

(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2015-506899

(P2015-506899A)

(43) 公表日 平成27年3月5日(2015.3.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 31/02 (2006.01)	C O 1 B 31/02	1 O 1 F 4 G 1 4 6
H O 1 M 4/136 (2010.01)	H O 1 M 4/136	5 H O 1 7
H O 1 M 4/80 (2006.01)	H O 1 M 4/80	C 5 H O 2 1
H O 1 M 4/58 (2010.01)	H O 1 M 4/58	5 H O 2 9
H O 1 M 4/62 (2006.01)	H O 1 M 4/62	Z 5 H O 5 0
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-548942 (P2014-548942)
 (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/US2012/071206
 (87) 国際公開番号 W02013/096751
 (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 13/335,514
 (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

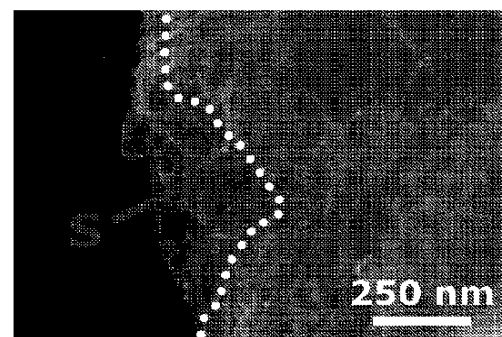
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再充電可能リチウム-硫黄電池のための結合剤を含まない硫黄-カーボンナノチューブ複合体カ
 ソードおよびその作製方法

(57) 【要約】

本開示は、カーボンナノチューブのシート、およびカー
 ボンナノチューブ上に核形成された硫黄を含む、硫黄 -
 カーボンナノチューブ複合体と、その合成方法とを含む
 。いくつかの実施形態では、硫黄 - 炭素複合体はさらに
 、結合剤を含まなくてもよくかつカーボンナノチューブ
 のシートを含んでいてもよく、結合剤および集電器が不
 要になる。本開示のその他の実施形態では、硫黄 - カー
 ボンナノチューブ複合体を含むカソードが開示される。
 本開示の追加の実施形態では、電池が、本明細書に記述
 されるカソードを含んでいてもよい。それらの電池は、
 高レート特性を実現することができる。

FIGURE 5



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫黄をベースにしたイオンおよびカーボンナノチューブの水溶液を形成するステップと、

前記水溶液に酸を添加して、前記カーボンナノチューブの表面上に硫黄として、前記硫黄をベースにしたイオンが核形成されるようにするステップと、

表面に前記硫黄が核形成されている前記カーボンナノチューブをシートに形成するステップと

を含む、硫黄 - カーボンナノチューブ複合体を形成する方法であって、

前記硫黄 - カーボンナノチューブ複合体が、表面に硫黄が核形成されているカーボンナノチューブの前記シートを含む、方法。

10

【請求項 2】

湿潤剤を添加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】

前記湿潤剤がイソプロピルアルコールを含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

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に形成される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記カーボンナノチューブが多層カーボンナノチューブを含む、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 6】

表面に前記硫黄が堆積されている前記カーボンナノチューブをシートに形成するステップが、前記カーボンナノチューブの自己織込みを行うステップをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

表面に前記硫黄が堆積されている前記カーボンナノチューブをシートに形成するステップが、前記水溶液を濾過するステップおよび前記シートを洗浄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 8】

前記濾過するステップが、真空濾過するステップを含む、請求項 7 に記載の方法。

30

【請求項 9】

前記洗浄するステップが、脱イオン水、エタノール、またはアセトンで洗浄するステップの少なくとも 1 つを含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

硫黄をベースにしたイオンおよびカーボンナノチューブの水溶液を形成する前記ステップが、前記水溶液を超音波処理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 11】

前記水溶液に酸を添加して、前記カーボンナノチューブの表面上に硫黄として、前記硫黄をベースにしたイオンが核形成されるようにするステップが、前記水溶液を 24 時間攪拌するステップをさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

40

【請求項 12】

硫黄をベースにしたイオンおよびカーボンナノチューブの水溶液を形成する前記ステップと、前記水溶液に酸を添加して、前記カーボンナノチューブの表面上に硫黄として、前記硫黄をベースにしたイオンが核形成されるようにする前記ステップとが、室温で行われる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

カーボンナノチューブをシートに形成するのを促す特徴を有する前記カーボンナノチューブのシートと、

前記カーボンナノチューブ上に核形成されかつアルカリ金属と可逆的に反応して多硫化

50

物を形成するよう構成された硫黄と
を含む、硫黄 - カーボンナノチューブ複合体。

【請求項 14】

カーボンナノチューブの前記シートが、多硫化物が前記シートから離れて分散するのを
実質的に防止するように構成される、請求項 13 に記載の硫黄 - カーボンナノチューブ複
合体。

【請求項 15】

材料が 45 重量 % の硫黄を有する、請求項 13 に記載の硫黄 - カーボンナノチューブ複
合体。

【請求項 16】

材料が 60 重量 % の硫黄を有する、請求項 13 に記載の硫黄 - カーボンナノチューブ複
合体。

【請求項 17】

カーボンナノチューブをシートに形成するのを促す特徴を有する前記カーボンナノチュ
ーブのシートと、

前記カーボンナノチューブ上に核形成されかつアルカリ金属と可逆的に反応して多硫化
物を形成するよう構成された硫黄と

を含む、カソード。

【請求項 18】

電解質溶液を 0.1 から $40 \mu\text{L}/\text{cm}^2$ の間でさらに含む、請求項 17 に記載のカソ
ード。

【請求項 19】

カーボンナノチューブをシートに形成するのを促す特徴を有する前記カーボンナノチュ
ーブのシート、および

前記カーボンナノチューブ上に核形成されかつアルカリ金属と可逆的に反応して多硫化
物を形成するよう構成された硫黄

を含むカソードと、

アルカリ金属を含むアノードと、

電解質と

を含む電池。

【請求項 20】

サイクル動作中に自己改善特性を有するように構成された、請求項 19 に記載の電池。

【請求項 21】

高速充電能力を示す、請求項 19 に記載の電池。

【請求項 22】

理論上の充電時間の $2/3$ 未満で充電可能である、請求項 21 に記載の電池。

【請求項 23】

セパレーターおよびスペーサーをさらに含んでもよい、請求項 19 に記載の電池。

【請求項 24】

前記セパレーターが、Celgard ポリプロピレンセパレーターを含んでもよい
、請求項 23 に記載の電池。

【請求項 25】

前記スペーサーがニッケルフォームスペーサーを含んでもよい、請求項 23 に記載
の電池。

【請求項 26】

充電 / 放電の 50 サイクル後に、その充電容量の少なくとも 50 % を維持する、請求項
19 に記載の電池。

【請求項 27】

前記サイクルが、 $C/2$ 、 $1C$ 、または $2C$ レートの 1 つで生じる、請求項 26 に記載
の電池。

10

20

30

40

50

【請求項 28】

充電 / 放電の 10 サイクル後に、電圧にも電流密度にも著しい変化がない、請求項 19 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、結合剤を含まない硫黄 - カーボンナノチューブ（S - CNT）複合体と、そのような複合体を作製する方法とに関する。本開示は、カソードと、そのような複合体を含有する電池にも関する。

10

【背景技術】

【0002】

電池および電気化学セルの基本原則

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用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】

20

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。

【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。

30

【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。

【0006】

40

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。

【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

50

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 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 (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 (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 (Li^+) と反応して、 Li_2S を形成する。電池を再充電するとき、リチウムイオン (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 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 ($\text{Li}_2\text{S}_n^{2-}$, $4 \leq n \leq 8$) 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、 Li_2S_2 および Li_2S) 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 Li_2S 障壁の蓄積を引き起こし、電気化学的に接近し難くなる^[7, 8]。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°C で抵抗率が $5 \times 10^{-30} \text{ Scm}^{-1}$ の絶縁体であり¹¹、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】

様々な硫黄 - 炭素複合体が、近年、これらの難問を克服するために設計されてきた。伝導性炭素材料、特に多孔質構造を有する炭素は、電気伝導性を改善できるだけでなく、サイクル動作中に可溶性多硫化物の一部を捕捉することもできる。しかし、先に報告された複合体のほとんどは、レート特性 ($< \text{C}/2$) およびサイクル性の僅かな改善しか示していない。

【0014】

10

20

30

40

50

したがって、さらなる硫黄 - 炭素複合体が依然として求められている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0015】

したがって、本開示に記述される開示の、ある実施形態は、高いレート特性を実現する硫黄 - 炭素複合体を提示する。硫黄 - 炭素複合体はさらに、結合剤を含まずにカーボンナノチューブのシートを含んでいてもよく、結合剤および集電器を不要にする。

【0016】

本開示の一実施形態は、硫黄 - カーボンナノチューブ複合体を形成する方法を提示する。この方法は、硫黄をベースにしたイオンおよびカーボンナノチューブの水溶液を形成するステップと、この水溶液に酸を添加して、カーボンナノチューブの表面上に硫黄として、硫黄をベースにしたイオンが核形成されるようにするステップと、表面に硫黄が核形成されているカーボンナノチューブを、シートに形成するステップとを含んでいてもよい。そのような方法では、硫黄 - カーボンナノチューブ複合体は、表面に硫黄が核形成されたカーボンナノチューブのシートを含む。

【0017】

本開示の別の実施形態は、硫黄 - カーボンナノチューブ複合体を含む。この複合体は、カーボンナノチューブのシートを含み、このカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブをシートに形成するのを促す特徴を有する。複合体はさらに、カーボンナノチューブ上に核形成されかつアルカリ金属と可逆的に反応して多硫化物を形成するよう構成された硫黄を含む。

【0018】

本開示の代替の実施形態は、カソードを提示する。カソードは、カーボンナノチューブのシートを含み、このカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブをシートに形成するのを促す特徴を有する。カソードはさらに、カーボンナノチューブ上に核形成されかつアルカリ金属と可逆的に反応して多硫化物を形成するよう構成された硫黄を含む。

【0019】

本開示の追加の実施形態は、電池を含む。電池は、カーボンナノチューブのシートを含んだカソードを含み、このカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブをシートに形成するのを促す特徴を有し、カーボンナノチューブ上に核形成されかつアルカリ金属と可逆的に反応して多硫化物を形成するよう構成された硫黄を有する。電池はさらに、アルカリ金属を含むアノード、および電解質を含む。

【0020】

下記の略語は、明細書全体を通して一般に使用される：

Li⁺ - リチウムイオン

Li⁰ - 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

Li₂S - 硫化リチウム

S - C - 硫黄 - 炭素

MWCNT - 多層カーボンナノチューブ

CNT - カーボンナノチューブ

S - CNT - 硫黄 - カーボンナノチューブ

S₄₅ - CNT - 硫黄が45重量%の硫黄 - カーボンナノチューブ

S₆₀ - CNT - 硫黄が60重量%の硫黄 - カーボンナノチューブ

Na₂S₂O₃ - チオ硫酸ナトリウム

K₂S₂O₃ - チオ硫酸カリウム

M_xS₂O₃ - 金属チオ硫酸塩

H⁺ - 水素イオン

HCl - 塩酸

C_3H_8O - イソプロピルアルコール
 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
 STEM - 走査透過型電子顕微鏡法
 XRD - X線回折
 TEM - 透過型電子顕微鏡
 CV - サイクリックボルタンメトリー。

10

【0021】

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、USPTOから得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】図1は、硫黄 - カーボンナノチューブ (S - CNT) 複合体カソードの合成プロセスの一実施形態を示す。

20

【図2】図2は、加熱速度が5 / 分である30から300 の流動空気中でのS - CNT複合体の熱重量分析 (TGA) を提供する。

【図3】図3は、未修飾多層カーボンナノチューブ (MWCNT) および結合剤を含まないS - CNT複合体 (S45 - CNTおよびS60 - CNT) の、XRDパターンを提供する。XRDパターンは、CuK 放射線を用い、10°から70°、走査速度0.02° / 秒で記録した。

【図4】図4は、S - CNT複合体の、走査透過型電子顕微鏡法 (STEM) 画像を提供する。バーは50nmである。

【図5】図5は、S - CNT複合体の、走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を提供する。バーは250nmである。

30

【図6】図6は、C / 2レートでの、S45 - CNTカソードの放電 / 充電プロファイルを提供する。Cレートは、硫黄の理論容量 (1675 mA g^{-1}) に基づく。

【図7】図7は、C / 2レートでの、最初の10サイクル中、走査速度0.2mV / 秒で2.8から1.5Vの間のS45 - CNTカソードのサイクリックボルタンメトリー (CV) プロットを提供する。Cレートは、硫黄の理論容量 (1675 mA g^{-1}) に基づく。

【図8】図8は、C / 2、1C、および2Cのレートでの、S45 - CNTおよびS60 - CNTカソードのサイクル性プロファイルを提供する。放電 / 充電プロファイルおよびサイクルデータは、Arbin電池サイクラーで得た。Cレートは、硫黄の理論容量 (1675 mA g^{-1}) に基づく。

40

【図9】図9は、サイクル動作前と、C / 2レートで1回目、25回目、および50回目のサイクル後に測定された、S45 - CNTカソードを使用した電池のナイキストプロットおよび同等な回路を提供する。電気化学インピーダンス分光法 (EIS) データを、コインセルの開回路電圧で、AC電圧振幅5mVで1MHzから100mHzで収集した。

【図10】図10は、サイクル動作前の、S - CNT複合体のSEM画像および元素マッピングを提供する。左には、S - CNT複合体のSEM画像がある。右上には、炭素の元素マッピングがある。右下には、硫黄の元素マッピングがある。バーは3マイクロメートルである。

【図11】図11は、C / 2のレートで50サイクル後の、S - CNT複合体のSEM画像および元素マッピングを提供する。左には、S - CNT複合体のSEM画像がある。右

50

上には、炭素の元素マッピングがある。右下には、硫黄の元素マッピングがある。バーは3マイクロメートルである。

【発明を実施するための形態】

【0023】

本開示は、リチウム - 硫黄 (Li - S) 電池のカソードとして使用される、結合剤を含まない硫黄 - カーボンナノチューブ (S - CNT) 複合体に関する。本開示は、そのような複合体を作製する方法と、カソードおよびそのような材料を含有する電池にも関する。

【0024】

結合剤を含まない硫黄 - カーボンナノチューブ複合体を形成する方法

一実施形態によれば、本開示は、in-situ硫黄堆積によって、結合剤を含まないS - CNT複合体を形成する方法を提供する。いくつかの実施形態では、硫黄源からの、硫黄をベースにしたイオンと、カーボンナノチューブとの水溶液を、形成することができる。ある実施形態では、溶液は、硫黄源からの硫黄をベースにしたイオンの形成を容易にし、かつ硫黄をベースにしたイオンおよびカーボンナノチューブを分散させることにより硫黄をベースにしたイオンと酸との反応を容易にし、炭素上での硫黄の核形成を容易にするように、働くことができる。このように形成された、硫黄をベースにしたイオンおよび炭素の水溶液は、希薄水溶液であってもよい。湿潤剤を添加して、溶液全体にわたるナノチューブの分散を容易にしてもよい。

【0025】

いくつかの実施形態では、カーボンナノチューブは多層カーボンナノチューブ (MWCNT) であってもよく、または固体シートを形成することができかつその表面に硫黄が堆積されるようにもつれることができるその他の様々なカーボンナノチューブであってもよい。固体シートの形成は、自己織込み挙動により、全く異なる分子のもつれにより、大きな高分子の生成により、またはナノチューブで固体シートを形成させる任意のその他の方法により、行ってもよい。様々な実施形態で使用されるナノチューブは、任意の単層カーボンナノチューブ、二層カーボンナノチューブ、および多層カーボンナノチューブ、またはこれらの組合せであって、カーボンナノチューブの範疇に入るシートに自己織込みすることができるものであってもよい。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その他の硫黄をベースにしたイオンを有する任意のその他の化合物であってもよい。湿潤剤は、イソプロピルアルコール、アセトン、エタノール、またはカーボンナノチューブの疎水性を低減させることができる任意のその他の有機溶媒を含んでいてもよい。酸は、塩酸、または硫黄をベースにしたイオンに直接もしくは間接的に 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その他の H^+ 源であってもよい。

【0026】

反応混合物は、ある持続時間にわたり攪拌されてもよく、いくつかの実施形態では、反応は24時間にわたって混合してもよい。いくつかの実施形態では、この持続時間は、試薬の濃度を調節することによってより短くまたはより長くすることができる。いくつかの実施形態では、反応は、硫黄の融点である120よりも低い任意の温度で進行してもよい。いくつかの実施形態では、反応は室温でなされてもよい。

【0027】

核形成が十分進行したら、S - CNTを析出させ、洗浄し、濾過し、乾燥させてもよい。核形成が十分であることは、シートに形成された場合のナノチューブが、表面に堆積された硫黄により電池のカソード材料として機能できることによって決定することができる。いくつかの実施形態では、濾過は、真空濾過、または過剰な水性溶媒をS - CNTから除去するのに十分な任意のその他の濾過を含んでいてもよい。いくつかの実施形態では、洗浄は、アセトン、脱イオン水、エタノール、またはS - CNTを溶解させない任意のその他の溶媒、またはこれらの任意の組合せによる洗浄を含んでいてもよい。ある実施形態では、カーボンナノチューブのシートの形成は、水溶液を濾過し、洗浄し、乾燥したとき

10

20

30

40

50

に生じる。これは、溶媒が除去されるにつれてカーボンナノチューブがもつれてより緊密に近付くときに生じ得る。乾燥は、50の空気炉で24時間行ってもよい。いくつかの実施形態では、水の実質的に全てを、洗浄および乾燥によってS-CNT複合体から除去する。特に、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水と反応し得る、Li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。

【0028】

いくつかの実施形態では、S-CNT複合体の合成は、チオ硫酸ナトリウムの希薄水溶液中での、絡み合ったMWCNT束の超音波処理を行って、擦じれたクラスターから個々にMWCNTを分離することを含んでもよい。この後、塩酸を添加することにより、硫黄をMWCNT上に堆積してもよい。硫黄は、不均質な核形成の低活性化エネルギーにより、単独で核形成するのではなくMWCNT上に堆積する傾向にあり得る。堆積反応を24時間進行させた後、そのように得られた硫黄-CNT(S-CNT)複合体を真空濾過し、さらに3回、それぞれ脱イオン水、エタノール、およびアセトンで洗浄してもよい。濾過プロセス中、均一で柔軟なS-CNT複合体被膜を、その自己織込み挙動により形成することができる。いくつかの実施形態では、この被膜は、乾燥後にフィルター膜から容易に剥がすことができる。

【0029】

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。得られるS-CNT複合体は、一般的に硫黄および炭素の均一な分布を有する。さらに、S-CNT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。

【0030】

さらに、S-CNT複合体のこの製作プロセスは、Li-Sカソードの改善された合成および製造に合わせて調整可能であり、規模を拡大縮小することができる。この改善された合成プロセスは、有毒なN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を使用することなく、S-CNT複合体の生成を可能にする。これは、環境上の利益、ならびに合成または製造プロセスに携わる個人に対して改善された処理の安全性をもたらす。

【0031】

硫黄-カーボンナノチューブ複合体

別の実施形態によれば、この開示は、表面に硫黄が堆積されているカーボンナノチューブから組み立てられたシートを含む、硫黄-カーボンナノチューブ複合体も含む。この硫黄-カーボンナノチューブ複合体は、活物質としてカソードで使用されてもよい。複合体中の硫黄およびカーボンナノチューブは、界面で互いに化学的に結合されてもよく、このとき界面に位置付けられていない硫黄はカーボンナノチューブに化学的に結合していない。あるいは、硫黄およびカーボンナノチューブは、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いてもよいが、互いに化学的に結合されていない。硫黄-カーボンナノチューブ複合体は、上述の方法に従って形成されてもよい。

【0032】

いくつかの実施形態では、S-CNT複合体は、個々のカーボンナノチューブの自己織込み固体シートを含んでもよい。いくつかの実施形態では、これらのカーボンナノチューブは、緩い網状組織を形成してもよい。いくつかの実施形態では、カーボンナノチューブのシートは電気伝導性であってもよい。いくつかの実施形態では、カーボンナノチュ

10

20

30

40

50

ープのシートは、カーボンナノチューブのシート上に堆積された元素硫黄が可逆的に反応して多硫化物を形成するように、構成されてもよい。いくつかの実施形態では、カーボンナノチューブのシートは、多硫化物がカーボンナノチューブのシートから離れて移行するのを実質的に防止することができる。これは、カーボンナノチューブが混ざり合う程度によって引き起こすことができ、またはシート内でカーボンナノチューブが互いに近接することによって引き起こすことができる。いくつかの実施形態では、カーボンナノチューブのシートは、元素またはイオンのいずれかの形をとるリチウムが、カーボンナノチューブ上に堆積された硫黄近くに移動するように、さらに構成される。いくつかの実施形態では、これによりリチウムが硫黄と反応することができる。その他の実施形態では、S - C N T 複合体は、ある体積の電解質を吸着するように構成されてもよい。いくつかの実施形態では、この複合体は最大 $40 \mu\text{L} / \text{cm}^2$ まで含んでいてもよい。

10

【0033】

カソードおよび電池

この開示は、活物質として上述の硫黄 - 炭素複合体を使用して作製されたカソードも含む。伝導性カーボンナノチューブのシートの存在により、カソードの金属裏打ち材など、伝統的な集電器の必要をなくすることができる。しかし金属裏打ち材またはその他の集電器は、いくつかの実施形態で、カソードの伝導率をさらに高めるためにまたは構造支持体を提供するために設けることができる。非伝導性裏打ち材は、構造支持体を提供するためにも使用してもよい。

20

【0034】

本開示のカソードは、硫黄をカーボンナノチューブに固定するのに結合剤を必要としなくてもよいという点でも、伝統的なカソードとは異なり得る。したがってカソードは、結合剤を含まなくてもよい。カソードは、硫黄と混合された追加の伝導性炭素など、その他の伝統的なカソード構成要素も必要としなくてもよい。

【0035】

電極の様々な寸法および厚さは、電池の設計の必要性に応じて合成されてもよい。一実施形態では、電極は、マイクロメートル規模の厚さを有していてもよい。例えば電極は、約 $50 \mu\text{m}$ であってもよい。

【0036】

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^0 アノード) であってもよい。いくつかの実施形態では、電解質は、DOL / DME、 $v/v = 1$ の溶液を含んでいてもよい。いくつかの実施形態では、電池は、セパレーターおよびスパーサーをさらに含有していてもよい。いくつかの実施形態では、セパレーターは Celgard ポリプロピレンセパレーターを含んでいてもよい。いくつかの実施形態では、スパーサーは、ニッケルフォームスパーサーを含んでいてもよい。

30

【0037】

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

【0038】

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 S - C N T 複合体は、任意の標準的な製造プロセスおよび電池構成に適合させても

50

よい。

【0039】

本開示の電池は、伝統的なLi-S電池に勝る、改善された電気的性質を含んでいてもよい。いくつかの実施形態では、本開示の電池は、改善された電気化学的安定性を有していてもよい。いくつかの実施形態では、電池は、10サイクル後の電圧にも電流密度にも著しい変化がなくてもよい。いくつかの実施形態では、本開示の電池は、サイクル動作中に自己改善属性を示してもよい。いくつかの実施形態では、本開示の電池は、従来技術のカソードに比べ、サイクル動作中に低下した電荷移動抵抗を含んでいてもよい。いくつかの実施形態では、サイクル動作前の電荷移動抵抗が約46オームであってもよく、50サイクル後であっても25オームよりも低いままである。

10

【0040】

いくつかの実施形態では、本開示の電池は、速い充電時間を示す。例えば、いくつかの実施形態では、硫黄電池に関する2C理論レートは、充電時間30分と同等とすることができ、実際の充電時間は17.6または10.9分を要する可能性がある。いくつかの実施形態では、S45-CNTカソードを用いる電池は、17.6分で充電することができる。その他の実施形態では、S60-CNTカソードを用いる電池は、10.9分で充電することができる。いくつかの実施形態では、サイクル耐量(cycling capability)は、硫黄/CNT比を変えることによって扱うことができる。いくつかの実施形態で、より高い硫黄/CNT比は、硫黄とCNTとの間の少ない界面接触に相当し得る。いくつかの実施形態では、50サイクルの充電/放電後、本開示の電池は、カソード全体にわたる硫黄および炭素の、略均一な分布を維持することができる。

20

【0041】

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であってもよい。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。

30

【0042】

本開示の電池は、従来技術の電池に勝るいくつかの改善点を示すことができる。例えば、電池はリチウムおよび炭素を使用するので、これらの材料は比較的安価でありかつ環境に優しい。さらに、上述のように、使用される合成は、製作プロセスにおけるその他の有害な試薬を排除する。低コストであり環境に良い製作プロセスであることに加え、集電器をなくすことによって、電極の正味の重量が低減されかつ電池のエネルギー密度が増加する。これは、これらの構成要素を含むことに関連したコストも排除する。

【実施例】

【0043】

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。

40

【0044】

(実施例1)

硫黄-カーボンナノチューブ複合体の形成

本明細書の実施例2~5で使用される硫黄-カーボンナノチューブ複合体を、この実施例1で記述するように調製した。

【0045】

図1は、S-CNT複合体に関する合成プロセスの一実施形態を示す。S-CNT複合

50

体を合成するため、MWCNT 75 mg を、15 分間の高電力超音波処理によって 0.03 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 1 L 中に分散させたが、このときイソプロピルアルコール 20 mL を添加して MWCNT の疎水性挙動を和らげた。次いで混合物を均等に分散体 1 および 2 に分け、その後、HCl 0.75 および 1.35 mL をそれぞれ分散体 1 および 2 に添加し、室温で 24 時間強く攪拌して、硫黄 45 重量% (S45-CNT と記す。) および硫黄 60 重量% (S60-CNT と記す。) を有する 2 種の複合体を合成した。生成物を真空濾過し、3 回、それぞれ脱イオン水、エタノール、およびアセトンで洗浄した。このように形成された、結合剤を含まない硫黄-MWCNT 複合体カソードは、空気炉内で 50 で 24 時間乾燥した後に直径 8 cm の柔軟な被膜であり、これはフィルター膜から容易に剥がすことができるものであった。

10

【0046】

(実施例 2)

S-CNT 複合体の特徴付けおよび形態

実施例 1 の S-CNT 複合体の 1 種 (S45-CNT) を、熱重量分析 (TGA) および X 線回折 (XRD) を使用して特徴付け；形態を、走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を使用して検査した。比較のため、XRD を、未修飾の MWCNT に関しても行った。TGA を、Perkin-Elmer TGA 7 熱重量分析器を用い、加熱速度 5 / 分で流動空气中 30 から 300 で行った。XRD パターンを、Philips X 線回折計 (PW 1830 + APD 3520) により、走査速度 0.02° / 秒で 10° から 70° の Cu K 放射線を用いて記録した。走査透過型電子顕微鏡 (STEM) および F E I Quanta 650 SEM を備えた Hitachi S-5500 走査型電子顕微鏡 (SEM) を、SEM および STEM 画像用に使用した。

20

【0047】

図 2 に示されるように、S45-CNT および S60-CNT に関する TGA が提供される。図 2 は、S45-CNT 複合体が硫黄 45 % を有し、S60-CNT 複合体が硫黄 60 % を有したことを示す。

【0048】

図 3 に示されるように、未修飾の MWCNT の XRD パターンは、いかなる鋭いピークもない非晶質構造を示し、それに対して S45-CNT および S60-CNT サンプルの XRD パターンは、元素硫黄 S₈ に該当する $2\theta = 23.1^\circ$ で小さな主要ピークのみ示し、これは堆積した硫黄がナノ結晶質または非晶質の性質であることを示している。

30

【0049】

図 4 は、S-CNT 複合体の STEM 画像を示す。MWCNT は、図 4 に見られるように蛇行形状を有し、結合剤を含まない被膜の自己織込みおよび製作に有益である。S-CNT 複合体の縁部の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を図 5 に示すが、硫黄は、MWCNT により構築されたフレームワーク全体を覆う曇った物質として観察することができ、すなわちカーボンナノチューブは硫黄内に埋め込まれ、分離できない複合物を形成する。伝導性 MWCNT は、構造骨格として働き、複合体の完全性を支持する。

【0050】

さらに、S-CNT 複合体を、電解質を吸着する能力について検査した。カソード材料の電解質吸着能力は、複合体を電解質溶媒 (1, 2 - ジメトキシエタン (DME) および 1, 3 - ジオキソラン (DOL) (1:1、v/v)) に浸漬し、複合体を取り出し、電解質の体積の低下を測定することによって評価した。複合体の織り交ぜた構造は、電解質 36.3 $\mu\text{L} / \text{cm}^2$ を吸着することができ、電解質および活物質が MWCNT 母材中に保存される。

40

【0051】

(実施例 3)

S-CNT 複合体を使用した電池

本発明の実施例 3 により調製された電池を、本明細書の実施例 4 ~ 5 で使用した。

【0052】

50

実施例 1 の S 4 5 - C N T および S 6 0 - C N T 被膜を、カソードとして直接使用した。1 . 8 5 M L i C F ₃ S O ₃ 溶液を、サイクル動作試験用の電解質として 1 , 2 - ジメトキシエタン (D M E) および 1 , 3 - ジオキソラン (D O L) (1 : 1 、 v / v) の混合物を用いて調製した。C R 2 0 3 2 コインセルを、結合剤を含まない S - C N T 複合体カソード、調製された電解質、C e l g a r d ポリプロピレンセパレーター、リチウム金属アノード、およびニッケルフォームスパーサーを用いて、アルゴンで満たされたグローブボックス内で組み立てた。

【 0 0 5 3 】

(実施例 4)

S - C N T 複合体カソードのサイクリックボルタンメトリー

10

実施例 3 の S - C N T 複合体電池のサイクリックボルタンメトリー (C V) を行った。放電 / 充電プロファイルおよびサイクルデータを、A r b i n 電池サイクラーを用いて得た。指定された C レートは、硫黄の理論容量 (1 6 7 5 m A g ⁻¹) に基づく。C V データを、V o l t a L a b P G Z 4 0 2 ポテンショスタットを用いて走査速度 0 . 2 m V / 秒、電位範囲 2 . 8 ~ 1 . 5 V で収集した。

【 0 0 5 4 】

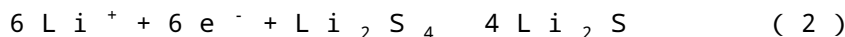
図 6 に示されるように、S - C N T 複合体カソードの放電 (平坦域 I および I I) および充電 (平坦域 I I I および I V) の両方のプロファイルで 2 つの典型的な平坦域 (p l a t e a u s) がある。2 . 3 5 から 2 . 0 5 V の第 1 の放電平坦域 I は、下記の反応 1 :

20



に示されるように、元素硫黄が可溶性リチウム多硫化物に還元されることによる。

これは、硫黄原子当たり半分の電子電荷移動があり、全比容量の約 2 5 % に寄与する。約 2 . 0 5 V での第 2 の放電平坦域 I I は、下記の反応 2 :



に示されるように、リチウム多硫化物から L i ₂ S ₂ への、さらに L i ₂ S への、さらなる還元起因する。

【 0 0 5 5 】

これは、硫黄当たり 1 . 5 個の電子電荷移動を説明しており、比容量の残りの 7 5 % に寄与する。2 . 2 5 から 2 . 3 5 V の間の第 1 の充電平坦域 I I I は、固体 L i ₂ S および L i ₂ S ₂ 相から L i ₂ S _n (n > 2) への酸化反応を表し、第 2 の充電平坦域 I V は、多硫化物から硫黄への最終的な酸化を表す。図 7 に示されるように、サイクリックボルタンモグラム (C V) 中の 2 つのカソード性 (I 、 I I) およびアノード性 (I I I 、 I V) ピークは、図 6 の 2 つの放電 (I 、 I I) および充電 (I I I 、 I V) 平坦域に似ている。最初の 1 0 サイクルに関する C V プロファイルには、電圧にも電流にも著しい変化がなく、S - C N T 複合体カソードの優れた電気化学的安定性を示している。

30

【 0 0 5 6 】

S 4 5 - C N T および S 6 0 - C N T カソードのサイクル性プロファイルを、図 8 に示す。S 4 5 - C N T および S 6 0 - C N T カソードは、C / 2 レートで、それぞれ 1 2 8 5 および 1 0 7 9 m A h g ⁻¹ の第 1 の放電容量を示す。より高い硫黄 / M W C N T 比を有する S 6 0 - C N T カソードのより低い容量は、硫黄と M W C N T との間の少ない界面接触によるものである。5 0 サイクル後、S 4 5 - C N T および S 6 0 - C N T カソードは、それぞれ 8 2 9 および 7 2 7 m A h g ⁻¹ の可逆的容量を維持する。2 C の高レートであっても、S 4 5 - C N T カソードは、優れた初期容量 1 0 4 6 m A h g ⁻¹ および 5 0 サイクル後に可逆的容量 7 5 5 m A h g ⁻¹ を示す。用いられる 3 つの C レート (C / 2 、 1 C 、および 2 C) 全てでの S 4 5 - C N T のサイクル性プロットは重なるが、S 6 0 - C N T のサイクル性プロットは、より高い反応速度で少ない活物質が利用されることに起因して、2 C レートで僅かに低い容量を示す。2 C レートは、3 0 分での完全な放電または充電を行うが、S 4 5 - C N T および S 6 0 - C N T に関する実際の平均充電時間は、それぞれわずか 1 7 . 6 および 1 0 . 9 分であり、超高速充電の印象的な可能性を実

40

50

証している。

【0057】

サイクル動作前、および $C/2$ レートで1回目、25回目、および50回目のサイクル後に測定された、 $S45-CNT$ カソードを有するセルのナイキストプロットおよび同等的な回路を、図9に示す。硫黄と $MWCNT$ との間の界面での電荷移動抵抗 R_{ct} を、半円の直径から計算するが、これは最初のサイクル後に著しく低減する。電気化学インピーダンス分光法 (EIS) 測定を行って、サイクル動作中の内部インピーダンスを評価した。EIS データは、Solartron インピーダンス分析器 (SI 1260 + SI 1287) を用い、コインセルの開回路電圧で、1 MHz から 100 mHz、AC 電圧振幅 5 mV で収集した。

10

【0058】

図9を参照すると、半円の初期部分と高周波数領域の Z' 軸との交点から計算された R_e は、電解質からのインピーダンスに関連する。半円の直径から計算された R_{ct} は、伝導性物質と硫黄との間の界面での電荷移動抵抗を指す。 W_o は、電極内への多硫化物の拡散に関連する Warburg インピーダンスである。 CPE は、二重層キャパシタンスに関する定相要素である。 R_g は、 $MWCNT$ フレームワークを通したリチウムイオン拡散に対する抵抗から得られ、 CPE' は、空間電荷キャパシタンスに関連する。1回目のサイクルの前の R_e 値 ($R_{e, 0th} = 6.9$ オーム) および1回目のサイクルの後の R_e 値 ($R_{e, 1st} = 6.5$ オーム) は、25回目のサイクル ($R_{e, 25th} = 12.7$ オーム) および50回目のサイクル ($R_{e, 50th} = 11.8$ オーム) の後の R_e 値よりも小さい。用いられた電解質は、数時間静止させた後にゲル状の挙動をとるという独自の性質を有する。多数回のサイクル後の電解質抵抗の増加は、増加した電解質の粘度に起因する可能性があり、その結果、電解質内でのリチウムおよび多硫化物イオンの移動度が低下する。サイクル動作前の R_{ct} 値は 45.9 オームである。1回目のサイクル後、電荷移動抵抗は 65% 低下し ($R_{ct, 1st} = 16.3$ オーム)、25回目 ($R_{ct, 25th} = 21.7$ オーム) および50回目のサイクル ($R_{ct, 50th} = 22.6$ オーム) 後であっても非常に低いままである。電荷移動抵抗の低下は、 $S-CNT$ 複合体カソードをサイクル動作中に自己改善することができ、高い電気およびイオン伝導率が維持され、電極内に活物質を閉じ込めることを示唆する。

20

【0059】

30

(実施例5)

サイクル動作の下での $S-CNT$ 複合体カソードのミクロ構造および元素マッピング
 $S-CNT$ 複合体カソード ($S45-CNT$) のミクロ構造および元素マップを、サイクル動作の前後で観察した。走査透過型電子顕微鏡 (STEM) および FEI Quanta 650 SEM を備えた Hitachi S-5500 走査型電子顕微鏡 (SEM) を、SEM 画像用に使用した。元素マッピングの結果は、FEI Quanta 650 SEM に装着されたエネルギー分散型分光計 (EDS) で行った。

【0060】

図10は、サイクル動作前の $S45-CNT$ 複合体カソードの SEM 画像および元素マッピングを提供する。図11は、 $C/2$ のレートで50サイクル後の、 $S45-CNT$ 複合体カソードの SEM 画像および元素マッピングを提供する。図10に示されるように、SEM 画像は、サイクル動作前に明らかな $MWCNT$ の織り交ぜ構造を明らかにする。図11に示されるように、50サイクル後に複合体カソードは稠密になるが、 $MWCNT$ は依然として、電極内に活物質を含有するように網状組織グリッドに似ている。優れた機械的強度により、柔軟な $MWCNT$ フレームワークは、サイクル動作中の活物質の体積膨張に耐えることができる。稠密電極構造は、絶縁性活物質と伝導性 $MWCNT$ とのより良好な接触を提供し、それ故、電気化学反応中の高速電荷移動が容易になり、実施例4の EIS 結果に一致する。図10および11の元素マッピングの結果は、硫黄および炭素の両方が、サイクル動作前だけでなく50回の可逆的還元/酸化反応後にもカソード構造全体に均一に分布されることを示す。結合剤を含まない $S45-CNT$ 複合体カソードは、十

40

50

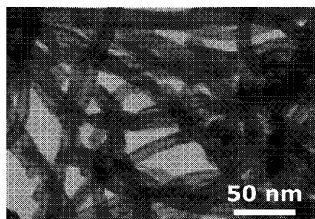
分に分布された形態を維持し、電気化学反応に十分な反応部位を保持し、その結果、優れた高レートサイクル性能が得られる。

【 0 0 6 1 】

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 (a b o u t) 」または「およそ (a p p r o x i m a t e l y) 」の実施形態を含むことが理解されよう。

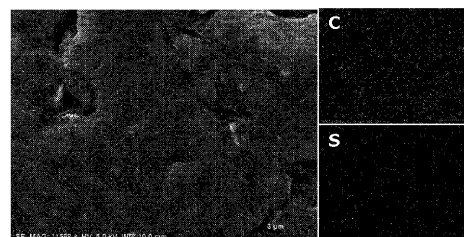
【 図 4 】

FIGURE 4



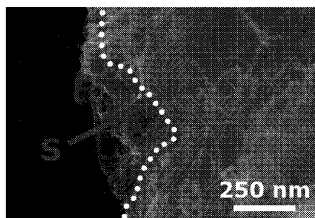
【 図 1 0 】

FIGURE 10



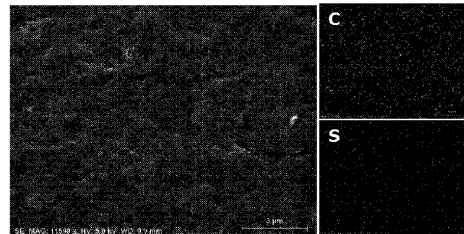
【 図 5 】

FIGURE 5



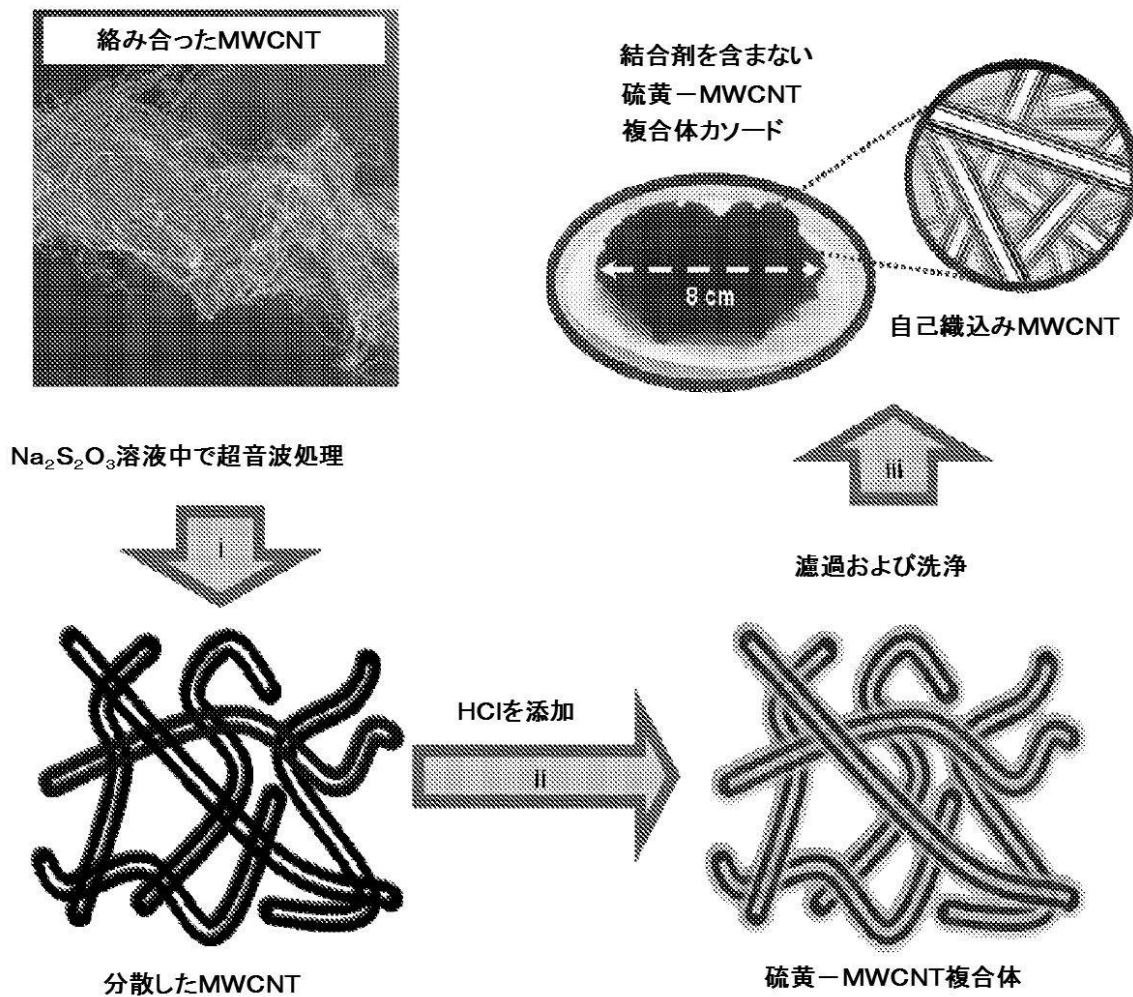
【 図 1 1 】

FIGURE 11



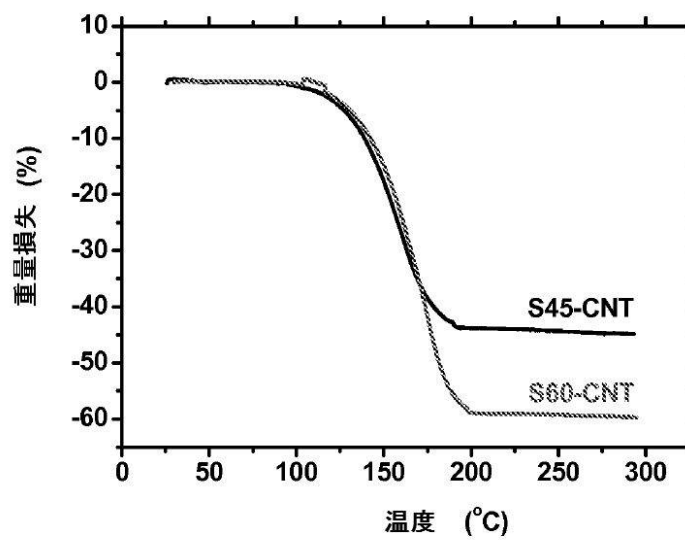
【 図 1 】

FIGURE 1



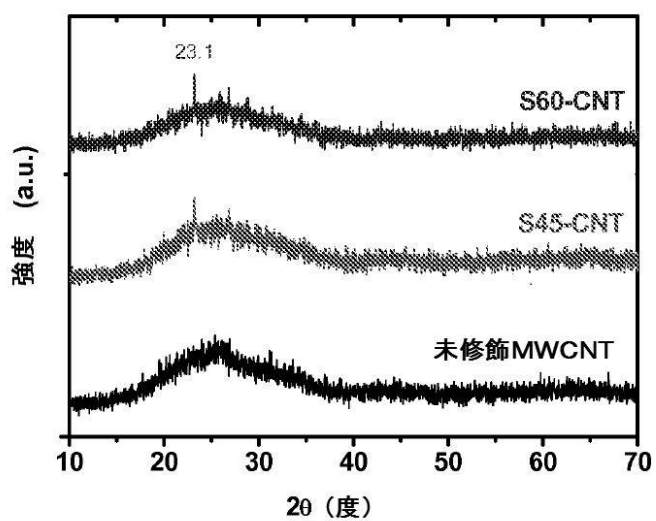
【 図 2 】

FIGURE 2



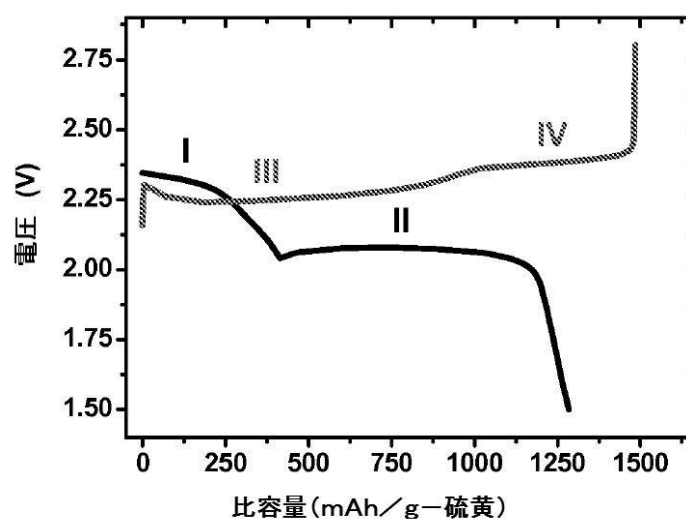
【 図 3 】

FIGURE 3



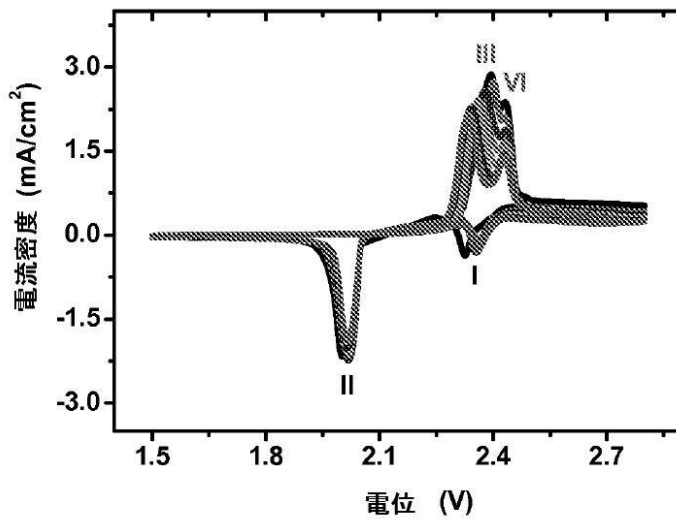
【 図 6 】

FIGURE 6



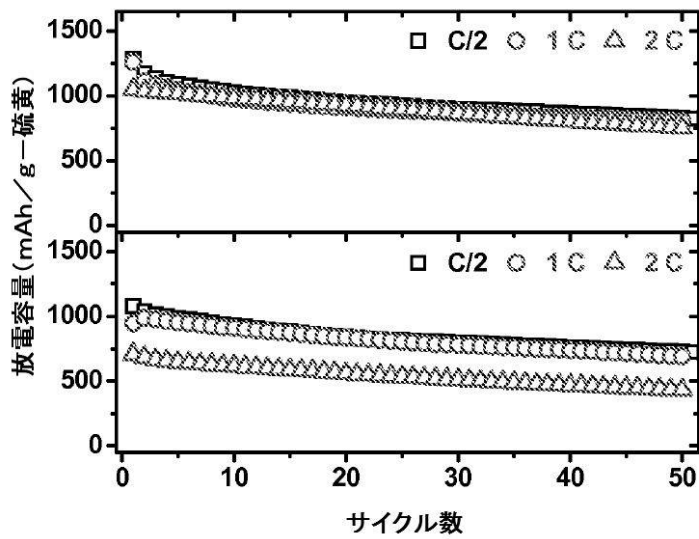
【 図 7 】

FIGURE 7



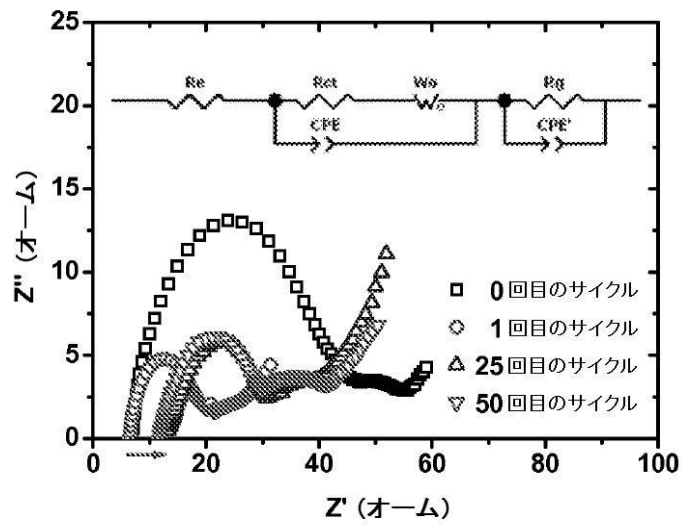
【 図 8 】

FIGURE 8





【 図 9 】

FIGURE 9



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2012/071206
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/583(2010.01)i, H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, B82B 3/00(2006.01)i, H01M 10/05(2010.01)i</i>		
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 4/583; H01M 4/60; C01B 31/26; H01M 4/40; H01M 4/36; C01B 31/02; H01M 4/02; B82Y 30/00		
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) eCOMPASS(KIPO internal) & Keywords: sulfur, acid, carbon nanotube, CNT, composite, battery		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-0463437 B1 (JO, SU YEON) 23 December 2004 See description of the invention in pages 2-3; and claims 1-4, 6.	1-5, 7-9, 12-22, 26-28
A		6, 10-11, 23-25
A	US 2007-0287060 A1 (NAOI, KATSUHIKO et al.) 13 December 2007 See paragraphs [0089]-[0094]; claims 1, 9, 14; and figures 2, 5.	1-28
A	JP 2010-202455 A (CHINA STEEL CHEMICAL CORPORATION) 16 September 2010 See paragraphs [0031]-[0044]; and claims 1-7.	1-28
A	KR 10-0484642 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 20 April 2005 See description of the invention in pages 4-5; claims 1, 14-17, 21; and figure 3.	1-28
A	US 2003-0113624 A1 (KIM, MIN-SEUK et al.) 19 June 2003 See paragraphs [0047]-[0055]; claims 1, 9-10; and figures 1-2.	1-28
<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 25 April 2013 (25.04.2013)		Date of mailing of the international search report 29 April 2013 (29.04.2013)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-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/US2012/071206

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 2007-0287060 A1	13.12.2007	CN 101027803 A	29.08.2007
		JP 04351605 B2	28.10.2009
		JP 04452595 B2	21.04.2010
		JP 04456448 B2	28.04.2010
		JP 04456449 B2	28.04.2010
		JP 2006-092881 A	06.04.2006
		JP 2006-092883 A	06.04.2006
		JP 2006-092885 A	06.04.2006
		JP 2006-093066 A	06.04.2006
		KR 10-2007-0057175 A	04.06.2007
		WO 2006-033475 A1	30.03.2006
JP 2010-202455 A	16.09.2010	None	
KR 10-0484642 B1	20.04.2005	CN 100355123 C	12.12.2007
		CN 1485941 A0	31.03.2004
		EP 1427039 A2	09.06.2004
		EP 1427039 A3	21.12.2005
		JP 2004-119367 A	15.04.2004
		US 2004-0058246 A1	25.03.2004
		US 7029796 B2	18.04.2006
US 2003-0113624 A1	19.06.2003	CN 1323445 C0	27.06.2007
		CN 1427494 A0	02.07.2003
		EP 1324409 A2	02.07.2003
		EP 1324409 A3	13.04.2005
		JP 03695750 B2	14.09.2005
		JP 2003-197196 A	11.07.2003
		KR 10-0436712 B1	22.06.2004
		KR 10-2003-0051143 A	25.06.2003
		US 7361431 B2	22.04.2008

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/1397 (2010.01)	H 0 1 M 4/1397	
H 0 1 M 10/052 (2010.01)	H 0 1 M 10/052	
H 0 1 M 2/16 (2006.01)	H 0 1 M 2/16	P

(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 スー , ユ - シェン

アメリカ合衆国 テキサス 7 8 7 0 3 , オースティン , ウェスト 6 ティーエイチ ストリート 1 6 2 6 , アパートメント ディー

Fターム(参考) 4G146 AA11 AA15 AB06 AB07 AC17B AC19B AD17 AD23 CB02 CB09
CB10 CB12 CB13 CB22 CB32 CB35 CB37
5H017 AA03 CC25 EE06
5H021 EE04
5H029 AJ05 AJ06 AK05 AL12 AM04 AM05 AM07 DJ04 DJ07 DJ15
EJ04 EJ12 HJ07 HJ17 HJ19
5H050 AA07 AA12 BA16 CA11 CB12 DA02 DA04 DA13 EA08 FA09
FA16 HA07 HA17 HA19 HA20