



(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 201349643 A

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：102106881

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 27 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/1393 (2010.01)

H01M4/133 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

C01B31/02 (2006.01)

(30)優先權：2012/02/27

日本

JP2012-039641

(71)申請人：住友電木股份有限公司 (日本) SUMITOMO BAKELITE CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：竹內健 TAKEUCHI, TAKESHI (JP)；奧村修平 OKUMURA, SHUHEI (JP)；鎌田
徹 KAMATA, TORU (JP)；橫田喜正 YOKOTA, YOSHIMASA (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：2 共 45 頁

(54)名稱

鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法、鋰離子二次電池負極用混合劑、鋰離子二次電池用負極及
鋰離子二次電池

METHOD OF PRODUCING CARBON MATERIAL FOR ANODE OF LITHIUM ION SECONDARY
BATTERY, MIXTURE FOR ANODE OF LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, ANODE FOR
LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)摘要

本發明係提供一種用於鋰離子二次電池用負極且包含複數個碳粒子之鋰離子二次電池負極用碳
材之製造方法，且該鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法包含如下步驟：準備包含分散介質、與
實質上不溶於該分散介質之複數個樹脂粒子之樹脂分散材之步驟；藉由液滴噴出法，而以包含分散
介質與至少 1 個樹脂粒子之複數個液滴之形式將樹脂分散材噴出之步驟；以及，藉由對複數個液滴
進行熱處理而自各液滴去除分散介質，並且將各液滴之樹脂粒子碳化，藉此，獲得至少 1 個碳粒子
之步驟。



(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 201349643 A

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：102106881

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 27 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/1393 (2010.01)

H01M4/133 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

C01B31/02 (2006.01)

(30)優先權：2012/02/27

日本

JP2012-039641

(71)申請人：住友電木股份有限公司 (日本) SUMITOMO BAKELITE CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：竹內健 TAKEUCHI, TAKESHI (JP)；奧村修平 OKUMURA, SHUHEI (JP)；鎌田
徹 KAMATA, TORU (JP)；橫田喜正 YOKOTA, YOSHIMASA (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：17 項 圖式數：2 共 45 頁

(54)名稱

鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法、鋰離子二次電池負極用混合劑、鋰離子二次電池用負極及
鋰離子二次電池

METHOD OF PRODUCING CARBON MATERIAL FOR ANODE OF LITHIUM ION SECONDARY
BATTERY, MIXTURE FOR ANODE OF LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, ANODE FOR
LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)摘要

本發明係提供一種用於鋰離子二次電池用負極且包含複數個碳粒子之鋰離子二次電池負極用碳
材之製造方法，且該鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法包含如下步驟：準備包含分散介質、與
實質上不溶於該分散介質之複數個樹脂粒子之樹脂分散材之步驟；藉由液滴噴出法，而以包含分散
介質與至少 1 個樹脂粒子之複數個液滴之形式將樹脂分散材噴出之步驟；以及，藉由對複數個液滴
進行熱處理而自各液滴去除分散介質，並且將各液滴之樹脂粒子碳化，藉此，獲得至少 1 個碳粒子
之步驟。

發明摘要

※ 申請案號：102106881

H01M 4/38 (2010.01)

※ 申請日：102 2 27

※IPC 分類：

4/33 (2010.01)

10/0525 (2010.01)

C01B 31/62 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法、鋰離子二次電池負極用混合劑、鋰離子二次電池用負極及鋰離子二次電池

METHOD OF PRODUCING CARBON MATERIAL FOR ANODE OF LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, MIXTURE FOR ANODE OF LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, ANODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

【中文】

本發明係提供一種用於鋰離子二次電池用負極且包含複數個碳粒子之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，且該鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法包含如下步驟：準備包含分散介質、與實質上不溶於該分散介質之複數個樹脂粒子之樹脂分散材之步驟；藉由液滴噴出法，而以包含分散介質與至少 1 個樹脂粒子之複數個液滴之形式將樹脂分散材噴出之步驟；以及，藉由對複數個液滴進行熱處理而自各液滴去除分散介質，並且將各液滴之樹脂粒子碳化，藉此，獲得至少 1 個碳粒子之步驟。

【英文】

The present invention provides a method of producing a carbon material for an anode of a lithium ion secondary battery, the carbon material used for the lithium ion secondary battery and containing a plurality of carbon particles. The method

comprises: a step of preparing a resin dispersion material containing a dispersion medium and a plurality of resin particles being substantially insoluble with respect to the dispersion medium; a step of ejecting the resin dispersion material into a plurality of liquid droplets each including the dispersion medium and at least one of the resin particles by a liquid droplet ejection method; and a step of subjecting the liquid droplets to a heat treatment so that the dispersion medium is removed from each droplet and the resin particle included therein is carbonized, to thereby obtain at least one of the carbon particles.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 無 ）圖。

【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)

鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法、鋰離子二次電池負極用混合劑、鋰離子二次電池用負極及鋰離子二次電池

METHOD OF PRODUCING CARBON MATERIAL FOR ANODE OF LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, MIXTURE FOR ANODE OF LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, ANODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法、鋰離子二次電池負極用混合劑、鋰離子二次電池用負極及鋰離子二次電池。

【先前技術】

【0002】 自先前，鋰離子二次電池之負極中使用有由碳粒子所構成之碳材。其原因在於：即便對鋰離子二次電池反覆進行充放電循環，樹枝狀結晶(dendrite)狀鋰亦難以於使用碳粒子之負極上析出，從而保證安全性。

【0003】 且說，此種鋰離子二次電池之負極中使用之碳粒子通常經由合成樹脂之樹脂合成步驟、將經合成之樹脂碳化而獲得碳化物之塊之碳化處理步驟、及粉碎碳化物之塊而獲得碳粒子之粉碎步驟而製造(例如，參照專利文獻1)。

【0004】 然而，於先前之製造方法中，碳粒子之製造需要長時間，其生產性不充分，又，碳粒子之製造中需要大規模之設備，存在高成本化之

問題。又，由於藉由粉碎樹脂之碳化物之塊而獲得碳粒子，故而存在碳粒子之粒徑容易變得不一致，於作為電池之性能中產生不均等問題。

【0005】

[專利文獻 1]日本特開平 7-69611 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】 本發明之目的在於提供一種可以短時間穩定且簡便地製造鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，提供一種使用該製造方法所獲得之鋰離子二次電池負極用碳材、包含該鋰離子二次電池負極用碳材之鋰離子二次電池負極用混合劑、及使用該鋰離子二次電池負極用混合劑而成之鋰離子二次電池負極，以及提供一種具備穩定之輸出、容量等特性之鋰離子二次電池。

[解決問題之技術手段]

【0007】 此種目的係藉由下述（1）～（17）之本發明而達成。

（1）一種鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其係用於鋰離子二次電池用負極且包含複數個碳粒子者，且包含如下步驟：

準備包含分散介質、與實質上不溶於該分散介質之複數個樹脂粒子之樹脂分散材之步驟；

藉由液滴噴出法，而以包含上述分散介質及至少 1 個上述樹脂粒子之複數個液滴之形式將上述樹脂分散材噴出之步驟；以及

藉由對上述複數個液滴進行熱處理而自各上述液滴去除上述分散介質，並且將各上述液滴之上述樹脂粒子碳化，藉此，獲得至少 1 個上述碳粒子之步驟。

（2）如（1）之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中連續進

行以複數個液滴之形式將上述樹脂分散材噴出之步驟及獲得上述碳粒子之步驟。

(3) 如(2)之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中以複數個液滴之形式將上述樹脂分散材噴出之步驟與獲得上述碳粒子之步驟之時間間隔為30秒以下。

(4) 如(1)至(3)中任一項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中於獲得上述碳粒子之步驟中，將上述複數個液滴一面藉由搬送氣體之氣流進行搬送一面進行熱處理。

(5) 如(4)之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中於獲得上述碳粒子之步驟中，將上述複數個液滴藉由上述搬送氣體之氣流而自鉛垂下方朝向上方搬送。

(6) 如(1)至(5)中任一項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中於獲得上述碳粒子之步驟中，使上述複數個液滴通過溫度不同之至少2個區域。

(7) 如(6)之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中上述2個區域之溫度差為50~500℃。

(8) 如(1)至(7)中任一項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中於獲得上述碳粒子之步驟之後，進而具有以高於獲得該碳粒子之步驟中之熱處理之溫度的溫度對上述碳粒子進行熱處理之步驟。

(9) 如(1)至(8)中任一項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中上述至少1個樹脂粒子包含複數個上述樹脂粒子，且

於上述熱處理步驟中，各上述液滴之上述複數個樹脂粒子互相熔融及一體化而形成1個熔融粒子，且藉由將該熔融粒子碳化而獲得上述碳粒子。

(10) 如(1)至(9)中任一項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中於準備上述樹脂分散材之步驟中，藉由使上述樹脂粒子分散於

上述分散介質而獲得上述樹脂分散材。

(11) 如(1)至(10)中任一項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中上述樹脂粒子之平均粒徑為 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上且 $10\ \mu\text{m}$ 以下。

(12) 如(1)至(11)中任一項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中上述樹脂粒子包含具有苯骨架之樹脂縮聚物。

(13) 如(1)至(12)中任一項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中上述分散介質包含水。

(14) 如(1)至(13)中任一項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中上述複數個液滴之平均粒徑為 $1\ \mu\text{m}$ 以上且 $100\ \mu\text{m}$ 以下。

(15) 一種鋰離子二次電池負極用混合劑，其包含藉由(1)至(14)中任一項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法所獲得之碳粒子。

(16) 一種鋰離子二次電池用負極，其係使用(15)之鋰離子二次電池負極用混合劑而成。

(17) 一種鋰離子二次電池，其包含(16)之鋰離子二次電池用負極。

[發明之效果]

【0008】 根據本發明，可提供一種可以短時間穩定且簡便地製造鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，提供一種使用該製造方法所獲得之鋰離子二次電池負極用碳材、包含該鋰離子二次電池負極用碳材之鋰離子二次電池負極用混合劑、及使用有該鋰離子二次電池負極用混合劑之鋰離子二次電池負極，以及提供一種具備穩定之輸出、容量等特性之鋰離子二次電池。

【圖式簡單說明】

【0009】

圖 1 (a) 係示意性表示樹脂分散材之圖，圖 1 (b) 係示意性表示樹脂

分散材之液滴之圖，圖 1 (c) 係示意性表示樹脂粒子熔融及一體化而形成之熔融粒子之圖，圖 1 (d) 係示意性表示藉由將熔融粒子碳化而形成之碳粒子之圖。

圖 2 係表示本發明中使用之鋰離子二次電池負極用碳材之製造裝置的一例之局部剖面圖。

【實施方式】

【0010】 本發明之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法之特徵在於包含如下步驟：準備包含分散介質、與實質上不溶於該分散介質之複數個樹脂粒子之樹脂分散材之步驟；藉由液滴噴出法，而以複數個液滴之形式將上述樹脂分散材噴出之步驟；以及藉由對上述複數個液滴進行熱處理，而利用上述樹脂粒子之碳化獲得碳粒子之步驟。

【0011】 本發明之鋰離子二次電池負極用碳材（以下，亦僅稱為「負極用碳材」、或「碳材」）之製造方法可藉由採取如上所述之構成而體現以下效果。

【0012】 即，本發明可藉由使用液滴噴出法，以複數個液滴之形式將樹脂分散材噴出，並對該複數個液滴進行熱處理，而獲得碳粒子。藉此，可省略先前之碳粒子之製造步驟中實施的將樹脂之碳化物之塊粉碎之粉碎步驟所需之時間。因此，可大幅縮短碳粒子之製造步驟之數量，從而以短時間簡便地獲得碳粒子。又，由於在碳粒子之製造中無需大型之粉碎設備，故而可以低成本製造碳粒子。進而，於如先前般經由粉碎步驟之情形時，所得碳粒子之形狀、或尺寸不穩定，但本發明可藉由調節樹脂粒子之粒徑、樹脂分散材中之樹脂粒子之調配量、樹脂分散材之液滴之粒徑，而穩定地獲得具有符合設計之形狀、尺寸之碳粒子。藉此，可提供一種該碳粒子之生產性提昇、進而具備穩定之輸出、容量等特性之鋰離子二次電池。

【0013】 又，本發明係將包含樹脂粒子之液滴直接熱處理而獲得碳粒子。因此，與使用噴霧乾燥法等自包含樹脂材料之液體形成乾燥粒子（經乾燥之樹脂粒子），再將形成之乾燥粒子暫時回收，對該乾燥粒子進行碳化處理之方法相比，可以短時間進行樹脂粒子之碳化處理。進而，亦可將液滴連續地供給至碳化處理，故而碳粒子（碳材）之生產性大幅提昇。又，無需先前之碳化處理中使用之大型爐，故而可以低成本製造碳粒子。

【0014】 進而，本發明可藉由使用使實質上不溶於分散介質之樹脂粒子分散於分散介質之樹脂分散材，而實現於使用液滴噴出法噴出熔融之樹脂、或於溶劑溶解有樹脂之樹脂溶液之情形時所無法獲得的穩定之液滴噴出。

【0015】 於噴出熔融之樹脂之情形時，為降低樹脂之熔融黏度，而必需將樹脂加熱至極高之溫度，形成低黏度之液體，或者降低樹脂之分子量，以相對較低之溫度形成低黏度之液體。於前者之情形時，由於將樹脂加熱至極高之溫度，故而對液滴噴出裝置之噴嘴等之負擔較大。又，若未將樹脂之溫度維持高溫，則樹脂之熔融黏度急遽增高，從而難以穩定地進行噴出。另一方面，於後者之情形時，由於樹脂之分子量較小，故而，於熱處理時，樹脂容易氣體化，導致需要長時間或者無法獲得足夠量之碳化物（碳粒子）。

【0016】 又，於噴出於溶劑溶解有樹脂之樹脂溶液之情形時，可用於調整該樹脂溶液之樹脂與溶劑之組合受到限制。又，為將樹脂溶液之黏度設定為較低，以實現穩定之液滴噴出，而必需充分降低樹脂之分子量，或者充分減少樹脂溶液中之樹脂之含量。即便使用此種樹脂溶液，獲得足夠量之碳化物（碳粒子）所需之時間亦較長，或者無法獲得。

【0017】 若需要以此方式使用熔融之樹脂、或於溶劑溶解有樹脂之樹脂溶液，穩定地噴出液滴，則於使用之樹脂、或樹脂與溶劑之組合中存在

限制，或者即便噴出液滴亦極難獲得足夠量之碳化物。另一方面，若為獲得足夠量之碳化物而提昇樹脂之分子量等，則熔融之樹脂或樹脂溶液之黏度較高而變得黏稠，故而於噴出該等時，存在於液滴噴出裝置之噴嘴中產生阻塞、或液滴噴出裝置受到污染之情況。

【0018】 相對於此，於本發明中，樹脂粒子並未進行熔融或溶解而僅分散於分散介質，故而，可實現穩定之液滴噴出之樹脂與分散介質之組合之選擇之幅度相對廣泛。又，樹脂分散材之黏度大致依存於分散介質之黏度，故而可提昇構成樹脂粒子之樹脂之分子量，或者使其含量增多。因此，於本發明中，可實現穩定之液滴噴出，並且於熱處理步驟中，可有效地獲得足夠量之碳粒子。藉此，可進一步提昇包含碳粒子之碳材之生產性。

【0019】 又，本發明之鋰離子二次電池負極用混合劑係含有藉由上述鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法所獲得之包含碳粒子之碳材。

【0020】 即，本發明之鋰離子二次電池用負極用混合劑（以下，亦簡稱爲「負極用混合劑」）係含有藉由上述負極用碳材之製造方法所獲得的包含形狀或粒徑（尺寸）等穩定之碳粒子之碳材。可藉由負極用混合劑包含此種碳粒子，而抑制在負極用碳混合劑中碳粒子自負極用碳混合劑中所包含之黏合劑樹脂或分散介質等其他構成成分中分離或偏析，即，可實現負極用碳混合劑中之碳粒子之均勻分散。

【0021】 本發明之鋰離子二次電池用負極係使用上述負極用混合劑而成。

可藉由使用上述負極用混合劑，而提供具備穩定之輸出、容量等特性之鋰離子二次電池用負極。

【0022】 本發明之鋰離子二次電池係包含上述鋰離子二次電池用負極。

可藉由使用上述鋰離子二次電池用負極，而提供具備穩定之輸出、容

量等特性之鋰離子二次電池。

【0023】 以下，對本發明之負極用碳材之製造方法進行詳細說明。

本發明之負極用碳材之製造方法包含如下步驟：準備包含分散介質、與實質上不溶於分散介質之複數個樹脂粒子之樹脂分散材之步驟（樹脂分散材準備步驟）；藉由液滴噴出法，而以包含分散介質與樹脂粒子之複數個液滴之形式將樹脂分散材噴出之步驟（液滴噴出步驟）；以及藉由對樹脂分散材之複數個液滴進行熱處理而自各液滴去除分散介質，並且將各液滴中之樹脂粒子碳化，獲得碳粒子之步驟（熱處理步驟）。

【0024】 圖 1（a）係示意性表示樹脂分散材之圖，圖 1（b）係示意性表示樹脂分散材之液滴之圖，圖 1（c）係示意性表示樹脂粒子熔融及一體化而形成之熔融粒子之圖，圖 1（d）係示意性表示藉由將熔融粒子碳化而形成之碳粒子之圖。

【0025】

<樹脂分散材準備步驟>

以如下方式製備包含分散介質 2、與實質上不溶於分散介質 2 之複數個樹脂粒子 1 之樹脂分散材。

【0026】 如此之樹脂分散材係例如圖 1（a）所示，可藉由使複數個樹脂粒子分散於分散介質 2 而獲得。就如上所述之原因而言，此種樹脂分散材為低黏度，故於液滴噴出步驟中，可穩定地獲得分散介質中均勻地分散有樹脂粒子之樹脂分散材之液滴 10。藉此，於液滴噴出步驟後之熱處理步驟中，可穩定地進行對樹脂分散材之液滴 10 之熱處理，從而提昇碳粒子 30 之生產性。

【0027】 樹脂粒子 1 對分散介質 2 之分散方法並無特別限定，例如，可藉由混合攪拌樹脂粒子與分散介質而進行。為進一步提昇樹脂粒子對於分散介質之分散性，而於樹脂粒子與分散介質之攪拌中，亦可使用珠磨機

等具有強大之攪拌能之攪拌裝置。又，於在溶劑中使單體聚合，製作藉由分子量增大而不溶化於溶劑之樹脂的樹脂粒子之情形時，亦可使用如下方法：不回收所得之樹脂粒子，而於用於樹脂合成之溶劑（不溶解樹脂粒子之成分）中，藉由攪拌等而將樹脂粒子乳膠化，獲得分散有樹脂粒子之樹脂分散材。於該情形時，較佳為，視需要對分散介質添加界面活性劑等。於使用酚樹脂系樹脂作為樹脂粒子之構成材料之情形時，可較佳地使用聚乙烯醇（PVA，Polyvinyl Alcohol）等作為界面活性劑。又，於該情形時，界面活性劑之含量並無特別限定，但相對於樹脂粒子 100 重量份，較佳為 0.1 重量份以上且 15 重量份以下，更佳為 1.0 重量份以上且 10 重量份以下。若樹脂分散材中之界面活性劑之含量為上述範圍內，則樹脂粒子於樹脂分散材中之分散性進一步提昇，且進一步降低樹脂分散材之黏度。因此，於液滴噴出步驟中，樹脂分散材之噴出性提昇，從而可更穩定地形成樹脂分散材之液滴。

【0028】

<液滴噴出步驟>

使用液滴噴出法噴出以上述方式準備之樹脂分散材，形成包含分散介質 2 與複數個樹脂粒子 1 之複數個液滴 10。如圖 1（b）所示，於各液滴 10 包含有複數個樹脂粒子 1，但亦可僅包含 1 個樹脂粒子 1。即，於各液滴 10，包含分散介質 2 與至少 1 個樹脂粒子 1 即可。

【0029】 作為用以形成樹脂分散材之液滴 10 之液滴噴出法，並無特別限定，但可使用噴霧法、噴墨法、噴泡（註冊商標）法等，尤佳為使用噴霧法。噴霧法係將樹脂分散材呈霧狀地噴出（噴霧），故而可形成粒徑之不均較小之液滴 10。粒徑之不均較小之液滴 10 亦使熱處理步驟中之熱處理後所得之碳粒子 30 之粒徑穩定化。可藉由使用此種碳粒子 30，而使鋰離子二次電池之輸出、容量等特性穩定化。進而，噴霧法可以一次之噴霧形成

大量之液滴，故可以短時間大量地形成樹脂分散材之液滴 10。

【0030】 作為噴霧法，可使用靜電噴霧、超音波噴霧、或使用二流體噴嘴、加壓二流體噴嘴、加壓噴嘴、圓盤霧化器（disk atomiser）等之噴霧等方法。就碳粒子之量產性之觀點而言，較佳為超音波噴霧或使用二流體噴嘴、加壓二流體噴嘴、加壓噴嘴、圓盤霧化器之噴霧，更佳為使用二流體噴嘴、加壓二流體噴嘴、加壓噴嘴、圓盤霧化器之噴霧。可藉由使用該等噴嘴進行噴霧，而大量地生成粒徑之不均更小之液滴。其中，較佳為具有可使以二流體噴嘴進行噴霧之液滴彼此進一步碰撞之結構之噴嘴。因使用具有此種結構之噴嘴，故液滴彼此碰撞而形成之液滴之粒徑變得更小於自各二流體噴嘴噴霧之液滴之粒徑。又，由於自複數個二流體噴嘴噴霧液滴，故而可以短時間形成大量之液滴。就該等原因而言，可以更高之水準兼顧液滴之微粒化與量產性。

【0031】 超音波噴霧可藉由例如將超音波霧化單元（「HM-2412」或「HM-1630」，本多電子股份有限公司製造）連接於塑膠容器之底，且對該塑膠容器之中投入特定量之樹脂分散材之後，使超音波霧化單元動作而進行。若使超音波霧化單元動作，則對塑膠容器中之樹脂分散材賦予超音波振動。藉此，樹脂分散材經霧化而形成有樹脂分散材之微細之液滴。

【0032】 又，使用二流體噴嘴之噴霧可藉由例如使用小型噴霧乾燥器（「B-290」，Buchi 公司製造）等中使用之二流體噴嘴，將樹脂分散材霧化而進行。

【0033】 由該等方法進行噴霧之液滴 10 之平均粒徑較佳為 $1\ \mu\text{m}$ 以上且 $100\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $5\ \mu\text{m}$ 以上且 $50\ \mu\text{m}$ 以下。藉由液滴 10 之平均粒徑為上述下限值以上，而將各液滴 10 內之成分比不均降低。又，藉由液滴 10 之平均粒徑為上述上限值以下，而利用熱處理步驟中之熱處理，將液滴 10 充分且均勻地加熱。又，藉由液滴 10 之平均粒徑為上述下限值以上，

而抑制製作鋰離子電池時之初始不可逆容量之增加，又，藉由液滴 10 之平均粒徑為上述上限值以下，而於鋰離子電池電極製作時，可將包含碳粒子 30 之負極用混合劑無凹凸地塗佈於金屬箔等集電體，從而於可提昇電極密度之同時實現電極薄膜化。

【0034】 液滴噴出步驟亦可於高溫下進行。可藉由於高溫下進行而降低樹脂分散材之黏度，藉此，可使噴出更穩定化。此種液滴噴出步驟之溫度並無特別限定，但例如，於分散介質使用水之情形時，較佳為 0℃ 以上且 100℃ 以下，更佳為 10℃ 以上且 50℃ 以下。藉由為上述下限值以上，樹脂分散材成為更低黏度，液滴噴出更穩定化，且藉由為上述上限值以下，而使分散介質揮發，藉此，可防止黏度上升。

【0035】

<熱處理步驟>

繼而，對液滴噴出步驟中形成之樹脂分散材之液滴 10 實施熱處理，獲得碳粒子 30（熱處理步驟）。更具體而言，藉由對樹脂分散材之複數個液滴 10 進行熱處理，而自各液滴 10 去除分散介質 2，並且將樹脂粒子 1 碳化，獲得碳粒子 30。

【0036】 熱處理步驟係藉由對液滴噴出步驟中獲得之液滴 10 直接進行熱處理，而使各液滴 10 之複數個樹脂粒子 1 相互熔融及一體化，從而如圖 1（c）所示，以各液滴 10 單位地形成 1 個熔融粒子 20。其後，藉由將各熔融粒子 20 熱分解、碳化而如圖 1（d）所示，形成碳粒子 30。

【0037】 如此般，本發明係於熱處理步驟中，以各液滴 10 單位地將樹脂粒子 1（熔融粒子 20）熱分解、碳化而形成碳粒子 30。如上所述，液滴噴出步驟中形成之液滴 10 係粒徑之不均較小，故各液滴 10 中之樹脂粒子 1 之含量大致相等。因此，由各液滴 10 之樹脂粒子 1 形成之熔融粒子 20 之粒徑亦大致相等。此種熔融粒子 20 係於相同條件下進行熱處理，故而將各

熔融粒子 20 碳化而成之碳粒子 30 之粒徑之不均亦可變小。使用此種粒徑之不均較小之碳粒子 30 作為負極用材料之鋰離子二次電池可使其輸出、容量等特性穩定化。

【0038】 又，由於對粒徑之不均較小之液滴 10 進行熱處理，故而可均衡地對各液滴 10 之樹脂粒子 1 進行均勻之熱處理。藉此，可有效地獲得碳化之程度不存在不均衡且具有穩定之特性之碳粒子 30。

【0039】 又，於本發明中，可藉由對液滴噴出步驟中形成之樹脂分散材之液滴 10 直接進行熱處理而獲得碳粒子 30，故而，可縮短樹脂粒子 1 之碳化處理時間。例如，與使用噴霧乾燥法等，由包含樹脂材料之液體形成乾燥粒子（經乾燥之樹脂粒子），且暫時回收所形成之乾燥粒子，對該乾燥粒子進行碳化處理之方法相比，可以短時間進行樹脂粒子 1 之碳化處理。藉此，可大幅提昇碳粒子之生產性。

【0040】 此種熱處理步驟較佳為與液滴噴出步驟連續地進行。即，較佳為，將液滴噴出步驟中形成之液滴 10 不進行乾燥作為乾燥粒子（經乾燥之樹脂粒子）回收，而連續地進行熱處理。

【0041】 使液滴乾燥所得之樹脂粒子容易互相凝集。因此，若暫時回收該乾燥粒子，則將導致凝集而形成具有各種粒徑之乾燥粒子之凝集體。若對此種具有不同粒徑之乾燥粒子之凝集體進行熱處理，則導致由該凝集體之熔融及一體化而形成之熔融粒子之粒徑之不均增大。其結果，導致最終獲得之碳粒子之粒徑之不均亦增大。若使用此種粒徑之不均較大之碳粒子作為鋰離子二次電池之負極用材料，則無法充分提昇鋰離子二次電池之輸出、容量等特性。又，由於追加暫時回收乾燥粒子之步驟，故而無法提昇碳粒子之生產性。

【0042】 因此，可藉由連續地進行液滴噴出步驟與熱處理步驟而消除如上所述之缺點，從而可有效地獲得具有作為鋰離子電池之負極用碳粒子

優異之特性之碳材。

【0043】 根據如上所述之原因，較佳為於分散介質 2 儘量未蒸發之狀態下，使液滴 10 轉移至熱處理步驟。藉此，可確實地防止液滴 10 之粒徑進行變化。根據該觀點，液滴噴出步驟與熱處理步驟之時間間隔儘可能較短即可，具體而言，較佳為 30 秒以下，更佳為 15 秒以下，進而較佳為 5 秒以下。藉此，可更顯著地獲得上述效果。

【0044】 再者，於熱處理步驟中，較佳為將液滴噴出步驟中形成之樹脂分散材之液滴 10 一面由空氣或氮氣等搬送氣體之氣流進行搬送一面進行熱處理。藉此，可使液滴 10 不變形地，又，不導致液滴 10 彼此連結地，對各液滴 10 實施熱處理。其結果，可穩定獲得粒徑之不均得到進一步抑制之碳粒子 30。再者，作為搬送氣體，較佳為氮氣等不活性氣體。藉此，可提昇最終獲得之碳粒子 30 之純度。

【0045】 熱處理步驟並無特別限定，但例如，藉由使液滴噴出步驟中形成之液滴 10 通過經固定之溫度加熱之陶瓷管中而達成。此種陶瓷管之溫度較佳為 500℃ 以上且 1500℃ 以下，更佳為 700℃ 以上且 1300℃ 以下，進而較佳為 800℃ 以上且 1200℃ 以下。藉由為上述下限值以上，對液滴 10 之加熱變得充分，從而可獲得樹脂粒子 1 之碳化確實地進行之碳粒子 30。又，藉由為上限值以下，樹脂粒子 1（熔融粒子 20）之熱分解瞬間進行，藉此，可確實地防止經氣體化之有機成分碳化，生成碳黑等奈米級之碳粒子。進而，可確實地防止藉由於熱處理中液滴 10 破裂，而生成與作為目標之形狀、尺寸較大不同之碳粒子。

【0046】 於使用廉價且耐熱性較低之金屬管或玻璃管代替具有耐熱性之陶瓷管之情形時，存在無法自該等金屬管或玻璃管充分加熱樹脂分散材之液滴 10 之情形。於該情形時，較佳為使用微電纜空氣加熱器（micro-cable air heater）等，將搬送樹脂分散材之液滴 10 之氣體氣流之溫度（氣體溫度）

與上述陶瓷管之溫度相同地調整為 500℃ 以上且 1500℃ 以下。該情形時之氣體溫度亦與上述相同，更佳為 700℃ 以上且 1300℃ 以下，進而較佳為 800℃ 以上且 1200℃ 以下。藉由為上述下限值以上，對液滴 10 之加熱變得充分，從而可確實地進行樹脂粒子 1 之碳化，獲得碳粒子 30。又，藉由為上限值以下，樹脂粒子 1（熔融粒子 20）之熱分解瞬間進行，藉此，可確實地防止經氣體化之有機成分碳化，生成碳黑等奈米級之碳粒子。進而，可確實地防止藉由於熱處理中液滴 10 破裂，而生成與作為目標之形狀、尺寸較大不同之碳粒子。

【0047】 又，熱處理步驟亦可使用批次式加熱爐或連續式加熱爐實施熱處理。亦於該情形時，爐內之溫度與上述相同，較佳為 500℃ 以上且 1500℃ 以下，更佳為 700℃ 以上且 1300℃ 以下，進而較佳為 800℃ 以上且 1200℃ 以下。藉由為上述下限值以上，對液滴 10 之加熱變得充分，從而可確實地進行樹脂粒子 1 之碳化，獲得碳粒子 30。又，藉由為上限值以下，樹脂粒子 1（熔融粒子 20）之熱分解瞬間進行，藉此，可確實地防止經氣體化之有機成分碳化，生成碳黑等奈米級之碳粒子。進而，可確實地防止藉由於熱處理中液滴 10 破裂，而生成與作為目標之形狀、尺寸較大不同之碳粒子。

【0048】 熱處理步驟中之熱處理時間較佳為 0.1 秒以上且 10 分鐘以下，更佳為 1 秒以上且 3 分鐘以下。可藉由為上述下限值以上，而將樹脂粒子 1 充分地碳化。可藉由使用以此種方式獲得之碳粒子 30 作為負極用材料，而獲得呈現較高之充放電容量密度之鋰離子二次電池。又，藉由為上述上限值以下，熱處理步驟中花費之時間變短，從而可充分地提昇碳粒子 30 之生產性。

【0049】 又，熱處理步驟亦可藉由對樹脂分散材之液滴 10 賦予特定之熱歷程而進行。

【0050】 賦予熱歷程之方法並無特別限定，但例如可列舉如下方法：

於實現特定之溫度分佈之加熱爐內準備樹脂分散材之液滴 10，並以固定之溫度開始進行熱處理，其後，以比熱處理起始溫度高之溫度進行熱處理。又，作為另一方法，可列舉如下方法：於以樹脂分散材之液滴自導入之側向排出之側溫度變高之方式實施溫度梯度之陶瓷管或玻璃管內，使樹脂分散材之液滴 10 以固定速度通過。此處，所謂「實施溫度梯度」係指樹脂分散材之液滴 10 所通過之陶瓷管或玻璃管具有溫度不同之至少 2 個區域。

【0051】 亦於上述中，作為對樹脂分散材之液滴 10 賦予熱歷程之方法，較佳為使用使液滴 10 通過實施溫度梯度之陶瓷管等之方法。藉此，通過陶瓷管等之液滴 10 不會急遽受熱，故而於熱處理中可抑制樹脂粒子 1 之揮發或分散介質 2 之沸騰，從而更確實地防止液滴 10 破裂。其結果，可穩定地獲得粒徑之不均進一步抑制之碳粒子 30。

【0052】 如此地實施溫度梯度之陶瓷管等係鄰接之溫度不同區域之溫度差較佳為 50～600℃，更佳為 100～500℃，進而較佳為 150～450℃。藉此，可顯著地獲得上述效果。

【0053】 又，此時樹脂分散材之液滴 10 所受之熱處理並無特別限定，但最高溫度較佳為 500℃ 以上且 1500℃ 以下，更佳為 700℃ 以上且 1300℃ 以下，進而較佳為 800℃ 以上且 1200℃ 以下。又，升溫速度較佳為 1℃/s 以上且 100℃/s 以下，更佳為 5℃/s 以上且 80℃/s 以下。又，熱處理時間較佳為 0.1 秒以上且 10 分鐘以下，更佳為 1 秒以上且 3 分鐘以下。該等條件中，藉由為下限值以上，對液滴 10 之加熱變得充分，樹脂粒子 1 之碳化確實地進行，從而可獲得碳粒子 30。又，藉由為上限值以下，樹脂粒子 1（熔融粒子 20）之熱分解瞬間進行，藉此，可確實地防止經氣體化之有機成分碳化，生成碳黑等奈米級之碳粒子。進而，可確實地防止藉由於熱處理中液滴 10 破裂，而生成與作為目標之形狀、尺寸較大不同之碳粒子。

【0054】 如上所述之碳材（碳粒子）例如可使用圖 2 所示之製造裝置

進行製造。

【0055】 圖 2 係表示本發明中使用之鋰離子二次電池負極用碳材之製造裝置的一例之局部剖面圖。再者，將圖 2 中之上側稱為「上」或「上方」，將下側稱為「下」或「下方」。

【0056】 圖 2 所示之鋰離子二次電池負極用碳材之製造裝置 100 具有：噴霧裝置 40，其將樹脂分散材以液滴 10 進行噴霧；熱處理裝置 50，其設置於噴霧裝置 40 之鉛垂上方，且用以藉由將自噴霧裝置 40 噴霧之液滴 10 進行熱處理而使樹脂粒子 1 熱分解、碳化，形成碳粒子 30；收集器 60，其回收由熱處理裝置 50 獲得之碳粒子 30；及回收部 70，其於利用熱處理裝置 50 自樹脂粒子 1 形成碳粒子 30 時，回收因樹脂粒子 1 之熱分解而產生之副產物。以下，對製造裝置 100 進行詳細說明。

【0057】 噴霧裝置 40 具有：槽 41，其蓄積樹脂分散材；噴霧嘴 42，其係下端部位於槽 41 內，且具備與槽 41 內部連通之流路；及搬送氣體導入機構 43，其將搬送氣體導入至槽 41。此種噴霧嘴 42 係自槽 41 之上部起向鉛垂上方延伸。因此，自噴霧嘴 42 之前端部噴霧之液滴 10 向鉛垂上方向噴霧。

【0058】 於槽 41 內蓄積有樹脂分散材。於該槽 41 內，若自搬送氣體導入機構 43 導入例如氮氣等搬送氣體，則槽 41 內之內壓增高。藉此，樹脂分散材通過噴霧嘴 42 之流路內，自該噴霧嘴 42 之上端部噴霧，藉此，形成液滴 10。作為噴霧嘴 42，可使用如上所述之各種噴嘴。

【0059】 此種液滴 10 係導入至設置於該噴霧裝置 40 之鉛垂上方之熱處理裝置 50。

【0060】 熱處理裝置 50 具有：爐心管 51，其連接於噴霧嘴 42 之上端部，且向鉛垂上方延伸；大致圓筒狀之爐體 52，其與爐心管 51 同心地設置於爐心管 51 之外周側；及隔熱材 53，其覆蓋爐體 52 之外周。

【0061】 爐心管 51 係其內腔部於下端側與噴霧嘴 42 之上端連通，並且於上端側與用以回收所獲得之碳粒子 30 之收集器 60 之內部連通。自噴霧嘴 42 之上端部向鉛垂上方噴霧之液滴 10 係藉由與液滴 10 一併地自噴霧嘴 42 流出至爐心管 51 之內腔部內之搬送氣體之氣流而朝向爐心管 51 之上方（鉛垂上方）搬送。此時，液滴 10 藉由通過利用爐體 52 受熱之爐心管 51 之內腔內而受到熱處理，將樹脂粒子 1 碳化，形成碳粒子 30。

【0062】 如此般，製造裝置 100 於爐心管 51 內，將液滴 10 一面藉由搬送氣體之氣流而自鉛垂下方朝向鉛垂上方搬送一面進行熱處理。此處使液滴 10 一面墜落一面進行熱處理之情形時，液滴 10 受重力之影響而成為淚滴狀，但製造裝置 100 係於與重力相反之方向上搬送液滴 10，故而液滴 10 成為接近真球之球形狀。可藉由對此種球形狀之液滴 10 進行熱處理，而對液滴 10 內之各樹脂粒子 1 實施更均勻之熱處理。因此，樹脂粒子 1 之碳化之程度難以產生不均衡，從而可獲得具有穩定之特性之碳粒子 30。進而，此種構成係朝向鉛垂上方噴吹即將向鉛垂下方墜落之液滴 10，故而可延長使液滴 10 通過爐心管 51 之內腔部之時間。藉此，可對液滴 10 充分地進行熱處理，從而可使所獲得之碳粒子 30 之晶體結構穩定化。其結果，可使碳粒子之特性更穩定化。

【0063】 再者，作為爐心管 51，並無特別限定，例如，較佳為使用內徑 5~20 mm、長度 1.0~2.0 m 之陶瓷管等。

【0064】 爐體 52 係以覆蓋除爐心管 51 之上端部及下端部以外之區域（熱處理區域）之方式配設。該爐體 52 係由在爐心管 51 之周方向上捲繞電熱材而成之複數個線圈所構成。可藉由調整該線圈之捲數及施加之電壓，而調整各線圈之溫度。於該爐體 52 中，如圖 2 所示，自下側朝向上側，設置有第 1 線圈 521、第 2 線圈 522、第 3 線圈 523、第 4 線圈 524。

【0065】 此種爐體 52 係以自下側朝向上側，線圈 521~524 之溫度階

段性增高之方式設定。藉此，通過爐心管 51 之樹脂分散材之液滴 10 不會急遽受熱，故而於熱處理中可抑制樹脂粒子 1 之揮發或分散介質 2 之沸騰，從而可更確實地防止液滴 10 破裂。其結果，可穩定獲得粒徑之不均受到進一步抑制之碳粒子 30。

【0066】 各線圈 521~524 之溫度以自爐體 52 之下側朝向上側階段性增高之方式設定即可。例如，以爐心管 51 之熱處理區域之下端位置（第 1 位置）、上端位置（第 2 位置）及將其等之間大致 3 等分之 3 個位置中之溫度成為以下之溫度範圍之方式設定。

【0067】 即，熱處理區域之下端（第 1 位置）中之爐心管 51 之溫度（STEP1）較佳為 50℃~400℃，更佳為 100℃~200℃。

又，上述第 1 位置之上方 1 個位置中之爐心管 51 之溫度（STEP2）較佳為 450℃~650℃，更佳為 500℃~600℃。

又，上述第 1 位置之上方 2 個位置中之爐心管 51 之溫度（STEP3）較佳為 600℃~800℃，更佳為 650℃~750℃。

又，上述第 1 位置之上方 3 個位置中之爐心管 51 之溫度（STEP4）較佳為 700℃~900℃，更佳為 750℃~850℃。

又，上述第 1 位置之上方 4 個位置、即熱處理區域之上端（第 2 位置）中之爐心管 51 之溫度（STEP5）較佳為 800℃~1000℃，更佳為 850℃~950℃。

【0068】 若爐心管 51 之各位置中之溫度為上述範圍內，則可顯著地獲得上述效果。又，若第 1 位置中之爐心管 51 之溫度（STEP1）為上述上限值以下，則可抑制因爐心管 51 之熱而使噴霧嘴 42 受熱。藉此，可確實地防止來自噴霧嘴 42 之液滴噴出變得不穩定。又，若為上述下限值以上，則與 STEP2 之溫度差不至那麼大，故而液滴 10 不會急遽地受到加熱，從而可更確實地防止液滴 10 破裂。

【0069】 隔熱材 53 係具有藉由覆蓋爐體 52 之周圍，而防止自爐體

52 之各線圈 521～524 散發之熱向外部散逸之功能。構成隔熱材 53 之材料並無特別限定，可使用公知之隔熱材料。

【0070】 藉由搬送氣體搬送至爐心管 51 之上端部為止之碳粒子 30 係藉由靜電之吸附作用而回收至收集器 60。又，爐心管 51 內生成之副產物（例如焦油等）係回收至回收部 70 中。

【0071】 再者，於上述說明中，對將液滴 10 一面藉由搬送氣體之氣流而自鉛垂下方朝向鉛垂上方進行搬送一面進行熱處理之方法進行了說明，但亦可將液滴 10 一面自鉛垂上方朝向鉛垂下方搬送一面進行熱處理，亦可將液滴 10 一面於橫方向搬送一面進行熱處理。

【0072】 此種熱處理步驟亦可進行複數次。即，可設為含有包含第 1 熱處理步驟與第 2 熱處理步驟之複數次熱處理步驟之熱處理步驟。作為如此地進行複數次熱處理之情形，較佳為於藉由上述熱處理步驟而獲得碳粒子 30 之後，以高於熱處理步驟之溫度（為對樹脂分散材之液滴 10 賦予熱歷程而階段性提昇溫度之情形時，為其最大溫度）之溫度，進而對碳粒子 30 進行熱處理。藉此，可完全地去除碳粒子 1 中之未碳化部分（樹脂粒子 1 之殘留有官能基之部分）或雜質，並且可使碳粒子 30 之晶體結構穩定化。其結果，可使碳粒子 30 之特性更穩定化。又，亦可組合使用複數種在陶瓷管等中進行第 1 熱處理步驟，在批次式加熱爐中進行第 2 熱處理步驟等加熱處理方法。

【0073】 繼而，對樹脂分散材中所包含之各種成分具體進行說明。
（樹脂粒子）

樹脂粒子 1 若為於上述熱處理步驟中經碳化而成為碳粒子 30 者，則並無特別限定。

【0074】 作為此種樹脂粒子 1 之構成材料，例如，可使用熱硬化性樹脂、熱塑化性樹脂等。其中，較佳為具有苯骨架之樹脂縮聚物。作為具有

苯骨架之樹脂縮聚物，可列舉酚醛清漆型酚樹脂、可溶酚醛型酚樹脂等酚樹脂，雙酚型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂等環氧樹脂，三聚氰胺樹脂，脲樹脂，苯胺樹脂，氰酸酯樹脂，呋喃樹脂，酮樹脂，不飽和聚酯樹脂，胺酯樹脂等縮聚物，亦可併用複數種該等樹脂。

【0075】 又，作為上述酚樹脂中使用之酚類並無特別限定，但例如可列舉：苯酚、鄰甲酚、間甲酚、對甲酚等甲酚類；2,3-二甲苯酚、2,4-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、2,6-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚等二甲苯酚類；鄰乙基苯酚、間乙基苯酚、對乙基苯酚等乙基苯酚類；異丙基苯酚、丁基苯酚、對第三丁基苯酚等丁基苯酚類；對第三戊基苯酚、對辛基苯酚、對壬基苯酚、對異丙苯基苯酚等烷基苯酚類；氟酚、氯酚、溴酚、碘酚等鹵化酚類；對苯基苯酚、胺基苯酚、硝基苯酚、二硝基苯酚、三硝基苯酚等單酚取代體；1-萘酚、2-萘酚等單酚類及雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、二羥基萘等多酚類等。可將該等單獨使用或者混合二種以上使用。

【0076】 樹脂粒子 1 亦可包含含氮樹脂類作為主成分。又，於樹脂粒子 1 之主成分為除含氮樹脂類以外之樹脂類之情形時，亦可於樹脂分散材包含至少 1 種以上之含氮化合物作為主成分之除樹脂類以外之成分、或者作為於下述樹脂分散材包含之其他成分。進而，亦可包含含氮樹脂類作為樹脂粒子 1 之主成分，並且於樹脂分散材包含含氮化合物作為其他成分。可藉由使用此種樹脂分散材，而獲得含有氮之碳化物。若於碳化物中包含氮，則可藉由氮所具有之陰電性（electronegativity），而對碳化物賦予較佳之電氣特性。藉此，可促進鋰離子之吸附、釋放，賦予較高之充放電特性。

【0077】 此處，作為含氮樹脂類，較佳為以下者。

具體而言，除了三聚氰胺樹脂、脲樹脂、苯胺樹脂、氰酸酯樹脂、胺酯樹脂、聚丙烯腈、丙烯腈-苯乙烯（AS，Acrylonitrile Styrene）樹脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS，Acrylonitrile Butadiene Styrene）樹脂、聚醯胺、聚

醚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、聚鄰苯二甲醯胺之外，可列舉經胺等含氮成分改質而成之酚樹脂、環氧樹脂等。

【0078】 樹脂粒子 1 之平均粒徑並無特別限制，但較佳為 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上且 $10\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且 $5\ \mu\text{m}$ 以下。藉由為上述下限值以上，各樹脂粒子 1 成為具有充分之分子量之進行樹脂化之粒子，故而具有於熱處理步驟中可進一步促進樹脂粒子 1 碳化之類的效果。又，藉由為上述上限值以下，而具有於液滴噴出步驟中減少噴嘴阻塞等，實現更穩定之液滴噴出之類的效果。

【0079】 此處，樹脂粒子 1 之平均粒徑係於平均粒徑未達 $100\ \text{nm}$ 之情形時，可使用動態光散射裝置（例如，「Zetasizer Nano ZS」，Malvern 公司製造）進行測定。又，於平均粒徑為 $100\ \text{nm}$ 以上之情形時，可使用雷射繞射式粒度分佈測定裝置（例如，「LA-920」，堀場製作所製造）進行測定。可分別將以體積換算頻度達到 50% 之粒徑規定為平均粒徑 D50%。

【0080】 上述樹脂粒子 1 之形狀並無特別限定，但可採取塊狀、鱗片狀、球形狀、纖維狀等形狀。該等之中，較佳為球形狀。藉由為球形狀，而具有分散變得容易，液滴噴出步驟中之液滴噴出更穩定化之類之效果。

【0081】

（分散介質）

分散介質 2 若為上述樹脂粒子 1 實質上不溶之分散介質，則並無特定限定，但例如可列舉：乙醇、異丙醇、環己烷、環己酮等有機溶劑或水。該等之中較佳為水。可藉由使用水，而實現噴嘴之冷卻，從而可使液滴噴出步驟中之液滴噴出穩定化，此外，具有有機溶劑之燃燒之危險消失，提昇安全性之類的效果。又，熱處理步驟中之有機溶劑之燃燒所需之熱量損失亦消失，從而可實現水之再利用，故亦使成本降低。此處，所謂實質上不溶係指樹脂粒子 1 對分散介質 2 之溶解性較低，藉此，可使樹脂粒子 1

穩定地分散於分散介質 2。藉此，可穩定地供給、噴出樹脂分散材。即，若為以樹脂粒子 1 可作為樹脂分散材穩定地保管、噴出之程度，將樹脂粒子 1 穩定地分散於分散介質 2 而不溶解之狀態即可。此種樹脂粒子 1 與分散介質 2 之組合並無特別限定，但較佳為，使用例如相對於分散介質 100 g 於常溫可溶解之樹脂粒子為 1 g 以下之樹脂粒子 1 與分散介質 2。

【0082】

（其他成分）

樹脂分散材不僅包含樹脂粒子 1 與分散介質 2，亦可於不損及特性之範圍內，包含其他成分。作為其他成分，例如可包含分散劑、偶合劑、添加劑、界面活性劑等。

【0083】

（樹脂分散材）

樹脂分散材之調配比並無特別限定，較佳為包含 10 重量%以上且 90 重量%以下之樹脂粒子 1，更佳為包含 30 重量%以上且 60 重量%以下之樹脂粒子 1。藉由為上述下限值以上，而可減少自液滴 10 蒸發溶劑 2 所需之熱量，故可低成本地製作碳粒子 30。又，藉由為上述上限值以下，而具有藉由分散介質之噴嘴冷卻效果而使液滴噴出穩定化之類之效果。

【0084】 樹脂分散材之黏度亦取決於液滴噴出步驟之溫度，但於液滴噴出步驟中，樹脂分散材之動態黏度較佳為 50 cSt 以下，更佳為 1 cSt 以上且 20 cSt 以下。藉由為上述較佳之範圍內，液滴噴出更穩定化。

【0085】

（碳粒子）

本發明中獲得之碳粒子 30 之平均粒徑並無特別限定，但較佳為 1~50 μm ，更佳為 1.2~30 μm 。若碳粒子 30 之平均粒徑為上述範圍內，則可提昇於製成負極用混合劑時，抑制負極用碳混合劑中碳粒子 30 自下述黏合劑

樹脂或分散介質等其他構成成分中分離或偏析之類的效果。又，當製成鋰離子二次電池時，可具備穩定之輸出、容量等特性。此處，碳粒子 30 之平均粒徑係以使用粒子形狀與 Mie 理論算出測定量作為粒徑之值，稱為有效直徑者。碳粒子 30 之粒徑可例如使用水作為分散介質，且使用市售之界面活性劑作為分散劑，並使用藉由超音波處理而使碳粒子 30 分散於水中者，求出藉由雷射繞射式粒度分佈測定法所測定之以體積換算頻度達到 50% 之粒徑作為平均粒徑 D50%。

【0086】 又，本發明中獲得之碳粒子 30 係於將藉由上述雷射繞射式粒度分佈測定法所測定之以體積換算頻度達到 50% 之粒徑作為粒徑 D50% (D (50))，將以體積換算頻度達到 10% 之粒徑作為粒徑 D10% (D (10))，以及將以體積換算頻度達到 90% 之粒徑作為粒徑 D90% (D (90)) 時，以下述式 (I) 表示之碳粒子 30 之粒度分佈之寬度 S 較佳為 2.0 以下，更佳為 1.5 以下，進而較佳為 1.2 以下。

$$S = [D(90) - D(10)] / D(50) \quad (I)$$

滿足上述條件之碳粒子 30 係粒度分佈之寬度十分狹窄，換言之，粒徑之不均極小。於使用此種碳粒子 30 作為負極用材料之鋰離子二次電池中，可使其輸出、容量等特性更穩定化。

【0087】

(負極用混合劑)

本發明之鋰離子二次電池負極用混合劑係包含上述碳粒子 30 與黏合劑者。

【0088】 本發明之鋰離子二次電池負極用混合劑可藉由使用以上述方式獲得之本發明之鋰離子二次電池用碳材(碳粒子 30)作為負極活性物質而製作。此種鋰離子二次電池用負極用混合劑可使用先前公知之方法進行調整，並可對作為負極活性物質之碳粒子 30 添加黏合劑，製備成利用適

當之溶劑或分散介質達到特定黏度之漿料。此時，亦可視需要，對漿料添加導電劑等。

【0089】 鋰離子二次電池用負極混合劑之製作中使用之黏合劑為先前公知之材料即可，例如，可使用聚偏二氟乙烯樹脂、聚四氟乙烯、苯乙烯丁二烯共聚物、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺樹脂、聚乙烯醇、聚乙烯丁醛等。又，導電劑為通常用作導電輔助材料之材料即可，作為示例，可列舉石墨、乙炔黑、科琴黑（ketjenblack）等。進而，本發明中之負極製作中使用之溶劑或分散介質為可均勻地混合負極活性物質、黏合劑、導電劑等之材料即可，作為示例，可列舉水、N-甲基-2-吡咯啉酮、甲醇、乙腈等。

【0090】

（鋰離子二次電池用負極）

繼而，對本發明之鋰離子二次電池用負極進行說明。

本發明之鋰離子二次電池用負極係包含上述鋰離子二次電池負極用混合劑者。

【0091】 鋰離子二次電池用負極並無特別限定，但較佳為具有於鋁或銅等金屬箔等之集電體，積層有負極活性物質之結構者。本發明之鋰離子二次電池用負極可藉由使用以上述方式獲得之本發明之鋰離子二次電池負極用混合劑而製作。具體而言，此種鋰離子二次電池用負極可藉由將鋰離子二次電池負極用混合劑塗佈於金屬箔等之集電體，形成厚度數 μm ～數百 μm 之塗層，且以 $50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 左右對該塗層進行熱處理，再將溶劑或分散介質去除而製作。

【0092】

（鋰離子二次電池）

繼而，對本發明之鋰離子二次電池進行說明。

本發明之鋰離子二次電池係包含上述鋰離子二次電池用負極者。

【0093】 可藉由使用上述鋰離子二次電池用負極，而製作本發明之鋰離子二次電池。此種鋰離子二次電池可利用先前公知之方法製作，且通常包含鋰離子二次電池用負極、正極、及電解質，更包含避免該等負極與正極短路之分隔件。於電解質為與聚合物複合化而成之固體電解質且兼具隔板功能者之情形時，無需獨立之分隔件。

【0094】 鋰離子二次電池之製作中使用之正極可利用先前公知之方法製作。例如，對正極活性物質添加黏合劑、導電劑等，製備利用適當之溶劑或分散介質達到特定黏度之漿料，並將其塗佈於金屬箔等之集電體，形成厚度數 μm ～數百 μm 之塗層，以 $50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 左右對該塗層進行熱處理，再將溶劑或分散介質去除即可。

【0095】 正極活性物質為先前公知之材料即可，例如，可使用 LiCoO_2 等鈷複合氧化物、 LiMn_2O_4 等錳複合氧化物、 LiNiO_2 等鎳複合氧化物、該等氧化物之混合物、將 LiNiO_2 之鎳之一部分取代為鈷或錳者、 LiFeVO_4 、 LiFePO_4 等鐵複合氧化物等。

【0096】 作為電解質，可使用公知之電解液、常溫熔融鹽（離子液體）及有機系或無機系之固體電解質等。

【0097】 作為公知之電解液，例如，可列舉：碳酸乙烯酯及碳酸丙烯酯等環狀碳酸酯、碳酸甲乙酯及碳酸二乙酯等鏈狀碳酸酯等。又，作為常溫熔融鹽（離子液體），例如，可列舉：咪唑鎘系鹽、吡咯烷鎘系鹽、吡啶鎘系鹽、銨系鹽、鎘系鹽、銻系鹽等。作為上述固體電解質，例如，可列舉：以聚醚系聚合物、聚酯系聚合物、聚亞胺系聚合物、聚乙烯醇縮乙醛系聚合物、聚丙烯腈系聚合物、聚氟化烯烴系聚合物、聚氯乙烯系聚合物、聚(氯乙烯-偏二氟乙烯)系聚合物、聚(苯乙烯-丙烯腈)系聚合物及腈橡膠等直鏈型聚合物等為代表之有機系聚合物凝膠；氧化鋯等無機陶瓷、碘化銀、碘化銀硫化化合物、碘化銀銻化合物等無機系電解質等。又，可使用於上述

電解質溶解有鋰鹽者作為二次電池用之電解質。又，為對電解質賦予阻燃性，亦可添加阻燃性電解質溶解劑。又，為降低電解質之黏度，亦可添加塑化劑。

【0098】 作為溶解於電解質之鋰鹽，例如，可列舉： LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 及 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等。此種鋰鹽可單獨使用，或者亦可組合 2 種以上使用。

【0099】 鋰鹽係相對於電解質整體，通常以 0.1 重量%～89.9 重量%之含量使用，較佳為以 1.0 重量%～79.0 重量%之含量使用。電解質之除鋰鹽以外之成分可以鋰鹽之含量處於上述範圍內為條件進行添加。

【0100】 作為電解質中使用之聚合物，若電化學性穩定且離子傳導率較高，則並無特別限制，例如，可使用丙烯酸酯系聚合物、聚偏二氟乙烯等。又，由包含鹽單體的成分合成之聚合物尤其於離子傳導率較高，可有助於充放電特性之進一步提昇之方面更佳，而該鹽單體的成分由具有聚合性官能基之鎢陽離子與具有聚合性官能基之有機陰離子所構成。電解質中之聚合物含量較佳為 0.1 重量%～50 重量%、更佳為 1 重量%～40 重量%之範圍內。

【0101】 作為阻燃性電解質溶解劑，若為呈現自熄性，且於電解質鹽共存之狀態可使電解質鹽溶解之化合物則並無特別限制，例如，可使用磷酸酯、鹵化物、膦腈等。

【0102】 作為塑化劑，例如，可列舉：碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等環狀碳酸酯；碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等鏈狀碳酸酯等。塑化劑可單獨使用，或者亦可組合 2 種以上使用。

【0103】 於本發明之鋰離子二次電池中使用分隔件之情形時，作為分隔件之構成材料，使用可防止正極與負極之間短路且電化學性地穩定之先前公知之材料即可。作為分隔件之例，可列舉：聚乙烯製分隔件、聚丙烯

製分隔件、纖維素製分隔件、不織布、無機系分隔件、玻璃過濾器。於電解質包含聚合物之情形時，亦存在該電解質兼具分隔件功能之情形，且於該情形時，無需獨立之分隔件。

【0104】 作為本發明之鋰離子二次電池之製造方法，可應用公知之方法。例如，首先，將以上述方式獲得之正極及負極切斷為特定之形狀、大小進行準備，繼而，介隔分隔件將正極與負極以避免直接接觸之方式貼合，使之成為單層電池。繼而，對該單層電池之電極間，藉由注液等方法而注入電解質。將以此種方式獲得之電池插入至例如由聚酯膜/鋁膜/改質聚烯烴膜之三層結構之層疊膜所構成之外裝體進行密封，藉此，獲得二次電池。所得之二次電池可視用途，用作單電池，亦可用作連接有複數個電池之模組。

[實施例]

【0105】 以下，提供用以進一步具體說明本發明之實施例。再者，本發明係於不脫離其目的及精神之範圍內並不限定於以下實施例。

【0106】 [實施例 1]

1) 樹脂分散材準備步驟

於 3 L 之三口燒瓶中放入苯酚 700 份、35% 甲醛水溶液 1000 份、水 350 份、三乙胺 20 份及聚乙烯醇（Kuraray Poval PVA117，皂化度 98%，聚合度 1700）0.7 份，並加熱至 100℃ 為止之後進行冷卻，獲得水中分散有樹脂粒子之分散液。藉由對該分散液施加攪拌，使樹脂粒子充分地分散，獲得樹脂分散材 2070.7 份。

利用雷射繞射式粒度分佈測定裝置（「LA-920」，堀場製作所製造）所得之平均粒徑 D50% 為 2.8 μm 。

【0107】

2) 液滴噴出步驟

使用二流體噴嘴（「BIM 系列微霧產生噴嘴」，使用 Ikeuchi 股份有限公司製造而自製）噴霧樹脂分散材，產生液滴。使用噴霧粒度分佈測定裝置（Malvern Instruments Ltd.製造之 Spraytec）測定液滴尺寸，其結果，平均粒徑為 $19 \mu\text{m}$ 。

【0108】

3) 第一熱處理步驟

於 1.2 L/分鐘 之氮氣流下，對最高溫度 900°C 之爐搬送液滴，進行約 10 秒之第一熱處理步驟。爐係使用內徑 12 mm 、長度 1.2 m 陶瓷管狀爐。爐之溫度調整係於長度方向將爐一分為五，自氮導入口方向起設定為 150°C 、 550°C 、 700°C 、 800°C 、 900°C 。藉此，去除液滴內之以水為主成分之分散介質，並且使樹脂粒子熔融、熱分解，利用調整為 150°C 、 -10 kV 之靜電收集器（高壓電源：「HARb-15N2」，使用 Matsusada Precision 股份有限公司製造製作而成者），收集碳粒子。液滴噴出步驟、第一熱處理步驟係連續實施約 3 小時，但確認噴霧穩定性良好，可穩定地回收碳粒子。

【0109】

4) 第二熱處理步驟

將收集之碳粒子放入陶瓷管，進而，於氮氣流下、 1000°C 之爐內進行 1 小時之熱處理，獲得鋰離子二次電池負極用碳粒子。

【0110】

5) 鋰離子二次電池負極用碳粒子之評價

利用雷射繞射式粒度分佈測定裝置（「LA-920」，堀場製作所製造），而確認所得之碳粒子，測定碳粒子之平均粒徑。其結果，平均粒徑 $D_{50\%}$ 為 $11 \mu\text{m}$ ，以下述式 (I) 表示之 S 值為 1.07。

$$S = [D(90) - D(10)] / D(50) \quad (\text{I})$$

（其中， $D(10)$ 表示以體積換算頻度達到 10% 之粒徑， $D(50)$ 表示

以體積換算頻度達到 50%之粒徑，D (90) 表示以體積換算頻度達到 90%之粒徑。)

【0111】

6) 鋰離子二次電池負極用混合劑之製作

以質量比 100 : 7 : 4 混合上述碳粒子、作為市售之黏合劑之羧甲基纖維素(CMC, Caboxy Methyl Cellulose)(Daicel Finechem 股份有限公司製造之 CMC Daicel 2200)、作為導電助劑之乙炔黑(電氣化學工業製造之 Denka Black), 並視需要進行濃縮, 調整黏度, 獲得鋰離子二次電池負極用混合劑。具體而言, 首先使 CMC 溶解於特定量之水製備 2 質量%水溶液。繼而, 於該 CMC 水溶液, 以達到上述質量比之方式添加特定量之碳複合材、導電助劑, 並以自轉/公轉攪拌器進行攪拌混合。視需要於攪拌混合時, 以最終黏度達到 5000 mPa · sec 之方式, 於自轉/公轉攪拌器逐步少量地添加水。

【0112】

7) 鋰離子二次電池用電極(負極)之製作

將上述鋰離子二次電池用電極混合劑塗佈於 20 μm 厚之銅箔, 其後, 於 110°C 進行 1 小時之真空乾燥。於真空乾燥後, 藉由輥壓機進行加壓成形, 以內徑 13 mm 之直徑沖孔, 獲得鋰離子二次電池用電極。

【0113】

8) 鋰離子二次電池之製作

以上述製作之鋰離子二次電池用電極(負極)、分隔件(聚丙烯製多孔膜: 直徑 16 mm, 厚度 25 μm)、作為工作電極之鋰金屬(直徑 12 mm, 厚度 1 mm)之順序配置於寶泉製 2032 型鈕扣式電池(coin cell)內之特定之位置, 製作半電池(half-cell)。進而, 注入使過氯酸鋰以 1 mol/L (莫耳/升)之濃度溶解於作為電解液之碳酸乙二酯與二碳酸乙二酯之混合液(體積比為 1 : 1)中而成者, 製作鋰離子二次電池。

【0114】 [實施例 2]

除了以如下方式獲得樹脂分散材以外，以與實施例 1 相同之方式製作負極用碳粒子、負極用混合劑、鋰離子二次電池用電極（負極）及鋰離子二次電池。

於 3 L 之三口燒瓶中放入苯酚 700 份、35%甲醛水溶液 1000 份、水 350 份、三乙胺 20 份及聚乙烯醇（Kuraray Poval PVA117，皂化度 98%，聚合度 1700）70 份加熱至 100℃ 為止之後進行冷卻，獲得水中分散有樹脂粒子之分散液。藉由對該分散液施加攪拌，使樹脂粒子充分地分散，而獲得樹脂分散材 2140 份。

【0115】 [實施例 3]

除了使用酚樹脂於水中乳化之酚樹脂乳膠（「PR-51464」，Sumitomo Bakelite 股份有限公司製造）作為樹脂分散材以外，以與實施例 1 相同之方式製作負極用碳粒子、負極用混合劑、鋰離子二次電池用電極（負極）及鋰離子二次電池。

【0116】 [實施例 4]

除了將液滴噴出步驟中使用之二流體噴嘴變更為注射器型噴嘴（「AM6S + ASV-1-MH」，Atomax 股份有限公司製造）以外，以與實施例 1 相同之方式製作負極用碳粒子、負極用混合劑、鋰離子二次電池用電極（負極）及鋰離子二次電池。

【0117】 [實施例 5]

除了以如下方式獲得樹脂分散材以外，以與實施例 1 相同之方式製作負極用碳粒子、負極用混合劑、鋰離子二次電池用電極（負極）及鋰離子二次電池。

於具備攪拌裝置及冷卻管之 3 口燒瓶中放入苯胺 100 份、37%甲醛水溶液 697 份及草酸 5 份，以 100℃ 使之反應 3 小時之後進行脫水，獲得苯胺樹

脂 110 份。再者，所得苯胺樹脂之重量平均分子量為約 800。

繼而，於 3 口燒瓶中，對所得之苯胺樹脂 110 份添加乙醇 110 份進行充分攪拌，藉此，獲得分散有苯胺樹脂之樹脂粒子之樹脂分散材 220 份。

【0118】 [實施例 6]

除了將添加至三口燒瓶中之水之添加量設為 500 份以外，以與實施例 1 相同之方式製作負極用碳粒子、負極用混合劑、鋰離子二次電池用電極（負極）及鋰離子二次電池。

【0119】 [實施例 7]

除了以如下方式獲得樹脂分散材以外，以與實施例 1 相同之方式製作負極用碳粒子、負極用混合劑、鋰離子二次電池用電極（負極）及鋰離子二次電池。

於 3 L 之 3 口燒瓶中放入苯酚 700 份、35% 甲醛水溶液 1000 份、水 500 份及三乙胺 20 份，一面將該等充分攪拌一面於常溫（25℃）使之反應 3 小時，藉此，獲得樹脂分散材 2220 份。

【0120】 [實施例 8]

除了將第 1 熱處理步驟之爐之溫度自氮氣導入口方向起設定為 150℃、500℃、700℃、800℃、800℃ 以外，以與實施例 1 相同之方式製作負極用碳粒子、負極用混合劑、鋰離子二次電池用電極（負極）及鋰離子二次電池。

【0121】 [實施例 9]

除了將第 1 熱處理步驟之爐之溫度自氮氣導入口方向起設定為 150℃、600℃、700℃、900℃、900℃ 以外，以與實施例 1 相同之方式製作負極用碳粒子、負極用混合劑、鋰離子二次電池用電極（負極）及鋰離子二次電池。

【0122】 [實施例 10]

除了將第 1 熱處理步驟之爐之溫度自氮氣導入口方向起設定為 150℃、500℃、900℃、900℃、900℃ 以外，以與實施例 1 相同之方式製作負極用碳

粒子、負極用混合劑、鋰離子二次電池用電極（負極）及鋰離子二次電池。

【0123】 [比較例]

除了第 1 熱處理步驟中，取代液滴而將液滴噴出步驟中形成之液滴以 100℃ 乾燥 1 小時並暫時回收之乾燥粒子搬送至爐中以外，以與實施例 1 相同之方式製作負極用碳粒子、負極用混合劑、鋰離子二次電池用電極（負極）及鋰離子二次電池。

【0124】 9) 鋰離子二次電池之評價

（初始充放電特性評價）

以如下條件測定各實施例之鋰離子二次電池之充電容量及放電容量，評價根據充電後之放電容量算出之放電容量密度。再者，充放電容量之測定係使用充放電特性評價裝置（「HJR-1010mSM8」，北斗電工（股）製造）進行。

【0125】 對於充電容量而言，將自充電時之電流密度設為 25 mA/g 進行恆定電流充電，電位到達 0V 之時間點起，直至以 0V 進行恆定電壓充電且電流密度達到 1.25 mA/g 為止進行充電之電量設為充電容量。另一方面，對放電容量而言，將放電時之電流密度設為 25 mA/g 進行恆定電流放電，且電位達到 2.5 V 為止所放電之電量設為放電容量。

【0126】 （充放電循環特性評價）

除了將放電條件之截止電位設為 1.5 V 以外，以與初始充放電特性評價之條件相同之條件，反覆 50 次地測定各實施例之鋰離子二次電池之充放電容量。使用根據該測定結果算出之第 1 循環之放電容量密度（初次放電容量密度）與第 50 循環之放電容量密度，評價由下式定義之充放電循環特性（50 循環容量維持率）。

【0127】 循環性（%，50 循環容量維持率）＝第 50 循環之放電容量密度（mAh/g）/初次放電容量密度（mAh/g）×100

將以上述方式獲得之評價結果示於表 1 及表 2。

【0128】 [表 1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6
放電容量密度 [mAh/g]	382	390	264	368	384	372
循環性	98	98	80	94	92	94

【0129】 [表 2]

	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	比較例
放電容量密度 [mAh/g]	240	384	352	361	230
循環性	92	95	97	94	70

【0130】 根據表 1 及表 2 之結果，各實施例中獲得之鋰離子二次電池具有較高之充放電容量（充放電容量密度）與優異之充放電循環特性。另一方面，對比較例中獲得之鋰離子二次電池進行與各實施例相同之評價後，相較任一實施例，充放電容量皆較低，又，50 循環容量維持率亦較低。藉此，確認各實施例之鋰離子二次電池係與比較例相比，具有優異之充放電容量密度及充放電循環特性。

【0131】 根據以上情況確認，可藉由使用本發明之製造方法，而穩定地提供具有優異之充放電容量密度及充放電循環特性之鋰離子電池負極用碳材，又，可提供鋰離子二次電池負極用碳材、鋰離子二次電池負極用混合劑、鋰離子二次電池用負極及鋰離子二次電池。

[產業上之可利用性]

【0132】 根據本發明之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，可藉由使用液滴噴出法，將包含分散介質與實質行不溶於分散介質之複數個樹脂粒子之樹脂分散材以複數個液滴噴出，並對該複數個液滴進行熱處理，而獲得碳粒子。

【0133】 藉此，可將先前之碳粒子之製造步驟中進行的粉碎樹脂之碳化物塊之粉碎步驟所需之時間省略。因此，可大幅縮短碳粒子之製造步驟數，以短時間簡便地獲得碳粒子。又，由於在碳粒子之製造中無需大型之粉碎設備，故而可以低成本製造碳粒子。進而，於如先前般經由粉碎步驟之情形時，所得碳粒子之形狀、或尺寸變得不穩定，但於本發明中，可藉由調節樹脂粒子之粒徑、樹脂分散材中之樹脂粒子之調配量、樹脂分散材之液滴之粒徑，而穩定地獲得具有符合設計之形狀、尺寸之碳粒子。藉此，該碳粒子之生產性提昇，進而，可提供具備穩定之輸出、容量等特性之鋰離子二次電池。

【0134】 因此，本發明具有產業上之可利用性。

【符號說明】

【0135】

- 1：樹脂粒子
- 2：分散介質
- 10：液滴
- 20：熔融粒子
- 30：碳粒子
- 40：噴霧裝置
- 41：槽
- 42：噴霧嘴
- 43：搬送氣體導入機構
- 50：熱處理裝置
- 51：爐心管
- 52：爐體

- 53：隔熱材
- 60：收集器
- 70：回收部
- 100：製造裝置
- 521：第 1 線圈
- 522：第 2 線圈
- 523：第 3 線圈
- 524：第 4 線圈

申請專利範圍

1. 一種鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其係用於鋰離子二次電池用負極且包含複數個碳粒子者，且包含如下步驟：

準備包含分散介質、與實質上不溶於該分散介質之複數個樹脂粒子之樹脂分散材之步驟；

藉由液滴噴出法，而以包含上述分散介質及至少 1 個上述樹脂粒子之複數個液滴之形式將上述樹脂分散材噴出之步驟；以及

藉由對上述複數個液滴進行熱處理而自各上述液滴去除上述分散介質，並且將各上述液滴之上述樹脂粒子碳化，藉此，獲得至少 1 個上述碳粒子之步驟。
2. 如申請專利範圍第 1 項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中連續進行以複數個液滴之形式將上述樹脂分散材噴出之步驟與獲得上述碳粒子之步驟。
3. 如申請專利範圍第 2 項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中以複數個液滴之形式將上述樹脂分散材噴出之步驟與獲得上述碳粒子之步驟之時間間隔為 30 秒以下。
4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中於獲得上述碳粒子之步驟中，將上述複數個液滴一面藉由搬送氣體之氣流進行搬送一面進行熱處理。
5. 如申請專利範圍第 4 項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中於獲得上述碳粒子之步驟中，將上述複數個液滴藉由上述搬送氣體之氣流而自鉛垂下方朝向上方搬送。
6. 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中於獲得上述碳粒子之步驟中，使上述複數個液滴通過溫度不同之至少 2 個區域。

7. 如申請專利範圍第 6 項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中上述 2 個區域之溫度差為 50～500℃。
8. 如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中於獲得上述碳粒子之步驟之後，進而具有以高於獲得該碳粒子之步驟中之熱處理溫度的溫度對上述碳粒子進行熱處理之步驟。
9. 如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中上述至少 1 個樹脂粒子包含複數個上述樹脂粒子，且
於上述熱處理步驟中，各上述液滴之上述複數個樹脂粒子互相熔融及一體化而形成 1 個熔融粒子，且藉由將該熔融粒子碳化而獲得上述碳粒子。
10. 如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中於準備上述樹脂分散材之步驟中，藉由使上述樹脂粒子分散於上述分散介質而獲得上述樹脂分散材。
11. 如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中上述樹脂粒子之平均粒徑為 0.01 μm 以上且 10 μm 以下。
12. 如申請專利範圍第 1 項至第 11 項中任一項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中上述樹脂粒子包含具有苯骨架之樹脂縮聚物。
13. 如申請專利範圍第 1 項至第 12 項中任一項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中上述分散介質包含水。
14. 如申請專利範圍第 1 項至第 13 項中任一項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法，其中上述複數個液滴之平均粒徑為 1 μm 以上且 100 μm 以下。

15. 一種鋰離子二次電池負極用混合劑，其包含藉由申請專利範圍第 1 項至第 14 項中任一項之鋰離子二次電池負極用碳材之製造方法而獲得之碳粒子。
16. 一種鋰離子二次電池用負極，其係使用申請專利範圍第 15 項之鋰離子二次電池負極用混合劑而成。
17. 一種鋰離子二次電池，其包含申請專利範圍第 16 項之鋰離子二次電池用負極。

圖式

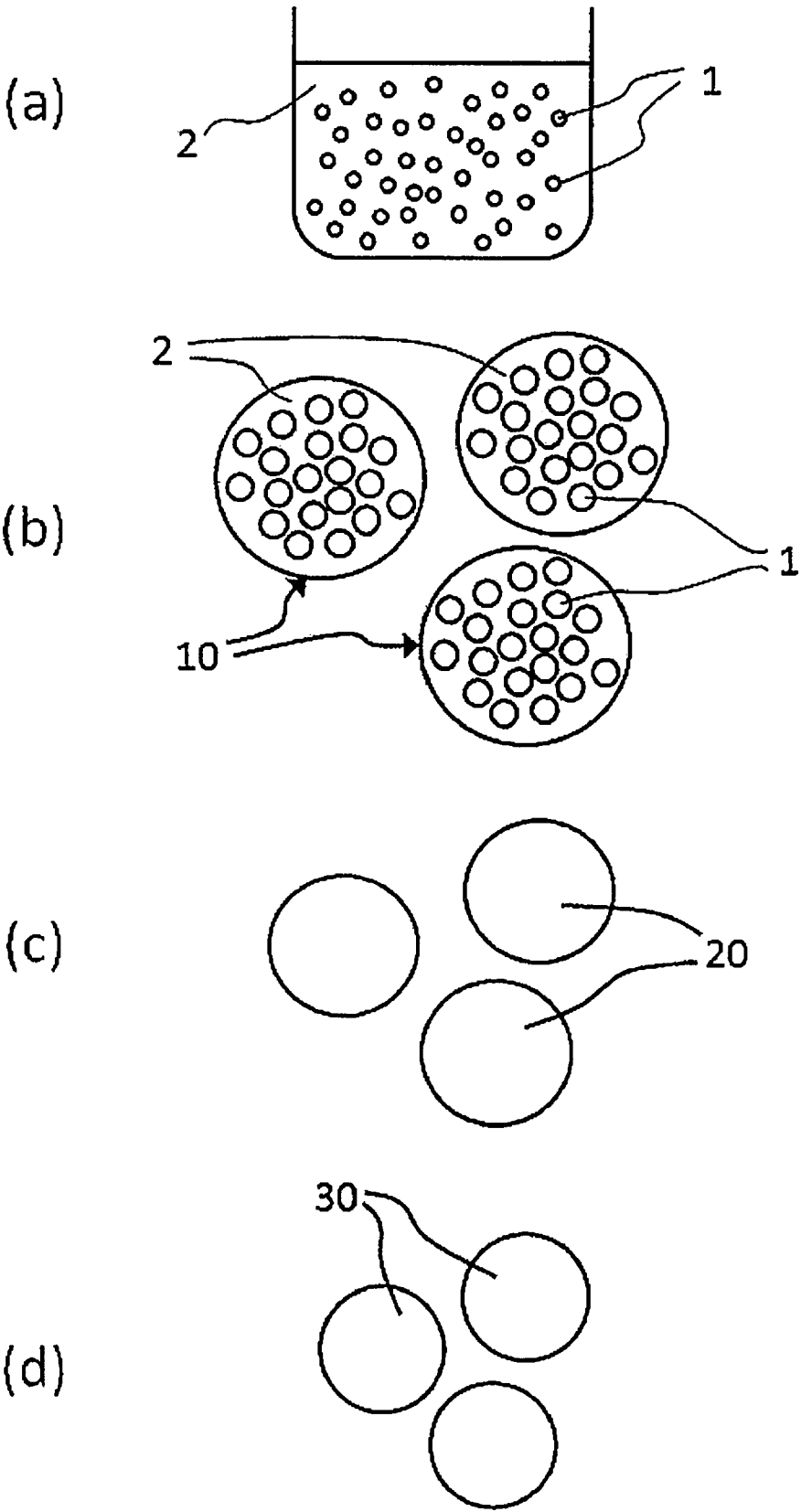


圖1

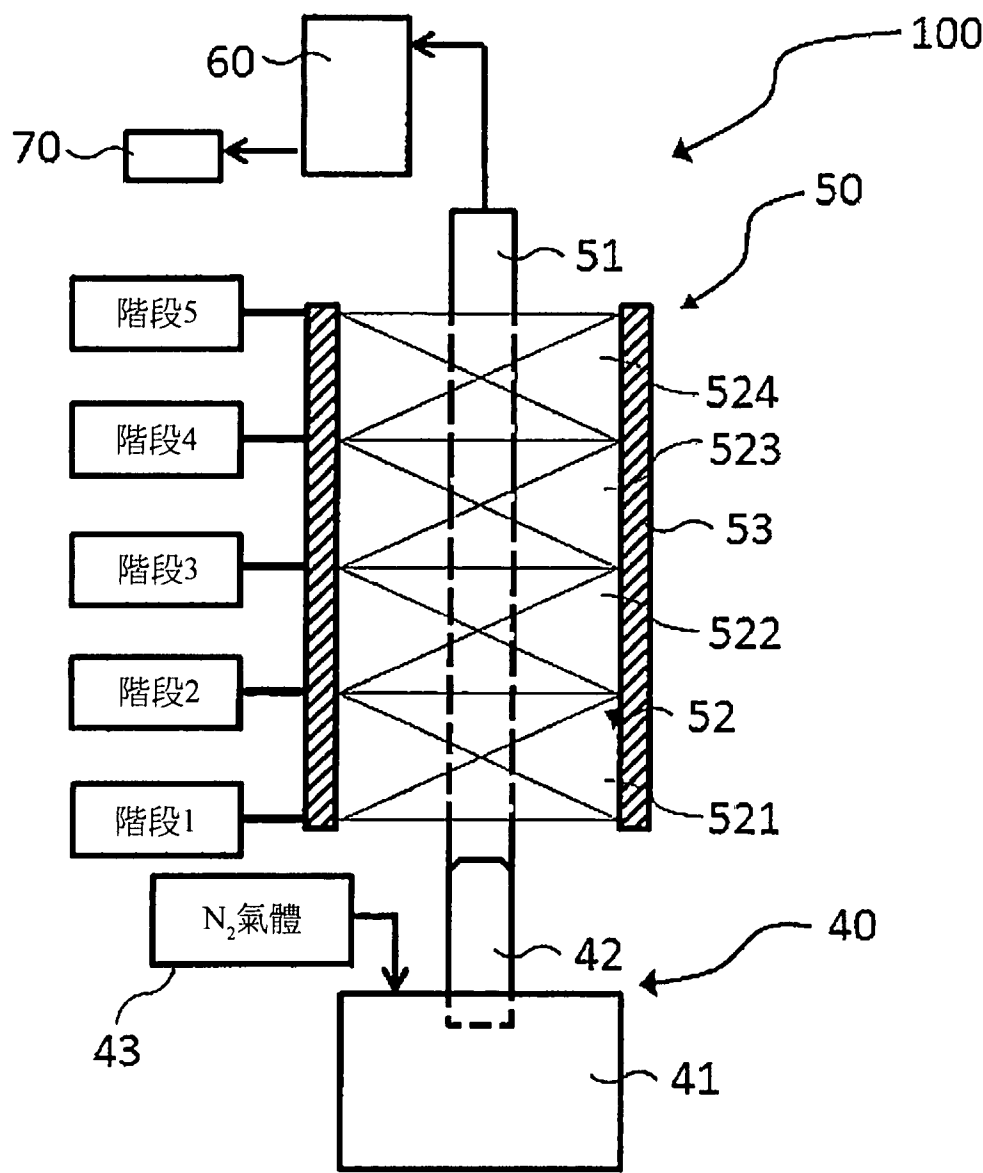


圖2