

(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2017-531284
(P2017-531284A)

(43) 公表日 平成29年10月19日(2017.10.19)

(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	4 G 1 4 6
CO 1 B 17/22 (2006.01)	CO 1 B 17/22	5 H 0 5 0
CO 1 B 17/24 (2006.01)	CO 1 B 17/24	
CO 1 B 32/198 (2017.01)	CO 1 B 32/198	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 A	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-507831 (P2017-507831)
 (86) (22) 出願日 平成27年8月12日 (2015. 8. 12)
 (85) 翻訳文提出日 平成29年4月3日 (2017. 4. 3)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2015/044772
 (87) 国際公開番号 WO2016/025552
 (87) 国際公開日 平成28年2月18日 (2016. 2. 18)
 (31) 優先権主張番号 62/036, 390
 (32) 優先日 平成26年8月12日 (2014. 8. 12)
 (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 オークランド フランクリン ス
 トリート 1111 トゥエルフス フロ
 ア
 (74) 代理人 100091096
 弁理士 平木 祐輔
 (74) 代理人 100118773
 弁理士 藤田 節
 (74) 代理人 100122389
 弁理士 新井 栄一
 (74) 代理人 100111741
 弁理士 田中 夏夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 L1/S電池用硫化リチウム-グラフェン酸化物複合体材料

(57) 【要約】

本開示は、Li₂S-グラフェン酸化物(Li₂S-GO)複合体材
 料の製造方法を提供する。本開示は、それにより製造し
 たLi₂S-GO、及びリチウム-イオンバッテリーにおけるそ
 れらの材料の使用をさらに提供する。

【選択図】 図1 A

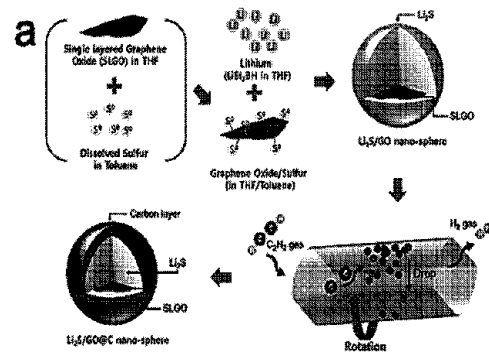


FIG. 1A

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

グラフェン酸化物が埋め込まれた硫化リチウム($\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$)を有するナノ粒子球体を含む組成物。

【請求項 2】

$\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ を囲むコンフォーマル炭素コーティングをさらに含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

硫化リチウムコアが、埋め込まれたグラフェン酸化物を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項 4】

硫化リチウムコアが、埋め込まれたグラフェン酸化物及びコンフォーマル炭素コーティングを含む、請求項2に記載の組成物。

【請求項 5】

グラフェン酸化物及び硫化リチウムが不均一に分散している、請求項3又は4に記載の組成物。

【請求項 6】

グラフェン酸化物及び硫化リチウムが実質的に均質に分散している、請求項3又は4に記載の組成物。

【請求項 7】

硫化リチウムグラフェン酸化物コアが約200nmから1400nmの幅又は直径を有する、請求項3に記載の組成物。

【請求項 8】

硫化リチウムグラフェン酸化物コアが約800nmの平均の幅又は直径を有する、請求項3に記載の組成物。

【請求項 9】

コンフォーマル炭素コーティングが、硫化リチウムグラフェン酸化物コアの周囲にシェルを含む、請求項3に記載の組成物。

【請求項 10】

コンフォーマル炭素コーティングが約5から45nmの厚さである、請求項2又は3に記載の組成物。

【請求項 11】

コンフォーマル炭素コーティングの平均厚さが約25nmである、請求項10に記載の組成物。

【請求項 12】

請求項1の硫化リチウム-グラフェン酸化物複合体材料の合成方法であって、非極性有機溶媒中にイオウ元素を含む第1の溶液を、分散溶媒中に分散したグラフェン酸化物を含む第2の溶液に添加し、強力なリチウム系還元剤を加えて反応混合物を作製し、

反応混合物を2から30分間、高温で加熱することにより、反応混合物から $\text{Li}_2\text{S}-\text{GO}$ 材料を析出させることを含む、方法。

【請求項 13】

反応混合物から、析出した $\text{Li}_2\text{S}-\text{GO}$ 材料を収集すること、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GO}$ 材料を洗浄すること、及び $\text{Li}_2\text{S}-\text{GO}$ 材料を乾燥させることをさらに含む、請求項12に記載の方法。

【請求項 14】

非極性有機溶媒が、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、ベンゼン、トルエン、クロロホルム、テトラクロロエチレン、キシレン、1,2-ジクロロベンゼン、1,4-ジオキサン、二硫化炭素及びジエチルエーテルから選択される、請求項12

10

20

30

40

50

又は13に記載の方法。

【請求項15】

非極性有機溶媒がトルエンである、請求項14に記載の方法。

【請求項16】

強力なリチウム系還元剤が、リチウムトリエチルボロヒドリド、n-ブチル-リチウム、及び水素化アルミニウムリチウムからなる群から選択される、請求項12から15のいずれか1項に記載の方法。

【請求項17】

分散溶媒が、酢酸、アセトン、アセトニトリル、ベンゼン、1-ブタノール、2-ブタノール、2-ブタノン、t-ブチルアルコール、四塩化炭素、クロロベンゼン、クロロホルム、シクロヘキサン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、ジエチレングリコール、ジグリム(ジエチレングリコールジメチルエーテル)、1,2-ジメトキシエタン(DME、グリム)、ジメチルエーテル、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジオキサン、エタノール、酢酸エチル、エチレングリコール、グリセリン、ヘプタン、ヘキサメチルホスホラミド(HMPA)、ヘキサメチルリン酸トリアミド(HMPT)、ヘキサン、メタノール、メチル-t-ブチルエーテル(MTBE)、塩化メチレン、N-メチル-2-ピロリジノン(NMP)、ニトロメタン、ペンタン、石油エーテル(リグロイン)、1-プロパノール、2-プロパノール、ピリジン、テトラヒドロフラン(THF)、トルエン、トリエチルアミン、o-キシレン、m-キシレン及びp-キシレンからなる群から選択される、請求項12から16のいずれか1項に記載の方法。

10

20

【請求項18】

$\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 球体を炭素でコーティングして、コンフォーマル炭素層でコーティングされた $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 粒子($\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$)を形成することをさらに含む、請求項12から17のいずれか1項に記載の方法。

【請求項19】

コーティングが化学気相成長(CVD)によって実行される、請求項18に記載の方法。

【請求項20】

熱分解性炭素系コーティングを形成するように、コーティングが、不活性雰囲気下において前記球体上で炭素系ポリマーを熱分解することにより、実行される、請求項18に記載の方法。

30

【請求項21】

炭素系ポリマーが、ポリスチレン(PS)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、又はそれらの組合せから選択される、請求項20に記載の方法。

【請求項22】

ポリマーでコーティングされた $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 球体が、400 から700 の間の温度で、最長で48時間まで前記材料を加熱することにより熱分解される、請求項21に記載の方法。

【請求項23】

請求項12から17のいずれか1項に記載の方法により作製された $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 材料。

【請求項24】

請求項18から22のいずれか1項に記載の方法により作製された $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ 材料。

40

【請求項25】

請求項1又は23に記載の $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 材料を含む電極。

【請求項26】

請求項25に記載の電極を含むリチウム/イオンバッテリー。

【請求項27】

請求項3又は24に記載の $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ 材料を含む電極。

【請求項28】

請求項27に記載の電極を含むリチウム/イオンバッテリー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、2014年8月12日出願の米国仮特許出願第62/036,390号に基づく米国特許法第19条の優先権を主張し、その開示を参照として本明細書に組み込む。

【0002】

技術分野

本開示は、硫化リチウムグラフェン酸化物複合体材料の製造方法を提供する。

【背景技術】

【0003】

従来型の再充電可能なLi-イオン電池は、市場要求を満たすための課題のすべてに適合している訳ではない。例えば、先進的な電動輸送機器の開発のためには、400Wh/kgまでの高いエネルギー密度が必要であるが、現状のLi-イオン電池は約200Wh/kgを提供できるに過ぎない(理論的には580Wh/kgである)。

10

【発明の概要】

【0004】

本開示は、グラフェン酸化物が埋め込まれた硫化リチウムを有するナノ粒子球体(Li₂S/GO)を含む組成物を提供する。一実施形態では、その組成物は、Li₂S/GOを囲むコンフォーマル(conformal)炭素コーティングをさらに含む。このように、一実施形態では、本開示は硫化リチウムグラフェン酸化物コア及びコンフォーマル炭素コーティングを含む組成物を提供する。前述したもののうちの任意のもののさらなる実施形態では、硫化リチウムコアは埋め込まれたグラフェン酸化物を含む。さらにさらなる又はそれに代わる実施形態では、グラフェン酸化物及び硫化リチウムは不均一に分散する。さらに別の実施形態では、グラフェン酸化物及び硫化リチウムは実質的に均質に分散する。任意の前述の実施形態とは別の実施形態では、硫化リチウムグラフェン酸化物コアは約200nmから1400nmの幅又は直径を有する。前述したもののうちの任意のもののさらに別の実施形態では、硫化リチウムグラフェン酸化物コアは約800nmの平均の幅又は直径を有する。さらに別の実施形態では、コンフォーマル炭素コーティングは硫化リチウムグラフェン酸化物コアの周囲にシェルを備える。さらなる実施形態では、コンフォーマル炭素コーティングは約5から45nmの厚さである。さらにさらなる実施形態では、コンフォーマル炭素コーティングの平均の厚さは約25nmである。

20

30

【0005】

本開示はまた、本明細書及び上記に記載したような硫化リチウム-グラフェン酸化物複合体材料の合成方法を提供する。その方法は、非極性有機溶媒中にイオウ元素を含む第1の溶液を、分散溶媒中に分散したグラフェン酸化物を含む第2の溶液に添加し、強力なりチウム系還元剤を加えて反応混合物を作製し、反応混合物を2から30分間、高温で加熱することにより、反応混合物からLi₂S-GO材料を析出させることを含む。さらなる実施形態では、本方法は、反応混合物から、析出したLi₂S-GO材料を収集すること、Li₂S-GO材料を洗浄すること、及びLi₂S-GO材料を乾燥させることをさらに含む。さらに別の実施形態では、非極性有機溶媒は、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、ベンゼン、トルエン、クロロホルム、テトラクロロエチレン、キシレン、1,2-ジクロロベンゼン、1,4-ジオキサン、二硫化炭素及びジエチルエーテルから選択される。具体的な実施形態では、非極性有機溶媒はトルエンである。任意の前述の実施形態とは別の実施形態では、強力なりチウム系還元剤は、リチウムトリエチルボロヒドリド、n-ブチル-リチウム、及び水素化アルミニウムリチウムからなる群から選択される。前述したもののうちの任意のもののさらに別の実施形態では、分散溶媒は、酢酸、アセトン、アセトニトリル、ベンゼン、1-ブタノール、2-ブタノール、2-ブタノン、t-ブチルアルコール、四塩化炭素、クロロベンゼン、クロロホルム、シクロヘキサン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、ジエチレングリコール、ジグリム(ジエチレングリコール、ジメチルエーテル)、1,2-ジメトキシエタン(DME、グリム)、ジメチルエーテル、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジオキサン、エ

40

50

タノール、酢酸エチル、エチレングリコール、グリセリン、ヘプタン、ヘキサメチルホスホラミド(HMPA)、ヘキサメチルリン酸トリアミド(HMPT)、ヘキサン、メタノール、メチル-t-ブチルエーテル(MTBE)、塩化メチレン、N-メチル-2-ピロリジノン(NMP)、ニトロメタン、ペンタン、石油エーテル(リグロイン)、1-プロパノール、2-プロパノール、ピリジン、テトラヒドロフラン(THF)、トルエン、トリエチルアミン、o-キシレン、m-キシレン及びp-キシレンからなる群から選択される。前述したもののうちの任意のものの別の実施形態では、本方法は、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 球体を炭素でコーティングして、コンフォーマル炭素層でコーティングされた $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 粒子($\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$)を形成することをさらに含む。別の実施形態では、コーティングは化学気相成長(CVD)により実行される。さらに別の実施形態では、熱分解性炭素系コーティングを形成するように、コーティングは、不活性雰囲気下において球体上で炭素系ポリマーを熱分解することにより、実行される。さらにさらなる実施形態では、コーティングは回転炉中で適用される。さらなる実施形態では、炭素系ポリマーはポリスチレン(PS)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、又はそれらの組合せから選択される。さらにさらなる実施形態では、ポリマーコーティングされた $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 球体は400 から700 の間の温度で、最長で48時間までその材料を加熱することにより熱分解される。

10

【0006】

本開示はまた、上述した方法により作製された $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 材料を提供する。本開示はまた、上述した方法により作製された $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ 材料を提供する。

【0007】

本開示はまた、本開示の $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 材料を含む電極を提供する。

20

【0008】

本開示は、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 材料を含む本開示の電極を含むリチウム/イオウバッテリーを提供する。

【0009】

本開示はまた、本開示の $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ 材料を含む電極を提供する。

【0010】

本開示はまた、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ 材料を含む電極を含むリチウム/イオウバッテリーを提供する。

【0011】

本開示は、非極性有機溶媒中にイオウ元素を含む第1の溶液を、分散したグラフェン酸化物を含む第2の溶液に添加し、強力なりチウム系還元剤を加えて反応混合物を作製し、反応混合物を2から30分間、高温で加熱することにより、反応混合物から $\text{Li}_2\text{S}-\text{GO}$ 材料を析出させることを含む、硫化リチウム-グラフェン酸化物複合体材料の合成方法を提供する。一実施形態では、本方法は、反応混合物から、析出した $\text{Li}_2\text{S}-\text{GO}$ 材料を収集すること、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GO}$ 材料を洗浄すること、及び $\text{Li}_2\text{S}-\text{GO}$ 材料を乾燥させることをさらに含む。前述したもののうちの任意のもののさらに別の実施形態では、非極性有機溶媒は、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、クロロホルム、1,4-ジオキサン、二硫化炭素及びジエチルエーテルから選択される。さらに別の実施形態では、非極性有機溶媒はトルエンである。前述したもののうちの任意のもののさらにさらなる実施形態では、強力なりチウム系還元剤は、リチウムトリエチルポロヒドリド、n-ブチル-リチウム、及び水素化アルミニウムリチウムから選択される。前述したもののうちの任意のもののさらに別の実施形態では、第1の溶液は、非極性有機溶媒3.5mL中に、溶解しているイオウ64mgを含む。さらにさらなる実施形態では、第1の溶液3.5mLを、THF中に分散しているグラフェン酸化物を含む第2の溶液に添加する。前述したもののうちの任意のもののさらに別の実施形態では、強力なりチウム系還元剤は、テトラヒドロフラン4.2mL中に1.0 Mのリチウムトリエチルポロヒドリドを含む。前述したもののうちの任意のもののさらに別の実施形態では、反応混合物を約90 で加熱する。さらなる実施形態では、反応混合物を約7分から約10分間加熱する。別の実施形態では、グラフェン酸化物複合体中の Li_2S 材料は約1 μm の直径である。

30

40

50

【0012】

本開示はまた、任意の前述の実施形態により説明した方法により作製した $\text{Li}_2\text{S-GO}$ 材料の複合体を提供する。

【0013】

別の実施形態では、本開示は、本開示の $\text{Li}_2\text{S-GO}$ 材料を含む電極を提供する。

【0014】

本開示はまた、本開示の電極を含むリチウム/イオウバッテリーを提供する。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1A】 $\text{Li}_2\text{S/GO@C}$ ナノ球体の合成スキーム及びキャラクタリゼーションの図である。(A)本開示の合成方法の概略図である。 10

【図1B】 $\text{Li}_2\text{S/GO@C}$ ナノ球体の合成スキーム及びキャラクタリゼーションの図である。各工程での(B)XRDパターンである。

【図1C】 $\text{Li}_2\text{S/GO@C}$ ナノ球体の合成スキーム及びキャラクタリゼーションの図である。各工程での(C)ラマンスペクトルである。

【図1D】 $\text{Li}_2\text{S/GO@C}$ ナノ球体の合成スキーム及びキャラクタリゼーションの図である。(D)本開示の $\text{Li}_2\text{S/GO@C}$ ナノ球体の概略図である。

【図1E】 $\text{Li}_2\text{S/GO@C}$ ナノ球体の合成スキーム及びキャラクタリゼーションの図である。(E) $\text{Li}_2\text{S/GO}$ コア材料の図である。

【図2】(A)合成時のままの $\text{Li}_2\text{S/GO}$ 、(B)熱処理した $\text{Li}_2\text{S/GO}$ 、(C) $\text{Li}_2\text{S/GO@C}$ ナノ球体のSEM画像である。(D)エネルギーフィルタ型透過電子顕微鏡(EFTEM、挿入部は $\text{Li}_2\text{S/GO@C}$ ナノ球体のゼロロス画像である)による $\text{Li}_2\text{S/GO@C}$ ナノ球体の元素マッピングである。(E) $\text{Li}_2\text{S/GO@C}$ ナノ球体からの Li_2S の除去により得られる、その構造中にGOを含む中空炭素ナノ球体のTEM画像である。 20

【図3A】合成した Li_2S 、 $\text{Li}_2\text{S/GO}$ 、 $\text{Li}_2\text{S/GO@C-NR}$ 及び $\text{Li}_2\text{S/GO@C}$ の電極の電気化学試験結果である。(A)0.2Cレートでの電極の電圧プロファイルである。

【図3B】合成した Li_2S 、 $\text{Li}_2\text{S/GO}$ 、 $\text{Li}_2\text{S/GO@C-NR}$ 及び $\text{Li}_2\text{S/GO@C}$ の電極の電気化学試験結果である。(B)0.2Cでの電極のサイクル特性の比較である。

【図3C】合成した Li_2S 、 $\text{Li}_2\text{S/GO}$ 、 $\text{Li}_2\text{S/GO@C-NR}$ 及び $\text{Li}_2\text{S/GO@C}$ の電極の電気化学試験結果である。(C)0.2Cで50サイクル間での、試験時間対電極放電容量プロットである。 30

【図4】従来型CVD方法及び回転炉を使用するCVDを使用する炭素堆積プロセスの概略図である。

【図5A】 $\text{Li}_2\text{S/GO@C}$ 電極の電気化学的特性を示す図である。種々のレートでサイクルさせた電極の(A)電圧プロファイルである。

【図5B】 $\text{Li}_2\text{S/GO@C}$ 電極の電気化学的特性を示す図である。種々のレートでサイクルさせた電極の(B)サイクル特性である。

【図5C】 $\text{Li}_2\text{S/GO@C}$ 電極の電気化学的特性を示す図である。(C)2.0Cで放電し、1.0Cで充電する電極の電圧プロファイルである。

【図5D】 $\text{Li}_2\text{S/GO@C}$ 電極の電気化学的特性を示す図である。(D)0.05Cで数百サイクル後の電極の電圧プロファイルである。 40

【図5E】 $\text{Li}_2\text{S/GO@C}$ 電極の電気化学的特性を示す図である。(E)1500サイクル間の電極の長期サイクル特性である。

【図6】種々のC-レートでサイクルさせた $\text{Li}_2\text{S/GO@C}$ 電極のクーロン効率を示す図である。

【図7】図5cに示す電圧プロファイルに対応する $\text{Li}_2\text{S/GO@C}$ 電極の微分容量プロット(DCP)を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本明細書及び添付の特許請求の範囲で使用する単数形、「a」、「and」及び「the」は、文脈上明らかに他のものを規定する場合を除いて、複数の指示物を含む。したがって、 50

例えば、「 Li_2S 材料(a Li_2S material)」への言及は複数のそのような材料を含み、「グラフェン酸化物(the graphene oxide)」への言及は、1種以上のグラフェン酸化物材料及び当業者に公知のそれらの均等物への言及を含む。

【0017】

また、「及び」の使用は、別段の記載がない限り「及び/又は」を意味する。同様に、「含む(comprise)」、「含む(comprises)」、「含むこと(comprising)」、「含む(include)」、「含む(includes)」及び「含むこと(including)」は互換可能であり、限定を意図するものではない。

【0018】

用語「含む(comprising)」を使用する種々の実施形態の記載の場合、いくつかの特定の事例では、その代わりに、実施形態は「本質的にならなる」又は「からなる」という言い回しを使用して記載できることを当業者は理解するというを、さらに理解すべきである。

10

【0019】

本明細書で言及するすべての刊行物、特許及び特許出願は、各々の独立した刊行物、特許又は特許出願が、具体的及び個々に、参照により組み込まれるべく示されるような程度まで、参照として本明細書に組み込まれる。本明細書で言及するすべての刊行物、特許及び特許出願は、それらに引用されたすべての参考文献も同様に、完全に参照として本明細書に組み込まれる。

【0020】

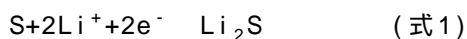
その他に定義しない限り、本明細書で使用するすべての技術的及び科学的用語は、当業者が通例理解するのと同じの意味を有する。本明細書に記載されたものと類似の又は均等の多くの方法及び試薬があるが、例示的な方法及び材料が本明細書に提示されている。

20

【0021】

現行のLi-イオン電池に限界があるために、それらの性能を向上させようとする検討が続いている。多くの研究者が、Li/S電池及びレドックスフローバッテリーなどの先進的バッテリーシステムの開発を試みてきた。その中でも、Li/S電池は、2680Wh/kgという、その高い理論的エネルギー密度の故に、現行のリチウムイオン電池を置換する強力な候補の1種である。この高い理論的エネルギー密度は、イオウカソードの高い理論的比容量(1675 mAh/g)に起因し、これはLi-イオン電池用の従来型カソード材料の比容量よりも概ね10倍大きい。イオウカソードとLiイオンとの反応は以下の通りである。

30



【0022】

イオウのカソードへの挑戦を考えれば、完全にリチウム化されたイオウ、つまり硫化リチウム(Li_2S)は、1166mAh g^{-1} の理論的比容量を備えており、リチウム/イオウ(Li/S)電池のための魅力的なカソード材料である。硫化リチウムは、高容量ケイ素アノードなどの、異なる種類のリチウム金属非含有材料と対をなすことができる。さらにイオウと比較して、 Li_2S はより高い融点を有し、最大体積状態にあり、そのため Li_2S 材料に関しての改変が高温で実行可能であり、表面コーティングがより安定にできる。それにもかかわらず、 Li_2S カソードには、低い電子導電性の問題、及び多くの電解質への多硫化物の溶解性の問題が依然として存在する。したがって、グラフェン酸化物を含む炭素含有複合体の使用、粒子径の制御及び Li_2S 活物質のための保護の提供は、考慮すべき重要な検討事項である。

40

【0023】

高い理論的比容量にもかかわらず、サイクル中の大きな体積変化、有機電解質中への多硫化物の溶解及びイオウの低い導電性など、いくつかの問題が克服されねばならない。イオウとLiの反応(式1)の間に、最大で80%までの活物質の体積変化が生じ、この大きな体積変化は電極の粉碎の原因となり得る。加えて、 Li_2S_8 、 Li_2S_6 及び Li_2S_4 などの中間化学種は、たいていの有機電解質に可溶であり、このことがサイクルの間に容量劣化する主な理由の1つである。さらに、Li/S電池用アノード材料として使用するリチウム金属は、従来型の有機液体電解質内での再充電の間に、典型的には樹枝状結晶を形成し、電池のショー

50

トの原因となる。

【0024】

液体電解質が従来採用されているが、これはリチウムの多硫化物及び硫化物の高い溶解度を有する。液体電解質を含むバッテリー中でのイオウの使用は、液体電解質中でのそれらのイオウ種の溶解度に依存する。さらに、正の電極、例えばカソードの中のイオウは、満充電状態を除いて、溶解して電解質中で多硫化物の溶液を形成できる。放電の間、正の電極で n が4よりも大きい多硫化物の化学種 S_n^{2-} の濃度は、通常負の電極、例えばアノードでの濃度よりも高く、 n が4よりも小さい S_n^{2-} の濃度は、通常負の電極で正の電極よりも高い。多硫化物の化学種の濃度勾配は、電極間での本質的な多硫化物シャトルを駆動する。多硫化物シャトル(拡散)は、2つの電極の間でイオウ種が行き来するように輸送し、そこではイオウ種は常時バッテリーの内部を移動できる。多硫化物シャトルは、乏しいサイクル特性、高い自己放電及び低い充電-放電効率をもたらす。さらに、多硫化物の一部は硫化リチウム(Li_2S)に転換され、これは負電極上に堆積することがある。「ケミカルショート」は、イオウ電極からの活物質の損失、リチウム含有負電極、すなわちアノードの腐食、及び低いクーロン効率をもたらす。さらに、可動性イオウ種は、バッテリー中のイオウの再分布の原因となり、バッテリーのサイクル寿命を乏しくし、電池の乏しいサイクル寿命は、電極の微細構造変化に直接関係する。この堆積プロセスは各充電/放電サイクルで発生し、やがてイオウ正電極の容量が完全に失われることになる。硫化リチウムの堆積はまた、硫化リチウムの絶縁性に起因して、バッテリー内の内部抵抗の増加をもたらす。進行性の充電電圧の増加及び放電電圧の減少は、リチウム/硫化物(Li/S)バッテリーに共通の現象であり、連続的なサイクルでの電池抵抗の増加に起因する。それ故、サイクル数の増加に伴ってエネルギー効率は減少する。

10

20

【0025】

Li_2S カソードは、非常に乏しい電子導電性、多硫化物の溶解及びシャトル効果に苦しんでおり、それらは S の低利用、低クーロン効率及びサイクルの間の急激な劣化の原因となる。そのため、多硫化物の液体電解質中への溶解の防止及び Li_2S カソード材料のための良好な電気経路の提供も、 Li/S 電池の高レート及び長期サイクル性能を達成するために重要である。これらの問題の解決のために、いくつかの最新の検討が行われてきており、例えば、炭素(例えば、参照として本明細書に組み込むWO2015103305を参照されたい)、2次元層状遷移金属二硫化物、及び導電性ポリマーなどの種々の材料でコーティングした Li_2S カソードがある。例えば、種々の方法及び組成物が、ポリマー材料又はグラフェン中に被包された Li_2S を提供する。

30

【0026】

グラフェンは、2次元八ニカム結晶格子で密に充填された炭素原子で構成された炭素質材料である。本開示の方法及び組成物で使用されるグラフェンは、純粋グラフェン又は官能化グラフェンであってもよい。純粋グラフェンは、他の官能基をもたない炭素原子を含むグラフェンを意味する。官能化グラフェンは、グラフェンの炭素原子に結合する1種以上の官能基を含むことができる。官能化グラフェン(グラフェン誘導体と呼称されることがある)は、共有結合的又は非共有結合的(イオン結合、水素結合及び/又は π 結合によるものなど)に官能化されてもよい。1種以上の官能基は、例えば、酸素含有官能基、窒素含有官能基、リン含有官能基、イオウ含有官能基、炭化水素含有官能基及びハロゲン含有官能基を含むことができる。官能化グラフェンの1例はグラフェン酸化物である。グラフェン酸化物は、酸素含有官能基を含む。酸素含有官能基は、例えば、カルボキシル基、カルボニル基、水酸基、エステル基、アルデヒド基及びエポキシ基を含むことができる。単層のグラフェンを使用することができ、又は多層のグラフェンを共に積層し、使用することもできる。本開示のグラフェンシートは、共に積層した1から10層のグラフェンを含むことができる。

40

【0027】

第2の材料中に被包された Li_2S を含む他の組成物と対照的に、本開示は、グラフェン酸化物又はグラフェン誘導体が Li_2S 粒子に埋め込まれている(例えば、囲むのではなく、ど

50

ちらかといえは Li_2S 材料中に存在する)、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ を含むコア材料を提供する。例えば、「埋め込まれる」は、元素が、包囲している集団の「上」に存在することと比べて、包囲している集団内に存在することを意味する。「埋め込まれる」は、一部分が埋め込まれ、包囲している集団によって、包囲している集団内に埋め込まれた類似の材料から分離されることを意味することができる。埋め込まれることはまた、材料(例えば、グラフェン酸化物)が、包含している集団の内部にあることを意味する。

【0028】

本開示は、グラフェンの酸化物又は誘導体が Li_2S 材料中に埋め込まれた、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ ナノ粒子の組成物、使用及び作製方法を提供する。例えば、図1Eは、グラフェンの酸化物又は誘導体140が埋め込まれた Li_2S 150を含む $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ コア10を示す。グラフェンの酸化物又は誘導体140は、 Li_2S 材料内に分散されるか、又は埋め込まれてもよい。これは、グラフェンによって被包されている Li_2S と対照的である。

10

【0029】

$\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 粒子は、イオウ(例えば、イオウ元素又はその他のイオウ源)を溶媒中で、分散させたグラフェン酸化物と混合し、続いてリチウム系還元剤(例えば、リチウムトリエチルポロヒドリド、*n*-ブチル-リチウム及び水素化アルミニウムリチウム)を添加することにより得られる。一実施形態では、イオウを非極性有機溶媒(例えば、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、クロロホルム、1,4-ジオキサン、二硫化炭素及びジエチルエーテル)に添加する。グラフェン(例えば単層グラフェン酸化物)は、好適な分散溶媒(例えば、酢酸、アセトン、アセトニトリル、ベンゼン、1-ブタノール、2-ブタノール、2-ブタノン、*t*-ブチルアルコール、四塩化炭素、クロロベンゼン、クロロホルム、シクロヘキサン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、ジエチルエーテル、ジエチレングリコール、ジグリム(ジエチレングリコールジメチルエーテル)、1,2-ジメトキシエタン(DME、グリム)、ジメチルエーテル、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジオキサン、エタノール、酢酸エチル、エチレングリコール、グリセリン、ヘプタン、ヘキサメチルホスホラミド(HMPA)、ヘキサメチルリン酸トリアミド(HMPT)、ヘキサン、メタノール、メチル-*t*-ブチルエーテル(MTBE)、塩化メチレン、*N*-メチル-2-ピロリジノン(NMP)、ニトロメタン、ペンタン、石油エーテル(リグロイン)、1-プロパノール、2-プロパノール、ピリジン、テトラヒドロフラン(THF)、トルエン、トリエチルアミン、*o*-キシレン、*m*-キシレン及び*p*-キシレン)中への分散により調製される。別の実施形態では、イオウを非極性有機溶媒に溶解し、続いて好適な分散溶媒中に分散した市販の単層グラフェン酸化物(SLGO)を添加して、均一なS/SLGO複合体溶液を調製する。このS/SLGO複合体溶液を、リチウム系還元剤を含む溶液に添加し、攪拌しながら加熱して、安定な $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 球体を形成するまで溶媒を除去する。一実施形態では、溶媒は比較的高い蒸気圧と、 Li_2S に対する良好な溶解度を有する。溶媒が蒸発するので、 Li_2S がナノ及び/又はマイクロ球体として残される。

20

30

【0030】

当技術分野で公知の多数の方法のうちの任意のものが、本明細書で開示する Li_2S 材料を製造するために使用できる。特定の実施形態では、本開示の Li_2S コア材料は、イオウ元素を、多数の非水性溶媒のうちの任意のもの(例えば、トルエン及びTHF)の中での、スーパーヒドリド(すなわち、 $\text{Li}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{BH}$)、*n*-ブチル-リチウム又は水素化アルミニウムリチウムなどの強力なリチウム系還元剤との溶液系での反応、及び析出物を収集することにより調製できる。一実施形態では、強力なリチウム系還元剤は、 $\text{Li}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{BH}$ である。ある特定の実施形態では、 Li_2S 材料の合成方法は、イオウ元素を非極性有機溶媒(例えば、トルエン)に溶解して、イオウ含有溶液を形成し、そのイオウ含有溶液を、分散したグラフェン酸化物懸濁液に添加し、強力なリチウム系還元剤を添加して反応混合物を形成し、混合物を2から30分間、高温(例えば、90)で加熱して、 Li_2S に良好な溶解度を有する溶媒(例えば、THF)を蒸発させることにより、反応混合物から $\text{Li}_2\text{S}-\text{GO}$ 材料を析出させる。特定の実施形態では、反応は90 で、最長で、2分間まで、3分間まで、4分間まで、5分間ま

40

50

で、6分間まで、7分間まで、8分間まで、9分間まで、10分間まで、11分間まで、12分間まで、13分間まで、14分間まで、又は15分間まで加熱される。別の実施形態では、非極性有機溶媒は、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、クロロホルム、1,4-ジオキサン及びジエチルエーテルから選択される。一実施形態では、非極性有機溶媒はトルエンである。さらなる実施形態では、本方法は、析出した Li_2S -GO粉末材料を収集すること、その析出した材料を洗浄すること、続いて希ガス雰囲気下で加熱して有機残留物を除去することをさらに含む。

【0031】

別の具体的な実施形態では、イオウ粉末をトルエンに溶解し、続いてテトラヒドロフラン(THF)中に分散した市販の単層グラフェン酸化物(SLGO)を添加して、均一なS/SLGO複合

10

【0032】

グラフェンのシート又は誘導体(例えば、グラフェン酸化物(GO))は、機械的攪拌又は超音波振動により溶媒中に分散させて、分散懸濁液を形成することができる。溶媒は、グラフェンを分散できるべきである。一実施形態では、加熱工程の間に溶媒を完全に蒸発させることができる。具体的な実施形態では、溶媒はTHFである。

【0033】

イオウ源は、グラフェン又はグラフェン酸化物の分散に使用する溶媒と同一か又は異なる好適な溶媒に溶解されていてもよい。本開示の方法及び組成物で使用するイオウ源は、例えば、イオウの塩、酸又は酸化物であってもよい。例えば、イオウ源は、チオ硫酸塩、チオ炭酸塩、亜硫酸塩、金属硫化物(M_xS_y)、二酸化イオウ、三酸化イオウ、硫化水素、チオ硫酸、チオ炭酸、亜硫酸、又はそれらの組合せであってもよい。チオ硫酸塩は、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸リチウム、及びチオ硫酸アンモニウムの少なくとも1種であってもよい。金属硫化物は、硫化ナトリウム、硫化カリウム、及び硫化リチウムの少なくとも1種であってもよい。

20

【0034】

形成された Li_2S /GO粒子は、次いでさらに改変され(例えば、ポリマー、炭素又は他の材料中に被包される)、使用されてもよい。例えば本開示は、イオウカソードに使用するた

30

【0035】

本開示はまた、表面上にコンフォーマル炭素コーティングを施した Li_2S /GOナノ球体($\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$)の組成物、使用及び作製方法を提供する。電池性能を向上させるための $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ の使用方法は、以下の通りである。(i)コンフォーマル炭素コーティングは、 Li_2S と液体電解質との間の直接接触を妨げることにより多硫化物の電解質中への溶解を防ぐだけでなく、結果として電極抵抗を低減する電気経路として働き、(ii)サブミクロン寸法の粒子の球形は、短い固体状態のLi拡散経路及びサイクル中の炭素シェルの良い構造安定性をもたらすことができ、(iii)充電中に炭素シェル内に空孔空間が創出され、これは放電中の最大で80%までの体積膨張を収めるのに十分な空間をもたらす。結果として、炭素シェルがサイクルの間に拡張する必要がないので、炭素シェルの良い構造安定性が確保され、(iv)物理的欠陥により炭素シェルのいくつかの割合が破壊されたとしても、粒子中のGOが、そのSを固定する性質に起因して、多硫化物溶解の第2の障害物として働くことができる

40

50

。

【0036】

図1Dは、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ コア材料10を含む $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ 複合体120の特定の実施形態を示す。「コア材料」は $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 系の材料である(また図1Eの10を参照されたい)。本明細書で使用する用語「複合体」は、コア材料が1種以上のコーティング材料をさらに含むことを意味する。いくつかの実施形態では、複合体120は $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ コア材料10を含み、第1のコーティング30はコア材料10に直接接触し、これを被包し、任意の第2のコーティング90は第1のコーティング30に直接接触し、これを被包する。さらなる実施形態では、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ コア材料10は直径D1を有し、ここでD1は100nmから1500nmの間、200nmから1400nmの間、300nmから1300nmの間、400nmから1200nmの間、500nmから1100nmの間、又は約600nmから1 μm の間であり(本開示が100nmと1500nmとの間の任意の値を企図していることは明白である)、平均して $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ コア材料は約800nmの平均の幅又は直径を有する。別の実施形態では、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ コア材料10及び第1の層30を含む本明細書で開示する $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ 複合体材料は、D1+D3の直径を有し、ここでD3は1nmから50nmの間、5nmから45nmの間、10nmから40nmの間、15nmから35nmの間、又は20nmから30nmの間の直径である。一実施形態では、第1の層30は約25nmの平均の厚さ(D3)を有する。さらに別の実施形態では、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ コア材料10、第1の層30及び第2の層90を含む本明細書で開示する $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ 複合体材料は、D2の直径を有する。D2は102nmから1700nmであり、その間の任意の数値であり得る。

10

【0037】

いくつかの実施形態では、カソードは $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ 複合体120を含む。 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ 複合体120を含むカソードは、リチウム/イオウ(Li/S)バッテリーなどのバッテリー中で好適に用いられる。別の実施形態では、カソードは $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ を含み、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ は、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ のコア10、コンフォーマル炭素層30及び任意で導電性ポリマーの1種以上の付加層を有する。

20

【0038】

ある特定の実施形態では、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ コア材料10は、当技術分野で公知の標準的技法を使用することにより調製する。例えば、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ コア材料10は、イオウ元素及びGOを、リチウムスーパーヒドライド(例えば、 $\text{Li}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{BH}$)、n-ブチル-リチウム、又は水素化アルミニウムリチウムなどの強力なリチウム系還元剤と共に、溶液系で反応させ、析出物を収集することにより調製できる。

【0039】

ある特定の実施形態では、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ 複合体120は、コンフォーマル炭素材料の第1のコーティング30を含む。第1のコーティング30は、コーティングが $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ コア材料10を均一にコーティングするように適用でき、又はその代わりに、コーティングが $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 材料10を均一にコーティングしないように(すなわち、コーティングがより厚い部分、及び多孔質コーティングを含めたコーティングがより薄い部分)適用される。その代わりに第1のコーティングは、リソグラフィーに基づいた方法の使用などにより、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 材料10上にパターンを形成できる。例えば、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 材料10上に、デジタルリソグラフィー(例えば、Wang等、Nat. Mater 3:171-176ページ(2004)を参照されたい;その方法を本明細書に組み込む)、又はソフトリソグラフィー(例えば、Granlund等、Adv. Mater 12:269-272ページ(2000)を参照されたい;その方法を本明細書に組み込む)を使用して、第1のコーティングにパターンを形成できる。別の実施形態では、第2のコーティング90を適用できる。一実施形態では、第2のコーティング90は多孔性の電子的に導通のあるコーティングである。

30

40

【0040】

特定の実施形態では、第1のコーティング30は炭素を含む。炭素を含む第1のコーティング30は、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ コア材料10に種々の技法を使用することにより適用できる。例えば一実施形態では、炭素系コーティングは、化学気相成長(CVD)プロセスを使用することにより、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 材料10に適用できる。代替の実施形態では、炭素系コーティングは、炭化プロセスを使用することにより、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 材料10に適用できる。例えば、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 材料10は、導電性炭素系ポリマーを含む混合物を調製し、この混合物を $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 材料10に適用し、次いで熱分解により炭素系ポリマーを炭化することにより、炭素コーティングできる。炭素

50

系の前駆化合物の熱分解は、典型的には酸素不在の環境中で、典型的には、例えばアルゴンなどの不活性ガスの流動下で実施する。

【0041】

ある特定の実施形態では炭化プロセスは、炭素系の前駆化合物の熱分解により、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 材料10上に炭素をコーティングするために使用される。熱分解工程の間に、化学的及び物理的再配列が起こり、多くの場合残留溶媒及び副生成化学種の放出を伴うが、それらはその後除去できる。本開示において使用する用語「炭化による炭素コーティング」は、好適な炭素系前駆化合物の熱分解からアモルファス熱分解炭素の炭素コーティングが生成されることを意味する。好適な前駆炭素化合物(例えば、炭素系ポリマー)は、当技術分野で公知の多数の方法のうちの任意のものにより、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 材料に適用できる。例えば、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 材料を、炭素系前駆化合物を含む混合物、溶液又は懸濁液中に、沈める又は浸漬できる。その代わりに、炭素系前駆化合物を含む混合物、溶液、又は懸濁液を、スプレー、分注、スピコーティング、堆積、印刷などにより、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 材料に適用できる。炭素系前駆化合物は、次いで、炭素系前駆化合物が熱分解を受けて炭素になるように、好適な温度で、適切な雰囲気中で、好適な時間で、前駆化合物を加熱することにより、炭素化できる。

【0042】

炭化により製造される炭素系の第1のコーティングは、温度約300から800 で、反応容器、例えばるつぼ中で、炭素系前駆化合物を熱分解することにより生成できる。典型的には、炭素系前駆化合物の熱分解は、少なくとも200 で最高で700 までの温度で、最長で48時間までの時間で行うが、通常、同様の効果を達成するために、より高い温度であるほどより短いプロセス時間が必要である。ある特定の実施形態では、炭素系前駆化合物の炭化は、少なくとも425 で最高で600 までの温度で、最長で48時間までの時間で、炭素前駆体の熱分解により行う。異なる実施形態では、熱分解工程で採用する温度は、200 、250 、300 、350 、400 、450 、500 、550 、600 、650 、若しくは700 、又は、前述の例示的な値の任意の2個を結びつける温度範囲内である。これらの温度、又はそれらの範囲のいずれかで、プロセス時間(すなわち、炭素系前駆化合物がある温度又は温度範囲内で処理される時間)は、例えば、正確に若しくは少なくとも、15分、30分、1時間、2時間、3時間、4時間、5時間、6時間、12時間、18時間、24時間、30時間、36時間、42時間、48時間であってよく、又はこれらの時間以内であってよく、又は前述の例示的な値の任意の2個を結びつける時間範囲内であってよい。第1のコーティング30を製造するための炭化は、炭素系前駆化合物の熱分解を、複数回繰り返す工程を含んでもよい。各工程の間に、凝集体を粉砕して実質的に均質化し、続いて追加の炭素系前駆化合物をさらに熱分解してもよい。炭素系コーティング30の厚さは、多数の手段のうちの任意のものによって変えることができ、手段としては、(i)炭素系前駆化合物の熱分解を繰り返す工程を使用する、(ii) $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 材料に適用する炭素系前駆体の量を増加させる、(iii)炭素系前駆化合物の種類が挙げられる。コーティング30として堆積した炭素の量は、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 材料へのコーティングの、適用前後の重量の変化を測定することにより決定することができる。

【0043】

本明細書で開示する炭化方法で使用できる典型的な炭素系前駆化合物は、炭素系ポリマーを含む。例えば、ポリスチレン(PS)、ポリアクリロニトリル(PAN)、及びポリメチルメタクリレート(PMMA)などの安価な炭素系ポリマーが使用できる。炭素系ポリマーは、原料炭素源の爆発性ガスとは異なり、安全に取り扱えて、比較的安価である。

【0044】

代わりの実施形態では、コーティング30は、化学気相成長(CVD)プロセスを使用することにより製造された炭素系コーティングである。CVDは、高純度、高性能の固体材料を製造するために使用される化学プロセスである。本明細書で開示する $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ 複合体120のために、アセチレンなどの炭素系前駆化合物を含む雰囲気下に $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ コア材料10を置き、前駆体化合物を熱分解するための温度で加熱することにより、炭素系コーティング30を $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ コア材料10上に堆積できる。特定の実施形態では、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 材料をグローブボックス内の閉鎖した炉心管に移送し、不活性ガスと炭素系前駆化合物(例えば、炭化水素)とを

10

20

30

40

50

、規定の毎分標準立方センチメートル(SCCM)の流速で導入することにより、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ コア材料10上に、炭素系コーティング30を堆積できる。さらなる実施形態では、不活性ガス対炭素系前駆化合物のSCCM流速は、規定した比率で導入する。特定の実施形態では、不活性ガス対炭素系前駆化合物は、SCCM流速比、1:10から10:1で、1:9から9:1で、1:8から8:1で、1:7から7:1で、1:6から6:1で、1:5から5:1で、1:4から4:1で、1:3から3:1で、1:2から2:1で導入する。例えば、特定の実施形態では、アルゴンを70SCCMで導入し、一方アセチレンを10SCCMで導入し、結果としてSCCM流速比は7:1である。別の実施形態では、CVDプロセスは、メタン、エチレン、アセチレン、ベンゼン、キシレン、一酸化炭素、又はそれらの組合せから選択した炭素系前駆化合物を使用する。特定の炭素系前駆化合物に応じて、マスフローコントローラーを使用して流速を所望の値に調整できる。炭素コーティングの厚さは、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 材料が炭素系前駆化合物に露出される時間長を調整することにより、炭素系前駆化合物の流速を変更することにより、及び/又は堆積温度を変更することにより、改変できる。より平坦な炭素コーティングを達成するために、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 材料を周期的に加熱から取り除き、いかなる凝集物も粉砕するために製粉してもよい。 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 材料を、次いで炭素系前駆化合物と共に再加熱する。堆積した炭素の量は、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 材料の重量変化により決定できる。

10

20

30

40

50

【0045】

具体的な実施形態では、炭素コーティングは化学気相成長プロセス(CVD)により適用する。この実施形態では、アルゴン中の炭素前駆体(例えば、アセチレン)は、回転炉内に流し込まれ、約700 に加熱される。一実施形態では、 Li_2S が水分に敏感なので、このプロセスは、低酸素又は無酸素、無水分環境で行われる。一実施形態では、水分及び酸素は0.1ppm未満である。

【0046】

$\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ 複合体120は、多硫化物の化学種の移動の防止を助けるさらなるコーティング90を任意で含むことができる。第2のコーティング90は、コーティングが第1のコーティング30を均一に被包するように適用してもよく、又は、コーティングが第1のコーティング30を不均一にコーティングするように適用してもよい(すなわち、コーティングがより厚い部分と、コーティングがより薄い部分とがある)。その代わりに、第2のコーティング90は、リソグラフィに基づいた方法の使用などにより、第1のコーティング30上にパターンを形成できる。

【0047】

一実施形態では、第2のコーティング90は、ポリピロール(PPy)、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)-ポリ(スチレンスルホナート)(PEDOT:PSS)、ポリアニリン(PANI)、ポリピロール(PPy)、ポリチオフエン(PTh)、ポリエチレングリコール、ポリアニリンポリスルフィド(SPAn)、アミロペクチン、又はそれらの組合せから選択される導電性ポリマーである。

【0048】

代替の実施形態では、第2のコーティング90は、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン)-ポリ(スチレンスルホナート)(PEDOT:PSS)などの導電性ポリマーである。導電性ポリマーの第2のコーティング90は、ポリマーを複合体に適用し、ポリマーを乾燥させて水分を除去することにより、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ コア材料10及び第1のコーティング30を含む複合体(例えば、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ 複合体)に適用できる。例えば、水中でゲル化した粒子の分散として、プロパンジオール中でゲル化した粒子の分散として、又は複合体上にポリマーをスピンコートすることのいずれかにより、ポリマーを複合体に適用できる。導電性ポリマーの第2のコーティング90を含む複合体の導電率は、エチレングリコール、ジメチルスルホキシド(DMSO)、塩、双性イオン、共溶媒、酸(例えば、硫酸)、ジェミナルジオール、両親媒性フルオロ化合物、又はそれらの組合せなどの種々の化合物で複合体を処理することによりさらに改善できる。

【0049】

コンフォーマル炭素保護層は、ラボ設計の回転炉心管を用いるCVDコーティングプロセ

スを使用して、容易に形成できることを指摘しておくことは価値がある。本明細書で提供するLi₂S/GO@Cカソードは、例えば、650mA・h g⁻¹ Li₂Sという高い初期容量(942 mA・h g⁻¹ Sに対応する)を有し、2.0Cの放電レート(Li₂Sでは、1.0C=1.163A g⁻¹である)でもサイクル寿命(1500サイクル)が延長し、2.0Cの放電で400サイクル後の0.05Cでは、699mA・h g⁻¹ Li₂S(1012mA・h g⁻¹Sに対応する)となり、種々の放電C-レート(2.0、3.0、4.0、及び6.0Cの放電レート)でも、150サイクル後に最大で99.7%までの高いクーロン効率を伴いながら、84%を超える優れた容量の保持率を示すといった、電気化学性能を有する。

【0050】

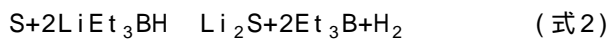
本明細書で開示する合成方法は、異なる寸法を有する粒子を製造するために、反応時間の調整により、及び/又は、反応混合物に添加するイオウ溶媒の量の増加若しくは減少により、改変してもよい。例えば、小径の粒子は、より短い反応時間を使用し、反応混合物に添加するイオウ溶媒の量を減少させることで生成でき、逆もまた同様であり、大径粒子は、より長い反応時間を使用し、反応混合物に添加するイオウ溶媒の量を増加させることにより生成できる。

10

【0051】

本開示のLi₂S/GO@Cナノ球体は、図1Aに示すように合成できる。簡単には、S粉末をトルエンに溶解し、続いてテトラヒドロフラン(THF)中に分散した市販の単層グラフェン酸化物(SLGO)を添加して、均一なS/SLGO複合体溶液を調製した。このS/SLGO複合体溶液をリチウムトリエチルボロヒドリド(LiEt₃BH)のTHF溶液に添加し、攪拌しながら加熱して、安定なLi₂S/GO球体を形成するまでTHFを除去した。Li₂S形成の反応化学は以下の通りである。

20



【0052】

上記の化学反応で形成されたLi₂Sは、GOの表面上に不均一に堆積し、続いてLi₂S/GOナノ球体を得られる。コンフォーマル炭素コーティングは次いで、例えば、Li₂S/GOナノ球体の表面上に簡単にコンフォーマル炭素保護層を形成するために、ラボ設計の回転炉心管を使用するCVDコーティングプロセスで適用する。CVDプロセスの間、水平の炉心管を回転して連続的にLi₂S/GO粉末を混合し、Li₂S/GO粉末の未処理表面が炭素によりコーティングでき、結果としてLi₂S/GOナノ球体の表面上にコンフォーマル炭素コーティングを形成した。Li₂S:GO:Cの重量比は、概ね85:2:13であった。しかしながら、Li₂Sは70~90%、GOは1~10%及び炭素は5~20%であるように、比率は容易に調整できる。詳細な合成及びキャラクタリゼーションの手順は、以下の実施例で例示する。図1Bに示すように、各試料のすべてのXRDピークはLi₂Sと一致し、(Cubic、JCPDS No.23-0369)、このことは、上記の化学反応後にLi₂Sが首尾良く形成され、続く熱処理及びCVD炭素コーティング工程の間に、副反応が発生しなかったことを示す。GOに関するXRDピークは、積層方向でのシート配列の規則性が不十分なために、観察されなかった。しかしながら、GOの存在は、合成したままのLi₂S/GO球体のラマンスペクトルにより明確に実証され(図1C)、ラマンスペクトルは、1377cm⁻¹付近と1588cm⁻¹付近とに、それぞれ、炭素のDバンドとGバンドに対応する2種のラマンシフトを示し、いくらかの有機残留物(S-O結合)も伴う。有機残留物に対応するラマンピークは、アルゴン(Ar)雰囲気下での500 の熱処理プロセスにより、首尾良く除去できた(Li₂S/GO-500 とラベルを付けた)。ラマンスペクトルの変化及び粉末の色の変化(薄い灰色 濃い灰色)に基づくと、熱処理プロセスの間に有機残留物は完全に炭化される。炭素コーティング後、約370cm⁻¹のLi₂Sのラマンピークはほとんど消滅し、粉末の色はほぼ黒色になり、このことは、CVDプロセスによる炭素の堆積が首尾良くLi₂Sの表面をコーティングし、Li₂Sのラマン信号をブロックしたことを示す。

30

40

【0053】

Li₂S/GOナノ球体を合成するとき、Li₂S球体に埋め込まれるGOのフレークの寸法、トルエンの量、及びGOとSとの間の重量比は、生成物の寸法及び形状に影響を及ぼすことができる。そのため、500~800nmのフレーク寸法の比較的少量のSLGO(2mg)が、球状のLi₂S/GOナノ粒子を得るために使用できる。図2Aに示す走査型電子顕微鏡(SEM)画像により確認できるように、概ね800nmの粒径を有する球状のLi₂S/GOが首尾良く得られた。粒子は、熱処

50

理並びにCVDコーティングプロセスを、それぞれ500及び700 で実施した後にも球形を維持しており、 Li_2S の高い融点(1372)のために、CVDコーティングプロセスの後であっても相互に結合し、連続的な炭素シェルが形成されることを示す。熱処理された $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ ナノ球体に対するエネルギー分散X線分光分析(EDS)の結果は、粒子上に、Sの存在($\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ のXRDパターンに基づいた Li_2S に対応する)及びCの存在(GO又は有機残留物の炭化により得られる炭素)を実証した。酸素のスペクトルもまた検出されたが、これは主として Li_2S が水分に対して非常に敏感であるため、及び $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ ナノ球体をSEM測定室内に移動する間に少量の LiOH が形成されたためであった。空気にさらされた $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ ナノ球体のXRDパターンでは、 LiOH の形成を確認した。

【0054】

本開示は、本明細書で開示した $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@\text{C}$ 材料又はそれらで作製した複合体が、 Li/S バッテリーでの使用を含む種々の応用に使用できることをさらに提供する。従来型の Li/S 電池と比較すると、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@\text{C}$ 材料を含む Li/S 電池は、より高いエネルギー密度、より低い材料コスト、及び良好なサイクル特性を有する。したがって、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@\text{C}$ 材料を含む Li/S 電池は、車両、電子デバイス、電子グリッドなどにおける高性能バッテリーとして使用できる。特定の実施形態では、バッテリーは、本明細書で開示した $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@\text{C}$ 材料又はそれらで作製された複合体を含む。さらなる実施形態では、バッテリーは再充電可能な Li/S バッテリーである。さらにさらなる実施形態では、本明細書で開示した $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@\text{C}$ 材料又はそれらで作製された複合体を含むバッテリーは、民生用電子機器、電動輸送機器、又は航空宇宙応用で使用される。

【0055】

「炭素材料」は、実質的に炭素を含む材料又は物質を意味する。炭素材料は、超高純度でアモルファス及び結晶である炭素材料を含む。炭素材料の例としては、これに限定されないが、活性炭、熱分解乾燥ポリマーゲル、熱分解ポリマークリオゲル、熱分解ポリマーキセロゲル、熱分解ポリマーエアロゲル、活性化乾燥ポリマーゲル、活性化ポリマークリオゲル、活性化ポリマーキセロゲル、活性化ポリマーエアロゲルなどが挙げられる。本明細書では「炭素材料」はまた、開示した複合材に関して「炭素シェル」とも呼ぶ。

【0056】

Li_2S ナノ球体中へのGOシートの埋め込み及び表面上のコンフォーマル炭素コーティングの堆積により、本開示の $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@\text{C}$ ナノ球体は、 Li/S 電池用の高レート及び長寿命のカソード材料を提供する。初期段階では、 Li_2S 粒子がSに対してそれらの最大体積を占めるために、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ ナノ球体上の炭素シェルは、サイクル中に良好な構造的安定性を維持する。炭素シェルは、物理的に $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ ナノ球体を囲んで Li_2S と電解質との間の直接接触を妨げるだけでなく、サイクル中に導電性も提供する。さらに、 $\text{Li}_2\text{S}@\text{C}$ 中に埋め込まれたGOシートは、そのSを固定化する性質により、多硫化物の溶解を防止する第2の障害として働く。この $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@\text{C}$ 電極は、 $964\text{mA} \cdot \text{h g}^{-1}\text{Li}_2\text{S}$ という非常に高い初期放電容量を示し($1397\text{mA} \cdot \text{h g}^{-1}\text{S}$ に対応する)、 0.2C で最大99.7%までの高いクーロン効率を伴う。高レートでのサイクル特性は、種々のC-レートで実証されており、例えば電極が、それぞれ、2.0、3.0、4.0及び6.0Cで放電した時に、最大99.7%までの優れたクーロン効率を伴いながら、150サイクル後に、放電容量は 584 、 477 、 394 及び $185\text{mA} \cdot \text{h g}^{-1}\text{Li}_2\text{S}$ (845 、 691 、 571 及び $269\text{mA} \cdot \text{h g}^{-1}\text{S}$)を示した。長期間のサイクル試験では、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@\text{C}$ 電極は、 2.0C の放電で400サイクル後に 0.05C で、 $699\text{mA} \cdot \text{h g}^{-1}\text{Li}_2\text{S}$ ($1012\text{mA} \cdot \text{h g}^{-1}\text{S}$)の比容量を示し、1500サイクルの間、サイクル毎にわずか 0.046% の非常に低い容量減衰率を示した。簡単な製作プロセスと合わせ、高いイオウ利用、高いレート能力、及び長いサイクル寿命についてのこれらの実証で、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@\text{C}$ カソードは、先進的 Li/S 電池で使用するための強力な候補と見なされる。

【0057】

本明細書で提供した結果は、 $\text{Li}_2\text{S}@\text{C}$ コア-シェル粒子が、高い比容量及び安定なサイクル特性の両方を実現することを実証する。以下の実施例は例示することを意図しており、本開示を制限するものではない。それらは使用が想定されるものの典型であるが、当業者

に公知のその他の手順も、代わりに使用してもよい。

【0058】

[実施例]

材料調製

THF(CHEAP TUBE、2mg/mL)中に分散させた1mLの市販の単層グラフェン酸化物(SLGO)を、超音波処理器を用いて1時間超音波処理した。3.5mLのトルエン及び64mgのS(Alfa Aesar、約325メッシュ)をGO分散液中に添加し、1時間攪拌して溶解したS-GO混合物を調製した。次いでこの混合物を、テトラヒドロフラン中で1.0Mのリチウムトリエチルポロヒドリド(1 M LiEt_3BH THF中、Sigma-Aldrich)4.2mLに添加した。室温で2分間攪拌した後、その溶液を、安定な $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ ナノ球体が形成されるまで、7~8分間、連続的に攪拌しながら90 に加熱した。遠心分離を使用してTHF及びヘキサンで洗浄した後、 Li_2S でコーティングされたGO粉末を得た。調製したままの Li_2S でコーティングされたGO粉末を、Ar雰囲気下、500 で約30分間加熱して有機残留物を除去し、乳鉢及び乳棒を使用して粉碎した。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GO}$ を、遠心分離を使用してTHF及びヘキサンで洗浄した。 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ ナノ球体を次いで、Ar雰囲気下、500 で30分間熱処理し、乳鉢及び乳棒を使用して粉碎した。 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ ナノ球体中の Li_2S とGOとの間の重量比は、洗浄法により、約98:2と示された。 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GO}$ 粉末を秤量し、蒸留水とエタノールとの混合物(1:2比v/v)中に投入し、その溶液を5000rpmで10分間遠心分離した。上澄みを収集し、上澄みのpHを確認した。この手順を上澄みのpHが7に到達するまで繰り返した(注: Li_2S が H_2O と反応するとき、pH値を増加させる LiOH を形成する)。いったん上澄みのpHが7に到達したら、粉末を収集し、真空オープン中、60 で、一晚乾燥させた。 Li_2S とGOとの間の重量比は、初期のものと洗浄した粉末との重量を比較することにより評価した。コア-シェル構造の $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ ナノ球体を得るために、CVD炭素コーティング手順を、700 で30分間、ラボ-設計の回転炉を使用した石英管を回転させて行った。Ar及びアセチレン(C_2H_2 、炭素前駆体)の混合物を、それぞれ100SCCM(毎分標準立方センチメートル)及び10SCCMの流速で供給した。CVDコーティングプロセスの前後で試料を秤量して、CVDコーティングプロセスにより得られた炭素の量を評価した(約13%の炭素が得られた)。 Li_2S が湿度に対して非常に敏感であるために、炉心管部品を含めてすべての合成プロセスを、アルゴンを満たしたグローブボックス内で、水分と酸素の含有量を0.1ppm未満にして実行した。比較のために、 Li_2S 球体(1 μm)を調製した。簡単に記述すると、64mgのイオウ(Alfa Aesar、イオウ粉末、約325メッシュ、99.5%)を3mlのトルエンに溶解し、次いでS-トルエン溶液をTHF中で1.0Mの LiEt_3BH の4.2mL中に添加した。室温で2分間攪拌した後、その溶液を90 に7分間加熱した。 Li_2S 粉末を収集し、遠心分離法により洗浄した。 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ -NR試料もまた、典型的なCVDコーティング方法を使用して、同一コーティング条件の下で、石英管の回転なしで調製した。得られた炭素量は、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ ナノ球体の炭素量と同一であった(約13%)。

【0059】

キャラクタリゼーション

キャラクタリゼーションのための試料のすべての調製は、アルゴンを満たしたグローブボックス内で、0.1ppm未満の水分及び酸素の含有量で行った。結晶構造の検討は、X線回折計(XRD、Bruker AXS D8 Discover GADDS microdiffractometer)を使用して、 Li_2S を水分から保護するために空気を含まないXRDホルダーを使用して行った。試料のラマンスペクトル(Labram、Horiba Jobin Yvon USA, Inc.)を、励起波長488nmで、共焦点後方散乱構成で収集した。不活性雰囲気中に試料を保つために、一定のアルゴン流動を伴うリンカムセルを適用した。粉末試料のモルフォロジーを、電界放射走査型電子顕微鏡(FESEM、JEOL JSM-7500F)を使用して観察し、エネルギー分散X線分光分析(EDS、Oxford)を使用した元素マッピングを併用した。高分解能透過型電子顕微鏡の画像をJEOLのTEM装置(HRTEM、JEOL 2100-F)で収集し、エネルギーフィルタ型TEM(EFTEM)を使用した元素マッピングを併用した。多硫化物溶解試験のために、1mgの Li_2S 、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ -NR、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ の球体を、1.5mLのTHF/トルエン混合溶液(1:1、v/v)に7mgのSを溶解させたものを含む試験溶液に添加した。

10

20

30

40

50

【0060】

電気化学試験

電極の製作のために、 Li_2S を60%、炭素材料を35%(GO、CVDにより得られた炭素、及び導電剤としてのカーボンブラック(Super P)を含む)、並びにポリビニルピロリドン(PVP、分子量約1,300K)を5%結合剤として混合し、次いでその懸濁液を、集電体として使用した炭素繊維紙(Hesen Electrical Ltd、HCP010N、0.1mm厚、気孔率75%)上にドロップキャストし、乾燥させた。電極中の Li_2S の質量負荷は、0.7から0.9mg cm^{-2} であった。1重量%の LiNO_3 を含有する、N-メチル-N-ブ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(PYR₁₄TFSI)/ジオキソラン(DOL)/ジメトキシエタン(DME)(2:1:1、v/v)中の1Mのリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)を電解質として調製した。CR 2325型コイン型電池を、対極/参照極としてのリチウム金属箔(99.98%、Cyprus Foote Mineral)及び多孔性のポリプロピレンセパレーター(2400、Celgard)を用いて、Arガスを満たしたグローブボックス内で製作した。コイン型電池の定電流サイクル試験を、 Li_2S を活性化するために0.05Cで4.0Vに初期充電した後に、バッテリーサイクラー(Arbin BT2000)を使用して、1.5Vから2.8Vの間の異なるレートで行った。

10

【0061】

イオウが溶解したトルエンと、テトラヒドロフラン(THF)中に分散したグラフェン酸化物(GO)とを、始めに混合し、次いでテトラヒドロフラン(THF)中のリチウムトリエチルボロヒドリド(LiEt_3BH)の溶液中に添加した。 Li_2S でコーティングされたGOの1 μm の直径の粒子が、熱処理によりTHFが完全に除去された後に得られた。

20

【0062】

Li_2S でコーティングされたGOのXRDの回折パターンを図1に示す。XRDパターンに示されるように、 Li_2S ピーク(JCPDS No.23-0369)は首尾良く得られたが、一方、SLGOのXRDパターンは、積層方向のグラフェン酸化物シートの規則配列が不十分なため観察できなかった。

【0063】

図2は、市販のSLGOのSEM画像及び、EDSマッピングを伴う Li_2S でコーティングしたGOのSEM画像を示す。図2Aに示したSLGOシートのたいていの粒子径は、1 μm 未満である。 Li_2S コーティングプロセスの後、1 μm の Li_2S コーティングされたGO球体を得られた。 Li_2S 及びGOの存在を確認するために、EDSマッピング分析を行った。結果は、これらの元素が均一に分布していることを示しており、このことはGO及び Li_2S がそれぞれ存在していることを示す。

30

【0064】

$\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ ナノ球体の表面上の炭素シェルを実証するために、LiのK端及び炭素のK端に対応する選択したエネルギーウィンドウで、エネルギーフィルタ型TEM(EFTEM)を使用して元素マッピングを行った。バックグラウンドを差し引くためにスリーウィンドウ法(プレ端、1、2、及びポスト端の画像)を使用した。図2dに示すように、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ ナノ球体のゼロロス画像中の濃いシェル領域(図2dの挿入図)は、 Li_2S のLi領域を囲む炭素領域と一致し、これは約25nm厚の炭素シェルを有する $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ ナノ球体のコア-シェル構造を実証している。さらに、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ ナノ球体から Li_2S を除去した後の中空の炭素シェルの内部に、非常に薄いGOシートが観察され(図2e)、典型的なGOの黒鉛組織が高分解能TEMによって検証された。このことは、薄層GOが、合成プロセスの間に、設計したように Li_2S 粒子内に首尾良く埋め込まれて、 Li_2S 系カソードの電気化学性能を改善することを証明した。

40

【0065】

電気化学性能に関するこれらの材料変更の効果を検証するために、 Li_2S (1 μm)、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ 、及び典型的なCVDコーティングプロセスによって得られた $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ ($\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C\text{-NR}$)、並びに $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ の電極を製作した。調製された Li_2S 球体(1 μm)及び $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C\text{-NR}$ のXRDパターンとSEM画像を実行し、合成された Li_2S 及び $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C\text{-NR}$ 粒子の結晶構造及びモルフォロジーを検証した。電極の製作のために、 Li_2S を60%、炭素材料(GO、CVDにより得られた炭素、及び導電剤としてのカーボンブラックを含む)を35%、並びに結合剤としてポリビ

50

ニルピロリドン(PVP)5%をNMP中で混合し、次いでその懸濁液を炭素繊維紙集電体上にドロップキャストした。電解質は、1MのLiTFSI及び1重量%のLiNO₃を含有するPYR14TFSI/DOL/DMC(2:1:1 v/v/v)の混合物で構成された。多硫化物シャトルに抗するLi金属表面の不動態化によってクーロン効率を改善するために、LiNO₃を電解質に添加した。製作した電極と電解質を、負電極としてLi箔を用いた2325型コイン型電池に使用した。すべての製作手順をAr雰囲気下で行った。製作した電池を、Li₂Sを活性化するために0.05Cで4.0Vに初期充電した後、1.5Vから2.8Vの間の電圧範囲で0.2Cレートでサイクルさせた。結果を図3に示す。

【0066】

グラフェン酸化物上に堆積したLi₂Sは、GOを欠くLi₂S電極よりも良好な性能とサイクル安定性をもたらすことが、首尾良く示された。GOは、Sを保持する固定剤として働くのみでなく、サイクルの間の安定な電気経路をもたらし、サイクル性能の向上及び電極のレート能力の向上を導く。

【0067】

電圧プロファイル(図3a)に示すように、Li₂S/GO@C電極は、すべての電極の中で最低の充電及び放電の過電圧を示し、Li₂S/GO@C-NR電極の過電圧さえよりも低かった。このことは、回転炉を使用するCVDプロセスにより得られた炭素コーティングが、Li₂S及びSの絶縁性を克服するための良好な電気経路をもたらしたことを示す。電極のサイクル特性の比較において(図3b)、Li₂S及びLi₂S/GO電極は、約740mA・h g⁻¹Li₂Sと同様な初期比容量を示した。しかしながら、Li₂S電極は、2回目の放電で著しい容量減少(528mA・h g⁻¹Li₂S)を示し、一方でLi₂S/GO電極は比較的ゆるやかな容量減少を示した(665mA・h g⁻¹Li₂S)。これは主として、多硫化物の電解質中への溶解の抑制により、サイクル特性の安定化を助けることができるGOのS-固定化特性に起因する。それに対して、Li₂S/GO@C及びLi₂S/GO@C-NRの両方の炭素コーティング電極は、初期放電で、それぞれ、最大で964及び896mA・h g⁻¹Li₂Sまでの放電比容量を示し(1397及び1298mA・h g⁻¹Sに対応する)、それらの値は非コーティング電極のそれらの値よりも非常に高い。これらの2種の電極での高いS利用は、炭素シェルが存在に帰することができ、炭素シェルは、Li₂Sと電解質との間の直接接触を妨げることによる多硫化物の電解質中への溶解を抑制する防御として働くのみでなく、Li₂S及びSの絶縁性質を補償するより良好な電気経路をもたらす。加えてLi₂S/GO@C電極は、50サイクル間で最大で99.7%までの高いクーロン効率を伴っており、Li₂S/GO@C-NR電極と比較して、より良好なサイクル特性を示した。このことは、回転炉を使用して得られる炭素コーティング層は、Li₂S/GO@C-NR電極の炭素コーティング層よりも、サイクルの間の液体電解質中への多硫化物溶解の抑制のために、より有効であることを意味する。液体電解質中への多硫化物溶解に起因する容量劣化は、放電容量対累積試験時間プロット(図3c)でより明瞭に見ることができ、なぜならカソードから液体電解質中に溶解した多硫化物の量は、時間に依存するからである。多硫化物の溶解が急速であるほど、プロットの傾斜は急勾配になる。図3cに示すように、Li₂S/GO@C電極は、すべての電極の中で最大の容量保持を示した。その一方、裸のLi₂S電極は、最初の30時間で非常に急勾配の傾斜を示した。200時間後、Li₂S/GO@C電極の比放電容量は、約760mA・h g⁻¹Li₂Sであるが、すべての他の電極は、それぞれ425、465及び520mA・h g⁻¹Li₂Sのを示すに過ぎなかった。Li₂S/GO電極が、裸のLi₂S電極よりも相対的により良好な容量の保持を示すこともまた注目に値し、これはGOのS固定化剤としての効果を実証する。

【0068】

Li₂S/GO@Cナノ球体及びLi₂S/GO@C-NRナノ球体の炭素保護効果を検証するために、THF(Li₂SはわずかにTHFに可溶である)及びトルエン(Sはトルエンに可溶である)に、Sを溶解させて構成した溶液を使用して、多硫化物溶解試験を行った。Li₂S粒子が保護されず、試験溶液と直接的に接触する場合、多硫化物が形成され、試験溶液の色が変化することになる。裸のLi₂Sを試験溶液に入れた場合には(試料A)、試験溶液の色がすぐに薄いオレンジ色に変わり、これは、裸のLi₂Sが急速に溶解したSと反応し、多硫化物を形成したことを示す。4時間後、試料A中にLi₂Sの固体粒子は残留せず、炭素コーティング試料の試験溶液は

いかなる色の変化も示さなかった。6日後、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C\text{-NR}$ (試料B)の試験溶液は、オレンジ色を示し、一方 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ (パッチC)の試験溶液は、依然として透明で無色であった。1ヶ月後、試料Cは、わずかな色の変化を示したが、一方試料A及びBの両方は、暗いオレンジ色を示した。これは、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ のコンフォーマル炭素シェルが、 Li_2S が試験溶液中に溶解するのを首尾良く防止することを実証する。多硫化物溶解試験の結果は、図3に示す電気化学試験結果を強く支持し、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ 電極の優れたサイクル特性は、本明細書に記述した方法を使用して形成された保護炭素層によって達成されたことを示す。図4に示すように、典型的なCVDコーティングプロセスでは、石英管中の炭素前駆体ガスは、大部分が $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ ナノ球体のベッドの上を越えて流れ、前駆体ガスから形成された炭素は、主として $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ ナノ球体の表面層の上に堆積する。そのため、均一な炭素コーティングを得るために、複数回の炭素堆積工程が使用できる。それに対して、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ ナノ球体は、CVDコーティング中に回転炉内で「持ち上げて落とす」プロセスを通して連続的に混合される。このプロセスの間、炭素は $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}$ ナノ球体上に均一に堆積できる。この1工程でのコンフォーマル炭素コーティングにより、材料調製プロセスが容易になり、製造コストが大きく低減する。

10

20

30

40

50

【0069】

$\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ 電極の高レートでの長期間サイクル特性もまた調査し、結果を図5に示す。高レートサイクル試験のために、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ 電極を、種々の充電(1.0、1.5、2.0及び3.0C)並びに放電C-レート(2.0、3.0、4.0及び6.0C)で、150サイクルの間、定電流で繰り返した(1.0C= $1.136\text{A g}^{-1}\text{Li}_2\text{S}$)。図5aに示すように、 Li_2S の形成及び分解に対応する放電と充電の平坦域は、1.7~1.9V及び2.3~2.5Vの電圧範囲内にそれぞれ残るが、放電及び充電の過電圧は、明らかに、印加電流(C-レート)が増加するに従い増加した。このことは、電極が、6.0Cもの高い放電C-レートで、定電流で繰り返されるときでさえも、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ 電極は可逆的酸化還元反応を受けることができることを示す。 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ 電極は、150サイクル後に84%を超える容量保持を伴って、584、477、394及び $185\text{mA}\cdot\text{h g}^{-1}\text{Li}_2\text{S}$ (845、691、571及び $269\text{mA}\cdot\text{h g}^{-1}\text{S}$)の放電容量を示し、電極がそれぞれ2.0、3.0、4.0及び6.0Cで放電する時に、99.7%までの非常に高いクーロン効率(図6)を示す。 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ 電極の長期サイクル特性もまた、1500サイクルの間で、2.0Cの放電レート及び1.0Cの充電レートで実証され、低いC-レートでのS利用を確認するための、周期的サイクル(200サイクル毎)での0.05Cでも実証した(図5c-e)。図5cでは、第1の放電プロセスの間に、高度に溶解性のある高次の多硫化物(Li_2S_n , $n > 4$)の形成に対応する著しい第1の平坦部がないことを確認したが、これは第2の放電の初期に約2.3Vで現れた。このことは恐らく、第1のサイクルに対しては、炭素保護層はSと電解質との直接的な接触を防止することに非常に有効であったが、サイクルの間に部分的に劣化したことを示す。図5cでの電圧プロファイルに対応する微分容量プロット(DCP)(図7)は、この変化をより明瞭に示した。図5dは、0.05Cで、200回、400回、600回及び1000回のサイクルでの、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ 電極の電圧プロファイルを示す。 $812\text{mA}\cdot\text{h g}^{-1}\text{Li}_2\text{S}$ ($1176\text{mA}\cdot\text{h g}^{-1}\text{S}$)及び $441\text{mA}\cdot\text{h g}^{-1}$ ($640\text{mA}\cdot\text{h g}^{-1}\text{S}$)の高い放電比容量が、それぞれ200サイクル後及び1000サイクル後に観察された。図5dで充電容量が放電容量よりも低かった理由は、0.05Cでの充電プロセスの前に高放電C-レート(2.0C)でのサイクルに起因する限定された Li_2S の形成のためである。1500サイクルの間に、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{GO}@C$ 電極は、99.5%よりも高いクーロン効率を伴いながら、サイクル毎に0.046%(図5e)という非常に低い容量減衰率を示し、このことは、Li/S電池の長期サイクル特性に関して報告された以前の結果に対抗し得るものである。

【0070】

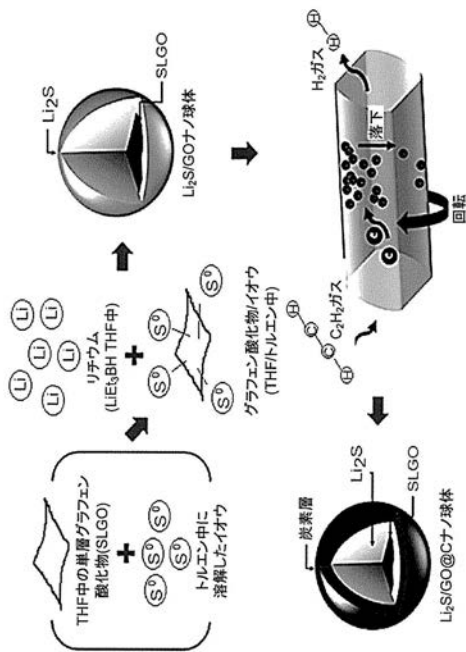
別の実施形態では、本開示の組成物は以下のように調製できる。7.5mL、10mL及び12.5mLの市販の単層グラフェン酸化物(SLGO)のTHF(CHEAP TUBE、2mg/mL)分散液を、超音波処理器を使用して、それぞれ1時間超音波処理した。3mLのトルエン及び64mgのS(Alfa Aesar、約325メッシュ)をGO分散液中に添加し、1時間攪拌してSが溶解したGO混合物を調製した。次いで、これらの混合物を、各々、テトラヒドロフラン中で1.0Mのリチウムトリエチルポロヒドリド(1M LiEt_3BH THF中、Sigma-Aldrich)の4.2mLに添加し、それぞれ室温で一晩攪

拌した。Li₂SとGOとの間の重量比の異なるLi₂SでコーティングしたGO粉末試料を、ヘキサンで洗浄後に得た。調製したままのLi₂SでコーティングしたGO粉末試料を500 で30分間、Ar雰囲気下で加熱して、有機残留物を除去した。

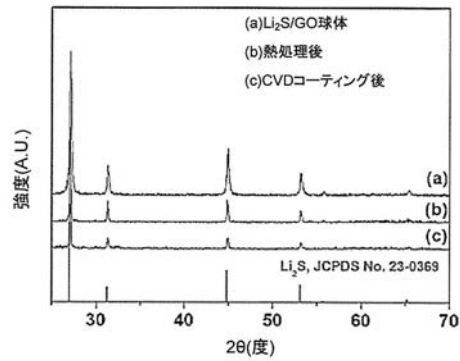
【 0 0 7 1 】

いくつかの実施形態を本明細書に記載した。しかしながら、本開示の精神及び範囲から逸脱することなく種々の変更がなされ得ることが理解される。したがって、その他の実施形態は以下の特許請求の範囲の範囲内である。

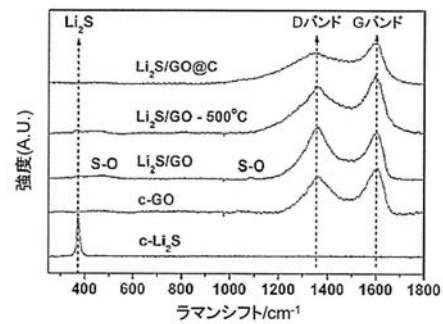
【 図 1 A 】



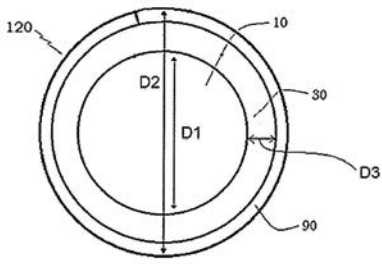
【 図 1 B 】



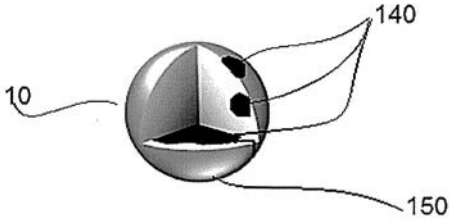
【 図 1 C 】



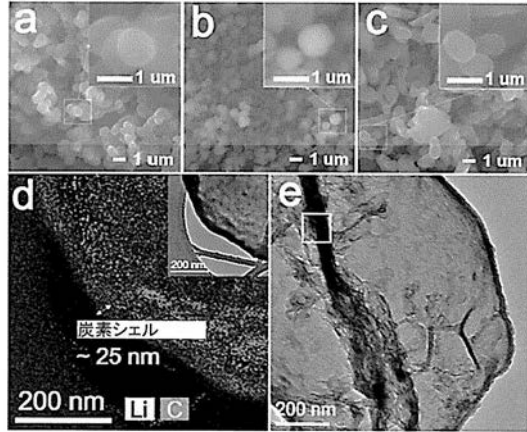
【図 1 D】



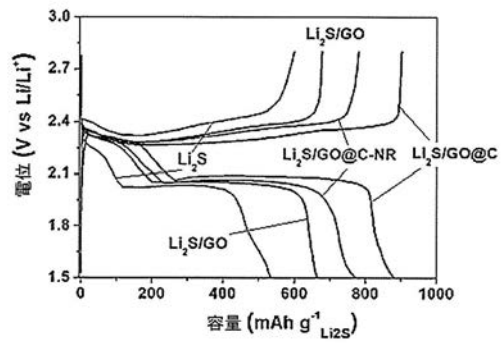
【図 1 E】



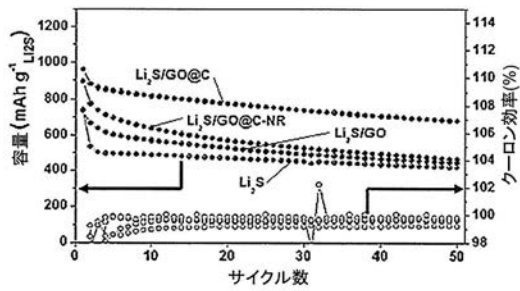
【図 2】



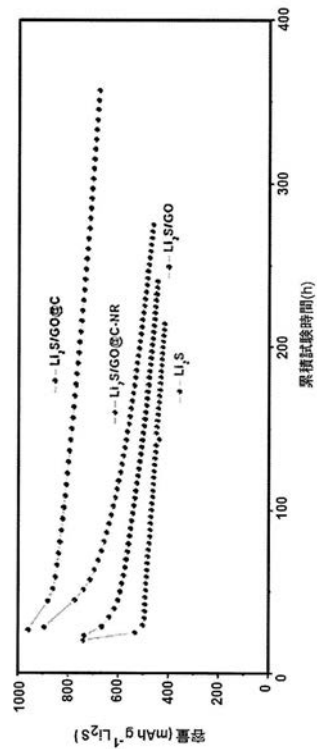
【図 3 A】



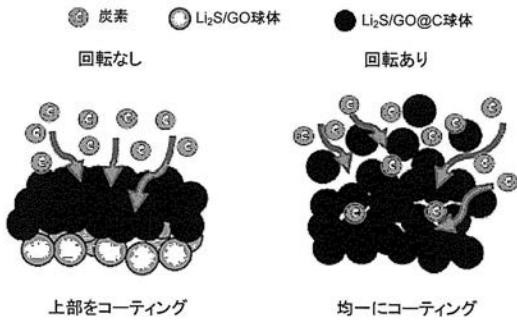
【図 3 B】



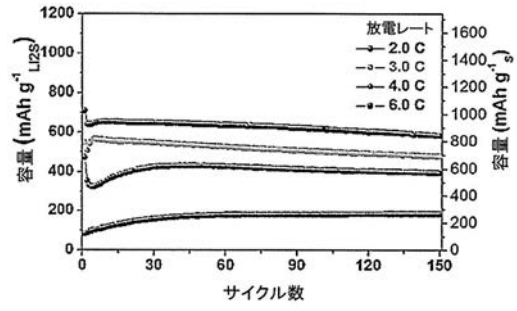
【図 3 C】



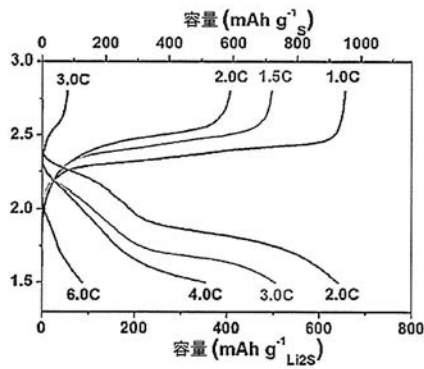
【 図 4 】



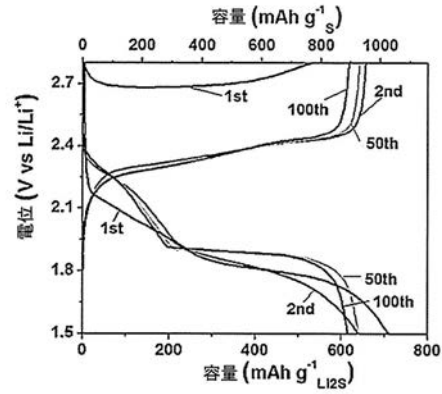
【 図 5 B 】



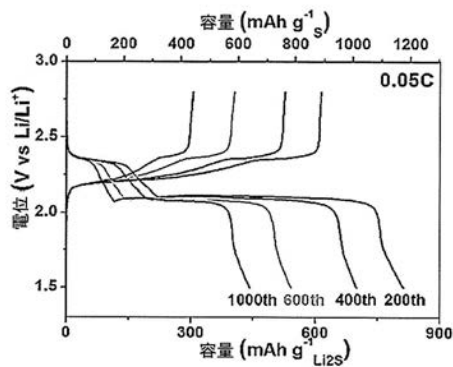
【 図 5 A 】



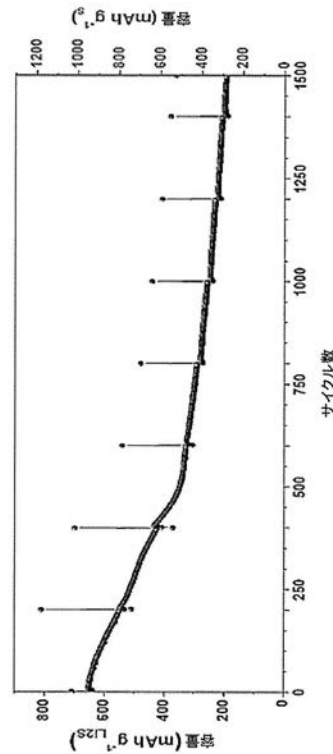
【 図 5 C 】



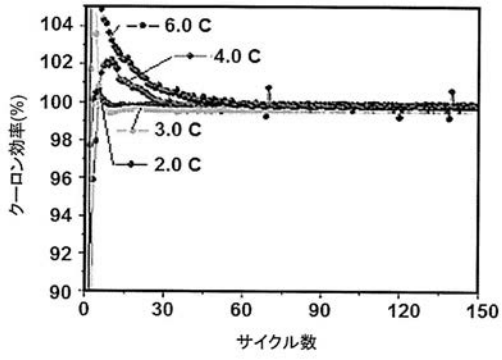
【 図 5 D 】



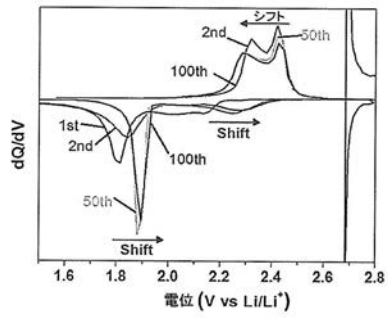
【 図 5 E 】



【 図 6 】



【 図 7 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2015/044772

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B31/04 C01B17/22 H01M4/58 H01M10/00 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) C01B 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2014/074150 A1 (UNIV CALIFORNIA [US]; CAIMS ELTON J [US]) 15 May 2014 (2014-05-15) [0022]-[0023], [0039], [0041]; figure 1 ----- -/--	1-11, 23-28 12-22
<input checked="" 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 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 16 October 2015		Date of mailing of the international search report 26/10/2015
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 Bomm, Jana

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2015/044772

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JIEPENG RONG ET AL: "Solution Ionic Strength Engineering As a Generic Strategy to Coat Graphene Oxide (GO) on Various Functional Particles and Its Application in High-Performance Lithium-Sulfur (Li-S) Batteries", NANO LETTERS, vol. 14, no. 2, 12 February 2014 (2014-02-12), pages 473-479, XP055220877, US ISSN: 1530-6984, DOI: 10.1021/nl403404v	1-11, 23-28
A	supporting information; page 473 - page 474; figure 4 -----	12-22
A	LIWEN JI ET AL: "Graphene Oxide as a Sulfur Immobilizer in High Performance Lithium/Sulfur Cells", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US vol. 133, no. 46 1 October 2011 (2011-10-01), pages 18522-18525, XP003030984, ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/JA206955K Retrieved from the Internet: URL:http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja206955k [retrieved on 2011-10-21] supporting information -----	1-28
A	XUEFEI FENG ET AL: "Understanding the degradation mechanism of rechargeable lithium/sulfur cells: a comprehensive study of the sulfur-graphene oxide cathode after discharge-charge cycling", PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS., vol. 16, no. 32, 29 April 2014 (2014-04-29), page 16931, XP055220870, GB ISSN: 1463-9076, DOI: 10.1039/C4CP01341G section 2.1 ----- -/--	1-28

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2015/044772

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	YOUN HWA ET AL: "Lithium Sulfide (Li ₂ S)/Graphene Oxide Nanospheres with Conformal Carbon Coating as a High-Rate, Long-Life Cathode for Li/S Cells", NANO LETTERS, vol. 15, no. 5, 13 May 2015 (2015-05-13), pages 3479-3486, XP055220826, US ISSN: 1530-6984, DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b00820 supporting information; figure 1 -----	1-28
X,P	WO 2015/103305 A1 (UNIV CALIFORNIA [US]) 9 July 2015 (2015-07-09) cited in the application	1-11, 23-28
A,P	[0005], [0009]-[0010], [0032], [0063], [0075] -----	12-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/044772

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014074150	A1	15-05-2014	NONE

WO 2015103305	A1	09-07-2015	NONE

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 4/36 C

(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

(74) 代理人 100169971
弁理士 菊田 尚子

(74) 代理人 100168893
弁理士 岩崎 正路

(72) 発明者 ケアンズ, エルトン, ジェイ.
アメリカ合衆国 9 4 5 9 8 カリフォルニア州, ウォールナット クリーク, ラングリー コート 2 3 9

(72) 発明者 ファ, ユン
アメリカ合衆国 9 4 6 2 8 カリフォルニア州, エメリービル, ナンバー 4 0 5, コモドア ドライブ 5

F ターム(参考) 4G146 AA01 AA15 AB07 AD17 AD23 AD24 CB10 CB19 CB23 CB26
CB33 CB34
5H050 AA07 AA08 AA19 BA16 CA11 CB12 DA18 FA12 FA17 FA18
GA02 GA12 GA15 GA24 GA27 HA03 HA04 HA05 HA14 HA20