

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7215526号
(P7215526)

(45)発行日 令和5年1月31日(2023.1.31)

(24)登録日 令和5年1月23日(2023.1.23)

(51)国際特許分類		F I		
H 0 1 M	4/134(2010.01)	H 0 1 M	4/134	
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M	4/40 (2006.01)	H 0 1 M	4/40	

請求項の数 4 (全17頁)

(21)出願番号	特願2021-113424(P2021-113424)	(73)特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22)出願日	令和3年7月8日(2021.7.8)	(74)代理人	110001195 弁理士法人深見特許事務所
(62)分割の表示	特願2017-186948(P2017-186948))の分割	(72)発明者	岡 秀亮 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
原出願日	平成29年9月27日(2017.9.27)	審査官	鈴木 雅雄
(65)公開番号	特開2021-166198(P2021-166198 A)		
(43)公開日	令和3年10月14日(2021.10.14)		
審査請求日	令和3年7月8日(2021.7.8)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属負極二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極、負極および電解質

を少なくとも含み、

前記負極は、担体および第1金属を少なくとも含み、

前記担体は、炭素粒子を少なくとも含み、

前記炭素粒子は、複数の開気孔を含み、

前記第1金属は、前記開気孔内に担持されており、

前記第1金属は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、

前記負極は、前記第1金属の溶解反応および析出反応により、電子の授受を行うように構成されており、

前記担体は、ナノ粒子をさらに含み、

前記ナノ粒子は、第2金属からなり、

前記第2金属は、前記第1金属と合金化する金属であり、

前記ナノ粒子は、前記開気孔の内壁に付着しており、

前記ナノ粒子は、前記開気孔内に点在しており、

前記第1金属はリチウムであり、

前記第2金属はマグネシウムであり、

前記担体は、イオン伝導性高分子をさらに含み、

前記イオン伝導性高分子は、前記炭素粒子の外表面を被覆している、

10

20

金属負極二次電池。

【請求項 2】

前記炭素粒子は、 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下の BET 比表面積を有する、
請求項 1 に記載の金属負極二次電池。

【請求項 3】

前記イオン伝導性高分子は、ポリエチレンオキッド、ポリビニルアルコール、ナフィオン（登録商標）、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロペン共重合体、ポリアクリル酸、およびポリメタクリル酸メチルからなる群より選択される少なくとも 1 種を含む、
請求項 1 または請求項 2 に記載の金属負極二次電池。

【請求項 4】

前記ナノ粒子は、1 nm 以上 200 nm 以下の粒子径を有する、

請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の金属負極二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、金属負極二次電池およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム金属等が負極活物質である金属負極二次電池が検討されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【文献】 Kai Yan et al., " Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth ", Nature Energy, 2016, Vol. 1, Article number 16010

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

リチウムイオン二次電池およびナトリウムイオン二次電池が開発されている。これらの二次電池においては、負極が黒鉛およびハードカーボン等の黒鉛層間化合物を含む。電荷担体であるリチウム (Li) イオン等は、その析出電位よりも高い電位で黒鉛層間化合物と反応する。これにより電子の授受が行われる。すなわちリチウムイオン二次電池等は、電荷担体が金属として析出しない電位範囲で使用される。

【0005】

これに対して金属負極二次電池では、たとえば Li 金属等の溶解反応および析出反応により、電子の授受が行われる。金属負極二次電池は、大きな充放電容量を有することが期待される。しかしながら金属負極二次電池は、充放電の可逆性に課題を有する。すなわち金属の析出および溶解が繰り返される中で、金属の析出形態を制御することは極めて困難である。たとえば Li 金属等は、デンドライト状（樹枝状）に析出することが知られている。デンドライト状の金属の析出により、充放電の可逆性は著しく低下する。デンドライト状の金属は活性であるため、デンドライト状の金属と電解質との副反応が生起することにより、金属すなわち負極活物質が失活していると考えられる。

【0006】

Kai らの報告（非特許文献 1）によれば、中空の炭素粒子（カプセル）の内壁に、金 (Au) ナノ粒子が点在していることにより、カプセルの内部で Li 金属の溶解および析出が安定して繰り返されたとされている。Kai らは、カプセルが Li 金属と電解質との直接接触を低減するため、Li 金属と電解質との副反応が抑制されていると説明している。

【0007】

しかしながら、Kai らのカプセルでは、金属イオンが粒子内部の空洞へ拡散するため

10

20

30

40

50

の経路が限られていると考えられる。そのため電流密度によっては、金属イオンを粒子内部の空洞まで拡散させ、該空洞において析出させることが困難であると考えられる。すなわち充放電の可逆性が低下する可能性がある。

【0008】

本開示の目的は、金属負極二次電池において充放電の可逆性を向上させることである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

以下、本開示の技術的構成および作用効果が説明される。ただし本開示の作用メカニズムは推定を含んでいる。作用メカニズムの正否により特許請求の範囲が限定されるべきではない。

【0010】

〔1〕金属負極二次電池は、正極、負極および電解質を少なくとも含む。負極は、担体および第1金属を少なくとも含む。担体は、炭素粒子を少なくとも含む。炭素粒子は、複数の開気孔を含む。第1金属は、開気孔内に担持されている。第1金属は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属である。負極は、第1金属の溶解反応および析出反応により、電子の授受を行うように構成されている。

【0011】

本開示の金属負極二次電池では、特定の担体の内部において、第1金属（負極活物質）の溶解反応および析出反応が行われる。該担体は多孔質炭素材料である。すなわち担体は炭素粒子を含む。炭素粒子は複数の開気孔を含む。「開気孔」は、粒子の外部に通じている細孔を示す。複数の開気孔から、第1金属のイオンが炭素粒子の内部へと拡散することが期待される。

【0012】

開気孔内における第1金属の溶解反応および析出反応は、安定して繰り返され得る。すなわち充放電の可逆性の向上が期待される。狭い細孔空間に金属が析出することにより、第1金属の核生成が均一に起こりやすく、第1金属の析出形態も均一になりやすいと考えられる。

【0013】

〔2〕担体は、第2金属をさらに含んでもよい。第2金属は、第1金属と合金化する金属である。第2金属は、開気孔の内壁に付着している。

【0014】

担体が第2金属をさらに含むことにより、充放電の可逆性の向上が期待される。開気孔の内壁に付着する第2金属は、第1金属の核生成の種（seed）として働くことが期待される。第2金属を種として第1金属の核生成が起こることにより、第1金属の核生成が開気孔内で選択的に起こることが期待される。さらに第2金属が第1金属（負極活物質）と合金化する金属であることにより、第1金属が析出する際、核生成過電圧が低減されることが期待される。これらの作用の相乗により、充放電の可逆性が向上すると考えられる。

【0015】

〔3〕第1金属はリチウムであり、第2金属はマグネシウムであってもよい。

【0016】

担体の開気孔内では、Liの核生成が均一に起こることが期待される。Liイオンが細孔壁（炭素）とも反応し得るためと考えられる。さらにマグネシウム（Mg）はLiと部分的に合金化し得る。LiおよびMgの組み合わせでは、Liの核生成過電圧の低減幅が大きいことが期待される。これらの作用の相乗により、Liの均一な核生成が促進されることが期待される。

【0017】

〔4〕担体は、イオン伝導性高分子をさらに含んでもよい。イオン伝導性高分子は、炭素粒子の外表面を被覆している。

【0018】

イオン伝導性高分子が炭素粒子の外表面を被覆していることにより、充放電の可逆性の

10

20

30

40

50

向上が期待される。炭素粒子の外表面において第 1 金属の核生成が抑制されるためと考えられる。すなわち第 1 金属の核生成が開気孔内でより選択的に起こるためと考えられる。

【0019】

〔5〕金属負極二次電池の製造方法によれば、正極、負極および電解質を少なくとも含み、該負極が第 1 金属の溶解反応および析出反応により電子の授受を行うように構成されている、金属負極二次電池が製造される。

該製造方法は、以下の(A)～(D)を少なくとも含む。

(A)担体を準備する。

(B)担体を少なくとも含む負極を準備する。

(C)正極、負極および電解質を少なくとも含む金属負極二次電池を組み立てる。

(D)金属負極二次電池を充電する。

担体は、炭素粒子を少なくとも含む。炭素粒子は、複数の開気孔を含む。第 1 金属は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属である。金属負極二次電池が充電されることにより、第 1 金属が開気孔内に担持される。

該製造方法によれば、上記〔1〕の構成を備える金属負極二次電池が製造され得る。

【0020】

〔6〕金属負極二次電池の製造方法は、以下の(a1)、(a2)、(a5)および(a6)をさらに含んでもよい。

(a1)樹脂材料および金属酸化物粒子を混合することにより、混合物を調製する。

(a2)混合物を非酸化性雰囲気中で加熱することにより、内部に複数の金属酸化物粒子が分散された炭素粒子を調製する。

(a5)金属酸化物粒子の一部を炭素粒子から除去することにより、炭素粒子に複数の開気孔を形成する。

(a6)開気孔に残存する金属酸化物粒子を還元することにより、第 2 金属を生成する。第 2 金属は第 1 金属と合金化する金属である。

該製造方法によれば、上記〔2〕の構成を備える金属負極二次電池が製造され得る。

【0021】

〔7〕金属負極二次電池の製造方法において、第 1 金属はリチウムであり、第 2 金属はマグネシウムであってもよい。該製造方法によれば、上記〔3〕の構成を備える金属負極二次電池が製造され得る。

【0022】

〔8〕金属負極二次電池の製造方法は、以下の(a3)および(a4)をさらに含んでもよい。

(a3)炭素粒子をイオン伝導性高分子の溶液に分散させることにより、分散液を調製する。

(a4)分散液を濾過することにより、イオン伝導性高分子によって外表面が被覆された炭素粒子を調製する。

該製造方法によれば、上記〔4〕の構成を備える金属負極二次電池が製造され得る。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図 1】図 1 は、本実施形態の金属負極二次電池の構成の一例を示す概略図である。

【図 2】図 2 は、本実施形態の電極群の構成の一例を示す断面概念図である。

【図 3】図 3 は、本実施形態の担体を示す断面概念図である。

【図 4】図 4 は、本実施形態の金属負極二次電池の製造方法の概略を示すフローチャートである。

【図 5】図 5 は、本実施形態の担体の製造方法の一例を示すフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本開示の実施形態(本明細書では「本実施形態」とも記される)が説明される。ただし以下の説明は、特許請求の範囲を限定するものではない。以下の説明では、金属負

10

20

30

40

50

極二次電池が「電池」と略記され得る。

【0025】

<金属負極二次電池>

図1は、本実施形態の金属負極二次電池の構成の一例を示す概略図である。

電池1000はケース500を含む。ケース500は密閉されている。ケース500は、たとえばアルミニウム(Al)合金製である。ケース500は電極群400および電解質を収納している。ケース500は角形(扁平直方体)である。ただし本実施形態のケースは角形に限定されるべきではない。ケースは、たとえば円筒形であってもよい。ケースは、たとえばAlラミネートフィルム製のパウチ等であってもよい。すなわち本実施形態の電池はラミネート型電池であってもよい。

10

【0026】

図2は、本実施形態の電極群の構成の一例を示す断面概念図である。

電極群400は、正極100、負極200およびセパレータ300を含む。セパレータ300は正極100および負極200の間に配置されている。電極群400内の空隙には、電解質が存在している。すなわち電池1000は、正極100、負極200および電解質を少なくとも含む。

【0027】

電極群400は積層型である。すなわち電極群400は、正極100および負極200の間にセパレータ300を挟みつつ、正極100および負極200が交互に積層されることにより形成されている。ただし本実施形態の電極群は巻回型であってもよい。巻回型の電極群は、たとえば、正極、セパレータおよび負極がこの順序で積層され、さらにこれらが渦巻状に巻回されることにより形成され得る。

20

【0028】

《負極》

負極200はシートであり得る。負極200は、たとえば負極集電体201および担体層202を含む。負極集電体201は、たとえば銅(Cu)箔、Cu合金箔等であってもよい。負極集電体201は、たとえば5 μ m以上50 μ m以下の厚さを有してもよい。本明細書の各構成の厚さは、たとえば、マイクロメータ等により測定され得る。厚さは、各構成の断面顕微鏡画像等において測定されてもよい。厚さは少なくとも3箇所測定され得る。少なくとも3箇所の算術平均が測定結果として採用され得る。

30

【0029】

担体層202は、負極集電体201の表面に形成されている。担体層202は負極集電体201の表裏両面に形成されていてもよい。担体層202は、たとえば1 μ m以上50 μ m以下の厚さを有してもよい。担体層202は、たとえば10 μ m以上200 μ m以下の厚さを有してもよい。担体層202は、担体10および第1金属21を少なくとも含む。すなわち負極200は担体10および第1金属21を少なくとも含む。

【0030】

《担体》

図3は、本実施形態の担体を示す断面概念図である。

担体10は、炭素粒子11を少なくとも含む。炭素粒子11は、たとえば0.5 μ m以上100 μ m以下のd50を有してもよい。本明細書の「d50」はレーザ回折散乱法によって測定され得る。体積基準の積算粒子径分布において、50%の粒子がd50よりも小さい粒子径を有し、50%の粒子がd50よりも大きい粒子径を有する。炭素粒子11は、たとえば1 μ m以上のd50を有してもよい。炭素粒子11は、たとえば10 μ m以上のd50を有してもよい。炭素粒子11は、たとえば20 μ m以上のd50を有してもよい。炭素粒子11は、たとえば80 μ m以下のd50を有してもよい。

40

【0031】

炭素粒子11の形状は特に限定されるべきではない。炭素粒子11は、たとえば塊状、球状、柱状、立方体状等であってもよい。

【0032】

50

炭素粒子 1 1 は多孔質である。すなわち炭素粒子 1 1 は複数の開気孔を含む。炭素粒子 1 1 が複数の開気孔を含むことは、透過電子顕微鏡 (TEM) 観察により確認され得る。炭素粒子 1 1 の表面において、2 個以上の開口部が確認される場合、炭素粒子 1 1 は複数の開気孔を含むとみなされる。炭素粒子 1 1 は、たとえば 1 0 個以上の開口部を有してもよい。炭素粒子 1 1 は、たとえば 1 0 0 個以上の開口部を有してもよい。

【0033】

開気孔はマクロ孔であってもよい。「マクロ孔」は 5 0 n m を超える直径を有する細孔を示す。本明細書の「平均細孔直径」は、窒素ガスの吸脱着測定により得られる吸脱着等温線が、B J H (Barret - Joyner - Halenda) 法によって解析されることにより算出され得る。吸脱着測定には一般的な比表面積測定装置が使用され得る。平均細孔直径は少なくとも 3 回測定される。少なくとも 3 回の算術平均が測定結果として採用され得る。

10

【0034】

炭素粒子 1 1 は、たとえば 5 0 n m を超え 5 0 0 n m 以下の平均細孔直径を有してもよい。炭素粒子 1 1 は、たとえば 1 0 0 n m 以上の平均細孔直径を有してもよい。炭素粒子 1 1 は、たとえば 3 0 0 n m 以下の平均細孔直径を有してもよい。

【0035】

吸着等温線が B J H 法によって解析されることにより、全細孔容積も算出され得る。全細孔容積は少なくとも 3 回測定される。少なくとも 3 回の算術平均が測定結果として採用され得る。炭素粒子 1 1 は、たとえば 0 . 1 m l / g 以上 3 m l / g 以下の全細孔容積を有してもよい。炭素粒子 1 1 は、たとえば 1 m l / g 以上 3 m l / g 以下の全細孔容積を有してもよい。

20

【0036】

炭素粒子 1 1 は、小さい B E T 比表面積を有することが望ましい。炭素粒子 1 1 の B E T 比表面積が小さいことにより、電解質の還元分解等の副反応が抑制されることが期待される。これにより充放電の可逆性の向上が期待される。本明細書の「B E T 比表面積」は、窒素ガスの吸脱着測定により得られる吸脱着等温線が、B E T (Brenauer - Emmett - Teller) 多点法により解析されることにより算出される。吸脱着測定には一般的な比表面積測定装置が使用され得る。B E T 比表面積は少なくとも 3 回測定される。少なくとも 3 回の算術平均が測定結果として採用され得る。

30

【0037】

炭素粒子 1 1 は、たとえば 5 0 0 m² / g 以下の B E T 比表面積を有してもよい。炭素粒子 1 1 は、たとえば 5 0 m² / g 以上 5 0 0 m² / g 以下の B E T 比表面積を有してもよい。炭素粒子 1 1 は、たとえば 5 0 m² / g 以下の B E T 比表面積を有してもよい。炭素粒子 1 1 は、たとえば 5 m² / g 以上の B E T 比表面積を有してもよい。

【0038】

炭素粒子 1 1 の細孔壁 (骨格) は炭素により構成されている。炭素粒子 1 1 は、三次元網目構造を有していてもよい。すなわち炭素粒子 1 1 はスポンジ状であってもよい。複数の開気孔は粒子内部において繋がっていてもよい。すなわち複数の開気孔は連通孔を形成していてもよい。炭素粒子 1 1 が連通孔を有することにより、第 1 金属 2 1 のイオンが拡散しやすくなることが期待される。

40

【0039】

細孔壁は炭素質であってもよい。細孔壁は黒鉛質であってもよい。すなわち炭素粒子 1 1 は一部が黒鉛化していてもよい。第 1 金属が L i である場合、細孔壁が黒鉛化していることにより、L i イオンが細孔壁に吸蔵されることが期待される。これにより充放電の可逆性の向上が期待される。

【0040】

(第 1 金属)

第 1 金属 2 1 は開気孔内に担持されている。第 1 金属 2 1 は負極活物質である。第 1 金属 2 1 はアルカリ金属またはアルカリ土類金属である。アルカリ金属は、たとえば、リチ

50

ウム (Li)、ナトリウム (Na) またはカリウム (K) であってもよい。アルカリ土類金属は、たとえば、マグネシウム (Mg) またはカルシウム (Ca) であってもよい。すなわち第1金属は、Li、Na、K、Mg または Ca であってもよい。

【0041】

(第2金属)

担体10は第2金属22をさらに含んでもよい。担体10は、たとえば0.01質量%以上10質量%以下の第2金属22を含んでもよい。第2金属22は開気孔の内壁に付着している。第2金属22は、第1金属21の核生成の種として働くことが期待される。第2金属22を種として第1金属21の核生成が起こることにより、第1金属21の核生成が開気孔内で選択的に起こることが期待される。すなわち充放電の可逆性の向上が期待される。

10

【0042】

第2金属22の形態は特に限定されるべきではない。第2金属22は粒子を形成していてもよい。第2金属22は膜を形成していてもよい。すなわち第2金属22が開気孔の内壁を被覆していてもよい。第2金属22が粒子を形成している場合、該粒子はナノサイズの粒子径を有してもよい。すなわち第2金属22はナノ粒子であってもよい。該ナノ粒子は、たとえば1nm以上200nm以下の粒子径を有してもよい。

【0043】

第2金属22は第1金属21と合金化する金属である。これにより第1金属21の核成長過電圧が低減されることが期待される。第1金属21がLiである場合、第2金属22は、たとえば、Mg、Al、亜鉛 (Zn)、銀 (Ag)、白金 (Pt)、Au であってもよい。1種の金属が第2金属22として使用されてもよい。2種以上の金属が第2金属22として使用されてもよい。すなわち第1金属21がLiであり、第2金属22がMg、Al、Zn、Ag、PtおよびAuからなる群より選択される少なくとも1種であってもよい。第1金属21がLiであり、第2金属22がMgであってもよい。該組み合わせでは、核生成過電圧の低減幅が大きいことが期待される。

20

【0044】

(イオン伝導性高分子)

担体10は、イオン伝導性高分子12をさらに含んでもよい。担体10は、たとえば1質量%以上20質量%以下のイオン伝導性高分子12を含んでもよい。担体10は、たとえば1質量%以上10質量%以下のイオン伝導性高分子12を含んでもよい。イオン伝導性高分子12は、炭素粒子11の外表面を被覆している。これにより充放電の可逆性の向上が期待される。炭素粒子11の外表面において第1金属21の核生成が抑制されるためと考えられる。すなわち第1金属21の核生成が開気孔内でより選択的に起こるためと考えられる。

30

【0045】

イオン伝導性高分子12は、炭素粒子11の外表面全体を被覆していてもよい。イオン伝導性であるため、炭素粒子11の外表面全体が被覆されても、第1金属のイオンは炭素粒子11の内部へと拡散することができると考えられる。イオン伝導性高分子12は、炭素粒子11の外表面を部分的に被覆していてもよい。イオン伝導性高分子12が外表面を部分的に被覆している場合にも、外表面における核生成は抑制されると考えられる。したがってイオン伝導性高分子12は、炭素粒子11の外表面の少なくとも一部を被覆していればよいと考えられる。

40

【0046】

イオン伝導性高分子12は、第1金属21のイオンを伝導させる高分子である限り、特に限定されるべきではない。イオン伝導性高分子12は、たとえば、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリビニルアルコール (PVA)、ナフィオン (登録商標)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロペン共重合体 (PVDF-HFP)、ポリアクリル酸 (PAA)、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 等であってもよい。1種のイオン伝導性高分子12が単独で使用されてもよい。2種以上のイオン伝導性高分子12が組み合わされて

50

使用されてもよい。

【0047】

(バインダ)

担体層202は、たとえばバインダをさらに含んでもよい。たとえば担体層202は、90質量%以上99質量%以下の担体10、および残部のバインダを含んでもよい。バインダは担体10同士を結合する。さらにバインダは担体層202と負極集電体201とを結合する。

【0048】

バインダは特に限定されるべきではない。バインダは、たとえば、カルボキシメチルセルロース(CMC)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリイミド(PI)、ポリアミドイミド(PAI)等であってもよい。1種のバインダが単独で使用されてもよい。2種以上のバインダが組み合わされて使用されてもよい。

10

【0049】

《正極》

正極100はシートであり得る。正極100は、たとえば正極集電体101および活物質層102を含む。正極集電体101は、たとえばAl箔、Al合金箔等であってもよい。正極集電体101は、たとえば10 μm 以上50 μm 以下の厚さを有してもよい。

【0050】

活物質層102は、正極集電体101の表面に形成されている。活物質層102は正極集電体101の表裏両面に形成されていてもよい。活物質層102は、たとえば10 μm 以上200 μm 以下の厚さを有してもよい。活物質層102は正極活物質を少なくとも含む。すなわち正極100は正極活物質を少なくとも含む。

20

【0051】

正極活物質は、第1金属21のイオンが可逆的に挿入され得る物質である。第1金属21がLiである場合、正極活物質は、たとえば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 等であってもよい。第1金属21がNaである場合、正極活物質は、たとえば、 NaCoO_2 、 NaFeO_2 等であってもよい。1種の正極活物質が単独で使用されてもよい。2種以上の正極活物質が組み合わされて使用されてもよい。

30

【0052】

活物質層102は導電材およびバインダをさらに含んでもよい。活物質層102は、たとえば80質量%以上98質量%以下の正極活物質、1質量%以上10質量%以下の導電材、および残部のバインダを含んでもよい。導電材は特に限定されるべきではない。導電材は、たとえば、カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維等であってもよい。バインダも特に限定されるべきではない。バインダは、たとえばPVDF等であってもよい。

【0053】

《電解質》

電解質は、第1金属21のイオンが伝導し得る物質である。電解質は液体電解質であってもよい。電解質はゲル電解質であってもよい。電解質は固体電解質であってもよい。液体電解質は、たとえば電解液、イオン液体等であってもよい。電解液は、支持塩および溶媒を含む。第1金属21がLiである場合、支持塩は、たとえば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 等であってもよい。第1金属がNaである場合、支持塩は、たとえば、 NaClO_4 等であってもよい。電解液は、たとえば0.5 m l/l 以上2 m l/l 以下の支持塩を含んでもよい。電解液は、たとえば3 m l/l 以上5 m l/l 以下の支持塩を含んでもよい。

40

【0054】

溶媒は、たとえば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、アセトニトリル(AN)、N,N-ジメチルホルムアミド(DM

50

F)、1,2-ジメトキシエタン(DME)、ジメチルスルホキシド(DMSO)等であってもよい。1種の溶媒が単独で使用されてもよい。2種以上の溶媒が組み合わせられて使用されてもよい。

【0055】

《セパレータ》

セパレータ300はフィルムであり得る。セパレータ300は、たとえば10 μ m以上50 μ m以下の厚さを有してもよい。セパレータ300は多孔質である。セパレータ300は電気絶縁性である。セパレータ300は、たとえば、ポリエチレン(PE)製、ポリプロピレン(PP)製等の多孔質フィルムであってもよい。

【0056】

セパレータ300は単層構造を有してもよい。セパレータ300は、たとえばPE製の多孔質フィルムのみから形成されていてもよい。セパレータ300は多層構造を有してもよい。セパレータ300は、たとえば、PP製の多孔質フィルム、PE製の多孔質フィルムおよびPP製の多孔質フィルムがこの順序で積層されることにより形成されていてもよい。

【0057】

<金属負極二次電池の製造方法>

本実施形態の金属負極二次電池は、たとえば以下の製造方法により製造され得る。

図4は、本実施形態の金属負極二次電池の製造方法の概略を示すフローチャートである。本実施形態の製造方法は、「(A)担体の準備」、「(B)負極の準備」、「(C)組み立て」および「(D)初期充電」を少なくとも含む。

【0058】

《(A)担体の準備》

本実施形態の製造方法は、担体10を準備することを含む。

担体10は炭素粒子11を少なくとも含む。担体10は購入されてもよい。たとえば東洋炭素社製の「CNovel(登録商標)」が担体10として準備されてもよい。「CNovel(登録商標)」は、複数の開気孔を含む炭素粒子11である。たとえば、次のようにして、開気孔の内壁に第2金属22を付着させることができる。

【0059】

第2金属22のナノ粒子が準備される。ナノ粒子が所定の溶媒に分散される。これにより分散液が調製される。分散液に炭素粒子11がさらに分散される。分散液が濾過される。これにより炭素粒子11が回収される。炭素粒子11が洗浄される。これにより開気孔に第2金属22のナノ粒子を付着させることができる。前述のように第1金属21はLiであってもよい。第2金属22はMgであってもよい。MgはLiと合金化する金属である。

【0060】

担体10は調製されてもよい。たとえば鋳型法により、担体10が調製されてもよい。図5は、本実施形態の担体の製造方法の一例を示すフローチャートである。本実施形態の担体の製造方法は、たとえば、「(a1)混合」、「(a2)炭化」、「(a5)開気孔の形成」および「(a6)還元」を含んでもよい。本実施形態の担体の製造方法は、「(a3)分散液の調製」および「(a4)濾過」をさらに含んでもよい。すなわち本実施形態の電池の製造方法が、これらをさらに含んでもよい。

【0061】

《(a1)混合》

本実施形態の担体の製造方法は、樹脂材料および金属酸化物粒子を混合することにより、混合物を調製することを含んでもよい。樹脂材料は炭素粒子の前駆体である。金属酸化物粒子は開気孔の鋳型である。

【0062】

樹脂材料は、流動性を有することが望ましい。樹脂材料は粉末であってもよい。樹脂材料は液体であってもよい。樹脂材料は、たとえばタール、ピッチ、ポリアミック酸、ポリ

10

20

30

40

50

ピニルアルコール等であってもよい。金属酸化物粒子は、第2金属22の酸化物であってもよい。この場合、金属酸化物粒子は、開気孔の鑄型であり、かつ第2金属22の前駆体でもあり得る。第2金属22が、たとえばMgである場合、金属酸化物粒子は、たとえばMgOであり得る。炭素粒子11の細孔の大きさは、たとえば金属酸化物粒子の大きさによって調整され得る。金属酸化物粒子は、たとえば1nm以上200nm以下の粒子径を有してもよい。炭素粒子11の全細孔容積等は、たとえば樹脂材料および金属酸化物粒子の混合比によって調整され得る。混合比は、質量比で、たとえば「樹脂材料：金属酸化物粒子 = 99：1 ~ 80：10」であってもよい。

【0063】

《(a2)炭化》

本実施形態の担体の製造方法は、混合物を非酸化性雰囲気中で加熱することにより、内部に複数の金属酸化物粒子が分散された炭素粒子11を調製することを含んでもよい。

【0064】

非酸化性雰囲気は、たとえば窒素雰囲気等であってもよい。加熱温度は、たとえば700以上2000以下であってもよい。これにより樹脂材料が炭化し、炭素粒子11が形成され得る。炭素粒子11の内部には、複数の金属酸化物粒子が分散していると考えられる。炭素粒子11のBET比表面積は、たとえば炭化時の加熱温度、加熱時間等によって調整され得る。

【0065】

《(a3)分散液の調製》

本実施形態の担体の製造方法は、炭素粒子11をイオン伝導性高分子12の溶液に分散させることにより、分散液を調製することを含んでもよい。イオン伝導性高分子12の詳細は前述の通りである。たとえばPVDF-HFP等の溶液が調製され得る。該溶液の溶媒は、たとえば、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)等であってもよい。

【0066】

《(a4)濾過》

本実施形態の担体の製造方法は、分散液を濾過することにより、イオン伝導性高分子12によって外表面が被覆された炭素粒子11を調製することを含んでもよい。濾過後、適宜、洗浄等の操作が実施されてもよい。

【0067】

《(a5)開気孔の形成》

本実施形態の担体の製造方法は、金属酸化物粒子の一部を炭素粒子11から除去することにより、炭素粒子11に複数の開気孔を形成することを含んでもよい。なお「(a2)炭化」の後、「(a3)分散液の調製」および「(a4)濾過」が実施されずに「(a5)開気孔の形成」が実施されてもよい。

【0068】

たとえば、炭素粒子11が無機酸により洗浄される。これにより金属酸化物粒子が炭素粒子11から溶出し得る。無機酸は、たとえば、塩酸、硫酸、硝酸等であってもよい。金属酸化物粒子の溶出量は、たとえば無機酸の濃度、洗浄時間等により調整され得る。洗浄後に残存する金属酸化物粒子は、後に第2金属22となり得る。洗浄により、実質的にすべての金属酸化物粒子が除去されてもよい。この場合、第2金属22を実質的に含まない炭素粒子11が調製され得る。

【0069】

その後、炭素粒子11が加熱されることにより、細孔壁の少なくとも一部が黒鉛化されてもよい。加熱温度は、たとえば2000以上3000以下であってもよい。加熱時の雰囲気は、たとえばアルゴン雰囲気等であってもよい。

【0070】

《(a6)還元》

本実施形態の担体の製造方法は、開気孔に残存する金属酸化物粒子を還元することにより、第2金属22を生成することを含んでもよい。生成された第2金属22は、開気孔の

10

20

30

40

50

内壁に付着することになる。たとえば、所定の還元剤により、金属酸化物粒子が還元されてもよい。あるいは、後述の「(D)初回充電」が「(a6)還元」を兼ねることもできる。すなわち初回充電により、開気孔に残存する金属酸化物粒子が還元され、第2金属22が生成されてもよい。

【0071】

《(B)負極の準備》

本実施形態の電池の製造方法は、担体10を少なくとも含む負極200を準備することを含む。たとえば、担体10、バインダおよび溶媒が混合されることにより、スラリーが調製され得る。スラリーが負極集電体201の表面に塗布され、乾燥されることにより、担体層202が形成され得る。これにより負極200が準備され得る。さらに電池1000の仕様に合わせて、負極200の圧延および裁断等が実施されてもよい。

10

【0072】

《(C)組み立て》

本実施形態の電池の製造方法は、正極100、負極200および電解質を少なくとも含む電池1000を組み立てることを含む。

【0073】

たとえば、正極100およびセパレータ300が準備される。正極100およびセパレータ300の詳細は前述のとおりである。正極100および負極200の間にセパレータ300が挟まれつつ、正極100および負極200が交互に積層されることにより、電極群400が形成され得る。

20

【0074】

ケース500および電解質が準備される。ケース500および電解質の詳細は前述のとおりである。電極群400および電解質がケース500に収納される。ケース500が密閉される。以上より、電池1000が組み立てられる。

【0075】

《(D)初回充電》

本実施形態の電池の製造方法は、電池1000を充電することを含む。電池1000は、第1金属21の析出電位に達するまで充電される。これにより第1金属21が担体10の開気孔内に担持されることになる。たとえば第1金属21がLiである場合、電池1000が4.2Vまで充電され得る。充電時の電流密度は特に限定されるべきではない。たとえば電流密度は、1/10C程度に相当する電流密度であってもよい。「1C」は、電池1000の定格容量を1時間で充電する電流レートを示す。電流密度は、たとえば1mA/cm²程度であってもよい。

30

【0076】

充電後、電池1000が放電されてもよい。たとえば第1金属21がLiである場合、電池1000が3.0Vまで放電され得る。以上より、電池1000が製造され得る。

【実施例】

【0077】

以下、本開示の実施例が説明される。ただし以下の説明は特許請求の範囲を限定するものではない。

40

【0078】

<実施例1>

《(A)担体の準備》

以下の材料が準備された。

担体：東洋炭素社製の「CNovel（登録商標）」、BET比表面積50m²/g、全細孔容積2ml/g

【0079】

《(B)負極の準備》

以下の材料が準備された。

バインダ：CMCおよびSBR

50

溶媒：水

負極集電体：Cu箔

【0080】

担体、バインダおよび溶媒が混合されることにより、スラリーが調製された。該スラリーが負極集電体の表面に塗布され、乾燥されることにより、担体層が形成された。該担体層は $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の目付を有する。以上より負極が準備された。

【0081】

《(C) 組み立て》

以下の材料が準備された。

正極活物質： $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$

導電材：カーボンブラック

バインダ：PVDF

溶媒：NMP

正極集電体：Al箔

【0082】

正極活物質、導電材、バインダおよび溶媒が混合されることにより、スラリーが調製された。該スラリーが正極集電体の表面に塗布され、乾燥されることにより、活物質層が形成された。該活物質層は $16 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の目付を有する。以上より正極が準備された。

【0083】

以下の材料が準備された。

セパレータ：PE製多孔質フィルム（単層構造、厚さ $20 \mu\text{m}$ ）

【0084】

セパレータを挟んで正極および負極が対向するように、該正極、該セパレータおよび該負極が積層された。これにより電極群が形成された。所定のケースが準備された。該ケースに電極群が収納された。以下の組成を有する電解質（電解液）が準備された。

【0085】

支持塩： LiPF_6 （ $1 \text{ mol} / \text{l}$ ）

溶媒： $[\text{EC} : \text{DMC} : \text{EMC} = 3 : 4 : 3 \text{（体積比）}]$

【0086】

ケースに電解質が収納された。該ケースが密閉された。以上より、電池が組み立てられた。該電池は、正極、負極および電解質を少なくとも含む。

【0087】

《(D) 初回充電》

電池が 4.2 V まで充電された。これにより第1金属（Li）が炭素粒子の開気孔内に担持された。その後、電池が 3.0 V まで放電された。以上より電池が製造された。

【0088】

< 実施例 2 >

《(a1) 混合》

以下の材料が準備された。

樹脂材料：ポリビニルアルコール水溶液

金属酸化物粒子： MgO

【0089】

樹脂材料および金属酸化物粒子が混合されることにより、混合物が調製された。

【0090】

《(a2) 炭化》

混合物が窒素雰囲気中で加熱されることにより、炭素粒子が調製された。炭素粒子は、その内部に複数の金属酸化物粒子が分散されていると考えられる。

【0091】

《(a5) 開気孔の形成》

炭素粒子が塩酸中で洗浄された。洗浄は、金属酸化物粒子の一部が炭素粒子から除去さ

10

20

30

40

50

れるように実施された。これにより炭素粒子に複数の開気孔が形成された。以上より担体が準備された。これらを除いては実施例 1 と同様に電池が組み立てられた。

【 0 0 9 2 】

《 (a 6) 還元 (初回充電) 》

電池が 4 . 2 V まで充電された。この際、炭素粒子の開気孔に残存する金属酸化物粒子 (M g O) が還元されることにより、第 2 金属 (M g) が生成された。第 2 金属は開気孔の内壁に付着していると考えられる。その後、電池が 3 . 0 V まで放電された。以上より電池が製造された。

【 0 0 9 3 】

< 実施例 3 >

《 (a 3) 分散液の調製 》

実施例 2 と同様に「 (a 2) 炭化」までが実施されることにより、炭素粒子が調製された。イオン伝導性高分子 (P V D F - H F P) の溶液が準備された。溶液の溶媒は N M P である。該イオン伝導性高分子は 1 0 0 万以上の質量平均分子量を有すると考えられる。炭素粒子がイオン伝導性高分子の溶液に分散されることにより、分散液が調製された。

【 0 0 9 4 】

《 (a 4) 濾過 》

分散液が濾過されることにより、炭素粒子が回収された。炭素粒子の外表面はイオン伝導性高分子により被覆されていた。その後、実施例 2 と同様に「 (a 5) 開気孔の形成」以降の処理が実施されることにより、電池が製造された。

【 0 0 9 5 】

< 実施例 4 >

「 (a 2) 炭化」の加熱温度等が変更されることを除いては、実施例 2 と同様に担体が調製され、電池が製造された。実施例 4 において、担体は $5 0 0 \text{ m}^2 / \text{g}$ の B E T 比表面積を有する。

【 0 0 9 6 】

< 比較例 1 >

比較例 1 では負極集電体 (C u 箔) のみからなる負極が使用された。これを除いては、実施例 1 と同様に電池が製造された。

【 0 0 9 7 】

< 比較例 2 >

スパッタリングにより負極集電体 (C u 箔) の表面に第 2 金属 (M g) の薄膜が形成された。これを除いては、比較例 1 と同様に電池が製造された。

【 0 0 9 8 】

< 評価 >

2 5 環境において、以下の条件により充放電が 1 0 サイクル実施された。1 0 サイクル目の放電容量が 1 サイクル目の放電容量で除されることにより、容量維持率が算出された。結果は下記表 1 に示される。容量維持率が高い程、充放電の可逆性が向上していると考えられる。

【 0 0 9 9 】

充電：定電流方式、充電電圧 4 . 2 V、電流密度 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$

放電：定電流方式、放電電圧 3 . 0 V、電流密度 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$

【 0 1 0 0 】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1 実施例および比較例一覧

	負極					評価
	負極活物質	担体			集電体	
		第 1 金属	BET 比表面積 [m ² /g]	第 2 金属		
実施例 1	Li	50	無し	無し	Cu 箔	58
実施例 2	Li	50	Mg	無し	Cu 箔	90
実施例 3	Li	50	Mg	PVdF-HFP	Cu 箔	94
実施例 4	Li	500	Mg	無し	Cu 箔	59
比較例 1	Li	担体無し	無し	無し	Cu 箔	45
比較例 2	Li	担体無し	Mg*	無し	Cu 箔	48

* パッケージにより Cu 箔の表面に Mg の薄膜が形成された。

【 0 1 0 1 】

< 結果 >

上記表 1 に示されるように、複数の開気孔を含む炭素粒子が担体として使用されることにより、充放電の可逆性が向上する傾向が認められる。第 1 金属 (Li) の核生成が均一に起こりやすく、第 1 金属の析出形態も均一になりやすいためと考えられる。

【 0 1 0 2 】

さらに開気孔の内壁に第 2 金属 (Mg) が付着していることにより、充放電の可逆性が顕著に向上する傾向が認められる。第 1 金属の核生成が開気孔内で選択的に起こりやすく、かつ核生成過電圧が低減されるためと考えられる。

【 0 1 0 3 】

炭素粒子の外表面がイオン伝導性高分子で被覆されていることにより、充放電の可逆性が向上する傾向が認められる。炭素粒子の外表面における核生成が抑制されるためと考えられる。

【 0 1 0 4 】

実施例 4 は、実施例 2 に比して容量維持率が低い。BET 比表面積が大きいいため、副反応 (電解質の還元分解等) が起こりやすくなっていると考えられる。

【 0 1 0 5 】

比較例 1 および 2 は容量維持率が低い。Li がデンドライト状に成長し、Li と電解質との副反応により、多くの Li が失活していると考えられる。

【 0 1 0 6 】

今回開示された実施形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではない。特許請求の範囲の記載によって確定される技術的範囲は、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更を含む。

【 符号の説明 】

【 0 1 0 7 】

1 0 担体、1 1 炭素粒子、1 2 イオン伝導性高分子、2 1 第 1 金属、2 2 第 2 金属、1 0 0 正極、1 0 1 正極集電体、1 0 2 活物質層、2 0 0 負極、2 0 1 負極集電体、2 0 2 担体層、3 0 0 セパレータ、4 0 0 電極群、5 0 0 ケース、1 0 0 0 電池。

10

20

30

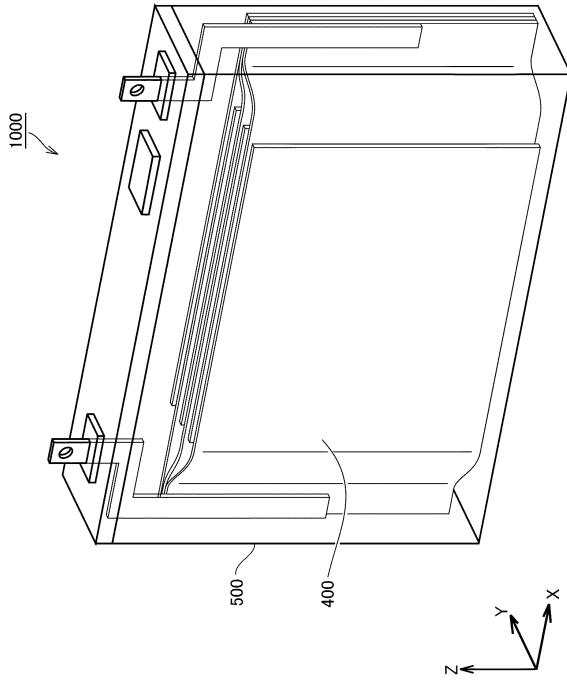
40

50

【図面】

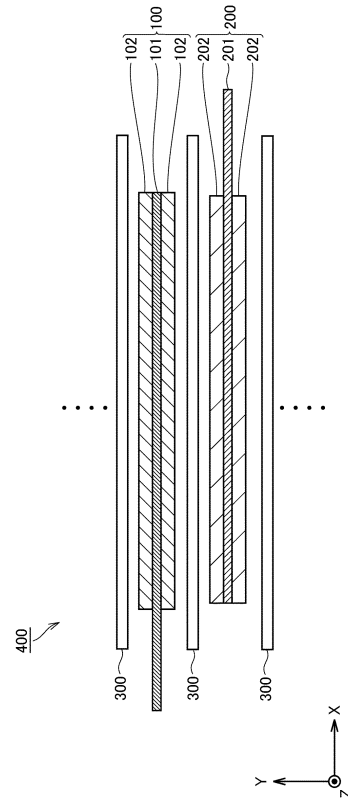
【図 1】

図1



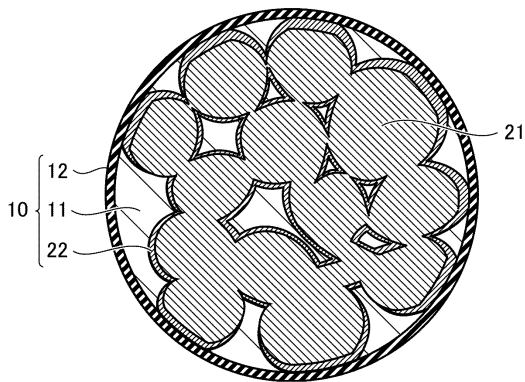
【図 2】

図2



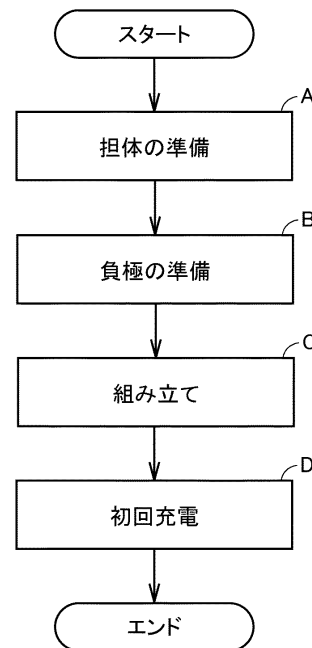
【図 3】

図3



【図 4】

図4



10

20

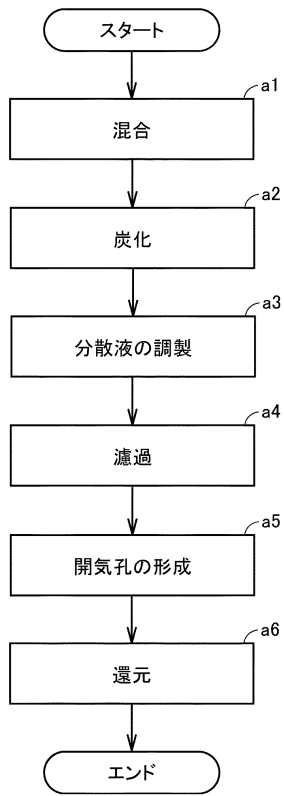
30

40

50

【 図 5 】

図5



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平04 - 039864 (JP, A)
特開平04 - 141953 (JP, A)
特開平11 - 120992 (JP, A)
特開平11 - 345610 (JP, A)
特開2015 - 178677 (JP, A)
特開2016 - 018786 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 4 / 134
H01M 4 / 62
H01M 4 / 40