

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-525265

(P2016-525265A)

(43) 公表日 平成28年8月22日(2016.8.22)

|                                     |              |             |
|-------------------------------------|--------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                        | F I          | テーマコード (参考) |
| <b>H01M 4/136 (2010.01)</b>         | H01M 4/136   | 5H017       |
| <b>H01M 2/16 (2006.01)</b>          | H01M 2/16    | 5H021       |
| <b>H01M 10/0568 (2010.01)</b>       | H01M 10/0568 | 5H029       |
| <b>H01M 10/0569 (2010.01)</b>       | H01M 10/0569 | 5H050       |
| <b>H01M 10/0567 (2010.01)</b>       | H01M 10/0567 |             |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁) 最終頁に続く |              |             |

(21) 出願番号 特願2016-521866 (P2016-521866)  
 (86) (22) 出願日 平成26年6月20日 (2014.6.20)  
 (85) 翻訳文提出日 平成28年2月22日 (2016.2.22)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2014/043503  
 (87) 国際公開番号 W02015/065539  
 (87) 国際公開日 平成27年5月7日 (2015.5.7)  
 (31) 優先権主張番号 61/838,049  
 (32) 優先日 平成25年6月21日 (2013.6.21)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 506115514  
 ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシ  
 ティ オブ カリフォルニア  
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94  
 607 オークランド フランクリン ス  
 トリート 1111 トウエルフス フロ  
 ア  
 (74) 代理人 100086771  
 弁理士 西島 孝喜  
 (74) 代理人 100088694  
 弁理士 弟子丸 健  
 (74) 代理人 100094569  
 弁理士 田中 伸一郎  
 (74) 代理人 100084663  
 弁理士 箱田 篤

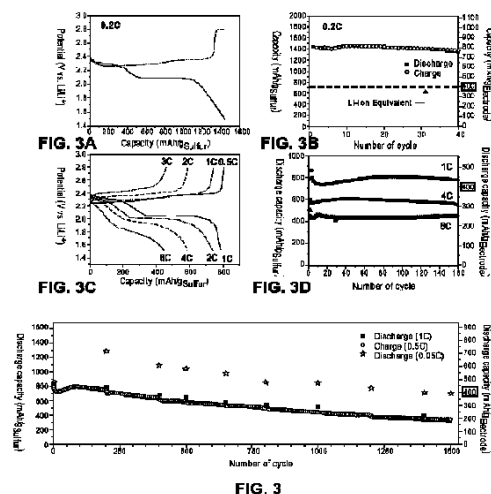
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池性能増強のための全体論的アプローチを用いた長寿命ハイレートリチウム／硫黄電池

## (57) 【要約】

比エネルギーが高い長寿命ハイレートリチウム硫黄 (Li / S) 電池は、臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) 修飾硫黄-酸化グラフェン (S-GO) ナノコンポジットをエラストマー性スチレンブタジエンゴム (SBR) / カルボキシメチルセルローズ (CMC) バインダー及びLiNO<sub>3</sub>添加剤を有するイオン性液体ベースの新規電解質解と独自に組み合わせる。CTAB修飾S-GOナノコンポジットを用いたLi / S電池は、高い比容量 (6Cで約800mAh/g (硫黄)) をなお維持しながら、これまでにLi / S電池で実証された最も長いサイクル寿命である1500サイクルを超える長いサイクル寿命及び極めて低い減衰率 (1サイクル当たり0.039%) と共に、6C (1C = 1.675 A/g (硫黄)) という高レートでの放電及び3Cという高レートでの充電が可能である。

【選択図】 図3



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

臭化セチルトリメチルアンモニウム ( C T A B ) 修飾酸化グラフェン - 硫黄 ( G O - S ) ナノコンポジットを含む組成物であって、G O が更に複数の官能基を含み、ある割合の S が炭素原子に結合している、組成物。

## 【請求項 2】

前記複数の官能基が、エポキシ架橋、ヒドロキシ基、フェノール基、及びカルボニル基からなる群から選択される少なくとも 1 種の官能基を含む、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3】

臭化セチルトリメチルアンモニウム ( C T A B ) 修飾酸化グラフェン - 硫黄 ( G O - S ) ナノコンポジットを含む、電極。

## 【請求項 4】

前記電極がカソードである、請求項 3 に記載の電極。

## 【請求項 5】

前記 G O - S ナノコンポジットが更に複数の官能基を含み、S が炭素原子に結合している、請求項 3 に記載の電極。

## 【請求項 6】

前記複数の官能基が、エポキシ架橋、ヒドロキシ基、フェノール基、及びカルボニル基からなる群から選択される少なくとも 1 種の官能基を含む、請求項 5 に記載の電極。

## 【請求項 7】

臭化セチルトリメチルアンモニウム ( C T A B ) 修飾酸化グラフェン - 硫黄 ( G O - S ) ナノコンポジットカソード、

セパレータ、

アノード、及び

電解質

を含む、バッテリー。

## 【請求項 8】

前記セパレータが多孔性ポリプロピレンを含む、請求項 7 に記載のバッテリー。

## 【請求項 9】

前記多孔性ポリプロピレンが C e l g a r d 3 5 0 1 である、請求項 8 に記載のバッテリー。

## 【請求項 10】

前記電解質がイオン性液体ベースの電解質を含む、請求項 7 に記載のバッテリー。

## 【請求項 11】

前記電解質が 1 , 3 - ジオキソラン ( D O L ) 及びジメトキシエタン ( D M E ) とリチウムビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミド ( L i T F S I ) との混合物を含む、請求項 10 に記載のバッテリー。

## 【請求項 12】

前記イオン性液体が ( n - メチル - ( n - ブチル) ピロリジニウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド ( P Y R 1 4 T F S I ) 又は ( n - メチル - ( n - プロピル) ピロリジニウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド ( P Y R 1 3 T F S I ) ) を含む、請求項 11 に記載のバッテリー。

## 【請求項 13】

前記電解質が硝酸リチウム ( L i N O <sub>3</sub> ) 添加剤を含む、請求項 12 に記載のバッテリー。

## 【請求項 14】

前記電解質が P Y R <sub>14</sub> T F S I - L i T F S I - P E G D M E を含む、請求項 10 に記載のバッテリー。

## 【請求項 15】

前記電解質が L i T F S I - P E G D M E を含む、請求項 10 に記載のバッテリー。

10

20

30

40

50

## 【請求項 16】

前記酸化グラフェン - 硫黄 (GO - S) ナノコンポジットカソードが更に、カーボンブラック、及びポリビニリデンジフルオリド (PVDF) を含む、請求項 7 に記載のバッテリー。

## 【請求項 17】

前記酸化グラフェン - 硫黄 (GO - S) ナノコンポジットカソードが、GO - S ナノコンポジット、カーボンブラック、及びポリビニリデンジフルオリド (PVDF) を、それぞれ 70 : 20 : 10 の質量比で含む、請求項 7 に記載のバッテリー。

## 【請求項 18】

前記カソードが、更にアルミニウム基体を含む、請求項 7 に記載のバッテリー。

10

## 【請求項 19】

前記 GO - S ナノコンポジットが、更に複数の官能基を含み、S が炭素原子に結合している、請求項 7 に記載のバッテリー。

## 【請求項 20】

前記複数の官能基が、エポキシ架橋、ヒドロキシ基、フェノール基、及びカルボニル基からなる群から選択される少なくとも 1 種の官能基を含む、請求項 19 に記載のバッテリー。

## 【請求項 21】

更にエラストマー性バインダーを含む、請求項 7 に記載のバッテリー。

## 【請求項 22】

20

エラストマー性スチレンブタジエンゴム (SBR)、ポリエチレンオキシド (PEO)、及びポリビニリデンジフルオリド (PVDF) のうちの少なくとも 1 種を含むバインダーを更に含む、請求項 7 に記載のバッテリー。

## 【請求項 23】

前記バインダーが更にカルボキシメチルセルロース (CMC) を含む、請求項 22 に記載のバッテリー。

## 【請求項 24】

臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) 修飾酸化グラフェン - 硫黄 (GO - S) ナノコンポジットを調製する方法であって、

30

酸化グラフェン (GO) 分散体を提供する工程、

臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) を添加する工程、

多硫化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{S}_x$ ) 溶液を、前記 GO 分散体に添加して混合溶液を形成する工程、

前記  $\text{GO} / \text{Na}_2\text{S}_x$  混合溶液を  $\text{HCOOH}$  溶液に滴定して沈殿を形成する工程、及び

前記沈殿を、特定の時間及び温度で、封止した容器内で流動ガスを特定のガス流量で利用して熱処理する工程

を含む、前記方法。

## 【請求項 25】

前記流動ガスがアルゴンである、請求項 24 に記載の方法。

## 【請求項 26】

40

前記ガス流量が約  $200 \text{ cc s}^{-1}$  である、請求項 24 に記載の方法。

## 【請求項 27】

前記温度が約  $155^\circ\text{C}$  である、請求項 24 に記載の方法。

## 【請求項 28】

前記時間が約 12 時間である、請求項 24 に記載の方法。

## 【請求項 29】

前記  $\text{Na}_2\text{S}_x$  溶液が、5 質量 % の界面活性剤セチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) の存在下で前記 GO 分散体に添加される、請求項 24 に記載の方法。

## 【請求項 30】

前記多硫化ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{S}_x$ ) 溶液が、蒸留水で満たされたフラスコに  $\text{Na}_2\text{S}$  を

50

添加して  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液を形成し、次いで元素  $\text{S}$  を  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液に懸濁することによって調製され、 $\text{Na}_2\text{S}$  と硫黄元素との比が  $\text{Na}_2\text{S}_x$  の  $x$  の値を決定するように調節される、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 31】

前記熱処理の後に、約 50 ~ 90 質量 % の  $\text{S}$  が前記  $\text{GO}$  に組み込まれる、請求項 30 に記載の方法。

【請求項 32】

前記熱処理の後に、約 60 ~ 70 質量 % の  $\text{S}$  が前記  $\text{GO}$  に組み込まれる、請求項 30 に記載の方法。

【請求項 33】

前記酸化グラフェン ( $\text{GO}$ ) 分散体が、 $\text{GO}$  を酸化黒鉛から剥離することによって調製される、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 34】

前記酸化黒鉛が、改良 Hummers 法を用いて調製されたものである、請求項 33 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本 PCT 出願は、2013 年 6 月 21 日出願の米国仮特許出願第 61/838,049 号に対する優先権を主張し、当該仮出願は参照によりその全体が完全に記載されているかのように本明細書に組み込まれる。

【0002】

政府支援に関する記載

本明細書に記載され、特許請求される発明は、一部には、米国エネルギー省から契約番号 DE-AC02-05CH11231 の下で支給された資金を用いて実施された。米国政府は本発明において一定の権利を有する。

【0003】

本発明は、一般的に、リチウム硫黄電池 (セル) に関する。

【背景技術】

【0004】

大気汚染及び地球温暖化はこれ以上無視することができず、地球全体のエネルギー消費量は、今後 10 年で 2 倍になると予想される。従って、持続可能なクリーンエネルギー技術が強く要求されている。多数の利用可能なエネルギー貯蔵デバイスの中で、充電式  $\text{Li}$  イオンバッテリーは、今なお市場で最先端の技術である。しかし、克服しなければならない重要な課題がある。現在の  $\text{Li}$  イオンバッテリーは、先進技術の増え続ける要求や、より低いコストの必要性に対応できない。例えば、現在の電気自動車の一充電走行距離を増やすためには、バッテリーのエネルギー貯蔵容量を劇的に改善しなければならない。約 483 km (約 300 マイル) の走行距離を提供できる先進の電気自動車を開発するためには、バッテリーは、電池レベルで 350 ~ 400 Wh/kg の比エネルギーを提供する必要がある。これは、現在のリチウムイオンバッテリーの比エネルギー (約 200 Wh/kg) をほぼ 2 倍にすることを必要とする。更に、サイクル寿命を 1000 サイクル超、好ましくは 1500 サイクルまで改善しなければならず、約 600 W/kg 以上のピーク出力を提供するためには 2C を超えるレート性能が必要であると考えられる。

【0005】

$\text{Li/S}$  電池は、現在のリチウムイオン電池 (約 600 Wh/kg) の比エネルギーよりもかなり高い理論的比エネルギー (約 2600 Wh/kg) を有することから、近年、大いに注目されている。これは 2 電子反応 ( $\text{S} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{S}$ ) に基づく、硫黄の非常に高い比容量 (1675 mAh/g) によるものであり、現在のカソード材料の比容量 (130 ~ 200 mAh/g) よりもかなり大きい。先進の  $\text{Li/S}$  電池により

10

20

30

40

50

、電気自動車の一充電走行距離は約 483 km (約 300 マイル) を超える可能性がある。<sup>9</sup>更に、硫黄は安価であり、地球に豊富に存在し、環境に優しい。しかし、先進の Li / S 電池の開発には、重大な課題がある。

#### 【0006】

元素硫黄がリチウムイオンと反応して  $\text{Li}_2\text{S}$  が生成するとき、中間体種 (例えば、 $\text{Li}_2\text{S}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_4$ ) が形成され、これらの多硫化リチウムは、ほとんどの有機電解質溶液に可溶である。この高い溶解度は、動作中に正極からの活性物質 (即ち、硫黄) の喪失を招く場合があり、それがサイクル中の急速な容量低下の原因となる。これらの多硫化リチウムは、形成されて電解質溶液に溶解されるとき、リチウム金属電極に拡散して、不溶性の  $\text{Li}_2\text{S}_2$  及び / 又は  $\text{Li}_2\text{S}$  をその表面に形成する。多硫化リチウムは、負極と正極との間を行ったり来たりして、Li / S 電池のクーロン効率を低下する可能性もある。変換反応 ( $\text{S} \rightarrow \text{Li}_2\text{S}$ ) は、動作中に約 76 % の体積膨張 / 収縮も伴い、これは電極の亀裂又は崩壊及びサイクル時の大幅な容量低下を招く可能性がある。

#### 【発明の概要】

#### 【0007】

従って、Li / S 電池のサイクル寿命は「化学的」劣化と「機械的」劣化の連結によって制限されることを認識することは極めて重要である。現行技術の Li / S 電池を劇的に改善するためには、両方の分解機構に正しく対処しなければならない。しかし、1つのコンポーネントを改善するアプローチでは、相互に繋がる問題の全てを解決することはできない場合がある。Li / S の電池サイクル寿命及び性能を根本的に拡大するには、上記の複雑で連結した問題に対処するための、より全体論的な研究アプローチが必要である。これらの複雑な問題に対処するため、各材料の機能を制御する方法をコンポーネントレベルで理解することを目指した取組みに加えて、比類ない性能を達成するために、これらの構成材料を有効に結びつけるための科学的アプローチをとり、はるかに大規模で相乗的に機能するシステムを作らなければならない。

#### 【0008】

加えて、硫黄及び  $\text{Li}_2\text{S}$  放電生成物の絶縁性は、ハイレート動作を制限する。更に、市場のガソリン燃料車の実用的代替品とみなすには、このバッテリー技術の充電時間を大幅に短縮しなければならない。硫黄は導電性が低いため、大量の導電性材料を電極に用いなければならない。これは、この技術のメリット、即ち、高い比エネルギーを相殺する可能性がある。文献では、硫黄のみの質量で正規化したときの容量は非常に高いが、全電極質量に基づく比容量は一般的には 600 mAh / g (電極) 未満、時には 400 mAh / g (電極) 未満であり、現在の Li イオンバッテリーの比容量とちょうど等しい。従って、Li / S 化学の可能性を十分に引き出すには、高い利用率を維持し、長いサイクル寿命を得ながら、硫黄負荷を増大しなければならない。

#### 【0009】

上記及びその他の利点は、以下の例示的实施形態の記述を添付の図面と併せて読むことで、当業者に容易に理解されるであろう。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0010】

【図1】図1は、臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) 修飾 GO - S ナノコンポジットの合成及び特性評価を示す。(a) GO - S ナノ - ハイブリッド構造の概略図。GO - S 表面上の CTAB の存在が、FTIR によって確認され、硫黄の損失を最小限に抑えることによるサイクル性能の改善の達成にとって極めて重要であることが明らかにされた。(b) GO - S コンポジットの合成中に添加された CTAB の量に対する GO - S コンポジット中の硫黄含有量。高い硫黄含有量 (約 80 %) をサイクル性能の改善と共に達成するために、2.5 mM の CTAB 及び 2 時間の反応時間を選択した。(c) 走査型電子顕微鏡で観察した GO - S コンポジットの一般的なモルホロジー。硫黄の実質的な凝集は観察されなかった。(d) S の薄層の GO への均一な付着を示す、エネルギー分散型 X 線分光法のマッピング分析結果。

10

20

30

40

50

【図2】図2は、次の異なるバインダーを用いて作製されたCTAB修飾GO-Sナノコンポジット電極を用いたLi/S電池のサイクリックボルタモグラムの示す。(a)従来のPVDFバインダー、及び(b)エラストマー性SBR/CMC(質量比1:1)バインダー。GO-Sコンポジットは80%のSを含有する。エラストマー性SBR/CMCバインダーを用いて作製された電極は、電極の機械的劣化を緩和することによって、大いに改善されたサイクル性能を示した。この結果は、サイクル中に硫黄と炭素との間の密着を維持することの重要性を示す。電池は、 $0.01\text{ mV s}^{-1}$ の一定走査速度、 $1.5 \sim 2.8\text{ V}$ で10サイクルした。1、2、3及び10サイクルを示す。電流を、硫黄の質量で正規化する。1M LiTFSIのPYR14TFSI/DOL/DME混合物(体積比2:1:1)溶液に0.1MのLiNO<sub>3</sub>を加えたものを電解質として使用した。

10

【図3】図3は、新規イオン性液体ベースの電解質中でCTAB修飾GO-Sナノコンポジット電極を用いたLi/S電池の電気化学的性能を示す。(a)卓越した硫黄の利用率を示す、0.2CでサイクルしたLi/S電池の初期電圧特性。(b)CTAB修飾GO-Sコンポジットカソードの0.2Cで40サイクルのサイクル性能容量は、硫黄及び全電極の両方の質量で正規化されている。Liイオン電池の一般的なカソードは約200mAh/g(電極)を与えるが、この時の作動電圧(約4V)はLi/S電池よりも高いことから、400mAh/g(電極)がLiイオン電池と等価とみなされる。この数字は、CTAB修飾GO-S電極が、現在のLiイオン電池の比エネルギーを潜在的に少なくとも2倍にできることを示す。(c)CTAB修飾GO-Sコンポジットカソードの異なるCレートにおける電圧特性及び(d)サイクル性能。(e)CTAB修飾GO-Sコンポジットカソードを用いたLi/S電池の長期サイクル試験結果。この結果は、これまでにLi/S電池で実証された極めて低い減衰率(1サイクル当たり0.039%)で最も長いサイクル寿命(1500サイクル超)を示す。GO-Sコンポジットは80%のSを含有し、エラストマー性SBR/CMCバインダーを使用した。1M LiTFSIのPYR14TFSI/DOL/DME混合物(体積比2:1:1)溶液に0.1MのLiNO<sub>3</sub>を加えたものを電解質として使用した。

20

【図4】図4は、新規イオン性液体ベースの電解質によって可能になったLi/S電池の卓越したレート能力を示す。(a)卓越したレート能力を示す6Cで放電され、3Cで充電されるLi/S電池の電圧特性。(b)CTAB修飾GO-Sコンポジットカソードの6Cレートにおけるサイクル性能。(c)サイクル数に対するLi/S電池のクーロン効率。PYR14TFSI/DOL/DME(2/1/1v/v/v)電解質中のLiNO<sub>3</sub>の濃度を0.1Mから0.5Mに増大することは、Li/S電池のレート能力を大幅に増強し、6Cで放電し、3Cで充電した場合、150サイクル後にほぼ100%のクーロン効率を達成するために極めて重要であった。GO-Sコンポジットは80%のSを含有し、エラストマー性SBR/CMCバインダーを使用した。

30

【図5】図5は、予測される電池レベルの比エネルギーのプロットを示す。電池比エネルギー曲線は、電池ハウジングを除く全コンポーネントの質量を用いて予測され、比容量及び電極の硫黄含有量の関数として示される。この研究のデータは、黒星で示される。計算の詳細を、表1に与える。

【図6】図6は、GO-Sコンポジット中の硫黄が50質量%及び80質量%である、硫黄含有量の異なるGO-Sコンポジットを用いて作製されたLi/S電池のサイクル性能を示す。0.02Cで2サイクルの後、0.1Cの一定電流レートでサイクルを実施した。コンポジットカソードの作製には、PVDFバインダーを使用した。容量は、硫黄のみの質量で正規化する。電極の平均硫黄負荷は $0.8\text{ mg/cm}^2$ である。電解質については、1モル/kgのLiTFSIのPYR14TFSI/PEGDME混合物(体積比1:1)溶液を使用した。

40

【図7】図7は、(a)5mMのCTAB、(b)2.5mMのCTAB、(c)0.14mMのCTAB及び(d)CTABなしで調製したGO-SナノコンポジットのFTIRスペクトルを示す。右側の図は、左側の図の3200~2500cm<sup>-1</sup>のスペクトルの拡大図を示す。2918及び2848cm<sup>-1</sup>のピークは、CTABの2つの異なるC-H

50

振動バンドに帰属できる。図7は、GO-S表面がCTABで十分に修飾されていたことを示す。

【図8】図8は、異なる量のCTABを用いて調製されたGO-Sナノコンポジットについて、Ar中、155℃で12時間の熱処理の前後のTGA曲線を示す。付着時間は、試料(a~c)は30分であり、試料(d)は2時間であった。

【図9】図9は、GO-Sナノコンポジットの合成中に以下の異なる量のCTABを添加した調製したGO-Sコンポジットを用いて作製されたLi/S電池のサイクル性能を示す。(a)CTAB約5mM、(b)CTAB約0.14mM、及び(c)CTABなし。0.02Cで2サイクルの後、0.1Cの一定電流レートでサイクルを実施した。コンポジットスカソードの作製には、PVDFバインダーを使用した。GO-Sコンポジットの硫黄含有量は、50質量%、80質量%及び82質量%で、それぞれ合成中に5mM、0.14mMのCTAB添加及びCTABなしであった。容量は、硫黄のみの質量で正規化する。電解質については、PYR14TFSI/PEGDME混合物中に1mol/kgのLiTFSI(体積比1:1)を使用した。

【図10】図10は、Ar雰囲気下、155℃で、異なる熱処理時間(12時間及び0.5時間)で調製したGO-Sコンポジットを用いて作製されたLi/S電池のサイクル性能を示す。5mMのCTABを使用し、GO-Sコンポジットの硫黄含有量は、12時間及び0.5時間の熱処理後にそれぞれ50質量%及び77質量%であった。0.02Cで2サイクルの後、0.1Cの一定電流レートでサイクルを実施した。これらのコンポジットスカソードの作製には、PVDFバインダーを使用した。容量は、硫黄のみの質量で正規化する。電極の平均硫黄負荷は0.8mg/cm<sup>2</sup>である。電解質については、1mol/kgのLiTFSIのPYR14TFSI/PEGDME混合物(体積比1:1)溶液を使用した。

【図11】図11は、硫黄負荷80%のGO-Sナノコンポジットの(a)SEM画像、(b)エネルギー分散型X線分光法による(c)炭素及び(d)硫黄の元素マッピングのために選択された領域を示す。

【図12】図12は、Li/S電池のクーロン効率をサイクル数に対して示す。クーロン効率は、1C及び0.5Cの放電及び充電レートで500、1000、及び1500サイクルの後に、それぞれ、98.8%、97.8%及び96.3%であった。これらのコンポジットスカソードの作製には、SBR/CMCバインダーを使用した。GO-Sコンポジットは80%のSを含有し、電極組成は、70%のS-GO、20%のSuperP、及び10%のSBR/CMCであった。電解質には、1M LiTFSIのPYR14TFSI/DOL/DME混合物(体積比2:1:1)溶液に0.1MのLiNO<sub>3</sub>を加えたものを使用した。

【図13】図13は、1Cの放電レート及び0.5Cの充電レートで(a)200サイクル、(b)400サイクル、(c)650サイクル、及び(4)1000サイクルの後、1.5Vと2.8Vの間を0.05Cの一定レートでサイクルしたCTAB修飾GO-Sナノコンポジットスカソードの放電電圧特性を示す。定電流充電の後、初期充電電流の5%未満に電流が低下するまで、定電圧をかけた。これらのコンポジットスカソードの作製には、SBR/CMCバインダーを使用した。GO-Sコンポジットは80%のSを含有し、電極組成は、70%のS-GO、20%のSuperP、及び10%のSBR/CMCであった。容量は、硫黄のみの質量で正規化する。電極の平均硫黄負荷は0.8mg/cm<sup>2</sup>である。電解質には、1M LiTFSIのPYR14TFSI/DOL/DME混合物(体積比2:1:1)溶液に0.1MのLiNO<sub>3</sub>を加えたものを使用した。

【図14】図14は、1Cの放電レート及び0.5Cの充電レートで1500サイクル後、1.5~2.8Vを0.02C及び0.05Cの一定レートでサイクルしたCTAB修飾GO-Sナノコンポジットスカソードの放電電圧特性を示す。コンポジットスカソードの作製には、SBR/CMCバインダーを使用した。GO-Sコンポジットは80%のSを含有し、電極組成は、70%のS-GO、20%のSuperP、及び10%のSBR/CMCであった。容量は、硫黄のみの質量で正規化する。電極の平均硫黄負荷は0.8m

$\text{g} / \text{cm}^2$ である。電解質には、 $1 \text{ M LiTFSI}$ の $\text{PYR14TFSI} / \text{DOL} / \text{DME}$ 混合物（体積比 $2 : 1 : 1$ ）溶液に $0.1 \text{ M}$ の $\text{LiNO}_3$ を加えたものを使用した。

【図15】図15は、臭化セチルトリメチルアンモニウム（CTAB）の分子構造を示す。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下の考察において、種々の処理工程が特定の種類の製造装置を、特定のプロセスパラメータと共に用いて記載される場合もあれば、記載されない場合もある。他の種類の装置を、異なるプロセスパラメータを用いて使用できること、及び工程の一部は本発明の範囲から逸脱することなく、他の製造装置で実施してもよいことは、理解されるべきである。更に、本発明の範囲から逸脱することなく、異なるパラメータ又は製造装置を本明細書に記載のものと置き換えることができる。

10

【0012】

本発明の上記及びその他の詳細は、添付の図と共に以下の記述から、より十分に明らかになるであろう。

【0013】

種々の実施形態は、エラストマー性 $\text{SBR} / \text{CMC}$ バインダーを用いて作製された臭化セチルトリメチルアンモニウム（CTAB）修飾酸化グラフェン-硫黄（GO-S）ナノコンポジットカソード、イオン性液体、（ $n$ -メチル-（ $n$ -ブチル）ピロリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ $\text{PYR14TFSI}$ ）、 $1, 3$ -ジオキソラン（ $\text{DOL}$ ）とジメトキシエタン（ $\text{DME}$ ）の混合物及び $1 \text{ M}$ ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドリチウム（ $\text{LiTFSI}$ ）を含有する本発明者らのイオン性液体ベースの電解質の新規配合物、並びに電解質中の硝酸リチウム（ $\text{LiNO}_3$ ）添加剤によって保護されたリチウム金属電極の独自の組み合わせを利用した、高い比エネルギーを有するハイレトリチウム硫黄（ $\text{Li/S}$ ）電池を記載する。本明細書に示す $\text{Li/S}$ 電池は、いくつかの既存概念を相乗作用させ、これまで実現されたことのない性能を示す。本発明者らは、 $\text{Li/S}$ 電池は、 $1 \text{ C}$ レート（ $1.675 \text{ A/g}$ （硫黄））で $1500$ サイクルを超える極めて長いサービス寿命を卓越した比容量と共に有することができることを実証する。 $1 \text{ C}$ で $1000$ サイクルの後に、 $0.05 \text{ C}$ で約 $846 \text{ mAh/g}$ （硫黄）、 $1 \text{ C}$ で $1500$ サイクルの後に $0.02 \text{ C}$ で約 $740 \text{ mAh/g}$ （硫黄）。本発明者らは、 $\text{Li/S}$ 電池は、 $6 \text{ C}$ （ $10.05 \text{ A/g}$ （硫黄））という高いレートで放電し、 $3 \text{ C}$ （ $5.03 \text{ A/g}$ （硫黄））という高いレートで充電することができ、同時にはるかに低いレート（典型的には $0.1 \sim 0.5 \text{ C}$ ）で現在の $\text{Li}$ イオン電池用カソード材料の比容量（ $130 \sim 200 \text{ mAh/g}$ ）よりもはるかに高い比容量（ $6 \text{ C}$ で約 $800 \text{ mAh/g}$ （硫黄））を維持することも示す。

20

30

【0014】

結果

「化学的」劣化を緩和するためのCTAB修飾GO-Sナノコンポジット

正極からの硫黄の損失は、長いサイクル寿命の達成において、大きな課題を呈する。この問題に対処するため、炭素の高い表面積を用いた物理的吸着のアプローチが用いられてきた。 $\text{Nazar}$ 及び共同研究者は、メソ細孔性炭素の大きな有効表面積の使用は、溶解した多硫化リチウムの吸着を助け、それ故 $\text{Li/S}$ 電池のサイクル性能を改善することを開発した。しかし、開放多孔構造の弱い物理的吸着により、多硫化物溶解問題を完全に避けることはできない。この物理的吸着アプローチを用いたサイクル寿命は、これまで $200$ サイクル未満であることが多く、携帯電子機器及び電気自動車のような、目的とする多数の用途に不十分である。サイクル性能を改善するために、本発明者らは、酸化グラフェン（GO）を硫黄固定剤として使用してきた。本発明者らは、酸化グラフェンの表面上の官能基（例えば、ヒドロキシル、エポキシド、カルボニル及びカルボキシル基）が硫黄との結合を形成することを見出した。ラマン及び $\text{S2p X}$ 線光電子分光分析のいずれも、薄い硫黄コーティングをGO上に化学的に付着した後で、GOと硫黄との間に化学結合が存

40

50



在することを示した。この化学的アプローチを用いて、本発明者らは、酸化グラフェン上の反応性官能基を介して、硫黄及び多硫化リチウムの固定化に成功した。

#### 【0015】

本発明者らの以前の結果は、GO-Sナノコンポジットカソードを用いて最大で50ディープサイクルという安定なサイクル性能を示したが、同じ条件下で硫黄の負荷が大きくなると、容量の低下がより大きくなる(図6)。かかる劣化は、この技術の商業化にとって最大の障壁である。GO-Sナノコンポジットカソードのこのような劣化のメカニズムとして考えられるのは、(1)硫黄の内層のみがGOとの密着によって直接固定化され、そのため外層の硫黄は電解質に溶解することができ、GOによって固定化されない多硫化リチウムは反対側の電極に拡散できる。(2)以前の研究で使用された従来のバインダー(PVdF)は、延長されたサイクルの間に、繰り返しの膨張( $\text{S-Li}_2\text{S}$ )及び収縮( $\text{Li}_2\text{S-S}$ )プロセスによって誘発される蓄積した歪/応力に対応することができないことから、延長されたサイクルが、更に電極の劣化を引き起こし得る。更に、以前の研究における硫黄負荷は、GO-Sナノコンポジット中に約67質量%の硫黄(コンポジット電極内のGO-Sの70質量%)であり、その結果、硫黄電極の比容量が低くなる。

10

#### 【0016】

サイクル寿命の劇的な改善を得るためには、硫黄の外層を最初に溶解から保護しなければならず、一方で硫黄の内層はGO上の官能基によって固定化され得る。この問題は、硫黄負荷が増大したとき、コーティングが厚くなることから、より一層重要であり、これは、硫黄のより多くの部分がこの溶解問題に対して脆弱であることを意味する。一実施形態において、本発明者らは、臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB)修飾GO-Sナノコンポジットを用いてこの問題に対処した。CTABは、薬物送達研究及び水処理においてナノ粒子(例えば、酸化鉄)の表面官能性を修飾するために使用されるカチオン性界面活性剤の1種である(図15)。CTABの量は、これらのナノ粒子の表面上に付着したときに、染料及び有機化合物に対する吸着能力に大きく影響し得る。従って、GOの官能基に結合したCTABで修飾された硫黄は、先進のLi/S電池用の硫黄電極の大きな改善となるはずである。図1は、本発明者らのアプローチの概念を示す。

20

#### 【0017】

一実施形態において、本発明者らは、酸化グラフェンに結合した硫黄を用いてGO-Sナノコンポジットを合成した。硫黄の表面にCTABを付着させるため、多硫化ナトリウムをギ酸中、室温で30分間酸性化する間に、CTABを添加した。CTAB修飾がGO-Sナノコンポジットカソードの電気化学性能に与える影響を調査するため、CTABの量を0から5mMに変動した。GO-Sナノコンポジットの表面のCTABの存在はFT-IR(図1a、7)で分析し、硫黄負荷は、TGA(図8)によって決定した。文献によると、2918及び2848 $\text{cm}^{-1}$ のピークは、CTABの2つの異なるC-H振動バンドに帰属でき、これはGO-Sの表面がCTABで十分に修飾されていたことを示す。Ar下、155°Cでの熱処理の前に、硫黄負荷は添加されたCTABの量(平均で約86%)の影響を受けなかった。しかし、熱処理後は、より多くのCTABが添加されるほど硫黄負荷が低下することを見出した(図1b)。例えば、CTABなしの場合、残りの硫黄は約82%であったが、5mMのCTABを用いた場合、これは、熱処理後にわずか約50%まで低下した。

30

40

#### 【0018】

CTABなしの場合、硫黄負荷が高く(約82%)、電池容量が急速に低下するのに対し、わずか0.14mMのCTABの添加で(Sは約80%)、容量保持の改善を示した(図9)。より大量のCTAB(5mM、Sは50%)の添加が、最も良好な容量保持を示した。しかしながら、CTABの添加によるサイクル性能の改善は、より低いS負荷が代償になる。CTABが存在する状態で硫黄負荷を増大するため、2.5mMのCTABを選択し、反応時間を30分から2時間に増やした。図1bに示すように、熱処理の前に約90%という、より高い硫黄負荷が得られ、12時間の熱処理後に約80%の硫黄負荷が得られた。

50

## 【0019】

熱処理プロセスは、溶融硫黄がGOの微細孔内に拡散できるようにし、より多く硫黄がGOマトリックスによって固定化されることから、同じくきわめて重要である。これは、GO表面上の硫黄コーティングの均一性も改善し、硫黄の利用率を増大する。例えば、熱処理を12時間から30分に減らした場合、熱処理中の硫黄損失が限られるために、より高い硫黄負荷(5 mMのCTABで、約77%の硫黄)が得られたが、非常に低い利用率が観察された(図10)。しかし、最適化された合成手順を用いると、硫黄のコーティングは硫黄が80%のときでも均一であり、このことは、走査型電子顕微鏡(SEM)及びエネルギー分散型X線分光法(EDS)マッピング分析(図1c、d、11)で確認された。走査型電子顕微鏡(SEM)で観察されたコンポジットの典型的なモルホロジーを図1cに示す。硫黄は、硫黄の実質的な凝集なく、均一に酸化グラフェン上に付着される。硫黄の均一で薄い付着は、コンポジット内のリチウムの拡散長が少ない良好な電子経路を提供することによって、高い利用率と速い反応速度を達成するために極めて重要である。実際には、CTAB修飾GO-Sナノコンポジットカソードは、0.2 Cレート(1 C = 1675 mA/g S)で1440 mAh/g(硫黄)の比容量をもたらし、これは、理論値の約86%である(図3a)。

10

## 【0020】

「機械的」劣化を緩和するためのエラストマー性バインダー

Li/S電池の性能は、電極の構造的劣化及び/又は破壊によってしばしば制限される。サイクル中の体積膨張/収縮(約76%)は硫黄電極で不可避であり、これは活性物質(即ち、硫黄)の集電体からの電気的分離を生じ、従って、サイクル中に次第に容量損失を生じる。この態様において、バインダーは、Li/S電池のサービス寿命改善に重要な役割を果たす。理想的なバインダーの必須要件としては、電極材料の良好な接着及び電池作動中の電極の構造的完全性の維持が挙げられる。従って、エラストマー性バインダーは、サイクル中の電極構造の完全性の維持にとって良好な選択である。エラストマー性スチレンブタジエンゴム(SBR)バインダーを増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース(CMC)と共に使用したとき、硫黄電極は、ポリエチレンオキシド(PEO)及びポリフッ化ビニリデン(PVDF)バインダーを用いた場合と比較して、はるかに改善されたサイクル性能を示した。

20

## 【0021】

一実施形態において、本発明者らは、CTAB修飾GO-Sナノコンポジットカソードのサイクル性能を更に改善するため、従来のPVDFバインダーをエラストマー性SBR/CMCバインダーで置き換えた。PVDF及びSBR/CMCバインダーを用いて作製したCTAB修飾GO-Sナノコンポジット電極について、走査速度0.01 mV/秒、1.5 ~ 3.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>で、サイクリックボルタンメトリ実験を実施した。2つの還元ピークと1つの酸化ピークが、サイクリックボルタモグラムにはっきりと示されている(図2)。PVDFバインダーを用いて作製したGO-Sナノコンポジットカソードは酸化ピークと還元ピークのいずれでも、サイクル中の容量の低下による電流密度の低下を示した。加えて、酸化ピークと還元ピークのいずれもかなり幅広くなり、集電が困難になったことを示しており、これは電極の構造的劣化(即ち、集電体からの硫黄の電気的分離)が原因と考えられる。

30

40

## 【0022】

反対に、SBR/CMCバインダーを用いて作製したGO-Sナノコンポジット電極は、10サイクルの間に非常に安定なサイクリックボルタモグラムを示し、サイクル中に硫黄と炭素との間の密着を維持すること(エラストマー性バインダーによって可能になる)の重要性を示す(図2b)。酸化ピークと還元ピークの重なり及びそのわずかな分離は、この電極が非常に高い効率、良好な可逆性及び速い反応速度で作動できることを意味する。SBRバインダーのエラストマー性に加え、SBR-CMC混合物は、良好な接着及び分散能力を有すると報告されており、これもCTAB修飾GO-Sナノコンポジットカソードの性能改善につながる。SBR-CMC電極の非常に鋭いピーク及び還元ピークと酸

50

化ピークとの間の小さなオフセットは、卓越したレート性能の明白な証拠である。

#### 【0023】

長寿命、ハイレート動作のためのイオン性液体をベースとした新規電解質

バッテリー用電解質の主な機能は、アノードとカソードとの間にイオンの高速輸送をもたらすことである。しかし、 $\text{Li}/\text{S}$ 電池では、多くの液体電解質への多硫化リチウムの高い溶解度に主に由来する作動中の容量損失に伴う大きな問題がある。この問題に対処するため、本発明者らは、イオン性液体の混合物（ $n$ -メチル-（ $n$ -ブチル）ピロリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ $\text{PYR14TFSI}$ ）及びポリエチレングリコールジメチルエーテル（ $\text{PEGDME}$ ）を導入し、これは安定したサイクル性能につながった。しかし、 $\text{PYR14TFSI}/\text{PEGDME}$ ベースの電解質を用いた $\text{Li}/\text{S}$ 電池のレート性能を更に改善する必要がある。

10

#### 【0024】

この研究において、多硫化物の溶解を最小限に抑えるための有効な溶媒としてイオン性液体を使用する利点を維持しながら $\text{Li}/\text{S}$ 電池のレート性能を改善するために、1,3-ジオキソラン（ $\text{DOL}$ ）とジメトキシエタン（ $\text{DME}$ ）との混合物（1/1 v/v）を $\text{PYR14TFSI}$ に導入した。続いて、 $\text{CTAB}$ 修飾 $\text{GO-S}$ ナノコンポジットカソードを用いた $\text{Li}/\text{S}$ 電池の電気化学的性能を、1Mの $\text{LiTFSI}$ を含有する $\text{PYR14TFSI}/\text{DOL}/\text{DME}$ の混合物（2/1/1 v/v/v）を含む電解質の新規配合物で評価した。本発明者らは、リチウム金属表面の不動態化によって多硫化物の往復を更に最小化するために、0.1Mの $\text{LiNO}_3$ もこの電解質に加えた。これは、多硫化物がリチウム金属と直接接触するのを防ぐことによって、電解質中の多硫化物種とリチウム電極との化学反応を防ぐことができるからである。 $\text{CTAB}$ 修飾 $\text{GO-S}$ ナノコンポジットカソードは、1440 mAh/g（硫黄）（図3a）という非常に高い可逆容量を示し、このイオン性液体ベースの新規電解質中で、0.2Cで最大40ディープサイクルの非常に安定なサイクル性能と、良好なレート性能（放電で最大6C、充電で最大3C）を示した（図3b-d）。

20

#### 【0025】

$\text{SBR}/\text{CMC}$ バインダーを用いて作製した $\text{CTAB}$ 修飾 $\text{GO-S}$ ナノコンポジット電極は、イオン性液体ベースの電解質中で、それぞれ1C及び0.5Cの放電及び充電レートで、卓越した低い容量減衰率（1サイクル当たり0.039%）及び1500サイクル後に96.3%という高いクーロン効率で（図12）、1500サイクルまで問題なくサイクルした。より低いCレートで得ることができる比容量を確認するため、長期サイクル試験の間、電池を周期的に点検し、放電/充電容量を0.05Cレートを用いて測定した。この長期サイクル性能を図3eに示す。1000サイクルの後、放電容量は0.05Cで約846 mAh/gであった（図13）。この高い比容量は、米国エネルギー省の自動車電化の目標を満たすのに十分である。1500サイクル後も、放電容量は0.05Cで約700 mAh/g（硫黄）及び0.02Cで約740 mAh/g（硫黄）であり（図14）、 $\text{CTAB}$ 修飾 $\text{GO-S}$ コンポジット、 $\text{SBR}/\text{CMC}$ バインダー、及び $\text{PYR14TFSI}/\text{DOL}/\text{DME}/\text{LiNO}_3$ 電解質の独自の組み合わせが大いに期待できることを示す。

30

40

#### 【0026】

残りの問題は、硫黄利用率に優れる卓越したレート性能（即ち、高いCレートで高い比容量）を達成することである。この電解質は、放電6Cまで、及び充電3Cまでの非常にハイレート動作の $\text{Li}/\text{S}$ 電池を可能にする。 $\text{PYR14TFSI}/\text{DOL}/\text{DME}$ （2/1/1 v/v/v）電解質中の $\text{LiNO}_3$ の濃度を0.1Mから0.5Mに増大することは、 $\text{Li}/\text{S}$ 電池のレート性能を更に大幅に改善することが明らかとなった（図4）。代表的な放電及び充電曲線を図4aに示す。図4bに示すように、6Cレートでも非常に高い容量が得られ、実質的な容量損失なく150サイクルまで維持することができる。この電解質（0.5Mの $\text{LiNO}_3$ を含む）に $\text{CTAB}$ 修飾 $\text{GO-S}$ コンポジットカソードを用いた $\text{Li}/\text{S}$ 電池の可逆放電容量は、6Cで約800 mAh/g（硫黄）であり、6

50

Cで放電し、3Cで充電したときに、150サイクル後にほぼ100%のクーロン効率を有する卓越したサイクル性能を示した(図4c)。この大いに改善されたレート性能及び卓越したサイクル性能は、リチウムイオンの濃度増大によって引き起こされる共通のイオン効果による、電解質のイオン電導性増大及び多硫化物溶解の抑制に起因すると考えられる。本発明者らは、現在、このハイレート性能を示すLi/S電池を承知していない。

【0027】

考察

実用的な電池の主要パラメータは、電池レベルの比エネルギーであることに注意する必要がある。電池の比エネルギーは、主に硫黄含有量及び硫黄利用率によって決定されることから、この両方を最大にすることが重要である。この研究から予測された電池レベルの比エネルギー値(電池ハウジングを除く全ての電池コンポーネントの質量を含む)を図5に示す。このグラフから、電池レベルで高い比エネルギーは、硫黄負荷が高く、高い利用率が得られる場合にのみ達成可能であることが明らかである。電池レベル比エネルギーの初期予測値は約500Wh/kgであり、1000サイクル後でも約300Wh/kgが達成され、これは、現在入手できるLiイオン電池の比エネルギーよりもはるかに高い。

【0028】

図5は、予測される電池レベルの比エネルギーのプロットを示す。電池比エネルギー曲線は、電池ハウジングを除く全コンポーネントの質量を用いて予測され、比容量及び電極の硫黄含有量の関数として示される。この研究のデータは、黒星で示される。計算の詳細を、下の表1に与える。

【0029】

【表1】

Li/S電池レベル比エネルギーの予測のためのデータ

| 電池の比エネルギー密度の計算のための設計パラメータ |                                    |
|---------------------------|------------------------------------|
| 電池部分                      | Li/S電池用材料の質量 (mg/cm <sup>2</sup> ) |
| 銅箔 (厚さ5 μm)               | 4.5                                |
| リチウム電極 (100%過剰)           | 3.6                                |
| 電解質及びセパレータ (厚さ50 μm)      | 5                                  |
| S電極 (バインダー/添加剤を含む)        | 6                                  |
| アルミ箔 (厚さ5 μm)             | 1.4                                |
| 全質量                       | 20.5                               |

【0030】

電池レベル比エネルギー(電池ハウジングを除く全てのコンポーネントを含む)を予測するために使用した電池設計パラメータを表1に示す。硫黄電極負荷を6mg/cm<sup>2</sup>と仮定して、図5に示す電池比エネルギー曲線を計算した。100%過剰のリチウムは、SからLi<sub>2</sub>Sへの完全変換に必要な理論量に関する仮定である。電解質については、セパレータ(ポリプロピレン、空隙率50%、密度=0.9g/cm<sup>3</sup>)と有機溶媒(平均密度=1.1g/cm<sup>3</sup>)との2つの層を仮定する。

【0031】

エラストマー性バインダー(機械的劣化を緩和するため)、イオン性液体ベースの電解質(多硫化物の往復を最小限に抑えるため)、及び添加剤としてのLiNO<sub>3</sub>(リチウム金属電極を保護するため)の使用という既存の概念に加えて、CTAB修飾GO-Sナノ

コンポジットカソード（化学的劣化を緩和するため）を用いることによって、本発明者らは、大きく一歩前進した。本発明者らの研究におけるこれらの概念の独自の組み合わせは、超長寿命及び卓越したレート性能を可能にし、これは、 $\text{Li}/\text{S}$ 電池でこれまでに達成されたことがなかった。

#### 【0032】

この研究の別の重要な態様は、本発明者らの制御された $\text{LiNO}_3$ 添加剤（ $0.1 \sim 0.5 \text{ M}$ ）を含むイオン性液体ベースの電解質と共に使用したときに、リチウム金属電極の大幅に改善されたサイクル能力及び卓越したレート性能の実証である。リチウム金属電極は、デンドライトによって電池短絡が引き起こされることなく、 $1500$ サイクルを超えるサイクル寿命を示した。この $\text{Li}$ 金属極とイオン性液体ベースの電解質の組み合わせは、 $\text{LiFePO}_4$ 電極のような従来の $\text{Li}$ イオン電池カソードと適合性があり、このような物質が $\text{Li}$ イオン電池の負電極としての炭素又はケイ素として除去されることを可能とする。これにより、現在の $\text{Li}$ イオン電池で使用される代表的な炭素負電極の質量のほぼ $90\%$ を節約することができる。

#### 【0033】

要約すると、本発明者らは、 $\text{CTAB}$ 修飾 $\text{GO}-\text{S}$ ナノコンポジットを、エラストマー性 $\text{SBR}/\text{CMC}$ バインダー及び $\text{LiNO}_3$ 添加剤を有するイオン性液体ベースの新規電解質と独自に組み合わせることによる全体論的アプローチを通じて、比エネルギーが高い長寿命、ハイレート $\text{Li}/\text{S}$ 電池を開発した。これらの $\text{Li}/\text{S}$ 電池は、 $0.2^\circ\text{C}$ で $1440 \text{ mAh/g}$ （硫黄）という非常に高い初期放電容量を、最大で放電は $6^\circ\text{C}$ 、充電は $3^\circ\text{C}$ という卓越したレート性能と共に示し、なおも高い比容量（例えば、 $6^\circ\text{C}$ で約 $800 \text{ mAh/g}$ （硫黄））を維持する。本発明者らは更に、最大で $1500$ サイクルのサイクル性能を実証し、これは、本発明者らが知る限りで、報告された最も長いサイクル寿命（ $1$ サイクル当たりの減衰率 $0.039\%$ ）である。本研究で実証された高い比エネルギー、長いサイクル寿命及び卓越したレート性能により、 $\text{Li}/\text{S}$ 電池は、現在の $\text{Li}$ イオン電池の支配的位置に挑戦する有望な候補と思われる。

#### 【0034】

##### 方法

##### $\text{CTAB}$ 修飾 $\text{GO}-\text{S}$ ナノコンポジットの合成

$0.58 \text{ g}$ の硫化ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{S}$ 、無水、 $\text{Alfa Aesar}$ ）を $25 \text{ ml}$ の超純水（ $\text{Millipore}$ ）に溶解して $\text{Na}_2\text{S}$ 溶液を作製し、次いで $0.72 \text{ g}$ の元素硫黄（ $\text{S}$ 、昇華、 $99.9\%$ 、 $\text{Mallinckrodt}$ ）をこの $\text{Na}_2\text{S}$ 溶液に添加し、室温で $2$ 時間、磁気攪拌棒で攪拌した。硫黄が溶解するにつれて、溶液の色は黄色からオレンジへゆっくりと変化した。硫黄の溶解後、多硫化ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{S}_x$ ）溶液を得た。市販の酸化グラフェン（ $\text{GO}$ ）分散水（ $10 \text{ mg/ml}$ 、 $\text{ACS Material}$ ）を使用して、水溶液中で、化学的沈殿法により、 $\text{S}$ を $\text{GO}$ 上に付着させた。 $18 \text{ ml}$ の $\text{GO}$ 溶液を、オートピペットで採取し、超純水（ $162 \text{ ml}$ ）で希釈して $\text{GO}$ 懸濁液（ $180 \text{ ml}$ の超純水中に $180 \text{ mg}$ の $\text{GO}$ ）を作製した。異なる量（ $0 \sim 5 \text{ mM}$ ）の臭化セチルトリメチルアンモニウム（ $\text{CTAB}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Sigma Aldrich}$ ）を $\text{GO}$ 懸濁液に添加し、 $2$ 時間攪拌した。次いで、調製した $\text{GO}-\text{CTAB}$ 混合溶液に、攪拌下、 $\text{Na}_2\text{S}_x$ 溶液をガラスピペットで滴下した。次いで、 $\text{Na}_2\text{S}_x-\text{GO}-\text{CTAB}$ 混合溶液を $16$ 時間（一晚）攪拌した。次いで、調製したままの $\text{Na}_2\text{S}_x-\text{GO}-\text{CTAB}$ 混合溶液を、 $100 \text{ ml}$ の $2 \text{ M}$ ギ酸（ $\text{HCOOH}$ 、 $88\%$ 、 $\text{Aldrich}$ ）に、ピュレットを用いて、攪拌下でゆっくりと添加した。得られた混合物を $0.5$ 時間又は $2$ 時間攪拌し、元素 $\text{S}$ を $\text{GO}$ 上に沈殿させた。最後に、 $\text{CTAB}$ 修飾 $\text{GO}-\text{S}$ コンポジットを濾過し、アセトン及び超純水で数回洗浄して、塩及び不純物を除去した。次いで、 $\text{CTAB}$ 修飾 $\text{GO}-\text{S}$ コンポジットを $50^\circ\text{C}$ の真空オーブン内で $24$ 時間乾燥した。合成したままの $\text{CTAB}$ 修飾 $\text{GO}-\text{S}$ コンポジットを、 $100 \text{ cc/秒}$ の制御された流量のアルゴン気流下、管状炉内で、 $155^\circ\text{C}$ で $12$ 時間熱処理した。 $\text{S}$ 含有量を制御するため、 $0.5$ 時間のも熱処理も用いた。

10

20

30

40

50

## 【0035】

## 機械的特性評価

走査電子顕微鏡 (SEM、Zeiss Gemini Ultra-55) を 3 kV の加速電圧で操作して、CTAB 修飾 GO-S ナノコンポジットのモルホロジーを調べた。SEM (JEOL JSM-7500F) に取り付けられたエネルギー分散型 X 線分光計を用いて、加速電圧 10 kV で、硫黄及び分布の元素分析を実施した。熱重量分析 (TGA、TA Instruments Q5000) を使用し、 $N_2$  中で 10 / 分の加熱速度を用いて、GO に結合した S の質量を求めた。フーリエ変換赤外分光法 (FTIR、PerkinElmer Spectrum One) を使用して、GO-S 表面の CTAB の存在を調べた。

10

## 【0036】

## 電池アセンブリ及び電気化学的特性評価

硫黄電極は、GO-S ナノコンポジット、カーボンブラック (Super P) 及びバインダー (PVDF 又は SBR/CMC、質量比 1:1) を、70:20:10 の質量比で、PVDF の場合は N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 溶媒又は SBR/CMC の場合はエタノール/水 (体積比 1:1) 溶液中で、超音波処理器を用いて混合し、スラリーを形成することによって作製した。得られたスラリーをドクターブレード (Elcometer 3540 Bird Film Applicator) を用いて純アルミニウム箔上に均一に広げた。溶媒は、室温で 24 時間蒸発させた。次いで、溶媒残渣を完全に除去するため、電極を真空オープン内で、50 で 48 時間乾燥した。電極を、パンチして、電池アセンブリ用の直径 12.7 mm の円形小片にした。電極の平均硫黄負荷は約 0.8 mg/cm<sup>2</sup> であった。

20

## 【0037】

電解質については、1 モル/kg のリチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド (LiTFSI, Sigma-Aldrich) の (n-メチル-(n-ブチル)ピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (PYR14TFSI, Sigma-Aldrich) / ポリエチレングリコールジメチルエーテル (PEGDME, Sigma-Aldrich) 混合溶液 (質量比 1:1) を調製し、異なる硫黄負荷、CTAB 量、及び熱処理での電極の電気化学的性能を評価するために使用した。長期サイクル試験及びレート性能測定については、1, 3-ジオキソラン (DOL) とジメトキシエタン (DME) の混合物を PYR14TFSI に導入して、1 M LiTFSI の PYR14TFSI/DOL/DME 混合物 (体積比 2:1:1) 溶液を作製した。0.1 M 又は 0.5 M LiNO<sub>3</sub> を、電解質の添加剤として使用した。

30

## 【0038】

CR2032 型コイン電池は、高純度アルゴンガスを満たしたグローブボックス内で、2 枚のセパレータ (Celgard 2400) の間にリチウム金属箔 (99.98%、Cyprus Foote Mineral) 及び GO-S コンポジットを用いて作製した硫黄電極を挟むことによって組み立てた。サイクリックボルタメトリを、ポテンシオスタット (Biologic VSP) を用いて、0.01 mV s<sup>-1</sup> の一定走査速度、1.5 ~ 2.8 V の電圧範囲で、10 サイクル実施した。コイン電池の定電流充放電試験を、バッテリーサイクラ (Maccor Series 4000) を用いて、1.5 ~ 2.8 V の異なるレートで実施した。セル容量を、硫黄の質量及び全電極質量の両方で正規化した。全ての電気化学的特性評価の前に、電池を、室温で 24 時間、開回路に保った。全ての電気化学的特性評価は、30 に維持したチャンバ (Test Equity TEC1) 内で実施した。

40

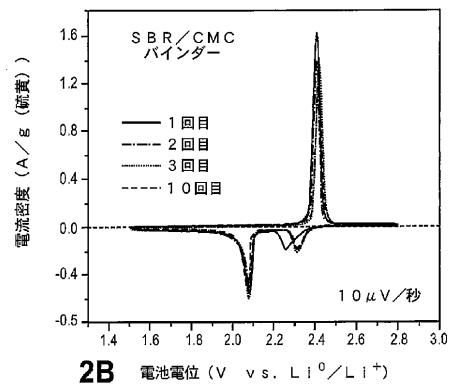
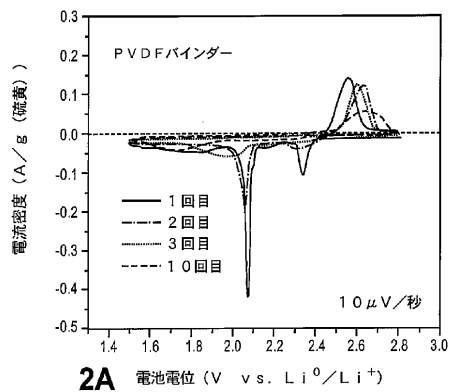
## 【0039】

新規原理を適用するため及び必要に応じてかかる特殊化されたコンポーネントを構築及び使用するための関連情報を当業者に提供するために、本発明を本明細書に記載した。しかしながら、本発明は、異なる装置、材料及びデバイスによって実施できること、及び装置及び操作手順に両方に関して、本発明の範囲から逸脱することなく種々の変更を加える

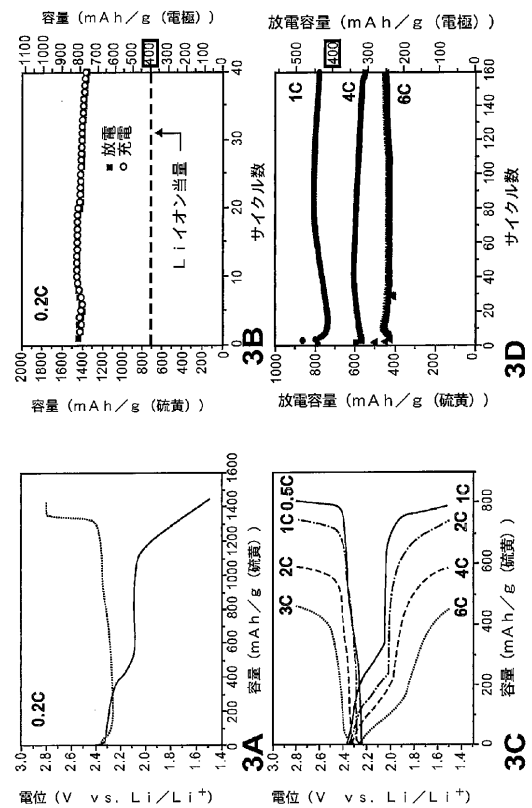
50

ことができることが理解されるべきである。

【図2】



【図3 - 1】



【図 3 - 2】

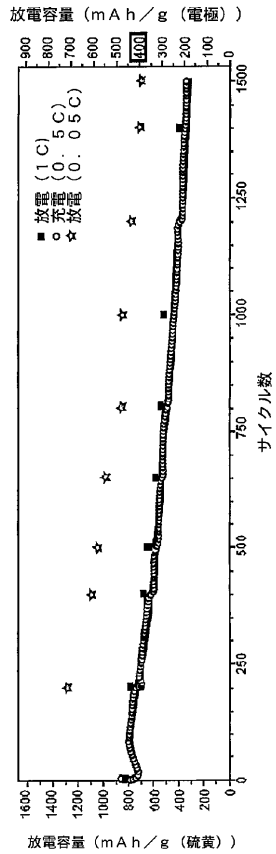
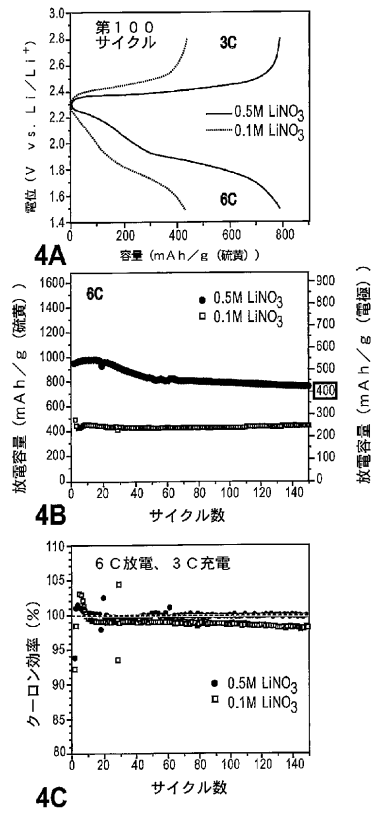


FIG. 3

【図 4】



【図 5】

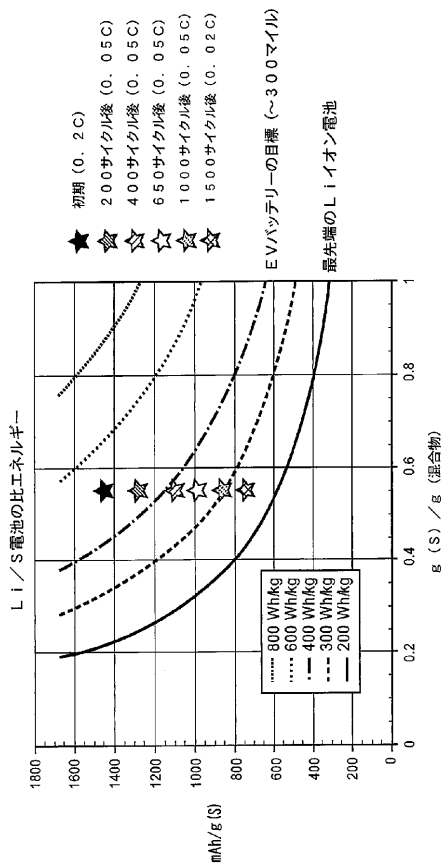


FIG. 5

【図 6】

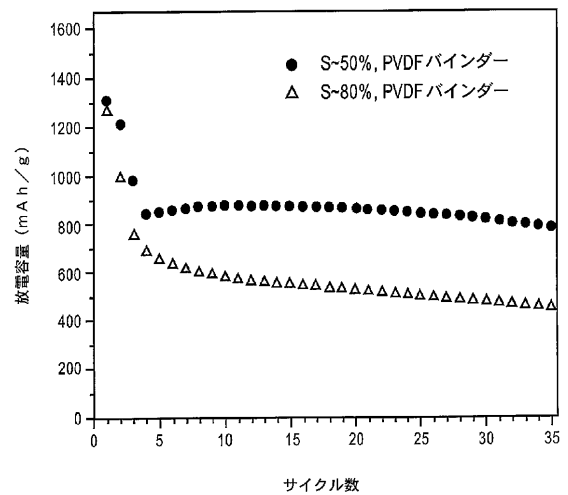
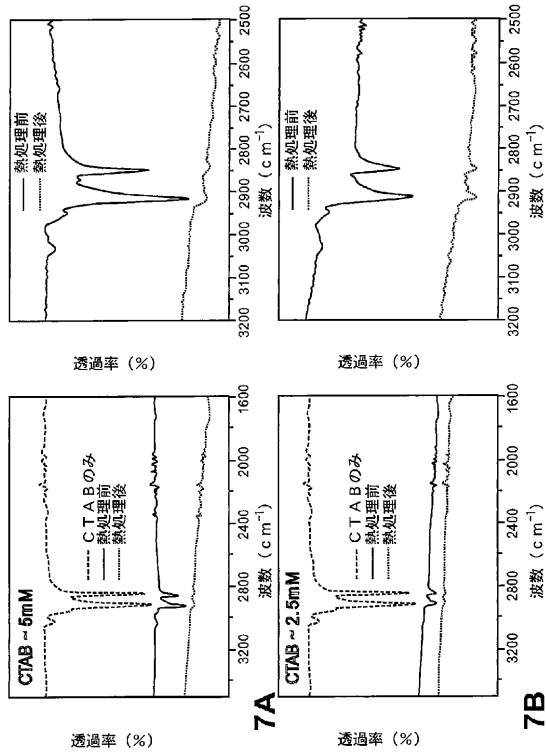


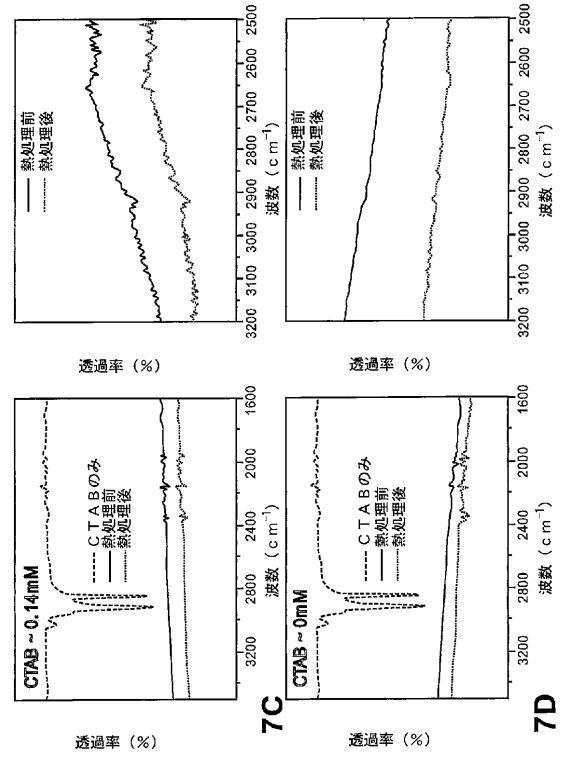
FIG. 6



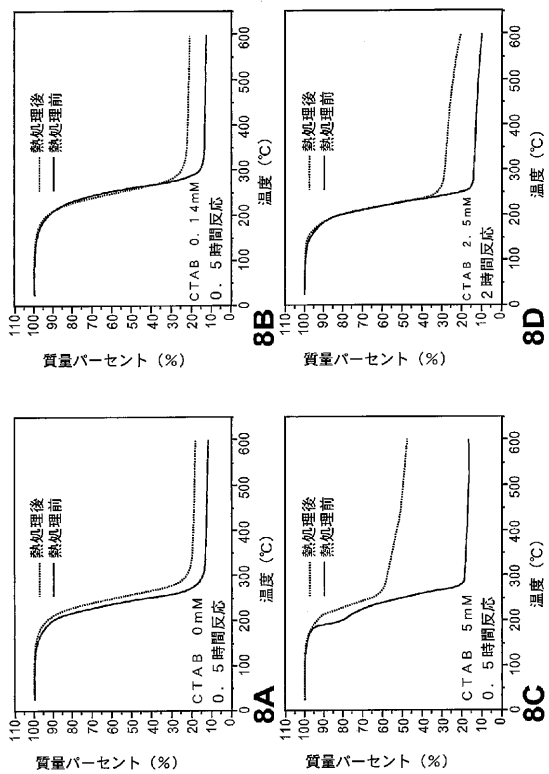
【図 7 - 1】



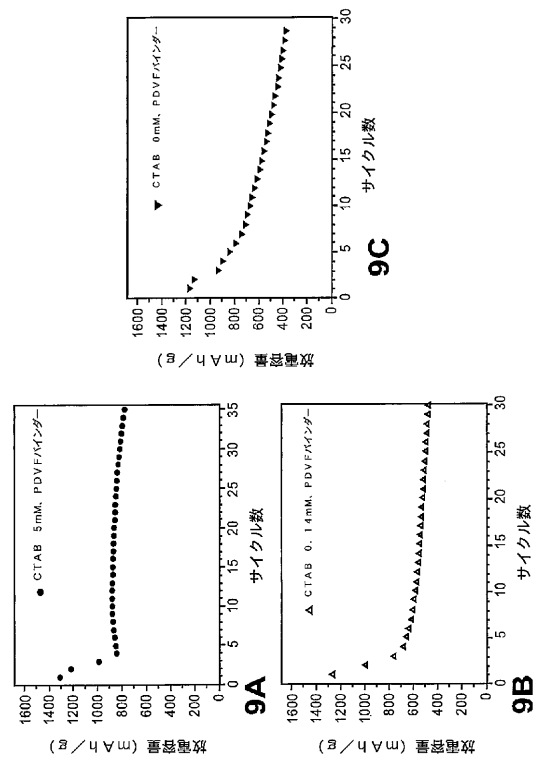
【図 7 - 2】



【図 8】



【図 9】



【 図 1 0 】

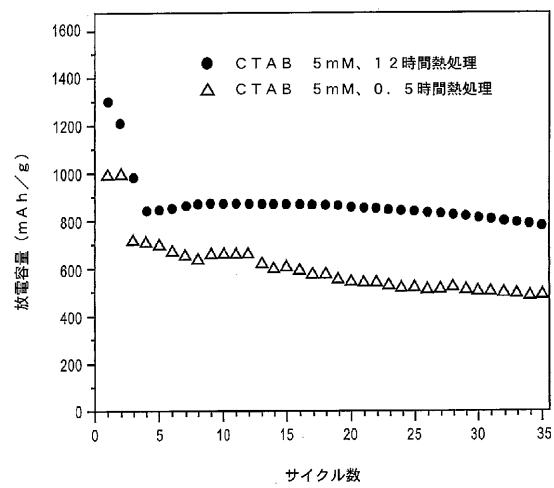


FIG. 10

【 図 1 1 A 】

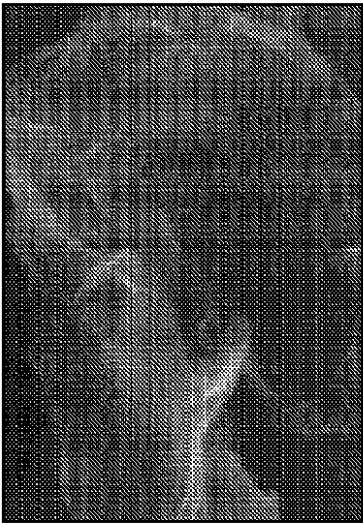


FIG. 11A

【 図 1 1 B 】

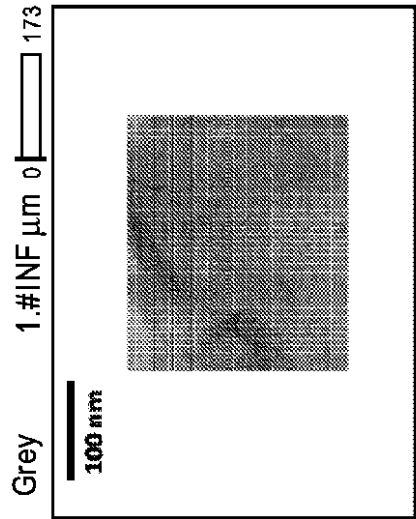


FIG. 11B

【 図 1 1 C 】

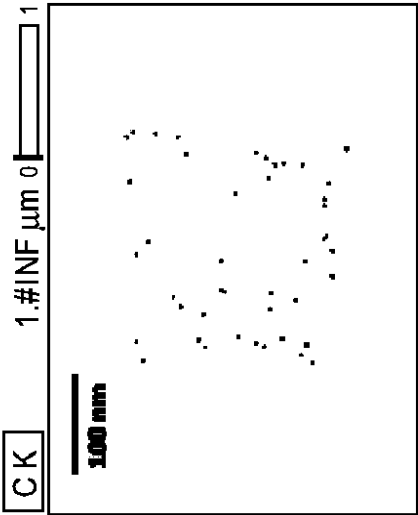


FIG. 11C

【図 1 1 D】

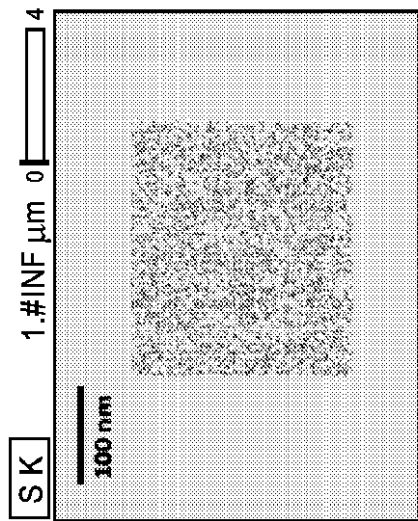


FIG. 11D

【図 1 2】

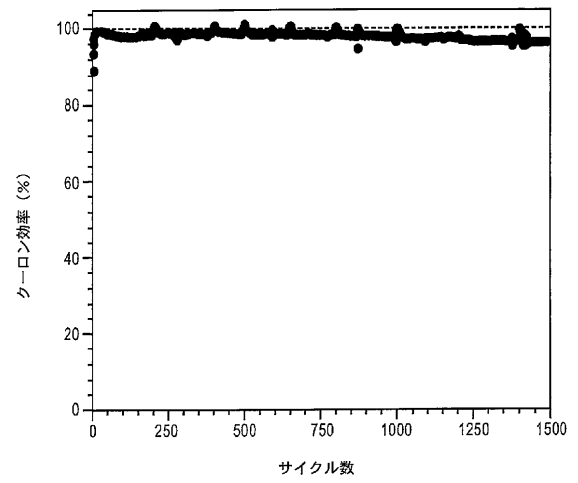
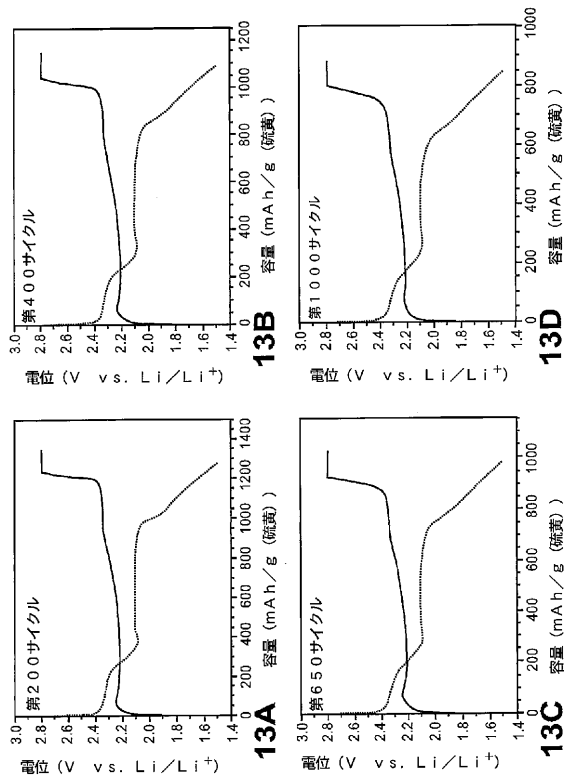


FIG. 12

【図 1 3】



【図 1 4】

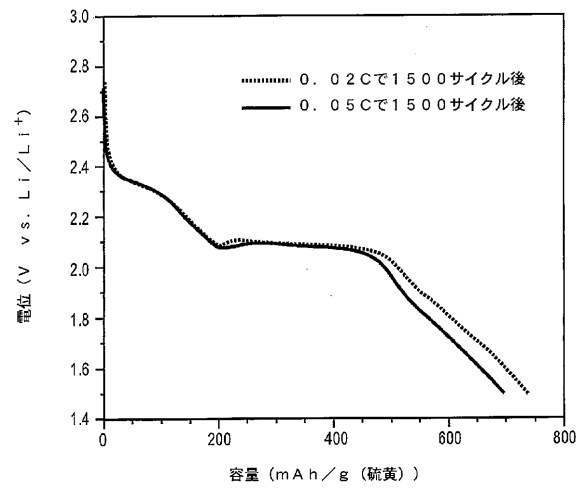


FIG. 14

【図 15】

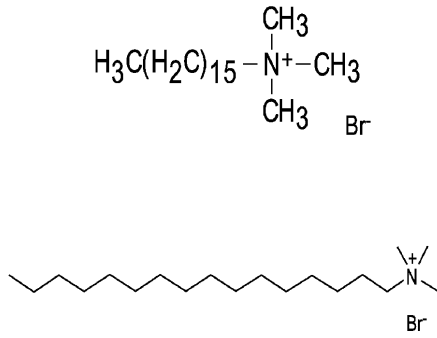
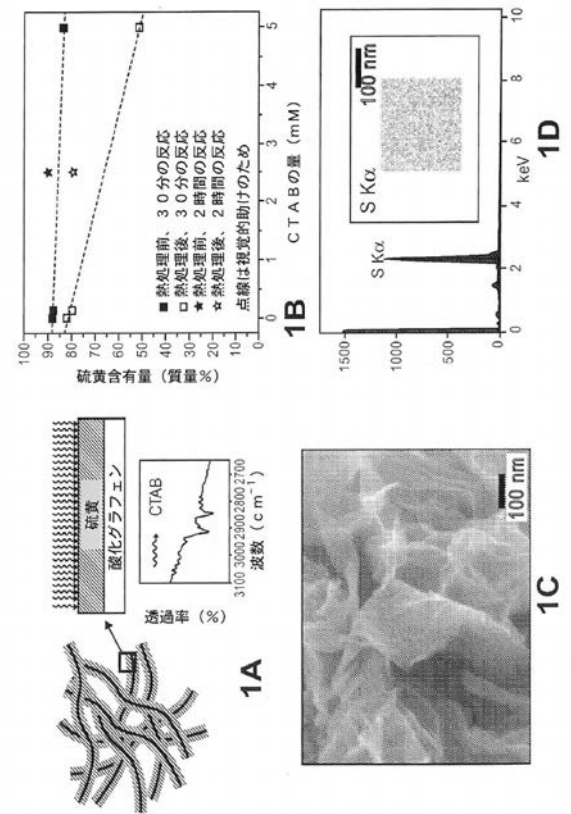


FIG. 15

【図 1】



## 【国際調査報告】

|  |  |  |
|--|--|--|
| <b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>   |  | International application No.<br>PCT/US 14/43503   |
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC(8) - H01M 4/13 (2015.01)<br>CPC - Y02E 60/122; Y02E 60/12; H01M 10/0569<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |  |  |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>CPC Y02E60/122; Y02E60/12; H01M10/0569; H01M4/583; C07D303/38; C01B31/26; H01M10/0566; H01M2/1653; H01M4/625;<br>C01B31/043; C01B31/0438; C25D13/00; B82Y30/00; B82Y40/00; C01B31/0476; C01B2204/32; C01B2204/30; C01B31/0469; C25D13/0  |  |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>USPC 429/231.8; 429/213; 428/198; 423/512.1; 549/543; 423/445.00R; 204/507; 204/477; 204/489; 977/773; 252/182.1; 977/734;<br>977/840; 429/212; 423/445.00R; 204/507; 204/477; 204/489; 524/609; 528/361; 252/511; 284/171.1; 524/599; 528/389; 528/380; 528/36   |  |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>PatBase, Google Patents/Scholar - Terms: graphene oxide sulfur cetyltrimethyl-ammonium-bromide modified functionalized epoxy-bridge<br>carbonyl phenol hydroxyl electrode cathode nanocomposite binding carbon GO-S group CTAB composition nano attach bound bond S<br>sulphur C   |  |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |  |  |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                               | Relevant to claim No.  |
| X  | WO 2013/049663 A1 (ZHANG et al.) 4 April 2013 (04.04.2013)<br>para [0028]-[0030], [0033], [0049]; claims 1 and 3 | 1-6  |
| A  | WO 2011/159922 A2 (BANERJEE et al.) 22 December 2011 (22.12.2011) the entire document                            | 1 and 3  |
| A  | US 2012/0088154 A1 (LIU et al.) 12 April 2012 (12.04.2012) the entire document                                   | 1 and 3  |
| A  | WO 2013/023216 A1 (PYUN et al.) 14 February 2013 (14.02.2013) the entire document                                | 1 and 3  |
| A  | US 2011/0268647 A1 (IVANOVICI et al.) 3 November 2011 (03.11.2011) the entire document                           | 1 and 3  |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>   |  |  |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"&" document member of the same patent family |  |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>4 June 2015 (04.06.2015)  |  | Date of mailing of the international search report<br><b>25 JUN 2015</b>                   |
| Name and mailing address of the ISA/US<br>Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents<br>P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450<br>Facsimile No. 571-273-8300  |  | Authorized officer:<br>Lee W. Young<br>PCT Helpdesk: 571-272-4300<br>PCT OSP: 571-272-7774 |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 14/43503

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:  
--please see supplemental box --

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:  
1-6

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 14/43503

## Box III: Lack of unity

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fees must be paid.

Group I: Claims 1-6, directed to a cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) modified graphene oxide-sulfur (GO-S) nanocomposite electrode.

Group II: Claims 7-23, directed to a battery comprising separator

Group III: Claims 24-34, directed to a method of preparing a cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) modified graphene oxide-sulfur (GO-S) nanocomposite comprising titrating the GO/Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub> blended solution into a HCOOH solution to form a precipitate

The inventions listed as Group I-III do not relate to a single special technical feature under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

## Special Technical Feature:

Group I does not require a battery, a separator, and an electrolyte, as required by Group II.

Group II does not require that the GO further comprises a plurality of functional groups and a percentage of Si s bonded to carbon atoms, as required by Group I.

Group I does not require a method for adding a sodium polysulfide (Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>) solution to the GO dispersion to form a blended solution; titrating the GO/Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub> blended solution into a HCOOH solution to form a precipitate; and heat treating, for a specified time and temperature, the precipitate in a sealed vessel utilizing a flowing gas at a specified gas flow rate, as required by Group III.

Group III does not require that the GO further comprises a plurality of functional groups and a percentage of Si s bonded to carbon atoms, as required by Group I.

Group II does not require a method for adding a sodium polysulfide (Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub>) solution to the GO dispersion to form a blended solution; titrating the GO/Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub> blended solution into a HCOOH solution to form a precipitate; and heat treating, for a specified time and temperature, the precipitate in a sealed vessel utilizing a flowing gas at a specified gas flow rate, as required by Group III.

Group III does not require a battery comprising: a cathode, a separator, an anode; and an electrolyte, as required by Group II.

## Common Technical Features:

Groups I, II and III share the technical feature of a cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) modified graphene oxide-sulfur (GO-S) nanocomposite. However, these shared technical features do not represent a contribution over prior art, because the shared technical feature is being anticipated by WO 2013/049663 A1 to Zhang et al. (hereinafter Zhang). Zhang teaches a cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) modified graphene oxide-sulfur (GO-S) nanocomposite (para [0028], [0029], [0049] -- graphene oxide-sulfur (GO-S) nanocomposite cathodes for Li/S cells in ionic liquid-based electrolytes; wherein heat treatment process can partially remove and/or chemically modify some of the functional groups on the GO surface and improve the electronic conductivity of the as-prepared GO-S nanocomposites; and wherein the graphene oxide-sulfur (GO-S) is prepared in presence of 5 wt% surfactant cetyl trimethylammonium bromide (CTAB)).

As the shared technical features were known in the art at the time of the invention, they cannot be considered common technical features that would otherwise unify the groups. Therefore, Groups I-III lack unity under PCT Rule 13.

## フロントページの続き

| (51)Int.Cl.              | F I     |        | テーマコード (参考) |  |
|--------------------------|---------|--------|-------------|--|
| H 0 1 M 10/052 (2010.01) | H 0 1 M | 10/052 |             |  |
| H 0 1 M 4/62 (2006.01)   | H 0 1 M | 4/62   | Z           |  |
| H 0 1 M 4/66 (2006.01)   | H 0 1 M | 4/66   | A           |  |
| H 0 1 M 4/1397 (2010.01) | H 0 1 M | 4/1397 |             |  |
| H 0 1 M 4/58 (2010.01)   | H 0 1 M | 4/58   |             |  |
| H 0 1 M 4/36 (2006.01)   | H 0 1 M | 4/36   | B           |  |

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100162422

弁理士 志村 将

(72)発明者 ケアンズ エルトン ジェイ

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 5 9 8 ウォールナット クリーク ラングリー コート 2 3 9

(72)発明者 ソン ミン キュ

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 4 6 0 8 エメリービル シックスティーフィフス ストリート 1 4 6 5 アpartment # 3 3 4

(72)発明者 チャン ユエガン

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 5 0 1 4 クパチーノ ウッドラーク ウェイ 7 9 7 8

F ターム(参考) 5H017 AA03 AS02 EE05

5H021 AA01 EE04

5H029 AJ05 AK05 AL12 AM04 AM05 AM07 AM09 BJ03 CJ02 CJ08

CJ12 CJ28 DJ04 DJ07 DJ08 EJ01 EJ04 EJ12 EJ14 HJ00

HJ01 HJ02 HJ14

5H050 AA02 BA16 CA11 CB12 DA02 DA11 DA19 EA08 EA22 GA02

GA10 GA12 GA27 HA01 HA02 HA14 HA20