



(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 I455880 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：101138673

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 19 日

(51)Int. Cl. : C01B31/04 (2006.01)

H01M4/133 (2010.01)

H01M4/1393 (2010.01)

H01M4/583 (2010.01)

(30)優先權：2011/10/21 日本

2011-232290

(71)申請人：昭和電工股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)

日本

(72)發明人：武內正隆 TAKEUCHI, MASATAKA (JP)；上條祐一 KAMIJOU, YUUICHI (JP)；

西村嘉介 NISHIMURA, YOSHIYUKI (JP)；三浦隆介 MIURA, RYUSUKE (JP)；

深井孝行 FUKAI, TAKAYUKI (JP)；外輪千明 SOTOWA, CHIAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200710027A

CN 101321695A

CN 102196994A

審查人員：唐祭

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：1 共 0 頁

(54)名稱

鋰離子電池用電極材料之製造方法

(57)摘要

本發明係提供一種鋰離子電池用電極材料之製造方法，其係石墨化後之碳材料以 X 線繞射法所致(002)面的平均面間隔 d002 為 0.3354nm 以上 0.3450nm 以下之鋰離子電池用電極材料之製造方法，其特徵係包含藉由對使壓縮至密度 1.4g/cm<sup>3</sup> 時的壓密粉體電阻值為 0.4 Ω cm 以下、安息角為 20°以上 50°以下、以雷射繞射法測定之體積基準的粒徑分佈中之 D90 為 120μm 以下的碳材料流入直接電流使其發熱予以石墨化之步驟。

以本發明之方法所得的鋰離子電池用電極材料可用為雜質的混入少、安定性優異之高品質的鋰離子蓄電池用負極材料。

公告本

## 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101138673

※申請日：101年10月19日

一、發明名稱：(中文/英文)

鋰離子電池用電極材料之製造方法

C01B31/04 (2006.01)

※IPC分類：H01M4/33 (2010.01)

H01M4/393 (2010.01)

H01M4/583 (2010.01)

### 二、中文發明摘要：

本發明係提供一種鋰離子電池用電極材料之製造方法，其係石墨化後之碳材料以 X 線繞射法所致 (002) 面的平均面間隔  $d_{002}$  為 0.3354nm 以上 0.3450nm 以下之鋰離子電池用電極材料之製造方法，其特徵係包含藉由對使壓縮至密度  $1.4\text{g}/\text{cm}^3$  時的壓密粉體電阻值為  $0.4\ \Omega\ \text{cm}$  以下、安息角為  $20^\circ$  以上  $50^\circ$  以下、以雷射繞射法測定之體積基準的粒徑分佈中之 D90 為  $120\ \mu\text{m}$  以下的碳材料流入直接電流使其發熱予以石墨化之步驟。

以本發明之方法所得的鋰離子電池用電極材料可用為雜質的混入少、安定性優異之高品質的鋰離子蓄電池用負極材料。

三、英文發明摘要：

(80.88)



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於鋰離子電池用電極材料。

### 【先前技術】

在行動機器的電源方面，鋰離子蓄電池係因其能量密度之大小、循環壽命長等之理由，幾乎已成為主流。行動機器等，其機能日漸多樣化，而使消費電力變大。因此，鋰離子蓄電池被要求要使其能量密度再增加，同時也要求充放電循環特性提昇。又，最近甚至是對電動鑽孔器等之電動工具，或是油電混合汽車用等的高輸出功率、大容量的蓄電池，要求也愈來愈高。此領域過去以來，主要是使用鉛蓄電池、鎳鎘蓄電池、鎳氫蓄電池，但對小型輕量且高能量密度的鋰離子蓄電池期待增高，而欲求大電流負荷特性優異的鋰離子蓄電池。

特別是在電池電動車（BEV）、油電混合電動車（HEV）等之汽車用途中，係以歷經 10 年以上長期間的循環特性與驅動高動力電動機用的大電流負荷特性為主要要求之特性，再者，為了延長續航距離，也要求要有高體積能量密度，相較於移動式用途，實為一困難的課題。

此鋰離子蓄電池，一般而言，係於正極活性物質中可使用鈷酸鋰、錳酸鋰等之金屬氧化物或此等之複合氧化物、於電解液中可使用鋰鹽、於負極活性物質中可使用石墨等之碳質材料。

負極活性物質中可使用的石墨方面，係有天然石墨與人造石墨。

天然石墨一般較為便宜，因高結晶性而有高容量的優點。但因形狀呈鱗片狀，在與黏合劑一起成為糊劑並將其塗佈於集電體時，天然石墨會配向在一個方向。以如此的電極充電時，電極僅在一個方向膨脹，且會使電流特性或循環壽命等作為電極之性能降低。雖有將天然石墨造粒成球狀之球狀化天然石墨被提案，但球狀化的天然石墨會因電極製作時的加壓而潰散、配向。又，高結晶性的缺點方面，乃因天然石墨之表面活性高，而在初次充電時會產生大量的氣體，初期效率低，因此，甚至會導致循環壽命惡化。為了解決此等問題，在日本專利第 3534391 號公報（美國專利第 6632569 號說明書；專利文獻 1）等中，乃提案有於加工成球狀的天然石墨之表面，塗佈人造碳之方法。但是，以本方法所製作的材料雖可因應移動式用途等要求的高容量、低電流、中循環特性等，但是要滿足上述般的大型電池之大電流、長期循環特性等要求，仍非常地困難。又，天然石墨因鐵等之金屬雜質多，而在品質安定性之面上也會有問題。

人造石墨方面，可舉出日本特開平 4-190555 號公報（專利文獻 2）等中所記載的中間相碳小球體（mesocarbon microbead）之石墨化品。此乃平衡非常佳的負極材料，雖可實現高容量、大電流之電池，但因電極粉彼此的導電性接點容易惡化等，要達成大型電池所要求

之歷經長期的循環特性，也相當困難。

人造石墨方面，係有將石油、煤炭瀝青、焦炭等經石墨化處理者，可比較便宜地取得。但是，結晶性佳的針狀焦炭會成鱗片狀而容易配向。為了解決此問題，乃提出有日本專利第 3361510 號公報（歐洲專利第 0918040 號說明書；專利文獻 3）等所記載之方法以為成果。此方法除了使用人造石墨原料之微粉外，亦可使用天然石墨等之微粉，而至今的小型鋰離子蓄電池用石墨方面，乃為高容量而具有優異的特性。但是，為了滿足汽車用途所要求的特性，在使用量增加的生產性之提昇、製造成本的降低、雜質管理、循環特性、保存特性之提昇等也是必須的。

鋰離子蓄電池的負極中使用的人造石墨系材料之製造步驟中，在將未石墨化物之碳原料粉體予以石墨化的方法方面，例如，已知有如下述之方法。

（1）將碳原料粉體填充至石墨製坩鍋後以艾其遜爐進行石墨化（日本專利第 3838618 號公報（美國專利第 6783747 號說明書）；專利文獻 4）。

（2）使用瀝青或聚合物等之黏合劑將碳原料粉體成形為一定形，以艾其遜爐進行石墨化，其後，將成形體破碎（專利文獻 3）。

（3）將碳原料粉體置入石墨材的容器中，藉由作為熱源的加熱器進行加熱而予以石墨化。

（4）使碳原料粉體或其成形體在經加熱器加熱的空間之中移動。



〔 先前技術文獻 〕

〔 專利文獻 〕

〔 專利文獻 1 〕 日本專利第 3534391 號公報（美國專利第 6632569 號說明書）

〔 專利文獻 2 〕 日本特開平 4-190555 號公報

〔 專利文獻 3 〕 日本專利第 3361510 號公報（歐洲專利第 0918040 號說明書）

〔 專利文獻 4 〕 日本專利第 3838618 號公報（美國專利第 6783747 號說明書）

### 【 發明內容 】

〔 發明所欲解決之課題 〕

汽車等所使用的大型鋰離子蓄電池被期待會有大發展。因此，其負極中使用的石墨材料方面，也必須要求伴隨使用量增加之生產性的提昇或製造成本的降低、雜質管理、品質管理、循環特性、保存特性的提昇等。

但是，如前述（1）～（4）中所示之以往鋰離子電池用負極所為的人造石墨之石墨化方法中，卻有以下的問題存在。

（a）由石墨材料所成的坩鍋等之容器的消耗、來自坩鍋之雜質的混入。

（b）來自艾其遜爐的填充粉焦炭之浸污所致的污染。

（c）艾其遜方式的情況時，因摻合填充粉焦炭等製品以外的材料來進行熱處理，導致生產性降低。

(d) 成形體的情況時，係石墨化後破碎時雜質的混入、粉體表面的劣化。

(e) 使用加熱器的情況時，除了加熱器構件消耗之外，要達到 3000℃ 以上的高溫非常困難。

(f) 使用加熱器的情況時，因惰性氣體之使用而導致成本增加。

因此，本發明之課題在於提供一種可以生產性佳並低成本地製造雜質混入少、安定性優異的高品質鋰離子蓄電池用負極所需的石墨材料。

[ 解決課題之手段 ]

本發明係關於下述〔1〕～〔14〕之鋰離子電池用電極材料之製造方法。

〔1〕一種鋰離子電池用電極材料之製造方法，其特徵係含有藉由對碳材料流入直接電流而使其發熱予以石墨化之步驟，石墨化前的碳材料 1 係壓縮成密度  $1.4\text{g}/\text{cm}^3$  時的壓密粉體電阻值為  $0.4\ \Omega\ \text{cm}$  以下、安息角為  $20^\circ$  以上  $50^\circ$  以下、以雷射繞射法測定之體積基準的粒徑分佈中之  $D_{90}$  為  $120\ \mu\text{m}$  以下，石墨化後之碳材料 2 以 X 線繞射法所致 (002) 面的平均面間隔  $d_{002}$  為  $0.3354\text{nm}$  以上  $0.3450\text{nm}$  以下。

〔2〕如前述 1 之鋰離子電池用電極材料之製造方法，其中，(將前述石墨化後之碳材料 2 壓縮成密度  $1.4\text{g}/\text{cm}^3$  時的壓密粉體電阻) / (將前述石墨化前的碳材料 1 壓縮

成密度  $1.4\text{g}/\text{cm}^3$  時的壓密粉體電阻)  $\leq 0.5$ 。

〔3〕如前述 1 或 2 之鋰離子電池用電極材料之製造方法，其中，前述石墨化前的碳材料 1 以雷射繞射法測定之體積基準的粒徑分佈中之 D50 為  $30\mu\text{m}$  以下。

〔4〕如前述 1~3 中任 1 項之鋰離子電池用電極材料之製造方法，其中，前述石墨化前的碳材料 1 之安息角為  $30^\circ$  以上  $50^\circ$  以下，由鬆弛體密度與固密體密度所算出的壓縮率  $((\text{固密體密度} - \text{鬆弛體密度}) \times 100 / \text{鬆弛體密度})$  為 20% 以上 50% 以下。

〔5〕如前述 1~4 中任 1 項之鋰離子電池用電極材料之製造方法，其中，前述石墨化前的碳材料 1 係將有機系碳原料在  $800^\circ\text{C}$  以上  $1500^\circ\text{C}$  以下進行熱處理所成者。

〔6〕如前述 5 之鋰離子電池用電極材料之製造方法，其中，於前述熱處理之前係進行前述有機系碳原料之粉碎處理。

〔7〕如前述 5 或 6 之鋰離子電池用電極材料之製造方法，其中，前述有機系碳材料，在惰性氛圍下自  $300^\circ\text{C}$  加熱至  $1200^\circ\text{C}$  為止時，此溫度領域中的加熱減量分為 5 質量% 以上 20 質量% 以下。

〔8〕如前述 5~7 中任 1 項之鋰離子電池用電極材料之製造方法，其中，前述有機系碳原料中的硫分為 2 質量% 以下。

〔9〕如前述 5~8 中任 1 項之鋰離子電池用電極材料之製造方法，其中，前述有機系碳原料係由石油瀝青、煤炭瀝

青、煤炭焦炭、石油焦炭及此等之混合物所選出的 1 種以上。

〔10〕如前述 1~9 中任 1 項之鋰離子電池用電極材料之製造方法，其中，前述石墨化前的碳材料 1 係含 10~100,000 質量 ppm 之硼系化合物及／或矽系化合物。

〔11〕如前述 1 之鋰離子電池用電極材料之製造方法，其係於石墨化之步驟中，使用陶瓷煉瓦製、上方開口之直方體狀的爐體。

〔12〕如前述 11 之鋰離子電池用電極材料之製造方法，其中，前述爐體從開口部方向看，其長邊方向之長度係短邊方向之長度的 2 倍以上。

〔13〕如前述 11 或 12 之鋰離子電池用電極材料之製造方法，其係使通電用之電極配置於前述爐體之長邊方向的兩端面內側。

〔14〕如前述 11~13 中任 1 項之鋰離子電池用電極材料之製造方法，其係於與空氣接觸的面設有阻隔氧之層。

〔發明的效果〕

根據本發明之方法，係可生產性佳並以低成本製造雜質混入少、安定性優異之可於高品質的鋰離子電池用電極材料中使用的石墨材料。

【實施方式】

〔用以實施發明之形態〕

以下，詳細地說明本發明。

## 1. 用於鋰離子電池用電極材料之石墨材料之製造方法

### (1) 石墨化前的碳材料 1 之物性、製法

本發明係將碳材料 1 (碳粉體) 予以石墨化而製造石墨材料。

碳材料的原料方面，並無特別限制，較佳可使用在惰性氛圍下自 300℃ 加熱至 1200℃ 為止時，此溫度領域中之加熱減量分為 5 質量%以上 20 質量%以下的有機系碳原料。加熱減量分若小於 5 質量%，則石墨化後的粒子形狀易成板狀。又，因粉碎面 (邊緣部分) 容易露出且比表面積變大之故，用為負極時，與電解液所產生的副反應會變多。相反的，若超過 20 質量%，則石墨化後之粒子彼此的連結會變多，對產率有影響。藉由使有機系碳原料的加熱減量分位於上述範圍，係可使所得石墨材料之表面安定化、用為負極時與電解液的副反應減少。此理由係可考量為，因以 300~1200℃ 之加熱而揮發的成分，露出的邊緣部分之結晶係藉由炭化後石墨化予以再構成而被安定化，且粒子表面也變平滑所致。

前述加熱減量分，係以昇溫速度 10℃ / 分、使用差示熱-熱重量同時測定 (TG-DTA) 用的市售裝置來測定。實施例中係使用 Seiko Instruments 公司製 TGDTAw6300，且正確地測取測定樣本約 15mg，置於白金製盤上而裝設到裝置，以 200ml / 分流入氫氣，以 10℃ / 分從 300℃ 昇溫

至 1200°C 為止來進行測定。使用將和光純藥製  $\alpha$  氧化鋁以 1500°C 預先處理 3 小時且去除揮發分者作為參考。

具有如此加熱減量分之有機系碳原料，例如，以由石油瀝青、煤炭瀝青、煤炭焦炭、石油焦炭及此等之混合物選出者為佳。其中，以石油焦炭更佳，而石油焦炭之中更以生焦炭為佳。生焦炭係因結晶未發達而於粉碎時會成球狀，比表面積容易變小。又，有機系碳原料係以非針狀者為佳、又以未進行加熱處理之非針狀焦炭者特別佳。

石油焦炭，係藉由石油或瀝青油的裂解或分解蒸餾所得之黑色、多孔質的固形殘留物。石油焦炭中，依焦化的方法，而有流體焦炭（fluid coke）與延遲焦化焦炭（delayed coke）。但是，流體焦炭為粉狀，僅為被使用於製油所的自己燃料之程度，沒什麼用途，一般稱為石油焦炭的是指延遲焦化焦炭。延遲焦化焦炭中，有生焦炭（raw coke）與煨燒焦炭（calcined coke）。生焦炭是直接從焦化裝置所採取的焦炭，而煨燒焦炭則是將此再進一步經燒成而去除揮發分者。生焦炭因引發粉塵爆炸的可能性高，為了得到微粒子狀的石油焦炭，乃將生焦炭經煨燒來去除揮發分之後予以粉碎。又，以往，電極等中一般所使用的即為煨燒焦炭。生焦炭因較煤炭焦炭的灰分更少，僅停留在碳化物（carbide）工業的碳材、鑄物用焦炭、合金鐵用焦炭等用途中的使用。

有機系碳原料中的硫以少者為佳。硫會於石墨化步驟時揮發，並有會使碳材料突沸、損壞石墨化後之表面的不

良影響。有機系碳原料中的硫分係以 3 質量%以下為佳、2 質量%以下又更佳。

稱量硫的量為試料數十 mg 於專用容器中，藉由高周波加熱（助燃劑方面有 W1.5g、及 Sn0.2g）分解後，使用鋼鐵用碳標準試料，以碳硫同時測定裝置（堀場製作所製 EMIA-920V）來測定。

有機系碳原料係以 30 ~ 100 °C 的平均熱膨脹係數（CTE）為  $4.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  以上  $6.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  以下者佳。碳原料的 CTE 係可以例如後述之方法測定。首先，將碳原料 500g 以振動粉碎機粉碎至 28 網目以下。將此試料過篩區分，以 28 ~ 60 網目 60g、60 ~ 200 網目 32g、200 網目以下 8g 之比例混合，使全量為 100g。將此摻合試料 100g 置入不鏽鋼容器中，加入黏合劑瀝青 25g，以 125 °C 之油浴加熱 20 分鐘並均一地混合。將該混合物冷卻，以振動粉碎機粉碎，使全量為 28 網目以下。將該試料 30g 置入 125 °C 之加壓成形機中，以表壓  $450 \text{ kg} / \text{cm}^2$  加壓 5 分鐘，進行成形。將成形品置入磁性坩鍋中，以燒成爐從室溫至 1000 °C 為止 5 小時予以昇溫，在 1000 °C 保持 1 小時後予以冷卻。此燒成品以精密切割機切成  $4.3 \times 4.3 \times 20.0 \text{ mm}$ ，得到測試片。將本測試片以 TMA（熱機械分析裝置）例如 SEIKO 電子製 TMA / SS 350 等進行 30 ~ 100 °C 之熱膨脹測定，算出 CTE。

石墨化前的碳材料 1，例如，可藉由將前述的有機系碳原料粉碎成目的粒度後，予以處理使所得粉體之電阻降

低至某個程度而得。

粉碎有機系碳原料之方法並無特別限制，例如，可使用公知的噴射流粉碎機、鎚碎機、輥磨機、針磨機、振動粉碎機等來粉碎。粉碎盡可能以在熱歷程低狀態下進行為佳。因粉碎而賦予熱時，前述於  $300^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$  揮發的成分會揮發，石墨材料之表面安定化，用為負極的情況下，恐會有無法獲得降低與電解液的副反應之效果。

粉碎後，會使粉體之電阻下降。石墨化前的碳材料 1，因於石墨化時直接將電流流入碳材料之故，以電阻低者為佳。具體而言，其係使壓縮至密度  $1.4\text{g}/\text{cm}^3$  時的壓密粉體電阻值為  $0.4\ \Omega\ \text{cm}$  以下。使粉體電阻下降之方法並無特別限定，較佳為以  $800^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$  之低溫熱處理來提昇炭化度。較佳的熱處理溫度，雖視所用之有機系碳原料的種類或後續步驟之石墨化條件而異，但一般為  $900 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 。從生產性之觀點來看，雖希望盡可能使熱處理的溫度降低，但若過低，電阻無法充分地下降。

藉由低溫熱處理，碳材料的硬度也會增加。因此，從粉碎方式的自由度或生產性之觀點來看，係以先進行粉碎者較佳。

石墨化前的碳材料 1，在以雷射繞射法測定之體積基準的粒徑分佈中，D90 係以  $120\ \mu\text{m}$  以下為佳、更佳係 D90 為  $80\ \mu\text{m}$  以下、再更佳係 D90 為  $70\ \mu\text{m}$  以下。D90 過大的話，會有無法因應電極薄膜化、加壓電極密度難以提昇、電流負荷特性低等之問題。



以使 D50 (平均粒度) 為  $30\mu\text{m}$  以下來進行分級者為佳、更佳為分級成  $4\mu\text{m}$  以上  $25\mu\text{m}$  以下。平均粒度大的話，雖然會有與電解液的安定性增加、容易塗佈等利基，但相反地高電流特性會變差而使電極密度難以提昇。相反的，平均粒度小的話，則在充放電時容易發生副反應。

粉體之粒度係可以雷射繞射之繞射式粒度分佈測定裝置 (CILAS) 來測定。

石墨化前的碳材料 1 之長寬比 (長軸之長度 / 短軸之長度)，係以 6 以下者為佳、1 以上 5 以下更佳。長寬比若過大，則石墨化時的電流分佈控制易變難，又用作為電池的負極時，在塗佈性或安定性面上不具利基。長寬比可由光學顯微鏡影像求得。亦可簡易地使用 Sysmex 製之 FPIA3000，以影像解析來測定。

石墨化前的碳材料 1 之安息角，係以  $20^\circ$  以上  $50^\circ$  以下為佳。安息角若小於  $20^\circ$ ，則因碳材料 1 之流動性變高之故，會在往爐體的填充中飛散，而有通電中粉體噴出的情況。安息角若超過  $50^\circ$ ，因碳材料 1 之流動性降低之故，爐體內的填充性變低而生產性降低，爐全體之通電電阻會有極端上昇的情況。又更佳的安息角係下限為  $30^\circ$ 、上限為  $45^\circ$ 。

安息角係可使用 Tap Denser 來測定。具體而言，係可使用 SEISHIN 企業製 KYT-4000，將 50g 的測定用樣本從裝置上部的專用投入口使其自由掉落，而使其於附屬的桌上堆積成三角錐型，接著，以分度器測定前述桌與三角錐

的站立角度，令該角度為安息角。

石墨化前的碳材料 1 係以由鬆弛體密度（0 次輕敲）與固密體密度（敲緊密度）所算出的壓縮率（（固密體密度 - 鬆弛體密度） $\times 100$  / 鬆弛體密度）為 20 ~ 50% 者佳。若於此範圍，在製作與黏合劑及溶劑混煉的電極漿劑時，可得具有良好的流動性且容易朝集電體上進行塗佈之電極漿劑。

鬆弛體密度，係從高度 20cm 處使試料 100g 掉落至量筒中，不加以振動來測定體積與質量所得的密度。又，固密體密度（敲緊密度），係測定使用 Quantachrome 製 Autotap 進行 400 次輕敲後之 100g 的粉之體積與質量所得的密度。

此等雖是依據 ASTM B527 及 JIS K5101-12-2 之測定方法，但敲緊密度測定中之 Autotap 的掉落高度為 5mm。

## （2）石墨化

石墨化乃是藉由直接將電流流入上述的碳材料 1 而使其發熱來進行。

直接將電流流入碳材料的方法方面，例如，可使用陶瓷煉瓦製、上方開口之直方體狀的爐體來進行。此爐體係從開口部方向看，使長邊方向之長度為短邊方向之長度的 2 倍左右或以上，且於前述長邊方向的兩端面內側配置通電用之電極。於此爐中置入碳材料，藉由通電所致發熱來進行石墨化。

因藉由採用如此的爐體構造而得以對碳材料均一地施加熱之故，而有石墨化時不發生凝聚的優點。又，從溫度分佈均一、不具雜質揮發之捕集部分等理由，而可得雜質少的石墨材料。

石墨化處理，係以在碳材料難以氧化的氛圍下進行為佳。可舉例如，在氮等之惰性氣體氛圍下進行熱處理之方法，或於與空氣接觸的面設有阻隔氧之層的方法。阻隔層方面，可舉例如，另外設置碳板或碳粉體層等，來消費氧的方法等。

石墨化處理溫度的下限，通常為  $2000^{\circ}\text{C}$ 、較佳為  $2500^{\circ}\text{C}$ 、更佳為  $2900^{\circ}\text{C}$ 、最佳為  $3000^{\circ}\text{C}$ 。石墨化處理溫度的上限並無特別限定，但從容易獲得高放電容量之觀點來看，較佳為  $3200^{\circ}\text{C}$ 。

石墨化中，為了提昇石墨化的熱處理效率、生產性，係可添加如  $\text{B}_4\text{C}$  等之硼化合物或  $\text{SiC}$  等之矽化合物般的石墨化輔助觸媒。摻合量係以碳材料中  $10 \sim 100000$  質量 ppm 為佳。

石墨化係以成石墨化後之碳材料 2 依 X 線繞射法所致 (002) 面的平均面間隔  $d_{002}$  為  $0.3354\text{nm}$  以上  $0.3450\text{nm}$  以下的範圍而予以進行。較佳為成  $d_{002}$  為  $0.3360\text{nm}$  以上  $0.3370\text{nm}$  以下而予以進行。 $d_{002}$  可藉由習知的方法使用粉末 X 線繞射 (XRD) 法來測定 (參考野田稻吉、稻垣道夫，日本學術振興會，第 117 委員會資料，117-71-A-1 (1963)、稻垣道夫他，日本學術振興會，第 117 委員會

資料，117-121-C-5（1972）、稻垣道夫，「碳」，1963，No.36，25-34頁）。

又，石墨化係以（將石墨化後之碳材料 2 壓縮成密度  $1.4\text{g}/\text{cm}^3$  時的壓密粉體電阻）／（將石墨化前的碳材料 1 壓縮成密度  $1.4\text{g}/\text{cm}^3$  時的壓密粉體電阻） $\leq 0.5$  來進行為佳。藉由如此地進行石墨化，而可從通電開始初期即得均一的電流分佈，並可以均一的溫度分佈進行石墨化。此範圍可藉由有機系碳原料或是碳材料 1 的選定或石墨化條件的選擇來調整。

## 2. 用於鋰離子電池用電極材料之石墨材料

將前述碳材料石墨化所成的石墨材料（石墨化後之碳材料）係以拉曼分光光譜所測定位於  $1360\text{cm}^{-1}$  之附近的波峰強度（ $I_D$ ）與位於  $1580\text{cm}^{-1}$  之附近的波峰強度（ $I_G$ ）之強度比  $I_D/I_G$ （R 值）為 0.01 以上 0.2 以下者佳。R 值若較 0.2 大，則表面會露出較多活性高的邊緣部分，於充放電時副反應多變得容易發生。另一方面，若小於 0.01，則鋰的出入障壁會變高，電流負荷特性容易降低。雷射拉曼 R 值，係使用日本分光製 NRS3100，以激發波長  $532\text{nm}$ 、入射間隙幅度  $200\mu\text{m}$ 、曝光時間 15 秒、積算 2 次、繞射格子  $600\text{本}/\text{mm}$  的條件進行測定。

石墨材料係以  $30^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$  的平均熱膨脹係數（CTE）為  $4.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  以上  $5.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  以下者佳。熱膨脹係數被用作為表示焦炭之針狀性的指標之一。CTE 較

$4.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  更小者，雖因石墨的結晶性高而放電容量會變大，但粒子形狀易成板狀。另一方面，CTE 若大於  $5.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ，雖長寬比會變小，但因石墨結晶未發達而放電容量會變低。石墨材料的 CTE 係與碳原料的 CTE 同樣地進行測定。

石墨材料，係以 X 線繞射法所致 (002) 面的平均面間隔  $d_{002}$  為  $0.3354\text{nm}$  以上  $0.3450\text{nm}$  以下者為佳、 $0.3362\text{nm}$  以上  $0.3370\text{nm}$  以下者更佳。石墨材料的  $d_{002}$  係以與前述同樣的方法來測定。

石墨材料係長寬比 (長軸之長度 / 短軸之長度) 為 6 以下者、特別是以 1 以上 5 以下者佳。長寬比可由光學顯微鏡影像求得。亦可簡易地使用 Sysmex 製之 FPIA3000，以影像解析來測定。

石墨材料係比表面積 (BET 法) 為  $6\text{m}^2 / \text{g}$  以下者、特別以  $1.0\text{m}^2 / \text{g}$  以上  $5.0\text{m}^2 / \text{g}$  以下者佳。雖也視粒度而異，但比表面積若超過  $6\text{m}^2 / \text{g}$ ，則粒子之表面活性會變高，且會因電解液的分解等，而成庫倫效率或循環壽命降低、高溫保存性惡化的主要原因。

石墨材料係因對粉體直接通電而予以石墨化所得者，乃較以迄今的石墨化法所得的石墨材料為可更加控制表面的氧化之適度被氧化的狀態。藉此，表面可安定化，且與電解液之副反應受到抑制。

氧化的程度方面，於以使用  $7940\text{eV}$  的硬 X 線之 HAX-PES 測定所得的  $\text{O}_{1s}$  之波峰強度中，從粒子之表面向

深度方向 40nm 為止之間的氧量  $a$  (質量%) 係以  $0.010 \leq a \leq 0.04$  者為佳、 $0.010 \leq a \leq 0.03$  又更佳。氧量  $a$  若過多，則石墨材料中存在的石墨結晶之導電性降低顯著，電阻成分增高的結果，會阻礙充放電反應，會有導致容量降低、大電流特性降低的情況。

石墨材料係以鬆弛體密度 (0 次輕敲) 為  $0.7 \text{g/cm}^3$  以上且經 400 次輕敲後的固密體密度 (敲緊密度) 為  $1.0 \text{g/cm}^3$  以上  $1.35 \text{g/cm}^3$  以下者佳。藉由鬆弛體密度為  $0.7 \text{g/cm}^3$  以上，係可更加提高朝電極塗佈時加壓前的電極密度。藉由此值，可預測能否以輥壓一次而得到充分的電極密度。又，藉由使固密體密度 (敲緊密度) 位於上述範圍內，而可充分提高加壓時到達的電極密度。

此等係以與前述同樣的方法來測定。

石墨材料，在以雷射繞射法測定之體積基準的粒徑分佈中，平均粒度 (D50) 係以  $4 \mu\text{m}$  以上  $25 \mu\text{m}$  以下者佳。

石墨材料的鐵含量係以 0~30 質量 ppm 為佳。藉由使鐵含量在此範圍，可防止成為電池時的微小短路，並圖安全性之提昇、電池製品產率之提昇。鐵含量多時，成為電池時，微小短路發生的可能性會變高，並會發生安全性降低或電池製品產率降低的情況。

鐵含量 (殘鐵量) 的測定，係以秤取試料 50~100mg，加入硫酸後，藉由加熱而分解，放冷後加入硝酸，進行加熱分解，並重複此直到溶液呈透明為止，將所得的液體定容至 50ml，再稀釋成 10 倍後藉由 ICP 質量分

析來測定。

### 3. 用於鋰離子電池用電極的漿劑

漿劑係含前述石墨材料與黏合劑。

漿劑乃藉由混煉石墨材料與黏合劑所得。混煉方面，可使用帶式混合機、螺槳型攪拌機、高速混合造粒機、羅迪給混煉機（Lodige mixer）、行星式混煉機、萬能混煉機等之公知的裝置。電極用糊劑可成形為薄片狀、團粒（pellet）狀等的形狀。

黏合劑方面，可舉出聚氟化亞乙烯或聚四氟乙烯等之氟系聚合物、SBR（苯乙烯丁二烯橡膠）等之橡膠系等公知者。黏合劑的使用量，相對於石墨材料 100 質量份，以 0.5~20 質量份為佳、1~20 質量份又更佳。

漿劑，在導電輔助劑方面，亦可含乙炔黑或科琴黑等之碳黑、氣相法碳纖維等之奈米碳纖、奈米碳管、石墨微粉等之導電性碳。前述導電輔助劑之摻含量並無特別限定，但相對於石墨材料 100 質量份，係以 0.5~30 質量份為佳。

混煉時可使用溶媒。溶媒方面，可舉出適合各種黏合劑之公知者，例如氟系聚合物係有甲苯、N-甲基吡咯啉酮等；SBR 係有水等；其他可舉出二甲基甲醯胺、異丙醇等。使用水作為溶媒之黏合劑的情況，係以併用增黏劑者為佳。溶媒的量可調整以使其成為容易塗佈於集電體之黏度。

#### 4. 鋰離子電池用電極

鋰離子電池用電極係將前述漿劑成形所成。電極，可藉由例如將前述漿劑塗佈於集電體上，予以乾燥、加壓成形所得。

集電體方面，可舉例如鋁、鎳、銅、不鏽鋼等之箔、網等。漿劑的塗佈厚度，通常為  $20 \sim 150 \mu\text{m}$ 。塗佈厚度若過大，會有無法將電極收容於經規格化之電池容器的情況。漿劑的塗佈方法並無特別限制，可舉例如以刮刀或棍塗佈等塗佈後，以輥壓等成形之方法等。

加壓成形法方面，可舉出滾筒加壓、壓模加壓等之成形法。加壓成形時的壓力係以  $1 \sim 3 \text{t} / \text{cm}^2$  左右為佳。電極的電極密度變得愈高，單位體積之電池容量通常也會變大，但若使電極密度過高，則循環特性通常會降低。若使用前述漿劑，則因即使提高電極密度其循環特性降低卻小，故可獲得高電極密度的電極。使用前述漿劑所得之電極的電極密度為  $1.2 \sim 1.9 \text{g} / \text{cm}^3$ 。

#### 5. 鋰離子蓄電池

鋰離子蓄電池乃具有使正極與負極浸漬於電解液或電解質之中的構造。上述的電極係可使用於鋰離子蓄電池的負極。

鋰離子蓄電池的正極中，正極活性物質方面，通常可使用含鋰之過渡金屬氧化物，較佳為主要含有由 Ti、V、



Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo 及 W 選出的至少 1 種過渡金屬元素與鋰之氧化物，可使用鋰與過渡金屬元素的莫耳比為 0.3~2.2 之化合物，更佳為主要含有由 V、Cr、Mn、Fe、Co 及 Ni 選出的至少 1 種過渡金屬元素與鋰之氧化物，可使用鋰與過渡金屬的莫耳比為 0.3~2.2 之化合物。此外，相對於主要存在的過渡金屬，係可以小於 30 莫耳%之範圍而含有 Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、B 等。上述正極活性物質之中，係以使用具有一般式  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (M 係 Co、Ni、Fe、Mn 的至少 1 種、 $x = 0 \sim 1.2$ ) 或  $\text{Li}_y\text{N}_2\text{O}_4$  (N 至少包含 Mn;  $y = 0 \sim 2$ ) 所示之尖晶石構造的材料之至少 1 種者為佳。

再者，正極活性物質係以使用含  $\text{Li}_y\text{M}_a\text{D}_{1-a}\text{O}_2$  (M 係 Co、Ni、Fe、Mn 的至少 1 種、D 係 Co、Ni、Fe、Mn、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Sr、B、P 之中的 M 以外之至少 1 種、 $y = 0 \sim 1.2$ 、 $a = 0.5 \sim 1$ ) 之材料、或具有以  $\text{Li}_z(\text{N}_b\text{E}_{1-b})_2\text{O}_4$  (N 係 Mn、E 係 Co、Ni、Fe、Mn、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Sr、B、P 的至少 1 種、 $b = 1 \sim 0.2$ 、 $z = 0 \sim 2$ ) 所示之尖晶石構造的材料之至少 1 種者特別佳。

具體而言，可舉出  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$  (在此  $x = 0.02 \sim 1.2$ 、 $a = 0.1 \sim 0.9$ 、 $b = 0.8 \sim 0.98$ 、 $c = 1.6 \sim 1.96$ 、 $z = 2.01 \sim 2.3$ )。最佳含鋰之過渡

金屬氧化物方面，可舉出  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_z$  ( $x = 0.02 \sim 1.2$ 、 $a = 0.1 \sim 0.9$ 、 $b = 0.9 \sim 0.98$ 、 $z = 2.01 \sim 2.3$ )。此外， $x$  的值係充放電開始前的值，會因充放電而增減。

正極活性物質的平均粒子大小雖無特別限定，但以  $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$  為佳。 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$  的粒子之體積係以 95% 以上者佳。粒徑  $3 \mu\text{m}$  以下的粒子群所佔體積係全體積的 18% 以下，且  $15 \mu\text{m}$  以上  $25 \mu\text{m}$  以下的粒子群所佔體積係以全體積的 18% 以下者更佳。比表面積並無特別限定，以 BET 法計  $0.01 \sim 50 \text{m}^2/\text{g}$  為佳、特別以  $0.2 \text{m}^2/\text{g} \sim 1 \text{m}^2/\text{g}$  為佳。又將正極活性物質 5g 溶解於蒸餾水 100ml 時，其上清液的 pH 方面，係以 7 以上 12 以下為佳。

鋰蓄電池中係於正極與負極之間設有隔膜。隔膜方面，可舉例如以聚乙炔、聚丙烯等之聚烯烴為主成分的不織布、織物、微孔薄膜或組合該等而成者等。

構成鋰蓄電池之電解液及電解質方面，係可使用公知的有機電解液、無機固體電解質、高分子固體電解質。從導電性之觀點來看，係以有機電解液為佳。

有機電解液的溶媒方面，可舉出二乙基醚、二丁基醚、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單丁基醚、二乙二醇二甲基醚、乙二醇苯基醚等之醚；甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-乙基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、

N-乙基乙醯胺、N,N-二乙基乙醯胺、N,N-二甲基丙酮醯胺、六甲基磷醯胺等之醯胺；二甲基亞砷、環丁砷等之含硫化合物；甲基乙基酮、甲基異丁基酮等之二烷基酮；乙烯氧化物、丙烯氧化物、四氫呋喃、2-甲氧基四氫呋喃、1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二環氧乙烷等之環狀醚；乙烯碳酸酯、丙烯碳酸酯等之碳酸酯； $\gamma$ -丁內酯；N-甲基吡咯啉酮；乙腈、硝基甲烷等為佳。再者，較佳為乙烯碳酸酯、丁烯碳酸酯、二乙基碳酸酯、二甲基碳酸酯、丙烯碳酸酯、伸乙烯基碳酸酯、 $\gamma$ -丁內酯等之酯類、二環氧乙烷、二乙基醚、二乙氧基乙烷等之醚類、二甲基亞砷、乙腈、四氫呋喃等，特別佳可使用乙烯碳酸酯、丙烯碳酸酯等之碳酸酯系非水溶媒。此等之溶媒可單獨使用或混合 2 種以上使用。

此等之溶媒的溶質（電解質）中，係可使用鋰鹽。一般所知的鋰鹽中，有  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  等。

高分子固體電解質方面，可舉出聚環氧乙烯衍生物及含該衍生物之聚合物、聚環氧丙烷衍生物及含該衍生物之聚合物、磷酸酯聚合物、聚碳酸酯衍生物及含該衍生物之聚合物等。

此外，上述以外之電池構成上必要構件的選擇上，並不受任何的限制。

## 〔實施例〕

以下，乃就本發明顯示代表例，以進一步具體地說明。此外，此等僅為說明用的例示，本發明並不受此等任何的限制。

實施例及比較例中，d002 等係以於「用以實施發明之形態」中詳述的方法來測定。又，其他物性之測定方法係如下述。

## (1) 於 300°C ~ 1200°C 之加熱減量

使用差示熱-熱重量同時測定裝置 (Seiko Instruments 公司製 TGD TA w6300)，正確量取測定樣本約 15mg，置於白金製盤上裝入裝置中，以 200ml/分流入氬氣，以昇溫速度 10°C/分進行昇溫，來測定 300°C ~ 1200°C 之範圍中的質量變化。使用將和光純藥製  $\alpha$  氧化鋁於 1500°C 預先處理 3 小時並去除揮發分者作為參考。

## (2) 平均熱膨脹係數 (CTE)

將試料 500g 以振動粉碎機粉碎成 28 網目以下。將此試料過篩區分，以 28~60 網目 60g、60~200 網目 32g、200 網目以下 8g 之比例混合，使全量為 100g。將此摻合試料 100g 置入不鏽鋼容器中，加入黏合劑瀝青 25g，於 125°C 之油浴加熱 20 分鐘並均一地混合。將混合物冷卻，以振動粉碎機粉碎，使全量為 28 網目以下。將該試料 30g 置入 125°C 之加壓成形機中，以表壓 450kg/cm<sup>2</sup> 加壓 5 分

鐘，予以成形。將成形品置入磁性坩鍋中，以燒成爐從室溫至 1000℃ 為止 5 小時予以昇溫，在 1000℃ 保持 1 小時後予以冷卻。此燒成品以精密切割機切成  $4.3 \times 4.3 \times 20.0\text{mm}$ ，得到測試片。將本測試片以 TMA（熱機械分析裝置）進行 30~100℃ 之熱膨脹測定，算出 CTE。TMA 方面，係使用 SEIKO 電子製 TMA/SS350。

### （3）粒徑（D50 及 D90）

雷射繞射之繞射式粒度分佈測定裝置方面，係使用 CILAS，而求得體積基準的平均粒徑（D50）及粒徑（D90）。

### （4）壓密粉體電阻

於側面設置有電流電壓端子之樹脂製容器中填充試料 10g，縱向朝下施予荷重，邊壓縮試料，邊測定將 100mA 的電流流入試料之電流的電阻值。使試料的密度成爲  $1.4\text{g}/\text{cm}^3$  那一刻讀取到的電阻作爲壓密粉體電阻。

### （5）壓縮率及固密體密度（敲緊密度）

壓縮率係（固密體密度 - 鬆弛體密度） $\times 100$  / 鬆弛體密度（%）；鬆弛體密度係從高度 20cm 處使試料 100g 掉落至量筒中，不加以振動來測定體積與質量所得的密度；固密體密度（敲緊密度）係測定使用 Quantachrome 製 Autotap 進行 400 次輕敲後之 100g 的粉之體積與質量所得

的密度。

此等雖是依據 ASTM B527 及 JIS K5101-12-2 之測定方法，但敲緊密度測定中之 Autotap 的掉落高度為 5mm。

#### (6) 硫量

將試料數十 mg 精秤於專用容器中，藉由高頻加熱（助燃劑為 W1.5g 及 Sn0.2g）予以分解後，使用鋼鐵用碳標準試料，以碳硫同時測定裝置（堀場製作所製 EMIA-920V）進行測定。

#### (7) 安息角

使用 Tap Denser（SEISHIN 企業製 KYT-4000），將 50g 的測定用樣本從裝置上部的專用投入口使其自由掉落，而使其於附屬的桌上堆積成三角錐型，接著，以分度器測定前述桌與三角錐的站立角度，使該角度為安息角。

#### (8) 比表面積

使用比表面積測定裝置 NOVA-1200（YUASA IONICS（股）製），以作為一般比表面積的測定方法之 BET 法來測定。

#### (9) 長寬比

粒子的長寬比係使用 Sysmex 製之 FPIA3000，以影像解析測定。以測定點數為 3000 點以上、較佳為 30000 點

以上、更佳為 50000 點以上進行測定，使用算出的平均值。

#### (10) 拉曼 R 值

使用日本分光製 NRS3100，以激發波長 532nm、入射間隙幅度 200 $\mu$ m、曝光時間 15 秒、積算 2 次、繞射格子 600 本/mm 的條件測定拉曼分光光譜，使位於 1360 $\text{cm}^{-1}$  之附近的波峰強度 ( $I_D$ ) 與位於 1580 $\text{cm}^{-1}$  之附近的波峰強度 ( $I_G$ ) 之強度比  $I_D/I_G$  為 R 值。

#### (11) 殘氧量

使用 SPring-8 (離子束線 BL46XU) 中常設的裝置，進行入射能量 7940eV 之 HAX-PES 測定，並定量石墨材表面的氧量。

測定條件係以  $C_{1s}$  之狹帶光譜 (narrow spectral) 測定光電子之動能 (Kinetic Energy) 為 7638~7658eV 之能量範圍、以  $O_{1s}$  之狹帶光譜 (narrow spectral) 測定光電子之動能 (Kinetic Energy) 為 7396~7416eV 之能量範圍。

石墨材料表面的氧量係以下述方法予以定量。

#### • 光電子光譜之能量校正

測定作為標準試料之板狀的 Au 試料。測定動能 (Kinetic Energy) 為 7648~7859eV 之能量範圍作為  $Au_{4f}$

之狹帶光譜 ( narrow spectral ) ，並以計算測定中所得的  $Au_{4f7/2}$  之波峰位置與  $Au_{4f7/2}$  的理論波峰位置的差，來算出 BL46XU 的常設裝置之功函數  $\phi$  值。以算出的  $\phi$  值為基礎，進行石墨材之狹帶光譜 ( narrow spectral ) 的能量校正。

• 光電子光譜強度之規格化

石墨材的  $O_{1s}$  狹帶光譜 ( narrow spectral ) 強度係以任意的  $C_{1s}$  狹帶光譜 ( narrow spectral ) 強度與測定中所得的  $C_{1s}$  狹帶光譜 ( narrow spectral ) 強度為基礎來予以規格化。標準化強度  $x(O_{1s})$  係由下述式 1 算出。

[ 式 1 ]

標準化強度  $x(O_{1s}) = \text{測定強度}(O_{1s}) \times \text{任意的強度}(C_{1s}) / \text{測定強度}(C_{1s})$

• 石墨材表面的氧量之定量

基於上述，係從實施例及比較例之石墨材的標準化強度 ( $O_{1s}$ )，以下述式 2 來定量石墨材料之表面氧量。在此，式 2 中之任意的強度 ( $C_{1s}$ ) 係式 1 中用的值。

[ 式 2 ]

石墨材料表面氧化量  $a(\text{mol}\%) = (\text{標準化強度 } x(O_{1s}) / c \text{ 任意的強度}(C_{1s})) \times \text{測定積算次數 } d(C_{1s}) / \text{測定積算次數 } e(O_{1s})$



本測定，係因使用非常高亮度的放射光，累計從石墨材料表面至 40nm 左右的深度為止的資訊。因此，可幾乎不受石墨材料表面的污染之影響而得精度高的測定結果。

石墨材料因主成分的碳所佔比例壓倒性地高，故以碳的  $C_{1s}$  狹帶光譜 (narrow spectral) 強度予以規格化之上述方法所致氧量的算出是妥當的。

#### (12) 殘鐵量

稱取試料 50~100mg，加入硫酸後，藉由加熱而分解，放冷後加入硝酸，進行加熱分解，重複直到溶液呈透明為止。將藉此操作所得的液體定容至 50ml，再稀釋成 10 倍後藉由 ICP 質量分析來測定殘鐵量。

#### (13) 電池評價方法

##### a) 漿劑製作：

於石墨材料 1 質量份中加入吳羽化學公司製 KF 聚合物 L1320 (含 12 質量%之聚氟化亞乙烯 (PVDF) 的 N-甲基吡咯啉酮 (NMP) 溶液品) 0.1 質量份，以行星式混煉機進行混煉，作為主劑原液。

##### b) 電極製作：

於主劑原液中加入 NMP，調整黏度後，於高純度銅箔上使用刮刀塗佈成 250 $\mu$ m 厚。將此以 120 $^{\circ}$ C 真空乾燥 1 小時，裁成 18mm  $\phi$ 。將裁好的電極以超鋼製加壓板挾住，

進行加壓使加壓壓力對電極成約  $1 \times 10^2 \sim 3 \times 10^2 \text{ N} / \text{mm}^2$  ( $1 \times 10^3 \sim 3 \times 10^3 \text{ kg} / \text{cm}^2$ )。其後，以真空乾燥器於  $120^\circ\text{C}$  乾燥 12 小時，成為評價用電極。

c) 電池製作：

如下述般實施製作 3 極元件。此外，以下的操作係於露點  $-80^\circ\text{C}$  以下的乾燥氬氛圍下實施。

於聚丙烯製之附旋入式蓋的元件（內徑約  $18\text{mm}$ ）內，將以上述（2）製作的附銅箔碳電極與金屬鋰箔以隔膜（聚丙烯製微孔性薄膜（元件 Celgard 2400））夾入而積層。再同樣地積層參考用之金屬鋰。於此中加入電解液而為試驗用元件。

d) 電解液：

於 EC（乙烯碳酸酯）8 質量份及 DEC（二乙基碳酸酯）12 質量份的混合液中溶解 1 莫耳／升的  $\text{LiPF}_6$  作為電解質。

e) 放電容量及初期效率：

以電流密度  $1.0\text{mA} / \text{cm}^2$ （0.5C 相當）進行定電流低電壓充放電試驗。

充電（鋰插入碳中）係從靜止電位至  $0.002\text{V}$  為止以  $1.0\text{mA} / \text{cm}^2$  進行 CC（constant current：定電流）充電。接著，切換成以  $0.002\text{V}$  進行 CV（constant volt：定電壓）充電，當電流值降低至  $25.4\mu\text{A}$  那一刻使其停止。

放電（從碳的釋放）係以  $1.0\text{mA} / \text{cm}^2$ （0.5C 相當）進行 CC 放電，並在電壓  $1.5\text{V}$  時切斷（cut off）。

實施例 1：

將 300℃ ~ 1200℃ 之 TG 測定所致加熱減量分爲 12.5 質量% 的石油系生焦炭（非針狀焦炭）以 HOSOKAWA MICRON 製非傾倒式研磨機（bantam mill）粉碎。以 Nisshin Engineering 製高精度空氣分級機（turboclassifier）進行氣流分級，得到 D50 爲 16.0μm 的有機系碳原料。隨後，將此經粉碎之有機系碳原料於日本碍子製輥底窯（roller hearth kiln），邊流入氮氣邊以 1000℃ 處理，得到碳材料 1。將此碳材料 1 壓縮成密度 1.4g/cm<sup>3</sup> 時的壓密粉體電阻爲 0.30Ω cm、安息角爲 36°。

以陶瓷煉瓦製作縱 500mm、橫 1000mm、深度 200mm 的爐，於內側的兩端面設置 450×180mm、厚度 20mm 的電極板。於該爐之中，包埋入上述碳材料 1，蓋上設有氮氣投入口與排氣口之蓋。設置變換器，邊流入氮氣，邊於電極板間流入電流約 5 小時來予以加熱，將碳材料 1 石墨化。最高溫度爲 3200℃。

將所得石墨材料（碳材料 2）之各種物性及電池評價結果，與有機系碳原料及碳材料 1 之物性一起彙整於表 1。又，圖 1 係顯示 SEM 照片。

從 d002 及放電容量可知，進行中的石墨結晶化遍佈爐內的廣大範圍。意即本石墨化方法，可確認其係與使用石墨坩鍋容器者、不爲製品之填充粉存在於爐內之以往的

方法同樣程度以上，在短時間經熱處理達 3000℃ 以上，且全粉體有效率地被石墨化。又，可得放電容量、初期效率均良好的電池。

#### 實施例 2：

將與實施例 1 同樣的石油系生焦炭（非針狀焦炭）與 300℃ ~ 1200℃ 之 TG 測定所致加熱減量分爲 11.5 質量%的石油系生針形焦炭以 1：1 混合，以 HOSOKAWA MICRON 製非傾倒式研磨機粉碎。以 Nisshin Engineering 製高精度空氣分級機（turboclassifier）進行氣流分級，得到 D50 爲 15.5 $\mu\text{m}$  的有機系碳原料。隨後，將此經粉碎的有機系碳原料，於日本碍子製輥底窯（roller hearth kiln），邊流入氮氣邊以 1300℃ 處理，得到碳材料 1。將此碳材料 1 壓縮成密度 1.4 g/cm<sup>3</sup> 時的壓密粉體電阻爲 0.20  $\Omega\text{cm}$ 、安息角爲 42°。

將此碳材料 1 以與實施例 1 同樣的方法予以石墨化，將所得石墨材料（碳材料 2）之各種物性及電池評價結果，與有機系碳原料及碳材料 1 之物性一起彙整於表 1。相較於實施例 1，雖 d002 小、爲高容量，但初期效率稍低。

#### 實施例 3：

除了石墨化時加入 B<sub>4</sub>C 1000 質量 ppm 以外，其餘係與實施例 1 同樣地操作，得到石墨材料（碳材料 2）。

將所得石墨材料（碳材料 2）之各種物性及電池評價結果，與有機系碳原料及碳材料 1 之物性一起彙整於表 1。相較於實施例 1，乃因添加了石墨化輔助觸媒，雖 d002 小且為高容量，但初期效率稍低。

#### 比較例 1：

將與實施例 1 同樣方法所得的碳材料 1 填充至附蓋石墨坩鍋，並於艾其遜爐以 3000℃ 予以石墨化處理。將所得石墨材料（碳材料 2）之各種物性及電池評價結果，與有機系碳原料及碳材料 1 之物性一起彙整於表 1。

相較於實施例 1，雖具有幾乎同等之物性，但或許因氧量稍低，導致初期效率稍低。又，殘鐵量亦多。

#### 比較例 2：

將與實施例 1 同樣的石油系生焦炭（非針狀焦炭）以 HOSOKAWA MICRON 製非傾倒式研磨機粉碎。以 Nisshin Engineering 製高精度空氣分級機（turboclassifier）進行氣流分級，得到 D50 為 16.0 $\mu\text{m}$  的有機系碳原料。隨後，將此經粉碎的有機系碳原料，於日本碍子製輥底窯（roller hearth kiln），邊流入氮氣，邊以 700℃ 處理，得到碳材料 1。將此碳材料 1 壓縮成密度 1.4g/cm<sup>3</sup> 時的壓密粉體電阻為 0.60  $\Omega\text{cm}$ 、安息角為 34°。

將此碳材料 1 以與實施例 1 同樣的方法予以石墨化，將所得石墨材料（碳材料 2）之各種物性及電池評價結

果，與有機系碳原料及碳材料 1 之物性一起彙整於表 1。  
相較於實施例 1，因比表面積高、 $d_{002}$  大、容量低，可理解為石墨化未充分進行。

〔表 1〕

	實施例1	實施例2	實施例3	比較例1	比較例2
有機系碳原料	石油系 焦炭	石油系 焦炭	石油系 焦炭	石油系 焦炭	石油系 焦炭
	非針狀	非針狀 +針狀	非針狀	非針狀	非針狀
300°C~1200°C 加熱減量(質量%)	12.5	非針狀 12.5 針狀 11.5	12.5	12.5	12.5
CTE(10 <sup>-6</sup> °C)	4.4	4.2	4.4	4.3	4.4
粉碎後 D50(μm)	16	15.5	16	16	16
石墨化前之碳材料 1					
熱處理溫度(°C)	1000	1000	1000	1000	700
1.4g/cm <sup>3</sup> 下之電阻(Ωcm)	0.30	0.20	0.20	0.30	0.60
D90(μm)	52	69	52	52	54
壓縮率(%)	23	25	31	22	18
硫量(質量%)	1.2	0.8	1.2	1.2	1.2
安息角(度)	36	42	34	36	34
石墨化後之碳材料 2					
石墨化法	直接	直接	直接	石墨坩鍋	直接
石墨化輔助劑	—	—	B <sub>4</sub> C	—	—
d002(nm)	0.3365	0.3362	0.3363	0.3365	0.3368
D50(μm)	15.1	14.8	15.0	15.8	15.3
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	1.8	2.2	2.3	1.3	2.1
長寬比	1.5	1.7	1.3	1.4	1.5
R值	0.15	0.13	0.17	0.05	0.06
壓密電阻比※	0.07	0.1	0.1	0.07	0.03
敲緊密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.23	1.20	1.22	1.29	1.21
含氧量(質量 ppm)	200	220	180	60	140
殘鐵量(質量 ppm)	10	8	10	50	15
電池特性					
放電容量(mAh/g)	330	345	345	330	320
初期效率(%)	94	91	92	90	90

※壓密電阻比= (石墨化後之碳材料 2 之密度 1.4g/cm<sup>3</sup> 下的壓密粉體電阻) / (石墨化前之碳材料 1 之密度 1.4g/cm<sup>3</sup> 下的壓密粉體電阻)

【圖式簡單說明】

〔圖 1〕實施例 1 中所得石墨材料的 SEM 照片。



### 七、申請專利範圍：

1. 一種石墨材料之製造方法，其係為了鋰離子電池用電極材料之石墨材料之製造方法，其特徵係

含有藉由對碳材料流入直接電流而使其發熱予以石墨化之步驟，且

石墨化前的碳材料 1 係壓縮成密度  $1.4\text{g}/\text{cm}^3$  時的壓密粉體電阻值為  $0.4\ \Omega\ \text{cm}$  以下、安息角為  $20^\circ$  以上  $50^\circ$  以下、以雷射繞射法測定之體積基準的粒徑分佈中之  $D90$  為  $120\ \mu\text{m}$  以下，

前述碳材料 1 係將有機系碳原料在  $800^\circ\text{C}$  以上  $1500^\circ\text{C}$  以下進行熱處理所成者，且有機系碳材料在惰性氛圍下自  $300^\circ\text{C}$  加熱至  $1200^\circ\text{C}$  為止時，此溫度領域中的加熱減量分為 5 質量% 以上 20 質量% 以下，

石墨化後之碳材料 2 以 X 線繞射法所致 (002) 面的平均面間隔  $d_{002}$  為  $0.3354\text{nm}$  以上  $0.3450\text{nm}$  以下，其係於石墨化之步驟中，使用陶瓷煉瓦製、上方開口之直方體狀的爐體。

2. 如請求項 1 之石墨材料之製造方法，其中，(將前述石墨化後之碳材料 2 壓縮成密度  $1.4\text{g}/\text{cm}^3$  時的壓密粉體電阻) / (將前述石墨化前的碳材料 1 壓縮成密度  $1.4\text{g}/\text{cm}^3$  時的壓密粉體電阻)  $\leq 0.5$ 。

3. 如請求項 1 之石墨材料之製造方法，其中，前述石墨化前的碳材料 1 以雷射繞射法測定之體積基準的粒徑分佈中之  $D50$  為  $30\ \mu\text{m}$  以下。

4. 如請求項 1 之石墨材料之製造方法，其中，前述石墨化前的碳材料 1 之安息角為  $30^{\circ}$  以上  $50^{\circ}$  以下，由鬆弛體密度與固密體密度所算出的壓縮率（（固密體密度 - 鬆弛體密度） $\times 100$  / 鬆弛體密度）為 20% 以上 50% 以下。

5. 如請求項 1 之石墨材料之製造方法，其中，於前述熱處理之前係進行前述有機系碳原料之粉碎處理。

6. 如請求項 1 之石墨材料之製造方法，其中，前述有機系碳原料中的硫分為 2 質量% 以下。

7. 如請求項 1 之石墨材料之製造方法，其中，前述有機系碳原料係由石油瀝青、煤炭瀝青、煤炭焦炭、石油焦炭及此等之混合物所選出的 1 種以上。

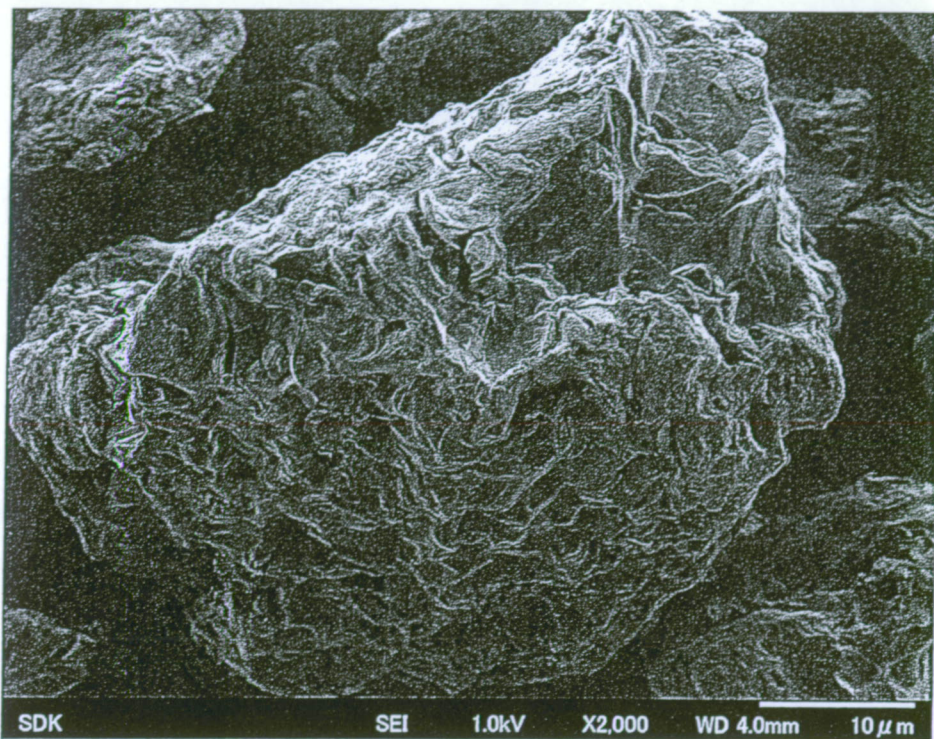
8. 如請求項 1 之石墨材料之製造方法，其中，前述石墨化前的碳材料 1 係含 10 ~ 100,000 質量 ppm 之硼系化合物及 / 或矽系化合物。

9. 如請求項 1 之石墨材料之製造方法，其中，前述爐體從開口部方向看，其長邊方向之長度係短邊方向之長度的 2 倍以上。

10. 如請求項 1 之石墨材料之製造方法，其係使通電用之電極配置於前述爐體之長邊方向的兩端面內側。

11. 如請求項 1 之石墨材料之製造方法，其係於與空氣接觸的面設有阻隔氧之層。

圖 1



787307