



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I693192 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：105134918

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 10 月 28 日

(51)Int. Cl. : C01B32/05 (2017.01)

H01M4/583 (2010.01)

H01M4/133 (2010.01)

H01M10/05 (2010.01)

(30)優先權：2015/10/30 日本

2015-214336

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

日本

(72)發明人：川上知洋 KAWAKAMI, TOMOHIRO (JP)；伊澤隆文 IZAWA, TAKAFUMI (JP)；
奧野壯敏 OKUNO, TAKETOSHI (JP)；趙俊相 CHO, JUN-SANG (KR)；岩崎秀治
IWASAKI, HIDEHARU (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

(56)參考文獻：

JP 2015-179666A

審查人員：梁雅閔

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 43 頁

(54)名稱

非水電解質二次電池用碳質材料、非水電解質二次電池用負極及非水電解質二次電池

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種使用於非水電解質二次電池(例如鋰離子二次電池)之負極的碳質材料(非水電解質二次電池用碳質材料)，其顯示良好的充放電容量以及低的電阻，並具有對於氧化劣化之良好的耐性。本發明關於一種非水電解質二次電池用碳質材料，其藉由廣角 X 射線繞射法之使用 Bragg 公式所算出之(002)面的平均面間隔 d_{002} 在 0.36~0.42nm 的範圍，藉由氮吸附 BET3 點法所求出之比表面積在 8~30m²/g 的範圍，氮元素含量為 0.5 質量%以下，以及氧元素含量為 0.3 質量%以下，且藉由雷射散射法之平均粒徑為 1~4μm。

I693192

發明摘要

※ 申請案號：105134918

※ 申請日：105/10/28

C01B 31/02 (2006.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01)

※IPC 分類：**H01M 10/05** (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

非水電解質二次電池用碳質材料、非水電解質二次電池
用負極及非水電解質二次電池

【中文】

本發明之目的在於提供一種使用於非水電解質二次電池(例如鋰離子二次電池)之負極的碳質材料(非水電解質二次電池用碳質材料)，其顯示良好的充放電容量以及低的電阻，並具有對於氧化劣化之良好的耐性。本發明關於一種非水電解質二次電池用碳質材料，其藉由廣角X射線繞射法之使用Bragg公式所算出之(002)面的平均面間隔 d_{002} 在0.36~0.42nm的範圍，藉由氮吸附BET3點法所求出之比表面積在 $8\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ 的範圍，氮元素含量為0.5質量%以下，以及氧元素含量為0.3質量%以下，且藉由雷射散射法之平均粒徑為 $1\sim 4\mu\text{m}$ 。

【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)

非水電解質二次電池用碳質材料、非水電解質二次電池用負極及非水電解質二次電池

【技術領域】

【0001】本專利申請係主張基於日本專利申請第2015-214336號(2015年10月30日申請)之巴黎公約上的優先權者，藉由引用於此，視為上述申請案所記載之內容的整體被編入於本說明書中。

本發明關於適合於以鋰離子二次電池為代表之非水電解質二次電池之負極的碳質材料、非水電解質二次電池用負極及非水電解質二次電池。

【先前技術】

【0002】鋰離子二次電池被廣泛使用於行動電話及筆記型電腦般的小型可攜式機器。就鋰離子二次電池的負極材而言，已開發能夠超過石墨理論容量372mAh/g之量的鋰的摻雜(充電)以及脫摻雜(放電)的難石墨化性碳(例如專利文獻1)，並使用至今。

【0003】難石墨化性碳，例如可將：石油瀝青、煤瀝青、酚樹脂、植物作為碳源而獲得。該等碳源之中，植物是能夠藉由栽培而持續穩定地供給的原料，且能夠便宜地取得，因而受到矚目。又，就將源自於植物的碳原料進行燒成而可獲得之碳質材料而言，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】另一方面，近年對環境問題之關注日益高漲，因此進行鋰離子二次電池在車載用途的開發，並逐漸被實用化。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

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

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】尤其就車載用途之鋰離子二次電池所使用的碳質材料而言，需求良好的充放電容量，以及進一步對於氧化劣化的耐性，並且為了更加發揮電池的輸出特性，而被要求低的電阻。

【0007】因此，本發明的目的在於提供一種使用於非水電解質二次電池(例如鋰離子二次電池)之負極的碳質材料(非水電解質二次電池用碳質材料)，其顯示良好的充放電容量以及低的電阻，並且具有對於氧化劣化之良好的耐性。

[解決課題之手段]

【0008】本發明人等，發現藉由以下說明之本發明的非水電解質二次電池用碳質材料而能夠達成上述目的。

即，本發明包含以下合適的態樣。

[1]一種非水電解質二次電池用碳質材料，其藉由廣角X射線繞射法之使用Bragg公式所算出之(002)面的平均面間隔 d_{002} 在0.36～0.42nm的範圍，藉由氮吸附BET3點法求出之比表面積在8～30m²/g的範圍，氮元素含量為0.5質量%以下，及氧元素含量為0.3質量%以下，且藉由雷射散射法之平均粒徑為1～4μm。

[2]如前述[1]記載之非水電解質二次電池用碳質材料，其中鉀元素含量為0.1質量%以下，及鐵元素含量為0.02質量%以下。

[3]如前述[1]或[2]記載之非水電解質二次電池用碳質材料，其中藉由丁醇法求出之真密度為1.4～1.7g/cm³。

[4]一種非水電解質二次電池用負極，其包含如前述[1]～[3]中任一項記載之非水電解質二次電池用碳質材料。

[5]一種非水電解質二次電池，其包含如前述[4]記載之非水電解質二次電池用負極。

[發明之效果]

【0009】使用本發明之非水電解質二次電池用碳質材料的非水電解質二次電池，具有良好的充放電容量以及對於氧化劣化之良好的耐性，且進一步具有低的電阻。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0010】以下是例示本發明實施形態的說明，旨趣並

非將本發明限制於以下的實施形態。再者，在本說明書中，所謂常溫係指25℃。

【0011】(非水電解質二次電池用碳質材料)

本實施形態之非水電解質二次電池用碳質材料，例如可將碳前驅物或碳前驅物與揮發性有機物的混合物在800～1400℃的惰性氣體環境下予以燒成而獲得。非水電解質二次電池用碳質材料若是為藉此所獲得者，則能夠使充分地碳化，且可獲得具有適合於電極材料之細孔的碳質材料。

【0012】碳前驅物是在製造碳質材料之際供給碳成分之碳質材料的前驅物，能夠使用源自於植物的碳材(以下，有時稱為「源自於植物的木炭」)為原料來製造。再者，所謂木炭，一般來說是表示將煤予以加熱時所獲得之不熔融軟化之碳含量豐富的粉末狀固體，但此處亦表示加熱有機物所獲得之不熔融軟化之碳含量豐富的粉末狀固體。碳前驅物若是源自於植物，則從碳中和的觀點及取得係容易性這樣的觀點而言，在環境方面及經濟方面是有利的。

【0013】在成為源自於植物之木炭之原料的植物(以下，有時稱為「植物原料」)來說，無特別限制。例如，可例示：椰子殼、咖啡豆、茶葉、甘蔗、果實(例如，橘子、香蕉)、麥稈、殼、闊葉樹、針葉樹、竹。此例示包含：供至本來的用途之後的廢棄物(例如，使用過的茶葉)、或者植物原料的一部分(例如，香蕉或橘子的皮)。該等植物能夠以單獨或者組合2種以上來使用。該等植物之

中，由於大量取得容易且工業上係有利的緣故，較佳為椰子殼。

【0014】就椰子殼而言，未被特別限定，例如可舉出：油棕櫚(油椰子)、可可椰子、蛇皮果、海椰子的椰子殼。該等椰子殼，可單獨或者組合來使用。特佳為被利用作為食品、洗劑原料、生物柴油原料等，為大量地產生的生質廢棄物之可可椰子及油棕櫚的椰子殼。

【0015】從植物原料製造木炭的方法未被特別限定，但例如可在300℃以上的惰性氣體環境下，藉由將植物原料進行熱處理(以下，有時稱為「煨燒」)來製造。

【0016】又，亦能夠以木炭(例如，椰子殼木炭)的形態來取得。

【0017】從源自於植物的木炭所製造出的碳質材料能夠摻雜大量活性物質，因此基本上來說適合作為非水電解質二次電池的負極材料。然而，在源自於植物的木炭來說，含有許多植物所含的金屬元素。例如，在椰子殼木炭來說，包含：鉀元素0.3質量%左右、鐵元素0.1質量%左右。若是使用這般含有許多金屬元素的碳質材料作為負極，則有時會對非水電解質二次電池的電化學特性及安全性造成不佳影響。

【0018】又，源自於植物的木炭亦包含鉀以外的鹼金屬(例如，鈉)、鹼土金屬(例如，鎂、鈣)、過渡金屬(例如，鐵、銅)及其它金屬類。碳質材料若是包含該等金屬類，則在從非水電解質二次電池負極之脫摻雜時，雜質會溶出至電解液中，有對電池性能造成不佳影響，並損

害安全性的可能性。

【0019】進一步，依本發明人等的探討，確認到有碳質材料的細孔因灰分而被堵塞，對電池的充放電容量造成不良影響的狀況。

【0020】因此，源自於植物的木炭所含的這般灰分(鹼金屬、鹼土金屬、過渡金屬以及其它元素類)，理想的是在用於獲得碳質材料的燒成步驟前，先藉由脫灰處理使灰分減少。脫灰方法未被特別限制，但可使用：利用包含例如鹽酸、硫酸等之礦酸、乙酸、蟻酸等之有機酸等的酸性水來將金屬進行萃取脫灰的方法(液相脫灰)、使暴露於含有氯化氫等之鹵素化合物的高溫氣相來進行脫灰的方法(氣相脫灰)。旨趣並非限定要應用的脫灰方法，但在以下，針對在脫灰後不需乾燥處理之點為較佳的氣相脫灰進行說明。再者，在以下亦將已被脫灰之源自於植物的木炭稱為「源自於植物的木炭碳前驅物」。

【0021】就氣相脫灰而言，較佳為將源自於植物的木炭，在包含鹵素化合物的氣相中進行熱處理。鹵素化合物未被特別限制，但例如，可舉出：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)以及氯化溴(BrCl)等。亦可使用：因熱分解而會產生該等鹵素化合物的化合物，或者該等混合物。從使用之鹵素化合物的穩定性及其供給穩定性的觀點而言，較佳為氯化氫。

【0022】氣相脫灰亦可混合鹵素化合物與惰性氣體來使用。惰性氣體若是不與構成源自於植物的木炭的碳成

分反應的氣體，則未被特別限制。例如可舉出：氮、氫、氫及氮，還有該等的混合氣體。從供給穩定性及經濟性的觀點而言，較佳為氮。

【0023】在氣相脫灰中，鹵素化合物與惰性氣體的混合比，只要可達成充分的脫灰，則不加以限定，但例如，從安全性、經濟性及在碳中的殘留性的觀點而言，鹵素化合物相對於惰性氣體的量較佳為0.01～10體積%，更佳為0.05～8體積%，再佳為0.1～5體積%。

【0024】氣相脫灰的溫度雖可依據為脫灰對象物之源自於植物的木炭而改變，但從獲得所期望之氮元素含量及氧元素含量的觀點而言，例如可在500～950℃，較佳為600～940℃，更佳為650～940℃，再佳為850～930℃下實施。脫灰溫度若是過低，則脫灰效率降低，有時無法充分地脫灰。脫灰溫度若是變得過高，則有時會發生因鹵素化合物所致之活化。

【0025】氣相脫灰的時間，未被特別限制，但從反應設備的經濟效率及碳含量之構造保持性的觀點而言，例如為5～300分鐘，較佳為10～200分鐘，更佳為20～150分鐘。

【0026】在本實施形態中之氣相脫灰，是將源自於植物的木炭所含之鉀及鐵等予以除去。從增大脫摻雜容量的觀點及減小非脫摻雜容量的觀點而言，氣相脫灰後所獲得之碳前驅物所含的鉀元素含量，較佳為0.1質量%以下，更佳為0.05質量%以下，再佳為0.03質量%以下。從增大脫摻雜容量的觀點及減小非脫摻雜容量的觀點而言

，氣相脫灰後所獲得之碳前驅物所含之鐵元素含量，較佳為0.02質量%以下，更佳為0.015質量%以下，再佳為0.01質量%以下。碳前驅物所含之鉀元素、鐵元素的含量若是變多，則在使用所獲得之碳質材料的非水電解質二次電池中，脫摻雜容量有時會變小。又，非脫摻雜容量有時變大。進一步，該等金屬元素溶出至電解液中，並在再析出之際產生短路，有時對於非水電解質二次電池的安全性產生大問題。氣相脫灰後之源自於植物的木炭碳前驅物，特佳為實質上不含有鉀元素及鐵元素。鉀元素及鐵元素的含量測定的詳細內容係如於實施例記載般，可使用螢光X射線分析裝置(例如島津製作所(股)製「LAB CENTER XRF-1700」)。再者，前述碳前驅物所含之鉀元素含量及鐵元素含量，通常為0質量%以上。

【0027】成為氣相脫灰對象之源自於植物的木炭的粒徑未被特別限定，但當粒徑過小時，要將包含被除去之鉀等之氣相與源自於植物的木炭予以分離可能變得困難，因此粒徑平均值(D50)的下限較佳為100 μm 以上，更佳為300 μm 以上，再佳為500 μm 以上。又，粒徑平均值的上限，從在混合氣體氣流中之流動性的觀點而言，較佳為10000 μm 以下，更佳為8000 μm 以下，再佳為5000 μm 以下。於此，粒徑測定的詳細內容係如實施例所記載，例如可藉由雷射散射法，使用粒度分布測定器(例如島津製作所(股)製「SALD-3000S」、日機裝(股)製「Microtrac MT3000」)。

【0028】氣相脫灰所使用的裝置，只要是能夠一邊混

合源自於植物的木炭與包含鹵素化合物的氣相並一邊加熱的裝置的話，則未被特別限定。例如，可使用流動爐，並使用利用流體床等之連續式或批次式的層內流通方式。氣相的供給量(流動量)未被特別限定，但從在混合氣體氣流中之流動性的觀點而言，例如源自於植物的木炭每1g，供給較佳為1ml/分鐘以上，更佳為5ml/分鐘以上，再佳為10ml/分鐘以上的氣相。

【0029】在氣相脫灰中，較佳為在包含鹵素化合物之惰性氣體環境中的熱處理(在以下有時稱為「鹵素熱處理」)之後，進一步進行在不存在鹵素化合物下的熱處理(在以下有時稱為「氣相脫酸處理」)。藉由前述鹵素熱處理，鹵素被包含在源自於植物的木炭，因此較佳為藉由氣相脫酸處理除去源自於植物的木炭所含的鹵素。具體而言，氣相脫酸處理是藉由在不含鹵素化合物的惰性氣體環境中，在例如500℃～940℃，較佳為600～940℃，更佳為650～940℃，再佳為850～930℃下進行熱處理而進行，但熱處理的溫度，較佳是以與最初之熱處理溫度相同或高於最初之熱處理溫度的溫度來進行。例如，在前述鹵素熱處理後，藉由切斷鹵素化合物的供給來進行熱處理，而能除去鹵素。又，氣相脫酸處理的時間亦未被特別限定，但較佳為5分鐘～300分鐘，更佳為10分鐘～200分鐘，再佳為10分鐘～100分鐘。

【0030】碳前驅物因應需要可經由粉碎步驟及/或分級步驟來調整平均粒徑。粉碎步驟及/或分級步驟，較佳為在脫灰處理之後實施。

【0031】在粉碎步驟及/或分級步驟來說，從電極製作時的塗敷性的觀點來看，較佳為以燒成步驟之後碳質材料的平均粒徑成為例如 $1\sim 4\mu\text{m}$ 的範圍的方式，在燒成步驟前將碳前驅物予以粉碎及/或分級。即，將本實施形態之碳質材料的平均粒徑(D50)調整成例如 $1\sim 4\mu\text{m}$ 的範圍。可僅進行粉碎步驟或分級步驟，亦可進行粉碎步驟及分級步驟雙方。又，亦可藉由在碳前驅物的燒成步驟後進行粉碎步驟及/或分級步驟，將碳質材料的平均粒徑調整至上述範圍內。換言之，在本發明來說，粉碎步驟及/或分級步驟可在燒成步驟前進行，可在燒成步驟後進行，亦可在燒成步驟前與燒成步驟後雙方進行。

【0032】碳質材料的平均粒徑若是小於 $1\mu\text{m}$ ，則微粉增加而比表面積增加，且與電解液的反應性變高而即便充電亦不會放電之容量，亦即不可逆容量增加，有正極的容量變得白費的比例增加的狀況。又，若是使用所獲得之碳質材料來製造負極，則碳質材料之間所形成的空隙變小，有電解液中鋰離子的移動受到抑制的狀況。本發明之碳質材料的平均粒徑(D50)較佳為 $1\mu\text{m}$ 以上，更佳為 $1.5\mu\text{m}$ 以上，再佳為 $1.7\mu\text{m}$ 以上。另一方面，平均粒徑若是為 $4\mu\text{m}$ 以下，則在粒子內之鋰離子的擴散自由行程少，能急速地充放電而較佳。進一步，在鋰離子二次電池來說，在輸入輸出特性的提升來說重要的是增大電極面積，因此在製作電極時需要使活性物質在集電板的塗敷厚度變薄。欲使塗敷厚度變薄，需要減小活性物質的粒徑。從這種觀點而言，平均粒徑較佳為 $4\mu\text{m}$ 以下，但

更佳為 $3.5\mu\text{m}$ 以下，再佳為 $3.2\mu\text{m}$ 以下，特佳為 $3\mu\text{m}$ 以下，最佳為 $2.8\mu\text{m}$ 以下。

【0033】再者，源自於植物的木炭碳前驅物，因後述的正式燒成的條件，會收縮 $0\sim 20\%$ 左右。因此，當僅在燒成步驟前進行粉碎步驟及/或分級步驟時，為了以燒成後的平均粒徑成為 $1\sim 4\mu\text{m}$ 之方式進行，較佳為以大於所期望之燒成後的平均粒徑 $0\sim 20\%$ 左右的粒徑的方式，調整源自於植物的木炭碳前驅物的平均粒徑。因此，當僅在燒成步驟前進行粉碎步驟及/或分級步驟時，較佳為以粉碎及/或分級後的平均粒徑成為較佳為 $1\sim 5\mu\text{m}$ ，更佳為 $1.1\sim 4.4\mu\text{m}$ 的方式來進行粉碎及/或分級。

【0034】碳前驅物，由於即便實施後述熱處理步驟亦不熔解的緣故，粉碎步驟的順序只要是在脫灰步驟後則未被特別限定。從減低碳質材料之比表面積的觀點而言，較佳為在燒成步驟之前實施粉碎步驟。這是由於若是因應需要而將源自於植物的木炭與揮發性有機物混合，並在燒成之後進行粉碎，則有比表面積未被充分地減低的狀況的緣故。然而，並不排除在燒成步驟後實施粉碎步驟。

【0035】粉碎步驟所使用的粉碎裝置未被特別限定，例如可使用噴射磨機 (Jet mill)、球磨機、珠磨機、錘擊研磨機 (Hammer mill)、或棒磨機等。若是從粉碎的效率考慮，則如噴射磨機般透過粒子彼此的接觸進行粉碎的方式由於粉碎時間長且容積的效率降低的緣故，較佳為如球磨機、珠磨機般之在粉碎介質共存下進行粉碎的方

式；從避免來自粉碎介質之雜質混入的觀點，較佳為使用珠磨機。

【0036】在本發明之一實施態樣中，可在粉碎步驟後進行分級步驟。藉由粉碎步驟後的分級步驟，變得能夠更正確地調整碳質材料的平均粒徑。例如，變得能夠去除粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下的粒子以及去除粗大的粒子。

【0037】分級方法未被特別限制，但例如可舉出：使用篩的分級、濕式分級及乾式分級。就濕式分級機而言，例如可舉出：利用重力分級、慣性分級、水力分級、離心分級等原理的分級機。就乾式分級機而言，可舉出：利用沉澱分級、機械分級、離心分級等原理的分級機。

【0038】在本實施形態中，粉碎及/或分級後之碳前驅物的比表面積，較佳為 $100\sim 800\text{m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $200\sim 700\text{m}^2/\text{g}$ ，例如為 $200\sim 600\text{m}^2/\text{g}$ 。較佳為進行粉碎步驟，使得可獲得具有上述範圍之比表面積的碳前驅物。較佳為進行粉碎步驟及/或分級步驟，使得可獲得具有上述範圍內的比表面積的碳前驅物。只要能夠獲得具有上述範圍內之比表面積的碳前驅物的話，則可僅進行粉碎步驟或分級步驟，亦可進行粉碎步驟及分級步驟雙方。比表面積若是過小，則即便經由後述燒成步驟，亦有無法充分地減低碳質材料的微細孔的狀況，且有碳質材料的吸濕性變得不易降低的狀況。若是在碳質材料中存在水分，則伴隨電解液之水解的酸的產生及因水的電解所致之氣體的產生有時會引起問題。又，在空氣氣體環境下，碳質材料的氧化進行，亦有電池性能大幅變化的情況。

比表面積若是變得過大，則即便經由後述燒成步驟，碳質材料的比表面積亦不變小，有非水電解質二次電池之鋰離子的利用效率會降低的狀況。碳前驅物的比表面積，亦可藉由氣相脫灰之溫度的控制來調整。再者，在本說明書中，比表面積意指藉由BET法(氮吸附BET3點法)所決定的比表面積(BET比表面積)。具體而言可使用後述之方法來測定。

【0039】在本發明一實施態樣中，本實施形態之非水電解質二次電池用碳質材料的製造方法，具備：將碳前驅物或碳前驅物與揮發性有機物的混合物在800～1400℃的惰性氣體環境下進行燒成，而獲得碳質材料的步驟(以下，有時稱為「燒成步驟」)。燒成步驟較佳為在脫灰步驟後實施，較佳為在脫灰步驟、粉碎步驟及分級步驟後實施。

【0040】藉由將碳前驅物與揮發性有機物的混合物予以燒成，可獲得本實施形態之碳質材料。藉由將碳前驅物與揮發性有機物混合來進行燒成，可使所獲得之碳質材料的比表面積減低，能夠作成就非水電解質二次電池用之負極材料而言為合適的比表面積。進一步，能夠調整二氧化碳對碳質材料的吸附量。

【0041】在本發明中，藉由將碳前驅物與揮發性有機物混合來進行燒成，而減低非水電解質二次電池用碳質材料之比表面積的機制，詳細而言尚未被闡明，但可如下考量。惟，本發明並未受以下的說明所限定。認為：藉著將源自於植物的木炭碳前驅物與揮發性有機物混

合來進行燒成，而在源自於植物的木炭碳前驅物的表面，形成了因揮發性有機物的熱處理所獲得之碳質被膜。藉由此碳質被膜，生成自源自於植物的木炭碳前驅物之碳質材料的比表面積減少，該碳質材料與鋰的反應所致之被稱為SEI(Solid Electrolyte Interphase)的被膜的形成反應受到抑制，因而能夠期待使不可逆容量減低。又，生成的碳質被膜亦能夠將鋰進行摻雜以及脫摻雜，因此亦能夠期待容量增加的效果。

【0042】就揮發性有機物而言，例如可舉出：熱塑性樹脂及低分子有機化合物。具體而言，就熱塑性樹脂而言，可舉出：聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚(甲基)丙烯酸、以及聚(甲基)丙烯酸酯等。再者，在此說明書中，所謂(甲基)丙烯醯基，是丙烯醯基與甲基丙烯醯基的總稱。就低分子有機化合物而言，可舉出：甲苯、二甲苯、均三甲苯(mesitylene)、苯乙烯、萘、菲、蒽以及芘等。在燒成溫度下揮發並經熱分解的狀況時不會氧化活化(oxidizing activation)碳前驅物的表面者為較佳，由此，就熱塑性樹脂而言，較佳為聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯。就低分子有機化合物而言，進一步從安全上的觀點而言，較佳為在常溫下揮發性小，較佳為萘、菲、蒽、芘等。

【0043】在本發明之一態樣中，就熱塑性樹脂而言，可舉出：烯烴系樹脂、苯乙烯系樹脂以及(甲基)丙烯酸系樹脂。就烯烴系樹脂而言，可舉出：聚乙烯、聚丙烯、乙烯與丙烯的無規共聚物、乙烯與丙烯的嵌段共聚物

等。就苯乙烯系樹脂而言，可舉出：聚苯乙烯、聚(α -甲基苯乙烯)、苯乙烯與(甲基)丙烯酸烷基酯(烷基的碳數為1~12，較佳為1~6)的共聚物等。就(甲基)丙烯酸系樹脂而言，可舉出：聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸，以及(甲基)丙烯酸烷基酯聚合物(烷基的碳數為1~12，較佳為1~6)等。

【0044】在本發明的一態樣中，作為低分子有機化合物，例如可使用碳數為1~20的烴化合物。烴化合物的碳數較佳為2~18，更佳為3~16。烴化合物可為飽和烴化合物或不飽和烴化合物，亦可為鏈狀的烴化合物，亦可為環式的烴化合物。為不飽和烴化合物時，不飽和鍵可為雙鍵亦可為三鍵，於1分子所含之不飽和鍵的數量亦未被特別限定。例如，鏈狀的烴化合物為脂肪族烴化合物，可舉出：直鏈狀或分枝狀的烷、烯或炔。就環式的烴化合物而言，可舉出：脂環式烴化合物(例如，環烷、環烯、環炔)或芳香族烴化合物。具體而言，就脂肪族烴化合物而言，可舉出：甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、辛烷、壬烷、癸烷、乙烯、丙烯、丁烯、戊烯、己烯以及乙炔等。就脂環式烴化合物而言，可舉出：環戊烷、環己烷、環庚烷、環辛烷、環壬烷、環丙烷、環戊烯、環己烯、環庚烯、環辛烯、十氫萘、降莖烯(norbornene)、甲基環己烷、以及原冰片二烯(norbornadiene)等。再者，就芳香族烴化合物而言，可舉出：苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、異丙苯、丁基苯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、鄰-甲基苯乙烯、間-甲基苯乙

烯、對-甲基苯乙烯、乙烯基二甲苯、對三級丁基苯乙烯、乙基苯乙烯等之單環芳香族化合物；萘、菲、蒽、芘等之3環～6環的縮合多環芳香族化合物，但較佳為縮合多環芳香族化合物，更佳為萘、菲、蒽或芘。於此，前述烴化合物亦可具有任意的取代基。取代基未被特別限定，但例如可舉出：碳數1～4的烷基(較佳為碳數1～2的烷基)、碳數2～4的烯基(較佳為碳數2的烯基)、碳數3～8的環烷基(較佳為碳數3～6的環烷基)。

【0045】從混合的容易性以及回避偏向存在的觀點而言，揮發性有機物較佳為在常溫下為固體狀態，例如：聚苯乙烯、聚乙烯或聚丙烯等在常溫下為固體的熱塑性樹脂，或者更佳為萘、菲、蒽或芘等在常溫下為固體的低分子有機化合物。在進行揮發且於燒成溫度下經熱分解的情況中，較佳為不會氧化活化源自於植物的木炭碳前驅物的表面者，因此，就熱塑性樹脂而言，較佳為烯烴系樹脂及苯乙烯系樹脂，更佳為聚苯乙烯、聚乙烯以及聚丙烯。就低分子有機化合物而言，進一步在常溫下揮發性小係安全上較佳，因此較佳為碳數1～20的烴化合物，更佳為縮合多環芳香族化合物，再佳為萘、菲、蒽或芘。再者，從與碳前驅物的混合容易性的觀點而言，較佳為熱塑性樹脂，更佳為烯烴系樹脂及苯乙烯系樹脂，再佳為聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯，特佳為聚苯乙烯、聚乙烯。

【0046】從燒成機器之穩定運轉的觀點而言，揮發性有機物係殘碳率較佳為小於5質量%，更佳為小於3質量%

的有機物。在本發明中的殘碳率，較佳為在800℃下經灰化時的殘碳率。揮發性有機物較佳為會產生揮發物質(例如，烴系氣體及焦油成分)，該揮發物質能夠使由源自於植物的木炭所製造之碳前驅物的比表面積減低。又，從維持燒成後生成之碳質材料的性質狀態的觀點而言，殘碳率較佳為小於5質量%。殘碳率若是小於5%，則不易生成局部性性質狀態不同的碳質材料。

【0047】殘碳率可藉由將試料在惰性氣體中進行灼燒之後的灼燒殘餘物的碳量予以定量而測定。所謂灼燒，是將大約1g的揮發性有機物(將該正確的質量設為 $W_1(g)$)置入坩堝，一邊於1分鐘內流通20公升的氮一邊利用電爐將坩堝以10℃/分鐘的升溫速度自常溫升溫至800℃，其後在800℃下灼燒1小時。將此時的殘存物設為灼燒殘餘物，將其質量設為 $W_2(g)$ 。

【0048】接著，針對上述灼燒殘餘物，遵循JIS M8819所規定的方法進行元素分析，測定碳的質量比例 $P_1(\%)$ 。殘碳率 $P_2(\text{質量}\%)$ 可藉由以下的式(I)算出。

$$P_2 = P_1 \times \frac{W_2}{W_1} \quad (I)$$

【0050】當將碳前驅物與揮發性有機物予以混合時，在混合物中之碳前驅物與揮發性有機物的質量比，未被特別限定，但較佳為碳前驅物與揮發性有機物的質量比為97：3～40：60。在上述混合物中之碳前驅物與揮發性有機物的質量比，更佳為95：5～60：40，再佳為93：7

～80：20。例如，揮發性有機物若為3質量份以上，則能夠充分地使比表面積減低。又，揮發性有機物若為60質量份以下，則由於不會使比表面積的減低效果飽和，且不易過度地消耗揮發性有機物，因此在工業上是有利的。

【0051】碳前驅物與在常溫下為液體或固體的揮發性有機物的混合，可在粉碎步驟之前或粉碎步驟之後的任一階段進行。

【0052】於在粉碎步驟之前將碳前驅物與揮發性有機物混合的情況中，藉由一邊計量碳前驅物與在常溫下為液體或固體的揮發性有機物一邊同時供給至粉碎裝置，而可同時進行粉碎與混合。又，當使用在常溫下為氣體之揮發性有機物時，可使用下述方法：使包含氣體之揮發性有機物的非氧化性氣體，流通至含有源自於植物的木炭碳前驅物的熱處理裝置內並使熱分解，而使其與源自於植物的木炭碳前驅物混合的方法。

【0053】於在粉碎步驟之後進行混合的情況中，混合方法只要是兩者會被均勻地混合的手法的話，則可使用周知的混合方法。當揮發性有機物在常溫下為固體時，較佳為以粒子的形狀被混合，但粒子的外型及粒徑未被特別限定。從使揮發性有機物均勻地分散於經粉碎的碳前驅物的觀點而言，揮發性有機物的平均粒徑較佳為0.1～2000 μm ，更佳為1～1000 μm ，再佳為2～600 μm 。

【0054】上述之碳前驅物或混合物，亦可包含碳前驅物及揮發性有機物以外的其他成分。例如，可包含：天然石墨、人造石墨、金屬系材料、合金系材料、或者氧

化物系材料。其他成分的含量未被特別限定，但相對於碳前驅物或該碳前驅物與揮發性有機物的混合物100質量份，較佳為50質量份以下，更佳為30質量份以下，再佳為20質量份以下，最佳為10質量份以下。

【0055】在本實施形態之製造方法中之燒成步驟中，較佳為將碳前驅物或該碳前驅物與揮發性有機物的混合物以800～1400℃進行燒成。

【0056】燒成步驟，

可具備(a)將經粉碎之碳前驅物或混合物，以800～1400℃進行燒成，進行正式燒成的燒成步驟，

亦可具備(b)將經粉碎之碳前驅物或混合物，以350℃以上小於800℃進行預燒成，其後以800～1400℃進行正式燒成的燒成步驟。

【0057】在實施燒成步驟(a)的情況，認為在正式燒成的步驟會發生焦油成分及烴系氣體對碳前驅物的被覆。在實施燒成步驟(b)的情況中，認為在預燒成的步驟會發生焦油成分及烴系氣體對碳前驅物的被覆。

【0058】於以下，說明預燒成及正式燒成之程序的一例作為本發明的一實施態樣，但本發明並未被限制於此。

【0059】(預燒成)

本實施形態中之預燒成步驟，能夠藉由例如將經粉碎的碳前驅物或混合物以350℃以上小於800℃進行燒成來進行。藉由預燒成步驟，能夠去除揮發成分(例如CO₂、CO、CH₄、H₂等)與焦油成分。能夠減輕在預燒成步驟後實施之正式燒成步驟中之揮發成分及焦油成分的產生

，並能夠減輕燒成機器的負擔。

【0060】預燒成步驟，較佳為以 350°C 以上來實施，更佳為以 400°C 以上來實施。預燒成步驟能夠按照通常之預燒成的程序實施。具體而言，預燒成可在惰性氣體環境中進行。就惰性氣體而言，可舉出：氮、氬等。又，預燒成亦可在減壓下實施，例如，能夠在 10kPa 以下進行。預燒成的時間亦未被特別限定，但例如能夠以 $0.5\sim 10$ 小時的範圍來實施，較佳為 $1\sim 5$ 小時。

【0061】(正式燒成)

正式燒成步驟能夠按照通常之正式燒成的程序進行。藉由進行正式燒成，可獲得非水電解質二次電池用碳質材料。

【0062】具體的正式燒成步驟的溫度，較佳為 $800\sim 1400^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $1000\sim 1350^{\circ}\text{C}$ ，再佳為 $1100\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 。正式燒成是在惰性氣體環境下實施。就惰性氣體而言，可舉出：氮、氬等，也能夠在含有鹵素氣體的惰性氣體中進行正式燒成。又，正式燒成步驟亦可在減壓下進行，例如，也能夠在 10kPa 以下來實施。實施正式燒成步驟的時間未被特別限定，但能夠以例如 $0.05\sim 10$ 小時來進行，較佳為 $0.05\sim 8$ 小時，更佳為 $0.05\sim 6$ 小時。

【0063】燒成物(碳質材料)，如上所述，亦可藉由在燒成步驟之後進行粉碎步驟及/或分級步驟，而調整為上述所指定的平均粒徑。在本發明中，於在燒成步驟後進行粉碎步驟及/或分級步驟的情況，有在燒成時微粉不會飛散等之步驟管理上的優點。

【0064】本發明之碳質材料的比表面積為 $8\text{m}^2/\text{g} \sim 30\text{m}^2/\text{g}$ ，較佳為 $9\text{m}^2/\text{g} \sim 29\text{m}^2/\text{g}$ ，更佳為 $9\text{m}^2/\text{g} \sim 27\text{m}^2/\text{g}$ ，再佳為 $9\text{m}^2/\text{g} \sim 25\text{m}^2/\text{g}$ ，例如為 $12\text{m}^2/\text{g} \sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 。就過小的比表面積而言，鋰離子對碳質材料的吸附量變少，有非水電解質二次電池的充電容量變少的情形。就過高的比表面積而言，鋰離子在碳質材料的表面進行反應而被消耗，因而鋰離子的利用效率變低。

【0065】將比表面積調整至上述範圍的其它方法未受到任何限定，但例如可使用下述方法：調整給予碳質材料之碳前驅物的燒成溫度及燒成時間。即，因為若是將燒成溫度提高、或將燒成時間增長，則比表面積有變小的傾向，因此以可獲得上述範圍之比表面積的方式來調整燒成溫度及燒成時間即可。又，亦可使用與揮發性有機物混合來進行燒成的方法。如上所述，認為：藉由將碳前驅物與揮發性有機物予以混合來進行燒成，在碳前驅物的表面會形成因揮發性有機物的熱處理而獲得的碳質被膜。然後，認為：藉由此碳質被膜，獲得自碳前驅物之碳質材料的比表面積會減少。因此，藉由調整進行混合之揮發性有機物的量，可調整至碳質材料之比表面積的上述範圍。

【0066】本發明之碳質材料，從廣角X射線繞射法使用 Bragg 公式所算出之 (002) 面的平均面間隔 d_{002} 為 $0.36\text{nm} \sim 0.42\text{nm}$ ，較佳為 $0.38\text{nm} \sim 0.4\text{nm}$ ，更佳為 $0.382\text{nm} \sim 0.396\text{nm}$ 。在 (002) 面的平均面間隔 d_{002} 過小的情況中，有鋰離子被插入至碳質材料之際的電阻變大的狀況，且

有輸出時的電阻變大的狀況，且有作為鋰離子二次電池的輸入輸出特性降低的狀況。又，由於碳質材料反覆進行膨脹收縮，而有損及作為電極材料之穩定性的狀況。在平均面間隔 d_{002} 過大的情況中，有鋰離子的擴散電阻雖變小，但碳質材料的體積變大，且每體積的實際容量(effective capacity)變小的狀況。

【0067】將平均面間隔調整至上述範圍的方法未受任何限定，但例如，將給予碳質材料之碳前驅物的燒成溫度以 $800\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 的範圍進行即可。又，亦可使用與聚苯乙烯等之熱分解性樹脂混合來進行燒成的方法。

【0068】本發明之碳質材料所包含的氮元素含量，雖越少越佳，但通常，在藉由元素分析所獲得之分析值中，為0.5質量%以下，較佳為0.48質量%以下，更佳為0.45質量%以下，再佳為0.4質量%以下，特佳為0.35質量%以下，尤佳為0.3質量%以下，極佳為0.25質量%以下，最佳為0.2質量%以下，例如為0.15質量%以下。碳質材料再佳為實質上不含有氮元素。於此，所謂實質上不含有，意指為後述元素分析法(惰性氣體熔解-熱傳導係數法)之檢測極限的 10^{-6} 質量%以下。氮元素含量若是過多，則鋰離子與氮會進行反應而鋰離子被消耗，因而不單使鋰離子的利用效率降低，還有在保存中與空氣中的氧進行反應的狀況。

【0069】將氮元素含量調整至上述範圍的方法未受任何限定，但例如，藉由利用包含以下步驟之方法將源自於植物的木炭進行氣相脫灰，該步驟為在含有鹵素化合

物的惰性氣體環境中，以 $500^{\circ}\text{C} \sim 940^{\circ}\text{C}$ 進行熱處理；或者藉由將源自於植物的木炭與揮發性有機物混合來進行燒成，而將氮元素含量調整至上述範圍。

【0070】本實施形態所獲得之碳質材料所包含的氧元素含量雖越少越佳，但通常在藉由元素分析所獲得之分析值中，為 0.3 質量% 以下，較佳為 0.27 質量% 以下，更佳為 0.24 質量% 以下。碳質材料再佳為實質上不含有氧元素。於此，所謂實質上不含有，意指為後述之元素分析法（惰性氣體熔解-熱傳導係數法）的檢測極限之 10^{-6} 質量% 以下。氧元素含量若是過多，則鋰離子與氧會進行反應而鋰離子被消耗，因而使鋰離子的利用效率降低。再者，不單會吸引空氣中的氧及水分而提高與碳質材料進行反應的概率，並且在吸附有水時，有不容易使其脫離等鋰離子的利用效率降低的狀況。

【0071】將氧元素含量調整至上述範圍的方法未受任何限定，但例如，藉由利用包含以下步驟之方法將源自於植物的木炭進行氣相脫灰，該步驟為在含有鹵素化合物的惰性氣體環境中，以 $500^{\circ}\text{C} \sim 940^{\circ}\text{C}$ 來進行熱處理；或者藉由將源自於植物的木炭與揮發性有機物混合來進行燒成，而將氧元素含量調整至上述範圍。

【0072】從增大脫摻雜容量的觀點以及減小非脫摻雜容量的觀點而言，本實施形態所獲得之碳質材料所包含的鉀元素含量，較佳為 0.1 質量% 以下，更佳為 0.05 質量% 以下，再佳為 0.03 質量% 以下，特佳為 0.01 質量% 以下，尤佳為 0.005 質量% 以下。從增大脫摻雜容量的觀點以及

減小非脫摻雜容量的觀點而言，本實施形態所獲得之碳質材料所包含的鐵元素含量，較佳為0.02質量%以下，更佳為0.015質量%以下，再佳為0.01質量%以下，特佳為0.006質量%以下，尤佳為0.004質量%以下。碳質材料所含之鉀元素及/或鐵元素的含量若為上述上限值以下，則在使用了此碳質材料的非水電解質二次電池中，有脫摻雜容量變大，又，非脫摻雜容量變小的傾向。再者，碳質材料所含之鉀元素及/或鐵元素的含量若為上述上限值以下，則因該等金屬元素溶出至電解液中並再析出而產生短路一事受到抑制的緣故，能夠確保非水電解質二次電池的安全性。前述碳質材料，特佳為實質上不含有鉀元素及鐵元素。鉀元素及鐵元素含量的測定能夠如上述般進行測定。再者，於前述碳質材料所含之鉀元素含量及鐵元素含量，通常為0質量%以上。於碳質材料所含之鉀元素含量及鐵元素含量，有在碳前驅物所含之鉀元素含量及鐵元素含量越少則越降低的傾向。

【0073】本發明之碳質材料，從提高電池中之每質量之容量的觀點而言，藉由丁醇法之真密度 ρ_{Bt} 較佳為1.4～1.7g/cm³，更佳為1.42～1.65g/cm³，再佳為1.44～1.6g/cm³。具有此種真密度 ρ_{Bt} 之源自於植物的木炭碳前驅物，例如能夠藉由將植物原料以800～1400℃進行燒成而製造。於此，真密度 ρ_{Bt} 之測定的詳細內容係如實施例所記載，真密度 ρ_{Bt} 能夠按照JIS R 7212所規定的方法，藉由丁醇法而測定。

【0074】本發明之碳質材料，尤其從在汽車用途等中

所要求之鋰的摻雜、脫摻雜中之反覆特性的觀點而言，較佳為具有3nm以下的Lc(碳六角網面積層方向)。Lc更佳為0.5~2nm。Lc若是超過3nm，則有碳六角網面會積層為多層，伴隨著鋰的摻雜、脫摻雜的體積膨脹收縮變大的狀況。因此，因體積膨脹收縮而碳構造被破壞、鋰的摻雜・脫摻雜被切斷，而有反覆特性降低的狀況。於此，Lc測定的詳細內容係如實施例所記載，可藉由X射線繞射法，使用Scherrer的公式而獲得。

【0075】本發明之碳質材料的平均粒徑(D50)為1~4 μm 。平均粒徑若是過小，則微粉增加，碳質材料的比表面積增加。其結果，有碳質材料與電解液的反應性變高，且不可逆容量增加，正極的容量變得白費的比例增加的狀況。於此，所謂不可逆容量，是已經充電至非水電解質二次電池的容量之中，不放電的容量。當使用平均粒徑過小的碳質材料來製造負極(電極)時，由於在碳質材料間所形成的空隙變小，電解液中鋰的移動受到限制，因此不佳。碳質材料的平均粒徑為1 μm 以上，較佳為1.2 μm 以上，更佳為1.5 μm 以上，例如為1.7 μm 以上。當平均粒徑為4 μm 以下時，在粒子內之鋰的擴散自由行程少，變得能夠急速的充放電。再者，就鋰離子二次電池而言，對輸入輸出特性的提升而言，重要的是增大電極面積，因此，在電極製作時需要將活性物質對集電板的塗敷厚度變薄。欲將塗敷厚度變薄，需要減小活性物質的粒徑。從此種觀點而言，作為平均粒徑的上限，為4 μm 以下，較佳為3.5 μm 以下，更佳為3.2 μm 以下，再佳為3 μm

以下，特佳爲 $2.8\mu\text{m}$ 以下。

【0076】又，本發明之碳質材料的吸濕量，較佳爲 $15,000\text{ppm}$ 以下，更佳爲 $14,000\text{ppm}$ 以下，再佳爲 $8,000\text{ppm}$ 以下。吸濕量越少，吸附至碳質材料的水分越減少，吸附至碳質材料的鋰離子越增加，因而較佳。又，吸濕量越少，越能夠減低因已吸附之水分與碳質材料之氮原子的反應、及已吸附之水分與鋰離子的反應所致之自放電，因而較佳。碳質材料的吸濕量，例如，可藉由減少碳質材料所含之氮原子及氧原子的量而減少。碳質材料的吸濕量，可使用例如：卡耳-費雪法 (Kcal Fisher) 等來測定。

【0077】(非水電解質二次電池用負極)

本發明之非水電解質二次電池用負極，是包含本發明之非水電解質二次電池用碳質材料者。

【0078】以下，具體地敘述本發明之非水電解質二次電池用之負極的製造方法。本發明之負極(電極)可藉由下述製造：將結合劑(黏結劑)添加至本發明的碳質材料，並適量添加恰當的溶媒並進行混煉，在作成電極合劑之後，在由金屬板等所構成的集電板進行塗布、乾燥，之後進行加壓成形。

【0079】藉由使用本發明之碳質材料，能夠製造即便不添加導電助劑亦具有高導電性的電極。進一步以賦予高導電性爲目的，可因應需要在調製電極合劑時，添加導電助劑。就導電助劑而言，可使用：導電性的碳黑、氣相成長碳纖維 (VGCF)、奈米管等。導電助劑的添加量

亦依使用之導電助劑的種類而不同，但添加的量若是過少，則有無法獲得期待之導電性的狀況，若是過多，則有電極合劑中的分散變差的狀況。從此種觀點而言，添加之導電助劑較佳的比例為0.5～10質量%(於此，設活性物質(碳質材料)量+黏結劑量+導電助劑量=100質量%)，再佳為0.5～7質量%，特佳為0.5～5質量%。就結合劑而言，只要是PVDF(聚偏二氟乙烯)、聚四氟乙烯，以及SBR(苯乙烯-丁二烯-橡膠)與CMC(羧甲基纖維素)的混合物等之不與電解液反應者即可，未被特別限定。其中，PVDF係因已附著在活性物質表面的PVDF鮮少阻礙鋰離子移動，且易獲得良好的輸入輸出特性，而較佳。爲了溶解PVDF並形成漿料，較佳可使用N-甲基吡咯啉酮(NMP)等之極性溶媒，但亦可將SBR等之水性乳液及CMC溶解於水來使用。結合劑的添加量若是過多，則因所獲得之電極的電阻變大，故有電池的內部電阻變大而使電池性能降低的狀況。又，結合劑的添加量若是過少，則負極材料之粒子相互間以及與集電板的結合有變得不充分的狀況。結合劑的較佳添加量，雖亦依使用之黏結劑的種類而不同，但例如就PVDF系的黏結劑而言較佳為3～13質量%，再佳為3～10質量%。另一方面，就溶媒使用水的黏結劑而言，大多是將SBR與CMC的混合物等之複數的黏結劑混合來使用，作為使用之所有黏結劑的總量，較佳為0.5～5質量%，再佳為1～4質量%。

【0080】電極活性物質層基本上是被形成在集電板的兩面，但因應需要亦可被形成在單面。電極活性物質層

越厚，集電板、隔板等越少即可，因此對高容量化而言為較佳。然而，由於與相對電極相對向的電極面積越寬廣對輸入輸出特性的提升越有利的緣故，電極活性物質層若是過厚，則輸入輸出特性有降低的狀況。從電池放電時之輸出的觀點而言，較佳的活性物質層(每單面)的厚度，較佳為 $10 \sim 80 \mu\text{m}$ ，更佳為 $20 \sim 75 \mu\text{m}$ ，再佳為 $20 \sim 60 \mu\text{m}$ 。

【0081】(非水電解質二次電池)

本發明之非水電解質二次電池，是包含本發明之非水電解質二次電池用負極者。本發明之非水電解質二次電池具有良好的放電容量，並且具有對於氧化劣化之良好的耐性。本發明之非水電解質二次電池，具有對於氧化劣化之良好的耐性，且因鋰離子被鈍化所致之不可逆容量的增加受到抑制，而能夠高度維持充放電效率。利用了使用本發明之碳質材料之非水電解質二次電池用負極的非水電解質二次電池，顯示優良的輸出特性及優良的循環特性。

【0082】在使用本發明之碳質材料而形成了非水電解質二次電池用之負極的情況，正極材料、隔板，以及電解液等構成電池的其他材料未被特別限定，可使用以前所使用或者所提案的各種材料作為非水電解質二次電池。

【0083】例如，就正極材料而言，較佳為層狀氧化物系(表示為 LiMO_2 ，M為金屬：例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、或者 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mo}_z\text{O}_2$ (於此，x、y、z表示組成比))、橄欖石系(以 LiMPO_4 表示，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)的複合金屬硫屬化合物，亦可因應需要來混合該等硫屬化合物。藉由將該等正極材料和恰當的黏結劑及用以對電極賦予導電性的碳材料一起進行成形，並在導電性的集電板上進行層形成而形成正極。

【0084】可與該等正極及負極組合來使用的非水溶媒型電解液，一般藉由將電解質溶解於非水溶媒而形成。就非水溶媒而言，例如可使用下述一種或組合二種以上來使用：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，或者1,3-二氧雜環戊烷(1,3-dioxolane)等之有機溶媒。又，就電解質而言，可使用 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、或者 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等。

【0085】非水電解質二次電池，一般係藉由下述而形成：使如上述般進行而形成的正極與負極因應需要隔著由不織布、其它多孔質材料等所構成的透液性隔板而相對向並浸漬於電解液中。就隔板而言，能夠使用在二次電池所通常使用之由不織布、其它多孔質材料所構成的穿透性隔板。或者亦可使用由使含浸有電解液之聚合物凝膠所構成的固體電解質代替隔板，或與隔板一同使用由使含浸有電解液之聚合物凝膠所構成的固體電解質。

【0086】本發明之非水電解質二次電池用碳質材料，是合適作為例如搭載於汽車等之車輛的電池(典型而言為車輛驅動用非水電解質二次電池)用碳質材料。在本發

明中所謂車輛，通常，能夠沒有特別限制地將下述作為對象：已知作為電動車輛者、以及與燃料電池或內燃機之油電混合車等，但至少具備：備有上述電池的電源裝置、藉由來自該電源裝置的電源供給而驅動的電動驅動機構、以及控制其的控制裝置。車輛亦可進一步備有一機構，該機構具備發電剎車及回充剎車，而將因制動所致之能量轉換為電，並對前述非水電解質二次電池進行充電。

[實施例]

【0087】以下，藉由實施例具體地說明本發明，但該等並非限定本發明的範圍。再者，於以下記載非水電解質二次電池用碳質材料之物性值的測定方法，但包含實施例在內，於本說明書中記載的物性值是基於藉由以下的方法所求出之值者。

【0088】(利用氮吸附 BET3 點法的比表面積測定)

於以下記載衍生自 BET 之公式(式(II))的近似式。

【0089】

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

【0090】使用上述近似式，藉著在液態氮溫度下之利用氮吸附的 3 點法求得 v_m ，藉由以下的公式(III)計算試料的比表面積。

【0091】

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

【0092】此時， v_m 是在試料表面形成單分子層需要的吸附量(cm^3/g)， v 為實際測量的吸附量(cm^3/g)， p_0 為飽和蒸氣壓， p 為絕對壓力， c 為常數(反映吸附熱)， N 為亞佛加厥數 6.022×10^{23} ， $a(\text{nm}^2)$ 為吸附物分子在試料表面所佔的面積(分子佔有截面積)。

【0093】具體而言，使用日本BELL公司製「BELL Sorb Mini」，如以下般進行，測定在液態氮溫度中之氮對試料的吸附量。將試料填充至試料管，在已將試料管冷卻至 -196°C 的狀態下暫時減壓，其後以所期望的相對壓力使氮(純度99.999%)吸附於試料。將以各所期望的相對壓力來達到平衡壓力時之已吸附在試料的氮量設為吸附氣體量 v 。

【0094】(藉由廣角X射線繞射法之使用Bragg公式的平均面間隔 d_{002} 測定)

使用「Rigaku股份有限公司製MiniFlexII」，將碳質材料粉末填充至試料固持器，將藉由Ni濾波器而經單色化的 $\text{CuK}\alpha$ 射線作為射線源，獲得X射線繞射圖形。繞射圖形的峰位置是藉由重心法(求得繞射線的重心位置，並以對應於其之 2θ 值求得峰位置的方法)求得，使用標準物質用高純度矽粉末之(111)面的繞射峰來進行修正。將 $\text{CuK}\alpha$ 射線的波長 λ 設為 0.15418nm ，藉由以下所記載之Bragg的公式(式(IV))算出 d_{002} 。

【0095】

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

【0096】(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 來進行元素分析。

該裝置的檢測方法為，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-熱傳導係數法 (TCD)、氫：惰性氣體熔解-非分散型紅外線吸收法 (NDIR)，校正是以(氧、氮)Ni膠囊、 TiH_2 (H標準試料)、SS-3(N、O標準試料)進行，作為前處理係以 250°C 、約 10 分鐘將已測定水分量的試料 20mg 秤取至 Ni 膠囊，在上述分析裝置內進行 30 秒鐘脫氣後進行測定。試驗是以 3 檢體進行分析，將平均值設為分析值。

【0097】(殘碳率的測定)

殘碳率是藉由將試料在惰性氣體中進行灼燒後之灼燒殘餘物的碳量予以定量而測定。灼燒是將大約 1g 之揮發性有機物(將其正確的質量設為 $W_1(\text{g})$)置入坩堝，一邊在 1 分鐘內流通 20 公升的氮一邊利用電爐將坩堝以 10°C / 分鐘的升溫速度自常溫升溫至 800°C ，其後在 800°C 下進行 1 小時灼燒。將此時的殘存物設為灼燒殘餘物，將其質量設為 $W_2(\text{g})$ 。

【0098】接著，針對上述灼燒殘餘物，依據 JIS M8819 所規定的方法進行元素分析，測定碳的質量比例 $P_1(\%)$ 。殘碳率 $P_2(\text{質量}\%)$ 是藉由上述式(I)算出。

【0099】(藉由丁醇法的真密度測定)

真密度 ρ_{Bt} 是按照 JIS R 7212 所規定的方法，藉由丁醇法進行測定。正確地測量內容積約 40mL 之附有側管的

比重瓶的質量(m_1)。其次，於其底部將試料以成爲約10mm的厚度之方式平坦地置入後，正確地測量其質量(m_2)。輕輕地於此加入1-丁醇，作成深度爲自底起20mm左右。其次，對比重瓶施加輕微的振動，確認大的氣泡的產生消失之後，置入真空乾燥器中，徐緩地進行排氣作成2.0~2.7kPa。保持在該壓力20分鐘以上，在氣泡的產生停止之後，取出比重瓶，進一步充滿1-丁醇，上栓並浸於恆溫水槽(已調節至 $30\pm0.03^\circ\text{C}$)15分鐘以上，使1-丁醇的液面對準標線。其次，將其取出並仔細地擦拭外部並冷卻至室溫之後，正確地測量質量(m_4)。其次，在相同的比重瓶中充滿1-丁醇，與前述相同地進行而浸於恆溫水槽，使對準標線之後測量質量(m_3)。又，將在即將使用前已使沸騰而去除所溶解之氣體的蒸餾水取至比重瓶，與前述同樣地浸於恆溫水槽，使對準標線之後測量質量(m_5)。真密度 ρ_{Bt} 是藉由下式(V)進行計算。此時， d 爲水在 30°C 的比重(0.9946)。

【0100】

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

【0101】(藉由雷射散射法之平均粒徑測定)

源自於植物的木炭及碳質材料的平均粒徑(粒度分布)是藉由以下的方法進行測定。將試料投入至含界面活性劑(和光純藥工業(股)製「ToritonX100」)0.3質量%的水溶液，以超音波洗淨器處理10分鐘以上，使分散於水溶液中。使用該分散液測定粒度分布。粒度分布測定是

使用粒徑・粒度分布測定器(日機裝(股)製「Microtrac M T3000」)來進行。D50是累積體積成爲50%的粒徑，使用該值作爲平均粒徑。

【0102】(金屬含量測定)

鉀元素含量及鐵元素含量的測定方法是藉由以下的方法來測定。預先調製含有指定的鉀元素及鐵元素的碳試料，使用螢光X射線分析裝置而作成校準曲線，該校準曲線是關於鉀 $K\alpha$ 射線的強度與鉀元素含量的關係，以及鐵 $K\alpha$ 射線的強度與鐵元素含量的關係。隨後針對試料來測定在螢光X射線分析中之鉀 $K\alpha$ 射線及鐵 $K\alpha$ 射線的強度，藉由先前作成之校準曲線求得鉀元素含量及鐵元素含量。螢光X射線分析是使用島津製作所(股)製LAB CENTER XRF-1700，以以下的條件進行。使用上部照射方式用固持器，將試料測定面積設爲直徑20mm的圓周內。被測定試料的設置是將被測定試料0.5g置入內徑25mm的聚乙烯製容器之中，利用浮游生物網按壓裏面，以聚丙烯製薄膜覆蓋測定表面而進行測定。X射線源是設定爲40kV、60mA。針對鉀來說，在分光結晶使用LiF(200)，在檢測器使用氣體流動型比例係數管，以掃描速率 $8^\circ/\text{分鐘}$ 測定 2θ 爲 $90\sim 140^\circ$ 的範圍。針對鐵來說，在分光結晶使用LiF(200)，在檢測器使用閃爍計數器，以掃描速率 $8^\circ/\text{分鐘}$ 測定 2θ 爲 $56\sim 60^\circ$ 的範圍。

【0103】(吸濕量測定)

將試料10g置入試樣管，在133Pa的減壓下，以 120°C 進行2小時事前乾燥，移至直徑50mm的玻璃製皿，以 25°C

、濕度50%的恆溫恆濕槽，暴露指定時間。其後，秤取試料1g，利用卡耳-費雪儀(Mitsubishi Chemical Analytech Co.,Ltd.製)，加熱至250℃，在氮氣流下測定吸濕量。

【0104】(調製例1)

打碎椰子殼，在500℃下進行乾餾，獲得粒徑2.360～0.850mm的椰子殼木炭(含有98質量%之粒徑2.360～0.850mm的粒子)。對該椰子殼木炭100g，一邊將包含氯化氫氣體1體積%的氮氣體以10L/分鐘的流量進行供給，一邊在900℃下實施50分鐘氣相脫灰處理。其後，僅停止氯化氫氣體的供給，一邊以10L/分鐘的流量供給氮氣體，一邊進一步在900℃下實施30分鐘氣相脫酸處理，獲得碳前驅物。

使用乾式珠磨機(Ashizawa finetech製 SDA5)，將所獲得的碳前驅物，以珠徑3mmφ、珠填充率75%、原料進料量1kg/Hr的條件進行粉碎，獲得具有平均粒徑2.5μm及比表面積467m²/g的碳前驅物(1)。

【0105】(調製例2)

除將原料進料量變更爲0.5kg/Hr以外，係與調製例1同樣地進行，獲得具有平均粒徑1.8μm及比表面積484m²/g的碳前驅物(2)。

【0106】(調製例3)

除將原料進料量變更爲1.3kg/Hr以外，係與調製例1同樣地進行，獲得具有平均粒徑4.2μm及比表面積爲401m²/g的碳前驅物(3)。

【0107】(調製例4)

除將進料量變更爲0.2kg/Hr以外，係與調製例1同樣地進行，獲得具有平均粒徑0.7 μ m及比表面積爲581m²/g的碳前驅物(3)。

【0108】(實施例1)

將由調製例1調製出的碳前驅物(1)9.1g、聚苯乙烯(積水化成品工業股份公司製，平均粒徑400 μ m，殘碳率1.2質量%)0.9g予以混合。將該混合物10g置入石墨製鞘(縱100mm、橫100mm、高度50mm)，在MOTOYAMA股份有限公司製高速升溫爐中，以每分鐘5L的氮流量下，以每分鐘60℃的升溫速度升溫至1290℃(燒成溫度)之後，保持23分鐘，其後自然冷卻。確認爐內溫度已降低至100℃以下，從爐內取出碳質材料(1)。所回收之碳質材料(1)的質量爲8.1g，相對於碳前驅物(1)的回收率爲89%。將所獲得之碳質材料(1)的物性顯示於表1。

【0109】(實施例2)

除使用由調製例2調製出的碳前驅物(2)代替碳前驅物(1)以外，與實施例1同樣地進行，獲得碳質材料(2)。回收量爲8.1g，回收率爲89%。將所獲得之碳質材料(2)的物性顯示於表1。

【0110】(比較例1)

除不混合聚苯乙烯以外，係與實施例1同樣地進行，獲得碳質材料(3)。回收量爲8.3g，回收率爲91%。將所獲得之碳質材料(3)的物性顯示於表1。

【0111】(比較例2)

除將燒成溫度設為 1370°C 以外，係與實施例1同樣地進行，獲得碳質材料(4)。回收量為8.1g，回收率為89%。將所獲得之碳質材料(4)的物性顯示於表1。

【0112】(比較例3)

除使用由調製例(3)調製出的碳前驅物(3)代替碳前驅物(1)以外，係與實施例1同樣地進行，獲得碳質材料(5)。回收量為8.1g，回收率為89%。將所獲得之碳質材料(5)的物性顯示於表1。

【0113】(比較例4)

除使用由調製例(4)所調製出的碳前驅物(4)代替碳前驅物(1)以外，係與實施例1同樣地進行，獲得碳質材料(6)。回收量為8.1g，回收率為89%。將所獲得之碳質材料(6)的物性顯示於表1。

【0114】 [表 1]

		d ₀₀₂ (nm)	比表 面積 (m ² /g)	平均 粒徑 (μm)	氮元素 含量 (質量%)	氧元素 含量 (質量%)	真密度 (g/cm ³)	吸濕量 (ppm)	K 元素 含量 (ppm)	Fe 元素 含量 (ppm)
實 施 例	1	0.389	14	2.5	0.14	0.22	1.50	6859	34	17
	2	0.388	18	1.8	0.12	0.23	1.50	7012	31	18
比 較 例	1	0.389	42	2.5	0.14	0.45	1.50	32448	27	16
	2	0.389	4	2.5	0.13	0.13	1.48	3012	36	18
	3	0.389	6	4.2	0.14	0.32	1.46	4802	36	17
	4	0.389	25	0.7	0.13	0.22	1.48	18012	35	17

【0115】 (電極的製作)

分別使用由實施例 1～2 及比較例 1～4 所獲得的碳質材料 (1)～(6)，按照以下程序進行電極 (負極) 的製作。

將調製出的碳質材料 92 質量份、乙炔黑 2 質量份、PVDF (聚偏二氟乙烯) 6 質量份及 NMP (N-甲基吡咯啉酮) 90 質量份予以混合，獲得漿料。將所獲得的漿料塗布至厚度 14 μm 的銅箔，乾燥後進行壓製，分別獲得厚度 60 μm 的電極 (1)～(6)。所獲得之電極 (1)～(6) 的密度為 0.9～1.1 g/cm³。

【0116】 (充電容量、放電容量、充放電效率及初始直流電阻的測定)

使用在上述製作出的電極(1)~(6)作為工作電極，並使用金屬鋰作為相對電極及參考電極。使用碳酸乙烯酯與碳酸甲乙酯的混合物(體積比3:7)作為溶媒。在此溶媒中，以1mol/L溶解 LiPF_6 ，使用作為電解質。在隔板來說使用玻璃纖維不織布。在氬氣體環境下的手套箱(glove box)內分別製作硬幣電池。

【0117】針對上述構成的鋰離子二次電池，使用充放電試驗裝置(東洋系統股份有限公司製，「TOSCAT」)來進行了充放電試驗。初始直流電阻設為在將0.5mA流通3秒鐘時所產生的電阻值。鋰的摻雜是對於活性物質質量以70mA/g的速度進行，並進行摻雜直至相對於鋰電位成為1mV。進一步，施加相對於鋰電位為1mV的定電壓8小時，結束摻雜。將此時的容量(mAh/g)設為充電容量。接著，相對於活性物質質量以70mA/g的速度，進行脫摻雜直至相對於鋰電位成為2.5V，並將此時已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(充放電效率)，並設為在電池內之鋰離子的利用效率的指標。將所獲得的電池性能顯示於表2。

【0118】 [表 2]

		充 電 容 量 (m A h / g)	放 電 容 量 (m A h / g)	充 放 電 效 率 (%)	初 始 直 流 電 阻 (Ω)
實 施 例	1	436	370	85	529
	2	439	371	85	477
比 較 例	1	443	340	77	377
	2	355	308	87	352
	3	390	339	87	812
	4	442	322	73	577

【0119】 由表 2，結果是：在使用由實施例 1～2 所獲得之碳質材料而製作出的鋰離子二次電池來說，能同時獲得高充電容量及放電容量，進一步充放電效率優良。又，在實施例 1 及 2 來說初始直流電阻變低。由此，已清楚：使用了包含本發明碳質材料之負極的非水電解質二次電池，顯示良好的充放電容量及低的電阻。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

- 1.一種非水電解質二次電池用碳質材料，其藉由廣角X射線繞射法之使用Bragg公式所算出之(002)面的平均面間隔 d_{002} 在0.36～0.42nm的範圍，藉由氮吸附BET3點法所求出之比表面積在 $8\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ 的範圍，氮元素含量為0.5質量%以下，及氧元素含量為0.3質量%以下，且藉由雷射散射法之平均粒徑為 $1\sim 2.8\mu\text{m}$ ，其中該非水電解質二次電池用碳質材料係由源自於植物的木炭碳前驅物與揮發性有機物混合物的燒成物所構成。
- 2.如請求項1之非水電解質二次電池用碳質材料，其中鉀元素含量為0.1質量%以下，及鐵元素含量為0.02質量%以下。
- 3.如請求項1或2之非水電解質二次電池用碳質材料，其中藉由丁醇法所求出之真密度為 $1.4\sim 1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 。
- 4.一種非水電解質二次電池用負極，其包含如請求項1至3中任一項之非水電解質二次電池用碳質材料。
- 5.一種非水電解質二次電池，其包含如請求項4之非水電解質二次電池用負極。