

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6445585号  
(P6445585)

(45) 発行日 平成30年12月26日(2018.12.26)

(24) 登録日 平成30年12月7日(2018.12.7)

(51) Int.Cl.

F I

CO 1 B 32/168 (2017.01)  
 HO 1 M 4/587 (2010.01)  
 HO 1 M 4/86 (2006.01)  
 HO 1 M 4/96 (2006.01)  
 HO 1 M 4/88 (2006.01)

CO 1 B 32/168  
 HO 1 M 4/587  
 HO 1 M 4/86 M  
 HO 1 M 4/96 M  
 HO 1 M 4/96 B

請求項の数 22 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-558783 (P2016-558783)  
 (86) (22) 出願日 平成27年3月20日(2015.3.20)  
 (65) 公表番号 特表2017-517467 (P2017-517467A)  
 (43) 公表日 平成29年6月29日(2017.6.29)  
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2015/074733  
 (87) 国際公開番号 WO2015/139660  
 (87) 国際公開日 平成27年9月24日(2015.9.24)  
 審査請求日 平成28年10月4日(2016.10.4)  
 (31) 優先権主張番号 201410106376.0  
 (32) 優先日 平成26年3月21日(2014.3.21)  
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)  
 (31) 優先権主張番号 201410395114.0  
 (32) 優先日 平成26年8月13日(2014.8.13)  
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(73) 特許権者 515206126  
 中国科学院蘇州納米技術与納米微生研究所  
 SUZHOU INSTITUTE OF  
 NANO-TECH AND NANO  
 -BIONICS (SINANO), CH  
 INESE ACADEMY OF SC  
 IENCES  
 中国江蘇省蘇州市工業園区若水路398号  
 No 398, Ruoshui Roa  
 d, SEID, SIP Suzhou  
 , Jiangsu 215125 (C  
 N)  
 (74) 代理人 100108453  
 弁理士 村山 靖彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア及びその製造方法と使用、金属リチウム-骨格炭素複合材料及びその製造方法、負極、及び電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カーボンナノチューブのみからなる球形又は略球状粒子であって、粒子内部ではカーボンナノチューブが交差して多量なナノサイズの空孔を形成し、前記球形又は略球状粒子の平均直径が  $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$  である、多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料。

【請求項 2】

少なくとも微小球状実体凝集構造、球形凝集構造、略球形凝集構造、多孔球形凝集構造、及びドーナツ形凝集構造のいずれか一種を有する、請求項 1 に記載の多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料。

【請求項 3】

前記球形又は略球状粒子の平均直径が  $1\ \mu\text{m} \sim 25\ \mu\text{m}$  である請求項 1 又は 2 に記載の多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料。

【請求項 4】

前記多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料の最大の耐えられる圧力が  $20\ \text{MPa}$  である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料。

【請求項 5】

前記多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料の比表面積が  $100 \sim 1500\ \text{m}^2/\text{g}$  である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の多孔質カーボンナノチューブミクロ

スフェア材料。

【請求項 6】

前記多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料に含まれる空孔の孔径が  $1\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$  である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料。

【請求項 7】

前記カーボンナノチューブは、多層カーボンナノチューブ、二層カーボンナノチューブ、及び単層カーボンナノチューブのいずれか一種又は二種以上の組み合わせを含む、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料。

【請求項 8】

前記カーボンナノチューブは、商品化カーボンナノチューブ、純化カーボンナノチューブ、及び表面機能化処理されたカーボンナノチューブのいずれか一種又は二種以上の組み合わせを含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料を製造する方法であって、カーボンナノチューブを溶媒に分散して、前記カーボンナノチューブ及び前記溶媒のみからなる分散液を形成した後に、噴霧乾燥することにより、前記多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料を製造することを含む、方法。

【請求項 10】

前記分散は界面活性剤なしで行われる、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記噴霧乾燥の条件は、送風温度が  $150 \sim 250$  であり、排風温度が  $90$  以上であることを含む、請求項 9 又は 10 に記載の方法。

【請求項 12】

噴霧乾燥の条件は、噴霧速度が  $1\text{ ミリリットル/分間} \sim 100\text{ リットル/分間}$  であることを含む、請求項 9 ～ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記分散液は濃度が  $10 \sim 50\text{ g/L}$  のカーボンナノチューブを含む、請求項 9 ～ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料の、リチウム硫黄電池又は燃料電池を含む電池又はスーパーコンデンサの製造への使用。

【請求項 15】

請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料を含む電極材料。

【請求項 16】

多孔質炭素材料担体及び前記多孔質炭素材料担体の空孔中に形成される金属リチウムを含む金属リチウム 骨格炭素複合材料であって、

前記多孔質炭素材料担体は、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料である、金属リチウム 骨格炭素複合材料。

【請求項 17】

前記多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアの平均孔径が  $10 \sim 50\text{ nm}$  である、請求項 16 に記載の金属リチウム 骨格炭素複合材料。

【請求項 18】

負極材料が請求項 16 又は 17 に記載の金属リチウム 骨格炭素複合材料である、電池負極。

【請求項 19】

請求項 18 に記載の負極を含む電池。

【請求項 20】

前記電池は二次電池であり、前記二次電池はリチウム 硫黄電池、金属リチウム 酸化物電池、金属リチウム ポリマー電池、又は充電可能なリチウムイオン電池である、請求項 19 に記載の電池。

【請求項 21】

熔融状態の金属と多孔質炭素材料担体を均一に混合し、冷却して金属 骨格炭素複合材料を得ることを含む、金属 骨格炭素複合材料の製造方法であって、

前記多孔質炭素材料担体は、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の多孔質カーボンナノチューブマイクロスフェア材料である、金属 骨格炭素複合材料の製造方法。

【請求項 22】

前記金属は、リチウム、ナトリウム、及びカリウムと含む、請求項 21 に記載の金属 骨格炭素複合材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は材料科学分野に属し、特に多孔質カーボンナノチューブマイクロスフェア及びその製造方法と使用に関する。さらに、本願はエネルギー電池分野に属し、特に金属リチウム 骨格炭素複合材料及びその製造方法、負極、電池に関する。

【背景技術】

【0002】

1991年、日本NEC社の基礎研究実験室の電子顕微鏡専門家Iijima Sumioは高解像度の透過型電子顕微鏡で初めてカーボンナノチューブを発見した。カーボンナノチューブは、良好な導電率と機械的強度を有するため、材料補強、電界放出、ドラッグデリバリー、ナノエレクトロニクスとナノ機械などの分野で広い応用価値と応用展望を有する。

【0003】

カーボンナノチューブの1次元の線型構造と異なって、カーボンナノチューブを多孔質カーボンナノチューブマイクロスフェアに製造した後、一般的なマイクロスフェア構造が有するメリットを保つ以外、カーボンナノチューブ自体が良好な機械的強度を有するため、多孔質カーボンナノチューブマイクロスフェアが自己支持能力を有し、球体は高い機械的強度を保ち、一定の外部圧力を受ける場合、粒子構造の完全性が破壊されないように保持できる。同時に、多孔質カーボンナノチューブマイクロスフェアは、多量な制御可能な空隙構造を有し、空間体積利用率を向上している。多孔質カーボンナノチューブマイクロスフェアは、さらに、導電、化学的安定性が強いなどの特徴を有し、その性質は伝統的なカーボンナノチューブ材料の上で大きな改進を得た。多孔質カーボンナノチューブマイクロスフェアは、多量なゲスト分子又はサイズの大きいゲストを収容でき、複数の機能材料を担持して複合機能材料を形成でき、広い応用展望がある。従来、一定のカーボンナノチューブマイクロスフェア構造に関する文献が報告されたが、ほとんどはテンプレート法とミセル法を採用し、多量なカーボンナノチューブマイクロスフェアを得て実際の応用に用いることができない。そして、テンプレート法とミセル法では、カーボンナノチューブの間の親和性を高めるために、界面活性剤などの物質を導入するが、これは、カーボンナノチューブが主に球体の外殻を形成して、球体内部のカーボンナノチューブが少なすぎ、形成されたカーボンナノチューブマイクロスフェアが中空構造になって、ゲスト材料を担持する担体材料とされにくい問題を招来する。

【0004】

一方、リチウム電池は高いエネルギー密度、良好なサイクル性能、環境にやさしいなどの利点を有し、交通、通信、電子機器などの分野で広く応用されている。

【0005】

現在、商業的に用いられているリチウムイオン電池は、一般的に黒鉛類材料を負極として用い、その理論容量が372mAh/gであり、可逆容量が一般的に340mAh/g程度である。金属リチウムの比容量が3860mAh/gであり、黒鉛負極の10倍以上

10

20

30

40

50

であり、金属リチウムをリチウムイオン電池の負極として用いることができ、リチウムイオン電池のエネルギー密度を大幅に向上できる。しかし、金属リチウムを負極材料として用いて製造された電池は、充電過程で、リチウムイオンが金属リチウムの負極において不均一な沈積を発生し、デンドライトが形成され、セパレータを突き刺して短絡を引き起こし、電池が燃焼、爆発するなどのリスクがあるので、金属リチウムの負極は、ずっと商業的に適用されなかった。米国FMC会社（特許文献1、特許文献2、特許文献3）では、溶融乳化の方法により $20\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ の金属リチウム粒子を製造した後、表面を修飾処理し、該材料を電極シートに製造して電池負極として使用することで、金属リチウムの比表面積を向上し、負極の充放電過程での実効面電流密度を低下し、デンドライトの成長を緩和することができた。韓国Woo Young Yoonのプロジェクトチーム（非特許文献1、非特許文献2）は、溶融乳化の方法により金属リチウム粒子を製造し、該金属リチウム粒子の表面を修飾した後、シートに押し出して電極を製造したが、金属リチウムを負極に用いる時の電池安全性も向上できた。中国天津中能リ業有限公司（特許文献4）では、製造できた金属リチウム粒子を黒鉛負極にプレスし、金属リチウム含有負極を得ることで、リチウムイオン電池のサイクル過程で、正極材料における有限なリチウムのサイクル過程での消耗を補うことができた。しかし、以上のように溶融乳化の方法により金属リチウム粒子を製造するには、金属リチウムを高温で激しい攪拌の条件で、沸点の高い不活性溶液中で分散する必要があるとあり、分散終了後、複数回の洗浄により金属リチウム微粒子を得る必要があるとあり、ステップが複雑で、製造過程は設備に対する要求が比較的に厳しい。

10

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第8021496号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2013/0181160号明細書

【特許文献3】中国特許出願公開第102255080号明細書

【特許文献4】中国特許出願公開第102122709号明細書

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】Woo Young Yoon et al., Advanced Functional Materials, 2013年、vol. 23, p. 1019 - 1027

30

【非特許文献2】Woo Young Yoon et al., Journal of Power Sources, 2010年、vol. 195, p. 6143 - 6147

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0008】

従来技術の不足を鑑みて、本発明の第一の形態では、本発明の一つの目的は、新規多孔質カーボンナノチューブマイクロスフェア材料を提供することである。

【0009】

40

本発明の別の目的は、操作が簡単で、コストが低く、生産効率が高いなどの特徴を有し、多孔質カーボンナノチューブマイクロスフェア材料の規模化生産を実現できる多孔質カーボンナノチューブマイクロスフェア材料の製造方法を提供することにある。

【0010】

本発明のまた別の目的は、前記多孔質カーボンナノチューブマイクロスフェア材料の、リチウム硫黄電池又は燃料電池を含む電池又はスーパーコンデンサの製造への使用を提供することである。

【0011】

上記の発明目的を実現するために、本発明が採用する技術態様は以下の通りである。

【0012】

50

カーボンナノチューブからなる球形又は略球状粒子であって、粒子内部ではカーボンナノチューブが交差して多量なナノサイズの空孔を形成し、前記球形又は略球状の粒子の平均直径が $1\text{ }\mu\text{m} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ である多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料。

【0013】

さらに、前記多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料は、少なくとも微小球状実体凝集構造、球形凝集構造、略球形凝集構造、多孔球形凝集構造、及びドーナツ形凝集構造のいずれか一種を有する。

【0014】

カーボンナノチューブを溶媒に分散して分散液を形成した後に、噴霧乾燥することにより、前記多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料を得ることを含む上記のいずれか1種のカーボンナノチューブミクロスフェア材料の製造方法。

10

【0015】

ここで、分散は界面活性剤に補助されないままで行っても良い。

【0016】

噴霧乾燥の条件は、送風温度が $150 \sim 250$  であり、排風温度が $75$  以上であり、例えば $75 \sim 150$  であるが、好ましい排風温度が $90$  以上であることを含む。

【0017】

さらに、当該製造方法の具体的なステップは、カーボンナノチューブを溶媒に分散して分散液を得た後、分散液を噴霧乾燥機のアトマイザーに輸入し、送液速度、霧化条件、熱風温度と速度を制御することで、カーボンナノチューブを含有する液滴中の溶媒を急速に蒸発させ、さらに前記液状霧滴中のカーボンナノチューブを凝集させ、多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアを形成し、その後、前記多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアを前記噴霧乾燥機の乾燥塔の底部及び/又はサイクロンから排出することを含んでも良い。

20

【0018】

従来技術に比べて、本発明は、当該多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料の内部が完全にカーボンナノチューブ同士の間で交差堆積により形成され、粒子内外にも多量なナノサイズの空隙を有し、比較的に大きい空孔サイズと良好な機械的強度を有し、ナノ科学の担体材料などとして各分野に広く応用でき、且つその製造方法が簡単で、制御性が強く、コストが低く、規模化生産を実現しやすいという利点を含む。特に、本発明の製造方法は界面活性剤の補助を必要とせず、完全にカーボンナノチューブ同士の間で交差堆積により粒子を形成するため、粒子が含んでいる空孔サイズが比較的に大きく、且つ機械的強度が高く、ゲスト材料を担持する担体材料として適用できる。

30

【0019】

本発明の第二の形態では、第一の形態の多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料に基づいて、金属リチウム 骨格炭素複合材料及びその製造方法、負極と電池を提供し、従来技術における不足を克服する。

【0020】

上記の目的を実現するために、本発明は以下の技術態様を提供する。

【0021】

本願実施例は、多孔質炭素材料担体及び前記炭素材料担体の空孔に形成される金属を含む金属 骨格炭素複合材料を開示する。

40

【0022】

好ましくは、前記金属はリチウム、ナトリウム、及びカリウムを含む。

【0023】

好ましくは、前記金属 骨格炭素複合材料において、前記炭素材料は、炭素繊維ミクロスフェア、多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア、及びアセチレンブラックを含む。

【0024】

好ましくは、前記金属 骨格炭素複合材料において、前記多孔質カーボンナノチューブ

50

ミクロスフェアが本発明の第一の形態における多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料である。

【0025】

好ましくは、前記金属 骨格炭素複合材料において、前記多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアの平均孔径が10nm～50nmである。

【0026】

好ましくは、金属 骨格炭素複合材料において、金属リチウムの担持量が5質量%～80質量%であり、より好ましくは30～50質量%である。

【0027】

本願実施例は、さらに、前記金属リチウム 骨格炭素複合材料を採用する電池負極を開示する。

10

【0028】

好ましくは、本発明の電池負極が二次電池負極である。

【0029】

相応に、本願実施例は、さらに、前記負極を含む電池を開示する。

【0030】

好ましくは、本発明の電池は二次電池である。

【0031】

好ましくは、前記二次電池は、リチウム 硫黄電池、金属リチウム 酸化物電池、金属リチウム ポリマー電池、又は充電可能なリチウムイオン電池である。

20

【0032】

本願実施例は、さらに、熔融状態の金属リチウムと多孔の炭素材料担体を均一に混合し、冷却して金属リチウム 骨格炭素複合材料を得る金属リチウム 骨格炭素複合材料の製造方法を開示する。

【0033】

好ましくは、前記金属リチウム 骨格炭素複合材料の製造方法において、前記炭素材料担体は、多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアであり、当該多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアは、上記の第一の形態における多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料の製造方法により製造される。

【0034】

30

従来技術に比べて、本発明の利点は、本発明で製造された金属リチウム 骨格炭素複合材料は種々なリチウム電池に適用され、金属リチウム 酸化物電池、金属リチウム ポリマー電池、充電可能なリチウムイオン電池に適用できる。注意に値する一つの分野は、充電可能なリチウムイオン電池の携帯電子機器、及びハイブリッド自動車への応用であり、これらの応用において、二次リチウム電池が安全性を保证する前提で、最高の比容量と良好サイクル性能を提供することが望ましいが、金属リチウムは最も理想的な負極材料として、充放電過程でデンドライトを発生するため、安全性に劣るので、直接使用できない。本発明で製造された金属リチウム 骨格炭素複合材料は、デンドライトの形成を抑制し、電池の安全性を向上し、且つ比較的に高い比容量と良好なサイクル性能を提供することができる。

40

【0035】

本願又は従来技術における技術態様をよりはっきり説明するために、以下、本願又は従来技術の説明で使用する必要がある図面を簡単に紹介し、以下の説明における図面は単に本願に記載の幾つの実施例であり、当業者にとって、進歩性に値する労働をしない前提下、これらの図面によって他の図面を得ることができることは自明である。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】図1は、本発明の一つの典型的な実施態様における一種の多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料の製造システムの構造の模式図であり、その中で、1 - 空気フィルター、2 - ヒーター、3 - 熱風ディスペンサー、4 - 乾燥室、5 - フィルター、6 -

50

ポンプ、7 - 遠心吐出ヘッド、8 - サイクロン、9 - ファン、10 - 液槽。

【図2a】図2a～図2bはそれぞれ、実施例1で得られたカルボキシ化カーボンナノチューブミクロスフェアのSEM図、及びカルボキシ化カーボンナノチューブミクロスフェアと球を形成していないカーボンナノチューブとの空孔率の比較図である。図2bで得られた曲線からわかるように、カルボキシ化カーボンナノチューブがカルボキシ化カーボンナノチューブミクロスフェアに転換する場合、カルボキシ化カーボンナノチューブミクロスフェアの平均孔容積が純のカルボキシ化カーボンナノチューブより大きい。

【図2b】図2a～図2bはそれぞれ、実施例1で得られたカルボキシ化カーボンナノチューブミクロスフェアのSEM図、及びカルボキシ化カーボンナノチューブミクロスフェアと球を形成していないカーボンナノチューブとの空孔率の比較図である。図2bで得られた曲線からわかるように、カルボキシ化カーボンナノチューブがカルボキシ化カーボンナノチューブミクロスフェアに転換する場合、カルボキシ化カーボンナノチューブミクロスフェアの平均孔容積が純のカルボキシ化カーボンナノチューブより大きい。

【図3】図3は、実施例1で濃度が10g/Lのカルボキシルカーボンチューブ分散液を用いて製造されたカルボキシ化カーボンナノチューブミクロスフェアの粒子径分布統計図である。

【図4a】図4a、4b、4cはそれぞれ、実施例2で得られた未処理の多孔多層カーボンナノチューブミクロスフェアのSEM図、未処理の多孔多層カーボンナノチューブミクロスフェアの断面図、及び未処理の多孔多層カーボンナノチューブミクロスフェアと球を形成していないカーボンナノチューブとの空孔率の比較図である。

【図4b】図4a、4b、4cはそれぞれ、実施例2で得られた未処理の多孔多層カーボンナノチューブミクロスフェアのSEM図、未処理の多孔多層カーボンナノチューブミクロスフェアの断面図、及び未処理の多孔多層カーボンナノチューブミクロスフェアと球を形成していないカーボンナノチューブとの空孔率の比較図である。

【図4c】図4a、4b、4cはそれぞれ、実施例2で得られた未処理の多孔多層カーボンナノチューブミクロスフェアのSEM図、未処理の多孔多層カーボンナノチューブミクロスフェアの断面図、及び未処理の多孔多層カーボンナノチューブミクロスフェアと球を形成していないカーボンナノチューブとの空孔率の比較図である。

【図5】図5は、実施例2で得られた全く化学処理されていない多孔多層カーボンナノチューブミクロスフェアの粒子径分布統計図である。

【図6】図6は、実施例3で得られたヒドロキシ化多層カーボンナノチューブミクロスフェアのSEM図である。

【図7】図7は、実施例4で製造された炭素硫黄複合材料のSEM図である。

【図8a】図8a、8bはそれぞれ、実施例4で製造された炭素硫黄複合材料の初回充放電曲線及び電池サイクル性能図である。

【図8b】図8a、8bはそれぞれ、実施例4で製造された炭素硫黄複合材料の初回充放電曲線及び電池サイクル性能図である。

【図9】図9は、実施例5で製造されたカーボンナノチューブミクロスフェアスーパーコンデンサのサイクリックボルタンメトリーカーブである。

【図10】図10は、実施例5で製造されたカーボンナノチューブミクロスフェアスーパーコンデンサの充放電曲線である。

【図11】図11に示されるのは、本発明実施例7で得られた金属リチウム アセチレンブラック複合材料とリン酸鉄リチウムから構成される電池の充放電サイクル性能図である。

【図12】図12に示されたのは、本発明実施例8で製造された金属リチウム 多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア複合材料の走査型電子顕微鏡図であり、図12a(左)の拡大倍数が500倍であり、図12b(右)が10000倍である。

【図13】図13に示されたのは、本発明実施例9で得られた金属リチウム 多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア複合材料(上部)と多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア(下部)のX線粉末回折図であり、その中で、顕著な金属リチウムの回折ピーク

10

20

30

40

50

と少量な窒素化リチウム不純物のピークが含まれている。

【図 1 4】図 1 4 に示されたのは、本発明実施例 1 0 で得られた多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアの走査型電子顕微鏡写真であり、左図の拡大倍数が 5 0 0 倍であり、右図が 1 0 0 0 0 倍である。

【図 1 5】図 1 5 に示されたのは、本発明実施例 1 0 で得られた金属リチウム 多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア複合材料と金属リチウムシートから構成される電池がデンドライトにより短絡を発生する時間図であり、当該電池に対して 0 . 2 m A の定電流充電（電流密度 0 . 1 m A / c m <sup>2</sup> ）でデンドライトによる短絡の時間を測定し、比較実験では金属リチウムシートと金属リチウムシートから構成される電池を用いた。

【図 1 6】図 1 6 に示されたのは、本発明実施例 1 0 で得られた金属リチウム 多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア複合材料を負極とし、スピネルマンガン酸リチウムを正極とする、マンガン酸リチウム組成の模擬電池の充放電サイクル性能図である。

【図 1 7】図 1 7 に示されたのは、本発明実施例 1 0 で得られた金属リチウム 多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア複合材料とリン酸鉄リチウムから構成される電池の充放電サイクル性能図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 7 】

前記した通り、従来技術における不足を鑑みて、本願発明者が大量な検討と実践により、本発明の技術態様を提案し、以下に具体的に解釈や説明を行う。

【 0 0 3 8 】

第一の形態の実施態様

本発明の一つ形態では、カーボンナノチューブからなる球形又は略球状粒子であって、粒子内部ではカーボンナノチューブが交差して多量なナノサイズの空孔を形成し、前記球形又は略球状粒子の平均直径が 1 μ m ~ 1 0 0 μ m であり、 1 μ m ~ 2 5 μ m であることが好ましい多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料を提供する。

【 0 0 3 9 】

さらに、前記多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料は、微小球状実体凝集構造、球形凝集構造、略球形凝集構造、多孔球形凝集構造、及びドーナツ形凝集構造のいずれか一種を有しても良いが、これらに限定されない。

【 0 0 4 0 】

さらに、前記カーボンナノチューブは、多層カーボンナノチューブ、二層カーボンナノチューブ、及び単層カーボンナノチューブのいずれか一種又は複数種の組み合わせから選択できるが、これらに限定されず、好ましくは多層カーボンナノチューブである。

【 0 0 4 1 】

さらに、前記カーボンナノチューブは、商品化カーボンナノチューブ、純化カーボンナノチューブ（無触媒の純化カーボンナノチューブ）、及び表面機能化処理されたカーボンナノチューブのいずれか一種又は複数種の組み合わせから選択できるが、これらに限定されない。

【 0 0 4 2 】

前記表面機能化処理されたカーボンナノチューブについて、カーボンナノチューブ表面に修飾する基は C O O H、 O H、 N H <sub>2</sub> などの基から選択できるが、これらに限定されない。

【 0 0 4 3 】

好ましくは、前記カーボンナノチューブは、触媒を含有しない純潔なカーボンナノチューブを採用し、特に触媒を含有しない純潔な多層カーボンナノチューブを採用する。

【 0 0 4 4 】

さらに、前記多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアに対する圧力測定において、最大の耐えられる圧力が 2 0 M P a に達する。ここで、耐えられる圧力とは、圧力から解放された後にも相変わらず粒子の多孔構造を保持できるものである。本発明では、 2 0 M P a の圧力測定を行った後、依然として球体が破裂されないままで保持される。

10

20

30

40

50



## 【0045】

さらに、前記多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアに対して比表面積測定を行うことによりわかるように、その比表面積が $100 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、 $150 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

## 【0046】

さらに、前記多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア内に含まれる空孔の孔径分布が $1 \sim 200 \text{ nm}$ であり、 $1 \sim 50 \text{ nm}$ であることが好ましい。

## 【0047】

さらに、表面を測定することにより、前記カーボンナノチューブミクロスフェアの電気伝導度が $0.1 \sim 100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、 $10 \sim 100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であることが好ましい。

10

## 【0048】

本発明は、さらに、界面活性剤の補助を必要とされないで、カーボンナノチューブを溶媒に分散して分散液を形成した後に、噴霧乾燥することにより、前記多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアを製造することを含む多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアの製造方法を提供する。

## 【0049】

本発明に記載されるカーボンナノチューブミクロスフェア材料の形態は粉末状又は粒子であっても良い。

## 【0050】

20

より具体的に、本発明の実行可能な実施態様の一つとして、図1に参照し、当該製造方法は、カーボンナノチューブを溶媒に分散して液槽10中の界面活性剤を含有しない分散液を得た後、分散液をフィルター5とポンプ6を介して噴霧乾燥機の遠心吐出ヘッド7に輸入して、微小な霧状液滴を形成し、且つ前記霧状液滴は、前記噴霧乾燥機で空気フィルター1及びヒーター2及び熱風ディスペンサー3から発生する熱気流と合流接触して（ここで、瞬時熱気流温度が材料送風温度である）、乾燥塔4に入り（この時、材料乾燥温度が材料排風温度である）、前記液状霧滴中の溶媒を急速に蒸発させ、さらに前記液状霧滴中のカーボンナノチューブを凝集させてカーボンナノチューブミクロスフェアを形成し、その後、前記カーボンナノチューブミクロスフェアを前記噴霧乾燥機の乾燥塔4の底部及び/又はサイクロン8から収集し、熱空気をファン9により抽出することを含む。

30

## 【0051】

一つの典型的な実施例において、当該製造方法は以下のステップを含んでも良い。

## 【0052】

A、カーボンナノチューブを超音波処理により分散溶媒（界面活性剤を含有しない）に分散し、カーボンナノチューブ分散液を得る；

## 【0053】

B、ステップAで得られる分散液を一定の速度で噴霧乾燥機のノズルより吐出し、予め送風温度と排風温度を設定し、噴霧過程で溶液が攪拌状態であることを保ち、異なる仕様の噴霧乾燥機に応じて注液速度を調整する；

## 【0054】

40

C、放冷し、必要とする多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアが得られる。

## 【0055】

前記噴霧乾燥の条件として、好ましくは、送風温度が $150 \sim 250$  であり、排風温度が実際の状況により調節でき、例えば $75$  以上、例えば $75 \sim 150$  、又は $90$  以上であることを含む；特に好ましい噴霧乾燥条件として、送風温度が $190 \sim 210$  であり、排風温度が $90 \sim 110$  であることを含む。

## 【0056】

さらに、噴霧乾燥の条件として、好ましくは、さらに、噴霧速度が $1 \text{ ミリリットル/時間} \sim 10000 \text{ リットル/時間}$ であり、 $1 \text{ ミリリットル/分間} \sim 100 \text{ リットル/分間}$ であることが更に好ましい。噴霧乾燥機の仕様と規格の違いによって具体的に調整される

50

。

【0057】

好ましくは、前記カーボンナノチューブは、普通のカーボンナノチューブ、カルボキシ化カーボンナノチューブ、ヒドロキシ化カーボンナノチューブ、アミノ化カーボンナノチューブなどから選択できる。

【0058】

好ましくは、前記分散液は、濃度が10～50 g/Lのカーボンナノチューブを含み、さらに好ましくは、分散液は、濃度が10～15 g/Lのカーボンナノチューブを含む。

【0059】

さらに、前記溶媒は、カーボンナノチューブを均一に分散できる有機及び/又は無機液体、例えば、好ましくは水、アンモニア水溶液、塩酸溶液、エタノール、プロパノン、イソプロパノールのいずれか一種又は複数種の組み合わせを採用する。

【0060】

さらに具体的な好ましい実施例において、前記溶媒は体積比が1：10のエタノールと水との混合物であっても良い。

【0061】

また、本発明に記載される噴霧乾燥機は、液体を霧状に噴射でき、且つ高温熱源環境と急速に接触させて固定な形を得ることができ、製品に乾燥されるような設備の総称であり、それは図1に示される構造に限定されず、業界で知られている他の近似の機能を有する設備であっても良い。

【0062】

本発明において、本願発明者は創造的に噴霧乾燥という伝統技術を多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアの製造に用い、液滴蒸発乾燥過程で、それに分散されているカーボンナノチューブは液滴収縮の作用を受けて凝集するが、ある程度凝集した後、カーボンナノチューブ自体が良好な機械的強度を有するため、さらなる圧縮を阻止することにより、一定のサイズ、空孔率を有するカーボンナノチューブが互いに交差してスタックされた多孔ミクロスフェア構造が得られ、ミクロスフェアの内部はナノサイズの空隙で満たされている。本発明では、カーボンナノチューブと常例的な分散溶媒を用いて、噴霧乾燥することにより、カーボンナノチューブミクロスフェアが得られ、カーボンナノチューブミクロスフェアの製造プロセスを大幅に簡略化し、生産コストを低下させ、且つ得られる多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアの粒子径が整えており、サイズが制御可能で、良好な機械的強度、導電性質、空孔率を有し、カーボンナノチューブの展開材料として、電極材料、ドラッグデリバリーなどの分野で広く応用できる。

【0063】

例えば、前記多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアは、電池、スーパーコンデンサなど、例えば、リチウム硫黄電池電極、スーパーコンデンサ電極、燃料電池電極の製造に応用できる。

【0064】

そのうちの実施例の一つとして、前記多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアで電極材料を製造することができる。例えば、業界で知られている方法により、前記多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアと硫黄などを混合して硫黄炭素複合材料を形成し、さらにカーボンブラック、アセチレンブラック、及び他の補助材料、例えば賦形剤、粘着剤などと組み合わせてスラリーを製造し、さらにアルミ箔などの集電体に塗布することにより、リチウム硫黄電池に応用できる正極材料を形成し、そして当該正極材料を負極材料、電解質などと組み合わせることにより、一次、二次リチウム電池などを形成できる。

【0065】

そのうちの実施例の一つとして、前記多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアをカーボンブラック、アセチレンブラック、及び他の補助材料、例えば賦形剤、粘着剤などと組み合わせてスラリーを製造し、さらにアルミ箔などの基材上に塗布して電極シートを形成し、そして当該電極シートを他の電極シート、セパレータ、電解質などと組み合わせ

10

20

30

40

50

ることにより、スーパーコンデンサを形成できる。以下、具体的な実施例により本発明の技術態様をさらに説明するが、本発明の保護範囲はこれらに限定されない。

【0066】

第二の形態の実施態様

本願の第二の形態は、多孔の炭素材料担体及び前記炭素材料担体の空孔中に形成される金属リチウムを含む金属リチウム 骨格炭素複合材料に関する。

【0067】

上記の炭素材料骨格構造は、カーボン繊維、カーボンナノチューブなどの材料からなるミクロスフェア（平均孔径10～50nm）構造であっても良く、アセチレンブラックを使用することもできる。平均孔径が10～100nm範囲内にある他の炭素骨格材料を溶融金属リチウムを吸収する担体として選択して使用しても良い。

【0068】

金属リチウム 骨格炭素複合材料において、金属リチウムの質量が一般的に5%～80%であり、より好ましくは30%～50%である。

【0069】

好ましくは、炭素材料骨格として、カーボンナノチューブを噴霧乾燥して得られたミクロスフェアを使用し、それは主にカーボンナノチューブからなる球形又は略球状粒子であり、前記球形又は略球状粒子の平均直径が1μm～100μmであり、1μm～25μmであることが好ましい；多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料は、微小球状実体凝集構造、球形凝集構造、略球形凝集構造、多孔球形凝集構造、及びドーナツ形凝集構造のいずれか一種を有しても良いが、これらに限定されない；カーボンナノチューブは、多層カーボンナノチューブ、二層カーボンナノチューブ、及び単層カーボンナノチューブのいずれか一種又は複数種の組み合わせから選択できるが、これらに限定されない；カーボンナノチューブは、未処理の純潔な商品化カーボンナノチューブ、無触媒の純化カーボンナノチューブ、及び表面機能化処理されたカーボンナノチューブのいずれか一種又は複数種の組み合わせから選択できるが、これらに限定されない。前記表面機能化処理されたカーボンナノチューブについて、カーボンナノチューブ表面に修飾する基は、COOH、OH、NH<sub>2</sub>などの基から選択できるが、これらに限定されない；前記カーボンナノチューブは、触媒を含有しない純潔なカーボンナノチューブ、特に触媒を含有しない純潔な多層カーボンナノチューブを採用することが好ましい。

【0070】

さらに、前記多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアに対する圧力測定からわかるように、それが耐えられる圧力範囲は1～20MPaであり、且つ20MPaの圧力測定を行った後、依然として粒子の形を保持する。

【0071】

上記多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアの製造方法は、界面活性剤に補助されないままで、カーボンナノチューブを溶媒に分散して分散液を形成した後に、噴霧乾燥することにより、前記多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアを製造することを含んでも良い。

【0072】

前記多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料の形態は、粉末状又は粒子であっても良い。

【0073】

より具体的に、本発明の実行可能な実施態様の一つとして、当該製造方法は、カーボンナノチューブを溶媒に分散して界面活性剤を含有しない分散液を得た後、分散液を噴霧乾燥機のアトマイザーに輸入し、微小な霧状液滴を形成し、且つ前記霧状液滴を前記噴霧乾燥機で熱気流と合流接触させ、前記液状霧滴中の溶媒を急速に蒸発させ、さらに前記液状霧滴中のカーボンナノチューブを凝集させて多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアを形成し、その後、前記多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアを前記噴霧乾燥機の乾燥塔の底部及び/又はサイクロンから排出することを含んでも良い。

## 【0074】

一つの典型的な実施例において、当該製造方法は以下のステップを含んでも良い。

## 【0075】

A、カーボンナノチューブを分散剤（界面活性剤を含有しない）に分散し、カーボンナノチューブ分散液を得る；

## 【0076】

B、ステップAで得られた分散液を一定の速度で噴霧乾燥機のノズルより吐出し、予め送風温度と排風温度を設定し、噴霧過程で溶液が攪拌状態であることを保ち、異なる仕様の噴霧乾燥機に応じて注液速度を調整する；

## 【0077】

C、放冷し、必要とする多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアが得られる。

## 【0078】

前記噴霧乾燥の条件として、好ましくは、送風温度が150～250であり、排風温度が75～150であることを含む；特に好ましい噴霧乾燥条件として、送風温度が190～210であり、排風温度が90～110であることを含む。

## 【0079】

噴霧乾燥の条件として、好ましくは、さらに、噴霧速度が1ミリリットル/分間～100リットル/分間であることを含んでも良く、噴霧乾燥機の仕様と規格の違いによって具体的に調整される。

## 【0080】

好ましくは、前記カーボンナノチューブは、普通のカーボンナノチューブ、カルボキシ化カーボンナノチューブ、ヒドロキシ化カーボンナノチューブ、アミノ化カーボンナノチューブなどから選択できる。

## 【0081】

好ましくは、前記分散液は、濃度が10～50g/Lのカーボンナノチューブを含み、さらに好ましくは、分散液は、濃度が10～15g/Lのカーボンナノチューブを含む。

## 【0082】

さらに、前記溶媒として、カーボンナノチューブを均一に分散できる有機及び/又は無機液体、例えば、好ましくは水、アンモニア水溶液、塩酸溶液、エタノール、プロパノン、イソプロパノールのいずれか一種又は複数種の組み合わせを採用する。

## 【0083】

より具体的な好ましい実施例において、前記溶媒は、体積比が1：10のエタノールと水との混合物であっても良い。

## 【0084】

本願の第二の形態はさらに、熔融状態の金属と多孔質炭素材料担体を均一に混合し、冷却して金属 骨格炭素複合材料を得ることを含む金属 骨格炭素複合材料の製造方法に関する。

## 【0085】

上記の金属は、融点が多孔質炭素材料担体が受熱破壊する又は相転移する温度よりも低い金属であり、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、スズなどである。

## 【0086】

例えば、金属リチウム 骨格炭素複合材料の製造方法は具体的に以下のステップを含む。

## 【0087】

ステップ1：骨格炭素材料を選定、製造し、異なる孔径の多孔質炭素材料を金属リチウムを吸収する担体として選定し、好ましくは孔径が10～100nm（好ましくは10～50nm）の範囲内にある多孔質炭素材料である。

## 【0088】

多孔質炭素材料の製造は、噴霧乾燥法により多孔質カーボンナノチューブミクロスフェアを製造することが最も好ましい。

10

20

30

40

50

【0089】

ステップ2：一定割合の金属リチウム（電池レベル）と骨格炭素材料を秤量する。

【0090】

ステップ3：両者をアルゴンが充填されている反応器に置く。

【0091】

ステップ4：反応器を加熱し、金属リチウムの融点以上に加熱する。

【0092】

ステップ5：金属リチウムが熱溶解する過程で攪拌する。

【0093】

ステップ6：混合終了後に室温に下げ、金属リチウム 骨格炭素複合材料が得られる。

10

【0094】

加熱により金属リチウムが溶融された後、骨格炭素材料はそれを骨格炭素材料の空孔に吸収し、同様に、これによってナトリウム、カリウム、スズなどの低融点金属を炭素材料骨格に吸収することができる。

【0095】

本発明の目的、技術案と利点をよりはっきりにするために、以下、図面を参照しつつ本発明の具体的な実施例を詳しく説明する。図面に示される及び図面によって説明する本発明の実施形態は単に例示的なものであり、本発明はこれらの実施形態に限定されない。ここで、なお、不必要な細かいところで本発明をぼけること避けるために、図面では本発明の態様と深く関係している構造及び／又は処理ステップのみを示し、本発明との関係が

20

【0096】

実施例1

まず、4 gのカルボキシル基含有量が3.86 wt %の多層カーボンナノチューブ（南京吉倉ナノテクノロジー有限公司、品番J C M T - 95 - 8 - 20 - C O O H）を200 ml脱イオン水に加えた後、20 mlの37 %濃アンモニウム水溶液を加えた。封止攪拌し、130 W超音波プローブで10時間超音波処理し、サンプルを均一に分散させた。終了後、サンプルを噴霧乾燥機（上海雅程儀器設備有限公司、品番Y C - 015）に加えた。送風温度を200 とし、排風温度を150 とし、噴霧圧力を40 MP aとし、サンプル注入量が500 ml / hであり、乾燥後にカルボキシ化カーボンナノチューブミクロスフェア材料が得られ、その後、得られたサンプルの比表面積と孔径分布を測定した。図2 aである前記カーボンナノチューブミクロスフェア材料のSEM写真、図2 bである前記カーボンナノチューブミクロスフェアと球を形成していないカーボンナノチューブとの空孔率の比較図を参照し、図で得られる曲線から、カルボキシ化カーボンナノチューブがカルボキシ化カーボンナノチューブミクロスフェアに転換する場合、測定される孔径の領域で孔径と孔容積分布は顕著に変化しないが、カルボキシ化カーボンナノチューブミクロスフェアの平均孔容積増が大きくなることが分かる。これは、球を形成する過程で水分が急速に蒸発し、もともと分散したカルボキシ化カーボンナノチューブが本来の緻密構造に巻回するには間に合わないためである。それゆえ、より多くの孔容積を形成した。その後、得られたカーボンナノチューブミクロスフェア（以下、「ミクロスフェア」とも略称する）を粒子径分析し、その結果は図3に参照する。ミクロスフェアの電気伝導度を測定したところ、ミクロスフェアの電気伝導度が $1000\text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ より大きく、ミクロスフェアに対して圧力測定をしたところ、ミクロスフェアが耐えられる圧力が1 ~ 20 MP aであり、ミクロスフェアに対してBET測定を行ったところ、ミクロスフェアの比表面積が $294\text{ m}^2 / \text{g}$ であり、孔径分布が1 ~ 180 nmであった。

30

40

【0097】

実施例2

まず、4 gの全く化学処理されていない多層カーボンナノチューブ（南京吉倉ナノテクノロジー有限公司、品番J C M T - 95 - 30 - 17）を200 ml脱イオン水に加えた後、20 ml無水エタノールを加えた。封止攪拌し、130 W超音波プローブで10時間

50

超音波処理し、サンプルを均一に分散させた。終了後、サンプルを噴霧乾燥機（上海雅程儀器設備有限公司、品番 Y C - 0 1 5 ）に加えた。送風温度を 2 0 0 とし、排風温度を 1 5 0 とし、噴霧圧力を 4 0 M P a とし、サンプル注入量を 5 0 0 m L / h とし、乾燥後にカーボンナノチューブマイクロスフェア材料が得られ、その後、得られたサンプルに対して比表面積と孔径分布の測定を行った。図 4 a は未処理の純潔な多層カーボンナノチューブマイクロスフェアの S E M 写真であり、図 4 b は未処理の純のカーボンナノチューブマイクロスフェアをイオンビームで切断して得られた粒子断面の S E M 写真であり、図 4 c は未処理の純潔な多層カーボンナノチューブマイクロスフェアと球を形成していない未処理の純潔な多層カーボンナノチューブとの空孔率の比較図である。実施例 1 と似ているが、未処理の多層カーボンナノチューブを噴霧乾燥することで形成された多孔質カーボンナノチューブマイクロスフェアがより大きい孔容積を有する点で異なる。その理由は、普通のカーボンナノチューブがカルボキシ化カーボンナノチューブに比べて分散性がやや劣っているため、水に分散する時、より理想的な分散状態になれないので、噴霧乾燥して得られたマイクロスフェアは、マイクロスフェアの内部でカーボンナノチューブが互いに交差して形成した空孔がより多いためと考えられる。その後、得られたマイクロスフェアに対して粒子径分析を行い、その結果は図 5 に参照する。マイクロスフェアの電気伝導度を測定したところ、マイクロスフェアの電気伝導度が  $1600\text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  であり、マイクロスフェアに対して圧力測定をしたところ、マイクロスフェアの耐えられる圧力が 1 ~ 3 0 M P a であり、マイクロスフェアに対して B E T 測定を行ったところ、マイクロスフェアの比表面積が  $158\text{ m}^2 / \text{g}$  であり、孔径分布が 1 ~ 1 6 0 n m であった。

【 0 0 9 8 】

#### 実施例 3

まず、4 g のヒドロキシ基含有量が 3 . 8 6 % の多層カーボンナノチューブ（南京吉倉ナノテクノロジー有限公司、品番 J C M T - 9 5 - 8 - 2 0 - C O O H ）を 2 0 0 m l 脱イオン水に加えた後、2 0 m L の 3 7 % 濃アンモニウム水溶液を加えた。封止攪拌し、1 3 0 W 超音波プローブで 1 0 時間超音波処理し、サンプルを均一に分散させた。終了後、サンプルを噴霧乾燥機に加えた（上海雅程儀器設備有限公司、品番 Y C - 0 1 5 ）。送風温度を 2 0 0 とし、排風温度を 1 5 0 とし、噴霧圧力を 4 0 M P a とし、サンプル注入量が 5 0 0 m L / h であり、乾燥後にヒドロキシカーボンナノチューブマイクロスフェア材料が得られ、その形態と粒子径は図 6 に参照する。マイクロスフェアの電気伝導度を測定したところ、マイクロスフェアの電気伝導度が  $1000\text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  を超え、マイクロスフェアに対して圧力測定をしたところ、マイクロスフェアの耐えられる圧力が 1 ~ 2 0 M P a であり、マイクロスフェアに対して B E T 測定を行ったところ、マイクロスフェアの比表面積が  $161\text{ m}^2 / \text{g}$  であり、孔径分布が 1 ~ 1 6 5 n m であった。

【 0 0 9 9 】

#### 実施例 4

まず、4 g 普通の多層カーボンナノチューブを 2 0 0 m L 脱イオン水に加えた後、2 0 m L 無水エタノールを加えた。封止攪拌し、1 3 0 W 超音波プローブで 1 0 時間超音波処理し、サンプルを均一に分散させた。終了後、サンプルを噴霧乾燥機に加えた。送風温度を 2 0 0 とし、排風温度を 1 5 0 とし、噴霧圧力を 4 0 M P a とし、サンプル注入量が 5 0 0 m L / h であり、乾燥後に多孔質カーボンナノチューブマイクロスフェアが得られ、その形態と粒子径は図 4 a に参照し、その空孔率は実施例 2 にほぼ近い。その後、この材料と硫黄とを 1 : 4 の質量割合で混合し、真空マッフル炉にて 5 / m i n の昇温速度で 3 0 0 に加熱し、そして 3 時間保温した。室温に放冷して、前記硫黄炭素複合材料を得た。その形態を図 7 に示す。

【 0 1 0 0 】

この硫黄炭素複合材料を用いて下記の方法により電極を製造した。

【 0 1 0 1 】

硫黄炭素複合材料：アセチレンブラック： L A 1 3 2 （粘着剤、成都茵地樂電源科技有限公司）を 7 0 : 2 0 : 1 0 の質量比でそれぞれ秤量し、均一に研磨してから 1 5 0

$\mu\text{m}$ のドクターブレードでアルミ箔に塗布して電極を製造した。更に、負極として金属リチウムシートを用い、電解液として $1\text{mol/L}$   $\text{LiTFSI}$  (トリフルオロメタンスルホン酸イミンリチウム) /  $\text{DOL}$   $\text{DME}$  (1, 3 ジオキソラン エチレングリコールジメチルエーテル) (体積比1:1)を用い、セパレータとしてポリプロピレン微孔薄膜 (Celgard 2300)を用いて、模擬電池に組み立てた。図8a~8bに参照し、相応の電池を $0.25\text{A/g}$ の電流密度で $1.5\sim 2.8\text{V}$ 電圧範囲で充放電したところ、初回放電性能が $1139\text{mAh/g}$ に達し、50回サイクルした後、容量が $879\text{mAh/g}$ に保持され、且つ効率が同様に85%以上と高い。

【0102】

#### 実施例5

まず、4gの全く化学処理されていない多層カーボンナノチューブを200mLの脱イオン水に加えた後、20mL無水エタノールを加えた。封止攪拌し、130W超音波プローブで10時間超音波処理し、サンプルを均一に分散させた。終了後、サンプルを噴霧乾燥機に加えた。送風温度を200とし、排風温度を150とし、噴霧圧力を40MPaとし、サンプル注入量を500mL/hとし、乾燥後に多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料が得られ、その形態は実施例2とほぼ近い。

【0103】

ミクロスフェアの電気伝導度を測定したところ、ミクロスフェアの電気伝導度が $2.60 \times 10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ であり、ミクロスフェアに対して圧力測定をしたところ、ミクロスフェアの耐えられる圧力が1~20MPaであり、ミクロスフェアに対してBET測定を行ったところ、ミクロスフェアの比表面積が $294\text{m}^2/\text{g}$ 、孔径分布が1~180nmであった。

【0104】

本実施例で得られたカーボンナノチューブミクロスフェア材料を用いて下記方法によりコイン型スーパーコンデンサを組み立てた。

【0105】

カーボンナノチューブミクロスフェア材料、導電剤であるアセチレンブラック、粘着剤であるPVDF (ポリフッ化ビニリデン)を質量百分率が8:1:1となるように混合し、適量のNMP (N-メチルピロリドン)を加え、均一に攪拌し、 $150\mu\text{m}$ のドクターブレードでアルミ箔に塗布し、オープンに入れて80で6時間乾燥させた。2枚の質量が近い電極シートを取ってコンデンサを組み立てた。電解液として、 $1\text{mol/L}$   $\text{Et}_4\text{BNF}_4$  (テトラエチルテトラフルオロホウ酸アンモニウム) / PC (プロピレンカーボネート)を用い、セパレータとして、セルロース膜を用いた。模擬コンデンサを放置して活性化した後、電気化学性能測定を行った。図9は、このコンデンサの $25\text{mV/s}\sim 100\text{mV/s}$ の走査スピードでのサイクリックボルタンメトリーカーブであり、曲線の対称性が良く、基本的に電容特性を示すことがわかる。図10は、このコンデンサの $0.2\text{A/g}\sim 0.6\text{A/g}$ 電流密度、 $0\sim 2.7\text{V}$ の電圧範囲での充放電曲線であり、曲線は大体対称的な三角形分布であり、電極の電気化学反応の可逆性が良いことを示し、計算によってこの電流密度での比容量が $16.8\text{F/g}$ であった。

【0106】

#### 実施例6

まず、200mgの電池レベルの金属リチウム (重慶昆瑜リ業有限公司 (Chongqing Kunyu Lithium Co., Ltd))と200mgの商用多孔質炭素 (平均孔径 $2.6\text{nm}$ ) (多孔質炭素JCAC-2000)を秤量し、ともに金属リチウムに対して不活性の加熱反応器に置き、アルゴンに保護されたままで、金属リチウムが溶解する温度まで加熱し、数分間持続して激しく攪拌した。混合過程で多孔質炭素が担体として溶融した金属リチウムを吸収できないことを発見し、形成された複合物がバルク状であり、平均孔径が小さすぎ、溶融金属リチウムを効果的に吸収できないことを示す。

【0107】

## 実施例 7

まず、200 mg の電池レベルの金属リチウム（重慶昆瑜リ業有限公司（Chongqing Kunyu Lithium Co., Ltd.））と200 mg の商用アセチレンブラック（平均孔径14.4 nm）（Alfa Aeser 試薬会社）を秤量し、ともに金属リチウムに対して不活性の加熱反応器に置き、金属リチウムが溶解する温度まで加熱し、6～8 分間持続して激しく攪拌した。混合終了後、室温に降温し、全体の過程はアルゴン雰囲気中で行われた。

## 【0108】

金属リチウム アセチレンブラックミクロスフェアが得られ、秤量によって金属リチウムを吸収していないアセチレンブラックミクロスフェアの重量を比較し、その中で金属リチウムの担持量が8.0%であると測定された。

10

## 【0109】

上記で得られた材料をリチウム電池の負極として用いた。

## 【0110】

リチウムイオン電池の正極材料として、 $\text{LiFePO}_4$  : PVFD : AB = 88 : 5 : 7（PVDF : ポリフッ化ビニリデン ; AB : 導電カーボンブラック）を用い、厚さを150  $\mu\text{m}$  とし、電解液として、1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  / EC - DMC（1 : 1 vol）（EC : エチレンカーボネート ; DMC : ジメチルカーボネート）を用いて、コイン型電池（CR 2025）を組み立てた。サイクル回数が25であり、全サイクル過程において電池のクーロン効率が高くなく、サイクルの進行に伴って、クーロン効率が安定になる傾向がある。図11は、この電池の25サイクルの充放電性能の模式図である。

20

## 【0111】

## 実施例 8

カーボンナノチューブミクロスフェアの製造：まず、2 g の全く化学処理されていない多層カーボンナノチューブ（上海鵬芯新材料科技有限公司）を200 mL 脱イオン水に加えた後、20 mL 無水エタノールを加えた。封止攪拌し、130 W 超音波プローブで5 時間超音波処理して、サンプルを均一に分散させた。終了後、サンプルを噴霧乾燥機に加えた。送風温度を200 とし、排風温度を150 とし、噴霧圧力を40 MPa とし、サンプル注入量を500 mL/h とし、乾燥後に多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア材料が得られた。ミクロスフェアを窒素ガス吸着脱着測定したところ、ミクロスフェアの比表面積が151  $\text{m}^2/\text{g}$  であり、平均孔径が18.7 nm であった。

30

## 【0112】

まず、100 mg の電池レベルの金属リチウムと100 mg の多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア（カーボンナノチューブは噴霧乾燥により得られ、平均孔径が18.7 nm である）を秤量し、金属リチウムに対して不活性のヒーターに置き、220（金属リチウムの融点より高い）に加熱、攪拌し、6 分間持続し、混合終了、室温に降温し、全体の過程はアルゴン雰囲気中で行われた。

## 【0113】

金属リチウム 多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア複合材料が得られ、秤量によって金属リチウムを吸収していないカーボンナノチューブミクロスフェアの重量と比較して、その中で金属リチウムの担持量が15.0%であると測定された。

40

## 【0114】

図12は、製造された金属リチウム 多孔質カーボンナノチューブミクロスフェア複合材料の走査型電子顕微鏡図を示し、製造された材料がミクロンボール状構造であることがわかる。

## 【0115】

## 実施例 9

カーボンナノチューブミクロスフェアの製造：まず、3 g の全く化学処理されていない多層カーボンナノチューブ（上海鵬芯新材料科技有限公司）を200 mL 脱イオン水に加えた後、20 mL 無水エタノールを加えた。封止攪拌し、130 W 超音波プローブで

50



10時間超音波処理して、サンプルを均一に分散させた。終了後、サンプルを噴霧乾燥機に加えた。送風温度を200とし、排風温度を120とし、噴霧圧力を40MPaとし、サンプル注入量を500mL/hとし、乾燥後にカーボンナノチューブマイクロスフェア材料が得られた。マイクロスフェアに対して窒素ガス吸着脱着測定をしたところ、マイクロスフェアの比表面積が $197\text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均孔径が $22.9\text{ nm}$ であった。

#### 【0116】

まず、100mgの電池レベルの金属リチウムと100mgのカーボンナノチューブマイクロスフェア（カーボンナノチューブは噴霧乾燥によって得られ、平均孔径が $22.9\text{ nm}$ である）を秤量し、金属リチウムに対して不活性のヒーターに置き、220（金属リチウムの融点より高い）に加熱、攪拌し、6分間持続し、混合終了、室温に降温した。全体の過程はアルゴン雰囲気中で行われた。

10

#### 【0117】

金属リチウム 多孔質カーボンナノチューブマイクロスフェア複合材料が得られ、秤量によって金属リチウムを吸収していないカーボンナノチューブマイクロスフェアの重量と比較して、その中で金属リチウムの担持量が35.0%であると測定された。

#### 【0118】

図13は、製造された金属リチウム カーボンナノチューブマイクロスフェア複合材料のXRD図を示し、製造された材料には多量な金属リチウム単体が含まれるとともに、少量の窒素化リチウム不純物のピークが含まれていることがわかる。

#### 【0119】

20

#### 実施例10

多孔質カーボンナノチューブマイクロスフェアの製造：まず、4gの全く化学処理されていない多層カーボンナノチューブ（上海 鵬 芯新材料科技有限公司）を200mL脱イオン水に加えた後、20mL無水エタノールを加えた。封止攪拌し、130W超音波プローブで10時間超音波処理して、サンプルを均一に分散させた。終了後、サンプルを噴霧乾燥機に加えた。送風温度を200とし、排風温度を150とし、噴霧圧力を40MPaとし、サンプル注入量を500mL/hとして、乾燥後に多孔質カーボンナノチューブマイクロスフェア材料が得られた。マイクロスフェアに対して窒素ガス吸着脱着測定をしたところ、マイクロスフェアの比表面積が $254\text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均孔径が $31.4\text{ nm}$ であった。

30

#### 【0120】

図14は、噴霧乾燥によって製造された多孔質カーボンナノチューブマイクロスフェアの走査型電子顕微鏡写真である。

#### 【0121】

まず、200mgの電池レベルの金属リチウムと200mgのカーボンナノチューブマイクロスフェア（カーボンナノチューブは噴霧乾燥によって得られ、平均孔径が $31.4\text{ nm}$ である）を秤量し、金属リチウムに対して不活性のヒーターに置き、220（金属リチウムの融点より高い）に加熱、攪拌し、6分間持続し、混合終了、室温に降温した。全体の過程はアルゴン雰囲気中で行われた。

#### 【0122】

40

金属リチウム 多孔質カーボンナノチューブマイクロスフェア複合材料が得られ、秤量によって金属リチウムを吸収していないカーボンナノチューブマイクロスフェアの重量と比較して、その中で金属リチウムの担持量が43.0%であると測定された。

#### 【0123】

図15は、金属リチウムと金属リチウム 多孔質カーボンナノチューブマイクロスフェア複合材料電極とが作用極としてそれぞれ金属リチウムシートと構成されたハーフセルについて、金属リチウムシートにおけるリチウムを作用極にメッキし、デンドライトの形成時間を研究したものである。図からわかるように、同様な電流密度 $0.1\text{ mA}/\text{cm}^2$ の条件で、Sand' time公式によれば、金属リチウムカーボンナノチューブマイクロスフェア複合材料電極自体の比表面積が大きいと、有効電極電流密度が極小くなり、デ

50

ンドライトの形成時間を延長でき、350時間後にもデンドライトが生成されない。これに対して、金属リチウムシートの比表面積は遥かに小さく、60時間程度でデンドライトが形成され、電池を短絡させた。

【0124】

上記で得られた材料をリチウム電池の負極として用いた。

【0125】

リチウムイオン電池正極材料として $\text{LiMnO}_4$  : PVFD : AB = 88 : 5 : 7を用い、厚さを $150\text{ }\mu\text{m}$ とし、電解液として $1\text{mol/L}$   $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$  (1 : 1 vol)を用いて、コイン型電池(CR 2025)を組み立てた。1C電流で充放電したところ、サイクル回数が100回であり、電池容量がほぼ損失されなかった。図16は、この電池の100サイクルの充放電性能の模式図である。

10

【0126】

リチウムイオン電池正極材料として $\text{LiFePO}_4$  : PVFD : AB = 88 : 5 : 7を用い、厚さを $150\text{ }\mu\text{m}$ とし、電解液として $1\text{mol/L}$   $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$  (1 : 1 vol)を用いて、コイン型電池(CR 2025)を組み立てた。サイクル回数が30回であり、電池の比容量がほぼ損失されなかった。図17は、この電池の30サイクルの充放電性能の模式図である。

【0127】

実施例11

まず、200mgの電池レベルの金属リチウムと200mgの商品XE 2炭素材料(平均孔径 $10\text{nm}$ ) (青島紐森克新材料有限公司)を秤量し、ともに金属リチウムに対して不活性のヒーターに置き、金属リチウムが溶解する温度まで加熱し、激しく攪拌し、6~8分間持続し、混合終了後、室温に降温した。全体の過程はアルゴン雰囲気中で行われた。

20

【0128】

金属リチウム XE 2ミクロスフェアが得られ、秤量によって金属リチウムを吸収していないXE 2の重量と比較して、その中で金属リチウムの担持量が5.0%であると測定された。

【0129】

実施例12

まず、200mg金属ナトリウム(国薬集団化学試薬有限公司)と200mgカーボンナノチューブミクロスフェア(カーボンナノチューブを噴霧乾燥によって得られ、平均孔径が $31.4\text{nm}$ である)を秤量し、金属リチウムに対して不活性のヒーターに置き、 $110^\circ\text{C}$  (金属ナトリウムの融点より高い)に加熱、攪拌し、10分間持続し、混合終了後、室温に降温した。全体の過程はアルゴン雰囲気中で行われた。

30

【0130】

金属ナトリウム カーボンナノチューブミクロスフェアが得られ、秤量によって金属ナトリウムを吸収していないカーボンナノチューブミクロスフェアの重量と比較して、その中で金属リチウムの担持量が50.0%であると測定された。

【0131】

以上の説明及び図面に示された実施例は、本発明を限定する設計思想と解釈されるべきではないことを理解できるはずである。当業者は本発明の技術性思想を種々の形態に改良変更でき、このような改良及び変更も本発明の保護範囲内に属すと理解すべきである。

40

【0132】

なお、用語「含む」、「含有」、或いはそのあらゆる他の変体は非排他的な含むをカバーすることを意味し、これにより一連の要素を含む過程、方法、物品又は機器はそれらの要素だけではなく、明確に列挙されていない他の要素も含み、又はさらにこのような過程、方法、物品又は設備に固有な要素を含む。

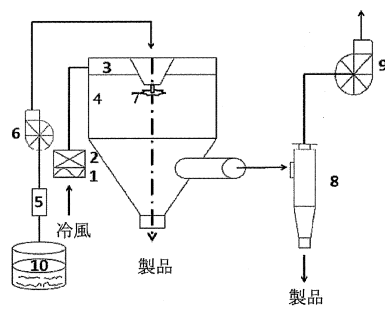
【0133】

本願は2014年3月21日に提出した中国特許出願201410106376.0及

50

び2014年8月13日に提出した中国特許出願201410395114.0の優先権を要求し、この二件の中国特許出願は引用によりその全文として本文に組み入れられる。

【図1】



【図2a】

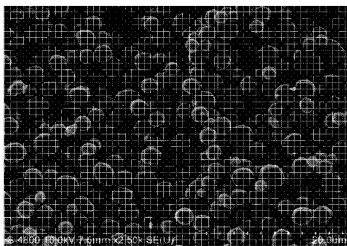
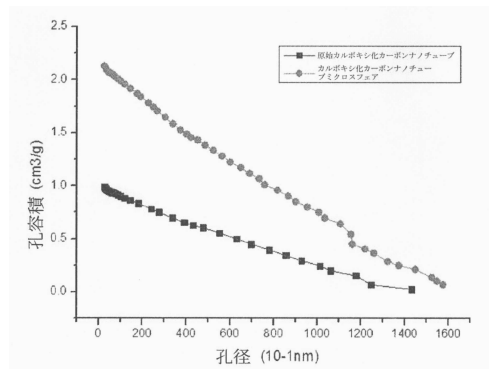
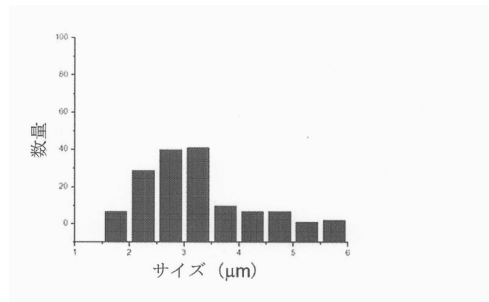


図 2a

【図2b】



【図3】



【図 4 a】

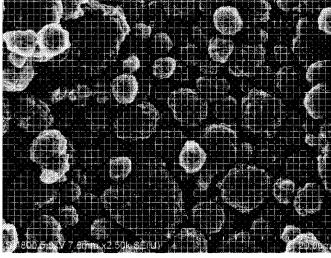


図 4a

【図 4 b】

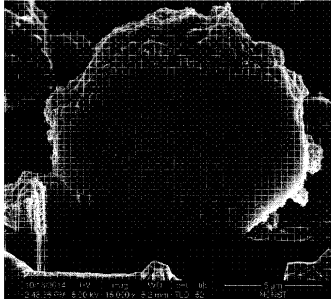


図 4b

【図 6】

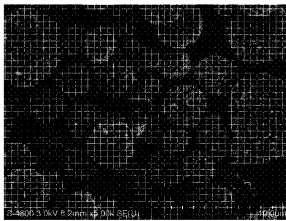


図 6

【図 7】

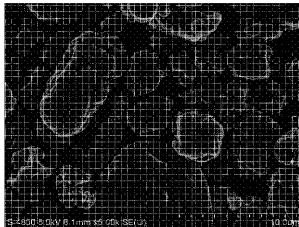
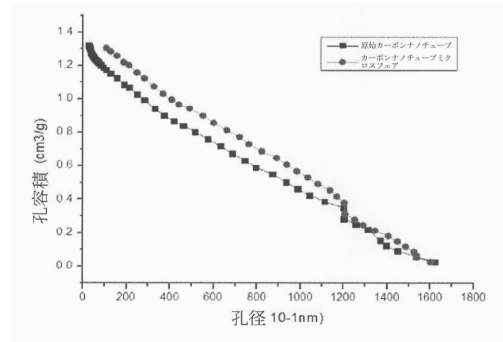
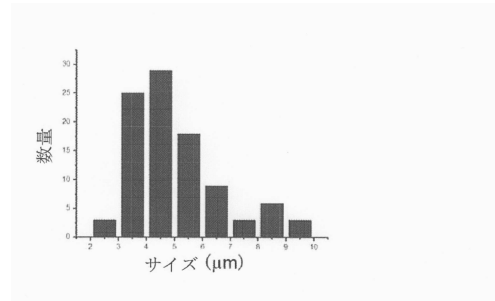


図 7

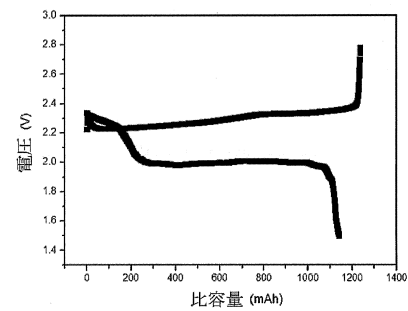
【図 4 c】



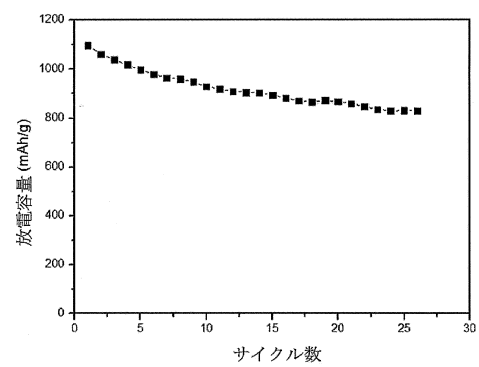
【図 5】



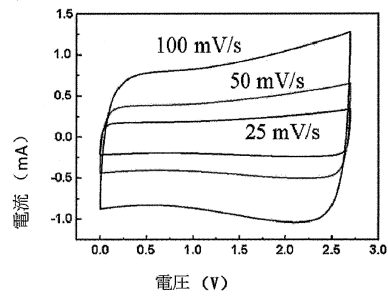
【図 8 a】



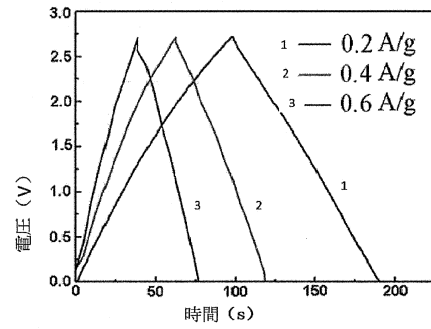
【図 8 b】



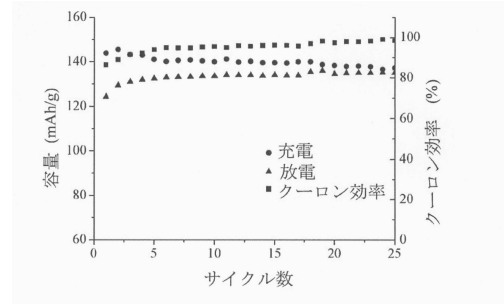
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【図 12 a】

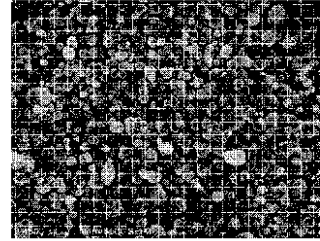


图 12a

【図 12 b】

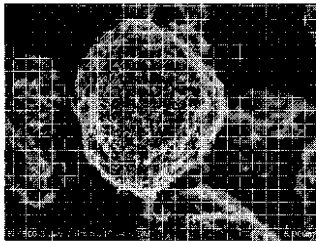
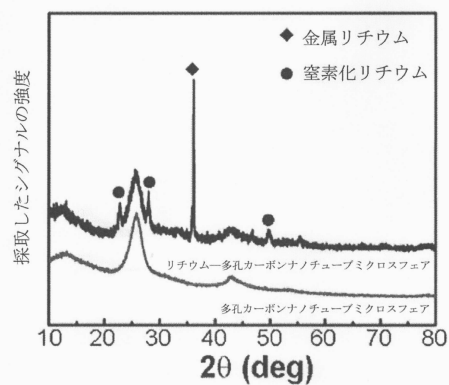


图 12b

【図 13】



【図 14】

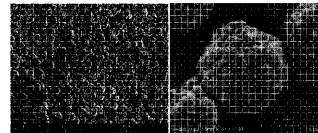
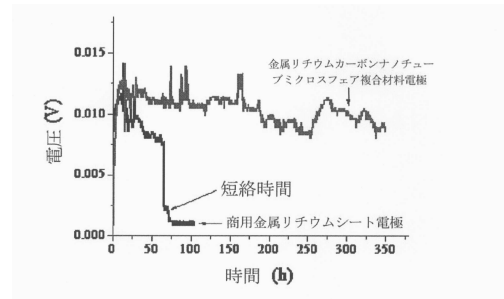
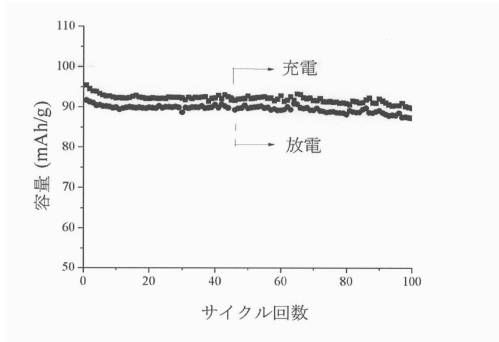


图 14

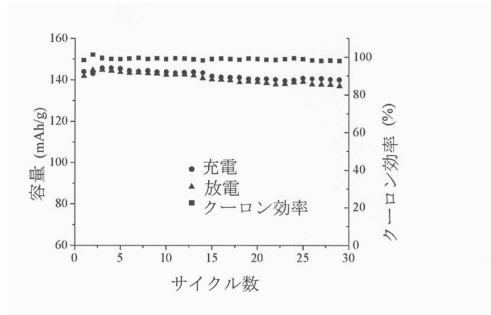
【図 15】



【図 16】



【図 17】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 G 11/36 (2013.01)		H 0 1 M 4/86	B
H 0 1 G 11/24 (2013.01)		H 0 1 M 4/88	C
H 0 1 G 11/42 (2013.01)		H 0 1 G 11/36	
H 0 1 G 11/86 (2013.01)		H 0 1 G 11/24	
		H 0 1 G 11/42	
		H 0 1 G 11/86	

(74)代理人 100110364  
弁理士 実広 信哉

(74)代理人 100133400  
弁理士 阿部 達彦

(72)発明者 王 亜 龍  
中華人民共和国江 蘇 省 蘇 州市 蘇 州工 業 園 区若水路 3 9 8 号

(72)発明者 杜 兆 龍  
中華人民共和国江 蘇 省 蘇 州市 蘇 州工 業 園 区若水路 3 9 8 号

(72)発明者 盧 威  
中華人民共和国江 蘇 省 蘇 州市 蘇 州工 業 園 区若水路 3 9 8 号

(72)発明者 陳 立 ウェイ  
中華人民共和国江 蘇 省 蘇 州市 蘇 州工 業 園 区若水路 3 9 8 号

(72)発明者 シャオドン・ウ  
中華人民共和国江 蘇 省 蘇 州市 蘇 州工 業 園 区若水路 3 9 8 号

審査官 西山 義之

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 1 / 0 2 1 7 7 3 ( W O , A 2 )  
国際公開第 2 0 1 3 / 0 3 5 8 5 9 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 1 B 3 2 / 0 0 - 3 2 / 9 9 1  
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2