



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I664773 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：104122840

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 15 日

(51)Int. Cl. : **H01M4/133 (2010.01)****H01M10/052 (2010.01)****H01G11/32 (2013.01)**

(30)優先權：2014/07/15 日本

2014-144790

(71)申請人：日商東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72)發明人：三原崇晃 MIHARA, TAKA AKI (JP)；田中健太郎 TANAKA, KENTARO (JP)；竹
內康作 TAKEUCHI, KOSAKU (JP)；堀口智之 HORIGUCHI, TOMOYUKI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

(56)參考文獻：

CN 103097287A

CN 103459312A

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 39 頁

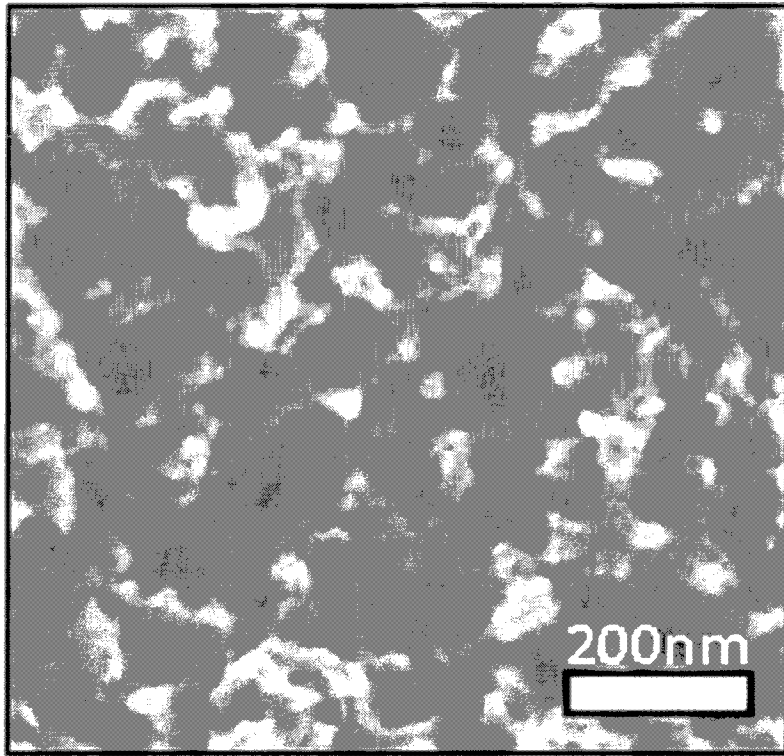
(54)名稱

電極材料、鋰離子電池及鋰離子電容器

(57)摘要

本發明提供一種藉由具有基於碳骨架及空隙的共連續多孔結構且賦予大的表面積而導電性、導熱性等優異的電極材料。本發明是一種電極材料，其包含多孔質碳材料，所述多孔質碳材料具有碳骨架與空隙分別形成連續結構的共連續結構部分，並且利用 BET 法所計測的比表面積為 $1\text{m}^2/\text{g}\sim 4500\text{m}^2/\text{g}$ 且利用 BJH 法所計測的孔隙容積為 $0.01\text{cm}^3/\text{g}\sim 2.0\text{cm}^3/\text{g}$ 。

指定代表圖：



【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】電極材料、鋰離子電池及鋰離子電容器

【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種鋰離子電池或鋰離子電容器（capacitor）等中所使用的電極材料。

【先前技術】

【0002】近年來，自著眼於可再生能源（energy）的蓄電系統的觀點、或者個人電腦（personal computer）或照相機（camera）、行動機器等的發展的觀點考慮，電池電壓高且具有高能量密度的鋰離子電池或鋰離子電容器等備受關注，業界積極地進行研究開發。作為該些負極活性物質，自可吸藏·釋出鋰且不易析出樹枝狀結晶（dendrite）狀鋰而安全性高、顯示相對高容量且顯示良好的循環特性等理由考慮，通常使用碳材料。

【0003】並且，為了應對近年來的負極的進一步高容量化的要求，業界進行了各種研究，例如為了藉由增加電解質與負極活性物質的接觸面積降低電池內部電阻而增大充放電容量且實現高速率（rate）特性，提出有增大了與電解質接觸的面積的多孔質碳材料（專利文獻 1）。

【0004】另一方面，為了達成鋰二次電池的高容量化，提出有使用 Si、Sn、Al 等單質金屬或合金及其氧化物的方法。例如，若為包含石墨的負極材料則理論容量 372 mAh/g 為界限，相對於此，Si、Sn、Al 等可與鋰合金化的負極材料、特別是 Si 的理論容量為

4200 mAh/g。因此，藉由添加該些負極材料而可大幅增大容量。但是，該些的負極材料在充放電時伴隨大的體積變化，因此有產生負極活性物質的破裂或脫落、負極的崩壞等，充放電的循環壽命變短的問題。

【0005】 因此，針對所述問題，提出有藉由在包含氧化矽與碳材的負極材料內部形成空隙而防止崩壞的方法（專利文獻 2）。空隙是在碳化時藉由使預先分散的高分子揮發而形成。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [專利文獻 1]日本專利特開 2007-39289 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2013-219059 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】 但是，專利文獻 1 中記載的電極材料即便為高表面積，亦未發揮出充分的性能。認為其理由在於，因由於孔未連通，故而有用的鋰離子向表面的到達變緩或無法到達等理由而無法充分有效利用電極材料的表面。

【0008】 進而，在可實現高容量化的可與鋰合金化的金屬與碳材的複合電極中，專利文獻 2 中記載的負極材料因體積膨脹所致的負極的崩壞的抑制亦不充分。認為其理由在於，所形成的空隙仍未連通。

【0009】 本發明提供一種電極材料，其是利用多孔質碳材料的電

極材料，且藉由提高電解質對活性物質表面的存取性（access）而可有效利用活性物質表面，特別是適於鋰離子電池或鋰離子電容器。另外，本發明亦提供一種電極材料，其在電極材料含有金屬等的情況下，可有效地吸收伴隨充放電的膨脹收縮。

[解決課題之手段]

【0010】 本發明者等人針對可與鋰合金化的金屬與碳材的複合電極，為了有效果地吸收伴隨充放電的膨脹收縮，不僅著眼於設置空隙（孔），而且亦著眼於控制孔的結構或孔的容積，反覆進行努力研究，而完成了本發明。

【0011】 本發明是一種電極材料，其包含多孔質碳材料，所述多孔質碳材料具有碳骨架與空隙分別形成連續結構的共連續結構部分，並且利用布厄特（Brunauer-Emmett-Teller，BET）法計測的比表面積為 $1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 4500 \text{ m}^2/\text{g}$ 且利用巴雷特-喬伊涅-海林德（Barrett-Joyner-Halenda，BJH）法計測的孔隙容積為 $0.01 \text{ cm}^3/\text{g} \sim 2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。本發明是一種電極材料，其是將上述的多孔質碳材料與能夠可逆地吸藏釋出鋰金屬的金屬複合化而成。本發明是一種鋰離子電池，其是使用上述的電極材料。本發明是一種鋰離子電容器，其是使用上述的電極材料。

[發明的效果]

【0012】 本發明的電極材料藉由具有共連續結構部分且作為碳骨架以外的部分的空隙亦形成連續結構，而可使電解質快速移動，電解質與活性物質的實際有效的接觸面積增加，從而可發揮

出高的充放電特性。另外，藉由碳骨架連續而可提高導電性。此外，藉由形成連續結構的碳骨架分別相互支撐結構體、進而作為碳骨架以外的部分的空隙亦形成連續結構的效果，對壓縮等變形亦具有耐性。

【圖式簡單說明】

【0013】

圖 1 是實施例 1 中的多孔質碳材料的掃描式電子顯微鏡照片。

【實施方式】

【0014】 < 電極材料 >

本發明中所謂的電極材料是指用作以鋰離子作為電傳導物質的蓄電裝置的電極且可吸收釋出鋰離子的材料。目前正在研究的此種蓄電裝置可列舉鋰離子電池及鋰離子電容器，本發明的電極材料可用作該些電極材料、特別是負極材料。

【0015】 本發明的電極材料是包含多孔質碳材料的電極材料。此處，本發明的電極材料包含僅包含多孔質碳材料的電極材料、及將多孔質碳材料與能夠可逆地吸藏釋出鋰金屬的金屬複合化而成的電極材料。即，所述電極材料中前者為多孔質碳材料本身，且後者為多孔質碳材料與金屬的複合材料。

【0016】 [多孔質碳材料]

在本發明中，所謂碳材料是指將後述可碳化樹脂煅燒而獲得的主要包含碳的材料，可較佳地例示難石墨化碳（硬碳（hard carbon））或易石墨化碳（軟碳（soft carbon））。其中，由於碳面

未配向，輸出輸入性能優異，因此在本發明中較佳為使用包含難石墨化碳的碳材料。難石墨化碳為與石墨等結晶性碳相比配向性低的碳材料，因此可將孔隙的比表面積容易地調整為本發明的範圍。另外，特別是在比表面積為大的 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、較佳為 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上的情況下，具有與石墨相比不易產生因電解質的分解所致的性能降低的優點。此外，關於碳材料的原料等，在關於製造方法的記載中進行詳細說明。

【0017】 本發明的電極材料中所使用的多孔質碳材料（以下，方便起見有時稱為「本發明的多孔質碳材料」或簡稱為「多孔質碳材料」）具有碳骨架與空隙分別形成連續結構的共連續結構部分。即，例如在藉由掃描式電子顯微鏡（Scanning Electron Microscope, SEM）等對藉由鉗子等割斷在液態氮中充分冷卻的試樣所得的剖面進行表面觀察時，碳骨架與形成為該骨架以外的部分空隙成為所謂共連續結構，具體而言，如圖 1 的實施例 1 的多孔質碳材料的掃描式電子顯微鏡照片所例示，在深度方向上具有觀察為碳骨架與空隙分別連續的結構的部分。

【0018】 在本發明的多孔質碳材料中，藉由在共連續結構部分空隙中填充及/或流動電解液，可發揮出電解質的快速的移動特性。另外，可提供一種藉由碳骨架連續而導電性或導熱性變高、電阻低、損失少的電極材料。另外，亦可使熱快速地與體系外進行授受而保持高的溫度均勻性。此外，藉由碳骨架部分相互支撐結構體的效果，可成為對拉伸、壓縮等變形亦具有大耐性的材料。

【0019】 該些共連續結構可列舉格子狀或整塊（monolith）狀。雖無特別限定，但就可發揮出所述效果的方面而言，較佳為整塊狀。本發明中所謂的整塊狀是指在共連續結構中碳骨架形成立體網狀結構的形態，與如個別的粒子凝聚·連結的結構、或反之由藉由將凝聚·連結而成的鑄模粒子去除而產生的空隙與其周圍的骨架所形成的結構之類的不規則結構相區別。

【0020】 另外，共連續結構部分的結構週期較佳為 $0.002 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ 。在本發明中，所謂結構週期是對本發明的多孔質碳材料試樣，藉由 X 射線散射法入射波長 λ 的 X 射線，根據與散射強度峰的極大值對應的散射角度 θ ，由下述式算出。在結構週期超過 $1 \mu\text{m}$ 且無法觀測到 X 射線的散射強度峰的情況下，藉由 X 射線電腦斷層攝影法（X-ray Computed Tomography Method，X 射線 CT 法）對多孔質碳材料的共連續結構部分進行三維攝影，進行傅里葉變換（Fourier transformation）而獲得光譜，同樣地算出結構週期。即，本發明中所謂的光譜是表示藉由 X 射線散射法而獲得或藉由根據 X 射線 CT 法的傅里葉變換而獲得的一維散射角度與散射強度的關係的資料（data）。

【0021】 $L = \lambda / (2 \sin \theta)$

結構週期：L， λ ：入射 X 射線的波長， θ ：與散射強度峰的極大值對應的散射角度

若共連續結構部分的結構週期為 $0.002 \mu\text{m}$ 以上，則容易在空隙部填充及/或流動電解液，此外基於碳骨架的導電性、導熱性的

提高變得顯著。另外，在設為後述含有金屬的形態的情況下，可有效果地吸收伴隨充放電的膨脹收縮。結構週期更佳為 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上，進而較佳為 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上。另外，若結構週期為 $3\ \mu\text{m}$ 以下，則容易獲得高的表面積或物性。結構週期更佳為 $2\ \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $1\ \mu\text{m}$ 以下。此外，在基於 X 射線的結構週期的解析時，關於不具有共連續結構的部分，由於結構週期成為所述範圍外，故而不影響解析。因此，將利用所述式所算出的結構週期設為共連續結構形成部的結構週期。

【0022】 另外，共連續結構部分較佳為平均空隙率為 $10\% \sim 80\%$ 。所謂平均空隙率是指如下：根據在以成為 1 ± 0.1 (nm/畫素) 的方式調整的擴大率下，以 70 萬畫素以上的解析度觀察自經包埋的試樣藉由截面離子拋光儀法 (Cross section polisher method, CP 法) 精密地形成的剖面所得的圖像，以 512 畫素四方設定計算所必需的觀看區域，將觀看區域的面積設為 A，將孔部分的面積設為 B，由以下式算出。

【0023】 平均空隙率 (%) = $B/A \times 100$

平均空隙率越高則電解質的移動越快，此外越低則越可耐受壓縮或彎曲等沿剖面方向施加的力，因此於操作性而言或在加壓條件下的使用時變得有利。考慮該些情況，共連續結構部分的平均空隙率較佳為 $15\% \sim 75\%$ ，進而較佳為 $18\% \sim 70\%$ 。

【0024】 本發明的多孔質碳材料在表面具有微孔隙亦為較佳形態之一。所謂表面是指亦包括碳材料的共連續結構部分的碳骨架

的表面在內的多孔質碳材料的所有與外部的接觸面。微孔隙可形成於共連續結構部分的碳骨架的表面及/或後述實質上不具有共連續結構的部分。較佳為形成於至少具有共連續結構的部分的碳骨架的表面。此種微孔隙例如可藉由後述活化處理而形成。特別是在製造與後述金屬複合化而成的電極材料的情況下，若在該微孔隙擔載金屬，則即便金屬藉由充放電而體積膨脹收縮，亦可藉由共連續結構的空隙而確保電解質的通過路徑，故而較佳。

【0025】 本發明的多孔質碳材料藉由 BJH 法所計測的孔隙容積為 $0.01 \text{ cm}^3/\text{g} \sim 2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。藉由孔隙容積為 $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上，特別是可提高低溫下的電池性能特性。另外，藉由設為 $2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下，多孔質碳材料的強度降低，孔隙不易壓損，可維持良好的操作性。孔隙容積更佳為 $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上，進而較佳為 $0.10 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上。

【0026】 另外，利用 MP 法所計測的孔隙容積 (V_m) 與利用 BJH 法所計測的孔隙容積 (V_b) 的比 (V_m/V_b) 較佳為 1.0 以下。藉由 V_m/V_b 為 1.0 以下，電解質可有效率地進行吸附脫附，可獲得優異的充放電特性。 V_m/V_b 更佳為 0.5 以下，進而較佳為 0.1 以下。

【0027】 BJH 法或 MP 法是廣泛用作孔隙直徑分佈解析法的方法，可基於藉由使氮吸附脫附於電極材料而求出的脫附等溫線而求出。BJH 法是依據巴雷特 - 喬伊涅 - 海林德 (Barrett-Joyner-Halenda) 的標準模式解析相對於假定為圓筒狀的孔隙的直徑的孔隙容積的分佈的方法，主要可應用於具有 $2 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ 的直徑的孔隙 (詳情參照「美國化學會志

(J.Amer.Chem.Soc.)」,73,373,1951 等)。

【0028】 另外，MP 法是基於根據吸附等溫線的各點處的切線的斜率的變化所求出的各區間的外部表面積與吸附層厚度（由於將孔隙形狀設為圓筒形，故而相當於孔隙半徑）而求出孔隙容積，對吸附層厚度進行繪圖，藉此獲得孔隙直徑分佈的方法（詳情參照「膠體與界面科學學報（ Jounal of Colloid and Interface Science ）」），主要可應用於具有 0.4 nm～2 nm 的直徑的孔隙。

【0029】 另外，本發明的電極材料較佳為藉由 BJH 法或 MP 法所測定的平均孔隙直徑為 1 nm 以上。藉由平均孔隙直徑為 1 nm 以上，可減少不可逆容量，提高充放電特性。平均孔隙直徑更佳為 5 nm 以上，進而較佳為 10 nm 以上。

【0030】 進而，本發明的電極材料藉由 MP 法所計測的表面積（ S_m ）與藉由 BJH 法所計測的表面積（ S_b ）的比（ S_m/S_b ）較佳為 1.0 以下，更佳為 0.5 以下。通常的電極基材與孔隙容積、孔隙直徑及比表面積有關聯，存在孔隙直徑越小則孔隙容積及比表面積越增加的傾向。藉由比表面積的增加而使充放電特性提高。另一方面，存在藉由小孔隙的增加而使不可逆容量增加的所謂權衡的問題。但是，本發明的電極材料在共連續結構中具有更大的孔隙直徑或空隙，且可兼顧高的比表面積。

【0031】 本發明的電極材料藉由 BET 法所測定的比表面積（BET 比表面積）為 $1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 4500 \text{ m}^2/\text{g}$ 。藉由 BET 比表面積為 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，相對於電解質的接觸面積變大，可獲得充分的性能。BET 比

表面積較佳為 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，更佳為 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上。另外，藉由設為 $4500 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下，可維持電極材料的強度，獲得優異的操作性。此外，本發明中的 BET 比表面積可依據日本工業標準（Japanese Industrial Standards, JIS） R 1626（1996），使氮吸附脫附於電極材料，藉此測定吸附等溫線，基於所測定的資料與 BET 式而算出。

【0032】 此外，在本發明中，利用 BJH 法或 MP 法所測定的孔隙容積或孔隙直徑、BET 比表面積可藉由將基於調節後述製造方法中形成共連續結構的條件或煅燒條件而控制共連續結構自體的結構尺寸、與基於視需要進行活化且調節其條件而控制孔隙的有無及其尺寸加以組合來適當設定。

【0033】 此外，本說明書中的結構週期、比表面積、孔隙容積、空隙率的數值範圍基本上是與後述金屬複合化之前的狀態下的值。對於如下所述的已與金屬複合化的電極材料，使用先前公知的濕式蝕刻方法，使金屬氧化腐蝕、溶解而去除後所測定的值，判斷該值是否在該些數值範圍內。即，在與能夠可逆地吸藏釋出鋰金屬的金屬複合化而成的電極材料中，若濕式蝕刻後所測定的該些數值為本發明中所規定的預定的數值範圍，則判斷為將具有該預定的數值範圍的多孔質碳材料與該金屬複合化者。

【0034】 [實質上不具有共連續結構的部分]

本發明的多孔質碳材料包含實質上不具有共連續結構的部分（以下，有時簡稱為「不具有共連續結構的部分」）亦為較佳實施方式。所謂實質上不具有共連續結構的部分，是指以 1 ± 0.1 （nm/

畫素)的擴大率觀察藉由截面離子拋光儀法(CP法)所形成的剖面時,由於為解析度以下而未觀察到明確的空隙的部分以一邊與根據後述X射線算出的結構週期L的3倍對應的正方形的區域以上的面積存在。

【0035】在實質上不具有共連續結構的部分緻密地填充有碳,故而電子傳導性高。因此,可將導電性、導熱性保持為一定水準(level)以上,可將反應熱快速地排出至體系外、或可降低電子授受時的電阻。另外,藉由存在不具有共連續結構的部分,特別是可提高針對壓縮破壞的耐性。藉由製成5體積%以上不具有共連續結構的部分,有可以高水準維持導電性、導熱性等效果,故而較佳。

【0036】 [多孔質碳材料的形狀]

本發明的多孔質碳材料的形狀並無特別限定,例如可列舉塊狀、棒狀、平板狀、圓盤狀、球狀等。其中,較佳為纖維狀、膜(film)狀或粒子狀的形態。若為纖維、膜狀,則就可製成不使用黏合劑(binder)的電極的方面而言較佳,另一方面,若為粒子狀,則就操作性優異的方面而言較佳。

【0037】所謂纖維狀的形態是指平均長度相對於平均直徑為100倍以上的形態,可為長絲、長纖維,亦可為棉狀纖維(staple)、短纖維、短切纖維(chopped fiber)。另外,剖面的形狀並無任何限制,可製成圓剖面、三角剖面等多片剖面,扁平剖面或中空剖面等任意的形狀。

【0038】 纖維的平均直徑並無特別限定，可根據用途而任意地決定。就操作性或維持多孔質的觀點而言，較佳為 10 nm 以上。另外，就確保彎曲剛性而提高操作性的觀點而言，較佳為 500 μm 以下。

【0039】 在膜狀的形態的情況下，厚度並無特別限定，可根據用途而任意地決定。在考慮操作性的情況下，較佳為 10 nm 以上，就防止因彎曲所致的破損的觀點而言，較佳為 5000 μm 以下。

【0040】 在粒子狀的形態的情況下，若平均粒徑尺寸（size）為 1 μm ~ 1 mm，則操作變得容易，故而較佳。藉由設為 1 μm 以上，變得容易形成共連續結構。更佳為 2 μm 以上，進而較佳為 5 μm 以上。另外，藉由設為 100 μm 以下，可製成平滑且高密度的電極。更佳為 80 μm 以下，進而較佳為 40 μm 以下。

【0041】 [多孔質碳材料與金屬複合化而成的電極材料)

將所述多孔質碳材料與能夠可逆地吸藏釋出鋰金屬的金屬複合化而成的電極材料是本發明的最佳實施方式之一。所謂能夠可逆地吸藏釋出鋰金屬的金屬是指 Si、Sn、Ge、In、Sb、Zn、Mg、Al、Pb 等與鋰離子形成合金的金屬。在本說明書中，亦將該些的氧化物包含在內而稱為金屬。此外，Si、Ge 嚴格而言為屬於半導體者，但在本說明書中設為包含於金屬者。就容量的大小與成本的方面而言，與鋰離子形成合金的金屬較佳為 Si。

【0042】 此外，所謂複合化而成是指在多孔質碳材料的表面至少一部分保持有與鋰離子形成合金的金屬的狀態。較佳為在多孔質

碳材料的共連續結構部分的碳骨架上以金屬自其表面露出一部分的方式擔載或含有金屬。即，較佳為金屬擔載於碳骨架上、或以自碳骨架表面露出一部分的狀態下填埋。另外，即便在與金屬複合化的情況下，共連續結構部分的空隙亦較佳為儘可能殘存。具體而言，金屬在空隙中所佔的比率較佳為空隙的 50 體積%以下，更佳為 30 體積%以下。藉由將空隙中的金屬的比率保持為充分低，即便在金屬的體積因鋰的吸藏而膨脹為 3 倍~4 倍時，亦可抑制負極材的破壞，亦可確保鋰離子的進入路徑，可充分地發揮出作為電極材料的功能。

【0043】 另外，通常金屬單質與碳的相互作用弱，因此根據用途或環境而有因脫落或凝聚等導致性能降低之虞。在該情況下，較佳為代替所述金屬單質或與金屬單質一併包含金屬氧化物。金屬氧化物可使用所述金屬的氧化物，具體而言，可例示一氧化矽、二氧化矽、一氧化錫、二氧化錫。其中，較佳為一氧化錫、二氧化錫、氧化矽，更佳為結晶性高的二氧化錫或容量密度高的氧化矽。

【0044】 [電極]

本發明的電極材料可將一種或兩種以上混合而在集電體上與黏合劑等一併形成活性物質層而製成電極。該電極較佳為設為鋰離子電容器或鋰離子二次電池的負極。

【0045】 所述電極中，集電體的材質較佳為鋁、不鏽鋼、銅、鎳等。集電體的厚度通常為 10 μm ~ 50 μm 。

【0046】 另外，黏合劑例如可列舉：聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯等氟系樹脂，苯乙烯-丁二烯橡膠（SBR）、丙烯腈-丁二烯橡膠（NBR）等橡膠系樹脂，聚丙烯，聚乙烯，氟改質丙烯酸系樹脂等。黏合劑的使用量並無特別限定，較佳為 1 質量%~20 質量%，更佳為 2 質量%~10 質量%。

【0047】 構成電極的活性物質層中亦可進而含有碳黑、石墨、金屬粉末等導電劑，羧甲基纖維素或者其 Na 或銨的鹽、甲基纖維素、羥基甲基纖維素等增黏劑等。

【0048】 活性物質層的厚度並無特別限定，通常為 5 μm ~500 μm ，較佳為 10 μm ~200 μm ，更佳為 10 μm ~100 μm 。另外，關於活性物質層的密度，在用於鋰離子電容器的情況下，較佳為 0.50 g/cm^3 ~1.50 g/cm^3 ，更佳為 0.70 g/cm^3 ~1.20 g/cm^3 。在用於鋰離子二次電池的情況下，較佳為 1.50 g/cm^3 ~2.00 g/cm^3 ，更佳為 1.60 g/cm^3 ~1.90 g/cm^3 。若厚度或密度為所述範圍，則可以高水準兼顧電解液的保液性與活性物質的接觸電阻，可製成高容量、低電阻的元件（device）。

【0049】 [鋰離子電容器、鋰離子電池]

本發明的鋰離子電容器可使用所述電極作為負極，使用將活性碳或多並苯（polyacene）系物質等正極活性物質與導電劑及黏著劑等混合而獲得的正極材而製作。

【0050】 另外，鋰離子二次電池可使用所述電極作為負極，並使用將正極活性物質、導電助劑、黏著劑等混合而獲得的正極材來

製作。鋰離子二次電池的正極活性物質例如可列舉：鋰鈷氧化物、鋰鎳氧化物、鋰錳氧化物等鋰過渡金屬複合氧化物、二氧化錳等過渡金屬氧化物、氟化石墨等碳質材料。該些正極活性物質可單獨使用或混合兩種以上而使用。

【0051】 鋰離子二次電池的正極的導電助材例如可使用石墨、乙炔黑、科琴黑、碳奈米纖維（carbon nanofiber）、針狀焦等，但並不限定於該些。

【0052】 鋰離子二次電池的黏著劑例如可列舉：聚偏二氟乙烯（polyvinylidene fluoride，PVDF）、乙烯-丙烯-二烯共聚物（Ethylene Propylene Diene Monomer，EPDM）、苯乙烯丁二烯橡膠（Styrene Butadiene Rubber，SBR）、丙烯腈-丁二烯橡膠（Acrylonitrile Butadiene Rubber，NBR）、氟橡膠等，但並不限定於該些。

【0053】 電解質通常是以溶解於溶劑中的電解液的狀態使用。在本發明中，電解質較佳為可生成鋰離子的電解質，具體而言，可列舉 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 等。該些電解質可單獨使用或混合兩種以上而使用。

【0054】 用以使電解質溶解的溶劑較佳為非質子性有機溶劑，具體而言，可列舉：碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、 γ -丁內酯、乙腈、二甲氧基乙烷、四氫呋喃、伸乙基碳酸酯、伸丙基碳酸酯、伸丁基碳酸酯、1-氟伸乙基碳酸酯、1-(三氟甲基)伸乙基碳酸酯、二氧雜環戊烷、二氯甲烷、環丁砜（sulfolane）等。該些溶

劑可單獨使用或混合兩種以上而使用。

【0055】 為了縮小取決於電解液的內部電阻，電解液中的電解質的濃度較佳為設為 0.1 mol/L 以上，更佳為設為 0.3 mol/L~2.0 mol/L。另外，電解液中亦可含有碳酸伸乙烯酯、碳酸乙烯基伸乙基酯、琥珀酸酐、馬來酸酐、丙烷磺內酯、二乙基砒等添加劑。

【0056】 以防止漏液為目的，電解質亦可為凝膠狀或固體狀的電解質。

【0057】 在以電解液的狀態使用電解質的情況下，在正極與負極之間，通常為了使正極與負極不物理接觸的方式電絕緣，保持電解液，而設置有間隔件。所述間隔件例如可列舉：以纖維素嫻縈 (rayon)、聚乙烯、聚丙烯、聚醯胺、聚酯、聚醯亞胺等作為原料的不織布或多孔質膜。

【0058】 該些鋰離子電容器或鋰離子電池的結構例如可列舉：將板狀的正極與負極經由間隔件積層有各 3 層以上的電極封入至外裝膜內的積層型單元、將帶狀的正極與負極經由間隔件而捲繞的電極收納至方型或圓筒型的容器的捲繞型單元等。

【0059】 <電極材料的製造方法>

本發明的電極材料中所使用的多孔質碳材料的一例可藉由如下步驟而製造：使可碳化樹脂 10 重量%~90 重量%與消失樹脂 90 重量%~10 重量%相容而製成樹脂混合物的步驟（步驟 1）、使相容狀態的樹脂混合物進行相分離而固定化的步驟（步驟 2）、藉由加熱煅燒而進行碳化的步驟（步驟 3），可視需要進行使碳化物活

化的步驟（步驟 4）。

【0060】 [步驟 1]

步驟 1 是使可碳化樹脂 10 重量%~90 重量%與消失樹脂 90 重量%~10 重量%相容而製成樹脂混合物的步驟。

【0061】 此處，所謂可碳化樹脂是指藉由煅燒而碳化從而作為碳材料而殘存的樹脂，較佳為碳化產率為 40%以上的樹脂。例如，可使用熱塑性樹脂及熱硬化性樹脂兩者，熱塑性樹脂的例子可列舉：聚苯醚、聚乙烯醇、聚丙烯腈、酚樹脂、全芳香族聚酯。熱硬化性樹脂的例子可列舉：不飽和聚酯樹脂、醇酸樹脂、三聚氰胺樹脂、脲樹脂、聚醯亞胺樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂、木質素樹脂、胺基甲酸酯樹脂等。就成本（cost）、生產性的方面而言，較佳為聚丙烯腈、酚樹脂，更佳為聚丙烯腈。特別是在本發明中，即便為聚丙烯腈亦可獲得高比表面積，故而為較佳實施方式。該些可單獨使用，亦可以混合狀態使用。此處所謂的碳化產率是指利用熱重量測定（Thermogravimetry，TG）法在氮氣環境下測定以 10°C/分鐘升溫時的重量變化，將室溫下的重量與 800°C 下的重量的差除以室溫下的重量所得者。

【0062】 另外，所謂消失樹脂是指可在後述步驟 2 後去除的樹脂，較佳為可在與不熔化處理同時或不熔化處理後或與煅燒同時的至少任一階段去除的樹脂。去除率在最終成為多孔質碳材料時較佳為 80 重量%以上，更佳為 90 重量%以上。關於去除消失樹脂的方法，並無特別限定，可較佳地利用使用化學品進行解聚合等

而化學去除的方法、藉由溶解消失樹脂的溶劑進行去除的方法、進行加熱藉由熱分解而使消失樹脂低分子量化而去除的方法等。該些方法可單獨使用或組合使用，在組合而實施的情況下，可將各者同時實施亦可分別實施。

【0063】 就經濟性或操作性的觀點而言，化學去除的方法較佳為使用酸或鹼進行水解的方法。容易被酸或鹼水解的樹脂可列舉：聚酯、聚碳酸酯、聚醯胺等。

【0064】 藉由溶解消失樹脂的溶劑而去除的方法可列舉對混合的可碳化樹脂與消失樹脂連續地供給溶劑而將消失樹脂溶解、去除的方法，或利用批次式進行混合將消失樹脂溶解、去除的方法等作為較佳例。

【0065】 適合藉由溶劑進行去除的方法的消失樹脂的具體例可列舉：聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等聚烯烴，丙烯酸系樹脂，甲基丙烯酸系樹脂，聚乙烯基吡咯啉酮，脂肪族聚酯，聚碳酸酯等。其中，就在溶劑中的溶解性而言，更佳為非晶性的樹脂，其例可列舉聚苯乙烯、甲基丙烯酸系樹脂、聚碳酸酯、聚乙烯基吡咯啉酮。

【0066】 藉由熱分解使消失樹脂低分子量化而去除的方法可列舉：將經混合的可碳化樹脂與消失樹脂以批次式加熱而進行熱分解的方法、或一面將連續混合的可碳化樹脂與消失樹脂連續地供給至加熱源中一面加熱而進行熱分解的方法。

【0067】 該些之中，消失樹脂較佳為在後述步驟 3 中藉由煨燒使

可碳化樹脂碳化時藉由熱分解而消失的樹脂，較佳為在後述可碳化樹脂的不熔化處理時不會引起大的化學變化，且煨燒後的碳化產率小於 10%的樹脂。此種消失樹脂的具體例可列舉：聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等聚烯烴，丙烯酸系樹脂，甲基丙烯酸系樹脂，聚縮醛，聚乙烯基吡咯啉酮，脂肪族聚酯，芳香族聚酯，脂肪族聚醯胺，聚碳酸酯等，該些可單獨使用，亦可以混合狀態使用。

【0068】 在步驟 1 中，使可碳化樹脂與消失樹脂相容而製成樹脂混合物（高分子合金（polymer alloy））。此處所謂的「相容」是指藉由適當選擇溫度及/或溶劑的條件，形成利用光學顯微鏡未觀察到可碳化樹脂與消失樹脂的相分離結構的狀態。

【0069】 可碳化樹脂與消失樹脂可藉由僅樹脂彼此的混合而相容，亦可藉由添加溶劑等而相容。

【0070】 多種樹脂相容的體系可列舉：表示在低溫下處於相分離狀態但在高溫下成為一相的最高臨界共溶溫度（Upper Critical Solution Temperature，UCST）型的相圖的體系、或反之表示在高溫下處於相分離狀態但在低溫下成為一相的最低臨界共溶溫度（Lower Critical Solution Temperature，LCST）型的相圖的體系等。另外，特別是在可碳化樹脂與消失樹脂的至少一者溶解於溶劑的體系的情況下，亦可列舉藉由非溶劑的滲透而誘發後述相分離者作為較佳例。

【0071】 關於所添加的溶劑，並無特別限定，較佳為與成為溶解性的指標的可碳化樹脂與消失樹脂的溶解度參數（SP 值）的平均

值的差的絕對值為 5.0 以內。已知與 SP 值的平均值的差的絕對值越小則溶解性越高，因此較佳為無差。另外，與 SP 值的平均值的差的絕對值越大則溶解性越低，難以獲得可碳化樹脂與消失樹脂的相容狀態。由此，與 SP 值的平均值的差的絕對值較佳為 3.0 以下，最佳為 2.0 以下。

【0072】 相容體系的具體的可碳化樹脂與消失樹脂的組合例只要為不含溶劑的體系，則可列舉聚苯醚/聚苯乙烯、聚苯醚/苯乙烯-丙烯酸腈共聚物、全芳香族聚酯/聚對苯二甲酸乙二酯、全芳香族聚酯/聚萘二甲酸乙二酯、全芳香族聚酯/聚碳酸酯等。包含溶劑的體系的具體組合例可列舉：聚丙烯腈/聚乙烯醇、聚丙烯腈/聚乙烯醇/乙酸乙烯酯-乙醇共聚物、聚丙烯腈/聚乙基吡咯啉酮、聚丙烯腈/聚乳酸、聚乙烯醇/乙酸乙烯酯-乙醇共聚物、聚乙烯醇/聚乙二醇、聚乙烯醇/聚丙二醇、聚乙烯醇/澱粉等。

【0073】 關於將可碳化樹脂與消失樹脂混合的方法，並無限定，只要可均勻地混合，則可採用公知的各種混合方式。具體例可列舉：具有攪拌翼的旋轉式的混合機（mixer）、或利用螺旋（screw）的混練擠出機等。

【0074】 另外，將混合可碳化樹脂與消失樹脂時的溫度（混合溫度）設為可碳化樹脂與消失樹脂同時軟化的溫度以上亦為較佳實施方式。此處，所謂軟化溫度，若可碳化樹脂或消失樹脂為結晶性高分子則適當選擇熔點即可，若為非晶性樹脂則適當選擇玻璃轉移點（glass transition point）溫度即可。藉由將混合溫度設為可

使碳化樹脂與消失樹脂同時軟化的溫度以上，可降低兩者的黏性，因此可實現效率更良好的攪拌、混合。關於混合溫度的上限，亦無特別限定。就防止因熱分解所致的樹脂的劣化而獲得品質優異的電極材料的前驅物的觀點而言，較佳為 400°C 以下。

【0075】 另外，在步驟 1 中，相對於可碳化樹脂 10 重量%~90 重量%混合消失樹脂 90 重量%~10 重量%。若可碳化樹脂與消失樹脂為所述範圍內，則可任意地設計最佳的空隙尺寸或空隙率，故而較佳。若可碳化樹脂為 10 重量%以上，則可保持碳化後的材料的力學強度，此外產率提高，故而較佳。另外，若可碳化的材料為 90 重量%以下，則消失樹脂可效率良好地形成空隙，故而較佳。

【0076】 關於可碳化樹脂與消失樹脂的混合比，可考慮各材料的相容性在所述範圍內任意地進行選擇。具體而言，通常樹脂彼此的相容性隨著其組成比接近 1 比 1 而惡化，因此在選擇相容性不太高的體系作為原料的情況下，亦可列舉藉由增加、減少可碳化樹脂的量等所謂接近偏組成而改善相容性作為較佳實施方式。另外，若增多消失樹脂，則存在空隙增加的傾向。

【0077】 另外，在將可碳化樹脂與消失樹脂混合時，添加溶劑亦為較佳實施方式。藉由添加溶劑而降低可碳化樹脂與消失樹脂的黏性，使成形變得容易，此外容易使可碳化樹脂與消失樹脂相容化。此處所謂的溶劑亦無特別限定，只要為可使可碳化樹脂、消失樹脂中的至少任一者溶解、膨潤的在常溫下為液體的溶劑即

可，若為可將可碳化樹脂及消失樹脂均溶解者，則可提高兩者的相容性，故而為更佳實施方式。

【0078】 關於溶劑的添加量，就提高可碳化樹脂與消失樹脂的相容性且降低黏性而改善流動性的觀點而言，較佳為相對於可碳化樹脂與消失樹脂的合計重量為 20 重量%以上。另外，另一方面，就伴隨著溶劑的回收、再利用的成本的觀點而言，較佳為相對於可碳化樹脂與消失樹脂的合計重量為 90 重量%以下。

【0079】 [步驟 2]

步驟 2 是使在步驟 1 中相容的狀態的樹脂混合物進行相分離而形成微細結構從而進行固定化的步驟。

【0080】 經混合的可碳化樹脂與消失樹脂的相分離可藉由各種物理·化學方法而誘發，例如可列舉：藉由溫度變化而誘發相分離的熱誘導相分離法、藉由添加非溶劑而引起相分離的非溶劑誘導相分離法、使用化學反應而誘發相分離的反應誘導相分離法、流動誘導相分離法、配向誘導相分離法等各種方法。該些之中，就可容易地製造本發明的多孔質材料的方面而言，較佳為熱誘導相分離法或非溶劑誘導相分離法。特別是若為經由離相分解（*spinodal decomposition*）的相分離，則可藉由離相分解中的溫度等條件任意地控制空隙的尺寸，故而較佳。

【0081】 該些相分離法可單獨使用或組合使用。組合使用的情況下的具體方法例如可列舉：通過凝固浴引起非溶劑誘導相分離之後進行加熱而引起熱誘導相分離的方法；或控制凝固浴的溫度而

同時引起非溶劑誘導相分離與熱誘導相分離的方法；將自噴嘴吐出的材料冷卻而引起熱誘導相分離之後使之與非溶劑接觸的方法等。

【0082】 相分離較佳為藉由不進行化學反應的方法而進行。所謂不伴有化學反應，是指經混合的可碳化樹脂或消失樹脂在混合前後不會使其一次結構變化。所謂一次結構是表示構成可碳化樹脂或消失樹脂的化學結構。藉由在相分離時不伴有聚合等化學反應，可抑制彈性係數大幅提高等特性變化，可容易地成形為纖維或膜等任意的結構體。

【0083】 [消失樹脂的去除]

在步驟 2 中相分離後的微細結構經固定化的樹脂混合物在供至碳化步驟（步驟 3）之前或與碳化步驟同時、或其兩者進行消失樹脂的去除處理。去除處理的方法並無特別限定，只要可將消失樹脂去除即可。具體而言，較佳為使用酸、鹼或酵素使消失樹脂化學分解、低分子量化而去除的方法；或藉由溶解消失樹脂的溶劑而進行溶解去除的方法；使用電子束、 γ 射線或紫外線、紅外線等放射線或熱而將消失樹脂分解去除的方法等。

【0084】 特別是在可藉由熱分解而對消失樹脂進行去除處理的情況下，可預先在消失樹脂的 80 重量%以上消失的溫度下進行熱處理，亦可在碳化步驟（步驟 3）或後述的不融化處理中將消失樹脂熱分解、氣化而去除。就減少步驟數而提高生產性的觀點而言，選擇在碳化步驟（步驟 3）或後述不融化處理中與熱處理同時將消

失樹脂熱分解、氣化而去除的方法為更佳實施方式。

【0085】 [不熔化處理]

在步驟 2 中，作為相分離後的微細結構經固定化的樹脂混合物的前驅物材料較佳為在供至碳化步驟（步驟 3）之前進行不熔化處理。不熔化處理的方法並無特別限定，可使用公知的方法。具體方法可列舉：藉由在氧存在下進行加熱而引起氧化交聯的方法、照射電子束、 γ 射線等的高能量線而形成交聯結構的方法、含浸具有反應性基的物質進行混合而形成交聯結構的方法等。其中，就製程簡便且可將製造成本抑制得低的方面而言，較佳為藉由在氧存在下進行加熱而引起氧化交聯的方法。該些方法可單獨使用或組合使用，可將各者同時使用亦可分別使用。

【0086】 關於藉由在氧存在下進行加熱而引起氧化交聯的方法中的加熱溫度，就效率良好第進行交聯反應的觀點而言，較佳為 150°C 以上，就防止由可碳化樹脂的因熱分解、燃燒等所致的重量損失引起的產率惡化的觀點而言，較佳為 350°C 以下。

【0087】 另外，關於處理中的氧濃度，並無特別限定。直接供給具有 18% 以上的氧濃度的氣體、特別是空氣時，可將製造成本抑制得低，故而較佳。關於氣體的供給方法，並無特別限定。可列舉將空氣直接供給至加熱裝置內的方法、或使用氣瓶（**Bombe**）等將純氧供給至加熱裝置內的方法等。

【0088】 照射電子束、 γ 射線等高能量線而形成交聯結構的方法可列舉藉由使用市售的電子束產生裝置或 γ 射線產生裝置等，對

可碳化樹脂照射電子束或 γ 射線等，而誘發交聯的方法。就利用照射而有效率地導入交聯結構而言，照射強度的下限較佳為 1 kGy 以上，就防止由因主鏈的切斷所致的分子量降低而引起材料強度降低的觀點而言，較佳為 1000 kGy 以下。

【0089】 含浸具有反應性基的物質進行混合而形成交聯結構的方法可列舉：使具有反應性基的低分子量化合物含浸於樹脂混合物中，加熱或照射高能量線而進行交聯反應的方法；預先混合具有反應性基的低分子量化合物，加熱或照射高能量線而進行交聯反應的方法等。

【0090】 另外，在不熔化處理時，同時進行消失樹脂的去除，可期待基於步驟數減少的低成本化的優勢，故而較佳。

【0091】 [步驟 3]

步驟 3 是在步驟 2 中相分離後的微細結構經固定化的樹脂混合物、或者在已將消失樹脂去除的情況下將可碳化樹脂煅燒，進行碳化而獲得碳化物的步驟。

【0092】 煅燒較佳為藉由在惰性氣體環境下加熱至 600°C 以上而進行。此處，所謂惰性氣體，是指在加熱時化學性質為惰性的氣體，具體例為氮、氬、氦、氫、氖、氙、二氧化碳等。其中，就經濟性的觀點而言，較佳為使用氮、氫。在將碳化溫度設為 1500°C 以上的情況下，就抑制氮化物形成的觀點而言，較佳為使用氫。

【0093】 另外，惰性氣體的流量只要為可使加熱裝置內的氧濃度充分降低的量即可，較佳為根據加熱裝置的大小、原料的供給量、

加熱溫度等而適當選擇最佳值。關於流量的上限，亦無特別限定。就經濟性或減少加熱裝置內的溫度變化的觀點而言，較佳為根據溫度分佈或加熱裝置的設計而適當設定。另外，若可將碳化時所產生的氣體充分地排出至體系外，則可獲得品質優異的多孔質碳材料，因此為更佳實施方式，由此，較佳為以系統內的產生氣體濃度成為 3,000 ppm 以下的方式決定惰性氣體的流量。

【0094】 加熱溫度的上限並無限定。若為 3000°C 以下，則設備無需特殊加工，因此就經濟性的觀點而言較佳。另外，為了提高 BET 比表面積，較佳為 1500°C 以下，更佳為 1000°C 以下。

【0095】 關於連續地進行碳化處理的情況下的加熱方法，為在保持為一定溫度的加熱裝置內，將材料使用輥（roller）或輸送機（conveyor）等一面連續地進行供給一面取出的方法時，可提高生產性，故而較佳。

【0096】 另一方面，在加熱裝置內進行批次式處理的情況下的升溫速度、降溫速度的下限並無特別限定。可藉由縮短升溫、降溫所花費的時間而提高生產性，因此較佳為 1°C/分鐘以上的速度。另外，升溫速度、降溫速度的上限並無特別限定。較佳為設為較構成加熱裝置的材料的耐熱衝擊特性慢的速度。

【0097】 [活化處理]

步驟 3 中所獲得的碳化物較佳為視需要進行活化處理。在本發明中，特別是在必須增加比表面積的情況下，較佳為進行活化處理。

【0098】 活化處理的方法有氣體活化法、化學品活化法等，無特別限定。所謂氣體活化法是指使用氧或水蒸氣、二氧化碳、空氣、燃燒性排氣體等作為活化劑，在 400°C ~ 1500°C、較佳為 500°C ~ 900°C 下，進行數分鐘至數小時的加熱，藉此形成孔隙的方法。另外，所謂化學品活化法是指使用氯化鋅、氯化鐵、磷酸鈣、氫氧化鈣、氫氧化鉀、碳酸鎂、碳酸鈉、碳酸鉀、硫酸、硫酸鈉、硫酸鉀等中的一種或兩種以上作為活化劑而進行數分鐘至數小時的加熱處理的方法，視需要進行利用水或鹽酸等的洗淨後，調整 pH 值並進行乾燥。

【0099】 藉由進一步促進活化或增加活化劑的混合量，而通常存在 BET 比表面積增加，孔隙直徑擴大的傾向。另外，活化劑的混合量相對於稱為對象的碳原料 1 重量份，較佳為設為 0.5 重量份以上，更佳為設為 1.0 重量份以上，進而較佳為設為 4 重量份以上。上限並無特別限定，通常為 10 重量份以下。另外，化學品活化法與氣體活化法相比，存在孔隙直徑擴大的傾向。

【0100】 在本發明中，就可增大孔隙直徑或增加 BET 比表面積而言，可較佳地採用化學品活化法。其中，可較佳地採用利用氫氧化鈣、氫氧化鉀、碳酸鉀等鹼性化學劑進行活化的方法。

【0101】 在利用鹼性化學劑進行活化的情況下，存在酸性官能基量增大的傾向而存在欠佳的情況。此時，亦可藉由進行氮氣環境下的加熱處理而使其減少。

【0102】 [粉碎處理]

如上所述，本發明的多孔質碳材料為粉末狀為較佳實施方式。在製造粉末狀的多孔質碳材料的情況下，較佳為在所述任一步驟或處理後進行粉碎處理。粉碎處理可選擇先前公知的方法，較佳為根據實施粉碎處理後的粒度、處理量而適當選擇。粉碎處理方法的例子可例示：球磨機（ball mill）、珠磨機（bead mill）、噴射磨機（jet mill）等。粉碎處理可為連續式亦可為批次式。就生產效率的觀點而言，較佳為連續式。填充至球磨機的填充材可適當選擇。針對金屬材料的混入欠佳的用途，較佳為使用基於氧化鋁、氧化鋯、氧化鈦等金屬氧化物的材料，或者以不鏽鋼、鐵等作為芯並塗佈有尼龍、聚烯烴、氟化聚烯烴等的材料，若為其以外的用途，則可較佳地使用不鏽鋼、鎳、鐵等金屬。

【0103】 另外，在粉碎時，就提高粉碎效率的方面而言，使用粉碎助劑亦為較佳實施方式。粉碎助劑可自水、醇或二醇、酮等中任意地選擇。關於醇，就獲取容易性或成本的觀點而言，較佳為乙醇、甲醇；在為二醇的情況下，較佳為乙二醇、二乙二醇、丙二醇等。在為酮的情況下，較佳為丙酮、乙基甲基酮、二乙基酮等。

【0104】 實施有粉碎處理的碳化物藉由進行分級而使粒度一致，例如可利用填充材料或漿料中的添加劑等形成均勻的結構體。因此，可使填充效率或漿料的塗敷步驟穩定化，可提高生產效率而期待低成本化。關於粒徑，較佳為根據粉碎處理後的碳化物的用途而適當選擇。

【0105】 [金屬的複合化]

使金屬與多孔質碳材料複合化的方法有如上所述的製作多孔質碳材料後使其擔載等方法、或在成為碳之前的原料或中間物的階段使其含有的方法等，並無特別限定。

【0106】 例如在製造後的多孔質碳材料擔載金屬的情況下，將包含金屬氯化物的溶液與多孔質碳材料混合而使溶液含浸於多孔質碳材料之後，進行脫溶劑處理而在孔隙或空隙內擔載金屬氯化物，繼而藉由脫氯反應使金屬析出而擔載的方法。具體而言，可將 SiCl_4 等氯化矽液體與碳材料混合而含浸後，藉由鋰芳香族錯合物、鈉芳香族錯合物等強效的還原劑進行還原，藉此利用脫氯反應而擔載矽。

【0107】 另外，在使多孔質碳材料含有金屬的情況下，可在煅燒前的任一階段，使金屬或其氧化物或其前驅物含有於多孔質碳材料的原料或其中間物中。具體而言，在步驟 3（碳化步驟）之前的任一階段設置將碳材料或碳材料的前驅物材料與金屬氧化物的前驅物混合的步驟。尤佳為在步驟 1 或步驟 2 的階段，在樹脂混合物中混合金屬。根據該方法，就可期待可省略擔載金屬的步驟，且金屬等容易分散，藉由金屬等一部分填埋於碳材料中而不易脫落等效果的方面而言較佳。

【0108】 如上所述，金屬氧化物較佳為氧化矽。在製作含有氧化矽的電極材料的情況下，較佳為使多孔質碳材料的原料或其中間物中含有氧化矽前驅物。此種氧化矽前驅物並無特別限定，可使

用將二氧化矽、四烷氧基矽烷、三烷氧基矽烷、及該些的寡聚物 (oligomer)、四氯矽烷等化合物水解所衍生者等。若考慮獲取性、經濟性，則較佳為二氧化矽。

[實施例]

【0109】 以下記載本發明的較佳實施例。本發明並不受該些記載任何限制。

【0110】 <評價方法>

[共連續結構部分的結構週期]

(1) X 射線散射法

將多孔質碳材料夾入試樣板，以獲得從自 $\text{CuK}\alpha$ 射線光源(波長 $\lambda=0.154184 \text{ nm}$) 獲得的 X 射線源起散射角度小於 10 度的資訊的方式，調整光源、試樣及二維檢測器的位置。根據自二維檢測器獲得的圖像資料(亮度資訊)，將受光束制止器的影響的中心部分除外，自光束中心設置動徑，以角度每 1° 合計 360° 的亮度值而獲得散射強度分佈曲線。在所獲得的曲線中，根據與峰值的極大值對應的散射角度 θ ，藉由下述式獲得共連續結構部分的結構週期 L 。

【0111】 (2) X 射線 CT 法

另外，在結構週期為 $1 \mu\text{m}$ 以上且未觀測到 X 射線散射強度峰的情況下，利用 X 射線顯微鏡以 0.3° 步長 (step)、 180° 以上的範圍連續地攝影旋轉像而獲得 CT 像。對所獲得的 CT 像實施傅里葉變換，獲得散射角度 θ 與散射強度的散射強度分佈曲線，利用

與所述相同的方法藉由下述式獲得結構週期 L 。

$$\text{【0112】 } L = \lambda / (2 \sin \theta)$$

結構週期： L ， λ ：入射 X 射線的波長， θ ：與散射強度峰的極大值對應的散射角度

[平均空隙率]

將多孔質碳材料包埋於樹脂中，其後藉由使用剃刀等而使電極材料的剖面露出，使用日本電子製造的 SM-09010 在加速電壓 5.5 kV 下對試樣表面照射氬離子光束而實施蝕刻。根據對所獲得的電極材料的剖面利用掃描式二次電子顯微鏡在以成為 1 ± 0.1 (nm/畫素) 的方式調整的擴大率下，以 70 萬畫素以上的解析度觀察材料中心部所得的圖像，以 512 畫素四方設定計算所需的觀看區域，將觀看區域的面積設為 A ，將孔部分或消失樹脂部分的面積設為 B ，利用以下式算出平均空隙率。

$$\text{【0113】 平均空隙率 (\%) = } B/A \times 100$$

[BET 比表面積、孔隙直徑]

在 300°C 下進行約 5 小時減壓脫氣後，使用日本貝爾 (Nippon Bell) 公司製造的「BELSORP-18PLUS-HT」，使用液態氮利用多點法測定 77 K 的溫度下的氮吸附脫附。比表面積是藉由 BET 法進行，孔隙分佈解析 (孔隙直徑、孔隙容積) 是藉由 MP 法或 BJH 法進行。

【0114】 [實施例 1]

將 70 g 的波利賽斯 (PolyScience) 公司製造的聚丙烯腈

(MW15 萬、碳產率 58%)、70 g 的西格瑪奧德里奇(Sigma-Aldrich)公司製造的聚乙烯基吡咯啉酮(MW4 萬)、及作為溶劑的 400 g 的和研藥(WAKENYAKU)製造的二甲基亞砜(DMSO)投入至可分離式燒瓶中，一面進行 3 小時攪拌及回流一面在 150°C 下製備均勻且透明的溶液。此時，聚丙烯腈的濃度、聚乙烯基吡咯啉酮的濃度分別為 13 重量%。

【0115】 將所獲得的 DMSO 溶液冷卻至 25°C 後，自 0.6 mm ϕ 的一孔噴嘴以 3 ml/分鐘吐出溶液，導入至保持為 25°C 的純水的凝固浴中，其後以 5 m/分鐘的速度拉取，堆積於槽(vat)上，藉此獲得原絲。此時，氣隙(air gap)是設為 5 mm，另外，凝固浴中的浸漬長度是設為 15 cm。所獲得的原絲為半透明，引起相分離。

【0116】 將所獲得的原絲利用保持為 25°C 的循環式乾燥機乾燥 1 小時而使原絲表面的水分乾燥後，在 25°C 下進行 5 小時真空乾燥，獲得乾燥後的作為前驅物材料的原絲。

【0117】 其後，向保持為 250°C 的電爐中投入作為前驅物材料的原絲，在氧氣環境下進行 1 小時加熱，藉此進行不熔化處理。進行了不熔化處理的原絲變化為黑色。

【0118】 將所獲得的不熔化原絲在氮流量 1 升/分鐘、升溫速度 10°C/分鐘、到達溫度 850°C、保持時間 1 分鐘的條件下進行碳化處理，藉此製成具有共連續結構的碳纖維。若對其剖面進行解析，則纖維直徑為 145 μm ，作為不具有共連續結構的部分的表層(skin layer)的厚度為 5 μm 。另外，在纖維中心部形成有均勻的共連續

結構。

【0119】 繼而，使用球磨機進行粉碎而獲得粒子狀的多孔質碳材料。所獲得的碳粒子的共連續結構部分的平均空隙率為 42%，結構週期為 78 nm。另外，形成在粒子的一部分包含不具有共連續結構的部分的結構。BET 比表面積為 $41 \text{ m}^2/\text{g}$ ，基於 BJH 法的孔隙的孔隙容積為 $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

【0120】 其次，將該多孔質碳材料、羧基甲基纖維素、乙炔黑以質量比 100 : 5 : 5 混合並利用自轉·公轉混合機進行攪拌混合。繼而，將其塗佈於 20 μm 厚的銅箔，其後在 110°C 下進行 1 小時真空乾燥。真空乾燥後，藉由輥壓機(roll press)進行加壓成形，以 $\phi 13\text{mm}$ 的直徑進行沖裁，獲得鋰離子二次電池用電極。

【0121】 以如此獲得的鋰離子二次電池用電極（負極）、間隔件（聚丙烯製多孔質膜）、作為工作電極的鋰金屬（直徑 $\phi 12$ ，厚度 1 mm）的順序配置於寶泉公司製造的 2032 型鈕扣電池（coin cell）內的預定的位置。進而，向作為電解液的伸乙基碳酸酯與二伸乙基碳酸酯的混合液（體積比為 1 : 1）中注入以 1[莫耳/升]的濃度溶解有過氯酸鋰的液體，製作鋰離子二次電池。

將結果示於表 1。

【0122】 [實施例 2]

將實施例 1 中所獲得的多孔質碳材料、 SiCl_4 液體、及碳材料混合而含浸後進行還原，獲得矽擔載電極材料。使用該矽擔載電極材料代替多孔質碳材料，除此以外，以與實施例 1 相同的方式

製作鋰離子二次電池用電極及鋰離子二次電池。將結果示於表 1。

【0123】 [實施例 3]

在實施例 1 中，在包含聚丙烯腈與聚乙炔基吡咯啉酮的溶液中混合膠體二氧化矽 (colloidal silica) (日產化學工業股份有限公司製造，“SNOWTEX”)，獲得含氧化矽的電極材料。所獲得的電極材料與實施例 1 同樣地共連續結構部分的平均空隙率為 40%，結構週期為 76 nm。另外，形成在粒子的一部分包含不具有共連續結構的部分的結構。使用該含有矽的電極材料代替多孔質碳材料，除此以外，與實施例 1 同樣地製作鋰離子二次電池用電極及鋰離子二次電池。將結果示於表 1。

【0124】 [比較例 1]

使用 BET 比表面積 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 的人造石墨代替實施例 1 的多孔質碳，除此以外，與實施例 1 同樣地製作鋰離子二次電池用電極及鋰離子二次電池。將結果示於表 1。

【0125】 [表 1]

[表 1]

| | | 實施例 1 | 實施例 2 | 實施例 3 | 比較例 1 |
|------------------------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| 連續空隙結構 | 有無 | 有 | 有 | 有 | 無 |
| | 結構週期 (nm) | 78 | 78 | 76 | - |
| | 平均空隙率 (%) | 42 | 42 | 30 | - |
| BET 比表面積 (m ² /g) | | 41 | 41 | 42 | 10 |
| 容積 (BJH 法) (cm ³ /g) | | 0.15 | 0.15 | 0.12 | 0.01 |
| 發電評價 | 初期放電容量 (mAh/g) | 300 | 725 | 650 | 200 |
| | 10 週期後容量維持率 (%) | 86 | 98 | 95 | 10 |

【符號說明】

無



I664773

【發明摘要】

【中文發明名稱】電極材料、鋰離子電池及鋰離子電容器

【中文】

本發明提供一種藉由具有基於碳骨架及空隙的共連續多孔結構且賦予大的表面積而導電性、導熱性等優異的電極材料。本發明是一種電極材料，其包含多孔質碳材料，所述多孔質碳材料具有碳骨架與空隙分別形成連續結構的共連續結構部分，並且利用 BET 法所計測的比表面積為 $1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 4500 \text{ m}^2/\text{g}$ 且利用 BJH 法所計測的孔隙容積為 $0.01 \text{ cm}^3/\text{g} \sim 2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種電極材料，其包含多孔質碳材料，所述多孔質碳材料具有碳骨架與空隙分別形成連續結構的共連續結構部分，並且利用 BET 法所計測的比表面積為 $1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 4500 \text{ m}^2/\text{g}$ ，利用 BJH 法所計測的孔隙容積為 $0.01 \text{ cm}^3/\text{g} \sim 2.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，所述多孔質碳材料的共連續結構部分的結構週期為 $0.002 \text{ }\mu\text{m} \sim 3 \text{ }\mu\text{m}$ 。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的電極材料，其中所述多孔質碳材料的利用 MP 法所計測的孔隙容積 (V_m) 與利用 BJH 法所計測的孔隙容積 (V_b) 的比 (V_m/V_b) 為 1.0 以下。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的電極材料，其中所述多孔質碳材料主要以聚丙烯腈作為原料。

【第 4 項】一種電極材料，其是將如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述的多孔質碳材料與能夠可逆地吸藏釋出鋰金屬的金屬複合化而成。

【第 5 項】如申請專利範圍第 4 項所述的電極材料，其中所述能夠可逆地吸藏釋出鋰金屬的金屬為選自由 Si、Sn、Ge、In、Sb、Zn、Mg、Al、Pb、及該些的氧化物所組成的組群中的至少一種。

【第 6 項】如申請專利範圍第 4 項或第 5 項所述的電極材料，其中在所述多孔質碳材料的共連續結構部分的碳骨架上，以自其表面露出一部分的方式擔載或含有所述能夠可逆地吸藏釋出鋰金屬的金屬。

【第 7 項】如申請專利範圍第 4 項或第 5 項所述的電極材料，其

中所述能夠可逆地吸藏釋出鋰金屬的金屬擔載於形成於所述多孔質碳材料表面的微孔隙中。

【第 8 項】一種鋰離子電池，其是使用如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述的電極材料。

【第 9 項】一種鋰離子電容器，其是使用如申請專利範圍第 1 項至第 7 項中任一項所述的電極材料。