

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号
特許第7023731号
(P7023731)

(45)発行日 令和4年2月22日(2022.2.22)

(24)登録日 令和4年2月14日(2022.2.14)

(51)Int.Cl.	F I	
H O 1 M 4/38 (2006.01)	H O 1 M 4/38	Z
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36	C
H O 1 M 4/13 (2010.01)	H O 1 M 4/13	
H O 1 M 4/62 (2006.01)	H O 1 M 4/62	Z
C O 1 B 17/00 (2006.01)	C O 1 B 17/00	Z

請求項の数 21 外国語出願 (全 21 頁)

(21)出願番号	特願2018-13808(P2018-13808)	(73)特許権者	507342261
(22)出願日	平成30年1月30日(2018.1.30)		トヨタ モーター エンジニアリング ア
(65)公開番号	特開2018-152329(P2018-152329A)		ンド マニュファクチャリング ノース
(43)公開日	平成30年9月27日(2018.9.27)		アメリカ, インコーポレイティド
審査請求日	令和2年5月13日(2020.5.13)		アメリカ合衆国、7 5 0 2 4 テキサス州
(31)優先権主張番号	15/422,032		、プレイノ、ダブリュ1-3シー・ヘッド
(32)優先日	平成29年2月1日(2017.2.1)		クォーターズ・ドライブ、6 5 6 5
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	110001195
			特許業務法人深見特許事務所
		(72)発明者	クラウドウィ・ビー・ブカー
			アメリカ合衆国、4 8 1 9 7 ミシガン州
			、イプシランティ、センチュリー・トレイ
			ル、3 5 8 1

最終頁に続く

(54)【発明の名称】無機-有機ハイブリッド膜でコーティングされた正極活物質としての硫黄粒子および該粒子を含む電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性カーボンの均一に分散した分散粒子と高分子電解質ポリマーを含む硫黄元素コア；
ならびに
前記硫黄元素コアの表面から順に、分岐ポリエチレンイミン（b P E I）の層、負帯電性
クレイナノシートの層および前記負帯電性クレイナノシートの層上のb P E I層を備えた
ハイブリッド膜のシェルであって、前記コアを被包しているシェルを備えており；
導電性カーボンの前記分散粒子は前記硫黄元素コアの前記高分子電解質ポリマーと会合し
ている、
コア-シェル複合材硫黄粒子。

【請求項2】

前記ハイブリッド膜が、さらに、前記負帯電性クレイナノシートの層上の前記b P E I層
から順に、少なくとも1回のさらに連続の負帯電性クレイナノシートの層および該負帯電
性クレイナノシートの層上のb P E I層を備えている、請求項1に記載のコア-シェル複
合材硫黄粒子。

【請求項3】

負帯電性クレイナノシートの層とb P E I層のさらなる連続の回数が2～10回である、
請求項2に記載のコア-シェル複合材硫黄粒子。

【請求項4】

前記コアの前記高分子電解質ポリマーが、分岐ポリエチレンイミン、ポリ（3，4-エチ

レンジオキシチオフエン) ポリスチレンスルホン酸 (PEDOT: PSS) およびポリビニルピロリドン (PVP) からなる群より選択される、請求項1に記載のコアーシェル複合材硫黄粒子。

【請求項5】

前記負帯電性クレイがモンメリロナイトおよびCloisite (商標) のうちの少なくとも1種類である、請求項1に記載のコアーシェル複合材硫黄粒子。

【請求項6】

前記硫黄元素コア中の前記導電性カーボンの含有量が前記硫黄元素コアの総重量の0.01～1.0重量%である、請求項1に記載のコアーシェル複合材硫黄粒子。

【請求項7】

前記硫黄元素コアの直径が200～1,000nmである、請求項1に記載のコアーシェル複合材硫黄粒子。

【請求項8】

前記導電性カーボンがカーボンブラックである、請求項1に記載のコアーシェル複合材硫黄粒子。

【請求項9】

請求項1に記載のコアーシェル複合材硫黄粒子の調製方法であって、
前記導電性カーボンを水中で前記高分子電解質ポリマーと混合すること；
前記高分子電解質ポリマーと会合状態の前記導電性カーボンを機械的に分散させること；
チオスルフェートおよびポリスルフィドのうちの少なくとも1種類の前駆体水溶液を調製すること；

酸を前記前駆体水溶液に添加し、前記高分子電解質ポリマーと会合している分散させた前記導電性カーボンの存在下で硫黄元素を沈殿させ、前記硫黄元素コアを水性の母液中の沈殿粒子として得ること；

前記母液を前記沈殿粒子から除去すること；

前記沈殿粒子を水で洗浄すること；

前記洗浄された沈殿硫黄コア粒子を水中に懸濁させること；ならびに

前記洗浄された沈殿硫黄コア粒子を前記連続のbPEI層、負帯電性クレイ層およびbPEI層で交互吸着 (LBL) コーティング法にてコーティングすること

を含み；

前記高分子電解質ポリマーと会合している分散させた前記導電性カーボンは、前記酸の添加前に前記前駆体水溶液と混合されるか、または前記前駆体水溶液に前記酸とともに添加される、

方法。

【請求項10】

前記LBLコーティング法が：

無機塩を前記洗浄された沈殿硫黄コア粒子の懸濁液に溶解させることにより第1のコーティング懸濁液を調製すること；

bPEIを前記第1のコーティング懸濁液に添加し、第1のコーティング混合物を得ること；

前記第1のコーティング混合物を混合し、懸濁させた前記硫黄コア粒子をbPEIの層でコーティングすること；

前記bPEIの母液を前記第1のコーティング混合物から除去し、bPEIコート硫黄複合材粒子を得ること；

前記負帯電性クレイのコーティングを前記bPEI層上に、前記bPEIコート硫黄複合材粒子を脱イオン水中に懸濁させて第2のコーティング懸濁液を得ることにより施すこと；

無機塩を前記第2のコーティング懸濁液中に溶解させること；

前記負帯電性クレイを前記第2のコーティング懸濁液に添加し、第2のコーティング混合物を得ること；

10

20

30

40

50

前記第2のコーティング混合物を混合し、前記b P E I コート硫黄複合材粒子のb P E I 層を負帯電性クレイナノシートの層でコーティングすること；

前記負帯電性クレイの母液を前記第2のコーティング混合物から除去し、前記硫黄コアの表面上の第1のb P E I 層と該第1のb P E I 層上の負帯電性クレイナノシートの層とを有するコート硫黄複合材粒子を得ること；

前記硫黄コアの表面上の第1のb P E I 層と該第1のb P E I 層上の負帯電性クレイナノシートの層とを有する前記コート硫黄複合材粒子を水中に懸濁させ、第3のコーティング懸濁液を得ること；

無機塩を前記第3のコーティング懸濁液中に溶解させること；

b P E I を、前記溶解させた無機塩を有する前記第3のコーティング懸濁液に添加し、第3のコーティング混合物を得ること； 10

前記第3のコーティング混合物を混合し、前記硫黄コアの表面上の第1のb P E I 層と該第1のb P E I 層上の負帯電性クレイナノシートの層とを有する前記コート硫黄複合材粒子を、この負帯電性クレイナノシートの層上においてb P E I 層でコーティングすること；

前記b P E I の母液を前記第3のコーティング混合物から除去し、前記コアシェル硫黄複合材粒子を得ること

を含む、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

前記L B L コーティングプロセスを2～8回繰り返し、前記L B L コーティングプロセスを完了した回数に応じた複数の交互のb P E I 層と負帯電性クレイナノシート層を備えたシェル構造を得る、ただし、前記コアシェル複合材硫黄粒子の最外層はb P E I の層である、請求項9に記載の方法。 20

【請求項12】

導電性基材と、

前記基材上に：

多数の請求項1に記載のコアシェル複合材硫黄粒子；

少なくとも1種類の導電性カーボン；および

バインダー

を含む活物質層と

を備えた正極。 30

【請求項13】

前記活物質層中の前記コアシェル複合材硫黄粒子の含有量が50～90重量%であり；

前記バインダーの含有量が2～10重量%であり；

前記導電性カーボンの含有量が5～40重量%であり、

前記重量%は前記活物質の総重量に対するものである、

請求項12に記載の正極。

【請求項14】

硫黄担持量が $1.0 \text{ mg/cm}^2 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ である、請求項13に記載の正極。

【請求項15】

硫黄担持量が $3.0 \text{ mg/cm}^2 \sim 6 \text{ mg/cm}^2$ である、請求項12に記載の正極。 40

【請求項16】

前記バインダーが $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)-$ で表される繰り返し単位と、 $-(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{O}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_3\text{H}))-$ で表される繰り返し単位と、を含む共重合体である、請求項12に記載の正極。

【請求項17】

前記活物質層の前記導電性カーボンが、カーボンブラック、アセチレンブラック、気相成長炭素繊維、カーボンナノファイバー、グラフェン、天然黒鉛、人造黒鉛、フラーレン、硬質炭素、メソカーボンマイクロビーズおよび活性炭からなる群より選択される少なくとも1種類である、請求項12に記載の正極。 50

【請求項 18】

前記導電性カーボンが黒鉛、カーボンブラックおよびカーボンナノファイバーを含む、請求項 17 に記載の正極。

【請求項 19】

活性金属イオン源としての金属を含む負極、
電解質；および
請求項 12 に記載の正極
を備えた電池。

【請求項 20】

前記負極の前記金属がリチウムであり、
前記正極上の硫黄担持量が $1.0 \text{ mg/cm}^2 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ である、
請求項 19 に記載の電池。

10

【請求項 21】

前記正極の前記導電性カーボンが黒鉛、カーボンブラックおよびカーボンナノファイバーを含む、請求項 20 に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

背景

本開示の分野

20

本開示は、導電性カーボンが組み込まれた硫黄粒子および単位面積あたりの硫黄担持量が高い正極の作製に好適であり得る硫黄粒子含有正極活物質に関する。したがって、本開示はまた、金属イオン電池のための単位面積あたりの硫黄担持量が高い正極および該正極を含む金属イオン電池に関する。

【背景技術】

【0002】

背景の論考

電気自動車および携帯用電子機器の商業的開発における現在継続中の目標は、当該技術分野の水準のリチウムイオン電池で現在得られ得るものよりも高いエネルギー密度を有する電池を提供することである。この目標の達成におけるアプローチの 1 つは、金属負極（リチウムまたはマグネシウムなど）を高容量変換正極（硫黄または酸素など）と、サイクル寿命およびレート性能を犠牲にすることなく対にすることである。硫黄は、経済的であり、非常に豊富に存在し、慣用的なインサージョンリチウムイオン正極よりも 1桁大きい電荷容量をもたらすため、非常に魅力的である。しかしながら、硫黄は電気絶縁性であり、サイクル中、ポリスルフィド還元中間体が形成し、この中間体は電解質への溶解性が高く、再充電サイクル時に正極に戻らないため、許容できない大きな質量損失を示す。

30

【0003】

したがって、硫黄元素は、50年以上もの間、金属負極と合わせる正極活物質として研究中であるが、実用可能な市販の硫黄正極のエネルギー保存および供給源を得るためには、この 2 つの基本的な課題を解決しなければならない。第 1 の課題は、硫黄元素の導電性を高めることである。高い電子伝導性を有し、導電性添加剤の有意な添加を必要としない LiCoO_2 を含有している市販のリチウムイオン正極とは異なり、硫黄は、 LiCoO_2 よりも導電性が 10 億倍低い顕著な絶縁体である。したがって、硫黄元素正極活物質ベースの実用可能で商業的に有用な電池を調製するためには、導電性添加剤を活物質組成物の一成分として含める。

40

【0004】

第 2 の課題は、サイクル中に形成されるポリスルフィド中間体の拡散およびその後の減少をコントロールすることである。放電中、硫黄は、本質的にイオン性であり、電解質中で容易に溶媒和され、充電サイクル時に正極に戻らない一連のポリスルフィド中間体を形成することにより、段階的様式で減少する。これにより、サイクル時に活物質の質量損失が

50

引き起こされる。

【0005】

これまでのところ、この2つの基本的な課題に対処し、解決するために採用された技術的アプローチで得られている電荷容量は、硫黄での理論値と比べて低く、そのため、所望の電池性能が得られない。

【0006】

したがって、全体的な電子伝導性を改善するために高担持量の導電性添加剤を添加する結果、正極中の硫黄含有量は少なく、相応してエネルギー容量は小さい。第2の問題は、硫黄の低い電子伝導性および還元生成物 Li_2S の低いイオン伝導性のため動作速度が遅いことである。第3に、イオン性ポリスルフィドの拡散により、負極の不動態化および正極での質量損失のためサイクル寿命が制限される。

【0007】

硫黄元素の導電性を高めるため、およびサイクル中に形成されるポリスルフィド中間体の拡散をコントロールするための方法を開発するために広範な研究の取り組みがなされている。規則正しいメソポーラスカーボン内への硫黄の注入がNazarによって実証されて以来、硫黄およびポリマーコート硫黄複合材が注入された導電性ホストが研究されている。種々のマイクロ／ナノカーボンホスト、例えば、スフェア、ナノファイバー、酸化グラフェンおよびカーボン紙が硫黄活物質を含有させるための導電性のホストとして研究されている(Nazar et al. Nature Materials, 2009, 8, 500-506)。ポリスルフィドイオンの寸法に適合した孔径を有する微多孔質カーボン中間層が報告されている(Manthiram et al. Nature Communications, 2012, 3, 1166)。ポリスルフィドと金属有機構造体(MOF)の酸化物表面間の相互作用によって導電性を改善するため、硫黄がMOFにも注入されている(Tarascon et al. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133, 16154-16160)。このような系は、硫黄正極の導電性においていくらかの改善を示すが、ホストの細孔からのポリスルフィドの拡散が引き続き問題であり、サイクル寿命は限定的となる。さらに、硫黄の導電性を高めるためにカーボンマトリックスが使用されているため、正極活物質中の硫黄密度の希薄化により正極の容量が小さくなる。

【0008】

米国特許出願第14/489,597号(2014年9月18日出願)において、本発明の研究グループは、親水性／疎水性混合型コポリマーの存在下で形成させた被包型サブミクロン硫黄粒子を報告している。得られた被包型硫黄サブミクロンコア粒子は、複数の自己組織化導電性ポリマー層の膜でコーティングされており、連続している各層は、前の層と反対の電荷を有する。米国特許出願第14/985,170号(2015年12月30日出願)に記載のようにして官能基化したカーボンブラックは、硫黄コア中に分散されるか、または導電性ポリマーの最外層と会合し得る。しかしながら、カーボンの特別な官能基化は付加的な加工処理を必要とし、毒性で腐食性の化学薬品の使用を伴う。

【0009】

米国特許出願第14/983,763号(2015年12月30日出願)において、本発明の研究グループは、硫黄、セレンおよびテルルから選択される少なくとも2種類の元素を含むハイブリッド複合材のコア；ならびに該コアを被包している少なくとも1つの自己組織化ポリマー層のコーティングを有するハイブリッド粒子の硫黄活物質を報告した。さらに、米国特許出願第15/339,224号(2016年10月31日出願)において、導電性カーボンの均一分散粒子と分岐ポリエチレンイミンを含む硫黄元素のコアならびに該コアを被包している分岐ポリエチレンイミン(bPEI)のコーティングを有する硫黄粒子を報告した。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上記の各出願では、容量およびサイクル寿命時間の増大の改善を有する硫黄活物質を報告したが、商業的に実用可能な金属-硫黄電池を作製するためには、面担持能力およびポリスルフィド減少に対する硫黄元素の安定化において有意に大きな改善が必要である。

【0011】

従来より、上記の硫黄正極は、約 1 mg/cm^2 の硫黄担持量で動作させ、 1000 mAh/g より大きな容量は得られない。

【0012】

したがって、高担持量である、すなわち 1 mg/cm^2 より多く、ポリスルフィドの減少が少ない、ないし皆無である硫黄の完全利用を可能にするとともに、高容量と良好な導電性のバランスがとれた硫黄活物質の必要性が存在している。

10

【0013】

本開示の目的は、硫黄の高担持が可能であり、ポリスルフィド減少に対して安定化された、正極活物質としての利用に適した硫黄元素複合材を提供することである。

【0014】

本開示の第2の目的は、硫黄の高担持および利用を可能にし、高容量および長いサイクル寿命時間を有する電池における使用に適した活物質を含有している正極を提供することである。

【0015】

本開示の第3の目的は、自動車および電子装置用の実用可能な商業的エネルギー源であるのに十分な容量および寿命時間を有する金属硫黄電池を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0016】

本開示の概要

これらおよび他の目的は本開示によって達成され、その第1の実施形態は：

導電性カーボンの均一分散粒子と高分子電解質ポリマーを含む硫黄元素のコア；ならびに該コアの表面から順に、分岐ポリエチレンイミン（bPEI）の層、負帯電性クレイナノシートの層および該帯電性クレイナノシートの層上のbPEI層を備えたハイブリッド膜のシェルであって、該コアを被包しているシェル

を備えており；

ここで、導電性カーボンの該分散粒子は該硫黄元素コアの該高分子電解質ポリマーと会合している、

30

コア-シェル複合材硫黄粒子を含む。

【0017】

第1の実施形態の一態様では、ハイブリッド膜は、さらに、該帯電性クレイナノシートの層上の該bPEI層から順に、少なくとも1回のさらに連続の帯電性クレイナノシートの層およびこの帯電性クレイナノシートの層上のbPEI層を備えている。

【0018】

第1の実施形態の一態様では、コアの高分子電解質ポリマーは、分岐ポリエチレンイミン、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）ポリスチレンスルホン酸（PEDOT：PSS）およびポリビニルピロリドン（PVP）からなる群より選択される。

40

【0019】

第1の実施形態の一態様では、負帯電性クレイはモンメリロナイト（Montmorillonite）およびCloisite（商標）のうちの少なくとも1種類である。

【0020】

第2の実施形態において、本開示は、第1の実施形態のコア-シェル複合材硫黄粒子の調製方法であって：導電性カーボンを水中で高分子電解質ポリマーと混合すること；該高分子電解質ポリマーと会合状態の該導電性カーボンを機械的に分散させること；チオスルフェートおよびポリスルフィドのうちの少なくとも1種類の前駆体水溶液を調製すること；酸を該前駆体水溶液に添加し、該高分子電解質ポリマーと会合している該分散させた導電性カーボンの存在下で硫黄元素ナノ粒子を沈殿させ、硫黄元素コアを水性母液中の沈殿粒

50

子として得ること；該母液を該沈殿粒子から除去すること；該沈殿粒子を水で洗浄すること；該洗浄された沈殿硫黄コア粒子を水中に懸濁させること；ならびに該洗浄された沈殿硫黄コア粒子を該連続のb P E I層、負帯電性クレイ層およびb P E I層で交互吸着（L B L）コーティング法にてコーティングすること

を含み；

ここで、該高分子電解質ポリマーと会合している該分散させた導電性カーボンは、該酸の添加前に該前駆体水溶液と混合されるか、または該前駆体水溶液に該酸とともに添加される、

方法を含む。

【0021】

第3の実施形態において、本開示は：導電性基材と、該基材上に：多数の第1の実施形態のコアーシェル複合材硫黄粒子；少なくとも1種類の導電性カーボン；およびバインダーを含む活物質層とを備えた正極を含む。

【0022】

第3の実施形態の一態様では、活物質層中のコアーシェル複合材硫黄粒子の含有量が50～90重量%であり；バインダーの含有量が2～10重量%であり；導電性カーボンの含有量が5～40重量%である；ここで、重量%は活物質の総重量に対するものである。

【0023】

第3の実施形態の一態様では、導電性基材上の硫黄担持量が1.0mg/cm²～10mg/cm²である。

【0024】

第3の実施形態の一態様では、導電性カーボンが、カーボンブラック、アセチレンブラック、気相成長炭素繊維、カーボンナノファイバー、グラフェン、天然黒鉛、人造黒鉛、フラーレン、硬質炭素、メソカーボンマイクロビーズおよび活性炭からなる群より選択される少なくとも1種類である。

【0025】

第3の実施形態の一態様では、導電性カーボンが黒鉛、カーボンブラックおよびカーボンナノファイバーを含む。

【0026】

第4の実施形態において、上記の正極を備えた電池を提供する。この実施形態の一態様では、電池がリチウム-硫黄電池である。

【0027】

また、本開示は、本開示の実施形態による電池を含む車両または電子装置も包含している。

【0028】

前述の説明は、そうでないことを明示していない限り、本開示の総論および概要を示すことを意図するものであり、その開示における限定を意図するものではない。本発明の好ましい実施形態はさらなる利点とともに、以下の詳細説明を添付の図面と合わせて参照することによって最もよく理解されよう。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】図1は、実施例1に記載のようにして調製した正極のサイクル寿命を示す。

【図2A】図2Aは、第1の実施形態によるコアーシェル硫黄複合材粒子のSEM画像（×9000）を示す。

【図2B】図2Bは、第1の実施形態によるコアーシェル硫黄複合材粒子のSEM画像（×30,000）を示す。

【図3】図3は、b P E Iと負のクレイナノシートの交互の層を複合材硫黄粒子表面に適用したときの表面ゼータ電位の変化を示す。

【図4】図4は、65/25/10の活物質/カーボン/バインダー比を有する電極を有するリチウム-硫黄コイン型電池のサイクルに対するバインダーの効果を示す。

10

20

30

40

50

【図5】図5は、コアシェル硫黄複合材粒子のハイブリッド膜上へのSuperPLiの吸着ならびに長く伸びているカーボンナノファイバーを示す。

【発明を実施するための形態】

【0030】

本開示の詳細説明

本開示の説明において、著者、共著者を示した、または本譲受人の組織の構成員による引用した参考文献、特許、特許出願、刊行物および論文はすべて、引用により本明細書に組み込まれる。数値の上下限または範囲を記載している場合、両端を含む。また、数値の上下限または範囲内の値および部分範囲はすべて、あたかも明示的に書き出されているかのごとく具体的に包含される。本明細書で用いる場合、“a”および“an”などの語は、“one or more (1またはそれ以上)”の意味を有する。語句“selected from the group consisting of (～からなる群より選択される)”、“chosen from (～から選択される)”などの語句は、明記された物質の混合物を含んでいる。例えば、“contain(s) (～を含む)”などの用語は包含的表現の用語であり、そうでないことを具体的に記載していない限り、“including at least (少なくとも～を含む)”を意味する。本開示によれば、用語「カルコゲンコア」は、硫黄元素を含有しているコアをいう。本明細書で用いる場合、用語「車両」は、輸送用に設計された任意の電力駆動式デバイス、例えば、自動車、トラック、バン、バス、ゴルフカートおよび他の実用的な輸送形態をいう。他の用語はすべて、当業者に理解されている慣用的な意味に従って解釈されたい。

【0031】

先に記載のように、本発明者らは、動力源としての燃焼機関ならびに高容量で長いサイクル寿命時間の電池を必要とする他の設備と競争力があり、これらに取って代わるのに十分な容量およびサイクル寿命時間の電池の生産に有用な材料の研究に労力と資源を向けている。また、風や太陽光による発電方法によってもたらされるものなどのグリーンエネルギーの保存のための大規模な間欠的エネルギー保存に適した電池も重要である。

【0032】

硫黄元素の導電性を高める必要性に対処するため、硫黄と導電性カーボンの均一な複合材としてのサブミクロンサイズの硫黄コア粒子を形成するための方法を見出し、本出願書類に記載のように開発した。硫黄コアからのポリスルフィドとしての硫黄の損失を限定的にするためのさらなる研究により、負帯電性クレイのナノシートを含むハイブリッド膜構造がポリスルフィドを有意に保持し、本発明の実施形態に記載の活物質組成物を有する正極を含む電池のサイクル寿命時間を増大させるという驚くべき知見が得られた。

【0033】

本発明者らは、驚くべきことに、硫黄粒子コアを被包するハイブリッド膜の構成要素として1つ以上の帯電性クレイナノシートを含めた場合、電解質中へのポリスルフィドの溶解が有意に妨げられる正極活物質が得られることを見出した。クレイ物質は、正帯電性の高分子電解質との会合性相互作用を構成し得る負の電荷または表面構造を有する任意のクレイであり得る。モンメリロナイトおよびCloisite (商標)はクレイナノシートの負帯電性ナトリウム塩の一例であり、これは水に溶解し得るか、または激しく攪拌すると懸濁液を形成し得る。これは負帯電性であるため、分岐ポリエチレンイミン (bPEI) などの正帯電性の高分子電解質とペアにし、かくして膜を形成することができ、これは、予期せずして、ポリスルフィドイオンに対して高度に不透過性であることがわかった。クレイナノシートを含むガスバリア膜が報告されている (例えば、Grunlan et al. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6, 6040-6048 参照)。しかしながら、本発明者らは、電極活物質としての実用のためのサブミクロン硫黄粒子を被包するためのハイブリッドクレイナノシートの層を含むハイブリッド膜の先の出願は、なんら承知していない。

【0034】

したがって、第1の実施形態において、本発明は：導電性カーボンの均一分散粒子と高分

10

20

30

40

50

子電解質ポリマーを含む硫黄元素のコア；ならびに該コアの表面から順に、分岐ポリエチレンイミン（bPEI）の層、負帯電性クレイナノシートの層および該帯電性クレイナノシートの層上のbPEI層を備えたハイブリッド膜のシェルであって、該コアを被包しているシェルを備えたコア-シェル複合材硫黄粒子を提供する。導電性カーボンの該分散粒子は該硫黄元素コアの該高分子電解質ポリマーと会合している。

【0035】

本発明者らにより、硫黄コアの導電性は、導電性カーボンの粒子を硫黄中に均一に分散させることにより最も効率的かつ有効に増大し得ることが測定された。コアの導電性カーボンは、従来より知られている任意の形態の導電性カーボンであり得る。好ましくは、コアの導電性カーボンは、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラフェン、天然黒鉛、人造黒鉛、フラーレン、硬質炭素、メソカーボンマイクロビーズおよび活性炭からなる群より選択され得る。最も好ましくは、コアの導電性カーボンはカーボンブラックであり得る。

10

【0036】

高分子電解質ポリマーに導電性カーボンが会合している粒子の形態の硫黄元素コア中の導電性カーボンの含有量は、硫黄元素コアの総重量の0.01～1.0重量%、好ましくは0.25～0.75重量%、最も好ましくは0.4～0.6重量%である。

【0037】

高分子電解質ポリマーは、分岐ポリエチレンイミン（bPEI）、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）ポリスチレンスルホン酸（PEDOT：PSS）およびポリビニルピロリドン（PVP）のうちの1種類以上であり得る。

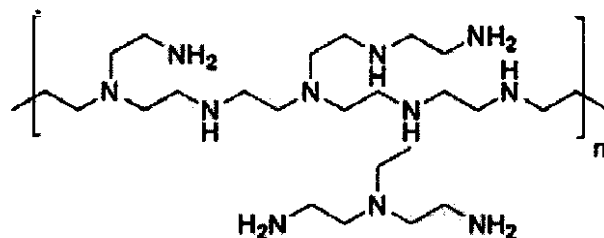
20

【0038】

分岐ポリエチレンイミン（bPEI）は、以下の式：

【0039】

【化1】



30

【0040】

で表され得、

ここで、酸性条件下では、これらのアミノ基は、ある程度の正電荷を有する。導電性カーボン粒子は水性媒体中に、機械的アジテーションまたは他の高エネルギーアジテーション（超音波処理など）により機械的に分散され得る。この処理の効果の下において、導電性カーボン粒子は高分子電解質ポリマーと、カーボン粒子が高分子電解質の化学的性質により官能基化されていると本発明者らがみなすような様式で会合している状態になる。

40

【0041】

したがって、bPEIまたはPVPなどの高分子電解質の場合、水性媒体のpHが下がるにつれて導電性カーボン粒子の正電荷密度が高まり、最終的に低pHにおいて高分子電解質の遊離アミノ基が飽和状態になる。

【0042】

会合または官能基化の度合は、得られた導電性カーボン粒子のゼータ電位の測定によってモニタリングされ得る。例えば、本発明者らは、沈殿硫黄粒子においてbPEIと会合している導電性カーボン粒子の良好な水性分散体を得るためには、bPEI-導電性カーボ

50

ン会合粒子のゼータ電位は -35 mV 以下、好ましくは -38 mV 以下、最も好ましくは -40 mV 以下でなければならないことを見出した。

【0043】

第1の実施形態のコアーシェル複合材硫黄粒子を製造するための方法で記載しているように、硫黄コアは、高分子電解質ポリマーで官能基化された導電性カーボンの存在下で硫黄元素を酸で沈殿させることによって得る。均一に分散された官能基化導電性カーボンを有する沈殿硫黄元素コアの直径は、沈殿方法の実際の条件にもよるが、 $200\sim1,000\text{ nm}$ であり得る。

【0044】

bPEIと負のクレイナノシートの交互の層の数は、得られるコアーシェル複合材硫黄粒子の特性に応じて様々であり得、ハイブリッド膜は、さらに、該帯電性クレイナノシートの層上の該bPEI層から順に、少なくとも1回のさらに連続の帯電性クレイナノシートの層およびこの帯電性クレイナノシートの層上のbPEI層を備えていてもよい。さらに連続の帯電性クレイナノシートの層とbPEI層の総数は $2\sim10$ 、好ましくは $2\sim6$ 、最も好ましくは $2\sim4$ 回のさらなる連続であり得る。一態様において、該膜は合計5つの層を含んでもよい。限定的要素を意図するものではないが、コアーシェル複合材硫黄粒子は一般的に、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の直径を有する球形粒子である。

10

【0045】

ハイブリッド膜は、bPEI層が硫黄コアの表面と直に接触し、該膜の最外層もbPEI層であるように構造化され得る。硫黄コア表面上の内部bPEI層は、硫黄表面に静電的に会合しており、負のクレイシートを静電的に誘引する正帯電性の層をもたらす。最外部のbPEI表面は、好都合には、後述する正極活物質の組成物に添加される導電性カーボンと相互作用する。

20

【0046】

第2の実施形態において、第1の実施形態のコアーシェル複合材硫黄粒子を調製するための方法を提供する。該方法は：導電性カーボンを水中で高分子電解質ポリマーと混合すること；該高分子電解質ポリマーと会合状態の該導電性カーボンを機械的に分散させること；チオスルフェートおよびポリスルフィドのうちの少なくとも1種類の前駆体水溶液を調製すること；酸を該前駆体水溶液に添加し、該高分子電解質ポリマーと会合している該分散させた導電性カーボンの存在下で硫黄元素を沈殿させ、硫黄元素コアを水性母液中の沈殿粒子として得ることを含む。該高分子電解質ポリマーと会合している該分散させた導電性カーボンは、該酸の添加前に該前駆体水溶液と混合されるか、または該前駆体水溶液に該酸とともに添加される。次いで、母液が沈殿粒子から除去され得；沈殿粒子が水で洗浄され、次いで、該洗浄された沈殿硫黄コア粒子を連続のbPEI層、負帯電性クレイ層およびbPEI層で交互吸着（LBL）コーティング法にてコーティングするために水中に懸濁させる。

30

【0047】

したがって、本明細書における実施形態に記載の製造方法によれば、硫黄元素をチオスルフェートまたはポリスルフィドの溶液から、高分子電解質ポリマーおよび該高分子電解質ポリマーと会合している導電性カーボン粒子の存在下で1種類以上の酸の添加によって形成させ、沈殿させる。任意の酸が好適であり得るが、好ましい酸としては、シュウ酸、リンゴ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸およびアスコルビン酸から選択される有機酸が挙げられ得る。

40

【0048】

本発明者らにより、上記の有機酸のうちの1種類を沈殿剤として使用した場合、一般的に、強力な無機粒子を用いて得られる粒子と比べて小さい硫黄元素粒子が得られることが測定された。硫黄粒子の直径は、使用される沈殿条件および酸にもよるが、 $200\sim1,000\text{ nm}$ の間で異なり得る。

【0049】

理論に拘束されることを望まないが、本発明者らは、高分子電解質ポリマー—導電性カー

50

ボン会合粒子の存在下で硫黄粒子の形成および沈殿により、該導電性カーボン会合粒子（官能基化粒子とも称する）が沈殿硫黄コア中に均一に分散されており、次いで該コアに内部bPEI層がコーティングされる第1の実施形態の粒子がもたらされ则认为る。

【0050】

高分子電解質ポリマーがbPEIである一態様では、沈殿が進行するにつれて沈殿硫黄コア粒子上にbPEIの層が形成されるような高いbPEI重量%で沈殿を行なうことが好都合であり得る。

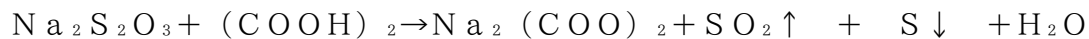
【0051】

この態様によれば、沈殿媒体中におけるbPEIー導電性カーボン会合粒子含有量の重量%が増大するにつれて、bPEIー導電性カーボン会合粒子が硫黄粒子のコーティングの一部となり得、外側コーティング層を装飾し得る。

10

【0052】

上記のように、硫黄元素粒子は、チオ硫酸ナトリウムと酸、例えばシュウ酸との反応により形成され得、このプロセスを示すための考えられ得る反応式の一例は：



であり得る。

【0053】

特定の態様では、得られる硫黄元素粒子は、高分子電解質ポリマーー導電性カーボン会合粒子の量にもよるが、95重量%より高い硫黄含有量を有するものであり得る。

【0054】

本開示は、記載の具体的な化学反応に限定されず、高分子電解質ポリマーー導電性カーボン会合粒子の存在下で硫黄元素を形成し、沈殿させるための任意の方法が好適であり得る。

20

【0055】

交互吸着組織化は、一般的に従来より知られている。例えば、Muldoon et al. (Energy Environ. Sci., 2016, 9, 1668-1673)を参照されたい。本発明の実施形態によれば、硫黄元素表面を有するコア粒子をコーティングするためのLBLコーティング法は：無機塩を該洗浄された沈殿硫黄コア粒子の懸濁液に溶解させることにより第1のコーティング懸濁液を調製すること；bPEIを第1のコーティング懸濁液に添加し、第1のコーティング混合物を得ること；第1のコーティング混合物を混合し、該懸濁させた硫黄コア粒子をbPEIの層でコーティングすること；bPEIの母液を第1のコーティング混合物から除去し、bPEIコート硫黄複合材粒子を得ること；該負帯電性クレイのコーティングを該bPEI層上に、bPEIコート硫黄複合材粒子を脱イオン水中に懸濁させて第2のコーティング懸濁液を得ることにより施すこと；無機塩を第2のコーティング懸濁液中に溶解させること；該負帯電性クレイを第2のコーティング懸濁液に添加し、第2のコーティング混合物を得ること；第2のコーティング混合物を混合し、bPEIコート硫黄複合材粒子のbPEI層を負帯電性クレイナノシートの層でコーティングすること；負帯電性クレイの母液を第2のコーティング混合物から除去し、硫黄コア表面上の第1のbPEI層と第1のbPEI層上の負帯電性クレイナノシートの層とを有するコート硫黄複合材粒子を得ること；硫黄コア表面上の第1のbPEI層と第1のbPEI層上の負帯電性クレイナノシートの層とを有するコート硫黄複合材粒子を水中に懸濁させ、第3のコーティング懸濁液を得ること；無機塩を第3のコーティング懸濁液中に溶解させること；bPEIを、該溶解させた無機塩を有する第3のコーティング懸濁液に添加し、第3のコーティング混合物を得ること；第3のコーティング混合物を混合し、硫黄コア表面上の第1のbPEI層と第1のbPEI層上の負帯電性クレイナノシートの層とを有するコート硫黄複合材粒子を、この負帯電性クレイナノシートの層上においてbPEI層でコーティングすること；bPEIの母液を第3のコーティング混合物から除去し、コアシェル硫黄複合材粒子を得ることを含む。

30

40

【0056】

LBLコーティングプロセスを2～8回繰り返す、LBLコーティングプロセスを完了し

50

回数に応じた複数の交互のbPEI層と負帯電性クレイナノシート層を備えたシェル構造を得てもよい。LBLプロセスは、当業者に理解されているように、様々であり得る。しかしながら、沈殿硫黄コア粒子を被包するハイブリッド膜の調製方法は、硫黄表面上に存在し、該表面と直接会合している内部層がbPEIの層となるように構造化され得る。さらに、先に記載のように、最外層もまたbPEI層であってもよい。

【0057】

コーティング混合物に添加される無機塩は、任意の適当な水溶性の電解質であり得、0.05～0.25Mの濃度まで添加され得る。無機は、好適には(suitable)、電池の負極に使用される金属のカチオン形態の塩であり得る。例えば、コアーシェル複合材硫黄粒子がリチウム硫黄電池用の正極活物質として意図されている場合、リチウム塩、例えば硝酸リチウムなどが使用され得る。

10

【0058】

第3の実施形態において、本開示により、導電性基材と、該基材上に：多数の第1の実施形態のコアーシェル複合材硫黄粒子；少なくとも1種類の導電性カーボン；およびバインダーを含む活物質層とを含む正極を提供する。第3の実施形態のより明示的な一態様では、活物質層中のコアーシェル複合材硫黄粒子の含有量が50～90重量%であり；バインダーの含有量が2～10重量%であり；導電性カーボンの含有量が5～40重量%である；ここで、重量%は活物質の総重量に対するものである。活物質層中のコアーシェル複合材硫黄粒子の含有量は好ましくは55～85重量%、最も好ましくは60～80重量%であり得る。導電性カーボンの含有量は好ましくは10～30重量%、最も好ましくは12

20

【0059】

当業者に知られており、セル使用の電位窓において化学的に安定な好適なバインダーとしては、熱可塑性物質および熱硬化性樹脂が挙げられ得る。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、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)、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロエチレンコポリマー、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレンコポリマー(FEP)、テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー(PFA)、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー(ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン樹脂(PCTFE)、プロピレン-テトラフルオロエチレンコポリマー、エチレン-クロロトリフルオロエチレンコポリマー(ECTFE)。さらに、分岐ポリエチレンイミン(bPEI)、エチレン-アクリル酸コポリマー、例えばポリ2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(PAMPS)およびナフィオンを含む水溶性バインダーをバインダーとして使用してもよい。このようなバインダーは単独で使用してもよく、混合物を使用してもよい。

30

【0060】

諸成分は、適当な溶剤の存在下で湿式ブレンドしてもよく、乳鉢または従来より知られている他の混合器具を用いて乾式ブレンドしてもよい。次いで、混合物はチャージコレクターに、従来より知られている方法によって塗布され得る。任意の適当なチャージコレクターが使用され得る。好ましいチャージコレクターは、任意のカーボン、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウムおよび銅製であり得る。活性成分、バインダーおよび導電性薬剤の単位面積あたりの量は、ドローバーの選択またはドクターブレードの選択によって制御され得る。次いで、適用した物質は、設定した厚さになるまでプレスされ得る。

40

【0061】

導電性カーボン材料はカーボンブラック、例えばKetjen black、Super P Li、Super C65、Ensaco blackおよびアセチレンブラック、気相成長炭素繊維、グラフェン、天然黒鉛、人造黒鉛、例えばTimrex SFG-6、Timrex SFG-15、Timrex SFG-44、Timrex KS-6、Timrex KS-15およびTimrex KS-44、フラーレン、硬質炭素、メソカーボンマイクロビーズ、カーボンナノファイバーならびに活性炭であり得る。

50

【0062】

正極は、上記の説明による粒子を、1種類以上のバインダーおよび正極構造体を調製するために慣用的に使用されている他の物質と混合することにより調製され得る。これらの物質はスラリーとして混合され、金属箔上にコーティングされ、乾燥され得る。活物質が使用された正極の構築方法は従来より知られており、本開示の粒子と適合性であるような任意の方法が使用され得る。

【0063】

本発明者らは、驚くべきことに、単位面積あたりの硫黄元素担持量が慣用的に使用されているものより有意に高い正極が、第1の実施形態の硫黄粒子を用いて調製され得ることを見出した。したがって、この実施形態による正極は、 $1.0 \text{ mg S} / \text{cm}^2 \sim 10 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、好ましくは $2.0 \text{ mg} / \text{cm}^2 \sim 8.0 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、最も好ましくは $3.0 \text{ mg} / \text{cm}^2 \sim 6 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の硫黄担持量を有するものであり得る。

10

【0064】

粒状およびチューブ状の導電性カーボンと混合された50%より多いコアーシェル複合材硫黄粒子を含む正極活物質組成物では、N-メチルピロリドン(NMP)などの慣用的な有機溶剤ではなく水性溶剤中で調製した場合、より良好な均一性および接着性を有するスラリーが作製される。理論に拘束されることを望まないが、本発明者らは、この観察結果が、沈殿硫黄粒子を被覆しているハイブリッド膜が水性溶剤によってより良好に膨潤/可塑化されることによるものであり得ると考える。ハイブリッド膜のこのポリマー/無機物の構成ブロックは水中に非常によく懸濁され、実際、帯電性の塩となる。バインダーとして、水性混合物中に可溶性であるいくつかのバインダー、例えば、分岐ポリエチレンイミン(PEI)、ポリ2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(PAMPS)およびナフィオンを調べた。具体的な効果は、正極において高いバインダー比(例えば、10%)を使用した場合の方がより明白であったが、バインダー含有量を5%未満に下げると、あまり目立たなくなる。しかしながら、小粒状カーボン(SuperPLi)の高い含有量およびサブミクロンサイズの活物質の高い全体表面積のため、5%未満のバインダーで粘着凝集性の電極用スラリーを調製することは困難である。

20

【0065】

正極の含有量比率が65/25/10であり、バインダーをナフィオン(三角)、分岐PEI(丸)およびPAMPS(四角)に変更したりチウム-硫黄コイン型電池のサイクルを図4に示す。稼働率は $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ であり、およそ4時間で完全に放電した。驚くべきことに、ナフィオンはバインダーとして良好な性能を示し、おそらく、 Li^+ などの一価イオンに対するその高い導電性のためである。

30

【0066】

バインダーの選択は、高いバインダー含有量が必要とされる電極に重要であり得るが、本発明者らは、リチウム硫黄電池の性能は、正極活物質組成物の導電性カーボン成分を注意深く選択することにより、有意になおさらに改善され得ると判断した。本発明者らは、SuperPLiとカーボンナノファイバー(CNF)の1:1の混合物を、その他の活物質成分とともに低エネルギー(小ビーズを用いて約100rpm)でボールミリングした場合、コアーシェル複合材硫黄粒子活物質から、SuperPLiまたはCNF単独で得られる容量をはるかに超える高容量が得られ得ることを見出した。この場合も、理論に拘束されることを望まないが、これは、SuperPLi上に強力に付着し、これに強固に被覆された状態になる固着性のハイブリッド膜のためであり得る(図5)。SuperPLiは、黒鉛とカーボンブラック(TIMCAL GraphiteとCarbon Super P Conductive Carbon Black)の混合物であることに注意のこと。この場合、SuperPLi粒子単独では、典型的な Li イオン正極材料と混合された場合のように、適応性のある長い「ワイヤ」が形成されるように配向され得ない。実際に、SuperPLiはここでは、活物質粒子の外表面に「糊付けされた」状態になるが、正極は、依然として長距離電子担体を必要とする。これを行なうため、 $10 \mu\text{m}$ を超える長さ範囲のものであり得る長いカーボンナノファイバーを使用した。3種類

40

50

のカーボン成分（黒鉛、導電性カーボンブラックおよびカーボンナノワイヤ）のこの共生的役割が、本出願書類に記載の実施形態のコアーシェル硫黄複合材粒子から全容量を得るのに極めて重要であり得る。

【0067】

かくして調製された正極は、従来より知られている様式で電気化学セルまたは電池の構築に使用され得る。好ましい一実施形態では、正極は、活物質として金属を有する負極と組み合わされ得る。金属はアルカリ金属、例えばリチウムもしくはナトリウムまたはアルカリ土類金属、例えばマグネシウムであり得る。

【0068】

第4の実施形態では、本開示により、金属負極、電解質および本開示によるハイブリッド粒子を備えた正極を備えた電池を提供する。金属は、アルカリ金属、アルカリ土類金属または金属イオン電池における使用に適した他の金属から選択され得る。好ましい一態様では、負極の金属はリチウムであり得る。

10

【0069】

電解質として好適な非水性溶剤としては、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステル、環状エーテルおよび鎖状エーテルが挙げられる。環状カーボネートの例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートおよびビニレンカーボネートが挙げられる。鎖状カーボネートの例としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートおよびメチルエチルカーボネートが挙げられる。環状エステルのカーボネートの例としては、 γ ブチロラクトンおよび γ バレロラクトンが挙げられる。環状エーテルの例としては、テトラヒドロフランおよび2-メチルテトラヒドロフランが挙げられる。鎖状エーテルの例としては、ジメトキシエタンおよびエチレングリコールジメチルエーテルが挙げられる。

20

【0070】

電池がリチウムイオン電池である場合、リチウムイオン電解質または可動イオン担体は、従来より当業者に知られている任意のものであり得、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ および $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ のうちの1種類以上が挙げられ得る。

【0071】

第4の実施形態の別の態様では、正極が $1.0 \text{ mg S} / \text{cm}^2 \sim 10 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の硫黄担持量を有するリチウム-硫黄電池を提供する。さらなる特別な一態様では、正極が $2.0 \text{ mg} / \text{cm}^2 \sim 8 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、好ましくは $3.0 \text{ mg S} / \text{cm}^2 \sim 6 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の硫黄担持量を有するリチウム-硫黄電池を提供する。

30

【0072】

さらなる実施形態では、本開示は本開示による電池を含む車両を含み、ここで、車両としては自動車、トラック バン、バス、ゴルフカートおよび他の実用的な輸送形態が挙げられる。

【0073】

本開示内容について一般的に説明したが、特に記載のない限り本明細書において例示の目的で示したものにすぎず限定を意図するものでない特定の具体的な実施例を参照することにより、さらなる理解が得られ得よう。

40

【実施例】

【0074】

実施例1

200 g のカリウムポリスルフィドを 3.5 L の水に溶解させた。この溶液に、4 g のケッチェンブラック 600 JD と 1 g の bPEI (MW 750, 000) を添加した。混合物を強く機械的に混合した後、150 ml の濃 HCl をゆっくり添加し、およそ 2 時間反応させた。沈殿した硫黄粒子を分離し、水中で再スラリー化させ、ハイブリッド膜を調製した。交互吸着手法を使用し、5 つの層を、得られた足場の沈殿硫黄粒子に適用した。Cloisite (商標) および bPEI の層を、1 g の Cloisite (商標) また

50

は1 gのB P E Iを1. 5 Lの水に溶解させた溶液により順次付加した（b P E Iの層から開始）。各層の成膜後、この物質を水中ですすぎ洗浄し、遠心分離して収集し、次いで再度、層を形成した。合計5つの層をこの様式で成膜した。得られた物質は、直径が1 μ m未満の球形の粒子からなるものであった。粒子は、クレイ含有膜によって良好にコーティングされており、ピンホール（これは、交互吸着による膜組織化にポリマーのみを使用した場合、しばしば観察される）を示さなかった（図2 Aおよび2 B参照）。得られたコアシェル複合材硫黄粒子には85～90重量%の硫黄が含有されていた（TGA分析による測定時）。

【0075】

65%のコアシェル複合材硫黄粒子、25%のカーボンおよび10%のPVDFバインダーを含む正極を、活物質をカーボンとボールミルで予備混合（低rpm, 約100）した後、乳棒と乳鉢でバインダーと混合し、最後に、ブレードでの流延のための所望の粘度まで溶剤を添加することにより「シンキー」式で回転混合することによって調製した。この正極では単位面積あたり10 mg S / cm^2 もの高い硫黄担持量が得られ、厚さは150 μ m未満であり、900～1100 mAh / g硫黄の典型的な容量であった。これは、5 mAh / cm^2 を超える実測値面積容量に相当し、現在市販されているリチウムイオン電池のもののほぼ2倍である。第1サイクルと第2サイクル間では10～20%の容量低下が典型的であり、その後は、容量は多くの場合、50サイクルを超えたときも安定であった。また、より高い比率の活物質を有する正極でもサイクル可能である。90%の活物質の正極のサイクルは100回に近く、面積容量は3. 5 mAh / cm^2 より大きい。この有意に高い硫黄担持量は、リチウム-硫黄技術分野において現時点では並ぶものがない。1. 911 cm^2 の正極活性面積で厚さ2 mmのガラス繊維セパレータにおいて210 u lの電解質を使用した。

【0076】

図1は、90重量%のコアシェル複合材硫黄粒子（87%の硫黄含有量、導電性添加剤として5%のカーボンナノファイバーおよび5%のPVDFバインダー）を含む正極のサイクル寿命を示す。75回サイクル後もなお、元の容量の75%が利用可能であった。

【0077】

図2は、活物質のSEM写真を示す。無機クレイ膜成分によって、密に充填された不透過性の特性が付与され、コアの硫黄粒子が良好に封入され、ポリスルフィド中間体の損失を低減させるのに重要なピンホールはない。小さな粒はSuper PLI導電性カーボン添加剤である。

【0078】

図3は、LBLプロセスで得られたゼータ電位スイッチを示し、この場合、正の層が膜（b P E I）に吸着された後、負の層（クレイ）が吸着されると、硫黄粒子の表面電荷が正から負に切り替わっている。

【0079】

実施例2

200 gのカリウムポリスルフィド（Sigma Aldrich製）を1. 5リットルの脱イオン水に溶解させ、1 gの分岐PEI（75 k MW）および2 gのKetjen Black 600 JD（Azko Nobel製）と混合し、黒色溶液を得た。400 gのアスコルビン酸を2リットルの脱イオン水に溶解させた透明な溶液を、この混合物にゆっくり添加した。添加中、反応混合物の色が暗い黒色からわずかに黄色に、次いで明るい黄色、その後、徐々に暗くなって暗い柔らかい灰／青色に変化した。反応を4時間進行させ、その後、これを遠心分離し（約800 rpm）、1リットルの脱イオン水中で1回すすぎ洗浄した。

【0080】

粒子の交互吸着コーティング

5層の分岐PEI / Cloisite（商標）クレイを粒子に付着させ、完成品のコアシェル複合材硫黄粒子を得た。分岐PEI（75 k MW）を最初と最後に付加した。各

10

20

30

40

50

層の付加は、粒子塊を１リットルの脱イオン水中に攪拌下で懸濁させ、 0.1 M 濃度が得られるまで LiNO_3 を添加し、次いで、 1 g の分岐PEIまたは 1 g のCloisite (商標)クレイを、交互吸着膜の構築に必要なだけ添加することにより行なった。各層の溶液は１時間混合した。各層の後、１リットルの脱イオン水中で１回すすぎ洗浄し、未吸収の余分な物質を確実に除去した。次いで、生成物を炉内で真空下にてセ氏 80 度で、乾燥に必要なだけ（１～２日間）乾燥させた後、TGA分析によって硫黄含有量を調べた（典型的には、 $85\% \sim 90\%$ ）。

【0081】

正極用粉末の調製

乾性活物質を乳棒と乳鉢で摩砕し、 $1:1$ の比のSuperPLiおよびカーボンナノファイバーと混合し、小ビーズを用いて低エネルギー（約 100 rpm ）で２時間、乾式ボールミリングした。この工程により確実に、SuperPLi粒がコアシェル複合材硫黄粒子膜に、このカーボンナノファイバーによってもたらされる長距離連結により付着した。例えば、 0.3 g の活物質を 0.0974 g のSuperPLiおよび 0.0974 g のカーボンナノファイバーと混合した（ $57/37/6$ の比率の活物質／カーボン／バインダー）。 40 g の小ビーズをボールミルのカップに添加した。

10

【0082】

正極用スラリーの調製

低比率（ $1 \sim 10\%$ ）のバインダー、例えばナフィオンを上記の正極用粉末と十分に混合した。混合は、乳棒と乳鉢を用いて行なった。水を用いてスラリーを作製し、これをさらに、Thinkyミキサーによって 2000 rpm で混合した。一例では、 0.632 ml の 5% ナフィオン溶液を上記の活物質／カーボン混合物に乳鉢内で添加した。さらに 1 ml の水を添加し、乳棒を用いて十分に混合して粘稠性のペーストを形成し、次いで、これを 9 ml 容のテフロン（登録商標）製Thinkyカップに移した（すくい集めた）。さらに 3 ml の水を添加し、次いで、スラリーをThinkyミキサー内で 2000 rpm にて 10 分間混合した。

20

【0083】

アルミニウム箔上へのスラリーの流延／カレンダー加工

スラリーをアルミニウム箔上に注出し／すくい集め、 $1000\text{ }\mu\text{m}$ のウェットギャップ（wet gap）で流延した。次いで、この流延体を真空炉内でセ氏 80 度にて少なくとも４時間乾燥させた。次いで、この乾性正極を $85\text{ }\mu\text{m}$ の厚さにカレンダー加工した。

30

【0084】

コイン型電池の作製

2.835 cm^2 の面積の円板を打ち抜き加工し、重量計測し、グローブボックス内部でコイン型電池の底面缶上に配置した。厚いガラス繊維セパレータBGO21565またはBGO28065（Hollingsworth & Vose製）を上面に配置し、次いで、 0.21 ml の電解質をセパレータ内にピペットティングした。プレコンディショニングしたりチウム円板（ 1.911 cm^2 ）を上面に配置した後、 0.5 mm のスペーサー、スプリングおよび上蓋を配置した。次いで、このコイン型電池をかしめ、試験した。この手順において電解質の漏出はなかった。全容量を得るのに必要とされる電解質の最低限の容量を調べるため、硫黄正極領域をより大きくした。 $2.8\text{ V} \sim 3.1\text{ V}$ の典型的な開回路電位が観察され、インピーダンスは $50\text{ }\Omega$ 未満であった。容量は、限定領域のリチウム金属負極（ 1.911 cm^2 ）と正反対の硫黄の質量に基づいて計算した。

40

【0085】

リチウム金属箔のプレコンディショニング

グローブボックス内で、 1 mmol （ 0.0459 g ）の Li_2S を 0.625 mmol （ 0.1603 g ） S_8 （硫黄元素）と、グリムとジオキソラン（DME：DOL）の 20 ml の $1:1$ の溶剤混合物中で、以下の反応に従って混合した：

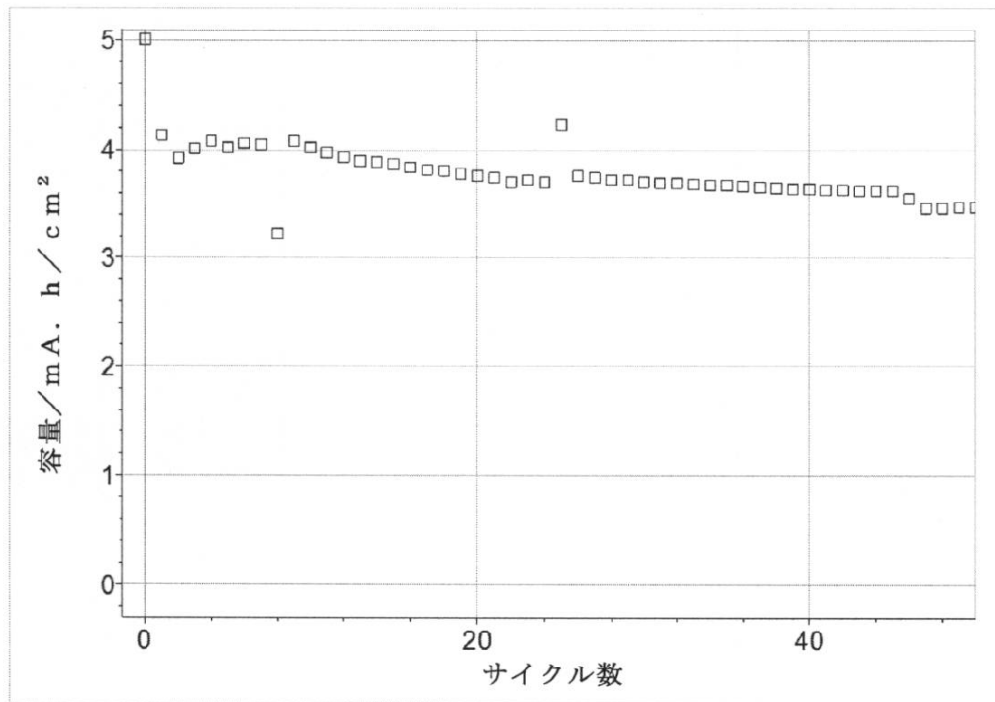


予測生成物は、およそ 0.05 M のリチウムポリスルフィド混合物であった。これを、激

50

しく攪拌しながら室温で一晩反応させた（グローブボックス内部で）。反応が開始して褐色のポリスルフィドが生成するまで数時間かかった。新たに削ったリチウム円板を約 0.5 ml のポリスルフィド溶液中に少なくとも 1 時間かつ 1 週間以下で浸漬した。処理したこのリチウム円板を必要に応じて T H F、グリムまたはジオキソランですすぎ洗浄してポリスルフィド溶液を除去し、次いで乾燥させた（約 2 ～ 5 分間）後、コイン型電池アセンブリに使用した。

【図 1】



10

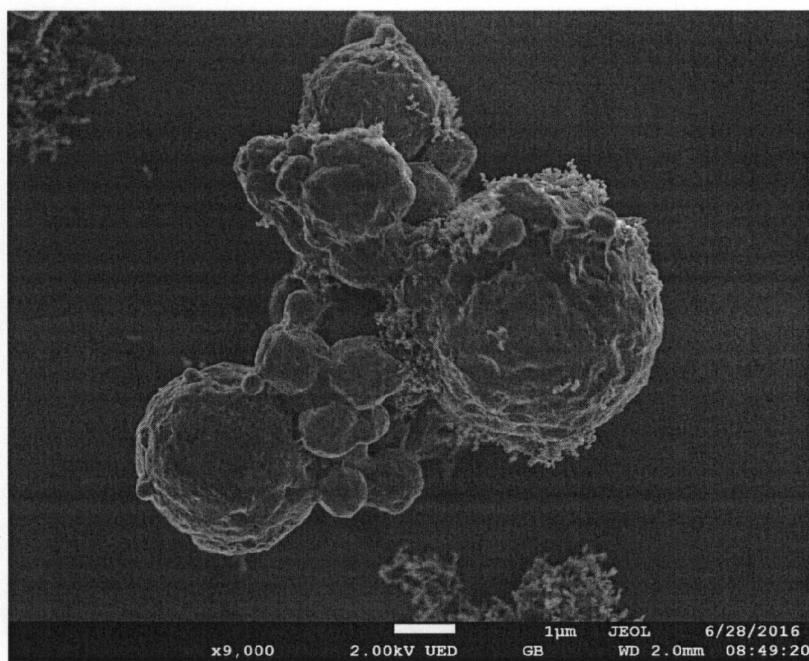
20

30

40

50

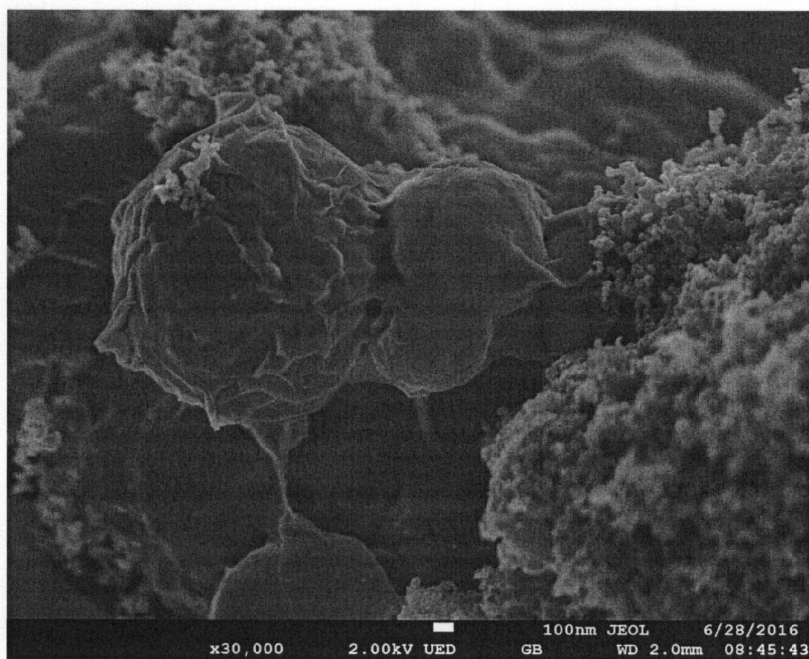
【図2 A】



10

20

【図2 B】

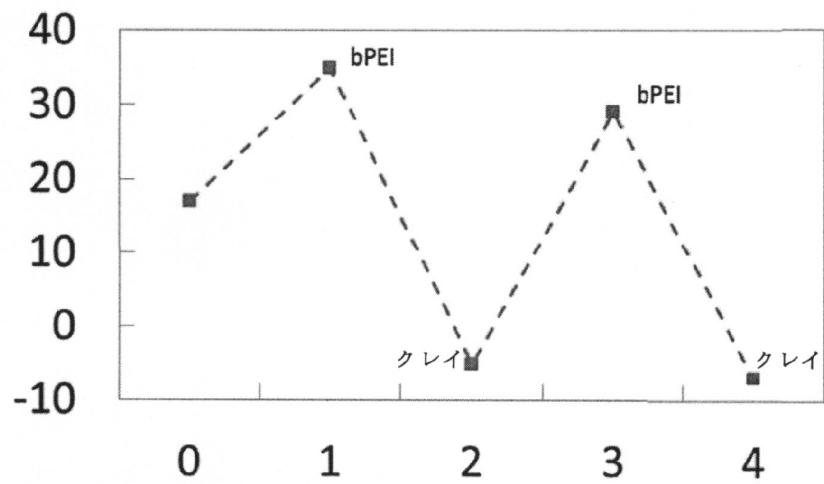


30

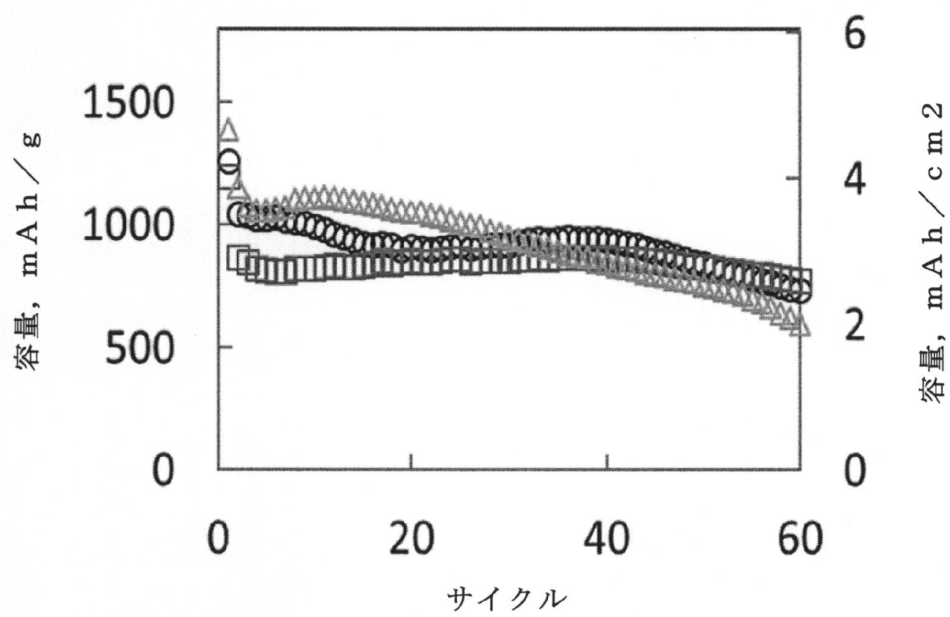
40

50

【図3】



【図4】



10

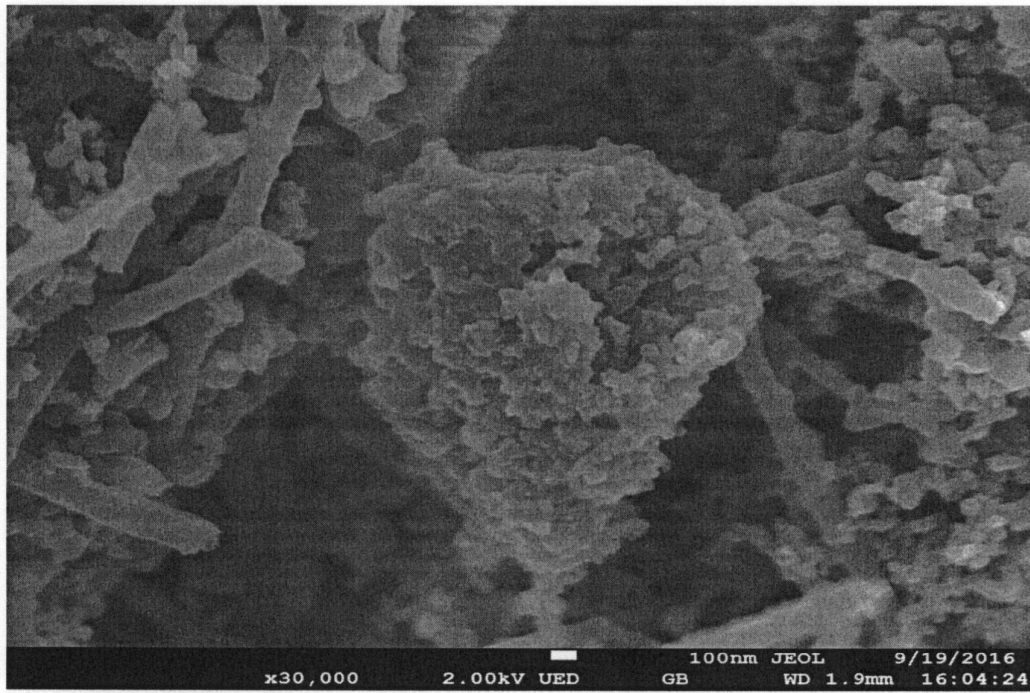
20

30

40

50

【図5】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 ジョン・マルドゥーン

アメリカ合衆国、48176 ミシガン州、サリーン、ウィリス・ロード、1192

審査官 井原 純

(56)参考文献 特開2018-073813 (JP, A)

特開2014-053274 (JP, A)

特開2016-152082 (JP, A)

特表2017-535913 (JP, A)

特表2016-506055 (JP, A)

国際公開第2016/044048 (WO, A1)

米国特許出願公開第2014/0234707 (US, A1)

中国特許出願公開第104904046 (CN, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00-4/62

C01B 17/00