

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2021-508150

(P2021-508150A)

(43) 公表日 令和3年2月25日 (2021.2.25)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/38 (2006.01)	H01M 4/38 Z	5H029
H01M 4/36 (2006.01)	H01M 4/36 A	5H050
H01M 4/62 (2006.01)	H01M 4/36 C	
H01M 4/13 (2010.01)	H01M 4/62 Z	
H01M 4/134 (2010.01)	H01M 4/13	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2020-533652 (P2020-533652)
 (86) (22) 出願日 平成30年12月21日 (2018.12.21)
 (85) 翻訳文提出日 令和2年8月14日 (2020.8.14)
 (86) 国際出願番号 PCT/SG2018/050625
 (87) 国際公開番号 WO2019/125307
 (87) 国際公開日 令和1年6月27日 (2019.6.27)
 (31) 優先権主張番号 10201710771Q
 (32) 優先日 平成29年12月22日 (2017.12.22)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 シンガポール (SG)

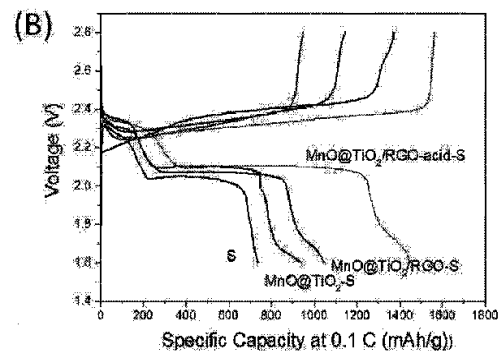
(71) 出願人 508305029
 エージェンシー フォー サイエンス、
 テクノロジー アンド リサーチ
 シンガポール共和国, 138632 シン
 ガポール フェージョノポリス ウェイ
 1 コンネクシス ノース タワー #2
 O-10
 (71) 出願人 597164909
 イドロークベック
 Hydro-Quebec
 カナダ国アッシュ2ゼッド 1ア4 ケベ
 ック, モントリオール, ブールヴァール・
 レヌールヴェスク・ウエスト 75
 (74) 代理人 110002952
 特許業務法人鷲田国際特許事務所
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コア-シェルナノ粒子および電気化学的細胞におけるそれらの使用

(57) 【要約】

ここでは、多孔質コア、シェル層、および多孔質コアの孔を通して拡散した硫黄を含むコア-シェルナノ粒子、電極材料におけるそれらの使用、ならびにそれらの調製方法を記載する。

コア-シェルナノ粒子を含む複合材料、電極材料、電極、および電気化学セル、ならびにリチウム硫黄電池におけるそれらの使用も記載される。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 $M_y O_x$ で表され、式中、M は少なくとも 1 つの遷移金属を表し、y は 1 ~ 4 から選択される整数であり、x は 1 ~ 8 から選択される整数であり、x および y は、電気的中性を達成するように選択される、多孔質の金属酸化物コア；

前記金属酸化物コアの細孔に導入された、電気化学的活性物質としての元素状硫黄 (S_8)；および

前記コアを取り囲む、 TiO_2 を含む外側シェル；
を含むコア - シェルナノ粒子。

【請求項 2】

M が Mn、Fe、Co、Ni、Zn またはそれらの組み合わせであり、y が 1 ~ 3 の整数であり、x が 1 ~ 7 の整数である、請求項 1 に記載のコア - シェルナノ粒子。

【請求項 3】

M が Mn である、請求項 2 に記載のコア - シェルナノ粒子。

【請求項 4】

M_{y-x} が MnO である、請求項 3 に記載のコア - シェルナノ粒子。

【請求項 5】

TiO_2 がアモルファス状である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のコア - シェルナノ粒子。

【請求項 6】

コアに含まれる金属酸化物が結晶状である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のコア - シェルナノ粒子。

【請求項 7】

ナノ粒子が立方体様の形態を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のコア - シェルナノ粒子。

【請求項 8】

M : Ti のモル比が約 10 : 1 ~ 約 0.5 : 1、好ましくは約 4 : 1 ~ 約 0.7 : 1、好ましくは約 3 : 1 ~ 約 0.7 : 1、最も好ましくは約 2 : 1 ~ 約 0.8 : 1 である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のコア - シェルナノ粒子。

【請求項 9】

コア - シェルナノ粒子の平均サイズが約 10 ~ 約 500 nm、好ましくは約 75 ~ 約 200 nm の範囲であり、コア - シェル粒子のシェルの平均厚さが約 1 ~ 約 50 nm、好ましくは約 5 ~ 約 20 nm の範囲である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のコア - シェルナノ粒子。

【請求項 10】

前記元素状硫黄が硫黄ナノ結晶を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のコア - シェルナノ粒子。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のコア - シェルナノ粒子と、第 1 の導電性ナノ材料とを含むナノ複合材料。

【請求項 12】

前記コア - シェルナノ粒子が、第 1 の導電性材料上に支持される、請求項 11 に記載のナノ複合材料。

【請求項 13】

前記第 1 の導電性ナノ材料が、導電性のナノカーボンナノワイヤ、ナノシート、ナノベルト、またはそれらの組み合わせで請求項 11 または 12 に記載のナノ複合材料。

【請求項 14】

前記第 1 の導電性ナノ材料が、約 50 ~ 約 500 nm、好ましくは 100 ~ 約 200 nm の平面方向サイズの、還元グラフェン酸化物ナノシートまたはグラフェンナノシートである、請求項 11 ~ 13 のいずれか 1 項に記載のナノ複合材料。

10

20

30

40

50

【請求項 15】

硫黄を除くナノ粒子に対する第1の導電性ナノ材料の重量比が、約1:1～約1:10、好ましくは約1:2～約1:4である、請求項11～14のいずれか1項に記載のナノ複合材料。

【請求項 16】

硫黄を除くナノ複合材料に対する硫黄の重量比が、約10:1～約1:2、好ましくは約3:1～約1:1である、請求項11～15のいずれか1項に記載のナノ複合材料。

【請求項 17】

(a) $M_y(CO_3)_x$ ナノ粒子と TiO_2 または TiO_2 前駆体とを接触させて、 TiO_2 で被覆された $M_y(CO_3)_x$ ナノ粒子 ($M_y(CO_3)_x/TiO_2$) を形成する工程；

(b) 不活性ガス下で、(a) で得られた $M_y(CO_3)_x/TiO_2$ ナノ粒子を高温で熱処理して、コア-シェル M_yO_x ナノ粒子を形成する工程；

(c) 任意に、コア-シェル M_yO_x ナノ粒子を、不活性ガス下、高温で、任意に水素ガスの存在下で、第1の導電性ナノ材料と共に熱処理して、ナノ複合材料を形成する工程；

(d) 任意に、工程(b)または(c)の後に、酸で処理することにより、 M_yO_x を部分的に除去する工程；

(e) 工程(b)、(c)または(d)で得られたナノ粒子またはナノ複合材料を元素状硫黄(S_8)と共に粉砕して混合物を生成する工程；

(f) 工程(e)で得られた混合物を不活性ガス下で高温で加熱して、硫黄をナノ粒子および/またはナノ複合材料の細孔中に溶融拡散させる工程；

を有する、請求項1～10のいずれか1項に記載のコア-シェルナノ粒子または請求項11～16のいずれか1項に記載のナノ複合材料を製造する方法。

【請求項 18】

(a) マイクロエマルジョン媒介ソルボサーマル反応により、 $MnCO_3$ ナノ粒子を合成する工程；

(b) 工程(a)で得られた $MnCO_3$ ナノ粒子を極性溶剤中で TiO_3 前駆体、好ましくは有機チタン化合物と反応させて、 $MnCO_3/TiO_2$ ナノ粒子を生成する工程；

(c) $MnCO_3/TiO_2$ ナノ粒子を不活性ガス下で高温で熱処理し、コア-シェル MnO/TiO_2 ナノ粒子を生成する工程；

(d) 任意に、コア-シェル MnO/TiO_2 ナノ粒子を、不活性ガス下、高温で、任意に水素ガスの存在下で、第1の導電性ナノ材料と共に熱処理して、ナノ複合材料を形成する工程；

(e) 任意に、工程(c)または(d)の後に、酸で処理することにより、 MnO を部分的に除去する工程；

(f) 工程(c)、(d)または(e)で得られたナノ粒子またはナノ複合材料を元素状硫黄と共に粉砕して混合物を生成する工程；

(g) 工程(f)で得られた混合物を不活性ガス下で高温で加熱して、硫黄をナノ複合材料中に溶融拡散させる工程；

を有する、多孔質 MnO コアおよび TiO_2 外側シェルを含み、前記 MnO コアが細孔に捕捉された硫黄を含む、請求項1～10のいずれか1項に記載のナノ粒子または請求項11～16のいずれか1項に記載のナノ複合材料の製造方法。

【請求項 19】

前記 TiO_2 前駆体が、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラ-n-ブトキシド、チタンテトラキス(2-エチルヘキシルオキシド)、チタンテトラステアリルオキシド、チタンアセチルアセトネート、チタンエチルアセトアセテート、サリチルアルデヒドエチレンイミンチタネート、ジアセトンアルコキシチタン、オクチレングリコキシチタン、トリエタノールアミンチタネート、チタンラクテート、モノシクロペンタジエニルチタニウムトリハライド、ジシクロペンタジエニルチタニウムジハライド、シクロペンタジエ

10

20

30

40

50

ニルチタニウムトリメトキシド、シクロペンタジエニルチタニウムトリエトキシドおよびシクロペンタジエニルチタニウムトリプロポキシドからなる群から選択される少なくとも1つの有機チタン化合物である、請求項17または18に記載の方法。

【請求項20】

有機チタン化合物がチタンテトラ - n - ブトキシドで請求項19に記載の方法。

【請求項21】

粉碎工程前のナノ粒子またはナノ複合材料が、約 $40 \text{ m}^2 / \text{g}$ ~ 約 $150 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、または約 $60 \text{ m}^2 / \text{g}$ ~ 約 $120 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは約 80 ~ 約 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ の Brunauer - Emmett - Teller (B.E.T.) 法によって測定される比表面積を有する、請求項17 ~ 20のいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項22】

酸が、好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ M}$ の濃度で使用される、硫酸、好ましくは H_2SO_4 または HCl である、請求項17 ~ 21のいずれか1項に記載の方法。

【請求項23】

各熱処理工程が、独立して、約 200 ~ 約 500 、好ましくは約 300 ~ 約 400 の温度で行われる、請求項17 ~ 22のいずれか1項に記載の方法。

【請求項24】

加熱工程が約 140 ~ 約 180 の温度で約 5 ~ 約 48 時間行われる、請求項17 ~ 23のいずれか1項に記載の方法。

【請求項25】

請求項17 ~ 24のいずれか1項に記載の方法によって得られる、ナノ粒子またはナノ複合材料。

20

【請求項26】

請求項1 ~ 10のいずれか1項に記載のコア - シェルナノ粒子または請求項11 ~ 16のいずれか1項に記載のナノ複合材料を含む、電極材料。

【請求項27】

第2の導電性材料、バインダー、および任意に1つまたは複数の添加剤をさらに含む、請求項26に記載の電極材料。

【請求項28】

前記第2の導電性材料が、カーボンブラック、カーボンケッチェン（登録商標）、アセチレンブラック、グラファイト、グラフェン、炭素繊維（カーボンナノファイバーまたはV G C F など）、カーボンナノチューブ、およびこれらの少なくとも2つの組合せからなる群から選択される、請求項27に記載の電極材料。

30

【請求項29】

バインダー材料が、ポリエーテル型のポリマーバインダー、フルオロポリマー、水溶性バインダーおよびそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項27または28に記載の電極材料。

【請求項30】

前記ポリエーテル型のポリマーバインダーがポリエチレンオキシド (PEO)、ポリ (プロピレンオキシド) (PPO) またはこれら2つの混合物 (またはEO / POコポリマー) をベースとする直鎖状、分枝状および / または架橋ポリマーであり、任意に架橋可能な単位を含む、請求項29に記載の電極材料。

40

【請求項31】

前記フルオロポリマーのバインダーが、PVDF (ポリフッ化ビニリデン) またはPTFE (ポリテトラフルオロエチレン) である、請求項29に記載の電極材料。

【請求項32】

前記水溶性バインダーがSBR (スチレン - ブタジエンゴム)、NBR (アクリロニトリル - ブタジエンゴム)、HNBR (水素化NBR)、またはCHR (エピクロロヒドリンゴム) アクリレートであり、任意にCMC (カルボキシメチルセルロース) を含む、請求項29に記載の電極材料。

50

【請求項 3 3】

請求項 2 6 ~ 3 2 のいずれか 1 項に記載の電極材料を集電体上に含む、正極。

【請求項 3 4】

請求項 3 3 に記載の正極と、負極と、電解質とを含む、電気化学セル。

【請求項 3 5】

前記負極が金属リチウムフィルムである、請求項 3 4 に記載の電気化学セル。

【請求項 3 6】

少なくとも 1 つの請求項 3 4 または 3 5 に記載の電気化学セルを含む、リチウム硫黄電池。

【請求項 3 7】

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載のコア - シェルナノ粒子または請求項 1 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載のナノ複合材料を含む、リチウム硫黄電池。

【請求項 3 8】

モバイルデバイス、例えば携帯電話、カメラ、タブレットまたはラップトップ、電気自動車またはハイブリッド自動車における、または再生可能エネルギーの貯蔵のための、請求項 3 6 または 3 7 に記載のリチウム硫黄電池の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は 2017 年 12 月 22 日に出願されたシンガポール特許出願第 10201710771 Q 号の、適用され得る法令に基づく優先権を主張するものであり、その内容は、あらゆる目的のためにその全体が引用により本明細書に組み込まれる。

【0002】

本発明の技術分野は、概して、コア - シェルナノ粒子 (NP) を含む電極材料、それらの合成方法、およびリチウム - 硫黄 (Li - S) 電気化学セルにおける使用に関する。

【背景技術】

【0003】

リチウム - 硫黄 (Li - S) 電池は一般に、リチウム金属負極と、元素状硫黄 (S_8) を含む正極と、電解質とを含む。リチウム - 硫黄電池は、新興市場の要求を満たすための最も有望な候補のひとつである。実際、Li - S 電池は、式： $16Li + S_8 \rightarrow 8Li_2S$ によって示される電池内での多電子酸化還元反応により、理論的には、 $1,675mAh/g$ の容量および $2,500Wh/kg$ のエネルギー密度を達成し得る。さらに、硫黄は、天然由来および合成由来の供給量が非常に多い。硫黄は、石油精製の副産物であるため、合成によっても多量の硫黄を供給することができる。

【0004】

しかしながら、リチウム - 硫黄電池の実際の適用は、主として、硫黄粒子の電子伝導性が小さいこと、中間体ポリスルフィド (Li_2S_x 、ここで $3 < x \leq 8$) の電解質中への溶解、およびリチウム化の際の大きな体積膨張 ($\sim 80\%$) による、容量低下および低いクーロン効率によって阻害されている。 Li_2S_x 種は、溶解すると、リチウム表面を不安定化する「シャトル効果」と呼ばれる現象を引き起こす。この現象はまた、電池の安定性の低下や、クーロン効率の低の主な原因でもある。

【0005】

硫黄粒子の電子伝導性を改善し、また Li_2S_x の「シャトル効果」を低減して、Li - S 電池の長期サイクル性能を向上させるための、多大な努力が行われてきた。たとえば、炭素、酸化グラフェンおよび / または導電性ポリマーなどの多孔質導電性材料中に硫黄粒子を封入する方法が提案されている。しかしながら、これらのいずれも Li_2S_x の溶解を防止する最適な方法だとはみなされていない。溶解した Li_2S_x との強い化学的相互作用を有する、構造化された金属酸化物、金属窒化物、金属の炭化物およびカルコゲン化物も、ホスト化合物として広く研究されてきた。実際、これらは、電池の寿命を有意に改善することが見出された。しかしながら、これらの材料は電子伝導性が低いことが知ら

10

20

30

40

50

れており、したがって、電子輸送経路の妨げとなり、硫黄利用率を低下させたりサイクル安定性を低下させたりする。第3の課題（すなわち、リチウム化時の体積膨張）に取り組むためにも、かなりの努力がなされてきた。たとえば、コア-シェル形態を有する複合材中への硫黄粒子のカプセル化である。このアプローチによって、サイクル安定性および効率が著しく改善されたが、依然として改善の余地がある。

【0006】

このように、Li-S電池の長期サイクル性能を改善するための代替的かつ補完的な技術的アプローチが必要とされている。

【発明の概要】

【0007】

一態様によれば、本出願は式 $M_y O_x$ で表され、式中、Mは少なくとも1つの遷移金属を表し、yは1~4から選択される整数であり、1~8から選択される整数であり、xおよびyは、電気的中性を達成するように選択される、多孔質の金属酸化物コア；前記金属酸化物コアの細孔に導入された、電気化学的活性物質としての元素状硫黄（ S_8 ）；および前記コアを取り囲む、 TiO_2 を含む外側シェル；を含むコア-シェルナノ粒子に関する。一実施形態ではMはMn、Fe、Co、Ni、Znまたはそれらの組み合わせであり、yが1~3の整数であり、xが1~7の整数である。好ましい実施形態では、MはMnであり、好ましくは $M_y O_x$ は MnO である。さらなる実施形態では、M：Tiのモル比が約10：1~約0.5：1、または約4：1~約0.7：1、好ましくは約3：1~約0.7：1、最も好ましくは約2：1~約0.8：1である。

【0008】

別の態様によれば、本明細書で定義されるコア-シェルナノ粒子および第1の導電性ナノ材料を含むナノ複合材料が提供される。一実施形態ではコア-シェルナノ粒子が、例えば、ナノカーボンナノワイヤ、ナノシート、ナノベルト、またはこれらの組み合わせである第1の導電性材料上に支持される。

【0009】

別の態様によれば、(a) $M_y (CO_3)_x$ ナノ粒子と TiO_2 または TiO_2 前駆体とを接触させて、 TiO_2 で被覆された $M_y (CO_3)_x$ ナノ粒子 ($M_y (CO_3)_x / TiO_2$) を形成する工程；(b) 不活性ガス下で、(a) で得られた $M_y (CO_3)_x / TiO_2$ ナノ粒子を高温で熱処理して、コア-シェル $M_y O_x$ ナノ粒子を形成する工程；(c) 任意に、コア-シェル $M_y O_x$ ナノ粒子を、不活性ガス下、高温で、任意に水素ガスの存在下で、第1の導電性ナノ材料と共に熱処理して、ナノ複合材料を形成する工程；(d) 任意に、工程(b)または(c)の後に、酸で処理することにより、 $M_y O_x$ を部分的に除去する工程；(e) 工程(b)、(c)または(d)で得られたナノ粒子またはナノ複合材料を元素状硫黄（ S_8 ）と共に粉砕して混合物を生成する工程；(f) 工程(e)で得られた混合物を不活性ガス下で高温で加熱して、硫黄をナノ粒子および/またはナノ複合材料の細孔中に溶融拡散させる工程；を有する、本明細書で定義されるナノ複合材料を製造する方法が提供される。

【0010】

さらに別の態様によれば、(a) マイクロエマルジョン媒介ソルボサーマル反応により、 $MnCO_3$ ナノ粒子を合成する工程；(b) 工程(a)で得られた $MnCO_3$ ナノ粒子を極性溶剤中で TiO_3 前駆体、好ましくは有機チタン化合物と反応させて、 $MnCO_3 / TiO_2$ ナノ粒子を生成する工程；(c) $MnCO_3 / TiO_2$ ナノ粒子を不活性ガス下で高温で熱処理し、コア-シェル MnO / TiO_2 ナノ粒子を生成する工程；(d) 任意に、コア-シェル MnO / TiO_2 ナノ粒子を、不活性ガス下、高温で、任意に水素ガスの存在下で、第1の導電性ナノ材料と共に熱処理して、ナノ複合材料を形成する工程；(e) 任意に、工程(c)または(d)の後に、酸で処理することにより、 MnO を部分的に除去する工程；(f) 工程(c)、(d)または(e)で得られたナノ粒子またはナノ複合材料を元素状硫黄と共に粉砕して混合物を生成する工程；(g) 工程(f)で得られた混合物を不活性ガス下で高温で加熱して、硫黄をナノ複合材料中に溶融拡散させる工

10

20

30

40

50

程；を有する、多孔質 MnO コアおよび TiO_2 外側シェルを含み、前記 MnO コアが細孔に捕捉された硫黄を含む、本明細書で定義されるナノ複合材料の製造方法が提供される。

【0011】

別の態様によれば、本技術はまた、本明細書で定義される方法によって得られるコア - シェルナノ粒子またはナノ複合材料を意図する。

【0012】

さらなる態様によれば、本出願は、本明細書で定義されるコア - シェルナノ粒子またはナノ複合材料を含む電極材料に関する。

【0013】

さらに別の態様によれば、本出願は、本明細書で定義される電極材料を集電体上に含む正極に関する。

【0014】

別の態様によれば、本出願は、本明細書で定義される正極、負極、および電解質を含む電気化学セルに関する。

【0015】

別の態様によれば、本出願は、本明細書で定義される少なくとも1つの電気化学セルを含むリチウム硫黄電池に関する。

【0016】

別の態様によれば、本出願は、本明細書で定義されるコア - シェルナノ粒子またはナノ複合材料を含むリチウム硫黄電池に関する。

【0017】

さらなる態様によれば、本出願は、リチウム硫黄電池における本明細書で定義されるコア - シェルナノ粒子の使用に関する。

【0018】

さらに別の態様によれば、本技術はまた、モバイルデバイス、例えば、携帯電話、カメラ、タブレットまたはラップトップ、電気自動車またはハイブリッド自動車における、または再生可能エネルギーの貯蔵のための、本明細書で定義されるリチウム硫黄電池の使用を企図する。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】図1は、(A)低倍率および(B)高倍率における、実施例1(a)に記載の MnCO_3 ナノキューブの透過型電子顕微鏡 (TEM) 画像を示す。

【図2】図2は、(A)TEM画像、(B、C)高分解能TEM (HRTEM) 画像、(D)高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF - STEM) 画像、(E)(D)中に四角で示すナノキューブのTiおよびMnマップ、(F)(D)中に四角で示すナノキューブのTiマップ、(G)(D)中に四角で示すナノキューブのMnマップ、および(H)(D)中に四角で示すナノキューブのOマップによる、実施例1(b)に記載の $\text{MnCO}_3 / \text{TiO}_2$ コア - シェルナノキューブの特徴を示す。

【図3】図3は、(A) $\text{MnCO}_3 / \text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO} / \text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO} / \text{TiO}_2 / \text{RGO}$ 、 $\text{MnO} / \text{TiO}_2 - \text{S}$ 、 $\text{MnO} / \text{TiO}_2 / \text{RGO} - \text{S}$ および $\text{MnO} / \text{TiO}_2 / \text{RGO} - \text{acid} - \text{S}$ (それぞれ図中に示されている)の粉末XRDパターン；(B) $\text{MnO} / \text{TiO}_2$ 、 $\text{MnO} / \text{TiO}_2 / \text{RGO}$ および $\text{MnO} / \text{TiO}_2 / \text{RGO} - \text{acid}$ の N_2 の吸脱着等温線；および(C) $\text{MnO} / \text{TiO}_2 - \text{S}$ および $\text{MnO} / \text{TiO}_2 / \text{RGO} - \text{S}$ の熱重力解析 (TGA) 曲線による、ナノ複合材料の特性を示す。

【図4】図4は、(A)TEM画像；(B)HRTEM画像；(c)HAADF - STEM画像；(D)(C)中に四角で示すナノキューブのTiおよびMnマップ；(E)(C)中に四角で示すナノキューブのTiマップ；(F)(C)中に四角で示すナノキューブのMnマップ；および(G)(C)中に四角で示すナノキューブのOマップによる、実施例1(c)に記載の MnO / Ti_2 コア - シェルナノキューブの特徴を示す。

10

20

30

40

50

【図5】図5は、実施例2に記載の $\text{MnO} / \text{TiO}_2 / \text{RGO}$ の線形エネルギー分散X線(EDX)プロファイルを示す。

【図6】図6は、(A)TEM画像；(B、C)HRTEM画像；(D)HAADF-STEM画像；(E)(D)中に四角で示すナノキューブのCマップ；(F)(D)中に四角で示すナノキューブのTiマップ；および(G)(D)中に四角で示すナノキューブのMnマップによる、実施例2に記載の $\text{MnO} / \text{TiO}_2 / \text{RGO}$ ナノ複合材の特徴を示す。

【図7】図7は、(A)TEM画像、(B)HRTEM画像、(C)HAADF-STEM画像、(D)(C)に示すナノ複合材料のTiマップ、(E)(C)に示すナノ複合材料のMnマップ、(F)(C)に示すナノ複合材料のSマップ、および(G)(C)に示すナノ複合材料のOマップによる、実施例3に記載の $\text{MnO} / \text{TiO}_2 / \text{RGO} - \text{S}$ ナノ複合材料の特性を示す。

【図8】図8は、(A)TEM画像、(B)HRTEM画像、(C)HAADF-STEM画像、(D)(C)に示すナノ複合材料のTiおよびMnマップ、(E)(C)に示すナノ複合材料のTiマップ、(F)(C)に示すナノ複合材料のMnマップ、および(G)(C)に示すナノ複合材料のOマップによる、実施例3に記載の $\text{MnO} / \text{TiO}_2 - \text{S}$ ナノ複合材料の特徴を示す。

【図9】図9は、実施例4に記載の $\text{MnO} / \text{TiO}_2 / \text{RGO} - \text{acid}$ のEDXプロファイルを示す。

【図10】図10は、(A)低倍率TEM画像、(B)高倍率TEM画像、(C)HAADF-STEM画像、(D)(C)に示すナノ複合材料のTiマップ、(E)(C)に示すナノ複合材料のMnマップ、および(F)(C)に示すナノ複合材料のOマップによる、実施例4に記載の $\text{MnO} / \text{TiO}_2 / \text{RGO} - \text{acid}$ ナノ複合材料の特徴付けを示す。

【図11】図11は、(A)TEM画像、(B)HRTEM画像、(C)HAADF-STEM画像、(D)(C)に示すナノ複合材料のTiマップ、(E)(C)に示すナノ複合材料のMnマップ、(F)(C)に示すナノ複合材料のSマップ、および(G)(C)に示すナノ複合材料のOマップによる、実施例4に記載の $\text{MnO} / \text{TiO}_2 / \text{RGO} - \text{acid} - \text{S}$ ナノ複合材料の特性を示す。

【図12】図12は、(A)走査速度 $0.05 \text{ mV} / \text{S}$ で記録された $\text{MnO} / \text{TiO}_2 / \text{RGO} - \text{acid} - \text{S}$ のCVプロファイル、(B)および(C)それぞれ $\text{MnO} / \text{TiO}_2 / \text{RGO} - \text{acid} - \text{S}$ 、 $\text{MnO} / \text{TiO}_2 / \text{RGO} - \text{S}$ 、 $\text{MnO} / \text{TiO}_2 - \text{S}$ ナノ複合材料および硫黄ナノ結晶の室温における 0.1 C レートで記録された初期サイクル性能および 0.2 C で記録された充放電曲線、ならびに(D) $\text{MnO} / \text{TiO}_2 / \text{RGO} - \text{acid} - \text{S}$ 、 $\text{MnO} / \text{TiO}_2 / \text{RGO} - \text{S}$ および $\text{MnO} / \text{TiO}_2 - \text{S}$ ナノ複合材料の電気化学インピーダンス曲線による、 $\text{Li} - \text{S}$ 電池用のカソード材料としてのナノ複合材料および硫黄ナノ結晶の電気化学的特性を示す。

【図13】図13は、 $1.5 \sim 2.8 (\text{V} \text{ vs. } \text{Li} / \text{Li}^+)$ の電位範囲において 0.05 mV s の走査速度で記録された $\text{MnO} / \text{TiO}_2 / \text{RGO} - \text{S}$ と $\text{MnO} / \text{TiO}_2 - \text{S}$ のCVプロファイルを表示する。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下の詳細な説明および実施例は例示的なものであり、本発明の範囲をさらに限定するものとして解釈されるべきではない。

【0021】

本明細書で使用されるすべての技術的および科学的な用語および表現は、本技術に関連する当業者によって一般に理解されるものと同じ定義を有する。以下に提供されるいくつかの用語および表現の定義は、文献から解釈されるそれらの共通の意味よりも優先される。

【0022】

本明細書で使用される「ナノ複合材料」および「ナノ複合材」という表現は、組み合わ

10

20

30

40

50

されたときに個々の成分とは異なる特性を有する材料を生成する、有意に異なる物理的または化学的特性を有する少なくとも2つの構成材料から作製される材料を指す。

【0023】

本明細書で使用される「ナノ」という用語は、少なくとも一方向にナノスケールサイズ（例えば、100nm以下または500nm以下）を有する物体を指す。

【0024】

特に言及しない限り、本出願において言及される全ての比は重量比である。

【0025】

数値範囲が本出願において言及される場合、範囲の下限および上限は、特に言及がない限り、常に定義に含まれる。

10

【0026】

用語「およそ」または同等の用語「約」は、本明細書で使用されるとき、およそその範囲、およびその周辺の範囲を意味する。用語「およそ」または「約」が数値に関して使用される場合、それは、例えば、上下に10%変動した範囲に、記載された数値を調整する。この用語は、例えば、測定装置の実験誤差または丸めを考慮に入れることもできる。

【0027】

本出願は、電気化学セル、特にリチウム - 硫黄 (Li - S) 電気化学セルの製造に使用するためのコア - シェルナノ粒子 (NP)、およびそれらの合成方法に関する。

20

【0028】

したがって、本出願はサイクル能力を改善し、複合電極に使用したときに電気化学セルの劣化を防止するコア - シェルNPを提案する。

【0029】

本出願は例えば、電気化学的活性物質として元素状硫黄 (S_8) が導入された多孔質ナノ結晶金属酸化物 (式 MO_yO_x) コアと、アモルファス TiO_2 外側シェルとを含むコア - シェルNPに関する。例えば、コア - シェルNPは、立方晶または立方晶様の形態 (例えば菱面体晶) を示す。一実施形態では、コア - シェルNPが導電性ナノ材料、例えば、還元グラフェン酸化物 (RGO) 上に堆積されて、好適な特性を有する電気化学セルのカソード材料に使用することができるRGO担持 M_yO_x / TiO_2 コア - シェル ($MO_yO_x / TiO_2 / RGO - S$) ナノ複合材を形成することができる。

30

【0030】

これらの材料のユニークさは少なくとも、(i) リチウム化の際の体積拡大を吸収し、 Li_2S_x の分解を緩和するアモルファス TiO_2 シェル、および(ii) Li_2S_x イオンとのインターカレーションを強める多孔質 (例えば、メソポーラス) ナノ結晶 MO_yO_x コアによるものである。M:Tiのモル比を変えた $MO_yO_x / TiO_2 / RGO - S$ ナノ複合材は、良好な容量、クーロン効率およびサイクル安定性を示した。

【0031】

本出願は例えば、湿式化学法による本明細書に定義されるコア - シェルNPの合成にも関する。例えば、この方法は単分散 $M_y(CO_3)_x$ ナノ粒子の、例えば、マイクロエマルジョン媒介ソルボサーマル反応を介した調製を含む。これらの $M_y(CO_3)_x$ ナノ粒子は次いで、湿式化学工程により、有機チタン化合物のような酸化チタン前駆体とこれらのナノ粒子とを水の存在下で反応させて、アモルファス TiO_2 薄膜により被覆される。次に、 $M_y(CO_3)_x / TiO_2$ ナノ粒子をアニールなどの熱処理して、 M_yO_x / TiO_2 コア - シェルナノ粒子を得る。理論に束縛されることを望むものではないが、この最後のプロセス工程中に CO_2 を除去することにより、多孔質、例えばメソポーラスのコア構造を形成できることを当業者は理解し得るだろう。したがって、本記載はさらに、 M_yO_x / TiO_2 コア - シェルナノ粒子に関連し、ここで、コア M_yO_x は多孔質 (またはメソポーラス) であり、かつ、結晶状であり、シェルは、アモルファス状の TiO_2 を含む。

40

【0032】

50

別の事例では、これらのコア - シェル NP は、溶融拡散法を用いて元素状硫黄 (S_8) をこれらのコア - シェル NP に導入してカプセル化するための中間体として用いる。M : Ti モル比を変更したいいくつかのナノ粒子の合成、および電気化学セルの性能に対するその効果もまた、本出願において実証される。

【0033】

本明細書に記載のコア - シェル NP は、元素状硫黄 (S_8) の導入が可能な多孔質コアを有する。NP は、良好な硫黄吸収能力を有する。この硫黄吸収能力は、多孔度および細孔径分布に大きく依存する。一実施形態において、孔の数および/またはサイズは、酸性処理による M の部分的除去によって増加され得、それによって、M : Ti モル比を減少させ、硫黄吸収能力を向上させることができる。NP はまた、事前に導電性ナノ材料と共にアニールすることで、次いで同様に、元素状硫黄をその内部に拡散させることができる。得られたナノ複合材料はリチウム硫黄電池用の高容量正極材料として使用できる。

10

【0034】

多孔質 $M_y O_x$ コアは、可溶性ポリスルフィドイオンを $M_y O_x$ コアに吸着させることにより、電池動作中のコア - シェル NP からの可溶性ポリスルフィドイオンの漏れを低減または防止する。また、NP は、リチウム電池の動作条件下における体積膨張に対する耐性を有する。

【0035】

本出願は、

式 $MB_y O_x$ で表される多孔質金属酸化物のコア - ;

20

多孔質金属酸化物コアの細孔に導入された、電気化学的活性物質としての元素状硫黄 (S_8) ; および

コアを取り囲む、 TiO_2 を含む外側シェル、

を含むコア - シェルナノ粒子を提案する。

【0036】

M は少なくとも 1 つの遷移金属を表し、y は 1 ~ 4 から選択される整数であり、x は 1 ~ 8 から選択される整数であり、x および y は、電気的中性を達成するように選択される。

【0037】

一例において、M は Mn、Fe、Co、Ni、Zn、またはそれらの組み合わせであり、y は 1 ~ 3 から選択される整数であり、x は、1 ~ 7 の範囲内で選択される整数である。

30

【0038】

式 $M_y O_x O$ の金属酸化物コアの非限定的な例には、酸化マンガン (II) (MnO)、酸化マンガン ($Mn_2 O_4$)、酸化マンガン (II, III) ($Mn_3 O_4$)、酸化マンガン (III) ($Mn_2 O_3$)、二酸化マンガン (MnO_2)、酸化マンガン (VI) (MnO_3)、酸化マンガン (VII) ($Mn_2 O_7$)、酸化鉄 (II) (FeO)、酸化鉄 (III) ($Fe_2 O_3$)、酸化鉄 (II, III) ($Fe_3 O_4$)、酸化コバルト (II) (CoO)、酸化コバルト (III) ($Co_2 O_3$)、酸化コバルト (II, III) ($Co_3 O_4$)、酸化ニッケル (II) (NiO)、酸化ニッケル (III) ($Ni_2 O_3$) などが含まれる。例えば、M は Mn である。例えば、 $M_y O_x$ は MnO である。

40

【0039】

一実施形態では、 TiO_2 シェルはアモルファス状であり、コアに含まれる金属酸化物は結晶状であり、NP は立方体様の形態を有する。別の例では、元素状硫黄が硫黄ナノ結晶を含む。

【0040】

例えば、本明細書で定義されるコア - シェル NP は、約 10 : 1 ~ 約 0.5 : 1、好ましくは約 4 : 1 ~ 約 0.7 : 1、好ましくは約 3 : 1 ~ 約 0.7 : 1、最も好ましくは約 2 : 1 ~ 約 0.8 : 1 の M : Ti モル比を有する。

50

【0041】

別の例では、本明細書で定義されるコア・シェルNPは、約10～約500nm、好ましくは約75～約200nmの範囲の平均サイズ、および約1～約50nm、好ましくは約5～約20nmの範囲の平均シェル厚さを有する。本発明のナノ粒子の金属酸化物コアは、多孔質形態、例えば、メソポーラス形態（すなわち、50nm未満の平均サイズを有する細孔）を有する。Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.)によって測定される、硫黄が導入される前のコア・シェルNPの比表面積は、約20～約150m²/g、または約30～約100m²/g、または約30～約60m²/gである。

【0042】

別の実施形態では、本明細書に記載のコア・シェルNPを第1の導電剤と共に含むナノ複合材料も、意図される。例えば、本明細書で定義されるコア・シェルNPを含むナノ複合材料であって、ナノ粒子が第1の導電性ナノ材料で熱処理された、例えば、アニールされた、ナノ複合材料が意図される。例えば、NPは、第1の導電性材料上に支持される。このようなナノ複合材料は、電気化学セル容量およびサイクル安定性を高めることが示されている。

【0043】

一実施形態では、第1の導電性ナノ材料が導電性のナノカーボンナノワイヤ、ナノシート、ナノベルト、またはそれらの組み合わせである。第1の導電性ナノ材料は、NPの電気伝導性を改善する能力に応じて選択される。例えば、第1の導電性ナノ材料は約50～約500nm、好ましくは約100～約200nmの平面方向サイズを有する還元グラフェン酸化物（RGO）ナノシートまたはグラフェンナノシートであり、NP（硫黄を除く）に対する第1の導電性ナノ材料の重量比は、約1：1～約1：10、好ましくは約1：2～約1：4である。別の実施形態では、ナノ複合材料が、硫黄を加える前に、約50m²/g～約150m²/g、または約50m²/g～約100m²/g、好ましくは約80～約100m²/gの、Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.)によって測定される比表面積を有する。別の実施形態では、硫黄挿入前のナノ複合材料に対する硫黄の重量比が約10：1～約1：2、好ましくは約3：1～約1：1である。

【0044】

コア・シェルNPは、様々な方法によって製造することができる。本発明のコア・シェルナノ粒子の調製のための一方法は、M_yO_xナノ粒子が多孔質（例えば、メソポーラス）であり、TiO₂シェルがアモルファスであるコア・シェルM_yO_x/TiO₂ナノ粒子を調製する工程；MO_yO_x/TiO₂ナノ粒子を元素状硫黄と混合する工程；および硫黄が溶融し、コアの細孔内に拡散する温度で加熱する工程を含む。

【0045】

本明細書で定義されるコア・シェルナノ粒子またはナノ複合材料を調製するためのある方法は以下を含む：

(a) M_y(CO₃)_xナノ粒子とTiO₂またはTiO₂前駆体とを接触させて、TiO₂で被覆されたM_y(CO₃)_xナノ粒子（すなわちM_y(CO₃)_x/TiO₂）を形成する工程；

(b) 不活性ガス下で、(a)で得られたM_y(CO₃)_x/TiO₂ナノ粒子を高温で熱処理（例えばアニーリング）して、コア・シェルM_yO_xナノ粒子を形成する工程；

(c) 任意に、コア・シェルナノ粒子を、不活性ガス中、高温で、任意に水素ガスの存在下で、第1の導電性ナノ材料と共に熱処理（例えば、アニーリング）して、ナノ複合材料を形成する工程；

(d) 任意に、工程(b)または(c)の後に、酸で処理することにより、M_yO_xを部分的に除去する工程；

(e) 得られたナノ粒子またはナノ複合材料を元素状硫黄（S₈）と共に粉碎して混合物を生成する工程；

(f) 工程(e)で得られた混合物を不活性気体中で高温で加熱して、硫黄をナノ粒子および/またはナノ複合材料の細孔中に溶融拡散させる工程。

【 0 0 4 6 】

上記方法は、工程（c）もしくは工程（d）、または工程（c）および（d）の両方を、任意の順序でさらに含んでもよい。工程（c）を行う場合、得られる生成物はナノ複合材料である。

【 0 0 4 7 】

例えば、工程（d）の酸は鉱酸、好ましくは H_2SO_4 又は HCl であり、好ましくは0.1～5 Mの濃度で使用される。別の例では熱処理工程（b）および（c）を行う場合、それぞれ独立して、約200～約500、好ましくは約300～約400の温度で行われ、加熱工程（f）は約140～約180の温度で約5～約48時間行われる。

【 0 0 4 8 】

本明細書に記載されるナノ粒子またはナノ複合材料、例えば MnO/TiO_2-S 、 $MnO/TiO_2-acid-S$ 、 $MnO/TiO_2/RGO-S$ 、又は $MnO/TiO_2/RGO-acid-S$ 、を製造するための別の方法は、以下を含む：

（a）マイクロエマルジョン媒介ソルボサーマル反応により、 $MnCO_3$ ナノ粒子を合成する工程；

（b）工程（a）で得られた $MnCOOB$ ナノ粒子を極性溶剤中で TiO_2 前駆体、好ましくは有機チタン化合物と反応させて、 $MnCO_3/TiO_2$ ナノ粒子を生成する工程；

（c） $MnCO_3/TiO_2$ ナノ粒子を不活性ガス下、高温で熱処理（例えば、アニーリング）して、コア-シェル MnO/TiO_2 ナノ粒子を生成する工程；

（d）任意に、 MnO/TiO_2 コア-シェルナノ粒子を、不活性ガス下、高温で、任意に水素ガスの存在下で、第1の導電性ナノ材料と共に熱処理（例えば、アニーリング）して、ナノ複合材料を形成する工程；

（e）任意に、工程（c）または（d）の後に、酸で処理することによって、 MnO を部分的に除去する工程；

（f）工程（c）、（d）または（e）で得られたナノ粒子またはナノ複合材料を元素状硫黄と共に粉砕して混合物を生成する工程；

（g）工程（f）で得られた混合物を不活性ガス下で高温で加熱して、硫黄をナノ複合材料中に溶融拡散させる工程。

【 0 0 4 9 】

上記プロセスは、ステップ（d）もしくはステップ（e）、またはステップ（d）および（e）の両方を、任意の順序でさらに含んでもよい。工程（d）を行う場合、得られる生成物はナノ複合材料である。

【 0 0 5 0 】

例えば、工程（e）の酸は鉱酸、好ましくは H_2SO_4 又は HCl であり、好ましくは0.1～5 Mの濃度で使用される。別の例では熱処理工程（c）および（d）を行う場合、それぞれ独立して、約200～約500、好ましくは約300～約400の温度で行われ、加熱工程（f）は約140～約180の温度で約5～約48時間行われる。

【 0 0 5 1 】

酸化チタン前駆体の非限定的な例には、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラ-n-ブトキシド、チタンテトラキス（2-エチルヘキシルオキシド）、チタンテトラステアリルオキシド、チタンアセチルアセトネート、チタンエチルアセトアセテート、サリチルアルデヒドエチレンイミンチタネート、ジアセトンアルコキシチタン、オクチレンジリコキシチタン、トリエタノールアミンチタネート、チタンラクテート、モノシクロペンタジエニルチタニウムトリハライド、ジシクロペンタジエニルチタニウムジハライド、シクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシド、シクロペンタジエニルチタニウムトリエトキシドおよびシクロペンタジエニルチタニウムトリプロポキシドから選択される1つ以上の有機チタン化合物が含まれる。例えば、有機チタン化合物は、チタンテトラ-n-ブトキシド（ $Ti(IV)$ ブトキシド）である。

【 0 0 5 2 】

本明細書中に定義されるナノ複合材料を含む電気化学セルおよび電池もまた意図される。例えば、電気化学セルの少なくとも1つの要素は、本明細書で定義されるナノ複合材料を含む。この要素は、電極材料であってもよく、より好ましくは正極材料である。電極材料は、第2の導電性材料、バインダーおよび/または任意の添加剤をさらに含んでもよい。例えば、電極材料は、第2の導電性材料、バインダー、溶媒、および任意に1つまたは複数の添加剤と混合してスラリー化されてもよい。

【0053】

第2の導電性物質の非限定的な例は、カーボンブラック、カーボンケッチェン（登録商標）、アセチレンブラック、グラファイト、グラフェン、炭素繊維（カーボンナノファイバーまたは気相で形成されたV G C Fなど）、およびカーボンナノチューブ、またはこれらの少なくとも2つの組合せなどの炭素源を含むことができる。例えば、第2の導電性材料はケッチェンブラックカーボン（例えば、E C P 6 0 0 J D）と気相成長炭素繊維（V G C F）との組み合わせである。

10

【0054】

バインダーの非限定的な例には、直鎖状、分枝状および/または架橋された、ポリ（エチレンオキシド）（P E O）、ポリ（プロピレンオキシド）（P P O）または、任意選択で架橋可能な単位を含むこれら2つの混合物（またはE O / P O コポリマー）をベースとすることができるポリエーテル型のポリマーバインダー；例えばポリフッ化ビニリデン（P V D F）またはポリテトラフルオロエチレン（P T F E）などのフッ素化ポリマー；または例えばS B R（スチレン - ブタジエンゴム）、N B R（アクリロニトリル - ブタジエンゴム）、H N B R（水素化N B R）、C H R（エピクロロヒドリンゴム）アクリレート、任意にC M C（カルボキシメチルセルロース）を含む水溶性バインダーが含まれる。例えば、バインダーはP V D Fである。

20

【0055】

一例によれば、正極材料を集電体（例えば、アルミニウム、銅）に塗布して、正極を形成することができる。あるいは、正極は自立型であってもよい。例えば、集電体はアルミニウムである。

【0056】

本出願はまた、本明細書で定義される正極、負極、および電解質を含む電気化学セルを提案する。

30

【0057】

より確実にするために、負極の電気化学的活性材料は、アルカリ金属フィルム、例えば金属リチウムフィルムまたはその合金などの、本発明の正極材料の使用に適合する任意の公知の材料から選択することができる。例えば、負極は金属リチウム膜である。

【0058】

電解質は、電気化学セルの様々な要素と適合性によって選択される。例えば、液体、ゲルまたは固体電解質を含むあらゆるタイプの電解質が意図される。

【0059】

適合できる電解質は一般に、ヘキサフルオロリン酸リチウム（L i P F₆）、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム（L i T F S I）、ビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム（L i F S I）、2 - トリフルオロメチル - 4 - ジシアノイミダゾレート（L i T D I）、4, 5 - ジシアノ - 1, 2, 3 - トリアゾレートリチウム（L i D C T A）、ビス（ペンタフルオロエチルスルホニル）イミドリチウム（L i B E T I）、テトラフルオロホウ酸リチウム（L i B F₄）、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム（L i B O B）、硝酸リチウム（L i N O₃）、塩化リチウム（L i C l）、臭化リチウム（L i B r）、フッ化リチウム、およびこれらが非水溶媒または溶解性ポリマーに溶解した組成物を含む。

40

【0060】

適合する液体電解質は、極性非プロトン性溶媒、例えば、エチレンカーボネート（E C）、ジエチルカーボネート（D E C）、プロピレンカーボネート（P C）、ジメチルカー

50

ボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、 γ -ブチロラクトン (γ -BL)、ビニルカーボネート (VC)、ジメトキシエタン (DME)、1,3-ジオキソラン (DOL)、およびこれらの混合物、ならびに上記で定義したリチウム塩をさらにも含む。適合性液体電解質の他の例には、溶融塩 (イオン液体) 電解質が含まれる。溶融塩の液体電解質の非限定的な例には、LiCl、LiBr、LiFなどのリチウム塩、およびそれらを含む組成物、または有機塩が挙げられる。溶融塩液体電解質の非限定的な例は、US 20020110739 A1に記載されている。液体電解質はポリマーセパレータ (例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、またはそれらのコポリマー) などのセパレータに含浸させることができる。例えば、電解質は、ポリエチレン系セパレータを含浸させた1,3-ジオキソランと1,2-ジメトキシエタン (1:1 v/v) との溶媒混合物中のビス (トリフルオロメタン) スルホンアミドリチウムおよび硝酸リチウム (2%) である。

【0061】

適合するゲル電解質は、例えば、ポリマー前駆体およびリチウム塩 (例えば、LiTFSI、LiPF₆ など)、上記で定義した非プロトン性極性溶媒、必要に応じて重合および/または架橋開始剤を挙げることができる。このようなゲル電解質の例としてはWO 2009/111860 (Zaghbiら) およびWO 2004/068610 (Zaghbiら) の下で公開されたPCT出願に開示されたゲル電解質が挙げられるが、これらに限定されない。ゲル電解質はまた、上記で定義したようなセパレータに含浸させることができる。

【0062】

固体ポリマー電解質は一般に、架橋または非架橋の極性溶媒和固体ポリマー (一種または複数) および、例えば、LiTFSI、LiPF₆、LiDCTA、LiBETI、LiFSI、LiBF₄、LiBOBなどのリチウム塩を含むことができる。例えばポリ (エチレンオキシド) (PEO) に基づくポリマーのようなポリエーテルポリマーが使用されるが、固体ポリマー電解質を生成するために、いくつかの他のリチウム適合性ポリマーもまた公知である。このようなポリマーの例には、PCT出願番号WO 2003/063287 (Zaghbiら) に開示されている星形または樹状の多分岐ポリマーが含まれる。

【0063】

別の態様によれば、本出願の電気化学セルは、リチウム電池に含まれる。例えば、リチウム電池は、リチウム硫黄電池である。

【0064】

本出願はまた、高性能の全固体リチウム硫黄電池に含まれる本出願の電気化学セルを提案する。例えば、電気化学セルは、本明細書で定義される正極、負極、および固体ポリマー電解質を含む。

【0065】

別の態様によれば、本出願の電気化学セルはモバイルデバイス、例えば、携帯電話、カメラ、タブレットまたはラップトップ、電気自動車またはハイブリッド自動車において、または再生可能エネルギーの貯蔵のために使用される。

【実施例】

【0066】

以下の非限定的な実施例は例示的な実施形態であり、本発明の範囲をさらに限定するものとして解釈されるべきではない。これらの実施例は、添付の図面を参照することで、より良く理解されるのであろう。

【0067】

以下の実施例に記載のナノ粒子、ナノキューブ、およびナノ複合材料を、TEM、HRTEM、およびHAADF-STEM (FEI Tecnai G² F20電子顕微鏡) によって確認された。TEM観察のためのサンプルは、NP溶液の液滴を、炭素薄膜でコーティングされた銅グリッド上に滴下し、続いて室温で空気中で蒸発させることによ

10

20

30

40

50

て用意した。触媒組成は、上記顕微鏡に付属しているEDX (Oxford Instruments X - Max 80 TLE) によってその場 (in Situ) で測定した。試料のB.E.T.表面積を、Micromeritics ASAP 2020装置上で77 Kでの窒素吸着から計算した。XRDパターンは、を用いてRigaku D/Ma x - 3 B回折計でCu - 線 ($\lambda = 1.54056$) を用いて記録した。TGA試験は、TA Instruments Discovery 55上で窒素を流通させながら (昇温速度 = 5 / min) 行った。

【0068】

実施例1 - コア - シェルMnO / TiO₂ NPの合成

(a) 単分散MnCO₃ 前駆体ナノ粒子の合成

10

【0069】

一例では、コア - シェルMnO / TiO₂ NPはMnO / TiO₂ NPである。MnO / TiO₂ NPは、前駆体として単分散MnCO₃ NPを使用して合成される。合成の第一段階では、自己鑄型としての単分散MnCO₃ NPを、カチオン性界面活性剤CTABマイクロエマルジョン媒介ソルボサーマル反応により調製した。これを行うために、2.0 gの臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB)、10ミリモルの塩化マンガ (II) 四水和物 (MnCl₂ · 4H₂O)、2.0 mLの水、3.0 mLの1 - ブタノール及び60 mLのシクロヘキサンを第1の容器に添加し、混合して第1のミロエマルジョンを形成した。8.0 gのCTAB、19 mmolの重炭酸カリウム (KHCO₃)、1.0 mmolの重炭酸アンモニウム (NH₄HCO₃)、2.0 mLの水、3.0 mLの1 - ブタノールおよび240 mLのシクロヘキサンを第2の容器に添加し、混合して第2のマイクロエマルジョンを形成した。室温で1時間磁気攪拌して、それぞれの油中水マイクロエマルジョンを得た。次いで、第1の容器からの供給原料を、連続攪拌下で第2の容器に導入した。次に、得られたマイクロエマルジョンを30分間攪拌した。

20

【0070】

次いで、得られたマイクロエマルジョンに対してサイズ選択的分離法を実施して、高度に単分散された炭酸マンガ (II) (MnCO₃) ナノキューブを得た。具体的には、得られたマイクロエマルジョンを8000 rpmで5分間遠心分離し、上清を除去し、沈殿物を超音波処理によりエタノール中に分散させて均一な懸濁液を形成した。次いで、この懸濁液を3000 rpmで2分間遠心分離し；2分後、乳状の上清懸濁液を保存し、一方、沈殿物を廃棄した。次いで、懸濁液を8000 rpmで5分間遠心分離し、沈殿を収集して超音波処理によってエタノール中に再分散させて、均一なMnCO₃ ナノキューブ懸濁液を形成した。MnCO₃ ナノキューブ懸濁液の濃度は、所定量の前記MnCO₃ ナノキューブ懸濁液から得られる乾燥MnCO₃ ナノキューブを秤量する方法により、約0.1 Mと測定された。MnCO₃ ナノキューブ懸濁液を80 のオープン中で乾燥させることによって、MnCO₃ 前駆体NPを得た。

30

【0071】

次いで、MnCO₃ 前駆体NPを、低倍率および高倍率透過型電子顕微鏡 (TEM) 画像を用いて確認した。図1 (AおよびB) から理解され得るように、サンプルは、約125 nmの粒径を有する高度に単分散された立方体様の形態を有する。

40

【0072】

(b) MnCO₃ / TiO₂ コア - シェルナノ粒子の調製

MnCO₃ / TiO₂ コア - シェルナノ材料の合成は、125 mLのアセトニトリル、375 mLのエタノールおよび5.4 mLの脱イオン水中に、(a) で得られた8 mLのMnCO₃ NPをエタノール中0.2 Mの濃度で分散させることによって行った。得られた溶液を30分間激しく攪拌した。次いで、1 mLのTi (IV) テトラ - n - ブトキシド (Sigma Aldrich) 1 mLを分散体に添加した。分散液を20時間反応させた。MnCO₃ / TiO₂ コア - シェルNPを遠心分離によって収集し、エタノールで洗浄し、次いで乾燥させた。

【0073】

50

次に、 $\text{MnCO}_3 / \text{TiO}_2$ コア - シェル NP の形態を TEM により確認した。図 2 (A) に見られるように、TEM 画像により、得られた材料が立方体様の形態で高度に単分散されていることが示された。図 2 (B) および (C) は高分解能 TEM (HRTEM) 像であり、これらにより、コアが多孔質であり、シェルの厚さが約 9.5 nm であった、コア - シェル構造が示される。コア - シェル構造の状態は、高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF - STEM) 像におけるこれらの NP の元素マップである図 2 (D) から (H) によって確認された。次に、粉末 X 線回折 (XRD) を行ったところ、図 3 (A) は、菱面体晶 MnCO_3 (JCPDS カード番号 44 - 1472) の結晶ピークのみを示したため、 TiO_2 相はアモルファスであることが分かった。

【0074】

10

(c) $\text{MnO} / \text{TiO}_2$ ナノ粒子の調製

この例では、 $\text{MnO} / \text{TiO}_2$ NP を生成する方法を示す。 $\text{MnO} / \text{TiO}_2$ NP は、実施例 1 (b) に記載の $\text{MnCO}_3 / \text{TiO}_2$ コア - シェル NP を約 350 ° でアルゴン雰囲気下で 4 時間アニールすることによって得た。

【0075】

次に、 $\text{MnO} / \text{TiO}_2$ ANP の特性を確認した。図 4 における、TEM および HAADF - STEM 画像における Mn と Ti のコントラストから、コア - シェル構造を容易に確認することができた。シェルの厚さは約 9.8 nm であった。コア - シェル構造は、HAADF - STEM 画像におけるこれらの NP の元素マップによって確認した。図 5 に示すように、個々のコア - シェルナノ粒子の線形エネルギー分散 X 線 (EDX) プロファイルは、1 : 4 の Ti : Mn モル比を確認した。この材料の XRD パターン (図 3 (A)) は MnO ナノキューブ (JCPDS 01 - 075 - 109) の XRD パターンと同様であり、結晶性 TiO_2 相は検出されなかった。調製したままの $\text{MnO} / \text{TiO}_2$ NP の窒素吸脱着等温線 (図 3 (B)) は、メソポーラス材料の特徴であるタイプ IV ヒステリシスループを示した。Brunauer - Emmett - Teller (B.E.T.) 表面積は $46.8 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。多孔質コア構造を、焼成 (脱炭酸) 時の MnCO_2 の分解中の CO_2 ガスの放出によって生成することができた。

【0076】

20

実施例 2 - 導電性ナノ材料を含むナノ複合材料の製造

この実施例は $\text{MnO} / \text{TiO}_2$ NP の電子伝導性を増大させるために、 $\text{MnO} / \text{TiO}_2$ NP に導電性ナノ材料を添加することを示す。具体的には、100 mg の酸化グラフェン (GO) を 100 mL の脱イオン水中に 100 mg の CTAB と共に超音波分散させることによって、均一な酸化グラフェン懸濁液を調製した。次いで、400 mg の実施例 1 で得られた調製したままの $\text{MnO} / \text{TiO}_2$ NP を、磁気攪拌下で GO 懸濁液に添加した。十分に混合した後、遠心分離により水を除去し、試料を真空オーブン中で一晩室温で乾燥した。乾燥した粉末を、 H_2 (5%) を含むアルゴン雰囲気下、350 ° で 4 時間アニールして、 $\text{MnO} / \text{TiO}_2 / \text{RGO}$ ナノ複合材料を形成した。

【0077】

30

次に、 $\text{MnO} / \text{TiO}_2 / \text{RGO}$ ナノ複合材料を確認した。TEM 画像により、 $\text{MnO} / \text{TiO}_2$ NP が RGO ナノシート上に良好に分散していることが示唆された (図 6)。これらの粒子の HAADF - STEM 画像によって示されるように、 $\text{MnO} / \text{TiO}_2$ NP のコア - シェル構造を維持していた。図 6 (B) で選択した領域の高分解能 TEM (HRTEM) 像と対応する高速 Fourier - transform (FFT) パターン (図 6 (C)) により、コアが結晶性であることが確認された。図 6 (C) にマークされた 0.222 nm の d 間隔は $a = b = c = 4.446$ のユニットセルを有する立方晶 MnO の (200) 格子縞に対応する。 $\text{MnO} / \text{TiO}_2 / \text{RGO}$ ナノ複合材料および $\text{MnO} / \text{TiO}_2$ NP の X 線回折パターンを比較したところ、相変化は観察されなかった (図 3 (A) 参照)。 N_2 の吸脱着等温線により、 $\text{MnO} / \text{TiO}_2 / \text{RGO}$ ナノ複合材料の多孔性が示された (図 3 (B))。このサンプルは、B.E.T. によって測定された比表面積が $60.7 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

40

50

【0078】

実施例3 - 溶融拡散法による元素状硫黄(S_8)の導入

この実施例は、溶融拡散による、実施例1の MnO/TiO_2 ナノ粒子または実施例2の $MnO/TiO_2/RGO$ ナノ複合材料中への元素状硫黄(S_8)の導入を示す。1gの量の MnO/TiO_2 NPおよび $MnO/TiO_2/RGO$ ナノ複合材料を、それぞれ2gの硫黄ナノ結晶と共に粉碎した。混合物をそれぞれ、グローブボックス中、不活性雰囲気下で、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)またはテフロン(登録商標)容器中に密封し、160℃で20時間加熱して、硫黄を溶融拡散によってナノ複合材料中に導入し、 MnO/TiO_2-S および $MnO/TiO_2/RGO-S$ ナノ複合材料を得た。

【0079】

$MnO/TiO_2/RGO-S$ ナノ複合材料のHAADF-STEM画像(図7)のTEM画像と元素マップにより、 MnO/TiO_2-S のNPがRGOナノシート上によく分散し、かつこれらのコア-シェル組織を維持することが示唆された。HAADF-STEM画像におけるこれらのNPの元素マップにより、硫黄ナノ結晶が $MnO/TiO_2/RGO$ ナノ複合材料中に捕捉されたことも確認された。試料は、硫黄ナノ結晶(JCPDSカード番号01-083-1763)と同様のXRDパターン(図3(A))を有していた。熱重量分析(TGA)により、 $MnO/TiO_2/RGO-S$ および MnO/TiO_2-S 中の硫黄ナノ結晶の担持量が同程度であることを示した(それぞれ約66.7重量%および68.2重量%)(図3(C))。 MnO/TiO_2-S ナノ複合材料のTEM画像、HRTEM画像およびHAADF-STEM画像の元素マップも、記録した(図8)。

【0080】

実施例4 - MnO と TiO_2 のモル比

TiO_2 に対する MnO のモル比が異なる複数の $MnO/TiO_2/RGO$ Sも合成した。これらの $MnO/TiO_2/RGO$ ナノ複合材料を酸で処理して、余分な MnO を除去した(部分的除去)。 $Ti:Mn$ 比が異なる $MnO/TiO_2/RGO$ を調製するために、これらの乾燥粉末(500mg)を100mLの脱イオン水中に分散させ、次いで10mLの H_2SO_4 (1M)で処理して MnO の一部を除去した。1時間反応させた後、ナノ複合材料を遠心分離により回収し、減圧炉中で乾燥させて、 $MnO/TiO_2/RGO-acid$ とするナノ複合材料を得た。

【0081】

個々の $MnO/TiO_2/RGO-acid$ コア-シェルNPのEDXプロファイルは、 $Ti:Mn$ のモル比が約1:1であることを確認した(図9)。TEMおよびHAADF-STEM画像(図10)により示されるように、 $MnO/TiO_2/RGO-acid$ 試料中の MnO/TiO_2 NPは立方晶形態を保存し、NPはRGOナノシート上に良好に分散した。HAADF-STEM画像におけるこれらの粒子の元素マップにより、シェルが TiO_2 からなり、コアが MnO からなることも確認した。 $MnO/TiO_2/RGO-acid$ ナノ複合材料のBET比表面積は $95.9m^2/g$ だった。

【0082】

次いで、実施例3に記載した方法で、溶融拡散によって硫黄ナノ結晶を導入した。得られた $MnO/TiO_2/RGO-acid-S$ は、 MnO/TiO_2 の立方晶形態を維持し、NPはRGO上に良く分散していた(図11)。HAADF-STEM画像におけるこれらの粒子の元素マップにより、硫黄ナノ結晶が $MnO/TiO_2/RGO-acid$ ナノ複合材料中に捕捉されていることも確認された。 $MnO/TiO_2/RGO-acid-S$ は、硫黄ナノ結晶と類似のXRDパターンを示した(図3(A))。

【0083】

実施例5 - セルの作製

(a) カソード

ナノ複合材料を含むカソード材料を、表1に詳述した重量比で用意した。SpeX(登録商標)製のSample Prep 8000MMixer/Mill(登録商標)高工

10

20

30

40

50

ネルギーボールミルを用いて、N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 中で、ケッチェン (登録商標) ブラックカーボン (E C P 6 0 0 J D)、気相成長炭素繊維 (V G C F)、およびポリフッ化ビニリデン (P V D F) を 1 時間混合し、ナノ複合材料を調製した。次に、この混合物を、厚さ約 1 5 μ m の薄いシート状に圧延し、次いで、これを打ち抜き、丸いアルミニウムメッシュ上にプレスした。

【 0 0 8 4 】

【表 1】

表 1 : カソード材料の重量濃度

カソード	ナノ複合材料 (w t %)	炭素 1 (w t %)	炭素 2 (w t %)	バインダー (w t %)
C 1	硫黄ナノ結晶 (6 0 %)	C - ケッチェン (1 5 %)	C - V G C F (1 5 %)	P V D F (1 0 %)
C 2	MnO/TiO ₂ -S (6 0 %)	C - ケッチェン (1 5 %)	C - V G C F (1 5 %)	P V D F (1 0 %)
C 3	MnO/TiO ₂ /RGO-S (6 0 %)	C - ケッチェン (1 5 %)	C - V G C F (1 5 %)	P V D F (1 0 %)
C 4	MnO/TiO ₂ /RGO-acid-S (6 0 %)	C - ケッチェン (1 5 %)	C - V G C F (1 5 %)	P V D F (1 0 %)

10

【 0 0 8 5 】

(b) セル

(a) で作製されたカソード、アノードとしての金属リチウムディスク、電解質としての 1 , 3 - ジオキソランおよび 1 , 2 - ジメトキシエタン (1 : 1 v / v) の溶媒混合物中で、リチウムビス (トリフルオロメタンスルホンアミド) および硝酸リチウム (2 %) を含浸させた 2 5 μ m ポリエチレンベースのセパレータを用いて、標準的な C R 2 0 3 2 サイズのコインセルケーシング (すなわち、直径 2 0 mm および高さ 3 . 2 mm) のセルを組み立てた。全てのセルはアルゴンを充填させたグローブボックス中で組み立てられた。

20

【 0 0 8 6 】

【表 2】

表 2 : セル構成

セル	カソード
セル 1	C 1
セル 2	C 2
セル 3	C 3
セル 4	C 4

30

40

【 0 0 8 7 】

実施例 6 : 電気化学的特性

(a) サイクリックボルタンメトリー

実施例 5 で調製した L i - S 電池、すなわち、カソード活物質として実施例 3 および 4 に記載した複合材料を含む L i - S 電池のサイクリックボルタモグラム (C V) を記録した。C V は、1 . 5 ~ 2 . 8 (V v s L i / L i +) の範囲内において、走査速度を 0 . 0 5 m V s ⁻¹ として電気化学ワークステーション (オートラボ社) を用いて記録した。図 1 2 (A) および図 1 3 に見られるように、元素 (S₈) の、長鎖ポリスルフィド (L i₂ S_x、4 x 8) およびより低次のポリスルフィド種 L i₂ S₂ および L i₂ S への還元に対応する、図 1 2 A 中の 2 . 3 3 V および 2 . 0 2 V の 2 つの還元ピークが

50

CVに表れた。高電圧での電解質の部分分解、および固体 - 電解質界面 (SEI) の形成に起因する、第1サイクルと第5サイクルとの間の還元ピークの差が観察された。

【0088】

(b) ガルバノスタティック充放電プロファイル

本明細書に記載の複合材料を含む実施例5で調製した電池の性能を試験するために、ガルバノスタティック充放電プロファイルを調べた。ガルバノスタティック充放電試験は、Arbin Instrumentsの試験システム(Arbin BT-2000)を用いて行った。

【0089】

図12(B)に示すように、1562 mAh/gの高い初回充電容量および1451 mAh/gの放電容量がMnO/TiO₂/RGO-acid-Sを含むセル4に確認された。これは、MnO/TiO₂/RGO-acid-Sナノ複合材料を含むセル3(1145 mAh/gおよび1045 mAh/g)およびMnO/TiO₂-acidナノ複合材料を含むセル2(948 mAh/gおよび938 mAh/g)よりも高かった。この高い初回充放電容量は、硫黄の反応活性をより高めたことに由来すると考えられる。わずかな容量損失は回避できなかったが、0.2Cで100サイクル後の可逆放電容量が、それぞれ、セル4については約986 mAh/g、セル3については約712 mAh/g、およびセル2については約463 mAh/gを維持しており、いずれも良好なクーロン効率(>98%)であった(図12(C)参照)。これらの可逆放電容量およびクーロン効率は、硫黄ナノ結晶含有セル1(約160 mAh/gおよび83%)よりも優れていた。セル3の優れた電気化学的特性は、その安定した中空構造により、充放電サイクル間の硫黄およびポリスルフィド形成によって引き起こされる膨潤という問題が抑制されたためだと考えられる。さらに、ポリスルフィドとMnOとの間の強力な化学吸着により、Li-S電池の硫黄安定性をさらに高めることができた。Mn:Tiモル比が低い(1:1)セル4は、Mn:Tiモル比が高い(4:1)セルよりも容量が良好だった。これは、酸処理後によって、より多孔質となったMnOコアが、より多くの硫黄結晶を収容することができたためだと考えられる。これは、MnO/TiO₂/RGO-acid-Sの比表面積がMnO/TiO₂/RGO-Sナノ複合材料の比表面積と比較してはるかに高いことによって確認された。

【0090】

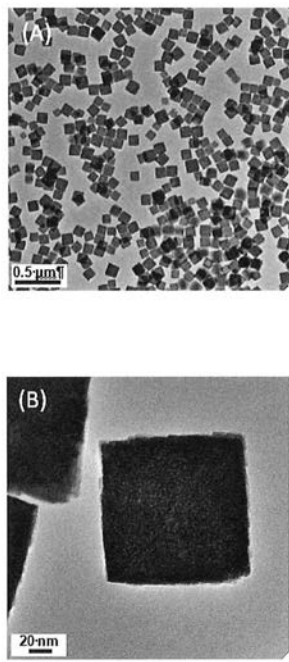
(c) インピーダンス

電気化学インピーダンス分光法(EIS)を、ナノ複合材料を含むセルに対して行った(図12(D)参照)。ナイキストプロファイルの高~中周波数領域にみられる窪んだ半円形状は、電極/電解質界面での電荷移動抵抗に対応しており:セル4で約52.4、セル3で約119.6、セル2で約169.8であった。セル4の移動抵抗が低いことにより、この材料が高い出力特性および安定性を有することが示唆された。EISは、100 kHz ~ 10 MHzの周波数範囲にわたり振幅10 mVの正弦波を印加して記録された。

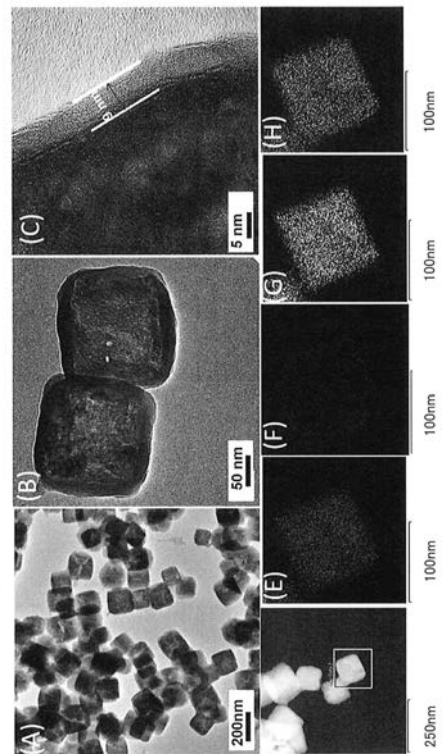
【0091】

本発明の範囲から逸脱することなく、上述の実施形態のいずれに対しても多くの修正を行うことができる。本明細書において参照される任意の参考文献、特許または科学文献は、全ての目的のためにその全体が参照により本明細書に組み込まれる。

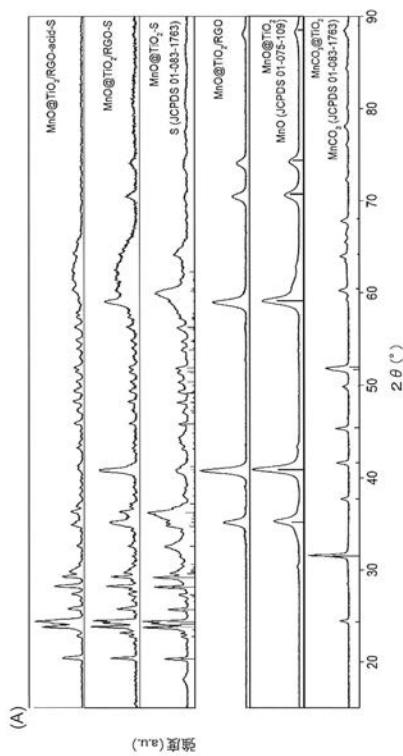
【 図 1 】



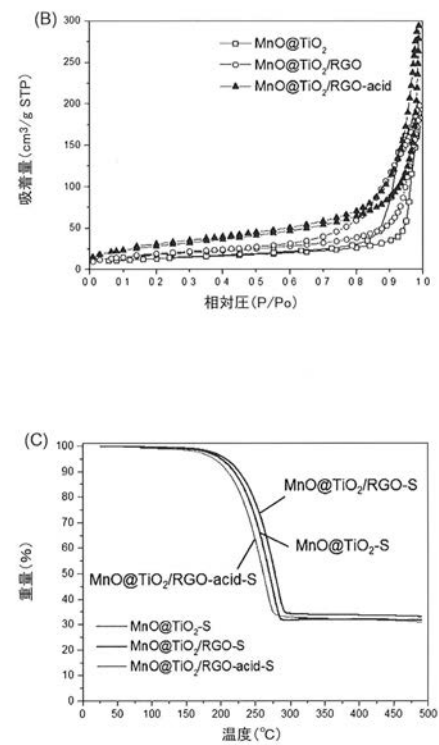
【 図 2 】



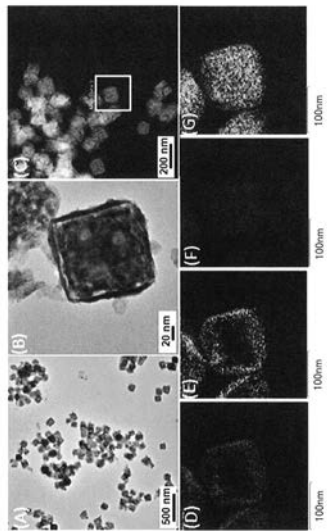
【 図 3 - 1 】



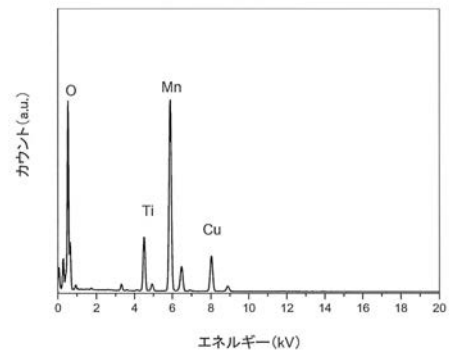
【 図 3 - 2 】



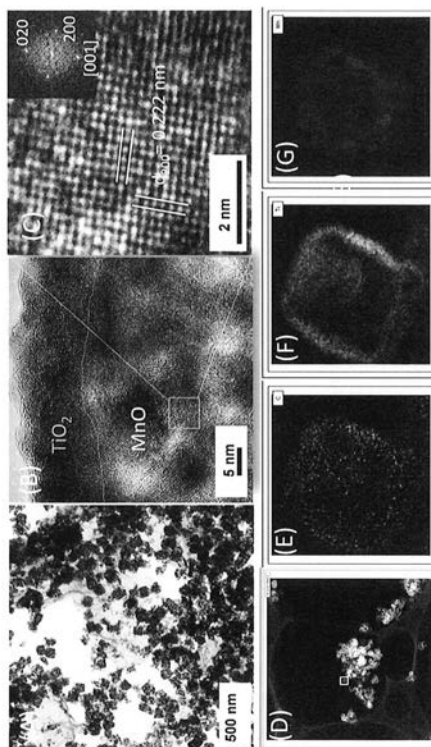
【図 4】



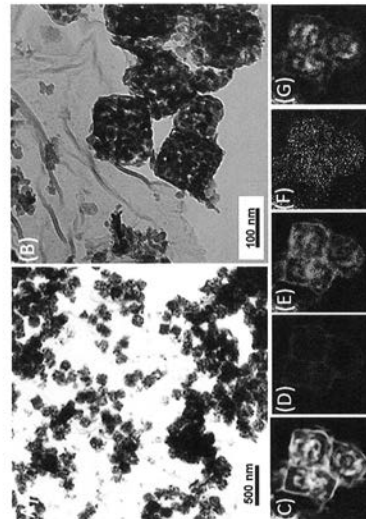
【図 5】



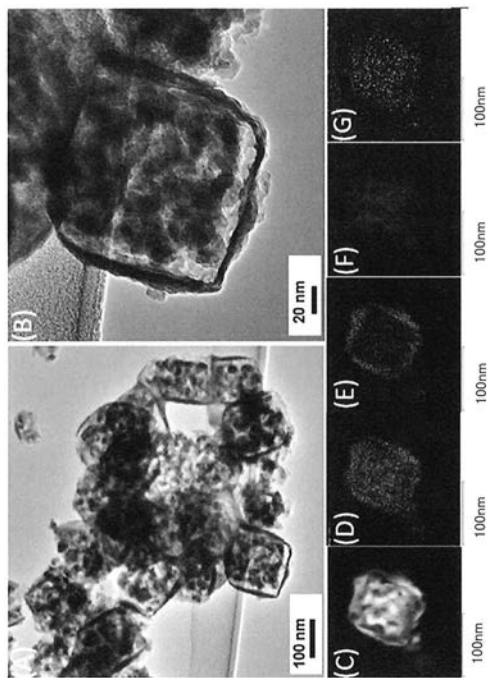
【図 6】



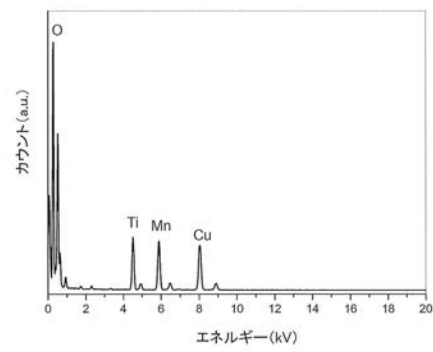
【図 7】



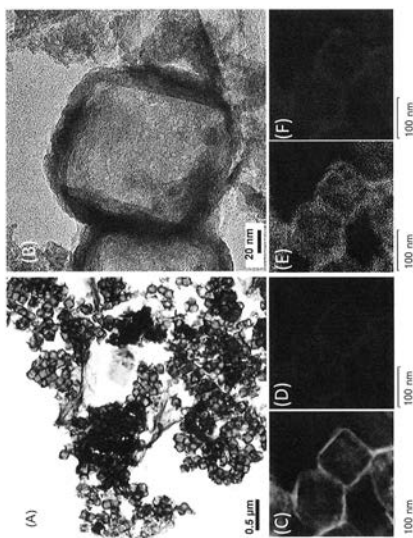
【図 8】



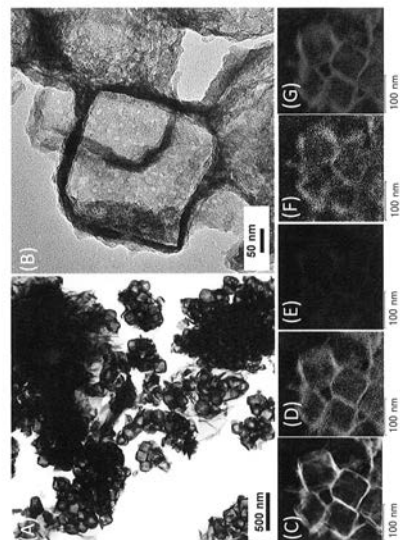
【図 9】



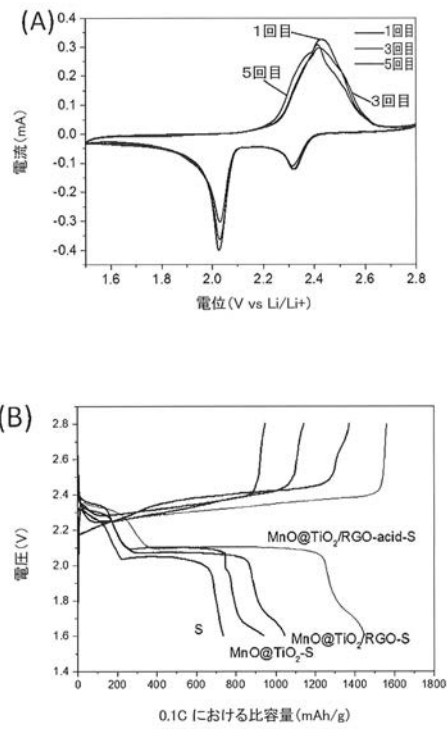
【図 10】



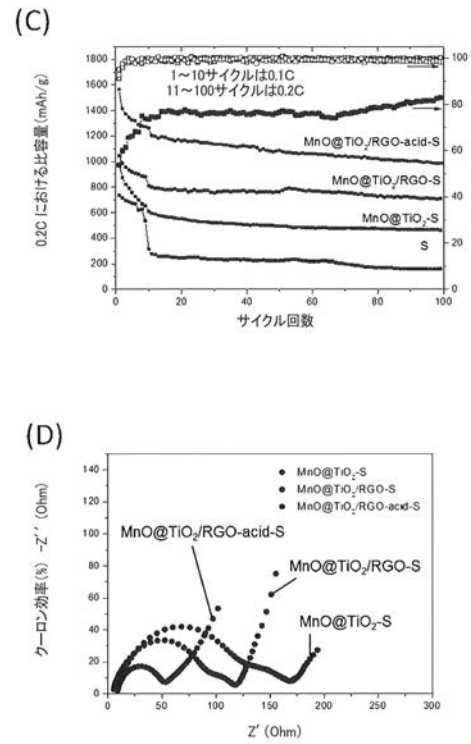
【図 11】



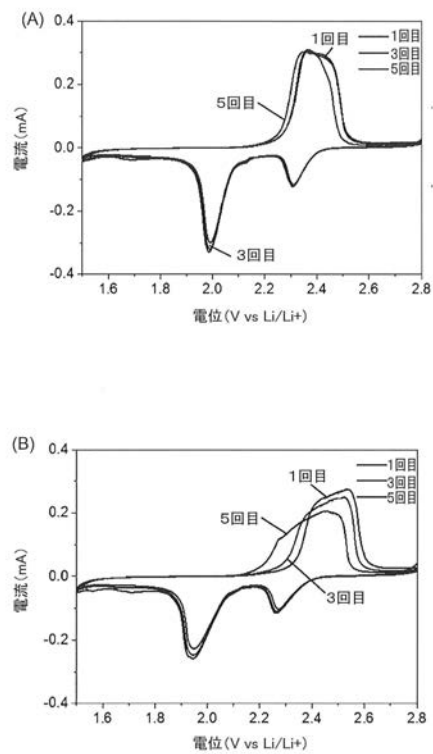
【図 12 - 1】




【図 12 - 2】



【図 13】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/SG2018/050625
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/50 (2010.01) H01M 4/13 (2010.01) B82Y 30/00 (2011.01) According to International Patent Classification (IPC)		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M, C01G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Databases: REGISTRY, CAPLUS, COMPENDEX, INSPEC, EPODOC, DWPI and TXTE Keywords: core, shell, metal oxide, manganese oxide, MnO, titanium dioxide, titania, TiO ₂ , sulfur, battery, electrode, cathode, anode and similar words.		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YUAN, C. ET AL., Hierarchical sulfur-impregnated hydrogenated TiO ₂ mesoporous spheres comprising anatase nanosheets with highly exposed (001) facets for advanced Li-S batteries. <i>Nanotechnology</i> , 11 December 2015, Vol. 27, No. 4, pages 045403: 1 – 9 [Retrieved on 2019-03-15] <DOI: 10.1088/0957-4484/27/4/045403> (see whole document – in particular Section 2 and 3, Figures 1 and 2 and Supporting Information)	1, 5 – 6, 8 – 16, 25 – 38
X	XUE, W. ET AL., Double-oxide sulfur host for advanced lithium-sulfur batteries. <i>Nano Energy</i> , 17 May 2017, Vol. 38, pages 12 – 18 [Retrieved on 2019-03-15] <DOI: 10.1016/J.NANOEN.2017.05.041> (see whole document – in particular Figures 1 and 2)	1 – 16 and 25 – 38
A		17 – 24
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
*Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15/03/2019 (day/month/year)		Date of mailing of the international search report 21/03/2019 (day/month/year)
Name and mailing address of the ISA/SG  Intellectual Property Office of Singapore 51 Bras Basah Road #01-01 Manulife Centre Singapore 189554 Email: pct@ippos.gov.sg		Authorized officer Happy Tan (Dr) IPPOS Customer Service Tel. No.: (+65) 6339 8616

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/SG2018/050625

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TITIRICI, M.-M. ET AL., A Generalized Synthesis of Metal Oxide Hollow Spheres Using a Hydrothermal Approach. <i>Chemistry of Materials</i> , 4 July 2006, Vol. 18, No. 16, pages 3808 – 3812 [Retrieved on 2019-03-15] <DOI: 10.1021/CM052768U> (see Abstract)	
A	ABDELAAL, H. M., Facile Hydrothermal Fabrication of Nano-Oxide Hollow Spheres using Monosaccharides as Sacrificial Templates. <i>Chemistry Open</i> , 28 February 2015, Vol. 4, No. 1, pages 72 – 75 [Retrieved on 2019-03-15] <DOI: 10.1002/OPEN.201402096> (see whole document)	
A	HE, M. ET AL., Polymeric multilayer-modified manganese dioxide with hollow porous structure as sulfur host for lithium sulfur batteries. <i>Electrochimica Acta</i> , 1 November 2017, Vol. 259, pages 440 – 448 [Retrieved on 2019-03-15] <DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2017.10.130> (see Abstract)	
A	US 2017/0141382 A1 (DADHEECH, G. V. ET AL.) 18 May 2017 (see whole document)	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/SG2018/050625

Note: This Annex lists known patent family members relating to the patent documents cited in this International Search Report. This Authority is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2017/0141382 A1	18/05/2017	US 2018/0248182 A1	30/08/2018

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/40 (2006.01)		H 0 1 M 4/134	
H 0 1 M 10/052 (2010.01)		H 0 1 M 4/40	
		H 0 1 M 10/052	

(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT

(72)発明者 イン ジャッキー ワイ .
シンガポール共和国 シンガポール バイオポリス ウェイ ナノス 3 1 インスティテュート
オブ バイオエンジニアリング アンド ナノテクノロジー内

(72)発明者 ヤン ジンファ
シンガポール共和国 シンガポール バイオポリス ウェイ ナノス 3 1 インスティテュート
オブ バイオエンジニアリング アンド ナノテクノロジー内

(72)発明者 ザギブ カリム
カナダ国 ケベック , モントリオール , レーヌ - ルヴェスク ブールヴァール ウェスト 7 5
イドロ - ケベック

(72)発明者 トリュドー ミシェル エル .
カナダ国 ケベック , モントリオール , レーヌ - ルヴェスク ブールヴァール ウェスト 7 5
イドロ - ケベック

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AK05 AL12 AM03 AM04 AM07 AM16 BJ13 CJ02 CJ08
CJ12 CJ28 DJ07 DJ08 DJ15 DJ16 DJ17 DJ18 EJ04 EJ12
EJ14 HJ01 HJ02 HJ04 HJ05 HJ07 HJ14
5H050 AA07 BA16 CA11 CB12 DA02 DA04 DA09 DA10 DA11 EA08
EA09 EA10 EA23 EA24 EA28 FA16 FA17 FA18 FA19 FA20
GA02 GA05 GA10 GA12 GA14 GA27 HA01 HA02 HA04 HA05
HA07 HA14 HA20