

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号  
特許第7043077号  
(P7043077)

(45)発行日 令和4年3月29日(2022.3.29)

(24)登録日 令和4年3月18日(2022.3.18)

|                          |                |   |
|--------------------------|----------------|---|
| (51)Int.Cl.              | F I            |   |
| H O 1 M 4/136 (2010.01)  | H O 1 M 4/136  |   |
| H O 1 M 4/38 (2006.01)   | H O 1 M 4/38   | Z |
| H O 1 M 4/62 (2006.01)   | H O 1 M 4/62   | Z |
| H O 1 M 4/66 (2006.01)   | H O 1 M 4/66   | A |
| H O 1 M 10/052 (2010.01) | H O 1 M 10/052 |   |
| 請求項の数 15 (全 47 頁) 最終頁に続く |                |   |

|                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| (21)出願番号 特願2018-537802(P2018-537802)  | (73)特許権者 517235188<br>コーネル ユニバーシティ<br>アメリカ合衆国、ニューヨーク州 148<br>50、イサカ、スイート 310、パイン<br>ツリー ロード 395、アト コーネ<br>ル ユニバーシティ、コーネル センター<br>フォー テクノロジー ライセンシング<br>("シーティーエル") |
| (86)(22)出願日 平成29年1月20日(2017.1.20)     |  |
| (65)公表番号 特表2019-510337(P2019-510337A) |  |
| (43)公表日 平成31年4月11日(2019.4.11)         |  |
| (86)国際出願番号 PCT/US2017/014324          |  |
| (87)国際公開番号 W02017/127674              |  |
| (87)国際公開日 平成29年7月27日(2017.7.27)       |  |
| 審査請求日 令和2年1月15日(2020.1.15)            |  |
| (31)優先権主張番号 62/280,911                | (74)代理人 100101340<br>弁理士 丸山 英一   |
| (32)優先日 平成28年1月20日(2016.1.20)         | (74)代理人 100205730<br>弁理士 丸山 重輝   |
| (33)優先権主張国・地域又は機関<br>米国(US)           | (74)代理人 100213551<br>弁理士 丸山 智貴   |
| 最終頁に続く                                |  |

(54)【発明の名称】 マルチドメイン硫黄電極及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

負極、セパレーター及び正極を含むリチウム電池であって、  
前記正極は、3次元多孔性炭素基材を含み、  
該3次元多孔性炭素基材は、カーボンナノチューブ(CNT)ペーパー、カーボンファイ  
バーペーパー(CFP)、ガス拡散層(GDL)膜、カーボンファイバーマット、メソ細  
孔性炭素、又はそれらの組み合わせで構成され、内部に、第1のドメインとして複数のマ  
クロ構造ボイド及び／又はメソ構造ボイドを含み、  
前記第1のドメイン上に、複数のメソ構造ボイド及び／又はミクロ構造ボイドからなる第  
2のドメインが形成され、  
前記第1のドメイン内の少なくとも一部に硫黄が充填され、  
前記第2のドメインの少なくとも一部に導電性添加剤が存在し、  
前記第1のドメインの空隙率と、前記第2のドメインの空隙率との比が、少なくとも「1  
. 5 : 1」であり、  
前記セパレーターは前記負極と前記正極との間に配置され、  
前記第2のドメインの表面は、前記導電性添加剤が堆積又はコートされており、前記セパ  
レーターに対向しているか又は近接している、リチウム電池。

【請求項2】

前記負極はリチオ化シリコン粒子を含む、請求項1記載のリチウム電池。

【請求項3】

前記3次元多孔性炭素基材の第2のドメインは、多孔性基材材料、及び該多孔性基材材料の多孔性ボイドの中に堆積された前記導電性添加剤を含み、前記導電性添加剤が、前記3次元多孔性炭素基材の第2のドメインの前記多孔性基材材料の有効空隙率を減少させ且つ／又は有効密度を増加させている、請求項1記載のリチウム電池。

【請求項4】

前記導電性添加剤は、グラフェン、酸化グラフェン、還元された酸化グラフェン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラフェンナノリボン、又はそれらの組み合わせを含む、請求項1記載のリチウム電池。

【請求項5】

負極集電体を更に含む、請求項1記載のリチウム電池。

10

【請求項6】

前記正極は、約  $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$  以上の、前記正極中に充填された硫黄を含む、請求項1記載のリチウム電池。

【請求項7】

前記正極の比容量は、約  $0.25 \text{ C}$  以上の充電及び／又は放電レートにおいて、少なくとも  $500 \text{ mAh} / \text{g}$  である、請求項1記載のリチウム電池。

【請求項8】

前記リチウム電池は、 $100 \text{ psi}$  未満の圧力によって、少なくとも  $5^\circ$  変形可能である、請求項1記載のリチウム電池。

【請求項9】

20

前記3次元多孔性炭素基材は、メソ細孔性炭素を含む、請求項1記載のリチウム電池。

【請求項10】

前記メソ細孔性炭素は、メソ細孔性カーボンナノファイバーマットを含む、請求項9記載のリチウム電池。

【請求項11】

前記導電性添加剤は、グラフェン、酸化グラフェン、還元された酸化グラフェン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラフェンナノリボン、又はそれらの組み合わせを含む、請求項10記載のリチウム電池。

【請求項12】

前記正極は、約  $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$  以上の、前記正極に充填された硫黄を含む、請求項11記載のリチウム電池。

30

【請求項13】

前記導電性添加剤は、グラフェン、酸化グラフェン、還元された酸化グラフェン、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラフェンナノリボン、又はそれらの組み合わせを含む、請求項9記載のリチウム電池。

【請求項14】

前記正極は、約  $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$  以上の、前記正極に充填された硫黄を含む、請求項13記載のリチウム電池。

【請求項15】

前記正極の比容量は、約  $0.25 \text{ C}$  以上の充電及び／又は放電レートにおいて、少なくとも  $500 \text{ mAh} / \text{g}$  である、請求項14記載のリチウム電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

相互参照

本出願は、2016年1月20日に出願された米国特許仮出願第62/280,911号明細書の利益を主張し、その全体が、参照によって本明細書に組み込まれる。

【0002】

本分野は、正極、特に硫黄電極を含むリチウム電池及びその製造方法に関する。

【背景技術】

50

## 【0003】

電池は、1つ又は複数の電気化学セルを備え、かかるセルは、一般に、カソード、アノード及び電解質を含む。リチウム二次電池は、高エネルギー密度の電池であり、家庭用電化製品及び電気自動車に広く使用されている。リチウム二次電池において、リチウムイオンは、一般に、放電時に負極から正極に移動し、充電時に逆に移動する。充電式電池産業は、近年急速な成長を遂げている。そのアプリケーションは多岐にわたり、断続的な再生可能エネルギー源のグリッドストレージのための大規模なバッテリーバンクから、ウェアラブル電子デバイスのための小規模セルまでを含む。リチウムイオン電池は、電気自動車（electric vehicles；EV）やエネルギー貯蔵システム（energy storage system；ESS）等のような大型アプリケーションへの適用を期待されているが、その性能の改善は遅れている。

10

## 【発明の概要】

## 【0004】

EVやESSを含む様々なアプリケーションに向けてリチウムイオン電池を更に普及させるためには、エネルギー密度と電力密度、出力特性（rate capability）、サイクル能力（cycle-ability；「寿命特性」ともいう。）、及び安全性の点で性能を大幅に改善する必要がある。しかしながら、リチウムイオン電池のエネルギー密度の改善は、リチウム金属酸化物（例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ）に基づくカソード材料の容量（ $< 240 \text{ mAh g}^{-1}$ ）が限られることによって、妨げられている。従来のリチウムインターカレーション金属酸化物カソード材料の限られた容量を克服するために、硫黄埋め込み（sulfur embedment）に基づく新しいカソード材料が用いられる。硫黄カソードは、 $1,675 \text{ mAh/g}$ という驚異的な理論容量を有する。また、硫黄が安価で豊富な材料であることも、カソード材料としての魅力を高める。本明細書において提供される特定の実施形態では、良好なサイクル特性（cycling capabilities）を有する高容量リチウム二次電池が提供される。

20

## 【0005】

他の電池設計は、例えば2つの金属箔集電体及び脆い電極被覆材の使用に起因して、電池セルの変形に対処できない。いくつかの例では、金属箔集電体が曲がって、電極材料がその領域で割れて、セル内に大きなデッドゾーンが生じる。本明細書におけるいくつかの例では、金属箔集電体の一方または両方を排除（省略）して、電池の変形に耐える能力が大幅に改善された高容量リチウム二次電池が提供される。本明細書におけるいくつかの例では、フレキシブル炭素基材を含む電池が提供され、これにより、例えば、電池を薄く柔軟な（可撓性のある）構造に構成することができる。従って、いくつかの実施形態において、本明細書で提供される電池は、衣類及びウェアラブルデバイスに組み込むことができる。本明細書のいくつかの例では、従来の範囲を遥かに超えて屈曲変形が可能な新しい種類のフレキシブル電池を含む電池、その電極、その製造方法、その前駆体、その部品等が提供される。高エネルギー電池化学と組み合わせることによって、これらの電池は既存の電池技術に比べて著しい改良を達成する。可撓性が格別要求されない他の実施形態においては、金属集電体（例えば、金属箔集電体）を利用できる。

30

## 【0006】

本明細書の特定の実施形態では、負極、セパレーター及び正極を含むリチウム電池（例えば、リチウム硫黄電池）が提供される。特定の実施形態において、正極は、3次元多孔性基材（three dimensional porous substrate；「3次元多孔質基材」あるいは「3次元細孔性基材」ともいう。）（例えば、炭素基材、アルミニウム基材等のような導電性基材）を含む。特定の例において、基材は、単独で機能するか、又は、電極のための集電体としての他の材料と組み合わせて機能する。他の実施形態において、追加の導電性（例えば、金属）基材が提供される（例えば、炭素基材が追加の導電性基材上に堆積され、配置され、又は載置されるか、あるいは、炭素基材が追加の導電性基材に接触する）。いくつかの実施形態において、3次元多孔性炭素基材は、その中に複数のマクロ構造ボイド（「ボイド」は、例えば、「空隙」、「孔」ともいう。）を含む。特定の実施形態において、正極は

40

50

、硫黄（例えば、元素状硫黄（elemental sulfur）、硫化物（sulfide）、ポリスルフィド（polysulfide）、又は、電極活性硫黄含有化合物等のような硫黄化合物（sulfur compound）等の形態であり、本明細書において活性硫黄材料とも称される）を更に含む。特定の実施形態において、3次元多孔性基材の孔（pores；「細孔」ともいう。）（例えば、マクロ構造ポイド）には硫黄が充填（infused；「注入」ともいう。）される。幾つかの実施形態において、正極は添加剤を更に含む。特定の例において、添加剤は、（例えばナノ構造の）炭素材料等のような炭素質添加剤（carbonaceous additive）又は導電性添加剤（conductive additive）である（例えば、カーボンブラック、グラフェン（例えば、後に説明するグラフェン又はグラフェン類似体）、カーボンナノチューブ、それらの類似体等）。特定の例において、ナノ構造炭素材料は、少なくとも1つの寸法（at least one dimension）又は平均寸法（average dimension）が、約1ミクロン以下（例えば、約1 nm～約500 nm、約5 nm～約250 nmなど）である。例えば、特定の実施形態において、本明細書で提供されるナノ構造グラフェン又はグラフェン類似体は、ナノスケール（例えば、1ミクロン未満）の厚さを有し、一方で、約1ミクロン～約500ミクロンのようなマクロスケールの横方向（lateral；厚さ方向と直交する面方向）の寸法（例えば、長さ及び／又は幅）を有する。幾つかの実施形態において、3次元多孔性炭素基材の孔（例えば、マクロ細孔性ポイド）は、（例えば、基材の表面であって、セパレーターに近接する表面等における孔又はポイドの開口部において、）該孔の内部に堆積された炭素質添加剤又は導電性添加剤を含む。特定の実施形態において、添加剤は、（a）多孔性基材内に充填された硫黄の保持を促進する機能；及び／又は（b）基材又は電極の導電率及び／又は電子移動度を改善（向上）する機能を発揮し得る。一般的な構成では、セパレーターは、負極と正極との間に配置される。

#### 【0007】

本明細書の特定の実施形態において、負極、セパレーター及び正極を含むリチウム電池（例えば、リチウム硫黄電池）が提供され、正極は3次元多孔性炭素基材を含み、3次元多孔性炭素基材はメソ細孔性炭素（例えば、パウダー、ペーパー、ファイバー）及び基材表面を含む。特定の実施形態において、本明細書で提供されるような硫黄化合物が、多孔性炭素の少なくとも一部に充填される。更なる特定の実施形態において、炭素質添加剤（例えば、グラフェン酸化物又は還元されたグラフェン酸化物）が、多孔性炭素基材の表面上に堆積又はコートされる。幾つかの例において、堆積又はコートされた炭素質添加剤は、基材の表面上にフィルムを形成する。追加的に又は代替の実施形態として、炭素質添加剤は、基材における多孔性構造が見られる表面に（例えば、良好な均一性を伴って）堆積され、これにより、例えば、硫黄で充填されたマルチドメイン（multi-domained；「複数の領域を有する」ともいう。）基材構造が形成される（例えば、マルチドメイン基材構造は、裸の基材（naked substrate）を含む第1のドメイン（domain；「領域」ともいう。）と、炭素質添加剤と組み合わされた基材を含む第2のドメインとを含む。）。特定の実施形態において、電池のセパレーターは、負極と正極との間に配置され、例えば、ここで、添加剤の堆積又はコーティングが施された基板の表面は、セパレーターに対向するように又はセパレーターに近接するように配置される。

#### 【0008】

特定の実施形態において、3次元多孔性基材は、第1のドメイン又は層、及び、第2のドメイン又は層を含む。幾つかの実施形態において、第2のドメイン又は層は、第1のドメイン又は層よりも、孔が少ない（less porous）。特定の実施形態において、第1のドメイン又は層は、その内部に、複数のマクロ構造ポイドを含む。追加的に又は代替の実施形態として、第2のドメイン又は層は、第1のドメイン又は層よりも、孔が少ない、及び又は、より小さい孔（例えば、平均で）を含む。特定の実施形態において、第2のドメイン又は層は、その内部に、複数のメソ及び／又はミクロ構造ポイドを含む。特定の実施形態において、3次元多孔性基材は、非対称多孔性基材（asymmetric porous substrate）であり、前記非対称多孔性基材は、粗な多孔性層（例えば、より低密度であり、より大きい及び／又はより多くの孔を含む）、及び、緻密な多孔性層（例えば、より高密度であ

り、より少ない及び／又はより小さい孔を含む)を含む。幾つかの実施形態において、3次元多孔性基材は、マクロ細孔性基材であり、前記マクロ細孔性基材は、マクロ細孔性 (macroporous ; 「マクロ多孔性」ともいう。) ドメインと、メソ細孔性 (mesoporous ; 「メソ多孔性」ともいう。) 及び／又はミクロ細孔性 (microporous ; 「ミクロ多孔性」ともいう。) ドメインとを含み、メソ細孔性及び／又はミクロ細孔性ドメインは、マクロ細孔性基材を含み、該マクロ細孔性基材の複数の孔は、少なくとも部分的に (例えば、ナノ構造の) 添加剤 (例えば、本明細書に記載の炭素質添加剤又は導電性添加剤) で満たされている。

#### 【0009】

追加的に又は代替の実施形態として、本明細書において提供される電極は、3次元多孔性炭素基材を含み、該3次元多孔性炭素基材の表面に (例えば、堆積された) 添加剤を有する (例えば、添加剤は、本明細書に記載のエレクトロスプレー技術等によって表面にコートされる。)。特定の実施形態において、第1の3次元多孔性炭素基材及び添加剤が集合的に結合 (collectively combine) して、第1のドメイン及び第2のドメインを含む第2の3次元多孔性炭素基材を形成する。特定の実施形態において、第2のドメインは、基材のマクロ構造ボイドの内部に堆積された添加剤 (例えば、炭素質添加剤又は導電性添加剤) を含む。更なる特定の例において、第1の基材及び添加剤 (例えば、ナノ構造、導電性、及び／又は、炭素質添加剤) が、複数のメソ及び／又はミクロ構造ボイドを、集合的に形成 (例えば、第2の基材の第2のドメインを集合的に形成) し、一方で、第1のドメイン (例えば、添加剤を欠いている) は、 (例えば、硫黄が充填された) 複数のマクロ細孔性ボイドを含む。

#### 【0010】

本明細書の特定の実施形態において、 (例えば、3次元の) メソ細孔性炭素基材 (例えば、メソ細孔性カーボンパウダー、メソ細孔性カーボンナノパウダー (例えば、平均寸法が2ミクロン未満であるパウダー微粒子を含む)、メソ細孔性カーボンファイバー、メソ細孔性カーボンナノファイバー、メソ細孔性カーボンペーパー等) が提供される。特定の実施形態において、メソ細孔性基材は、基材材料中 (within the substrate material) のメソ細孔性ボイド (例えば、2 nm ~ 50 nm の寸法を有する孔) と、基材構造間 (between substrate structures ; 「基材構造物間」ともいう。) (例えば、パウダー微粒子構造間あるいはファイバー構造間) のマクロ細孔性ボイド (例えば、50 nm を超える寸法を有する) と、を含む。更なる実施形態において、メソ細孔性基材は、基材材料中に、ミクロ細孔性ボイド (例えば、2 nm 未満の寸法を有する孔) を含む。特定の実施形態において、メソ細孔性炭素基材は、添加剤 (例えば、グラフェン又はその類似体等のような炭素質添加剤) が付与された表面を含み、添加剤は表面上にコートされ、表面に注入 (充填) される。特定の実施形態では、基材の表面において、添加剤は、基材の表面上のボイド又は孔の幾つか又は全ての内部の少なくとも一部を、満たすか、コートするか又はそこへ取り込まれる (例えば、基材の表面多孔性 (surface porosity ; 「表面空隙率」ともいう。) を低下させるように。) (例えば、基材の第2の (孔がより少ない) ドメインを形成するように。)。幾つかの実施形態において、添加剤でコート及び／又は表面充填されたメソ細孔性炭素基材を含む電極が提供され、該基材中 (例えば、該基材のマクロ、メソ及び／又はミクロ孔中) には活性硫黄化合物が充填されている。

#### 【0011】

電極 (例えば、カソード) の特定の実施形態において、正極からの硫黄の損失を低減又は排除するために、第2の (又は孔がより少ない) ドメインは、セパレーターと第1の (又は孔がより多い) ドメインとの間に配置される (例えば、孔がより少ないドメインをセパレーターに向けて配置することによって。)。幾つかの実施形態において、第1のドメインは、該第1のドメインの孔の少なくとも一部の内部に堆積された炭素質添加剤又は導電性添加剤を含む。特定の例において、マクロ細孔性ドメインの内部のかかる添加材は、マクロ細孔性ドメインの導電率 (及び／又は電子移動度) を向上する。幾つかの実施形態において、マクロ細孔性ドメインの硫黄充填能力を過剰に低下させないように、添加剤は、

マクロ細孔性ドメインの多孔性 (porosity; 「空隙率」ともいう。) を過剰に減じることなく導電率の向上に十分な量で、マクロ細孔性ドメインに含有される。従って、幾つかの実施形態において、第1のドメインの幾つかの又は全てのマクロ細孔性ポイドは、基材のマクロ細孔性ポイドよりも小さく、且つ／又は、第1のドメインの密度は、添加剤が存在しない基材の密度よりも大きい。

#### 【0012】

幾つかの実施形態において、第2の層又はドメインは、第1の層又はドメインとセパレーターとの間に配置される。特定の実施形態において、基材、及び／又は第1の層又はドメインは、約10%以上（例えば、約20%以上、約30%以上、約50%以上、約70%以上等）のポイド空隙率 (void fraction porosity) を有する。通常、本明細書で論じられるようなポイド空隙率は、流体の流れが生じる可能性がある総容積の割合を指す（例えば、アクセス可能な空洞ではない閉じられた孔 (closed pores) を除く）。幾つかの例において、そのような空隙率は、多孔性材料のバルク体積を（例えば、材料の流体変位によって）測定し、次いで、孔を除く骨格材料の体積を測定するなどの直接的方法などのような任意の適切な方法によって任意に決定される（孔容積＝全容積－材料容積であり、ポイド空隙率は、 $\{\text{孔容積} / \text{全容積}\} \times 100\%$ である。）。特定の実施形態において、マクロ構造ポイド（例えば、少なくとも1つの寸法が約50 nm以上、例えば約50 nm～約500 ミクロンであるポイド）が、第1の層又はドメイン、及び／又は基材のポイド空隙率の約20%以上（例えば、約30%以上、約40%以上、約50%以上、約60%以上、約70%以上等）を構成する。

#### 【0013】

追加的に又は代替の実施形態として、第2の層又はドメインは、約10%以上（例えば、約20%以上、約30%以上、約40%以上、約50%以上等）のポイド空隙率を有する。幾つかの実施形態において、ミクロ構造ポイド（例えば、少なくとも1つの寸法が10 nm以下、5 nm以下、2 nm以下である）が、第2の層又はドメインのポイド空隙率の約20%以上（例えば、約30%以上、約40%以上、約50%以上、約60%以上、約70%以上等）を構成する。特定の実施形態において、第2の層又はドメインは、第1の層又はドメインの空隙率の90%以下、80%以下、60%以下、50%以下、40%以下、20%以下等のような空隙率を有する。

#### 【0014】

様々な実施形態において、任意の適切な機材が任意に利用される。一般的な実施形態において、基材は、本明細書に記載されるような多孔性基材である。特定の実施形態において、基材は、カーボンナノチューブ (CNT) ペーパー、カーボンファイバーペーパー (CFP)、ガス拡散層 (gas diffusion layer; GDL)、カーボンファイバーマット（熱処理が施されていても、施されていなくてもよい）、又はそれらの組み合わせを含む。

#### 【0015】

特定の実施形態において、第1の層又はドメインは、約1 g/cm<sup>3</sup>以下、例えば、約0.05 g/cm<sup>3</sup>～約1 g/cm<sup>3</sup>の密度を有するような、粗な多孔性である。追加的に又は代替の実施形態として、第2の層又はドメインは、例えば、第1の層又はドメインに比べて、緻密な多孔性であり、例えば、第2の層又はドメインの密度は、第1の層又はドメインの密度よりも大きい。特定の実施形態において、第2の層又はドメインは、第1の層又はドメインよりも高密度（例えば、少なくとも110%以上の密度、少なくとも150%以上の密度、少なくとも200%以上の密度、少なくとも300%以上の密度等）であり、ここで、第2の層又はドメインは、例えば、高密度基材自体であるか、あるいは、より低密度な基材の層又はドメインに添加剤を堆積させて密度を増加させたものであり、後者の場合、（例えば、ナノ構造の）添加剤が、層又はドメインの多孔性構造の少なくとも一部の表面の内部及び／又は上に付与される。特定の実施形態において、第2の層又はドメインは、約0.2 g/cm<sup>3</sup>以上、例えば約2 g/cm<sup>3</sup>の密度を有する。一般的に、第1の層又はドメインの密度は、その内部への硫黄の充填を促進する（容易にする）のに十分なものであり、第2の層又はドメインは、硫黄（又は電解質可溶性ポリスルフィド

10

20

30

40

50

）の漏出又は排出を防止又は遅延させるのに十分なものである（例えば、一方で、リチウムイオンの移動を防止又は遅延させるほどの高密度でも非多孔性でもない。）。

#### 【0016】

幾つかの実施形態に係るリチウム電池において、第2の3次元多孔性炭素基材は、ナノ構造（例えば、導電性）添加剤のような添加剤を含む。特定の実施形態において、添加剤は、本明細書に記載されるような（例えば、ナノ構造の）炭素であり、例えば、グラフェン、カーボンブラック、カーボンナノチューブ等である。特定の実施形態において、添加剤は、基材の表面上にウェブを形成するように、基材の表面の孔を少なくとも部分的に満たす。特定の例において、そのような構成は、高密度（緻密）及び／又は低い多孔性（例えば、マイクロ多孔性）の層又はドメインを形成する。特定の実施形態において、3次元多孔性炭素基材の1つのドメイン、又は複数のドメイン（例えば、第1のドメイン及び第2のドメイン）は、多孔性基材材料と、該多孔性基材材料に（例えば、その多孔性ボイドの内部に）堆積された添加剤とを含む。特定の実施形態において、添加剤の堆積は、3次元多孔性炭素基材ドメインの多孔性基材材料の有効空隙率（effective porosity; 「実効空隙率」ともいう。）を低下させ、且つ／又は、有効密度（effective density; 「実効密度」ともいう。）を増加させる。導電性添加剤が利用されるような幾つかの実施形態において、添加剤の堆積は基材及び／又は電極の導電性を高め、基材及び／又は電極の電子移動度を増加させ、且つ／又は、電極のサイクル特性を改善する。幾つかの例において、本明細書で提供される電池は、金属（例えば、アルミニウム又は銅）箔等のような負極集電体、正極の導電性（例えば、導電性基材及び導電性添加剤が利用される）、添加（an addition）、正極集電体（例えば、本明細書に記載される基材や添加剤ではない、例えば金属箔のような金属集電体等）を必要としない（例えば、炭素基材及び／又は導電性添加剤が、集電体として機能するため）。

#### 【0017】

特定の実施形態において、本明細書で提供される基板又はその層の高多孔性ドメイン（highly porous domains）は、その内部への硫黄の高充填に寄与し、本明細書で提供される基板又はその層のより高密度なドメイン（more dense domains）は、前記高多孔性ドメインに高充填された硫黄（及びサイクル中における電解質可溶性ポリスルフィド）の保持に寄与する。幾つかの実施形態において、高容量（例えば、高容量且つ高硫黄充填）の薄い電極（thin electrodes）が提供される。特定の実施形態において、約5 mm以下、例えば、約3 mm以下、約2 mm以下、約0.02 mm～約1 mm、又は、約0.1 mm～約1 mmの厚さを有する正極が提供される。特定の実施形態において、電極の単位面積当たりの良好な容量を保持しながら電極の厚さを制御する能力によって、調整可能な特性を有する電極の製造効率が向上する。幾つかの例において、ウェアラブル電子機器での使用を可能にする良好な可撓性を有する電極及び／又は電池が提供される。幾つかの実施形態において、電池（例えば、リチウム硫黄電池）は、フレキシブル（例えば、ここで、フレキシブル電池は200 psi未満（例えば150 psi未満、100 psi未満等）の圧力によって、例えば、少なくとも5°、少なくとも10°、少なくとも15°、少なくとも30°、少なくとも45°、少なくとも90°等まで変形可能（例えば、屈曲可能））である。

#### 【0018】

特定の実施形態において、正極は、薄い基材材料を用いる場合においても、単位面積あたりの硫黄充填が良好である。幾つかの実施形態において、正極は、約3 mg<sub>硫黄</sub>/cm<sup>2</sup>電極以上の硫黄を含む。より好ましい特定の実施形態において、正極は、約5 mg/cm<sup>2</sup>以上（例えば、約6 mg/cm<sup>2</sup>以上、約7 mg/cm<sup>2</sup>以上、約8 mg/cm<sup>2</sup>以上、約10 mg/cm<sup>2</sup>以上等）の硫黄（例えば、該正極に充填された硫黄）を含む。特定の実施形態において、正極は、高硫黄充填であるにもかかわらず、良好な比容量（specific capacities）及び良好な容量保持（capacity retention）を示す。幾つかの実施形態において、正極の比容量は、例えば充電及び／又は放電レート（charge and/or discharge rate）が約0.25 C以上（例えば、充電及び／又は放電レートが1 C以上、2 C以上

10

20

30

40

50

又は3C以上；ここで、Cは、1時間でセルを完全に充電又は放電するために必要なレートである。)の条件下で、少なくとも200mAh/g(例えば、少なくとも500mAh/g、少なくとも700mAh/g、少なくとも1,000mAh/g、少なくとも1,250mAh/g等)である。特定の実施形態において、容量保持は、サイクル後、例えば50サイクル後、100サイクル後、200サイクル後、300サイクル後等において、少なくとも60%、少なくとも80%、少なくとも85%、少なくとも90%である。

#### 【0019】

本明細書では、本明細書に記載された正極の前駆体として使用可能な材料も提供される。幾つかの実施形態において、このような材料(又は物の構成(composition of matter))は、(i)3次元多孔性基材(例えば、多孔性炭素基材のような導電性多孔性基材)；(ii)硫黄；及び(iii)導電性の(例えばナノ構造の)添加剤(例えば、ナノ構造炭素)を含む。特定の実施形態において、多孔性基材は、内部に複数のマクロ構造ボイドを含むマクロ細孔性基材である。特定の実施形態において、硫黄及び添加剤は、例えば同時に又は順次に、基材の表面に堆積される。幾つかの実施形態において、硫黄及び添加剤は、本明細書に記載されるエレクトロスプレー技術等のような任意の適した方法によって、基材の表面に堆積される。特定の実施形態において、材料は、(例えば、基材の表面上において、)本明細書に記載されるような二硫化炭素、アルコール、及び/又は、他の溶媒等のような溶媒を更に含む。幾つかの例において、硫黄は溶媒中に溶解され、且つ/又は、添加剤は溶媒中に懸濁(suspended；「分散」ともいう。)される。特定の例において、溶媒の使用は、ミクロ細孔性基材(例えば、多孔性基材と添加剤との組み合わせによって形成されたもの)等のような微細な孔構造が存在する場合においても、多孔性基材中への硫黄の充填を促進し、例えば微細な孔構造を介する基材の充填を生じる。特定の実施形態において、基材は、マクロ細孔性ドメイン又は層であるか、あるいはマクロ細孔性ドメイン又は層を含む。特定の実施形態において、基材は、第1の層及び第2の層を含む非対称多孔性構造(asymmetric porous substrate)であり、第1の層は、第2の層よりも、多孔性が高いか、及び/又は、密度が低い。特定の実施形態において、第1の層又はドメインは、内部に複数のマクロ構造ボイドを含み、第2の層又はドメインは、内部に複数のミクロ構造ボイドを含む。

#### 【0020】

本明細書の特定の実施形態において、電極(例えば、リチウム硫黄電池カソード)を製造する方法が提供される。特定の実施形態において、電極は、(a)多孔性炭素基材、及び(b)硫黄を含む。更なる特定の実施形態において、電極は、本明細書に記載するように、例えば導電性及び/又はナノ構造添加剤(例えば炭素)を更に含む。幾つかの実施形態において、この方法は、流体原料から、静電的に帯電されたプルーム(electrostatically charged plume)を生成することを含む。特定の実施形態において、プルームは、複数の液滴(例えば、平均寸法が1ミクロン以下、例えば約1nm~約1ミクロンであるようなナノスケールの液滴)及び/又は複数の粒子(例えば、硫黄、添加剤及び/又は溶媒を含む粒子)を含む。特定の実施形態において、静電的に帯電されたプルームの生成は、下記a及びbを含む。

a. 流体原料を、エレクトロスプレーノズルの第1の流路(conduit：「導管」ともいう。)の第1の入口に供給すること。ここで、第1の流路は、該流路の長さにならって、内面及び外面を有する壁によって囲まれており、第1の流路は、第1の出口を有する。また、流体原料は、(i)硫黄化合物、炭素質添加剤若しくは導電性添加剤、又はそれらの組み合わせと、(ii)液体媒質(例えば溶媒)を含む。

b. ノズル(例えば、第1の流路の壁)に電圧を印加すること。例えば、電圧は、電場を形成し、且つ/又は、(例えば、第1の出口における)流体原料に静電荷を付与する。

#### 【0021】

特定の実施形態において、流体原料は、硫黄を含む。他の特定の実施形態において、流体原料は、添加剤(例えば、炭素質添加剤又は導電性添加剤)を含む。更なる特定の実施形

10

20

30

40

50



態において、流体原料は、硫黄と、炭素質添加剤又は導電性添加剤との両方を含む。追加的に又は代替の実施形態として、この方法は、第1の流体原料から第1のプルームを生成し、第2の流体原料から第2のプルームを生成することを含む。ここで、第1の流体原料は、硫黄化合物又は炭素質添加剤又は導電性添加剤のうちの何れかを含み、第2の流体原料は、硫黄化合物又は炭素質又は導電性添加剤のうちの他の何れかを含む。更なる特定の実施形態において、第1の流体原料は、硫黄及び導電性添加剤（例えば、カーボンブラック等のような導電性炭素質添加剤）の両方を含み、第2の流体原料は、炭素質添加剤（例えば、酸化グラフェン等のような酸化されたグラフェン成分）を含む。

#### 【0022】

特定の実施形態において、この方法は、多孔性炭素基材上に1つ又は複数の堆積物を捕集 (collecting) することを更に含み、1つ又は複数の堆積物は、硫黄、及び／又は、炭素質添加剤若しくは導電性添加剤を含む。特に、第1及び第2の流体ストックがエレクトロスプレーされ、第1及び第2の堆積物が基板上に捕集される。特定の実施形態において、堆積物中には、流体原料（例えば、基材中への硫黄化合物の良好な充填を促進するような硫黄含有流体原料）に由来する溶媒の少なくとも一部も存在する。幾つかの例において、流体原料（例えば、基材表面又はその近傍における添加剤の良好な保持を促進するような添加剤含有流体原料）に由来する幾らかの又は殆どの溶媒が、エレクトロスプレープロセス中に蒸発されるが、溶媒の幾らかは堆積物に残留する。幾つかの実施形態において、基材中への硫黄の充填を促進するように、幾らかの溶媒が堆積物に残留することが好ましい。特定の実施形態において、例えば、エレクトロスプレープロセス中に大部分の溶媒が失われたとしても残留溶媒が基材の充填を促進するのに十分であるように、使用される硫黄（例えば、元素状硫黄、硫化物、及び／又は、二硫化炭素中のポリスルフィド）が高度に可溶性である溶媒が好ましい。本明細書の特定の実施形態において提供される方法は、多孔性基材中に硫黄を充填すること、又は、硫黄堆積物の硫黄を多孔性（例えば、炭素）基材中に充填させることを許容することを更に含む。

#### 【0023】

好ましい実施形態において、本明細書に記載のエレクトロスプレー法は、ガス補助 (gas assisted) 又はガス制御 (gas controlled) される。特定の実施形態において、この方法は、本明細書に記載の静電的に帯電されたプルームを生成するように、静電的に帯電された流体原料をガス流 (stream of gas) 中に噴射 (injecting: 「吐出」ともいう。) することを含む。幾つかの実施形態において、この方法は、ノズルの第2の流路の第2の入口に加圧されたガスを供給することを含む（例えば、ここで、流体原料は、第1の流路の第1の入口に供給され、第2の流路は、第1の流路の周囲に配置されている。）。このガスは、第2の流路の第2の出口に高速ガスを供給（形成）するような任意の適切な圧力で、ノズルに任意に供給される。特定の実施形態において、高速ガスは、速度が約  $0.5 \text{ m/s}$  以上、約  $1 \text{ m/s}$  以上、約  $5 \text{ m/s}$  以上、約  $50 \text{ m/s}$  以上である。任意の適切な構成において、第2の流路は、該流路の長さに沿って、内面を有する第2の壁によって囲まれ、第2の流路は第2の入口及び第2の出口を有し、第2の流路は第2の直径を有し、且つ第1の流路は、第2の流路の内側に配置され、第1の壁の外表面と、第2の壁の内表面とは、流路ギャップによって隔てられている。特定の実施形態において、第1の直径に対する流路重なり長さ (conduit overlap length) の比は、約  $1 \sim 100$ 、例えば約  $10$  である。特定の実施形態において、第1の直径は、約  $0.05 \text{ mm} \sim 5 \text{ mm}$ （例えば、ここで、 $V_{DC}$  が使用される）、又は、約  $1 \text{ mm}$  以上若しくは約  $10 \text{ mm}$  以上（例えば、ここで、 $V_{AC}$  が使用される）である。幾つかの実施形態において、第2の直径は、約  $0.1 \text{ mm} \sim 10 \text{ mm}$  である。特定の実施形態において、流路ギャップは、約  $0.5 \text{ mm}$  以上（例えば、ここで、 $V_{DC}$  が使用される）、又は、約  $1 \text{ mm}$  以上（例えば、ここで、 $V_{AC}$  が用いられる）である。幾つかの実施形態において、ノズルに印加される電圧は、約  $8 \text{ kV}_{DC} \sim 30 \text{ kV}_{DC}$  である。特定の実施形態において、ノズルに印加される電圧は、例えば、約  $10 \text{ kV}_{DC} \sim 25 \text{ kV}_{DC}$  である。他の実施形態において、ノズルに印加される電圧は、約  $10 \text{ kV}_{AC}$  以上（例えば、約  $15 \text{ kV}_{AC}$  以上、又は、約  $20 \text{ kV}_{AC} \sim$

10

20

30

40

50

25 kV<sub>AC</sub>)である。特定の実施形態において、交流電圧 (alternating voltage) (V<sub>AC</sub>) は、約50 Hz ~ 約350 Hzの周波数を有する。幾つかの実施形態において、約0.01 mL/min以上の速度、例えば、約0.03 mL以上、約0.05 mL以上、約0.1 mL以上、又は任意の適切な流速で、第1の入口に流体原料が供給される。

【0024】

特定の実施形態において、本明細書で提供される流体原料、ブルーム、堆積物、電極などは、任意の適切な量の硫黄及び添加剤を含む。幾つかの実施形態において、(例えば、電極からの硫黄損失を遅らせ、基材の導電性を改善することによって) サイクル能力を向上させるために僅かな量の添加剤が要求される一方で、良好な容量のために高硫黄充填が好ましい。特定の実施形態において、添加剤(例えば、炭素含有又はナノ含有)に対する活性硫黄材料の比(例えば、流体原料、又は前駆体、又は充填された基材、又は電極における、重量による面積充填率 (areal loading by weight) に基づく) は、約1:1 ~ 約1000:1、例えば、約2:1、約2:1 ~ 約500:1、約8:2 (4:1) ~ 約99:1等である。

【0025】

特定の実施形態において、電極を製造するための方法も提供される。この方法は、流体原料からブルーム又はエアロゾルを生成すること(例えば、流体原料をガスと同軸にエレクトロスプレー (coaxially electrospraying) することによって、ジェット及び/又はブルームを形成し、例えば、ここで、ガスは、少なくとも部分的にジェットを囲むか、又は、ブルームと同様の平均方向 (similar mean direction) に(例えばエレクトロスプレーノズルから) 放出される(例えば、30° 以内、15° 以内など)) を含み、ブルームは、複数の液滴(例えば、ナノ液滴)を含み、流体原料、ジェット及びブルームは、液体媒体、硫黄及び/又は添加剤を含み、添加剤は、(例えば、ナノ構造の)炭素含有物(carbon inclusions)を含む。特定の実施形態において、硫黄及び添加剤は、単一の流体原料、又は別個の流体原料に含まれ、これらは、個別にエアロゾル又はブルームを生成する。他の特定の実施形態において、電極を製造するための方法が提供される。この方法は、(a) 静電的に帯電された流体原料をガス流中に噴射して、ブルーム(例えば、エアロゾル)を形成し、ここで、前記ブルームは複数の粒子を含み、前記静電的に帯電された流体原料は、液体、硫黄、及び任意の添加剤を含み、前記任意の添加剤は、(例えば、ナノ構造の)炭素包含物を含み、(b) 前記複数の粒子を多孔性炭素基材上に捕集すること、を含む。特定の実施形態において、前記任意の添加剤は存在しない(省略される)。更なる又は代替の実施形態において、この方法は、第2の静電的に帯電された流体原料を第2のガス流中に噴射して、第2のブルーム(例えば、エアロゾル)を形成し、ここで、前記第2のブルームは、複数の第2の粒子(例えば、乾燥度(degrees of dryness)の異なる複数の液滴)を含み、前記第2の静電的に帯電された流体原料は、第2の液体及び添加剤を含み、前記添加剤は、(例えば、ナノ構造の)炭素包含物(例えば、グラフェン、又は酸化グラフェン(graphene oxide) (GO) 若しくは還元された酸化グラフェン(reduced graphene oxide) (rGO) などのようなグラフェン類似体)を含み、(b) 前記第2の複数の粒子を前記多孔性炭素基材上に捕集すること(例えば、第1の複数の粒子を前記多孔性炭素基材上に堆積させる前又は後で)、を更に含む。

【0026】

本明細書で開示される電池、電極、材料、組成物及び/又は方法の目的及び他の目的、特徴、並びに特性は、以下の記載、及び添付の特許請求の範囲を、添付の図面及び実施例を参照して考慮することで、更に明らかになり、これらの全てが本開示の一部を構成する。しかしながら、図面及び実施例は、例示及び説明を目的とするものであり、本発明はこれらにより限定されないことは明確に理解されるべきである。本明細書及び特許請求の範囲において使用される場合、その文脈で他に明確な指示をしない限り、複数であり得ることが明記されていない構成が複数であり得ることを排除しない。

【図面の簡単な説明】

【0027】

10

20

30

40

50

- 【図 1】 本明細書に記載の方法に従って電極を作製する方法を示す図
- 【図 2】 本明細書に記載の方法に従って電極を作製する方法を示す図
- 【図 3】 本明細書で提供される例示的なリチウム硫黄正極の容量と、標準的なリチウムイオン電池正極の容量との比較を示す図
- 【図 4】 本明細書で提供される例示的な正極についての様々なサイクルにおける充電／放電 (charge/discharge ; 「充放電」ともいう。) 曲線を示す図
- 【図 5】 本明細書で提供される例示的な正極の 50 サイクルまでの比容量 (specific capacities) のプロットを示す図
- 【図 6】 本明細書で提供される例示的な正極についての様々なサイクルにおける充電／放電曲線を示す図 10
- 【図 7】 本明細書で提供される例示的な正極の 40 サイクルまでの比容量のプロットを示す図
- 【図 8】 本明細書で提供される例示的な正極についての様々なサイクルにおける充電／放電曲線を示す図
- 【図 9】 本明細書で提供される例示的な正極の 40 サイクルまでの比容量のプロットを示す図
- 【図 10】 本明細書で提供される例示的な正極を含む Li-S コインセル (coin cell ; 「コイン電池」ともいう。) の充電／放電曲線を示す図
- 【図 11】 本明細書で提供される例示的な正極を含む Li-S コインセルの充電／放電曲線を示す図 20
- 【図 12】 本明細書で提供される例示的な正極の充電／放電サイクルを示す図
- 【図 13】 本明細書で提供される例示的な正極の容量のプロットを示す図
- 【図 14】 本明細書で提供される例示的な正極の充電／放電サイクルを示す図
- 【図 15】 本明細書で提供される例示的な正極を含むセルの容量のプロットを示す図
- 【図 16】 例示的な酸化グラフェン (GO) 構造を示す図
- 【図 17】 例示的な還元された酸化グラフェン (rGO) 構造を示す図
- 【図 18】 酸化グラフェン原料を 1 分間、ガス制御エレクトロスプレーした後に形成された堆積物 (パネル A)、及び、前記グラフェン原料を 1 分間、空気なし (without air) でエレクトロスプレーした後に形成された堆積物 (パネル B) のイメージを示す図
- 【発明を実施するための形態】 30
- 【0028】
- 本明細書の特定の実施形態において、エネルギー貯蔵装置 (例えば、リチウム硫黄電池等のようリチウム電池)、電極、電極材料、他の材料 (例えば、電極及び／又は電極材料の作製に好適に用いられる材料)、及び、これらを製造する方法が提供される。特定の実施形態において、エネルギー貯蔵装置は、本明細書に記載の電極及び／又は電極材料、あるいは本明細書に記載の方法に従って製造された電極及び／又は電極材料を含む。
- 【0029】
- 幾つかの実施形態において、本明細書で提供される電極又は電極材料は、基材及び硫黄 (本明細書に記載の硫黄同素体 (sulfur allotrope) (元素状硫黄)、硫化物、ポリスルフィド、それらの組み合わせなどが挙げられ、本明細書において電極活性硫黄化合物又は材料とも称される) を含む。特定の実施形態において、基材は、マルチレイヤー基材又はマルチドメイン基材 (例えば、複数の層及び／又は複数のドメインを該基材自体に含む多孔性炭素基材) である。特定の実施形態において、電極は、硫黄充填非対称炭素基材 (sulfur infused asymmetric carbon substrate) を含むマルチレイヤー基材を含み、この炭素基材は複数の層又はドメインを該基材自体に含む。特定の実施形態において、基材は、少なくとも 2 つの層又はドメインを含み、例えば、ここで、第 1 の層又はドメインは粗な多孔性層であり、第 2 の層又はドメインは緻密な多孔性層 (例えば、第 1 の層又はドメインよりも、小さい空隙率 (porosity)、及び／又は、小さい孔サイズを有する) である。幾つかの例において、粗な多孔性層は高硫黄充填を促進し、緻密な多孔性層は容量保持 (及び／又は、電極又は電極近傍における硫黄の保持、特にセルサイクル中に形成される電

10

20

30

40

50

解質可溶性ポリスルフィドの保持)を促進する。

【0030】

特定の実施形態において、本明細書で提供される電極又は電極材料基材は、(例えば、導電率、レート能力を促進し、且つ／又は、セル内に追加の集電体構成要素を必要としないために)導電性材料を含む第1の層又は第1のドメインを含む。炭素基材、好ましくは多孔性炭素基材のような任意の適切な基材が任意に使用される。幾つかの実施形態において、基材の第1の層又は第1のドメインは、硫黄の受容、及び／又は、硫黄の充填に適した多孔性(例えば、マクロ細孔性及び／又はメソ細孔性)構造を含む。特定の実施形態において、基材の第1の層又は第1のドメインは、任意の適切な厚さ、例えば、約75ミクロン以上、約100ミクロン～約1mm、約100ミクロン～約500ミクロン、又は約200ミクロン～約400ミクロン等のような、約10ミクロン～約10mmのような厚さを有する。

10

【0031】

幾つかの実施形態において、基材の第1の層又は第1のドメインは、約10%以上(例えば、約20%以上、約30%以上、約40%以上、約50%以上など)のボイド空隙率(void fraction porosity)を有する。幾つかの実施形態において、マクロ構造孔(macropores)(例えば、少なくとも1つの寸法又は平均寸法が約50nm以上、例えば約50nm～約500ミクロンであるボイド)、及び／又は、メソ孔(mesopores)(例えば、少なくとも1つの寸法又は平均寸法が約2nm～50nmであるボイド)が、(例えば、第1の層又は第1のドメインを構成する)3次元多孔性基材(例えば、多孔性炭素基材)のボイド空隙率の約20%以上(例えば、約30%以上、約40%以上、約50%以上、約60%以上、約70%以上など)を構成する(占める)。特定の実施形態において、マクロ構造孔(例えば、少なくとも1つの寸法又は平均寸法が約50nm以上、例えば約50nm～約500ミクロンであるボイド)が、(例えば、第1の層又は第1のドメインを構成する)3次元多孔性基材(例えば、多孔性炭素基材)のボイド空隙率の約20%以上(例えば、約30%以上、約40%以上、約50%以上、約60%以上、約70%以上など)を構成する(占める)。

20

【0032】

特定の実施形態において、(例えば、第1の層又は第1のドメインを構成する)基材中への高硫黄充填を促進する等の観点から、(例えば、より大きい孔サイズを有する)より多孔性な基材が所望される。しかし、幾つかの例においては、多孔性が電極材料からの硫黄の移動を促進し、これがセルの容量の損失、及び／又は、セルの破綻(cell death)さえ引き起こす可能性がある。

30

【0033】

特定の実施形態において、本明細書で提供される電極は、第2の層又はドメインを更を含む。幾つかの実施形態において、基板は、第1の多孔性材料の第1の層、及び、第2の材料の第2の層を含み、第1及び第2の層の空隙率は異なる。特定の実施形態において、第1及び第2の材料は、同じでも異なってもよい。例えば、第1及び第2の材料が両方とも多孔性炭素を含むことができ、第1の材料はカーボンペーパーであり、第2の材料はメソ細孔性ナノファイバーを含むナノファイバーマットであり得る。他の実施形態において、基材は多孔性材料を含み、ここで、その少なくとも1つの表面の孔は、少なくとも部分的に添加剤でブロックされ(例えば、これにより、少なくとも1つの表面における基材の有効な空隙率及び／又は平均孔径が減少する)、例えば、ここで、前記基材の第1のドメインは、より高い多孔性(例えば、粗な多孔性)であり、前記基材の第2のドメインは、より低い多孔性(例えば、緻密な多孔性ドメイン)であり、例えば、前記第2のドメインの有効な空隙率及び／又は平均孔径は、添加剤に起因して、少なくとも部分的に減少する。幾つかの実施形態において、添加剤は導電性添加剤であり、幾つかの例において、添加剤は、多孔性基材の表面における空隙率及び／又は孔径を減少させるだけでなく、その導電率(例えば、かかる基材を含む電極の出力特性(rate capabilities)を改善するような導電性)を改善する。特定の実施形態において、基材は、第2の層(例えば多孔性材

40

50

料)を含み、該第2の層は、基材の第1の層上にコート又は堆積されている。あるいは、第2の層は、基材の第1の層と、本明細書に記載の電極を含むセルのセパレーターとの間に配置される。特定の例において、基材の第2の層は、多孔性(例えば、メソ細孔性及び／又はミクロ細孔性)層である。幾つかの実施形態において、第2の層又はドメインの孔の平均寸法は、第1の層又はドメインの孔の平均寸法よりも小さい。特定の例において、より小さい孔は、リチウムイオンの移動を促進しながら、硫黄の流出を遅らせる。特定の  
 10 実施形態において、セル(例えば、リチウム硫黄セルのようなリチウム電池セル)におけるサイクル後(例えば、10サイクル後、20サイクル後、50サイクル後、100サイクル後、150サイクル後、又は150を越えるサイクル後)における硫黄の損失は、第2の層又はドメインを有しないこと以外は同様の電極と比較して、少なくとも10%、少  
 なくとも20%、少なくとも30%、少なくとも40%、少なくとも50%、少なくとも60%、少なくとも70%、少なくとも80%、少なくとも90%、少なくとも95%減少した。幾つかの実施形態において、第2の層又はドメインは、硫黄の保持、及び／又は、硫黄の(例えば、電極材料からの)自由流動の阻害又は低減に適した緻密な多孔性(例  
 えば、マクロ細孔性及び／又はメソ細孔性)構造を含む。特定の実施形態において、第2の層又はドメインは、任意の適切な厚さ、例えば、約1ミクロン～約250ミクロン、例  
 えば、約5ミクロン～約200ミクロン、又は、約10ミクロン～約100ミクロンなどの厚さを有する。

#### 【0034】

特定の実施形態において、第1の層又はドメインの空隙率は、第2の層又はドメインの空隙率に対して、少なくとも1:1、例えば少なくとも1.5:1、少なくとも2:1、少  
 20 なくとも3:1、少なくとも4:1、少なくとも5:1、少なくとも7:1、少なくとも10:1などである。幾つかの実施形態において、第1の層又はドメインの平均孔径は、第2の層又はドメインの平均孔径に対して、少なくとも1:1、例えば少なくとも1.5  
 :1、少なくとも2:1、少なくとも3:1、少なくとも4:1、少なくとも5:1、少なくとも7:1、少なくとも10:1などである。特定の実施形態において、第1の層又はドメインの密度は、第2の層又はドメインの密度に対して、少なくとも1:1、例えば  
 少なくとも1.5:1、少なくとも2:1、少なくとも3:1、少なくとも4:1、少なくとも5:1、少なくとも7:1、少なくとも10:1などである。

#### 【0035】

幾つかの実施形態において、第2の層又はドメインは、約10%以上(例えば、約20%  
 30 以上、約30%以上、約40%以上、約50%以上など)のボイド空隙率を有する。特定の  
 実施形態において、(例えば、少なくとも1つの寸法又は平均寸法が、約10nm以下、  
 例えば、約5nm以下、又は約2nm以下である)ミクロ構造孔(microstructured pores)が、第2の層又はドメインのボイド空隙率の約20%以上(例えば、約30%以上、  
 約40%以上、約50%以上、約60%以上、約70%以上など)を構成する(占める)。

#### 【0036】

特定の実施形態において、基材の第1の層又はドメイン、及び、第2の層又はドメイン、  
 (及び／又は、任意の追加の層)は、長さ(a length)、幅(a width)、及び厚さ(a t  
 40 hickness)を有する3次元構造、層又はドメインである。通常、第2の層又はドメインは、  
 例えば、電極における硫黄保持を最大にするために、基材の第1の層又はドメインを十分に被覆し、上述した次元の寸法(dimensions)は、通常、前記電極が使用され、前記電  
 極のパッキング構成(the electrode packing configuration)がある最終的なセルの関  
 数(a function;「機能」ともいう。)である。第1の層又はドメイン、及び、第2の層  
 又はドメインの厚さは、異なってもよい。特定の例において、第1の層又はドメインは、  
 その内部への硫黄の十分な充填を可能にするのに適した厚さを有することが望ましい。幾  
 つかの例において、第2の層又はドメインは、(例えば、硫黄が、添加剤の堆積と同時又は  
 後に充填された際に、そこを流通するリチウムの流れを過度に遅らせることなく、及び  
 50 /又は、基材全体の硫黄充填容量を過度に減少させることなく)そこを流通する硫黄の損

失を適切に遅らせるのに十分な厚さを有する。特定の実施形態において、第1の層又はドメインの厚さは、第2の層又はドメインの厚さより大きく、例えば、第2の層又はドメインの厚さに対する第1の層又はドメインの厚さの比は、少なくとも1:1、例えば、少なくとも2:1、少なくとも3:1、少なくとも4:1、少なくとも5:1、少なくとも7:1、少なくとも10:1等である。特定の実施形態において、第2の層又はドメインに比べて、孔が平均してより大きい第1の層又はドメインは、(例えば、空隙率(void fraction)によって)より多孔性であり、且つ/又は、より低密度である。特定の実施形態において、第1の層又はドメインは、密度が約 $0.1 \text{ g/cm}^3$ ~約 $1 \text{ g/cm}^3$ である。更なる特定の実施形態において、第2の層又はドメインは、密度が約 $0.1 \text{ g/cm}^3$ 以上、例えば、約 $0.2 \text{ g/cm}^3$ ~約 $2 \text{ g/cm}^3$ である。

10

#### 【0037】

本明細書において説明されるように、特定の実施形態において、第1の層又はドメインは、導電性基材であり、例えば、炭素を含有する。特定の実施形態において、第1の層又はドメインは、例えば、カーボンナノチューブ(CNT)ペーパー、カーボンファイバーペーパー(CFP)、カーボンファイバーマット、メソ細孔性カーボン(例えば、ピット状(pitted)メソ細孔性カーボン)等を含む炭素基材である。

#### 【0038】

幾つかの実施形態において、第2の層又はドメインもまた、導電性基材である。特定の実施形態において、第2の層又はドメインは、炭素同素体(carbon allotrope)等のような炭素材料を含む。幾つかの実施形態において、第2の層又はレイヤーは、カーボンウェブ(web;「職布」ともいう。)を含む。特定の実施形態において、第2の層又はドメインは、導電性ナノ構造炭素(conductive nanostructured carbon)等のような導電性炭素を含む。幾つかの実施形態において、第2のドメインは、第1のドメインと同様の多孔性基材(例えば、炭素基材)及び添加剤を含み、前記添加剤は、少なくとも部分的に第2のドメインの多孔性及び/又は平均孔サイズを減少させ、且つ/又は、第2のドメインにおける基材の密度を増加させる。幾つかの実施形態において、第2の層又はドメインは、カーボンブラック(例えば、Super P(登録商標))、グラフェン、グラフェン類似体(例えば、酸化グラフェン、還元された酸化グラフェン、グラフェンナノリボン(GNR)等)、カーボンナノチューブ(CNT)等、又はそれらの何れかの組み合わせを含む。

20

#### 【0039】

本明細書の特定の実施形態において提供される電極又は電極材料は、任意の適切な特性(characteristic(s))を有する。幾つかの実施形態において、本明細書で提供される基材系(substrate systems)(例えば、多孔性炭素基材系)は、(例えば、薄い基材系を使用する場合においても)硫黄の高充填を可能にし、また、非常に良好な容量保持も可能にする。特定の実施形態において、リチウム電池(例えば、リチウム硫黄電池)は、(例えば、そのカソードとして)本明細書で提供される電極又は電極材料を含む。特定の実施形態において、例えば、約 $1 \text{ mg/cm}^2$ ~約 $20 \text{ mg/cm}^2$ 、約 $2 \text{ mg/cm}^2$ ~約 $10 \text{ mg/cm}^2$ 、約 $3 \text{ mg/cm}^2$ ~約 $8 \text{ mg/cm}^2$ 、約 $5 \text{ mg/cm}^2$ ~約 $7 \text{ mg/cm}^2$ 、約 $1 \text{ mg/cm}^2$ 以上、約 $3 \text{ mg/cm}^2$ 以上、約 $5 \text{ mg/cm}^2$ 以上のような高硫黄充填が達成される。特定の例において、このような充填は、厚さが約1mm以下、約0.7mm以下、約0.5mm以下、又は厚さが約0.2mm~0.4mmである電極又は電極材料(例えば、その基材)を使用して達成される。追加的な又は代替の実施形態として、リチウム硫黄電池にそのような材料を使用することによって、例えば、約 $1 \text{ mAh/cm}^2$ ~約 $20 \text{ mAh/cm}^2$ 、約 $2 \text{ mAh/cm}^2$ ~約 $10 \text{ mAh/cm}^2$ 、約 $3 \text{ mAh/cm}^2$ ~約 $8 \text{ mAh/cm}^2$ 、約 $5 \text{ mAh/cm}^2$ ~約 $7 \text{ mAh/cm}^2$ 、約 $1 \text{ mAh/cm}^2$ 以上、約 $3 \text{ mAh/cm}^2$ 以上、又は約 $5 \text{ mAh/cm}^2$ 以上のような高容量が達成される。特定の例において、このような充填は、厚さが約1mm以下、約0.7mm以下、約0.5mm以下、又は厚さが約0.2mm~0.4mmである電極又は電極材料(例えば、その基材)を使用して達成される。特定の実施形態において、例えば、約 $1 \text{ mg/cm}^3$ ~約 $1 \text{ g/cm}^3$ 、約 $2 \text{ mg/cm}^3$ ~約 $500 \text{ mg/cm}^3$ 、約5

30

40

50

$\text{mg}/\text{cm}^3 \sim \text{約} 250 \text{ mg}/\text{cm}^3$ 、 $\text{約} 10 \text{ mg}/\text{cm}^3 \sim \text{約} 100 \text{ mg}/\text{cm}^3$ 、 $\text{約} 5 \text{ mg}/\text{cm}^3$ 以上、 $\text{約} 10 \text{ mg}/\text{cm}^3$ 以上、又は $\text{約} 25 \text{ mg}/\text{cm}^3$ 以上のような、高硫黄充填が達成される。追加的な又は代替の実施形態として、リチウム硫黄電池にそのような材料を使用することによって、例えば、 $\text{約} 1 \text{ mAh}/\text{cm}^3 \sim \text{約} 250 \text{ mAh}/\text{cm}^3$ 、 $\text{約} 2 \text{ mAh}/\text{cm}^3 \sim \text{約} 100 \text{ mAh}/\text{cm}^3$ 、 $\text{約} 4 \text{ mAh}/\text{cm}^3 \sim \text{約} 80 \text{ mAh}/\text{cm}^3$ 、 $\text{約} 5 \text{ mAh}/\text{cm}^3 \sim \text{約} 50 \text{ mAh}/\text{cm}^3$ 、 $\text{約} 1 \text{ mAh}/\text{cm}^3$ 以上、 $\text{約} 10 \text{ mAh}/\text{cm}^3$ 以上、又は $\text{約} 25 \text{ mAh}/\text{cm}^3$ 以上のような高容量が達成される。

#### 【0040】

特定の実施形態において、本明細書で提供される電極又は電極材料（又はそれを含むリチウム電池）は、 $\text{約} 200 \text{ mAh}/\text{g}$ 以上、 $\text{約} 250 \text{ mAh}/\text{g}$ 以上、 $\text{約} 300 \text{ mAh}/\text{g}$ 以上、 $\text{約} 350 \text{ mAh}/\text{g}$ 以上、 $\text{約} 450 \text{ mAh}/\text{g}$ 以上、 $\text{約} 500 \text{ mAh}/\text{g}$ 以上、 $\text{約} 600 \text{ mAh}/\text{g}$ 以上、 $\text{約} 650 \text{ mAh}/\text{g}$ 以上、 $\text{約} 700 \text{ mAh}/\text{g}$ 以上、 $\text{約} 800 \text{ mAh}/\text{g}$ 以上、又は $\text{約} 900 \text{ mAh}/\text{g}$ 以上という比容量（specific capacity）を有する。特定の実施形態において、容量は、電極中に存在する硫黄の量に対して測定される。

（例えば、ここで、硫黄は、本明細書に記載の  $\text{g}_{\text{sulfur}}/\text{cm}^2$  の量で充填され、容量は、本明細書では  $\text{mAh}/\text{g}_{\text{sulfur}}$  の量で提供され、その生成物（product）は、 $\text{mAh}/\text{cm}^2$  の面積容量（area capacity）を提供する。）幾つかの実施形態において、容量は、初期容量、5サイクル後、10サイクル後、20サイクル後、50サイクル後、100サイクル後、200サイクル後、300サイクル後、又はそれ以上のサイクル後の容量である。幾つかの実施形態において、5サイクル後、10サイクル後、20サイクル後、50サイクル後、100サイクル後、200サイクル後、又は300サイクル後の容量は、初期容量の少なくとも50%、少なくとも60%、少なくとも70%、少なくとも80%、又は少なくとも85%である。本明細書に記載されている容量は、特に断りのない限り、充電容量、放電容量、又は比容量の何れか又は全てへの参照を含む。特に断りのない限り、本明細書に記載される容量は、0.1C、0.2C、0.25C、0.5C、1C、2C、3C、 $\text{約} 417 \text{ mA}/\text{g}$ 以上の何れか又は全ての充電及び／又は放電レートへの参照を含む。

#### 【0041】

幾つかの実施形態において、電極は、薄い及び／又は可撓性であり、例えばウェアラブル電子機器で使用されるような薄層電池（thin layer battery）の用途を含む種々の用途に好適である。特定の実施形態において、本明細書で提供される電極又は電極材料は、 $\text{約} 0.02 \text{ mm} \sim \text{約} 2 \text{ mm}$ 、例えば、 $\text{約} 0.05 \text{ mm} \sim \text{約} 1 \text{ mm}$ 、 $\text{約} 0.1 \text{ mm} \sim \text{約} 0.5 \text{ mm}$ 、又は $\text{約} 0.2 \text{ mm} \sim \text{約} 0.4 \text{ mm}$ という厚さを有する。特定の実施形態において、本明細書で提供される電極（例えば、薄層リチウム硫黄電池を構成する電極）は、少なくとも $90^\circ$ の角度で、（例えば、少なくとも1回、少なくとも2回、少なくとも5回、少なくとも10回、少なくとも20回、少なくとも50回等）折り畳まれても、少なくとも50%の容量、少なくとも60%の容量、少なくとも70%の容量、少なくとも80%の容量、少なくとも90%の容量、少なくとも95%の容量、又は少なくとも98%の容量を保持する。

#### 【0042】

幾つかの実施形態において、本明細書で提供される任意の電極は、変形直後及び変形後において電池機能を保持する。例えば、幾つかの実施形態において、（例えば、直径10mmのロッドの周りで）少なくとも $90^\circ$ の角度での少なくとも10回の変形後、本明細書に記載の電極を含むセルは、変形前の該セルの開路電圧（open circuit voltage；OCV）の25%以内の開路電圧（例えば、変形前のOCVの100%～125%）を有する。特定の実施形態において、少なくとも $90^\circ$ の角度での少なくとも10回の変形後、本明細書に記載の電極を含むセルは、変形前の該セルの開路電圧の15%以内の開路電圧を有する。更なる特定の実施形態において、少なくとも $90^\circ$ の角度での少なくとも10回の変形後、本明細書に記載の電極を含むセルは、変形前の該セルの開路電圧の10%以内の開路電圧を有する。また更なる特定の実施形態において、少なくとも $90^\circ$ の角度での少

10

20

30

40

50



なくとも10回の変形後、本明細書に記載の電極を含むセルは、変形前の該セルの開路電圧の5%以内の開路電圧を有する。また更なる特定の実施形態において、少なくとも90°の角度での少なくとも10回の変形後、本明細書に記載の電極を含むセルは、変形前の該セルの開路電圧の2%以内の開路電圧を有する。

#### 【0043】

例えば、幾つかの実施形態において、（例えば、直径10mmのロッドの周りで）少なくとも90°の角度での少なくとも10回の変形後、本明細書で提供される電極（又はその炭素基材）は、変形前の該電極（又はその炭素基材）の導電率の25%以内の導電率（例えば、変形前の導電率の75%～100%）を有する。特定の実施形態において、少なくとも90°の角度での少なくとも10回の変形後、本明細書で提供される電極（又はその炭素基材）は、変形前の導電率の15%以内の導電率を有する。更なる特定の実施形態において、少なくとも90°の角度での少なくとも10回の変形後、本明細書で提供される電極（又はその炭素基材）は、変形前の電極（又はその炭素基材）の導電率の10%以内の導電率を有する。また更なる特定の実施形態において、少なくとも90°の角度での少なくとも10回の変形後、本明細書で提供される電極（又はその炭素基材）は、変形前の電極（又はその炭素基材）の導電率の5%以内の導電率を有する。また更なる特定の実施形態において、少なくとも90°の角度での少なくとも10回の変形後、本明細書で提供される電極（又はその炭素基材）は、変形前の電極（又はその炭素基材）の導電率の2%以内の導電率を有する。

10

#### 【0044】

幾つかの実施形態において、本明細書で提供されるセル（又は電極）は、（例えば、直径10mmのロッドの周りで）少なくとも90°の角度での少なくとも10回の変形後において、放電容量の少なくとも80%の放電容量を有する（例えば、前記変形サイクルが存在しないこと以外は同一の条件下で操作される他の同一のセルと比較して）。幾つかの実施形態において、本明細書で提供されるセル（又は電極）は、（例えば、直径10mmのロッドの周りで）少なくとも90°の角度での少なくとも30回の変形後において、放電容量の少なくとも80%の放電容量を有する。幾つかの実施形態において、本明細書で提供されるセル（又は電極）は、（例えば、直径10mmのロッドの周りで）少なくとも90°の角度での少なくとも40回の変形後において、放電容量の少なくとも80%の放電容量を有する。幾つかの実施形態において、本明細書で提供されるセル（又は電極）は、（例えば、直径10mmのロッドの周りで）少なくとも90°の角度での少なくとも50回の変形後において、放電容量の少なくとも80%の放電容量を有する。

20

30

#### 【0045】

特定の実施形態において、基材及び／又は層は、3次元多孔性炭素（例えば、カーボンナノチューブのネットワーク、カーボンペーパー、カーボンナノファイバーマット等）と、前記多孔性炭素に充填された硫黄と、炭素質添加剤又は導電性添加剤とを含む。幾つかの実施形態において、炭素質添加剤又は導電性添加剤は、ナノ構造材料（nanostructured material）である。特定の例において、基材及び／又は電極の全体の電子伝導性を向上するために（例えば、電極の出力特性（rate capability）を向上するために）、追加の導電性添加剤が任意に使用される。特定の実施形態において、導電性添加剤は、カーボンブラック（例えば、Super P（登録商標）、カーボンナノチューブ、グラフェンナノリボン、グラフェン、又は任意の他の適した材料など）のような導電性炭素である。任意の適した量の炭素質添加剤又は導電性添加剤が任意に使用される。特定の実施形態において、（炭素基材に対して）約0.01wt%～約80wt%の炭素質添加剤及び／又は導電性添加剤が任意に使用される。特定の実施形態において、（炭素基材に対して）約0.1wt%～約50wt%、約0.2wt%～約40wt%、約1wt%～約30wt%等の炭素質添加剤及び／又は導電性添加剤が任意に使用される。

40

#### 【0046】

本明細書に記載の電極を含むリチウム電池（例えば、リチウム硫黄電池）もまた本明細書において提供される。幾つかの実施形態において、リチウム電池は、負極、セパレーター

50



及び正極を含み、前記正極は本明細書に記載の電極である。通常、セパレーターは、前記正極と前記負極との間に配置される。任意の適したセパレーターが任意に使用される。

【0047】

本明細書で提供されるセル又は電池には、任意の適した電解質及び／又はセパレーターが任意に使用される。特定の実施形態において、電解質は、液体電解質である。他の実施形態において、電解質は、固体電解質（あるいは、イオン伝導性固体）である。

【0048】

幾つかの実施形態において、電解質は、非水系（non-aqueous）の、例えば非プロトン性（aprotic）の溶媒を含む。特定の実施形態において、電解質は、非水系（non-aqueous）の、例えば非プロトン性（aprotic）の溶媒と、リチウム塩（例えば、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_4$  及び  $\text{LiNO}_3$ ）とを含む。特定の実施形態において、リチウム塩は、これらに限定されるものではないが、例えば、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、炭酸リチウム

（低級脂肪族カーボネート）等であり、又はそれらの組み合わせである。本明細書において、溶媒中のこのような塩に係る記載は、溶媒和（solvated）、解離（disassociated）

、部分的に解離（partially disassociated）、及び／又は、会合（associated）した形態の塩を含む。種々の実施形態において、非水系溶媒は、これらに限定されるものではないが、例えば、環状カーボネートエステル（例えば、エチレンカーボネート又はプロピレンカーボネート）、非環式カーボネートエステル（例えば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、又はジエチルカーボネート）、環状カルボン酸エステル（例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン）、環状エーテル（例えば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、又はジオキソラン）、非環式エーテル（例えば、ジメトキシメタン又はジメトキシエタン）、及びそれらの組み合わせを含む。好ましい非プロトン性溶媒は、これらに限定されるものではないが、例えば、1, 2-ジメトキシエタン（DME）、ジオキソラン（DOL）、又はそれらの組み合わせを含む。

【0049】

特定の実施形態において、セパレーターは、多孔性ポリマーマトリックス等のようなポリマー材料を含む。幾つかの実施形態において、そのようなセパレーターポリマーは、ポリオレフィン（例えば、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE））、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンスルフィド（PPS）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリビニルアセテート（PVAc）等である。特定の実施形態において、セパレーターは、Celgard（登録商標）によって製造されたような多孔性ポリマー（例えば、ポリエチレン（PE）又はポリプロピレン（PP））フィルム（延伸又はキャストポリマーフィルム）を含む。他の実施形態において、セパレーターは、ナノファイバーマットを含む。特定の実施形態において、ナノファイバーマットは、ポリマーによって構成された1又は複数のナノファイバーを含む。幾つかの実施形態において、ナノファイバーは、ポリマーマトリックスを含む。更なる特定の実施形態において、1又は複数のナノファイバーは、内部にナノ粘土又はセラミックナノ構造（例えば、ナノ粒子）が埋め込まれたポリマーマトリックスを含む（例えば、ここで、ナノ構造は凝集されていない）。例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、ベリリア、セリア、チタニア、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、モンモリロナイト、フルオロヘクトライト粘土、ラポナイト粘土、ベントナイト、バイデライト、ヘクトライト、サポナイト、ノントロナイト、ソーコナイト、バーミキュライト、レディカイト、マガディアイト、ケニアイト、ステベンサイト、又はそれらの組み合わせ等のような任意の適した粘土又はセラミックが任意に使用される。他の実施形態において、ナノファイバーは、ポリマーマトリックス、及び、セラミック（例えば、シリカ）マトリックスを含む。特定の実施形態において、適したポリマー／粘土、及び、ポリマー／セラミックのナノ構造、並びに、これらを製造する方法は、US 7,083,854、PCT/US 13/066056及びUS 61/911,814により詳細に

10

20

30

40

50

記載されており、これらの各々はそのような開示のために本明細書に組み込まれる。

【0050】

セパレーターは、任意の適切な厚さおよび任意の多孔性を有する。幾つかの実施形態において、厚さは約5ミクロン～約50ミクロンである。特定の実施形態において、厚さは約8ミクロン～約40ミクロンである。更なる特定の実施形態において、厚さは約10ミクロン～約35ミクロンである。幾つかの実施形態において、セパレーターの多孔度 (porosity; 「空隙率」ともいう。) は、約30%～約70%、又は約35%～60% (例えば、セパレーター材料の全見掛け体積の百分率としての空隙体積によって決定される) である。

【0051】

更に、任意の適した負極が任意に使用される。特定の実施形態において、負極は、リチウム金属 (例えば、リチウム金属箔)、及び/又は、リチオ化シリコン (lithiated silicon) の粒子 (例えば、ミクロ (例えば、500nmを超える平均寸法を有する) 粒子、又は、ナノ (2ミクロン未満の平均寸法を有する) 粒子) を含み、前記粒子は、低アスペクト比粒子 (例えば、約1～約10のアスペクト比)、及び、高アスペクト比粒子 (例えば、10を超えるアスペクト比であり、ファイバー、ロッド、ピラー (柱) 等を含む) を含む。特定の例において、本明細書で提供される負極は、リチウム金属、シリコン、ゲルマニウム、スズ、それらの酸化物、又はそれらの組み合わせを含む。

【0052】

特定の実施形態において、負極は、リチウムシート (例えば、箔) 等のようなリチウムを含む。更なる特定の実施形態において、負極は、導電性金属シート (例えば、箔) 等のような導電性金属 (例えば、アルミニウムまたは銅) と組み合わせて、リチウムシート (例えば、箔) などのリチウムを含む。特定の実施形態において、負極はリチウム堆積物 (deposition; 「析出物」ともいう。) を含む。幾つかの実施形態において、負極は、ナノ構造のリチウムを含む。

【0053】

追加的な又は代替の実施形態において、負極は、シリコン、ゲルマニウム又はスズ、又はそれらの酸化物、例えば、それらのナノ粒子を含む。

【0054】

本明細書で提供される電池において、負極は、複数のナノ構造体 (nanostructures) (例えば、ナノ粒子) を含み、前記ナノ構造体は、シリコン、ゲルマニウム、スズ、それらの酸化物、又はそれらの組み合わせを含む。特定の実施形態において、ナノ構造体は、炭素と、シリコン、ゲルマニウム、スズ、それらの酸化物、又はそれらの組み合わせとの複合体を含む。特定の実施形態において、ナノ構造体は、炭素中に埋め込まれたシリコン、ゲルマニウム、スズ、それらの酸化物、又はそれらの組み合わせのナノ粒子を含むナノファイバー、又はその断片を含む。幾つかの実施形態において、負極は、シリコン炭素ナノ複合体ナノファイバーを含み、該ナノファイバーは、炭素マトリクス中に埋め込まれた複数の (例えば、凝集していない) シリコンナノ粒子を含む。追加的な又は代替の実施形態において、負極は、シリコン炭素ナノ複合体を含み、前記ナノ複合体は、炭素で包まれた複数の (例えば、凝集していない) シリコンナノ粒子を含む。幾つかの実施形態において、特定のシリコン炭素ナノ複合体材料、及びそれを製造する方法は、WO2013/130712及びPCT/US14/025974により詳細に記載されており、これらの各々はそのような開示のために本明細書に組み込まれる。

【0055】

本明細書で提供される電池において、負極は、炭素同素体等のような炭素を更に含む。特定の実施形態において、炭素添加剤は、ナノ構造炭素である。特定の実施形態において、負極は、カーボンパウダー、カーボンナノチューブ、グラフェン (例えば、グラフェンシート、グラフェンナノリボン、又はそれらの組み合わせ)、又はそれらの組み合わせを含む。

【0056】

特定の実施形態において、本明細書に記載の構成要素のうちの任意の1つ以上を含む電池と、そのような構成要素を囲む電池ハウジングとが提供される。幾つかの実施形態において、電池は、本明細書に記載の正極を含む。幾つかの実施形態において、電池は、（例えば、単独で又は（例えば、導電性添加剤と）組み合わせて集電体として機能する、多孔性炭素基材と一体化された）硫黄含有正極と、負極（例えば、リチウム金属負極）と、導電性金属負極集電体（金属は、例えば、アルミニウム又は銅）とを備える。更なる実施形態において、電池は、正極集電体（例えば、アルミニウム又は銅のような導電性金属）を更に含む。

#### 【0057】

特定の実施形態において、本明細書で提供される電池は可撓性電池である。更なる特定の実施形態において、本明細書で提供される電池は、可撓性薄膜電池（flexible thin film battery）である。他の特定の実施形態において、電池は、可撓性の細いワイヤ電池（flexible thin wire battery）である。特定の実施形態において、本明細書で提供される電池は、可撓性電池ハウジングを備える。特定の実施形態において、ハウジングは、本明細書に記載された電池構成要素を囲む。一般に、電池ハウジングは不活性材料（inert material）を含む。特定の実施形態において、可撓性電池本体は、不活性で可撓性のポリマーの薄いシート（フィルム）を含む。幾つかの実施形態において、ハウジングは、高密度ポリエチレン（HDPE）、ポリエチレン（PE）又はポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリアミド、ポリウレタン、酢酸ビニル、ナイロン（例えば、6, 6-ナイロン）、それらのコポリマー、またはそれらの組み合わせ（例えば、マルチレイヤー構造体）を含む。更なる特定の実施形態において、不活性で可撓性のポリマーはポリジメチルシロキサン（PDMS）である。

#### 【0058】

幾つかの実施形態において、可撓性電池本体は、第1の寸法（first dimension；「第1の次元」ともいう。）（例えば、最長寸法－長さ）、及び、第2の寸法（second dimension；「第2の次元」ともいう。）（例えば、高さ／幅／厚さなどの最短寸法）を有し、ここで、第2の寸法に対する第1の寸法の比は、少なくとも10である。更なる特定の実施形態において、前記比は、少なくとも20である。また更なる特定の実施形態において、前記比は、少なくとも50、又は少なくとも100である。

#### 【0059】

本明細書において、電極及び電極材料を製造する方法もまた提供される。幾つかの実施形態において、硫黄を含む流体組成物が、基材（例えば、本明細書に記載されるような多孔性基材）上に堆積される。特定の実施形態において、流体組成物は、基材上、又は、該基材の層若しくは構成要素上に、エレクトロスプレーされる。

#### 【0060】

特定の実施形態において、電極及び電極材料を製造する方法は、

a. 下記 i. 及び ii. によって、流体原料から、複数のナノスケール粒子及び／又は液滴を含む静電的に帯電されたプルームを生成すること；

i. エレクトロスプレーノズルの第1の流路の第1の入口に前記流体原料を供給することであって、前記第1の流路は、該流路の長さに沿って、内面及び外面を有する壁によって囲まれており、前記第1の流路は、第1の出口を有し、前記流体原料は、硫黄（例えば、電極活性硫黄化合物又はその前駆体）及び溶媒を含むこと；

ii. 前記ノズルに電圧を印加することであって、前記電圧は（例えば、前記第1の出口において）電場を生成すること；

及び、

b. 基材（例えば、本明細書に記載の多孔性炭素基材のような多孔性基材）上に硫黄堆積物（例えば、硫黄を含む前記硫黄堆積物）を捕集すること、を含む。

#### 【0061】

幾つかの実施形態において、流体原料は、硫黄及び任意の溶媒を含む。特定の実施形態に

において、硫黄は、本明細書に記載されるように、（例えば、少なくとも  $100\text{ mA h/g}$  の比容量を有するリチウム電池の正極材料として機能する）電極活性硫黄材料、又はその前駆体である。更なる特定の実施形態において、硫黄は、元素状硫黄（例えば、 $\text{S}_8$ ）、硫黄同素体、硫化物（例えば、硫化リチウム（例えば、 $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_8$ 、それらの組み合わせ、及び／又はそれらの解離したイオン））、ポリスルフィド等であるか、それらを含む。追加的な又は代替の実施形態において、ポリスルフィドは、ポリスルフィドコポリマーのような有機ポリスルフィドを含む。特定の実施形態において、ポリスルフィドは、ポリ（硫黄－ランダム－1, 3－ジイソプロピルベンゼン）（ポリ（S－r－DIB））、及び／又は、本明細書にその開示が組み込まれるWO 2013/023216に記載の種である。更に、本明細書に記載の任意の電極又は電極材料の硫黄は、上述したように、任意の1つ又は複数の硫黄材料であるか、それらを含む。流体原料には、例えば、二硫化炭素（ $\text{CS}_2$ ）、アルコール、アセトン、クロロベンゼン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、アニリン、シクロヘキサン、ジメチルフラン（DMF）等のような任意の適した溶媒が任意に使用される。

10

#### 【0062】

幾つかの実施形態において、基材は、炭素基材のような多孔性基材である。特定の実施形態において、基材は、本明細書に記載（例えば、本明細書の電極について記載）された基材、及び／又は、その層（例えば、本明細書の電極について記載された基材の第1の層）である。特定の実施形態において、基材は、第1の層又はドメイン、及び第2の層又はドメインを含む基材であり、前記第1の層又はドメインは、前記第2の層又はドメインよりも、（i）大きい空隙率及び／又は平均孔サイズを有し；且つ／又は、（ii）低密度である。更なる特定の実施形態において、流体原料は、第1の層又はドメイン（例えば、基材の低密度及び／又はより多孔性な層又はドメイン）上にエレクトロスプレーされる。幾つかの例において、そのような堆積は、炭素基材中への硫黄の充填を、より高密度な表面（例えば、活性硫黄の流出を好適にブロックするように設計された表面、層及び／又はドメイン）に浸透させる必要なく、促進する。

20

#### 【0063】

幾つかの実施形態において、基材（例えば、多孔性炭素基材）上に硫黄堆積物を捕集した後、前記硫黄堆積物の硫黄が前記多孔性炭素基材に充填（infused；「注入」ともいう。）される。特定の実施形態において、例えば、この方法に使用される基材は、本明細書に記載の電極又は電極材料の第1の層を特徴とし、第2の基材層が、硫黄が充填された前記基材の近傍に任意に配置される（例えば、それによって本明細書に記載のマルチレイヤー電極又は電極材料が作製される）。

30

#### 【0064】

特定の実施形態において、例えば、この方法に使用される基材は、本明細書に記載の電極又は電極材料の第1の層又はドメインを特徴とし、この方法は、前記基材上に（例えば、ナノスケール添加剤及び／又は導電性添加剤のような添加剤を含む）第2の流体原料を（例えば、硫黄を含む流体原料のエレクトロスプレーについて記載されたものと類似のまたは同一の条件で）エレクトロスプレーすることを更に含む。幾つかの実施形態において、基材上への添加剤のエレクトロスプレーは、基材の表面の空隙率（又は平均孔サイズ）の減少、及び／又は、密度の増加を促進し、それにより、かかる表面を介する硫黄の流出を遅延させる。特定の実施形態において、第1及び第2の流体原料は、必要に応じて任意の順序で基板上にエレクトロスプレーされる。例えば、幾つかの実施形態において、まず、第2の液体原料を、任意に、多孔性基材上にエレクトロスプレーして、マルチレイヤー（multi-layered；「複数の層を有する」ともいう。）基材又はマルチドメイン（multi-domained；「複数の領域を有する」ともいう。）基材を作製する。幾つかの例において、基材上に添加剤を堆積させた後、前記基材の反対側（即ち、その第1の層又はドメイン）に硫黄含有流体原料がエレクトロスプレーされる。特定の例において、このような方法は、添加剤を含む表面又はドメインを介する硫黄の流出を遅延させる基材の作製を可能にし、

40

50

反対の表面又はドメインを介する多孔性基材への硫黄の注入を可能にする。別の実施形態において、まず、基材に硫黄を任意で充填し、硫黄が充填された基材上に必要に応じて添加剤を堆積させ、前記基材の表面上への前記添加剤の添加によって、本明細書に記載されるように、基材の第2のドメインが形成される。更なる実施形態において、流体原料は、硫黄及び添加剤の両方を含み、例えば、それにより、同一のエレクトロスプレープロセス中において、充填、及び、第2の層又はドメインの形成を可能にする。特定の例においては、2段プロセスが好適であり、なぜなら、基材の同じ表面上に硫黄と同時に添加剤を堆積させると、基材中への硫黄の充填速度が遅くなり、且つ／又は、基材中への硫黄の充填容量が減少する場合があるからである。

#### 【0065】

図1は、添加剤（例えば、硫黄、及び／又は、例えばカーボンブラック（super P）、rGO、CNT、GNR等のような導電性炭素等のような導電性添加剤）を含む流体原料101を、内側流路（inner conduit；「内側導管」ともいう。）105及び外側流路（outer conduit；「外側導管」ともいう。）106を含むエレクトロスプレーノズルシステム100に供給する方法を例示している。幾つかの例では、流体原料101がエレクトロスプレーノズル100の内側流路105に供給され、高圧ガス（例えば、空気）が外側流路106に供給される。特定の例では、電圧がノズルに印加されると、流体原料はジェット又はブルーム108の形態でノズルから噴射される。幾つかの例では、加圧されたガスは高速ガス107としてノズルから噴出され、液滴／粒子の更なる変形及びサイズ縮小を促進して、（例えば、均一に分散されており、且つ／又は、微小で均一な液滴／粒子サイズを有する）微細分散（fine dispersion；「精細分散」ともいう。）110を形成する。幾つかの例では、液滴／粒子を基板111上に捕集（collected）して（例えば、厚さ及び／又は濃度の良好な均一性を有する）堆積物112を形成する。基材は、多孔性基材（例えば、多孔性カーボンペーパー膜102）等のような任意の適切な基材である。幾つかの例では、堆積後に、電子分散型X線（EDX）マッピング103によって示されるように、硫黄が多孔性基材111に充填される。幾つかの例では、そのようなアプローチは、バインダーを用いずに、電極（例えば、バインダーを含まない電極（binder free electrode））を形成することを可能にする。また、様々な実施形態において、良好な硫黄充填（例えば、 $10 \sim 30 \text{ mg/cm}^2$ に至るまで）が達成される。

#### 【0066】

幾つかの例において、添加剤の堆積の良好な均一性は、本明細書において提供される電極の容量及び容量保持を改善した。特定の例において、基材の表面の良好で均一な被覆が、電極全体にわたって均一な電気化学的活性を可能にし（例えば、セルサイクル中において、電極の表面にわたって均一なりチウムイオンのインサージョン及び放出を可能にし）、その一方で、サイクル中における硫黄の損失（例えば、電気化学的に可溶なポリスルフィドの形態での）を最小にする。図18に示されるように、本明細書において提供されるガス制御（gas controlled）されたエレクトロスプレー法は、炭素質添加剤（例えば、酸化グラフェン）を均一に堆積させるために好適に用いられ、これに対して、ガス補助を省略した方法は良好で均一なコート（「塗布」、「被覆」ともいう。）を実現することが困難である。

#### 【0067】

図2は、添加剤（例えば、硫黄）を含む流体原料を、内側流路205及び外側流路206を含むエレクトロスプレーノズルシステム200に供給する方法を例示している。幾つかの例では、流体原料がエレクトロスプレーノズル200の内側流路205に供給され、高圧ガス（例えば、空気）が外側流路206に供給される。特定の例では、基材211は、（例えば、高い硫黄充填を実現するための）粗な多孔性層（coarse porous layer）213、及び、（容量保持を実現するための）緻密な多孔性層（dense porous layer）214を含むマルチレイヤー基材である。図示されるように、幾つかの例では、粗な多孔性層213上に硫黄がエレクトロスプレーされるか又は堆積され、これにより、基材中への硫黄の充填が促進される。特定の例において、緻密な多孔性層上への硫黄のエレクトロスプレ

10

20

30

40

50

一は好ましいものではなく、それは、緻密な層が、（例えば、セルの動作中に電極からの硫黄の漏出を遅延させるか又は防止するのと同様に、）多孔性基材中への硫黄の充填を遅延させるか又は防止するからである。

【0068】

幾つかの実施形態において、基板は、本明細書に記載の電極基材について説明したような、第1及び第2の層又はドメイン（例えば、非対称多孔性炭素基材）を有するマルチレイヤー又はマルチドメイン基材である。特定の実施形態において、流体原料は、第1の層又はドメイン上にエレクトロスプレーされる（例えば、このとき、第2の層は、エレクトロスプレーノズルとは反対の方向に配向される）。幾つかの実施形態において、第1の層又はドメイン上に硫黄堆積物が堆積され、多孔性基材（例えば、その第1の層）中への充填が可能になる。

10

【0069】

特定の実施形態において、本明細書に記載の電極又は電極材料は、リチウム電池セル（例えば、リチウム硫黄電池セル）に製造される（組み込まれる）。幾つかの実施形態において、本明細書に記載の電極は、ハウジング内に設けられ、前記電極の基材の第1の層又はドメインは、前記ハウジングに近接（例えば、隣接）するように、且つ／又は、前記ハウジングに面するように、且つ／又は、セパレーターから離れるように、配置され、前記電極の基材の第2の層又はドメインは、前記セパレーターに近接（例えば、隣接）するように、且つ／又は、前記セパレーターに面するように、且つ／又は、前記ハウジングから離れるように、配置される。本明細書に記載されるように、幾つかの実施形態において、第2の層は、第1の層に比べて、低い多孔性であり、小さい平均孔径を有し、且つ／又は、高密度であり、そのような特徴は、幾つかの例において、（例えば、セルサイクリング中に）第2の層を介する電極外への良好なリチウム移動度を保持しながら、電極からの硫黄の流出を遅延又は防止する。

20

【0070】

幾つかの実施形態において、本明細書に記載のリチウム電池を製造する方法は、本明細書に記載の（例えば、電池の陰極としての）電極を用意すること、電極基材の第2の層又はドメインに隣接する（又は面する）ように、（例えば、第1及び第2の面を含む）セパレーターを配置すること（例えば、電極基材は、前記セパレーターの第1の面に隣接する（又は面する））、及び前記セパレーター（例えば、その第2の面）に隣接（又は面する）ように、（例えば、リチウム金属又はリチオ化硫黄を含む）正極を配置すること、を含む。

30

幾つかの実施形態において、集電体（例えば、金属シート（例えば、箔）、導電性炭素基材等のような導電性材料）が、負極基材の第1の層に隣接（又は面する）ように、及び／又は、正極に隣接（又は面する）ように（例えば、正極の第2の面に隣接するように）、任意に配置され、前記第2の面は第1の面の反対側にあり、前記正極の前記第1の面はセパレーター（例えば、該セパレーターの第2の面）に隣接（又は面する）ように配置される。

【0071】

40

本明細書の特定の実施形態において、本明細書の電極を製造するための構成要素、その前駆体などもまた提供される。例えば、幾つかの実施形態において、本明細書に記載される流体原料が提供される。流体原料における添加剤（例えば、硫黄及び／又は導電性添加剤のような活性材料）の濃度は、約1重量％～約50重量％、例えば、1重量％～約25重量％の範囲である。更なる実施形態において、本明細書中に記載されるような部分的に処理された基材が提供される。例えば、幾つかの実施形態において、添加剤（例えば、炭素添加剤のようなナノ構造添加剤及び／又は導電性添加剤）を用いて、少なくとも1つの表面上にコーティングが施された基材が提供される。他の例示的な実施形態において、少なくとも1つの表面上に硫黄堆積物を含む、本明細書に記載の基材（例えば、マルチレイヤー及び／又はマルチドメイン基材）が提供される。特定の実施形態において、硫黄堆積物

50

は、硫黄、例えば本明細書に記載された任意の硫黄同素体又は化合物等を含む。更なる特定の実施形態において、堆積物は、二硫化炭素（ $\text{CS}_2$ ）等のような溶媒を含む。幾つかの実施形態において、本明細書で提供される基板は、該基板に少なくとも部分的に充填された硫黄（例えば、硫黄及び溶媒）を含む。

#### 【0072】

特定の実施形態において、任意の適した方法によって、硫黄及び／又は添加剤が、基材の表面に任意に堆積される。特定の実施形態において、この方法は、エアスプレー法又はエレクトロスプレー法等のようなスプレー法である。好ましい実施形態において、この方法は、ガス流によって制御及び／又は補助されたエレクトロスプレー法である。特定の実施形態において、エレクトロスプレー法は、本明細書で提供される液体原料の荷電（帯電）されたジェット又はプルームを、ガスストリームに注入することを含む。特定の例において、ガス流は、ジェット及び／又はプルームの破壊（disruption；「崩壊」ともいう。）を促進（例えば、ジェット又はプルームの液滴／粒子をより小さい液滴／粒子にする破壊を促進）し、プルームの液滴／粒子の分散の更なる均一性を促進し、且つ／又は、（例えば、本明細書に記載の基材の）表面上への均一な堆積（例えば、プルームの液滴及び／又は粒子の堆積）を促進するように作用する。

#### 【0073】

幾つかの実施形態において、本明細書で提供される基材は硫黄及び／又は添加剤を含み、ここで、表面上の硫黄及び／又は添加剤の濃度の標準偏差は、平均濃度（例えば、平方センチメートルのような標準的な測定濃度）の100%未満（例えば、70%未満、50%未満、40%未満、30%未満、20%未満、10%未満等）である。幾つかの例において、表面への硫黄の堆積の均一性は、硫黄の電極への均一な充填を促進し、幾つかの例において、バッチ間の改善された品質管理、電池全体の改善された性能、及び他の利点をもたらす。幾つかの例において、表面への添加物の堆積の均一性は、基材の表面又は層若しくはドメインの空隙率、孔サイズ及び／又は密度の均一化を促進し、それにより、セル性能が低下する原因になり得る被覆過剰領域又は被覆不足領域を減らす（例えば、セル性能の低下は、添加剤が過剰に存在する層又はドメインにおいてリチウム移動度が乏しくなること、及び／又は、層又はドメインの空隙率が過大となって硫黄の流出の遅延が困難になることによって生じ得る。）。

#### 【0074】

本明細書に記載されるように、幾つかの好ましい実施形態において、エレクトロスプレー法は、ガス流によって促進される（好適化される）。特定の実施形態において、この方法は、加圧ガス（pressurized gas）（例えば、空気、窒素等）を、本明細書で提供される（例えば、流体原料が供給される第1の入口を含む）エレクトロスプレーノズルの第2の流路の第2の入口に供給することを含む。特定の実施形態において、第2の流路は第1の流路を（少なくとも部分的に又は完全に）取り囲み、且つ／又は、第1の流路は第2の流路の内側に配置される。幾つかの例において、第2の入口に高圧ガス（high pressure gas）が供給され、それにより、第2の流路の第2の出口において高速ガス（high velocity gas）が生成される。ガスの速度は、任意の適した速度であり、例えば、約1 m/s 以上、約10 m/s 以上、約25 m/s 以上、約50 m/s 以上、約100 m/s 以上、約200 m/s 以上、約300 m/s 以上等である。ガスの圧力は、本明細書に記載の速度を達成する任意の適した圧力であり、例えば、少なくとも20 ポンド／平方インチ（psi）、少なくとも30 psi、少なくとも40 psi、少なくとも50 psi、少なくとも100 psi、少なくとも200 psi 等である。特定の実施形態において、ガスは、空気、酸素、窒素、アルゴン、水素、又はそれらの組み合わせを含む任意の適切なガスである。特定の実施形態において、（本明細書で説明されるように）第2の流路は、内面を有する第2の壁によって該流路の長さに沿って囲まれ、第2の流路は第2の入口及び第2の出口を有する。幾つかの実施形態において、第2の流路は第2の直径を有する。特定の実施形態において、第1の壁の外面および第2の壁の内面は、流路ギャップ（conduit gap）によって分離され、第1の直径に対する流路重なり長さ（conduit overlap length）の

10

20

30

40

50



比は、約1～100、好ましくは約10である。

【0075】

種々の実施形態において、本明細書で提供される流体原料は、硫黄及び／又は添加剤を任意の適した濃度で含む。添加剤（例えば、硫黄及び／又は導電性添加剤のような活性材料添加剤）の濃度は、約1重量％～約50重量％、例えば、約10重量％～約25重量％である。幾つかの実施形態において、流体原料中に存在する添加剤は、硫黄及び（例えば、導電性）添加剤（例えば、ナノ構造炭素）の両方を含む。特定の実施形態において、流体原料は、硫黄及び（例えば、導電性）添加剤を含み、ここで、（例えば、導電性）添加剤（例えば、ナノ構造炭素）に対する硫黄の比は約1：1～約999：1、例えば、約1：1～約99：1、約7：3～約99：1、又は約8：2～約98：2である。特定の実施形態において、流体原料は、硫黄及び添加剤（例えば、本明細書に記載の導電性添加剤及び／又はナノ構造添加剤）を含み、ここで、炭素含有物に対する硫黄の重量比は、約1：1000～約1000：1であり、好ましくは、約1：1～約10：1であり、例えば、約2：1である。

10

【0076】

特定の実施形態において、本明細書で提供される流体原料は、（i）液体媒体、及び（ii）添加剤（例えば、硫黄及び／又は導電性添加剤）を含む。添加剤は、例えば、約80重量％まで、例えば約70重量％までのような任意の適した濃度で、流体原料中に任意に存在する。特定の実施形態において、添加剤は、約5重量％～約50重量％の濃度で、流体原料中に存在する。

20

【0077】

追加的な又は代替の実施形態において、流体原料（及び／又は、かかる流体原料をエレクトロスプレーすることによって形成された本明細書に記載の堆積物）は添加剤を含み、該添加剤は、ナノ構造体（nano-structures）（例えば、ナノ粒子、ナノロッド、ナノファイバー、及び、例えばグラフェンナノリボン、カーボンナノチューブ等のような他のナノ構造成分）のような複数の固体含有物（solid inclusions）であるか、又はそれらを含む。特定の実施形態において、含有物（inclusions；「包含物」ともいう。）（例えば、固体ナノ構造体）は、複数の金属ナノ粒子、金属酸化物ナノ粒子、カーボンナノ構造体、又はそれらの任意の組み合わせを含む。更なる又は追加の実施形態において、固体含有物は、炭素含有物（例えば、ナノ構造炭素含有物又はカーボンナノ構造体）を含む。特定の実施形態において、炭素含有物は、これらに限定されるものではないが、例えば、グラフェン、酸化グラフェン、還元されたグラフェン酸化物、カーボンナノチューブ、グラフェンナノリボン、カーボンナノファイバー、メソ細孔性カーボンナノ構造体、及び／又はそれらの任意の組み合わせを含む。通常、（例えば、本明細書の添加剤又は基材における）本明細書に記載の炭素又は炭素質成分は、少なくとも60重量％の（元素基準の）炭素を含み、例えば、約60重量％～約100重量％の炭素、約70重量％以上、約80重量％以上、約90重量％以上、約95重量％以上等である。様々な実施形態において、元素重量の残部は、水素、酸素、窒素、ハロゲン化物、硫黄等、又はそれらの組み合わせなどの任意の適切な元素を含む。

30

【0078】

特定の実施形態において、炭素含有物材料は、グラフェン又はグラフェン類似体等のようなグラフェン成分であり、例えば、1個以上の炭素原子が、酸素、ハロゲン、水素、硫黄又は硫黄含有ラジカル（例えば、チオール、アルキルチオ基等）、窒素又は窒素含有ラジカル（例えば、アミン、ニトロ等）、及び／又は、その類似体等のような1個以上の追加の原子で置換されたグラフェンである。通常、本明細書のグラフェン又はグラフェン成分は、ハニカム格子構造を有する一般的な二次元構造（例えば、1～25層）を有する（ここで、幾つかの例において、非元来グラフェン、酸化グラフェン、還元されたグラフェン酸化物等は、本明細書に記載され、また図示されているような特定の欠陥を含み得る。）。特定の実施形態において、グラフェン成分は、酸化されたグラフェン成分である。幾つかの例において、炭素材料は、グラフェン、酸化グラフェン、還元されたグラフェン酸化

40

50



物、又はそれらの組み合わせ等のグラフェン成分であるか、又はそれらを含む。特定の実施形態において、酸化されたグラフェン成分は、酸素を含む官能基が導入されたグラフェン成分であり、かかる官能基として、カルボニル ( $C=O$ ) 基、カルボキシ基 (例えば、カルボン酸基、カルボキシレート基、例えば  $R$  が  $C1 \sim C6$  アルキル等を示す  $COOR$  基等)、 $-OH$  基、エポキシド基、エーテル ( $-O-$ ) 基等が挙げられる。図16は、 $COOH$ 、 $OH$ 、エポキシド、エーテル及びカルボニル基を含む例示的な酸化グラフェン成分 (酸化グラフェン) 構造を示す。他のグラフェン酸化物構造もまた本明細書で許容される。特定の実施形態において、酸化グラフェン成分 (又は酸化グラフェン) は、約60%以上の炭素 (例えば、60%~99%) を含む。更なる特定の実施形態において、酸化グラフェン成分は、約60wt%~約90wt%の炭素、又は約60wt%~約80wt%の炭素を含む。追加的な又は代替の特定の実施形態において、酸化グラフェン成分は、約40重量%以下の酸素を含み、例えば、約10重量%~約40重量%の酸素、約35重量%以下の酸素、約1重量%~35重量%の酸素等である。幾つかの好ましい実施形態において、酸化グラフェン成分は、水性 (水系) 媒体中におけるグラフェンシートの分散 (dispersion) 及び開放 (opening) を促進するのに十分な酸素を含む。幾つかの実施形態において、炭素及び酸素の全パーセンテージは、グラフェン成分又は類似体の100%を構成するものではなく、水素 (及び/又は窒素 (例えば、アミン、アルキルアミン等の形態としての)) 等のような任意の適した原子を含む追加の重量が存在する。更に、本明細書で利用される方法及び材料に利用されるグラフェン成分は、所望により、未変性の (pristine; 「元来の」あるいは「完全な」ともいう。) グラフェンシート、又は、1つ又は複数の内部及び/又は外部の環が酸化及び/又は開環等されたような欠陥のある (defective; 「欠失 (欠損) のある」あるいは「不完全な」ともいう。) グラフェンシートを含む。図17は、様々な例示的な還元されたグラフェン酸化物 (reduced graphene oxide: rGO) 構造を示す。図示されているように、この構造は、欠陥を有する (又は有さない) グラフェンの基本的な2次元ハニカム格子構造を有してもよく、他の原子 (例えば、水素及び/又は酸素、例えば、本明細書で言及され且つ図示されたような酸化された構造を含む) が存在する (又は存在しない)。様々な実施形態において、還元されたグラフェン成分又は還元されたグラフェン酸化物は、約60%以上の炭素 (例えば、60%~99%) を含み、例えば、約70重量%以上、約75重量%以上、約80重量%以上、約85wt%以上、約90wt%以上、又は約95wt%以上 (例えば、約99wt%以上) である。特定の実施形態において、還元されたグラフェン成分 (例えば、rGO) は、約35重量%以下 (例えば、0.1重量%~35重量%) の酸素、例えば、約25重量%以下 (例えば、0.1重量%~25重量%) の酸素、又は、約20重量%以下、約15重量%以下、約10重量%以下 (例えば、約0.01重量%以下、約0.1重量%以下、約1重量%以下等) の酸素を含む。特定の実施形態において、還元されたグラフェン成分 (例えば、rGO) は、約0.1重量%~約10重量%の酸素、例えば約4重量%~約9重量%、約5重量%~約8重量%等の酸素を含む。幾つかの実施形態において、炭素及び酸素の全パーセンテージは、還元されたグラフェン成分の100%を構成するものではなく、水素などの任意の適切な原子、又は本明細書に記載の他の原子又は成分を含む追加の重量が存在する。

#### 【0079】

特定の実施形態において、任意の適切なノズルシステム構成を使用できる。特定の実施形態において、第1の (内側流路の) 径 (diameter) は、約0.1mm以上 (例えば、直流電圧 ( $V_{DC}$ ) を使用するなど、より小さなノズル構成の場合には、約0.1mm~約10mm)、約0.5mm以上、約1mm以上、約5mm以上、約7.5mm以上、約10mm以上 (例えば、約2.5cm以下、約3cm以下、約5cm以下等) (例えば交流電圧 ( $V_{AC}$ ) を使用する場合等のような、大きな構成を使用する場合)。追加的な又は代替の実施形態において、第2の (外側流路の) 径は、第1の径より大きい任意の適切な径である (例えば、第1の径の約1.1倍以上、約1.5倍以上、約1.1倍~約3倍、又は約1.1倍~約2倍の径を有する)。特定の実施形態において、第2の径は、約5mm

～約10cm（例えば、より小さいノズル構成の場合などにおいては、約10mm～約8cm、または約0.2mm～約15mm）である。

#### 【0080】

特定の実施形態において、流路ギャップ（内側流路壁の外表面と外側流路壁の内表面との間の平均距離）は、適した流量（airflow quantity）、及び／又は、適したノズル先端に向かう速度及び破壊までの速度、及び／又は、スプレー法及び／又はスプレーシステムによって生成された液滴サイズ減少の促進を可能にするように設定された距離のような、任意の適した距離である。特定の実施形態において、流路ギャップは、約0.1mm以上、約0.5mm以上、約1mm以上、約5mm以上、約10mm以上等（例えば、約20mm以下、又は、約30mm以下）である。

10

#### 【0081】

特定の実施形態において、本明細書で提供されるスプレー法及び／又はシステムは、ノズルに電圧を印加することを含み、且つ／又は、ノズルに電圧を印加するように構成され、ここで、電圧は、約8kV、例えば、約8kV<sub>DC</sub>～約30kV<sub>DC</sub>、約10kV<sub>DC</sub>～約25kV<sub>DC</sub>、約18kV<sub>AC</sub>～約25kV<sub>AC</sub>、又は約30kV<sub>AC</sub>以上である（例えば、より大きいノズルシステムにおいては、より高い電圧が使用される）。特定の実施形態において、ノズルに電圧（例えば、直流電圧（V<sub>DC</sub>）または交流電圧（V<sub>AC</sub>））を印加するための電源が用いられる。幾つかの例において、幾つかのノズルを含むノズルシステムに電圧が印加されるとき、より高い電圧が任意に利用される。幾つかの実施形態において、それが適切であれば、電圧は、本明細書で提供されるシステム及び／又は方法に任意に適用されない。幾つかの実施形態において、電力供給システムは、所望の電圧、電力、周波数、波形等をノズルに供給するための任意の適切な構成要素を含む。特定の実施形態において、電源は、これらに限定されるものではないが、例えば、発電機、増幅器、変圧器、又はそれらの組み合わせを含む。特定の実施形態において、電圧（V<sub>AC</sub>）は、任意の周波数、例えば50Hz以上、約50Hz～約500Hz、約60Hz～約400Hz、約60Hz～約120Hz、約250Hz等である。

20

#### 【0082】

特定の実施形態において、本明細書で提供される方法及び／又はシステムは、（例えば、ガス制御された直流電流エレクトロスプレーシステムを含む直流システムのような他のスプレーシステムと比較して）非常に高い流速及びスループット率（throughput rates）を促進する（容易にする）ように構成される。特定の実施形態において、（例えば、ノズルの第1の入口に供給される）流体原料の流速は、約0.1mL/min以上（例えば、約0.1mL/min～約20mL/min、約0.3mL/min以上、約0.5mL/min以上、約1mL/min以上、約2.5mL/min以上、約5mL/min以上等）である。特定の実施形態において、本明細書で提供される方法及び／又はシステムは、（例えば、他のスプレーシステムに対して）高粘性流体（highly viscous fluids）の処理を可能にする。例えば、幾つかの実施形態において、本明細書で提供される流体原料の粘度は、約1cP以上、約5cP以上、約10cP以上、約20cP以上、及び／又は、10ポアズ以下である。

30

#### 【0083】

特定の実施形態において、堆積物（例えば、薄層堆積物（thin layer deposition））を製造する方法が提供され、この方法は、電圧印加下において流体原料をガスと同軸にエレクトロスプレーし、それによってジェット及び／又はプルームを形成し、前記ガスは、ジェット及び／又はプルーム（例えば、本明細書に記載のナノスケールの液滴などの複数の液滴を含むプルーム）を少なくとも部分的に取り囲むことを含む。幾つかの例において、液体原料、ジェット及び／又はプルームは、液体媒体（例えば、溶媒）及び添加剤（例えば、硫黄及び／又は導電性添加剤）を含む。

40

#### 【0084】

特定の実施形態において、本明細書に記載の方法及びシステムは、堆積物（例えば、本明細書に記載の基材（例えば、基材の表面）に堆積された添加剤）の厚さの良好な制御を可

50

能にする。幾つかの実施形態において、本明細書で提供される堆積物は、例えば1 mm以下、例えば約1 ミクロン～約1 mmの平均厚さを有する薄層堆積物である。特定の実施形態において、堆積物は約500 ミクロン以下、例えば約1 ミクロン～約500 ミクロン、約1 ミクロン～約250 ミクロン、又は約10 ミクロン～約200 ミクロンの厚さを有する。また、本明細書に記載の方法及びシステムは、薄層堆積物の製造を可能にするだけでなく、非常に均一な薄層堆積物の製造を可能にする。幾つかの実施形態において、本明細書で提供される堆積物は平均厚さを有し、厚さの変動は平均厚さの50%未満、例えば平均厚さの30%未満、又は平均厚さの20%未満である。更に、幾つかの実施形態において、流体原料及び／又は堆積物（例えば、堆積物は、マトリクス材料、例えばポリマーマトリクス材料を含む）にはナノ含有物（添加剤）が含まれ、前記ナノ含有物（添加剤）は、該ナノ含有物間の最確距離（most probable distance）が約100 nm～約1000 nmであるように、分散されている。

10

#### 【0085】

特定の実施形態において、材料、組成物、電極、及びそれらを製造する方法が提供され、それらの中及び／又は上には硫黄及び／又は添加剤が均一に充填（堆積）されている。特定の実施形態において、本明細書に記載の基材中及び／又は基材上の硫黄及び／又は添加剤の添加量（充填量）の変動は、重量基準で50%未満、例えば30%未満、20%未満等である。様々な実施形態において、本明細書に記載の基材（中及び／又は上）の硫黄充填量は、本明細書に記載されるように約3 mg/cm<sup>2</sup>以上、約4 mg/cm<sup>2</sup>以上、約5 mg/cm<sup>2</sup>以上等である。特定の実施形態において、本明細書に記載の基材の表面に充填された添加剤（例えば、酸化されたグラフェン成分等のようなグラフェン成分（例えば、酸化グラフェン又は還元された酸化グラフェン））は、少なくとも0.01 mg/cm<sup>2</sup>、例えば、約0.05 mg/cm<sup>2</sup>～約2 mg/cm<sup>2</sup>、約0.1 mg/cm<sup>2</sup>～約1 mg/cm<sup>2</sup>である。幾つかの例において、基材の表面の中及び／又は上に、任意の適した量で、添加剤（例えば、カーボンブラック）を更に充填することも利用される。

20

#### 【0086】

また、幾つかの実施形態において、例えば、エレクトロスプレーノズルの目詰まりを最小限に抑える目的、得られる堆積物中における任意の含有物の分散の良好な均一性を確保する目的等のために、エレクトロスプレーの前に、流体原料中の任意の添加剤を十分に溶解及び／又は分散させることは好ましいことである。特定の実施形態において、ノズル（例えば、その内部流路入口）に供給される前の流体原料を攪拌するか、又は、システムが（例えば、本明細書で提供されるエレクトロスプレーノズルの内部流路の入口に流体的に接続された流体原料リザーバーに設けられた機械的スターラー又は超音波処理システムの提供によって）ノズルに供給される前の流体原料を攪拌するように構成される。

30

#### 【0087】

本明細書の特定の実施形態で任意に利用されるエレクトロスプレー法及び堆積物特性の更なる反復及び詳細は、共に2015年11月12日出願の同時係属米国仮特許出願62/254,392「Air Controlled Electrospray Manufacturing and Products thereof」及び62/254,405「Alternating Current Electrospray Manufacturing and Products thereof」に記載されており、これらの開示は本明細書に組み込まれる。

40

#### 【実施例】

#### 【0088】

##### （実施例1）

#### 【0089】

二硫化炭素（CS<sub>2</sub>）中に硫黄及び炭素含有物を含む流体原料を調製した。攪拌及び超音波処理を用いて液体原料を均質化した。本明細書に記載の内側流路／外側流路構成を用いて、流体原料をガス（空気）流に注入することによって、流体原料をエレクトロスプレーした。ノズルにおいて約10 kV～約15 kVの電圧を維持した。ノズルから約20 cm～約25 cmの位置に配置した（例えば、粗な多孔性層と緻密な多孔性層とを有する）多孔性炭素基板上に堆積物を捕集した（例えば、粗な多孔性層をノズルの方向に向けて）。

50

基材上に約  $6 \text{ mg} / \text{cm}^2$  が充填されるまで流体原料をエレクトロスプレーした。

【0090】

上述した方法を用いて、電極を作製し、作製された電極を備えるリチウム硫黄電池を製造した（例えば、延伸ポリオレフィンセパレーター（Celgard）、及びリチウム箔対極（アノード）を用いて）（例えば、金属箔集電体と共に）。コイン及び／又は可撓性薄層パウチ（pouch）電池を作製した。そのような電池において、上述のように製造された電極は、高容量（ $> 5 \text{ mAh} / \text{cm}^2$ ）、良好な可撓性、及び（集電体なしで）良好な容量保持を示した。図3は、数サイクルにわたる電極の半電池容量を示す。図示されるように、約  $800 \text{ mAh} / \text{g}$  の容量が達成され、少なくとも60サイクルにわたって維持された。

10

【0091】

（実施例2）

【0092】

実施例1に記載の方法と同様の方法を用いて、硫黄及びSuper Pを含み、Super Pに対する硫黄の比が約8：2である流体原料を調製した。実施例1と同様の方法を用いて、硫黄がマルチレイヤー基材上に約  $4 \text{ mg} / \text{cm}^2$  の濃度で充填されるまで、流体原料をマルチレイヤー基材上にエレクトロスプレーした。得られた電極は、実施例1に記載されているような電池に製造された。6.4 mA（0.5 C）の電流レート（current rate）を使用して、良好な容量及び保持が達成された（セパレーター及びリチウムアノードを有するコインセル）。図4は、種々のサイクルにおける充放電曲線を示し、図5は、50サイクルまでの比容量（specific capacities）を示す。図示されるように、初期容量は約  $1000 \text{ mAh} / \text{g}$  以上であり、良好な保持力も発揮された。

20

【0093】

（実施例3）

【0094】

実施例2に記載の方法と同様の方法を用いて、電極を製造した。同様の電流レートを使用して、約  $1100 \sim 1200 \text{ mAh} / \text{g}$  又はそれ以上の初期比容量が達成され、良好な保持が得られた。図6は、各種サイクルにおける充放電曲線を示し、図7は、40サイクルまでの比容量を示す。5  $\text{mg} / \text{cm}^2$  の硫黄充填を用いて同様の電極を作製した。図8は、種々のサイクルにおける充放電曲線を示し、図9は、（電流レート8.0 mA、0.5 Cでの）40サイクルまでの比容量を示す。

30

【0095】

（実施例4）

【0096】

基材として多孔性炭素膜を用い、実施例1記載のようなエレクトロスプレー法を用いて、薄膜（25  $\text{cm}^2$ ）用、及びコインセル（2  $\text{cm}^2$ ）用の直接堆積電極（direct deposited electrodes）を作製した。硫黄を高充填（12.4  $\text{mg}$  および29.5  $\text{mg}$ ）したLi-S電池コインセルは、非常に高い硫黄充填であるにもかかわらず、700～900  $\text{mAh} / \text{g}$  の容量を示した。50サイクル後、少なくとも600  $\text{mAh} / \text{g}$  の容量が保持された。図10は、29.5  $\text{mg}$  の硫黄を充填したLi-Sコインセルの、100 mA/gのレートにおける充放電曲線を示す。図11は、12.4  $\text{mg}$  の硫黄を充填したLi-Sコインセルの、100 mA/gのレートにおける充放電曲線を示す。

40

【0097】

（実施例5）

【0098】

実施例4に記載のサンプルと同様のサンプルを用いて、液体原料にナノ構造炭素を添加した。図12は、rGO（2%）と共に29.5  $\text{mg}$  の硫黄を有する電極の充放電サイクルを示し、100 mA/gの充電レートにおいて、16サイクル後に約710  $\text{mAh} / \text{g}$  の容量を示した。図13は、その各サイクルにおけるセルの容量を示す。

【0099】

50

12 mgの硫黄を有する類似の電極を準備し、20サイクル後に約900 mA h/gの容量を実証した。図14は、rGO (2%)と共に12 mgの硫黄を有する電極の、417 mA/gの充電レートを用いた充放電サイクルを示す。図15は、その各サイクルにおけるセルの容量を示す。

【0100】

(実施例6)

【0101】

硫黄及び2%のカーボンブラックを含む原料を用いて、実施例1に記載された方法と同様の方法に従って、第1の流体原料を調製した。実施例1と同様の方法を用いて、約4 mg/cm<sup>2</sup>の面積充填 (areal loading) でマイクロ細孔性層を有するカーボンペーパー基材に硫黄を充填した。酸化グラフェン (GO) を用いて調製された第2の (水系) 流体原料を前記基材上に同様にエレクトロスプレーした。次いで、実施例1に記載の方法と同様の方法で、約0.5 cmのGOが充填された約2 cm<sup>2</sup>の面積を有する電極を用いて、コインセルを組み立てた。900 mA h/gを超える初期容量 (準備としての予備サイクリング (pre-cycling) 後) が観察され、良好な容量保持が観察された (0.25 Cにおいて)。0.5 Cにおいて、同様に調製された電池は、1000 mA h/gを超える初期容量 (準備としての予備サイクリング後) を有し、良好な容量保持を示した。これに対して、GO層を欠く同様に準備された電極は、GO層を有するサンプルよりも約200 mA h/g低い初期容量 (準備としての予備サイクリング後) を示した。

【0102】

メソ細孔性炭素基材及びメソ細孔性カーボンナノファイバー基材を用いて同様のサンプルを同様に作製したところ、GO含有カソードは、GO非含有カソードよりも約200 mA h/g大きい初期容量を示した。

【0103】

種々の例において、比較として、本明細書の実施形態及び実施例に関して、本明細書に記載の構成から炭素質添加剤又は導電性添加剤を欠いたりリチウム硫黄カソード、及び、従来法によって硫黄と組み合わせられた基材を用いたりリチウム硫黄カソードを使用した場合は、特に高硫黄充填下において、容量及び/又は容量保持に劣ることが実証された。例えば、その開示のために本明細書中に参考として援用されるWO 2015/136197 (例えば図6参照) に示されているリチウム硫黄カソードは、低容量であり、且つ急速な容量低下を示す。

【0104】

(実施例7)

【0105】

以上の実施例に記載の方法と同様の方法を用いて、裸の基材上に酸化グラフェンを付与してフィルム材料の製造を試みた。水中に酸化グラフェン (0.75 wt%) を含む系を、高速ガス流と共に及び高速ガス流の不在下で、エレクトロスプレーした。動作電圧 (working voltage) 25 kV、ノズルから捕集基材 (collector) までの距離20 cm、流速0.07 mL/minとした同様の条件を使用した。ガスを利用しない場合は、図18 (パネルB) に示されるように、ちょうど1分後に、液滴が合一し、流動を始めたのに対して、高速ガスと共に原料をスプレーした場合は、図18 (パネルA) に示されるように、良好なフィルム形成が観察された。

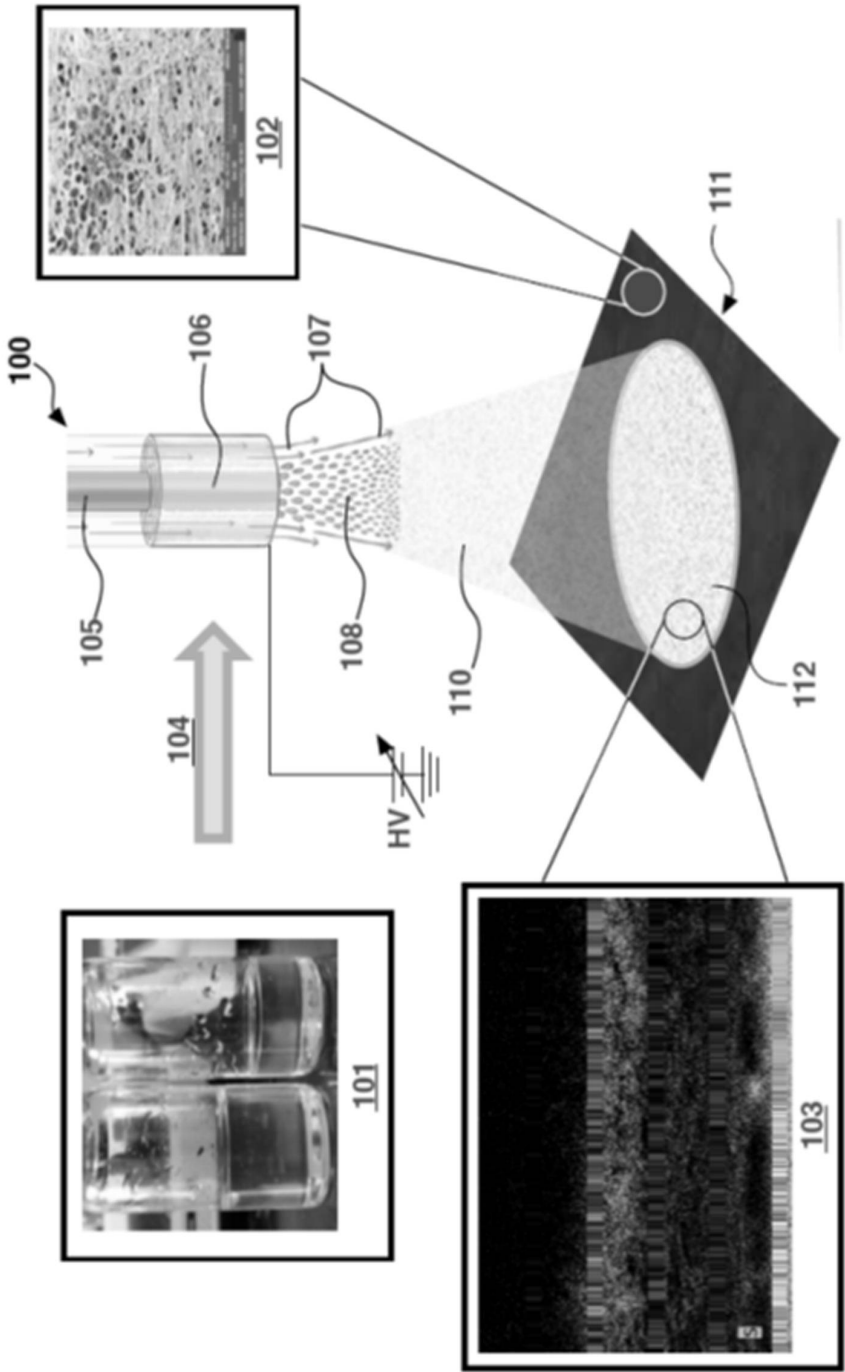
10

20

30

40

【図 1】



10

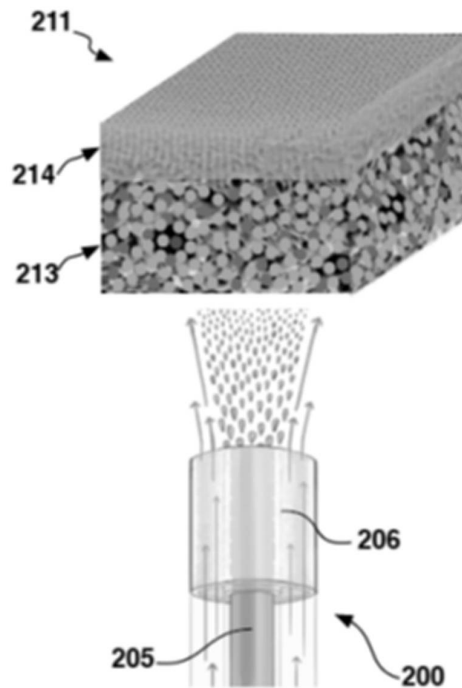
20

30

40

50

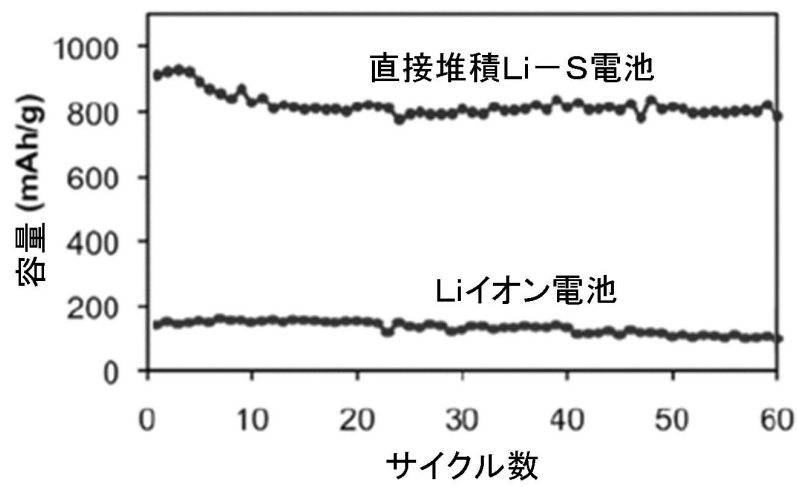
【図2】



10

20

【図3】

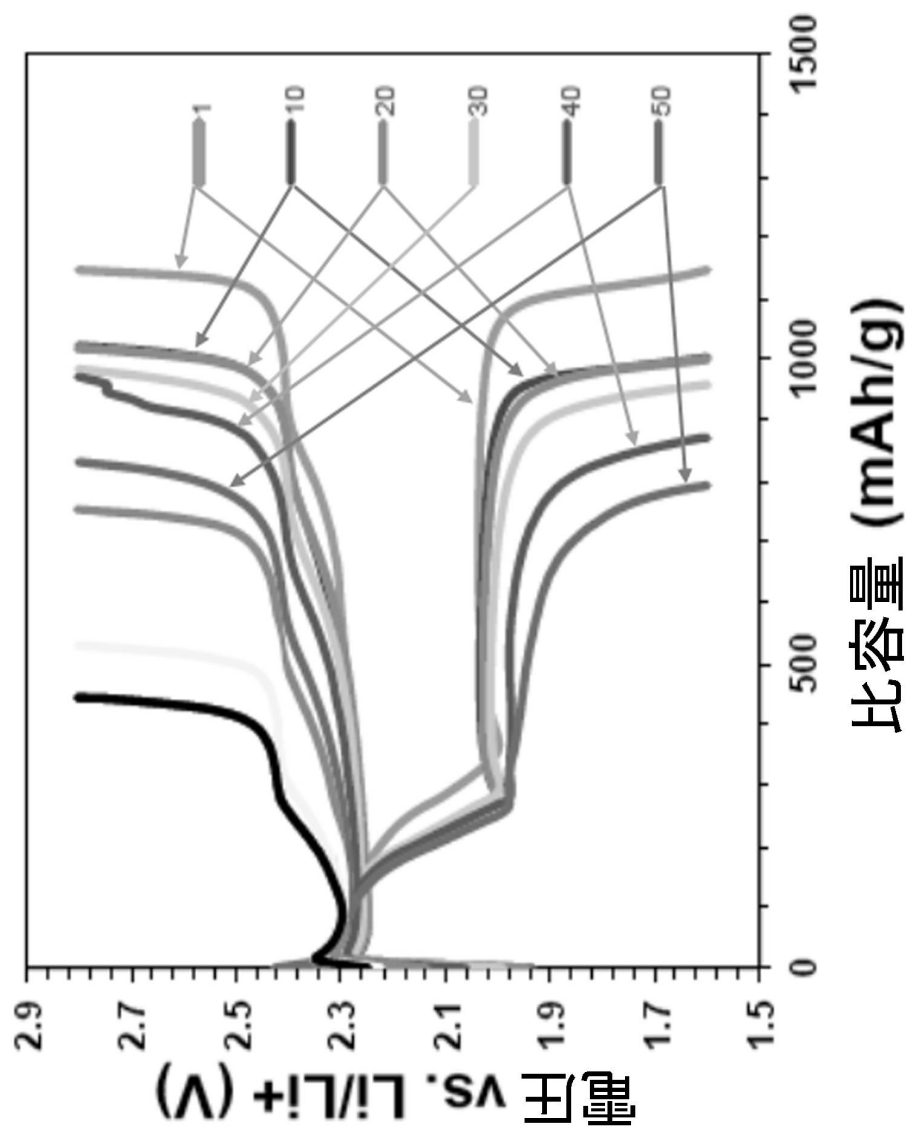


30

40

50

【図4】



10

20

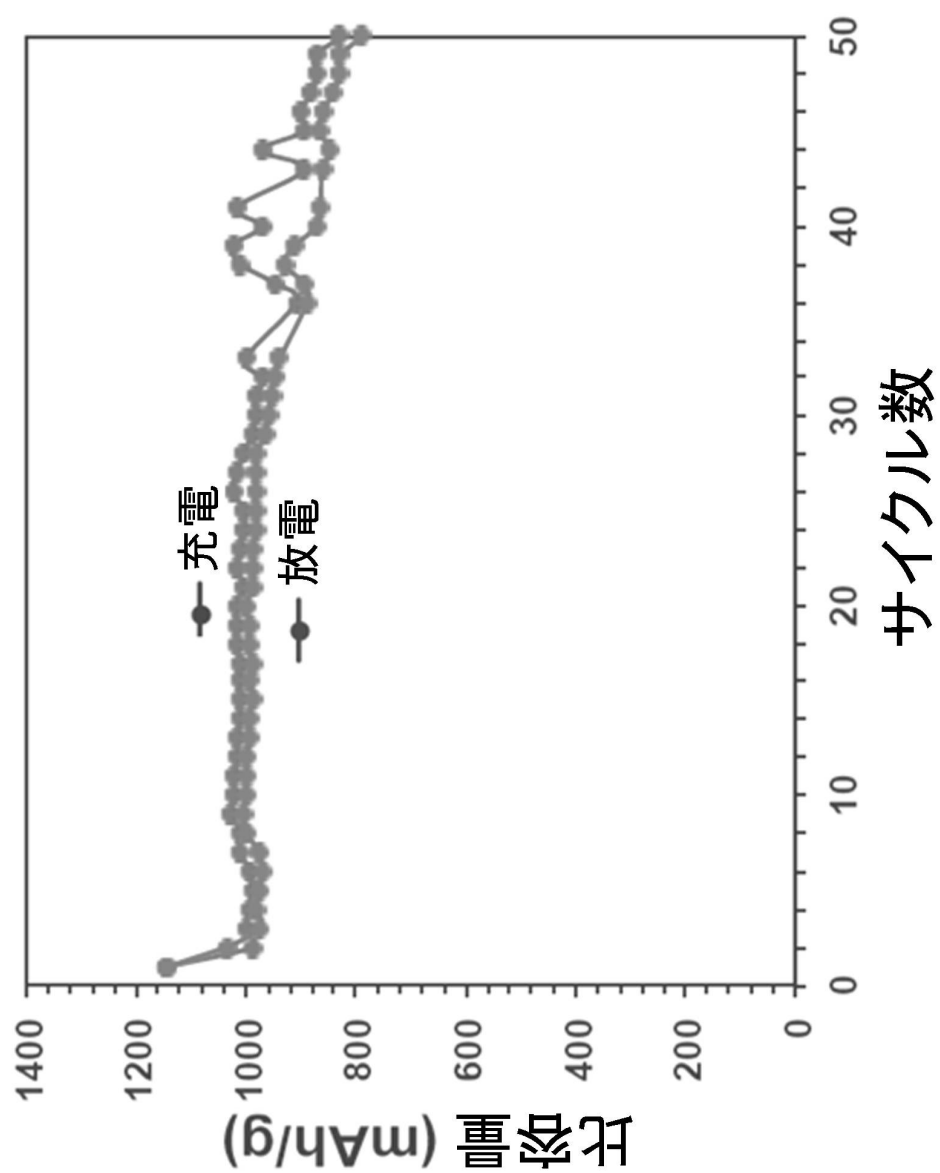
30

40

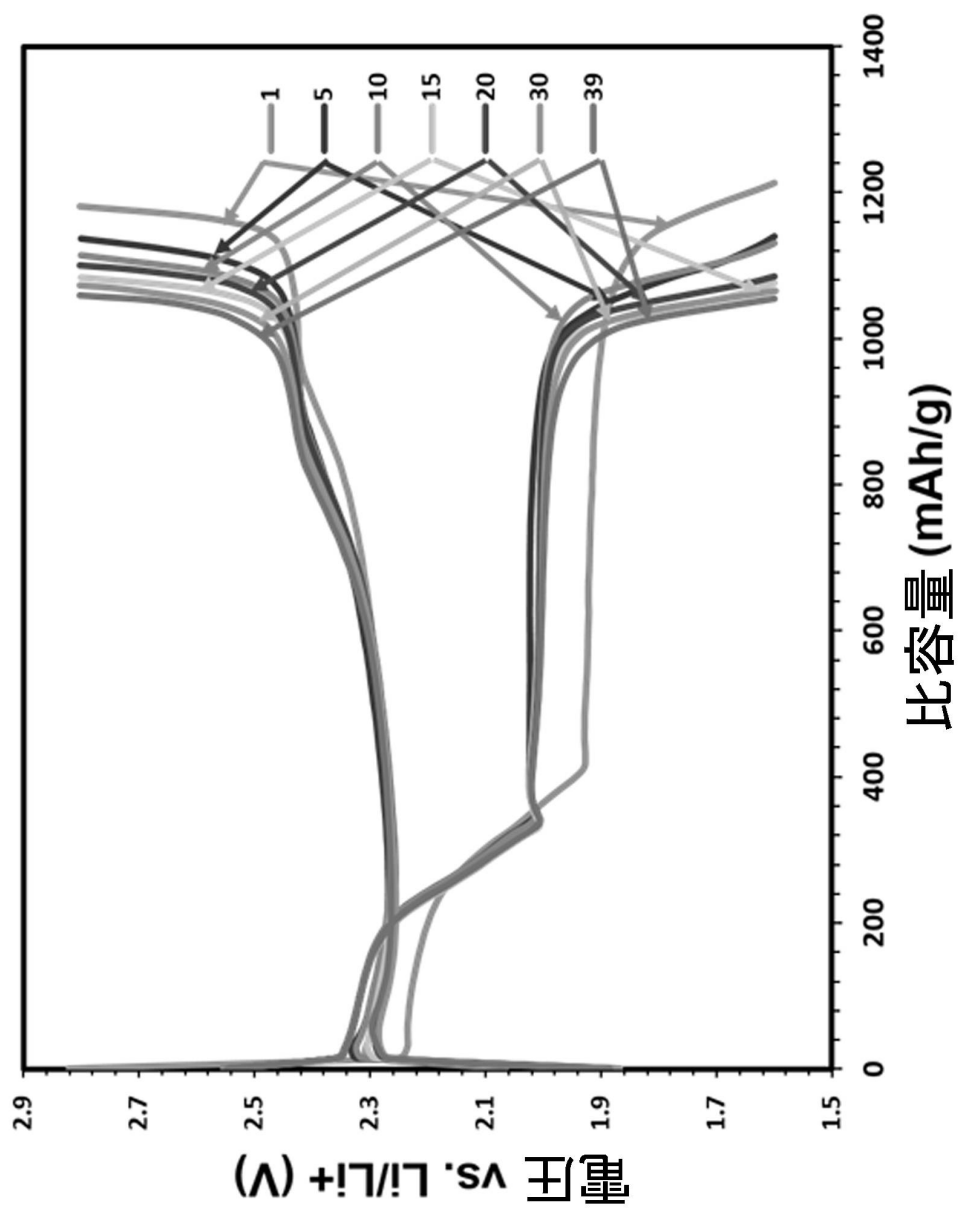
50



【図5】



【図6】



10

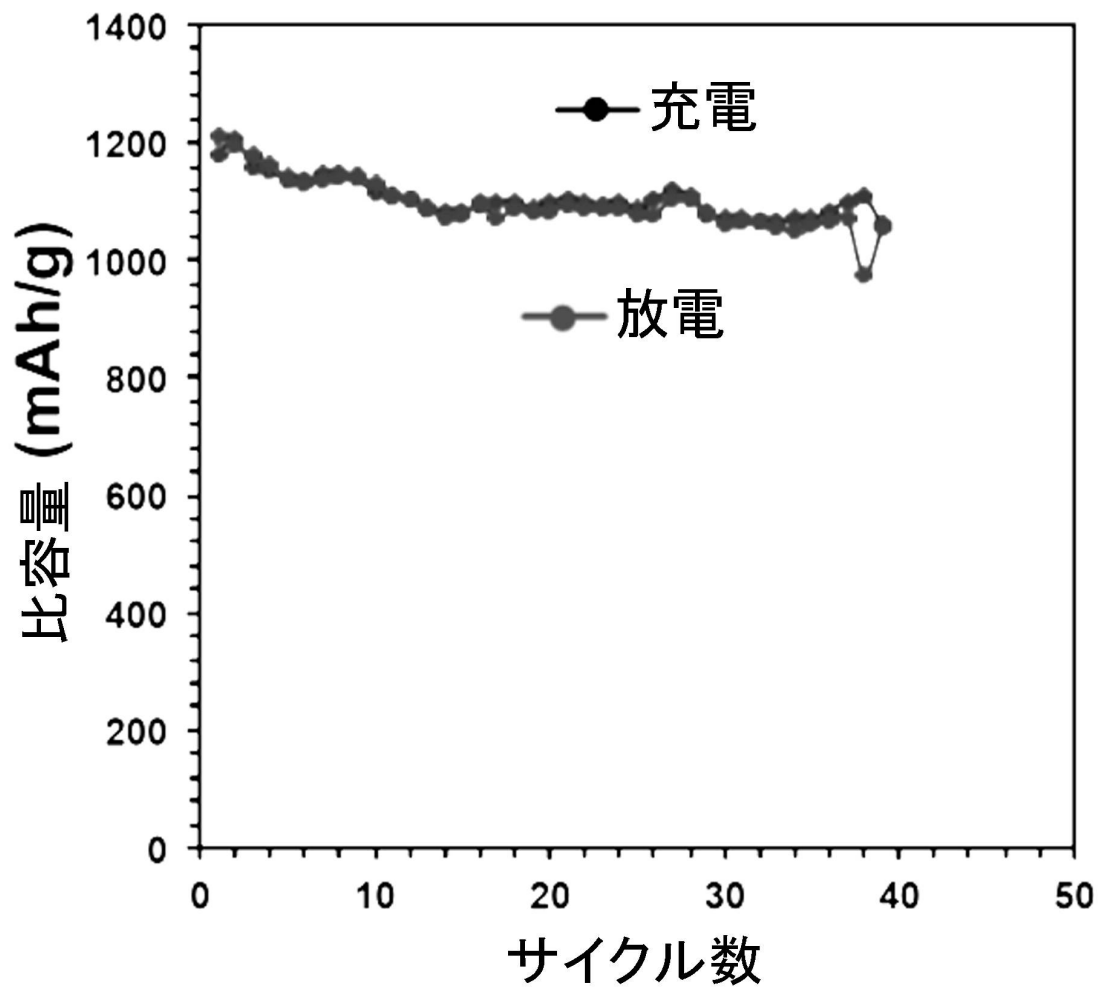
20

30

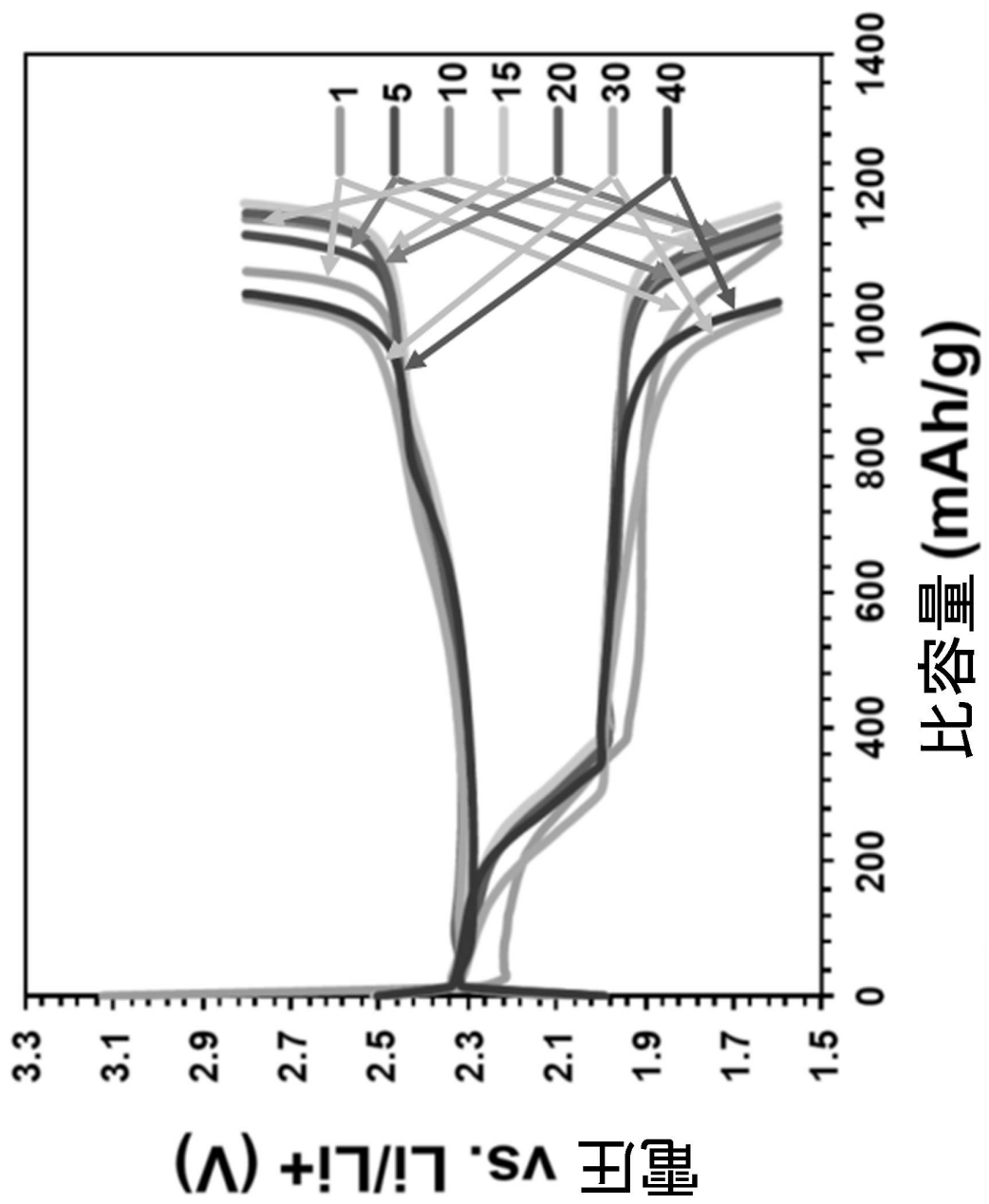
40

50

【図 7】



【図8】



10

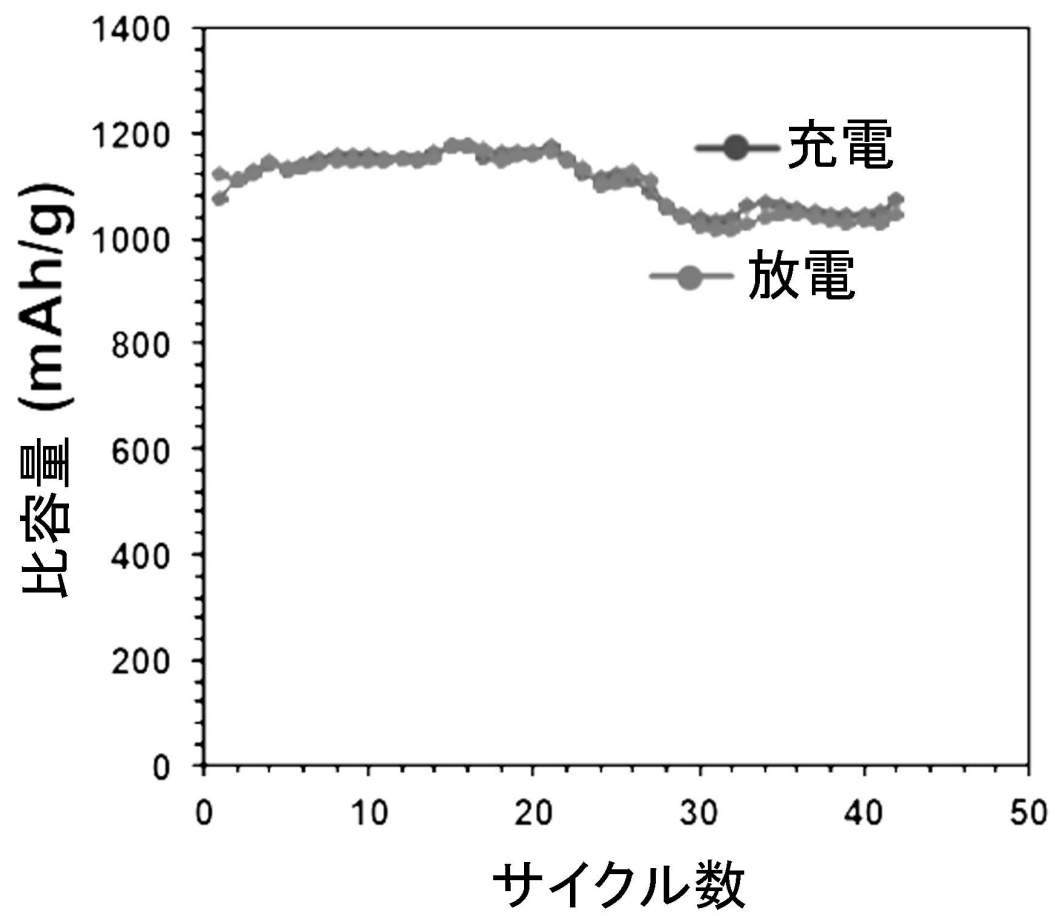
20

30

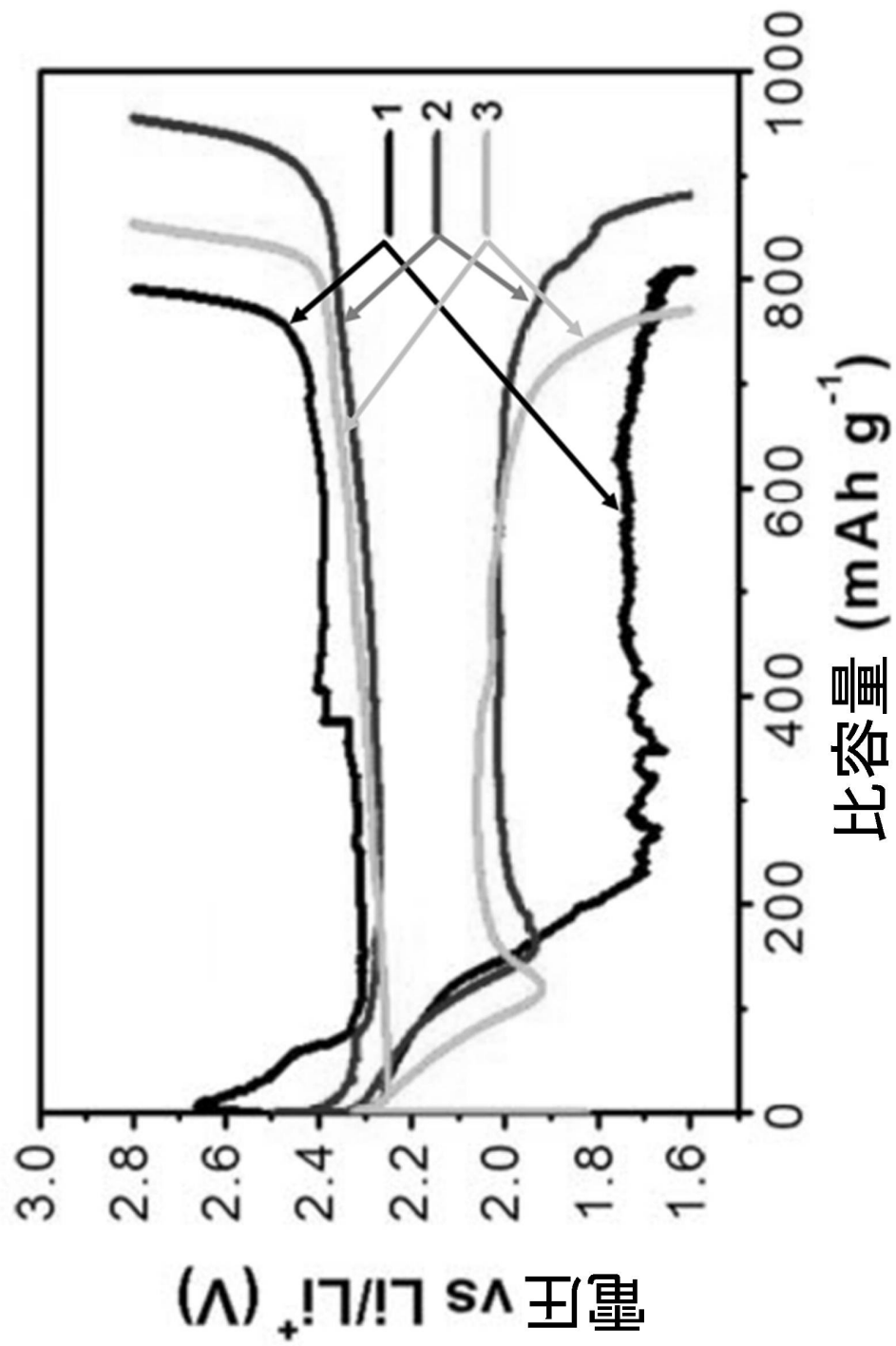
40

50

【図9】



【図10】



10

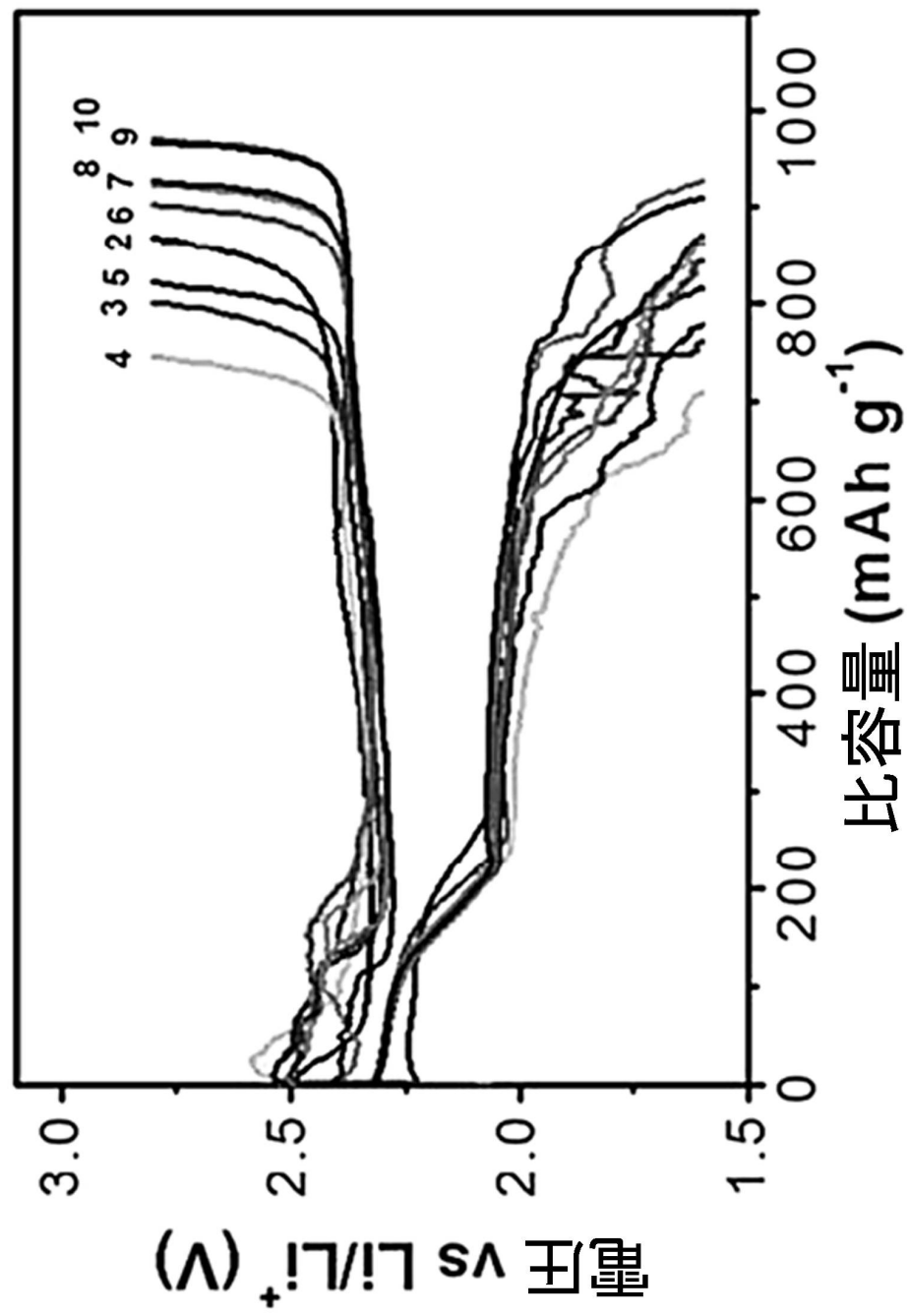
20

30

40

50

【図 11】



10

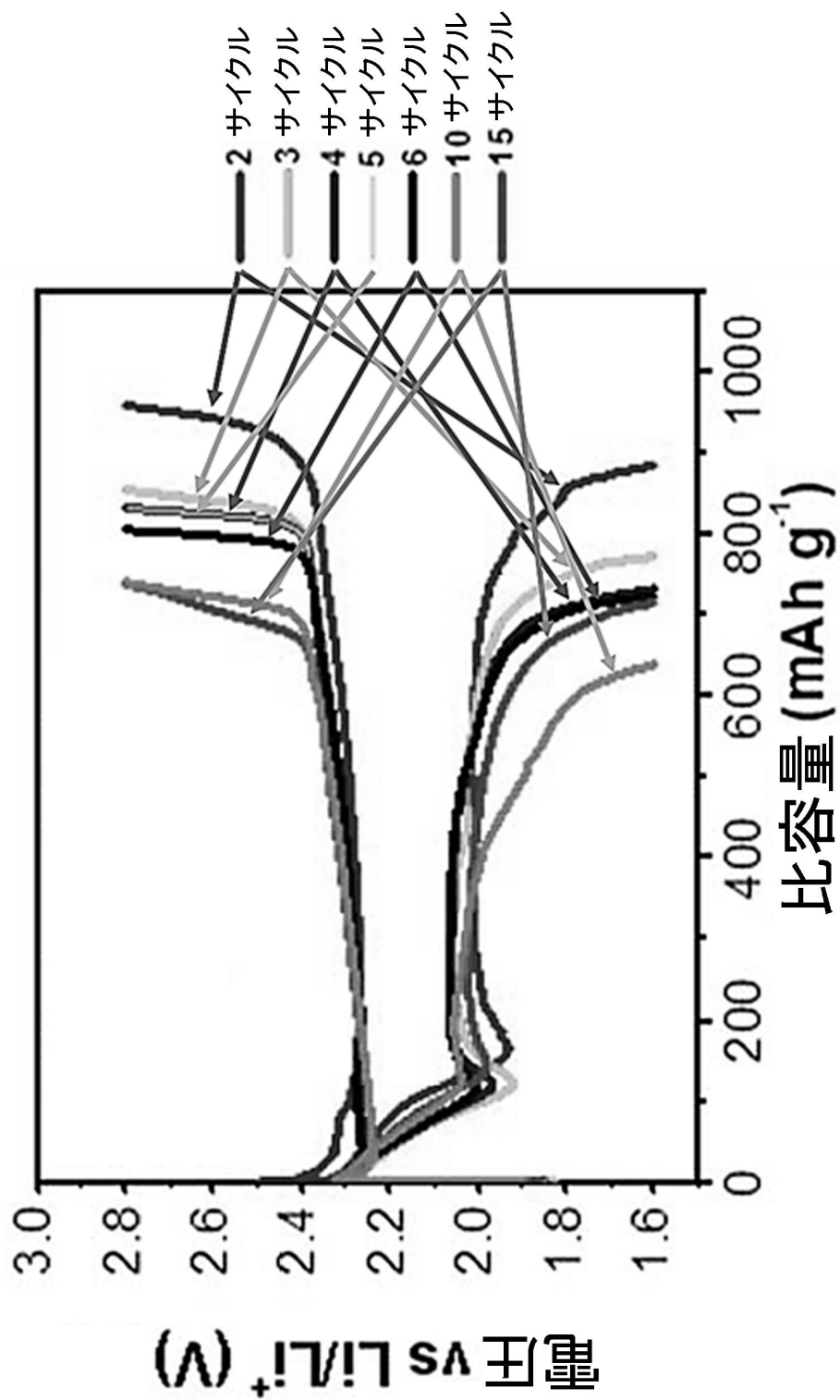
20

30

40

50

【図12】



10

20

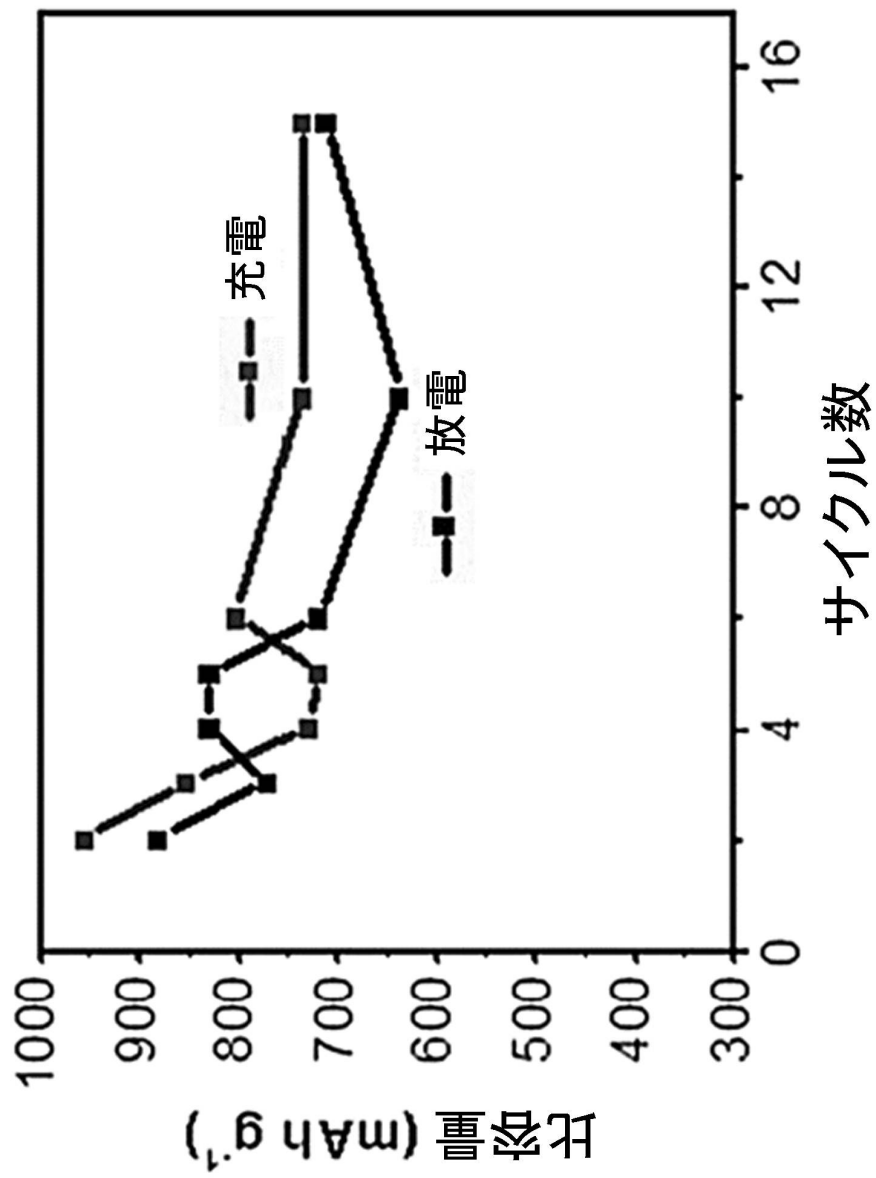
30

40

50



【図13】



10

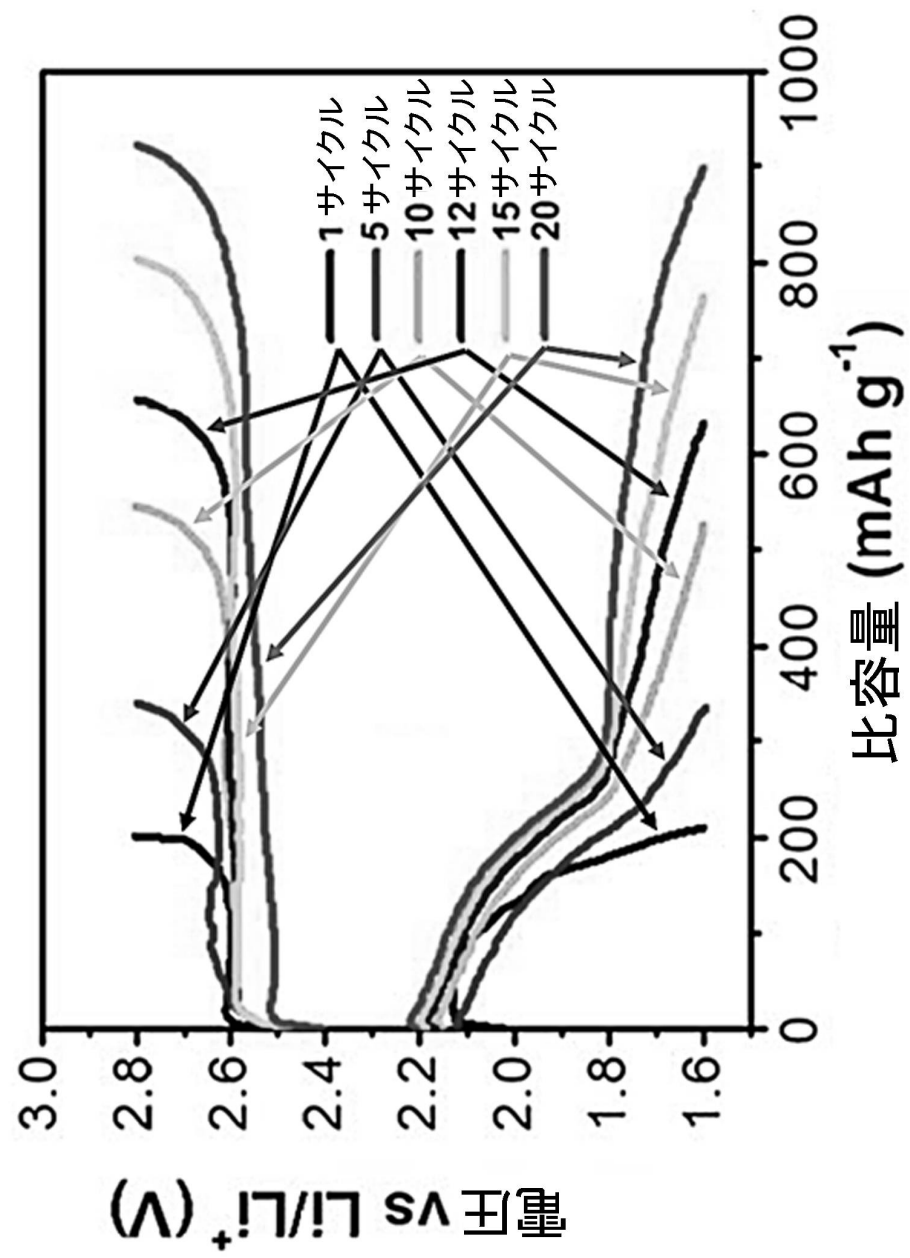
20

30

40

50

【図14】



10

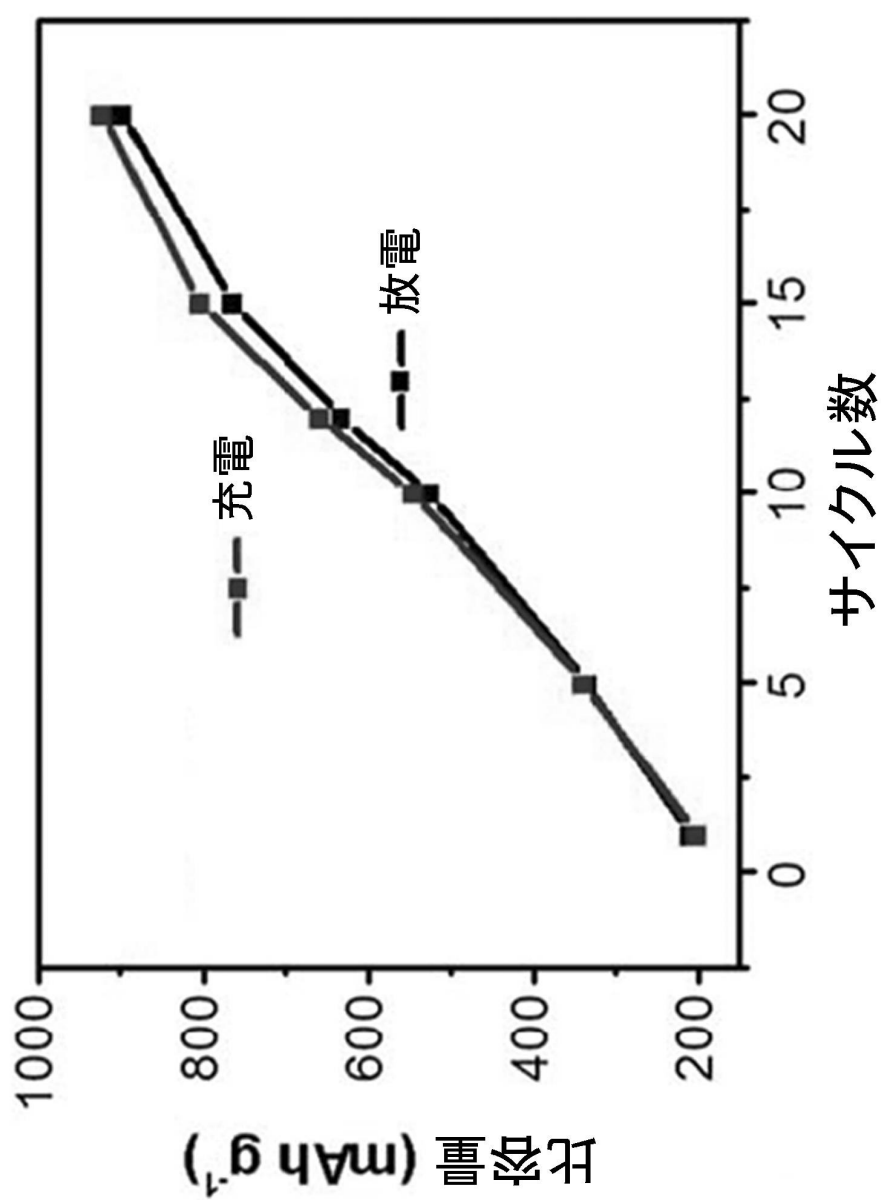
20

30

40

50

【図15】



10

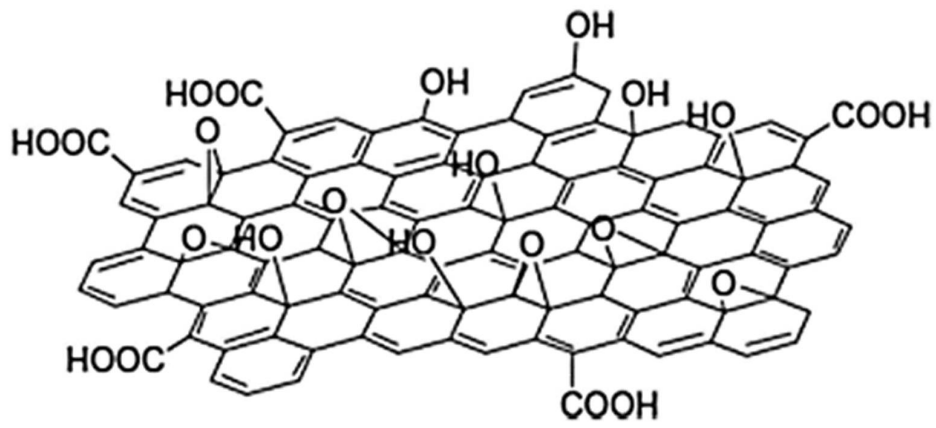
20

30

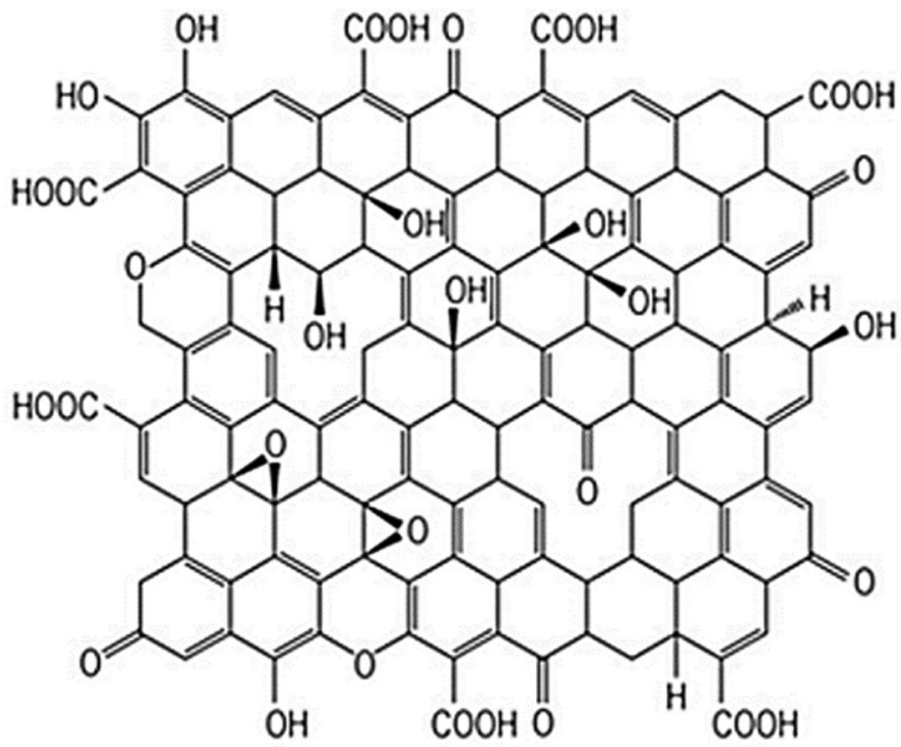
40

50

【図16】



10



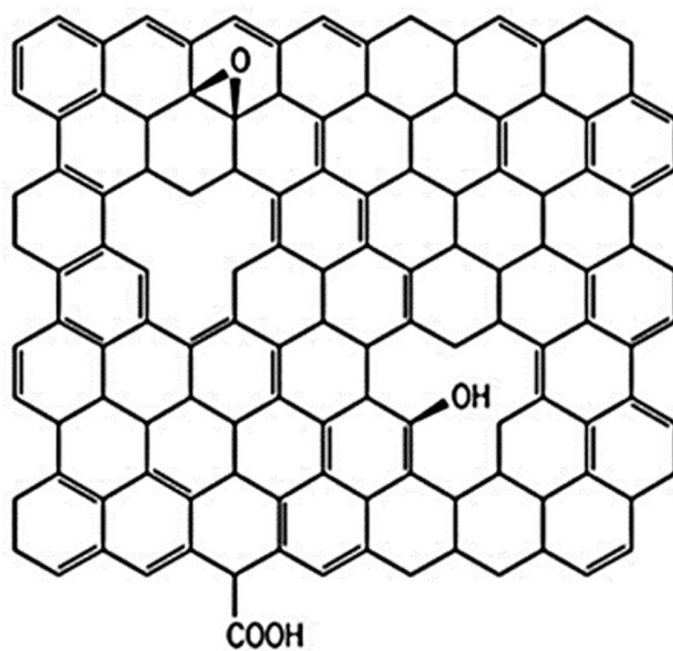
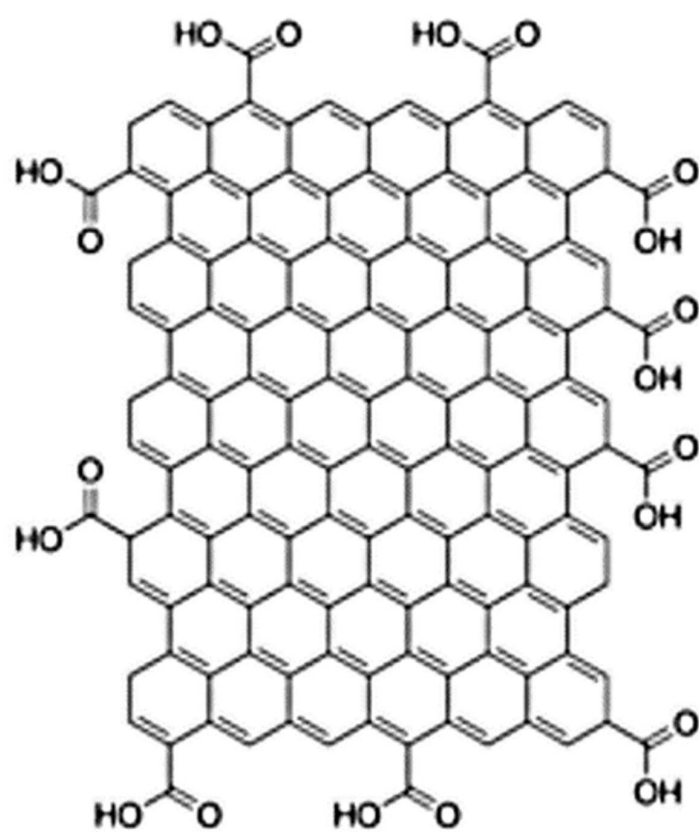
20

30

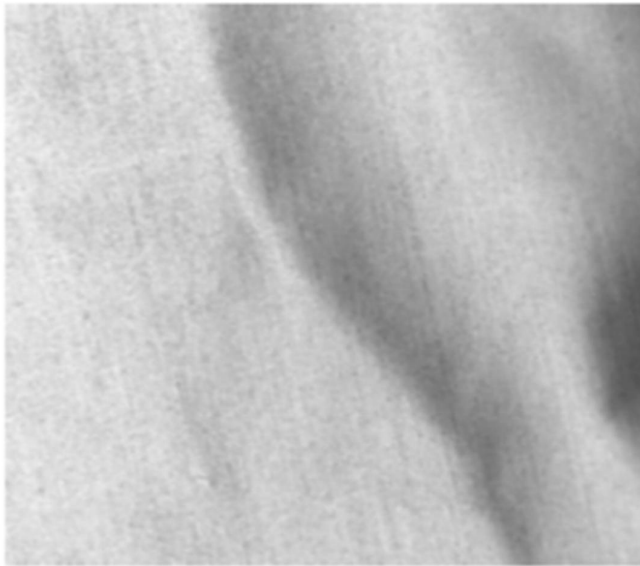
40

50

【図 17】



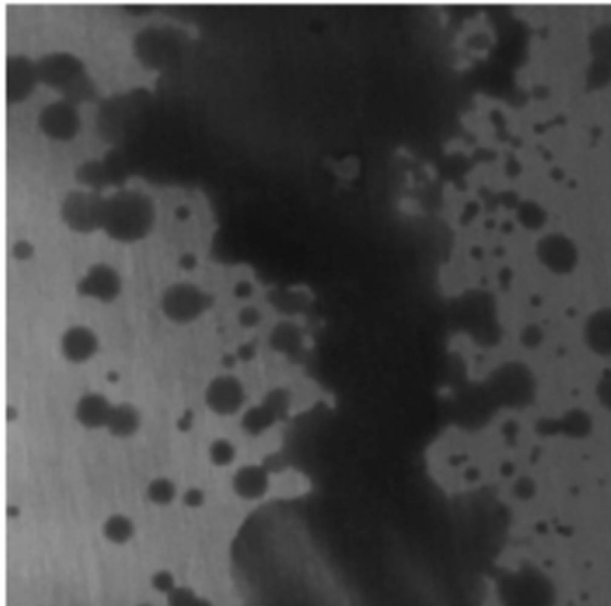
【図18】



**A**

10

20



**B**

30

40

50

## フロントページの続き

|                           |  |                 |
|---------------------------|--|-----------------|
| (51)Int.Cl.               |  | F I             |
| H 0 1 M 10/0585 (2010.01) |  | H 0 1 M 10/0585 |
| H 0 1 M 4/1397 (2010.01)  |  | H 0 1 M 4/1397  |
| C 0 1 B 32/15 (2017.01)   |  | C 0 1 B 32/15   |
| C 0 1 B 32/158 (2017.01)  |  | C 0 1 B 32/158  |

(72)発明者 ヨン ラク チュ

アメリカ合衆国, 1 4 8 5 0 ニューヨーク州, イサカ, ノア ウエイ 6 0

(72)発明者 ジェヒョク イ

アメリカ合衆国, 1 4 8 5 0 ニューヨーク州, イサカ, アパートメント ビー, カスカディーラ  
ストリート 4 0 4

審査官 儀同 孝信

(56)参考文献 特表2013-519187 (JP, A)

特表2013-503439 (JP, A)

特表2015-506083 (JP, A)

特開2016-009682 (JP, A)

特開2015-230850 (JP, A)

特開2015-128063 (JP, A)

特開2015-128028 (JP, A)

韓国公開特許第10-2014-0048912 (KR, A)

中国特許出願公開第103996828 (CN, A)

韓国公開特許第10-2015-0143224 (KR, A)

特表2013-504168 (JP, A)

Li Sun 他, Sulfur Embedded in a Mesoporous Carbon Nanotube Network as a Binder-Free Electrode for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries, ACS Nano 2016, 米国, American Chemical Society, 2015年12月22日, 10, 1300-1308

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4/136

H 0 1 M 4/38

H 0 1 M 4/62

H 0 1 M 4/66

H 0 1 M 10/052

H 0 1 M 10/0585

H 0 1 M 4/1397

C 0 1 B 32/15

C 0 1 B 32/158