

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：96130171

※申請日期：96年08月15日

※IPC分類：H01M 4/96 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 鋰離子蓄電池負極用碳材料，含浸低結晶性碳之鋰離子蓄電池負極用碳材料，負極電極板及鋰離子蓄電池

(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 東洋炭素股份有限公司

(英) TOYO TANSO CO., LTD.

代表人：(中) 1. 近藤照久

(英) 1. KONDO, TERUHISA

地 址：(中) 日本國大阪府大阪市西淀川區竹島五丁目七番一二號

(英) 7-12, Takeshima 5-chome, Nishiyodogawa-ku, Osaka-shi, Osaka
555-0011 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 5 人)

1. 姓 名：(中) 太田直人

(英) OHTA, NAOTO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 星和人

(英) HOSHI, KAZUHITO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 尾藤信吾

(英) BITO, SHINGO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

4.姓 名：(中) 山中章生
(英) YAMANAKA, AKIO
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

5.姓 名：(中) 大國友行
(英) OKUNI, TOMOYUKI
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 ; 2006/08/31 ; 2006-235615 ☒ 有主張優先權

4.姓 名：(中) 山中章生
(英) YAMANAKA, AKIO
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

5.姓 名：(中) 大國友行
(英) OKUNI, TOMOYUKI
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 ; 2006/08/31 ; 2006-235615 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明為有關鋰離子蓄電池負極用碳材料，含浸低結晶性碳之鋰離子蓄電池負極用碳材料，負極電極板以及鋰離子蓄電池。

【先前技術】

從以前以來，鋰離子蓄電池負極用碳材料及負極電極板、鋰離子蓄電池等為公知，例如可舉在下述專利文獻 1 所開示者。在此專利文獻 1 之中，開示了具備含有鋰的正極、和由碳質材料所構成的負極以及非水系鋰離子導電性電解質之非水電解質蓄電池，上述負極為主要以骨材以及黏結材的 2 成分做為原始材料而得到之高密度等方性石墨成形體，被粉碎而成碳質材料。

專利文獻 1：日本專利特開平 7-335216 號公報

【發明內容】

（發明所欲解決之課題）

如前述專利文獻 1 所開示般，在成形這主要由骨材以及黏結材之 2 成分所構成的原料粒子的情形中，舉成形方法而言，若是使用冷靜態水壓法的話，其與如壓出成形般之單軸之加壓裝置之只從一定方向施加壓力般的情形是不同的，由於其可以對於原料粒子由全方向施加壓力，所以可以等方向性地對成形體內的原料粒子施以配向處理。藉

由冷靜態水壓法所成形的成形體則經過碳化以及石墨化處理，成為高密度等方性石墨成形體，將之粉碎而成的碳質粉末，可以做為鋰蓄電池負極用碳材料來利用。

但是如上述專利文獻 1 所開示般地，將高密度等方性石墨成形體粉碎而得的碳質粉末的結晶，其層間距離 $d(002)$ 在 0.34nm 以下的情形，雖然可以獲得重量以及體積能量密度很大的鋰蓄電池，但不一定合適於急速充放電。還有伴隨著層間距離 $d(002)$ 的減少，由於結晶構造變得發達，因著電解液的種類（丙烯碳酸酯等），有時暗藏著會發生初次充放電時的產生氣體的問題。

在此，本發明的目的在於提供初次充放電時，很少產生氣體，可進行急速充放電之鋰離子蓄電池負極用碳材料、含浸低結晶碳之鋰離子蓄電池負極用碳材料、負極電極板以及鋰離子蓄電池。

（用以解決課題的手段）

本發明之鋰離子蓄電池負極用碳材料，其特徵為：由相對於碳質骨材，配合、捏合混合黏結劑所成之組成物，得到加壓成形體，進行碳化，並將之石墨化處理得到人造石墨塊，再將石墨塊粉碎、調整粒度所得，其顯示以下（1）以及（2）的特性：（1）於使用波長 532nm 的 Nd:YAG 雷射光之拉曼光譜中，以 D 能帶和 G 能帶所定義的 $R\text{ 值} = (I_{1360}/I_{1580}) \geq 0.2$ ；（2）於利用學振法所算出之結晶學的參數中， $d(002) \geq 0.336\text{nm}$ ，而且 $L_c(002)$

≤ 50 nm。

本發明之鋰離子蓄電池負極用碳材料為相對於 100 重量份碳質骨材，較佳為黏結劑在 50 重量份以上。

於本發明之鋰離子蓄電池負極用碳材料中，上述加壓成形體較佳為由冷靜態水壓加壓法所加壓成形者。為何如此說呢，是因為以下的理由。由於像壓出成形之類的單軸加壓裝置而言，只從一定方向施加壓力的緣故，所以原料粒子為相對於加壓方向，朝垂直方向選擇性配向。因為將此成形體碳化、石墨化處理所得到的石墨成形體的組織在光學上顯示很強的異向性，所以使用將之粉碎得到的石墨粒子，製作電極的話，由於結晶子都成為朝一定方向配向者的緣故，所以鋰離子的插入、脫離都只限定在一定方向，其急速充放電特性降低。另一方面，舉成形體的成形手法，若是使用冷靜態水壓法的話，由於可以由全方向對於原料粒子施加等方性的壓力，所以成形體會呈等方性地配向。因為將此成形體碳化、石墨化處理得到的石墨成形體的組織，顯示光學性的等方性，所以使用將之粉碎得到的石墨粒子製作電極的情形，結晶子呈隨機地配向，鋰離子的插入、脫離變得可以從全方向進行，所以可以提昇其急速充放電特性。

於本發明的鋰離子蓄電池負極用碳材料中，較佳為使其中不含有具有石墨化觸媒作用之化合物。在含有具有石墨化觸媒作用之化合物之狀態來進行熱處理的話，與不含有的狀態進行熱處理之情形相比，雖然所得到的碳材料的

結晶容易變得發達，可提昇所得到的鋰離子蓄電池的放電容量，但是其所含的具有石墨化觸媒作用之化合物，於負極碳材料中容易成為雜質而殘留，變得重新需要用以將之除去之步驟，因此製造步驟變得煩雜。

於本發明的鋰離子蓄電池負極用碳材料中，較佳為以 BJH 法解析於 77K 中之氮吸附脫附等溫線所得到的 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 定義之中孔在 0.03 mL/g 以下。這是因為中孔若是在 0.03 mL/g 以下的話，其與電解液之間的副反應有降低的傾向。還有，所謂的 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 法，是假定孔形狀為圓柱狀，進行解析的手法，其所得的孔表面積的積算值為最靠近藉由 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法算出之 BET 比表積的值。

於本發明的鋰離子蓄電池負極用碳材料中，上述碳質骨材較佳為含有煤系焙燒焦炭、石油系焙燒焦炭、或是生焦炭者。此等骨材可以安定供應，在成本面上也比起其他的碳質骨材便宜。還有，較佳為於上述煤系焙燒焦炭中，由複數種類的煤系焙燒焦炭所構成者；於上述石油系焙燒焦炭中，由複數種類的石油系焙燒焦炭所構成者；於上述生焦炭中，由複數種類的生焦炭所構成者。這是因為藉著使用此等複數種焦炭，可製造出具有適合於電池設計之結晶構造的鋰離子蓄電池負極用碳材料。

於本發明的鋰離子蓄電池負極用碳材料中，上述碳質骨材較佳為含有人造石墨或是天然石墨。藉由如此，藉著

以碳質骨材而言，使之事先含有結晶構造很發達之人造石墨或是天然石墨，石墨化步驟可以簡單化。

於鋰離子蓄電池負極用碳材料中，較佳為平均粒徑在 $5\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ ，而且最大粒徑在 $100\mu\text{m}$ 以下。

於本發明之鋰離子蓄電池負極用碳材料中，較佳為比表面積在 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下。這是由於比表面積若是大於 $20\text{m}^2/\text{g}$ 的話，在製作電極時，變得有需要多量的黏結劑，變得很難製作出均質的電極。

本發明的含浸低結晶性碳之鋰離子蓄電池負極用碳材料，為在上述之鋰離子蓄電池負極用碳材料中之任一種材料的細孔裏含浸、碳化熱可塑性樹脂而得者。在此，所謂的低結晶碳，是指使熱可塑性樹脂碳化而成者。

於本發明之含浸低結晶性碳之鋰離子蓄電池負極用碳材料中，較佳為以 BJH 法解析於 77K 中之氮吸附脫附等溫線所得到的 IUPAC 定義之中孔在 0.029mL/g 以下。

於本發明之含浸低結晶性碳之鋰離子蓄電池負極用碳材料中，較佳為顯示下述 (1) 以及 (2) 的特性：(1) 於使用波長 532nm 之 Nd:YAG 雷射光之拉曼光譜中，以其 D 能帶和 G 能帶之比所定義之 R 值 $= (I_{1360}/I_{1580}) \geq 0.2$ ；(2) 於利用學振法所算出之結晶學的參數中， $d(002) \geq 0.336\text{nm}$ ，而且 $L_c(002) \leq 50\text{nm}$ 。

本發明的負極電極板為將上述鋰離子蓄電池負極用碳材料、和樹脂黏結劑之混合物，塗佈於集電體而形成者。以別的觀點而言，本發明的負極電極板是將上述含浸低結

晶性碳之鋰離子蓄電池負極用材料用碳材料、和樹脂黏結劑之混合物，塗佈於集電體而形成者。

本發明的鋰離子蓄電池，為具備上述負極電極板之任一者。

（發明的效果）

本發明的鋰離子蓄電池負極用碳材料為初次的充放電時，很少產生氣體，可以急速充放電。

本發明的含浸低結晶性碳之鋰離子蓄電池負極用碳材料，比起上述鋰離子蓄電池負極用碳材料，更少產生氣體，且更可以急速充放電。

本發明之負極電極板以及鋰離子蓄電池，因為是具備本發明之鋰離子蓄電池負極用碳材料或是含浸低結晶性碳之鋰離子蓄電池負極用碳材料，所以成為具有上述之本發明的鋰離子蓄電池負極用碳材料或是含浸低結晶性碳之鋰離子蓄電池負極用碳材料的效果者。

【實施方式】

（用以實施發明之最佳形態）

接著，針對本發明之實施形態所相關之鋰離子蓄電池負極用碳材料（以下，有時候會單單稱之為負極用碳材料），予以說明。

本實施形態之相關鋰離子蓄電池負極用碳材料為相對於 100 重量份碳質骨材，配合、混合捏合黏合劑，使成為

50 重量份以上，由此所成的的組成物得到加壓成形體，進行碳化，將之最後施以石墨化處理，得到人造石墨塊，再粉碎此石墨塊、調整其粒度而得者，於使用波長 532nm 之 Nd:YAG 雷射光之拉曼光譜中，以其 D 能帶和 G 能帶之比所定義之 R 值 = $(I_{1360}/I_{1580}) \geq 0.2$ ；比表面積在 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下。還有，本實施形態之鋰離子蓄電池負極用碳材料為不含有具有石墨化觸媒作用之化合物。

舉具有石墨化觸媒作用之化合物而言，具體來說，可例示：Ti、Si、Fe、Ni、B 等之金屬或是非金屬，或者是此等之氧化物及碳化物等。

舉碳質骨材的例子而言，可使用煤系焙燒焦炭、石油焙燒焦炭、或是生焦炭（瀝青焦炭、石油系焦炭、生瀝青焦炭、生石油焦炭等）的粉末。此等煤系焙燒焦炭、石油系焦炭、生焦炭，亦可以分別為複數種之煤系焙燒焦炭、石油系焙燒焦炭、生焦炭所構成者。還有，可以因應必要，配合使用若干量的人造石墨、天然石墨、碳黑、或是無煙炭、結晶性的碳材料等。

上述碳質骨材為利用噴射磨機、鎚碎機、滾筒式粉碎機、震碎機、銷式粉碎機等既知的方法或是組合複數此等方法來進行粉碎處理。粉碎後的平均粒徑較佳為 $1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。若是平均粒徑比 $1\mu\text{m}$ 更小的話，回收率會很差，生產性惡劣；若是比 $20\mu\text{m}$ 大的話，碳質骨材和黏結劑的均一混練將變得困難，無法得到均質的組織。

在黏結劑之中，可例示除了煤系的硬瀝青、中等瀝青

、軟瀝青、煤渣之外，也可例示石油瀝青等瀝青系者及合成樹脂等，亦可以組合複數種此等物質。該黏結劑為相對於 100 重量份的骨材成分，以 50 重量份的比例來配合。藉此，黏結劑將含浸至碳質骨材的細孔內部並進行對骨材表面的被覆，成為可以謀求微細的複合化。黏結劑較佳為在 100 重量份以下，更佳為在 70 重量份以下。若是黏結劑不足 50 重量份的話，黏結劑含浸至碳質骨材的量和對骨材的被覆量會變得很少，在石墨化之後，R 值容易降低，製作成電池之時，變得容易產生氣體。黏結劑的量若是超過 100 重量份的話，變得在燒成後的成形體上，容易產生龜裂及破損，而變得生產性低劣。

在配合、混合捏合該碳質骨材和黏結劑之後，要藉由粉碎機進行再粉碎。所使用的粉碎機的種類並沒有特別限制，但是粉碎後的平均粒徑較佳為在碳質骨材的 50 倍以內。比此更大的話，石墨材的組織之中會生成很大的氣孔，無法成為緻密的組織。

將如此般地粉碎成的粉末做為成形材料，得到加壓成形體。此時，成形方法之中，有種種公知的方法，但是以等方壓加壓成形，較佳為使用橡膠加壓器之冷靜態水壓成形法。成形壓力雖然沒有特別限制，但是較佳為 $500\text{kgf/cm}^2 \sim 1500\text{kgf/cm}^2$ 。若是在 500kgf/cm^2 以下的話，成形體的強度變弱，在其後的熱處理步驟之中，會有產生破裂，生產性惡劣的問題，還有其急速充放電的提昇效果也變的很小。成形壓力若是大於 1500kgf/cm^2 的話，所得

到的鋰離子蓄電池負極用碳材料的比表面積會變得很大，其結果為會有初次充放電時的電流效率（coulomb efficiency，庫倫效率）變差的傾向。

加壓成形體在非氧化性的環境氣體下的加熱爐之中以 1000°C 為止的溫度之下燒成碳化，更進一步使用石墨化爐在 2000°C 以上的高溫度帶進行石墨化處理。石墨化的溫度較佳為 2900°C 以下，更佳為 2800°C 以下，若是在比 2900°C 更高的溫度之下的話，即使黏結劑和骨材一起複合化，石墨化會深度進展，容量會變得很高，但是 $d(002)$ 卻變小， $L_c(002)$ 變大，而且 R 值變低，因此之故在急速充放電之時，鋰離子會以金屬的形態，很容易析出於碳材料的表面，容易成為容量劣化，循環劣化，安全性降低的主要原因。由急速充放電的觀點來看，較佳為 $d(002)$ 、 $L_c(002)$ 和 R 值分別在 0.336nm 以上、 50nm 以下、 0.2 以上。

被石墨化之成形材料要粉碎、進行粒度調整，做成目的物之負極用碳材料。粉碎方法並沒有特別規定，但是可以例示如：噴射磨機、鎚碎機、銷式粉碎機等之衝擊粉碎方式。

如此而為所得到的粉碎後的負極用碳材料的平均粒徑為 $5\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ ，比表面積為 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下。平均粒徑若是比 $5\mu\text{m}$ 更小的話，不但反應比表面積會變大，和黏結劑混練混合做成糊狀之後，在塗工於集電體之銅箔上之時，粉體會吸收掉黏結劑，此時塗佈性能上產生困難。若是平均粒

徑大於 $60\mu\text{m}$ ，而且最大粒徑比 $100\mu\text{m}$ 更大的話，電極板變得過厚，在電子傳導性上有困難發生。

如此，以特定配合比來複合化碳質骨材和黏結劑的同時，藉由控制石墨化溫度，可控制做為粉體體積之結晶性和粒子表面的結晶性，得到負極用碳材料。具體而言，藉著設定在：（1）於使用波長 532nm 之 Nd:YAG 雷射光之拉曼光譜中，以其 D 能帶和 G 能帶之比所定義之 R 值 = $(I_{1360}/I_{1580}) \geq 0.2$ ；而且（2）於利用學振法所算出之結晶學的參數中， $d(002) \geq 0.336\text{nm}$ ，而且 $L_c(002) \leq 50\text{nm}$ ，藉此，其與電解液之反應性可以受到抑制，所以在初次充放電之時，碳材料表面之上形成適切的保護膜（SEI 層），可以獲得循環特性、急速充放電特性很優異的負極用碳材料。還有，將此負極用碳材料形成做為鋰離子蓄電池用之負極，使用於鋰離子蓄電池之情形，在充電之時，其將成為很少產生氣體者。

本發明之實施形態之相關含浸低結晶性碳之鋰離子蓄電池負極用碳材料，其特徵為其為在上述的碳鋰離子蓄電池負極用碳材料的細孔之中，含浸、碳化熱可塑性樹脂所得者。熱可塑性樹脂被含浸、碳化於負極用碳材料的細孔內，特別是埋入 IUPAC 定義的中孔內，可以降低其和電解液之反應活性。舉熱可塑性樹脂的例子而言，可例示聚偏二氟乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮等。以乾式的配合比來說，為相對於 100 重量份的負極用碳材料，較佳為 10~100 重量份。若是在 10 重量份以下的話，由於含浸量

很少，降低反應活性的效果很小，若是超過 100 重量份的話，在熱處理之後，粒子會融熔結著、結合，變得必須再粉碎，生產性降低。如此般而為，可以得到含浸低結晶性碳之鋰離子蓄電池負極用碳材料。

接著，針對本發明之實施形態的相關負極電極板以及鋰離子蓄電池予以說明。

本實施形態的負極電極板為將上述的負極用碳材料，和有機系黏結劑以及溶劑一起混練，做成糊狀的負極配合劑，然後塗佈於集電體，一體化而藉此可以獲得。

舉有機系黏結劑而言，可以例示聚偏二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、苯乙烯丁二烯橡膠等，舉集電體的例子而言，可以例示銅或是鎳的箔片、網片。溶劑並沒有特別的限制，可舉水或是丙醇、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等。在一體化上，可以使用輥式壓製等成形法。

本實施形態之鋰離子蓄電池，可以藉著使用含有鋰之氧化物在正極上，將上述負極電極板，介由分隔片配置在對面方向上，而且將此等電極都浸漬在電解液之中來製作。

正極材料並沒有特別的限制，但是可以單獨或複合，或者是混合使用 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等。以分隔器而言，可例示以聚乙烯、聚丙烯等之聚烴做為主成分之不織布、布料、微孔薄膜，以電解液而言，可以使用以 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 等做為支持電

解質之乙烯碳酸酯、丙烯碳酸酯等之環狀碳酸酯和二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、乙基甲基碳酸酯等之鏈狀碳酸酯的混合物或是膠體狀的聚合物電解質。

本實施形態的鋰離子蓄電池由於是使用由上述負極用碳材料等所形成負極電極板，所以比起習知之使用碳粉末於負極之鋰離子蓄電池，可以製造成很少產生氣體，且在充電、放電負荷特性、循環特性上很優異之鋰離子蓄電池。

（實施例）

接著，藉由實施例具體地說明本發明。

（實施例 1）

將 100 重量份之平均粒徑調整為 $8\mu\text{m}$ 的石油焦炭之上，以黏結劑而言加入 50 重量份的合成瀝青煤溶，在 200°C 之下進行混練。將之調整粒度為平均粒子徑為 $40\mu\text{m}$ 以下之後，以 900kgf/cm^2 的冷靜態水壓使之成形為方塊狀，再裝緊成形體進入燒成爐，於非氧化環境氣體之下進行約 1000°C 之下的熱處理之後，更進一步於 2800°C 之下進行石墨化。將此石墨化方塊予以粉碎、調整粒度，得到平均粒徑為 $24.8\mu\text{m}$ 之粉體（負極用碳材料）。在此之粒度調整是指使用空氣分級裝置，使其中的最大粒徑為 $96.0\mu\text{m}$ 。

如此而為所得到的負極用碳材料之中，以黏結劑而言，添加 10 重量 % 的聚偏二氟乙烯（PVdF），在這之中再

加入 N-甲基-2-吡咯烷酮一起混練，塗佈在厚度為 $10\mu\text{m}$ 的銅箔之上，之後於 135°C 之下，進行 5 小時的真空乾燥。乾燥之後，藉由輥式壓製加壓塗膜，得到配合劑密度為 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的負極電極板。使用此負極電極板，介由分隔片在對極配置鋰金屬，製作出一般的三極電池。電解液則使用含有 $1\text{mol}/\text{L}$ 之 LiPF_6 的乙烯碳酸酯 (EC) / 二甲基碳酸酯 (DMC) = 3/7 (體積比) 以及含有 $1\text{mol}/\text{L}$ 之 LiPF_6 的乙烯碳酸酯 (EC) / 丙烯碳酸酯 (PC) = 3/1 (體積比)。

使用此三極電池，評價其充放電特性。有無產生氣體的評價，是以使用含有 $1\text{mol}/\text{L}$ 之 LiPF_6 的乙烯碳酸酯 (EC) / 丙烯碳酸酯 (PC) = 3/1 (體積比) 之三極電池，藉由測定其初次的充放電容量，求得其電流效率 (= 初次放電容量 / 初次充電容量)，所算出的初次電流效率在 80% 以下者，評價為有產生氣體，至於比 80% 更高者則判別為沒有產生氣體。急速充放電特性則是藉由使用含有 $1\text{mol}/\text{L}$ 之 LiPF_6 的乙烯碳酸酯 (EC) / 二甲基碳酸酯 (DMC) = 3/7 (體積比) 之三極電池來做評價。從初次到第 4 次為止是進行以 0.2C 的充放電，在第 5 次循環的充電時，進行以 4C 的充電，測定電位達到 4mV 為止的充電容量。

(實施例 2)

取代實施例 1 的 100 重量份的石油焦炭，除了使用 75 重量份的石油焦炭以及 25 重量份的人造石墨粉之外，藉由與實施例 1 相同的材料以及步驟，得到石墨化方塊，將

之粉碎、調整粒度，做成平均粒徑為 $22.66\mu\text{m}$ ，最大粒徑為 $62.2\mu\text{m}$ 。與實施例 1 同樣地，製作負極電極板以及三極電池，進行與實施例 1 相同的試驗。

（實施例 3）

取代實施例 1 的 100 重量份的石油焦炭，除了使用 100 重量份的生瀝青焦炭，黏結劑設定為 60 重量份，以及最終的石墨化溫度設定為 2400°C 之外，與實施例 1 相同地粉碎、調整粒度，做成平均粒徑為 $23.3\mu\text{m}$ ，最大粒徑為 $74.0\mu\text{m}$ 的粉體。使用此粉體，製作負極電極板以及三極電池，進行與實施例 1 相同的試驗。

（實施例 4）

取代實施例 1 的 100 重量份的石油焦炭，除了使用 75 重量份的瀝青焦炭以及 25 重量份的煤煙之外，與實施例 1 相同地粉碎、調整粒度，做成平均粒徑為 $25.6\mu\text{m}$ ，最大粒徑為 $74.0\mu\text{m}$ 的粉體。使用此粉體，製作負極電極板以及三極電池，進行與實施例 1 相同的試驗。

（實施例 5）

將在實施例 1 之中的最終石墨化溫度設定為 2900°C ，得到石墨化方塊，將之粉碎、調整粒度，相對於 100 重量份的所得到的粉體，以乾式的方法混合 30 重量份的聚乙烯醇，將之在 1000°C 之下燒成，再將所得到的燒成物予以

粉碎、調整粒度得到含浸、被覆低結晶碳的粉體，其平均粒徑為 $27.1\mu\text{m}$ ，最大粒徑為 $88.0\mu\text{m}$ 。將之與實施例 1 同樣地製作負極電極板以及三極電池，進行與實施例 1 相同的試驗。

（實施例 6）

取代實施例 1 的 100 重量份的石油焦炭，除了使用 100 重量份的煤系針狀焦炭以外，藉由與實施例 1 相同的步驟，得到平均粒徑為 $53.5\mu\text{m}$ ，最大粒徑為 $88.0\mu\text{m}$ 的粉體。以與實施例 1 同樣的步驟，得到負極電極板以及三極電池，進行與實施例 1 相同的試驗。

（比較例 1）

將在實施例 1 之中所使用的平均粒徑調整為 $8\mu\text{m}$ 的石油焦炭（碳質骨材），原封不動地以石墨化爐在 2800°C 之下進行熱處理，使用此粉體，製作負極電極板以及三極電池，進行與實施例 1 相同的試驗。

（比較例 2）

除了設定黏結劑的份數為 45 重量份以外，與實施例 1 同樣地進行成形、燒成、石墨化，得到負極用碳材料。由此負極用碳材料所構成的燒成方塊很脆，為工程上難以取用者。使用此材料予以粉碎、調整粒度之後，與實施例 1 同樣地製作負極電極板以及三極電池，進行與實施例 1 相

同的試驗。

(比較例 3)

除了設定黏結劑的份數為 20 重量份以外，與實施例 2 同樣地進行成形、燒成、石墨化，得到負極用碳材料。由此負極用碳材料所構成的燒成方塊很脆，為工程上難以取用者。使用此予以粉碎、調整粒度之後，與實施例 1 同樣地製作負極電極板以及三極電池，進行與實施例 1 相同的試驗。

(比較例 4)

在實施例 5，將最終石墨化溫度改為設定在 3000℃，得到石墨方塊，將之粉碎、調整粒度，並不施予含浸、被覆低結晶性碳，得到粉末，與實施例 1 同樣地製作負極電極板以及三極電池，進行與實施例 1 相同的試驗。

(比較例 5)

在實施例 5，將最終石墨化溫度改為設定在 3000℃，得到石墨方塊，將之粉碎、調整粒度，並不施予含浸、被覆低結晶性碳，得到平均粒徑為 4.7 μm 的粉體。以實施例 1 同樣的步驟，製作負極電極板，但是由於變得有需要用到多量的黏結劑，無法製作出均質的負極電極板，且無法進行電池評價。

(比較例 6)

在實施例 5，將最終石墨化溫度改為設定在 3000℃，得到石墨方塊，將之粉碎、調整粒度，並不施予含浸、被覆低結晶性碳，得到平均粒徑為 61.8 μm 的粉體。以實施例 1 同樣的步驟，製作負極電極板，但是由於粗粒很多，在電池的表面上留下很多的條紋狀物無法製作出均一的負極電極板，且無法進行電池評價。

將在以上的實施例 1~6 以及比較例 1~6 之中所使用的負極碳材料的特性值和充放電試驗結果，顯示於表 1。

[表 1]

比較例 6																							
比較例 5																							
比較例 4																							
比較例 3																							
比較例 2																							
比較例 1																							
實施例 6																							
實施例 5																							
實施例 4																							
實施例 3																							
實施例 2																							
實施例 1																							
石油焦炭																							
人造石墨																							
石油焦炭																							
瀝青焦炭																							
煤煙																							
石油焦炭																							
石油系針狀焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							
石油焦炭																							

*1: 有無產生氣體是以初次電流效率在 80%以下者判別為有產生氣體，高於 80%者則判別為沒有產生氣體。

由表 1 很明顯的可以知道，如果使用本發明的鋰離子蓄電池負極用碳材料的話，其急速充放電時的鋰之吸藏量很大，即使在電解液之中含有丙烯碳酸酯的情形中，也可以抑制初次充放電時產生氣體。還有，本發明的含浸低結晶性碳之鋰離子蓄電池負極用碳材料，比起上述鋰離子蓄電池負極用碳材料，更進一步地使得初次充放電時，更少產生氣體，變得可以進行急速充放電。

本發明，在不脫離申請專利範圍的範疇之內的話，可以做變更設計，並不限定於上述實施形態以及實施例。

五、中文發明摘要

發明之名稱：鋰離子蓄電池負極用碳材料，含浸低結晶性碳之鋰離子蓄電池負極用碳材料，負極電極板及鋰離子蓄電池

本發明可以獲得一種初次充放電時很少產生氣體，而且可以急速充放電之鋰離子蓄電池負極用碳材料、含浸低結晶性碳之鋰離子蓄電池負極用碳材料、負極電極板及鋰離子電池。本發明提供一種鋰離子蓄電池負極用碳材料，其係由對碳質骨材配合、捏合混合黏結劑之組成物得到加壓成形體，並進行碳化，將之施以石墨化處理而得到人造石墨塊，再將此人造石墨塊予以粉碎、調整粒度而得，其在於使用波長 532nm 之 Nd:YAG 雷射光之拉曼光譜中，以 D 能帶和 G 能帶之比所定義之 R 值 $= (I_{1360}/I_{1580}) \geq 0.2$ ，於利用學振法所算出之結晶學的參數中，顯示 $d(002) \geq 0.336\text{nm}$ ，而且 $L_c(002) \leq 50\text{nm}$ 的特性。此碳材料使用於鋰離子蓄電池的負極板，並使用在用到此之鋰離子蓄電池。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

十、申請專利範圍

1.一種鋰離子蓄電池負極用碳材料，其特徵為：由對於碳質骨材配合、捏合混合黏結劑之組成物，得到加壓成形體，進行碳化，再將之石墨化處理而得到人造石墨方塊，將此石墨方塊予以粉碎、調整粒度所得到碳材料，具有下述（1）以及（2）之特性：

（1）於使用波長 532nm 之 Nd:YAG 雷射光之拉曼光譜中，以其 D 能帶和 G 能帶之比所定義之 R 值 = $(I_{1360}/I_{1580}) \geq 0.2$ ；

（2）於利用學振法所算出之結晶學的參數中， $d(002) \geq 0.336\text{nm}$ ，而且 $L_c(002) \leq 50\text{nm}$ 。

2.如申請專利範圍第 1 項之鋰離子蓄電池負極用碳材料，其中相對於 100 重量份的碳質骨材，使用 50 重量份以上的黏結劑。

3.如申請專利範圍第 1 項之鋰離子蓄電池負極用碳材料，其中前述加壓成形體係利用冷靜態水壓加壓法所加壓成形者。

4.如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之鋰離子蓄電池負極用碳材料，其中材料中不含有具有石墨化觸媒作用之化合物。

5.如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之鋰離子蓄電池負極用碳材料，其中以 BJH 法解析於 77K 中之氮吸附脫附等溫線所得到的 IUPAC 定義之中孔在 0.03mL/g 以下。

6.如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之鋰離子蓄電池負極用碳材料，其中，前述碳質骨材為含有煤系焙燒焦炭、石油系焙燒焦炭或是生焦炭。

7.如申請專利範圍第 6 項之鋰離子蓄電池負極用碳材料，其中前述煤系焙燒焦炭由複數種類之煤系焙燒焦炭所組成。

8.如申請專利範圍第 6 項之鋰離子蓄電池負極用碳材料，其中前述石油系焙燒焦炭由複數種類之石油系焙燒焦炭所組成。

9.如申請專利範圍第 6 項之鋰離子蓄電池負極用碳材料，其中前述生焦炭由複數種類之生焦炭所組成。

10.如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之鋰離子蓄電池負極用碳材料，其中前述碳質骨材含有人造石墨或是天然石墨。

11.如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之鋰離子蓄電池負極用碳材料，其中其平均粒徑為 $5\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ ，而且最大粒徑在 $100\mu\text{m}$ 以下。

12.如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之鋰離子蓄電池負極用碳材料，其中其比表面積在 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

13.一種含浸低結晶性碳之鋰離子蓄電池負極用碳材料，其特徵為其為在申請專利範圍第 1 項之鋰離子蓄電池負極材料用碳材料的細孔裏含浸・碳化熱可塑性樹脂所得者。

14.如申請專利範圍第 13 項之含浸低結晶性碳之鋰離子蓄電池負極用碳材料，其中以 BJH 法解析於 77K 中之氮吸附脫附等溫線所得到的 IUPAC 定義之中孔在 0.029mL/g 以下。

15.如申請專利範圍第 13 項或第 14 項之含浸低結晶性碳之鋰離子蓄電池負極用碳材料，其中其顯示下述（1）以及（2）之特性：

（1）於使用波長 532nm 之 Nd：YAG 雷射光之拉曼光譜中，以其 D 能帶和 G 能帶之比所定義之 R 值 = $(I_{1360}/I_{1580}) \geq 0.2$ ；

（2）於利用學振法所算出之結晶學的參數中， $d(002) \geq 0.336\text{nm}$ ，而且 $L_c(002) \leq 50\text{nm}$ 。

16.一種負極電極板，其特徵為：將申請專利範圍第 1 項之鋰離子蓄電池負極材料用碳材料和樹脂黏結劑之混合物，塗佈於集電體而形成者。

17.一種負極電極板，其特徵為：將申請專利範圍第 13 項之含浸低結晶性碳之鋰離子蓄電池負極材料用碳材料和樹脂黏結劑之混合物，塗佈於集電體而形成者。

18.一種鋰離子蓄電池，其特徵為具備申請專利範圍第 16 項或第 17 項之負極電極板。

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(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