

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第6525446号  
(P6525446)

(45) 発行日 令和1年6月5日(2019.6.5)

(24) 登録日 令和1年5月17日(2019.5.17)

(51) Int.Cl.	F I	
CO 1 B 32/168 (2017.01)	CO 1 B 32/168	Z N M
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38	Z
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	A
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/36	C
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/62	Z

請求項の数 21 (全 34 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-512880 (P2017-512880)	(73) 特許権者	516343169
(86) (22) 出願日	平成27年5月15日 (2015.5.15)		エムエスエムエイチ、エルエルシー
(65) 公表番号	特表2017-523116 (P2017-523116A)		アメリカ合衆国 イリノイ州 60018
(43) 公表日	平成29年8月17日 (2017.8.17)		デス・プレーンズ、サウス・リバー・ロ
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/031234		ード1645, ユニット8
(87) 国際公開番号	W02015/176028	(74) 代理人	100107674
(87) 国際公開日	平成27年11月19日 (2015.11.19)		弁理士 来栖 和則
審査請求日	平成29年4月4日 (2017.4.4)	(72) 発明者	マイケル・アレン・ハーグ
(31) 優先権主張番号	61/993,870		アメリカ合衆国 コロラド州 80304
(32) 優先日	平成26年5月15日 (2014.5.15)		ボウルダー, マップルトン・ドライブ4
(33) 優先権主張国	米国 (US)		21A
(31) 優先権主張番号	61/993,840		
(32) 優先日	平成26年5月15日 (2014.5.15)	審査官	廣野 知子
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫黄搭載カーボンナノチューブおよびリチウムイオン電池用カソードを製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫黄が外面に付着するとともに内部にも存在するかまたは硫黄で充填もされるカーボンナノチューブである複数の硫黄搭載カーボンナノチューブを製造する方法であって、昇華硫黄を溶剤内において溶解させ、それにより、溶液を生成する溶解工程と、各々外壁を有する複数のカーボンナノチューブを前記溶液に添加するカーボンナノチューブ添加工程と、極性プロトン性溶媒を制御された速度での滴下によって前記溶液に添加し、それにより、複数の硫黄粒子を生成する極性プロトン性溶媒添加工程であって、前記複数の硫黄粒子の平均直径は、3 nm、5 nm、10 nmまたは25 nmという下限値から、1000 nm、500 nm、250 nm、150 nm、100 nmまたは50 nmという上限値までの範囲内に存在し、かつ、それら硫黄粒子の、前記平均直径からの標準偏差は、プラスマイナス0.5 nm、1 nmまたは2 nmという下限値から、プラスマイナス10 nm、7 nmまたは5 nmという上限値までの範囲内に存在するものと、前記溶剤を前記溶液から除去する除去工程とを含み、それにより、前記複数の硫黄粒子のうちの第1部分が各カーボンナノチューブの内部に存在し、かつ、前記複数の硫黄粒子のうちの第2部分が前記複数のカーボンナノチューブの複数の外壁に結合される方法。

## 【請求項 2】

前記溶剤は、二硫化炭素を含有する請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記溶解工程は、前記溶液を超音波処理する工程と、前記溶液を攪拌する工程と、前記溶液を加熱する工程とのうちの少なくとも一つを含む請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

前記除去工程は、

前記溶剤のうちの第 1 部分を、前記溶液の加熱によって蒸発させる工程と、

前記溶剤のうちの第 2 部分を、前記溶液の風乾によって除去する工程と

を含む請求項 1 に記載の方法。

10

## 【請求項 5】

前記カーボンナノチューブ添加工程は、前記溶液を超音波処理する工程と、前記溶液を攪拌する工程と、前記溶液を加熱する工程とのうちの少なくとも一つを含む請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記複数の硫黄粒子のうちの前記第 1 部分のうちの少なくとも一部は、前記複数のカーボンナノチューブをナノ毛管作用で充填する請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 7】

硫黄が外面に付着するとともに内部にも存在するかまたは硫黄で充填もされるカーボンナノチューブである硫黄搭載カーボンナノチューブであって、

20

外壁を有するカーボンナノチューブと、

そのカーボンナノチューブの内部に存在する第 1 複数の硫黄粒子と、

前記カーボンナノチューブの前記外壁に結合された第 2 複数の硫黄粒子と

を含む硫黄搭載カーボンナノチューブ。

## 【請求項 8】

前記カーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブと、二層カーボンナノチューブと、多層カーボンナノチューブとのうちのいずれかである請求項 7 に記載の硫黄搭載カーボンナノチューブ。

## 【請求項 9】

前記カーボンナノチューブは、10 nm 未満の直径を有する請求項 7 に記載の硫黄搭載カーボンナノチューブ。

30

## 【請求項 10】

前記カーボンナノチューブは、5 μm 未満の長さを有する請求項 7 に記載の硫黄搭載カーボンナノチューブ。

## 【請求項 11】

リチウム硫黄電池用のカソードであって、

電極と、

その電極にバインダによって結合され、硫黄が外面に付着するとともに内部にも存在するかまたは硫黄で充填もされるカーボンナノチューブである複数の硫黄搭載カーボンナノチューブより成る膜と

40

を含み、

前記複数の硫黄搭載カーボンナノチューブは、

各々外壁を有する複数のカーボンナノチューブと、

それらカーボンナノチューブの内部に存在する第 1 複数の硫黄粒子と、

前記複数のカーボンナノチューブの複数の外壁に結合された第 2 複数の硫黄粒子と

を含むカソード。

## 【請求項 12】

さらに、前記複数の硫黄搭載カーボンナノチューブより成る前記膜内に分散せられる導電性カーボン添加剤を含む請求項 11 に記載のカソード。

## 【請求項 13】

50

前記電極は、アルミニウムである請求項 1 1 に記載のカソード。

【請求項 1 4】

前記膜は、 $20\text{ }\mu\text{m}$ と $50\text{ }\mu\text{m}$ との範囲内の厚さを有する請求項 1 1 に記載のカソード。

【請求項 1 5】

前記複数のカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブと、二層カーボンナノチューブと、多層カーボンナノチューブとのうちのいずれかである請求項 1 1 に記載のカソード。

【請求項 1 6】

前記バインダは、ポリ(アクリロニトリル-メチルメタクリレート)である請求項 1 1 に記載のカソード。

【請求項 1 7】

前記複数の硫黄搭載カーボンナノチューブは、多孔性である請求項 1 1 に記載のカソード。

【請求項 1 8】

前記溶解工程は、 $35$  未満の温度で実施される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 1 9】

前記カーボンナノチューブの内部に存在する硫黄粒子および前記カーボンナノチューブの前記外壁に結合される硫黄粒子の粒子径は、前記極性プロトン性溶媒の添加速度に基づいて制御される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 0】

前記カーボンナノチューブの内部に存在する第 1 複数個の硫黄粒子および前記カーボンナノチューブの前記外壁に結合される第 2 複数個の硫黄粒子は、それぞれ、粒子径分布について均一である請求項 7 に記載の硫黄搭載カーボンナノチューブ。

【請求項 2 1】

前記カーボンナノチューブの内部に存在する第 1 複数個の硫黄粒子および前記カーボンナノチューブの前記外壁に結合される第 2 複数個の硫黄粒子は、それぞれ、粒子径分布について均一である請求項 1 1 に記載のカソード。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、米国特許法第 1 1 9 条(e)項に従い、米国仮特許出願第 6 1 / 9 9 3 , 8 4 0 号の優先権の効果を主張しており、その出願は、2014 年 5 月 1 5 日に出願され、かつ、発明の名称が「リチウムイオン電池用の高エネルギー容量ナノ結晶系アノードを生成する方法」であり、本出願は、さらに、米国仮特許出願第 6 1 / 9 9 3 , 8 7 0 号の優先権の効果を主張しており、その出願は、2014 年 5 月 1 5 日に出願され、かつ、発明の名称が「リチウムイオン電池用の硫黄搭載(sulfur charged、硫黄が搭載された、硫黄が担持された、硫黄で被覆された、硫黄が付着された、硫黄が内蔵された、硫黄が取り込まれた)カーボンナノチューブ製カソードを生成する方法」であり、それら米国仮特許出願のそれぞれは、PCT 規則第 4 . 1 8 および 2 0 . 6 の適用をも目的として、引用により全体的にこの明細書に合体される。

【0002】

この書類に開示されている事項は、概略的には、リチウムイオン電池に関し、より具体的には、硫黄搭載(sulfur charged、硫黄が搭載された、硫黄が担持された、硫黄で被覆された、硫黄が付着された、硫黄が内蔵された、硫黄が取り込まれた)カーボンナノチューブおよびリチウム硫黄電池用カソードに関する。

【背景技術】

【0003】

リチウムイオン電池は、電池(battery、蓄電池)に関する他の化学組成(chemistries)

10

20

30

40

50

と比べると、高エネルギー容量および高パワー密度 (power density、出力密度) と、広範囲の作動温度と、良好なサイクル特性および寿命 (excellent cycle and calendar life) とを提供することが証明されてきた。電気手工具 (electric hand) および電動工具 (power tool) のような種々の携帯用電子機器、ならびに電気系輸送についての高出力用途 (high power application) についての継続した要望により、研究の焦点が、リチウムイオン電池の信頼性および寿命に妥協しないより安価な材料に向けられ続けている。

#### 【0004】

この明細書のうちの背景技術の欄に含まれる情報であって、この書類において引用されるいかなる文献もその文献についてのいかなる記載または説明も含むものは、技術的に参照されることのみを目的としており、特許請求の範囲に記載される発明の範囲を限定すべきである主題と見なされるべきではない。

#### 【発明の概要】

#### 【0005】

一実施態様に従い、複数の硫黄搭載カーボンナノチューブを製造する方法が記載されている。この方法は、昇華硫黄を溶剤内において溶解させ、それにより、溶液を生成する溶解工程を含む。この方法は、さらに、複数のカーボンナノチューブを前記溶液に添加するカーボンナノチューブ添加工程を含む、この方法は、さらに、極性プロトン性溶媒を前記溶液に添加する極性プロトン性溶媒添加工程を含む。この方法は、さらに、前記溶剤を前記溶液から除去する除去工程を含む。

#### 【0006】

別の実施態様に従い、硫黄搭載カーボンナノチューブが記載されている。この硫黄搭載カーボンナノチューブは、外壁を有するカーボンナノチューブと、そのカーボンナノチューブの内部に存在する第1複数個の硫黄粒子と、前記カーボンナノチューブの前記外壁に結合された第2複数個の硫黄粒子とを含む。

#### 【0007】

さらに別の実施態様に従い、リチウム硫黄電池用のカソードが記載されている。このカソードは、電極と、その電極にバインダによって結合され、複数の硫黄搭載カーボンナノチューブより成る膜とを含み、前記複数の硫黄搭載カーボンナノチューブは、各々外壁を有する複数のカーボンナノチューブと、それらカーボンナノチューブの内部に存在する第1複数個の硫黄粒子と、前記複数のカーボンナノチューブの複数の外壁に結合された第2複数個の硫黄粒子とを含む。

#### 【0008】

この発明の概要の欄は、選択された複数の概念を、発明を実施するための形態の欄においてさらに後述される単純化された形態で紹介するために設けられている。この発明の概要の欄は、特許請求の範囲に記載の主題のうちの重要な特徴または本質的な特徴を特定することを意図していないし、特許請求の範囲に記載された主題の範囲を減縮するために用いられることも意図していない。特許請求の範囲に記載された本発明の特徴、細部、用途および利点をより広範囲に説明する部分が、種々の実施態様および実施例を文章によって説明する後述の部分に設けられるとともに、添付された図面において示されている。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0009】

【図1】図1は、複数の硫黄搭載 (sulfur charged、硫黄が搭載された、硫黄が担持された、硫黄で被覆された、硫黄が付着された、硫黄が内蔵された、硫黄が取り込まれた) カーボンナノチューブを製造するための複数の実施工程を示すフロー図である。

#### 【0010】

【図2】図2は、複数の硫黄搭載 (sulfur-charged) カーボンナノチューブより成るカソードであってリチウムイオン電池用のものを製造するための複数の実施工程を示すフロー図である。

#### 【0011】

【図3】図3は、カソード上の複数の硫黄搭載 (sulfur-charged) カーボンナノチューブで

10

20

30

40

50

あって、図 2 に示す実施態様に従うものを拡大して示す図である。

【 0 0 1 2 】

【図 4】図 4 は、カソード上の硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブ(a sulfur-charged carbon nanotube、1 本の硫黄搭載カーボンナノチューブ)であって、図 3 に示す実施態様に従うものを拡大して示す図である。

【 0 0 1 3 】

【図 5】図 5 は、硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブ製カソードを組み込んだ 1 つの半電池(a half-cell、ハーフ・セル)を示す概略図である。

【 0 0 1 4 】

【図 6】図 6 は、硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブ製カソードを組み込んだ 1 つの半電池(a half-cell)を製造する方法を示すフロー図である。

10

【 0 0 1 5 】

【図 7 A】図 7 A は、純粋状態にある(pristine)複数個のゲルマニウム・ナノ結晶の集まりを拡大して示す図である。

【 0 0 1 6 】

【図 7 B】図 7 B は、複数個のゲルマニウム・ナノ結晶であって、複数個のリチウム原子によってインターカレートされた後に膨張(expansion)とナノポール(nanopore、ナノ細孔)形態(morphology、モーフオロジ、試料表面の凹凸などの情報)とを示しているものを拡大して示す図である。

【 0 0 1 7 】

20

【図 7 C】図 7 C は、複数個のゲルマニウム・ナノ結晶の集まりを拡大して示す顕微鏡写真を示す図である。

【 0 0 1 8 】

【図 8】図 8 は、ゲルマニウム・ナノ結晶成膜(deposition、膜、コーティング、フィルム)であって、互いに異なる 2 つの直径を有する複数個のナノ結晶の二峰性分布を有するものを拡大して示す顕微鏡写真を示す図である。

【 0 0 1 9 】

【図 9】図 9 は、リチウムをシリコン、ゲルマニウムおよび/またはシリコン - ゲルマニウム合金より成る複数個のナノ粒子内に電気化学的に(electrochemical)過飽和させることによってリチウムイオン電池用の高エネルギー容量アノードを製造する方法を示すフロー図である。

30

【 0 0 2 0 】

【図 1 0】図 1 0 は、リチウムをシリコン、ゲルマニウムおよび/またはシリコン - ゲルマニウム合金より成る複数個のナノ粒子内に電解法によって(electrolytic)過飽和させることによってリチウムイオン電池用の高エネルギー容量アノードを製造する方法を示すフロー図である。

【 0 0 2 1 】

【図 1 1】図 1 1 は、プレリチウム化されたゲルマニウム・ナノ結晶製アノードを有する電池の充放電サイクルの時系列を電圧という単位と時間という単位との関係で表すグラフである。

40

【 0 0 2 2 】

【図 1 2】図 1 2 は、高エネルギー容量を有し、リチウムによってインターカレートされたゲルマニウム・ナノ結晶製アノードを組み込んだ 1 つの半電池(a half-cell)を分解して示す概略図である。

【 0 0 2 3 】

【図 1 3】図 1 3 は、高エネルギー容量を有し、リチウムによってインターカレートされたゲルマニウム・ナノ結晶製アノードを組み込んだ 1 つの半電池(a half-cell)を製造する方法を示すフロー図である。

【 0 0 2 4 】

【図 1 4】図 1 4 は、プレリチウム化されたゲルマニウム・ナノ結晶製アノードを有する

50

半電池の充放電サイクルの時系列を表すグラフである。

【 0 0 2 5 】

【 図 1 5 】 図 1 5 は、硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブ製カソードと、高エネルギー容量を有し、リチウムによってインターカレートされたゲルマニウム・ナノ結晶製アノードとを組み込んだ単電池(a battery cell、電池セル)を示す概略図である。

【 0 0 2 6 】

【 図 1 6 】 図 1 6 は、硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブ製カソードと、高エネルギー容量を有し、リチウムによってインターカレートされたゲルマニウム・ナノ結晶製アノードとを組み込んだ単電池(a battery cell、電池セル)を製造する方法を示すフロー図である。

【 0 0 2 7 】

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 8 】

高パワー密度と高エネルギー密度とを有するリチウムイオン電池が、携帯用電子機器、電気移動体およびピーク・パワー・ストレージにとり、寿命、航続距離(range)および容量を向上させるために望ましい。リチウムイオンを用いるカソードおよびアノードに対するいくつかの改良対策が、ストレージ容量および構造的破壊前における充電回数を増加させるために追及される。

【 0 0 2 9 】

硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブ製カソード

リチウム硫黄(Li-S)電池は、カソード設計構造にとっての魅力的な選択肢となっており、その理由は、その電池が、 $\text{Li}_2\text{S}$ との完全な反応が行われると仮定すると、約2600Wh/kg(1672mAh/g)というように高い理論比エネルギー密度を有するということにある。さらに、リチウム硫黄エネルギー(Li-S)ストレージのリサイクル性能(cyclability)(すなわち、電池の容量が初期容量の80%未満の値に低下するまでその電池を充電できる回数)は、電池技術を大きく進歩させる潜在能力を有し、その理由は、リチウムイオン電池用のLi-S構造が高理論エネルギー密度(1672mAh/g)を有するということにある。この高容量に加え、硫黄をカソード材料として用いることは、生態系にやさしい一方で、自然界に非常に豊富に存在するという利点と、低コストであるという利点とを有する。従来のLi-S構造は、リサイクル性能が低いため、その技術が、商業的に実現可能な製品となることを阻害する。材料技術および電気自動車に関する用途が最近進歩しているため、Li-S電池に対する新たな関心に拍車がかかっている。

【 0 0 3 0 】

従来のLi-S電池を用いたシステムにはいくつかの欠点がある。第1に、硫黄元素は低い導電率( $5.0 \times 10^{-14} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ すなわち $5.0 \times 10^{-14} \text{ S/cm}$ )を有するということである。第2に、ポリスルフィド(polysulfides、ポリ硫化物、多硫化物)( $\text{Li}_2\text{S}_n$ )(リチウム多硫化物、多硫化リチウム)が、充放電サイクル中に、アノードとカソードとの間の電解液内に溶解する(branch into、硫黄正極から解離して、析出して、溶出して、電解液内に溶解する)ということである。もし、そのポリスルフィドが、アノードとカソードとの間に位置するセパレータを横切り、リチウム負極と反応すると、カソード内の活性硫黄の量が減少し、その後、充放電サイクル効率が、その充放電サイクルを重ねるごとに低下する。最終的に、そのような硫黄の減少により、当該電池がショートすることになり得る。その $\text{Li}_2\text{S}_n$ ポリスルフィド(polysulfides、ポリ硫化物、多硫化物)がLiアノード(Li anodes、リチウム負極)によって減少し続けると、充電によってカソード側において硫黄元素に戻る(back to elemental sulfur at the cathod side、硫黄正極において前記ポリ硫化物が硫黄元素に戻る)レドックス反応(redox reaction、酸化還元反応)が阻害される。この循環的なプロセスは、Li-S硫黄システム(Li-S sulfur system、リチウムと硫黄とを用いたシステム、リチウム-硫黄システム)の「シャトル」現象(shuttle phenomenon、正極から溶出した硫黄が負極と反応する現象)として知られており、容量が硫黄電極の理論値よりはるかに低いということを招来する。第3に、Li-S用カソード(Li-S cathod

10

20

30

40

50

es、前記リチウム - 硫黄システム用カソード)が製造されると、利用不可能な副生物であって余剰物を増やすものを発生させ得るということである。

【0031】

この書類に記載されているいくつかの実施態様は、硫黄搭載(sulfur charged、硫黄が搭載された、硫黄が担持された、硫黄で被覆された、硫黄が付着された、硫黄が内蔵された、硫黄が取り込まれた)カーボンナノチューブを生成するいくつかの方法を提供し、それらナノチューブは、Li-S電池用カソードにおいて使用してもよい。後に詳述されるように、昇華(sublimed)硫黄をカーボンナノチューブ内に封入する(encapsulating、カプセル化する、固定化する、収容する)ことにより、硫黄カソードの高容量性を犠牲にすることなく、硫黄の導電性が低い分を補ってもよい。さらに、当該カーボンナノチューブによれば、ポリスルフィド(polysulfides、ポリ硫化物)が形成されることが見込まれており(allow for、条件が整っており)、それにより、複数のリチウムイオンが拡散する(diffusion、複数のリチウムイオンがカソード内において拡散する)ための経路が提供される一方、前記ポリスルフィドが前記電解液内に溶解して前記アノードに向かって移動する可能性であって、当該電池をショートさせるものを低下させる。この書類に記載されているいくつかの実施態様によれば、Li-S電池用の硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブ製カソードを生成するいくつかの方法であって、特に、低コストであり、高収率であり、そして、拡張性が高いものが提供される。

【0032】

ここで、いくつかの図面を参照するに、図1は、複数の硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブを生成するための複数の実施工程を有するある方法を、全体として符号100が付された状態で示している。工程102においては、硫黄が溶剤(solvent、溶媒)内において溶解させられる。種々の実施態様においては、前記硫黄が、昇華させられた硫黄元素であってもよい。前記溶剤(solvent、溶媒)は任意の適切な溶剤(solvent、溶媒)であってもよい。一実施態様においては、その溶剤(solvent、溶媒)が二硫化炭素(CS<sub>2</sub>)である。種々の実施態様においては、硫黄の量が、溶剤(solvent、溶媒)の量と、必要な硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブの量とに基づいて決定されてもよい。例えば、その硫黄は、その硫黄とナノチューブとが組み合わされて成る混合物のうちの約50重量%から約98重量%の範囲内であってもよい。特定のいくつかの実施態様においては、CS<sub>2</sub>の5mlあたりに1gの昇華硫黄が添加されてもよい。当業者であれば理解されることは、前記硫黄が前記溶剤(solvent、溶媒)内において完全に溶解する限り、種々の組合せ(different combinations、硫黄量とCS<sub>2</sub>量との組合せ)が存在し得るということである。それら硫黄と溶剤(solvent、溶媒)とは、攪拌され、超音波処理され(sonicated、ソニケートされ)、および/または加熱され、その目的は、前記溶剤(solvent、溶媒)内における前記硫黄の溶解度(solubility)を向上させることおよび/または前記溶剤(solvent、溶媒)内における前記硫黄の分散(dispersion)さえ確保することにある。特定のいくつかの実施態様においては、前記溶液(solution、硫黄が溶媒内に溶解させられたもの)が、攪拌中、32 から 33 までの範囲内に加熱されてもよい。

【0033】

工程104においては、複数本のカーボンナノチューブが上述の硫黄溶液(the sulfur solution、前記溶液)に添加される。カーボンナノチューブの量は、複数本の硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブより成る最終的な目的組成物に応じて決定してもよい。種々の実施態様においては、ナノチューブの量が、硫黄とナノチューブとが組み合わされて成る混合物のうちの約2重量%から約50重量%の範囲内であってもよい。種々の実施態様においては、ナノチューブが、単層ナノチューブ、可溶化(soluble wall、可溶性を有する層を有する)ナノチューブおよび/または多層ナノチューブのうちのいずれであってもよい。いくつかの実施態様においては、ナノチューブが10nm未満の直径を有する。いくつかの実施態様においては、ナノチューブが5μm未満の長さ寸法を有する。他のいくつかの実施態様においては、ナノチューブが3μm未満の長さ寸法を有する。種

々の実施態様においては、ナノチューブの長さ寸法を短縮することにより、ナノチューブの束化(bundling、束形成、絡み合い)を抑制することと、被膜(coatings、膜)が電極材料に塗布されたときにその被膜がより均一になることが可能である。カーボンナノチューブの種類は、結果物であるカソードの目標電気的特性に基づいて選択されてもよい。前記混合物(The mixture、前記硫黄溶液)であって硫黄、ソルベント(solvent、溶媒)および複数本のナノチューブを含有するものは、超音波処理されるかおよび/または攪拌され、それにより、前記混合物内において複数本のカーボンナノチューブが均一に分散させられてもよい。まず、ソルベント(solvent、溶媒)内において硫黄を溶解させることにより、複数本のカーボンナノチューブが、ナノ毛管作用により、硫黄で充填される。毛管作用は、液体が、その液体に作用する外力(例えば、重力)を受けることなく(または、その外力に抗して)狭い空間を充填する能力である。カーボンナノチューブの如き小径のチューブにおいては、毛管作用が前記液体内の分子間力(例えば、表面張力)と、前記液体と前記ナノチューブとの間の接着力とから発生する。

#### 【0034】

工程106においては、極性プロトン性溶媒(polar protic solvent)が添加され(added、前記硫黄・ナノチューブ混合物に添加され)、一方で、その硫黄・ナノチューブ混合物が加熱される。種々の実施態様においては、その極性プロトン性溶媒が、メタノール、イソプロピル・アルコール、エタノールおよび蒸留水であってもよい。特定のいくつかの実施態様においては、その極性プロトン性溶媒が、制御された速度(例えば、1ml/分という滴下速度)で添加される。前記硫黄・ナノチューブ混合物は、攪拌されるかおよび/または加熱される一方で、前記極性プロトン性溶媒をその前記硫黄・ナノチューブ混合物に添加してもよい。例えば、その混合物は、33 から35 までの範囲内の温度に加熱されてもよい。前記極性プロトン性溶媒が前記溶液(the solution、前記硫黄・ナノチューブ混合物)に添加される速度を変えることにより、硫黄粒子の粒子径が制御されてもよい。さらに、前述のナノ毛管作用によって前記複数本のナノチューブを硫黄で充填することに加えて、前記極性プロトン性溶媒により、複数個の硫黄粒子と前記複数本のカーボンナノチューブとの間の結合を促進し、それにより、硫黄がナノチューブの外面に結合することを可能にしてもよい。硫黄を前記複数本のカーボンナノチューブの外面に付着させることにより、結果物としてのLi-S電池のサイクル性能および容量を増加させてもよい。

#### 【0035】

工程108においては、硫黄カーボンナノチューブ製品を分離するために、前記ソルベント(solvent、溶媒)(すなわち、工程102に関連して前述されたソルベント)が除去される。そのソルベント(solvent、溶媒)は、前記硫黄カーボンナノチューブ製品に損傷を与えない方法であればいかなる方法で除去されてもよい。特定のいくつかの実施態様においては、前記硫黄・カーボンナノチューブ混合物が加熱され(例えば、35 に)、それにより、程よく湿気のある混合物(moist mixture)が残るまで、前記ソルベント(solvent、溶媒)の一部が蒸発される。その程よく湿気のある状態で残っている混合物は、風乾(air dry、空気風で自然乾燥)し、残存しているソルベント(solvent、溶媒)がすべて蒸発するように、トレイ上に拡布し(spread)薄く拡げてもよい。この書類に記載されているように、2段階(two stage、2つのステージ)の乾燥プロセスが、結果物としての硫黄カーボンナノチューブ製品が特定の形態を有するように維持されることを支援し、それにより、その後に実施される工程を促進してもよい。特定のいくつかの実施態様においては、結果物としての硫黄カーボンナノチューブ製品が、複数個の微粒子(fine particles)に破碎され、それにより、その後に実施される工程を促進してもよい。種々の実施態様においては、蒸発させられたソルベント(solvent、溶媒)を捕集し、それを将来行われるプロセスに再利用し、それにより、硫黄搭載ナノチューブを製造する際に生成される利用不可能な副生物を減少させてもよい。図1に示す実施態様によれば、微粒子から成る硫黄搭載ナノチューブが、硫黄が前記複数本のカーボンナノチューブを充填するとともに硫黄がそれらナノチューブの外面に付着されるように生成される。結果物としての硫黄



搭載カーボンナノチューブの構造は、図 3 および図 4 を参照して後に詳述される。

【 0 0 3 6 】

図 2 は、リチウムイオン電池用の硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブ製カソードを生成するための複数の実施工程を有するある方法を、全体として符号 2 0 0 が付された状態で示している。図 2 に示す実施態様は、複数の硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブであって図 1 に関連して前述されたものの如きものを用いて Li - S (リチウム硫黄製) カソードを製造するために用いられてもよい方法を提供する。

【 0 0 3 7 】

工程 2 0 2 においては、スラリが、複数の硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブを用いて調製される。そのスラリは、例えば、ポリ(アクリロニトリル・メチルメタクリレート(poly(acrylonitrile-methylmethacrylate)))の如き結合剤(binding agent、バインダ)、導電性カーボン添加剤、および N - メチルピロリジノン(N-methylpyrrolidinone、N - メチルピロリドンなど)の如き溶媒を含有してもよい。前記結合剤は、複数本の硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブを互いに接着してもよい。前記導電性カーボン添加剤は、結果物としてのカソードの導電率を増加させてもよい。前記溶媒は、製品の製造を容易にするとともにカソード上の複数の硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブの均一な被膜(coatings、膜)を確保するために、前記スラリの目標粘性を達成するために用いてもよい。

【 0 0 3 8 】

工程 2 0 4 においては、アルミニウム電極が前記スラリを用いて被覆される。種々の実施態様においては、そのアルミニウム電極が、アルミニウム箔のシートであってもよい。そのスラリ被膜(coatings、膜)は、約 2 0 μm - 約 5 0 μm の範囲内の厚さを有してもよい。工程 2 0 2 に関連して前述された前記結合剤は、さらに、前記スラリを前記アルミニウム電極に結合するように作用してもよい。前記被覆された電極(The coated electrode、前記スラリを用いて被覆されたアルミニウム電極)は、任意選択的に、前記スラリ被膜の目標厚さを達成するためにロール型プレス(a roll press)を用いて圧縮されてもよい。当業者であれば理解されることは、前記スラリの厚さ、ひいては、複数の硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブより成る層の厚さを変更することにより、結果物としてのカソードの特性を調整してもよいということである。例えば、複数の硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブの厚さ(the thickness、層厚、膜厚)を増加させると、カソード内に深く入り込むリチウムの量が増加するかもしれない。工程 2 0 6 においては、前記溶媒(すなわち、工程 2 0 2 において添加された溶媒)がカソードから蒸発する。その溶媒は、適切なメカニズムを用いて蒸発してもよい。一実施態様においては、スラリ被膜を有する前記アルミニウム電極が、オーブン(oven、炉)内に配置され、約 6 0 °C という温度に、前記スラリから前記溶媒のうちの実質的に全部が蒸発するのに十分な時間の間、加熱される。工程 2 0 8 においては、複数のカソードが、硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブで被覆されたアルミニウム電極から、打ち抜き加工(is cut to shape、切り抜き加工)されてもよい。例えば、複数のカソードが、ボタン(コイン)型電池、ポーチ型電池などにおいて使用されるように、打ち抜き加工(is cut to shape、切り抜き加工)されてもよい。

【 0 0 3 9 】

図 2 に示す方法に従って製造されたカソード(The cathodes、複数のカソード)は、Li - S 電池であって、シリコンおよび/またはゲルマニウム製のアノードと、リチウムのシャトルリング(shuttling、レドックス現象、酸化還元反応など)を促進するための電解質とを有するものに用いられてもよい。その電解質は、硝酸リチウム(Lithium nitrate)( $\text{LiNO}_3$ 、N - ジエチル - N - メチル - N - (2 - メトキシエチル)アンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)(DEMMOX)、ジメチルエーテル(dimethyl ether、メトキシメタン)(DME)、および 1, 3 - ジオキソラン(1,3-dioxolane)(DOL)を有して(include、それらのいずれかであって)もよい。例えば、前記電解質は、0.25E<sup>-</sup>

$3 \text{ mol g}^{-1}$  の  $\text{LiNO}_3$  ( $\text{LiNO}_3 = 68.95 \text{ g mol}^{-1}$ )、 $0.25\text{E}^{-3} \text{ mol g}^{-1}$  の DEMMOX ( $\text{DEM MOX} = 466.4 \text{ g mol}^{-1}$ ) および DME と DOL との混合物であって重量比が 1 : 1 であるものを有して (include、それらのいずれかであって) もよい。

【0040】

図3は、硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブ製カソード(cathode、1つのカソード)であって図2に示す実施態様に従うものを、全体として符号300が付された状態で示している。そのカソード(The cathode、1つのカソード)300は、複数の硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブ302を有してもよい。種々の実施態様においては、それら硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブが、アルミニウムの如き電極材料を、約20  $\mu\text{m}$  - 約50  $\mu\text{m}$  という範囲内にある実質的に均一な層(a layer、1つの層)として被覆してもよい。それら硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブは、カソードに、Li-S電池のエネルギー密度を与える一方で、複数の硫黄粒子を含有するとともに、ポリスルフィド(polysulfides、多硫化物、ポリ硫化物)がカソードとアノードとの間のギャップを埋めて当該電池をショートさせることを阻止する。

【0041】

図4は、硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブ(the sulfur charged carbon nanotube、1本の硫黄搭載カーボンナノチューブ)302を示している。この硫黄搭載(sulfur-charged)カーボンナノチューブ302は、カーボンナノチューブ(a carbon nanotube、1本のカーボンナノチューブ)402と、複数の硫黄粒子404であってカーボンナノチューブ402の外面に付着されたものとを有する。種々の実施態様においては、1本のカーボンナノチューブ402が、複数の硫黄粒子404によって充填されることも行われている。図1に関連して前述したように、前記複数の硫黄粒子の粒子径は、前記極性プロトン性溶媒が前記硫黄・カーボンナノチューブ混合物に添加される速度に基づいて制御されてもよい。その図示した実施態様においては、前記複数の硫黄粒子が、約30 nm - 約35 nmの直径を有し、また、1本のカーボンナノチューブ402であってその内部に複数の硫黄粒子(internal sulfur particles、複数の内在硫黄粒子、複数の内包硫黄粒子)が搭載されたものは、約45 nm - 約50 nmの直径を有する。当業者であれば理解されることは、硫黄粒子404およびカーボンナノチューブ402についての他のサイズが存在するということである。種々の実施態様においては、カーボンナノチューブ402が多孔性(porous、多孔質)であり(例えば、カーボンナノチューブ内の硫黄が、そのカーボンナノチューブ内に複数の「ホール」を生成する複数の炭素結合を伸長させる)、それにより、充放電サイクル中にLiイオンの拡散(diffusion、電極内の拡散)が可能となる。

【0042】

ここで、図5および図6を参照すると、図5は、コイン型電池に使用される半電池カソード(half-cell cathode、カソードとして作用する半電池)を、全体として符号500が付された状態で示す概略図である。図6は、図5の実施形態に従って半電池カソード500を製造する方法を、全体として符号600が付された状態で示している。その半電池カソード500は、セル・ベース502と、硫黄搭載(sulfur charged、硫黄が搭載された、硫黄が担持された、硫黄で被覆された、硫黄が付着された、硫黄が内蔵された、硫黄が取り込まれた)カーボンナノチューブ製のカソード504と、1または複数のセパレータ506a / 506bと、リチウム箔(lithium foil)508と、1枚または複数枚のスペーサ510a / 510bと、付勢デバイス(biasing device、バイアスを付与するデバイス)512と、セル・カバー514とを有してもよい。

【0043】

ステップ602においては、電解質516aがセル・ベース502に提供される。その電解質516aは、例えば、 $0.25\text{E}^{-3} \text{ mol g}^{-1}$  の  $\text{LiNO}_3$  ( $\text{LiNO}_3 = 68.95 \text{ g mol}^{-1}$ )、 $0.25\text{E}^{-3} \text{ mol g}^{-1}$  の DEMMOX ( $\text{DEM MOX} = 466.4 \text{ g mol}^{-1}$ )、およびDMEとDOLとの混合物であって重量比が1 : 1であるものであってもよい。一実施態様においては、25  $\mu\text{L}$  の電解質516aがセル・ベース502の中央部に提供される。ステップ604においては、硫黄搭載

カーボンナノチューブ(sulfur charged carbon nanotube、S C N T)製のカソード504が電解質516aの内部に配置される。種々の実施態様においては、そのカソード504が、自身のアルミニウム接触領域(aluminum contact、導電接触部)がセル・ベース502を向くとともに、硫黄搭載(sulfur charged)カーボンナノチューブで被覆された側がセル・ベース502とは反対側を向く姿勢で配置される。ステップ606においては、追加の電解質516bが、カソード504のうち、硫黄搭載(sulfur charged)カーボンナノチューブの側の上面上に提供される。一実施態様においては、25  $\mu$  Lの電解質516bがカソード504の上面上に提供される。

【0044】

ステップ608においては、第1のセパレータ506aがカソード504および電解質516aの上面上に配置される。種々の実施態様においては、第1のセパレータ506aがカソード504の直径に相当する直径を有してもよい。特定の実施態様においては、第1のセパレータ506aが19mmのポリプロピレン製セパレータであってもよい。ステップ610においては、追加の電解質516cが第1のセパレータ506aの上面上に配置される。一実施態様においては、25  $\mu$  Lの電解質516cが第1のセパレータ506aの上面上に提供される。ステップ612においては、第2のセパレータ506bが電解液516cおよび第1のセパレータ506aの上面上に配置される。種々の実施態様においては、第2のセパレータ506bが第1のセパレータ506aの直径に相当する直径を有してもよい。特定の実施態様においては、第2のセパレータ506bが19mmのポリプロピレン製セパレータであってもよい。ステップ614においては、追加の電解質516dが第2のセパレータ506bの上面上に配置される。一実施態様においては、25  $\mu$  Lの電解質516dが第2のセパレータ506bの上面上に提供される。

【0045】

ステップ616においては、リチウム箔508より成るディスク、すなわち、少なくともカソード504の直径と同じ直径を有するものが、芯出しされて、第2のセパレータ506b上の電解質516dの上に配置される。種々の実施態様においては、リチウム箔508より成る前記ディスクがカソード504を完全に覆ってもよい。ステップ618においては、1枚または複数枚のスペーサ510a/510bがリチウム箔508の上面上に配置される。種々の実施態様においては、スペーサ510a/510bがステンレス・スチール製のスペーサ(stainless steel spacers)であってもよい。種々の実施態様においては、2枚のスペーサ510a/510bが、リチウム箔508の上に配置される。ステップ620においては、付勢デバイス512がスペーサ510a/510bの上面上に配置される。種々の実施態様においては、付勢デバイス512がスプリング・ワッシャ(spring washer、座金)であってもよい。他の実施態様においては、付勢デバイス512が、半電池カソード500の電気特性と干渉しない他の任意の種類の付勢デバイスであってもよい。ステップ622においては、セル・カバー514がセル・ベース512を被覆するように配置され、それにより、半電池カソード500の内部部品を包囲する。種々の実施態様においては、半電池カソード500を包囲することが原因で、電解質が半電池カソード500から漏れ出てしまうかもしれない。漏れ出した電解質が存在する場合にはその電解質を半電池カソード500の外側から取り除いてもよい。ステップ624においては、セル・カバー514およびセル・ベース502が気密に合体させられ(sealed together、互いに密封され)、それにより、完成品としての(complete、すべての部品が揃った)半電池カソード500が製造される。半電池カソード500は、図15および図16に関連して後述するように、完全な(full、完成品としての、一对の半電池を備えた)1つのコイン型単電池(coin cell)を製造するために使用されてもよい。

【0046】

リチウムイオンによってインターカレートされたナノ結晶製アノード

シリコン結晶およびゲルマニウム結晶は、理論的には、多数のリチウムイオンを収容する(accommodate、吸蔵する、収納する)ことが可能である。リチウム原子の原子比であってSi原子またはGe原子により利用されることが可能なものは、4.4:1である(す

10

20

30

40

50

なわち、 $22\text{Li} : 5\text{Si}$ または $\text{Ge}(\text{Li} : \text{Si}\text{または}\text{Ge} = 22 : 5)$ 。複数のリチウムイオンは、シリコンまたはゲルマニウムの結晶格子を構成する複数の原子間の複数の隙間内に入り込む程度に十分に小さい。さらに、ゲルマニウムは、本質的に、提案されている他のアノード材料より高速に複数のリチウムイオンを受け入れることが可能であり、このことは、テストデータを用いて経験的に実証されてきている。リチウムイオンが $\text{Ge}$ 内に拡散する速度(diffusivity、拡散率)は、シリコンより400倍速く、また、標準的なリチウムイオン技術よりほぼ1000倍速い。

#### 【0047】

図7Aは、純粋状態(pure state、リチウム化前)にある複数のゲルマニウム・ナノ結晶702の集まりを示す顕微鏡写真である。純粋な(pure、リチウム化前の)複数のゲルマニウム・ナノ結晶の集まりをさらに拡大して示す画像が図7Bに示されている。その概略的な形状は、高度に球状を成しており、このことは、高い品質を有する一様な結晶構成体であって、複数のリチウムイオンの拡散的充填(diffusive packing)を最大化することに寄与するものを示している。さらに、その表面形態(morphology、組織、モーフオロジ、形状)は、各ナノ結晶704上に存在する多数の膨出突起部(distended protrusions、膨出した突起部)706を示している。この形態は、複数のゲルマニウム・ナノ結晶の表面積が、シリコンまたは他の同様なナノスケール結晶構造体と比較すると、非常に大きいということに言い換えられる。前記表面積がより大きいということは、充電サイクル中に複数のリチウムイオンが前記結晶格子内により急速に拡散することを促進することにおいて有利である。実際、 $\text{Ge}$ の導電率は、 $\text{Si}$ の導電率より10,000倍高く、また、 $\text{Li}$ イオンが $\text{Ge}$ 内において拡散する速度は、常温で、 $\text{Si}$ の拡散速度より400倍速く、すなわち、 $\text{Ge}$ についての充電速度は、 $\text{Si}$ についての充電速度より400倍速い。

#### 【0048】

図7Cは、リチウム化された複数のゲルマニウム・ナノ結晶708の集まりを、図7Aにおける純粋な複数のナノ結晶702と同様のスケールで示す顕微鏡写真である。純粋な(pure、リチウム化前の)複数のナノ結晶702の形態(morphology、組織、モーフオロジ、形状)を、そのリチウム化された複数のナノ結晶708と比較すると、結晶格子が膨張し、リチウムイオンを受け入れる比率が増加していることが分かる。特に、リチウム化された複数のゲルマニウム・ナノ結晶708は、ナノポーラス構造(nanoporous structure、ナノスケールの細孔を有する構造、ナノ多孔質構造)を有しており、そのナノポーラス構造は、リチウムイオンのインターカレーションを可能にするナノ結晶格子の膨張(expansion)を原因として発生する。高性能な(球として一様な(spherically uniform、複数の結晶がいずれも球状を成している、球状を成すか否かという観点で複数の結晶が一様である))複数の $\text{Ge}$ ナノ結晶にとっては、前記膨張がアイソトロピックであり、それにより、結晶格子構造における歪みが最小化され、非常に高いサイクル・レート(cycle rates、充電レートおよび放電レート、充電電流および放電電流)が可能となり、不可逆容量の損失(irreversible capacity loss)が最小化される。逆に、シリコンより成る複数の大きなナノ結晶は、典型的には、非アイソトロピカルに(anisotropically)膨張し、よって、数回の充放電サイクルを経ただけで、急速に容量が低下することになる。しかしながら、それら複数の $\text{Si}$ ナノ結晶が十分に小さく(すなわち、100nm未満、また、好ましくは、50nm未満で)形成されると、その結晶構造がより一様性を増すとともに、膨張が、よりアイソトロピックな挙動を示し、それが原因となって、前記ナノ結晶構造上の歪みが減少し、よって、サイクル能力(cycling capacity、サイクル寿命性能、サイクル耐久性)が増加する。

#### 【0049】

リチウムイオン電池においては、リチウム源(lithium source、リチウム材料)がアノードまたはカソードにおいて必要であるが、リチウム源が両者に存在することはあり得ない。充電された電池は、すべてのリチウムをアノードに収容する。市販されている電池は、典型的には、すべてのリチウムを、カソードにおいて、リチウム金属酸化物(lithium

10

20

30

40

50

metal oxide)、すなわち、リチウムコバルト酸化物(lithium cobalt oxide)もしくはリチウムマンガン酸化物(lithium manganese oxide)またはそれらと同様のものという形態で保存する。複数個のリチウムイオン電池の製造プロセスの最終段階において、リチウムがアノード内に挿入されるために、すべての電池が少なくとも1回充電され(cycled)、それにより、消費者が店舗においてその電池を購入する際にその電池がすでに充電されているようにすることが必要である。リチウム金属酸化物カソード(Lithium-metal-oxide cathodes)は、非常に容量が少なく、せいぜい、 $200\text{ mAh/g} - 300\text{ mAh/g}$ というオーダである。

#### 【0050】

ゲルマニウムの如きアノードが、 $1000\text{ mAh/g}$ というエネルギー容量(energy capacity、重量エネルギー密度、重量容量密度)を有すると、そのアノードは、市販されているカソードと効果的に対を成すことができない。リチウムの拡散に限界があるため、アノード材料の体積の4倍ないし5倍の体積のカソード材料に追加するのみでは、同じ体積を有するアノード材料に見合うようにすることはできない。このジレンマを考慮し、この書類に開示されている事項は、プレリチウム化(prelithiated)されて高いエネルギー密度(energy density、電池容量密度)を有するアノード材料であって、そのアノードに保存されるリチウムを容易に受け入れるであろう実用的で低価格のカソード材料(例えば、硫黄)と対を成すためのものを費用対効果が高い方法で製造するいくつかのプロセスを説明している。したがって、1個の完全な単電池(full battery cell、完成品としての単電池、電池セル)のうちのアノードは、シリコンまたはゲルマニウムより成る複数個のナノ結晶内にリチウムが予め組み込まれたもの/含有されたものであり、それにより、リチウム化合物より成るカソードを使用する必要性も、初回の使用に備えて当該電池を充電するための初期サイクル(initial cycle)を行う必要性も軽減される。

#### 【0051】

望ましいいくつかの実施態様においては、この書類に記載されているアノードが、シリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge)またはシリコン・ゲルマニウム(SiGe)より成る複数個のナノ結晶(NC)構造であって、この書類に記載されているように、複数個のリチウムイオン(Li+)によってインターカレートされているもの(この書類においては、それぞれ、「Li-SiNC」、「Li-GeNC」および「Li-SiGeNC」というように略記されることがある)と、それらのうちの任意の組合せとを有してもよい。この書類において用いられるように、「インターカレーション」という用語、またはこの書類において記載されているように、リチウムがSiNC、GeNCおよび/またはSiGeNC内にインターカレーションされることを意味する場合の「拡散」もしくは「アロイ(alloy)」という用語は、離散した複数個のナノ結晶の結晶格子内へのインターカレーションと、複数個のナノ結晶間でのインターカレーションとの双方を意味する。それらリチウム化された複数個のナノ結晶は、その後、構造的に実用可能なアノードを形成するために、導電性基板に束縛される。この書類に記載されている望ましいアノード構造および望ましい製造プロセスにおいては、複数個のナノ結晶が、この書類に開示されているアノード・リチウム化による大きな効果を達成するために「高品質」を有することが必要である。SiおよびGeのナノ結晶であってリチウムイオン電池用アノードに用いられるものにおける「高品質」とは、Siナノ結晶が $150\text{ nm}$ 未満の直径を有し、かつ、形状が実質的に球状を成すことと、Geナノ結晶が $500\text{ nm}$ 未満の直径を有し、かつ、形状が実質的に球状を成すことを意味する。その1個のナノ結晶の直径が小さいほど、前記膜(film、成膜)における充填率(packing factor、詰込み率)が大きくなり、それにより、エネルギー密度が増加する。充填率(packing factor、詰込み率)の増加は、二峰性および三峰性の分布、例えば、 $50\text{ nm}$ 、 $17\text{ nm}$ 、 $6.5\text{ nm}$ のナノ結晶粒子径分布を用いて達成することが可能である。

#### 【0052】

いくつかの実施態様においては、単電池(cells)、電池(batteries、蓄電池)およびそれらと同様なデバイスであってこの書類に記載されているものが、歪みなしのSiGeNC

10

20

30

40

50

および/またはGeNCを有してもよい。いくつかの実施態様においては、その電池(the batteries)およびそれと同様なデバイスであってこの書類に記載されているものが、歪みSiGeNCおよび/または歪みGeNCを有してもよい。この書類において用いられるように、「歪みSiGeNC」および「歪みGeNC」という用語は、SiGeNCおよび/またはGeNCであって、X線回折によって解析されたときのある結晶面のシフトによって識別される(marked by)歪み結晶構造を有するものを意味する。この書類において参照される歪みSiGeNCおよび歪みGeNCは、いくつかの実施態様においては、(111)結晶面であって、バルク・シリコン(bulk silicon、歪みなしシリコン)の(111)結晶面から、1度、2度、3度または4度という下限値から8度、7度、6度、5度または4度という上限値までの範囲内のシフト量だけシフトしたものの2 10  
値を有する。そのシフト量は、それら下限値のうちのいずれかから、それら上限値のうちのいずれかまでの範囲内に存在し、そのいずれかの下限値とそのいずれかの上限値との間に存在する任意の部分集合(1つの下限値と1つの上限値との組合せ)を包含する。

#### 【0053】

特記なき限り、「SiGeNC」および「GeNC」という各用語は、それらについての歪みあり構造体と歪みなし構造体との双方を含む。さらに、この書類に記載されているように、SiGeNCおよびGeNCであって、この書類に記載されている種々の特性および/または性質(例えば、2 値シフト量(2q shift、2 値が歪みなし結晶の2 値からシフトした量)、平均直径およびそれらと同様なもの)を有するものは、それぞれ、Li-SiGeNCおよびLi-GeNCを生成するために用いてもよい。このような意味において、理解されるべきことは、この書類に記載されているSiGeNCおよびGeNCの特性は、この書類に記載されているLi-SiGeNCおよびLi-GeNCにも適用されてもよいということである。 20

#### 【0054】

いくつかの実施態様においては、この書類に記載されているSiGeNCが、ゲルマニウムに対するシリコンのモル比であって、約1:10、約1:5または約1:1という下限値から、約10:1、約5:1または約1:1という上限値までの範囲内に存在するものを有してもよく、ここに、前記モル比は、それら下限値のうちのいずれかから、それら上限値のうちのいずれかまでの範囲内に存在し、そのいずれかの下限値とそのいずれかの上限値との間に存在する任意の部分集合(1つの下限値と1つの上限値との組合せ)を包 30  
含する。

#### 【0055】

いくつかの実施態様においては、この書類に記載されているSiNC、SiGeNCおよび/またはGeNCが、p型ドーピングまたはn型ドーピングされたものであってもよい。いくつかの実施態様においては、SiGeNCが「コア-シェル」構造であって、ゲルマニウム格子のコアがシリコン格子のシェルによって包囲されるものであってもよい。いくつかの実施態様においては、SiGeNCが、互いに分離している複数個のSiNCと複数個のGeNCとの組合せまたは混合物にすぎないものであってもよい。

#### 【0056】

いくつかの実施態様においては、この書類に記載されているSiNC、SiGeNCおよび/またはGeNCが、少なくとも1つの寸法についての平均直径であって、約3nm、約5nm、約10nm、約25nmまたは約100nmという下限値から、約1000nm、約500nm、約250nm、約150nm、約100nmまたは約50nmという上限値までの範囲内に存在するものを有してもよい。前記少なくとも1つの寸法についての前記平均直径は、それら下限値のうちのいずれかから、それら上限値のうちのいずれかまでの範囲内に存在し、そのいずれかの下限値とそのいずれかの上限値との間に存在する任意の部分集合(1つの下限値と1つの上限値との組合せ)を包含する。特に、SiNCは、直径が150nm未満であり、また、望ましくは、50nm未満であってもよい。ゲルマニウム・ナノ結晶は、直径が1000nm未満であり、また、望ましくは、100nm未満であってもよい。それら直径寸法値を超えると、ナノ結晶は、リチウム化(lithi 40  
50

ation、リチウム挿入)と脱リチウム化(delithiation、リチウム脱離)とを行うサイクルを数回行った後、長距離秩序(long range order)を維持しないかもしれず、また、当該材料は、アモルファスになる。

【0057】

いくつかの実施態様においては、この書類に記載されているSiNC、SiGeNCおよび/またはGeNCが、狭い直径分布であって、前記平均直径からの標準偏差が、プラスマイナス約0.5nm、約1nmまたは約2nmという下限値から、プラスマイナス約10nm、約7nmまたは約5nmという上限値までの範囲内に存在するものを有してもよい。前記標準偏差は、それら下限値のうちのいずれかから、それら上限値のうちのいずれかまでの範囲内に存在し、そのいずれかの下限値とそのいずれかの上限値との間に存在する任意の部分集合(1つの下限値と1つの上限値との組合せ)を包含する。

10

【0058】

いくつかの実施態様においては、この書類に記載されているSiNC、SiGeNCおよび/またはGeNCが、多峰性直径分布(例えば、二峰性、三峰性など)を有してもよい。可及的に小さい粒子径から、前述のようなSiNCおよびGeNCについての前記上限値までの粒子径の範囲を有することが、導電性アノード基板上におけるナノ結晶の充填密度を増加させ、それにより、ナノ結晶内およびナノ結晶間におけるリチウムの拡散密度を最大化するために望ましいことである。粒子径が異なる2種類のゲルマニウム・ナノ結晶より成る二峰性分布800であって自己組織化する(self-organizing、自律的に秩序を持つ構造を作り出す現象)ものの一例が、図8の顕微鏡写真として示されている。図示するように、複数個の大径ナノ結晶802(例えば、直径が50nm)が基板上においてベース層を形成する一方で、複数個の小径ナノ結晶804(例えば、直径が12nm)が、複数個の大径ナノ結晶802間の隙間内に配列されている。このようにして、それらナノ結晶の密度が増加する。

20

【0059】

望ましいいくつかの実施態様においては、この書類に記載されているSiGeNCおよび/またはGeNCであって多峰性直径分布を有するものが、少なくとも1つの寸法についての平均直径が、約4nm、約7nm、約12nmまたは約25nmという下限値から、約250nm、約150nm、約100nmまたは約50nmという上限値までの範囲内に存在するものを有する最頻値(mode)を少なくとも1つ有してもよい。前記平均直径は、それら下限値のうちのいずれかから、それら上限値のうちのいずれかまでの範囲内に存在し、そのいずれかの下限値とそのいずれかの上限値との間に存在する任意の部分集合(1つの下限値と1つの上限値との組合せ)を包含する。いくつかの実施態様においては、この書類に記載されているSiNC、SiGeNCおよび/またはGeNCについての多峰性直径分布の複数の最頻値が、それぞれ、狭い直径分布であって、各最頻値についての平均直径からの標準偏差が、他の最頻値の標準偏差に従属することなく、プラスマイナス約0.5nm、約1nmまたは約2nmという下限値から、プラスマイナス約10nm、約7nmまたは約5nmという上限値までの範囲内に存在するものを有してもよい。前記標準偏差は、それら下限値のうちのいずれかから、それら上限値のうちのいずれかまでの範囲内に存在し、そのいずれかの下限値とそのいずれかの上限値との間に存在する任意の部分集合(1つの下限値と1つの上限値との組合せ)を包含する。

30

40

【0060】

いくつかの実施態様においては、この書類に記載されているLi-SiGeNCおよびLi-GeNCが、SiGeのモル数(すなわち、Siのモル数とGeのモル数との合計値)に対するLiのモル数の比率であるモル比、または、Geのモル数に対するLiのモル数の比率であるモル比であって、0より大きい値、約0.2、約0.5、約1、約1.5または約2という下限値から、約3.6、約3.5、約3.25、約3、約2.5、約2または約1.5という上限値までの範囲内に存在するものを有してもよい。SiGeに対するLiの前記モル比またはGeに対するLiの前記モル比は、それら下限値のうちのいずれかから、それら上限値のうちのいずれかまでの範囲内に存在し、そのいずれかの下

50

限值とそのいずれかの上限値との間に存在する任意の部分集合（１つの下限値と１つの上限値との組合せ）を包含する。注目されるべきことは、そのような複数のモル比は、完全に充電された電池または他の同様なデバイスを想定して記述されているということである。SiGeに対するLiの前記モル比またはGeに対するLiの前記モル比は、特に、Li-SiGeNCおよび／またはLi-GeNCの合成物内において、SiGeNCおよび／またはGeNCに対するリチウム源の比率に依存してもよい。

#### 【0061】

いくつかの実施態様においては、リチウムのインターカレーションが、SiGeNCおよび／またはGeNCをリチウム金属と混合する工程（例えば、両者(the two、SiGeNCおよび／またはGeNCと、リチウム金属と）を重ね合せ、前記リチウムがインターカレートすることを可能にする工程）と、イオン性液体の存在下に、SiGeNCおよび／またはGeNCをリチウム金属と混合する工程と、SiGeNCおよび／またはGeNCをリチウム金属電極上に電着する(electrodepositing)工程と、それらと同様な工程とのうちの少なくとも１つにより行われてもよい。いくつかの実施態様においては、前記イオン性液体と前記電着(electrodeposition)とを一緒に用いてもよい。

#### 【0062】

望ましいいくつかの実施態様においては、リチウム金属電極から放出されるリチウム元素が、そのリチウム金属電極の表面に引き付けられたSiNC、SiGeNCおよび／またはGeNC内にインターカレートし、それにより、リチウム化された複数のナノ結晶とイオン性液体より成るペーストが前記リチウム金属電極上に形成される。前記ペーストは、存在するリチウムの量に応じ、茶褐色から黒紫色までの範囲内の色(a dark-brown to purple-black color)を有する。Li-SiGeNCおよび／またはLi-GeNCより成る前記ペーストが、長時間にわたり、空気中で安定することが観察され、リチウム金属とは異なり、水に曝されても反応しないかもしれない。ナノ結晶構造体内におけるリチウムイオンのインターカレーションは、そのリチウムを、空気および水分と相互作用を行うことから保護する。さらに、GeNCの場合には、ゲルマニウムが、シリコンのように空気中で表面酸化物を形成するということではなく、これにより、リチウムイオンの拡散速度がさらに向上する。

#### 【0063】

リチウム化されたナノ結晶より成る前記ペーストが一旦形成されると、そのペーストは、自身を保護するのに適した環境（例えば、アルゴンで充填された部屋）を設ける必要性を有することなく、後続するアノード製造プロセスにおいて使用してもよく、それにより、当該プロセスのコストおよび難易度を大いに軽減することが可能である。さらに、前述の不揮発性のペーストは、電池およびそれと同様なデバイスの使用を、そのアノードが空気または水に曝される電池損傷の場合であっても発火のリスクが最小であるか全く存在しない状態で、可能にする点で有利であるかもしれない。このような利点およびリスク軽減は、より軽量の電池を製造する際に活用されてもよく、なぜなら、前記電池のケーシングが、電気自動車であって、前記電池の重量のうちの大半が衝突時における前記電池の破裂防止に寄与し得るものにおいて役に立つ別の材料によって構成されるかもしれないからである。

#### 【0064】

いくつかの実施態様においては、前記アノードが、導電性支持体(conductive support、導電性基板)であって、その上に膜(film、フィルム、成膜)が被着させられているものを含み、その膜は、この書類に記載されている複数のナノ結晶を有するものとしてもよい。その導電性支持体のいくつかの例としては、シリコン、ゲルマニウム、グラファイト、ニッケル、鉄、ステンレス・スチール、アルミニウム、銅、およびそれらと同様なもの、ならびにそれらのうちの任意のものの組合せがあるが、それらに限定されない。いくつかの実施形態においては、前記導電性支持体が、シート、箔、グリッド、ロッド、およびそれらと同様なもの、ならびにそれらのうちの任意のものが複合されたものという複数の形態のうちの少なくとも１つを有してもよく、その少なくとも１つの形態は、特に、当

10

20

30

40

50



該アノードが使用されるべき電池または他のデバイスの構成態様に依存してもよい。

【0065】

いくつかの実施態様においては、前記膜(film、フィルム、成膜、前記アノード用の膜)が、この書類に記載されている複数個のナノ結晶を非排他的に含むものとしてもよい。他のいくつかの実施態様においては、前記膜が、この書類に記載されている複数個のナノ結晶を含み、さらに、任意選択的に、バインダおよび/または既知のアノード材料(existing anode materials)を含んでもよい。それら任意選択的な成分は、前記膜および/またはその膜の前駆体(precursor、膜前駆体)についての目標物理的特性を達成するために用いられてもよい。物理的特性についてのいくつかの例としては、前記膜前駆体のレオロジー、その膜前駆体の乾燥特性、前記膜の可塑性、その膜の導電率、その膜が前記導電性支持体に接着する強度、およびそれらと同様なもの、ならびにそれらのうちの任意のものの組合せがあるが、それらに限定されない。

10

【0066】

いくつかの実施態様においては、バインダが、複数個のナノ結晶を互いに接着するかまたはそれらナノ結晶を導電性支持体に接着することによってアノード用の膜(film、フィルム、成膜)またはその前駆体の目標物理的特性を達成するために有用であってもよい。そのバインダは、最小のレベルでしか、可能なら全く、結果物としての電池または同様なデバイスであって、前記アノードが用いられるものの電気化学挙動に影響を及ぼさないものであってもよい。バインダは、導電性であっても絶縁性であってもよい。バインダについてのいくつかの例としては、フッ化ポリビリニデン、N-メチル2-ピロリドン、カルボキシメチル・セルロース、寒天、スチレンブタジエン・ゴム、ポリテトラフルオロエチレン、導電性アセチレン・ブラック、導電性グラファイト粉末、およびそれらと同様なもの、ならびにそれらのうちの任意のものの組合せがあるが、それらに限定されない。いくつかの実施態様においては、前記バインダが、ハイドロゲル・フィルムまたは有機ゲル・フィルム(例えば、架橋された寒天またはカルボキシメチル・セルロース)を生成可能であるように選択されてもよい。いくつかの実施態様においては、前記バインダが、プリンタブル膜前駆体であってインクのように乾燥するもの(例えば、導電性グラファイト粉末)を生成可能であるように選択されてもよい。いくつかの実施態様においては、前記バインダが、フレキシブルなドライ・フィルム(例えば、スチレンブタジエン・ゴムまたはポリテトラフルオロエチレン)を生成可能であるように選択されてもよい。

20

30

【0067】

既知のアノード材料(existing anode materials)は、前記膜(film、フィルム、成膜)またはその膜の前駆体の目標物理的特性を達成するために有用であってもよく、また、結果物としての電池または同様なデバイスであって、前記アノードが用いられるものの電気化学挙動に関与するものであってもよい。いくつかの実施態様においては、既知のアノード材料が、アノード特性をほとんどかまたは全く強化しないという理由と、アノード材料が存在しなかったならばこの書類に記載の複数個のナノ結晶によって充填される体積を、既知のアノード材料が占有するという理由とにより、既知のアノード材料の使用量を最小化するかまたはその使用を省略してもよい。既知のアノード材料についてのいくつかの例としては、グラファイト粉末、カーボン・マイクロビーズ、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiVPO}_4\text{F}$ 、およびそれらと同様なもの、ならびにそれらのうちの任意のものの組合せがあるが、それらに限定されない。

40

【0068】

前記膜前駆体における種々の成分のそれぞれの濃度は、前記膜(film、フィルム、成膜)および/またはその膜の前駆体(precursor、膜前駆体)の目標物理的特性、および、前記アノードの目標電気化学的特性を達成するために必要なレベルであってもよく、各成分の濃度は、前記膜前駆体の重量を単位として、約0%と約99%との範囲内において変動することを見込んでよい。

【0069】

いくつかの実施態様においては、前記膜前駆体がペーストであってもよい。一例におい

50

ては、膜前駆体が、前述のペーストであって、 $\text{Li-SiNC}$ 、 $\text{Li-SiGeNC}$  および/または  $\text{Li-GeNC}$  の合成方法についての少なくともいくつかの実施態様の実施中に生成されるものであってもよい。別の例においては、ペースト膜前駆体が、 $\text{N}$ -メチル 2-ピロリドン中に  $\text{SiGeNC}$ 、グラファイトおよびポリビニリデン(polyvinyliden)が存在して成るペーストであってもよい。いくつかの実施態様においては、前記アノードが、前記導電性支持体と前記膜との間に存在する高速イオン導電体層(例えば、窒化リチウムまたはそれと同様なもの)を有してもよい。

#### 【0070】

いくつかの実施態様においては、前記膜前駆体が、低粘性液体であって、希釈されたペーストまたはそのペーストとは別に調製されたもの(formed independently)であってもよい。いくつかの実施態様においては、粘度の低下を、有機溶媒(例えば、ベンゼン、メタノールおよびそれらと同様なもの)を用いて達成してもよい。いくつかの実施態様においては、前記膜前駆体が、電着(electrodeposition)、噴霧(spraying)、塗装(painting、ペインティング)、浸漬被覆(dip coating)、カレンダー法(calendaring、ローラ塗装)およびそれらと同様なもののような方法によって前記導電性基板(conductive substrate、前述の導電性支持体)上に成膜されることが可能な粘度を有してもよい。それらの方法は、この書類に記載されているアノードの製造規模を、例えば、半導体産業において使用されているものと同様な被膜方法を用いたり、フレキシブル電池またはそれと同様なデバイスを製造する際に用いられる塗装方法を用いることにより、工業生産レベルまで拡大することが可能であるという利点を有してもよい。

#### 【0071】

いくつかの実施態様においては、導電性基板上への成膜後、前記膜前駆体を乾燥させ(例えば、前記膜前駆体の組成に応じ、約 30 と約 220 との範囲内で)、それにより、この書類に記載されている複数個のプレリチウム化ナノ結晶を含む膜を生成してもよい。いくつかの実施態様においては、前記導電性基板上への成膜後、前記膜前駆体が固化する(set、硬化する)ようにし、それにより、この書類に記載されている複数個のプレリチウム化ナノ結晶を含むハイドロゲル・フィルムまたは有機ゲル・フィルムを生成してもよい。

#### 【0072】

$\text{SiNC}$ 、 $\text{SiGeNC}$  または  $\text{GeNC}$  の成膜によって生成された被膜内ヘリチウムが拡散する限界(diffusion limit、拡散深度)は、典型的には、30 ミクロン - 40 ミクロンである。したがって、いくつかの実施態様においては、この書類に記載されている複数個のナノ粒子を含む前記膜の厚さは、約 10 ミクロン、約 25 ミクロンまたは約 100 ミクロンという下限値から、約 500 ミクロン、約 250 ミクロンまたは約 100 ミクロンという上限値までの範囲内に存在する厚さを有してもよい。その厚さは、それら下限値のうちのいずれかから、それら上限値のうちのいずれかまでの範囲内に存在し、そのいずれかの下限値とそのいずれかの上限値との間に存在する任意の部分集合(1つの下限値と1つの上限値との組合せ)を包含する。

#### 【0073】

図 9 は、アノード構造体に使用されるペーストであってプレリチウム化ナノ結晶より成るものを調製する概略的な電着(electrodeposition)プロセス 900 を示すフローチャートである。ステップ 902 においては、複数個の  $\text{SiNC}$ 、複数個の  $\text{SiGeNC}$  および/または複数個の  $\text{GeNC}$  が、少なくとも 1 つのイオン性流体、少なくとも 1 つの非水性溶媒またはそれら双方の組合せより成る溶液内に投入されて混合させられ、それにより、前記複数個のナノ結晶のコロイド懸濁液が生成される。ステップ 904 に示すように、そのコロイド混合物(colloidal mixture、前記コロイド懸濁液)内に、リチウム金属リボン(ribbon、帯状体、紐状体、1 本のリボン)が、アノード電極(an anode electrode、1 本のアノード電極)として配置される。同様に、ステップ 906 に示すように、前記コロイド混合液内に炭素電極(a carbon electrode、1 本の炭素電極)がカソード(a cathode、1 本のカソード)として配置される。その後、ステップ 908 に示すように、それらアノ

10

20

30

40

50

ードとカソードとの間に電圧が印加され、それにより、複数個のナノ結晶が、前記コロイド混合物から前記リチウム金属リボンのアノードに移動させられ、そのアノード上で合体させられる。そのリチウム金属から出た複数個のリチウムイオンは、前記リチウム金属上に被着された複数個のナノ結晶内にインターカレートし、そのようにしてリチウム化された(lithiated、複数個のリチウムイオンが付与された)複数個のナノ結晶が、前記イオン性流体および/または前記溶媒の存在下に、前記リチウム金属リボンの表面上でペーストを生成する。その後、ステップ910に示すように、そのようにしてリチウムが拡散させられたナノ結晶より成るペーストは、前記リチウム金属より成るアノードから除去される。最後に、ステップ912に示すように、そのペーストを、高速イオン導電体または固体電解質のような電極上において拡布する(spread、薄く広げる、薄く塗布する)かまたは他の方法で前記電極上に分布させる(distribute)ことにより、プレリチウム化されたアノードが生成される。

10

#### 【0074】

図10は、アノード構造体に使用されるペーストであってプレリチウム化ナノ結晶より成るものを調製する概略的な電解プロセス(electrolytic process、電解法)1000を示すフローチャートである。ステップ1002においては、複数個のSiNC、複数個のSiGeNCおよび/または複数個のGeNCが、少なくとも1つのイオン性流体、少なくとも1つの非水性溶媒またはそれら双方の組合せより成る溶液であってリチウム電解質が添加されたものに投入されて混合させられ、それにより、前記複数個のナノ結晶のコロイド懸濁液が生成される。ステップ1004に示すように、リチウム金属リボンより成る第1部分が正極電極に接続され、また、ステップ1006に示すように、リチウム金属リボンより成る第2部分が負極電極に接続される。ステップS1008に示すように、リチウム金属より成る前記第1部分および前記第2部分がそれぞれ、前記コロイド混合物(colloidal mixture、前記コロイド懸濁液)内に配置され、その配置は、ステップ1010に示すように、前記複数のリチウム金属電極(the lithium metal electrodes、リチウム金属より成る前記第1部分および前記第2部分)が物理的に互いに分離することが確保されるように注意して行われる。その後、ステップ1012に示すように、それら電極の間に電圧が印加され、それにより、前記複数個のナノ結晶が、前記コロイド混合物から移動し、前記リチウム金属リボンのアノード上において合体させられる(coalesce、成膜される、被着させられる)。前記電圧は、前記リチウム金属リボンから出た複数個のリチウムイオンが、前記被着された複数個のナノ結晶内にインターカレートするまで維持され、また、ステップ1014に示すように、そのようにしてリチウム化された(lithiated、複数個のリチウムイオンが付与された)複数個のナノ結晶と溶媒とから成るペーストが、前記リチウム金属リボンの表面上に生成される。その後、ステップS1016に示すように、電圧源が前記複数の電極から切断され、前記ペーストであってリチウムが拡散している(lithium-diffused)ナノ結晶より成るものが前記リチウム金属リボンから除去される。その後、ステップ1018に示すように、そのペーストは、雰囲気条件下、すなわち、大気中に、大気圧で、かつ、不活性ガスのような追加のセーフガードも低い湿度という環境もなく、バインダおよび/または導電性カーボンと混合される。その後、ステップ1020に示すように、前記ペーストと前記バインダとの混合物は、導電性アノード基板上に拡布される(spread、薄く広げる、薄く塗布する)かまたは他の方法で前記導電性アノード基板上に分布させられる。最後に、ステップ1022に示すように、前記ペーストであってリチウム化されたナノ結晶より成るものを前記アノード基板(the anode substrate、前記導電性アノード基板)に接着するために前記バインダが硬化させられ、それにより、プレリチウム化されたアノードの形成が完成する。

20

30

40

#### 【実施例1】

#### 【0075】

電着法(electrodeposition)によるアノードの形成

図9に示す概略的な方法および上述の文章による説明に従い、リチウムイオン電池用の高エネルギー容量アノードが、電気化学的な過飽和(electrochemical super saturation)

50

であって、リチウムが、シリコン、ゲルマニウムおよびシリコン・ゲルマニウム合金より成る複数のナノ粒子内に過飽和状態で溶解する方法により形成されてもよい。シリコンより成るナノ粒子、ゲルマニウムより成るナノ粒子および/またはシリコン・ゲルマニウム合金より成るナノ粒子(Universal Nanotech Corporation社製)は、イオン性流体である1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムチオシアナート(1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate)(bmimSCN)と、非水性溶媒であるジエチルアセトアミドとの混合物内にコロイドとして懸濁させられた。リチウム金属リボンより成る2/3インチのストリップがアノードとして使用され、また、炭素電極がカソードとして使用された。それぞれの電極は、電圧源のうちのそれぞれの端子に接続されるとともに、前記コロイド混合物(the colloidal mixture、上述のコロイドとしての懸濁液)内に配置された。250mVと5Vとの範囲内、典型的には、2Vと4Vとの範囲内にある電圧が、リチウムが前記複数のナノ結晶にインターカレートすることを開始するために、前記溶液に電流を流すために印加された。

#### 【0076】

前記複数のナノ結晶は、前記リチウム金属(the Li metal、前記リチウム金属リボン)製のアノードに移動させられる。視覚的には、前記リチウム製リボン(the lithium ribbon、前記リチウム金属リボン)が、「膨張する」とともに赤味がかかったオレンジ色および茶色(a reddish-orange-maroon color)を呈するように見える。この「膨張」は、前記リチウム化された複数のナノ結晶より成る被膜であって、前記分解された(decomposed、一部のリチウムが当該被膜内にインターカレートされた)リチウム製リボン上に形成されたものである。その結果物の最終的な粘稠性(consistency、濃度、粘度など)は、ペーストまたはゲル状の粘稠性であって、前記イオン性流体と前記溶媒との混合物によって提供された潤滑性を有するものである。アノードが、高速イオン導電体(例えば、窒化リチウムの如き固体電解質)より成るシート上にへら(spatula)を用いて拡布する(spread、薄く広げる、薄く塗布する)ことによって形成された。その後、アノード用の前記ナノ結晶ペーストであって前記高速イオン導電体上に位置するものが、カソード材料( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )の上面にサンドイッチされた(sandwiched、前述のアノード、高速イオン導電体およびカソードがそれらの順に積層された)。アルミニウム電極が前記カソード(すなわち、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )に装着され、また、銅電極が前記アノードに装着され、それにより、電池(battery、1個の電池、蓄電池)が形成された。その構造全体が、保護機能を有する非導電性の積層シート内において、前記アルミニウム電極および前記銅電極のうちのいくつかの部分が前記積層シートから外側に突出して当該電池の複数の端子として作用する状態で封止された(sealed)。

#### 【実施例2】

#### 【0077】

イオン性流体であるbmimSCNを用いたSiGeNC(SiGeナノ結晶)のリチウム化

アルゴンで充填された環境(すなわち、グローブボックス(glove box、密閉容器))内において、リチウム金属箔より成る2枚の別々の部分(それぞれ、長さ2cm×幅1cm×厚さ0.038cm)がそれぞれ、電源のうちの負極と正極とに接続された。 $\text{Si}_{0.22}\text{Ge}_{0.78}\text{NCs}$ (Siを0.22、Geを0.78の比率で含有する複数のナノ結晶)が、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムチオシアナート(bmimSCN)内に分散させられるとともに、三角フラスコ内において常時攪拌されつつ、アルゴン存在下に、40℃まで加熱された。前記イオン性流体内の $\text{Si}_{0.22}\text{Ge}_{0.78}\text{NCs}$ の濃度は、ほとんど全部のリチウムが前記三角フラスコ内のゲルマニウム製ナノ結晶の部分(the amount of、量)によって吸収されるように、前記リチウム(長さ1cm×幅1cm×厚さ0.038cm)に適合させられた(was matched to)。この実験のために、0.00288モルのリチウム( $1\text{cm}^2$ )と、0.0160モルの $\text{Si}_{0.22}\text{Ge}_{0.78}\text{NCs}$ とが使用された。前記複数の電極(The electrodes、前記負極と正極)は、 $1\text{cm}^2$ のリチウム金属が $\text{Si}_{0.22}\text{Ge}_{0.78}\text{NCs}$ より成るイオン性流体分散液内に浸漬される状態で、それら電極が互いに1cmの距離を隔てて正対するよう

に配置された。3 V という定電圧が、Si<sub>0.22</sub>Ge<sub>0.78</sub>NCs を正極上のリチウム金属まで移動させるために用いられ、その正極においては、リチウムが、引き続いて、Si<sub>0.22</sub>Ge<sub>0.78</sub>NCs 内に拡散させられた。その反応は、25 分後に停止した。その結果生成された物は、深い赤色(deep red)を帯びたペーストであって、前記イオン性流体と、リチウム化されたSi<sub>0.22</sub>Ge<sub>0.78</sub>NCs とによって構成されたものであった。

#### 【実施例 3】

##### 【0078】

電解質として LiTFSI を用いるアノードの形成

実施例 2 が採用するプロセスが、電解質、すなわち、リチウムビス(トリフルオロメタンサルホニル)イミド(lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) (LiTFSI) を導入し、それにより、bmimSCN 内での LiTFSI の 1 M (1M、1 リットル中に 1 モル溶解している) 溶液を作製するように変更された。よって、その概略的な方法は、図 10 に示すプロセスおよび上述の文章による説明に従うように変更された。さらに、そのプロセスは、室温で行われた。すべての他の側面においては、それら実験条件が同一であった。リチウム塩(LiTFSI)が添加されることにより、前記ペーストを作製するための反応時間が 25 分から 15 分に短縮された。

#### 【実施例 4】

##### 【0079】

電解質として LiPF<sub>6</sub> を用いるアノードの形成

図 10 に示す概略的な方法および上述の文章による説明に従い、アルゴンで充填された環境内(すなわち、グローブボックス(glove box、密閉容器)内)において、かつ、室温および大気圧下において、リチウム金属箔より成る 2 枚の別々の部分(それぞれ、長さ 2 cm × 幅 1 cm × 厚さ 0.038 cm) がそれぞれ、電源のうちの負極と正極とに接続された。高品質(球対称性を有する)ゲルマニウムより成る複数個のナノ結晶(直径は 150 nm 未満)が、リチウム塩、すなわち、リチウムヘキサフルオロリン酸塩(lithium hexafluorophosphate) (LiPF<sub>6</sub>) 内に、炭酸エチレン対炭酸ジエチルの比率(ratio of ethylene carbonate to diethyl carbonate)が 1 : 1 である状態で、三角フラスコ内で分散させられた。前記複数の電極(The electrodes、前記負極と正極)は、1 cm<sup>2</sup> のリチウム金属が、複数個のゲルマニウム製ナノ結晶(GeNCs) が電解質内に分散させられている液内に浸漬される状態で、1 cm の距離を隔てて互いに正対するように配置された。この実験のために、0.00288 モルの LiPF<sub>6</sub> と、0.0127 モルの複数個のゲルマニウム製ナノ結晶(GeNCs) とが使用された。前記電解質内の複数個のゲルマニウム製ナノ結晶の濃度は、ほとんど全部のリチウムが、前記三角フラスコ内のゲルマニウムの部分(the amount of、量)によって吸収されるように、前記リチウム(長さ 1 cm × 幅 1 cm × 厚さ 0.038 cm) に適合させられた(was matched to)。4 V という定電圧が、前記複数個のゲルマニウム製ナノ結晶を前記正極上のリチウム金属まで移動させるために用いられ、その正極においては、リチウムが、前記リチウム箔上に被着させられた複数個のゲルマニウム製ナノ結晶(GeNCs) 内に拡散させられた。その反応は、15 分後に停止した。その結果生成された物は、粘性を有するとともに暗い黒紫色(purple-black)を帯びたペーストであって、電解質と、リチウム化された複数個のゲルマニウム製ナノ結晶(GeNCs) とによって構成されたものであった。その後、そのペーストは、リチウムイオン電池のアノードとして使用されるために、バインダまたは導電性カーボン添加剤と混合されるとともに、導電性基板上に被着させられることが可能である。

#### 【実施例 5】

##### 【0080】

bmimSCN と電解質としての LiPF<sub>6</sub> を用いるアノードの形成

実施例 4 が採用するプロセスが、リチウムヘキサフルオロリン酸塩(LiPF<sub>6</sub>)に関連して、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムチオシアナート(bmimSCN)を前記イオン性流体として使用するように変更された。すべての他の側面においては、実施例 4 で採用した器具、条件および方法が、電気化学反応の発生中に 2 V と 4 V との範囲内というよ

10

20

30

40

50

うにより低い電圧が一定に保持される点を除き、変更されずに採用された。茶褐色から黒紫色までの範囲内の色(a dark-brown to purple-black color)を呈するペーストが、電解質と、リチウムが搭載された(lithium loaded)複数個のゲルマニウム製ナノ結晶(GeNCs)とであって、いずれもリチウム電極上に形成されたものによって構成された。そのペーストを用いてアノードが形成され、そのアノードは、実施例1と同様な方法で、カソード電極と組み合わせられ、それにより、単電池が形成された。図11は、この望ましい単電池についての充放電サイクル(discharge/recharge cycles)の時系列1100を示している。その単電池は、エネルギー容量(energy capacity、収容エネルギー、電池容量)と、体積エネルギー密度とを求めるために、標準的なリチウムイオン電池の試験手順に従って試験された。各充填サイクル(Each charge cycle)1102は、C/10の充電速度(charge rate)と、1Cの放電速度(discharge rate)とを有していた。当該単電池は、98%のクーロン効率を有しており、すなわち、各放電サイクル1104が、充填のための取り込まれたエネルギーのうちの98%という一定値を有していた。

#### 【実施例6】

##### 【0081】

リチウム化されたナノ結晶材料から形成された半電池アノード

##### 【0082】

複数個のゲルマニウム製ナノ結晶は、ポリアクリル酸バイндаである(PAA)-450と、Super-P Li導電性添加剤(Timcal社製)と、N-メチルピロリドンとを用いて混合して、スラリー(slurry)が生成された。Li-GeNC(リチウムによってインターカレートされたGeナノ結晶、リチウム化されたGeナノ結晶)と導電性カーボンとバイндаとの間の比率は、40:40:20であった。その混合物(the mixture、上述のスラリー)は、15分間、超音波浴内で超音波処理され、その後、ドクターブレードを用いて、銅箔より成る集電体(current collector、1枚の集電体、銅電極)上に拡布された(spread、薄く広げられた)。その後、そのスラリーで被覆された銅電極(copper electrode、上述の銅箔より成る集電体)は、溶媒(N-メチル-2-ピロリドン)を蒸発させるために、60の炉(oven)内に配置された。乾燥後、前記被覆された銅電極は、10μmの膜厚を達成するために、カレンダー加工(ロールを用いて加圧する方法)が施された。直径が11mmである数枚のディスクが、半電池組立て作業を行うために、前記ペーストで被覆された銅電極から打抜き加工された。最終的な搭載重量(resulting mass loading、前記銅電極に単位面積あたりに搭載された重量)は、Li-GeNCの2.98 mg/cm<sup>2</sup>と測定された。

##### 【0083】

当該半電池1200は、アルゴンで充填されたグローブ・ボックス内において、2032ステンレス鋼製のコイン状包囲体(cell、ケーシング)であって負極ベースと正極キャップとを有するものを用いて組み立てられた。半電池アノード(the half-cell anode、アノードとして作用する半電池)1200を分解状態で示す概略図が図12に示されており、当該半電池1200を組み立てる方法1300が図13に示されている。まず、ステップ1302に示すように、25μL(マイクロリットル)の電解質1204が、電池ケースのベース(the cell case base、前記負極ベース、セル・ベース)1202の中央部に被着させられる。この例においては、その電解質が、フルオロエチレン・カーボネイト(fluoroethylene carbonate)(FEC)内の1MのLiPF<sub>6</sub>(いずれもAldrich社製)(酸素濃度は0.1ppm未満)である。次に、ステップ1304に示すように、銅およびLi-GeNCより成るアノード1206が、ベース(base、セル・ベース)1202の中央部に位置する電解質液滴1204上に、アノード1206のうちLi-GeNCペーストが被覆された側が上側となり、銅の部分が下側となる姿勢で、配置される。その後、ステップ1306において、追加の25μLの電解質1208がアノード1206の中央部に添加される。ステップ1308に示すように、直径が19mmであるポリプロピレン製のセパレータ(separator、第1のセパレータ)1210(例えば、セルガード2500という膜セパレータであって、25μmの厚さを有するもの)であって、セル・ベース1

10

20

30

40

50

202の全体を覆うサイズを有するものが、アノード1206上に配置された。その後、ステップ1310において、追加の25 $\mu$ Lの電解質1212が前記セパレータ(the separator、第1のセパレータ)1210の中央部に添加された。ステップ1312に示すように、ポリプロピレン製の第2のセパレータ1214(同様に、セル・ベース1202に相当するサイズを有する)が第1のセパレータ1210上に、電解質1212を覆うように配置された。その後、追加の25 $\mu$ Lの電解質1216が前記第2のセパレータの中央部に添加された(ステップ1314)。

#### 【0084】

ステップ1316に示すように、リチウム箔製ディスク1218であってアノード1206の直径と少なくとも同じ直径を有するものが、反対側/基準電極として作用するために、第2のセパレータ1214の中央部上に配置された。ステップ1318に示すように、2枚のステンレス鋼製のスペーサ1220, 1222の積層体であって、セル・ベース1202の中央部に位置するものが、リチウム箔製ディスク1218上に配置された。ステップ1320に示すように、スプリング・ワッシャ1224の如き付勢デバイスが、スペーサ積層体(the spacer stack、2枚のステンレス鋼製のスペーサ1220, 1222の積層体)1220, 1222上に配置された。ステップ1322に示すように、その後、セル・キャップ(the cell cap、前記正極キャップ)1226が、スプリング・ワッシャ1224を覆うように配置され、また、ステップ1324に示すように、セル・キャップ1226とセル・ベース1202とが、当該セル積層体(the cell stack、当該セル(半電池アノード1200)を構成する複数の部品の積層体)のうちの他の部品を収容するために、加圧されて合体させられる。(当該セル(cell、半電池アノード1200))が加圧されたときに押し出された余分の電解質が拭き取られてもよい。)その後、ステップ1326に示すように、セル・キャップ1226およびセル・ベース1202は、半電池(the half-cell、半電池アノード)1200をセル・ベース1202が下向きの姿勢で圧着工具(crimping tool)内に配置し、圧着し、その圧着後に余分な流体を除去するという例示的な作業により、気密に合体させられる。その半電池アノード1200は、図15および図16を参照して後に詳述するように、完全なコイン型単電池(a full coin cell、1個の完全なコイン型単電池)を作製するために用いてもよい。

#### 【0085】

半電池(the half-cell、半電池アノード)1200が完成すると、C/20についての初期コンディショニング・サイクル(initial conditioning cycle、1回の初期充電サイクル)であって1C(電流密度)=1180mAh/g(電池の全容量を1時間で放電させる電流量)と充放電時の定電流とを用いるものが、Li/Li+を0V基準にした場合の0.01Vと1Vとの間で実行された。後続するいくつかのサイクルが、1Cのレート(rate、速度)で実行された。図14は、実施例6についてのGeNCアノード半電池1200につき、時系列的に並んだ2つの充電サイクル1402a/1402bと、それらに関連する2つの放電サイクル1404a/1404bについてのグラフ1400を示している。各充電サイクル1402a/1402bは、複数回の再充電サイクルの後、1100mAh/gという初期容量から、約1080mAh/gという比エネルギー容量に達しており、よって、リチウム化(lithiation、リチウムイオンが電極に付着すること)および脱リチウム化(delithiation、リチウムイオンが電極から脱離すること)に伴って前記複数個のナノ結晶が膨張および収縮するにつれて、当該アノードの充電容量の劣化を全く示していない。

#### 【実施例7】

#### 【0086】

アノードについてのサイクル試験

複数の試料が、ガラスで被覆されたインジウムすず酸化物上にGeNCを電着する(electrodepositing)ことによって調製された。Agilent Technologies社製の4155C半導体パラメータ・アナライザと、Alessi社製の2本のニードル・プローブ(needle probe、触針式のニードル状電気特性検査具)であって当該試料に接触させられるものを用いて

、複数の I - V 曲線が取得され、約 7 V から約 14 V までの範囲内の複数の  $V_{oc}$  (開放電圧、開放回路電圧、電池に電流が流れていないときの電圧、無負荷電圧) 値が測定された。さらに、観察された充電速度(charge rate)および放電速度(discharge rate)が、バルク(bulk、ナノ材料より大きいサイズを有する)のシリコンまたはゲルマニウムのような他の技術に匹敵した。

#### 【0087】

開示されているカソードおよびアノードを有する電池およびそれと同様なデバイス

いくつかの実施態様においては、この書類に記載されているいくつかの電池およびそれらと同様ないくつかのデバイスが、この書類に記載されているアノードであって、この書類に記載されている複数個のナノ結晶を有するものと、カソードと、それらカソードとアノードとの間に配置されるセパレータと、電解質とを有してもよい。この開示事項を考慮すると、当業者は、目標の電池および同様なデバイスを達成するためにそのようないくつかの部品についての前述の複数の構成態様が存在することを理解すべきである。同様なデバイスについてのいくつかの例としては、スーパー・キャパシタ(super-capacitor、電気二重層コンデンサ)、ウルトラ・キャパシタ(ultra-capacitor、電気二重層コンデンサ)、キャパシタ、DIP型電池、フレックス電池(flex battery、屈曲可能な電池)、大型電池(large-format battery)およびそれらと同様なものがあってもよいが、それらに限定されない。

#### 【0088】

カソード材料についてのいくつかの例としては、いくつかの実施態様においては、コバルト酸リチウム(lithium cobalt oxide)、ニッケル酸リチウム(lithium nickel oxide)、マンガン酸リチウム(lithium manganese oxide)、リン酸鉄リチウム(lithium iron phosphate)、リチウムコバルトニッケルマンガン酸化物(lithium cobalt nickel manganese oxide)、ポリピロール(polypyrrole)、ポリアニリン(polyaniline)およびそれらと同様なものならびにそれらのうちの任意のものの組合せがあってもよいが、それらに限定されない。

#### 【0089】

セパレータについてのいくつかの例としては、いくつかの実施態様においては、ポリオレフィン系セパレータ(polyolefin-based separators)、フッ素化ポリオレフィン系セパレータ(fluorinated polyolefin-based separators)、フッ素樹脂系セパレータ(fluorine resin based separators (例えば、ポリエチレン製セパレータ(polyethylene separators)、ポリプロピレン製セパレータ(polypropylene separators)、フッ化ビニリデン樹脂製セパレータ(polyvinylidene fluoride separators)、VDF-HFP コポリマー製セパレータ(VDF-HFP copolymer separators)、ポリエチレン/ポリプロピレン製二層式セパレータ(polyethylene/polypropylene bilayer separators)、ポリプロピレン/ポリエチレン/ポリプロピレン製三層式セパレータ(polypropylene/polyethylene/polypropylene triple layer separators)、ポリエチレン/ポリプロピレン/ポリエチレン製三層式セパレータ(polyethylene/polypropylene/polyethylene triple layer separators)およびそれらと同様なものならびにそれらのうちの任意のものの組合せがあってもよいが、それらに限定されない。

#### 【0090】

いくつかの実施態様においては、前記半電池、電池およびそれらと同様なデバイスであってこの書類に記載されているものについての電解質が、従来からの電解質、例えば、非水性溶媒内にリチウム塩が存在するものであって、任意選択的にポリマーを伴うもの、または固体電解質であってもよい。リチウム塩についてのいくつかの例としては、フッ素含有無機リチウム塩(fluorine-containing inorganic lithium salts) (例えば、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) (LiTFSI)、 $LiPF_6$  および  $LiBF_4$ )、塩素含有無機リチウム塩(chlorine-containing inorganic lithium salts) (例えば、 $LiClO_4$ )、フッ素含有有機リチウム塩(fluorine-containing organic lithium salts) (例えば、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$

10

20

30

40

50



、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  および  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  およびそれらと同様なものならびにそれらのうちの任意のものの組合せがあってもよいが、それらに限定されない。非水性溶媒についてのいくつかの例としては、いくつかの実施態様においては、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムチオシアナート (1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate) (bmimSCN)、N - ブチル - N - メチルピロリジウム ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) (Pyr14TFSI)、環状カーボナート (cyclic carbonates) (例えば、炭酸エチレン (ethylene carbonate) および炭酸プロピレン (propylene carbonate))、直鎖状カーボナート (linear carbonates) (例えば、炭酸ジメチル (dimethyl carbonate) および炭酸エチルメチル (ethylmethyl carbonate))、環状カルボン酸エステル (cyclic carboxylic acid esters) (例えば、 $\gamma$  - ブチロラクトン ( $\gamma$ -butyrolactone) および  $\gamma$  - バレロラクトン ( $\gamma$ -valerolactone)) およびそれらと同様なものならびにそれらのうちの任意のものの組合せがあってもよいが、それらに限定されない。固体電解質についてのいくつかの例としては、酸化ポリエチレン (polyethylene oxide) (PEO)、ポリアクリロニトリル (polyacrylonitrile) (PAN) またはポリメチルメタクリレート (polymethylmethacrylate) (PMMA) およびそれらと同様なものならびにそれらのうちの任意のものの組合せがあってもよいが、それらに限定されない。固体電解質 (高速イオン導電体としても知られている) についてのいくつかの例としては、いくつかの実施態様においては、窒化リチウム (lithium nitride)、ヨウ化リチウム (lithium iodide)、リン酸リチウム (lithium phosphate) およびそれらと同様なものならびにそれらのうちの任意のものの組合せがあってもよいが、それらに限定されない。

#### 【0091】

いくつかの実施態様においては、この書類に記載されている複数個のナノ結晶を使用することにより、サイクル (すなわち、充電および放電) を複数回 (例えば、約 500 回以上)、パワー密度の劣化が最小である状態で行うことが可能な電池またはそれと同様なデバイスの製造を可能にしてもよい。

#### 【0092】

いくつかの実施態様においては、この書類に記載されている複数個のナノ結晶を使用することにより、調整可能な (tailorable) 回路開放電圧 ( $V_{oc}$  (開放電圧)) であって約 0.1 V から約 1.8 V までの範囲であってそれら数値間の任意の数値の任意の組合せより成る範囲を含むものを有する電池またはそれと同様なデバイスの製造を可能にしてもよい。当該デバイスの開放電圧  $V_{oc}$  は、特に、前記複数個のナノ結晶の組織形態および組成に依存してもよい。有利なことは、達成可能な開放電圧  $V_{oc}$  が、バルク・シリコンおよびバルク・ゲルマニウムが有する約 0.4 V から約 1.1 V までのオーダの開放電圧  $V_{oc}$  より高い電圧を発生させる際に有利であるということである。

#### 【実施例 8】

#### 【0093】

Li - Ge NC 製アノードを有する単電池 (battery cell、電池セル)

電池の試作品が、複数個の Li - Ge NC を有するアノードを用いて生成された。そのアノードは、単位面積当たりのエネルギー密度が約  $7.67 \text{ mWh/cm}^2$  であり、単位面積当たりの容量 (capacity、取り出せる電気の量) が約  $2.32 \text{ mAh/cm}^2$  であるというように測定され、それら測定値から、約  $38,350 \text{ Wh/L}$  というアノードのエネルギー密度 (energy density、体積エネルギー密度) と、 $13,456 \text{ Wh/kg}$  というアノードの比エネルギー (specific energy、重量エネルギー密度) と、約  $3,684 \text{ Ah/kg}$  というアノードの比容量 (specific capacity、重量容量密度、重量エネルギー密度) とが誘導された。さらに、数回の充放電サイクル (20 回より多い) の終了後、当該電池は、無視できないほどに大きな性能劣化を示さなかった。この種の電池は、充電され、電荷 (charge、充電された電荷) を 2 週間から 3 週間の間、無視できないほどに大きな電荷損失を伴うことなく維持してきた。

## 【実施例 9】

## 【0094】

Li-SiGeNC 製アノードを有する単電池(battery cell、電池セル)

別の電池の試作品が、複数個の Li-SiGeNC の中に収容されたりチウムを有するアノードを用いて生成された。そのアノードは、単位面積当たりのエネルギー密度(energy density per area、単位面積当たりの容量、電池容量密度)が約  $3 \text{ mA h} / \text{cm}^2$  であるというように測定された。さらに、数回の充放電サイクル(20 回より多い)の終了後、当該電池は、無視できないほどに大きな性能劣化を示さなかった。この種の電池は、充電され、電荷(charge、充電された電荷)を2週間から3週間の間、無視できないほどに大きな電荷損失を伴うことなく維持してきた。

10

## 【実施例 10】

## 【0095】

Li-SiGeNC 製アノードと、S-C ナノチューブ(S-C Nanotube、硫黄搭載カーボンナノチューブ)製カソードとを有する完成品としてのコイン型単電池(Full Coin Cell Battery)

図 15 は、完成品としてのコイン型単電池であって、全体として符号 1500 が付されたものを示す概略図である。図 16 は、図 15 に示す実施態様に従って完成品としてのコイン型単電池を組み立てる方法を、全体として符号 1600 が付された状態で示している。当該完成品としてのコイン型単電池 1500 は、セル・ベース 1502 と、半電池カソード 1504 と、1 または複数のセパレータ 1506 a / 1506 b と、半電池アノード 1508 と、1 または複数枚のスペーサ 1510 a / 1510 b と、付勢デバイス 1512 と、セル・カバー 1514 とを有してもよい。

20

## 【0096】

ステップ 1602 においては、電解質 1516 a がセル・ベース 1502 に提供される。その電解質 1516 a は、例えば、 $0.25 \text{E}^{-3} \text{ mol g}^{-1}$  の  $\text{LiNO}_3$  ( $\text{LiNO}_3 = 68.95 \text{ g mol}^{-1}$ ) と、 $0.25 \text{E}^{-3} \text{ mol g}^{-1}$  の DEMMOX ( $\text{DEMMOX} = 466.4 \text{ g mol}^{-1}$ ) と、DME と DOL との混合物であって重量比が 1 : 1 であるものとであってもよい。一実施態様においては、 $25 \mu\text{L}$  の電解質 1516 a が、セル・ベース 1502 の中央部に提供される。ステップ 1604 においては、半電池カソード 1504 が電解質 1516 a 内に配置される。種々の実施態様においては、その半電池カソード 1504 が、図 1 - 図 6 に関連して前述されたような硫黄搭載カーボンナノチューブ製カソードを有してもよい。種々の実施態様においては、そのカソード 1504 が、そのカソード 1504 のうち、アルミニウム製接触領域はセル・ベース 1502 を向き、硫黄搭載カーボンナノチューブで被覆された側はセル・ベース 1502 から遠ざかる向きを向いている姿勢で配置される。ステップ 1606 においては、追加の電解質 1516 b が半電池カソード 1504 の上面上に提供される。一実施態様においては、 $25 \mu\text{L}$  の電解質 1516 b が、半電池カソード 1504 の中央部に提供される。

30

## 【0097】

ステップ 1608 においては、第 1 のセパレータ 1506 a が前記電解質溶液(the electrolyte solution、電界液、電解質 1516 a) およびカソード 1504 の上面上に配置される。種々の実施態様においては、第 1 のセパレータ 1506 a がカソード 1504 の直径に相当する直径を有してもよい。いくつかの特定の実施態様においては、第 1 のセパレータ 1506 a が  $19 \text{ mm}$  のポリプロピレン製セパレータであってもよい。ステップ 1610 においては、追加の電解質 1516 c が第 1 のセパレータ 1506 a の上面上に配置される。一実施態様においては、 $25 \mu\text{L}$  の電解質 1516 c が第 1 のセパレータ 1506 a の上面上に提供される。ステップ 1612 においては、第 2 のセパレータ 1506 b が前記電解質溶液(the electrolyte solution、電界液) 1516 c および第 1 のセパレータ 1506 a の上面上に配置される。種々の実施態様においては、第 2 のセパレータ 1506 b が第 1 のセパレータ 1506 a の直径に相当する直径を有してもよい。いくつかの特定の実施態様においては、第 2 のセパレータ 1506 b が  $19 \text{ mm}$  のポリプロピ

40

50

レン製セパレータであってもよい。ステップ 1 6 1 4 においては、追加の電解質 1 5 1 6 d が第 2 のセパレータ 1 5 0 6 b の上面上に配置される。一実施態様においては、2 5 μL の電解質 1 5 1 6 d が第 2 のセパレータ 1 5 0 6 b の上面上に提供される。

#### 【0098】

ステップ 1 6 1 6 においては、半電池アノード 1 5 0 8、すなわち、少なくともカソード 1 5 0 4 の直径と同じ直径を有するものが、芯出しされて、第 2 のセパレータ 1 5 0 6 b 上の電解質 1 5 1 6 d の上に配置される。種々の実施態様においては、半電池アノード 1 5 0 8 がカソード 1 5 0 4 を完全に覆ってもよい。いくつかの特定の実施態様においては、半電池アノード 1 5 0 8 が、図 1 2 および図 1 3 に関連して前述されたように製造されたものであってもよい。ステップ 1 6 1 8 においては、1 枚または複数枚のスペーサ 1 5 1 0 a / 1 5 1 0 b が半電池アノード 1 5 0 8 の上面上に配置される。種々の実施態様においては、スペーサ 1 5 1 0 a / 1 5 1 0 b がステンレス・スチール製のスペーサ (stainless steel spacers) であってもよい。種々の実施態様においては、2 枚のスペーサ 1 5 1 0 a / 1 5 1 0 b が、半電池アノード 1 5 0 8 上に配置される。ステップ 1 6 2 0 においては、付勢デバイス 1 5 1 2 がスペーサ 1 5 1 0 a / 1 5 1 0 b の上面上に配置される。種々の実施態様においては、付勢デバイス 1 5 1 2 がスプリング・ワッシャ (spring washer、座金) であってもよい。他のいくつかの実施態様においては、付勢デバイス 1 5 1 2 が他の任意の種類付勢デバイスであって完成品としてのコイン型単電池 1 5 0 0 の電気特性と干渉しないものである。ステップ 1 6 2 2 においては、セル・カバー 1 5 1 4 がセル・ベース 1 5 1 2 を被覆するように配置され、それにより、完成品としてのコイン型単電池 1 5 0 0 の内部部品を包囲する。種々の実施態様においては、完成品としてのコイン型単電池 1 5 0 0 を包囲することが原因で、電解質が完成品としてのコイン型単電池 1 5 0 0 から漏れ出てしまうかもしれない。漏れ出した電解質が存在する場合にはその電解質を完成品としてのコイン型単電池 1 5 0 0 の外側から取り除いてもよい。ステップ 1 6 2 4 においては、セル・カバー 1 5 1 4 およびセル・ベース 1 5 0 2 が気密に合体させられ (sealed together、互いに密封され)、それにより、完成品としてのコイン型単電池 1 5 0 0 が製造される。

#### 【0099】

上述のいくつかの具体的な実施態様は、例示を目的としているにすぎない。この書類に記載されている種々の方法は、この書類の教示事項によって利益を得つつ、当業者にとって自明である種々の仕方で変更したり実施してもよい。さらに、添付された特許請求の範囲に記載されているものを除き、この書類に示されている構成または構造の細部に対していかなる限定を加える意図も存在しない。よって、上述の具体的でかつ例示的ないくつかの実施態様を改変したり、互いに組み合わせたり、変更してもよく、また、そのようないくつかの変形例はいずれも、本発明の範囲および主旨を逸脱しないと判断される。この書類に例示的に開示されている本発明は、この書類に特別に開示されているわけではない要素および/またはこの書類に開示されている任意選択的な要素が存在しない状態で実施してもよい。上記において開示されているすべての数値および範囲は、ある量だけ異なるものにしてもよい。下限値と上限値とを有する数値範囲が開示される場合は常に、その数値範囲内に包含されるいかなる数値もいかなる範囲も、具体的に開示されていることになる。特に、複数の数値が包含される範囲 (「約 (about) a から約 (about) b」、「または等価的に「約 (approximately) a から b まで (a to b)」、「または等価的に「約 (approximately) a から b まで (a-b)」という表現形式で) であってこの書類に開示されているものは、複数の数値を包含するより広い範囲に包含されるいずれの数値および範囲も記載していると理解されるべきものである。

#### 【0100】

上述の説明書、いくつかの例およびデータは、後続する特許請求の範囲に記載される本発明の例示的ないくつかの実施形態の構成、方法および用途についての完全な説明を提供する。以上、後続する特許請求の範囲に記載される本発明の種々の実施形態を、ある程度具体性を有するか、または、少なくとも一つの個別の実施形態を参照しながら、説明し

てきたが、当業者であれば、本発明の主旨からも範囲からも逸脱することなく、前述の開示された実施形態に対して多くの変更を加えることが可能である。したがって、他の実施形態を対象とすることが可能である。上述の説明に含まれるとともに本明細書に添付された添付図面に図示されたすべての事項は、具体的な複数の実施形態のみについての説明であると解釈すべきであって、本発明を限定するものではないことを意図する。細部または構造についての変更を、後続する特許請求の範囲において定義される本発明の基本的な要素から逸脱することなく行うことが可能である。

本発明により、次の複数の態様が提供される。

( 態様 1 )

硫黄搭載カーボンナノチューブを製造する方法であって、  
昇華硫黄を溶剤内において溶解させ、それにより、溶液を生成する溶解工程と、  
カーボンナノチューブを前記溶液に添加するカーボンナノチューブ添加工程と、  
極性プロトン性溶媒を前記溶液に添加する極性プロトン性溶媒添加工程と、  
前記溶剤を前記溶液から除去する除去工程と  
を含む方法。

10

( 態様 2 )

前記溶剤は、二硫化炭素を含有する態様 1 に記載の方法。

( 態様 3 )

前記溶解工程は、前記溶液を超音波処理する工程と、前記溶液を攪拌する工程と、前記溶液を加熱する工程とのうちの少なくとも一つを含む態様 1 に記載の方法。

20

( 態様 4 )

前記除去工程は、  
前記溶剤のうちの第 1 部分を、前記溶液の加熱によって蒸発させる工程と、  
前記溶剤のうちの第 2 部分を、前記溶液の風乾によって除去する工程と  
を含む態様 1 に記載の方法。

( 態様 5 )

前記カーボンナノチューブ添加工程は、前記溶液を超音波処理する工程と、前記溶液を攪拌する工程と、前記溶液を加熱する工程とのうちの少なくとも一つを含む態様 1 に記載の方法。

( 態様 6 )

前記極性プロトン性溶媒添加工程は、前記極性プロトン性溶媒を予め定められた速度で滴下する工程を含む態様 1 に記載の方法。

30

( 態様 7 )

前記昇華硫黄のうちの少なくとも一部は、前記カーボンナノチューブをナノ毛管作用で充填する態様 1 に記載の方法。

( 態様 8 )

前記昇華硫黄のうちの少なくとも一部は、前記カーボンナノチューブの外壁に付着する態様 1 に記載の方法。

( 態様 9 )

硫黄搭載カーボンナノチューブであって、  
外壁を有するカーボンナノチューブと、  
そのカーボンナノチューブの内部に存在する第 1 複数個の硫黄粒子と、  
前記カーボンナノチューブの前記外壁に結合された第 2 複数個の硫黄粒子と  
を含む硫黄搭載カーボンナノチューブ。

40

( 態様 10 )

前記第 2 複数個の硫黄粒子は、前記カーボンナノチューブに 結合される態様 9 に記載の硫黄搭載カーボンナノチューブ。

( 態様 11 )

前記カーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブと、二層カーボンナノチューブと、多層カーボンナノチューブとのうちのいずれかである態様 9 に記載の硫黄搭載カー

50

ボンナノチューブ。

( 態様 1 2 )

前記カーボンナノチューブは、10 nm未満の直径を有する態様 9 に記載の硫黄搭載カーボンナノチューブ。

( 態様 1 3 )

前記カーボンナノチューブは、3  $\mu$ mと5  $\mu$ mとの範囲内の長さを有する態様 9 に記載の硫黄搭載カーボンナノチューブ。

( 態様 1 4 )

リチウム硫黄電池用のカソードであって、

電極と、

その電極にバインダによって結合され、複数の硫黄搭載カーボンナノチューブより成る膜と

を含み、

前記複数の硫黄搭載カーボンナノチューブは、

各々外壁を有する複数のカーボンナノチューブと、

それらカーボンナノチューブの内部に存在する第 1 複数個の硫黄粒子と、

前記複数のカーボンナノチューブの複数の外壁に結合された第 2 複数個の硫黄粒子と

を含むカソード。

( 態様 1 5 )

さらに、前記複数の硫黄搭載カーボンナノチューブより成る前記膜内に分散させられる導電性カーボン添加剤を含む態様 1 4 に記載のカソード。

( 態様 1 6 )

前記電極は、アルミニウムである態様 1 4 に記載のカソード。

( 態様 1 7 )

前記膜は、20  $\mu$ mと50  $\mu$ mとの範囲内の厚さを有する態様 1 4 に記載のカソード。

( 態様 1 8 )

前記複数のカーボンナノチューブは、単層カーボンナノチューブと、二層カーボンナノチューブと、多層カーボンナノチューブとのうちのいずれかである態様 1 4 に記載のカソード。

( 態様 1 9 )

前記バインダは、ポリ(アクリロニトリル-メチルメタクリレート)である態様 1 4 に記載のカソード。

( 態様 2 0 )

前記複数の硫黄搭載カーボンナノチューブは、多孔性である態様 1 4 に記載のカソード。

10

20

30

【図 1】

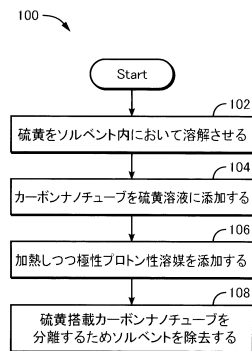


FIG.1

【図 2】

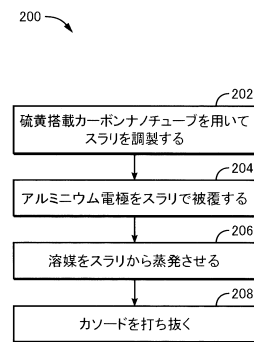


FIG.2

【図 3】

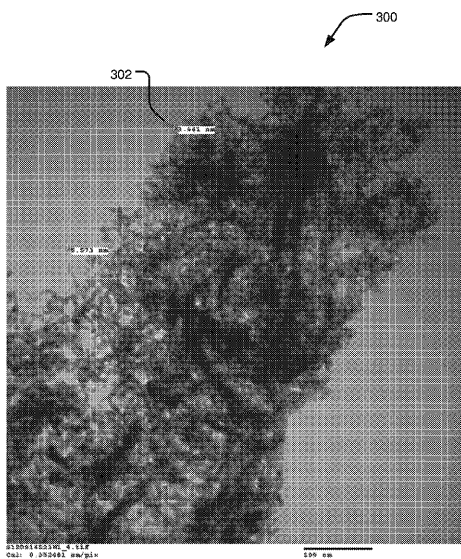


Fig. 3

【図 4】

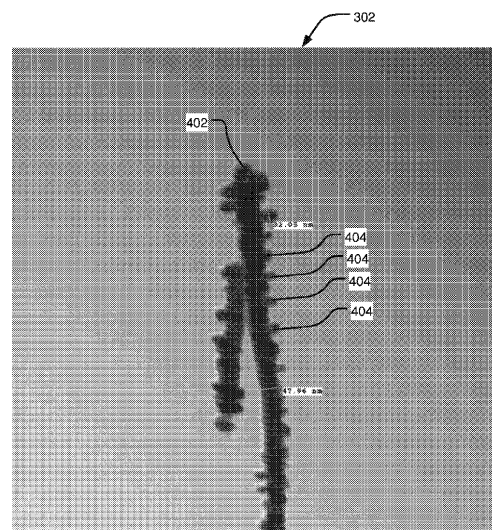


Fig. 4

【 図 6 】

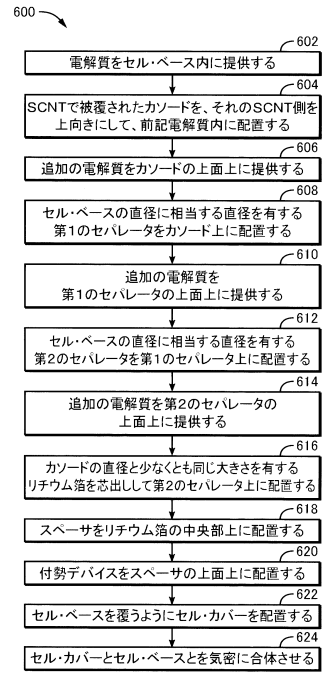
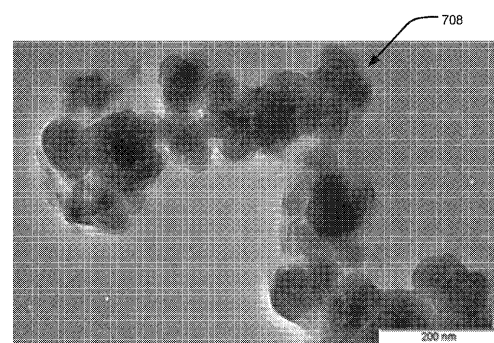


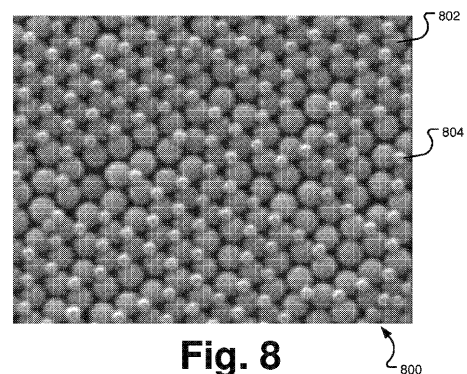
FIG.6

【 図 7 C 】



**Fig. 7C**

【圖 8】



**Fig. 8**

【図 9】

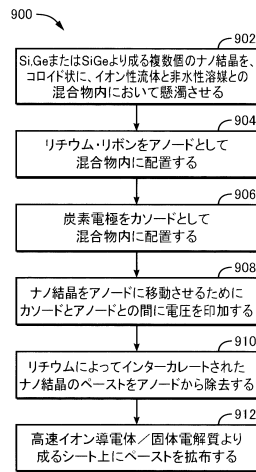


FIG.9

【図 10】

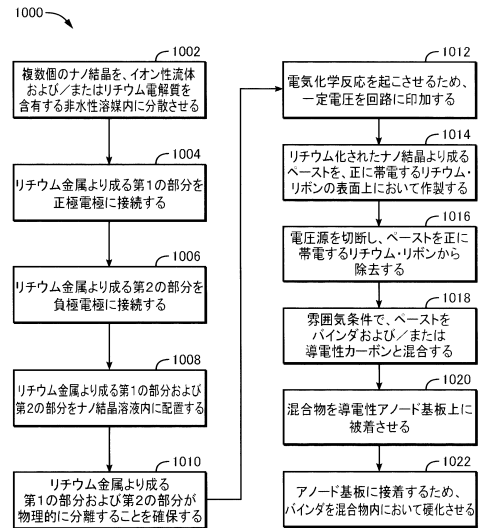


FIG.10

【図 11】

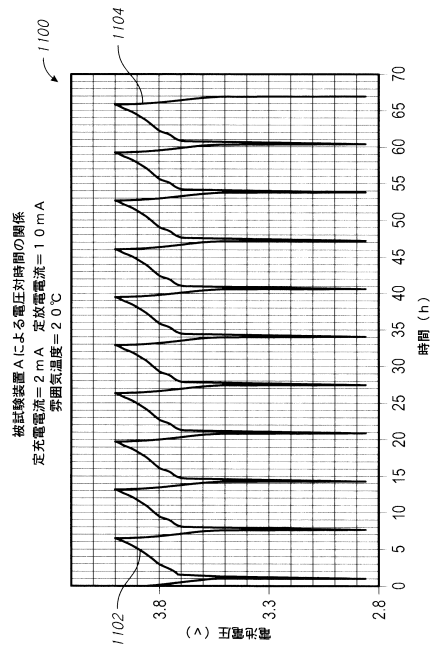


FIG. 11

【図 12】

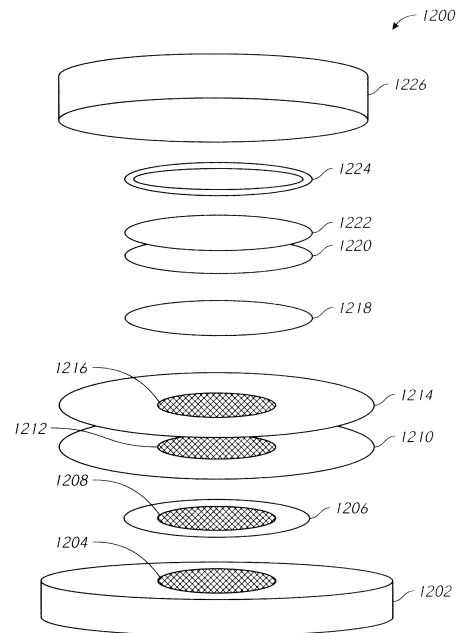


FIG. 12



【図 13】

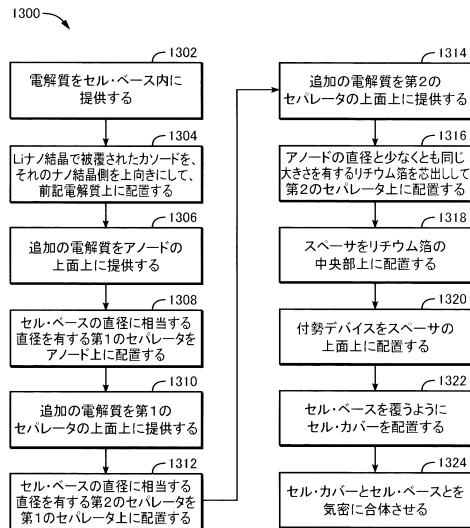
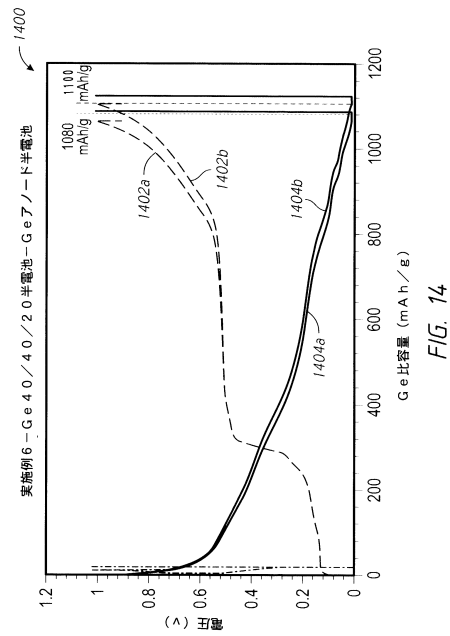


FIG.13

【図 14】



【図 15】

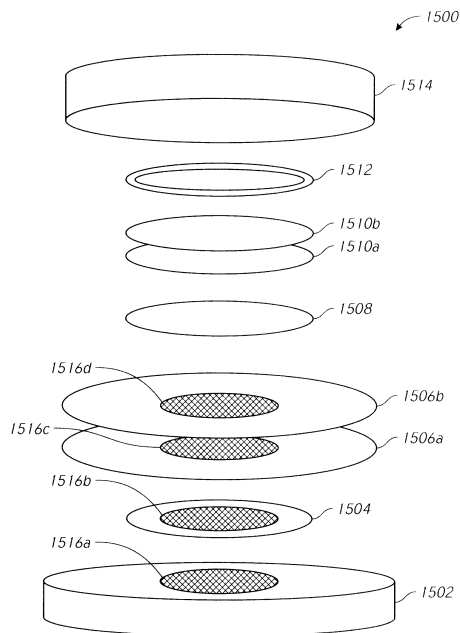


FIG. 15

【図 16】

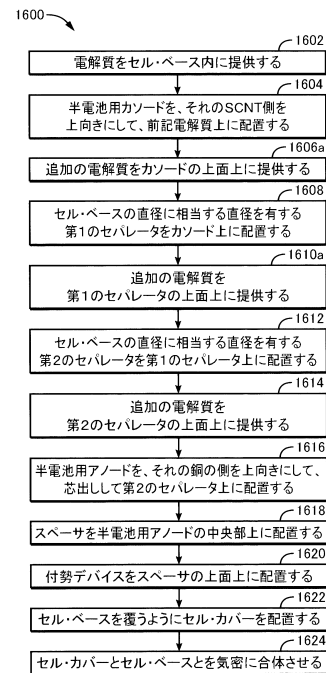


FIG.16

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<b>H 0 1 M</b>	<b>4/13</b>	<b>(2010.01)</b>	<b>H 0 1 M</b>	<b>4/66</b>	<b>A</b>
<b>B 8 2 Y</b>	<b>30/00</b>	<b>(2011.01)</b>	<b>H 0 1 M</b>	<b>4/13</b>	
<b>B 8 2 Y</b>	<b>40/00</b>	<b>(2011.01)</b>	<b>B 8 2 Y</b>	<b>30/00</b>	
			<b>B 8 2 Y</b>	<b>40/00</b>	

- (56)参考文献 特表 2 0 1 3 - 5 3 8 4 1 3 ( J P , A )  
 米国特許第 0 8 6 6 3 8 4 0 ( U S , B 1 )  
 国際公開第 2 0 1 3 / 0 9 6 7 5 1 ( W O , A 1 )  
 特開 2 0 1 3 - 1 3 9 3 7 1 ( J P , A )  
 米国特許出願公開第 2 0 1 3 / 0 1 3 0 1 1 6 ( U S , A 1 )  
 米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 2 5 5 0 0 2 ( U S , A 1 )  
 特表 2 0 1 4 - 5 2 2 3 5 5 ( J P , A )  
 米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 0 2 7 4 0 3 6 ( U S , A 1 )  
 X.Z. Ma et al. , Multialled carbon nanotubes-sulfur composites with enhanced electrochemical performance for lithium/sulfur batteries , Applied Surface Science , 2 0 1 4 年 , 307 , p.346-350

## (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 1 B      3 2 / 0 0 - 3 2 / 9 9 1  
 B 8 2 Y      3 0 / 0 0  
 B 8 2 Y      4 0 / 0 0  
 H 0 1 M      4 / 0 0 - 4 / 6 2  
 H 0 1 M      4 / 6 4 - 4 / 8 4