

(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2017-506418
(P2017-506418A)

(43) 公表日 平成29年3月2日(2017.3.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/136 (2010.01)	HO 1 M 4/136	5 H O 1 7
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A	5 H O 2 9
HO 1 M 4/58 (2010.01)	HO 1 M 4/58	5 H O 5 0
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/0566	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-552917 (P2016-552917)	(71) 出願人 502124444 コミッサリア ア レネルジー アトミー ク エ オ ゼネルジ ザルタナティヴ フランス国 エフー75015 パリ, バティマン 「 ル ポナン デー 」, リュ ルブラン 25
(86) (22) 出願日 平成27年2月20日 (2015.2.20)	(74) 代理人 110001416 特許業務法人 信栄特許事務所
(85) 翻訳文提出日 平成28年9月21日 (2016.9.21)	(72) 発明者 リアタール セバスティアン フランス共和国, エフー38000 グル ノーブル, 34 リュ ド モルティエ
(86) 国際出願番号 PCT/EP2015/053650	(72) 発明者 バルシャズ セリーヌ フランス共和国, エフー38600 フォ ンテーヌ, 12 リュ アンリ バルビュ ッス
(87) 国際公開番号 W02015/124743	最終頁に続く
(87) 国際公開日 平成27年8月27日 (2015.8.27)	
(31) 優先権主張番号 1451407	
(32) 優先日 平成26年2月21日 (2014.2.21)	
(33) 優先権主張国 フランス (FR)	

(54) 【発明の名称】 特異な構造を有するリチウム-硫黄電気化学蓄電池用の正極

(57) 【要約】

本発明は、導電性基材を含んでなるリチウム-硫黄電気化学蓄電池用の正極であって、該導電性基材がその少なくとも1つの面上にカーボンナノチューブで選択的にコートされ、カーボンナノチューブでコートされたゾーンが、その中にカーボンナノチューブのない多数の分離されたゾーンが配置されるように形成され、これらの分離されたゾーンが空であるとみなされる、正極に関する。

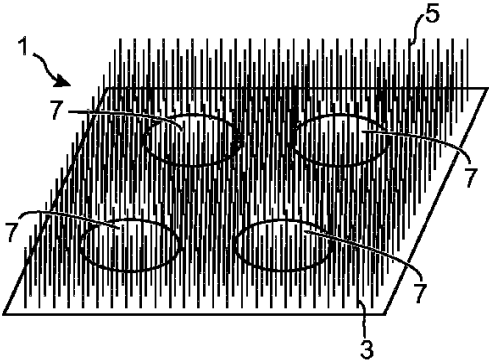


FIG.2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性基材を含んでなるリチウム－硫黄電気化学蓄電池用の正極であって、前記導電性基材がその少なくとも 1 つの面上にカーボンナノチューブで選択的にコートされ、カーボンナノチューブでコートされたゾーンが、その中にカーボンナノチューブのない多数の分離されたゾーンが配置されるように形成されており、これらの分離されたゾーンが空であるとみなされる、該正極。

【請求項 2】

前記導電性基材が、その少なくとも 2 つの面上に、カーボンナノチューブで選択的にコートされて、前記面のそれぞれの上に前記カーボンナノチューブでコートされたゾーンが、その中にカーボンナノチューブのない多数の分離されたゾーンが配置されるように形成されている、請求項 1 に記載の正極。

10

【請求項 3】

カーボンナノチューブが前記基材の表面に垂直である、請求項 1 または 2 に記載の正極。

【請求項 4】

前記導電性基材が、その少なくとも 1 つの面上に、いくつかの空スペースを含むカーボンナノチューブのカーペットでコートされ（これがカーボンナノチューブでコートされたゾーンを形成する）、これらの空スペースが請求項 1 に定義された分離されたゾーンを形成する、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の正極。

20

【請求項 5】

前記空スペースが円形の空スペースである、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の正極。

【請求項 6】

前記空スペースが、10 nm を超える大きい距離を有しており、この大きい距離が、前記基材の平面において考えられる前記空スペースの輪郭を規定する 2 つの点の間の最大距離間隔に相当し、これらの空スペースが円形である場合、この大きい距離がこれらの空スペースの直径に相当する、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の正極。

【請求項 7】

前記大きい距離が、10 nm～100 μm、又は 50 nm～100 μm、又はより好ましくは 1 μm～20 μm に及ぶ、請求項 6 に記載の正極。

30

【請求項 8】

2 つの隣接する空スペース間の最小距離（即ち、各空スペースの輪郭を規定する 2 つの点の間の最小距離間隔）が 20 nm～200 μm、好ましくは 100 nm～200 μm、より好ましくは 20 μm～200 μm、さらに好ましくは 50 μm～100 μm である、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の正極。

【請求項 9】

前記導電性基材がアルミニウムなどの金属材料を含む、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の正極。

【請求項 10】

カーボンナノチューブでコートされた面上に付着された硫化された活物質を含み、この活物質が元素硫黄、二硫化リチウム Li_2S 、又は多硫化リチウム Li_2S_n [式中、 n は、2 から 8 までの整数である] である、請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の正極。

40

【請求項 11】

少なくとも 1 つの電気化学セルを含んでなる、リチウム－硫黄タイプの電気化学蓄電池であって、前記セルが：

請求項 1～10 のいずれか 1 項によって定義された正極と；

負極と；

前記正極と前記負極との間に配置されたリチウムイオンを伝導する電解質と、を含む、電気化学蓄電池。

50

【請求項 12】

前記負極が集電基材を含み、その上に前記負極の少なくとも前記活物質が配置され、前記活物質が金属リチウムである、請求項 11 に記載の電気化学蓄電池。

【請求項 13】

リチウムイオンを伝導する前記電解質が、少なくとも 1 つの有機溶媒と少なくとも 1 つのリチウム塩とを含む液体電解質である、請求項 11 または 12 に記載の電気化学蓄電池。

【請求項 14】

前記有機溶媒がエーテル溶媒の中から選択される、請求項 13 に記載の電気化学蓄電池。

【請求項 15】

前記リチウム塩が、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiI 、 LiNO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ （またリチウムビス〔（トリフルオロメチル）スルホニル〕イミド、 LiTFSI とも称される）、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ （またリチウムビス〔（パーフルオロエチル）スルホニル〕イミド、 LiBETI とも称される）、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ （リチウムビス（オキサラト）ボレート、 LiBOB とも称される）、及びそれらの混合物からなる群より選択される、請求項 13 または 14 に記載の電気化学蓄電池。

【請求項 16】

前記電解質が、さらに、式 Li_2S_n 〔式中、 n は 2 から 8 までの整数〕の少なくとも 1 つの多硫化リチウム化合物を含む、請求項 11 から 15 のいずれか 1 項に記載の電気化学蓄電池。

【請求項 17】

導電性基材を含むリチウム－硫黄バッテリー用の正極を調製するための方法であって、前記導電性基材がその少なくとも 1 つの面上にカーボンナノチューブで選択的にコートされて、前記カーボンナノチューブで覆われたゾーンが、その中にカーボンナノチューブのない多数の分離されたゾーンが配置されるように形成されて、これらのゾーンが空であるときとみなされ、前記方法が、少なくとも 1 つのカーボンナノチューブ成長触媒の層でコートされたゾーンにより、導電性基材の少なくとも 1 つの面上に選択的にカーボンナノチューブを成長させるための工程を含む、方法

【請求項 18】

前記の成長工程が、化学蒸着により、上記に定義された基材上で、少なくとも 1 つの炭素質ガス前駆物質を還元媒体中で循環させることにより実施される、請求項 17 に記載の正極を調製するための方法。

【請求項 19】

前記のカーボンナノチューブ成長工程に先立ち、その少なくとも 1 つの面上に、少なくとも 1 つのカーボンナノチューブ成長触媒の層でコートされたゾーンを選択的に含む、導電性基材を調製するための工程を含んでなる、請求項 17 または 18 に記載の正極を調製するための方法。

【請求項 20】

前記基材の調製工程が、導電性基材の少なくとも 1 つの面を少なくとも 1 つのカーボンナノチューブ成長触媒の層で完全にコートすること、及びそれに続き、その層の一部をアブレーションして、少なくとも 1 つのカーボンナノチューブ成長触媒の層で選択的にコートされたゾーンのみが残る一方、アブレートされたゾーンが触媒の層でコートされていないゾーンに相当するようにすることにより実施される、請求項 19 に記載の正極を調製するための方法。

【請求項 21】

前記基材を調製するための工程が、カーボンナノチューブでコートされることが意図されたゾーンのみを触媒の層で選択的にカバーすることにより実施され、このことが、触媒の付着の間に機械的マスクで基材を保護することによるか、又はリソグラフィ技術の使用

10

20

30

40

50

によって得られ得る、請求項 20 に記載の正極を調製するための方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム－硫黄電気化学蓄電池用の正極であって、前記正極が、蓄電池の動作中に、正極と、電解質と、及び活物質との間の接触を最適化して、放電能力の点で良好な結果が得られるようにする特別のジオメトリを有する、該正極に関する。本発明はまた、かかる正極を含んでなるリチウム－硫黄電気化学蓄電池、及びかかる正極を調製するための方法にも関する。

【0002】

それ故、本発明の全般的な分野は、エネルギー貯蔵装置の分野、とりわけリチウム、及びより特定のにはリチウム－硫黄を用いた電気化学蓄電池の分野として定義され得る。

【背景技術】

【0003】

エネルギー貯蔵装置は、従来、その各々に電解質により分離された 1 対の電極（それぞれ、正極及び負極）が存在するために電流を送達可能な、電気化学セルの原理に基づき動作する電気化学蓄電池であり、該電極は、酸化還元反応により反応可能な特別な材料を含んでなり、その見返りとして電流の供給源において電子が発生され、かつイオンが発生され、それが 1 つの電極から別の電極へ電解質を介して循環する。

【0004】

現在最も使用されている、この原理に従う蓄電池は：

- * 金属水素化物及びニッケルオキシ水酸化物を電極材料として用いる、Ni－MH 蓄電池
- * カドミウム及びニッケルオキシ水酸化物を電極材料として用いる、Ni－Cd 蓄電池
- * 鉛及び酸化鉛 PbO_2 を電極材料として用いる、酸－鉛蓄電池
- * リチウム担持物質を電極物質として全体又は一部において伝統的に用いる、リチウムイオン蓄電池などのリチウム蓄電池、である。

【0005】

リチウムは、最も低い電気化学電位をもつ特に軽い固体元素であり、それにより関係する特定のエネルギー密度を利用できるようにすることから、リチウム蓄電池は、エネルギー密度の面で Li イオン蓄電池の性能を絶え間なく改善することにより、他の前述の蓄電池に大いに取って代ってきた。実際、リチウムイオン蓄電池は、Ni－MH 及び Ni－Cd 蓄電池（50 及び $100 Wh \cdot kg^{-1}$ から進行し得る）及び酸－鉛（30 から $35 Wh \cdot kg^{-1}$ まで進行し得る）よりも有意に大きい比エネルギー密度及び体積エネルギー密度（ $180 Wh \cdot kg^{-1}$ よりも大きい）を得ることを可能にする。その上、Li イオン蓄電池は、他の蓄電池のものよりも大きい公称セル電圧を有し得る（例えば、他の前述の蓄電池での約 1.5 V の公称電圧に対し、 $LiCoO_2$ / グラファイトペアを電極物質として実装するセルで約 3.6 V の公称電圧）。

【0006】

その固有の特性のため、Li イオン蓄電池はそれ故、コンピュータ、ビデオ、電話、輸送、例えば電気及びハイブリッド自動車の分野、又は医学、宇宙、マイクロエレクトロニクス分野におけるように、自律性が重要な基準である分野にとり、特に興味深いことを証明してきた。しかしながら、リチウムイオン蓄電池技術の性能は、今日その限界に達している。

【0007】

現在、新規なリチウムベースの蓄電池技術が有望な代替物として提示されており、この技術はリチウム／硫黄技術であって、これにおいて、正極は活物質として元素硫黄又は硫黄の誘導体、例えば硫化リチウム又は多硫化リチウムを含んでいる。

【0008】

正極用の活物質として硫黄を用いることは、硫黄が、従来の正電極材料で得られるもの

10

20

30

40

50

よりも10倍を超え得る非常に高い理論的比容量を有することから (LiCoO_2 の 140 mAh/g の代わりに約 1675 mAh/g)、特に魅力的である。その上、硫黄は地球上に豊富に存在し、そしてそれ故、コストが低い。最後に、それは低毒性である。特に、リチウム／硫黄蓄電池が $300 \sim 600 \text{ Wh} \cdot \text{g}^{-1}$ の比エネルギー密度に達することを可能にすると仮定すれば、これらの特性の全てが、それを大規模使用に、とりわけ電気自動車用に、特に魅力的なものにすることに寄与する。

【0009】

構造的見地からすると、リチウム／硫黄蓄電池バッテリーは、少なくとも1つの電気化学セルを含んでなり、該セルは、その間に電解質が配置された、異なる材料を主成分とする2つの電極（活物質として元素硫黄を含んでなる正極、及び活物質として金属リチウムを含んでなる負極）を含む。

10

【0010】

さらに具体的には、正極は伝統的には複合材料から形成され、それは、元素硫黄と、電極の電子伝導性を改善するべく使用される電子伝導性の添加剤などの非電気活性の添加剤と、バインダ、例えば該複合材料の種々の成分間の凝集を提供するためのポリマーバインダとを含む。

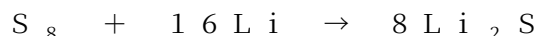
【0011】

機能的見地からすると、電流の発生の原点における反応（即ち、蓄電池が放電モードにあるとき）は、負極におけるリチウムの酸化反応であって、電子を発生しそれが、正及び負極がそれへ接続されている外部回路に電力を供給することとなる該酸化反応と、及び正極における硫黄の還元反応とを含む。

20

【0012】

したがって、明確には、放電プロセスでは、全体的な反応は以下の通りである。



これは、正極における硫黄の還元反応 ($\text{S}_8 + 16 \text{e}^- \rightarrow 8 \text{S}^{2-}$) と、負極におけるリチウムの酸化反応 ($\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$) との合計である。

【0013】

逆の電気化学反応が、充電プロセスの間に起こることが理解される。

【0014】

上記の化学反応式から出てくるものとして、反応は16個の電子の交換を含み、このことが、硫黄の高い比容量 ($1675 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) が正当だと理由づけている。

30

【0015】

メカニズムの見地からすれば、また何ら理論に縛られるものではないが、初期状態（即ち、バッテリーが完全に充電されている状態）において、元素硫黄である活物質は、正極中に固体状態で存在する。硫黄の還元中、即ち放電中は、硫黄の環状分子が還元されて、一般式 Li_2S_n [式中、 n は、2から8までとなり得る] をもつ多硫化リチウムの直鎖を形成する。出発分子が S_8 であることから、形成される第1の化合物は、 Li_2S_8 又は Li_2S_6 などの、長鎖多硫化リチウムである。これらの多硫化リチウムは、有機電解質に可溶性であり、それ故第1の放電段階は、電解質中に活物質を溶解すること、及び長鎖多硫化リチウムを溶液中に産生することである。硫黄還元が継続するにつれ、多硫化物の鎖長は徐々に減少し、 Li_2S_5 、 Li_2S_4 、又は Li_2S_2 などの化合物が溶液中に形成される。最後に、最終還元産物は硫化リチウム (Li_2S) であり、これは有機電解質に不溶性である。したがって、硫黄還元メカニズムの最終段階は、硫化された活物質の沈殿からなる。

40

【0016】

このメカニズムは、電位 E (V) の発生を容量 C (u. a.) の関数として例示するグラフを示す、図1に例示された放電プロファイルに対応し得る。

【0017】

実際、このプロファイルでは、第1のプラトーは、長い多硫化リチウム鎖の形成に帰され得、一方第2のプラトーは、正極の不動態化までの、硫化された鎖のサイズの減少に対

50

応する。実際、放電の終わりには、化合物 Li_2S は、元素硫黄と同様に絶縁性材料であって、それらが充電又は放電の終わりに沈殿すると、蓄電池の抵抗、及びそれ故にその分極化を大幅に増大する。

【0018】

この非定型的な動作は、多くの困難を生じ、そのことがリチウム／硫黄蓄電池の大規模なマーケティングを妨げ得る。とりわけ、活物質の絶縁性は、全ての活物質を収容して電極の不動態化を遅らせるべく十分に発達した表面をもつ、電子伝導体と連携することを必要とする。放電容量が、可溶性及び不溶性の硫化された化学種にアクセス可能な正極の比表面に、大いに関連づけられることを証明することが実際可能になってきた。

この目的を達成するため、正極は、特許文献1に記載されたような大きい比表面をもつことが提案されており、該文献は特に、多孔質の電子伝導性基材を含む正極であって、とりわけこの基材が、金属又は炭素質の泡の形態を呈することができ、その多孔質構造が、充電及び放電の終わりに、硫化された大量の化学種を受取ることを可能にし、このことが放電容量の改善を可能にする、該正極を提案している。

さらに、特許文献1では、正極の活物質は、多硫化リチウム（これはそれ故、カソード液を構成する）の形態で電解質中に導入され、これは、リチウムベースの蓄電池において伝統的に用いられるような、即ち、一般にはその上に活物質と、バインダ、例えばポリマー性バインダと、及び電子伝導性の添加剤とを含んでなるインクが被着される集電基材を備えた、複合正極の調製を必要としない。複合正極を使用しないことは、サイクル中の容量の低下を回避することを可能にする。実際、リチウム－硫黄バッテリーの状況においては、正極における活物質の連続した溶解及び沈殿のサイクルが、有意な機械的ストレスをそれに負わせている。結果として、複合電極の形態は、それ故、実質的にサイクルごとに変化し得、そのことが比表面の損失と、付随する実質的な放電容量の損失とをもたらす。

【0019】

既存のものを考慮して、本発明者らは、新規なタイプのリチウム－硫黄正極であって、大きい比表面を有しかつさらに、その表面に活物質及び電解質への良好なアクセシビリティを提供する、該正極の開発を提案してきた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0020】

【特許文献1】 仏国特許公報 FR 2, 979, 755

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0021】

したがって、本発明は、導電性基材を含んでなるリチウム－硫黄電気化学蓄電池用の正極であって、該導電性基材がその少なくとも1つの面上にカーボンナノチューブで選択的にコートされ、カーボンナノチューブでコートされたゾーンが、その中にカーボンナノチューブのない多数の分離されたゾーンが配置されるように形成され、これらの分離されたゾーンが空（empty）であるとみなされる、該正極に関する。

【0022】

言換えれば、電極は、導電性基材を含み得、該基材はその少なくとも1つの面上にカーボンナノチューブでコートされたゾーンを含んでおり、そのゾーン内にカーボンナノチューブのない多数の分離されたゾーンが配置されている（これらの分離されたゾーンは空であるとみなされる）。

【0023】

カーボンナノチューブは、好ましくは基材の表面に垂直である。

【0024】

例えば、導電性基材は、その少なくとも2つの面上に、例えば2つの相対する面上に、上記に説明された方法で、即ち、カーボンナノチューブで選択的にコートされて、前記の各面上に前記カーボンナノチューブでコートされたゾーンを作製して、前記基材がさらに

、前述の前記面上に、カーボンナノチューブでコートされたゾーン内に配置された、カーボンナノチューブのないいくつかの分離された、空であると言われるゾーンを含むようにし得る。

【0025】

この特異な構造のおかげで、本発明の正極は、以下の利点を有する：

- ー カーボンナノチューブの使用に起因する大きい比表面；
- ー カーボンナノチューブのないゾーンが存在することにより、電極表面の活物質へのアクセシビリティが高いことであり、該ゾーンは、活物質用のナノチューブの基部への循環ゾーン（又はより具体的には、パーコレーション通路）として役立ち、そのことが、正極において使用可能な活物質の量を増やし、それにより、正極がそこに集積されることとなる蓄電池の放電容量を改善できるようにする。

10

【0026】

その上、正極はバインダ、又は付加的な電子伝導体を含有せず、そのことは、先行技術の複合電極の欠点、とりわけ電極の構造崩壊、分解の問題、及びその結果としての、活物質の被着を受けることが可能な比表面の損失の問題を回避できるようにする。

【0027】

正極は、上記に示した定義に従う限り、様々なジオメトリを取入れ得る。

【0028】

より具体的には、正極は、導電性基材を含み得、該導電性基材は、その少なくとも1つの面上に、いくつかの空スペースを含むカーボンナノチューブのカーペットでコートされており（これがカーボンナノチューブでコートされたゾーンを作製する）、該ゾーンは、例えば円形である（これらの空スペースが前述の分離されたゾーンを形成する）。

20

【0029】

かかるコンフィギュレーションは、正極1を例示する添付の図2に示されており、該正極は、カーボンナノチューブ5のカーペットでコートされた、カーボンナノチューブのない4つの円形の空スペース7を含む、導電性基材3を含む。

【0030】

これらの空スペースは、第1のコンフィギュレーションの一般的な定義についても、上記に提示されたより具体的な定義についても、10nmを超える大きい距離を有し得、この大きい距離は、基材の平面において考えられる空スペースの輪郭を規定する2つの点の間の最大距離間隔に相当する。空スペースが円形である場合、この大きい距離は、これらの空スペースの直径に相当する。

30

【0031】

上記に述べたように、この大きい距離は、10nmより大きく、例えば、10nm～100μm、又は50nm～100μm、又は10μm～100μm、及びさらにより特定のには1μm～20μmである。

【0032】

空スペースは、基材の表面上に周期的に配置され得る。

【0033】

好ましくは、2つの隣接する空スペース間の最小距離（即ち、各空スペースの輪郭を規定する2つの点の間の最小距離間隔）は20nm～200μm、より特定のには100nm～200μm、さらにより特定のには20μm～200μm、及びなおより特定のかつ好ましくは50μm～100μmに及び得る。

40

【0034】

本発明によるカーボンナノチューブでコートされた基材は、0.001%～50%、好ましくは25%未満、また好ましくは10%未満、及びさらにより好ましくは1%未満の開口率を有し得る。

【0035】

開口率が、比（その中に空スペースが配置されるカーボンナノチューブでコートされたゾーンを含む集電基材の面上で、空スペースによって占められる表面）／（カーボンナノ

50

チューブでコートされた前記ゾーンの全表面)を指すことが明記される。

【0036】

一例として、正極は、アルミニウムシートの形態を呈する導電性基材からなり得、該基材は、2つの隣接する空スペースの中心間の距離が $40\text{ }\mu\text{m}$ であるように配置された、直径 $30\text{ }\mu\text{m}$ の円形の空スペースを有する、カーボンナノチューブのカーペットでコートされる。

【0037】

正極のコンフィギュレーションとは無関係に、カーボンナノチューブは $1\text{ }\mu\text{m}\sim 1\text{ mm}$ の高さを有し得る。

【0038】

導電性基材は、金属又は炭素質の材料を、例えばアルミニウム、ニッケル、ステンレス鋼などのプレート又はシートの形態で含む。

【0039】

別の選択肢によれば、導電性基材は、ゲート、例えば金属ゲートであり得、そのスペースが空スペースであり、これらの空スペースを規定するラインがカーボンナノチューブでコートされるゾーンである。前述の2つの隣接するライン間の距離は、 50 nm と $200\text{ }\mu\text{m}$ の間、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ と $200\text{ }\mu\text{m}$ の間を含んでなり得る。かかるラインの幅は、 50 nm と $200\text{ }\mu\text{m}$ の間、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ と $200\text{ }\mu\text{m}$ の間を含んでなり得る。この方法においては、予想される基材中の空スペースの存在が、例えば化学蒸着による、カーボンナノチューブの成長に必要な触媒の局在化された被着を単純化し得る。

【0040】

正極のコンフィギュレーションとは別に、正極にとっての主要ポイントは、基材の一つの面の表面上にカーボンナノチューブのないゾーンをもつことであり、このことは、活物質が溶液中で正極と接触する状態にされたとき、それらをナノチューブのアンカーリングポイントへ運ぶための循環通路（及びパーコレーション通路）を構成することができ、そのことは、本発明による電極の特異構造のおかげでカーボンナノチューブによってもたらされる全表面が化学種にアクセス可能にされることから、正極と接触する化学種の量を増大できるようにする。

【0041】

前述の要素とは別に、正極は、その蓄電池への組込みに先立ち、カーボンナノチューブでコートされた面上に付着された、硫化された活物質を含み得、この活物質は元素硫黄、二硫化リチウム Li_2S 、又は多硫化リチウム Li_2S_n 〔式中、 n は、2から8までの整数である〕であり得る。

【0042】

硫化された活物質は、多硫化リチウムを含んでなる電解質（この電解質は、それ故カソード液と見なされ得る）を介して蓄電池へ取込まれた後、正極と接触する状態にされ得る。

【0043】

上記に述べたように、本発明の正極は、リチウム－硫黄タイプの電気化学蓄電池の構成に含まれることが意図されている。

【0044】

したがって本発明はまた、少なくとも1つの電気化学セルを含んでなる、リチウム－硫黄タイプの電気化学蓄電池であって、該セルが：

- － 上記に定義されたような正極と；
- － 負極と；及び
- － 前記正極と前記負極との間に配置された、リチウムイオンを伝導する電解質と、を含んでなる、該電気化学蓄電池に関する。

【0045】

本発明者らは、以下の定義を定めたい。

【0046】

10

20

30

40

50

正極は、伝統的には、上記及び下記において、発電機が電流を引出しているとき（即ち、それが放電プロセスにあるとき）は、カソードとしての役割を果たし、そして発電機が充電プロセスにあるときは、アノードとしての役割を果たす電極を指す。

【0047】

負極は、伝統的には、上記及び下記において、発電機が電流を引出しているとき（即ち放電プロセスにあるとき）は、アノードとしての役割を果たし、そして発電機が充電プロセスにあるときは、カソードとしての役割を果たす電極を指す。

【0048】

負極は、好ましくは、その上に負極の少なくとも活物質が配置された集電基材を含んでなり得、この活物質は有利には、金属リチウムであり得る。

【0049】

集電基材は、例えばプレート又はシートの形態を呈する金属材料から形成され得（単一の金属元素から、又は金属元素と別の元素との合金から形成）、集電基材の1つの具体例は、ステンレス鋼又は銅のプレートであり得る。

【0050】

電解質は、リチウムイオンを伝導する電解質であり、この電解質はとりわけ、少なくとも1つの有機溶媒と少なくとも1つのリチウム塩とを含んでなる、液体電解質であり得る。

【0051】

有機溶媒は、特にカーボネート溶媒の中から、及びとりわけ環状カーボネート溶媒、直鎖カーボネート溶媒、及びそれらの混合物から選択された、非プロトン性極性溶媒であり得る。

【0052】

環状カーボネート溶媒の例は、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）を包含する。

【0053】

直鎖カーボネート溶媒の例は、ジメチルカーボネート又はジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）を包含する。

【0054】

有機溶媒はまた、エーテル溶媒、例えば1, 3-ジオキソラン（DIOX）、テトラヒドロフラン（THF）、1, 2-ジメトキシエタン（DME）、又は、一般式 $\text{CH}_3\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n-\text{OCH}_3$ 〔式中、 n は1から10までの整数〕のエーテル、例えばテトラエチレングリコールジメチルエーテル（TEGDME）、及びそれらの混合物の中からも選択され得る。

【0055】

好ましくは、有機溶媒はエーテル溶媒、又はエーテル溶媒の混合物である。

【0056】

リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiI 、 LiNO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ （またリチウムビス〔（トリフルオロメチル）スルホニル〕イミド、 LiTFSI とも称される）、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ （またリチウムビス〔（パーフルオロエチル）スルホニル〕イミド、 LiBETI とも称される）、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ （リチウムビス（オキサレート）ボレート、 LiBOB とも称される）、及びそれらの混合物からなる群より選択され得、好ましくは、 $\text{LiTFSI}/\text{LiNO}_3$ 混合物である。

【0057】

リチウム塩は、電解質中に0.3M~2M、例えば1Mの濃度で存在し得る。

【0058】

さらに、電解質は、式 Li_2S_n 〔式中、 n は2から8までの整数〕の少なくとも1つの多硫化リチウム化合物を含んでなり得る。

10

20

30

40

50

【0059】

したがってこの化合物は、正極の活物質のための硫黄供給源を構成する。

【0060】

この場合、電解質中に投入される多硫化リチウム化合物の量は、正極の比表面に基づき適合され、後者は、正極上に沈着することができる活物質の量を規定する。

【0061】

多硫化リチウム化合物は、電解質への投入に先立ち、金属リチウムと元素硫黄とを適当な割合で、電解質中に含まれるもの（又は複数のもの）と適合する溶媒中で混合することにより製造され得る。

【0062】

電解質は、それが上記に定義されたような少なくとも1つの多硫化リチウム化合物を含んでなる場合、「カソード液」として見なされ得る。

【0063】

リチウムバッテリーにおいては、前述の液体電解質は、リチウムバッテリーの電気化学セルにおいて、電気化学セルの正極と負極との間に配置されたセパレータを含浸するべく作製され得る。

【0064】

このセパレータは、ポリマー材料などの、その細孔において液体電解質を受取り可能な多孔質材料から製造され得るか或いは、ゲル化ポリマーであり得る。

【0065】

電気化学リチウム蓄電池は、電気化学セルがフレキシブルパウチの形態を呈する、ボタンセルコンフィギュレーション又はセルコンフィギュレーションか、或いは蓄電池が電気化学セルの積層を有するコンフィギュレーションなどの、種々のコンフィギュレーションを採用し得る。本発明による正極の寸法が、それらが蓄電池のコンフィギュレーションに適合するよう調整されることが理解される。

【0066】

本発明による蓄電池は、かなりのエネルギーが必要とされる、コンパクトな集積構成（例えば、オンボードシステム、自律システム）を要求する製品に特に適合する。このタイプの要求は、コンピュータ、ビデオ、電話、輸送、例えば電気及びハイブリッド自動車の分野、又は医学、宇宙、マイクロエレクトロニクス分野におけると同様、自律的な電源を要求する製品の分野において発生し得る。

【0067】

正極及びそれを含んでなる本発明による電気化学蓄電池とは別に、本発明はまた、正極を調製するための方法にも関する。

【0068】

したがって本発明は、導電性基材を含んでなるリチウム-硫黄蓄電池用の正極を調製するための方法であって、該導電性基材がその少なくとも1つの面上にカーボンナノチューブで選択的にコートされて、前記カーボンナノチューブで覆われたゾーンが、その中にカーボンナノチューブのない多数の分離されたゾーンが配置されるように形成され、これらの分離されたゾーンが空であるとみなされ、前記方法が、少なくとも1つのカーボンナノチューブ成長触媒の層でコートされたゾーンにより、導電性基材の少なくとも1つの面上に選択的にカーボンナノチューブを成長させるための工程を含んでなる、該方法に関する。

【0069】

少なくとも1つのカーボンナノチューブ成長触媒でコートされたゾーンが、前記カーボンナノチューブの成長後に、正極の前記カーボンナノチューブでコートされたゾーンに相当することが理解される。

【0070】

カーボンナノチューブ成長触媒は、例えば、鉄、コバルト、ニッケルであり得る。

【0071】

成長工程は、化学蒸着により、上記に定義された基材上で、少なくとも1つの炭素質ガス前駆物質（ C_2H_2 アセチレン、 C_2C_4 エチレンなど）を、還元媒体中（例えば、水素の存在下）で循環させることにより実施され得る。

【0072】

本発明による方法は、カーボンナノチューブ成長工程に先立ち、その少なくとも1つの面上に、少なくとも1つのカーボンナノチューブ成長触媒の層でコートされたゾーンを選択的に含む、導電性基材を調製するための工程を含んでなり得る。

【0073】

この調製工程は、導電性基材の少なくとも1つの面を少なくとも1つのカーボンナノチューブ成長触媒の層で完全にコートすること、及びそれに続き、その層の一部をアブレーション（例えば、レーザアブレーション）して、少なくとも1つのカーボンナノチューブ成長触媒の層で選択的にコートされたゾーンのみが残る一方、アブレートされたゾーンが触媒の層でコートされていないゾーン（前記ゾーンはそれ故、カーボンナノチューブでコートされていない正極のゾーンに相当し、これらは空スペースである）に相当するようにすることにより実施され得る。レーザアブレーション技術は、 $10\mu m \sim 100\mu m$ の大きいサイズ（より具体的には、ゾーンが円形である場合には直径）をもつ、触媒の層でコートされていないゾーンが得られるようにし得る。

【0074】

この調製工程は、カーボンナノチューブでコートされることが意図されたゾーンのみを触媒の層で選択的にカバーすることにより実施されてもよく、このことは、触媒の被着の間に機械的マスクで基材を保護することによるか、又はリソグラフィ技術、例えば、光感受性樹脂（ブロック共重合体など）の使用による、光リソグラフィの使用のいずれかによって得られ得る。リソグラフィ技術は、 $10nm \sim 10\mu m$ の大きいサイズ（より具体的には、ゾーンが円形である場合には直径）をもつ、触媒の層でコートされていないゾーンを得ることを可能にし得る。

【0075】

調製工程はまた、導電性基材の少なくとも1つの面に、ビーズ又は物体（例えば、得ようとする空スペースのサイズに対応するサイズの）を付着させること、続いて触媒を付着すること（上記に定義されたものに類似の技術を用い、触媒は、例えばPVDにより付着された厚さ $1nm$ の鉄の層であり得る）、続いて付着されたビーズ又は物体を除去することによって、それ故この除去により空で残された場所が、触媒のないゾーンを構成することにより実施され得る。ビーズは、研磨用のビーズ（例えば、アルミナ、ダイヤモンド）、又はキャリブレートされたガラスビーズであり得る。前述のビーズ又は物体は、それらを含んでなる水ー及び／又はアルコールベースの溶液をスプレーすることにより付着され得、ビーズ又は物体の濃度は、この溶液中で調整される。ひとたび触媒被着が実施されれば、ビーズ又は物体は、ブローイングによるか、溶媒中に超音波を用いるか又は用いずに漬浸することによるか、レーザスキニングによるか、又は超臨界 CO_2 によって除去され得る。

【0076】

カーボンナノチューブの成長工程の後、該方法は、正極の表面における、硫化された材料の付着のための工程を含んでなってもよく、該材料は、元素硫黄（被着の工程は、正極を、液状（又は溶融状態）又はガス状（又は昇華状態）の元素硫黄で含浸することからなり得る）、或いは二硫化リチウム Li_2S （被着の工程は、正極を、二硫化リチウムで含浸することからなり得る）であり得る。

【0077】

別の方法として、活物質は、多硫化リチウムの形態で電解質中に取込まれてもよい。

【0078】

本発明によるリチウムー硫黄電気化学蓄電池は、各電気化学セルについて、正極及び負極を、含浸電解質、任選択的にはセパレータの、いずれかの側に配置するための工程を含んでなる方法を用いて調製され得る。

10

20

30

40

50

【0079】

本発明は、ここで、添付の図面を参照して、以下に定義された特定の実施形態を参照して記載される。

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図1】電位 E (V) の発生を、容量 C (u. a.) の関数として例示するグラフである。

【図2】特別なコンフィギュレーションもつ、本発明による正極の上面斜視図である。

【図3】実施例1において得られた正極の上からの写真である。

【図4】蓄電池 C の比容量 (mAh/g) の発生を、カーボンナノチューブの高さ H (μm) の関数として例示するグラフである。 10

【発明を実施するための形態】

【実施例1】

【0081】

本実施例は、本発明による正極、及びかかる電極を含んでなる蓄電池の調製を例示する。この目的のために、2つの工程が実施される：

—正極を調製するための工程（以下の工程a））；

—蓄電池を調製するための工程（以下の工程b））。

【0082】

a) 正極の調製 20

厚さ約 $20\mu\text{m}$ 、及び直径 14mm のアルミニウムシートは、まず、 O_2 プラズマクリーニング法を用いて注意深くクリーニングされる。

【0083】

かくてクリーニングされたシートは、次に物理蒸着 (PVD) により、鉄の層（厚さ 0.5nm ）でコートされ、この鉄の層は、カーボンナノチューブの成長のための触媒を形成することが意図されている。

【0084】

この鉄の層は、直径 $30\mu\text{m}$ の寸法の、その中心が $40\mu\text{m}$ 離れて存在する、円形のゾーン上でのレーザアブレーションにより、部分的に除去される。

【0085】 30

シートは次に、カーボンナノチューブの成長のため、化学蒸着 (CVD) チャンバに挿入される。鉄の層でコートされたゾーンのみがカーボンナノチューブの成長をホストすることが理解される（言換えれば、円形ゾーンにはカーボンナノチューブがない）。

【0086】

CVD 成長は、空気プラズマ ($\text{O}_2 : \text{N}_2 = 20 : 80$) によるクリーニングの後に、以下の条件下で実施される：

* 全圧力 0.9Torr で、 C_2H_2 (5 sccm)、 H_2 (90 sccm)、及び He (110 sccm) からなる雰囲気下に、リアクタの温度を15分間で 600°C まで上昇させること；

* 前述の雰囲気を 600°C で1時間維持すること；及び 40

* ヘリウム下に冷却すること。

【0087】

このことは、結果として、シートの表面上に周期的に分布された円形の空スペース（前述の円形ゾーンの寸法に相当する寸法の）を有する、高さ $50\sim 60\mu\text{m}$ のカーボンナノチューブのカーベットを生じ（添付の図3に例示された通り）、かくて正極が形成される。

【0088】

プラズマ支援 CVD 成長の別法として、CVD 成長は、リアクタ内で高温にさせたタングステンフィラメントを用いて実施され得る。

【0089】 50

実装条件は、以下の通りである：

- －リアクタの設定点温度は450℃に低下される；
- －ガスの組成物がわずかに修正される： $C_2H_2 : H_2 : He$ （20：50：110）；
- －フィラメントの電力は500Wに設定される；
- －30分間の成長時間で充分である。

【0090】

これにより、高さ140 μm のカーボンナノチューブのより密度の高いカーペットが形成される。

【0091】

b) 蓄電池の調製

10

正極の硫化された活物質は、以下の成分を含んでなるカソード液の形態にされる：

- －1, 3－ジオキソラン溶媒（Aldrichにより供給）、50 μL の割合で；
- －テトラエチレングリコールジメチルエーテル溶媒（Aldrichにより供給）、50 μL の割合で；
- －多硫化リチウム Li_2S_6 、0.25Mで；
- －リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド塩（LiTFSI）1M；及び
- －硝酸リチウム塩 $LiNO_3$ 0.1M。

【0092】

蓄電池は、ボタン電池（CR 2032）の形態に装着され、その各々が以下を含む：

20

- －上記で説明された工程a)で得られたシートを切断することによって得られた、直径14mmの円形の正極；
- －金属リチウム負極であって、厚さ130 μm 及び直径16mmのディスクからなり、このディスクが、集電体としての役割を果たすステンレス鋼のディスク上に被着されている、該負極；及び
- －上記に定義されたカソード液で膨潤された、正極と負極との間に配置されたセパレータ。

【実施例2】

【0093】

本実施例は、蓄電池が以下に記載されるように別様に調製されることを除いて、実施例1と同様である。

30

【0094】

この目的のため、正極は、実施例1の工程a)の条件に従って調製された（プラズマCVDにより得られた）、カーボンナノチューブで部分的にカバーされたシートから、直径14mmのディスクを切出すことにより調製される。

【0095】

かくて得られた電極は、加熱板上でプレスされる。蓄電池に投入される所望の量の硫黄（1～3mg）が、粉末形態で電極上に被着される。加熱板の温度が徐々に上げられ、固体硫黄を溶解するようにする（融点は約115℃）。かくて溶解された硫黄は、毛管現象によりカーボンナノチューブのカーペットの細孔に浸透する。

40

【0096】

かくて硫化された正極は、実施例1で述べたものと同じ条件に従い、以下の成分を含んでなる電解質を用いて、ボタン電池に装着される：

- －1, 3－ジオキソラン溶媒（Aldrichにより供給）を、50 μL の割合で；
- －テトラエチレングリコールジメチルエーテル溶媒（Aldrichにより供給）を、50 μL の割合で；
- －リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド塩（LiTFSI）1M；及び
- －硝酸リチウム塩 $LiNO_3$ 0.1M。

【実施例3】

50

【0097】

本実施例は、本発明による正極、及びかかるアセンブリを含んでなる蓄電池の調製を例示する。この目的のため、2つの工程が実施される：

- ー 前述のアセンブリを調製するための工程（以下の工程a）；
- ー 蓄電池を調製するための工程（以下の工程b）。

【0098】

a) 正極の調製

実施例1で用いたものに準拠するアルミニウムのシートは、該実施例で定義されたのと同じ条件に従ってクリーニングされる。

【0099】

次に、かくてクリーニングされたアルミニウムシート上にポジティブフォトリソグが塗布され、次いで適当なパターンのマスクを用いて遮断され、遮断が、直径20～30 μmの寸法の、40 μm離れて存在する円形のゾーンを除いて、樹脂の表面全体に有効であるようにする。展開後、鉄の微細な層（直径0.5 nm）が、シートの表面全体にPVDにより付着される。樹脂の残り及びその樹脂上に付着された鉄を除去する目的で、剥離が行われる。

【0100】

カーボンナノチューブの成長は、所望のカーペット高さに依存して、熱フィラメントを用いるか又は用いずに、実施例1と同様な方法で実施される。

【0101】

b) 蓄電池の調製

この実施例の蓄電池は、実施例1と同様な方法に従って調製される。

【実施例4】

【0102】

本実施例は、本発明による正極、及びかかるアセンブリを含んでなる蓄電池の調製を例示する。この目的のため、2つの工程が実施される：

- ー 前述の正極を調製するための工程（以下の工程a）；
- ー 蓄電池を調製するための工程（以下の工程b）。

【0103】

a) 正極の調製

実施例1で用いたものに準拠するアルミニウムのシートは、該実施例で定義されたのと同じ条件に従ってクリーニングされる。

【0104】

フォトリソグとして共重合体を用いるリソグラフィ技術を実装して、カーボンナノチューブのカーペットのナノメートル構築物を作製する。

【0105】

この目的のため、光感受性ジブロック共重合体、ポリスチレン-*b*-ポリ（メチルメタクリレート）（PS-*b*-PMMA、104 kg・mol⁻¹）が、遠心塗装によりシート上に付着されて、厚さ約60 nmの層を形成する。層は190℃で7日間アニールされ、これにより共重合体のPS及びPMMAブロックの間に、相の分離を得ることが可能となり、この相分離が、シートに垂直に配向した幅約50 nmのブレードを構成する、PS及びPMMAドメインのフォメーションの形態をとる。

【0106】

次に、アセンブリの全表面が遮断される。PMMAは光感受性であり、それ故、酢酸浴中に試料を浸漬することにより除去され得る。クリーニングは、短いRIE（反応性イオンエッチング）処理により完了され得、PSドメインのみが試料上に残留するようにする。鉄の微細な層（厚さ0.5 nm）が、基材の表面全体にPVDにより付着される。樹脂のPS部分及びその樹脂上の鉄を除去する目的で、剥離が行われる。

【0107】

この技術は、触媒の被着中に存在するPSドメインの形及びサイズの細孔を有する、不

10

20

30

40

50

連続なカーボンナノチューブのアレイを形成することを可能にする。これらのマイクロ細孔性は、実施例 1 で説明されたような、触媒の部分的なレーザアブレーションによるメソ細孔性と組合されてもよい。

【0108】

カーボンナノチューブの成長は、所望のカーペット高さに依存して、熱フィラメントを用いるか又は用いずに、実施例 1 と同様な方法で実施される。

【0109】

b) 蓄電池の調製

この実施例の蓄電池は、実施例 1 と同じ条件に従って調製される。

【比較実施例 1】

10

【0110】

本実施例は、本発明に準拠しない正極の調製、及びかかる電極を含んでなる蓄電池を例示する。この目的のため、2つの工程が実施される：

- 正極を調製するための工程（以下の工程 a）；
- 蓄電池を調製するための工程（以下の工程 b）。

【0111】

a) 正極の調製

まず、以下の成分からインクを調製する：

- 元素硫黄（A l d r i c h により供給）（80 wt %）；
- カーボンブラック（S u p e r P（登録商標）、T i m c a l により供給）（10 wt %）；
- N-メチルピロリドン中の溶液で配置された、バインダ（ポリビニリデンジフルオリド、S o l v a y により供給）（10 wt %）。

20

【0112】

インクは、マイクロメートルスクレーパを用いて、アルミニウムシート上で、およそ厚さ 20 μm 、長さ 50 cm、及び幅 20 cm にコーティングすることにより付着される。

【0113】

かくて得られた層は、空気下で、55 $^{\circ}\text{C}$ で 24 時間乾燥される。

【0114】

b) 蓄電池の調製

30

蓄電池は、ボタン電池（C R 2032）の形態に装着され、その各々が以下を含む：

- 上記で説明された工程 a) で得られたシートを切断することによって得られた、直径 14 mm の円形の正極；
- 金属リチウム負極であって、厚さ 130 μm 及び直径 16 mm のディスクからなり、このディスクが、集電体としての役割を果たすステンレス鋼のディスク上に付着されている、該負極；及び
- テトラエチレングリコールジメチルエーテルとジオキソランとの、体積で 50 / 50 の混合物中に、 LiTFSI ($1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) + LiNO_3 (0.1 M) を含んでなる電解質で膨潤された、正極と負極との間に配置されたセパレータ。

【比較実施例 2】

40

【0115】

本実施例は、本発明に準拠しない正極の調製、及びかかるアセンブリを含んでなる蓄電池を例示する。この目的のため、2つの工程が実施される：

- 正極を調製するための工程（以下の工程 a）；
- 蓄電池を調製するための工程（以下の工程 b）。

【0116】

a) 正極の調製

厚さ約 20 μm 、及び直径 14 mm のアルミニウムシートは、まず、 O_2 プラズマクリーニング法を用いて注意深くクリーニングされる。

【0117】

50

かくてクリーニングされたシートは、次に物理蒸着（PVD）により、鉄の層（厚さ0.5 nm）でコートされ、この鉄の層が、カーボンナノチューブの成長のための触媒を形成することが意図されている。

【0118】

シートは次に、カーボンナノチューブの成長のため、化学蒸着（CVD）チャンバに挿入される。

【0119】

CVD成長は、空気プラズマ（O₂：N₂ 20：80）を用いて、以下の条件下で実施される：

* 全圧力0.9 Torrで、C₂H₂（5 sccm）、H₂（90 sccm）、及びHe（110 sccm）からなる雰囲気下に、リアクタの温度を15分間で600℃まで上昇させること；

* 前述の雰囲気を600℃で1時間維持すること；及び

* ヘリウム下に冷却すること。

【0120】

これにより、空スペースのない、高さ50～60 μmの、カーボンナノチューブのカーペットが形成される。

【0121】

b) 蓄電池の調製

正極の硫化された活物質は、カソード液の形態にされ、これは以下の成分を含む：

- 1, 3-ジオキソラン溶媒（Aldrichにより供給）、50 μLの割合で；
- テトラエチレングリコールジメチルエーテル溶媒（Aldrichにより供給）、50 μLの割合で；
- 多硫化リチウムLi₂S₆、0.25 Mで；
- リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド塩（LiTFSI） 1 M；及び
- 硝酸リチウム塩LiNO₃ 0.1 M。

【0122】

蓄電池は、ボタン電池（CR 2032）の形態に装着され、その各々が以下を含む：

- 上記で説明された工程a)で得られたシートを切断することによって得られた、直径1.4 mmの円形の正極；
- 金属リチウム負極であって、厚さ130 μm及び直径16 mmのディスクからなり、このディスクが、集電体としての役割を果たすステンレス鋼のディスク上に付着されている、該負極；及び
- 上記に定義されたカソード液で膨潤された、正極と負極との間に配置されたセパレータ。

【0123】

この実施例は、カーボンナノチューブの高さを変更し、かつ蓄電池の比容量を測定して、数回繰返された。

【0124】

図4は、蓄電池Cの比容量（mAh/g）の発生を、カーボンナノチューブの高さH（μm）の関数として例示するグラフである。

【0125】

比容量が、カーボンナノチューブのカーペットの高さとともに増大することが見て取れる。したがって、より大きい比表面は、活物質の使用をある程度改善することを可能にする。さらに、蓄電池の比容量は、カーペットの一定の高さから上限が設けられる。それにもかかわらず、達成された容量（約600 mAh/g）はなお、1675 mAh/gという理論上の容量からは遠く、このことは、カーボンナノチューブのない循環ゾーンの不在に起因する、カーボンナノチューブのカーペットによって提示される表面のアクセシビリティの問題を示している。

10

20

30

40

50

【図 1】

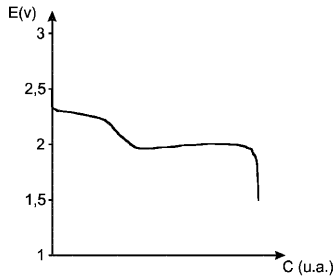


FIG.1

【図 3】



FIG.3

【図 2】

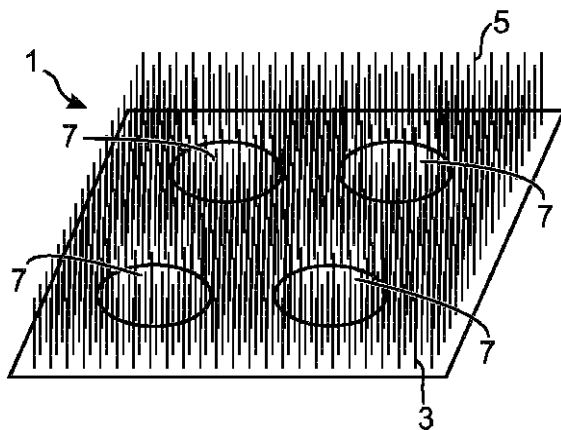


FIG.2

【図 4】

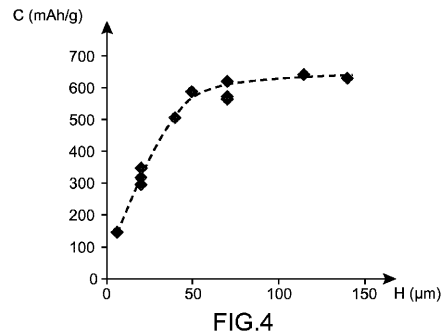


FIG.4

【手続補正書】

【提出日】平成28年10月26日(2016.10.26)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つの電気化学セルを含んでなるリチウム－硫黄型の電気化学蓄電池であって、前記電気化学セルが：

導電性基材を含んでなる正極であって、前記導電性基材の少なくとも 1 つの面がカーボンナノチューブで選択的にコートされており、カーボンナノチューブのカーペットであるカーボンナノチューブでコートされたゾーンがその中にカーボンナノチューブのない多数の分離されたゾーンが配置されるように形成されており、これらの前記分離されたゾーンが空であるとみなされる、前記正極と、

負極と、

前記正極と前記負極との間に配置されたりチウムイオンを伝導する電解質と、を含む電気化学蓄電池。

【請求項 2】

前記導電性基材の少なくとも 2 つの面がカーボンナノチューブで選択的にコートされており、前記面のそれぞれにおいて、カーボンナノチューブのカーペットである前記カーボンナノチューブでコートされたゾーンがその中にカーボンナノチューブのない多数の分離されたゾーンが配置されるように形成されており、これらの分離されたゾーンが空であるとみなされる、請求項 1 に記載の電気化学蓄電池。

【請求項 3】

カーボンナノチューブが前記基材の表面に垂直である、請求項 1 または 2 に記載の電気化学蓄電池。

【請求項 4】

前記空スペースが円形の空スペースである、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の電気化学蓄電池。

【請求項 5】

前記空スペースが、10 nm より大きな距離を有しており、前記大きな距離が、前記基材の平面において考えられる前記空スペースの輪郭を規定する 2 つの点の間の最大距離間隔に相当し、これらの前記空スペースが円形である場合、前記大きな距離がこれらの前記空スペースの直径に相当する、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の電気化学蓄電池。

【請求項 6】

前記大きな距離が 10 nm ~ 100 μm、又は 50 nm ~ 100 μm、又はより好ましくは 1 μm ~ 20 μm である、請求項 5 に記載の電気化学蓄電池。

【請求項 7】

2 つの隣接する空スペース間の最小距離（即ち、各空スペースの輪郭を規定する 2 つの点の間の最小距離間隔）が 20 nm ~ 200 μm、好ましくは 100 nm ~ 200 μm、より好ましくは 20 μm ~ 200 μm、さらに好ましくは 50 μm ~ 100 μm に及ぶ、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の電気化学蓄電池。

【請求項 8】

前記導電性基材がアルミニウムなどの金属材料を含んでいる、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の電気化学蓄電池。

【請求項 9】

カーボンナノチューブでコートされた前記面に付着された硫化された活物質を含み、前記活物質が元素硫黄、二硫化リチウム Li_2S 、又は多硫化リチウム Li_2S_n [式中、 n は、2 から 8 までの整数である] である、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の電気化学蓄電池。

【請求項 10】

前記負極が集電基材を含み、その上に前記負極の少なくとも前記活物質が配置され、前記活物質が金属リチウムである、請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の電気化学蓄電池。

【請求項 11】

リチウムイオンを伝導する前記電解質が、少なくとも 1 つの有機溶媒と少なくとも 1 つのリチウム塩とを含む液体電解質である、請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載の電気化学蓄電池。

【請求項 12】

前記有機溶媒がエーテル溶媒の中から選択される、請求項 11 に記載の電気化学蓄電池。

【請求項 13】

前記リチウム塩が、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiI 、 LiNO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ （またリチウムビス〔（トリフルオロメチル）スルホニル〕イミド、 LiTFSI とも称される）、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ （またリチウムビス〔（パーフルオロエチル）スルホニル〕イミド、 LiBETI とも称される）、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ （リチウムビス（オキサラト）ボレート、 LiBOB とも称される）、及びそれらの混合物からなる群より選択される、請求項 11 または 12 に記載の電気化学蓄電池。

【請求項 14】

前記電解質が、さらに、式 Li_2S_n [式中、 n は 2 から 8 までの整数] の少なくとも 1 つの多硫化リチウム化合物を含んでなる、請求項 1 から 13 のいずれか 1 項に記載の電気化学蓄電池。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/053650

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. H01M4/136	H01M4/1397	H01M4/38
H01M4/66	H01M4/70	H01M10/052
ADD. H01M10/0568	H01M10/0569	
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	US 2011/183206 A1 (DAVIS ROBERT C [US] ET AL) 28 July 2011 (2011-07-28) figures 1,2,3a,5,6 paragraphs [0026] - [0035], [0037], [0042] - [0044], [0050] - [0053] claims 1-4,9,14-20 -----	1,3-8, 17-19,21
X	US 2010/178564 A1 (ASARI TAKUMA [JP] ET AL) 15 July 2010 (2010-07-15) figures 2,5,6 paragraphs [0030], [0033], [0034], [0062], [0064], [0066], [0068] - [0074], [0080] - [0084], [0138] examples ----- -/--	1,3,5-9, 17-21
☒ 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 29 May 2015		Date of mailing of the international search report 09/06/2015
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 Riba Vilanova, Marta

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/053650

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011/262807 A1 (BOREN ARTHUR DOUGLAS [US] ET AL) 27 October 2011 (2011-10-27) figures 2,3,5,8,9 paragraphs [0005] - [0007], [0009], [0010], [0012], [0015], [0016], [0024] - [0032] claims	1-3,5-8, 10-12
X	----- WO 2011/045466 A1 (NOKIA CORP [FI]; WEI DI [GB]) 21 April 2011 (2011-04-21) paragraphs [0028], [0036], [0040] - [0047] claims figures	1,3,5-14
X	----- SUSANNE DÖRFLER ET AL: "High capacity vertical aligned carbon nanotube/sulfur composite cathodes for lithium-sulfur batteries", CHEMICAL COMMUNICATIONS, vol. 48, no. 34, 2012, page 4097, XP055157150, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/c2cc17925c the whole document -----	1,3,5-8, 10-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/053650

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011183206 A1	28-07-2011	NONE	
US 2010178564 A1	15-07-2010	JP 4427629 B2	10-03-2010
		US 2010178564 A1	15-07-2010
		WO 2009125540 A1	15-10-2009
US 2011262807 A1	27-10-2011	US 2011262807 A1	27-10-2011
		WO 2011133954 A2	27-10-2011
WO 2011045466 A1	21-04-2011	CA 2776980 A1	21-04-2011
		CN 102576878 A	11-07-2012
		EP 2489088 A1	22-08-2012
		TW 201121124 A	16-06-2011
		US 2011091773 A1	21-04-2011
		WO 2011045466 A1	21-04-2011

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2015/053650

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M4/136 H01M4/1397 H01M4/38 H01M4/58 H01M4/62 H01M4/66 H01M4/70 H01M10/052 ADD. H01M10/0568 H01M10/0569 Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01M Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2011/183206 A1 (DAVIS ROBERT C [US] ET AL) 28 juillet 2011 (2011-07-28) figures 1,2,3a,5,6 alinéas [0026] - [0035], [0037], [0042] - [0044], [0050] - [0053] revendications 1-4,9,14-20 -----	1,3-8, 17-19,21
X	US 2010/178564 A1 (ASARI TAKUMA [JP] ET AL) 15 juillet 2010 (2010-07-15) figures 2,5,6 alinéas [0030], [0033], [0034], [0062], [0064], [0066], [0068] - [0074], [0080] - [0084], [0138] exemples ----- -/--	1,3,5-9, 17-21
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
29 mai 2015		09/06/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Riba Vilanova, Marta

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2015/053650

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2011/262807 A1 (BOREN ARTHUR DOUGLAS [US] ET AL) 27 octobre 2011 (2011-10-27) figures 2,3,5,8,9 alinéas [0005] - [0007], [0009], [0010], [0012], [0015], [0016], [0024] - [0032] revendications -----	1-3,5-8, 10-12
X	WO 2011/045466 A1 (NOKIA CORP [FI]; WEI DI [GB]) 21 avril 2011 (2011-04-21) alinéas [0028], [0036], [0040] - [0047] revendications figures -----	1,3,5-14
X	SUSANNE DÖRFLER ET AL: "High capacity vertical aligned carbon nanotube/sulfur composite cathodes for lithium-sulfur batteries", CHEMICAL COMMUNICATIONS, vol. 48, no. 34, 2012, page 4097, XP055157150, ISSN: 1359-7345, DOI: 10.1039/c2cc17925c le document en entier -----	1,3,5-8, 10-16

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2015/053650

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2011183206 A1	28-07-2011	AUCUN	
US 2010178564 A1	15-07-2010	JP 4427629 B2	10-03-2010
		US 2010178564 A1	15-07-2010
		WO 2009125540 A1	15-10-2009
US 2011262807 A1	27-10-2011	US 2011262807 A1	27-10-2011
		WO 2011133954 A2	27-10-2011
WO 2011045466 A1	21-04-2011	CA 2776980 A1	21-04-2011
		CN 102576878 A	11-07-2012
		EP 2489088 A1	22-08-2012
		TW 201121124 A	16-06-2011
		US 2011091773 A1	21-04-2011
		WO 2011045466 A1	21-04-2011

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H O 1 M 10/0569 (2010.01)		H O 1 M	10/0569	
H O 1 M 10/0568 (2010.01)		H O 1 M	10/0568	
H O 1 M 4/62 (2006.01)		H O 1 M	4/62	Z

(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 デイジョン ジャン

フランス共和国, エフー 3 8 8 0 0 シャンパニエ, 2 アレ デ ルスロール

Fターム(参考) 5H017 AA03 AS02 CC01 EE05

5H029 AJ02 AJ03 AK05 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ13 DJ07
 DJ08 DJ12 EJ01 EJ04 HJ02 HJ04 HJ12
 5H050 AA02 AA08 BA16 CA11 CB12 DA02 DA04 DA08 DA09 EA08
 FA04 FA08 FA12 FA18 GA22 HA02 HA04 HA12