

【發明說明書】

【中文發明名稱】

硫－碳材料複合體、鋰硫二次電池用正極材料及鋰硫二次電池

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種包含硫及碳材料之硫-碳材料複合體、使用該硫-碳材料複合體之鋰硫二次電池用正極材料及鋰硫二次電池。

【先前技術】

【0002】

先前，於行動電話或筆記型電腦等小型通信機器、資訊終端用途或電動汽車等車載用途中，廣泛使用鋰離子二次電池。鋰離子二次電池具有高能量密度，因此，能夠實現機器之小型化或輕量化。但是，於預計今後進一步擴大利用之狀況下，要求更進一步之高電容化。

【0003】

鋰離子二次電池之高電容化時，必不可少的是利用正極及負極之活性物質進行之電容擴大。其中，關於正極，若利用先前之金屬氧化物系之活性物質，則電容具有極限，故提出硫系之活性物質作為能夠實現劃時代之電容擴大之新穎活性物質，並正推進研究。

【0004】

於下述專利文獻1中，作為二次電池用正極材料，揭示有包含中孔碳及配置於該中孔碳之中孔內之硫的中孔碳複合材料。於專利文獻2中，作為二次電池用正極材料，揭示有於科琴黑中內包有硫粒子而成之複合體。又，於專利文獻3中，作為二次電池用正極材料，揭示有於薄層石墨結構

間之空隙填充硫而成之碳硫複合體。於專利文獻3中，上述空隙之平均距離未達3 nm。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本專利特開2010-95390號公報

[專利文獻2]日本專利特開2012-204332號公報

[專利文獻3]日本專利特開2013-214503號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】

然而，專利文獻1或專利文獻2之正極材料存在因其結構而無法充分擔載硫之問題。因此，存在於二次電池之充放電時多硫化物溶出至電解液中而使循環特性劣化之情況。又，專利文獻3之正極材料存在因無法充分確保填充硫之間隙故而對電極之電容產生制約之問題。

【0007】

本發明之目的在於提供一種於用於二次電池之電極時不易使二次電池之充放電時之循環特性劣化的硫-碳材料複合體、使用該硫-碳材料複合體之鋰硫二次電池用正極材料及鋰硫二次電池。

[解決問題之技術手段]

【0008】

本發明之硫-碳材料複合體包含：第1碳材料，其具有石墨烯積層結構；間隔件，其於上述第1碳材料之石墨烯層間或端部至少配置一部分；

及硫或包含硫之化合物，其於上述第1碳材料之石墨烯層間或端部至少配置一部分。

【0009】

於本發明之硫-碳材料複合體之某特定之態樣中，上述硫-碳材料複合體中之上述硫或包含上述硫之化合物之含量為20重量%以上且90重量%以下。

【0010】

於本發明之硫-碳材料複合體之另一特定之態樣中，上述第1碳材料為薄片化石墨。

【0011】

於本發明之硫-碳材料複合體之又一特定之態樣中，上述第1碳材料為具有石墨結構且石墨部分地剝離之部分剝離型薄片化石墨。

【0012】

於本發明之硫-碳材料複合體之又一特定之態樣中，上述第1碳材料之C/O比為2以上且20以下。

【0013】

於本發明之硫-碳材料複合體之又一特定之態樣中，上述間隔件包含樹脂。

【0014】

於本發明之硫-碳材料複合體之又一特定之態樣中，上述間隔件包含與上述第1碳材料不同之第2碳材料。

【0015】

本發明之鋰硫二次電池用正極材料包含按照本發明構成之硫-碳材料

複合體。

【0016】

本發明之鋰硫二次電池具備包含按照本發明構成之鋰硫二次電池用正極材料之正極。

[發明之效果]

【0017】

根據本發明，能夠提供一種於用於二次電池之電極時不易使二次電池之充放電時之循環特性劣化的硫-碳材料複合體。

【圖式簡單說明】

【0018】

圖1係用以對實施例及比較例中鋰硫二次電池之製作方法進行說明之模式圖。

【實施方式】

【0019】

以下，基於具體之實施形態對本發明之詳情進行說明。再者，本發明並不限定於以下之實施形態。

【0020】

[硫-碳材料複合體]

本發明之硫-碳材料複合體包含具有石墨烯積層結構之碳材料、間隔件、及硫或包含硫之化合物。間隔件之至少一部分係配置於上述碳材料之石墨烯層間或端部。又，間隔件之至少一部分較佳為配置於上述碳材料之石墨烯層間。硫或包含硫之化合物之至少一部分係配置於上述碳材料之石墨烯層間或端部。又，硫或包含硫之化合物之至少一部分較佳為配置於上

述碳材料之石墨烯層間。於本發明中，較佳為硫或包含硫之化合物全部配置於上述碳材料之石墨烯層間。但是，硫或包含硫之化合物之一部分亦可設置於上述碳材料之表面。

【0021】

此處，關於間隔件之至少一部分是否配置於上述碳材料之石墨烯層間或端部，例如，於將本發明之硫-碳材料複合體用於二次電池之電極之情形時，可藉由利用SEM(Scanning Electron Microscope，掃描式電子顯微鏡)觀察利用切片機切斷所得之電極截面進行確認。

【0022】

又，關於硫或包含硫之化合物之至少一部分是否配置於上述碳材料之石墨烯層間或端部，例如，於將本發明之硫-碳材料複合體用於二次電池之電極之情形時，可以如下方式進行確認。具體而言，可藉由利用SEM-EDX(Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray，掃描式電子顯微鏡-能量分散X射線)裝置(Hitachi High-Tech公司製造，產品編號「S-4300SE/N」)觀察利用切片機切斷所得之電極截面並利用2種元素(碳及硫)進行映射而確認。

【0023】

本發明之硫-碳材料複合體包含具有石墨烯積層結構之碳材料，因此，導電性提高。又，於上述碳材料之石墨烯層間，除硫或包含硫之化合物以外，亦設置有間隔件。於將此種硫-碳材料複合體用於例如二次電池之正極而反覆進行充放電之情形時，利用間隔件抑制硫或包含硫之化合物向電解液中溶出。因硫或包含硫之化合物向電解液中之溶出得到抑制，故反覆充放電之循環特性不易劣化，能夠以較高之等級維持二次電池之電

容。

【0024】

如此，本發明之硫-碳材料複合體於用於二次電池之電極時，不易使二次電池之充放電時之循環特性劣化，能夠以較高之等級維持電容。

【0025】

以下，對構成本發明之硫-碳材料複合體的各材料之詳情進行說明。

【0026】

(具有石墨烯積層結構之碳材料)

作為具有石墨烯積層結構之碳材料，例如可列舉石墨、薄片化石墨、氧化薄片化石墨等。

【0027】

石墨係指複數個石墨烯片之積層體。石墨之石墨烯片之積層數通常為10萬層～100萬層左右。作為石墨，例如可使用天然石墨、人造石墨或膨脹石墨等。膨脹石墨相較於通常之石墨，石墨烯層彼此之層間大。因此，作為石墨，較佳為使用膨脹石墨。

【0028】

薄片化石墨係對原始石墨進行剝離處理而獲得者，係指薄於原始石墨之石墨烯片積層體。薄片化石墨中之石墨烯片之積層數少於原始石墨即可。

【0029】

於薄片化石墨中，石墨烯片之積層數較佳為1000層以下，更佳為500層以下。於石墨烯片之積層數為上述上限以下之情形時，能夠更進一步增大薄片化石墨之比表面積。

【0030】

薄片化石墨較佳為具有石墨部分地剝離之結構的部分剝離型薄片化石墨。

【0031】

更具體而言，「石墨部分地剝離」係指於石墨烯之積層體中，自端緣至某程度內側，石墨烯層間打開，即，於端緣，石墨之一部分剝離，於中央側之部分，石墨層與原始石墨或一次薄片化石墨同樣地積層。因此，於端緣上石墨之一部分剝離之部分與中央側之部分相連。進而，上述部分剝離型薄片化石墨亦可包含將端緣之石墨剝離而薄片化者。

【0032】

此處，於薄片化石墨為具有石墨部分地剝離之結構的部分剝離型薄片化石墨之情形時，間隔件及硫或包含硫之化合物存在於藉由部分地將石墨剝離而使層間擴大之石墨烯層間時，亦可謂配置於上述碳材料之石墨烯層間。

【0033】

如此，部分剝離型薄片化石墨於中央側之部分，石墨層與原始石墨或一次薄片化石墨同樣地積層。因此，相較於先前之氧化石墨烯或碳黑，石墨化度較高，導電性優異。因此，於用於二次電池之電極之情形時，能夠更進一步增大電極內之電子電導性，能夠以進而更大之電流進行充放電。

【0034】

此種部分剝離型薄片化石墨可藉由準備如下組合物並進行熱分解而獲得，該組合物包含石墨或一次薄片化石墨、以及樹脂，且樹脂藉由接枝

或吸附而固定於石墨或一次薄片化石墨。再者，上述組合物中包含之樹脂之一部分較佳為殘留。即，較佳為樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨。但是，亦可為樹脂被完全去除之部分剝離型薄片化石墨。

【0035】

樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨係複合材料，其包含：石墨烯層間之層間距離經擴大之部分剝離型薄片化石墨、及殘留於部分剝離型薄片化石墨之石墨烯層間且與構成部分剝離型薄片化石墨之石墨烯結合之樹脂。

【0036】

此種樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨例如可藉由國際公開第2014/034156號中記載之製造方法而製造。即，例如可藉由如下製造方法而製造：藉由將樹脂固定於石墨或一次薄片化石墨之原料組合物中包含之樹脂熱分解，而使樹脂之一部分殘留並且將石墨或一次薄片化石墨剝離。

【0037】

作為用作原料之石墨，較佳為膨脹石墨。膨脹石墨相較於通常之石墨，石墨烯層之層間大，因此，可容易地剝離。因此，藉由使用膨脹石墨作為原料石墨，可容易地製造樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨。

【0038】

於上述石墨中，石墨烯之積層數為10萬層～100萬層左右，BET(Brunauer-Emmett-Teller，布厄特)比表面積具有 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下之值。

【0039】

另一方面，於樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨中，石墨烯之積層數較佳為3000層以下。樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨之BET比表

面積較佳為40 m²/g以上，更佳為100 m²/g以上。再者，樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨中之BET比表面積之上限值通常為2500 m²/g以下。

【0040】

再者，作為原料，亦可使用一次薄片化石墨代替石墨。所謂一次薄片化石墨，除藉由將石墨剝離而獲得之薄片化石墨、或部分剝離型薄片化石墨、樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨以外，亦廣泛包含藉由利用先前公知之方法將石墨剝離而獲得之薄片化石墨。一次薄片化石墨係藉由將石墨剝離而獲得者，因此，其比表面積只要大於石墨即可。

【0041】

作為樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨中包含之樹脂，並無特別限定，較佳為自由基聚合性單體之聚合物。於該情形時，可為1種自由基聚合性單體之均聚物，亦可為複數種自由基聚合性單體之共聚合物。自由基聚合性單體只要為具有自由基聚合性之官能基之單體，則並無特別限定。

【0042】

作為自由基聚合性單體，例如可列舉：苯乙烯；包括 α -乙基丙烯酸甲酯、 α -苄基丙烯酸甲酯、 α -[2,2-雙(甲氧羰基)乙基]丙烯酸甲酯、伊康酸二丁酯、伊康酸二甲酯、伊康酸二環己酯、 α -亞甲基- δ -戊內酯、 α -甲基苯乙烯、 α -乙醯氧基苯乙烯之 α -取代丙烯酸酯；甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸3,4-環氧基環己基甲酯、甲基丙烯酸羥基乙酯、丙烯酸羥基乙酯、丙烯酸羥基丙酯、甲基丙烯酸4-羥基丁酯等具有縮水甘油基或羥基之乙烯系單體；烯丙胺、(甲基)丙烯酸二乙胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯之類之具有胺基之乙烯系單體；甲基丙烯酸、馬來酸酐、馬來酸、

伊康酸、丙烯酸、丁烯酸、琥珀酸2-丙烯醯氧基乙酯、琥珀酸2-甲基丙烯醯氧基乙酯、鄰苯二甲酸2-甲基丙烯醯氧基乙酯等具有羧基之單體；Uni-Chemical公司製造之Phosmer M、Phosmer CL、Phosmer PE、Phosmer MH、Phosmer PP等具有磷酸基之單體；乙烯基三甲氧基甲矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基甲矽烷等具有烷氧基矽烷基之單體；具有烷基或苄基等之(甲基)丙烯酸酯系單體等。

【0043】

作為樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨中包含之樹脂，較佳為聚丙二醇、聚乙二醇、苯乙烯聚合物(聚苯乙烯)、乙酸乙烯酯聚合物(聚乙酸乙烯酯)、聚甲基丙烯酸縮水甘油酯、或丁醛樹脂。再者，上述樹脂可單獨使用，亦可併用複數種。

【0044】

樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨中之樹脂之含量較佳為1質量%～60質量%。更佳為5質量%～30質量%，進而較佳為10質量%～20質量%。若樹脂之含量過少，則存在操作性下降或無法將硫充分插入至石墨烯層間之情形。若樹脂之含量過多，則存在無法將充分量之硫插入至石墨烯層間之情形。

【0045】

於樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨中，因於製造時未經過氧化步驟，故石墨烯未氧化。因此，表現出優異之導電性。又，因石墨烯未氧化，故無需高溫及惰性氣體存在下之繁雜之還原處理。

【0046】

又，於樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨中，石墨烯層間之層間

距離擴大，其比表面積較大。進而，樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨因中心部分具有石墨結構且邊緣部分具有薄片化之結構，故相較於先前之薄片化石墨容易操作。又，樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨因包含樹脂，故向其他樹脂中之分散性較高。尤其是於其他樹脂為與樹脂殘留型之薄片化石墨中包含之樹脂親和性較高之樹脂之情形時，樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨向其他樹脂中之分散性更進一步提高。

【0047】

於本發明中，具有石墨烯積層結構之碳材料之C/O比較佳為2以上且20以下。於碳材料之C/O比於上述範圍內之情形時，能夠更進一步提高硫-碳材料複合體之導電性。

【0048】

又，於本發明中，於將具有石墨烯積層結構之碳材料每1 g之亞甲基藍吸附量($\mu\text{mol/g}$)設為y且將上述碳材料之BET比表面積(m^2/g)設為x時，比y/x較佳為0.15以上。再者，比y/x之上限並無特別限定，例如可設為1.0左右。

【0049】

亞甲基藍吸附量($\mu\text{mol/g}$)係以下述方式測定。首先，測定10 mg/L濃度之亞甲基藍之甲醇溶液之吸光度(空白組)。其次，於亞甲基藍之甲醇溶液中投入測定對象物(上述碳材料)，測定藉由離心分離獲得之上清液之吸光度(樣品)。最後，根據吸光度(空白組)與吸光度(樣品)之差算出每1 g之亞甲基藍吸附量($\mu\text{mol/g}$)。

【0050】

再者，上述亞甲基藍吸附量與碳材料之藉由BET求出之比表面積存

在關聯。於先前已知之球狀之石墨粒子中，將BET比表面積(m^2/g)設為 x 且將上述亞甲基藍吸附量($\mu\text{mol}/\text{g}$)設為 y 時，存在 $y \cong 0.13x$ 之關係。其表示BET比表面積越大，則亞甲基藍吸附量越多。因此，亞甲基藍吸附量係可成為代替BET比表面積之指標者。

【0051】

於本發明中，如上所述，上述碳材料之比 y/x 較佳為0.15以上。相對於此，於先前之球狀之石墨粒子中，比 y/x 為0.13。因此，於比 y/x 為0.15以上之情形時，雖與先前之球狀之石墨為相同之BET比表面積，但亞甲基藍吸附量變多。即，於該情形時，雖於乾燥狀態下略微凝聚，但於甲醇中等濕式狀態下，與乾燥狀態相比，能夠更進一步擴大石墨烯層間或石墨層間。再者，作為比 y/x 為0.15以上之上述碳材料，例如可列舉上述樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨。

【0052】

(間隔件)

間隔件之至少一部分較佳為配置於具有石墨烯積層結構之碳材料之石墨烯層間。間隔件亦可配置於上述碳材料之端部之石墨烯層間。再者，較佳為間隔件全部配置於上述碳材料之石墨烯層間，但間隔件之一部分亦可不配置於上述碳材料之石墨烯層間。於該情形時，間隔件之一部分可附著於上述碳材料之石墨烯層之端面，亦可附著於上述碳材料之表面。

【0053】

又，較理想為間隔件於具有石墨烯積層結構之碳材料之石墨烯層間，藉由吸附或接枝與構成碳材料之石墨烯結合。

【0054】

作為間隔件之材料，例如可列舉樹脂。作為樹脂，並無特別限定，例如可列舉聚丙二醇、聚乙二醇、苯乙烯聚合物、乙酸乙烯酯聚合物、聚甲基丙烯酸縮水甘油酯、丁醛樹脂。

【0055】

於間隔件為樹脂之情形時，例如可使用上述樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨。於該情形時，殘留之樹脂為間隔件，部分剝離型薄片化石墨為碳材料。樹脂之至少一部分配置於部分剝離型薄片化石墨之石墨烯層間，藉由接枝與構成部分剝離型薄片化石墨之石墨烯結合。

【0056】

又，於將具有石墨烯積層結構之碳材料設為第1碳材料時，亦可使用與第1碳材料不同之第2碳材料作為間隔件之材料。作為第2碳材料，並無特別限定，可使用各種活性碳、具有多孔質結構之中孔碳、具有中空結構之奈米碳、奈米碳管、碳奈米角、石墨烯等。如此，作為間隔件材料，更佳為使用其本身具有較大之比表面積之材料。藉由使用此種材料，於製作下述與硫之複合體時，能夠擔載進而更多之硫。

【0057】

於間隔件為第2碳材料之情形時，例如可使用將上述樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨中之殘留樹脂置換為第2碳材料的置換型之部分剝離型薄片化石墨。

【0058】

此種置換型之部分剝離型薄片化石墨可藉由使成為間隔件之第2碳材料吸附於樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨後將殘留樹脂加熱去除而獲得。

【0059】

再者，作為間隔件，亦可使用氧化鋁(Al_2O_3)、二氧化矽(SiO_2)、二氧化鈦(TiO_2)等無機微粒子。

【0060】

(硫)

硫或包含硫之化合物之至少一部分係配置於上述碳材料之石墨烯層間。較佳為硫或包含硫之化合物全部配置於碳材料之石墨烯層間。但是，硫或包含硫之化合物之一部分亦可附著於碳材料之表面。

【0061】

作為包含硫之化合物，並無特別限定，例如可列舉硫化鋰、硫化鈦、硫化磷等無機化合物或具有直鏈烷基、支鏈烷基、環狀烷烴、芳香族烴、含雜原子之芳香族烴等結構之有機化合物與硫結合而成的化合物等。

【0062】

又，亦可使用硫或包含硫之化合物與其他材料之複合材。作為此種複合材，例如可列舉聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、聚丙烯腈、聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)等導電性聚合物與硫或包含硫之化合物之複合材。

【0063】

於使用樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨或置換型之部分剝離型薄片化石墨作為具有石墨烯積層結構之碳材料之情形時，例如可以如下方式與硫或包含硫之化合物進行複合化。

【0064】

作為具體之方法，可列舉如下方法：於分散有樹脂殘留型或置換型之部分剝離型薄片化石墨之水或有機溶劑中，添加硫或包含硫之化合物，

使硫或包含硫之化合物吸附於上述部分剝離型薄片化石墨，藉此進行複合化。上述吸附可為如接枝之化學吸附，亦可為物理吸附。又，亦可使用如下方法等：將硫或包含硫之化合物與部分剝離型薄片化石墨乾式混合後，將混合物加熱至硫之熔點(約115°C)或包含硫之化合物之熔點以上而使硫或包含硫之化合物溶解複合化。

【0065】

再者，亦可使用其他具有石墨烯積層結構之碳材料與間隔件之複合材代替樹脂殘留型或置換型之部分剝離型薄片化石墨，藉由上述方法與硫或包含硫之化合物複合化。

【0066】

硫或包含硫之化合物之含量並無特別限定，硫-碳材料複合體中之硫或包含硫之化合物之含量較佳為20重量%以上且90重量%以下。於硫或包含硫之化合物之含量為上述下限以上之情形時，能夠更進一步增大二次電池之電容。於硫或包含硫之化合物之含量為上述上限以下之情形時，能夠更進一步有效地抑制充放電時之硫之流出。

【0067】

[鋰硫二次電池用正極材料]

本發明之鋰硫二次電池用正極材料包含按照本發明構成之硫-碳材料複合體。因此，於使用本發明之鋰硫二次電池用正極材料製作鋰硫二次電池之情形時，不易產生鋰硫二次電池之充放電時之循環特性之劣化，能夠以較高之等級維持鋰硫二次電池之電容。

【0068】

本發明之鋰硫二次電池用正極材料可僅由上述活性物質-碳材料複合

體形成，就進而更容易形成正極之觀點而言，亦可進而包含黏合劑樹脂。

【0069】

作為黏合劑樹脂，例如可自聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)等氟系聚合物、苯乙烯丁二烯橡膠(SBR)、聚丁醛、聚醯亞胺樹脂、丙烯酸系樹脂等中進行選擇。

【0070】

又，本發明之鋰硫二次電池用正極材料亦可進而包含導電助劑。於該情形時，能夠更進一步提高鋰硫二次電池用正極材料之導電性。

【0071】

作為導電助劑，例如可使用乙炔黑、科琴黑等碳黑或人造石墨、天然石墨等石墨系材料、奈米碳管或碳奈米纖維、石墨烯等。

【0072】

作為本發明之鋰硫二次電池正極材料之形狀，並無特別限定，可使用膜狀、片狀、粒狀等適當之形狀者。

【0073】

製造本發明之鋰硫二次電池正極材料之方法並無特別限定，例如可列舉使本發明之硫-碳材料複合體溶解或分散於水或有機溶劑而製作漿料後將該漿料塗佈於電流集電體上之方法。於製作上述漿料時，可視需要添加上述黏合劑樹脂或導電助劑。

【0074】

作為上述電流集電體，可使用不鏽鋼、鋁、碳紙、銅等。其中，可較佳地使用鋁。

【0075】

(鋰硫二次電池)

本發明之鋰硫二次電池具備包含按照本發明構成之鋰硫二次電池正極材料之正極。因此，不易產生充放電時之循環特性之劣化，能夠以較高之等級維持電容。

【0076】

作為成為鋰硫二次電池之相對電極之負極，並無特別限定，例如可使用將包括石墨等碳系材料或矽或者其化合物、金屬鋰、或該等之複合體的活性物質塗佈於電極板上而成者。

【0077】

又，作為鋰硫二次電池之電解液，例如可較佳地使用將選自由氯化鋰 (LiCl)、全氯鋰 (LiClO₄)、硝酸鋰 (LiNO₃)、三氟甲磺酸鋰 (LiCF₃SO₃)、三氟甲磺醯基醯亞胺鋰(LiTFSA)所組成之群中之1種或複數種電解質溶解於溶劑而成者。作為上述溶劑，可列舉二氧戊環(DOL)、二甲氧基乙烷(DME)、碳酸乙二酯(EC)、碳酸二乙二酯(DEC)、或包含該等中之2種以上之混合溶劑。

【0078】

構成鋰硫二次電池時，使正極及負極隔著隔片對向，於其間隙填充電解液。作為隔片，例如可使用包含聚烯烴樹脂、含氟樹脂、丙烯酸系樹脂、聚醯亞胺樹脂、尼龍樹脂、芳香族聚醯胺樹脂等之多孔質膜或不織布等。

【0079】

其次，藉由列舉本發明之具體之實施例及比較例明確本發明。再者，本發明並不限定於以下之實施例。

【0080】

(實施例1)

(樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨之製備)

混合膨脹化石墨(Toyo Tanso公司製造，商品名「PF POWDER 8F」、BET比表面積 = 22 m²/g)10 g、作為熱分解性發泡劑之ADCA (azodicarbonamide，偶氮二甲醯胺)(永和化成工業公司製造，商品名「VINYFOR AC # R-K3」、熱分解溫度：210℃)20 g、聚丙二醇(三洋化成工業公司製造，商品名「SANNIX GP-3000」、平均分子量 = 3000)200 g、及作為溶劑之四氫呋喃200 g，準備原料組合物。使用超音波處理裝置(本多電子公司製造)，以100 W、振盪頻率：28 kHz對原料組合物照射5小時超音波。藉由超音波照射，使聚丙二醇(PPG)吸附於膨脹化石墨。以此方式準備聚丙二醇吸附於膨脹化石墨之組合物。

【0081】

其次，於上述超音波照射後，使上述聚丙二醇吸附於膨脹化石墨之組合物藉由溶液流延法成形，以溫度80℃加熱乾燥2小時，以110℃加熱乾燥1小時，以150℃加熱乾燥1小時。隨後，以110℃維持1小時，進而以230℃維持2小時。藉此，將上述組合物中之上述ADCA熱分解，使其發泡。

【0082】

其次，實施以450℃之溫度維持0.5小時之加熱步驟。藉此，將上述聚丙二醇之一部分熱分解，獲得樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨。於該樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨中，殘留有聚丙二醇之一部分，聚丙二醇於部分剝離型薄片化石墨之層間，吸附於構成部分剝離型石墨之石

墨烯。

【0083】

使用比表面積測定裝置(島津製作所公司製造，產品編號「ASAP-2000」，氮氣)測定所獲得之樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨之BET比表面積所得之結果為 $104 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

【0084】

又，關於所獲得之樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨之亞甲基藍吸附量，以下述程序測得之結果為 $67.0 \text{ } \mu\text{mol}/\text{g}$ 。又，將上述BET比表面積設為 x ，將亞甲基藍吸附量設為 y 時，比 y/x 為 0.447 。

【0085】

亞甲基藍吸附量之測定係以如下方式實施。首先，於定量瓶中，製備 $10.0 \text{ mg}/\text{L}$ 、 $5.0 \text{ mg}/\text{L}$ 、 $2.5 \text{ mg}/\text{L}$ 、 $1.25 \text{ mg}/\text{L}$ 之濃度之亞甲基藍(關東化學公司製造，特級試劑)之甲醇溶液，利用紫外可見分光光度計(島津製作所公司製造，產品編號「UV-1600」)測定各者之吸光度，製成校準曲線。其次，製備 $10.0 \text{ mg}/\text{L}$ 之亞甲基藍，於 100 mL 之圓底燒瓶中，添加作為測定對象之碳材料的樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨($0.005 \sim 0.05 \text{ g}$ ，根據試樣之BET值變更)、亞甲基藍溶液($10.0 \text{ mg}/\text{L}$ 、 50 mL)、及攪拌棒，於利用超音波洗淨機(AS ONE公司製造)處理15分鐘後，於冷卻浴($25 \text{ }^\circ\text{C}$)中攪拌60分鐘。進而，達到吸附平衡後，藉由離心分離將碳材料(樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨)與上清液分離，利用紫外可見分光光度計測定空白組之 $10 \text{ mg}/\text{L}$ 之亞甲基藍溶液、及上述上清液之吸光度，算出空白組與上清液之吸光度之差。

【0086】

最後，根據上述吸光度之差及上述校準曲線，算出亞甲基藍溶液之濃度之減少量，利用下述式(1)算出測定對象之碳材料表面之亞甲基藍吸附量。

【0087】

吸附量(mol/g) = { 亞甲基藍溶液之濃度之減少量(g/L) × 測定溶劑之體積(L) } / { 亞甲基藍之分子量(g/mol) × 用於測定之碳材料之質量(g) }

式(1)

【0088】

(硫-碳材料複合體之製作)

將以上述方式獲得之樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨及硫(Aldrich公司製造)以按重量比計成為1：2之方式利用研鉢進行混合後，以155℃進行8小時加熱處理，藉此獲得部分剝離型薄片化石墨-硫複合體(硫-碳材料複合體)。因此，硫-碳材料複合體中之硫之含量為66.7重量%。

【0089】

(鋰硫二次電池用正極之製作)

於上述硫-碳材料複合體中，以按重量比計成為9：1之方式混合作為黏合劑之海藻酸鈉(Kishida Chemical公司製造)，並分散於作為溶劑之水中，藉此製作漿料。測定漿料之固形物成分濃度，結果為14重量%。將以上述程序製備之漿料塗佈於作為電極板之碳紙(Toray公司製造，產品編號「TGP-H-060」)上，以60℃乾燥12小時，藉此製作鋰硫二次電池用正極。

【0090】

(鋰硫二次電池用正極中之硫擔載狀態之確認)

為了確認以上述方式製作之鋰硫二次電池用正極中之硫擔載狀態，藉由電極(正極)截面觀察實施元素分析。利用SEM-EDX裝置(Hitachi High-Tech公司製造，產品編號「S-4300SE/N」)觀察利用切片機切斷所得之電極截面，利用2種元素(碳及硫)進行映射。其結果，確認到於電極內，硫主要擔載於部分剝離型薄片化石墨之層間。

【0091】

又，利用SEM(掃描式電子顯微鏡，Hitachi High-Tech公司製造，產品編號「S-4300SE/N」，倍率30000倍)觀察利用切片機切斷所得之電極截面，結果，確認到樹脂存在於部分剝離型薄片化石墨之層間或端部。

【0092】

(實施例2)

針對使作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(KUREHA公司製造)溶解於N-甲基吡咯啉酮而成之溶液，以與黏合劑之重量比(固形物成分)成為9：1之方式添加以與實施例1相同之方式製作之硫-碳材料複合體，並攪拌15分鐘，進行3分鐘消泡而製作漿料。測定漿料之固形物成分濃度，結果為41重量%。

【0093】

將以上述程序製備之漿料塗佈於作為電極板之鋁箔上，以60℃乾燥12小時，藉此製作鋰硫二次電池用正極。

【0094】

(實施例3)

利用硫代硫酸鈉法之硫-碳材料複合體之製備

使與實施例1同樣地所獲得之樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨0.13 g分散於四氫呋喃水溶液(體積比1:1)29.6 g中，進行3小時超音波處理。於該分散液中添加硫代硫酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)2.04 g及鹽酸0.253 ml，以70°C攪拌5分鐘後，進行5個循環之利用水之洗淨及離心分離，進而於室溫下進行真空乾燥而獲得硫-碳材料複合體。

【0095】

使用以此方式獲得之硫-碳材料複合體，除此以外，以與實施例1相同之方式製作鋰硫二次電池用正極。

【0096】

再者，藉由與實施例1相同之方法確認到：於所獲得之電極(正極)內，硫主要擔載於部分剝離型薄片化石墨之層間，且樹脂存在於部分剝離型薄片化石墨之層間或端部。

【0097】

(實施例4)

置換殘留樹脂所得之部分剝離型薄片化石墨之製備

使以與實施例1相同之方式獲得之樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨0.3 g分散於四氫呋喃(THF)15 g。於所獲得之分散液中，添加另外使作為微粒子之碳黑(LION公司製造，商品名「科琴黑EC600JD」)0.15 g分散於THF而成之分散液，將部分剝離型薄片化石墨(樹脂比率65重量%)與活性碳以按重量比計2:1之比率進行混合。針對所獲得之混合液，藉由過濾除掉溶劑後，進行真空乾燥。繼而，將所獲得之粉體以400°C加熱3小時，藉此僅將樹脂選擇性地除掉，獲得複合體。因此，於所獲得之複合體中，樹脂被去除，作為碳材料之部分剝離型薄片化石墨與作為微粒子之活

性碳之重量比為1：1。

【0098】

使用以此方式獲得之置換型之部分剝離型薄片化石墨代替實施例1之樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨，除此以外，以與實施例1相同之方式製作硫-碳材料複合體及鋰硫二次電池用正極。

【0099】

再者，於所獲得之電極(正極)內，藉由與實施例1相同之方法，確認到硫主要擔載於部分剝離型薄片化石墨之層間。又，利用SEM(掃描式電子顯微鏡，Hitachi High-Tech公司製造，產品編號「S-4300SE/N」，倍率30000倍)觀察利用切片機切斷所得之電極截面，結果，確認到作為微粒子之碳黑存在於部分剝離型薄片化石墨之層間或端部。

【0100】

(比較例1)

使用科琴黑(LION公司製造，商品名「EC300J」)代替樹脂殘留型之部分剝離型薄片化石墨，將科琴黑與硫(Aldrich公司製造)以按重量比計成為1：2之方式利用研鉢進行混合後，以155℃加熱處理8小時，藉此製作複合體。

【0101】

於所獲得之複合體中，以按重量比計成為9：1之方式混合作為黏合劑之PVA(polyvinyl alcohol，聚乙烯醇)(Kuraray公司製造，71%皂化品)，並分散於作為溶劑之N-甲基吡咯啉酮，藉此製作漿料。測定漿料之固形物成分濃度，結果為18重量%。

【0102】

將上述漿料塗佈於碳紙(Toray公司製造，產品編號「TGP-H-060」)上，以60°C乾燥12小時，藉此製作鋰硫二次電池用正極。

【0103】

(比較例2)

使用乙炔黑(Denka公司製造)代替科琴黑，除此以外，以與比較例1相同之程序製作漿料。使用所獲得之漿料，以與比較例1相同之程序製作鋰硫二次電池用正極。

【0104】

(評價方法)

於實施例及比較例中，BET比表面積及硫擔載量係以如下方式測定。

【0105】

BET比表面積：

BET比表面積係利用比表面積測定裝置(島津製作所公司製造，產品編號「ASAP-2000」)且使用氮氣而測定。

【0106】

硫擔載量：

硫擔載量係藉由自電極重量減去集電體之重量並乘以硫之饋入比而算出。

【0107】

(鋰硫二次電池之製作)

使用實施例1、2及比較例1、2中製作之鋰硫二次電池用正極製作鋰硫二次電池。再者，圖1係用以對鋰硫二次電池之製作方法進行說明之模

式圖。

【0108】

具體而言，將實施例1、2及比較例1、2中製作之鋰硫二次電池用正極沖裁為10 mm徑而製成正極2。於2032型硬幣電池容器1中依序積層正極2、隔片3(Celgard公司製造，厚度200 μm)、鋰金屬負極4(厚度100 μm)、負極蓋5，於正極2與隔片3之間隙及隔片3與鋰金屬負極4之間隙填充電解液160 μL，進行密封而製作硬幣電池型鋰硫二次電池。所使用之電解液係1 mol/L之三氟甲磺醯基醯亞胺鋰(LiTFSA)與0.1 mol/L之LiNO₃(DOL/DME 1:1 wt%混合液)。

【0109】

(充放電試驗)

使用以上述方式製作之硬幣電池型鋰硫二次電池實施充放電試驗。充放電係於電壓1.7 V至3.3 V之範圍內，以充放電速率1/12C實施。於以此方式實施之充放電試驗中，將下述式(2)所示之50個循環之充放電後之電容維持率表示於下述表1。

【0110】

電容維持率(%) = ((50個循環之充放電後之電容)/(初始電容))×100
式(2)

【0111】

如下述表1所示，於實施例1、2中，可確認與比較例1、2相比，電池電容之循環劣化得到抑制，能夠以較高之等級維持電容。

【0112】

再者，確認到於實施例3、4中，亦可得到與實施例1同等之電容維持

率，但未記載於下述表1。

【0113】

[表1]

	碳材料之種類	BET比表面積 (m ² /g)	硫擔載量 (mg/c m ²)	電容維持率
實施例 1	樹脂殘留型之部分剝離型薄片 化石墨	104	3.82	81.8%
實施例 2	樹脂殘留型之部分剝離型薄片 化石墨	110	2.22	84.8%
比較例 1	科琴黑	800	1.91	60.9%
比較例 2	乙炔黑	100	2.68	62.0%

【符號說明】

【0114】

- 1 2032型硬幣電池容器(正極罐)
- 2 正極
- 3 隔片
- 4 鋰金屬負極
- 5 負極蓋



201904113

【發明摘要】

【中文發明名稱】

硫-碳材料複合體、鋰硫二次電池用正極材料及鋰硫二次電池

【中文】

本發明提供一種於用於二次電池之電極時不易使二次電池之充放電時之循環特性劣化的硫-碳材料複合體。

本發明之硫-碳材料複合體包含：第1碳材料，其具有石墨烯積層結構；間隔件，其於第1碳材料之石墨烯層間或端部至少配置一部分；及硫或包含硫之化合物，其於第1碳材料之石墨烯層間或端部至少配置一部分。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種硫-碳材料複合體，其包含：

第1碳材料，其具有石墨烯積層結構；

間隔件，其於上述第1碳材料之石墨烯層間或端部至少配置一部分；

及

硫或包含硫之化合物，其於上述第1碳材料之石墨烯層間或端部至少配置一部分。

【第2項】

如請求項1之硫-碳材料複合體，其中上述硫-碳材料複合體中之上述硫或包含上述硫之化合物之含量為20重量%以上且90重量%以下。

【第3項】

如請求項1或2之硫-碳材料複合體，其中上述第1碳材料為薄片化石墨。

【第4項】

如請求項1至3中任一項之硫-碳材料複合體，其中上述第1碳材料為具有石墨結構且石墨部分地剝離之部分剝離型薄片化石墨。

【第5項】

如請求項1至4中任一項之硫-碳材料複合體，其中上述第1碳材料之C/O比為2以上且20以下。

【第6項】

如請求項1至5中任一項之硫-碳材料複合體，其中上述間隔件包含樹脂。

【第7項】

如請求項1至5中任一項之硫-碳材料複合體，其中上述間隔件包含與上述第1碳材料不同之第2碳材料。

【第8項】

一種鋰硫二次電池用正極材料，其包含如請求項1至7中任一項之硫-碳材料複合體。

【第9項】

一種鋰硫二次電池，其包括包含如請求項8之鋰硫二次電池用正極材料之正極。

