



(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 I557068 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：104110543

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 31 日

(51)Int. Cl. : C01B31/02 (2006.01)

H01M4/583 (2010.01)

H01M4/133 (2010.01)

H01M10/05 (2010.01)

B60L11/18 (2006.01)

(30)優先權：2014/03/31 日本

2014-074975

2014/03/31 日本

2014-074976

2014/03/31 日本

2014-074977

(71)申請人：吳羽股份有限公司 (日本) KUREHA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：小林正太 KOBAYASHI, SHOTA (JP)；池山泰史 IKEYAMA, YASUFUMI (JP)；多

田靖浩 TADA, YASUHIRO (JP)；園部直弘 SONOBE, NAOHIRO (JP)；小松真友

KOMATSU, MAYU (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

EP 1739771A1

US 2009/0140214A1

WO 2014/034857A1

WO 2014/038492A1

審查人員：廖學章

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 67 頁

(54)名稱

非水電解質二次電池負極用碳質材料、非水電解質二次電池用負極電極、非水電解質二次電池及車輛

(57)摘要

本發明提供一種單位體積之能量密度較高且循環特性優異之非水電解質二次電池負極用碳質材料等。

本發明之非水電解質二次電池用負極材料係包括包含複數種非石墨性碳材料作為活性物質之碳材混合物者，且上述碳材混合物中，利用丁醇法求出之真密度(ρ_{Bt})為 1.60g/cm^3 以上且 2.05g/cm^3 以下，藉由元素分析而得之氫原子與碳原子之原子比(H/C)為 0.10 以下，以鋰參考電極基準計 0~0.1V 下之放電電容為 80mAh/g 以上且 230mAh/g 以下。

公告本

發明摘要

C01B31/02(2006.01)
H01M4/583(2010.01)
H01M4/133(2010.01)
H01M10/05(2010.01)
B60L11/18(2006.01)

※ 申請案號：104110543

※ 申請日：104.3.31

※IPC 分類：H01M; C01B

【發明名稱】

非水電解質二次電池負極用碳質材料、非水電解質二次電池用負極電極、非水電解質二次電池及車輛

【中文】

● 本發明提供一種單位體積之能量密度較高且循環特性優異之非水電解質二次電池負極用碳質材料等。

本發明之非水電解質二次電池用負極材料係包括包含複數種非石墨性碳材料作為活性物質之碳材混合物者，且上述碳材混合物中，利用丁醇法求出之真密度(ρ_{Bt})為1.60 g/cm³以上且2.05 g/cm³以下，藉由元素分析而得之氫原子與碳原子之原子比(H/C)為0.10以下，以鋰參考電極基準計0~0.1 V下之放電電容為80 mAh/g以上且230 mAh/g以下。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

非水電解質二次電池負極用碳質材料、非水電解質二次電池用負極電極、非水電解質二次電池及車輛

【技術領域】

本發明係關於一種非水電解質二次電池負極用碳質材料、非水電解質二次電池用負極電極、非水電解質二次電池及車輛。

【先前技術】

近年來，對於非水電解質二次電池(例如，鋰離子二次電池)，期待充分利用其小型及輕量之特徵而將其普及於僅藉由馬達驅動之電動汽車(EV)、或組合內燃發動機與馬達之插電式油電混合車(PHEV)、或油電混合車(HEV)等汽車用途。尤其，EV用鋰離子二次電池中，必須提高用以延長一次充電之續航距離之能量密度，並且，為了進一步改善車輛燃料效率，必須提高為了提高能量之再生效率而必需之電池之輸入特性。進而，由於減少電池之車載空間之需求較高，因此，要求提高單位體積之能量密度及輸入特性。

目前，對於鋰離子二次電池之負極材料，使用碳材料，且使用石墨質材料或結晶性較低之非石墨性碳材料(非晶質碳材料)。非石墨性碳材料係如易石墨化性碳(SC)或難石墨化性碳(HC)所代表般結晶性較低之碳材料，但與石墨相比，充放電曲線緩慢地變化，輸入特性優異，因此，適用於以提高、改善燃料效率為目的之汽車用途之二次電池。

然而，車載用鋰離子二次電池中，為了延長一次充電之續航距離，並且進一步改善車輛燃料效率，而必需較高之電容，且由於減少電池之車載空間之需求較高，因此，必須提高單位體積之能量密度。

因此，要求進一步提高非晶質碳材料之輸入輸出特性。

易石墨化性碳與難石墨化性碳相比，結晶之選擇配向性較高，真密度較高，因此，電極密度之提高較為容易，但伴隨充放電之朝c軸方向之膨脹收縮較大，因此，難以獲得良好之充放電循環性能。另一方面，難石墨化性碳雖然由於伴隨Li離子之吸藏釋出之體積之膨脹或收縮較小而充放電循環特性優異，但由於真密度較低，因此，就單位體積之能量密度、又單位體積之電容之增加之觀點而言不利，又，存在於高溫保存下容易引起電容劣化之問題。

於車載用鋰離子電池之情形時，夏季會曝於高溫下，因此，與行動裝置用二次電池相比，高溫下之充放電循環亦較為重要，但於高溫時會促進儲存於碳內部之鋰與電解液之反應、碳表面與電解液之反應，因此，高溫循環之改良成為較大之課題。

於製造解決上述問題之包含難石墨化性碳或易石墨化性碳之負極材料時，於製造條件或成本方面存在較多困難。又，亦難以穩定地獲得位於難石墨化性碳與易石墨化性碳之中間之碳材料。因此，提出有藉由混合複數種碳材料而謀求特性改善之方法，例如，專利文獻1～6中，揭示有將難石墨化性碳與易石墨化性碳加以混合而製成負極之技術。

專利文獻1中，揭示有使放電電容增大之非水電解質二次電池，但關於循環特性並未揭示。專利文獻2～4中，揭示有使充放電循環特性得到改善之非水電解質二次電池，但並非意圖提高如汽車用電池般之50%充電狀態下之輸入輸出特性。

專利文獻5、專利文獻6中，揭示有使輸出性能及充放電循環性能得到改善之非水電解質二次電池，但作為實用上之特性，並不充分。

又，於快速之能量再生(輸入)時，伴隨過電壓。若為50%充電狀態，則即便產生過電壓，負極成為金屬鋰之電位之可能性亦較低，但

若於充電狀態超過80%而接近滿充電之狀態下進行快速之輸入，則有如下問題：藉由過電壓使負極之電位於短時間內成為接近鋰電位之狀態，存在於碳材料之一部分金屬鋰析出之危險。

又，鋰離子二次電池之負極電極係藉由如下方式製造：於粉末狀之負極活性物質材料中添加黏結材(黏合劑)，並添加、混練適量之適當之溶劑，製成負極合劑後，塗佈於包含金屬板等之集電板並使其乾燥後，進行加壓成形。於使用碳質材料作為負極活性物質材料製備負極合劑時，作為黏結材，通常使用聚偏二氟乙烯(PVDF)等氟系樹脂(專利文獻1~6)，但此種黏結材無法充分地追隨碳質材料之膨脹收縮，因此，有循環特性劣化之傾向。進而，作為溶解上述PVDF之黏結材之溶劑，主要使用N-甲基吡咯啉酮(NMP)等有機溶劑。於使用有機溶劑之情形時，需要考慮到作業人員之健康之對於作業環境之對策與成本。因此，對可使用環保之非有機溶劑之水系黏結材之應用進行有研究。然而，水系之電極用黏結材中，二次電池之輸入輸出特性不足以代替PVDF。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開平11-265718號公報

[專利文獻2]日本專利特開平6-333564號公報

[專利文獻3]日本專利特開2007-265831號公報

[專利文獻4]日本專利特開2008-10337號公報

[專利文獻5]日本專利特開2008-97894號公報

[專利文獻6]日本專利特開2009-206000號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明之第一目的在於提供一種單位體積之能量密度及輸入特

性較高且循環特性優異之非水電解質二次電池用負極材料、及非水電解質二次電池用負極電極、以及具備該非水電解質二次電池用負極電極之非水電解質二次電池及車輛。

本發明之第二目的在於提供一種單位體積之能量密度(放電電容)較高，輸入特性優異，且循環特性優異，吸濕較少且操作性良好之非水電解質二次電池用負極材料、及非水電解質二次電池用負極電極、以及具備該非水電解質二次電池用負極電極之非水電解質二次電池及車輛。

本發明之第三目的在於提供一種即便使用水系黏結材亦可維持輸入輸出特性，且循環特性及高溫保存特性優異之非水電解質二次電池用負極電極、以及具備該非水電解質二次電池用負極電極之非水電解質二次電池及車輛。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人發現：藉由於包括包含具有互不相同之真密度之複數種非石墨性碳材料作為活性物質之碳材混合物之負極材料中，使用利用丁醇法求出之真密度(ρ_{Bt})為 1.60 g/cm^3 以上且 2.05 g/cm^3 以下，藉由元素分析而得之氫原子與碳原子之原子比(H/C)為0.10以下，且平均粒徑 D_{v50} 為 $1 \sim 8 \mu\text{m}$ 之上述碳材混合物，可提供一種於包含非石墨性碳材料之碳材料中輸入特性及循環特性之兩方面均提高之非水電解質二次電池負極用碳質材料，從而完成本發明之第一態樣。具體而言，本發明之第一態樣提供如下者。

(A1)一種非水電解質二次電池用負極材料，其特徵在於：其係包括包含具有互不相同之真密度之複數種非石墨性碳材料作為活性物質之碳材混合物者；且上述碳材混合物中，利用丁醇法求出之真密度(ρ_{Bt})為 1.60 g/cm^3 以上且 2.05 g/cm^3 以下，藉由元素分析而得之氫原子與碳原子之原子比(H/C)為0.10以下，平均粒徑 D_{v50} 為 $1 \sim 8 \mu\text{m}$ 。

(A2)如上述(A1)之非水電解質二次電池用負極材料，其中上述非石墨性碳材料選自利用丁醇法求出之真密度(ρ_{Bt})為1.55 g/cm³以上且2.21 g/cm³以下之非石墨性碳材料。

(A3)如上述(A1)或(A2)之非水電解質二次電池用負極材料，其中上述碳材混合物包含：利用丁醇法求出之上述真密度(ρ_{Bt})為1.55 g/cm³以上且未達1.70 g/cm³之非石墨性碳材料、及上述真密度(ρ_{Bt})為1.70 g/cm³以上且2.21 g/cm³以下之非石墨性碳材料。

(A4)如上述(A1)至(A3)中任一項之非水電解質二次電池用負極材料，其中上述碳材混合物包含平均粒徑 D_{v50} 為1~4 μm 之上述非石墨性碳材料。

(A5)如上述(A1)至(A4)中任一項之非水電解質二次電池用負極材料，其中上述碳材混合物包含20~80質量%之利用粉末X射線繞射法求出之(002)面之平均層面間隔為0.341 nm以上且0.357 nm以下之上述非石墨性材料。

(A6)一種非水電解質二次電池用負極電極，其係使用如上述(A1)至(A5)中任一項之負極材料而成。

(A7)一種非水電解質二次電池，其具備如上述(A6)之負極電極、正極電極、及電解液。

(A8)一種車輛，其搭載有如上述(A7)之非水電解質二次電池。

又，本發明者等人發現：藉由於包括包含複數種非石墨性碳材料作為活性物質之碳材混合物之負極材料中，使用根據利用丁醇法求出之上述非石墨性碳材料之真密度(ρ_{Bt})而得之真密度為1.60 g/cm³以上且2.05 g/cm³以下之碳材混合物，可提供一種與僅包含一種非石墨性碳材料之情形相比輸入特性及循環特性之兩方面均提高，吸濕較少且操作性良好之非水電解質二次電池負極用碳質材料，從而完成本發明之第二態樣。

具體而言，本發明之第二態樣提供如下者。

(B1)一種非水電解質二次電池用負極材料，其特徵在於：其係包括包含非石墨性碳材料作為活性物質之碳材混合物者；且

上述碳材混合物中，利用丁醇法求出之真密度(ρ_{B1})為1.60 g/cm³以上且2.05 g/cm³以下，以鋰參考電極基準計0~0.1 V下之放電電容為80 mAh/g以上且230 mAh/g以下。

(B2)如上述(B1)之非水電解質二次電池用負極材料，其中上述非石墨性碳材料係利用丁醇法求出之真密度(ρ_{B1})包含於1.55 g/cm³以上且2.21 g/cm³以下之範圍者。

(B3)如上述(B1)或(B2)之非水電解質二次電池用負極材料，其中上述碳材混合物包含：利用丁醇法求出之真密度(ρ_{B1})為1.55 g/cm³以上且未達1.70 g/cm³之非石墨性碳材料、及上述真密度(ρ_{B1})為1.70 g/cm³以上且2.21 g/cm³以下之非石墨性碳材料。

(B4)如上述(B1)至(B3)中任一項之非水電解質二次電池用負極材料，其中上述碳材混合物包含平均粒徑 D_{V50} 為1~8 μm 之上述非石墨性碳材料。

(B5)如上述(B1)至(B4)中任一項之非水電解質二次電池用負極材料，其中上述碳材混合物包含20~80質量%之利用粉末X射線繞射法求出之(002)面之平均層面間隔為0.341 nm以上且0.357 nm以下之上述非石墨性材料。

(B6)一種非水電解質二次電池用負極電極，其係使用如上述(B1)至(B5)中任一項之負極材料而成。

(B7)一種非水電解質二次電池，其具備如上述(B6)之負極電極、正極電極、及電解液。

(B8)一種車輛，其搭載有如上述(B7)之非水電解質二次電池。

進而，本發明者等人發現：藉由於包括包含真密度互不相同之複

數種非石墨性碳材料作為活性物質之碳材混合物、及水溶性高分子系黏結材之非水電解質二次電池用負極電極中，使用利用丁醇法求出之真密度(ρ_{Bt})為 1.60 g/cm^3 以上且 2.15 g/cm^3 以下，且藉由元素分析而得之氫原子與碳原子之原子比(H/C)為0.10以下之上述碳材混合物，可提供一種即便使用水系之電極黏結材亦可維持輸入輸出特性，且循環特性及高溫保存特性提高之非水電解質二次電池負極電極，從而完成本發明之第三態樣。具體而言，本發明之第三態樣提供如下者。

(C1)一種非水電解質二次電池用負極電極，其特徵在於：其係包括包含真密度互不相同之複數種非石墨性碳材料作為活性物質之碳材混合物、及水溶性高分子系黏結材者；且

上述碳材混合物中，利用丁醇法求出之真密度(ρ_{Bt})為 1.60 g/cm^3 以上且 2.15 g/cm^3 以下，藉由元素分析而得之氫原子與碳原子之原子比(H/C)為0.10以下。

(C2)如上述(C1)之非水電解質二次電池用負極電極，其中上述碳材混合物中，利用氦氣法求出之真密度(ρ_{He})與利用丁醇法求出之真密度(ρ_{Bt})之比(ρ_{He}/ρ_{Bt})為1.29以下。

(C3)如上述(C1)或(C2)之非水電解質二次電池用負極電極，其中上述碳材混合物包含：利用丁醇法求出之上述真密度(ρ_{Bt})為 1.55 g/cm^3 以上且未達 1.70 g/cm^3 之上述非石墨性材料、及上述真密度(ρ_{Bt})為 1.70 g/cm^3 以上且 2.21 g/cm^3 以下之非石墨性碳材料。

(C4)如上述(C1)至(C3)中任一項之非水電解質二次電池用負極電極，其中上述碳材混合物包含20~80質量%之利用粉末X射線繞射法求出之(002)面之平均層面間隔為 0.341 nm 以上且 0.357 nm 以下之上述非石墨性材料。

(C5)如上述(C1)至(C4)中任一項之非水電解質二次電池用負極電極，其中上述碳材混合物包含平均粒徑 D_{V50} 為 $1 \sim 8 \mu\text{m}$ 之上述非石墨性

材料。

(C6)如上述(C1)至(C5)中任一項之非水電解質二次電池用負極電極，其中上述負極包含合成橡膠乳膠系黏結材。

(C7)如上述(C6)之非水電解質二次電池用負極電極，其中上述水溶性高分子包含選自羧甲基纖維素衍生物、聚乙烯醇衍生物、聚丙烯酸鹽中之至少1種。

(C8)如上述(C1)至(C7)中任一項之非水電解質二次電池用負極電極，其中上述水溶性高分子之質量平均分子量為10,000~6,000,000。

(C9)一種非水電解質二次電池，其具備如上述(C1)至(C8)中任一項之負極電極、正極電極、及電解液。

(C11)一種車輛，其搭載有如上述(C10)之非水電解質二次電池。

[發明之效果]

根據本發明之第一態樣，提供一種非水電解質二次電池用負極電極，其藉由使用包含真密度互不相同之複數種非石墨性碳材料作為活性物質之碳材混合物，而即便為包含水溶性高分子系黏結劑作為水系黏合劑之非水電解質二次電池用負極電極，亦可一面維持良好之輸入輸出特性，一面提高循環特性及高溫保存特性。

根據本發明之第二態樣，提供一種非水電解質二次電池用負極材料，其係包括包含複數種非石墨性碳材料作為活性物質之碳材混合物者，且作為包含非石墨性碳材料之負極材料，輸入特性及循環特性之兩方面均提高。

根據本發明之第三態樣，提供一種非水電解質二次電池用負極電極，其藉由使用包含真密度互不相同之複數種非石墨性碳材料作為活性物質之碳材混合物，而即便為包含水溶性高分子系黏結材作為水系黏合劑之非水電解質二次電池用負極電極，亦可一面維持良好之輸入輸出特性，一面提高循環特性及高溫保存特性。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

以下，對本發明之第一態樣～第三態樣之實施形態進行說明。

[1]非水電解質二次電池用負極材料

本發明之非水電解質二次電池用負極材料之特徵在於：其係包括包含複數種非石墨性碳材料作為活性物質之碳材混合物者，且該碳材混合物中，利用丁醇法求出之真密度(ρ_{Bt})為 1.60 g/cm^3 以上且 2.05 g/cm^3 以下，以鋰參考電極基準計 $0\sim 0.1 \text{ V}$ 之放電電容為 80 mAh/g 以上且 230 mAh/g 以下。

(真密度)

本發明之非水電解質二次電池用負極材料係包括包含複數種非石墨性碳材料作為活性物質之碳材混合物者。石墨材料相對於電池之放電電容以較低之電位平穩地推移，相對於此，非石墨性碳材料相對於放電電容而電位緩慢地變化。尤其，於汽車用之非水電解質二次電池中，較佳為以電池狀態始終位於取得輸入特性與輸出特性之平衡之區域即將滿充電設為 100% 之情形時之 50% 左右之充電區域之方式反覆進行充放電之使用形態，而並非使滿充電與完全放電反覆之使用形態。

本發明之碳材混合物係混合複數種非石墨性碳材料而成者，且利用丁醇法求出之真密度(ρ_{Bt})為 1.60 g/cm^3 以上且 2.15 g/cm^3 以下，較佳為 2.05 g/cm^3 以下。藉此，可一面保持電位相對於放電電容緩慢地變化之特性，一面確保汽車用電池所需之放電電容。尤其，於以 50% 左右之充電區域被使用之實用狀態下，可一面維持負極與正極之電位差，一面表現出較高之單位體積之放電電容及/或較高之單位體積之能量密度。

未達 1.60 g/cm^3 之碳材混合物由於活性物質中可儲藏之能量密度

或體積能量密度較小，因此，為了確保電池電容，不得不增加電極之體積，故而欠佳。超過 2.05 g/cm^3 、較佳為超過 2.15 g/cm^3 之碳材混合物由於其晶體結構接近於石墨材料，因此，002晶格面之平均層面間隔 d_{002} 較小，且含有相對較多之c軸方向之微晶之大小($L_{c(002)}$)較大之結晶。因此，容易產生因伴隨充放電循環之結晶之膨脹及收縮之反覆而導致之破壞，循環特性降低。該平均真密度之下限更佳為 1.65 g/cm^3 以上，進而較佳為 1.70 g/cm^3 以上。其上限較佳為 2.15 g/cm^3 以下，更佳為 2.10 g/cm^3 以下，進而較佳為 2.00 g/cm^3 以下，進而更佳為 1.95 g/cm^3 以下。

又，高輸入輸出用途中所利用之非石墨性碳材料於例如以鋰參考電極基準計 $0.05 \sim 1.5 \text{ V}$ 之區域(充電時之定電壓為 50 mV 設定時)中，具有相對較多之傾斜部分，但於以鋰參考電極基準計 $0 \sim 1.5 \text{ V}$ 之區域(充電時之定電壓為 0 mV 設定時)中， Li^+ 之反應電阻較低，具備可儲存 Li^+ 之位置。於本發明中，藉由含有一定量之此種非石墨性碳材料，可抑制金屬Li之析出。即，即便於較高之充電狀態下瞬間輸入電力，亦藉由含有於 $0 \sim 0.1 \text{ V}$ 之電壓域下具備一定以上之 Li^+ 之儲存位置之碳材料，而 Li^+ 暫時被儲存於其位置後，立刻擴散至碳混合物整體，因此，金屬Li之析出受到抑制。

碳材混合物之真密度可藉由特定之測定法而獲得。又，由於根據所混合之非石墨性碳材料之混合比之求和定則成立，因此，亦可使用所混合之非石墨性碳材料之真密度算出碳材混合物之真密度。

本發明之碳材混合物可利用密度之差異而進行分離，並根據所包含之非石墨性碳材料及石墨質材料之種類、粒徑、結構而進行特定。例如，可依據碳纖維-密度之試驗方法(JISR7603-1999)之密度梯度管法進行操作，將碳材混合物中所包含之非石墨性碳分離，並對其進行鑑定。又，亦可使用利用丁醇或氦氣法求出之真密度、由粉末X射線法

而得之波峰分佈、粒度分佈、利用⁷Li-NMR而得之共振波峰、穿透式或掃描式等之電子顯微鏡觀察、偏光顯微鏡觀察等，對碳材混合物特定出其材質。

為了獲得真密度為 1.60 g/cm^3 以上且 2.15 g/cm^3 以下、較佳為 2.05 g/cm^3 以下之碳材混合物，作為混合之碳材料，較佳為選自真密度(ρ_{Bt})為 1.55 g/cm^3 以上且 2.21 g/cm^3 以下之非石墨性碳材料。可使用以難石墨化性碳材料(硬碳)、易石墨化性碳材料(軟碳)為代表之非石墨性碳材料。例如，亦可使用 1.55 g/cm^3 以上且未達 1.70 g/cm^3 者作為相當於難石墨化性碳之碳材料。亦可使用 1.70 g/cm^3 以上且 2.21 g/cm^3 以下者作為相當於易石墨化性碳之碳材料。

於將難石墨化性碳與易石墨化性碳混合之情形時，如上所述，存在難石墨化性碳之輸出特性不充分，易石墨化性碳之循環特性較差之缺點，因此，較佳為以輸出特性及循環特性之兩方面均變良好之方式考慮混合比。較佳為分別以20~80質量%、80~20質量%混合難石墨化性碳與易石墨化性碳。更佳為使前者為30~70質量%，使後者為70~30質量%，進而較佳為使前者為40~60質量%，使後者為60~40質量%。(真密度比)

對於本發明之碳材混合物，關於 ρ_{Bt} 與 ρ_{He} 之比($\rho_{\text{He}}/\rho_{\text{Bt}}$)，該比率反映了丁醇無法進入而氦氣可進入之大小之細孔之多少，認為此種細孔對氛圍中之吸濕之參與較高。若真密度比較大，則吸濕性變得過高而容易損害保存穩定性，因此，較佳為1.29以下，更佳為1.20以下，進而較佳為1.15以下，進而更佳為1.10以下。作為本發明之碳材混合物之真密度比，亦可根據混合比將所混合之碳材料之真密度相加而得出。(比表面積)

對於本發明之碳材混合物，其利用氦氣吸附之BET(Brunauer-Emmett-Teller，布厄特)法求出之比表面積(SSA)係反映

氫氣分子可進入之程度之空隙量者。若該比表面積過小，則有電池之輸入特性及/或放電電容變小之傾向，因此，本發明之碳材混合物較佳為比表面積超過 $4.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 者。更佳為 $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，進而較佳為 $6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上。若其過大，則有所獲得之電池之不可逆電容變大之傾向，因此，可為 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。較佳為 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。

(氫/碳之原子比(H/C))

對於本發明之碳材混合物，其H/C係藉由元素分析對氫原子及碳原子進行測定而得者，碳化度越高，碳質材料之含氫率越小，因此，有H/C變小之傾向。因此，H/C作為表示碳化度之指標較為有效。本發明之碳質材料之H/C並無限定，但為0.10以下，更佳為0.08以下，進而較佳為0.05以下。若氫原子與碳原子之比H/C超過0.10，則碳質材料中存在較多官能基，有因與鋰之反應而不可逆電容增加之情況，故而欠佳。

(平均層面間隔 d_{002} 、微晶厚度 $L_{c(002)}$)

關於碳質材料之(002)面之平均層面間隔 d_{002} ，結晶完全性越高，其顯示越小之值，理想之石墨結構之 d_{002} 顯示 0.3354 nm 之值，有結構越亂其值越大之傾向。平均層面間隔 d_{002} 作為表示碳之結構之指標較為有效。

本發明之碳材混合物中所混合之非石墨性碳材料亦可使用利用X射線繞射法求出之(002)面之平均面間隔 d_{002} 為 0.341 nm 以上且 0.357 nm 以下之易石墨化性碳、 0.365 nm 以上且 0.400 nm 以下之難石墨化性碳。

如c軸方向之微晶厚度 $L_{c(002)}$ 超過 15 nm 般之碳材料容易因充放電之反覆而引起崩解或電解液分解，對於循環特性欠佳。

(平均粒徑 D_{v50})

本發明中之碳材混合物之平均粒徑 D_{v50} 越小，粒子表面積越大，

因此，反應性提高，並且電極電阻降低，故而，輸出特性提高。但是，若平均粒徑過小，則有反應性變得過高而不可逆電容變大之傾向。又，若粒子過小，則為了製成電極而所需之黏合劑(黏結材)量變多，電極之電阻增加。另一方面，若平均粒徑變大，則難以較薄地塗敷電極，進而，由於粒子內之鋰之擴散自由行程增加，故而快速之充放電變得困難。因此，平均粒徑 D_{v50} (即累積體積成為50%之粒徑)較佳為 $1\sim 8\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $2\sim 6\ \mu\text{m}$ 以下。

作為粒度分佈之指標，可使用 $(D_{v90} - D_{v10})/D_{v50}$ ，就賦予較寬之粒度分佈方面而言，本發明之碳材混合物中所包含之非石墨性碳材料之 $(D_{v90} - D_{v10})/D_{v50}$ 較佳為1.4以上，更佳為1.6以上。若非石墨性碳材料之 $(D_{v90} - D_{v10})/D_{v50}$ 為1.4以上，則可密集地填充，因此，單位體積之活性物質之量較高，可提高單位體積之能量密度。但是，為了達成過寬之粒度分佈，要耗費粉碎及分級之工夫，因此， $(D_{v90} - D_{v10})/D_{v50}$ 之上限較佳為3以下。

於本發明中，為了提高輸入輸出特性，雖並無特別限定，但縮小最大粒徑較為有效。若最大粒徑過大，則有助於輸入輸出特性之改善之小粒徑之碳質粉末之量容易不足。又，亦為了形成較薄之平滑之活性物質層，而最大粒徑較佳為 $40\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $30\ \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $16\ \mu\text{m}$ 以下。此種最大粒徑之調整亦可藉由於製造步驟中之粉碎後進行分級而進行。

於本發明中，為了提高輸入輸出特性，雖並無特別限定，但使負極之活性物質層變薄較為有效。雖然上述碳質材料可密集地填充，但若如此，則形成於負極之碳質粉末之間之空隙變小，電解液中之鋰之移動受到抑制而影響輸出特性。但是，於負極之活性物質層較薄之情形時，鋰離子之行程變短，因此，其結果，與因密集填充而導致之上述鋰之移動受到抑制之缺點相比，單位體積之電容增加之優點容易占

上風。就形成此種較薄之平滑之活性物質層之觀點而言，較佳為不大量含有大粒徑之粒子，具體而言，粒徑 $30\ \mu\text{m}$ 以上之粒子之量較佳為1體積%以下，更佳為0.5體積%以下，最佳為0體積%。此種粒度分佈之調整亦可藉由於製造步驟中之粉碎後進行分級而進行。

(放電電容、輸入值)

根據本發明之負極材料，可獲得放電電容較大且放電電容/充電電容之比所表示之效率處於較高之範圍之負極電極。又，可獲得被實際使用之充電區域即50%充電下之輸入及輸出較大且電極之電阻較小之負極電極。就汽車之續航距離或充電頻度之觀點而言，作為放電電容，較佳為 $200\ \text{mAh}/\text{cm}^3$ 以上，更佳為 $220\ \text{mAh}/\text{cm}^3$ 以上，進而較佳為 $230\ \text{mAh}/\text{cm}^3$ 以上。作為 25°C 下之50%充電時之輸入值，較佳為 $9\ \text{W}/\text{cm}^3$ 以上，更佳為 $10\ \text{W}/\text{cm}^3$ 以上，進而較佳為 $11\ \text{W}/\text{cm}^3$ 以上，進而更佳為 $12\ \text{W}/\text{cm}^3$ 以上。由於每一次充電之續航距離延長，且亦與車載空間降低有關，因此，有助於改善燃料效率。

本發明之負極材料中，碳材混合物之 $0\sim 0.1\ \text{V}$ 之放電電容為 $80\ \text{mAh}/\text{g}$ 以上且 $230\ \text{mAh}/\text{g}$ 以下。若超過上限，則未用於充放電之電容部分增加，因此，能量密度變低而欠佳。又，於顯示超過上限之電容之 Li^+ 儲存位置，由於非常接近金屬 Li 之溶解析出電位，因此，能量狀態較高，有高溫下之電池之保存特性降低之傾向，又， Li^+ 之擴散性較低，而變成金屬 Li 容易析出之區域，故而欠佳。另一方面，若未達下限，則相對於瞬間之電流之輸入，可儲存之位置數較少，因此，有以金屬 Li 之形式析出之虞，又，有循環特性降低之傾向。因此，較佳為 $90\ \text{mAh}/\text{g}$ 以上且 $200\ \text{mAh}/\text{g}$ 以下。更佳為 $90\ \text{mAh}/\text{g}$ 以上且 $185\ \text{mAh}/\text{g}$ 以下。

本發明之負極材料包含 $0\sim 0.1\ \text{V}$ 之放電電容為 $165\ \text{mAh}/\text{g}$ 以上且 $275\ \text{mAh}/\text{g}$ 以下之上述非石墨碳材料A、及 $0\sim 0.1\ \text{V}$ 之放電電容未達 $165\ \text{mAh}/\text{g}$ 之上述非石墨性碳B。 $165\ \text{mAh}/\text{g}$ 以上且 $275\ \text{mAh}/\text{g}$ 以下之非石墨

性碳A相當於難石墨化性碳，循環特性優異。0~0.1 V之放電電容未達165 mAh/g之上述非石墨性碳B相當於易石墨化性碳，具有較高之放電電容。該非石墨性碳A由於吸濕量較多，因此，若該混合比例過高，則對於保管時或電極製造時之操作性而言欠佳。

(循環特性)

本發明之負極材料及負極電極中，即便反覆進行充放電，充放電特性之降低亦較少，具有良好之循環特性。於25°C下進行1000循環特定之充放電循環之試驗後之電容維持率較佳為65%以上，更佳為80%以上。於50°C下進行400循環特定之充放電循環之試驗後之電容維持率較佳為75%以上，更佳為80%以上。

(吸濕性)

於25°C 50%RH空氣氛圍下保存100小時後之吸濕量較佳為1.0 wt%以下，更佳為0.75 wt%以下、0.70 wt%以下、0.40 wt%以下、0.30 wt%以下、0.20 wt%以下、0.18 wt%以下。

(電容比)

正極電容與負極電容之比(以下，亦稱作「電容比」)係表示負極電容相對於正極電容所具有之裕度之程度之指標。本發明之非水電解質二次電池用負極材料較佳為使二次電池之負極電容以一定之範圍具有裕度者。例如，於基於50 mV之CCCV(Constant Current-Constant Voltage，定電流定電壓)充電之負極電容進行電池設計之情形時，由於非石墨性碳於0~50 mV之電壓範圍內具有一定程度之電容，因此，越含有非石墨性碳，越可設計為使負極電容相對於正極電容具有裕度。於該負極電容具有裕度時，負極活性物質之Li離子之吸藏位置中未使用之空閒部分之比例增多，因此，可於充電時抑制負極活性物質之膨脹。因此，可獲得良好之循環特性而較佳。進而，即便於發生過量充電時，亦由於Li離子被吸藏(充電)於Li離子吸藏位置之空閒部分，故而

可抑制Li金屬之析出。因此，可獲得良好之Li金屬耐析性而較佳。該Li金屬耐析性之提高於如車載用電池般之使大電流流過之電池中之安全性之方面尤為重要。另一方面，若負極電容之裕度過大，則負極電容變得過多，相應地，不可逆電容(損耗)變得過大，又，Li離子吸藏位置未被有效地使用，因此，輸入輸出特性降低，故而欠佳。因此，作為正極及負極中之電容比，較佳為0.50~0.90。更佳為0.50~0.70。

(碳質材料之製造方法)

本發明之非水電解質二次電池用負極電極中所包含之碳質材料(非水電解質二次電池用負極材料)並無特別限定，可藉由如下方式良好地製造：以與先前之包含碳質材料之非水電解質二次電池用負極材料類似之製造法為基礎，並控制燒成條件及粉碎條件。具體而言，如下文所述。

(碳前驅物)

本發明之碳質材料係由碳前驅物製造。作為碳前驅物，可列舉石油瀝青或焦油、煤瀝青或焦油、熱塑性樹脂、或熱硬化性樹脂。又，作為熱塑性樹脂，可列舉聚縮醛、聚丙烯腈、苯乙烯/二乙烯基苯共聚物、聚醯亞胺、聚碳酸酯、改性聚苯醚、聚對苯二甲酸丁二酯、聚芳酯、聚砜、聚苯硫醚、氟樹脂、聚醯胺醯亞胺、或聚醚醚酮。進而，作為熱硬化性樹脂，可列舉酚系樹脂、胺基系樹脂、不飽和聚酯樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂、醇酸樹脂、環氧樹脂、胺基甲酸酯樹脂。

再者，於本說明書中，「碳前驅物」意指自未處理之碳質之階段至最終獲得之非水電解質二次電池用碳質材料之前一階段為止之碳質。即，意指最終步驟結束之前之全部碳質。

(不融化處理、交聯處理)

於使用石油瀝青或焦油、煤瀝青或焦油、或熱塑性樹脂作為碳前驅物之情形時，進行不融化處理或交聯處理。再者，對於易石墨化性

碳前驅物，於其製造中並不必需交聯處理(氧化處理)，即便不進行該氧化處理，亦可進行製造。交聯處理之方法並無特別限定，例如可使用氧化劑進行。氧化劑亦無特別限定，作為氣體，可使用 O_2 、 O_3 、 SO_3 、 NO_2 、利用空氣、氮氣等將該等稀釋後之混合氣體、或空氣等氧化性氣體。又，作為液體，可使用硫酸、硝酸、或過氧化氫等氧化性液體、或其等之混合物。氧化溫度亦無特別限定，但較佳為 $120\sim 400^\circ C$ ，更佳為 $150\sim 350^\circ C$ 。若溫度未達 $120^\circ C$ ，則交聯反應無法充分地進行，反應需要較長時間。又，若溫度超過 $400^\circ C$ ，則與交聯反應相比，分解反應更多，所獲得之碳材料之產率降低。

燒成係將碳前驅物製成非水電解質二次電池負極用碳質材料之步驟。於進行預燒成及正式燒成之情形時，亦可於預燒成後暫時使溫度降低而進行粉碎，並進行正式燒成。

本發明之碳質材料係藉由將碳前驅物粉碎之步驟、對碳前驅物進行燒成之步驟而製造。

(預燒成步驟)

本發明中之預燒成步驟係藉由於 $300^\circ C$ 以上且未達 $900^\circ C$ 下對碳源進行燒成而進行。預燒成將例如 CO_2 、 CO 、 CH_4 、及 H_2 等之揮發成分與焦油成分去除，可於正式燒成中減少其等之產生，從而減輕燒成器之負擔。若預燒成溫度未達 $300^\circ C$ ，則有脫焦油變得不充分，粉碎後之正式燒成步驟中產生之焦油成分或氣體較多，而附著於粒子表面之可能性，無法保持粉碎時之表面性而引起電池性能之降低，故而欠佳。預燒成溫度較佳為 $300^\circ C$ 以上，進而較佳為 $500^\circ C$ 以上，特佳為 $600^\circ C$ 以上。另一方面，若預燒成溫度為 $900^\circ C$ 以上，則超過焦油產生溫度區域，使用之能量效率降低，故而欠佳。進而，有產生之焦油引起二次分解反應而其等附著於碳前驅物，從而引起性能之降低之情形，故而欠佳。又，若預燒成溫度過高，則碳化進行而碳前驅物之粒子變得過硬，於

預燒成後進行粉碎之情形時，有將粉碎機之內部削去等粉碎變得困難之情形，故而欠佳。

預燒成係於惰性氣體氛圍中進行，作為惰性氣體，可列舉氮氣、或氫氣等。又，預燒成亦可於減壓下進行，例如，可於10 kPa以下進行。預燒成之時間亦無特別限定，例如可進行0.5~10小時，更佳為1~5小時。

於丁醇真密度成為 $1.45\sim 1.70\text{ g/cm}^3$ 之碳前驅物之預燒成中，產生之焦油成分較多，若快速升溫，則粒子發泡，或焦油成為黏合劑而粒子彼此融合。因此，於實施丁醇真密度成為 $1.45\sim 1.70\text{ g/cm}^3$ 之碳前驅物之預燒成之情形時，較理想為使預燒成之升溫速度較為緩慢。例如，升溫速度較佳為 5°C/h 以上且 300°C/h 以下，更佳為 10°C/h 以上且 200°C/h 以下，進而較佳為 20°C/h 以上且 100°C/h 以下。

(粉碎步驟)

本發明中之粉碎步驟係為了使碳前驅物之粒徑變得均勻而進行者。亦可於藉由正式燒成進行之碳化後進行粉碎。若碳化反應進行，則碳前驅物會變硬，藉由粉碎進行之粒徑分佈之控制變得困難，因此，粉碎步驟較佳為預燒成之後且正式燒成之前。

用於粉碎之粉碎機並無特別限定，例如可使用噴射磨機、球磨機、錘磨機、或桿磨機等。

作為分級，可列舉利用篩之分級、濕式分級、或乾式分級。作為濕式分級機，例如可列舉利用重力分級、慣性分級、水力分級、或離心分級等原理之分級機。又，作為乾式分級機，可列舉利用沈澱分級、機械分級、或離心分級之原理之分級機。

於粉碎步驟中，粉碎與分級亦可使用1個裝置進行。例如，可使用具備乾式之分級功能之噴射磨機進行粉碎與分級。

進而，亦可使用粉碎機與分級機相互獨立之裝置。於此情形時，

既可連續地進行粉碎及分級，亦可不連續地進行粉碎及分級。

再者，為了調整所獲得之非水電解質二次電池用負極材料之粒度分佈，而於製造階段中調整為稍大之粒徑範圍。其原因在於：碳前驅物之粒徑會因燒成而縮小。

(正式燒成步驟)

本發明中之正式燒成步驟可依照通常之正式燒成之程序進行，藉由進行正式燒成，可獲得非水電解質二次電池負極用碳質材料。正式燒成之溫度為 $900\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 。若正式燒成溫度未達 900°C ，則碳質材料中會殘留較多官能基而H/C之值變高，會因與鋰之反應而不可逆電容增加，故而欠佳。本發明之正式燒成溫度之下限為 900°C 以上，更佳為 1000°C 以上，特佳為 1100°C 以上。另一方面，若正式燒成溫度超過 2000°C ，則碳六角平面之選擇配向性變高而放電電容降低，故而欠佳。本發明之正式燒成溫度之上限為 2000°C 以下，更佳為 1800°C 以下，特佳為 1500°C 以下。

正式燒成較佳為於非氧化性氣體氛圍中進行。作為非氧化性氣體，可列舉氮氣、氬氣或氫氣等，可單獨或混合使用該等。進而，亦可於將氯氣等鹵氣與上述非氧化性氣體混合而成之氣體氛圍中進行正式燒成。又，正式燒成亦可於減壓下進行，例如，亦可於 10 kPa 以下進行。正式燒成之時間並無特別限定，例如可進行 $0.1\sim 10$ 小時，較佳為 $0.2\sim 8$ 小時，更佳為 $0.4\sim 6$ 小時。

(自焦油或瀝青製造碳質材料)

以下，舉例對自焦油或瀝青製造本發明之碳質材料之方法進行說明。

作為焦油或瀝青，可使用製造乙烯時所複製之石油焦油或瀝青、煤乾餾時生成之煤焦油、及將煤焦油之低沸點成分蒸餾去除後之重質成分或瀝青、藉由煤之液化而獲得之焦油或瀝青等石油或煤之焦油或

瀝青。又，亦可混合該等焦油及瀝青之2種以上。

具體而言，作為交聯處理之方法，有使用交聯劑之方法、或利用空氣等氧化劑進行處理之方法等。於使用交聯劑之情形時，對石油焦油或瀝青、或煤焦油或瀝青添加交聯劑而進行加熱混合而促進交聯反應，從而獲得碳前驅物。例如，作為交聯劑，可使用藉由自由基反應而進行交聯反應之二乙烯基苯、三乙烯基苯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、或N,N-亞甲基雙丙稀醯胺等多官能乙烯基單體。利用多官能乙烯基單體進行之交聯反應係藉由添加自由基起始劑而開始反應。作為自由基起始劑，可使用 α,α' 偶氮二異丁腈(AIBN)、過氧化苯甲醯(BPO)、過氧化月桂醯、氫過氧化異丙苯、氫過氧化1-丁基、或過氧化氫等。

又，於藉由空氣等氧化劑進行處理而促進交聯反應之情形時，較佳為以如下所述之方法獲得碳前驅物。即，對石油瀝青或煤瀝青添加沸點 200°C 以上之2或3環之芳香族化合物或其混合物作為添加劑而進行加熱混合後，進行成形而獲得瀝青成形體。繼而，利用對於瀝青具有低溶解度且對於添加劑具有高溶解度之溶劑自瀝青成形體將添加劑萃取去除而製成多孔性瀝青後，使用氧化劑進行氧化而獲得碳前驅物。上述芳香族添加劑之目的在於：自成形後之瀝青成形體將該添加劑萃取去除而使成形體為多孔質，使藉由氧化而進行之交聯處理變得容易，又，使碳化後獲得之碳質材料為多孔質。作為上述添加劑，例如可選自萘、甲基萘、苯基萘、苄基萘、甲基蒽、菲、或聯苯等1種或2種以上之混合物。芳香族添加劑相對於瀝青之添加量較佳為相對於瀝青100質量份為30~70質量份之範圍。

為了達成均勻之混合，瀝青與添加劑之混合係進行加熱而於熔融狀態下進行。為了可容易地自混合物萃取添加劑，瀝青與添加劑之混合物較佳為於成形為粒徑1 mm以下之粒子後進行。成形既可於熔融狀

態下進行，又，亦可藉由將混合物冷卻後粉碎等方法進行。作為用以自瀝青與添加劑之混合物將添加劑萃取去除之溶劑，較佳為丁烷、戊烷、己烷、或庚烷等脂肪族烴、石腦油、或煤油等脂肪族烴主體之混合物、甲醇、乙醇、丙醇、或丁醇等脂肪族醇類。藉由利用此種溶劑自瀝青與添加劑之混合物成形體提取添加劑，可在維持成形體之形狀之情況下將添加劑自成形體去除。推定此時於成形體中形成添加劑之抽離孔，而獲得具有均勻之多孔性之瀝青成形體。

為了使所獲得之多孔性瀝青交聯，繼而，使用氧化劑，於較佳為 $120\sim 400^{\circ}\text{C}$ 之溫度下進行氧化。作為氧化劑，可使用 O_2 、 O_3 、 NO_2 、利用空氣、氮氣等將該等稀釋後之混合氣體、或空氣等氧化性氣體、或硫酸、硝酸、過氧化氫水等氧化性液體。使用空氣、或如空氣與其他氣體例如燃燒性氣體等之混合氣體般之包含氧氣之氣體作為氧化劑，於 $120\sim 400^{\circ}\text{C}$ 下進行氧化而進行交聯處理之方法較為簡便，經濟性方面亦有利。於此情形時，若瀝青之軟化點較低，則瀝青會於氧化時熔融而難以氧化，因此，使用之瀝青較佳為軟化點為 150°C 以上。

對以如上方式實施交聯處理後之碳前驅物進行預燒成後，於非氧化性氣體氛圍中於 $900^{\circ}\text{C}\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 下進行碳化，藉此可獲得本發明之碳質材料。

(自樹脂製造碳質材料)

以下，舉例對自樹脂製造碳質材料之方法進行說明。

本發明之碳質材料亦可藉由如下方式獲得：使用樹脂作為前驅物，於 $900^{\circ}\text{C}\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 下進行碳化。作為樹脂，可使用酚系樹脂或呋喃樹脂等、或將該等樹脂之官能基局部改性而成之熱硬化性樹脂。亦可藉由如下方式獲得：視需要於未達 900°C 之溫度下對熱硬化性樹脂進行預燒成後，進行粉碎，並於 $900^{\circ}\text{C}\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 下進行碳化。亦可以促進熱硬化性樹脂之硬化、促進交聯度、或提高碳化產率為目的而視需要於

120~400°C之溫度下進行氧化處理。作為氧化劑，可使用O₂、O₃、NO₂、利用空氣、氮氣等將該等稀釋後之混合氣體、或空氣等氧化性氣體、或硫酸、硝酸、過氧化氫水等氧化性液體。

進而，亦可使用對聚丙烯腈或苯乙烯/二乙烯基苯共聚物等熱塑性樹脂實施交聯處理而成之碳前驅物。該等樹脂例如可藉由如下方式獲得：將混合有自由基聚合性之乙烯基單體及聚合起始劑之單體混合物添加至含有分散穩定劑之水性分散媒體中，並藉由攪拌混合而進行懸浮而使單體混合物成為微細之液滴後，繼而，藉由進行升溫而促進自由基聚合。可藉由利用交聯處理使所獲得之樹脂之交聯結構發達而製成球狀之碳前驅物。氧化處理可於120~400°C之溫度範圍內進行，較佳為於尤佳為170°C~350°C、進而較佳為220~350°C之溫度範圍內進行。作為氧化劑，可使用O₂、O₃、SO₃、NO₂、利用空氣、氮氣等將該等稀釋後之混合氣體、或空氣等氧化性氣體、或硫酸、硝酸、過氧化氫水等氧化性液體。其後，以如上方式視需要對碳前驅物進行預燒成後，進行粉碎，並於非氧化性氣體氛圍中於900°C~2000°C下進行碳化，藉此可獲得本發明之碳質材料。

粉碎步驟亦可於碳化後進行，但若碳化反應進行，則碳前驅物會變硬，因此，藉由粉碎進行之粒徑分佈之控制變得困難，因此，粉碎步驟較佳為900°C以下之預燒成之後且正式燒成之前。

(碳質材料)

本發明之非水電解質二次電池用負極材料中之碳材混合物並不特別限定於以下記載，例如可使用由以下碳前驅物製造之碳質材料。作為碳前驅物，可列舉石油瀝青或焦油、煤瀝青或焦油、熱塑性樹脂、或熱硬化性樹脂。作為熱塑性樹脂，可列舉聚縮醛、聚丙烯腈、苯乙烯/二乙烯基苯共聚物、聚醯亞胺、聚碳酸酯、改性聚苯醚、聚對苯二甲酸丁二酯、聚芳酯、聚砜、聚苯硫醚、氟樹脂、聚醯胺醯亞胺、或

聚醚醚酮。作為熱硬化性樹脂，可列舉酚系樹脂、胺基系樹脂、不飽和聚酯樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂、醇酸樹脂、環氧樹脂、胺基甲酸酯樹脂。

又，亦可於本發明中之碳材混合物中混合石墨質材料。作為石墨質材料，可列舉天然石墨、人造石墨等。本發明之碳混合物中所包含之石墨之物性並無特別限定，可使用 $0.1 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 之BET比表面積、 12 nm 以上之 L_c 、 $0.340 \sim 0.335 \text{ nm}$ 之平均面間隔、 $2.20 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上之真密度、及 $0.1 \sim 30.0 \text{ }\mu\text{m}$ 之平均粒徑之石墨粒子。又，關於碳混合物中所包含之石墨之分離及特定，可以與難石墨化性碳、或易石墨化性碳相同之方式，根據使用JIS所記載之密度梯度管法而測定之真密度進行。

[2]非水電解質二次電池用負極電極

本發明之非水電解質二次電池用負極電極包含本發明之非水電解質二次電池用負極材料。

本發明之非水電解質二次電池用負極電極之特徵在於：其係包括包含真密度互不相同之複數種非石墨性碳材料作為活性物質之碳材混合物、及水溶性高分子系黏結材者；且上述碳材混合物中，利用丁醇法求出之真密度(ρ_{Bt})為 $1.60 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上且 $2.15 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以下，上述非石墨性碳材料之藉由元素分析而得之氫原子與碳原子之原子比(H/C)為0.10以下。

(負極電極之製造)

本發明之非水電解質二次電池用負極電極可藉由如下方式製造：於包含碳材混合物之碳質材料中添加結合劑(黏結材、黏合劑)，並添加、混練適量之適當之溶劑，而製成電極合劑後，塗佈、乾燥於包含金屬板等之集電板後，進行加壓成形。

藉由使用本發明之碳質材料，即便不特別添加導電助劑，亦可製造具有較高之導電性之電極，但可以賦予進而更高之導電性為目的而

視需要於製備電極合劑時添加導電助劑。作為導電助劑，可使用導電性之碳黑、氣相沈積碳纖維(VGCF)、奈米管等，添加量亦根據所使用之導電助劑之種類而有所不同，但若添加之量過少，則無法獲得期待之導電性，故而欠佳，若過多，則電極合劑中之分散變差，故而欠佳。就此種觀點而言，添加之導電助劑之較佳之比例為0.5~10質量%(此處，設為活性物質(碳質材料)量+黏合劑(黏結材)量+導電助劑量=100質量%)，更佳為0.5~7質量%，進而較佳為0.5~5質量%。

作為結合劑，只要為PVDF(聚偏二氟乙烯)、聚四氟乙烯、及SBR(苯乙烯、丁二烯、橡膠)與CMC(羧甲基纖維素)之混合物等不與電解液發生反應者，則並無特別限定。其中，PVDF係附著於活性物質表面之PVDF阻礙鋰離子移動之情況較少，對於獲得良好之輸入輸出特性而言較佳。為了將PVDF溶解而形成漿料，可較佳地使用N-甲基吡咯啉酮(NMP)等極性溶劑，但亦可將SBR等水性乳液或CMC溶解於水而加以使用。若結合劑之添加量過多，則所獲得之電極之電阻變大，因此，電池之內部電阻變大而使電池特性降低，故而欠佳。又，若結合劑之添加量過少，則負極材料粒子相互及與集電材之結合變得不充分而欠佳。結合劑之較佳之添加量亦根據所使用之黏合劑之種類而有所不同，若為PVDF系之黏合劑，則較佳為3~13質量%，進而較佳為3~10質量%。另一方面，若為使用水作為溶劑之黏合劑，則SBR與CMC之混合物等將複數種黏合劑混合而使用之情況較多，以所使用之全部黏合劑之總量計，較佳為0.5~5質量%，進而較佳為1~4質量%。

於本發明之第三態樣中，作為黏結材，必須至少含有水溶性高分子。作為此種水溶性高分子，只要為溶解於水者，則可無特別限定地使用。作為具體例，可列舉纖維素系化合物、聚乙烯醇、澱粉、聚丙烯醯胺、聚(甲基)丙烯酸、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯醯胺-丙烯酸共聚物、聚次乙亞胺等及其等之衍生物或鹽。該等之中，較佳為纖

維素系化合物、聚乙烯醇、聚(甲基)丙烯酸及其等之衍生物。又，進而較佳為使用羧甲基纖維素(CMC)衍生物、聚乙烯醇衍生物、聚丙烯酸鹽。該等可單獨或組合2種以上而使用。

本發明之水溶性高分子之質量平均分子量為10,000以上，更佳為15,000以上，進而較佳為20,000以上。若未達10,000，則電極合劑之分散穩定性較差，或容易向電解液溶出，故而欠佳。又，水溶性高分子之質量平均分子量為6,000,000以下，更佳為5,000,000以下。若質量平均分子量超過6,000,000，則向溶劑之溶解性降低而欠佳。

於本發明中，作為黏結材，亦可併用非水溶性聚合物。該等可分散於水系媒體中而形成乳液。作為較佳之非水溶性聚合物，可列舉二烯系聚合物、烯烴系聚合物、苯乙烯系聚合物、(甲基)丙烯酸酯系聚合物、醯胺系聚合物、醯亞胺系聚合物、酯系聚合物、纖維素系聚合物。

作為用作負極之黏結材之其他熱塑性樹脂，只要為具有黏結效果且具有對於所使用之非水電解液之耐性或對於負極中之電化學反應之耐性者，則可無特別限定地使用。具體而言，使用上述水溶性高分子與乳液之2種成分之情況較多。水溶性高分子主要用作分散性賦予劑或黏度調整劑，乳液對於賦予粒子間之黏結性及電極之可撓性而言較為重要。

該等之中，作為較佳之例，可列舉共軛二烯系單體或(甲基)丙烯酸酯系單體之均聚物或共聚物，作為其具體例，可列舉：聚丁二烯、聚異戊二烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、聚丙烯酸丁酯、天然橡膠、異戊二烯-異丁烯共聚物、苯乙烯-1,3-丁二烯共聚物、苯乙烯-異戊二烯共聚物、1,3-丁二烯-異戊二烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-1,3-丁二烯-異戊二烯共聚物、1,3-丁二烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丙烯腈-1,3-丁二烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-丙烯腈

-1,3-丁二烯-伊康酸共聚物、苯乙烯-丙烯腈-1,3-丁二烯-甲基丙烯酸甲酯-反丁烯二酸共聚物、苯乙烯-1,3-丁二烯-伊康酸-甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈共聚物、丙烯腈-1,3-丁二烯-甲基丙烯酸-甲基丙烯酸甲酯共聚物、苯乙烯-1,3-丁二烯-伊康酸-甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丙烯酸正丁酯-伊康酸-甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丙烯酸正丁酯-伊康酸-甲基丙烯酸甲酯-丙烯腈共聚物、丙烯酸2-乙基己酯-丙烯酸甲酯-丙烯酸-甲氧基聚乙二醇單甲基丙烯酸酯等。其中，尤其可較佳地使用具有橡膠彈性之聚合物(橡膠)。PVDF(聚偏二氟乙烯)、PTFE(聚四氟乙烯)、及SBR(苯乙烯、丁二烯、橡膠)亦較佳。

進而，作為非水溶性聚合物，作為就黏結性方面而言較佳之例，可列舉具有羧基、羰氧基、羥基、腈基、羰基、磺醯基、亞砷基、環氧基等極性基者。極性基之特佳之例為羧基、羰氧基、羥基。

若黏結材之添加量過多，則所獲得之電極之電阻變大，因此，電池之內部電阻變大而使電池特性降低，故而欠佳。又，若黏結材之添加量過少，則負極材料粒子相互及與集電材之結合變得不充分而欠佳。黏結材之較佳之添加量亦根據所使用之黏結材之種類而有所不同，以所使用之全部黏結材之總量計，較佳為0.5~5質量%，進而較佳為1~4質量%。

電極活性物質層基本上形成於集電板之兩面，但亦可視需要為單面。電極活性物質層越厚，則由於需要較少之集電板或分隔件等而對於高電容化越佳，但與相對電極對向之電極面積越寬，對輸入輸出特性之提高越有利，因此，若活性物質層過厚，則輸入輸出特性降低，故而欠佳。較佳之活性物質層(每單面)之厚度為10~80 μm ，進而較佳為20~75 μm ，特佳為20~60 μm 。

[3]非水電解質二次電池

本發明之非水電解質二次電池包含本發明之非水電解質二次電

池負極(負極電極)。

(非水電解質二次電池之製造)

於使用本發明之負極材料形成非水電解質二次電池之負極電極之情形時，包含該負極電極之非水電解質二次電池中，正極材料、分隔件、及電解液等構成電池之其他材料並無特別限定，作為非水溶劑二次電池，可使用先前使用或提出之各種材料。

例如，作為正極材料，較佳為層狀氧化物系(表示為 LiMO_2 者，M為金屬：例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、或 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mo}_z\text{O}_2$ (此處，x、y、z表示組成比))、橄欖石系(以 LiMPO_4 表示，M為金屬：例如 LiFePO_4 等)、尖晶石系(以 LiM_2O_4 表示，M為金屬：例如 LiMn_2O_4 等)之複合金屬硫屬化合物，亦可視需要將該等硫屬化合物加以混合。將該等正極材料與適當之黏結材及用以對電極賦予導電性之碳材料一併成形，而於導電性之集電材上進行層形成，藉此形成正極。

該等正極與負極之組合中使用之非水溶劑型電解液通常係藉由將電解質溶解於非水溶劑中而形成。作為非水溶劑，例如，可組合碳酸丙二酯、碳酸乙二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、氟碳酸乙二酯、碳酸伸乙烯酯、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、 γ -丁內酯、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、環丁砜、或1,3-二氧雜環戊烷等有機溶劑之一種或兩種以上而使用。又，作為電解質，可使用 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、或 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等。二次電池通常藉由如下方式形成：使以如上方式形成之正極層與負極層視需要介隔包含不織布、其他多孔質材料等之透液性分隔件而對向並浸漬於電解液中。作為分隔件，可使用二次電池中通常所使用之包含不織布、其他多孔質材料之透過性分隔件。或者，亦可代替分隔件、或與分隔件一併使用包含含浸有電解液之高分子凝膠之固體電解質。

本發明之非水電解質二次電池較佳為包含使用半經驗分子軌道

法之AM1(Austin Model 1)計算法算出之LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital，最低未佔用分子軌域)之值為-1.10~1.11 eV之範圍之添加劑作為電解質者。使用利用本發明之碳質材料及添加劑之非水電解質二次電池用負極電極之非水電解質二次電池具有較高之摻雜、脫摻雜電容，並顯示出優異之高溫循環特性。

本發明之非水電解質二次電池例如可較佳地用作搭載於汽車等車輛之電池(典型為車輛驅動用鋰離子二次電池)。

所謂本發明之車輛，通常，可並無特別限制地將作為電動車輛已知者、與燃料電池或內燃機之油電混合車等設為對象，但至少包括：具備上述電池之電源裝置、藉由來自該電源裝置之電源供給而進行驅動之電動驅動機構、控制其之控制裝置。進而，亦可具備發電煞車或再生煞車，並具備將因制動而產生之能量轉換為電而對該鋰離子二次電池進行充電之機構。油電混合車中，電池體積之自由度尤其較低，因此，本發明之電池較為有用。

[實施例]

以下，藉由實施例具體地說明本發明，但該等不對本發明之範圍進行限定。

以下，記載有本發明之非水電解質二次電池用負極電極中所包含之碳質材料(非水電解質二次電池用碳質材料)之物性值(ρ_{Bt} 、 ρ_{He} 、比表面積(SSA)、平均粒徑(D_{v50})、氫/碳之原子比(H/C)、 d_{002} 、 $L_{c(002)}$ 、充電電容、放電電容、不可逆電容、吸濕量、50%充電狀態之輸入輸出值、直流電阻值、電容維持率、交流電阻值、高溫保存損耗電容)之測定法，但包含實施例而記載於本說明書中之物性值係基於利用以下方法求出之值者。

(利用丁醇法求出之真密度(ρ_{Bt}))

真密度係依照JIS R7212中所規定之方法利用丁醇法而測定。準確

地測量內容積約40 mL之帶有側管之比重瓶之質量(m_1)。繼而，將試樣以成為約10 mm之厚度之方式平坦地放入其底部後，準確地測量其質量(m_2)。慢慢地向其中加入1-丁醇，使其為距底面20 mm左右之深度。繼而，對比重瓶施以輕微之振動，確認不產生較大之氣泡後，放入真空乾燥器中，緩慢地進行排氣而使其為2.0~2.7 kPa。保持該壓力20分鐘以上，氣泡之產生停止後，取出，進而裝滿1-丁醇，堵上塞子而於恆溫水槽(調節為 $30\pm 0.03^\circ\text{C}$ 者)中浸漬15分鐘以上，使1-丁醇之液面與標線吻合。繼而，將其取出而仔細地擦拭外部並冷卻至室溫，其後，準確地測量質量(m_4)。

繼而，於相同之比重瓶中僅裝滿1-丁醇，以與上述相同之方式浸漬於恆溫水槽中，吻合於標線後測量質量(m_3)。又，將於剛使用前使其沸騰而將溶解之氣體去除之蒸餾水採取至比重瓶中，以與上述相同之方法浸漬於恆溫水槽，吻合於標線後，測量質量(m_5)。 ρ_{Bt} 係藉由下式進行計算。

[數1]

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

此時， d 係水之 30°C 下之比重(0.9946)。

(利用氦氣法求出之真密度(ρ_{He}))

ρ_{He} 之測定中，使用島津製作所公司製造之乾式自動密度計AccuPyc II1340。預先將試樣於 200°C 下乾燥5小時以上後，進行測定。使用 10 cm^3 之槽，將1 g之試樣放入槽中，於周圍溫度為 23°C 下進行測定。吹拂次數設為10次，使用確認體積值藉由反覆測定而於0.5%以內一致之5次($n=5$)之平均值作為 ρ_{He} 。

測定裝置具有試樣室及膨脹室，試樣室具有用以測定室內之壓力之壓力計。試樣室與膨脹室藉由具備閥之連結管而連接。於試樣室，連接有具備阻隔閥之氦氣導入管，於膨脹室，連接有具備阻隔閥之氦氣排出管。

具體而言，測定係以如下方式進行。

試樣室之容積(V_{CELL})及膨脹室之容積(V_{EXP})係使用體積已知之校正球預先進行測定。將試樣放入試樣室中，以氦氣填滿系統內，將彼時之系統內壓力設為 P_a 。繼而，關閉閥，僅對試樣室添加氦氣而使其增加至壓力 P_1 。其後，若打開閥，將膨脹室與試樣室連接後，系統內壓力藉由膨脹而減少至 P_2 。

此時，藉由下式計算試樣之體積(V_{SAMP})。

[數2]

$$V_{\text{SAMP}} = V_{\text{CELL}} - [V_{\text{EXP}} / \{(P_1 - P_a) / (P_2 - P_a) - 1\}]$$

因此，若將試樣之質量設為 W_{SAMP} ，則密度成為下式中之 ρ_{He} 。

[數3]

$$\rho_{\text{He}} = W_{\text{SAMP}} / V_{\text{SAMP}}。$$

(利用氦氣吸附求出之比表面積(SSA))

以下，記載自BET之式導出之近似式。

[數4]

$$v_m = \frac{1}{\{v(1-x)\}}$$

使用上述近似式，藉由利用液態氮溫度下之氮氣吸附之1點法(相對壓力 $x = 0.2$)求出 v_m ，藉由下式計算試樣之比表面積。

[數5]

$$\text{比表面積(SSA)} = 4.35 \times V_m \quad (m^2 / g)$$

此時， v_m 為於試樣表面形成單分子層所需之吸附量(cm^3/g)， v 為實際測量之吸附量(cm^3/g)， x 為相對壓力。

具體而言，使用MICROMERITICS公司製造之「Flow Sorb II2300」，以如下方式測定液態氮溫度下之氮氣向碳質材料之吸附量。將粉碎為粒徑約 $1 \sim 50 \mu m$ 之碳質材料填充於試樣管，一面使氮氣：氫氣 = 80：20之混合氣體流動，一面將試樣管冷卻至 $-196^\circ C$ ，使碳質材料吸附氮氣。繼而，使試樣管降回至室溫。利用導熱率型檢測器測定此時自試樣脫離出來之氮氣量，設為吸附氣體量 v 。

(氫/碳之原子比(H/C))

依據JIS M8819中所規定之方法進行測定。將藉由利用CHN分析儀(Perkin-elmer公司製造之2400II)進行之元素分析而得之試樣中之氫及碳之質量比例除以各元素之質量數，而求出氫/碳之原子數之比。

(碳質材料之平均面間隔 d_{002} 及微晶厚度 $L_{c(002)}$)

將碳質材料粉末填充於試樣保持器，使用PANalytical公司製造之X'Pert PRO，利用對稱反射法進行測定。於掃描範圍為 $8 < 2\theta < 50^\circ$ 且施加電流/施加電壓為 $45 \text{ kV}/40 \text{ mA}$ 之條件下，將藉由Ni濾光器而單色化之 $CuK\alpha$ 射線($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)作為放射源，獲得X射線繞射圖形。關於繞射圖形之修正，不進行關於勞倫茲變更因數、吸收因數、及原子散射因數等之修正，使用標準物質用高純度矽粉末之(111)面之繞射線而

修正繞射角。根據Bragg之公式計算 d_{002} 。

[數6]

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin\theta}$$

又，藉由將以下之值代入Scherrer之式而算出c軸方向之微晶之厚度 $L_{c(002)}$ 。

K：形狀因數(0.9)，

λ ：X射線之波長($\text{CuK}\alpha = 0.15418 \text{ nm}$)，

θ ：繞射角，

β ：002繞射峰之半高寬(使波峰之寬度相當於一半強度之處之 2θ)

[數7]

$$L_{c(002)} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

(利用雷射繞射法求出之平均粒徑(D_{v50})、粒度分佈)

對於試樣約0.01 g，添加3滴分散劑(陽離子系界面活性劑「SN WET366」(San Nopco公司製造))，使分散劑親和試樣。繼而，添加純水30 mL，利用超音波使其分散後，利用粒徑分佈測定器(島津製作所公司製造之「SALD-3000S」)，將粒子之折射率設為2.0-0.1 i，求出粒徑0.5~3000 μm 之範圍之粒度分佈。根據所獲得之粒度分佈，以累積(累計)體積粒徑成為50%之粒徑作為體積平均粒徑 $D_{v50}(\mu\text{m})$ 。又，將累積體積(體積粒徑)成為90%之粒徑設為 $D_{v90}(\mu\text{m})$ ，將累積體積成為10%之粒徑設為 $D_{v10}(\mu\text{m})$ 。並且，將自 D_{v90} 減去 D_{v10} 並除以 D_{v50} 而得之值 $((D_{v90} - D_{v10})/D_{v50})$ 設為粒度分佈之指標。

又，以累積(累計)體積粒徑成為100%之粒徑作為最大粒徑。

(吸濕量)

於測定前，使負極材料於200°C下真空乾燥12小時，其後，將該負極材料1 g以儘可能地成為較薄之厚度之方式鋪展於直徑8.5 cm、高度1.5 cm之培養皿中。於溫度25°C、濕度50%之控制為固定氛圍之恆溫恆濕槽內放置100小時後，自恆溫恆濕槽取出培養皿，使用卡氏水分計(Mitsubishi Chemical Analytech/CA-200)測定吸濕量。氣化室(VA-200)之溫度係設為200°C。

(活性物質之電極性能及電池性能試驗)

使用藉由非石墨性碳材料之製造例、實施例及比較例而獲得之非石墨性碳質材料、碳材混合物及比較碳材混合物，進行以下(a)~(f)之操作，製作負極電極及非水電解質二次電池，並且進行電極性能之評價。

(a)負極電極之製作

對於上述碳材混合物94質量份、聚偏二氟乙烯(Kureha股份有限公司製造之「KF#9100」)6質量份添加NMP而製成膏狀，均勻地塗佈於銅箔上。進行乾燥後，自銅箔衝壓為直徑15 mm之圓板狀，並對其進行壓製而製成電極。再者，電極中之碳質材料之量係以成為約10 mg之方式進行調整。

(b)試驗電池之製作

本發明之碳材混合物適用於構成非水電解質二次電池之負極電極，但為了不受相對電極之性能之變動影響而高精度地評價電池活性物質之放電電容(脫摻雜量)及不可逆電容(非脫摻雜量)，而將特性穩定之鋰金屬設為相對電極，使用藉由上述方式而獲得之電極構成鋰二次電池，並評價其特性。

鋰極之製備係於Ar氛圍中之手套箱內進行。預先於CR2016尺寸之

硬幣型電池用罐之外殼點焊直徑16 mm之不鏽鋼網圓盤後，使將厚度0.8 mm之金屬鋰薄板衝壓為直徑15 mm之圓盤狀而成者壓接於不鏽鋼網圓盤，而製成電極(相對電極)。

使用以此方式製造之電極對，作為電解液，使用於以按電容比計3：7混合碳酸乙二酯與碳酸甲乙酯而成之混合溶劑中以1.2 mol/L之比例添加LiPF₆而成者，作為直徑19 mm之硼矽酸鹽玻璃纖維製之微細細孔膜之分隔件，使用聚乙烯製之墊片，於Ar手套箱中，組裝CR2016尺寸之硬幣型非水電解質系鋰二次電池。

(c)電池電容之測定

對於上述構成之鋰二次電池，使用充放電試驗裝置(Toyo-System製造之「TOSCAT」)進行充放電試驗。利用定電流定電壓法進行鋰向碳極之摻雜反應，以定電流法進行脫摻雜反應。此處，於對於正極使用鋰硫屬化合物之電池中，鋰向碳極之摻雜反應為「充電」，於如本發明之(a)~(b)中所製作之試驗電池般對於相對電極使用鋰金屬之電池中，向碳極之摻雜反應被稱作「放電」，根據所使用之相對電極而鋰向相同碳極之摻雜反應之叫法不同。因此，此處，出於方便，將鋰向碳極之摻雜反應記為「充電」。相反，所謂「放電」，於(a)~(b)中所製作之試驗電池中為充電反應，但由於為鋰自碳質材料之脫摻雜反應，因此，出於方便，記述為「放電」。

此處採用之充電方法為定電流定電壓法，具體而言，以0.5 mA/cm²之電流密度進行定電流充電，直至端子(電池)電壓達到50 mV，且於達到50 mV之時間點仍以固定電壓進行充電，持續充電直至電流值達到20 μA。將此時所供給之電量定義為充電電容，以除以碳材混合物電極之體積(集電體之體積除外)後之mAh/cm³作為單位，表示單位體積之充電電容。

充電結束後，使電池電路斷開30分鐘，其後進行放電。放電係以

0.5 mA/cm²進行定電流放電，將終止電壓設為1.5 V。將此時之放電之電量定義為放電電容，以除以碳材混合物電極之體積(集電體之體積除外)後之mAh/cm³作為單位，表示單位體積之放電電容。

繼而，作為充電電容與放電電容之差，求出不可逆電容。將放電電容除以充電電容後之值乘以100，求出庫侖效率(%)。其係表示活性物質被何種程度地有效使用之值。特性測定係於25°C下進行。對於使用相同試樣而製作之試驗電池，將n=3之測定值進行平均而決定充放電電容及不可逆電容。

(d)輸入輸出特性試驗及循環特性試驗用電池之製作

關於正極，對LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(UMICORE製造之Cellcore MX6)94質量份、碳黑(TIMCAL製造之Super P)3質量份、聚偏二氟乙烯(Kureha製造之KF#7200)3質量份添加NMP而製成膏狀，均勻地塗佈於鋁箔上。進行乾燥後，將塗敷電極衝壓為直徑14 mm之圓板狀，並對其進行壓製而製成電極。再者，電極中之LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂之量係以成為約15 mg之方式進行調整。

關於負極，以成為負極活性物質之充電電容之95%之方式調整負極電極中之碳質材料之質量，除此以外，以與上述(a)相同之程序製作負極電極。再者，將LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂之電容設為165 mAh/g進行計算，將1C(C表示時間率)設為2.475 mA。

使用以此方式製備之電極對，作為電解液，使用於以按電容比計3：7混合碳酸乙二酯與碳酸甲乙酯而成之混合溶劑中以1.2 mol/L之比例添加LiPF₆而成者，作為直徑17 mm之硼矽酸鹽玻璃纖維製之微細細孔膜之分隔件，使用聚乙烯製之墊片，於Ar手套箱中，組裝2032尺寸之硬幣型非水電解質系鋰二次電池。

(e)50%充電狀態之輸入輸出特性試驗及直流電阻值試驗

對於上述(d)之構成之非水電解質二次電池，使用充放電試驗機

(Toyo-System製造之「TOSCAT」)進行電池試驗。首先進行熟化後，於50%充電狀態下開始輸入輸出試驗及直流電阻值試驗。以下，示出熟化程序(e-1)~(e-3)。

熟化程序(e-1)

使用定電流定電壓法，以C/10之電流值進行定電流充電，直至電池電壓成為4.2 V，其後，以將電池電壓保持為4.2 V之方式(一面保持為定電壓)使電流值衰減而繼續充電，直至電流值成為C/100以下。充電結束後，使電池電路斷開30分鐘。

熟化程序(e-2)

以C/10之定電流值進行放電，直至電池電壓達到2.75 V。充電結束後，使電池電路斷開30分鐘。

熟化程序(e-3)

進而，重複進行2次熟化程序(e-1)~(e-2)。

熟化結束後，使用定電流定電壓法以1C之電流值進行定電流充電，直至電池電壓成為4.2 V，其後，以將電池電壓保持為4.2 V之方式(一面保持為定電壓)使電流值衰減而繼續充電，直至電流值成為C/100以下。放電係將電流值設為1C而進行1次，直至電池電壓達到2.75 V。充電結束後，使電池電路斷開30分鐘。其後，以1C之定電流值進行放電，直至電池電壓達到2.75 V，將此時之放電電容設為放電電容100%。

輸入輸出試驗及直流電阻值試驗係以松下電池工業 2005年度~2006年度 NEDO成果報告書 燃料電池汽車等用鋰電池技術開發 車載用鋰電池技術開發(高輸入輸出、長壽命鋰離子電池之技術開發)之3)-1為參考而進行。以下，示出輸入輸出試驗及直流電阻值試驗程序(e-4)~(e-11)。

輸入輸出試驗及直流電阻值試驗程序(e-4)

於相對於上述放電電容之50%之充電狀態下，以1C之電流值進行

10秒放電後，使電池電路斷開10分鐘。

輸入輸出試驗及直流電阻值試驗程序(e-5)

以1C之電流值進行10秒充電後，使電池電路斷開10分鐘。

輸入輸出試驗及直流電阻值試驗程序(e-6)

將輸入輸出試驗程序(e-4)與(e-5)中之充放電之電流值變更為2C、3C，以同樣之方式進行輸入輸出試驗程序(e-4)~(e-5)。

輸入輸出試驗及直流電阻值試驗程序(e-7)

於充電側針對各電流值對第10秒之電壓進行繪圖，藉由最小平方方法獲得近似直線。將該近似直線外推而算出將充電側之上限電壓設為4.2 V時之電流值。

輸入輸出試驗及直流電阻值試驗程序(e-8)

將所獲得之電流值(A)與上限電壓(V)之積設為輸入值(W)，以除以正極及負極之體積(兩者之集電體之體積除外)後之 W/cm^3 作為單位，表示單位體積之輸入值。

輸入輸出試驗及直流電阻值試驗程序(e-9)

同樣地，於放電側針對各電流值對第10秒之電壓進行繪圖，藉由最小平方方法獲得近似直線。將該近似直線外推而算出將放電側之下限電壓設為2.75 V時之電流值。

輸入輸出試驗及直流電阻值試驗程序(e-10)

將所獲得之電流值(A)與下限電壓(V)之積設為輸出值(W)，以正極及負極之體積除以(兩者之集電體之體積除外)後之 W/cm^3 作為單位，表示單位體積之輸出值。

輸入輸出試驗及直流電阻值試驗程序(e-11)

於放電側針對各電流值對自電流施加停止起10分鐘後之電壓差進行繪圖，藉由最小平方方法獲得近似直線。將該近似直線之斜率作為直流電阻值(Ω)。

(f)循環特性之評價

求出與 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正極之組合電池中之 25°C 下1000循環後之放電量，作為相對於初次放電量之電容維持率(%)。

評價用電池係藉由與上述(d)相同之程序而製作。

對於上述(d)之構成之非水電解質二次電池，使用充放電試驗機(Toyo-System製造之「TOSCAT」)進行電池試驗。首先進行熟化後，開始循環特性試驗。以下，示出熟化程序(f-1)~(f-5)。

熟化程序(f-1)

使用定電流定電壓法，以 $C/20$ 之電流值進行定電流充電，直至電池電壓成為 4.1 V ，其後，以將電池電壓保持為 4.1 V 之方式(一面保持為定電壓)使電流值衰減而繼續充電，直至電流值成為 $C/100$ 以下。充電結束後，使電池電路斷開30分鐘。

熟化程序(f-2)

以 $C/20$ 之定電流值進行放電，直至電池電壓成為 2.75 V 。充電結束後，使電池電路斷開30分鐘。

熟化程序(f-3)

將熟化程序(f-1)之上限電池電壓變更為 4.2 V ，將(f-1)與(f-2)之電流值自 $C/20$ 變更為 $C/5$ ，重複進行2次(f-1)~(f-2)。

熟化結束後，使用定電流定電壓法以 $1C$ 之電流值進行定電流充電，直至電池電壓成為 4.2 V ，其後，以將電池電壓保持為 4.2 V 之方式(一面保持為定電壓)使電流值衰減而繼續充電，直至電流值成為 $C/100$ 以下。放電係將電流值設為 $1C$ 而進行1次，直至電池電壓達到 2.75 V 。充電結束後，使電池電路斷開30分鐘。其後，以 $1C$ 之定電流值進行放電，直至電池電壓達到 2.75 V ，以除以正極及負極之體積(兩者之集電體之體積除外)後之 mAh/cm^3 作為單位，表示單位體積之放電電容。將此時之放電電容定義為第1循環之放電電容。

於25°C下將該充放電方法重複1000循環。將第1000循環之放電電容除以第1循環之放電電容，作為電容維持率(%)。

(h)電容比之算出

算出上述(d)中所製作之硬幣型非水電解質系鋰二次電池之正極電容與負極電容之比。作為評價用之試驗電池，以與上述(b)相同之程序製作硬幣型非水電解質系鋰二次電池。以0.5 mA/cm²之電流密度對該試驗電池進行定電流充電，直至端子(電池)電壓達到0 V，且於達到0 V之時間點仍以固定電壓進行充電，繼續充電直至電流值達到20 μA。根據此時所供給之電量，算出每質量之充電電容(0 V下之CCCV充電之負極電容)。

正極電容係根據上述(d)中所製作之硬幣型非水電解質系鋰二次電池之電極中之LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂之量(15 mg)與電容(165 mAh/g)而求出。負極電容係根據上述(d)中所製作之硬幣型非水電解質系鋰二次電池之電極中之碳質材料之量(以成為負極活性物質之50 mV下之CCCV充電之電容之95%之方式進行調整後之量)與上述0 V下之CCCV充電之負極電容而求出。根據兩者之比算出電容比。

對於本發明之第一態樣，以如下方式進行試驗。

(非石墨性碳材料之製造例a-1)

將軟化點205°C、H/C原子比0.65之石油瀝青70 kg與萘30 kg加入附有攪拌翼及出口噴嘴之內容積300公升之耐壓容器中，於190°C下進行加熱熔融混合之後，冷卻至80~90°C，利用氮氣使耐壓容器內加壓，自出口噴嘴擠出內容物，獲得直徑約500 μm之繩狀成型體。繼而，將該繩狀成型體以直徑(D)與長度(L)之比(L/D)成為約1.5之方式粉碎，將所獲得之破碎物投入加熱至93°C之溶解有0.53質量%之聚乙烯醇(皂化度88%)之水溶液中，進行攪拌分散，並進行冷卻而獲得球狀瀝青成型體漿料。藉由過濾而將大部分水去除後，利用球狀瀝青成型體之約6倍

量之質量之正己烷將瀝青成形體中之萘萃取去除。使用流體床，一面通入加熱空氣，一面使以此方式獲得之多孔性球狀瀝青升溫至270°C，於270°C下保持1小時而進行氧化，獲得多孔性球狀氧化瀝青。

繼而，使氧化瀝青於氮氣氛圍中(常壓)升溫至650°C，於650°C下保持1小時而實施預碳化，獲得揮發成分2%以下之碳前驅物。將所獲得之碳前驅物粉碎而調整粒度分佈，製成平均粒徑約10 μm之粉末狀碳前驅物。

將該粉末狀碳前驅物60 g堆積於石墨板，放入直徑300 mm之橫置式管狀爐，一面於1分鐘內使5公升氮氣流通，一面以250°C/h之速度升溫至1180°C，於1180°C下保持1小時，獲得平均粒徑9.0 μm之非石墨性碳材料a-1。

(非石墨性碳材料之製造例a-2)

將多孔性球狀瀝青之氧化溫度變更為240°C，並調整粒度分佈而將粉碎粒徑變更為約4 μm，除此以外，以與製造例a-1相同之方式獲得平均粒徑3.5 μm之非石墨性碳材料a-2。

(非石墨性碳材料之製造例a-3)

將多孔性球狀瀝青之氧化溫度變更為210°C，並調整粒度分佈而將粉碎粒徑變更為約4 μm，除此以外，以與製造例a-1相同之方式獲得平均粒徑3.5 μm之非石墨性碳材料a-3。

(非石墨性碳材料之製造例a-4)

將多孔性球狀瀝青之氧化溫度變更為170°C，並調整粒度分佈而將粉碎粒徑變更為約7 μm，除此以外，以與製造例a-1相同之方式獲得平均粒徑6.0 μm之非石墨性碳材料a-3。

(非石墨性碳材料之製造例a-5)

將多孔性球狀瀝青之氧化溫度變更為160°C，並調整粒度分佈而將粉碎粒徑變更為約4 μm，除此以外，以與製造例a-1相同之方式獲得

平均粒徑 $3.5\ \mu\text{m}$ 之非石墨性碳材料a-4。

(非石墨性碳材料之製造例a-6)

不進行多孔性球狀瀝青之氧化處理，並調整粒度分佈而將粉碎粒徑變更為約 $5\ \mu\text{m}$ ，除此以外，以與製造例a-1相同之方式獲得平均粒徑 $4.5\ \mu\text{m}$ 之非石墨性碳材料a-5。

(非石墨性碳材料之製造例a-7)

將粉碎粒徑變更為約 $10\ \mu\text{m}$ ，並將燒成溫度變更為 1800°C ，除此以外，以與製造例a-4相同之方式獲得平均粒徑 $10.0\ \mu\text{m}$ 之非石墨性碳材料a-6。

將上述非石墨性碳材料a-1～a-7之物性及電池性能示於表1、2。

(實施例a-1～a-9)

如表3所示，實施例a-1中，藉由行星式混練機，製備混合有80質量%之非石墨性碳材料a-2、及20質量%之非石墨性碳材料a-5之碳材混合物，並將其用於負極活性物質而製作試驗電池。關於實施例a-2～a-9，亦製備以如表3所示之比例混合之碳材混合物，並製作試驗電池。

(比較例a-1～a-3)

如表3所示，比較例a-1中，藉由行星式混練機，製備混合有40質量%之非石墨性碳材料a-1、及60質量%之非石墨性碳材料a-7之比較碳材混合物，並將其用於負極活性物質而製作試驗電池。關於比較例a-2～a-3，亦製備以如表3所示之比例混合之比較碳材混合物，並製作試驗電池。

(比較例a-4～a-6)

如表5所示，比較例a-4中，使用實施例a-2之碳材混合物，以電容比成為0.47之方式調整負極電極中之碳材料之量，除此以外，藉由與上述(d)相同之程序製作試驗電池。比較例a-5、比較例a-6中，使用實施例a-6之碳材混合物，以相同之程序製作電容比0.91之試驗電池。將

藉由實施例及比較例而獲得之碳質材料之特性、使用其而製作之電極及電池性能之測定結果示於表3~5。

對於各實施例及比較例，測定真密度(ρ_{Bt})、真密度(ρ_{He})、平均粒徑、 $(D_{v90} - D_{v10})/D_{v50}$ 、 $L_{c(002)}$ 、 H/C 、 d_{002} 、比表面積(SSA)、吸濕量、充放電電容、50%充電狀態之輸入輸出值及直流電阻值、循環試驗後之電容維持率及體積電容、正極電容與負極電容之比。

如表3~4所示，比較例a-1之比較碳混合物中，循環試驗之電容維持率顯示較高之值，但50%充電狀態之輸入輸出值較低。比較例a-2之比較碳混合物中，充放電電容較低，比較例a-3之比較碳混合物中，電容及循環試驗之電容維持率較低。

相對於此，實施例a-1~a-9之碳混合物藉由混合非石墨性碳材料，而單位體積之能量密度較高，且輸入特性及循環特性之兩方面均提高。由於平均粒徑較小，因此，輸入輸出特性中之電阻值變小，獲得較高之輸入輸出值。

關於正極電容與負極電容之比(電容比)，如表5所示，實施例a-2、實施例a-6中，電容比處於0.50~0.90之範圍內，於負極電容具備適度之裕度。另一方面，比較例a-4、比較例a-5中，電容比處於未達0.50之較小之範圍，相應地，於負極電容具有過大之裕度而Li吸藏位置未被有效地利用，與實施例a-2、實施例a-6相比，輸入輸出特性降低。比較例a-6中，電容比處於超過0.90之較大之範圍，負極電容中裕度不足，由於伴隨充放電之膨脹收縮之影響，而與實施例a-6相比，循環特性降低。

[表 1]

	活性物質 No.	混合 量	ρ_{Bt}	ρ_{He}	$\rho_{\text{He}}/\rho_{\text{Bt}}$	平均 粒徑 μm	$(D_{v90} - D_{v10})/D_{v50}$	$L_{c(002)}$	H/C	d_{002}	SSA m^2/g	吸濕 量 %
			g/cm^3	g/cm^3				nm		nm		
非石墨性 碳材料a-1	1	100%	1.53	2.05	1.34	9.0	1.3	1.2	0.02	0.383	5.2	2.13
非石墨性 碳材料a-2	2	100%	1.55	2.05	1.32	3.5	1.6	1.2	0.04	0.383	13.3	0.92
非石墨性 碳材料a-3	3	100%	1.63	1.98	1.21	3.5	1.6	1.2	0.04	0.379	11.8	0.10
非石墨性 碳材料a-4	4	100%	1.95	1.93	0.99	6.0	1.7	2.3	0.05	0.357	9.5	0.02
非石墨性 碳材料a-5	5	100%	2.00	1.99	1.00	3.5	1.5	2.1	0.05	0.356	11.2	0.03
非石墨性 碳材料a-6	6	100%	2.05	2.05	1.00	4.5	1.5	2.3	0.05	0.353	7.5	0.01
非石墨性 碳材料a-7	7	100%	2.13	2.11	0.99	10.0	1.3	4.3	0.05	0.352	4.2	0.01

[表 2]

	50 mV設定時之電容				50%充電狀態之輸入輸出值			循環 25°C 1000次	
	充電	放電	不可逆電容	庫侖效率	輸入	輸出	直流電阻值	電容維持率	體積電容
	mAh/cm^3			%	W/cm^3	W/cm^3	Ω	%	mAh/cm^3
非石墨性 碳材料a-1	227	189	38	83.3	8.1	6.7	10.7	88.8	99
非石墨性 碳材料a-2	247	196	51	79.4	17.8	16.4	5.8	82.3	93
非石墨性 碳材料a-3	258	221	37	85.7	16.6	11.5	10.7	86.6	107
非石墨性 碳材料a-4	337	275	62	81.6	12.7	11.2	9.5	53.7	74
非石墨性 碳材料a-5	357	285	72	79.8	19.2	17.7	6.0	37.4	52
非石墨性 碳材料a-6	337	266	70	79.1	16.1	14.6	7.8	40.3	56
非石墨性 碳材料a-7	294	241	53	81.9	9.7	8.2	11.1	58.1	80

[表3]

	活性物質No.		混合量		ρ_{Bt}	ρ_{He}	ρ_{He}/ρ_{Bt}	平均粒徑 μm	$L_{c(002)}$ nm	H/C	d_{002} nm	SSA m^2/g	吸濕量 %
	A	B	A	B									
實施例a-1	2	5	80%	20%	1.64	2.04	1.24	3.5	1.3	0.05	0.378	12.9	0.74
實施例a-2	2	5	60%	40%	1.72	2.03	1.18	3.5	1.5	0.05	0.372	12.5	0.56
實施例a-3	2	5	40%	60%	1.82	2.01	1.10	3.5	1.7	0.05	0.367	12.0	0.38
實施例a-4	2	5	30%	70%	1.87	2.01	1.07	3.5	1.9	0.05	0.361	11.8	0.30
實施例a-5	2	6	30%	70%	1.90	2.05	1.08	4.2	2.1	0.05	0.359	9.2	0.28
實施例a-6	3	6	30%	70%	1.92	2.03	1.06	4.2	2.0	0.05	0.361	11.4	0.04
實施例a-7	1	4	30%	70%	1.82	1.97	1.08	6.9	2.1	0.04	0.362	8.2	0.65
實施例a-8	2	7	40%	60%	1.90	2.09	1.10	7.4	3.0	0.05	0.364	7.8	0.37
實施例a-9	3	7	40%	60%	1.93	2.06	1.08	7.4	3.1	0.05	0.363	7.2	0.05
比較例a-1	1	7	40%	60%	1.89	2.09	1.11	9.6	3.0	0.04	0.364	4.6	0.86
比較例a-2	1	2	80%	20%	1.53	2.05	1.34	7.9	1.2	0.03	0.383	6.8	1.89
比較例a-3	5	7	50%	50%	2.07	2.05	0.99	6.8	3.2	0.05	0.354	7.7	0.02

[表4]

	50 mV設定時之電容				50%充電狀態之輸入輸出值			循環 25°C 1000次	
	充電	放電	不可逆電容	庫侖效率	輸入	輸出	直流電阻值	電容維持率	體積電容
	mAh/cm^3			%	W/cm^3	W/cm^3	Ω	%	mAh/cm^3
實施例a-1	269	214	55	79.5	18.1	16.6	5.9	82.6	98
實施例a-2	291	232	59	79.6	18.4	16.9	5.9	81.9	102
實施例a-3	313	249	64	79.7	18.7	17.2	5.9	81.7	106
實施例a-4	324	258	66	79.7	18.8	17.3	5.9	86.8	114
實施例a-5	310	245	64	79.2	16.6	15.1	7.2	85.7	113
實施例a-6	313	253	60	81.1	16.3	13.7	8.7	84.9	114
實施例a-7	304	249	55	82.1	11.3	9.9	9.9	86.9	113
實施例a-8	275	223	52	80.9	12.9	11.5	9.0	85.4	109
實施例a-9	280	233	47	83.4	12.5	9.5	10.9	85.0	112
比較例a-1	267	220	47	82.5	9.1	7.6	11.0	87.7	112
比較例a-2	231	190	41	82.5	10.0	8.6	9.7	88.1	99
比較例a-3	326	263	63	80.9	14.5	13.0	9.6	45.1	62

[表 5]

	活性物質No.		混合量		50%充電狀態之輸入輸出值			循環 25°C 1000次		電容比(正極/ 負極)
					輸入	輸出	直流電阻值	電容維持率	體積電容	
	A	B	A	B	W/cm ³	W/cm ³	Ω	%	mAh/cm ³	
比較例 a-4	2	5	60%	40%	15.1	14.1	6.5	82.2	100	0.47
實施例 a-2	2	5	60%	40%	18.4	16.9	5.9	81.9	102	0.58
比較例 a-5	3	6	30%	70%	13.2	11.7	10.1	85.2	113	0.48
實施例 a-6	3	6	30%	70%	16.3	13.7	8.7	84.9	114	0.69
比較例 a-6	3	6	30%	70%	17.5	14.7	7.9	79.8	108	0.91

對於本發明之第二態樣，以如下方式進行試驗。

(非石墨性碳質材料之製造例b-1)

調整粒度分佈而將粉碎粒徑變更為約10 μm，除此以外，以與上述非石墨性碳材料之製造例a-1相同之方式獲得平均粒徑9.5 μm之碳質材料b-1。

(非石墨性碳質材料之製造例b-2)

將多孔性球狀瀝青之氧化溫度變更為240°C，並調整粒度分佈而將粉碎粒徑變更為約4 μm，除此以外，以與製造例b-1相同之方式獲得平均粒徑3.5 μm之碳質材料b-2。

(非石墨性碳質材料之製造例b-3)

將多孔性球狀瀝青之氧化溫度變更為210°C，並調整粒度分佈而將粉碎粒徑變更為約4 μm，除此以外，以與製造例b-1相同之方式獲得平均粒徑3.5 μm之碳質材料b-3。

(非石墨性碳質材料之製造例b-4)

將多孔性球狀瀝青之氧化溫度變更為170°C，並調整粒度分佈而將粉碎粒徑變更為約6 μm，除此以外，以與製造例b-1相同之方式獲得平均粒徑6.0 μm之碳質材料b-4。

(非石墨性碳質材料之製造例b-5)

將多孔性球狀瀝青之氧化溫度變更為 160°C ，並調整粒度分佈而將粉碎粒徑變更為約 $10\ \mu\text{m}$ ，除此以外，以與製造例b-1相同之方式獲得平均粒徑 $9.5\ \mu\text{m}$ 之碳質材料b-5。

(非石墨性碳質材料之製造例b-6)

不進行多孔性球狀瀝青之氧化處理，並調整粒度分佈而將粉碎粒徑變更為約 $5\ \mu\text{m}$ ，除此以外，以與製造例b-1相同之方式獲得平均粒徑 $4.5\ \mu\text{m}$ 之碳質材料b-6。

(非石墨性碳質材料之製造例b-7)

調整粒度分佈而將粉碎粒徑變更為約 $11\ \mu\text{m}$ ，並將燒成溫度變更為 1800°C ，除此以外，以與製造例b-4相同之方式獲得平均粒徑 $10.0\ \mu\text{m}$ 之碳質材料b-7。

(碳質材8)

調整人造石墨(上海杉杉製造之CMS-G10)之粒度分佈而使平均粒徑為 $10.0\ \mu\text{m}$ ，製成碳質材料b-7。

將上述碳質材料b-1～b-8之物性及電池性能示於表5、6。

(實施例b-1～b-12)

如表8所示，實施例b-1中，藉由行星式混練機，製備混合有50質量%之碳質材料b-1、及50質量%之碳質材料b-4之碳材混合物，並將其用於負極活性物質而製作試驗電池。關於實施例b-2～b-12，亦製備以如表8、表10所示之比例混合之碳材混合物，並製作試驗電池。

(比較例b-1～b-2)

如表8所示，比較例b-1中，藉由行星式混練機，製備混合有70質量%之碳質材料b-1、及30質量%之碳質材料b-2之碳材混合物，並將其用於負極活性物質而製作試驗電池。關於比較例b-2，亦製備以表8所示之比例混合之比較碳材混合物，並製作試驗電池。

(比較例b-3~b-5)

如表12所示，比較例b-3中，使用實施例b-6之碳材混合物，以電容比成為0.89之方式調整負極電極中之碳材料之量，除此以外，藉由與上述(d)相同之程序製作試驗電池。比較例b-4、比較例b-5中，使用實施例b-7之碳材混合物，以相同之程序製作電容比為0.48、0.91之試驗電池。

將藉由實施例及比較例而獲得之碳質材料之特性、使用其而製作之電極及電池性能之測定結果示於表8~12。

對於各實施例及比較例，測定真密度(ρ_{Bt})、真密度(ρ_{He})、平均粒徑、 $L_{c(002)}$ 、 d_{002} 、比表面積(SSA)、吸濕量、充放電電容、50%充電狀態之輸入輸出值及直流電阻值、循環試驗後之電容維持率及電容。

如表8~11所示，比較例b-1之比較碳混合物之真密度(ρ_{Bt})低於本發明之範圍，因此，實用上之放電電容不充分。比較例b-2之比較碳混合物之0 mV設定時之0~0.1 V放電電容低於本發明之範圍，因此，金屬Li於能量再生(輸入)時析出之擔憂相對較高，且真密度(ρ_{Bt})高於本發明之範圍，因此，1000循環後之電容維持率顯示較低之值。

相對於此，實施例b-1~b-12之碳材混合物之單位體積之能量密度較高，且輸入特性及循環特性之兩方面均提高。又，實施例中，吸濕量較少，操作性良好。

關於正極電容與負極電容之比(電容比)，如表12所示，實施例b-6、實施例b-7中，電容比處於0.50~0.90之範圍內，於負極電容具備適度之裕度。

另一方面，比較例b-4中，電容比處於未達0.50之較小之範圍，相應地，於負極電容具有過大之裕度而Li吸藏位置未被有效地利用，因此，與實施例b-7相比，輸入輸出特性降低。比較例b-5中，電容比處於超過0.90之較大之範圍，負極電容中裕度不足，由於伴隨充放電之

膨脹收縮之影響，而與實施例b-7相比，循環特性降低。比較例b-3中，電容比超過0.70，與實施例b-6相比，循環特性降低。

[表6]

	活性物質 No.	混合 量	ρ_{Bt}	ρ_{He}	ρ_{He}/ρ_{Bt}	平均粒徑 μm	$(D_{v90} - D_{v10})/D_{v50}$	$L_{c(002)}$	H/C	d_{002}	SSA m^2/g	吸濕量 %
			g/cm^3	g/cm^3				nm		nm		
碳質材料b-1	1	100%	1.53	2.05	1.34	9.5	1.3	1.2	0.02	0.383	5.2	2.13
碳質材料b-2	2	100%	1.55	2.05	1.32	3.5	1.6	1.2	0.04	0.383	13.3	0.92
碳質材料b-3	3	100%	1.63	1.98	1.21	3.5	1.6	1.2	0.04	0.379	11.8	0.10
碳質材料b-4	4	100%	1.95	1.93	0.99	6.0	1.7	2.3	0.05	0.357	9.5	0.02
碳質材料b-5	5	100%	2.00	1.99	1.00	9.5	1.2	2.1	0.05	0.356	3.7	0.03
碳質材料b-6	6	100%	2.05	2.05	1.00	4.5	1.5	2.3	0.05	0.353	7.5	0.01
碳質材料b-7	7	100%	2.13	2.11	0.99	10.0	1.3	4.3	0.05	0.352	4.2	0.01
碳質材料b-8	8	100%	2.17	2.17	1.00	10.0	-	14.9	0.01	0.337	3.0	0.00

[表7]

	0 mV設定 時之電容	50 mV設定時之電容				50%充電狀態之輸入輸出 值			循環 25°C 1000次	
	0~0.1 V 放電量	充電	放電	不可逆 電容	庫侖 效率	輸入	輸出	直流電 阻值	電容維持率	體積電容
	mAh/g	mAh/cm ³			%	W/cm ³	W/cm ³	Ω	%	mAh/cm ³
碳質材料b-1	254	227	189	38	83.3	8.1	6.7	10.7	88.8	99
碳質材料b-2	234	247	196	51	79.4	17.8	16.4	5.9	82.3	93
碳質材料b-3	211	258	221	37	85.7	16.6	11.5	10.7	86.6	107
碳質材料b-4	78	337	275	62	81.6	12.7	11.2	9.6	53.7	74
碳質材料b-5	67	317	285	33	89.7	9.7	8.2	11.1	60.2	84
碳質材料b-6	69	365	294	70	80.7	16.1	14.6	7.8	40.3	56
碳質材料b-7	61	294	241	53	81.9	9.7	8.2	11.1	58.1	80
碳質材料b-8	11	416	398	18	95.8	9.8	10.0	12.2	5.0	20

[表 8]

	活性物質No.		混合量		ρ_{Bt}	ρ_{He}	ρ_{He}/ρ_{Bt}	平均粒徑	$L_c(200)$	H/C	d_{002}	SSA	吸濕量
	A	B	A	B	g/cm^3	g/cm^3		μm	nm		nm	m^2/g	%
實施例b-1	1	4	50%	50%	1.74	1.99	1.14	7.8	1.7	0.04	0.370	7.4	1.08
實施例b-2	2	5	80%	20%	1.64	2.04	1.24	4.7	1.3	0.05	0.378	11.4	0.74
實施例b-3	2	5	60%	40%	1.73	2.03	1.17	5.9	1.5	0.05	0.372	9.5	0.56
實施例b-4	2	5	40%	60%	1.82	2.01	1.11	7.1	1.7	0.05	0.367	7.5	0.38
實施例b-5	2	5	30%	70%	1.87	2.01	1.07	7.7	1.9	0.05	0.361	6.6	0.30
實施例b-6	2	6	30%	70%	1.90	2.05	1.08	4.2	2.1	0.05	0.359	9.2	0.28
實施例b-7	3	6	30%	70%	1.92	2.03	1.06	4.2	2.0	0.05	0.361	8.8	0.04
實施例b-8	1	7	40%	60%	1.89	2.09	1.10	9.8	3.0	0.04	0.364	4.6	0.86
實施例b-9	2	7	40%	60%	1.90	2.09	1.10	7.4	3.0	0.05	0.364	7.8	0.37
實施例b-10	3	7	40%	60%	1.93	2.06	1.08	7.4	3.1	0.05	0.363	7.2	0.05
比較例b-1	1	2	70%	30%	1.54	2.05	1.33	7.7	1.2	0.03	0.383	7.6	1.77
比較例b-2	6	7	50%	50%	2.09	2.08	1.00	7.3	3.3	0.05	0.353	5.9	0.01

[表 9]

	0 mV設定時之電容	50 mV設定時之電容				50%充電狀態之輸入輸出值			循環 25°C 1000次	
	0~0.1 V放電量	充電	放電	不可逆電容	庫侖效率	輸入	輸出	直流電阻值	電容維持率	體積電容
	mAh/g	mAh/cm ³			%	W/cm ³	W/cm ³	Ω	%	mAh/cm ³
實施例b-1	165	282	232	50	82.3	10.4	8.9	10.2	87.0	108
實施例b-2	208	261	214	47	82.0	16.2	14.7	6.9	82.3	98
實施例b-3	170	275	232	43	84.3	14.6	13.1	8.0	82.2	102
實施例b-4	131	289	249	39	86.3	12.9	11.5	9.0	82.1	106
實施例b-5	117	296	258	38	86.6	12.1	10.7	9.5	86.8	114
實施例b-6	119	330	265	64	80.3	16.6	15.1	7.2	85.7	112
實施例b-7	112	333	272	60	82.2	16.3	13.7	8.7	84.9	114
實施例b-8	135	267	220	47	82.4	9.1	7.6	11.0	87.7	111
實施例b-9	130	275	223	52	80.9	12.9	11.5	9.0	85.4	109
實施例b-10	121	280	233	47	83.4	12.5	9.5	10.9	85.0	112
比較例b-1	260	233	191	42	82.0	11.0	9.6	9.3	88.0	98
比較例b-2	52	329	268	62	81.3	12.9	11.4	9.5	55.2	76

[表 10]

	活性物質No.			混合量			ρ_{Bt}	ρ_{He}	ρ_{He}/ρ_{Bt}	平均粒徑	H/C	SSA	吸濕量
	A	B	C	A	B	C	g/cm^3	g/cm^3		μm		m^2/g	wt%
實施例b-11	2	5	8	70%	25%	5%	1.69	2.04	1.21	5.3	0.04	10.4	0.65
實施例b-12	3	6	8	40%	40%	20%	1.91	2.05	1.08	5.2	0.04	8.3	0.04

[表 11]

	0 mV設定時之電容	50 mV設定時之電容				50%充電狀態之輸入輸出值			循環 25°C 1000次	
	0~0.1 V放電量	充電	放電	不可逆電容	庫倫效率	輸入	輸出	直流電阻值	電容維持率	體積電容
	mAh/g	mAh/cm ³			%	W/cm ³	W/cm ³	Ω	%	mAh/cm ³
實施例b-11	186	273	228	44	83.7	15.4	14.0	7.5	81.5	101
實施例b-12	114	332	286	46	85.7	15.0	12.4	9.8	84.7	157

[表 12]

	活性物質 No.		混合量		50%充電狀態之輸入輸出值			循環 25°C 1000次		電容比(正極/ 負極)
					輸入	輸出	直流電阻值	電容維持率	體積電容	
	A	B	A	B	W/cm ³	W/cm ³	Ω	%	mAh/cm ³	
實施例b-6	2	6	30%	70%	16.6	15.1	7.2	85.7	112	0.67
比較例b-3	2	6	30%	70%	17.6	15.9	6.8	80.1	106	0.89
比較例b-4	3	6	30%	70%	13.2	11.7	10.1	85.2	113	0.48
實施例b-7	3	6	30%	70%	16.3	13.7	8.7	84.9	114	0.69
比較例b-5	3	6	30%	70%	17.5	14.7	7.9	79.8	108	0.91

對於本發明之第三態樣，以如下方式進行試驗。

本發明之非水電解質二次電池用負極電極中所包含之碳質材料之物性值之測定法如上所述。但是，平均粒徑(D_{v50})係藉由下述方法求出。又，於「活性物質之電極性能及電池性能試驗」中，「(a)負極電極之製作」及「(f)循環特性之評價」係藉由下述方法進行，並且基於追加下述「(g)高溫保存損耗電容之測定」及「(h)交流電阻值」而求出之值。

(利用雷射繞射法求出之平均粒徑(D_{v50})、粒度分佈)

對於試樣約0.01 g，添加3滴分散劑(陽離子系界面活性劑「SN WET366」(San Nopco公司製造))，使分散劑親和試樣。繼而，添加純水，藉由超音波使其分散後，利用粒徑分佈測定器(日機裝股份有限公司製造之「Microtrac MT3300EX」)，求出粒徑0.02~1500 μm之範圍之粒度分佈。根據所獲得之粒度分佈，以累積(累計)體積粒徑成為50%

之粒徑作為體積平均粒徑 $D_{v50}(\mu\text{m})$ 。又，將體積粒徑分別成為90%、10%之粒徑設為 $D_{v90}(\mu\text{m})$ 、 $D_{v10}(\mu\text{m})$ 。並且，將自 D_{v90} 減去 D_{v10} 並除以 D_{v50} 而得之值 $((D_{v90} - D_{v10})/D_{v50})$ 設為粒度分佈之指標。

又，以累積(累計)體積粒徑成為100%之粒徑作為最大粒徑。

(活性物質之電極性能及電池性能試驗)

(a)負極電極之製作

對於上述碳材混合物95質量份、導電助劑(電氣化學工業製造之DENKA BLACK)2質量份、SBR(分子量25萬~30萬)2質量份、CMC(第一工業製藥製造之CELLOGEN4H)1質量份，添加超純水而製成膏狀，均勻地塗佈於銅箔上。將其乾燥後，自銅箔衝壓為直徑15 mm之圓板狀，並對其進行壓製而製成電極。再者，以電極中之碳質材料之量成為約10 mg之方式進行調整。

於使用聚偏二氟乙烯作為黏結材而代替使用CMC及SBR作為黏結材之電極之情形時，將電極之組成變更為上述碳材混合物90質量份、導電助劑(電氣化學工業製造之DENKA BLACK)2質量份、聚偏二氟乙烯(Kureha股份有限公司製造之「KF#9100」)8質量份而製作負極電極。將其乾燥後，自銅箔衝壓為直徑15 mm之圓板狀，並對其進行壓製而製成電極。

(f)循環特性之評價

求出與 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正極之組合電池中之50°C下400循環後之放電量作為相對於初次放電量之電容維持率(%)。

評價用電池係以與上述(e)相同之程序製作。

對於上述(e)之構成之非水電解質二次電池，使用充放電試驗機(Toyo-System製造之「TOSCAT」)進行電池試驗。首先進行熟化後，開始循環特性試驗。以下，示出熟化程序(f-1)~(f-3)。

熟化程序(f-1)

使用定電流定電壓法，以C/20之電流值進行定電流充電，直至電池電壓成為4.1 V，其後，以將電池電壓保持為4.1 V之方式(一面保持為定電壓)使電流值衰減而繼續充電，直至電流值成為C/100以下。充電結束後，使電池電路斷開30分鐘。

熟化程序(f-2)

以C/20之定電流值進行放電，直至電池電壓達到2.75 V。充電結束後，使電池電路斷開30分鐘。

熟化程序(f-3)

將熟化程序(f-1)之上限電池電壓變更為4.2 V，將(f-1)與(f-2)之電流值自C/20變更為C/5，而重複2次(f-1)~(f-2)。

熟化結束後，使用定電流定電壓法以2C之電流值進行定電流充電，直至電池電壓成為4.2 V，其後，以將電池電壓保持為4.2 V之方式(一面保持為定電壓)使電流值衰減而繼續充電，直至電流值成為C/100以下。放電係將電流值設為2C而進行1次，直至電池電壓達到2.75 V。充電結束後，使電池電路斷開30分鐘。其後，以2C之定電流值進行放電，直至電池電壓達到2.75 V，以除以正極及負極之體積(兩者之集電體之體積除外)後之mAh/cm³作為單位，表示單位體積之放電電容。將此時之放電電容定義為第1循環之放電電容。

於50℃下將該充放電方法重複400循環。將第400循環之放電電容除以第1循環之放電電容，作為電容維持率(%)。

於將負極之黏結材變更為聚偏二氟乙烯之情形時，將第300循環之放電電容除以第1循環之放電電容，作為電容維持率(%)。

(g)高溫保存損耗電容之測定

作為電解液，使用於以按電容比計1：2：2將碳酸乙二酯、碳酸二甲酯、及碳酸甲乙酯混合而成之混合溶劑中以1.4 mol/L之比例添加LiPF₆而成者，除此以外，以與上述(b)相同之程序製作試驗電池。

首先，反覆進行3次充放電而進行熟化後，進行保存前之充電，開始高溫保存試驗。關於熟化中採用之定電流定電壓法之條件，以 0.5 mA/cm^2 之電流密度進行定電流充電，直至端子電壓達到 50 mV ，且於達到 50 mV 之時間點，仍以固定電壓進行充電，繼續充電直至電流值成為 $20 \text{ }\mu\text{A}$ 以下。充電結束後，使電池電路斷開30分鐘，其後進行放電。放電係以 0.5 mA/cm^2 進行定電流放電，將終止電壓設為 1.5 V 。以上述條件進行2次充放電(熟化)後，以 0.5 mA/cm^2 之電流密度進行定電流充電，直至端子電壓達到 50 mV ，且於達到 50 mV 之時間點，仍以固定電壓進行充電，繼續充電直至電流值成為 $20 \text{ }\mu\text{A}$ 以下。充電結束後，使電池電路斷開30分鐘，其後進行放電。放電係以 0.5 mA/cm^2 之電流密度進行定電流放電，直至端子電壓達到 1.5 V ，且於達到 1.5 V 之時間點，仍以固定電壓進行放電，繼續放電直至電流值成為 $20 \text{ }\mu\text{A}$ 以下。

繼而，關於高溫保存前之充電中採用之定電流定電壓條件，以 0.5 mA/cm^2 之電流密度進行定電流充電，直至端子電壓達到 50 mV ，且於達到 50 mV 之時間點，仍以固定電壓進行充電，繼續充電直至電流值成為 $20 \text{ }\mu\text{A}$ 以下。將此時之充電量定義為高溫保存前充電電容。

高溫保存前之充電後，將試驗電池於 60°C 下靜置128小時。高溫保存後，使試驗電池於 25°C 下待機2小時，進行放電。放電係以 0.5 mA/cm^2 之電流密度進行定電流放電，直至端子電壓達到 1.5 V ，且於達到 1.5 V 之時間點仍以固定電壓進行放電，繼續放電直至電流值成為 $20 \text{ }\mu\text{A}$ 以下。將此時之放電量定義為高溫保存後放電電容。

此處，將高溫保存前充電電容與高溫保存後放電電容之差設為高溫保存損耗電容，以除以碳材混合物電極之體積(集電體之體積除外)後之 mAh/cm^3 作為單位，表示單位體積之充電電容。

其係表示活性物質之高溫保存特性之值。對於使用相同試樣而製作之試驗電池，將 $n=3$ 之測定值進行平均而決定高溫保存損耗電容。

(h)交流電阻測定

於(f)之循環特性之評價時進行交流電阻測定。交流電阻值係於第400循環之放電開始前施加測定頻率1 kHz之交流波形，以測定電流100 μA 進行測定。於將負極之黏結材變更為聚偏二氟乙烯之情形時，於第300循環之放電開始前施加測定頻率1 kHz之交流波形，以測定電流100 μA 進行測定。

(非石墨性碳材料之製造例c-1)

以與上述非石墨性碳材料之製造例a-1相同之方式，獲得平均粒徑9.0 μm 之非石墨性碳材料c-1。

(非石墨性碳材料之製造例c-2)

將多孔性球狀瀝青之氧化溫度變更為240 $^{\circ}\text{C}$ ，並調整粒度分佈而將粉碎粒徑變更為約4 μm ，除此以外，以與製造例c-1相同之方式獲得平均粒徑3.5 μm 之非石墨性碳材料c-2。

(非石墨性碳材料之製造例c-3)

將多孔性球狀瀝青之氧化溫度變更為210 $^{\circ}\text{C}$ ，並調整粒度分佈而將粉碎粒徑變更為約4 μm ，除此以外，以與製造例c-1相同之方式獲得平均粒徑3.5 μm 之非石墨性碳材料3。

(非石墨性碳材料之製造例c-4)

將多孔性球狀瀝青之氧化溫度變更為165 $^{\circ}\text{C}$ ，並調整粒度分佈而將粉碎粒徑變更為約7 μm ，除此以外，以與製造例c-1相同之方式獲得平均粒徑6.0 μm 之非石墨性碳材料c-4。

(非石墨性碳材料之製造例c-5)

將多孔性球狀瀝青之氧化溫度變更為160 $^{\circ}\text{C}$ ，並調整粒度分佈而將粉碎粒徑變更為約4 μm ，除此以外，以與製造例c-1相同之方式獲得平均粒徑3.5 μm 之非石墨性碳材料c-5。

(非石墨性碳材料之製造例c-6)

不進行多孔性球狀瀝青之氧化處理，並調整粒度分佈而將粉碎粒徑變更為約5 μm ，除此以外，以與製造例c-1相同之方式獲得平均粒徑4.5 μm 之非石墨性碳材料c-6。

(非石墨性碳材料之製造例c-7)

調整粒度分佈而將粉碎粒徑變更為約11 μm ，並將碳化溫度變更為1800°C，除此以外，以與製造例c-5同樣之方式獲得平均粒徑10.0 μm 之非石墨性碳材料c-7。

(非石墨性碳材料之製造例c-8)

調整粒度分佈而將粉碎粒徑變更為約5 μm ，除此以外，以與製造例c-7同樣之方式獲得平均粒徑4.0 μm 之非石墨性碳材料c-8。

(實施例c-1~c-14)

如表13所示，實施例c-1中，藉由行星式混練機，製備混合有75質量%之非石墨性碳材料c-1、及25質量%之非石墨性碳材料5之碳材混合物，並將其用於負極活性物質而製作試驗電池。關於實施例c-2~c-14，亦製備以如表13所示之比例混合之碳材混合物，並製作試驗電池。

(比較例c-1~c-4)

如表15所示，比較例c-1中，藉由行星式混練機，製備混合有80質量%之非石墨性碳材料c-1、及20質量%之非石墨性碳材料c-2之比較碳材混合物，並將其用於負極活性物質而製作試驗電池。關於比較例c-2~c-4，亦製備以如表15所示之比例混合之比較碳材混合物，並製作試驗電池。

(比較例c-5~c-7)

如表17所示，比較例c-5中，使用實施例c-4之碳材混合物，以電容比成為0.47之方式調整負極電極中之碳材料之量，除此以外，藉由與上述(d)相同之程序製作試驗電池。比較例c-6、比較例c-7中，使用

實施例c-8之碳材混合物，以相同之程序製作電容比為0.48、0.91之試驗電池。

對於各實施例及比較例，測定真密度(ρ_{Bt})、真密度(ρ_{He})、平均粒徑、 $(D_{v90} - D_{v10})/D_{v50}$ 、 $L_{c(002)}$ 、 d_{002} 、H/C、比表面積(SSA)、吸濕量、充放電電容、50%充電狀態之輸入輸出值及直流電阻值、循環試驗後之電容維持率及體積電容、交流電阻值、高溫保存損耗電容、正極電容與負極電容之比。將其測定結果示於表11~14。

如表11~14所示，使用比較例c-1之比較碳材混合物c-1之負極電極中，真密度(ρ_{Bt})低於本發明之範圍，因此，50 mV設定時之單位體積之放電電容較低，實用上之單位體積之能量密度不充分。又，50%充電狀態之輸入特性不充分。於比較例c-2~c-4中，由於使用有機溶劑系之黏結材(PVDF)作為黏結材，因此，若增加充放電次數，則電容維持率大幅降低。

相對於此，包含實施例c-9~c-14之碳材混合物之負極電極中，50 mV設定時之單位體積之放電電容較高，實用上之單位體積之能量密度提高，且輸入特性及循環特性之兩方面均提高。儘管反應性提高而輸入特性提高，但表示高溫時之不可逆之電容降低之高溫保存損耗電容被抑制為較低，因此，可確認長期穩定性亦提高。

又，如表12、表14所示，使用如PVDF般之有機溶劑系之黏結材之負極電極中，充放電循環後之交流電阻值較高，相對於此，使用如SBR/CMC般之水溶性高分子系黏結材之負極電極中，交流電阻值較低，因此，可確認：即便於充放電循環後，輸入輸出值之降低亦受到抑制。

關於正極電容與負極電容之比(電容比)，如表17所示，實施例c-4、實施例c-8中，電容比處於0.50~0.90之範圍內，於負極電容具備適度之裕度。

另一方面，比較例c-5、比較例c-6中，電容比處於未達0.50之較小之範圍，相應地，於負極電容具有過大之裕度而Li吸藏位置未被有效地利用，因此，與實施例c-4、實施例c-8相比，輸入輸出特性降低。比較例c-7中，電容比處於超過0.90之較大之範圍，負極電容中裕度不足，由於伴隨充放電之膨脹收縮之影響，而與實施例c-8相比，循環特性降低。

[表13]

	活性物質No.	混合量	ρ_{Bt} g/cm ³	ρ_{He} g/cm ³	ρ_{He}/ρ_{Bt}	平均粒徑		$(D_{v90} - D_{v10})/D_{v50}$	$L_c(002)$ nm	H/C	d_{002} nm	SSA m ² /g	吸濕量 wt%
						μm	nm						
非石墨性碳材料c-1	1	100%	1.53	2.05	1.34	9.0	1.3	1.2	0.02	0.383	5.2	2.13	
非石墨性碳材料c-2	2	100%	1.55	2.05	1.32	3.5	1.6	1.2	0.04	0.383	13.3	0.92	
非石墨性碳材料c-3	3	100%	1.63	1.98	1.21	3.5	1.6	1.2	0.04	0.379	11.8	0.10	
非石墨性碳材料c-4	4	100%	1.95	1.93	0.99	6.0	1.7	2.3	0.05	0.357	9.5	0.02	
非石墨性碳材料c-5	5	100%	2.00	1.99	1.00	3.5	1.5	2.1	0.05	0.356	11.2	0.03	
非石墨性碳材料c-6	6	100%	2.05	2.05	1.00	4.5	1.5	2.3	0.05	0.353	7.5	0.01	
非石墨性碳材料c-7	7	100%	2.13	2.11	0.99	10.0	1.3	4.3	0.05	0.352	4.2	0.01	
非石墨性碳材料c-8	8	100%	2.13	2.11	0.99	4.0	1.4	4.3	0.05	0.352	7.2	0.01	

[表 14]

	黏結材	放電電容 0~0.1 V		50 mV設定時之電容					50%充電狀態之 輸入輸出值				循環 50°C 400次 (PVDF為300次)			高溫保 存損耗 電容
		mAh/g	mAh/cm ³	充電	放電	不可逆 電容	庫倫 效率	輸入 W/cm ³	輸出 W/cm ³	直流電 阻值 Ω	電容維 持率 %	體積電容 mAh/cm ³	交流電 阻值 Ω			
														228	189	
非石墨性 碳材料c-1	SBR/CMC PVDF	252	189	38	83.2	7.8	6.5	10.9	85.4	94	3.4	35				
非石墨性 碳材料c-2	SBR/CMC PVDF	234	193	39	83.2	8.1	6.7	10.7	77.6	91	3.6	-				
非石墨性 碳材料c-3	SBR/CMC PVDF	209	195	47	80.4	17.1	15.8	6.3	79.5	88	4.5	39				
非石墨性 碳材料c-4	SBR/CMC PVDF	77	246	49	79.9	17.8	16.4	5.9	68.3	80	4.7	-				
非石墨性 碳材料c-5	SBR/CMC PVDF	69	255	38	85.1	16.3	11.2	9.4	86.1	99	3.6	43				
非石墨性 碳材料c-6	SBR/CMC PVDF	61	219	40	84.6	16.5	11.6	10.7	60.5	71	4.1	-				
非石墨性 碳材料c-7	SBR/CMC PVDF	62	306	33	89.1	12.2	10.6	10.0	83.3	115	4.0	49				
非石墨性 碳材料c-8	SBR/CMC PVDF	63	308	39	87.2	12.7	11.2	9.6	28.4	38	8.9	-				
	SBR/CMC	69	324	42	86.9	18.8	17.4	6.4	80.4	114	4.6	48				
	SBR/CMC	66	331	51	84.5	19.2	17.7	6.2	24.2	34	9.6	-				
	SBR/CMC	69	331	39	88.2	15.7	14.1	8.4	81.5	118	4.2	51				
	SBR/CMC	59	333	47	85.9	16.1	14.6	7.8	16.3	23	9.5	-				
	SBR/CMC	61	294	50	83.1	9.3	7.9	11.4	86.4	122	3.7	53				
	SBR/CMC	62	294	53	81.9	9.7	8.2	11.1	21.3	30	10.5	-				
	SBR/CMC	63	305.0	60.0	80.5	17.2	16.0	7.4	81.8	116.0	4.1	51				
	SBR/CMC	63	307.0	63.0	79.5	17.6	16.4	7.0	15.4	21.0	10.5	-				

[表 15]

	活性物質No.		混合量		ρ_{Bi} g/cm ³	ρ_{He} g/cm ³	ρ_{He}/ρ_{Bi}	平均粒徑		$L_c(002)$ nm	H/C	d_{002} nm	SSA m ² /g	吸濕量 %
	A	B	A	B				μm	nm					
實施例c-1	1	5	75%	25%	1.65	2.04	1.24	7.6	1.4	0.03	0.376	6.7	1.61	
實施例c-2	1	5	60%	40%	1.72	2.03	1.18	6.8	1.5	0.03	0.372	7.6	1.29	
實施例c-3	2	5	80%	20%	1.64	2.04	1.24	3.5	1.3	0.05	0.378	12.9	0.74	
實施例c-4	2	5	60%	40%	1.73	2.03	1.17	3.5	1.5	0.05	0.372	12.5	0.56	
實施例c-5	2	5	40%	60%	1.82	2.01	1.11	3.5	1.7	0.05	0.367	12.0	0.38	
實施例c-6	2	5	20%	80%	1.91	2.00	1.05	3.5	1.9	0.05	0.361	11.6	0.20	
實施例c-7	2	6	20%	80%	1.95	2.05	1.05	4.3	2.1	0.05	0.359	8.7	0.19	
實施例c-8	3	6	20%	80%	1.97	2.04	1.04	4.3	2.1	0.05	0.358	8.4	0.03	
實施例c-9	1	4	20%	80%	1.87	1.95	1.05	6.6	2.1	0.04	0.362	8.6	0.45	
實施例c-10	1	7	40%	60%	1.89	2.09	1.10	9.6	3.0	0.04	0.364	4.6	0.86	
實施例c-11	2	7	40%	60%	1.90	2.09	1.10	7.4	3.0	0.05	0.364	7.8	0.37	
實施例c-12	3	7	40%	60%	1.93	2.06	1.07	7.4	3.0	0.05	0.363	7.2	0.05	
實施例c-13	2	8	10%	90%	2.07	2.10	1.02	4.0	3.9	0.05	0.355	7.8	0.10	
實施例c-14	5	7	50%	50%	2.07	2.05	0.99	6.8	3.2	0.05	0.354	7.7	0.02	
比較例c-1	1	2	80%	20%	1.53	2.05	1.34	7.9	1.2	0.03	0.383	6.8	1.89	
比較例c-2	1	5	75%	25%	1.65	2.04	1.24	7.6	1.4	0.03	0.376	6.2	1.61	
比較例c-3	2	5	40%	60%	1.82	2.01	1.11	3.5	1.7	0.05	0.367	10.2	0.38	
比較例c-4	3	6	20%	80%	1.95	2.05	1.05	4.3	2.1	0.05	0.359	7.1	0.19	

[表 16]

	黏結材	放電電容0~0.1 V		50 mV設定時之電容				50%充電狀態之輸入輸出值				循環 50°C 400次 (PVDF為300次)				高溫保存 損耗電容 mAh/cm ³
		mAh/g	mAh/cm ³	充電	放電	不可逆電容	庫侖效率	輸入	輸出	直流電阻值	電容維持率	體積電容	交流電阻值			
														Ω	Ω	
實施例c-1	SBR/CMC	204	252	212	39	84.1	10.6	9.2	9.8	84.2	102	36	38			
實施例c-2	SBR/CMC	177	267	226	40	84.1	12.2	10.9	9.1	83.6	104	3.9	40			
實施例c-3	SBR/CMC	197	258	212	46	81.7	17.4	16.1	6.3	80.3	97	4.5	41			
實施例c-4	SBR/CMC	163	275	230	45	83.0	17.8	16.4	6.3	80.4	100	4.5	43			
實施例c-5	SBR/CMC	132	291	247	44	84.3	18.1	16.8	6.4	80.1	102	4.6	45			
實施例c-6	SBR/CMC	98	308	265	43	85.6	18.5	17.1	6.4	80.1	105	4.6	47			
實施例c-7	SBR/CMC	97	313	273	41	86.6	16.0	14.4	8.0	80.3	108	4.3	49			
實施例c-8	SBR/CMC	93	316	277	39	87.6	15.8	13.5	8.6	82.4	114	4.1	49			
實施例c-9	SBR/CMC	112	290	256	34	87.9	11.3	9.8	10.2	83.4	99	3.9	46			
實施例c-10	SBR/CMC	134	267	222	45	83.2	8.7	7.3	11.2	85.9	112	3.6	46			
實施例c-11	SBR/CMC	126	273	224	49	82.1	12.4	11.1	9.4	83.3	109	4.0	48			
實施例c-12	SBR/CMC	117	278	233	45	83.8	12.1	9.2	10.6	85.4	112	3.6	48			
實施例c-13	SBR/CMC	81	298	240	58	80.5	17.2	16.0	7.3	82.2	113	3.8	50			
實施例c-14	SBR/CMC	66	309	263	46	85.0	14.1	12.7	8.9	83.5	114	4.2	51			
比較例c-1	SBR/CMC	248	231	190	40	82.6	9.7	8.4	10.0	84.9	99	3.6	36			
比較例c-2	PVDF	207	252	212	39	84.1	10.6	9.2	9.8	64.3	76	5.1	-			
比較例c-3	PVDF	135	291	247	44	84.3	18.1	16.8	6.4	41.8	52	7.6	-			
比較例c-4	PVDF	97	313	273	41	86.6	16.0	14.4	8.0	26.7	34	8.5	-			

[表 17]

	活性物質No.		混合量		50%充電狀態之輸入輸出值			循環 50°C 400次 (PVDF為300次)			高溫保存 損耗電容	電容比(正極 /負極)
	A	B	A	B	輸入	輸出	直流電阻值	電容維持率	體積電容	交流電阻值		
					W/cm ³	W/cm ³	Ω	%	mAh/cm ³	Ω	mAh/cm ³	
比較例c-5	2	5	60%	40%	14.7	13.8	6.7	81.1	98	4.4	45	0.47
實施例c-4	2	5	60%	40%	17.8	16.4	6.3	80.4	100	4.5	43	0.56
比較例c-6	3	6	20%	80%	13.1	11.4	9.1	82.9	110	3.9	51	0.48
實施例c-8	3	6	20%	80%	15.8	13.5	8.6	82.4	114	4.1	49	0.69
比較例c-7	3	6	20%	80%	16.5	14.1	8.2	79.7	112	5.9	48	0.91

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種非水電解質二次電池用負極材料，其特徵在於：其係包括包含非石墨性碳材料作為活性物質之碳材混合物者；且
上述碳材混合物中，利用丁醇法求出之真密度(ρ_{Bt})為 1.60 g/cm^3 以上且 2.05 g/cm^3 以下，藉由元素分析而得之氫原子與碳原子之原子比(H/C)為0.10以下，以鋰參考電極基準計0~0.1 V下之放電電容為80 mAh/g以上且230 mAh/g以下。
2. 如請求項1之非水電解質二次電池用負極材料，其中上述非石墨性碳材料為利用丁醇法求出之真密度(ρ_{Bt})包含於 1.55 g/cm^3 以上且 2.21 g/cm^3 以下之範圍者。
3. 如請求項1或2之非水電解質二次電池用負極材料，其中上述碳材混合物包含：利用丁醇法求出之真密度(ρ_{Bt})為 1.55 g/cm^3 以上且未達 1.70 g/cm^3 之非石墨性碳材料、及上述真密度(ρ_{Bt})為 1.70 g/cm^3 以上且 2.21 g/cm^3 以下之非石墨性碳材料。
4. 如請求項1或2之非水電解質二次電池用負極材料，其中上述碳材混合物包含平均粒徑 Dv_{50} 為 $1 \sim 8 \text{ }\mu\text{m}$ 之上述非石墨性碳材料。
5. 如請求項1或2之非水電解質二次電池用負極材料，其中上述碳材混合物包含20~80質量%之利用粉末X射線繞射法求出之(002)面之平均層面間隔為0.341 nm以上且0.357 nm以下之非石墨性碳材料。
6. 一種非水電解質二次電池用負極電極，其係使用如請求項1或2之負極材料而成。
7. 如請求項6之非水電解質二次電池用負極電極，其中上述負極電極包含合成橡膠乳膠系黏結材。
8. 如請求項6之非水電解質二次電池用負極電極，其中上述負極電

極進而包含水溶性高分子系黏結材。

9. 如請求項7之非水電解質二次電池用負極電極，其中上述負極電極進而包含水溶性高分子系黏結材。
10. 如請求項8之非水電解質二次電池用負極電極，其中上述水溶性高分子黏結材包含選自羧甲基纖維素衍生物、聚乙烯醇衍生物、聚丙烯酸鹽中之至少1種。
11. 如請求項8至10中任一項之非水電解質二次電池用負極電極，其中上述水溶性高分子黏結材之質量平均分子量為10,000～6,000,000。
12. 一種非水電解質二次電池，其具備如請求項6之負極電極、正極電極、及電解液。
13. 如請求項12之非水電解質二次電池，其搭載於車輛。