

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

IPC分類：

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	2001年9月25日	2001-290775	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	2001年11月27日	2001-360727	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	2002年4月23日	2002-120322	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（1）

技術領域

本發明是關於碳材料及其製造方法，以及其用途。詳細而言，是關於適合於二次電池用負極材料之碳材料、其製造方法、使用該碳材料之二次電池用負極，以及二次電池。

技術背景

隨著近年來小型攜帶式電子機器之發達，提高了對具有高能量密度之鋰離子二次電池（以下，簡稱為 LIB）之需求。用於 LIB 之負極材料是以可插入（Intercalation）鋰離子之材料為理由，因此石墨微粉成為主流。

於負極材料用石墨材料之實用領域之放電容量以往為 300 至 330mAh/g，隨著改良的進行，近年來開發出近於理論容量 372Ah/g 之材料。

此放電容量是以鋰離子之可逆性之可插入量規定時，可說是石墨結晶愈發達，所顯示之值愈高。實際上，天然石墨比人工石墨更可得到優異之碳結晶性，成本低且放電容量值亦高。

使用如此之石墨時，電解液必須使用碳酸乙烯酯（以下，簡稱為 EC）系之電解液。EC 是於石墨之表面上，於初次之充電時，形成被稱為 SEI（Solid Electrolyte Interface）之皮膜。由於形成此皮膜，可克服於充電時石墨結晶被破壞之缺點。

EC 雖是比較優異之有機電解液，但是有常溫下為固體

裝

訂

線

五、發明說明(2)

，難以操作，低溫特性亦非良好之問題。

另一方面，碳酸丙烯酯（以下，簡稱為 PC）亦是比較優異之有機電解液，而且於常溫下為液體，比較容易操作，低溫特性亦優異。然而，因不形成 SEI，如天然石墨之結晶性優異，於表面上邊緣部份露出之石墨材料，會因充電時引起石墨結晶之破壞，難作為負極使用。

另外，作為石墨系材料，已知有介穩相球碳，此材料是因於構造上邊緣不露出於表面，即使是含有 PC 之電解液，比較不損及其性能而能使用。然而放電容量低，難以接近理論值。

為解決如此之問題，思考出各種方法。例如日本國特許第 2643035 號公報（US Patent No. 5,344,726）、特開平 4-370662 號公報（US Patent No. 5,401,598）、日本國特許第 3139790 號公報及特開平 5-121066 號公報等提出，以低結晶碳被覆石墨粒子表面之碳材料。這些碳材料因難以引起電解液之分解，對於容量之提升或初期效率之改善是有效。

然而，如本國特許第 2643035 號公報（US Patent No. 5,344,726）中記載之技術，因於碳粒子表面以氣相法形成碳被覆層，雖可得到較為均勻且性能優異之材料，但是於經濟性、量產性等之實用面上有問題。

特開平 4-370662 號公報（US Patent No. 5,401,598）、日本國特許第 3139790 號公報及特開平 5-121066 號公報等是記載利用液相碳化之方法。這些方法對經濟性上是有

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(3)

利的，但是僅以液相之有機化合物及石墨粒子混合燒成，易引起粒子間之熔接、凝集等，必須經再粉碎處理等之步驟，變得複雜，並且易引起破碎面之包覆不充份等之問題。

日本國特許第 2976299 號公報 (EP 0 861 804 A1) 中表示，將碳材料浸漬於瀝青、焦油等之煤系、石油系重質油後，以適當之有機溶劑等洗淨後，進行燒成處理之方法。此方法雖然難以露出破碎面，但是瀝青等幾乎於常溫下為固體，並且含有發癌性強之有機化合物等，在安全性及操作上有問題。

如上所述之公報中，亦有關於使用熱硬化性樹脂之記載。然而，這些說明中使用熱硬化性樹脂時，難以除去硬化中之氣體，伴隨而來之發泡殘留於通氣口，要作成實用之物品是非常困難的。

因此，尋求對於電解液之限制少之鋰離子二次電池用負極材料，以及改善其負極材料之操作性或安全性，具有優異之經濟性、量產性之製造方法。

另一方面，使用石墨系材料為負極活性物質時，因僅有負極活性物質，將使導電性不足，所以常會使用導電性賦予劑。具體上如碳黑、爐黑及氣相成長碳纖維。其中，具有多方向分枝之氣相成長碳纖維是以氣相成長碳纖維絡合負極活性物質，有效地提升負極全體之電傳導性。另外，電流之通路並不是只有負極活性物質之接觸點，認為氣相成長碳纖維亦成為該通路，即使大電流通時，具有抑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

制放電容量降低之效果。

於使用氣相成長碳纖維時，非以某種方法，使負極活性物質與氣相成長碳纖維相混合，或是混練不可，至目前為止，曾進行乾式之單純混合（特開平 5-174820 號公報）、或是以高剪斷性攪拌機之混合（特開平 10-162811 號公報、特開平 6-333559 號公報）等，但是發生氣相成長碳纖維成毛球狀，無法分散於負極全體之問題。

另外，亦提出直接於負極材料粒子之表面使氣相成長碳纖維或是碳納米管成長（特開 2001-196064 號公報），但是步驟複雜，於大量生產時有經濟上之問題。

因此，尋求提升導電性以改善大電流負荷特性、再生特性之鋰離子二次電池用負極材料，以及具有優異之經濟性、量產性之該負極材料之製造方法。

發明之概要

本發明之第 1 目的是提供以比較容易之方法，於碳材料之表面形成具有優異之不透過性之碳皮膜層，對於電解液之限制少之鋰離子二次電池用負極材料。

本發明之第 2 目的是提供於作為負極活性物質之碳材料，不需另外添加導電性賦予材料，而可製成大電流負荷特性、再生特性優異之二次電池，尤其是鋰離子二次電池，適用於鋰離子二次電池之負極材料，以及製造該碳材料之方法。

本發明者等人，於作為基材之碳質粉體（以下，稱為

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(11)

46、含有如上述 36 至 44 中任一項之碳材料及粘合劑之電極焊錫膏。

47、如上述 46 之電極焊錫膏，更含有對於碳粒子而言 0.1 至 20 質量%之氣相法碳纖維。

48、含有如上述 45 之電極焊錫膏之電極。

49、含有如上述 46 或 47 之電極焊錫膏之電極。

50、以上述 48 之電極為構成元件之二次電極。

51、如上述 50 之二次電極，其中關於使用非水電解液及電解質之二次電池，該非水電解液為至少一種選自碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯及碳酸丙烯酯之成群。

52、以上述 49 之電極為構成要素之二次電極。

53、上述 52 之二次電極，其中對於使用非水電解液及電解質之二次電池，該非水電解液為至少一種選自碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯及碳酸丙烯酯之成群。

圖面之簡單說明

圖 1 是實施例 7 所得到之碳材料之電子顯微鏡照片（倍率為 5000 倍）

圖 2 是本發明之碳材料之製造之概略說明圖。

元件對照表

1:碳材料	2:碳粒子	3:具有石墨構造之炭粒子
4、6:碳質材料	5:纖維狀碳	7:含聚合物之組成物

詳細說明

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

碳質粉體之粒度分布係依據雷射衍射式粒度分布測定器，其中心粒徑 D50 是以 0.1 至 100 μm 為宜，以 5 至 70 μm 尤佳，實質上不含有平均粒徑為 3 μm 以下及/或平均粒徑為 85 μm 以上之粒子之粒度金分布為宜。

粒子小時比表面積變大，充放電反應所伴隨之副反應之比率變大，而使充放電效率明顯地降低。相反地，粒子變大時粒子間所形成之間隙亦變大，因此充填密度亦降低。另外，粒子與粒子之接觸點減少而使電流之通路減少，明顯地降低大電流負荷特性、循環特性。進而，因為於有限的體積中必須收容負極電極，所以電極之厚度受到限制，粒子若太大時，有超過其限制之虞。在此，所謂粉體為「許多固體粒子之集合體，各構成固體粒子間形成以適當之相互作用力作用之狀態」。

調整粒度分布時可使用已知之粉碎方法及分級方法。粉碎裝置，具體上可舉例如錘碎機、joycrasher 及碰撞式粉碎機等。另外，分級方法是可以氣流分散或篩子分級。氣流分級裝置如渦輪式分級機及 turboplex 等。

作為負極活性物質之粉體碳材料必須是放電容量大，充放電效率高，這是可以進行 2000°C 以上之加熱而解決之。

進而為提升放電容量及充放電效率，於加熱處理前，加入具有促進石墨化作用之硼元素等，亦可有效地進行高結晶化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明（17）

加量是以 2 至 30 質量% 為宜，以 4 至 25 質量% 尤佳，以 6 至 18 質量% 最好。

(3) 纖維狀碳

本發明中為提升作為負極活性物質之碳材料之導電性，所以使用纖維狀碳。纖維狀碳只要是包含於作為負極活性物質之碳材料中即可，但是以附著於碳粒子之表面為宜。

本發明中所使用之纖維狀碳是要求其具有優異之導電性及高結晶化度。另外，使用本發明之碳材料作為電極材料，組合於鋰離子二次電池時，為使電流很快地流過全體負極，纖維狀碳纖維之結晶成長方向是與纖維軸成平行且纖維成分枝狀為宜。

碳質粒子之表面若附著纖維狀碳時，纖維之相互連結或因此形成微細之空間、通路，而使電解液容易滲透，相鄰之碳質粒子間形成聯絡網，因而提升導電度。

作為此纖維狀碳是可使用瀝青系碳纖維、氣相成長碳纖維等，其中以結晶隨纖維軸方向成長，纖維成分枝狀之氣相成長纖維為宜。

氣相成長纖維是可以例如於高溫環境下，與作為催化劑之遷移金屬（如鐵），吹入氣化之有機化合物所製造而成。

氣相成長纖維可直接使用，或是以 800 至 1500℃ 之熱處理物，或是以 2000 至 3000℃ 之石墨化處理物之任何 1 種

五、發明說明(18)

皆可使用，但是以直接使用，或是以 1500℃ 左右之熱處理物為宜。

另外，本發明之氣相成長碳纖維之適合形態，如枝狀纖維。更適合之形態，如包括分枝部份，纖維全體具有彼此間相連通之中空構造之纖維。因此構成該纖維之圓筒部份之碳層是相連續的。在此中空構造為碳層是捲成圓筒狀之構造，包含非完全之圓筒物、有部份切斷之物及積層 2 層之碳層結合成 1 層之物。另外，圓筒之斷面不限於完全圓形，包括橢圓形或多角化之纖維。另外，關於碳層之結晶性，碳層之晶面距離 d_{002} 未受到限定。順便一提，適合之纖維為 X 射線衍射法之 d_{002} 為 0.339nm 以下，以 0.338nm 以下尤佳，結晶之 C 軸方向之厚度 L_c 為 40nm 以下之纖維。

本發明之氣相成長碳纖維是纖維外徑為 2 至 500nm，纖維長徑比為 10 至 15000 之碳纖維，以纖維外徑為 50 至 500nm，纖維長度為 1 至 100 μm (纖維長徑比為 2 至 2000)，或是以纖維外徑為 2 至 50nm，纖維長度為 0.5 至 50 μm (纖維長徑比為 10 至 25000) 之纖維為宜。

製造氣相成長碳纖維後，進行 2000℃ 以上之熱處理，可進一步提升結晶化度及導電度。另外，於加熱處理前，預先加入具有促進結晶化度作用之硼元素等，亦是有效。

另外，關於製造時進行二次以上之熱處理步驟時，會不利於成本，所以即使將粉碎、分級後之粉體碳材料原料及未石墨化之氣相成長碳纖維，藉由聚合物附著後，以 2000℃ 以上之熱處理，亦可完成本發明之碳材料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(20)

烴及酯類等。以甲醇、乙醇、丁醇、丙酮、甲基乙基甲酮、甲苯、醋酸乙酯及醋酸丁酯等為宜。

(5)溶媒除去及硬化

攪拌後，以除去部份或全部之溶媒為宜。除去方法可使用熱風乾燥及真空乾燥等之已知方法。

另外，乾燥溫度係依據使用溶媒之沸點及蒸氣壓等，具體上是為 50℃ 以上，以 100 至 1000℃ 為宜，以 150 至 500℃ 尤佳。

另外，使用酚醛樹脂為聚合物時，乾燥溫度是以比其硬化（聚合）激烈進行之溫度低為宜。具體上是 100℃ 以下，以 80℃ 以下為宜。

將溶媒揮發除去後，加熱硬化附著於基材表面之酚醛樹脂。加熱溫度為酚醛樹脂激烈進行硬化之 100℃ 以上，以 150℃ 以上為宜。

加熱硬化為已知之加熱裝置幾乎都可使用。然而，製造流程上以可連續處理之旋轉窯爐或是帶式連續爐等，以生產性而言是適宜的。

即使可作為緻密膜（例如，透氣率為 10^{-6} cm²/秒）之本發明之酚醛樹脂，雖比以往之酚醛樹脂之情形少，但是因加熱時所產生之氣體造成之貫通孔、或是因塗布、浸漬等造成不均一性，使得基材表面可能存在無皮膜而露出之部份。此時，因被覆不完全，而造成電解液發生分解、性能低下之原因。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(22)

質量% 尤佳，以 6 至 18 質量% 最好。

另外，熱處理後之碳質材料之被覆厚度是以 1 至 10000nm 為宜。以 2 至 1000nm 尤佳，以 10 至 500nm 最好。

(6)熱處理條件

以插入 (Intercalation) 鋰離子等而提高充放電容量，係期望其能提高碳材料之結晶性。碳之結晶性，一般是與最高熱能歷史 (thermal history) (表示熱處理溫度中最高之溫度) 一起提升，所以在電池性能上係以高的熱處理溫度為宜。以 2000°C 以上之熱處理為宜，以 2500°C 以上尤佳，以 2800°C 以上最好，特別是 3000°C 以上最好。

於最高熱能歷史之保持時間長為佳，但是因為被加熱物是微粒子，只要是熱能傳送至粒子之中心部份，基本上就能發揮足夠之性能。另外，保持時間短時，就成本而言是適宜的。例如，平均粒徑為 20 μ m 左右之碳質粉體，其中心部份達到最高溫度，保持 5 分鐘以上，以 10 分鐘以上尤佳，以 30 分鐘以上最好。

另外，關於天然石墨或是曾施予一次熱處理之人造石墨等之具有發達之碳結晶之碳質粉體 (基材) 上，附著含有聚合物之組成物時，附著後之附著材料本身亦需要某些程度之熱處理。在此時，即使中心部份未達到最高溫度亦可，只要實質上皮膜之碳材料表面之附著性、皮膜強度等達到實用之程度即可。具體上為 50 至 2000°C，以 80 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

1500°C 爲宜，以 100 至 1200°C 尤佳。

若基材碳之結晶並非十分發達時，爲使基材之碳結晶發達時，可進行 2000°C 以上，以 2400°C 以上爲宜，以 2700°C 以上尤佳，最好是 2900°C 以上之熱處理。

熱處理後之碳皮膜層，依據 X 光線衍射法 (002) 面之平均晶面距離 d_{002} 係以 0.3395nm 以上爲宜，但是若添加具有促進石墨化作用之硼元素等加熱時，亦可爲 0.3395nm 以下，以 0.3354 至 0.3370nm 爲宜。

關於熱處理之升溫速度，已知之裝置中之最快升溫速度及最低升溫速度之範圍內，對於性能上並無特別大的影響。然而，因爲是粉體，無成形材料等之裂紋之問題，就成本之觀點而言，升溫速度以快些較好。由常溫至最高到達溫度之到達時間是以 12 小時以下爲宜，以 6 小時以下尤佳，以 2 小時以下最好。

熱裝置是可利用埃奇森 (ACHESON) 爐及直接通電加熱爐等之已知之裝置。另外，這些裝置對於成本上亦是有利的。然而，因爲氮氣之存在使粉體抵抗降低，氧氣之氧化使碳材料之強度降低，適合之爐內環境是以具有可保持氬、氮等之不活性氣體之構造之爐爲宜。例如容器本身爲抽真空後可取代氣體之批式爐或管狀爐，可控制爐內氣體環境之批式爐或連續爐等。

提升碳材料之結晶化度之方法，因應需要可使用已知之硼、鉍、鋁、矽及其他之石墨化催化劑。

其中，硼元素於石墨網面結晶中，可取代碳原子進入

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(24)

。認為當時是先切斷碳與碳之鍵結，而後再度鍵結之結晶構造之再建築。因此，認為即使石墨結晶有稍亂之部份，經由結晶構造之再建築，可使之成為高結晶性之粒子。所謂於碳皮膜層中含有硼（硼元素）是部份之硼固溶後，存在於碳表面、碳六角網面之積層體層間，或是部份硼原子取代碳原子之狀態。

硼化合物係只要加熱能生成硼之物質即可，如可使用硼、碳化硼、硼氧化物及有機硼氧化物等之固體、液體，即使氣體亦可，如 B 單體、硼酸（ H_3BO_3 ）、硼酸鹽、氧化硼（ B_2O_3 ）、碳化硼（ B_4C ）及 BN 等。

硼化合物之添加量係依所使用之硼化合物之化學上之特性、物理上之特性而定，無法予以限定，但是例如使用碳化硼（ B_4C ）時，相對於熱處理之碳粉體是 0.05 至 10 質量%，以 0.1 至 5 質量%之範圍為宜。

關於碳材料之粒度，於熱處理前調整碳質粉體之粒度時，雖於熱處理後不需要再特別調整，熔接、凝集時，可稍加分解粉碎後，再實施氣流分級等。適合的分級是以篩子進行篩選，操作簡單所以適宜。

熱處理後之碳粒子之粒徑，其平均粒徑是以 7 至 70 μm 為宜，以 8 至 30 μm 尤佳，以 10 至 25 μm 最好。此平均粒徑是可以雷射衍射散亂法求得。平均粒徑小於 5 μm 時，纖維長徑比易變大，比表面積亦易變大。另外，例如製作電池之電極時，一般是採取將碳材料以粘合劑作為焊錫膏，將其塗布之方法。碳材料之平均粒徑為 5 μm 未滿時，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(25)

因含有相當多之比 $5\mu\text{m}$ 還小之微粉，焊錫膏之粘度上升，亦使塗布性變差。

另外，若混入如平均粒徑為 $85\mu\text{m}$ 以上之大粒子時，電極表面之凹凸變多，亦是形成電池中所使用之分離器受損之原因。例如實質上不含有平均粒徑為 $3\mu\text{m}$ 以下之粒子及平均粒徑為 $85\mu\text{m}$ 以上之粒子（5 質量% 以下）之粉體，其平均粒徑為 8 至 $30\mu\text{m}$ 。適合的是實質上不含有平均粒徑為 $3\mu\text{m}$ 以下之粒子及平均粒徑為 $53\mu\text{m}$ 以上之粒子（5 質量% 以下）之粉體，此時平均粒徑為 10 至 $25\mu\text{m}$ 。

(7)二次電池之製作

使用本發明之碳材料製作鋰離子二次電池時，可使用已知之方法。

鋰離子電池之電極中，碳材料之比表面積是使用小的適宜。本發明之碳材料之比表面積（BET 法）為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以下。比表面積若超過 $3\text{m}^2/\text{g}$ 時，碳材料之表面活性變高，因電解液之分解等使庫侖效率降低。另外，為提高電池之容量，提高碳材料之充填密度是重要的。因此，儘可能是近似於球形之物為宜。以纖維長徑比（長軸之長度/短軸之長度）表示該粒子之形狀時，纖維長徑比為 6 以下，以 5 以下為宜。纖維長徑比是可以顯微照片等求出，以雷射衍射散亂法所算出之平均粒子徑 A 及以電檢知法（Coulter Counter 法）所算出之平均粒子徑 B，假設粒子為圓板，此圓板之底面直徑為 A，體積為 $4/3 \times (B/2)^3 \pi = C$ 時，則可算出圓板

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(26)

之厚度 $T = C / (A/2)^2 \pi$ 。因此，可得到纖維長徑比為 A/T 。

鋰離子電池之電極中，碳材料之充填性好，容積密度高時，則每單位體積之放電容量變高。本發明之碳材料之出渣容積密度為 0.8g/cm^3 以上，以 0.9g/cm^3 以上為宜。出渣容積密度之測定是，將一定量之碳材料（6.0g）放入 15mm ϕ 之測定用樣品槽內，安裝於出渣裝置。落下高度為 46mm，出渣速度為 2 秒/次，使之 400 次自由落下後，測定其體積。接著由其質量與體積之關係算出容積密度。

本發明之電極焊錫膏及電極之製作方法並無特別地限制，以已知之製作方法亦可。電極之製作方法，將含有本發明之碳材料、有機系之粘合劑（粘接材料）及其溶媒，以電子導電性賦予劑（導電性物質）之粉末為宜，一起混煉成膏狀之合劑，將此電極焊錫膏使用於導電性基材，可以噴霧、旋轉塗佈(Spin Coating)、刀刃塗佈(Blade Coating)、靜電吹附、絲網印刷（screen printing）及粉刷等進行。其中以旋轉塗佈(Spin Coating)、刀刃塗佈(Blade Coating)、絲網印刷（screen printing）及粉刷之塗布方法為宜。

關於粘合劑，只要與本發明之碳材料之屬性相合即可，並無特別的限制，可使用聚偏氟乙烯或聚四氟乙烯等之氟系聚合物或 SBR（苯乙烯丁二烯橡膠）等之橡膠系等之已知之物。

關於溶媒，只要與本發明之碳材料之屬性相合，與粘合劑之相溶性佳即可，可使用已知物，例如粘合劑為氟系

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

聚合物時，則使用甲苯、N-甲基吡咯酮等，若是 SBR，則使用水等之已知物。

粘合劑之使用量，以負極碳材料為 100 質量份時，以 1 至 30 質量份為適當的，特別以 3 至 20 質量份左右為宜。

負極材料及粘合劑之混煉係可使用螺旋葉片式攪拌機、螺旋式捏和機、SPARTAN-RYUZER、Loedige Mixer、行星式混合機及萬能混合機等之已知裝置。

本發明之碳材料係可混合纖維狀碳，更進一步賦予導電性。纖維狀碳可使用上述之物，其混合量是以 0.1 至 20 質量%為宜。

已列舉本發明之電極焊錫膏所使用之構成成份，只要不損及本發明之目的，亦可添加其他成份。例如添加各種無機微粒子時，可改善粘度控制、溶媒保持性及熱安定性，亦改善耐久性、安全性及信賴性。另外，某些情況下，無機微粒子及電解質鹽、聚合物之相互作用，相反地，可能會增加離子傳導度、移動度。

所使用之無機微粒子是可選擇非電子傳導性、電化學上安定之物。另外，具有離子傳導性尤佳。具體上可舉例如 α 、 β 、 γ -氧化鋁、二氧化硅等之離子傳導性或非導電性之陶瓷微粒子。

由複合電解質之電解液保持性之提升或固體系時之強度之觀點來看，無機微粒子係以凝集一次粒子而具有二次粒子構造之物為宜。具有如此構造之無機微粒子之實例，如 AEROSIL (日本 AEROSIL (株) 製) 之二氧化硅超微粒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(28)

子、氧化鋁超微粒子，以安定性及複合效率以氧化鋁超微粒子尤佳。無機微粒子之比表面積是儘可能愈大愈好，BET法是以 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上為宜，以 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上尤佳。如此之無機微粒子之大小，其平均粒徑是以 0.01 至 $100\mu\text{m}$ 為宜，以 0.01 至 $20\mu\text{m}$ 尤佳。無機微粒子之添加量過多時，產生電極之抵抗增加、粘度增大及強度降低等之問題。因此，適宜之添加量是，相對於粘合劑以 30 質量%左右以下為宜，以 0.1 至 20 質量%左右之範圍尤佳。

導電性基材(集電體)是可使用銅、鋁、不銹鋼、鎳及其合金等之已知之材料。

分離器是可使用已知物，電極間因應需要介在其中的分離器，只要是可透過離子之多孔質分離器即可，例如微孔性之聚乙烯薄膜、微孔性之聚丙烯薄膜、聚乙烯不織布、聚丙烯不織布、玻璃纖維混織不織布及玻璃纖維氈過濾器適合於使用。特別是以聚乙烯或聚丙烯性之不織布為宜。

本發明之鋰離子二次電池中之電解液及電解質係可使用已知之有機電解液、無機固體電解質及高分子固體電解質。由電傳導性之觀點而言以有機電解液為宜。

有機電解液，例如二乙醚、二丁醚、乙二醇一甲醚、乙二醇一乙醚、乙二醇一丁醚、二乙二醇一甲醚、二乙二醇一乙醚、二乙二醇一丁醚、二乙二醇二甲醚及乙二醇苯基醚等之醚類；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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (29)

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-二甲基丙醯胺、六甲基磷胺等之醯胺類；二甲基亞碼、環丁碼等之含硫化合物；甲基乙基甲酮、甲基異丁基甲酮等之二烷基酮；環氧乙烷、環氧丙烷、四氫呋喃、2-甲氧基四氫呋喃、1，2-二甲氧基乙烷、1，2-二乙氧基乙烷、1，2-二丁氧基乙烷及 1,3-DIOXOLANE 等之環狀醚類；碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等之碳酸； γ -丁內酯；N-甲基吡咯烷酮；乙腈、硝基甲烷等之有機溶媒之溶液為宜。其中，以碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸丙烯酯、碳酸亞乙烯酯、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯及 γ -辛內酯等之酯類、DIOXOLANE、二乙醚及二乙氧基乙烷等之醚類、二甲基亞碼、乙腈及四氫呋喃等為宜，以碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等之碳酸系非水溶媒尤佳。這些溶媒可以 1 種或是混合 2 種以上使用。

這些溶媒中之溶質（電解質）是可使用鋰鹽。一般所知之鋰鹽，如 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 及 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等。

高分子固體電解質例如聚環氧乙烷誘導體及含有該誘導體之聚合物、聚環氧丙烷誘導體及含有該誘導體之聚合物、磷酸酯聚合物、聚碳酸酯誘導體及含有該誘導體之聚合物等。

關於本發明中使用負極材料之鋰離子二次電池，使用含鋰之遷移金屬氧化物（化學式為 Li_xMO_2 ，但是 M 為至少

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(31)

揮發。接著刮取之，以球形磨碎機進行粉碎 4 小時，為使於加熱板上充份地進行硬化，以 300°C 加熱之。將加熱所得之物放入石墨坩堝中，於 2900°C 下進行石墨化。石墨化後，依據日本學振法（碳、No36，25 至 34 頁（1963 年））之 XRD 測定結果，算出 d_{002} 晶面距離（平均晶面距離）。

評價電池之方法：

(1) 焊錫膏之製成

於 1 質量份之原料碳中加入 0.1 質量份之吳羽化學製 KFpolymer-L1320（含有 12 質量%之聚偏氟乙烯 PVDF 之 N-甲基吡咯烷酮（NMP）溶液品），以行星式混合機混煉成主劑原料。

(2) 電極製作

主劑原料中加入 NMP 以調整粘度後，於高純度銅箔上以塗膠刀塗布，實施例 1 至 6 及比較例 1 至 9 之厚度為 140 μm ，實施例 7 至 9 及比較例 10 至 13 之厚度為 250 μm 。將實施例 1 至 6 及比較例 1 至 9 之原料以 120°C，2 小時，而實施例 7 至 9 及比較例 10 至 13 之原料以 120°C，1 小時，進行真空乾燥，沖孔成 18mm ϕ 。進而，將沖孔後之電極以超鋼製加壓板夾住，對於實施例 1 至 6 及比較例 1 至 9 時，使之成為 140 μm 之厚度， 1×10^3 至 $10 \times 10^3 \text{kg/cm}^2$ 之加壓壓力，實施例 7 至 9 及比較例 10 至 13 時，使之成為 120 μm 之厚度， 1×10^3 至 $3 \times 10^3 \text{kg/cm}^2$ 之加壓壓力，進行加壓

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(32)

。

之後，置於真空乾燥器中，以 120℃、12 小時乾燥後，作為評價用電池。

(3) 電池製作

如下所述製作 3 極電解槽。另外，以下之操作是於露點為 -80℃ 以下之乾燥氫氣環境下進行。

於聚丙烯製之附有螺紋式蓋子之電解槽（內徑約為 18mm）中，將上述（2）所製成之附有銅箔之碳電極（正極）及金屬鋰箔（負極），插入分離器後積層。另外，對照用之金屬鋰亦是同樣地積層。加入電解液製成試驗用電解槽。

(4) 電解液

使用下述之 4 種。

EC 系 1；8 質量份之 EC（碳酸乙烯酯）及 12 質量份之 DEC（碳酸二乙酯）之混合物。

EC 系 2；19 質量份之 EC（碳酸乙烯酯）及 31 質量份之 DMC（碳酸二甲酯）之混合物。

PC 系 1（PC 濃度約 30%）；2 質量份之 PC、2 質量份之 EC 及 3 質量份之 DEC 之混合物。

PC 系 2（PC 濃度約 10%）；1 質量份之 PC、4 質量份之 EC 及 4 質量份之 DEC 之混合物。

任何一種電解液均以 LiPF_6 為電解質，溶解成 1 莫耳 /

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

紛

五、發明說明 (33)

升。

(5) 充放電試驗

以電流密度為 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ (相當於 0.1C)，進行定電流低電壓充放電試驗。

充電 (插入鋰於碳中) 是由靜止電位 (Rest Potential)，以 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 進行 CC (constant current: 定電流) 充電至 0.002V 。其次是改以 0.002V 進行 CV (constant voltage: 定電壓) 充電，電流值降至 $25.4\mu\text{A}$ 時停止充電。

放電 (由碳中放出) 是以 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ (相當於 0.1C) 進行 CC 放電，電壓至 1.5V 時停止放電。

實施例 1

以樹脂固體成份換算為 5.4 質量份之樹脂漆 A 中加入 12.6 質量份之乙醇，攪拌使之充份溶解。於此中加入 20 質量份之塊狀天然石墨 ($d_{002} = 0.3359\text{nm}$, $D_{50} = 20\mu\text{m}$)，以行星式混合機攪拌 30 分鐘。將混煉物置於真空乾燥機，於 80°C 下，乾燥 2 小時，除去乙醇。其次，將所得到之乾燥粉末移至加熱板上，於 30 分鐘內由室溫升溫至 150°C ，於 150°C 下保持 3 小時，加熱硬化之。硬化後之粉體，以 henschel mixer 30 秒分解粉碎之。

將粉碎後之粉體放入石墨坩堝中，安裝於石墨爐。使內部真空成氬氣環境下後，流入氬氣並逐漸升溫。於 2900°C 下保持 10 分鐘後冷卻。冷卻至室溫後，將所得到之石墨

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(34)

粉，以 $45\ \mu\text{m}$ 網目的篩子進行震動過篩，通過物（篩下品）為負極材料試樣。此碳材料中之碳質材料（被覆碳）之 d_{002} 為 0.3395nm 以上。使用 EC 系 1 為電池評價用電解液。

實施例 2

將實施例 1 之試樣以 PC 系 1 之電解液進行評價。

實施例 3

塗布第 1 層

以樹脂固體成份換算為 5.4 質量份之樹脂漆 A 中加入 12.6 質量份之乙醇，攪拌使之充份溶解。於此中加入 20 質量份之塊狀天然石墨（ $d_{002} = 0.3359\text{nm}$ ， $D50 = 20\ \mu\text{m}$ ），以行星式混合機攪拌 30 分鐘。將混煉物置於真空乾燥機，於 80°C 下，乾燥 2 小時，除去乙醇。其次，將所得到之乾燥粉末移至加熱板上，於 30 分鐘內由室溫升溫至 150°C ，於 150°C 下保持 3 小時，加熱硬化之。硬化後之粉體，以 henschel mixer 30 秒分解粉碎之。

塗布第 2 層

以樹脂固體成份換算為 5.4 質量份之樹脂漆 A 中加入 12.6 質量份之乙醇攪拌，再加入 25.4 質量份之分解粉碎之粉末（20 質量份之基材 + 5.4 質量份之硬化樹脂漆 A）以行星式混合機攪拌 30 分鐘。將混煉物置於真空乾燥機，於 80°C 下，乾燥 2 小時，除去乙醇。其次，將所得到之乾燥粉

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (35)

末移至加熱板上，於 30 分鐘內由室溫升溫至 150℃，於 150℃ 下保持 3 小時，加熱硬化之。硬化後之粉體，以 henschel mixer 30 秒分解粉碎之。

重覆此操作至被覆第 3、第 4 及第 5 層。

所得到之粉體放入石墨坩堝中，安裝於石墨爐。使內部真空成氬氣環境下後，流入氬氣並逐漸升溫。於 2900℃ 下保持 10 分鐘後冷卻。冷卻至室溫後，將所得到之石墨粉，以 45 μm 網目的篩子進行震動過篩，通過物（篩下物）為負極材料試樣。此碳材料中之碳質材料（被覆碳）之 d_{002} 為 0.3395nm 以上。使用 PC 系 1 為電池評價用電解液。

實施例 4

以樹脂固體成份換算為 5.4 質量份之樹脂漆 A 中加入 12.6 質量份之乙醇，攪拌使之充份溶解。於此中加入 20 質量份之塊狀天然石墨（ $d_{002} = 0.3359\text{nm}$ ， $D50 = 20\ \mu\text{m}$ ），以行星式混合機攪拌 30 分鐘。將混煉物置於真空乾燥機，於 80℃ 下，乾燥 2 小時，除去乙醇。其次，將所得到之乾燥粉末移至加熱板上，於 30 分鐘內由室溫升溫至 150℃，於 150℃ 下保持 3 小時，加熱硬化之。硬化後之粉體，以 henschel mixer 30 秒分解粉碎之。

將粉碎後之粉體放入石墨坩堝中，加入 1 質量部之碳化硼（ B_4C ）粉末，安裝於石墨爐。使內部真空成氬氣環境下後，流入氬氣並逐漸升溫。於 2900℃ 下保持 10 分鐘後冷卻。冷卻至室溫後，將所得到之石墨粉，以 45 μm 網目的

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(38)

比較例 9

比較 6 中，使用 PC 系 2 為電解液。

以上之實施例 1 至 6 及比較例 1 至 9 之評價電池之結果如表 1 所示。

表 1

	包覆	塗布回數	樹脂濃度	B濃度	電解液	充電	放電	效率	不可逆
	樹脂名	回	%	%	種類	mAh/g	mAh/g	%	mAh/g
實施例1	樹脂漆	1	8	0	EC系1	380	356	93.7	24
實施例2	樹脂漆	1	8	0	PC系1	705	2	0.2	704
實施例3	樹脂漆	5	8	0	PC系1	373	340	91.4	32
實施例4	樹脂漆	1	8	4	EC系1	368	332	90.0	37
實施例5	樹脂漆	1	8	4	PC系1	368	331	89.8	38
實施例6	樹脂漆	1	8	0	PC系2	428	350	81.8	78
比較例1	無	0	0	0	EC系1	389	357	91.6	33
比較例2	無	0	0	0	PC系1	717	3	0.4	714
比較例3	BRS727	1	8	0	PC系1	698	2	0.2	696
比較例4	BRS727	5	8	0	PC系1	596	326	54.6	271
比較例5	BLS722	1	8	0	PC系1	702	2	0.2	700
比較例6	BLS120Z	1	8	0	PC系1	687	2	0.2	685
比較例7	BRS727	1	8	0	PC系2	448	348	77.7	100
比較例8	BLS722	1	8	0	PC系2	472	341	72.4	130
比較例9	BLS120Z	1	8	0	PC系2	432	346	80.0	86

實施例 7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(41)

此混合物於加熱爐內進行 2900℃ 之熱處理。將如此所得到之熱處理物，以 63 μm 網目的篩子進行篩選，其通過物為所得到成粉末狀態之碳材料。於該碳材料中與 1 質量%之氣相成長碳纖維（添加 4 質量%之碳化硼，進行 2900℃ 之熱處理而石墨化之物），進行乾式混合。將此安裝於單電解槽式之電池評價裝置，電池評價電解液是使用 EC 系 1。調查於大電流負荷（0.1C 及 1.0C）時之電池特性。結果如表 2 所示。

表 2

		放電容量 (mAh/g)	放電容量保持率 (%)
實施例 7	0.1C 放電	334	92
	1.0C 放電	310	
實施例 8	0.1C 放電	333	93
	1.0C 放電	309	
比較例 10	0.1C 放電	325	88
	1.0C 放電	289	
比較例 11	0.1C 放電	332	90
	1.0C 放電	300	

實施例 9

將天然石墨（平均粒徑（D50 = 20 μm））中添加以樹脂固體成份換算為 5.4 質量份之樹脂漆 A 及 12.6 質量份之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(43)

小時，除去乙醇。其次，將此混煉物進行 300°C 之熱處理後，移至加熱爐，使內部真空成氬氣環境下後，流入氬氣並逐漸升溫。於 2900°C 下保持 30 分鐘後冷卻。冷卻至室溫後，將所得到之熱處理物，以 45 μ m 網目的篩子進行篩選，其通過物（篩下物）中加入 3 質量%之以 2900°C 燒成之氣相法碳纖維，以 henschel mixer 混合 30 秒而得到粉體碳材料。

將此安裝於單電解槽式之電池評價裝置，電池評價電解液是使用 EC 系 2。

充放電條件（電流量）：1 至 4 循環之充放電均是以 0.2C，5 至 50 循環之充放電均是以 1.0C（但是，充電是 CCCV 方式（以 CC（定電流）由 1.5V 至 2mV，以 1C 充電，之後改爲 CV（定電壓）充電至 25 μ A））進行。所得到之循環特性之結果如表 3 所示。

比較例 12

將天然石墨（平均粒徑（D50 = 20 μ m））安裝於單電解槽式之電池評價裝置，電池評價電解液是使用 EC 系 2。

充放電條件（電流量）：1 至 4 循環之充放電均是以 0.2C，5 至 50 循環之充放電均是以 1.0C（但是，充電是 CCCV 方式（以 CC（定電流）由 1.5V 至 2mV，以 1C 充電，之後改爲 CV（定電壓）充電至 25 μ A））進行。所得到之循環特性之結果如表 3 所示。

比較例 13

五、發明說明(44)

將天然石墨(平均粒徑($D_{50} = 20 \mu m$))中添加以樹脂固體成份換算為 5.4 質量份之樹脂漆 A 及 12.6 質量份之乙醇,攪拌使之充份溶解。於此溶液中加入變性酚醛樹脂,使其固體成份成為 16 質量%,以萬能混合機混煉 30 分鐘。將混煉物置於真空乾燥機,於 $80^{\circ}C$ 下,乾燥 2 小時,除去乙醇。其次,將此混煉物進行 $300^{\circ}C$ 之熱處理後,移至加熱爐,使內部真空成氫氣環境下後,流入氫氣並逐漸升溫。於 $2900^{\circ}C$ 下保持 30 分鐘後冷卻。冷卻至室溫後,將所得之熱處理物,以 $45 \mu m$ 網目的篩子進行篩選,其通過物(篩下物)為本發明所得到之粉體碳材料。

將此安裝於單電解槽式之電池評價裝置,電池評價電解液是使用 EC 系 2。

充放電條件(電流量):1 至 4 循環之充放電均是以 $0.2C$,5 至 50 循環之充放電均是以 $1.0C$ (但是,充電是 CCCV 方式(以 CC(定電流)由 $1.5V$ 至 $2mV$,以 $1C$ 充電,之後改為 CV(定電壓)充電至 $25 \mu A$))進行。所得到之循環特性之結果如表 3 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紛

五、發明說明(45)

表 3

	1 循環時放電 容量(0.2C) (mAh/g)	50 循環時放電 容量(1.0C) (mAh/g)	容量保持率 (%)
實施例 9	342	266	78
實施例 10	340	233	68
比較例 12	354	201	57
比較例 13	344	108	31

容量保持率(%)=1 循環時 0.2C 放電容量/50 循環時 1.0C 放電容量

使用本發明之碳材料之電池(實施例 9、實施例 10)於 50 循環(施予電流負荷(1.0)之條件下)時之容量保持率,與比較例 12 至 13(申請 C 之比較例 3 至 4)相比為高,認為提升了循環特性。

產業上利用之可能性

使用本發明之碳材料為電極之二次電池,以碳酸乙烯酯為主要之電解液,以碳酸丙烯酯為主要之電解液以及以碳酸乙烯酯及碳酸丙烯酯為主要之電解液均可充放電,而且,比傳統品之初期效率及放電容量優異。其製造方法是具有優異之經濟性、量產性,所使用之被覆材料易於操作,亦改善了安全性之方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(46)

另外，本發明中是藉由具有附著性之聚合物，附著纖維狀碳而成之碳材料，具有優異之導電性，由於以其作為電極材料（負極活性物質）之負極電極，所以可製造具有優異之大電流負荷特性、循環特性之二次電池、鋰離子二次電池。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

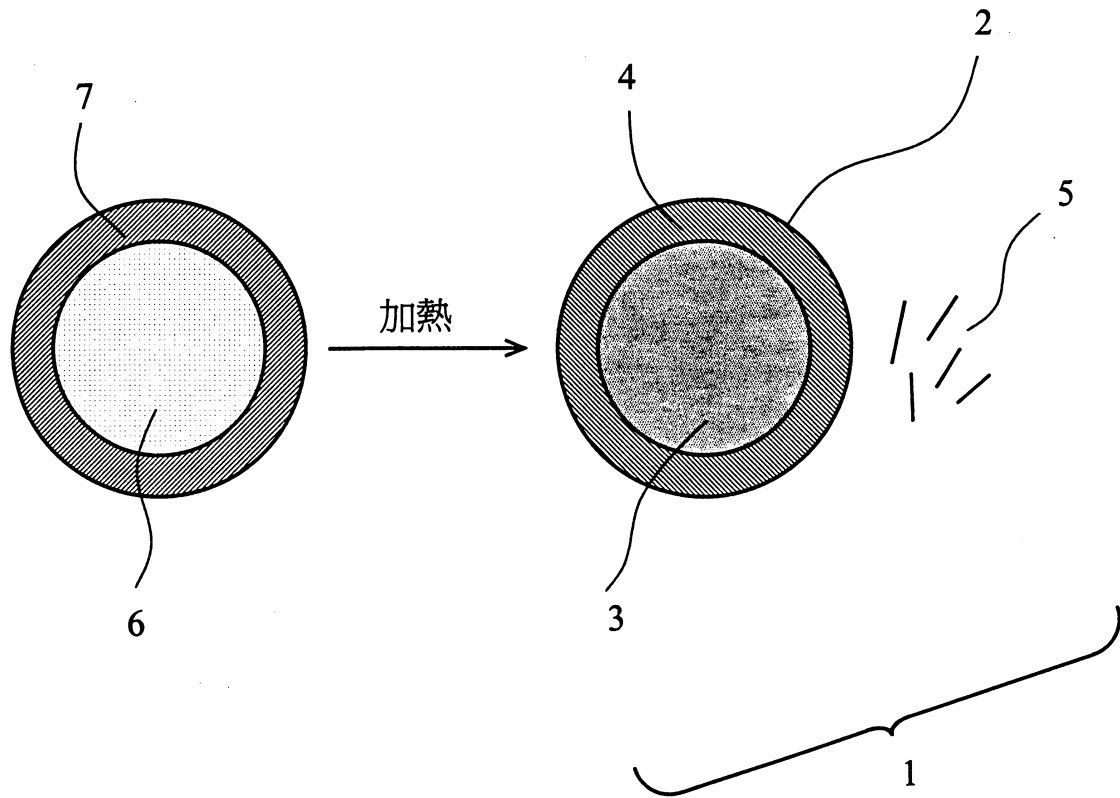
圖 1

公告本



2 μ m

圖 2



公告

第 91121259 號專利申請案
中文說明書修正頁 民國 92 年 8 月 21 日修正

申請日期	91 年 9 月 17 日
案 號	91121259
類 別	C04B 35/524, H01M 4/58

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

583153

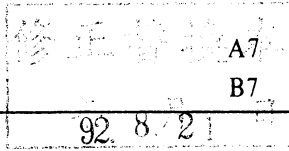
發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	碳材料及其製造方法，以及其用途
	英 文	Carbon material, production method and use thereof
二、發明 創作人	姓 名	(1) 須藤彰孝 (2) 外輪千明
	國 籍	(1) 日本國神奈川縣川崎市川崎區大川町五一一 昭和電工股份有限公司研究開發中心內
	住、居所	(2) 日本國神奈川縣川崎市川崎區大川町五一一 昭和電工股份有限公司研究開發中心內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 昭和電工股份有限公司 昭和電工株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都港區芝大門一丁目一三番九號
	代 表 人 姓 名	(1) 大橋光夫

裝

訂

線



五、發明說明(5)

基材或是基材碳材料)，將皮膜用碳材料原料之桐油、亞麻仁油等之乾性油或是含有其脂肪酸之酚樹脂之單體，塗布於石墨化前或石墨化後之碳質粉體之表面，加熱硬化，接著必要時，多次反覆塗布或浸漬等之步驟及硬化步驟，使皮膜變厚後燒成（石墨）化，發現成為具有與碳質粉體不同碳質之不透過性優異之強固皮膜，附著性佳之皮膜之負極材料。

另外，本發明者等人，由使成為負極活性物質之粉體碳材料之粒子表面具有導電性優異之纖維狀碳之觀點而言，使至少部份之碳質粒子表面上附著於碳質上具有附著性之聚合物，之後，添加、混合纖維狀碳，如氣相成長碳纖維，接著再進行加熱處理，發現可製造於粒子表面上具有碳纖維之粉體碳材料。

已知碳化酚樹脂或糠醛樹脂等之熱硬化性樹脂而成之玻璃狀碳是具有優異之不透過性。因此，可說是適合被覆於與電解液反應性高之表面部份之材料。另外，與瀝青等相比較，操作亦容易。

具體上，關於成為基材之碳質粉體，例如將作為聚合物之桐油、亞麻仁油等之乾性油或是含有其脂肪酸之酚樹脂，附著於石墨化前或石墨化後之碳質粒子之表面，混合纖維狀碳後，經熱處理（加熱硬化、燒成、石墨化等），可製造於粒子表面上具有碳纖維之碳材料。

本發明是提供如下所述。

1、具有石墨構造之碳粒子之表面，其至少 1 部份包含

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

92. 8. 21

五、發明說明(6)

附著有碳質材料之碳粒子，以及纖維狀碳，該碳質材料係由熱處理含有聚合物之組成物所得之以此為特徵之碳材料。

2、如上述 1 之碳材料，其中纖維狀碳是藉由熱處理含有聚合物之組成物所得到之碳質材料而附著於碳粒子。

3、如上述 2 之碳材料，其中聚合物為包含至少一種選自酚樹脂、聚乙烯醇樹脂、呋喃樹脂、纖維素樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚醯亞胺樹脂及環氧樹脂所成群之聚合物。

4、如上述 2 之碳材料，其中包含聚合物之組成物為包含乾性油或其脂肪酸以及酚樹脂。

5、如上述 2 之碳材料，其中具有石墨構造之碳粒子及/或碳質材料為含有硼元素。

6、如上述 2 之碳材料，其中纖維狀碳係由依據 X 光線衍射法 (002) 面之平均晶面距離 d_{002} 為 0.3395nm 以下之碳所形成。

7、如上述 2 之碳材料，其中纖維狀碳為具有內部中空構造，外徑為 2 至 1000nm，纖維長徑比為 10 至 15000 之氣相成長碳纖維。

8、如上述 7 之碳材料，其中氣相成長碳纖維為枝狀纖維。

9、如上述 7 或上述 8 之碳材料，其中對於具有石墨構造之碳粒子，含有 0.1 至 20 質量%之氣相成長碳纖維。

10、如上述 2 之碳材料，其中具有石墨構造之碳粒子之平均粒徑為 $5\mu\text{m}$ 至 $70\mu\text{m}$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

修正替換本
A7
B7
年 8 月 1 日

五、發明說明(7)

11、如上述 10 之碳材料，其中具有石墨構造之碳粒子，實質上不含有平均粒徑為 $3\mu\text{m}$ 以下及/或平均粒徑為 $85\mu\text{m}$ 以上之粒子。

12、如上述 1 之碳材料，其中具有石墨構造之碳粒子之表面，其至少一部份為附著碳質材料之碳粒子混合纖維狀碳而成，該碳質材料為熱處理含有聚合物之組成物所得者。

13、如上述 12 之碳材料，其中碳粒子是由將含有具有石墨構造之碳粒子與乾性油或其脂肪酸以及酚樹脂之組成物經熱處理後所得到之碳質材料，被覆而成之碳粒子。

14、如上述 13 之碳材料，其中碳質材料之被覆厚度為 1 至 10000nm 。

15、如上述 13 之碳質材料，其中碳質材料係由依據 X 光線衍射法 (002) 面之平均晶面距離 d_{002} 為 0.3395nm 以上之碳所形成。

16、如上述 13 之碳質材料，其中碳質材料係由含有硼元素之碳所形成。

17、上述 16 之碳質材料，其中碳質材料係由依據 X 光線衍射法 (002) 面之平均晶面距離 d_{002} 為 0.3395nm 以下之碳所形成。

18、如上述 17 之碳質材料，其中平均晶面距離 d_{002} 為 0.3354 至 0.3370nm 。

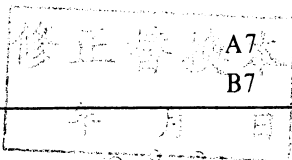
19、如上述 13 之碳質材料，其中碳粒子之比表面積為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以下，纖維長徑比為 6 以下，出渣容積密度為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



五、發明說明(8)

0.8g/cm³ 以上。

20、如上述 13 之碳質材料，其中碳粒子之平均粒徑為 8 至 30 μ m。

21、如上述 13 之碳質材料，其中碳粒子為實質上不含有平均粒徑為 3 μ m 以下及/或平均粒徑為 53 μ m 以上之粒子。

22、碳材料之製造方法，包含將含有聚合物的組成物附著於至少一部份碳質粒子之表面上之步驟，於該碳質粒子中混合纖維狀碳，介由含有聚合物之組成物，將纖維狀碳附著於碳質粒子之步驟，接著將碳質粒子於非氧化性環境下進行熱處理之步驟。

23.如上述 22 之碳材料之製造方法，其中聚合物為包含對於碳具有附著性之聚合物。

24、如上述 22 之碳材料之製造方法，其中聚合物為包含至少一種選自酚樹脂、聚乙烯醇樹脂、呋喃樹脂、纖維素樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚醯亞胺樹脂及環氧樹脂所成群之聚合物。

25、如上述 22 之碳材料之製造方法，其中熱處理步驟為添加硼化合物而進行。

26、如上述 22 之碳材料之製造方法，其中熱處理步驟係以 2000℃ 以上之溫度進行之燒成步驟。

27、如上述 22 之碳材料之製造方法，其中碳質粒子為石墨粒子，纖維狀碳係由依據 X 光線衍射法 (002) 面之平均晶面距離 d_{002} 為 0.3395nm 以下之碳所形成的，熱處理步

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9) 92.8.21

驟係以 50 至 2000°C 之溫度進行。

28、如上述 22 之碳材料之製造方法，其中纖維狀碳為具有內部中空構造，外徑為 2 至 1000nm，纖維長徑比為 10 至 15000 之氣相成長碳纖維。

29、如上述 28 之碳材料之製造方法，其中氣相成長碳纖維為枝狀纖維。

30、如上述 28 之碳材料之製造方法，其中相對於碳質粉體，混合 0.1 至 20 質量%之氣相成長碳纖維。

31、碳材料之製造方法，包含將含有乾性油或其脂肪酸以及酚樹脂之組成物附著於碳質粒子之表面之步驟，將該碳質粒子於非氧化性環境下進行熱處理之步驟。

32、如上述 31 之碳材料之製造方法，其中熱處理步驟為添加硼化合物進行。

33、如上述 31 或 32 之碳材料之製造方法，其中將含有乾性油或其脂肪酸以及酚樹脂之組成物附著於碳質粒子表面之步驟，接著進行硬化附著於該碳質粒子之該樹脂之步驟，重覆 1 次以上 20 次以下後，於非氧化性環境下進行熱處理。

34、如上述 31 至 33 中任何一項之碳材料之製造方法，其中於非氧化性環境下進行熱處理之步驟係於 2800°C 以上之溫度進行燒成之步驟。

35、如上述 31 至 33 中任一項之碳材料之製造方法，其中碳質粒子為石墨粉末，於非氧化性環境下進行熱處理之步驟係於 2400°C 以上之溫度進行燒成之步驟。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10) 92.8.21

36、依據上述 31 至 35 中任一項之方法所得到之碳材料。

37、含有於具有石墨構造之碳粒子之表面，具有由含有乾性油或其脂肪酸以及酚樹脂之組成物所得到之碳皮膜層之碳粒子之碳材料。

38、如上述 37 之碳材料，其中碳皮膜層是由依據 X 光線衍射法 (002) 面之平均晶面距離 d_{002} 為 0.3395nm 以上之碳所形成的。

39、如上述 36 或 37 之碳材料，其中碳皮膜層係由含有硼元素之碳所形成。

40、如上述 39 之碳材料，其中碳皮膜層係由依據 X 光線衍射法 (002) 面之平均晶面距離 d_{002} 為 0.3395nm 以下之碳所形成的。

41、如上述 40 之碳材料，其平均晶面距離 d_{002} 為 0.3354 至 0.3370nm。

42、如上述 36 或 37 之碳材料，其比表面積為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以下，纖維長徑比為 6 以下，出渣容積密度為 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

43、如上述 36 或 37 之碳材料，其平均粒徑為 8 至 30 μm 。

44、如上述 36 或 37 之碳材料，其實質上不含有平均粒徑為 $3\mu\text{m}$ 以下及 / 或平均粒徑為 $53\mu\text{m}$ 以上之粒子。

45、含有如上述 1 至 21 中任一項之碳材料及粘合劑之電極焊錫膏。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

修正替換本
A7
年 月 日
B7
92.8.21

五、發明說明(12)

本發明之碳材料 1 是如圖 2 所示，至少部份之碳質粒子 6 之表面附著含有聚合物之組成物 7 後，加熱而得到，至少部份之具有石墨構造之碳粒子 3 之表面，包含附著於碳質材料 4 之碳粒子 2 及纖維狀碳 5。纖維狀碳 5 係藉由碳質材料 4 附著於具有石墨構造之碳粒子 3，或是與碳粒子 2 相混合。

適宜之碳材料係將具有石墨構造之碳粒子以混合乾性油或其脂肪酸之酚樹脂經熱處理成爲緻密之碳材料，是含有被覆碳粒子之碳材料，纖維狀碳係藉由含有聚合物之組成物經加熱所得到碳質材料，附著於具有石墨構造之碳粒子而成之碳材料。

以下，詳細說明本發明。

(1)碳質粒子

本發明之碳材料之製造中所使用之碳質粒子係指具有石墨構造之碳粒子或經由加熱處理等使之具有石墨構造之碳粒子之粒子。具有石墨構造之碳粒子是指可作爲二次電池之負極活性物質之石墨構造發達之碳粒子，例如依據 X 光線衍射法 (002) 面之平均晶面距離 d_{002} 係以 0.3395nm 以下之碳粒子爲宜，以 0.3354 至 0.3370nm 尤佳。

碳質粒子爲燒成有機化合物或天然有機化合物所成，可使用 1 種或 2 種以上之介穩相球碳、樹脂燒成品、石油系焦炭、煤系焦炭、天然石墨及人造石墨等。

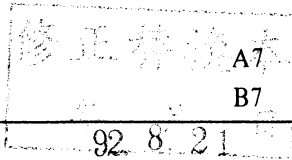
碳質粒子之形狀，可具有如塊狀、鱗片狀、球狀及纖維狀等之粒子形狀。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



五、發明說明(14)

(2)含有聚合物之組成物

本發明之碳粒子為，熱處理含有聚合物之組成物所形成之碳質材料，是附著於具有石墨構造之碳粒子之表面所形成。此碳質材料係與基材之碳粒子為不同性質之碳質所形成。所謂「不同性質」是指，與基材之碳粒子具有相異之通氣性、透過性、強度、附著性、密度、結晶化度及比表面積等之物性，表示不存在與基材相同物性之連續層之碳質材料。

本發明所使用之聚合物係以對於纖維狀碳具有附著性之聚合物為宜。具有附著性之聚合物是為保持碳粒子及纖維狀碳成不分離之接觸狀態，而介於二者之間，以產生共有結合、凡得瓦爾力、氫結合等之化學附著、類似物質（碳質）之擴散之物理性附著，使兩物體成一體化狀態。混合、攪拌、除去溶媒及熱處理等之處理時，在實質上不引起纖維狀碳之剝離、脫落之下，對於壓縮、彎曲、剝離、衝擊、拉開及撕裂等之力量顯示具有抵抗力之具有附著性之聚合物皆適於使用。

例如聚合物為至少 1 種可選自酚樹脂、聚乙烯醇樹脂、呋喃樹脂、纖維素樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚醯亞胺樹脂及環氧樹脂之成群。其中以酚樹脂及聚乙烯醇樹脂為宜，以酚樹脂尤佳。

特別是本發明中，係以使用經熱處理可得到緻密之碳材料之混合乾性油或其脂肪酸之酚樹脂為宜。這是，酚樹脂及乾性油中之不飽和脂肪結合之部份，發生化學反應，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

92. 8. 21

五、發明說明 (15)

也就是形成乾性油變性酚樹脂，推測其於熱處理（或燒成）過程中可緩和分解，防止發泡。另外，乾性油不單只有雙重結合，具有相當長之烷基及酯相結合，認為這些亦是與燒成過程中容易脫去氣體與否等之方面有關。

酚樹脂為酚類及醛類反應而製成的，可使用漆用酚樹脂及甲階酚樹脂等之未變性之酚樹脂或為部份變性之酚樹脂。另外，因應需要時，亦可混合丁青橡膠等之橡膠於酚樹脂使用。酚類，例如苯酚、甲酚、二甲苯酚及具有烷基為碳原子數為 20 以下之烷基苯酚。

混合乾性油或其脂肪酸之酚樹脂中，首先將酚類與乾性油於強酸催化劑之存在下進行加成反應後，添加鹽基性催化劑使反應系成鹽基性，進行甲醛水加成反應，或酚類與甲醛水進行反應後，添加乾性油亦可。

乾性油通常為已知之桐油、亞麻油、脫水葵花油、大豆油及腰果油等。亦可是這些之脂肪酸，具有將其薄膜於置於空氣中，可以較短之時間固化乾燥之性質之植物油。

相對於酚樹脂之乾性油或其脂肪酸之比率是，例如相對於 100 質量份之苯酚及甲醛水之聚合物，乾性油或其脂肪酸為 5 至 50 質量份是適宜的。比 50 質量份多時，附著性降低使纖維狀碳之密度亦降低。比 5 質量份少時，不能得到緻密之碳質材料。

使用此聚合物附著於碳質粒子時，以丙酮、乙醇及甲苯等稀釋以調整其粘度，使之易於附著。

聚合物為附著於至少部份之碳質粒子之外表面，以全

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(16) 92.8.21

面均勻為宜，即使不均勻，只要實質上附著即可。

聚合物附著全面之碳質粒子，亦即是以聚合物被覆碳質粒子時，可防止因碳質粒子與電解液之接觸而使碳質粒子之石墨構造之破壞或電解液之分解。其中有必要防止被覆材料之硬化及燒成後之龜裂、剝離等，而且防止緻密之高活性之碳基材之表面與電解液之直接接觸。因此，於被覆材料之硬化、燒成過程中，被覆材料之物理上及化學上之處理是非常重要的。於硬化、燒成過程中圓滑地進行脫去氣體，或脫去氣體之後不殘留於通路上是重要的。認為這些是與燒成過程中，防止激烈之分解、發泡之化學作用及被覆材料之粘度等是有關的。

本發明中，特別是可得到緻密之碳材料之混合乾性油或其脂肪酸之酚樹脂，適合作為被覆用途之聚合物使用。被覆後，硬化（包含聚合）及燒成（石墨化）而形成緻密之碳質材料，可形成被覆層。

對於酚樹脂之乾性油或其脂肪酸之比率是，例如相對於 100 質量份之苯酚及甲醛水之聚合物，乾性油或其脂肪酸為 5 至 50 質量份是適宜的。比 50 質量份多時，被覆材之碳化率降低使碳皮膜層之密度亦降低。比 5 質量份少時，不能得到緻密之碳質材料。

附著時之環境，不論是大氣壓下（常壓下）、加壓下或減壓下均可，但為提升碳質粉體及聚合物之親和性，是以減壓下為宜。

對於碳質粉體之聚合物之添加量，例如酚樹脂之添加

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

修正替換本 A7
B7

五、發明說明(19)

年 月 日

(4) 附著處理

本發明中，將上述之基材之碳質粉體及上述之含有聚合物之組成物混合、攪拌處理。攪拌方法並無特別的限制，例如可使用螺旋葉片式攪拌機、螺旋式捏和機、SPARTAN-RYUZER、Loedige Mixer、行星式混合機及萬能混合機等之裝置。

將纖維狀碳附著於碳質粒子時，附著聚合物之碳質粒子與纖維狀碳混合，以攪拌處理。只要是至少一部份之碳質粒子表面上附著聚合物，而得到纖維狀碳附著於碳質粒子之狀態，將碳質粉體、含有聚合物之組成物及纖維狀碳一起混合亦可。附著之纖維狀碳，例如氣相成長碳纖維之添加量係相對於碳質粉體之 0.1 至 20 質量%，以 1 至 15 質量% 為宜，以 2 至 10 質量% 尤佳。

攪拌處理時之溫度及時間係因應碳質粉體及聚合物之成份及粘度等而適當地選擇，但通常為 0 至 50°C 左右，以 10 至 30°C 左右之範圍為宜，使用酚樹脂為聚合物時，是其硬化（聚合）不會激烈進行之溫度。

攪拌時之環境，不論是大氣壓下（常壓下）、加壓下或減壓下均可，但為提升基材及聚合物之親和性，係以減壓下為宜。

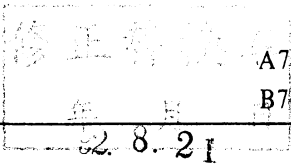
混合物之粘度是於混合溫度下，成 500Pa·s 以下之混合時間及組成物之溶媒進行稀釋。此時之溶媒是只要與纖維狀碳之親和性良好即可使用。例如醇類、酮類、芳香族

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

裝



五、發明說明(21)

如此之現象是可以多次實施攪拌、乾燥、硬化之過程來防止。另外，為碳皮膜層與基材之親和性、皮膜層厚度之均一及增大厚度時，可重覆多次之塗布、浸漬等之被覆次數。塗布、浸漬等之被覆次數為 2 次以上，以 4 次以上為宜，以 6 次以上尤佳。但是實施次數若超過 20 次時，對於製造成本上及性能上並不適宜。重覆多次之被覆處理時，至少部份之被覆層形成積層構造，其結果是可提升耐久性。

另外，重覆攪拌、乾燥、硬化及燒成之一連串過程亦有效果，但是增加燒成次數時，明顯地會增加成本，並不適宜。

另外，接著進行熱處理時，添加具有可促進結晶化度作用之硼元素等，即使 1 次之被覆處理，亦可與進行多次之被覆處理，得到同樣的良好之循環特性。認為這是因為碳皮膜層表面之碳元素及硼元素反應，使硼元素填入表面碳元素之缺陷點而提升結晶化度，形成石墨構造的同時，掩埋此缺陷點，因此生成之化學構造可抑制電解液之分解。

攪拌時之酚樹脂之添加量（相對於基材之總質量之樹脂固體成份之換算值），是可以依據塗布等之次數及或所期望之皮膜厚度等決定。然而，酚樹脂之添加量過少時，發現無法有期待之性能，過多時，則硬化後之凝集變激烈並不適宜。

酚樹脂之添加量係以 2 至 30 質量% 為宜，以 4 至 25

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(30) 92.8.21

1 種以上選自鈷、鎳、錳及鐵之遷移金屬，X 為 $0 \leq X \leq 1.2$ 之範圍) 為正極活性物質，可得到安全性或高率充放電特性優異之鋰離子二次電池。正極活性物質中，特別係以 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_2$ 及部份之這些之鈷、鎳及錳為其他之遷移金屬等元素所取代之物尤為適宜。

關於上述以外之構成電池之必要材料之選擇，並不受任何限制。

實施發明之最佳形態

以下是表示關於本發明之代表性實例，作更進一步之具體說明。另外，這些只是說明用實例，本發明不以這些為限。

附著用酚樹脂之製成方法：

使用以桐油之部份變性之酚樹脂為附著材料。混合 100 質量份之桐油及 150 質量份之苯酚，保持於 50°C 下。加入 0.5 質量份之硫酸攪拌之，緩慢升溫至 120°C ，保持 1 小時，進行桐油及苯酚之加成反應。其後，溫度降至 60°C 以下，加入 6 質量份之環六亞甲基四胺及 100 質量份之 37 質量%之甲醛水，於 90°C 下進行反應約 2 小時之後，真空脫水後，加入 100 質量份之甲醇及 100 質量份之丙酮稀釋，而得到粘度為 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之樹脂漆。以下，稱此樹脂漆為樹脂漆 A。

依據 X 光線衍射法之平均晶面距離 d_{002} 測定法：

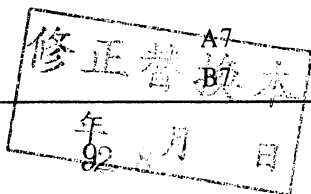
將原料樹脂漆 A 置於加熱板上，以 150°C 加熱，使溶劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



五、發明說明 (36)

篩子進行震動過篩，通過物為負極材料試樣。此碳材料中之碳質材料（被覆碳）之 d_{002} 為 0.3355nm。使用 EC 系 1 為電池評價用電解液。

實施例 5

實施例 4 所得之負極材料試樣是以 PC 系 1 之電解液進行電池評價。

實施例 6

實施例 4 所得之負極材料試樣是以 PC 系 2 之電解液進行電池評價。

比較例 1

實施例 1 中所使用之原料之塊狀天然石墨（已調整粒度）之電池評價，是以 EC 系 1 之電解液進行。

比較例 2

將實施例 1 之試樣以 PC 系 1 之電解液進行電池評價。

比較例 3

使用昭和高分子製酚樹脂 BRS727（粘度為 90 至 150mPa·s，不揮發部份為 49 至 53%；特殊變性樹脂漆）取代實施例 1 中之樹脂漆 A，以樹脂固體成份換算與樹脂漆 A 為相同用量，進行同樣的實驗。電解液是使用 PC 系 1

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(37)

92.8.21

比較例 4

使用昭和 高分子製酚樹脂 BRS727 以取代實施例 3 中之樹脂漆 A，以樹脂固體成份換算與樹脂漆 A 為相同用量，進行同樣的實驗。電解液是使用 PC 系 1。

比較例 5

使用昭和 高分子製酚樹脂 BLS722 (粘度為 400 至 900mP·s，不揮發部份為 49 至 55%) 取代比較例 3 中之 BRS727，進行同樣的實驗。電解液是使用 PC 系 1。

比較例 6

使用昭和 高分子製酚樹脂 BLS120Z (粘度為 150 至 250mP·s，不揮發部份為 68 至 72%；水溶性甲階酚樹脂) 取代比較例 3 中之 BRS727，進行同樣的實驗。電解液是使用 PC 系 1。

比較例 7

比較例 3 中，使用 PC 系 2 為電解液。

比較例 8

比較 5 中，使用 PC 系 2 為電解液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明(39)

92.8.21

將石油系焦炭粉碎、分級後，調整平均粒徑（ $D_{50} = 20 \mu m$ ）之碳質粉體（19.8g）中添加碳化硼（0.2g），混合之。之後，以樹脂固體成份換算為 5.4 質量份之樹脂漆 A 中加入 12.6 質量份之乙醇，攪拌使之充份溶解。於此溶液中加入變性酚樹脂，使其固體成份成為 1.3 質量%，以行星式混合機攪拌 30 分鐘。進而，加入 10 質量%之以 $280^\circ C$ 石墨化之氣相成長碳纖維（平均直徑為 150nm，平均纖維長度為 $20 \mu m$ ，平均晶面距離 d_{002} 為 0.3388nm），混煉之。將混煉物置於真空乾燥機，於 $80^\circ C$ 下，乾燥 2 小時，除去乙醇。其次，將此混煉物移至加熱爐，使內部真空成氬氣環境下後，流入氬氣並逐漸升溫。於 $2900^\circ C$ 下保持 10 分鐘後冷卻。冷卻至室溫後，將所得到之熱處理物，以 $63 \mu m$ 網目的篩子進行篩選，其通過物（篩下物）為本發明所得到之粉體碳材料。將所得到之粉體碳材料，進行電子顯微鏡觀察（SEM）時，可觀察到如圖 1 所示之纖維狀碳（氣相成長碳纖維）是附著於碳質粉體表面之狀態。將此安裝於單電解槽式之電池評價裝置，電池評價電解液是使用 EC 系 1。調查於大電流負荷（0.1C 及 1.0C）時之電池特性。結果如表 2 所示。

實施例 8

將石油系焦炭粉碎、分級後，調整平均粒徑（ $D_{50} = 20 \mu m$ ）之碳質粉體（19.8g）中添加碳化硼（0.2g），混合之。之後，以樹脂固體成份換算為 5.4 質量份之樹脂漆 A 中

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

修正替換本^{A7}_{B7}

五、發明說明(40)

年 月 日

加入 12.6 質量份之乙醇，攪拌使之充份溶解。於此溶液中加入變性酚樹脂，使其固體成份成爲 1.3 質量%，以行星式混合機攪拌 30 分鐘。進而，加入 10 質量%之以 1000°C 熱處理之氣相成長碳纖維（未石墨化物），混煉之。其次，將此混煉物移至加熱爐，使內部真空成氫氣環境下後，流入氫氣並逐漸升溫。於 2900°C 下保持 10 分鐘後冷卻。冷卻至室溫後，將所得到之熱處理物，以 63 μ m 網目的篩子進行篩選，其通過物（篩下物）爲本發明所得到之粉體碳材料。將此安裝於單電解槽式之電池評價裝置，電池評價電解液是使用 EC 系 1。調查於大電流負荷（0.1C 及 1.0C）時之電池特性。結果如表 2 所示。

比較例 10

將石油系焦碳粉碎、分級後，調整平均粒徑（D50 = 20 μ m）之粉體（19.8g）中添加碳化硼（0.2g），混合之。將此混合物於加熱爐內進行 2900°C 之熱處理。將如此所得到之熱處理物，以 63 μ m 網目的篩子進行篩選，其通過物爲所得到之粉體碳材料。將此安裝於單電解槽式之電池評價裝置，電池評價電解液是使用 EC 系 1。調查於大電流負荷（0.1C 及 1.0C）時之電池特性。結果如表 2 所示。

比較例 11

將石油系焦碳粉碎、分級後，調整平均粒徑（D50 = 20 μ m）之粉體（19.8g）中添加碳化硼（0.2g），混合之。將

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

修正替換 A7
B7

五、發明說明(42)

92. 8. 21

乙醇，攪拌使之充份溶解。於此溶液中加入變性酚樹脂，使其固體成份成爲 16 質量%，以萬能混合機混煉 30 分鐘。進而，加入 3 質量%之以 1200°C 燒成之氣相成長碳纖維後進行混煉。將混煉物置於真空乾燥機，於 80°C 下，乾燥 2 小時，除去乙醇。其次，將此混煉物進行 300°C 之熱處理後，移至加熱爐，使內部真空成氬氣環境下後，流入氬氣並逐漸升溫。於 2900°C 下保持 30 分鐘後冷卻。冷卻至室溫後，將所得到之熱處理物，以 45 μ m 網目的篩子進行篩選，其通過物（篩下物）爲本發明所得到之粉體碳材料。

將此安裝於單電解槽式之電池評價裝置，電池評價電解液是使用 EC 系 2。

充放電條件（電流量）：1 至 4 循環之充放電均是以 0.2C，5 至 50 循環之充放電均是以 1.0C（但是，充電是 CCCV 方式（以 CC（定電流）由 1.5V 至 2mV，以 1C 充電，之後改爲 CV（定電壓）充電至 25 μ A））進行。所得到之循環特性之結果如表 3 所示。

實施例 10

將天然石墨（平均粒徑（D50 = 20 μ m））中添加以樹脂固體成份換算爲 5.4 質量份之樹脂漆 A 及 12.6 質量份之乙醇，攪拌使之充份溶解。於此溶液中加入變性酚樹脂，使其固體成份成爲 16 質量%，以萬能混合機混煉 30 分鐘。進而，加入 3 質量%之以 1200°C 燒成之氣相成長碳纖維後進行混煉。將混煉物置於真空乾燥機，於 80°C 下，乾燥 2

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

修正替換本
92. 8. 21
年 月 日

A5
B5

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 碳材料及其製造方法，以及其用途)

至少部份之具有石墨構造之碳粒子之表面，包含附著於碳質材料之碳粒子以及纖維狀碳，該碳質材料為含有聚合物之組成物經熱處理所得之以此為特徵之碳材料。藉由含有聚合物之組成物經由熱處理所得之碳質材料，纖維狀碳附著於碳粒子上，以此作為二次電池用負極活性物質使用時，提升導電性，改善大電流特性及循環特性。另外，被覆具有石墨構造之碳粒子於碳質材料，可抑制因 PC 系之電解液所造成之石墨構造之破壞。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

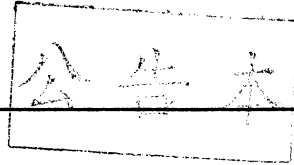
裝

英文發明摘要 (發明之名稱： Carbon material, production method and use thereof)

A carbon material includes carbon particles having a graphite structure, the particles having a carbonaceous material deposited on at least a portion of the surface thereof, and fibrous carbon. In the carbon material, the carbonaceous material is obtained by subjecting a composition containing a polymer to heat treatment. The fibrous carbon is preferably deposited to the carbon particles through a carbonaceous material obtained by subjecting a composition containing a polymer. As a result, when the carbon material is used as a negative electrode active material for a secondary battery, the electrical conductivity can be improved and large current load enduring characteristics and cycle characteristics can be improved. By coating the carbonaceous material onto the carbon particles having a graphite structure, destruction of the graphite structure by the polyethylene carbonate-based electrolytic solution can be prevented.

訂

線

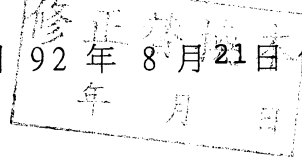


六、申請專利範圍

第 91121259 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 92 年 8 月 21 日 修正



1、一種碳材料，其特徵為，具有石墨構造之碳粒子表面，其至少 1 部份包含附著有碳質材料之碳粒子以及纖維狀碳，該碳質材料係由熱處理含有聚合物之組成物所得者。

2、如申請專利範圍第 1 項之碳材料，其中纖維狀碳是介由熱處理含有聚合物之組成物所得到之碳質材料而附著於碳粒子。

3、如申請專利範圍第 2 項之碳材料，其中聚合物為包含至少一種選自酚樹脂、聚乙烯醇樹脂、呋喃樹脂、纖維素樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚醯亞胺樹脂及環氧樹脂所成群之聚合物。

4、如申請專利範圍第 2 項之碳材料，其中包含聚合物之組成物為包含乾性油或其脂肪酸以及酚樹脂之組成物。

5、如申請專利範圍第 2 項之碳材料，其中具有石墨構造之碳粒子及/或碳質材料為含有硼元素。

6、如申請專利範圍第 2 項之碳材料，其中纖維狀碳係由依據 X 光線衍射法 (002) 面之平均晶面距離 d_{002} 為 0.3395nm 以下之碳所形成。

7、如申請專利範圍第 2 項之碳材料，其中纖維狀碳為具有內部中空構造，外徑為 2 至 1000nm，纖維長徑比為 10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

至 15000 之氣相成長碳纖維。

8、如申請專利範圍第 7 項之碳材料，其中氣相成長碳纖維為枝狀纖維。

9、如申請專利範圍第 7 項或第 8 項之碳材料，其中對於具有石墨構造之碳粒子，含有 0.1 至 20 質量%之氣相成長碳纖維。

10、如申請專利範圍第 2 項之碳材料，其中具有石墨構造之碳粒子之平均粒徑為 $5\mu\text{m}$ 至 $70\mu\text{m}$ 。

11、如申請專利範圍第 10 項之碳材料，其中具有石墨構造之碳粒子，實質上不含有平均粒徑為 $3\mu\text{m}$ 以下及/或平均粒徑為 $85\mu\text{m}$ 以上之粒子。

12、申請專利範圍第 1 項之碳材料，其中具有石墨構造的碳粒子之表面，其至少一部份為附著碳質材料之碳粒子混合纖維狀碳而成，該碳質材料為熱處理含有聚合物之組成物所得者。

13、如申請專利範圍第 12 項之碳材料，其中碳粒子係由，將含有具有石墨構造之碳粒子與乾性油或其脂肪酸以及酚樹脂之組成物經熱處理後所得到之碳質材料，被覆而成之碳粒子。

14、如申請專利範圍第 13 項之碳材料，其中碳質材料之被覆厚度為 1 至 10000nm。

15、如申請專利範圍第 13 項之碳材料，其中碳質材料係由依據 X 光線衍射法 (002) 面之平均晶面距離 d_{002} 為 0.3395nm 以上之碳所形成的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

16、如申請專利範圍第 13 項之碳材料，其中碳質材料係由含有硼元素之碳所形成。

17、如申請專利範圍第 16 項之碳材料，其中碳質材料係由依據 X 光線衍射法 (002) 面之平均晶面距離 d_{002} 為 0.3395nm 以下之碳所形成。

18、如申請專利範圍第 17 項之碳材料，其中平均晶面距離 d_{002} 為 0.3354 至 0.3370nm。

19、如申請專利範圍第 13 項之碳材料，其中碳粒子之比表面積為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以下，纖維長徑比為 6 以下，出渣容積密度為 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

20、如申請專利範圍第 13 項之碳材料，其中碳粒子之平均粒徑為 8 至 $30\mu\text{m}$ 。

21、如申請專利範圍第 13 項之碳材料，其中碳粒子為實質上不含有平均粒徑為 $3\mu\text{m}$ 以下及 / 或平均粒徑為 $53\mu\text{m}$ 以上之粒子。

22、一種碳材料之製造方法，其特徵為，包含將含有聚合物的組成物附著於至少一部份的碳質粒子之表面上之步驟，於該碳質粒子中混合纖維狀碳，介由含有聚合物之組成物，將纖維狀碳附著於碳質粒子之步驟，接著將碳質粒子於非氧化性環境下進行熱處理之步驟。

23、如申請專利範圍第 22 項之碳材料之製造方法，其中聚合物為包含對於碳具有附著性之聚合物。

24、如申請專利範圍第 22 項之碳材料之製造方法，其中聚合物為包含至少一種選自酚樹脂、聚乙烯醇樹脂、呔

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

喃樹脂、纖維素樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚醯亞胺樹脂及環氧樹脂所成群之聚合物。

25、如申請專利範圍第 22 項之碳材料之製造方法，其中熱處理步驟為添加硼化合物而進行。

26、如申請專利範圍第 22 項之碳材料之製造方法，其中熱處理步驟係以 2000℃ 以上之溫度進行之燒成步驟。

27、如申請專利範圍第 22 項之碳材料之製造方法，其中碳質粒子為石墨粒子，纖維狀碳係由依據 X 光線衍射法 (002) 面之平均晶面距離 d_{002} 為 0.3395nm 以下之碳所形成，熱處理步驟係以 50 至 2000℃ 之溫度進行。

28、如申請專利範圍第 22 項之碳材料之製造方法，其中纖維狀碳為具有內部中空構造，外徑為 2 至 1000nm，纖維長徑比為 10 至 15000 之氣相成長碳纖維。

29、如申請專利範圍第 28 項之碳材料之製造方法，其中氣相成長碳纖維為枝狀纖維。

30、如申請專利範圍第 28 項之碳材料之製造方法，其中相對於碳質粉體，混合 0.1 至 20 質量% 之氣相成長碳纖維。

31、一種碳材料之製造方法，其特徵為，包含將含有乾性油或其脂肪酸以及酚樹脂之組成物附著於碳質粒子之表面之步驟，將該碳質粒子於非氧化性環境下進行熱處理之步驟。

32、如申請專利範圍第 31 項之碳材料之製造方法，其中熱處理步驟為添加硼化合物之熱處理步驟。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

33、如申請專利範圍第 31 項及第 32 項之碳材料之製造方法，其中將含有乾性油或其脂肪酸以及酚樹脂之組成物附著於碳質粒子表面之步驟，接著進行硬化附著於該碳質粒子之該樹脂之步驟，重覆 1 次以上 20 次以下後，於非氧化性環境下進行熱處理。

34、如申請專利範圍第 31 項或第 32 項之碳材料之製造方法，其中於非氧化性環境下進行熱處理之步驟係於 2800°C 以上之溫度進行燒成之步驟。

35、如申請專利範圍第 31 項或第 32 項之碳材料之製造方法，其中碳質粒子為石墨粉末，於非氧化性環境下進行熱處理步驟係於 2400°C 以上之溫度進行燒成之步驟。

36、一種碳材料，其特徵為，依據如申請專利範圍第 31 項至第 35 項中任何一項之方法所得到。

37、一種碳材料，其特徵為，含有於具有石墨構造之碳粒子之表面上，具有由含有乾性油或其脂肪酸以及酚樹脂之組成物所得到之碳皮膜層之碳粒子者。

38、如申請專利範圍第 36 項或第 37 項之碳材料，其中碳皮膜層是由依據 X 光線衍射法（002）面之平均晶面距離 d_{002} 為 0.3395nm 以上之碳所形成。

39、如申請專利範圍第 36 項或第 37 項之碳材料，其中碳皮膜層係由含有硼元素之碳所形成。

40、如申請專利範圍第 39 項之碳材料，其中碳皮膜層係由依據 X 光線衍射法（002）面之平均晶面距離 d_{002} 為 0.3395nm 以下之碳所形成。

六、申請專利範圍

41、如申請專利範圍第 40 項之碳材料，其平均晶面距離 d_{002} 為 0.3354 至 0.3370nm。

42、如申請專利範圍第 36 項或第 37 項之碳材料，其比表面積為 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以下，纖維長徑比為 6 以下，出渣容積密度為 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

43、如申請專利範圍第 36 項或第 37 項之碳材料，其平均粒徑為 8 至 $30\mu\text{m}$ 。

44、如申請專利範圍第 36 項或第 37 項之碳材料，其實質上不含有平均粒徑為 $3\mu\text{m}$ 以下及 / 或平均粒徑為 $53\mu\text{m}$ 以上之粒子。

45、一種電極焊錫膏，其特徵為，含有如申請專利範圍第 1 項至第 21 項中任一項之碳材料及粘合劑。

46、一種電極焊錫膏，其特徵為，含有如申請專利範圍第 36 項至第 44 項中任一項之碳材料及粘合劑。

47、如申請專利範圍第 46 項之電極焊錫膏，其中更含有對於碳粒子而言 0.1 至 20 質量%之氣相法碳纖維。

48、一種電極，其特徵為，含有如申請專利範圍第 45 項之電極焊錫膏。

49、一種電極，其特徵為，含有如申請專利範圍第 46 項或第 47 項之電極焊錫膏。

50、一種二次電池，其特徵為，以如申請專利範圍第 48 項之電極為構成元件。

51、如申請專利範圍第 50 項之二次電池，其中對於使用非水電解液及電解質之二次電池，該非水電解液為至少

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

一種選自碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯及碳酸丙烯酯之成群。

52、一種二次電池，其特徵為，以如申請專利範圍第49項之電極為構成要素。

53、如申請專利範圍第52項之二次電池，其中對於使用非水電解液及電解質之二次電池，該非水電解液為至少一種選自碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯及碳酸丙烯酯之成群。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝