

(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2015-503498

(P2015-503498A)

(43) 公表日 平成27年2月2日(2015.2.2)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
CO 1 B 31/02 (2006.01)		CO 1 B	31/02	1 O 1 B	4 G 1 4 6
HO 1 M 4/58 (2010.01)		HO 1 M	4/58		5 HO 5 O

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2014-548940 (P2014-548940)	(71) 出願人	500039463 ボード・オブ・リージェンツ, ザ・ユニバーシテイ・オブ・テキサス・システム アメリカ合衆国、テキサス・78701、 オースティン、ウエスト・セブンス・ストリート・201
(86) (22) 出願日	平成24年12月21日 (2012.12.21)	(74) 代理人	100078282 弁理士 山本 秀策
(85) 翻訳文提出日	平成26年8月4日 (2014.8.4)	(74) 代理人	100113413 弁理士 森下 夏樹
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/071200	(72) 発明者	マンシラム, アルムガム アメリカ合衆国 テキサス 78759, オースティン, シルバーアロー サークル 8814
(87) 国際公開番号	W02013/096747		
(87) 国際公開日	平成25年6月27日 (2013.6.27)		
(31) 優先権主張番号	13/335,486		
(32) 優先日	平成23年12月22日 (2011.12.22)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

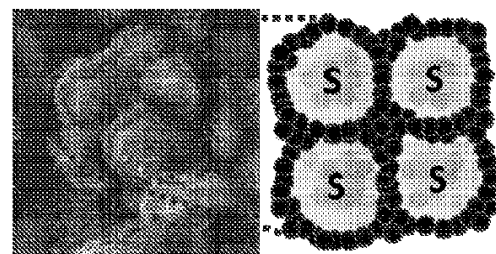
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再充電可能リチウム-硫黄電池のための硫黄-炭素複合体カソードおよびその作製方法

(57) 【要約】

本開示は、硫黄をベースにしたイオンおよび炭素源の水溶液を形成するステップと、この水溶液に酸を添加して、炭素源の表面上に硫黄として、硫黄をベースにしたイオンが核形成するようにするステップと；炭素源から電気伝導性網状組織を形成するステップとを含む、硫黄-炭素複合体を合成する方法に関する。硫黄-炭素複合体は、核形成された硫黄を有する電気伝導性網状組織を含む。本開示は、電気伝導性網状組織を生成するように構成された、炭素をベースにした材料と、電気伝導性網状組織と電氣的に連絡している複数の硫黄粒であって、アルカリ金属と可逆的に反応するように構成された硫黄粒とを含む、硫黄-炭素複合体にも関する。本開示はさらに、そのような炭素をベースにした材料を含むカソードを、アノードおよび電解質と共に含む電池に関する。

FIGURE 4



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

硫黄をベースにしたイオンおよび炭素源の水溶液を形成するステップと、
前記水溶液に酸を添加して、前記炭素源の表面上に硫黄として、前記硫黄をベースにしたイオンが核形成するようにするステップと、
前記炭素源から電気伝導性網状組織を形成するステップと
を含む、硫黄 - 炭素複合体を合成する方法であって、
前記硫黄 - 炭素複合体が、核形成された硫黄を有する前記電気伝導性網状組織を含む、方法。

【請求項 2】

前記硫黄が、前記炭素源の間隙内にまたは前記電気伝導性網状組織の表面上に沈殿する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記酸が、前記硫黄をベースにしたイオンに水素イオン (H^+) を提供する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記酸が塩酸を含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記水溶液中での前記炭素源の分布が容易になるように、湿潤剤を添加するステップをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記湿潤剤がイソプロピルアルコールを含む、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

前記炭素源が、炭素 / 黒鉛粉末、多孔質炭素 / 黒鉛粒子、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、またはこれらの組合せの 1 種である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記硫黄源が金属チオ硫酸塩を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記水溶液を 24 時間混合するステップをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

前記硫黄 - 炭素複合体が沈殿物を形成し、前記水溶液からの前記沈殿物を濾過するステップをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記沈殿物を、水、エタノール、またはアセトンの少なくとも 1 種で洗浄するステップをさらに含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

核形成された硫黄が、直径が 0.5 から 10 マイクロメートルの間の粒を形成する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

核形成された硫黄が、前記炭素源に化学結合する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 14】

前記核形成された硫黄が、ファンデルワールス力によって前記炭素源に物理的に取着される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 15】

前記電気伝導性網状組織が、互いに電氣的に連絡している複数の全く異なる炭素粒子を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

前記複数の全く異なる炭素粒子が、直径が 10 から 100 ナノメートルの範囲内にある、請求項 15 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 17】

電気伝導性網状組織を生成するように構成された、炭素をベースにした材料と、
前記電気伝導性網状組織と電氣的に連絡している複数の硫黄粒であって、アルカリ金属と可逆的に反応するように構成された前記硫黄粒とを含む、硫黄 - 炭素複合体。

【請求項 18】

前記炭素をベースにした材料が、炭素 / 黒鉛粉末、多孔質炭素 / 黒鉛粒子、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、またはこれらの組合せの 1 種である、請求項 17 に記載の硫黄 - 炭素複合体。

【請求項 19】

電気伝導性網状組織を生成するように構成された、炭素をベースにした材料、および
前記電気伝導性網状組織と電氣的に連絡している複数の硫黄粒であって、アルカリ金属と可逆的に反応するように構成された前記硫黄粒を含むカソードと、
アノードと、
電解質と
を含む電池。

【請求項 20】

前記電池が、充電 / 放電の 30 回のサイクル後に、その容量の少なくとも 70 % を保持する、請求項 19 に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、電池、特にリチウム - 硫黄二次（再充電可能）電池の、カソードとして使用可能な硫黄 - 炭素複合体を作製する方法に関する。本開示は、硫黄 - 炭素複合体と、カソードおよびそのような複合体を含有する電池にも関する。

【背景技術】

【0002】

電池および電気化学セルの基本原理

電池は、2つの主要なタイプ、一次電池と二次電池とに分けることができる。一次電池は、一度使用されると最後まで使い切ることができる。二次電池は、使用後に壁ソケットなどの電気供給器に接続し、再充電し、再び使用することができるので、再充電可能電池ともしばしば呼ばれる。二次電池では、各充電 / 放電プロセスをサイクルと呼ぶ。二次電池は、最終的にはその可使用寿命の終わりに到達するが、典型的には多くの充電 / 放電サイクルを経た後になって初めて到達する。

【0003】

二次電池は、電気化学セルおよび任意選択でその他の材料、例えばセルを保護するケーシング、および電池が外界とのインターフェースをとるワイヤーまたはその他のコネクタで構成される。電気化学セルは、2つの電極、正極またはカソードおよび負極またはアノードと、電池が短絡しないようにこれらの電極を分離する絶縁体と、電極を化学的に接続する電解質とを含む。

【0004】

動作中、二次電池は、化学エネルギーと電気エネルギーとを交換する。電池の放電中、負電荷を有する電子はアノードを離れ、携帯電話またはコンピューターのワイヤーなどの外部電気伝導体内を移動して、カソードへと向かう。これらの外部電気伝導体内を移動するプロセスにおいて、電子は電流を発生させ、それが電気エネルギーを提供する。

【0005】

同時に、アノードおよびカソードの電荷を中性に保つために、正電荷を有するイオンはアノードを離れて電解質に進入し、陽イオンは電解質も離れてカソードに進入する。このイオンの移動を機能させるために、典型的には同じタイプのイオンがアノードを離れ、カ

10

20

30

40

50

ソードに接合する。さらに電解質は、典型的にはこの同じタイプのイオンも含有する。電池を再充電するために、同じプロセスが逆に生じる。エネルギーをセルに供給することによって、電子はカソードから離れかつアノードに接合するように仕向けられる。同時に Li^+ などの陽イオンがカソードを離れて電解質に進入し、 Li^+ は電解質を離れてアノードに接合することにより、電極の電荷全体が中性に保たれる。

【0006】

電子およびイオンを交換する活物質を含有する他に、アノードおよびカソードはしばしば、スラリーが付着され乾燥される金属裏打ち材などのその他の材料を含有する。スラリーはしばしば、活物質、ならびに裏打ち材および炭素粒子などの伝導性材料にそれが接着するのを助ける結合剤を含有する。スラリーが乾燥すると、金属裏打ち材上にはコーティングが形成される。

10

【0007】

追加の材料が指定されない限り、本明細書に記述される電池は、単なる電気化学セルであるシステムならびにより複雑なシステムを含む。

【0008】

再充電可能な電池に関するいくつかの重要な基準は、エネルギー密度、電力密度、レート特性、サイクル寿命、コスト、および安全性を含む。挿入化合物のカソードおよびアノードに基づく現行のリチウムイオン電池技術は、エネルギー密度が限定される。この技術には、過充電の条件下で酸化物カソードの化学的な不安定性から生じる安全性の問題もあり、高価な遷移金属の使用を頻繁に必要とする。したがって、リチウムイオン電池の代替カソード材料の開発に、限らない関心が持たれている。硫黄は、1つのそのような代替カソード材料と見なされている。

20

【0009】

リチウム - 硫黄電池

リチウム - 硫黄 ($\text{Li} - \text{S}$) 電池は、特定のタイプの再充電可能な電池である。イオンが実際に結晶格子の内部または外部に移動するほとんどの再充電可能な電池とは異なり、リチウム硫黄電池のイオンは、精密な結晶構造が存在しなくてもアノードのリチウムおよびカソードの硫黄と反応する。ほとんどの $\text{Li} - \text{S}$ 電池では、アノードがリチウム金属 (Li または Li^0) である。動作中、電池が放電するときは、リチウムはリチウムイオン (Li^+) として金属から離れ、電解質に進入する。電池を再充電するとき、リチウムイオン (Li^+) は電解質を離れ、リチウム金属 (Li) としてリチウム金属アノード上に沈着する。カソードでは、放電中に、元素硫黄 (S) の粒子が電解質中のリチウムイオン (Li^+) と反応して、 Li_2S を形成する。電池を再充電するとき、リチウムイオン (Li^+) はカソードから離れ、元の元素硫黄 (S) に戻される。

30

【0010】

硫黄は、現在用いられているカソード ($< 200 \text{ mAh g}^{-1}$) よりも一桁大きい理論容量 (1675 mAh g^{-1}) を提供しかつより安全な電圧範囲 ($1.5 \sim 2.5 \text{ V}$) で動作するので、伝統的なリチウムイオン電池カソードに比べて魅力あるカソード候補である。さらに、硫黄は安価であり、環境に優しい。

【0011】

しかし硫黄カソードに関する主な問題は、そのサイクル寿命が不十分なことである。硫黄カソードの放電では、充電 - 放電プロセス中に電解質に容易に溶解しかつサイクル動作中の活物質の不可逆的な損失をもたらす、中間体多硫化物イオンが形成される。放電プロセスの初期段階中に生成される、より高次の多硫化物 ($\text{Li}_2\text{S}_{n-2}^{2-}$ 、 $4 \leq n \leq 8$) は、電解質に可溶であり、リチウム金属アノードに向かって移動し、そこでより低次の多硫化物に還元される。さらに、液体電解質におけるこれら高次の多硫化物の溶解度、および不溶性の低次硫化物 (即ち、 Li_2S_2 および Li_2S) の核形成は、不十分な容量保持および低いクーロン効率をもたらす。さらに、充電中のカソードとアノードとの間でのこれら高次多硫化物のシャトル動作では、リチウムアノードとの寄生反応とカソードでの再酸化が行われ、これがもう1つの課題である。このプロセスは、不可逆的容量損失をもた

40

50

らし、長いサイクル動作期間中に電極上に厚い不可逆的 Li_2S 障壁の蓄積を引き起こし、電気化学的に接近し難くなる。全体として、 $\text{Li}-\text{S}$ セルの動作は非常に動的になるので、最適化された組成および構造を有する新規の電極は硫黄の高容量を維持しかつ多硫化物の溶解度およびシャトル動作に関連する課題を克服する必要がある。

【0012】

さらに硫黄は、25 で抵抗率が $5 \times 10^{-30} \text{ Scm}^{-1}$ の絶縁体であり、活物質の不十分な電気化学的利用および不十分なレート容量をもたらす。硫黄材料への伝導性炭素の添加は全体的な電極伝導率を改善することができるが、伝導性炭素にほとんどまたは全く接触していない硫黄粒子のコアは、依然として高い抵抗性を有することになる。

【0013】

伝導率の問題に対処する先の試みは、炭素に接触する硫黄の割合を増大しようとするものであった。カーボンブラックまたはナノ構造化炭素との硫黄-炭素複合体の形成など、いくつかの手法が追求されている。例えば、ポリマーが添加された、非晶質硫黄で満たされたメソポーラス炭素フレームワークは、20 サイクル後におよそ 1000 mAh g^{-1} の高い可逆的容量を示すことが見出された。しかし、硫黄-炭素複合体を合成するほとんどの伝統的な方法は、硫黄融解経路によって処理するステップを含み、その結果、追加のエネルギー消費に起因した高い製造コストが生じる。またいくつかの報告では、許容される電気化学性能を得るために、硫黄融解経路により合成された硫黄-炭素複合体中の硫黄含量が比較的低い値に限定され、それがカソードのより低い全体容量をもたらすことも示している。

【0014】

さらに、従来の熱処理を通した均質な硫黄-炭素複合体の合成は、複雑である。硫黄-炭素複合体の従来の合成では、硫黄が最初にその融解温度よりも高く加熱され、次いで液体硫黄が炭素基材の表面にまたは炭素基材の細孔内に拡散して、硫黄-炭素複合体が形成される。次いで引き続き行われる高温加熱ステップは、複合体の表面の余分な硫黄を除去するのに必要であり、これはいくらかの硫黄の廃棄物をもたらすものである。このように、硫黄融解経路による従来の合成は、均一な工業レベルの硫黄-炭素複合体を得るために、実用的に規模を拡大することができない。

【0015】

別の代替例として、リチウム-硫黄電池のコア-シェル炭素/硫黄材料を合成する硫黄堆積法が、最近になって報告されている。このプロセスは、許容されるサイクル性およびレート特性を示したが、硫黄堆積プロセスは非常に敏感で、合成中は慎重に制御しなければならない。そうでないと、電気化学性能が不十分な複合体が生成される。

【0016】

したがって、低い製造コストで硫黄-炭素複合体を形成するための、容易に規模を縮小拡大することが可能な化学合成が、依然として求められている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0017】

したがって、本開示に記述される開示のある実施形態は、大規模生成に関して低コストの手法を提供するだけでなく高純度の活物質も生成する、硫黄-炭素複合体を合成するための簡易な硫黄堆積経路を提示する。

【0018】

本開示の一実施形態は、硫黄をベースにしたイオンおよび炭素源の水溶液を形成するステップと、この水溶液に酸を添加して、炭素源の表面上に硫黄として、硫黄をベースにしたイオンが核形成するようにするステップと；炭素源から電気伝導性網状組織を形成するステップとを含む、硫黄-炭素複合体を合成する方法である。硫黄-炭素複合体は、核形成された硫黄を有する電気伝導性網状組織を含む。

【0019】

本開示の代替の実施形態は、電気伝導性網状組織を生成するように構成された、炭素を

10

20

30

40

50

ベースにした材料を含む硫黄 - 炭素複合体である。複合体は、電気伝導性網状組織と電氣的に連絡している複数の硫黄粒も含む。複合体は、硫黄粒がアルカリ金属と可逆的に反応するように構成される。

【0020】

本開示の別の実施形態は、電気伝導性網状組織を生成するように構成された、炭素をベースにした材料を含んだカソードを含む、電池である。カソードは、電気伝導性網状組織と電氣的に連絡している複数の硫黄粒も含む。複合体は、硫黄粒がアルカリ金属と可逆的に反応するように構成される。電池は、アノードおよび電解質も含んでいてもよい。

【0021】

下記の略語は、明細書全体を通して一般に使用される：

Li^+ - リチウムイオン

Li または Li^0 - 元素もしくは金属のリチウムまたはリチウム金属

S - 硫黄

Li-S - リチウム - 硫黄

Li_2S - 硫化リチウム

S - C - 硫黄 - 炭素

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - チオ硫酸ナトリウム

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ - チオ硫酸カリウム

$\text{M}_x\text{S}_2\text{O}_3$ - 金属チオ硫酸塩

H^+ - 水素イオン

HCl - 塩酸

$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ - イソプロピルアルコール

DI - 脱イオン化

PVDF - ポリフッ化ビニリデン

NMP - N - メチルピロリジノン

DME - 1, 2 - ジメトキシエタン

DOL - 1, 3 - ジオキソラン

TGA - 熱重量分析

SEM - 走査型電子顕微鏡

XRD - X線回折

TEM - 透過型電子顕微鏡

EDS - エネルギー分散型分光計

CV - サイクリックボルタンメトリー

EIS - 電気化学インピーダンス分光法。

【0022】

本実施形態およびその利点のより完全な理解は、本開示の実施形態に関する添付図面と併せて解釈される以下の記述を参照することによって得ることができる。本明細書は、カラー図面を含む。これらの図面のコピーは、USPTOから得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】図1は、硫黄 - 炭素複合体を得るための *in situ* 硫黄堆積経路を示す。

【図2】図2は、走査速度 $0.04^\circ/\text{秒}$ の、 10° から 70° の間の CuK 放射線による、純粋な硫黄、硫黄 - 炭素複合体、およびカーボンブラックの XRD パターンを提供する。

【図3】図3A ~ 3C は、ある化合物の SEM 画像を提供する。図3A は、カーボンブラックの SEM 画像を提供する；バーは 200nm である。図3B は、純粋な硫黄の SEM 画像を提供する；バーは $10\mu\text{m}$ である。図3C は、硫黄 - 炭素複合体の SEM 画像を提供する；バーは $10\mu\text{m}$ である。

【図4】図4は、図3C の SEM 画像と図1に示される反応との間の相関関係を示す。

【図5】図5A ~ 5C は、硫黄 - 炭素複合体の特性データを提供する。図5A は、硫黄 -

10

20

30

40

50

炭素複合体の低倍率TEM画像を示す；バーは100nmである。図5Bは硫黄-炭素複合体の高倍率TEM画像を示す；バーは20nmである。図5Cは、硫黄および炭素に関するEDS分析を示す。

【図6】図6Aは、電圧窓1.0～3.5V (vs. Li^+/Li) の下、走査速度0.05mV秒⁻¹での、純粋な硫黄の電極の1回目、2回目、および3回目のサイクルのサイクルデータを示す。図6Bは、電圧窓1.0～3.5V (vs. Li^+/Li) の下、走査速度0.05mV秒⁻¹での、硫黄-炭素複合体電極の1回目、2回目、および3回目のサイクルのサイクルデータを示す。

【図7】図7Aおよび7Bは、硫黄-炭素複合体の、改善されたサイクル特性を示す。図7Aは、C/20のレートで、1.5～2.8V (vs. Li^+/Li) でサイクル動作がなされた純粋な硫黄のカソードおよび硫黄-炭素複合体のカソードの、1回目の放電/充電プロファイルを示す。図7Bは、C/20のレートで、1.5～2.8V (vs. Li^+/Li) でサイクル動作がなされた純粋な硫黄のカソードおよび硫黄-炭素複合体のカソードの、1、2、3、および30回のサイクルでの放電曲線を示す。

【図8】図8Aおよび8Bは、純粋な硫黄および硫黄-炭素複合体のサイクル性の比較を示す。図8Aは、C/20のレートでの、純粋な硫黄のカソードおよび硫黄-炭素複合体のカソードの放電容量の比較を提供する。図8Bは、C/20、C/10、C/5、およびC/4のレートでの、純粋な硫黄のカソードおよび硫黄-炭素複合体のカソードの放電容量の比較を提供する。

【図9】図9A～9Dは、カソードのSEM画像を提供する。図9Aは、サイクル動作前の純粋な硫黄のカソードの画像を提供する；バーは10μmである。図9Bは、サイクル動作前の硫黄-炭素複合体カソードの画像を提供する；バーは10μmである。図9Cは、25サイクルにわたる、C/5のレートでサイクル動作後の、純粋な硫黄のカソードの画像を提供する；バーは10μmである。図9Dは、25サイクルにわたる、C/5のレートでサイクル動作後の、硫黄-炭素複合体カソードの画像を提供する；バーは10μmである。

【図10】図10は、C/5のレートでのサイクル動作前後の、純粋な硫黄のカソードおよび硫黄-炭素複合体のカソードの、1MHzから100mHzの周波数範囲およびAC電圧振幅5mVでの電気化学インピーダンススペクトルを提供する。

【発明を実施するための形態】

【0024】

本開示は、リチウム-硫黄(Li-S)電池のカソードとして使用される硫黄-炭素(S-C)複合体を作製する方法に関する。本開示は、そのように形成された複合体と、そのような材料を含有するカソードおよび電池にも関する。

【0025】

硫黄-炭素複合体を形成する方法

一実施形態によれば、この開示は、伝導性炭素母材上の硫黄堆積を核形成することによって、S-C複合体を形成する方法を提供する。いくつかの実施形態では、これはin situ硫黄堆積合成として特徴付けることができる。伝導性母材の炭素源は、炭素/黒鉛粉末、多孔質炭素/黒鉛粒子、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、任意の伝導性炭素材料、またはこれらの組合せであってもよい。硫黄源は、チオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)もしくはチオ硫酸カリウム($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$)などの金属チオ硫酸塩($\text{M}_x\text{S}_2\text{O}_3$)、またはチオ硫酸イオンもしくはその他の硫黄をベースにしたイオンを有する任意のその他の化合物であってもよい。

【0026】

いくつかの実施形態では、硫黄源および炭素源からの硫黄をベースにしたイオンの水溶液を形成してもよい。ある実施形態では、溶液は、硫黄源からの硫黄をベースにしたイオンの形成を容易にし、かつ硫黄をベースにしたイオンおよび炭素を分散させて、硫黄をベースにしたイオンと酸との反応を容易にし、炭素上での硫黄の核形成を容易にする働きをしてもよい。このように形成された、硫黄をベースにしたイオンおよび炭素の水溶液は、

10

20

30

40

50

希薄水溶液であってもよい。いくつかの実施形態では、湿潤剤を添加して、溶液中の炭素源の分布を強化させてもよい。いくつかの実施形態では、この湿潤剤は、イソプロピルアルコール、アセトン、エタノール、または水溶液全体にわたる炭素源の散乱を容易にする任意のその他の有機溶媒であってもよい。次いで酸を添加して、硫黄をベースにしたイオンを、硫黄として炭素源の表面上に核形成させてもよい。いくつかの実施形態では、硫黄は、炭素源の間隙内または電気伝導性網状組織の表面上で核形成してもよい。この酸は、塩酸、または硫黄をベースにしたイオンに直接もしくは間接的に H^+ を提供することによって硫黄の沈殿を容易にすることができる任意のその他の H^+ 源であってもよい。さらに炭素源は、電気伝導性網状組織を形成してもよい。この網状組織は、硫黄の核形成が生じるときとほぼ同じ時間にまたはその後形成されてもよい。しかし、炭素粒子がそれ自体の中に電気伝導性網状組織の一部を形成する特殊な構造を有する場合、そのような網状組織部分は、硫黄核形成の前に存在することになる。

10

【0027】

反応混合物は、ある持続時間にわたり攪拌されてもよく、次いで核形成された硫黄を有する電気伝導性網状組織を含んだ沈殿物が、集められてもよい。いくつかの実施形態では、これは24時間にわたってもよい。その他の実施形態では、その持続時間は、試薬の濃度を変化させることによって改変してもよい。いくつかの実施形態では、この反応は、硫黄の融点である120よりも低い任意の温度で進行する。いくつかの実施形態では、反応は、室温でなされてもよい。次いで核形成された硫黄を有する電気伝導性網状組織を含む沈殿物を集め、洗浄してもよい。この場合、濾過し、水、エタノール、アセトン、または沈殿物を実質的に溶解しないその他の溶液で洗浄してもよい。次いで洗浄された沈殿物を乾燥してもよい。いくつかの実施形態では、沈殿物を、50の空気炉で24時間乾燥してもよい。いくつかの実施形態では、水の実質的に全てを、洗浄および乾燥を通して硫黄-炭素複合体から除去する。特に、電池に損傷を引き起こしまたは多過ぎる残留水が存在する場合には爆発さえ引き起こす水と反応し得る、Liアノードを有する硫黄-炭素複合体の安全な使用が可能になるように、十分な水を除去することができる。

20

【0028】

この方法は、炭素および硫黄をベースにしたカソードを生成するのに使用されるその他の従来の方法に勝る、いくつかの改善点を提供する。例えば合成は、水溶液中で行ってもよい。これは、毒性の低いまたは苛性の低い試薬の使用を可能にする。これは、実現するのがより容易であり規模を拡大するのがより容易な合成経路も生成する。得られる硫黄-炭素複合体は、硫黄および炭素の均一な分布を有する。さらに、硫黄-炭素複合体は純粋であり、望ましくない成分の大部分は、合成プロセス中に硫黄-炭素複合体から除去される。化合物の純度は、例えば、任意の不純物が追加のピークとして現れるX線回折によって評価することができる。さらに、本開示の合成プロセスは、後続の熱処理または精製プロセスを必要としない。これは、その他の従来の方法よりも時間およびエネルギー要件を低減させ、硫黄をベースにした電池材料を生成するための、より低いコストの方法が可能になる。

30

【0029】

硫黄-炭素複合体

別の実施形態によれば、この開示は、表面に硫黄が堆積された炭素母材を含んだ硫黄-炭素複合体も含む。この硫黄-炭素複合体は、活物質としてカソードで使用されてもよい。炭素との界面の硫黄は、炭素に化学結合することができ、一方、他の場所に位置付けられた硫黄は、炭素に結合しない。あるいは、特に界面に近い硫黄および炭素は、例えばファンデルワールス力によって、互いに物理的に取着することができるが、化学的に結合しない。

40

【0030】

いくつかの実施形態では、炭素をベースにした粒子で作製された炭素材料の網状組織により取り囲まれた、硫黄の凝集体が存在してもよい。硫黄のこれらの凝集は、直径が数マイクロメートル程度であってもよい。例えば、これらの凝集体は、直径が15マイクロメ

50

ートル未満であってもよく、または直径が0.5から10マイクロメートルの間であってもよい。網状組織の、個々の炭素をベースにした粒子は、直径が150ナノメートル未満、または直径が10から100ナノメートルの間であってもよい。炭素をベースにした粒子は、互いに結合されてもよく、または互いに接触するだけであってもよい。炭素をベースにした粒子は、硫黄凝集体を取り囲む網状組織が、純粋な硫黄よりも改善された電気伝導率を提供することができるように、さらに互いに電氣的に連絡することができる。硫黄-炭素複合体は、上述の方法に従って形成されてもよい。いくつかの実施形態では、硫黄-炭素複合体は、複合体からの可溶性多硫化物の移行を抑制してもよい。これは、炭素内に硫黄粒子を包み込むことによって容易になすことができる。

【0031】

硫黄-炭素複合体は、大部分が硫黄のみで構成されるカソードに比べ、優れた伝導率および電気化学的安定性を有する。

【0032】

カソードおよび電池

この開示は、活物質として上述の硫黄-炭素複合体を使用して作製されたカソードも含む。そのようなカソードは、金属またはその他の伝導性裏打ち材と、活物質を含有するコーティングを含んでもよい。コーティングは、金属裏打ち材にスラリーを付着させることによって形成されてもよい。スラリーおよび得られるコーティングは、活物質の粒子を含有していてもよい。カソードは、ただ1つのタイプの活物質を含有していてもよく、または上述のものとは異なる追加の活物質を含めた多数のタイプの活物質を含有していてもよい。コーティングは、炭素などの伝導性物質をさらに含んでもよい。さらにコーティングは、コーティングと金属裏打ち材との接着が容易になるように、またはスラリーの乾燥によるコーティングの形成が容易になるように、ポリマー結合剤などの結合剤を含有していてもよい。いくつかの実施形態では、カソードは、コーティングを有する金属箔の形をとってもよい。いくつかの実施形態では、スラリーは、硫黄-炭素複合体、カーボンブラック、およびPVDフ結合剤を、NMP溶液中に含有していてもよい。このスラリーは、アルミニウム箔のシート上にテープキャストし、50 の対流炉で24時間乾燥してもよい。

【0033】

別の実施形態では、この開示は、上述の活物質を含むカソードを含有する電池に関する。カソードは、上述のタイプののものであってもよい。電池は、電気化学セルの基本的な構成要素を完成するために、アノードおよび電解質をさらに含有していてもよい。アノードおよび電解質は、選択されたカソード材料で機能的な再充電可能な電池を形成することができる、任意の種類のものであってもよい。一実施形態では、アノードは、リチウム金属(LiまたはLi⁰アノード)であってもよい。電池は、コンタクト、ケーシング、または配線をさらに含有していてもよい。より高度化した電池の場合、電池が過熱し、破損し、または短絡した場合に危険を防止する安全性デバイスなどのより複雑な構成要素を含有していてもよい。特に複雑な電池は、電子部品、記憶媒体、プロセッサ、コンピューター可読媒体にエンコードされたソフトウェア、およびその他の複雑な規制構成要素も含有していてもよい。

【0034】

電池は、コインセルもしくはゼリーロールなどの伝統的な形、または角柱セルなどのより複雑な形をとってもよい。電池は、1つより多くの電気化学セルを含有していてもよく、これら複数の電気化学セルを接続しまたは規制する構成要素を含有していてもよい。本開示の硫黄-炭素複合体は、任意の標準的な製造プロセスまたは電池構成に適合させてもよい。

【0035】

本開示の電池は、様々な適用例で使用されてもよい。これらの電池は、様々なデバイスで交換可能に消費者が使用できる、標準的な電池サイズのフォーマットの形をとってもよい。これらの電池は、例えば工具および電気器具用のパワーバック内にあってもよい。こ

10

20

30

40

50

これらの電池は、カメラ、携帯電話、ゲーム用デバイス、またはラップトップコンピューターを含めた消費者向け電子製品で使用可能であってもよい。これらの電池は、電気自動車、自動二輪、バス、配達用トラック、列車、またはボートなどの非常に大きいデバイスでも使用可能であってもよい。さらに、本開示による電池は、エネルギー生成に関連したエネルギー貯蔵、例えばスマートグリッド、または工場もしくは健康管理施設用のエネルギー貯蔵、例えば発電機の場所でなど、工業上の用途を有していてもよい。

【0036】

硫黄 - 炭素複合体を使用する電池は、従来技術の電池に勝る利益を享受することができる。例えば、硫黄 - 炭素複合体は、電荷移動抵抗を低減させることができ、サイクル動作中の電極構造の完全性を維持するのを助けることができる。さらに、硫黄を取り囲む炭素網状組織は、電極構造内に可溶性多硫化物を保つための吸着剤物質として保護的な役割を演じることができ、充電中の望ましくないシャトル効果が回避される。

10

【実施例】

【0037】

下記の実施例は、この開示の特定の実施形態をさらに例示するために提供される。これらの実施例は、この開示のありとあらゆる態様を、遺漏なく詳細に開示しまたは記述しようとするものではなく、そのように解釈すべきではない。

【0038】

(実施例1)

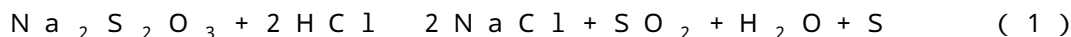
硫黄 - 炭素複合体の形成

20

本明細書の実施例2～7で使用される硫黄 - 炭素複合体および純粋な硫黄材料は、この実施例1で記述されるように調製した。

【0039】

本開示の一実施形態による硫黄 - 炭素複合体は、下記の反応：



を含む水溶液中の *in situ* 硫黄堆積経路によって合成した。

【0040】

図1は、硫黄 - 炭素複合体を得るための反応の堆積経路を示す図である。まず、チオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; Fisher Scientific) を、脱イオン化 (DI) 水 750 mL に攪拌しながら完全に溶解した。次いで商用の伝導性カーボンブラック (Super P) を、超音波振動の下、少量のイソプロピルアルコール ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$; Fisher Scientific) を添加することによって上記溶液に懸濁した。イソプロピルアルコールは、水溶液中での疎水性カーボンナノ粒子のぬれ性を高める。次いで塩酸 (HCl ; Fisher Scientific) 20 mL を、溶液にゆっくり添加して、ナノサイズのカーボンブラックの表面上および間隙内に、または電気伝導性網状組織の表面に、硫黄を核形成した。反応混合物を24時間攪拌した後、生成物を濾過し、DI水、エタノール、およびアセトンで数回洗浄した。このように形成された硫黄 - 炭素複合体を濾過し、50 の空気炉で24時間乾燥した。複合体中の硫黄含量は、流動する空気を用い、30 から 300 まで加熱速度 5 / 分で、Perkin - Elmer TGA 7 熱重量分析器を用いた熱重量分析 (TGA) により決定した。このプロセス中、全ての硫黄は揮発し、硫黄含量は、観察された重量損失から得ることができた。硫黄 - 炭素複合体は、TGA データによれば75重量%の硫黄を有することが確認された。比較の目的で、純粋な硫黄も複合体と同じ手法で合成したが、カーボンブラックは添加しなかった。

30

40

【0041】

(実施例2)

硫黄 - 炭素複合体のX線回折分析

実施例1に記述される硫黄 - 炭素複合体および純粋な硫黄材料は、走査速度 0.04 ° / 秒での、10 ° から 70 ° の間の Cu K 放射線による、Philips X線回折計 (PW1830 + APD3520) により特徴付けた。図2は、純粋な硫黄、硫黄 - 炭素

50

複合体、およびカーボンブラックの、X線回折(XRD)パターンを比較する。鋭い結晶性ピークを示さないSuper Pカーボンブラックは、非晶質構造を有する。純粋な硫黄および硫黄-炭素複合体は、純粋な斜方晶硫黄(JCPDS 00-008-0247)のものと完全に一致するピークを示す。硫黄-炭素複合体は、純粋な硫黄よりも非常に高いピーク強度を示すが、それはカーボンブラックの分散ナノ粒子が元素硫黄に関する非常に数多くの堆積部位として働き、好ましい沈殿環境をもたらすからである。したがってこのin situ硫黄堆積経路は、高純度硫黄複合体を生成する効率的な手段を提供する。

【0042】

(実施例3)

硫黄-炭素複合体のミクロ構造および形態分析

実施例1で記述された硫黄-炭素複合体のミクロ構造および形態を、JEOL JSM-5610およびFEI Quanta 650走査型電子顕微鏡(SEM)およびJEOL JEM-2010F透過型電子顕微鏡(TEM)で検査した。硫黄-炭素複合体の組成も、TEM機器に装着されたエネルギー分散型分光計(EDS)で決定した。

【0043】

SEMを使用して観察された、カーボンブラック、純粋な硫黄、および硫黄-炭素複体のミクロ構造を、それぞれ図3A~3Cに示す。図3Aは、カーボンブラックのSEM画像を示す。図3Aに示されるように、球状カーボンブラックの粒度は100nm未満である。図3Bは、純粋な硫黄のSEM画像を示す。図3Bに示されるように、純粋な硫黄は、直径が数ミクロンのグルー状粒子を含有する。図3Cは、硫黄粒子が、カーボンブラックにより形成された網状組織構造全体にわたって均一に分布している、硫黄-炭素複体の構造を示す。カーボンブラックは、硫黄の中に部分的に埋め込まれ、残りは保護層として、母材である硫黄に巻き付く。この網状組織構造は、伝導性炭素と硫黄との間の密接な接触を確認し、絶縁性硫黄に関する優れた電子経路だけではなく、電解質中への可溶性多硫化物の損失を回避する多くの吸着点も提供する。図4は、SEM画像と、図1に示される反応の進行との間の相関関係を示す。

【0044】

図5Aおよび5Bは、それぞれ、硫黄-炭素複体の低および高倍率のTEM画像を示す。これらの図は、硫黄-炭素複体中のカーボンブラックナノ粒子が鎖状であり、複体の伝導率を効果的に高めることを示す。EDSによって実施される硫黄-炭素複体の元素分析を図5Cに示し、複体中に硫黄および炭素の両方が存在することを実証する。

【0045】

(実施例4)

硫黄-炭素複体を使用する電池

本明細書の実施例5~7で使用される硫黄-炭素複体の電池および純粋な硫黄材料の電池は、この実施例4で記述されるように調製した。

【0046】

実施例1からの硫黄-炭素複体を、Super P 10重量%およびポリフッ化ビニリデン(PVDF;クレハ)結合剤10重量%と、N-メチルピロリジノン(NMP; Sigma-Aldrich)溶液中で個々に混合した。十分に混合したスラリーを、アルミニウム箔のシート上にテープキャストし、被膜を50の対流炉で24時間乾燥し、その後、ローラーでプレスし、直径0.5インチの円形電極を打ち抜いた。カソード電極ディスクを50の真空炉で1時間乾燥した後、セルを組み立てた。硫黄の全体量が同じである類似の電極も、同じ条件下で合成された純粋な硫黄で製作した。次に、1.0M LiCF₃SO₃(Acros Organics)塩を、1,2-ジメトキシエタン(DME; Acros Organics)および1,3-ジオキソラン(DOL; Acros Organics)の混合物(1:1、v/v)に添加し、5分間攪拌して電解質を調製した。次いでCR2032コインセルを、調製したカソードディスク、調製した電解質、Celgardポリプロピレンセパレーター、リチウム箔アノード、およびニッケ

10

20

30

40

50

ルフォーム集電器と共に組み立てた。セルの組立ては、アルゴンを満たしたグローブボックス内で実施した。

【0047】

(実施例5)

硫黄-炭素複合体を使用する電池のサイクリックボルタンメトリー

実施例4の硫黄-炭素複合体電池の還元/酸化反応を理解するために、硫黄-炭素複合体電池と純粋な硫黄の電池との両方に関してサイクリックボルタンメトリー(CV)を行った。CVデータを、3.5から1.0Vの間を走査速度0.05mV/秒で、Voltalab PGZ 402ポテンシostatにより収集した。充電-放電プロファイル、サイクル性、およびレート特性を、Arbin電池サイクラーで評価した。全てのセルを30分間休止させた後、電気化学的サイクル動作を行った。次いでセルを1.5Vに放電し、2.8Vに充電し、または容量1C($C = 1675 \text{ mA h g}^{-1}$)を実現して、1回のフルサイクルでのシャトル効果からの無限の充電を回避した。他に示さない限り、サイクル動作はC/20のレートで行った。

【0048】

図6Aは、実施例4の純粋な硫黄のカソードに関する、最初の3回のサイクルのCVデータを示す。純粋な硫黄のカソードの場合、2.3および2.0Vに位置付けられた2つの鋭いカソード性ピークが、図6Aの最初の放電プロセスで観察され、これは元素硫黄が可溶性多硫化物に、次いで不溶性の Li_2S_2 および Li_2S にそれぞれ還元されたことに該当する。いくつかのアノード性ピークは、電位が充電電圧まで走査するとき、2.3から3.0Vの類似の電流密度で連続的に生ずる。広い電圧範囲で生じるこれらの酸化ピークは、不十分な充電効率および苛酷な分極であることを示唆する。後続のサイクルでは、両方の還元ピークが、最初のサイクルの場合に比べてより低い電位範囲にシフトし、再充電後に放電過電位であることを示す。また両方の還元ピークの電流密度は、2回目および3回目のサイクルで低下し、合成されたままの純粋な硫黄のカソードの不可逆的容量フェードを示す。in situ硫黄堆積経路により合成された硫黄-炭素複合体カソードのCVプロファイルを、図6Bに示す。最初の3回のサイクルのCVパターンは、図6Aの純粋な硫黄のカソードで見られるものとは対照的に、互いにほぼ重なり、硫黄-炭素複合体カソードの優れたサイクル性を示している。最初の還元ピーク(ピークI)の放電電位の小さな増加は、1回目のサイクルの場合よりも2回目および3回目のサイクルで観察される。これは、後続のサイクルよりも最初のサイクルにおけるカーボンブラックと硫黄との間のより高い吸着エネルギーに起因する可能性がある。酸化反応は2つの重なるピーク(ピークIIIおよびIV)に分けることができ、 Li_2S_n ($n > 2$)および元素硫黄がそれぞれ形成されることを示す。

【0049】

純粋な硫黄のカソードおよび硫黄-炭素複合体のカソードの最初の放電/充電プロファイルを図7Aに示す。放電プロファイルでは、2つの放電平坦域(plateau)(平坦域IおよびII)が、CVデータで述べた2つのピーク(ピークIおよびII)に関連付けられる。純粋な硫黄のカソードの、上方の放電平坦域は、硫黄-炭素複合体カソードの場合よりもわずかに高い電圧にある。これは、硫黄-炭素複合体網状組織構造における伝導性カーボンナノ粒子と絶縁性硫黄との間の優れた接触という利益があることを証明している。充電プロファイルでは、硫黄-炭素複合体カソードの2つの平坦域(平坦域IIIおよびIV)は、CVプロットに示された2つの酸化反応にも該当する。純粋な硫黄のカソードおよび硫黄-炭素複合体のカソードの充電プロセスの終端状態は、全く異なっている。硫黄-炭素複合体カソードの充電プロセスは、セル電圧が2.8Vに到達したときの鋭い電圧上昇で終わる。対照的に、純粋な硫黄のカソードの充電プロセスは、充電容量が1C超に到達した後であっても典型的なシャトル挙動を示し、不十分な充電効率および活物質の損失に繋がる。硫黄-炭素複合体の、炭素で包まれた硫黄の網状組織構造での多硫化物の吸着は、可溶性多硫化物がアノード領域に向かって移行するのを防止するようであり、それによって、充電中に低電流密度(C/20)でのシャトル効果を効率的に抑制

する。

【0050】

図7Bは、純粋な硫黄のカソードおよび硫黄-炭素複合体のカソードの、様々なサイクル数での放電プロファイルを示す。純粋な硫黄のカソードの上方放電平坦域は、サイクル数が増加するにつれて連続的に縮小し、これは図6Aで減じられた還元ピークに一致するものである。これは、カソードにおける活性硫黄の不可逆的損失を示す。30回目のサイクル後、放電容量は、初期容量の半分未満であり、不十分な電気化学的安定性であることを示す。対照的に、硫黄-炭素複合体カソードは、最初の3回のサイクルでは上方平坦域が重なり、優れた電気化学的可逆性を示す。30回目のサイクル後の硫黄-炭素複合体カソードの放電容量は、保持率78%を有し、純粋な硫黄のカソードで見出されるものよりも非常に高い。

10

【0051】

純粋な硫黄のカソードおよび硫黄-炭素複合体のカソードのサイクル性を、図8Aで比較する。硫黄-炭素複合体カソードは、純粋な硫黄のカソードの 1006 mAh g^{-1} よりも高い最初の放電容量 1116 mAh g^{-1} を有し、改善された活物質の利用は、伝導性カーボンブラックと絶縁性硫黄との間の広い接触面積によって硫黄が炭素網状組織構造内に十分分布された場合に実現できることを示唆している。50回目のサイクル後の硫黄-炭素複合体カソードの可逆的放電容量は、 777 mAh g^{-1} である。この可逆的容量値は、純粋な硫黄のカソードの場合を大きく超え、硫黄-炭素複合体カソードの優れたサイクル性を示している。様々なレートでの硫黄-炭素複合体カソードのサイクル寿命プロットを、図8Bに示す。先に直面したように、最初の放電容量は、電流密度またはCレートが増大するにつれて低下する。C/4のレートでは、50サイクル後の可逆的放電容量は依然として 697 mAh g^{-1} にあり、82%の容量保持率を表す。この優れたサイクル性能は、硫黄-炭素複合体カソードを、高速の実用的なLi-S電池の将来性ある候補にする。

20

【0052】

(実施例6)

硫黄-炭素複合体を使用する電池の充電サイクル中の形態変化

実施例4の電池の充電サイクルに起因した形態変化を検査した。C/5のレートで25サイクルにわたりサイクル動作させた後、実施例4のコインセルを、アルゴンで満たされたグローブボックス内で開封して、サイクル動作済みカソードを取り出し、次いでカソードをSEMにより検査した。

30

【0053】

図9Aおよび9Bは、サイクル動作前の、純粋な硫黄のカソードおよび硫黄-炭素複合体のカソードの形態をそれぞれ示す。硫黄粒子は、平らなカソード表面に極めて均等に分布される。図9Cおよび9Dは、25回目のサイクル後の、純粋な硫黄のカソードおよび硫黄-炭素複合体のカソードの表面ミクロ構造をそれぞれ示す。硫黄-炭素複合体カソードは、比較的平らな表面を維持したままであり、電気化学プロセスが、サイクル動作中のカソード構造に対する衝撃を制限したことを示唆している。この結果は、活性硫黄の還元/酸化プロセスが、炭素で包まれた硫黄の網状組織構造に効果的に局在化したことを示す。対照的に、多孔質構造は、25回のサイクル後に純粋な硫黄のカソードの場合に形成される。孔径は、合成されたままの純粋な硫黄の粒度に似ており、活性硫黄が放電/充電プロセス中に連続的に浸出しかつ細孔がカソード構造内に徐々に形成されることを示している。これらの細孔は、そのような区域での不可逆的な Li_2S のめっきにより、多くのサイクル後に巨視的亀裂に発展し、構造上の破損を引き起こす可能性がある。言い換えれば、硫黄粒子は、純粋な硫黄のカソードの場合にカーボンブラックとの従来の混合プロセスによってカソード全体にわたり分布されており、この構造は多硫化物の溶解を防止することができず、その結果、不十分な電気化学性能になる。対照的に、硫黄-炭素複合体の場合にはin-situ硫黄堆積経路により生成された、伝導性炭素で包まれた硫黄の網状組織構造は、構造の完全性を維持するだけでなく、炭素母材からの可溶性多硫化物の移行

40

50

も抑制する。

【0054】

(実施例7)

硫黄-炭素複合体を使用する電池の電気化学インピーダンス分光法

実施例4の電池の電気化学インピーダンス分光法(EIS)を行った。EIS測定は、Solartronインピーダンス分析器(SI1260+SI1287)を用い、周波数範囲1MHzから100mHzで、AC電圧振幅5mVで行った。スペクトルを、サイクル動作させる前とサイクル動作させた後の両方で、C/5のレートで検査した。

【0055】

in situ 硫黄堆積経路により合成された硫黄-炭素複合体の優れた電気化学性能の理由を理解するために、EIS測定を、実施例4のコインセルで実施した。純粋な硫黄のカソードおよび硫黄-炭素複合体のカソードのナイキストプロファイルおよび均等な回路を、図10に示す。 R_e は、電解質の抵抗を指し、 R_{ct} は、伝導性カーボンブラックと硫黄との間の電荷移動抵抗を指し、 W_o は、Warburgインピーダンスを指し、CPEは定相要素を指す。電解質の抵抗は、半円の前端部とZ'軸との交点から推定し、これは両方のカソードで類似しているものであった。インピーダンス半円の直径は電荷移動抵抗に関連するが、これは電極と電解質との間の境界を横断する電荷に関わる難しさの尺度である。サイクル動作前に、硫黄-炭素複合体カソードは、純粋な硫黄のカソードよりも低い電荷移動抵抗値を有するが、これは純粋な硫黄のカソードの場合に比べてより高い最初の放電容量を考慮すると予測される。伝導性カーボンブラックと絶縁性硫黄との間の密接な接触は、それらの間の界面を横断して移動する電子の抵抗を低下させる。後続のサイクル(1回目、25回目、および50回目)において、純粋な硫黄のカソードの電荷移動抵抗は、硫黄-炭素複合体カソードで見られるものよりも非常に大きくなる。この主な理由は、サイクル動作させた純粋な硫黄のカソードの多孔質構造である。伝導性炭素と活物質との間の境界を横断して通過する電子は、細孔内での Li_2S 層の不可逆的形成により妨げられる。したがってEIS測定は、硫黄に巻き付くカーボンブラックの安定した網状組織構造によって提供された密接な接触に起因して、硫黄-炭素複合体カソードが、純粋な硫黄のカソードよりも良好な電子伝導率およびイオン伝導率を示すことを明らかにする。50回のサイクル後の硫黄-炭素複合体のインピーダンスはそれほど増大せず、サイクル動作プロセス中に網状組織構造がその完全性を維持することを示唆している。

10

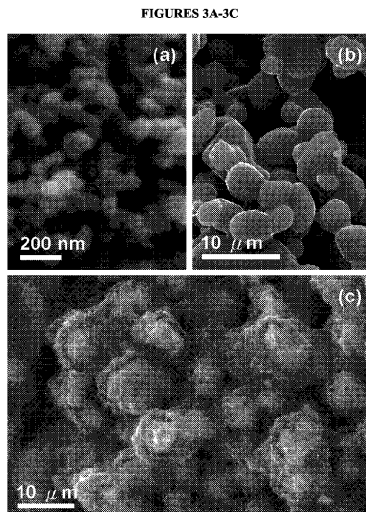
20

30

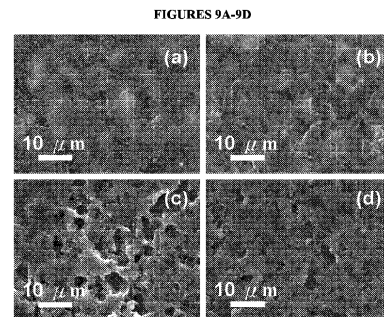
【0056】

本開示の例示的な実施形態のみについて、これまで特に記述してきたが、本開示の趣旨および意図される範囲から逸脱することなく、これらの実施例の改変および変更が可能であることが理解されよう。例えば、本明細書で表現される数値は、わずかな変動を含み、したがって、表現数値は、その数が精密な量であることを意図することが例えば実験データとして報告されるような文脈により明らかにされない限り、「約(about)」または「およそ(approximately)」の実施形態を含むことが理解されよう。

【図 3 A - 3 C】

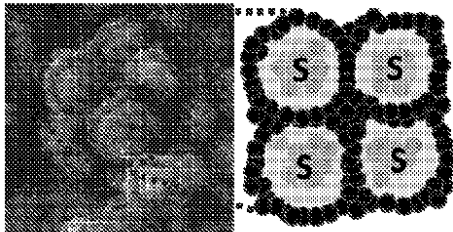


【図 9 A - 9 D】



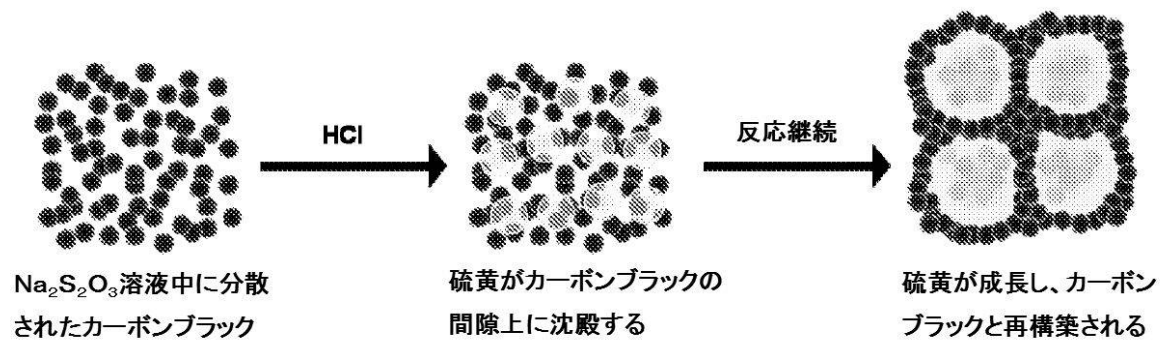
【図 4】

FIGURE 4



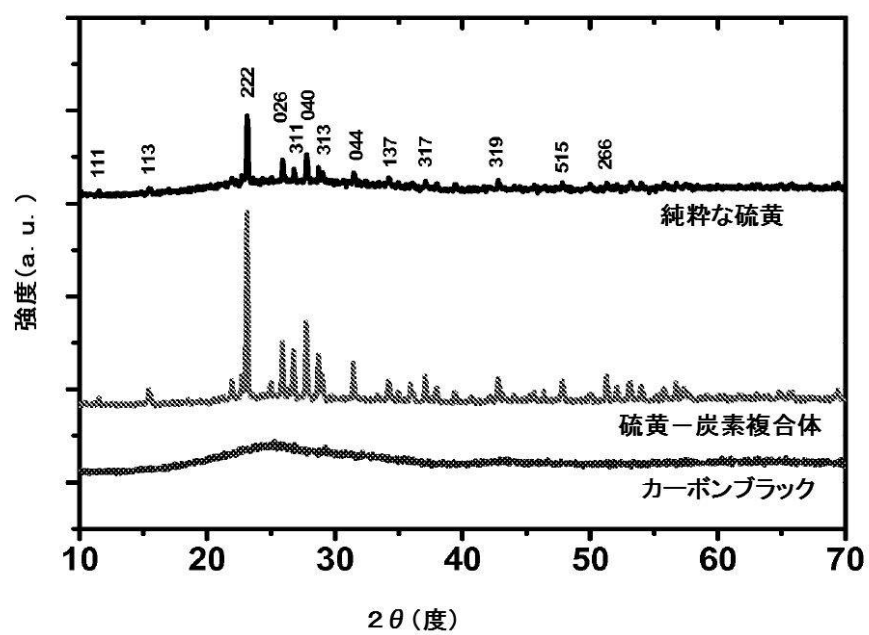
【図 1】

FIGURE 1



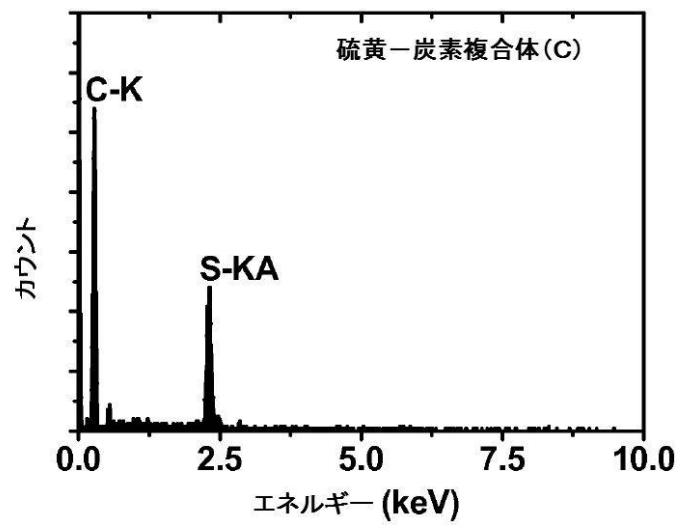
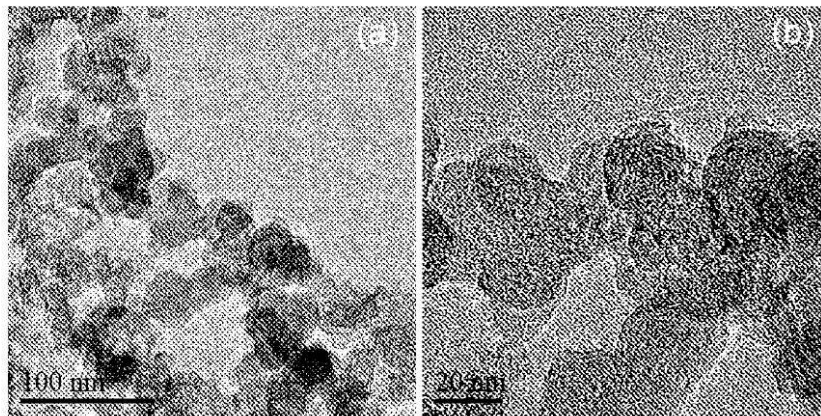
【 図 2 】

FIGURE 2



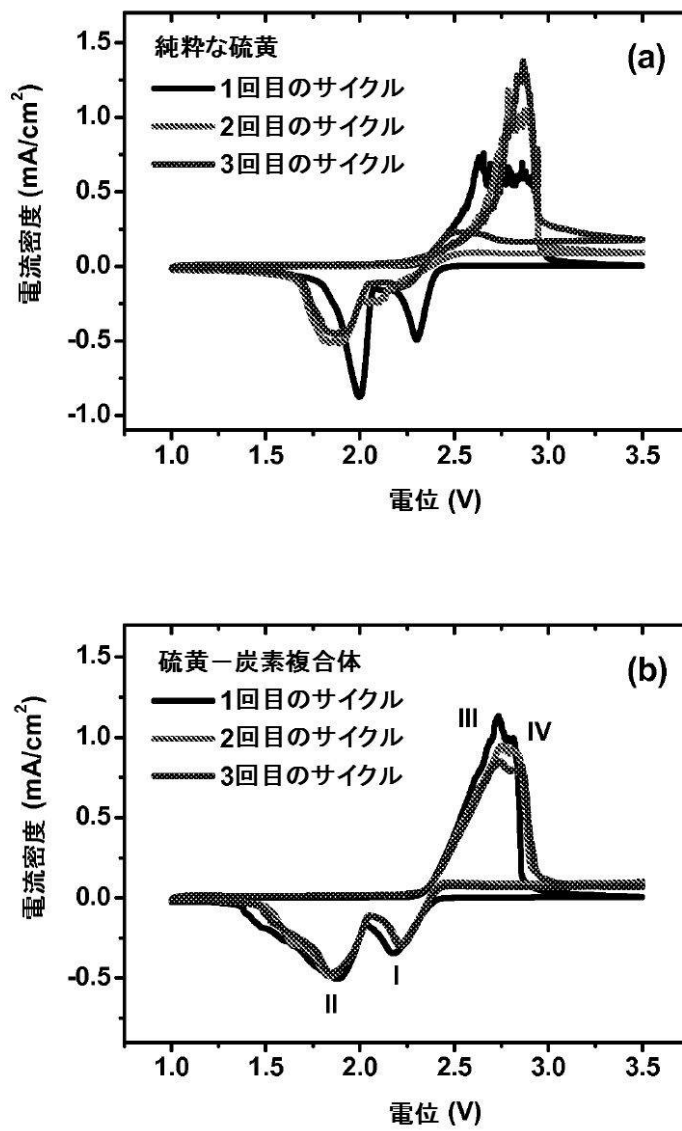
【 図 5 】

FIGURES 5A-5C



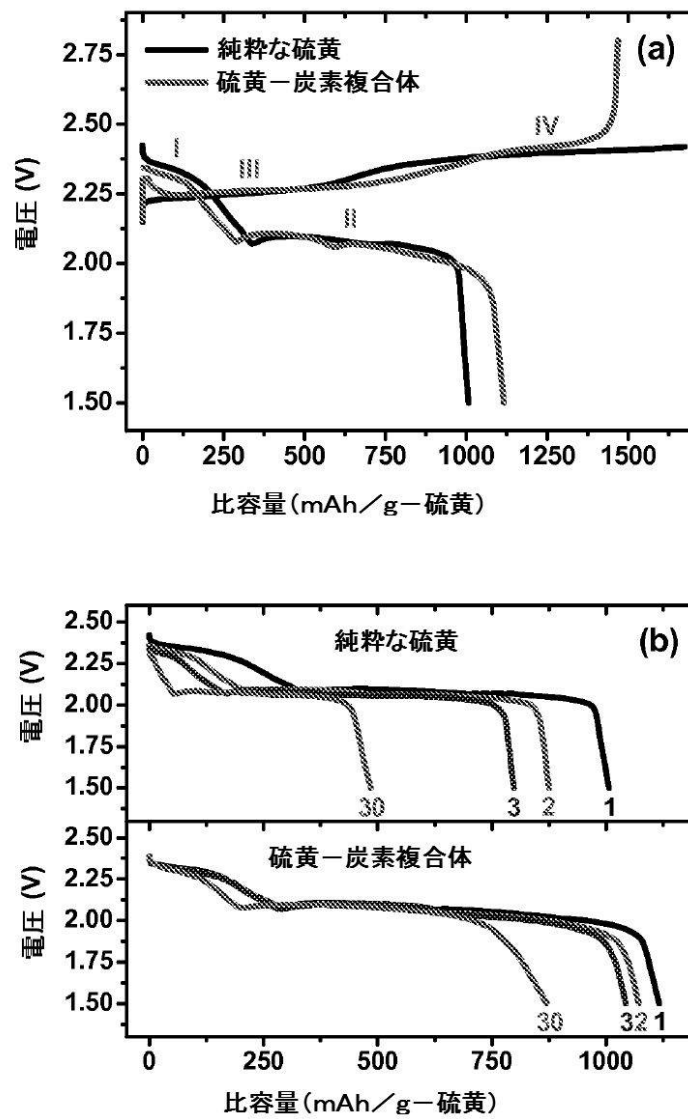
【 図 6 】

FIGURES 6A および 6B



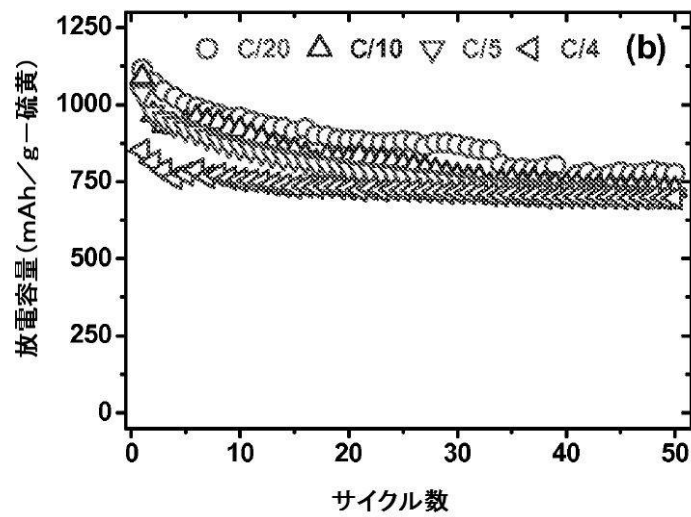
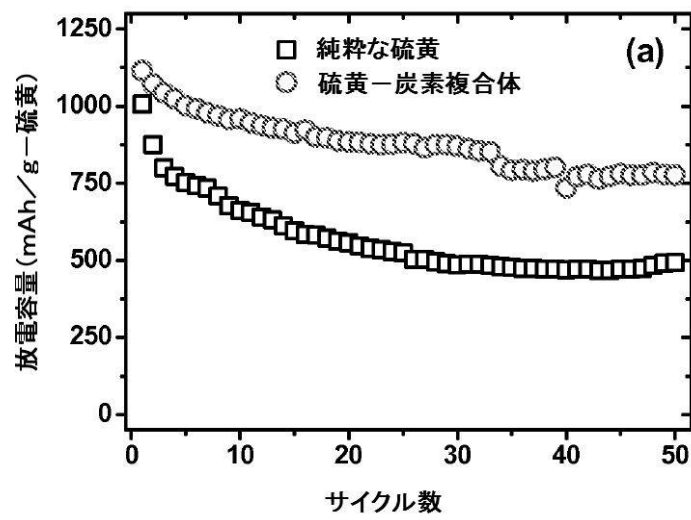
【図 7】

FIGURES 7A および 7B



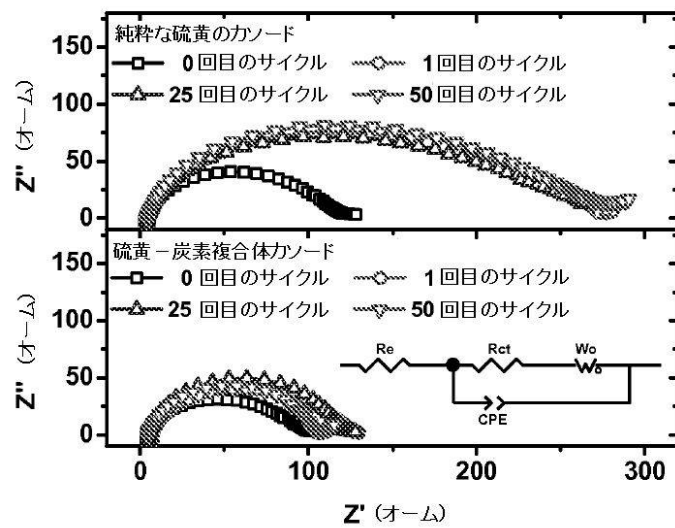
【図 8】

FIGURES 8A および 8B





【図 10】

FIGURE 10



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2012/071200
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/04(2006.01)i, H01M 4/58(2010.01)i, H01M 10/05(2010.01)i, C01B 17/00(2006.01)i, C01B 31/00(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/04; H01M 4/60; C01B 31/26; H01M 4/40; H01M 4/36; C01B 31/02; H01M 4/02; B82Y 30/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: thiosulfate, acid, aqueous, sulfur, carbon, composite, lithium		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-0463437 B1 (JO, SU YEON) 23 December 2004 See description of the invention in pages 2-3; and claims 1-4, 6.	1-20
Y	US 2007-0287060 A1 (NAOI, KATSUHIKO et al.) 13 December 2007 See paragraphs [0089]-[0094]; claims 1, 9, 14; and figures 2, 5.	1-20
A	JP 2010-202455 A (CHINA STEEL CHEMICAL CORPORATION) 16 September 2010 See paragraphs [0031]-[0044]; and claims 1-7.	1-20
A	KR 10-0484642 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 20 April 2005 See description of the invention in pages 4-5; claims 1, 14-17, 21; and figure 3.	1-20
A	US 2003-0113624 A1 (KIM, MIN-SEUK et al.) 19 June 2003 See paragraphs [0047]-[0055]; claims 1, 9-10; and figures 1-2.	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 April 2013 (25.04.2013)		Date of mailing of the international search report 26 April 2013 (26.04.2013)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer LEE, Dong Wook Telephone No. 82-42-481-8163 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2012/071200

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 10-0463437 B1	23.12.2004	KR 10-2003-0081778 A	22.10.2003
US 2007-0287060 A1	13.12.2007	CN 101027803 A	29.08.2007
		JP 04351605 B2	28.10.2009
		JP 04452595 B2	21.04.2010
		JP 04456448 B2	28.04.2010
		JP 04456449 B2	28.04.2010
		JP 2006-092881 A	06.04.2006
		JP 2006-092883 A	06.04.2006
		JP 2006-092885 A	06.04.2006
		JP 2006-093066 A	06.04.2006
		KR 10-2007-0057175 A	04.06.2007
		WO 2006-033475 A1	30.03.2006
JP 2010-202455 A	16.09.2010	None	
KR 10-0484642 B1	20.04.2005	CN 100355123 C	12.12.2007
		CN 1485941 A0	31.03.2004
		EP 1427039 A2	09.06.2004
		EP 1427039 A3	21.12.2005
		JP 2004-119367 A	15.04.2004
		US 2004-0058246 A1	25.03.2004
		US 7029796 B2	18.04.2006
US 2003-0113624 A1	19.06.2003	CN 1323445 C0	27.06.2007
		CN 1427494 A0	02.07.2003
		EP 1324409 A2	02.07.2003
		EP 1324409 A3	13.04.2005
		JP 03695750 B2	14.09.2005
		JP 2003-197196 A	11.07.2003
		KR 10-0436712 B1	22.06.2004
		KR 10-2003-0051143 A	25.06.2003
		US 7361431 B2	22.04.2008

フロントページの続き

(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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 スー , ユ - シェン

アメリカ合衆国 テキサス 78703 , オースティン , ウェスト 6ティーエイチ ストリート 1626 , アパートメント ディー

Fターム(参考) 4G146 AA01 AA15 AB04 AC16B AC17B AC27B AD17 AD23 AD25 CA16
CB10 CB11 CB12 CB13 CB19 CB32 CB34 CB37
5H050 AA02 AA07 AA19 BA17 CA11 CB12 GA10 GA12 GA14 GA15
HA05 HA20