

(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2019-504435

(P2019-504435A)

(43) 公表日 平成31年2月14日 (2019.2.14)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|-----------------------------------|----------------|-------------|
| H O 1 M 4/38 (2006.01) | H O 1 M 4/38 Z | 4 G 1 4 6 |
| C O 1 B 32/15 (2017.01) | C O 1 B 32/15 | 5 E 0 7 8 |
| H O 1 M 4/36 (2006.01) | H O 1 M 4/36 B | 5 H O 1 7 |
| H O 1 M 4/74 (2006.01) | H O 1 M 4/74 A | 5 H O 2 9 |
| H O 1 M 10/052 (2010.01) | H O 1 M 4/74 C | 5 H O 5 0 |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 28 頁) 最終頁に続く | | |

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2018-524775 (P2018-524775) | (71) 出願人 | 518162533 |
| (86) (22) 出願日 | 平成28年11月10日 (2016.11.10) | | グラバト、エネルヒー、ソシエダッド、リ |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成30年7月5日 (2018.7.5) | | ミターダ |
| (86) 国際出願番号 | PCT/EP2016/077314 | | GRABAT ENERGY S. L. |
| (87) 国際公開番号 | W02017/081182 | | スペイン国マドリッド、スルパノ、80、 |
| (87) 国際公開日 | 平成29年5月18日 (2017.5.18) | | キント、イスキエルド |
| (31) 優先権主張番号 | 15382557.5 | (74) 代理人 | 100091982 |
| (32) 優先日 | 平成27年11月10日 (2015.11.10) | | 弁理士 永井 浩之 |
| (33) 優先権主張国 | 欧州特許庁 (EP) | (74) 代理人 | 100091487 |
| | | | 弁理士 中村 行孝 |
| | | (74) 代理人 | 100082991 |
| | | | 弁理士 佐藤 泰和 |
| | | (74) 代理人 | 100105153 |
| | | | 弁理士 朝倉 悟 |
| 最終頁に続く | | | |

(54) 【発明の名称】 炭素複合材

(57) 【要約】

本発明は、2 ~ 50 nmの平均サイズを有するメソ細孔と、2 nm未満の平均サイズを有するマイクロ細孔とを含む繊維状黒鉛多孔質マトリックスと、多孔質マトリックスの細孔内に配置された元素状硫黄とを含んでなる複合材に関する。本発明はまた、物理的および化学的方法、ならびに乾燥および湿潤条件を使用する機械的方法を含む、前記複合材の製造方法にも関する。記載の複合材は、リチウム硫黄電池用電極に特に有用である。

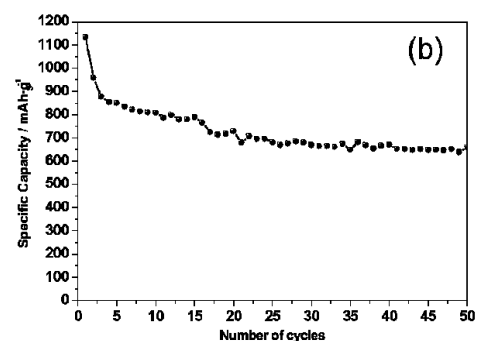


Figure 4

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

元素状硫黄を多孔質黒鉛マトリックスの内部細孔に配置することにより得られる複合材であって、前記内部細孔が、 $2 \sim 50 \text{ nm}$ の平均サイズを有するメソ細孔、および 2 nm 未満の平均サイズを有するミクロ細孔を含んでなり、硫黄の充填前の前記黒鉛マトリックスが、 $100 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有し、前記黒鉛マトリックスが、繊維の形態を有する、複合材。

【請求項 2】

前記多孔質黒鉛マトリックスが、カーボンナノファイバー、カーボンナノロッド、カーボンナノワイヤー、またはカーボンナノチューブ、およびそれらの組み合わせから選択される、請求項 1 に記載の複合材。

10

【請求項 3】

前記多孔質黒鉛マトリックスがカーボンナノファイバー、好ましくはグラフェンナノファイバーである、請求項 2 に記載の複合材。

【請求項 4】

前記カーボンナノファイバーが、 $5 \sim 200 \text{ nm}$ の平均直径、および $500 \text{ nm} \sim 5 \mu \text{ m}$ の長さを有する、請求項 3 に記載の複合材。

【請求項 5】

硫黄の充填前の前記多孔質黒鉛マトリックスの細孔体積が、 $0.2 \sim 1.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、好ましくは $0.3 \sim 0.8 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、より好ましくは $0.3 \sim 0.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の複合材。

20

【請求項 6】

硫黄の充填前の前記多孔質黒鉛マトリックスの前記ミクロ細孔の細孔体積が、前記黒鉛マトリックスの全細孔体積の $5 \sim 10 \% \text{ v} / \text{v}$ である、請求項 5 に記載の複合材。

【請求項 7】

硫黄の充填前の前記多孔質黒鉛マトリックスの比表面積が、 $200 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $250 \sim 350 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項 8】

元素状硫黄が充填された前記複合材の比表面積が、 $0.1 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $0.5 \sim 2 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の複合材。

30

【請求項 9】

元素状硫黄が充填された前記複合材の細孔体積が、 $0.0001 \sim 0.01 \text{ cm}^3 / \text{g}$ である、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項 10】

請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の複合材、導電性添加剤、および結合剤を含んでなる複合ペーストであって、好ましくは前記複合材を $70 \% \sim 90 \% \text{ w} / \text{w}$ 、前記導電性添加剤を $5 \% \sim 15 \% \text{ w} / \text{w}$ 、前記結合剤を $5 \% \sim 15 \% \text{ w} / \text{w}$ 含んでなる、複合ペースト。

【請求項 11】

請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の複合材、および金属支持体を含んでなる電極であって、前記金属支持体が、金属フィルム、金属箔、金属網、およびエキスパンドメタルグリッド、またはそれらの組み合わせからなる群から選択されることが好ましい、電極。

40

【請求項 12】

請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の複合材を含んでなるカソードと、リチウムまたはリチウム含有材料を含んでなるアノードとを含んでなる電池。

【請求項 13】

$2 \sim 50 \text{ nm}$ の平均サイズを有するメソ細孔、および 2 nm 未満の平均サイズを有するミクロ細孔を含んでなり、 $100 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有する繊維状多孔質黒鉛マトリックスの内部細孔に硫黄を配置するステップを含んでなる、請求項 1 ～ 9 のいずれ

50

か一項に記載の複合材の製造方法。

【請求項 14】

a) 溶媒、好ましくは二硫化炭素中の元素状硫黄の溶液を調製するステップと、
b) 前記黒鉛多孔質マトリックスをステップ a) から得られた前記溶液に添加して混合物を得るステップと、
c) ステップ b) で得られた前記混合物を攪拌し、前記溶媒を蒸発させて硫黄を前記黒鉛多孔質マトリックスの前記細孔に沈殿させるステップと、
を含んでなる、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

a) 硫黄の化学的前駆体の水溶液を調製するステップと、
b) 前記黒鉛多孔質マトリックスの水性分散液を調製するステップと、
c) ステップ a) からの前記水溶液とステップ b) からの前記水性分散液とを酸の存在下で混合して前記黒鉛多孔質マトリックスの前記細孔に硫黄を沈殿させるステップと、
を含んでなる、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 16】

ボールミル粉碎により固体元素状硫黄粒子と前記黒鉛多孔質マトリックスとを混合するステップを含んでなる、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 17】

前記黒鉛多孔質マトリックスがカーボンナノファイバー、好ましくはグラフェンナノファイバーである、請求項 13 ~ 16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

電池用電極、好ましくはリチウム電池またはリチウムイオン電池用電極としての、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の複合材の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、黒鉛材料および硫黄を含んでなる複合材およびそれらの製造方法に関する。本発明により提供される複合材は、リチウム硫黄電池の電極として特に有用である。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン (Li イオン) 電池は、安定した電気化学および長寿命などの特性により携帯用電子デバイスの用途に有用であるため、熱心に研究されてきた。しかし、Li イオン電池は、容量が限られており、コストが高く、安全性が懸念されるなど、いくつかの欠点がある。アノード材料の比容量 (黒鉛の場合は 370 mAh/g 、Si の場合は 4200 mAh/g) と比較して、カソード材料の比容量 (層状酸化物の場合は約 150 mAh/g 、 LiFePO_4 の場合は約 170 mAh/g) が低いことは、これらの電池のエネルギー密度に対する制限要因となっている。したがって、再充電可能なリチウム電池のための高容量カソード材料を開発し最適化することが非常に望ましい。この意味で、Li イオンよりもはるかに高いエネルギー密度を有するリチウム硫黄 (Li-S) 電池は、近年ますます世界的に注目されてきている。硫黄は、理論上の比容量が 1675 mAh/g 以下であり、エネルギー密度が 2600 Wh/kg であり、遷移金属酸化物またはリン酸塩をベースとする従来のカソード材料よりも 3 ~ 5 倍高く、有望なカソード材料である。硫黄はまた、様々な鉱物が豊富に含まれ、安価であり、環境にやさしいなどの他の利点も有する。

【0003】

元素状硫黄 (S_8) は、2 つの電子の移動を伴う還元プロセスにおいてリチウムと反応し、プロセスの最後に硫化物 Li_2S を形成する。しかしながら、リチウムおよび硫黄の酸化還元反応は複雑であり、異なる多硫化物の形成を含む複数のステップを含み得る。

10

20

30

40

【化 1】



10

【0004】

カソード材料として硫黄を使用することによりかなりの利点があるにもかかわらず、Li-S電池に対していくつかの課題が依然として存在し、例えば、純粋な硫黄の低い導電率（25℃で $5 \times 10^{-30} \text{ S cm}^{-1}$ ）、その低い比容量、低いエネルギー効率、および短いサイクル寿命が挙げられ、これは、放電・充電プロセス中に形成される多硫化物イオンの高い溶解性に起因する。一旦形成されたこれらの可溶性多硫化物イオンはLiアノードに移動し、そこで還元され、アノードを絶縁する不溶性硫化物として沈殿する。結果として、アノード表面の抵抗が増大し、カソードのサイクル寿命が短くなる。逆充電プロセスでは、沈殿した不溶性硫化物は部分的に多硫化物イオンに変換され、カソードに拡散して戻る。繰返される充電/放電サイクルの間、不溶性硫化物（ Li_2S および Li_2S_2 ）は、両方の電極の表面上に連続的に堆積し、最終的に電池の容量の減衰をもたらす。多硫化物シャトルとして知られているこのプロセスは、電極での活物質の利用を減少させ、電池寿命を短くする。

20

【0005】

さらに、硫黄は 2.07 g/cm^3 の密度を有し、 Li_2S の密度は 1.66 g/cm^3 であり、すなわち両化合物間の体積の差は約80%である。充電中の硫黄の体積膨張が大きいことは、充電/放電サイクルの繰返しの後の活性硫黄の電極からの分離と、その結果生じる体積の変化と、粒子間の電氣的接触の喪失とを引き起こす可能性がある。

30

【0006】

過去数十年間に、電解質の最適化、新規な活性電極の製造、導電性ポリマーへの硫黄の分散、および炭素-硫黄複合材の製造などのいくつかの試みが上記の課題を克服するためになされてきた。多孔質炭素、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、および多孔質中空炭素を含む炭素系材料は、硫黄の伝導性を改善し、多硫化物の拡散を減少させるのに有効であることが分かっている。炭素系材料の中で、グラフェンを含む黒鉛材料は、その大きな表面積、化学的安定性、高い導電率、および機械的強度のために硫黄を固定化するための有用な候補であり、電気化学的エネルギー貯蔵用途のために硫黄の低い導電率を克服する。

40

【0007】

Wangらは、グラフェンシートと元素状硫黄の混合物の熱処理によって製造した硫黄-グラフェン複合材を2010年に報告した[J. Power Sources, vol.196, no. 16, pages 7030-7034, 2011]。開示された複合材は、 50 mA/g の電流密度で40サイクル後に 600 mAh/g の比容量を示す。

【0008】

Caoらは、グラフェンと硫黄溶液を混合することによってS-グラフェンを製造する改良された方法を報告した[Phys.Chem.Chem.Phys., 2011, vol.13, no.17, pages 7660-7665]。サンドイッチ構造を有する複合材は、 168 mA/g の電流密度で50サイクル後に 750 mAh/g の比容量を示す。

【0009】

50

さらにW a n gらは、再充電可能なリチウム硫黄電池カソード材料としてのグラフェンで包まれた硫黄粒子を報告した[Nano Lett., 2011, vol. 11, p. 2644-2647]。開示された複合材料は、ポリエチレングリコール (P E G) で覆われたサブマイクロメートルの硫黄粒子を、カーボンブラックナノ粒子をコーティングした穏やかに酸化された酸化グラフェンシートで包むことによって製造される。P E G およびグラフェンコーティング層は、放電中の被覆硫黄粒子の体積膨張に適応し、可溶性ポリスルフィド中間体を捕捉し、硫黄粒子を導電性にする。

【 0 0 1 0 】

同様に、X uらは、リチウム硫黄電池のカソード材料としてコア - シェル構造を有するグラフェン被覆硫黄複合材を開示した[J. Mater.Chem.A, 2013, 1, 15142-15149]。

10

【 0 0 1 1 】

G u a n g H eら[Chem.Mater.2014, 26, 13, p. 3879-3886]は、リチウム硫黄電池用の高表面積 ($1928\text{ m}^2 / \text{g}$) および二峰性多孔度を有する高秩序の六方晶メソポーラスカーボンナノファイバーを製造した。開示された高秩序のメソポーラスカーボンナノファイバーは、シリカまたはアルミナ鑄型を界面活性剤鑄型前駆体溶液で満たし、酸でエッチングして、二峰性メソポーラスカーボンナノファイバーを放出させる二段階の鑄造法によって製造される。その非常に複雑な製造に加えて、細孔の均一性およびサイズ (メソポーラス範囲内の2つのサイズ: 約 5.5 nm および $8 \sim 10\text{ nm}$) は、カソードにおける多硫化物の保持には適当ではない。さらに、硫黄の体積変化は、開示された高秩序のホスト構造における閉じ込め効果により、充電 / 放電サイクル中に制限される。

20

【 0 0 1 2 】

L i n g H u a n gら[RSC Adv., 2015, 5, 23749-23757]は、多孔質カーボンナノファイバー / 硫黄ナノコンポジット、および前記複合材の製造方法を開示した。開示された複合材の多孔質カーボンナノファイバーは、非晶質構造を呈する。

【 0 0 1 3 】

W . Z h e n gら[Electrochimia Acta, 51(2006) 1330-1335]は、昇華した硫黄および多層カーボンナノチューブの混合物を加熱することによって合成された新規導電性硫黄含有ナノコンポジットカソード材料を開示した。昇華した硫黄は、粒子内の細孔および粒子間の細孔に埋め込まれている。

30

【 0 0 1 4 】

米国第 2 0 1 1 / 0 0 5 2 9 9 8 A 1 号は、ミクロ細孔の少なくとも一部に元素状硫黄が含まれている、メソ細孔およびミクロ細孔を含む二峰性の多孔質炭素成分を含む硫黄 - 炭素複合材を開示している。

【 0 0 1 5 】

再充電可能なリチウム硫黄電池用の黒鉛材料 - 硫黄複合材製カソードを製造するための多くの試みがなされてきたが、比容量が高く、耐久性が高く、コストが低く、安全性が向上しており、環境への影響が少ない電気活性硫黄材料を含んでなる改良型電極が当該分野において依然として必要とされている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

40

【 0 0 1 6 】

【 特許文献 1 】 米国第 2 0 1 1 / 0 0 5 2 9 9 8 A 1 号

【 非特許文献 】

【 0 0 1 7 】

【 非特許文献 1 】 J. Power Sources, vol.196, no. 16, pages 7030-7034, 2011

【 非特許文献 2 】 Phys.Chem.Chem.Phys., 2011, vol.13, no.17, pages 7660-7665

【 非特許文献 3 】 Nano Lett., 2011, vol. 11, p. 2644-2647

【 非特許文献 4 】 J. Mater.Chem.A, 2013, 1, 15142-15149

【 非特許文献 5 】 Chem.Mater.2014, 26, 13, p. 3879-3886

【 非特許文献 6 】 RSC Adv., 2015, 5, 23749-23757

50

【非特許文献 7】Electrochimia Acta, 51(2006) 1330-1335

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明の目的は、高い導電性、高い比容量、および充電 - 放電サイクル数で高い耐久性を示し、そのためリチウム電池の電極として有利に使用できる、硫黄を含んでなる複合材を提供することである。さらに、本発明において提供される低コストで環境に優しい複合材は、傑出した電気化学的特性を有し、次世代のリチウム電池に非常に適した材料である。

【課題を解決するための手段】

10

【0019】

したがって、第 1 の態様において、本発明は、元素状硫黄を多孔質黒鉛マトリックスの内部細孔に配置することにより得られる複合材であって、前記内部細孔が、2 ~ 50 nm の平均サイズを有するメソ細孔、および 2 nm 未満の平均サイズを有するミクロ細孔を含んでなり、硫黄の充填前の前記黒鉛マトリックスが、 $100 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を有し、前記黒鉛マトリックスが、繊維の形態を有する、前記複合材に関する。

【0020】

本発明の複合材に使用される黒鉛多孔質マトリックスは、異なる大きさの硫黄を固定化し、充電 / 放電サイクル中の体積変化に効率的に適応する内部メソ細孔とミクロ細孔との組み合わせを有する。複合材のマトリックスを形成する黒鉛構造体の高い導電率と共に細孔サイズの組み合わせによって生じる黒鉛多孔質マトリックスの比表面積は、電極で 사용되는場合に、高いイオン拡散および電荷移動を可能にする。さらに、黒鉛マトリックスの内部ミクロ細孔とメソ細孔との組み合わせは、異なる大きさの硫黄を受容するだけでなく、多硫化物種を閉じ込めて、充電 / 放電プロセス中にそれらの溶解が抑制されるようにする。

20

【0021】

本発明の複合材の別の利点は、2 つの非常に異なるタイプの内部細孔を有する黒鉛多孔質マトリックスと硫黄との間の密接な接触が、複合材を介した迅速な電荷輸送を可能にする低い内部抵抗を与え、高い導電率および比容量を有する電極を与えることである。

【0022】

30

第 2 の態様において、本発明は、本発明の複合材、導電性添加剤、および結合剤を含んでなる複合ペーストに関する。

【0023】

第 3 の態様において、本発明は、上記で定義された複合材と金属支持体とを含んでなる電極、およびカソードに該複合材を含んでなる電池に関する。

【0024】

他の態様において、本発明は、本発明の複合材を得るための方法、および複合材製の電極を製造するための方法を与える。

【図面の簡単な説明】

【0025】

40

【図 1】a) は、繊維状黒鉛多孔質マトリックスと、多孔質マトリックスの細孔内に配置された元素状硫黄とを含んでなる本発明の例示的複合材の走査電子顕微鏡 (SEM) 画像である。

【図 2】a) は、熱重量分析 (TGA) であり、b) は、本発明の複合材の対応する X 線回折図である。

【図 3】80 nm の平均直径を有し、内部メソ細孔とミクロ細孔とを示すカーボンナノファイバーの黒鉛多孔質マトリックス、およびマトリックスの細孔内に配置された元素状硫黄粒子を含んでなる複合材の a) 放電 - 充電比容量特性、ならびに b) サイクル性能。

【図 4】20 nm の平均直径を有し、内部メソ細孔とミクロ細孔とを示すカーボンナノファイバーの繊維状黒鉛多孔質マトリックス、および多孔質マトリックスの細孔内に配置さ

50

れた元素状硫黄粒子を含んでなる複合材の a) 放電 - 充電比容量、ならびに b) サイクル性能。

【発明の詳細な説明】

【0026】

本発明は、硫黄を多孔質黒鉛マトリックスの内部細孔に配置することにより得られる複合材であって、前記内部細孔が、2 ~ 50 nm の平均サイズを有するメソ細孔、および 2 nm 未満の平均サイズを有するミクロ細孔を含んでなり、硫黄の充填前の前記黒鉛マトリックスが、100 ~ 500 m² / g の比表面積を有し、前記黒鉛マトリックスが、繊維の形態を有する、前記複合材に関する。

【0027】

本発明において、「複合材」という用語は、2 つの別個の化合物からなる材料と理解される。特に、本発明の複合材は、黒鉛材料の無秩序で多孔質のマトリックスと、マトリックスの内部細孔内に配置された硫黄の充填剤とを含んでなる。

【0028】

「繊維の形態」という表現は、糸状の細長い形態を規定するために本出願で使用される。したがって、例えば、本発明における繊維の形態を有する黒鉛マトリックスには、カーボンナノファイバー、カーボンナノロッド、カーボンナノワイヤー、カーボンナノチューブ、およびそれらの組み合わせが含まれる。

【0029】

黒鉛材料

本明細書で使用される場合、用語「多孔質黒鉛マトリックス」は、繊維の形態を有する黒鉛材料を非限定的に意味する。

【0030】

本発明において、用語「黒鉛」は、各層がグラフェン層であり、層間の結合がファンデルワールス結合を介している、層状結晶形態の炭素を指す。各グラフェン層において、炭素原子は共有結合され、ハニカム格子内に配列されている（または配置されている）。分かりやすくするために、用語「無秩序」とは、秩序が欠如していることと解され、すなわち、繰り返しパターンが構造中に見られないことと解される。

【0031】

本発明において、用語「黒鉛構造」は、炭素原子のグラフェン層の積み重ねによって形成された構造を指す。

【0032】

本発明における用語「黒鉛マトリックス」は、黒鉛構造を有する材料を指す。特に、本発明の複合材を形成するために出発材料として使用される黒鉛マトリックスは、カーボンナノファイバー、カーボンナノロッド、カーボンナノワイヤー、カーボンナノチューブ、およびそれらの組み合わせから選択される。好ましい実施形態では、黒鉛材料は、カーボンナノファイバーから選択される。

【0033】

好ましくは、本発明の複合材を製造するために使用される繊維状多孔質黒鉛材料は、5 nm 以上の平均直径、好ましくは 5 ~ 200 nm、より好ましくは 10 ~ 150 nm、より好ましくは 20 ~ 150 nm、さらにより好ましくは 20 ~ 100 nm の平均直径を有する。好ましい実施形態において、本発明の複合材を製造するために使用される黒鉛材料は、60 ~ 90 nm、好ましくは約 80 nm の平均直径を示す。

【0034】

さらに、本発明の複合材を製造するために使用される繊維状多孔質黒鉛マトリックスは、200 nm ~ 10 μm、好ましくは 300 nm ~ 5 μm、より好ましくは 500 nm ~ 5 μm、さらにより好ましくは 500 nm ~ 3 μm の長さを示す。

【0035】

好ましい実施形態において、本発明の複合材を製造するために使用される多孔質黒鉛材料は、5 ~ 200 nm の平均直径、および 500 nm ~ 5 μm の長さを示す。

10

20

30

40

50

【0036】

特定の実施形態において、多孔質黒鉛マトリックスは、カーボンナノファイバーである。本発明において、カーボンナノファイバーは、長さ／直径のアスペクト比が10より大きく、最大直径が100nmである、積層コーン、カップ、またはプレートとして配置されたグラフェン層を有する円筒形ナノ構造である。好ましい実施形態において、本発明の複合材を製造するために使用される黒鉛マトリックスは、約60～約90nmの平均直径および500nm～3μmの長さを有するカーボンナノファイバーである。

【0037】

カーボンナノチューブとは異なり、カーボンナノファイバーは、両端に開口部を含むその構造の全長にわたる内部空洞を欠いているため、管状構造ではない。しかしながら、カーボンナノファイバーは、その構造中に空洞を有することができ、硫黄粒子を配置させることに寄与する。特定の実施形態において、本発明の複合材を製造するために使用される黒鉛マトリックスには、カーボンナノファイバーの2つの端部のうちの一方に開口された少なくとも内部空洞を有するカーボンナノファイバーが含まれる。

10

【0038】

本発明の複合材を製造するために使用される多孔質黒鉛材料の平均直径および長さは、透過電子顕微鏡(TEM)によって測定される。

【0039】

本発明において、本発明の複合材を製造するために使用される多孔質黒鉛マトリックスは、その構造内に内部細孔、すなわち、平均サイズが2～50nmのメソ細孔および平均サイズが2nm未満のミクロ細孔を有する。

20

【0040】

本発明において、「内部細孔」という表現は、本発明の複合材中の黒鉛マトリックスを形成する構造体内に位置する空洞、すなわち粒子内の細孔を指す。特に、黒鉛マトリックスが繊維の形態を有する場合、本発明の複合材の多孔質黒鉛マトリックスの内部細孔は、その構造の長さ方向および両端の開口部に位置する空洞である。

【0041】

「内部細孔」という表現は、黒鉛マトリックスを形成する構造体の間に位置する空洞、すなわち粒子間の細孔を除外する。

【0042】

特定の実施形態において、多孔質黒鉛マトリックス中のメソ細孔は、2～40nm、好ましくは2～30nm、より好ましくは3～15nm、さらにより好ましくは3～10nmの平均サイズを有する。好ましい実施形態では、黒鉛多孔質マトリックス中のメソ細孔は、約3～8nm、好ましくは約5nmの平均サイズを有する。

30

【0043】

多孔質黒鉛マトリックス中のミクロ細孔は、2nm未満の平均サイズを有する。好ましくは、繊維状黒鉛マトリックス中のミクロ細孔は、0.5～2.0nm、より好ましくは1.0～1.5nmの平均サイズを有する。

【0044】

本明細書で使用される場合、用語「細孔」は、メソ細孔およびミクロ細孔を指す。

40

【0045】

2～50nmの平均サイズを有する内部メソ細孔、および2nm未満の平均サイズを有する内部ミクロ細孔を含む多孔質黒鉛マトリックスは、好ましくは、0.2～1.0cm³/g、より好ましくは0.3～0.8cm³/g、さらにより好ましくは0.3～0.5cm³/g、さらにより好ましくは約0.4cm³/gの細孔体積を示す。

【0046】

細孔内に硫黄を配置することによって複合材が形成されると、内部細孔内に硫黄が存在することによって細孔体積が大幅に減少し、結果として細孔体積が約0.0001～0.01cm³/gになり、これは、実質的に非多孔質の材料の範囲内である。

【0047】

50

別の特定の実施形態において、本発明の複合材を製造するために使用される多孔質黒鉛マトリックスは、多孔質黒鉛質マトリックスの細孔体積に対して、85～98%のメソ細孔体積、および15～2%のミクロ細孔体積を含む。より好ましくは、複合材の多孔質黒鉛マトリックスは、約90～95%のメソ細孔体積および約10～5%のミクロ細孔体積を含む。

【0048】

本発明の複合材の繊維状黒鉛多孔質マトリックスの比表面積は、硫黄の効率的な分散を可能にし、繰り返される放電・充電サイクル中の硫黄の体積膨張/収縮も可能にする。本発明において、用語「比表面積(SSA)」は、質量単位当たりの材料の全表面積を指す。特に、本発明の複合材を製造するために使用される多孔質黒鉛マトリックスの比表面積は、100～500 m²/g、好ましくは200～400 m²/gであり、さらにより好ましくは、黒鉛マトリックスの比表面積は、約250～350 m²/gである。

10

【0049】

比表面積に関して、メソ細孔は、好ましくは特定領域の80%～95%、より好ましくは85%～95%を示し、ミクロ細孔は、特定領域の20%～5%、より好ましくは15%～5%を示す。

【0050】

複合材が形成されると、比表面積もまた、内部細孔中に硫黄が存在することによって大幅に減少し、結果として比表面積が約0.1～約10 m²/g、好ましくは約0.5～約5 m²/g、より好ましくは約0.5～約2 m²/gになる。

20

【0051】

本出願に記載された多孔度および比表面積の特性は、それぞれ、窒素を吸着物質として用いる物理的吸着技術で用いられ、上記引用文献に見られるように当業者に周知である、Barrett-Joyner-Halenda(「BJH」)法およびBrunauer-Emmet-Teller(「BET」)法を用いて測定される。

【0052】

上記で定義したような特性を有する多孔質黒鉛マトリックスは、当該技術分野で公知の方法により、例えば、金属触媒上の炭化水素の触媒分解からの成長により、化学蒸着(CVD)により、黒鉛のマイクロメカニカル剥離により、炭化ケイ素におけるシリコンの昇華により、カーボンナノチューブのアンローリングにより、または黒鉛酸化物の還元により、製造され得る[C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, Carbon 48 (2010) 2127-2150, Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, Adv. Mater. 22 (2010) 3906-3924]。さらに、当該技術分野で公知の他の技術には、電気化学的陽極酸化、凍結乾燥、ゾル-ゲル化学、自己集合、三次元(3D)プリント、および原子層堆積が含まれる。これらの方法のほとんどは、犠牲成分の選択的除去を介して細孔を生じさせるために、溶解/抽出、エッチング、および高温焼成または熱分解と通常組み合わせたテンプレート化および相分離をベースとする。

30

【0053】

電界紡糸は、本発明の複合材を製造するのに適したカーボンナノファイバーを含む黒鉛材料を製造するための単純で公知の方法である[Yaodong Liu & Satish Kumar (2012), Polymer Reviews, 52:3-4, 234-258]。典型的な電界紡糸装置は、湿度制御されたチャンバ内の金属スピナレット、シリンジポンプ、高電圧電源、および接地コレクタからなる。ポリマー溶液、ポリマー溶融物、またはゾル-ゲル溶液は、一定の速度でスピナレットを通して連続的にポンプ輸送され、一方、高電圧勾配がスピナレットチップとコレクタ基板との間に適用される。溶媒は連続的かつ迅速に蒸発し、一方、ジェット流は静電反発力によって泡立てられ、延伸され、接地されたコレクタ上に固化した連続ナノファイバー(直径20～500 nm)が形成される。カーボンナノファイバーは、適当なポリマー前駆体の電界紡糸ナノファイバーを安定化および炭化プロセスに付すことによって製造される。カーボンナノファイバーを製造するためのポリマー前駆体として、セルロース、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリベンズイミダゾール、およびピッチ系材料

40

50

を使用し得る。個々の電界紡糸ナノファイバーに細孔を生じさせるための多くの方法が開発されており、それらは大きく2つの戦略：i)適切な後処理（例えば、溶媒抽出および焼成）の使用、およびii)ポリマー-溶媒相分離の操作、に分けることができる。一般に、犠牲成分の選択的除去をベースとする方法は、多孔質ナノファイバーを生じさせるための最も直接的かつ多目的な経路である。J i ら [Journal of Polymer Science Part B: Polymer Phys. 47 (2009) 493-503.] は、電界紡糸 P A N / ポリ (L - ラクチド) ナノファイバーを炭化することによって製造した多孔質カーボンナノファイバーを報告している。報告されているカーボンナノファイバーは、不規則で細長い内部細孔と、 $359\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を示す。Z h a n g および H s i e h [L. Zhang et al., European Polymer Journal 45 (2009) 47-56] は、3つの異なる犠牲ポリマー、ポリ (エチレンオキシド)、酢酸セルロース、およびポリ (メチルメタクリレート) (P M M A) を含む P A N の二成分溶液を電界紡糸している。第2のポリマーの除去およびその後の炭化の際に、溝状、中空、U字型、または崩壊型の繊維などの様々な特徴が観察された。同様に、K i m らは、P A N と P M M A を電界紡糸して得られる中空コアを有する多孔質 C N F を報告した [C. Kim et al., Small 3 (2007) 91-95]。

10

【0054】

本発明により提供される複合材において、内部細孔の組合せと比表面積とを特徴とする本発明の複合材に使用される多孔質黒鉛マトリックスは、高い機械的強度、複合材の厚さ全体にわたる高い導電率、ならびに電気化学的サイクリング中の圧縮および膨張に対する特に高い適応性を与える。さらに、本発明の複合材の繊維状黒鉛多孔質マトリックスの比表面積の値は、G u a n g H e ら [Chem. Mater. 2014, 26, 13, p. 3879-3886] によって報告された値ほど高くはないが、本発明の複合材は、電極として使用される場合に、高い導電率、高い比容量、および高い耐久性を予想外に与える。

20

【0055】

硫黄

本発明の複合材は、繊維状黒鉛多孔質マトリックスの内部細孔内に配置された硫黄をさらに含んでなる。

【0056】

本発明において、用語「硫黄」は元素状硫黄または硫黄含有化合物を指す。

【0057】

本発明において、用語「元素状硫黄」は粉末の形態の多原子分子の硫黄を指す。好ましい実施形態では、本発明の複合材中の硫黄は元素状硫黄である。

30

【0058】

好ましい実施形態では、元素状硫黄は、粉末の形態の S_8 分子を含んでなる。元素状硫黄粉末は、好ましくは平均直径が $1 \sim 50\text{ nm}$ 未満、より好ましくは $1 \sim 20\text{ nm}$ 、さらにより好ましくは $1 \sim 10\text{ nm}$ の硫黄粒子を含有する。好ましい実施形態では、硫黄粒子は、 5 nm の平均直径を有する。

【0059】

本発明において、用語「硫黄含有化合物」は、有機硫黄化合物、または硫化リチウムなどの無機硫黄化合物を指す。

40

【0060】

本発明の複合材において、好ましくは $30 \sim 70\text{ wt.}$ の硫黄が、多孔質黒鉛マトリックスの細孔内に配置されている。「wt.」または「w/w」という表現は、複合材の総重量に対する硫黄の重量を意味する。特定の実施形態において、 $40 \sim 60\text{ wt.}$ の硫黄が、多孔質黒鉛マトリックスの細孔内に配置されており、より好ましくは、約 $40\% \sim 50\text{ wt.}$ の硫黄が細孔に配置されている。

【0061】

本発明の複合材中の硫黄の重量比は、不活性雰囲気下での熱重量分析によって測定される。

【0062】

50

本発明の例示的な複合材の走査電子顕微鏡（SEM）画像を図1に示す。画像は、カーボンナノファイバーの多孔質黒鉛マトリックスと、多孔質マトリックスの細孔内に配置された硫黄とを含んでなる本発明の複合材を示す。

【0063】

好ましい実施形態では、本発明の複合材はポリマーを含有しない。本発明で使用される多孔質黒鉛マトリックスは、その高い可撓性および形態により、体積膨張/収縮効果に適応するためにポリマーの存在を必要とせずに、充電/放電サイクル中の元素状硫黄の体積変化に対する高い耐性を与える。

【0064】

複合ペースト

本発明はまた、本発明の複合材を含んでなる複合ペーストまたはスラリーにも関する。したがって、本発明の態様は、本発明の複合材、導電性添加剤、および結合剤を含んでなる複合ペーストに関する。

【0065】

好ましい実施形態では、本発明の複合ペーストは、約60～98%w/wの複合材、約1～20%w/wの導電性添加剤、および約1～20%w/wの結合剤を含んでなる。より好ましい実施形態では、本発明の複合ペーストは、約70%～約90%w/wの複合材、約5%～約15%w/wの導電性添加剤、および約5%～約15%w/wの結合剤を含んでなる。

【0066】

特定の実施形態では、本発明の複合ペーストは、酸化グラフェンをさらに含む。好ましくは、複合ペーストは、0.5～5%wt.の酸化グラフェンを含んでなる。

【0067】

本明細書で使用される場合、用語「導電性添加剤」は、複合カソード中の電気活性材料に電氣的接続性を付与する添加剤を指す。有用な導電性添加剤は、電極製造の当業者に知られており、導電性炭素、黒鉛、活性炭素繊維、金属フレーク、金属繊維、および導電性ポリマーが含まれるが、これらに限定されない。好ましくは、本発明の複合ペースト中の導電性添加剤はカーボンブラックである。

【0068】

本発明に係る複合ペーストは、導電性添加剤を約1～20%、好ましくは5～15%、より好ましくは8～12%w/w含んでなる。

【0069】

ポリマー結合剤材料の選択は、複合カソード材料に対して不活性である限り、大きく変化させ得る。有用な結合剤は、電池電極複合材の加工を容易にする材料であり、電極製造の当業者に一般的に知られている。有用な結合剤の例として、有機ポリマー、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリビニルピロリドン（PVP）、エチレンプロピレンジエン（EPDM）ゴム、ポリエチレンオキシド（PEO）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、UV硬化性アクリレート、UV硬化性メタクリレート、および熱硬化性ジビニルエーテルが挙げられるが、これらに限定されない。好ましくは、複合ペースト中の結合剤は、ポリ（ビニリデン）フルオライドおよびポリテトラフルオロエチレン（PTFE）から選択される。

【0070】

本発明に係る複合ペーストは、結合剤を約1～20%、好ましくは5～15%、より好ましくは8～12%w/w含んでなる。

【0071】

電極

別の態様では、本発明は、本発明の複合ペーストと金属支持体とを含んでなる電極に関する。特定の実施形態では、金属支持体は、金属フィルム、金属箔、網、エキスパンドメタルグリッド、およびそれらの組み合わせから選択される。好ましくは、金属支持体中の金属には、ニッケル、チタン、アルミニウム、銅、スズ、およびステンレス鋼が含まれる

10

20

30

40

50

が、これらに限定されない。より好ましくは、金属支持体はアルミニウム支持体である。

【0072】

特定の実施形態では、本発明の電極は、複合ペーストと、金属支持体であって、本発明の複合ペーストによって被覆されている前記金属支持体とを含んでなる。

【0073】

好ましい実施形態では、本発明の電極は、複合ペーストと、アルミニウム箔であって、本発明の複合材によって被覆されている前記アルミニウム箔とを含んでなる。好ましくは、アルミニウム箔は、約10 μ m～約30 μ m、より好ましくは約20 μ mの厚さを有する。

【0074】

本発明の複合材は、種々の周知のコーティング方法のいずれかによって金属支持体に塗布し、従来の技術を用いて乾燥することができる。好適なコーティング方法としては、ローラーコーティング、グラビアコーティング、カーテンコーティング、ビードコーティング、またはスロット押出コーティングの使用が挙げられるが、これらに限定されない。さらに、好適な乾燥方法には、熱風条件、加熱、赤外線、流動ガス、真空、減圧、抽出、および空気乾燥が含まれるが、これらに限定されない。好ましくは、金属支持体に塗布した複合材を、エアレスガンによって乾燥する。

【0075】

電池

本発明の複合材を含んでなる電極は、電池に使用し得る。したがって、一実施形態では、本発明は、本発明の複合材を電池用電極として使用することに関する。

【0076】

特定の実施形態において、本発明は、電池用電極における本発明の複合材の使用であって、前記電池がリチウム電池またはリチウムイオン電池である、前記使用に関する。好ましい実施形態において、本発明は、本発明の複合材を含んでなるカソードと、リチウムまたはリチウム含有材料を含んでなるアノードとを含んでなるリチウム電池またはリチウムイオン電池に関する。

【0077】

本発明の複合材を含んでなる電池は、電池の前記アノードと前記カソードとの間に挿入された電解質をさらに含んでなる。電池に使用される電解質は、アノードとカソードとを分離し、イオンの貯蔵および輸送のための媒体として機能する。電解質はまた、アノードとカソードとの間の短絡を防止するために電子的に非導電性でなければならない。Li-S電池の場合、電解質は、多硫化物および金属リチウムの高い化学的反応性、ならびに硫黄および硫化リチウムの乏しい電気化学速度論により、特に選択される。電池に有用な電解質の例には、電解質材料が複合カソード材料に対して電気化学的および化学的に安定であり、かつ、電解質材料がイオンの輸送を促進する限り、イオンを貯蔵および輸送することができる液体、固体、または固体様材料が含まれるが、これらに限定はされない。

【0078】

有用な液体電解質溶媒の例には、1,2-ジメトキシエタン(DME)、1,3ジオキサラン(DOL)、ポリエチレングリコールジメチルエーテル(PEDGME)、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(TEGDME)、2-エトキシエチルエーテル(EE)、およびテトラヒドロフランから選択されるエーテル系電解質が含まれるが、これらに限定されない。有用な液体電解質溶媒の他の例には、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、およびジエチルカーボネート(DEC)から選択されるカーボネート系電解質が含まれるが、これらに限定されない。低表面張力および低粘度を有する液体電解質は、良好な濡れ性を与え、電解質と電極との間の良好な接触が得られる。

【0079】

有用な液体電解質溶媒の例には、Py14TFSIおよびPP13-TFSIから選択

10

20

30

40

50

されるイオン性液体系電解質が含まれるが、これらに限定されない。

【0080】

電解質は、高い化学的および電気化学的安定性、相当程度の溶解性、および特定の溶媒における高い解離度を有し、良好なイオン伝導性を保証するリチウム塩をさらに含んでなる。リチウム塩の例には、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3 、 LiTFS)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム (LiTFSI) が含まれる。

【0081】

電解質は、リチウムアノードを保護し、ポリスルフィドの溶解性および安定性を高める添加剤をさらに含んでいてもよい。特に、例示的な添加剤には、 LiNO_3 、 P_2S_5 、および多硫化物が含まれるが、これらに限定されない。

【0082】

有用な固体電解質の例には、ポリ(エチレンオキシド) (PEO)、ポリ(プロピレンオキシド) (PPO)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリ(メチルメタクリレート) (PMMA)、PVC、ポリ(フッ化ビニリデン) (PVDF)、およびポリ(フッ化ビニリデン) - ヘキサフルオロプロピレン (PVDF-HFP) から選択される固体ポリマー電解質が含まれるが、これらに限定されない。

【0083】

本発明の複合材を製造する方法

本発明の一態様は、2 ~ 50 nm の平均サイズを有するメソ細孔、および 2 nm 未満の平均サイズを有するミクロ細孔を含み、 $100 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する繊維状多孔質黒鉛マトリックスの内部細孔に硫黄を配置するステップを含んでなる、本発明の複合材を製造する方法に関する。

【0084】

本発明において、多孔質黒鉛マトリックスの内部細孔サイズは、硫黄が黒鉛マトリックスの細孔内に収容されると通常増加する。したがって、例えば、繊維状黒鉛マトリックスの細孔サイズは、硫黄を細孔内に配置した後、5 nm から 30 nm に増加し得る。

【0085】

本発明は、本発明の複合材を製造するための好適な代替方法として異なる方法を提供する。

【0086】

物理的方法

硫黄を、物理的方法によって多孔質黒鉛マトリックスの細孔内に配置することができる。本発明によって提供される物理的方法は、以下のステップを含んでなる。

a) 溶媒、好ましくは二硫化炭素中の元素状硫黄の溶液を調製するステップと、

b) 繊維状黒鉛多孔質マトリックスをステップ a) から得られた前記溶液に添加して混合物を得るステップと、

c) ステップ b) で得られた前記混合物を攪拌し、前記溶媒を蒸発させて元素状硫黄を前記繊維状黒鉛多孔質マトリックスの前記細孔に沈殿させるステップ。

【0087】

物理的方法のステップ a) に従って、二硫化炭素などの溶媒中で硫黄の溶液を調製する。硫黄は、元素状硫黄または硫黄含有化合物、例えば有機硫黄化合物または無機硫黄化合物の形態であり得る。硫化炭素の溶液中の硫黄の濃度は 5 ~ 20 % w/w である。好ましくは、溶液中の硫黄の濃度は約 10 % w/w である。

【0088】

好ましい実施形態では、硫黄粒子を溶媒中で攪拌することによって溶液を調製する。好適な攪拌の方法には、機械的攪拌および超音波処理が含まれるが、これらに限定されない。成分の攪拌は、成分の所望の溶解または分散が得られる限り、様々な条件を用いて実行することができる。好ましくは、溶液を 50 ~ 500 rpm、好ましくは 100 ~ 300

10

20

30

40

50

r p mの速度で攪拌する。好ましくは、溶液を100 r p mで1時間攪拌する。

【0089】

ステップb)において、多孔質黒鉛マトリックスをステップa)から得られた溶液に添加して混合物を得る。特定の実施形態において、黒鉛材料の添加後に得られた混合物を15分間さらに攪拌する。

【0090】

ステップc)において、元素状硫黄および多孔質黒鉛マトリックスを含んでなるステップb)で得られた混合物を攪拌し、溶媒を蒸発させて硫黄を黒鉛マトリックスの細孔に沈殿させる。

【0091】

特定の実施形態では、ステップb)で得られた混合物を、ステップc)において超音波により30分間攪拌する。

【0092】

ステップc)に従って、溶媒を蒸発させて、ステップb)で得られた混合物から硫黄を沈殿させ、それにより、硫黄を繊維状黒鉛多孔質マトリックスの細孔内に配置して複合材を形成する。特定の実施形態において、溶媒を加熱によって蒸発させる。好ましい実施形態において、溶媒を、40～50の温度で、より好ましくは45または50で24時間加熱することによって蒸発させる。

【0093】

特定の実施形態において、本発明の物理的方法は、以下のステップを含んでなる。

a) 元素状硫黄粉末を二硫化炭素に添加することによって溶液を調製するステップ、

b) ステップa)で得られた溶液を攪拌するステップ、

c) b)から得られた溶液にカーボンナノファイバーを添加して混合物を得るステップ

、

d) ステップc)から得られた混合物を超音波により攪拌し、45で加熱することによって溶媒を蒸発させるステップ。

【0094】

与えられる物理的方法は、室温で本発明の複合材を製造することを可能にし、不活性雰囲気が必要とせず、結果としてコストおよび時間の削減という利点をもたらす。

【0095】

化学的方法

特定の実施形態において、本発明は、元素状硫黄を前駆体を用いることによりその場で沈殿させる化学的方法に関する。本発明によって与えられる化学的方法は、以下のステップを含んでなる。

a) 硫黄の化学的前駆体の水溶液を調製するステップと、

b) 黒鉛多孔質マトリックスの水性分散液を調製するステップと、

c) ステップb)から得られた黒鉛マトリックスの水性分散液と、ステップa)からの硫黄の化学的前駆体の水溶液とを酸の存在下で混合して、黒鉛マトリックスの細孔に硫黄を沈殿させるステップ。

【0096】

与えられる化学的方法のステップa)に従って、元素状硫黄の化学的前駆体の水溶液を製造する。特定の実施形態において、化学的前駆体は、チオ硫酸ナトリウムまたは硫化ナトリウムである。好ましくは、水溶液は、T r i t o n X - 100などの界面活性剤または非イオン性張力活性剤をさらに含んでなる。好ましい実施形態において、水溶液は、チオ硫酸ナトリウムおよびT r i t o n X - 100を含んでなる。特定の実施形態において、チオ硫酸ナトリウムの水溶液および1%のT r i t o n X - 100を100 r p mで15分間攪拌することによって水溶液を調製する。

【0097】

繊維状多孔質黒鉛マトリックスの水性分散液を、ステップb)において調製する。特定の実施形態において、超音波を1時間適用することによって水性分散液を調製する。一実

10

20

30

40

50

施形態では、500mlの蒸留水に1gのカーボンナノファイバーを添加し、1時間低出力超音波を適用することによって、水溶液を調製する。

【0098】

ステップc)に従って、ステップb)から得られた繊維状多孔質黒鉛マトリックスの水性分散液と、ステップa)の元素状硫黄の化学的前駆体の水溶液とを酸の存在下で混合して、黒鉛マトリックスの細孔に硫黄を沈殿させる。好ましくは、混合物を70の油浴中で加熱する。特定の実施形態において、水溶液を、酸の存在下で混合する。好ましい実施形態では、塩酸、硫酸、およびギ酸から選択される酸の存在下で水溶液を混合する。

【0099】

この代替方法は、高い毒性を有する二硫化炭素などの溶媒の使用を回避する。

10

【0100】

乾式機械的方法

乾燥条件下で多孔質黒鉛マトリックスの細孔内に硫黄を配置し、溶媒の使用を回避することもできる。

【0101】

本発明によって提供される乾式機械的方法は、元素状硫黄と繊維状黒鉛多孔質マトリックスとを、例えば遊星ボールミル粉碎により、物理的に混合することを含んでなる。

【0102】

好ましい実施形態では、物理的方法に有用な少量の溶媒を使用する。溶媒としては、二硫化炭素が好ましい。

20

【0103】

湿式機械的方法

湿潤条件下で機械的方法に従って、元素状硫黄を繊維状多孔質黒鉛マトリックスの細孔内に配置することができる。本発明によって提供される湿式機械的方法は、元素状硫黄と繊維状多孔質黒鉛マトリックスとを有機溶媒の存在下で混合することを含んでなる。好ましくは、有機溶媒は、エタノール、テトラヒドロフラン(THF)、1-プロパノール、およびクロロホルムから選択される。

【0104】

例えば、元素状硫黄と多孔質黒鉛マトリックスとを、遊星ボールミル粉碎によって、100~500rpmの速度で1時間以上の間、有機溶媒の存在下で混合する。好ましくは、元素状硫黄と黒鉛材料とを遊星ボールミル粉碎により300rpmの速度で3時間混合する。この方法で得られた混合物を、室温で12時間乾燥させてもよい。

30

【0105】

他の態様において、本発明は、上記の方法のいずれかによって得られる複合材に関する。

【0106】

本発明の複合材は、高い表面積、電気伝導度、または低い重量を有する材料が望まれる広範囲の用途に有用である。1つの可能な用途では、本発明の複合材は、リチウムイオン電池、リチウム硫黄電池、またはリチウム酸素電池などの電池の電極成分として機能し得る。

40

【0107】

別の実施形態では、本発明の複合材は、電磁場を使用する電磁結合を介して無線で充電が行われる、インダクティブバッテリーの電極として使用される。

【0108】

さらに、本発明の複合構造体は、迅速な電解質輸送を可能にする多孔性および高い表面積により、良好な比容量性能を保証する。コンデンサのエネルギー密度が、Cが容量である $E = CV^2 / 2$ によって一般に求められることを考慮すると、高い比容量を有する本発明の複合材は、高エネルギー密度デバイス用途にとって重要である。したがって、本発明の一態様によれば、本発明の複合材を、エネルギー貯蔵の改善のための超コンデンサとして使用する。

50

【0109】

別の特定の実施形態において、本発明の複合材を含んでなる電極を、電気化学的エネルギー貯蔵デバイスに使用し得る。

【0110】

特定の実施形態において、電気化学的エネルギー貯蔵デバイスは、本発明の複合材を含む少なくとも1つの電極を含んでなる超コンデンサである。別の特定の実施形態において、超コンデンサは、セパレータによって互いに分離され、電解液に浸された、本発明の複合材を含む2つの電極を含んでなる。

【0111】

本明細書で使用される場合、用語「約」は、指定された値のわずかな差異、好ましくは指定された値の10パーセント以内を意味する。そうではあるものの、用語「約」は、例えば使用される実験技術に依存して、より高い許容差を意味することができる。指定された値の前記差異は、当業者によって理解され、本発明の範囲内である。さらに、より簡潔な説明を与えるために、本明細書に示される定量的表現のいくつかは、「約」という用語で修飾されていない。「約」という用語が明示的に使用されているか否かに関わらず、本明細書に記載された各量は実際の所与の値を表すことが意図されており、また、当該技術分野の通常の知識に基づいて合理的に推定される、このような所与の値に対する近似値を表し、実験条件および/または測定条件に起因する、このような所与の値に対する均等な値および近似値を含むことも意図されていることが理解される。

10

【実施例】

20

【0112】

本発明を実施例によってさらに説明するが、実施例は、特許請求の範囲を限定するものと解釈されるべきではない。

【0113】

実施例では、本出願で与えられる密度、細孔の直径、および比表面積に対応するデータを、物理吸着分析計、具体的には、MicromeriticsのAccelerated Surface Area and Porosimetry System (ASAP 2020)で測定する。あらかじめ、複合材またはナノファイバーを5 / 分の速度で150 まで加熱し、前記温度で240分間維持する。次いで、複合材またはナノファイバーを1.0 mmHg / sの速度で50 μm Hgまで脱気する。

30

【0114】

ナノファイバーの長さおよび直径は、200 kVで透過電子顕微鏡JEOL JEM 2100によって測定した。

【0115】

実施例1：物理的方法によって得られる複合材

本発明の複合材を、以下のステップを含んでなる物理的方法によって製造した。

a) 60 gの硫黄および427 mlの二硫化炭素(CS₂)をガラス容器に入れる。混合物を100 rpmで1時間攪拌して、10% w/w硫黄の溶液を得る。

b) 80 nmの直径および500 nm ~ 2ミクロンの長さを有する40 gのグラフェンナノファイバーを、ステップa)で得られた混合物に添加する。グラフェンナノファイバーは、300 m² / gの比表面積、5 nmの平均メソ細孔サイズ、1.5 nmの平均ミクロ細孔サイズ、および0.36 cm³ / gの細孔体積を有する。細孔体積の約90%はメソ細孔に相当し、約10%はミクロ細孔に相当する。メソ細孔は、比表面積の約85%を占め、ミクロ細孔はSSAの約15%を占める。

40

得られた混合物を室温で15分間攪拌する。

c) 超音波を、ステップb)で得られた混合物に30分間適用する。

d) ステップd)で得られた混合物中の溶媒を、ステップc)で得られた混合物を攪拌することにより蒸発させる。

e) d)から得られた混合物を50 で加熱することにより乾燥する。

【0116】

50

この方法によって得られた生成物の細孔体積、細孔サイズ、および比表面積を、上述の Brunna u e r - E m m e t - T e l l e r (「B E T」)法を用いて測定する。さらに、得られた生成物の組成も、X線回折によって確認する。図2a)およびb)(Aプロファイル)は、対応する熱重量分析およびX線回折パターンを示す。

【0117】

得られた複合生成物は、約60%w/wの硫黄および約40%w/wのグラフェンナノファイバーを含み、工程中に少量の硫黄が失われる。

【0118】

硫黄を含んでなる複合材料は、 $0.001\text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔体積、30nmの平均細孔サイズ、および $1\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を示す。図1は、得られた複合材の対応するSEM画像を示す。

10

【0119】

実施例2：電極製造

遊星ミキサーで、50rpmで15分間、実施例1で得られた複合材を、ポリ(フッ化ビニリデン)(PVDF)結合剤およびカーボンブラックと80:10:10の重量比でブレンドすることによって電極を製造する。100rpmの速度で24時間攪拌することにより、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)中に1リットルのNMPに対して200gの比で固形物を分散させる。

【0120】

得られたスラリーを、厚さ20 μm のアルミニウム箔上に、高さが制御されたブレードを用いて塗布する。得られた電極を50で12時間加熱することにより乾燥する。

20

【0121】

実施例1で得られた複合材の電気化学的特性をコイン電池を用いて測定する。直径20mm、厚さ3.2mmの2032個のコイン型電池を、作用電極としての調製されたままの電極を、対電極および参照電極としてのリチウム箔、セパレータ(PE)としての多孔質ポリエチレンフィルム、電解質としての0.4Mの LiNO_3 を含む1,3-ジオキソラン(DOL)/ジメトキシエタン(DME)(1:1v/v)中の1Mリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LITFSI)とともに積層することにより、Ar充填グローブボックス内で構築する。

【0122】

30

電池の容量および様々な電流密度でのサイクル数での耐久性を測定するために、自動電池試験システムを用いて、電池を定電流放電し、充電した。図3は、1.6~2.7Vの電圧ウィンドウ内で100mA/gの電流密度で得られた複合材の比容量およびサイクル性能を示す。放電曲線は、Sから Li_2S への連続的な減少に対応する複数段階を示し、一方、充電プロセスの単純な線(重複)は、速い酸化プロセスを明らかに示している。100mA/gの速度での電池のサイクル性能が図3bに示されている。

【0123】

これらの図は、グラフェンナノファイバーおよび元素状硫黄を含んでなる複合材が約700mAh/gの高い比容量を示すことと、この容量が高い充電-放電サイクル数にわたって安定性を保つこととを示している。

40

【0124】

実施例3：物理的方法によって得られる複合材

本発明の複合材を、以下のステップを含んでなる物理的方法によって製造した。

a) 60gの硫黄および427mlの二硫化炭素(CS_2)をガラス容器に入れる。混合物を100rpmで1時間攪拌して、10%w/w硫黄の溶液を得る。

f) 20nmの平均直径および1ミクロン~10ミクロンの長さを有する40gのグラフェンナノファイバーを、ステップa)で得られた混合物に添加する。混合物に添加されたグラフェンナノファイバーは、 $130\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積、10nmの平均メソ細孔サイズ、1.0nmの平均ミクロ細孔サイズ、および $0.50\text{ cm}^3/\text{g}$ の細孔体積を有する。細孔体積の約95%はメソ細孔に相当し、約5%はミクロ細孔に相当する。また、メ

50

ソ細孔は、比表面積の約 95 % を占め、ミクロ細孔は S S A の約 5 % を占める。

得られた混合物を室温で 15 分間攪拌する。

b) 超音波を、ステップ b) で得られた混合物に 30 分間適用する。

c) ステップ d) で得られた混合物中の溶媒を、ステップ c) で得られた混合物を攪拌することにより蒸発させる。

d) d) で得られた混合物を 50 で加熱することにより乾燥する。

【0125】

得られた複合生成物は、約 60 % w / w の硫黄および約 40 % w / w のグラフェンナノファイバーを含む 100 g の材料である。複合材料は、 $0.05 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の細孔体積、35 nm の平均細孔サイズ、および $7 \text{ m}^2 / \text{g}$ の比表面積を示す。

10

【0126】

得られた生成物の細孔体積、細孔サイズ、および比表面積を、上述のように測定する。さらに、得られた生成物の組成も、X 線回折によって確認する。

【0127】

実施例 4 : 電極

遊星ミキサーで、50 rpm で 15 分間、実施例 3 の複合材を、ポリ(フッ化ビニリデン)(PVDF) 結合剤およびカーボンブラックと 80 : 10 : 10 の重量比でブレンドすることによって電極を製造する。100 rpm の速度で 24 時間攪拌することにより、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 中に 1 l の NMP に対して 200 g の比で固形物を分散させる。

20

【0128】

得られたペーストまたはスラリーを、厚さ 20 μm のアルミニウム箔上に、高さが制御されたブレードを用いて堆積させる。得られた電極を 50 で 12 時間加熱することにより乾燥する。

【0129】

実施例 3 で得られた複合材の電気化学的特性をコイン電池を用いて測定する。直径 20 mm、厚さ 3.2 mm の 2032 個のコイン型電池を、作用電極としての調製されたままの電極を、対電極および参照電極としての Li 箔、セパレータ (PE) としての多孔質ポリエチレンフィルム、ならびに 0.4 M の LiNO_3 を含む 1,3 - ジオキソラン (DOL) / ジメトキシエタン (DME) (1 : 1 v / v) 中の 1 M リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTFSI) とともに積層することにより、1 ppm 未満の湿度および酸素を有する Ar 充填グローブボックス内で構築する。

30

【0130】

電池の容量および様々な電流密度でのサイクル数での耐久性を測定するために、自動電池試験システムを用いて、電池を定電流放電し、充電した。図 4 は、1.6 ~ 2.7 V の電圧ウィンドウ内で 100 mA / g の電流密度での複合材の測定された放電および充電比容量を示す。

【0131】

実施例 2 のように、図は、直径約 20 nm のグラフェンナノファイバーと元素状硫黄とを含んでなる複合材が、高い比容量を示すことと、この容量は、実施例 2 のナノファイバーの容量よりも少し少ないが、高い充電 - 放電サイクル数にわたって安定性を保つこととを示す。

40

【0132】

実施例 5 : 化学的方法によって得られる複合材

本発明の複合材を、以下のステップを含んでなる化学的方法によって製造した。

a) 8 g のチオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、10 ml の 1 % v / v Triton X - 100、および 500 ml の蒸留水をガラス容器に入れ、100 rpm の速度で 15 分間攪拌する。

b) 80 nm の直径、500 nm ~ 2 ミクロンの長さ、5 nm の平均メソ孔サイズ、1 nm の平均ミクロ細孔サイズ、および $0.36 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の細孔体積を有する 1 g のカー

50

ボンナノファイバー、ならびに500mlの蒸留水を追加のガラス容器に入れ、低出力の超音波を混合物に1時間適用する。

c) ステップb) から得られたカーボンナノファイバーの分散液をステップa) からの溶液に添加し、得られた混合物を70 の油浴中で加熱する。

d) 100rpmで撹拌しながら、ステップc) からの混合物に50mlのクロロヒドリン酸(chlorhydric acid)(35%)を添加する。撹拌を24時間維持する。

e) ステップd) から得られた混合物を真空下で濾過し、蒸留水、エタノール、およびアセトンで洗浄して濾液を分離する。

f) 得られた濾液を80 で12時間加熱することにより乾燥する。

【0133】

この方法により、約60%w/wが硫黄に相当し、約40%w/wがカーボンナノファイバーに相当する2gの複合材が得られる。得られた生成物の細孔体積、細孔サイズ、および比表面積を、上述の物理的吸着のBrunnauer-Emmet-Teller(「BET」)法を用いて測定する。複合材の特性は、実施例1の特性に非常に類似している。さらに、得られた生成物の組成も、X線回折によって確認する。図2a)およびb)(Bプロファイル)は、対応する熱重量分析およびX線回折パターンを示す。

【0134】

実施例6：乾式機械的方法によって得られる複合材

本発明の複合材を、以下のステップを含んでなる乾式機械的方法によって製造した。

a) 0.6gの粉末硫黄と、直径が80nm、長さが500nm~2ミクロン、比表面積が300m²/g、平均メソ細孔がサイズ5nm、平均ミクロ細孔サイズが1nm、細孔容積が0.36cm³/gの0.4gのカーボンナノファイバーとを、50mlのメノウ製容器に入れ、

b) 混合物をボールミル粉砕で300rpmの速度で3時間、15分ごとに反転ターンを用いて混合し、

c) 混合物を50 で12時間加熱する。

【0135】

この方法により、約60%w/wの硫黄と、約40%w/wのカーボンナノファイバーを含む1gの複合材が得られる。得られた生成物の細孔体積、細孔サイズ、および比表面積を、上述のように測定する。図2a)およびb)(Cプロファイル)は、対応する熱重量分析およびX線回折パターンを示す。

【0136】

実施例7：湿式機械的方法によって得られる複合材

本発明の複合材を、以下のステップを含んでなる湿式機械的方法によって製造した。

a) 2.4gの粉末硫黄と、直径が80nm、長さが500nm~2ミクロン、比表面積が300m²/g、平均メソ細孔がサイズ5nm、平均ミクロ細孔サイズが1nm、細孔容積が0.36cm³/gの1.6gのカーボンナノファイバーとを、50mlのメノウ製容器に入れ、

b) a) から得られた混合物に10mlのエタノールを添加し、

c) 混合物をボールミル粉砕で300rpmの速度で3時間、15分ごとに反転ターンを用いて混合し、

d) 混合物を室温で12時間乾燥し、

e) ステップd) からの混合物をメノウ製乳鉢で粉砕する。

【0137】

この方法により、約60%w/wの硫黄と、約40%w/wのカーボンナノファイバーを含む4gの複合材が得られる。得られた生成物の細孔体積、細孔サイズ、および比表面積を、上述のように測定する。さらに、得られた生成物の組成も、X線回折によって確認する。図2a)およびb)(Dプロファイル)は、対応する熱重量分析およびX線回折パターンを示す。

【0138】

10

20

30

40

50

実施例 8 : 電極

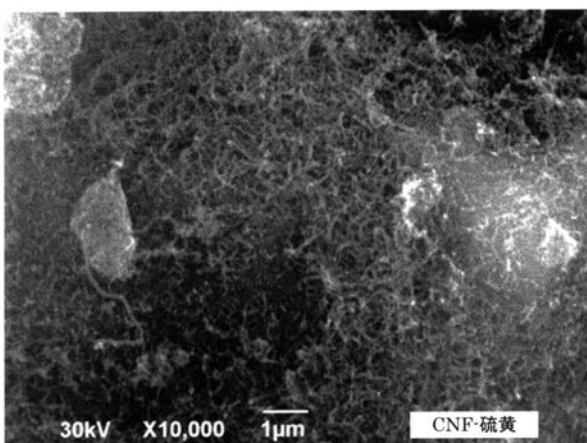
遊星ボールミル粉碎で、50 rpmで15分間、実施例5、6、または7から得られた複合材を、ポリ(フッ化ビニリデン)(PVDF)結合剤およびカーボンブラックと80:10:10の重量比でブレンドすることによって電極を製造する。100 rpmの速度で24時間攪拌することにより、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)中に1 lのNMPに対して200 gの比で固形物を分散させる。

【0139】

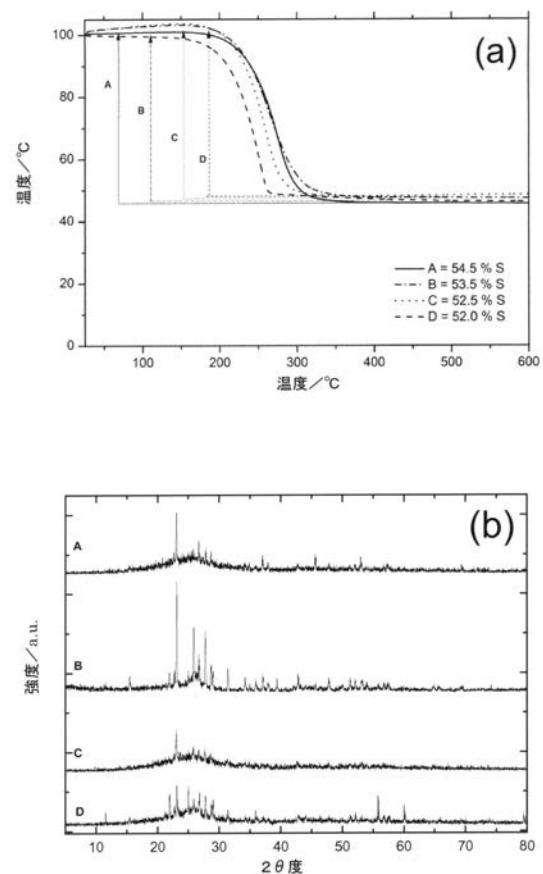
得られたペーストまたはスラリーを、厚さ20 μm のアルミニウム箔上に、高さが制御されたブレードを用いて塗布する。得られた電極を50 で12時間加熱することにより乾燥する。

10

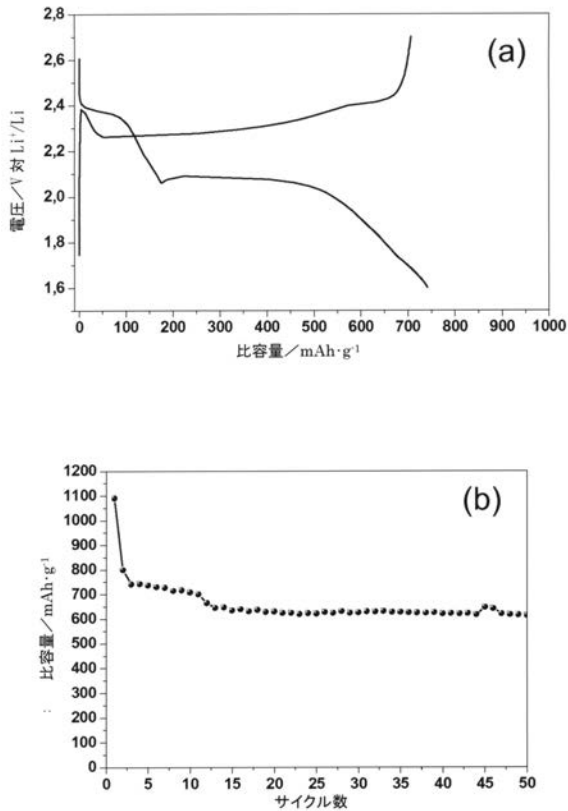
【図1】



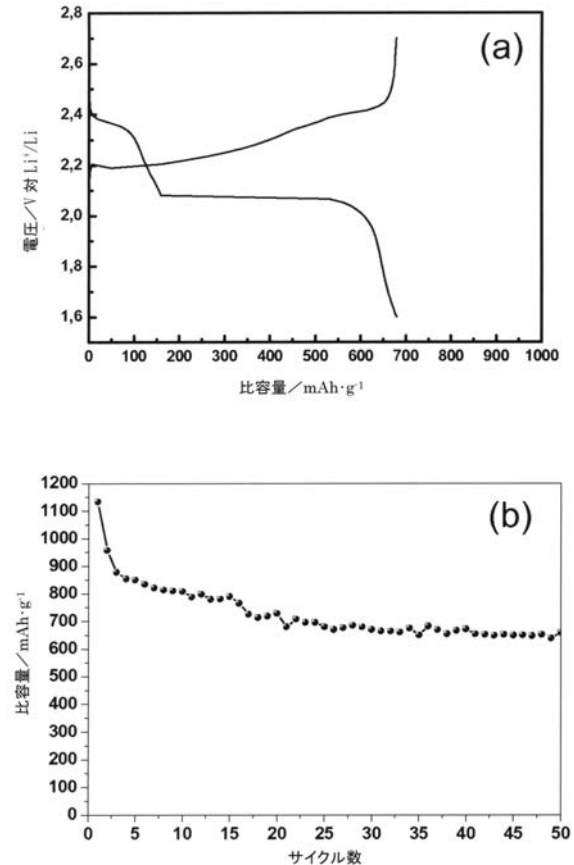
【図2】



【図 3】



【図 4】



【手続補正書】

【提出日】平成29年12月5日(2017.12.5)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

元素状硫黄を多孔質黒鉛マトリックスの内部細孔に配置することにより得られる複合材であって、前記内部細孔が、2～50 nmの平均サイズを有するメソ細孔、および2 nm未満の平均サイズを有するミクロ細孔を含んでなり、硫黄の充填前の前記黒鉛マトリックスが、100～500 m²/gの比表面積を有し、前記黒鉛マトリックスがカーボンナノファイバーである、複合材。

【請求項 2】

前記多孔質黒鉛マトリックスがグラフェンナノファイバーである、請求項1に記載の複合材。

【請求項 3】

前記カーボンナノファイバーが、5～200 nmの平均直径、および500 nm～5 μmの長さを有する、請求項1に記載の複合材。

【請求項 4】

硫黄の充填前の前記多孔質黒鉛マトリックスの細孔体積が、0.2～1.0 cm³/g、好ましくは0.3～0.8 cm³/g、より好ましくは0.3～0.5 cm³/gである、請求項1～3のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項 5】

硫黄の充填前の前記多孔質黒鉛マトリックスの前記ミクロ細孔の細孔体積が、前記黒鉛マトリックスの全細孔体積の5～10% v/vである、請求項4に記載の複合材。

【請求項6】

硫黄の充填前の前記多孔質黒鉛マトリックスの比表面積が、 $200 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $250 \sim 350 \text{ m}^2/\text{g}$ である、請求項1～5のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項7】

元素状硫黄が充填された前記複合材の比表面積が、 $0.1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $0.5 \sim 2 \text{ m}^2/\text{g}$ である、請求項1～6のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項8】

元素状硫黄が充填された前記複合材の細孔体積が、 $0.0001 \sim 0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ である、請求項1～7のいずれか一項に記載の複合材。

【請求項9】

請求項1～8のいずれか一項に記載の複合材、導電性添加剤、および結合剤を含んでなる複合ペーストであって、好ましくは前記複合材を70%～90% w/w、前記導電性添加剤を5%～15% w/w、前記結合剤を5%～15% w/w含んでなる、複合ペースト。

【請求項10】

請求項1～8のいずれか一項に記載の複合材、および金属支持体を含んでなる電極であって、前記金属支持体が、金属フィルム、金属箔、金属網、およびエキスパンドメタルグリッド、またはそれらの組み合わせからなる群から選択されることが好ましい、電極。

【請求項11】

請求項1～8のいずれか一項に記載の複合材を含んでなるカソードと、リチウムまたはリチウム含有材料を含んでなるアノードとを含んでなる電池。

【請求項12】

2～50 nmの平均サイズを有するメソ細孔、および2 nm未満の平均サイズを有するミクロ細孔を含んでなり、 $100 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する繊維状多孔質黒鉛マトリックスの内部細孔に硫黄を配置するステップを含んでなる、請求項1～8のいずれか一項に記載の複合材の製造方法。

【請求項13】

a) 溶媒、好ましくは二硫化炭素中の元素状硫黄の溶液を調製するステップと、
b) 前記黒鉛多孔質マトリックスをステップa) から得られた前記溶液に添加して混合物を得るステップと、
c) ステップb) で得られた前記混合物を攪拌し、前記溶媒を蒸発させて硫黄を前記黒鉛多孔質マトリックスの前記細孔に沈殿させるステップと、
を含んでなる、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

a) 硫黄の化学的前駆体の水溶液を調製するステップと、
b) 前記黒鉛多孔質マトリックスの水性分散液を調製するステップと、
c) ステップa) からの前記水溶液とステップb) からの前記水性分散液とを酸の存在下で混合して前記黒鉛多孔質マトリックスの前記細孔に硫黄を沈殿させるステップと、
を含んでなる、請求項12に記載の方法。

【請求項15】

ボールミル粉碎により固体元素状硫黄粒子と前記黒鉛多孔質マトリックスとを混合するステップを含んでなる、請求項12に記載の方法。

【請求項16】

前記黒鉛多孔質マトリックスがカーボンナノファイバー、好ましくはグラフェンナノファイバーである、請求項12～15のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】

電池用電極、好ましくはリチウム電池またはリチウムイオン電池用電極としての、請求

項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の複合材の使用。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/077314

| | | |
|---|--|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/133 H01M4/136 H01M4/1393 H01M4/1397 H01M4/36 H01M4/38 H01M4/587 H01M4/66 H01M10/052 H01M4/62 ADD. 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 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | LING HUANG ET AL: "Porous carbon nanofibers formed in situ by electrospinning with a volatile solvent additive into an ice water bath for lithium-sulfur batteries", RSC ADV., vol. 5, no. 30, 25 February 2015 (2015-02-25), pages 23749-23757, XP055261783, DOI: 10.1039/C4RA14680H ----- -/-- | 1-3,5,6, 10-14, 17,18 |
| Y | abstract page 23749, 1. page 23750, 2.3 pages 23750-23751, 2.5 page 23753, 3rd paragraph table 2 4. Conclusions figure 5 | 1-18 |
| <input checked="" 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 another 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 29 November 2016 | | Date of mailing of the international search report 06/12/2016 |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Gomes Pinto F., R |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/077314

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | ZHENG W ET AL: "Novel nanosized adsorbing sulfur composite cathode materials for the advanced secondary lithium batteries", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 51, no. 7, 5 January 2006 (2006-01-05), pages 1330-1335, XP028027836, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2005.06.021 [retrieved on 2006-01-05] abstract page 1331, 2.1 and 2.2 page 1332, 2nd and 3rd paragraphs | 1-18 |
| X | US 2012/251889 A1 (JANSSEN NICOLE [DE] ET AL) 4 October 2012 (2012-10-04) | 1,5,7, 10-13,18 |
| Y | abstract paragraphs [0038] - [0041], [0163], [0175], [0212] - [0215] table 2 | 1-5, 7-13, 15-18 |
| Y | NOELIA MORENO ET AL: "Ordered mesoporous carbons obtained by a simple soft template method as sulfur immobilizers for lithium-sulfur cells", PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS., vol. 16, no. 32, 14 July 2014 (2014-07-14), page 17332, XP055261483, GB ISSN: 1463-9076, DOI: 10.1039/C4CP02829E abstract page 17333, 2.1 and 2.2 page 17334, 2.4 page 17336, 4th paragraph table 2 figures 3, 10 17339, 3rd paragraph | 1-4,7,8, 10-13, 15-18 |
| Y | LIWEN JI ET AL: "Porous carbon nanofiber-sulfur composite electrodes for lithium/sulfur cells", ENERGY & ENVIRONMENTAL SCIENCE, vol. 4, no. 12, 18 October 2011 (2011-10-18), page 5053, XP055261908, UK ISSN: 1754-5692, DOI: 10.1039/c1ee02256c abstract page 5055, Synthesis of porous CNF-S composites page 5058, 4th paragraph Electronic Supplementary Material, Table 1 | 9 |
| | ----- -/-- | |

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/077314

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | W0 99/33132 A1 (MOLTECH CORP [US]; GERONOV YORDAN M [US]; XU ZHE SHENG [US]) 1 July 1999 (1999-07-01) abstract page 9, line 10 - line 34 page 24, line 15 - page 25, line 10 claims 1-27 figures 4-6 | 16 |
| A | ----- US 2011/052998 A1 (LIANG CHENGDU [US] ET AL) 3 March 2011 (2011-03-03) abstract paragraphs [0025] - [0040], [0059] - [0061] ----- | 1-18 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/077314

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| US 2012251889 | A1 | 04-10-2012 | NONE |
| ----- | ----- | ----- | ----- |
| WO 9933132 | A1 | 01-07-1999 | AU 1811999 A 12-07-1999 |
| | | | US 6194099 B1 27-02-2001 |
| | | | WO 9933132 A1 01-07-1999 |
| ----- | ----- | ----- | ----- |
| US 2011052998 | A1 | 03-03-2011 | US 2011052998 A1 03-03-2011 |
| | | | US 2015221949 A1 06-08-2015 |
| | | | WO 2011028804 A2 10-03-2011 |
| ----- | ----- | ----- | ----- |

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 4/64 (2006.01) | H 0 1 M | 10/052 | | |
| H 0 1 M 4/13 (2010.01) | H 0 1 M | 4/64 | A | |
| H 0 1 G 11/24 (2013.01) | H 0 1 M | 4/13 | | |
| H 0 1 G 11/36 (2013.01) | H 0 1 G | 11/24 | | |
| H 0 1 G 11/86 (2013.01) | H 0 1 G | 11/36 | | |
| H 0 1 G 11/32 (2013.01) | H 0 1 G | 11/86 | | |
| | H 0 1 G | 11/32 | | |

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, DJ, 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, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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

(74)代理人 100120617
弁理士 浅野 真理

(74)代理人 100126099
弁理士 反町 洋

(72)発明者 フリアン、モラレス、パロミノ
スペイン国コルドバ、ユニベルシダ、デ、コルドバ、エディフィシオ、マリー、キュリー、カンブ
ス、デ、ラバナレス、デバルタメント、デ、キミカ、イノルガニカ、エ、インヘニエリア、キミカ

(72)発明者 アルバロ、カバレロ、アモレス
スペイン国コルドバ、ユニベルシダ、デ、コルドバ、エディフィシオ、マリー、キュリー、カンブ
ス、デ、ラバナレス、デバルタメント、デ、キミカ、イノルガニカ、エ、インヘニエリア、キミカ

F ターム(参考) 4G146 AA07 AA15 AB06 AC01A AC01B AC03A AC03B AC04A AC04B AC05A
AC05B AC06A AC06B AC07A AC07B AC17B AC25B AC27B AD17 AD23
AD25 CB10 CB11 CB17 CB20 CB26 CB32 CB33 CB35
5E078 AA01 AA03 AA05 BA04 BA15 BA17 BA18 BA26 BA30 BA44
BA53 BA62 BA63 BA65 BA66 BA67 BA70 BA71 BA73 BB21
BB33 DA02 DA06 FA02 FA03 FA04 FA13 LA08
5H017 AA03 AS10 CC05 HH03 HH04
5H029 AJ03 AJ05 AJ06 AK11 AL12 AM03 AM04 AM07 AM16 CJ08
DJ06 DJ08 DJ15 HJ02 HJ04 HJ05 HJ06 HJ07 HJ09
5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA14 CA17 CA29 CB12 DA02 EA01
GA10 GA14 HA02 HA05 HA07