

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6473763号
(P6473763)

(45) 発行日 平成31年2月20日(2019.2.20)

(24) 登録日 平成31年2月1日(2019.2.1)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 P
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/0565
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569

請求項の数 17 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-574438 (P2016-574438)	(73) 特許権者	513306615 ブルー ソリューション
(86) (22) 出願日	平成27年7月16日 (2015.7.16)		フランス国, エフ-29500 エルゲー ガベリック, オデ
(65) 公表番号	特表2017-526109 (P2017-526109A)	(73) 特許権者	514255523
(43) 公表日	平成29年9月7日 (2017.9.7)		サントレ ナティオナル ド ラ ルシェ ルシェ シアンティフィク
(86) 国際出願番号	PCT/FR2015/051942		フランス国, エフ-75016 パリ, リ ュ ミシエル-アンジュ, 3
(87) 国際公開番号	W02016/009147	(73) 特許権者	507421289
(87) 国際公開日	平成28年1月21日 (2016.1.21)		ユニヴェルシテ・ドゥ・ナント
審査請求日	平成30年6月28日 (2018.6.28)		フランス国, 44000 ナント、ケ・ド ゥ・トゥルヴィル 1
(31) 優先権主張番号	1456873	(74) 代理人	110001416
(32) 優先日	平成26年7月17日 (2014.7.17)		特許業務法人 信栄特許事務所
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		最終頁に続く
早期審査対象出願			

(54) 【発明の名称】 リチウム-硫黄電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム-硫黄電池であって：

- リチウム金属またはリチウム金属の合金を含む負極、
- 元素硫黄 S₈ および少なくとも 1 つの S - S 結合を有する含硫黄有機化合物から選択される少なくとも 1 種の硫黄含有剤と、少なくとも 1 種のポリマーバインダ P₁ と、少なくとも 1 種の電子導電性発生剤とを含む正極、
- 少なくとも 1 種の低モル質量の液体直鎖または環式ポリエーテルと、少なくとも 1 種のリチウム塩 L₁ とを含む電解質、および
- 多孔質セパレータ

を含み、前記多孔質セパレータが、少なくともポリプロピレンを含む二軸延伸セパレータであること、および前記正極が前記正極の全重量に対し少なくとも約 40 重量%の硫黄 (S) を含むことを特徴とする、該リチウム-硫黄電池。

【請求項 2】

前記セパレータが 5 μm ~ 50 μm の範囲の厚さを呈することを特徴とする、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

前記セパレータが、50 体積%以上の気孔率を呈することを特徴とする、請求項 1 または請求項 2 に記載の電池。

【請求項 4】

前記セパレータが、50 nm ~ 3 μmの範囲の平均細孔径を呈することを特徴とする、請求項1から3のいずれか1項に記載の電池。

【請求項5】

前記セパレータが、50 ~ 500 s / 100 cm³の範囲のガーレー式の多孔度を呈することを特徴とする、請求項1から4のいずれか1項に記載の電池。

【請求項6】

前記セパレータが、厳密に15%未満の、縦方向の熱収縮および/または横方向の熱収縮を呈することを特徴とする、請求項1から5のいずれか1項に記載の電池。

【請求項7】

前記ポリマーが：

* 式、 $H - [O - CH_2 - CH_2]_m - OH$ (式中、 m は、1と13の間である)のポリエチレングリコール、

* 式、 $R - [O - CH_2 - CH_2]_p - O - R'$ (式中、 p は、1と13の間であり、かつ R および R' は、同じかまたは異なり、1から20個までの炭素原子を含み得る直鎖、分枝鎖、または環式アルキル基である)のグリコールエーテル、

* 式、 $R^1 - [CH_2 - O]_q - R^1'$ (式中、 q は、1と13の間であり、かつ R^1 および R^1' は、同じかまたは異なり、1から20個までの炭素原子と任意でヘテロ原子とを含み得る直鎖、分枝鎖、または環式アルキルである)のエーテル、

* 2から20個までの炭素原子を含み得る環式エーテル、または3から40個までの炭素原子を含み得る環式ポリエーテル、および

* それらの混合物の1つ

から選択されることを特徴とする、請求項1から6のいずれか1項に記載の電池。

【請求項8】

前記リチウム塩 L_1 が、フッ素酸リチウム($LiFO_3$)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド($LiTFSI$)、ヘキサフルオロリン酸リチウム($LiPF_6$)、フルオロホウ酸リチウム($LiBF_4$)、メタホウ酸リチウム($LiBO_2$)、過塩素酸リチウム($LiClO_4$)、硝酸リチウム($LiNO_3$)、リチウムビス(フルオロメタンスルホニル)イミド($LiFSI$)、およびそれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項1から7のいずれか1項に記載の電池。

【請求項9】

前記電解質が液体電解質であり、かつ前記液体電解質中のリチウム塩 L_1 の濃度が、0.8 ~ 8 mol/lの範囲であることを特徴とする、請求項1から8のいずれか1項に記載の電池。

【請求項10】

前記電解質がゲル化ポリマー電解質であり、かつそれがさらに、少なくとも1種のポリマーバインダ P_2 を含むことを特徴とする、請求項1から9のいずれか1項に記載の電池。

【請求項11】

前記電解質が、20 ~ 70重量%のポリマーバインダ P_2 を含むことを特徴とする、請求項10に記載の電池。

【請求項12】

前記電解質が、15 ~ 45重量%のリチウム塩 L_1 を含むことを特徴とする、請求項10または11に記載の電池。

【請求項13】

前記電解質が、5 ~ 40重量%のポリエーテルを含むことを特徴とする、請求項10から12のいずれか1項に記載の電池。

【請求項14】

前記電子導電性発生剤が以下の特性：

- 800 m² / g以上の S_{BET} 比表面積であり、前記比表面積が、BET法により計算される特性、

10

20

30

40

50

- 4 ~ 10 nm の平均メソ細孔径であり、前記平均メソ細孔径が B J H 法により計算される特性、および

- 1 . 5 c m ³ / g 以上の全細孔容積であり、前記全細孔容積が B E T 法により計算される特性、

を呈する本質的にメソポーラスな炭素含有剤であることを特徴とする、請求項 1 から 1 3 のいずれか 1 項に記載の電池。

【請求項 1 5】

前記本質的にメソポーラスな炭素含有剤と硫黄含有剤が、硫黄 (S) および炭素 (C) を含む複合材料の形をとっていることを特徴とする、請求項 1 4 に記載の電池。

【請求項 1 6】

前記炭素含有剤がカーボンブラックであることを特徴とする、請求項 1 4 または 1 5 に記載の電池。

【請求項 1 7】

請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項において定義された電池の、製造のためのプロセスであって、以下の工程：

A) 請求項 9 ~ 1 3 のいずれか 1 項に定義された液体またはゲル化ポリマー電解質を調製する工程、

B) 請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項において定義される、正極、負極、およびセパレータを組立てる工程、

を含むことを特徴とし、前記プロセスが、最初に、以下の工程：

C - 1) 工程 B で得られたアセンブリを、工程 A) で調製された液体電解質で含浸する工程、または

C - 2) 前記セパレータを、工程 A) で調製されたゲル化ポリマー電解質で含浸する工程であって、前記含浸が、組立てる工程 B) に先行する該工程、

の一方または他方を含む該プロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高いエネルギーおよび出力密度を有するリチウム - 硫黄電池の分野に関する。本発明は特に、二軸延伸ポリプロピレン製の多孔質セパレータを含むリチウム - 硫黄電池、およびその製造プロセスに関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム電池は、とりわけ携帯電話、コンピュータ、および軽量の装置などのポータブル機器、あるいは二輪輸送手段 (自転車、モペット)、または四輪輸送手段 (電気もしくはハイブリッド自動車) などのより重い機器を含み得る数多くの装置において、極めて重要な構成部品となってきた。それらはまた、定置式エネルギー貯蔵の分野での使用についても広く研究されている。

【0003】

リチウム金属電池は、少なくとも 1 つの負極と、および少なくとも 1 つの正極とを含み、それらの間に固体電解質か、または液体電解質が含浸されたセパレータが配置されている。負極は、任意で集電体により支持された、リチウム金属またはリチウム合金のシートからなり、かつ正極は、リチウムイオンを可逆的に挿入し得る少なくとも 1 種の正極活物質と、任意で、バインダとして作用するポリマー (例えば、ポリ (フッ化ビニリデン) もしくは P V d F) と、および / または任意で、電子導電性を付与する薬剤 (例えば、炭素) とを含有する電極物質を支持する集電体からなる。液体電解質は、例えば、イオンの輸送および解離を最適化する目的で選択された溶媒中の、リチウム塩溶液からなる。セパレータとしては、いかなる短絡のリスクも防止するために、2 つの電極間の完全な分離を保証しなければならない。したがってそれは、電子を伝導しない多孔質材料で製され、一般にはポリマー (例えば、ポリエチレン) 材料から製されるか、または繊維 (例えば、ガラ

10

20

30

40

50

ス繊維もしくは木材繊維)から製され、かつ:

- ・充放電サイクル中の活物質の体積変動に起因するストレスに耐えるための適切な機械的強度、
 - ・高度に腐食性の溶液(すなわち、電解液)中に浸漬されることから長時間持ちこたえることを保証するための、十分な耐薬品性、および
 - ・電解質のアニオンおよびカチオンの拡散を可能にするため、および一方の電極から他方の電極への活物質のいかなる輸送も防止するための、適切な多孔質構造、
- を持たねばならない。

【0004】

電池の動作中、リチウムイオンは一方の電極から他方へ電解質を介して通過する。電池の放電中は、電解質から一量のリチウムが正極活物質と反応し、そして等量が負極の活物質から電解質中へ導入され、それ故リチウムの濃度は電解質中では一定のままである。正極へのリチウムの挿入は、外部回路により負極から電子を供給することにより補償される。充電中は、逆の現象が起こる。

【0005】

リチウム電池の様々な構成要素は、高いエネルギー密度をもち、良好なサイクリング安定性をもち、かつ安全に動作する電池を、できる限り低いコストで製造するように選択される。

【0006】

エネルギーの電気化学的貯蔵のための最も期待のもてるシステムの1つは、リチウム - 硫黄電池であり、その理由は一方では、元素硫黄 S_8 が豊富で、経済的で、かつ非毒性の元素であることからであり、また他方では、元素硫黄 S_8 が2ボルトに近い電圧 (Li^+ / Li^0 ペアに関して)において完全に硫化リチウム Li_2S に還元される場合、それぞれ $1675 \text{ mAh/g}_{\text{硫黄}}$ および $2600 \text{ Wh/kg}_{\text{硫黄}}$ という、高い理論的重量比容量および高い理論的重量エネルギー密度を示すことからである。比較すると、最良の Li - イオン電池について今日得られる重量エネルギー密度は、 $200 \sim 250 \text{ Wh/kg}$ であり、 Na - イオン電池では $100 \sim 150 \text{ Wh/kg}$ であり、レドックス - フロー電池では 50 Wh/kg である。それ故、リチウム - 硫黄(すなわち、 Li/S)電池では、 Li - 空気電池で得られる値に匹敵する、 500 Wh/kg 程度のエネルギー密度の達成を期待できる。

【0007】

リチウム - 硫黄電池は一般に、リチウムまたはリチウムベースの合金からなる金属負極(すなわち、アノード)と、硫黄または含硫黄有機化合物を活物質として含む正極(すなわち、カソード)と、および一般にポリオレフィン(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン)の多孔質膜からなるセパレータであって、少なくとも1種のリチウム塩を含む液体電解質か、またはポリマー電解質で含浸されており、それ自体で電極の物理的分離およびリチウムイオン輸送の双方を保証する、該セパレータとを含む。

【0008】

しかしながら、リチウム - 硫黄電池では、一般にはいくつかの問題が生じる。まず第1に、陰極において、リチウム金属の電極は、再充電中その表面にデンドライトの出現を受けやすい。この理由は、リチウムが円柱状の形態で成長する傾向をもち、それがリチウム金属電極の表面に不均一に析出し、したがってデンドライトを形成するからである。サイクリング中にデンドライトは成長し、2つの電極の間に配置されたセパレータを穿孔して、短絡を引き起こし得る。デンドライトによってもたらされる局所的短絡の最後には、デンドライトは一般にヒューズとして作用して自己崩壊するが、このことは電池の性能レベルに関してはたいしたことではない。一方、こうした微小な短絡を繰り返すことは、電池の自己放電の一因となる。極端な場合、これらの短絡を通して循環する電流は非常に高くなる可能性があり、このことが局所加熱を生じる結果となり、不都合な条件が組合された場合には、電池の熱暴走(例えば、経年変化による電池の熱安定性の低下、用途に関連して高温にされた電池)を生じる可能性がある。近年、研究はむしろ液体電解質に取って代

10

20

30

40

50

わることを意図して、固体電解質（例えば、ゲル化ポリマー電解質）の開発に向けられてきた。その理由は、液体電解質の使用が、結果として事実上システム上、サイクルリング中または印加電流密度が高い場合に、短絡の出現を生じるからである。さらに、液体電解質の存在下で使用される通常のセパレータは、リチウム金属に対して安定ではなく、リチウム金属と反応して泡を形成し、したがってその劣化を生じる結果となる。さらに、正極では、リチウムによる硫黄の還元が負に帯電した液体ポリスルフィドを生成する結果となり、それらはほとんどの通常の液体電解質に可溶性であり、その液体ポリスルフィドがセパレータを通して負極のように遠くまで拡散し、そこでそれらは還元される。負極におけるポリスルフィドのこの還元は、リチウム金属上に Li_2S または Li_2S_2 の層を形成する結果となる。この層が硬くかつ電気絶縁性であるため、負極の表面不活性化及び電気化学的反応の阻止を生じる結果となる。中間体リチウムポリスルフィド Li_2S_n の層 ($2 < n < 8$) は負極と反応し得るため、それらはまた自己放電を促進する。加えて、それらは充電する際に起こるシャトル機構を導入する原因となり、そのことが結果として電池の性能レベルに、とりわけクーロン効率の面で劣化を生じる。

10

【0009】

そこで、Barchaszらは、特許文献1において、以下を含むリチウム-硫黄電池を記載した：

- リチウムのシートと銅製の集電体とを有する少なくとも1つの負極；
- 活物質としての75重量%の元素硫黄 S_8 、電子導電性発生剤としての10重量%のカーボンブラックおよび5重量%の炭素繊維、及びバインダとしての10重量%のポリ(フッ化ビニリデン) (PVdF) から生成されるインクと、およびアルミニウム製の集電体とを含む少なくとも1つの正極；
- 少なくとも50%の気孔率および50~200 μm の厚さを呈する少なくとも1つの不織布繊維（例えば、ガラス、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリオレフィン、ポリ(ビニルアルコール) (PVA)、またはポリアミド (PA) 繊維など) を含む電極セパレータ；および
- 前記セパレータを含浸する少なくとも1種のリチウム塩を含む過剰の電解質。

20

【0010】

Barchaszらによれば、繊維で形成された少なくとも1つの不織布を含むセパレータおよび過剰の電解質の使用は、硫黄を含む実体の沈殿、および電極の表面不活性化をも防止し、 $200 Wh \cdot kg^{-1}$ 程度の高い重量エネルギー密度を得ることを可能にする。しかしながら、得られたリチウム-硫黄電池は、デンドライトの形成および電解質を通じた(セパレータを介した)活物質の拡散を防止して、数サイクルにわたり安定した放電容量を得るべく最適化されてはいない。さらに、試験したセパレータの厚さ(すなわち、50 μm を超える)は、十分な体積エネルギー密度の保証を可能にしない。

30

【0011】

同時に、特許文献2は、ポリプロピレンおよびポリエチレンをベースとする多孔質の二軸延伸フィルムの製造、および、フィルタ、電気化学セルのセパレータ、逆浸透膜、防水膜、自動車付属品用コーティング、病院および電子クリーンルームで使用するためのサージカルドレープおよび防護布などといった、数多くの用途におけるその使用を記載している。しかしながら、ポリマー製の前記多孔質二軸延伸フィルムは、リチウム-硫黄電池において特異的に使用されるべく最適化されてはいない。この理由は、セパレータが所与の用途に要求される性能レベルに左右されるからである。したがって、記載されたような多孔質フィルは、十分な電気化学的安定性および十分な機械的強度(例えば、5 μm より大きい細孔径)、数サイクルにわたり安定した放電容量を保証すること、ならびにデンドライトの形成に関連した電池の早期の死を防止することを可能にしない。この理由は、細孔径が約20 μm 程度の値に達し得ることから、こうしたセパレータは、非常に高い厚さを呈しない限り、デンドライト形成に抵抗するには完全に不適切であるという予想を導き、想定される電池の体積エネルギー密度を有意に低下させる結果となるからである。

40

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】国際公開第2013/004945号

【特許文献2】欧州特許出願公開第0492942号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、上述の先行技術の欠点を克服すること、およびとりわけ、サイクリングに対する安定性および体積エネルギー密度の面で改善された電気化学的性能レベルをもつ、経済的なリチウム - 硫黄電池を開発することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0014】

この目的は、以下に記載される本発明により達成される。

【0015】

それ故本発明の第1の主題は、リチウム - 硫黄電池であって：

- リチウム金属またはリチウム金属の合金を含む負極、
- 元素硫黄 S_8 および少なくとも1つの $S-S$ 結合を有する含硫黄有機化合物から選択される少なくとも1種の硫黄含有剤と、少なくとも1種のポリマーバインダ P_1 と、および少なくとも1種の電子導電性発生剤とを含む正極、
- 少なくとも1種の低モル質量の液体直鎖または環式ポリエーテルと、少なくとも1種のリチウム塩 L_1 とを含む電解質、および
- 多孔質セパレータ

20

を含み、前記リチウム - 硫黄電池が、前記多孔質セパレータが少なくともポリプロピレンを含む二軸延伸セパレータであること、および前記正極が前記正極の全重量に対し少なくとも約40重量%の硫黄 (S) を含むことを特徴とする、該リチウム - 硫黄電池である。

【発明の効果】

【0016】

本発明の電池は、体積エネルギー密度と、多数のサイクルにわたる放電中の比容量の安定性との面において、注目すべき電気化学的性能レベルを示し、このことは、ポリスルフィドの拡散が制限されていると信じることを可能にする。

30

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】実施例1における、走査型電子顕微鏡 (SEM) による複合材料1を示す。

【図2】実施例1における、比較として、SEMによる、磨砕工程 i_1) の後、かつ熱処理工程 i_2) の前の、ketjenblackカーボンブラックと元素硫黄との混合物 (重量比：18.8%のketjenblackカーボンブラック、および81.2%の元素硫黄) を示す。

【図3】実施例3における、電池B-1の電圧 (ボルト、V) を、電流率 (C/20、D/20) および40 の温度におけるその比容量 (mAh/g) の関数として、いくつかのサイクルについて示す。

40

【図4】比較実施例4において、電池B-Aの電圧 (ボルト、V) を、電流率 (C/20、D/20) および40 の温度におけるその比容量 (mAh/g) の関数として、いくつかのサイクルについて示す。

【図5a】実施例5における、電池B-A、B-1、B-2、B-3、およびB-4の、電流率 (C/20、D/20) および40 の温度におけるサイクル数の関数としての、最初のサイクルの放電容量に対するnサイクルの放電容量の比率に相当する相対容量を示す。

【図5b】実施例5における、電池B-A、B-1、B-2、B-3およびB-4の、電流率 (C/20、D/20) および40 の温度におけるサイクル数の関数としての、体積エネルギー密度 (mAh/cm³) を示す。

50

【図6】実施例6における、電池B-5の、電流率D/20および40の温度における、サイクル数の関数としての放電中の比容量(mAh/g)、およびまた、サイクル数の関数としての、nサイクルの充電容量に対するnサイクルの充電容量の比率に相当するクーロン効率(%)を示す。

【図7】比較実施例7における、電池B-Cの、電流率D/40および40の温度における、サイクル数の関数としての放電中の比容量(mAh/g)、およびまた、サイクル数の関数としての、nサイクルの充電容量に対するnサイクルの放電容量の比率に相当するクーロン効率(%)を示す。

【図8】比較実施例7における、電池B-Cの電圧(ボルト、V)の変化を、電流率(C/40)および40の温度におけるその比容量(mAh/g)の関数として、いくつかのサイクルについて示す。

10

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明においては、「低モル質量の液体直鎖または環式ポリエーテル」とは、約20,000g・mol⁻¹以下、好ましくは約2000g・mol⁻¹以下、およびさらに好ましくは約600g・mol⁻¹以下のモル質量をもつ、液体の直鎖または環式ポリエーテルを意味する。

【0019】

本発明では、「低モル質量の液体直鎖または環式ポリエーテル」はまた、「ポリエーテル」としても公知である。

20

【0020】

本発明のリチウム-硫黄電池において使用される二軸延伸セパレータは、電極の電氣的分離を確保するだけでなく、とりわけサイクリング中の安全性の面において良好な電気化学的性能レベルを保証するとともに、デンドライトの形成を防止することも可能にする。加えて、セパレータは、電池の電解質に対し、前記電解質が液体形態であろうと固体形態(例えば、ゲルポリマー電解質)であろうと安定である。最後に、二軸延伸セパレータと少なくとも1種のポリエーテルを含む電解質との組合せにより、リチウムイオンの輸送が最適化されるとともに、正極から負極へ向かうポリスルフィドの拡散が回避される。

【0021】

本発明の特定の実施形態においては、セパレータは約5μm~50μm、好ましくは約10μm~40μm、およびさらに好ましくは約10μm~30μmの範囲の厚さを呈する。

30

【0022】

この理由は、サイクリング中に良好な機械的強度及び電気化学的挙動を示して、短絡を回避しかつ充分量の電解質を收容するためには、セパレータが薄すぎてはならないからである。しかしながら、それは厚すぎてはならず、さもなければ電池は重量および体積エネルギー密度(質量効果)の面で、および高速または低温における性能レベル(分極効果)の面で、不利な立場に立たされることになる。

【0023】

本発明の好ましい実施形態によれば、セパレータは約50体積%以上の、好ましくは約55体積%以上の、およびさらに好ましくは約60体積%以上の気孔率を呈する。

40

【0024】

特定の実施形態においては、セパレータは約50nm~3μm、好ましくは約50nm~1μm、およびさらに好ましくは約100nm~500nmの範囲の中程度の細孔径を呈する。

【0025】

この多孔性のおかげで、前記セパレータは電解質で容易に含浸され得るとともに、十分な機械的強度を保証する。

【0026】

この理由は、本発明のセパレータが少なくとも約30ニュートンの、および好ましくは

50

少なくとも約40ニュートンのパンクチャー強度を呈するからである。

【0027】

加えて、本発明のセパレータは、破壊時に少なくとも約5mmの、および好ましくは少なくとも約10mmの伸長を呈する。この伸長は、室温で金属パンチを用いたパンクチャー試験を通じて測定される。

【0028】

セパレータは、約50~500s/100cm³の範囲、および好ましくは約50~400s/100cm³の範囲のガーレー式の多孔度を呈し得る。ガーレー式の多効率P_{Gurley}は、100cm³の空気が1平方インチのセパレータを通過するために要する時間(秒)を示す。ガーレー式の多孔度P_{Gurley}は、セパレータの透過性を反映する：P_{Gurley}値が低い程、セパレータを介した交換には有利であり、したがってより多くの実体の拡散が促進される。

10

【0029】

セパレータは、厳密に約15%未満の、および好ましくは厳密に約10%未満の、縦方向の熱収縮(すなわち、縦収縮)および/または横方向の熱収縮(すなわち、横収縮)を、その厚さにかかわらず呈し得る(収縮は100で1時間にわたり測定される)。

【0030】

この理由は、二軸延伸多孔質セパレータが、リチウム-硫黄電池中での温度上昇に耐え得るため、かつそれ故に、制御できない発熱で電池が破損されるのを防ぎ得るために、十分に低い熱収縮をもたねばならないからである。セル製造のためのプロセスにおけるその使用が、さらに促進される。

20

【0031】

本発明においては、「二軸延伸」という表現は、セパレータが縦方向(機械方向)、および縦方向に対して横切る方向に、延伸することによって得られていることを意味する。

【0032】

セパレータはさらに、ポリエチレン、ポリエチレンのコポリマー、およびそれらの混合物の1つから選択されるポリマーを含み得る。

【0033】

ポリプロピレンは、ポリプロピレン(pp)のホモポリマーか、またはポリプロピレンのコポリマーであり得る。

30

【0034】

セパレータがポリプロピレン以外のポリマーを含む場合、それは、セパレータの全重量に対し少なくとも90重量%のポリプロピレン、および好ましくは少なくとも95重量%のポリプロピレンを含む。

【0035】

本発明のセパレータは、ポリプロピレンのみからなってもよい。

【0036】

セパレータは、好ましくはいかなる無機充填剤および/またはいかなるセラミックも含有しない。

【0037】

セパレータは、好ましくは、ポリスルフィドと反応し得るポリマー、例えばPVdF、または少なくとも1つのC=C二重結合を含むポリマー、例えば天然合成ゴムを含まない。

40

【0038】

セパレータは、単層または多層であり得る。多層である場合、それは好ましくは2層であって、最低可能な厚さを呈するが、しかしその機械的特性を損なうことがないようにする。

【0039】

セパレータは、用いた電解質に対し良好な濡れ特性をもち、その含浸が、とりわけ、電解質が液体である場合には単純な接触動作を実施することによるか、または電解質が固体

50

またはゲル化されている場合にはコラミネートすることにより、容易であるようにすべきである。

【0040】

本発明の電池の電解質のポリエーテルは：

* 式、 $H - [O - CH_2 - CH_2]_m - OH$ (式中、 m は、1と13の間である)のポリエチレングリコール、

* 式、 $R - [O - CH_2 - CH_2]_p - O - R'$ (式中、 p は、1と13の間であり、かつ R および R' は、同じかまたは異なり、1から20個までの炭素原子を含み得る直鎖、分枝鎖、または環式アルキル基である)のグリコールエーテル、

* 式、 $R^1 - [CH_2 - O]_q - R^{1'}$ (式中、 q は、1と13の間であり、かつ R^1 および $R^{1'}$ は、同じかまたは異なり、1から20個までの炭素原子と任意でヘテロ原子とを含み得る直鎖、分枝鎖、または環式アルキルである)のエーテル、

* 2から20個までの炭素原子を含み得る環式エーテル、または3から40個までの炭素原子を含み得る環式ポリエーテル、および

* それらの混合物の1つ、
から選択され得る。

【0041】

本発明の電解質において使用されるポリエーテルは、リチウムおよび含硫黄化合物に対し特に安定であり、したがって可能な限り副反応を制限することを可能にする。

【0042】

本発明のポリエーテルは、好ましくは直鎖である。

【0043】

なおさらに好ましい実施形態においては、ポリエーテルは、式、 $CH_3O - (CH_2 - CH_2)_4 - OCH_3$ (すなわち、 $R, R' = CH_3$ 、かつ $p = 4$)のテトラエチレングリコールジメチレーテル(TEGDME)である。

【0044】

リチウム塩 L_1 は、フッ素酸リチウム($LiFO_3$)、リチウムビス(トリフルオロメタンシルホニル)イミド($LiTFSI$)、ヘキサフルオロリン酸リチウム($LiPF_6$)、フルオロホウ酸リチウム($LiBF_4$)、メタホウ酸リチウム($LiBO_2$)、過塩素酸リチウム($LiClO_4$)、硝酸リチウム($LiNO_3$)、リチウムビス(フルオロシルホニル)イミド($LiFSI$)、およびそれらの混合物から選択され得る。

【0045】

$LiTFSI$ は、好ましいリチウム塩 L_1 である。

【0046】

本発明の電池の電解質が非水系であること、換言すれば、それが水または水性溶媒を含まないことは明らかである。この理由は、水系電解質がリチウム金属製の負極と適合しないからである。

【0047】

電解質は、好ましくはカーボネートタイプの有機溶媒を含まず、カーボネートタイプの有機溶媒にはサイクリング中に生成されるポリスルフィドと反応する可能性がある。

【0048】

第1の代替形態によれば、電解質は液体電解質である。それはさらに、その多孔性を含浸する目的でセパレータを完全に浸漬する。

【0049】

この第1の代替形態によれば、液体電解質中のリチウム塩 L_1 の濃度は、約0.8 ~ 8 mol/l、および好ましくは約1 ~ 5 mol/lの範囲である。

【0050】

液体電解質は、単にリチウム塩 L_1 とポリエーテルとからなり得る。

【0051】

液体電解質は、好ましくはTEGDME中に1.5 mol/lの $LiTFSI$ を含む溶

10

20

30

40

50

液である。

【 0 0 5 2 】

第 2 の代替形態によれば、電解質はゲル化ポリマー電解質である；それはさらに、セパレータ上に付着されて、その多孔性を含浸し、かつ自立型の乾式電解質フィルムを形成する。

【 0 0 5 3 】

この第 2 の代替形態によれば、電解質はさらに、少なくとも 1 種のポリマーバインダ P₂ を含む。

【 0 0 5 4 】

ポリマーバインダ P₂ は、ポリオレフィン、例えばエチレンおよびプロピレンのホモポリマーまたはコポリマー、あるいはこれらのポリマーの少なくとも 2 つの混合物；エチレンオキシドの（例えば、PEO、PEO のコポリマー）、メチレンオキシドの、プロピレンオキシドの、エピクロロヒドリンの、またはアリルグリシジルエーテルのホモポリマーおよびコポリマー、あるいはそれらの混合物；ハロゲン化ポリマー、例えば塩化ビニルの、フッ化ビニリデンの（PVdF）、塩化ビニリデンの、テトラフルオロエチレンの、またはクロロトリフルオロエチレンのホモポリマーおよびコポリマー、フッ化ビニリデンの、およびヘキサフルオロプロピレンのコポリマー（PVdF-co-HFP）、またはそれらの混合物；アニオン型の非電子導電性ポリマー、例えばポリ（スチレンスルホネート）、ポリ（アクリル酸）、ポリ（グルタメート）、アルギネート、ペクチン、またはそれらの混合物；ポリアクリル酸塩；およびそれらの混合物の 1 つから選択され得る。

【 0 0 5 5 】

ゲル化ポリマー電解質は、ゲル化されたポリマー電解質の全重量に対し、約 20 ~ 70 重量%のポリマーバインダ P₂、および好ましくは約 40 ~ 60 重量%のポリマーバインダ P₂ を含み得る。

【 0 0 5 6 】

好ましいポリマーバインダ P₂ は、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマー、およびエチレンオキシドとブチレンオキシドとのコポリマーである。

【 0 0 5 7 】

ゲル化ポリマー電解質は、ゲル化されたポリマー電解質の全重量に対し、約 15 ~ 45 重量%のリチウム塩 L₁、および好ましくは約 20 ~ 35 重量%のリチウム塩 L₁ を含み得る。

【 0 0 5 8 】

ゲル化ポリマー電解質は、ゲル化されたポリマー電解質の全重量に対し、約 5 ~ 40 重量%のポリエーテル、および好ましくは約 10 ~ 30 重量%のポリエーテルを含み得る。

【 0 0 5 9 】

本発明による電池は、約 0 ~ 110 の間、および好ましくは約 20 ~ 100 の間で動作し得る。

【 0 0 6 0 】

本発明の特定の実施形態においては、本発明の電池の正極は、前記正極の全重量に対し、少なくとも約 45 重量%の硫黄（S）、および好ましくは少なくとも約 50 重量%の硫黄（S）を含む。

【 0 0 6 1 】

含硫黄有機化合物は、有機ポリスルフィド、とりわけ一般式、R² - S - S_n - R³ [式中、R² および R³ は、同じかまたは異なり、1 から 20 個までの炭素原子を含み得る直鎖、分枝鎖、または環式アルキル鎖を表し、n は、1 と 50 の間であり、かつジスルフィドポリマーは、一連の S - S 結合を表し、これらはリチウム - 硫黄電池の放電サイクル中に切断され、そして充電サイクル中に再生され得る] のものから選択され得る。

【 0 0 6 2 】

硫黄含有剤は、好ましくは元素硫黄 S₈ である。この理由は、元素硫黄 S₈ がリチウム - 硫黄電池に、その高い重量蓄電容量に起因して大きいエネルギー密度を与えるからであ

10

20

30

40

50

る。

【0063】

電子導電性発生剤は、正極の全重量に対し、約5～30重量%、好ましくは約5～20重量%に相当し得る。

【0064】

本発明に適した電子導電性発生剤は、好ましくはカーボンブラック、SPカーボン、アセチレンブラック、カーボンファイバおよびナノファイバ、カーボンナノチューブ、グラフェン、グラファイト、金属粒子、およびファイバ、ならびにそれらの混合物から選択される。

【0065】

電子導電性発生剤は、好ましくはカーボンブラックである。

【0066】

本発明の好ましい形態によれば、電子導電性発生剤は、本質的にメソポーラスな炭素含有剤であって、以下の特性：

- 約800 m² / g以上の、好ましくは約1000 m² / g以上の、およびさらに好ましくはなお約1400 m² / g以上のS_{BET}比表面積であり、前記比表面積が、BET法（すなわち、Brunauer, Emmett, およびTellerの方法、1938年）により計算される特性、

- 約4～10 nmの平均メソ細孔径であり、前記寸法がBJH法（すなわち、Barrett, Joyner, およびHalendaの方法、1951年）により計算される特性、および

- 約1.5 cm³ / g以上の、好ましくは約2 cm³ / g以上の、およびさらに好ましくはなお約2.5 cm³ / g以上の全細孔容積であり、前記全細孔容積がBET法により計算される特性、

を呈する。

【0067】

本発明においては、「炭素含有剤」という表現は、本質的に炭素を含む、すなわち、少なくとも約80重量%の炭素、好ましくは少なくとも約90重量%の炭素、およびさらに好ましくは少なくとも約95重量%の炭素を含む薬剤を意味する。

【0068】

本発明においては、「本質的にメソポーラスな炭素含有剤」という表現は、炭素含有剤が、全細孔容積の少なくとも約70体積%、好ましくは全細孔容積の少なくとも約80体積%、およびさらに好ましくは全細孔容積の少なくとも約90体積%に相当する細孔容積を含むことを意味し、前記メソ細孔容積はBJH法により計算される。

【0069】

以下の記載において、また他に明確に述べない限り、示した全ての比表面積値はBET法により計算された。同様に、示した全てのメソ細孔径値は、BJH法により計算された。最後に、示した全ての全細孔容積値は、BET法により測定され、また全てのメソ細孔容積値は、BJH法により計算された。

【0070】

好ましくは、炭素含有剤粒子は、とりわけ正極を横切る方向（すなわち、その厚さ方向）の伝導、およびしたがって正極と負極との間の電気化学的交換を促進する目的で、球形粒子の形態（すなわち、ビーズの形態）にある。この理由は、球形粒子の形態にある炭素含有剤粒子には、三次元の伝導ネットワークを形成する傾向があるからである。炭素含有剤粒子が球形の形態にある場合、このことは数個の炭素原子が球形を形成することを意味する。

【0071】

したがって、正極を横切る方向（すなわち、その厚さ方向）へ伝導を促進するためには、炭素含有剤は好ましくは、カーボンファイバまたはグラフェン小板などの、ファイバまたは小板の形態ではなく、その理由は後者が、好ましくはフィルムの製造方向に配向して

10

20

30

40

50

いくからである。

【0072】

本発明の特に好ましい実施形態においては、炭素含有剤は、約20nm～100nmの範囲の平均直径を有する球形炭素粒子を含む。したがって、数個の炭素原子を含む各球体は、約20nm～100nmの範囲の平均直径を呈する。

【0073】

前記炭素含有剤は、好ましくはカーボンブラックである。

【0074】

本発明において定義されたような特徴を呈する本質的にメソポーラスなカーボンブラックの例としては、表記：Ketjenblack 600JD（登録商標）、Ketjenblack 700JD（登録商標）、およびTimcal Ensaco 350G（登録商標）で販売されたカーボンブラックが挙げられる。

10

【0075】

特定の実施形態によれば、正極は、正極の全重量に対し、約5～20重量%のポリマーバインダP₁、および好ましくは約5～15重量%のポリマーバインダP₁を含む。

【0076】

ポリマーバインダP₁は、エチレンおよびプロピレンのコポリマー、またはこれらのポリマーの少なくとも2つの混合物；エチレンオキシドの（例えば、PEO、PEOのコポリマー）、メチレンオキシドの、プロピレンオキシドの、エピクロロヒドリンの、またはアリルグリシジルエーテルのホモポリマーおよびコポリマー、あるいはそれらの混合物；ハロゲン化ポリマー、例えば塩化ビニルの、フッ化ビニリデンの（PVdF）、塩化ビニリデンの、テトラフルオロエチレンの、またはクロロトリフルオロエチレンのホモポリマーおよびコポリマー、フッ化ビニリデンの、およびヘキサフルオロプロピレンのコポリマー（PVdF-co-HFP）、またはそれらの混合物；ポリアクリレート、例えばポリメチルメタクリレート；ポリアルコール、例えばポリビニルアルコール（PVA）；電子導電性ポリマー、例えばポリアニリン、ポリピロール、ポリフルオレン、ポリピレン、ポリアズレン、ポリナフタレン、ポリアセチレン、ポリ（p-フェニレンビニレン）、ポリカルバゾール、ポリインドール、ポリアゼピン、ポリチオフェン、ポリ（p-フェニレンスルフィド）、またはそれらの混合物；カチオン型ポリマー、例えばポリエチレンイミン（PEI）、エメラルディン塩（ES）型のポリアニリン、ポリ（四級化N-ビニルイミダゾール）、ポリ（アクリルアミド-co-ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）（AMAC）、またはそれらの混合物；およびそれらの混合物の1つから選択され得る。

20

30

【0077】

カチオン型（すなわち、正電荷をもつ）ポリマーは、正極において、負電荷をもつポリスルフィドの保持を改善し、したがってサイクリング中にポリスルフィドが電解質中に拡散するのを制限する。

【0078】

ポリマーバインダP₁は、好ましくはPVA、PEI、AMAC、またはそれらの混合物の1つである。

【0079】

正極はさらに、本発明において定義されたような、少なくとも1種の低モル質量の液体直鎖または環式ポリエーテルを含み得る。

40

【0080】

正極は、正極の全重量に対し、約2～30重量%のポリエーテル、および好ましくは約5～25重量%のポリエーテルを含み得る。

【0081】

正極はさらに、少なくとも1種のリチウム塩L₂を含み得る。

【0082】

正極は、正極の全重量に対し、約2～25重量%のリチウム塩L₂、好ましくは約3～15重量%のリチウム塩L₂、およびさらに好ましくは3～8重量%のリチウム塩L₂を

50

含み得る。

【0083】

リチウム塩 L_2 は、フッ素酸リチウム($LiFO_3$)、リチウムビス(トリフルオロメタンシルホニル)イミド($LiTF SI$)、ヘキサフルオロリン酸リチウム($LiPF_6$)、フルオロホウ酸リチウム($LiBF_4$)、メタホウ酸リチウム($LiBO_2$)、過塩素酸リチウム($LiClO_4$)、硝酸リチウム($LiNO_3$)、リチウムビス(フルオロシルホニル)イミド($LiFSI$)、およびそれらの混合物から選択され得る。

【0084】

$LiTF SI$ は、好ましいリチウム塩 L_2 である。

【0085】

本発明の正極は、電極の全体積に対し、約40体積%以下の、および好ましくは約30体積%以下の気孔率を呈し得る。したがってこのことは、電池のエネルギー密度の改善を可能にする。

【0086】

正極の全重量が、硫黄含有剤の重量、ポリマーバインダ P_1 の重量、電子導電性を発生する炭素含有剤の重量、任意でポリエーテルが存在する場合にはその重量、および任意でリチウム塩 L_2 が存在する場合にはその重量を含むことに注目されるべきである。

【0087】

正極は：

a) 少なくとも1種の硫黄含有剤を、電子導電性を与える少なくとも1種の薬剤、少なくとも1種のポリマーバインダ P_1 、任意で少なくとも1種のリチウム塩 L_2 、任意で少なくとも1種の低モル質量の液体直鎖または環式ポリエーテル、および任意で前記ポリマーバインダ P_1 の少なくとも1種の溶媒と混合して、電極ペーストを調製することにより、
b) 前記電極ペーストを少なくとも1つの支持体に塗布することにより、
c) 前記電極ペーストを乾燥して、支持フィルム形態の正極を得ることにより調製され得る。

【0088】

ポリマーバインダ P_1 、リチウム塩 L_2 、および低モル質量の液体直鎖または環式ポリエーテルは、上記に定義された通りである。

【0089】

工程a)は、エクストリュージョンによるか、または摩砕により実施され得る。

【0090】

エクストリュージョンは、低い気孔率の電極を容易に得ることを可能にするとともに、多くの溶媒を使用しないことから、非常に有利である。それはまた乾燥電池上のカレンダー加工の工程を回避することを可能にするが、該工程は、電極の構造変更の原因となり得、炭素含有剤の粒子の良好なコーティングを損ない、それ故サイクリング中に電極の崩壊を引き起こし得る。最後に、カレンダー加工の工程は、電極を得るための工程数を、およびしたがってその製造コストを増加させる不都合を示す。

【0091】

工程a)のポリマーバインダ P_1 の溶媒は、前記ポリマーバインダ P_1 を溶解することを可能にする。

【0092】

前記溶媒は、それが存在する場合、好ましくは、硫黄含有剤と、電子導電性発生剤と、ポリマーバインダ P_1 と、任意でリチウム塩 L_1 と、および任意でポリエーテルとの混合物の全重量に対し、約30重量%未満に相当する。

【0093】

正極の製造中にポリマーバインダ P_1 の少量の溶媒を使用することは、多孔性の低い(すなわち、約40体積%)正極をもたらすことを可能にする。この低い多孔性は、正極中に存在する硫黄の量を制御しかつ最適化し、したがって最適の体積エネルギー密度に到達することを可能にする。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 4 】

工程 a) の溶媒は、水、N - メチル - ピロリドン、カーボネートタイプの溶媒、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、またはエチルメチルカーボネート、アセトン、アルコール、例えばメタノール、エタノール、またはプロパノール、およびそれらの混合物から選択され得る。

【 0 0 9 5 】

溶媒は、好ましくは水、アセトン、アルコール、およびそれらの混合物から選択される。

【 0 0 9 6 】

工程 b) は、ラミネートするか、またはコーティングすることにより実施され得る。

10

【 0 0 9 7 】

支持体は、集電体および / または支持フィルムであり得る。

【 0 0 9 8 】

集電体の例としては、炭素ベースの層 (耐蝕性層) で被覆されたアルミニウム製の集電体が挙げられる。

【 0 0 9 9 】

支持フィルムの例としては、シリコン処理されたポリエチレンテレフタレート (P E T) タイプのプラスチックフィルムが挙げられる。

【 0 1 0 0 】

工程 c) の終わりに得られる正極支持フィルムは、約 $2 \sim 100 \mu\text{m}$ 、および好ましくは $10 \sim 60 \mu\text{m}$ の範囲の厚さを有し得る。

20

【 0 1 0 1 】

工程 c) は、工程 a) の溶媒の除去を可能にするのに十分な温度において実施され得る。

【 0 1 0 2 】

硫黄および含硫黄有機化合物は、電気的およびイオンの絶縁されるという不都合を示す (例えば、硫黄 S_8 の電子導電性 $= 5 \times 10^{-30} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 25°C)。その結果として、高い電流率での可逆的電気化学反応を可能にするために、硫黄はそれ故、好ましくは炭素などの電気伝導性の添加剤と密接に接触すべきである。

【 0 1 0 3 】

30

したがって、電子導電性を付与する薬剤が、本発明において定義されたような本質的にメソポーラスな炭素含有剤である場合、前記本質的にメソポーラスな炭素含有剤は、硫黄含有剤の存在下に前処理に供されて、前記密接な接触を促進するための、硫黄 (S) および炭素 (C) を含む複合材料を形成し得る。

【 0 1 0 4 】

前記前処理は、以下の工程 :

i) 本発明において定義されたような本質的にメソポーラスな炭素含有剤と、本発明において定義されたような硫黄含有剤とを混合する工程であって、前記混合物中の硫黄 (S) の量が約 75 重量% ~ 85 重量% の範囲である該工程、

ii) 先行する工程 i) で得られた混合物を磨砕する工程、

40

iii) 先行する工程 ii) で得られた磨砕混合物を、密閉容器内で、硫黄の溶融を引き起こすのに十分な温度で熱処理する工程、および

iv) 先行する工程 iii) の熱処理混合物を磨砕して、硫黄 (S) および炭素 (C) を含む複合材料を得る工程

を含み得る。

【 0 1 0 5 】

好ましい実施形態によれば、工程 i) の混合物中の硫黄 (S) の量は、約 80 重量% ~ 85 重量% の範囲である。

【 0 1 0 6 】

磨砕工程 ii) は、炭素上の硫黄の均一な分布を促進することを可能にする。それは、

50

特に乳鉢を用いて手動により、または特にビーズミルを用いて機械的に実施され得る。

【0107】

工程 i i i) の十分な温度は、有利には、硫黄が液体状態にあり、かつ熔融硫黄の粘度が低くなるよう選択される。

【0108】

工程 i i i) の熱処理の十分な温度とは、約 115 ~ 270 、好ましくは約 130 ~ 220 、およびさらに好ましくは約 140 ~ 170 の範囲であり得る。

【0109】

工程 i i i) の熱処理の継続時間は、約 30 分 ~ 24 時間、および好ましくは約 1 ~ 5 時間の範囲であり得る。

10

【0110】

工程 i i i) は、好ましくは、とりわけ約 -30 以下の露点を呈する乾燥空気雰囲気下に実施される。

【0111】

本特許出願の発明者らは、したがって、炭素含有剤が 4 ~ 10 nm の範囲という特定のサイズのメソ細孔を呈する場合、工程 i i i) 中に硫黄が炭素含有剤の気孔を充填可能なことを発見した。この理由は、炭素含有剤の細孔径が、熔融硫黄を細孔の内側に貫入させるのに充分大きい(すなわち、4 nm より大きい)が、しかしサイクリング中のポリスルフィドの十分な保持を発揮するために充分に小さく(すなわち、10 nm 未満)なければならないからである。

20

【0112】

さらに、炭素含有剤の高い比表面積 ($S_{BET} = 700 \text{ m}^2 / \text{g}$) は、炭素含有剤により形成された骨格全体の上に硫黄の薄層を得ること、および本発明の複合材料中の硫黄の凝集塊の形成を防止することを可能にし、そしてこうした理由から、サイクリング中のイオンの迅速な拡散を可能にする。高い細孔容量はまた、サイクリング中に形成されるポリスルフィドを効果的に保持するためにも必要である。

【0113】

最後に、工程 i v) の終わりに得られるような複合材料は、均一に分布した薄い硫黄コーティングを呈し、したがって電気化学反応中のそのアクセシビリティを増大して、その機械的安定性を増強することを可能にする。

30

【0114】

工程 i v) は、特に乳鉢を用いて手動により、または特にビーズミルを用いて機械的に実施され得る。

【0115】

それ故、工程 i v) の終わりには、硫黄および炭素を含む複合材料は、硫黄が炭素含有剤のメソ細孔内に入るによりその表面コーティングを形成するよう構成される。

【0116】

前処理はさらに、工程 i i i) と工程 i v) との間に、摩砕混合物を含む密閉容器を冷却する工程を含み得る。

【0117】

好ましい実施形態によれば、前処理は工程 i i i) 以外の熱処理工程を含まない。

40

【0118】

結果として複合材料を生じることを可能にする前処理は、単純かつ迅速であり、複雑な装置を必要としない。この前処理のおかげで、硫黄による炭素含有剤のコーティングは、低い製造コストで容易に行われる。

【0119】

硫黄含有剤と本質的にメソポーラスな炭素含有剤との混合物が本発明において定義されたような前処理に供される場合、工程 a) の正極の調製は、硫黄 (S) および炭素 (C) を含みかつ上記に定義されたような前記複合材料を、少なくとも 1 種のポリマーバインダ P₁、任意で少なくとも 1 種のリチウム塩 L₁、任意で少なくとも 1 種の低モル質量の液

50

体直鎖または環式ポリエーテル、および任意で前記ポリマーバインダ P_1 の少なくとも1種の溶媒と混合して、電極ペーストを調製することからなる。

【0120】

特定の実施形態においては、本発明の正極は、本発明において定義されたような本質的にメソポーラスなカーボンブラック以外の電子導電性付与剤を含まない。

【0121】

この理由は、本質的にメソポーラスなカーボンブラックの存在が、電池を良好に動作させるのに十分な電子導電性を正極に付与するのに充分であり得るからである。

【0122】

本発明の第2の主題は、本発明の第1の主題において定義されたようなりチウム - 硫黄電池の、製造のためのプロセスであって、以下の工程：

A) とりわけ、少なくとも1種の低モル質量の液体直鎖または環式ポリエーテルを少なくとも1種のリチウム塩 L_1 と混合することにより、本発明において定義されたような液体電解質またはゲル化ポリマー電解質を調製する工程、

B) 正極、負極、およびセパレータを、本発明において定義されるように組立てる工程、を含むことを特徴とし、前記プロセスは、最初に、以下の工程：

C - 1) 工程Bで得られたようなアセンブリを、工程A)で調製された液体電解質で含浸する工程、または

C - 2) セパレータを、工程A)で調製されたゲル化ポリマー電解質で含浸する工程であって、前記含浸が、組立てる工程B)に先行する該工程、
の一方または他方を含む、該プロセスである。

【0123】

低モル質量の液体直鎖または環式ポリエーテル、リチウム塩 L_1 、およびポリマーバインダ P_2 は、本発明の第1の主題において定義された通りである。

【0124】

工程A)の液体電解質は、好ましくは、少なくとも1種のリチウム塩 L_1 を、低モル質量の液体直鎖または環式ポリエーテル中に、任意で約20 ~ 120 の温度範囲において、攪拌しながら溶解することにより調製される。

【0125】

工程A)のゲル化ポリマー電解質は、少なくとも1種のポリマーバインダ P_2 を、少なくとも1種の低モル質量の液体直鎖または環式ポリエーテルと少なくとも1種のリチウム塩 L_1 とを含む溶液を用いてエクストリュージョンして、電解質ペーストを得、そして次に電解質ペーストを、とりわけ2つの支持フィルムの間をラミネートして、ゲル化ポリマー電解質フィルムを得ることにより取得可能である。

【0126】

エクストリュージョンは、約60 ~ 170 の温度範囲において実施され得る。

【0127】

前記溶液中のリチウム塩 L_1 の濃度は、約2 ~ 25 mol / lの範囲であり得る。

【0128】

2つの支持フィルムは、シリコン処理されたPETのプラスチックフィルムであり得る。

【0129】

ゲル化ポリマー電解質(工程C - 2)参照)によるセパレータの含浸は、セパレータとゲル化ポリマー電解質フィルムとを、特に約80 の温度において、および好ましくは約5バールの圧力で、コラミネートすることにより実施され得る。

【0130】

工程A)およびC - 2)は、1つかつ同じ工程であり得、その間に、エクストリュージョンによって得られた電解質ペーストがセパレータ上に直接ラミネートされて、ゲル化ポリマー電解質で含浸されたセパレータが得られる。

【0131】

10

20

30

40

50

本発明は、以下の実施例によって例証されるが、しかしそれらに制限されるものではない。

【実施例】

【0132】

実施例において使用した出発原料は、以下に列記される：

- Ketjenblack 600JD (登録商標)カーボンブラック、AkzoNobel、
- 純度99.5%のS₈硫黄、Sigma Aldrich、
- PEOコポリマー、ZSN 8100、Zeospan、
- フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー (PVdF-co-HFP)、Solex、Solvay、
- LiTFSI、3M、
- シリコン処理PETフィルム、Mitsubishi、
- 純度98%のTEGDME、Alfa Aesar、
- モル質量72000g/molのポリビニルアルコール (PVA)、BioChemica、
- ポリプロピレン製の単層セパレータ S-A、Celgard 2500、
- ポリプロピレン製の二軸延伸単層セパレータ S-1、BPF220、Bolloré、
- ポリプロピレン製の二軸延伸二層セパレータ S-2、Treopore PBS M 2063-NV509/09、Treofan、
- ポリプロピレン製の二軸延伸単層セパレータ S-3、Treopore PDA M 10-NV549/08、Treofan、
- ポリプロピレン製の二軸延伸単層セパレータ S-4、Treopore PDA M 4-NV549/09、Treofan。

別段の指定がない限り、全ての原料は製造業者から受けた通りに使用した。

【0133】

実施例1

硫黄 (S) および炭素 (C) を含む複合材料の調製

炭素/硫黄混合物は、Ketjenblackカーボンブラックを、硫黄S₈と、以下のC/S重量比で混合することにより調製した：18.8/81.2。 30

かくて得られたC/S混合物を、次に乳鉢中で摩砕し、次いで密閉容器中に保存した。

炭素および硫黄の摩砕混合物を含有する前記容器を、乾燥空気下に155℃の温度で、1時間30分にわたり熱処理に供した。

熱処理された混合物は、複合材料1を得るために、続けて乳鉢中で摩砕された。

複合材料1を調製するのに使用したカーボンブラックの特性 [比表面積 (m²/g)、全細孔容積 (cm³/g)、細孔容積 (cm³/g)、細孔の主直径 (nm)] を、以下の表1に示す。

【0134】

【表1】

40

表1

	比表面積 (m ² /g)	全容積 (cm ³ /g)	BJH容積 (cm ³ /g) 2-50 nm	平均細孔径 (BET) (nm)	平均細孔径 (BJH) (nm)
Ketjenblack カーボン ブラック	1529 (BET)	3.24 (< 126 nm) ^a	2.84	8.48	7.74

(a)：全容積を計算するために考慮に入れた細孔の最大平均直径。

50

【0135】

ketjenblackカーボンブラックの比表面積、全細孔容積、BJH細孔容積、および細孔の平均直径は、Micromeriticsにより商品名ASAP2010で販売された装置を用いて評価した。

図1は、走査型電子顕微鏡(SEM)による複合材料1を示す。図1bは、図1aの一部の拡大図である。

走査型電子顕微鏡(SEM)による分析は、Jeolにより商品名JSM-7600Fで販売された装置を用いて実施した。

図1は、ketjenblackカーボンブラックから調製された複合材料1が、ベースとしてのカーボンブラックと同じ構造をもつことを示している。光沢は、硫黄の存在を示す。硫黄は、前処理の後、炭素粒子の周辺に均一に分布して、後者の外側に凝集塊を形成することはない。

10

比較として、図2は、SEMによる、磨砕工程(i i)の後、かつ熱処理工程(i i i)の前の、ketjenblackカーボンブラックと元素硫黄との混合物(重量比:18.8%のketjenblackカーボンブラック、および81.2%の元素硫黄)を示す。硫黄が炭素粒子を被覆しておらず、炭素含有剤中に均一に分布されていないことが観察される。

【0136】

実施例2

本発明による正極E-1の調製

20

実施例1で得られた複合材料1を、Brabender(登録商標)により商品名Plastograph(登録商標)ECで販売されたミキサにおいて、テトラエチレングリコールジメチルエーテル(TEGDME)、ポリビニルアルコール(PVA)、リチウム塩(LiTFSI)、および水と、80で30分間攪拌した。用いた水の量は、複合材料、TEGDME、PVA、およびリチウム塩LiTFSIの合計重量の約20重量%に相当した。

かくて得られたペーストを、続いて、炭素ベースの層で被覆されたアルミニウム製の集電体上に、95においてラミネートした。

かくて得られたフィルムを、オープン中で、80で20分間乾燥させて、本発明によるフィルムの形態の正極E-1を得た。

30

得られた正極E-1の重量組成を、以下の表2に示す。

【0137】

【表2】

表2

正極	カーボン ブラック (%)	リチウム塩 (%)	TEGDME (%)	PVA (%)	S (%)
E-1	12.5	5.3	20.3	8.0	53.9

40

【0138】

実施例3

本発明による電池B-1の製造

電池B-1を:

- 実施例2で得られた正極E-1と、
- 二軸延伸ポリプロピレン製のセパレータS-1 BPF220(Bolloré)と、
- および
- 厚さ約100μmのリチウム金属のフィルムの形態にある、リチウム金属を含む負極とを、

無水雰囲気(露点<-40の空気)下に室温において、手動のラミネーティングで組立

50

ることにより調製した。

セパレータS-1の特性：厚さt(μm)、気孔率P(%)、Gurley型の多孔度PGurley(s/100cm³)、100において1時間で測定された縦の熱収縮RL(%)、100において1時間に測定された横の熱収縮RT(%)、最大パンクチャー強度Fmax(ニュートンN)、および破壊時の伸長E(mm)を、以下の表3に示す。

Gurley型の多孔度PGurleyは、商品名Genuine Gurley Model 4340で販売されている自動デンシメータを用いて測定される。

気孔率Pは、セパレータの真の厚さと、その重量及びポリプロピレンの密度から推定される理論上の厚さとを比較することにより計算される。

縦RLおよび横RTの熱収縮は、Standard ISO 11501(セパレータの供給業者から得られたデータ)に従って推定した。

最大パンクチャー強度Fmax、および破壊時の伸長Eは、商品名Adamel-Lhomargy DY32型で販売された万能試験機を用いて室温で実施された、ASTM D3420パンクチャー試験を使用して得られた。

【0139】

【表3】

表3

セパレータ	t (μm)	P (%)	PGurley (s/100 cm ³)	RL (%)	RT (%)	Fmax (N)	E (mm)
S-1	15	>50	95	2	6.5	41	17

【0140】

正極/セパレータS-1/負極アセンブリを、次にTEGDME中の1.5mol/lのLiTFSI溶液からなる液体電解質で含浸した。

電池B-1の電圧(ボルト、V)を、電流率(C/20、D/20)および40の温度におけるその比容量(mAh/g)の関数として、図3にいくつかのサイクルについて示す。この図3では、黒で塗りつぶした四角形を用いた曲線は最初のサイクルを、白抜きの円形を用いた曲線は2回目のサイクルを、また灰色で塗りつぶした三角形を用いた曲線は90回目のサイクルを表す。

図3は、何らのデンドライトの出現も、たとえ90サイクルの後であっても、本発明による電池B-1においては示していない。

これらの結果は、リチウム-硫黄電池における二軸延伸ポリプロピレン製のセパレータの使用が、デンドライトの形成を防止するとともに、120mAh/cm³(正極、セパレータ、および電解質の体積を考慮)を超える高い体積エネルギー密度を保持することを可能にすることを示している。

【0141】

比較実施例4

本発明に準拠しない電池B-AおよびB-Bの製造

電池B-Aは：

- 実施例2で得られた正極E-1と、
- 非二軸延伸ポリプロピレン製のセパレータS-Aと、および
- 厚さ約100μmのリチウム金属のフィルムの形態にある、リチウム金属を含む負極とを、

無水雰囲気(露点<-40の空気)下に室温において、手作業のラミネーティングで組立てることにより作製した。

セパレータS-Aの特性：厚さt(μm)、気孔率P(%)、Gurley型の多孔度PGurley(s/100cm³)、100において1時間で測定された縦の熱収縮RL(%)、100において1時間で測定された横の熱収縮RT(%)、最大パンクチャー

ヤー強度 F_{max} (ニュートン N)、および破壊時の伸長 E (mm) を、以下の表 4 に示す。別段の指定がない限り、これらの特性は、上記の実施例 3 に記載された通りに得た。

【 0 1 4 2 】

【 表 4 】

表 4

セパレータ	t (μm)	P (%)	P _{Gurley} (s/100 cm ³)	R _L (%)	R _T (%)	F _{max} (N)	E (mm)
S-A	25	55	180	5 ^a	0 ^a	63	30.1

(a) : 100°C の代わりに 90°C で測定された熱収縮。

10

【 0 1 4 3 】

正極 / セパレータ S - A / 負極アセンブリを、次に T E G D M E 中の 1 . 5 m o l / l の L i T F S I 溶液からなる液体電解質で含浸した。

電池 B - A の電圧 (ボルト、V) を、電流率 (C / 2 0、D / 2 0) および 4 0 の温度におけるその比容量 (m A h / g) の関数として、図 4 においていくつかのサイクルについて示す。

この図 4 では、黒で塗りつぶした四角形を用いた曲線は最初のサイクルを、灰色で塗りつぶした円形を用いた曲線は 2 回目のサイクルを、また白抜きのひし形を用いた曲線は 9 回目のサイクルを表す。

20

図 4 は、デンドライト形成によってもたらされた少なくとも 9 回目のサイクルにおける電池 B - A の早期の寿命を示す。

これらの結果は、リチウム - 硫黄電池における二軸延伸ではないポリプロピレン製のセパレータの使用が、デンドライトの形成を防止できず、かつリチウム - 硫黄電池の電気化学的性能レベルに有害な影響を及ぼすことを示している。

【 0 1 4 4 】

電池 B - B は :

- 実施例 2 で得られた正極 E - 1 と、
- 非二軸延伸ポリプロピレン製でありかつ単純に近位に並置された 2 つのセパレータ S - A を含むセパレータ S - B と、および
- 厚さ約 1 0 0 μm のリチウム金属のフィルムの形態にある、リチウム金属を含む負極

30

とを、無水雰囲気 (露点 < - 4 0 の空気) 下に 8 0 において、5 パールでのラミネーティングで組立てることにより作製した。

【 0 1 4 5 】

正極 / セパレータ S - B / 負極アセンブリを、次いで T E G D M E 中の 1 . 5 m o l / l の L i T F S I 溶液からなる液体電解質で含浸した。

【 0 1 4 6 】

並置された 2 つの非二軸延伸セパレータの使用は、デンドライトの早期の形成を防止可能にする。しかしながら、セパレータの総厚みが増加すること (2 x 2 5 μm = 5 0 μm) は、結果として体積エネルギー密度を、8 2 m A h / c m ³ (セパレータ S - A が使用される場合) から約 5 0 m A h / c m ³ (セパレータ S - B が使用される場合) まで減少させる (正極、セパレータ、および電解質の体積を考慮)。

40

【 0 1 4 7 】

実施例 5

本発明による電池 B - 2、B - 3、および B - 4 の製造

いくつかの電池 B - 2、B - 3、および B - 4 は、それぞれ :

- 実施例 2 で得られた正極 E - 1 と、
- 二軸延伸ポリプロピレン製のセパレータ S - 2、S - 3、および S - 4 の各々と、およ

50

び

- 厚さ約 100 μm のリチウム金属のフィルムの形態にある、リチウム金属を含む負極とを、

無水雰囲気（露点 < -40 の空気）下に室温において、手動のラミネーティングで組立てることにより調製した。

【0148】

セパレータ S - 2、S - 3、および S - 4 のそれぞれの特性：厚さ t (μ m)、気孔率 P (%)、Gurley 型の多孔度 P_{Gurley} (s / 100 cm³)、100 において 1 時間で測定された縦の熱収縮 R_L (%)、100 において 1 時間で測定された横の熱収縮 R_T (%)、最大パンクチャー強度 F_{max} (ニュートン N)、および破壊時の伸長 E (mm) を、以下の表 5 に示す。別段の指定がない限り、これらの特性は、上記の実施例 3 に記載された通りに得た。

10

【0149】

【表 5】

表 5

セパレータ	t (μm)	P (%)	P _{Gurley} (s/100 cm ³)	R _L (%)	R _T (%)	F _{max} (N)	E (mm)
S-2	38	60	310	<3	<3	40	12.9
S-3	35	>60	77	<3	<3	40	13.9
S-4	25	>60	370	<5	<10	42	14.6

20

【0150】

正極 / セパレータ / 負極アセンブリの各々を、次に TEGDME 中の 1.5 mol / l の LiTFSI 溶液からなる液体電解質で含浸した。

【0151】

電池 B - A (白抜きの円形を用いた曲線)、B - 1 (塗りつぶした四角形を用いた曲線)、B - 2 (塗りつぶしたひし形を用いた曲線)、B - 3 (白抜きの四角形を用いた曲線)、および B - 4 (塗りつぶした三角形を用いた曲線) の、電流率 (C / 20、D / 20) および 40 の温度におけるサイクル数の関数としての、最初のサイクルの放電容量に対する n サイクルの放電容量の比率に相当する相対容量を、図 5 a に示す。

30

【0152】

図 5 a は、何らのデンドライトの出現も、たとえ 30 サイクルの後であっても、本発明による電池 B - 1、B - 2、B - 3、および B - 4 では、用いた二軸延伸セパレータの厚さを問わず示していない。しかしながら、上記の比較実施例 4 において観察されたように、図 5 a は、本発明に準拠しない電池 B - A の早期の死がデンドライトの形成によってもたらされたことを示している。

【0153】

電池 B - A (白抜きの円形を用いた曲線)、B - 1 (塗りつぶした四角形を用いた曲線)、B - 2 (塗りつぶしたひし形を用いた曲線)、B - 3 (白抜きの四角形を用いた曲線)、および B - 4 (塗りつぶした三角形を用いた曲線) の、電流率 (C / 20、D / 20) および 40 の温度におけるサイクル数の関数としての、体積エネルギー密度 (すなわち、容量密度、正極、セパレータ、および電解質の体積を考慮) (mA h / cm³) を、図 5 b に示す。

40

【0154】

図 5 b の結果は、本発明による電池の良好なサイクル性を示している。最大の体積エネルギー密度 (117 mA h / cm³) は、セパレータ S - 1 について得られる (正極、セパレータ、および電解質の体積を考慮)。

【0155】

実施例 6

50

本発明による電池 B - 5 の製造

a) ゲル化ポリマー電解質の調製

リチウム塩 (LiTFSI) (28.2重量%) を、50 °C での磁気攪拌により、TEGDME (21.8重量%) 中に溶解した。次いで、得られた混合物にPEOのコポリマー、Zeospan (登録商標) (50重量%) を添加した。得られた混合物を、実施例2に記載したように、Plastograph (登録商標) ECミキサにおいて、80 °C で30分間混練した。得られた電解質ペーストを、95 °C において、シリコン処理されたPETの2つのプラスチックフィルムの間にラミネートした。

【0156】

b) 本発明による電池 B - 5 の組立て

電池 B - 5 は：

- 実施例2で得られた正極 E - 1 と、
- 上記の工程 a) において得られたようなゲル化ポリマー電解質で前含浸された、二軸延伸ポリプロピレン製のセパレータ S - 1 BPF220 (Bolloré) と、および
- 厚さ約 100 μm のリチウム金属のフィルムの形態にある、リチウム金属を含む負極とを、

無水雰囲気 (露点 < -40 °C の空気) 下に 80 °C において、5 パールでラミネートすることで組立てることにより調製した。

【0157】

二軸延伸ポリプロピレン製のセパレータ S - 1 は、無水雰囲気 (露点 < -40 °C の空気) 下に 80 °C において、および 5 パールの圧力において、セパレータとゲル化ポリマー電解質とをコラミネートすることにより、ゲル化ポリマー電解質で前含浸された。

【0158】

電池 B - 5 の、電流率 D / 20 および 40 mA/g の温度における、サイクル数の関数としての放電中の比容量 (mAh/g) (塗りつぶした円形を用いた曲線)、およびまた、サイクル数の関数としての、n サイクルの充電容量に対する n サイクルの充電容量の比率に相当するクーロン効率 (%) (塗りつぶした四角形を用いた曲線) を、図 6 に示す。

【0159】

図 6 は、何らのデンドライトの出現も、たとえ 85 サイクルの後であっても、本発明による電池 B - 5 においては示していない。

【0160】

得られた体積エネルギー密度は、83 mAh/cm³ である (正極、セパレータ、および電解質の体積を考慮)。

【0161】

比較実施例 7

本発明に準拠しない電池 B - C の製造

a) ゲル化ポリマー電解質の調製

リチウム塩 (LiTFSI) (17.7重量%) を、50 °C での磁気攪拌により、TEGDME (27.3重量%) 中に溶解した。次に、得られた混合物にPEOのコポリマー、Zeospan (登録商標) (15重量%)、およびフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー (PVdF-co-HFP) (30重量%) を添加した。得られた混合物を、実施例2に記載したように、Plastograph (登録商標) ECミキサにおいて、130 °C で30分間混練した。得られた電解質ペーストを、125 °C において、シリコン処理されたPETの2つのプラスチックフィルムの間にラミネートした。

【0162】

b) 本発明に準拠しない電池 B - C の組立て

電池 B - C は：

- 実施例2で得られた正極 E - 1 と、
- 上記の工程 a) において得られたようなゲル化ポリマー電解質と、および

- 厚さ約 100 μm のリチウム金属のフィルムの形態にある、リチウム金属を含む負極とを、

無水雰囲気（露点 < - 40 の空気）下に 80 において、5 パールでラミネートすることで組立てることにより調製した。

【0163】

この実施例では、電池は、少なくともポリプロピレンを含む多孔質二軸延伸セパレータを含まないことから本発明に準拠していない。工程 a) で調製されたゲル化ポリマー電解質中の PVdF - co - HFP の存在は、それがセパレータとして使用可能であるための機械的強度を保証することを可能にする。

【0164】

電池 B - C の、電流率 D / 40 および 40 の温度における、サイクル数の関数としての放電中の比容量 (mAh / g) (塗りつぶした円形を用いた曲線)、およびまた、サイクル数の関数としての、n サイクルの充電容量に対する n サイクルの放電容量の比率に相当するクーロン効率 (%) (塗りつぶした四角形を用いた曲線) を、図 7 に示す。

【0165】

電池 B - C の電圧 (ボルト、V) の変化を、電流率 (C / 40) および 40 の温度におけるその比容量 (mAh / g) の関数として、図 8 にいくつかのサイクルについて示す。この図 8 では、黒色の曲線は最初のサイクルを、また灰色の曲線は 3 回目のサイクルを表す。

【0166】

図 8 は、本発明に準拠しない電池 B - C における 3 回目のサイクルからのデンドライトの出現が、結果として図 7 に見られるサイクル性に有害な影響を及ぼすことを示す。この早期のデンドライトの成長は、形成されたポリスルフィドの PVdF - co - HFP がサイクリング中に崩壊し、結果としてゲル化ポリマー電解質の機械的性質に劣化を生じ、それがもはやそのアンチデンドライトとしての役割を正しく実行しないことに起因し得る。

【0167】

得られた体積エネルギー密度は、95 mAh / cm³ である (正極、セパレータ、および電解質の体積を考慮)。

10

20

【 図 1 】

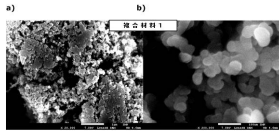


FIG.1

【 図 2 】

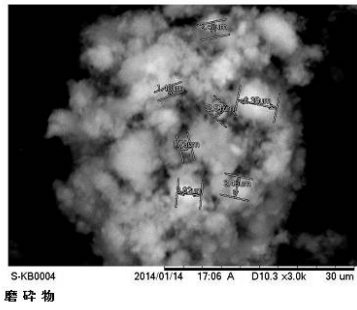


FIG.2

【 図 3 】

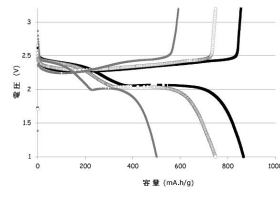


FIG.3

【 図 4 】

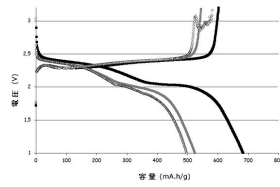


FIG.4

【 図 5 a 】

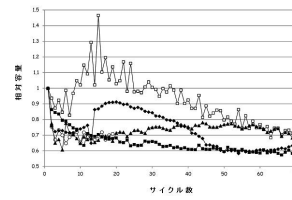


FIG.5a

【 図 5 b 】

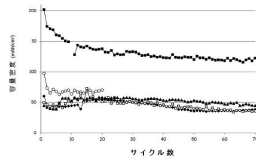


FIG.5b

【 図 8 】

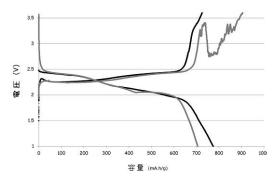


FIG.8

【 図 6 】

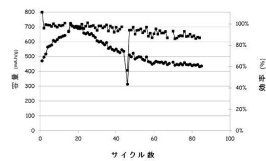


FIG.6

【 図 7 】

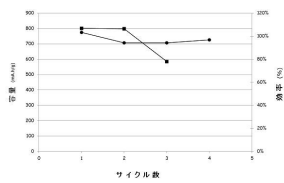


FIG.7

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 M 10/052 (2010.01)		H 0 1 M 10/052	
H 0 1 M 4/62 (2006.01)		H 0 1 M 4/62	Z
H 0 1 M 4/1397 (2010.01)		H 0 1 M 4/1397	
H 0 1 M 4/38 (2006.01)		H 0 1 M 4/38	Z
H 0 1 M 4/136 (2010.01)		H 0 1 M 4/136	
H 0 1 M 4/137 (2010.01)		H 0 1 M 4/137	
H 0 1 M 4/60 (2006.01)		H 0 1 M 4/60	
H 0 1 M 4/1399 (2010.01)		H 0 1 M 4/1399	

- (72)発明者 ルキュイエ, マルゴー
フランス国, エフ - 2 9 7 6 0 パンマルシュ, 4 5 ルート ド ケルグリ
- (72)発明者 デシャン, マルク
フランス国, エフ - 2 9 0 0 0 カンペール, 9 アレ ジョルジュ マセ
- (72)発明者 ゴビシェー, ジョエル
フランス国, エフ - 4 4 0 0 0 ナント, リュ デュ メーヌ, 5 6
- (72)発明者 レトリエ, ベルナール
フランス国, エフ - 4 4 0 0 0 ナント, 2 2 アヴェニュー ド レプロニエール
- (72)発明者 ギヨマル, ドミニク
フランス国, エフ - 4 4 8 8 0 ソトロン, リュ ド ラ モット, 3
- (72)発明者 ポワゾ, フィリップ
フランス国, エフ - 4 4 1 1 9 グランシャン - デ - フォンテーヌ, 3 6 ルート ド ラ グラ
ンド エ

審査官 近藤 政克

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 3 / 1 5 5 0 3 8 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 3 / 0 0 4 9 4 5 (W O , A 1)
米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 0 9 3 9 9 (U S , A 1)
国際公開第 9 9 / 0 1 9 9 3 1 (W O , A 1)
JOURNAL OF POWER SOURCES, 2 0 0 2 年, vol.112,no.2, p.452-460
POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIES, 1 9 9 6 年, vol.7,no.9, p.743-748

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 8 5
H 0 1 M 2 / 1 6
H 0 1 M 4 / 1 3 6
H 0 1 M 4 / 1 3 7
H 0 1 M 4 / 1 3 9 7
H 0 1 M 4 / 1 3 9 9
H 0 1 M 4 / 3 8
H 0 1 M 4 / 6 0
H 0 1 M 4 / 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 5
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 8
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 9