

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-178779

(P2017-178779A)

(43) 公開日 平成29年10月5日(2017.10.5)

(51) Int.Cl.  
C01B 17/22 (2006.01)F I  
C O 1 B 17/22

テーマコード (参考)

審査請求 有 請求項の数 12 O L 外国語出願 (全 12 頁)

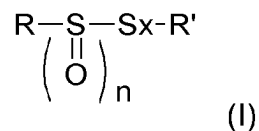
(21) 出願番号	特願2017-82594 (P2017-82594)	(71) 出願人	505005522
(22) 出願日	平成29年4月19日 (2017. 4. 19)		アルケマ フランス
(62) 分割の表示	特願2015-542335 (P2015-542335) の分割		フランス国エフ92700コロンプ、リュ ・デスティエンヌ・ドルブ、420
原出願日	平成25年11月13日 (2013. 11. 13)	(74) 代理人	110001173
(31) 優先権主張番号	1260885		特許業務法人川口国際特許事務所
(32) 優先日	平成24年11月15日 (2012. 11. 15)	(72) 発明者	ポール・ギヨーム・シュミット
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		フランス国、64230・レスカー、リュ ・アンリ・ロジェ・4
		(72) 発明者	ジョルジュ・フレミ
			フランス国、64390・ソープテール・ ドゥ・ペアルヌ、シュマン・ドゥ・クロム

(54) 【発明の名称】 アルカリ金属硫化物を調製するための方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 硫化水素を用いることなくアルカリ金属硫化物を製造する方法の提供。

【解決手段】 1以上の酸素含有アルカリ金属化合物からアルカリ金属硫化物を調製するための方法で、酸素含有アルカリ金属化合物と式(I)の1以上の硫黄含有化合物との反応からなる少なくとも一つの段階a)を含む。



( R は C 1 - 4 の直鎖 / 分岐アルキル基又はアルケニル基 ; n は 0 ~ 2 の整数 ; x は 0 4 の整数 ; R ' は C 1 4 の直鎖 / 分岐アルキル基又はアルケニル基或いは n と x が 0 である場合のみ、R ' が水素 ; R 及び R ' が一緒になって S と共に、2 ~ 8 の C を含み、場合により、O、N 及び S から選択される 1 つ以上のヘテロ原子を含む硫黄ヘテロ環を形成する )

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

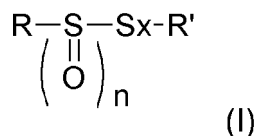
## 【請求項 1】

少なくとも 1 つの酸素含有アルカリ金属化合物からアルカリ金属硫化物を調製するための方法であって、

前記酸素含有アルカリ金属化合物と

式 (I) :

## 【化 1】



10

[式中、

R は、両端値を含んで 1 個から 6 個の炭素原子、好ましくは 1 個から 4 個の炭素原子を含む、直鎖もしくは分岐アルキル基または直鎖もしくは分岐アルケニル基を表し；

n は 0、1 または 2 であり；

x は 0 であるか、または両端値を含んで 1 から 10 の値をとる整数であり、好ましくは、x が 1、2、3、または 4 の整数であり；

R' は、両端値を含んで 1 個から 6 個の炭素原子、好ましくは 1 個から 4 個の炭素原子を含む、直鎖もしくは分岐アルキル基または直鎖もしくは分岐アルケニル基を表すか、または n と x が 0 である場合のみ、R' が水素を表し；

20

あるいは R および R' は一緒になってこれらを担持する硫黄原子と共に、両端値を含んで 2 個から 12 個の炭素原子、好ましくは両端値を含んで 2 個から 8 個の炭素原子を含み、および場合により式 (I) において示される硫黄原子に加えて、酸素、窒素および硫黄から選択される 1 つ以上のヘテロ原子を含む硫黄含有ヘテロ環を形成する。]

の少なくとも 1 つの硫黄含有化合物との反応からなる、少なくとも一つの段階 a) を含む、方法。

## 【請求項 2】

酸素含有アルカリ金属化合物が、前記アルカリ金属の酸化物、水酸化物、炭酸水素塩、炭酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩およびカルボン酸塩ならびにあらゆる割合でのこれらの 2 つ以上の混合物から選択される、請求項 1 に記載の方法。

30

## 【請求項 3】

アルカリ金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびこれらの混合物から選択され；好ましくはアルカリ金属がリチウムである、請求項 1 または請求項 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

式 (I) の硫黄含有化合物が、n が 0 の化合物である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 5】

式 (I) の硫黄含有化合物が、x が 1、2 もしくは 3 の化合物であるか、または平均して x が両端値を含んで 2 と 10 の間、好ましくは x の平均値が両端値を含んで 3 と 5 の間の硫黄含有化合物の混合物である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

40

## 【請求項 6】

硫黄含有化合物が、ジメチルトリスルフィド、ジエチルトリスルフィド、ジメチルトテトラスルフィド、ジエチルトテトラスルフィド、ジメチルジスルフィド、ジエチルジスルフィド、ジ(n-プロピル)ジスルフィド、ジイソプロピルジスルフィドおよびこれらの混合物、好ましくはジメチルジスルフィド、ジエチルトリスルフィド、ジメチルトテトラスルフィドおよびこれらの混合物から選択される、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

50

## 【請求項 7】

段階 a) が、150 と 1500 の間の温度、好ましくは 300 と 800 の間の温度、さらに好ましくは 300 と 600 の間の温度で行われる、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 8】

段階 a) が、例えばシリカ、アルミナもしくは活性炭上に担持されているか、または担持されていない、コバルト酸化物、ニッケル酸化物、モリブデン酸化物およびこれらの混合物から選択される少なくとも 1 つの触媒存在下で、150 と 400 の間の温度、好ましくは 200 と 350 の間の温度で行われる、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

10

## 【請求項 9】

段階 a) が、触媒不存在下で、好ましくは 300 と 600 の間の温度で行われる、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 10】

ジメチルジスルフィド (DMDS) と水酸化リチウムまたは炭酸リチウムまたは酸化リチウムから、好ましくは DMDS と酸化リチウムおよび / または水酸化リチウムから、硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) を調製するための、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 11】

式:  $\text{M}_2\text{S}$  のアルカリ金属硫化物の調製における請求項 1、4、5 または 6 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 つの式 (I) の化合物の使用であって、ここで M が、アルカリ金属、好ましくはリチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウムおよびセシウムから選択され、好ましくはリチウム、カリウム、およびナトリウムから選択されるアルカリ金属を表す、使用。

20

## 【請求項 12】

式 (I) の化合物がジメチルジスルフィドであり、およびアルカリ金属硫化物が硫化リチウムである、請求項 11 に記載の使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

30

## 【0001】

本発明の主題は、アルカリ金属の酸素含有化合物および硫黄含有有機化合物からアルカリ金属硫化物を調製するための方法である。

## 【背景技術】

## 【0002】

アルカリ金属硫化物には多くの異なる分野の用途が存在する。例えば硫化リチウムは、潤滑剤配合物ならびにリチウム - 硫黄電池およびバッテリーなどのエネルギー貯蔵システムの電解質の構成要素としても使用することができる。特にリチウム - 硫黄バッテリーは、リチウムイオンバッテリーよりも持続性 (autonomy) が改善され、より大きなエネルギー密度を有しており、したがって、例えばバッテリーなどのエネルギー貯蔵システムの、新しい世代の前途有望な候補である。

40

## 【0003】

さらに、硫化ルビジウムは、例えば光電池用の半導体フィルムの用途に使用される。硫化ナトリウムもまた、繊維、革および製紙産業などに限定されずに、複数の用途に使用される。

## 【0004】

通常、アルカリ金属硫化物はアルカリ金属化合物と硫化水素との反応によって生産される。したがって、文献 JP 2010 / 163356 号は、硫化水素存在下、有機媒体中における、水酸化リチウムからの硫化リチウムの生産のための方法を開示している。

## 【0005】

50

文献 W O 2 0 1 0 / 0 4 3 8 8 5 号は、硫化水素などの還元剤存在下で遷移金属硫化物およびリチウム含有化合物の固相熱処理により、遷移金属硫化物を含むリチウム合金を得るための方法を開示している。

【 0 0 0 6 】

文献 E P 0 8 0 2 1 5 9 号および U S 4 1 2 6 6 6 6 号は、硫化水素または水素およびガス状硫黄の混合物の存在下、それぞれ水酸化リチウムおよび炭酸リチウムの熱処理による硫化リチウムの生成を開示している。

【 0 0 0 7 】

先行技術のすべての文献は硫化剤として硫化水素を使用している。しかしながら、硫化水素は気体状であり、特に貯蔵、取扱い、そしてその後処理は安全性の観点から厳格な措置が求められる。これは硫化水素が非常に毒性のある気体であり、工業的規模での使用は深刻なリスクを示しており、その使用を制限することが好ましいからである。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1】特開 2 0 1 0 - 1 6 3 3 5 6 号公報

【特許文献 2】国際公開第 2 0 1 0 / 0 4 3 8 8 5 号

【特許文献 3】欧州特許第 0 8 0 2 1 5 9 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 4 1 2 6 6 6 6 号明細書

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

したがって、先行技術の不利益を示さないアルカリ金属硫化物の工業的生産方法を利用可能とすることに、主なニーズが存在する。

【 0 0 1 0 】

本出願人は、驚くべきことに、様々な実験と取扱作業の後に、特定の硫黄含有有機化合物を使うと、硫化水素などの毒性の、非常に毒性が高いガス状反応物に頼らないで、触媒存在下もしくは不存在下で、容易に工業的に達成し得る条件下で、アルカリ金属硫化物の生産のための反応を実施することができることを見出した。

30

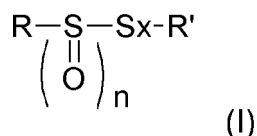
【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

それ故、第一の態様によれば、本発明は少なくとも一つの段階、すなわち少なくとも 1 つのアルカリ金属の酸素含有化合物と式 ( I ) :

【 0 0 1 2 】

【化 1】



40

[式中、

R は、両端値を含んで 1 個から 6 個の炭素原子、好ましくは 1 個から 4 個の炭素原子を含む、直鎖もしくは分岐アルキル基または直鎖もしくは分岐アルケニル基を表し、

n は 0、1 または 2 であり；

x は 0 であるか、または両端値を含んで 1 から 10 の値をとる整数であり、好ましくは、x は 1、2、3、または 4 の整数であり；

R' は、両端値を含んで 1 個から 6 個の炭素原子、好ましくは 1 個から 4 個の炭素原子を含む、直鎖もしくは分岐アルキル基または直鎖もしくは分岐アルケニル基を表すか、または n と x が 0 である場合のみ、R' は水素を表し；

あるいは R および R' は一緒になってこれらを担持する硫黄原子と共に、両端値を含ん

50

で2個から12個の炭素原子、好ましくは2個から8個の炭素原子を含み、および、場合により、式(I)において示す硫黄原子に加えて、酸素、窒素および硫黄から選択される1つ以上のヘテロ原子を含む硫黄含有ヘテロ環を形成する。]

の少なくとも1つの硫黄含有化合物との反応を含む、アルカリ金属硫化物の調製のための方法に関する。

【0013】

上記硫黄含有ヘテロ環のうちで、非限定的な例として、最も一般的なものとして、チオフェン、チオラン、ジチオラン、チアゾール、チアジン、チエパン、ジチエパン、オキサチアンなどが挙げられるが、例えばテルペンへの、特にミルセンへの硫黄の付加生成物などのテルペンの硫黄含有環状誘導体である、モノ、ジ、トリまたはテトラチオペリレンも挙げることができる。

10

【0014】

本発明の方法の文脈で使用され得る式(I)の化合物は多くの利点を示しており、その利点のうち、限定されるものではないが、大気温度でガス状ではなくて、一般的に大気温度では液状であり、そして硫化水素よりも毒性が少なく、極僅かに毒性であるかまたは非毒性であることが挙げられる。毒性で且つガス状の硫化水素の取扱いとは対照的に、液状または固体形態の式(I)の化合物を使用することによって、特にその取扱手順およびアルカリ金属硫化物の合成方法が行われる一般的な方法もまた容易になる。

【0015】

式(I)の化合物のうち、 $n$ および $x$ は同時に値0を表さない、式(I)の化合物が好ましい。別の好ましい実施形態によれば、 $n$ が1を表すものが好ましく、これらのうちで、 $x$ が0を表すものが好ましい。この場合において、式(I)の化合物はスルホキシドであり、その特に好ましい代表例はジメチルスルホキシド(DMSO)である。

20

【0016】

別の実施形態によれば、 $n$ が2を表す式(I)の化合物が好ましく、これらのうちで、 $x$ が0を表すものが好ましい。この場合において、式(I)の化合物はスルホンであり、本発明の方法に特に適するこれらの代表例はテトラメチレンスルホンまたはジメチルスルホンである。

【0017】

特に非常に好ましい実施形態によれば、本発明の方法で使用される式(I)の化合物は、 $n$ が0を表す、式(I)の化合物であり、すなわち、各々、 $x$ が0もしくは1を表すか、または厳密に2以上の整数を表す、硫化物、二硫化物またはポリ硫化物である。

30

【0018】

本発明の有利な実施形態によれば、式(I)の硫黄含有化合物は $n$ が0であって、 $x$ が1、2、3または4であるようなものであり、好ましくは $x$ が1、2、または3であり、好ましくは $x$ が1または2であり、そして完全に好ましくは $x$ が1である。別の実施形態によれば、式(I)の化合物は、式(I)の化合物の混合物であってもよく、平均して $x$ が2と10の間(両端値を含む)であり、好ましくは $x$ の平均値が3と5の間(両端値を含む)を有する化合物である。

【0019】

一実施形態において、式(I)の硫黄含有化合物は、 $R$ および $R'$ が各々、1個から6個の炭素原子、好ましくは1個から4個の炭素原子を含む、直鎖もしくは分岐アルキル基を表すようなものであり、例えば、メチル、エチル、プロピル( $n$ -プロピルまたはイソプロピル)、ブチル( $n$ -ブチル、イソブチル、またはtert-ブチル)、ペンチルおよびヘキシルである。加えて、 $R$ および $R'$ 基が同一である式(I)の化合物が好ましい。

40

【0020】

好ましくは、前記硫黄含有化合物は、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジ( $n$ -プロピル)スルフィド、ジイソプロピルスルフィド、ジ( $n$ -ブチル)スルフィド、ジイソブチルスルフィド、またはジ(tert-ブチル)スルフィドから選択される。さ

50

らにもう1つの好ましいものとして、前記硫黄含有化合物は、ジメチルジスルフィド、ジエチルジスルフィド、ジ(n-プロピル)ジスルフィド、ジイソプロピルジスルフィド、ジ(n-ブチル)ジスルフィド、ジイソブチルジスルフィド、ジ(tert-ブチル)ジスルフィド、ジメチルトリスルフィド、ジエチルトリスルフィド、ジ(n-プロピル)トリスルフィド、ジイソプロピルトリスルフィド、ジ(n-ブチル)トリスルフィド、ジイソブチルトリスルフィド、ジ(tert-ブチル)トリスルフィド、ジメチルテトラスルフィド、ジエチルテトラスルフィド、ジ(n-プロピル)テトラスルフィド、ジイソプロピルテトラスルフィド、ジ(n-ブチル)テトラスルフィド、ジイソブチルテトラスルフィド、ジ(tert-ブチル)テトラスルフィドおよびこれらの混合物から選択され、好ましくはジメチルジスルフィド、ジエチルトリスルフィド、およびジメチルテトラスルフィドであり、ならびに対称または非対称(RおよびR'が各々同じまたは異なる)のジアルキルポリスルフィド(n=0および1 x 10)の混合物であり、例えば、頭字語DSO(ジスルフィド油)で公知の混合物などである。

10

#### 【0021】

上記化合物は、勿論単独または混合物として、例えば、あらゆる割合での2つ以上の上記硫黄含有化合物の混合物として使用することができる。

#### 【0022】

本発明の好ましい実施形態において、前記硫黄含有化合物はジメチルジスルフィド(DMDS)、ジエチルジスルフィド(DEDS)およびこれらの混合物から選択される。

20

#### 【0023】

式(I)の前記硫黄含有化合物は公知であり、市販されているかまたは特許文献から、科学文献から、ケミカルアブストラクトから、またはインターネットから公知の手順で容易に調製される。

#### 【0024】

本発明による方法では、上記したような前記硫黄含有化合物を少なくとも1つの酸素含有アルカリ金属化合物と接触させる。本発明の明細書において、「酸素含有アルカリ金属化合物」とは、少なくとも1つのアルカリ金属原子および少なくとも1つの酸素原子を含む化合物を意味するものと理解される。

#### 【0025】

好ましくは、酸素含有アルカリ金属化合物は、前記アルカリ金属の酸化物、水酸化物、炭酸水素塩、炭酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩およびカルボン酸塩(例: シュウ酸塩、ギ酸塩、酢酸塩、乳酸塩、クエン酸塩など)ならびにあらゆる割合でのこれらの2つ以上の混合物から選択される。

30

#### 【0026】

「アルカリ金属」とは、元素の周期律表の1族のアルカリ金属を意味するものと理解され、さらに具体的にはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびこれらの混合物から選択され、好ましくは前記アルカリ金属がリチウム、ナトリウムまたはカリウムであり、全く好ましくは前記アルカリ金属がリチウムである。

#### 【0027】

酸素含有リチウム化合物については、好ましくは酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)、水酸化リチウム(LiOH)、炭酸リチウム(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、炭酸水素リチウム(LiHCO<sub>3</sub>)、硫酸リチウム(Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、硝酸リチウム(LiNO<sub>3</sub>)およびシュウ酸リチウム(Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)から選択される。

40

#### 【0028】

酸素含有ナトリウム化合物については、好ましくは酸化ナトリウム(Na<sub>2</sub>O)、水酸化ナトリウム(NaOH)、炭酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、炭酸水素ナトリウム(NaHCO<sub>3</sub>)、硫酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、硝酸ナトリウム(NaNO<sub>3</sub>)およびシュウ酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)から選択される。

#### 【0029】

酸素含有カリウム化合物については、好ましくは酸化カリウム(K<sub>2</sub>O)、水酸化カリ

50

ウム ( $\text{KOH}$ )、炭酸カリウム ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )、炭酸水素カリウム ( $\text{KHCO}_3$ )、硫酸カリウム ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )、硝酸カリウム ( $\text{KNO}_3$ ) およびシュウ酸カリウム ( $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) から選択される。

【0030】

酸素含有ルビジウム化合物については、好ましくはルビジウム酸化物 ( $\text{Rb}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{RbO}_2$ )、水酸化ルビジウム ( $\text{RbOH}$ )、炭酸ルビジウム ( $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ )、炭酸水素ルビジウム ( $\text{RbHCO}_3$ )、硫酸ルビジウム ( $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ )、硝酸ルビジウム ( $\text{RbNO}_3$ ) およびシュウ酸ルビジウム ( $\text{Rb}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) から選択される。

【0031】

酸素含有セシウム化合物については、好ましくは酸化セシウム ( $\text{Cs}_2\text{O}$ )、水酸化セシウム ( $\text{CsOH}$ )、炭酸セシウム ( $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ )、炭酸水素セシウム ( $\text{CsHCO}_3$ )、硫酸セシウム ( $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ )、硝酸セシウム ( $\text{CsNO}_3$ ) およびシュウ酸セシウム ( $\text{Cs}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) から選択される。

10

【0032】

上記のアルカリ金属の酸素含有化合物は公知であり、市販されているかまたは特許文献から、科学文献から、ケミカルアブストラクトから、またはインターネットから公知の手順で容易に調製される。

【0033】

本発明による方法は、ジメチルジスルフィド ( $\text{DMDS}$ ) と水酸化リチウムまたは炭酸リチウムまたは酸化リチウムからの、好ましくは  $\text{DMDS}$  と酸化リチウムおよび / または水酸化リチウムからの、硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) の調製に特に適している。

20

【0034】

本発明の方法によれば、「硫黄含有化合物 / 酸素含有アルカリ金属化合物」のモル比は、硫黄 / アルカリ金属のモル比が、両端値を含んで通常 0.5 と 1.0 の間、好ましくは 0.5 と 5 の間であるように選択される。前記モル比が 0.5 未満で本発明の方法を実行してもアルカリ金属の完全な硫化は生じない。モル比が 1.0 を超えて本発明の方法を実行してもかまわないが、式 (I) の化合物の大部分がアルカリ金属の硫化に使われないので実益がない。

【0035】

本発明による方法は、上記の式 (I) の少なくとも 1 つの化合物と上記の少なくとも 1 つの酸素含有アルカリ金属化合物との反応の少なくとも 1 つの段階 a) を含むことを特徴とする。

30

【0036】

本発明の方法の代替形態によれば、段階 a) は、また、式 (I) の硫黄含有化合物からの硫黄原子に対する  $\text{H}_2$  のモル比が 0.01 と 1.0 の間、好ましくは 0.01 と 1 の間である量の水素添加も含む。

【0037】

好ましくは、本発明の方法の段階 a) は 150 と 1500 の間、さらに好ましくは 150 と 800 の間の温度で行われる。

40

【0038】

本発明の方法の一実施形態によれば、段階 a) は 150 と 400 の間、好ましくは 200 と 350 の間の温度で行われる。

【0039】

この最初の温度範囲において、有利には、段階 a) は、特に本反応の反応速度を上げるという目的で、少なくとも 1 つの触媒の存在下で行われる。

【0040】

この場合において、触媒は当業者に公知の任意の形であってもよく、好ましくはコバルト酸化物、ニッケル酸化物、モリブデン酸化物およびこれらの混合物から選択され、それらが、例えばシリカ、アルミナまたは活性炭上に担持されていてもよくまたは担持されて

50

いなくともよい。例えば、触媒は A x e n s から市販されている触媒、例えば H R 6 2 6、H R 5 2 6、H R 5 4 8 または H R 6 4 8 などから選択することができる。

【 0 0 4 1 】

本発明の別の実施形態によれば、段階 a ) は、好ましくは 3 0 0 と 8 0 0 の間の温度、さらにいっそう好ましくは 3 0 0 と 6 0 0 の間の温度で行われる。この二番目の温度範囲において、反応は触媒なしで行うことができるし、好ましくは触媒不存在下で行われる。しかしながら、段階 a ) はこの 3 0 0 と 6 0 0 の温度範囲で、上記したような少なくとも 1 つの触媒存在下で行うことができる。

【 0 0 4 2 】

式 ( I ) の少なくとも 1 つの化合物と少なくとも 1 つの酸素含有アルカリ金属化合物との間の反応は、溶媒媒体中または溶媒不存在下で行うことができるが、使用される溶媒の予測される処理および / または再利用を回避するために溶媒不存在下で反応を行うのが好ましい。

10

【 0 0 4 3 】

本発明による方法の段階 a ) は、選択される温度、反応物の性質、所望の最終生成物の性質、および任意の溶媒ならびに任意の触媒の存在に応じて、圧力下、減圧下または大気圧下で行うことができる。通常、段階 a ) は、簡便性と本発明の方法を実行する全体のコストの明白な理由から、好ましくは大気圧で行われる。

【 0 0 4 4 】

本発明の方法の段階 a ) は、適切な任意のタイプの反応器で、攪拌しながらもしくは攪拌せずに、または反応カラム中で行うことができ、後者の実施形態が特に好ましい。少なくとも 1 つの式 ( I ) の硫黄含有化合物は、予熱するかまたは予熱しないで、液体形態では、連続的にまたはバッチ式で、直接的にまたは式 ( I ) の化合物が気体形態であれば気化器を介して、通常は固体形態の、予熱されているかまたは予熱されていない少なくとも 1 つの酸素含有アルカリ金属化合物の上に、上記したように場合により 1 つ以上の溶媒の存在下で、場合により水素の存在下で、および場合により 1 つ以上の触媒の存在下で注入される。

20

【 0 0 4 5 】

前記酸素含有アルカリ金属化合物の所望の硫化度が得られるように、反応は選択された温度および選択された圧力で十分な時間、通常は数秒と数時間の間の時間で行われる。

30

【 0 0 4 6 】

本発明の一実施形態において、段階 a ) は、また、式 ( I ) の硫黄含有化合物からの硫黄原子に対する  $H_2O$  のモル比 ( 即ち、 $H_2O$  のモル数 / S のモル数の比 ) が有利には 0 . 0 1 と 1 0 の間、好ましくは 0 . 0 1 と 1 の間であるような量の水の添加も含む。代替形態では、上記したように同じ割合で、水を完全にまたは部分的に水素と入れ替えてもよい。

【 0 0 4 7 】

水および / または水素は、一度に、または複数回に分けて、連続もしくは不連続で添加することができる。好ましい実施形態では、水は本発明による方法の段階 a ) の際に添加される。

40

【 0 0 4 8 】

本発明の方法の代替形態によれば、硫黄は反応媒体中に持ち込まれるか、または導入することができる。硫黄は硫黄含有化合物自体から生じるか、または液体形態もしくは固体形態で反応媒体の中に直接添加する ( 注入する ) こともできる。

【 0 0 4 9 】

硫黄が液体形態で反応媒体中に直接注入される場合には、D M D S および液体硫黄 ( S ) を使用することによって、本発明の方法の実施を予想することが可能である。代替形態では、硫黄を固体形態で、例えば固体硫黄と、硫化物を調製することが望まれている酸素含有アルカリ金属化合物との良く混ざった混合物として導入することができる。

【 0 0 5 0 】

50



本発明による少なくとも１つの酸素含有アルカリ金属化合物の硫化の方法は二硫化炭素（ $\text{CS}_2$ ）および／または硫化水素（ $\text{H}_2\text{S}$ ）の存在下で行うことができるが、特にこれらの化合物の毒性と危険性の上記理由から、これは好ましい実施形態を構成するものではないことは理解されるべきである。

【００５１】

本発明の一実施形態において、段階 a) の後には、段階 a) で使用された反応器またはカラム中で調製されたアルカリ金属硫化物の回収の段階 b) が続き、場合によって当業者に公知のいずれかの方法、例えば洗浄、再結晶などに従って、得られたアルカリ金属硫化物を精製する段階 c) が続く。

【００５２】

他の態様によれば、本発明は式： $\text{M}_2\text{S}$  のアルカリ金属硫化物の調製における、上記したような式 (I) の少なくとも１つの化合物の使用に関し、ここで M が好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムから選択されるアルカリ金属の原子を表し、そして特に硫化リチウムの調製におけるジメチルジスルフィドの使用に関する。

【００５３】

上記したように、例えば本発明の方法によって得られたようなアルカリ金属硫化物は、実に多くの分野に用途があり、例えば硫化ルビジウムの場合には光電池のための半導体フィルム、硫化ナトリウムに対して繊維、革および製紙産業、また硫化リチウムの場合には、潤滑剤配合物の構成要素またはエネルギー貯蔵システムにおける電解質もしくは電極の構成要素としての用途もある。

【００５４】

硫化リチウムは、特にエネルギー貯蔵システムにおける構成要素、例えばリチウム硫黄電池およびバッテリーに完全に適しており、これはリチウムイオンバッテリーよりも持続性が改善されており、および高いエネルギー密度を示す。

【００５５】

これは、リチウム金属からできている陰極を使用しているため、リチウムイオンバッテリーが所与の安全性の問題を示し得るからである。このような陰極の使用およびそれに内在する安全性の問題は、硫化リチウムに基づく陽極を使用することによって解決することができる。

【００５６】

これは、この代替によって  $\text{Li}_2\text{S}$  陽極の使用がリチウム源に寄与し、これにより、例えばグラファイト (C)、シリコン (Si)、スズ (Sn) などのリチウム以外の陰極電極材料と組み合わせることができるリチウムイオン／硫黄貯蔵バッテリーを製造することができるからである。

【実施例】

【００５７】

以下の実施例は、添付の請求項に示されるとおりに適用される保護範囲をいかなる方法でも制限せずに、本発明を例証するものである。

【００５８】

[ 実施例 1 ]

Alfa Aesar (社) の  $150\text{ }\mu\text{m}$  の粒径および純度 99.5% を有する粉末酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) をミルで粉砕し、およそ  $10\text{ }\mu\text{m}$  の粒径に再生する。この酸化リチウム粉末 10 g を取り出し、そしてシリケートのるつぼ中に入れる。

【００５９】

3 cm の直径と 50 cm の長さを有する Hastelloy 製のチューブを特別に設計して、チューブの１つの末端から 30 cm (したがって、他の端から 20 cm) に、穴の開いた篩を置き、保持する。この実施例を理解するために、チューブの 30 cm の部分を A 部と称し、およびチューブの 20 cm の部分を B 部と称する。チューブの２つの末端に穴の開いた篩を受け入れてから、このチューブをガス供給ネットワークに接続することを

10

20

30

40

50

意図している。

【0060】

酸化リチウム10gを含むシリケートのるつぼをチューブのB部の中心にセットする。加熱することができるように、チューブを熱分解オープンに挿入する。

【0061】

チューブの2つの末端に穴の開いた篩を置く予防措置を採った後に、A部からB部への方にガスをチューブに供給することができるガス供給ネットワークにチューブの両端を接続する。酸化リチウムの脱水段階を250で10分間、窒素をフラッシュすることによって行う。窒素の流速は50Sl/hである。この段階の終りに、窒素流下で温度を550に昇温させる。

10

【0062】

次いで、アルケマ社から供給された、純度99.5%のジメチルジスルフィド(DMDS)をチューブに注入する。60Sl/hの窒素中で流速60g/hのDMDSをチューブに注入し、酸化リチウム粉末を硫化して硫化リチウムを得る。反応時間を2時間に維持する。硫化の終りに、反応器を流速50Sl/hの窒素下で冷却する。

【0063】

得られた最終粉末のX線蛍光分析では、 $Li_2O$ の $Li_2S$ へのモル転化率に対応する硫化率が95%を超えて許容できるものであることを示している。しかしながら、極少量の炭素含有成分が元素分析によって観察される。

20

【0064】

[実施例2]

実施例1を繰り返すが、この実施例では、60Sl/hの水素(窒素の代わりに)中で流速60g/hのDMDSで硫化反応を行う。DMDS/ $H_2$ 混合物をチューブに注入し、酸化リチウム粉末を硫化して硫化リチウムを得る。反応時間を2時間に維持する。硫化の終りに、反応器を流速50Sl/hの窒素下で冷却する。

【0065】

得られた最終粉末のX線蛍光分析では、 $Li_2O$ の $Li_2S$ へのモル転化率が100%で完全であることを示している。

【0066】

[実施例3]

実施例2を繰り返すが、この実施例では、Axens社からのHR626である、アルミナに担持したコバルト/モリブデン触媒をHastelloy製のチューブのコンパートメントA全体に配置する。したがって、A部およびB部ならびにチューブの末端のその他の部分を分離する、2つの穴の開いた篩の間に総量およそ210mlの触媒が配置される。

30

【0067】

実施例2の酸化リチウムの代わりに、純度99.995%を有する水酸化リチウム( $LiOH$ )粉末はAlfa Aesar(社)から提供される。この $LiOH$ をミルで粉砕し、およそ10 $\mu m$ の粒径に再生する。この水酸化リチウム粉末10gを取り出し、そしてシリケートのるつぼ中に入れる。水酸化リチウム10gを含むシリケートのるつぼをチューブのB部の中心にセットする。

40

【0068】

温度を上昇させることができるように、チューブを熱分解オープンに挿入する。チューブの2つの末端に穴あきスクリーンを置く予防措置を採った後に、A部からB部への方にガスをチューブに供給することができるガス供給ネットワークにチューブの両端を接続する。水酸化リチウムの脱水段階を250で1時間、窒素をフラッシュすることによって行う。窒素の流速は50Sl/hである。

【0069】

この段階の終りに、窒素流下で温度を350に昇温する。次いで、40Sl/hの水素中で流速40g/hのDMDSをチューブに注入し、水酸化リチウム粉末を硫化して硫

50

化リチウムを得る。反応時間は30分間である。硫化の終りに、反応器を流速50Sl/hの窒素下で冷却する。

【0070】

得られた最終粉末のX線蛍光分析では、硫化温度が350である場合にも拘わらず、 $2\text{LiOH}$ の $\text{Li}_2\text{S}$ へのモル転化率が100%で完全であることを示している。

【外国語明細書】  
2017178779000001.pdf