

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6747294号
(P6747294)

(45) 発行日 令和2年8月26日(2020.8.26)

(24) 登録日 令和2年8月11日(2020.8.11)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M 4/587 (2010.01)		HO 1 M 4/587	
HO 1 M 4/36 (2006.01)		HO 1 M 4/36	C
HO 1 M 4/62 (2006.01)		HO 1 M 4/62	Z
HO 1 M 4/133 (2010.01)		HO 1 M 4/133	

請求項の数 18 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2016-551685 (P2016-551685)	(73) 特許権者	000004237
(86) (22) 出願日	平成27年9月8日(2015.9.8)		日本電気株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/075468		東京都港区芝五丁目7番1号
(87) 国際公開番号	W02016/052098	(74) 代理人	100123788
(87) 国際公開日	平成28年4月7日(2016.4.7)		弁理士 官崎 昭夫
審査請求日	平成30年8月9日(2018.8.9)	(74) 代理人	100127454
(31) 優先権主張番号	特願2014-199732 (P2014-199732)		弁理士 緒方 雅昭
(32) 優先日	平成26年9月30日(2014.9.30)	(72) 発明者	弓削 亮太
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内
		審査官	松嶋 秀忠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用負極活物質材料及びその製造方法、並びに負極及びリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

易黒鉛化性炭素であるカーボン母材の表面に直径20nm~1µmの細孔が形成され、且つ、該カーボン母材の内部に、前記細孔に連通する直径15nm以下のナノ細孔が形成されてなる多孔質カーボンからなるリチウムイオン二次電池用負極活物質材料。

【請求項2】

銅、水銀、銀、白金、金からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を1質量%以下含んでいる、請求項1に記載の負極活物質材料。

【請求項3】

前記細孔及び該細孔に連通する前記ナノ細孔として、銅、水銀、銀、白金、金からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を包含しない細孔及び該細孔に連通するナノ細孔が形成されている、請求項1に記載の負極活物質材料。

【請求項4】

炭素被膜により、前記多孔質カーボンの表面の一部または全体が覆われている、請求項1から3のいずれか一項に記載の負極活物質材料。

【請求項5】

前記ナノ細孔の直径が2nm以上15nm以下である、請求項1から4のいずれか一項に記載の負極活物質材料。

【請求項6】

前記ナノ細孔の直径が2nm以上15nm以下であり、前記カーボン母材の表面に形成

された細孔の直径が20 nm ~ 500 nmである、請求項1から4のいずれか一項に記載の負極活物質材料。

【請求項7】

銅、水銀、銀、白金、金からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を0.1質量%以下含んでいる、請求項1に記載の負極活物質材料。

【請求項8】

前記金属が白金である、請求項2、3又は7に記載の負極活物質材料。

【請求項9】

請求項1から8のいずれか一項に記載の負極活物質材料を含む、リチウムイオン二次電池用負極。

10

【請求項10】

さらに炭素系導電助剤を含む、請求項9に記載の負極。

【請求項11】

請求項9又は10に記載の負極を含むリチウムイオン二次電池。

【請求項12】

カーボン母材の表面に直径20 nm ~ 1 μmの細孔が形成され、且つ、該カーボン母材の内部に、前記細孔に連通する直径15 nm以下のナノ細孔が形成されてなる多孔質カーボンからなるリチウムイオン二次電池用負極活物質材料の製造方法であって、

炭素材の表面に、銅、水銀、銀、白金、金からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属の微粒子を担持する工程と、

20

酸素が存在する雰囲気下で熱処理を行い、炭素材の金属微粒子周囲部分が燃焼して、表面側の細孔と内部に該細孔に連通するナノ細孔が形成する工程と、

表面側の細孔及びナノ細孔の形成後に金属微粒子を除去液に溶解させて除去する工程と、を有する負極活物質の製造方法。

【請求項13】

前記炭素材は易黒鉛化性炭素である、請求項12に記載の製造方法。

【請求項14】

前記除去する工程によって、前記多孔質カーボン中の前記金属の含有量を1質量%以下にする、請求項12又は13に記載の製造方法。

【請求項15】

前記除去する工程によって、前記多孔質カーボン中の前記金属の含有量を0.1質量%以下にする、請求項12又は13に記載の製造方法。

30

【請求項16】

前記金属が白金である、請求項12から15のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項17】

前記多孔質カーボンの表面の一部または全体を炭素被膜により覆う工程を含む、請求項12から16のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項18】

前記炭素被膜を、有機物を500 ~ 1800 で熱焼成して炭化することで形成する、あるいは、炭素源を使用し、500 ~ 1800 で化学気相成長法により形成する、請求項17に記載の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン電池用負極活物質材料及びその製造方法、並びに負極及びリチウムイオン二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度や動作電圧が高い、充放電サイクルによる劣化が小さいなどの優れた特性を有するため、携帯電話、ノートパソコン等の携帯型情報

50

端末に広く利用されている。また近年では、電気自動車用蓄電池や定置用蓄電池（電力貯蔵用蓄電池）などへも利用されている。これらの携帯情報端末、電気自動車用蓄電池、定置用蓄電池においては、高容量、且つ、急速充放電が可能なリチウムイオン電池が求められている。

【0003】

高容量化に関しては、黒鉛系材料に代わる負極材料として、単位重量あたりの容量が大きいSi系やSn系の負極材料が期待され、特にSi系負極材料は資源的に豊富であることから、将来的なコスト低減の面からも有利である。しかしながら、これらの負極材料は、導電性が低いため急速充放電を実現することが困難であり、また、充電・放電を繰り返した際に大きな体積変化が起こるなどの問題がある。

10

【0004】

急速充放電特性の向上に関しては、負極活物質として黒鉛系材料に代えて、易黒鉛化性炭素や難黒鉛化性炭素等のレート特性の優れた炭素材料への変更が提案されている。しかしながら、これらの材料を負極活物質に使用した場合、黒鉛系材料に比べ容量が大きく低下する問題がある。

【0005】

また、急速充放電特性の向上のため、導電助材などによる電極内の低抵抗化も検討されている。導電助材としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーンズブラック、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ等が挙げられる。

【0006】

特許文献1（特開平7-230803号公報）には、リチウム二次電池の電池容量を向上することを目的とし、微粒子表面の細孔入口径を、リチウム二次電池の電解液中のリチウムイオンが通過可能で、かつ、電解液中の有機溶媒が実質的に通過不可能な径とした難黒鉛化性炭素が開示されている。

20

【0007】

特許文献2（特開2007-250469号公報）には、イオンの吸蔵・放出量に優れる負極活物質を提供することを目的とし、平均貫通幅が0.05～5μmの三次元相互貫通孔を有するアモルファスカーボンからなる負極活物質及びこれを利用したリチウムイオン二次電池が開示されている。

【0008】

特許文献3（特開2012-164638号公報）には、出力の向上を目的とし、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な非晶質炭素粒子を含む活物質とバインダとを含む負極層を備え、1nm以上3nm以下の孔径を有する細孔と、20nm以上100nm以下の孔径を有する細孔を特定の比率で有する負極を用いたリチウムイオン電池が開示されている。

30

【0009】

一方、非特許文献1には、白金粒子がシングルウォールカーボンナノホーン上に均一に分散され担持された触媒が開示され、ポリマー電解質燃料電池の電極に適用されることが記載されている。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開平7-230803号公報

【特許文献2】特開2007-250469号公報

【特許文献3】特開2012-164638号公報

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】T. Yoshitake, Y. Shimakawa, S. Kuroshima, H. Kimura, T. Ichihashi, Y. Kubo, D. Kasuya, K. Takahashi, F. Kokai, M. Yudasaka, S. Iijima

50

, P h y s i c a B 3 2 3 (2 0 0 2) p . 1 2 4 - 1 2 6

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

リチウムイオン二次電池の負極材料として、黒鉛系材料を用いた場合、高容量と急速充放電特性の両立は困難である。

【0013】

本発明の目的は、高い充放電容量と良好な急速充放電特性をもつリチウムイオン二次電池を実現可能な負極活物質材料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の一態様によれば、カーボン母材の表面に直径20nm～1μmの細孔が形成され、且つ、該カーボン母材の内部に、前記細孔に連通する直径15nm以下のナノ細孔が形成されてなる多孔質カーボンからなるリチウムイオン二次電池用負極活物質材料が提供される。

【0015】

本発明の他の態様によれば、上記負極活物質材料を含むリチウムイオン二次電池用負極が提供される。

【0016】

本発明の他の態様によれば、上記負極を含むリチウムイオン二次電池が提供される。

【0017】

本発明の他の態様によれば、上記負極活物質の製造方法であって、炭素材の表面に、銅、水銀、銀、白金、金からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属の微粒子を担持する工程と、酸素が存在する雰囲気下で熱処理を行い、炭素材の金属微粒子付近だけ（金属微粒子周囲の炭素材部分）が燃焼して、表面側の細孔と内部に該細孔に連通するナノ細孔が形成する工程と、表面側の細孔及びナノ細孔の形成後に金属微粒子を除去液に溶解させて除去する工程と、を有する負極活物質の製造方法が提供される。

【発明の効果】

【0018】

本発明の実施形態によれば、高い充放電容量と良好な急速充放電特性をもつリチウムイオン二次電池を実現可能な負極活物質材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の実施形態による多孔質カーボンの形成過程を示す模式図である。

【図2】カーボン母材（図2（a））と本発明の実施形態による多孔体カーボン（図2（b））の走査電子顕微鏡像である。

【図3】本発明の実施形態による多孔体カーボンの走査電子顕微鏡像である（図3（a）：多孔質カーボンA、図3（b）：多孔質カーボンC）。

【図4】本発明の実施形態による多孔体カーボンのX線回折結果を示す図である。

【図5】本発明の実施形態による多孔体カーボンの77Kでの窒素吸着等温線を示す図である。

【図6】本発明の実施形態による多孔体カーボンの77Kでの細孔分布を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明の実施形態によるリチウムイオン二次電池用負極活物質材料は、カーボン母材の表面に直径20nm～1μmの細孔が形成され、このカーボン母材の内部に、前記細孔に連通する直径15nm以下のナノ細孔が形成されている多孔質カーボンからなるものである。

10

20

30

40

50

【0021】

このカーボン母材は、非晶質炭素、難黒鉛化性炭素、及び、易黒鉛化性炭素が使用できるが、易黒鉛化性炭素から形成されることが好ましい。

【0022】

この負極活物質材料は、銅、水銀、銀、白金、金からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を1質量%以下含んでいてもよい。

【0023】

この負極活物質材料は、その表面の一部または全体が炭素被膜により覆われていることが好ましく、この炭素皮膜は、有機物を500~1800で熱焼成して炭化することで形成された膜、あるいは、炭素源を使用し、500~1800で化学気相成長法により形成された膜であることが好ましい。この炭素源としては、炭化水素、アルコール、COから選ばれる少なくとも1種が好ましく、メタン、エタン、エチレン、アセチレン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、COから選ばれる少なくとも1種を使用することがより好ましい。

10

【0024】

本発明の他の実施形態によるリチウムイオン二次電池用負極は、上記の負極活物質材料を含むものである。この負極は、さらに炭素系導電助剤を含むことが好ましい。この炭素系導電助剤は、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファースブラック、活性炭、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン及びグラフェンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

20

【0025】

上記の負極活物質材料を負極に用いたリチウムイオン二次電池は、高い充放電容量と良好な急速充放電特性を有することができる。

【0026】

上記の負極活物質材料の製造方法は、カーボン母材となる炭素材の表面に、銅、水銀、銀、白金、金からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属の微粒子を担持する工程と、酸素が存在する雰囲気下で熱処理を行い、炭素材の金属微粒子付近だけ(金属微粒子周囲の炭素材部分)が燃焼して、表面側の細孔と内部に該細孔に連通するナノ細孔が形成される工程と、表面側の細孔及びナノ細孔の形成後に金属微粒子を除去液に溶解させて除去する工程を含む。

30

【0027】

この製造方法において、銅、水銀、銀、白金、金などの金属微粒子が担持された易黒鉛化性炭素等の炭素材は、金属微粒子の周囲が酸化し易いため、酸化処理により金属微粒子の周囲が優先的に酸化される。即ち金属微粒子が担持された表面部から内部に向かって酸化され、細孔を形成する。特に白金、金などの貴金属の微粒子は、酸化されにくいいためほとんど活性を失わず、黒鉛表面から内部に向かって細孔を形成し続けることができる。この細孔形成は、酸素、金属、炭素による反応に基づくものであるため、炭素材内部では酸素濃度が少なくなり活性が減少し孔が小さくなる。

【0028】

このようにして得られた多孔質カーボンは、その内部にも電解液やLiイオンが容易に出入りできるため、これを負極に用いたリチウムイオン二次電池の急速な充放電が可能になる。また、形成されたナノ細孔に新たにLiイオンを取り込むことができるため、高容量化することができる。

40

【0029】

さらに、このような多孔質カーボンを形成する方法では、酸化処理後の貴金属等の金属微粒子を王水等の除去液で容易に溶解し取り除くことができ、金属微粒子を構成する金属の回収が容易である。特に貴金属の微粒子を用いた場合、貴金属の再利用ができ、低コスト化が容易である。

【0030】

また、このようにして形成された多孔質カーボンを炭素被膜で一部または全部を覆うこ

50

とで、Liイオンや電解液の反応サイトであるグラファイトエッジを炭素被膜で保護できるため、これを負極に用いたりリチウムイオン二次電池のサイクル特性の向上が期待できる。また、炭素皮膜を形成することにより、多孔質カーボンの導電性を高めることができる。

【0031】

以下に本発明の好適な実施の形態について説明する。

【0032】

(多孔質カーボン/負極活物質)

本発明の実施形態による多孔質カーボンの表面の細孔(カーボン母材の表面に形成された細孔)の直径は20nm~1μmの範囲にあり、20nm~500nmの範囲がより好ましい。

10

【0033】

多孔質カーボン表面の細孔の直径とは、細孔の表面側開口部の最大長さ(最大開口サイズ)を意味し、開口の輪郭を収容できる最小面積の円の直径に相当する。また、十分な細孔の形成効果を得る観点から、この開口の輪郭の内側に存在できる最大面積の円の直径に相当する開口サイズ(最小開口サイズ)も20nm~1μmの範囲にあることが好ましい。これらの開口サイズはSEM等の電子顕微鏡で観測することができる。

【0034】

この多孔質カーボンは、その内部に、表面の細孔に連通する直径15nm以下のナノ細孔を有する。十分な形成効果を得る点から、このナノ細孔の直径は1nm以上が好ましく、2nm以上がより好ましい。

20

【0035】

ナノ細孔の形成時に金属微粒子がカーボン母材を貫通した場合、形成した多孔質カーボンは、多孔質カーボンの直径(カーボン母材の直径に相当)と同等の深さの細孔(ナノ細孔を含む)を有することができる。しかしながら、多孔質カーボンの密度の観点から、ナノ細孔を含む細孔の深さは多孔質カーボンの半径(カーボン母材の半径に相当)と同等程度であってもよい。したがって、ナノ細孔を含む細孔の深さは、ナノ細孔の形成効果の点から、多孔質カーボンの直径(カーボン母材の直径に相当)の30%以上が好ましく、40%以上がより好ましく、多孔質カーボンの密度の観点から70%以下が好ましく、60%以下がより好ましい。

30

【0036】

このような多孔質カーボンは、BJH(Barrett, Joyner, Hallender)法での細孔直径10nm~1000nmの範囲の細孔容量を0.05~0.5cm³/gの範囲に設定することができる。

【0037】

多孔質カーボンがこのような表面の細孔および内部のナノ細孔を有することにより、グラフェンシート構造における多くの孔のエッジ及び孔の内部空間が形成される。エッジや細孔内部はLiイオンの吸着サイトになり、Liイオンの吸着サイトが増えるため、容量が増加する。また、Liイオンが孔を通過して母材の内部への拡散やグラフェンシート層間への拡散が容易になるため、良好な急速充放電特性が得られる。多孔質カーボンが炭素でコートされている場合は、Liイオンとエッジの官能基との不可逆反応が抑制され、容量維持率の減少を抑えることができる。

40

【0038】

本実施形態による多孔質カーボン(負極活物質)は、充填効率や混合性、成形性等の点から、粒子状のものをを用いることができる。粒子の形状としては、球状、楕円球状、鱗片状が挙げられる。一般的な球状化処理を行ってもよい。

【0039】

この多孔質カーボンの平均粒径は、小さすぎると電解液との反応性の増加によりサイクル特性が劣化するため、1μm以上が好ましく、5μm以上がより好ましく、充填率(高密度化)や電極作製上の観点(電極表面の平滑性等)から、100μm以下が好ましく、

50

70 μm 以下がより好ましい。ここで、平均粒径は、レーザー回折散乱法による粒度分布（体積基準）における積算値50%での粒径（メジアン径： D_{50} ）を意味する。

【0040】

この多孔質カーボンのBET比表面積（窒素吸着法による77Kでの測定に基づく）は、体積密度の点から、300 m^2/g 未満が好ましく、200 m^2/g 以下がより好ましい。一方、細孔形成によるLiイオンの吸着や拡散の点から、25 m^2/g 以上が好ましく、30 m^2/g 以上がより好ましい。

【0041】

図1は、本発明の実施形態による多孔質カーボンの形成過程を示す模式図である。

【0042】

まず、母材の原料として、炭素材（易黒鉛化性炭素）を用意し（図1（a））、その表面に通常の触媒担持処理方法に従って白金（Pt）を担持する。例えば、炭素材が分散した液相中で、炭素材表面上に白金を微粒子化させることにより、Pt粒子を担持できる（図1（b））。固液分離、次いで乾燥を行って、Pt粒子が担持された炭素試料が得られる。

【0043】

次に、Pt粒子が担持された炭素試料を例えば空气中で480 で熱処理することで、炭素材のPt粒子付近のみ（Pt粒子周囲の炭素材部分）を燃焼させることができる。Pt粒子付近の炭素材の燃焼に従ってPt粒子は炭素材の表面から内部へ移動し、表面から内部にわたってPt粒子付近の炭素材が局部的に燃焼し続け、その結果、細孔が形成される（図1（c））。その際、内部に進むほど酸素の供給量が減少するため、反応速度が減少し、細孔のサイズは小さくなる。この熱処理の後、炭素試料を王水中に分散させることで、Pt粒子を溶出させ、Ptを除去することができる（図1（d））。固液分離、次いで乾燥を行って、多孔質カーボン（A）が得られる。

【0044】

その後、この多孔質カーボン（A）を不活性ガス中で1000 で熱処理し（多孔質カーボンB）、次いで800 で炭素コートを行い、炭素皮膜で覆われた多孔質カーボン（C）が得られる（図1（e））。

【0045】

母材として使用される炭素材には、非晶質炭素が使用でき、非晶質炭素としては易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素、その他の非晶質炭素が使用できる。これらの中でも、耐久性とコスト等の観点から、易黒鉛化性炭素が好ましい。易黒鉛化性炭素および難黒鉛化性炭素は、有機物（前駆体）を不活性雰囲気中で加熱することにより得ることができる。得られた易黒鉛化性炭素は、熱処理により黒鉛化が進行しやすく、黒鉛化できる炭素材である。これに対して、難黒鉛化性炭素は、熱処理により黒鉛化が進行しにくく、易黒鉛化性炭素が黒鉛化する温度では黒鉛化できない炭素材である。易黒鉛化性炭素の前駆体（原料）としては、石油系ピッチ、石炭系ピッチ、低分子量の重質油などのオイル系原料、さらには、これらを400 程度で熱処理して得られるメゾフェーズピッチなどが挙げられる。

【0046】

本実施形態において母材となる炭素材は、この炭素材を用いて形成される多孔質カーボンの充填効率や混合性、成形性等の点から、粒子状のものを用いることができる。粒子の形状としては、球状、楕円球状、鱗片状が挙げられる。一般的な球状化処理を行ってもよい。

【0047】

この炭素材の平均粒径は、小さすぎると電解液との反応性の増加によりサイクル特性が劣化するため、1 μm 以上が好ましく、5 μm 以上がより好ましく、充填率（高密度化）や電極作製上の観点（電極表面の平滑性等）から、100 μm 以下が好ましく、70 μm 以下がより好ましい。ここで、平均粒径は、レーザー回折散乱法による粒度分布（体積基準）における積算値50%での粒径（メジアン径： D_{50} ）を意味する。

【0048】

10

20

30

40

50

この炭素材のサイズは、平均粒径として1～100 μm の範囲が好ましいが、最小の粒径（直径）は1 μm 以上が好ましく、5 μm 以上がより好ましく、最大の粒径（直径）は100 μm 以下が好ましく、70 μm 以下がより好ましい。

【0049】

易黒鉛性炭素等の炭素材の表面に担持される金属は、銅、水銀、銀、白金、金から選ばれる一種または二種以上を使用することができる。これらの中でも、金および白金が酸化処理の過程でほとんど酸化されず、活性が低下しないため好ましく、原料コストの点で白金がより好ましい。また、炭素材の表面に担持された金属のサイズ（粒子径：直径）は、20nm以下が好ましく、10nm以下がより好ましく、2nm以下がさらに好ましい。この金属のサイズは、カーボン母材表面に直径20nm～1 μm の細孔が形成され、母材内部に、この細孔に連通する直径15nm以下のナノ細孔を形成できるように微小であればよい。炭素材の表面に担持された金属は、例えば0.5nm～20nmの直径を有する金属粒子を含むことができる。この金属のサイズはSEMによる画像で測定することができる。

10

【0050】

金属の担持量は、微粒子化の観点から、炭素材（母材）に対して0.1～10質量%の範囲にあることが好ましく、0.1～5質量%の範囲にあることがより好ましい。金属の担持量は、原子吸光分析法により測定できる。

【0051】

炭素材への金属の担持は、溶液プロセスにより行うことができる。この溶液プロセスによる担持法としては、非特許文献1により報告されているコロイド法が挙げられる。

20

【0052】

また、溶液プロセスによる担持法としては、金属を含んだ溶液と易黒鉛性炭素等の炭素材とを混合し、分散、攪拌して含浸処理を行った後、フィルター等を用いて固液分離して炭素材を集める含浸法が挙げられる。また、金属を含んだ溶液と炭素材とを混合し、その後、溶媒を蒸発させる濃縮乾固法が挙げられる。

【0053】

炭素材に孔を形成するための熱処理としては、気相法が使用できる。酸化性雰囲気のためのガスは、大気、酸素、一酸化炭素、及びそれらの一種以上含む混合ガスを使用できる。低コスト化の観点から、大気雰囲気で熱処理を行うことが好ましい。熱処理において、炭素材に金属微粒子が担持されていると、その触媒効果により金属微粒子が担持されていない場合に比べて低温で燃焼できる。このような観点から、熱処理温度は、300～700の範囲に設定でき、300～600の範囲がより好ましい。この熱処理における昇温速度は、0.1/分～20/分の範囲に設定できるが、燃焼反応の制御の観点から、0.5～10/分が好ましく、1～5/分がより好ましい。この熱処理の時間は、十分に細孔を形成する点から1時間以上が好ましく、3時間以上がより好ましく、エネルギーコスト等の点から10時間以下が好ましく、6時間以下がより好ましい。

30

【0054】

熱処理後の金属の除去は、金属を溶解可能な除去液を用いて行うことができる。この除去液としては、王水（濃塩酸と濃硝酸とを3：1の体積比で混合してできる橙赤色の液体）が使用できる。

40

【0055】

金属を除去する際の温度は、除去液と金属の種類に応じて適宜選択できるが、例えば5～100の範囲に設定することができる。金属の溶解効率と除去液の取り扱い性、エネルギーコストの点から、10～80の範囲が好ましく、20～70の範囲がより好ましい。また、除去液に対して溶解性の高い金属を用いた場合は、取扱いの容易さと低コスト化の観点から、室温付近が適当であり、例えば5～30の範囲に設定でき、また10～25の範囲に設定することができる。処理時間は、除去効率等の点から、5分～5時間の範囲に設定でき、20分～2時間の範囲が好ましい。金属の除去処理の後に残留した金属の含有量は、除去した金属の再利用によるプロセスコスト低減等の観点から、炭素材

50

(多孔質カーボン)に対して1質量%以下が好ましく、0.1質量%以下がより好ましい。

【0056】

得られた多孔質カーボンの表面上に炭素被膜を形成する方法としては、化学気相成長法(CVD法)、スパッタ、アーク蒸着、液相法、焼成法、ボールミル法、メカニカルアロイング法が挙げられる。これらの中でも、簡便に炭素被膜を形成できる観点から焼成法が好ましく、また、成膜温度、成膜雰囲気制御し易く、均一に炭素被膜を形成できる観点からCVD法が好ましい。

【0057】

焼成法においては、多孔質カーボンの存在下で有機物を500~1800で熱焼成し炭化することで、多孔質カーボンに炭素被膜を形成することができる。

10

【0058】

CVD法においては、多孔質カーボンの存在下で炭素源化合物を熱分解し、多孔質カーボンに炭素被膜を形成することができる。炭素源としては、メタン、エタン、エチレン、アセチレン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素化合物やメタノール、エタノール等のアルコール系有機溶媒、CO等を使用できる。CVD法による成膜時の雰囲気ガスとしては、アルゴン、窒素等の不活性ガス、あるいは不活性ガスと水素との混合ガスを用いることができる。成膜温度としては、500~1800の範囲に設定でき、また400~1200の範囲に設定することができる。

【0059】

20

CVD法による成膜を行う際の、炭素源及び雰囲気ガスの流量は、1mL/min~10L/minの範囲に設定できる。均一な被膜を形成する点から、炭素源の流量は10mL/min~500mL/minの範囲が好ましく、雰囲気ガスの流量は100mL/min~1000mL/minの範囲が好ましい。CVD法による成膜時の圧力は、10Torr(1.33kPa)~10000Torr(1.33MPa)の範囲に設定でき、400Torr(53.33kPa)~850Torr(113.3kPa)の範囲が好ましい。

【0060】

炭素被膜の厚みは、1nm~100nmの範囲にあることが好ましく、5nm~30nmの範囲がより好ましい。炭素被膜が上記範囲の厚みを有することで、十分な導電性を付与できる。また、炭素被膜が上記範囲の厚みを有することで、炭素被膜による体積増大による単位体積あたりの容量低下の程度を抑えることができる。また、このような炭素被膜を形成することで、Liイオンや電解液の反応サイトであるグラファイトエッジを保護できるため、これを負極に用いたリチウムイオン二次電池のサイクル特性の向上が期待できる。

30

【0061】

以上に説明した本発明の実施形態による多孔質カーボンを負極活物質として用いたリチウムイオン二次電池は、高い充放電容量と良好な急速充放電特性を有することができる。

【0062】

以下に本発明の好適な実施形態によるリチウムイオン二次電池について説明する。このリチウムイオン二次電池は、上記の多孔質カーボンを活物質として含む負極と正極と電解質を含む。

40

【0063】

(負極)

本実施形態によるリチウムイオン二次電池の負極は、上記の多孔質カーボンを負極活物質として含み、この負極を用いることにより、特に高容量化と良好な急速充放電が可能となるリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【0064】

本実施形態による負極は、例えば、負極集電体上に、上記多孔質カーボンを含む負極活物質と結着剤を含む負極活物質層を形成することで作製することができる。負極活物質層

50

には、必要に応じて導電助剤や、その他の助剤、多孔質カーボン以外の活物質が添加されても良い。この負極活物質層は、一般的なスラリー塗布法で形成することができる。具体的には、負極活物質、結着剤および溶媒（必要により導電助剤等の添加剤）を含むスラリーを調製し、これを負極集電体上に塗布し、乾燥し、必要に応じて加圧することで、負極を得ることができる。負極スラリーの塗布方法としては、ドクターブレード法、ダイコーター法、ディップコーティング法が挙げられる。予め負極活物質層を形成した後に、蒸着、スパッタ等の方法で金属薄膜を集電体として形成して、負極を得ることもできる。

【0065】

負極用の結着剤としては、特に制限されるものではないが、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ビニリデンフルオライド - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド - テトラフルオロエチレン共重合体、スチレン - ブタジエン共重合ゴム（SBR）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミドイミド、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、フッ素ゴムが挙げられる。スラリー溶媒としては、N - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）や水を用いることができる。水を溶媒として用いる場合、さらに増粘剤として、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコールを用いることができる。

【0066】

この負極用の結着剤の含有量は、トレードオフの関係にある結着力とエネルギー密度の観点から、負極活物質に対して0.1～30質量%の範囲にあることが好ましく、0.5～25質量%の範囲がより好ましく、1～20質量%の範囲がさらに好ましい。

【0067】

負極用の導電助剤としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーンズブラック、活性炭、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、及びグラフェンが挙げられる。これらの導電助剤は、一種を単独で又は二種以上を組合わせて用いることができる。導電助剤の含有量は、負極活物質に対して1～30質量%の範囲に設定することができ、1～10質量%の範囲が好ましい。

【0068】

負極集電体としては、特に制限されるものではないが、電気化学的な安定性から、銅、ニッケル、ステンレス、モリブデン、タングステン、タンタル、又はこれらの2種以上を含む合金が好ましい。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。

【0069】

（正極）

本実施形態によるリチウムイオン二次電池の正極は、例えば、正極活物質、結着剤及び溶媒（さらに必要により導電助剤）を含むスラリーを調製し、これを正極集電体上に塗布し、乾燥し、必要に応じて加圧することにより、正極集電体上に正極活物質層を形成することにより作製できる。負極と同様に正極活物質層を形成した後、集電体用の薄膜を形成してもよい。

【0070】

正極活物質としては、特に制限されるものではないが、例えば、リチウム複合酸化物やリン酸鉄リチウムなどを用いることができる。リチウム複合酸化物としては、マンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 ）；コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）；ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）；これらのリチウム化合物のマンガン、コバルト、ニッケルの部分の少なくとも一部をアルミニウム、マグネシウム、チタン、亜鉛など他の金属元素で置換したもの；マンガン酸リチウムのマンガンの一部を少なくともニッケルで置換したニッケル置換マンガン酸リチウム；ニッケル酸リチウムのニッケルの一部を少なくともコバルトで置換したコバルト置換ニッケル酸リチウム；ニッケル置換マンガン酸リチウムのマンガンの一部を他の金属（例えばアルミニウム、マグネシウム、チタン、亜鉛の少なくとも一種）で置換したもの；コバルト置換ニッケル酸リチウムのニッケルの一部

10

20

30

40

50

を他の金属元素（例えばアルミニウム、マグネシウム、チタン、亜鉛の少なくとも一種）で置換したものが挙げられる。これらのリチウム複合酸化物は一種を単独で使用してもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。正極活物質の平均粒径については、電解液との反応性やレート特性等の観点から、例えば平均粒径が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲にある正極活物質を用いることができ、好ましくは平均粒径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にある正極活物質、より好ましくは平均粒径が $5 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲にあるものを用いることができる。ここで、平均粒径は、レーザー回折散乱法による粒度分布（体積基準）における積算値 50% での粒径（メジアン径： D_{50} ）を意味する。

【0071】

正極用の結着剤としては、特に制限されるものではないが、負極用結着剤と同様のものを用いることができる。中でも、汎用性や低コストの観点から、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。正極用の結着剤の含有量は、トレードオフの関係にある結着力とエネルギー密度の観点から、正極活物質に対して $1 \sim 25$ 質量% の範囲が好ましく、 $2 \sim 20$ 質量% の範囲がより好ましく、 $2 \sim 10$ 質量% の範囲がさらに好ましい。ポリフッ化ビニリデン（PVdF）以外の結着剤としては、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、ポリアミドイミドが挙げられる。スラリー溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用いることができる。

【0072】

正極集電体としては、特に制限されるものではないが、電気化学的な安定性の観点から、例えば、アルミニウム、ニッケル、チタン、タンタル、ステンレス鋼（SUS）、その他のバルブメタル、又はそれらの合金を用いることができる。その形状としては、箔、平板状、メッシュ状が挙げられる。特にアルミニウム箔を好適に用いることができる。

【0073】

正極の作製に際して、内部抵抗を低下させる目的で、導電助材を添加してもよい。導電助剤としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーンブラック、活性炭、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、及びグラフェンが挙げられる。これらの導電助剤は、一種を単独で又は二種以上を組合わせて用いることができる。導電助剤の含有量は、正極活物質に対して $1 \sim 30$ 質量% の範囲に設定することができ、 $1 \sim 10$ 質量% の範囲が好ましい。

【0074】

（電解質）

電解質としては、1種又は2種以上の非水溶媒に、リチウム塩を溶解させた非水系電解液を用いることができる。非水溶媒としては、特に制限されるものではないが、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ピニレンカーボネート（VC）などの環状カーボネート；ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）などの鎖状カーボネート；ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル； γ -ブチロラクトンなどの γ -ラクトン；1,2-エトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EME）などの鎖状エーテル；テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの環状エーテルが挙げられる。その他、非水溶媒として、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、ジオキソラン誘導体、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタン、エチルモノグリム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトン、アニソール、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒を用いることもできる。

【0075】

非水溶媒に溶解させるリチウム塩としては、特に制限されるものではないが、例えば、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、リチウムビスオキサトボレートなどが挙げられる。これらのリチウム塩は、一種を単独で、または二種以上を組み合わせで使用することができる。また、非水系電解液の代わりにポリマー電解質を用いてもよい。

【0076】

(電池構成)

以上の正極及び負極はそれぞれの活物質層を対向させ、これらの間に上記電解質を充填することで電池を構成することができる。また、正極と負極との間にはセパレータを設けることができる。このセパレータとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂、ポリイミド等からなる多孔性フィルムや織布、不織布を用いることができる。これらの電池要素は、外装体に収容することができる。

10

【0077】

電池形状としては、円筒形、角形、コイン型、ボタン型、ラミネート型などが挙げられる。ラミネート型の場合、正極、セパレータ、負極および電解質を収容する外装体としてラミネートフィルムを用いることが好ましい。このラミネートフィルムは、樹脂基材と、金属箔層、熱融着層(シーラント)を含む。樹脂基材としては、ポリエステルやポリアミド(ナイロン)などが挙げられ、金属箔層としては、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン箔などが挙げられる。熱融着層の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性高分子材料が挙げられる。また、樹脂基材層や金属箔層はそれぞれ1層に限定されるものではなく2層以上であってもよい。汎用性やコストの観点から、アルミニウムラミネートフィルムが好ましい。

20

【0078】

正極と負極とこれらの間に配置されたセパレータは、ラミネートフィルム等からなる外装容器に収容され、電解液が注入され、封止される。複数の電極対が積層された電極群が収容された構造とすることもできる。

【実施例】

【0079】

以下に実施例を示し、さらに詳しく本発明について説明する。以下の実施例によって本発明が限定されることはない。

30

【0080】

(実施例1)

カーボン母材となる易黒鉛化性炭素(10g)を、塩化白金酸(1g)を添加した200mlの水に分散させ、2時間攪拌した。得られた分散液をろ過し、分離した固形分を100で5時間乾燥した。続いて、1/分の昇温速度で580まで大気中で加熱した。

【0081】

得られた炭素材を200mlの王水中に分散させ、3時間攪拌した。その後、分散液をろ過し、分離した固形分を100で5時間乾燥し、多孔質カーボン(A)を得た。

40

【0082】

(実施例2)

実施例1と同様にして得た多孔質カーボン(A)をアルミナ製ボート内に置き、アルゴンガス気流中(500ml/min)で1000まで加熱し、3時間熱焼成し、多孔質カーボン(B)を得た。

【0083】

(実施例3)

実施例1と同様にして得た多孔質カーボン(A)をアルミナ製ボート内に置き、アルゴンガス気流中(500ml/min)で1000まで加熱し、3時間熱焼成し、その後

50

アルゴン気流中で800 に温度を下げて安定化させた。

【0084】

次にアルゴンガスにエチレンガスを100ml導入し、20分間カーボンを蒸着させた。その後、エチレンガスを止めて、アルゴン中で室温付近まで温度を下げて、多孔質カーボン(C)を得た。

【0085】

得られた多孔質カーボン(C)を、酸素雰囲気下で室温から1000 の範囲において熱重量分析を行った。500~650 の温度領域が被膜の燃焼領域であり、重量減少量から約2質量%の炭素膜が存在していることが分かった。

【0086】

(多孔質カーボンの観察および分析)

図2及び図3に、原料の炭素材と得られた多孔質カーボンの走査型電子顕微鏡(SEM)像を示す。図2(a)は、易黒鉛化性炭素のSEM像である。図2(b)、図3(a)、(b)は、多孔質カーボンAのSEM像である。表面に直径20nm~1µmの細孔が観察される。また、表面付近だけ酸化されて開口してる細孔と、内部まで貫通している細孔が存在し、奥にさらに小さいナノ細孔(空孔)が形成されていることがわかる。

【0087】

図3(b)は、多孔質カーボンCのSEM像である。炭素がコートされて、細孔の開口部の端(エッジ)の部分が滑らかになっている。

【0088】

図4は、得られた多孔質カーボンのX線回折(XRD)の測定結果である。(a)が易黒鉛化性炭素、(c)が酸化処理後王水処理前のカーボン、(d)が多孔質カーボンA、(e)が多孔質カーボンCである。

【0089】

図中の25.8°のピークは、グラファイトの(002)の回折であり、その線幅はほとんど変化していない。従って、グラファイトの層間距離は、ほぼ同じである。これは、炭素材を酸化していく過程で、白金がグラフフェンシートの層間に取り込まれたり、グラフフェンシート上に多くの欠陥を生成し結晶性を低下させたりしていないことを示している。また、(c)のみに見られる39.8°、46.3°のピークは、白金の(111)と(200)の回折である。このピークは(d)及び(e)では観測されず、これは、王水による洗浄処理(3時間)で白金がほとんど除去できることを示している。なお、室温で60分の洗浄(実施例1の洗浄の途中)では、およそ0.1質量%の白金が残っていた(原子吸光分析法による測定)。

【0090】

(比表面積)

図5は、易黒鉛化性炭素と多孔質カーボンAの77K窒素吸着等温線である。処理前の易黒鉛化炭素に対して、多孔質カーボンAの吸着量が大きく増加し、比表面積が20m²/gから100m²/gに増加している。このことから多孔質カーボンの表面及び内部に吸着サイトが形成されていることがわかる。

【0091】

(細孔分布)

図6は、77Kの吸着等温線から得られた細孔分布である(BJH法による)。多孔質カーボンAでは直径15nm以下のナノ細孔が形成されていることが確認できた。また、細孔容量も0.035cm³/gから0.2cm³/gに増加している(細孔直径10nm~1000nm)。

【0092】

以上より、得られた多孔質カーボンは、表面部の細孔は、その開口サイズ(直径)が20nm~1µmであり、表面部のみの細孔と、表面から内部まで貫通している細孔を持ち、内部に直径15nm以下のナノ細孔が存在することが分かった。

【0093】

10

20

30

40

50

(リチウムイオン二次電池の作製)

活物質(易黒鉛化性炭素、多孔質カーボンA、B、C)を92質量%とポリフッ化ビニリデン(PVDF)4質量%と導電助剤4質量%を混合し、さらにNメチル-2-ピロリジノンを混ぜて十分に攪拌し、負極スラリーを調製した。負極スラリーを厚み10 μ mの銅箔に厚さ100 μ mで塗布した。その後、120 $^{\circ}$ Cで1時間乾燥させた後、ローラプレスにより電極を加圧成形した。さらに、この電極を2cm²に打ち抜いて、負極を作製した。

【0094】

得られた負極と、正極としてのLi箔と、電解液と、セパレータとを用いてリチウムイオン二次電池(試験セル)を作製した。電解液は、LiPF₆をエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネート(体積比3:7)の混合溶媒に1Mの濃度で溶解させて調製した。セパレータとしては、30 μ m厚のポリエチレン製多孔質フィルムを用いた。

10

【0095】

(充放電特性の評価)

作製した二次電池について以下のようにして充放電特性を調べた。まず、二次電池を充放電試験機にセットし、電圧が0Vに達するまで0.1mA/cm²の定電流で充電を行い、0Vの状態まで電流を減少させて充電を行った。そして、電流値が50 μ A/cm²になった時点で充電を終了した。放電は、0.1mA/cm²の定電流で行い、セル電圧が1.5Vに達した時点で終了し、放電容量を求めた。得られた放電容量は、易黒鉛化性炭素、多孔質カーボンA、B、Cについて、それぞれ、220mAh/g、250mAh/g、250mAh/g、270mAh/gであった(表1)。従って、本実施例により、容量が増加することが明らかになった。

20

【0096】

【表1】

	比較例	実施例1	実施例2	実施例3
負極活物質材料	易黒鉛化性炭素	多孔質カーボンA	多孔質カーボンB	多孔質カーボンC
放電容量(mAh/g)	220	250	250	270

【0097】

(レート特性と容量維持率の評価)

0.1C、0.2C、2C、5C、10Cで充電と放電を測定することで、レート特性を評価した。ここで、Cレートは、1時間で所定の電圧まで充放電する際の電流値を1Cレートとし、これを基準とする比率(単位:C)である。また、0V~1.0Vの充放電を30サイクル行った場合の容量維持率(Capacity retention)も評価した。

30

【0098】

表2に、30サイクル後の容量維持率と、0.1Cで充放電した場合に対する2C、5C、10Cで充放電した場合の容量の比を示す。表2から分かるように、充放電のどのレートにおいても未処理の易黒鉛化性炭素を用いた電池より、多孔質カーボンA、B、Cを用いた電池の特性が優れていた。また、容量維持率についても、未処理の易黒鉛化性炭素を用いた電池より、多孔質カーボンA、B、Cを用いた電池が高い値を示した。

40

【0099】

以上のことから、本発明の実施形態によれば、リチウムイオン二次電池の急速充放電特性及び容量維持率が共に向上することが分かった。また、多孔質カーボンCを用いた電池の容量維持率が高い理由は、炭素被膜により、エッジが保護され劣化が抑制されているからである。

【0100】

【表 2】

		レート特性			30サイクル後の 容量維持率 (%)
		2C/0.1C (%)	5C/0.1C (%)	10C/0.1C (%)	
易黒鉛化性炭素 (比較例)	放電	83	70	56	95
	充電	64	37	12	
多孔質カーボンA (実施例1)	放電	91	86	82	97
	充電	76	60	40	
多孔質カーボンB (実施例2)	放電	91	85	78	97
	充電	75	55	30	
多孔質カーボンC (実施例3)	放電	89	81	70	99
	充電	72	50	28	

10

【0101】

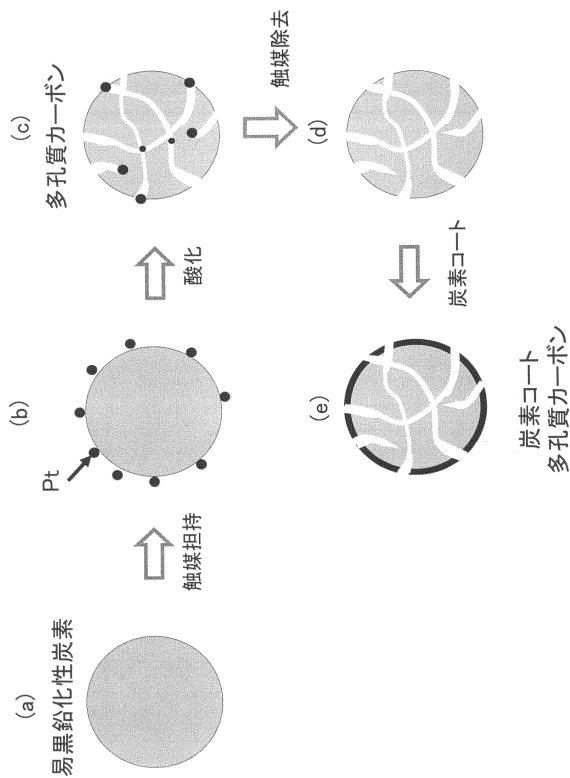
以上、実施の形態および実施例を参照して本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではない。本発明の構成や詳細には、本発明の範囲内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

【0102】

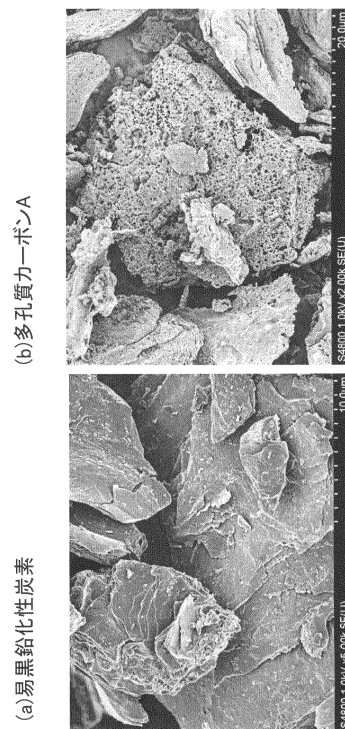
この出願は、2014年9月30日に出願された日本出願特願2014-199732を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

20

【図 1】



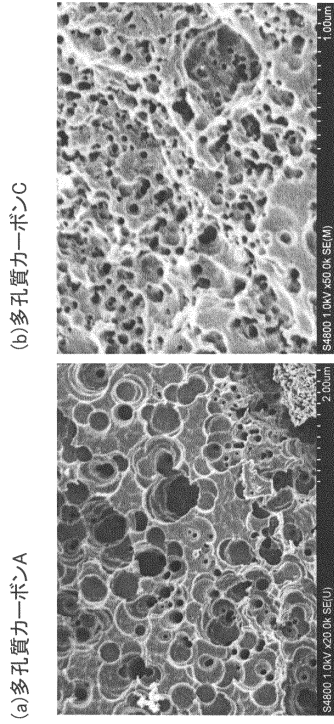
【図 2】



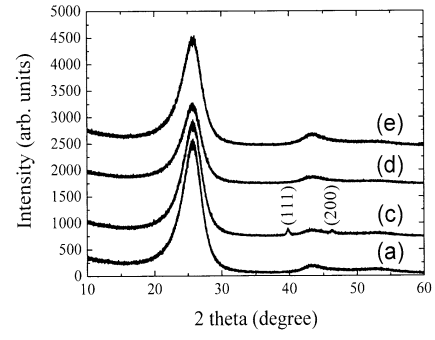
(b)多孔質カーボンA

(a)易黒鉛化性炭素

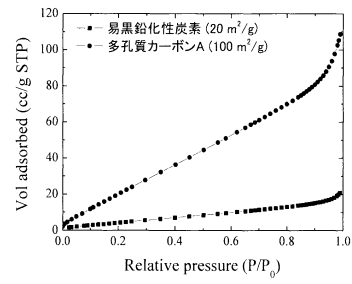
【 図 3 】



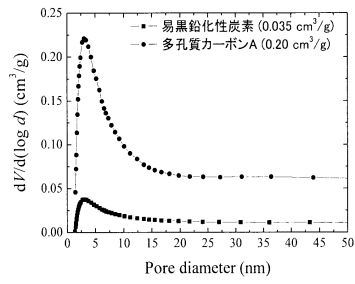
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2011-204903(JP,A)
特開2003-100284(JP,A)
特開2000-021454(JP,A)
特開2009-231113(JP,A)
特開2013-041806(JP,A)
特開平10-297912(JP,A)
特開2011-166070(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/13-62