5V) mAh/g	不可逆電容效率 mAh/g	高溫循環特性 容量維持率(%)	0.1放電容量 mAh/g	含碳量 ppm
						氮	氫		700°C以下	700°C以上						
實施例1	6	1300	常壓(坩堝中)・氮氣環境	1.5	0.368	1.70	0.2	684	754	303	268	35	86.5	106	0	
實施例2	9	1200	常壓(坩堝中)・氮氣環境	1.4	0.369	1.75	0.2	666	709	315	273	42	86.6	105	0	
實施例3	9	1300	常壓(坩堝中)・氮氣環境	1.6	0.366	1.61	0.2	684	722	275	244	31	88.7	86	0	
實施例4	9	1200	加壓2kPa・氮氣環境	1.3	0.369	1.76	0.2	674	709	312	269	43	86.2	103	0	
實施例5	9	1200	加壓10kPa・氮氣環境	1.3	0.369	1.77	0.2	675	711	308	268	40	87.0	101	0	
實施例6	9	1200	常壓・氮氣流60ml/g・h	2.1	0.368	1.74	0.3	669	704	294	254	40	86.4	89	0	
實施例7	9	1200	流動層・常壓・氮氣流120ml/g・h	3.4	0.368	1.74	0.4	654	727	347	294	53	84.7	110	0	
實施例8	5	1300	常壓(坩堝中)・氮氣環境	1.5	0.368	1.65	0.2	685	756	307	270	37	87.9	102	0	
實施例9	5	1200	常壓(坩堝中)・氮氣環境	1.4	0.369	1.71	0.2	680	720	342	296	45	86.5	111	0	
實施例10	9	1350	常壓(坩堝中)・氮氣環境	1.5	0.365	1.60	0.1	681	715	267	238	29	89.2	83	0	
實施例11	9	1400	常壓(坩堝中)・氮氣環境	1.5	0.365	1.60	0.1	有肩部	743	228	203	25	89.0	67	0	
比較例1	3	1200	常壓(坩堝中)・氮氣環境	2.1	0.350	2.06	3.0	無	704, 758	390	300	90	76.9	59	0	
比較例2	9	1100	常壓(坩堝中)・氮氣環境	1.4	0.372	2.05	1.7	648	無	391	319	72	81.5	128	0	
比較例3	9	1500	常壓(坩堝中)・氮氣環境	1.4	0.360	1.61	0.1	無	746	215	190	26	88.2	52	0	
比較例4	10	1200	常壓(坩堝中)・氮氣環境	2.5	0.372	2.00	1.2	659	無	360	302	58	83.4	117	0	
比較例5	17	1200	常壓・氮氣流200ml・h	7.0	0.380	2.08	6.6	643	無	557	481	76	86.4	230	0	
比較例6	17	1200	常壓(坩堝中)・氮氣環境	2.7	0.379	2.05	2.2	657	無	359	290	69	80.8	116	0	
比較例7	17	2000	常壓(坩堝中)・氮氣環境	2.5	0.363	1.65	0.2	無	793	201	172	29	85.5	51	0	
比較例8	17	2000	常壓(坩堝中)・氮及氧氣環境	2.5	0.363	1.65	0.2	無	795	198	170	28	85.9	51	0	

五、中文發明摘要

發明之名稱：非水電解質蓄電池用負極材料及其製造法
以及負極及非水電解質蓄電池

本發明係提供一種特別最適用於以混成型電動車（HEV）用非水電解質蓄電池所代表之大電流輸出入非水電解質蓄電池用途，且很難受到水分影響電池特性劣化之非水電解質蓄電池用負極材料及其製造材料。

本發明之非水電解質蓄電池用負極材料，係在以空氣氣流下所測定之微分熱分析中，具有在 650℃ 以上 700℃ 以下至少一個發熱峯值、與在 700℃ 以上 760℃ 以下至少一個發熱峯值。非水電解質蓄電池用負極材料之製造方法，其特徵在於：氧含量為 5 重量%以上不足 10 重量%之負極材料前驅體在 120ml/g·h 以下之惰性氣體氣流下、常壓乃至 10kPa 加壓下、超過 1100℃ 不足 1500℃ 之溫度下進行碳化。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

圖 1

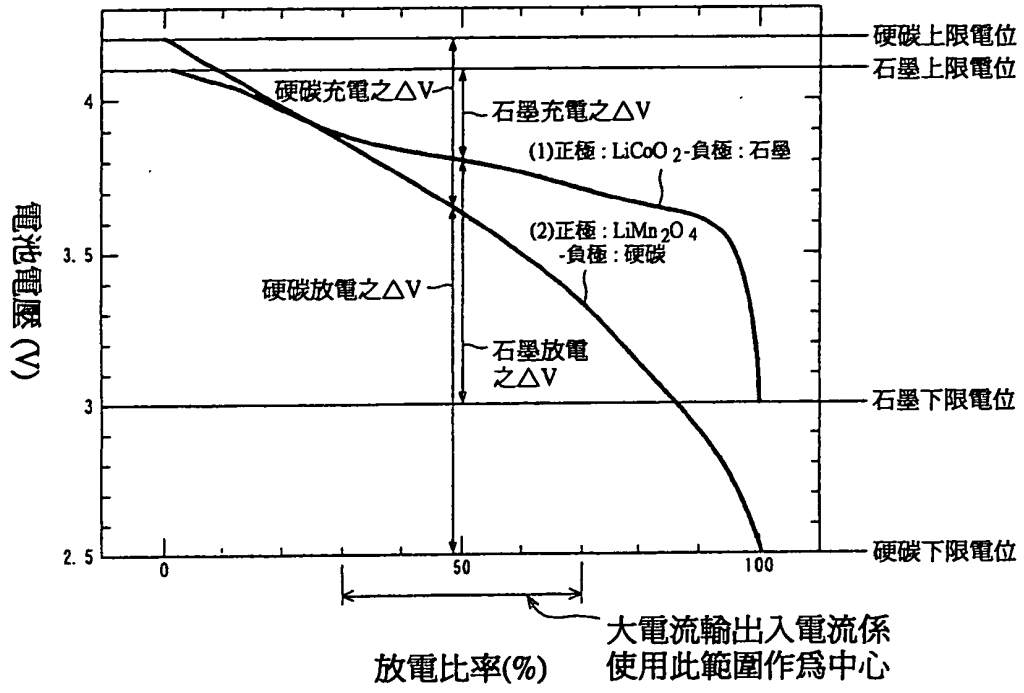


圖 2a

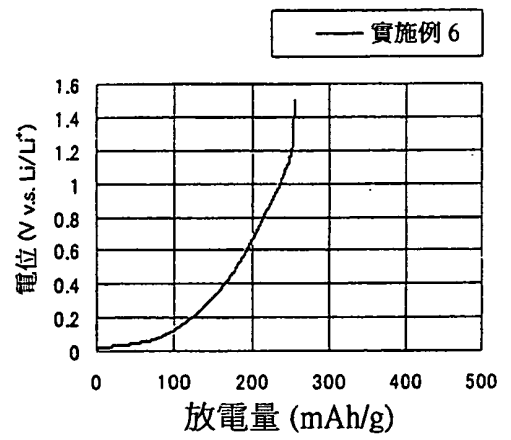
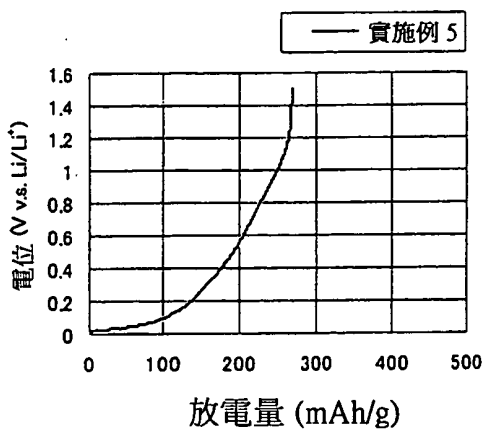
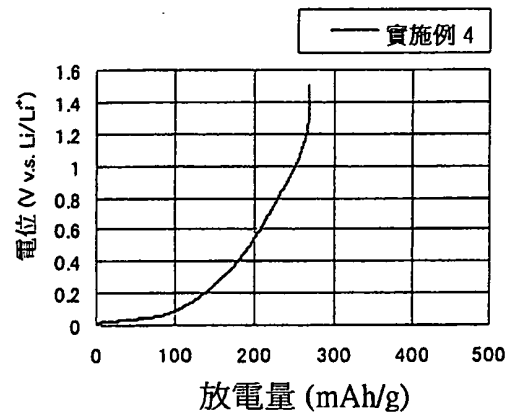
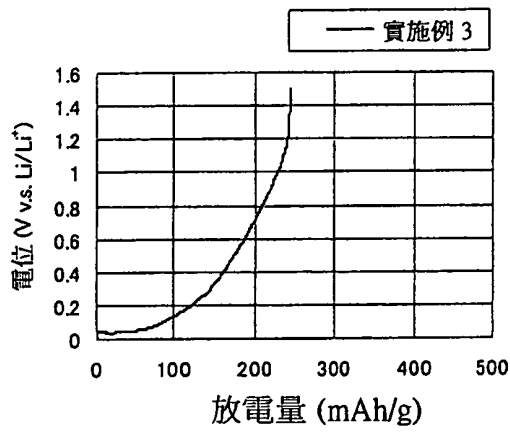
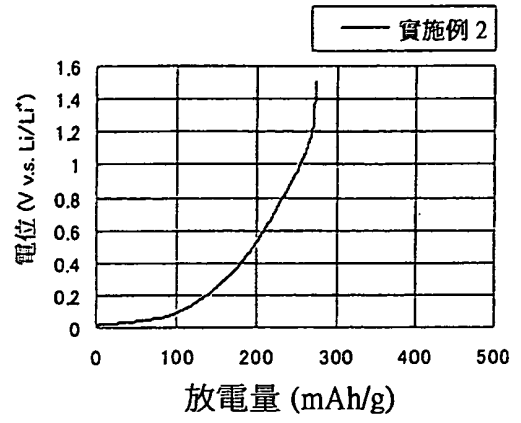
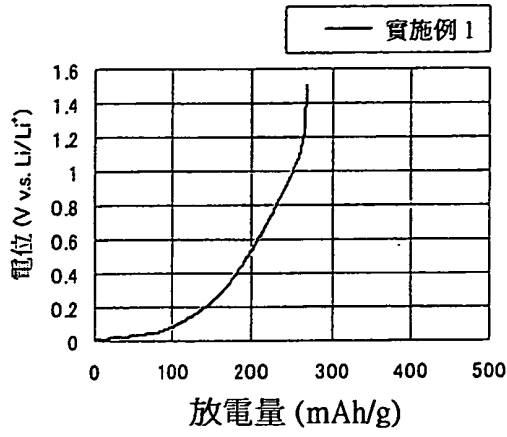


圖 2b

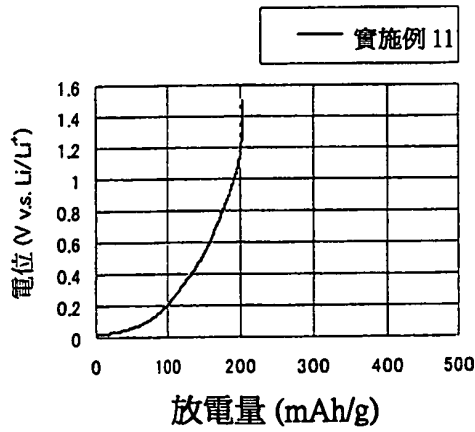
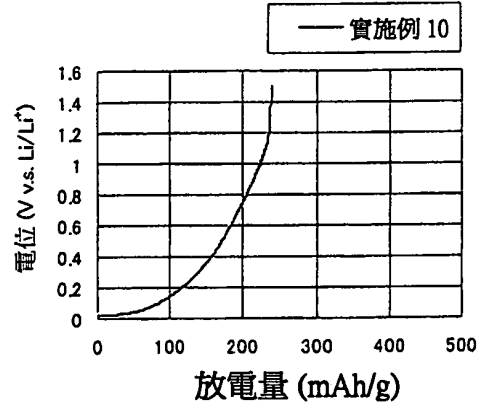
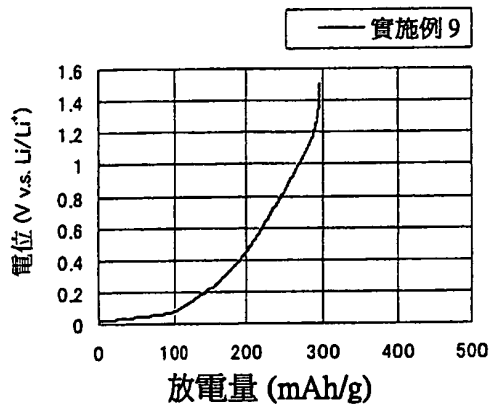
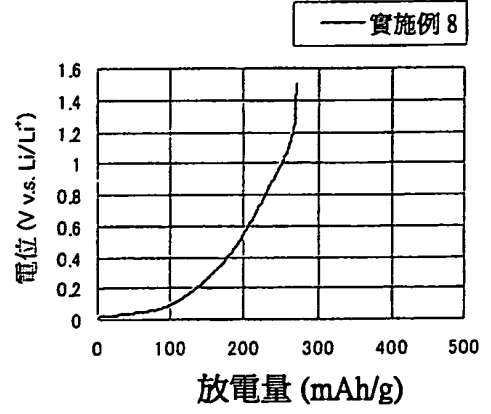
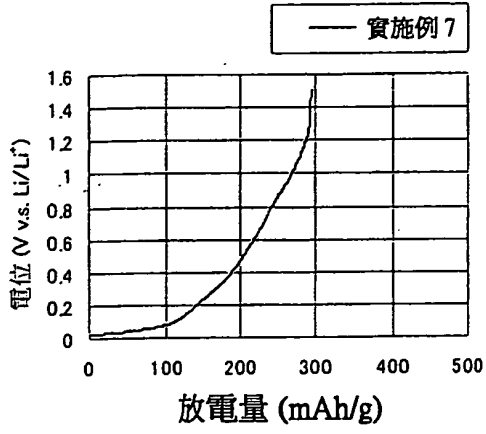


圖 2c

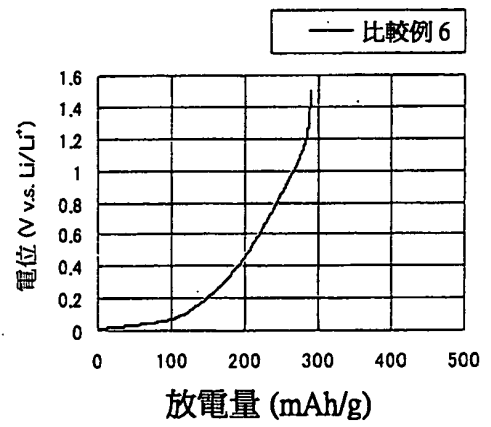
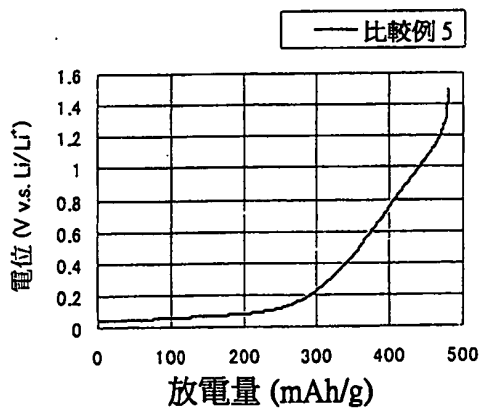
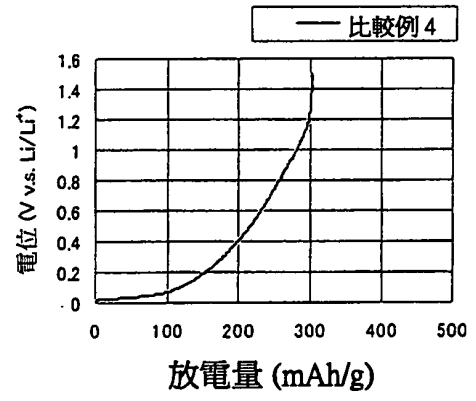
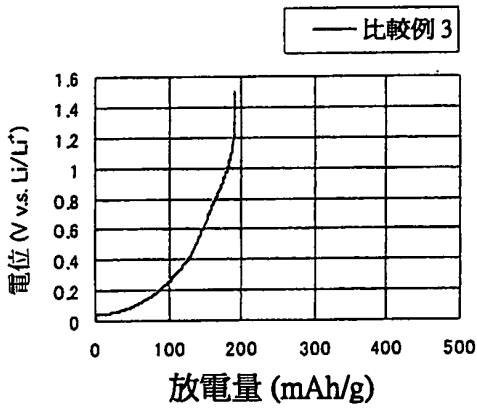
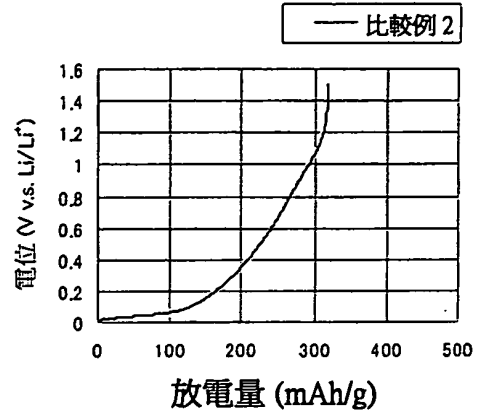
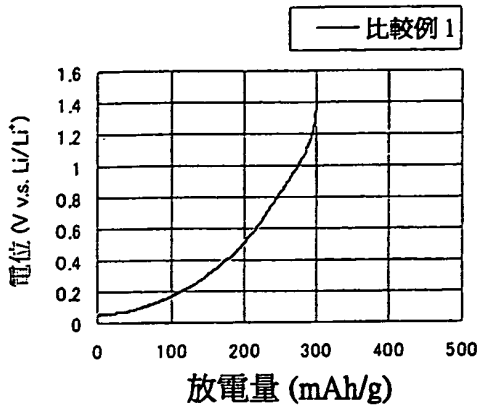


圖 2d

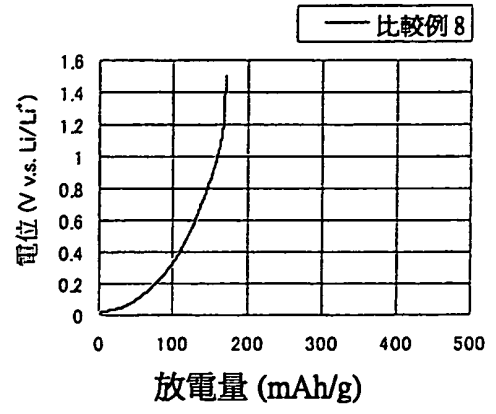
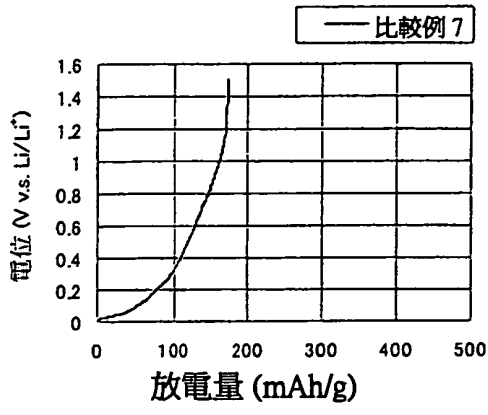


圖 3a

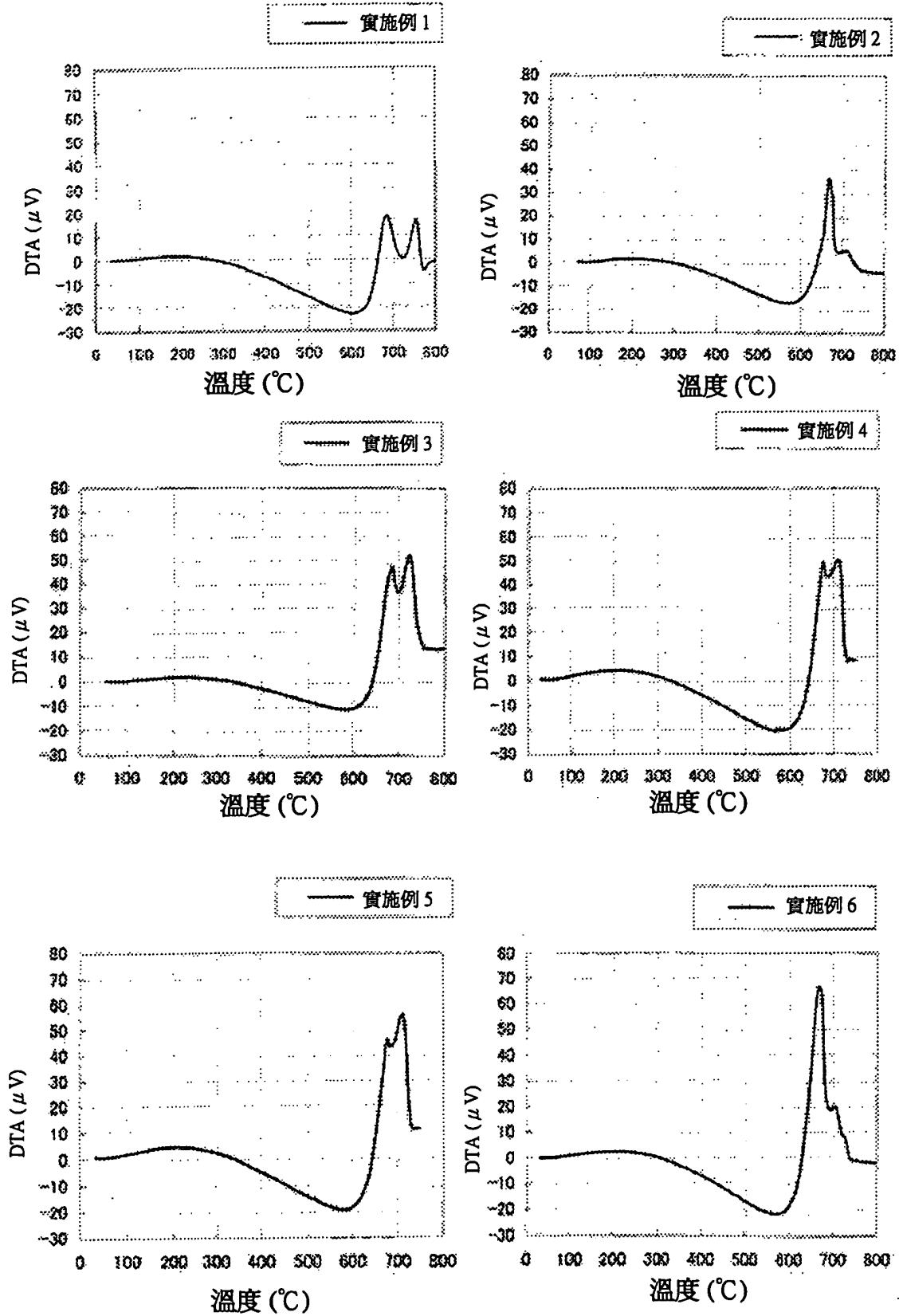


圖 3b

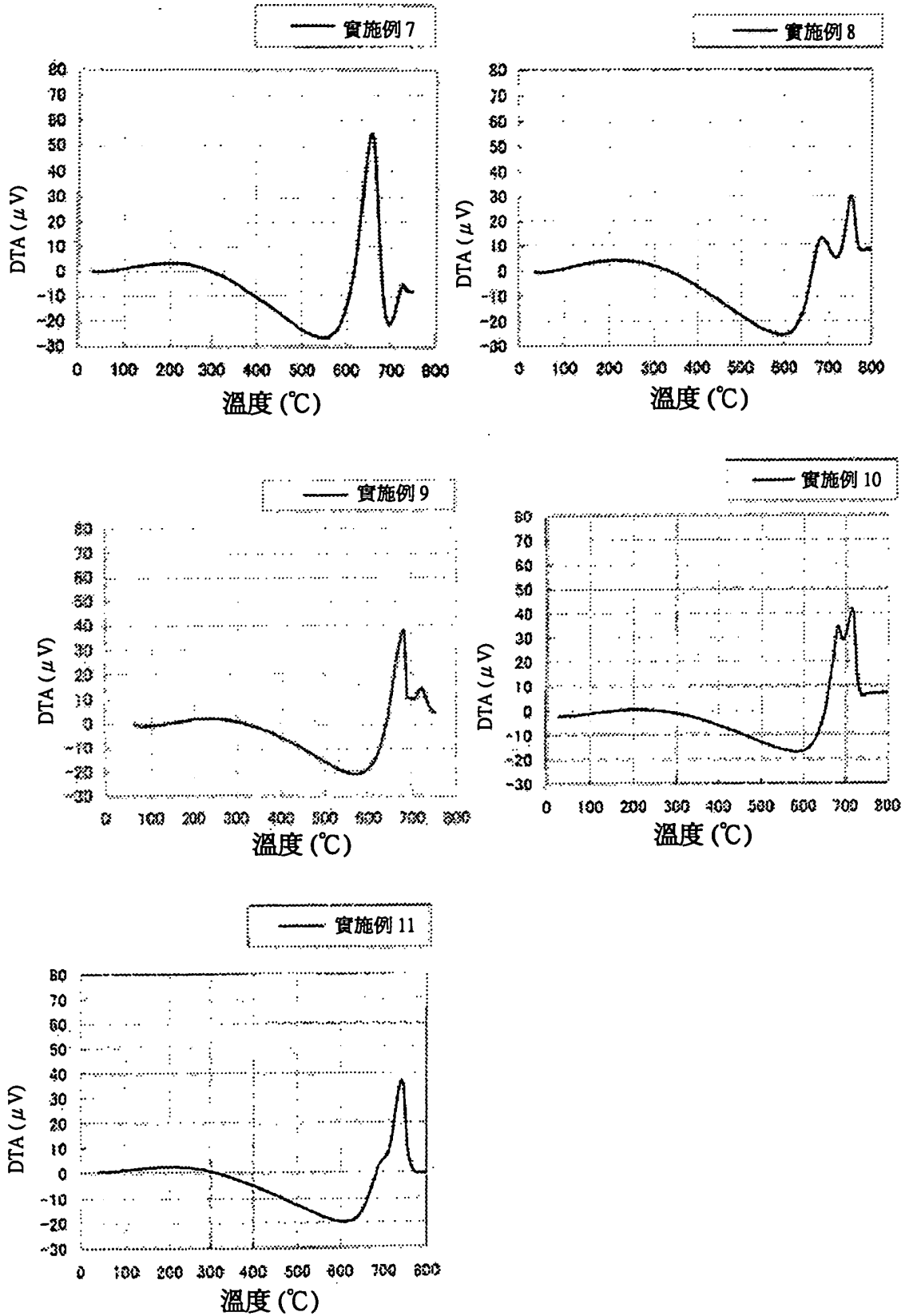


圖 3c

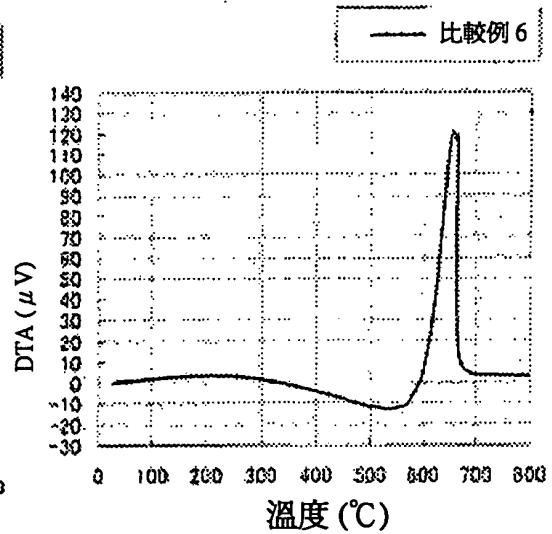
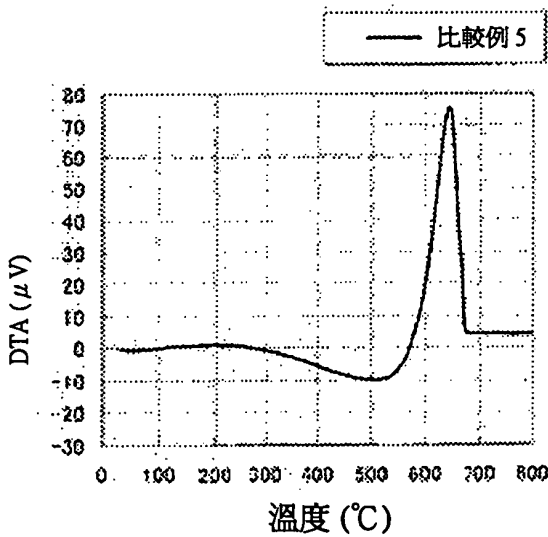
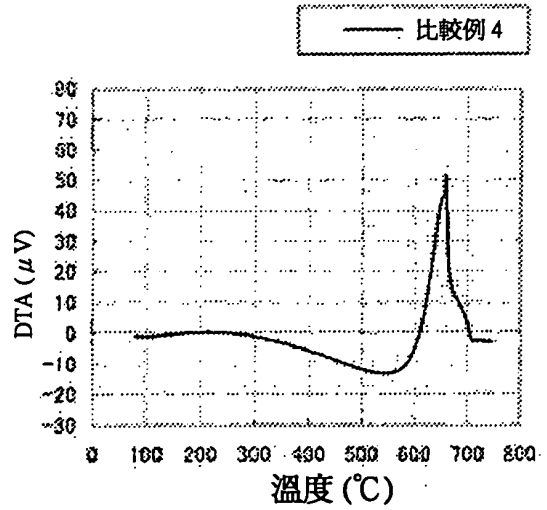
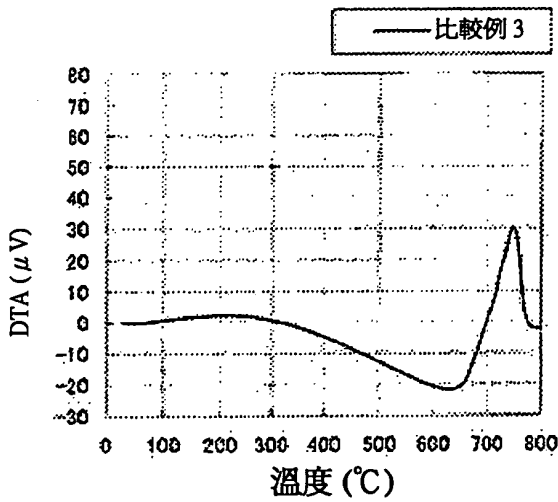
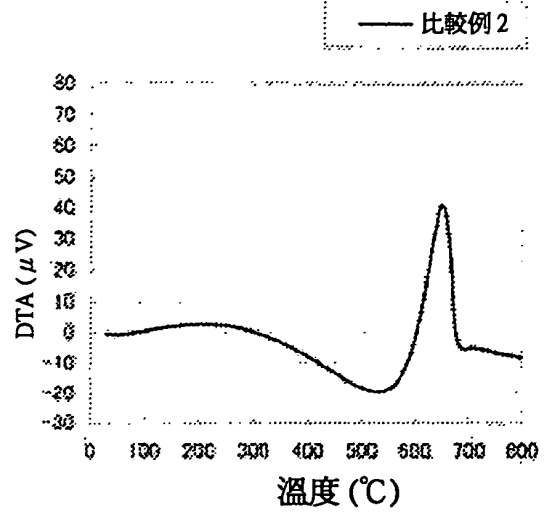
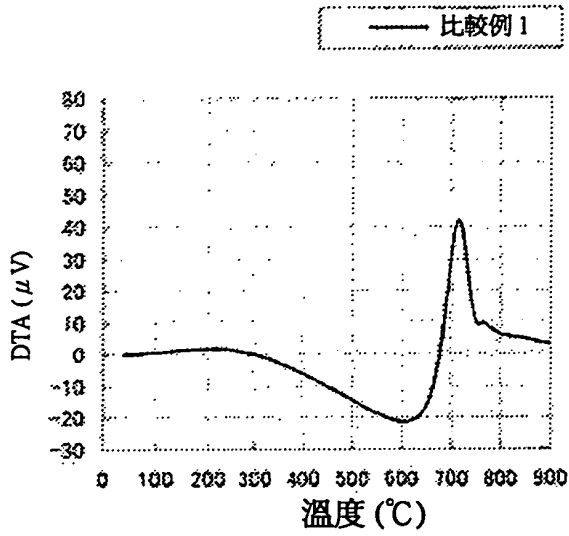


圖 3d

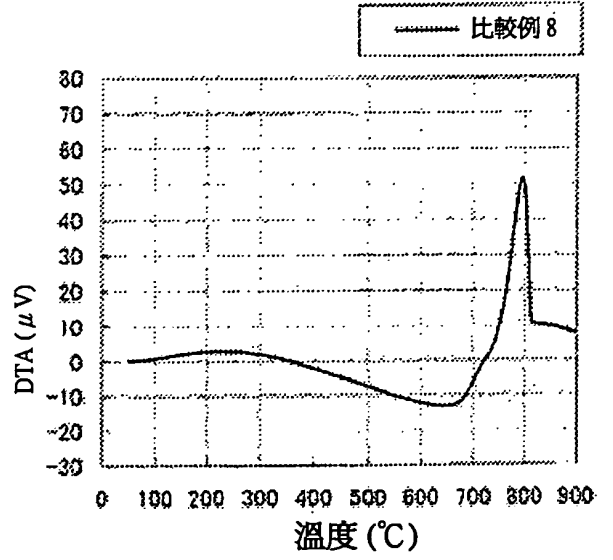
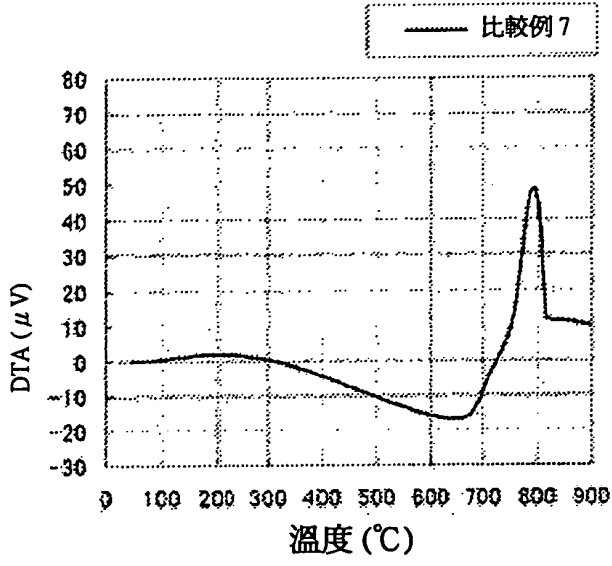
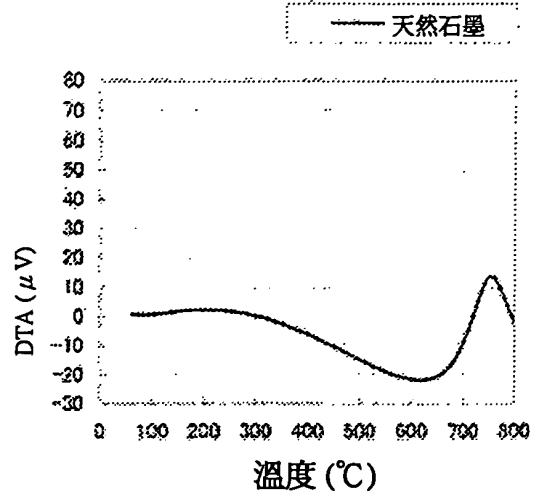
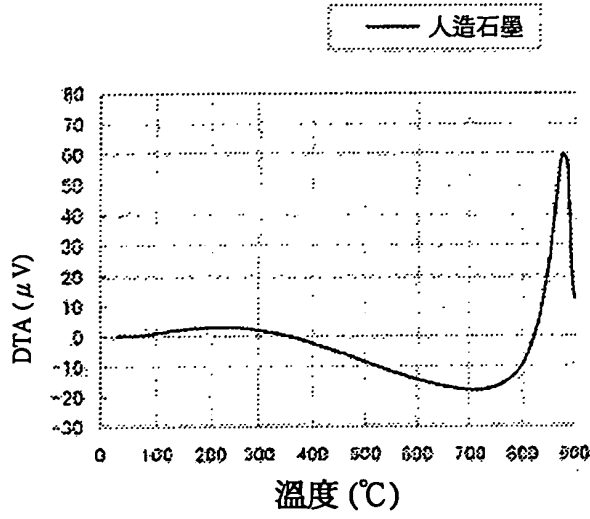


圖 4



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

(10)

性之指標，同時亦為本發明之負極材料所含有之閉孔的指標。

(2) 藉由平衡水分吸附量在於上述之範圍，本發明之非水電解質蓄電池用負極材料係可防止水分吸附性低、電池特性之劣化。水分吸附量係顯示均與氬氣擴散性良好的相關，氬擴散性愈小之負極材料，水分吸附量亦愈低。

(3) 意指比表面積愈小，水分吸附之處的外表面積愈小，但同時地，可被摻雜之正極的活性物質（例如鋰）進行侵入之邊緣處亦變小，招致負荷特性之降低。因而，考量水分吸附量與活性物質之摻雜量的均衡，宜在於上述之範圍。

本發明之非水電解質蓄電池用負極材料係在 0.1V 之每 1g 的放電電容為 60mAh/g 以上不足 115mAh/g，在對電極鋰評估中的電位 1.5V 的每 1g 之放電電容為 200 mAh/g 以上不足 300 mAh/g 且鋰摻雜所需之電容與鋰去摻雜所需之電容的差（不可逆電容）宜為 60mAh/g 以下。尤其本發明之非水電解質蓄電池用負極材料係 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 之電流密度中鋰摻雜所需之電量與鋰去摻雜所需之電量的差（不可逆電容）宜為 25mAh/g 以上 60mAh/g 以下。更宜為 29mAh/g 以上 55mAh/g。不可逆電容係被定義為充電電容與放電電容之差，不可逆電容愈小，充放電之反覆耐性愈高。又，本發明之非水電解質蓄電池用負極材料之放電效率（%）（以充電電容除放電電容之百分率）宜為 86% 以上，更宜為 88% 以上。

(24)

98年6月19日修(改)正替換頁

(軟化點)

使用島津製作所製高化式流動測試器，使粉碎至 $250\mu\text{m}$ 以下之試料（瀝青） 1g 充填於底部具有直徑 1mm 的噴嘴的截面積 1cm^2 之量筒內，一面添加 $9.8\text{N}/\text{cm}^2$ ($10\text{kg}/\text{cm}^2$) 之加重，一面以 $6^\circ\text{C}/\text{分}$ 之速度昇溫。伴隨溫度之上昇，粉體粒子進行軟化，充填率會提昇，試料粉體之體積減少，但在某溫度以上係停止體積之減少。若進一步持續昇溫，試料從量筒下部之噴嘴熔融而流出。此時之試料粉體的體積減少停止之溫度定義為其試料之軟化點。又。在軟化點高之試料中係亦有時不引起從噴嘴之試料的流出。

(測定室之製成方法及充放電量評估)

使用後述之各實施例及比較例所製造的各負極材料，如以下般做法而製成非水電解質蓄電池，評估其特性。本發明之負極材料係適用於一使用來作為非水電解質蓄電池之負極，但為不影響對極之性能的參差不齊且精度佳地評估本發明之效果即電池活性物質之充電電容、放電電容及非放電電容，進行對電極鋰評估。亦即，構成一以特性安定之鋰金屬作為負極，以上述所得到之負極材料作為正極的鋰蓄電池，評估其特性。

正極（碳極）係如以下般製造。於各例所製造之負極材料（碳質材料） 95 重量份，聚偏氟乙烯 5 重量份中加入

(34)

98年6月19日

【圖式簡單說明】

圖 1 係非水電解質蓄電池之充放電曲線，曲線（1）係表示小型攜帶機器用途取向的蓄電池，曲線（2）係表示大電流用蓄電池的充放電曲線。

圖 2a 係對於實施例 1~6 所製造之蓄電池的對電極鋰電位之放電曲線。

圖 2b 係對於實施例 7~11 所製造之蓄電池的對電極鋰電位之放電曲線。

圖 2c 係對於比較例 1~6 所製造之蓄電池的對電極鋰電位之放電曲線。

圖 2d 係對於比較例 7~8 所製造之蓄電池的對電極鋰電位之放電曲線。

圖 3a 係實施例 1~6 所製造之負極材料的微分熱分析數據。

圖 3b 係實施例 7~11 所製造之負極材料的微分熱分析數據。

圖 3c 係比較例 1~6 所製造之負極材料的微分熱分析數據。

圖 3d 係比較例 7~8 所製造之負極材料的微分熱分析數據。

圖 4 係石墨之微分熱分析數據。

(1)

十、申請專利範圍

第 95126815 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 98 年 6 月 19 日修正

1. 一種非水電解質蓄電池用負極材料，係在以空氣氣流下所測定之微分掃描熱分析中，具有在 650°C 以上不足 700°C 至少一個發熱峯值、與在 700°C 以上不足 760°C 至少一個發熱峯值。

2. 如申請專利範圍第 1 項之非水電解質蓄電池用負極材料，其中藉 X 線繞射法所求得到之 (002) 面的平均層面間隔 d_{002} 為 0.355nm 以上 0.400nm 以下。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之非水電解質蓄電池用負極材料，其中進一步滿足下述 (1) ~ (2) 之至少一個條件：

(1) 依據 JIS R1620 (4) 氣體置換法而測定之氮作為取代介質所測定之真密度 (ρ_H) 為 1.5g/cm³ 以上 1.9g/cm³ 以下；

(2) 依據 JIS K1469 而測定之平衡水分吸附量為 1 重量% 以下。

4. 如申請專利範圍第 3 項之非水電解質蓄電池用負極材料，其中進一步以 BET 法所測定之比表面積為 0.5m²/g 以上 5m²/g 以下。

5. 如申請專利範圍第 3 項之非水電解質蓄電池用負

(2)

極材料，其中在對電極鋰評估中之電位 0.1V 的每 1g 之放電電容為 60mAh/g 以上不足 115mAh/g，且在對電極鋰評估中之電位 1.5V 的每 1g 之放電電容為 200mAh/g 以上不足 300mAh/g，且鋰摻雜所需之電容與鋰去摻雜所需之電容的差（不可逆電容）為 60mAh/g 以下。

6. 一種如申請專利範圍第 1~5 項中任一項之非水電解質蓄電池用負極材料之製造方法，其特徵在於：

氧含量為 5 重量%以上不足 10 重量%之負極材料前驅體在 120ml/g·h 以下之惰性氣體氣流下、常壓乃至 10kPa 加壓下、超過 1100°C 不足 1500°C 之溫度下進行碳化。

7. 如申請專利範圍第 6 項之製造方法，其中該負極材料前驅體係依含有如下步驟之製造步驟所得；對於石油或煤系之瀝青，添加一具有沸點 200°C 以上之 2 乃至 3 個環的芳香族化合物之一種或二種以上，加熱，熔融混合，成形，得到一內包該芳香族化合物之球狀瀝青成形體之步驟；然後，

使用一對於瀝青之溶解度低且對該芳香族化合物之溶解度高的溶劑，而從該球狀瀝青成形體萃取除去所內包的該芳香族化合物，得到多孔性球狀瀝青成形體之步驟；

使所得之多孔性球狀瀝青成形體進行氧化之步驟。

8. 一種負極，其係含有如申請專利範圍第 1~5 項中任一項之非水電解質蓄電池用負極材料。

9. 一種非水電解質蓄電池，其係具有如申請專利範圍第 8 項之負極、含有鋰複合氧化物作為正極活性物質之正

(3)

極、與非水電解液。

10.如申請專利範圍第 9 項之非水電解質蓄電池，其中為混成型電動車用非水電解質蓄電池。