

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6505688号
(P6505688)

(45) 発行日 平成31年4月24日 (2019. 4. 24)

(24) 登録日 平成31年4月5日 (2019. 4. 5)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 4/60 (2006. 01)

HO 1 M 4/60

HO 1 M 4/13 (2010. 01)

HO 1 M 4/13

HO 1 M 4/137 (2010. 01)

HO 1 M 4/137

HO 1 M 4/62 (2006. 01)

HO 1 M 4/62

Z

HO 1 M 4/139 (2010. 01)

HO 1 M 4/139

請求項の数 18 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-527171 (P2016-527171)
 (86) (22) 出願日 平成26年10月29日 (2014. 10. 29)
 (65) 公表番号 特表2017-502449 (P2017-502449A)
 (43) 公表日 平成29年1月19日 (2017. 1. 19)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2014/065682
 (87) 国際公開番号 W02015/063697
 (87) 国際公開日 平成27年5月7日 (2015. 5. 7)
 審査請求日 平成29年10月10日 (2017. 10. 10)
 (31) 優先権主張番号 1360611
 (32) 優先日 平成25年10月30日 (2013. 10. 30)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 510225292

コミサリア ア レネルジー アトミック
 エ オ ゼネルジー アルテルナティブ
 COMMISSARIAT A L' EN
 ERGIE ATOMIQUE ET A
 UX ENERGIES ALTERNA
 TIVES

フランス, パリ エフー75015, リュ
 ー ルブラン 25, パティマン ル ポ
 ナン デ

Batiment Le Ponant
 D, 25 rue Leblanc, F-
 75015 Paris, FRANCE

(74) 代理人 100085545

弁理士 松井 光夫

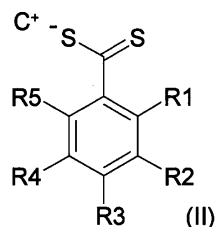
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ベンゼンービス (ジチオン酸) 誘導体を含む、有機電池の電極用物質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

塩基または塩の状態の、少なくとも1の下記式 (II) の構造を有する化合物およびその互変異性型を電極活性物質として使用する方法、



式中、

C^+ は、 Li^+ 、 Na^+ および K^+ から選択されるアルカリ金属カチオンであり、

置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 の少なくとも1が $-C(=S)-S-C^+$ 基を表わし、 C^+ は上記で定義した通りであり、他の置換基は互いに同一または異なり、水素原子、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素から選択されるハロゲン原子、 $-C(=S)-S-C^+$ 基、 $-O-C^+$ 基、 $-S-C^+$ 基 (C^+ は、上記の通りである)、 $(C_1 \sim C_1)$ アルキル基、 $(C_2 \sim C_{12})$ アルケニル基または $(C_6 \sim C_{14})$ アリールまたはヘテロアリール基から選択される R を表わし、あるいは、2 の隣接する置換基 R が、N、

ＯまたはＳから選択される別のヘテロ原子を任意的に含んでもよい３～７員環を一緒になって形成するように互いに結合されていてもよい。

【請求項 2】

R_3 が $-C(=S)-S-C^+$ 基を表わし、 R_1 、 R_2 、 R_4 および R_5 が互いに同一または異なり、請求項 1 で定義された置換基 R を表わすことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

R が、水素原子、 $-C(=S)-S-C^+$ 基、 $-O-C^+$ 基または $-S-C^+$ 基を表わし、 C^+ が、 Li^+ 、 Na^+ および K^+ から選択されるカチオンであることを特徴とする、請求項 1 ～ 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

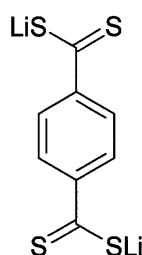
10

【請求項 4】

R が水素原子を表わすことを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

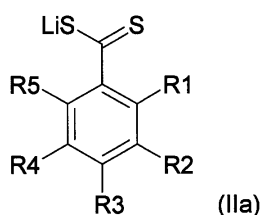
上記化合物が下記式のビスリチウム 1,4-ベンゼンビスジチオエートまたはその互変異性型であることを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。



20

【請求項 6】

塩基または塩の状態の、下記式 (IIa) の化合物およびその互変異性型、



30

式中、

置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 および R_5 の少なくとも 1 が $-C(=S)-SLi$ 基を表わし、他の置換基は互いに同一または異なり、水素原子、塩素、臭素またはヨウ素から選択されるハロゲン原子、 $-C(=S)-SLi$ 基、 $-OLi$ 基、 $-SLi$ 基、 $(C_1 \sim C_{12})$ アルキル基、 $(C_2 \sim C_{12})$ アルケニル基または $(C_6 \sim C_{14})$ アリールまたはヘテロアリール基から選択される置換基 R を表わし、あるいは、2 の隣接する置換基 R が、N、O または S から選択される別のヘテロ原子を任意的に含んでもよい 3 ～ 7 員環を一緒になって形成するように互いに結合されていてもよい。

40

【請求項 7】

請求項 6 に記載の化合物の少なくとも 1 を含む電極活性物質。

【請求項 8】

分散した粉末の形態でまたは溶液で提供される、請求項 7 に記載の物質。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項で定義された化合物の少なくとも 1 を含む活性物質および少なくとも 1 の電子伝導性添加物で全部または一部が形成された電極。

50

【請求項 10】

上記電子伝導性添加物が、炭素繊維、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェンおよびそれらの類似物から選択される、請求項 9 に記載の電極。

【請求項 11】

少なくとも 1 のバインダーをさらに含む、請求項 9 または 10 に記載の電極。

【請求項 12】

上記バインダーが、フッ素化バインダー、カルボキシメチルセルロースから誘導されたポリマー、ポリサッカライドおよびラテックスから選択される、請求項 11 に記載の電極。

【請求項 13】

(i) 請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項で定義された化合物の少なくとも 1、
液相、

10

1 以上の電子伝導性添加物、および

任意的に 1 以上のバインダー

で形成された混合物を得ること、および

(ii) 工程 (i) からの混合物を、ベース基体上でのコーティングまたは印刷技術によって、押出しによって、または共圧延によって沈着させること

から成る工程を少なくとも含む、請求項 9 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の電極を製造する方法。

【請求項 14】

上記ベース基体が、ポリエチレンまたはポリプロピレン型のポリマーフィルムであり、上記方法が、自立した電極を形成するために、上記ポリマーフィルムを分離する後続の工程 (iii) を含む、請求項 13 に記載の方法。

20

【請求項 15】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項で定義された式 (I I) の構造によって官能化されたモノマーを集電体上でインシチュー電気重合することによってポリマーを形成することを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項で定義された化合物の少なくとも 1 を含む活性物質で全部または一部が形成された電極の製造法。

【請求項 16】

(i) 式 (I I) の構造によって官能化された上記モノマーを粉末形態で、リチウム、ナトリウムまたはカリウム電気化学セルの電解質中に導入すること、または上記官能化されたモノマーをリチウム、ナトリウムまたはカリウム電気化学セルの電解質に溶解すること、および

30

(ii) 正極を形成するために上記セルを少なくとも 1 の充電サイクルに付すこと、または負極を形成するために上記セルを少なくとも 1 の放電サイクルに付すこと

からなる工程を少なくとも含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項で定義された化合物の少なくとも 1 を含む活性物質で全部または一部が形成された電極を含む、リチウム、ナトリウムまたはカリウム蓄電池。

【請求項 18】

リチウム蓄電池である、請求項 17 に記載の蓄電池。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム、ナトリウムまたはカリウム蓄電池の分野に関する。特に、これらの蓄電池、特にリチウムイオン電池のための新規な電極活性物質を提供することに向けられる。

【背景技術】

【0002】

リチウム電池は、自律エネルギー源として、特に携帯デバイスにおけるものとして、ますます使用されており、次第にニッケル - カドミウム (NiCd) 電池およびニッケル - 金

50

属水素化物 (NiMH) 電池に取って代わっている。この変化は、リチウム電池の性能における継続的な改善、すなわちNiCdおよびNiMH製品ラインによって提供されるものよりも著しく大きいエネルギー密度をリチウム電池に与えることによって説明される。リチウム電池には、多数の用途、特に、新しい情報通信技術 (NICT)、医療デバイス、電気自動車、光電池のエネルギーの蓄積等における用途がある。

【0003】

これらのリチウム電気化学的発電器は、慣用的に、少なくとも1の電極上でのリチウムのインサージョンまたはデインサージョン (またはインターカレーション - デインターカレーション) の原理で作用する。すなわち、特にリチウムイオン電池では、電池の各充電および放電において、それぞれ正極と負極の間を Li^+ カチオンが行ったり来たりして移動する。正極の活性物質は、充電のときにリチウムイオンを放出し、放電のときにリチウムイオンを組み入れることができる。

10

【0004】

一般に、市販の電池において使用される電極活性化合物は、正極に関しては、ラメラ化合物、例えば $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ および混合化合物 $Li(Ni, Co, Mn, Al)O_2$ 、または $LiMn_2O_4$ と同様の組成を有するスピネル構造を有する化合物である。負極は一般に炭素 (グラファイト、コークスなど) または任意的にスピネル $Li_4Ti_5O_{12}$ またはリチウムと合金を形成する金属 (Sn、Siなど) である。

【0005】

特に、新しいハイブリッドおよび電気自動車または太陽光電池市場に応えるために、コスト、生産量および発電性能の拘束が、新規電極活性物質の追求を強いている。

20

【0006】

この点から、例えば国際公開第2009/043729号パンフレット、国際公開第2009/127674号パンフレットまたは欧州特許出願公開第1244168号明細書において、ポリマーが、その電気伝導性のために活性物質として、慣用の電子伝導体、例えばカーボンブラックの代わりにまたはそれに追加して、すでに提供されている。それは主に、伝導性粒子の懸濁物と比較して、その加工処理の容易性故に使用され、そして、電極活性物質の電氣的パーコレーションを改善することを可能にする。

【0007】

最もよく使用されるポリマーは、ポリアニリン、ポリピロール、窒素原子を有する少なくとも1のヘテロ環を含有するプロトン伝導性化合物、またはジスルフィド架橋を有する成分を鎖上に有するポリマーである。

30

【0008】

例として、米国特許第7,651,647号明細書は、活性物質、例えば酸化銀バナジウムまたはフッ素化炭素と、ポリアニリン、ポリジオキシチオフェンおよびそれらの組み合わせから選択される伝導性ポリマーとの混合物の、電気化学電池の正極の製造における使用を提供する。

【0009】

また、特開2008-192452号公報が挙げられ得る。この文献は、5員ヘテロ芳香族環を有するモノマーから形成された伝導性ポリマー、特にTEMPOラジカルまたは誘導体を有するポリチオフェン、の電極活性物質としての使用を記載している。これらのポリマーは、上記モノマーにTEMPO単位をグラフトし、次いで重合することにより合成される。

40

【0010】

しかし、リチウム蓄電池におけるこれらのグラフト化ポリマーの使用は、完全に満足できるというわけではない。すなわち、それは、上記活性物質から電子を引き出すことを可能にするために、多量の、一般には20~70重量%の慣用の電子伝導体、例えばカーボンブラックの共使用を必要とする。さらに、そのような量の電子伝導体の添加は、不幸なことに、電極のエネルギー密度 (重量または体積) の損失を生じ、そして工業的用途を極めて高価なものにする。最後に、上記ポリマー物質の集電体への付着および電極の良好な機

50

械的強度を確実にするために、追加のバインダーの使用が必要である。

【 0 0 1 1 】

最近、米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 1 8 1 3 0 9 号明細書、米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 1 5 2 5 0 9 号明細書および米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 2 3 9 9 1 7 号明細書が、リチウム電池用の正極物質としてカルボニル化合物を提供した。

【 0 0 1 2 】

これらの物質はエネルギーおよび電力密度の点で有利であるが、それにもかかわらず、それらは、電極の電子およびイオン輸送、ならびに上記物質の化学的、熱的および電気化学的安定性の多数の問題を示す。さらに、これらの物質は、不十分な酸化還元電位を有する。

10

【 発 明 の 概 要 】

【 発 明 が 解 決 し よ う と す る 課 題 】

【 0 0 1 3 】

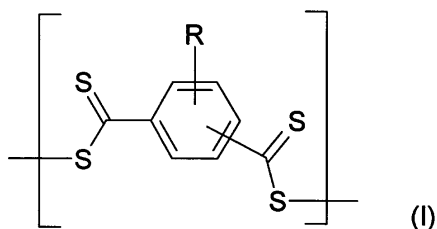
本発明は、リチウム、ナトリウムまたはカリウム蓄電池、好ましくはリチウム蓄電池用の電極物質として使用され得、かつ特に上記欠点を克服することを可能にする新規化合物を提供することに向けられる。

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

【 0 0 1 4 】

特に、本発明は、その局面の第一によれば、塩基または塩の状態の、少なくとも 1 の下記式 (I) の構造を有する化合物、およびその互変異性型を電極活性物質として使用する方法に関する。

20



式中、上記フェニル基は 1 ~ 4 の置換基 R で置換されており、上記置換基は互いに同一または異なり、水素原子、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素から選択されるハロゲン原子、 $-C(=S)-S-C^+$ 基、 $-O-C^+$ 基、 $-S-C^+$ 基 (C^+ は、 Li^+ 、 Na^+ および K^+ から選択されるアルカリ金属カチオン、好ましくは Li^+ である)、 $(C_1 \sim C_{12})$ アルキル基、 $(C_2 \sim C_{12})$ アルケニル基または $(C_6 \sim C_{14})$ アリールまたはヘテロアリール基から選択され、あるいは、2 の隣接する置換基 R が、適切ならば、N、O または S から選択される別のヘテロ原子を任意的に含んでいてもよい 3 ~ 7 員環を一緒になって形成するように互いに結合されていてもよい。

30

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 1 5 】

そのような化合物は、リチウム、ナトリウムまたはカリウム蓄電池、好ましくはリチウム蓄電池のための電極活性物質として特に有利であることが分かる。

40

【 0 0 1 6 】

本発明に従う化合物の電極活性物質としての使用は、幾つかの点で有利であることが分かる。

【 0 0 1 7 】

第一に、本発明にしたがって形成された電極は、良好な可撓性および軽さを示し、これらの特性は、特に携帯システムの状況において望ましい。

【 0 0 1 8 】

それらは、非常に良好な化学的、熱的および電気化学的安定性を示す。

【 0 0 1 9 】

50

それらは、特に米国特許出願公開第2009/181309号明細書、米国特許出願公開第2009/152509号明細書および米国特許出願公開第2005/239917号明細書に記載されたカルボニル化合物を使用するものと比較して、改善された電子およびイオン輸送特性を有し、また、高い酸化還元電位を有する。

【0020】

さらに、粉末状の無機インサージョン物質に基づく慣用の電極と対照的に、本発明の化合物を含む電極は、慣用のコーティングまたは印刷技術、あるいは有機物質を溶液中で処理する他の技術（スピンコーティング、ディープコーティング、噴霧またはドロップキャスト法などのコーティング技術）または熔融状態で処理する他の技術（押し出し、射出成形、回転スペース成形（rotational space molding）または押し出し/ブロー成形技術など）に従って形成され得る。

10

【0021】

本発明に従う化合物、その製造およびその使用の他の特徴、変形および利点は、説明のために与えられかつ本発明を限定しないところの下記説明、実施例および図面を読むことにより、より明確になるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1A】図1Aは、溶液中のBBDTLi₂のPt電極（2mm）上でのサイクリックボルタンメトリー曲線を示す。

【図1B】図1Bは、溶液中のBBDTLi₂のガラス状炭素（3mm）上でのサイクリックボルタンメトリー曲線を示す。

20

【図2A】図2Aは、ボタン電池におけるBBDTPLi₂のサイクリックボルタンメトリー曲線を示す。

【図2B】図2Bは、ボタン電池におけるBBDTPLi₂のサイクリックボルタンメトリー曲線を示す。

【図3】図3は、ボタン電池におけるBBDTLi₂の容量 - 電位曲線を示す。

【図4】図4は、種々の条件でのBBDTLi₂のサイクリック曲線を示す。

【図5】図5は、種々の条件でのBBDTLi₂のサイクリック曲線を示す。

【図6】図6は、種々の条件でのBBDTLi₂のサイクリック曲線を示す。

【図7】図7は、BBDTLi₂の電気加水分解中に記録されたUV - 可視スペクトルを示す。

30

【図8】図8は、ボタン電池におけるTPLi₂（本発明に従わない）の容量 - 電位曲線を示す。

【図9】図9は、種々の条件でのTPLi₂（本発明に従わない）のサイクリック曲線を示す。

【図10】図10は、種々の条件でのTPLi₂（本発明に従わない）のサイクリック曲線を示す。

【図11】図11は、BBDTLi₂およびTPLi₂に関するC/10条件下での容量の比較を示す。

【図12】図12は、BBDTLi₂（C/10条件）およびTPLi₂（C/50条件）に関するサイクル数の関数としての容量の比較を示す。

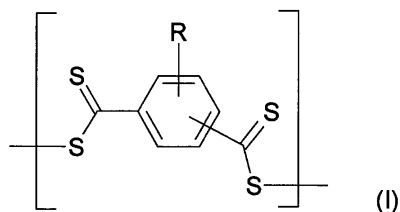
40

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明の化合物

上記で述べたように、本発明に従う化合物は、塩基または塩の状態の、少なくとも1の下記式（I）の構造を有し、また、その互変異性型を有する。



式中、上記フェニル基は 1 ~ 4 の置換基 R で置換されており、上記置換基は互いに同一または異なり、水素原子、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素から選択されるハロゲン原子、
 $-C(=S)-S-C^+$ 基、 $-O-C^+$ 基、 $-S-C^+$ 基 (C^+ は、 Li^+ 、 Na^+ および K^+ から選択されるアルカリ金属カチオン、好ましくは Li^+ である)、($C_1 \sim C_{12}$) アルキル基、($C_2 \sim C_{12}$) アルケニル基または ($C_6 \sim C_{14}$) アリールまたはヘテロアリール基から選択され、あるいは、2 の隣接する置換基 R が、適切ならば、N、O または S から選択される別のヘテロ原子を任意的に含んでもよい 3 ~ 7 員環を一緒になって形成するように互いに結合されていてもよい。

【0024】

本発明の文脈において、

「($C_t - C_z$)、ここで t および z は 1 ~ 14 の値をとり得る」は、t ~ z の炭素原子を有し得る炭素ベースの鎖、例えば $C_1 \sim C_{12}$ 炭素ベースの鎖を意味し、

ハロゲン原子は、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素を意味し、

アルキルは、飽和の、かつ直鎖状、分岐状または環状の脂肪族基、特に 1 ~ 12 の炭素原子を含有するものを意味し、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、t-ブチル、シクロヘキシルまたはシクロペンチル基などが挙げられ得、

アルケニルは、モノまたはポリ不飽和の、かつ直鎖状、分岐状または環状の脂肪族基、特に 2 ~ 12 の炭素原子を含有するもの、例えば 1 以上のエチレン性不飽和を含有するものを意味し、例えば、エチレン、1-メチルエチレン、プロピレン、シクロヘキサジエニルまたはフェニル基などが挙げられ得、

アリールは、6 ~ 14 の炭素原子を含有する単環式、二環式または三環式の芳香族基を意味し、アリール基の例として、フェニル基またはナフチル基などが挙げられ得、

ヘテロアリールは、酸素、硫黄および窒素から選択される 1 ~ 8 のヘテロ原子を含有する、5 ~ 14 員の単環式、二環式または三環式の芳香族ヘテロ環基を意味し、ヘテロアリール基の例として、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピラゾール、オキサジアゾール、チアゾール、イミダゾール、ベンゾチオフェン、キノリンまたはインドール基などが挙げられ得、

3 ~ 7 員環は、酸素、硫黄および窒素から選択される 1 以上のヘテロ原子を任意的に含有していてもよい、3 ~ 7 員の不飽和または飽和の、非芳香族の環式基を意味し、3 ~ 7 員環の例として、シクロプロピル、シクロプロペニル、シクロブチル、シクロブテニル、シクロペンチル、シクロペンテニル、シクロヘキシル、アゼチジニル、ピロリジニル、ピペリジニル、モルホリニル、チオモルホリニル、ピペラジニル、ホモピペラジニル、ジヒドロオキサゾリル、ジヒドロチアゾリル、ジヒドロイミダゾリル、ジヒドロピロリルまたはテトラヒドロピリジニル基などが挙げられ得る。

【0025】

本発明はまた、本発明に従う式 (I) の構造を有する化合物の互変異性型に関する。

【0026】

用語「互変異性型」は、構成上の異性体を意味し、その構造が原子、例えば水素原子の位置および 1 以上の多重結合の位置において異なると理解される。2 の互変異性型は、容易にかつ可逆的に互いへ転化し得る。

【0027】

少なくとも 1 の式 (I) の構造を有する化合物は、塩基または塩の状態で存在し得る。そ

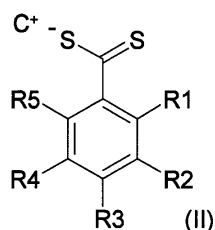
のような塩はまた、本発明の範囲内である。

【0028】

例えば、塩は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属カチオンとの塩または遷移金属の塩、例えばLi/Naアルコキシド、Li/Naスルホネート、Li/Naジアルキルアミドなどであり得る。有機カチオン塩、例えばアンモニウム、ホスホニウムまたはスルホニウム塩も関係し得る。

【0029】

特定の好ましい実施態様によれば、少なくとも1の式(I)の構造を有する化合物が、塩基または塩の状態の下記式(II)の化合物およびその互変異性型から選択される。



10

式中、

C^+ は、 Li^+ 、 Na^+ および K^+ から選択されるアルカリ金属カチオン、好ましくは Li^+ であり、

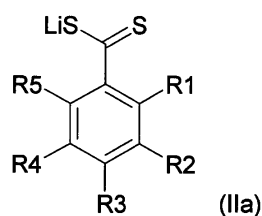
20

置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 または R_5 の少なくとも1が $-C(=S)-S-C^+$ 基を表わし、他の置換基は互いに同一または異なり、水素原子、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素から選択されるハロゲン原子、 $-C(=S)-S-C^+$ 基、 $-O-C^+$ 基、 $-S-C^+$ 基 (C^+ は、上記で定義した通りである)、($C_1 \sim C_{12}$) アルキル基、($C_2 \sim C_{12}$) アルケニル基または ($C_6 \sim C_{14}$) アリールまたはヘテロアリール基から選択される基 R を表わし、あるいは、2の隣接する置換基 R が、適切ならば、N、OまたはSから選択される別のヘテロ原子を任意的に含んでもよい3～7員環を一緒になって形成するように互いに結合されていてもよい。

【0030】

本発明は、その局面の1によれば、特に、塩基または塩の状態の下記式(IIa)の化合物およびその互変異性型に関する。

30



式中、

40

置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 または R_5 の少なくとも1が $-C(=S)-S-Li$ 基を表わし、他の置換基は互いに同一または異なり、水素原子、塩素、臭素またはヨウ素から選択されるハロゲン原子、 $-C(=S)-S-Li$ 基、 $-O-Li$ 基、 $-S-Li$ 基、($C_1 \sim C_{12}$) アルキル基、($C_2 \sim C_{12}$) アルケニル基または ($C_6 \sim C_{14}$) アリールまたはヘテロアリール基から選択される基 R を表わし、あるいは、2の隣接する置換基 R が、適切ならば、N、OまたはSから選択される別のヘテロ原子を任意的に含んでもよい3～7員環を一緒になって形成するように互いに結合されていてもよい。

【0031】

好ましくは、本発明に従う化合物において、 R_3 が $-C(=S)-S-C^+$ 基 (C^+ は、 Li^+ 、 Na^+ および K^+ から選択されるアルカリ金属カチオン、好ましくは Li^+ を示

50

す)を表わし、 R_1 、 R_2 、 R_4 および R_5 が互いに同一または異なり、上記で定義された置換基 R を表わす。

【0032】

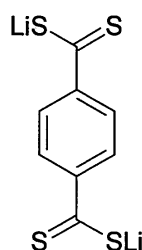
特定の実施態様によれば、 R が、水素原子、 $-C(=S)-S^-C^+$ 基、 $-O^-C^+$ 基または $-S^-C^+$ 基 (C^+ は、 Li^+ 、 Na^+ および K^+ から選択されるアルカリ金属カチオン、好ましくは Li^+ である) を表わす。

【0033】

好ましくは、 R が水素原子を表わす。

【0034】

特に、下記式の化合物であるビスリチウム 1,4-ベンゼンビスジチオエートまたはその互変異性型に関係し得る。



10

20

【0035】

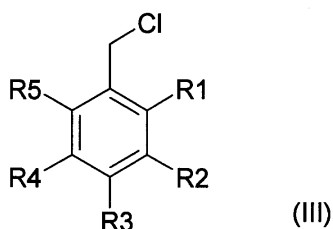
上記で定義された式 (I) の構造の少なくとも 1 を有する生成物は、当業者に公知の一般的方法によって製造され得る。

【0036】

さらに、本発明に従う式 (II) の化合物は、少なくとも下記：

- (a) リチウム、ナトリウムまたはカリウムエトキシドと硫黄との反応、および
 - (b) 工程 (a) の結果得られた反応混合物を下記式 (III) の化合物と、式 (II) の化合物の形成に有利な条件下で接触させること
- を含む製造法に従って製造され得る。

30



(III)

式中、

置換基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 または R_5 の少なくとも 1 が $-CH_2Cl$ 基を表わし、他の置換基は互いに同一または異なり、水素原子、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素から選択されるハロゲン原子、 $-CH_2Cl$ 基、 $-O^-C^+$ 基、 $-S^-C^+$ 基 (C^+ は、 Li^+ 、 Na^+ および K^+ から選択されるカチオンである)、($C_1 \sim C_{12}$) アルキル基、($C_2 \sim C_{12}$) アルケニル基または ($C_6 \sim C_{14}$) アリールまたはヘテロアリール基から選択される基 R を表わし、あるいは、2 の隣接する置換基 R が、適切ならば、N、O または S から選択される別のヘテロ原子を任意的に含んでもよい 3 ~ 7 員環を一緒に形成するように互いに結合されていてもよい。

40

【0037】

この方法の特定の別の形態によれば、上記方法の工程 (a) が、25 ~ 150 の温度で 1 ~ 48 時間の間行われる。

50

【0038】

もちろん、本発明に従う化合物を得るために合成条件を調整することは当業者次第である。

【0039】

本発明に従う化合物は一般に、そのまま使用するのに適している固体の形態で、または例えば溶液で得られる。

【0040】

電極活性物質

上記で述べたように、本発明に従う化合物は特に、電極活性物質として有利である。

【0041】

用語「電極活性物質」は、本発明の意味において、電気化学的発電器の電極のカチオン C^+ (Li^+ 、 Na^+ または K^+) のインサージョン/デインサージョンのための物質を意味すると理解される。特に、正極の活性物質は、電気化学的発電器の充電時に C^+ イオンを放出することができ、また、放電時に C^+ イオンを組み入れることができる。逆に、負極の活性物質は、電気化学的発電器の充電時に C^+ イオンを組み入れることができ、また、放電時に C^+ イオンを放出することができる。

【0042】

すなわち、本発明は、上記で定義された化合物の電極活性物質としての使用に関する。

【0043】

本発明はまた、その局面の別の1つによれば、上記で定義された化合物の少なくとも1を含む電極活性物質に関する。

【0044】

上記電極物質は、分散された粉末の形態でまたは溶液で製造され得る。

【0045】

上記電極物質は、本発明に従う化合物または上記化合物の混合物を含み得る。上記電極物質は、本発明の化合物に加えて、慣用的に用いられる1以上の追加の化合物、例えば伝導性添加物またはバインダーを含み得る。

【0046】

有利には、この物質が、電極に固定される。

【0047】

電極

本発明は、その局面のさらに別の1つによれば、上述した電極物質で全部または一部が形成された電極に関する。

【0048】

特に、上述した化合物の少なくとも1を含む活性物質および少なくとも1の電子伝導性添加物で全部または一部が形成された電極に向けられる。

【0049】

好ましくは、電極物質が、電極の総重量の10～95重量%、特に当該電極の総重量に関して40重量%超、特に40～80重量%を占める。

【0050】

本発明に従う電極は、特にリチウム発電器の、正極としてまたは負極として使用され得る。

【0051】

慣用的に、本発明に従う電極は、上記電極活性物質が施与されるところの集電体を、特に下記で展開される技術によって含み得る。

【0052】

例えば、アルミニウムまたはステンレス鋼が正極のための集電体として使用され得、また、銅、ニッケルまたは鋼(カット箔、金属フォームまたは圧延箔を与えるように処理されたもの)が負極のための集電体として使用され得る。

【0053】

有利には、本発明に従う電極が集電体を含まなくてよい。

【0054】

特定の実施態様によれば、電極がさらに、1以上の電子伝導性添加物を含み得る。

【0055】

上記電子伝導性添加物は、炭素繊維、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェンおよびそれらの類似物から選択され得る。

【0056】

好ましい実施態様によれば、上記電子伝導性添加物が、電極の総重量に関して、60重量%以下の量で存在し得、好ましくは、電極の総重量に関して40重量%以下、特に20重量%以下の量で存在し得る。

【0057】

特定の実施態様によれば、上記電極が電子伝導性添加物を含まなくてよい。

【0058】

別の特定の実施態様によれば、電極が1以上のバインダーをさらに含み得る。

【0059】

そのようなバインダーは有利には、フッ素化バインダー、特にポリテトラフルオロエチレンまたはポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロースから誘導されたポリマー、ポリサッカライドおよびラテックス、特にスチレン-ブタジエンゴム(SBR)型のラテックス、から選択され得る。

【0060】

好ましい実施態様によれば、上記バインダーが、電極の総重量に関して40重量%以下の量で存在し得、好ましくは、電極の総重量に関して20重量%以下、特に10重量%以下、より特に5重量%以下の量で存在し得る。

【0061】

特に、本発明に従う電極は、電極の総重量に関して、40重量%未満のフッ素化バインダー、特に20重量%未満のフッ素化バインダーを含み得る。

【0062】

特定の別の実施態様によれば、本発明に従う電極がバインダーを含まない。

【0063】

さらに、電極は、蓄電池電極のために通常用いられる他の添加物を含み得る。

【0064】

電極製造法

本発明に従う電極は、種々の技術に従って製造され得る。

【0065】

第一の実施態様によれば、本発明に従う電極は、下記：

(i) 上記で定義された化合物の少なくとも1、液相、特に1以上の有機または水性溶媒を含む液相、および任意的に1以上の電子伝導性添加物および/またはバインダーで形成された混合物を得ること、および

(ii) 工程(i)からの混合物を、ベース基体上でのコーティングまたは印刷技術によって、押出しによってまたは共圧延(corralling)によって沈着させることから成る工程を少なくとも含む製造法によって形成され得る。

【0066】

工程(i)の分散物はまた、水性であるとき、増粘剤、例えばカルボキシメチルセルロースまたはヒドロキシプロピルメチルセルロース型のもの、および/または界面活性剤および/または塩(例えばLiOH)を含み得る。そのような分散物はまた、一般的に「インク」として知られている。インクは例えば、工程(ii)にしたがって、集電体、例えば金属箔、例えばアルミニウムまたは銅で作られた箔上に沈着され得る。インクの沈着は、例えば、フレキソ印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷または噴霧によって行われ得る。当業者は、これらの種々の技術が行われるところの条件を調整する立場にある。

【0067】

ベース基体に関して、それは、ポリエチレンまたはポリプロピレン型のポリマーフィルムであり得る。工程(i i)の後に、自立した電極を形成するために、上記ポリマーフィルムを分離する工程(i i i)が続く。

【0068】

第二の実施態様によれば、本発明に従う電極が、溶液中でのインシチュー電気重合により形成され得る。すなわち、全部または一部が、本発明に従う式(I)の構造で形成されたポリマー層は、式(I)の構造によって官能化されたモノマーの電気重合によって生成され得る。この電極は、適切ならば追加の電子伝導体の存在下で、集電体、例えばアルミニウム、ニッケル、銅、鋼または炭素箔に直接接続され得る。

10

【0069】

本発明は従って、その局面の別の1つによれば、上記で定義された電極の製造法に関し、上記方法は、上記で定義された式(I)の構造によって官能化されたモノマーを集電体上でインシチュー電気重合することによるポリマーの形成を含む。

【0070】

官能化されるモノマーは、特に、ピロール、チオフェン、フルオレン、カルバゾール、アニリン、フェニレン、イソチオナフテン、アセチレン、フェニレン-ビニレンおよびそれらの混合物の群から選択され得る。

【0071】

特に好ましい代わりの形態によれば、電気重合が、リチウム電気化学セル、例えばリチウム電気化学セル内で直接生じる。この構成では、電気重合が、上記セルの第一の充電または放電サイクル中に生じ、そして電極がそれぞれ正極または負極の集電体上でインシチューで形成される。

20

【0072】

特に、インシチュー電気重合による電極の形成法は、少なくとも下記：

(i) 式(I)の構造によって官能化されたモノマーを、リチウム、ナトリウムまたはカリウム電気化学セルの電解質中に粉末形態で導入すること、または上記官能化されたモノマーをリチウム、ナトリウムまたはカリウム電気化学セルの電解質に溶解すること、および

(i i) 正極を形成するために上記セルを少なくとも1の充電サイクルに付すこと、または負極を形成するために上記セルを少なくとも1の放電サイクルに付すことからなる工程を含み得る。

30

【0073】

リチウム電気化学セルの特定の場合には、電解質溶液が、リチウム電池のために慣用的に用いられる電解質から選択され得、上記電解質を通して Li^+ カチオンが移動し得る。電解質は、例えば少なくとも Li^+ カチオンを含む塩で構成され得る。上記塩は、例えば $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiRFSO_3$ 、 $LiCH_3SO_3$ 、 $LiN(RFSO_2)_2$ または $LiN(RFSO_2)_3$ から選択される。ここで、 R_F はフッ素原子、および1~8の炭素原子を含有するパーフルオロアルキル基から選択される。上記塩は好ましくは、極性非プロトン性溶媒、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またはエチルメチルカーボネートに溶解され、そして第一電極と第二電極の間に位置するセパレータ要素によって支持され得る。そのとき、上記セパレータ要素は電解質で含浸される。

40

【0074】

本発明に従う電極の他の代わりの実施態様はまた、特に下記：

本発明の化合物を溶液中で用いることにより、すなわち、本発明に従う活性物質を溶媒中に、任意的に追加の電子伝導体の存在下で溶解し、そして上記溶液を慣用的な技術、例えば印刷(フレキソ印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷、噴霧など)、ドロップキャストリング、浸漬コーティングまたはスピンコーティング技術から選択される技術によって沈着させることにより、または

50

本発明の化合物を熔融状態で使用することにより、すなわち、例えば、任意的に追加の電子伝導体の存在下で、射出成形、押出し、回転成形により構想され得る。上記溶液中での使用は、金属沈着物または炭素ベースのファブリックと共に上記ポリマー型の可撓性集電体上での沈着を促進する。上記押出しの場合には、押出物が棒状で存在し、それは、圧縮（等方圧プレス、カレンダ成形など）により集電体に施与され、または好ましくはフィルム形態で存在し、それは、熔融状態で電気伝導性集電体（Al、Ni、Cu、鋼、炭素など）に直接沈着される。

【0075】

リチウム、ナトリウムまたはカリウム蓄電池

上述したように、本発明は、本発明に従う電極を含むリチウム、ナトリウムまたはカリウム蓄電池に関する。

10

【0076】

好ましくは、それがリチウム蓄電池である。

【0077】

それは、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池、リチウム硫黄電池、リチウム空気電池またはスーパーキャパシタ電池、好ましくはリチウムイオン電池であり得る。

【0078】

電池の残りは、慣用の方法にしたがって形成され得る。

【0079】

一般に、リチウムイオン電池は2の電極（正極および負極）を有する構造を示し、両者は電気伝導性集電体上にコーティングされており、有機または無機のセパレータのいずれかの側に位置されている。現在最も広く使用されている、この構造を組み立てるための2の方法は、巻きつけ（種々の構成要素を円筒状または角柱状に巻くこと）および積み重ね（種々の要素を1層ずつ積み重ねること）である。もちろん、電池を形成するための他の組み立て方、例えば印刷技術が意図され得る。

20

【0080】

本発明に従う電極は、電池の正極または負極を構成し得る。好ましくは、それが負極を構成する。

【0081】

本明細書において、表現「・・・～・・・」および「・・・～・・・の範囲」および「・・・～・・・の間」は等価であり、特に断らない限り、上限および下限が包含されることを意味することが意図される。

30

【0082】

特に断らない限り、表現「1を含む」は、「少なくとも1を含む」として理解されるべきである。

【0083】

以下に、本発明を図面および実施例によって説明するが、これらはもちろん、説明のためであり、本発明を限定するものでない。

【実施例】

【0084】

40

実施例 1

ビスリチウム 1, 4 - ベンゼンビスジチオエート (BBDTLi₂) の調製

リチウムエトキシドの溶液が、滴下漏斗中で10 mLの無水エタノールを0.16 gのリチウム金属に添加することにより調製される。

【0085】

この溶液が次いで、90 mLの無水エタノール中の5.86 gの結晶性硫黄に滴下される。

【0086】

反応混合物が、還流下で約2時間維持される。

【0087】

50

1 当量の , ' - ジクロロ - p - キシレン (1 g) が次いで、固体形態で上記反応混合物に添加され、そして 2 0 時間還流された。

【 0 0 8 8 】

環境温度に冷却後、過剰の硫黄を除去するために上記粗混合物が濾過され、次いでろ液が減圧下で濃縮され、再度濾過された。

【 0 0 8 9 】

溶液が次いで蒸発乾固されて赤色固体を得た。

【 0 0 9 0 】

上記固体がトルエン、シクロヘキサンおよびジクロロメタンで十分に洗浄される。

【 0 0 9 1 】

粗残留固体が、環境温度でエーテル / シクロヘキサン混合物からゆっくり再結晶されることにより精製される。

【 0 0 9 4 】

実施例 2

溶液中の $BBDTLi_2$ のサイクリックボルタンメトリー

0 . 1 M のテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート ($TBAF_6$) を含むアセトニトリル (AN) 中のビスリチウム 1 , 4 - ベンゼンビスジチオエートの 1 mM 溶液が調製される。0 . 1 V / s の速度で 1 ~ 4 V の電位対 Li^+ / Li^0 を走査することにより、サイクリックボルタンメトリー曲線が測定される。

【 0 0 9 5 】

白金電極またはガラス状炭素電極に加えられた電気電位における変化が測定される (それぞれ図 1 A および 1 B) 。

【 0 0 9 6 】

白金電極 (2 mm) に関して (図 1 A) 、ビスリチウム 1 , 4 - ベンゼンビスジチオエートの可逆的還元のプロセスが 1 . 2 5 V の電位対 Li^+ / Li^0 で観察され (実線の曲線) 、次いで、第 2 走査 (点線の曲線) において新しい酸化還元プロセスの出現が 1 . 9 9 V で検出される。

【 0 0 9 7 】

ガラス状炭素電極 (3 mm) に関して (図 1 B) 、ビスリチウム 1 , 4 - ベンゼンビスジチオエートの不可逆的還元が 1 . 0 9 V の電位対 Li^+ / Li^0 で観察される (実線の曲線) 。この電極に関して、第 2 走査 (点線の曲線) において新しい生成物の電氣的発生が 1 . 9 3 V の電位対 Li^+ / Li^0 で観察される。

【 0 0 9 8 】

実施例 3

電極の製造

$BBDTLi_2$: Super P : バインダー = 4 0 : 4 0 : 2 0 (重量 % として) の組成を有する電極が、下記工程に従って製造される。

【 0 0 9 9 】

4 0 % の $BBDTLi_2$ および 4 0 % の Super P がシクロヘキサンの存在下で粉碎される。シクロヘキサンが次いで、環境温度で 3 0 分間蒸発される。

【 0 1 0 0 】

2 0 % のポリビニリデンジフルオライドバインダー (1 2 % PVDF 溶液) および N - メチルピロリドン (NMP) が次いで、インクを形成するために添加される。

【 0 1 0 1 】

このインクが、2 0 0 μm の厚さで銅の集電体上にコーティングされ、次いでオープン中で 5 5 °C で 2 4 時間乾燥される。

【 0 1 0 2 】

1 4 mm の直径を有する電極が、中空パンチを使用して切り抜かれ、次いで Buchi オープン中で 8 0 °C で 4 8 時間乾燥される。

【 0 1 0 3 】

10

20

30

40

50

実施例 4ボタン半電池の製造

本発明に従う電極物質の電気化学的性能を決定するために、「ボタン電池」型の電池が下記：

リチウム金属負極（TEGDME：diox = 1：1（体積％）中の 1 M LiTFSI）、

銅上に沈着された、実施例 1 に従って調製された本発明の化合物を含む、 BBDTLi_2 ：SuperP：バインダー = 40：40：20（重量％）の組成で構成された正極、および

ポリオレフィンに基づく 2 のセパレータ
を用いて製造される。

【0104】

サイクル中の電気電位における変化が測定される（図 2 A（第 1 および第 2 走査）および図 2 B（第 6 ～ 第 8 走査））。

【0105】

第 1 走査では、いくつかの還元プロセスの存在が 1.2 ～ 1.8 V 対 $\text{Li}^+ / \text{Li}^0$ で観察され、第 2 サイクルから、その後に非常に安定な系を生じるための新しい電気化学的信号の出現が観察される（図 2 B）。それは、1.64 V の電位対 $\text{Li}^+ / \text{Li}^0$ での還元プロセスおよび 1.86 および 2.23 V 対 $\text{Li}^+ / \text{Li}^0$ での 2 の酸化プロセスによって特徴付けられる。

【0106】

電気電位の関数としての比容量がまた、測定される（図 3）。第 1 サイクルでは、 $320 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ の容量が測定される。それは、 BBDTLi_2 の理論容量（ $Q_{\text{th}} = 221 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ）より大きい。上記比容量は次いで減少し、5 サイクル後に約 $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ で安定化する（図 4）。

【0107】

電氣的に発生した物質のサイクル挙動が、一方では溶媒を変えることにより（図 5、1 V から 1.8 V まで）、またはエーテルの混合物をカーボネート混合物で置き換えることにより、あるいは他方では種々の電位範囲で（図 6）、種々の条件で測定された。

【0108】

BBDTLi_2 のサイクル中にインシチューで電氣的に発生した物質の性質を理解するために、分光電気化学研究が行われた（図 7）。

【0109】

アセトニトリル中の 0.1 M のテトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート（ $\text{TBAF}_6 / \text{AN}$ ）における BBDTLi_2 の網羅的電気分解が UV 可視分光法によってモニターされ、検電器による主要な変化、例えば約 340 nm でのバンドの強度の減少を、近 IR における新しいバンドの出現を伴って結果する。

【0110】実施例 5

BBDTLi_2 とジリチウムテレフタレート TPLi_2 （本発明に従わない）の性能の比較

ジリチウムテレフタレート（ TPLi_2 ）の調製

1 g のテレフタル酸が、50 mL のエタノール / 水混合物（1 / 1 体積）に分散され、次いで 0.44 g の炭酸リチウムが添加される。

【0111】

上記溶液が、オートクレーブ中で 110 で 48 時間加熱される。沈殿物が次いで遠心分離により分離され、エタノールで洗浄され、次いで 50 で乾燥される。1 g の白色粉末が得られる。

【0112】

TPLi_2 の電気化学的性能

10

20

30

40

50

T P L i ₂ の電気化学的解析が、先の実施例 3 および 4 に記載された手順に従って行われる。ただし、使用された電解質は、カーボネート混合物中の L i P F ₆ の溶液 (1 M) であり、充電条件は C / 5 0 である。

【 0 1 1 3 】

図 8 は、C / 5 0 条件下で最初の 2 サイクル中の比容量の関数としての電位における変化を示す。これらの曲線は、最初の 2 サイクル中の容量における非常に有意な減少を示す。

【 0 1 1 4 】

C / 5 0 条件下でのサイクル数の関数としての比容量の測定 (図 9) は、サイクル数に伴う容量の一定の減少を示す。さらに、放電条件下でのサイクル数の関数としての比容量を表わす図 1 0 から、C / 5 0 条件下での容量が C / 1 0 条件下でのものより大きいことが

10

【 0 1 1 5 】

B B D T L i ₂ と T P L i ₂ の性能の比較

B B D T L i ₂ と T P L i ₂ に関して、C / 1 0 条件下での第 1 1 サイクル中の比容量の関数としての電位の変化が図 1 1 に表わされる。

【 0 1 1 6 】

同様に、図 1 2 では、曲線 および はそれぞれ、T P L i ₂ を有する電池および B B D T L i ₂ を有する電池に関して、放電条件下でのサイクル数の関数としての比容量における変化を表わす。ここで、第 1 では C / 5 0 条件下で、および第 2 では C / 1 0 条件下である。

20

【 0 1 1 7 】

正極の活性物質として本発明に従う B B D T L i ₂ を用いる電池および T P L i ₂ を用いる電池の性能を下記表 1 にまとめる。

【 0 1 1 8 】

【表 2】

正極の活性物質	電圧 ⁽¹⁾ (V vs Li ⁺ /Li)	⁽²⁾ C/10条件下での容量	サイクル挙動	不可逆的損失 (%) ⁽³⁾
BBDTLi₂ (本発明に従う)	2	220	安定	35
TPLi₂ (本発明者らによって調製された)	0.8	80	各サイクルでの性能の損失	60

30

表 1

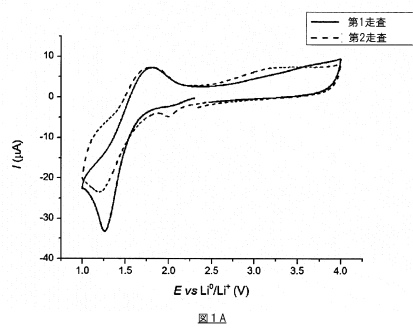
(1) 放電電圧 (第11サイクルにわたる平均電圧値) ;

(2) 第11サイクルにおける容量 (C/10条件) ;

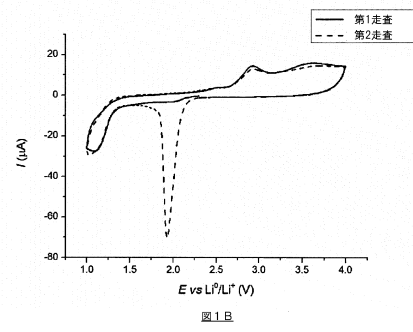
(3) 第1サイクルにおける放電/充電容量の損失。

40

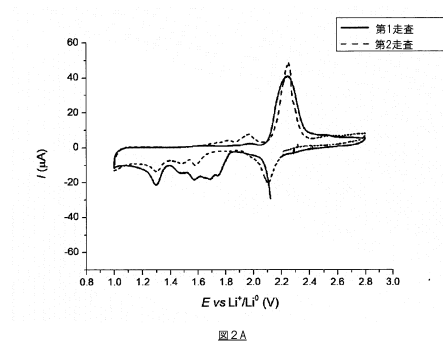
【図 1 A】



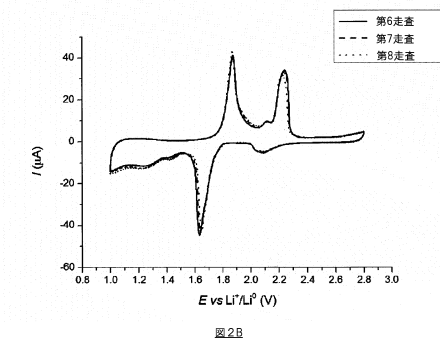
【図 1 B】



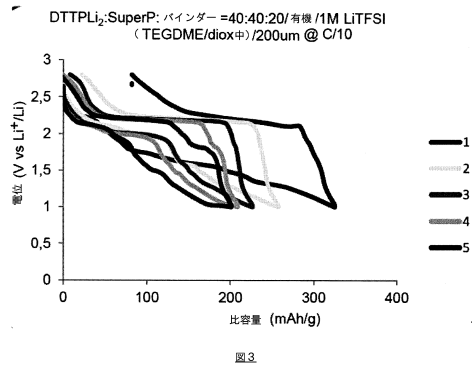
【図 2 A】



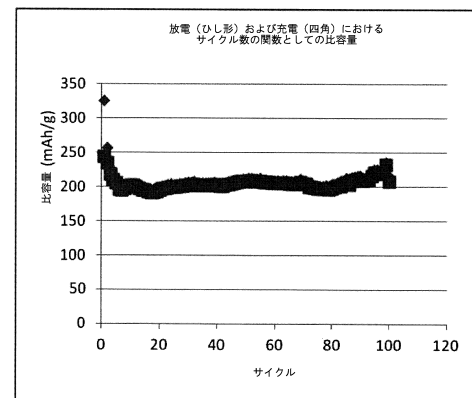
【図 2 B】



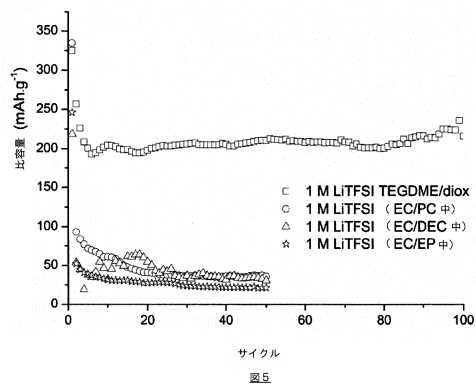
【図3】



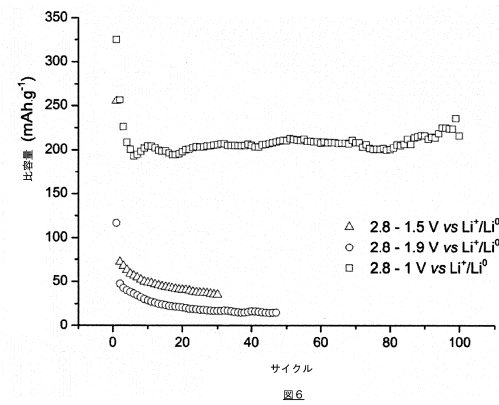
【図4】



【図5】



【図6】



【図 7】

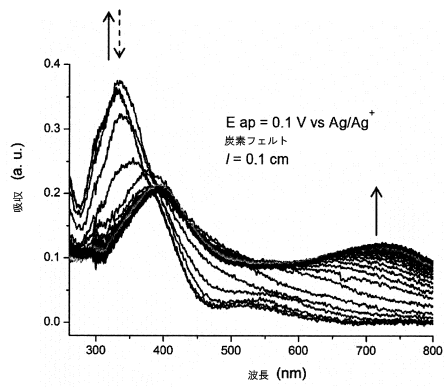


図 7

【図 8】

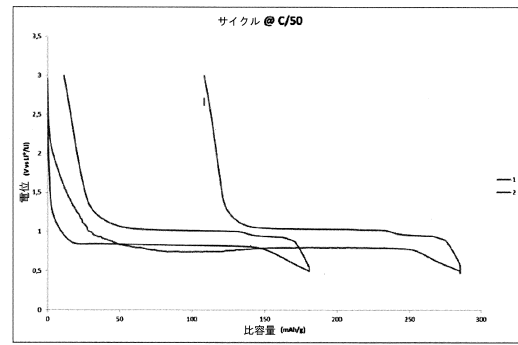


図 8

【図 9】

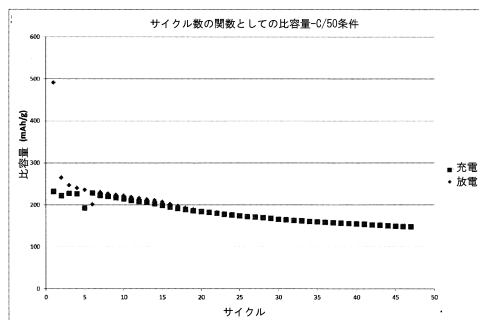


図 9

【図 10】

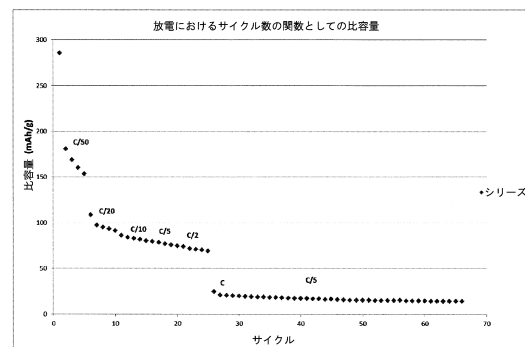


図 10

【図 1 1】

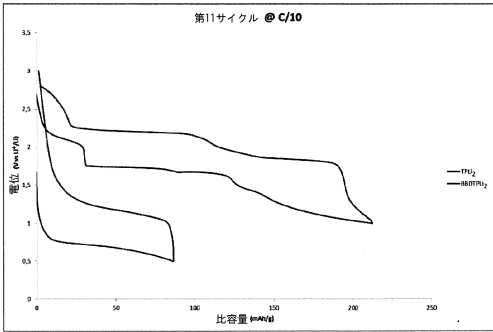


図 1 1

【図 1 2】

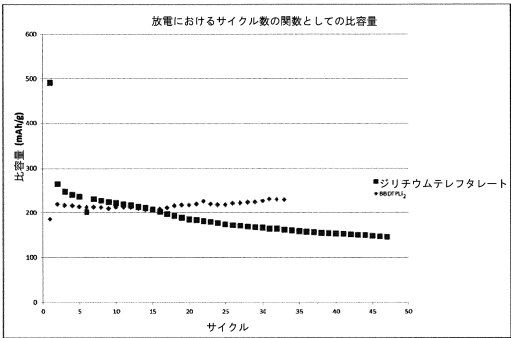


図 1 2

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 M	4/1399 (2010.01)	H 0 1 M	4/1399
H 0 1 M	10/052 (2010.01)	H 0 1 M	10/052
H 0 1 M	10/054 (2010.01)	H 0 1 M	10/054
C 0 7 C	327/18 (2006.01)	C 0 7 C	327/18 C S P
H 0 1 G	11/30 (2013.01)	H 0 1 G	11/30
H 0 1 G	11/86 (2013.01)	H 0 1 G	11/86

(74)代理人 100118599

弁理士 村上 博司

(72)発明者 グテル, ティボー

フランス国, 3 8 1 1 3 ヴーレ - ヴォロワーズ, ロティスメント レ コーディース 4 6

(72)発明者 デュボワ, リオネル

フランス国, 7 3 4 6 0 ヴェラン - アルヴェイ, シェフ リュー (番地なし)

(72)発明者 ヨルダケ, アドリアーナ

フランス国, 3 8 0 0 0 グルノーブル, リュ ピナル 8

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 Polyhedron, 2 0 1 3 年, 64, p.328-338

J. Am. Chem. Soc., 2 0 1 0 年, 132, p.7946-7956

Inorganic Chemistry, 2 0 0 7 年, 46, p.8487-8489

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

H 0 1 M 4 / 6 0

C 0 7 C 3 2 7 / 1 8

H 0 1 G 1 1 / 3 0

H 0 1 G 1 1 / 8 6

H 0 1 M 4 / 1 3 7

H 0 1 M 4 / 1 3 9 9

H 0 1 M 4 / 6 2

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2

H 0 1 M 1 0 / 0 5 4

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)