

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6820298号
(P6820298)

(45) 発行日 令和3年1月27日 (2021.1.27)

(24) 登録日 令和3年1月6日 (2021.1.6)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C
HO 1 M 4/1395 (2010.01)	HO 1 M 4/1395

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2018-164687 (P2018-164687)	(73) 特許権者	518314419
(22) 出願日	平成30年9月3日 (2018.9.3)		浙江大学山東工業技術研究院
(65) 公開番号	特開2020-13770 (P2020-13770A)		中華人民共和国 山東省棗莊市高新区互聯
(43) 公開日	令和2年1月23日 (2020.1.23)		網小鎮15号楼401房間
審査請求日	平成30年9月3日 (2018.9.3)	(74) 代理人	100130111
(31) 優先権主張番号	201810785831.2		弁理士 新保 齊
(32) 優先日	平成30年7月17日 (2018.7.17)	(72) 発明者	塗 江平
(33) 優先権主張国・地域又は機関	中国 (CN)		中華人民共和国 山東省棗莊市高新区互聯
			網小鎮15号楼401房間
		(72) 発明者	劉 蘇福
			中華人民共和国 山東省棗莊市高新区互聯
			網小鎮15号楼401房間
		(72) 発明者	王 秀麗
			中華人民共和国 山東省棗莊市高新区互聯
			網小鎮15号楼401房間

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素リチウム複合粉末の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成に炭素骨格と前記炭素骨格の表面に被覆される金属リチウムとを含み、粒子径が 1000 nm ~ 20 μm であり、炭素骨格と金属リチウムの質量比が (20 ~ 80) : (80 ~ 20) であり、前記炭素骨格の成分はメソポーラス炭素、活性炭及びグラフェンのうちのいずれかを含む炭素リチウム複合粉末の製造方法であって、

(1) 粒子径が 800 nm ~ 15 μm である炭素材料と金属リチウムを含む混合物を、前記炭素材料が、メソポーラス炭素である場合は加熱温度 340 ~ 360、グラフェンである場合は加熱温度 230 ~ 270、活性炭である場合は加熱温度 280 ~ 400 に加熱した後、回転数 50 ~ 200 r/min で 5 ~ 40 min 恒温で攪拌し、次に降温して一次被覆粉末を得るステップと、

(2) 前記ステップ (1) で得られた一次被覆粉末をボールミリングして、炭素リチウム複合粉末を得るステップとを含む

ことを特徴とする炭素リチウム複合粉末の製造方法。

【請求項 2】

前記ステップ (2) において、ボールミリング時間は 0.5 ~ 2 h であり、ボールミリング回転数は 50 ~ 400 r/min である

請求項 1 に記載の炭素リチウム複合粉末の製造方法。

【請求項 3】

炭素材料と金属リチウムを混合する前、前記炭素材料にドーピング改質を行って、ドー

ピング炭素材料を得るステップをさらに含み、前記ドーピング改質元素は窒素、硫黄及びリンのうちの１種又は複数種であり、

前記ドーピング改質元素は、炭素骨格の質量に対して０．０５質量％～０．５質量％である

請求項１または２に記載の炭素リチウム複合粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明はリチウム金属二次電池の技術分野に属し、特に炭素リチウム複合粉末及びその製造方法、リチウム金属二次電池電極の製造方法に関する。

10

【背景技術】

【０００２】

炭素負極材料は、優れた安全性とサイクル安定性を示しているが、理論可逆容量が 372mAh/g だけであり、電池のエネルギー密度が理論的に 260Wh/kg を超えることが困難であり、電気自動車の長時間使用時の要件を満足できない。金属 Li 負極は、金属族のうち最も低い密度(0.59g/cm^3)と最も低い電気化学的ポテンシャル(3.04V)を有し、且つ理論的比容量が 3860mAh/g と高い。金属リチウムを負極とするリチウム金属二次電池は、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池及びリチウム酸化物電池を含み、極めて高い理論エネルギー密度(リチウム空気電池： 3500Wh/kg 、リチウム硫黄電池： 2600Wh/kg 、リチウム酸化物電池： $1000\sim1500\text{Wh/kg}$)を有する。金属リチウム二次電池の優れた性能は高エネルギー密度のエネルギー貯蔵装置を実現するために新しい手段を提供する。

20

【０００３】

金属リチウムは、電気化学的エネルギー貯蔵分野での応用が期待できるが、二次電池の商業的使用においてこれまで実現されていない。本質的に、金属リチウムを電池負極とする場合、主な問題は、金属リチウムが高活性により電解液と一連の非ファラデー反応を行い、電池の充放電クーロン効率を低下させるとともに、これらの反応生成物が金属リチウム電極表面に連続的に蓄積されて、界面インピーダンスを増大して、リチウムイオンの電極界面層での伝達を阻害し、電極分極を向上させたり、電池の失効を引き起こしたりして、さらに二次電池負極材料におけるリチウム金属の有効利用率を低下させ、リチウム金属二次電池の発展が制限されることにある。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

以上に鑑み、本発明は、炭素リチウム複合粉末及びその製造方法、リチウム金属二次電池電極の製造方法を提供し、本発明による複合粉末は、負極材料の製造に用いると、リチウム金属の有効利用率を高めて、且つデンドライトを効果的に抑制できる。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

上記発明の目的を達成させるために、本発明は以下の技術案を提供する。

40

【０００６】

本発明は、組成に炭素骨格と前記炭素骨格の表面に被覆される金属リチウムとを含む炭素リチウム複合粉末を提供する。

【０００７】

好ましくは、前記複合粉末の粒子径が $500\text{nm}\sim50\mu\text{m}$ であり、

前記複合粉末において、炭素骨格と金属リチウムの質量比が $(10\sim90):(10\sim90)$ であり、

前記炭素骨格の成分はメソポーラス炭素、活性炭及びグラフェンのうちの１種又は複数種を含む。

【０００８】

50

好ましくは、前記炭素骨格は、炭素骨格の質量に対して0.05質量%~0.5質量%のドーピング源をさらに含み、前記ドーピング源は窒素、硫黄及びリンのうちの1種又は複数種である。

【0009】

本発明は、

(1)炭素材料と金属リチウムを含む混合物を250~400 に加熱した後、回転数50~200 r/minで5~40 min 恒温で攪拌し、次に降温して一次被覆粉末を得るステップと、

(2)前記ステップ(1)で得られた一次被覆粉末をボールミリングして、炭素リチウム複合粉末を得るステップとを含む、上記技術案である前記炭素リチウム複合粉末の製造方法を提供する。

10

【0010】

好ましくは、前記ステップ(2)において、ボールミリング時間は0.5~2 h、ボールミリング回転数は50~400 r/minである。

【0011】

好ましくは、前記ステップ(1)において、炭素材料の粒子径が200 nm~30 μmである。

【0012】

好ましくは、炭素材料と金属リチウムを混合する前、前記炭素材料にドーピング改質を行って、ドーピング炭素材料を得るステップをさらに含み、前記ドーピング改質元素は窒素、硫黄及びリンのうちの1種又は複数種である。

20

【0013】

本発明はさらに、ローラー圧延方式でPET膜と炭素リチウム複合粉末を集電体の表面に塗布して、リチウム金属二次電池電極を得るステップ、

又はローラー圧延方式でゲル電解質と炭素リチウム複合粉末を集電体の表面に塗布して、リチウム金属二次電池電極を得るステップを含むリチウム金属二次電池電極の製造方法を提供する。

【0014】

好ましくは、前記ゲル電解質は、ポリエチレンオキサイド-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム、PVDF-ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン-Li₇La₃Zr₂O₁₂又はPVDF-ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン-Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO₄)₃であり、前記ゲル電解質の質量は炭素リチウム複合粉末の質量の1%である。

30

【0015】

好ましくは、前記塗布における塗布量は、炭素リチウム複合粉末の質量基準で、0.2~20 mg/cm²である。

【発明の効果】

【0016】

本発明は、組成に炭素骨格と前記炭素骨格の表面に被覆される金属リチウムとを含む炭素リチウム複合粉末を提供する。本発明では、炭素材料を骨格として金属リチウムを支持することにより、複合粉末の比表面積を向上させ、電流密度を効果的に低下させ、電極の表面ポテンシャルを安定化させ、さらに負極材料として使用される過程におけるリチウムデンドライトの成長を効果的に抑制し、それによりリチウム金属の負極材料からの脱落による電池容量の低下を避け、また、リチウムデンドライトの成長によるセパレータの突き刺しに起因する内部短絡が生じて、電池の熱暴走、さらに爆発を引き起こすことを避ける。

40

【0017】

本発明はさらに、炭素リチウム複合粉末の製造方法を提供し、本発明では、恒温攪拌過程における炭素材料と金属リチウムの合金化により、Li_xCのリチウム炭素合金相が形成され、該合金相は主に液体金属リチウムに対する濡れ性の作用を果たし、大きな化学的

50

作用力を発生させ、合金化作用力により、炭素材料の表面に熔融状態リチウムが吸着され、同時に、炭素材料表面にあるマイクロポアラスの毛細管作用を利用して、炭素材料表面への濡れ性を高め、攪拌力の作用で熔融状態リチウムが炭素材料表面に均一に被覆されて、炭素材料に金属リチウムを支持する作用を発揮させる。

【0018】

本発明は、リチウム金属二次電池電極の製造方法を提供し、本発明では、ローラー圧延プロセスで電極を製作することで、極板に担持される金属リチウムの有効容量を容易に制御でき、それにより対応した正極活物質によくマッチングして、金属リチウムの有効利用率を向上させることができる。

【0019】

実施例の結果から明らかなように、本発明による炭素リチウム複合粉末を用いて製造されたリチウム金属二次電池電極では、リチウムの利用率は20%~50%に達し、デンドライトが発生されていない。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明による炭素リチウム複合粉末の製造過程の模式図

【図2】本発明によるリチウム金属二次電池電極のローラー圧延製造の模式図

【図3】実施例1による炭素リチウム複合粉末のSEM像

【図4】実施例3による炭素リチウム複合粉末のSEM像

【図5】実施例3による炭素リチウム複合粉末電極と純粋なリチウムシートが1mA cm^{-2} 電流密度で50回サイクルしたときのSEM比較図

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、図面及び実施形態にて本発明についてさらに詳細に説明する。

本発明は、組成に炭素骨格と前記炭素骨格の表面に被覆される金属リチウムとを含む炭素リチウム複合粉末を提供する。本発明において、前記複合粉末の粒子径は、好ましくは500nm~50 μm 、より好ましくは800nm~40 μm 、さらに好ましくは1000nm~20 μm である。

【0022】

本発明において、前記炭素リチウム複合粉末は、組成に炭素骨格と前記炭素骨格の表面に被覆される金属リチウムとを含み、前記炭素骨格と金属リチウムは合金化作用力で結合されている。本発明において、前記炭素骨格と金属リチウムの質量比は、好ましくは(10~90):(10~90)、より好ましくは(20~80):(20~80)であり、本発明の実施例では、具体的に、10:90、20:80、30:70、50:50、60:40又は80:20である。

【0023】

本発明において、前記炭素骨格の成分は、メソポアラス炭素、活性炭及びグラフェンのうちの1種又は複数種を含み、前記活性炭は、好ましくはバイオマス活性炭、より好ましくは炭化したシカラク炭、米炭、綿炭、栗殻炭又は竹炭である。本発明において、前記炭素骨格の粒子径は、好ましくは500nm~50 μm 、より好ましくは800nm~40 μm 、さらに好ましくは1000nm~20 μm である。本発明において、前記炭素骨格は、マイクロナノ炭素材料であり、安定的な非電気化学的活性を有し、金属リチウムに対して支持作用を果たすとともに、内部の炭素骨格構造がリチウム金属の核形成サイトの構築に寄与して、リチウムイオンの均一な堆積を促進し、同時に高比表面積を有するため、電流密度を効果的に低下させてリチウムデンドライトの成長を抑制し、それにより電極表面ポテンシャルの安定化と電極の安定性向上に役立つ。

【0024】

本発明において、前記炭素骨格は好ましくは、炭素骨格の質量に対して0.05質量%~0.5質量%、より好ましくは0.1質量%~0.45質量%、さらに好ましくは0.2質量%~0.35質量%のドーピング源を含有し、前記ドーピング源は、好ましくは窒

10

20

30

40

50

素、硫黄及びリンのうちの1種又は複数種である。本発明において、前記ドーピング源の存在により、リチウム金属のためにより多くの核形成サイトを構築して、リチウムイオンを均一に堆積させ、それにより負極材料の安定性を一層向上させる。

【0025】

本発明において、前記炭素リチウム複合粉末は、高比表面積を有するため、電流密度を効果的に低下させて、電極の表面ポテンシャルを安定化させ、それにより負極材料として使用される過程におけるリチウムデンドライトの成長を効果的に抑制し、それによりリチウム金属の負極材料からの脱落による電池容量の低下を避け、また、リチウムデンドライト成長によるセパレータの突き刺しに起因する内部短絡が生じて、電池の熱暴走、さらに爆発を引き起こすことを避ける。

10

【0026】

本発明はさらに、

(1) 炭素材料と金属リチウムを含む混合物を250～400 に加熱した後、回転数50～200 r/minで5～40 min恒温で撹拌し、次に降温して一次被覆粉末を得るステップと、

(2) 前記ステップ(1)で得られた一次被覆粉末をボールミリングして、炭素リチウム複合粉末を得るステップとを含む、上記技術案である前記炭素リチウム複合粉末の製造方法を提供する。

【0027】

本発明は、炭素材料と金属リチウムを含む混合物を250～400 に加熱した後、恒温で撹拌し、次に降温して一次被覆粉末を得る。本発明では、前記混合物において、炭素材料と金属リチウムの質量比は、好ましくは(10～90)：(10～90)、より好ましくは(20～80)：(20～80)であり、本発明の実施例では、具体的に、10：90、20：80、30：70、50：50、60：40又は80：20である。

20

【0028】

本発明において、前記炭素材料の成分は、上記技術案である前記炭素リチウム複合粉末における炭素骨格の成分と一致するため、ここで詳細な説明を省略する。本発明において、前記炭素材料の粒子径は、好ましくは200 nm～30 μm、より好ましくは500 nm～20 μm、さらに好ましくは800 nm～15 μmである。

【0029】

本発明において、前記活性炭がバイオマス活性炭である場合、前記バイオマス活性炭の製造方法は、好ましくは、炭素原料に炭化とボールミリングを順次行って、炭素材料を得るステップを含む。本発明において、前記炭化温度は、好ましくは600～1200、より好ましくは800～1000、さらに好ましくは850～900、前記炭化時間は、好ましくは1～4 h、より好ましくは1.5～3 hである。本発明において、前記炭素原料は、好ましくはシカラク炭、米炭、綿炭、栗殻炭及び竹炭のうちの1種又は複数種である。本発明では、前記炭化過程において、炭素原料はメソポーラスとマイクロポーラスを形成して、比表面積を増大する。本発明において、前記ボールミリング回転数は、好ましくは100～400 r/min、より好ましくは120～350 r/min、さらに好ましくは150～300 r/min、前記ボールミリング時間は、好ましくは0.5～3 h、より好ましくは1～1.5 hである。本発明では、前記ボールミリング過程において、炭化後の炭素原料を微細化させる。

30

40

【0030】

本発明において、炭素材料と金属リチウムを混合する前、原料炭素材料にドーピング改質を行って、ドーピング炭素材料を得るステップをさらに含み、前記ドーピング改質元素は、好ましくは窒素、硫黄及びリンのうちの1種又は複数種である。本発明では、好ましくは化学気相堆積法又はイオン注入法で原料炭素材料にドーピング改質を行い、本発明では、前記化学気相堆積法又はイオン注入法の具体的な実施形態について特に制限がなく、当業者が公知するものを用いればよい。

【0031】

50

本発明において、前記金属リチウムは、好ましくは金属リチウムシートであり、本発明では、前記金属リチウムシートの寸法について特に制限がない。

【0032】

本発明は、窒素ガス保護下で、前記混合物を200～400、より好ましくは260～350に加熱することが好ましく、本発明において、前記加熱温度は、混合物における炭素材料のタイプに応じて調整可能であり、前記炭素材料がメソポーラス炭素である場合、前記加熱温度は好ましくは340～360であり、前記炭素材料がグラフェンである場合、前記加熱温度は好ましくは230～270である。本発明において、前記炭素材料が活性炭である場合、前記加熱温度は好ましくは280～400であり、前記炭素材料がバイオマス活性炭である場合、前記加熱温度は好ましくは350～400である。本発明は、異なる炭素材料に応じて加熱温度を設定するため、液体金属リチウムによる異なる炭素材料への含浸性と被覆均一性の向上に役立つ。

10

【0033】

本発明では、所望温度に加熱するための時間について特に制限がなく、当業者が公知する所望温度を実現できる時間とすればよい。本発明において、前記加熱は具体的に高温攪拌装置に置いて行われる。本発明は、前記加熱過程において、金属リチウムが溶融して、溶融状態リチウムが得られる。

【0034】

本発明では、所望温度に加熱した後、加熱した材料を恒温で攪拌し、次に降温して一次被覆粉末を得る。本発明において、前記恒温攪拌時間は、5～40min、好ましくは10～35min、より好ましくは12～30min、さらに好ましくは15～20min、前記恒温攪拌回転数は、50～200r/min、好ましくは80～150r/min、より好ましくは100～120r/minである。本発明において、前記恒温攪拌温度は、加熱された所望温度である。本発明において、前記恒温攪拌は、具体的に高温攪拌装置において行われ続ける。本発明では、前記恒温攪拌過程において、炭素材料と金属リチウムの合金化により、 Li_xC のリチウム炭素合金相が形成され、該合金相は主に液体金属リチウムに対する濡れ性の作用を果たし、大きな化学的作用力を発生させ、合金化の作用力により、炭素材料の表面に溶融状態リチウムが吸着され、また、炭素材料表面にマイクロポーラスによる毛細管作用を利用して、炭素材料表面の濡れ性を高め、攪拌力の作用で溶融状態のリチウムが炭素材料表面に均一に被覆されて、炭素材料に金属リチウムを支持する作用を発揮させる。本発明では、恒温で攪拌した後、降温することで、炭素材料表面に被覆された液体リチウムを硬化させて、炭素骨格により支持された金属リチウム複合粉末の粗製品である一次被覆粉末を得る。本発明では、前記降温方式について特に制限がなく、当業者が公知するものであればよい。本発明において、前記一次被覆粉末の粒子径は、好ましくは1～100 μm 、より好ましくは10～60 μm 、さらに好ましくは30～50 μm であり、前記一次被覆粉末は複数種の形態を取り得、球状、フレーク状、チューブ状又は線状としてもよい。

20

30

【0035】

本発明では、一次被覆粉末を得た後、前記一次被覆粉末をボールミリングして、炭素リチウム複合粉末を得る。本発明において、前記ボールミリング時間は、好ましくは0.5～2h、より好ましくは0.6～1.5h、さらに好ましくは1.0～1.2h、前記ボールミリング回転数は、好ましくは50～400r/min、より好ましくは100～350r/min、さらに好ましくは120～300r/minである。本発明では、一次被覆粉末をボールミリングする過程により、粉末を微細化させるとともに、粉末の粒子径の均一性を高めることができる。

40

【0036】

本発明では、前記ボールミリングした後、好ましくはボールミリングした粉末を280メッシュ～12500メッシュのふるいにかけて、篩下物を炭素リチウム複合粉末とし、ふるい分けるためのふるい孔の孔径は、より好ましくは500メッシュ～10000メッシュ、さらに好ましくは1200～7500メッシュである。

50

【0037】

本発明は、ローラー圧延方式でPET膜と炭素リチウム複合粉末を集電体の表面に塗布して、リチウム金属二次電池電極を得るステップ、

又はローラー圧延方式でゲル電解質と炭素リチウム複合粉末を集電体の表面に塗布して、リチウム金属二次電池電極を得るステップを含むリチウム金属二次電池電極の製造方法を提供する。

【0038】

本発明では、ローラー圧延方式でゲル電解質と炭素リチウム複合粉末を集電体の表面に塗布して、リチウム金属二次電池電極を得る。本発明において、前記ゲル電解質は、好ましくはポリエチレンオキサイド(PEO)-ビス(トリフルオロメタンスルホンイル)イミドリチウム(LiTFSI)、PVDF-Li₇La₃Zr₂O₁₂(LLZO)又はPVDF-ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン(HFP)-Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO₄)₃(LATP)であり、前記ゲル電解質が混合物である場合、本発明では、混合物における各成分について特に制限がなく、任意の比率で混合してもよい。本発明では、前記ゲル電解質の具体的な由来について特に制限がなく、当業者が公知する市販品を用いればよい。本発明において、前記ゲル電解質の質量は、好ましくは炭素リチウム複合粉末の質量の1%、より好ましくは前記炭素リチウム複合粉末の質量の0.1~0.8%である。

【0039】

本発明において、前記ローラー圧延方式として、好ましくは炭素リチウム複合粉末を集電体の表面に置いた後、2本ロールでゲル電解質膜を炭素リチウム複合粉末に被覆しながらプレスする。本発明において、前記集電体は好ましくは銅箔集電体であるが、本発明では、前記集電体の寸法について特に制限がなく、当業者が公知するものを用いればよい。本発明は、集電体の両面又は片面に炭素リチウム複合粉末を置くことができ、前記塗布における塗布量は、好ましくは炭素リチウム複合粉末の質量基準で、0.2~20mg/cm²、より好ましくは0.3~15mg/cm²、さらに好ましくは0.5~10mg/cm²である。本発明では、集電体の表面に炭素リチウム複合粉末を置く方式について特に制限がなく、当業者が公知する方式を用いればよい。本発明において、前記ローラー圧延圧力は、好ましくは5MPaである。本発明では、前記ローラー圧延の具体的な実施形態について特に制限がなく、当業者が公知するローラー圧延方式を用いればよい。本発明は、前記ローラー圧延方式でゲル複合粉末を集電体の表面に塗布することで、集電体の表面での金属リチウムの担持量を効果的に制御して、負極材料に担持された金属リチウムの有効容量を容易に制御でき、それにより対応した正極活物質によくマッチングして、金属リチウムの有効利用率を向上させることができ、さらに、内部に多孔質構造を有する負極材料は製造され得る。本発明において、負極材料の多孔質構造は、炭素リチウム複合粉末における炭素材料の孔構造によるものであり、また、ローラー圧延行過程における炭素リチウム複合粉末間に形成される気孔にもよる。

【0040】

本発明では、塗布した後、好ましくは、塗布済集電体を直接ローラー圧延して、リチウム金属二次電池電極を得る。

【0041】

本発明は、ローラー圧延方式でPET膜と炭素リチウム複合粉末を集電体の表面に塗布して、リチウム金属二次電池電極を得るようにしてもよい。本発明において、前記PET膜の質量は、好ましくは、炭素リチウム複合粉末の質量の1%である。本発明では、前記PET膜の具体的な由来について特に制限がなく、当業者が公知する市販品を用いればよい。本発明において、PET膜と炭素リチウム複合粉末を集電体の表面に塗布して、リチウム金属二次電池電極を得る方式は、上記ゲル電解質と炭素リチウム複合粉末を集電体の表面に塗布して、リチウム金属二次電池電極を得る方式と同じであるため、ここで詳細な説明を省略する。

【0042】

以下、実施例にて本発明による炭素リチウム複合粉末及びその製造方法、リチウム金属二次電池電極の製造方法について詳細に説明するが、実施例は本発明の保護範囲を限定するものではない。

【0043】

以下、実施例における恒温攪拌過程において、炭素材料と金属リチウムの結合模式図は図1に示され、リチウム金属二次電池電極のローラー圧延過程は図2に示される過程のように行われる。

【0044】

実施例1

活性炭粉末を高エネルギーボールミルタンクに投入して、機械的ボールミル（回転数200r/min、時間1h）を行い、粒子径5μmの活性炭粉末を得て、取出して使用に備える。

【0045】

高純度アルゴンガスの雰囲気中、電池用純度のリチウム金属を小片にカットした。金属リチウムの含有量が70質量%となる比率で、リチウム金属シートと活性炭粉末を混合して、高温攪拌装置に同時に投入し、温度を300℃に上げて金属リチウムを溶融すると、保温して、ステンレス鋼攪拌器による機械的攪拌作用で、回転数100r/min、時間10min、恒温攪拌をした後、高温攪拌装置への熱供給を停止して、溶融リチウムを硬化させて複合リチウム金属粉を得て、得られた一次複合リチウム金属粉をボールミリングタンクに投入して、機械的ボールミル（回転数100r/min、時間10min）を行ってふるい（メッシュ：1250メッシュ）に分けて、粒子径10μmの炭素リチウム複合粉末を得た。

【0046】

銅箔集電体への粉末ドライコーティングプロセスを用いて、複合粉末を銅箔集電体の表面に直接塗布しながらPET膜を被覆した後、ローラー圧延（被覆されたPET膜の質量は炭素リチウム複合粉末の質量の0.5%である）をして、活性炭骨格により支持される多孔質構造の複合リチウム金属電極を直接製造し、PET-リチウム炭素の集電体表面での塗布量は、塗布された炭素リチウム複合粉末基準で、0.74mg/cm²であった。

【0047】

実施例2

規則的メソポーラス炭素粉末を高エネルギーボールミルタンクに投入して機械的ボールミル（回転数250r/min、時間1.5h）を行い、粒子径2μmのメソポーラス炭素粉末を得て、取出して使用に備える。

【0048】

高純度アルゴンガスの雰囲気中、電池用純度のリチウム金属を小片にカットした。金属リチウムの含有量が80質量%となる比率で、リチウム金属シートとメソポーラス炭素粉末を混合して、高温攪拌装置に同時に投入し、温度を350℃に上げて金属リチウムを溶融すると、保温して、ステンレス鋼攪拌器による機械的攪拌作用で、回転数150r/min、時間30min、恒温攪拌をした後、高温攪拌装置への熱供給を停止して、溶融リチウムを硬化させて複合リチウム金属粉を得て、恒温攪拌して得られた一次複合リチウム金属粉をボールミリングタンクに投入して、機械的ボールミル（回転数150r/min、時間15min）を行ってふるい（メッシュ：2500メッシュ）にかけて、粒子径5μmの炭素リチウム複合粉末を得た。

【0049】

銅箔集電体への粉末ドライコーティングプロセスを用いて、複合粉末を銅箔集電体の表面に直接塗布しながらPVDF-HFP-LLZO膜を被覆した後、ローラー圧延（被覆されたPVDF-HFP-LLZO膜の質量は炭素リチウム複合粉末の質量の1%である）をして、規則的メソポーラス炭素骨格により支持される多孔質構造の複合リチウム金属電極を直接製造し、PVDF-HFP-LLZO-リチウム炭素の集電体表面での塗布量は、塗布された炭素リチウム複合粉末基準で、0.65mg/cm²であった。

【 0 0 5 0 】

実施例 3

シカラクを（純粋なアルゴンガス雰囲気で、900 で 2 h 炭化）炭化して、次に、炭化シカラク粉末を高エネルギーボールミルタンクに投入して機械的ボールミル（回転数 300 r / min、時間 2 h）を行い、粒子径 ~ 15 μm の活性炭粉末を得て、取出して使用に備える。

【 0 0 5 1 】

高純度アルゴンガスの雰囲気で、電池用純度のリチウム金属を小片にカットした。金属リチウムの含有量が 60 質量 % となる比率で、リチウム金属シートと活性炭粉末を混合して、高温攪拌装置に同時に投入し、温度を 400 に上げて金属リチウムを溶融すると、保温して、ステンレス鋼攪拌器による機械的攪拌作用で、回転数 200 r / min、時間 40 min、恒温攪拌をした後、高温攪拌装置への熱供給を停止して、溶融リチウムを硬化させて複合リチウム金属粉を得て、恒温攪拌して得られた一次複合リチウム金属粉をボールミリングタンクに投入して、機械的ボールミル（回転数 200 r / min、時間 20 min）を行ってふるい（メッシュ：400 メッシュ）に分けて、粒子径 30 μm の炭素リチウム複合粉末を得た。

【 0 0 5 2 】

銅箔集電体への粉末ドライコーティングプロセスを用いて、複合粉末を銅箔集電体の表面に直接塗布しながら PEO - Li T F S I 膜を被覆した後、ローラー圧延（被覆された PEO - Li T F S I 膜の質量は炭素リチウム複合粉末の質量の 0.8 % である）、炭化シカラク骨格により支持される多孔質構造の複合リチウム金属電極を直接製造し、PEO - Li T F S I - リチウム炭素の集電体表面での塗布量は、塗布された炭素リチウム複合粉末基準で、0.86 mg / cm² であった。

【 0 0 5 3 】

実施例 4

竹炭繊維を（純粋なアルゴンガス雰囲気で、800 で 2 h 炭化）炭化しておき、活性炭粉末を高エネルギーボールミルタンクに投入して機械的ボールミル（回転数 200 r / min、時間 1 h）を行い、粒子径 10 μm の活性炭粉末を得て、取出して使用に備える。

【 0 0 5 4 】

高純度アルゴンガスの雰囲気で、電池用純度のリチウム金属を小片にカットした。金属リチウムの含有量が 50 質量 % となる比率で、リチウム金属シートと活性炭粉末を混合して、高温攪拌装置に同時に投入し、温度を 250 に上げて金属リチウムを溶融すると、保温して、ステンレス鋼攪拌器による機械的攪拌作用で、回転数 150 r / min、時間 20 min、恒温攪拌をした後、高温攪拌装置への熱供給を停止して、溶融リチウムを硬化させて複合リチウム金属粉を得て、恒温攪拌して得られた一次複合リチウム金属粉をボールミリングタンクに投入して、機械的ボールミル（回転数 150 r / min、時間 30 min）を行ってふるい（メッシュ：500 メッシュ）に分けて、粒子径 20 μm の炭素リチウム複合粉末を得た。

【 0 0 5 5 】

銅箔集電体への粉末ドライコーティングプロセスを用いて、複合粉末を銅箔集電体の表面に直接塗布しながら P V D F - H F P - L A T P 膜を被覆した後、ローラー圧延（被覆された P V D F - H F P - L A T P 膜の質量は炭素リチウム複合粉末の質量の 0.8 % である）をして、竹炭繊維骨格により支持される多孔質構造の複合リチウム金属電極を直接製造し、P V D F - H F P - L A T P - リチウム炭素の集電体表面での塗布量は、塗布された炭素リチウム複合粉末基準で、1.04 mg / cm² であった。

【 0 0 5 6 】

実施例 5

粒子径 5 ミクロンの活性炭粉末 140 mg を脱イオン水 70 mL に溶解して、攪拌しながら 0.5 h 超音波処理した後、チオ尿素 0.3 g を加えて攪拌して溶解させ、160

10

20

30

40

50

で3 h水熱し、次に濾過して乾燥させ、窒素ドーピング量が0.5%の活性炭材料を得るように、活性炭粉末に窒素ドーピングを行っておく以外、実施例1と同様な方式により炭素リチウム複合粉末及びリチウム金属二次電極を製造した。後続のステップは、実施例1と同様であり、窒素ドーピングをした活性炭骨格により支持される多孔質構造の複合リチウム金属電極は直接製造された。

【0057】

実施例6

PET複合粉末の集電体表面での塗布量は、塗布された炭素リチウム複合粉末基準で、 1.85 mg/cm^2 である以外、実施例1と同様な方式により複合リチウム金属電極を製造した。

10

【0058】

実施例7

ゲル複合粉末の集電体表面での塗布量は、塗布された炭素リチウム複合粉末基準で、 1.63 mg/cm^2 である以外、実施例2と同様な方式により複合リチウム金属電極を製造した。

【0059】

実施例8

ゲル複合粉末の集電体表面での塗布量は、塗布された炭素リチウム複合粉末基準で、 2.15 mg/cm^2 である以外、実施例3と同様な方式により複合リチウム金属電極を製造した。

20

【0060】

実施例9

ゲル複合粉末の集電体表面での塗布量は、塗布された炭素リチウム複合粉末基準で、 2.6 mg/cm^2 である以外、実施例4と同様な方式により複合リチウム金属電極を製造した。

【0061】

実施例10

ゲル複合粉末の集電体表面での塗布量は、塗布された炭素リチウム複合粉末基準で、 1.85 mg/cm^2 である以外、実施例5と同様な方式により複合リチウム金属電極を製造した。

30

【0062】

実施例1～5で得られた炭素リチウム複合粉末について、SEM検出を行ったところ、実施例1の検出結果は図3、実施例3の検出結果は図4に示されている。図3と図4から明らかなように、金属リチウムは設計された炭素骨格によく被覆されており、且つ、得られた炭素リチウム複合粉末の粒度は均一であった。その他の実施例の検出結果は、図3及び図4と類似し、いずれも金属リチウムが設計された炭素骨格によく被覆されており、且つ得られた炭素リチウム複合粉末の粒度が均一であることを確認できた。

【0063】

性能テスト

上記実施例1～5におけるマイクロナノ炭素骨格により支持された金属リチウム複合粉末電極をそれぞれボタン電池の対電極及び作用電極として、対称電池の性能（有効金属リチウム容量は $2\sim5\text{ mAh/cm}^2$ に制御される）をテストし、電解液は 1 mol/L ビス（フルオロスルホン）イミドリチウム（LiTFSI）電解質を体積比1:1の1,3-ジオキソラン（DOL）とエチレングリコールジメチルエーテル（DME）電解剤に溶解したものであり、電解液において1質量%の LiNO_3 添加剤が含まれており、電流密度が 1 mA/cm^2 であり、サイクル過程における電着リチウム量が 1 mAh/cm^2 であった。

40

【0064】

走査型電子顕微鏡を用いて断面高さの変化を測定することで、体積膨張率を計測した。

【0065】

50

性能テスト結果

実施例 1 ~ 5 で得られた炭素リチウム複合粉末電極において、金属リチウムの担持量は 2 mA h cm^{-2} であり、 1 mA cm^{-2} 電流密度と 1 mA h cm^{-2} のサイクル容量（すなわち金属リチウムの有効利用率は 50 % である）下で、300 回サイクルしたところ、過電圧はそれぞれ 66 mV、44 mV、56 mV、52 mV 及び 45 mV 以内に安定化されており、電圧プラットフォームは安定的で、顕著な変動がなかった。体積膨張率はそれぞれ 4 %、2 %、3 %、2 %、3 % に制御された。

【0066】

また、実施例 6 ~ 10 で得られた複合リチウム金属電極において、金属リチウムの担持量は 5 mA h cm^{-2} であり、 1 mA cm^{-2} 電流密度と 1 mA h cm^{-2} のサイクル容量（すなわち金属リチウムの有効利用率は 20 % である）下で、500 回サイクルしたところ、実施例 6 ~ 10 の炭素リチウム複合粉末電極の過電圧はそれぞれ 76 mV、54 mV、66 mV、60 mV 及び 58 mV 以内に安定化されており、電圧プラットフォームは安定的で、顕著な変動がなかった。体積膨張率はそれぞれ 6 %、3 %、4 %、5 % 及び 4 % に制御された。

【0067】

実施例 3 で得られた炭素リチウム複合粉末電極と純粋なリチウムシートが 1 mA cm^{-2} 電流密度で 50 回サイクルした後の SEM 像とを比較した結果、図 5 に示されるように、a は実施例 3 で得られた炭素リチウム複合粉末電極のテスト結果であり、b は純粋なリチウムシートのテスト結果であった。両方を比較したところ、本発明による炭素骨格により支持される複合リチウム金属粉電極は、デンドライト成長を効果的に抑制できた。

【0068】

以上のテスト結果から明らかなように、本発明では、炭素リチウム複合粉末を用いて得られた負極材料は、過電圧が低く、サイクル安定性に優れて、且つ金属リチウムの有効利用率が高かった。本発明では、炭素リチウム複合粉末をローラー圧延方式で集電体に直接担持することにより、極板に担持された金属リチウムの有効容量を効果的に調整して金属リチウムの有効利用率を向上させ、内部炭素骨格の高比表面積により電流密度を効果的に低下させて、リチウムイオンを均一に堆積させて電極の表面ポテンシャルを安定化させ、それによりリチウムデンドライトの成長を効果的に抑制できるためであった。

【0069】

以上の実施例の結果から明らかなように、本発明の炭素骨格により支持される複合リチウム金属粉電極材料は、金属リチウムの担持量を効果的に制御するとともに、金属リチウムの利用率を大幅に向上させて、デンドライト成長を抑制するなどの特徴を有し、リチウム金属二次電池のリチウム金属負極の改質について、期待できる指導意義がある。

【0070】

本発明による方法は、容易に制御でき、大規模生産と産業化に有利である。

【0071】

以上は本発明の好適な実施形態に過ぎず、当業者であれば、本発明の趣旨を逸脱することなく、改良や修飾をすることができ、これら改良や修飾は本発明の保護範囲に含まれる。

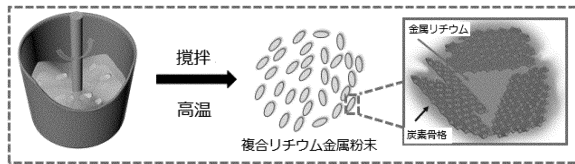
10

20

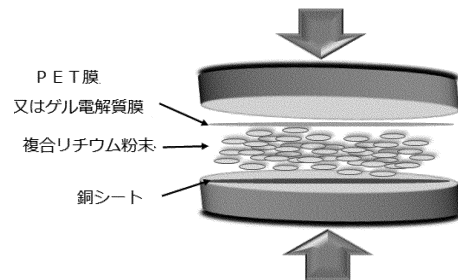
30

40

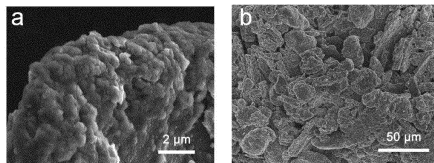
【図 1】



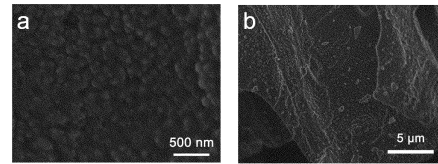
【図 2】



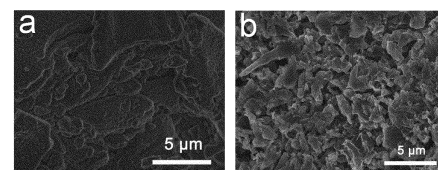
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 夏 新輝
中華人民共和国 山東省棗莊市高新区互聯網小鎮15号楼401房間
- (72)発明者 谷 長棟
中華人民共和国 山東省棗莊市高新区互聯網小鎮15号楼401房間
- (72)発明者 汪 東煌
中華人民共和国 山東省棗莊市高新区互聯網小鎮15号楼401房間

審査官 川村 裕二

- (56)参考文献 特表2007-500922(JP,A)
特開平07-326345(JP,A)
国際公開第2012/099264(WO,A1)
特表2017-517467(JP,A)
国際公開第2017/146978(WO,A1)
米国特許出願公開第2012/0177995(US,A1)
特開2008-273816(JP,A)
特開平03-137010(JP,A)
特開2011-198690(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62
H01M 10/00 - 10/0587