



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201545976 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：104106149

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 26 日

(51)Int. Cl. : *C01B31/02 (2006.01)* *H01M4/583 (2010.01)*  
*H01M10/05 (2010.01)*

(30)優先權：2014/02/28 日本 2014-039741  
 2014/02/28 日本 2014-039742

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

日本

可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

可樂麗化學股份有限公司 (日本) KURARAY CHEMICAL CO., LTD. (JP)

日本

日本吳羽電池材料股份有限公司 (日本) KUREHA BATTERY MATERIALS JAPAN CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：太田有紀 OHTA, YUKI (JP)；小川秋水 OGAWA, AKIMI (JP)；有馬淳一 ARIMA, JUNICHI (JP)；小役丸健一 KOYAKUMARU, KENICHI (JP)；趙俊相 CHO, JUN-SANG (JP)；佐野桂一 SANO, KEIICHI (JP)；奧野壯敏 OKUNO, TAKETOSHI (JP)；岩崎秀治 IWASAKI, HIDEHARU (JP)；多田靖浩 TADA, YASUHIRO (JP)；今治誠 IMAJI, MAKOTO (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱

非水電解質二次電池用碳質材料之製造方法

(57)摘要

所揭露的製造方法，係具備在 800~1400°C 的惰性氣體環境下燒成比表面積 100~500m<sup>2</sup>/g 的碳前驅物和揮發性有機物的混合物，得到碳質材料的步驟之非水電解質二次電池用碳質材料之製造方法。

201545976

## 發明摘要

※ 申請案號：104106149

※ 申請日：104.2.26

※IPC 分類：C01B31/02(2006.01)  
H01M4/583(2010.01)  
H01M10/05(2010.01)

### 【發明名稱】(中文/英文)

非水電解質二次電池用碳質材料之製造方法

### 【中文】

所揭露的製造方法，係具備在800~1400℃的惰性氣體環境下燒成比表面積100~500m<sup>2</sup>/g的碳前驅物和揮發性有機物的混合物，得到碳質材料的步驟之非水電解質二次電池用碳質材料之製造方法。

### 【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】(中文/英文)**

非水電解質二次電池用碳質材料之製造方法

**【技術領域】**

【0001】本發明係關於一種碳質材料的製造方法，其適用於以鋰離子二次電池為代表的非水電解質二次電池的負極。

**【先前技術】**

【0002】鋰離子二次電池廣泛用於如行動電話或筆記型電腦的小型行動機器。作為鋰離子二次電池的負極材料，開發並使用了超過石墨的理論容量372mAh/g的量的可以摻雜(充電)及去摻雜(放電)鋰的難石墨化性碳(例如專利文獻1)。

【0003】難石墨化性碳能以例如石油瀝青、煤瀝青、酚樹脂、植物為碳源來得到。在這些碳源之中，植物係可以藉由栽培以持續穩定地供給的原料，能便宜地取得，因而受到了注目。此外，燒成源自植物的碳原料所得到的碳材料係存在有許多細孔，因此被期待具有大的充放電容量(例如專利文獻1、專利文獻2)。

【0004】另一方面，近年來對環保問題的關心高漲，因此進行了鋰離子二次電池在車載用途上的開發並予以實用化。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

專利文獻1：日本特開平9-161801號公報

專利文獻2：日本特開平10-21919號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】尤其是要求在車載用途上的鋰離子電池所使用的碳質材料係充放電效率佳，難以發生劣化。

【0007】本發明的目的在於提供一種方法，其適用於非水電解質二次電池(例如鋰離子二次電池)的負極使用的碳質材料(非水電解質二次電池用碳質材料)的製造。

[解決課題之手段]

【0008】本發明提供一種非水電解質二次電池用碳質材料之製造方法，具備在800~1400℃的惰性氣體環境下燒成比表面積100~500m<sup>2</sup>/g的碳前驅物和揮發性有機物的混合物，而得到碳質材料的步驟。

[發明之效果]

【0009】根據本發明，能提供一種方法，其適用於具有良好的充放電效率，充放電效率難以降低的非水電解質二次電池用碳質材料的製造。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0010】以下係例示本發明的實施形態的說明，並

無將本發明限定於以下實施形態的意旨。又，在本說明書中，常溫係指25℃。此外，本說明書中所稱的 $1360\text{cm}^{-1}$ 附近的波峰(peak)，不限於在 $1360\text{cm}^{-1}$ 處存在有波峰頂部(peak top)的波峰，也包含在 $1360\text{cm}^{-1}$ 處存在有波峰中段的波峰。

**【0011】(非水電解質二次電池用碳質材料)**

本實施形態係在800~1400℃的惰性氣體環境下燒成碳前驅物和揮發性有機物的混合物，得到非水電解質二次電池用碳質材料。

**【0012】**碳前驅物，即碳質材料的前驅物，能由源自植物的碳原料(以下，有稱為「源自植物的木炭」的情形)製造。此外，一般而言，木炭係指在加熱煤之際所得到的不熔融軟化的富含碳成分的粉末狀固體。在此，亦包含加熱其他有機物所得到的不熔融軟化的富含碳成分的粉末狀固體的意思使用。

**【0013】**作為成為源自植物的木炭的原料的植物(以下，有稱為「植物原料」的情形)，例如，能例示：椰子殼、咖啡豆、茶葉、甘蔗、果實(例如，橘子、香蕉)、麥稈、稻穀殼、闊葉樹、針葉樹、竹子。此例示包含供應本來用途後的廢棄物(例如，使用過的茶葉)、或者是植物原料的一部分(例如，香蕉或橘子的皮)。這些植物原料能單獨使用或組合2種以上使用。這些植物原料當中，較佳為容易大量取得的椰子殼。

**【0014】**作為椰子殼，例如，能使用油棕櫚(油椰子)、可可椰子、蛇皮果、海椰子的椰子殼。這些椰子殼能

單獨使用或組合使用。作為椰子殼，特佳為用作食品、洗劑原料、生物柴油原料等，而大量產生的生質廢棄物的可可椰子及油棕櫚。

【0015】由植物原料製造源自植物的木炭的方法，例如，能藉由在300℃以上的惰性氣體環境下將植物原料熱處理(以下，有稱為「暫時燒成」的情形)來實施。

【0016】但是，作為源自植物的木炭，也可以使用市售的椰子殼木炭等木炭。

【0017】由源自植物的木炭所製造的碳質材料，由於可能摻雜大量的活性物質，因此基本上適於作為非水電解質二次電池的負極材料。但是，源自植物的木炭含有許多植物所包含的金屬元素。例如，椰子殼木炭包含0.3%左右的鉀、0.1%左右的鐵。若使用這種包含許多金屬元素的碳質材料作為負極，便有給非水電解質二次電池的電化學特性帶來不良影響的情形。

【0018】此外，源自植物的木炭也有包含鉀、鐵，以及鹼金屬(例如，鈉)、鹼土類金屬(例如，鎂、鈣)、過渡金屬(例如，銅)等的情況。在碳質材料包含這些金屬元素的情況下，有給非水電解質二次電池的電池性能帶來不良影響的可能性。

【0019】另外，由本案發明人的檢討，確認了碳質材料的細孔被灰分塞住而有對電池的充放電容量造成不良影響的情況。

【0020】由此，理想的是在供得到碳質材料用的燒成之前，便已利用去灰處理使源自植物的木炭所包含的

這種灰分(鹼金屬、鹼土類金屬、過渡金屬等金屬元素)減少。去灰方法，例如，能以使用包含鹽酸、硫酸等礦酸(mineral acid)、醋酸、蟻酸等有機酸等的酸性水抽出金屬成分以去灰的方法(液相去灰)；使其曝露於含有氯化氫等的含鹵素的化合物之高溫氣相以去灰的方法(氣相去灰)來實施。以下，就在去灰後不需要乾燥處理的方面上較佳的氣相去灰加以說明，並無限定適用的去灰方法的意旨。

【0021】氣相去灰，較佳為在包含含鹵素的化合物的氣相中將源自植物的木炭作熱處理。含鹵素的化合物係指氟、氯、溴、碘、氟化氫、氯化氫、溴化氫、溴化碘、氟化氯(ClF)、氯化碘(ICl)、溴化碘(IBr)、氯化溴(BrCl)。可以使用利用熱分解產生這些含鹵素的化合物的化合物、或它們的混合物以實施氣相去灰。較佳的含鹵素的化合物係氯化氫。

【0022】在氣相去灰中，含鹵素的化合物可以和惰性氣體混合使用。惰性氣體，若為不與構成源自植物的木炭的碳成分反應的氣體即可。作為惰性氣體，例如，能使用氮、氬、氦、氖、或它們的混合氣體。較佳的惰性氣體係氮。

【0023】在氣相去灰中，含鹵素的化合物和惰性氣體的混合比，只要能達成充分的去灰便沒有限定，例如含鹵素的化合物對惰性氣體的比率係0.01~10.0體積%，較佳為0.05~8.0體積%，更佳為0.1~5.0體積%。

【0024】氣相去灰的溫度，例如為500~950℃，較佳



爲 600~940℃，更佳爲 650~940℃，再更佳爲 850~930℃。若去灰溫度過低，則去灰效率降低，有不能充分去灰的情形。若去灰溫度變得過高，則有引起含鹵素的化合物所致的活化的情形。氣相去灰的時間，沒有特別的限制，例如爲 5~300分鐘，較佳爲 10~200分鐘，更佳爲 20~150分鐘。

【0025】氣相去灰的條件，有對碳前驅物的諸物性，例如後述的拉曼光譜的波峰的半值寬度及比表面積造成影響的情形。

【0026】藉由氣相去灰，源自植物的木炭所包含的鉀、鐵等的含有率降低。在氣相去灰處理後所得到的碳前驅物所包含的鉀的含有率較佳爲 0.1重量%以下，更佳爲 0.05重量%以下，再更佳爲 0.03重量%以下。在氣相去灰處理後所得到的碳前驅物所包含的鐵的含有率較佳爲 0.02重量%以下，更佳爲 0.015重量%以下，再更佳爲 0.01重量%以下。

【0027】在成爲氣相去灰的對象之源自植物的木炭的粒徑過小的情況下，包含已被除去的鉀等的氣相和源自植物的木炭的分離會變得困難，因此粒徑的平均值的下限較佳爲 100 $\mu$ m以上，更佳爲 300 $\mu$ m以上，再更佳爲 500 $\mu$ m以上。此外，粒徑的平均值的上限較佳爲 10000 $\mu$ m以下，更佳爲 8000 $\mu$ m以下，再更佳爲 5000 $\mu$ m以下。

【0028】氣相去灰使用的裝置，若爲能一面混合源自植物的木炭和包含含鹵素的化合物的氣相，一面加熱的裝置的話，便沒有特別的限定。例如，能使用流動爐

，藉由利用流動床等的連續式或批量式的層內流通方式來實施氣相去灰。氣相的供給量(流動量)，係例如每1g的源自植物的木炭為1ml/分鐘以上，較佳為5ml/分鐘以上，更佳為10ml/分鐘以上。

【0029】可以在進行氣相去灰後，實施氣相去灰處理後的碳前驅物的去氧處理。例如，在一面將含鹵素的化合物和氮氣供給於源自植物的木炭，一面進行加熱處理以進行氣相去灰後，僅停止含鹵素的化合物的供給，一面供給氮氣，一面進一步繼續處理，從而能進行氣相去氧處理。

【0030】在利用雷射拉曼分光法所觀測的拉曼光譜中，碳前驅物的 $1360\text{cm}^{-1}$ 附近的波峰的半值寬度的值較佳為落在 $230\sim 260\text{cm}^{-1}$ 的範圍，更佳為落在 $235\sim 250\text{cm}^{-1}$ 的範圍。拉曼光譜的 $1360\text{cm}^{-1}$ 附近的波峰的半值寬度係與碳前驅物具有的非晶質的量有關。若將拉曼光譜的 $1360\text{cm}^{-1}$ 附近的波峰的半值寬度被包含在上述範圍的碳前驅物燒成，便形成對熱穩定的構造，結晶構造容易發展。其結果，認為能充分減少燒成這種碳前驅物所得到的碳質材料所包含的微細缺陷的量。這種缺陷少的碳質材料能有助於抑制非水電解質二次電池的電阻。

【0031】又，拉曼光譜能使用後述的方法測定。在本說明書中，半值寬度表示半值全寬(FWHM)。拉曼光譜的 $1360\text{cm}^{-1}$ 附近的波峰，係稱為D帶，因伴隨碳前驅物或碳質材料中的非彈性散射的雙重共振效果而顯現在拉曼光譜的波峰。

【0032】碳前驅物，根據需要，經歷粉碎步驟、分級步驟，予以調整其平均粒徑。

【0033】粉碎步驟係粉碎碳前驅物，以燒成步驟後的碳質材料的平均粒徑來到例如 $3\sim 30\mu\text{m}$ 的範圍的方式調整。

【0034】粉碎步驟，能使用例如噴射磨機(jet mill)、球磨機(ball mill)、鎚磨機(hammer mill)、或棒磨機(rod mill)等粉碎機實施。爲了減少碳前驅物所包含的微粉的量，在粉碎步驟中，較佳爲使用具備分級功能的噴射磨機。在使用球磨機、鎚磨機、或棒磨機等的情況下，能藉由在粉碎步驟後進行分級來移除微粉。

【0035】分級步驟係按照粒徑來篩選碳前驅物。利用分級步驟，能使例如碳前驅物所包含的微粉的量減少，更具體而言，能除去粒徑爲 $1\mu\text{m}$ 以下的粒子。此外，藉由將碳前驅物分級，便可以正確地調整燒成碳前驅物所得到的碳質材料的粒徑。

【0036】分級方法，例如，能利用使用篩的分級、濕式分級、乾式分級來實施。作爲濕式分級機，例如，能舉出利用重力分級、慣性分級、水力分級、離心分級等原理的分級機。作爲乾式分級機，能舉出利用沈澱分級、機械性分級、離心分級等原理的分級機。

【0037】在本實施形態中，碳前驅物的比表面積，係落在 $100\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 的範圍，更佳爲落在 $200\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 的範圍，依情況落在 $200\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 的範圍。藉由燒成具有上述範圍的比表面積的碳前驅物，能使碳質材料具有的微

細孔減少。若將這種碳質材料用於非水電解質二次電池，則肇因於碳質材料所包含的水分的反應(例如電解液的水解反應或水的電分解反應)難以發生，抑制了因電解液的水解而產生的酸、或因水的電分解而產生的氣體的發生。另外，此碳質材料，由於比表面積小，因此在空氣環境下難以被氧化，能抑制肇因於碳質材料的氧化之非水電解質二次電池的電池性能的降低。此外，此碳質材料，由於比表面積小，因此碳質材料與鋰離子的可接觸面積小，鋰離子的利用效率降低的一個原因之碳質材料與鋰離子的反應難以發生。由此，若使用此碳質材料，便能使非水電解質二次電池中的鋰離子的利用效率提升。碳前驅物的比表面積，能藉由控制氣相去灰的溫度等條件來調整。此外，在本說明書中，比表面積係指按照BET法(氮吸附BET3點法)所決定的比表面積(BET比表面積)。具體而言，比表面積能使用後述的方法測定。

【0038】藉由燒成碳前驅物和揮發性有機物的混合物，可得到本實施形態的碳質材料。碳前驅物係與揮發性有機物混合燒成，從而成爲比表面積降低的碳質材料。藉由將碳前驅物與揮發性有機物混合燒成，能降低二氧化碳對碳質材料的吸附量。

【0039】作爲揮發性有機物，係在常溫下爲固體狀態，較佳爲殘碳率小於5重量%的有機物。作爲揮發性有機物，較佳爲使能使由源自植物的木炭所製造的碳前驅物的比表面積降低的揮發物質(例如，烴系氣體或焦油)產生者。

【0040】作為揮發性有機物，例如，能使用熱塑性樹脂、低分子有機化合物。具體而言，作為熱塑性樹脂，能使用聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酸酯等。又，在本說明書中，(甲基)丙烯酸係甲基丙烯酸和(甲基)丙烯酸的總稱。作為低分子有機化合物，能使用甲苯、二甲苯、三甲苯、苯乙烯、萘、菲、蒽、芘等。這種揮發性有機物，較佳為在燒成溫度下揮發，熱分解的情況下不將碳前驅物的表面氧化活化者。由此，作為熱塑性樹脂，較佳為使用聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯。作為低分子有機化合物，另外從安全上的觀點來看，較佳為在常溫下揮發性小，較佳為使用萘、菲、蒽、芘等。

【0041】殘碳率，係藉由將已在惰性氣體中高溫加熱試料後的高溫加熱殘留物的碳量定量來測定。高溫加熱，係指將約1g的揮發性有機物(將其正確的重量設定為 $W_1(g)$ )放入坩堝，一面以1分鐘流入20公升的氮，一面用電爐以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 的升溫速度將此坩堝從常溫升溫到 $800^{\circ}\text{C}$ ，之後在 $800^{\circ}\text{C}$ 下加熱1小時。將此時的殘留物設定為高溫加熱殘留物，將其重量設定為 $W_2(g)$ 。

【0042】接下來，針對上述高溫加熱殘留物，按照JIS(日本工業規格)M8819：1997所規定的方法進行元素分析，測定高溫加熱殘留物中的碳的重量比例 $P_1(\%)$ 。使用這些所得到的值，利用以下的公式算出殘碳率 $P_2(\%)$ 。

【0043】

$$P_2 = P_1 \times \frac{W_2}{W_1}$$

【0044】碳前驅物和揮發性有機物的混合物，較佳為以97：3~40：60的重量比包含碳前驅物和揮發性有機物。此混合物中的碳前驅物和揮發性有機物的重量比，更佳為95：5~60：40，再更佳為93：7~80：20。藉由使用以上述比率包含揮發性有機物的混合物，揮發性有機物對碳前驅物的吸附效率變佳，能充分降低所得到的碳質材料的比表面積。

【0045】碳前驅物和揮發性有機物的混合，可以藉由將碳前驅物和揮發性有機物同時供給粉碎裝置來實施。此外，也可以在粉碎步驟之後，使用公知的混合方法混合碳前驅物和揮發性有機物。這種揮發性有機物較佳為粒子形狀。從使揮發性有機物均勻地分散於碳前驅物的觀點來看，揮發性有機物的平均粒徑較佳為0.1~2000 $\mu\text{m}$ ，更佳為1~1000 $\mu\text{m}$ ，再更佳為2~600 $\mu\text{m}$ 。

【0046】碳前驅物和揮發性有機物的混合物，可以還包含碳前驅物及揮發性有機物以外的成分。作為碳前驅物及揮發性有機物以外的成分，例如，能使用天然石墨、人造石墨、金屬系材料、合金系材料、或氧化物系材料。這種成分的含有比率，係相對於100重量份的碳前驅物和揮發性有機物的混合物，較佳為50重量份以下，更佳為30重量份以下，再更佳為20重量份以下，最佳為10重量份以下。

【0047】燒成步驟，係在800~1400 $^{\circ}\text{C}$ 下燒成碳前驅

物和揮發性有機物的混合物。

**【0048】燒成步驟，**

(a)可以只是在800~1400℃下燒成碳前驅物和揮發性有機物的混合物的燒成步驟(正式燒成步驟)；

(b)也可以具備在350℃以上、小於800℃下預備燒成碳前驅物和揮發性有機物的混合物的步驟(預備燒成步驟)、和之後在800~1400℃下燒成的燒成步驟(正式燒成步驟)。

**【0049】(預備燒成)**

實施預備燒成步驟的溫度，更佳為400℃以上。預備燒成步驟係與正式燒成同樣地，較佳為在惰性氣體環境中實施。預備燒成步驟能在減壓下，例如10kPa以下實施。實施預備燒成步驟的時間，例如為0.5~10小時的範圍，較佳為1~5小時的範圍。若實施預備燒成步驟，便能減輕正式燒成步驟中的揮發物或過剩的焦油的產生，減輕燒成機的負擔。

**【0050】(正式燒成)**

實施正式燒成步驟的溫度，係800~1400℃，較佳為1000~1350℃，更佳為1100~1300℃。正式燒成步驟係在惰性氣體環境下實施。在本說明書中，惰性氣體環境係指以惰性氣體為主成分(即佔有50體積%以上的成分)，不包含對碳的活性高的以氧為代表的氧化性氣體的氣體環境。作為惰性氣體，能使用氮、氬等前述的氣體。惰性氣體環境較佳為由惰性氣體所構成，但也可以含有惰性氣體以及含鹵素的化合物等。此外，正式燒成步驟能在

減壓下(例如 10kPa 以下)實施。實施正式燒成步驟的時間，例如為 0.05~10 小時，較佳為 0.05~8 小時，更佳為 0.05~6 小時。

【0051】碳質材料的利用氮吸附 BET3 點法所求出的比表面積，較佳為  $1\text{m}^2/\text{g}$ ~ $10\text{m}^2/\text{g}$ ，更佳為  $1.2\text{m}^2/\text{g}$ ~ $9.5\text{m}^2/\text{g}$ ，再更佳為  $1.4\text{m}^2/\text{g}$ ~ $9.0\text{m}^2/\text{g}$ 。若碳質材料的比表面積過小，則鋰離子對碳質材料的吸附量變少，有使用此碳質材料的非水電解質二次電池的充電容量降低的情形。若比表面積過大，則鋰離子在碳質材料的表面反應，有使用此碳質材料的非水電解質二次電池中的鋰離子的利用效率變低的情形。

【0052】碳質材料，較佳為由廣角 X 射線繞射法使用 Bragg 公式算出的 (002) 面的平均面間隔  $d_{002}$  落在 0.38nm 以上 0.40nm 以下的範圍，更佳為落在 0.381nm 以上 0.389nm 以下的範圍。在碳質材料的 (002) 面的平均面間隔  $d_{002}$  過小的情況下，有鋰離子對碳質材料進行摻雜及去摻雜時的阻力變大的情形。其結果，有使用此碳質材料的非水電解質二次電池中的輸出入特性降低的情形。此外，碳質材料係在鋰離子摻雜及去摻雜時重複膨脹收縮，因此有碳質材料受到損傷的情形，有作為電池材料的穩定性降低的情形。在碳質材料的 (002) 面的平均面間隔  $d_{002}$  過大的情況下，鋰離子的擴散阻力變小，但是碳質材料的體積變大，因此有碳質材料的每單位體積的實效容量變小的情形。

【0053】碳質材料所包含的氮原子的量越少越好，



但較佳為利用元素分析所得到的分析值(碳質材料所包含的氮原子的重量對碳質材料的重量的比率)為0.5重量%以下。若將這種碳質材料用於非水電解質二次電池，便能抑制鋰離子與碳質材料所包含的氮原子的反應。若使用這種碳質材料，則包含氮原子的碳質材料與空氣中的氧的反應變得難以發生。

【0054】碳質材料所包含的氧原子的量越少越好，但較佳為利用元素分析所得到的分析值(碳質材料所包含的氧原子的重量對碳質材料的重量的比率)為0.25重量%以下。若將這種碳質材料用於非水電解質二次電池，則鋰離子與碳質材料所包含的氧原子的反應難以發生。這種碳質材料係難以吸附空氣中的水分。

【0055】在拉曼光譜中所觀察的碳質材料的 $1360\text{cm}^{-1}$ 附近的波峰的半值寬度的值，較佳為落在 $155\sim 190\text{cm}^{-1}$ 的範圍，更佳為落在 $175\sim 190\text{cm}^{-1}$ 的範圍，再更佳為落在 $175\sim 180\text{cm}^{-1}$ 的範圍。這種碳質材料可吸納較多鋰離子及鋰簇集(lithium cluster)，因此若使用此碳質材料，便可以得到具有良好電池特性的非水電解質二次電池。此外，此碳質材料具有良好的導電性，因此使用此碳質材料的非水電解質二次電池能具有足夠的放電特性(放電容量)。又，鋰簇集係鋰離子因鋰離子間的相互作用而結合者。鋰離子係在鋰離子或鋰簇集的狀態下吸納於碳質材料，藉由形成鋰簇集並予以吸納，能得到電池特性更佳的非水電解質二次電池。從特別抑制碳質材料的吸濕性的觀點來看，碳質材料的半值寬度的值較

佳為在上述範圍內偏小的值。

【0056】燒成前的碳前驅物的利用雷射拉曼分光法所觀測的拉曼光譜的 $1360\text{cm}^{-1}$ 附近的波峰的半值寬度的值、與燒成後所得到的碳質材料的 $1360\text{cm}^{-1}$ 附近的波峰的半值寬度的值的差(半值寬度的值的差)，較佳為落在 $50\text{cm}^{-1}$ 以上 $88\text{cm}^{-1}$ 以下的範圍。此半值寬度的值的差更佳為落在 $50\text{cm}^{-1}$ 以上 $84\text{cm}^{-1}$ 以下的範圍，再更佳為落在 $55\text{cm}^{-1}$ 以上 $83\text{cm}^{-1}$ 以下的範圍，特佳為落在 $60\text{cm}^{-1}$ 以上 $80\text{cm}^{-1}$ 以下的範圍。若以半值寬度的值的差成為 $50\text{cm}^{-1}$ 以上的方式燒成碳前驅物，則變得容易形成對熱穩定的構造，因此認為可得到結晶性高的碳質材料。這種碳質材料可有助於提升非電解質二次電池的充放電效率。從特別抑制碳質材料的吸濕性的觀點來看，較佳為半值寬度的值的差是大的。在已降低吸濕性的碳質材料中，肇因於碳質材料所包含的水分的反應難以發生，碳質材料難以劣化。但是，若半值寬度的值的差變得過大，則有在燒成步驟中在碳質材料形成缺陷的情形。若使用具有缺陷的碳質材料，則有非水電解質二次電池的充放電效率降低的情形。此外，若半值寬度的值的差變得過大，則有碳質材料的吸濕性變高的情形。若將吸濕性高的碳質材料用於非水電解質二次電池，則有肇因於碳質材料所包含的水分的反應(例如電解液的水解反應或水的電分解反應)發生的情形。因由這些反應產生的酸或氣體，具體而言，由電解液的水解反應產生的酸或由水的電分解反應產生的氣體，而有碳質材料劣化的情形。

【0057】如上述，碳質材料的(002)面的平均面間隔 $d_{002}$ 、比表面積、在拉曼光譜中所觀察的碳前驅物的 $1360\text{cm}^{-1}$ 附近的波峰的半值寬度的值與碳質材料的 $1360\text{cm}^{-1}$ 附近的波峰的半值寬度的值的差，係在得到碳質材料的劣化的抑制和吸濕性的抑制，還有在將此碳質材料用作非水電解質二次電池的負極的情況下得到良好的充放電容量上見到成效。由此，本發明，從其另一面向來看，

係非水電解質二次電池用碳質材料之製造方法，

具備在 $800\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 的惰性氣體環境下燒成碳前驅物和揮發性有機物，而得到碳質材料的步驟，

在廣角X射線繞射法中使用Bragg公式所算出的前述碳質材料的(002)面的平均面間隔 $d_{002}$ 落在 $0.38\sim 0.40\text{nm}$ 的範圍，

利用氮吸附BET3點法求出的前述碳質材料的比表面積落在 $1\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ 的範圍，

在拉曼光譜中所觀察的前述碳前驅物的 $1360\text{cm}^{-1}$ 附近的波峰的半值寬度的值與前述碳質材料的 $1360\text{cm}^{-1}$ 附近的波峰的半值寬度的值的差為 $50\sim 84\text{cm}^{-1}$ 。

【0058】根據這個面向，能提供具有良好的充放電效率以及更低的吸濕性、碳質材料的劣化難以發生的非水電解質二次電池用碳質材料之製造方法。

【0059】用本實施例所得到的碳質材料的平均粒徑( $D_{v50}$ )較佳為 $3\sim 30\mu\text{m}$ 。若平均粒徑過小，則碳質材料中所包含的微粉的比率變多，有碳質材料的比表面積變得

過大的情形。若使用比表面積大的碳質材料，則碳質材料與電解液反應的可能性變高。若將這種碳質材料用於非水電解質二次電池，則有非水電解質二次電池的不可逆容量變大的情形。在此，不可逆容量係指對非電解質二次電池充電的容量(充電容量)與放電容量的差。此外，在使用平均粒徑過小的碳質材料製造負極電極的情況下，碳質材料間具有的空隙變小，有在負極電極中的電解液中的鋰的移動受到限制的情形。由此，碳質材料的平均粒徑的下限值更佳為 $4\mu\text{m}$ 以上，特佳為 $5\mu\text{m}$ 以上。此外，若使用適切的平均粒徑的碳質材料，則肇因於在碳質材料的粒子內的鋰的擴散的阻力變小，可得到可以急速充放電的非水電解質二次電池。此外，藉由使用適切的平均粒徑的碳質材料，能減薄對集電板塗敷活性物質的厚度，能增大電極的面積，其結果能提升非水電解質二次電池的輸出入特性。由此，碳質材料的平均粒徑的上限值較佳為 $30\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $19\mu\text{m}$ 以下，再更佳為 $17\mu\text{m}$ 以下，再更佳為 $16\mu\text{m}$ 以下，最佳為 $15\mu\text{m}$ 以下。

**【0060】(非水電解質二次電池用負極)**

本實施形態的非水電解質二次電池用負極係包含本發明的非水電解質二次電池用碳質材料者。

**【0061】**以下，具體敘述本實施形態的非水電解質二次電池用的負極之製造方法。本實施形態的負極，能藉由在本發明的碳質材料添加結合劑(binder)，適量添加、混練適切的溶媒，調製電極合劑，將此電極合劑塗布於包含金屬板等的集電板並加以乾燥後，將乾燥後的集

電板加壓成形來製造。

【0062】若使用本發明的碳質材料，便能調製用於製造具有良好導電性的電極的電極合劑。藉由進一步對此電極合劑添加導電助劑，能形成具有更良好的導電性的電極。作為導電助劑，能使用導電性的碳黑、氣相成長碳纖維(VGCF)、奈米管等。從得到具有足夠的導電性及良好的分散性的電極合劑的觀點來看，能調配0.5~10重量%(在此，設定為活性物質(碳質材料)的重量+結合劑的重量+導電助劑的重量=100重量%)，較佳為0.5~7重量%，更佳為0.5~5重量%的導電助劑。

【0063】作為電極合劑所包含的結合劑，能使用PVDF(聚偏二氟乙烯)、聚四氟乙烯、及SBR(苯乙烯-丁二烯-橡膠)和CMC(羧甲基纖維素)的混合物等的不與電解液反應者。結合劑特佳為使用PVDF。這是因為已附著在活性物質表面的PVDF較少妨害鋰離子的移動，因此若使用PVDF便能有助於非水電解質二次電池的輸出入特性的提升。藉由添加適切量的結合劑，能抑制電極的電阻值及電池的內部電阻，能得到具有良好電池特性的非水電解質二次電池。此外，藉由添加適切量的結合劑，負極材料的碳質材料的粒子相互間的結合變佳，碳質材料和集電材料的結合變佳。這種結合劑能溶解或分散於溶媒等來使用。例如PVDF，能使用極性溶媒形成漿料(slurry)狀態來使用。作為這種極性溶媒能使用N-甲基吡咯啉酮(NMP)等。在使用這種PVDF系的結合劑的情況下，較佳為添加相對於電極合劑的合計重量為3~13重量%(

更佳為添加3~10重量%)的結合劑。此外，SBR等的水性乳液或CMC能溶解於水來使用。這種能溶解於水來使用的結合劑較佳為混合複數種來使用。在此情況下，結合劑的合計重量對電極合劑的合計重量的比率較佳為0.5~5重量%的範圍，更佳為1~4重量%的範圍。

【0064】電極活性物質層，一般是形成在集電板的兩面，但也可以僅形成在集電板的單面。藉由形成適切厚度的電極活性物質層，能得到具有足夠容量、具有良好的輸出入特性的非水電解質二次電池。活性物質層(每一單面)的厚度較佳為10~80 $\mu\text{m}$ ，更佳為20~75 $\mu\text{m}$ ，特佳為20~60 $\mu\text{m}$ 。

#### 【0065】(非水電解質二次電池)

本實施形態的非水電解質二次電池係包含本發明的非水電解質二次電池用負極者。使用使用本發明的碳質材料的非水電解質二次電池用負極材料之非水電解質二次電池，係展現出優異的輸出特性及優異的循環特性。

【0066】在使用本發明的碳質材料(負極材料)，形成非水電解質二次電池用的負極電極的情況下，正極材料、分隔件(separator)、及電解液等構成電池的其他材料沒有特別的限定，可以使用目前被用作非水溶媒二次電池的、或者是已提出的各種材料。

【0067】例如，作為正極材料，能較佳地使用層狀氧化物系(表示為 $\text{LiMO}_2$ 者，M係金屬：例如 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、或 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mo}_z\text{O}_2$ (在此，x、y、z表示組成比))、橄欖石系(以 $\text{LiMPO}_4$ 表示，M係金屬：例如

LiFePO<sub>4</sub>等)、尖晶石系(以LiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub>表示, M係金屬: 例如LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等)的複合金屬硫族(chalcogen)化合物。這些硫族化合物可以依需要混合複數種來使用。可以藉由使用這些正極材料、和適切的結合劑及供將導電性賦予電極用的碳材料, 在導電性的集電材料上形成層來形成正極。

【0068】非水電解質二次電池使用的非水溶媒型電解液係藉由將電解質溶解於非水溶媒來形成。作為非水溶媒, 能使用碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、 $\gamma$ -丁內酯、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、環丁砜、或1,3-二氧戊環等有機溶媒。這些有機溶媒能單獨使用或是組合二種以上使用。作為電解質, 能使用LiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiCl、LiBr、LiB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>或LiN(SO<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>等。

【0069】非水電解質二次電池係藉由使以上述方式形成的正極及負極、和設置在這兩極之間的包含多孔質材料(例如不織布)等的透液性分隔件浸漬在電解液中來形成。作為這種分隔件, 能使用二次電池通常所使用的不織布、其他的多孔質材料。也能使用已含浸電解液的包含聚合物凝膠的固體電解質來取代分隔件或是與分隔件併用。

[實施例]

【0070】以下, 利用實施例具體說明本發明, 但這些實施例並不限定本發明的範圍。又, 以下記載非水電解質二次電池用碳質材料的物性值的測定法, 但包含實

施例在內，本說明書中記載的物性值係根據利用以下方法求出的值的物性值。

【0071】(氮吸附法所致的比表面積測定)

以下記載由BET的公式所導出的近似式。

【0072】

$$p/[v(p_0-p)]=(1/v_m c)+[(c-1)/v_m c](p/p_0)$$

【0073】使用上述近似式，在液體氮溫度下，利用氮吸附所致的3點法求出V<sub>m</sub>，利用下一個公式計算試料的比表面積。

【0074】

$$\text{比表面積}=\left(\frac{v_m Na}{22400}\right)\times 10^{-18}$$

【0075】此時，v<sub>m</sub>係爲了在試料表面形成單分子層所需的吸附量(cm<sup>3</sup>/g)，v係實測的吸附量(cm<sup>3</sup>/g)，p<sub>0</sub>係飽和蒸氣壓，p係絕對壓，c係常數(反映吸附熱)，N係亞佛加厥數6.022×10<sup>23</sup>，a(nm<sup>2</sup>)係吸附質分子在試料表面占有的面積(分子占有截面積)。

【0076】具體而言，使用日本BELL公司製的「BELL Sorb Mini」，依以下的方式測定在液體氮溫度下氮對碳前驅物或碳質材料的吸附量。將已粉碎成粒徑約5~50μm的碳前驅物或碳質材料填充於試料管，在將試料管冷卻爲-196℃的狀態下，暫時減壓，之後在所要的相對壓下使氮(純度99.999%)吸附在碳前驅物或碳質材料。將在所要的相對壓下達到平衡壓時之吸附在試料的氮量設定爲吸附氣體量v。



【0077】(X射線繞射法所致的平均層面間隔  $d_{002}$  測定)

使用「Rigaku股份公司製的MiniFlexII」，將碳質材料粉末填充在試料容器(holder)，以已利用Ni過濾器單色化的CuK $\alpha$ 線為線源，得到X射線繞射圖形。繞射圖形的波峰位置係利用重心法(求出繞射線的重心位置，以與其相對應之 $2\theta$ 值求出波峰位置的方法)求出，使用標準物質用高純度矽粉末的(111)面的繞射波峰進行補正。將CuK $\alpha$ 線的波長設定為0.15418nm，利用以下記載的Bragg公式算出 $d_{002}$ 。

【0078】

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (\text{Bragg 的公式})$$

【0079】(拉曼光譜)

使用崛場製作所股份公司製的LabRAM ARAMIS，使用雷射波長532nm的光源，測定拉曼光譜。試驗係在各樣品中隨意取樣3個地方的粒子，進一步在取樣的各粒子內就2個地方進行測定。測定條件係在波長範圍50~2000 $\text{cm}^{-1}$ ，累計次數1000次，以合計6個地方的平均值為計算值而算出。

半值寬度，係對依上述測定條件所得到的光譜，用高斯函數進行近似而實施D帶(1360 $\text{cm}^{-1}$ 附近)和G帶(1590 $\text{cm}^{-1}$ 附近)的波峰分離後，加以測定。

【0080】(元素分析)

使用崛場製作所股份公司製的氧-氮-氫分析裝置EMGA-930進行元素分析。該裝置的檢測方法係使用氧：惰性氣體熔解-非分散型紅外線吸收法(NDIR)；氮-惰性

氣體熔解-熱傳導度法(TCD)；氫：惰性氣體熔解-非分散型紅外線吸收法(NDIR)。校正係用(氧-氮)Ni膠囊、TiH<sub>2</sub>(H標準試料)、SS-3(N、O標準試料)進行，將作為前處理的在250℃、約10分鐘下已測定水分量的20mg的試料放在Ni膠囊，在元素分析裝置內進行30秒脫氣後測定。以3檢體進行分析，以所得到的3檢體的平均值為分析值。

【0081】(殘碳率的測定)

殘碳率係藉由將在惰性氣體中高溫加熱試料後的高溫加熱殘留物的碳量定量來測定。高溫加熱係指將約1g的揮發性有機物(將其正確的重量設定為W<sub>1</sub>(g))放入坩堝，一面以1分鐘流入20公升的氮，一面用電爐以10℃/分鐘的升溫速度將坩堝從常溫升溫到800℃，之後在800℃下加熱1小時。將此時的殘留物設定為高溫加熱殘留物，將其重量設定為W<sub>2</sub>(g)。

接下來，針對上述高溫加熱殘留物，按照JIS(日本工業規格)M8819：1997所規定的方法進行元素分析，測定高溫加熱殘留物中的碳的重量比例P<sub>1</sub>(%)。使用這些所得到的值，利用以下的公式算出殘碳率P<sub>2</sub>(%)。

【0082】

$$P_2 = P_1 \times \frac{W_2}{W_1}$$

【0083】(調製例1)

將椰子殼打碎，在500℃下進行乾餾，得到粒徑2.360~0.850mm的椰子殼木炭(含有98重量%的粒徑

2.360~0.850mm的粒子)。對100g的此椰子殼木炭，一面以10L/分鐘的流量供給包含1體積%的氯化氫氣體的氮氣，一面在870℃下實施50分鐘的氣相去灰處理。之後，僅停止氯化氫氣體的供給，一面以10L/分鐘的流量供給氮氣，一面進一步在900℃下實施30分鐘的氣相去氧處理，得到碳前驅物。

使用球磨機將所得到的碳前驅物粗粉碎成平均粒徑10 $\mu$ m後，利用小型噴射磨機(Seishin企業股份公司製，CoJet System  $\alpha$ -mkIII)進行粉碎及分級，得到平均粒徑9.6 $\mu$ m的碳前驅物。所得到的碳前驅物的利用雷射拉曼分光法所觀測的拉曼光譜的1360 $\text{cm}^{-1}$ 附近的波峰的半值寬度的值係245 $\text{cm}^{-1}$ 。

#### 【0084】(調製例2)

除了將氣相去灰處理溫度及氣相去氧處理溫度變更爲900℃以外，與調製例1同樣地進行，得到碳前驅物。所得到的碳前驅物的利用雷射拉曼分光法所觀測的拉曼光譜的1360 $\text{cm}^{-1}$ 附近的波峰的半值寬度的值係237 $\text{cm}^{-1}$ 。所得到的碳前驅物的比表面積係210 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

#### 【0085】(調製例3)

除了將氣相去灰處理溫度及氣相去氧處理溫度變更爲870℃以外，與調製例2同樣地進行，得到碳前驅物。所得到的碳前驅物的比表面積係350 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

#### 【0086】(調製例4)

除了將氣相去灰處理溫度及氣相去氧處理溫度變更爲980℃以外，與調製例1同樣地進行，得到碳前驅物。

所得到的碳前驅物的利用雷射拉曼分光法所觀測的拉曼光譜的 $1360\text{cm}^{-1}$ 附近的波峰的半值寬度的值係 $220\text{cm}^{-1}$ 。

【0087】(調製例5)

除了將氣相去灰處理溫度及氣相去氧處理溫度變更爲 $800^{\circ}\text{C}$ 以外，與調製例1同樣地進行，得到碳前驅物。所得到的碳前驅物的利用雷射拉曼分光法所觀測的拉曼光譜的 $1360\text{cm}^{-1}$ 附近的波峰的半值寬度的值係 $267\text{cm}^{-1}$ 。所得到的碳前驅物的比表面積係 $520\text{m}^2/\text{g}$ 。

【0088】(調製例6)

除了將氣相去灰處理溫度及氣相去氧處理溫度變更爲 $950^{\circ}\text{C}$ 以外，與調製例2同樣地進行，得到碳前驅物。所得到的碳前驅物的比表面積係 $70\text{m}^2/\text{g}$ 。

【0089】(實施例1)

混合 $9.1\text{g}$ 的用調製例2調製的碳前驅物、和 $0.9\text{g}$ 的聚苯乙烯(積水化成品工業股份公司製，平均粒徑 $400\mu\text{m}$ ，殘碳率 $1.2$ 重量%)。將 $10\text{g}$ 的此混合物放入石墨製鞘(長 $100\text{mm}$ ，寬 $100\text{mm}$ ，高 $50\text{mm}$ )，在Motoyama股份公司製的高速升溫爐中，在每分鐘 $5\text{L}$ 的氮流量下，在每分鐘 $60^{\circ}\text{C}$ 的升溫速度下升溫至 $1290^{\circ}\text{C}$ 後，在 $1290^{\circ}\text{C}$ (燒成溫度)下保持 $11$ 分鐘，自然冷卻。確認爐內溫度降低至 $200^{\circ}\text{C}$ 以下，從爐內取出碳質材料。所回收的碳質材料係 $8.1\text{g}$ ，相對於碳前驅物的回收率係 $89\%$ 。將所得到的碳質材料的物性顯示在表1。

【0090】(實施例2)

除了使用調製例1調製的碳前驅物以外，與實施例1

同樣地進行，得到碳質材料。碳質材料的回收量係8.1g，相對於碳前驅物的回收率係89%。將所得到的碳質材料的物性顯示在表1。

**【0091】(實施例3)**

除了將燒成溫度變更爲1270℃以外，與實施例1同樣地進行，得到碳質材料。碳質材料的回收量係8.1g，相對於碳前驅物的回收率係89%。將所得到的碳質材料的物性顯示在表1。

**【0092】(實施例4)**

除了將燒成溫度變更爲1270℃以外，與實施例2同樣地進行，得到碳質材料。碳質材料的回收量係8.1g，相對於碳前驅物的回收率係89%。將所得到的碳質材料的物性顯示在表1。

**【0093】(實施例5)**

除了將燒成溫度變更爲1300℃以外，與實施例1同樣地進行，得到碳質材料。碳質材料的回收量係8.1g，相對於碳前驅物的回收率係89%。將所得到的碳質材料的物性顯示在表1。

**【0094】(實施例6)**

除了將燒成溫度變更爲1300℃以外，與實施例2同樣地進行，得到碳質材料。碳質材料的回收量係8.1g，相對於碳前驅物的回收率係89%。將所得到的碳質材料的物性顯示在表1。

**【0095】(實施例7)**

除了將燒成溫度變更爲1350℃以外，與實施例1同樣

地進行，得到碳質材料。碳質材料的回收量係8.1g，相對於碳前驅物的回收率係89%。將所得到的碳質材料的物性顯示在表1。

**【0096】(實施例8)**

除了將燒成溫度變更爲1350℃以外，與實施例2同樣地進行，得到碳質材料。碳質材料的回收量係8.1g，相對於碳前驅物的回收率係89%。將所得到的碳質材料的物性顯示在表1。

**【0097】(實施例9)**

除了使用調製例3調製的碳前驅物以外，與實施例1同樣地進行，得到碳質材料。碳質材料的回收量係8.1g，相對於碳前驅物的回收率係89%。將所得到的碳質材料的物性顯示在表1。

**【0098】(實施例10)**

除了將燒成溫度變更爲1270℃以外，與實施例9同樣地進行，得到碳質材料。碳質材料的回收量係8.1g，相對於碳前驅物的回收率係89%。將所得到的碳質材料的物性顯示在表1。

**【0099】(實施例11)**

除了將在1290℃下的保持時間變更爲23分鐘以外，與實施例1同樣地進行，得到碳質材料。碳質材料的回收量係8.1g，相對於碳前驅物的回收率係89%。將所得到的碳質材料的物性顯示在表1。

**【0100】(實施例12)**

除了將在1290℃下的保持時間變更爲23分鐘以外，

與實施例9同樣地進行，得到碳質材料。碳質材料的回收量係8.1g，相對於碳前驅物的回收率係89%。將所得到的碳質材料的物性顯示在表1。

【0101】(比較例1)

混合9.1g之調製例4調製的碳前驅物、和0.9g的聚苯乙烯(積水化成品工業股份公司製，平均粒徑400 $\mu$ m，殘碳率1.2重量%)。將10g的此混合物放入石墨製鞘(長100mm，寬100mm，高50mm)，在Motoyama股份公司製的高速升溫爐中，在每分鐘5L的氮流量下，在每分鐘60℃的升溫速度下升溫至1290℃，之後在1290℃(燒成溫度)下保持11分鐘後，自然冷卻。確認爐內溫度降低至200℃以下，從爐內取出碳質材料。所回收的碳質材料係8.1g，相對於碳前驅物的回收率係89%。將所得到的碳質材料的物性顯示在表1。

【0102】(比較例2)

除了使用調製例5調製的碳前驅物以外，與比較例1同樣地進行，得到碳質材料。碳質材料的回收量係8.1g，相對於碳前驅物的回收率係89%。將所得到的碳質材料的物性顯示在表1。

【0103】(比較例3)

除了使用調製例6調製的碳前驅物以外，與比較例1同樣地進行，得到碳質材料。碳質材料的回收量係8.1g，相對於碳前驅物的回收率係89%。將所得到的碳質材料的物性顯示在表1。

【0104】(電極的製作方法)

分別使用用實施例1~12、比較例1~3所得到的碳質材料，按照以下的順序製作負極電極。

混合92質量份的負極用碳質材料、2質量份的乙炔黑、6質量份的PVDF(聚偏二氟乙烯)及90質量份的NMP(N-甲基吡咯啉酮)，得到漿料。將所得到的漿料塗布在厚度 $14\mu\text{m}$ 的銅箔，乾燥後加壓，得到厚度 $60\mu\text{m}$ 的電極。所得到的電極的密度係 $0.9\sim 1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

#### 【0105】(電池初期容量及充放電效率)

使用上述製作的電極作為工作電極，使用金屬鋰作為相對電極及參考電極。溶媒係以3:7的體積比混合碳酸仲乙酯和碳酸甲乙酯來使用。在此溶媒，溶解 $1\text{mol/L}$ 的 $\text{LiPF}_6$ 作為電解質。分隔件係使用玻璃纖維不織布。使用它們，在氬氣環境下的套手工具箱內製作鋰二次電池。

【0106】使用上述構成的鋰二次電池，使用充放電試驗裝置(東洋系統股份公司製的「TOSCAT」)進行充放電試驗。鋰的摻雜係以相對於活性物質質量 $70\text{mA/g}$ 的速度進行，進行摻雜直到成為相對於鋰電位 $1\text{mV}$ 為止。進一步施加相對於鋰電位 $1\text{mV}$ 的定電壓8小時，結束摻雜。將此時的容量( $\text{mAh/g}$ )設定為充電容量。接下來，以相對於活性物質重量 $70\text{mA/g}$ 的速度，進行去摻雜直到成為相對於鋰電位為 $2.5\text{V}$ 為止，將此時放電的容量設定為放電容量。將放電容量/充電容量的百分率設定為充放電效率(初期的充放電效率)，作為電池內的鋰離子的利用效率(鋰效率)的指標。此外，7日後再度測定同樣的電池性能，測定放電容量、充電容量、充放電效率。將7日後的充



放電效率的值對初期的充放電效率的值設定為效率維持率(%),作為相對於碳質材料劣化的耐久性指標。將所得到的電池性能顯示在表2。

【0107】表1中的半值寬度的值的差,係燒成前的半值寬度的值(碳前驅物的半值寬度的值)與燒成後的半值寬度的值(碳質材料的半值寬度的值)的差。又,在表中,碳質材料的氮含量意指利用元素分析求出的分析值(碳質材料包含的氮原子的重量對碳質材料的重量的比率)。碳質材料的氧含量同樣意指利用元素分析求出的分析值。

【 0108】 [表 1]

|        | 氣相去灰<br>處理溫度<br>(°C) | 碳前驅物的<br>半值寬度<br>(cm <sup>-1</sup> ) | 碳前驅物的<br>比表面積<br>(m <sup>2</sup> /g) | 燒成<br>溫度<br>(°C) | 碳質材料的<br>d <sub>002</sub><br>(nm) | 碳質材料的<br>比表面積<br>(m <sup>2</sup> /g) | 碳質材料的<br>半值寬度<br>(cm <sup>-1</sup> ) | 半值寬度的值<br>的差<br>(cm <sup>-1</sup> ) | 碳質材料的<br>氮含量<br>(wt%) | 碳質材料的<br>氧含量<br>(wt%) |
|--------|----------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| 實施例 1  | 900                  | 237                                  | 210                                  | 1290             | 0.389                             | 6.2                                  | 176                                  | 61                                  | 0.21                  | 0.14                  |
| 實施例 2  | 870                  | 245                                  | 290                                  | 1290             | 0.389                             | 6                                    | 176                                  | 69                                  | 0.2                   | 0.14                  |
| 實施例 3  | 900                  | 237                                  | 210                                  | 1270             | 0.389                             | 6.6                                  | 177                                  | 60                                  | 0.35                  | 0.16                  |
| 實施例 4  | 870                  | 245                                  | 290                                  | 1270             | 0.389                             | 6.4                                  | 177                                  | 68                                  | 0.35                  | 0.15                  |
| 實施例 5  | 900                  | 237                                  | 210                                  | 1300             | 0.388                             | 4.7                                  | 175                                  | 62                                  | 0.19                  | 0.11                  |
| 實施例 6  | 870                  | 245                                  | 290                                  | 1300             | 0.388                             | 4.9                                  | 175                                  | 70                                  | 0.17                  | 0.11                  |
| 實施例 7  | 900                  | 237                                  | 210                                  | 1350             | 0.387                             | 3.6                                  | 155                                  | 82                                  | 0.16                  | 0.10                  |
| 實施例 8  | 870                  | 245                                  | 290                                  | 1350             | 0.387                             | 3.9                                  | 157                                  | 88                                  | 0.17                  | 0.10                  |
| 實施例 9  | 870                  | 252                                  | 350                                  | 1290             | 0.389                             | 6.0                                  | 176                                  | 76                                  | 0.21                  | 0.15                  |
| 實施例 10 | 870                  | 252                                  | 350                                  | 1270             | 0.389                             | 6.4                                  | 177                                  | 75                                  | 0.37                  | 0.17                  |
| 實施例 11 | 900                  | 237                                  | 210                                  | 1290             | 0.388                             | 4.7                                  | 169                                  | 68                                  | 0.19                  | 0.14                  |
| 實施例 12 | 870                  | 252                                  | 350                                  | 1290             | 0.388                             | 4.9                                  | 174                                  | 78                                  | 0.20                  | 0.15                  |
| 比較例 1  | 980                  | 220                                  | 62                                   | 1290             | 0.387                             | 6.8                                  | 176                                  | 49                                  | 0.33                  | 0.38                  |
| 比較例 2  | 800                  | 267                                  | 520                                  | 1290             | 0.390                             | 12.4                                 | 182                                  | 85                                  | 0.41                  | 0.26                  |
| 比較例 3  | 950                  | 231                                  | 70                                   | 1290             | 0.387                             | 10.1                                 | 184                                  | 47                                  | 0.35                  | 0.37                  |



【 0109 】 [ 表 2 ]

|        | 充電<br>容量<br>(mAh/g) | 放電<br>容量<br>(mAh/g) | 充放電<br>效率<br>(%) | 充電<br>容量<br>7 日後<br>(mAh/g) | 放電<br>容量<br>7 日後<br>(mAh/g) | 充放電<br>效率<br>7 日後<br>(%) | 效率<br>維持率<br>(%) | 吸濕量<br>(ppm) |
|--------|---------------------|---------------------|------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|------------------|--------------|
| 實施例 1  | 439                 | 391                 | 89.1             | 442                         | 387                         | 87.6                     | 98.3             | 9300         |
| 實施例 2  | 441                 | 412                 | 93.4             | 466                         | 414                         | 88.8                     | 95.1             | 9100         |
| 實施例 3  | 457                 | 408                 | 89.3             | 460                         | 392                         | 85.2                     | 95.5             | 12500        |
| 實施例 4  | 463                 | 416                 | 89.8             | 463                         | 412                         | 89.0                     | 99.0             | 12000        |
| 實施例 5  | 422                 | 380                 | 90.0             | 427                         | 379                         | 88.8                     | 98.6             | 6400         |
| 實施例 6  | 427                 | 388                 | 90.9             | 430                         | 385                         | 89.5                     | 98.5             | 6700         |
| 實施例 7  | 365                 | 328                 | 89.9             | 366                         | 327                         | 89.3                     | 99.3             | 2100         |
| 實施例 8  | 359                 | 325                 | 90.5             | 360                         | 325                         | 90.3                     | 99.8             | 1800         |
| 實施例 9  | 441                 | 412                 | 93.4             | 466                         | 414                         | 88.8                     | 95.1             | 9100         |
| 實施例 10 | 463                 | 416                 | 89.8             | 463                         | 412                         | 89.0                     | 99.0             | 12000        |
| 實施例 11 | 427                 | 382                 | 89.5             | 431                         | 378                         | 87.7                     | 98.0             | 7900         |
| 實施例 12 | 432                 | 389                 | 90.0             | 442                         | 386                         | 87.3                     | 97.0             | 7800         |
| 比較例 1  | 418                 | 368                 | 88.0             | 432                         | 354                         | 81.9                     | 93.1             | 16700        |
| 比較例 2  | 449                 | 389                 | 86.6             | 461                         | 362                         | 78.5                     | 90.6             | 21000        |
| 比較例 3  | 418                 | 368                 | 88.0             | 432                         | 354                         | 81.9                     | 93.1             | 16700        |

【 0110 】 若使用用實施例 1~12 所得到的碳質材料，則充電容量及放電容量可得到與用比較例 1~3 所得到的碳質材料同等的值。此值係能夠滿足的水準。另外，也是相對於碳質材料氧化劣化的耐性指標之效率維持率的值也變佳。此外，用實施例 1~12 所得到的碳質材料的吸濕量能比用比較例 1~3 所得到的碳質材料的吸濕量減少。另外，若使用用實施例 1~12 所得到的碳質材料，則充放電效率佳，7 日後的效率維持率也變佳。

[ 產業上之可利用性 ]

【 0111 】 使用本發明的碳質材料的非水電解質二次電池具有良好的充放電效率、以及更低的吸濕性，碳質材料的劣化難以發生。由此，特別能夠用於要求長壽命

的油電混合汽車(HEV)及電動汽車(EV)等的車載用途。

【符號說明】

無。

## 申請專利範圍

- 1.一種非水電解質二次電池用碳質材料之製造方法，其具備在 $800\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 的惰性氣體環境下燒成比表面積 $100\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 的碳前驅物和揮發性有機物的混合物，而得到碳質材料的步驟。
- 2.如請求項1之非水電解質二次電池用碳質材料之製造方法，其中該碳前驅物係源自植物。
- 3.如請求項1之非水電解質二次電池用碳質材料之製造方法，其中該揮發性有機物係在常溫下為固體狀態，殘碳率小於5重量%，

其中，殘碳率，係指由在惰性氣體中，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 的升溫速度將 $1\text{g}$ 的該揮發性有機物從常溫升溫到 $800^{\circ}\text{C}$ 後，在 $800^{\circ}\text{C}$ 下灰化1小時而得到的殘留物的重量與該殘留物的含碳率的積所決定的數值。

- 4.如請求項1之非水電解質二次電池用碳質材料之製造方法，其中利用廣角X射線繞射法使用Bragg公式所算出的該碳質材料的(002)面的平均面間隔 $d_{002}$ 落在 $0.38\sim 0.40\text{nm}$ 的範圍，

利用氮吸附BET3點法求出的該碳質材料的比表面積落在 $1\sim 10\text{m}^2/\text{g}$ 的範圍。

- 5.如請求項1之非水電解質二次電池用碳質材料之製造方法，其中在拉曼光譜中所觀察的該碳前驅物的 $1360\text{cm}^{-1}$ 附近的波峰的半值寬度的值、與該碳質材料的 $1360\text{cm}^{-1}$ 附近的波峰的半值寬度的值的差係 $50\sim 88\text{cm}^{-1}$ 。

- 6.如請求項1之非水電解質二次電池用碳質材料之製造方法，其中在拉曼光譜中所觀察的該碳質材料的 $1360\text{cm}^{-1}$ 附近的波峰的半值寬度的值落在 $155\sim190\text{cm}^{-1}$ 的範圍。
- 7.如請求項1之非水電解質二次電池用碳質材料之製造方法，其中在拉曼光譜中所觀察的該碳前驅物的 $1360\text{cm}^{-1}$ 附近的波峰的半值寬度的值落在 $230\sim260\text{cm}^{-1}$ 的範圍。