

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6847502号
(P6847502)

(45) 発行日 令和3年3月24日 (2021.3.24)

(24) 登録日 令和3年3月5日 (2021.3.5)

(51) Int. Cl.

F I

CO 1 B 32/184 (2017.01)
 HO 1 M 4/36 (2006.01)
 HO 1 M 4/38 (2006.01)
 HO 1 M 4/136 (2010.01)

CO 1 B 32/184
 HO 1 M 4/36 A
 HO 1 M 4/38 Z
 HO 1 M 4/136

請求項の数 8 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2019-535263 (P2019-535263)
 (86) (22) 出願日 平成29年12月29日 (2017.12.29)
 (65) 公表番号 特表2020-503232 (P2020-503232A)
 (43) 公表日 令和2年1月30日 (2020.1.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/CN2017/119938
 (87) 国際公開番号 WO2018/121751
 (87) 国際公開日 平成30年7月5日 (2018.7.5)
 審査請求日 令和1年6月27日 (2019.6.27)
 (31) 優先権主張番号 201611262275.8
 (32) 優先日 平成28年12月30日 (2016.12.30)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 中国 (CN)

(73) 特許権者 505072650
 浙江大学
 ZHEJIANG UNIVERSITY
 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路866号
 (74) 代理人 100128347
 弁理士 西内 盛二
 (72) 発明者 高 超
 中国 310058 浙江省杭州市西湖区
 余杭▲塘▼路866号
 (72) 発明者 陳 皓
 中国 310058 浙江省杭州市西湖区
 余杭▲塘▼路866号

審査官 中田 光祐

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフェンフラワーの製造方法及びリチウム硫電池へのその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 酸化グラフェン原料を溶媒に溶解して攪拌し、酸化グラフェン溶液を得るステップと、

(2) 120 で10 μmのスプレーヘッドを用いて酸化グラフェン溶液を噴霧乾燥して、酸化グラフェンフラワー粉末を得るステップと、

(3) 3000 の熱処理により酸化グラフェンフラワーを還元して、グラフェンフラワーを得るステップと、

を有することを特徴とするグラフェンフラワーの製造方法。

【請求項 2】

前記ステップ(1)における溶媒は、脱イオン水、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、エタノール、n-ブタノール、アセトニトリル、又はそれらの任意の割合で構成された混合物から選択され、

酸化グラフェンの含有量を0.01~2質量%とすることを特徴とする請求項1に記載の製造方法。

【請求項 3】

請求項1に記載の製造方法にて調整されたグラフェンフラワーの、リチウム硫電池への使用。

【請求項 4】

(1) グラフェンフラワーと硫黄とを混合し、不活性ガス雰囲気下で共加熱するステップと、

(2) グラフェンフラワー・硫黄複合物と結着剤及び導電剤とを混合してスラリーを調製し、集電体に塗工し、乾燥するステップと、

(3) 乾燥して得られた集電体と負極、セパレータ、電解液及び電池パックとを組み立て、それによりグラフェンフラワー・硫黄複合物を正極とするリチウム硫黄電池を得るステップと、

を具体的に有することを特徴とする請求項3に記載の使用。

【請求項5】

前記ステップ(1)におけるグラフェンフラワーと硫黄の質量比を1:9~9:1とし、
不活性ガスは窒素、アルゴン及びそれらの任意の割合で構成された混合ガスから選択され、

共加熱温度を100~400とし、共加熱時間を10~1000分間とすることを特徴とする請求項4に記載の使用。

【請求項6】

前記ステップ(2)において、グラフェンフラワー・硫黄複合物と結着剤及び導電剤の混合比を9:0.5:0.5~5:2.5:2.5とし、

結着剤はポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロースナトリウム、スチレンブタジエンゴムベース、水、N-メチルピロリドン及びそれらの任意の割合で構成された混合物から選択され、

導電剤はアセチレンブラック、導電性カーボンブラック、グラフェン、カーボンナノチューブ、C60及びそれらの任意の割合で構成された混合物から選択され、

集電体はアルミニウム箔、銅箔、ニッケル箔、カーボン被覆アルミニウム箔、カーボンペーパー、カーボンクロスから選択されることを特徴とする請求項4に記載の使用。

【請求項7】

前記ステップ(2)において、塗工の厚さを1~100μmとし、乾燥温度を40~100とし、乾燥時間を1~100時間とすることを特徴とする請求項4に記載の使用。

【請求項8】

前記ステップ(3)における負極はリチウム金属、リチウムアルミニウム合金、リチウム化ケイ素又はリチウム化炭素から選択され、

セパレータはガラス・炭素繊維、ポリプロピレンセパレータ、ポリエチレンセパレータから選択され、

電解液溶液の溶質は六フッ化リン酸リチウム、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム、硝酸リチウム、ポリ硫化リチウム又はそれらの任意の割合で構成された混合物から選択され、

溶媒は1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、炭酸ジエチル又はそれらの任意の割合で構成された混合物から選択され、

電池パックはコイン型電池ケース、ソフトパック電池ケース及びステンレス鋼電池ケースを含むことを特徴とする請求項4に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グラフェンフラワーの製造方法及びリチウム硫黄電池(本開示に「リチウム硫電池」とも称する)へのその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

リチウム硫電池は極めて高いエネルギー密度、サイクル安定性及び出力密度から現在最も有望な次世代エネルギー貯蔵方式となっている。しかし、硫黄自体の導電性が低いため、高担持量・高面密度のリチウム硫電池の正極をどのように構築するかは、リチウム硫電池の分野において常に重要な課題である。近年、グラフェンの添加により正極導電性が向上するうえで、さらにそのエネルギー密度が向上することも、研究者からますます注目されている。

グラフェンは、厚さがわずか0.34nmの超薄型2次元ナノ材料である。グラフェンは超高い導電性及びキャリア移動度を有するために、リチウム硫電池材料の分野において非常に高い応用価値を有する。しかしながら、現在グラフェンを大量に製造する方法は主に、グラフェンの構造を破壊する酸化法である。欠陥がないグラフェンは主に、量産することができない気相成長法で取得される。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は、従来技術の不足を克服するために、リチウム硫電池において硫黄正極の単位面積あたり容量が5.2mAh/cm²に達することができ、リチウム硫電池の電気化学性能を大幅に向上させるグラフェンフラワーの製造方法及びリチウム硫電池へのその使用を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

20

本発明の目的は以下の構成により実現される。

(1) 酸化グラフェン原料を溶媒に溶解して攪拌し、含有量を0.01~2質量%とする酸化グラフェン溶液を得るステップと、

(2) 酸化グラフェン溶液を噴霧乾燥して、酸化グラフェンフラワー粉末を得るステップと、

(3) 還元剤又は高温熱処理により酸化グラフェンフラワーを還元して、グラフェンフラワーを得るステップと、

を有するグラフェンフラワーの製造方法。

【0005】

さらに、前記ステップ(1)における溶媒は、脱イオン水、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、エタノール、n-ブタノール、アセトニトリル、又はそれらの任意の割合で構成された混合物から選択される。

30

【0006】

さらに、前記ステップ(2)における噴霧乾燥温度を60~200とし、噴霧口の直径を0.1~100μmとする。

【0007】

さらに、前記ステップ(3)における、還元剤は、5~50体積%のヨウ化水素水溶液、アスコルビン酸ナトリウム溶液、水和ヒドラジン蒸気から選択され、高温熱処理は、窒素又はアルゴン雰囲気下で1000~3000で10~1000分間行う。

40

【0008】

(1) グラフェンフラワーと硫黄とを混合し、不活性ガス雰囲気下で共加熱するステップと、

(2) グラフェンフラワー・硫黄複合物と結着剤及び導電剤とを混合してスラリーを調製し、集電体に塗工し、乾燥するステップと、

(3) 乾燥して得られた集電体と負極、セパレータ、電解液及び電池パックを組み立て、それによりグラフェンフラワー・硫黄複合物を正極とするリチウム硫電池を得るステップと、

を具体的に有するグラフェンフラワーのリチウム硫電池への使用。

【0009】

50

さらに、前記ステップ(1)におけるグラフェンフラワーと硫黄の質量比を1:9~9:1とし、不活性ガスは窒素、アルゴン及びそれらの混合ガス等から選択され、共加熱温度を100~400とし、共加熱時間を10~1000分間とする。

【0010】

さらに、前記ステップ(2)において、グラフェンフラワー・硫黄複合物と結着剤と導電剤との混合比を9:0.5:0.5~5:2.5:2.5とし、結着剤はポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロースナトリウム、スチレンブタジエンゴムベース、水、N-メチルピロリドン及びそれらの任意の割合で構成された混合物から選択され、導電剤はアセチレンブラック、ケッチェンブラック、Super P、グラフェン、カーボンナノチューブ、C60及びそれらの任意の割合で構成された混合物から選択され、集電体はアルミニウム箔、銅箔、ニッケル箔、カーボン被覆アルミニウム箔、カーボンペーパー、カーボンクロスから選択される。

10

【0011】

さらに、前記ステップ(2)における塗工の厚さを1~100 μ mとし、乾燥温度を40~100とし、乾燥時間を1~100時間とする。

【0012】

さらに、前記ステップ(3)における負極はリチウム金属、リチウムアルミニウム合金、リチウム化ケイ素又はリチウム化炭素から選択され、セパレータはガラス・炭素繊維、ポリプロピレンセパレータ、ポリエチレンセパレータから選択され、電解液溶液の溶質は六フッ化リン酸リチウム、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム、硝酸リチウム、ポリ硫化リチウム又はそれらの任意の割合で構成された混合物から選択され、溶媒は1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエタン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、炭酸ジエチル又はそれらの任意の割合で構成された混合物から選択され、電池パックはコイン型電池ケース、ソフトパック電池ケース及びステンレス鋼電池ケースを含む。

20

【発明の効果】

【0013】

本発明により製造されたグラフェンフラワーベースリチウム硫電池は、グラフェン電池のハイレート性及びリチウム硫電池の高エネルギー密度を兼ね備え、複合物の高担持量及び高面密度も有するため、高出力密度及び高エネルギー密度を備える。組み立てられたリチウム硫電池は、従来のリチウム電池のエネルギー密度の3倍となる高エネルギー密度を示す。該リチウム硫電池は必要な材料が大量を製造することができ、コストが低く、将来の電気自動車及びエネルギー貯蔵に非常に高い実践応用価値を有する。

30

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明により製造されたグラフェンフラワー自身を示す図である。

【図2】実施例3で製造されたグラフェンフラワーの走査型電子顕微鏡写真である。

【図3】実施例3で製造されたグラフェンフラワーの透過型電子顕微鏡写真である。

【図4】実施例3で製造されたグラフェンフラワーベースリチウム硫電池のサイクリックボルタンメトリー曲線である。

40

【図5】実施例3で製造されたグラフェンフラワーベースリチウム硫電池の異なる定電流充放電条件でのサイクル特性曲線である

【発明を実施するための形態】

【0015】

炭素材料の欠陥濃度を高めることによって電池の性能を向上させることは、当業者の重点研究方向であり、これまでに、高欠陥濃度の炭素材料は導電率がまだ100S/cmに達しなく、その低い導電率のため、リチウム硫電池に適用すると、活物質の導電率を大きく高めることができず、さらにエネルギー密度や出力密度が低下するという欠点がある。本発明は新たな方法により、本分野の技術偏見を克服し、グラフェンフラワー(導電率が200S/cmより大きく、面密度が4.5mg/cm²より大きく、欠陥密度が0.0

50

276より小さい)をリチウム硫電池における硫黄の担持体とすることによって、正極の担持量及び性能を向上させる。以下に実施例により本発明を具体的に説明し、本実施例は本発明をさらに説明するためのものであり、本発明の保護範囲を制限するものと理解すべきではなく、当業者が本発明の内容に基づいて行う本質的でないいくつかの変更および調整は、いずれも本発明の保護範囲に属する。

【実施例1】

【0016】

(1) 1重量部の酸化グラフェンを1000重量部の脱イオン水に溶解して攪拌し、均一に溶解して分散された酸化グラフェン水溶液を得る。

(2) 120 で10 μ mのスプレーヘッドを用いて酸化グラフェン溶液を噴霧乾燥し、酸化グラフェンフラワー粉末を得る。 10

(3) 水和ヒドラジン蒸気を用いて酸化グラフェンフラワーを還元して、4 μ m径の高欠陥グラフェンフラワーを得る。測定したところ、その導電率が1.72 S/cmであり、欠陥密度が1.68である。

(4) 高欠陥グラフェンフラワーと硫黄とを1:4質量比で混合し、窒素ガス雰囲気下で155 で12時間共加熱する。

(5) 8重量部の高欠陥グラフェンフラワー・硫黄複合物と1重量部のポリフッ化ビニリデンのN-メチルピロリドン溶液及びアセチレンブラックとを混合してスラリーを調製し、アルミニウム箔に塗工し、60 で24時間乾燥する。

(6) 乾燥して得られたタブ、リチウム単体、多孔ポリプロピレンセパレータ、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウムの1,3-ジオキソラン/1,2-ジメトキシエタン溶液及びボタン電池ケースを組み立て、それにより高欠陥グラフェンフラワー・硫黄複合物を正極とするリチウム硫電池を得る。その正極の最高単位面積あたり容量が1.1 mAh/cm²に過ぎない。 20

【実施例2】

【0017】

(1) 1重量部の酸化グラフェンを1000重量部の脱イオン水に溶解して攪拌し、均一に溶解して分散された酸化グラフェン水溶液を得る。

(2) 120 で10 μ mのスプレーヘッドを用いて酸化グラフェン溶液を噴霧乾燥し、酸化グラフェンフラワー粉末を得る。 30

(3) 1000 の熱処理により酸化グラフェンフラワーを還元して、4 μ m径の低欠陥グラフェンフラワーを得る。測定したところ、その導電率が45 S/cmであり、欠陥密度が0.0521である。

(4) 低欠陥のグラフェンフラワーと硫黄とを1:4質量比で混合し、窒素ガス雰囲気下で155 で12時間共加熱する。

(5) 8重量部の低欠陥のグラフェンフラワー・硫黄複合物と1重量部のポリフッ化ビニリデンのN-メチルピロリドン及びアセチレンブラックとを混合してスラリーを調製し、アルミニウム箔に塗工し、60 で24時間乾燥する。

(6) 乾燥して得られたタブ、リチウム単体、多孔ポリプロピレンセパレータ、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウムの1,3-ジオキソラン/1,2-ジメトキシエタン溶液及びボタン電池ケースを組み立て、それにより低欠陥グラフェンフラワー・硫黄複合物を正極とするリチウム硫電池を得る。その正極の最高単位面積あたり容量が2.7 mAh/cm²に達する。 40

【実施例3】

【0018】

(1) 1重量部の酸化グラフェンを1000重量部の脱イオン水に溶解して攪拌し、均一に溶解して分散された酸化グラフェン水溶液を得る。

(2) 120 で10 μ mのスプレーヘッドを用いて酸化グラフェン溶液を噴霧乾燥し、酸化グラフェンフラワー粉末を得る。

(3) 3000 の熱処理により酸化グラフェンフラワーを還元して、4 μ m径のグラ 50

フェンフラワーを得る。測定したところ、その導電率が 2.12 S/cm であり、欠陥密度が 0.0276 である。

(4) グラフェンフラワーと硫黄とを $1:4$ 質量比で混合し、窒素ガス雰囲気下で 155°C で 12 時間共加熱する。

(5) 8 重量部のグラフェンフラワー・硫黄複合物と 1 重量部のポリフッ化ビニリデンの N -メチルピロリドン溶液及びアセチレンブラックとを混合してスラリーを調製し、アルミニウム箔に塗工し、 60°C で 24 時間乾燥する。

(6) 乾燥して得られたタブ、リチウム単体、多孔ポリプロピレンセパレータ、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウムの $1,3$ -ジオキソラン/ $1,2$ -ジメトキシエタン溶液及びボタン電池ケースを組み立て、それによりグラフェンフラワー・硫黄複合物を正極とするリチウム硫電池を得る。その正極の最高単位面積あたり容量が 5.2 mAh/cm^2 に達する可能である。

【実施例 4】

【0019】

(1) 2 重量部の酸化グラフェンを 100 重量部の脱イオン水に溶解して攪拌し、均一に溶解して分散された酸化グラフェン水溶液を得る。

(2) 60°C で $0.1 \mu\text{m}$ のスプレーヘッドを用いて酸化グラフェン溶液を噴霧乾燥し、酸化グラフェンフラワー粉末を得る。

(3) 5 体積%のヨウ化水素水溶液で酸化グラフェンフラワーを十分に還元して、 $3 \mu\text{m}$ 径のグラフェンフラワーを得る。測定したところ、その導電率が 30 S/cm であり、欠陥密度が 1.3 である。

(4) グラフェンフラワーと硫黄とを $1:9$ 質量比で混合し、窒素ガス雰囲気下で 400°C で 10 分間共加熱する。

(5) 5 重量部のグラフェンフラワー・硫黄複合物化合物と 2.5 重量部のポリフッ化ビニリデンの N -メチルピロリドン溶液及び 2.5 重量部のケッチェンブラックとを混合してスラリーを調製し、アルミニウム箔に塗工し、 60°C で 24 時間乾燥する。

(6) 乾燥して得られたタブ、リチウム単体、多孔ポリプロピレンセパレータ、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウムの $1,3$ -ジオキソラン/ $1,2$ -ジメトキシエタン溶液及びボタン電池ケースを組み立て、それによりグラフェンフラワー・硫黄複合物を正極とするリチウム硫電池を得る。その正極の最高単位面積あたり容量が 4 mAh/cm^2 に達することができる。

【実施例 5】

【0020】

(1) 酸化グラフェン原料を n -ブタノールに溶解して攪拌し、 0.01 質量%の酸化グラフェン溶液を得る。

(2) 酸化グラフェン溶液を噴霧乾燥し、酸化グラフェンフラワー粉末を得る。噴霧乾燥温度を 200°C とし、噴霧口の直径を $100 \mu\text{m}$ とする。

(3) 水和ヒドラジン蒸気で酸化グラフェンフラワーを還元し、グラフェンフラワーを得る。測定したところ、その導電率が 27 S/cm であり、欠陥密度が 1.44 である。

(4) グラフェンフラワーと硫黄とを混合し、不活性ガス雰囲気下で 100°C で 1000 分間共加熱する。グラフェンフラワーと硫黄の質量比を $9:1$ とする。

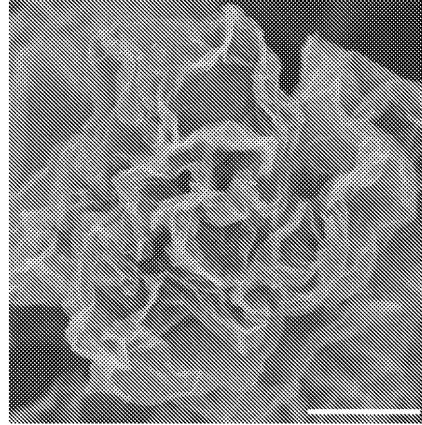
(5) グラフェンフラワー・硫黄複合物とスチレンブタジエンゴムベース及び Super P とを混合してスラリーを調製し、集電体に塗工し、乾燥する。グラフェンフラワー・硫黄複合物とスチレンブタジエンゴム基及び Super P の混合比を $9:0.5:0.5$ とする。

(6) 乾燥して得られた集電体、負極、セパレータ、電解液及び電池パックを組み立て、それによりグラフェンフラワー・硫黄複合物を正極とするリチウム硫電池を得る。その正極の最高単位面積あたり容量が 5.4 mAh/cm^2 に達する可能である。

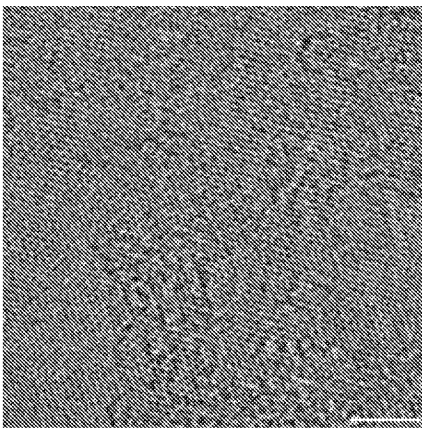
【図 1】



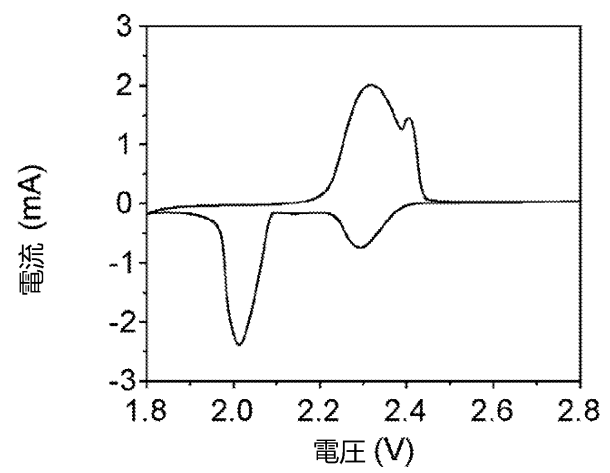
【図 2】



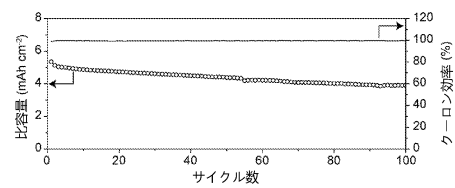
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(56)参考文献 中国特許出願公開第101993065(CN,A)
中国特許出願公開第103204497(CN,A)
米国特許出願公開第2014/0272610(US,A1)
中国特許出願公開第104752682(CN,A)
特表2013-539193(JP,A)
特開2011-219372(JP,A)
特開2014-009104(JP,A)
中国特許出願公開第102674315(CN,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 32/182-32/198
H01M 4/00-4/62
JSTPlus/JST7580/JSTChina(JDreamIII)