

(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2018-523280

(P2018-523280A)

(43) 公表日 平成30年8月16日 (2018. 8. 16)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58 (2010. 01)	HO 1 M 4/58	5 H O 2 9
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 A	5 H O 5 0
HO 1 M 4/1397 (2010. 01)	HO 1 M 4/1397	
HO 1 M 4/136 (2010. 01)	HO 1 M 4/136	
HO 1 M 10/0566 (2010. 01)	HO 1 M 4/36 C	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-507600 (P2018-507600)
 (86) (22) 出願日 平成28年8月12日 (2016. 8. 12)
 (85) 翻訳文提出日 平成30年4月5日 (2018. 4. 5)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/046868
 (87) 国際公開番号 W02017/027831
 (87) 国際公開日 平成29年2月16日 (2017. 2. 16)
 (31) 優先権主張番号 62/204, 871
 (32) 優先日 平成27年8月13日 (2015. 8. 13)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 506115514
 ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシ
 ティ オブ カリフォルニア
 アメリカ合衆国, カリフォルニア州 94
 607-5200, オークランド, フラン
 クリン ストリート 1111, 12番
 フロア
 (74) 代理人 100074099
 弁理士 大菅 義之
 (74) 代理人 110000132
 大菅内外国特許事務所特許業務法人
 (72) 発明者
 グオ, ユチェン
 アメリカ合衆国, カリフォルニア州 92
 807, アナハイム, ルビー レーン 7
 47

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫化リチウム電極および方法

(57) 【要約】

硫化リチウム炭素複合材および方法が示される。一実施例では、硫化リチウム炭素複合材は、リチウムイオン電池などの電池で電極として用いられる。

【選択図】 図 1

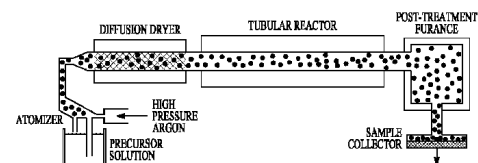


FIG. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

電池電極を作製するための方法であって、
硫化リチウム前駆体および炭素前駆体を含む前駆体溶液を生成するステップと、
前記前駆体溶液をエアロゾルに転化するステップと、
前記エアロゾルから水分を取り除き、前駆体粒子を生成するステップと、
前記前駆体粒子を第 1 の反応温度で反応させ、炭酸リチウムを生成するステップと、
前記炭酸リチウムを硫化水素と反応させ、硫化リチウム炭素複合材を生成するステップ
と
を含む方法。

10

【請求項 2】

ある量の前記硫化リチウム炭素複合材で電極を成形するステップをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記硫化リチウム前駆体は、硝酸リチウム、酢酸リチウム、及び炭酸リチウムから選択される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記炭素前駆体は、スクロース、グルコース、及びポリビニルピロリドンから選択される、請求項 1 から 3 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 5】

前記硫化リチウム前駆体は硝酸リチウムであり、前記炭素前駆体はスクロースである、請求項 1 から 4 のいずれか 1 つに記載の方法。

20

【請求項 6】

前記硫化リチウム前駆体は酢酸リチウムであり、前記炭素前駆体はスクロースである、請求項 1 から 5 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 7】

前記硫化リチウム前駆体は酢酸リチウムであり、前記炭素前駆体はスクロースである、請求項 1 から 6 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 8】

前記硫化リチウム炭素複合材は硫化リチウムを約 50 容量パーセント～約 65 容量パーセント含む、請求項 1 から 7 のいずれか 1 つに記載の方法。

30

【請求項 9】

前記前駆体粒子の含有水分は 20 パーセント未満である、請求項 1 から 8 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 10】

前記炭酸リチウムを硫化水素と反応させるステップは、不活性ガスおよび硫化水素を含む気体環境において、前記第 1 の反応温度より低い第 2 の反応温度で、前記炭酸リチウムを硫化水素と反応させるステップを含む、請求項 1 から 9 のいずれか 1 つに記載の方法。

【請求項 11】

前記気体環境を作り出すステップをさらに含む、請求項 1 から 10 のいずれか 1 つに記載の方法。

40

【請求項 12】

前記気体環境を作り出すステップは、アルゴンと水素を元素硫黄に循環させるステップを含む、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

炭素マトリクスと、
前記炭素マトリクスに均一に分散された複数の硫化リチウム粒子と、
を含む電極において、前記複数の硫化リチウム粒子は前記電極の約 70 重量パーセントを占めている、電極。

【請求項 14】

50

炭素 1 グラムにつき約 1 グラム～約 2 . 5 グラムの範囲内で硫化リチウム粒子を含むように、前記複数のリチウム粒子はエアロゾルスプレー熱分解処理によって前記炭素マトリクスに均一に分散される、請求項 1 4 に記載の電極。

【請求項 1 5】

炭素殻で被覆された複数の硫化リチウム粒子を含む第 1 の電極と、
第 2 の電極と、
前記第 1 の電極および前記第 2 の電極の両方と接触する電解液と、
を含む電池。

【請求項 1 6】

前記炭素殻で被覆された複数の硫化リチウム粒子は、非結晶質の炭素殻で被覆された複数の硫化リチウム粒子を含む、請求項 1 5 に記載の電池。

10

【請求項 1 7】

前記複数の硫化リチウム粒子は前記電極の約 7 0 重量パーセントを占めている、請求項 1 5 または 1 6 に記載の電池。

【請求項 1 8】

炭素 1 グラムにつき約 1 グラム～約 2 . 5 グラムの範囲内で硫化リチウム粒子を含むように、前記複数のリチウム粒子がエアロゾルスプレー熱分解処理によって均一に分散される、請求項 1 5 から 1 7 のいずれか 1 つに記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0 0 0 1】

〔関連出願〕

本願は、2 0 1 5 年 8 月 1 3 日に出願された「L I T H I U M S U L F I D E E L E C T R O D E A N D M E T H O D」と題する米国仮特許出願第 6 2 / 2 0 4 , 8 7 1 号に基づく優先権を主張するものであり、その全開示は参照によって本明細書に組み込まれる。

【0 0 0 2】

〔技術分野〕

本発明は、電池電極用の材料に関し、特に、硫化リチウムを含む電池電極用の材料およびその方法に関する。ある実施例では、本発明は硫化リチウム炭素複合材に関する。

30

【背景技術】

【0 0 0 3】

リチウムイオン (L i - i o n) 二次電池技術の発明によって、携帯電話、コンピュータ、及び電気自動車への電力供給のため、過去数十年の間にエネルギーの蓄積に関する基準が設定された。その間、高速なデータ通信、コンピュータの高い処理能力、高輝度かつ高解像度のディスプレイ、および、寿命が長く高性能でかつ充電時間が短いバッテリーを提供する、軽量で低コストのデバイスに対する需要が高まる一方、リチウムイオン電池の性能および開発は、この需要の高まりに対して遅れをとってきた。

【0 0 0 4】

現在の L i - i o n 電池技術の限界がより明白になるにつれて、それに代わる二次電池技術へのニーズの重要性が増している。現在の L i - i o n 電池技術に対する興味深い代替案の一例として、リチウム硫黄 (L i - S) 電池技術が挙げられる。硫黄を使用することで、大きなエネルギー容量やコスト削減が見込まれるからである。ほとんどの L i - i o n 電池は、1 5 0 ~ 2 5 0 W h / k g の範囲のエネルギー容量を有するが、L i - S 電池の場合、4 0 0 W h / k g 以上のエネルギー容量が得られる可能性がある。したがって、L i - S 電池は、現在の L i - i o n 電池よりも、セルレベル (およびパッケレベル) でより大きな容量を有することができる。

40

【0 0 0 5】

しかし、既知の技術的な課題が多いが故に、現状では、市販されている L i - S 電池はほとんどない。ほとんどの L i - S 電池に主に足りないことの 1 つに、中間多硫化物を電

50

解液に溶解させると活性硫黄が不可逆的に消失する、という、電解液との好ましくない反応が挙げられる。

【 0 0 0 6 】

別の問題として、 Li-S 電池用リチウムの原料としてリチウム金属アノードを使用しなければならない硫黄ベースのカソード材料が幅広く用いられていることが挙げられる。リチウム金属アノードは、電池の内部短絡が原因で熱暴走を起こし得る樹枝状結晶成長に至りやすい場合がある。さらに、特に Li-S 電池に対し、リチウムアノードを使用することで、望ましくない副反応を引き起こす場合がある。それは、シャトル機構として知られる現象において多硫化物が電極間であちこちに拡散し、その結果、リチウム腐食および硫黄酸化によって充放電の効率およびサイクルの安定性が低下することが理由である。さらに、リチウムが湿気と空気（酸素と窒素）に対して高い反応性を有することから、市販のリチウムアノード（一般的に薄い Li 箔）には高レベルの処理（精製、押出し加工、不動態化など）が必要とされるため、リチウム金属の使用はコスト効率が高くない。

【 0 0 0 7 】

本開示は、大規模に実現可能な一連のエアロゾルスプレー熱分解（ASP）処理を用いて硫化リチウム炭素複合材を生成することによって、それらの問題に対する解決策を提供する。硫化リチウム炭素複合材は硫黄と比較して優れたカソード材料であり得る。なぜなら、結果としてもたらされるその構造によって、活性硫黄材料が消失することによる容量低下が抑制されるからである。さらに、硫化リチウムをカソード材料として用いる場合には、スズ系材料やケイ素系材料など、大容量の非リチウムアノード材料を、リチウム硫黄電池に用いることができる。したがって、本明細書で説明する硫化リチウムのカソード材料を用いることで、リチウム金属アノードの使用に関連する上述のデメリットを最小限に抑えたり回避したりすることもできる。

【 0 0 0 8 】

他に考えられる硫化リチウムの合成方法については、その方法が大規模に実現可能ではない場合もあるし、また、その方法では所望の機能について材料の構造が合理的に設計されない場合もある。例えば、硫化リチウムと炭素をボールミル粉碎し、従来の硫黄アノード材料をリチオ化することで、硫化リチウムを合成していた。しかし、本開示の硫化リチウムのカソード材料は、従来の方法と比較して、電池（例えば Li-ion 、 Li-S など）で使用するための優れた材料であり得る。例えば、ASP 処理によって、炭素マトリクス内で硫化リチウムをより均一に分散することができるため、電荷移動過程の反応速度論が改善され、速度性能（より高速に充放電が行われるための容量）を改善することができる。炭素マトリクスにおいて硫化リチウムを均一に分散することで、効果的に多硫化リチウムが溶解しないようにして、シャトル機構を減少させることもできる。

【 0 0 0 9 】

本明細書に開示の方法およびシステムの概要を説明したが、もっと十分な説明を行うために、ここで非限定的な実施例を以下に記載する。

【 0 0 1 0 】

実施例 1 は、電池電極を作製するための発明の主題（方法など）を含み得る。当該方法は、硫化リチウム前駆体および炭素前駆体を含む前駆体溶液を生成するステップと、前駆体溶液をエアロゾルに転化するステップと、エアロゾルから水分を取り除き、前駆体粒子を生成するステップと、前駆体粒子を第 1 の反応温度で反応させ、炭酸リチウムを生成するステップと、炭酸リチウムを硫化水素と反応させ、硫化リチウム炭素複合材を生成するステップとを含み得る。

【 0 0 1 1 】

実施例 2 では、実施例 1 に記載の発明の主題は、ある量の硫化リチウム炭素複合材で電極を成形するステップを含むように、任意選択で構成され得る。

【 0 0 1 2 】

実施例 3 では、実施例 1 もしくは 2 に記載の発明の主題、または、実施例 1 と実施例 2 の組み合わせに記載の発明の主題は、硫化リチウム前駆体が、硝酸リチウム、酢酸リチウ

ム、及び炭酸リチウムから選択される場合を含むように、任意選択で構成され得る。

【0013】

実施例4では、実施例1から3のいずれか1つに記載の発明の主題、または、実施例1から3の組み合わせのいずれかに記載の発明の主題は、炭素前駆体が、スクロース、グルコース、及びポリビニルピロリドンから選択されるように、任意選択で構成され得る。

【0014】

実施例5では、実施例1から4のいずれか1つに記載の発明の主題、または、実施例1から4の組み合わせのいずれかに記載の発明の主題は、硫化リチウム前駆体が硝酸リチウムであり、炭素前駆体がスクロースであるように、任意選択で構成され得る。

【0015】

実施例6では、実施例1から5のいずれか1つに記載の発明の主題、または、実施例1から5の組み合わせのいずれかに記載の発明の主題は、硫化リチウム前駆体が酢酸リチウムであり、炭素前駆体がスクロースであるように、任意選択で構成され得る。

【0016】

実施例7では、実施例1から6のいずれか1つに記載の発明の主題、または、実施例1から6の組み合わせのいずれかに記載の発明の主題は、硫化リチウム前駆体が酢酸リチウムであり、炭素前駆体がスクロースであるように、任意選択で構成され得る。

【0017】

実施例8では、実施例1から7のいずれか1つに記載の発明の主題、または、実施例1から7の組み合わせのいずれかに記載の発明の主題は、硫化リチウム炭素複合材が硫化リチウムを約50容量パーセント～約65容量パーセント含むように、任意選択で構成され得る。

【0018】

実施例9では、実施例1から8のいずれか1つに記載の発明の主題、または、実施例1から8の組み合わせのいずれかに記載の発明の主題は、前駆体粒子の含有水分が20パーセント未満であるように、任意選択で構成され得る。

【0019】

実施例10では、実施例1から9のいずれか1つに記載の発明の主題、または、実施例1から9の組み合わせのいずれかに記載の発明の主題は、炭酸リチウムを硫化水素と反応させるステップが、不活性ガスおよび硫化水素を含む気体環境において、第1の反応温度より低い第2の反応温度で、炭酸リチウムを硫化水素と反応させるステップを含むように、任意選択で構成され得る。

【0020】

実施例11では、実施例1から10のいずれか1つに記載の発明の主題、または、実施例1から10の組み合わせのいずれかに記載の発明の主題は、気体環境を作り出すステップを含むように、任意選択で構成され得る。

【0021】

実施例12では、実施例1から11のいずれか1つに記載の発明の主題、または、実施例1から11の組み合わせのいずれかに記載の発明の主題は、気体環境を作り出すステップが、アルゴンと水素を元素硫黄に循環させるステップを含むように、任意選択で構成され得る。

【0022】

実施例13は、電池を作製するための発明の主題（方法など）を含み得る。当該方法は、第1の電極を取得または提供するステップであって、第1の電極はエアロゾルスプレー熱分解処理によって生成される硫化リチウム炭素複合材を含み、複数の硫化リチウム粒子が当該電極の少なくとも70重量パーセントを占める、第1の電極を取得または提供するステップと、リチウムを含まない第2の電極を取得または提供するステップと、第1の電極およびリチウムを含まない第2の電極の両方に電解液を接触させるステップと、を含み得る。

【0023】

10

20

30

40

50

実施例 14 では、実施例 1 から 13 のいずれか 1 つに記載の発明の主題、または、実施例 1 から 13 の組み合わせのいずれかに記載の発明の主題は、第 1 の電極を作製するステップであって、硫化リチウム前駆体および炭素前駆体を含む前駆体溶液を生成するステップと、前駆体溶液をエアロゾルに転化するステップと、エアロゾルから水分を取り除き、前駆体粒子を生成するステップと、前駆体粒子を第 1 の反応温度で反応させ、炭酸リチウムを生成するステップと、炭酸リチウムを硫化水素と反応させ、硫化リチウム炭素複合材を生成するステップと、を含む、第 1 の電極を作製するステップを含むように、任意選択で構成され得る。

【0024】

実施例 15 では、実施例 1 から 14 のいずれか 1 つに記載の発明の主題、または、実施例 1 から 14 の組み合わせのいずれかに記載の発明の主題は、硫化リチウム前駆体が、硝酸リチウム、酢酸リチウム、及び炭酸リチウムから選択され、炭素前駆体が、スクロース、グルコース、及びポリビニルピロリドンから選択されるように、任意選択で構成され得る。

10

【0025】

実施例 16 では、実施例 1 から 15 のいずれか 1 つに記載の発明の主題、または、実施例 1 から 15 の組み合わせのいずれかに記載の発明の主題は、第 2 の電極が錫とシリコンのうちの少なくとも 1 つを含むように、任意選択で構成され得る。

【0026】

実施例 17 では、実施例 1 から 16 のいずれか 1 つに記載の発明の主題、または、実施例 1 から 16 の組み合わせのいずれかに記載の発明の主題は、電池が CR2032 型であるように、任意選択で構成され得る。

20

【0027】

実施例 18 は、炭素マトリクスと、炭素マトリクスに均一に分散された複数の硫化リチウム粒子とを含む電極を含む場合があり、複数の硫化リチウム粒子は当該電極の約 70 重量パーセントを占めている。

【0028】

実施例 19 では、実施例 1 から 18 のいずれか 1 つに記載の発明の主題、または、実施例 1 から 18 の組み合わせのいずれかに記載の発明の主題は、炭素 1 グラムにつき約 1 グラム～約 2.5 グラムの範囲内で硫化リチウム粒子を含むように、複数のリチウム粒子がエアロゾルスプレー熱分解処理によって炭素マトリクスに均一に分散されるように、任意選択で構成され得る。

30

【0029】

実施例 20 は電池を含み得る。電池は、炭素殻で被覆された複数の硫化リチウム粒子を含む第 1 の電極と、第 2 の電極と、第 1 の電極および第 2 の電極の両方と接触する電解液と、を含む。

【0030】

実施例 21 は、実施例 20 に記載の電池を含む場合があり、炭素殻で被覆された複数の硫化リチウム粒子は、非結晶質の炭素殻で被覆された複数の硫化リチウム粒子を含む。

【0031】

実施例 22 は、実施例 20 または 21 に記載の電池を含む場合があり、複数の硫化リチウム粒子は当該電極の約 70 重量パーセントを占めている。

40

【0032】

実施例 23 は、実施例 20 から 22 のいずれか 1 つに記載の電池を含む場合があり、炭素 1 グラムにつき約 1 グラム～約 2.5 グラムの範囲内で硫化リチウム粒子を含むように、複数のリチウム粒子がエアロゾルスプレー熱分解処理によって均一に分散される。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図 1】本開示の一実施例に係るエアロゾルスプレー熱分解 (ASP) 処理を示す図である。

50

- 【図 2】本開示の一実施例に係る A S P 処理を示す図である。
- 【図 3】2 種類の沈殿に応じた A S P 処理を示す図である。
- 【図 4】本開示の一実施例に係る硫化リチウム炭素複合材を示す図である。
- 【図 5 A】本開示の一実施例に係る硫化リチウム炭素複合材の透過型電子顕微鏡 (T E M) 画像を示す。
- 【図 5 B】本開示の一実施例に係る硫化リチウム炭素複合材の T E M 画像を示す。
- 【図 5 C】本開示の一実施例に係る硫化リチウム炭素複合材の T E M 画像を示す。
- 【図 6 A】本開示の一実施例に係る粒子を用いた電池の電気性能データを示す。
- 【図 6 B】本開示の一実施例に係る粒子を用いた電池の更なる電気性能データを示す。
- 【図 7】本開示の一実施例に係る電池を示す。
- 【図 8】本開示の一実施例に係る電極を作製する方法を示す。
- 【図 9】本開示の一実施例に係る電池を作製する方法を示す。
- 【図 10】本開示の一実施例に係るエアロゾルスプレー熱分解 (A S P) システムの構成要素を示す。
- 【図 11】本開示の一実施例に係る A S P 処理を示す図である。
- 【図 12】本開示の一実施例により生成される材料の X 線回折データを示す。
- 【図 13】本開示の一実施例により生成される材料の含有炭素を示す。
- 【図 14】本開示の一実施例により生成される材料の画像を示す。
- 【図 15】本開示の一実施例により生成される材料の X 線回折データを示す。
- 【図 16】本開示の一実施例に係る電極の電気特性のグラフである。
- 【発明を実施するための形態】
- 【 0 0 3 4 】

〔 詳細な説明 〕

以下の詳細な説明では、添付の図面を参照する。添付の図面は本明細書の一部であり、また、添付の図面では本発明が実施され得る特定の実施形態が例示として示される。図面では、実質的に同様の構成要素について、いくつかの図で同一の参照符号が用いられる。これらの実施形態について、当業者が本発明を実施できるのに十分な詳細説明がなされる。他の実施形態が用いられてもよく、本発明の範囲を逸脱することなく構造的または論理的な変更などが行われてもよい。

【 0 0 3 5 】

エアロゾルスプレー熱分解 (A S P) 処理によって生成された硫化リチウム炭素 ($\text{Li}_2\text{S}-\text{C}$) 複合材について説明する。A S P 処理によって、合理的に設計された構造および所望の機能を有する $\text{Li}_2\text{S}-\text{C}$ 複合材料が得られる。

【 0 0 3 6 】

図 1 および図 2 は A S P 処理の例を示す図である。図 1 に示される A S P 処理は、(1) アトマイザ、(2) 拡散乾燥装置、(3) 熱分解反応用の管状反応装置、及び (4) 後処理用の反応装置という 4 つの主要な構成要素で構成される、一連の処理 / 設定である。

【 0 0 3 7 】

ある実施例では、A S P 処理は、アトマイザを用いて均質な前駆体溶液を霧状にすることから始めてもよい。前駆体、すなわち、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{C}$ 複合材を合成する反応物質は、炭素前駆体および Li_2S 前駆体を含んでもよい。硝酸リチウム (LiNO_3) 、炭酸リチウム (Li_2CO_3) 、及び酢酸リチウム (CH_3COOLi) を含む、3 つの例示的なリチウム塩が、 Li_2S 前駆体として用いられる。ある実施例では、炭素前駆体は、スクロース、グルコース、スターチ、及びポリビニルピロリドンから選択されてもよい。

【 0 0 3 8 】

アトマイザは、前駆体溶液のエアロゾルを生成してもよい。本明細書で使用する場合、「エアロゾル」または「エアロゾル液滴」は、気体中に分散された粒子のコロイド懸濁液と定義される。アトマイザから出てくる生成されたエアロゾル (前駆体溶液の小液滴) は、拡散乾燥装置を通して不活性ガスで運ばれて、含有水分が取り除かれる。一実施例では、不活性ガスとしてアルゴンが用いられる。しかし、他の不活性ガスもまた、用いられて

もよい。図 2 に示されるように、前駆体溶液のエアロゾルが生成されるように、前駆体溶液のバルク溶液がアトマイザを通過してもよい。

【0039】

エアロゾルを生成後、エアロゾルは拡散乾燥装置を通過してもよい。ある実施例では、拡散乾燥装置はシリカゲルを吸収剤として含んでいてもよく、かつ、例えばセ氏 700 度 () で作動してもよい。しかし、他の吸収剤が用いられてもよく、拡散乾燥装置は他の温度で作動してもよい。ある実施例では、拡散乾燥装置は、約 60 パーセント (%) ~ 約 80 % の範囲内で水分を取り除いてもよい。

【0040】

図 3 は、2 種類の沈殿に応じた A S P 処理を示す図である。拡散乾燥装置で乾燥処理が生じている間、溶質 (例えば、反応物質であるリチウム塩およびスクロース) が沈殿して固体前駆体粒子となる。容量沈殿 (v o l u m e p r e c i p i t a t i o n) および表面沈殿 (s u r f a c e p r e c i p i t a t i o n) という 2 種類の沈殿が発生して、反応物質の相対的な溶解度に応じて異なる粒子構造をもたらす場合がある。本開示の A S P 処理では、容量沈殿が発生して、つまり、反応物質 (リチウム塩およびスクロース) が同時にかつ均質に沈殿して、均質混合物を得ることができる。続いて起こる熱反応によってリチウム塩の分解および炭化が可能となり、均一な分散および炭素の封入を伴う均質な構造を得ることができる。

【0041】

結果として得られる固体前駆体粒子は、管状炉型反応装置 (以下、「管状反応装置」) の中へと順次運ばれ、管状反応装置では様々な反応が熱的に引き起こされる。A S P 処理の特異性は、前駆体が小粒子の状態極めて均一に混ざり合っていることであり、個別のマイクロリアクタとみなすことができる。それらの粒子の粒子サイズが小さい (例えば数十ナノメートルから数百ナノメートル) ことで、反応装置における粒子内の反応は確実に高速なものとなる。さらに、前駆体組成物や A S P 処理パラメータを操作することで、所望のマイクロ構造を実現することができる。

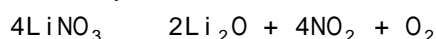
【0042】

本明細書中に記載されるように、前駆体溶液は、前駆体として、 LiNO_3 とスクロース、 CH_3COOLi とスクロース、または、 Li_2CO_3 とスクロースを含んでもよい。ある実施例では、前駆体溶液は、0.15 M の LiNO_3 と 0.15 M のスクロース、0.15 M の CH_3COOLi と 0.15 M のスクロース、または、0.075 M の Li_2CO_3 と 0.15 M のスクロースを、それぞれ水分中に含んでもよい。 LiNO_3 とスクロースが用いられる例では、 LiNO_3 前駆体の濃度は、約 0.1 M ~ 約 1 M の範囲内、例えば、0.1 M ~ 0.2 M など 0.1 M ~ 0.5 M の範囲内であってもよく、スクロース前駆体の濃度は、約 0.1 M ~ 約 1 M の範囲内、例えば、0.1 M ~ 0.2 M など 0.1 M ~ 0.5 M の範囲内であってもよい。 CH_3COOLi とスクロースが用いられる例では、 CH_3COOLi の濃度は、約 0.1 M ~ 約 1 M の範囲内、例えば、0.1 M ~ 0.2 M など 0.1 M ~ 0.5 M の範囲内であってもよく、スクロースの濃度は、約 0.05 M ~ 約 0.4 M の範囲内、例えば、0.05 M ~ 0.15 M など 0.05 M ~ 0.25 M の範囲内であってもよい。 Li_2CO_3 とスクロースが用いられる例では、 Li_2CO_3 の濃度は、約 0.02 M ~ 約 0.15 M の範囲内、例えば、0.02 M ~ 0.05 M など 0.02 M ~ 0.1 M の範囲内であってもよく、スクロースの濃度は、約 0.05 M ~ 約 0.3 M の範囲内、例えば、0.05 M ~ 0.15 M など 0.05 M ~ 0.2 M の範囲内であってもよい。

【0043】

Li_2CO_3 とスクロースが用いられる場合、管状反応装置において、以下の反応が不活性ガス環境下において反応温度でほぼ同時に起こり得る。

(反応 1)



[1]

(反応 2)

10

20

30

40

50

スクロース C (触媒として Li_2O) [2]
(反応 3)



【 0 0 4 4 】

反応 1 では、硝酸リチウムは、酸化リチウム、二酸化窒素、及び酸素を生じる場合があり、スクロースは炭素を生じる場合がある。酸化リチウム、炭素、及び酸素は、反応して炭酸リチウム炭素 ($\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{C}$) 複合材を生じ得る。 $\text{Li}_2\text{S} - \text{C}$ 複合材は反応装置に残る反応生成物である。前駆体は、反応中に完全に使い果たされ得る。 Li_2CO_3 以外に少量の Li_2O が存在するかもしれない。ある実施例では、生成される Li_2CO_3 は 85 % 超を占める可能性がある。さらに、次に続く H_2S の処理で、以下の反応によって Li_2O を Li_2S に転化させることができるため、残りの Li_2O が存在することによって最終生成物 Li_2S の質が低下することはない。

10

(反応 4)



【 0 0 4 5 】

ある実施例では、反応温度は約 600 ~ 約 1000 の範囲内であってもよい。一実施例では、反応温度は約 700 である。

【 0 0 4 6 】

反応生成物である $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{C}$ 複合材は、捕集されて後処理用反応装置に送られ、最終生成物である硫化リチウム炭素複合材を生じ得る。当該後処理用の炉は、管状反応装置に直接接続されてもよく、または、個別の反応装置として切り離されていてもよい。前者の場合は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{C}$ を後処理用反応装置で直接捕集することができ、また、後者の場合は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{C}$ をフィルタ式捕集装置で捕集し、その後、後処理用反応装置に送ることができる。

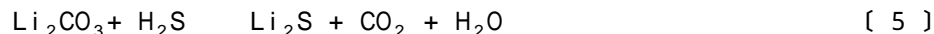
20

【 0 0 4 7 】

後処理用反応装置で、さらに反応生成物は、気体環境において後処理温度で加熱され得る。ある実施例では、後処理温度は約 500 ~ 約 700 の範囲内であってもよい。一実施例では、後処理温度は 550 である。気体環境は、不活性ガス (例えばアルゴン) と硫化水素 (H_2S) で構成されていてもよい。一実施例では、気体環境は、アルゴンを約 99 容量パーセント (vol. \%) ~ 約 95 vol. \% と、 H_2S を約 1 vol. \% ~ 約 5 vol. \% 含む。一実施例では、気体環境は、アルゴンを 95 vol. \% と、 H_2S を 5 vol. \% 含む。95 vol. \% の と 5 vol. \% の H_2 を元素硫黄に循環させることによって、そのような環境を作り出すことができる。 H_2S に対する $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{C}$ の反応は以下になる。

30

(反応 5)



【 0 0 4 8 】

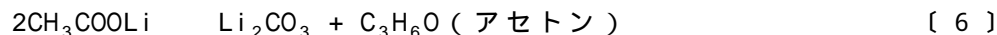
反応 5 から得られる最終生成物は $\text{Li}_2\text{S} - \text{C}$ であり得る。

【 0 0 4 9 】

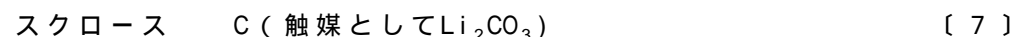
CH_3COOLi とスクロースが前駆体として用いられる場合、管状反応装置において、以下の反応が起こる。

40

(反応 6)



(反応 7)



【 0 0 5 0 】

そして、反応 [5] によって $\text{Li}_2\text{S} - \text{C}$ が生成される。

【 0 0 5 1 】

Li_2CO_3 とスクロースが前駆体として用いられる場合、 Li_2CO_3 は反応装置において分解しないが、スクロースの炭化の際に触媒として作用する。そして、反応 [5]

50

によって $\text{Li}_2\text{S} - \text{C}$ が生成される。

【0052】

ある実施例では、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{C}$ 複合材における硫化リチウム含有量は約 70 重量パーセント (wt. %) ~ 約 80 wt. % であってもよい。本明細書に記載されるように、合成された $\text{Li}_2\text{S} - \text{C}$ 複合材は、硫化リチウムを、より一様かつ均一に分散させることができる。すなわち、より多くの硫化リチウムを炭素マトリクスに包含することができ、電気特性を向上させることができる。図 4 は、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{C}$ 複合材を示す図であり、炭素マトリクスにおいて硫化リチウムをより均一かつ一様に分散させることができる $\text{Li}_2\text{S} - \text{C}$ 複合材を、本開示によって提供できる、ということを示している。

【0053】

LiNO_3 、 Li_2CO_3 、及び CH_3COOLi と、スクロースとを用いた $\text{Li}_2\text{S} - \text{C}$ 複合材を生成した。 LiNO_3 を用いた $\text{Li}_2\text{S} - \text{C}$ 複合材を生成するため、100 グラム (g) の 0.3 M の LiNO_3 、および、100 g の 0.3 M のスクロースを混合し、前駆体溶液を生成した。前駆体溶液を A S P 処理のアトマイザに送り、エアロゾルを生成した。エアロゾルを拡散乾燥装置 (25) に送り、含有水分を取り除いて前駆体粒子を生成した。前駆体粒子を管状反応装置 (700) に送り、炭酸リチウム炭素 ($\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{C}$) 複合材 (反応生成物) を生成した。反応生成物である $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{C}$ を捕集して後処理用反応装置に送った。95 vol. % のアルゴンと 5 vol. % の H_2S を含む気体環境において反応生成物を 550 に加熱し、最終生成物 ($\text{Li}_2\text{S} - \text{C}$ 複合材) を生成した。

【0054】

別の実施例では、100 g の 0.3 M の CH_3COOLi 、および、100 g の 0.3 M のスクロースを混合し、前駆体溶液を生成した。前駆体溶液を A S P 処理のアトマイザに送り、エアロゾルを生成した。エアロゾルを拡散乾燥装置 (25) に送り、含有水分を取り除いて前駆体粒子を生成した。前駆体粒子を管状反応装置 (700) に送り、炭酸リチウム炭素 ($\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{C}$) 複合材 (反応生成物) を生成した。反応生成物である $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{C}$ を捕集して後処理用反応装置に送った。95 vol. % のアルゴンと 5 vol. % の H_2S を含む気体環境において反応生成物を 550 に加熱し、最終生成物 ($\text{Li}_2\text{S} - \text{C}$ 複合材) を生成した。

【0055】

別の実施例では、100 g の 0.15 M の Li_2CO_3 、および、100 g の 0.3 M のスクロースを混合し、前駆体溶液を生成した。前駆体溶液を A S P 処理のアトマイザに送り、エアロゾルを生成した。エアロゾルを拡散乾燥装置 (25) に送り、含有水分を取り除いて前駆体粒子を生成した。前駆体粒子を管状反応装置 (700) に送り、炭酸リチウム炭素 ($\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{C}$) 複合材 (反応生成物) を生成した。反応生成物である $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{C}$ を捕集して後処理用反応装置に送った。95 vol. % のアルゴンと 5 vol. % の H_2S を含む気体環境において反応生成物を 550 に加熱し、最終生成物 ($\text{Li}_2\text{S} - \text{C}$ 複合材) を生成した。

【0056】

LiNO_3 、 Li_2CO_3 、及び CH_3COOLi から生成された $\text{Li}_2\text{S} - \text{C}$ 複合材粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 画像が、図 5 A、図 5 B、及び図 5 C にそれぞれ示されている。図 5 A に示されるように、 LiNO_3 から生成された $\text{Li}_2\text{S} - \text{C}$ 複合材粒子は、明るい箇所が孔である明暗差によって示される、孔のある構造を有する。有孔性は、気体 (NO_2 と O_2) の生成および炭素の消費によってもたらされる。(図 5 B に示される) Li_2CO_3 および (図 5 C に示される) CH_3COOLi から生成された $\text{Li}_2\text{S} - \text{C}$ 複合材粒子は、ガスの発生が少ない、またはガスの発生がないため、均質な構造を有する。大きな Li_2S の粒は、3 種類の粒子のいずれにおいても観察されることはあり得ず、まさしく均一分散を示す。Philip s F E I C M 3 0 0 T E M を用いて、TEM 画像を撮影した。

【0057】

本明細書に記載されるように、本開示の $\text{Li}_2\text{S}-\text{C}$ 複合材を用いることでもたらされる性能優位性には、最小化すること、活性材料が不可逆的に消失することによる容量の低下、内部短絡が原因の樹枝状結晶成長や熱暴走、及びシャトル機構を回避し防止すること、並びに、材料や処理にかかるコストをより低く抑えて、充放電の効率、サイクルの安定性、及び大きな容量のエネルギーの蓄積の向上させることが含まれる。ASP処理で $\text{Li}_2\text{S}-\text{C}$ 複合材を合成することで、硫化リチウムを炭素マトリクス内で一様かつ均一に分散することができる。このことによって、活性物質の利用を改善し、多硫化リチウムの溶解を抑制することができる。例えば、 CH_3COOLi から生成された $\text{Li}_2\text{S}-\text{C}$ 複合材粒子では、 Li_2S が 75 wt. % を占め得る (図 5 C)。TEM 画像では極めて均一な構造がみられ、 Li_2S が炭素マトリクスにおいて極めて均一に分散していることを示す。

10

【0058】

LiNO_3 / スクロース前駆体を用いて生成される $\text{Li}_2\text{S}-\text{C}$ 複合材のサンプルの電気性能が、図 6 A および図 6 B に示されている。N-メチル-2-ピロリドン中で、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{C}$ 複合材をカーボンブラック粉末 (導電性添加剤) およびポリフッ化ビニリデン (高分子結合剤) と混合し、電極スラリーを生成した。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{C}$ 、カーボンブラック、及びポリフッ化ビニリデンが占める重量パーセントは、それぞれ 70 %、20 %、及び 10 % である。ブレードコータを用いて、スラリーでアルミニウム箔を被覆した。電極を室温で 24 時間乾燥させ、その後、真空乾燥器の中で、60 °C で一晩乾燥させた。CR2032 型のコイン電池において、対電極として Li 金属を用いて半電池を作製した。その後、例えば、作用電極として $\text{Li}_2\text{S}-\text{C}$ 複合材を、セパレータ (Celgard 2300) として微孔性ポリプロピレンを、そして対電極として Li 金属箔を用いて、CR2032 型のコイン電池を製造した。

20

【0059】

使用した電解液は、1 M のビス(トリフルオロメタン)スルホンアミドリチウムのテトラグリム溶液であった。アルゴンを充填した VAC 社の Omni-lab グローブボックスで電池を製造し、Arbin BT2000 で、1.5 ~ 3.5 V で動作確認を行った。Gamry Interface 1000 アナライザを用いて、0.1 mV s⁻¹ の走査速度で CV データを集めた。

【0060】

図 6 A は、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{C}$ 複合材の、最初の 2 サイクルの定電流充放電の曲線である。1 回目の充電は始動過程であり、電位について、3.25 V でオーバーシュート、2.6 V で高いプラトー領域がみられる。最初のサイクルで始動した後、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{C}$ 複合材には典型的な $\text{Li}-\text{S}$ 反応機構がみられる。図 6 B は、サイクルの安定性を示す。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{C}$ 複合材は、電流密度 56 mA / g (1 / 20 C) で、35 サイクル後に 600 mAh / g 超の容量を維持することができる。

30

【0061】

本開示によって、 $\text{Li}-\text{S}$ 電池用の $\text{Li}_2\text{S}-\text{C}$ カソード材料を生成するための、現存する全ての方法とは明らかに異なる方法が提供される。例えば、本開示によって、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{C}$ 複合材を合成するための、エアロゾルによるスプレー熱分解処理を用いた新規の方法が提供される。

40

【0062】

図 7 は、本発明の一実施形態に係る電池 700 の例を示す。電池 700 はアノード 710 とカソード 712 を含む。アノード 710 とカソード 712 の間に電解液 714 が存在する。一実施例では、電池 700 はリチウムイオン電池またはリチウム-硫黄電池である。一実施例では、カソード 712 は、上記の例で説明したように $\text{Li}_2\text{S}-\text{C}$ 複合材であってもよく、アノード 710 は、スズ系材料およびケイ素系材料から選択される、大容量の非リチウムアノード材料であってもよい。

【0063】

図 8 は、本発明の一実施形態に係る電極を作製する方法の例を示す。工程 802 は、硫

50

化リチウム前駆体および炭素前駆体を含む前駆体溶液を生成するステップを含む。工程 804 は、前駆体溶液をエアロゾルに転化するステップを含む。工程 806 は、エアロゾルから水分を取り除き、前駆体粒子を生成するステップを含む。工程 808 は、前駆体粒子を第 1 の反応温度で反応させ、炭酸リチウムを生成するステップを含む。工程 810 は、炭酸リチウムを硫化水素と反応させ、硫化リチウム炭素複合材を生成するステップを含む。

【0064】

図 9 は、本発明の一実施形態に係る電池を作製する方法の例を示す。工程 902 は、第 1 の電極を取得または提供するステップを含み、第 1 の電極はエアロゾルスプレー熱分解処理によって生成される硫化リチウム炭素複合材を含み、複数の硫化リチウム粒子は当該電極の少なくとも 70 重量パーセントを占める。工程 904 は、リチウムを含まない第 2 の電極を取得または提供するステップを含む。工程 906 は、第 1 の電極およびリチウムを含まない第 2 の電極の両方に電解液を接触させるステップを含む。

【0065】

エネルギーの蓄積に関する低コストで環境に優しい解決策として、近年、リチウム - 硫黄 (Li - S) 電池への関心が高まってきている。その理論容量が大きく、材料にかかるコストが低いことから、Li - S は、スマートグリッドから電気自動車まで、幅広い適用に適合する。Li - S の化学的性質は新しいものではないが、確実に機能する電池の作製を大規模に実現可能とすることは、製造に関する取り組みにおいて達成されていない。Li - S 電池の重要な課題は、充放電時に硫黄が原因で起こる固体 - 液体 - 固体の遷移である。S₈ (完全に充電されたカソード) および Li₂S (完全に放電されたカソード) は電解液に溶けないが、多硫化物として知られる中間体種は有機電解液に溶ける。可溶性の種は電解液を移行し、最終的にアノードに接触し、多硫化物シャトルと呼ばれる過程において、使用できるアノード用リチウムとの反応によって減少する。最終的には、最も溶けやすい種は溶けにくい種になって減少し、Li₂S としてアノードの表面に堆積する。このシャトルは、カソード材料が消失することによる容量の不可逆的な低下の原因である。絶縁点に対して最終的にアノードを不動態化することで、電池の内部抵抗が大幅に強くなり、電池は効果的にシャットダウンされる。数百サイクルにわたって Li - S 電池を可逆的に機能させるため、それらの課題に取り組むことが必要である。最初の試みとして炭素を硫黄と単に混合した。いくつかの改善がみられたが、このように混合しても、溶解による消失を防止するほど十分に多硫化物を閉じ込めることはできず、また、硫黄のバルクに対する電氣的な接続が確実になされることもなかった。カソードにおける硫黄の周囲環境を制御する手段として、適合した炭素ホスト粒子が出現した。典型的な設計には、硫黄が堆積した表面としての炭素棒、高表面非晶質粒子、ナノチューブマット、または化学的に結合された炭素骨格が含まれる。このような方法によって、より良好な電気伝導率が得られ、硫黄の利用が改善されたが、それにもかかわらず、溶解による消失を防ぐことができなかったために容量が大きく低下してしまった。次の試みとして、可溶性相と不溶性相のいずれかを閉じ込める手段に着目した。この試みには、狭いチャネルで硫黄種のサイズを制限して、極性官能基を用いて多硫化物の吸引を維持し、硫黄を高分子被覆することによって、溶解度を小さくすることが含まれた。このような方法によって、伝導性が向上することによるサイクルの安定性および速度性能において改善がみられるが、長いサイクル寿命を確約することはできなかった。硫黄カソードを作製することで、硫黄の融点によって処理が限定された。つまり、比較的低い温度での方法のみを使用することができた。

【0066】

最近の研究では、プレリチオ化された硫黄カソード、つまり Li₂S で始まる別の方法に注目が集まっている。元素 S₈ ではなく Li₂S の周りにカソードを構成することにより、完全にリチオ化されたカソードが構造において構成される。プレリチオ化された Li₂S で始めることで、アノードに関する選択肢はケイ素 (Si) にまで広がる。つまり、大容量の非リチウムアノードである。Si - Li₂S 電池の場合、理論上のエネルギー密度は 1495 Wh/kg であり、最新のリチウムイオン電池のエネルギー密度 (550 Wh/kg) よりも高い。

h / k g) の 3 倍 近 く あ る 。 リ チ ウ ム 金 属 ア ノ ード を 含 ま な い $\text{Si} - \text{Li}_2\text{S}$ 電 池 の 場 合 、 リ チ ウ ム の 樹 枝 状 結 晶 成 長 が 原 因 で 生 じ る 壊 滅 的 な 故 障 と い っ た 、 安 全 面 に 関 す る 主 要 な 懸 念 は 払 拭 さ れ る 。 Li_2S を 用 い た カ ソ ード を 作 製 す る た め の 方 法 に は 、 単 に Li_2S を ゴ ム と 混 合 す る ス テ ッ プ と 、 Li_2S お よ び 炭 素 を 溶 液 ベ ー ス の 層 状 に し 、 そ の 後 化 学 的 蒸 着 (C V D) を 実 施 す る ス テ ッ プ と 、 ア ノ ード と は 独 立 し た 電 解 質 系 に 注 入 す る ス テ ッ プ と 、 グ ラ フ ェ ン 凝 集 体 に よ っ て Li_2SO_4 を 減 少 さ せ る ス テ ッ プ と 、 つ ま り 、 Li_2S_6 に よ る 酸 化 グ ラ フ ェ ン の 黒 鉛 化 を 減 少 さ せ る ス テ ッ プ と 、 Li_2S 粒 子 の 周 り に ピ ロ ール を 重 合 さ せ る ス テ ッ プ と 、 粉 砕 し た Li_2S と カ ー ボ ン ブ ラ ッ ク の 塊 と の 混 合 物 の 周 り で ピ ロ ール を 炭 化 さ せ る ス テ ッ プ と 、 Li_2S を TiCl_4 に 反 応 さ せ 、 TiS_2 の 保 護 殻 を 作 成 す る ス テ ッ プ と 、 Li_2S 粉 末 を C N T マ ッ ト に 分 散 す る ス テ ッ プ と 、 溶 解 さ せ た Li_2S を M W C N T に 凝 集 さ せ る ス テ ッ プ と 、 が 含 ま れ る 。 引 用 さ れ た 方 法 に 共 通 す る の は 、 コ ス ト の か か る 材 料 や 処 理 工 程 を 使 用 す る こ と で あ る 。 カ ソ ード を リ チ オ 化 状 態 に す る こ と で 、 サ イ ク ル の 安 定 性 お よ び 硫 黄 の 利 用 に 関 し て は 改 善 が み ら れ た が 、 記 載 さ れ た 処 理 は ス ケ ール ア ッ プ と い う 点 で は 妥 当 で は な い 。 つ ま り 、 よ り 単 純 な 出 発 材 料 を 利 用 し 、 コ ス ト の か か る 反 応 工 程 を 避 け る こ と が 、 理 想 的 な 生 成 方 法 で あ ろ う 。

【 0 0 6 7 】

活 性 カ ソ ード 材 料 を 非 晶 質 炭 素 に 閉 じ 込 め た 状 態 に す る こ と で 、 硫 黄 カ ソ ード 、 イ オ ン 性 の 電 気 絶 縁 、 及 び 多 硫 化 物 の 溶 解 と い う 課 題 に 取 り 組 み 、 そ れ ら を エ ア ロ ザ ル ス プ レ ー 熱 分 解 (A S P) と い う 、 大 規 模 に 実 現 可 能 で 単 純 な 製 造 方 法 に よ っ て 実 現 す る こ と が で き る と い う こ と が 、 こ の 研 究 で 示 さ れ て い る 。 こ の 方 法 に お い て 、 ま ず A S P を 用 い て 、 非 晶 質 炭 素 内 に 分 散 し た 炭 酸 リ チ ウ ム の 複 合 粒 子 を 生 成 す る ($\text{Li}_2\text{CO}_3 @ \text{C}$) 。 炭 酸 リ チ ウ ム を 、 酢 酸 リ チ ウ ム (CH_3COOLi) 、 硝 酸 リ チ ウ ム (LiNO_3) 、 も し く は 、 炭 酸 リ チ ウ ム の う ち の い ず れ か の 前 駆 体 で 生 成 す る 。 こ れ ら の 前 駆 体 は 全 て 、 理 想 的 な 反 応 条 件 下 で Li_2CO_3 を 生 じ る 。 ス ク ロ ー ス ま た は ポ リ ビ ニ ル ピ ロ リ ド ン (P V P 、 M W 5 5 , 0 0 0) を 炭 素 前 駆 体 と し て 用 い る 。 こ れ ら の 前 駆 体 は ど ち ら も 、 理 想 的 な 反 応 条 件 下 で 炭 素 ホ ス ト を 生 じ る 。 $\text{Li}_2\text{CO}_3 @ \text{C}$ 複 合 材 に 後 処 理 を 施 し 、 高 温 で 硫 化 水 素 と ア ル ゴ ン の 混 合 ガ ス ($\text{H}_2\text{S} : \text{Ar} = 5 : 9 5 \text{ vol. } \%$) を 用 い て $\text{Li}_2\text{S} @ \text{C}$ 複 合 材 を 生 成 す る 。 様 々 な 水 溶 性 前 駆 体 か ら $\text{Li}_2\text{CO}_3 @ \text{C}$ 複 合 材 を 生 成 す る た め に A S P 法 を 利 用 す る こ と が で き る 、 と い う こ と が 示 さ れ る 。 前 駆 体 の 選 択 は 、 粒 子 形 態 に 、 つ ま り 性 能 に 影 響 を 及 ぼ す 。

【 0 0 6 8 】

方 法

A S P シ ス テ ム

前 駆 体 溶 液 (表 1 に 記 載 さ れ た) を 、 沈 殿 が み ら れ な く な る ま で 攪 拌 プ レ ー ト を 用 い て 完 全 に 混 ぜ 合 わ せ 、 そ の 後 、 噴 霧 容 器 ボ ト ル に 詰 め る 。 図 1 0 に 示 さ れ る よ う に 、 ネ プ ラ イ ザ (T S I 、 3 0 7 6 型) を 拡 散 乾 燥 装 置 の 底 部 に 取 り 付 け て 、 前 駆 体 溶 液 の 容 器 に つ な ぐ 。 拡 散 乾 燥 装 置 は 2 つ の 同 心 管 で 構 成 さ れ て い る 。 外 管 は 硬 質 ポ リ 塩 化 ビ ニ ル チ ュ ー ブ で で き て お り 、 内 管 は 直 径 1 / 2 イ ン チ の ス チ ール メ ッ シ ュ (S p e c i a l t y M e t a l s I n c .) で で き て い る 。 環 状 空 間 に 多 孔 質 シ リ カ ゲ ル を 充 填 し 、 前 駆 体 溶 液 の エ ア ロ ザ ル が ア ル ゴ ン キャ リ ア 流 の 中 、 拡 散 乾 燥 装 置 を 通 る と き に 、 エ ア ロ ザ ル か ら 含 有 水 分 を 取 り 除 く 。 結 果 と し て 得 ら れ た 乾 燥 粒 子 は 、 石 英 管 (外 径 1 / 2 イ ン チ 、 G M & A s s o c i a t e s) を 介 し て 、 拡 散 乾 燥 装 置 に つ な い だ 管 状 炉 (加 熱 長 6 1 c m 、 T h e r m o - S c i e n t i f i c) を 通 っ て 運 ば れ る 。 管 状 炉 で は 、 8 5 0 ° C で $\text{Li}_2\text{CO}_3 @ \text{C}$ が 生 成 さ れ る 。 ス チ ール メ ッ シ ュ の フ ィ ル タ (3 4 0 S S 、 メ ッ シ ュ : 3 2 5 / 2 3 0 0 、 M c M a s t e r C a r r) を 、 ウ ル ト ラ ト ー ル 継 手 (S w a g e l o k) を 用 い て 石 英 管 の 端 部 に 取 り 付 け る 。

【 0 0 6 9 】

$\text{Li}_2\text{CO}_3 @ \text{C}$ の 合 成

以 下 の 表 に ま と め た 濃 度 で 、 リ チ ウ ム 塩 と 炭 素 前 駆 体 を 2 4 0 m l の 超 純 水 (M i l l i p o r e) に 加 え る 。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 0 】

【 表 1 】

名称	リチウム塩	濃度 [M]	炭素前駆体	濃度 [M]
AceS	酢酸塩	0.30	スクロース	0.020
AceP	酢酸塩	0.30	PVP	0.250
CarS	炭酸塩	0.10	スクロース	0.085
CarP	炭酸塩	0.04	PVP	0.280
NitS	硝酸塩	0.30	スクロース	0.250
NitP	硝酸塩	0.30	PVP	0.150

表1ー前駆体の組み合わせ、及びその最適な濃度

【 0 0 7 1 】

全ての組成物について、塩類の核生成に促進されて、熱分解環境は炭素前駆体の炭化を引き起こす。適切に核生成がなされないと、炭素前駆体は完全に分解する。キャラクターゼーションに関するセクションに記載されるように、熱分解環境にさらされることで、3つの最初の塩類のいずれからも結晶質の Li_2CO_3 が生成される。非結晶質炭素が炭素前駆体の分解によって生成され、 Li_2CO_3 の核生成による触媒作用を受ける。図 1 1 は、バルク溶液から $Li_2CO_3 @ C$ 複合材粒子に至る、エアロゾル液滴の進化を示す。

【 0 0 7 2 】

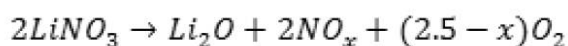
図 1 1 - エアロゾル粒子の進化。容器中のバルク溶液をネブライザへと吸引する。ここで、アルゴンキャリアガスを供給することによって、バルク溶液をエアロゾル化する。拡散乾燥装置で乾燥を開始し、加熱ゾーンで乾燥を完了する。リチウム塩と炭素前駆体の炭化が加熱ゾーンで進む。その後、 $Li_2CO_3 @ C$ 複合材粒子がメッシュフィルタで捕集される。

【 0 0 7 3 】

複合材の結晶質種のキャラクターゼーションは、パナリティカル社の *Empyrean* を用いて X 線回折 (XRD) で行われる。図 1 2 は、3つの塩類前駆体全ての熱分解生成物の走査を詳しく示しており、炭酸リチウムに対する3つの塩類全ての進化を裏付けている。CarS 溶液および CarP 溶液については、最終結晶質生成物は Li_2CO_3 である。このことは、ASP の処理中にスクロースおよび PVP から炭素を生成する際に Li_2CO_3 が触媒として作用することを示す。NitS 溶液および NitP 溶液については、熱分解環境における硝酸リチウムの熱分解は、以下のように進む (Stern, High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts; Part 3. Nitrates and Nitrites, 1972)。

【 0 0 7 4 】

【 化 1 】



【 0 0 7 5 】

X 線回折を観察すると、 Li_2CO_3 の存在が一貫してみられ、 $LiNO_3$ と Li_2O はいずれもみられない。発生した酸素による炭素の酸化など、以下のように CO_2 源が示唆される。

【 0 0 7 6 】

10

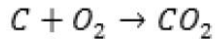
20

30

40

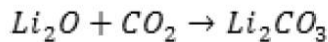
50

【化 2】



【0077】

【化 3】

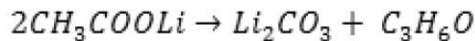


【0078】

AceS 溶液および AceP 溶液については、酢酸リチウムに対して以下のような熱分解が起こる (Roe & Finlay, 1952)。

【0079】

【化 4】



【0080】

Q500 TGA (TA Instruments Inc) を用いて、熱重量分析で、複合材の中の炭素の質量負荷を測定する。サンプルの温度を 120 の横ばい状態に保ち、環境から吸収した湿気を取り除く。その後、サンプルの温度を、1 分毎に 10 ずつ 600 まで上昇させる。1 時間、600 を保つ。この時点で含有炭素は酸化し、残りの質量を Li_2CO_3 とみなすことができる。図 13 に示されるように、全ての組成物について、熱分解材料における含有炭素を 20 ~ 25 % の範囲に統一し、電池性能における大きな変動要素である含有炭素を取り除いた。図 13 には含有炭素の熱重量分析が示される。20 ~ 25 % の狭い範囲の炭素を選択し、6 つの化合物全てについて現実的な妥協点を検討し、ロバスト比較を行った。ここで、それ自体における、そしてそれ自体の炭素負荷は変動要素ではない。完全に最適化された複合材の場合、必要とされる炭素は少なくてすむ可能性が高い。

【0081】

Tecna i T12 を用いて、TEM イメージングで、複合材の構造を評価する。図 14 では、同様の炭素負荷での、異なる前駆体ペアで実現される様々な構造が明確に示されている。図 14 は、左上から、組成物 AceS、AceP、CarS、CarP、NitS、及び NitP の Li_2CO_3 @ C 粒子を示す。

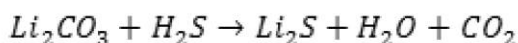
【0082】

Li_2S @ C への転化

結果として得られる Li_2CO_3 @ C 複合材を管状炉 (OTF - 1200X、MTI) のセラミック製の舟型容器に入れる。反応環境をアルゴンで 1 時間パージし、40 分を超えて加熱を行い、 H_2S 5 % / アルゴン 95 % を流した状態で 5 時間、725 を維持する。 Li_2S @ C 複合材が湿気に影響されやすいことから、グローブバッグ (シグマアルドリッチ) に生成物粉末を捕集する。反応容器を開けてシンチレーションバイアルに粉末を捕集する前に、グローブバッグを真空状態にして 3 回アルゴンパージする。電極を作製するために、バイアルをすばやく取り外し、アルゴンを充填したグローブボックスに入れる。図 15 の XRD は、以下の反応に基づいた Li_2CO_3 の Li_2S への転化を示した。

【0083】

【化 5】



【0084】

図 15 は、 Li_2S @ C 複合材粒子の XRD を示す。

【0085】

カソード作製および電池アセンブリ

Li_2S @ C 複合材を、3.33 wt. % のポリスチレンのメシチレン (シグマアルドリ

10

20

30

40

50

ッチ) 溶液および導電性炭素 (C 6 5、T i m c a l) 添加剤と混合する。質量比は 7 0 / 2 0 / 1 0 (L i₂ S @ C / 導電性炭素 / ポリスチレン) である。結果として得られるペーストを、炭素で被覆したアルミニウム箔 (M T I) の電流コレクタ上にのばす。アルゴンを充填した室温のグローブボックスの中で、カソード箔を一晩乾燥させる。カソード箔には 1 / 2 インチの孔用パンチャーで孔を開け、アルゴンの中に 1 2 0 で 4 時間入れた状態を保ち、確実に無溶媒タイプの電極を得る。乾燥した電極で 2 0 3 2 型のコイン電池を作製する。アノードはリチウム箔 (9 9 . 9 %、A l f a A e s a r) であり、セパレータは多孔質ポリプロピレン膜 (M T I X T L I n c .) であり、電解液は 1 M の L i T F S I 溶液である。L i T F S I 溶液は、容量で 1 : 1 : 2 のジオキソラン (シグマアルドリッチ)、ジメチルエーテル (シグマアルドリッチ)、及び 1 - ブチル - 1 -

メチルピロリジニウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミドを、1 . 5 w t . % の L i N O₃ (シグマアルドリッチ) と混合したものである。バッテリーサイクラー (A r b i n) で電池のサイクル試験を行った。最初のサイクルでは、速度 C / 5 0 (L i₂ S ベースで 2 3 . 3 m A / g) で、カットオフ電圧が 3 . 5 V ~ 1 . 8 V である。それ以降のサイクルでは、速度 C / 1 0 で、カットオフ電圧が 2 . 6 V ~ 1 . 8 V である。図 1 6 は、それぞれ L i₂ S @ C_{N i t S}、L i₂ S @ C_{A c e S}、及び L i₂ S @ C_{C a r S} と表される、前駆体である N i t S、A c e S、及び C a r S から生成される L i₂ S @ C の容量を示す。

10

【0086】

本明細書で説明された実施形態について多くの優位性を上述したが、全てが網羅されているわけではない。上述した実施形態についての他の優位性は、本開示を知る当業者にとっては明白であろう。本明細書では特定の実施形態を例示し説明したが、同様の目的を達成できると考えられるあらゆる構成を、示された特定の実施形態と置き換えることができる、ということが当業者によって理解されるであろう。本願は、本発明のあらゆる改変や変形を含むことを意図するものである。上述の説明が例示を意図するものであり、限定を意図するものではない、ということが理解されるべきである。上述の説明を吟味することにより、当業者にとって、上述の実施形態の組み合わせおよび他の実施形態は明白であろう。本発明の範囲は、上述の構造や製造方法を用いる、他のあらゆる適用を含む。添付の特許請求の範囲を、そのような特許請求の範囲が権利を享受する均等物の全範囲と併せて参照した上で、本発明の範囲は決定されるべきである。

20

30

【0087】

追加事項

本明細書と、参照により組み込まれるいずれかの文献との間で、言葉の用法が一致しない場合、本明細書における用法が優先される。本明細書では、特許の文献では一般的であるように、「a t l e a s t o n e (少なくとも1つ)」や「o n e o r m o r e (1つ以上)」といった他のいかなる例や用法に左右されることなく、1つまたは複数の場合を含むように用語「a」や「a n」が用いられる。本明細書では、別段の定めがない限り、排他的ではない「o r」を指すように、すなわち、「A o r B (AまたはB)」が「A b u t n o t B (AであってBではない)」、「B b u t n o t A (BであってAではない)」、並びに「A a n d B (AおよびB)」を含むように、

用語「o r (または)」が用いられる。本明細書では、用語「i n c l u d i n g (含む)」および「i n w h i c h (ここで)」が、それぞれ、用語「c o m p r i s i n g (含む)」および「w h e r e i n (ここで)」に対する分かり易い英語の同義語として用いられる。また、以下の特許請求の範囲では、用語「i n c l u d i n g (含む)」および「c o m p r i s i n g (含む)」は非限定的な表現である。つまり、ある請求項の中でそのような用語の後に列挙された要素のほかに、要素を含むシステム、装置、品物、組成物、製剤、または工程もまた、当該請求項の範囲内にあるとみなされる。さらに、以下の特許請求の範囲では、「f i r s t (第1の)」、「s e c o n d (第2の)」、及び「t h i r d (第3の)」などの用語は、単なるラベルとして用いられており、それらの用語の対象に対して数値的な要件を与えることを意図するものではない。

40

50

【 0 0 8 8 】

加えて、別段の定めがない限り、本明細書で用いられる表現や専門用語は、説明することのみを目的とするものであり、限定することを目的とするものではない。セクションの見出しの使用は、いずれも本明細書の読解の助けとなるように意図されたものであって、限定であると解釈してはならず、セクションの見出しに関連する情報は、当該特定のセクションの中に、または当該特定のセクション以外のところに存在してもよい。

【 0 0 8 9 】

用語「*substantially simultaneously*（ほぼ同時に）」、または「*substantially immediately*（実質的にすぐ）」、または「*substantially instantaneously*（ほぼ瞬時に）」は、物事がほとんど同時に起こることを指す。機械的、電氣的、または化学的な処理およびシステムにより応答時間が制限され得るということは、発明者によって考慮されている。「ほぼ同時に」、「実質的にすぐ」、または「ほぼ瞬時に」は、1分以下、45秒以下、30秒以下、20秒以下、15秒以下、10秒以下、5秒以下、3秒以下、2秒以下、1秒以下、0.5秒以下、または0.1秒以下の時間を含み得る。

10

【 0 0 9 0 】

範囲形式で表される値は、その範囲の限度として明記されている数値のみを含むのではなく、その範囲内に含まれる全ての個別の数値または副次的な範囲についても、あたかもそれらの各数値および各副次的な範囲が明記されているかのように含む、というように、柔軟に解釈されるべきである。別段の定めがない限り、「*about X to Y*（約X～Y）」という表現は、「*about X to about Y*（約X～約Y）」と同じ意味である。同様に、別段の定めがない限り、「*about X, Y, or about Z*（約X、Y、またはZ）」という表現は、「*about X, about Y, or about Z*（約X、約Y、または約Z）」と同じ意味である。

20

【 0 0 9 1 】

本明細書で使用する場合、用語「*about*（約）」は、例えば、記載された値、または、範囲についての記載された限度の、10%以内、5%以内、または、1%以内など、値または範囲の変動率の確保を可能とする。

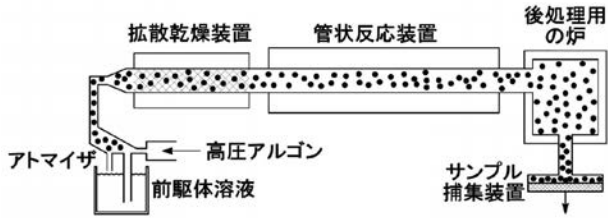
【 0 0 9 2 】

上述の説明は、例示を意図するものであって、限定を意図するものではない。例えば、上述の実施例（または、その1つ以上の態様）は、互いに組み合わせて用いられてもよい。例えば上述の説明を吟味することにより当業者によって、他の実施形態を用いることもできる。「要約書」は、読み手が技術的開示の特性を迅速に確認できるように提供される。「要約書」は、特許請求の範囲の範囲又は意味を解釈又は限定するためには使用されない、という理解のもとに提出される。また、上述の「詳細な説明」では、様々な特徴をひとつにまとめて、本開示を簡略化してもよい。そのようにすることが、特許請求されていない開示された特徴が全ての請求項にとって必要不可欠である、ということを意図すると解釈されるべきではない。むしろ、発明の主題は、開示された特定の実施形態の特徴全てにおいては存在しない場合がある。したがって、以下の特許請求の範囲は、本明細書によって実施例または実施形態として「詳細な説明」に組み込まれ、各請求項は別個の実施形態として独立しており、そのような実施形態を様々な組み合わせまたは順列で互いに組み合わせることができると考えられる。添付の特許請求の範囲を、そのような特許請求の範囲が権利を享受する均等物の全範囲と併せて参照した上で、本発明の範囲は決定されるべきである。

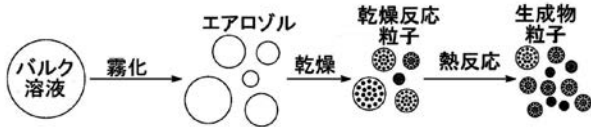
30

40

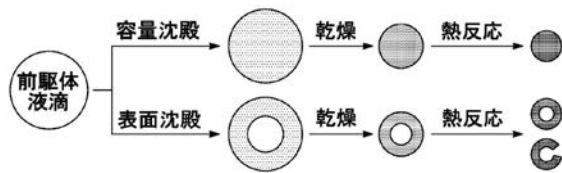
【図 1】



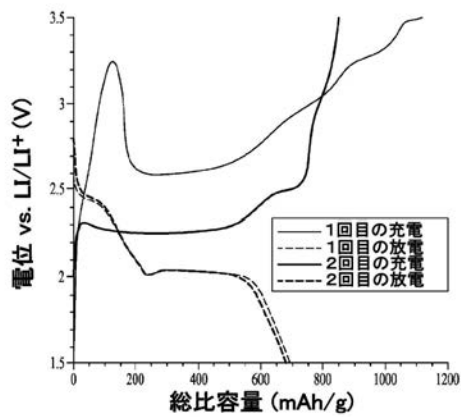
【図 2】



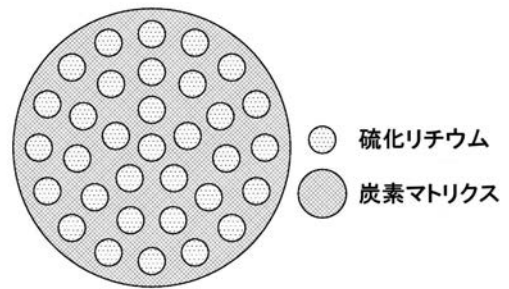
【図 3】



【図 6 A】



【図 4】



【図 5 A - 5 C】

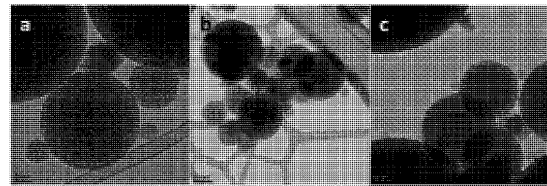
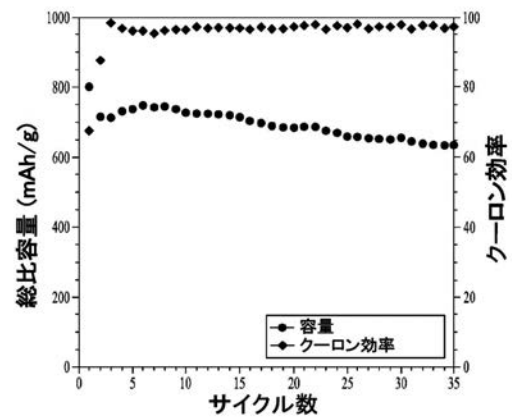


FIG. 5A

FIG. 5B

FIG. 5C

【図 6 B】



【図 7】

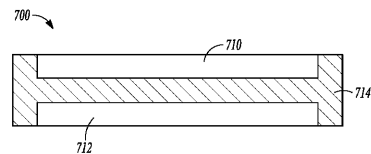
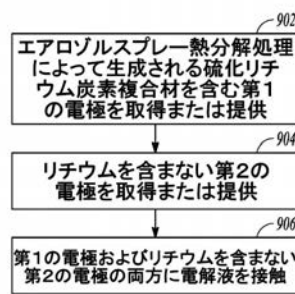


FIG. 7

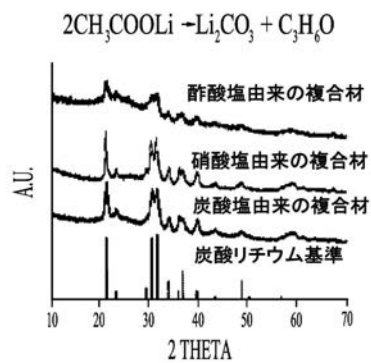
【図 8】



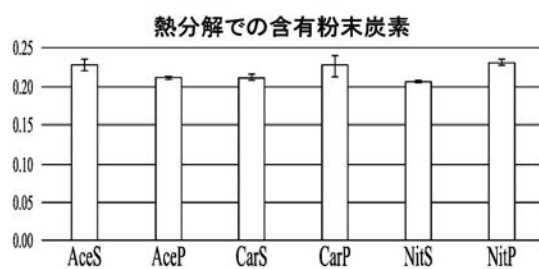
【図 9】



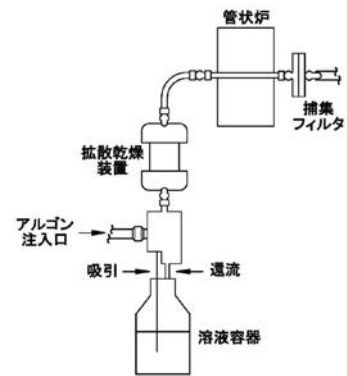
【図 12】



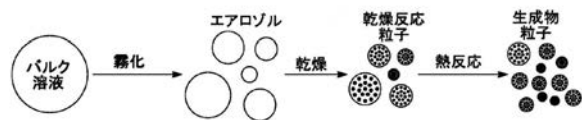
【図 13】



【図 10】



【図 11】



【図 14】

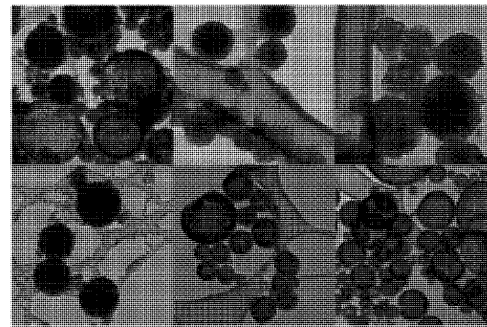
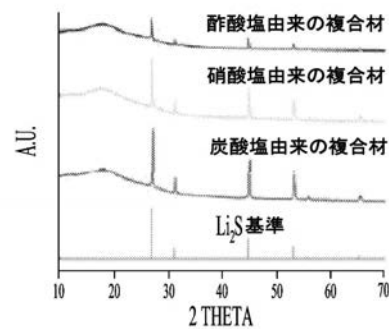
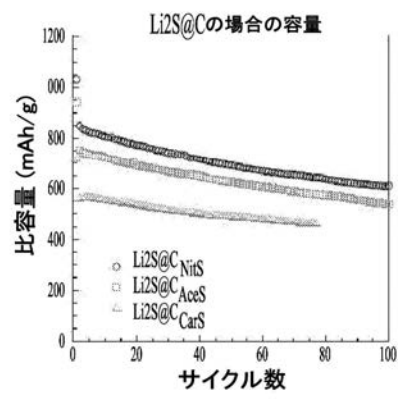


FIG. 14

【図 15】



【図 16】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2016/046868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M4/133 H01M4/136 H01M4/1393 H01M4/1397 H01M4/36
 H01M4/58 H01M4/587 H01M10/0525

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015/103305 A1 (UNIV CALIFORNIA [US]) 9 July 2015 (2015-07-09)	13-18
A	paragraphs [0041], [0054] - [0057] -----	1-12
A	US 4 126 666 A (JACOB SUSAN R ET AL) 21 November 1978 (1978-11-21) column 4, lines 48-62 -----	1-12
X	US 2014/322612 A1 (WIETELMANN ULRICH [DE] ET AL) 30 October 2014 (2014-10-30) paragraphs [0035] - [0043] -----	13-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

13 October 2016

Date of mailing of the international search report

25/10/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel: (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hofer, Astrid

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2016/046868

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2015103305 A1	09-07-2015	EP 3089939 A1 WO 2015103305 A1	09-11-2016 09-07-2015
US 4126666 A	21-11-1978	NONE	
US 2014322612 A1	30-10-2014	CA 2855565 A1 CN 104205429 A DE 102012220428 A1 EP 2783410 A2 JP 2015502002 A KR 20140092389 A US 2014322612 A1 WO 2013068523 A2	16-05-2013 10-12-2014 16-05-2013 01-10-2014 19-01-2015 23-07-2014 30-10-2014 16-05-2013

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 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 10/0566	
	H 0 1 M 10/052	

(81)指定国 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ハート, ノーム
 アメリカ合衆国, カリフォルニア州 9 2 5 5 5 , モレノバレー, リオ ブランコ トレイル 1
 5 7 1 8

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AJ14 AK05 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07 CJ08
 CJ12 CJ28 HJ01 HJ07
 5H050 AA07 AA08 AA19 BA16 BA17 CA11 CB12 DA02 FA18 GA02
 GA10 GA12 GA27 HA01 HA07