

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6021947号
(P6021947)

(45) 発行日 平成28年11月9日(2016.11.9)

(24) 登録日 平成28年10月14日(2016.10.14)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M 4/38 (2006.01)

HO 1 M 4/38

Z

HO 1 M 4/36 (2006.01)

HO 1 M 4/36

C

HO 1 M 10/052 (2010.01)

HO 1 M 10/052

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2014-556898 (P2014-556898)
 (86) (22) 出願日 平成24年2月16日 (2012.2.16)
 (65) 公表番号 特表2015-507340 (P2015-507340A)
 (43) 公表日 平成27年3月5日 (2015.3.5)
 (86) 國際出願番号 PCT/CN2012/071215
 (87) 國際公開番号 WO2013/120263
 (87) 國際公開日 平成25年8月22日 (2013.8.22)
 審査請求日 平成26年8月18日 (2014.8.18)

(73) 特許権者 390023711
 ローベルト ポツシュ ゲゼルシヤフト
 ミット ペシユレンクテル ハフツング
 ROBERT BOSCH GMBH
 ドイツ連邦共和国 シュツットガルト (番地なし)
 Stuttgart, Germany

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】リチウム-硫黄電池に使用される硫黄含有複合材、それを含む電極材料およびリチウム-硫黄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

細孔炭素球 (M P C S) 基材である電気伝導性細孔基材と、前記電気伝導性細孔基材に担持される鎖状構造を有する硫黄と、を含み、

前記細孔炭素球 (M P C S) 基材の直径は、200 ~ 800 nm であり、

前記細孔炭素球 (M P C S) 基材は、中空球構造を有し、

前記電気伝導性細孔基材は、B E T 比表面積が 300 ~ 4500 m² / g であり、

前記電気伝導性細孔基材は、細孔容積が 0.1 ~ 3.0 cm³ / g であり、

前記電気伝導性細孔基材は、平均細孔径が 0.2 ~ 1.0 nm であり、

前記鎖状構造を有する硫黄の直径は、前記電気伝導性細孔基材の細孔径より小さい、
リチウム-硫黄電池電極材料用硫黄含有複合材。 10

【請求項 2】

前記硫黄含有複合材の合計重量に対し、前記硫黄含有複合材の硫黄担持量が 20 ~ 85 重量 % である、

請求項 1 に記載のリチウム-硫黄電池電極材料用硫黄含有複合材。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載のリチウム-硫黄電池電極材料用硫黄含有複合材を含むリチウム-硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気伝導性細孔基材 (conductive microporous substrate) と、上記電気伝導性細孔基材に担持される鎖状構造を有する硫黄と、を含む硫黄含有複合材に関する。また、上記硫黄含有複合材を含む電極材料およびリチウム-硫黄電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム-硫黄 (Li/S) 電池は、理論容量が LiFePO₄ より約一桁高い。しかし、Li/S 系は、多くの用途でまだ実行されていないのは、硫黄正極材料が再充電可能な電池に実際に用いられる前に、1) 高い硫黄の利用率およびサイクル時の高い可逆容量を確保するために、硫黄の粒子径をできるだけ小さくすべきであること、2) 長いサイクル寿命を確保するために、ポリスルフィドの放電生成物が電解質に溶解することを注意深く防止すべきであること、および、3) よりよいレート特性を確保するために、正極材料の導電率を向上すべきであること、との課題を解決しなければならないためである。

【0003】

S₈ リング状構造は、硫黄の標準温度および標準圧力で、熱力学に安定な形式であることが知られている。標準条件で、硫黄原子は、S₈ リング状分子、すなわち、硫黄の最も安定的な存在形式となる傾向がある。これについて、よく引用される解釈としては、硫黄の低エネルギー空3d軌道による、著しい連鎖 (catenation) 傾向およびクロスリング共鳴 (cross-ring resonance) を起こすものである。従来のリング状 S₈ 分子に基づく Li-S 電池は、一般的に二電子反応である $1/8 S_8 + 2 Li^+ + 2 e^- \rightarrow Li_2S$ により放電し、これにより2つのプラトーが発生する（図1）。第1のプラトー（約2.35V）では、硫黄がリング状 S₈ から S₄²⁻ に還元される。この期間で、一連の電解質に溶性のポリスルフィド（例えば、Li₂S₈、Li₂S₆ および Li₂S₄）が形成される可能性がある。一方、第2のプラトー（通常、2.0Vから）が、Li₂S₄ から不溶性の Li₂S₂ に転化し、最終に Li₂S に転化する過程に対応する。放電過程で発生されたポリスルフィドが電解質に溶解し、充電の過程でリチウム負極に沈着する可能性があるため、硫黄正極の容量が大幅に減らされている。硫黄には、例えば、短鎖構造を有する小さい硫黄分子 S₂-S₄、リング状構造または鎖状構造を有する S₅-S₂₀、および長鎖構造を有するポリ硫黄 S_n など、多くの同素体を有することを考慮した上で、これらの同素体を異なる電化学的な性能を発現する可能性がある。しかし、これらの同素体は、標準状態で安定に存在できないため、まだ硫黄の同素体の電化学的な性能に関する報告がされていない。

【0004】

リング状 S₈ 以外の多くの硫黄の同素体、特に鎖状構造を有する硫黄の同素体は、標準条件で安定に存在できないため、その製造プロセスが大きなチャレンジになることが知られている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

そこで、本発明は、改善された電化学性能を有する高エネルギー密度の Li-S 電池を提供することを目的とする。これにより、上記問題が解決されている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記目的は、硫黄含有複合材により達成される。この硫黄含有複合材は、電気伝導性細孔基材と、上記電気伝導性細孔基材に担持される鎖状構造を有する硫黄と、を含む。細孔の閉じ込め効果により、鎖状構造を有する硫黄分子は、細孔チャネルの中に安定に存在することが可能である。このように得られた硫黄含有複合材は、1つのプラトーのみを発現することができる。

【0007】

10

20

30

40

50

本発明の別の側面において、本発明にかかる硫黄含有複合材を含む電極材料を提供する。

【0008】

本発明の別の側面において、本発明にかかる硫黄含有複合材を含むリチウム - 硫黄電池を提供する。

【0009】

本発明にかかる実施の形態に関する下記説明および図面を参照すれば、本発明にかかる上記特徴およびその他の特徴、利点およびこれらを得る手段がさらに明らかになり、本発明自身も容易に理解できるものとなる。

【図面の簡単な説明】

10

【0010】

【図1】 S₈ - 炭素複合材の充放電曲線を示すグラフである。

【図2】 本発明にかかる炭素 - 炭素複合基材 (C N T @ M P C) の走査型電子顕微鏡 (S E M) 写真である。

【図2A】 本発明にかかる炭素 - 炭素複合基材 (C N T @ M P C) の模式図である。

【図3】 本発明にかかる炭素 - 炭素複合ナノワイヤ (C N T @ M P C) のミクロ構造を示す透過型電子顕微鏡 (T E M) 写真である。

【図3A】 本発明にかかる炭素 - 炭素複合ナノワイヤ (C N T @ M P C) のミクロ構造を示す模式図である。

【図4】 塗層における炭素チャネルのリング状明視野走査透過型電子顕微鏡 (A B F - S T E M) 写真である。なお、黒部分が、炭素層を表し、グレー部分が、炭素チャネルを表す。

20

【図4A】 塗層における炭素チャネルの模式図である。

【図5】 本発明にかかる炭素 - 炭素複合基材 (C N T @ M P C) により得られた硫黄含有複合材 (S % = 33重量%) のT E M写真である。

【図5A】 本発明にかかる炭素 - 炭素複合基材 (C N T @ M P C) により得られた硫黄含有複合材の模式図である。

【図6】 本発明にかかる硫黄含有複合材 (S % = 33重量%) の元素マッピング図 (e l e m e n t a l m a p p i n g) である。

【図7】 細孔炭素 (M P C) 層の硫黄が担持された後のA B F - S T E M写真である。なお、グレー部分が炭素を表し、黒部分が硫黄を表し、この図において、硫黄鎖 (黒い鎖) がはっきり見え、一部の硫黄鎖が矢印で標識される。

30

【図7A】 炭素チャネルにおける充放電過程の模式図である。

【図8】 本発明にかかる硫黄含有複合材 (S % = 33重量%) の0.1C充放電倍率での充放電曲線を示すグラフである。

【図9】 本発明にかかる硫黄含有複合材 (S % = 33重量%) の0.1C充放電倍率でのサイクル性能を示すグラフである。

【図10】 本発明にかかる硫黄含有複合材 (S % = 33重量%) の異なる充放電倍率でのサイクル性能を示すグラフである。

【図11】 本発明にかかるポリスチレン (P S) ナノ小球の走査型電子顕微鏡 (S E M) 写真である。

40

【図11A】 本発明にかかるポリスチレン (P S) ナノ小球の模式図である。

【図12】 本発明にかかるスルホン化ポリスチレン (S P S) ナノ小球の走査型電子顕微鏡 (S E M) 写真である。

【図12A】 本発明にかかるスルホン化ポリスチレン (S P S) ナノ小球の模式図である。

【図13】 本発明にかかる炭素被覆されたスルホン化ポリスチレン (S P S @ C) ナノ小球の走査型電子顕微鏡 (S E M) 写真である。

【図13A】 本発明にかかる炭素被覆されたスルホン化ポリスチレン (S P S @ C) ナノ小球の模式図である。

50

【図14】本発明にかかる細孔炭素球（M P C S）基材の走査型電子顕微鏡（S E M）写真である。

【図14A】本発明にかかる細孔炭素球（M P C S）基材の模式図である。

【図15】本発明にかかる硫黄含有複合材（硫黄含有量：50.23重量%）の走査型電子顕微鏡（S E M）写真である。

【図15A】本発明にかかる硫黄含有複合材の模式図である。

【図16】本発明にかかる硫黄含有複合材（硫黄含有量：50.23重量%）の透過型電子顕微鏡（T E M）写真である。

【図16A】本発明にかかる硫黄含有複合材の模式図である。

【図17】本発明にかかる硫黄含有複合材（硫黄含有量：50.23重量%）の元素マッピング図である。 10

【図18】細孔炭素（M P C）層の硫黄が担持された後のA B F - S T E M写真である。なお、グレー部分が炭素を表し、黒部分が硫黄を表し、この図において、硫黄鎖（黒い鎖）がはっきり見え、一部の硫黄鎖が橈円で標識される。

【図19】本発明にかかる硫黄含有複合材（硫黄含有量：50.23重量%）の0.1C充放電倍率での異なるサイクルにおける充放電曲線を示すグラフである。

【図20】本発明にかかる硫黄含有複合材（硫黄含有量：50.23重量%）の0.1C充放電倍率でのサイクル性能を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明は、電気伝導性細孔基材と、上記電気伝導性細孔基材に担持される鎖状構造を有する硫黄と、を含む硫黄含有複合材に関する。 20

【0012】

本発明にかかる硫黄含有複合材では、電気伝導性細孔基材のB E T比表面積が300～4500m²/gであり、400～1000m²/gであることが好ましく、550～800m²/gであることがより好ましい。細孔容積が0.1～3.0cm³/gであり、1.2～3.0cm³/gであることが好ましく、1.3～2.0cm³/gであることがより好ましい。平均細孔径が0.2～1.0nmであり、0.5～0.7nmであることが好ましい。このような細孔構造は、鎖状構造を有する硫黄分子を閉じ込めることができ、硫黄の利用率を向上させ、かつ、ポリスルフィドの電解質への溶解を抑制することに寄与するため、硫黄のサイクル安定性が改善される。 30

【0013】

これらの硫黄含有複合材は、鎖状構造を有する硫黄（短鎖構造を有する小さい硫黄分子S₂～4、鎖状構造を有するS₅～20および長鎖構造を有するポリ硫黄S_nを含む）を捕獲することができ、これらの硫黄の直径は、細孔基材より小さい。

【0014】

本発明にかかる硫黄含有複合材では、硫黄が電気伝導性細孔基材の中に細かく分散される。特に電気伝導性細孔基材の細孔から形成される細孔チャネルの中に担持される。これにより、硫黄への強い閉じ込め効果、硫黄の高い電化学活性および利用率を確保できる。

【0015】

上記硫黄含有複合材の合計重量に対し、本発明にかかる硫黄含有複合材の硫黄含有量が20～85重量%であり、25～80重量%であることが好ましく、30～75重量%であることがより好ましく、特に33～60重量%であることが好ましい。 40

【0016】

本発明にかかる硫黄含有複合材では、上記電気伝導性細孔基材は、炭素系基材（carbon-based substrates）、非炭素系基材（non-carbon substrates）、および、炭素系基材と非炭素系基材との組み合わせまたは複合材からなる群より選択されてもよい。

【0017】

上記非炭素系基材は、細孔導電ポリマー、細孔金属、細孔半導体セラミックス、細孔配 50

位ポリマー、細孔金属有機骨格材料（M OF）、非カーボンモレキュラーシーブ、および、これらの組み合わせ、複合材、誘導体からなる群より選択されることが好ましい。

【0018】

上記炭素系基材は、カーボンモレキュラーシーブ、カーボンチューブ、細孔グラフェン、グラフディン（graphdiyne）、アモルファスカーボン、硬質カーボン、軟質カーボン、黒鉛化炭素、および、これらの組み合わせ、複合材、誘導体、ドーパント系からなる群より選択される炭素材料から作成されることが好ましい。

【0019】

上記炭素系基材は、例えば炭素-炭素複合基材（CNT@MPC）であってもよい。そのうち、上記炭素-炭素複合基材（CNT@MPC）は、カーボンナノチューブ（CNT）と、カーボンナノチューブ（CNT）の表面に施される細孔炭素（MPC）塗層とから形成される。
10

【0020】

上記炭素-炭素複合基材（CNT@MPC）では、細孔炭素（MPC）塗層の厚さが30～150nmであり、約40nm、約60nm、約80nm、約100nm、約120nm、約130nmまたは約140nmであることが好ましい。

【0021】

上記炭素-炭素複合基材（CNT@MPC）に使用されるカーボンナノチューブ（CNT）の直径が2～100nmであり、約10nm、約30nm、約40nm、約60nmまたは約80nmであることが好ましい。ここに使用されるカーボンナノチューブ（CNT）の長さには特に制限がないが、例えば5μm未満、5～15μm、または15μm超であってもよい。
20

【0022】

ここに使用されるカーボンナノチューブ（CNT）の所定の形式には制限がない。単層カーボンナノチューブ（SWNT）、2層カーボンナノチューブ（DWNT）および多層カーボンナノチューブ（MWNT）が使用されることができるが、多層カーボンナノチューブ（MWNT）が好ましい。

【0023】

上記炭素-炭素複合基材（CNT@MPC）は、同軸ケーブル状の構造を有することが好ましい。
30

【0024】

上記の炭素系基材は、例えば細孔炭素球（MPCS）基材であってもよい。尚、上記の細孔炭素球（MPCS）基材の直径は、200～800nmであることが好ましく、300～600nmであることがより好ましい。上記細孔炭素球（MPCS）基材は、中空球構造を有することが好ましい。

【0025】

また、本発明は、本発明にかかる硫黄含有複合材を含む電極材料に関する。

【0026】

また、本発明は、本発明にかかる硫黄含有複合材を含むリチウム-硫黄電池に関する。
40

【0027】

本発明の発明者は、本発明にかかる細孔構造が、様々な形式で存在する硫黄に対し強い閉じ込め効果を有することが発見した。適切な細孔径を有する細孔構造を構築することにより、細孔の閉じ込め効果で、鎖状構造を有する硫黄分子を細孔チャネルの中に安定に存在させることができる。閉じ込められた鎖状構造を有する硫黄に基づくLi-S電池は、全く異なる充放電特性（約1.9Vでの单一充放電プラトー）を発現し、例えば、高い容量および優れたサイクル安定性を含む。さらに、実際の用途で、従来の2つのプラトーを有する硫黄正極材料と比べ、1つのプラトーのほうが、電池設計を容易にさせる。これらの利点により、Li-S電池はその利用において大きな優位性を占めます。

【0028】

さらに、本発明にかかる電気伝導性細孔基材は、有利な導電率および比較的小さい細
50

孔径を同時に有するため、硫黄の基材材料として使用される場合、Li-S電池に使用される硫黄含有複合材を形成する際に非常に有望である。一方、より高い導電率が分極現象の減少に寄与するため、硫黄の利用率を向上させ、サイクル容量を向上させることができる。一方、より小さい細孔径は硫黄をナノレベルで分散することに寄与し、かつ、ポリスルフィドの電解質への溶解を抑制するため、Li-S電池のサイクル安定性が改善される。さらに、製造過程が簡単に実現でき、全ての原料が廉価である。これらのすべての利点により、上記の複合材は、Li-S電池に用いるにあたり、非常に将来性を期待できるものとなる。

【0029】

本発明にかかる複合材の潜在的な用途は、許容できる高出力密度を有する高エネルギー密度リチウムイオン電池を含み、エネルギー貯蔵、例えば電動工具、太陽電池および電気自動車に使用される。

【0030】

以下、非制限性の実施例により、本発明の様々な特徴および特性を説明するが、本発明の範囲を制限することはない。

【0031】

実施例A

まず、開始材料として30mg多層カーボンナノチューブ（製品名：L.MWNTs-4060、Shenzhen nanotech port co., Ltd. 製、純度>95%、直径が40~60nm、長さが5~15μm）を100mLの6M稀硝酸で12時間処理し、その後、40℃で超音波処理により10mLのドデシル硫酸ナトリウム（SDS、分析純、Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd. から購入）の水溶液（ 1×10^{-3} M）の中に分散し、黒い懸濁液を得た。その後、この懸濁液に1gのD-グルコース（分析純、Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd. 製）を加える。この懸濁液をオートクレーブの中に密封し、160℃で20時間加熱し、細孔炭素複合材（CNT@MPC）を形成した。イオン交換水で洗浄し、オープンの中で、50℃で一晩乾燥して、その後、上記CNT@MPC複合材を3/miinのレートで加熱し、さらに800℃で、アルゴンガスで4時間アニールし、炭素塗層をさらに炭素化させる。得られたCNT@MPC複合材の直径が220~300nm（炭素塗層の厚さが80~100nm、図2~図4に示す）であり、比表面積が1025m²/gであり、総細孔容積が1.32cm³/gであり、平均細孔径が0.5nmである（図4）。

【0032】

硫黄含有複合材を製造するために、まず、硫黄粉末（Aldrich、純度>99.995%）とCNT@MPC複合材とを1:2の重量比で混合し、この混合物をガラス容器の中に密封し、145℃で6時間加熱し、硫黄含有量が33%である硫黄含有複合材を得た（図5~図7）。加熱した後、この複合材を自然に室温まで冷却し、黒い粉末状の最後生成物を得た。

【0033】

走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）、高分解能透過型電子顕微鏡（HRTEM）、リング明視野走査透過型電子顕微鏡（ABF-STEM）およびエネルギー色散X線元素マッピングにより、上記生成物のサイズ、構造および元素組成を反映する。Brunauer-Emmett-Teller（BET）窒素ガス吸着・脱着法により上記複合材の比表面積を測定する。それは、77.3KでNova 2000e型比表面積および細孔径アナライザーにより実施される。

【0034】

アルゴンガスが充填されているグローブボックスに実装されたコイン電池を用い、電化学測定を実施する。工作電極を製造するために、重量比が70:20:10で活性材料とカーボンブラックとポリフッ化ビニリデン（PVDF）との混合物をアルミ箔に塗布する。リチウム箔を対電極として利用する。ガラス纖維シート（GFD, Whatman）

10

20

30

40

50

をセパレーターとして利用する。LiPF₆ 塩を炭酸エタンジオール(E C) / 炭酸ジメチル(D M C) (1 : 1 W / W) に溶解した 1 M 電解質(製品名 L B - 3 0 1 , Z h a n g j i a g a n g G u o t a i - H u a r o n g N e w C h e m i c a l M a t e r i a l s C o . , L t d . 製) を使用する。電池試験システムを用い、1 ~ 3 V (v s Li⁺ / Li) の電圧で、実装された電池に定電流サイクルを実施する。測定された比容量が全て電極における純硫黄の重量を基づくものである。

【 0 0 3 5 】

0.1 C で放電する時、製造された硫黄含有複合材が 1 つのプラトーのみを発現する。硫黄の重量で計算される最初放電容量が 1 6 8 0 m A h / g であり、可逆容量が 1 1 5 0 m A h / g (硫黄の利用率が 69 %) であり、サイクル寿命が 1 0 0 回サイクルと高い。5 C で放電する時 (1 2 分以内で放電する) 、可逆容量が依然として 7 5 0 m A h / g に維持する (図 8 ~ 図 1 0) 。

【 0 0 3 6 】

図 2 および図 3 には、実施例 A により製造された C N T @ M P C 複合材の典型的ミクロ構造を示す。尚、図 3 が C N T @ M P C ナノワイヤの同軸ケーブル状構造をはっきり示す。図 4 が、C N T @ M P C ナノワイヤ上の細孔構造を示す。図 5 および図 6 がそれぞれ実施例 A により上記 C N T @ M P C 複合材で製造された硫黄含有量が 33 重量 % である硫黄含有複合材のミクロ構造および元素マッピングを示す。図 7 が炭素細孔における閉じ込められた硫黄鎖を示す。図 8 ~ 図 1 0 が実施例 A により製造された硫黄含有量が 33 重量 % である上記硫黄含有複合材の充放電曲線およびサイクル性能を示す。

【 0 0 3 7 】

実施例 B

開始材料として 4 0 g のスチレン (J i n k e F i n e C h e m i c a l I n s t i t u t e , T i a n j i n 製、99 %) を 3 6 0 m L 水に加える。この混合物を窒素ガスで 60 分脱気した後、0.15 g 過硫酸アンモニウム ((NH₄)₂S₂O₈ 、分析純、S i n o p h a r m C h e m i c a l R e a g e n t C o . , L t d . から購入) を添加し、反応物を 70 ° で、24 時間、インキュベートし、平均径が 630 nm であるポリスチレン (P S) ナノ小球 (図 1 1) を得た。その後、得られた P S ナノ小球 1 g を濃硫酸 (M O S 級、B e i j i n g I n s t i t u t e o f C h e m i c a l R e a g e n t s から購入、約 1 8 . 4 M) 2 0 g と混合し、40 ° で 24 時間インキュベートし、スルホン化 P S (S P S) ナノ小球を得た。硫酸を除去した後、上記 S P S ナノ小球を水で数回洗浄し、50 ° で乾燥する (図 1 2) 。サッカロース 8 0 0 m g (分析純、S i n o p h a r m C h e m i c a l R e a g e n t C o . , L t d . から購入) を水 1 0 g に溶解し、上記 S P S ナノ小球 3 0 0 m g および界面活性剤 S D S 2 m g (分析純、S i n o p h a r m C h e m i c a l R e a g e n t C o . , L t d .) を添加する。その後、この溶液をオートクレーブの中で密封し、180 ° で 10 時間加熱し、炭素被覆された S P S (S P S @ C) ナノ小球を得た。尚、上記 S P S ナノ小球に 2 0 0 n m 細孔炭素塗層を形成した。上記 S P S @ C ナノ小球をイオン交換水で洗浄し、オープンの中で、50 ° で、一晩乾燥する (図 1 3) 。得られた S P S @ C ナノ小球を 5 ° / m i n のレートで加熱し、800 ° で、さらに窒素ガスで 3 時間アニールし、S P S 内核を蒸発させ、炭素塗層をさらに炭素化させ、平均径が 600 nm である細孔炭素系材 (M P C S) を得た (図 1 4) 。その B E T 比表面積が 6 5 3 m² / g であり、細孔容積が 1 . 4 2 c m³ / g であり、最終に平均細孔径が 0 . 7 1 n m である。

【 0 0 3 8 】

硫黄含有複合材を製造するために、硫黄粉末 (A l d r i c h 、純度 > 99 . 9 9 5 %) を M P C S と重量比 1 : 1 で混合し、均一の混合物を得た後、この混合物をガラス容器の中に密封し、155 ° で 20 時間加熱し、硫黄を上記複合材に分散させ、最終に硫黄含有量が 50 . 2 3 % である硫黄含有複合材を得た (図 1 5 ~ 図 1 8) 。加熱した後、この複合材を室温まで自然に冷却し、最終生成物を得た。

【 0 0 3 9 】

10

20

30

40

50

実施例 A と同様に、電化学測定を行う。0.1 C 倍率で放電する時、上記硫黄含有複合材の硫黄の重量で計算された最初放電容量が 1720 mAh / g であり、可逆容量が 1010 mAh / g であり、活性材料の利用率が 60 % より高く、サイクル寿命が 75 回サイクルと高い(図 19 および図 20)。

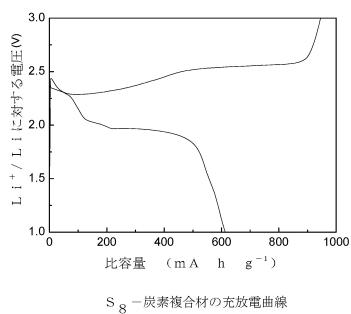
【0040】

実施例 B により得られた PS ナノ小球(平均径: 630 nm)、SPS ナノ小球、SPS@C ナノ小球(平均径: 1000 nm) および MPCS(平均径: 600 nm) の典型的なミクロ構造をそれぞれ図 11 ~ 図 14 に示す。実施例 B の上記細孔炭素系材で得られた硫黄含有量が 50.23 重量% である硫黄含有複合材粒子のミクロ構造および元素分布を図 15 ~ 図 17 に示す。図 18 には、硫黄の細孔における分布の詳細を示す。上記硫黄含有複合材(硫黄含有量: 50.23 重量%) は、0.1 C 充放電倍率で異なるサイクルで充放電曲線を図 19 に示し、上記硫黄含有複合材(硫黄含有量: 50.23 % 重量%) のサイクル性能を図 20 にプロットする。

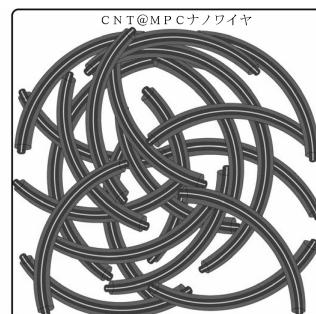
【0041】

特定の実施の形態を説明したが、これらの実施の形態は、ただ例として挙げられたものに過ぎないため、本発明の範囲を制限することはない。本発明の範囲および要旨を逸脱しない場合、添付される請求の範囲およびそれと等しい技術案は、全ての変更、置換および変形した技術案を含む。

【図 1】

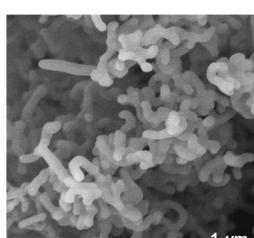


【図 2 A】

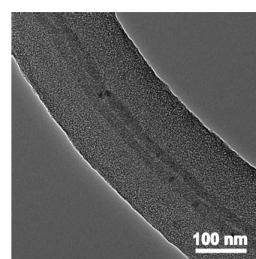


CNT@MPC複合材の模式図

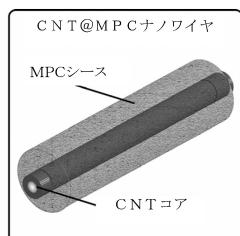
【図 2】



【図 3】

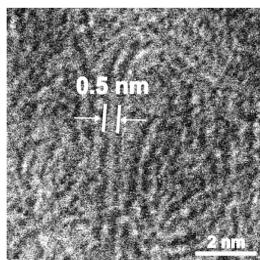


【図3 A】

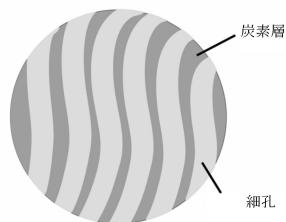


CNT@MPCナノワイヤの模式図

【図4】

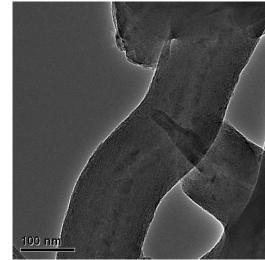
塗層における炭素チャネルのリング状明視野走査透過型電子顕微鏡(ABF-STEM)写真
(黒部分: 炭素層 グレー部分: 炭素チャネル)

【図4 A】



塗層における炭素チャネルの模式図

【図5】

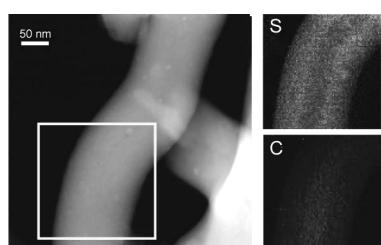
CNT@MPCにより得られた硫黄含有複合材
(TEM写真 S% = 33重量%)

【図5 A】



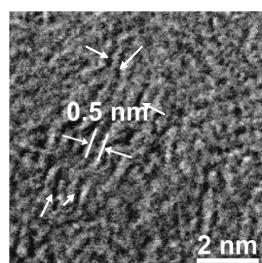
CNT@MPCにより得られた硫黄含有複合材の模式図

【図6】

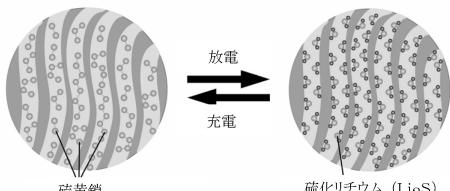


硫黄含有複合材 (S% = 33重量%) の元素マッピング図

【図7】

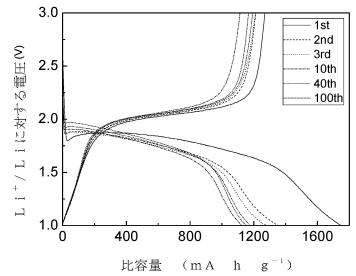
硫黄が担持された後のMPC層のABF-STEM写真
(グレー部分: 炭素 黒部分: 硫黄
硫黄鎖(黒い鎖)がはっきり見え、一部の硫黄鎖が矢印で標識される)

【図7 A】



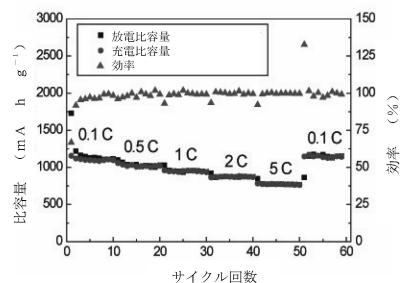
炭素チャネルにおける充放電過程の模式図

【図 8】



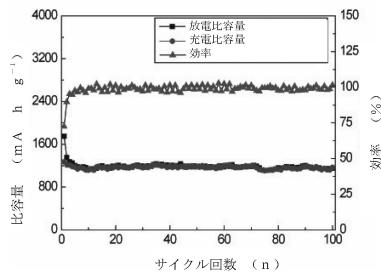
硫黄含有複合材 (S% = 33重量%) の0. 1C充放電倍率での充放電曲線

【図 10】



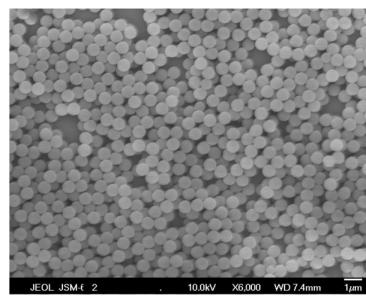
硫黄含有複合材 (S% = 33重量%) の異なる充放電倍率でのサイクル性能

【図 9】

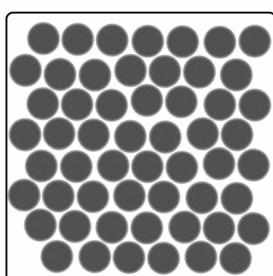


硫黄含有複合材 (S% = 33重量%) の0. 1C充放電倍率でのサイクル性能

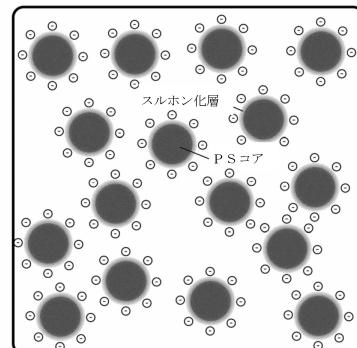
【図 11】



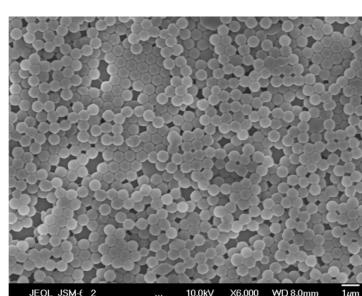
【図 11 A】



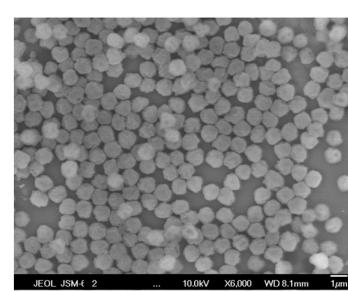
【図 12】



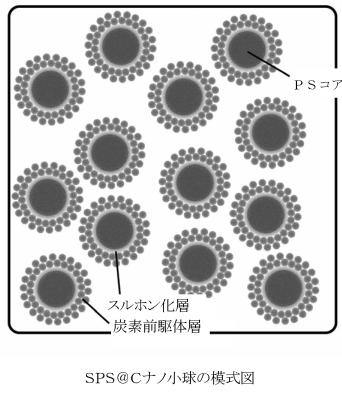
【図 12 A】



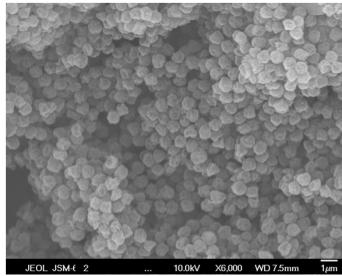
【図 13】



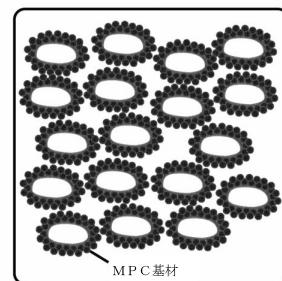
【図13A】



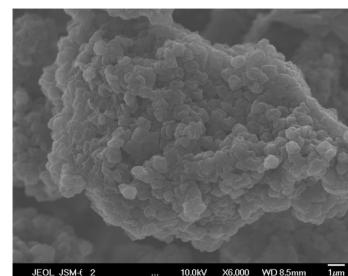
【図14】



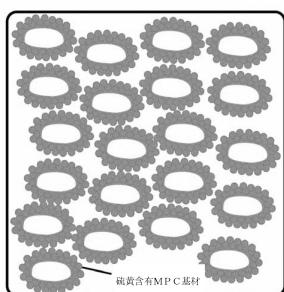
【図14A】



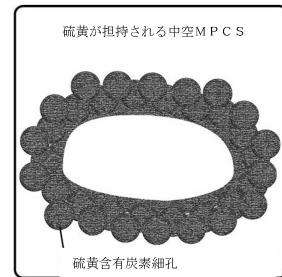
【図15】



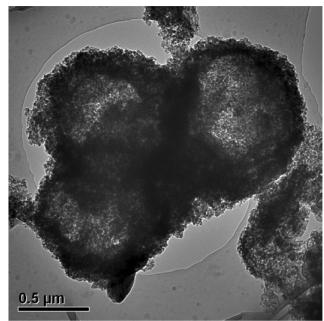
【図15A】



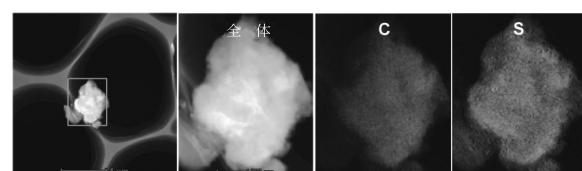
【図16A】



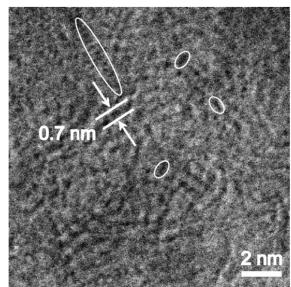
【図16】



【図17】



【図18】

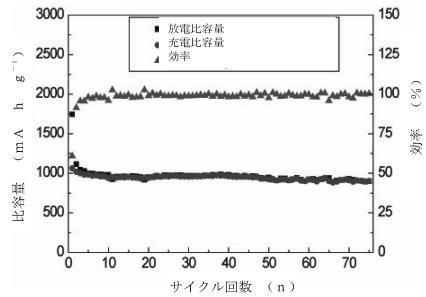


硫黄が担持された後のMPC層のABF-STEM写真

(グレー部分：炭素 黒部分：硫黄)

硫黄鎖（黒い鎖）がはつきり見え、一部の硫黄鎖が梢円で標識される)

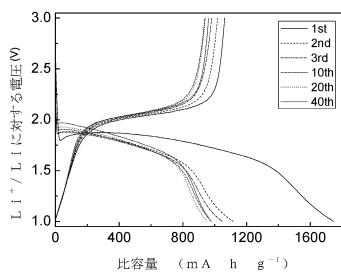
【図20】



硫黄含有複合材（硫黄含有量：50, 23重量%）の0, 1C充放電倍率での

サイクル性能

【図19】



硫黄含有複合材（硫黄含有量：50, 23重量%）の0, 1C充放電倍率での

異なるサイクルにおける充放電曲線

フロントページの続き

(73)特許権者 511096558

中国科学院化学研究所

INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES

中華人民共和国、100190 北京市海淀区中關村北一街2号

No. 2, Zhongguancun North First Street, Haidian District, Beijing, 100190, P. R. China

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100165940

弁理士 大谷 令子

(72)発明者 ヨーグオ グオ

中華人民共和国、100190 北京市海淀区中關村北一街2号

(72)発明者 セン シン

中華人民共和国、100190 北京市海淀区中關村北一街2号

(72)発明者 ナホン ジャオ

中華人民共和国、200335 上海市長寧区福泉北路333号

(72)発明者 ロンジエ ジョウ

中華人民共和国、200335 上海市長寧区福泉北路333号

審査官 瀧 恭子

(56)参考文献 特表2011-518743 (JP, A)

特開2012-238448 (JP, A)

特開2010-095390 (JP, A)

国際公開第2011/147924 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62, 10/05 - 10/0587