

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6556923号
(P6556923)

(45) 発行日 令和1年8月7日 (2019. 8. 7)

(24) 登録日 令和1年7月19日 (2019. 7. 19)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 4/04 (2006. 01)

HO 1 M 4/139 (2010. 01)

HO 1 M 4/62 (2006. 01)

HO 1 M 4/04 Z

HO 1 M 4/139

HO 1 M 4/62 Z

請求項の数 2 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2018-165320 (P2018-165320)	(73) 特許権者	598098331
(22) 出願日	平成30年9月4日 (2018. 9. 4)		ツインファ ユニバーシティ
(65) 公開番号	特開2019-129142 (P2019-129142A)		中華人民共和国 ベイジン 100084
(43) 公開日	令和1年8月1日 (2019. 8. 1)		, ハイダン ディストリクト
審査請求日	平成30年9月4日 (2018. 9. 4)	(73) 特許権者	500080546
(31) 優先権主張番号	201810064090. 9		鴻海精密工業股▲ふん▼有限公司
(32) 優先日	平成30年1月23日 (2018. 1. 23)		HON HAI PRECISION I
(33) 優先権主張国・地域又は機関	中国 (CN)		NDUSTRY CO. , LTD.
			台湾新北市土城區中山路66號
			66, Chung Shan Road,
			Tu-Cheng New Taipei
			, 236 (TW)
		(74) 代理人	110002262
			TRY 国際特許業務法人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池電極の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カーボンナノチューブ原料を提供し、カーボンナノチューブ原料は複数のカーボンナノチューブを含む第一ステップと、

炭酸ガスを加熱炉に導入して、前記カーボンナノチューブ原料を前記加熱炉に入れ且つ加熱する第二ステップと、

前記加熱炉を 850 ～ 950 に加熱し、前記カーボンナノチューブ原料を前記炭酸ガスで酸化する第三ステップと、

前記炭酸ガスで酸化されたカーボンナノチューブ原料を、第一有機溶媒と水との第一混合溶液中に入れし且つ攪拌し、カーボンナノチューブ懸濁液を形成する第四ステップと、

電池用電極活物質を提供し、活物質を第二有機溶媒中で超音波によって分散させて活物質分散液を形成し、前記活物質分散液にカーボンナノチューブ懸濁液を滴下して第二混合溶液を形成する第五ステップと、

前記第二混合溶液を超音波によって分散させて、前記第二混合溶液における溶媒を除去して乾燥する第六ステップと、

を含むことを特徴とする電池電極の製造方法。

【請求項 2】

前記第三ステップにおいて、各前記カーボンナノチューブを前記炭酸ガスで酸化する工程で、カーボンナノチューブの管壁の少なくとも一部を連続的に剥離し、カーボンナノチューブの直径を減少させることを特徴とする請求項 1 に記載の電池電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池電極の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

化石燃料の消費と環境問題の発生に伴い、持続可能なクリーンエネルギーを見つけることが必要である。リチウム硫黄電池は、理論比容量 (1672 mAh g^{-1}) が高く、エネルギー密度が高い (2570 Wh kg^{-1}) ため、注目を集めている。硫黄は自然な無毒材料であり、その量は豊富であり、且つ安全性が高いため、リチウム硫黄電池は大容量且つ低コストのシステムに最適である。しかし、リチウム硫黄電池の実用化には、硫黄の利用率が低く、クーロン効率が低く、容量の減衰が速いなどの問題がある。これらの問題は、硫黄及び放電生成物 Li_2S の不十分な導電性及び中間体のリチウムポリスルフィド (Li_2S_x , $4 \leq x \leq 8$) の溶解に起因する。

10

【0003】

前記の問題を解決するために、硫黄の利用率を向上させるために、炭素材料が一般に用いられる。炭素材料はメソポーラスカーボン、グラフェン、カーボンナノチューブ (CNTs)、炭素球などである。ここで、カーボンナノチューブは、そのオープンセル構造、高い導電率、及び一次元の柔軟性のあるナノ構造を有するために、最も有望な炭素材料と見なされている。しかし、カーボンナノチューブ間の分子間力により、複数のカーボンナノチューブが凝集し、カーボンナノチューブ表面の硫黄含有部位の数が減少し、さらにリチウム硫黄電池内の硫黄含有量が制限される。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、前記課題を解決して、活物質の含有量を増加する電池電極の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の電池電極の製造方法は、カーボンナノチューブ原料を提供し、カーボンナノチューブ原料は複数のカーボンナノチューブを含む第一ステップと、炭酸ガスを加熱炉に導入して、カーボンナノチューブ原料を加熱炉に入れ且つ加熱する第二ステップと、加熱炉を $850 \sim 950$ に加熱し、カーボンナノチューブ原料を炭酸ガスで酸化する第三ステップと、炭酸ガスで酸化されたカーボンナノチューブ原料を、第一有機溶媒と水との第一混合溶液中に入れし且つ攪拌し、カーボンナノチューブ懸濁液を形成する第四ステップと、電池用電極活物質を提供し、活物質を第二有機溶媒中で超音波によって分散させて活物質分散液を形成し、活物質分散液にカーボンナノチューブ懸濁液を滴下して第二混合溶液を形成する第五ステップと、第二混合溶液を超音波によって分散させて、前記第二混合溶液における溶媒を除去して乾燥する第六ステップと、を含む。

30

【0006】

本発明の電池電極の製造方法では、第三ステップにおいて、各前記カーボンナノチューブを炭酸ガスに酸化する工程で、カーボンナノチューブの管壁を連続的に剥離し、カーボンナノチューブの直径は減少する。

40

【発明の効果】

【0007】

従来の技術と比べて、本発明の電池電極の製造方法は、以下の利点を有する。本発明により提供される電池電極の製造方法では、複数のカーボンナノチューブが炭酸ガスで酸化され、酸化されたカーボンナノチューブの表面には炭素-酸素単結合が形成され、複数の負電荷を有し、隣接するカーボンナノチューブ間でクーロン反発が起こり、カーボンナノチューブ間における分子間力が克服され、複数のカーボンナノチューブが均一に分散され

50

ることを維持する。これにより、活物質が各カーボンナノチューブの表面に担持されることができ、電極における活物質の含有量を向上させる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】実施例1の電池電極の製造方法のフローチャートである。

【図2】900で炭酸ガスがカーボンナノチューブを酸化する構造の概略図である。

【図3】炭酸ガスで酸化された後に、多層カーボンナノチューブの管壁を完全に剥離することを示す図である。

【図4】炭酸ガスで酸化された後に、多層カーボンナノチューブの一部を剥離することを示す図である。

10

【図5】炭酸ガスで酸化されたカーボンナノチューブの透過電子顕微鏡写真である。

【図6】空気で酸化されたカーボンナノチューブの透過電子顕微鏡写真である。

【図7】炭酸ガスで酸化された多層カーボンナノチューブ及び空気で酸化された多層カーボンナノチューブの熱重量分析曲線の比較図である。

【図8】未処理の多層カーボンナノチューブ、炭酸ガスで酸化された多層カーボンナノチューブ及び空気で酸化された多層カーボンナノチューブのラマンスペクトルの比較図である。

【図9】未処理の多層カーボンナノチューブ、炭酸ガスで酸化された多層カーボンナノチューブ及び空気で酸化された多層カーボンナノチューブの赤外吸収スペクトルの比較図である。

20

【図10】未処理の多層カーボンナノチューブ、炭酸ガスで酸化された多層カーボンナノチューブ及び空気で酸化された多層カーボンナノチューブをそれぞれ試験して得られたゼータ(zeta)電位図である。

【図11】air-CNT/S複合電極の走査型電子顕微鏡写真である。

【図12】CO₂-CNT/S複合電極の走査電子顕微鏡写真である。

【図13】air-CNT/S複合電極の透過電子顕微鏡写真である。

【図14】CO₂-CNT/S複合電極の透過電子顕微鏡写真である。

【図15】air-CNT/S複合電極によって組み立てられた電池及びCO₂-CNT/S複合電極によって組み立てられた電池のサイクリックボルタンメトリー(CV)曲線を示す図である。

30

【図16】air-CNT/S及びCO₂-CNT/S複合電極の電気化学的特性を特徴付ける電気化学インピーダンス分光法(EIS)である。

【図17】0.2Cの放電レートでCO₂-CNT/S複合電極によって組み立てられた電池及びair-CNT/S複合電極によって組み立てられた電池の倍率試験を示す図である。

【図18】0.2Cのサイクルレートで300回のサイクルを行い、air-CNT/Sによって組み立てられた電池及びCO₂-CNT/S複合電極によって組み立てられた電池のサイクル安定性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

40

以下、本発明の電池電極の製造方法の実施形態について説明する。以下の各実施形態において、同じ部材は同じ記号で標示する。

【0010】

(実施例1)

実施例1は電池電極の製造方法を提供する。電池電極の製造方法は、以下の工程を含む。

S1、カーボンナノチューブ原料を提供し、カーボンナノチューブ原料は複数のカーボンナノチューブを含む。

S2、炭酸ガスを加熱炉に導入して、カーボンナノチューブ原料を加熱炉に入れ且つ加熱する。

50

S 3、加熱炉を 850 ~ 950 に加熱し、カーボンナノチューブ原料が炭酸ガスで酸化される。

S 4、炭酸ガスで酸化されたカーボンナノチューブ原料を、第一有機溶媒と水との混合溶液に入れし且つ攪拌し、カーボンナノチューブ懸濁液を形成する。

S 5、電池用電極活物質を提供し、活物質を第二有機溶媒中で超音波によって分散させて活物質分散液を形成し、活物質分散液にカーボンナノチューブ懸濁液を滴下して混合溶液を形成する。

S 6、混合溶液を超音波によって分散させて、混合溶液における溶媒を除去して乾燥する。

【0011】

ステップ(S 1)において、カーボンナノチューブは、多層カーボンナノチューブである。カーボンナノチューブの長さ及び直径は制限されない。好ましくは、各カーボンナノチューブの直径は 20 nm ~ 30 nm であり、高さは 50 μm 以上である。本実施例において、各カーボンナノチューブの高さは 300 μm である。カーボンナノチューブ原料は複数のカーボンナノチューブを含む。複数のカーボンナノチューブは相互に平行で分子間力によって緊密に結合される。カーボンナノチューブ原料は超配列カーボンナノチューブアレイから得られる。超配列カーボンナノチューブアレイの製造方法は、化学気相堆積法を採用する。

【0012】

超配列カーボンナノチューブアレイの製造方法は次のステップを含む。ステップ(a)において、平らな基板を提供する。該基板は p 型のシリコン基板、n 型のシリコン基板及び酸化層が形成されたシリコン基板のいずれか一種である。本実施例においては、4 インチのシリコン基板を選択することが好ましい。ステップ(b)において、基板の表面に均一に触媒層を形成する。該触媒層の材料は鉄、コバルト、ニッケル及びこれら 2 種以上の合金のいずれか一種である。ステップ(c)において、触媒層が形成された基板を 700 ~ 900 の空気によって 30 分 ~ 90 分間アニーリングする。ステップ(d)において、アニーリングされた基板を反応炉に置き、保護ガスによって 500 ~ 740 の温度に加熱した後カーボンを含むガスを導入して、5 分 ~ 30 分間反応させて、超配列カーボンナノチューブアレイ(Superaligned array of carbon nanotubes)を成長させる。このカーボンナノチューブアレイが成長する高さは 200 μm ~ 400 μm である。該超配列カーボンナノチューブアレイは互いに平行し、基板に垂直になるように成長する複数のカーボンナノチューブからなる。ステップ(e)において、基板を除去して、超配列カーボンナノチューブアレイを保留する。超配列カーボンナノチューブアレイにおけるカーボンナノチューブは、相互に平行でお互いに分子間力によって緊密に接触してアレイを形成する。

【0013】

成長の条件を制御することによって、超配列カーボンナノチューブアレイは、例えば、アモルファスカーボン及び残存する触媒である金属粒子などの不純物を含まなくなる。

【0014】

活物質は制限されず、硫黄粒子、二酸化マンガン粒子等のエネルギー貯蔵システムにおける活物質であってよい。本実施例において、活物質は硫黄である。

【0015】

ステップ(S 2)において、加熱炉は密閉容器であり、例えば、管状炉又はマッフル炉であってもよい。加熱炉に炭酸ガスを満たす。好ましくは、加熱炉は炭酸ガスのみを含有する。本実施例において、多層カーボンナノチューブを加熱炉に置いて、加熱炉に純粋な炭酸ガスのみを満たす。

【0016】

ステップ(S 3)において、加熱炉の加熱時間は制限されない。加熱炉を加熱する工程は以下である。特定の速度で加熱炉を温度 850 ~ 950 まで加熱し、その温度に維持して加熱し続ける。好ましくは、温度 850 ~ 950 で加熱炉を加熱する時間は 1

10

20

30

40

50

0 分間 ~ 9 0 分間である。温度 8 5 0 ~ 9 5 0 で加熱炉を加熱する場合、加熱炉における多層カーボンナノチューブの質量損失は 2 0 % より少ない。温度 8 5 0 ~ 9 5 0 で多層カーボンナノチューブは炭酸ガスで酸化される。本実施例において、炭酸ガスに、炉は、温度が 9 0 0 に達するまで毎分 3 0 の速度で加熱され、9 0 0 で 6 0 分間加熱された。

【 0 0 1 7 】

加熱中、炭酸ガスは、多層カーボンナノチューブの表面上の炭素原子と酸化還元反応を起こし、一酸化炭素を生成する。多層カーボンナノチューブの管壁を連続的に剥離して、多層カーボンナノチューブの直径を小さくする。カーボンナノチューブ管壁の剥離は、多層カーボンナノチューブの質量損失を引き起こす。一つの例において、多層カーボンナノチューブが三層である場合、多層カーボンナノチューブの外壁全体が完全に剥離され、又は多層カーボンナノチューブの外壁の一部が剥離される。図 3 を参照すると、多層カーボンナノチューブの一層の管壁又は二層の管壁が完全に剥離される。図 4 を参照すると、多層カーボンナノチューブの管壁の一部が剥離され、パターン化のカーボンナノチューブは形成される。連続的に剥離される管壁は片状構造体である。片状構造体の形状は、炭酸ガス反応の時間及び加熱温度によって決定される。好ましくは、片状構造体の厚さは 1 n m ~ 3 n m であり、その長さは 5 0 n m 以上である。

10

【 0 0 1 8 】

多層カーボンナノチューブの長さが長い場合、例えばその長さが 3 0 0 μ m 以上である場合、酸化中に、多層カーボンナノチューブの管壁の複数の異なる位置が連続的に剥離され、パターン化の多層カーボンナノチューブチューブが形成される。酸化プロセスは、多層カーボンナノチューブの管壁を完全に剥離することは容易ではない。これにより、多層カーボンナノチューブの管壁を完全に剥離することを実現するために、多層カーボンナノチューブの長さは 1 0 0 μ m 以下であることが好ましい。さらに好ましくは、多層カーボンナノチューブの長さは 1 0 0 μ m 以下である。

20

【 0 0 1 9 】

炭酸ガス自体は弱い酸化剤であるため、多層カーボンナノチューブが酸化されるプロセスにおいて、多層カーボンナノチューブの長さ方向に沿ってカーボンナノチューブ管壁を酸化剥離する傾向が強い。これにより、多層カーボンナノチューブ自体の構造に大きなダメージを与えることはなく、剥離される管壁は片状構造体である。官能基の観点から説明すると、多層カーボンナノチューブの管壁が剥離される位置に複数の炭素 - 酸素単結合の官能基が出現する。本実施例において、多層カーボンナノチューブの管壁が連続的に剥離された後、多層カーボンナノチューブの表面には二つの炭素 - 酸素単結合のみが含まれる。

30

【 0 0 2 0 】

多層カーボンナノチューブの管壁を連続的に剥離した後、多層カーボンナノチューブの表面には炭素 - 酸素単結合の官能基のみを有し、且つ負電荷を有する。炭素 - 酸素単結合官能基は、水酸基又はフェノール基等であってもよい。多層カーボンナノチューブの管壁の酸化欠陥は均一であるため、多層カーボンナノチューブに担持される官能基及び負電荷も均一である。

40

【 0 0 2 1 】

本発明は、炭酸ガスで多層カーボンナノチューブを酸化する方法及び空気でも多層カーボンナノチューブを酸化する方法をさらに比較する。

【 0 0 2 2 】

(実験例 1)

多層カーボンナノチューブを純粋な炭酸ガス中に置いて、炉の温度が 9 0 0 に達するまで毎分 3 0 の速度で多層カーボンナノチューブを加熱し、9 0 0 で 6 0 分間多層カーボンナノチューブを加熱する。

【 0 0 2 3 】

(比較例 1)

50

多層カーボンナノチューブを空气中に置いて、炉の温度が 550 に達するまで毎分 30 の速度で多層カーボンナノチューブを加熱し、550 で 60 分間多層カーボンナノチューブを加熱する。

【0024】

実験例 1 と比較例 1 とは、酸化ガス、酸化温度及び酸化時間が異なる。

【0025】

図 5 は炭酸ガスで酸化された多層カーボンナノチューブを示す図である。図 6 は空気酸化された多層カーボンナノチューブを示す図である。図 5 に示すように、炭酸ガスで酸化された多層カーボンナノチューブの構造は、深刻な損傷を受けていない。図 5 及び図 6 を比較して分かるように、炭酸ガスで酸化された多層カーボンナノチューブの管壁は連続的に剥離され、多層カーボンナノチューブの表面には孔が形成されない。酸素の強い酸化性により、空気酸化された多層カーボンナノチューブの表面の一部が大きく変形して孔が形成される。

10

【0026】

図 7 は、炭酸ガスで酸化された多層カーボンナノチューブ及び空気酸化された多層カーボンナノチューブの熱重量分析曲線の比較図である。この図では、室温でカーボンナノチューブの質量百分率が 100 wt %であることを定義する。図 7 に示すように、空気酸化された多層カーボンナノチューブは温度 651 ~ 763 で大きな質量損失があり、多層カーボンナノチューブの質量百分率は 90 wt % から 10 wt % に減少する。炭酸ガスで酸化された多層カーボンナノチューブは温度 1009 ~ 1154 で大きな質量損失があり、多層カーボンナノチューブの質量百分率は 90 wt % から 10 wt % に減少する。これにより、二つのガスで酸化されるカーボンナノチューブは酸化修飾されると同時にその質量が大きく減少するために、本実施例における炭酸ガスの酸化温度は 900 に設定され、空気の酸化温度は 550 に設定される。

20

【0027】

図 8 において、三つの曲線は、未処理の多層カーボンナノチューブ、炭酸ガスで酸化された多層カーボンナノチューブ及び空気酸化された多層カーボンナノチューブそれぞれのラマンスペクトルを表す。ここで、D ピークの強度の相対値は、 sp^3 炭素原子の数量を表す。すなわち、多層カーボンナノチューブの 6 員環構造が破壊される。6 員環構造が破壊されるところは酸化サイトであってもよい。G ピークの強度の相対値は、 sp^2 炭素原子の数量を表す。すなわち、多層カーボンナノチューブの 6 員環構造は完全であり、破壊されない。図 8 に示すように、未処理の多層カーボンナノチューブの強度 I_D / I_G 比値は 0.636 であり、炭酸ガスで酸化された多層カーボンナノチューブの強度 I_D / I_G 比値は 1.204 であり、空気酸化された多層カーボンナノチューブの強度 I_D / I_G 比値は 0.636 である。前記の強度 I_D / I_G 比値は、炭酸ガスで酸化された多層カーボンナノチューブが多くの酸化サイトを有することを示す。

30

【0028】

図 9 において、三つの曲線は、未処理の多層カーボンナノチューブ、炭酸ガスで酸化された多層カーボンナノチューブ及び空気酸化された多層カーボンナノチューブそれぞれの赤外吸収スペクトルを表す。図 9 に示すように、多層カーボンナノチューブの管壁が剥離される位置で、炭素 - 酸素単結合の官能基の数が増加し、炭素 - 酸素二重結合の官能基の数は増加しないが、元のカーボンナノチューブに存在する炭素 - 酸素二重結合は消失する。完全な 6 員環における sp^2 混成炭素原子は、しばしば三つの結合を介して周囲の炭素原子に結合される。結合は周囲の炭素原子と共役を形成する。炭素 - 酸素単結合における炭素原子は、 sp^3 混成炭素原子であってもよく、隣接する三つの炭素原子及び一つの酸素原子に結合される。炭素 - 酸素単結合の存在は、多層カーボンナノチューブの 6 員環構造を破壊しない。6 員環構造はひどくは変形しない。炭素 - 酸素二重結合における炭素原子は、 sp^3 混成炭素原子であってもよい。炭素 - 酸素二重結合における炭素原子の四つの共有結合は周囲の原子に結合される。少なくとも二つの共有結合に結合される。すなわち、炭素原子に結合される結合は二つ以下である。これは、完全な 6 員環では起こ

40

50

り得ない。すなわち、炭素 - 酸素二重結合が 6 員環の破壊領域に現れることを意味する。また、赤外スペクトルから、炭素ガスで酸化されたカーボンナノチューブは炭素 - 酸素二重結合を有さないことが分かり、6 員環は大きく破壊されないことが分かる。元の多層カーボンナノチューブと比較して、空気で酸化された多層カーボンナノチューブには多数の C - O 単結合及び C = O 二重結合が存在する。炭素ガスで酸化された多層カーボンナノチューブは、多量の C - O 単結合のみを含み、元の多層カーボンナノチューブの C = O 二重結合は炭素ガスによって除去される。

【0029】

図 10 において、図 10 における三つの点は、未処理の多層カーボンナノチューブ、炭酸ガスで酸化された多層カーボンナノチューブ及び空気で酸化された多層カーボンナノチューブをそれぞれ試験して得られたゼータ (z e t a) 電位である。図 10 に示すように、未処理の多層カーボンナノチューブのゼータ電位はゼロに近く、空気で酸化された多層カーボンナノチューブのゼータ電位は - 6 . 6 V であり、炭酸ガスで酸化された多層カーボンナノチューブのゼータ電位は - 1 3 . 6 である。すなわち、炭酸ガスで酸化された多層カーボンナノチューブの表面は、より多くの負電荷を有する。

10

【0030】

本発明により提供される多層カーボンナノチューブを酸化する方法は、溶媒を添加することなく、純粋な炭酸ガスを用いることにより、簡単且つ迅速に多層カーボンナノチューブを改質することができる。また、この方法で酸化された多層カーボンナノチューブの表面は連続的に剥離され、空隙を生じることなく、且つ多層カーボンナノチューブの表面は C - O 単結合のみを含み、負電荷が均一に分布する。

20

【0031】

ステップ (S 4) において、第一有機溶媒の種類は、水と混和する有機溶媒であってもよい。好ましくは、第一有機溶媒は、エタノール、プロパノール又はメタノールであってもよい。本実施例において、第一有機溶媒はエタノールである。第一有機溶媒と水との混合溶液とは、第一有機溶媒と水とを混合して形成される溶液を指す。

【0032】

酸化後のカーボンナノチューブの表面は負電荷を有し、隣接する二つのカーボンナノチューブの間にクーロン反発が生じる。有機溶媒と水との混合溶液で複数のカーボンナノチューブを攪拌する場合、隣接する二つのカーボンナノチューブ間における分子間力がクーロン反発力によって克服される。複数のカーボンナノチューブの攪拌を停止した後、クーロン反発が常に存在するため、複数のカーボンナノチューブ間の凝集が起こらず、カーボンナノチューブを安定に分散させることができる。これにより、カーボンナノチューブ懸濁液における複数のカーボンナノチューブは均一に分散され、バンドル状に凝集しないことが分かる。

30

【0033】

ステップ (S 5) において、好ましくは、第二有機溶媒は、ステップ (S 4) における第一有機溶媒と同じであってもよい。第二有機溶媒を用いて活物質を溶解させる。本実施例において、第二有機溶媒はエタノールである。カーボンナノチューブ懸濁液を活物質分散液にゆっくりと滴下して、活物質及び各カーボンナノチューブを均一に混合する。

40

【0034】

ステップ (S 6) において、活物質とカーボンナノチューブとの混合溶液を超音波によって分散させて、活物質及び各カーボンナノチューブをより均一に混合させる。超音波で分散された混合溶液を除去して複合電極を形成する。複合電極は薄膜構造体である。本実施例において、複合電極は自立構造を有する薄膜構造体であり、各カーボンナノチューブの表面が活物質に均一に被覆される。

【0035】

さらに、カーボンナノチューブ原料におけるカーボンナノチューブの長さが 5 0 μ m より小さい場合、形成された複合電極は自立構造体でなく、直接に電極として用いることができない。この場合、接着剤を介して複合電極は集電体に設置する必要がある。カーボン

50

ナノチューブ原料におけるカーボンナノチューブの長さが $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上である場合、得られた複合電極は自立構造を有する薄膜構造体である。この場合、接着剤や集電体は不要であり複合電極は電池の電極としてそのまま用いることができる。

【0036】

電池電極の活物質が硫黄の単体である場合、ステップ(S6)において、混合溶液における溶媒を除去した後に乾燥させず、さらにステップ(S7)を行う。ステップ(S7)において、ステップ(S6)で得られた電池電極を $155\sim 180$ で加熱する。ステップ(S7)において、一方では電池電極を加熱することによって電池電極を乾燥させる。他方では加熱して熔融硫黄を生成させ、カーボンナノチューブの表面に硫黄粒子をより均一に分布させる。これは、ステップ(S6)における超音波で分散された硫黄の単体の粒径が大きく、一般的には 50 nm 以上であり、さらに $155\sim 180$ で硫黄の単体を加熱して熔融硫黄を生成し、熔融硫黄を冷却した後に粒径の小さい硫黄粒子が生成するためである。図11~14を参照すると、カーボンナノチューブと硫黄は、air-CNT/S複合電極におけるカーボンナノチューブ及び硫黄をバンドル状に凝集して、 CO_2 -CNT/S複合電極における各カーボンナノチューブは均一に分散する。各カーボンナノチューブの表面に硫黄粒子が均一に被覆されているので、カーボンナノチューブに担持された硫黄は分散できる。カーボンナノチューブに担持された硫黄の質量百分率は $80\text{ wt}\%$ に達することができる。カーボンナノチューブの表面に活物質が分散されることは、充放電試験においてリチウムイオンの拡散距離が小さいこと、電解液が浸透し易いこと、分散されるカーボンナノチューブの表面には硫黄の酸化還元反応のサイト数が多く、最終的に反応動力学的特性が良いことを意味する。本実施例において、電極における硫黄の表面密度は 1.4 mg/cm^2 であり、 CO_2 -CNT/S複合電極の導電率は 2.0 kS m^{-1} である。

【0037】

本発明の実験例において、炭酸ガスで酸化された後のカーボンナノチューブ及び硫黄が形成する電極(CO_2 -CNT/S)と、空気で酸化された後のカーボンナノチューブ及び硫黄が形成する電極(air-CNT/S)をそれぞれ2種類の電池に組み立てる。図15~18に示すように、これらの二つの電池について一連のテストを実行する。

【0038】

図15には、電圧走査速度が 0.1 mV/s である場合、それぞれair-CNT/S及び CO_2 -CNT/S複合電極のサイクリックボルタンメトリー(CV)曲線を示す。 CO_2 -CNT/S複合電極では、 2.21 V 及び 1.97 V に二つの異なる還元ピークが観察された。 2.21 V における還元ピークは、元素 S_8 とリチウムイオンとの反応により長鎖ポリスルフィド Li_2S_x ($4 < x < 8$)が生成されることに対応する。 1.97 V における還元ピークは、長鎖ポリスルフィド Li_2S_x ($4 < x < 8$)が短鎖ポリスルフィド Li_2S_x ($1 < x < 4$)に還元されることに対応する。後の充電プロセスで、 2.48 V 及び 2.57 V にそれぞれ二つの酸化ピークが現れる。二つの酸化ピークは短鎖ポリスルフィド Li_2S_x ($1 < x < 4$)及び S_8 リングの形成にそれぞれ対応する。 CO_2 -CNT/S複合電極と比較して、air-CNT/S複合電極のCVピークの幅がより大きいことは、air-CNT/S複合電極の反応速度が悪く、その分極が激しく、air-CNT/Sの性能は CO_2 -CNT/S複合電極の性能よりも悪いことを反映している。リチウムイオンの拡散距離が短いため、 CO_2 -CNT/S複合電極の酸化還元ピークはシャープであり、優れた電気化学反応速度過程を示す。それに対応して充放電電圧の差が小さいことは、わずかな程度の分極を示し、安定な電気化学的可逆性をもたらす。これらの結果は、カーボンナノチューブにおける硫黄/ Li_2 が均一に堆積されるのが局部的な電荷蓄積を防ぎ、さらに分極を緩和することを示している。

【0039】

図16において、air-CNT/S及び CO_2 -CNT/S複合電極の電気化学的特性は、電気化学インピーダンス分光法(EIS)によって特徴付けられる。図16に示すようにair-CNT/S複合電極(5.5)と比較して、 CO_2 -CNT/S複合電

極 (4 . 7) は、小さいオーミック抵抗を有する。これは、導電率測定値と一致し、硫黄利用率及びサイクル安定性を改善するのに役立つ。高周波領域における半円の直径はファラデー過程における電荷移動抵抗に対応する。図 1 6 に示すように、 CO_2 - CNT / S 及び air - CNT / S の電荷移動抵抗 (R_{ct}) はそれぞれ 1 6 4 および 1 2 0 0 である。 CO_2 - CNT / S 複合電極の電荷移動抵抗が小さいことは、 CO_2 - CNT / S 複合電極の構造がより均一であり、その導電率が高いことに起因する。十分な活性サイトは、迅速な電荷輸送及びより速い反応動力学を保証する。これは、大きな電流で CO_2 - CNT / S 複合電極のより良い倍率性能を獲得する。

【 0 0 4 0 】

図 1 7 において、0 . 2 C の放電レートで異なる充電電流を有する CO_2 - CNT / S 及び air - CNT / S 複合電極の倍率試験を行う。充電電流が 0 . 5 C、1 C、2 C 及び 5 C である場合、 CO_2 - CNT / S 複合電極の放電容量はそれぞれ 560.2 mAh g^{-1} 、 529.1 mAh g^{-1} 、 508.3 mAh g^{-1} 及び 459.6 mAh g^{-1} である。電荷移動抵抗が大きいため、反応速度は遅く、 air - CNT / S 複合電極の倍率性能は悪い。充電電流が 0 . 5 C である場合、 air - CNT / S 複合電極の比容量は急速にゼロに減衰する。これは、 air - CNT / S 複合電極における成分の分布が不均一であることが、大電流での電荷輸送に影響を与えるからである。

【 0 0 4 1 】

図 1 8 に示すように、0 . 2 C のサイクルレートで 3 0 0 回のサイクルを行い、 air - CNT / S 及び CO_2 - CNT / S 複合電極のサイクル安定性を試験する。 CO_2 - CNT / S 複合電極の比容量は、1 2 回のサイクルを行った後に徐々に 736.2 mAh g^{-1} に増加する。3 0 0 回のサイクル後に、 CO_2 - CNT / S 複合電極は 430.5 mAh g^{-1} の比容量を依然として維持し、各サイクルに対応する容量減衰率は 0 . 1 7 2 % のみである。これに比較して air - CNT / S 複合電極の初期比容量は 660.8 mAh g^{-1} であり、各サイクルの容量減衰率は 265.1 mAh g^{-1} であり、比容量の急激な低下を示す。3 0 0 回のサイクル後に、 air - CNT / S 複合電極の比容量は 159.4 mAh g^{-1} である。 air - CNT / S 複合電極と比較して、 CO_2 - CNT / S 複合電極は優れたサイクル安定性を示す。

【 0 0 4 2 】

本発明により提供される電池電極の製造方法は以下の利点を有する。第一に、本発明により提供される電池電極の製造方法は超音波アシスト法と真空ろ過法を用いて複合電極を形成する。予め複数のカーボンナノチューブが炭酸ガスで酸化され、各カーボンナノチューブの表面には、炭素 - 酸素単結合が形成され、複数の負電荷を有し、隣接するカーボンナノチューブ間でクーロン反発が起こり、カーボンナノチューブ間における分子間力が克服され、複数のカーボンナノチューブが均一に分散されることを維持する。これにより、活物質が各カーボンナノチューブの表面に担持されることができ、電極における活物質の含有量は多くなり、活物質の質量百分率は 8 0 w t % に達することができる。第二に、複合電極はカーボンナノチューブを含むため、複合電極は良好な導電性を有する。第三に、複合電極は 3 次元的な連続電子チャネルを有し、分散性の良いカーボンナノチューブはリチウムイオンの拡散長さを短くし、電解質の良好な浸透性を有させ、且つ電子やイオンの伝達を促進するのに十分な活性サイトを与える。第四に、複合電極によって組み立てられる電池は、良好なサイクル安定性及び倍率性能を有する。

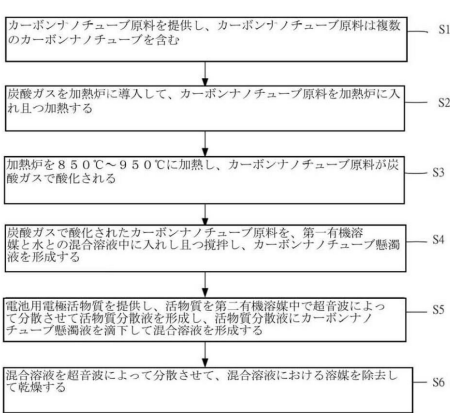
10

20

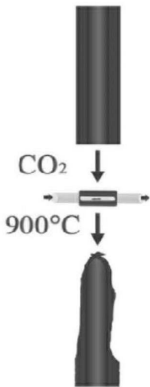
30

40

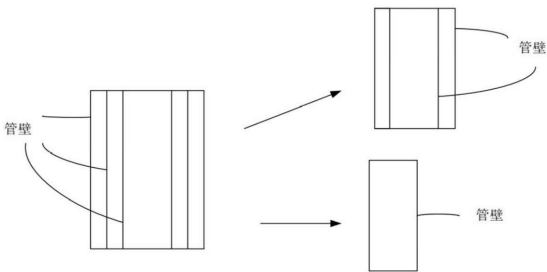
【図 1】



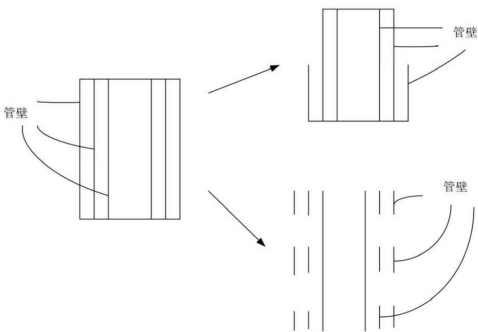
【図 2】



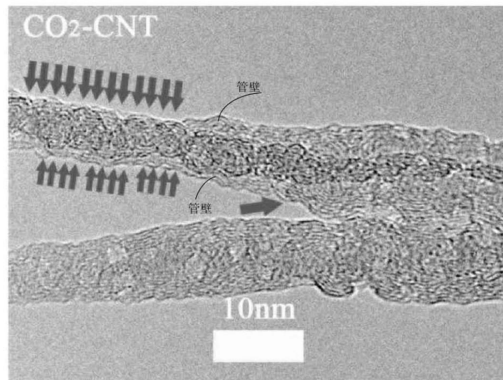
【図 3】



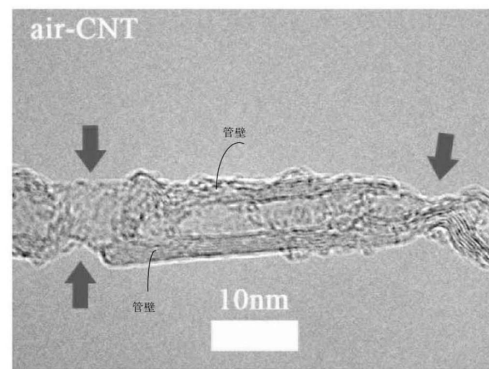
【図 4】



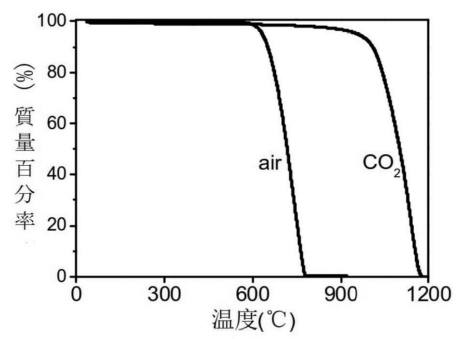
【図 5】



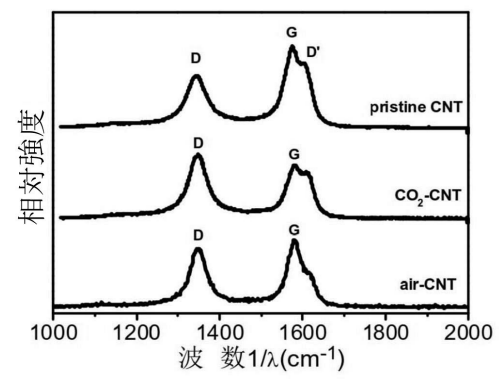
【図 6】



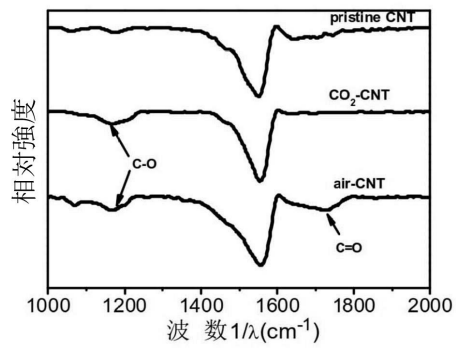
【図 7】



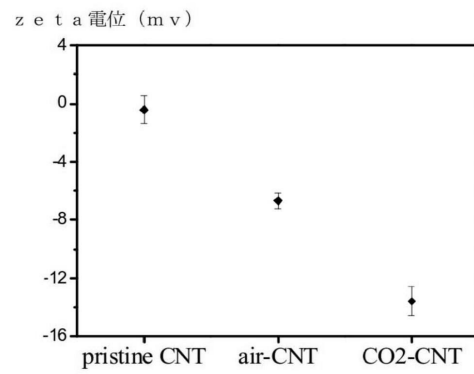
【図 8】



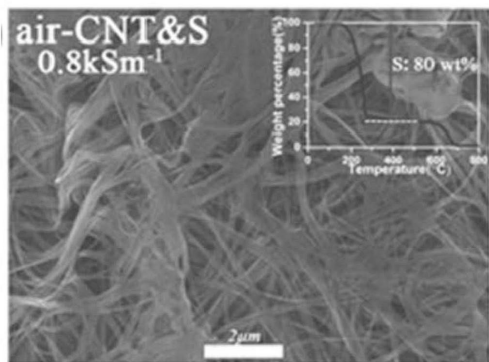
【図 9】



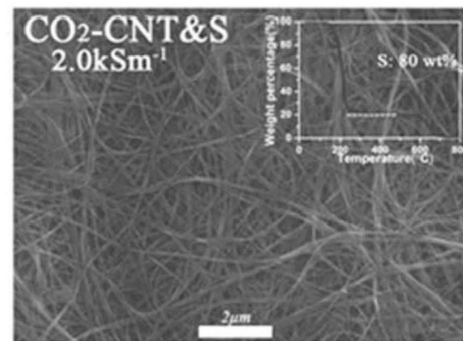
【図 10】



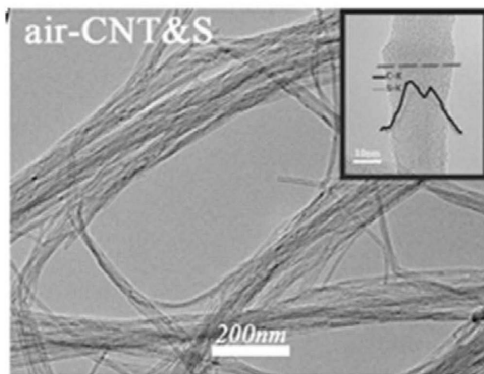
【図 11】



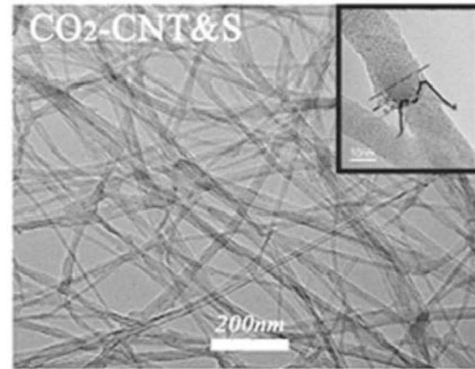
【図 12】



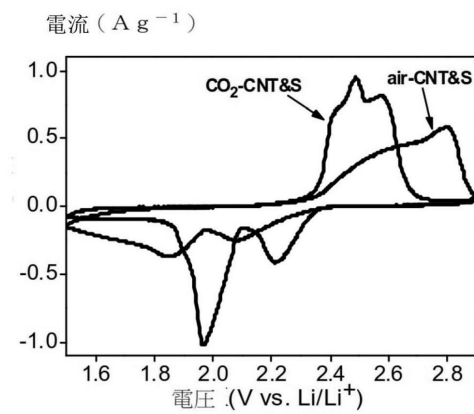
【図 1 3】



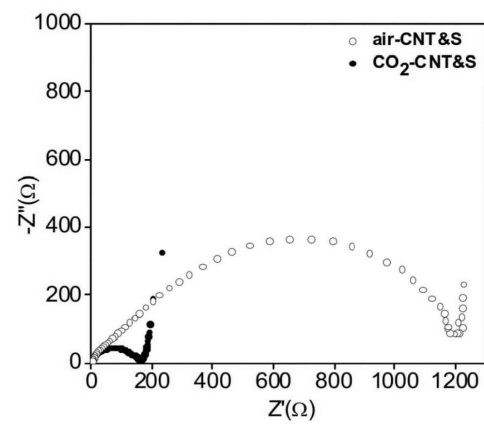
【図 1 4】



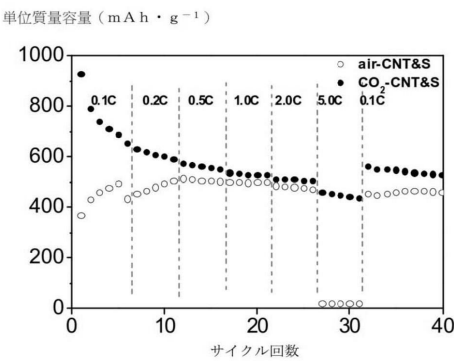
【図 1 5】



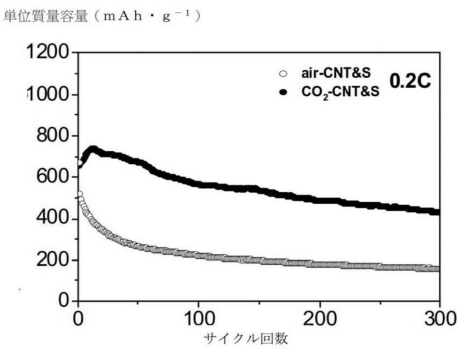
【図 1 6】



【図 17】



【図 18】



フロントページの続き

- (72)発明者 王 大濤
中華人民共和国北京市海淀区清華園一号
- (72)発明者 王 珂
中華人民共和国北京市海淀区清華園一号
- (72)発明者 王 佳平
中華人民共和国北京市海淀区清華園一号
- (72)発明者 ハン 守善
中華人民共和国北京市海淀区清華園一号

審査官 結城 佐織

- (56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 7 5 8 0 9 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 3 / 0 4 7 8 3 2 (W O , A 1)
特開 2 0 1 6 - 3 1 9 2 2 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 8 4 7 5 9 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 7 / 0 8 2 3 3 8 (W O , A 1)

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