

公告本

申請日期	89.2.19
案 號	89102884
類 別	H01M 4/02; 4/58

A4
C4

523951

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	鋰離子蓄電池用材料之製造方法、 由該方法而得的材料及電池
	英 文	PRODUCTION PROCESS OF MATERIAL FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERIES, MATERIAL OBTAINED BY THE PROCESS, AND BATTERIES
二、發明 創作人	姓 名	(1)宮澤 邦夫 (2)名越 正泰 (3)野田 健史 (4)近藤 隆明 (5)鹽出 哲夫 (6)諸富 秀俊 (7)岡本 寬己 (8)茂木 康弘 (9)田村 一晃
	國 籍	均日本
	住、居所	(1)-(4) 均日本國東京都千代田區丸之內一丁目1番2號 日本鋼管股份有限公司內 (5)-(9) 均日本國東京都千代田區九段北四丁目1-3 阿得給牡科股份有限公司內
三、申請人	姓 名 (名稱)	阿得給牡科股份有限公司 (アドケムコ株式会社)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區九段北四丁目1-3
	代 表 人 姓 名	野間 吉之介

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☐ 有 ☐ 無主張優先權

日 本 國 1999 年 2 月 26 日 特 願 平 11-051074 號 有

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明()

【發明之詳細說明】

【發明之利用領域】

本發明係以用作鋰離子蓄電池用之負極材料等高性能的碳質材料，尤指硼系取代石墨，含矽之硼系取代石墨及含矽之碳材料之製造方法，由該方法而得之高性能的碳質材料，與採用高性能的碳質材料為負極之構成材料的鋰離子蓄電池有關。

【習用技術】

近年隨著電子機器或通信機器之小型化及輕量化正急速進展著，即使對此等驅動用電源之蓄電池，亦被強烈要求小型化及輕量化，為配合此步調，具有高能量密度且高電壓之鋰離子蓄電池正被提出著。鋰離子蓄電池，係於正極採用例如鈷酸鋰、負極採用石墨等的碳質材料，充電時使鋰離子包藏於負極，放電時則使此等的鋰離子由負極被放出者。

至於此負極材料，雖係使用由石油或煤炭系之重質油衍生的M C M B（中位碳微珠粒，meso carbon microbead）或中位相瀝青（meso phase pitch）之微粒子類碳質原料或樹脂經予碳化或石墨化者，惟至於電池不一定可得較高的放電容量，初期效率亦不相當高。

為解決此等問題點，正予檢討各種已添加硼之碳質材料。於1992年，J.R. Dahn（Phys. Rev. B. V01. 45, No. 7, 3773(1992)）等人正已檢討著添加以硼換算計約8重量%之氧化硼於人造石墨內，在氮氣圍下以已石墨化的硼取代

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明()

石墨作為鋰之電流中 (intercurrent) 主材，惟在此文獻內，對用作放電容量或初期效率等之實際的電池之特性並未予記載。

又，於日本特開平 5-266880 號公報記載的內容，係如上述文獻般，單添加硼於石墨原料之有機物中並僅予石墨化以取代添加氧化硼於人造石墨，則上述公報之內容係與前述文獻之內容並無任何變化。

又於日本特開平 8-31422 號公報或日本特開平 9-63584 號公報等，將應製造的石墨之原料限定成瀝青，防止石墨之粒子徑的增大，又限定石墨化溫度，惟僅以此條件，並未能製得用作鋰離子電池用的負極材料之最適的碳質材料。再者，在日本特開平 8-31422 號公報，殘有於所得的碳質材料中之碳化硼，在採用該材料作為電極之負極的情形，被指有招致其放電容量之降低的情形，惟至於其解決對策僅係控制添加的硼化合物之量，同樣的不可說是用作鋰離子電池用的負極材料之最適的碳質材料。

又，關於此等硼取代石墨之工業規模製造，在日本特開平 10-162829 號公報，揭示著於氮氣圍下進行碳質材料之石墨化後，將表面層生成的氮化硼，藉由石墨化碳質材料在 2000℃ 以上減壓處理，或進行鹵處理可予減少。

然而，進行此種處理一事，在欲工業規模的製造負極材料之點，使用的裝置成為複雜、耗費成本。因此，在日本特開平 10-255799 號公報，為避免氮氣圍與硼化合物之接觸，揭示有使硼化合物分散於已軟化熔融的瀝青中，惟

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

欲以瀝青完全包圍硼化合物係非常困難的，至於其效果則有疑問。至於提及將碳質材料予以石墨化之際之氣圍氣體者，除上述公報以外，其幾乎僅係記載著對碳質材料在「惰性氣圍下」予以石墨化一事。

對此等的硼取代石墨，關於已取代硼或已添加硼之碳質材料，係正已揭示於日本特開平 3-245458 號公報內。然而，在此公報所揭示的碳質材料，僅係至碳化為止的處理，與先前所述的石墨之部分碳為硼取代的硼取代石墨完全不同者。

又，日本特開平 7-73898 號公報，揭示著以硼取代部分碳原子之石墨或不定形石墨的碳質材料。然而，此碳質材料亦以由 X 射線繞射而得的石墨層間距離 (d_{002}) 在 0.337nm 以上，又，採用此作為電池之負極材料的情形，作為電池之充放電曲線，由於與石墨質者不同，係與先前所述的石墨之部分碳為硼取代的硼取代石墨大為不同的材料。

又，此等以硼取代或已添加硼之碳質材料，如日本特開平 7-73898 號公報或特開平 6-333601 號公報等所具般，係利用使用硼源氣體及碳源氣體間之混合氣體的 CVD 法予以合成，在考量工業規模的製造之情形，此等方法在成本上並不具實用性。

除此等已添加硼之碳質材料以外，對已添加矽之碳質材料亦進行各種檢討著。矽已知係可與鋰原子合金化，其此容量成為 4,017mAh/g 左右。惟，此等的矽鋰合金係不

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

可逆容量較大，又因伴隨合金化之體積膨脹之故，其安定性成為問題。

為解決此問題，於日本特開平 7-315822 號公報，提出於主體物質之石墨化碳質內在不改變主體物質中的整個領域之構造下，已組合出製作矽等的鋰及合金之元素的原子之物質。惟在製造此等物質，以 CVD 法等的高價合成方法係必需的，又矽係以原子階層被插入碳之間，故關於電池之較大的不可逆容量的問題未予改善的。

混合有硼及矽碳質材料，係予揭示於 WO 98/24134 號公報或特開平 11-40158 號公報等，惟此等的碳質材料，係藉由於碳質材料內添加硼及矽並予使所得的混合物予以石墨化而得，放電容量之改善並不大。

【發明之目的】

因此，本發明之目的係於用作鋰離子蓄電池的情形，工業規模的提供平坦放電電位且較習用的碳質材料亦保證高能量密度且高放電容量之硼取代石墨及含矽之碳質材料。

為達成上述目的，本發明係提供在已添加混合硼化合物的不熔化碳質材料予以碳化後，在與硼不反應的惰性氣圍中立即進行升溫，在石墨化處理後，予以急冷為特徵之與氮結合的硼之比率較少的鋰離子蓄電池用硼取代石墨之製造方法、及由該方法而得的硼取代石墨材料及具有由該硼取代石墨而成的負極之鋰離子蓄電池。

又，本發明係對由碳質材料之石墨化物及／或天然石

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

墨選出的高結晶石墨，以矽元素換算計添加矽或矽化合物至成混合物之整體量之 0.1~30 重量%，在 350~1,500℃ 進行熱處理為特徵之鋰離子蓄電池用含矽之碳質材料之製造方法、及由該方法而得的含矽之碳質材料及具有由該含矽之碳質材料而成的負極之鋰離子蓄電池。

使用由本發明而得的硼取代石墨或含矽之碳質材料作為鋰離子蓄電池之負極材料的情形，可對此鋰離子蓄電池賦與平坦的放電電位特性，優越的循環特性，較習用的碳質材料亦以高能量密度賦與高放電容量。

首先，進行與本發明有關的理論性探討，惟以下的理論性的探討，對本發明並無任何限制。

亦即，至於製得硼取代石墨之一般性方法，如 C.E.Lowell (Journal of the American Ceramic Society Vol.50, No.3.142(1967)) 所提出般，在硼化合物之存在下將碳質材料予以石墨化的方法係最簡單的方法。此時，以硼均勻取代碳材料之部分碳原子，係以硼化合物及碳質材料均勻混合一事較重要的。因此，考量減少混合的硼化合物之粒徑，又添加硼化合物成液狀並予處理等的方法。在本發明，對均勻的混合硼化合物於碳質材料內之具體的方法，在其後詳細說明。

添加於碳質材料之硼化合物，為硼元素、硼酸、氧化硼、碳化硼等的無機硼化合物或有機硼化合物等，不論何種形態均可，然而，至於碳質材料，以對所添加的硼化合物之濕濡性良好，容易生成硼之碳化物，且容易石墨化性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

之材料者係最適合的。此種碳質材料所要求的理由，係被視作碳之利用硼的取代固熔如下述般進行所致。

將與已添加的硼化合物之形態無關的碳質材料及硼化合物之混合物，在與硼不反應的氣圍中加熱並提高溫度時，首先兩者會作用並生成碳化硼。此時之碳化硼之生成反應速度，係依使用作原料之碳質材料的性質不同而大有變化。對因此而用的碳質材料，對硼化合物在濕濡性良好，以容易生成硼之碳化物者即可。在此已生成的碳化硼之各界面，係具有可以 B_4C_{1-X} ($0 < X < 0.65$) 表示的碳及硼之固熔體的領域，由此部分硼會於碳組織中形成固熔體邊擴散著。由於此固熔體邊形成邊擴散，生成的石墨之結晶的變形可予去除，結果成為石墨構造已發展的硼取代石墨。

為使上述的石墨構造發展，用作原料之碳質材料需為容易石墨性的材料。本發明人等，對碳化硼之生成速度快，成為容易石墨化性之原料碳質材料，經精心檢討的結果，發現含有光學性等向性部分之高軟化點瀝青係最適的。

又，利用由上述的硼引起之碳之取代固熔進行石墨化，為製造均勻的硼取代石墨，首先在進行石墨化之際之氣圍氣體係較重要的。針對此點，在日本特開平 10-162829 號公報，提出由成本之觀點在氮氣氣圍下予以石墨化，惟其結果硼化合物及氣圍氣之氮反應而生成氮化硼，僅此氮化硼之存在，對採用所得的石墨作為電池之負極材料的情形，揭示著降低其電池特性之原因的主要內容。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明()

然而，本發明人等，發現僅已生成的氮化硼之存在並非問題所在，石墨化中的此氮化硼之生成反應，係前述的硼即成為固熔擴散於碳組織中之際之障礙，上述氮化硼之生成反應即為不生成均勻的硼取代石墨之原因。因此，發現出以在石墨化碳質材料之際之石墨化溫度為 2,200℃ 以上，有使用以石墨化反應中不與硼反應之後述的惰性氣圍作為石墨化之際之氣圍氣的必要。

對於碳質材料至石墨化溫度為止的升溫時間，石墨化溫度，其保持時間及石墨化後之冷卻時間，雖係依裝置之型式或硼化合物之添加量等不同而變化，惟一般而言係在 100 小時以內升溫至原料之碳質材料呈石墨化的溫度止，以石墨化溫度設成 2,200℃ 以上，保持時間設成 0.1~48 小時。其後，藉由在 100 小時以內由石墨化溫度冷卻至 100℃ 為止，可得較佳的結果。且，在此石墨化中最初添加的硼化合物（例如碳化硼）或生成碳化硼，由於熔融至 2,400℃ 以上時，會招致石墨粒子徑之增大，惟為防止此現象，以添加有使石墨化時之假比重若干降低的效果之高結晶石墨為佳。

上述的冷卻速度，係減少於碳質組織中已固熔的硼以 B_4C 再析出於生成石墨微粒子之表面上的量，即使再析出亦以降低已析出的 B_4C 之粒徑的意義上係非常重要的。何以如此，使用石墨作為鋰離子蓄電池之負極材料的情形，石墨中的 B_4C 並不有助於鋰離子之可逆的包藏，再者使不可逆容量增加，又會阻礙石墨之導電性所致。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明()

已析出於此石墨微粒子之表面上的 B_4C 之量，係可由 XPS 予以求得，至於鋰離子蓄電池之負極材料，係於硼 1s 光譜上存在有歸因於 186eV 附近的取代固熔硼之 B1s 波峰，且由歸因於 188eV 附近的 B_4C 之硼的 B1s 波峰之強度比而得的硼之比率，係有以設成 XPS 偵檢的表面層元素之中的 5 原子% 以下之必要，藉由如上述般控制冷卻時間使滿足此條件。

另一方面，就含矽之碳質材料，對由碳質材料之石墨化物及／或天然石墨選出的高結晶石墨，或本發明之硼取代石墨，添加矽或矽化合物，在惰性氣圍、還原性氣圍或微氧化性氣圍，藉由在 350~1,500℃ 進行熱處理予以製造。藉由此熱處理，因生成由碳、矽、硼及氧引起的化合物，故所得的含矽之碳質材料係以未被視作僅以矽之單結晶的程度優越的低不可逆容量，顯示出較大的放電容量，然而對此未能預期的結果之具體的理由則不得而知。

其次依其製造步驟之順序說明本發明之硼取代石墨之製造方法的較佳實施之形態。又亦對含矽之碳質材料之製造方法予以說明。

1. 硼取代石墨之製造方法

a. 於碳質材料由添加混合入硼化合物並予熱處理的步驟

使於原料瀝青內添加及分散硼化合物之後熱處理，對硼化合物作成含有原料瀝青有還原力較強的光學的等向性部分 5~98 容量%，宜為 10~95 容量% 之軟化點在 250℃ 以上的高軟化點瀝青。至於分散於原料瀝青中的硼化合物，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

可為液狀或固態狀，惟對固態狀之情形以粒徑較細者，會在瀝青中均勻分散為宜，例如平均粒徑以使用 $50\mu\text{m}$ 以下的微粒子為宜。

硼化合物對原料瀝青之添加量，係對經予熱處理生成的高軟化點瀝青，以硼元素換算計添加至成 0.1~7 重量%，宜為 1~5 重量%之比例。以硼元素換算計的硼化合物之添加量若下降至 0.1 重量%時，則所添加的硼化合物會於其後的步驟之石墨化處理之間揮發，而不致充分生成硼取代石墨。另一方面，以硼元素換算計的硼化合物之添加量超過 7 重量%之情形時，在生成的石墨中不固熔的 B_4C 會過量生成，此 B_4C 會使所得的石墨之電池特性降低，故並不適合。

上述所使用的原料瀝青，係將由常壓蒸餾去除輕質成分之煤焦再予減壓蒸餾而殘留的餾分，其軟化點以在 $100\sim 115^\circ\text{C}$ 者為宜。對軟化點未滿 100°C 之瀝青，在添加硼化合物後進行熱處理之際會熱分解的物質較多，會生成熱處理時間耗費較長等的不合適。又對原料瀝青之軟化點超過 115°C 之情形，在添加硼化合物之後的熱處理初期之黏度較高，已予添加的硼化合物之分散在熱處理時間由未能充分進行等的理由並不宜。

至於上述含有硼化合物之瀝青，在 420°C 以下，宜為 $380\sim 400^\circ\text{C}$ 進行熱處理。其間，進行熔融瀝青之機械性攪拌或由反應器底部通過多數的噴嘴進行由氮氣之吹拂引起的攪拌，均勻的保持熔融瀝青之溫度，防止瀝青成分之局部分散，且可確保硼化合物之分散性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

以上的熱處理，係以設定加熱溫度、加熱時間及壓力等的條件並進行至成熟處理物之軟化點在 250°C 以上，為 $330\sim 370^{\circ}\text{C}$ 之範圍為宜。對熱處理物之軟化點未滿 250°C 時，在熱處理物之微粉碎後的下一步驟之氧化引起的不熔化處理（以下稱作「氧化處理」）之際使微粒子軟化熔融，而未能保持形狀。另一方面，熱處理物之軟化點若超過 370°C 時，則由熱處理後的容器拔出熱處理物等之處理會變成困難，由下一步驟之粉碎而得的微粒子之縱橫比變大等點，並不合適。

如此對原料瀝青，藉由添加硼化合物，對硼化合物可生成表示出已含有還原力較強的光學性等向性部分 5~98 容量%之容易石墨化性之高軟化點瀝青。此係藉由添加硼化合物，使熱處理中的混合物之黏度上升，會阻礙光學的異向性組織之中間相之合體所致。

此種高軟化點瀝青之光學等的等向性部分，係對經予添加的硼化合物，濕濡性良好，容易生成硼之碳化物，硼取代石墨之生成速度亦快。此種光學的等向性部分在較 5 容量%小的情形，此種全部的硼取代石墨之生成速度會變慢。又，光學的等向性部分在較 98 容量%大的情形時，在石墨化性之方面變成低劣者。

再者，於本發明之其他較佳的實施形態，使前述硼化合物均勻的附著高結晶性石墨，例如微小的粒徑之天然石墨（鱗片狀）或人造石墨上，可將此混合於含有光學的等向性部分 5~98 容量%之高軟化點瀝青。由而如此進行，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明()

可使硼化合物再均勻分散於瀝青中，又促進高結晶石墨為原料之碳質材料的石墨化。

使硼化合物均勻的附著高結晶性石墨，例如使高結晶石墨之微粒子均勻分散於使硼酸、氧化硼等的硼化合物溶解於對石墨顯示濕濡性之溶劑的溶液或液狀之有機硼化合物中，其後以減壓乾燥或熱分解等的操作去除溶劑等的有機物質，可得硼化合物已均均分散附著的高結晶石墨之微粒子。此時之高結晶石墨及硼化合物之使用比率，於兩者之合計重量中硼化合物以硼元素計在 0.1~70 重量%之比例為宜。

將如此而得的高結晶石墨及硼化合物之混合物混合於光學的等向性部分 5~98 容量%之高軟化點瀝青之情形，其混合量對與前述情形同樣的高結晶瀝青，以硼元素換算計 0.1~7 重量%，宜為 1~5 重量%，硼化合物呈均均的分散附著的高結晶石墨及高軟化點瀝青之混合，係在原料瀝青之熱處理時添加，以捏練機等熱混練兩者，又或使用球磨機等並以微粒子相互間混合兩者亦可。

如上述，在本發明，於原料之碳質材料添加硼化合物之際，對該硼化合物使硼化合物均勻分散於表示出對該硼化合物含有還原力強的光學的等向性部分 5~98 容量%之容易石墨化性之高軟化點瀝青使用將此予以微粒子化者作為石墨化之原料為宜。

b. 熱處理物之微粒子化步驟

其次，將上述所得的熱處理物予以微粉碎，所得的微

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

粒子之粒子徑設為 200mesh。至於平均粒徑為 $50\mu\text{m}$ 以下，宜為 $5\sim 30\mu\text{m}$ 之範圍。至於粉碎機並未予特別限定，例如可使用噴磨機、球磨機、攪磨機、高速旋磨機等的粉碎機。

c. 氧化處理

其次，氧化處理上述微粒子並予不熔化。此操作係於下述的碳化步驟及石墨化步驟之際由於不使微粒子相互間熔著，故係必需的。在氧化處理，係在空氣中即使 $140\sim 300^\circ\text{C}$ 之溫度進行亦可，惟在氧化爐中通以氮氣並在氧濃度約 16~18 重量% 進行為宜。又，在氧化之際，將氧化爐分割成多數作成可正確的溫度控制，至微粒子熔著並不形成凝集物，以流動床處理至微粒子不與熱源接觸，又以薄層方式進行微粒子在氧化爐內之通過較宜。利用氧化處理會發生某種程度之熔著凝集物，惟此熔著凝集物若再予粉碎時即可再使用。

關於此氧化處理之氧化的程度，係以設定氧化條件至氧化處理物成為含有約 2~10 重量% 之氧的狀態。氧量若未滿上述範圍，亦即氧化不足，則在下一碳化步驟會生成微粒子之熔著等點為較宜，另一方面，氧化若過剩時，則微粒子之比表面積變大，又微粒子之非結晶性增加的點，並不宜。

接受以上的氧化處理之微粒子，其理由並不明，惟氧化處理前的微粒子之銳角的角會變無且帶有圓角，即連不可說是球狀，亦可成為略帶圓角之微粒子，其縱橫比係落入 1~2 之範圍內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明()

d. 碳化步驟

最後依常法進行上述微粒子之碳化處理。碳化處理係在 600~1,200℃ 進行。惟對處理時間，係依裝置可選擇最適當的時間。又，以碳化時之氣圍氣為例，可列舉出還原性氣體等，原則上若為不氧化碳之惰性氣圍時，則使用任一者亦無問題。碳化處理係亦可連續的進行，至於碳化之各種條件及裝置係可保持原狀的使用向來公知的各種條件及裝置。

d'. 微粒子之防止熔著處理

至於下一步驟之石墨時的微粒子之防止熔著，視必要時對前述的氧化處理物或碳化物，添加及混合高結晶石墨之微粉末至成混合物之整體量的 0.5~30 重量%。此等高結晶石墨之微粉末，係以使用平均粒徑 0.1~10 μm 者為宜。平均粒徑較 0.1 μm 小者，有進行特殊粉碎之必要，並不符經濟成本，又較 10 μm 大者，則變成無防止熔著的效果。至於混合方面可利用 V 摻合機或韓蘇式混合機等的常用方法予以混合。

e. 石墨化步驟

前述微粒子之石墨化，係在不與硼反應的惰性氣圍下於 100 小時以內升溫前述微粒子至石墨化溫度，在 2,200℃ 以上石墨化後，在 100 小時以內由該石墨化溫度進行冷卻至 100℃。至於不與硼反應的惰性氣體，包含有氦、氬等的稀有氣體，或該等氣體中有不引起硼之氮化的程之氮的氣體。在此等不與硼反應之氣體以外，於最後而得的硼

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

取代石墨中不僅殘存參與該等氣體反應之硼化合物，對硼之固熔擴散至石墨中亦成為阻礙。

又，對石墨化溫度，通常已知溫度愈高則石墨化性愈提高，硼之固熔擴散至碳組織中的速度為較快的 $2,200^{\circ}\text{C}$ 以係較合適的。又，對石墨化溫度之保持時間，為 $0.1\sim 48$ 小時，宜為 $1\sim 12$ 小時。此溫度之保持時間若過短至 0 小時時，則石墨化並不足，若超過 48 小時時，則已添加的硼及暫時固熔擴散的硼會引起揮發，故並不適當。於此石墨化時間中硼化合物之揮發，硼化合物之變化成碳化硼及硼會引起固熔擴散至石墨中等。

又為製造最適合的硼取代石墨作為鋰離子蓄電池用之負極材料時，以由石墨化溫度至 100°C 為止的冷卻速度係重要的。若加快冷卻速度時，則已固熔的硼以 B_4C 方式較少量的再析出於石墨表面上，可生成較 B_4C 之該種再析出為小。在超過 100 小時冷卻至 100°C 之溫度的情形， B_4C 之析出量多，其粒徑亦變大，因會招致用作鋰離子蓄電池負極材料之不可逆容量的增大等，並不合適。

現在，雖然主要使用艾奇遜 (Acheson) 爐型作為工業的石墨化爐，然而此型式之爐，在氣圍及冷卻速度等的控制亦係困難的，在製造電池特性較佳的硼取代石墨上係不適合的。為滿足上述的條件，連續的將已裝有微粒子之石墨坩堝裝入石墨化爐內，以冷卻的連續石墨化爐，或可連續的裝入微粒子窯爐型或軸爐型之連續石墨化爐係最適的。惟若能保持上述的石墨化之條件時，則非為此種爐型式亦可。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

[硼取代石墨之多種物性值]

如上述而得的本發明之硼取代石墨，係石墨層間距離(d_{002})在 0.337nm 以下，c 軸方向之結晶格子的大小(Lc)在 30nm 以上，a 軸方向之結晶格子的大小(La)在 40nm 以上的高結晶硼取代微粒子。又，於以 XPS 測定的硼 1s 光譜上存在有歸因 186eV 附近的取代固熔硼之 B1s 波峰，且由歸因於 188eV 附近的 B_4C 之硼的 B1s 波峰之強度比而得的硼之比率，係在以 XPS 偵檢的表面層元素之中的 5 原子 % 以下。

又，與以 XPS 測定的硼 1s 光譜之 190eV 附近的氮鍵結的硼之比率，係以 XPS 偵檢的表面層元素之中的 10 原子 % 以下為宜。又，於以 XPS 測定的碳 1s 光譜之石墨的碳 1s 波峰，於將金 $4f_{7/2}$ 波峰之結合能量設成 84.0eV 時，較 284.3eV 小，且在 282.5eV 附近存在有波峰為宜。

又，宜為用作硼取代石墨中的硼元素之存在量，係硼取代石墨全體之 0.01~5 重量 %、尤宜為 0.5~3 重量 %，其微粒子之比表面積亦小至 $2.0m^2/g$ 以下，因此若使用作鋰離子蓄電池用之負極材料時，則可得與電解液間之反應性低，不可逆容量亦較小的電池。

[至於 XPS 之測定]

XPS 之測定係如下述般進行。在不可用手觸及石墨粉

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

末下固定於 XPS 分析用之試料支持架上。固定的方法，例如可填充於支持架之凹部，亦可輕輕壓著鈦等柔軟金屬。其次將支持架導入分析室內並進行測定。測定前不可進行試料表面之處理(利用有機溶劑等的清洗或離子濺鍍等)測定時係利用通常的 XPS 測定順序進行(例如參閱「X 射線電子分光法」(丸善，1998)等)，X 射線源並未予特別限定。結合能量係採用標準試料並予校正。在本發明於標準試料採用金，將金 4f_{7/2} 波峰之鍵結能量對正 84.0eV。一個裝置內之結合能量之誤差在 +0.05eV 以內。結合能量之基準係依裝置廠商不同亦有若干不相同，惟可視作在 +0.5eV 程度之分散性範圍內。因此，硼之三個狀態，亦即以硼 1s 光譜區分成固熔硼、碳化硼及氮化硼係較容易的。

另一方面，表面層之元素組成的計算，係首先計算出現於硼 1s 光譜上的波峰之積分強度。波峰係成為不對稱的，維此情形亦考慮非對稱性予以計算。求取硼之波峰的積分強度之方法，係以高斯型函數或羅倫茨函數等規定固熔硼、碳化硼及氮化硼之成分的波峰，對如此規定的波峰以配適於(fitting)實測光譜的方法係較通常的，惟並非相對應於此者。由波峰之積分強度計算表面層之組成時，係採用附於裝置之相對靈敏度因子。在本發明，採用下述的相對感度因素碳 1s：1.00、硼 1s：0.486、氮 1s：1.80、及氧 1s：2.93 予以計算。於石墨內不添加在此所述以外的元素之情形，對此等四元素僅進行定量計算即足夠。以其他元素或化合物被覆石墨粒子一部分的情形則應予考慮已被覆的層之厚度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明()

2. 含矽之碳質材料之製造方法

含矽之碳質材料，係對內碳質材料之石墨化物及 1 或天然石墨選出的高結晶石墨，或前述本發明之硼取代石墨，添加矽或矽化合物至以矽元素換算成為混合物之全體量之 0.1~30 之重量%，在惰性氣圍、還原性氣圍或微氧化性氣圍下，在 350~1,500℃ 進行熱處理可予製造。至於此方法所使用的碳質材料，例如可舉出有：酚樹脂、呋喃樹脂等熱固性樹脂、煤系、石油系之瀝青經予碳化者或石墨化者。天然石墨或 SiC 製造時分解生成物而生成的石墨、集結石墨等高結晶石墨及前述本發明之硼取代石墨等的碳質材料。

又，至於所添加的矽或矽化合物，可舉出有：單晶矽、多晶矽、不定形矽、氧化矽等。前述之碳質材料及矽或矽化合物之混合，係利用 V 滲合機或韓蘇式混合機等常用方法可予實施。添加的矽或矽化合物，係以矽元素換算在混合物之全體量之 0.1~30 之重量%，添加量若較 0.1 重量%少時，則未顯現出矽之添加效果。又添加量若較 30 重量%多時，則所得的含矽之碳質材料之不可逆容量變成非常大。

〔應用至電池方面〕

其次說明對應本發明之硼取代石墨及含矽之碳質材料之應用至鋰離子蓄電池方面。形成電極板之各活性物質，係至少由活性物質及黏結劑(binder)而成的電極塗布液予以形成。至於負極活性物質係使用前述本發明之硼取

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

代石墨或含矽之碳質材料，至於正極活性物質，藉由使用例如 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 等的鋰氧化合物、 TlS_2 、 MnO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 等的硫屬化合物之中之一種或組合使用此等的多數種，可得高至約 4V 之放電電壓之鋰離子蓄電池。此等活性物質係予均勻的分散於所形成的塗布膜中為宜。因此，以採用具有 $1\sim 100/\mu\text{m}$ 之範圍的粒徑之平均粒徑在約 $5\sim 40/\mu\text{m}$ ，更宜為 $10\sim 25/\mu\text{m}$ 之微粒子作為正及負之活性物質為宜。

又，至於活性物質層黏著劑，例如可由熱塑性樹脂，亦即聚酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚丙烯酸酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚胺酯樹脂、纖維素樹脂、聚烯烴樹脂、聚氯乙烯樹脂、氟碳系樹脂、聚醯亞胺樹脂等任意選擇並予使用。

構成對應電極板之各活性物質層，係依以下的方法予以製作。首先，採用適當的分散介質將由上述材料適當選擇的黏結劑及微粒子之活性物質予以混鍊或分散溶解以製作電極塗布液。其次採用所得的塗布液，塗布於集電體上。至於塗布的方法，可採用凹版、凹版反覆、模塗及滑塗等。其後，經由使已塗布的塗布液乾燥之乾燥步驟，形成所期待的模厚之活性物質層。由此方法形成正及負之電極板。

至於電極板所用的集電體，例如宜為採用鋁銅箔的金屬箔。至於金屬箔之厚度，可採用約 $10\sim 30\mu\text{m}$ 者。又，採用如上述製作的正極及負極之電極板，在製作鋰離子蓄電池之情形，採用溶質之鋰鹽已溶於有機溶劑之非水電解

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

液。至於此時所使用的有機溶劑，有環狀脂類、鏈狀脂類、環狀醚類、鏈狀醚類等，例如環狀酯類有碳酸丙烯酸酯等，又環狀醚類有四氫呋喃等。又鏈狀醚類有 1,2-二甲氧基乙烷等。

又，至於與上述的有機溶劑同時形成非水電解液之溶質的鋰鹽，可採用 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 等無機鋰鹽，及 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ 等的無機鋰鹽等。

其次舉實施例及比較例再具體的說明本發明，

實施例 1

對軟化點 105°C 之減壓瀝青，添加以硼換算計平均粒徑 $14\mu\text{m}$ 之碳化硼 3 重量%，於壓力 $5\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ 、 $17\text{Nm}^3/\text{瀝青 kg}$ 之氮氣冒泡下在 400°C 熱處理 5 小時，光學的等向性組織之含有率為 38 容量%，可得軟化點 365°C 之高軟化點瀝青。由反應器排出此瀝青並予冷卻固化。將此高軟化點瀝青粉碎成平均粒徑 $23\mu\text{m}$ 之微粒子，在空氣氣流中次升溫速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ，由 130°C 升溫至 260°C 並保持 20 分鐘，進行氧化處理。

在氮氣氣圍中，以升溫速度 $50^\circ\text{C}/\text{小時}$ 於 24 小時升溫此微粒子至 800°C 。予以碳化處理後，在連續石墨化爐由在氮氣圍下於 20 小時升溫至 $2,800^\circ\text{C}$ ，保持此溫度 8 小時後，使在 24 小時冷卻至 100°C ，而得本發明之硼取代石墨微粒子。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

此石墨微粒子含有元素硼 2.4 重量%，石墨層間距離(d_{002})為 0.335nm，c 軸方向之結晶格子的大小(Lc)為 41nm，a 軸方向之結晶格子之大小(La)為 77nm 之高結晶硼取代石墨微粒子。又於以 XPS 測定的硼 1s 光譜內存在有歸因 186eV 附近之取代固熔硼引起的 B1s 波峰存在，且由歸因於 188eV 附近之 B_4C 的硼引起的 B1s 波峰之強度比而得的硼之比率，為以 XPS 偵檢的表面層元素之中的 0.92 原子%。又與次 XPS 測定的硼 1S 剛光譜之 190eV 附近的氮鍵結的硼之比率為以 XPS 偵檢的表面層元素之中的 3.10 原子%。再者，以 XPS 測定的碳 1S 光譜之石墨的碳 1S 波峰，在次金 $4f_{7/2}$ 波峰之結合能為 84.0eV 時，在 284.1eV 處存在有波峰。對此等物性質，係與電池測定值同時彙整記載於表 1。

實施例 2

對軟化點 105°C 之減壓瀝青，添加以硼換算計平均粒徑 8/ μm 之碳化硼 2.5 重量%，與實施例 1 進行相同的熱處理，光學的等向性組織之含有率為 73 容量%，可得軟化點 357°C 之高軟化點瀝青，將此高軟化點瀝青粉碎成平均粒徑 18/ μm 之微粒子，進行與實施例 1 相同的氧化處理及碳化處理。其係於連續石墨化爐中在氫氣圍下於 24 小時升溫至 2,400°C，保持此溫度 9 小時後，使由該溫度在 36 小時冷卻至 100°C 為止，而得本發明之硼取代石墨微粒子。此微粒子之各種物性示於表 1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

實施例 3

對軟化點 105°C 之減壓瀝青，在壓力 $5\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ ， $17\text{Nm}^3/\text{kg}$ 之氮氣冒泡下於 400°C 熱處理 2 小時後，降溫處理溫度至 350°C ，以同樣的流量使空氣冒泡並熱處理 1 小時，其結果可得，光學的等向性組織之含有率為 23 容量%，軟化點 273°C 之高軟化點瀝青。另一方面，使硼酸及平均粒徑 5μ 之天然石墨溶解分散於乙醇中至最後所得的硼酸去持天然石墨中之硼含有量成 33 重量%，其後利用簡壓乾燥，使乙醇揮發，而得均勻去持有硼酸之天然石墨的微粒子。對上述高軟化點瀝青混合此微粒子至硼元素成為 5 重量%之比例。

以捏練機混合上述的高軟化點瀝青及擔持有硼酸之天然石墨之混合物後，冷卻固化。粉碎此混合物至成平均粒徑 $18\mu\text{m}$ 之微粒子，進行與實施例 1 相同的氧化處理及碳化處理。其後，在連續石墨化爐中含有 10 容量%之氮氣的氫氣圍下，在 30 小時升溫至 $2,800^{\circ}\text{C}$ 後，保持此溫度 5 小時，使由此溫度在 24 小時冷卻至 100°C ，而得本發明之硼取代石墨微粒子。此微粒子之各種物性示於表 1。

實施例 4

採用實施例 3 之氧化處理前的微粒子，進行與實施例 1 相同的氧化處理及碳化處理。其後於連續石墨化爐中於氫氣圍下於 18 小時升溫至 $2,800^{\circ}\text{C}$ ，保持此溫度 7 小時後，使由此溫度冷卻至 100°C 為止，而得本發明之硼取代石墨微粒子。此微粒子之各種物性示於表 1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明()

實施例 5

對至氧化處理與實施例 1 同法處理的微粉末，添加混合平均粒徑 $3\mu\text{m}$ 之天然石墨至該混合物中的天然石墨之比例成為 5 容量%。對此添加混合物進行與實施例 1 相同的碳化處理及石墨化時，可得粒子不熔著的硼取代石墨微粒子。此微粒子之各種物性示於表 1。

實施例 6

藉由在壓力 $5\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{G}$ ， $17\text{Nm}^3/\text{kg}$ 之氮氣冒泡下於 400°C 5 小時熱處理軟化點 105°C 之減壓瀝青，而得光學的異向性組織之含有率 80 容量%，軟化點 360°C 之高軟化點瀝青。由反應器排出此瀝青並予冷卻固化。將此高軟化點瀝青粉碎成平均粒徑 $23\mu\text{m}$ 之微粒子，在空氣流中以升溫速度 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 由 130°C 升溫至 260°C 並保持 20 分鐘進行氧化處理。

在氮氣氣圍，升溫速度 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 在 24 小時升溫至 800°C 為止，碳化處理此微粒子後在艾奇遜爐中進行石墨化處理而得石墨微粒子。對此石墨微粒子，添加平均粒徑 $16\mu\text{m}$ 之不定形矽至以矽元素換算計成為混合物之全體量之 5 重量%，放入坩鍋內，藉由在氮氣氣流下以 $1,000^\circ\text{C}$ 熱處理可得本發明之含矽之碳質材料。此微粒子之充放電特性試驗結果示於表 2。

實施例 7

對已脫灰處理的平均粒徑 $16\mu\text{m}$ 之天然石墨，添加平均粒徑 $16\mu\text{m}$ 之天然石墨至以矽元素換算成混合物之整體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

量的 8 重量%，放入坩鍋，在空氣氣圍下於 700℃ 進行熱處理，而得本發明之含矽之碳質材料。此微粒子之充放電特性試驗結果示於表 2。

實施例 8

對實施例之已製造的硼取代石墨，添加平均粒徑 14 μm 之單晶矽至以矽元素換算成混合物之整體量的 5 重量%，放入坩鍋，在氮氣氣圍下於 800℃ 進行熱處理，而得本發明之含矽之碳質材料。此微粒子之充放電特性試驗結果示於表 2。

比較例 1

使在軟化點 290℃ 有光學的異向性組織 100% 之中間相瀝青軟化熔融，於其中添加氧化硼以硼元素計 3 重量%後，冷卻固化。將此已冷卻固化的瀝青粉碎成平均粒徑 16 μm 之微粒子，在空氣氣流中以以升溫速度 2℃/min 由 130℃ 升溫至 290℃ 並保持 20 分鐘進行氧化處理。對此微粒子，進行與實施例 1 相同的碳化處理及石墨化處理。而得比較例之碳質粒子。此微粒子之各種物性示於表 1。

比較例 2

除對高軟化點瀝青添加硼酸以硼換算計 10 重量%外，餘與實施例 3 相同的方法，製備平均粒徑 20 μm 之微粒子，對此微粒子進行與實施例 3 相同的碳化處理及石墨化處理而得比較例之碳質微粒子。此微粒子之各種物性示於表 1。

比較例 3

除減緩石墨化時之冷卻速度，以冷卻至 100℃ 為止的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

時間為 120 小時外，餘進行與實施例 1 相同的處理，而得比較例之碳質微粒子。此微粒子之各種物性示於表 1。

比較例 4

除包括在艾奇遜爐石墨化溫度 3,000℃，至冷卻為止的處理時間進行 20 日之處理外，餘與實施例 1 自行相同的處理，而得比較例之碳質微粒子。此微粒子之各種物性示於表 1。若此微粒子依利用 XPS 進行測定時，則所殘存的硼之形態係完全成為 B-N。

比較例 5

對實施例 1 製造的硼取代石墨，添加平均粒徑 14 μm 之單晶矽至以矽元素換算計成為混合物之全體量之 5 重量%，放入坩堝內，在氮氣流下於 1,800℃ 進行熱處理，而得比較例之含矽之碳質材料。此材料之充放電試驗結果示於表 2。

【用作電極材料之評估】

實施例 1 而得的硼取代石墨微粒子，95 重量%及黏結劑 5 重量%（聚四氟乙烯：33 重量%、乙炔黑：66 重量%、界面活性劑：1 重量%）妥善混練，成形成直徑 13mm 之粒錠狀後，將此挾持於鎳網，量以 3.8t/cm² 之壓力壓著，在 150℃ 真空乾燥 5 小時，並製作電極。於此電極及對極上採用鋰箔，使用已溶解過氯酸鋰成 1mol/L 之濃度的碳酸乙烯酯及碳酸二乙烯酯之等莫耳混合溶劑為電解液製作成鋰離子蓄電池。在電流密度 0.1mA/cm² 之定電流充放電下，測定電池之放電容量。實施例 2~5 而得的硼取代石墨

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明()

微粒子，實施例 6~8 而得的含矽之碳質材料，比較例 1~6 而得的碳質微粒子及比較例 5 而得的含矽之碳質材料亦同法進行評估，評估結果示於下述表 1 及表 2。由表 1 及表 2 可知本發明之硼取代石墨微粒子，含矽之碳質材料有不可逆容量小且具高放電容量者。又，在循環特性方面，對硼取代石墨而言，10 次後之特性變化非常小至約 5%，循環特性良好。

表 1-1

特性/ 硼添加 量 石墨	充電 容量 (mAh/g)	放電 容量 (mAh/g)	初期 功率 (%)	放電 容量 第 10 次 (mAh/g)	硼數量 (%)	d_{002} (nm)	Lc (nm)	La (nm)
實施例 1	387	351	90.7	337	2.4	0.335	41	77
實施例 2	391	353	90.3	332	2.1	0.336	37	57
實施例 3	381	344	90.3	330	2.8	0.335	47	82
實施例 4	383	347	90.6	344	2.5	0.335	51	73
實施例 5	385	349	90.6	331	2.2	0.335	49	90
比較例 1	401	331	82.5	311	2.1	0.337	32	50
比較例 2	420	317	75.5	295	8.6	0.335	48	67
比較例 3	410	321	78.3	299	1.7	0.336	35	61
比較例 4	387	297	76.7	276	0.3	0.338	27	38

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明()

表 1-2

特性/硼 添加量 石墨	XPS 固熔 B 波峰	XPS B ₄ C (a t . %)	XPS BN (a t . %)	C1sBE (eV)
實施例 1	有	0.92	3.10	284.1
實施例 2	有	0.38	0.73	284.2
實施例 3	有	1.31	1.32	284.1
實施例 4	有	1.52	0	284.0
實施例 5	有	0.97	1.45	284.1
比較例 1	有	1.12	0.93	284.1
比較例 2	有	1.71	2.22	284.1
比較例 3	有	1.20	10.51	284.2
比較例 4	無	0	13.76	284.3

表 2

特性/硼 添加量 石墨	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	初期功率 (%)	添加矽量 (%)
實施例 6	376	338	90.0	5
實施例 7	485	412	84.9	8
實施例 8	455	403	88.6	5
比較例 5	427	319	74.7	5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

鋰離子蓄電池用材料之製造方法、由該方法而得的材料及電池

摘 要

對已添加混合硼化合物之不熔化碳質材料在碳化後，於不與硼反應之惰性氣圍中立即進行^升溫至石墨化處理溫度為止，石墨化處理後，予以急冷為特徵之與氮鍵結的硼之比率較少的鋰離子蓄電池用硼取代石墨之製造方法、由該方法而得的材料及電池。

英文發明摘要(發明之名稱：)

PRODUCTION PROCESS OF MATERIAL FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERIES, MATERIAL OBTAINED BY THE PROCESS, AND BATTERIES

ABSTRACT

Boron-substituted graphite, which contains N-bonded boron atoms in a small proportion relative to whole substituted boron atoms, is produced by heating a feed fine particulate mixture of an infusibilized carbonaceous material and a boron compound such that the carbonaceous material is carbonized into a carbon structure, raising a temperature of the resulting heated fine particulate mixture promptly to a graphitization treatment temperature in an inert atmosphere unreactive with boron, retaining the graphitization treatment temperature for a time sufficient to allow graphitization of the carbon structure to proceed to a desired extent, and then quickly cooling the resulting graphitized mixture. The boron-substituted graphite is useful as a negative electrode in a lithium-ion secondary battery.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

7. 如申請專利範圍第 1 項之製造方法，對原料微粒子混合物或已加熱的微粒子混合物，添加高結晶石墨之微粉末至成所得的混合物之整體量之 0.5 ~ 30 重量%。
8. 一種含矽之硼取代石墨之製造方法，係對申請專利範圍第 1 項至第 7 項之任一項製造方法而得的硼取代石墨，添加矽或矽化合物以矽元素換算計至成所得的混合物之整體量之 0.1 ~ 30 重量%，並在 350 ~ 1,500°C 進行熱處理。
9. 一種硼取代石墨之製造方法，其特徵在於：由
 - (a) 於碳質材料內添加混合硼化合物並熱處理所得的混合物之步驟(a)及將熱處理物予以粉碎成微粒子步驟(b)，藉由氧化處理微粒子予以不熔化的步驟(c)，及加熱不熔化粒子至前述碳質材料碳化成碳組織之步驟(d)，與將前述已加熱的微粒子進行石墨化處理至前述碳組織石墨化的步驟(e)而成，其中於步驟(a)，碳質材料係軟化點 100 ~ 115°C 之瀝青，對上述瀝青以硼元素換算計以 0.1 ~ 7 重量%之比率添加混合硼化合物，在 420°C 以上進行熱處理所得的混合物至前述瀝青成為含有光學的等向性部分 5 ~ 98 容量%之軟化點 250°C 以上的高軟化點瀝青，
 - 在步驟(b)，以微粒子之平均粒徑設為 50 μm 以下，
 - 在步驟(c)，在氧化處理物成為含有 2 ~ 10 重量%之氧的條件下進行氧化處理，
 - 在步驟(d)，於 600°C ~ 1,200°C 進行加熱，
 - 在步驟(e)，在 100 小時以內升溫已加熱的不熔化微粒

六、申請專利範圍

子至石墨化處理溫度，在 2,200°C 以上進行石墨化處理 1 ~ 12 小時，在石墨化處理後 100 小時以內，將已石墨化的微粒子由石墨化溫度急冷至 100°C 為止而成。

10. 如申請專利範圍第 9 項之製造方法，其中於申請專利範圍第 9 項之步驟(a)中的硼化合物係使均勻附著於高結晶性石墨微粒子之表面上的狀態。

11. 一種鋰離子蓄電池用硼取代石墨，其特徵在於係利用申請專利範圍第 1 項至 7 項及 9 項之任一項所述製造方法予以製造而成，且利用 X 射線繞射之石墨層間距離(d_{002}) 在 0.337nm 以下，C 軸方向之結晶格子的大小(L_c) 在 30nm 以上，a 軸方向之結晶格子的大小(L_a) 在 40nm 以上且 XPS(X 射線光電子分光分析)測定的硼 1s 光譜上存在有歸因於 186eV 附近的取代固熔硼之 B1s 波峰，且由歸因於 188eV 附近出現的 B4C 之硼的 B1s 波峰之強度比而求得的硼之比率，係在以 XPS 偵檢的表面層元素之中的 5 原子% 以下。

12. 如申請專利範圍第 11 項之硼取代石墨，其中與以前述 XPS 測定的硼 1s 光譜處之該波峰係 190eV 附近的氮鍵結的硼之比率在以 XPS 偵檢的表面層元素之中的 10 原子% 以下。

13. 如申請專利範圍第 11 項之硼取代石墨，其中於以 XPS 測定的碳 1s 光譜之石墨的碳 1s 波峰結合能量，於將金 4f_{7/2} 波峰之結合能量設成 84.0eV 時，較 284.3eV 小，且在 282.5eV 附近存在有波峰。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

六、申請專利範圍

14. 如申請專利範圍第 11 至 13 項之任一項之硼取代石墨，其中用作硼元素之存在量係硼取代石墨全體之 0.01 重量% ~5 重量%。
15. 一種矽之硼取代高結晶石墨，其特徵係包含如申請專利範圍第 1 項至第 7 項任一項所述之製造方法而得的硼取代石墨，其中石墨及硼化合物之使用比率，於兩者合計重量中硼化合物以硼元素計在 0.1~7%重量之比，進一步添加矽或矽化合物以矽元素換算計至所的混合物之整體量在 0.1~30 重量%。
16. 一種鋰離子蓄電池用含矽之碳質材料之製造方法，其特徵在於對由碳質材料之石墨化物及／或天然石墨選出的高結晶石墨，添加矽或矽化合物至以矽元素換算計成為混合物之全體量之 0.1~30 重量%。
17. 一種鋰離子蓄電池，其特徵在於該鋰離子蓄電池之負極係包含如申請專利範圍第 11 項至第 13 項中任一項所述之硼取代石墨。
18. 一種鋰離子蓄電池，其特徵在於該鋰離子蓄電池之負極係包含如申請專利範圍第 15 項所述矽之硼取代高結晶石墨。
19. 一種鋰離子蓄電池，其特徵在於該鋰離子蓄電池之負極係含矽之碳質材料，而該碳質材料係選自石墨化物及／或天然石墨之高結晶石墨且其中添加矽或矽化合物至矽元素含量為該混合物全體量之 0.1~30 重量%。

六、申請專利範圍

【申請專利範圍】

1. 一種鋰離子蓄電池用硼取代石墨之製造方法，其特徵在於將硼化合物及不熔化碳質材料間之原料微粒子混合物加熱至該不熔化碳質材料碳化成碳組織，在不與硼反應之惰性氣圍中立即進行升溫如此加熱的微粒子混合物之溫度至石墨化處理溫度，進行前述碳組織之石墨化至所期待的程度為止，保持前述石墨化處理溫度足夠的時間後，將如此已石墨化的微粒子混合物予以急冷至與對已取代的硼原子全体之氮原子鍵結的硼原子之比例較少。
2. 如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中不與硼反應之惰性氣團係由氫、氮、或該等之氣體中含有不引起硼之氮化程度的氣體中之氮、氮或氫而成。
3. 如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中碳質材料係含有光學的等向性部分 5 ~ 98 容量%之高軟化點瀝青。
4. 如申請專利範圍第 3 項之製造方法，係其中原料微粒子混合物係以高軟化點瀝青與高軟化點瀝青為準以硼元素換算計由 0.1 ~ 7 重量%硼化合物而成。
5. 如申請專利範圍第 4 項之製造方法，其中原料微粒子混合物硼化合物係於高結晶石墨微粒子之表面上予以均勻附著的狀態。
6. 如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中石墨化處理溫度在 2,200℃ 以上，係在 100 小時以內升溫加熱至石墨化處理溫度為止之微粒子混合物之溫度，石墨化處理後 100 小時以內，將已石墨化的微粒子混合物由石墨化處理溫度急冷至 100℃ 為止。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線