



(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 202033448 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：108141869

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 11 月 19 日

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

C01B32/182 (2017.01)

H01M4/583 (2010.01)

H01M10/0525(2010.01)

(30)優先權：2018/11/19 日本

2018-216734

2019/08/30 日本

2019-157652

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

日本

(72)發明人：白昶碩 BAEK, JINSEOK (JP)；利根川明央 TONEGAWA, AKIHISA (JP)；茂利敬

MORI, TAKASHI (JP)；香野大輔 KOHNO, DAISUKE (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：9 共 52 頁

(54)名稱

複合碳粒子、其製造方法及鋰離子二次電池

(57)摘要

本發明係關於一種複合碳粒子，包含碳粒子(A)及覆蓋其表面的碳性覆蓋層(B)，在空氣中的熱重量分析(TG)所得到的 TG 曲線的微分曲線(DTG 曲線)，在 600℃ 以上未滿 620℃ 只有 1 個峰，而在 620℃ 以上 1000℃ 以下有 1 個以上之峰。此粒子之 R 值以 0.10 ~ 0.40 為佳，R 值之變動係數以 0.30 以下為佳。

藉由本發明之複合碳粒子，可以提供低溫充放電速率特性、高溫保存特性、高溫循環特性優異，內電阻低，具有高庫倫效率的鋰離子二次電池。



202033448

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

複合碳粒子、其製造方法及鋰離子二次電池

### 【中文】

本發明係關於一種複合碳粒子，包含碳粒子(A)及覆蓋其表面的碳性覆蓋層(B)，在空氣中的熱重量分析(TG)所得到的TG曲線的微分曲線(DTG曲線)，在600℃以上未滿620℃只有1個峰，而在620℃以上1000℃以下有1個以上之峰。此粒子之R值以0.10~0.40為佳，R值之變動係數以0.30以下為佳。

藉由本發明之複合碳粒子，可以提供低溫充放電速率特性、高溫保存特性、高溫循環特性優異，內電阻低，具有高庫倫效率的鋰離子二次電池。

【 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】

複合碳粒子、其製造方法及鋰離子二次電池

【技術領域】

【0001】本發明係關於複合碳粒子，其製造方法，含有前述粒子之負極活性物質，含有該負極活性物質之負極，以及使用該負極之鋰離子二次電池。

【0002】作為可攜電子機器等的電源使用鋰離子二次電池。鋰離子電池，最初有電池容量不足、充放電循環壽命短等很多課題。現在，這樣的課題被克服了，鋰離子二次電池的用途由行動電話、筆記型電腦、數位相機等弱電機器開始，也廣泛適用到電動工具、電動自行車等需要電力的強電機器。進而，鋰離子二次電池特別被期待於汽車的動力源的利用，電極材料、電池構造等研究開發極為興盛。

【先前技術】

【0003】作為汽車的電源使用的鋰離子二次電池，要求低溫充放電速率特性、高溫保存特性、高溫循環特性優異，以及內電阻低、具有高庫倫效率，對於各種各樣的課題採用了種種手法。

【0004】作為鋰離子二次電池的負極活性物質使用碳材料。此外，為了修復碳材料的表面缺陷，或者是為了賦

予與成為心材的碳材料不同的特性而被提出了在表面形成覆蓋層。

【0005】在專利文獻1，記載著作為覆蓋材使用石油系瀝青於表面形成非晶質碳層之複合碳粒子。

【0006】專利文獻2，記載著藉由CVD處理於表面形成熱分解碳層之複合碳粒子。

【0007】專利文獻3，記載著作為覆蓋材使用石墨烯於表面使石墨烯附著之複合碳粒子。

【0008】專利文獻4，記載著於矽表面使石墨烯附著之碳複合矽。

【0009】專利文獻5，記載著使石墨烯膜為殼構造之石墨烯殼的製造方法。

【0010】非專利文獻1記載著多層石墨烯，非專利文獻2記載著2層石墨烯。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0011】

[專利文獻1] 日本特許4531174號公報

[專利文獻2] 日本特許第5898628號公報(歐洲專利第2650955號)

[專利文獻3] 國際公開WO2017/168982號

[專利文獻4] 日本特開2013-60355號公報(美國專利第9815691號)

[專利文獻5] 日本特許第5749418號公報(歐洲專利第0973698號)

[非專利文獻]

**【0012】**

[非專利文獻1] 生產與技術,第66卷第3號(2014)88-91

[非專利文獻2] Science,313(2006) 951

**【發明內容】**

[發明所欲解決之課題]

**【0013】** 使用瀝青形成覆蓋層的從前技術，可以製作在碳粒子的表面形成非晶質碳層之複合碳粒子。但是，非晶質碳層的高溫特性不充分，此外，難以均勻地控制非晶質碳層的厚度，因此，電子傳導性也不均勻的緣故，內電阻高，速率特性也不充分。

**【0014】** 藉由CVD處理形成碳性覆蓋層の場合，對於碳粒子那樣凹凸大的心材要形成薄的均勻的層是困難的，要形成均勻的層必須使覆蓋層增厚，或是內部形成緩衝層，其結果是高溫循環特性或高溫保存特性不充分。

**【0015】** 專利文獻3記載的覆蓋石墨烯的技術，心材與石墨烯的固結使用非晶質碳，高溫特性不充分。

**【0016】** 記載於專利文獻4的覆蓋石墨烯的技術使用電泳法使覆蓋層附著，無法於碳粒子表面形成石墨烯層。

**【0017】** 記載於專利文獻5的將石墨烯膜作為殼之石墨烯殼係於內部使用觸媒金屬的技術，無法於碳粒子表面

覆蓋石墨烯層。

【0018】本發明之課題在於提供低溫充放電速率特性、高溫保存特性、高溫循環特性優異，內電阻低，具有高庫倫效率的供鋰離子二次電池使用之複合碳粒子。

[供解決課題之手段]

【0019】本發明由以下所構成。

[1]一種複合碳粒子，包含碳粒子(A)及覆蓋其表面的碳性覆蓋層(B)，在空氣中的熱重量分析(TG)所得到的TG曲線的微分曲線(DTG曲線)，在 $600^{\circ}\text{C}$ 以上未滿 $620^{\circ}\text{C}$ 只有1個峰，而在 $620^{\circ}\text{C}$ 以上 $1000^{\circ}\text{C}$ 以下有1個以上之峰。

[2]如前項1之複合碳粒子，由顯微拉曼分光法的拉曼光譜所得之R值( $1350\text{cm}^{-1}$ 附近之峰強度(ID)與 $1580\text{cm}^{-1}$ 附近之峰強度(IG)之比(ID/IG))的變動係數為0.30以下。

[3]如前項1或2之複合碳粒子，藉由拉曼分光法測定的R值為0.10以上0.40以下。

[4]如前項1～3之任一之複合碳粒子，根據雷射繞射法之體積基準累積粒度分布之50%粒徑(D50)為 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $30.0\mu\text{m}$ 以下，400次敲緊密度為 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，BET比表面積為 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[5]如前項1～4之任一之複合碳粒子，前述碳粒子(A)為石墨粒子。

[6]如前項1～5之任一之複合碳粒子，(複合碳粒子的BET比表面積)/(碳粒子(A)之BET比表面積)為0.30以上0.90

以下。

[7]如前項 1～6 之任一之複合碳粒子，(複合碳粒子之拉曼 R 值)/(碳粒子(A)之拉曼 R 值)為 1.50 以上 10.00 以下。

[8]如前項 1～7 之任一之複合碳粒子，前述碳性覆蓋層(B)之厚度為 0.1nm 以上 30.0nm 以下。

[9]如前項 1～8 之任一之複合碳粒子，前述碳性覆蓋層(B)為單層石墨烯或多層石墨烯。

[10]一種負極活性物質，其特徵為包含前項 1～9 之任一之複合碳粒子。

[11]一種負極，其特徵為包含前項 10 之負極活性物質與集電體。

[12]一種鋰離子二次電池，其特徵為使用前項 11 之負極。

[13]一種全固體型鋰離子二次電池，其特徵為使用前項 11 之負極。

[14]一種複合碳粒子之製造方法，包含將碳粒子(A)，與分別具有 1 個以上羧基及羥基的羥基羧酸化合物，以對碳粒子(A)與羥基羧酸化合物之合計質量成為碳粒子(A)為 80.0 質量%以上 99.9 質量%以下，羥基羧酸化合物為 0.1 質量%以上 20.0 質量%以下的方式混合，將得到的混合物進行熱處理的步驟。

[15]一種複合碳粒子之製造方法，包含將碳粒子(A)，與不具有羥基而具有 2 個以上羧基的多羧酸化合物，以對碳粒子(A)與多羧酸化合物之合計質量成為碳粒子(A)為

80.0質量%以上99.9質量部以下，多羧酸化合物為0.1質量%以上20.0質量%以下的方式混合，將得到的混合物進行熱處理的步驟。

[16]一種複合碳粒子之製造方法，包含將碳粒子(A)，與分別具有1個以上羧基及羥基的羥基羧酸化合物，以及不具有羥基而具有2個以上羧基的多羧酸化合物，以對碳粒子(A)與羥基羧酸化合物與多羧酸化合物之合計質量成為碳粒子(A)為80.0質量%以上99.90質量%以下，羥基羧酸化合物與多羧酸化合物的合計為0.1質量%以上20.0質量%以下的方式混合，將得到的混合物進行熱處理的步驟。

[發明之效果]

【0020】根據本發明，碳粒子的表面被形成薄的，均勻的碳性覆蓋層，可以提供低溫充放電速率特性、高溫保存特性、高溫循環特性優異，內電阻低，具有高庫倫效率的複合碳粒子。

【圖式簡單說明】

【0021】

[圖1] 係在實施例1製造的複合碳粒子的穿透式電子顯微鏡照片。

[圖2] 係在實施例5製造的複合碳粒子的穿透式電子顯微鏡照片。

[圖3] 係在比較例3製造的複合碳粒子的穿透式電子

顯微鏡照片。

[圖 4] 係在比較例 10 製造的複合碳粒子的穿透式電子顯微鏡照片。

[圖 5] 係在實施例 5 製造的複合碳粒子的 R 值成像 (imaging) 結果。

[圖 6] 係在比較例 1 製造的碳粒子的 R 值成像結果。

[圖 7] 係在比較例 3 製造的複合碳粒子的 R 值成像結果。

[圖 8] 係在比較例 23 製造的複合碳粒子的 R 值成像結果。

[圖 9] 係相關於本發明的一實施型態之全固體型鋰離子電池 1 的構成之一例之概略圖。

## 【實施方式】

【0022】以下，詳細說明本發明之實施形態。

【0023】

### [1] 複合碳粒子

本發明之一實施態樣之複合碳粒子，包含碳粒子(A)及覆蓋其表面的碳性覆蓋層(B)，在空氣中的熱重量分析(TG)所得到的TG曲線的微分曲線(DTG曲線)，在600℃以上未滿620℃只有1個峰，而在620℃以上1000℃以下有1個以上之峰。

碳粒子(A)並不特別限定，可以利用石墨粒子或軟碳、硬碳等碳粒子、石墨烯等，也可以使用於該等複合金

屬或金屬氧化物、合金之複合材料。作為金屬例如可舉出矽、錫、鋅等，作為金屬氧化物則可舉出這些的氧化物等。粒子形狀不限定，可舉出球狀、塊狀、鱗片狀、纖維狀等，但最好是粒子狀。作為纖維狀者，具體上可舉出奈米線、氣相成長碳纖維或奈米碳管等。在該等之中以使用石墨粒子為特佳。石墨粒子之結晶性高，所以於放電電容、高溫循環特性、高溫保存特性優異。碳粒子(A)，也包含其表面的一部分或全部由非晶質碳塗覆者。

石墨粒子之中，也以人造石墨粒子為佳，中實構造的人造石墨粒子更佳。當內部為中實構造時，即使伴隨充放電造成反覆膨脹收縮也幾乎不會引起粒子內剝離，高溫循環特性、高溫保存特性優異。

【0024】於碳材料的熱重量分析(TG)得到的TG曲線的微分曲線(DTG曲線)的峰，係顯示由於碳成分的結晶構造而在不同的溫度下燃燒所引起的發熱峰。在DTG曲線於600℃以上未滿620℃有峰，顯示具有含熱安定性的薄碳性覆蓋層(B)。於此範圍顯示峰的覆蓋層薄，且顯示高溫特性或低溫速率特性優異。此外，在DTG曲線於620℃以上1000℃以下有1個以上的峰，係由於碳粒子(A)而來。碳材料的示差熱分析(DTA)，係藉由實施例所記載之方法來測定。

【0025】在複合碳粒子的DTG曲線之600℃以上未滿620℃的1個峰，存在於605℃以上較佳，存在於608℃以上更佳。

在複合碳粒子的DTG曲線之 $600^{\circ}\text{C}$ 以上未滿 $620^{\circ}\text{C}$ 的1個峰，存在於 $618^{\circ}\text{C}$ 以下較佳，存在於 $615^{\circ}\text{C}$ 以下更佳。

在複合碳粒子的DTG曲線之 $620^{\circ}\text{C}$ 以上 $1000^{\circ}\text{C}$ 以下所示的2個以上的峰，存在於 $650^{\circ}\text{C}$ 以上較佳，存在於 $680^{\circ}\text{C}$ 以上更佳，存在於 $700^{\circ}\text{C}$ 以上最佳。

在複合碳粒子的DTG曲線之 $620^{\circ}\text{C}$ 以上 $1000^{\circ}\text{C}$ 以下所示的1個以上的峰，存在於 $950^{\circ}\text{C}$ 以下較佳，存在於 $900^{\circ}\text{C}$ 以下更佳，存在於 $880^{\circ}\text{C}$ 以下最佳。

【0026】本發明一實施態樣之複合碳粒子，包含碳粒子(A)及覆蓋其表面的碳性覆蓋層(B)，在空氣中的示差熱分析(DTA)於 $600^{\circ}\text{C}$ 以上未滿 $620^{\circ}\text{C}$ 只有1個峰，而在 $620^{\circ}\text{C}$ 以上 $1000^{\circ}\text{C}$ 以下有1個以上之峰為佳。

【0027】於碳材料的示差熱分析(DTA)的峰，係顯示由於碳成分的結晶構造而在不同的溫度下燃燒所引起的發熱峰。在DTA於 $600^{\circ}\text{C}$ 以上未滿 $620^{\circ}\text{C}$ 具有峰，顯示具有熱安定性的薄碳性覆蓋層(B)。於此範圍顯示峰的覆蓋層薄，且顯示高溫特性或低溫速率特性優異。此外，在DTA於 $620^{\circ}\text{C}$ 以上 $1000^{\circ}\text{C}$ 以下有1個以上的峰，係由於碳粒子(A)而來。碳材料的熱重量(TG)，係藉由實施例所記載之方法來測定。

【0028】在複合碳粒子的DTA曲線之 $600^{\circ}\text{C}$ 以上未滿 $620^{\circ}\text{C}$ 的1個峰，存在於 $605^{\circ}\text{C}$ 以上較佳，存在於 $608^{\circ}\text{C}$ 以上更佳。

在複合碳粒子的DTA之 $600^{\circ}\text{C}$ 以上未滿 $620^{\circ}\text{C}$ 的1個

峰，存在於 $618^{\circ}\text{C}$ 以下較佳，存在於 $615^{\circ}\text{C}$ 以下更佳。

在複合碳粒子的DTA之 $620^{\circ}\text{C}$ 以上 $1000^{\circ}\text{C}$ 以下所示的2個以上的峰，存在於 $650^{\circ}\text{C}$ 以上較佳，存在於 $680^{\circ}\text{C}$ 以上更佳，存在於 $700^{\circ}\text{C}$ 以上最佳。

在複合碳粒子的DTA之 $620^{\circ}\text{C}$ 以上 $1000^{\circ}\text{C}$ 以下所示的1個以上的峰，存在於 $950^{\circ}\text{C}$ 以下較佳，存在於 $900^{\circ}\text{C}$ 以下更佳，存在於 $880^{\circ}\text{C}$ 以下最佳。

【0029】在前述碳性覆蓋層(B)包含石墨烯為佳。石墨烯係碳粒子為蜂巢狀地連續的2維薄片狀物質，具有比非晶質碳還優異的導電性、化學安定性、及高的機械強度。藉由碳粒子的表面由石墨烯覆蓋，可以抑制碳粒子的體積變化並改善導電性，可以獲得耐久性及充放電特性優異的鋰離子二次電池用負極材。石墨烯，以在碳粒子(A)的表面作為石墨烯層被形成較佳，覆蓋碳粒子(A)的大致全面為更佳。此外，單層石墨烯或多層石墨烯覆蓋碳粒子(A)的表面是較佳，單層石墨烯或多層石墨烯直接覆蓋碳粒子(A)的表面為更佳。又，由1層所構成的石墨烯稱為單層石墨烯、由2層以上所構成的石墨烯稱為多層石墨烯，石墨烯也包含氧化石墨烯。厚度超過 $30\text{nm}$ 的石墨烯為graphite(石墨)，從形成碳性覆蓋層(B)的石墨烯層排除。

【0030】前述碳性覆蓋層(B)的厚度為 $0.1\text{nm}$ 以上佳。 $0.1\text{nm}$ 係相當於石墨烯的單層的厚度。由具備一定以上的導電性、化學安定性、機械強度之觀點而言，碳性覆蓋層(B)的厚度為 $1.0\text{nm}$ 以上較佳，為 $2.0\text{nm}$ 以上更佳。碳性覆

蓋層(B)的厚度為30.0nm以下佳。碳性覆蓋層(B)的厚度為30.0nm以下時，可抑制過剩的碳性覆蓋層(B)的形成、良好地保持高溫保存性或高溫循環特性。由同樣的觀點而言，為20.0nm以下較佳，10.0nm以下更佳，5.0nm以下是最佳。

【0031】碳性覆蓋層(B)的厚度，係藉由穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察而予以測定。由測定精確度之觀點而言，測定點為30點以上佳，60點以上更佳。以其算數平均值為碳性覆蓋層(B)的厚度。具體而言，可以藉由實施例記載的方法來測定。

【0032】本發明一實施型態之複合碳粒子的R值為0.10以上佳。R值為0.10以上時，複合碳粒子的表面之導電電阻下降，可以得到低溫充放電特性良好的鋰離子二次電池。由同樣的觀點而言，R值為0.15以上更佳，0.20以上最佳。複合碳粒子的R值為0.40以下佳。R值為0.40以下時，表面的結晶化度不會太低，因而能維持良好的高溫保存、高溫循環特性的緣故。由同樣的觀點而言，R值為0.35以下較佳，0.30以下更佳。

【0033】R值，係意味依照拉曼光譜法測定而觀察到的 $1350\text{cm}^{-1}$ 附近的峰強度(ID)與 $1580\text{cm}^{-1}$ 附近的峰強度(IG)之強度比(ID/IG)。藉由R值可以評估複合碳粒子表面的狀態。顯示R值愈小，複合碳粒子的表面的結晶化度愈高。

【0034】本發明一實施型態之複合碳粒子的R值(ID/IG)的變動係數為0.30以下佳。R值的變動係數為0.30以下

時，塗覆狀態的離散小，因而低電阻化的效果大，且提高高溫循環特性、低溫速率特性。由同樣的觀點而言，變動係數為0.25以下較佳，0.20以下更佳。

【0035】R值的變動係數，係藉由顯微拉曼光譜法進行複數點測定R值，將其標準偏差值除以R值的平均值而求出。藉由求出變動係數，可以評估塗覆狀態的離散。顯示變動係數愈大而R值的均勻性愈低，塗覆狀態的離散愈大。

【0036】顯微拉曼光譜法，係使用具有高空間解析度的顯微雷射拉曼光譜儀，對同一樣本測定複數點R值。由測定精確度之觀點而言，50點以上為佳，100點以上更佳。典型上，於各次測定結束後就移開雷射的照射位置進行測定以使每次位置都不同。空間解析度太低時(亦即，照射位置重疊太大時)，粒子間的離散難以在R值反映出來，有評估結果的精確度降低之場合。

【0037】於本發明一實施型態之複合碳粒子，(複合碳粒子之拉曼R值)/(碳粒子(A)之拉曼R值)為1.50以上佳。前述比為1.50以上時，於碳粒子(A)的表面會形成碳性覆蓋層、低電阻化的效果大，提升低溫速率特性。由同樣的觀點而言，前述比為1.80以上更佳，2.10以上最佳。另一方面，(複合碳粒子之拉曼R值)/(碳粒子(A)之拉曼R值)為10.00以下佳。前述比為10.00以下時，可抑制過剩的碳性覆蓋層(B)的形成，藉此良好地保持高溫保存性 or 高溫循環特性。由同樣的觀點而言，前述比為6.00以下更佳，

4.00以下最佳。又，碳粒子(A)之拉曼R值係使用作為原料的碳粒子之數值。

【0038】本發明一實施型態之複合碳粒子之以X線繞射法測定的(002)面的平均面間隔d002為0.3354nm以上佳。這是石墨的理論下限值。d002係0.3370nm以下。d002為0.3370nm以下時，放電電容變大，可以得到滿足大型電池所要求的能量密度之電池。由同樣的觀點而言，d002為0.3367nm以下較佳，0.3364nm以下更佳。

【0039】本發明一實施型態之複合碳粒子的50%粒徑(D50)為1.0 $\mu$ m以上佳。D50為1.0 $\mu$ m以上時，會抑制粒子的凝集、使供電極塗敷用的漿料容易製作。由同樣的觀點而言，D50為3.0 $\mu$ m以上更佳，5.0 $\mu$ m以上最佳。D50為50.0 $\mu$ m以下佳。D50為50.0 $\mu$ m以下時，電極的導電電阻會變小、速率特性提升的緣故。由同樣的觀點而言，為30.0 $\mu$ m以下更佳，10.0 $\mu$ m以下最佳。

本說明書中，「50%粒徑(D50)」，係意味藉由雷射繞射/散射法求出的體積基準的粒徑分布中累積50%之粒徑。

【0040】本發明一實施型態之複合碳粒子之400次敲緊密度0.3g/cm<sup>3</sup>以上佳。敲緊密度為0.3g/cm<sup>3</sup>以上的話可以使壓製時所到達的電極密度充分提高、得到高能量密度的電池。由同樣的觀點而言，敲緊密度為0.4g/cm<sup>3</sup>以上更佳，0.5g/cm<sup>3</sup>以上最佳。400次敲緊密度為1.5g/cm<sup>3</sup>以下佳。敲緊密度為1.5g/cm<sup>3</sup>以下之場合，可以使得到的電極內之材料間充分良好接觸、得到輸入輸出特性高的電池。

由同樣的觀點而言，敲緊密度為  $1.2\text{g/cm}^3$  以下更佳， $0.9\text{g/cm}^3$  以下最佳。

【0041】本發明一實施型態之複合碳粒子的 BET 比表面積為  $0.1\text{m}^2/\text{g}$  以上佳。BET 比表面積為  $0.1\text{m}^2/\text{g}$  以上時，則可以高速充放電。由同樣的觀點而言，BET 比表面積為  $1.0\text{m}^2/\text{g}$  以上更佳， $3.0\text{m}^2/\text{g}$  以上最佳。BET 比表面積為  $10.0\text{m}^2/\text{g}$  以下佳。在  $10.0\text{m}^2/\text{g}$  以下的話，會抑制凝集因而容易製作漿料，此外，會抑制作成電池時的副反應，庫倫效率、高溫保存性 or 高溫循環特性優異。由同樣的觀點而言，為  $8.0\text{m}^2/\text{g}$  以下佳， $5.0\text{m}^2/\text{g}$  以下更佳。

【0042】(複合碳粒子之 BET 比表面積)/(碳粒子(A)之 BET 比表面積)為 0.90 以下佳。前述比為 0.90 以下的話，由於碳粒子(A)的表面會被充分覆蓋、低電阻化的效果大，會使充放電特性變得良好。由同樣的觀點而言，前述比為 0.80 以下更佳，0.70 以下最佳。前述比為 0.30 以上佳。前述比為 0.30 以上的話，塗覆量不會過剩，可以良好地保持循環特性或高溫保存特性。由同樣的觀點而言，前述比為 0.50 以上更佳，0.55 以上最佳。

又，碳粒子(A)之 BET 比表面積係使用作為原料的碳粒子之數值。

【0043】本說明書記載之 d002、D50、400 回敲緊密度及 BET 比表面積係藉由實施例所記載之方法予以測定。

【0044】

[2]複合碳粒子之製造方法

本發明一實施型態之複合碳粒子之製造方法，係包含：將碳粒子與碳性覆蓋層用原料的羧酸化合物混合而得到混合物之混合步驟、與將混合步驟所得到的混合物在500℃以上2000℃以下進行熱處理之熱處理步驟。

#### 【0045】

##### [2-1]混合步驟

在混合步驟將碳粒子(A)、與羧酸化合物混合而得到混合物。

【0046】在本發明一實施型態所用的羧酸化合物，係於一分子中不具有羥基而含有2個以上羧基之化合物(簡稱「多羧酸化合物」)，此外，於一分子中分別含有1個以上羧基與羥基之化合物(簡稱「羥基羧酸化合物」)。作為此類的聚羧酸化合物，例如，可舉出琥珀酸(熔點185℃)、戊二酸(熔點95℃)、順丁烯二酸(熔點131℃)、鄰苯二甲酸(熔點210℃)、草醋酸(熔點161℃)、丙二酸(熔點135℃)。作為羥基羧酸，例如，可舉出蘋果酸(熔點130℃)、檸檬酸(熔點153℃)、酒石酸(熔點168℃(L體)、熔點151℃(內消旋型)、熔點206℃(外消旋體))、沒食子酸(熔點250℃)、水楊酸(熔點159℃)。藉由使用這類的羧酸化合物，於後述的熱處理步驟，透過分子間脫水，而形成更密的網狀構造，可以範圍更廣且薄、強固地覆蓋碳粒子。

【0047】其中，於一分子中含有羧基2個以上、羥基1個以上之化合物更佳，蘋果酸(熔點130℃)、檸檬酸(熔點153℃)、酒石酸(熔點168℃(L體))特佳。

【0048】羧酸化合物可以含有1種，亦可含有2種以上。亦即，可以使用2種以上之聚羧酸化合物，亦可使用經基羧酸化合物之2種以上，亦可組合使用聚羧酸化合物與經基羧酸化合物。將前述羧酸化合物、與一分子中含有1個羧基的化合物組合起來亦可。

【0049】羧酸化合物的熔點為300℃以下佳。藉由熔點在此範圍內，羧酸化合物的熱分解少且覆蓋效果提高。由同樣的觀點而言，熔點為250℃以下較佳，200℃以下更佳。羧酸化合物的熔點為90℃以上佳。藉由熔點在此範圍內，羧酸化合物的處理容易且混合處理後的產出率也高。由同樣的觀點而言，熔點為110℃以上較佳，130℃以上更佳。

【0050】在混合步驟得到的混合物也可以含有碳粒子與羧酸化合物以外的材料，但混合物最好是由碳粒子及羧酸化合物所構成者。羧酸化合物使用粉末狀態者為佳。混合方法以乾式混合為佳，可以使用市售的混合機、攪拌機。作為具體例，可以舉出螺條混合機、V型混合機、W型混合機、單葉混合器、諾塔混合器(Nauta mixer)等之混合機。

【0051】碳粒子(A)與羧酸化合物的配合量，以對碳粒子(A)與羧酸化合物之合計質量成為碳粒子(A)為80.0質量%以上99.9質量%以下，羧酸化合物為0.1質量%以上20.0質量%以下為佳。將羧酸化合物的配合量設在0.1質量%以上之理由，係要用羧酸化合物充分地覆蓋碳粒子的緣故。

由此觀點而言，羧酸化合物的量為0.5質量%以上較佳、1.0質量%以上更佳。將羧酸化合物的配合量設在20.0質量%以下之理由，是要抑制過剩的碳性覆蓋層(B)的形成，藉此良好地保持高溫保存性 or 高溫循環特性的緣故。由此觀點而言，羧酸化合物的量為15.0質量%以下較佳、10.0質量%以下更佳。

### 【0052】

#### [2-2]熱處理步驟

熱處理前述混合物的步驟，係可以使用旋轉窯、輥道窯、電氣式管狀爐等之熱處理裝置來進行。藉由熱處理步驟，可得到碳粒子(A)的表面由碳性覆蓋層(B)覆蓋之複合碳粒子。

【0053】為了使羧酸化合物的碳化充分進行、抑制氫或氧的殘留、且提升電池特性，而在熱處理步驟的熱處理溫度為500℃以上佳，700℃以上更佳，900℃以上最佳。此外，為了抑制石墨化、且良好地保持充放電速率特性，熱處理溫度為2000℃以下佳，1500℃以下更佳，1200℃以下最佳。處理時間能使碳化充分進行即可，無特別限制，但10分鐘以上為佳，30分鐘以上較佳，50分鐘以上更佳。

【0054】熱處理步驟在惰性氣體氛圍下進行為佳。作為供惰性氣體氛圍用之惰性氣體，可舉出氫氣、氮氣等。對得到的複合碳粒子進行適當粉碎、篩分處理。

### 【0055】

#### [3]鋰離子二次電池之負極活性物質

本發明一實施型態之鋰離子二次電池之負極活性物質係包含前述複合碳粒子而構成。

【0056】負極活性物質係由前述複合碳粒子所構成，或者進而包含其他碳材料或導電賦予劑而構成。包含其他碳材料或導電賦予劑之場合，可以使用相對於複合碳粒子100質量部，球狀的天然石墨或人造石墨為0.01～200質量部，以配合0.01～100質量部者為佳。藉由混合使用其他的石墨材料，可以在維持複合碳粒子的優異特性之狀態下，作成也兼備其他的石墨材料所具有的優異特性之負極活性物質。

這樣的負極活性物質係可以藉由混合複合碳粒子與其他的碳材料等而得到。混合時，可以因應被要求的電池特性而適宜選擇混合材料、決定混合量。

【0057】此外，於負極活性物質也可以配合碳纖維。配合量，相對於前述負極活性物質100質量部，為0.01～20質量部佳，0.5～5質量部更佳。

【0058】作為碳纖維，例如，可舉出PAN系碳纖維、瀝青系碳纖維、螺縈系碳纖維等之有機系碳纖維、氣相成長碳纖維等。這些之中，特別以結晶性高、熱傳導性高的氣相成長碳纖維為佳。在使碳纖維黏接於複合碳粒子的表面之場合，為氣相成長碳纖維特佳。

【0059】作為供混合複合碳粒子與其他的材料用之裝置，可以使用市售的混合機、攪拌機。作為具體例，可以舉出螺條混合機、V型混合機、W型混合機、單葉混合

器、諾塔混合器等之混合機。

**【 0060 】**

**[4]電極用膏料**

本發明一實施型態之電極用膏料，係包含前述負極活性物質與結合劑與溶媒而構成。電極用膏料，可藉由混練負極活性物質與結合劑而得到。於混練上，可以使用螺條混合機、螺旋式捏合機、Spartan Luzer(高速攪拌混合機)、Lödige mixer(高性能粉體/流體混合機)、Planetary mixer(行星輪式混練機)、萬能混合機等之裝置。電極用膏料，係可以成形成薄片狀、粒狀等形狀。

**【 0061 】**作為電極用膏料所用的結合劑，可舉出聚偏二氟乙烯或聚四氟乙烯等氟系聚合物、SBR(苯乙烯丁二烯橡膠)等橡膠系材料等。

**【 0062 】**結合劑的使用量，相對於負極活性物質 100 質量部，為 1～30 質量部佳，1～10 質量部更佳。

**【 0063 】**作為混練時所用的溶媒，適用於各種結合劑，例如氟系聚合物之場合為甲苯、N-甲基吡咯烷酮等；SBR之場合為水等；其他可舉出二甲基甲醯胺、異丙醇等。使用水作為溶媒之結合劑之場合，例如，最好是併用羧基甲基纖維素(CMC)等之增黏劑。溶媒、及增黏劑的量，係以使電極用膏料成為容易塗布到集電體的黏度之方式被調整。

**【 0064 】**

**[5]鋰離子二次電池用負極**

本發明一實施型態之鋰離子二次電池用負極，係由集電體與該集電體上的負極活性物質所構成。負極，係藉由將前述電極用膏料塗布於集電體上，且予以乾燥、加壓成形而得到。

【0065】集電體，例如可舉出鋁、鎳、銅、不銹鋼等之箔，網目等。電極用膏料的塗布厚度為 $50\sim 200\mu\text{m}$ 佳。膏料的塗布方法並未特別限制，例如可舉出用刮刀或桿塗布器等塗布後，以輥壓等而成形之方法等。

【0066】作為加壓成形法，可以舉出輥加壓、擠壓加壓等之成形法。進行加壓成形時的壓力設在 $1\times 10^3\sim 3\times 10^3\text{kg/cm}^2$ 佳。

【0067】

#### [6]鋰離子二次電池

鋰離子二次電池，係具有正極與負極被浸漬於電解液或電解質中之構造。本發明一實施型態之鋰離子二次電池，係使用前述負極作為負極而構成。

【0068】於鋰離子二次電池之正極，作為正極活性物質，通常上使用含有鋰的過渡金屬氧化物；使用主要含有由Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo及W選擇出的至少1種的過渡金屬元素與鋰之氧化物，並且鋰對過渡金屬的莫耳比為 $0.3\sim 2.2$ 之化合物為佳；使用主要含有由V、Cr、Mn、Fe、Co及Ni選擇出的至少1種的過渡金屬元素與鋰之氧化物，並且鋰對過渡金屬的莫耳比為 $0.3\sim 2.2$ 之化合物更佳。又，也可以對主要存在的過渡金屬在30莫耳%未滿

的範圍內含有 Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、B 等。在前述的正極活性物質中，最好是使用具有以一般式  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (M 係 Co、Ni、Fe、Mn 的至少 1 種， $x=0.02 \sim 1.2$ )，或者  $\text{Li}_y\text{N}_2\text{O}_4$  (N 係至少包含 Mn， $y=0.02 \sim 2$ ) 表示的尖晶石構造之材料之至少 1 種。

【0069】鋰離子二次電池有時係於正極與負極之間設置分隔件。作為分隔件，例如可以舉出以聚乙烯、聚丙烯等的聚烯烴為主成分的不織布、布、微孔薄膜或者組合該等之物等。

【0070】作為構成本發明最佳實施型態之鋰離子二次電池之電解液及電解質，可以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，但由電氣傳導性之觀點而言以有機電解液為佳。

【0071】

#### [7]全固體鋰離子二次電池

全固體鋰離子二次電池，係具有正極層及負極層與固體電解質層接觸之構造。圖 9 係關於本實施型態之全固體型鋰離子電池 1 的構成之一例之概略圖。全固體型鋰離子二次電池 1，係具備正極層 11 與固體電解質層 12 與負極層 13。

【0072】正極 11，係具有正極集電體 111 與正極合劑層 112。於正極集電體 111，連接著供進行與外部電路的電荷授受用之正極導線 111a。正極集電體 111 最好是金屬箔，且作為金屬箔最好是用鋁箔。

【0073】正極合劑層112，係包含正極活性物質，也可以進而包含固體電解質、導電助劑、結合劑等。作為正極活性物質，可以使用 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiVO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 等之岩鹽型層狀活性物質、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等之尖晶石型活性物質、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiCuPO}_4$ 等之橄欖石型活性物質、 $\text{Li}_2\text{S}$ 等之硫化物活性物質等。此外，這些活性物質也可以用LTO(Lithium Tin Oxide)或碳等塗覆。

【0074】作為也可以被包含在正極合劑層112的固體電解質，可以使用後述的固體電解質層12所舉出的材料，但使用與固體電解質層12所包含的材料不同的材料亦可。正極合劑層112之固體電解質的含有量，對正極活性物質100質量部為50質量部以上佳，70質量部以上較佳，80質量部以上更佳。正極合劑層112之固體電解質的含有量，對正極活性物質100質量部為200質量部以下佳，150質量部以下較佳，125質量部以下更佳。

【0075】作為導電助劑，最好是使用粒子狀碳質導電助劑或者纖維狀碳質導電助劑。作為粒子狀碳質導電助劑，可以使用電化黑(Denka Black®)(Denka Company Limited製造)、科琴黑(Ketjenblack®)(Lion Corporation製造)、石墨微粉SFG series(imcal Ltd.製造)、石墨烯等之粒子狀碳。作為纖維狀碳質導電助劑，氣相成長碳纖維(VGCF®、VGCF®-H(SHOWA DENKO K.K.製造))、奈米碳管、碳奈米角等。由於循環特性優異，所以氣相成長碳纖

維「VGCF®-H」(SHOWA DENKO K.K.製造)為最佳。正極合劑層112之導電助劑的含有量，對正極活性物質100質量部為0.1質量部以上佳，0.3質量部以上較佳。正極合劑層112之導電助劑的含有量，對正極活性物質100質量部為5質量部以下佳，3質量部以下較佳。

【0076】作為結合劑，例如，可舉出聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚氧化乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈、聚乙烯醇、苯乙烯-丁二烯橡膠、羧基甲基纖維素等。

【0077】於正極合劑層112，結合劑對正極活性物質100質量部的含有量，為1質量部以上10質量部以下佳，1質量部以上7質量部以下較佳。

【0078】固體電解質層12，係中介於正極層11與負極層13之間，成為供鋰離子在正極層11與負極層13之間移動用之媒體。固體電解質層12，含有由硫化物固體電解質及氧化物固體電解質構成的群所選擇出的至少1個為佳，含有硫化物固體電解質較佳。

【0079】作為硫化物固體電解質，可以舉出硫化物玻璃、硫化物玻璃陶瓷、Thio-LISICON型硫化物等。更具體的說，可以舉出例如 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Z}_m\text{S}_n$ (式中 $m$ 、 $n$

為正數，Z表示Ge、Zn、Ga之中的任一)、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_x\text{MO}_y$ (式中x、y為正數，M表示P、Si、Ge、B、Al、Ga、In之中的任一)、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $50\text{LiS}_2 \cdot 50\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.95}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_3 \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ 等。硫化物固體電解質材料，亦可為非晶質，亦可為結晶質，亦可為玻璃陶瓷。

【0080】作為氧化物固體電解質，可以舉出鈣鈦礦(perovskite)、石榴石、LISICON型氧化物。更具體地說，可以舉出例如 $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{2.94}$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}(\text{LIPON})$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.69}\text{Ti}_{1.46}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 等。氧化物固體電解質材料，亦可為非晶質，亦可為結晶質，亦可為玻璃陶瓷。

【0081】負極層13，具有負極集電體131與負極合劑層132。於負極集電體131，連接著供進行與外部電路的電荷授受用之負極導線131a。負極集電體131最好是金屬箔，且作為金屬箔最好是使用不銹鋼箔、銅箔或者鋁箔。集電體的表面可以用碳等塗布。

【0082】負極合劑層132係包含負極活性物質，也可以包含固體電解質、結合劑及導電助劑等。作為負極活性物質可以使用前述複合碳粒子。

【0083】作為也可以被包含在負極合劑層132的固體電解質，可以使用固體電解質層12所舉出的材料，但使用與固體電解質層12所包含的固體電解質或正極合劑層所包含的固體電解質不同的材料亦可。負極合劑層132之固體電解質的含有量，對負極活性物質100質量部為50質量部以上佳，70質量部以上較佳，80質量部以上更佳。負極合劑層132之固體電解質的含有量，對負極活性物質100質量部為200質量部以下佳，150質量部以下較佳，125質量部以下更佳。

【0084】作為也可以被包含在負極合劑層132的導電助劑，可以使用正極合劑層112的說明所舉出的導電助劑，但使用與正極合劑層112所包含的導電助劑不同的材料亦可。負極合劑層132之導電助劑的含有量，對負極活性物質100質量部為0.1質量部以上佳，0.3質量部以上較佳。負極合劑層132之導電助劑的含有量，對負極活性物質100質量部為5質量部以下佳，3質量部以下較佳。

【0085】結合劑，例如，可以使用正極合劑層112的說明所舉出的材料，但並不以此等為限。於負極合劑層132，結合劑對負極活性物質100質量部的含有量，為0.3質量部以上10質量部以下佳，0.5質量部以上5質量部以下較佳。

【0086】又，前述以外之電池構成上必要的構件的選擇，沒有受到任何制約。

## [實施例]

【0087】以下，具體說明本發明之實施例。又，這些僅為供說明之例示，並非限定本發明者。

實施例及比較例之碳粒子的評估方法、電池的製作方法、電池特性的測定方法、及各例使用的原料如下。

### 【0088】

#### [1]碳粒子的評估

##### [1-1]50%粒徑(D50)

作為雷射繞射式粒度分布測定裝置使用 Malvern 製造的 Mastersizer 2000(Mastersizer 為註冊商標)，將 5mg 試樣裝入容器，加入 10g 含 0.04 質量%界面活性劑之水進行 5 分鐘超音波處理之後進行測定，得到體積基準累積粒度分布之 50% 粒徑(D50)。

### 【0089】

#### [1-2]輕拍密度

作為敲緊密度(tap density)測定裝置使用 Quantachrome 公司製造的 Autotap，於 250mL 的玻璃壓縮缸放入 50g 試樣，測定 400 次敲緊後的體積，算出密度。此為依據 ASTM B527 及 JIS K5101-12-2 之測定方法，自動敲緊的落下高度為 5mm。

### 【0090】

#### [1-3]BET 比表面積

作為 BET 比表面積測定裝置使用 Quantachrome 公司製造的 NOVA2200e，於試樣胞(9mm×135mm)放入 3g 試樣，

在 300℃ 真空條件下乾燥 1 小時後，進行測定。BET 比表面積測定用氣體使用 N<sub>2</sub>。

### 【 0091 】

#### [1-4] 面間隔 d002

以複合碳粒子與標準矽粒子(NIST製造)成為 9 對 1 的質量比的方式混合之混合物填充於玻璃製試樣板(試樣板窗口 18×20mm，深度 0.2mm)，以如下的條件進行了測定。

XRD 裝置：理學公司製造的 SmartLab(註冊商標)

X 線種：Cu-K $\alpha$ 線

K $\beta$ 線除去方法：Ni濾波器

X 線輸出：45kV、200mA

測定範圍：24.0～30.0deg.

掃描速度：2.0deg./min.

對於得到的波形，適用學振法求出面間隔 d002 之值。(參照刊物 Iwashita et al., Carbon vol. 42(2004), p.701-714)。

### 【 0092 】

#### [1-5] R 值與 R 值之變動係數

顯微雷射拉曼分光裝置使用日本分光(股)的 NRS-5100，以激發波長 532.36nm 進行測定。

拉曼光譜之 1350cm<sup>-1</sup>附近的峰強度(ID)與 1580cm<sup>-1</sup>附近的峰強度(IG)之比為 R 值(ID/IG)。

對於複合碳粒子在以下的區域進行了顯微雷射拉曼分光成像(imaging)。

測定點：22×28處

測定步幅：0.32μm

測定區域：7.0×9.0μm

前述測定之中由相當於碳粒子的區域隨機抽出100點，將得到的R值的標準差除以R值的平均值之值作為變動係數。

此外，R值的平均值作為複合碳粒子的R值。

### 【0093】

[1-6]依照穿透式電子顯微鏡(TEM)觀察之碳性覆蓋層(B)之狀態與厚度

使複合碳粒子於乙醇分散，且回收到微柵網(microgrid mesh)，以如下列條件進行測定。

穿透式電子顯微鏡裝置：日立製造H-9500

加速電壓：300kV

觀察倍率：30,000倍

由測定觀察碳性覆蓋層(B)的狀態。其次，任意選擇1個碳粒子，以前述倍率5視野觀察該碳粒子表面的覆蓋層，測定每1視野2處的覆蓋層的厚度。各處的覆蓋層的厚度，係覆蓋層長度10nm的平均值。對任意選擇的3個碳粒子進行此測定，得到合計30點的資料，將該平均作為覆蓋層的厚度。此外，藉由評估FFT(Fast Fourier Transform)圖案，而決定石墨烯層、非晶質碳層等的層構造。

### 【0094】

[1-7]示差熱分析(DTA)

示差熱分析(DTA)係使用SII NanoTechnology Inc.製造的EXSTAR6000 TG/DTA。在白金皿上載置10mg試料，空氣100ml/分流通下，溫度以5℃/分升高到1000℃予以測定。標準物質係使用10mg的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

### 【0095】

#### [1-8]熱重量分析(TG)

熱重量分析(TG)係使用SII NanoTechnology Inc.製造的EXSTAR6000 TG/DTA。在白金皿上載置10mg試料，空氣100ml/分流通下，溫度以5℃/分升高到1000℃予以測定。將藉此得到的TG曲線除以時間而獲得的一階微分曲線作為微分熱重量曲線(DTG)。

### 【0096】

#### [2]電池之製作

##### [2-1]電極用膏料製作

將在後述之各實施例及比較例得到的碳粒子96.5g、作為導電助劑的碳黑(TIMCAL Ltd.製造、C65)0.5g、作為增黏劑的羧基甲基纖維素(CMC)1.5g及適當添加水8~12g以調節黏度、水性結合劑(SHOWA DENKO K.K.製造、Polysol®)微粒子分散的水溶液1.5g予以添加攪拌/混合，製作具有充分的流動性的泥漿狀分散液，作成電極用膏料。

### 【0097】

##### [2-2]負極1之製作

在高純度銅箔上用刮刀塗布150 $\mu\text{m}$ 厚電極用膏料，在

70℃ 下真空乾燥 12 小時。以塗布部成為 4.2cm×4.2cm 的方式用沖壓機沖壓後，以超鋼製壓製板挾著，以電極密度成為 1.3g/cm<sup>3</sup> 的方式壓製，製作負極 1。壓製後的活性物質層的厚度為 65μm。

#### [2-3]負極 2 之製作

將塗布前述的電極用膏料的銅箔沖壓成 16mmφ 的圓形之後，依照與負極 1 同樣的方法，以電極密度成為 1.3g/cm<sup>3</sup> 的方式壓製，製作負極 2。壓製後的活性物質層的厚度為 65μm。

#### 【 0098 】

#### [2-4]正極之製作

將 LiFe<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(D50:7μm)95g、作為導電助劑的碳黑 (TIMCAL Ltd.製造、C65)1.2g、氣相成長碳纖維 (SHOWA DENKO K.K.製造、VGCF®-H)0.3g、作為固結材的聚偏二氟乙烯 (PVdF)3.5g、N-甲基-咯烷酮邊適當添加邊攪拌/混合，製作正極用漿料。

將此正極用漿料於厚度 20μm 的鋁箔上以使厚度均勻的方式利用滾輪塗料器塗布，乾燥後，進行輥壓製，以塗布部成為 4.2cm×4.2cm 的方式沖壓，得到正極。壓製後的活性物質層的厚度為 65μm。

#### 【 0099 】

#### [2-5]電解液之製作

於 EC(碳酸次乙酯)3 質量部、DMC(碳酸二甲酯)2 質量

部及 EMC(乙基甲基碳酸酯)5質量部的混合液，作為電解質溶解 1.2 莫耳/公升之  $\text{LiPF}_6$ ，作為添加劑添加 VC(伸乙烯基碳酸酯)1質量部，作成電解液。

### 【0100】

#### [2-6]電池之組裝

##### (二極電池)

用超音波熔接機，於負極 1 的銅箔部熔接固定鎳片、於正極的鋁箔部熔接固定鋁片。透過聚丙烯製薄膜微多孔膜，使負極 1 與正極相對向層積，藉由鋁層積板薄膜予以封裝，注入電解液後，藉由熱熔融密封開口部，製作出二極電池。

### 【0101】

##### (對極鋰電池(半電池))

於聚丙烯製的螺旋式附蓋電池(內徑約 18mm)內，藉由於負極 2 與沖壓成 16mm $\phi$  的金屬鋰箔之間以分隔件(聚丙烯製微孔薄膜(Celgard 2400))挾入並層積、添加電解液並用填縫機填縫，而製作出對極鋰電池。

### 【0102】

#### [3]電池之評估

##### [3-1]初次庫倫效率之測定

使用對極鋰電池在設定為 25℃ 的恆溫槽內進行試驗。由靜止電位起到 0.005V 以 0.02mA 進行定電流充電。其次，以 0.005V 轉換為定電壓充電，使定電流充電與定電壓充電合計為 40 小時進行充電，測定初次充電電容(a)。

上限電壓為 1.5V 並以 0.2mA 進行定電流放電，測定初次放電電容 (b)。

初次放電電容 (b)/初次充電電容 (a) 以百分率表示之數值，亦即  $100 \times (b)/(a)$  為初次庫倫效率。

### 【 0103 】

#### [3-2] 基準電容之測定

使用二極電池，在設定為 25℃ 的恆溫槽內進行試驗。上限電壓為 4V 以 0.2C (1 小時內將滿充電狀態的電池放電之電流值設為 1C，以下相同) 將電池定電流充電後，以截止電流值 0.85mA、4V 進行定電壓充電。之後，以下限電壓 2V、0.2C 進行定電流放電。反覆計 4 次前述操作，將第 4 次的放電電容設為二極電池的基準電容 (c)。

### 【 0104 】

#### [3-3] 高溫循環特性之測定

使用二極電池，在設定為 55℃ 的恆溫槽內進行試驗。充電係由靜止電位起上限電壓為 4V、以定電流值 85mA (相當於 5C) 進行定電流充電之後，截止電流值 0.34mA、以 4V 進行定電壓充電。

之後，下限電壓為 2V、以 85mA 進行定電流放電。

依前述條件，反覆進行 500 循環充放電，測定高溫循環放電電容 (d)。依前述條件將測定的高溫循環放電電容 (d)/二極電池的基準電容 (c) 以百分率表示之數值，亦即  $100 \times (d)/(c)$  作為高溫循環電容維持率。

### 【 0105 】

### [3-4]內電阻(DC-IR)之測定

試驗在設定為 $25^{\circ}\text{C}$ 的恆溫槽內進行。由滿充電狀態起到滿充電電容的50%以 $0.1\text{C}$ 進行定電流放電。30分鐘休止後，根據歐姆定律( $R=\Delta V/0.017$ )由 $17\text{mA}$ 進行5秒放電後的電壓降下量求出二極電池的內電阻(DC-IR)(e)。

#### 【0106】

### [3-5]高溫保存・回復特性之測定試驗

使用二極電池，充電及放電都在設定為 $25^{\circ}\text{C}$ 的恆溫槽內進行試驗。上限電壓為 $4\text{V}$ 並以 $0.2\text{C}$ 將電池定電流充電後，截止電流值為 $0.34\text{mA}$ 並以 $4\text{V}$ 進行定電壓充電。將已充電的電池於設定為 $60^{\circ}\text{C}$ 的恆溫槽靜置4週後，下限電壓為 $2\text{V}$ 並以 $0.2\text{C}$ 進行定電流放電，測定放電電容。此放電電容為高溫保存電容(f)。將高溫保存電容(f)對二極電池的基準電容(c)以百分率表示之數值，亦即 $100\times(f)/(c)$ 作為高溫保持特性的數值。

【0107】保存電容測定後，上限電壓為 $4\text{V}$ 並以 $0.2\text{C}$ 將電池定電流充電後，截止電流值為 $0.34\text{mA}$ 並以 $4\text{V}$ 進行定電壓充電。之後，以下限電壓 $2\text{V}$ 、 $0.2\text{C}$ 進行定電流放電，測定放電電容。此放電電容為高溫回復電容(g)。將高溫回復電容(g)對二極電池的基準電容(c)以百分率表示之數值，亦即 $100\times(g)/(c)$ 作為高溫回復特性的數值。

#### 【0108】

### [3-6]低溫充放電速率測定

使用二極電池進行試驗。於設定為 $25^{\circ}\text{C}$ 的恆溫槽內，

上限電壓為4V並以0.2C將電池定電流充電後，截止電流值為0.34mA並以4V進行定電壓充電。將已充電的電池，於設定為-20℃的恆溫槽以下限電壓2V、1C進行定電流放電，測定放電電容。此放電電容為低溫放電電容(h)。將低溫放電電容(h)對二極電池的基準電容(c)以百分率表示之數值，亦即 $100 \times (h)/(c)$ 作為低溫放電速率特性的數值。

【0109】低溫放電電容測定後，使恆溫槽內的溫度回到25℃，以下限電壓2V、0.2C進行定電流放電。於設定為-20℃的恆溫槽，上限電壓為4V並以1C將電池定電流充電後，截止電流值為0.34mA並以4V進行定電壓充電，測定充電電容。此充電電容為低溫充電電容(i)。將低溫充電電容(i)對二極電池的基準電容(c)以百分率表示之數值，亦即 $100 \times (i)/(c)$ 作為低溫充電速率特性的數值。

#### 【0110】

#### [4]原料

碳粒子(A)：人造石墨(SHOWA DENKO K.K.製造、SCMG(註冊商標))、50%粒徑(D50)：6.0 $\mu$ m、BET比表面積：5.9m<sup>2</sup>/g、拉曼R值0.10、中實構造。

碳性覆蓋層用原料：表1及表2所示之材料。

#### 【0111】

實施例1～24，比較例1～20、24、25：

於各實施例及各比較例，依表1及表2所示之原料及比例投入V型混合機(VM-10、DULTON CO., LTD.製造)，在常溫下進行10分鐘乾式混合。將此混合物在氮氣氛圍下以

表1及表2所示的溫度於電氣式管狀爐進行1小時熱處理，得到複合碳粒子或碳粒子。又，於表1及表2，熱處理步驟之欄為「無」者，係意味未進行該熱處理步驟。

對得到的碳粒子，測定各種物性。此外，使用得到的碳粒子製作電池且予以評估。將其結果顯示於表1～4。

將實施例1、5、比較例3及10所得到的碳粒子的TEM照片分別顯示於圖1～4。實施例5、比較例1及3所得到的碳粒子的R值成像結果分別顯示於圖5～7。R值成像係無濃淡者表示R值的離散較少(變動係數較小)。

#### 【0112】

比較例21～23：

將含苯0.05g/L的氮氣以1L/min導入流動式反應爐，在900℃以表2所示的時間在流動狀態下化學氣相沉積(Chemical Vapor Deposition:CVD)處理了碳粒子(A)。用於CVD處理的苯使用量為1～5質量%。

對所得到的碳粒子，與實施例同樣測定各種物性，進行了電池的製作。將其結果顯示於表2及表4。

將比較例23所得到的碳粒子的R值成像結果顯示於圖8。

#### 【0113】

[表1]

|        | 原料         |     |            |      |     |            |      |     |              |      | 熱處理                  |                              | 複合碳粒子                   |                 |           |              |             |                                      |                                    |     |     |      | (複合碳粒子的<br>BET比表面積)<br>(碳粒子(A)的<br>比表面積) |
|--------|------------|-----|------------|------|-----|------------|------|-----|--------------|------|----------------------|------------------------------|-------------------------|-----------------|-----------|--------------|-------------|--------------------------------------|------------------------------------|-----|-----|------|------------------------------------------|
|        | 碳粒子 (A)    |     | 磁性覆蓋層用原料1  |      |     | 磁性覆蓋層用原料2  |      |     | 最高溫度<br>保持時間 | 最高溫度 | 磁性<br>覆蓋層 (B)<br>的狀態 | 磁性<br>覆蓋層 (B)<br>的厚度<br>[nm] | 依照示差熱分析<br>的峰溫度<br>[°C] | R值的<br>變動<br>係數 | R值<br>[-] | d002<br>[nm] | D50<br>[μm] | 400次<br>敲擊密度<br>[g/cm <sup>3</sup> ] | BET<br>比表面積<br>[m <sup>2</sup> /g] |     |     |      |                                          |
|        |            |     | 使用量<br>[g] | 覆蓋材料 | 質量部 | 使用量<br>[g] | 覆蓋材料 | 質量部 |              |      |                      |                              |                         |                 |           |              |             |                                      |                                    |     |     |      |                                          |
|        | 使用量<br>[g] | 質量部 |            |      |     |            |      |     | 使用量<br>[g]   | 質量部  |                      |                              |                         |                 |           |              |             |                                      |                                    |     |     |      |                                          |
| 實施例 1  | 495        | 99  | 琥珀酸        | 5    | 1   | 無          | 0    | 0   | 1100         | 60   | 石墨烯層                 | 2                            | 610                     | 867             | 0.19      | 0.25         | 0.3361      | 6.0                                  | 0.70                               | 3.8 | 2.5 | 0.64 |                                          |
| 實施例 2  | 490        | 98  | 琥珀酸        | 10   | 2   | 無          | 0    | 0   | 1100         | 60   | 石墨烯層                 | 4                            | 608                     | 866             | 0.16      | 0.25         | 0.3361      | 6.0                                  | 0.70                               | 3.6 | 2.5 | 0.61 |                                          |
| 實施例 3  | 460        | 92  | 琥珀酸        | 40   | 8   | 無          | 0    | 0   | 1100         | 60   | 石墨烯層                 | 10                           | 605                     | 866             | 0.18      | 0.28         | 0.3363      | 6.2                                  | 0.60                               | 4.5 | 2.8 | 0.76 |                                          |
| 實施例 4  | 495        | 99  | 檸檬酸        | 5    | 1   | 無          | 0    | 0   | 1100         | 60   | 石墨烯層                 | 3                            | 610                     | 867             | 0.17      | 0.23         | 0.3361      | 6.0                                  | 0.70                               | 3.7 | 2.3 | 0.63 |                                          |
| 實施例 5  | 490        | 98  | 檸檬酸        | 10   | 2   | 無          | 0    | 0   | 1100         | 60   | 石墨烯層                 | 4                            | 609                     | 868             | 0.15      | 0.23         | 0.3361      | 6.0                                  | 0.70                               | 3.4 | 2.3 | 0.58 |                                          |
| 實施例 6  | 460        | 92  | 檸檬酸        | 40   | 8   | 無          | 0    | 0   | 1100         | 60   | 石墨烯層                 | 10                           | 610                     | 868             | 0.15      | 0.26         | 0.3363      | 6.2                                  | 0.70                               | 4.1 | 2.6 | 0.69 |                                          |
| 實施例 7  | 495        | 99  | 戊二酸        | 5    | 1   | 無          | 0    | 0   | 1100         | 60   | 石墨烯層                 | 3                            | 601                     | 866             | 0.18      | 0.26         | 0.3361      | 6.0                                  | 0.70                               | 3.7 | 2.6 | 0.63 |                                          |
| 實施例 8  | 490        | 98  | 戊二酸        | 10   | 2   | 無          | 0    | 0   | 1100         | 60   | 石墨烯層                 | 6                            | 600                     | 867             | 0.18      | 0.26         | 0.3361      | 6.0                                  | 0.60                               | 3.5 | 2.6 | 0.59 |                                          |
| 實施例 9  | 460        | 92  | 戊二酸        | 40   | 8   | 無          | 0    | 0   | 1100         | 60   | 石墨烯層                 | 11                           | 602                     | 868             | 0.17      | 0.29         | 0.3362      | 6.2                                  | 0.70                               | 4.3 | 2.9 | 0.73 |                                          |
| 實施例 10 | 490        | 98  | 琥珀酸        | 5    | 1   | 檸檬酸        | 5    | 1   | 1100         | 60   | 石墨烯層                 | 4                            | 609                     | 864             | 0.17      | 0.24         | 0.3361      | 6.0                                  | 0.70                               | 3.8 | 2.4 | 0.64 |                                          |
| 實施例 11 | 450        | 90  | 琥珀酸        | 25   | 5   | 檸檬酸        | 25   | 5   | 1100         | 60   | 石墨烯層                 | 14                           | 609                     | 865             | 0.19      | 0.27         | 0.3362      | 6.2                                  | 0.70                               | 4.2 | 2.7 | 0.71 |                                          |
| 實施例 12 | 490        | 98  | 檸檬酸        | 5    | 1   | 戊二酸        | 5    | 1   | 1100         | 60   | 石墨烯層                 | 2                            | 610                     | 867             | 0.16      | 0.25         | 0.3361      | 6.0                                  | 0.70                               | 3.9 | 2.5 | 0.66 |                                          |
| 實施例 13 | 450        | 90  | 檸檬酸        | 25   | 5   | 戊二酸        | 25   | 5   | 1100         | 60   | 石墨烯層                 | 13                           | 608                     | 865             | 0.17      | 0.28         | 0.3362      | 6.2                                  | 0.60                               | 4.3 | 2.8 | 0.73 |                                          |
| 實施例 14 | 490        | 98  | 琥珀酸        | 5    | 1   | 戊二酸        | 5    | 1   | 1100         | 60   | 石墨烯層                 | 3                            | 605                     | 867             | 0.19      | 0.24         | 0.3361      | 6.0                                  | 0.70                               | 3.8 | 2.4 | 0.64 |                                          |
| 實施例 15 | 450        | 90  | 琥珀酸        | 25   | 5   | 戊二酸        | 25   | 5   | 1100         | 60   | 石墨烯層                 | 12                           | 605                     | 865             | 0.16      | 0.27         | 0.3362      | 6.2                                  | 0.70                               | 4.2 | 2.7 | 0.71 |                                          |
| 實施例 16 | 490        | 98  | 琥珀酸        | 10   | 2   | 無          | 0    | 0   | 700          | 60   | 石墨烯層                 | 4                            | 606                     | 866             | 0.19      | 0.27         | 0.3363      | 6.0                                  | 0.60                               | 3.7 | 2.7 | 0.63 |                                          |
| 實施例 17 | 490        | 98  | 琥珀酸        | 10   | 2   | 無          | 0    | 0   | 1300         | 60   | 石墨烯層                 | 4                            | 607                     | 867             | 0.19      | 0.24         | 0.3361      | 6.0                                  | 0.70                               | 3.5 | 2.4 | 0.59 |                                          |
| 實施例 18 | 475        | 95  | 順丁烯二酸      | 25   | 5   | 無          | 0    | 0   | 1100         | 60   | 石墨烯層                 | 6                            | 610                     | 862             | 0.17      | 0.26         | 0.3362      | 6.1                                  | 0.70                               | 4.1 | 2.6 | 0.69 |                                          |
| 實施例 19 | 475        | 95  | 對苯二甲酸      | 25   | 5   | 無          | 0    | 0   | 1100         | 60   | 石墨烯層                 | 5                            | 614                     | 861             | 0.15      | 0.27         | 0.3362      | 6.1                                  | 0.80                               | 3.9 | 2.7 | 0.66 |                                          |
| 實施例 20 | 475        | 95  | 鄰苯二甲酸      | 25   | 5   | 無          | 0    | 0   | 1100         | 60   | 石墨烯層                 | 6                            | 611                     | 862             | 0.16      | 0.27         | 0.3363      | 6.1                                  | 0.70                               | 4.3 | 2.7 | 0.73 |                                          |
| 實施例 21 | 475        | 95  | 草醋酸        | 25   | 5   | 無          | 0    | 0   | 1100         | 60   | 石墨烯層                 | 7                            | 611                     | 863             | 0.18      | 0.25         | 0.3362      | 6.0                                  | 0.60                               | 4.2 | 2.5 | 0.71 |                                          |
| 實施例 22 | 475        | 95  | 水楊酸        | 25   | 5   | 無          | 0    | 0   | 1100         | 60   | 石墨烯層                 | 5                            | 602                     | 864             | 0.16      | 0.26         | 0.3362      | 6.1                                  | 0.80                               | 4.1 | 2.6 | 0.69 |                                          |
| 實施例 23 | 475        | 95  | 酒石酸        | 25   | 5   | 無          | 0    | 0   | 1100         | 60   | 石墨烯層                 | 5                            | 602                     | 865             | 0.17      | 0.28         | 0.3363      | 6.0                                  | 0.70                               | 4.0 | 2.8 | 0.68 |                                          |
| 實施例 24 | 475        | 95  | 沒食子酸       | 25   | 5   | 無          | 0    | 0   | 1100         | 60   | 石墨烯層                 | 6                            | 603                     | 865             | 0.17      | 0.29         | 0.3362      | 6.1                                  | 0.60                               | 4.0 | 2.9 | 0.68 |                                          |

[表2]

|        | 原料         |       |           |            |           |       |            |              |                       |                              | 熱處理                     |                         | 複合碳粒子                  |           |              |             |                                      |                                    |                                         |     |  |  |
|--------|------------|-------|-----------|------------|-----------|-------|------------|--------------|-----------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|-----------|--------------|-------------|--------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------|-----|--|--|
|        | 碳粒子 (A)    |       | 碳性覆蓋層用原料1 |            | 碳性覆蓋層用原料2 |       |            | 最高溫度<br>[°C] | 最高溫度<br>保持時間<br>[min] | 碳性<br>覆蓋層 (B)<br>的厚度<br>[nm] | 依照示差熱分析<br>的峰溫度<br>[°C] | 依照DTG曲線<br>的峰溫度<br>[°C] | R值的<br>變動<br>係數<br>[-] | R值<br>[-] | d002<br>[nm] | D50<br>[µm] | 400次<br>敲擊密度<br>[g/cm <sup>3</sup> ] | BET<br>比表面積<br>[m <sup>2</sup> /g] | (複合碳粒子的<br>拉曼R值)/(<br>碳粒子 (A)的<br>拉曼R值) |     |  |  |
|        |            |       | 覆蓋材料      | 使用量<br>[g] | 質量部       | 覆蓋材料  | 使用量<br>[g] |              |                       |                              |                         |                         |                        |           |              |             |                                      |                                    |                                         | 質量部 |  |  |
|        | 使用量<br>[g] | 質量部   | 覆蓋材料      | 使用量<br>[g] | 質量部       | 覆蓋材料  | 使用量<br>[g] | 質量部          |                       |                              |                         |                         |                        |           |              |             |                                      |                                    |                                         |     |  |  |
| 比較例 1  | 500        | 100   | 無         | 0          | 0         | 無     | 0          | 無            | 無                     | -                            | -                       | 865                     | 0.80                   | 0.10      | 0.3361       | 6.0         | 0.70                                 | 5.9                                | 1.00                                    |     |  |  |
| 比較例 2  | 500        | 100   | 無         | 0          | 0         | 無     | 0          | 1100         | 80                    | -                            | -                       | 866                     | 0.66                   | 0.09      | 0.3361       | 5.9         | 0.70                                 | 5.0                                | 0.85                                    |     |  |  |
| 比較例 3  | 495        | 99    | 遮青        | 5          | 1         | 無     | 0          | 1100         | 60                    | -                            | 681                     | 868                     | 0.46                   | 0.13      | 0.3361       | 6.0         | 0.80                                 | 4.0                                | 0.68                                    |     |  |  |
| 比較例 4  | 490        | 98    | 遮青        | 10         | 2         | 無     | 0          | 1100         | 60                    | -                            | 682                     | 864                     | 0.46                   | 0.13      | 0.3361       | 6.1         | 0.80                                 | 3.9                                | 0.66                                    |     |  |  |
| 比較例 5  | 480        | 92    | 遮青        | 40         | 8         | 無     | 0          | 1100         | 60                    | -                            | 685                     | 865                     | 0.44                   | 0.15      | 0.3362       | 6.5         | 0.70                                 | 3.5                                | 0.59                                    |     |  |  |
| 比較例 6  | 499.75     | 99.95 | 琥珀酸       | 0.25       | 0.05      | 無     | 0          | 1100         | 60                    | -                            | -                       | 867                     | 0.54                   | 0.13      | 0.3361       | 5.9         | 0.70                                 | 4.9                                | 0.83                                    |     |  |  |
| 比較例 7  | 499.75     | 99.95 | 檸檬酸       | 0.25       | 0.05      | 無     | 0          | 1100         | 60                    | -                            | -                       | 865                     | 0.58                   | 0.12      | 0.3361       | 5.9         | 0.70                                 | 5.0                                | 0.85                                    |     |  |  |
| 比較例 8  | 499.75     | 99.95 | 戊二酸       | 0.25       | 0.05      | 無     | 0          | 1100         | 60                    | -                            | -                       | 864                     | 0.73                   | 0.11      | 0.3361       | 5.9         | 0.70                                 | 5.1                                | 0.86                                    |     |  |  |
| 比較例 9  | 495        | 99    | 苯酚        | 5          | 1         | 無     | 0          | 1100         | 60                    | -                            | 652                     | 868                     | 0.56                   | 0.16      | 0.3361       | 6.0         | 0.70                                 | 5.5                                | 0.93                                    |     |  |  |
| 比較例 10 | 460        | 92    | 苯酚        | 40         | 8         | 無     | 0          | 1100         | 60                    | -                            | 655                     | 864                     | 0.50                   | 0.28      | 0.3363       | 6.5         | 0.70                                 | 7.3                                | 1.24                                    |     |  |  |
| 比較例 11 | 495        | 99    | 安息香酸      | 5          | 1         | 無     | 0          | 1100         | 60                    | -                            | 635                     | 867                     | 0.80                   | 0.15      | 0.3361       | 6.0         | 0.70                                 | 5.4                                | 0.92                                    |     |  |  |
| 比較例 12 | 480        | 92    | 安息香酸      | 40         | 8         | 無     | 0          | 1100         | 60                    | -                            | 637                     | 868                     | 0.52                   | 0.29      | 0.3363       | 6.6         | 0.70                                 | 7.9                                | 1.34                                    |     |  |  |
| 比較例 13 | 490        | 98    | 苯酚        | 5          | 1         | 安息香酸  | 5          | 1            | 1100                  | 60                           | 658                     | 865                     | 0.72                   | 0.14      | 0.3361       | 6.0         | 0.70                                 | 5.4                                | 0.92                                    |     |  |  |
| 比較例 14 | 450        | 90    | 苯酚        | 25         | 5         | 安息香酸  | 25         | 5            | 1100                  | 60                           | 648                     | 867                     | 0.37                   | 0.35      | 0.3363       | 6.3         | 0.70                                 | 8.6                                | 1.46                                    |     |  |  |
| 比較例 15 | 490        | 98    | 遮青        | 5          | 1         | 琥珀酸   | 5          | 1            | 1100                  | 60                           | 650                     | 868                     | 0.53                   | 0.15      | 0.3361       | 6.0         | 0.70                                 | 4.2                                | 1.50                                    |     |  |  |
| 比較例 16 | 450        | 90    | 遮青        | 25         | 5         | 琥珀酸   | 25         | 5            | 1100                  | 60                           | 645                     | 864                     | 0.31                   | 0.29      | 0.3362       | 6.2         | 0.70                                 | 5.0                                | 0.85                                    |     |  |  |
| 比較例 17 | 490        | 98    | 遮青        | 5          | 1         | 檸檬酸   | 5          | 1            | 1100                  | 60                           | 648                     | 865                     | 0.56                   | 0.14      | 0.3361       | 6.0         | 0.70                                 | 4.3                                | 0.73                                    |     |  |  |
| 比較例 18 | 450        | 90    | 遮青        | 25         | 5         | 檸檬酸   | 25         | 5            | 1100                  | 60                           | 647                     | 867                     | 0.35                   | 0.26      | 0.3362       | 6.3         | 0.70                                 | 5.2                                | 0.88                                    |     |  |  |
| 比較例 19 | 490        | 98    | 遮青        | 5          | 1         | 戊二酸   | 5          | 1            | 1100                  | 60                           | 648                     | 868                     | 0.63                   | 0.13      | 0.3361       | 6.0         | 0.70                                 | 4.1                                | 0.89                                    |     |  |  |
| 比較例 20 | 450        | 90    | 遮青        | 25         | 5         | 戊二酸   | 25         | 5            | 1100                  | 60                           | 647                     | 864                     | 0.40                   | 0.30      | 0.3362       | 6.2         | 0.70                                 | 5.1                                | 0.86                                    |     |  |  |
| 比較例 21 | 495        | 99    | 苯         | 5          | 1         | 無     | 0          | 900          | 20                    | 石墨                           | 688                     | 867                     | 0.29                   | 0.35      | 0.3362       | 6.2         | 0.70                                 | 5.6                                | 0.95                                    |     |  |  |
| 比較例 22 | 485        | 97    | 苯         | 15         | 3         | 無     | 0          | 900          | 60                    | 80                           | 695                     | 868                     | 0.20                   | 0.54      | 0.3363       | 7.0         | 0.60                                 | 5.4                                | 0.92                                    |     |  |  |
| 比較例 23 | 475        | 95    | 苯         | 25         | 5         | 無     | 0          | 900          | 100                   | 170                          | 705                     | 865                     | 0.15                   | 1.03      | 0.3367       | 10.0        | 0.50                                 | 4.5                                | 0.78                                    |     |  |  |
| 比較例 24 | 490        | 9     | PVA樹脂     | 5          | 1         | 無     | 0          | 1100         | 100                   | -                            | 625                     | 868                     | 0.15                   | 1.03      | 0.3367       | 10.0        | 0.50                                 | 4.5                                | 0.76                                    |     |  |  |
| 比較例 25 | 490        | 9     | 遮青        | 5          | 1         | PVA樹脂 | 5          | 1            | 1100                  | 100                          | 625                     | 868                     | 0.15                   | 1.03      | 0.3367       | 10.0        | 0.50                                 | 4.5                                | 0.76                                    |     |  |  |

[表3]

|        | 對極鋰電池                 |                       |                   | 二極電池            |                             |                          |            |                     |                   |                     |                   |                     |                     |                     |                     |
|--------|-----------------------|-----------------------|-------------------|-----------------|-----------------------------|--------------------------|------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|        | (a)                   | (b)                   | 100 × (b)/(a)     | (c)             | (d)                         | 100 × (d)/(c)            | (e)        | (f)                 | 100 × (f)/(c)     | (g)                 | 100 × (g)/(c)     | (h)                 | 100 × (h)/(c)       | (i)                 | 100 × (i)/(c)       |
|        | 初回<br>充電電容<br>[mAh/g] | 初回<br>放電電容<br>[mAh/g] | 初回<br>庫倫效率<br>[%] | 基準電容<br>[mAh/g] | 高溫<br>循環<br>充電電容<br>[mAh/g] | 高溫<br>循環<br>電容維持率<br>[%] | 內電阻<br>[Ω] | 高溫<br>保持電容<br>[mAh] | 高溫<br>保存特性<br>[%] | 高溫<br>回復電容<br>[mAh] | 高溫<br>回復特性<br>[%] | 低溫<br>放電電容<br>[mAh] | 低溫放電<br>速率特性<br>[%] | 低溫<br>充電電容<br>[mAh] | 低溫充電<br>速率特性<br>[%] |
| 實施例 1  | 360                   | 335                   | 93                | 17.21           | 15.49                       | 90                       | 1.10       | 14.28               | 83                | 14.67               | 85                | 9.81                | 57                  | 12.39               | 72                  |
| 實施例 2  | 355                   | 332                   | 94                | 17.28           | 15.72                       | 91                       | 1.08       | 14.34               | 83                | 14.86               | 86                | 10.20               | 59                  | 12.96               | 75                  |
| 實施例 3  | 361                   | 333                   | 92                | 17.20           | 15.31                       | 89                       | 1.08       | 14.10               | 82                | 14.66               | 85                | 9.98                | 58                  | 12.73               | 74                  |
| 實施例 4  | 359                   | 334                   | 93                | 17.19           | 15.47                       | 90                       | 1.09       | 14.27               | 83                | 14.65               | 85                | 9.97                | 58                  | 12.55               | 73                  |
| 實施例 5  | 354                   | 331                   | 94                | 17.32           | 15.76                       | 91                       | 1.07       | 14.58               | 84                | 15.05               | 87                | 10.22               | 59                  | 12.99               | 75                  |
| 實施例 6  | 362                   | 334                   | 92                | 17.17           | 15.35                       | 89                       | 1.08       | 14.08               | 82                | 14.64               | 85                | 10.13               | 59                  | 12.71               | 74                  |
| 實施例 7  | 359                   | 334                   | 92                | 17.22           | 15.50                       | 90                       | 1.09       | 14.12               | 82                | 14.81               | 86                | 9.82                | 57                  | 12.57               | 73                  |
| 實施例 8  | 358                   | 334                   | 94                | 17.23           | 15.68                       | 91                       | 1.08       | 14.30               | 83                | 14.82               | 86                | 10.17               | 59                  | 12.75               | 74                  |
| 實施例 9  | 360                   | 332                   | 92                | 17.25           | 15.35                       | 89                       | 1.07       | 13.97               | 81                | 14.70               | 85                | 10.18               | 59                  | 12.59               | 73                  |
| 實施例 10 | 357                   | 332                   | 93                | 17.24           | 15.52                       | 90                       | 1.08       | 14.31               | 83                | 14.83               | 86                | 10.00               | 58                  | 12.76               | 74                  |
| 實施例 11 | 358                   | 332                   | 93                | 17.22           | 15.33                       | 89                       | 1.09       | 13.95               | 81                | 14.68               | 85                | 9.82                | 57                  | 12.74               | 74                  |
| 實施例 12 | 361                   | 336                   | 93                | 17.25           | 15.53                       | 90                       | 1.09       | 14.32               | 83                | 14.84               | 86                | 10.18               | 59                  | 12.59               | 73                  |
| 實施例 13 | 358                   | 331                   | 92                | 17.22           | 15.33                       | 89                       | 1.08       | 13.95               | 81                | 14.68               | 85                | 9.99                | 58                  | 12.40               | 72                  |
| 實施例 14 | 356                   | 331                   | 93                | 17.28           | 15.72                       | 91                       | 1.10       | 14.17               | 82                | 14.69               | 85                | 10.02               | 58                  | 12.61               | 73                  |
| 實施例 15 | 364                   | 335                   | 92                | 17.23           | 15.33                       | 89                       | 1.09       | 13.96               | 81                | 14.69               | 85                | 9.99                | 58                  | 12.75               | 74                  |
| 實施例 16 | 360                   | 332                   | 92                | 17.24           | 15.52                       | 90                       | 1.08       | 14.14               | 82                | 14.65               | 85                | 10.00               | 58                  | 12.76               | 74                  |
| 實施例 17 | 358                   | 330                   | 92                | 17.21           | 15.49                       | 90                       | 1.08       | 14.11               | 82                | 14.80               | 86                | 9.81                | 57                  | 12.56               | 73                  |
| 實施例 18 | 356                   | 328                   | 92                | 17.23           | 15.51                       | 90                       | 1.07       | 14.15               | 82                | 14.69               | 85                | 10.16               | 59                  | 12.92               | 75                  |
| 實施例 19 | 356                   | 329                   | 93                | 17.23           | 15.61                       | 91                       | 1.08       | 14.12               | 82                | 14.58               | 85                | 10.00               | 58                  | 12.75               | 74                  |
| 實施例 20 | 358                   | 331                   | 92                | 17.25           | 15.69                       | 91                       | 1.08       | 14.14               | 82                | 14.56               | 84                | 10.18               | 59                  | 12.93               | 75                  |
| 實施例 21 | 355                   | 327                   | 92                | 17.22           | 15.44                       | 90                       | 1.07       | 14.12               | 82                | 14.66               | 85                | 10.16               | 59                  | 12.91               | 75                  |
| 實施例 22 | 361                   | 332                   | 92                | 17.21           | 15.66                       | 91                       | 1.08       | 14.11               | 82                | 14.52               | 84                | 9.98                | 58                  | 12.74               | 74                  |
| 實施例 23 | 353                   | 325                   | 92                | 17.22           | 15.67                       | 91                       | 1.09       | 14.12               | 82                | 14.53               | 84                | 9.82                | 57                  | 12.57               | 73                  |
| 實施例 24 | 355                   | 326                   | 92                | 17.26           | 15.48                       | 90                       | 1.08       | 14.15               | 82                | 14.57               | 84                | 10.18               | 59                  | 12.94               | 75                  |

【 0116】

[表4]

| 二極電池   |  |  |  |                       |                       |                   |                 |                              |                          |            |                     |                   |                     |                   |                     |                     |                     |                     |
|--------|--|--|--|-----------------------|-----------------------|-------------------|-----------------|------------------------------|--------------------------|------------|---------------------|-------------------|---------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 對極鋰電池  |  |  |  | (a)                   | (b)                   | 100 × (b)/(a)     | (c)             | (d)                          | 100 × (d)/(c)            | (e)        | (f)                 | 100 × (f)/(c)     | (g)                 | 100 × (g)/(c)     | (h)                 | 100 × (h)/(c)       | (i)                 | 100 × (i)/(c)       |
|        |  |  |  | 初回<br>充電電容<br>[mAh/g] | 初回<br>放電電容<br>[mAh/g] | 初回<br>庫倫效率<br>[%] | 基準電容<br>[mAh/g] | 高溫<br>循環<br>充放電電容<br>[mAh/g] | 高溫<br>循環<br>電容維持率<br>[%] | 內電阻<br>[Ω] | 高溫<br>保持電容<br>[mAh] | 高溫<br>保存特性<br>[%] | 高溫<br>回復電容<br>[mAh] | 高溫<br>回復特性<br>[%] | 低溫<br>放電電容<br>[mAh] | 低溫放電<br>速率特性<br>[%] | 低溫<br>充電電容<br>[mAh] | 低溫充電<br>速率特性<br>[%] |
| 比較例 1  |  |  |  | 361                   | 324                   | 90                | 17.23           | 15.16                        | 88                       | 1.14       | 13.78               | 80                | 14.13               | 82                | 9.30                | 54                  | 12.06               | 70                  |
| 比較例 2  |  |  |  | 364                   | 331                   | 91                | 17.26           | 15.19                        | 88                       | 1.13       | 13.81               | 80                | 14.15               | 82                | 9.32                | 54                  | 12.08               | 70                  |
| 比較例 3  |  |  |  | 354                   | 325                   | 92                | 17.24           | 15.17                        | 88                       | 1.12       | 13.76               | 80                | 14.14               | 82                | 9.48                | 55                  | 12.24               | 71                  |
| 比較例 4  |  |  |  | 363                   | 332                   | 91                | 17.21           | 14.97                        | 87                       | 1.11       | 13.60               | 79                | 13.94               | 81                | 9.64                | 56                  | 12.39               | 72                  |
| 比較例 5  |  |  |  | 362                   | 324                   | 89                | 17.23           | 14.65                        | 85                       | 1.10       | 13.27               | 77                | 13.61               | 79                | 9.82                | 57                  | 12.58               | 73                  |
| 比較例 6  |  |  |  | 358                   | 326                   | 91                | 17.22           | 15.15                        | 88                       | 1.13       | 13.78               | 80                | 14.12               | 82                | 9.47                | 55                  | 12.05               | 70                  |
| 比較例 7  |  |  |  | 360                   | 325                   | 90                | 17.25           | 15.01                        | 87                       | 1.12       | 13.80               | 80                | 14.15               | 82                | 9.32                | 54                  | 12.08               | 70                  |
| 比較例 8  |  |  |  | 361                   | 329                   | 91                | 17.24           | 15.17                        | 88                       | 1.13       | 13.79               | 80                | 14.14               | 82                | 9.48                | 55                  | 12.07               | 70                  |
| 比較例 9  |  |  |  | 360                   | 317                   | 88                | 17.24           | 14.65                        | 85                       | 1.13       | 13.27               | 77                | 13.79               | 80                | 9.48                | 55                  | 12.06               | 70                  |
| 比較例 10 |  |  |  | 359                   | 309                   | 86                | 17.25           | 14.49                        | 84                       | 1.11       | 13.11               | 76                | 13.62               | 79                | 9.66                | 56                  | 12.24               | 71                  |
| 比較例 11 |  |  |  | 363                   | 323                   | 89                | 17.23           | 14.82                        | 86                       | 1.13       | 13.27               | 77                | 13.79               | 80                | 9.48                | 55                  | 12.06               | 70                  |
| 比較例 12 |  |  |  | 359                   | 309                   | 86                | 17.25           | 14.49                        | 84                       | 1.11       | 13.11               | 76                | 13.62               | 79                | 9.66                | 56                  | 12.24               | 71                  |
| 比較例 13 |  |  |  | 358                   | 311                   | 87                | 17.24           | 14.66                        | 85                       | 1.13       | 13.28               | 77                | 13.62               | 79                | 9.48                | 55                  | 12.07               | 70                  |
| 比較例 14 |  |  |  | 357                   | 307                   | 86                | 17.21           | 14.46                        | 84                       | 1.10       | 12.91               | 75                | 13.43               | 78                | 9.81                | 57                  | 12.39               | 72                  |
| 比較例 15 |  |  |  | 366                   | 329                   | 90                | 17.22           | 14.98                        | 87                       | 1.13       | 13.60               | 79                | 14.12               | 82                | 9.47                | 55                  | 12.05               | 70                  |
| 比較例 16 |  |  |  | 354                   | 315                   | 89                | 17.23           | 14.99                        | 87                       | 1.12       | 13.61               | 79                | 13.96               | 81                | 9.65                | 56                  | 12.23               | 71                  |
| 比較例 17 |  |  |  | 362                   | 326                   | 90                | 17.20           | 15.14                        | 88                       | 1.12       | 13.76               | 80                | 13.93               | 81                | 9.46                | 55                  | 12.04               | 70                  |
| 比較例 18 |  |  |  | 356                   | 318                   | 89                | 17.21           | 14.97                        | 87                       | 1.11       | 13.42               | 78                | 13.77               | 80                | 9.64                | 56                  | 12.22               | 71                  |
| 比較例 19 |  |  |  | 361                   | 322                   | 89                | 17.21           | 15.15                        | 88                       | 1.13       | 13.60               | 79                | 13.94               | 81                | 9.47                | 55                  | 12.05               | 70                  |
| 比較例 20 |  |  |  | 355                   | 320                   | 90                | 17.20           | 14.96                        | 87                       | 1.11       | 13.24               | 77                | 13.59               | 79                | 9.63                | 56                  | 12.38               | 72                  |
| 比較例 21 |  |  |  | 358                   | 326                   | 91                | 17.24           | 15.17                        | 88                       | 1.11       | 13.79               | 80                | 13.97               | 81                | 9.48                | 55                  | 12.24               | 71                  |
| 比較例 22 |  |  |  | 357                   | 325                   | 91                | 17.24           | 14.66                        | 85                       | 1.09       | 13.10               | 76                | 13.45               | 78                | 9.83                | 57                  | 12.76               | 74                  |
| 比較例 23 |  |  |  | 360                   | 327                   | 91                | 17.23           | 14.48                        | 84                       | 1.07       | 12.75               | 74                | 13.10               | 76                | 10.17               | 59                  | 12.92               | 75                  |
| 比較例 24 |  |  |  | 357                   | 322                   | 90                | 17.20           | 15.14                        | 88                       | 1.13       | 13.76               | 80                | 14.10               | 82                | 9.29                | 54                  | 12.04               | 70                  |
| 比較例 25 |  |  |  | 360                   | 320                   | 89                | 17.21           | 14.97                        | 87                       | 1.13       | 13.60               | 79                | 13.94               | 81                | 9.47                | 55                  | 12.22               | 71                  |

【0117】由表可知，實施例的複合碳粒子，於空氣中的DTG曲線在600℃以上未滿620℃僅有1個峰、而在620℃以上1000℃以下有1個以上的峰且各電池評估的結果全部優良。另一方面，於空氣中的DTG曲線在620℃以上1000℃以下有1個以上的峰、而在600℃以上未滿620℃沒有峰的比較例的複合碳粒子，相較於實施例的複合碳粒子，雖具有低DC-IR、初回庫倫效率及低溫速率特性改善之效果，但高溫下的電池特性惡化(比較例3～5、比較例9～20、24、25)。此外，R值的變動係數大，所以塗覆不均勻，並未充分獲得覆蓋的效果。

可知，實施例的複合碳粒子，於空氣中的示差熱分析(DTA)在600℃以上未滿620℃僅有1個峰、而在620℃以上1000℃以下有1個以上的峰且各電池評估的結果全部優良。另一方面，於空氣中的示差熱分析(DTA)在620℃以上1000℃以下有1個以上的峰、而在600℃以上未滿620℃沒有峰的比較例的複合碳粒子，相較於實施例的複合碳粒子，雖具有低DC-IR、初回庫倫效率及低溫速率特性改善之效果，但高溫下的電池特性惡化(比較例3～5、比較例9～20、24、25)。

此外，所使用的羧酸化合物的量太少的話則未形成覆蓋層，對所有的電池特性幾乎看不到效果(比較例6～8)。

進行利用CVD處理的覆蓋之場合，對於碳粒子那樣凹凸大的粒子要控制石墨烯層薄是困難的，為了將R值的變動係數減低到0.20以下，石墨烯層變得過度厚導致形成缺

陷多的石墨層、R值也過度上升的結果，導致高溫下的電池特性降低(比較例21～23、圖8)。

【符號說明】

【0118】

- 1:鋰離子二次電池
- 11:正極層
- 12:固體電解質層
- 13:負極層
- 111:正極集電體
- 111a:正極導線
- 112:正極合劑層
- 131:負極集電體
- 131a:負極導線
- 132:負極合劑層

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種複合碳粒子，其特徵為包含：

碳粒子(A)及覆蓋其表面的碳性覆蓋層(B)，在空氣中的熱重量分析(TG)所得到的TG曲線的微分曲線(DTG曲線)，在600℃以上未滿620℃只有1個峰，而在620℃以上1000℃以下有1個以上之峰。

【請求項2】如請求項1之複合碳粒子，其中

由顯微拉曼分光法的拉曼光譜所得之R值( $1350\text{cm}^{-1}$ 附近之峰強度(ID)與 $1580\text{cm}^{-1}$ 附近之峰強度(IG)之比(ID/IG))的變動係數為0.30以下。

【請求項3】如請求項1之複合碳粒子，其中

藉由拉曼分光法測定的R值為0.10以上0.40以下。

【請求項4】如請求項1之複合碳粒子，其中

根據雷射繞射法之體積基準累積粒度分布之50%粒徑(D50)為 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $30.0\mu\text{m}$ 以下，400次敲緊密度為 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下，BET比表面積為 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

【請求項5】如請求項1之複合碳粒子，其中

前述碳粒子(A)為石墨粒子。

【請求項6】如請求項1之複合碳粒子，其中

(複合碳粒子的BET比表面積)/(碳粒子(A)之BET比表面積)為0.30以上0.90以下。

【請求項7】如請求項1之複合碳粒子，其中

(複合碳粒子之拉曼R值)/(碳粒子(A)之拉曼R值)為

1.50以上10.00以下。

【請求項8】如請求項1之複合碳粒子，其中前述碳性覆蓋層(B)之厚度為0.1nm以上30.0nm以下。

【請求項9】如請求項1之複合碳粒子，其中前述碳性覆蓋層(B)為單層石墨烯或多層石墨烯。

【請求項10】一種負極活性物質，其特徵為包含請求項1～9之任一之複合碳粒子。

【請求項11】一種負極，其特徵為包含請求項10之負極活性物質與集電體。

【請求項12】一種鋰離子二次電池，其特徵為使用請求項11之負極。

【請求項13】一種全固體型鋰離子二次電池，其特徵為使用請求項11之負極。

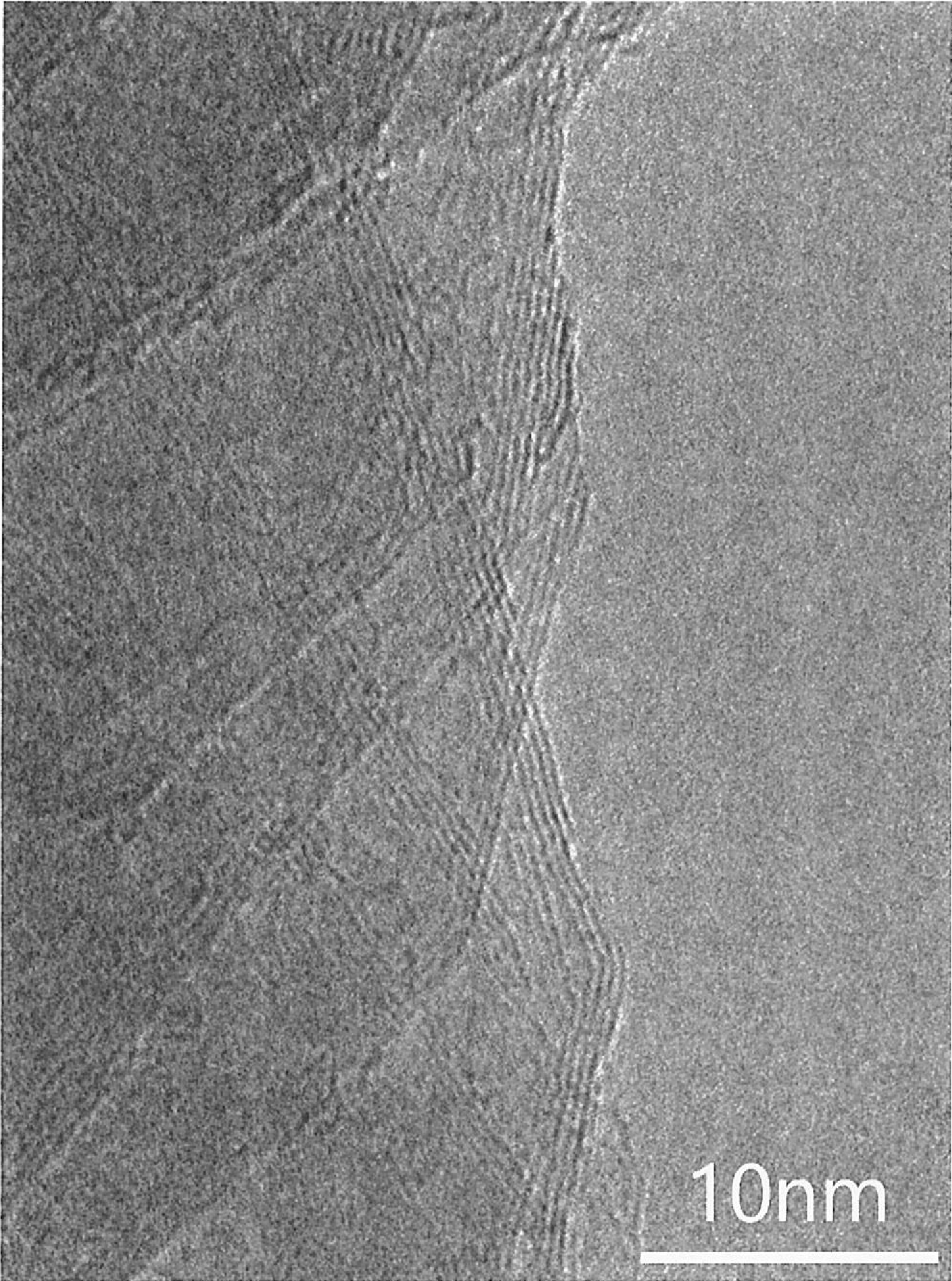
【請求項14】一種複合碳粒子之製造方法，其特徵為包含將碳粒子(A)，與分別具有1個以上羧基及羥基的羥基羧酸化合物，以對碳粒子(A)與羥基羧酸化合物之合計質量成為碳粒子(A)為80.0質量%以上99.9質量%以下，羥基羧酸化合物為0.1質量%以上20.0質量%以下的方式混合，將得到的混合物進行熱處理的步驟。

【請求項15】一種複合碳粒子之製造方法，其特徵為包含將碳粒子(A)，與不具有羥基而具有2個以上羧基的多羧酸化合物，以對碳粒子(A)與多羧酸化合物之合計質量成為碳粒子(A)為80.0質量%以上99.9質量部以下，多

羧酸化合物為0.1質量%以上20.0質量%以下的方式混合，將得到的混合物進行熱處理的步驟。

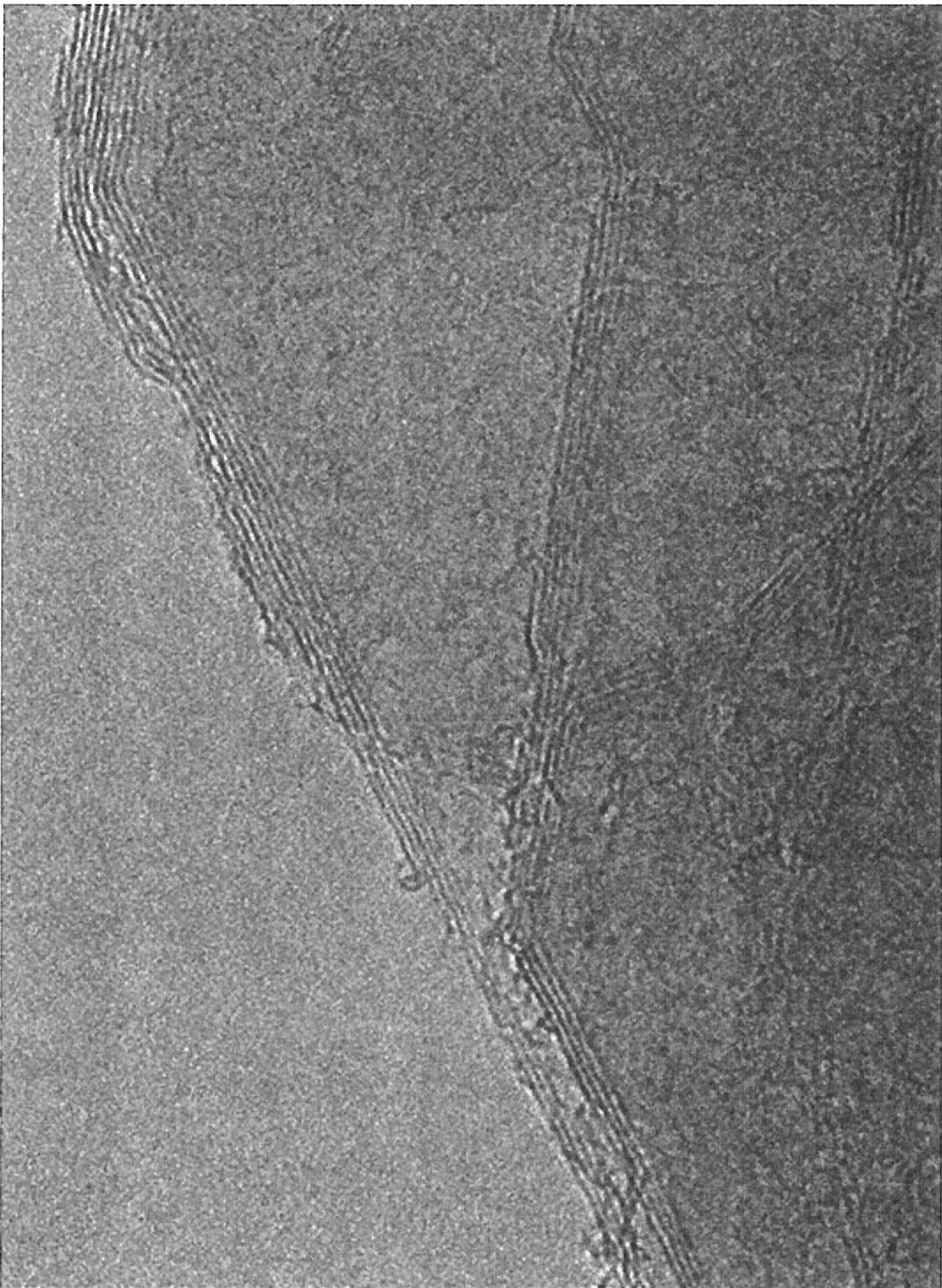
【請求項16】一種複合碳粒子之製造方法，其特徵為包含將碳粒子(A)，與分別具有1個以上羧基及羥基的羥基羧酸化合物，以及不具有羥基而具有2個以上羧基的多羧酸化合物，以對碳粒子(A)與羥基羧酸化合物與多羧酸化合物之合計質量成為碳粒子(A)為80.0質量%以上99.90質量%以下，羥基羧酸化合物與多羧酸化合物的合計為0.1質量%以上20.0質量%以下的方式混合，將得到的混合物進行熱處理的步驟。

【發明圖式】

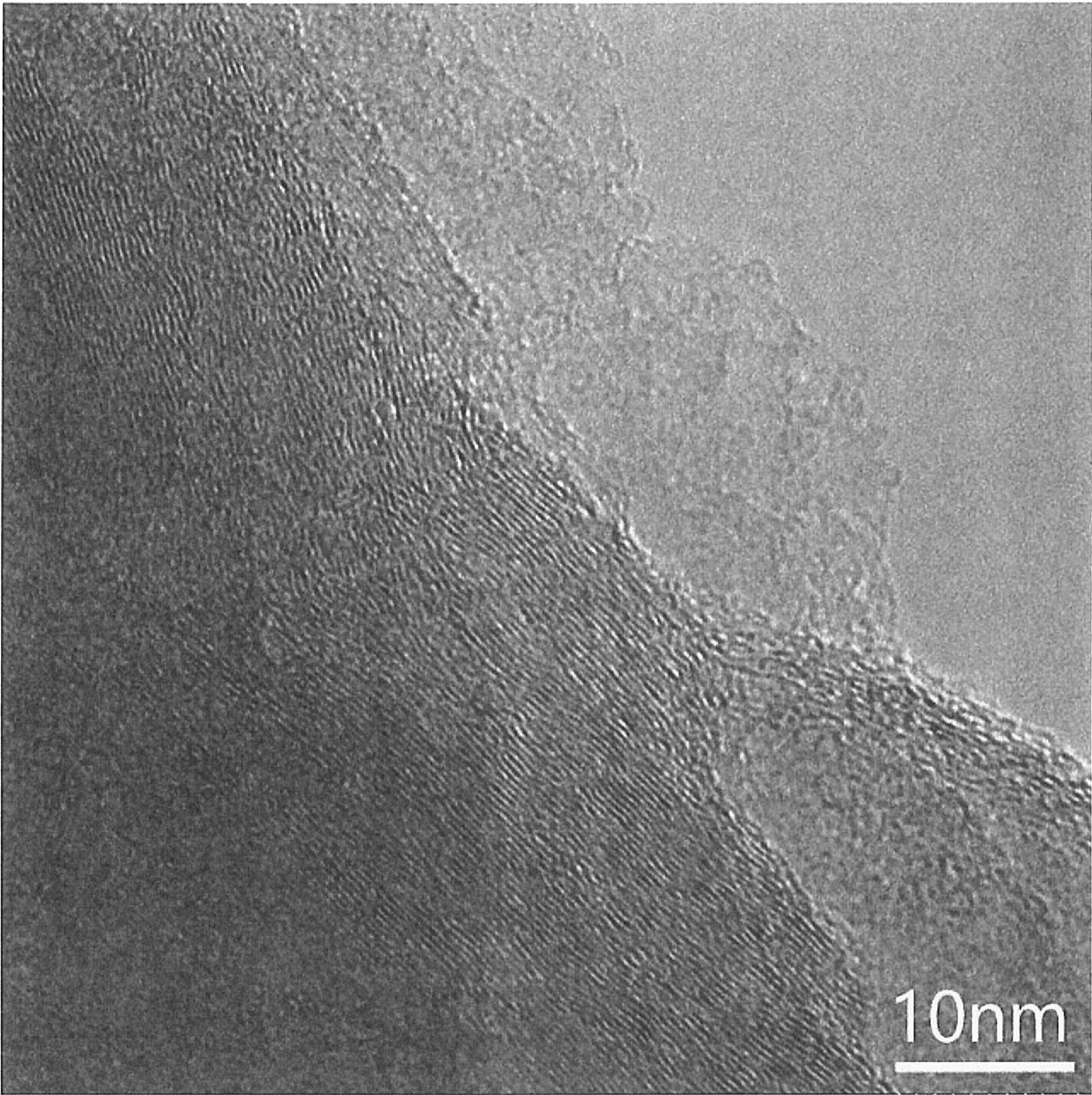


【圖 1】

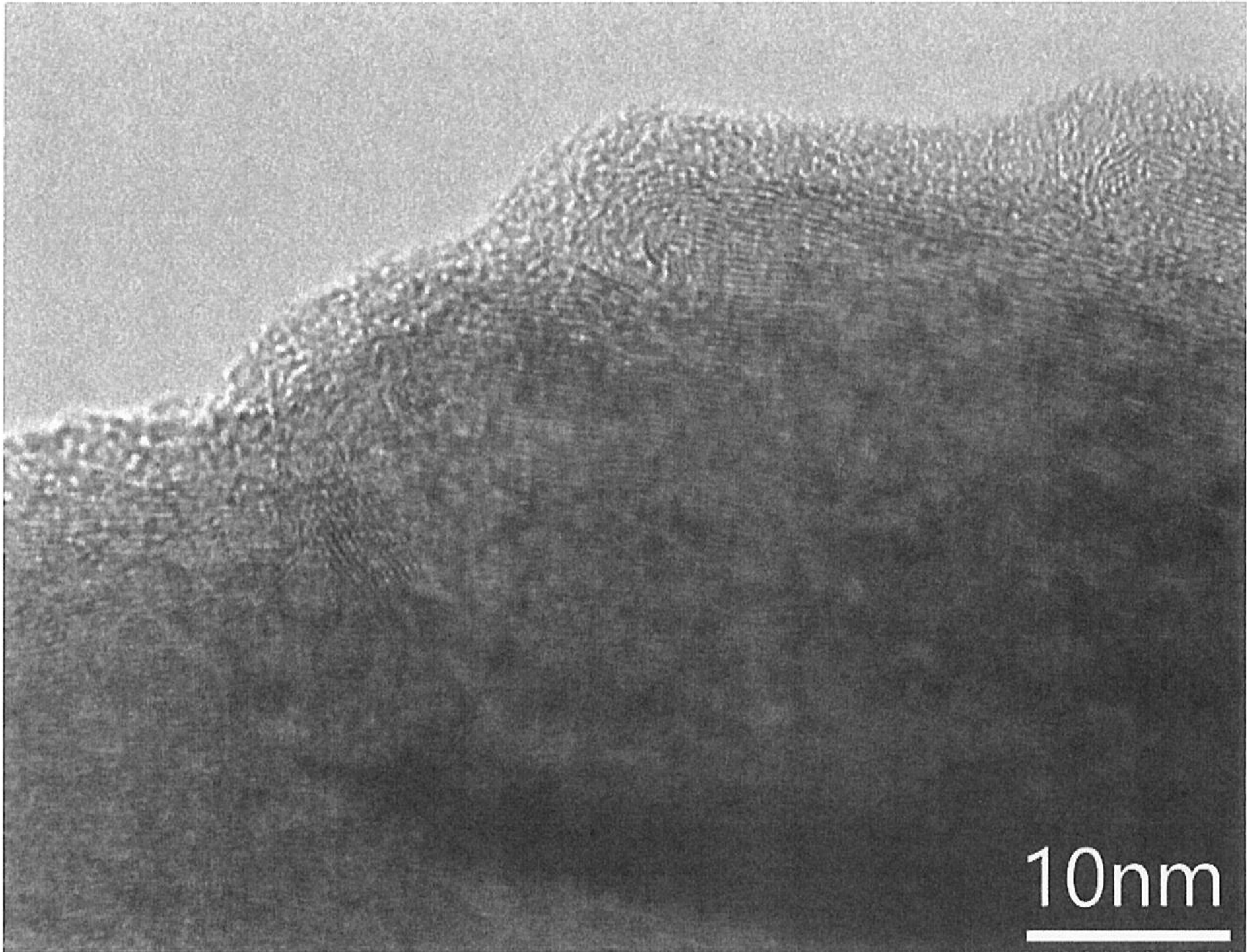
7B1480



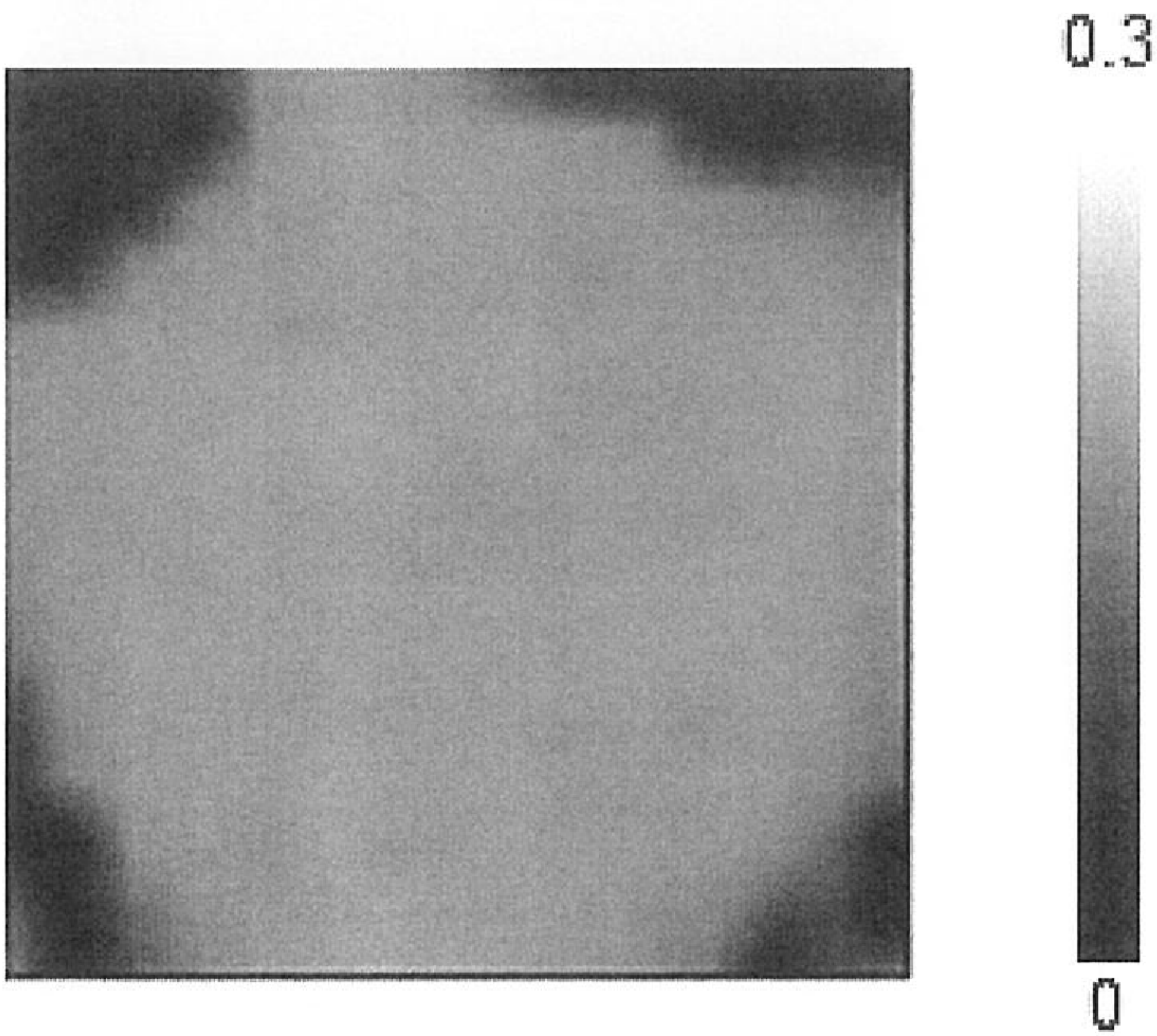
【圖 2】



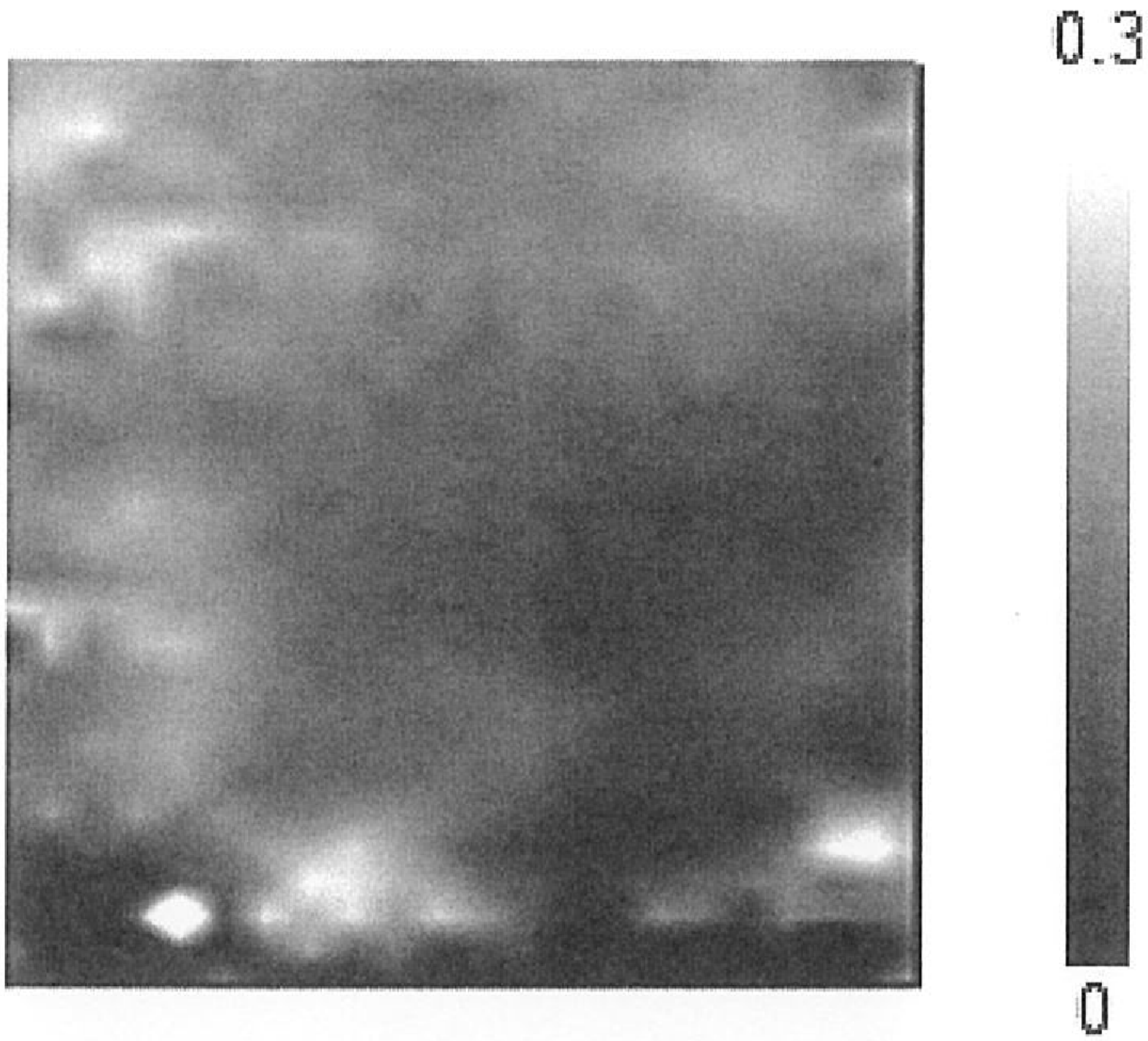
【圖 3】



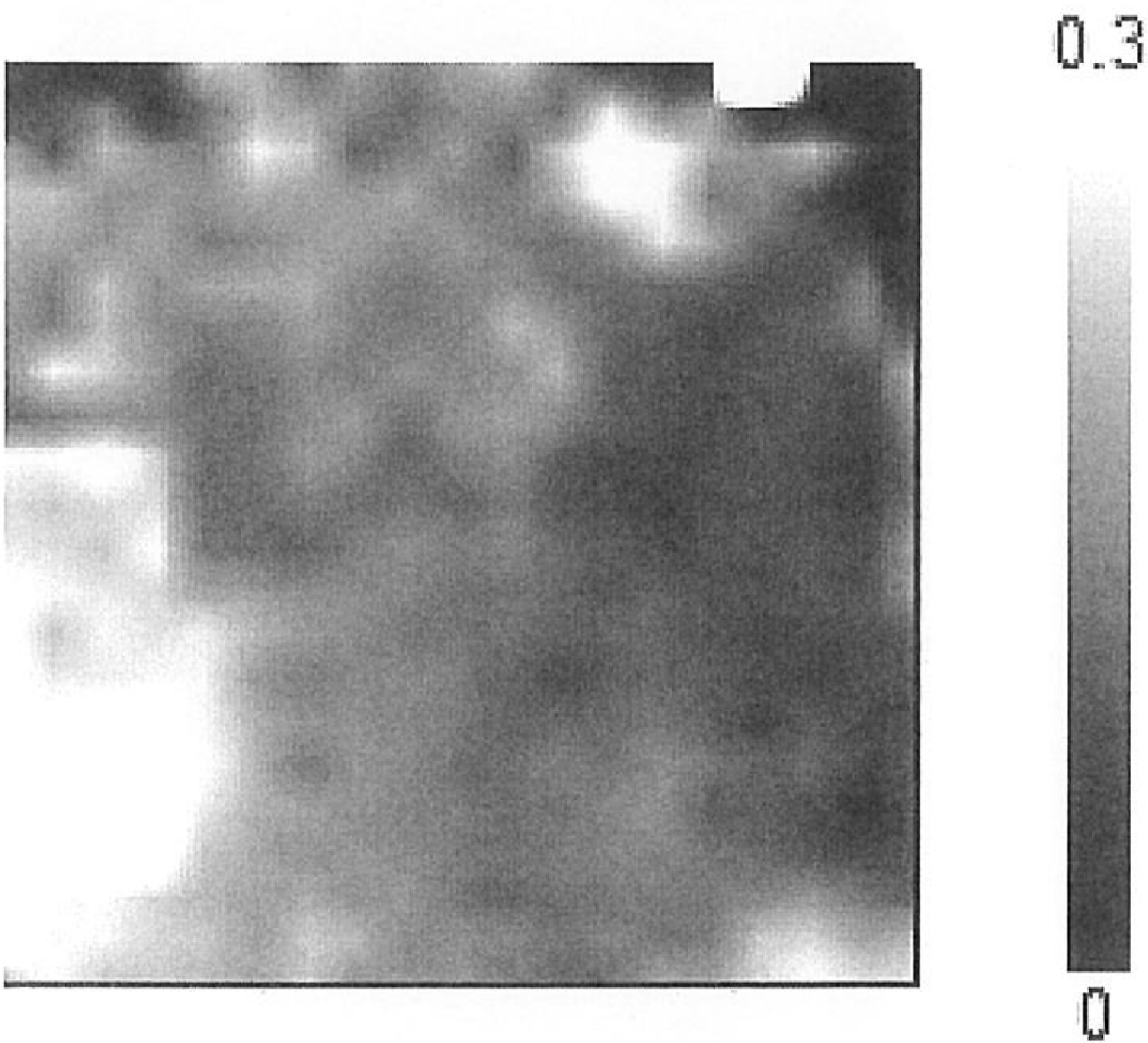
【圖 4】



【圖 5】



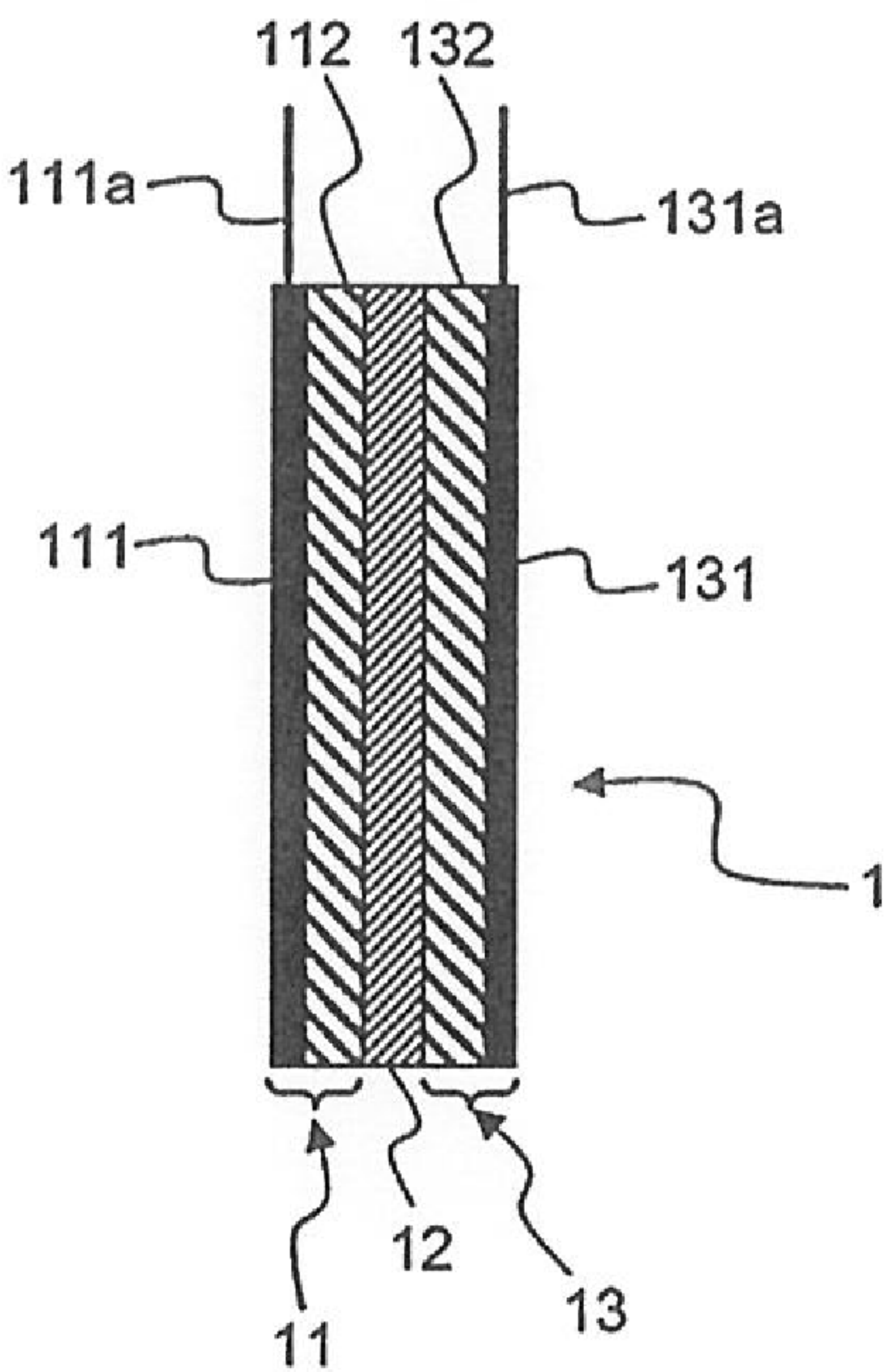
【圖 6】



【圖 7】



【圖 8】



【圖 9】