

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6882133号
(P6882133)

(45) 発行日 令和3年6月2日 (2021. 6. 2)

(24) 登録日 令和3年5月10日 (2021. 5. 10)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/38 (2006. 01)	HO 1 M 4/38 Z
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 A
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 C
HO 1 M 4/13 (2010. 01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 10/052 (2010. 01)	HO 1 M 4/13

請求項の数 20 外国語出願 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-194403 (P2017-194403)	(73) 特許権者 507342261
(22) 出願日 平成29年10月4日 (2017. 10. 4)	トヨタ モーター エンジニアリング ア
(65) 公開番号 特開2018-73813 (P2018-73813A)	ンド マニファクチャリング ノース
(43) 公開日 平成30年5月10日 (2018. 5. 10)	アメリカ, インコーポレイティド
審査請求日 令和1年9月25日 (2019. 9. 25)	アメリカ合衆国、7 5 0 2 4 テキサス州
(31) 優先権主張番号 15/339, 224	、ブレイノ、ダブリュ1-3シー・ヘッド
(32) 優先日 平成28年10月31日 (2016. 10. 31)	クォーターズ・ドライブ、6 5 6 5
(33) 優先権主張国・地域又は機関 米国 (US)	(74) 代理人 110001195
	特許業務法人深見特許事務所
	(72) 発明者 ジョン・マルドゥーン
	アメリカ合衆国、4 8 1 7 6 ミシガン州
	、サリーン、ウィリス・ロード、1 1 9 2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー官能基化カーボンの存在下で有機酸を用いた硫黄粒子の形成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫黄粒子であって、
均一に分散された粒子を含有する単体硫黄コアと、
前記コアをカプセル化する分岐ポリエチレンイミン (b P E I) 被覆とを含み、
前記均一に分散された粒子は、導電性カーボン及び分岐ポリエチレンイミンを含有する、硫黄粒子。

【請求項 2】

前記単体硫黄コア中の導電性カーボンの含有量は、前記単体硫黄コアの総重量の 0 . 0 1 ~ 1 . 0 重量 % である、請求項 1 に記載の硫黄粒子。

【請求項 3】

前記 b P E I 被覆上の導電性カーボンをさらに含む、請求項 1 に記載の硫黄粒子。

【請求項 4】

前記単体硫黄コア中の導電性カーボンと前記 b P E I 被覆上の導電性カーボンとの総含有量は、前記硫黄粒子の総重量の 0 . 0 1 ~ 5 . 0 重量 % である、請求項 3 に記載の硫黄粒子。

【請求項 5】

前記単体硫黄コアの直径は、 2 0 0 ~ 1 0 0 0 n m である、請求項 1 に記載の硫黄粒子。

【請求項 6】

前記導電性カーボンは、カーボンブラックである、請求項 1 に記載の硫黄粒子。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の硫黄粒子を製造するための方法であって、

水中で、導電性カーボンと分岐ポリエチレンイミン (b P E I) とを混合する工程と、

前記 b P E I と結合した前記導電性カーボンを機械的に分散する工程と、

チオ硫酸塩および多硫化物の少なくとも一方の前駆体水溶液を作製する工程と、

b P E I を前記前駆体水溶液に添加する工程と、

前記前駆体水溶液に有機酸を添加することによって、単体硫黄を沈殿させ、硫黄粒子を得る工程とを備え、

前記分散された b P E I と結合した導電性カーボンは、前記有機酸と共に前駆体水溶液に添加される、方法。 10

【請求項 8】

前記有機酸は、シュウ酸、リンゴ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸およびアスコルビン酸からなる群から選択される少なくとも 1 つである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記 b P E I と結合した前記導電性カーボンのゼータ電位は、 -35 mV 未満である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

導電性基板と、

請求項 1 に記載の硫黄粒子を含有する活性材料とを含む、カソード。 20

【請求項 11】

前記活性材料は、バインダと、導電性カーボンとをさらに含む、請求項 10 に記載のカソード。

【請求項 12】

前記硫黄粒子の含有量は、前記活性材料の総重量に対して $50 \sim 90$ 重量%であり、

前記バインダの含有量は、前記活性材料の総重量に対して $2 \sim 10$ 重量%であり、

前記導電性カーボンの含有量は、前記活性材料の総重量に対して $0 \sim 30$ 重量%である、請求項 11 に記載のカソード。

【請求項 13】

電池であって、 30

リチウムを含むアノードと、

請求項 12 に記載のカソードとを含み、

硫黄含有量は、 $1.0\text{ mg S / cm}^2 \sim 10\text{ mg / cm}^2$ である、電池。

【請求項 14】

前記バインダは、 $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)-$ で表される繰返し単位と、 $-(\text{CF}_2-\text{CF}(\text{-O-CF}_2\text{CFCF}_3\text{O}-(\text{CF}_2)_2-\text{SO}_3\text{H}))-$ で表される繰返し単位と、を含む共重合体である、請求項 11 に記載のカソード。

【請求項 15】

前記導電性カーボンは、カーボンブラック、アセチレンブラック、気相成長カーボンファイバー、グラフェン、天然黒鉛、人造黒鉛、フラーレン、硬質カーボン、メソカーボンマイクロビーズおよび活性炭からなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 11 に記載のカソード。 40

【請求項 16】

硫黄含有量は、 $1.0\text{ mg S / cm}^2 \sim 10\text{ mg / cm}^2$ である、請求項 10 に記載のカソード。

【請求項 17】

硫黄含有量は、 $3.0\text{ mg S / cm}^2 \sim 5\text{ mg / cm}^2$ である、請求項 10 に記載のカソード。

【請求項 18】

金属イオンの活性源として金属を含むアノードと、 50

請求項 10 に記載のカソードとを含む、電池。

【請求項 19】

前記アノードの前記金属は、リチウムであり、

硫黄含有量は、 $1.0 \text{ mg S} / \text{cm}^2 \sim 10 \text{ mg} / \text{cm}^2$ である、請求項 18 に記載の電池。

【請求項 20】

前記硫黄含有量は、 $3.0 \text{ mg S} / \text{cm}^2 \sim 5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ である、請求項 19 に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

背景

発明の開示

本発明は、導電性カーボンに埋め込まれた硫黄粒子、および硫黄粒子を含み、高い硫黄面積含有量を有するカソードの製造に適するカソード活性材料に関する。したがって、本発明はさらに、高い硫黄面積含有量を有し、金属イオン電池に使用されるカソード、およびこのようなカソードを含む金属イオン電池に関する。

【背景技術】

【0002】

背景の考察

20

絶えずに進んでいる電気自動車および携帯電子機器の商業的開発における目標は、従来のリチウムイオン電池よりも高いエネルギー密度を有する電池を提供することである。この目的を達成するための 1 つの方法は、サイクル寿命および変換能力を犠牲することなく、リチウムまたはマグネシウムなどの金属アノードを硫黄または酸素などの高容量変換カソードと結合させることである。硫黄は、経済的で豊富であり、従来の挿入型リチウムイオンカソードよりも桁違い高い充電容量を提供するため、非常に魅力的である。しかしながら、硫黄は、電気的に絶縁性であり且つサイクル中に還元性多硫化物中間体を形成し、これらの多硫化物が電解質中で高度に可溶性であり、再充電サイクル中にカソードに戻ることができないため、非常に高い質量損失を示す。

【0003】

30

よって、50 年以上にわたって金属アノードと併用されるカソード活性材料として単体硫黄を研究してきたが、実現可能な市販の硫黄カソードエネルギー貯蔵および供給源にするためには、以下の 2 つの基本的な課題を克服しなければならない。第 1 の課題は、単体硫黄の導電率を高めることである。高い電子伝導率を有し、導電性添加物を大幅に添加する必要がない市販のリチウムイオンカソード (LiCoO_2) とは異なり、硫黄は、事実上絶縁体であり、 LiCoO_2 よりも 10 億分の 1 の導電率を有する。したがって、単体硫黄カソード活性材料に基づいて実現可能で商業的に有用な電池を製造するために、活性材料組成物の成分として導電性添加剤を含ませる必要がある。

【0004】

第 2 の課題は、サイクル中に形成された多硫化物中間体の拡散およびそれによる損失を抑制することである。放電時に、硫黄は、本質的にイオン性であり且つ電解質中に容易に溶媒和する一連の多硫化物中間体を形成するため、段階的に減少する。これによって、サイクル中に活性材料の量が損失する。

40

【0005】

今までは、これらの 2 つの基本的な課題に対処し、解決するために行われた技術的な方法は、理論値に比べて硫黄の充電容量を低下してしまい、所望の改善が得られなかった。

【0006】

したがって、導電性添加剤を大量に添加して全体的な導電率を改善した結果、カソード中の硫黄含有量が低くなり、それに応じてエネルギー容量が低下する。第 2 に、硫黄の低い電子伝導率および還元生成物である Li_2S の低いイオン伝導率によって、可動速度が

50

遅くなる。第3に、イオン性多硫化物の拡散は、アノードの不活性化およびカソードの質量損失を引き起こすため、サイクル寿命を制限してしまう。

【0007】

単体硫黄の導電性を高め、サイクル中に形成された多硫化物中間体の拡散を抑制する方法の開発には、多大な研究努力を捧げてきた。Nazarが硫黄を規則的なメソポーラスカーボンに注入することを証明したから、硫黄を注入した伝導性ホストおよびポリマー被覆硫黄の複合材料が研究されている。球体、ナノファイバー、グラフェン酸化物およびカーボン紙を含む様々なマイクロ/ナノカーボンホストは、硫黄活性材料を含む導電性ホストとして研究されている(Nazarら、Nature Materials, 2009, 8, 500-506)。多硫化物イオンの寸法と同様の孔径を有する微孔質カーボン中間層が記載されている(Manthiramら、Nature Communications, 2012, 3, 1166)。また、多硫化物とMOF酸化物表面との相互作用によって導電性を改善するために、硫黄は、金属有機骨格(MOF)に注入されている(Tarasconら、Journal of the American Chemical Society, 2011, 133, 16154-16160)。これらの方法が硫黄カソードの導電率を改善したが、ホスト細孔から多硫化物の拡散は、引き続き課題となっており、サイクル寿命を制限している。さらに、硫黄の導電率を高めるためにカーボンマトリックスを使用するため、希釈によってカソードの容量が低下してしまう。

【0008】

本発明の研究グループは、2014年9月18日に出願された米国特許出願第14/489597号において、親水性/疎水性混合共重合体の存在下で、形成されたカプセル化サブミクロン硫黄粒子を記載している。得られたカプセル化硫黄サブミクロンコア粒子は、自己組織化導電性ポリマー層からなる層状膜で被覆され、連続する層の各々は、前の層と反対の電荷を有する。2015年12月30日に出願された米国特許出願第14/985170号に記載されているように官能基化されたカーボンブラックは、硫黄コア中に分散されてもよく、最外部の導電性ポリマー層と結合してもよい。しかしながら、カーボンの特定の官能基化は、追加処理を必要とし、有毒で腐食性の化学物質の使用に関与する。

【0009】

本発明の研究グループは、2015年12月30日に出願された米国特許出願第14/983763号において、硫黄、セレンウムおよびテルリウムから選択される少なくとも2つの元素を含むハイブリッド複合材料からなるコアと、このコアをカプセル化する少なくとも1つの自己組織化ポリマー層からなる被覆とを有するハイブリッド粒子からなる硫黄活性材料を記載している。

【0010】

上述した硫黄活性材料の各々は、容量およびサイクル寿命を増加したが、商業的に実現可能な金属硫黄電池を製造するためには、かなり大きな改善が必要である。

【0011】

従来、上述した硫黄カソードは、約 1 mg/cm^2 の硫黄含有量で作動し、 1000 mAh/g を超える容量がまだ得られていない。

【0012】

したがって、高い容量と良好な導電率とのバランスを保ちながら、毎平方センチに高い装填量の硫黄を完全に利用できる硫黄活性材料が必要とされる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の第1目的は、高い硫黄含有量を有し且つカソード活性材料として利用される単体硫黄複合材料を提供することである。

【0014】

本発明の第2目的は、高い硫黄含有量および利用を可能にする活性材料を含み、高容量および高サイクル寿命を有する電池に適切に使用できるカソードを提供することである。

【0015】

本発明の第3目的は、電子装置に使用可能な商業的なエネルギー源として十分な容量および寿命を有する電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

発明の概要

これらの目的および他の目的は、本発明によって達成される。本発明の第1実施形態は、硫黄粒子を提供する。この硫黄粒子は、均一に分散された導電性カーボン粒子および分岐ポリエチレンイミンを含有する単体硫黄コアと、コアをカプセル化する分岐ポリエチレンイミン(bPEI)被覆とを含み、分散された導電性カーボン粒子は、単体硫黄コア上のbPEIと結合している。

10

【0017】

第1実施形態の一態様において、単体硫黄コア中の導電性カーボンの含有量は、単体硫黄コアの総重量の0.01~1.0重量%である。

【0018】

第1実施形態のさらなる態様において、硫黄粒子は、bPEI被覆上の導電性カーボンをさらに含み、単体硫黄コア中の導電性カーボンとbPEI被覆上の導電性カーボンとの総含有量は、硫黄粒子の総重量の0.01~5.0重量%である。

【0019】

第2実施形態において、本発明は、第1実施形態の硫黄粒子を製造するための方法を提供する。この方法は、水中で、導電性カーボンと分岐ポリエチレンイミン(bPEI)とを混合する工程と、bPEIと結合した導電性カーボンを機械的に分散する工程と、チオ硫酸塩および多硫化物の少なくとも一方の前駆体水溶液を作製する工程と、bPEIを前駆体水溶液に添加する工程と、前駆体水溶液に有機酸を添加することによって、単体硫黄を沈殿させ、硫黄粒子を得る工程とを備える。分散されたbPEIと結合した導電性カーボンは、有機酸と共に前駆体水溶液に添加される。

20

【0020】

第2実施形態の一態様において、有機酸は、有機酸は、シュウ酸、リンゴ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸およびアスコルビン酸からなる群から選択される少なくとも1つであってもよい。

【0021】

第3実施形態において、本発明は、第1実施形態の各態様の硫黄粒子を活性材料として含むカソードを提供する。さらなる態様において、カソードの硫黄面積含有量は、1.0~10mg/cm²であってもよい。

30

【0022】

第4実施形態において、本発明は、上述したカソードを含む電池を提供する。第4実施形態の一態様において、電池は、リチウム硫黄電池である。

【0023】

また、本発明は、本発明の実施形態に係る電池を備えた車両を含む。

上記は、本発明の一般的な説明および概要として提供されており、特に明記しない限り、本発明を限定する意図をしていない。現在好ましい実施形態およびさらなる利点は、添付の図面と併せて以下の詳細な説明を参照することによって最もよく理解されるであろう。

40

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】実施例1に製造された、ナノカーボンを含有し且つbPEIで被覆された硫黄粒子(200mgのbPEI)のSEM画像を示す図である。

【図2】実施例2に製造された、ナノカーボンを含有し且つbPEIで被覆された硫黄粒子(250mgのbPEI)のSEM画像を示す図である。

【図3】実施例3に製造された、ナノカーボンを含有し且つbPEIで被覆された硫黄粒子のSEM画像を示す図である。

50

【0031】

酸性条件下で、アミノ基は、ある程度の正電荷を帯びる。第1実施形態の硫黄粒子を製造する方法の説明に記載したように、導電性カーボン粒子は、機械攪拌または他の高エネルギー攪拌、例えば超音波処理によって、水性媒体中に機械的に分散することができる。このような攪拌処理によって、導電性カーボン粒子は、b P E Iの化学性質によって官能基化され、b P E Iと結合する。したがって、水性媒体のp Hを低下すると、導電性カーボン粒子の正電荷密度は、低p Hで遊離アミノ基の最終飽和まで増加する。

【0032】

結合度または官能基化度は、得られた導電性カーボン粒子のゼータ電位を測定することによって監視することができる。本発明者らは、水溶液中で導電性カーボン粒子を沈殿させられた硫黄粒子内に良好的に分散するためには、b P E I - 導電性カーボン結合粒子のゼータ電位が - 35 mV以下、好ましくは38 mV以下、最も好ましくは40 mV以下であることを発見した。

10

【0033】

背景の考察で説明したように、硝酸を用いてカーボン粒子を酸化および官能基化する処理によって導電性カーボンを官能基化する化学酸化方法とは対照的に、本発明の実施形態による導電性カーボンとb P E Iとの結合は、強い無機酸または毒性のある無機酸を使用せず、導電性カーボン粒子を単体硫黄中に均一に分散することができる簡単、安全且つ効率的なメカニズムを提供する。さらに、本発明の方法の規模を製造レベルに容易に変更することができる。

20

【0034】

したがって、本発明の実施形態に記載の製造方法によれば、単体硫黄は、b P E Iおよびb P E I - 導電性カーボン結合粒子の存在下で、1つ以上の有機酸を添加することによって、チオ硫酸塩または多硫化物溶液から沈殿させることによって形成される。有機酸として、任意の有機酸を適切に使用できるが、好ましくは、シュウ酸、リンゴ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸およびアスコルビン酸のいずれかを含み得る。

【0035】

本発明者らは、上記に列挙した有機酸の1つを沈殿剤として使用する場合、強い無機酸を用いて得られた粒子に比べて一般的により小さい単体硫黄粒子を得たことを見出した。得られた硫黄粒子の直径は、200 ~ 1000 nmであってもよい。

30

【0036】

いかなる理論に拘束されたくないが、本発明者らは、十分に低いゼータ電位を有するb P E I - 導電性カーボン結合粒子の存在下で形成および沈殿された硫黄粒子、および遊離のb P E Iと有機酸の存在下で形成および沈殿された硫黄粒子は、第1実施形態の粒子を提供する。第1実施形態において、b P E I - 導電性カーボン結合粒子（官能基化された粒子とも呼ばれる）がb P E Iで被覆された沈殿硫黄コアの中に均一に分散されている。

【0037】

沈殿媒体中のb P E I - 導電性カーボン結合粒子の重量%含有量が増加するにつれて、b P E I - 導電性カーボン結合粒子は、硫黄粒子の被覆の一部となり、外部被覆層を装飾する。

40

【0038】

図8は、不十分な量のb P E I 鋳型ポリマーおよびb P E I 官能基化カーボンの存在下、水溶液中でチオ硫酸ナトリウムとシュウ酸との間の反応によって形成された部分的に被覆された硫黄粒子のSEM画像を示す図である。より多い量のb P E I - 導電性カーボン結合粒子およびb P E Iを使用する場合、官能基化されたカーボンが硫黄粒子の外で明確に確認できる図1、2および3に比べて、著しく少ない量の官能基化カーボンが存在する場合、b P E I - 導電性カーボン結合粒子は、確認できなかった。

【0039】

したがって、第1実施形態の一態様において、b P E I - 導電性カーボン結合粒子の形にした単体硫黄コア中の導電性カーボンの含有量は、単体硫黄コアの総重量の0.01 ~

50

1.0重量%、好ましくは0.25~0.75重量%、最も好ましくは0.4~0.6重量%である。

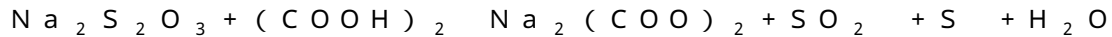
【0040】

さらなる態様において、bPEI-導電性カーボン結合粒子の形にした導電性カーボンは、bPEI被覆の上面または内部に存在してもよい。硫黄コアの内部およびbPEI被覆上面の導電性カーボンの総含有量は、硫黄粒子の総重量の0.01~5.0重量%、好ましくは0.5~2.0重量%である。

【0041】

上述したように、単体硫黄粒子は、チオ硫酸ナトリウムとシュウ酸などの酸との反応から形成することができる。この反応過程を説明する1つの可能な反応式は、以下である。

【0042】



特定の態様において、得られた単体硫黄粒子は、bPEI-導電性カーボン結合粒子およびbPEIの量に応じて、95重量%を超える硫黄を含有することができる。

【0043】

実施例3に説明するように、硫黄の可溶性前駆体は、多硫化カリウム (potassium polysulfide) などの多硫化物であってもよい。

【0044】

本発明は、説明した特定の化学反応に限定されず、bPEI-導電性カーボン結合粒子およびbPEIの存在下で単体硫黄を形成および沈殿させる任意の方法を適切に使用することができる。

【0045】

第2実施形態において、本発明は、上記の硫黄粒子を含有する電極、好ましくはカソードを提供する。このカソードは、上述した粒子と、カソード構造を作製するために従来に使用されている1つ以上のバインダおよび他の材料とを混合することによって製造することができる。これらの材料は、スラリーとして混合され、金属箔上に塗布され、乾燥される。活性材料を含むカソードの作製方法は、従来から知られており、本発明の粒子に適合するいずれかの方法を使用することができる。

【0046】

驚くべきことに、本発明者らは、第1実施形態の硫黄粒子を用いて、従来よりも大幅に高くなる硫黄面積含有量を有するカソードを製造できることを発見した。したがって、第2実施形態に係るカソードは、 $1.0 \text{ mg S} / \text{cm}^2 \sim 10 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、好ましくは $2.0 \text{ mg} / \text{cm}^2 \sim 8.0 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、最も好ましくは $3.0 \text{ mg} / \text{cm}^2 \sim 5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の硫黄含有量を有することができる。

【0047】

当業者に公知の適切なバインダは、使用されるセル電池の動作電位窓に化学的に安定であり、熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂を含むことができる。適切なバインダは、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFPE)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン樹脂 (PCTFE)、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体 (ECTFE)、およびエチレン-アクリル酸共重合体を含む。これらのバインダは、単独で使用されてもよく、混合物で使用されてもよい。

【0048】

第2実施形態の1つの特別な態様において、バインダは、Nafion (登録商標) 樹脂であってもよい。

【0049】

これらの成分は、乳鉢または他の従来公知の混合設備を使用して、適切な溶媒の存在下で湿式混合されてもよく、乾式混合されてもよい。次いで、従来公知の方法によって、混合物を集電体に適用することができる。任意の適切な集電体を使用することができる。好ましい集電体は、炭素、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウムおよび銅のいずれであってもよい。活性成分、バインダおよび導電剤の表面量は、引張棒またはドクターブレードの選択によって制御することができる。次いで、塗布された材料を所定の厚さにプレスすることができる。

【 0 0 5 0 】

導電性カーボン材料としては、ケッチェンブラック、スーパー P、スーパー C 6 5、アンサコブラック、アセチレンブラック、気相成長カーボンファイバー、グラフェン、天然黒鉛、人造黒鉛（例えば、Timrex SFG-6、Timrex SFG-15、Timrex SFG-44、Timrex KS-6、Timrex KS-15およびTimrex KS-44）、フラーレン、硬質カーボン、メソカーボンマイクロピーズおよび活性炭であってもよい。

10

【 0 0 5 1 】

第 2 実施形態の特別な態様に係るカソードにおいて、硫黄粒子の含有量は、活性材料の総重量に対して 5 0 ~ 9 0 重量 % であり、バインダの含有量は、活性材料の総重量に対して 2 ~ 1 0 重量 % であり、導電性カーボンの含有量は、活性材料の総重量に対して 0 ~ 3 0 重量 % である。

【 0 0 5 2 】

このようにして製造されたカソードは、従来公知の方法による電気化学セルまたは電池の製造に使用することができる。好ましい実施形態において、カソードは、活性材料としての金属を含むアノードと併用されてもよい。金属は、リチウムまたはナトリウムを含むアルカリ金属であってもよく、マグネシウムを含むアルカリ土類金属であってもよい。

20

【 0 0 5 3 】

一実施形態において、本発明は、金属アノードと、本発明に係るハイブリッド粒子を含有するカソードとを含む電池を提供する。金属は、アルカリ金属、アルカリ土類金属または金属イオン電池に適切に使用できる他の金属から選択することができる。好ましい態様において、アノードの金属は、リチウムであってもよい。

【 0 0 5 4 】

電解質として適切な非水性溶媒は、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステル、環状エーテルおよび鎖状エーテルを含む。環状カーボネートの例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートおよびビニレンカーボネートを含む。鎖状カーボネートの例は、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートおよびメチルエチルカーボネートを含む。環状エステルカーボネートの例は、 γ -ブチロラクトンおよび γ -バレロラクトンを含む。環状エーテルの例は、テトラヒドロフランおよび 2 - メチルテトラヒドロフランを含む。鎖状エーテルの例は、ジメトキシエタンおよびエチレングリコールジメチルエーテルを含む。

30

【 0 0 5 5 】

一態様において、電池は、リチウムイオン電池であってもよく、リチウム電解質イオンまたは流動性イオン担体は、当業者にとって通常に知られているものであればよく、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ および $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ のうち 1 つ以上を含むことができる。

40

【 0 0 5 6 】

別の態様において、提供されたリチウム - 硫黄電池は、カソード上で $1.0 \text{ mg S} / \text{cm}^2 \sim 10 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の硫黄含有量を有する。さらなる特別な態様において、提供されたリチウム - 硫黄電池は、カソード上で $1.0 \text{ mg S} / \text{cm}^2 \sim 10 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、好ましくは $3.0 \text{ mg S} / \text{cm}^2 \sim 5 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の硫黄含有量を有する。

【 0 0 5 7 】

さらなる実施形態において、本発明は、本明細書に記載の電池を備える車両を含む。本発明の車両は、自動車、トラックバン、バス、ゴルフカートおよび他の交通手段を含む。

50

【 0 0 5 8 】

本発明を概略に説明したが、本発明に対するさらなる理解は、例示のみの目的のために本明細書に記載され、特に明記しない限り本発明を限定することを意図していない特定の具体例を参照することによって、得ることができる。

【 0 0 5 9 】

実施例

ポリマー官能基化カーボン

ケッチェンブラック（登録商標）（75 mg、ECP600JD、LION社）を脱イオン水（250 mL）を入れた500 mL三角フラスコに入れた。40 mLのバイアルに、70 mgのb P E Iおよび25 mLの脱イオン水を加え、1時間の超音波処理および1時間の攪拌をしてから、三角フラスコに入れた。カーボンを含有する三角フラスコを1時間の超音波処理および4時間の攪拌をしてから、さらに1時間の超音波処理をした。

10

【 0 0 6 0 】

1) ナノカーボンを含有し且つb P E Iで被覆された硫黄粒子の合成（200 mgのb P E I）

チオ硫酸ナトリウム（50 g、0.316 mol、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、純度99%、ReagentPlus（登録商標）、Sigma Aldrich社）を4 Lビーカー中の脱イオン水（1.5 L）に溶解した。b P E I（MW：10000、25 mLの水に125 mgを溶解したもの、Alfa Aesar社）をチオ硫酸ナトリウム溶液に添加し、攪拌した。シュウ酸（ $(\text{COOH})_2$ 、157 g、1.90 mol、純度>99.0%、Sigma Aldrich社）を4 Lビーカー中の脱イオン水（2 L）に溶解した。チオ硫酸ナトリウムとシュウ酸とのモル比は、1：6であった。（500 mLの蒸留水に75 mgを溶解した）ポリマー官能基化カーボンをシュウ酸溶液中に分散させた。この酸性溶液をチオ硫酸ナトリウム溶液に迅速に移し、溶液の色がクリームグレーに変わった。室温で溶液を急速に攪拌し、3時間後、この溶液を5分間超音波処理した。1500 rpmで10分間の遠心分離によって沈殿した硫黄粒子を得た。硫黄粒子を脱イオン水で洗浄し、粒子上の余分なポリマーを除去した。洗浄工程を5回繰り返した。図1は、得られた粒子の走査型電子顕微鏡（SEM）画像を示している。

20

【 0 0 6 1 】

2) ナノカーボンを含有し且つb P E Iで被覆された硫黄粒子の合成（250 mgのb P E I）

チオ硫酸ナトリウム（50 g、0.316 mol、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、純度99%、ReagentPlus（登録商標）、Sigma Aldrich社）を4 Lビーカー中の脱イオン水（1.5 L）に溶解した。b P E I（MW：10000、25 mLの水に125 mgを溶解したもの、Alfa Aesar社）をチオ硫酸ナトリウム溶液に添加し、攪拌した。シュウ酸（157 g、1.90 mol、 $(\text{COOH})_2$ 、純度>99.0%、Sigma Aldrich社）を4 Lビーカー中の脱イオン水（2 L）に溶解した。チオ硫酸ナトリウムとシュウ酸とのモル比は、1：6であった。（500 mLの蒸留水中に150 mgを溶解した）官能基化カーボンをシュウ酸溶液中に分散させた。この酸性溶液をチオ硫酸ナトリウム溶液に迅速に移し、溶液の色がクリームグレーに変わった。室温で溶液を急速に攪拌した。3時間後、この溶液を5分間超音波処理した。1500 rpmで10分間の遠心分離によって沈殿した硫黄粒子を得た。硫黄粒子を脱イオン水で洗浄し、粒子上の余分なポリマーを除去した。洗浄工程を5回繰り返した。硫黄粒子は、反応に75 mgのb P E I官能基化カーボンおよび総量200 mgのb P E Iを投入することによって得られた。官能基化カーボンは、75 mgのb P E Iを75 mgのケッチェンブラック（登録商標）600 JDに添加することによって形成された。図2は、得られた粒子の走査型電子顕微鏡（SEM）画像を示している。

30

40

【 0 0 6 2 】

3) 多硫化物カリウムから、ナノカーボンを含有し且つb P E Iで被覆された硫黄粒子の合成

Sigma Aldrich社からの多硫化物200 gを1.5 Lの脱イオン水に溶解し、1 gの分

50

枝PEI (MW: 75000) とAzko Nobel社からのケッチェンブラック (登録商標) 600JD 2gとを混合して、黒色溶液を得た。2Lの脱イオン水に溶解したアスコルビン酸400gの透明な溶液をこの混合物にゆっくり加えた。反応混合物の色は、濃い黒色から僅かに黄色、次に明るい黄色に変化し、続いて柔らかい灰色/青色に徐々に暗くなった。この反応を4時間進行させた後、(約800rpmで)遠心分離し、1Lの脱イオン水で洗浄した。図3は、得られた粒子のSEM像を示している。

【0063】

4) カソードの作製

硫黄カソードシート(厚さ14 μ m)は、ドクターブレードを用いてアルミニウム箔上で形成される。活性材料(65%)、導電性カーボン粉末(25%)およびNafionバインダ(10%)をエタノール:水に分散させることによって、カソードスラリーを作製した。ジルコニアボール(40g)を含む45mlジルコニア容器に、活性材料(0.4g)、カーボンナノファイバ(76.9mg、CNF、Sigma Aldrich社)、およびスーパーP(登録商標、76.9mg)を入れた。この混合物を100rpmで1時間ボールミルした。1時間後、容器から活性材料-カーボン混合物を取り出した。

【0064】

乳棒を用いて、活性材料-カーボン混合物500mg、Nafionバインダ溶液(1.11mg、Aldrich-70160)、乾燥エタノール:水(1:1)100 μ lを乳鉢で約5分間混合した。活性材料-カーボン混合物およびNafionバインダを白いTHINKYカップに加え、エタノール:水(1:1)1.2mlを加えた。得られたスラリーを、自転公転攪拌機(ARE-310、THINKY社)にて2000rpmで5分間混練した後、2200rpmで30秒変形させた。その間に、余分の脱イオン水(最大0.3mL)を加えることによって、スラリーの粘度を調整した。アセトンを用いてアルミ箔を脱脂した後、ドクターブレードを用いて、カソードスラリーをアルミ箔上に塗布した。目標の硫黄面積含有量に合わせて、ブレードの隙間を適切に調整した(すなわち、450 μ mの隙間を用いて3.5mg/cm²のカソードを作製した)。乾燥オーブンにおいて、80℃でカソードを塗布したアルミ箔を一晩乾燥した。60℃でカソードを80 μ mの厚さに熱間圧延した。

【0065】

5) 電気化学特徴付け

1MのLiTFSIおよび0.2MのLiNO₃の電解液を含むDOL:DME(1:1、v/v)を用いて、2032型ステンレスコイン電池で、検査を行った(Li金属で溶媒を乾燥した)。電解液の量は、約210 μ Lであった。セパレータとして、綿製Eセルセパレータを使用した。アノードとして、前処理されたリチウム金属ディスク(16mm)を使用した(電池アノードとして使用されるリチウム金属の処理を参照)。硫黄の典型的な装填量は、約3.5mg/cm²であり、カソードの直径は、19mmであった。25℃で定電流サイクリングによって、電池の性能を評価した。カソードにおける硫黄の総量に対する理論容量を仮定して、充放電率を計算した。充放電率は、1mA/cm²であった。BioLogic Science Instruments SAS社の多チャンネルポテンシオスタット型番VMP3を用いて、電気化学測定を行った。VMP3に対応するファームウェアを含むEC-Lab(登録商標)ソフトウェアV10.35を用いて、データを処理した。

【0066】

図4は、実施例1の硫黄活性材料を用いて製造されたコイン電池のサイクル数に対する容量変化を示している。

【0067】

図5は、実施例2の硫黄活性材料を用いて製造されたコイン電池のサイクル数に対する容量変化を示している。

【0068】

図6は、実施例3の硫黄活性材料で製造されたコイン電池のサイクル数に対する容量変化を示している。

【0069】

10

20

30

40

50

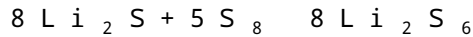
図 7 は、実施例 1 の硫黄活性材料を用いて製造されたりチウム硫黄電池の、硫黄含有量が 65 % である C / 4 の速度で放電させた放電容量を示している。放電容量は、硫黄の理論容量に近似しており、1672 mAh / g であった。

【0070】

電池の陽極として使用されるリチウム金属の処理

グローブボックス中で、グライムとジオキソランとの 1 : 1 溶媒混合物 (DME : DOL) 20 ml に溶解した単体硫黄 (S_8) 0.625 mmol (0.1603 g) に、1 mmol (0.0459 g) の Li_2S を混合することによって、以下の反応式に従って、約 0.05 M のリチウム多硫化物を作製した。

【0071】



グローブボックス中で、室温で 12 時間反応を行い、褐色のリチウム多硫化物溶液を得た。新しく処理したリチウムディスクをグローブボックス内の多硫化物リチウム溶液に 1 時間浸漬し、次いでテトラヒドロフラン (THF)、グライムまたはジオキソランなどのエーテル溶媒で洗浄した。箔をグローブボックス内で乾燥させてから、取り除くことによって、コイン電池を作製した。

10

【図 1】

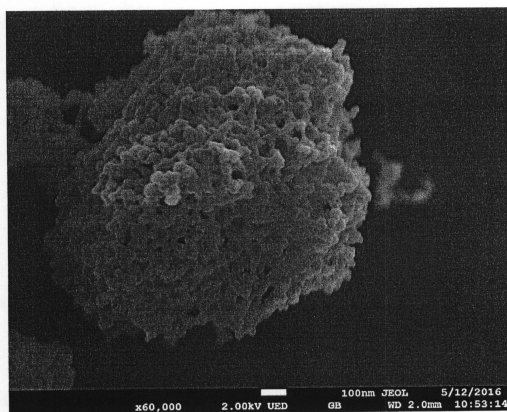


FIG. 1

【図 2】

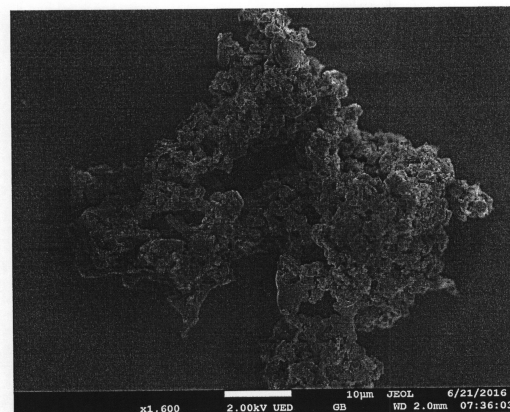


FIG. 2

【図 3】

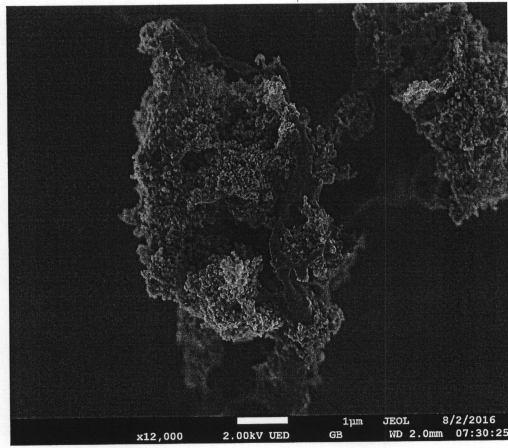


FIG. 3

【図 4】

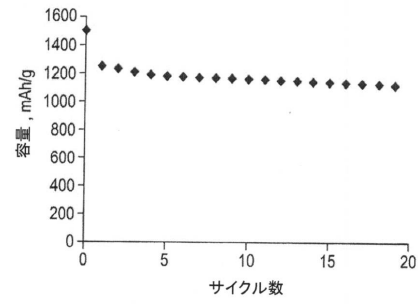


FIG. 4

【図 5】

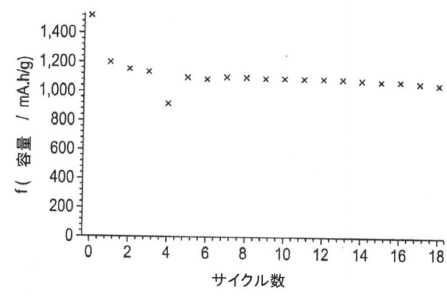


FIG. 5

【図 6】

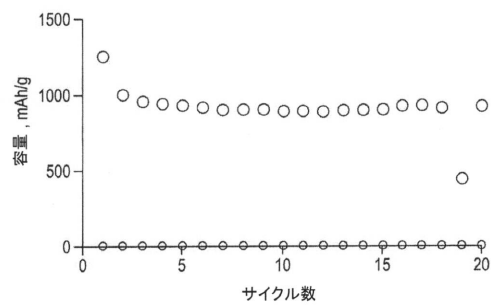


FIG. 6

【図 7】

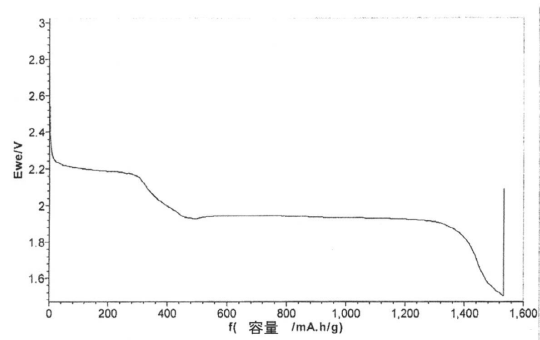


FIG. 7

【図 8】

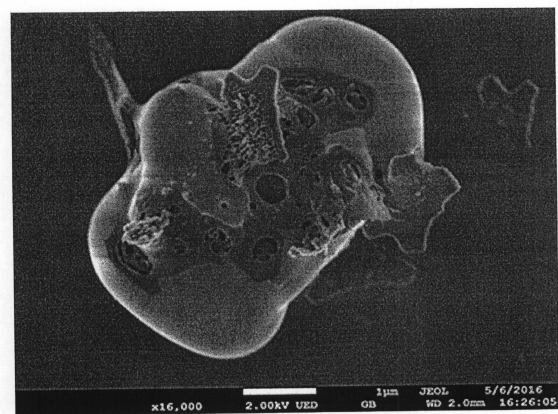


FIG. 8

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 1 B 17/00 (2006.01) H 0 1 M 10/052
C 0 1 B 17/00 Z

(72)発明者 クラウディウ・ビィ・ブカー
アメリカ合衆国、4 8 1 9 7 ミシガン州、イプシランティ、センチュリー・トレイル、3 5 8 1

審査官 佐宗 千春

(56)参考文献 国際公開第2 0 1 6 / 0 4 4 0 4 8 (W O , A 1)
米国特許出願公開第2 0 1 4 / 0 2 3 4 7 0 7 (U S , A 1)
中国特許出願公開第1 0 3 4 7 4 6 3 3 (C N , A)
中国特許出願公開第1 0 4 1 1 2 8 5 7 (C N , A)
特開2 0 0 4 - 1 0 3 5 4 8 (J P , A)
国際公開第2 0 1 6 / 0 7 5 9 1 6 (W O , A 1)
C. Bucur, et al., A layer-by-layer supramolecular structure for a sulfur cathode, Energy Environ. Sci., 2 0 1 5 年1 1 月2 6 日

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7
H 0 1 M 1 0 / 3 6 - 1 0 / 3 9
C 0 1 B 1 5 / 0 0 - 2 3 / 0 0