



(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 I853625 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：112124103

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 28 日

(51)Int. Cl. : H01M4/133 (2010.01)

H01M4/583 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2022/06/29

日本

2022-104551

(71)申請人：日商杰富意化學股份有限公司 (日本) JFE CHEMICAL CORPORATION (JP)

日本

日商杰富意鋼鐵股份有限公司 (日本) JFE STEEL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：奧村友輔 OKUMURA, YUSUKE (JP)；須藤幹人 SUTO, MIKITO (JP)；小林輝
KOBAYASHI, HIKARU (JP)；伏脇祐介 FUSHIWAKI, YUSUKE (JP)；古谷亜斗
夢 FURUYA, ATOMU (JP)；芳賀太 HAGA, RYUTA (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 104105661A

CN 104114488A

CN 112534000A

US 5587255A

US 2009/0220863A1

WO 2019/163851A1

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：2 共 36 頁

(54)名稱

非石墨化性碳、鋰離子二次電池用負極及鋰離子二次電池

(57)摘要

本發明提供具有高放電容量的非石墨化性碳、鋰離子二次電池用負極及鋰離子二次電池。本發明係一種非石墨化性碳，其以小角度 X 射線散射測定，藉由紀尼埃(Guinier)解析求得的於散射向量 q 之範圍 0.30nm^{-1} 以上且 0.40nm^{-1} 以下的紀尼埃半徑 R_{g1} ，係 3.00nm 以上且 5.80nm 以下，於散射向量 q 之範圍 2.05nm^{-1} 以上且 2.85nm^{-1} 以下的紀尼埃半徑 R_{g2} ，係 0.35nm 以上且 0.57nm 以下，並且以 X 射線繞射求得的(002)面之平均晶格面間隔 d_{002} ，係 0.365nm 以上且 0.375nm 以下。



I853625

【發明摘要】

【中文發明名稱】

非石墨化性碳、鋰離子二次電池用負極及鋰離子二次電池

【英文發明名稱】

NON-GRAPHITIZABLE CARBON, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

【中文】

本發明提供具有高放電容量的非石墨化性碳、鋰離子二次電池用負極及鋰離子二次電池。本發明係一種非石墨化性碳，其以小角度 X 射線散射測定，藉由紀尼埃 (Guinier) 解析求得的於散射向量 q 之範圍 0.30nm^{-1} 以上且 0.40nm^{-1} 以下的紀尼埃半徑 R_g1 ，係 3.00nm 以上且 5.80nm 以下，於散射向量 q 之範圍 2.05nm^{-1} 以上且 2.85nm^{-1} 以下的紀尼埃半徑 R_g2 ，係 0.35nm 以上且 0.57nm 以下，並且以 X 射線繞射求得的 (002) 面之平均晶格面間隔 d_{002} ，係 0.365nm 以上且 0.375nm 以下。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

非石墨化性碳、鋰離子二次電池用負極及鋰離子二次電池

【英文發明名稱】

NON-GRAPHITIZABLE CARBON, NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

【技術領域】

【0001】本發明係關於非石墨化性碳、鋰離子二次電池用負極及鋰離子二次電池。

【先前技術】

【0002】近年來，由於對於地球環境保護的世界性認識提高，為了減少化石燃料之使用及降低CO₂排放量，利用可再生能源的發電漸漸普及。以太陽能發電、風力發電等產生的可再生能源，由於時間帶、季節、氣候等而輸出容易受到影響，故藉由活用用以抑制輸出變動之電力儲能系統(Energy Storage System，以下亦稱作ESS)，以達到電力供給之穩定化。為了電力儲能系統而需要大規模蓄電池，故每單位體積及質量之能量密度高，且能夠小型化的鋰離子二次電池(LIB)正受到注目。現今，一般而言使用

碳材料作為鋰離子二次電池之負極材。除了碳以外，具有高能量密度的 Si、Sn、Ti、V 等金屬或金屬氧化物之鋰鹽、碳與金屬之混合材料等正處於研究階段。

【0003】碳材料之中，由於石墨系之材料一般而言具有高容量而被廣泛使用在行動裝置用電子設備等，但就 ESS 用途而言，具有高充放電容量及週期特性的非石墨化性碳材料為合適。特別是，與混合動力車用電池等不同，ESS 用途中強烈需要高放電容量、為了進行小型化的高體積容量、及能夠長時間重複充放電的壽命特性。

【0004】關於作為鋰離子二次電池之負極材料之非石墨化性碳，其特徵為由無配向之石墨烯層單元構成，相較於石墨材料，具有較高的 c 軸長及較小的微晶徑，石墨烯層單元之間具有細孔。由於這些結構特徵，不僅是層間，細孔亦可以吸藏 Li，故可得知相較於石墨之理論容量 372mAh/g，非石墨化性碳具有較高放電容量。此外，由於 c 軸長係大，伴隨 Li 之去插入的體積變化亦小，壽命特性亦優良。

有關非石墨化性碳，例如，專利文獻 1 揭示藉由將碳質材料之小角度 X 射線散射之散射強度 $I_{s(0)}$ 設為特定的範圍，可得到具有高摻雜-去摻雜量的二次電池(請求項 1、段落 0008、0019)。

專利文獻 2 揭示在車載用途中，顯示良好的充放電容量以及低電阻，對於氧化劣化具有良好的耐性、作為非水電解質二次電池之負極中使用的碳質材料，將該碳質材料

之平均粒徑、比表面積等設為特定的範圍等(請求項1、段落0006、0007)。

專利文獻3中，針對作為鈉二次電池之負極所使用的碳材料，規定在X射線小角度散射圖譜中於特定的波數範圍之散射強度之斜率A等(段落0079、0100~0107)。

關於碳材料之製備，專利文獻4中揭示一種非水溶劑二次電池負極用碳材料，係藉由在氟化氫・三氟化硼之存在下，使縮合多環式烴或含有其的物質聚合而得到前驅瀝青或是焦油並予以改質而製造100%光學等向性之改質瀝青，將其予以不熔化處理後，進行煅燒而製得。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本特開平7-320740號公報

[專利文獻2]日本專利第6245412號公報

[專利文獻3]國際公開第2014/157125號

[專利文獻4]日本特開平10-083814號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】但是，專利文獻1之碳材料，係注目於散射向量 q 於 0.1256nm^{-1} 至 0.2083nm^{-1} 之範圍的紀尼埃圖之縱軸截距，不能得到ESS用途所需要的高放電容量。

專利文獻2之碳材料，亦係需要作為車載用途之特

性，在以 ESS 用途使用之情形下不能得到充分的放電容量。此外，平均粒徑及比表面積也不能獨立地控制，故難以將各者設定在特定的範圍，根據粒子之形狀而特性有變化之可能性。

專利文獻 3 之碳材料係關於鈉離子二次電池，僅控制所記載之在 X 射線小角度散射中之散射向量 q 於 0.6nm^{-1} 至 1.8nm^{-1} 之波數範圍、並非紀尼埃圖的接近直線之斜率，難以在鋰離子二次電池得到高放電容量。

專利文獻 4 之碳材料，不能得到 ESS 用途所需要的高放電容量。

【0007】因此，本發明係以提供具有高放電容量的非石墨化性碳、鋰離子二次電池用負極及鋰離子二次電池為目的。

[解決課題之手段]

【0008】本案發明人們，為了解決上述課題，針對具有高放電容量的非石墨化性碳材料進行了潛心研究之結果，揭曉了具規定之結構的非石墨化性碳具有高放電容量。

本發明係基於上述見解者，具體而言係藉由採用下述構成來解決上述課題。

【0009】亦即，本發明提供以下 [1]~[5]。

[1] 一種非石墨化性碳，其以小角度 X 射線散射測定，藉由紀尼埃 (Guinier) 解析求得的於散射向量 q 之範圍

0.30nm^{-1} 以上且 0.40nm^{-1} 以下的紀尼埃半徑 R_g1 ，係 3.00nm 以上且 5.80nm 以下，

於上述散射向量 q 之範圍 2.05nm^{-1} 以上且 2.85nm^{-1} 以下的紀尼埃半徑 R_g2 ，係 0.35nm 以上且 0.57nm 以下，並且

以X射線繞射求得的(002)面之平均晶格面間隔 d_{002} ，係 0.365nm 以上且 0.375nm 以下。

[2] 如[1]之非石墨化性碳，其平均粒徑係 $20\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下。

[3] 如[1]或[2]之非石墨化性碳，其真比重係 1.45 以上且 1.58 以下。

[4] 一種鋰離子二次電池用負極，其含有如[1]~[3]中任一項之非石墨化性碳。

[5] 一種鋰離子二次電池，其具有如[4]之鋰離子二次電池用負極。

[發明之效果]

【0010】根據本發明，可以提供具有高放電容量的非石墨化性碳、鋰離子二次電池用負極及鋰離子二次電池。

【圖式簡單說明】

【0011】

[圖1]為表示實施例4及比較例3之非石墨化性碳之散射強度 $\Delta\text{intensity}$ (Δ 強度)之自然對數與散射向量 q 的平方之關係之圖。

[圖2]為實施例及比較例中為了評價電池特性而製作的評價電池之剖面圖。

【實施方式】

【0012】在本說明書中，使用「~」表示範圍時，其範圍包含「~」之兩端。例如，所謂A~B之範圍，包含A及B。

【0013】

[非石墨化性碳]

本發明之非石墨化性碳(本發明之碳)，係一種非石墨化性碳，其以小角度X射線散射測定，藉由紀尼埃解析求得的於散射向量 q 之範圍 0.30nm^{-1} 以上且 0.40nm^{-1} 以下的紀尼埃半徑 R_g1 ，係 3.00nm 以上且 5.80nm 以下，

於上述散射向量 q 之範圍 2.05nm^{-1} 以上且 2.85nm^{-1} 以下的紀尼埃半徑 R_g2 ，係 0.35nm 以上 0.57nm 以下，並且

以X射線繞射求得的(002)面之平均晶格面間隔 d_{002} ，係 0.365nm 以上且 0.375nm 以下。

【0014】

<小角度X射線散射>

«紀尼埃半徑 R_g1 »

一般而言，使用粒子作為試料時之利用小角度X射線散射分析所得的散射強度，係由從粒子之複數的細孔、粒子表面形狀之散射的疊加而得者。

此外，於散射向量 q 之範圍係 0.30nm^{-1} 以上、 0.40nm^{-1}

以下之情形的散射，主要是由從粒子表面形狀之散射所致者。於上述散射向量 q 之範圍的利用紀尼埃解析而求得的紀尼埃半徑 R_g1 (以下亦將其稱作「 R_g1 」)中，包含粒徑或粒子形狀、比表面積、粒子表層之細孔或粒子之粗糙度等資訊。在粒徑大、比表面積小、表層之細孔小、粒子之粗糙度小之情形下， R_g1 容易變小。

散射向量 q 係以下述式表示。

散射向量 $q=4\pi\sin\theta/\lambda$ (θ : 散射角、 λ : X射線之波長)

本發明之碳，由於 R_g1 係3.00nm以上且5.80nm以下，係對於製作電極(特別是負極)為最適合的粒子形狀，可以得到高放電容量，充放電效率優良。

R_g1 未達3.00nm之情形，則粒徑過大、或粒子表面變得平滑，電極之塗布變難。 R_g1 超過5.80nm之情形，則粒徑過小，或粒子之表面積增加，無法厚塗布電極。此外，粒子表面之反應面積增加而充放電效率降低。

就可以得到更高放電容量，充放電效率優良之觀點而言， R_g1 宜為4.20nm以上。

就可以維持充放電效率之觀點而言， R_g1 宜為5.70nm以下。

【0015】

• R_g1 之控制

就 R_g1 之控制而言，例如，藉由將非石墨化性碳之原料予以交聯處理、不熔化處理而得到不熔化處理品，並將其予以粉碎處理、煅燒，藉由調整粒徑、粒子形狀、比表

面積、表面粗糙度等而可以將 R_g1 控制在上述規定之範圍。特別是，藉由將不熔化設為多段處理以使粒子內部之氧化度均質化，可以將本發明中的紀尼埃半徑 R_g1 控制在規定之範圍。進而，調整粉碎處理條件，因應需要由粉碎處理後之非石墨化性碳之中，去除不要的微粉、粗大粉、特異形狀之粒子、將經各自之粉碎處理條件粉碎後的2種類以上之非石墨化性碳混合，亦可以將本發明中的紀尼埃半徑 R_g1 控制在規定之範圍。

【0016】

《紀尼埃半徑 R_g2 》

一般而言，使用粒子作為試料並進行小角度X射線散射分析，於散射向量 q 之範圍係 2.05nm^{-1} 以上且 2.85nm^{-1} 以下之情形的散射主要是由從粒子內之細孔的散射所致者。上述散射向量 q 之範圍中利用紀尼埃解析求得的紀尼埃半徑 R_g2 (以下亦將其稱作「 R_g2 」) 中，包含關於粒子內之細孔之尺寸之資訊。在本發明中， R_g2 相當於非石墨化性碳內存在的細孔之迴轉半徑。

本發明之碳，由於 R_g2 係 0.35nm 以上且 0.57nm 以下，具有許多對於伴隨充放電而吸藏釋出 Li 而言最適合的細孔，可以得到高放電容量，放電容量及充放電效率優良。

R_g2 超過 0.57nm 之情形，則由於具有許多大的細孔故充放電效率優良，但可以補足 Li 的尺寸之細孔少而放電容量變小。 R_g2 未達 0.35nm 之情形，則可以補足 Li 的尺寸之細孔變多而充電容量優良，但經補足的 Li 變得難以釋出，

第 112124103 號

充電效率降低。

考量可以得到更高放電容量，充放電效率優良之理由， R_{g2} 宜為0.38nm以上且0.50nm以下。

【0017】

• R_{g2} 之控制

就 R_{g2} 之控制而言，例如，將非石墨化性碳之原料予以交聯處理、不熔化處理、粉碎處理、煅燒之情形，特別是，利用將不熔化設為多段處理而使粒子內部之氧化度均勻化，藉此可以將 R_{g2} 控制在上述規定之範圍。進而，藉由將煅燒溫度設為600~850℃，可以控制對於Li之吸藏釋出有效的 R_{g2} 。此外，除了上述處理之外，藉由鹼處理等，亦可以控制 R_{g2} 。就成本之觀點而言，宜藉由煅燒溫度來控制 R_{g2} 。

【0018】

• 紀尼埃半徑 R_{g1} 、 R_{g2} 之算出

關於本發明之碳，可以藉由小角度X射線散射來求得紀尼埃半徑 R_{g1} 、 R_{g2} 。藉由按以下方式測定小角度X射線散射、進行紀尼埃解析，可以算出紀尼埃半徑 R_{g1} 、 R_{g2} 。

小角度X射線散射之測定，係於以下條件進行。

射束線：Spring8 BL08 B2-SAXS

能量：12.4keV

檢測器：PILATUS3-S-1M

相機長：558mm

第 112124103 號

【0019】按以下程序進行小角度X射線散射測定。

測定放入毛細管的樣本之散射，將二維數據予以圓周平均而一維化，並設為散射向量 $q(\text{nm}^{-1})$ 之函數的散射強度 Int.sample 。此外，測定只有毛細管之散射，將二維數據予以圓周平均而一維化並設為散射向量 $q(\text{nm}^{-1})$ 之函數的散射強度 Int.blank 。

用下式(1)求得樣本之透射率 T_{sample} ，用下式(2)求得只有毛細管之透射率 T_{blank} 。此處，式(1)、式(2)中之各參數如下。另外，入射X射線強度係於試料上流的離子腔進行測定，透射X射線強度係於試料下流的射束阻檔器(Beam stopper)之PIN二極體進行測定。

$I_{0\text{sample}}$ ：毛細管+樣本之入射X射線強度

$I_{1\text{sample}}$ ：毛細管+樣本之透射X射線強度

$I_{0\text{blank}}$ ：只有毛細管之入射X射線強度

$I_{1\text{blank}}$ ：只有毛細管之透射X射線強度

$I_{0\text{air}}$ ：只有空氣之入射X射線強度

$I_{1\text{air}}$ ：只有空氣之透射X射線強度

$I_{0\text{dark}}$ ：離子腔之暗電流

$I_{1\text{dark}}$ ：PIN二極體之暗電流

【數1】

$$T_{\text{sample}} = \frac{(I_{1\text{sample}} - I_{1\text{dark}})}{(I_{0\text{sample}} - I_{0\text{dark}})} \div \frac{(I_{1\text{air}} - I_{1\text{dark}})}{(I_{0\text{air}} - I_{0\text{dark}})} \quad \text{式(1)}$$

$$T_{\text{blank}} = \frac{(I_{1\text{blank}} - I_{1\text{dark}})}{(I_{0\text{blank}} - I_{0\text{dark}})} \div \frac{(I_{1\text{air}} - I_{1\text{dark}})}{(I_{0\text{air}} - I_{0\text{dark}})} \quad \text{式(2)}$$

進一步使用下式，算出自樣本之散射強度 $\Delta intensity$ (Δ 強度)。

$$\Delta intensity = \text{Int.sample} / T_{\text{sample}} - \text{Int.blank} / T_{\text{blank}}$$

【0020】自樣本之散射強度 $\Delta intensity$ (Δ 強度) 係散射向量 q 之函數，藉由進行紀尼埃解析而可以算出紀尼埃半徑 R_g1 、 R_g2 。紀尼埃解析，係指以縱軸 $\ln \Delta intensity$ (Δ 強度)、橫軸 q^2 作圖，從直線區域之斜率算出紀尼埃半徑之方法。散射向量 q 之範圍 0.30 nm^{-1} 以上且 0.40 nm^{-1} 以下之斜率相當於 $-1/3 R_g1^2$ ，散射向量 q 範圍 2.05 nm^{-1} 以上 2.85 nm^{-1} 以下之斜率相當於 $-1/3 R_g2^2$ 。由此可以求得紀尼埃半徑 R_g1 、 R_g2 。

圖 1(a)、(b) 中表示實施例 4、比較例 3 之紀尼埃解析之例。

圖 1(a)、(b)，係表示實施例 4 及比較例 3 之非石墨化性碳之散射強度 $\Delta intensity$ (Δ 強度) 之自然對數與散射向量 q 的平方之關係的圖(圖表)。圖 1(a)、(b) 中，圖表的縱軸表示 $\ln \Delta intensity$ (Δ 強度)，圖表的橫軸表示 q^2 。各圖表中，如以箭頭所示，虛線表示實施例 4，實線表示比較例 3。

圖 1(a) 中，在散射向量 q 之值係 0.30 nm^{-1} 以上且 0.40 nm^{-1} 以下(散射向量 q 的平方之值係 0.09 nm^{-2} 以上且 0.16 nm^{-2} 以下)之範圍中，關於實施例 4 會得到直線區域，從上述範圍中之上述直線之斜率可以求得實施例 4 之紀尼埃半徑 R_g1 。比較例 3 之紀尼埃半徑 R_g1 亦可以與上述同樣地求得。

圖 1(b) 中，在散射向量 q 之值係 2.05 nm^{-1} 以上且

2.85nm^{-1} 以下 (散射向量 q 的平方之值係 4.20nm^{-2} 以上且 8.12nm^{-2} 以下) 之範圍中，關於實施例 4 會得到直線區域，從上述範圍中之上述直線之斜率可以求得實施例 4 之紀尼埃半徑 R_g2 。比較例 3 之紀尼埃半徑 R_g2 亦可以與上述同樣地求得。

【 0021 】

<(002)面之平均晶格面間隔 d_{002} >

本發明之非石墨化性碳，X射線繞射中之(002)面之平均晶格面間隔 d_{002} (以下，亦簡稱「平均晶格面間隔 d_{002} 」)，係 0.365nm 以上且 0.375nm 以下。

平均晶格面間隔 d_{002} 未達 0.365nm 之情形，Li 之去插入口小而去插入困難，放電容量會降低。此外，伴隨 Li 之去插入，平均晶格面間隔 d_{002} 會重複膨脹收縮，結晶結構會崩壞因此週期壽命降低。平均晶格面間隔 d_{002} 超過 0.375nm 之情形，體積容量會降低。

平均晶格面間隔 d_{002} ，考量可以得到更高放電容量，可以維持週期壽命或體積容量之理由，宜為 0.370nm 以上且 0.374nm 以下。

【 0022 】

・平均晶格面間隔 d_{002} 之控制

控制平均晶格面間隔 d_{002} 之方法沒有特別限定，例如作為非石墨化成碳之原料，可以選擇藉由將其進行煅燒而使平均晶格面間隔 d_{002} 成為規定之範圍者。作為如此之原料，選自例如煤系瀝青(Pitch)、石油系瀝青等瀝青；酚醛

樹脂、呔喃樹脂等樹脂；瀝青與樹脂之混合物等即可，特別是於煤系瀝青，平均晶格面間隔 d_{002} 容易成為規定之範圍，故為較佳。

【0023】

・平均晶格面間隔 d_{002} 之測定

在本發明中，平均晶格面間隔 d_{002} ，係指使用 $\text{CuK}\alpha$ 線作為 X 射線，標準物質使用高純度矽並測定非石墨化性碳之 (002) 面之繞射峰值，由其峰值的位置算出者。算出方法係依循學振法(日本學術振興會第 17 委員會所決定的測定法)，具體而言，係「碳纖維」[大谷杉郎，733-742 頁(1986 年 3 月)，近代編輯社]中記載的方法。

【0024】

(平均粒徑)

本發明之非石墨化性碳之平均粒徑，考量為了高容量目的之厚膜電極而使塗布膜厚穩定而可以厚塗布之理由，宜為平均粒徑 $20\sim 40\mu\text{m}$ 者，較宜為 $25\sim 35\mu\text{m}$ 者。

另外，本發明之非石墨化性碳之平均粒徑，係雷射繞射式粒度分布計之累積度數按體積百分率計為 50% 時之粒徑 (D50)。

【0025】

(比表面積 (BET))

在本發明之非石墨化性碳中，藉由利用氮氣之吸附的 BET 法而求得的比表面積 (BET)，會根據粒徑而有所不同故無法一概而論，但考量抑制與電解液之反應性之理由，

宜為 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以下，較宜為 $1\sim 6\text{m}^2/\text{g}$ 。

【0026】

(真比重)

本發明之非石墨化性碳之真比重，考量其值若高則電極密度會更提升，體積容量會提升之理由，宜為 $1.45\text{g}/\text{cm}^3$ 以上，較宜為 $1.47\text{g}/\text{cm}^3$ 以上，最佳為 $1.49\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。高放電容量，考量可以維持優良的體積容量之理由，真比重宜為 $1.58\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，較宜為 $1.56\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，最佳為 $1.54\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

另外，真比重，可以依循 JIS R7222，使用丁醇，並藉由利用比重瓶的液相置換法而求得。

【0027】

[非石墨化性碳之製造方法]

本發明之非石墨化性碳，例如可以藉由如以下的製造方法得到。另外，為了得到本發明之非石墨化性碳之製造方法，不限於以下方法。

本發明之非石墨化性碳之製造方法，例如，按以下順序具有以下步驟之方法，考量可以得到更高放電容量之理由，為較佳。

[交聯處理步驟]

首先，對於非石墨化性碳之原料施以交聯處理得到交聯處理品。

[不熔化處理步驟]

然後，對於上述交聯處理品施以不熔化處理，得到不

熔化處理品。

[粉碎處理步驟]

然後，對於上述不熔化處理品施以粉碎處理，得到粉碎處理品。

[煅燒步驟]

然後，藉由煅燒上述粉碎處理品，製造非石墨化性碳。

以下，針對各步驟進行說明。

【0028】

[交聯處理步驟]

首先，對非石墨化性碳之原料(以下，亦簡稱「原料」。)施以交聯處理，得到交聯處理品。

此處，本發明之碳之製造方法中使用的原料，可以選擇藉由進行煅燒(後述)而使平均晶格面間隔 d_{002} 成為本發明之上述規定之範圍者。原料，選自由例如煤系瀝青、石油系瀝青等瀝青；酚醛樹脂、呋喃樹脂等樹脂；瀝青與樹脂之混合物等即可，特別是於煤系瀝青，平均晶格面間隔 d_{002} 容易成為規定之範圍，為較佳。

【0029】對於上述之原料施以交聯處理之方法，例如可舉例：利用送風(Air blowing)反應之方法；利用氧化性氣體(空氣、氧、臭氧)之乾式法；利用硝酸、硫酸、次氯酸、混酸等之水溶液之濕式法等，其中，宜為利用送風反應之方法。

【0030】送風反應，係藉由加熱上述之原料，吹入氧

化性氣體(例如、空氣、氧、臭氧、此等之混合物)而使軟化點上昇之反應。若藉由送風反應，可以得到具有例如200℃以上之高軟化點之交聯處理品(例如，氣煉瀝青(Air blown pitch))。

【0031】另外，根據日本特開平9-153359號公報，已知送風反應係液相狀態下之反應，相較於固相狀態下之交聯處理，氧原子幾乎沒有摻入到碳材料中。

在送風反應中，會進行以氧化性脫水反應為主體的反應，藉由聯苯型之交聯鍵結而進行聚合。並且，藉由其後之不熔化、煅燒(後述)，據認為可得到具有該交聯部分為主的無配向性三維結構，且殘存有大量吸藏鋰的空隙之非石墨化性碳。

【0032】送風反應之條件沒有特別限定，考量若溫度過高則會產生介相(Mesophase)，若低則反應速度變慢之理由，反應溫度，宜為280~420℃，較宜為320~380℃。此外，氧化性氣體之吹入量，就壓縮空氣而言，瀝青每1000g宜為0.5~15L(公升)/分鐘，較宜為1.0~10L/分鐘。反應壓力，可以係常壓、減壓、加壓中任一者，沒有特別限定。

【0033】藉由如此之交聯處理而得到的氣煉瀝青等交聯處理品之軟化點，考量不熔化處理之容易性，宜為200~400℃，較宜為250~350℃。

【0034】另外，針對得到的交聯處理品，在施以不熔化處理前，亦可以使用霧化器(Atomizer)等進行粗粉碎。

【 0035】**[不 熔 化 處 理 步 驟]**

然後，對於氣煉瀝青等上述交聯處理品施以不熔化處理，得到不熔化處理品(例如，不熔化瀝青)。不熔化處理係於固相狀態進行的一種交聯處理(氧化處理)，藉此，交聯處理品之結構中會有氧摻入，藉由進一步進行交聯，於高溫難以熔融。

【 0036】 不熔化處理之方法沒有特別限定，例如可舉例：利用氧化性氣體(空氣、氧)之乾式法；利用硝酸、硫酸、次氯酸、混酸等之水溶液之濕式法等，其中，宜為利用氧化性氣體之乾式法。

【 0037】 不熔化處理之處理溫度，需要選擇交聯處理品之軟化點以下。此外，以批次式進行之情形之昇溫速度，就更防止熔合之觀點而言，宜為5~100℃/小時，較宜為10~50℃/小時。

【 0038】 不熔化處理之次數，為了可以得到更高放電容量，且得到非石墨化性碳之穩定的特性，就使粒子內部之氧化度均勻化、均質化之觀點而言，宜分成2次以上。

【 0039】 不熔化處理中之其他的處理條件沒有特別限定，例如，氧化性氣體之吹入量，就每1000g之壓縮空氣而言宜為1.0~20L/分鐘，較宜為2.0~10L/分鐘。反應壓力，可以係常壓、減壓、加壓中任一者，沒有特別限定。

【 0040】 藉由不熔化處理得到的不熔化處理品之氧量，考量防止煅燒時之熔合之理由，宜為3~20質量%，較

宜為5~15質量%。

【0041】

[粉碎處理步驟]

然後，對於不熔化瀝青等上述不熔化處理品，施以粉碎處理，得到粉碎處理品(粉碎處理後之不熔化處理品)。調整粉碎處理條件，因應需要由粉碎處理後之不熔化處理品之中去除不要的微粉、粗大粉、特異的形狀之粒子，藉此可以將本發明之紀尼埃半徑 R_g1 控制在規定之範圍。將經各自之粉碎處理條件粉碎的2種類以上之不熔化處理品混合，亦可以將本發明之紀尼埃半徑 R_g1 控制在規定之範圍。

【0042】此時，粉碎處理品(粉碎處理後之不熔化處理品)之平均粒徑，宜為粉碎成20~40 μm ，較宜為粉碎成25~35 μm 。

另外，此處所謂平均粒徑，係指雷射繞射式粒度分布計之累積度數按體積百分率計為50%時之粒徑(D50)。

【0043】粉碎處理中使用的粉碎機沒有特別限定，可以使用習知公知之方法，例如可舉例：噴射研磨機、針磨機(Pin Mill)、球磨機、鎚磨機、輥磨機、振動磨機等。

使用此等粉碎機之情形，係以使粉碎處理後之不熔化處理品之平均粒徑成為上述範圍之方式來設定其粉碎條件。

【0044】

[煅燒]

然後，藉由將上述粉碎處理品在例如減壓或氮等惰性氣體環境中進行煅燒，可以得到非石墨化性碳。煅燒中之到達溫度(煅燒溫度)，就得到更高放電容量之觀點而言，宜為 $600\sim 900^{\circ}\text{C}$ ，較宜為 $650\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。此時、昇溫速度，宜為 $50\sim 150^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ ，較宜為 $80\sim 120^{\circ}\text{C}/\text{小時}$ 。

【0045】

[鋰離子二次電池用負極]

本發明之鋰離子二次電池用負極(本發明之負極)，係含有本發明之非石墨化性碳(本發明之碳)的鋰離子二次電池用之負極。

本發明之負極，藉由含有本發明之碳，而可以具有高放電容量。

【0046】本發明之負極，除了含有本發明之非石墨化性碳以外沒有特別限定。

本發明之負極之製造方法，例如可舉例：製備含有本發明之非石墨化性碳及黏合劑的負極合劑塗料，將上述負極合劑塗料塗布在集電體之單面或兩面而形成負極合劑層，藉此製造本發明之負極之方法。

上述黏合劑，宜為對於電解質具有化學穩定性、電化學穩定性者。作為黏合劑，可以使用例如聚偏二氟乙烯、羧甲基纖維素(CMC)、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)等。

上述負極合劑塗料，可以更含有例如除了本發明之非石墨化性碳以外之碳材料、石墨作為活性材料；碳黑、碳纖維作為導電劑；溶劑。

本發明之非石墨化性碳之含量，宜設為負極合劑全部量中約1~20質量%。

本發明之負極中使用的集電體沒有特別限定。集電體之形狀，例如，可舉例：箔狀；篩孔(Mesh)、擴張金屬板(Expanded metal)般的網狀。集電體之材質，例如，可舉例：銅、不鏽鋼、鎳。

【0047】

[鋰離子二次電池]

本發明之鋰離子二次電池(本發明之電池)，係具有本發明之鋰離子二次電池用負極(本發明之負極)的鋰離子二次電池。

本發明之電池，藉由具有本發明之負極，而可以具有高放電容量。

本發明之鋰離子二次電池，除了使用本發明之負極以外沒有特別限定，關於負極以外之其他電池構成要素，可以依一般的鋰離子二次電池之要素為準。

鋰離子二次電池，通常係以負極、正極及非水電解液作為主要的電池構成要素，正極、負極係各自由能夠吸藏鋰離子的物質(作為層狀化合物)或化合物、團簇(Cluster)構成，充放電過程中之鋰離子之出入係在層間進行。其為在充電時鋰離子會被摻雜(Doping)到負極中，在放電時進行從負極去摻雜之電池機構。

【0048】

[負極]

本發明之鋰離子二次電池所具有的負極，只要是本發明之負極則沒有特別限制。

【0049】

[正極]

正極之材料(正極活性材料)，宜選擇能夠摻雜/去摻雜充分量的鋰離子者。如此的正極活性材料，例如可舉例：過渡金屬氧化物、過渡金屬硫屬化物、釩氧化物及此等的含有鋰之化合物、通式 $M_x Mo_6 S_{8-y}$ (式中 X 係 $0 \leq X \leq 4$ 、 Y 係 $0 \leq Y \leq 1$ 之範圍之數值， M 表示過渡金屬等金屬) 表示的謝夫爾相 (Chevrel phase) 化合物、磷酸鐵鋰、活性碳、活性碳纖維等。此等可以單獨使用1種，亦可以併用2種以上。例如，正極中亦可添加碳酸鋰等碳酸鹽。

【0050】含有鋰之過渡金屬氧化物係鋰與過渡金屬之複合氧化物，亦可以係鋰與2種類以上之過渡金屬經過固溶者。含有鋰之過渡金屬氧化物，具體而言，係以 $LiM(1)_{1-p}M(2)_pO_2$ (式中 P 係 $0 \leq P \leq 1$ 之範圍之數值， $M(1)$ 、 $M(2)$ 係由至少一種過渡金屬元素構成)、或 $LiM(1)_{2-q}M(2)_qO_4$ (式中 Q 係 $0 \leq Q \leq 1$ 之範圍之數值， $M(1)$ 、 $M(2)$ 係由至少一種過渡金屬元素構成) 來表示。此處， M 所示之過渡金屬元素，可舉例：Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In、Sn等，宜為Co、Fe、Mn、Ti、Cr、V、Al。

如此的含有鋰之過渡金屬氧化物，可以藉由將例如Li、過渡金屬之氧化物或鹽類作為起始原料，將此等起始原料因應組成進行混合，在氧氣環境下於600~1000℃之溫

度範圍進行煅燒來得到。另外，起始原料不限定為氧化物或鹽類，從氫氧化物等亦能夠合成。

【0051】使用如此的正極材料形成正極之方法，係藉由將由例如正極材料、黏合劑及導電劑構成的糊狀之正極合劑塗料塗布在集電體之單面或兩面來形成正極合劑層。黏合劑，可以使用已示例於負極者。導電劑，可以使用例如微粒之碳材料、纖維狀之碳材料、石墨、碳黑、VGCF(氣相成長碳纖維)。集電體之形狀沒有特別限定，可使用與負極為同樣形狀者。集電體之材質，通常可以使用鋁、鎳、不鏽鋼箔等。

【0052】在形成上述之正極時，可以適當使用習知公知之導電劑、結著劑等各種添加劑。

【0053】

[電解質]

電解質，可使用含有 LiPF_6 、 LiBF_4 等鋰鹽作為電解質鹽的通常之非水電解質。

非水電解質，可以係液系之非水電解液，亦可以係固體電解質、凝膠電解質等高分子電解質。

【0054】在設為液系之非水電解質液之情形，作為非水溶劑，可以使用碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二甲酯等非質子性有機溶劑。

【0055】在設為高分子電解質之情形，包含經塑化劑(非水電解液)膠凝後的聚合物基質(Polymer matrix)。該聚合物基質，可以單獨地或混合使用聚環氧乙烷或其交聯體

等醚系高分子、聚甲基丙烯酸酯系、聚丙烯酸酯系、聚偏二氟乙烯或偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物等氟系高分子等，其中，就氧化還原穩定性等觀點而言，宜為氟系高分子。

構成高分子電解質中含有的塑化劑(非水電解液)的電解質鹽、非水溶劑，可以使用可用於液系之電解液者。

【0056】在本發明之鋰離子二次電池中，通常可以使用聚丙烯、聚乙烯之微多孔體或將此等製成層結構者；不織布等之隔離膜。

本發明之鋰離子二次電池亦能夠使用凝膠電解質。此情形，將例如含有本發明之非石墨化性碳的負極、凝膠電解質、正極依上述順序予以疊層，並收容在電池外裝材內藉此構成。

本發明之鋰離子二次電池之結構為任意，針對其形狀、形態並無特別限定，可以任意地選自例如圓筒型、方型、鈕扣型。

[實施例]

【0057】以下，列舉實施例具體地說明本發明。惟，本發明並不受限於以下所說明的實施例。

【0058】

[非石墨化性碳]

<實施例 1>

在附有錨型攪拌裝置的高壓釜中，裝入煤系無QI瀝青

(QI：0.1~0.5質量%、軟化點：82.5℃)1000g，在氮氣流下加熱至350℃後，將壓縮空氣一邊以5L/分鐘流通一邊吹入瀝青中，於350℃加熱2小時，藉此實施利用送風反應的交聯處理。然後，冷卻至室溫，取出內容物(氣煉瀝青)。

然後，藉由施以將取出的氣煉瀝青以霧化器進行粗粉碎後，放入旋轉式的爐，將壓縮空氣一邊以5L/分鐘流通一邊以20℃/小時昇溫後，於200℃保持1小時(第1次不熔化處理)，然後將溫度一次降低，再次昇溫至250℃，保持5小時(第2次不熔化處理)之不熔化處理，得到不熔化瀝青。

對於得到的不熔化瀝青，使用噴射研磨機(FS-4，SEISHIN ENTERPRISE公司製)，以粉碎物之平均粒徑成為20~30 μ m之條件施以粉碎處理。

然後，將施以了上述粉碎處理的不熔化瀝青100g放入石墨製之有蓋容器，在氮氣流下，以100℃/小時之昇溫速度昇溫至煅燒溫度850℃，於850℃進行2小時之煅燒，得到碳粉末。

【0059】

<實施例2~5>

實施例2~5中，使煅燒溫度與實施例1不同(關於煅燒溫度係參照第1表之「煅燒溫度」欄)，除此之外以與實施例1同樣的方式得到碳粉末。

【0060】

<比較例1>

在附有錨型攪拌裝置的高壓釜中，裝入煤系無QI瀝青(QI：0.1~0.5質量%、軟化點：82.5℃)1000g，在氮氣流下加熱至350℃後，將壓縮空氣一邊以5L/分鐘流通一邊吹入瀝青中，於350℃加熱2小時，藉此施以利用送風反應的交聯處理。然後，冷卻至室溫，取出內容物(氣煉瀝青)。

然後，將取出的氣煉瀝青以霧化器進行粗粉碎後，放入旋轉式的爐，將壓縮空氣一邊以5L/分鐘流通一邊以20℃/小時昇溫後，於200℃保持1小時，然後將溫度一次降低，再次昇溫至250℃，於250℃保持5小時來施以不熔化處理，藉此得到不熔化瀝青。

將得到的不熔化瀝青100g不施以粉碎處理而直接放入石墨製之有蓋容器，在氮氣流下，以100℃/小時之昇溫速度昇溫至950℃，於950℃進行2小時之煅燒後，以與實施例1相同的條件施以粉碎處理，得到碳粉末。

【0061】

<比較例2>

比較例2中，使煅燒溫度與比較例1不同(參照第1表之「煅燒溫度」欄)，除此之外係以與比較例1同樣的方式得到碳粉末。

<比較例3>

比較例3中，使煅燒溫度及煅燒後之粉碎條件與比較例1不同(關於煅燒溫度及碳粉末之平均粒徑係參照第1表之「煅燒溫度」、「平均粒徑」欄)，除此之外係以與比較例1同樣的方式得到碳粉末。

<比較例 4>

將煅燒溫度變更為 1100℃，沒有進行不熔化處理，除此之外，係以與比較例 1 相同的條件得到碳粉末。

<比較例 5>

將煅燒溫度變更為 1100℃，使用乙烯沈底油作為原料，除此之外，係以與比較例 1 相同的條件得到碳粉末。

<比較例 6>

使用平均粒徑 16 μm 之天然石墨作為碳粉末。

【0062】

<碳粉末之評價>

針對於實施例 1~5 及比較例 1~6 中得到的碳粉末，藉由已於上述之方法各自測定平均粒徑(單位： μm)、比表面積(BET)(單位： m^2/g)、(002)面之平均晶格面間隔 d002(單位： nm)、真比重(單位： g/cm^3)、使用紀尼埃解析由小角度 X 射線散射求得的紀尼埃半徑 Rg1、Rg2(單位： nm)。上述結果表示於下述第 1 表之「分析結果」欄。

【0063】

[負極、鋰離子二次電池]

然後，使用實施例 1~5 及比較例 1~6 中得到的各碳粉末製作負極，使用上述負極製作評價電池(圖 2 參照)，進行以下評價。

【0064】

(負極合劑糊之製備)

首先，使用如上述得到的各碳粉末作為負極材料，製

備負極合劑糊。具體而言，係在行星式混合機中放入碳粉末(95質量份)、聚偏二氟乙烯之12%N-甲基吡咯啉酮溶液(按固體成分為5質量份)，以100rpm攪拌15分鐘，進一步追加N-甲基吡咯啉酮並調整成固體成分比60%，繼續進行15分鐘攪拌，製備負極合劑糊。

【0065】

(作用電極(負極)之製作)

將如上述製備的各負極合劑糊，以在銅箔上成為均勻的厚度之方式進行塗布，並且放入送風乾燥機內，於100℃使溶劑揮發，形成負極合劑層。然後，將負極合劑層藉由輥壓機進行加壓，並且衝裁成直徑15.5mm之圓形，藉此製作具有密接在由銅箔形成的集電體的負極合劑層之作用電極(負極)。另外，進行評價前，在真空中以100℃進行8小時以上之乾燥。

【0066】

(電解液之製備)

在混合碳酸仲乙酯(33體積%)及碳酸甲乙酯(67體積%)而得到的混合溶劑中，將 LiPF_6 溶解成 1mol/dm^3 的濃度，製備非水電解液。

【0067】

(評價電池之製作)

然後，使用如上述製作的各作用電極(負極)，製作隨附之圖2所示之評價電池。圖2係實施例及比較例中為了評價電池特性而製作的評價電池(評價用之鈕扣型二次電池)

之剖面圖。

關於評價電池之製作，邊參照圖2邊說明如下。首先，將鋰金屬箔推壓於鎳網，衝裁成直徑15.5mm之圓形，藉此製作密接於由鎳網形成的集電體7a的、由鋰箔形成的圓盤狀之對極(正極)4。

然後，將含浸了電解質溶液的隔離膜5，夾在已密接在集電體7b的作用電極(負極)2與已密接在集電體7a的對極4之間並疊層後，然後，將作用電極2收容在外裝杯1內，對極4收容在外裝罐3內，並組合外裝杯1及外裝罐3，將外裝杯1與外裝罐3之周緣部間隔著絕緣墊片6予以捲邊、密閉，藉此製作評價電池。

在製得的評價電池中，外裝杯1與外裝罐3之周緣部係間隔著絕緣墊片6被捲邊，而形成密閉結構。在密閉結構之內部，如圖2所示，從外裝罐3之內面朝向外裝杯1之內面，依序疊層：集電體7a、對極4、隔離膜5、作用電極(負極)2，及集電體7b。

【0068】

(充放電試驗)

針對如上述製作的各評價電池，於25℃進行以下充放電試驗。另外，本試驗中，鋰離子摻雜於碳粉末中之過程稱作「充電」，進行從碳粉末去摻雜之過程稱作「放電」。

首先，以0.39mA之電流值進行定電流充電直到電路電壓達到0mV，於電路電壓達到0mV的時間點切換成定電壓

充電，並且，持續充電直到電流值成為 $20\mu\text{A}$ 。由此期間之通電量求得第1次充電容量(單位： mAh/g)。然後，停止120分鐘。然後，以 0.39mA 之電流值進行定電流放電直到電路電壓達到 1.5V ，於電路電壓達到 1.5V 的時間點切換成定電壓放電，並且，持續放電直到電流值成為 $20\mu\text{A}$ 。由此期間之通電量求得第1次放電容量(單位： mAh/g)。針對各評價電池得到的放電容量之結果表示於下述第1表之「電池特性」欄。

・放電容量之評價基準

在本發明中，上述放電容量係 470mAh/g 以上之情形，評價為非石墨化性碳之放電容量高。上述放電容量相較於 470mAh/g 越大，非石墨化性碳之放電容量會更高，為較佳。

另一方面，上述放電容量未達 470mAh/g 之情形，評價為非石墨化性碳之放電容量低。

【0069】

【表 1】

第1表		製造條件		分析結果						電池特性
		原料	煅燒溫度	平均粒徑	比表面積 (BET)	d 0 0 2	真比重	紀尼埃半徑 Rg1	紀尼埃半徑 Rg2	放電容量
			℃	μm	m ² /g	nm	g/cm ³	nm	nm	mAh/g
實施例	1	煤系瀝青	850	24	1.38	0.373	1.56	5.05	0.54	526
	2	煤系瀝青	700	27	7.32	0.371	1.49	5.68	0.38	727
	3	煤系瀝青	750	28	4.19	0.374	1.53	5.42	0.45	601
	4	煤系瀝青	800	25	2.18	0.373	1.54	5.16	0.50	556
	5	煤系瀝青	900	25	0.26	0.374	1.58	4.77	0.56	472
比較例	1	煤系瀝青	950	25	0.34	0.372	1.58	4.64	0.59	441
	2	煤系瀝青	1100	25	0.79	0.370	1.60	4.65	0.62	370
	3	煤系瀝青	800	4	19.4	0.374	1.57	6.39	0.52	468
	4	煤系瀝青	1100	16	1.03	0.351	1.85	6.28	0.63	291
	5	乙烯沈底油	1100	22	2.51	0.382	1.52	4.89	0.60	380
	6	天然石墨	-	16	2.39	0.336	2.31	6.14	0.02	355

【0070】由第1表所示之結果，具有含有實施例1~5中得到的碳粉末(相當於本發明之非石墨化性碳)的負極之二次電池，顯示高放電容量。

另一方面，具有含有比較例1~2中得到的碳粉末(Rg2超出規定之範圍)的負極之二次電池，放電容量低。

具有含有比較例3中得到的碳粉末(Rg1超出規定之範圍)的負極之二次電池，放電容量低。

具有含有比較例4中得到的碳粉末(d002、Rg1、Rg2超出規定之範圍)的負極之二次電池，放電容量低。

具有含有比較例5中得到的碳粉末(d002、Rg2超出規定之範圍)的負極之二次電池，放電容量低。

具有含有比較例6中得到的碳粉末(d002、Rg1、Rg2超出規定之範圍)的負極之二次電池，放電容量低。

【0071】如同上述，本發明之非石墨化性碳具有高放電容量。

此外，含有本發明之非石墨化性碳的本發明之負極，及具有上述負極的本發明之鋰離子二次電池，由於具有高放電容量，故於ESS係有用。

【符號說明】

【0072】

- 1:外裝杯
- 2:作用電極(負極)
- 3:外裝罐
- 4:對極(正極)
- 5:隔離膜
- 6:絕緣墊片
- 7a:集電體
- 7b:集電體

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種非石墨化性碳，其以小角度X射線散射測定，藉由紀尼埃(Guinier)解析求得的於散射向量 q 之範圍 0.30nm^{-1} 以上且 0.40nm^{-1} 以下的紀尼埃半徑 R_g1 ，係 3.00nm 以上且 5.80nm 以下，

於前述散射向量 q 之範圍 2.05nm^{-1} 以上且 2.85nm^{-1} 以下的紀尼埃半徑 R_g2 ，係 0.35nm 以上且 0.57nm 以下，並且

以X射線繞射求得的(002)面之平均晶格面間隔 d_{002} ，係 0.365nm 以上且 0.375nm 以下，

小角度X射線散射之測定，係於以下條件進行。

射束線：Spring8 BL08 B2-SAXS

能量：12.4keV

檢測器：PILATUS3-S-1M

相機長：558mm。

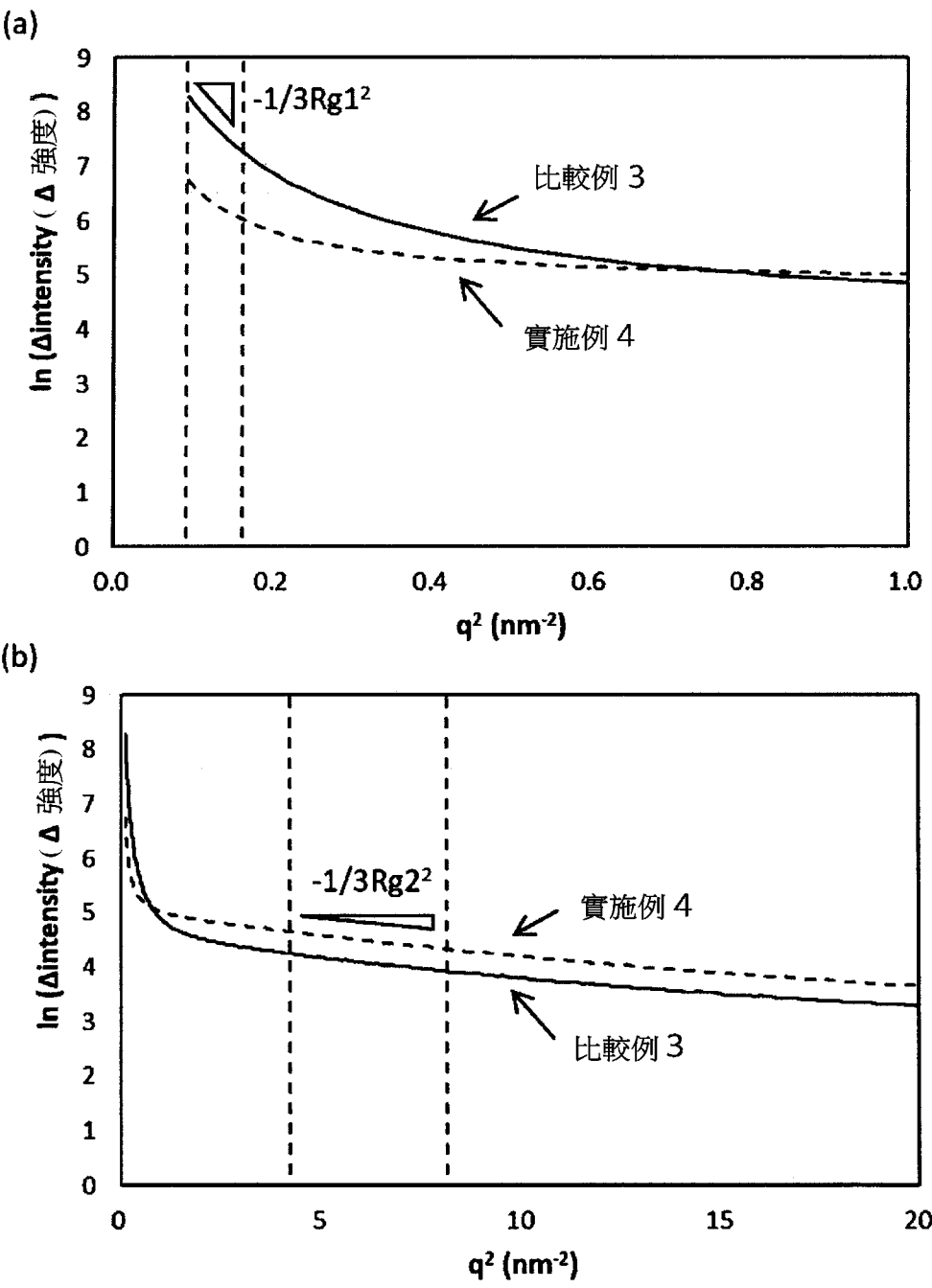
【請求項2】如請求項1之非石墨化性碳，其平均粒徑係 $20\mu\text{m}$ 以上且 $40\mu\text{m}$ 以下。

【請求項3】如請求項1之非石墨化性碳，其真比重係1.45以上且1.58以下。

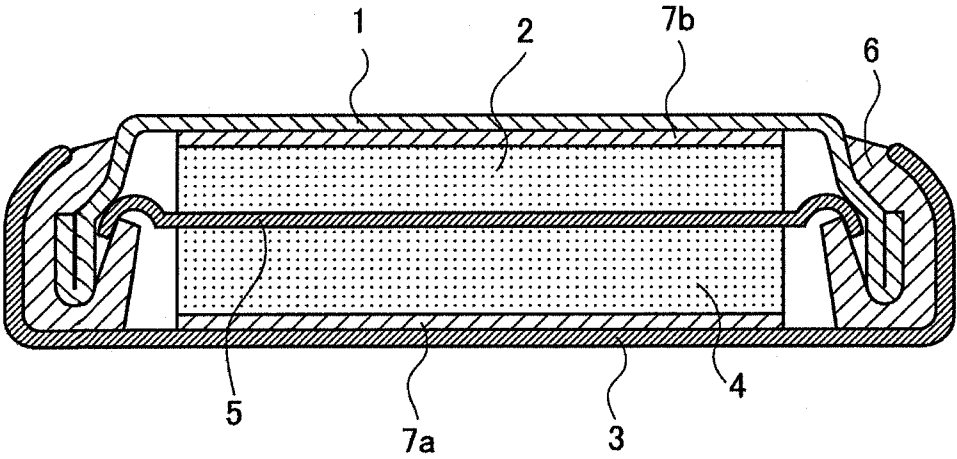
【請求項4】一種鋰離子二次電池用負極，其含有如請求項1~3中任一項之非石墨化性碳。

【請求項5】一種鋰離子二次電池，其具有如請求項4之鋰離子二次電池用負極。

【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】