

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第7057443号
(P7057443)

(45)発行日 令和4年4月19日(2022.4.19)

(24)登録日 令和4年4月11日(2022.4.11)

(51)Int. Cl.

F I

H O 1 M	4/13	(2010.01)	H O 1 M	4/13	
H O 1 M	4/36	(2006.01)	H O 1 M	4/36	A
H O 1 M	4/38	(2006.01)	H O 1 M	4/38	Z
H O 1 M	4/62	(2006.01)	H O 1 M	4/62	Z
H O 1 M	4/139	(2010.01)	H O 1 M	4/139	

請求項の数 23 (全 30 頁)

(21)出願番号	特願2020-559034(P2020-559034)	(73)特許権者	505005522
(86)(22)出願日	平成31年1月16日(2019.1.16)		アルケマ フランス
(65)公表番号	特表2021-511646(P2021-511646A)		フランス国 コロンブ、9 2 7 0 0 リュ
(43)公表日	令和3年5月6日(2021.5.6)		、デスティエンス、ドルブ、4 2 0
(86)国際出願番号	PCT/FR2019/050088	(74)代理人	110002077
(87)国際公開番号	W02019/141941		園田・小林特許業務法人
(87)国際公開日	令和1年7月25日(2019.7.25)	(72)発明者	コルツヘンコ、アレクサンダー
審査請求日	令和2年9月14日(2020.9.14)		フランス国 6 4 0 0 0 ポー、ブルー
(31)優先権主張番号	1850333		ヴァード アルザス ロレーヌ 4 7
(32)優先日	平成30年1月16日(2018.1.16)	(72)発明者	デルプラート、パトリック
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)		フランス国 6 4 2 3 0 レスカー、シ
			ュマン デュ キヤム ルン 1 6
		(72)発明者	ヴァンサンドー、クリストフ
			フランス国 6 4 1 4 0 ロン、アレー
			デ パストウレイユ 4
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 L I / S バッテリーのカソードの製造のための固液分散体形態の配合物と該配合物を調製するための方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

— 液相溶媒、
 — 50 μ m未満の粒径中央値D 50を有する粒子の形態の硫黄-炭素複合体、及び
 — 分散体の粒子数の10%未満の、元素形態の硫黄の粒子
 を含む、カソードを製造するための固液分散体形態の配合物であって、
 硫黄-炭素複合体がカーボンナノチューブを含むことを特徴とする、配合物。

【請求項 2】

分散体の粒子数の95%より多くが硫黄-炭素複合粒子であることを特徴とする、請求項1に記載の配合物。

【請求項 3】

90%未満の固形分を有することを特徴とする、請求項1又は2に記載の配合物。

【請求項 4】

液相溶媒が、300℃未満の沸点を有する少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする、請求項1から3の何れか一項に記載の配合物。

【請求項 5】

液相溶媒が、水、アミド、炭酸エステル、エーテル、スルホン、フルオロ化合物、トルエン及びジメチルスルホキシドから選択される少なくとも一種の化合物を含むことを特徴とする、請求項1から4の何れか一項に記載の配合物。

【請求項 6】

固体電解質も含むことを特徴とする、請求項 1 から 5 の何れか一項に記載の配合物。

【請求項 7】

15 重量%未満の高分子バインダーを含むことを特徴とする、請求項 1 から 6 の何れか一項に記載の配合物。

【請求項 8】

$100 \text{ mPa} \cdot \text{s}^{-1}$ を超えるブルックフィールド粘度を有することを特徴とする、請求項 1 から 7 の何れか一項に記載の配合物。

【請求項 9】

硫黄-炭素複合体が溶融経路を介して得られることを特徴とする、請求項 1 から 8 の何れか一項に記載の配合物。

10

【請求項 10】

硫黄-炭素複合体が、硫黄系材料を溶融し、溶融した硫黄系材料と炭素系ナノフィラーを混合することによって得られることを特徴とする、請求項 9 に記載の配合物。

【請求項 11】

硫黄-炭素複合体が、硫黄系材料と 0.01 重量%から 50 重量%の炭素系ナノフィラーを含むことを特徴とする、請求項 1 から 10 の何れか一項に記載の配合物。

【請求項 12】

電極の製造のための配合物を調製するための方法において、

- 硫黄-炭素複合体を形成する予備工程であって、硫黄系材料の溶融と、溶融した硫黄系材料と炭素系ナノフィラーの混合を含む、硫黄-炭素複合体を形成する予備工程、
- 液相溶媒と、硫黄-炭素複合体であって、少なくとも一種の硫黄系材料と炭素系ナノフィラーを含む硫黄-炭素複合体とを粉碎装置に投入する工程、
- 粉碎工程を実施する工程、及び
- 前記粉碎工程に続いて、 $50 \mu\text{m}$ 未満の粒径中央値 D_{50} を有する粒子の形態の硫黄-炭素複合体を含み、分散体の粒子数の 10%未満が元素形態の硫黄の粒子である固液分散体形態の配合物の製造工程を含む、方法。

20

【請求項 13】

ホストポリマーが粉碎装置に投入されることを特徴とする、請求項 12 に記載の調製方法。

30

【請求項 14】

トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、(ビス)トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム、2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾールリチウム、ビス(フルオロスルホニル)イミドリチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、過塩素酸リチウム、トリフルオロメチルスルホン酸リチウム、トリフルオロ酢酸リチウム、ドデカフルオロドデカホウ酸ニリチウム、ビス(オキサラト)ホウ酸リチウム及びテトラフルオロホウ酸リチウムから選択される少なくとも一種の電解質塩を粉碎装置に投入する工程も含むことを特徴とする、請求項 12 及び 13 の何れかに記載の調製方法。

【請求項 15】

固体電解質が粉碎装置に投入されることを特徴とする、請求項 12 から 14 の何れか一項に記載の調製方法。

40

【請求項 16】

粉碎工程が、ジャーミル、キャビテーター、ジェットミル、流動床ジェットミル、液相ミル、スクリー分散機、ブラシミル、ハンマーミル又はボールミルで実施されることを特徴とする、請求項 12 から 15 の何れか一項に記載の調製方法。

【請求項 17】

粉碎工程が、 0°C よりも高く、液相溶媒の沸点よりも低い温度で実施されることを特徴とする、請求項 12 から 16 の何れか一項に記載の調製方法。

【請求項 18】

粉碎工程の後に、溶媒を蒸発させ、電解質を添加する工程が続くことを特徴とする、請求

50

項 1 2 から 1 7 の何れか一項に記載の調製方法。

【請求項 1 9】

硫黄－炭素複合体の形成の予備工程が、 0.05 kWh/kg 固体材料と 1 kWh/kg 固体材料の間の機械的エネルギーの添加を含むことを特徴とする、請求項 1 2 から 1 8 の何れか一項に記載の調製方法。

【請求項 2 0】

硫黄－炭素複合体を形成する予備工程が、次の副工程：

- － 少なくとも一種の硫黄系材料と炭素系ナノフィラーの配合装置への投入工程、
 - － 硫黄系材料の溶融を可能にするように配合工程を実施する工程、
 - － 溶融した硫黄系材料と炭素系ナノフィラーの混合工程
- を含むことを特徴とする、請求項 1 2 に記載の調製方法。

10

【請求項 2 1】

カソードの製造のための、請求項 1 から 1 1 の何れか一項に記載の配合物の使用。

【請求項 2 2】

請求項 1 から 1 1 の何れか一項に記載の配合物から製造されたカソード。

【請求項 2 3】

請求項 2 2 に記載のカソードを含むリチウム／硫黄蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

20

本発明は、リチウム／硫黄蓄電池の分野に関し、より詳細には、改善された性能を有するカソードの製造のための固液分散体形態の配合物と、また前記活物質を含む蓄電池に関する。本発明はまたそのような配合物を調製するための方法に関する。

【従来技術】

【0 0 0 2】

過去 1 0 年間で、電気自動車や再生可能エネルギー貯蔵などの切迫した利用の開発が急速に増加したため、効率的なバッテリーに対する需要がますます高まっている。リチウム／硫黄（ Li/S ）蓄電池は、 Li イオンバッテリーの有望な代替品と考えられている。このタイプのバッテリーへの関心は、硫黄の高い比貯蔵容量から生じる。加えて、硫黄には豊富で安価で非毒性であるという利点があり、これにより Li/S バッテリーの大規模な開発を想定することが可能になる。

30

【0 0 0 3】

リチウム／硫黄蓄電池（文献と以下でも区別されないで、 Li/S バッテリーとも称される）は、上にセパレーターが付着されうる電気活性な硫黄系材料を含む正極（カソード）、リチウム系負極（アノード）、及び電解質から構成される。電解質は溶媒に溶解した少なくとも一種のリチウム塩を一般に含む。

【0 0 0 4】

Li/S バッテリーの放電と充電のメカニズムは、カソードでの硫黄の還元／酸化（ $\text{S} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$ ）とアノードでのリチウムの酸化／還元（ $\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{e}^-$ ）に基づいている。電気化学反応が電極で迅速に起こるようするには、カソードとアノードが全体的に良好な電子伝導体でなければならない。しかしながら、硫黄は電気絶縁体であるため、放電レジームは比較的遅い。

40

【0 0 0 5】

硫黄のこの低い電気伝導率の克服に対して向けられた様々な改善経路、特に炭素系導電性材料などの電子伝導性添加剤の添加が考えられてきた。

【0 0 0 6】

活物質と導電性添加剤の混合は、様々な方法で実施することができる。例えば、混合は、電極の調製中に直接実施することができる。次に、硫黄は、電極を成形する前に、機械的攪拌によって導電性添加剤と場合によってはバインダーと混合される。この均質化工程によって、炭素系添加剤が硫黄粒子の周りに分布され、よって伝導ネットワークを作り出す

50

と想定されている。粉碎工程をまた用いることができ、材料のより密な混合が可能になる。しかしながら、この追加の工程は、電極の多孔性の破壊をもたらさう。活物質を炭素系添加剤と混合する別の方法は、硫黄と炭素系添加剤を乾式経路で粉碎して、硫黄を炭素でコーティングすることからなる。

【0007】

本出願人は、溶融経路を介して、例えば配合装置において、カーボンナノチューブ（以下、CNTと呼ぶ）を硫黄系材料と接触させ、このようにして電極の調製に使用できる改良された活物質を形成することにより、活物質をまた得ることができることを見出した（国際公開第2016/102865号）。

【0008】

この場合、硫黄系材料は、硫黄系材料の融点において混合ツール内でCNT、グラフェン又はカーボンブラックなどの炭素系ナノフィラーと組み合わせられる。これは、コンパクトな顆粒の形態でありうる硫黄-炭素複合体の製造を可能にする。次に、これらの顆粒を不活性雰囲気下で粉碎して、カソードの製造に使用できる粉末をうる。

【0009】

しかしながら、本出願人は、硫黄系材料と炭素系ナノフィラーの間のこの粉末の密な混合にもかかわらず、性能はそのような材料によって理論的に得られるべき性能のレベルにはないことを知見した。従って、硫黄-炭素複合体から得られる蓄電池の効率を高めるための改良された配合物が依然として必要とされている。

【0010】

ポリマーネットワークでグラフトされた炭素系構造に硫黄を含浸させるために使用されるリチウム/硫黄電池のための硫黄/炭素複合材料もまた提案されている（中国特許出願公開第103247799号）。しかし、このような材料は、カーボンナノファイバーのグラフト化工程を含む幾つかの製造工程を必要とし、この活物質を組み込んだバッテリーの充放電容量を増やすことはできないが、サイクル安定性を高めることを可能にするようである。酸化イットリウム（米国特許出願公開第2013/0161557号）、リン酸ジルコニウム-チタン（中国特許出願公開第106654216号）、又は更には有機硫黄化合物（国際公開第2013/155038号）を含む硫黄/炭素複合体系のバッテリーを製造することもまた提案されている。しかしながら、これらの文献の何れも、硫黄系材料中に十分に分散されると同時に元素形態の硫黄粒子の含有量を最小限に抑えており、その結果、大容量を可能にするCNTを含む固液分散体形態の配合物の調製には対処していない。

【0011】

従って、カソードの効率、特に活物質を組み込んだバッテリーの充放電容量を増加させるために、硫黄系材料に良好に分散されたCNTを含む配合物であって、その特性の劣化なしに活物質の最適な性能を保証する条件下で調製された配合物が利用できるようになることは製造業者にとって有利であろう。

【技術的課題】

【0012】

よって、本発明は、従来技術の欠点を解消することを目的とする。特に、本発明の目的は、容量が増大し、性能も改善された電極を製造するための配合物を提案することである。

【0013】

本発明の目的はまた電極を製造するための配合物を調製するための方法であって、少ない工程数で、迅速かつ簡単に実施でき、前記活物質の比容量の増加を可能にする方法を提案することである。

【発明の概要】

【0014】

この目的のために、本発明は、カソードを製造するための固液分散体形態の配合物であって、

— 液相溶媒、

10

20

30

40

50

- ー 50 μm 未満の粒径中央値D50を有する粒子の形態、好ましくは10 μm と50 μm の間の粒径中央値D50を有する粒子の形態の硫黄－炭素複合体、及び
- ー 分散体の粒子数の10%未満の、元素形態の硫黄の粒子を含む、配合物に関する。

【0015】

硫黄－炭素複合体を使用することにより、バッテリーの性能を向上させることができる。これに関連して、本出願人は、従来技術の方法に従って作製された硫黄－炭素複合体に基づくLi－Sカソード用の活物質は、性能が低下し、特に比容量が低下することを発見した。具体的には、硫黄－炭素複合体は、その調製中に損傷を受ける場合があり、その結果、前記硫黄－炭素複合体を組み込んだバッテリーの性能が低下し、特に比容量が低下する。この損傷には、特に、硫黄系材料の酸化と、活物質内における元素形態の硫黄の粒子の存在が含まれる。

10

【0016】

よって、本出願人は、特に元素形態の硫黄の粒子の含有量を低くすることにより、バッテリーの性能を向上させることができる新規な配合物を作製するための新規な方法を開発した。本発明に係る配合物は、リチウム／硫黄蓄電池のカソードのための活物質として使用することができる。

【0017】

配合物の他の任意選択的特徴によれば、

- ー 分散体の粒子数の95%より多くが硫黄－炭素複合粒子である。具体的には、本発明に係る配合物は、元素硫黄の粒子をほとんど含まないという利点を有し、配合物中に存在する粒子の大部分は、硫黄－炭素複合粒子である。
- ー 90%未満の固形分を有する。従って、配合物は有意な部分の液相溶媒を含む。その固形分は、配合物の重量に対する乾燥抽出物の重量百分率に対応する。好ましくは、固形分は30%と60%の間である。
- ー 液相溶媒は、300℃未満、好ましくは200℃未満、より好ましくは115℃未満の沸点を有する少なくとも一種の化合物を含む。特に、液相溶媒を形成する全ての化合物は、115℃未満の沸点を有する。具体的には、溶媒を蒸発させる必要がある場合、硫黄－炭素複合体を損なわないように、溶媒の沸点が高すぎないことが望ましい。
- ー 液相溶媒は、水、アミド、炭酸エステル、エーテル、スルホン、フルオロ化合物、トルエン及びジメチルスルホキシドから選択される少なくとも一種の化合物を含む。アミドは、N、N－ジメチルホルムアミド及びN－メチル－2－ピロリドンから有利に選択される。このような化合物は、少なくとも一種の電解質塩を溶解するのに適しており、より具体的には、リチウム－硫黄バッテリーに適している溶媒の構成を可能にする。
- ー また、固体電解質、好ましくはセラミックタイプの固体電解質を含む。好ましくは、固体電解質は、50 μm 未満の粒径中央値D50を有する粒子の形態である。
- ー 15重量%未満の高分子バインダーを含む。好ましくは、それは10重量%未満の高分子バインダーを含む。
- ー 100 $\text{mPa} \cdot \text{s}^{-1}$ を超えるブルックフィールド粘度を有する。好ましくは、それは、1000 $\text{mPa} \cdot \text{s}^{-1}$ を超え、より好ましくは5000 $\text{mPa} \cdot \text{s}^{-1}$ を超え、更により好ましくは10000 $\text{mPa} \cdot \text{s}^{-1}$ を超えるブルックフィールド粘度を有する。
- ー 硫黄－炭素複合体は、溶融経路を介して得られる。溶融経路を介して得られる硫黄－炭素複合体の形成における存在は、そのような複合体が、例えば硫黄と炭素の共粉碎によって得られた硫黄－炭素複合体よりも効率的であるため、カソードの性能を改善することを可能にする。硫黄－炭素複合体は、硫黄系材料を溶融し、溶融した硫黄系材料と炭素系ナノフィラーを混合することによって得ることができる。
- ー 硫黄－炭素複合体は、硫黄系材料と、0.01重量%から50重量%の炭素系ナノフィラーを含む。

20

30

40

【0018】

本発明はまた電極の製造のための配合物を調製するための方法において、

50

- － 硫黄－炭素複合体を形成する予備工程であって、硫黄系材料の溶融と、溶融した硫黄系材料と炭素系ナノファイラーの混合とを含む、硫黄－炭素複合体を形成する予備工程、
- － 液相溶媒と、硫黄－炭素複合体であって、少なくとも一種の硫黄系材料と炭素系ナノファイラーを含む硫黄－炭素複合体とを粉碎装置に投入する工程、
- － 粉碎工程を実施する工程、及び
- － 前記粉碎工程に続いて、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒径中央値 D_{50} を有する粒子の形態の硫黄－炭素複合体を含む、固液分散体形態の活物質の製造工程を含む、方法に関する。

【0019】

具体的には、以下に詳述するように、本出願人は、従来技術の方法による不活性雰囲気下での乾式粉碎中に、硫黄－炭素複合体、より具体的には硫黄系材料が損傷を受け、その結果、前記複合体を組み込んだバッテリーの性能の低下、特に比容量の低下につながることを発見した。この損傷には、特に硫黄の酸化と粒子の形成中の元素形態の硫黄の存在が含まれる。

10

【0020】

本発明に係る調製方法は、特に硫黄系材料の酸化と元素形態の硫黄粒子の形成を低減することにより、性能を向上させることを可能にする。加えて、この方法中、液相溶媒の粉碎装置への投入によって、界面が酸素との接触から保護される。更に、そのような方法は、乾式粉碎よりもリスクが低く、結果として、制約の少ない操作条件下で実施できる。

【0021】

20

本方法の他の任意選択的な特徴によれば、

- － ホストポリマーが、好ましくは粉碎工程を実施する前に、粉碎装置に投入される。粉碎工程中にホストポリマーが存在することにより、硫黄－炭素複合体とホストポリマーとの間の界面を促進することが可能になり、よって、比容量などのより高い性能品質を有する活物質を得ることが可能になる。加えて、より粘性の高い電解質（より粘性の高い溶媒に基づく）は、シャトル機構の低下とバッテリーの寿命の延長、並びに活物質の不可逆的な損失に関連する容量減少の低下をまた伴う。

- － 該方法は、好ましくは、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、（ビス）トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム、2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾールリチウム、ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、過塩素酸リチウム、トリフルオロメチルスルホン酸リチウム、トリフルオロ酢酸リチウム、ドデカフルオロドデカホウ酸二リチウム、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム及びテトラフルオロホウ酸リチウムから選択される少なくとも一種の電解質塩を粉碎装置に投入する工程をまた含む。粉碎工程中に塩が存在することにより、硫黄－炭素複合体と塩との間の界面を促進することが可能になり、比容量などのより高い性能品質を有する活物質を得ることが可能になる。

30

- － 固体電解質、好ましくはセラミック固体電解質が、好ましくは粉碎工程を実施する前に、粉碎装置に投入される。粉碎工程中に固体電解質が存在することにより、硫黄－炭素複合体と固体電解質の間の界面を促進することが可能になり、比容量などのより高い性能品質を有する活物質を得ることが可能になる。

40

- － 粉碎工程は、ジャーミル、キャビテーター、ジェットミル、流動床ジェットミル、液相ミル、スクリー分散機、ブラシミル、ハンマーミル又はボールミルで実施される。

- － 粉碎工程は、 0°C より高く、液相溶媒の沸点より低い温度で実施される。好ましくは、粉碎工程は、 0°C より高く、 110°C 以下の温度で実施される。粉碎温度を制御することにより、粉碎工程中の硫黄－炭素複合体の性能の低下のリスクを減らすことが可能になる。

- － 粉碎工程の後に、溶媒を蒸発させ、電解質、好ましくは液体電解質を添加する工程が続く。

- － 硫黄－炭素複合体の形成の予備工程は、 0.05 kWh/kg 固体材料と 1 kWh/kg 固体材料の間の機械的エネルギーの添加を含む。固体材料は特に硫黄系材料と炭素系

50

ナノフィラーに対応する。

- － 硫黄－炭素複合体の形成の予備工程は、次の副工程を含む：
- － 配合装置への、少なくとも一種の硫黄系材料と炭素系ナノフィラーの投入工程、
- － 硫黄系材料を溶融できるように配合工程を実施する工程、及び
- － 溶融した硫黄系材料と炭素系ナノフィラーを混合する工程。
- － 硫黄－炭素複合体の硫黄系材料の融解熱は、配合装置に投入される硫黄系材料の融解熱よりも少なくとも10%低い。

【0022】

本発明はまたカソードを製造するための本発明に係る配合物の使用に関する。より詳細には、本発明はまた本発明に係る配合物から製造されるカソードに関する。

10

【0023】

本発明はまた本発明に係るカソードを含むリチウム／硫黄蓄電池に関する。

【図面の簡単な説明】

【0024】

本発明の他の利点及び特徴は、添付の図面を参照して、例示的かつ非限定的な例として与えられた次の説明を読むと明らかになるであろう。

【図1】本発明に係る活物質を調製するための方法中に本発明に従って実施される工程の概略図である。破線の工程は任意選択的である。

【図2】硫黄－炭素複合体の形成の任意選択的な予備工程中に本発明に従って実施される副工程の概略図である。

20

【発明の説明】

【0025】

以下の説明において、「固液分散体」という用語は、小さな固体粒子が浸漬された液体から形成された混合物を意味する。液体は水性相でも油でもよい；固体粒子は本質的には硫黄－炭素複合体粒子である。固液分散体は、拡散、押出し、又は射出によって使用され、ついで物理的変換（蒸発）又は化学的変換（反応）を受けて、分散体を固体状態にする。固液分散体では、固体粒子は界面によって液体連続相から分離され、これが、全ての固体が単一の均質ドメインとして構築されている系と比較して、分散の自由エネルギーを増加させる。従って、界面がそこで非常に重要な役割を果たす。更に、バッテリーでの固液分散体の使用中、界面は前記バッテリーの性能において必須の役割を果たす。

30

【0026】

「ホストポリマー」という用語は、塩と組み合わされて、高分子電解質を形成できるポリマーを意味する。ホストポリマーは、固体高分子電解質又はゲル化高分子電解質を形成することができるホストポリマーでありうる。

【0027】

「溶媒」という用語は、その作用温度において液体又は超臨界であり、他の物質を、それらを化学的に変性させることなく、またそれ自体が改質されることなく、溶解させ、希釈し又は抽出する性質を有する物質を意味する。「液相溶媒」は、液状の溶媒である。

【0028】

「硫黄－炭素複合体」という用語は、特性が互いに補完し合う少なくとも二種の非混和性成分の集合を意味し、前記非混和性成分は、硫黄系材料と炭素系ナノフィラーを含む。

40

【0029】

「硫黄系材料」という用語は、天然（又は元素）硫黄、硫黄系有機化合物又はポリマー、及び硫黄系無機化合物から選択される硫黄供与化合物を意味する。

【0030】

「炭素系ナノフィラー」という用語は、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー及びグラフェン、又はそれらの任意の割合の混合物から形成される群からの少なくとも一種の成分を含むフィラーを表すことができる。好ましくは、炭素系ナノフィラーは、少なくともカーボンナノチューブを含む。「ナノフィラー」という用語は、通常、その最小寸法が、光散乱によって測定して、0.1 nmと200 nmの間、好ましくは0.1 nmと

50

160 nmの間、より好ましくは0.1 nmと50 nmの間である炭素系フィラーを示す。

【0031】

「元素形態の硫黄」という用語は、結晶性S₈形態又はアモルファス形態の硫黄粒子を意味する。より具体的には、これは、炭素系ナノフィラーに由来する炭素に関連する如何なる硫黄も含まない元素形態の硫黄粒子に対応する。

【0032】

本発明によれば、「配合装置」という用語は、複合体を製造する目的で熱可塑性ポリマーと添加剤を溶融混合するためにプラスチック産業において一般的に使用されている装置を指す。この装置では、硫黄系材料と炭素系ナノフィラーが、高剪断装置、例えば、共回転二軸スクリュウ押出機又はコニーダーによって混合される。溶融した材料は、一般に、例えば顆粒の形態など、凝集した固体の物理的形態で装置を出る。

【0033】

次に、本発明を、以下の説明においてより詳細にかつ非限定的な形で説明する。以下の説明では、同じ参照番号を同じ要素を示すために使用する。

【0034】

実施例に示されるように、本発明者等は、硫黄-炭素複合粉末を調製するための、従来技術から導き出された以前に使用された方法は、活物質の性能の低下を伴うことを発見した。具体的には、乾式粉碎工程中に、硫黄-炭素複合体に加えられる様々な力により、特に衝撃時に、元素硫黄の粒子、つまり硫黄-炭素混合物を含まないため、そのような粉末を使用するバッテリーの性能に参画しない粒子の形成につながる。この粉碎はまた粉碎後に得られる粉末の密度の大幅な減少をもたらす。

【0035】

更に、酸素の存在下では、硫黄は酸化される傾向があり、粉碎工程に加えられるもののような高摩擦力が作用すると、これが強調される。従って、硫黄-炭素複合顆粒の不活性雰囲気下での粉碎中に、存在する微量の酸素が、複合体が構成される硫黄系材料の部分酸化を引き起こし、よって、活物質の性能の低下を生じうる。硫黄の酸化は、リチウム/硫黄蓄電池の性能の低下をもたらす。

【0036】

よって、本発明者等は、元素形態の硫黄粒子の形成を低減し、硫黄系材料の界面を酸素との接触から保護することができる、硫黄-炭素複合体から電極を製造するための配合物を調製するための方法を開発した。有利なことに、ホストポリマー、電解質塩及び/又は固体電解質を含む液相溶媒中で粉碎を実施することにより、界面を改善し、元素形態の硫黄粒子の含有量を低下させることがまた可能である。以下に詳述するように、粉碎工程から好ましい界面を作り出すことにより、活物質の性能を改善することが可能になる。より具体的には、電解質の存在下で粉碎することにより、カソライトを直接得ることが可能になる。次に、このカソライトを使用してカソードを形成できる。

【0037】

図1に示されるように、本発明に係る方法は、次の工程を含む：

- 液相溶媒の粉碎装置への投入工程210、
- 硫黄-炭素複合体の粉碎装置への投入工程230で、前記硫黄-炭素複合体は少なくとも一種の硫黄系材料と炭素系ナノフィラーを含む、
- 粉碎工程の実施工程250、
- 前記粉碎工程に続いて、50 µm未満の粒径中央値D₅₀を有する粒子の形態の硫黄-炭素複合体を含む、固液分散体形態の活物質を製造する工程260。

【0038】

粉碎工程250の前の工程210、220、230及び240は、図1に所定の順序で示される。しかしながら、本発明の文脈において、粉碎装置への物質の投入順序は、これを別の発明であるとして考えることなく、変更することができる。

【0039】

[液相溶媒の投入]

図1に示されるように、本発明に係る方法は、液相溶媒を粉碎装置に投入する工程210を含む。

【0040】

好ましくは、使用される溶媒の量は、90%未満、好ましくは80%未満、より好ましくは30%と60%の間の固体の重量含有量を有する固液分散体を形成することを可能にする。

【0041】

粉碎工程中に使用される溶媒は、電極の製造前に蒸発させることができる溶媒でありうる。この場合、溶媒は、好ましくは、300℃未満、好ましくは200℃以下、より好ましくは115℃以下、更により好ましくは100℃以下の沸点を有する液相溶媒から選択される。従って、溶媒は、炭素-硫黄複合体の変性をもたらすことなく、粉碎工程の後に蒸発させることができる。

10

【0042】

この文脈において、本発明で使用される液相溶媒は、例えば、少なくとも一種のプロトン性又は非プロトン性溶媒を含み得、該プロトン性又は非プロトン性溶媒は、水、アルコール、エーテル、エステル、ラクトン、N-メチル-2-ピロリドン及びDMSOから選択される。

【0043】

あるいは、使用される液相溶媒は水又はアルコールであり、溶媒は凍結乾燥工程により除去される。

20

【0044】

加えて、好ましくは、液相溶媒は、粉碎装置に投入される前に脱気される。

【0045】

しかしながら、前述したように、粉碎工程から、好ましい界面を作り出すことにより、電極製造に使用されうる活物質の性能を改善することが可能になる。具体的には、電解質での粉碎により、カソライトを直接得ることが可能になり、このカソライトを、ついで、蒸発工程を必要とせずに電極を製造するために直接使用することができる。

【0046】

従って、本発明に係る方法は、粉碎装置に少なくとも一種の電解質塩を投入する工程220を含みうる。好ましくは、本発明に係る方法は、好ましくはトリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiTF)、(ビス)トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム(LiTFSI)、2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾールリチウム(LiTDI)、ビス(フルオロスルホン)イミドリチウム(LiFSI)、ヘキサフルオリン酸リチウム(LiPF₆)、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、トリフルオロメチルスルホン酸リチウム(CF₃SO₃Li)、トリフルオロ酢酸リチウム(CF₃COOLi)、ドデカフルオロドデカホウ酸ニリチウム(Li₂B₁₂F₁₂)、ビス(オキサレート)ホウ酸リチウム(LiBC₄O₈)及びテトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF₄)から選択される少なくとも一種の電解質塩を粉碎装置に投入する工程220を含みうる。より好ましくは、電解質溶媒は、LiTFSIを含む。

30

40

【0047】

電解質塩が粉碎装置に添加される場合、液相溶媒は、有利には、電解液溶媒としても知られている少なくとも一種の電解質塩を溶解するのに適した液体溶媒である。電解液溶媒は、例えば、モノマー、オリゴマー、ポリマー及びそれらの混合物から選択されうる。特に、液相溶媒は、水、アミド、炭酸エステル、エーテル、スルホン、フルオロ化合物、トルエン及びジメチルスルホキシドから選択される少なくとも一種の化合物を含む。アミドは、好ましくは、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)及びN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)から選択される。

【0048】

電解液溶媒は、好ましくは、リチウム硫黄バッテリーに適した溶媒である；この場合、粉

50

砕工程の後に蒸発工程を実施する必要はなく、これにより、カソードを直接形成することができる。従って、好ましくは、液相溶媒は、炭酸エステル、エーテル、スルホン、フルオロ化合物及びトルエンから選択される少なくとも一種の化合物を含む。

【0049】

炭酸エステルを、電解液溶媒として使用することができる。エーテルは、特にリチウムポリスルフィドの良好な溶解を可能にし、一般に炭酸エステルよりも低い誘電率を有しているが、エーテルタイプの溶媒は比較的高いイオン伝導率とリチウムイオンを溶媒和する能力を提供する。

【0050】

よって、好ましくは、電解液溶媒は、1, 3-ジオキソラン (DIOX) もしくは1, 2-ジメトキシエタン (DME) などのエーテル、又はジメチルカーボネート (DMC) もしくはプロピレンカーボネート (PC) などの炭酸エステルから選択される。

10

【0051】

電解液溶媒はまた溶媒の組み合わせを含みうる。例えば、それは、エーテルと炭酸エステルを含みうる。これにより、高分子量の炭酸エステルを含む混合物の粘度を低下させることが可能になる場合がある。

【0052】

好ましくは、電解液溶媒は、1, 3-ジオキソラン (DIOX)、1, 2-ジメトキシメタン (DME)、エチレンカーボネート (EC)、ジエチルカーボネート (DEC)、プロピレンカーボネート (PC)、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、メチルプロピルカーボネート、テトラヒドロフラン (THF)、2-メチルテトラヒドロフラン、メチルプロピルプロピオネート、エチルプロピルプロピオネート、メチルアセテート、ジグリム (2-メトキシエチルエーテル)、テトラグリム、ジエチレングリコールジメチルエーテル (ジグリム, DEG DME)、ポリエチレングリコールジメチルエーテル (PEG DME)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル (TEG DME)、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチロラクトン、ジオキソラン、ヘキサメチルホスホアミド、ピリジン、ジメチルスルホキシド、トリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、N-テトラエチルスルファミド、スルホン、及びそれらの混合物から選択される。

20

【0053】

より好ましくは、電解液溶媒は、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルプロピルプロピオネート、エチルプロピルプロピオネート、メチルアセテート、ジメトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、ジグリム (2-メトキシエチルエーテル)、テトラグリム、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチロラクトン、ジオキソラン、ヘキサメチルホスホアミド、ピリジン、ジメチルスルホキシド、トリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、N-テトラエチルスルファミド、スルホン、及びそれらの混合物から選択される。

30

【0054】

他の溶媒、例えばスルホン、フルオロ化合物又はトルエンを使用することもできる。

40

【0055】

好ましくは、有機溶媒は、スルホン又はスルホンの混合物である。スルホンの例は、ジメチルスルホン及びスルホランである。スルホランは、単一の溶媒として、又は、例えば、他のスルホンと組み合わせて、使用されうる。一実施態様では、電解液溶媒は、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム及びスルホランを含む。

【0056】

バッテリーが機能している間、液体電解質は活物質の溶解をもたらす、負極へのその拡散を促進しうる。従って、一つの代替策は、電解質塩とホストポリマーを含む高分子電解質を使用することであり、前記ホストポリマーが、活物質の拡散を制限することを可能にする。従って、液体溶媒の使用に加えて、本発明に係る方法は、ホストポリマーの組み込み

50

を含みうる。

【0057】

ホストポリマーは、固体高分子電解質又はゲル化高分子電解質を形成することができるホストポリマーでありうる。固体高分子電解質は、好ましくはリチウム塩とポリマーの混合物からなる、室温で固体である電解質である。このタイプの電解質は、正極と負極を物理的に分離するため、セパレーターなしで 사용할 ことができる。しかし、電解質を熔融状態にしてリチウムイオンを十分に伝導できるようにするには、バッテリーの機能が室温より高い温度で実施されなければならない（POEの場合、 $T > 65^{\circ}\text{C}$ ）。ゲル化電解質は、ポリマーがリチウム塩だけでなく、有機溶媒又は溶媒混合物とも混合されている電解質である。塩と溶媒がポリマーに捕捉され、ついで可塑化するとされている。高分子電解質と同様に、ゲル化電解質も正極と負極のセパレーターとして作用するため、一般的な液体電解質セパレーターには接続されない。他方、このタイプの電解質膜は室温で機能するため、サイクル温度に違いがある。

10

【0058】

ホストポリマーは、例えば、ポリエーテル、ポリエステル又はポリフルオロ化合物でありうる。好ましくは、高分子電解質は、ポリエチレングリコール（PEO）、ポリエチレングリコールジメトキシエタン、テトラエチレングリコールジメトキシエタン、ポリ（フッ化ビニリデン-*c o*-ヘキサフルオロプロピレン）、ポリ（メチルメタクリレート）から選択される。

【0059】

それらが粉碎工程中に添加されると、そのようなポリマーは、活物質を正極に閉じ込めることによって、数サイクルにわたるクーロン効率及び／又は導電率を増加させることができる活物質の製造を可能にする。

20

【0060】

加えて、本発明に係る方法はまた固体電解質、好ましくはセラミック固体電解質を粉碎装置に投入する工程を含みうる。これに関連して、固体電解質の存在下での粉碎工程は、例えば電極の製造中の粉碎工程に続く添加と比較して、活物質の性能を高めることをまた可能にする。好ましくは、本発明に係る方法は、硫黄-炭素複合体とセラミック固体電解質の共粉碎を含む。従って、固体電解質、好ましくはセラミック固体電解質が、有利には粉碎工程を実施する前に粉碎装置に添加される。固体電解質は、予備粉碎された粉末の形態で添加されうる。

30

【0061】

セラミック固体電解質は、有利には、リチウム、ゲルマニウム及び／又はシリコンを含みうる。

【0062】

好ましくは、セラミック固体電解質は、 $\text{Li}_2\text{SP}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiBH}_4$ 及び $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、又はファミリー $\text{Li}_2\text{S}-x-\text{P}_2\text{S}_5$ の他のセラミック配合物（ x は硫化物、酸化物、セレン化物又はハロゲン化物）から選択される。また、セラミック電解質は、アモルファス（ガラス質）又は結晶形態の不均一金属硫化物から構成されてもよい。金属酸化物に基づくセラミック化合物もまた使用されうる。より好ましくは、セラミック固体電解質は、 $\text{Li}_2\text{S}-x-\text{P}_2\text{S}_5$ タイプの配合物から選択される。

40

【0063】

任意選択的な工程240の間に、他の塩又は添加剤をまた、特定の特性をそれに付与するために、高分子又は液体電解質配合物に加えてもよい。例えば、本方法は、以下から選択される添加剤の添加を含みうる：

- 窒素含有添加剤、例えば硝酸リチウム（ LiNO_3 ）（これは、リチウムの表面の不動態化によるシャトルメカニズムの排除に非常に効果的である）、又はニトロメタン（ CH_3NO_2 ））、
- 一般式 P_2S_x の有機ポリスルフィド化合物、例えば五硫化リン（ P_2S_5 ）（これ

50

は、リチウム金属電極への Li_2S の不可逆的な析出を制限するのに適している)、

— 又は複数の導電体、有利には、一般的には硫黄系材料に対して1重量%から10重量%の範囲でありうる割合の、カーボン系導電体、例えば、カーボンブラック、グラファイト又はグラフェン。好ましくは、カーボンブラックが導電体として使用され、及び/又は

— 又は複数の電子供与元素を使用して、電子交換を改善し、充電中にポリスルフィドの長さを調整し、これにより、バッテリーの充電/放電サイクルが最適化される。電子供与元素として、周期表のⅣa、Ⅴa及びⅥa族から、好ましくはSe、Te、Ge、Sn、Sb、Bi、Pb、Si又はAsから選択される、粉末形態又は塩形態の元素を有利に使用することができる。

10

【0064】

高分子バインダーはまた活物質から形成された電極に所定量の寸法可塑性又は可撓性をもたらさう。加えて、バインダーの一つの重要な役割は、硫黄-炭素複合粒子の均一な分散を確実にすることでもある。有機溶媒と接触したとき膨潤してはならず、非毒性の溶媒に溶解されることが好ましい。様々な高分子バインダーを本発明に係る配合物に使用することができ、それらは、例えばハロゲン化ポリマー、好ましくはフルオロポリマー、官能性ポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリアクリル酸及びそれらの誘導体、ポリビニルアルコール及びポリエーテル、又は任意の割合のそれらの混合物から選択されう。

【0065】

挙げることができるフルオロポリマーの例には、ポリ(フッ化ビニリデン)(PVDF)(好ましくは α 形)、ポリ(トリフルオロエチレン)(PVF3)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレン(HFP)又はトリフルオロエチレン(VF3)又はテトラフルオロエチレン(TFE)又はクロロトリフルオロエチレン(CTFE)の何れかとのコポリマー、フルオロエチレン/プロピレン(FEP)コポリマー、エチレンとフルオロエチレン/プロピレン(FEP)又はテトラフルオロエチレン(TFE)又はクロロトリフルオロエチレン(CTFE)の何れかとのコポリマー、パーフルオロプロピルビニルエーテル(PPVE)、パーフルオロエチルビニルエーテル(PEVE)、2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロペン、及びエチレンとパーフルオロメチルビニルエーテル(PMVE)とのコポリマー、又はそれらの混合物が含まれる。

20

30

【0066】

言及されうポリエーテルの例には、ポリ(アルキレンオキシド)、例えば、ポリ(エチレンオキシド)(PEO)、ポリ(プロピレンオキシド)(PPO)、ポリアルキレングリコール、例えば、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリプロピレングリコール(PPG)、ポリテトラメチレングリコール(PTMG)、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMEG)などが挙げられる。

【0067】

高分子バインダーは、好ましくは、次の化合物から選択されう：ポリ(二フッ化ビニリデン)((PVDF))、ポリピロール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリ(エチレンオキシド)(PEO)、ポリ(プロピレンオキシド)(PPO)、ポリビニルアルコール、ポリ(アクリルアミド-co-ジアルリルジメチルアンモニウムクロリド)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリ(アクリロニトリル-メチルメタクリレート)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ゼラチン、及びそれらの混合物。高分子バインダーはまたこれらのポリマーのブロックコポリマー、例えば、PEO/PPG/PEOブロックを含むコポリマーから選択されう。

40

【0068】

より好ましくは、高分子バインダーはPVDF又はPOEである。

【0069】

POEは、時折、アセトニトリル又はイソプロパノール中で使用され、同様にPTFEは

50

エタノール又は水に懸濁して使用される。最も一般的なポリマーは、依然、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）の溶液で使用されるポリ（フッ化ビニリデン）（PVDF）である。このポリマーは、有機電解質に対して化学的に安定しているが、Li/S蓄電池の電位ウィンドウにおいてまた電気化学的に安定している。それは有機溶媒に溶解せず、殆ど膨潤しないため、サイクル中に電極の形態と機械的強度を維持することを可能にする。

【0070】

バインダーの量は、一般に、配合物又は活物質に対して20重量%未満であり、好ましくは5重量%と15重量%の間である。

【0071】

〔硫黄-炭素複合体の投入〕

図1に示されるように、本発明に係る方法は、硫黄-炭素複合体を粉碎装置に投入する工程230を含む。

【0072】

硫黄-炭素複合体は、少なくとも一種の硫黄系材料と炭素系ナノフィラーを含む。

【0073】

硫黄-炭素複合体は、粉碎工程の前に、50 μ mを超える粒径中央値D50を有する固体又は固体材料の形態でありうる。

【0074】

粉碎工程中に使用される硫黄-炭素複合体は、幾つかの方法によって得ることができ、その製造経路によって定まる形態と寸法を有する。有利には、硫黄-炭素複合体は、硫黄系材料を溶融し、溶融した硫黄系材料と炭素系ナノフィラーを混合する工程を含む製造方法によって得られる。この溶融及び混合工程は、配合装置を用いて有利に実施されうる。硫黄-炭素複合体は、一般には、例えば顆粒の形態のような、凝集した物理的形態である。この場合、顆粒の形態は、ダイスの穴の直径とナイフの速度に依存する。顆粒は、例えば、0.5mmと数ミリメートルの間の少なくとも一寸法を有しうる。

【0075】

従って、好ましくは、硫黄-炭素複合体は、100 μ mを超え、好ましくは200 μ mを超え、より好ましくは500 μ mを超える粒径中央値D50を有する顆粒又は粒子などの固体の形態である。

【0076】

本発明の文脈で有利に使用される硫黄-炭素複合体は、溶融した硫黄系マトリックスに浸透した炭素系ナノフィラーを含み、炭素系ナノフィラーは、硫黄系材料のバルク全体に均一に分布し、これは例えば電子顕微鏡により視覚化されうる。硫黄系材料/ナノフィラー混合物は、Li/Sバッテリー電極の機能の最適化に適した形態を有している。従って、炭素系ナノフィラーは、粒子のバルク全体に均一に分散されており、仏国特許出願公開第2948233号に記載されているように、硫黄系粒子の表面だけに見出されるものではない。

【0077】

従って、本発明に係る活物質、すなわちこの硫黄-炭素複合体に基づく活物質は、電極の集電体からの効率的な電気伝達をもたらす、バッテリーの機能中に電気化学反応への活性界面を提供しうる。

【0078】

硫黄-炭素複合体中の炭素系ナノフィラーの量は、活物質の全重量に対して1重量%から25重量%、好ましくは10重量%から15重量%、例えば12重量%から14重量%を占める。

【0079】

〔粉碎工程〕

図1に示されるように、本発明に係る方法は粉碎工程250を含む。

【0080】

液体状態での粉碎は、得られる活物質に過度に高い多孔度を生じさせないという利点を有

10

20

30

40

50

する。従って、得られる粉末は、一般的な方法によって得られる粉末よりも高い密度を有する。

【0081】

粉碎工程は、例えば、ジャーミル（ケージを備えた水平及び垂直）、キャビテーター、ジェットミル、流動床ジェットミル、液相ミル、スクリー分散機、ブラシミル、ハンマーミル、ボールミル、又は固体材料のその他の微粉化方法で実施されうる。

【0082】

粉碎工程は、一般に、30分以上の期間にわたって実施される。好ましくは、粉碎工程は、1時間以上、より好ましくは少なくとも2時間の期間にわたって実施される。

【0083】

有利には、本発明に係る方法は、二つの異なる粉碎装置で実施される二つの連続する粉碎工程を含みうる。

【0084】

粉碎工程は一般に液相溶媒の沸点より低い温度で実施される。有利には、粉碎工程は、硫黄系材料の融点より低い温度で実施される。粉碎工程は、好ましくは300℃未満の温度、より好ましくは200℃未満の温度、更により好ましくは110℃以下の温度で実施される。

【0085】

加えて、従来技術の方法とは対照的に、粉碎工程は、好ましくは、0℃を超える温度で実施される。より好ましくは、それは10℃を超える温度で実施される。

【0086】

従って、粉碎工程は、1℃と300℃の間、好ましくは5℃と200℃の間、より好ましくは5℃と110℃の間の温度で実施される。「間」という用語が使用される場合、限界値が含まれることを理解されたい。粉碎工程は、おそらく、粉碎工程が引き起こす摩擦によって引き起こされる混合物の加熱を生じるであろう。従って、自己発熱は、所望の温度まで受け入れられ、その場合、本方法は、特に、使用される液相溶媒の沸点未満の温度に留まるように、混合物を冷却する工程を含みうる。

【0087】

粉碎と好ましくは均質である固液分散体の製造に続いて、工程265の間に、粉碎中に使用される液相溶媒が蓄電池に組み込まれうるかどうかを決定する必要がある。そのような場合、例えば、工程220の間に電解質塩が添加されると、カソライトが得られる（290）。

【0088】

逆の場合、粉碎工程の後に、液相溶媒を蒸発させる工程が続いてもよい。この蒸発工程270は、粉碎中に使用される溶媒が電解質を溶解するのに適した溶媒ではない場合、より具体的には、それがカソライトの配合物に適していない場合、特に必要である。

【0089】

溶媒の蒸発の場合、本発明に係る方法は、電解質、例えば液体電解質を添加する工程280をまた含む。好ましくは、活物質は電解質により飽和される。

【0090】

これが必要な場合、粉碎工程の後に、固液分散体を、好ましくは液体経路を介して、電極の他の成分でありうる添加剤と混合する工程が続く。

【0091】

【配合物の製造】

図1に示されているように、本発明に係る方法は、粉碎工程中に生成された固液分散体形態の配合物を得る工程260を含む。加えて、この配合物は、50 μ m未満の粒径中央値D50を有する粒子の形態の硫黄-炭素複合体を含み、有利には、分散体の粒子数の10%未満が元素形態の硫黄の粒子である。

【0092】

本発明に従って定義される固液分散体形態の配合物は、電極の比容量を増加させることと

10

20

30

40

50

、電極の充放電容量を増加させることを可能にする。従って、本発明に係る配合物では、電極の集電体からの効率的な電気伝達をもたらされ、電池の機能中に電気化学反応への活性界面が提供されうる。

【0093】

別の態様によれば、本発明は、液相溶媒と固液分散体形態の硫黄－炭素複合体とを含む、電極の製造のための固液分散体形態の配合物に関する。

【0094】

加えて、分散体の粒子数で10%未満、例えば5%未満、好ましくは1%未満、更により好ましくは0.5%未満が元素形態の硫黄の粒子である。分散体中の元素形態の硫黄の粒子は、例えば、走査型電子顕微鏡によって数えることができる。

10

【0095】

元素形態の硫黄の粒子は、炭素系ナノフィラーを含む硫黄－炭素複合粒子に比べて電子放射線を吸収しない。従って、走査型電子顕微鏡によって作成された画像では、元素形態の硫黄の粒子は、特に後方散乱電子イメージングモードでは、白色又は透明な粒子として表される。逆に、硫黄－炭素複合粒子は灰色又は黒色粒子として表される。従って、透明な粒子を数え、粒子の全量と比較することができる。

【0096】

好ましくは、固液分散体は、90重量%未満、より好ましくは80%未満、更により好ましくは30重量%と60重量%の間の固形分を有する。

【0097】

好ましくは、配合物は、 $100\text{ mPa} \cdot \text{s}^{-1}$ より大きい粘度を有する。粘度は、より具体的にはブルックフィールド粘度であり、標準NF EN ISO 2555に従って25℃において10rpmで一又は複数回の測定中に回転式粘度計を使用して測定することができる。

20

【0098】

好ましくは、液相溶媒は、水、アミド、炭酸エステル、エーテル、スルホン、フルオロ化合物、トルエン、ジメチルスルホキシド、及びそれらの任意の割合の混合物から選択される。上述したように、粉碎工程から好ましい界面を作り出すことにより、配合物、より具体的には電極の製造に使用されうる活物質の性能を向上させることができる。加えて、液相溶媒は、300℃未満の沸点を有する少なくとも一種の化合物を含む。

30

【0099】

好ましくは、配合物はまた固体電解質、好ましくはセラミックタイプの固体電解質を含む。

【0100】

固液分散体は、一般に50μm未満、例えば1μmと50μmの間、好ましくは10μmと50μmの間、好ましくは10μmと20μmの間の粒径中央値D50を有する、液体に浸漬された粒子を含むうる。

【0101】

有利には、硫黄－炭素複合体は、好ましくは硫黄－炭素複合体1kg当たり0.05kWhと1kWhの間の機械的エネルギーで溶融経路を介して得られている。例えば、硫黄－炭素複合体は、硫黄系材料を溶融し、溶融した硫黄系材料と炭素系ナノフィラーを混合することによって得ることができる。好ましくは、硫黄－炭素複合体は、硫黄系材料と、硫黄系材料に分散した0.01から50重量%、好ましくは1から30重量%、より好ましくは5から25重量%の炭素系ナノフィラーとを含む。

40

【0102】

従って、本発明は、電気化学反応への硫黄のアクセスを容易にするために、硫黄供与材料と炭素系ナノフィラー粒子とのより良い組み合わせを有する粒子を含む配合物を提供する。加えて、本発明に係る配合物、より具体的には本発明に係る活物質を組み込んだ電子は、バッテリーの機能を長期間にわたって良好に維持する。本発明に係る配合物は、有利には、150μm未満、好ましくは100μm未満の平均粒径、1μmと50μmの間、好

50

ましくは $10\mu\text{m}$ と $50\mu\text{m}$ の間、より好ましくは $20\mu\text{m}$ と $50\mu\text{m}$ の間の粒径中央値 d_{50} 、及び $100\mu\text{m}$ 未満の粒径中央値 d_{90} を有する硫黄－炭素複合粒子を含む固液分散体形態である。粒子の粒径分布はレーザー散乱法によって評価される。

【0103】

本発明に係る配合物は、電極、特にカソードを形成するように表面に直接塗布されうるペーストの形態で使用する利点を有する。しかし、本発明に係る配合物は、硫黄の低酸化及び元素硫黄粒子の低含有量に関連する利点を同時に維持しながら、粉末形態で使用することもまたできる。

【0104】

従って、別の態様によれば、本発明は、粉末の形態の活物質を生成するように本発明に係る配合物を乾燥させる工程を含む、粉末形態の活物質を製造するための方法に関する。その場合、固液分散体から得られる活物質は、有利には 100ppm 未満の水分含量を有する。

10

【0105】

この乾燥工程は、例えば、微粒化工程を介して実施されうる。この活物質粉末は、配合物と共通の利点、すなわち、元素形態の低い硫黄含有量及び／又は低酸化により改善した性能を有している。次に、この粉末は一般的な添加剤と共に配合されて、乾燥経路で使

【0106】

本発明に係る粉末形態の活物質は、硫黄系材料のバルク中に均一に分散された炭素系ナノフィラーの密な混合物を呈する粒子を含む。活物質は、有利には、標準NF EN ISO 1183-1に従って決定されて、 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ を超える密度を有する。

20

【0107】

それはまた有利には、理論密度と測定密度との間の差から決定されうる 20% 未満の多孔度を有する。好ましくは先に特徴付けられたような粉末形態であり、有利には 20% 未満の多孔度及び／又は $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ を超える密度を有する、本発明に係る活物質は、Li/Sバッテリーの電極、特にカソードを調製するために使用されうる。活物質は一般に、電極の全配合物に対して約 20% 重量%から 95% 重量%、好ましくは 35% 重量%から 80% 重量%を占める。

【0108】

本発明に係る粉末形態の活物質は、従来技術の方法で観察された密度よりも高い密度を有する。従って、好ましくは、本発明に係る粉末形態の活物質は、有利には、 100MPa の圧力で 1立方センチメートル の粉末を圧縮した後に測定して、 $1\text{g}/\text{cm}^3$ を超え、好ましくは $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ を超える密度を有する。

30

【0109】

加えて、本発明に係る活物質を形成する硫黄－炭素複合体中の硫黄系材料の融解熱は、従来技術の方法に従って形成された配合物又は活物質に見出される硫黄系材料の融解熱よりも低い。従って、好ましくは、硫黄－炭素複合体の硫黄系材料は、 80°C と 130°C の間の示差走査熱量測定（例えば、窒素流下で $5^\circ\text{C}/\text{分}$ ）によって測定して、硫黄－炭素複合体の形成に使用される硫黄系材料の融解熱よりも少なくとも 10% 少なく、より好ましくは少なくとも 15% 少なく、より好ましくは少なくとも 20% 少ない融解熱を有する。硫黄－炭素複合体が 80°C と 130°C の間の硫黄系材料の融解熱を持たない場合、すなわち、それがアモルファスである場合でも、本発明の範囲からの逸脱を構成しない。

40

【0110】

有利には、硫黄－炭素複合体の硫黄系材料は、 80°C と 130°C の間の示差走査熱量測定（例えば、窒素流下で $5^\circ\text{C}/\text{分}$ ）によって測定して、 $60\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 未満、好ましくは $55\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 未満、より好ましくは $50\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 未満の融解熱を有する。

【0111】

[複合体を調製するための方法]

硫黄－炭素複合体は、溶融経路法に従って有利に得ることができる。本発明の文脈におい

50

て特に有利な硫黄－炭素複合体を調製するための方法は、国際公開第2016/102865号に記載されている。

【0112】

硫黄－炭素複合体の最適な形成では、CNTなどの炭素系ナノファイバーが、溶融経路によって、硫黄系材料、特に硫黄と混合される。これを行うには、一般に、この混合を実施するために0.05 kWh/kg活物質と1 kWh/kg活物質の間、好ましくは0.2 kWh/kg活物質と0.5 kWh/kg活物質の間でありうる強い機械的エネルギーを加える必要がある。活物質は、特に、炭素系ナノファイバーと硫黄系材料を含む。従って、炭素系ナノファイバーは、粒子のバルク全体に均一に分散されており、仏国特許出願公開第2948233号に記載されているように、硫黄系粒子の表面だけに見出されるものではない。

10

【0113】

有利には、硫黄－炭素複合体は、硫黄系材料を溶融し、溶融した硫黄系材料と炭素系ナノファイバーを混合する工程を含む製造方法を介して得られる。この溶融及び混合工程は、有利には、配合装置によって実施されうる。従って、図2に示されるように、本発明に係る方法は、硫黄－炭素複合体を形成する予備工程を含み得、硫黄－炭素複合体を形成する該工程は、

- － 少なくとも一種の硫黄系材料と炭素系ナノファイバーの配合装置への投入工程110、
- － 硫黄系材料の溶融を可能にするように配合工程を実施する工程130、及び
- － 溶融した硫黄系材料と炭素系ナノファイバーを混合する工程140

20

【0114】

これを行うために、好ましくは、配合装置、すなわち、複合体を製造する目的で熱可塑性ポリマーと添加剤を溶融混合するためにプラスチック産業で一般的に使用されている装置が使用される。従って、本発明に係る活物質は、次の工程：

- (a) 少なくとも一種の硫黄系材料と炭素系ナノファイバーの配合装置への投入工程；
- (b) 硫黄系材料の溶融工程；
- (c) 溶融した硫黄系材料と炭素系ナノファイバーの混合工程；
- (d) 凝集した固体の物理的形態で得られる混合物の回収工程

を含む方法に従って調製されうる。

30

【0115】

配合装置において、硫黄系材料と炭素系ナノファイバーは、高剪断装置、例えば、共回転二軸スクリュウ押出機又はコニーダーを使用して混合される。溶融した材料は一般に、凝集した固体の物理的形態で、例えば顆粒の形態で、又は冷却後に顆粒に細断される棒状体の形態で、装置を出る。

【0116】

使用されうるコニーダーの例は、Bus AG社によって販売されているBuss（登録商標）MDK46コニーダーと、Buss（登録商標）MKS又はMXシリーズのものであり、これらは全て、その内壁に混練材料を剪断するようにフライトと相互作用するのに適した混練歯が設けられた、場合によっては幾つかの部位からなる加熱バレルに位置させられたフライトを備えたスクリュウシャフトからなる。シャフトは回転駆動され、モーターによって軸方向に振動運動が付与される。これらのコニーダーには、例えば、押出スクリュウ又はポンプから構成されうる、それらの排出口に適合された、顆粒を製造するためのシステムが備えられうる。

40

【0117】

使用されうるコニーダーは、好ましくは7から22、例えば10から20の範囲のスクリュウ比L/Dを有する一方、共回転押出機は、有利には15から56、例えば20から50の範囲のL/D比を有する。

【0118】

配合工程は、硫黄系材料の融点よりも高い温度で実施される。硫黄の場合、配合温度は1

50

20℃から150℃の範囲でありうる。他のタイプの硫黄系材料の場合、配合温度は、具体的に使用される材料に依存し、その融点は、一般に、材料のサプライヤーによって言及されている。滞留時間はまた硫黄系材料の性質に応じて適合化される。

【0119】

この方法により、活物質の構成要素間の密度の違いにもかかわらず、硫黄系材料に多量の炭素系ナノフィラーを効率的かつ均一に分散させることができる。

【0120】

本発明に従って使用されうるコニーダーの例は、Bus AG社によって販売されている Bus MDK 46 コニーダーと、Bus MKS 又はMXシリーズのものであり、これらは全て、その内壁に混練材料を剪断するようにフライトと協働するように設計された混練歯が設けられた、場合によっては幾つかの部位からなる加熱バレルに位置させられたフライトを備えたスクリュシャフトからなる。シャフトは回転駆動され、モーターによって軸方向に振動運動が付与される。これらのコニーダーには、例えば、押出スクリュ又はポンプから構成されうる、それらの排出口に適合された、顆粒を製造するためのシステムが備えられうる。本発明によって使用されうるコニーダーは、好ましくは、7から22、例えば10から20の範囲のL/Dスクリュ比を有する一方、共回転押出機は、有利には15から56、例えば20から50の範囲のL/D比を有する。

【0121】

配合装置において硫黄系材料中の炭素系ナノフィラーの最適な分散を達成するために、好ましくは0.05 kWh/kg材料を超える多量の機械的エネルギーを加える必要がある。

【0122】

配合工程は、硫黄系材料の融点より高い温度で実施される。元素硫黄の場合、配合温度は120℃から150℃の範囲でありうる。他のタイプの硫黄系材料の場合、配合温度は、具体的に使用される材料に依存し、その融点は、一般に、材料のサプライヤーによって与えられる。滞留時間はまた硫黄系材料の性質に応じて適合化される。

【0123】

〔硫黄系材料〕

本発明の好ましい実施態様によれば、硫黄系材料は、少なくとも天然硫黄を含み、硫黄系材料は、天然硫黄単独であるか又は少なくとも一種の他の硫黄系材料との混合物である。

【0124】

硫黄系材料は、天然硫黄、硫黄系の有機化合物又はポリマー、硫黄系の無機化合物又は任意の割合のそれらの混合物でありうる。

【0125】

様々な供給源の天然硫黄が市販されている。硫黄粉末の粒径は、広い範囲内で変動しうる。硫黄はそのまま使用することもできるし、又は精製、昇華、沈殿などの様々な技法に従って前もって精製することもできる。硫黄、又はより一般的には硫黄系材料は、また、粒径を減少させ、それらの分布を狭めるために、粉碎及び／又はスクリーニングの予備工程に供されてもよい。

【0126】

硫黄系材料として使用されうる硫黄系の無機化合物は、例えば、アルカリ金属アニオン性ポリスルフィド、好ましくは式 Li_2S_n ($n \geq 1$) で表されるリチウムポリスルフィドである。

【0127】

硫黄系材料として使用されうる硫黄系の有機化合物又はポリマーは、有機ポリスルフィド、例えばジチオアセタール、ジチオケタール又はトリチオオルトカーボネートのような官能基を含む有機ポリチオレート、芳香族ポリスルフィド、ポリエーテルポリスルフィド、ポリスルフィド酸の塩、チオスルホネート $[-S(O)_2-S-]$ 、チオスルフィネート $[-S(O)-S-]$ 、チオカルボキシレート $[-C(O)-S-]$ 、ジチオカルボキシレート $[-RC(S)-S-]$ 、チオホスフェート、チオホスホネート、チオカーボネ

10

20

30

40

50

ート、有機金属ポリスルフィド又はそれらの混合物から選択されうる。

【0128】

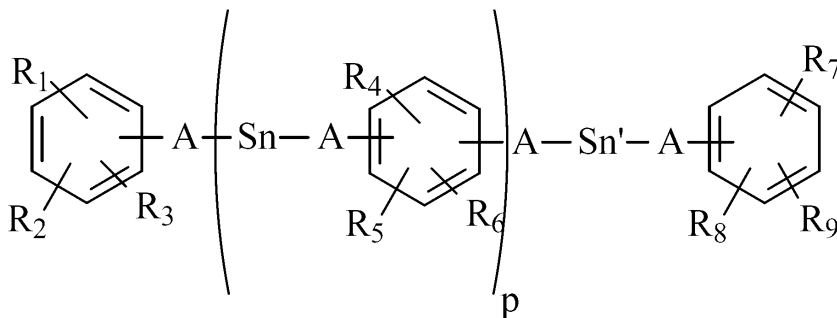
そのような有機硫黄化合物の例は、特に国際公開第2013/155038号に記載されている。

【0129】

本発明の特定の実施態様によれば、硫黄系材料は芳香族ポリスルフィドである。

【0130】

芳香族ポリスルフィドは、以下の一般式（I）に相当する：



上式中、

- R_1 から R_9 は、同一でも異なってもよく、水素原子、 $-OH$ 又は $-O^-M^+$ 基、1 から 20 個の炭素原子を含む飽和又は不飽和の炭素ベース鎖又は基 $-OR_{10}$ を表し、 R_{10} は 1 から 20 個の炭素原子を含むアルキル、アリールアルキル、アシル、カルボキシアルコキシ、アルキルエーテル、シリル又はアルキルシリル基であり得、
- M はアルカリ金属又はアルカリ土類金属を表し、
- n と n' は、同一でも異なってもよく、2 つの整数であり、それぞれ 1 以上 8 以下であり、
- p は 0 と 50 の間の整数であり、
- A は、窒素原子、単結合、又は 1 から 20 個の炭素原子の飽和もしくは不飽和の炭素ベース鎖である。

好ましくは、式（I）において、

- R_1 、 R_4 及び R_7 は基 $-O^-M^+$ であり、
- R_2 、 R_5 及び R_8 は水素原子であり、
- R_3 、 R_6 及び R_9 は、1 から 20 個の炭素原子、好ましくは 3 から 5 個の炭素原子を含む飽和又は不飽和の炭素ベース鎖であり、
- n と n' の平均値は約 2 であり、
- p の平均値は 1 と 10 の間、好ましくは 3 と 8 の間であり（これらの平均値は、当業者によりプロトン NMR データから、硫黄を重量でアッセイすることにより計算される）

- A は、硫黄原子を芳香環に連結する単結合である。

【0131】

式（I）のそのようなポリ（アルキルフェノール）ポリスルフィドは既知であり、例えば次の 2 工程で調製することができる：

1) 次の反応による、100℃と200℃の間の温度での、一塩化硫黄又は二塩化硫黄とアルキルフェノールの反応：

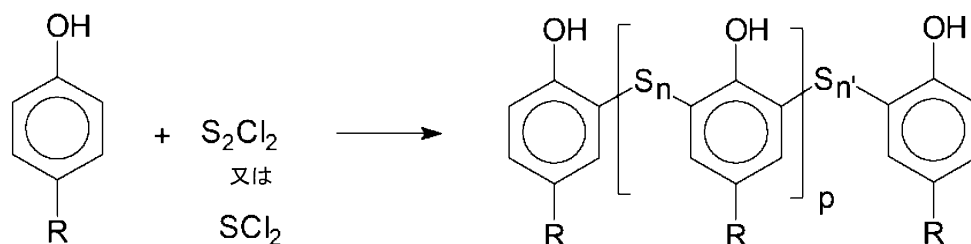
10

20

30

40

50



(II)

10

式 (I I) の化合物は、特にアルケマ社から V u l t a c (登録商標) の名称で販売されている。

2) O^-M^+ 基を得るための、化合物 (I I) と、金属Mを含む金属誘導体、例えばこの金属の酸化物、水酸化物、アルコキシド又はジアルキルアミドとの反応。

【0132】

より好ましい変形態様によれば、Rは *t e r t* -ブチル又は *t e r t* -ペンチル基である。

【0133】

本発明の別の好ましい変形態様によれば、各芳香族単位上に存在する基Rの2つが、Rが芳香核に結合される少なくとも1個の三級炭素を含む炭素ベース鎖である式 (I) の化合物の混合物が使用される。

20

【0134】

本発明に係る硫黄-炭素複合体を形成するために使用される硫黄系材料は、様々な融解熱値を有しうる。この融解熱 (ΔH_{fus}) は、好ましくは、 $70 J \cdot g^{-1}$ と $100 J \cdot g^{-1}$ の間でありうる。具体的には、例えば元素形態又は芳香族ポリスルフィドの形態の硫黄系材料は、 $80^\circ C$ と $130^\circ C$ の間の示差走査熱量測定 (DSC) により相転移 (溶融) 中に測定された融解熱によって特徴付けられうる。本発明に係る方法の実施に続いて、特に溶融経路を介した炭素系ナノフィラーの組み込みに続いて、元の硫黄系材料のエンタルピー値と比較して複合体のエンタルピー値 (ΔH_{fus}) が減少する。

30

【0135】

〔炭素系ナノフィラー〕

本発明によれば、炭素系ナノフィラーは、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラフェン、又はそれらの任意の割合の混合物でありうる。炭素系ナノフィラーは、好ましくは、単独の、又は少なくとも一種の他の炭素系ナノフィラーと混合されたカーボンナノチューブ (CNT) である。具体的には、カーボンブラックとは異なり、CNTタイプの添加剤には、電解質へのその溶解を制限することにより活物質に有益な吸着効果を与え、それにより優れたサイクル性を促進するという利点がある。

【0136】

活物質の組成物に含まれるCNTは、単層、二層又は多層タイプ、好ましくは多層タイプ (MWNT) でありうる。

40

【0137】

本発明に従って使用されるカーボンナノチューブは、通常、 0.1 から $200 nm$ 、好ましくは 0.1 から $100 nm$ 、より好ましくは 0.4 から $50 nm$ 、更に良好には 1 から $30 nm$ 、又は更に 10 から $15 nm$ の範囲の平均直径を有し、有利には、 $0.1 \mu m$ を超え、有利には 0.1 から $20 \mu m$ 、好ましくは 0.1 から $10 \mu m$ 、例えば約 $6 \mu m$ の長さを有する。それらの長さ/直径比は、有利には 10 より大きく、通常は 100 より大きい。それらの比表面積は、例えば、 $100 m^2/g$ と $300 m^2/g$ の間、有利には $200 m^2/g$ と $300 m^2/g$ の間であり、それらの見掛け密度は特に $0.01 g/cm^3$ と $0.5 g/cm^3$ の間、より好ましくは $0.07 g/cm^3$ と $0.2 g/cm^3$ の間

50

でありうる。MWNTは、例えば、5から15シート、より好ましくは7から10シートを含むうる。

【0138】

カーボンナノチューブは、特に、例えば国際公開第06/082325号に記載されている方法に従って、化学蒸着法によって得られる。好ましくは、それらは、欧州特許出願公開第1980530号に記載されているように、特に植物由来の再生可能な出発材料から得られる。

【0139】

これらのナノチューブは、処理されても処理されなくてもよい。

【0140】

粗製カーボンナノチューブの例は、特にアルケマ社からの商品名Graphistrength（登録商標）C100である。

【0141】

これらのナノチューブは、精製及び／又は処理（例えば、酸化）及び／又は粉碎及び／又は官能基化されうる。

【0142】

ナノチューブの粉碎は、特に低温又は高温の条件下で実施され得、ボールミル、ハンマーミル、エッジランナーミル、ナイフミルもしくはガスジェットミル、又はナノチューブの絡み合った網目構造のサイズを小さくすることができる任意の他の粉碎システムなどの装置で用いられている既知の技術に従って実施されうる。この粉碎工程は、ガスジェット粉碎技術に従って、特にエアジェットミルで実施されることが好ましい。

【0143】

粗製又は粉碎ナノチューブは、硫酸溶液を使用して洗浄することにより精製して、それらの調製方法に由来する可能性のある残留鉱物及び金属不純物、例えば鉄を除去することができる。ナノチューブと硫酸の重量比は、特に1:2と1:3の間でありうる。更に、精製操作は、90℃から120℃の範囲の温度において、例えば5から10時間の期間にわたって実施されうる。この操作の後に、有利には、精製されたナノチューブを水ですすぎ、乾燥させる工程が続く場合がある。変形態様として、ナノチューブを、典型的には1000℃を超える高温の熱処理によって精製してもよい。

【0144】

ナノチューブの酸化は、有利には、例えば、1:0.1から1:1の範囲のナノチューブと次亜塩素酸ナトリウムの重量比で、0.5重量%から15重量%のNaOCl、好ましくは1重量%から10重量%のNaOClを含む次亜塩素酸ナトリウム溶液とそれらを接触させることにより実施される。酸化は、有利には、60℃未満の温度、好ましくは室温において、数分から24時間の範囲の期間、実施される。この酸化操作の後に、有利には、酸化されたナノチューブを濾過し及び／又は遠心分離し、洗浄し、乾燥させる工程が続く。

【0145】

ナノチューブの官能基化は、ビニルモノマーのような反応性単位をナノチューブの表面にグラフトすることによって実施されうる。

【0146】

本発明において、好ましくは、粗製の、場合によっては粉碎されたカーボンナノチューブ、すなわち、酸化も精製も官能基化もされておらず、如何なる他の化学的及び／又は熱処理も受けていないナノチューブが使用される。

【0147】

本発明において炭素系ナノファイラーとして使用されうるカーボンナノファイバーは、カーボンナノチューブと同様に、水素の存在下、500℃から1200℃の温度で、遷移金属（Fe、Ni、Co、Cu）を含む触媒上で分解される炭素系供給源から出発する化学蒸着（又はCVD）によって作製されるナノフィラメントである。しかしながら、これらの二種の炭素系ファイラーは、カーボンナノファイバーがその平面がファイバーの軸に対して

10

20

30

40

50

様々な角度で傾斜している程度の差はあれ組織化されたグラファイト領域（又は乱層積層体）で構成されるので、それらの構造が異なる。これらの積層体は、血小板状、魚の骨状、又は積み重ねられた皿状の形態を取り、一般に100nmから500nm又はそれ以上の範囲の直径を持つ構造を形成しうる。

【0148】

使用されうるカーボンナノファイバーの例は、特に、100から200nm、例えば、約150nmの直径と、有利には100から200 μ mの長さを有する。例えば、昭和電工製のVGCF（登録商標）ナノファイバーが使用されうる。

【0149】

グラフェンは、平らで隔離された別個のグラファイトシートばかりでなく、1枚と数十枚の間のシートを含み、平らな又は程度の差はあれ波状の構造を有するアセンブリをまた意味する。従って、この定義には、FLG（数層のグラフェン）、NGP（ナノサイズのグラフェンプレート）、CNS（カーボンナノシート）及びGNR（グラフェンナノリボン）が包含される。他方、それは、それぞれ、一又は複数のグラフェンシートを同軸に巻いたものと、これらシートの乱層積層体とからなるカーボンナノチューブとナノファイバーを除外する。更に、本発明によって使用されるグラフェンは、化学的酸化又は官能基化の追加の工程に供されないことが好ましい。

【0150】

本発明によって使用されるグラフェンは、好ましくは混合酸化物をベースとする粉末状触媒を使用する方法に従って、化学蒸着つまりCVDによって得られる。それは、50nm未満、好ましくは15nm未満、より好ましくは5nm未満の厚さと、1ミクロン未満、好ましくは10nmから1000nm未満、より好ましくは50から600nm、又は更には100から400nmの横寸法を有する粒子の形態を特徴とする。これらの粒子のそれぞれは、一般に、例えば、超音波処理中に、独立したシートの形態で互いに分離することができる1から50シート、好ましくは1から20シート、より好ましくは1から10シート、又は1から5シートさえも含む。

【0151】

〔硫黄－炭素複合体の形成のための添加剤〕

本発明の一実施態様によれば、硫黄－炭素複合体は、レオロジー調整剤、バインダー、イオン伝導体、炭素系電気伝導体、電子供与成分又はそれらの組み合わせから選択される少なくとも一種の添加剤をまた含む。炭素系ナノフィラーと同様に、添加剤は溶融経路を介して取り込まれる（120）。

【0152】

本発明の一実施態様によれば、硫黄－炭素複合体は、レオロジー調整剤、バインダー、イオン伝導体、炭素系電気伝導体、電子供与成分又はそれらの組み合わせから選択される少なくとも一種の添加剤をまた含む。これらの添加剤は、有利には、均一な硫黄－炭素複合体が得られるように、配合工程中に投入される。従って、好ましくは、レオロジー調整剤が、好ましくは配合工程を実施する前に配合装置に添加される。

【0153】

特に、混合中、配合工程中に、配合装置内の混合物の自己発熱を低減するために、溶融形態の硫黄のレオロジーを調整する添加剤を加えることが可能である。液体硫黄に対して流動化効果を有するそのような添加剤は、国際公開第2013/178930号に記載されている。挙げることができる例には、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジプロピルスルフィド、ジブチルスルフィド、ジメチルジスルフィド、ジエチルジスルフィド、ジプロピルジスルフィド、ジブチルジスルフィド、そのトリスルフィド同族体、そのテトラスルフィド同族体、そのペンタスルフィド同族体、そのヘキサスルフィド同族体、単独又はそれらの2つ以上の任意の割合の混合物が含まれる。

【0154】

レオロジー調整添加剤の量は、炭素－硫黄複合体の全重量に対して、一般に0.01重量%から5重量%の間、好ましくは0.1重量%から3重量%である。

【0155】

硫黄-炭素複合体は、バインダー、特に高分子バインダーを含みうる。従って、硫黄-炭素複合体の形成中に、先に定義された高分子バインダーを添加することもまた可能である。具体的には、固液分散体の調製中の高分子バインダーの投入については既に検討した。しかしながら、そのような添加剤はまた有利には硫黄-炭素複合体の調製中に添加されうる。

【0156】

硫黄-炭素複合体は、前記複合体のイオン伝導性を高めるために、硫黄系材料の表面との好ましい相互作用を有する、先に定義されたようなイオン伝導体を含みうる。

【0157】

硫黄-炭素複合体は、電子交換を改善し、充電中にポリスルフィドの長さを調整するために、導電体及び／又は電子供与体要素を含み得、これがバッテリーの充電／放電サイクルを最適化する。これらの化合物は、硫黄系材料の重量に対して1重量%から10重量%の範囲でありうる割合で一般に添加されうる。

【0158】

別の態様によれば、本発明は、電極、特にカソードの製造のための本発明に係る配合物の使用に関する。

【0159】

これを行うために、粒状混合物の形態の配合物を集電体上に付着させうる。

【0160】

固液分散体、又は粒状混合物は、溶媒（例えば、水又は有機溶媒）中の懸濁体の形態で集電体に適用されうる。次に、例えば乾燥によって溶媒を除去し、得られた構造をブロックして複合構造を形成し、これを所望の形状に切断してカソードを形成することができる。

【0161】

従って、本発明のカソードは、硫黄系材料を含む硫黄-炭素複合体を含む。硫黄系材料、又は電気活性硫黄材料は、硫黄-炭素複合体の全重量の70重量%から90重量%を形成しうる。例えば、硫黄系材料は、硫黄-炭素複合体の全重量の80重量%から85重量%を形成しうる。硫黄系材料は、元素硫黄、硫黄系有機化合物、無機硫黄系化合物及び硫黄を含むポリマーを含みうる。他の例は、アルカリ金属のアニオン性ポリスルフィド、好ましくは式 $Li-S(n \text{ 及び } 1 \text{ を含む })$ で表されるリチウムポリスルフィドを含む。好ましい実施態様では、元素硫黄が使用される。電気活性硫黄材料は、カソードの全重量の50重量%から80重量%、例えばカソードの全重量の60重量%から70重量%を形成しうる。カソードは、70重量%から95重量%の硫黄-炭素複合粒子、例えば75重量%から90重量%の硫黄-炭素複合粒子を含みうる。

【0162】

カソードはまた硫黄-炭素複合粒子とカーボンブラックと一緒に結合して集電体上に付着されたカソード組成物を形成するためのバインダーを含みうる。カソードは、バインダー、硫黄-炭素複合粒子及び炭素電荷伝導性粒子の全重量に基づいて、2重量%から10重量%のバインダーを含みうる。高分子バインダーは、上述の高分子バインダーから選択されうる。

【0163】

好ましい実施態様では、バインダーは、ゼラチン、セルロース（例えば、カルボキシメチルセルロース）又はゴム、例えば、スチレン-ブタジエンゴムである。より好ましい実施態様では、バインダーは、PEOと、ゼラチン、セルロース（例えば、カルボキシメチルセルロース）及びゴム（例えば、スチレン-ブタジエンゴム）のうちの少なくとも一種を含む。

【0164】

一実施態様では、カソードは、1重量%から5重量%のPEOと、ゼラチン、セルロース（例えば、カルボキシメチルセルロース）及び／又はゴム（例えば、スチレン-ブタジエンゴム）から選択される1重量%から5重量%のバインダーとを含む。そのようなバイン

10

20

30

40

50

ダーは、電池の寿命を改善することができる。そのようなバインダーの使用は、バインダーの全量を、例えば、カソードの全重量の10重量%以下のレベルに減らすことをまた可能にする。

【0165】

ここに記載されるカソードは、リチウム硫黄電池で使用する事ができる。

【0166】

別の態様によれば、本発明は、上述のカソードを含むリチウム／硫黄蓄電池、又はリチウム硫黄電池を提供する。

【0167】

リチウム／硫黄蓄電池はまたリチウム金属又はリチウム金属の合金と電解質とを含むアノードを含みうる。

10

【0168】

電解質は、固体電解質であり得、又は実際には、少なくとも一種のリチウム塩と少なくとも一種の有機溶媒を含む。

【0169】

場合によっては、セパレーターはカソードとアノードの間に配置されうる。例えば、電池の組み立て中に、セパレーターはカソードに配置され、リチウムアノードはセパレーターに配置されうる。次に、電解質を、組み立てられた電池に導入して、カソードとセパレータを湿潤させうる。変形態様として、電解質は、リチウムアノードがセパレーター上に配置される前に、例えば、コーティング又は噴霧によってセパレーターに適用されうる。セパレーターは、一般に、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン）の多孔質膜で構成される。高分子又はゲル化電解質は、それ自体で電極の物理的分離を既に確保しているため、この要素は液体電解質との組み合わせでのみ使用される。セパレーターが本発明の電池に存在する場合、セパレーターは、イオンが電池の電極間を移動することを可能にする任意の適切な多孔質膜又は基材を含みうる。セパレーターは、電極間の直接の接触を防ぐために、電極間に配置されなければならない。基材の多孔度は、少なくとも30%、好ましくは少なくとも50%、例えば60%より大きくななければならない。適切なセパレーターは、ポリマー材料から形成された格子を含む。適切なポリマーは、ポリプロピレン、ナイロン及びポリエチレンを含む。不織布ポリプロピレンが特に好ましい。多層セパレーターを使用することが可能である。セパレーターは、炭素系フィラーを含みうる。セパレーターはLi-Na-fionでありうる。

20

30

【0170】

上で検討されたように、電池は電解質を含む。電解質は、電極間に存在し又は配置され、これにより、アノードとカソードの間で電荷を移動させることができる。好ましくは、電解質は、カソードの細孔、更には、例えば、セパレーターの細孔を湿潤させる。電解質に使用されうる有機溶媒は、電解質液体溶媒として上述したものである。

以下の実施例は、本発明を例示するが、如何なる限定的な性質も有していない。

【実施例】

【0171】

実施例1：Bus MDK-46-11L/Dコニーダーで製造される活物質10%のCNT（アルケマのGraphistrength（登録商標）C100）、5%のカーボンブラック（Ensaco 350G 5%）及び85%の固体硫黄（50~800μm）をBus（登録商標）MDK46（L/D=11）コニーダーの最初の供給ホッパーに投入する。

40

【0172】

コニーダーの名目温度値は次の通りである：ゾーン1：140℃；ゾーン2：130℃。

【0173】

ダイス出口で、85重量%の硫黄、10重量%のCNT及び5重量%のカーボンブラックからなる硫黄-炭素複合体、又はマスターバッチは、ペレット化して得られた顆粒形態であり、ウォータージェットで冷却される。

50

【0174】

粒径が2～3 mmに近い、得られた顆粒を、セラミックボールミルで湿式予備粉碎する。

【0175】

得られたペーストを水の補充で希釈して、60%の固形分を得た。次に、混合物を垂直（ケージ）ジャーミルに入れる。

【0176】

1時間粉碎した後、固液分散体タイプの均一なペースト状物質を得た。

【0177】

実施例2：乾燥経路（比較例）を介して又は本発明の方法（湿式経路）に従って調製された活物質の比較

粒径が2～3 mmに近い、実施例1に従って得られた顆粒を、2つの方法により粉碎した：

－ サンプルA（比較）：窒素下でのエアジェット粉碎。得られた粉末は、 $D_{50} = 15 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 35 \mu\text{m}$ によって特徴付けられる。

－ サンプルB：粉碎を、実施例1に記載されたようにして実施する。固液分散体として得られた粒子は、 $D_{50} = 15 \mu\text{m}$ 及び $D_{90} = 40 \mu\text{m}$ によって特徴付けられ、粉碎時間は2時間延長された。この段階で、固液分散体中の元素形態の硫黄の粒子の計数を、分散体の他の粒子と比較して元素形態の硫黄の粒子の非常に減少した割合を観察するために、例えば走査型電子顕微鏡によって実施することができる。次に、この分散体を蒸発工程に供して粉末を得た。

【0178】

以下の表1は、活物質（粉末）の密度の測定結果を示している。

表 1

粉碎方法	粉碎前	粉碎後
サンプル A (比較例)	1.45 g/cm ³	1.05 g/cm ³
サンプル B	1.45 g/cm ³	1.17 g/cm ³

【0179】

この表は、これらの2つの粉碎方法で得られた粉末の密度、すなわち単位体積当たりの質量を示している。粉末の密度は、見掛け密度測定法によって特徴付けた。簡単に言えば、2つの粉碎方法から得られた粉末を、 20 kg/cm^2 の適用圧のシリンダー内で、プレスを使用して一軸的に圧縮した。

【0180】

サンプルBによる粉碎工程後に得られる活物質は、密度が高く、多孔性が低く、従って、より高いエネルギー密度を有するカソードの構築に有利である。

【0181】

加えて、硫黄－炭素複合体を、メトラー機を使用する示差走査熱量測定法により分析した。温度上昇法は窒素流下で1分当たり5℃であり、融解熱は80℃と130℃の間で測定される。

【0182】

硫黄－炭素複合体に対して得られる融解熱（ ΔH_{fus} ）値は $45 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ であり、硫黄－炭素複合体中の硫黄系材料の量と比較すると、これは $52.9 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ に相当する。比較目的のため、同じ条件下で測定して、複合体の供給源である硫黄系材料は $71 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ の融解熱値を有している。よって、これは、硫黄系材料の融解熱値が25%減少することに相当する。

【0183】

従って、本発明に係る方法は、硫黄系材料の融解熱に変更をもたらす。

【0184】

実施例3：乾式経路（比較例）を介して又は本発明の方法（湿式経路）によって調製された活物質を含むLi/Sバッテリーの製造

固液分散体形態で粉碎して得られた活物質（サンプルB）を使用して、次のものを含むLi/Sバッテリーモデルを作製した：

- 1) Li金属製のアノード、厚さ100 μm
- 2) セパレーター/HDP E製の膜（20 μm ）
- 3) 1MのLiTFSI（3M）を含むスルホランに基づく電解質
- 4) アルミニウム集電体で支持される硫黄系配合物を含む、アルミニウム集電体サポートに基づくカソード：80%の（硫黄/CNT/カーボンブラック）、20%のポリエチレンオキシド（PEO）。

10

【0185】

カソード配合物を適用し、プラネタリーミキサーで3時間均質化した。

【0186】

5000 mP・sの粘度を持つインクをアルミニウム集電体に塗布した。乾燥をベンチレーテッドオーブンで130℃において15分間実施した。次に、電極を真空食器棚で24時間調整した。カソードの容量は3.4 mAh/cm²である。

【0187】

次に、3つのボタン電池を充電/放電条件下に置いた。カソード性能は0.5 Cである。効率は50サイクル後に評価した。

20

【0188】

実施例4：界面の改善

実施例1で得た、粒径が2～3 mmに近い顆粒に、1MのLiTFSIを含むスルホランに基づく電解質を補充し、ついでセラミックボールミルで湿式予備粉碎する。

【0189】

得られたペーストを電解質の補充で希釈して、60%の固形分を得た。次に、混合物を垂直（ケージ）ジャーミルに入れる。

【0190】

1時間粉碎した後、固液分散体タイプの均一なペースト状物質を得た。

【0191】

実施例5：Na-Sバッテリーの製造

固液分散体形態で粉碎して得られた活物質（サンプルB）を使用して、次のものを含むNa/Sバッテリーモデルを作製した：

- 1) ナトリウム金属ベースのアノード
- 2) 1, 2-ジメトキシエタン-NaCF₃SO₃-NaNO₃に基づく電解質
- 3) アルミニウム集電体で支持される硫黄系配合物を含む、アルミニウム集電体サポートに基づくカソード：80%の（硫黄/CNT、90/10）、10%のポリフッ化ビニリデン、及び10%の導電体としてのカーボンブラック。

【0192】

カソード配合物を適用し、プラネタリーミキサーで3時間均質化した。

40

【0193】

5000 mP・sの粘度を持つインクをアルミニウム集電体に塗布した。乾燥をベンチレーテッドオーブンで130℃において15分間実施した。次に、電極を真空食器棚で24時間調整した。

【0194】

実施例6：全固体Li-Sバッテリーの製造

固液分散体形態で粉碎して得られた活物質（サンプルB）を使用して、以下のものを含むNa/Sバッテリーモデルを作製した：

- 1) Li金属製のアノード、厚さ100 μm
- 2) Li₂S-P₂S₅に基づく固体電解質

50

3) アルミニウム集電体で支持される硫黄系配合物を含む、アルミニウム集電体サポートに基づくカソード：80%の（硫黄／CNT／カーボンブラック、85／10／5）、20%のポリエチレンオキシド（PEO）。

【0195】

カソード配合物を適用し、プラネタリーミキサーで3時間均質化した。

【0196】

5000 mP・sの粘度を持つインクをアルミニウム集電体に塗布した。乾燥をベンチレーテッドオーブンで130℃において15分間実施した。次に、電極を真空食器棚で24時間調整した。

10

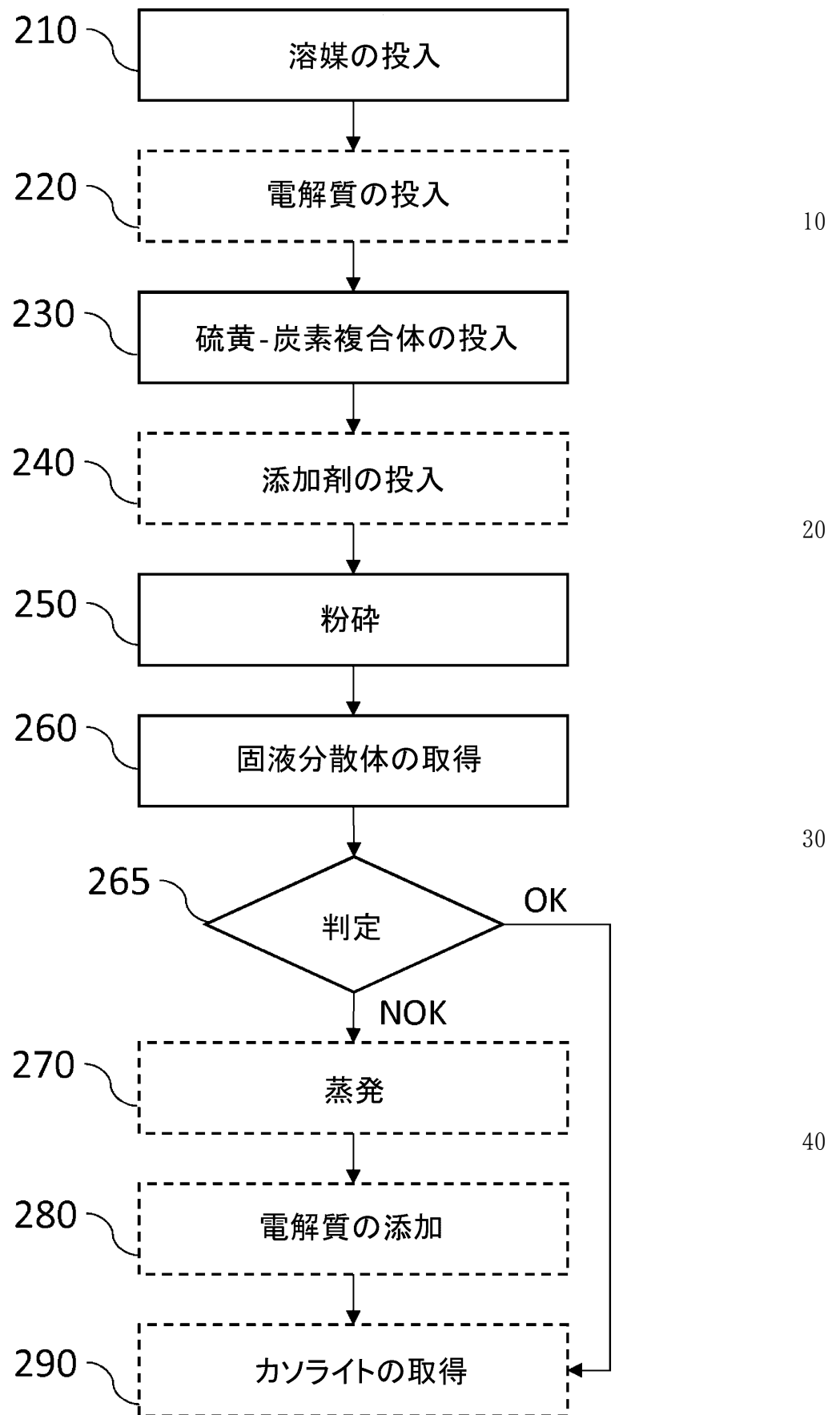
20

30

40

50

【図1】



10

20

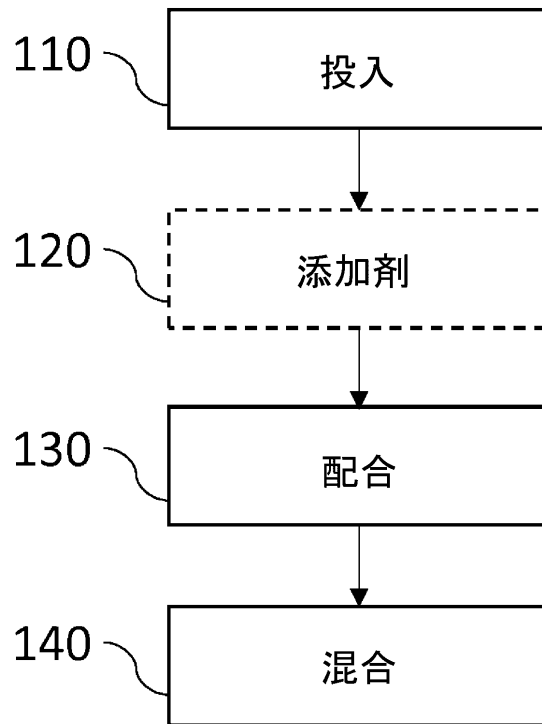
30

40

50

【図2】

100



10

20

30

40

50

フロントページの続き

審査官 富士 美香

(56)参考文献 国際公開第2013/076958 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00-4/62