

(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2015-506539

(P2015-506539A)

(43) 公表日 平成27年3月2日(2015.3.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>HO 1 M 4/58 (2010.01)</b>	HO 1 M 4/58	4 F 0 7 0
<b>HO 1 M 4/36 (2006.01)</b>	HO 1 M 4/36 C	5 H 0 5 0
<b>CO 8 J 3/20 (2006.01)</b>	CO 8 J 3/20 C E R Z	
<b>HO 1 M 4/62 (2006.01)</b>	CO 8 J 3/20 C E Z	
	HO 1 M 4/62 Z	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)		

(21) 出願番号 特願2014-548943 (P2014-548943)  
 (86) (22) 出願日 平成24年12月21日 (2012.12.21)  
 (85) 翻訳文提出日 平成26年8月4日 (2014.8.4)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/071213  
 (87) 国際公開番号 W02013/096753  
 (87) 国際公開日 平成25年6月27日 (2013.6.27)  
 (31) 優先権主張番号 13/335,536  
 (32) 優先日 平成23年12月22日 (2011.12.22)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 500039463  
 ボード・オブ・リージェンツ, ザ・ユニバ  
 ーシテイ・オブ・テキサス・システム  
 アメリカ合衆国、テキサス・78701、  
 オースティン、ウエスト・セブンス・スト  
 リート・201  
 (74) 代理人 100078282  
 弁理士 山本 秀策  
 (74) 代理人 100113413  
 弁理士 森下 夏樹  
 (72) 発明者 マンシラム, アルムガム  
 アメリカ合衆国 テキサス 78759、  
 オースティン, シルバーアロー サー  
 クル 8814

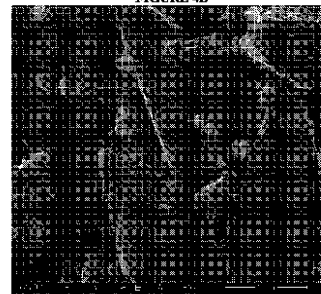
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再充電可能リチウム-硫黄電池のための、伝導性ポリマーでコーティングされ、成形された硫黄-ナノ複合体カソードおよびその作製方法

## (57) 【要約】

本開示は、成形された硫黄、およびこの成形された硫黄をコーティングするポリマー層を含む、ナノ複合体に関する。本開示の代替の実施形態は、ナノ複合体を合成する方法を提供する。この方法は、成形された硫黄を形成するステップを含む。このステップは、硫黄をベースにしたイオンおよびミセル形成剤の水溶液を調製するステップと、核形成剤を添加するステップとを含んでもよい。この方法は、成形された硫黄をポリマー層でコーティングするステップを、さらに含む。本開示の別の実施形態は、本開示のナノ複合体を含むカソードと、そのようなカソードを組み込んだ電池とを提供する。

FIGURE 4B



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

成形された硫黄、  
前記成形された硫黄をコーティングするポリマー層  
を含む、ナノ複合体。

## 【請求項 2】

前記成形された硫黄が、両錐形状である、請求項 1 に記載のナノ複合体。

## 【請求項 3】

前記ポリマー層が略均一である、請求項 1 に記載のナノ複合体。

## 【請求項 4】

前記ポリマー層の厚さが略均一である、請求項 3 に記載のナノ複合体。

## 【請求項 5】

前記ポリマー層が、約 100 nm の厚さである、請求項 4 に記載のナノ複合体。

## 【請求項 6】

前記ポリマー層の含量が略均一である、請求項 3 に記載のナノ複合体。

## 【請求項 7】

ポリマーの形状が略均一である、請求項 1 に記載のナノ複合体。

## 【請求項 8】

前記ポリマー層がナノ球体を含む、請求項 1 に記載のナノ複合体。

## 【請求項 9】

前記ポリマー層が、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、それらの誘導体、  
またはそれらの組合せの少なくとも 1 種を含む、請求項 1 に記載のナノ複合体。

## 【請求項 10】

前記成形された硫黄が、前記ナノ複合体の約 50 から 90 重量%の間を構成する、請求  
項 1 に記載のナノ複合体。

## 【請求項 11】

前記ポリマーコーティングが電気伝導性である、請求項 1 に記載のナノ複合体。

## 【請求項 12】

前記ポリマーコーティングが、前記ナノ複合体から離れて多硫化物が溶解するのを阻止  
する、請求項 1 に記載のナノ複合体。

## 【請求項 13】

硫黄をベースにしたイオンおよびミセル形成剤の水溶液を調製するステップ、および  
前記硫黄をベースにしたイオンからの硫黄を、前記ミセル形成剤により形成されたミセ  
ルの内部で核形成させて、成形された硫黄粒子にするように構成された核形成剤を、添加  
するステップ  
を含む、成形された硫黄を形成するステップと、  
前記成形された硫黄をポリマー層でコーティングするステップと  
を含む、ナノ複合体を合成する方法。

## 【請求項 14】

前記硫黄をベースにしたイオンが、金属チオ硫酸塩の溶解を通して前記水溶液中で調製  
される、請求項 13 に記載の方法。

## 【請求項 15】

前記ミセル形成剤が、親水性頭部および疎水性尾部を有する化合物を含む、請求項 13  
に記載の方法。

## 【請求項 16】

前記ミセル形成剤が、臭化デシルトリメチルアンモニウム (D e T A B) を含む、請求  
項 15 に記載の方法。

## 【請求項 17】

前記ミセルが動的であり、その形状を変化させて、前記成形された硫黄が斜方晶結晶に  
形成されるのを容易にする、請求項 13 に記載の方法。

10

20

30

40

50

- 【請求項 18】  
前記核形成剤が、前記硫黄をベースにしたイオンに水素イオン ( $H^+$ ) を提供する、請求項 13 に記載の方法。
- 【請求項 19】  
前記核形成剤が塩酸を含む、請求項 18 に記載の方法。
- 【請求項 20】  
前記コーティングするステップが、前記ポリマーのモノマーを前記水溶液に添加するステップをさらに含む、請求項 13 に記載の方法。
- 【請求項 21】  
前記モノマーが、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、それらの誘導体、またはそれらの組合せの少なくとも 1 種に関する前駆体を含む、請求項 13 に記載の方法。 10
- 【請求項 22】  
前記コーティングするステップが、ミセル内でナノ球体に凝集するモノマーをさらに含む、請求項 13 に記載の方法。
- 【請求項 23】  
ナノ球体に形成される前記モノマーが、重合試薬によって促進される、請求項 22 に記載の方法。
- 【請求項 24】  
前記モノマーがナノ球体に自己組織化される、請求項 22 に記載の方法。
- 【請求項 25】  
前記コーティングするステップが、前記成形された硫黄に結合する前記ナノ球体をさらに含む、請求項 22 に記載の方法。 20
- 【請求項 26】  
前記結合が化学結合である、請求項 25 に記載の方法。
- 【請求項 27】  
前記結合が物理結合である、請求項 25 に記載の方法。
- 【請求項 28】  
前記物理結合がファンデルワールス力による、請求項 27 に記載の方法。
- 【請求項 29】  
約 0 から 120 の間で行われる、請求項 13 に記載の方法。 30
- 【請求項 30】  
前記形成するステップが室温で行われる、請求項 13 に記載の方法。
- 【請求項 31】  
前記コーティングするステップが、約 0 から 5 の間で行われる、請求項 13 に記載の方法。
- 【請求項 32】  
成形された硫黄、  
前記成形された硫黄をコーティングするポリマー層  
を含むナノ複合体  
を含むカソード。 40
- 【請求項 33】  
成形された硫黄、  
前記成形された硫黄をコーティングするポリマー層  
を含むナノ複合体  
を含むカソードと、  
アノードと、  
電解質と  
を含む電池。
- 【請求項 34】  
C / 5 レートで、50 サイクル後に 600 mAh / g よりも大きい容量を有する、請求 50

項 3 3 に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、電池、特にリチウム - 硫黄二次（再充電可能）電池のカソードとして使用可能な、ポリマーコーティングされ、成形された硫黄 - ナノ複合体と、そのようなナノ複合体を作製する方法とに関する。本開示は、カソード、およびそのようなナノ複合体を含有する電池にも関する。

【背景技術】

【0002】

10

電池および電気化学セルの基本原

理  
電池は、2つの主要なタイプ、一次電池と二次電池とに分けることができる。一次電池は、一度使用されると最後まで使い切ることができる。二次電池は、使用後に壁ソケットなどの電気供給器に接続し、再充電し、再び使用することができるので、再充電可能電池ともしばしば呼ばれる。二次電池では、各充電 / 放電プロセスをサイクルと呼ぶ。二次電池は、最終的にはその可使寿命の終わりに到達するが、典型的には多くの充電 / 放電サイクルを経た後になって初めて到達する。

【0003】

二次電池は、電気化学セルおよび任意選択でその他の材料、例えばセルを保護するケーシング、および電池が外界とのインターフェースをとるワイヤーまたはその他のコネクタで構成される。電気化学セルは、2つの電極、正極またはカソードおよび負極またはアノードと、電池が短絡しないようにこれらの電極を分離する絶縁体と、電極を化学的に接続する電解質とを含む。

20

【0004】

動作中、二次電池は、化学エネルギーと電気エネルギーとを交換する。電池の放電中、負電荷を有する電子はアノードを離れ、携帯電話またはコンピューターのワイヤーなどの外部電気伝導体内を移動して、カソードへと向かう。これらの外部電気伝導体内を移動するプロセスにおいて、電子は電流を発生させ、それが電気エネルギーを提供する。

【0005】

同時に、アノードおよびカソードの電荷を中性に保つために、正電荷を有するイオンはアノードを離れて電解質に進入し、陽イオンは電解質も離れてカソードに進入する。このイオンの移動を機能させるために、典型的には同じタイプのイオンがアノードを離れ、カソードに接合する。さらに電解質は、典型的にはこの同じタイプのイオンも含有する。電池を再充電するために、同じプロセスが逆に生じる。エネルギーをセルに供給することによって、電子はカソードから離れかつアノードに接合するように仕向けられる。同時に  $Li^+$  などの陽イオンがカソードを離れて電解質に進入し、 $Li^+$  は電解質を離れてアノードに接合することにより、電極の電荷全体が中性に保たれる。

30

【0006】

電子およびイオンを交換する活物質を含有する他に、アノードおよびカソードはしばしば、スラリーが付着され乾燥される金属裏打ち材などのその他の材料を含有する。スラリーはしばしば、活物質、ならびに裏打ち材および炭素粒子などの伝導性材料にそれが接着するのを助ける結合剤を含有する。スラリーが乾燥すると、金属裏打ち材上にはコーティングが形成される。

40

【0007】

追加の材料が指定されない限り、本明細書に記述される電池は、単なる電気化学セルであるシステムならびにより複雑なシステムを含む。

【0008】

再充電可能な電池に関するいくつかの重要な基準は、エネルギー密度、電力密度、レート特性、サイクル寿命、コスト、および安全性を含む。挿入化合物のカソードおよびアノードに基づく現行のリチウムイオン電池技術は、エネルギー密度が限定される。この技術

50

には、過充電の条件下で酸化物カソードの化学的な不安定性から生じる安全性の問題もあり、高価な遷移金属の使用を頻繁に必要とする。したがって、リチウムイオン電池の代替カソード材料の開発に、限らない関心が持たれている。硫黄は、1つのそのような代替カソード材料と見なされている。

#### 【0009】

##### リチウム - 硫黄電池

リチウム - 硫黄 (Li - S) 電池は、特定のタイプの再充電可能な電池である。イオンが実際に結晶格子の内部または外部に移動するほとんどの再充電可能な電池とは異なり、リチウム硫黄電池のイオンは、精密な結晶構造が存在しなくてもアノードのリチウムおよびカソードの硫黄と反応する。ほとんどの Li - S 電池では、アノードがリチウム金属 (Li または  $\text{Li}^0$ ) である。動作中、電池が放電するときは、リチウムはリチウムイオン ( $\text{Li}^+$ ) として金属から離れ、電解質に進入する。電池を再充電するとき、リチウムイオン ( $\text{Li}^+$ ) は電解質を離れ、リチウム金属 (Li) としてリチウム金属アノード上に沈着する。カソードでは、放電中に、元素硫黄 (S) の粒子が電解質中のリチウムイオン ( $\text{Li}^+$ ) と反応して、 $\text{Li}_2\text{S}$  を形成する。電池を再充電するとき、リチウムイオン ( $\text{Li}^+$ ) はカソードから離れ、元の元素硫黄 (S) に戻される。

#### 【0010】

硫黄は、現在用いられているカソード ( $< 200 \text{ mAh g}^{-1}$ ) よりも一桁大きい理論容量 ( $1675 \text{ mAh g}^{-1}$ ) を提供しかつより安全な電圧範囲 ( $1.5 \sim 2.5 \text{ V}$ ) で動作するので、伝統的なリチウムイオン電池カソードに比べて魅力あるカソード候補である。さらに、硫黄は安価であり、環境に優しい。

#### 【0011】

しかし硫黄カソードに関する主な問題は、そのサイクル寿命が不十分なことである。硫黄カソードの放電では、充電 - 放電プロセス中に電解質に容易に溶解しかつサイクル動作中の活物質の不可逆的な損失をもたらす、中間体多硫化物イオンが形成される。放電プロセスの初期段階中に生成される、より高次の多硫化物 ( $\text{Li}_2\text{S}_n$ ,  $4 \leq n \leq 8$ ) は、電解質に可溶であり、リチウム金属アノードに向かって移動し、そこでより低次の多硫化物に還元される。さらに、液体電解質におけるこれら高次の多硫化物の溶解度、および不溶性の低次硫化物 (即ち、 $\text{Li}_2\text{S}_2$  および  $\text{Li}_2\text{S}$ ) の核形成は、不十分な容量保持および低いクーロン効率をもたらす。さらに、充電中のカソードとアノードとの間でのこれら高次多硫化物のシャトル動作では、リチウムアノードとの寄生反応とカソードでの再酸化が行われ、これがもう1つの課題である。このプロセスは、不可逆的容量損失をもたらし、長いサイクル動作期間中に電極上に厚い不可逆的  $\text{Li}_2\text{S}$  障壁の蓄積を引き起こし、電気化学的に接近し難くなる。全体として、Li - S セルの動作は非常に動的になるので、最適化された組成および構造を有する新規の電極は硫黄の高容量を維持しかつ多硫化物の溶解度およびシャトル動作に関連する課題を克服する必要がある。

#### 【0012】

さらに硫黄は、 $25^\circ\text{C}$  で抵抗率が  $5 \times 10^{-30} \text{ S cm}^{-1}$  の絶縁体であり、活物質の不十分な電気化学的利用および不十分なレート容量をもたらす。硫黄材料への伝導性炭素の添加は全体的な電極伝導率を改善することができるが、伝導性炭素にほとんどまたは全く接触していない硫黄粒子のコアは、依然として高い抵抗性を有することになる。

#### 【0013】

広範な研究は、最近、電極内の硫黄の電気伝導性および利用を改善するために、硫黄および炭素または伝導性ポリマーからなる複合体材料を開発することに焦点を当てている。この方法は、粉碎することによって硫黄および炭素を混合するステップと、異なる構造および形態を有する硫黄および炭素 (例えば、メソポーラス炭素、多層カーボンナノチューブ、およびグラフェン) または硫黄および伝導性ポリマーを含有する複合体材料を合成するステップと、コア - シェル構造化複合体を開発するステップとを含む。これらの材料は、電極内に硫黄がより良好に閉じ込められるので電気化学性能に改善が示されるが、制御された形態を有する硫黄のより良好な閉じ込めを行うための、新しい合成戦略が求められ

ている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0014】

したがって、本開示のある実施形態は、成形された硫黄と成形された硫黄をコーティングするポリマー層とを含む、ナノ複合体を提示する。

【0015】

本開示の代替の実施形態は、ナノ複合体を合成する方法を提供する。この方法は、成形された硫黄を形成するステップを含む。この方法は、硫黄をベースにしたイオンおよびミセル形成剤の水溶液を調製するステップと、硫黄をベースにしたイオンから硫黄を核形成させて、ミセル形成剤により形成されたミセル内で成形された硫黄粒子になるように構成された、核形成剤を添加するステップとを含んでいてもよい。この方法はさらに、成形された硫黄をポリマー層でコーティングするステップを含む。

【0016】

本開示の別の実施形態は、成形された硫黄およびこの成形された硫黄をコーティングするポリマー層を含んだナノ複合体を含む、カソードを提供する。

【0017】

本開示の一実施形態は、電池を提供する。電池は、カソードを含む。カソードは、成形された硫黄およびこの成形された硫黄をコーティングするポリマー層を含む、ナノ複合体を含んでいてもよい。電池は、アノードおよび電解質も含む。

【0018】

下記の略称は、本明細書全体を通して一般に使用される：

Li<sup>+</sup> - リチウムイオン

Li または Li<sup>0</sup> - 元素または金属のリチウムまたはリチウム金属

S - 硫黄

Li-S - リチウム-硫黄

Li<sub>2</sub>S - 硫化リチウム

S-C - 硫黄-炭素

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - チオ硫酸ナトリウム

K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - チオ硫酸カリウム

M<sub>x</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 金属チオ硫酸塩

H<sup>+</sup> - 水素イオン

HCl - 塩酸

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O - イソプロピルアルコール

DETAB - 臭化デシルトリメチルアンモニウム

PPy - ポリピロール

S-PPy - 硫黄-ポリピロール

DI - 脱イオン化

PVdF - ポリフッ化ビニリデン

NMP - N-メチルピロリジノン

DME - 1,2-ジメトキシエタン

DOL - 1,3-ジオキソラン

TGA - 熱重量分析

SEM - 走査型電子顕微鏡

XRD - X線回折

TEM - 透過型電子顕微鏡

EDS - エネルギー分散型分光計

CV - サイクリックボルタンメトリー

EIS - 電気化学インピーダンス分光法

XPS - X線光電子分光法。

## 【 0 0 1 9 】

本実施形態およびその利点のより完全な理解は、本開示の実施形態に関する添付図面と併せて解釈される以下の記述を参照することによって得ることができる。本明細書は、カラー図面を含む。これらの図面のコピーは、U S P T O から得ることができる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 2 0 】

【 図 1 】 図 1 A は、本開示による、ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄 - ナノ複合体を形成するための、合成プロセスの例を提供する。図 1 B は、両錐硫黄粒子の S E M 画像を提供する；バーは  $10\text{ }\mu\text{m}$  である。挿入図は、硫黄粒子の拡大 S E M 画像である；バーは  $1\text{ }\mu\text{m}$  である。図 1 C は、ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄 - ナノ複合体の、S E M 画像を提供する；バーは  $1\text{ }\mu\text{m}$  である。図 1 D は、硫黄と、ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄 - ナノ複合体との、X R D パターンを提供する。

10

【 図 2 】 図 2 は、硫黄と、複数のポリマーでコーティングされた、成形された硫黄 - ナノ複合体との、T G A を提供する。

【 図 3 】 図 3 は、ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄 - ナノ複合体の、X P S スペクトルを提供する。

【 図 4 】 図 4 A および 4 B は、ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄 - ナノ複合体の S E M 画像を提供する；バーは  $1\text{ }\mu\text{m}$  である。図 4 A は、1 つの中心となる、ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄 - ナノ複合体を示す。図 4 B は、複数のナノ複合体を示す。

20

【 図 5 】 図 5 A は、ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄 - ナノ複合体の、掃引速度  $0.2\text{ mV/秒}$  の C V データを提供する。図 5 B は、ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄 - ナノ複合体カソードの、 $2.8 \sim 1.5\text{ V}$  および C / 5 レートでの、硫黄プロファイルの電圧対比容量を提供する。

【 図 6 】 図 6 A は、ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄 - ナノ複合体カソードの、C / 5 レートで  $0 \sim 50$  サイクルでのサイクル性データおよびクーロン効率を提供する。図 6 B は、ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄 - ナノ複合体カソードの、50 サイクル前後の E I S データを提供する。大きいグラフは  $1\text{ MHz}$  から  $0.1\text{ Hz}$  の全周波数範囲を表し、挿入図は、高周波数範囲を提示する。

30

【 図 7 】 図 7 A は、ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄 - ナノ複合体に関する、C / 20、C / 10、C / 5、および 1 C のレートでの硫黄の電圧対比容量を提供する。図 7 B は、ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄 - ナノ複合体に関する、C / 20、C / 10、C / 5、および 1 C のレートでのサイクル性データを提供する。

【 図 8 】 図 8 は、C / 20、C / 10、C / 5、および 1 C のレートでの、硫黄に関するサイクル性データを提供する。

【 図 9 】 図 9 は、硫黄を 90 重量%有する、代替の、ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄 - ナノ複合体に関する、C / 20、C / 10、および C / 5 のレートでのサイクル性データを提供する。

40

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 2 1 】

本開示は、電池、特にリチウム - 硫黄二次（再充電可能）電池のカソードとして使用可能な、ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄 - ナノ複合体と、そのようなナノ複合体を作製する方法とに関する。本開示は、カソード、およびそのようなナノ複合体を含有する電池も含む。

## 【 0 0 2 2 】

ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄 - ナノ複合体を形成する方法

一実施形態によれば、本開示は、ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄 - ナノ複合体を形成するための、2 ステップ法を提供する。初期ステップでは、成形された硫黄を形成する。次いで第 2 のステップでは、成形された硫黄を、ナノサイズのポリマー層

50

でコーティングする。

【0023】

いくつかの実施形態では、初期ステップは、ミセル形成剤と、硫黄源からの硫黄をベースにしたイオンを含む水溶液を形成するステップを含んでもよい。硫黄源は、チオ硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) もしくはチオ硫酸カリウム ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) などの金属チオ硫酸塩 ( $\text{M}_x\text{S}_2\text{O}_3$ )、またはチオ硫酸イオンもしくは他の硫黄をベースにしたイオンを有する任意の他の化合物であってもよい。いくつかの実施形態では、ミセル形成剤は、陽イオン、陰イオン、非イオン、または両性界面活性剤、例えば第四級アンモニウム塩 (例えば、臭化デシルトリメチルアンモニウム ( $\text{D e T A B}$ ))、またはミセルを形成することが可能な親水性頭部および疎水性尾部を有する任意の他の化合物であってもよい。

10

【0024】

初期ステップは、核形成剤を添加して、硫黄源からの硫黄を核形成させて個々の成形された硫黄粒子にするステップをさらに含んでもよい。核形成剤は、塩酸であってもよく、または硫黄をベースにしたイオンに直接または間接的に  $\text{H}^+$  を提供することによって硫黄の沈殿を容易にすることができる任意の他の  $\text{H}^+$  源であってもよい。いくつかの実施形態では、この沈殿は、ミセル形成剤により形成されたミセル内で生じることになる。他の実施形態では、核形成された硫黄は、水溶液からミセルに移行することになる。いくつかの実施形態では、個々の成形された硫黄粒子は、均一な両錐形状であっても球形状であってもよい。いくつかの実施形態では、ミセル内の環境は動的であってもよく、したがってミセルは、個々の成形された硫黄粒子の成長をその最も安定した形に適合するように、その形状を調節し続けることになる。これは、硫黄の斜方晶結晶であってもよい。

20

【0025】

いくつかの実施形態では、初期ステップは、120 よりも低い任意の温度で行ってもよい。例えば初期ステップは、室温で行ってもよい。いくつかの実施形態では、硫黄源、ミセル形成剤、および核形成剤を、同時にまたは任意の他の順序で添加してもよい。いくつかの実施形態では、初期ステップを攪拌しながら進行させてもよい。いくつかの実施形態では、初期ステップは、約3時間またはそれより長くにわたり進行させてもよい。いくつかの実施形態では、所要時間は、試薬濃度をシフトすることによって修正することができる。例えば、チオスルフェートまたはチオ硫酸のより高い温度およびより高い濃度の使用は、より大きい粒度および異なる硫黄形状をもたらす得る。

30

【0026】

第2のステップは、成形された硫黄をナノサイズのポリマー層でコーティングするステップを含む。いくつかの実施形態では、ポリマーのモノマーを、成形された硫黄を含有する反応混合物に添加する。モノマーは、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、またはそれらの誘導体のいずれかの前駆体であってもよい。代替の実施形態では、任意の電気伝導性ポリマーを使用してもよい。モノマーは、ミセル内に蓄積し始めてもよい。重合試薬は、ポリピロール、または利用可能なモノマーからの別のポリマーを形成することができる。重合試薬は、ペルオキシジスルフェートまたは鉄 (III)、例えばペルオキシ二硫酸アンモニウムまたは塩化鉄 (III) を含有する酸化的化合物であってもよい。陽イオン界面活性剤は、 $\text{D e T A B}$  などのミセル形成剤を含んでもよい。界面活性剤の濃度は、最適なポリマーナノ球体を形成する場合は0.05 Mとすることができる。より高い濃度は、より小さいポリピロールナノ球体をもたらす可能性がある。いくつかの実施形態では、これらのナノ球体は、およそ100 nmであってもよい。いくつかの実施形態では、ナノ球体は、硫黄粒子の表面にナノ層が構築されるように塊状凝集することができる。いくつかの実施形態では、これは一般的な疎水的特徴に起因し、またはミセルの収縮作用によるものであり、またはこれら2つの任意の組合せによると考えられる。いくつかの実施形態では、ナノ球体の層はおよそ100 nmの厚さであってもよい。いくつかの実施形態では、コーティングは、ナノ球体の単層の、成形された硫黄上に形成されてもよい。

40

50



## 【 0 0 2 7 】

いくつかの実施形態では、反応混合物を 0 から 5 の間に冷却する。より高い温度は、より大きいポリマー粒度をもたらす可能性があり、一方、より低い温度は、重合反応を遅くする可能性がある。いくつかの実施形態では、冷却を氷浴で行ってもよい。いくつかの実施形態では、第 2 のステップが約 4 時間進行する。次いで水性反応混合物を濾過し、濯ぎ、乾燥することができる。いくつかの実施形態では、濾別されたナノ複合体を水で洗浄してもよい。乾燥は、いくつかの実施形態では 5 0 で 6 時間行ってもよい。いくつかの実施形態では、洗浄および乾燥中に、水の実質的に全てを、ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄 - ナノ複合体から除去することができる。特に、水と反応して電池に損傷を引き起こしたまたは多過ぎる残留水が存在する場合には爆発さえ引き起こす、L i アノードを有する硫黄 - 炭素複合体の安全な使用が可能になるように、十分な水を除去することができる。

10

## 【 0 0 2 8 】

この方法は、炭素および硫黄をベースにしたカソードを生成するのに使用されるその他の従来の方法に勝る、いくつかの改善点を提供する。例えば合成は、水溶液中で行ってもよい。これは、毒性の低いまたは苛性の低い試薬の使用を可能にする。これは、実現するのがより容易であり規模を拡大するのがより容易な合成経路も生成する。さらに、ナノ複合体は純粋であり、望ましくない成分の大部分は、合成プロセス中に硫黄 - 炭素複合体から除去される。化合物の純度は、例えば、任意の不純物が追加のピークとして現れる X 線回折によって評価することができる。さらに、本開示の合成プロセスは、後続の熱処理または精製プロセスを必要としない。これは、その他の従来の方法よりも時間およびエネルギー要件を低減させ、硫黄をベースにした電池材料を生成するための、より低いコストの方法が可能になる。

20

## 【 0 0 2 9 】

ポリマーでコーティングされた、成形された S - ナノ複合体

別の実施形態によれば、ポリマーでコーティングされた、成形された S - ナノ複合体が開示される。このナノ複合体は、活物質としてカソードで 사용할 ことができる。ポリマーとの界面にある硫黄は、ポリマーに化学的に結合していてもよく、一方、他の場所に位置付けられた硫黄は、ポリマーに結合していない。あるいは、特に界面付近にある硫黄およびポリマーは、例えばファンデルワールス力によって物理的に附着されてもよいが、互いに化学的に結合していない。ポリマーでコーティングされた、成形された S - ナノ複合体は、上述の方法に従って形成することができる。

30

## 【 0 0 3 0 】

いくつかの実施形態では、成形された硫黄は、略均一に成形された、例えば両錐形状であってもよい。これは、F d d d 斜方晶硫黄とすることができる。成形された硫黄はマイクロメートル程度であってもよく、またはより特別には、その長さが 1 から 1 5 マイクロメートルの間であり幅が 0 . 1 から 1 0 マイクロメートルの間であってもよい。成形された硫黄は、その重量が、ナノ複合体のかなりの部分にあってもよい。いくつかの実施形態では、この硫黄は最大約 9 0 % であってもよいがさらに少なくともよく、約 6 3 重量 % の硫黄が含まれる。特定の実施形態では、成形された硫黄はナノ複合体の 6 0 ~ 9 0 重量 % の間であってもよい。より少ない量の硫黄が存在する場合、成形された硫黄粒子の表面に関連付けられていない遊離ポリマーが過剰にある可能性がある。

40

## 【 0 0 3 1 】

いくつかの実施形態では、成形された硫黄は、その表面をコーティングするポリマーの、略均一な層を有していてもよい。この硫黄は、その含量、形状、または厚さが略均一であってもよい。いくつかの実施形態では、この硫黄は 1 0 0 ナノメートルのオーダーであってもよく、またはより特別には、約 1 0 0 n m の厚さであってもよい。一実施形態では、ポリマーコーティングは、1 0 から 5 0 0 n m の間の厚さであってもよい。ポリマーコーティングは、ポリマーの複数のナノ球体を含んでいてもよい。あるいはポリマーコーティングは、ナノスケールの厚さのものであってもよいが、非晶質構造を有していてもよい

50

。これらのナノ球体は互いに結合していてもよい。これはナノ球体間の界面での化学結合であってもよく、または化学結合のない、物理的な取着によるもの、例えばファンデルワールス力によるものであってもよい。他の実施形態では、ナノ球体は個別であってもよく、互いに接触していなくてもよい。このために、溶液、例えば電解質は、ナノ球体の間を通ることが可能になる。他の実施形態では、化学的に結合され、物理的に結合され、または個別のナノ球体の任意の組合せであってもよい。

#### 【0032】

ポリマーコーティングは電気伝導性であってもよく、電池の活物質として硫黄を使用するのが容易になる。ポリマーコーティングは電子を伝導することができる。いくつかの実施形態では、ポリマーコーティングはさらに、ナノ複合体から離れて多硫化物が溶解するのを阻止することができる。ポリマーコーティングは、電気伝導性ポリマーと、成形された硫黄との間に多量の接触をさらにもたらすことができる。

10

#### 【0033】

本開示の、ポリマーコーティングされ、成形された硫黄 - ナノ複合体は、従来技術の材料に勝る改善点を提供することができる。本発明のナノ複合体は、均一な形状を有していてもよく、均一なコーティングを有していてもよい。さらにポリマーコーティングは、電子輸送のための伝導性母材として働く。これは、電池の活物質としての使用を改善することができる。さらに、本開示のナノ複合体のポリマーコーティングは、活物質からの硫黄の浸出に抗うことができる。

20

#### 【0034】

##### カソードおよび電池

この開示は、活物質として上述のポリマーコーティングされ、成形された硫黄 - ナノ複合体を使用して作製されたカソードも含む。そのようなカソードは、金属またはその他の伝導性裏打ち材と、活物質を含有するコーティングを含んでいてもよい。コーティングは、金属裏打ち材にスラリーを付着させることによって形成されてもよい。スラリーおよび得られるコーティングは、活物質の粒子を含有していてもよい。カソードは、ただ1つのタイプの活物質を含有していてもよく、または上述のものとは異なる追加の活物質を含めた多数のタイプの活物質を含有していてもよい。コーティングは、炭素などの伝導性物質をさらに含んでいてもよい。さらにコーティングは、コーティングと金属裏打ち材との接着が容易になるように、またはスラリーの乾燥によるコーティングの形成が容易になるように、ポリマー結合剤などの結合剤を含有していてもよい。いくつかの実施形態では、カソードは、コーティングを有する金属箔の形をとってもよい。いくつかの実施形態では、スラリーは、硫黄 - 炭素複合体、カーボンブラック、およびP V D F 結合剤を、N M P 溶液中に含有していてもよい。このスラリーは、アルミニウム箔のシート上にテープキャストし、50 の対流炉で24時間乾燥してもよい。いくつかの実施形態では、これは、約38 ~ 54 重量%の間の硫黄含量を有する約30 μ mの厚さの電極を生成し得る。

30

#### 【0035】

別の実施形態では、この開示は、上述の活物質を含むカソードを含有する電池に関する。カソードは、上述のタイプのものであってもよい。電池は、電気化学セルの基本的な構成要素を完成するために、アノードおよび電解質をさらに含有していてもよい。アノードおよび電解質は、選択されたカソード材料で機能的な再充電可能な電池を形成することができる、任意の種類のものであってもよい。一実施形態では、アノードは、リチウム金属(LiまたはLi<sup>0</sup>アノード)であってもよい。電池は、コンタクト、ケーシング、または配線をさらに含有していてもよい。より高度化した電池の場合、電池が過熱し、破損し、または短絡した場合に危険を防止する安全性デバイスなどのより複雑な構成要素を含有していてもよい。特に複雑な電池は、電子部品、記憶媒体、プロセッサ、コンピューター可読媒体にエンコードされたソフトウェア、およびその他の複雑な規制構成要素も含有していてもよい。

40

#### 【0036】

電池は、コインセルもしくはゼリーロールなどの伝統的な形、または角柱セルなどのよ

50

り複雑な形をとってもよい。電池は、1つより多くの電気化学セルを含有していてもよく、これら複数の電気化学セルを接続しまたは規制する構成要素を含有していてもよい。本開示のポリマーコーティングされ、成形された硫黄-ナノ複合体は、任意の標準的な製造プロセスまたは電池構成に適合させてもよい。

#### 【0037】

本開示の電池は、様々な適用例で使用されてもよい。これらの電池は、様々なデバイスで交換可能に消費者が使用できる、標準的な電池サイズのフォーマットの形をとってもよい。これらの電池は、例えば工具および電気器具用のパワーバック内にあってもよい。これらの電池は、カメラ、携帯電話、ゲーム用デバイス、またはラップトップコンピューターを含めた消費者向け電子製品で使用可能であってもよい。これらの電池は、電気自動車、自動二輪、バス、配達用トラック、列車、またはボートなどの非常に大きいデバイスでも使用可能であってもよい。さらに、本開示による電池は、エネルギー生成に関連したエネルギー貯蔵、例えばスマートグリッド、または工場もしくは健康管理施設用のエネルギー貯蔵、例えば発電機の場所でなど、工業上の用途を有していてもよい。

10

#### 【0038】

ポリマーでコーティングされた、成形されたS-ナノ複合体を使用する電池は、従来技術の電池に勝る利益を享受することができる。例えばナノ複合体は、電荷移動抵抗を低下させ、サイクル動作中の電極構造の完全性を維持するのを助けることができる。さらに、成形された硫黄を取り囲むポリマーコーティングは、電極構造内に可溶性多硫化物を保持する保護的な役割を演ずることができ、充電中の望ましくないシャトル効果が回避される。本開示の電池は、C/5レートで50サイクル後に、 $>600\text{ mAh/g}$ の容量も提供し、90%の効率が維持される。そのような電池は、伝統的なLi-S電池に比べて非常に高いレート特性(1C)も提供する。

20

#### 【0039】

本開示の電池は、従来技術の電池に勝る改善点を提供することができる。例えば、上述のように、合成プロセスは、より経済的にすることができ、低苛性試薬を用いればよい。さらに、多硫化物が電解質中に溶解するのを阻止するナノ複合体の能力は、優れたサイクル寿命、高効率、および電極内での硫黄の高い利用性を提供することができる。本開示のナノ複合体は、C/5レートで50サイクル後であっても $600\text{ mAh/g}$ よりも大きい容量を提供することができ、90%のクーロン効率が維持され得る。さらに本開示のナノ複合体は、純粋な硫黄電極に勝る、1Cを含めたさらにより高いレート特性を提供する。

30

#### 【実施例】

#### 【0040】

下記の実施例は、この開示の特定の実施形態をさらに例示するために提供される。これらの実施例は、この開示のありとあらゆる態様を、遺漏なく詳細に開示しまたは記述しようとするものではなく、そのように解釈すべきではない。

#### 【0041】

##### (実施例1)

ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄-ナノ複合体の合成

実施例1の、ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄-ナノ複合体を、本明細書の実施例2~6でも使用した。

40

#### 【0042】

図1Aは、ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄ナノ複合体の合成方法の、一実施形態の図を提供する。典型的な反応では、チオ硫酸ナトリウム五水和物( $4.963\text{ g}$ 、 $20\text{ mmol}$ )を、磁気攪拌しながら臭化デシルトリメチルアンモニウム(DETAB)水溶液( $0.05\text{ M}$ 、 $160\text{ mL}$ )中に溶解した。DETABは、親水性頭部(臭化トリメチルアンモニウム)および長い疎水性尾部( $\text{C}_{12}$ 炭化水素鎖)からなる。次いで、ある量の濃塩酸( $4\text{ mL}$ )を、1滴ずつ添加した。DETABは、水中でマイクロサイズの/ナノサイズの無極性環境を有するミセルを形成することができ、チオ硫酸ナトリウムと希塩酸との反応から個々の硫黄粒子を形成するのを支援する。反応は、室温で3時間

50

進行させ、黄色の硫黄コロイド溶液が得られた。得られた硫黄コロイド溶液は、均一な両錐形状を有するマイクロサイズの硫黄粒子を含有していた。次いでピロールの適切な量を、反応混合物を氷浴で0～5℃に冷却しながら添加し、その後、ペルオキシ二硫酸アンモニウム（ピロール1：1当量モル）を添加した。ピロールは、界面活性剤濃度（0.05M）下の酸化重合反応によって、超微細なポリピロール（PPy）ナノ球体（約100nm）をDeTABミセル内に形成した。同時に、PPyナノ球体は、DeTABミセルの収縮効果の助けを得たそれらの一般的な疎水的特徴により、塊状凝集して、ナノ層を硫黄粒子の表面に構築する。反応を0～5℃で4時間進行させ、反応溶液の色はゆっくりと黒色に変わった。生成物を濾過し、脱イオン水で完全に濯ぎ、50℃の空気炉で一晩乾燥することにより、黒色粉末を得た。得られた硫黄粒子を、積層されたPPyナノ球体からなるPPy層でコーティングした。

10

#### 【0043】

##### （実施例2）

ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄-ナノ複合体の特徴付け

実施例1の、ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄-ナノ複合体を、走査型電子顕微鏡（SEM）、X線回折（XRD）、熱重量分析（TGA）、およびX線光電子分光法（XPS）を使用して特徴付けた。

#### 【0044】

形態および粒度の特徴付けを、JEOL JSM-5610 SEMで実施した。XRDデータを、ステップ0.04°のCuK $\alpha$ 放射線を備えたPhilips X線回折計で収集した。TGAデータを、Perkin Elmer Series 7熱分析システムで、室温から600℃の流動空气中、加熱速度5℃/分で収集して、S-PPy複合体中の硫黄含量を評価した。XPSデータは、Kratos分析分光計および単色AlK $\alpha$ （1486.6eV）X線源を用いて室温で収集し、S-PPy複合体の表面のC、N、およびSの化学状態を評価した。

20

#### 【0045】

図1Bは、両錐硫黄粒子のSEM画像を提供し、挿入図は、その形状の均一性を示している。図1Cは、実施例で合成されたナノ複合体のSEM画像を提供し、積層されたPPyナノ球体からなるPPy層でコーティングされた硫黄粒子を明らかに示している。図1Dは、純粋な硫黄および実施例1のナノ複合体の、XRD分析を提供する。反射の位置および強度は、Fddd斜方晶硫黄に関する文献の値に十分一致する。計算された格子定数は、 $a = 10.4306$ 、 $b = 12.8420$ 、および $c = 24.3662$ である。図2に示されるように、実施例1のナノ複合体ならびに元素硫黄のTGAは、最大90重量%の硫黄を含有するS-PPy複合体をこの手法により合成できることを明らかにする。図3に示されるように、XPS研究は、ポリピロールのN 1s およびC 1s ピークと、合成された材料内の硫黄のS 2s およびS 2p ピークを確認する。図4Aおよび4Bは、実施例1のナノ複合体の追加のSEM画像を提供し、硫黄粒子上にコーティングを生成する積層されたPPyナノ球体を明らかに示している。

30

#### 【0046】

##### （実施例3）

ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄-ナノ複合体を使用した、カソードおよび/または電池の合成

40

実施例3に記述されるカソードおよび/または電池を、本明細書の実施例4～6で使用した。

#### 【0047】

カソードは、実施例1のナノ複合体（60重量%）、Super P炭素（20重量%）、およびポリ（フッ化ビニリデン）（PVdF）結合剤（20重量%）を混合し、混合物をN-メチルピロリドン（NMP）に一晩分散させてスラリーを調製することにより調製した。次いでスラリーをアルミニウム箔上にコーティングし、その後、NMPを50℃の流動空気炉内で24時間蒸発させた。電極は、約30 $\mu$ mの厚さ、および38～54重

50

量%の硫黄含量を有していた。電極を、面積  $0.64 \text{ cm}^2$  の円形ディスクに切り取った。セルの電気化学性能を、 $1.5$  から  $2.8 \text{ V}$  の間で CR2032 コインセルで評価した。コインセルを、実施例 1 のナノ複合体を使用した電極、リチウム箔アノード、 $1 \text{ M}$  のトリフルオロメタンスルホン酸リチウムをジメトキシエタン (DME) および  $1, 3$  - ジオキソラン (DOL) ( $1:1 \text{ v/v}$ ) に溶かした電解質、および Celgard ポリプロピレンセパレーターを用いて組み立てた。

【0048】

(実施例 4)

ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄 - ナノ複合体を使用したカソードのサイクリックボルタンメトリー

セルの電気化学性能を、 $1.5$  から  $2.8 \text{ V}$  の間の CR2032 コインセルで評価した。サイクリックボルタンメトリーのデータを、走査速度  $0.2 \text{ mV s}^{-1}$  および  $C/5$  のレートで、 $1.5$  から  $2.8 \text{ V}$  の間で実施例 3 のセルに関して収集した。

【0049】

図 5 A は、実施例 3 のカソード対 CR203 コインセルのリチウム金属アノードの、3 回目、10 回目、および 15 回目のサイクルを表す CV データを提供する。 $2.4$  (ピーク I) および  $2.0 \text{ V}$  (ピーク II) の 2 つの別々の還元ピークは、それぞれ、硫黄からリチウム多硫化物への、および多硫化物から  $\text{Li}_2\text{S}_2 / \text{Li}_2\text{S}$  への変換に該当する。 $2.35$  (ピーク III) および  $2.45 \text{ V}$  (ピーク IV) の 2 つの重なる酸化ピークは、それぞれ、 $\text{Li}_2\text{S}_2 / \text{Li}_2\text{S}$  から高次多硫化物への、およびそれら多硫化物から元素硫黄への変換に関連付けられる。2 つの酸化ピークは重なっており、充電段階中のこれらの化合物の連続遷移を示唆している。さらに、酸化ピークはサイクル動作が増加するにつれて低下するが、2 つの還元ピークは比較的安定しており、ナノ複合体の良好な電気化学的安定性を示しているが、それは硫黄粒子上の伝導性ポリピロールナノ層が硫黄の損失を効果的に抑制し、かつ充電 / 放電プロセス中のシャトル現象を低減させるからである。

【0050】

図 5 B は、 $C/5$  レートでのナノ複合体カソードの、3 つの代表的な充電 / 放電電圧プロファイル対比容量を示す。図 5 A に示されるサイクリックボルタンメトリーのレドックスピークに似ている 4 つの電圧平坦域 (plateaus) が、図に示されている：放電のときの 2 つの電圧平坦域 (I および II) および充電のときの 2 つの電圧平坦域 (III および IV)。ナノ複合体は、15 サイクル後、比較的一定の放電容量  $> 700 \text{ mAh g}^{-1}$  を示し、それに対して充電容量は、サイクル動作と共に著しく低下する。電圧平坦域 I および III は 15 サイクル後に一定のままであり、硫黄からリチウム多硫化物への、および  $\text{Li}_2\text{S}_2 / \text{Li}_2\text{S}$  からリチウム多硫化物への可逆的遷移を示す。電圧平坦域 II は、15 サイクル後に僅かに低減し、電圧平坦域 IV は著しく低下し、サイクル動作によるリチウム多硫化物から元素硫黄への変換に関わるシャトル現象の低減が示される。

【0051】

(実施例 5)

ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄 - ナノ複合体を使用したカソードの、クーロン効率および電気化学インピーダンス分析

電気化学インピーダンス分光法 (EIS) データを、コンピューターインターフェース型 HP 4192A LF インピーダンス分析器により、 $1 \text{ MHz} \sim 0.1 \text{ Hz}$  の周波数範囲、および印加電圧  $5 \text{ mV}$  で、 $\text{Li}$  箔を対電極および参照電極の両方として使用して収集した。

【0052】

実施例 3 のナノ複合体カソードを、図 6 A に示されるような  $C/5$  レートでの長期サイクル動作によって評価した。カソードは、最初の 2 サイクル中に、 $864$  から  $739 \text{ mAh g}^{-1}$  への放電容量の低下を示す。その後、カソードは、50 サイクル後に比較的一定の容量  $> 634 \text{ mAh g}^{-1}$  を維持するが、これは同じレートでの純粋な硫黄の場合よりも  $100 \text{ mAh g}^{-1}$  高い。 $1,023 \text{ mAh g}^{-1}$  で出発した充電容量は、完全に安定

10

20

30

40

50

した値  $634 \text{ mA h g}^{-1}$  に到達するまで徐々に低下する。クーロン効率は、1 回目のサイクルで最初に 84 % から低下した後、76 から 90 % に容易に増大し、サイクルの残りの期間は一定のままである。サイクルの開始時に、形成されたいくらかのリチウム多硫化物は液体電解質中に溶解する可能性があり、その結果、容量が損失する。その後、ポリピロールナノ層は、液体電解質と硫黄との間の安定な界面になることができ、リチウムイオンは、活物質の損失が最小限に抑えられた状態で通過しかつ電荷移動することが可能になる。このプロセスは、図 6 B に示される電気化学インピーダンス分析で証明される。2 つの半円が、長期サイクル動作（黒色）の前に、高および中周波数範囲で存在する。第 1 の半円（高周波数領域）は、表面ポリピロールナノ層全体内のリチウムイオン拡散に起因し、第 2 の半円（中～低周波数領域）は、ポリピロールナノ層と硫黄との間の電荷移動によるものである。半サイクルと実軸との切片により、図 6 B の差込み図に示されるように、電解質の抵抗 ( $R_e = 4.1 \text{ オーム}$ )、ポリピロールナノ層の抵抗 ( $R_p = 24.8 \text{ オーム}$ )、および電荷移動の抵抗 ( $R_{ct} = 10.2 \text{ オーム}$ ) を得ることができる。長期 50 サイクルの後、電解質の抵抗 ( $R_e' = 5.1 \text{ オーム}$ ) は、リチウムイオンの輸送を遅らせる溶解リチウム多硫化物によって僅かに増加し、ポリピロールナノ層の抵抗 ( $R_p' = 16.9 \text{ オーム}$ ) は僅かに低下してその伝導特性が改善したことを示す。対照的に、電荷移動の抵抗は消失し、長期サイクル動作中の硫黄とポリピロールナノ層との間の電気化学接触が改善したことが示される。Warburg インピーダンスに該当する低周波数領域での勾配が観察されるが、これはバルク硫黄粒子内へのリチウムイオンの拡散に起因するものである。

10

20

#### 【0053】

##### （実施例 6）

ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄 - ナノ複合体を使用したカソードのレート特性

実施例 3 のナノ複合体電極のレート特性も、図 7 A および 7 B に示されるように評価した。硫黄の代表的な（25 回目のサイクル）電圧プロファイル対比容量を、図 7 A に提示する。ほぼ同一の放電容量が  $C/20$ 、 $C/10$ 、および  $C/5$  で得られ、1 C レートで電圧平坦域 I に容量の低減が観察され、これは高速での元素硫黄からリチウム多硫化物への緩慢な遷移を示唆している。図 7 B は、様々なレートでの長期サイクル寿命を示す。ナノ複合体は、試験をした全てのレートに関し、1 回目のサイクル中に容量損失を示す。図 8 に示すように、放電容量 ( $> 600 \text{ mA h g}^{-1}$ ) は、50 サイクル超で、 $C/20$ 、 $C/10$ 、および  $C/5$  レートに関して非常に近く、1 C での放電容量は  $400 \sim 500 \text{ mA h g}^{-1}$  の間にあり、やはり純粋な硫黄の場合 ( $< 300 \text{ mA h g}^{-1}$ ) よりも非常に高い。材料のサイクル動作安定性は、1 回目のサイクル後、 $C/5$  および 1 C のレートでの良好な容量保持率によって証明される。より高い硫黄含量（90 重量%）を有する、ポリマーでコーティングされた、成形された硫黄 - ナノ複合体を使用するカソードの場合、図 9 に示されるように類似するサイクル動作安定性が得られた。材料のサイクル動作安定性は、伝導性ポリピロールナノ層による硫黄粒子の保護に帰することができ、そのため炭素と硫黄との間の電子輸送を容易にすることができ、液体電解質を内部硫黄粒子にアクセスさせることが可能になり、サイクル動作中の硫黄の損失が最小限に抑えられる。さらに、改善されたポリピロール界面と、サイクル動作中の硫黄およびポリピロールナノ層との電気化学接触は、サイクル動作安定性を著しく改善することができ、高い容量およびクーロン効率を維持することができる。

30

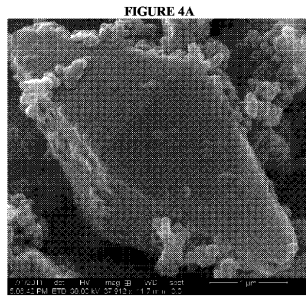
40

#### 【0054】

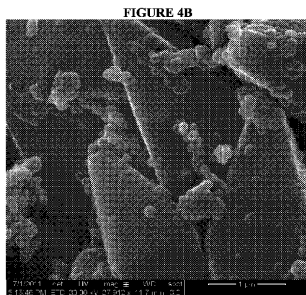
本開示の例示的な実施形態のみについて、これまで特に記述してきたが、本開示の趣旨および意図される範囲から逸脱することなく、これらの実施例の改変および変更が可能であることが理解されよう。例えば、本明細書で表現される数値は、わずかな変動を含み、したがって、表現数値は、その数が精密な量であることを意図することが例えば実験データとして報告されるような文脈により明らかにされない限り、「約 (about)」または「およそ (approximately)」の実施形態を含むことが理解されよう。

50

【図 4 A】

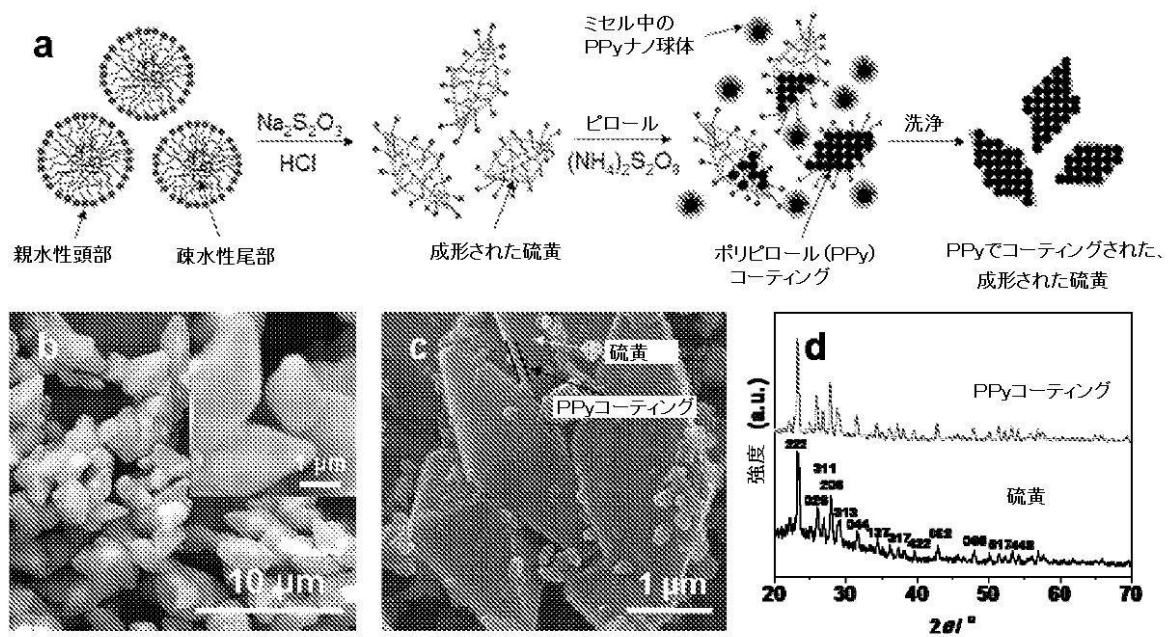


【図 4 B】



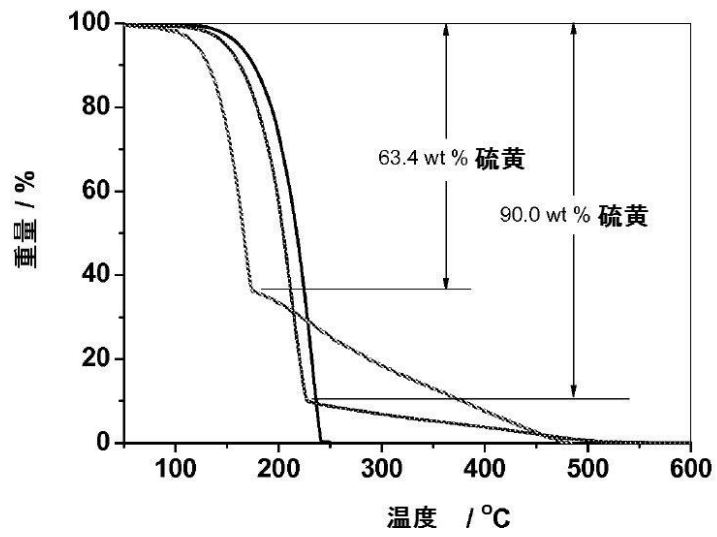
【図 1】

FIGURES 1A-1D



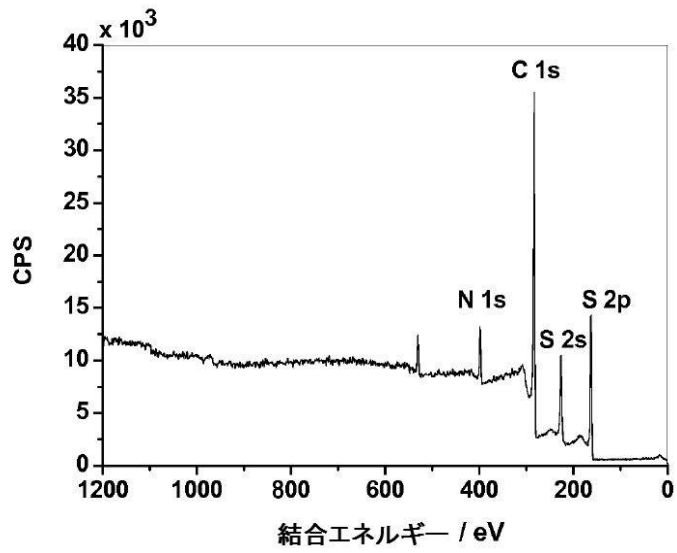
【 図 2 】

FIGURE 2



【 図 3 】

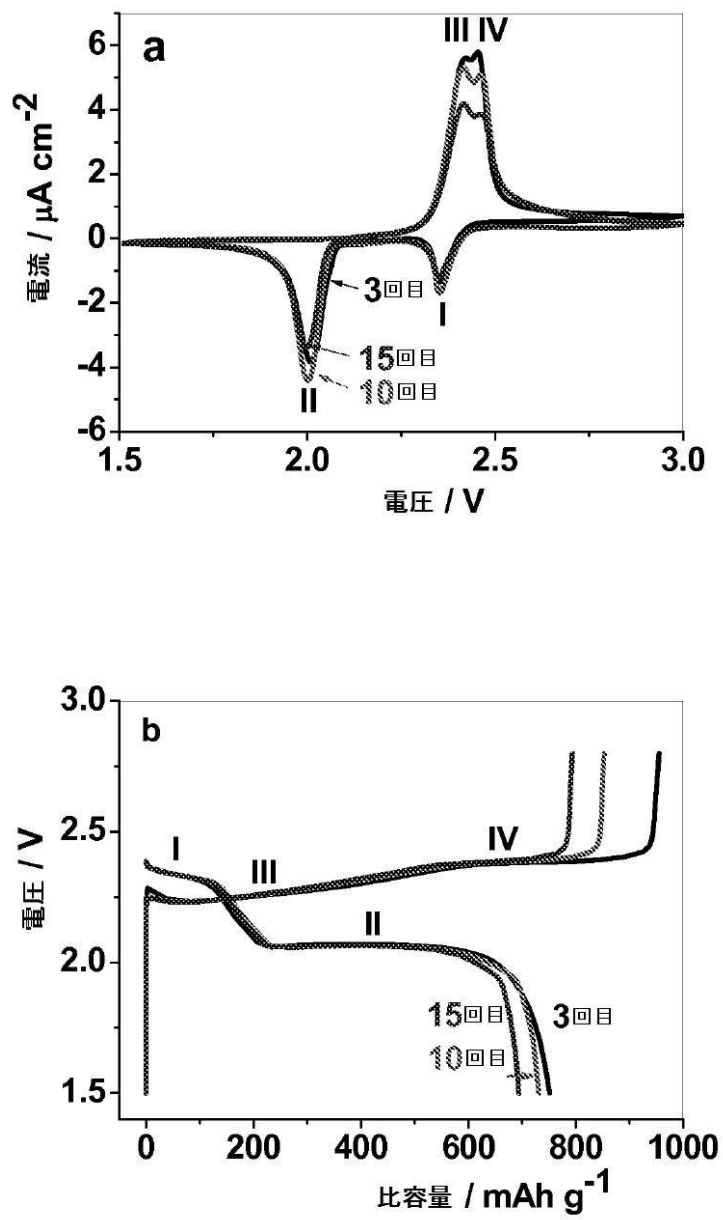
FIGURE 3





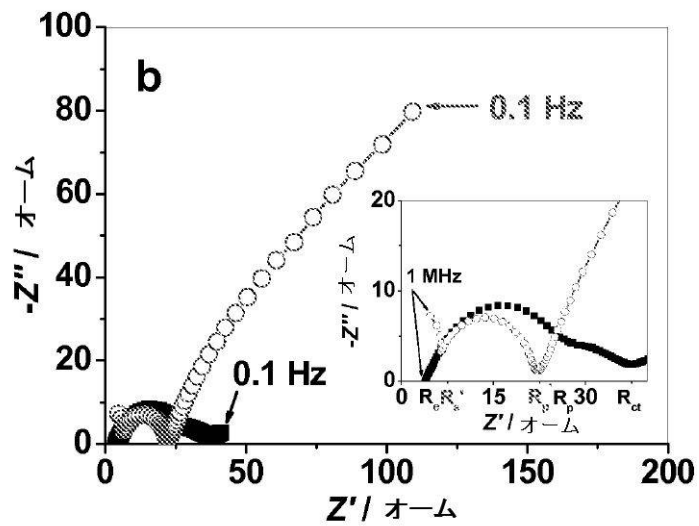
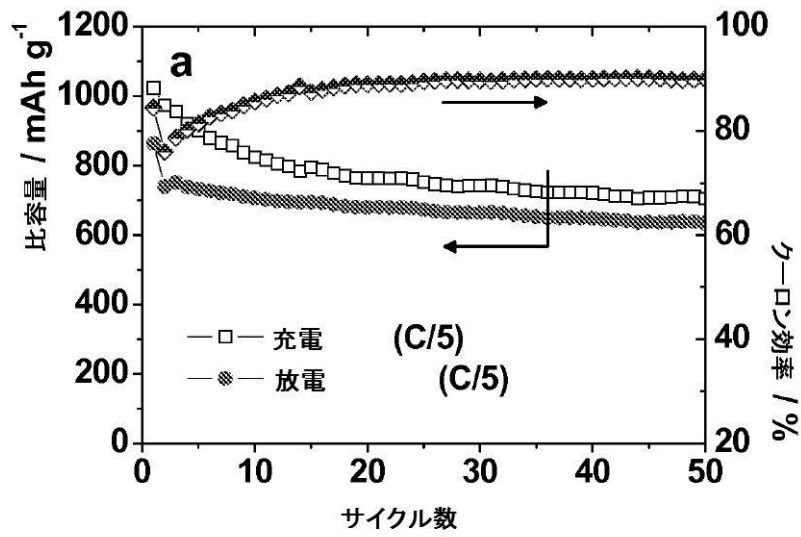
【図5】

FIGURES 5A および 5B



【図 6】

FIGURES 6A および 6B



【図 7】

FIGURE 7A

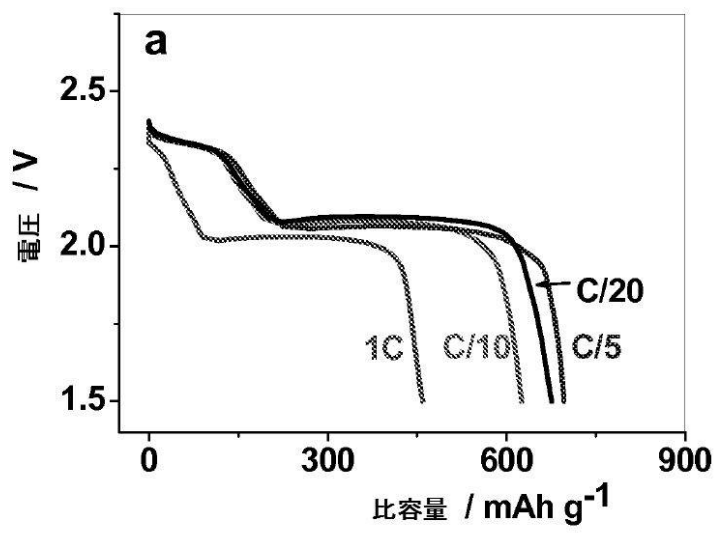
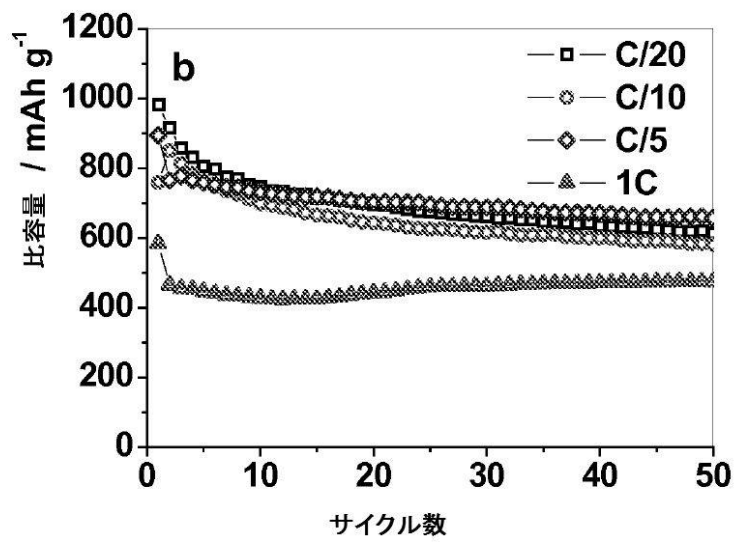
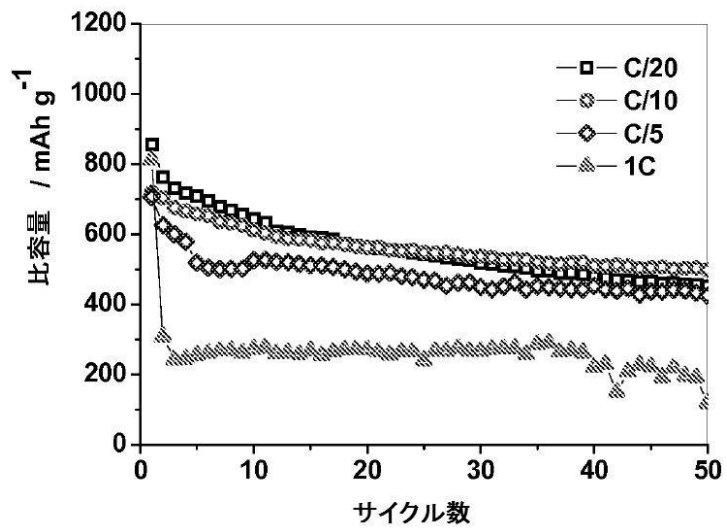


FIGURE 7B



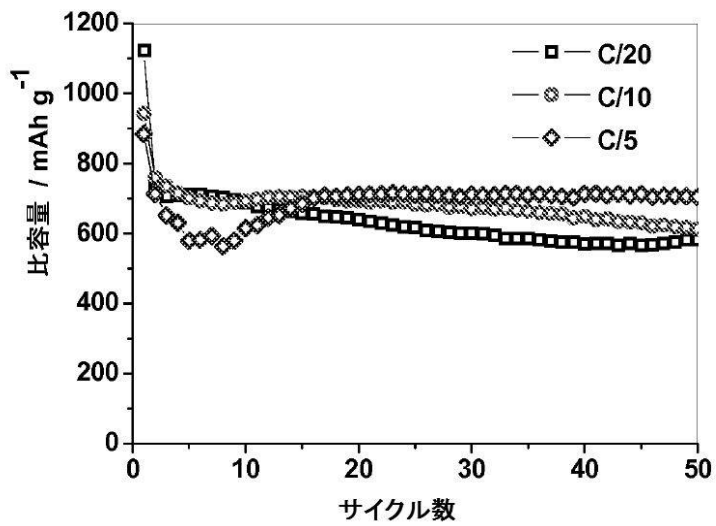
【 図 8 】

FIGURE 8





【 図 9 】

FIGURE 9



## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. <b>PCT/US2012/071213</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/60(2006.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 10/05(2010.01)i, B82B 3/00(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/58; H01M 4/60; H01M 4/40; H01M 4/66; H01M 4/62; H01M 4/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: shape, sulfur, micelle, polymer, coating, battery		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-0463437 B1 (JO, SU YEON) 23 December 2004 See description of the invention in pages 2-3; and claims 1-4, 6.	1,3-7,13-15,18-19,32-34
A		2,8-12,16-17,20-31
Y	US 2003-0049529 A1 (CHO, JAE-PHIL et al.) 13 March 2003 See paragraphs [0052]-[0053], [0063]-[0073], [0092]; claims 1-2, 5, 36-38; and figure 2.	1,3-7,13-15,18-19,32-34
A	US 2004-0009396 A1 (KIM, SEOK et al.) 15 January 2004 See paragraphs [0024]-[0041]; and claims 1-5.	1-34
A	KR 10-2007-0016431 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 8 February 2007 See description of the invention in pages 6-9; and claims 1, 8.	1-34
A	US 2004-0101753 A1 (HWANG, DUCK-CHUL) 27 May 2004 See paragraphs [0024]-[0031]; and claims 1, 12.	1-34
<input 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 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 22 April 2013 (22.04.2013)		Date of mailing of the international search report <b>23 April 2013 (23.04.2013)</b>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer LEE, Dong Wook Telephone No. 82-42-481-8163 

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2012/071213**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 10-0463437 B1	23.12.2004	KR 10-2003-0081778 A	22.10.2003
US 2003-0049529 A1	13.03.2003	CN 1333475 C0	22.08.2007
		CN 1423353 A0	11.06.2003
		EP 1291941 A2	12.03.2003
		EP 1291941 A3	28.05.2008
		JP 03896058 B2	22.03.2007
		JP 2003-142097 A	16.05.2003
		KR 10-0441513 B1	23.07.2004
		KR 10-2003-0021112 A	12.03.2003
		US 6878487 B2	12.04.2005
US 2004-0009396 A1	15.01.2004	CN 1293652 C0	03.01.2007
		CN 1467865 A	14.01.2004
		CN 1467865 C0	03.01.2007
		JP 2004-055544 A	19.02.2004
		KR 10-0445434 B1	21.08.2004
		KR 10-2004-0005440 A	16.01.2004
		US 7291424 B2	06.11.2007
KR 10-2007-0016431 A	08.02.2007	None	
US 2004-0101753 A1	27.05.2004	CN 1503385 A	09.06.2004
		JP 2004-179160 A	24.06.2004
		KR 10-0471982 B1	10.03.2005
		KR 10-0508920 B1	17.08.2005

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 フー , ヨンジュ

アメリカ合衆国 テキサス 7 8 7 3 1 , オースティン , ウッド ホロウ ドライブ 7 1 1  
7 , アpartment 1 1 3

Fターム(参考) 4F070 AA56 AA58 AC05 AE06 BA07 BB08 FA04 FB10

5H050 AA07 AA08 AA12 BA15 CA11 CB12 DA02 EA10 EA24 FA17

FA18 FA19 GA10 GA11 GA22 GA27 HA01 HA04 HA14 HA17

HA19