



(21)申請案號：110130583

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 24 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/36 (2006.01)*
*C01B32/21 (2017.01)**H01M4/583 (2010.01)*

(30)優先權：2020/06/26 日本

2020-110143

(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：芳賀太 HAGA, RYUTA (JP)；小比賀基治 OBIKA, MOTOHARU (JP)；江口邦彦 EGUCHI, KUNIHICO (JP)；小林義和 KOBAYASHI, YOSHIKAZU (JP)；淺見昌克 ASAMI, MASAKATSU (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 41 頁

(54)名稱

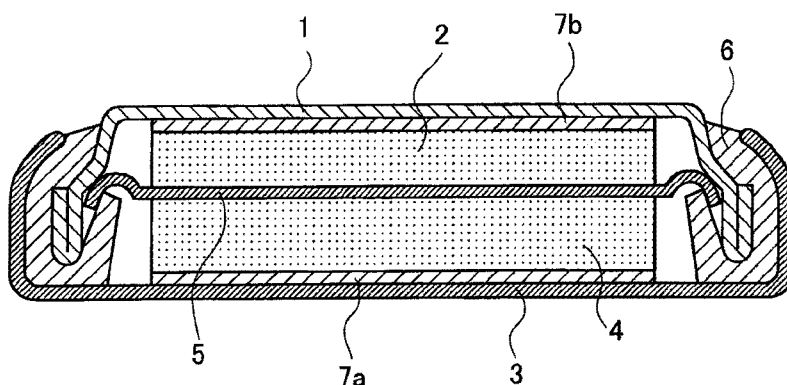
被覆碳質的石墨粒子、鋰離子二次電池用負極及鋰離子二次電池

(57)摘要

藉由使改性酚醛清漆型酚樹脂附著於石墨粒子，而得到附著樹脂的石墨粒子。藉由將上述附著樹脂的石墨粒子，於非氧化性環境下以 900 ~ 1500°C 加熱，使上述改性酚醛清漆型酚樹脂碳化，而將上述石墨粒子表面的至少一部分以碳質被膜被覆。構成上述改性酚醛清漆型酚樹脂之伸芳基當中，5 ~ 95 莫耳%為具有羥基的伸芳基。所得之被覆碳質的石墨粒子，在作為鋰離子二次電池之負極材料使用時電池特性優良。

指定代表圖：

符號簡單說明：



1:外罩

2:負極

3:外裝罐

4:正極

5:隔離膜

6:絕緣墊片

7a:集電體

7b:集電體

【圖 1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

被覆碳質的石墨粒子、鋰離子二次電池用負極及鋰離子二次電池

【中文】

藉由使改性酚醛清漆型酚樹脂附著於石墨粒子，而得到附著樹脂的石墨粒子。藉由將上述附著樹脂的石墨粒子，於非氧化性環境下以 $900\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 加熱，使上述改性酚醛清漆型酚樹脂碳化，而將上述石墨粒子表面的至少一部分以碳質被膜被覆。構成上述改性酚醛清漆型酚樹脂之伸芳基當中， $5\sim 95$ 莫耳%為具有羥基的伸芳基。所得之被覆碳質的石墨粒子，在作為鋰離子二次電池之負極材料使用時電池特性優良。

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

1:外罩

2:負極

3:外裝罐

4:正極

5:隔離膜

6:絕緣墊片

7a:集電體

7b:集電體

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

被覆碳質的石墨粒子、鋰離子二次電池用負極及鋰離子二次電池

【技術領域】

【0001】本發明係有關於一種被覆碳質的石墨粒子之製造方法。

【先前技術】

【0002】專利文獻1中揭示「一種負極活性物質用碳材料之製造方法，其特徵為由下列步驟所構成：被覆步驟，係將石墨粉末與固態酚醛清漆樹脂混合後，使前述酚醛清漆樹脂軟化，同時施加剪切力將前述酚醛清漆樹脂被覆於前述石墨粉末而形成造粒粉；熱處理步驟，係將前述造粒粉於含氧環境下進行熱處理而得到熱處理粉；及燒成步驟，係將前述熱處理粉於惰性氣體環境下進行燒成，而得到負極活性物質用碳材料。」(請求項1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻1]日本特開2016-4691號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0004】本案發明人等將根據習知方法所製造的被覆碳質的石墨粒子作為鋰離子二次電池之負極材料使用。其結果發現，電池特性(初次充放電效率、循環特性等)不充分。

【0005】因此，本發明係以獲得在作為鋰離子二次電池之負極材料使用時電池特性優良的被覆碳質的石墨粒子為目的。

[解決課題之手段]

【0006】本案發明人等為達成上述目的而致力研究的結果發現，透過使用特定的酚醛清漆型酚樹脂形成碳質被膜，可獲得特定的微細構造，從而電池特性優良，終至完成本發明。

【0007】亦即，本發明係提供以下[1]～[9]：

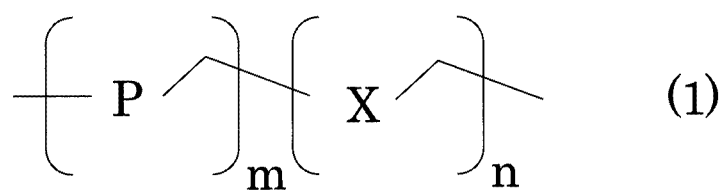
[1]一種被覆碳質的石墨粒子之製造方法，其係製造被覆碳質的石墨粒子之方法，其中，藉由使改性酚醛清漆型酚樹脂附著於石墨粒子，而得到附著樹脂的石墨粒子，藉由將上述附著樹脂的石墨粒子，於非氧化性環境下以 $900\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 加熱，使上述改性酚醛清漆型酚樹脂碳化，而將上述石墨粒子表面的至少一部分以碳質被膜被覆，構成上述改性酚醛清漆型酚樹脂之伸芳基當中， $5\sim 95$ 莫耳%為具有羥基的伸芳基，上述被覆碳質的石墨粒子，其粒徑 D_{50} 為 $3.0\sim 20.0\mu\text{m}$ ，根據BET法所求得之比表面積為 4.0

~ 15.0m²/g，根據BJH法所求得之細孔徑1~4nm的細孔比表面積SAa為1.85~12.50m²/g，根據BJH法所求得之細孔徑4~150nm的細孔比表面積SAb相對於上述細孔比表面積SAa的比(SAb/SAa)為0.20~1.29。

【0008】[2]如上述[1]之被覆碳質的石墨粒子之製造方法，其中上述改性酚醛清漆型酚樹脂係以下述式(1)表示：

【0009】

【化1】



【0010】式(1)中，P表示具有羥基的伸芳基，X表示不具有羥基的伸芳基，m及n各自獨立表示1以上的整數；惟，m/(m+n)之值為0.05~0.95。

【0011】[3]如上述[2]之被覆碳質的石墨粒子之製造方法，其中上述改性酚醛清漆型酚樹脂係上述式(1)中的P表示羥基伸苯基，X表示二甲基伸苯基的二甲苯改性酚醛清漆型酚樹脂。

【0012】[4]一種被覆碳質的石墨粒子，其係具備石墨粒子與被覆於上述石墨粒子表面的至少一部分之碳質被膜，粒徑D₅₀為3.0~20.0μm，根據BET法之比表面積為4.0~15.0m²/g，根據BJH法所求得之細孔徑1~4nm的細孔比表面積SAa為1.85~12.50m²/g，且根據BJH法所求得之細

孔徑 4 ~ 150nm 的細孔比表面積 S_{Ab} 相對於上述細孔比表面積 S_{Aa} 的比 (S_{Ab}/S_{Aa}) 為 0.20 ~ 1.29。

【0013】[5]如上述[4]之被覆碳質的石墨粒子，其中上述碳質被膜的含量，相對於上述石墨粒子 100 質量份，為 0.1 ~ 15.0 質量份。

【0014】[6]如上述[4]或[5]之被覆碳質的石墨粒子，其平均晶面間距 d_{002} 為 0.3370nm 以下，且拉曼 R 值為 0.50 以下。

【0015】[7]如上述[4] ~ [6]中任一項之被覆碳質的石墨粒子，其為鋰離子二次電池之負極材料。

【0016】[8]一種鋰離子二次電池用負極，其係含有上述[4] ~ [6]中任一項之被覆碳質的石墨粒子。

【0017】[9]一種鋰離子二次電池，其係具有如上述[8]之負極。

[發明之效果]

【0018】根據本發明，可獲得在作為鋰離子二次電池之負極材料使用時電池特性優良的被覆碳質的石墨粒子。

【圖式簡單說明】

【0019】

[圖 1]係為了評定電池特性而製作之評定用電池的剖面圖。

【實施方式】**[實施發明之形態]**

【0020】於本說明書中，使用「 $\sim$ 」來表示範圍時，該範圍係包含「 $\sim$ 」的兩端。例如，「 $A \sim B$ 」之範圍係包含A及B。

【0021】**[被覆碳質的石墨粒子]**

本發明之被覆碳質的石墨粒子係具備石墨粒子與被覆於上述石墨粒子表面的至少一部分之碳質被膜，粒徑 D_{50} 為 $3.0 \sim 20.0 \mu\text{m}$ ，根據BET法之比表面積為 $4.0 \sim 15.0 \text{m}^2/\text{g}$ ，根據BJH法所求得之細孔徑 $1 \sim 4 \text{nm}$ 的細孔比表面積 SAa 為 $1.85 \sim 12.50 \text{m}^2/\text{g}$ ，且根據BJH法所求得之細孔徑 $4 \sim 150 \text{nm}$ 的細孔比表面積 SAb 相對於上述細孔比表面積 SAa 的比 (SAb/SAa) 為 $0.20 \sim 1.29$ 。

將本發明之被覆碳質的石墨粒子作為鋰離子二次電池之負極材料使用時，初次充放電效率、循環特性等電池特性優良。

【0022】**<粒徑 D_{50} >**

本發明之被覆碳質的石墨粒子的粒徑 D_{50} ，基於與電解質的反應較小而初次充放電效率優良之理由，係 $3.0 \mu\text{m}$ 以上；基於此效果更優良之理由，較佳為 $4.0 \mu\text{m}$ 以上，更佳為 $5.0 \mu\text{m}$ 以上，再更佳為 $6.0 \mu\text{m}$ 以上，特佳為 $7.0 \mu\text{m}$ 以上。

另一方面，此粒徑 D_{50} ，基於比表面積較大而輸出入特性優良之理由，係 $20.0\mu\text{m}$ 以下；基於此效果更優良之理由，較佳為 $15.0\mu\text{m}$ 以下，更佳為 $10.0\mu\text{m}$ 以下。

【0023】粒徑 D_{50} 為累積度數分布的 50 體積 % 粒徑，係以體積基準粒子由小至大累計 50% 的粒徑。

粒徑 D_{50} 係依循 JIS Z 8825：2013，使用雷射繞射式粒度分布計來求得。此時，作為分散媒，係使用含有 3 質量 % 之界面活性劑 (Triton X-100) 的水溶液 (溶劑：離子交換水)。

【0024】

<比表面積 S_{BET} >

本發明之被覆碳質的石墨粒子之根據 BET 法所求得的比表面積 S_{BET} ，基於抑制與電解質的反應而初次充放電效率優良之理由，係 $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上；基於此效果更優良之理由，較佳為 $4.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上，更佳為 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上，再更佳為 $6.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上，特佳為 $7.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

另一方面，此比表面積 S_{BET} ，基於同樣理由，較佳為 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $13.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下，再更佳為 $12.5\text{m}^2/\text{g}$ 以下，特佳為 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

【0025】比表面積 S_{BET} 係依據 JIS Z 8830：2013 (根據氣體吸附之粉體 (固體) 的比表面積測定方法)，藉由氮氣吸附來求得。

【0026】

<細孔徑 1 ~ 4nm 的細孔比表面積 S_{Aa} >

於本發明之被覆碳質的石墨粒子中，根據BJH法所求得之細孔徑 $1\sim 4\text{nm}$ 的細孔比表面積 S_{Aa} 係由後述之改性酚醛清漆型酚樹脂所得之被膜(碳質被膜)所衍生的表面積，係 $1.85\text{m}^2/\text{g}$ 以上，較佳為 $3.00\text{m}^2/\text{g}$ 以上，更佳為 $4.00\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

另一方面，此細孔比表面積 S_{Aa} ，基於抑制與電解質的反應而初次充放電效率及循環特性優良之理由，係 $12.50\text{m}^2/\text{g}$ 以下；基於此效果更優良之理由，較佳為 $12.00\text{m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $11.00\text{m}^2/\text{g}$ 以下，再更佳為 $10.00\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

【0027】

<細孔徑 $4\sim 150\text{nm}$ 的細孔比表面積 S_{Ab} >

於本發明之被覆碳質的石墨粒子中，根據BJH法所求得之細孔徑 $4\sim 150\text{nm}$ 的細孔比表面積 S_{Ab} ，基於初次充放電效率及循環特性更優良之理由，較佳為 $0.50\text{m}^2/\text{g}$ 以上，更佳為 $1.00\text{m}^2/\text{g}$ 以上，再更佳為 $2.00\text{m}^2/\text{g}$ 以上，特佳為 $3.00\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

另一方面，此細孔比表面積 S_{Ab} ，基於同樣理由，較佳為 $15.00\text{m}^2/\text{g}$ 以下，更佳為 $13.00\text{m}^2/\text{g}$ 以下，再更佳為 $10.00\text{m}^2/\text{g}$ 以下，又更佳為 $8.00\text{m}^2/\text{g}$ 以下，特佳為 $7.00\text{m}^2/\text{g}$ 以下，最佳為 $5.00\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

【0028】

<細孔比表面積比(S_{Ab}/S_{Aa})>

於本發明之被覆碳質的石墨粒子中，細孔比表面積

SAb相對於細孔比表面積SAa的比(SAb/SAa)，基於初次充放電效率及循環特性優良之理由，係0.20以上；基於此效果更優良之理由，較佳為0.30以上，更佳為0.35以上。

另一方面，基於同樣理由，此比(SAb/SAa)為1.29以下，較佳為1.27以下，更佳為1.10以下，再更佳為1.00以下。

【0029】細孔比表面積SAa及細孔比表面積SAb係依據JIS Z 8831-2(根據氣體吸附之介孔及微孔之測定方法)及JIS Z 8831-3(根據氣體吸附之微孔之測定方法)，由氮氣吸附等溫線根據BJH法求得。由相對壓力 5×10^{-7} Pa起始測定。

【0030】

<平均晶面間距 d_{002} >

平均晶面間距 d_{002} 為晶格面之(002)面的平均晶面間距，係藉由X光繞射法求得。平均晶面間距 d_{002} 係表示碳材料之結晶性的指標之一，值愈大結晶性愈低，值愈小則結晶性愈高。

藉由將經碳化之材料加熱，可進行材料的石墨化，即結晶化。石墨化程度愈高，結晶的大小(微晶尺寸)愈大，平均晶面間距 d_{002} 則愈接近理想的石墨結晶之0.3354nm(理論值)。

於本發明之被覆碳質的石墨粒子中，基於結晶性較高之理由，平均晶面間距 d_{002} 較佳為0.3370nm以下，更佳為0.3360nm以下。

【0031】基於同樣理由，於本發明之被覆碳質的石墨粒子中， $La(110)$ 較佳為100nm以上，較佳為150nm以上。

$La(110)$ 係由110繞射線求得之a軸方向的微晶大小。

【0032】平均晶面間距 d_{002} 及 $La(110)$ 係依據JIS R 7651：2007(碳材料的晶格常數及微晶的大小測定方法)求得。

【0033】

<拉曼R值>

拉曼分光法係指由拉曼光譜解析物質的分子層次結構之手法，其中該光譜係將對物質照光時所引起的拉曼散射光分光而得。

就被覆碳質的石墨粒子，於拉曼光譜中，在 1580cm^{-1} 附近確認有源自石墨構造之G譜帶的波峰，且在 1360cm^{-1} 附近則確認有因缺陷的導入而擾亂對稱性時所出現之D譜帶的波峰。

D譜帶的峰強度 I_D 相對於G譜帶的峰強度 I_G 的比(I_D/I_G)係稱拉曼R值。

就拉曼R值，拉曼R值愈小結晶性愈高，愈大則結晶性愈低。

於本發明之被覆碳質的石墨粒子中，基於提高結晶性之理由，拉曼R值較佳為0.50以下，更佳為0.40以下，再更佳為0.25以下。

下限不特別限定，拉曼R值較佳為0.10以上，更佳為0.15以上。

拉曼R值係依據JIS K 0137：2010(拉曼分光分析通則)求得。

【0034】

<碳質被膜的含量>

碳質被膜的含量，相對於石墨粒子100質量份，較佳為0.1質量份以上，更佳為0.3質量份以上，再更佳為0.5質量份以上。

另一方面，碳質被膜的含量，相對於石墨粒子100質量份，較佳為15.0質量份以下，更佳為13.0質量份以下，再更佳為11.0質量份以下，特佳為8.0質量份以下，最佳為5.0質量份以下。

【0035】被覆碳質的石墨粒子中之碳質被膜的含量係如下求得。

首先求出碳質被膜之前驅物(例如後述之改性酚醛清漆型酚樹脂)的殘碳率。殘碳率係僅對前驅物施予與被覆碳質的石墨粒子相同之熱歷程而形成碳質被膜時殘量相對於饋入量的比例(單位：質量%)。

由求得之前驅物的殘碳率與後述之添加量，求出碳質被膜的含量。

舉例而言，設想殘碳率為「34質量%」之前驅物的添加量，相對於石墨粒子100質量份為「8.0質量份」的情形。此時，所得之被覆碳質的石墨粒子中之碳質被膜的含量，相對於石墨粒子100質量份為「2.7質量份」($=8.0 \times 0.34$)。

【 0036 】**[被覆碳質的石墨粒子之製造方法]**

本發明之被覆碳質的石墨粒子之製造方法(以下簡稱為「本發明之製造方法」)係製造上述本發明之被覆碳質的石墨粒子之方法，其中，藉由使改性酚醛清漆型酚樹脂附著於石墨粒子，而得到附著樹脂的石墨粒子，藉由將上述附著樹脂的石墨粒子，於非氧化性環境下以900～1500℃加熱，使上述改性酚醛清漆型酚樹脂碳化，而將上述石墨粒子表面的至少一部分以碳質被膜被覆，構成上述改性酚醛清漆型酚樹脂之伸芳基當中，5～95莫耳%為具有羥基的伸芳基。

【 0037 】 以下，首先說明本發明之製造方法所使用之石墨粒子及改性酚醛清漆型酚樹脂，隨後說明本發明之製造方法中的各步驟。

【 0038 】**<石墨粒子>**

於本發明之製造方法中，原料係使用石墨粒子。

石墨粒子的形狀較佳為球狀或橢圓體狀。石墨粒子的平均粒徑(D_{50})較佳為3～20 μm ，較佳為5～18 μm 。石墨粒子的比表面積(S_{BET})較佳為12 m^2/g 以下，更佳為10 m^2/g 以下。

石墨粒子可為天然石墨粒子或人造石墨粒子；而基於結晶性較高等理由，較佳為天然石墨粒子。

可使用市售品之加工成球狀或橢圓體狀的天然石墨粒

子。

亦可將球狀或橢圓體狀以外之形狀的天然石墨(例如鱗片狀石墨)加工成球狀或橢圓體狀而使用。

將鱗片狀石墨加工之方法可舉出例如在接著劑或樹脂等造粒助劑的共存下混合多個鱗片狀石墨的方法；未對多個鱗片狀石墨使用接著劑而施加機械外力的方法；併用兩者之方法等。

此等當中，較佳為施加機械外力的方法。所稱對鱗片狀石墨施加機械外力，即指將鱗片狀石墨以機械式進行粉碎及造粒，藉此，可將鱗片狀石墨進行造粒而予以球狀化。

供粉碎鱗片狀石墨之裝置可使用例如加壓捏和機、雙輥磨機等的混練機；旋轉球磨機、Counter Jet Mill(細川密克朗公司製)、Current Jet(日清工程公司製)等的粉碎裝置等。

將粉碎鱗片狀石墨而得之粉碎品(其表面有時不具有銳角的部分)進行造粒的裝置可使用例如GRANUREX(富侖產業公司製)、New-Gra Machine(清新企業公司製)、Agglomaster(細川密克朗公司製)等造粒機；Hybridization(奈良機械製作所公司製)、Mechanomics(奈良機械製作所公司製)、Mechano Fusion System(細川密克朗公司製)等壓縮剪切式加工裝置等。

【0039】

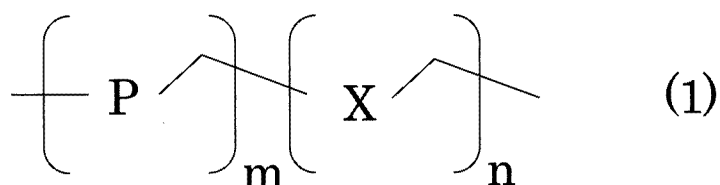
<改性酚醛清漆型酚樹脂>

本發明所使用之改性酚醛清漆型酚樹脂係其一部分骨架由不具有羥基之伸芳基取代的酚醛清漆型酚樹脂。

亦即，構成改性酚醛清漆型酚樹脂之伸芳基當中，5～95莫耳%為具有羥基的伸芳基。

【0040】本發明所使用之改性酚醛清漆型酚樹脂較佳以下述式(1)表示。

【0041】
【化2】



【0042】式(1)中，P表示具有羥基的伸芳基，X表示不具有羥基的伸芳基，m及n各自獨立表示1以上的整數；惟， $m/(m+n)$ 之值為0.05～0.95。

【0043】式(1)中的P所示之具有羥基的伸芳基可舉出例如由酚類所衍生的二價基團(即由構成酚類之芳香環中去除2個氫原子後的殘基)。

於此，酚類的具體例不特別限定，可舉出酚；鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、二甲酚、對第三丁基酚等烷基取代酚；對苯基酚等芳香族取代酚；兒茶酚、間苯二酚等二元酚； α -萘酚、 β -萘酚等萘酚等，其中較佳為酚。

【0044】式(1)中的X所示之不具有羥基的伸芳基可舉出由不具有羥基的芳香族烴所衍生的二價基團(即由構成不具有羥基的芳香族烴之芳香環中去除2個氫原子後的殘

基)。

於此，不具有羥基的芳香族烴的具體例不特別限定，可舉出苯、萘、聯苯、蒽等。此等芳香族烴亦可具有羥基以外的取代基。

取代基可舉出例如甲基、乙基等烷基；乙烯基、烯丙基等烯基；胺基；苯基等芳基等；其中，較佳為烷基，更佳為甲基。

取代基數不特別限定，較佳為1以上，更佳為2以上。上限不特別限定，可配合芳香環數等適宜選擇，例如為4以下。

當取代基數為2以上時，多個取代基可全部相同或各自相異。

【0045】式(1)中的P與X可經由伸甲基交互地鍵結，亦可隨機地鍵結。

【0046】式(1)中的m及n所示之1以上的整數不特別限定，例如可配合式(1)表示之改性酚醛清漆型酚樹脂的重量平均分子量(Mw)等適宜選擇。

【0047】

《未改性率》

惟，使 $m/(m+n)$ 之值滿足 $0.05 \sim 0.95$ 。

以下，亦將「 $m/(m+n)$ 之值」稱為未改性率。基於容易獲得本發明之被覆碳質的石墨粒子之理由，未改性率較佳為 $0.20 \sim 0.90$ ，更佳為 $0.40 \sim 0.90$ ，再更佳為 $0.40 \sim 0.85$ ，特佳為 $0.60 \sim 0.80$ 。

【0048】也可將未改性率不同的樹脂彼此混合，而得到未改性率滿足上述範圍的樹脂。又，亦可將式(1)中的 m 為0的樹脂與式(1)中的 n 為0的樹脂混合，而得到未改性率滿足上述範圍的樹脂。

【0049】未改性率係依據JIS K 0070(1992)藉由中和滴定法求出羥值，並利用 ^{13}C NMR之NNE法，由各官能基的比率，以式(1)為模型結構算出 m 及 n 而求得。

【0050】

《重量平均分子量》

改性酚醛清漆型酚樹脂的重量平均分子量(聚苯乙烯換算)，基於容易獲得本發明之被覆碳質的石墨粒子之理由，較佳為500～100000，更佳為600～100000，再更佳為700～80000，又更佳為100～50000。

重量平均分子量係依以下條件，利用GPC(凝膠滲透層析)進行測定來求得。

【0051】

(測定條件)

- ・裝置本體：TOSOH公司製「HLC-8220」
- ・檢測器：設定於波長280nm之TOSOH公司製「UV-8220」
- ・分析用管柱：分別使用TOSOH公司製「TSK-GELSuperHZ2000」、「TSK-GELSuperHZ3000」、「TSK-GELSuperHBM-M」
- ・溶出溶劑：四氫呋喃

• 管柱溫度：40℃

【0052】

《二甲苯改性酚醛清漆型酚樹脂》

式(1)表示之改性酚醛清漆型酚樹脂，基於容易獲得本發明之被覆碳質的石墨粒子之理由，可適宜舉出二甲苯改性酚醛清漆型酚樹脂。此時，式(1)中的P表示經基伸苯基，X表示二甲基伸苯基。

二甲苯改性酚醛清漆型酚樹脂係例如使酚類與二甲苯或二甲苯改性化合物反應而得。

二甲苯可為鄰二甲苯、間二甲苯及對二甲苯任一種。

二甲苯改性化合物可為鄰二甲苯改性化合物、間二甲苯改性化合物及對二甲苯改性化合物任一種。二甲苯改性化合物不特別限定，可舉出例如多個二甲苯藉由伸甲基及/或醚鍵以直鏈狀交聯而成的化合物；市售品可例示Fudow公司製二甲苯改性化合物(商品名：NIKANOL(註冊商標))。

【0053】

《其他實例》

式(1)表示之改性酚醛清漆型酚樹脂的其他實例可舉出酚芳烷基樹脂、聯苯芳烷基樹脂等。

酚芳烷基樹脂的具體例可舉出使酚類與對苯二甲二醇二甲醚在酸性觸媒下反應而得之樹脂。此酸性觸媒可舉出例如硫酸二乙酯。

酚芳烷基樹脂的其他具體例可舉出使酚類與二乙烯基

苯在酸性觸媒下反應而得之樹脂。此酸性觸媒可舉出例如對甲苯磺酸。

聯苯芳烷基樹脂的具體例可舉出使酚類與雙(甲氧甲基)聯苯在酸性觸媒下反應而得之樹脂。此酸性觸媒可舉出例如硫酸二乙酯。

【0054】

<附著樹脂的石墨粒子的調製>

於本發明之製造方法中，首先，係使改性酚醛清漆型酚樹脂附著於石墨粒子。藉此，即得到石墨粒子表面附著有改性酚醛清漆型酚樹脂之附著樹脂的石墨粒子。

【0055】

《混合》

使改性酚醛清漆型酚樹脂附著於石墨粒子之方法可舉出例如將石墨粒子與改性酚醛清漆型酚樹脂混合的方法。

混合之方法不特別限定，可舉出例如將石墨粒子與粉末狀或經加熱熔融而呈液狀的改性酚醛清漆型酚樹脂，利用混練機等予以混合的方法。此時，亦可使用分散媒中分散有石墨粒子的分散液。混練機可使用例如加壓捏和機、雙輥磨機等。

【0056】改性酚醛清漆型酚樹脂，為使其更容易廣布於石墨粒子表面，較佳為粉末狀。粉末狀之改性酚醛清漆型酚樹脂的平均粒徑(D_{50})不特別限定，例如為 $1\sim 50\mu\text{m}$ 。

【0057】

《添加量》

其係隨改性酚醛清漆型酚樹脂的殘碳率而異；而改性酚醛清漆型酚樹脂的添加量可合宜舉出例如以下所示之添加量。

亦即，改性酚醛清漆型酚樹脂的添加量，相對於石墨粒子100質量份，較佳為0.1質量份以上，更佳為0.2質量份以上，再更佳為0.5質量份以上。此時，藉由充分被覆石墨粒子的邊緣面，使初次充放電效率更優良。

另一方面，改性酚醛清漆型酚樹脂的添加量，相對於石墨粒子100質量份，較佳為30.0質量份以下，更佳為15.0質量份以下，再更佳為10.0質量份以下，特佳為5.0質量份以下。此時，可抑制因被覆而阻礙鋰進出石墨粒子的情形，輸出入特性優良。

【0058】

<附著樹脂的石墨粒子的加熱>

其次，將附著樹脂的石墨粒子，於非氧化性環境下以900～1500℃加熱。藉此，使改性酚醛清漆型酚樹脂碳化而形成碳質(碳質被膜)。如此，即得到石墨粒子表面的至少一部分由碳質被膜被覆之被覆碳質的石墨粒子。

【0059】就加熱溫度，基於抑制碳質被膜的不可逆容量增大而使初次充放電效率優良之理由，係900℃以上；基於此效果更優良之理由，較佳為950℃以上，更佳為1000℃以上。

另一方面，就加熱溫度，基於抑制碳質被膜的結晶性提升而使輸出入特性優良之理由，係1500℃以下；基於此

效果更優良之理由，較佳為1300℃以下，更佳為1200℃以下。

【0060】加熱時間較佳為1小時以上，更佳為2小時以上。加熱時間的上限不特別限定，例如為30小時。

【0061】加熱時的環境為非氧化性環境。這是因為，在氧化性環境下，碳質被膜會燃燒而消失之故。非氧化性環境可舉出例如氮氣環境、氫氣環境、氬氣環境、真空環境等。亦可配置自身可氧化之焦炭末等來降低環境的氧氣濃度，而實質上形成非氧化性環境。

【0062】以下，有將本發明之被覆碳質的石墨粒子稱為「本發明之負極材料」。

【0063】

[鋰離子二次電池用負極(負極)]

本發明之鋰離子二次電池用負極係含有本發明之負極材料。茲將鋰離子二次電池用負極簡稱為「負極」。

【0064】本發明之負極係依循一般的負極來製作。

於負極的製作時，較佳使用對本發明之負極材料添加黏合劑而預先調製的負極混合劑。負極混合劑中亦可含有本發明之負極材料以外的活性物質或導電材料。

作為黏合劑，較佳為對電解質顯示化學及電化學穩定性者，可使用例如聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯等氟系樹脂；聚乙烯、聚乙烯醇、苯乙烯丁二烯橡膠等樹脂；羧甲基纖維素等，此等亦可併用2種以上。

黏合劑通常係以負極混合劑總量中1～20質量%左右

的比例使用。

【0065】更具體而言，係首先任意將本發明之負極材料藉由分級等調整成期望的粒度。其後，將本發明之負極材料與黏合劑混合，使所得之混合物分散於溶劑中，而調製糊狀之負極混合劑。溶劑可舉出水、異丙醇、N-甲基吡咯啉酮、二甲基甲醯胺等。混合或分散可使用週知之攪拌機、混合機、混練機、捏和機等。

【0066】將調製之糊料塗佈於集電體的單面或兩面並加以乾燥。塗佈量較佳為 $3 \sim 15 \text{ mg/cm}^2$ ，更佳為 $5 \sim 15 \text{ mg/cm}^2$ 。如此，即得到均勻且強固地密合於集電體的負極混合劑層(負極)。負極混合劑層的厚度較佳為 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ ，更佳為 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

形成負極混合劑層後，藉由進行壓模加壓等的壓接，可進一步提高負極混合劑層(負極)與集電體的密合強度。

集電體的形狀不特別限定，係例如箔狀、網眼狀、多孔金屬等的網狀等。集電體的材質較佳為銅、不鏽鋼、鎳等。集電體的厚度，若為箔狀時較佳為 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 左右。

【0067】

<塗敷電極密度>

於本發明之負極中，塗敷電極密度較佳為 1.10 g/cm^3 以上，更佳為 1.20 g/cm^3 以上；另外，較佳為 2.00 g/cm^3 以下，更佳為 1.90 g/cm^3 以下。

負極的塗敷電極密度係如下求得。

測定衝切成既定面積之負極的質量(使用電子天平)及

厚度(使用測微計)。其次，測定衝切成相同面積之10片集電體的質量，以其平均值作為集電體的質量。進而，由集電體的金屬密度，求出集電體的厚度。爾後，由下述式，求出負極的塗敷電極密度。

負極的塗敷電極密度=(負極的質量-集電體的質量)/(負極的厚度-集電體的厚度) $\times$ (衝切面積)

【0068】

[鋰離子二次電池]

本發明之鋰離子二次電池係具有本發明之負極，且進而具有正極及非水電解質等。本發明之鋰離子二次電池係例如依序層合負極、非水電解質及正極，並收納於外裝材內而構成。

本發明之鋰離子二次電池的型式，可依據用途、搭載設備、所要求之充放電電容等，由圓筒型、方型、硬幣型、鈕扣型等當中任意選擇。

【0069】

<正極>

正極的材料(正極活性物質)較佳選擇可吸留/脫除足量的鋰者。正極活性物質，除鋰之外，尚可舉出例如含鋰過渡金屬氧化物、過渡金屬硫族化物、釩氧化物及其鋰化合物等含鋰化合物；通式 $M_xMo_6S_{8-y}$ (式中，M為至少一種過渡金屬元素，X為 $0 \leq X \leq 4$ ，Y為 $0 \leq Y \leq 1$ 之範圍的數值)表示之謝夫爾相化合物；活性碳；活性碳纖維等。釩氧化物係以 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 V_2O_4 、 V_3O_8 表示。

【0070】含鋰過渡金屬氧化物係鋰與過渡金屬之複合氧化物，亦可為鋰與2種以上之過渡金屬固溶而成者。複合氧化物可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

含鋰過渡金屬氧化物，具體而言，係以 $\text{LiM}^1_{1-X}\text{M}^2_X\text{O}_2$ (式中， M^1 、 M^2 為至少一種過渡金屬元素， X 為 $0 \leq X \leq 1$ 之範圍的數值)，或 $\text{LiM}^1_{1-Y}\text{M}^2_Y\text{O}_4$ (式中， M^1 、 M^2 為至少一種過渡金屬元素， Y 為 $0 \leq Y \leq 1$ 之範圍的數值)表示。

M^1 、 M^2 表示之過渡金屬元素為Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In、Sn等，較佳者為Co、Fe、Mn、Ti、Cr、V、Al等。較佳具體例係 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 等。

含鋰過渡金屬氧化物能以例如鋰、過渡金屬之氧化物、氫氧化物、鹽類等為起始原料，並配合期望之金屬氧化物的組成將此等起始原料混合，於氧氣環境下以 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ 之溫度進行燒成而得。

【0071】正極活性物質可單獨使用或併用2種以上的上述化合物。例如，可於正極中添加碳酸鋰等碳鹽。形成正極時，可適宜使用向來週知之導電劑或黏結劑等的各種添加劑。

【0072】正極係例如將由正極活性物質、黏合劑與用來對正極賦予導電性之導電劑所構成的正極混合劑塗佈於集電體的兩面，形成正極混合劑層而製成。

黏合劑可使用使用於負極之製作的黏合劑。

導電劑可使用石墨化物、碳黑等週知之導電劑。

集電體的形狀不特別限定，可舉出箔狀或網狀等。集電體的材質為鋁、不鏽鋼、鎳等。集電體的厚度較佳為 $10 \sim 40 \mu\text{m}$ 。

正極亦與負極相同，亦可將糊狀之正極混合劑塗佈於集電體並加以乾燥後，進行壓模加壓等的壓接。

【0073】

<非水電解質>

非水電解質可為液態非水電解質(非水電解質液)，亦可為固態電解質或凝膠電解質等的高分子電解質。

【0074】非水電解質可使用一般使用於非水電解質液的電解質鹽、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}((\text{CF}_3)_2\text{CHOSO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}[\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}]_4$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 等的鋰鹽。由氧化穩定性而言，較佳為 LiPF_6 、 LiBF_4 。

非水電解質液中的電解質鹽的濃度較佳為 $0.1 \sim 5.0$ 莫耳/L，更佳為 $0.5 \sim 3.0$ 莫耳/L。

【0075】供調製非水電解質液的溶劑可舉出例如碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等碳酸酯；1,1-或1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、 γ -丁內酯、1,3-二氧雜環戊烷、4-甲基-1,3-二氧雜環戊烷、苯甲醚、二乙醚等醚；環丁砜、甲基環丁砜等硫醚；乙腈、氯腈、丙腈等腈；硼酸三甲

酯、矽酸四甲酯、硝基甲烷、二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啉酮、乙酸乙酯、原甲酸三甲酯、硝基苯、苯甲醯氯、苯甲醯溴、四氫噻吩、二甲基亞砷、3-甲基-2-噁唑酮、乙二醇、二甲基硫醚等非質子性有機溶劑等。

【0076】當非水電解質為固態電解質或凝膠電解質等高分子電解質時，作為基質，較佳使用以塑化劑(非水電解質液)進行凝膠化而成的高分子。

構成基質之高分子可適宜使用聚環氧乙烷、其交聯物等醚系高分子化合物；聚(甲基)丙烯酸酯系高分子化合物；聚偏二氟乙烯、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物等氟系高分子化合物等。

塑化劑之非水電解質液中的電解質鹽的濃度較佳為0.1～5.0莫耳/L，更佳為0.5～2.0莫耳/L。

於高分子電解質中，塑化劑的比例較佳為10～90質量%，更佳為30～80質量%。

【0077】

<隔離膜>

於本發明之鋰離子二次電池中，亦可使用隔離膜。

隔離膜其材質不特別限定，可使用例如織布、不織布、合成樹脂製微多孔膜等。此等當中，較佳為合成樹脂製微多孔膜；其中，由厚度、膜強度、膜電阻方面而言更佳為聚烯烴系微多孔膜。聚烯烴系微多孔膜宜舉出聚乙烯製微多孔膜、聚丙烯製微多孔膜、此等複合而成的微多孔膜等。

[實施例]

【0078】以下舉出實施例具體地說明本發明。惟，本發明非限定於以下所說明之實施例。

【0079】

<實施例1>

《被覆碳質的石墨粒子的調製》

對球狀天然石墨粒子(粒徑 D_{50} : $10\mu\text{m}$)100質量份添加使用打擊式粉碎機粉碎成粉末狀的二甲苯改性酚醛清漆型酚樹脂A(Sumitomo Bakelite公司製、粒徑 D_{50} : $34\mu\text{m}$ 、未改性率: 0.72、重量平均分子量: 19800、殘碳率: 34質量%)8.0質量份，使用滾筒型混合機，以 25°C 予以混合15分鐘，而得到附著樹脂的石墨粒子。

將所得之附著樹脂的石墨粒子置入石墨製有蓋容器中，使用管狀爐，在氮氣 $2\text{L}/\text{min}$ 流通下(非氧化性環境中)以 1200°C 加熱3小時，而得到被覆碳質的石墨粒子。

根據上述方法求出所得之被覆碳質的石墨粒子的各物性。將結果示於下述表1。

【0080】

《負極的製作》

將被覆碳質的石墨粒子(負極材料)98質量份、羧甲基纖維素(黏合劑)1質量份及苯乙烯丁二烯橡膠(黏合劑)1質量份加入水中並加以攪拌，而調製成負極混合劑糊料。

將調製之負極混合劑糊料以均勻的厚度塗佈於銅箔

上，進而於真空中以 90°C 加以乾燥，而形成負極混合劑層。其次，對此負極混合劑層藉由手動加壓機以 120MPa 的壓力加壓。其後，將銅箔及負極混合劑層衝切成直徑 15.5mm 的圓形。如此，即製成密合於由銅箔所構成之集電體的負極(塗敷電極密度： $1.50\text{g}/\text{cm}^3$)。

【0081】

《正極的製作》

將鋰金屬箔按壓於鎳網上，並衝切成直徑 15.5mm 的圓形。藉此，即製成由鋰金屬箔所成之正極，該鋰金屬箔係密合於由鎳網所構成的集電體。

【0082】

《評定電池的製作》

作為評定電池，係製作圖1所示鈕扣型二次電池。

圖1為表示鈕扣型二次電池的剖面圖。圖1所示鈕扣型二次電池，其中外罩1與外裝罐3的周緣部係經由絕緣墊片6鉚接，而形成密閉構造。於密閉構造的內部，從外裝罐3的內面向外罩1的內面，依序層合有集電體7a、正極4、隔離膜5、負極2及集電體7b。

【0083】圖1所示鈕扣型二次電池係如下製作。

首先，使 LiPF_6 以達 1mol/L 的濃度溶解於碳酸仲乙酯(33體積%)與碳酸甲乙酯(67體積%)的混合溶劑中，調製成非水電解質液。使所得之非水電解質液含浸於聚丙稀多孔質體(厚度： $20\mu\text{m}$)中，而製成含浸有非水電解質液的隔離膜5。

其次，將製成之隔離膜5夾持於負極2與正極4之間而積層；該負極2係密合於由銅箔所構成的集電體7b，該正極4則密合於由鎳網所構成的集電體7a。其後，將集電體7b及負極2收納於外罩1的內部，將集電體7a及正極4收納於外裝罐3的內部，並接合外罩1與外裝罐3。進而，使絕緣墊片6夾在外罩1與外裝罐3的周緣部之間，予以鉚接而密閉。如此，即製成鈕扣型二次電池。

【0084】使用製成之鈕扣型二次電池(評定電池)，根據以下所說明之充放電試驗來評定電池特性。將結果示於下述表1。

於以下充放電試驗中，係以將鋰離子吸留於負極材料的過程作為充電，以鋰離子由負極材料脫離的過程作為放電。

【0085】

《充放電試驗：初次放電電容、初次充放電損失及初次充放電效率》

首先，以0.9mA的電流值進行定電流充電至電路電壓達0mV。在電路電壓達0mV的時間點切換成定電壓充電，持續充電至電流值達20 μ A。由此期間的通電量，求出充電電容(亦稱「初次充電電容」)(單位：mAh)。其後，停止120分鐘。其次，以0.9mA的電流值，進行定電流放電至電路電壓達1.5V。由此期間的通電量，求出放電電容(亦稱「初次放電電容」)(單位：mAh)。以此為第1循環。

基於下述式，求出初次充放電損失(單位：mAh/g)及

初次充放電效率(單位：%)。

初次充放電損失=初次充電電容-初次放電電容

初次充放電效率=(初次放電電容/初次充電電容) $\times$ 100

【0086】

《充放電試驗：循環特性》

首先，除使用由LiCoO₂(93質量%)、導電劑(4質量%)及黏合劑(3質量%)所構成的正極以外，係以與上述同樣的方式製作鈕扣型二次電池。導電劑係使用鱗片狀石墨粒子，黏合劑則使用苯乙烯丁二烯橡膠。

使用製成之鈕扣型二次電池，根據以下所說明之充放電試驗來評定循環特性。

【0087】以1C的電流值進行定電流充電至電路電壓達1mV後，切換成定電壓充電，持續充電至電流值達20 μ A。由此期間的通電量，求出充電電容(單位：mAh)。其後，停止10分鐘。其次，以2C的電流值進行定電流放電至電路電壓達1.5V。由此期間的通電量，求出放電電容(單位：mAh)。重複此充放電100次，由所得之放電電容，基於下式求出循環特性(單位：%)。

循環特性=100 $\times$ (第100循環的放電電容/第1循環的放電電容)

【0088】

<實施例2>

除將相對於球狀天然石墨粒子100質量份之二甲苯改性酚醛清漆型酚樹脂A的添加量變更為5.0質量份以外，係

以與實施例1同樣的方式調製被覆碳質的石墨粒子並加以評定。將結果示於下述表1。

【0089】

<實施例3>

除將相對於球狀天然石墨粒子100質量份之二甲苯改性酚醛清漆型酚樹脂A的添加量變更為1.5質量份以外，係以與實施例1同樣的方式調製被覆碳質的石墨粒子並加以評定。將結果示於下述表1。

【0090】

<實施例4>

除球狀天然石墨粒子的粒徑 D_{50} 採用 $8\mu\text{m}$ ，且將相對於球狀天然石墨粒子100質量份之二甲苯改性酚醛清漆型酚樹脂A的添加量變更為8.5質量份以外，係以與實施例1同樣的方式調製被覆碳質的石墨粒子並加以評定。將結果示於下述表1。

【0091】

<實施例5>

除球狀天然石墨粒子的粒徑 D_{50} 採用 $8\mu\text{m}$ ，且將相對於球狀天然石墨粒子100質量份之二甲苯改性酚醛清漆型酚樹脂A的添加量變更為10.5質量份以外，係以與實施例1同樣的方式調製被覆碳質的石墨粒子並加以評定。將結果示於下述表1。

【0092】

<實施例6>

對球狀天然石墨粒子(粒徑 D_{50} : $8\mu\text{m}$)100質量份添加使用打擊式粉碎機粉碎成粉末狀的二甲苯改性酚醛清漆型酚樹脂 B(Sumitomo Bakelite公司製、粒徑 D_{50} : $28\mu\text{m}$ 、未改性率 : 0.85、重量平均分子量 : 1646、殘碳率 : 38質量%)7.6質量份，使用滾筒型混合機，以 25°C 予以混合15分鐘，而得到附著樹脂的石墨粒子。

其後，以與實施例1同樣的方式調製被覆碳質的石墨粒子並加以評定。將結果示於下述表1。

【0093】

<實施例7>

對球狀天然石墨粒子(粒徑 D_{50} : $8\mu\text{m}$)100質量份添加使用打擊式粉碎機粉碎成粉末狀的二甲苯改性酚醛清漆型酚樹脂 C(Sumitomo Bakelite公司製、粒徑 D_{50} : $30\mu\text{m}$ 、未改性率 : 0.48、重量平均分子量 : 635、殘碳率 : 23質量%)12.6質量份，使用滾筒型混合機，以 25°C 予以混合15分鐘，而得到附著樹脂的石墨粒子。

其後，以與實施例1同樣的方式調製被覆碳質的石墨粒子並加以評定。將結果示於下述表1。

【0094】

<實施例8>

除球狀天然石墨粒子的粒徑 D_{50} 採用 $15\mu\text{m}$ ，且將相對於球狀天然石墨粒子100質量份之二甲苯改性酚醛清漆型酚樹脂 A的添加量變更為10.5質量份以外，係以與實施例1同樣的方式調製被覆碳質的石墨粒子並加以評定。將結果

示於下述表1。

【0095】

<實施例9>

對球狀天然石墨粒子(粒徑 D_{50} : $8\mu\text{m}$)100質量份添加使用打擊式粉碎機粉碎成粉末狀的二甲苯改性酚醛清漆型酚樹脂D(Sumitomo Bakelite公司製、粒徑 D_{50} : $30\mu\text{m}$ 、未改性率 : 0.72、重量平均分子量 : 2610、殘碳率 : 29質量%)10質量份，使用滾筒型混合機，以 25°C 予以混合15分鐘，而得到附著樹脂的石墨粒子。

其後，以與實施例1同樣的方式調製被覆碳質的石墨粒子並加以評定。將結果示於下述表1。

【0096】

<實施例10>

對球狀天然石墨粒子(粒徑 D_{50} : $8\mu\text{m}$)100質量份添加使用打擊式粉碎機粉碎成粉末狀的二甲苯改性酚醛清漆型酚樹脂E(Sumitomo Bakelite公司製、粒徑 D_{50} : $30\mu\text{m}$ 、未改性率 : 0.72、重量平均分子量 : 99734、殘碳率 : 35質量%)8.3質量份，使用滾筒型混合機，以 25°C 予以混合15分鐘，而得到附著樹脂的石墨粒子。

其後，以與實施例1同樣的方式調製被覆碳質的石墨粒子並加以評定。將結果示於下述表1。

【0097】

<比較例1>

對球狀天然石墨粒子(粒徑 D_{50} : $15\mu\text{m}$)100質量份添加

使用打擊式粉碎機粉碎成粉末狀的未改性酚醛清漆型酚樹脂 F(Sumitomo Bakelite公司製、粒徑 D_{50} : $33\mu\text{m}$ 、未改性率 : 1.00、重量平均分子量 : 13100、殘碳率 : 48質量%) 6.3質量份，使用滾筒型混合機，以 25°C 予以混合 15 分鐘，而得到附著樹脂的石墨粒子。

其後，以與實施例 1 同樣的方式調製被覆碳質的石墨粒子並加以評定。將結果示於下述表 2。

【0098】

<比較例 2>

除將相對於球狀天然石墨粒子 100 質量份之未改性酚醛清漆型酚樹脂 F 的添加量變更為 10.4 質量份以外，係以與比較例 1 同樣的方式調製被覆碳質的石墨粒子並加以評定。將結果示於下述表 2。

【0099】

<比較例 3>

除球狀天然石墨粒子的粒徑 D_{50} 採用 $8\mu\text{m}$ ，且將相對於球狀天然石墨粒子 100 質量份之未改性酚醛清漆型酚樹脂 F 的添加量變更為 10.4 質量份以外，係以與比較例 1 同樣的方式調製被覆碳質的石墨粒子並加以評定。將結果示於下述表 2。

【0100】

<比較例 4>

對球狀天然石墨粒子(粒徑 D_{50} : $15\mu\text{m}$)100 質量份添加甲階酚醛型酚樹脂 G(Sumitomo Bakelite公司製、重量平均

分子量：945、殘碳率：36質量%)8.3質量份，使用雙軸式捏和機，以25℃予以混合30分鐘，而得到附著樹脂的石墨粒子。

其後，以與實施例1同樣的方式調製被覆碳質的石墨粒子並加以評定。將結果示於下述表2。

【0101】

<比較例5>

對球狀天然石墨粒子(粒徑 D_{50} ：8 μm)100質量份添加煤炭系高軟化點瀝青H(JFE Chemical製，殘碳率：70質量%)3.0質量份，使用滾筒型混合機，以25℃予以混合15分鐘，而得到附著樹脂的石墨粒子。

其後，以與實施例1同樣的方式調製被覆碳質的石墨粒子並加以評定。將結果示於下述表2。

【0102】

<比較例6>

對球狀天然石墨粒子(粒徑 D_{50} ：10 μm)100質量份添加煤炭系高軟化點瀝青H(JFE Chemical製，殘碳率：70質量%)7.0質量份，使用滾筒型混合機，以25℃予以混合15分鐘，而得到附著樹脂的石墨粒子。

其後，以與實施例1同樣的方式調製被覆碳質的石墨粒子並加以評定。將結果示於下述表2。

【0103】

表 1

石墨 粒子	酚樹脂						被覆碳質的石墨粒子										電池特性				
	D ₅₀ [μm]	種類	D ₅₀ [μm]	未改 性率	重量 平均 分子量	添加量 [質量份]	碳被膜 含量 [質量份]	D ₅₀ [μm]	S _{BET} [m ² /g]	S _{Aa} [m ² /g]	S _{Ab} [m ² /g]	S _{Ab} / S _{Aa}	d ₀₀₂ [nm]	La (110) [nm]	拉曼 R值	塗敷 電極 密度 [g/cm ³]	初次 放電 電容 [mAh/g]	初次 充放 電損失 [mAh/g]	初次 充放 電效率 [%]	循環 特性 [%]	
實施例 1	10	二甲苯改性 酚醛清漆型 酚樹脂A	34	0.72	19800	8.0	2.7	12.3	8.9	7.77	3.05	0.39	0.3354	492	0.19	0.19	1.50	360	24	93.7	92.0
實施例 2	10	二甲苯改性 酚醛清漆型 酚樹脂A	34	0.72	19800	5.0	1.7	11.9	7.4	5.42	3.63	0.67	0.3356	678	0.19	0.19	1.50	362	25	93.6	91.1
實施例 3	10	二甲苯改性 酚醛清漆型 酚樹脂A	34	0.72	19800	1.5	0.5	12.0	7.0	4.72	4.54	0.96	0.3356	534	0.19	0.19	1.50	363	27	93.1	90.0
實施例 4	8	二甲苯改性 酚醛清漆型 酚樹脂A	34	0.72	19800	8.5	2.9	9.2	8.2	6.90	4.37	0.63	0.3357	245	0.24	0.24	1.50	362	28	92.7	92.0
實施例 5	8	二甲苯改性 酚醛清漆型 酚樹脂A	34	0.72	19800	10.5	3.6	9.9	9.1	9.16	4.00	0.44	0.3357	479	0.24	0.24	1.50	359	30	92.4	92.5
實施例 6	8	二甲苯改性 酚醛清漆型 酚樹脂B	28	0.85	1646	7.6	2.9	8.0	12.1	11.9	2.80	0.24	0.3356	389	0.25	0.25	1.50	361	31	92.0	91.3
實施例 7	8	二甲苯改性 酚醛清漆型 酚樹脂C	30	0.48	635	12.6	2.9	7.8	4.4	3.70	4.70	1.27	0.3356	214	0.26	0.26	1.50	364	34	92.3	92.0
實施例 8	15	二甲苯改性 酚醛清漆型 酚樹脂A	34	0.72	19800	10.5	3.6	15.9	5.8	5.93	1.82	0.31	0.3357	769	0.25	0.25	1.50	359	25	93.5	93.5
實施例 9	8	二甲苯改性 酚醛清漆型 酚樹脂D	30	0.72	2610	10	2.9	8.0	6.7	5.7	2.32	0.40	0.3356	639	0.25	0.25	1.50	363	32	91.9	92.1
實施例 10	8	二甲苯改性 酚醛清漆型 酚樹脂E	30	0.72	99734	8.3	2.9	9.1	7.8	5.97	4.12	0.69	0.3355	185	0.23	0.23	1.50	365	34	92.1	91.9

【 0104】

表 2

石墨 粒子		酚樹脂或瀝青					被覆碳質的石墨粒子										電池特性				
	D ₅₀ [μm]	種類	D ₅₀ [μm]	未改 性率	重量 平均 分子量	添加量 [質量份]	碳被膜 含量 [質量份]	D ₅₀ [μm]	S _{BET} [m ² /g]	S _{Aa} [m ² /g]	S _{Ab} [m ² /g]	S _{Ab} / S _{Aa}	d ₀₀₂ [nm]	La (110) [nm]	拉曼 R 值	塗敷 電極 密度 [g/cm ³]	初次 放電 電容 [mAh/g]	初次 充放 電損失 [mAh/g]	初次 充放 電效率 [%]	循環 特性 [%]	
比較例 1	15	未改性酚 醛清漆型 酚樹脂F	33	1.00	13100	6.3	3.0	16.6	15.8	16.0	4.20	0.26	0.3357	250	0.18	1.50	363	35	91.3	88.0	
比較例 2	15	未改性酚 醛清漆型 酚樹脂F	33	1.00	13100	10.4	5.0	17.3	35.5	39.6	1.00	0.03	0.3358	280	0.22	1.50	358	53	87.1	89.2	
比較例 3	8	未改性酚 醛清漆型 酚樹脂F	33	1.00	13100	10.4	5.0	9.4	13.4	13.0	3.90	0.30	0.3357	428	0.20	1.50	360	37	90.7	86.5	
比較例 4	15	甲階酚醛型 酚樹脂G	-	1.00	945	8.3	3.0	15.8	18.9	16.0	3.10	0.19	0.3357	330	0.18	1.50	363	38	90.6	85.6	
比較例 5	8	煤炭系 瀝青H	30	-	-	3.0	2.1	10.0	6.3	4.2	6.00	1.42	0.3358	205	0.30	1.50	365	39	90.3	87.0	
比較例 6	10	煤炭系 瀝青H	30	-	-	7.0	4.9	12.5	4.3	2.7	3.77	1.40	0.3357	256	0.30	1.50	360	36	90.9	89.0	

【 0105 】

<評定結果彙整>

如上述表1～表2所示，使用二甲苯改性酚醛清漆型酚樹脂之實施例1～10，與未使用該樹脂之比較例1～6相比，電池特性較優良。

具體而言，實施例1～10，比起比較例1～6，初次充放電損失較小，初次充放電效率之值較大而良好，且循環特性之值較大而良好。

【符號說明】

【0106】

1:外罩

2:負極

3:外裝罐

4:正極

5:隔離膜

6:絕緣墊片

7a:集電體

7b:集電體

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種被覆碳質的石墨粒子，其係具備石墨粒子，與被覆前述石墨粒子表面的至少一部分之碳質被膜，

其粒徑 D_{50} 為 $3.0 \sim 20.0 \mu\text{m}$ ，

根據 BET 法所求得之比表面積為 $4.0 \sim 15.0 \text{m}^2/\text{g}$ ，

根據 BJH 法所求得之細孔徑 $1 \sim 4 \text{nm}$ 的細孔比表面積 S_{Aa} 為 $1.85 \sim 12.50 \text{m}^2/\text{g}$ ，

根據 BJH 法所求得之細孔徑 $4 \sim 150 \text{nm}$ 的細孔比表面積 S_{Ab} 相對於前述細孔比表面積 S_{Aa} 的比 ($S_{\text{Ab}}/S_{\text{Aa}}$) 為 $0.20 \sim 1.29$ 。

【請求項2】如請求項1之被覆碳質的石墨粒子，其中前述碳質被膜的含量，相對於前述石墨粒子100質量份，為 $0.1 \sim 15.0$ 質量份。

【請求項3】如請求項1或2之被覆碳質的石墨粒子，其係平均晶面間距 d_{002} 為 0.3370nm 以下，且拉曼 R 值為 0.50 以下。

【請求項4】如請求項1或2之被覆碳質的石墨粒子，其係鋰離子二次電池之負極材料。

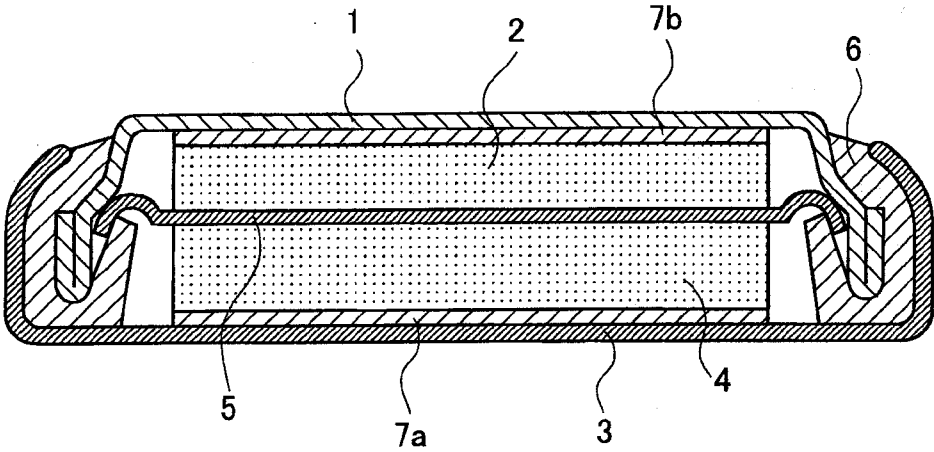
【請求項5】如請求項3之被覆碳質的石墨粒子，其係鋰離子二次電池之負極材料。

【請求項6】一種鋰離子二次電池用負極，其係含有如請求項1～3中任一項之被覆碳質的石墨粒子。

【請求項7】一種鋰離子二次電池，其係具有如請求

項 6 之 負 極 。

【發明圖式】



【圖 1】