



(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 I513085 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：100145038

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 07 日

(51)Int. Cl. : H01M4/1393 (2010.01)

H01M4/583 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2010/12/08 日本

2010-273951

(71)申請人：日本焦化工業股份有限公司 (日本) NIPPPN COKE & ENGINEERING CO., LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：梅野達夫 UMENO, TATSUO (JP)；網分忠則 TSUNAWAKI, TADANORI (JP)；水間紘太郎 MIZUMA, KOUTAROU (JP)；岡部真也 OKABE, SHINYA (JP)；尾家士郎 OIE, SHIROH (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1767255A

CN 101309859

審查人員：謝文瑜

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：4 共 32 頁

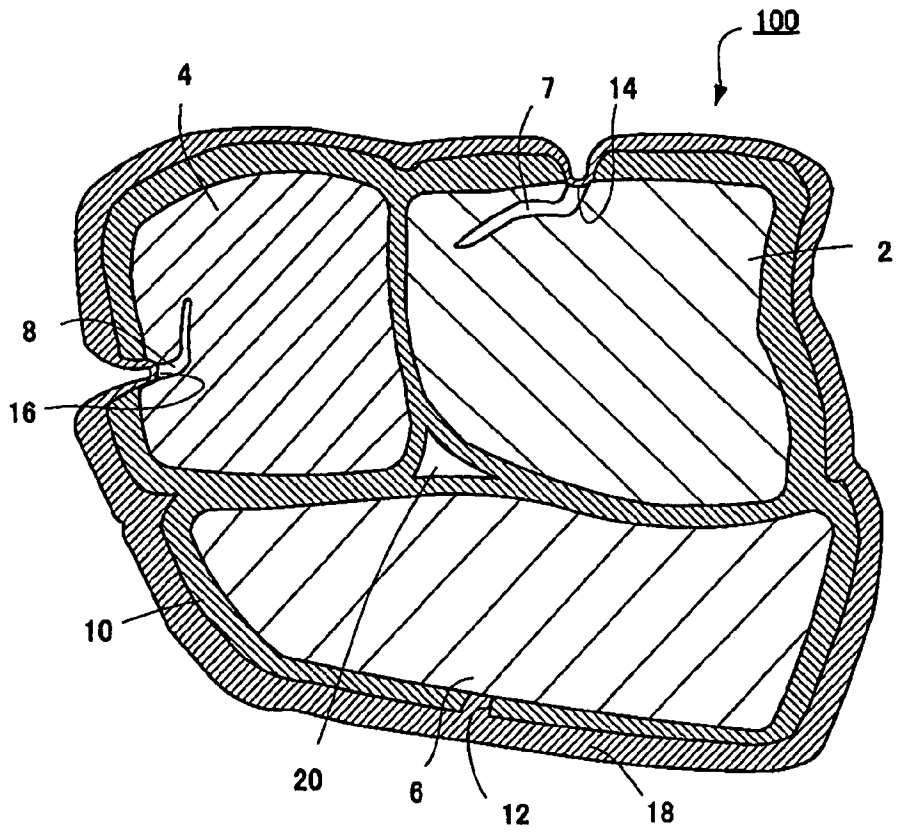
(54)名稱

鋰離子蓄電池用負極材料及其製造方法

(57)摘要

依據本發明，係揭示一種鋰離子蓄電池用負極材料及其製造方法，該鋰離子蓄電池用負極材料之特徵為包含：由使複數個一次球狀化石墨粒子經壓密化而成之複數個不定形之壓密粒子，與覆蓋前述壓密粒子表面同時使前述各壓密粒子相互結合之 0.5~20 質量%之非晶質碳層所組成之非晶質被覆粒子，及覆蓋前述非晶質被覆粒子之外表面而形成之 0.5~25 質量%之源自 CVD 處理之面間隔 0.335~未達 0.3369nm 之高結晶性碳層，且係空隙率為 5 體積%以下。

圖 1



- 100 . . . 鋰離子蓄電池用負極材料
- 2, 4, 6 . . . 壓密粒子
- 7, 8 . . . 空隙部
- 10 . . . 非晶質碳層
- 12 . . . 針孔
- 14, 16 . . . 開口部
- 18 . . . 高結晶性碳層
- 20 . . . 粒子間間隙

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100145038

※申請日：100 年 12 月 07 日

※IPC 分類：

H01M 4/1393 (2010.01)

4/583 (2010.01)

10/6525 (2010.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

鋰離子蓄電池用負極材料及其製造方法

二、中文發明摘要：

依據本發明，係揭示一種鋰離子蓄電池用負極材料及其製造方法，該鋰離子蓄電池用負極材料之特徵為包含：

由使複數個一次球狀化石墨粒子經壓密化而成之複數個不定形之壓密粒子，與覆蓋前述壓密粒子表面同時使前述各壓密粒子相互結合之 0.5~20 質量%之非晶質碳層所組成之非晶質被覆粒子，及

覆蓋前述非晶質被覆粒子之外表面而形成之 0.5~25 質量%之源自 CVD 處理之面間隔 0.335~未達 0.3369 nm 之高結晶性碳層，且係空隙率為 5 體積%以下。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

100：鋰離子蓄電池用負極材料

2，4，6：壓密粒子

7，8：空隙部

10：非晶質碳層

12：針孔

14，16：開口部

18：高結晶性碳層

20：粒子間間隙

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關以一次球狀化石墨粒子為原料所製造之鋰離子蓄電池用負極材料以及其製造方法。

【先前技術】

鋰離子蓄電池係作為電動車、油電混合車、其他電子機器等之動力源，對其需求急速增高。至於鋰離子蓄電池之負極材料，以石墨粒子佔為主流地位。

負極材料所用之石墨大致分為天然石墨及人造石墨。將天然石墨粉碎所得之石墨粒子，其粒子形狀為鱗片狀（板狀），顯示出因其結晶構造所致之顯著向異性。

亦即，天然石墨具有大為擴展的 AB 面於 C 軸方向上多層層合之結晶構造。天然石墨粒子由於 C 軸方向之層合厚度相於 AB 面之擴展係較薄，故整體成為鱗片狀形狀。

另一方面，於人造石墨粒子時，依據選擇其製造方法而定，可製造接近球狀之石墨粒子。再者，亦可製造向異性少的結晶構造之石墨粒子。

例如，可將半徑不同之複數圓板狀石墨以隨機配向並層合作成球狀石墨粒子，或將半徑相同之複數圓板狀石墨之 AB 面平行地層合作成圓柱狀石墨粒子。

然而，該種人造石墨粒子一般昂貴，且結晶化度低。結晶化度高的人造石墨，其係性狀接近天然石墨之性狀者。因此，將結晶化度高的人造石墨粉碎時，所得石墨粒子

，與天然石墨同樣，顯示鱗片狀或複合化粒子形狀。

鋰離子蓄電池之負極一般係以銅箔等之集電體、形成於前述集電體表面之薄石墨層所構成。

為增大鋰離子蓄電池之充放電電容，較好石墨層之密度高。通常，層合於集電體表面之石墨層係藉由壓製或壓延等方法予以壓縮，而提高其密度。

然而，天然石墨粒子或結晶化度高之人造石墨粒子之石墨層藉由壓製或壓延而壓縮時，石墨粒子受到壓縮力，使石墨粒子之板面（AB面）配向成與壓縮面平行。此為石墨粒子形狀為薄鱗片狀之原因。

亦即，形成石墨層之各個鱗片狀石墨粒子具有其AB面易配向成與集電體表面平行之性質。以下，石墨層等之成型體中之石墨粒子之如此配向簡稱為「配向」。

構成電池之負極的石墨層中，較好並無石墨粒子配向。於電極表面若石墨粒子經壓製而配向，則電解液難以浸透至電極內之石墨層內部。其結果，石墨與電解液接觸部位成為偏向於石墨層表面，而使電池之發電性能降低。

關於電池之石墨層，電係流向石墨層厚度方向。該厚度方向在石墨層內係與經配向之石墨粒子之C軸方向一致。石墨結晶之導電性，於AB面方向較大，於C軸方向較小。基於上述理由，若石墨粒子配向，則石墨層之電阻抗變大，結果，電池之充放電電容變小。

另一方面，結晶化度低的人造石墨粒子之配向性少。但，石墨粒子之每單位質量之充放電電容小。據此，使用

該人造石墨粒子作為鋰離子蓄電池之負極材料並不佳。

關於其他以往之石墨電極，亦與前述同樣，大多伴隨有石墨粒子之配向之問題。

本發明人等，已提案起因於結晶構造之向異性少之作爲高結晶性石墨粒子之一次球狀化石墨粒子之製造方法（專利文獻 1）。

至於使用一次球狀化石墨粒子製造無向異性之負極材料之技術，已揭示有將一次球狀石墨化粒子與如瀝青般之可石墨化之黏合劑予以混練，並加壓成形後，予以燒成進而石墨化之方法（專利文獻 2）。使用該方法時，在最終之石墨化步驟中，進行 2800℃ 之高溫燒成。因此，如此高溫之燒成與低溫燒成不同，伴隨有各種製造上之困難。

[先前技術文獻]

專利文獻

專利文獻 1：日本專利第 4065136 號公報（申請專利範圍第 1 項）

專利文獻 2：WO 2008/084675（申請專利範圍）

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

本發明之目的係提供起因於結晶構造之向異性少、組裝成電池時之充放電電容大且壽命性能優異之鋰離子蓄電池用負極材料（以下有時僅簡稱為負極材料）。進而本發

明之目的係提供可以高收率、安定地大量生產之鋰離子蓄電池用負極材料之製造方法。

[用以解決課題之手段]

本發明人等經積極研究之結果，思及將一次球狀化石墨與酚樹脂混合並加壓成形之方法。將一次球狀化石墨與酚樹脂混合，利用造粒形成二次粒子，將該二次粒子加壓成形，隨後予以破碎，藉此使一次球狀化石墨不產生向異性地予以壓密化而製造破碎粒子。藉由將該破碎粒子燒成使殘碳率高的酚樹脂予以碳化，可獲得空隙率小的燒成粒子。使該燒成粒子進行 CVD 處理時，獲得極不活性且充放電電容大而適於製造負極之石墨粒子。

該情況下，由於燒成溫度、CVD 處理溫度係遠比石墨化處理溫度低的溫度，故於步驟上亦無問題。如此所得之石墨粒子，如後述，顯示作為鋰離子蓄電池用負極材料之極佳性質。

因此，解決了上述課題之本發明為如下所記載者。

[1] 一種鋰離子蓄電池用負極材料，其特徵為

由使複數個一次球狀化石墨粒子經壓密化而成之複數種不定形之壓密粒子，與覆蓋前述壓密粒子表面同時使前述各壓密粒子相互結合之 0.5~20 質量%之非晶質碳層所組成之非晶質被覆粒子，及覆蓋前述非晶質被覆粒子之外表面而形成之 0.5~25 質量%之源自 CVD 處理之面間隔 0.335~未達 0.3369nm 之高結晶性碳層，且其空隙率為 5

體積 % 以下。

[2] 如 [1] 記載之鋰離子蓄電池用負極材料，其空隙率為 0.5~4.1 體積 %。

[3] 如 [1] 記載之鋰離子蓄電池用負極材料，其體積比重為 0.4~0.9 g/ml。

[4] 如 [1] 記載之鋰離子蓄電池用負極材料，其振實密度 (tap density) 為 0.7~1.3 g/ml。

[5] 如 [1] 記載之鋰離子蓄電池用負極材料，其壓密粒子之平均粒徑為 5~40 μm 。

[6] 如 [1] 記載之鋰離子蓄電池用負極材料，其包含 3~50 個壓密粒子。

[7] 如 [1] 記載之鋰離子蓄電池用負極材料，其中非晶質碳層之厚度為 0.05~2 μm 。

[8] 如 [1] 記載之鋰離子蓄電池用負極材料，其中高結晶性碳層之厚度為 0.05~2 μm 。

[9] 一種如 [1] 記載之鋰離子蓄電池用負極材料之製造方法，其特徵為具有下列步驟：

(1) 使含有平均粒徑 5~40 μm 之一次球狀化石墨粒子與酚樹脂之漿料予以造粒，製造平均粒徑 10~200 μm 之二次粒子之造粒步驟，

(2) 以 5~50 kN 加壓成形二次粒子之二次粒子成形體製造步驟，

(3) 將二次粒子成形體破碎，獲得平均粒徑 10~50 μm 之破碎粒子之破碎步驟，

(4) 在惰性氛圍中，使破碎粒子在 800~1500℃ 加熱 0.5~10 小時，獲得燒成粒子之燒成步驟，

(5) 藉由利用流動床對燒成粒子施以 CVD 處理，將高結晶性碳被覆於燒成粒子表面上之 CVD 處理步驟。

[10] 一種鋰離子蓄電池用負極，其係納入如 [1] 記載之鋰離子蓄電池用負極材料而成。

[11] 一種鋰離子蓄電池，其係納入如 [10] 記載之負極而成。

[發明效果]

本發明之鋰離子蓄電池用負極材料係使用一次球狀化石墨粒子作為原料而製造。因此，本負極材料之石墨結晶之向異性少。本負極材料係將一次球狀化石墨粒子壓密化而製造。因此，使用本負極材料製造之負極之石墨填充密度高。其結果，使用該負極製造之鋰離子蓄電池之電容高。

再者，本負極材料由於係將壓密化之一次球狀石墨粒子以非晶質碳予以結合，故壓密粒子較硬。依此，製造負極時，於壓製成形時之粒子變形較少，難以配向。其結果，所得負極並於與導電性相關之向異性，電解液之浸透性優異。因此，使用本負極材料製造之鋰離子蓄電池之充放電率高。

本負極材料由於外面係以高結晶性之碳層被覆，故比表面積小。基於該理由，本負極材料與電解液之反應低。

因此，使用本負極材料製造之鋰離子蓄電池，其電解液劣化少而為長壽命。

【實施方式】

以下，詳細說明本發明。

（鋰離子蓄電池用負極材料）

圖 1 為顯示本發明之鋰離子蓄電池用負極材料之一例之說明圖。

圖 1 中，100 為本發明之鋰離子蓄電池用負極材料（以下，有時簡稱為本負極材料）。2、4、6 為由石墨粒子所成之壓密粒子，為不定形。壓密粒子 2、4、6 為將原料的經球狀化石墨粒子在本負極材料之製造步驟中被加壓、壓密化時經塑性變形之不定形化者。關於壓密化，以後述之製造步驟詳細說明。

壓密粒子 2、4、6 於內部具有石墨之 AB 面層合成層狀之多數層狀構造。層狀構造保持了石墨之結晶構造，其面間隔保持在 $0.335\sim 0.3369\text{nm}$ 。該石墨之層狀構造複雜。於壓密粒子 2、4、6 之內部，包含多數的直線伸長之層狀構造、褶皺之層狀構造、彎曲之層狀構造等之層狀構造。於該等層狀構造之間隙所形成之空隙部 7、8、20 如後述較少。

壓密粒子 2、4、6 之平均粒徑為 $5\sim 40\mu\text{m}$ ，更好為 $10\sim 20\mu\text{m}$ 。

原料之一次球狀化石墨粒子係藉由將鱗片狀石墨粒子折疊並經球狀化而製造。於該製造過程中，於一次球狀化石墨粒子內部形成空隙部。該空隙部於壓密化時被相當縮小。因此，空隙部並未完全消失，而在不定形壓密粒子 2、4 內以空隙部 7、8 殘留。壓密粒子 6 之空隙部幾乎完全消失。

前述壓密粒子 2、4、6 之外面以非晶質碳層 10 被覆。該非晶質碳層 10，如後述，係由在燒成步驟中酚樹脂經碳化所生成之非晶質碳所構成。非晶質碳層 10 之厚度較好為 $0.05\sim 2\ \mu\text{m}$ ，更好為 $0.2\sim 1\ \mu\text{m}$ 。非晶質碳層與後述之高結晶性碳層可藉由探討 X 射線繞射圖像而區別。非晶質碳層 10 之厚度可藉由以穿透型電子顯微鏡觀察負極材料剖面而決定。非晶質碳層之含有率，以本負極材料 100 之質量為基準，較好為 $0.5\sim 20$ 質量%。

前述壓密粒子 2、4、6 之外面不完全被非晶質碳層 10 被覆。針孔 12、龜裂（未圖示）進而前述空隙部 7、8 之開口部 14、16 等未被非晶質碳層 10 被覆。因此，於該等部位會露出壓密粒子 2、4、6 表面。

18 為高結晶性碳層，密實且形成於非晶質碳層 10 之外面。非晶質碳層 10 之針孔、空隙部 7、8 之開口部 14、16 等，被該等高結晶性碳層 18 完全覆蓋。因此，壓密粒子 2、4、6 與本負極材料 100 之外部，被該高結晶性碳層 18 完全遮斷。該高結晶性碳層 18，如後述，係由 CVD 處理步驟所形成。

高結晶性碳層 18 之厚度較好爲 $0.05\sim 2\mu\text{m}$ ，更好爲 $0.2\sim 1\mu\text{m}$ 。高結晶性碳層之厚度可藉由以穿透型電子顯微鏡觀察負極材料剖面而決定。高結晶性碳層 18 之面間隔爲 $0.335\sim 0.3369\text{nm}$ 。面間隔可藉由使用 X 射線繞射測定裝置測定 26.4° 之結晶峰而測定。

高結晶性碳層之含有率，以本負極材料 100 之質量爲基準，較好爲 $0.5\sim 20$ 質量%。

又，20 爲粒子間間隙，係加壓成形時殘留於壓密粒子 2、4、6 之間之間隙。通常空隙部 7、8 之體積與粒子間間隙 20 之體積之合計體積之比例（空隙率），以本負極材料之體積爲基準，爲 5 體積%以下，較好爲 $0.5\sim 4.1$ 體積%以下。

本負極材料 100 之體積比重爲 $0.4\sim 0.9\text{g/ml}$ ，較好爲 $0.5\sim 0.8\text{g/ml}$ 。

振實密度爲 $0.7\sim 1.3\text{g/ml}$ ，較好爲 $1\sim 1.3\text{g/ml}$ 。

本負極材料 100 較好包含 3~50 個，較好 3~40 個壓密粒子，更好 4~20 個壓密粒子，再更好包含 6~18 個壓密粒子。

（鋰離子蓄電池用負極材料之製造方法）

上述本負極材料可較好地經由下述記載之（1）~（5）之各步驟製造。

本發明之負極材料之製造方法中使用之起始原料爲經球狀化處理之一次球狀化石墨粒子。只要爲經球狀化之石

墨粒子，則任何石墨粒子均可使用。藉由使用一次球狀化石墨粒子作為原料，可抑制於後述造粒步驟中所得之使複數一次球狀化石墨粒子集合之二次粒子或成形體製造步驟中所得之二次粒子成形體顯示出與形狀且導電性有關之向異性。亦即，二次粒子或二次粒子成形體不成為如石墨粒子之鱗片形狀，且於導電性不產生向異性。

一次球狀化石墨粒子之平均粒徑較好為 $5\sim 40\ \mu\text{m}$ ，更好為 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ ，縱橫比較好為 $1\sim 4$ ，更好為 $1\sim 2$ 。此種一次球狀化石墨粒子可藉由例如前述日本國專利第 4065136 號之製造方法製造。

該製造方法為使用在外殼內具備以軸心為中心而高速旋轉之衝擊構件之處理裝置之方法。自衝擊構件之旋轉軌跡之外側與氣流一起供給鱗片狀原料石墨粒子，自旋轉突基之內側取出一次球狀化石墨粒子。所得一次球狀化石墨粒子於內部具有褶皺之石墨層合構造。該層合構造為使石墨之 AB 面層合而形成之構造。

進而，可使用以 WO 2008/84675 之段落 [0082] 所記載之方法製造之一次球狀化石墨粒子等作為原料石墨粒子。又，亦可買入市售品。

如前述，原料之一次球狀化石墨粒子通常係藉由折疊鱗片狀石墨粒子予以球狀化而製造。該製造過程中，於一次球狀化石墨粒子內部形成空隙部。一次球狀化石墨粒子之空隙部通常為 30 體積 % 左右。

(1) 造粒步驟

於造粒步驟中，首先，通常於室溫製造包含原料的一次球狀化石墨粒子與酚樹脂及溶劑之漿料。

作為酚樹脂，可使用於甲醇或水中可溶性之酚樹脂。較好為於水中可溶性之酚樹脂。作為酚樹脂，可使用甲階酚醛型或酚醛型。平均分子量較好為 200~5000，更好為 400~4000。

作為溶劑較好為甲醇、水等。然而，考慮安全性等時，作為漿料溶劑最好為水。

原料之一次球狀石墨粒子與酚樹脂之調配比例，對於一次球狀化石墨粒子 100 質量份，酚樹脂較好調配 0.5~30 質量份（乾質量），更好為 2~20 質量份，又更好為 5~15 質量份。

一次球狀化石墨粒子之漿料濃度較好為 10~55 質量%，更好為 20~50 質量%，又更好為 25~45 質量%。

上述製造之漿料，於本造粒步驟中造粒，製造平均粒徑 10~200 μm ，較好 20~100 μm 之二次粒子。該二次粒子為凝集 2~20 個左右一次球狀化石墨粒子者。至於造粒方法，可採用任意之習知造粒方法。較好為使用噴霧乾燥機造粒之方法。噴霧乾燥機之操作條件為公知者。

隨後，二次粒子較好經乾燥，除去漿料製造中使用之溶劑。同樣亦可使用亨歇爾混合機之造粒法進行造粒。

(2) 二次粒子成形體製造步驟

此步驟中，對以前述造粒步驟所製造之二次粒子進行加壓成形。藉由此加壓成形處理，將複數壓密粒子以酚樹脂予以一體化，製造二次粒子成形體。

成形壓力較好為 5kN~50kN，更好為 10~40kN，最好為 15~30kN。加壓成形可較好地利用例如市售之廣用壓製機、擠出機、壓實機、預鑄機、粒片成型機、CIP 成型機、打錠成型機。

利用上述加壓成形，一面使各一次球狀化石墨粒子引起塑性變形一面壓密化，使外觀成為不定形石墨粒子（壓密粒子）。再者，藉由該壓密化，使各一次球狀化石墨粒子之內部空隙部減少，成為減少的空隙部 7、8。又再者，於各壓密粒子產生之塑性變形作用於使各一次球狀化石墨粒子間之粒子間間隙減少之方向。因此，所得二次粒子成形體成為壓密粒子 2、4、6 彼此介以酚樹脂相互密著之構造，壓密粒子間之粒子間間隙 20 比加壓成形前更減少。

藉由進行該加壓成形，減少加壓成形前之一次球狀化石墨粒子所具有之空隙率 30 體積 % 左右，變成 5 體積 % 以下，較好 0.5~4 體積 % 之壓密粒子之空隙率。且，二次粒子成形體之空隙率（壓密粒子空隙率+壓密粒子間之空隙率）減少至 5 體積 % 以下，較好 0.5~4 體積 %，更好 1~3 體積 %。

各粒子之空隙率係藉下述方法求得。首先，切斷各粒子，進行切斷面之電子顯微鏡攝影。接著使用所得之切斷面之照片，進行空隙部之圖像解析，算出粒子之空隙率。

(3) 破碎步驟

於上述步驟製造之二次粒子成形體於此破碎步驟予以破碎，製造不定形之破碎粒子。藉由破碎操作，使二次粒子成形體延著壓密粒子間之酚樹脂被破碎。壓密粒子本身幾乎不被破碎。

於破碎之際，可使用任意粉碎機。例示有錘磨機、顎式碎石機、銷棒粉碎機（pin mill）、氣流式粉碎機（jet mill）等。

破碎粒子之平均粒徑較好為 $10\sim 50\ \mu\text{m}$ ，更好為 $15\sim 30\ \mu\text{m}$ 。破碎粒子包含 $3\sim 50$ 個壓密粒子，較好包含 $3\sim 40$ 個，更好包含 $4\sim 20$ 個。

(4) 燒成步驟

藉由本燒成步驟，使破碎粒子予以燒成，使破碎粒子含有之酚樹脂碳化。其結果，獲得由非晶質碳層所覆蓋同時一體化之複數個、較好 $3\sim 50$ 個壓密粒子所成之燒成粒子。

燒成粒子之空隙率為 5 體積%以下，較好為 $4\sim 0.5$ 體積%。此處，空隙率係表示壓密粒子內部之空隙 7、8 及例子間間隙 20 兩者合計之空隙率。

燒成係在氮氣、氬氣、氫氣等惰性氣體氛圍中進行。

燒成溫度較好為 $800\sim 1500^\circ\text{C}$ ，更好為 $850\sim 1100^\circ\text{C}$ 。燒成溫度未達 800°C 時，酚樹脂之碳化需要長時間。超過

1500℃時，並無特別問題但不經濟。

燒成時間較好為 0.5~10 小時，更好為 1~5 小時。燒成時間未達 0.5 小時時，酚樹脂之碳化變不充分，所得負極材料之電阻抗變高同時機械強度變小。燒成時間超過 10 小時時，並無特別問題而不經濟。

燒成較好使用燒成爐、旋轉窯等進行。

(5) CVD 處理步驟

對在上述 (4) 燒成步驟所製造之燒成粒子施以化學蒸鍍 (CVD) 處理，獲得本發明之負極材料。藉由該 CVD 處理，使燒成粒子表面完全被面間隔為 0.335~未達 0.3369nm 之高結晶性碳層 18 所被覆，自外部遮蔽非晶質碳層 10。

本發明中，所謂 CVD 處理係邊在惰性氛圍中加熱燒成粒子，邊導入有機物之蒸氣，使燒成粒子表面與有機蒸氣接觸，藉此使有機物熱分解，而使碳沉積於燒成粒子表面之處理。CVD 處理之特徵為可以少量高結晶性碳層完全被覆成為核的石墨粒子。

高結晶性碳層存在於電池中時，抑制了電解液溶劑之分解。例如，電解液溶劑中之聚碳酸酯含有率為 50 容量 % 以下時，可完全抑制充電時之電解液分解。

高結晶性碳層之被覆量，以本負極材料之質量為基準，較好為 0.5~25 質量 %，更好為 2~20 質量 %，最好為 5~15 質量 %。高結晶性碳層之被覆量為 0.5 質量 % 以上時

，可抑制充電時之電解質溶劑之分解。使用 CVD 裝置，製造高結晶性碳層之被覆量超過 25 質量 % 之負極材料時，製造步驟變不安定。使用上述經由不安定之製造步驟所得之負極材料製造電池時，該電池容易發生充放電電容之偏差等而不佳。CVD 處理溫度較好為 $800\sim 1500^{\circ}\text{C}$ ，更好為 $800\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ，又更好為 $850\sim 1100^{\circ}\text{C}$ 。CVD 處理溫度未達 800°C 時，高結晶性碳之析出速度小，故 CVD 處理所需時間變長。再者，所生成之高結晶性碳之電阻抗變大，故使初期放電效率變低，其結果，所得電池之初期放電效率變低。

隨著 CVD 處理溫度變高，有機物蒸氣轉變成碳之轉變率亦變高。然而，沉積於燒成粒子表面之碳並非成長為膜狀，反而成長為纖維狀。因此，以表面被覆為目的之 CVD 處理時，增高 CVD 處理溫度則不佳。

作為 CVD 處理中所用之熱分解碳源之有機物，舉例為苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、乙基苯、二苯基甲烷、聯苯、萘、酚、甲分、硝基苯、氯苯、茚、香豆素、吡啶、蒽、菲及其等之混合物。

再者，於焦油蒸餾步驟所得之氣體輕油、染酚油、蒽油及石油腦分解焦油等。

進而舉例有甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷等之脂肪族烴及該等之混合物。

又進而舉例為乙炔、乙烯、丙烯、異丙烯、丁二烯等不飽和烴。又，使用三氯乙烯、二氯乙烯等之氯化化合物時

，可使 CVD 處理溫度降至 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。

較好，經由上述步驟（1）～（5），製造本鋰離子蓄電池用負極材料。

（負極之製造）

使用本發明之鋰離子蓄電池用負極材料製備鋰離子蓄電池之負極之方法並無特別限制。例如，首先於該負極材料中添加黏合劑及溶劑並充分混練獲得漿料。接著，於金屬箔或由金屬網等所成之集電體上壓著前述漿料，可製造負極。

作為黏合劑可採用公知材料。例如，可使用各種瀝青、聚四氟乙烯等。尤其，較好為聚偏氟乙烯（PVDF）或乙烯丙烯二烯聚合物（EPDM）。

正極材料並未特別限定，可使用以往使用之正極材料。例如較好為 LiCoO_2 、 LiNiO_2 或 LiMn_2O_4 等之含鋰化合物。粉末狀之正極材料可依據需要添加黏合劑、導電材、溶劑等並混練後，與集電體一起成形而製備。

至於鋰離子蓄電池之電解液，較好為溶解鋰鹽之非質子性低介電率之非水溶劑。電解液本身為已知。

作為電解液，舉例有碳酸伸乙酯（以下簡稱 EC）、碳酸二甲酯（以下簡稱 DMC）、碳酸甲酯乙酯（以下簡稱 MEC）、碳酸伸丙酯、碳酸二伸乙酯、乙腈、丙腈、四氫呋喃、 γ -丁內酯、2-甲基四氫呋喃、1,3-二氧雜環戊烷、4-甲基-1,3-二氧雜環戊烷、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙

氧基乙烷、二乙醚、環丁砜、甲基環丁砜、硝基甲烷、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砜等。該等溶劑可單獨使用或混合該等之兩種以上使用。

至於使用作為鋰離子蓄電池之電解質之鋰鹽，舉例有 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等。該等鹽可單獨使用或混合使用兩種以上之鹽。

以下，藉由實施例更詳細說明本發明。各物性值可藉下述方法測定。

[振實密度]

於 100ml 玻璃製量筒中饋入試料並敲擊。在量筒內之試料容積不再變化之時點測定試料容積。將試料質量除以試料容積之值，作為振實密度。

[平均粒徑]

使用島津製作所股份有限公司製造之雷射繞射式粒度測定裝置 SALD200V，測定試料之平均粒徑。

[外部形狀]

使用 KEYENCE 股份有限公司製之 3D 實體表面觀察 (Real surface view) 顯微鏡 / 型式 VE-9800，觀察試料外部形狀。

[粒子內部組織]

將埋入聚酯樹脂中之試料依據慣用方法進行研磨，獲得表面薄薄地塗覆 Au 之測定試料。使用日本電子股份有限公司製之掃描型電子顯微鏡 (SEM) 或 KEYENCE 股份有限公司製之 3D 實體表面觀察顯微鏡 / 型式 VE-9800，觀察測定試料。

[非晶質碳之含量]

非晶質碳層之含量係使用島津製作所股份有限公司製之熱重量測定裝置 TGA50，由重量減少法測定。亦即，將試料於氧化氮圍下升溫，測定所得非晶質碳層之發熱峰面積。隨後，使用所得測定值，算出非晶質碳層含量。

[高結晶性碳層之含量]

源自 CVD 處理之高結晶性碳層之含量，可使用 Li-NMR 測定。使用 Li-NMR 時，自峰位置及峰面積比求得高結晶性碳層含量。高結晶性碳具有 10-20ppm 之峰、石墨碳具有 40-50 ppm 之峰，源自酚之碳具有 30-120ppm 之峰。

高結晶性碳層與壓密粒子之合計含量，係自全體質量減去非晶質碳質量而算出。

[一次球狀化石墨粒子]

本發明之負極材料之製造原料的一次球狀化石墨粒子

係以特開 2002-367611 所記載之方法製造。該一次球狀化石墨粒子之平均粒徑為 $25\ \mu\text{m}$ ，振實密度為 1.0g/ml ，平均縱橫比為 1.3，空隙率為 32 體積%，比表面積為 $4.6\text{m}^2/\text{g}$ 。

實施例 1

於平均粒徑 $25\ \mu\text{m}$ 之一次球狀化石墨粒子 95 質量份中，添加廣用之酚樹脂（固體成分 70 質量%，郡榮化學工業股份有限公司製，商品名 RESOCHIP）7 質量份（以酚樹脂固體成分計 5 質量%）。進而，添加甲醇 150 質量份獲得漿料（漿料濃度 40 質量%）。使用具備霧化噴嘴之噴霧乾燥機使該漿料造粒，獲得平均粒徑 $45\ \mu\text{m}$ 之二次粒子。

使用手動壓製機，以 19kN 對該二次粒子加壓成型，獲得直徑 12mm、厚度 5mm 之錠片狀二次粒子成形體。以銷棒粉碎機使該成型體破碎。使用振動篩將破碎粒子以 $53\ \mu\text{m}$ 篩眼予以分級。該操作重複 3 次，獲得篩下收率 92%、平均粒徑 $32\ \mu\text{m}$ 之破碎粒子 1kg。

在氮氣圍下、於 900°C 以 1 小時，使用流動式反應爐，將該破碎粒子保持在流動狀態並燒成，獲得燒成粒子。燒成中，對流動式反應爐中以 1L/min 送入氮氣。

隨後，於流動式反應爐中以 1L/min 導入含 1g/min 苯之氮氣，在 900°C 以 1 小時，使燒成粒子以流動狀態進行 CVD 處理。藉此，獲得平均粒徑 $32\ \mu\text{m}$ ，比表面積

$1.1\text{ m}^2/\text{g}$ 之鋰離子蓄電池用負極材料。由 CVD 處理之高結晶性碳層之附著量以負極材料之質量為基準為 6 質量%。

所得負極材料之顯微鏡照片示於圖 2。製造條件總結於表 1。

使用所得負極材料製造鋰離子蓄電池。首先，將黏合劑與碳粒子及溶劑混合獲得漿料。將該漿料塗佈於銅箔上，乾燥後壓著，製造負極。於銅箔表面上形成之碳粒子層厚度為 $60\text{ }\mu\text{ m}$ 。

使用該負極製造鋰離子蓄電池，進行作為鋰離子蓄電池用負極材料之評價試驗。試驗結果示於表 3。

鋰離子蓄電池之構成及評價條件顯示如下。

電池胞：兩極（參考極金屬鋰）

負極之負極材料量：20mg

負極之電極面積： 2.0 cm^2

黏合劑：PVDF 7 質量%（負極材料之質量基準）

負極材料漿液之調製溶劑：1-甲基-2-吡咯烷酮

乾燥條件： 130°C 、5 小時（真空中）

電解質濃度： LiPF_6 ，1mol/l

電解液溶劑/組成：EC/DMC=1/2（體積）

定電流充電時

電流：1mA

電流密度： 0.4 mA/cm^2

定電壓充電時

電 壓：1 mV

時 間：1 小時

放電電容測量範圍：1 mV~1.5 V

進而，參考實施例說明本發明。

實施例 2、3

除了變更爲表 1 所示之製造條件以外，與實施例 1 同樣操作。結果概述於表 2~4。

比較例 1

未調配酚樹脂，以 19 kN 對平均粒徑 $26\ \mu\text{m}$ 之球形化石墨單獨進行加壓成型處理。隨後，與實施例 1 同樣處理，獲得平均粒徑 $26\ \mu\text{m}$ 、比表面積 $2.4\text{m}^2/\text{g}$ 之負極材料。結果示於表 2~4。

比較例 2、3

除以表 1 之操作條件操作以外，與實施例 1 同樣操作。結果示於表 2~4。比較例 2 調配較多量（50 質量%）酚樹脂。又，比較例 3 省略了使二次粒子加壓成形之步驟。

如表 3 所示，第一次充放電效率，實施例、比較例並無太大差別。然而，如表 4 所示，若充放電次數變多數（500 次循環），則使用實施例之負極材料之鋰離子蓄電池之容量維持率 70% 以上，而比較例之容量維持率降低至 35~58%。

表 1 負極材料之製造條件

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
酚樹脂(質量%)	5	30	15	5	0	50	5
二次粒子平均粒徑(μm)	45	88	63	45	26	250	60
成型壓力(kN)	19	19	19	8	19	19	0
破碎粒子平均粒徑(μm)	32	39	36	31	26	45	35
燒成溫度($^{\circ}\text{C}$)	900	900	900	900	900	900	900
CVD 處理溫度($^{\circ}\text{C}$)	900	900	900	900	900	900	900
CVD 處理時間(h)	1	1	1	1	1	1	1

表 2 負極材料之性狀

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
非晶質碳層(質量%)	2	12	5	2	0	25	2
高結晶性碳層(質量%)	6	6	6	6	6	6	6
負極材料粒徑分佈 D_{90} (μm)	54	62	58	54	47	66	54
負極材料粒徑分佈 D_{50} (μm)	32	39	36	32	28	45	34
負極材料粒徑分佈 D_{10} (μm)	19	23	21	19	19	24	20
負極材料比表面積(m^2/g)	1.1	0.6	0.9	1.6	2.4	1.1	2.6
空隙率(體積%)	2	3	1	5	---	3	23
振實密度(g/ml)	1.1	1.1	1.2	1.1	1.1	0.8	0.9

表 3 鋰離子蓄電池之初期特性

負極材料	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
充電電容(mAh/g)	388	389	389	388	385	388	394
放電電容(mAh/g)	354	345	350	354	362	322	354
效率(%)	91.2	88.7	90.0	91.2	94.0	82.7	89.8

d (電極密度)=1.6g/ml，黏合劑：CMC1%+LX1%，電解液：1M LiPF₆，溶劑：EC/DMC=1/2(體積%)

表 4 鋰離子蓄電池之壽命特性(60°C)

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
100 次循環電容維持率(%)	88	90	90	88	83	88	85
200 次循環電容維持率(%)	83	84	82	81	68	73	70
500 次循環電容維持率(%)	72	74	75	70	35	45	58

d (電極密度)=1.6g/ml，黏合劑：CMC1%+LX1%，電解液：1M LiPF₆，溶劑：EC/DMC=1/2(容積基準)，陽極：Li

表 5 室溫放電率特性(表中單位：%)

負極材料	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
放電特性(次)							
1	99.5	99.4	99.5	99.5	99.9	97.5	99.5
2	99.0	99.1	99.1	99.0	99.0	97.0	99.1
2.5	98.1	98.0	98.2	98.2	97.7	95.1	98.3
3	96.9	96.2	96.5	97.2	94.2	91.9	96.3

d (電極密度)=1.6g/ml，黏合劑：CMC1%+LX1%，電解液：1M LiPF₆，溶劑：EC/DMC=1/2(容積基準)，陽極：Li

【圖式簡單說明】

圖 1 為顯示本發明之負極材料之一例之說明圖。

圖 2 中，（a）為於實施例 1 製造之負極材料之顯微鏡照片，（b）為其剖面之顯微鏡照片。

圖 3 中，（a）為於比較例 1 製造之負極材料之顯微鏡照片，（b）為其剖面之顯微鏡照片。

圖 4 中，（a）為於比較例 3 製造之負極材料之顯微鏡照片，（b）為其剖面之顯微鏡照片。

【主要元件符號說明】

100：鋰離子蓄電池用負極材料

2，4，6：壓密粒子

7，8：空隙部

10：非晶質碳層

12：針孔

14，16：開口部

18：高結晶性碳層

20：粒子間間隙

七、申請專利範圍：

1. 一種鋰離子蓄電池用負極材料，其特徵為

由使複數個一次球狀化石墨粒子經壓密化而成之複數種不定形之壓密粒子，與覆蓋前述壓密粒子表面同時使前述各壓密粒子相互結合之 0.5~20 質量%之非晶質碳層所組成之非晶質被覆粒子，及

覆蓋前述非晶質被覆粒子之外表面而形成之 0.5~25 質量%之源自化學蒸鍍處理之面間隔 0.335~未達 0.3369 nm 之高結晶性碳層所組成，且其空隙率為 5 體積%以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項之鋰離子蓄電池用負極材料，其空隙率為 0.5~4.1 體積%。

3. 如申請專利範圍第 1 項之鋰離子蓄電池用負極材料，其體積比重為 0.4~0.9 g/ml。

4. 如申請專利範圍第 1 項之鋰離子蓄電池用負極材料，其振實密度（tap density）為 0.7~1.3 g/ml。

5. 如申請專利範圍第 1 項之鋰離子蓄電池用負極材料，其壓密粒子之平均粒徑為 5~40 μm 。

6. 如申請專利範圍第 1 項之鋰離子蓄電池用負極材料，其包含 3~50 個壓密粒子。

7. 如申請專利範圍第 1 項之鋰離子蓄電池用負極材料，其中非晶質碳層之厚度為 0.05~2 μm 。

8. 如申請專利範圍第 1 項之鋰離子蓄電池用負極材料，其中高結晶性碳層之厚度為 0.05~2 μm 。

9. 一種如申請專利範圍第 1 項之鋰離子蓄電池用負極

材料之製造方法，其特徵為具有下列步驟：

(1) 使含有平均粒徑 $5\sim 40\mu\text{m}$ 之一次球狀化石墨粒子與酚樹脂之漿料予以造粒，製造平均粒徑 $10\sim 200\mu\text{m}$ 之二次粒子之造粒步驟，

(2) 以 $5\sim 50\text{kN}$ 加壓成形二次粒子之二次粒子成形體製造步驟，

(3) 將二次粒子成形體破碎，獲得平均粒徑 $10\sim 50\mu\text{m}$ 之破碎粒子之破碎步驟，

(4) 在惰性氛圍中，使破碎粒子在 $800\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 加熱 $0.5\sim 10$ 小時，獲得燒成粒子之燒成步驟，

(5) 藉由利用流動床對燒成粒子施以化學蒸鍍處理，將高結晶性碳被覆於燒成粒子表面上之化學蒸鍍處理步驟。

10. 一種鋰離子蓄電池用負極，其係納入如申請專利範圍第 1 項之鋰離子蓄電池用負極材料而成。

11. 一種鋰離子蓄電池，其係納入如申請專利範圍第 10 項之負極而成。

圖 1

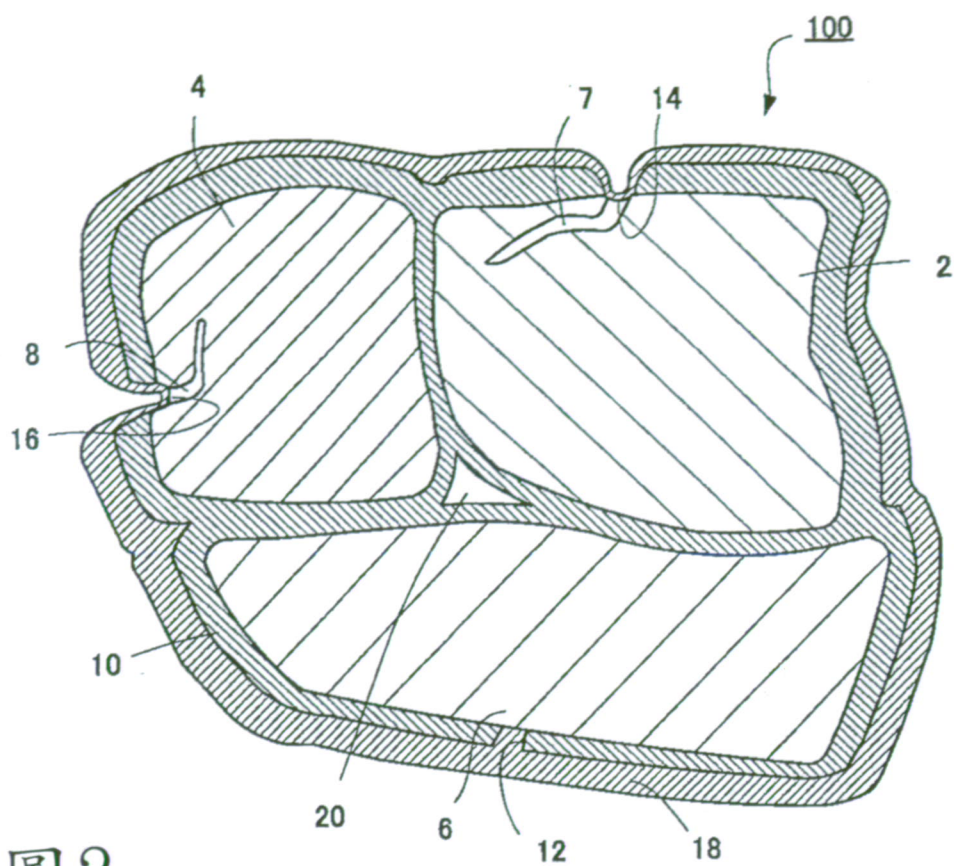
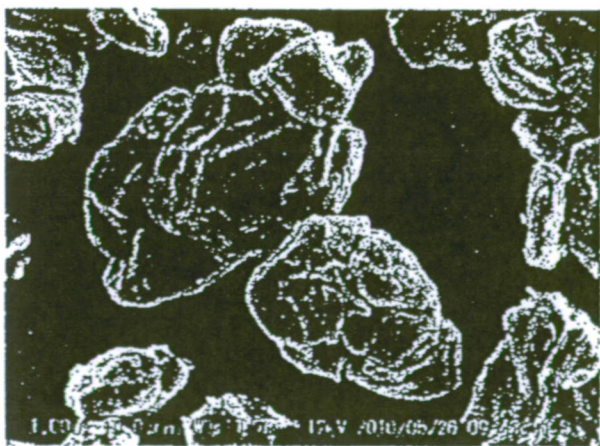


圖 2

(a)



(b)



圖 3

(a)



(b)

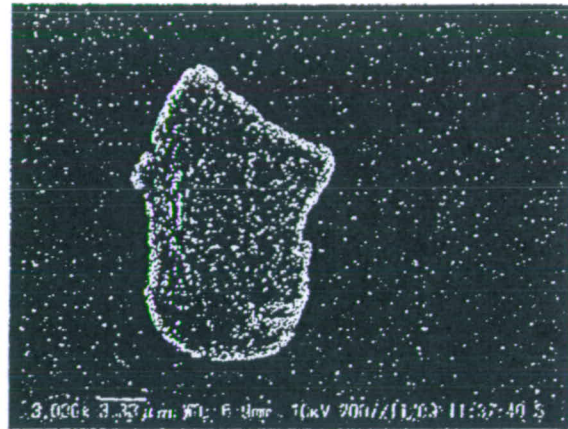
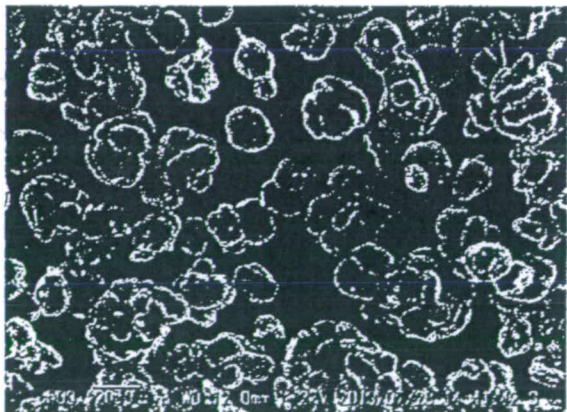


圖 4

(a)



(b)

