

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-166325

(P2005-166325A)

(43) 公開日 平成17年6月23日(2005.6.23)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H O 1 M 4/02

H O 1 M 4/02

D

4 G 1 3 2

C O 4 B 35/52

H O 1 M 4/04

A

4 G 1 4 6

H O 1 M 4/04

H O 1 M 4/58

5 H O 2 9

H O 1 M 4/58

H O 1 M 10/40

Z

5 H O 5 0

H O 1 M 10/40

C O 4 B 35/52

A

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-400949 (P2003-400949)

(22) 出願日 平成15年12月1日(2003.12.1)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 周 豪慎

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法

人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72) 発明者 本間 格

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法

人産業技術総合研究所つくばセンター内

Fターム(参考) 4G132 AA02 AA06 AA13 AA36 AA67

AA74 AA75 BA07 CA04 CA05

CA06 CA12 CA17 CA18 GA04

GA06 GA21 GA23 GA25 GA48

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池及びその製造方法

(57) 【要約】

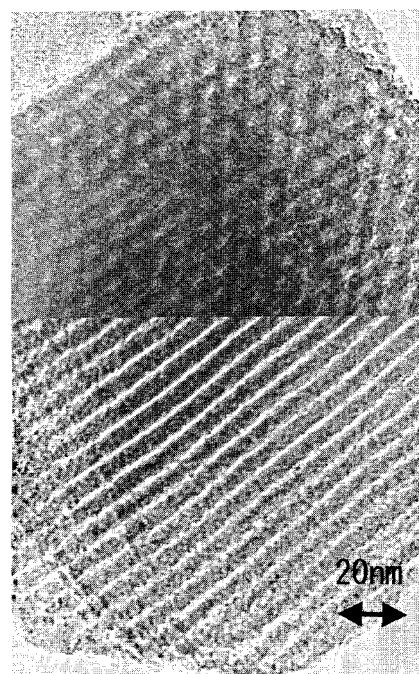
【要約書】

【課題】 ポーラス構造のフレームワークの中に黒鉛カーボンの微結晶を有する三次元構造を持つメソポーラスカーボンの製造に際して、初期充・放電サイクルにおいて一定の不可逆容量によりロスが有っても、数サイクル後には高い容量を維持させ、初期充・放電サイクルを除き高い可逆率

($R > 90\%$) を維持しているカーボン系電極材料を備えた二次電池を得る。

【解決手段】 3次元的に均一な細孔が規則的に配列したメソポーラスカーボンからなる電極で構成され、細孔の平均直径が2 nm ~ 6 nmであり、ポーラス構造のフレームワークの中に、数ナノオーダーのグラファイト(黒鉛)の微細結晶を備えている二次電池。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

3 次元的に均一な細孔が規則的に配列したメソポーラスカーボンからなる電極で構成されていることを特徴とする二次電池。

【請求項 2】

細孔の平均直径が $2 \text{ nm} \sim 6 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 1 記載の二次電池。

【請求項 3】

六方体又は立方体構造を持つメソポーラスカーボンのフレームワークの中に、数ナノオーダーのグラファイト（黒鉛）の微細結晶を備えていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の二次電池。

【請求項 4】

フレームワークの壁の厚さが $2 \sim 9 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 5】

表面積が $600 \sim 1200 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 6】

細孔の体積が $0.7 \sim 1.2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 7】

4 ～ 6 サイクルの初期充・放電サイクル後に、高可逆容量（ $\text{Li}_x \text{C}_6$ ： $x = 2.0 \sim 4.0$ ）を有していることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 8】

最初のインターカレーションにおいて、高い充・放電容量（ $\text{Li}_x \text{C}_6$ ： $x = 6.0 \sim 10$ ）を有することを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 9】

5 ～ 6 サイクルの初期充・放電サイクル除き、高可逆率（ $r > 90\%$ ）を有していることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 10】

リチウム二次電池であることを特徴とする請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の二次電池。

【請求項 11】

3 次元的なシリカなどのメソポーラス酸化物をテンプレートとして、砂糖などの有機物質をメソポーラスシリカの細孔に充填し、不活性雰囲気で炭化させ、その後フッ酸でメソポーラスシリカを除去することを特徴とするメソポーラスカーボンからなる電極で構成された二次電池の製造方法。

【請求項 12】

3 次元的なシリカなどのメソポーラス酸化物をテンプレートとして、砂糖などの有機物質をメソポーラスシリカの細孔に充填し、不活性雰囲気で炭化させ、その後フッ酸でメソポーラスシリカを除去することを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載のメソポーラスカーボンからなる電極で構成された二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、充電型電池、特にリチウム電池の負極として用いるカーボン系電極材料を備えた二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、世界で 10 兆円規模のリチウム電池、特に充電型（2 次）リチウム電池の負極として、カーボン系が良く使われている。

10

20

30

40

50

従来型のカーボン系負極、特にグラファイト（黒鉛）型のカーボン系負極の容量は $372 \text{ mAh/g (Li}_1\text{C}_6)$ であり、さらに高容量のカーボン系負極が要求されている。電池の性能をアップするためには、粒子或いは細孔の微細化及び高比表面積化が要求されるが、カーボン系材料も例外ではない。しかしながら、今日まで提案されている色々な負極用カーボン系材料は、安定な高容量までには至っていないのが、現状である。

【0003】

最近、高容量のカーボン系材料を用いたリチウム電池用として、多層（multi-walled : MWNTs）カーボンナノチューブ又は単層（single-walled : SWNTs）カーボンナノチューブが注目されている。

しかし、いずれも高非可逆容量 C_{irr} （ $460 - 1080 \text{ mAh/g}$ ）及び相対的に低可逆容量 C_r （ $100 - 400 \text{ mAh/g}$ ）が観察された。また従来型のカーボン系材料と同様に、初期インターカレーション及びデインターカレーションプロセスの間に大きなヒステリシスが見られた。

【0004】

このようなことから、高可逆容量と優れたサイクル特性を有するカーボン系材料の合成が望まれている。

カーボン系材料の中に、メソポーラスカーボンが挙げられる。この規則配列した空孔を持つメソポーラスカーボンは、Ryoo等により1999年に報告されたものである（非特許文献1参照）。

このメソポーラスカーボンは多くの注目を集め、水素貯蔵材料、吸着剤、触媒の担体又は電気化学2層キャパシタ（EDLCs）としての用途が提案された。

しかし、このメソポーラスカーボンは最初の放電（還元）過程において、 3100 mAh/g 程度の異常に大きい容量を示すが、最初の可逆（酸化）過程において、可逆容量 C_r は 1100 mAh/g 程度になり、大きな容量ロスが発生する。

この非可逆容量 C_{irr} は約 2000 mAh/g であり、その比（ $C_r / C_r + C_{irr}$ ）は34%程度である。

【非特許文献1】R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, J. Phys. Chem. B 1999, 103, 7743

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明で解決しようとする課題は、（1）ポーラス構造のフレームワークの中に黒鉛カーボンの微結晶を有する三次元構造を持つメソポーラスカーボンを製造すること、（2）その製造プロセスを単純化すること、（3）初期充・放電サイクルにおいて一定の不可逆容量によりロスが有っても、数サイクル後には高い容量（ Li_xC_6 : $x = 2.0 \sim 4.0$ ）を維持していること、（4）初期充・放電サイクルを除いて、高い可逆率（ $R > 90\%$ ）を維持していること、を備えたカーボン系電極材料を備えた二次電池の開発である。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、上記メソポーラスカーボンの特性を活かし、二次電池への適用が可能であることの知見を得た。

本発明は、この知見にもとづいて、

1) 3次元的に均一な細孔が規則的に配列したメソポーラスカーボンからなる電極で構成されていることを特徴とする二次電池、2) 細孔の平均直径が $2 \text{ nm} \sim 6 \text{ nm}$ であることを特徴とする1記載の二次電池、3) 六方体又は立方体構造を持つメソポーラスカーボンのフレームワークの中に、数ナノオーダーのグラファイト（黒鉛）の微結晶を備えていることを特徴とする1又は2記載の二次電池、4) フレームワークの壁の厚さが $2 \sim 9 \text{ nm}$ であることを特徴とする1～3のいずれかに記載の二次電池、5) 表面積が $600 \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする1～4のいずれかに記載の二次電池、6) 細孔の体積が $0.7 \sim 1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ であることを特徴とする1～5のいずれかに記載の二次電池、7) 4～6サイクルの初期充・放電サイクル後に、高可逆容量（ Li_xC_6 : x

10

20

30

40

50

= 2 . 0 ~ 4 . 0) を有していることを特徴とする 1 ~ 6 のいずれかに記載の二次電池、
8) 最初のインタカーレショウンにおいて、高い充・放電容量 ($Li_x C_6$: $x = 6 . 0$
~ 1 0) を有することを特徴とする 1 ~ 7 のいずれかに記載の二次電池、9) 5 ~ 6 サイ
クルの初期充・放電サイクル除き、高可逆率 ($r > 90\%$) を有していることを特徴とす
る 1 ~ 8 のいずれかに記載の二次電池、10) リチウム二次電池であることを特徴とする
1 ~ 9 のいずれかに記載の二次電池を提供する。

【0007】

また、本発明は、11) 3 次元的なシリカなどのメソポーラス酸化物をテンプレートとし
て、砂糖などの有機物質をメソポーラスシリカの細孔に充填し、不活性雰囲気で炭化させ
、その後フッ酸でメソポーラスシリカを除去することを特徴とするメソポーラスカーボン
からなる電極で構成された二次電池の製造方法、12) 3 次元的なシリカなどのメソポー
ラス酸化物をテンプレートとして、砂糖などの有機物質をメソポーラスシリカの細孔に充
填し、不活性雰囲気で炭化させ、その後フッ酸でメソポーラスシリカを除去することを特
徴とする 1 ~ 10 のいずれかに記載のメソポーラスカーボンからなる電極で構成された二
次電池の製造方法を提供する。

10

【発明の効果】

【0008】

本発明の三次元構造を有する 3 次元的に細孔のサイズと構造が制御されたメソポーラス
カーボンの製造方法は、極めて簡便な方法であるばかりでなく、ポーラス細孔のサイズと
構造を制御することが可能であり、表面積が大きく、規則正しく整列した六方晶 (ヘキサ
ゴナル) 又は立方晶 (キュービック) 構造を備えた 3 次元的に細孔のサイズと構造が制御
された二次電池用負極材料としてのメソポーラスカーボンを得ることができる。

20

また、これによって 5 ~ 6 サイクルの初期充・放電サイクル除き、高可逆率 ($r > 90\%$)
を有し、容量が大きく、充放電サイクル特性に優れた二次電池を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下に本発明の具体例を示すが、本発明はこれらの具体例になんら拘束されるものでは
ない。

本発明の 3 次元的に均一な細孔 (ポア) が規則的に配列したメソポーラスカーボン (CMK-3)
からなる電極は、850 ~ 1100 mAh/g の高可逆容量を有している。

30

細孔の平均直径は 2 nm ~ 6 nm であり、六方体又は立方体構造を持つメソポーラスカー
ボンのフレームワークの中に、数ナノオーダー (2 ~ 5 nm) のグラファイト (黒鉛) の
微細結晶を有する。

図 1 に、本発明のメソポーラスカーボンの小角 X 線回折 (XRD) パターンと広角 X 線回
折パターンを示す。

小角 X 線回折 (XRD) パターンでは、六方晶構造の (100)、(110) 及び (200)
の回折ピークが見られる。

【0010】

また、広角 X 線回折パターンでは、グラファイト構造の (002) と (100) の 2 個の
ブロードな回折ピークが見られる。このようなブロードな回折ピークは、大きく積層した
グラファイト結晶相が殆ど含まれていないことを示している。

40

(002) の d - スペースは約 0 . 36 nm であり、これは純グラファイトカーボン (約
0 . 33 nm) のそれよりやや大きい。

図 2 に、本発明の 3 次元的に均一な細孔 (ポア) が規則的に配列したメソポーラスカー
ボン (CMK-3) の透過型電子顕微鏡で観察した結果を示す。約 4 nm の均一な細孔 (ポ
ア) を有する整列した六方体構造を有するメソポーラスカーボンが確認できる。

【0011】

六方体構造を有するメソポーラスカーボンの一例を示すと、六方メソ構造の単位長さが約
10 . 5 nm であり、細孔の直径が 3 . 9 nm である。

したがって、フレームワークの壁の厚さは $10 . 5 - 3 . 9 = 6 . 6$ nm である。そして

50

、Brunauer-Emmett-Teller (BET)表面積は、約 $1030 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、トータルの細孔（ポア）の体積が $0.87 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である 3 次元的に均一な細孔が規則的に配列したメソポーラスカーボンを得ることができる。

【0012】

本発明の 3 次元的に規則的に配列した均一な細孔（ポア）を有するメソポーラスカーボン（CMK-3）の $0.01 \text{ V} \sim 1.5 \text{ V}$ （vs. Li / Li^+ ）の電位におけるサイクリックボルタンメトリーを図 3 に示す。スキャン速度は $0.1 \text{ mV} / \text{s}$ である。

また、3 次元的に規則的に配列した均一な細孔（ポア）を有するメソポーラスカーボン（CMK-3）の定電流充・放電特性を図 4 に示す。電流は $100 \text{ mA} / \text{g}$ である。定電流充放電することにより、リチウムのインターカレーション容量を測定することが出来る

10

。最初の放電（還元）プロセスでは、約 $3100 \text{ mAh} / \text{g}$ の異常に大きき容量を示す。 Li_xC_6 : $x = 8.4$ であり非常に高い。しかし、この最初のプロセスにおける可逆容量（酸化）、すなわち C_{re} は $1100 \text{ mAh} / \text{g}$ （ Li_xC_6 : $x = 3.0$ ）だけである。

【0013】

この容量の大きなロス是不可逆容量 C_{irr} と呼ばれ、約 $2000 \text{ mAh} / \text{g}$ である。その比（ $C_{re} / C_{re} + C_{irr}$ ）は約 34% である。

この不可逆容量 C_{irr} は、本発明のメソポーラスカーボン CMK-3 の表面（[H]、[O] サイト、など）、固体電解質界面（SEI）、 Li_xC_6 のコロージョン的反応に依存する。そして、充・放電プロセスのヒステリシスは大きい。これは、 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ の低温で製造された高容量カーボン系材料の共通の現象であり、カーボン系材料に含まれるヒステリシスの量は水素に比例する。

20

【0014】

図 5 に、3 次元的に細孔のサイズと構造が制御されたメソポーラスカーボンのサイクル特性を示す。3、5 回目以降では、放電容量（リチウムのインターカレーション）と充電容量（リチウムのデインターカレーション）は、ほぼ $850 \sim 1100 \text{ mAh} / \text{g}$ （ $\text{Li}_x\text{C}_6 = 2.3 \sim 3.0$ ）前後であり、安定している。

2 サイクル目で、（ $C_{re} / C_{re} + C_{irr}$ ）は 83% に増加し、4 サイクル目及び 5 サイクル目ではそれぞれ 90% ~ 93% に達する。

30

【0015】

表 1 に、本発明のメソポーラスカーボン CMK-3 と対比して、従来の材料、すなわち PVC700（poly vinyl chloride at 700°C ）、OXY（Oxychem phenolic resin at 700°C ）、MWNT（多層ナノチューブ）900、SWNT（単層ナノチューブ）の表面積、充・放電の際の可逆容量 C_{re} 、非可逆容量 C_{irr} 、5 サイクル後の平均ロス χ 等を示す。

表 1 に示すように、本発明のメソポーラスカーボン CMK-3 は、5 サイクル後には（ $C_{re} / C_{re} + C_{irr}$ ）は 94% に増加し、また平均ロス χ は少なく、いずれの従来の材料に比べても優れた特性を示す。

【0016】

40

【表 1】

	表面積 (m^2/g)	可逆容量 (1 サイ クル目) (mAh/g)	不可逆容 量 (1 サ イ ク ル 目) (mAh/g)	不可逆率 (1 サイ クル目) (%)*	五 サ イ ク ル 目 ま で の 維 持 率 (%) (充 電 容量)	平 均 各 サ イ ク ル の ロ ス (充 電 容量) (%)
CMK-3	1147	2007	1100	35	94	1.5
PVC700 ^{[1], [2]}	~25	230	710	75	76	6.3
OXY700 ^{[1], [2]}	~240	260	630	71	75	6.6
MWNT900 ^[3]	204	510	305	37	87	2.9
SWNT ^[4]	~300	1413.8	595.2	30		

10

[1] T. Zheng, J. S. Xue, J. R. Dahn, Chem. Mater. 1996, 8, 389

[2] T. Zheng, W. R. Mckinnon, J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 1996, 143, 2137

20

[3] E. Frakowiak, F. Beguin, Carbon, 2002, 40, 1775

[4] B. Gao, C. Bower, J. D. Lorentzen, L. Fleming, A. Kleinhammes, X. P. Tang, L. E. McNeil, Y. Wu, O. Zhou, Chem. Phys. Lett. 2000, 327, 69

【0017】

30

一般に、高容量の非グラファイト系カーボンは、サイクル数が増加しても高非可逆容量を示す。このような非グラファイト系カーボンと本発明の規則的な配列を有するメソポーラスカーボンCMK-3との差異は、細孔の平均直径が $2\text{ nm} \sim 6\text{ nm}$ (3.9 nm)であること、及び表面積が $600 \sim 1200\text{ m}^2/\text{g}$ ($1030\text{ m}^2/\text{g}$)に達することである。

メソポーラスカーボンCMK-3は、カーボンナノチューブと類似した細孔（ポア）を有する。しかし、メソポーラスカーボンCMK-3の細孔（ポア）三次元的に規則配列し、均一性に富むという極めて特異な構造を有している。他方、カーボンナノチューブはランダムな三次元の細孔（ポア）構造を有する。

【0018】

40

メソポーラスカーボンCMK-3の可逆容量が大きくなる機構というのは必ずしも明確ではない。しかし、本発明のメソポーラスカーボンCMK-3の充放電容量とサイクル特性は、カーボンナノチューブよりも優れていることが明らかとなった。

初期段階、特に第1回目の充放電サイクルにおける容量の大きなロス、すなわち不可逆容量 C_{irr} 、約 2000 mAh/g は、もはや問題とならない。数サイクル後に充放電容量が安定することが極めて重要な要素であり、二次電池として有効である。

【0019】

本発明の規則的に配列されたメソポーラスカーボンは、三次元的なシリカなどのメソポーラス酸化物をテンプレートとして、砂糖などの有機物質をメソポーラスシリカの細孔に充填し、これを不活性雰囲気中で炭化させ、その後フッ酸でメソポーラスシリカを除去するこ

50

とによってポーラス構造のフレームワークの中に黒鉛カーボンの微結晶を有する三次元構造を持つメソポーラスカーボン製造することができる。

この製造プロセスは、極めて簡単であり、コスト低減に貢献する。さらに、この製造工程によって、初期充・放電サイクルにおいて一定の不可逆容量によりロスが有っても、数サイクル後には高い容量 ($L i_x C_6$: $x = 2.0 \sim 4.0$) を維持させることができ、さらに初期充・放電サイクルを除いて、高い可逆率

($R > 90\%$) を維持することができる。

【産業上の利用可能性】

【0020】

本発明の三次元構造を有する3次元的に細孔のサイズと構造が制御されたメソポーラスカーボンの製造方法は、極めて簡便であるばかりでなく、ポーラス細孔のサイズと構造を制御することが可能であり、表面積が大きく、規則正しく整列した六方晶(ヘキサゴナル)又は立方晶(キュービック)構造を備えた、3次元的に細孔のサイズと構造が制御された二次電池用負極材料としてのメソポーラスカーボンを得ることができる。

これによって、5～6サイクルの初期充・放電サイクル除き、高可逆率($r > 90\%$)を有している容量が大きく、充放電サイクル特性に優れた二次電池を得ることができる。特に、リチウム二次電池に有効である。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】3次元的に細孔のサイズと構造が制御されたメソポーラスカーボンの小角X線回折パターンと広角X線回折パターンを示す図である。

【図2】3次元的に細孔のサイズと構造が制御されたメソポーラスカーボンの透過型電子顕微鏡で観察した結果を示す図である。

【図3】3次元的に細孔のサイズと構造が制御されたメソポーラスカーボンのサイクリックボルタモグラムである。

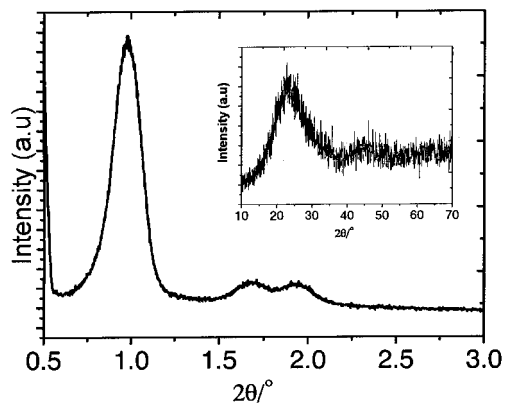
【図4】3次元的に細孔のサイズと構造が制御されたメソポーラスカーボンの定電流充・放電特性を示す図である。

【図5】3次元的に細孔のサイズと構造が制御されたメソポーラスカーボンのサイクル特性を示す図である。

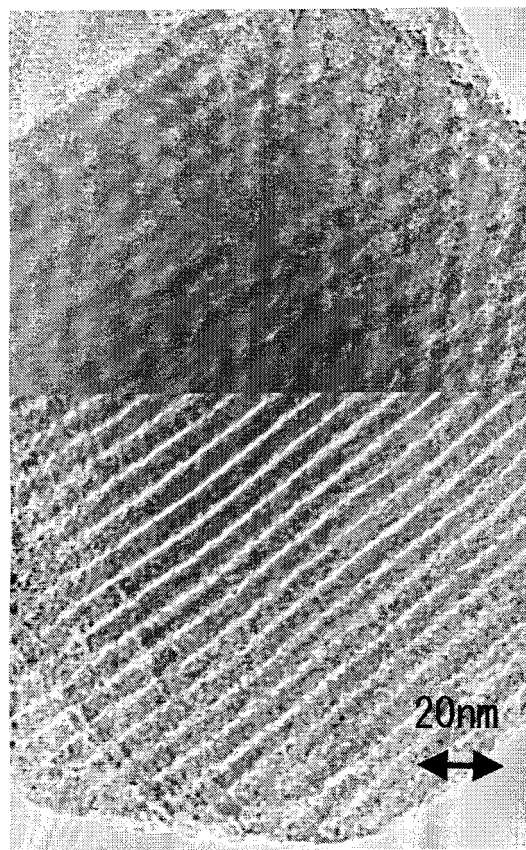
10

20

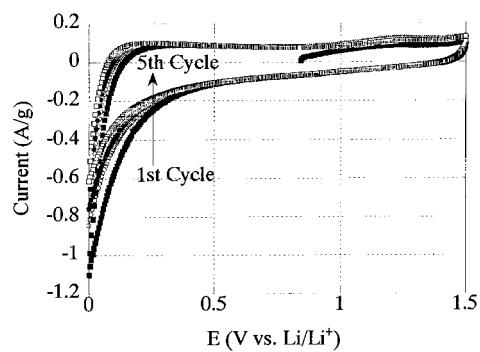
【 図 1 】



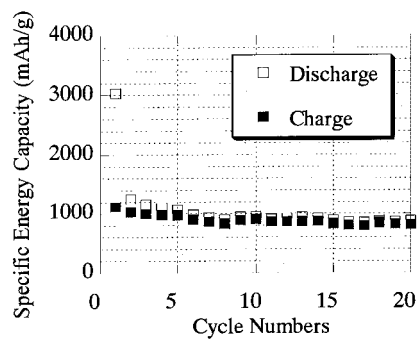
【 図 2 】



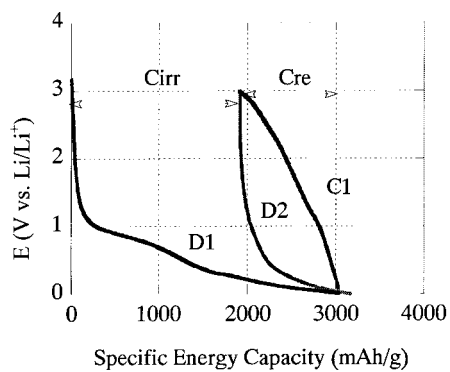
【 図 3 】



【 図 5 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

// C 0 1 B 31/02

C 0 1 B 31/02

1 0 1 A

F ターム(参考) 4G146 AA01 AA02 AA19 AB05 AC03A AC03B AC04A AC04B AC06A AC06B
AC08A AC08B AC09A AC09B AC19A AC19B AD11 AD25 BA11 BB05
BB10 BC03 BC23 CA01 CA20
5H029 AJ03 AJ05 AL06 CJ02 CJ12 CJ23 CJ28 DJ13 DJ17 EJ05
HJ06 HJ07 HJ19
5H050 AA07 AA08 BA08 BA17 CB07 DA03 FA09 FA19 GA02 GA12
GA23 HA06 HA07 HA19