

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6849710号
(P6849710)

(45) 発行日 令和3年3月24日 (2021.3.24)

(24) 登録日 令和3年3月8日 (2021.3.8)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 4/139 (2010.01)
 HO 1 M 4/62 (2006.01)
 HO 1 M 4/13 (2010.01)
 HO 1 M 4/66 (2006.01)

HO 1 M 4/139
 HO 1 M 4/62 Z
 HO 1 M 4/13
 HO 1 M 4/66 A

請求項の数 5 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2019-8550 (P2019-8550)
 (22) 出願日 平成31年1月22日 (2019.1.22)
 (65) 公開番号 特開2020-31045 (P2020-31045A)
 (43) 公開日 令和2年2月27日 (2020.2.27)
 審査請求日 平成31年1月22日 (2019.1.22)
 (31) 優先権主張番号 201810974175.0
 (32) 優先日 平成30年8月24日 (2018.8.24)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 中国 (CN)

(73) 特許権者 598098331
 ツインファ ユニバーシティ
 中華人民共和国 ベイジン 100084
 , ハイダン ディストリクト
 (73) 特許権者 500080546
 鴻海精密工業股▲ふん▼有限公司
 HON HAI PRECISION I
 NDUSTRY CO., LTD.
 台湾新北市土城區中山路66號
 66, Chung Shan Road,
 Tu-Cheng New Taipei
 , 236 (TW)
 (74) 代理人 110002262
 TRY 国際特許業務法人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極及びその製造方法、並びにそれを用いた電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数のカーボンナノチューブを水に分散して、カーボンナノチューブ分散液を形成する第一ステップと、

前記カーボンナノチューブ分散液にアニリン溶液を添加して混合液を形成するステップであって、前記アニリン溶液がアニリンを含む第二ステップと、

前記混合液に開始剤を添加して前記アニリンの重合を開始させ、硫黄窒素共添加炭素層を有するカーボンナノチューブ複合構造予備体を形成する第三ステップと、

前記カーボンナノチューブ複合構造予備体を真空環境で凍結乾燥する第四ステップと、凍結乾燥後に保護ガスで前記カーボンナノチューブ複合構造予備体を炭化して、カーボンナノチューブ複合構造体を形成する第五ステップと、

前記カーボンナノチューブ複合構造体に正極活物質であるポリスルフィドを添加する第六ステップと、

含むことを特徴とする リチウム / 硫黄電池に用いる正極の製造方法。

【請求項 2】

前記第三ステップにおいて、前記混合液に過硫酸アンモニウムを添加して前記アニリンの重合を開始させ、ポリアニリンを形成することを特徴とする請求項 1 に記載の リチウム / 硫黄電池に用いる正極の製造方法。

【請求項 3】

前記第五ステップにおいて、前記ポリアニリン及び前記過硫酸アンモニウム（開始剤）

10

20

を炭化して、硫黄窒素共添加炭素層を形成することを特徴とする請求項2に記載のリチウム／硫黄電池に用いる正極の製造方法。

【請求項4】

集電体と、正極活物質であるポリスルフィドと、を含む正極であって、
前記集電体は硫黄窒素共添加炭素層と、カーボンナノチューブネット構造体を含み、
前記カーボンナノチューブネット構造体は絡み合った複数のカーボンナノチューブを含み、

前記硫黄窒素共添加炭素層は各前記カーボンナノチューブの表面に被覆され、隣接する前記カーボンナノチューブの交差部は、前記硫黄窒素共添加炭素層によって結合されることを特徴とするリチウム／硫黄電池に用いる正極。

10

【請求項5】

正極と、負極と、セパレータと、電解質と、シェルと、を含むリチウム／硫黄電池であって、

前記正極と、前記負極と、前記セパレータと、前記電解質とは、前記シェルに設置され、

前記セパレータは、前記正極と前記負極との間に設置され、
前記電解質は、前記正極、前記セパレータ及び前記負極の間に設置され、
前記正極は、集電体と、正極活物質であるポリスルフィドと、を含み、
前記集電体は、硫黄窒素共添加炭素層と、絡み合った複数のカーボンナノチューブと、を含み、

20

前記硫黄窒素共添加炭素層は、各前記カーボンナノチューブの表面に被覆され、隣接する前記カーボンナノチューブの交差部が、前記硫黄窒素共添加炭素層によって結合されることを特徴とするリチウム／硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極及びその製造方法、並びに正極を用いた電池に関する。

【背景技術】

【0002】

1990年代初頭以来、カーボンナノチューブに代表されるナノ材料は、それらの独特の構造及び特性のために注目されている。近年、カーボンナノチューブやナノ材料は、研究の進展に伴って、さまざまな分野に応用されている。例えば、カーボンナノチューブは、独特の電磁氣的、光学的、機械的、及び化学的性質を有するために、電界放出電子源、センサー、新規光学材料、軟質強磁性材料、リチウム電池などの分野に応用される。

30

【0003】

リチウム／硫黄(Li/S)電池の出現と共に、カーボンナノチューブをLi/S電池に適用することが注目されている。Li/S電池は、正極に硫黄元素を用い、負極にリチウム金属を用いるリチウム電池である。Li/S電池の反応メカニズムは、リチウムイオン電池のイオン脱離メカニズムと異なる電気化学的メカニズムである。Li/S電池は、高い理論比エネルギー(2600Whkg^{-1})、豊富な資源、低価格及び環境への優しさを有するため、次世代のエネルギー貯蔵装置の候補の1つと考えられている。しかし、硫黄の利用率の低さや容量の急速な減少から生じる短いサイクル寿命は、Li/S電池の商業的開発を妨げる。現在、カーボンナノチューブは集電体として使用することができるが、その機械的性質、電氣的性質、及び化学的性質は、上記の問題を解決するのに不十分である。

40

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】Superaligned array of carbon nanotubes

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って、前記課題を解決するために、本発明は、正極活物質が硫黄である場合、硫黄の利用率を向上させ、容量の減衰を減少させることができる正極及びその製造方法、並びに正極を用いた電池を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の正極の製造方法は、複数のカーボンナノチューブを水に分散して、カーボンナノチューブ分散液を形成する第一ステップと、カーボンナノチューブ分散液にアニリン溶液を添加して混合液を形成するステップであって、アニリン溶液がアニリンを含む第二ステップと、混合液に開始剤を添加してアニリンの重合を開始させ、カーボンナノチューブ複合構造予備体を形成する第三ステップと、カーボンナノチューブ複合構造予備体を真空環境で凍結乾燥する第四ステップと、凍結乾燥後に保護ガスでカーボンナノチューブ複合構造予備体を炭化して、カーボンナノチューブ複合構造体を形成する第五ステップと、カーボンナノチューブ複合構造体に正極活物質を添加する第六ステップと、含む。

10

【0007】

本発明の正極の製造方法は、第三ステップにおいて、混合液に過硫酸アンモニウムを添加してアニリンの重合を開始させ、ポリアニリンを形成する。

【0008】

20

本発明の正極の製造方法は、第五ステップにおいて、ポリアニリン及び過硫酸アンモニウムを炭化して、硫黄窒素共添加炭素層を形成する。

【0009】

本発明の正極は、集電体と、正極活物質と、を含み、集電体は硫黄窒素共添加炭素層と、カーボンナノチューブネット構造体を含み、カーボンナノチューブネット構造体は絡み合った複数のカーボンナノチューブを含み、硫黄窒素共添加炭素層は各カーボンナノチューブの表面に被覆され、隣接するカーボンナノチューブの交差部は、硫黄窒素共添加炭素層によって結合される。

【0010】

本発明の電池は、正極と、負極と、セパレータと、電解質と、セルと、を含み、正極と、負極と、セパレータと、電解質とは、前記セルに設置され、セパレータは、正極と負極との間に設置され、電解質は、正極、セパレータ及び負極の間に設置され、正極は、集電体と、正極活物質と、を含み、集電体はSNC層と、絡み合った複数のカーボンナノチューブと、を含み、硫黄窒素共添加炭素層は各カーボンナノチューブの表面に被覆され、隣接するカーボンナノチューブの交差部は、前記硫黄窒素共添加炭素層によって結合される。

30

【発明の効果】

【0011】

従来の技術と比べて、本発明の正極及びその製造方法、並びにそれを用いた電池は、以下の利点を有する。SNC層が各カーボンナノチューブの表面に被覆されて、カーボンナノチューブ複合構造体を形成する。カーボンナノチューブ複合構造体は、電極活物質が硫黄である電池に応用される際、SNC層は、放電生成物である硫化リチウムの変換に対して触媒効果を有し、電池の電気化学反応速度を向上させ、容量減衰を減少させる。これにより、電池のサイクル寿命を延ばすことができる。さらに、SNC層がポリスルフィドへの吸着性が良好であり、カーボンナノチューブに硫黄を固定することができ、電池の硫黄負荷効果を高めることができる。これにより、正極活物質（硫黄）の利用率を高めることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の実施形態1に係るカーボンナノチューブ構造体の製造方法を示すフロー

50

チャートである。

【図 2】本発明の実施形態 1 に係る CNT / PANI フォームの光学写真である。

【図 3】本発明の実施形態 1 に係る CNT フォームの走査型電子顕微鏡 (SEM) の写真である。

【図 4】本発明の実施形態 1 に係る CNT フォームの透過型電子顕微鏡 (TEM) の写真である。

【図 5】本発明の実施形態 1 に係るカーボンナノチューブ構造体の走査型電子顕微鏡 (SEM) の写真である。

【図 6】本発明の実施形態 1 に係るカーボンナノチューブ構造体の透過型電子顕微鏡 (TEM) の写真である。

【図 7】本発明の実施形態 1 に係るカーボンナノチューブ構造体の EDS スペクトルである。

【図 8】本発明の実施形態 1 に係るカーボンナノチューブ複合構造体と CNT フォームの応力 - ひずみ (stress - strain) 曲線対比図である。

【図 9】本発明の実施形態 1 に係るカーボンナノチューブ構造体の構造を示す図である。

【図 10】本発明の実施形態 2 に係る正極の製造方法を示すフローチャートである。

【図 11】本発明の実施形態 2 に係る正極の構造を示す図である。

【図 12】本発明の実施形態 3 に係る電池の構造を示す図である。

【図 13】本発明の実施形態 3 に係る第一コイン型電池の正極のサイクル数が異なる場合のサイクリックボルタンメトリー曲線を示す図である。

【図 14】本発明の実施形態 3 に係る第一コイン電池及び第二コイン電池の正極における 1 C 倍率でのサイクル比容量の比較図である。

【図 15】本発明の実施形態 3 に係る第一コイン電池及び第二コイン電池における正極の 0.1 C 倍率のもとでの充放電電圧 - 容量の比較図である。

【図 16】本発明の実施形態 3 に係る第一コイン型電池及び第二コイン型電池における正極のリチウムイオン拡散係数解析の比較図である。

【図 17】本発明の実施形態 3 に係る異なる曲げ角度で第一パウチ電池によって照明された LED 電池パックの光学写真である。

【図 18】本発明の実施形態 3 に係る異なる曲げ角度で第一パウチ電池のサイクル比容量図である。

【図 19】本発明の実施形態 3 に係る第二パウチ電池のサイクル比容量図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、図面を参照して、本発明について説明する。

【0014】

図 1 及び図 9 を参照すると、本実施形態 1 はカーボンナノチューブ複合構造体 10 の製造方法を提供する。本実施のカーボンナノチューブ複合構造体 10 の製造方法は、以下のステップ S11 ~ S15 を含む。

S11 では、複数のカーボンナノチューブ 12 を水に分散して、カーボンナノチューブ分散液を形成する。

S12 では、カーボンナノチューブ分散液にアニリン溶液を添加して混合液を形成し、アニリン溶液はアニリンを溶媒に溶解して形成される。

S13 では、混合液に開始剤を添加してアニリンの重合を開始させ、カーボンナノチューブ複合構造予備体を形成する。

S14 では、カーボンナノチューブ複合構造予備体を真空環境で凍結乾燥する。

S15 では、凍結乾燥後に保護ガス中でカーボンナノチューブ複合構造予備体を炭化して、カーボンナノチューブ複合構造 10 を形成する。

【0015】

ステップ (S11) において、カーボンナノチューブ 12 は、単層カーボンナノチューブ、二層カーボンナノチューブ或いは多層カーボンナノチューブであってもよい。カーボ

10

20

30

40

50

ンナノチューブ12の直径は20nm～30nmである。カーボンナノチューブ12の長さは100μmより長い。好ましくは、カーボンナノチューブの長さは300μmより長い。また、カーボンナノチューブ12の表面は純粋で、基本的に不純物を含まず、何れの化学修飾も行われていないことが好ましい。逆に、表面が純粋ではなく、不純物を含むカーボンナノチューブであったり、化学修飾が行われたカーボンナノチューブであると、カーボンナノチューブ12同士の間の作用力が破壊される。

【0016】

カーボンナノチューブ12の製造方法は以下の通りである。まず、基板にカーボンナノチューブアレイを成長させる。次いで、ブレード或いは他の工具によって、カーボンナノチューブアレイを基板から直接にこそぎ取って、カーボンナノチューブ12を取得する。

10

【0017】

前記カーボンナノチューブアレイは化学気相堆積法(CVD法)により成長される。次に、カーボンナノチューブアレイの成長工程について詳しく説明する。まず、基材を提供する。該基材は、P型又はN型のシリコン基材、或いは表面に酸化物が形成されたシリコン基材を利用する。本実施形態では、厚さが4インチのシリコン基材とする。次に、基材の表面に触媒層を堆積させる。該触媒層は、Fe、Co、Ni又はそれらの合金である。次に、触媒層が堆積された基材を、700～900、大気圧の下で30～90分間アニーリングする。最後に、基材を反応装置内に置いて、保護ガスを導入すると同時に基材を500～700に加熱し、5～30分間カーボンを含むガスを導入する。これにより、高さが200～400μmの超配列カーボンナノチューブアレイ(Superaligned array of carbon nanotubes, 非特許文献1)に成長する。超配列カーボンナノチューブアレイは、相互に平行であって且つ基材に垂直な方向に成長する複数のカーボンナノチューブ12からなる。前記の方法により、超配列カーボンナノチューブアレイにおけるカーボンナノチューブ12の表面は、純粋となり、アモルファス炭素又は触媒剤である金属粒子などの不純物が残らない純粋なカーボンナノチューブアレイが得られる。本実施形態において、超配列カーボンナノチューブアレイにおけるカーボンナノチューブ12は比較的長く、その長さは300μm以上である。また、ブレードなどの工具を利用して、カーボンナノチューブ12をシリコンからこそぎ取った後、一部のカーボンナノチューブは相互に絡み合っている。

20

30

【0018】

超音波震動によって、複数のカーボンナノチューブ12を水に分散する。超音波震動した後、カーボンナノチューブ12は水に均一に分布し、綿毛構造体を形成する。カーボンナノチューブ12は、超配列カーボンナノチューブアレイから直接にこそぎ取って取得するので、超音波震動を行なっても、カーボンナノチューブ12は大きい比表面積を持つ。カーボンナノチューブ12の間に大きい分子間力があるので、カーボンナノチューブ12は相互に分離せず、相互に吸着して絡み合い、綿毛構造体を維持する。綿毛構造体は複数の穴を有する。複数の穴は水で満たされている。超音波震動の仕事率は300W～1500Wであり、好ましくは、500W～1200Wである。また、超音波震動の時間は10分間～60分間である。

40

【0019】

カーボンナノチューブ12を水に効果的に分散させるために、界面活性剤を水に添加することができる。界面活性剤の種類は限定されない。例えば、脂肪酸グリセリド、ステアリン酸、ポリビニルピロリドンなどであってもよい。本実施形態において、界面活性剤はポリビニルピロリドンである。水は純粋な水を指す。カーボンナノチューブ12は、有機溶媒での分散効果が水でのそれより優れているが、一般に有機溶媒の凝固点は-100より低いために、後の冷凍乾燥の工程において不利である。カーボンナノチューブ12を水に分散させ、カーボンナノチューブ複合構造予備体における孔に水を充填することによって、後の冷凍乾燥工程を有利にする。

【0020】

50

ステップ (S 1 2) において、溶媒はアニリンを溶解できる溶媒である。例えば、溶媒は塩酸、エタノールなどである。本実施形態では、アニリンを最初に超純水に溶解してアニリン超純水溶液を形成し、次に塩酸をアニリン超純水溶液に添加してアニリン溶液を形成する。

【 0 0 2 1 】

ステップ (S 1 3) において、アニリンは開始剤の作用で重合してポリアニリンを形成する。カーボンナノチューブ複合構造予備体は、カーボンナノチューブ 1 2 と、開始剤と、溶媒と、水と、を含む。ポリアニリンは、各カーボンナノチューブ 1 2 の外面に付着している。本実施形態では、カーボンナノチューブ複合構造予備体の形態はヒドロゲルである。開始剤でアニリンを重合させることができる限り、開始剤の材料は制限されない。例えば、開始剤は過硫酸アンモニウムであってもよい。本実施形態では、過硫酸アンモニウムを水に溶解して過硫酸アンモニウム水溶液を形成し、過硫酸アンモニウム水溶液を混合液に添加する。

10

【 0 0 2 2 】

ステップ (S 1 4) において、真空の環境でカーボンナノチューブ複合構造予備体を冷凍して乾燥させる方法は、以下の段階を含む。まず、カーボンナノチューブ複合構造予備体を冷凍乾燥装置に置いて、この装置を真空にした後、 - 5 0 以下まで急激に冷却する。次いで、温度を各段階に分けて徐々に室温まで戻す。各段階の温度に達する際、カーボンナノチューブ複合構造予備体を 1 ~ 1 0 時間乾燥させる。真空の環境でカーボンナノチューブ複合構造予備体を冷凍して乾燥させるため、カーボンナノチューブ複合構造予備体が崩れることを防止でき、ふっくらとしたカーボンナノチューブスポンジ状構造体を形成することができる。図 2 に示すように、カーボンナノチューブ複合構造予備体を凍結乾燥して、CNT / PANI フォームを形成する。用語「CNT / PANI」は、カーボンナノチューブ 1 2 とポリアニリンとが形成された複合構造を表す。CNT / PANI フォームはスポンジ状構造体である。CNT / PANI フォームは、複数のカーボンナノチューブ 1 2 と、ポリアニリンと、を含む。各カーボンナノチューブ 1 2 の表面はポリアニリンで被覆されている。本実施形態において、ポリアニリンは各カーボンナノチューブ 1 2 の表面を完全に被覆する。

20

【 0 0 2 3 】

ステップ (S 1 5) において、保護ガスでポリアニリン及び開始剤を炭化する。保護ガスは不活性ガスである。例えば、不活性ガスはアルゴンガスであってもよい。炭化温度は 8 0 0 ~ 1 2 0 0 である。保護ガスが存在するため、カーボンナノチューブ 1 2 は炭化されない。本実施形態では、ポリアニリン及び過硫酸アンモニウム (開始剤) を炭化して、硫黄窒素共添加炭素 (sulfur nitrogen - codoped carbon , SNC) 層 1 4 を形成する。SNC 層 1 4 は、各カーボンナノチューブ 1 2 の表面を完全に被覆する。カーボンナノチューブ複合構造体 1 0 は複数のカーボンナノチューブ 1 2 と、SNC 層 1 4 と、を含む。SNC 層 1 4 は各カーボンナノチューブ 1 2 の表面に被覆されている。

30

【 0 0 2 4 】

過硫酸アンモニウムは、開始剤として使用されるだけでなく、窒素元素及び硫黄元素のドーパント源としても使用されることができる。炭化の過程で、過硫酸アンモニウムは窒素元素及び硫黄元素に化学的に変換され、in situ で重合されたポリアニリンは窒素ドーパ炭素元素に化学的に変換される。各カーボンナノチューブ 1 2 の表面に非晶質 SNC 層 1 4 を形成し、同軸のカーボン骨格を得る。これにより、カーボンナノチューブ複合構造体 1 0 は、堅固で安定な「鳥の巣」のようなカーボンフレーム構造体となる。

40

【 0 0 2 5 】

(実施例 1)

超配向カーボンナノチューブアレイからの 1 0 0 m g のカーボンナノチューブ 1 2 及び 1 5 m g のポリビニルピロリドン (PVP K90) を超純水に分散させ、30 分間に渡って超音波処理を施し、均一なカーボンナノチューブ分散液を形成する。次に、カーボン

50

ナノチューブ分散液を氷浴冷却しながら三口瓶に入れ、直ちにカーボンナノチューブ分散液を磁気攪拌する。150 μ Lのアニリン (ANI, J & K Scientific, 98.5%) を20 mLの超純水に溶解してアニリン水溶液を形成する。5 mLのHCl (0.1 mol/L) をアニリン水溶液に加えてアニリン溶液を形成する。アニリン溶液をカーボンナノチューブ分散液にゆっくり添加し、アニリン溶液を添加した後30分間攪拌する。次いで、50 mLの過硫酸アンモニウム水溶液 (過硫酸アンモニウム: 368 mg) を激しく攪拌しながら窒素気流で滴加する。24時間攪拌した後、CNT/PANIヒドロゲルを形成する。CNT/PANIヒドロゲルをペトリ皿 (直径140 mm) に入れ、数日間凍結乾燥してCNT/PANIフォームを形成する。凍結乾燥の温度は-76 °Cであり、真空度は1 Paである。最後に、CNT/PANIフォームを管状炉に入れ、アルゴン気流で高温で炭化する。温度はゆっくり上昇させる。加熱速度は毎分3 °Cである。具体的な工程は次の通りである。温度を室温から275 °Cに上げ、1時間かけて予備炭化する。その後、温度を900 °Cに上げ、3時間かけて完全に炭化する。最後に、温度を室温まで冷却した後、カーボンナノチューブ複合構造体10を形成する。

【0026】

(比較例1)

超配向カーボンナノチューブアレイからの100 mgのカーボンナノチューブ12及び15 mgのポリビニルピロリドン (PVP K90) を超純水に分散させ、30分間に渡って超音波処理を施し、均一なカーボンナノチューブ分散液を形成する。次に、カーボンナノチューブ分散液を氷浴冷却しながら三口瓶に入れ、直ちにカーボンナノチューブ分散液を磁気攪拌する。その後、カーボンナノチューブ分散液をシャーレ (直径140 mm) に入れて数日間凍結乾燥し、CNTフォームを形成する。凍結乾燥の温度は-76 °C、真空度は約1 Paである。

【0027】

実施例1と比べると、比較例1は、アニリン溶液と過硫酸アンモニウム水溶液とをカーボンナノチューブ分散液に添加する工程、及びカーボンナノチューブ複合構造予備体を炭化する工程を含まない。

【0028】

図3は比較例1のCNTフォームの走査型電子顕微鏡 (SEM) の写真である。図4は比較例1のCNTフォームの透過型電子顕微鏡 (TEM) の写真である。図5は実施例1のカーボンナノチューブ複合構造体10のSEMの写真である。図6は実施例1のカーボンナノチューブ複合構造体10のTEMの写真である。図3及び図5を比較し、図4及び図6を比較し、カーボンナノチューブ12の表面にコーティングで被覆されている。図7は、カーボンナノチューブ複合構造体10のEDSスペクトルである。図7に示すように、コーティングは、炭素元素、窒素元素及び硫黄元素を含む。これにより、コーティングは硫黄窒素共添加炭素 (SNC) 層14であることが分かる。炭素元素、窒素元素、及び硫黄元素の比率、ならびにSNC層14の厚さは、アニリン及び開始剤の量によって制御できる。例えば、炭素元素、窒素元素、及び硫黄元素の比率、ならびにSNC層14の厚さは、各物質の質量分率及び溶媒の濃度によって制御することができる。X線光電子分光法 (XPS) の分析結果は、実施例1のカーボンナノチューブ複合構造体10中の炭素元素、窒素元素、及び硫黄元素の原子百分率比が95.4% : 3.2% : 1.4%である。

【0029】

さらに、図5及び図6に示すように、隣接するカーボンナノチューブ12の交差部はSNC層14によって結合され、カーボンナノチューブ複合構造10の安定性を向上させ、より多くの活性部位を導入する。図5及び図6は、カーボンナノチューブ複合構造体10がカーボンナノチューブネットワーク構造を有することを示している。カーボンナノチューブネットワーク構造は導電性を有し、堅固且つ安定であり、高硫黄負荷及び迅速な電荷移動に有利である。カーボンナノチューブネットワーク構造は、リチオ化プロセスにおける電極活物質の体積膨張を減少することができ、且つ電極の機械的曲げ及び折り畳みに耐えることができる。

10

20

30

40

50

【0030】

図8は、カーボンナノチューブ複合構造体10とCNTフォームの機械的試験結果を示す。2%の相対変位の範囲で、カーボンナノチューブ複合構造体10のひずみは、CNTフォームのひずみの5倍である。初期変位後の2つの曲線が同じ傾きを有することは、カーボンナノチューブ複合構造体10が弾性変形から塑性変形へと変化していることを示している。SNC層14は、初期延伸時に隣接するカーボンナノチューブ12の交差部に締付または結合の機能を有し、さらに延伸すると、過度の応力がSNC層14の締付または結合の機能を弱め、弾性変形を塑性変形に変換させる。

【0031】

SNC層14の結合機能により、カーボンナノチューブ複合構造体10の変形に抵抗する能力はCNTフォームの変形に抵抗する能力よりはるかに大きい。カーボンナノチューブ複合構造体10及びCNTフォームをストリップ(帯状体)に切断し、次いでストリップを機械的試験機(Instron Micro Tester 5848)によって引っ張る。ストリップの幅は8mm~10mmであり、ストリップの長さは1cmより大きい。20N荷重での引張速度は、毎分1%の歪み速度である。引張試験は、カーボンナノチューブ複合構造体10のヤング率が810.12MPaであり、CNTフォームのヤング率がわずかに106.82MPaであることを示す。

【0032】

図9を参照すると、本実施形態1はカーボンナノチューブ複合構造体10を提供する。カーボンナノチューブ複合構造体10は前記カーボンナノチューブ複合構造体10の製造方法によって形成する。カーボンナノチューブ複合構造体10はカーボンナノチューブネットワーク構造体と、SNC層14と、を含む。カーボンナノチューブネットワーク構造体は、互いに絡み合った複数のカーボンナノチューブ12を含む。隣接するカーボンナノチューブ12の間には孔がある。SNC層14は、各カーボンナノチューブ12の表面に被覆される。好ましくは、SNC層14は、各カーボンナノチューブ12の表面の全体に被覆される。SNC層14は、隣接する二つのカーボンナノチューブ12の交差部を結合して、カーボンナノチューブ12を固定するので、カーボンナノチューブ複合構造体10は崩壊せず、カーボンナノチューブ複合構造体10の全体的な安定性が向上する。SNC層14が各カーボンナノチューブ12の表面に被覆されているとき、カーボンナノチューブ複合構造体10は依然として複数の孔を有する。カーボンナノチューブ複合構造体10は複数の孔を有するので、カーボンナノチューブ複合構造体10の比表面積が大きく、弾性が良好となる。カーボンナノチューブ複合構造体10は完全な弾性体である。SNC層14は、炭素、窒素、及び硫黄の3つの元素を含む。一つの実施形態では、SNC層14は、炭素、窒素、及び硫黄の3つの元素からなる。

【0033】

図10及び図11を参照すると、本実施形態2は正極20の製造方法を提供する。本実施形態2の正極20の製造方法は、以下のステップS21~S26を含む。

S21では、複数のカーボンナノチューブを水に分散して、カーボンナノチューブ分散液を形成する。

S22では、カーボンナノチューブ分散液にアニリン溶液を添加して混合液を形成し、アニリン溶液はアニリンを溶媒に溶解して形成される。

S23では、混合液に開始剤を添加してアニリンの重合を開始させ、カーボンナノチューブ複合構造予備体を形成する。

S24では、カーボンナノチューブ複合構造予備体を真空環境で凍結乾燥する。

S25では、凍結乾燥後に保護ガスでカーボンナノチューブ複合構造予備体を炭化して、カーボンナノチューブ複合構造体10を形成する。

S26では、カーボンナノチューブ複合構造体10に正極活物質22を添加する。

【0034】

実施形態2の正極20の製造方法は、実施形態1のカーボンナノチューブ複合構造体10の製造方法と基本的に同じである。異なるのは、正極20の製造方法はステップ(S2

10

20

30

40

50

6)を含む点である。

【0035】

ステップ(S26)において、カーボンナノチューブ複合構造体10に正極活物質22を添加する方法は、以下のサブステップS261～S263を含む。

S261では、正極活物質22を溶媒に溶解させて正極活物質溶液を形成する。

S262では、カーボンナノチューブ複合構造体10に正極活物質溶液を添加する。

S263では、溶媒を除去する。

【0036】

ステップ(S261)において、正極活物質22の種類は限定されない。好ましくは、正極活物質22は、ポリスルフィドである。例えば、ポリスルフィドは、 Li_2S_6 または Li_2S_8 などの硫化リチウムである。溶媒の種類は限定されないが、正極活物質22を溶解できる溶媒であってもよい。好ましくは、溶媒は有機溶媒である。一つの実施形態において、正極活物質22は Li_2S_8 であり、溶媒は1,2-ジメトキシエタンと1,3-ジオキソランとの混合液である。

【0037】

ステップ(S262)において、好ましくは、正極活物質溶液をカーボンナノチューブ複合構造体10に滴す。ステップ(S263)において、溶媒の除去方法は限定されないが、例えば、加熱により溶媒を蒸発させるとよい。

【0038】

(実施例2)

超配向カーボンナノチューブアレイからの100mgのカーボンナノチューブ12及び15mgのポリビニルピロリドン(PVP K90)を超純水に分散させ、30分間に渡って超音波処理を施し、均一なカーボンナノチューブ分散液を形成する。次に、カーボンナノチューブ分散液を氷浴冷却しながら三口瓶に入れ、直ちにカーボンナノチューブ分散液を磁気攪拌する。150 μL のアニリン(ANI, J&K Scientific, 98.5%)を20mLの超純水に溶解してアニリン水溶液を形成する。5mLのHCl(0.1mol/L⁻¹)をアニリン水溶液に添加して、アニリン溶液を形成する。アニリン溶液をカーボンナノチューブ分散液にゆっくり添加し、アニリン溶液を添加した後30分間攪拌する。次いで、50mLの過硫酸アンモニウム水溶液(過硫酸アンモニウム:368mg)を激しく攪拌しながら窒素気流で滴す。24時間攪拌した後、CNT/PANIヒドロゲルを形成する。CNT/PANIヒドロゲルをペトリ皿(直径140mm)に入れ、数日間凍結乾燥してCNT/PANIフォームを形成する。凍結乾燥の温度は-76℃であり、真空度は1Paである。最後に、CNT/PANIフォームを管状炉に入れ、アルゴン気流で高温で炭化する。温度はゆっくり上昇させる。加熱速度は毎分3℃である。具体的な工程は次の通りである。温度を室温から275℃に上げ、1時間かけて予備炭化する。その後、温度を900℃に上げ、3時間かけて完全に炭化する。最後に、温度を室温まで冷却した後、カーボンナノチューブ複合構造体10を形成する。

【0039】

1,2-ジメトキシエタンと1,3-ジオキソランとの混合液(20mL)をフラスコに入れた後、式(1)に従って、市販の硫黄(1444mg)及び対応する化学量論的硫化リチウム粉末(Li_2S , 276mg)をフラスコに入れる。混合液におけるDMEとDOLとの体積比は1:1である。次いで、フラスコをアルゴンガスで満たされたグローブボックスに入れ、フラスコにおける溶液を50℃で12時間磁気攪拌する。カーボンナノチューブ複合構造体10(直径10mm、平均質量1.6mg)を真空オーブンで温度50℃で12時間乾燥し、水分酸素吸着を減らす。次いで、22 μL の Li_2S_8 溶液(0.3M)を乾燥したカーボンナノチューブ複合構造10に滴す。これは、2.2mg/cm²の硫黄負荷量に相当する。温度50℃で溶媒を蒸発させて、CNT/SNC/ Li_2S_8 三次元正極を得る。大面積正極20はパウチ電池に適する。そのサイズは48mm×48mmに達することができる。面積硫黄負荷は4.4mg/cm²または7mg/cm²であってもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 0 】

 $\text{Li}_2\text{S} + 7\text{S} \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_8$ 式 (1)

【 0 0 4 1 】

(比較例 2)

超配向カーボンナノチューブアレイからの 1 0 0 m g のカーボンナノチューブ 1 2 及び 1 5 m g のポリビニルピロリドン (P V P K 9 0) を超純水に分散させ、3 0 分間に渡って超音波処理を施し、均一なカーボンナノチューブ分散液を形成する。次に、カーボンナノチューブ分散液を氷浴冷却しながら三口瓶に入れ、直ちにカーボンナノチューブ分散液を磁気攪拌する。その後、カーボンナノチューブ分散液をペトリ皿 (直径 1 4 0 m m) に入れて数日間凍結乾燥し、C N T フォームを形成する。凍結乾燥の温度は - 7 6 °C、真空度は約 1 P a である。

10

【 0 0 4 2 】

1 , 2 - ジメトキシエタンと 1 , 3 - ジオキソランとの混合液 (2 0 m L) をフラスコに入れた後、式 (1) に従って、市販の硫黄 (1 4 4 4 m g) 及び対応する化学量論的硫化リチウム粉末 (Li_2S 、2 7 6 m g) をフラスコに入れる。混合液における D M E と D O L との体積比は 1 : 1 である。次いで、フラスコをアルゴンガスで満たされたグローブボックスに入れ、フラスコ内の溶液を 5 0 °C で 1 2 時間磁気攪拌する。カーボンナノチューブ複合構造体 1 0 (直径 1 0 m m、平均質量 1 . 6 m g) を真空オーブンで温度 5 0 °C で 1 2 時間乾燥し、水分酸素吸着を減らす。次いで、2 2 μL の Li_2S_8 溶液 (0 . 3 M) を乾燥した C N T フォームに滴す。温度 5 0 °C で溶媒を蒸発して、C N T / Li_2S_8 正極を得る。

20

【 0 0 4 3 】

実施例 2 と比べると、比較例 2 は、アニリン溶液及び過硫酸アンモニウム水溶液をカーボンナノチューブ複合構造分散液に添加する工程、並びにカーボンナノチューブ複合構造予備体を炭化する工程を含まない。

【 0 0 4 4 】

図 1 1 を参照すると、実施形態 2 は正極 2 0 を提供する。正極 2 0 は正極 2 0 の製造方法によって形成される。正極 2 0 は、集電体と、正極活物質 2 2 と、を含む。集電体は実施形態 1 のカーボンナノチューブ複合構造体 1 0 である。集電体は、S N C 層 1 4 と、絡み合った複数のカーボンナノチューブ 1 2 と、を含む。S N C 層 1 4 は各カーボンナノチューブ 1 2 の表面に被覆される。隣接する二つのカーボンナノチューブ 1 2 の交差部は、S N C 層 1 4 によって結合される。正極活物質 2 2 は、S N C 層 1 4 の表面に付着される。S N C 層 1 4 は、カーボンナノチューブ 1 2 と正極活物質 2 2 との間に設置される。正極活物質 2 2 がポリスルフィドであれば、S N C 層 1 4 はポリスルフィドに対する吸着性が良好となり、硫黄 (ポリスルフィド) をカーボンナノチューブ 1 2 に強固に固定することができる。

30

【 0 0 4 5 】

図 1 2 を参照すると、実施形態 3 は正極 2 0 を用いた電池 3 0 を提供する。電池 3 0 は、正極 2 0 と、負極 3 2 と、セパレータ 3 4 と、電解質 3 6 と、シェル 3 8 と、を含む。シェル 3 8 は一つの空間を有する。正極 2 0 と、負極 3 2 と、セパレータ 3 4 と、電解質 3 6 とはシェル 3 8 の空間に設置される。セパレータ 3 4 は、正極 2 0 と負極 3 2 との間に設置される。正極 2 0、セパレータ 3 4、及び負極 3 2 の順に間隔をあけて積層される。電解質 3 6 は、正極 2 0、セパレータ 3 4、及び負極 3 2 の間に設置される。正極 2 0 は、集電体と、正極活物質 2 2 と、を含む。集電体はカーボンナノチューブ複合構造体 1 0 である。集電体は、S N C 層 1 4 と、互いに絡み合った複数のカーボンナノチューブ 1 2 と、を含む。S N C 層 1 4 は各カーボンナノチューブ 1 2 の表面に被覆される。隣接する二つのカーボンナノチューブ 1 2 の交差部は、S N C 層 1 4 によって結合される。正極活物質 2 2 は、S N C 層 1 4 の表面に付着される。S N C 層 1 4 は、カーボンナノチューブ 1 2 と正極活物質 2 2 との間に設置される。

40

【 0 0 4 6 】

50

正極活物質 22 の材料は限定されず、硫化リチウムであってもよい。硫化リチウムは、例えば、 Li_2S_6 または Li_2S_8 である。負極 32 の材料は限定されず、例えば、マグネシウム、亜鉛、またはアルミニウムなどであってもよい。セパレータ 34 及び電解質 36 の材料は限定されず、正極 20 及び負極 32 に応じて選択できる。電池 30 は、リチウム - 硫黄電池、リチウム - マグネシウム電池、リチウム - 亜鉛電池、またはリチウム - アルミニウム電池であってもよい。

【0047】

一つの実施形態では、電池 30 はリチウム硫黄電池である。セパレータ 34 は、窒素ドープカーボンナノチューブ (NCNT) で変性されたセルガード 2400 (Celgard 2400) である。窒素ドープカーボンナノチューブで変性されたセルガード 2400 は、シャトルポリスルフィド二重層バリア (shuttled polysulfide double layer barrier) を形成することができ、さらに硫黄を固定する。負極 32 の材料はリチウムである。電解液 36 は、DME と DOL との混合液に 1mol L^{-1} の LiTFSI と $1\text{wt}\%$ の LiNO_3 を溶解させたものである。DME と DOL との体積比は 1 : 1 である。電池 30 が 2025 コイン電池である場合、負極 32 はリチウム片である。負極 32 の直径は、 15.6mm であり、その厚さは $450\mu\text{m}$ である。電池 30 がパウチ電池である場合、負極 32 はリチウム箔である。負極 32 の厚さは $100\mu\text{m}$ である。リチウム箔のサイズは正極 20 のサイズと一致する必要がある。リチウム箔のサイズは $48\text{mm} \times 48\text{mm}$ である。

【0048】

適切な量の電解質 36 を電池システムに添加する必要がある。電解質 36 の量は電解質 36 と硫黄との比に基づいて計算される。電池がパウチ電池である場合、電解液 36 が電池 30 に十分に浸されるために、電池システムは真空シールの前に 15 分間放置される。一つの実施形態では、コイル電池において、電解質 36 と硫黄との体積質量 (E/S) 比は 12 : 1 である。他の実施形態では、パウチ電池において、電解質 36 と硫黄との体積質量は 15 : 1 である。

【0049】

一つの実施形態では、カーボンナノチューブ複合構造体 10 を直径 10mm のシート状体に切断する。次いで、 Li_2S_8 溶液をシート状体に添加する。そして、溶媒を蒸発させた後に CNT/SNC/S 正極を形成する。CNT/SNC/S 正極において、面積硫黄負荷は 4.4mg cm^{-2} である。負極 32 はリチウム片である。電解質 36 は、DME と DOL との混合液に 1mol/L の LiTFSI 及び $1\text{wt}\%$ の LiNO_3 を溶解して形成する。DME と DOL との体積比は 1 : 1 である。セパレータ 34 は、窒素ドープカーボンナノチューブ (NCNT) で変性された Celgard 2400 である。正極 20、負極 32、電解質 36、及びセパレータ 34 は、2025 電池シェルに設置され、第一コイル電池を形成する。上記と同様の方法で CNT/S 正極を形成する。CNT/S 正極、負極 32、電解質 36、及びセパレータ 34 は、2025 電池シェルに設置され、第二コイル電池を形成する。第一コイル電池及び第二コイル電池における、負極 32、セパレータ 34、電解質 36、及びセル 38 は同じものである。第一コイル電池の正極は第二コイル電池の正極と異なる。第一コイル電池において、正極は CNT/SNC/S 正極である。第二コイル電池において、正極は CNT/S 正極である。CNT/SNC/S 正極及び CNT/S 正極の性能を比較するために、第一コイル電池及び第二コイル電池の様々な特性試験が行われる。

【0050】

図 13 は第一コイン型電池の CNT/SNC/S 正極のサイクル数が異なる場合のサイクリックボルタンメトリー曲線 (cyclic voltammetry curves) を示す。図 13 に示すように、20 サイクル目と 1 サイクル目の CNT/SNC/S 正極のサイクリックボルタンメトリー曲線はほぼ同じであり、CNT/SNC/S 正極のサイクル特性は良好であることが分かる。図 14 は第一コイン電池の CNT/SNC/S 正極及び第二コイン電池の CNT/S 正極における 1C 倍率でのサイクル比容量曲線を示す

。図14に示すように、異なるサイクル数において、CNT/SNC/S正極のサイクル比容量はCNT/S正極のサイクル比容量よりも大きい。CNT/SNC/S正極の正極活物質の利用率は、CNT/S正極の正極活物質の利用率よりも大きいことが分かる。

【0051】

図15は、第一コイン電池及び第二コイン型電池の正極における0.1C倍率での充放電電圧容量曲線を示す。図15に示すように、CNT/SNC/S正極の活性化障壁はCNT/S正極の活性化障壁よりも低い。SNC層14は放電生成物である硫化リチウムの変換に対して触媒作用を有することを示している。放電生成物である硫化リチウムは触媒されて、電池30の電気化学反応速度を向上させ、容量減衰を減少させる。容量減衰を減少させると、電池30のサイクル寿命を延ばすことができる。これにより、急速な容量減衰によって引き起こされる短いサイクル寿命の問題を解決することができる。

10

【0052】

図16は、第一コイン型電池及び第二コイン型電池における正極のリチウムイオン拡散係数解析の比較図である。吸収スペクトルに示すように、3時間放置した後、硫黄物質に対応する特性吸収ピークが急激に低下し、SNC層14のポリスルフィドへの吸着性が良好となり、カーボンナノチューブ12に硫黄を固定でき、電池30の硫黄負荷効果を高めることができる。図14に示すように、カーボンナノチューブ12に被覆されたSNC層14は、電池30の硫黄負荷効果を高めるので、CNT/SNC/S正極における正極活物質（硫黄）の利用率は、CNT/S正極における正極活物質（硫黄）の利用率より高い。

20

【0053】

一つの実施形態では、カーボンナノチューブ複合構造体10を48mm×48mmのシート状体に切断し、次いで Li_2S_8 溶液をシート状体に添加する。溶媒を蒸発させた後にCNT/SNC/S正極20が形成される。CNT/SNC/S正極において、面積硫黄負荷は 4.4mg cm^{-2} である。負極32はリチウム片である。DMEとDOLとの混合液に 1mol L^{-1} の LiTFSI と1wt%の LiNO_3 を溶解して電解質36を形成する。DMEとDOLとの体積比は1:1である。セパレータ34は、窒素ドーパカーボンナノチューブ(NCNT)で変性されたCelgard 2400である。そして、正極20、負極32、電解質36、及びセパレータ34は、アルミニウムシェルに配置されて、第一パウチ電池を形成する。

30

【0054】

図17は、異なる曲げ角度で第一パウチ電池によって照明されたLED電池パックの光学画像を示す。挿入図は第一パウチ電池の正極を示す。図17に示すように、第一パウチ電池が、 0° 、 45° 、 135° 、または 180° で曲がっているとき、第一パウチ電池はLED電池パックを照らすことができる。これにより、第一パウチ電池は優れた柔軟性を有し、第一パウチ電池を曲げたとしてもその使用に影響しない。図18は異なる曲げ角度を有する第一パウチ電池のサイクル比容量曲線を示す。図18に示すように、異なる曲げ角度で第一パウチ電池は良好な充電性能および放電性能を有する。

【0055】

もう一つの実施形態では、カーボンナノチューブ複合構造体10を48mm×48mmのシート状体に切断し、次いで Li_2S_8 溶液をシート状体に添加する。溶媒を蒸発させた後にCNT/SNC/S正極20が形成される。CNT/SNC/S正極において、面積硫黄負荷は 7mg cm^{-2} である。負極32はリチウム片である。DMEとDOLとの混合液に、 1mol L^{-1} の LiTFSI と1wt%の LiNO_3 を溶解して電解質36を形成する。DMEとDOLとの体積比は1:1である。電解質36と硫黄との体積質量比は12:1あるいは15:1である。セパレータ34は、窒素ドーパカーボンナノチューブ(NCNT)で修飾されたCelgard 2400である。そして、正極20、負極32、電解質36、及びセパレータ34は、アルミニウムシェルに設置され、第二パウチ電池を形成する。図19は0.5倍率での異なる曲げ角度を有する第二パウチ電池のサイクル比容量曲線を示す。図19における第二パウチ電池には、電解質36と硫黄との体

40

50

積質量比は 15 : 1 であり、面積硫黄負荷は 7 mg cm^{-2} である。図 19 に示すように、異なる曲げ角度で第二パウチ電池は良好な充電性能および放電性能を有する。

【0056】

カーボンナノチューブ複合構造体 10 及びその製造方法は、以下の利点を有する。第一に、SNC 層 14 が各カーボンナノチューブ 12 の表面に被覆されて、同軸カーボン骨格を形成し、隣接するカーボンナノチューブの交差部は SNC 層 14 によって結合され、カーボンナノチューブ複合構造体 10 の安定性を高める。カーボンナノチューブ複合構造体 10 のヤング率は 810.12 MPa であり、SNC 層 14 を含まない CNT フォームのヤング率は、わずか 106.82 MPa である。第二に、複数のカーボンナノチューブ 12 の交差部が SNC 層 14 によって結合され、より多くの活性部位を導入する。第三に、カーボンナノチューブ複合構造体 10 がカーボンナノチューブネットワーク構造を有し、導電性を有するカーボンナノチューブネットワーク構造は、リチオ化プロセスにおける電極活物質の体積膨張を減少することができ、電極の機械的な曲げ及び折り畳みに耐えることができる。第四に、SNC 層 14 は、放電生成物である硫化リチウムの変換に対して触媒効果を有し、電池 30 の電気化学反応速度を向上させ、容量減衰を減少させる。これにより、電池 30 のサイクル寿命を延ばすことができる。第五に、SNC 層 14 がポリスルフィドへの吸着性が良好となり、カーボンナノチューブ 12 に硫黄を固定することができ、電池 30 の硫黄負荷効果を高めることができる。これにより、正極活物質（硫黄）の利用率を高めることができる。第六に、可撓性を有するカーボンナノチューブ複合構造体 10 は集電体として、電池 30 に良好な可撓性を持たせることができ、いかなる曲げもその使用に影響を与えない。さらに、電池 30 は、異なる曲げ角度の下でも依然として良好な充放電性能を有する。

【符号の説明】

【0057】

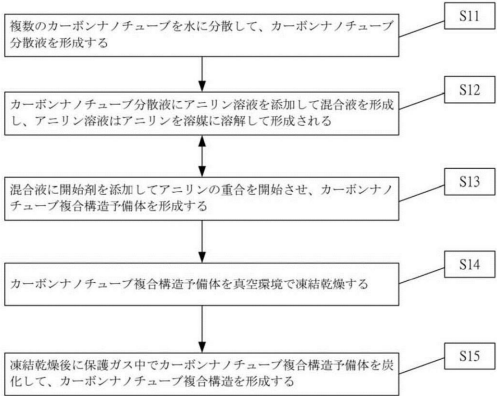
- 10 カーボンナノチューブ複合構造体
- 12 カーボンナノチューブ
- 14 硫黄窒素共添加炭素層
- 20 正極
- 22 正極活物質
- 30 電池
- 32 負極
- 34 セパレータ
- 36 電解質
- 38 シェル

10

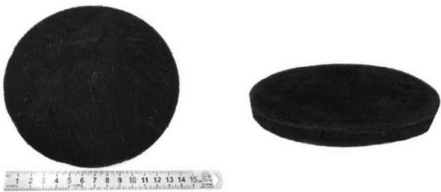
20

30

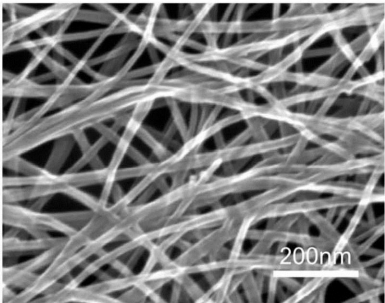
【図 1】



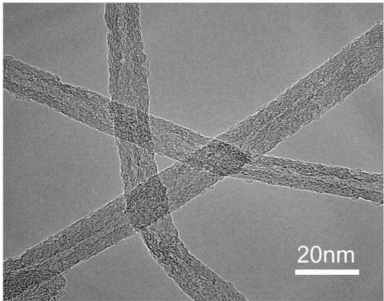
【図 2】



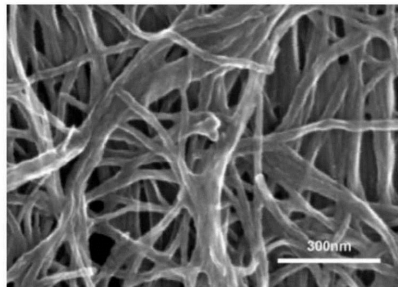
【図 3】



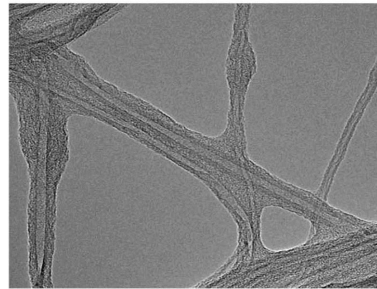
【図 4】



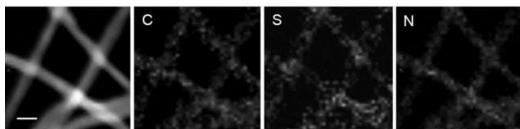
【図 5】



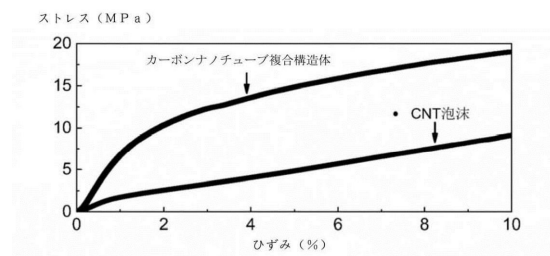
【図 6】



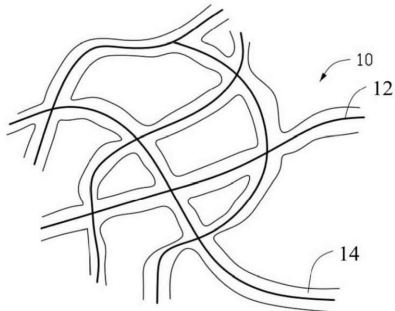
【図 7】



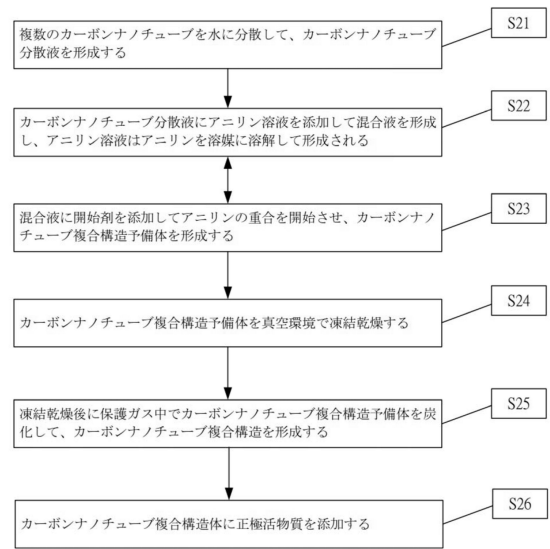
【図 8】



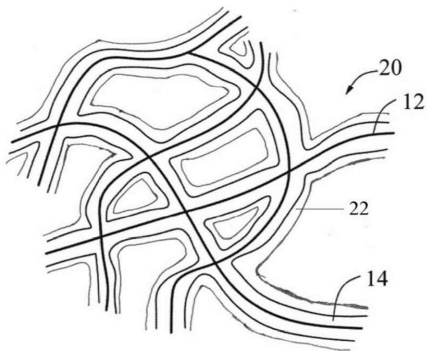
【図 9】



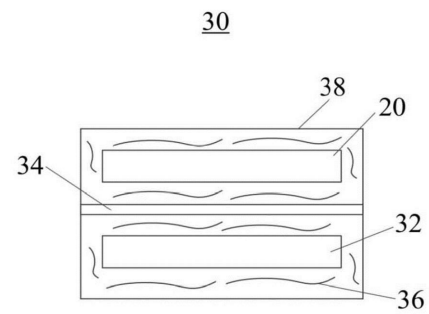
【図 10】



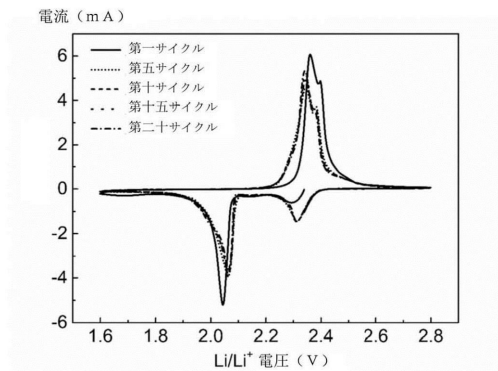
【図 11】



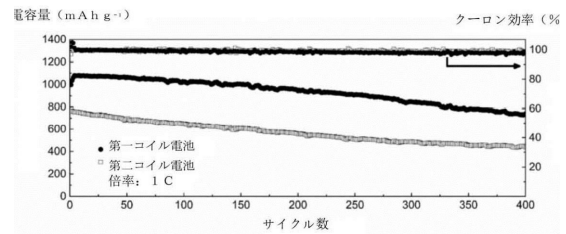
【図 12】



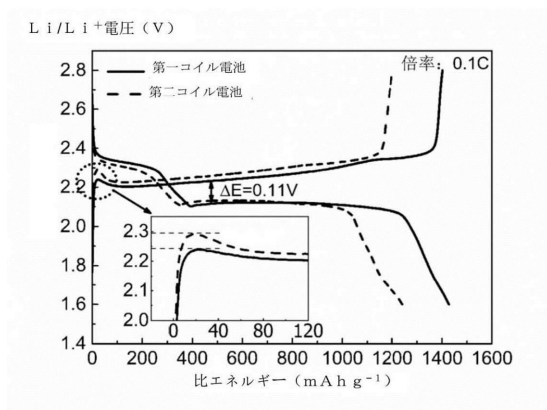
【図 13】



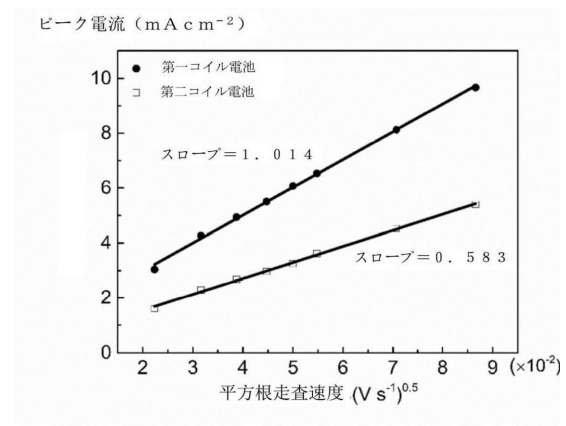
【図 14】



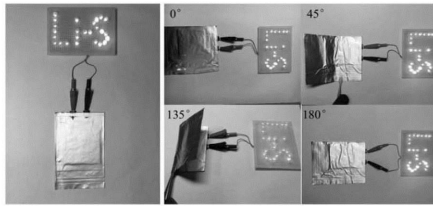
【図 15】



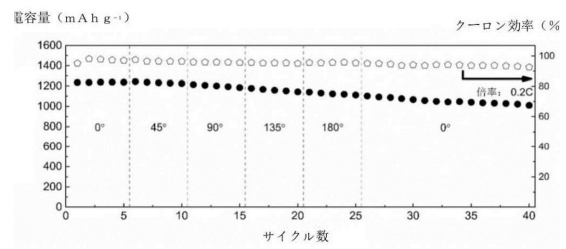
【図 16】



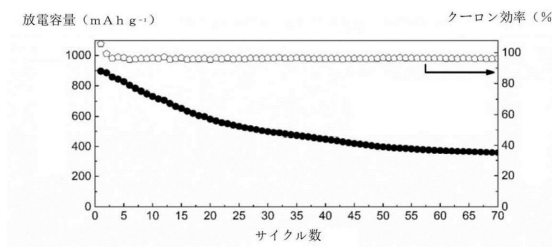
【図 17】



【図 18】



【図 19】



フロントページの続き

- (72)発明者 張 躍鋼
中華人民共和国北京市海淀区清華園一号
- (72)発明者 賈 魯 じえ
中華人民共和国北京市海淀区清華園一号
- (72)発明者 王 健
中華人民共和国北京市海淀区清華園一号
- (72)発明者 呉 揚
中華人民共和国北京市海淀区清華園一号
- (72)発明者 ハン 守善
中華人民共和国北京市海淀区清華園一号

審査官 結城 佐織

- (56)参考文献 国際公開第2009/040478(WO, A1)
米国特許出願公開第2018/0138503(US, A1)
米国特許出願公開第2012/0258850(US, A1)
特開2015-170740(JP, A)
ZHAO, Yan, et al., 3D-hybrid material design with electron/lithium-ion dual-conductivity for high-performance Li-sulfur batteries, J. Power Sources, 2017年, Vol.340, p. 160-166

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00 - 4/62