



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 695 30 344 T2** 2004.02.26

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 700 105 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **695 30 344.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **95 305 897.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **23.08.1995**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.03.1996**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **16.04.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.02.2004**

(51) Int Cl.7: **H01M 4/58**

**H01M 10/40**

(30) Unionspriorität:

**21963794      23.08.1994      JP**

(73) Patentinhaber:

**Kureha Kagaku Kogyo K.K., Tokio/Tokyo, JP**

(74) Vertreter:

**JUNG HML, 80799 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, NL**

(72) Erfinder:

**Sonobe, Naohiro, Horidome-cho, Tokyo 103, JP;**

**Ishikawa, Minoru, Horidome-cho, Tokyo 103, JP;**

**Iwasaki, Takao, Horidome-cho, Tokyo 103, JP**

(54) Bezeichnung: **Elektrodenmaterial aus Kohlenstoff für Sekundärbatterie und Verfahren zu seiner Herstellung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein kohlenstoffhaltiges Elektrodenmaterial für eine Sekundärbatterie, insbesondere ein kohlenstoffhaltiges Material, das als ein Elektrodenmaterial für eine Sekundärbatterie des nicht wässrigen Lösungsmittel-Typs mit hoher Energiedichte geeignet ist, und ein Verfahren zur seiner Herstellung. Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem eine Elektrodenstruktur, die ein solches kohlenstoffhaltiges Elektrodenmaterial umfasst sowie eine Sekundärbatterie des nicht wässrigen Lösungsmittel-Typs mit einer solchen Elektrodenstruktur.

[0002] Einhergehend mit der Entwicklung von z. B. Videomagnetbandgeräten und kleinen Kommunikationsgeräten, die hinsichtlich Größe und Gewicht verkleinert sind, gab es eine steigende Nachfrage nach einer Sekundärbatterie mit einer hohen Energiedichte als Stromversorgung für solche Geräte und es wurden Lithium-Sekundärbatterien des nicht wässrigen Lösungsmittel-Typs dafür vorgeschlagen (z. B. Japanische offengelegte Patentschrift (JP-A) 57-208079, JP-A 62-90863, JP-A 62-122066 und JP-A 2-66856). Diese Batterien verwenden eine negative Elektrode, die ein kohlenstoffhaltiges Material umfasst, das anstelle einer Elektrode aus Lithiummetall mit Lithium dotiert ist, um so die Gefahr eines inneren Kurzschlusses aufgrund des Auftretens von Dendrit zu vermindern und die Lade-/Entladecharakteristik, die Speicherstabilität usw. zu verbessern.

[0003] Um eine Batterie mit einer hohen Energiedichte herzustellen, ist es wichtig, dass das kohlenstoffhaltige Material, das die negative Elektrode bildet, mit einer großen Menge an Lithium dotiert und entdotiert (de-doped) werden kann.

[0004] In den vorstehend angeführten bekannten Vorschlägen wurde vorgeschlagen, Graphit oder ein durch Carbonisieren eines organischen Materials erhaltenes kohlenstoffhaltiges Material als ein Material für eine negative Elektrode für Sekundärbatterien des nicht wässrigen Lösungsmittel-Typs zu verwenden.

[0005] Wird Graphit mit Lithium dotiert, bildet sich eine Graphiteinlagerungsverbindung. In diesem Fall neigt ein graphitisches Material mit einer größeren Kristallitgröße in seiner c-Achsen-Richtung dazu, eine größere Beanspruchung zu empfangen, die auf die Kristallite zum Zeitpunkt der Wiederholung des Dotierens/Entdotierens wirkt, wodurch jenes dazu neigt, die Kristallitstruktur zu zerbrechen. Demgemäß neigt eine Sekundärbatterie, die unter Verwendung von Graphit oder einem kohlenstoffhaltigen Material mit einer entwickelten Graphitstruktur, die durch eine große Kristallitgröße in der c-Achsen-Richtung dargestellt ist, dazu, ein minderwertiges Lade/Entlade-Wiederholungsleistungsverhalten aufzuweisen. Außerdem ist es zur Verhinderung der Zersetzung einer elektrolytischen Lösung notwendig, eine elektrolytische Lösung auf Ethylencarbonat-Basis zu verwenden. Ethylencarbonat weist jedoch einen hohen Schmelzpunkt auf und folglich zeigt eine Sekundärbatterie, welche die elektrolytische Lösung auf Ethylencarbonat-Basis verwendet, ein minderwertiges Leistungsverhalten bei tiefen Temperaturen. Im Übrigen wird das Dotieren und Entdotieren von Lithium zwischen Graphitschichten so bewirkt, das es von den Kantenflächen des Graphits ausgeht. Allerdings sind in Graphitkristallit mit einer großen Kristallitgröße in a-Achsen-Richtung die Kantenflächen klein, so dass das Dotieren und Entdotieren langsam wird. Folglich stößt man dann, wenn schnelles Laden und Entladen in einer Batterie durchgeführt wird, die ein solches kohlenstoffhaltiges Material mit einer entwickelten Graphitstruktur verwendet, auf Schwierigkeiten der Art, dass die Dotierungs- oder Entdotierungskapazität plötzlich vermindert wird oder eine große Überspannung benötigt wird und eine Tendenz besteht, dass sich die elektrolytische Lösung zersetzt.

[0006] Andererseits weisen durch Wärmebehandlung von Phenolharz bei ungefähr 800°C erhaltenes Polycyacen und durch Wärmebehandlung von Mesocarbon-Mikrokügelchen (Mesocarbon Microbeads, MCMB) bei ungefähr 800°C erhaltener, Tieftemperatur-behandelter Kohlenstoff eine große Dotierungskapazität in der Größenordnung von 700–1000 mAh/g auf, weisen jedoch bekanntlich eine Entdotierungskapazität von ungefähr 500–600 mAh/g auf, was zu einer großen irreversiblen Kapazität (Differenz zwischen der Dotierungs- und der Entdotierungskapazität) von 200 mAh/g oder größer führt, so dass Lithium, das den Kohlenstoff einer negativen Elektrode dotiert hat, nicht vollständig freigegeben wird, sondern dass Lithium als eine aktive Substanz verschwendet wird (vgl. z. B. SEVENTH INTERNATIONAL MEETING ON LITHIUM BATTERIES, Boston, Massachusetts, USA, 15. bis 20. Mai 1994, EXTENDED ABSTRACTS AND PROGRAM, Seite 212-).

[0007] Die Dokumente des Standes der Technik, EP-A-0 601 832 und EP-A-0 205 856, stellen Alkaliion-Sekundärbatterien des nicht wässrigen Lösungsmittel-Typs bereit. Diese Batterien verwenden als ein Elektrodenmaterial Alkaliion-absorbierende/desorbierende Kohlenstoffmaterialien.

[0008] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, ein kohlenstoffhaltiges Elektrodenmaterial für eine Sekundärbatterie bereitzustellen, das in der Lage ist, eine Sekundärbatterie des nicht wässrigen Lösungsmittel-Typs mit einer großen Lade- und Entladekapazität, einer großen Nutzungsrate der aktiven Substanz und einer ausgezeichneten Lade/Entladezykluscharakteristik bereitzustellen.

[0009] Eine speziellere Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, ein kohlenstoffhaltiges Material für eine Sekundärbatterie des nicht wässrigen Lösungsmittel-Typs bereitzustellen, die große Kapazitäten für die Dotierung und Entdotierung einer aktiven Substanz, wie z. B. Lithium, aufweist, wobei eine kleinere Menge der aktiven Substanz bereitgestellt wird, die in dem kohlenstoffhaltigen Material ohne Entdotierung zurückbleibt (d.

h. eine kleinere irreversible Kapazität) und die weniger dazu neigt, strukturelles Zerbrechen des kohlenstoffhaltigen Materials oder die Zersetzung der elektrolytischen Lösung gerade bei Wiederholung der Lade-/Entladezyklen zu verursachen.

[0010] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, ein Verfahren zu Herstellung eines solchen kohlenstoffhaltigen Materials, wie es vorstehend beschrieben ist, eine Elektrodenstruktur unter Verwendung eines solchen kohlenstoffhaltigen Materials und ferner eine Sekundärbatterie des nicht wässrigen Lösungsmittel-Typs, die eine solche Elektrodenstruktur einschließt, bereitzustellen.

[0011] Gemäß unseren Untersuchungen wurde es für möglich befunden, ein kohlenstoffhaltiges Material bereitzustellen, das in der Lage ist, eine große Menge an aktiver Substanz, wie z. B. Lithium, zu speichern, wodurch eine große Lade/Entladekapazität bereitgestellt wird, wobei ein geringer Kapazitätsabfall beim schnellen Laden/Entladen verursacht wird, das eine ausgezeichnete Lade/Entladezykluscharakteristik und eine kleine irreversible Kapazität (große Nutzungsrate der aktiven Substanz) aufweist, indem die Mikrostruktur des kohlenstoffhaltigen Materials auf geeignete Weise kontrolliert wird.

[0012] Insbesondere ist gemäß der vorliegenden Erfindung ein kohlenstoffhaltiges Elektrodenmaterial für eine Sekundärbatterie vom nicht wässrigen Lösungsmittel-Typ bereitgestellt, das ein kohlenstoffhaltiges Material umfasst, gekennzeichnet durch Bereitstellen eines elektrochemisch mit Lithium dotierten Produkts, welches einen Hauptresonanz-Peak zeigt, welcher um 80 bis 200 ppm zur niedrigeren Magnetfeldseite von einer Resonanzlinie von LiCl als Referenzsubstanz verschoben ist, wenn es einer  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektroskopieanalyse unterzogen wird.

[0013] Nachstehend wird eine solche Verschiebung eines Resonanz-Peaks hin zu einer niedrigeren Magnetfeldseite von einer Resonanzlinie von LiCl als Referenzsubstanz eine "Knightsche Verschiebung" genannt.

[0014] Ein solches kohlenstoffhaltiges Material, welches die vorstehend genannte Eigenschaft aufweist, kann z. B. durch ein Verfahren hergestellt werden, das die folgenden Schritte umfasst:

Vernetzen von Pech aus Petroleum- oder Kohleausprag und

Carbonisieren des vernetzten Pechs bei einer Temperatur von 900 bis 1500°C unter vermindertem Druck von höchstens 10 kPa (0,1 atm).

[0015] Das so hergestellte kohlenstoffhaltige Material gemäß der vorliegenden Erfindung kann eine erhöhte Dotierungs/Entdotierungskapazität bereitstellen (ungefähr 500 bis 600 mAh/g, im Sinne einer Ladung pro Masseneinheit, wie nachstehend in den dargelegten Beispielen gezeigt wird). Dies wird so verstanden, dass es bedeutet, dass das kohlenstoffhaltige Material, das eine auf geeignete Weise kontrollierte erfindungsgemäße Mikrostruktur aufweist, einen Lithium-Speichermechanismus als einen dominierenden zulässt, der einer Knightschen Verschiebung von 80 bis 200 ppm entspricht, der sich von jedem bisher bekannten Lithium-Speichermechanismus unterscheidet, der von der Bildung der Lithium-Graphit-Einlagerungsverbindung  $\text{LiC}_6$  (die eine maximale Kapazität von 372 mAh/g bereitstellt und einer Knightschen Verschiebung von ungefähr 44 ppm oder weniger entspricht) und der Ausfällung von metallischem Lithium (entsprechend einer Knightschen Verschiebung von ungefähr 265 ppm) begleitet ist.

[0016] Gemäß einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine Elektrodenstruktur für eine Sekundärbatterie vom nicht wässrigen Lösungsmittel-Typ bereitgestellt, die umfasst: ein elektrisch leitendes Substrat und eine zusammengesetzte Elektrodenschicht, die auf wenigstens einer Oberfläche des elektrisch leitenden Substrats angeordnet ist; wobei die zusammengesetzte Elektrodenschicht ein vorstehend beschriebenes kohlenstoffhaltiges Elektrodenmaterial in einer aus Teilchen bestehenden Stoffform und ein Bindemittel umfasst.

[0017] Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine Sekundärbatterie vom nicht wässrigen Lösungsmittel-Typ bereitgestellt, umfassend eine positive Elektrode, eine negative Elektrode, einen Separator und eine nicht wässrige elektrolytische Lösung, die zwischen den positiven und negativen Elektroden angeordnet ist; wobei wenigstens eine der positiven und negativen Elektroden eine Elektrodenstruktur umfasst, wie sie vorstehend beschrieben ist.

[0018] Diese und andere Aufgaben, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden nach einer Betrachtung der nachfolgenden Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung in Verbindung mit den beiliegenden Zeichnungen noch deutlicher.

[0019] **Fig. 1** ist eine teilweise auseinander gezogene perspektivische Ansicht einer Sekundärbatterie des nicht wässrigen Lösungsmittel-Typs, die erfindungsgemäß aufgebaut sein kann.

[0020] **Fig. 2** ist eine Teilschnittansicht einer Elektrodenstruktur, die in der Sekundärbatterie aufgenommen ist.

[0021] **Fig. 3** ist ein  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum eines kohlenstoffhaltigen Materials, das in dem nachstehend beschriebenen Beispiel 1 erhalten wurde und mit Lithium in einer Menge dotiert ist, die 600 mAh/g (kohlenstoffhaltiges Material) entspricht.

[0022] **Fig. 4** ist ein  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum eines kohlenstoffhaltigen Materials, das in dem nachstehend beschriebenen Vergleichsbeispiel 4 erhalten wurde und mit Lithium in einer Menge dotiert ist, die 600 mAh/g (kohlenstoffhaltiges Material) entspricht.

[0023] **Fig. 5** ist ein  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum von Naturgraphit, der in dem nachstehenden Vergleichsbeispiel 9 ver-

- wendet wurde und mit Lithium in einer Menge dotiert ist, die 600 mAh/g (Graphit) entspricht. In der Figur wurden die Seitenbanden durch das TOSS-Verfahren eliminiert.
- [0024] Wie vorstehend beschrieben ist das erfindungsgemäße kohlenstoffhaltige Material dadurch gekennzeichnet, dass das dotierte Produkt dann, wenn es elektrochemisch mit Lithium dotiert ist, ein  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum bereitstellt, das einen Hauptresonanz-Peak einschließt, der um 80 bis 200 ppm zu einer niedrigeren Magnetfeldseite von einer Resonanzlinie von LiCl als Referenzsubstanz verschoben ist, d. h. das einen Hauptresonanz-Peak bereitstellt, der eine Knightsche Verschiebung von 80 bis 200 ppm zeigt.
- [0025] Wenn das erfindungsgemäße kohlenstoffhaltige Material mit Lithium dotiert ist, zeigt das Lithium-dotierte Produkt eine Knightsche Verschiebung, die der Lithiumdotierung des kohlenstoffhaltigen Materials zuzuschreiben ist und ansteigt, wenn die Lithiumdotierungsmenge ansteigt, wodurch eine Knightsche Verschiebung bereitgestellt wird, die 80 ppm überschreitet. Da die Lithiumdotierungsmenge weiter erhöht wird, erscheint zusätzlich zu einem Peak im Bereich der Knightschen Verschiebung von 80 bis 200 ppm ein Peak bei einer Knightschen Verschiebung von ungefähr 265 ppm, der dem metallischen Lithium zuzuschreiben ist. Dies zeigt an, dass sich das metallische Lithium an der Oberfläche des kohlenstoffhaltigen Materials abgeschieden hat (vgl. z. B. **Fig. 3**, die ein NMR-Spektrum des Lithium-dotierten kohlenstoffhaltigen Materials aus dem nachstehend aufgeführten Beispiel 1 zeigt).
- [0026] Ein Hauptresonanz-Peak bezieht sich hier auf einen Resonanz-Peak, der die größte Peak-Fläche in einem niedrigeren Magnetfeldseitenbereich von 0 bis 200 ppm bereitstellt.
- [0027] Darüber hinaus soll der Ausdruck des "Zeigens eines Hauptresonanz-Peaks, der um 80 bis 200 ppm zu einer niedrigeren Magnetfeldseite von einer Resonanzlinie von LiCl als Referenzsubstanz verschoben ist" auch den Fall abdecken, bei welchem gerade dann, wenn ein Hauptresonanz-Peak eine Knightsche Verschiebung von weniger als 80 ppm zeigt, wenn die Lithiumdotierungsmenge gering ist, der Hauptresonanz-Peak innerhalb des Bereiches von 80 bis 200 ppm erscheint, wenn die Lithiumdotierungsmenge erhöht wird, z. B. bis metallisches Lithium abgeschieden wird.
- [0028] Andererseits zeigt in dem Fall, in dem Naturgraphit mit Lithium bis zum Auftreten eines Peaks bei einer Knightschen Verschiebung von ungefähr 265 ppm (dem metallischen Lithium zuzuschreiben) dotiert wird, ein dem in Naturgraphit gespeicherten Lithium zuzuschreibender Peak keine Knightsche Verschiebung, die etwa 44 ppm überschreitet (vgl. **Fig. 5**, die ein NMR-Spektrum von Lithium-dotiertem Naturgraphit zeigt, der in dem nachstehend aufgeführten Vergleichsbeispiel 9 verwendet wurde). Es wurde berichtet, dass Lithium-dotierter Graphit zwischen Graphitschichten in Form einer sogenannten Graphiteinlagerungsverbindung gespeichert wird und die maximale Lithiumdotierungsmenge 372 mAh/g entsprechend  $\text{LiC}_6$  beträgt. Dies wird durch die Tatsache als bestätigt angesehen, dass Naturgraphit keine etwa 44 ppm überschreitende Knightsche Verschiebung bereitstellt.
- [0029] Die Tatsache, dass das erfindungsgemäße kohlenstoffhaltige Material eine Knightsche Verschiebung zeigt, die 80 ppm überschreitet, bedeutet, dass das kohlenstoffhaltige Material eine innere Mikrostruktur aufweist, die in der Lage ist, Lithium in einer anderen Form als der Graphiteinlagerungsverbindung zu speichern. Der Hauptresonanz-Peak eines Lithiumdotierten kohlenstoffhaltigen Materials spiegelt einen Lithiumspeicherungszustand in dem kohlenstoffhaltigen Material wieder.
- [0030] Das erfindungsgemäße kohlenstoffhaltige Material ist dadurch gekennzeichnet, dass es eine größere Menge an Lithium als Graphit speichern kann und einen Lithium-dotierten Zustand bereitstellt, der ein Elektrodenpotential zeigt, das relativ nahe bei dem liegt, das durch metallisches Lithium gegeben ist. Eine Lithium-Sekundärbatterie, die eine unter Verwendung eines solchen kohlenstoffhaltigen Materials gebildete negative Elektrode einschließt, ist darin vorteilhaft, dass diese eine große Lade-/Entladekapazität zeigt und ein großes Entladungspotential bereitstellt. Ferner weist eine solche Batterie eine Charakteristik auf, dass die Zersetzung einer elektrolytischen Lösung zu dem Zeitpunkt des Ladens und Entladens sogar dann verhindert werden kann, wenn die elektrolytische Lösung durch Verwendung von Propylencarbonat mit einem niedrigeren Schmelzpunkt als Ethylencarbonat ausgebildet ist.
- [0031] Im Fall eines kohlenstoffhaltigen Materials mit einem niedrigen Carbonisierungsgrad, z. B. einem kohlenstoffhaltigen Material, das durch Carbonisieren eines organischen Materials bei einer tiefen Temperatur (z. B. 500 bis 800°C) erhalten wird, kann ein Hauptresonanz-Peak bei einer Knightschen Verschiebung von ungefähr 12 ppm auftreten (vgl. **Fig. 4**, die ein NMR-Spektrum von Lithium-dotiertem kohlenstoffhaltigen Material des nachstehend aufgeführten Vergleichsbeispiels 4 zeigt). Eine Sekundärbatterie, die eine negative Elektrode einschließt, die durch Verwendung eines solchen kohlenstoffhaltigen Materials gebildet ist, ist von der Problematik begleitet, dass die Lithiumdotierung des Kohlenstoffs der negativen Elektrode nicht vollständig entdotiert (freigesetzt) wird, so dass eine große Menge an Lithium in dem Kohlenstoff der negativen Elektrode zurückgelassen wird, wodurch das Lithium als aktive Substanz verschwendet wird.
- [0032] Darüber hinaus zeigen kohlenstoffhaltige Materialien, die einen Hauptresonanz-Peak bei einer Knightschen Verschiebung unterhalb von 80 ppm bereitstellen, mit Ausnahme des vorstehend genannten kohlenstoffhaltigen Materials mit einem niedrigen Carbonisierungsgrad im Allgemeinen eine niedrige Kapazität für die Dotierung mit einer aktiven Substanz und werden daher nicht bevorzugt. Das erfindungsgemäße kohlen-

- stoffhaltige Material kann vorzugsweise einen Hauptresonanz-Peak bei einer Knightschen Verschiebung von wenigstens 90 ppm, noch bevorzugter von wenigstens 95 ppm bereitstellen.
- [0033] Es wird ferner bevorzugt, dass das erfindungsgemäße kohlenstoffhaltige Material ein Wasserstoff/Kohlenstoff-Atomverhältnis H/C von höchstens 0,10 zeigt, das auf einer Elementanalyse davon beruht.
- [0034] Das Atomverhältnis H/C von Wasserstoff und Kohlenstoff, die ein kohlenstoffhaltiges Material bilden, ist ein Index für den Carbonisierungsgrad des kohlenstoffhaltigen Materials und ein niedrigeres H/C-Verhältnis bedeutet einen höheren Grad an Carbonisierung.
- [0035] Ein kohlenstoffhaltiges Material mit einem H/C-Verhältnis, das 0,10 überschreitet, ist unzureichend carbonisiert und wird nicht bevorzugt. Eine Sekundärbatterie, die eine negative Elektrode einschließt, die aus einem solchen kohlenstoffhaltigen Material gebildet ist, neigt dazu, eine große irreversible Kapazität, die als eine Differenz zwischen der Dotierungskapazität und der Entdotierungskapazität einer aktiven Substanz berechnet wird, zu zeigen, wodurch die aktive Substanz verschwendet wird. Das H/C-Verhältnis kann vorzugsweise höchstens 0,08, noch bevorzugter höchstens 0,06 betragen.
- [0036] Das erfindungsgemäße kohlenstoffhaltige Material kann z. B. durch das folgende Verfahren hergestellt werden.
- [0037] Das bedeutet, dass Pech aus Petroleum- oder Kohleausprunng vernetzt wird, um einen Kohlenstoffvorläufer zu bilden, und der Kohlenstoffvorläufer wird bei 900 bis 1500°C unter vermindertem Druck von höchstens 10 kPa carbonisiert. Das Vernetzen von Pech wird durchgeführt, um nicht graphitisierendes kohlenstoffhaltiges Material nach der Carbonisierung des vernetzten Pechs oder Teers bereitzustellen.
- [0038] Beispiele für Pech als ein Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße kohlenstoffhaltige Material können Pech des Petroleum-Typs einschließen, das bei der Ethylenproduktion als Nebenprodukt anfällt, eine höchst siedende Fraktion oder Pech, die/das aus Steinkohlenteer durch Entfernen niedersiedender Fraktionen durch Destillation erhalten wird, sowie Pech, das durch Verflüssigung von Kohle erhalten wird. Diese Pecher können im Gemisch von zwei oder mehr Klassen verwendet werden.
- [0039] Die Vernetzung des Pechs kann durch Behandlung mit einem Oxidationsmittel wie z. B. Sauerstoff bewirkt werden.
- [0040] Darüber hinaus ist es im Fall der Vernetzung durch Verwendung eines Oxidationsmittels wie z. B. Luft bevorzugt, einen Kohlenstoffvorläufer durch ein Verfahren, wie es nachstehend beschrieben ist, zu erhalten.
- [0041] Das bedeutet, dass Pech, wie z. B. Petroleumpech oder Kohlepech, unter Erhitzen mit einem Additiv gemischt wird, das eine aromatische Verbindung mit zwei oder drei aromatischen Ringen umfasst, die einen Siedepunkt von wenigstens 200°C aufweist, oder ein Gemisch von solchen aromatischen Verbindungen, und das Gemisch wird dann geformt, um ein geformtes Pechprodukt bereitzustellen. Dann wird das Additiv aus dem geformten Pechprodukt durch Extraktion mit einem Lösungsmittel entfernt, das ein geringes Lösungsvermögen für das Pech und ein größeres Lösungsvermögen für das Additiv aufweist, um ein poröses Pechprodukt zurückzulassen, welches dann oxidiert wird, um einen Kohlenstoffvorläufer bereitzustellen.
- [0042] Die Entfernung des Additivs aus dem geformten Pechprodukt mittels Extraktion wandelt das geformte Produkt in einem porösen Körper um, wodurch die Vernetzungsbehandlung durch Oxidation erleichtert wird, und ist ferner wirksam, um ein poröses kohlenstoffhaltiges Material nach der Carbonisierung bereitzustellen. Das Additiv kann z. B. eine Klasse oder ein Gemisch aus zwei oder mehr Klassen ausgewählt aus Naphthalin, Methyl-naphthalin, Phenyl-naphthalin, Benzyl-naphthalin, Methylanthracen, Phenanthren und Diphenyl umfassen. Die Zugabemenge davon kann vorzugsweise im Bereich von 30 bis 70 Gew.-% bezogen auf das Pech liegen.
- [0043] Das Mischen des Pechs und des Additivs kann in einem geschmolzenen Zustand unter Erhitzen durchgeführt werden, um eine gleichmäßige Durchmischung zu erreichen. Das Gemisch des Pechs und des Additivs kann vorzugsweise in Teilchen ausgeformt sein, die eine Größe von 1 mm oder weniger aufweisen. Das Ausformen kann in einem geschmolzenen Zustand oder z. B. durch Pulverisierung nach dem Abkühlen durchgeführt werden.
- [0044] Geeignete Beispiele für das Lösungsmittel zum Entfernen des Additivs aus dem Gemisch des Pechs und des Additivs können einschließen: aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Butan, Pentan, Hexan und Heptan; Gemische, die hauptsächlich aliphatische Kohlenwasserstoffe umfassen, wie z. B. Naphtha oder Kerosin; und aliphatische Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol.
- [0045] Durch Extrahieren des Additivs aus dem geformten Mischprodukt mit einem solchen Lösungsmittel ist es möglich, das Additiv aus dem geformten Produkt zu entfernen, während die Form des Produkts erhalten bleibt. Zu dieser Zeit wird angenommen, dass Poren an Stellen ausgebildet werden, von denen die Additive entfernt werden, wodurch ein gleichmäßig poröses Pechprodukt bereitgestellt wird.
- [0046] Das so erhaltene poröse Pechprodukt wird dann der Oxidation mit einem Oxidationsmittel bei einer Temperatur von vorzugsweise 50 bis 400°C unterzogen. Beispiele für das Oxidationsmittel können einschließen: oxidierende Gase, wie z. B. O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, Gasgemische, die durch Verdünnen dieser Gase mit z. B. Luft oder Stickstoff gebildet werden, und Luft; und oxidierende Flüssigkeiten, wie z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure und wässrige Wasserstoffperoxid-Lösung.

[0047] Es ist günstig und ökonomisch von Vorteil als Oxidationsmittel ein Sauerstoff-enhaltendes Gas wie z. B. Luft oder ein gasförmiges Gemisch aus Luft und einem anderen Gas wie z. B. einem Verbrennungsgas für die Vernetzungsbehandlung bei 120 bis 300°C zu verwenden. In diesem Fall kann das Pech vorzugsweise einen Erweichungspunkt von wenigstens 150°C haben, da Pech mit einem tieferen Erweichungspunkt dazu neigt, während der Oxidation zu schmelzen, wodurch die Oxidation erschwert wird.

[0048] Der so vernetzte Kohlenstoffvorläufer wird bei 900 bis 1500°C unter einem verminderten Druck von höchstens 10 kPa carbonisiert.

[0049] Alternativ kann das erfindungsgemäße kohlenstoffhaltige Material auch durch Carbonisierung von Kokosnussschale bei 900 bis 1500°C unter einem verminderten Druck von höchstens 10 kPa hergestellt werden. In diesem Fall ist es bevorzugt, die in der Kokosnussschale usw. enthaltene anorganische Substanz durch Behandlung mit einer Säure, wie z. B. Salzsäure, vor der Carbonisierung zu entfernen. Kokosnussschalenkohle, die durch Kalzinieren von Kokosnussschale bei tiefen Temperaturen erhalten wird, ist ein bevorzugtes Ausgangsmaterial (Kohlenstoffvorläufer).

[0050] Um die Oxidation eines Kohlenstoffvorläufers zu verhindern, kann die Carbonisierung vorzugsweise in einer Atmosphäre mit vermindertem Druck durchgeführt werden, die ein Inertgas wie z. B. Stickstoff oder Argon im Falle eines geringen Grads an Druckverminderung enthalten kann. In dem Fall, in dem der verminderte Druck 10 kPa übersteigt, oder in dem Fall, in dem die Carbonisierungstemperatur unter 900°C oder über 1500°C liegt, ist es schwierig, ein kohlenstoffhaltiges Material zu erhalten, das in der Lage ist, ein Lithium-dotiertes Produkt bereitzustellen, das eine Knightsche Verschiebung von 80 bis 200 ppm zeigt, wenn es einer <sup>7</sup>Li-NMR-Spektroskopieanalyse unterzogen wird. Der Druck kann vorzugsweise bei höchstens 1 kPa, noch bevorzugter bei höchstens 0,1 kPa liegen. Die Carbonisierungstemperatur kann vorzugsweise bei 950 bis 1450°C, noch bevorzugter bei 1000 bis 1400°C liegen.

[0051] Die Carbonisierung unter einem verminderten Druck kann während des gesamten Carbonisierungsschritts durchgeführt werden. Es ist jedoch ausreichend, dass lediglich die Carbonisierung in einem Temperaturbereich von 800 bis 1500°C unter einem verminderten Druck durchgeführt wird.

[0052] **Fig. 1** ist eine teilweise auseinander gezogene perspektivische Ansicht einer Lithium-Sekundärbatterie als einer Ausführungsform einer Sekundärbatterie des nicht wässrigen Lösungsmittel-Typs gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0053] Insbesondere schließt die Sekundärbatterie grundsätzlich eine Laminatstruktur ein, die eine positive Elektrode **1**, eine negative Elektrode **2** und einen Separator **3** einschließt, der zwischen der positiven und der negativen Elektrode **1** und **2** angeordnet ist und einen feinen porösen Film aus einem polymeren Werkstoff, wie z. B. Polyethylen oder Polypropylen, umfasst, der mit einer Elektrolytlösung imprägniert ist. Die Laminatstruktur ist in einer Wirbelform aufgewickelt, um ein stromerzeugendes Element auszubilden, das in einem Metallgehäuse **5** mit einem Boden untergebracht ist, der einen Pol **5a** für die negative Elektrode bildet. In der Sekundärbatterie ist die negative Elektrode **2** mit dem Pol **5a** für die negative Elektrode elektrisch verbunden und der oberste Abschnitt der Batterie ist durch Anordnen einer Dichtung **6** und eines Sicherheitsventils **7** gebildet, das mit einer oberen Platte **8** mit einem Vorsprung abgedeckt ist, der einen Pol **8a** für die positive Elektrode bildet, der mit der positiven Elektrode elektrisch verbunden ist. Ferner ist der oberste Rand **5b** des Gehäuses **5** zur Innenseite hin umgebogen, um eine vollständig abgedichtete Zellenstruktur auszubilden, die das stromerzeugende Element umschließt.

[0054] Die positive Elektrode **1** oder die negative Elektrode **2** kann hier durch eine Elektrodenstruktur **10** gebildet sein, die eine Teilstruktur aufweist, wie sie teilweise in **Fig. 2** gezeigt ist. Insbesondere schließt die Elektrodenstruktur **10** ein elektrisch leitendes Substrat **11** ein, das eine Folie oder ein Drahtgewebe aus einem Metall umfasst, wie z. B. Eisen, Edelstahl, Stahl, Aluminium, Nickel oder Titan, und eine Dicke von z. B. 5 bis 100 µm bzw. 5 bis 20 µm für eine kleine Batterie aufweist, und eine zusammengesetzte Elektrodenstruktur (**12a**, **12b**) einer Dicke von z. B. 10 bis 1000 µm, vorzugsweise 10 bis 200 µm für eine kleine Batterie, an wenigstens einer Oberfläche, vorzugsweise an beiden Oberflächen des elektrisch leitenden Substrats **11**, wie dies in **Fig. 2** gezeigt ist.

[0055] Die zusammengesetzten Elektrodenstrukturen **12a** und **12b** sind jeweils eine Schicht, die ein aus Teilchen bestehendes kohlenstoffhaltiges Material gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst, ein elektrisch leitendes Material wie z. B. elektrisch leitenden Kohlenstoff, optional eingeschlossen, sowie ein Bindemittel wie z. B. ein Vinylidenfluorid-Harz.

[0056] Insbesondere kann das kohlenstoffhaltige Material im Fall der Verwendung eines erfindungsgemäßen kohlenstoffhaltigen Materials zur Herstellung einer Elektrode **10** (1 oder 2) einer vorstehend beschriebenen Sekundärbatterie des nicht wässrigen Lösungsmittel-Typs optional in feine Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 5 bis 100 µm ausgebildet werden und dann mit einem Bindemittel vermischt werden; das gegenüber einem nicht wässrigen Lösungsmittel beständig ist, wie z. B. Polyvinylidenfluorid, Polytetrafluorethylen oder Polyethylen, das auf ein elektrisch leitendes Substrat **11**, wie z. B. eine kreisförmige oder rechteckige Metallplatte, aufzubringen ist, um z. B. eine 10 bis 200 µm dicke Schicht auszubilden. Das Bindemittel kann vorzugsweise in einem Prozentgehalt von 1 bis 20 Gew.-% des kohlenstoffhaltigen Materials zugegeben

werden. Wird die Menge an Bindemittel zu groß, neigt die resultierende Elektrode dazu, einen zu großen elektrischen Widerstand zu haben und die Batterie mit einem großen inneren Widerstand zu versehen. Andererseits neigt die Verbundwirkung der Teilchen aus kohlenstoffhaltigem Material untereinander und mit dem elektrisch leitenden Substrat dann, wenn die Menge an Bindemittel zu gering ist, dazu, nicht ausreichend zu sein. Die Umwandlung des kohlenstoffhaltigen Materials in Teilchen kann ferner in einer Zwischenstufe der Bildung des kohlenstoffhaltigen Materials durchgeführt werden, wie z. B. vor der Carbonisierung des ausgeformten Körpers aus ungeschmolzenem (infusibilized) Pech oder nach der vorbereitenden Carbonisierung. Die vorstehend beschriebene(n) Formulierung und Werte wurden unter Bezugnahme auf die Herstellung einer Sekundärbatterie mit relativ kleiner Kapazität dargelegt, wohingegen es für die Herstellung einer Sekundärbatterie mit einer größeren Kapazität ferner möglich ist, das vorstehend genannte Gemisch von feinen Teilchen aus kohlenstoffhaltigem Material und von Bindemittel zu einem dickeren ausgeformten Produkt, z. B. durch Pressformen, auszubilden und das ausgeformte Produkt mit dem elektrisch leitenden Substrat elektrisch zu verbinden.

[0057] Das kohlenstoffhaltige Material der vorliegenden Erfindung kann außerdem als Material für eine positive Elektrode für eine Sekundärbatterie des nicht wässrigen Lösungsmittel-Typs verwendet werden, indem dessen gute Dotierungscharakteristik ausgenutzt wird, kann jedoch vorzugsweise als Material für eine negative Elektrode einer Sekundärbatterie des nicht wässrigen Lösungsmittel-Typs verwendet werden, insbesondere zum Bilden einer negativen Elektrode, die mit Lithium als aktiver Substanz einer Lithium-Sekundärbatterie zu dotieren ist.

[0058] In letzterem Fall kann das Material für die positive Elektrode einen Metallchalcogenidkomplex umfassen, insbesondere einen Metalloxidkomplex, wie z. B.  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  oder  $\text{LiMnO}_4$ . Ein solches Material für eine positive Elektrode kann allein oder in Verbindung mit einem geeigneten Bindemittel zu einer Schicht auf einem elektrisch leitenden Substrat ausgebildet werden.

[0059] Die elektrolytische Lösung des nicht wässrigen Lösungsmittel-Typs, die in Verbindung mit der vorstehend beschriebenen. positiven Elektrode und negativen Elektrode verwendet wird, kann im Allgemeinen durch Auflösen eines Elektrolyts in einem nicht wässrigen Lösungsmittel dargestellt werden. Das nicht wässrige Lösungsmittel kann eine oder mehr Klassen von organischen Lösungsmitteln umfassen, wie z. B. Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dimethoxyethan, Diethoxyethan,  $\gamma$ -Butyrolacton, Tetrahydrofuran, 2-Methyl-tetrahydrofuran, Sulfolan und 1,3-Dioxolan. Beispiele für den Elektrolyt können einschließen:  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  und  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ .

[0060] Wie vorstehend beschrieben kann eine erfindungsgemäße Sekundärbatterie im Allgemeinen durch Anordnen der wie vorstehend ausgebildeten positiven Elektrode **1** und negativen Elektrode **2**, die einander gegenüberliegen, optional mit einem flüssigkeitsdurchlässigen Separator **3**, der sich aus z. B. nicht gewebtem Stoff oder anderen porösen Materialien zusammensetzt und dazwischen angeordnet ist, und durch Eintauchen der positiven und negativen Elektrode zusammen mit einem dazwischen liegenden durchlässigen Separator in eine vorstehend beschriebene elektrolytische Lösung ausgebildet werden.

[0061] Im Übrigen wurden die Messung des Wasserstoff/Kohlenstoff-(H/C)Atomverhältnisses, die  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektroskopie und die Messung des Pech-Erweichungspunktes, die hier erwähnt sind, auf die folgende Weise durchgeführt.

#### [Messung des Wasserstoff/Kohlenstoff-(H/C)Atomverhältnisses]

[0062] Eine Probe des kohlenstoffhaltigen Materials wurde einer Elementanalyse unter Verwendung eines CNH-Analysators unterzogen und das Wasserstoff/Kohlenstoff-(H/C)Atomverhältnis wurde als ein Verhältnis der Anzahl der Atome des Wasserstoffs/Kohlenstoffs basierend auf den Gewichtsanteilen des Wasserstoffs und des Kohlenstoffs in der Probe berechnet.

#### [ $^7\text{Li}$ -NMR-Analyse]

[0063] Eine Lithium-Sekundärbatterie des nicht wässrigen Lösungsmittel-Typs wurde unter Verwendung einer positiven Elektrode aus einer Probe des kohlenstoffhaltigen Materials und einer negativen Lithium-Elektrode, die auf eine nachstehend beschriebene Weise hergestellt wurde, einer elektrolytischen Lösung, die durch Zugabe von  $\text{LiPF}_6$  in einem Anteil von 1 Mol/l zu einem Lösungsmittelgemisch von Diethylcarbonat und Ethylencarbonat in einem Volumenverhältnis von 1 : 1 angesetzt wurde, und einem Separator aus einer aus Polypropylen hergestellten porösen Membran gebildet. Dann wurde das kohlenstoffhaltige Material durch Stromfluss bei einer Stromdichte von 0,2 mA/cm<sup>2</sup> bis zu einer Kapazität von 600 mAh/g mit Lithium dotiert.

[0064] Nach der Dotierung wurde eine Pausendauer von 2 Stunden gesetzt und die kohlenstoffhaltige positive Elektrode wurde in einer Argongasatmosphäre herausgenommen. Nach dem Abwischen der elektrolytischen Lösung wurde die ganze kohlenstoffhaltige positive Elektrode in ein NMR-Messprobenröhrchen gelegt. Die Probe wurde der MAS- $^7\text{Li}$ -NMR-Spektroskopie unter Verwendung einer dafür geeigneten Vorrichtung un-

terzogen ("JNM-EX270", erhältlich von Nihon Denshi K. K.), während LiCl als Referenzsubstanz verwendet wurde, die auf 0 ppm gesetzt wurde. – Herstellung der positiven Elektrode (kohlenstoffhaltiges Material) und der negativen Elektrode (Li).

[0065] 90 Gewichtsteile eines pulverförmigen kohlenstoffhaltigen Materials und 10 Gewichtsteile von Polyvinylidenfluorid wurden mit N-Methyl-2-pyrrolidon vermischt, um eine Pastenzusammensetzung zu bilden, die dann auf eine Kupferfolie aufgetragen wurde. Die Zusammensetzung wurde getrocknet, von der Kupferfolie abgezogen und dann zu einer 21 mm-Durchmesser-Scheibe gestanzt, die dann auf ein scheibenförmiges Netz aus Edelstahl mit 21 mm-Durchmesser druckgebunden (press-bonded) wurde, um eine positive Elektrode auszubilden, die ungefähr 40 mg des kohlenstoffhaltigen Materials enthält. Andererseits wurde eine negative Elektrode durch Stanzen einer 1 mm dicken metallischen Lithiumplatte zu einer 21 mm-Durchmesser-Scheibe hergestellt.

#### [Erweichungspunkt]

[0066] Der Erweichungspunkt einer Pechprobe wurde durch Einfüllen von 1 g einer Probe, die zu Teilchen von höchstens 250 µm pulverisiert wurde, in einen eine Querschnittsfläche von 1 cm<sup>2</sup> aufweisenden und mit einer 1 mm-Durchmesser-Düse an seinem Boden ausgestatteten Zylinder gemessen und die Probe wurde bei einer Rate von 6°C/min unter einer Last von 9,8 N/cm<sup>2</sup> (= 10 kg/cm<sup>2</sup>) erwärmt. Während die Temperatur anstieg, wurden die Teilchen erweicht, so dass sie eine vergrößerte Verdichtungsrate bereitstellen, wodurch eine Volumenabnahme auftrat, die jedoch bei oder über einer bestimmten Temperatur aufhörte. Beim weiteren Temperaturanstieg schmolz die Probe und begann durch die Düse an dem Zylinderboden zu fließen. Die Temperatur, bei der die Volumenabnahme der Probe aufhört, wurde als Erweichungspunkt der Probe definiert. Im Übrigen kann das Fließen durch die Düse bei einer Probe mit einem hohen Erweichungspunkt ausbleiben.

[0067] Nachstehend wird die vorliegende Erfindung noch spezieller unter Bezugnahme auf Beispiele und Vergleichsbeispiele beschrieben.

#### Beispiel 1

[0068] 68 kg Petroleumpech mit einer Erweichungstemperatur von 210°C, einem Chinolin-unlöslichen Anteil von 1 Gew.-% und einem H/C-Atomverhältnis von 0,63, und 32 kg Naphthalin wurden in einen mit Rührschaukeln ausgerüsteten, druckbeständigen 300-Liter-Behälter gegeben, unter Erwärmen bei 190°C schmelzvermischt und nach der Abkühlung auf 80 bis 90°C extrudiert, um ein strangförmiges Produkt mit einem Durchmesser von ungefähr 500 µm auszubilden. Dann wurde das strangförmige Produkt gebrochen, um so ein Durchmesser-Länge-Verhältnis von ungefähr 1,5 bereitzustellen und das gebrochene Produkt wurde in eine wässrige Lösung gefüllt, die 0,53 Gew.-% von Polyvinylalkohol (Verseifungsgrad = 88%) enthielt, und auf 93°C erwärmt, mit anschließendem Rühren zur Dispersion und Abkühlung, um eine Aufschlammung von Pechkügelchen auszubilden. Nach der Entfernung des Hauptanteils des Wassers mittels Filtration wurden die Pechkügelchen einer Extraktion mit ungefähr 6-mal dem Gewicht von n-Hexan unterzogen, um das Naphthalin in den Pechkügelchen zu entfernen.

[0069] Das so erhaltene poröse kugelförmige Pech wurde für 1 Stunde bei 260°C gehalten, während erwärmte Luft durchgeleitet wurde, um zu einem thermisch unschmelzbaren, porösen, kugelförmigen, oxidierten Pechprodukt oxidiert zu werden. Das resultierende thermisch unschmelzbare Pech wurde bei 600°C für 1 Stunde in einer Stickstoffgasatmosphäre (10<sup>2</sup> kPa) vorbereitend carbonisiert und dann zu Kohlenstoffvorläuferpartikeln von ungefähr 25 µm durchschnittlicher Teilchengröße pulverisiert. Dann wurde der Kohlenstoffvorläufer bei 1200°C für 1 Stunde unter einem verminderten Druck von  $1,3 \times 10^{-5}$  kPa carbonisiert, um ein kohlenstoffhaltiges Material zu erhalten.

[0070] Die Eigenschaften des so erhaltenen kohlenstoffhaltigen Materials sind in der nachstehend erscheinenden Tabelle 1 gezeigt und ein <sup>7</sup>Li-NMR-Diagramm davon ist in **Fig. 3** gezeigt.

#### Beispiel 2

[0071] Ein kohlenstoffhaltiges Material wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, abgesehen davon, dass der verminderte Druck für die Carbonisierung auf 4 kPa abgeändert wurde. Die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Materials sind ebenfalls in Tabelle 1 gezeigt.

#### Beispiel 3

[0072] Ein kohlenstoffhaltiges Material wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, abgesehen davon, dass die Carbonisierungstemperatur auf 1100°C abgeändert wurde. Die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Materials sind ebenfalls in Tabelle 1 gezeigt.

## Beispiel 4

[0073] 200 g Petroleumteer mit einem Erweichungspunkt von 45°C und einem H/C-Verhältnis von 0,63 wurden in einen zerlegbaren 500 ml-Kolben gegeben und in einem geschmolzenen Zustand bei 120 °C unter einem Stickstoffstrom gerührt. Zu diesem wurde ein Gemisch aus 1 g  $\alpha,\alpha'$ -Azobisisobutyronitril (AIBN) zugegeben, das in 70 g Divinylbenzol (DVB)(Reinheit 57,2%) gelöst war, mit anschließenden 5 Stunden Reaktion, um vernetztes Pech zu erhalten. Das so erhaltene vernetzte Pech wurde nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur zu Kohlenstoffvorläuferteilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von ungefähr 20  $\mu\text{m}$  pulverisiert.

[0074] Die Kohlenstoffvorläuferteilchen wurden dann bei 1200°C für 1 Stunde unter vermindertem Druck von  $1,3 \times 10^{-5}$  kPa carbonisiert, um ein kohlenstoffhaltiges Material zu erhalten. Die Eigenschaften des so erhaltenen kohlenstoffhaltigen Materials sind ebenfalls in Tabelle 1 gezeigt.

## Beispiel 5

[0075] In einen 300 ml-Erlenmeyerkolben wurden 30 g Kokosnussschalenkohle ("Yashibon Nr. 1", erhältlich von Kuraray Chemical K. K.) und 100 g 35%ige Salzsäure gegeben und bei 50°C für 1 Stunde geschüttelt und anschließend filtriert. Der Filtrationsrückstand wurde ausreichend mit entionisiertem Wasser gewaschen und bei 120°C für 2 Stunden getrocknet, um aschefreie (deashed) Kohle zu erhalten. Die resultierende aschefreie Kohle wurde zu Kohlenstoffvorläuferteilchen mit einer durchschnittlichen Größe von ungefähr 20  $\mu\text{m}$  pulverisiert und dann bei 1200°C für 1 Stunde unter vermindertem Druck von  $1,3 \times 10^{-5}$  kPa carbonisiert, um ein kohlenstoffhaltiges Material zu erhalten. Die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Materials sind ebenfalls in Tabelle 1 gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 1

[0076] Ein kohlenstoffhaltiges Material wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, abgesehen davon, dass der verminderte Druck für die Carbonisierung auf 40 kPa abgeändert wurde. Die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Materials sind ebenfalls in Tabelle 1 gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 2

[0077] Die in Beispiel 1 beschriebenen Kohlenstoffvorläuferteilchen wurden in einen Ofen gelegt und das Innere des Ofens wurde mit Stickstoffgas belüftet. Dann wurde die Stickstoffzufuhr beendet und die Kohlenstoffvorläuferteilchen wurden bei 1100 °C für 1 Stunde in einer eigenen Gasatmosphäre ( $10^2$  kPa) carbonisiert, um ein kohlenstoffhaltiges Material zu erhalten. Die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Materials sind ebenfalls in Tabelle 1 gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 3

[0078] Das in Beispiel 1 beschriebene Petroleumpech wurde vorbereitend bei 600°C für 1 Stunde in einer Stickstoffgasatmosphäre ( $10^2$  kPa) carbonisiert und zu Kohlenstoffvorläuferteilchen mit einer durchschnittlichen Größe von ungefähr 20  $\mu\text{m}$  pulverisiert.

[0079] Die Kohlenstoffvorläuferteilchen wurden bei 1200°C für 1 Stunde unter vermindertem Druck von  $1,3 \times 10^{-5}$  kPa carbonisiert, um ein kohlenstoffhaltiges Material zu erhalten. Die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Materials sind ebenfalls in Tabelle 1 gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 4

[0080] Ein kohlenstoffhaltiges Material wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, abgesehen davon, dass die Carbonisierungstemperatur auf 800°C abgeändert wurde. Die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Materials sind ebenfalls in Tabelle 1 gezeigt und ein  $^7\text{Li}$ -NMR-Diagramm davon ist in **Fig. 4** gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 5

[0081] Das in Beispiel 1 hergestellte kohlenstoffhaltige Material wurde bei 2400°C in einer Argongasatmosphäre ( $10^2$  kPa) weiter wärmebehandelt, um ein kohlenstoffhaltiges Material zu erhalten. Die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Materials sind ebenfalls in Tabelle 1 gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 6

[0082] Ein kohlenstoffhaltiges Material wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, abgesehen davon, dass die Carbonisierung bei einer Temperatur von 1400°C unter einem Argongasstrom (bei 10<sup>2</sup> kPa) durchgeführt wurde. Die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Materials sind ebenfalls in Tabelle 1 gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 7

[0083] 0,5 g 85%ige Phosphorsäure und 10,0 g Wasser wurden zu 100 g Furfurylalkohol gegeben und das resultierende Gemisch wurde über 5 Stunden einer Reaktion bei 90°C ausgesetzt, mit anschließender gradueller Zugabe von 1 N wässriger NaOH-Lösung, um den pH-Wert auf ungefähr 5 einzustellen, und Abdestillieren des restlichen Wassers und nicht umgesetzten Alkohols, um ein Furfurylalkohol-Vorkondensat zu erhalten, welches dann bei 150°C für 16 Stunden ausgehärtet wurde, um ein Furanharz zu bilden.

[0084] Ferner wurde das so erhaltene Furanharz grob pulverisiert und bei 500°C für 1 Stunde unter einem Stickstoffgasstrom (bei 10<sup>2</sup> kPa) vorcarbonisiert. Der resultierende Kohlenstoffvorläufer wurde auf eine durchschnittliche Größe von ungefähr 20 µm pulverisiert und bei 1100°C für 1 Stunde unter einem Stickstoffgasstrom carbonisiert, um ein kohlenstoffhaltiges Material zu erhalten. Die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Materials sind ebenfalls in Tabelle 1 gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 8

[0085] Ein Gemisch aus 108 g ortho-Kresol, 32 g Paraformaldehyd, 242 g Ethyl-Cellosolve und 10 g Schwefelsäure wurde für 3 Stunden einer Reaktion bei 115°C ausgesetzt, mit anschließender Zugabe von 17 g Natriumcarbonat und 30 g Wasser, um die Reaktionsflüssigkeit zu neutralisieren. Die resultierende Reaktionsflüssigkeit wurde in 2 l Wasser unter Rühren bei einer hohen Geschwindigkeit gegossen, um ein Novolak-Harz zu erhalten. Dann wurden 17,3 g des Novolak-Harzes und 2,0 g Hexamethylentetramin bei 120°C geknetet und dann bei 250°C für 2 Stunden erwärmt, um ein ausgehärtetes Harz auszubilden. Das ausgehärtete Harz wurde grob pulverisiert, bei 600°C für 1 Stunde in einer Stickstoffgasatmosphäre (10<sup>2</sup> kPa) vorkalziniert und dann bei 1900°C für 1 Stunde in einer Argongasatmosphäre (10<sup>2</sup> kPa) erwärmt, um ein kohlenstoffhaltiges Material zu erhalten, welches auf eine durchschnittliche Teilchengröße von 15 µm weiter pulverisiert wurde.

[0086] Die Eigenschaften des kohlenstoffhaltigen Materials sind ebenfalls in Tabelle 1 gezeigt.

## Vergleichsbeispiel 9

[0087] Plättchenförmiger, in Madagaskar hergestellter Naturgraphit ("CP", erhältlich von Nippon Kokuen Shoji K. K.) wurde zur Evaluierung verwendet. Der Naturgraphit hatte einen festen Kohlenstoffgehalt von 97%, 2% Asche, einen flüchtigen Bestandteil von 1% und eine durchschnittliche Teilchengröße von 7 µm.

[0088] Die Eigenschaften des Graphits sind ebenfalls in Tabelle 1 gezeigt. Der Graphit lieferte ferner ein <sup>7</sup>Li-NMR-Diagramm, das in **Fig. 5** als Ergebnis der Eliminierung der Seitenbanden gemäß dem TOSS-Verfahren gezeigt ist.

[0089] Die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen kohlenstoffhaltigen Materialien wurden jeweils verwendet, um eine Sekundärbatterie (Zelle) des nicht wässrigen Lösungsmittel-Typs herzustellen und deren Leistungsverhalten wurde auf die folgende Weise bewertet.

[0090] Das kohlenstoffhaltige Material ist im Allgemeinen geeignet, eine negative Elektrode einer Sekundärbatterie des nicht wässrigen Lösungsmittel-Typs zu bilden. Um jedoch das Leistungsverhalten eines kohlenstoffhaltigen Materials einschließlich einer Dotierungskapazität (A) und einer Entdotierungskapazität (B) für eine aktive Substanz der Zelle und außerdem eine Menge der aktiven Substanz der Zelle, die in dem kohlenstoffhaltigen Material verbleibt, ohne entdotiert zu werden ("irreversible Kapazität" (A-B)) genau zu bewerten, ohne durch eine Fluktuation in dem Leistungsverhalten eines Gegenelektrodenmaterials beeinflusst zu werden, wurde eine große überschüssige Menge an Lithium-Metall, das ein stabiles Leistungsverhalten zeigt, als eine negative Elektrode verwendet und jedes wie vorstehend hergestellte kohlenstoffhaltige Material wurde verwendet, um eine positive Elektrode zu bilden, wodurch eine Lithium-Sekundärbatterie ausgebildet wurde, deren Leistungsverhalten bewertet wurde.

[0091] Insbesondere wurde die positive Elektrode wie folgt hergestellt. Und zwar wurden 90 Gewichtsteile des so in Form feiner Teilchen zubereiteten kohlenstoffhaltigen Materials und 10 Gewichtsteile Polyvinylidenfluorid mit N-Methyl-2-pyrrolidon vermischt, um eine Pastenzusammensetzung zu bilden, die dann gleichmäßig auf eine Kupferfolie aufgetragen wurde. Die Zusammensetzung wurde nach der Trocknung von der Kupferfolie abgezogen und zu einer 21 mm-Durchmesser-Scheibe gestanzt. Die Scheibe wurde dann auf ein kreisförmiges Netz aus Edelstahl mit 21 mm-Durchmesser druckgebunden, um eine positive Elektrode auszubilden, die ungefähr 40 mg des kohlenstoffhaltigen Materials enthält. Andererseits wurde eine negative Elektrode

durch Stanzen einer 1 mm dicken Platte aus metallischem Lithium zu einer 21 mm-Durchmesser-Scheibe hergestellt.

[0092] Die so hergestellten positiven und negativen Elektroden wurden einander gegenüberliegend angeordnet, wobei ein poröser Polypropylenfilm als Separator dazwischen angeordnet war, und die resultierende Struktur wurde in eine elektrolytische Lösung getaucht, die ein 1 : 1-Lösungsmittelgemisch (nach Volumen) von Propylencarbonat und Dimethoxyethan und darin in einem Anteil von 1 Mol/l gelöstem  $\text{LiClO}_4$  umfasste, wodurch eine Lithium-Sekundärbatterie des nicht wässrigen Lösungsmittel-Typs ausgebildet wurde.

[0093] In der so gebildeten Lithium-Sekundärbatterie wurde das kohlenstoffhaltige Material in der positiven Elektrode der Dotierung und Entdotierung von Lithium unterzogen, um die Kapazitäten davon zu bewerten.

[0094] Insbesondere wurde die Dotierung durch die Wiederholung eines Zyklus bewirkt, der 1 Stunde Stromfluss bei einer Stromdichte von  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  und 2 Stunden Pause einschließt, bis das Gleichgewichtspotential zwischen der positiven und der negativen Elektrode  $5 \text{ mV}$  erreichte. Der so geflossene Strom wurde durch das Gewicht des kohlenstoffhaltigen Materials geteilt, um eine Dotierungskapazität (A) in  $\text{mAh/g}$  bereitzustellen. Dann ließ man auf ähnliche Weise Strom in eine umgekehrte Richtung fließen, um das Lithium aus dem dotierten kohlenstoffhaltigen Material zu entdotieren. Die Entdotierung wurde durch Wiederholung eines Zyklus bewirkt, der 1 Stunde Stromfluss bei einer Stromdichte von  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  und 2 Stunden Pause einschließt, bis zu einer Lade-Endspannung von  $1,5 \text{ V}$ . Der so geflossene Strom wurde durch das Gewicht des kohlenstoffhaltigen Materials geteilt, um eine Entdotierungskapazität (B) in  $\text{mAh/g}$  bereitzustellen. Dann wurde eine irreversible Kapazität (A-B) als Differenz zwischen der Dotierungskapazität (A) und der Entdotierungskapazität (B) berechnet und ein Entladungswirkungsgrad (%) wurde durch Dividieren der Entdotierungskapazität (B) durch die Dotierungskapazität (A) und Multiplizieren des Quotienten (B/A) mit 100 erhalten. Der Entladungswirkungsgrad ist ein Maß für die effektive Ausnutzung der aktiven Substanz.

[0095] Das Leistungsverhalten der Lithium-Sekundärbatterien, die positive Elektroden aus den jeweiligen kohlenstoffhaltigen Materialien verwenden, das auf die vorstehend beschriebene Weise gemessen wurde, ist in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengefasst.

[0096] Im Hinblick auf Tabelle 2 ist ersichtlich, dass die unter Verwendung der kohlenstoffhaltigen Materialien gemäß den Beispielen 1 bis 6 der vorliegenden Erfindung hergestellten Sekundärbatterien größere Werte bei sowohl der Dotierungskapazität (A) als auch der Entdotierungskapazität (B) zeigten im Vergleich zu den unter Verwendung der kohlenstoffhaltigen Materialien aus den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 und 5 bis 8 hergestellten Batterien. Die unter Verwendung des kohlenstoffhaltigen Materials aus Vergleichsbeispiel 4 hergestellte Sekundärbatterie zeigte eine große irreversible Kapazität, die einen großen Anteil von verschwendetem Lithium anzeigt. Das bedeutet, dass eine größere Menge an Lithium in der Gegenelektrode enthalten sein muss und ist natürlich nachteilig.

[0097] Andererseits bewirkte die unter Verwendung von Naturgraphit aus Vergleichsbeispiel 9 hergestellte Sekundärbatterie eine Zersetzung der elektrolytischen Lösung, wodurch die Dotierung der Graphitelektrode mit Lithium scheiterte. Wenn es auch bekannt war, dass eine Sekundärbatterie, die eine Graphitelektrode verwendet, betrieben werden kann, wenn eine elektrolytische Lösung auf Ethylencarbonat-Basis verwendet wird, ist eine solche Lithium-Sekundärbatterie von einem minderwertigen Zelleistungsverhalten bei tiefer Temperatur begleitet und ist nicht erwünscht.

Tabelle 1: Charakteristische Eigenschaften von kohlenstoffhaltigen Materialien

Beispiel & Vergleichsbeispiel	Rohstoff	Carbonisierungstemperatur (°C)	Druck (kPa)	H/C	Knightsche Verschiebung (ppm)
Bsp. 1	Petro.-Pech	1200	$1.3 \times 10^{-5}$	0,04	115
2	"	1200	4	0,04	93
3	"	1100	$1.3 \times 10^{-5}$	0,05	99
4	"	1200	$1.3 \times 10^{-5}$	0,05	103
5	Kokosnussschalenkohle	1200	$1.3 \times 10^{-5}$	0,06	105
Vergl.bsp. 1	Petro.-Pech	1200	40	0,04	62
2	"	1100	$10^2$	0,05	52
3	"	1200	$1.3 \times 10^{-5}$	0,02	30
4	"	800	$1.3 \times 10^{-5}$	0,12	10
5	"	2400	$10^2$	0,01	26
6	Kokosnussschalenkohle	1400	$10^2$	0,03	30
7	Furanharz	1100	$10^2$	0,05	75
8	Phenolharz	1900	$10^2$	0,04	28
9	Naturgraphit	-	-	-	44

Tabelle 2: Zellelektrodenleistungsverhalten von kohlenstoffhaltigen Materialien

Beispiel & Vergleichsbeispiel	Rohstoff	Dotierungs- kapazität (A) (mAh/g)	Entdot.- kapazität (B) (mAh/g)	Irrevers. Kapazität (mAh/g)	Entladungs- wirkungsgrad (B/A)x100 (%)
Bsp. 1	Petro.-Pech	605	499	106	82,5
2	"	530	425	105	80,2
3	"	646	515	131	79,7
4	"	617	495	122	80,2
5	Kokosnussschalenkohle	649	525	124	80,9
Vergl.bsp. 1	Petro.-Pech	410	320	90	78
2	"	365	272	93	74,5
3	"	336	278	58	82,7
4	"	951	546	405	57,4
5	"	218	184	34	84,4
6	Kokosnussschalenkohle	261	194	67	74,3
7	Furanharz	445	321	124	72,1
8	Phenolharz	247	167	80	67,6
9	Naturgraphit	-	-	-	-

[0098] Wie vorstehend beschrieben, weist das erfindungsgemäße kohlenstoffhaltige Material eine Mikrostruktur auf, welche die Speicherung von Lithium als aktive Substanz anders als in Form einer Lithiumeinlagerungsverbindung erlaubt, wodurch dieses große Dotierungs- und Entdotierungskapazitäten und eine kleine ir-

reversible Kapazität, die als Differenz zwischen der Dotierungs- und Entdotierungskapazität erhalten wird, zeigt.

[0099] Demgemäß ist es bei Verwendung des kohlenstoffhaltigen Materials als Elektrodenmaterial möglich, eine Sekundärbatterie des nicht wässrigen Lösungsmittel-Typs mit einer großen Energiedichte bereitzustellen, die ein ausgezeichnetes Leistungsverhalten zeigt.

### Patentansprüche

1. Kohlenstoffhaltiges Elektrodenmaterial für eine Sekundärbatterie vom nicht-wässrigen Lösungsmittel-Typ, umfassend ein kohlenstoffhaltiges Material, gekennzeichnet durch Bereitstellen eines elektrochemisch mit Lithium dotierten Produkts, welches einen Hauptresonanz-Peak zeigt, welcher um 80 bis 200 ppm zur niedrigeren Magnetfeldseite einer Resonanzlinie von LiCl als Referenzsubstanz verschoben ist, wenn es einer <sup>7</sup>Li-NMR-Spektroskopieanalyse unterzogen wird.

2. Kohlenstoffhaltiges Elektrodenmaterial nach Anspruch 1, worin das kohlenstoffhaltige Material weiterhin ein Wasserstoff/Kohlenstoff-Verhältnis H/C von höchstens 0,10 zeigt.

3. Kohlenstoffhaltiges Elektrodenmaterial nach Anspruch 2, worin das Verhältnis H/C höchstens 0,08 beträgt.

4. Kohlenstoffhaltiges Elektrodenmaterial nach Anspruch 1, worin der Hauptresonanz-Peak um wenigstens 90 ppm zur niedrigeren Magnetfeldseite der Resonanzlinie von LiCl verschoben ist.

5. Verfahren zur Herstellung eines kohlenstoffhaltigen Elektrodenmaterials für eine Sekundärbatterie vom nichtwässrigen Lösungsmittel-Typ, umfassend die Schritte:

Mischen von Pech aus Petroleum- oder Kohleersprung mit einem Additiv, umfassend eine aromatische Verbindung mit zwei oder drei aromatischen Ringen und einem Siedepunkt von wenigstens 200°C, zur Ausbildung eines geformten Pechprodukts,

Extrahieren des Additivs aus dem geformten Pechprodukt mit einem Lösungsmittel, welches eine niedrige Auflösungskraft gegenüber Pech und eine hohe Auflösungskraft gegenüber dem Additiv zeigt, wodurch ein poröses Pechprodukt verbleibt,

Oxidieren des porösen Pechprodukts zur Schaffung eines vernetzten Pechs, und

Carbonisieren des vernetzten Pechs bei einer Temperatur von 900 bis 1500°C unter vermindertem Druck von höchstens 10 kPa, um ein kohlenstoffhaltiges Material bereitzustellen, gekennzeichnet durch Bereitstellen eines elektrochemisch mit Lithium dotierten Produkts, welches einen Hauptresonanz-Peak zeigt, der um 80 bis 200 ppm zu einer niedrigeren Magnetfeldseite einer Resonanzlinie von LiCl als Referenzsubstanz verschoben ist, wenn es der <sup>7</sup>Li-NMR-Spektroskopie unterzogen wird.

6. Verfahren zur Herstellung eines Elektrodenmaterials für eine Sekundärbatterie vom nicht-wässrigen Typ, umfassend:

Carbonisieren einer Kokosnussschale bei einer Temperatur von 900 bis 1500°C unter vermindertem Druck von höchstens 10 kPa, um ein kohlenstoffhaltiges Material zu schaffen, gekennzeichnet durch Bereitstellen eines elektrochemisch mit Lithium dotierten Produkts, welches einen Hauptresonanz-Peak zeigt, der um 80 bis 200 ppm zu einer niedrigeren Magnetfeldseite einer Resonanzlinie von LiCl als Referenzsubstanz verschoben ist, wenn es der <sup>7</sup>Li-NMR-Spektroskopie unterzogen wird.

7. Elektrodenstruktur für eine Sekundärbatterie vom nichtwässrigen Lösungsmittel-Typ, umfassend: ein elektroleitendes Substrat und eine zusammengesetzte Elektrodenschicht auf wenigstens einer Oberfläche des elektroleitenden Substrats; worin die zusammengesetzte Elektrodenschicht ein kohlenstoffhaltiges Elektrodenmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in einer aus Teilchen bestehenden Stoffform und ein Bindemittel umfasst.

8. Sekundärbatterie vom nicht-wässrigen Lösungsmittel-Typ, umfassend eine positive Elektrode, eine negative Elektrode, einen Separator und eine nicht-wässrige elektrolytische Lösung zwischen den positiven und negativen Elektroden; wobei wenigstens eine der positiven und negativen Elektroden eine Elektrodenstruktur nach Anspruch 7 umfasst.

9. Sekundärbatterie nach Anspruch 8, worin die Elektrodenstruktur die negative Elektrode aufbaut.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

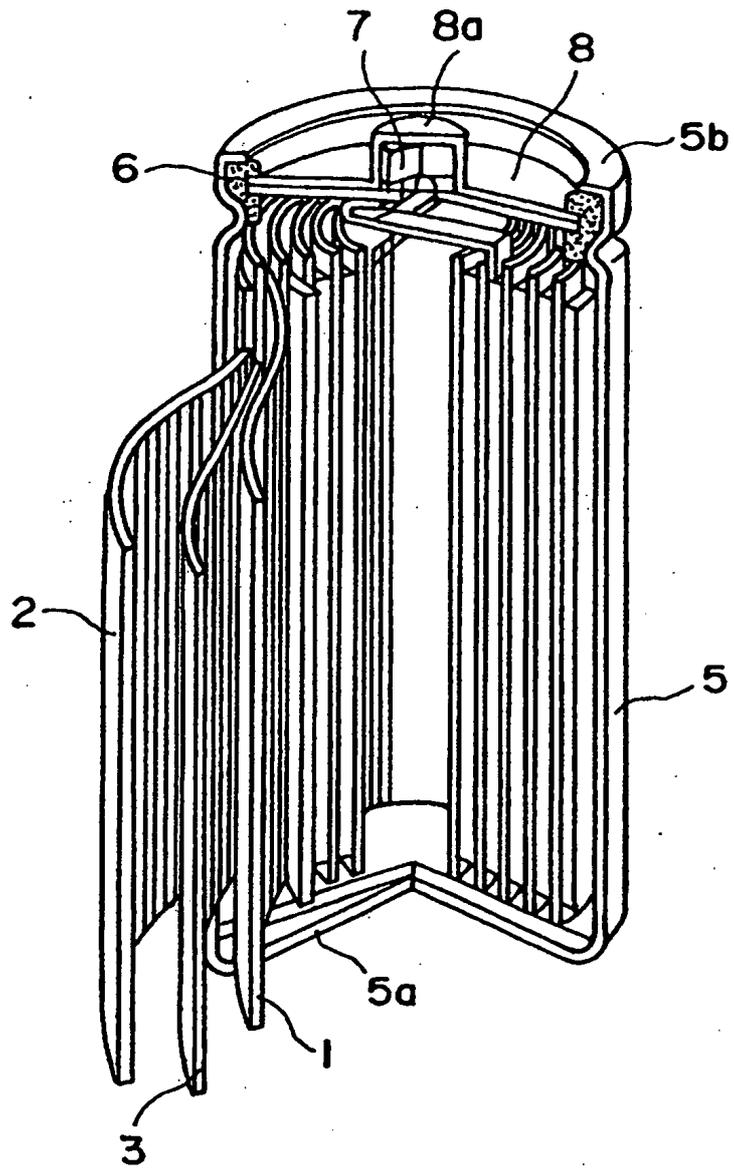


FIG. 1

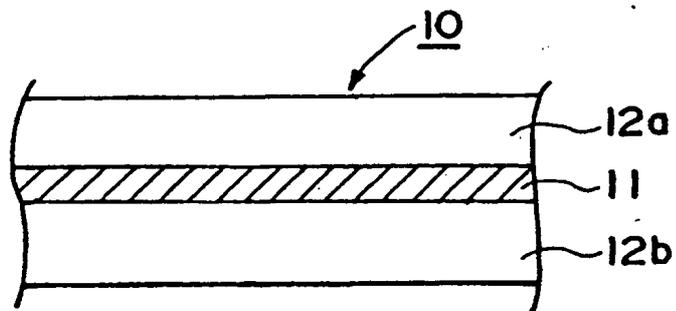


FIG. 2

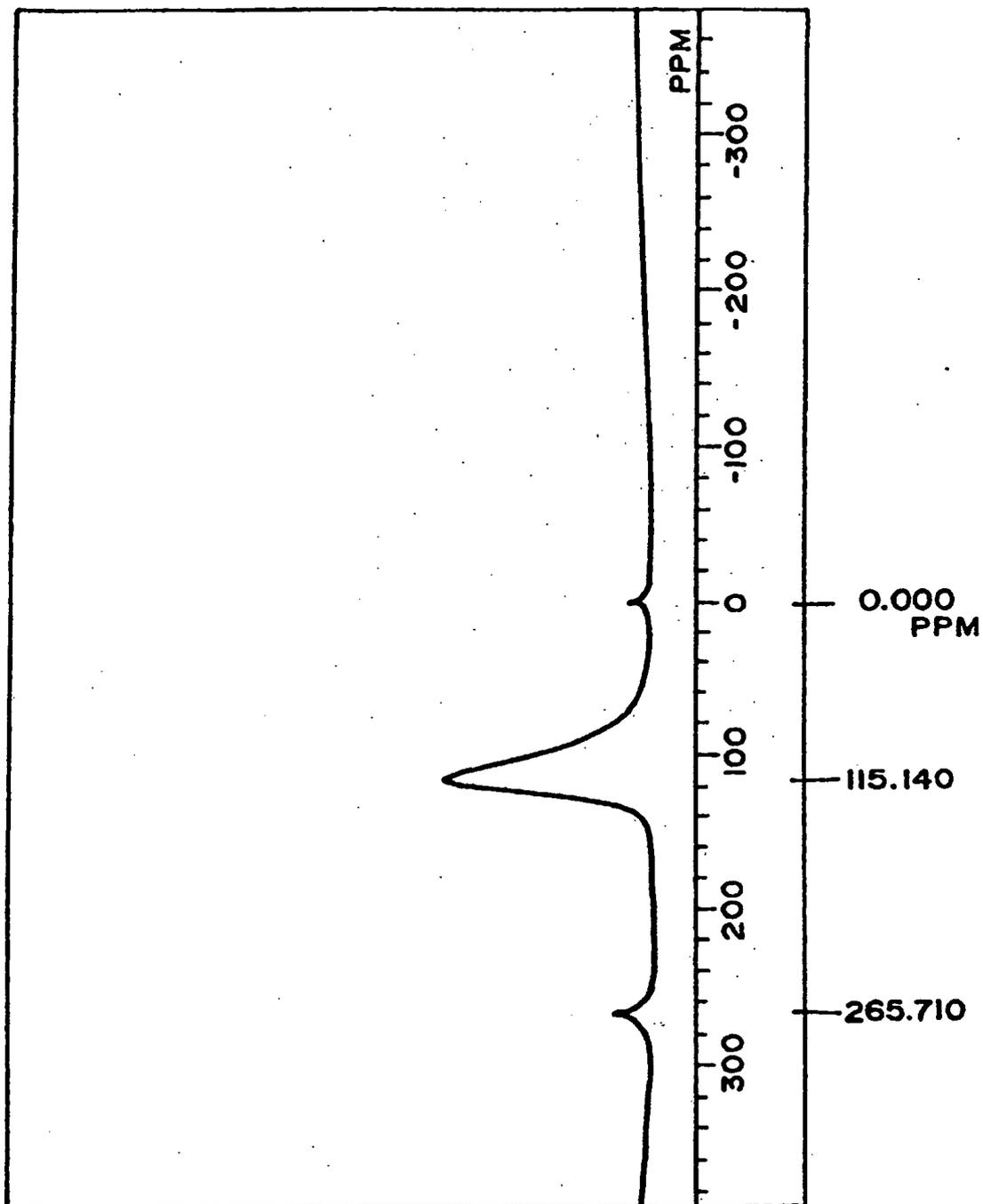


FIG. 3

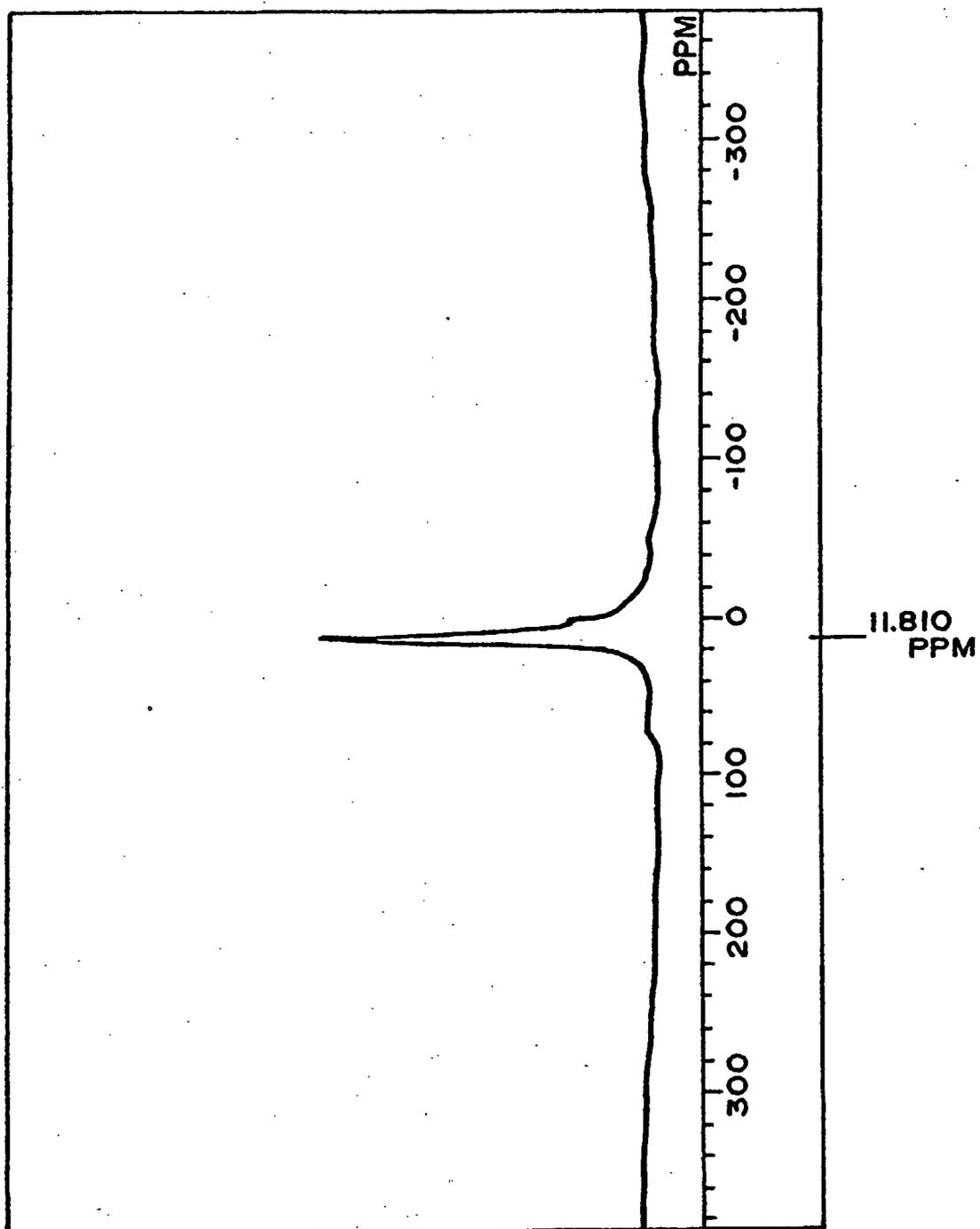


FIG. 4

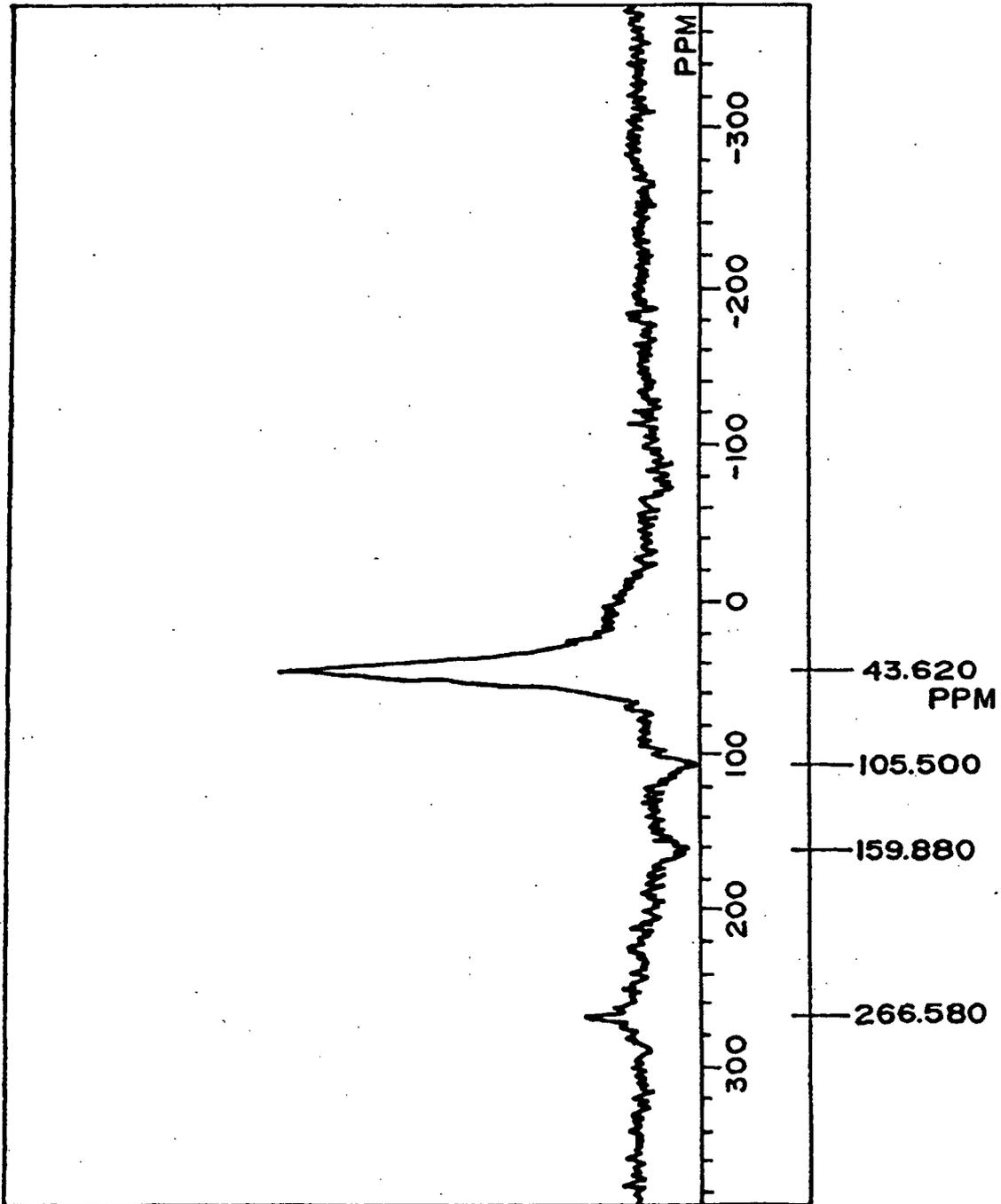


FIG. 5