

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6360252号
(P6360252)

(45) 発行日 平成30年7月18日(2018.7.18)

(24) 登録日 平成30年6月29日(2018.6.29)

(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 10/052 (2010.01)

HO 1 M 10/052

HO 1 M 4/13 (2010.01)

HO 1 M 4/13

CO 1 B 32/184 (2017.01)

CO 1 B 32/184

請求項の数 15 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2017-512093 (P2017-512093)
 (86) (22) 出願日 平成27年6月5日(2015.6.5)
 (65) 公表番号 特表2017-521847 (P2017-521847A)
 (43) 公表日 平成29年8月3日(2017.8.3)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2015/080885
 (87) 国際公開番号 W02015/188726
 (87) 国際公開日 平成27年12月17日(2015.12.17)
 審査請求日 平成28年11月15日(2016.11.15)
 (31) 優先権主張番号 201410256653.6
 (32) 優先日 平成26年6月11日(2014.6.11)
 (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 100100158
 弁理士 鮫島 睦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒素ドーブグラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料、その調製方法及び応用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

窒素ドーブグラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料であって、
 窒素ドーブグラフェンが相互に積み重なって形成された三次元導電ネットワーク、及び

窒素ドーブグラフェンシート層により均一に被覆されたナノ硫黄粒子、
 を含み、

前記窒素ドーブグラフェンの電気伝導率は1000～30000 S/mであることを特徴とする窒素ドーブグラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料。

【請求項 2】

前記窒素ドーブグラフェンの窒素含有量は2～10 wt %であることを特徴とする請求項1に記載の窒素ドーブグラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料。

【請求項 3】

前記複合材料の硫黄担持量は40～85 wt %であることを特徴とする請求項1に記載の窒素ドーブグラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料。

【請求項 4】

前記ナノ硫黄粒子の粒径は10～50 nmであることを特徴とする請求項1に記載の窒素ドーブグラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料。

【請求項 5】

前記複合材料は、リチウム硫黄電池の正極材料として応用される場合、0.2 Cレート

における放電容量は $1200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上であり、1 C レートにおける放電容量は $1000 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上であり、2 C レートにおける放電容量は $800 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上であり、5 C レートにおける放電容量は $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料。

【請求項 6】

前記複合材料は、リチウム硫黄電池の正極材料として応用される場合、2 C レートにおける 2000 サイクル以内において、各サイクルの容量減衰率は 0.028 % 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料。

10

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料の調製方法であって、

窒素ドーピンググラフェンを、少なくとも硫黄源及び酸が含まれる液相反応系に分散させ、硫黄源と酸とのその場化学反応を通じてナノ硫黄粒子を堆積させて、前記窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄粒子複合材料を調製することを含む、ことを特徴とする窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料の調製方法。

【請求項 8】

a、Hummer 法により酸化グラフェンの水分散液を調製し、凍結乾燥させて酸化グラフェン粉末を獲得するステップ、

20

b、前記酸化グラフェン粉末を保護雰囲気置き、窒素源ガスを導入して前記酸化グラフェン粉末と反応させて、前記窒素ドーピンググラフェンを獲得するステップ、を含むことを特徴とする請求項 7 に記載の窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料の調製方法。

【請求項 9】

前記ステップ b は、前記酸化グラフェン粉末を密閉反応環境に置き、保護ガスを導入して保護雰囲気形成し、更に $1 \sim 100 \text{ mL/min}$ の流速で窒素源ガスを導入し、該密閉反応環境の温度を 2 時間以内で $600 \sim 950$ に上昇させ、前記窒素源ガスを前記酸化グラフェン粉末と十分に反応させて、前記窒素ドーピンググラフェンを獲得することを含む、ことを特徴とする請求項 8 に記載の窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料の調製方法。

30

【請求項 10】

前記窒素源ガスは、アンモニアガス又はアンモニアガスと保護ガスとの混合ガスを含み、前記保護ガスは、アルゴン又は窒素を含むことを特徴とする請求項 9 に記載の窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料の調製方法。

【請求項 11】

前記硫黄源は、硫黄含有金属塩を含み、

前記硫黄含有金属塩は、少なくとも硫化ナトリウム、多硫化ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムのうちから選ばれたいずれか一種であり、

前記酸は、少なくとも塩酸、硫酸、ギ酸、ジピコリン酸、リン酸、硝酸及び酢酸のうちから選ばれたいずれか一種である、ことを特徴とする請求項 7 に記載の窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料の調製方法。

40

【請求項 12】

前記その場化学反応の反応温度は $-10 \sim 60$ であることを特徴とする請求項 7 又は 11 に記載の窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料の調製方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料を正極材料として使用することを特徴とする、リチウム硫黄電池の製造方法。

【請求項 14】

正極、負極と電解質を含むリチウム硫黄電池であって、

50

前記正極は、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料を含む、ことを特徴とするリチウム硫黄電池。

【請求項 15】

前記正極には、前記窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料以外の導電添加剤が含まれていないことを特徴とする請求項 14 に記載のリチウム硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、具体的に窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料、その調製方法及び前記複合材料のリチウム硫黄電池における応用に関し、化学電源と材料科学分野に属する。

10

【背景技術】

【0002】

デュアル電子の電気化学酸化還元反応 ($S + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow Li_2S$) に基づくリチウム硫黄電池は、高い理論比容量 ($1675mAh/g$ であって、従来の $LiFePO_4$ リチウム電池に基づく理論比容量のほぼ 10 倍である)、高い理論比エネルギー ($2600Wh/Kg$)、及び活性物質硫黄の貯蔵量の豊富さ、低額、低毒性などの利点から、学界、業界及び各国政府で益々大きな注目を浴びている。

【0003】

リチウム硫黄電池デバイスは、化学変換電池であり、硫黄正極、電解液とリチウム負極により構成され、硫黄正極は、通常、適切な混合割合の活性材料、導電剤と接着剤を使用する。活性材料における硫黄及び充放電生成物である多硫化物 (Li_2S_x 、 $x = 1 \sim 8$) の低導電性及び絶縁性、充放電の中間生成物である多硫化物 (Li_2S_x 、 $x = 4 \sim 8$) が電解液に溶解しやすくなって発生する両極間でのシャトル現象、及び、活性物質硫黄が電気化学反応により硫化リチウムに完全に変換されて発生する体積膨張 (約 80%) による電極構造の破壊、これら問題は、いずれも活性物質の利用効率を低下させ、不可逆損失と容量減衰を引き起こす。このため、リチウム硫黄電池の実際容量が低くなり、サイクル性能及びレート特性が悪くなって、電池の実際的な応用を深刻に制約している。

20

【0004】

リチウム硫黄電池に存在するこれらの問題を解決し、デバイスの性能を向上させるために、現在最も多く研究されている有効な方法として、活性物質をナノ加硫して、良好な導電性を有する炭素系物質 (カーボンナノチューブ、多孔質炭素、グラフェン、炭素繊維、酸化グラフェンなど) に担持させることで、複合正極材料を形成する方法があり、炭素系物質の導電性及びナノ硫黄との接触を利用して、低導電性の活性物質硫黄の電気化学活性を実現し、利用率を向上させ、これらの材料の高い比表面積を利用して、電気化学のサイクル過程において、多硫化物が電解液に溶解されること、及びそれにより引き起こされる様々なマイナス効果を制限することで、電池の放電容量とサイクル性能を向上させる。例えば、グラフェンは、 sp^2 混成炭素原子により、六方最密構造に応じて構成された単原子層炭素フィルムの二次元材料であって、優れた導電特性、良好な化学安定性、優れた機械的特性及び高い理論比表面積 ($2630m^2/g$) を有し、電池の活性物質の導電担体材料として非常に適する。現在、研究によれば、グラフェンで被覆した硫黄複合材料 (RSCAdvances、2013、3、2558-2560、Nano Lett.、2011、11、2644-2647) は、良い電池デバイス性能を示しているが、これらの複合材料は、低レートにおける比容量が $600 \sim 800mAh/g$ に過ぎず、高レート特性もグラフェン材料の本来の優位性を示すことができない。これは、機能化されていないグラフェン自体の凝集し積み重なりやすいことによる、表面積の低減に起因するかもしれない。酸化グラフェン担持ナノ硫黄は、正極材料としてリチウム硫黄電池の研究 (J. Am. Chem. Soc. 2011、133、18522-18525、Nano Lett.、2013、13、5891-5899) に用いられ、良好なサイクル安定性を示しているものの、酸化グラフェンの低温加熱の条件における還元効果が悪いので、

30

40

50

得られた複合材料の導電性はグラフェンより悪く、また20wt%の導電剤を別途添加する必要があって、電極の重量の増加を引き起こし、電池のエネルギー密度を大幅に低減する。グラフェンで被覆した硫黄/炭素ナノ繊維複合材料の研究(Nano Lett.、2013、13、2485-2489)によれば、該複合材料における硫黄の含有量は33%に過ぎず、それほど低い硫黄含有量の条件においても、0.1Cの初回放電容量が1047mAh·g⁻¹に過ぎず、50回サイクル後には既に700mAh·g⁻¹程度に低下しており、高レートでの放電容量も顕著でなく、例えば、0.5Cの容量は450mAh·g⁻¹程度であり、1Cの容量は400mAh·g⁻¹程度であり、2Cの容量は360mAh·g⁻¹程度であり、そして、該方法において、被覆に用いられるグラフェン分散液は、有毒物質ヒドラジンを還元剤として還元させて調製されるものである。グラフェンで被覆した多層カーボンナノチューブ/硫黄複合材料の研究(Nano Lett.、2013、13、4642-4649)によれば、該複合材料におけるグラフェンは、酸化グラフェンが95%で加熱還元されて獲得したものであり、酸化グラフェンの還元程度が限定されて、得られた複合材料は導電性に乏しく、材料の電気化学性能に影響を与えるが、この点は高レート特性において顕著となり、例えば、0.2Cの初回放電容量は1396mAh·g⁻¹に達したものの、1Cの容量は743mAh·g⁻¹、2Cの容量は502mAh·g⁻¹しかない。このため、現在、プロセスがシンプルで効率が高く、大規模生産しやすく、環境にやさしく、高比容量、長いサイクル寿命と高レート特性を有する硫黄/炭素複合正極材料及びその調製方法を開発することが強く望まれている。

10

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】**【0005】**

従来技術の欠点に鑑み、本発明の主な目的は、高容量、高サイクル性、高レート特性を有する窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料を提供することである。

【0006】

本発明の他の目的は、上記窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料を調製する調製方法を提供することである。

【0007】

本発明のまた他の目的は、前記窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料のリチウム硫黄電池デバイスにおける応用を提供することである。

30

【課題を解決するための手段】**【0008】**

本発明の前記目的を達成するために、本発明による窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料は、主に窒素ドーピンググラフェンが相互に積み重なって形成された有効な三次元導電ネットワーク、及び、窒素ドーピンググラフェンシート層により均一に被覆されたナノ硫黄粒子を含む。

【0009】

好ましくは、前記窒素ドーピンググラフェンの窒素含有量は2~10wt%である。

【0010】

好ましくは、前記窒素ドーピンググラフェンの電気伝導率は1000~30000S/mである。

40

【0011】

好ましくは、前記複合材料の硫黄担持量は40~85wt%である。

【0012】

好ましくは、前記ナノ硫黄粒子の粒径は10~50nmである。

【0013】

好ましくは、前記複合材料は、リチウム硫黄電池の正極材料として使用される場合、0.2Cレートにおける放電容量は1200mAh·g⁻¹以上に達することができ、1Cレートにおける放電容量は1000mAh·g⁻¹以上に達することができ、2Cレートにおける放電容量は800mAh·g⁻¹以上に達することができ、5Cレートにおける

50

放電容量は $600 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上に達することができる。

【0014】

好ましくは、前記複合材料は、リチウム硫黄電池の正極材料として使用される場合、2 Cレートにおいて2000サイクル後、低い容量減衰率（各サイクルは0.028%以下である）を有し、高いサイクル安定性を保持する。

【0015】

また、本発明による窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料の調製方法は、窒素ドーピンググラフェンを、少なくとも硫黄源及び酸が含まれる液相反応系に分散させ、硫黄源と酸とのその場合化学反応を通じてナノ硫黄粒子を堆積させ、これにより前記窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄粒子複合材料を調製することを含む。

10

【0016】

実現可能な形態の一つとして、前記窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料の調製方法は、a、Hummer法により酸化グラフェンの水分散液を調製し、凍結乾燥させて酸化グラフェン粉末を獲得するステップ、及び、b、前記酸化グラフェン粉末を保護雰囲気置き、窒素源ガスを導入して前記酸化グラフェン粉末と反応させて、前記窒素ドーピンググラフェンを獲得するステップを含む。

【0017】

好ましくは、ステップbは、前記酸化グラフェン粉末を密閉反応環境に置き、保護ガスを導入して保護雰囲気形成し、更に $1 \sim 100 \text{ mL/min}$ の流速で窒素源ガスを導入し、該密閉反応環境の温度を2h以内に $600 \sim 950$ に上昇させ、前記窒素源ガスを前記酸化グラフェン粉末と十分に反応させ、これにより前記窒素ドーピンググラフェンを獲得することを含む。

20

【0018】

好ましくは、前記窒素源ガスはアンモニアガス又はアンモニアガスと保護ガスとの混合ガスを含む。

【0019】

好ましくは、前記保護ガスはアルゴン又は窒素を含む。

【0020】

好ましくは、前記硫黄源は硫黄含有金属塩を含み、前記硫黄含有金属塩は、少なくとも硫化ナトリウム、多硫化ナトリウム、チオ硫酸ナトリウムのうちから選ばれたいずれか一種であり、前記酸は、少なくとも塩酸、硫酸、ギ酸、ジピコリン酸、リン酸、硝酸と酢酸のうちから選ばれたいずれか一種である。

30

【0021】

好ましくは、前記その場合化学反応の反応温度は $-10 \sim 60$ である。

【0022】

また、本発明は、前記いずれか一種の窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料のリチウム硫黄電池の製造における応用を提供する。

【0023】

また、本発明によるリチウム硫黄電池は、正極、負極と電解質を含み、前記正極は、前記いずれか一種の窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料を含む。

40

【0024】

好ましくは、前記正極には、他の導電添加剤を別途添加する必要がなく、磁極片の硫黄含有量は $60 \text{ wt} \%$ 以上に達することができる。

【発明の効果】

【0025】

従来技術に比べ、本発明によれば、以下の利点が期待される。

【0026】

本発明による窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料は、硫黄が、電気化学活性層において高導電性の窒素ドーピンググラフェンと効果的且つ十分に接触することができるため、当該複合材料に高導電性を持たせ、また、ナノ硫黄粒子が窒素ドーピンググラフ

50

エンとより効果的且つ均一に接触することができるため、低導電性の活性物質硫黄の利用率とレート特性を大幅に向上させるとともに、大量の導電剤（例えば、20wt%）を別途添加する必要なく、電池エネルギー密度を大幅に向上させており、また、シート状の褶曲構造の窒素ドーピンググラフェン担体の被覆機能及び担体における窒素元素の孤立電子対の充放電過程において生成された多硫化物の相互吸引作用は、いずれもリチウム硫黄電池における溶解とシャトル効果を効果的に抑制するため、電池のサイクル安定性を向上させ、リチウム硫黄電池の全体性能の向上を実現する。したがって、該窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料を正極材料として組み立ててなったりリチウム硫黄電池は、高容量、高サイクル安定性、高レート特性などの特徴を有する。

【図面の簡単な説明】

10

【0027】

【図1】図1は、本発明における窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料の構成を示す模式図である。

【図2】図2は、本発明の実施例1により獲得した、窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料1を走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】図3は、本発明の実施例4による、窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料1の電気化学性能の測定結果を示すグラフである。

【図4】図4は、本発明の実施例4による、窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料1の異なるレートにおける充放電容量を示すグラフである。

【図5】図5は、本発明の実施例5による、窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料2の電気化学性能の測定結果を示すグラフである。

20

【図6】図6は、本発明の実施例6による、窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料3の電気化学性能の測定結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0028】

本発明の一つの実施態様による窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料は、主に窒素ドーピンググラフェンとナノ硫黄粒子とにより構成され、そのうち、ナノ硫黄は、窒素ドーピンググラフェンに均一に被覆され、高電気伝導率を有する窒素ドーピンググラフェンは、相互に積み重なって有効な三次元導電ネットワークを形成する。

【0029】

30

前記窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄粒子複合材料の典型的な構造は図1に示すとおりである。

【0030】

更に、前記窒素ドーピンググラフェンの窒素含有量は2～10wt%であり、電気伝導率は1000～30000S/mであり、還元窒化温度及び時間によって、窒素含有量と電気伝導率を制御されることができる。

【0031】

更に、前記ナノ硫黄粒子のサイズは10～50nmである。

【0032】

更に、前記窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄粒子複合材料の硫黄担持量は40～85wt%である。

40

【0033】

更に、前記複合材料は、リチウム硫黄電池の正極材料として使用される場合、0.2Cレートにおける放電容量が1200mAh・g⁻¹以上に達することができ、1Cレートにおける放電容量が1000mAh・g⁻¹以上に達することができ、2Cレートにおける放電容量が800mAh・g⁻¹以上に達することができ、5Cレートにおける放電容量が600mAh・g⁻¹以上に達することができる。2Cレートにおいて、2000サイクル以内は低い容量減衰率（各サイクルの容量減衰率は0.028%以下である）を有して、高いサイクル安定性を保持する。

【0034】

50

本発明の別の実施態様による、窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料の調製方法は、少なくとも硫黄源及び酸が含まれている液相反応系に窒素ドーピンググラフェンを分散させ、硫黄源と酸とのその場化学反応を通じてナノ硫黄粒子を堆積させ、それにより、前記窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄粒子複合材料を調製するステップを含む。

【0035】

前記窒素ドーピンググラフェンは、業界で公知になっている多種手段により調製することができ、例えば、前記酸化グラフェン粉末を保護雰囲気において、窒素源ガスを導入して前記酸化グラフェン粉末と反応させ、それにより、前記窒素ドーピンググラフェンを獲得することができる。

10

【0036】

同じく、前記酸化グラフェン粉末も業界で公知になっている多種手段により調製することができ、例えば、Hummer法により、酸化グラフェンの水分散液を調製し、凍結乾燥させて酸化グラフェン粉末を獲得することができる。

【0037】

より具体的な実施形態において、前記酸化グラフェン粉末を密閉反応環境に置き、保護ガス（例えば、不活性ガスなど）を導入して保護雰囲気を形成し、更に1～100 mL/minの流速で窒素源ガスを導入し、該密閉反応環境の温度を2 h以内に600～950に上昇させて、前記窒素源ガスと前記酸化グラフェン粉末とを十分に反応させ、それにより、前記窒素ドーピンググラフェンを獲得することができる。

20

【0038】

前記窒素源ガスは、アンモニアガス又はアンモニアガスと保護ガス（例えば、アルゴン、窒素など）との混合ガスから選ぶことができ、それに限定されず、100%アンモニアガスを用いることが好ましい。

【0039】

特に、前記窒素源ガスの流速は、30 mL/minであることが好ましい。

【0040】

特に、前記窒化反応の温度範囲は、750であることが好ましい。

【0041】

酸化グラフェンを窒化する過程において、特に25 min以内に反応環境の温度を600～950に上昇させることが好ましく、且つ、該反応温度に達した後に0.1～24 h保温することが好ましく、特に30 min保温することが好ましい。

30

【0042】

更に、酸化グラフェンを窒化する過程において、反応温度と時間を制御することにより、前記窒素ドーピンググラフェンの窒素含有量と電気伝導率を調整することができる。

【0043】

更に、硫黄源と酸とのその場化学反応の過程において、反応温度と硫黄源の濃度を制御することにより、前記ナノ硫黄粒子のサイズを調整することができる。

【0044】

更に、前記窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄粒子複合材料の硫黄担持量は、添加される硫黄源の質量により制御することができる。

40

【0045】

比較的典型的な実施例において、前記窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料の調製方法は、以下のステップを含むことができる。即ち、まずHummer法により酸化グラフェンの水分散溶液を調製し、それを凍結乾燥させて酸化グラフェン粉末を獲得し、その後、酸化グラフェン粉末を秤量してコランダム坩堝に置き、そしてチューブ炉に移し、先にチューブ炉における空気を不活性ガスに入れ替え、その後、更に窒素源ガスに変換し、設定温度に昇温させ、所定の時間まで保温し、室温まで自然に冷却させて、窒素ドーピンググラフェンを獲得し、超音波により獲得した窒素ドーピンググラフェンを超純水に分散させ、その場化学反応で硫黄を堆積させる方法により、窒素ドーピンググラフェンで被覆

50

したナノ硫黄粒子複合材料を獲得する。

【0046】

本発明において、前記硫黄源は、硫黄含有金属塩を用いることが好ましく、例えば、硫化ナトリウム、多硫化ナトリウム (Na_2S_x 、 $x = 2 \sim 8$)、チオ硫酸ナトリウムのうちの一種又は複数種類の混合物を選用ことができるが、これに限定されない。

【0047】

本発明において、前記酸は、塩酸、硫酸、ギ酸、ジピコリン酸、リン酸、硝酸と酢酸のうちの一種類又は複数種類の混合物を選ん

【0048】

取ることができるが、これに限定されない。
前記その場合化学反応の反応温度は $-10 \sim 60$ であることが好ましく、特に 0 であることが好ましい。

【0049】

本発明の別の態様は、前記窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料のリチウム硫黄電池の製造における応用を提供し、例えば、前記窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料を正極材料として、リチウム硫黄電池デバイスを製造するのに用いることができる。

【0050】

本発明の更に別の態様によるリチウム硫黄電池は、正極、負極と電解質を含み、前記正極は、前記窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料を含む。

【0051】

更に、前記正極は、集電体及びコーティング層を含み、コーティング層は、主に、前記窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料と業界に公知されている多種の接着剤で構成することができ、当然のことながら、他の業界に公知されている一般的な補助成分を含むこともできる。

【0052】

本発明は、既に大規模生産が可能な Hummer 法により調製された酸化グラフェンを原料とし、アンモニアガスなどの窒素含有ガスが存在する条件において、高温還元と共に窒素ドーピングを行って高電気伝導率の窒素ドーピンググラフェンを獲得する。更に、窒素ドーピンググラフェンを導電性基板とし、化学反応でその場合負荷被覆を採用して窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料を調製する。これにより、均一に分布して複合させる目的を達し、いかなる導電剤を添加しない上で、硫黄の利用率を可能な限りに向上させ、電気化学反応過程において発生する多硫イオンの溶解及びその両極間に生じるシャトル現象を抑制することができ、正極材料の電気化学安定性とサイクル性を改善し、 2C の高レートにおける充放電 100 回サイクルの放電容量を 700mAh/g 以上に維持することが実現できる。したがって、高容量、高サイクル性、高レートのリチウム硫黄電池の正極材料を調製するのに適する。

【0053】

以下、図面を参照しながら、実施例にて本発明の技術的解決手段を更に詳細に説明する。なお、本発明の保護範囲は、これらの実施例に限定されない。

【実施例1】

【0054】

窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料1の調製

ステップ1: Hummer's 法により酸化グラフェンを調製する。

天然グラファイト粉末 (20g) を過硫酸カリウム (10g) と五酸化リン (10g) が含まれている濃硫酸溶液 (30mL) に入れ、 80 で 6h 反応させてから室温まで自然に冷却させ、ろ過、水洗い、乾燥を経て、予備酸化されたグラファイトを獲得する。予備酸化されたグラファイト (0.5g) を 12mL の濃硫酸に入れ、氷浴条件において、急激に攪拌しながら過マンガン酸カリウム (1.5g) を数回に分けて入れ、入れ終わった後は温度を 35 まで昇温させて 2h 反応し続ける。その後、反応系に 24mL の脱イオン水を徐々にに入れて希釈し、得られた混合物を 80 まで昇温させて 30min 反応さ

せ、そして、室温に冷却させ、更に70 mLの脱イオン水を入れ、1.25 mLの30%の過酸化水素水で反応を停止する。その後、得られた黄色懸濁液をろ過し、125 mLの5 wt%の希塩酸で洗浄して金属イオンを除去し、そして、脱イオン水で3回洗浄し、得られた粘稠固体を脱イオン水に分散させ、遠心により沈殿を除去し、残留物を2週間以上透析すると酸化グラフェンの分散液が得られ、それを凍結乾燥することで0.6 gの酸化グラフェン粉末を獲得する。

【0055】

ステップ2：窒素ドーブグラフェン1を調製する。

0.6 gの酸化グラフェン粉末をコランダムポートに入れて、チューブ炉の石英管に移し、アルゴン（純度は99.99%である）で反応系中の空気を除去し、その後、純粋なアンモニアガスに変換して、流速を30 mL/minに制御し、昇温速度を30/minに設定し、温度プログラムにより750℃まで昇温させ、30 minの窒化を経て0.4 gの窒素ドーブグラフェンを獲得する。4電極法で測定したこの窒素ドーブグラフェン1は、電気伝導率が27200 S/mであり、窒素含有量が3.4 wt%である。

【0056】

ステップ3：窒素ドーブグラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料1を調製する。

反応方程式 ($2\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 6\text{HCOOH} = 4\text{S} + 6\text{HCOONa} + 3\text{H}_2\text{O}$) に基づいて、2.7 gの硫化ナトリウム九水和物 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) と0.89 gのチオ硫酸ナトリウムを50 mLの脱イオン水に溶解させ、急激に攪拌しながら150 mgの窒素ドーブグラフェン1が含まれている水分散溶液に入れ、得られた混合溶液を2 h攪拌し続け、氷点で30~40滴/minの速度で50 mLのギ酸溶液 (2 M) を徐々に滴下し、一晩反応させ、ろ過し、脱イオン水で十分に洗浄し、乾燥させて、約0.5 gの窒素ドーブグラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料1を獲得する。その形状は図2に示すとおりであり、ナノ硫黄粒子のサイズは50 nmより小さい。熱重量測定の実験結果によれば、窒素ドーブグラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料1の硫黄含有量は65.2 wt%である。

【実施例2】

【0057】

窒素ドーブグラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料2の調製

ステップ1：Hummers法により酸化グラフェンを調製する。このステップは、実施例1のステップ1を参照すればいい。

【0058】

ステップ2：窒素ドーブグラフェン2を調製する。

0.6 gの酸化グラフェン粉末をコランダムポートに入れて、チューブ炉の石英管に移し、アルゴン（純度は99.99%である）で反応系における空気を除去し、その後、純粋なアンモニアガスを流速100 mL/minに制御し、アルゴン（純度は99.99%である）を流速1000 mL/minに制御して入れ替え、温度プログラムにより750度（以下、別途に説明がない限り、いずれも℃である）まで昇温させて、120 minの窒化を行うことで0.3 gの窒素ドーブグラフェンを獲得する。4電極法で測定したこの窒素ドーブグラフェン2は、電気伝導率が20000 S/mであり、窒素含有量が3.1 wt%である。

【0059】

ステップ3：窒素ドーブグラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料2を調製する。

0.89 gのチオ硫酸ナトリウムを50 mLの脱イオン水に溶解させ、急激に攪拌しながら150 mgの窒素ドーブグラフェン2が含まれる水分散溶液に入れ、得られた混合溶液を2 h攪拌し続け、室温で30~40滴/minの速度で50 mLの塩酸溶液 (2 M) を徐々に滴下し、一晩反応させ、ろ過し、脱イオン水で十分に洗浄し、乾燥させて、約0.3 gの窒素ドーブグラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料2を獲得する。その形状は実施例1によるものに類似し、ナノ硫黄粒子のサイズは約20~50 nmの範囲にある。熱重量測定の実験結果によれば、窒素ドーブグラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材

10

20

30

40

50

料 2 の硫黄含有量は 4 5 w t % である。

【実施例 3】

【0060】

窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料 3 の調製

ステップ 1 : Hummers 法により酸化グラフェンを調製する。このステップは、実施例 1 のステップ 1 を参照すればいい。

【0061】

ステップ 2 : 窒素ドーピンググラフェン 3 を調製する。

0 . 6 g の酸化グラフェン粉末をコランダムポートに入れて、チューブ炉の石英管に移送し、アルゴン（純度は 99 . 99 % である）で反応系における空気を除去し、その後、純粋なアンモニアガスに変換し、流速を 30 mL / min に制御し、昇温速度を 30 / min に設定し、温度プログラムにより 900 まで昇温させ、30 min の窒化を行うことで、0 . 2 g の窒素ドーピンググラフェンを獲得する。4 電極法で測定した窒素ドーピンググラフェン 2 は、電気伝導率が 26500 S / m であり、窒素含有量が 4 . 2 % である。

【0062】

ステップ 3 : 窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料 3 を調製する。

反応方程式 ($2\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 6\text{HCOOH} = 4\text{S} + 6\text{HCOONa} + 3\text{H}_2\text{O}$) に基づいて、10 . 8 g の硫化ナトリウム九水和物 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) と 3 . 56 g のチオ硫酸ナトリウムを 50 mL の脱イオン水に溶解させ、急激に攪拌しながら、150 mg の窒素ドーピンググラフェン 3 が含まれている水分散溶液に入れ、得られた混合溶液を 2 h 攪拌し続け、-4 で 30 ~ 40 滴 / min の速度で 50 mL のギ酸溶液 (2 M) を徐々に滴下し、一晚反応させ、ろ過し、脱イオン水で十分に洗浄し、乾燥させて、約 0 . 7 g の窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料を獲得する。その形状は実施例 1 によるものに類似し、ナノ硫黄粒子のサイズは 50 nm より小さい。熱重量測定の実験結果によれば、窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料 3 の硫黄含有量は 80 % である。

【実施例 4】

【0063】

窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料 1 の電気化学性能測定

窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料 1 をリチウム硫黄電池デバイス正極材料とし、窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料 1 と接着剤 PVDF を質量比 92 : 8 で混合させ、N - メチルピロリドン を溶媒とし、アルミ箔に均一に塗布し、電極の平均硫黄担持量を 0 . 8 mg / cm² とし、50 で 24 h 真空乾燥させ、極シートを打ち抜いて、アルゴンのグローブボックスにおいて、リチウムシートを負極とし、1 wt % の硝酸リチウム及び Li_2S_8 (0 . 025 M) を含有する 1 M のリチウムビストリフルオロメタンスルホンイミドの 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 (体積比は 1 : 1 である) を電解液として、2025 電池ケースで電池を組み立てる。LANHE 装置を使って電池に対し電気化学テストを行う。正極シートは、硫黄の含有量が 60 wt % であり、2 C レート、2000 サイクルの充放電後、容量が依然として 400 mAh / g 以上である。

【実施例 5】

【0064】

窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料 2 の電気化学性能測定

窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料 2 をリチウム硫黄電池デバイス正極材料とし、窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料 2 と接着剤 PVDF を質量比 92 : 8 で混合させ、N - メチルピロリドン を溶媒とし、アルミ箔に均一に塗布し、電極の平均硫黄担持量を 0 . 8 mg / cm² とし、50 で 24 h 真空乾燥させ、極シートを打ち抜いて、アルゴンのグローブボックスにおいて、リチウムシートを負極とし、1 wt % の硝酸リチウム及び Li_2S_8 (0 . 025 M) を含有する 1 M のリチウムビストリフルオロメタンスルホンイミドの 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 である）を電解液として、2025 電池ケースで電池を組み立てる。LANHE 装置を使って電池に対し電気化学テストを行う。正極シートは、硫黄の含有量が 40 wt % 程度に達し、0.2 C レート、50 サイクルの充放電後、放電容量が依然として 1000 mAh / g 以上である。

【実施例 6】

【0065】

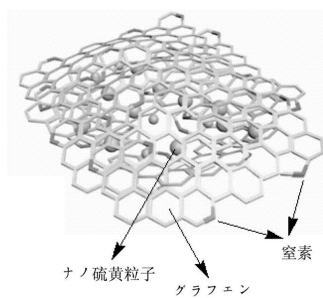
窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料 3 の電気化学性能測定

窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料 3 をリチウム硫黄電池デバイス正極材料とし、窒素ドーピンググラフェンで被覆したナノ硫黄正極複合材料 3 と接着剤 PVDF を質量比 92 : 8 で混合させ、N - メチルピロリドン を溶媒とし、アルミ箔に均一に塗布し、電極の平均硫黄担持量を 0.8 mg / cm² とし、50 で 24 h 真空乾燥させ、極シートを打ち抜いて、アルゴンのグローブボックスにおいて、リチウムシートを負極とし、1 wt % の硝酸リチウム及び Li₂S₈ (0.025 M) を含有する 1 M のリチウムビストリフルオロメタンスルホンイミドの 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 である）を電解液として、2025 電池ケースで電池を組み立てる。LANHE 装置を使って電池に対し電気化学テストを行う。正極シートは、硫黄の含有量が 70 wt % に達し、0.2 C レート、50 サイクルの充放電後、放電容量が依然として 700 mAh / g 以上である。

【0066】

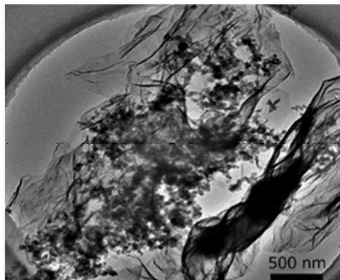
以上のように本発明を詳細に説明したが、その目的は、当業者が、本発明の内容を理解した上で実施できるようにするためである。もちろん、本発明の保護範囲は、上記実施例に限定されず、本発明の趣旨に基づいて変更又は改善することができ、いずれも本発明の保護範囲に含まれるべきである。

【図 1】



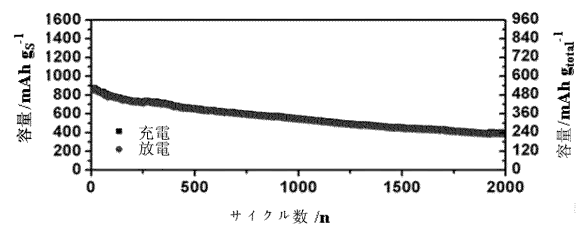
図面 1

【図 2】



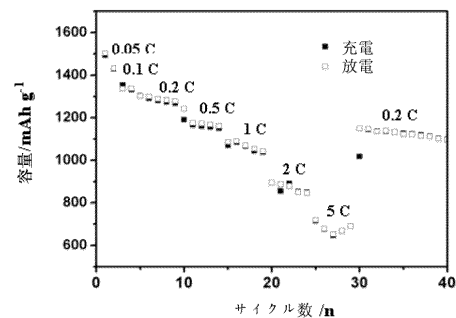
図面 2

【図 3】



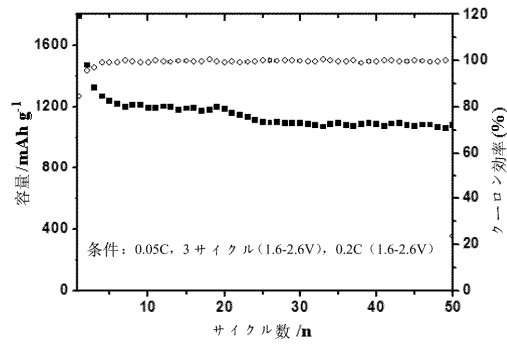
図面 3

【図 4】



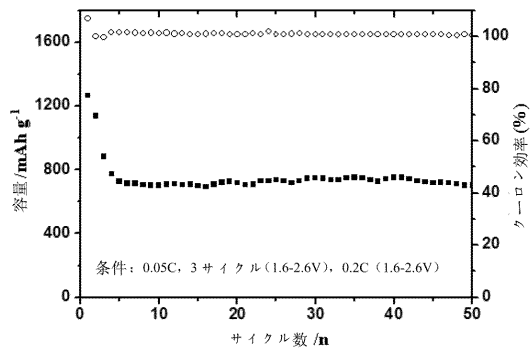
図面 4

【図 5】



図面 5

【図 6】



図面 6

フロントページの続き

- (74)代理人 100132252
弁理士 吉田 環
- (72)発明者 張 躍鋼
中華人民共和国 2 1 5 1 2 3 江蘇省蘇州市工業園區若水路 3 9 8 号
- (72)発明者 丘 勇才
中華人民共和国 2 1 5 1 2 3 江蘇省蘇州市工業園區若水路 3 9 8 号
- (72)発明者 李 宛飛
中華人民共和国 2 1 5 1 2 3 江蘇省蘇州市工業園區若水路 3 9 8 号
- (72)発明者 李 桂珠
中華人民共和国 2 1 5 1 2 3 江蘇省蘇州市工業園區若水路 3 9 8 号
- (72)発明者 候 遠
中華人民共和国 2 1 5 1 2 3 江蘇省蘇州市工業園區若水路 3 9 8 号
- (72)発明者 劉 美男
中華人民共和国 2 1 5 1 2 3 江蘇省蘇州市工業園區若水路 3 9 8 号
- (72)発明者 周 莉莎
中華人民共和国 2 1 5 1 2 3 江蘇省蘇州市工業園區若水路 3 9 8 号
- (72)発明者 叶 方敏
中華人民共和国 2 1 5 1 2 3 江蘇省蘇州市工業園區若水路 3 9 8 号
- (72)発明者 李 洪飛
中華人民共和国 2 1 5 1 2 3 江蘇省蘇州市工業園區若水路 3 9 8 号

審査官 富士 美香

- (56)参考文献 米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 0 1 7 5 6 9 (U S , A 1)
特表 2 0 1 3 - 5 3 9 1 9 3 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 1 3 9 3 7 7 (J P , A)
中国特許出願公開第 1 0 3 7 0 0 8 5 9 (C N , A)
中国特許出願公開第 1 0 3 7 0 0 8 1 8 (C N , A)
中国特許出願公開第 1 0 3 8 3 9 6 9 0 (C N , A)
Xiwen Wang et al. , "Nitrogen-doped graphene/sulfur composite as cathode material for high capacity lithium-sulfur batteries" , Journal of Power Sources , 2 0 1 4 年 1 月 2 8 日 , Vol.256 , p.361-368
Chao Wang et al. , "High sulfur loading composite wrapped by 3D nitrogen-doped graphene as a cathode material for lithium-sulfur batteries" , Journal of Materials Chemistry A , 2 0 1 4 年 4 月 1 4 日 , Vol.2 , p.5018-5023

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
C 0 1 B 3 2 / 1 8 4
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2