

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第7050664号
(P7050664)

(45)発行日 令和4年4月8日(2022.4.8)

(24)登録日 令和4年3月31日(2022.3.31)

(51)Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/13 (2010.01)
H O 1 M 4/62 (2006.01)
H O 1 M 4/38 (2006.01)
H O 1 M 4/36 (2006.01)

H O 1 M 4/13
H O 1 M 4/62 Z
H O 1 M 4/38 Z
H O 1 M 4/36 A
H O 1 M 4/36 C

請求項の数 15 (全 29 頁)

(21)出願番号	特願2018-511733(P2018-511733)	(73)特許権者	518006433
(86)(22)出願日	平成28年9月6日(2016.9.6)		ナヴィタス システムズ エルエルシー
(65)公表番号	特表2018-526793(P2018-526793A)		Navitas Systems, LLC
(43)公表日	平成30年9月13日(2018.9.13)		アメリカ合衆国 イリノイ ウッドリッジ
(86)国際出願番号	PCT/US2016/050406		インターナショナル パークウェイ 1
(87)国際公開番号	W02017/091271		200 스위트 125
(87)国際公開日	平成29年6月1日(2017.6.1)		1200 Internationale
審査請求日	令和1年9月6日(2019.9.6)		Parkway, Suite 125
(31)優先権主張番号	62/213,777		, Woodridge, IL 605
(32)優先日	平成27年9月3日(2015.9.3)		17, United States of
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		America
(31)優先権主張番号	62/278,682	(74)代理人	100114890
(32)優先日	平成28年1月14日(2016.1.14)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		ンハルト
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウム硫黄電池用のカソードおよびカソード材料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属窒化物または金属酸窒化物を有し、硫黄で溶浸されている導電性多孔質構造であり、前記硫黄が前記多孔質構造の前記金属窒化物または金属酸窒化物の気孔内に入っており；任意に導電性充填剤；および任意に結合剤を有し、前記多孔質構造は、前記結合剤と混合されている、電気化学的活物質。

【請求項2】

前記金属窒化物または金属酸窒化物は、Ti、Si、Cr、Fe、B、V、Mo、W、Zr、Co、Ni、Nb、またはこれらの組合せを有する、請求項1記載の活物質。

【請求項3】

さらに、1つ以上の導電性炭素充填剤を有する、請求項1または2記載の活物質。

【請求項4】

前記導電性炭素充填剤は、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、膨張黒鉛、黒鉛ナノシート、黒鉛ナノプレートレット、グラフェンシートを含めた合成黒鉛、非合成黒鉛（天然黒鉛およびコークスを含める）、黒鉛化炭素ナノファイバー、またはこれらの組合せである、請求項3記載の活物質。

【請求項5】

多孔質炭素をさらに含み、前記金属窒化物または金属酸窒化物は、前記多孔質炭素を被覆している、請求項1または2記載の活物質。

10

20

【請求項 6】

前記多孔質炭素を 0.01 質量%～90 質量%含む、請求項 5 記載の活物質。

【請求項 7】

前記金属窒化物または金属酸窒化物は、窒化の前に前記金属窒化物または金属酸窒化物のための金属前駆体の表面の少なくとも一部を添加物で被覆することで得られる、請求項 1 または 2 記載の活物質の製造方法。

【請求項 8】

前記添加物は窒化剤である、請求項 7 記載の活物質の製造方法。

【請求項 9】

前記添加物は、窒化炭素構造を形成することができる、請求項 7 記載の活物質の製造方法 10

【請求項 10】

前記添加物はシアナミドである、請求項 7 記載の活物質の製造方法。

【請求項 11】

前記金属窒化物または金属酸窒化物は、多孔質骨格材料の表面上に被覆されている、請求項 1 または 2 記載の活物質。

【請求項 12】

前記多孔質骨格材料は炭素を有する、請求項 11 記載の活物質。

【請求項 13】

前記構造は、コアとして機能し、かつ 20

前記コアは、さらに、被覆を有し、前記被覆は、任意に前記コアとは異なる金属窒化物または金属酸窒化物を有する、
請求項 1 または 2 記載の活物質。

【請求項 14】

前記コアは、窒化チタンまたは酸窒化チタンを有する、請求項 13 記載の活物質。

【請求項 15】

前記コアは、窒化チタンまたは酸窒化チタンを有し、かつ前記被覆は、バナジウムを含む、請求項 14 記載の活物質。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2015 年 9 月 3 日に出願された米国仮特許出願第 62/213,777 号および 2016 年 1 月 14 日に出願された米国仮特許出願第 62/278,682 号に依存し、かつ優先権を主張し、このそれぞれの全体の内容は参照により本明細書に組み込まれる。

政府支援の声明

【0002】

この開示は、契約番号 N68335-16-C0017 での米国海軍 SBIR プログラムの下での政府支援によりなされた。政府はこの開示において一定の権利を有する。 40

利用分野

【0003】

本発明は二次電池に関する。より具体的には、本発明は、リチウム硫黄電池用の電極、および特にリチウム硫黄電池用のカソードおよびカソード材料に関する。

背景技術

【0004】

低コストおよび高容量の保証が、リチウム硫黄電池 (LSB) を車両エネルギー貯蔵において使用する将来のリチウムイオン電池用の主要な候補にした。この LSB は、理論的に、現在の技術水準のリチウムイオン電池よりも 3～5 倍高い 2600 Wh/kg の比エネルギーを提供する。しかしながら、リチウム硫黄電池の実質的な用途は、硫黄の低い利用 50

率により、および硫黄カソードの急速な容量低下により制限されたままである。この制限の根本的な原因は、充放電プロセスの間に形成される中間体のリチウムポリスルフィド生成物の高い溶解度と組み合わされたカソードの低い電子伝導率である。低い電子伝導率は、硫黄の低い固有伝導率と、カソード中での電子接続性を低下させる体積変化との両方に起因する。

【0005】

長いサイクル寿命の要点は、カソード伝導率の改善、およびカソードに対する硫黄および硫化物の隔離である [Manthiram 2013, 2014; Yang 2013]。伝導性ホストマトリックス内に硫黄を封入する方策は、LSB性能を改善するための有効な方策となっている。しかしながら、現在までに報告された硫黄封入アプローチは無極性硫黄を効果的に捕捉するが、放電の間に形成される極性ポリスルフィド中間体は捕捉しない。これは、ポリスルフィド種を自由に溶解させたままにし、かつアノードにまで輸送し、そこでこれらはアノードの消耗を引き起こす寄生反応を受ける。

10

【0006】

また、大抵のLi硫黄電池について報告された有望な電気化学的性能は、低いレート（ $< 1\text{C}$ ）で得られ、劇的な容量低下についてはより高いレートで観察されることに留意すべきである。Li硫黄電池の低いレート容量は、硫黄およびポリスルフィドの固有絶縁特性と関連している。硫黄およびそのリチウム化された化合物は、低い電気伝導率（ 25°C で硫黄について $5 \times 10^{-30}\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ）を有し、この低い電気伝導率は、導電剤を添加することができたとしても集電体から電子を受け取りにくくしている。不溶性硫黄および硫化物のための低い電気伝導率の他に、可溶性ポリスルフィドが形成され、かつセパレータを通して拡散して、シャトル反応を引き起こすことがあり、セル内で不所望な自己放電および加熱を引き起こすことがある。

20

【0007】

Nazer et al [Ji 2009] により開発されたメソ孔炭素カソードの形の伝導性ホストマトリックスとしての炭素は、LSB性能およびサイクル寿命における画期的な進歩に相当した。この研究に続いて、ミクロ孔球体 [Zhang 2010]、メソ孔ナノ粒子 [Schuster 2012]、多孔質中空カーボン [Jayaprakash 2012]、酸化グラフェンシート [Ji, L. 2011]、多孔質カーボンナノファイバー [Ji, L.W. 2011]、および中空炭素繊維 [Zheng 2011] を含めた広範囲の炭素ホスト材料が調査された。炭素材料は硫黄原子のホストとなるが、サイクルの間にバルク電解質内へ溶解することができる硫黄中間体種、特にポリスルフィドとの制限された相互作用を有する。これは、中間体種との相互作用を高めるために炭素ホストを変性するという努力を刺激し、その中で、窒素をドーピングした多孔質炭素またはグラフェン複合材料は、Nの電気陰性の性質によっていくつかの有望な結果を示した [Song 2014; Qiu, 2014]。しかしながら、低ドーパント含有率および処理の課題は、実用的な規模での適用を制限する。

30

【0008】

代替案として、ポリアニリン (PANi) [Zhang 2014]、ポリピロール (PPY) [Fu および Manthiram 2012]、およびポリチオフェン (PT) [Wu, F. 2011] のような伝導性ポリマーも、酸素含有官能基および鎖構造の助けを借りて、硫黄およびポリスルフィドを閉じ込めることが報告された。これまでのところ、（炭素と比較して）低い伝導率および長期間安定性は、このタイプの材料の2つの欠点である。

40

【0009】

金属酸化物は、カソード中での硫黄およびポリスルフィドを捕捉するための魅力的な材料である [Song 2004]。近頃では、メソ孔炭素およびメソ孔 TiO_2 の組合せが、硫黄カソードとして報告されている [Evers 2012]。メソ孔チタニアは、硫黄およびポリスルフィドの両方を保持する際に有効であった。しかしながら、金属酸化物は伝導性でないので、この金属酸化物は、その有効性が著しく制限される低いパーセンテージで添加物として使用することができるにすぎない。

【0010】

50

このように、新規材料および構造は、リチウムイオン電池での使用のために必要である。

発明の概要

【0011】

以下の概要は、本開示に特有の革新的な特徴のいくつかの理解を容易にするために用意されていて、完全な記載を意図するものではない。この開示の多様な態様の完全な評価は、全体の明細書、特許請求の範囲、図面、および要約書を総括して取得することで達成することができる。

【0012】

第1の目的は、サイクルの間に硫黄の体積変化に十分に適応することができ；硫黄の高い利用率を可能にするほど優れた機械的強度および伝導率を有し；かつ硫黄およびポリスルフィドの両方に対する高い親和性を有し、それにより硫黄の溶解を最少にする材料を提供することである。このような材料は、本明細書に提案されているようないくつかの態様の場合に提供される。いくつかの態様の場合に、金属窒化物または金属酸窒化物を含む多孔質構造を含み、この構造は任意に硫黄で溶浸されているか、さもなければ硫黄と接触している電気化学的活物質が提供される。この材料は、1つ以上の導電性充填剤、結合剤、またはその両方を含んでいてもよい。いくつかの態様の場合に、この構造は、20%以上、任意に50%以上の気孔率を有する。任意に、この構造は、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、任意に $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の表面積を有する。この金属窒化物または金属酸窒化物は、任意に、Ti、Si、Cr、Fe、B、V、Mo、W、Zr、Co、Ni、Nb、またはこれらの組合せである金属を有する。硫黄が含浸された構造は、任意に結合剤と組み合わせられる。結合剤は、任意に、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンジフルオリド、ラテックス結合剤、カルボキシメチルセルロース、ポリ（アクリル酸）、ポリビニルアルコール、またはこれらの組合せである。いくつかの態様の場合に、構造は、任意に炭素を含めた導電性充填剤と組み合わせられ、任意に充填剤と混合される。材料は、任意に添加物、任意に窒化剤、任意に有機材料、任意にシアナミドで被覆または部分的に被覆される。

10

20

【0013】

他の目的は、金属窒化物または金属酸窒化物が下地の多孔質構造を被覆するか、またはそれ自体他の材料で被覆されているか、またはその両方である、多層の多孔質金属窒化物材料または金属酸窒化物材料を提供することである。いくつかの態様の場合に、金属窒化物または金属酸窒化物は、多孔質骨格材料の表面に被覆される。多孔質骨格材料は、少なくとも部分的に炭素により形成される。いくつかの態様の場合に、多孔質骨格材料は、ミクロ孔球体、メソ孔ナノ粒子、多孔質中空炭素、酸化グラフェンシート、多孔質炭素ナノファイバー、中空炭素繊維、金属フォーム、金属メッシュ、またはこれらの組合せの形であり、任意に、多孔質骨格材料は、炭素、グラフェン、酸化グラフェン、金属、およびこれらの組合せを有する。

30

【0014】

他の目的の場合に、それ自体がコアとして機能し、次いでこのコアとは異なる金属窒化物または金属酸窒化物を含む被覆材料で被覆される金属窒化物材料または金属酸窒化物材料が提供される。任意に、このコアは、窒化チタンまたは酸窒化チタンを含む。任意に、この被覆は、バナジウムを含む。被覆された金属窒化物または金属酸窒化物は、任意にそれ自体、本明細書に記載されるように多孔質炭素基材のような多孔質基材を被覆する。

40

【0015】

この電気化学的活物質は、リチウム硫黄セル用の電極、任意にカソードにおいて使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】いくつかの態様によるTiN構造の走査電子顕微鏡画像を示す。

【0017】

【図2】メソ孔のプロフィールを示す例示的なTiN構造のN₂吸着を示す。

【0018】

50

【図3】参照材料、入手したままの前駆体材料、および例示的な電子化学的に活性なTiN材料のXRDプロファイルを示す。

【0019】

【図4】一態様による硫黄含浸TiN材料のTGA分析を示す。

【0020】

【図5】一態様による硫黄含浸TiN材料を用いて形成した電極のSEM画像である。

【0021】

【図6】多孔質炭素系よりも優れた性能を示す、一態様による製造された電極の電気化学的性能を示す。

【0022】

【図7】一態様による硫黄含浸TiN材料の充放電容量を示す。

【0023】

【図8】一態様による硫黄含浸TiN材料のサイクル寿命を示す。

【0024】

【図9】結合剤としてそれぞれPVdFを用いた、5マイクロメートルの平均粒子サイズを有するTiN材料（新規構造）の、10マイクロメートルの平均粒子サイズを有するTiN材料（Gen I）に対する、およびベースライン多孔質炭素材料に対するサイクル寿命を示す。

【0025】

【図10】PVdF結合剤（PVDF結合剤）を有するか、またはPAA結合剤（新規結合剤）を用いた場合の、10マイクロメートルの平均粒子サイズのTiN電極活物質のサイクル寿命を示す。

【0026】

【図11】PAA結合剤と組み合わせた5マイクロメートルの平均粒子サイズのTiN材料に基づく活物質を組み込んだ電極のサイクル寿命を示す。

【0027】

【図12】PVdF結合剤を有する10マイクロメートルの平均粒子サイズに基づく電極活物質の、発熱および改善された安全性をわずかに示すかまたは示さないNCM対照（ベースライン）に対するDSC測定を示す。

【0028】

発明の詳細な説明

特別な態様の以下の説明は、単なる例示的な性質のものであり、本発明、その用途、または使用の範囲を決して限定するものではなく、これらの範囲はもちろん変化してよい。本発明を本明細書に含まれる非限定的な定義および用語に関連して説明する。これらの定義および用語は、本発明の範囲または実施についての限定として機能することを意図しておらず、例証的および説明的な目的でのみ提供される。このプロセスまたは組成は、個々の工程の順序または特定の材料の使用を記載しているが、工程または材料は交換してよいので、本発明の記載は当業者により容易に評価される多くの方法で用意された複数の部分または工程を含んでよいことが認識される。

【0029】

「第1の」、「第2の」、「第3の」などの用語は、本明細書において、多様な構成要素、成分、領域、層、および／または部分を説明するために使用してよく、これらの構成要素、成分、領域、層、および／または部分は、これらの用語により限定されるべきではないと解釈される。これらの用語は、1つの構成要素、成分、領域、層、または部分を、他の構成要素、成分、領域、層、または部分と区別するためにだけ用いられる。したがって、以下に説明された「第1の構成要素」、「成分」、「領域」、「層」、または「部分」は、本明細書の教示から逸脱することなしに、第2の（または他の）構成要素、成分、領域、層、または部分を指すことができる。

【0030】

本明細書で使用された用語は、特定の態様だけを説明する意図で用いられ、かつ限定する

10

20

30

40

50

ことを予定するものではない。本明細書で使用されるように、単数形の「a」、「an」および「the」は、その内容が明らかに他の状態を示さない限り、「少なくとも1つ」を含む複数形を含むことが意図される。「または」は、「および／または」を意味する。本明細書で使用されるように、「および／または」の用語は、関連する列挙された項目の1つ以上の任意のおよび全ての組合せを含む。本明細書内で使用される場合に、「有する」および／または「有している」、または「含む」および／または「含んでいる」の用語は、記載された特徴、領域、整数、工程、操作、構成要素、および／または成分の存在を規定するが、1つ以上の他の特徴、領域、整数、工程、操作、構成要素、成分、および／またはこれらの群の存在または追加を除外するものではないと解釈される。「またはこれらの組合せ」の用語は、前述の構成要素の少なくとも1つを含む組合せを意味する。

10

【0031】

他に定義されていない限り、本明細書に使用される全ての用語（技術用語および学術用語を含める）は、この開示が属する当業者により一般に理解されるものと同じ意味を有する。さらに、一般に使用される辞書に定義されているような用語は、関連する技術および本開示の文脈内でのその意味と一致する意味を有するものと解釈すべきであり、かつ本明細書に明確には定義されていない限り、理想化されたまたは過度に形式的な意味に解釈すべきではない。

【0032】

従来のシステムに比べて硫黄の利用率を改善し、かつ硫黄カソードの容量低下を低減する新規電気化学的活物質が提供される。この材料は、任意に二次電池のカソードでの有用性を有する。電気化学的活物質は、いくつかの態様の場合に、硫黄のためのホストとして機能し、かつ無極性硫黄および極性ポリスルフィドの両方に対して高い親和性を提供するように機能する多孔質伝導性金属窒化物材料または金属酸窒化物材料を含む。このLSBカソード材料の先進的な性能は、3つの理由のために期待される：（1）多孔質構造は、サイクル間の硫黄の体積変化に適応する；（2）機械的強度および伝導率は硫黄の高い利用率を可能にする；および（3）硫黄およびポリスルフィドの両方に対する高い親和性は、硫黄の溶解を最小化する。

20

【0033】

伝導性の多孔質セラミックホストは、任意に、高多孔質の金属酸化物前駆体の窒化によって形成される。金属酸化物前駆体は、任意に、電池の製造において典型的に使用される材料と一般に相容性である材料から任意に選択される金属酸化物を含む。例示的な適切な金属酸化物は、I I～V族の元素のTi、Ta、Cr、Fe、Hf、Si、B、V、Mo、W、Zr、Co、Ni、Nbまたはこれらの組合せの酸化物、実例としてSiO₂、B₂O₃、ZrO₂、CoO₂、NiO、TiO₂、B₂O₃、V₂O₅、MoO₂、またはWO₃を含む。この酸化物前駆体構造は、任意に、多孔質SiO₂またはTiO₂のような構造に密接に追従する。この構造は、低コストの前駆体およびスケラブルなプロセスを用いて製造することができ、かつ電極の大量生産プロセスに適合する。

30

【0034】

TiNを合成するために、例えば多孔質TiO₂粉末前駆体を、無水NH₃ガス流下で熱処理してよい。この多孔質TiO₂粉末を、NH₃ガスを流した管状炉（Lind Berg/Blue）内部に入れる。この変換は、800～1000℃の温度で1～4時間行われる。多孔質構造を維持し、かつこの変換を保証するために、加熱速度、反応温度および時間を、十分に制御し、かつ最適化する。

40

【0035】

いくつかの態様の場合に、酸化物前駆体は、窒化プロセスの前に添加物、任意に有機添加物で変性される。このような添加物の含有は、引き続き高温還元／窒化の間に下地の多孔質構造を保護するために利用してよい。このような添加物は、粒子成長を緩和するために利用してもよい。例示的な有機添加物は、それ自体窒化物形成可能なものを含むが、前駆体の下地の金属が還元／窒化される温度で分解可能でもあり、それにより金属窒化物または金属酸窒化物の清浄な表面が残り、かつ本明細書では窒化剤と記載することができる。

50

例示的な例は、窒化炭素構造を形成することができる添加物を含む。添加物の特別な例示的な例は、シアナミド、ジシアナミド、シアヌル酸トリアジド、またはメラミンを含むが、これらに限定されるものではない。一例として、シアナミドは、エタノールのような有機溶剤および水の両方に可溶であり、それにより多くの窒化系での使用の容易さを促進するという利点を有する。さらに、シアナミドは、550℃未満の温度で窒化炭素に凝縮することができ、これが窒化炭素形成をうまく促進し、かつ二酸化チタンの焼結を抑制する。プロセス温度が650℃を超えて上昇する場合、窒化炭素は分解し、純粋な金属窒化物または金属酸窒化物の多孔質材料が残る。

【0036】

TiNを合成するための例示的な態様として、入手したままのアナターゼTiO₂前駆体(Cristal)を、室温でエタノール中のシアナミドの5質量パーセント溶液中で攪拌し、かつ80℃で乾燥させる。被覆した添加物の厚さに依存して0.5～3時間で500℃をわずかに超える引き続く熱的工程で、この添加物を分解して、焼結を抑制する剛性の窒化炭素骨格が残る。さらに、添加物被覆の厚さに依存する適切な時間で650℃をわずかに超える温度に上昇させると、窒化炭素骨格は熱分解され、かつ窒化操作の完了時に揮発して、清浄なTiNが残る。

【0037】

窒化反応条件(傾斜速度、温度、還元ガス組成、および流量)を、変性されたTiO₂について突き止めた。最適化されたプロセスのために、前駆体を管状炉内部に入れ、次いでアンモニア下で加熱した。加熱の前に、この系をアルゴンでパージし、次いでNH₃でパージする。得られた窒化物パラメータを表1に示す。

表1：酸化チタンから形成された例示的な多孔質金属窒化物構造の特性

【表1】

特性	パラメーター
構造	Fcc
空間群	Fm-3m
表面積	>150 m ² /g
気孔サイズ	2-20 nm
気孔率	>50%
一次粒子サイズ	5-10 nm
二次粒子サイズ	1-5 μm
電気伝導率	>10 ⁴ S/cm
純度	>99.0%

【0038】

いくつかの態様の場合に、電気化学的活物質は、TiO₂粉末基材のような多孔質基材上に金属の層を製造するために原子層堆積(ALD)を含むプロセスにより形成される。ALDは、連続的自己制御的な表面反応に基づく高品質薄膜堆積技術である。ALDでは、基材を、所望のALD反応にとって好ましい温度範囲内に基材温度を維持しながら、2つ以上の反応体蒸気に連続的に曝す。典型的なALDプロセスは、本明細書ではAおよびBと言われる2つの異なる反応体を含む2つの連続した表面反応を伴う。このALD系は、非反応性パージガスを用いてAおよびB反応の間に反応体ガスをパージしてよい。このAB反応シーケンスは、気孔の壁に、材料の極めて薄い層、例えばわずか1原子層、または部分的に原子状の単層を形成する。

【0039】

ALDは、材料の高品質な薄膜層、例えばわずか1層、または極めて高いアスペクト比(例えば>100)を有する構造にコンフォーマルな膜の部分的な堆積を作製する。被覆されるべき間隙または気孔が、ALD反応体ガス分子よりも大きい場合には、反応体ガスはこの空間内へ拡散することができる。半導体、金属、酸化物、窒化物、および他の材料を

含めた多種多様な材料を、ALDにより堆積することができる。例示的に、ALDプロセスは、金属、例示的にⅠⅠ～Ⅴ族元素の金属、Ti、Ta、Hf、Si、B、V、Mo、W、Zr、Co、Ni、Nb、またはこれらの組合せを堆積するため、または例示的に SiO_2 、 B_2O_3 、 ZrO_2 、 CoO_2 、 NiO 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 V_2O_5 、 MoO_2 、または WO_3 の酸化物被覆を製造するためのその種類が認められた前駆体を使用することができる。ALD技術は、このように、1度に薄膜1層を、「デジタル」方式で堆積することができる。ALDで堆積された膜の厚みは、ALDプロセスの繰り返し回数に依存する。

【0040】

典型的な態様として、バナジウム前駆体（バナジウムオキシトリイソプロポキシド；Sigma-Aldrich, St. Louis, MO）を、多孔質 TiO_2 粉末（Sigma）の表面上に、ALDプロセスにより被覆する。揮発性のバナジウムを基礎とする前駆体は、ALD処理を用いて、多孔質材料の表面に十分に入り込むことができ、コンフォーマルな薄膜を製造する。このALDプロセスは、多孔質 TiO_2 基材上での V_nO_x （式中、 n は、1～8であり、 x は、1～15である）層の形成を引き起こす。 VO_x 層の厚みを、ALDのサイクル数を制御することによって制御および最適化する。

【0041】

酸化バナジウム前駆体で被覆された TiO_2 粉末（ TiO_2-VO_x ）を、無水 NH_3 ガス流の下で熱処理して、この粉末上の少なくとも表面層を電気化学的に還元する。還元された表面層の組成は、還元プロセスの程度に依存して、バナジウムおよび／またはチタンの亜酸化物、酸窒化物または窒化物である。還元プロセスは、粉末の導電性を明らかに増大させ、また硫黄および硫化物種に対して親和性を有するVおよびTiを基礎とするサイトの混合物を形成する。多孔質 TiO_2-VO_x 粉末を、 NH_3 ガスを流した管状炉（Lindberg/Blue）内部に入れる。変換は、450～1000℃の温度で1～4時間行われる。還元プロセスは、任意に、粉末前駆体を破壊しない条件で行われる。多孔質構造を維持し、かつこの変換を保証するために、加熱速度、反応温度および時間を、十分に制御し、かつ最適化する。バナジウムの還元および窒化は、チタンの還元および窒化よりもかなり低く行われることが公知であり、かつ多孔質構造の TiO_2 ホストが極めて安定である600℃未満で起こると予想することができる。最終生成物は、シェルとしてVNおよびコアとして $\text{TiN}-\text{TiO}_x$ を有するコアシェル構造を有する。得られた窒化物のパラメータを表2に示す。

表2：酸化チタンから形成された例示的な多孔質金属窒化物構造の特性

【表2】

特性	パラメーター
組成	$\text{TiO}_x-\text{TiN}-\text{VN}$
表面積	$>150 \text{ m}^2/\text{g}$
気孔サイズ	2-20 nm
気孔率	$>50\%$
一次粒子サイズ	5-10 nm
二次粒子サイズ	1-5 μm
電気伝導率	$>10^4 \text{ S/cm}$
純度	$>99.0\%$

【0042】

同様の結果は、ALDまたは他の堆積プロセスにより多孔質基材を被覆するために他の金属前駆体を用い、引き続き得られた材料を還元および窒化することにより得ることができる。

【0043】

金属窒化物または金属酸窒化物の被覆は、任意に20%～80%の気孔率を有する他のタイプの多孔質基材上に形成してもよい。このような構成は、金属窒化物材料または金属酸

窒化物材料に対して、同じ数の硫黄原子を材料中に含むことができるので、より低い嵩密度を生じさせる。これは、全体的により軽いセルおよびより高いエネルギー密度を可能にする。多孔質基材の例示的な例は、多孔質炭素粉末、多孔質炭素布、炭素紙、金属フォーム、金属メッシュなどを含む。このような多孔質基材の例示的な例は、Heraeusから入手可能な多孔質炭素粉末、またはFuel Cells Etcから入手可能な、任意に31%～80%の範囲内の気孔率を有する炭素布を含むが、これらに限定されるものではない。他の例示的な例は、ミクロ孔球体 [Zhang 2010]、メソ孔ナノ粒子 [Schuster 2012]、多孔質中空炭素 [Jayaprakash 2012]、酸化グラフェンシート [Ji, L. 2011]、多孔質炭素ナノファイバー [Ji, L.W. 2011]、および中空炭素繊維 [Zheng 2011] を含む。1つ以上の金属酸化物を多孔質基材上に堆積させることは、原子層堆積 (ALD)、化学気相堆積 (CVD)、物理気相堆積 (PVD)、および他の薄膜堆積法を含む多くのアプローチにより行うことができるが、これらに限定されるものではない。金属酸化物被覆は、薄膜堆積法のいずれかにより多孔質基材上に堆積させることができ、引き続きこの酸化物被覆を還元および窒化させる。あるいは金属窒化物被覆または金属酸窒化物被覆は、ALDのプロセスを用いるような堆積プロセスの間に、多孔質基材上に直接形成することができる。

【0044】

金属窒化物または金属酸窒化物の外層を含む多孔質材料を形成する例示的な態様として、TiO₂薄膜の層をALDプロセスによって多孔質炭素粉末の表面に被覆する。最初に、多孔質炭素粉末をN₂雰囲気中でALD反応器内部で加熱する。ALDサイクルは、多孔質炭素粉末上にTiO₂を堆積させるために、チタン前駆体 (チタンエトキシド; Sigma-Aldrich) のパルス (例えば2秒)、引き続き水のパルス (例えば2秒) を含むことができる。N₂パージを前駆体パルスの間に導入し、過剰な前駆体および反応副生成物を除去する。TiO₂層の厚みを、ALDのサイクル数を制御することにより制御および最適化する。いくつかの態様の場合に、TiO₂層の厚みは、0.5ナノメートル (nm) ～3 nm、またはそれらの間の任意の値または範囲である。いくつかの態様の場合に、この厚みは0.5 nm未満である。いくつかの態様の場合に、この厚みは3 nmより大きい。TiO₂多孔質炭素粉末を、NH₃ガスを流した管状炉 (Lind Berg/Blue) 内部に入れる。酸化物層の窒化は、450～1000℃の温度で1～4時間行われる。

【0045】

金属窒化物層または金属酸窒化物層を多孔質基材上に直接堆積する他の例示的な態様として、ALDプロセスを介して多孔質炭素粉末の表面上にTiN薄膜の層を被覆する。最初に、多孔質炭素粉末をN₂雰囲気中でALD反応器内部で加熱する。ALDサイクルは、多孔質炭素粉末上にTiNを堆積させるために、チタン前駆体 (四塩化チタン; Sigma-Aldrich) のパルス、引き続きNH₃のパルスを含むことができる。N₂パージを前駆体パルスの間に導入し、過剰な前駆体および反応副生成物を除去する。TiN層の厚みを、ALDのサイクル数を制御することにより制御および最適化する。最終生成物は、均一なTiN膜により被覆された表面を有する多孔質炭素を有する。このようにして形成された例示的に得られたTiN多孔質炭素パラメータを表3に示す。

表3：金属窒化物構造で被覆された例示的な多孔質炭素 (Porocarb HD3, Heraeus, Hanau, 独国) の特性

【表3】

特性	パラメーター
組成	C-TiN
TiNの厚み	0.1-10 nm
気孔サイズ	2-50 nm

【0046】

同様の結果は、多孔質基材を被覆するために他の金属酸化物、金属窒化物、または金属酸窒化物を用い、引き続き得られた材料を還元および窒化することにより得ることができる

。窒化チタン材料と、窒化チタン被覆された多孔質炭素材料との理論的比較特性を、それぞれ硫黄で充填され、かつリチウム体電極に対して試験される条件下で表4に示す。

【0047】

表4：

【表4】

	実施例1 TiN の ベースライン	TiNで被覆した 多孔質炭素
嵩密度 {g/cc}	5.2	2.4
活物質 {質量%}	50	70
セル電圧 {V}	2.15	2.15
セル容量 {Ah}	2.15	2.15
比エネルギー {Wh/kg}	273	300
エネルギー密度 {Wh/L}	496	512

10

【0048】

得られる多孔質金属窒化物構造または金属酸窒化物構造は、20%以上の気孔率を有する。気孔率は、容積比としても表すことができるので、典型的にはパーセントで表した無単位の数である。いくつかの態様の場合に、気孔率は、20%～80%、またはそれらの間の任意の値または範囲である。気孔率は、任意に60%より大きく、任意に80%より大きい。気孔率は、任意に20%以上、25%以上、30%以上、35%以上、40%以上、45%超、50%以上、55%以上、60%以上、70%以上、75%以上、または80%以上である。

20

【0049】

得られる多孔質金属窒化物構造または金属酸窒化物構造は、比表面積を有する。比表面積は、単位質量当たりの材料の全表面積として定義される。多孔質金属窒化物構造または金属酸窒化物構造の比表面積は、任意に50 m²/g以上である。いくつかの態様の場合の多孔質金属窒化物構造または金属酸窒化物構造の比表面積は、任意に60 m²/g以上、任意に70 m²/g以上、任意に80 m²/g以上、任意に90 m²/g以上、任意に100 m²/g以上、任意に110 m²/g以上、任意に120 m²/g以上、任意に130 m²/g以上、任意に140 m²/g以上、任意に150 m²/g以上、任意に160 m²/g以上、任意に170 m²/g以上、任意に200 m²/g以上、任意に300 m²/g以上、任意に400 m²/g以上、任意に500 m²/g以上、任意に600 m²/g以上、任意に700 m²/g以上、任意に800 m²/g以上、任意に900 m²/g以上、任意に1000 m²/g以上、任意に1500 m²/g以上、任意に2000 m²/g以上、任意に2500 m²/g以上である。任意に、多孔質金属窒化物構造または金属酸窒化物構造の比表面積は、50 m²/g～2500 m²/g、またはその間の任意の値および範囲である。任意に、多孔質金属窒化物構造または金属酸窒化物構造の比表面積は、50 m²/g～150 m²/g、またはその間の任意の値および範囲である。無限定の実施例として、S chuster, et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2012; 51:3591-3595は、2445 m²/gの表面積を有するメソ孔炭素ナノ粒子を教示し、これは金属窒化物層または金属酸窒化物層をその上に堆積させるための多孔質基材として作用することができる。Zhang et al., Energy Environ. Sci., 2010; 3:1531-1537は、843.5 m²/gの気孔率を有するミクロ孔炭素球体を教示し、これは金属窒化物層または金属酸窒化物層をその上に堆積させるための多孔質基材として機能することもできる。本明細書に引用された参考文献に記載されたような他の炭素源、その他にこの技術分野において公知のような他の炭素源は、本明細書に提供された被覆用の多孔質基材として機能することもできる。

30

40

【0050】

次いで、リチウム硫黄電気化学セル中での使用のために適した電気化学的活物質を形成す

50

るために、金属窒化物または金属酸窒化物を硫黄と組み合わせることができる。硫黄活物質は、任意に単体硫黄 (elemental sulfur, S_8 (例えば昇華硫黄 (Fuchen Chemical, Tianjin)))、硫黄を基礎とする化合物 (任意に Li_2S または他の適切な硫黄源)、またはこれらの混合物である。硫黄を基礎とする化合物の例示的な例は、 Li_2S_n ($n=1$)、有機硫黄化合物、および炭素硫黄ポリマーを含むが、これらに限定されるものではない。基材中に負荷される硫黄の量は、任意に、30質量%~80質量%の範囲、またはこれらの間の任意の値または範囲、任意に40質量%~80質量%である。

【0051】

金属窒化物または金属酸窒化物を含む電気化学的活物質は、任意に、導電性充填剤と組み合わせられる。例示的な伝導性充填剤は、任意に炭素を含む。この分野で認識されているような電池中に使用するために適した炭素材料を使用してよい。炭素材料の例示的な例は、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、膨張黒鉛、黒鉛ナノシート、黒鉛ナノプレートレット、グラフェンシートを含めた合成黒鉛、非合成黒鉛 (天然黒鉛およびコークスを含める)、および黒鉛化炭素ナノファイバーを含む。電気化学的伝導性充填剤は、任意に、5~30質量%、またはそれらの間の任意の値または範囲、任意に10~30質量%、任意に10~25質量%、任意に15~25質量%で使用される。いくつかの態様の場合に、導電性充填剤は存在しない。

10

【0052】

金属窒化物または金属酸窒化物を含む電気化学的活物質は、任意に、結合剤と組み合わせられる。結合剤は、任意に、ポリビニリデンジフルオライド (PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ラテックスポリマーもしくはコポリマー、カルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリアクリル酸 (PAA)、ポリビニルアルコール (PVA)、またはこれらの組合せを含む。いくつかの態様の場合に、結合剤は存在しない。任意に、結合剤は、0~20質量%、任意に5~15質量%で存在する。

20

【0053】

金属窒化物または金属酸窒化物を含む電気化学活物質は、任意に導電性基材上に被覆されている。基材と結合させる場合に、基材は、銅、ステンレス鋼、チタン、または炭素紙/フィルム、無孔性金属箔、アルミニウム箔、ニッケルおよびアルミニウムを含む被覆材料、銅およびアルミニウムを含む被覆材料、ニッケルめっき鋼、ニッケルめっき銅、ニッケルめっきアルミニウム、金、銀、他の適切な全ての導電性でかつ不浸透性材料またはこれらの任意の適切な組合せを含む任意の全ての適切な導電性および不浸透性、または実質的に不浸透性の材料から形成されるが、これらに限定されるものではない。いくつかの態様では、基材は1つ以上の適切な金属または金属の組合せ (例えば合金、固溶体、めっき金属) で形成されていてよい。任意に、金属窒化物または金属酸窒化物を含む電気化学的活物質は、基材と結合されていない。

30

【0054】

実質的に、本明細書に記載されたような態様で本明細書により提供された金属窒化物または金属酸窒化物を含む電気化学的活物質から形成された電極を使用する電気化学セルも提供される。

【0055】

電気化学セルは、任意にアノード活物質を有するアノードを含む。いくつかの態様の場合に、アノード活物質は任意に、ケイ素、黒鉛状炭素、ケイ素炭素複合材料、スズ、Ge、Sb、Al、Bi、As、Li金属、リチウム合金、金属合金、遷移金属酸化物、窒化物材料、硫化物材料、およびこれらの組合せを含む。アノード活物質として使用するための金属合金の例示的な例は、ケイ素合金を含む。いくつかの態様の場合に、アノードは、リチウム金属、リチウムイオン、および/または1つ以上のリチウム合金、例えばリチウムアルミニウム合金、リチウムケイ素合金、およびリチウムスズ合金を含む。アノード用に適した付加的材料は、リチウム炭素、 $Li-Sn_2O_3$ 、および $Li-SnO_2$ を基礎とする材料を含む。この材料は、箔または圧粉シートのような多様な形態であってよい。アノードは、組込式の集電体を含んでいてもよい。

40

50

【0056】

電気化学セルは電解質を含む。電解質は、任意に固体電解質または液体電解質である。例示的に、電解質は、リチウム塩および非水性有機溶媒を含む。リチウム塩は、任意に LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiI 、または $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (リチウムビス(オキサト)ボラート; LiBOB)、ビスー(トリフルオロメタン)スルホンアミドリチウム (LiTFSI)、 LiNO_3 である。リチウム塩は、任意に、約 0.1 M ~ 約 2.0 M の範囲の濃度で存在する。リチウム塩が上述の濃度範囲に含まれる場合、電解質は、最適な電解質伝導性および粘度のため、優れた性能およびリチウムイオン移動度を有することができる。

10

【0057】

電気化学セルは、任意にセパレータを含む。セパレータは、例えばポリマー、例えばポリビニリデンフルオリド (PVDF)、ポリビニリデンフルオリド-コーヘキサフルオロプロピレン (PVDF-HFP)、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ガラス繊維、または同様のポリマー、および無機添加物、例えば粘土または有機変性粘土 (例えば、カチオン性またはアニオン性または化学的に変性された表面官能基を含む粘土) から製造することができる。他のセパレータ材料を使用してもよい。

【0058】

本発明の多様な態様を、以下の非限定的な実施例により説明する。これらの実施例は、説明目的のためであり、かつ本発明の任意の実施を制限するものではない。本発明の精神および範囲から逸脱することなく、変更および改良を行うことができると解釈される。

20

実施例 1 : 硫黄-金属窒化物複合材料の合成

【0059】

電気化学的に活性の多孔質 TiN 構造は、アナターゼ TiO_2 前駆体 (Cristal, Woodridge, IL) から製造される。この TiO_2 を、室温でエタノール中のシアナミドの 5 質量% 溶液中で攪拌し、かつ 80°C で約 12 時間乾燥させた。その後の熱的工程において、この添加物を、 500°C を超える温度で 0.5 ~ 3 時間分解し、焼結を抑制する剛性の窒化炭素骨格が残る。 650°C を超える温度に上昇させると、炭化窒素骨格は熱分解し、かつ窒化操作の完了時に蒸発して清浄な TiN が残る。

30

【0060】

生じた TiN 構造を、確立された手順に従って、JEOL JSM 7001F を用いて走査電子顕微鏡 (SEM) により検査する。SEM 画像を図 1 に示し、かつ 20 ナノメートル (nm) 未満の平均直径を有しかつ 50 % の気孔率を有する高い多孔質微細構造を有する粒子を示す。

【0061】

TiN 構造についての窒素吸着および脱着等温線は、Micrometrics ASAP 2020 物理吸着アナライザーを用いた窒素吸着によって特性決定された。BET 表面積を計算した。気孔サイズ分布は、Barrett-Joyner-Halenda (BJH) モデルを用いた等温線吸着分岐から導かれた。得られた等温線は、メソ孔構造を示す図 2 に示されている。

40

【0062】

活性 TiN 材料のミクロ孔は、XRD により調査し、かつ参照材料 (American Elements (Los Angeles, CA) からの無孔性 TiN 前駆体) および入手したままのアナターゼ前駆体 (American Elements (Los Angeles, CA)) と比較した。XRD パターンを、 $\text{CuK}\alpha$ 線 ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) を用いる Philips X'Pert Powder X 線回折装置で収集し、かつ走査速度は、 $10 \sim 90$ 度の範囲内で $2^\circ/\text{min}$ であった。3 つのサンプルの得られた XRD パターンを図 3 に示す。

【0063】

実施例 2 :

【0064】

50

多孔質TiNマトリックスは、溶融した単体硫黄の溶融拡散によって注入される。一般に、市販の硫黄粉末10～12gおよび多孔質TiN製品10gを、Speed Mixer (FlackTek Inc.)を用いて800rpmで5分間均質に混合することができる。この混合物を容器に移し入れ、次いで真空下で密封する($<-0.08\text{MPa}$)。次いで、密封容器を炉に入れ、 $160^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ の温度に加熱し、目標温度で一晩中保持する。室温に冷却した後、硫黄が溶浸されたTiN粉末は、さらなる特性決定および電極製造のために準備が整う。材料の目視検査は、TiN構造の気孔内に硫黄の封入を表す黒色を示す。

【0065】

溶浸されたTiN粉末を、熱重量分析器(TGA Q500, TA Instruments)を用いる熱重量分析(TGA)により分析する。TGA分析のために、TiN硫黄混合物を、連続的窒素雰囲気下で 25°C から 600°C まで $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ の加熱速度で加熱する。図4に示されたような結果は、TiN構造内への52質量%の硫黄の含浸を示した。成形された得られた構造は、 $10\mu\text{m}$ の平均直径を有していた。

10

【0066】

実施例3：LSBカソードの製造

【0067】

実施例2の活性LSBカソード材料を、伝導性カーボン(Denka)およびN-メチル-2-ピロリジノン(NMP)中のポリビニリデンフルオライド(PVdF)結合剤と、硫黄含浸TiN80%、炭素14%、および結合剤6%の比率で混合し、ここでパーセンテージは質量%である。このカソードを、NMP溶媒中の固体粉末の分散液により製造した。混合条件を、被覆可能なスラリー(つまり100rpmで1000～8000cPsの間の粘度)が形成されるように制御する。このスラリーを、硫黄含有量に基づき $0.56\text{mg}/\text{cm}^2$ の負荷量にまでアルミニウム箔(200cm^2)上に手で注ぎ掛ける。電極が乾燥している場合に、これを30%の目標気孔率にまでカレンダー処理する。

20

【0068】

得られた電極の目視検査は、アグロメレーションのない滑らかな表面を示す。この電極は、図5に示されるように、SEMによるさらなる分析に供される。SEMは、電極表面全体にわたり電極成分の均一な分配を証明する。

【0069】

実施例4：LSBカソードの電気化学的性能

30

【0070】

カソード調製物および構造を、対極としてリチウム金属を備えた完全LSBセル内で確認した。1,3-ジオキソラン(DOL)および1,2-ジメトキシエタン(DME)(1:1v/v)の混合物中の1Mビス(トリフルオロメタン)スルホンアミドリチウム(LiTFSI)を、電解質として使用した。LSB用のセル操作電圧は、1.5～3.0Vであった。実施例2および3の硫黄含浸TiNを、TiNと同じ条件を用いて製造した対照としてのメソ孔炭素(Porocarb HD3, Heraeus, Hanau, 独国)と比較する。

【0071】

実施例3の硫黄含浸TiN材料(Navitasセラミックカソード)の電気化学的性能は、メソ孔炭素(ベースラインカソード)と比べて2.1Vでかなり長いプラトーを表し、このプラトーはほぼ $900\text{mAh}/\text{g}$ の比容量にまで及ぶことが図6に示されている。メソ孔炭素対照に対する可逆容量は、例示的な硫黄含浸TiN材料の遙かに大きな可逆容量を示すことが、表4に示されている。

40

【0072】

表5：

【表 5】

硫黄ホスト	1st 放電 (mAh/g)	1st 充電 (mAh/g)	2nd 放電 (mAh/g)
対照	1439	630	565
カソード	1336	994	898

【0073】

容量およびエネルギーを、Maccor自動化サイクラーで低Cレート（C/10）でセル容量およびエネルギーを最初に試験することにより評価する。再現性のために3つのセルを試験する。比エネルギー（Wh/kg）は、充放電曲線の電圧、電流、および時間、およびLSBセルの質量に基づいて計算される。この結果を、理論的な容量およびエネルギーと比較する。C/10容量およびエネルギーも、後続のレート能力およびサイクル寿命試験のためのベースラインとして用いられる。

10

【0074】

充填容量および放電容量は、レート能力を評価するために、増大する高いCレート（C/10、C/5、C/2、1C、および2C）で測定される。異なるCレートでの放電容量保持は、C/10でのセル容量に対する特定のCレートでのセル容量から計算される。対照のメソ孔炭素電極に対する容量保持は、図7に示され、これは、0.2Cより高い試験された全てのCレートにおいて、硫黄含浸TiNカソード材料の大きい改善された容量を示す。2Cレートで、保持される容量は、硫黄含浸TiNカソード材料について、対照よりも2倍大きい。

20

【0075】

セルサイクル寿命試験は、室温で、+0.5C/−0.5Cレートで実施し、かつメソ孔炭素対照に対する結果を図8に示す。試験電極の初期容量は、ベースラインメソ孔炭素電極について0.25mAh/cm²に対して、0.39mAh/cm²であった。試験電極のサイクル寿命は、同様に、100サイクルで65%の残留容量で、対照よりも極めて大きく、対照については46%だけの残留容量であった。

【0076】

実施例5：

30

【0077】

LSBカソード材料の第2の調製物は、実施例1〜3と同様の条件を用いて製造されるが、これらの実施例の10マイクロメートルの平均粒子サイズのTiN材料をボールミルにかけ、硫黄含浸LSB材料について5μmの平均粒子直径を有する材料にされる。10マイクロメートルの材料または5マイクロメートルの材料のいずれかを、上述のPVdF結合剤を用いて、活性カソード材料の成形のために用いるか、または実施例3のPVdF結合剤に代えてポリ（アクリル酸）（PAA）結合剤を代用して、他の上述の条件を用いて製造した。試験セルを製造し、ベースラインとしてLiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂の比較体を用いて実施したDSC試験で、実施例4と同様に試験した。

40

【0078】

図9は、同じ結合剤材料を用いて平均粒子サイズが10マイクロメートルから5マイクロメートルに減少する場合、40サイクルを越えて維持された優れた容量で、極めて改善されたサイクル寿命が達成されることを示す。

【0079】

PAAを、結合剤材料としてのPVdFに代え、かつTiN材料が同じ粒子サイズ（10マイクロメートル）である場合、結合剤としてのPAAの使用は、図10に示されているように、PVdF結合剤材料と比べて優れた電気化学的性能を生じ、かつ極めて低いレートでサイクル寿命を向上させる。

【0080】

図11は、PAA結合剤と組み合わせた場合に5マイクロメートルの平均粒子サイズのT

50

i N材料から形成された材料の優れたサイクル寿命を示し、極めて優れた特性および100サイクルで極めてわずかな容量損失、200サイクルで80%を超える残留容量を示す。

【0081】

実施例6：

【0082】

実施例3の電極材料を、同様に製造するが、安全のためにLSB材料をNCM523に取り替えて製造した電極材料と比較する。Si複合材料アノードの安全性および誤用耐久性を、示差走査熱量測定(DSC)により実施した。DSCは、広い温度範囲にわたって測定される、セル成分の個々のおよび選択された組合せの熱応答を可能にする。DSCは、電極の局所的な充電状態の質的測定を可能にし、これはセル熱暴走ならびにセル自己放電を引き起こすセル熱反応に影響を及ぼす。

10

【0083】

DSC測定は、実施例3の材料について行われ、かつNCMベースの電極と比較した。測定は、取り外されたセルならびに実験室用ハーフセルについて行い、制御された条件下で個々の電極変化の詳細な特性決定が可能にされた。形成後に、セルを完全に充電し、かつアルゴン充填したグローブボックス内で分解し、電極を取り出し、かつ移し、かつDSC容器内に気密に密閉した。密閉した容器を、DSC分析のためにTA DSC Q200装置に移した。DSC測定を、N₂下で30℃~400℃で5℃/minの加熱速度で実施した。

【0084】

図12は、NCM電極からの予想される広範囲の温度放出を表す。しかしながら、LSBカソードは、発熱を示さず、かつ極めて改善された安全性を示す。

20

【0085】

同様の結果は、多孔質基材を被覆するために他の金属酸化物、金属窒化物、または金属酸窒化物を用い、引き続き得られた材料を還元および窒化することにより得ることができる。

【0086】

全体として、本明細書で提供された多孔質セラミックカソード材料は、低コスト、高伝導率、安定性を示し、かつ硫黄およびポリスルフィドの両方に対して高い親和性を有する。この新規カソードは、現行の硫黄カソード材料の制限に対処し、かつEV電池エネルギー密度およびサイクル寿命の目標を満たすために必要な高い硫黄負荷を可能にする。

30

参照リスト

【0087】

Evers, S., Yim, T., Nazar, L. F., 「Understanding the Nature of Absorption/Adsorption in Nanoporous Polysulfide Sorbents for the Li-S Battery」, J. Phys. Chem. C., 116, 19653-19658, (2012)。

【0088】

Fu, Y.Z.およびManthiram, A., 「Enhanced Cyclability of Lithium-Sulfur Batteries by a Polymer Acid-Doped Polypyrrole Mixed Ionic-Electronic Conductor」, Chem. Mater., 24, 3081-3081 (2012)。

40

【0089】

Jayaprakash, N., et al., 「Porous Hollow Carbon at Sulfur Composites for High-Power Lithium-Sulfur Batteries」, Angew. Chem. Int. Ed., 5, 5904-5908 (2011)。

【0090】

Ji, L., et al., 「Graphene Oxide as a Sulfur Immobilizer in High Performance Lithium/Sulfur Cells」, J. Am. Chem. Soc., 133, 18522-18525 (2011)。

【0091】

Ji, L.W., et al., 「Porous Carbo Nanofiber-Sulfur Composite Electrodes for Lithium/Sulfur Cells」, Energy Environ. Sci., 4, 5053-5059 (2011)。

【0092】

50

Ji, X., Lee, K. T., Nazar, L. F., 「A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries」, Nat. Mater., 8, 500-506, (2009)。

【0093】

Manthiram, A., Fu, Y., Su, Y., 「Challenges and Prospects of Lithium-Sulfur Batteries」, Accounts of Chemical Research, 46, 1125-1134, (2013)。

【0094】

Manthiram, A., Fu, Y., Chung, S., Zu, Ch., Su, Y., 「Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries」, Chem. Rev., 114, 11751-11787, (2014)。

【0095】

Qiu, Y., et. al., 「High-Rate, Ultralong Cycle-Life Lithium/Sulfur Batteries Enabled by Nitrogen-Doped Graphene」, Nano Lett., 14, 4821-4827 (2014)。 10

【0096】

Schuster, J., et al, 「Spherical Ordered Mesoporous Carbon Nanoparticles with High Porosity for Lithium-Sulfur Batteries」, Angew. Chem. Int. Ed., 51, 3591-3595 (2012)。

【0097】

Song, J., Xu, T., Gordin, M., Zhu, P., Lv, D., Jiang, Y., Chen, Y., Duan, Y., Wang, D., 「Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon Promoted Chemical Adsorption of Sulfur and Fabrication of High-Areal-Capacity Sulfur Cathode with Exceptional Cycling Stability for Lithium-Sulfur Batteries」, Adv. Funct. Mater., 24, 1243-1250, (2014)。 20

【0098】

Song, M.S., et. al., 「Effects of Nanosized Adsorbing Material on Electrochemical Properties of Sulfur Cathodes for Li/S Secondary Batteries」, J. Electrochem. Soc. 151, A791-A795 (2004)。

【0099】

Wu, F., et. al., 「Sulfur/Polythiophene with a Core/Shell Structure: Synthesis and Electrochemical Properties of the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries」, J. Phys. Chem. C, 115, 6057-6063 (2011)。

【0100】

Yang, Y., Zheng, G., Cui, Y., 「Nanostructured Sulfur cathodes」, Chem. Soc. Rev., 42, 3018-3032, (2013)。 30

【0101】

Zhang, B., Qin, X., Li, G.R., および Gao, X.P., 「Enhancement of Long Stability of Sulfur Cathode by Encapsulating Sulfur into Micropores of Carbon Spheres」, Energy Environ. Sci., 3, 1531-1537 (2010)。

【0102】

Zhang, Z., Li, Q., Lai, Y., および Li, J., 「Confine Sulfur in Polyaniline-Decorated Hollow Carbon Nanofiber Hybrid Nanostructure for Lithium-Sulfur Batteries」, J. Phys. Chem. C, 118, 13369-13376 (2014)。 40

【0103】

Zheng, G., Yang, Y., Cha, J.J., Hong, S.S., および Cui, Y., 「Hollow Carbon Nanofiber-Encapsulated Sulfur Cathodes for High Specific Capacity Rechargeable Lithium Batteries」, Nano Lett, 11, 4462-4467 (2011)。

【0104】

本発明の多様な変更は、本明細書に示されかつ記載されたものに加えて、上述の記載の当業者に明らかである。このような変更も、添付の特許請求の範囲内に含まれる。

【0105】

全ての試薬は、特に明記しない限り、この分野で公知の供給源により得ることができると認識される。 50

【0106】

本明細書で言及した特許、刊行物、および出願明細書は、本発明が関連する当業者の水準を示す。これらの特許、刊行物、および出願明細書は、それぞれ個々の特許、刊行物、または出願明細書が、具体的に、かつ個別に、参照により本明細書に組み込まれるのと同程度の範囲まで参照により本明細書に組み込まれる。

【図1】

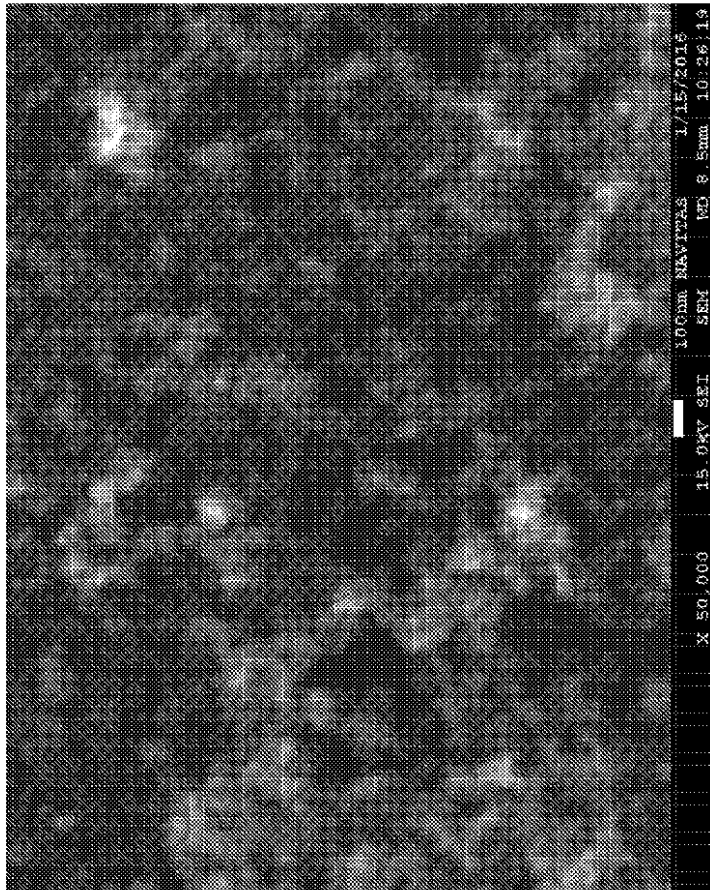


FIG. 1

10

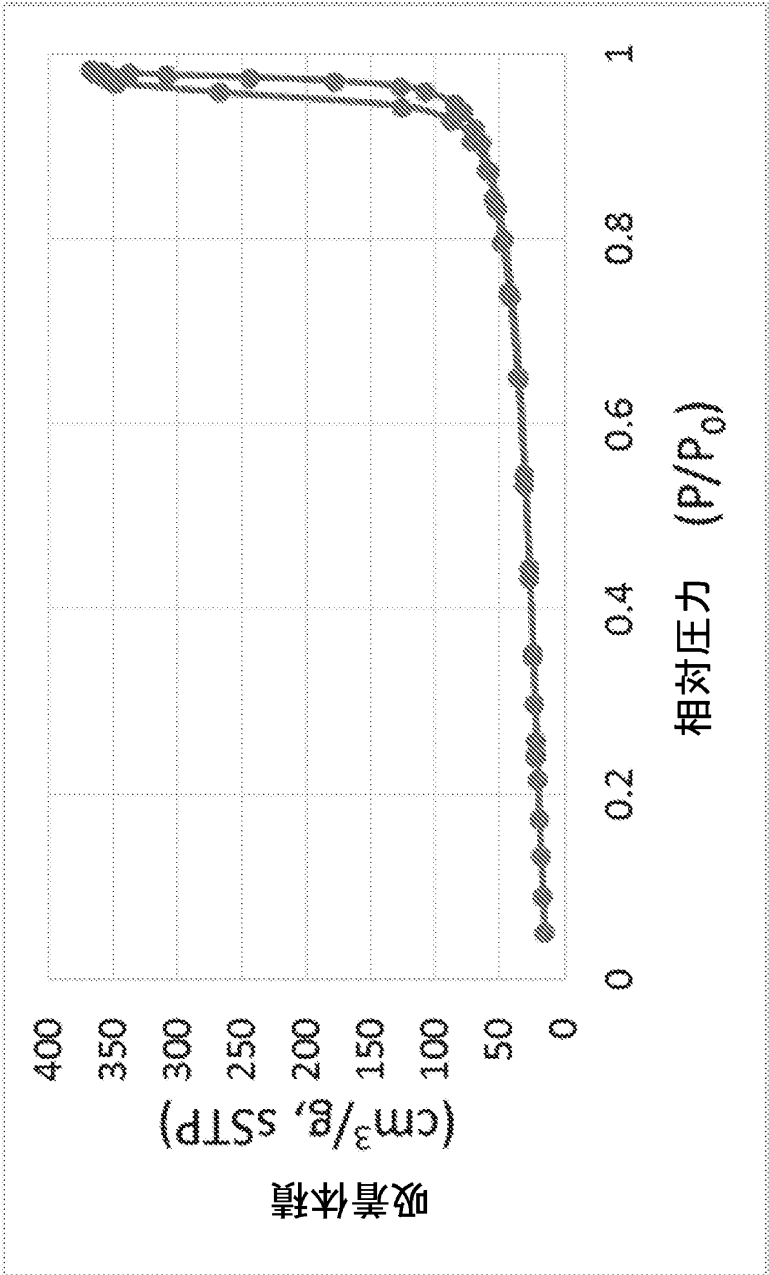
20

30

40

50

【図2】



10

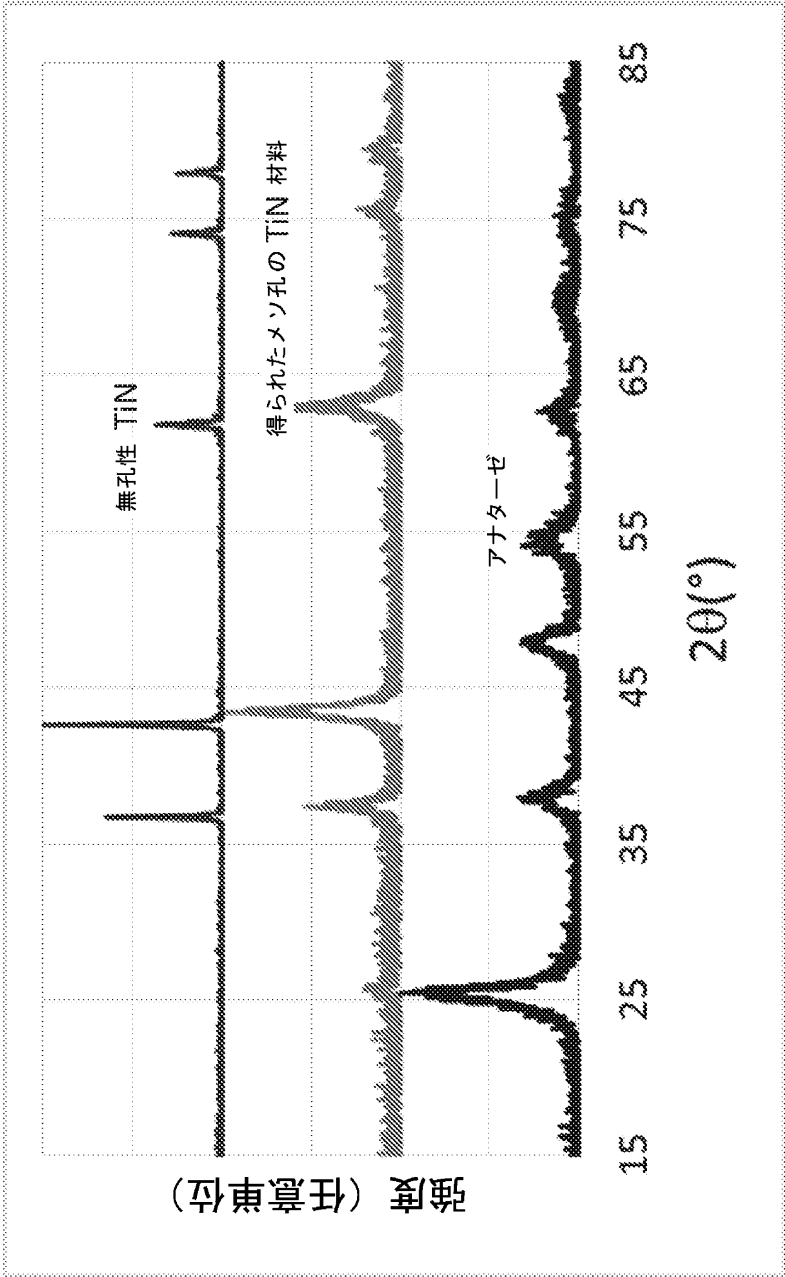
20

30

40

50

【図3】



10

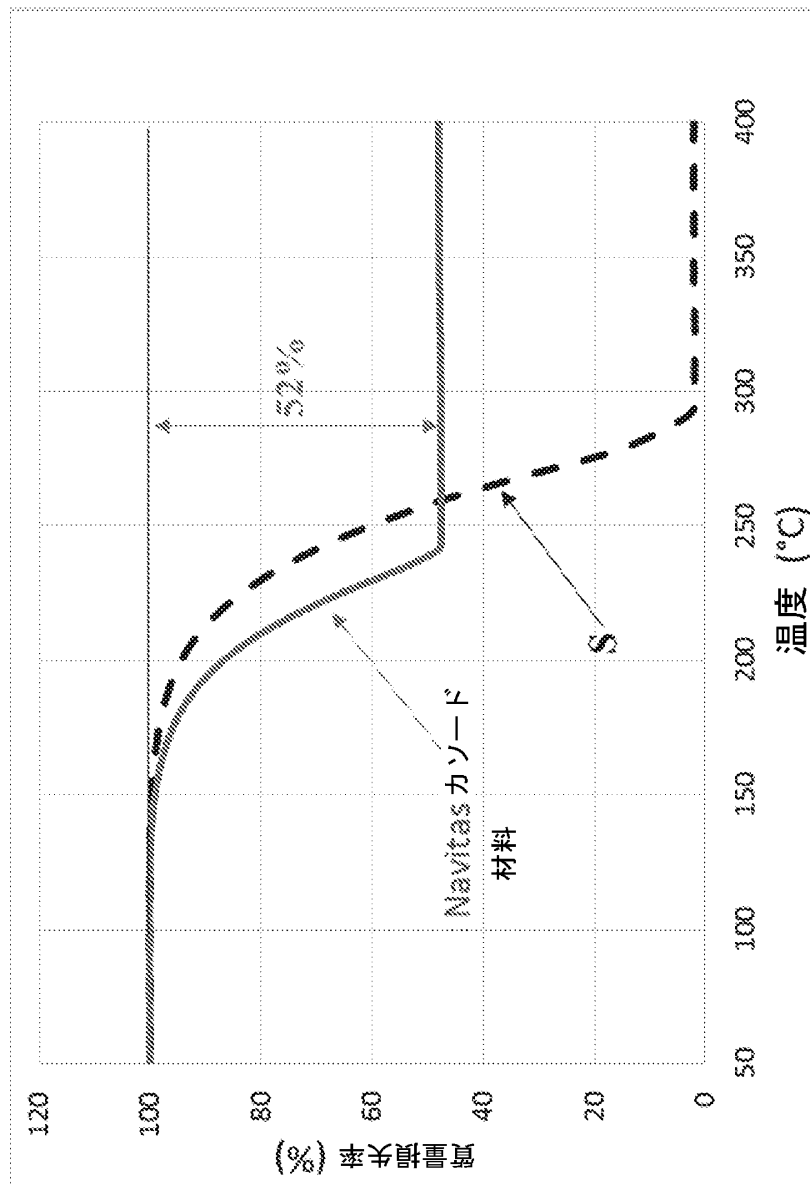
20

30

40

50

【図4】



10

20

30

40

50

【図5】

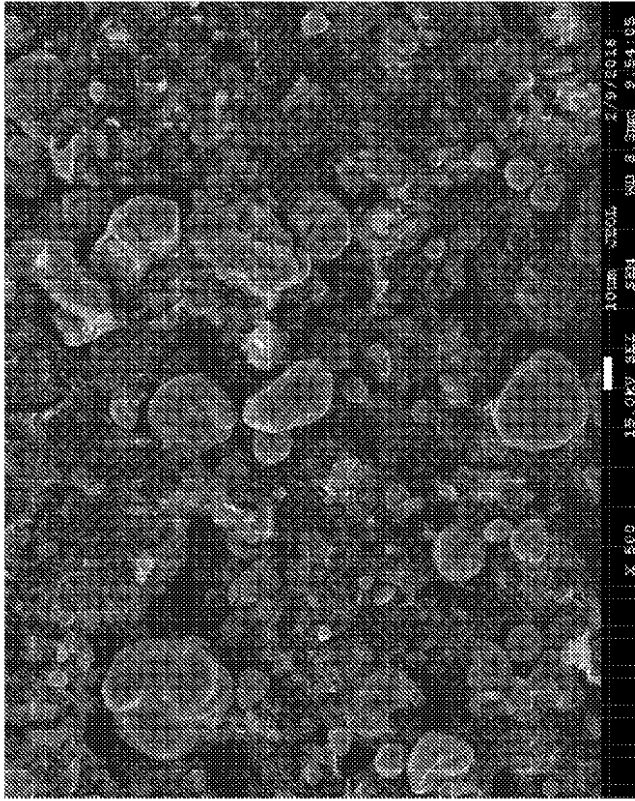


FIG. 5

10

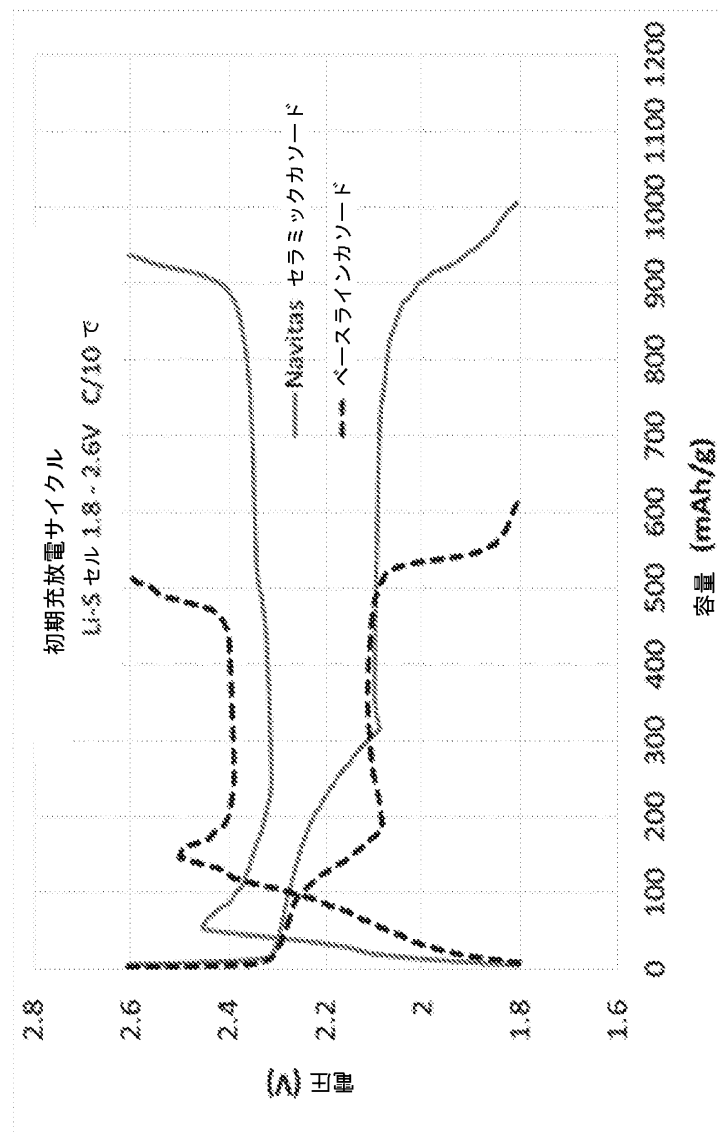
20

30

40

50

【図6】



10

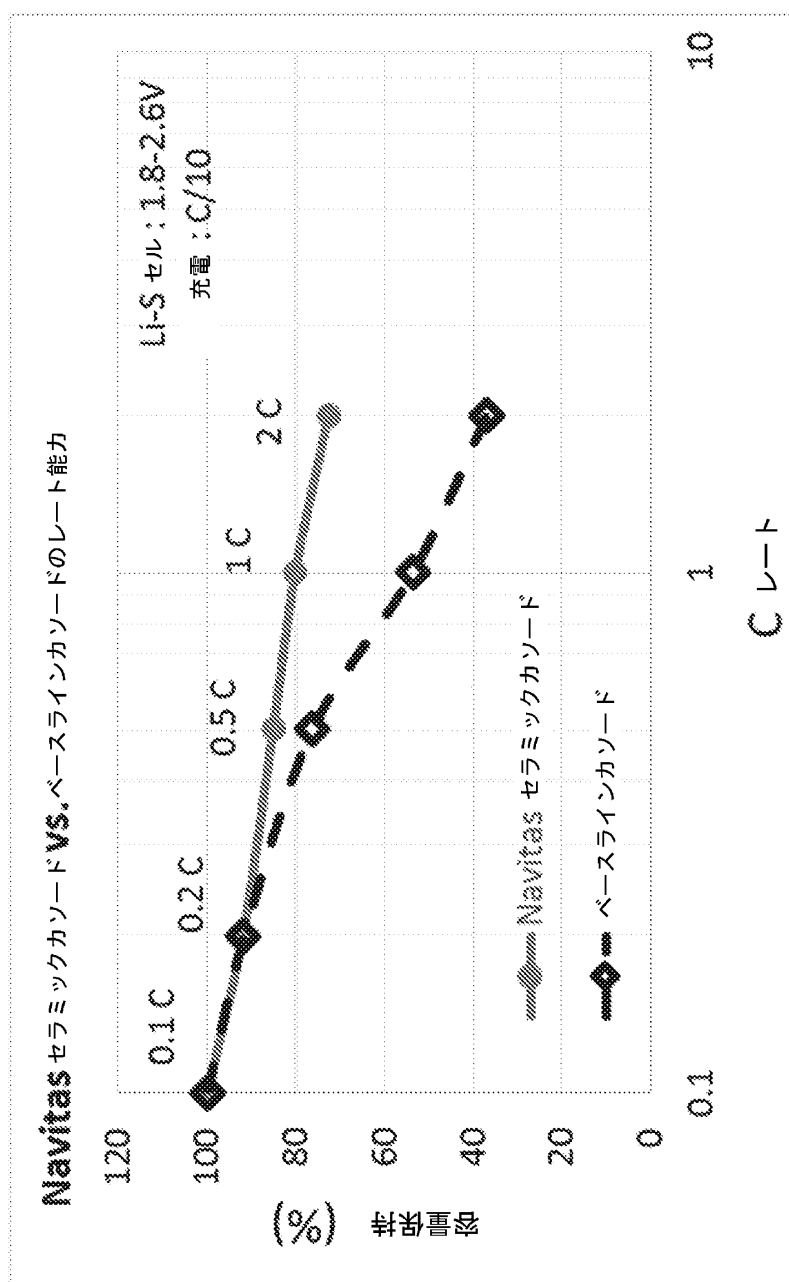
20

30

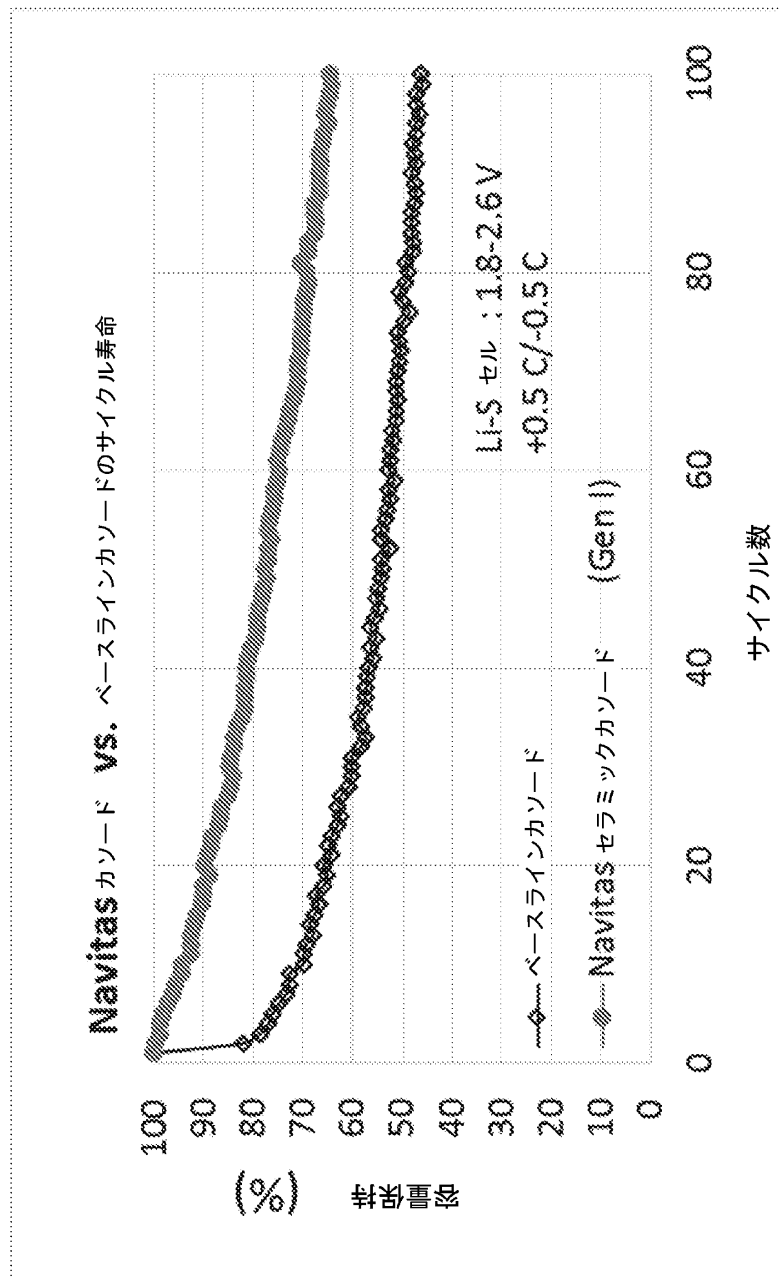
40

50

【図7】



【図8】



10

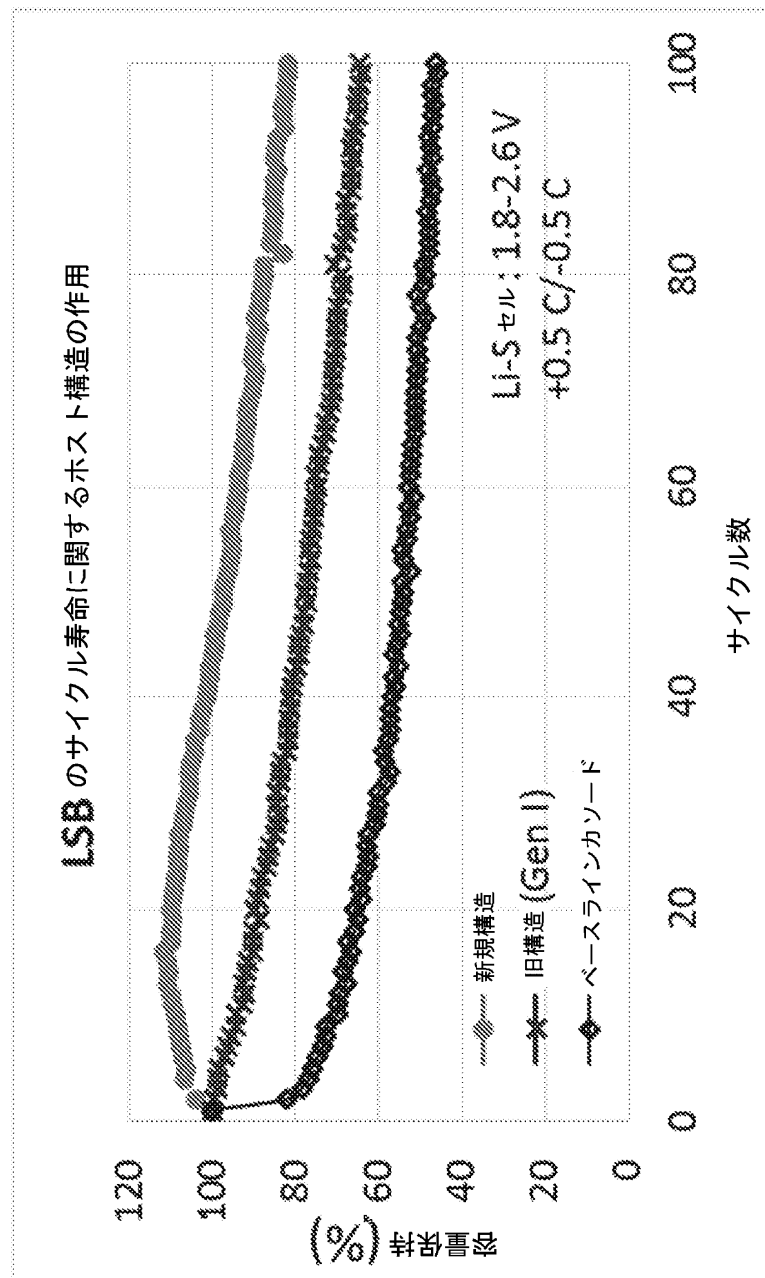
20

30

40

50

【図9】



10

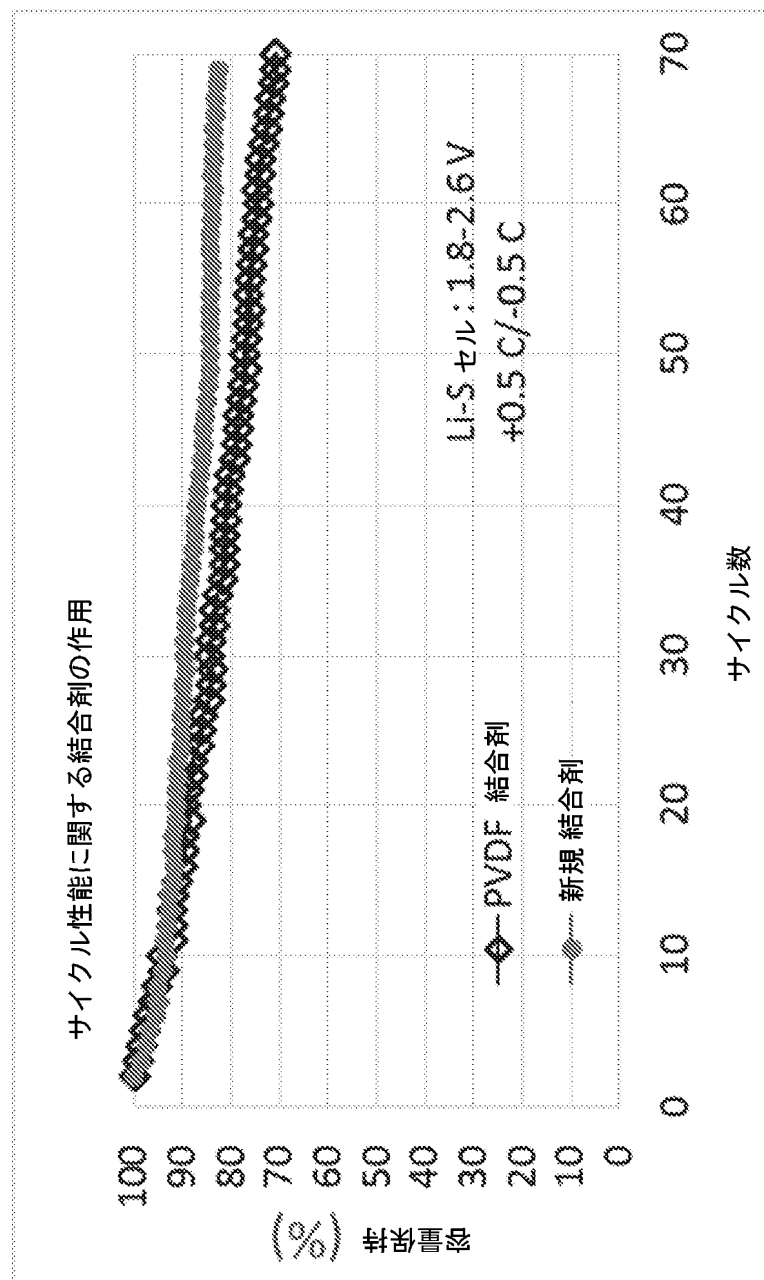
20

30

40

50

【図10】



10

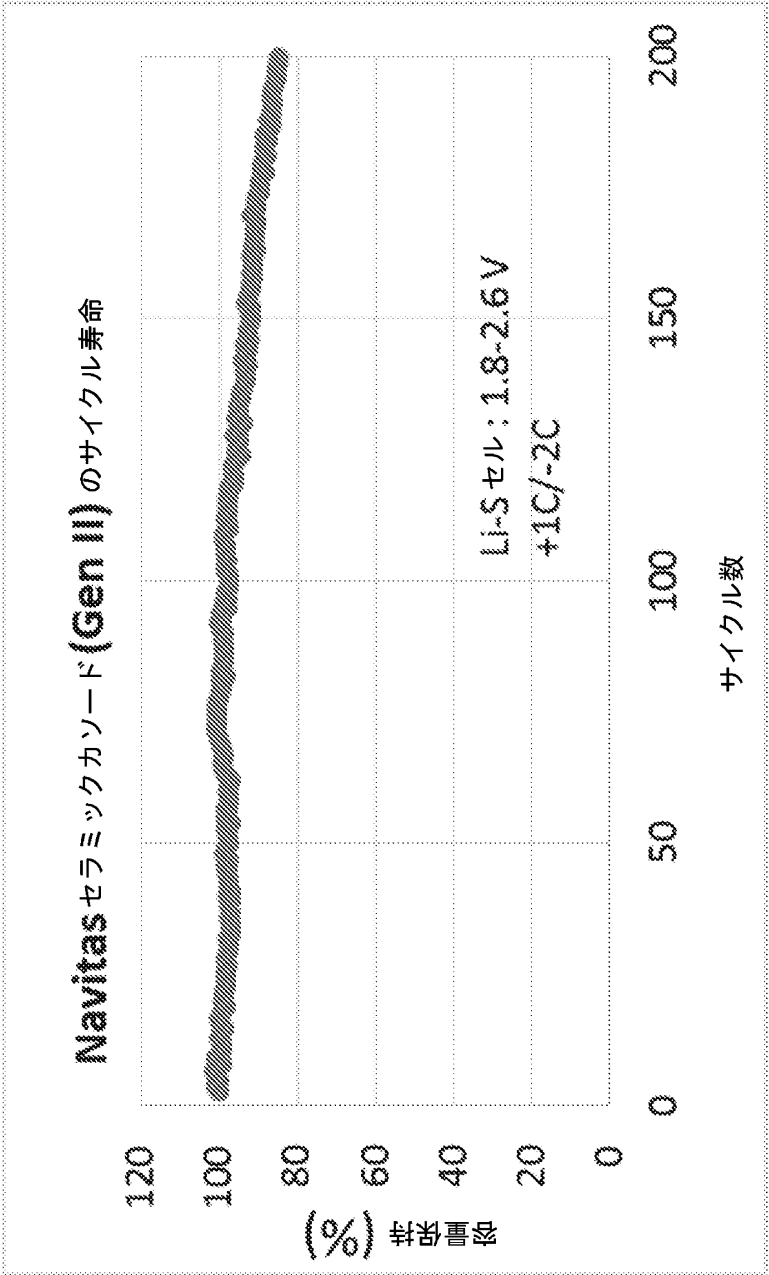
20

30

40

50

【図 1 1】



10

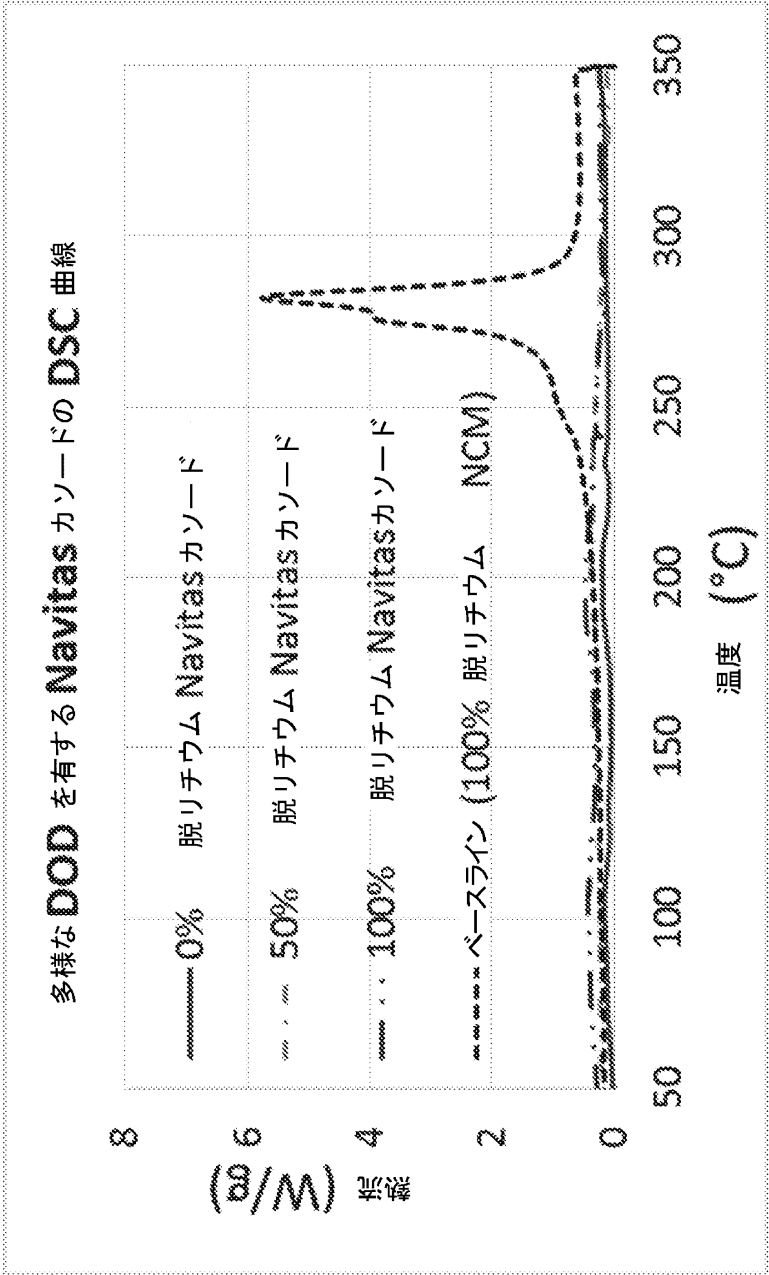
20

30

40

50

【図12】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(74)代理人 100098501

弁理士 森田 拓

(74)代理人 100116403

弁理士 前川 純一

(74)代理人 100135633

弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 プー ズァン

アメリカ合衆国 ミシガン アナーバー ウォールデンウッド ドライブ 3835

(72)発明者 マイケル ウィクサム

アメリカ合衆国 ミシガン アナーバー サウス レヴェナ ブールヴァード 215

(72)発明者 チンリウ ウー

アメリカ合衆国 ミシガン アナーバー パイン ヴァリー ブールヴァード 1545 アパー
トメント 12

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 特開平10-312793 (JP, A)

韓国公開特許第10-2014-0007128 (KR, A)

特表2013-528913 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/13

H01M 4/62

H01M 4/38