



(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 I796149 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：111107007

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 02 月 25 日

(51)Int. Cl. : C01B32/21 (2017.01)

H01M4/583 (2010.01)

(30)優先權：2021/03/01 日本

2021-031718

(71)申請人：日商杰富意化學股份有限公司(日本) JFE CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：時田智 TOKITA, SATOSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

CN 1202142A

JP 2007-31233A

審查人員：馮俊璋

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：1 共 27 頁

(54)名稱

碳質被覆石墨材料之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種石墨材料之製造方法，作為鋰離子二次電池用負極材料可得到高電極密度、高放電容量、優異的初期充放電效率及優異的急速充放電特性(急速充電率及急速放電率)，尤其初期充放電效率及急速充放電特性兩者皆優異，工業上也簡便且廉價。上述製造方法具備：將中間相小球體燒成物粉碎之粉碎步驟；使上述粉碎步驟所得到的粉碎物在矽元素及鐵元素的存在下進行石墨化之石墨化步驟；將上述石墨化步驟所得到的石墨化物碎裂之碎裂步驟；使碳質前驅物附著於上述碎裂步驟所得到的碎裂物之附著步驟；及藉由將附著上述碳質前驅物的上述碎裂物進行燒成，使上述碳質前驅物成為碳質，以上述碳質被覆上述碎裂物之被覆步驟。



公告本

I796149

【發明摘要】

【中文發明名稱】

碳質被覆石墨材料之製造方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR PRODUCING CARBONACEOUS COATED
GRAPHITE MATERIAL

【中文】

本發明提供一種石墨材料之製造方法，作為鋰離子二次電池用負極材料可得到高電極密度、高放電容量、優異的初期充放電效率及優異的急速充放電特性(急速充電率及急速放電率)，尤其初期充放電效率及急速充放電特性兩者皆優異，工業上也簡便且廉價。上述製造方法具備：將中間相小球體燒成物粉碎之粉碎步驟；使上述粉碎步驟所得到的粉碎物在矽元素及鐵元素的存在下進行石墨化之石墨化步驟；將上述石墨化步驟所得到的石墨化物碎裂之碎裂步驟；使碳質前驅物附著於上述碎裂步驟所得到的碎裂物之附著步驟；及藉由將附著上述碳質前驅物的上述碎裂物進行燒成，使上述碳質前驅物成為碳質，以上述碳質被覆上述碎裂物之被覆步驟。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

碳質被覆石墨材料之製造方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR PRODUCING CARBONACEOUS COATED
GRAPHITE MATERIAL

【技術領域】

【0001】本發明關於一種碳質被覆石墨材料之製造方法。

【先前技術】

【0002】鋰離子二次電池，與其他二次電池相比，具有高電壓、高能量密度的優異特性，因此廣泛普及作為電池機器的電源。近年來，鋰離子二次電池逐漸被使用於車載用，急速充放電特性或循環特性變得比以往更重要。

【0003】上述鋰離子二次電池的負極材料通常是使用碳材料。其中石墨由於充放電特性優異，表現出高放電容量與電位平坦性，因此一直都被廣泛使用。可作為負極材料使用的石墨，可列舉天然石墨、人造石墨等的石墨粒子、將以焦油、瀝青為原料的中間相瀝青或中間相小球體熱處理所得到的整體中間相石墨質粒子或中間相小球體石墨質粒子、使粒子狀或纖維狀中間相瀝青氧化不熔化之後

進行熱處理所得到的中間相石墨質粒子或中間相石墨質纖維、甚至將天然石墨或人造石墨以焦油、瀝青等被覆之後進行熱處理所得到的複合石墨質粒子等。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本特開2007-31233號公報

[專利文獻2]日本特開平4-237971號公報

[專利文獻3]日本特開2007-191369號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

【0005】上述石墨材料之中，尤其是中間相小球體石墨質粒子，由於粒子內的結晶構造往隨機方向發展，因此提升電極密度時不易平行於集電體地配向，會有循環特性優異的特徵。另一方面，與天然石墨相比，結晶性較低，放電容量較小。另外，中間相小球體石墨質粒子形狀為球狀，因此缺乏粒子間的接點，會有急速充放電特性差的傾向。

【0006】於是，到現在為止一直都有人為了提升中間相小球體石墨質粒子的放電容量及急速充放電特性而作嘗試。

【0007】關於放電容量，已知有藉由添加鐵、鋁、鎳、鈷、矽等的金屬或金屬化合物作為石墨化觸媒來提高

石墨化度的方法。例如專利文獻1揭示了藉由以特定比率使用鐵元素與矽元素作為石墨化觸媒，特別提高放電容量的技術。然而對急速充放電特性的效果不明。

【0008】另外，提升急速充放電特性的技術，已知有將氣相成長碳纖維等的導電材與石墨材料摻合或複合化來使用的手段(專利文獻2)。然而導電材本身的放電容量或初期充放電效率，與石墨材料相比較低，因此這些特性會因應添加量而降低。亦即，放電容量與急速充放電特性在先前技術中難以兼顧。

【0009】另外，專利文獻3揭示了藉由機械能使石墨化產生的微小隆起物脫落，進一步分離出來，得到急速充放電特性優異的微小石墨質粒子的方法。然而，這種微粒子在將電極加壓時密度難以提高，會有無法提升能量密度的問題。另外，在該方法中，分離步驟的產率極低，並非可在工業上實際應用的方法。

【0010】另外，近年來也有對鋰離子二次電池用負極材料要求初期充放電效率及急速充放電效率兩者皆優異的情形。

【0011】本發明是鑑於上述狀況而完成，目的為提供一種石墨材料之製造方法，作為鋰離子二次電池用負極材料可得到高電極密度、高放電容量，優異的初期充放電效率及優異的急速充放電特性(急速充電率及急速放電率)，尤其初期充放電效率及急速充放電特性兩者皆優異，在工業上也簡便且廉價。

[用於解決課題的手段]

【0012】本發明提供以下的[1]~[7]。

[1]

一種碳質被覆石墨材料之製造方法，其係具備：

將中間相小球體燒成物粉碎之粉碎步驟；使上述粉碎步驟所得到的粉碎物在矽元素及鐵元素的存在下進行石墨化之石墨化步驟；將上述石墨化步驟所得到的石墨化物碎裂之碎裂步驟；使碳質前驅物附著於上述碎裂步驟所得到的碎裂物之附著步驟；藉由將附著上述碳質前驅物的上述碎裂物進行燒成，使上述碳質前驅物成為碳質，以上述碳質被覆上述碎裂物之被覆步驟。

[2]

如上述[1]之碳質被覆石墨材料之製造方法，其中上述粉碎物的平均粒徑為 $10.0\mu\text{m}$ 以上， $20.0\mu\text{m}$ 以下。

[3]

如上述[1]或[2]之碳質被覆石墨材料之製造方法，其中上述矽元素的添加量相對於上述粉碎物100質量份為1質量份以上，5質量份以下，上述鐵元素的添加量相對於上述粉碎物100質量份為1質量份以上，5質量份以下。

[4]

如上述[1]~[3]中任一項之碳質被覆石墨材料之製造方法，其中上述碎裂步驟係由機械化學處理所形成。

[5]

如上述[1]~[4]中任一項之碳質被覆石墨材料之製造方法，其中上述碳質的被覆量為0.5~15.0質量%。

[6]

如上述[1]~[5]中任一項之碳質被覆石墨材料之製造方法，其中上述石墨材料的平均粒徑為10.0 μm 以上，20.0 μm 以下， d_{002} 為0.3360nm以下，藉由BET法測得的比表面積為2.0 m^2/g 以上，藉由水銀壓入法測得的未達0.1 μm 的細孔容積為10.0 $\mu\text{L}/\text{g}$ 以上。

[7]

如上述[1]~[6]中任一項之碳質被覆石墨材料之製造方法，其中上述石墨材料為鋰離子二次電池的負極材料。

[發明之效果]

【0013】根據本發明之製造方法，工業上也可簡便且廉價地得到作為鋰離子二次電池用負極材料表現出高電極密度、高放電容量、優異的初期充放電效率及優異的急速充放電特性，尤其初期充放電效率及急速充放電特性皆優異的石墨材料，可滿足近年來對二次電池要求的急速充放電特性。

【圖式簡單說明】

【0014】

[圖1]為表示在實施例之中用於充放電測試的鈕扣型評估電池構造的剖面模式圖。

【實施方式】

【0015】 以下針對本發明具體說明。

【0016】

(中間相小球體)

本發明之起始原料的中間相小球體，可將含有自由碳例如0.01~2質量%，宜為0.3~0.9質量%的石油系或煤炭系瀝青類，以例如350~1000℃，宜為400~600℃，較佳為400~450℃來熱處理而得到。

瀝青類可列舉煤焦、焦油輕油、焦油中油、焦油重油、萘油、蒽油、煤焦瀝青、瀝青油、氧交聯石油瀝青、重油等，而以煤焦瀝青為佳。

【0017】 中間相小球體的平均粒徑，例如為20~70 μm ，宜為30~50 μm 。在粒徑小於20 μm 的情況，會有放電容量的提升效果不足的情形。

【0018】

(燒成)

中間相小球體，例如在惰性氣體環境下以400~800℃加熱1~6小時燒成，製成中間相小球體燒成物。藉由製成中間相小球體燒成物，可防止石墨化時的熔接。

【0019】

(粉碎)

在將本發明之中間相小球體燒成物粉碎的步驟之中，粉碎的方法並未受到特別限定，可使用乾式法、濕式法之

任一者，以乾式法為佳。粉碎後的平均粒徑以 $10.0\sim 20.0\mu\text{m}$ 為佳， $10.0\sim 17.5\mu\text{m}$ 為較佳， $10.0\sim 16.0\mu\text{m}$ 為更佳， $10.0\sim 15.0\mu\text{m}$ 為特佳。另外，亦可為了調整平均粒徑進行分級。

【0020】

(矽元素及鐵元素)

本發明中的矽元素及鐵元素，不僅包括其單獨的元素，還包括矽化合物及鐵化合物。另外，只要是在後述石墨化步驟之中會蒸發，也可包含其他金屬元素或為合金的形態。宜為氧化矽、碳化矽、氧化鐵、氫氧化鐵、矽鐵。

矽元素及鐵元素以粉狀為佳，其平均粒徑以 $5\mu\text{m}$ 以下為佳， $1\mu\text{m}$ 以下為較佳。

【0021】矽元素及鐵元素的添加量，相對於中間相小球體燒成物的粉碎物100質量份，換算成單獨的元素，分別以1~5質量份為佳。未達1質量份的情況，會有無法充分得到本發明之效果的情形。超過5質量份的情況，在石墨化步驟中石墨材料會熔接，會有電池特性降低的情形。

【0022】矽元素及鐵元素以在石墨化前先與中間相小球體燒成物的粉碎物均勻混合為佳。混合的方法並未受到特別限定，可使用攪拌式、旋轉式、風力式等周知的混合機。另外，也可在粉碎步驟之前先將中間相小球體燒成物、矽元素、鐵元素混合，並同時實施粉碎與混合。

【0023】

(石墨化)

本發明中的石墨化，可採用例如使用艾其遜爐等周知的高溫爐來熱處理的方法。藉此矽元素及鐵元素會分解・蒸發，因此實質上不會殘存於所得到的石墨材料中。熱處理溫度當然是在矽元素及鐵元素蒸發的溫度以上，具體而言例如為 2500°C 以上，宜為 2800°C 以上，較佳為 3000°C 以上，更佳為 3100°C 以上。上限例如為 3300°C 。石墨化以在非氧化性氣體環境下進行為佳。石墨化所需要的時間無法一概而論，例如為1~20小時左右。

另外，石墨化後矽元素或鐵元素是否殘存，可藉由一般的燃燒分析來確認，以灰分計未達0.03質量%為佳，未達0.01質量%為較佳。

【0024】

(碎裂)

本發明包含石墨化物碎裂的步驟。這是因為在石墨化步驟之中，矽元素會與碳材料反應，石墨粒子彼此熔接，所以有必要再度分離成一次粒子。碎裂後的平均粒徑，與石墨化前的平均粒徑之比以在0.9~1.0的範圍為佳。若平均粒徑之比未達0.9，則過度粉碎，會有初期充放電效率降低的情形。若平均粒徑之比超過1.0，則碎裂不足，會有電極密度降低的情形。

【0025】碎裂的方法只要可實現上述平均粒徑，則並未受到特別限定，可使用錘磨機、攪拌磨機、噴射磨機、球磨機、珠磨機等周知的粉碎機。合適的方法可列舉使用Hybridization System(奈良機械製作所股份有限公司)、

MECHANO FUSION System(Hosokawa Micron股份有限公司)、NOBILTA(Hosokawa Micron股份有限公司)、Dry-Attritor(日本COKES工業股份有限公司)等的機械化學處理機(剪切壓縮處理機)的方法。

使用機械化學處理機的方法作為合適的理由，可列舉藉由碎裂露出的石墨邊緣面因為摩擦而低結晶化，可得到較高的初期充放電效率。

【0026】

(附著)

在本發明中，使碳質前驅物附著於碎裂步驟所得到的碎裂物(碎裂的石墨化物)。附著的方法並未受到特別限定，例如可使用固體狀、液狀、熔融狀、溶液狀的碳質前驅物，與碎裂物混合或浸漬碎裂物，或對碎裂物噴霧。

進行上述處理時的氣體環境並未受到特別限定，例如空氣氣體環境。

進行上述處理時的溫度以 5°C 以上為佳， 10°C 以上為較佳， 25°C 以上為更佳。另一方面，上述溫度以 150°C 以下為佳， 100°C 以下為較佳， 60°C 以下為更佳。

【0027】

(碳質前驅物)

碳質前驅物，可例示與石墨相比結晶性較低，即使進行石墨化所必要的高溫處理也不會成為石墨結晶的碳材的焦油瀝青類及/或樹脂類。

焦油瀝青類，可列舉例如煤焦、焦油輕油、焦油中

油、焦油重油、萘油、蔥油、煤焦瀝青、瀝青油、中間相瀝青、氧交聯石油瀝青、重油等。

樹脂類，可列舉例如聚乙烯醇、聚丙烯酸等的熱塑性樹脂；酚樹脂、呋喃樹脂等的熱硬化性樹脂；等。

從成本面的觀點看來，碳質前驅物以不含樹脂類，僅由焦油瀝青類所形成為佳。這種碳質前驅物，適合列舉例如煤焦瀝青為80質量%以上的碳質前驅物。

【0028】

(燒成)

在本發明中，將附著步驟所得到的附著碳質前驅物的碎裂物進行燒成，使碳質前驅物成為碳質，得到碳質被覆石墨材料。

燒成的方法並未特別受到限定，為了防止燒成時氧化，以在惰性氣體環境下燒成為佳。此時，以使用管狀爐為佳。

燒成時的氣體環境為非氧化氣體環境，可例示氫氣體環境、氮氣體環境、氬氣環境等。

燒成時的溫度(燒成溫度)以700℃以上為佳，900℃以上為較佳。另一方面，燒成溫度以2000℃以下為佳，1300℃以下為較佳，1200℃以下為更佳。

具體而言，例如在氮氣流中以700℃以上2000℃以下燒成為佳。

燒成時間以5分鐘以上為佳。另一方面，燒成時間以30小時以下為佳。

昇溫至燒成溫度的形態，可採用直線昇溫、以一定間隔保持溫度的階段性昇溫等的各種形態。

【0029】

(碳質被覆石墨材料)

藉由本發明之製造方法所得到的碳質被覆石墨材料(以下簡單記載為本發明之碳質被覆·石墨材料)為高結晶性，表現出光學異向性。石墨的結晶性能夠以X光廣角繞射的(002)面的平均晶格面間隔 d_{002} 作為指標，本發明之碳質被覆石墨材料的 d_{002} 以0.3360nm以下為佳，0.3358nm以下為較佳。若 d_{002} 超過0.3360nm，則會有無法得到高放電容量的情形。

【0030】 此處X光廣角繞射的(002)面的平均晶格面間隔 d_{002} ，是使用CuK α 射線作為X光，使用高純度矽作為標準物質，測定碳質被覆石墨材料的(002)面的繞射峰，由該峰的位置來計算。計算方法是依據學振法(日本學術振興會第17委員會所規定的測定法)，具體而言是藉由「碳纖維」[大谷杉郎，733-742頁(1986年3月)，近代編集社]所記載的方法所測得之值。

【0031】 另外，本發明之碳質被覆石墨材料為多孔性，作為鋰離子二次電池的負極材料表現出優異的初期充放電效率及優異的急速充放電特性。本發明之碳質被覆石墨材料藉由BET法測得的比表面積，以2.0m²/g以上為佳，2.1m²/g以上為較佳，2.2m²/g以上為更佳，2.5m²/g以上為特佳。上限以5.0m²/g為佳。

另外，藉由水銀壓入法所測得的未達 $0.1\mu\text{m}$ 的細孔的容積，以 $10.0\mu\text{L/g}$ 以上為佳， $10.2\mu\text{L/g}$ 以上為較佳。上限以 $20.0\mu\text{L/g}$ 為佳。在比表面積未達 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 或未達 $0.1\mu\text{m}$ 的細孔的容積未達 $10.0\mu\text{L/g}$ 的情況，會有急速充放電特性降低的情形。

【0032】另外，本發明之碳質被覆石墨材料的平均粒徑，以 $10.0\sim 20.0\mu\text{m}$ 為佳， $10.0\sim 17.5\mu\text{m}$ 為較佳， $10.0\sim 16.0\mu\text{m}$ 為更佳， $10.0\sim 15.0\mu\text{m}$ 為特佳。

【0033】

(碳質的被覆量)

本發明之碳質被覆石墨材料中的碳質的被覆量，以 0.5% 質量%以上為佳， 0.7% 質量%以上為較佳， 1.0% 質量%以上為更佳。

碳質的被覆量只要在此範圍，則碎裂物的活性邊緣面容易被被覆，初期充放電效率較優異。

另一方面，本發明之碳質被覆石墨材料中的碳質的被覆量，以 15.0% 質量%以下為佳， 12.0% 質量%以下為較佳， 10.0% 質量%以下為更佳。

碳質的被覆量只要在此範圍，則放電容量低的碳質相對變少，放電容量較優異。

另外，碳質的被覆量在此範圍的情況，碳質前驅物的使用量變少，因此附著及燒成時，熔接變得不易發生，最終得到的碳質的破裂或剝離會受到抑制，初期充放電效率較優異。

碳質的被覆量，只要碳質被覆石墨材料全體的平均值在上述範圍內即可。各碳質被覆石墨材料不必全部在上述範圍內，一部分亦可包含上述範圍以外的碳質被覆石墨材料。

碳質的被覆量，是在與將附著碳質前驅物的碎裂物燒成時的條件相同條件下僅將碳質前驅物燒成，由其殘碳量求得。

【0034】

(鋰離子二次電池)

本發明之碳質被覆石墨材料可作為鋰離子二次電池的負極材料來使用。負極材料以外的電池的構成要素，亦即正極材料、電解質、分隔件、黏結劑、集電體等，並不受特別限定，可適用鋰離子二次電池相關的周知技術。

[實施例]

【0035】接下來在實施例中較具體說明本發明，而本發明不受這些實施例限定。另外，在以下的實施例及比較例中，製作出如圖1所示般，至少表面的一部分附著了含有本發明之負極材料的負極合劑2的集電體(負極)7b及由鋰箔所形成的對極(正極)4所構成的單極評估用鈕扣型二次電池，並且進行評估。電池實體可根據本發明的概念，依照周知的方法來製作。

另外，在以下的實施例及比較例之中，材料的物性是依照以下的方法作測定。

平均粒徑，是由雷射繞射式粒度分佈徑，所測得的粒度分佈的累積度數以體積百分率計成為50%時的粒徑。

比表面積是藉由利用氮氣吸附的BET法求得。

X光廣角繞射的(002)面的平均晶格面間隔 d_{002} 是藉由前述學振法求得。

0.1 μm 以下的細孔容積是藉由水銀壓入法求得。

【0036】

(實施例1)

[碳質被覆石墨材料的製作]

將煤焦瀝青在氮氣環境中以450℃熱處理，產生中間相小球體(平均粒徑40 μm)。接下來，使用焦油中油，由煤焦瀝青萃取出瀝青基質，進一步由焦油中油分離出中間相小球體，並使其乾燥。將乾燥後的中間相小球體在氮氣環境下以500℃熱處理3小時，得到中間相小球體燒成物(平均粒徑34 μm)。

接下來，將中間相小球體燒成物以錘磨機粉碎，使平均粒徑成為15 μm 。將所得到的粉碎物100質量份、二氧化矽4.3質量份(矽元素2質量份)及氧化鐵(III)2.9質量份(鐵元素2質量份)裝入螺桿混合機，混合30分鐘。將所得到的混合物填充至石墨坩堝，在艾其遜爐中以3150℃熱處理5小時，進行石墨化。所得到的石墨化物的灰分(燃燒法)未達0.01%。

接下來，將所得到的石墨化物裝入MECHANO FUSION System(Hosokawa Micron股份有限公司)，以轉子

轉速 20m/s 運轉 30 分鐘，進行碎裂(機械化學處理)。

【0037】在過篩後的碎裂物中加入碳質前驅物的煤焦瀝青，使用雙軸捏合機，加熱至 50℃ 並且混合 30 分鐘。碳質前驅物是以最終得到的碳質成為下述表 1 所示的含量的量來添加。然後使用管狀爐，在 5L/min 氮氣流通下(非氧化性氣體環境中)以 1100℃ 燒成 10 小時，最後讓燒成物通過 53 μ m 的篩網，得到碎裂物(中間相小球體石墨化物)被碳質被覆的碳質被覆石墨材料。

藉由上述方法求得所得到的碳質被覆石墨材料的各物性(平均粒徑、比表面積等)。將結果揭示於下述表 1。

【0038】

[負極合劑糊料的製作]

接下來，使用所得到的碳質被覆石墨材料作為負極材料，製作出負極。首先，將負極材料 96 質量份、作為結合劑的羧甲基纖維素 2 質量份及苯乙烯-丁二烯橡膠 2 質量份加入水中，並且攪拌，調製出負極合劑糊料。接下來，將塗佈於該銅箔上的負極合劑層以 150MPa 的壓力加壓。進一步將銅箔與負極合劑層衝壓成直徑 15.5mm 的圓柱狀，製作出具有密著於銅箔的負極合劑層的作用電極(負極)。

【0039】

[對極(正極)的製作]

接下來，使用所製作出的負極，製作出單極評估用的鈕扣型二次電池。正極使用了由鎳網所形成的集電體與密著於該集電體且由鋰金屬箔所形成的極板。

【 0040】**[電解液・分隔件]**

電解液是在碳酸仲乙酯33體積%與碳酸甲基乙基酯67體積%的混合溶劑中使 LiPF_6 溶解讓濃度成為 1mol/L ，調製出非水電解液。將厚度 $20\mu\text{m}$ 的聚丙烯多孔質體浸漬於所得到的非水電解液，製作出含浸電解液的分隔件。

【 0041】**[評估電池的構造]**

圖1表示鈕扣型二次電池作為評估電池的構造。

外裝杯1與外裝罐3在其周緣部隔著絕緣墊片6將兩周緣部鉚接而密閉。在其內部從外裝罐3內面開始依序層合由鎳網所形成的集電體7a、由鋰箔所形成的圓筒狀對極(正極)4、含浸電解液的分隔件5、附著負極合劑2且由銅箔所形成的集電體7b之電池系統。

上述評估電池是依照以下方法製作：將含浸電解液的分隔件5夾在由集電體7b與負極合劑2所形成的作用電極(負極)和密著於集電體7a的對極4之間，層合之後，將集電體7b收納於外裝杯1內，將對極4收納於外裝罐3內，將外裝杯1與外裝罐3合在一起，進一步在外裝杯1與外裝罐3的周緣部隔著絕緣墊片6將兩周緣部鉚接而密閉。

對於依照以上方法製作出的評估電池，在 25°C 的溫度下進行以下所揭示的充放電測試，計算出放電容量、初期充放電效率、急速充電率及急速放電率。

另外，電極密度是由厚度與負極合劑的質量來計算。

【 0042】

[放電容量及初期充放電效率]

進行 0.9mA 的定電流充電到電路電壓達 0mV 為止，然後在電路電壓達 0mV 的時間點切換成定電壓充電，進一步持續充電至電流值成為 20 μ A 為止。由此期間的通電量求得每單位質量的充電容量(單位：mAh/g)。然後，休息 120 分鐘。接下來，以 0.9mA 的電流值進行定電流放電到電路電壓達 1.5V 為止，由此期間的通電量求得每單位質量的放電容量(單位：mAh/g)。藉由式(1)計算出初期充放電效率。

$$\text{初期充放電效率(\%)} = (\text{放電容量} / \text{充電容量}) \times 100 \cdots (1)$$

另外，在此測試中，將負極材料吸收鋰離子的過程定為充電，由負極材料脫離的過程定為放電。

放電容量以 357mAh/g 以上為佳，357~365mAh/g 為較佳。初期充放電效率以 92% 以上為佳，92~95% 為較佳。

【 0043】

[急速充電率]

接下來在第 2 循環進行急速充電。

將電流值定為 6mA，進行定電流充電到電路電壓達 0mV 為止，求得充電容量，藉由式(2)計算出急速充電率。

$$\text{急速充電率(\%)} = (\text{急速定電流充電容量} / \text{初期放電容量}) \times 100 \cdots (2)$$

急速充電率以 40% 以上為佳，40~55% 為較佳，43~55% 為更佳。

【 0044】**[急速放電率]**

同樣地在第2循環進行急速放電。

與第1循環同樣地切換成定電壓充電充飽電，然後將電流值定在12mA，進行定電流放電到電路電壓達1.5V為止。由所得到的放電容量藉由式(3)計算出急速放電率。

$$\text{急速放電率(\%)} = (\text{急速放電容量} / \text{初期放電容量}) \times 100 \cdots (3)$$

急速放電率以92%以上為佳，92~98%為較佳。

【 0045】**(實施例2)**

在實施例1之中，使用二氧化矽2.1質量份(矽元素1質量份)、氧化鐵(III)4.3質量份(鐵元素3質量份)，進行與中間相小球體燒成體粉碎物的混合。除此之外與實施例1同樣地進行石墨材料的製作與電池特性的評估。

【 0046】**(實施例3)**

在實施例1之中，使用二氧化矽6.4質量份(矽元素3質量份)、氧化鐵(III)1.4質量份(鐵元素1質量份)，進行與中間相小球體燒成體粉碎物的混合。除此之外與實施例1同樣地進行石墨材料的製作與電池特性的評估。

【 0047】**(實施例4)**

在實施例1之中，碳質前驅物是以最終得到的碳質成為下述表1所示的含量的量來添加。除此之外與實施例1同

樣地進行石墨材料的製作與電池特性的評估。

【0048】

(比較例1)

在實施例1之中，並未進行使碳質前驅物附著於碎裂物並且燒成的步驟。亦即，與實施例1同樣地進行機械化學處理過後的石墨化物的各物性與電池特性的評估。

【0049】

(比較例2)

在比較例1之中，使用二氧化矽2.1質量份(矽元素1質量份)、氧化鐵(III)1.4質量份(鐵元素1質量份)，進行與中間相小球體燒成體粉碎物的混合。除此之外與比較例1同樣地進行石墨材料的製作與電池特性的評估。

【0050】

(比較例3)

在比較例1之中，使用二氧化矽2.1質量份(矽元素1質量份)、氧化鐵(III)4.3質量份(鐵元素3質量份)，進行與中間相小球體燒成體粉碎物的混合。除此之外與比較例1同樣地進行石墨材料的製作與電池特性的評估。

【0051】

(比較例4)

在比較例1之中，使用二氧化矽6.4質量份(矽元素3質量份)、氧化鐵(III)1.4質量份(鐵元素1質量份)，進行與中間相小球體燒成體粉碎物的混合。除此之外與比較例1同樣地，進行石墨材料的製作與電池特性的評估。

【 0052】

(比較例 5)

在實施例 1 之中，不添加二氧化矽及氧化鐵(III)而進行石墨化。除此之外與實施例 1 同樣地進行石墨材料的製作與電池特性的評估。

【 0053】

(比較例 6)

在實施例 1 之中，並未將所得到的石墨化物碎裂。除此之外與實施例 1 同樣地進行石墨材料的製作與電池特性的評估。

【 0054】 將以上的評估結果揭示於下述表 1。

【 0055】

表 1

	製造條件					生成物的物性					電池特性					
	中間相小球 體燒成物		石墨化觸媒		石墨 化物	碳質前驅 物的被覆 ・燒成	碳質被 覆量 [質量%]	平均 粒徑 [μm]	比表 面積 [m ² /g]	d ₀₀₂ [nm]	<0.1 μm 細孔的 容積 [μL/g]	電極 密度 [g/cm ³]	放電 容量 [mAh/g]	初期 充放電 效率 [%]	急速 充電率 [%]	急速 放電率 [%]
	粉碎 的 有無	粉碎物 的平均 粒徑 [μm]	矽元素 [質量份]	鐵元素 [質量份]	碎裂 的 有無	有無										

實施例1	有	15.0	2	2	有	有	1.2	15.7	2.8	0.3356	11.5	1.62	361	93	47	96
實施例2	有	15.0	1	3	有	有	1.2	15.7	3.5	0.3356	13.2	1.66	357	93	48	95
實施例3	有	15.0	3	1	有	有	1.2	15.8	3.1	0.3356	11.4	1.69	359	93	44	92
實施例4	有	15.0	2	2	有	有	2.4	16.0	2.2	0.3356	10.3	1.57	359	92	49	97
比較例1	有	15.0	2	2	有	無	0	15.0	3.7	0.3356	14.7	1.75	359	92	37	93
比較例2	有	15.0	1	1	有	無	0	14.0	3.2	0.3357	10.0	1.70	356	91	31	84
比較例3	有	15.0	1	3	有	無	0	15.0	4.8	0.3357	18.0	1.71	356	92	38	92
比較例4	有	15.0	3	1	有	無	0	15.0	4.4	0.3357	15.0	1.83	357	92	32	84
比較例5	有	15.0	0	0	有	有	1.2	15.1	0.9	0.3360	2.0	1.48	340	91	20	80
比較例6	有	15.0	2	2	無	有	1.2	18.0	2.2	0.3356	11.4	1.52	352	89	33	88

【 0056 】 如上述表1的示般，本發明之碳質被覆石墨

材料作為鋰離子二次電池用負極材料，表現出高電極密度、高放電容量、優異的初期充放電效率及優異的急速充放電特性。尤其初期充放電效率及急速充放電特性皆優異，兩者可兼顧。

【0057】本發明之碳質被覆石墨材料，儘管細孔容積小於比較例，急速充放電效率也優異，被推測是因為藉由機械化學處理後被覆碳質，被膜(碳質)中的非晶質碳變成適合於容納鋰的構造。

【符號說明】

【0058】

- 1:外裝杯
- 2:負極合劑
- 3:外裝罐
- 4:對極(正極)
- 5:分隔件
- 6:絕緣墊片
- 7a,7b:集電體

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種碳質被覆石墨材料之製造方法，其係具備：

將中間相小球體燒成物粉碎，使平均粒徑為 $10.0\mu\text{m}$ 以上， $20.0\mu\text{m}$ 以下的粉碎步驟；

使前述粉碎步驟所得到的粉碎物在矽元素及鐵元素的存在下，前述矽元素的添加量相對於前述粉碎物 100 質量份為 1 質量份以上，5 質量份以下，前述鐵元素的添加量相對於前述粉碎物 100 質量份為 1 質量份以上，5 質量份以下進行石墨化之石墨化步驟；

將前述石墨化步驟所得到的石墨化物碎裂 (disintegrate)，與石墨化前的平均粒徑之比，以在 $0.9\sim 1.0$ 之範圍的碎裂步驟；

使焦油瀝青類及/或樹脂類的碳質前驅物附著於前述碎裂步驟所得到的碎裂物之附著步驟；及

藉由將附著前述碳質前驅物的前述碎裂物進行燒成，使前述碳質前驅物成為碳質，以前述碳質之被覆量為 $0.5\sim 15.0$ 質量% 被覆前述碎裂物之被覆步驟。

【請求項 2】如請求項 1 之碳質被覆石墨材料之製造方法，其中前述碎裂步驟係由機械化學處理所形成。

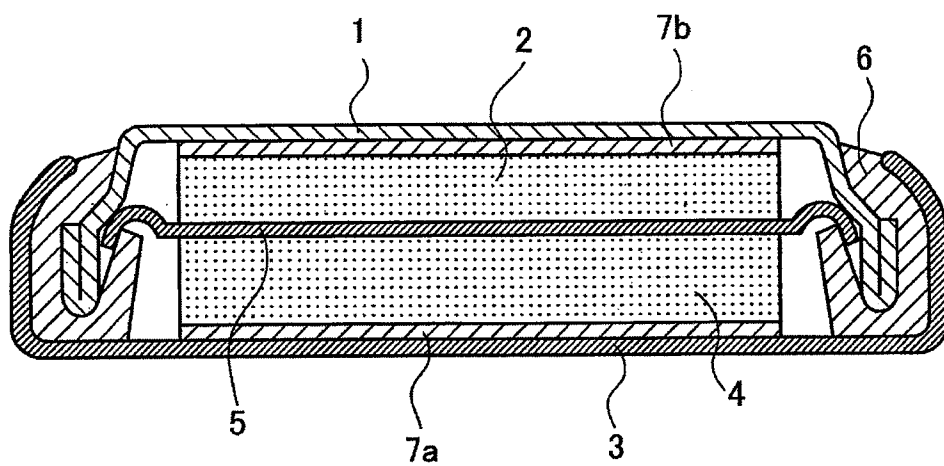
【請求項 3】如請求項 1 或 2 之碳質被覆石墨材料之製造方法，其中前述石墨材料的平均粒徑為 $10.0\mu\text{m}$ 以上， $20.0\mu\text{m}$ 以下， d_{002} 為 0.3360nm 以下，藉由 BET 法測得的比表面積為 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上，藉由水銀壓入法測得的未達 $0.1\mu\text{m}$

的細孔容積為 $10.0\mu\text{L/g}$ 以上。

【請求項 4】如請求項 1 或 2 之碳質被覆石墨材料之製造方法，其中前述石墨材料為鋰離子二次電池的負極材料。

【請求項 5】如請求項 3 之碳質被覆石墨材料之製造方法，其中前述石墨材料為鋰離子二次電池的負極材料。

【發明圖式】



【圖 1】