

(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2013-533904

(P2013-533904A)

(43) 公表日 平成25年8月29日 (2013.8.29)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/00	(2006.01)	CO8L 101/00	4J002
CO8L 33/20	(2006.01)	CO8L 33/20	4J100
CO8K 3/06	(2006.01)	CO8K 3/06	5H029
CO8K 3/04	(2006.01)	CO8K 3/04	5H050
CO8F 8/48	(2006.01)	CO8F 8/48	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 19 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2013-513023 (P2013-513023)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成23年5月30日 (2011.5.30)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成25年1月24日 (2013.1.24)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/IB2011/052353		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02011/148357		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成23年12月1日 (2011.12.1)	(74) 代理人	100100354
(31) 優先権主張番号	10164239.5		弁理士 江藤 聡明
(32) 優先日	平成22年5月28日 (2010.5.28)	(72) 発明者	ヤンセン, ニコレ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ドイツ、55234、ベルマースハイム、アム、ヒルデガルドイスベルク、5アー
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 複合材料、これらの製造方法、及びこれらを電気セルに使用する方法

(57) 【要約】

複合材料、その製造方法、及びこれらを電気セルに使用する方法

(A) 少なくとも1種の有機ポリマー、

(B) 硫黄、及び

(C) sp^2 -混成炭素原子を少なくとも60%含む多形体の状態のカーボン、

の反応生成物を含み、及び追加的に、硫黄 (B) で充填されたカーボン (C) を含む粒子又は領域を含むことを特徴とする複合材料。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 少なくとも 1 種の有機ポリマー、
 (B) 硫黄、及び
 (C) sp^2 -混成炭素原子を少なくとも 60% 含む多形体の状態のカーボン、
 の反応生成物を含み、及び追加的に、硫黄 (B) で充填されたカーボン (C) を含む粒子又は領域を含むことを特徴とする複合材料。

【請求項 2】

有機ポリマー (A) が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリスチレン、及び

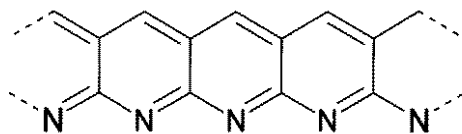
エチレン、プロピレン、スチレン、アクリロニトリル、及び 1, 3-ブタジエンから選ばれる少なくとも 2 種のモノマーのコポリマーから選ばれることを特徴とする請求項 1 に記載の複合材料。

【請求項 3】

有機ポリマー (A) が、ポリアクリロニトリルから選ばれることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の複合材料。

【請求項 4】

ポリアクリロニトリル (A) が、反応の後、少なくとも部分的に、式 I



(I)

の環化生成物の状態で存在することを特徴とする請求項 3 に記載の複合材料。

【請求項 5】

カーボン (C) がカーボンブラックから選ばれることを特徴とする請求項 1～4 の何れか 1 項に記載の複合材料。

【請求項 6】

反応前のポリアクリロニトリル (A) は、平均分子量 M_w が、50000～250000 g/mol の範囲であることを特徴とする請求項 1～5 の何れか 1 項に記載の複合材料。

【請求項 7】

更にバインダー (D) を含むことを特徴とする請求項 1～6 の何れか 1 項に記載の複合材料。

【請求項 8】

ポリアクリロニトリル (A) 及び硫黄と反応していないカーボンブラックを追加的に含むことを特徴とする請求項 1～7 の何れか 1 項に記載の複合材料。

【請求項 9】

請求項 1～8 の何れかに記載の複合材料から、又はこの複合材料を使用して製造される、少なくとも 1 個の電極を含む電気セル。

【請求項 10】

更に金属リチウムを含む電極を少なくとも 1 個含むことを特徴とする請求項 9 に記載の電気セル。

【請求項 11】

ポリマー、環式、又は非環式のエーテル、非環式、又は環式のアセタール、及び環式、又は非環式の有機カーボネートから選ばれる、少なくとも 1 種の非水性の溶媒を含むことを特徴とする請求項 9 又は 10 の何れかに記載の電気セル。

【請求項 1 2】

(A) 少なくとも 1 種の有機ポリマー、
(B) 硫黄、及び
(C) sp^2 -混成炭素原子を少なくとも 60% 含む多形体の状態のカーボン、
を、150～400℃の範囲の温度で相互に反応させることを含む、複合材料を製造するための方法。

【請求項 1 3】

(A) 少なくとも 1 種の有機ポリマー、
(B) 硫黄、及び
(C) sp^2 -混成炭素原子を少なくとも 60% 含む多形体の状態のカーボン、
を、150～400℃の範囲の温度で相互に反応させることを含む、請求項 1～8 の何れか 1 項に記載の複合材料を製造するための方法。

10

【請求項 1 4】

有機ポリマー (A) が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリスチレン、及び
エチレン、プロピレン、スチレン、アクリロニトリル、及び 1, 3-ブタジエンから選ばれる少なくとも 2 種のモノマーのコポリマーから選ばれることを特徴とする請求項 1 2 又は 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

有機ポリマー (A) が、ポリアクリロニトリルから選ばれることを特徴とする請求項 1 2～1 4 の何れか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 1 6】

請求項 9～1 1 の何れか 1 項に記載の電気セルを、自動車、航空機、船、又は固定的なエネルギー貯蔵に使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、審査中の US 暫定出願番号 61/349218 (出願日、2010 年 5 月 28 日) の利益を主張し、これによりこの文献はその全てがここに導入される。

【0002】

30

本発明は、

(A) 少なくとも 1 種の有機ポリマー、
(B) 硫黄、及び

(C) sp^2 -混成炭素原子を少なくとも 60% 含む多形体の状態のカーボン、
の反応生成物を含み、及び追加的に、硫黄 (B) で充填されたカーボン (C) を含む粒子又は領域を含むことを特徴とする複合材料に関する。

【0003】

更に本発明は、本発明の複合材料を製造するための方法に関する。更に本発明は、本発明の複合材料を使用する方法に関する。

【背景技術】

40

【0004】

二次電池、又は再充電可能な電池は、まさしくある実施の形態であり、これにより電気エネルギーを生成した後に貯蔵することができ、及び必要な時に使用 (消費) することができるものである。相当に良好な出力密度のために、最近において、水ベースの二次電池から出発して、電荷の輸送をリチウムイオンによって行う電池を開発することが行われている。

【0005】

しかしながら、カーボンアノード及び金属酸化物に基づくカソードを有する、通常のリチウムイオン電池のエネルギー密度は限られている。リチウム-硫黄電池によって、新しい展望が開かれた。リチウム-硫黄電池では、硫黄カソード中の硫黄が多硫化物イオン(p

50

olysulfide ion)を介して S^{2-} に還元され、これは電池が充電された時に再酸化される。

【0006】

しかしながら問題は、溶媒に対して溶解性であり、そしてアノードに移動可能な多硫化物、例えば Li_2S_4 及び Li_2S_6 の溶解度である。この結果、電気容量の損失、電極の硫黄上への粒子電氣的絶縁材料の堆積が発生し得る。カソードからアノードへの移行は、究極的には、影響を受けたセルの放電、及びバッテリー中のセル死(cell death)をもたらす。この多硫化物イオンの望ましくない移動は、「シャットリング」とも称され、この用語は本発明においても使用される。

【0007】

このシャットリングを抑制するために多くの試みがなされてきた。例えば、J. Wang et al. は、カソードに、硫黄とポリアクリロニトリルの反応生成物を加えることを提案している；非特許文献1 (Adv. Funct. Mater. 2003, 13, 487 ff)。これにより、ポリアクリロニトリルから水素を除去すると同時に硫化水素を形成することにより発生する生成物が形成される。追加的に、硫黄の替りに硫化物、例えば CuS 、 FeS_2 又は 2, 5-ジメルカプロール, 3, 4-チアジアゾールを使用することが提案されている。しかしながら、このようなセルの電気容量は、不満足なものであった；例えば、非特許文献2 (P. Wang, J. Electrochem. Soc. 2002, A1171-1174, 149) 及び非特許文献3 (J. Wang et al., J. Power Sources 2004, 138, 271)、参照。

【0008】

追加的に、硫黄を微細に分散した状態で使用することが提案されている；非特許文献3 (J. Wang et al., J. Power Sources 2004, 138, 271)、参照。しかしながら、高い電流密度では、効率の変動が観察され、著者は、このことはリチウムデンドライトの堆積によるものとしている。これらは内部短絡をもたらすことで、問題を有している。

【0009】

更に、硫黄とポリアクリロニトリルの反応生成物とカーボンブラックを混合し、そしてこれをプレスして電極にすることが提案されている；非特許文献4 (J. Wang et al., Adv. Mater. 2002, 14, 963 ff)。このような電極が電解質としてのポリマーと組合された場合、シャットリング機構の減少が観察される。しかしながら、多くのポリマー電極は、伝導性が低い。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】 Adv. Funct. Mater. 2003, 13, 487 ff

【非特許文献2】 P. Wang, J. Electrochem. Soc. 2002, A1171-1174, 149

【非特許文献3】 J. Wang et al., J. Power Sources 2004, 138, 271

【非特許文献4】 J. Wang et al., Adv. Mater. 2002, 14, 963 ff

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の目的は、単純（容易）に製造することができ、及び従来技術から公知である不利な点を回避するカソード材料を提供することにある。本発明の更なる目的は、対応するカソード材料を製造することができる方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

従って、上記に定義した材料が見出された。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の複合材料の試験用の電気化学セルの概略構成を分解状態で示した図である

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の材料は複合材料 (composite material) であり、この複合材料は本発明において、本発明の複合材料とも称される。複合材料は、手作業では分離することができず、及び個々の成分とは異なる特性を有する固体混合物である材料を意味すると理解される。本発明の材料は特に、粒子状の複合材料である。

10

【0015】

本発明の複合材料は、

(A) ポリマー (A) 又は略して有機ポリマー (A) とも称される、少なくとも1種の有機ポリマー (本発明において、ポリマーという記載は、ホモポリマー及びコポリマーをも含む)、

(B) 硫黄、

(C) sp^2 -混成炭素原子を少なくとも60%含む多形体の状態のカーボン、の反応生成物を含む。

【0016】

ポリマー (A) は、任意のポリマー及びコポリマー、好ましくはアニオン又はラジカル (共) 重合によって得られるポリマーから選ばれることができる。

20

【0017】

他の変形例では、ポリマー (A) は有機ポリエステル、特に脂肪族ポリエステルから選ばれることができる。

【0018】

本発明の一実施の形態では、ポリマー (A) は、アニオン、触媒、又はラジカル (共) 重合によって得られる (コ) ポリマーから選ばれ、特にポリエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリスチレン、及び (エチレン、プロピレン、スチレン、(メト) アクリロニトリル、及び1, 3-ブタジエンから選ばれる、) 少なくとも2種のモノマーのコポリマーから選ばれる。ポリプロピレンも適切である。ポリイソプレン及びポリアクリレートも追加的に適切である。特に好ましいものは、ポリアクリロニトリルで、これは本発明において、ポリアクリロニトリル (A) とも称される。

30

【0019】

本発明において、ポリアクリロニトリルは、ポリアクリロニトリルホモポリマーを意味すると理解されるのみならず、アクリロニトリルと1, 3-ブタジエン又はスチレンとのコポリマーをも意味すると理解される。ポリアクリロニトリルホモポリマーが好ましい。

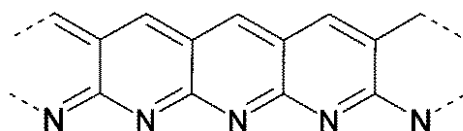
【0020】

本発明の一実施の形態では、ポリアクリロニトリル (A) は反応の後に存在し、すなわち、本発明の複合材料中に、少なくとも部分的に式 (I) の環化生成物の状態で存在する。

40

【0021】

【化1】



(I)

【0022】

50

本発明において、ポリエチレンは、ホモポリエチレンのみならず、エチレンの所定のコポリマーをも意味すると理解され、該所定のコポリマーは、少なくとも50モル%の共重合した状態のエチレン、及び50モル%以下の少なくとも1種のコモノマーを含み、該コモノマーは、例えば α -オレフィン、例えばプロピレン、ブチレン（1-ブテン）、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ペンテン、及びイソブテン、ビニル芳香族化合物、例えばスチレン、及び（メト）アクリル酸、ビニルアセテート、ビニルプロピネート、（メト）アクリル酸の C_1-C_{10} -アルキルエステル、特にメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、 n -ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 n -ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、及びマレイン酸、無水マレイン酸、及びイタコン酸無水物である。ポリエチレンは、HDPE又はLDPEであっても良い。

10

【0023】

本発明において、ポリプロピレンはホモポリプロピレンを意味すると理解されるのみならず、プロピレンの所定のコポリマーをも意味すると理解され、該所定のコポリマーは、少なくとも50モル%の共重合した状態のプロピレン、及び50モル%以下の少なくとも1種の更なるコモノマーを含み、該更なるコモノマーは、例えばエチレン及び α -オレフィン、例えばブチレン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、及び1-ペンテンである。ポリプロピレンは好ましくは、アイソタクチックの、又は基本的にアイソタクチックのポリプロピレンである。

【0024】

20

本発明において、ポリスチレンはスチレンのホモポリマーを意味すると理解されるのみならず、アクリロニトリル、1,3-ブタジエン、（メト）アクリル酸、（メト）アクリル酸の C_1-C_{10} -アルキルエステル、ビニルベンゼン、特に1,3-ジビニルベンゼン、1,2-ジフェニルエチレン及び α -メチルスチレンとのコポリマーをも意味する。

【0025】

他の好ましいポリマー（A）はポリブタジエンである。

【0026】

本発明の一実施の形態では、ポリマー（A）は、反応の前の平均分子量 M_w が50000~500000g/モル、好ましくは250000g/モルのものから選ばれる。

【0027】

30

本発明の一実施の形態では、ポリアクリロニトリル（A）は、反応の前の平均分子量 M_w が10000~500000g/モルのポリアクリロニトリルから選ばれる。

【0028】

ポリマー（A）は、架橋された、又は架橋されていない（コ）ポリマーであって良い。

【0029】

硫黄（B）は、それ自体は公知であり、及び本発明において略して硫黄とも称される。 sp^2 -混成炭素原子(sp^2 -hybridized carbon)を少なくとも60%、好ましくは少なくとも75%含む多形体の状態のカーボン（該カーボンは、本発明において、略してカーボン（C）とも称される）は、それ自体は公知である。例えばカーボン（C）はグラファイトであっても良い。

40

【0030】

%で示した数量は、化学的に反応性の条件下で本発明の複合材料中に導入された、不純物を含む全てのカーボン（C）に基づき、及び質量パーセントを意味している。

【0031】

本発明の一実施の形態では、カーボン（C）はカーボンブラックである。カーボンブラックは例えば、ランプブラック（灰墨）、ファーネスブラック、フレームブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、及びインダストリアルブラックから選ばれても良い。カーボンブラックは不純物、例えば炭化水素、特に芳香族炭化水素、又は酸素含有化合物又は酸素含有基、例えばOH基を含んでも良い。更に、硫黄-、又は鉄-含有不純物がカーボンブラック中に含まれることが可能である。

50

【0032】

一変形例では、カーボン（C）は、部分的に酸化したカーボンブラックである。

【0033】

本発明の一実施の形態では、カーボン（C）はカーボンナノチューブを含む。カーボンナノチューブ（略してCNT）、例えば単壁カーボンナノチューブ（SWCNT）、及び好ましくは複壁カーボンナノチューブ（MWCNT）は、それ自体は公知である。これらを製造するための方法、及び所定の特性は、例えばA. Jess et al. によって、*Chimie Ingenieur Technik* 2006, 78, 94-100に記載されている。

【0034】

本発明の一実施の形態では、カーボンナノチューブは、直径が0.4～50nmの範囲、好ましくは1～25nmの範囲である。

【0035】

本発明の一実施の形態では、カーボンナノチューブは長さが10nm～1mm、好ましくは100nm～500nmの範囲である。カーボンナノチューブはそれ自体公知の方法で製造することができる。例えば、揮発性のカーボン化合物、例えばメタン又は一酸化炭素、アセチレン、又はエチレン、又は揮発性カーボン化合物の混合物、例えば合成ガスを、1種以上の還元剤、例えば水素及び／又は更なるガス、例えば窒素の存在下に分解することができる。他の適切なガス混合物は一酸化炭素とエチレンの混合物である。分解のための適切な温度は、例えば400～1000℃の範囲、好ましくは500～800℃の範囲である。分解(decomposition)のための適切な圧力条件は、例えば、標準圧力～100バール、好ましくは～10バールである。

【0036】

単一又は複壁カーボンナノチューブは、例えば、カーボン含有化合物を、ライトアーク中で、特に分解触媒の存在下、又は不存在下に分解することによって得ることができる。

【0037】

一実施の形態では、揮発性カーボン含有化合物、又は複数種のカーボン含有化合物の分解が、分解触媒、例えばFe、Co又は好ましくはNiの存在下に行われる。

【0038】

上述した出発材料の少なくとも2種、好ましくはポリマー（A）と硫黄が、（本発明の複合材料を製造する過程で）化学的に相互に反応される。このことについて、ポリマー（A）と硫黄が相互に共有結合を結ぶことは必要とされない。例えば、硫黄が単に酸化剤として作用し、そして反応混合物からH₂Sとして除去されることが可能である。

【0039】

本発明の一実施の形態では、ポリマー（A）及び硫黄（B）は、本発明の複合材料を形成する過程で、共有結合を結ぶ。

【0040】

本発明の複合材料は更に、硫黄（B）が充填されたカーボン（C）を含む粒子、又は領域を含む。本発明の一実施の形態では、硫黄はこのような粒子又は領域中でカーボン（C）内に、例えばS⁸環分子の状態、又は直鎖状硫黄分子、例えば直鎖状S⁸分子の状態で、分子的に分散している。

【0041】

このような粒子、又は領域は、例えば電子プローブ・マイクロアナリシス（微小部分分析法）によって検知することができる。

【0042】

本発明の一実施の形態では、このような粒子又は領域内のカーボン（C）の孔は、少なくとも部分的に硫黄（B）によって充填されている。

【0043】

このような粒子又は領域は、平均径が10～100μmの範囲、好ましくは～70μmの範囲であっても良い。これらの粒子は、本発明の複合材料から機械的に除去することが

10

20

30

40

50

できる。領域は、本発明の複合材料から機械的に除去することができない。領域と粒子は、顕微鏡を使用して容易に確かめることができる。

【0044】

本発明の一実施の形態では、このような粒子又は領域は、カーボン（C）及び硫黄（B）を、2：1～1：15の範囲、好ましくは1：1.5～1：10の範囲の質量割合で含む。

【0045】

上述した粒子又は領域は、好ましくは人の目に黒く見える。

【0046】

本発明の一実施の形態では、上述した粒子又は領域は、5質量%以下のポリマー（A）又は5質量%以下の上述した反応生成物を含む。本発明の特定の実施の形態では、ポリマー（A）も、上述した反応生成物も。上述した粒子、又は領域内に検知することができない。

10

【0047】

本発明の複合材料は更に、上述した反応生成物を相当の割合、例えば少なくとも10質量%の範囲で含む粒子、又は領域を含む。後者の粒子又は領域は、直径が5～75 μmの範囲、好ましくは10～50 μmの範囲である。これらは、好ましくは、前者の粒子又は領域よりも小さい。

【0048】

本発明の一実施の形態では、本発明の複合材料は、元素分析で測定して、20～80質量%の範囲、好ましくは30～70質量%の範囲の硫黄を含む。

20

【0049】

本発明の一実施の形態では、本発明の複合材料は、0.1～30質量%、好ましくは1～20質量%の範囲のカーボン（C）を含む。このカーボンは同様に、例えば元素分析によって検知することができるが、元素分析の評価では、カーボンはポリマー（A）を介してでも本発明の複合材料中に入ることを考慮する必要がある。

【0050】

本発明の一実施の形態では、本発明の複合材料は更に、少なくとも1種のバインダー（D）を含む。バインダー（D）は、主として、本発明の複合材料の機械的な安定化のために作用する。

30

【0051】

本発明の一実施の形態では、バインダー（D）は有機（コ）ポリマーから選ばれる。適切な有機（コ）ポリマーの例は、ハロゲン化されたもの、又はハロゲンを有していないものであって良い。例は、ポリエチレンオキシド（PEO）、セルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル-メチルメタクリレートコポリマー、スチレン-ブタジエンコポリマー、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ビニリデンフルオリド-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー（PVdF-HFP）、ビニリデンフルオリド-テトラフルオロエチレンコポリマー、ペルフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー、ビニリデンフルオリドクロロトリフルオロエチレンコポリマー、エチレン-クロロフルオロエチレンコポリマー、エチレン-アクリル酸コポリマー、（任意にアルカリ金属塩又はアンモニアで部分的に中和）、エチレン-メタクリル酸コポリマー、（任意にアルカリ金属塩又はアンモニアで部分的に中和）、エチレン-（メト）アクリルエステルコポリマー、ポリイミド及びポリイソブテンである。

40

【0052】

適切なバインダーは特に、ポリビニルアルコール及びハロゲン化された（コ）ポリマー、例えばポリビニルクロリド、又はポリビニリデンクロリド、特にフッ素化された（コ）ポリマー、例えばポリビニルフルオリド、及び特にポリビニリデンフルオリド、及びポリテトラフルオロエチレンである。

50

【0053】

バインダー（D）の平均分子量 M_w は、広い範囲内で選ぶことができ、適切な例は20000g／モル～1000000g／モルである。

【0054】

本発明の一実施の形態では、本発明の複合材料は、0.1～10質量％の範囲、好ましくは5～10質量％、及びより好ましくは7～8質量％の範囲のバインダーを含む。

【0055】

バインダー（D）は、種々の方法で、本発明の複合体内に導入することができる。例えば、溶解性のバインダー（D）例えばポリビニルアルコールを、適切な溶媒、又は溶媒混合物（例えば、ポリビニルアルコールには水／イソプロパノールが適切である）に溶解させ、そしてカソードの更なる成分で懸濁物を製造することが可能である。適切な基材に施した後、溶媒又は溶媒混合物が除去され、例えば蒸発され、本発明の複合材料が得られる。ポリビニリデンフルオリドのための適切な溶媒はNMPである。

10

【0056】

バインダー（D）として、やや溶けにくいポリマー、例えばポリテトラフルオロエチレン、又はテトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレンコポリマーを使用することが望ましく、このバインダー（D）とカソードの更なる成分の懸濁粒子が製造され、そして加熱した条件下で圧縮される。

【0057】

本発明の一実施の形態では、本発明の複合材料は追加的に、非反応条件下に複合材料に導入されるカーボンを含む。この追加的なカーボンは、カーボン（C）と同じ材料から選ばれても良い。これは各場合において、カーボン（C）と同一であって良く、又は異なっても良い；例えば、カーボン（C）及び選ばれた追加的なカーボンは、2種の異なるカーボンブラック、又はグラファイトであっても良い。

20

【0058】

本発明の一実施の形態では、本発明の複合材料は、有機ポリマー（A）、又はポリアクリロニトリル（A）及び硫黄（B）と反応しなかったカーボンブラックを追加的に含む。

【0059】

本発明の一実施の形態では、本発明の複合材料は、0.1～10質量％の範囲の追加的なカーボン、好ましくは追加的なカーボンブラックを含む。

30

【0060】

本発明の複合材料は、電極として、又は電極を製造するために特に適切であり、特にリチウム含有電池の電極を製造するために適切である。本発明は、本発明の複合材料を、電気セル（電池）のための電極として、又はこの電極を製造するために使用方法を提供する。本発明は更に、少なくとも1種の本発明の複合材料から製造された、又はこの複合材料を使用して製造された、少なくとも1つの電極を含む電気セル（電池）を提供する。

【0061】

本発明の一実施の形態では、この電極は硫黄カソード又はSカソードとも称することができるカソードである。本発明において、カソードと称される電極は、放電（運転）において還元作用を有するものである。

40

【0062】

本発明の一実施の形態では、本発明の複合材料が処理され、そして例えば連続的なベルトの状態の電極が得られ、これは電池製造で処理される。

【0063】

本発明の複合材料から製造される電極は、例えば厚さが20～500 μm 、好ましくは40～200 μm の範囲である。これらは例えば棒形状の構造を有して良く、又は丸い形状、楕円形の形状、又は角柱、又は立方体の形状に形成されていても良く、又は平坦な電極として形成されていても良い。

【0064】

本発明の一実施の形態では、本発明の電気セルは、本発明の複合材料、及び（金属亜鉛

50

、金属ナトリウム、又は好ましくは金属リチウムを含む) 少なくとも1つの電極を含む。

【0065】

本発明の一実施の形態では、本発明の電気セルは、本発明の複合材料、及び更なる電極に加え、室温では液体又は固体であって良く、好ましくはポリマー、環式、又は非環式エーテル、環式及び非環式アセタール、環式、又は非環式有機カーボネートから選ばれる、少なくとも1種の非水性の溶媒、及びイオン液体を含む。

【0066】

適切なポリマーの例は特に、ポリアルキレングリコール、好ましくはポリ-C₁-C₄-アルキレングリコール、及び特にポリエチレングリコールである。これらのポリエチレングリコールは、20モル%以下の1種以上のC₁-C₄-アルキレングリコールを、共重合した状態で含んでも良い。ポリアルキレングリコールは、メチル又はエチルによって二重

10

【0067】

適切なポリアルキレングリコール、及び特に、適切なポリエチレングリコールの分子量M_wは、少なくとも400g/モルであって良い。

【0068】

適切なポリアルキレングリコール、及び特に、適切なポリエチレングリコールの分子量M_wは、50000g/モル以下、好ましくは20000g/モル以下であって良い。

【0069】

適切な非環式エーテルの例は、例えば、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンであり、好ましくは1, 2-ジメトキシエタンである。

20

【0070】

適切な環式エーテルの例は、テトラヒドロフラン及び1, 4-ジオキサンである。

【0071】

適切な非環式アセタールの例は、例えば、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、1, 1-ジメトキシエタン、及び1, 1-ジエトキシエタンである。

【0072】

適切な環式アセタールの例は、1, 3-ジオキサン及び1, 3-ジオキソランである。

30

【0073】

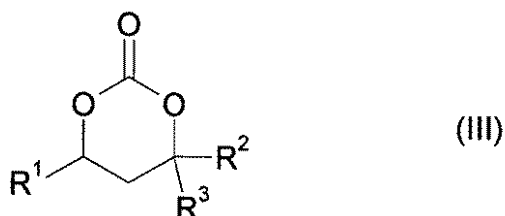
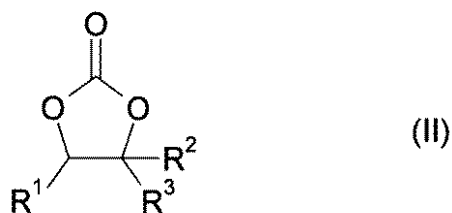
適切な非環式有機カーボネートの例は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びジエチルカーボネートである。

【0074】

適切な環式有機カーボネートの例は、一般式(I I)及び(I I I)

【0075】

【化 2】



10

【0076】

(但し、

R^1 、 R^2 及び R^3 が同一であるか、又は異なっており、及び水素及び C_1-C_4 -アルキル、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、及び $tert$ -ブチルから選ばれ、ここで R^2 及び R^3 は、好ましくは両方が $tert$ -ブチルではない)

20

の化合物である。

【0077】

特に好ましい実施の形態では、 R^1 がメチルであり、及び R^2 及び R^3 がそれぞれ水素であり、又は R^1 、 R^2 及び R^3 がそれぞれ水素である。

【0078】

他の好ましい環式有機カーボネートは、ビニレンカーボネート、式 (IV)

【0079】

30

【化 3】



である。

40

【0080】

(1種以上の) 溶媒は、好ましくは、無水状態として知られている状態で使用され、すなわち、水分含有量が、例えば $Karl\ Fischer$ 滴定によって検知さ得る $1\text{ ppm} \sim 0.1$ 質量%の範囲の状態で使用される。

【0081】

本発明の一実施の形態では、本発明の電気化学セルは、1種以上の伝導性塩を含み、該伝導性塩はリチウム塩が好ましい。適切なリチウム塩の例は、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC(C_nF_{2n+1}SO_2)_3$ 、リチウムイミド、例えば $LiN(C_nF_{2n+1}SO_2)_2$ (但し、 n は1~20の範囲の整数である)、 $LiN(SO_2F)_2$ 、 Li_2SiF_6 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlCl_4$ 、及び一般式 $(C_nF_{2n+1})_3N^+PF_6^-$

50

$LiSO_2)_mXLi$

(但し、 m が以下のように定義される：

X が酸素、及び硫黄から選ばれる場合には、 $m = 1$

X が窒素、及びリンから選ばれる場合には、 $m = 2$ 、及び

X がカーボン、及びシリコンから選ばれる場合には、 $m = 3$)

の塩である。

【0082】

好ましい伝導性（導電性）の塩は、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ から選ばれ、 $LiPF_6$ 、及び $LiN(CF_3SO_2)_2$ が特に好ましい。

10

【0083】

本発明の一実施の形態では、本発明の電気化学セルは1つ以上のセパレーター（該セパレーターによって電極が機械的に分離される）を含む。適切なセパレーターは、（金属リチウムに対して、及び硫化リチウム及びリチウム多硫化物に対して非反応性の）ポリマーフィルム、特に多孔性ポリマーフィルム、特に多孔性ポリマーフィルムである。セパレーターのための特に適切な材料は、ポリオレフィン、特にフィルム状の多孔性ポリエチレン、及びフィルム状の多孔性ポリプロピレンである。

【0084】

ポリオレフィン、特にポリエチレン又はポリプロピレンからできたセパレーターは、多孔率が35～45%の範囲であっても良い。適切な孔径は、例えば30～500nmの範囲である。

20

【0085】

本発明の他の実施の形態では、選ばれたセパレーターは、無機粒子で充填されたPET不織布でできたセパレーターであっても良い。このようなセパレーターは、多孔率が40～55%の範囲であっても良い。適切な孔径の範囲は、例えば、80～750nmの範囲である。

【0086】

本発明の電気セルは、特に高い容量、（繰り返し充電された後であっても）高い性能、及び相対的に延期されたセル死(cell death)である。シャットリングは極めて効果的に抑制できる。本発明の電気セル（電池）は、自動車、航空機、船、又は固定的なエネルギー貯蔵に使用するのに非常に適している。このような使用は、本発明の対象の更なる部分を形成する。

30

【0087】

本発明は更に、本発明の複合材料を製造するための方法を提供し、この方法は本発明において、本発明の製造方法とも称される。本発明の製造方法を行うために、例えば手順は、

(A) 少なくとも1種の有機ポリマー、

(B) 硫黄、及び

(C) sp^2 -混成炭素原子を少なくとも60%含む多形体の状態のカーボン、

を、150～400℃の温度範囲、好ましくは200～350℃の温度範囲で反応させるものであっても良い。

40

【0088】

この工程では、有機ポリマー(A)、硫黄(B)及びカーボン(C)はそれぞれ上記に定義したものである。

【0089】

有機ポリマー(A)は、好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリスチレン、及び（エチレン、プロピレン、スチレン、アクリロニトリル及び1, 3-ブタジエンから選ばれる、最も好ましくはアクリロニトリルから選ばれる、）少なくとも2種のモノマーのコポリマーから選ばれる。

【0090】

50

本発明の製造方法は、溶媒、例えばトルエン又はエタノールの存在下に行うことができる。しかしながら、本発明の製造方法を溶媒無しで行うことが好ましい。

【0091】

本発明の一実施の形態では、本発明の製造方法は、環境圧力、すなわち標準圧力で行われる。

【0092】

本発明の他の実施の形態では、本発明の製造方法は上昇した圧力、例えば1.1～100バールで行われる。

【0093】

本発明の他の実施の形態では、本発明の方法は、自己圧力(*autogenous pressure*)で行われる。この目的のために、任意の圧力を設定することができ、例えば、10バール又は他に標準圧力を設定することができ、及び反応を圧力容器、例えばオートクレーブ内で行うことができる。特に H_2S を形成するガス状の副生成物は、反応の間の圧力を上昇させ得るもので、例えば100バールまで、又はこれを超えて上昇させ得る。本発明の製造方法を自己圧力下に行うことが所望される場合反応を監視するために圧力測定を使用することができる。

【0094】

本発明の一実施の形態では、本発明の製造方法を、10分～100時間の範囲、好ましくは2～24時間の範囲の期間にわたり行うことができる。

【0095】

反応が終わった後、得られた本発明の複合材料から H_2S を除去、例えばこれを脱ガスすることが好ましい。脱ガスは、例えばガス抜き(*evacuating*)により、又は不活性ガス、例えば窒素又は希ガス、例えばアルゴンを使用してパージすることによって行うことができる。

【0096】

本発明の複合材料は通常、粉状態で得られる。

【0097】

本発明は更に、少なくとも1つの本発明の電気セルを使用して、自動車、航空機、船、又は固定的なエネルギー貯蔵器を運転するための方法を提供する。

【0098】

以下に実施例を使用して本発明を説明する。

【0099】

%で表わされた数量は、他に明確な記載がなければ、質量パーセントを表す。

【0100】

I. 複合材料の合成

I. 1 カーボンの無しの比較複合材料C-CM. 1の合成

25gの硫黄、及び20gのポリアクリロニトリルを、すり鉢内で粉末にし、そして300mlのオートクレーブ内に装入した。この混合物を自己圧力下に300℃に加熱し、そして12時間にわたり攪拌した(300rpm)。この過程で、圧力は43バールに上昇した。次に形成された H_2S をNaOH洗浄機を介して放出し、そして得られた比較複合材料C-CM. 1を24時間の期間にわたり窒素でパージした。38gの硬い、暗い灰色～黒色の粉C-CM. 1が得られた。

【0101】

元素分析：

C = 35.4 g / 100 g

S = 50.6 g / 100 g

N = 12.4 g / 100 g

H = 1.7 g / 100 g。

【0102】

I. 2 本発明の複合材料CM. 2の合成

20 gの硫黄、10 gのポリアクリロニトリル、及び6 gのカーボンブラック（K e t j e n B l a c kとして市販されている）を、すり鉢内で粉末にし、そして300 mlのオートクレープ内に装入した。この混合物を自己圧力下に280℃に加熱し、そして12時間にわたり攪拌した（300 r p m）。この過程で、圧力は43バールに上昇した。次に形成された H_2S をNaOH洗浄機を介して放出し、そして得られた本発明の複合材料C-CM. 2を24時間の期間にわたり窒素でパージした。29.4 gの硬い、暗い灰色～黒色の粉が得られた。

【0103】

元素分析：

C = 43.5 g / 100 g

S = 45.8 g / 100 g

N = 7.5 g / 100 g

H = 1.4 g / 100 g。

【0104】

本発明の複合材料CM. 2の試料を分析するために、EPMA（電子プローブ・マイクロアナリシス）を使用した。元素分布を、EDXSを使用して20 kVで測定した（EDXS：Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy）。これは、平均径が20～70 μm の範囲で、及び硫黄が充填されたカーボンブラックから成る粒子を含んでいた。更に、本発明の複合材料CM. 2の試料は、ポリアクリロニトリルと硫黄及びカーボンブラックの反応生成物を含み、及び平均径が5～50 μm の粒子を含んでいた。

【0105】

II. 本発明の電気化学セルの製造

1. 05 gの本発明の複合材料CM. 2、

0.352 gのSuper P（登録商標）カーボンブラック、平均粒径：0.04 μm 、BET表面積：62 m^2/g

0.07 gのグラファイト、平均粒径：1.6 μm 、BET表面積：20 m^2/g

0.1 gの、バインダーとしてのポリビニルアルコール（D. 1）、Celvol（登録商標）として市販、

を一緒に混合した。この混合物を、65% H_2O 、30%イソプロパノール、及び5%1-メトキシ-2-プロパノールから成る溶媒混合物中に分散させ、そしてこのように得られた分散物を10時間にわたり攪拌した。この後、分散物をAlホイル上にナイフ被覆し、そして減圧下に10時間にわたり乾燥させた。

【0106】

比較カソードを製造するために、本発明の複合材料CM. 2をC-CM. 1に置き換えたこと以外は、手順は同様であった。

【0107】

III. 本発明の電気化学セルの試験

本発明の複合材料CM. 2の電気化学的な特徴付けのために、電気化学セルを図1に従って構成した。

【0108】

アノード：Liホイル、厚さ50 μm 、

セパレーター：ポリエチレンフィルム、厚さ15 μm 、多孔性

【0109】

実施例IIに従うカソード。

電解質：8質量%のLiN（ SO_2CF_3 ）₂、46質量%の1, 3-ジオキソラン及び46質量%の1, 2-ジメトキシエタン。

【0110】

図1の記号は以下のものを意味する：

1、1' ダイ

10

20

30

40

50

2、2' ナット

3、3' シーリングリングー各場合において二重、各場合における第2の、幾分か小さいシーリングリングはここでは図示せず

4 渦巻バネ

5 ニッケルでできた出力コンダクター

6 ハウジング

【0111】

セルの充電と放電は、4.19 mAの電流、及び1.8～2.5の範囲の電位で行った。セル容量は41.2 mA・hであった。結果を表1にまとめた。

【0112】

表1：本発明に従う電気化学セル、及び本発明のものではない電気化学セルの結果

【0113】

【表1】

例	キャパシタンス 1回目のサイクル [mA・h/gS]	キャパシタンス 5回目のサイクル [mA・h/gS]	キャパシタンス 200回目の サイクル [mA・h/gS]
C-CM.1に基づく カソード	530	360	-
CM.2に基づく カソード	1000	900	550

【符号の説明】

【0114】

1、1' ダイ

2、2' ナット

3、3' シーリングリングー各場合において二重、各場合における第2の、幾分か小さいシーリングリングはここでは図示せず

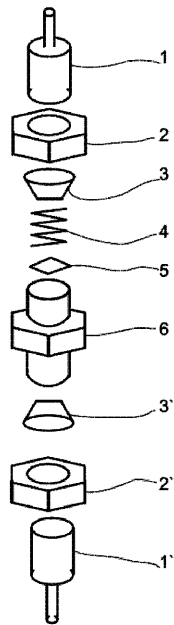
4 渦巻バネ

5 ニッケルでできた出力コンダクター

6 ハウジング

【図 1】

Figure 1: schematic construction of a dismantled electrochemical cell for testing of inventive composite materials



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2011/052353

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K11/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C08K11/-; C08J3/-; C08L101/-; C08F2/-

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)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, polymer?, composite?, sulfur, carbon, carbon black, polymorph, polyacrylonitrile?, graphene, nanotube?

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO2009143405 A2 (UNIV NORTH CAROLINA) 26 Nov.2009 (26.11.2009) Claim 35	1-16
A	CN101558455 A (UNIV PRINCETON) 14 Oct. 2009 (14.10.2009) Claims 1 and 18	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
03 Sep. 2011 (03.09.2011)Date of mailing of the international search report
29 Sep. 2011 (29.09.2011)Name and mailing address of the ISA/CN
The State Intellectual Property Office, the P.R. China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451Authorized officer
SHOU, Jianhong
Telephone No. (86-10)62084481

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/IB2011/052353

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO2009143405 A2	26.11.2009	WO2009143405 A3	11.03.2010
		US20110186789 A1	04.08.2011
CN101558455 A	14.10.2009	KR20090086536 A	13.08.2009
		JP2010506014 T	25.02.2010
		US2010096597 A1	22.04.2010
		US7745528 B2	29.06.2010
		WO2008045778 A1	17.04.2008
		IN200901893P1	20.08.2010
		EP2070093A1	17.06.2009

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 4/58 (2010.01)	H O 1 M	4/58	
H O 1 M 4/62 (2006.01)	H O 1 M	4/62	Z
H O 1 M 4/136 (2010.01)	H O 1 M	4/136	
H O 1 M 10/052 (2010.01)	H O 1 M	10/052	
H O 1 M 10/0569 (2010.01)	H O 1 M	10/0569	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, T M), 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, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, I D, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO , NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

Fターム(参考) 4J002 AA001 AA031 AB012 AB032 AC031 BB031 BB032 BB041 BB051 BB061
BB071 BB072 BB081 BB082 BB091 BB101 BB121 BB122 BB141 BB151
BB182 BB232 BC031 BC041 BC051 BC052 BC061 BC071 BD142 BD152
BE022 BE042 BG062 BG101 BG102 CH022 CM001 CM042 DA017 DA018
DA027 DA028 DA037 DA038 DA046 FD018 FD116 FD117 GQ00 HA09
4J100 AM02P CA31 HA44 HB06 HB09 HE41 HF05 JA43
5H029 AJ03 AJ05 AJ06 AJ14 AK11 AL04 AM02 AM06 BJ12 CJ02
CJ08 CJ22 CJ28 DJ08 DJ09 EJ04 EJ12 HJ01 HJ02 HJ11
HJ14
5H050 AA02 AA07 AA12 AA19 BA16 CA17 CA26 CB12 CB26 DA02
DA03 DA10 DA11 DA13 EA10 EA23 FA02 GA02 GA10 GA22
GA27 HA02 HA11 HA13 HA14