

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-509120

(P2017-509120A)

(43) 公表日 平成29年3月30日 (2017.3.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01M 4/38 (2006.01)	H01M 4/38 Z	4G146
H01M 4/36 (2006.01)	H01M 4/36 A	5H029
H01M 4/134 (2010.01)	H01M 4/134	5H050
H01M 10/0565 (2010.01)	H01M 10/0565	
H01M 10/052 (2010.01)	H01M 10/052	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-555835 (P2016-555835)	(71) 出願人	513306615 ブルー ソリューション フランス国, エフ-29500 エルゲー ガベリック, オデ
(86) (22) 出願日	平成27年3月9日 (2015.3.9)	(71) 出願人	514255523 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 フランス国, エフ-75016 パリ, リ ュ ミシエール-アンジュ, 3
(85) 翻訳文提出日	平成28年11月2日 (2016.11.2)	(71) 出願人	510187118 ユニヴェルシテ・ドゥ・ナント フランス・F-44000・ナント・ケ・ ドゥ・トゥルヴィル・1
(86) 国際出願番号	PCT/FR2015/050568	(74) 代理人	110001416 特許業務法人 信栄特許事務所 最終頁に続く
(87) 国際公開番号	W02015/136197		
(87) 国際公開日	平成27年9月17日 (2015.9.17)		
(31) 優先権主張番号	1452087		
(32) 優先日	平成26年3月13日 (2014.3.13)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

(54) 【発明の名称】 リチウム硫黄電池

(57) 【要約】

本発明は、硫黄と炭素とを活物質として包含する複合材料を包含する正極およびその製造方法、かかる正極を包含するリチウム硫黄電池およびその製造方法に関する。

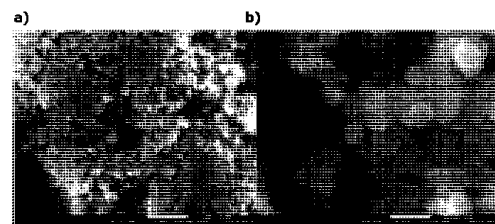


FIG.4

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- 硫黄 (S) と炭素 (C) とを電極活物質として包含する少なくとも 1 種の複合材料

- 少なくとも 1 種のポリマーバインダ P_1 、

- 少なくとも 1 種の低モル質量液体直鎖ポリエーテル、および

- 少なくとも 1 種のリチウム塩 L_1 、

を含み、

前記硫黄 (S) が (正極の) 総質量に対して少なくとも 40 質量%に相当し、ならびに硫黄 (S) と炭素 (C) とを包含する前記複合材料が、次のステップ

10

i) 本質的にメソ多孔性の炭素剤と元素硫黄 S_8 および少なくとも 1 つの S - S 結合を包含する有機硫黄化合物から選択される硫黄剤とを混合し、前記混合物中の硫黄 (S) の量が 75% から 85 質量%の範囲であるステップ、

ii) 前述のステップ i) において得られた前記混合物をミリングするステップ、

iii) 前記硫黄を融解するのに十分な温度で、密閉容器における、前述のステップ ii) において得られた前記ミリングした混合物の熱処理のステップ、

iv) 前述のステップ iii) からの前記熱処理した混合物をミリングするステップに従って得られ、

ステップ i) において用いられる前記炭素剤が、次の特徴

20

- $700 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の比表面積 S_{BET} (前記比表面積は BET 法によって計算される)、

- 4 と 10 nm との間の平均メソ細孔径 (前記径は BJH 法によって計算される)、および

- $1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上の全細孔体積 (前記全細孔体積は BET 法によって計算される)

を示すということ、

を特徴とする正極。

【請求項 2】

前記炭素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 に記載の正極。

【請求項 3】

ステップ iii) の前記熱処理にとって十分な前記温度が 115 から 270 の範囲であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の正極。

30

【請求項 4】

ステップ iii) が乾燥空気雰囲気において行われることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の正極。

【請求項 5】

それが前記正極の総質量に対して 2 から 20 質量%の低モル質量液体直鎖ポリエーテルを包含することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の正極。

【請求項 6】

前記低モル質量液体直鎖ポリエーテルが、

* m が 1 と 13 との間である式 $\text{H} - [\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2]_m - \text{OH}$ のポリエチレングリコール、

40

* p が 1 と 13 との間であり、 R および R' が同一であるかまたは異なり、直鎖、置換、または環状アルキル基である式 $R - [\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2]_p - \text{O} - R'$ のグリコールエーテル、

* q が 1 と 13 との間であり、 R^1 および $R^{1'}$ が同一であるかまたは異なり、直鎖、置換、または環状アルキルである式 $R^1 - [\text{CH}_2 - \text{O}]_q - R^{1'}$ のエーテル、

* 環状エーテル、環状ポリエーテル、ならびに

* その混合物の 1 つ

から選択されることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の正極。

【請求項 7】

50

前記ポリエーテルがテトラエチレングリコールジメチルエーテル（TEGDME）であることを特徴とする請求項１～６のいずれか１項に記載の正極。

【請求項８】

前記正極の総質量に対して５から２０質量％のポリマーバインダ P_1 を包含することを特徴とする請求項１～７のいずれか１項に記載の正極。

【請求項９】

前記正極の総質量に対して２から２５質量％のリチウム塩 L_1 を包含することを特徴とする請求項１～８のいずれか１項に記載の正極。

【請求項１０】

前記ポリマーバインダ P_1 がポリエチレンイミン（PEI）またはエメラルジン塩（ES）の形態のポリアニリンであることを特徴とする請求項１～９のいずれか１項に記載の正極。

10

【請求項１１】

次のステップを包含することを特徴とする、請求項１～１０のいずれか１項に記載の正極の製造方法。

a) 電極ペーストを得るために、硫黄（S）と炭素（C）とを包含し且つ請求項１～１０のいずれか１項に記載の複合材料を、少なくとも１種のポリマーバインダ P_1 、少なくとも１種のリチウム塩 L_1 、少なくとも１種の低モル質量液体直鎖ポリエーテル、および任意選択で前記ポリマーバインダ P_1 の少なくとも１種の溶媒と混合するステップ、

b) 前記電極ペーストを少なくとも１つの支持体上に塗布するステップ、

20

c) 支持体付きフィルムの形態の正極を得るために前記電極ペーストを乾燥するステップ

【請求項１２】

前記溶媒が、前記複合材料とポリマーバインダ P_1 とリチウム塩 L_1 とポリエーテルとの前記混合物の総質量の３０質量％未満に相当することを特徴とする請求項１１に記載の方法。

【請求項１３】

ステップa)が押出処理またはミリングによって行われることを特徴とする請求項１１または１２に記載の方法。

【請求項１４】

30

- 請求項１１～１３のいずれか１項に記載の方法によって製造されたか、または請求項１～１０のいずれか１項に記載された正極、

- リチウムおよびリチウム合金から選択される金属負極、

- 請求項６に記載の少なくとも１種の低モル質量液体直鎖ポリエーテルと、少なくとも１種のリチウム塩 L_2 と、少なくとも１種のポリマーバインダ P_2 とを包含するゲル状ポリマー電解質

を包含することを特徴とするリチウム硫黄電池。

【請求項１５】

前記ゲル状ポリマー電解質が前記ゲル状ポリマー電解質の総質量に対して２０から４５質量％のリチウム塩 L_2 を包含することを特徴とする請求項１４に記載のリチウム硫黄電池。

40

【請求項１６】

前記リチウム塩 L_2 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（フルオロスルホニル）イミド（ $LiFSI$ ）、およびその混合物から選択されることを特徴とする請求項１４または１５に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項１７】

前記ゲル状ポリマー電解質が前記ゲル状ポリマー電解質の総質量に対して３から２０質

50

量%のポリエーテルを包含することを特徴とする請求項14～16のいずれか1項に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項18】

前記ゲル状ポリマー電解質が前記ゲル状ポリマー電解質の総質量に対して40から80質量%のポリマーバインダ P_2 を包含することを特徴とする請求項14～17のいずれか1項に記載のリチウム硫黄電池。

【請求項19】

前記ポリマーバインダ P_2 が、エチレンおよびプロピレンのホモポリマーもしくはコポリマー、またはそれらのポリマーの少なくとも2つの混合物などのポリオレフィン、エチレンオキシド（例えば、PEO、PEOのコポリマー）、メチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン、もしく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、またはその混合物、塩化ビニル、フッ化ビニリデン（PVDF）、塩化ビニリデン、四フッ化エチレン、もしく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、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー（PVDF-HFP）、またはその混合物などのハロゲン化ポリマー、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、またはその混合物などのアニオン性非電子伝導性ポリマー、ポリアクリレート、ならびにその混合物の1つから選択されることを特徴とする請求項14～18のいずれか1項に記載のリチウム硫黄電池。

10

【請求項20】

請求項14～19のいずれか1項に記載のリチウム硫黄電池の製造方法であって、次のステップを包含することを特徴とする。

20

A) 請求項14～19のいずれか1項に記載のゲル状ポリマー電解質を調製するステップ、および

B) 請求項11～13のいずれか1項に記載の方法によって製造されたかまたは請求項1～10のいずれか1項に記載された正極と、負極と、前述のステップA)において得られた前記ゲル状ポリマー電解質とを組み立てるステップ。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は高いエネルギーおよびパワー密度のリチウム硫黄電池の分野に関する。具体的には、本発明は、硫黄と炭素とを活物質として包含する複合材料を包含する正極およびその製造方法、かかる正極を包含するリチウム硫黄電池およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム電池は多くの装置において不可欠な構成要素になっており、それらは、特に携帯電話、コンピュータ、および小型器具などのポータブル機器、または二輪（自転車、モペット）もしくは四輪（電気もしくはハイブリッド自動車）輸送手段などのより大型の機器を包含する。それらは、定置型エネルギー貯蔵の分野における使用のためにも鋭意研究されている。

40

【0003】

リチウム電池は少なくとも1つの負極と少なくとも1つの正極とを包含し、その間には固体電解質または液体電解質を含浸したセパレータが置かれる。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ために選択された溶媒中に溶解したリチウム塩からなる。正極は、リチウムイオンを可逆的に挿入する能力がある少なくとも1種の正極活物質を含有する電極材料を支持する集電体からなる。負極は、金属リチウム（場合によっては集電体によって支持される）、リチウム合金、もしくはリチウム金属間化合物の箔（リチウム電池）、または、リチウムイオンを可逆的に挿入する能力がある少なくとも1つの

50

負極活物質を含有する電極材料を支持する集電体（リチウムイオン（ Li イオン）電池）からなる。各電極材料は、通常は、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またはP V D F）および／または電子伝導性付与剤（例えば炭素）をさらに包含する。

【0004】

電池作動の経過においては、リチウムイオンが1つの電極からもう一方へ電解質を通過する。電池放電の間には、電解質からのリチウムのある量が正極活物質と反応し、同等量が負極活物質から電解質中に導入され、したがってリチウム濃度は電解質中において一定のままである。正極へのリチウムの挿入は、外部回路を介する負極からの電子の寄与によって相殺される。充電の間には逆の現象が起こる。

10

【0005】

リチウム電池の種々の構成要素は、高いエネルギー密度、良好なサイクル耐性を有し、安全に作動する電池を可能な限り最小のコストで製造するように選択される。

【0006】

最も有望な電気化学的エネルギー貯蔵システムの1つはリチウム硫黄電池である。第1に、元素硫黄 S_8 は安価な元素であるからである。第2に、（ $\text{Li}^+ / \text{Li}^0$ 対に対して）2ボルトに近い電圧において元素硫黄 S_8 が完全に硫化リチウム Li_2S に還元された場合には、かかる電池は理論的にはそれぞれ $1675 \text{ mAh/g}_{\text{硫黄}}$ および $2600 \text{ Wh/kg}_{\text{硫黄}}$ という高い比容量および質量エネルギー密度に達し得るからである。比較して、現行で得られる質量エネルギー密度は最も良好な Li イオン電池で $200 \sim 250 \text{ Wh/kg}$ 、 Na イオン電池で $100 \sim 150 \text{ Wh/kg}$ 、リチウム・空気電池で 500 Wh/kg 、レドックス・フロー電池で 50 Wh/kg である。

20

【0007】

かかるリチウム硫黄電池は、リチウムまたはリチウム系合金から構成される金属負極（すなわちアノード）と、硫黄または硫黄を包含する有機化合物を活物質として包含する正極（すなわちカソード）と、リチウム塩を包含する電解質とを通常は包含する。

【0008】

しかしながら、硫黄および硫黄を包含する有機化合物は、電気的およびイオンの絶縁性であるという欠点を有する（例えば、25において硫黄 S_8 の電子伝導性 $= 5 \times 10^{-30} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ）。それゆえに、高電流条件における可逆的な電気化学的反応を可能にするためには、硫黄は炭素などの電導性添加剤と密接な接触をしていなければならない。

30

【0009】

たとえば、非特許文献1は硫黄と炭素とを包含する正極を調製するための方法を記載している。前記方法は、電極ペーストを得るために80においてカーボンブラック（ Ketjenblack （登録商標））、リチウム塩（ $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）、ポリエチレンオキシド（PEO）のコポリマー、任意選択でP V D F、および硫黄を水または炭酸プロピレン中で混合するステップと、それから、フィルム形態の正極を得るために、炭素系の層によって被覆されたアルミニウム集電体上に95において前記電極ペーストを積層するステップと、最後に、残りの水を蒸発させるために105において前記電極を乾燥するステップとを包含する。非特許文献1は、前記正極と、負極としてのリチウム箔と、PEO系固体ポリマー電解質とを包含するリチウム硫黄電池をも記載している。しかしながら、前記電池について行われた試験は、放電の経過において硫黄が変換されて長鎖ポリスルフィドになることを示しており、それらは可溶性であり、よってポリマー電解質中に拡散する。この拡散は、その初期形態を失う正極および膨張するポリマー電解質の体積のかなりの変化に至る。これは、数サイクル後の前記正極の崩壊と電池の不良なサイクル性能とに至る。

40

【0010】

非特許文献2は、その電子伝導性を改善し電解質中へのポリスルフィドの溶解を防ぐために、正極の調製前の炭素と硫黄との混合物の前処理を記載している。この前処理は、メ

50

ソ多孔性カーボンブラックをテトラヒドロフラン中で硫黄と混合するステップと、それから、前述のステップの混合物をボールミリングするステップと、それから、テトラヒドロフランを蒸発させるための60における6時間の真空乾燥のステップと、それから、カーボンブラックの細孔への融解した硫黄の組み込みを可能にするための5時間の150におけるアルゴン下での熱処理の第1のステップと、最後に、残りの硫黄を蒸発させて電極活物質としての硫黄/炭素複合物を形成するための、3時間の300におけるアルゴン下での熱処理の第2のステップとを包含する。しかしながら、この前処理は、第1に、多くのステップを含み高度で比較的高価な機器を用いるので工業段階において用いられ得ず、第2に、形成される硫黄/炭素複合物中への大量の硫黄の導入を可能にしないという短所を有する。実際に、第2の熱処理の間に用いられる高温はカーボンブラックのマイクロ細孔内への硫黄(気相中)の組み込みを促進し、第1の熱処理の終わりにメソ細孔の表面上にあった全ての硫黄は蒸発する。なおその上に、2つの熱処理はアルゴン下の管状炉において(すなわち非密閉環境において)行われ、それによって硫黄の気化を促進する。その上、前記硫黄/炭素複合物から得られたカソードは電極の総質量に対して43質量%の硫黄を包含するのみである。しかしながら、電池の組み立ての間には電解質が前記電極を「充填」し、このように充填された電極の硫黄の質量比率の減少をサイクル前に誘発する。ここで、電池の高いエネルギー密度を達成するためには正極に大量の硫黄を導入および保持することが必要である。

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

20

【0011】

【非特許文献1】Lecuyer et al., Journal of Power Sources, 2013, 241, 249

【非特許文献2】Zhao et al., Solid State Ionics, 2012, 234, 40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、先述の従来技術の短所を克服し、硫黄が大量に存在し且つ均質に分散した硫黄と炭素とを包含する複合材料を活物質として包含する正極を提供することであり、前記正極は調製が経済的であり、リチウム硫黄電池の電気化学的性能を改善することを可能にする。加えて、本発明の別の目的は、正極の崩壊はもちろん電解質中へのポリスルフィドの拡散も避けられ、それによってより良好なサイクル性能を保証する経済的な電池を開発することである。

30

【0013】

これらの目的は、下に記載される本発明によって達成される。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の第1の主題は正極であって、

それが、

- 硫黄(S)と炭素(C)とを電極活物質として包含する少なくとも1種の複合材料

40

- 少なくとも1種のポリマーバインダP₁、

- 少なくとも1種の低モル質量液体直鎖ポリエーテル、および

- 少なくとも1種のリチウム塩L₁

を包含するということ、

硫黄(S)が前記正極の総質量に対して少なくとも約40質量%、好ましくは少なくとも約45質量%、より好ましくは少なくとも約50質量%に相当するということ、ならびに

硫黄(S)と炭素(C)とを包含する複合材料が、次のステップ

i) 本質的にメソ多孔性の炭素剤と元素硫黄S₈および少なくとも1つのS-S結合を包含する有機硫黄化合物から選択される硫黄剤とを混合し、前記混合物中の硫黄(S)

50

の量が約 75 % から 85 質量 % の範囲であるステップ、

i i) 前述のステップ i) において得られた混合物をミリングするステップ、

i i i) 硫黄を融解するのに十分な温度の密閉容器における、前述のステップ i i) において得られたミリングした混合物の熱処理のステップ、

i v) 前述のステップ i i i) からの熱処理した混合物をミリングするステップ、
によって得られ、

ステップ i) において用いられる前記炭素剤が、次の特徴

- 約 $700 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、好ましくは約 $800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の比表面積 S_{BET} (前記比表面は BET 法 (すなわち、Brunauer - Emmett - Teller 法、1938 年) によって計算される)、

- 約 4 と 10 nm との間の平均メソ細孔径 (前記径は BJH 法 (すなわち、Barrett - Joyner - Halenda 法、1951 年) によって計算される)、

- 約 $1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、好ましくは約 $1.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上の全細孔体積 (前記全細孔体積は BET 法によって計算される)

を示すということ、

を特徴とする。

【0015】

本発明において、表現「本質的にメソ多孔性の炭素剤」は、炭素剤が全細孔体積の少なくとも約 70 体積 %、好ましくは全細孔体積の少なくとも約 80 体積 %、より好ましくは全細孔体積の少なくとも約 90 体積 % に相当するメソ細孔体積を包含するということを意味し、前記メソ細孔体積は BJH 法によって計算される。

【0016】

本発明において、表現「炭素剤」は本質的に炭素を包含する剤を意味し、すなわち少なくとも約 80 質量 % の炭素、好ましくは少なくとも約 90 質量 % の炭素、より好ましくは少なくとも約 95 質量 % の炭素を包含する。

【0017】

次の説明において、明示的に別様に書いていない限り、言及される全ての比表面積値は BET 法によって計算した。同様に、言及される全てのメソ細孔径値は BJH 法によって計算した。最後に、全ての全細孔体積値は BET 法によって決定し、全てのメソ細孔体積値は BJH 法によって計算した。

【0018】

炭素剤は好ましくはカーボンブラックである。

【0019】

先に定めた特徴を示すカーボンブラックの例としては、参照番号 Ketjenblack - 600 JD (登録商標)、Ketjenblack - 700 JD (登録商標)、および Timcal - Ensaco - 350 G (登録商標) で商品化されているカーボンブラックが挙げられ得る。

【0020】

炭素剤の比表面積は好ましくは約 $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、より好ましくは約 $1400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である。

【0021】

本発明の好ましい一実施形態において、炭素剤の全細孔体積は約 $2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、好ましくは約 $2.5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上である。

【0022】

伝導を特に正極に対して直角な方向において (すなわちその厚さ方向において) 促進し、したがって正極と負極との間における電気化学的なやり取りを容易にするために、好ましくは炭素剤粒子は球形粒子の形態 (すなわちビーズの形態) である。実際に、球形粒子の形態の炭素剤粒子は三次元の伝導性ネットワークを形成する傾向を有する。炭素剤粒子が球形粒子の形態であるとき、これは多数の炭素原子が球体を形成するということを意味する。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

したがって、正極の横断方向における（すなわちその厚さ方向における）伝導を促進するために、炭素剤は好ましくは炭素ファイバーまたはグラフェンプレートレットなどのファイバーまたはプレートレットの形態ではない。なぜなら、それらはフィルムの製造方向に選好的に配向するであろうからである。

【 0 0 2 4 】

本発明の特に好ましい一実施形態において、炭素剤は、約 20 nm から 100 nm の範囲である平均直径を有する球形炭素粒子を包含する。たとえば、多数の炭素原子を包含する各球体は、約 20 nm から 100 nm の範囲である平均直径を示す。

【 0 0 2 5 】

好ましい一実施形態において、ステップ i) の混合物中の硫黄 (S) の量は約 80 % から 85 質量 % の範囲である。

【 0 0 2 6 】

ステップ i) に用いられる硫黄剤の粒径は重大ではない。したがって、硫黄剤の任意の粒径が用いられ得る。

【 0 0 2 7 】

有機硫黄化合物は、有機ポリスルフィド（特に、 R^1 および R^2 が同一であるかまたは異なり、1 から 20 個の炭素原子を包含し得る直鎖、置換、または環状アルキル鎖に相当し、 n が 1 と 50 との間である一般式 $R^1 - S - S_n - R^2$ のもの、および、リチウム硫黄電池の放電サイクルの間に壊されて、充電サイクルの間に再形成され得る一連の S - S 結合を示すジスルフィドポリマー）から選択され得る。

【 0 0 2 8 】

ミリングのステップ i i) は、炭素上における硫黄の均質な分布を容易にする。これはマニュアル的に（特に乳鉢を使って）または機械的に（特にボールミルを使って）行われ得る。

【 0 0 2 9 】

ステップ i i i) にとって十分な温度は、有利には、硫黄が液体状態にあり、融解した硫黄の粘度が低くなるように選択される。

【 0 0 3 0 】

ステップ i i i) の熱処理にとって十分な温度は約 115 から 270 、好ましくは約 130 から 220 、より好ましくは約 140 から 170 の範囲であり得る。

【 0 0 3 1 】

ステップ i i i) の熱処理の長さは約 30 分から 24 時間、好ましくは約 1 から 5 時間の範囲であり得る。

【 0 0 3 2 】

ステップ i i i) は、好ましくは乾燥空気雰囲気（特に、約 - 30 以下の露点温度を示す）において行われる。

【 0 0 3 3 】

このように、本願の発明者は、炭素剤が 4 から 10 nm の範囲である特定のメソ細孔径を示すときに、ステップ i i i) の間に硫黄が炭素剤の多孔質を充填する能力があるということを見出した。実際に、炭素剤の細孔径は融解した硫黄が細孔内に侵入することを可能にするのに十分大きい（すなわち 4 nm 超）、サイクルの間にポリスルフィドの十分な保持を発揮するのに十分小さくならない（すなわち 10 nm 未満）。

【 0 0 3 4 】

加えて、炭素剤の大きい比表面積 (S_{BET} 700 m^2/g) は、炭素剤によって形成された骨格上全体に硫黄の薄層を得ることと、複合材料中の硫黄の凝集体の形成、よってサイクルの間の硫黄の急速な拡散を防ぐこととを可能にする。大きい細孔体積は、サイクルの経過において形成されたポリスルフィドを有効に保持するためにも必要である。

【 0 0 3 5 】

最後に、本発明の正極の複合材料は均質に分布した薄い硫黄コーティングを有し、した

10

20

30

40

50

がって電気化学的反應の間のそのアクセシビリティとその機械的安定性を増大させる。

【0036】

ステップiv)はマニュアル的に(特に乳鉢を使って)または機械的に(特にボールミルを使って)行われ得る。

【0037】

このように、ステップiv)の終わりに、硫黄と炭素とを包含する複合材料は、そのメソ細孔に入ることによって硫黄が炭素剤の表面コーティングを形成するように構造化される。

【0038】

プロセスは、ステップiii)とステップiv)との間に、ミリングした混合物を包含する密閉容器を冷却するステップをさらに包含し得る。

10

【0039】

好ましい一実施形態において、複合材料を得るための方法はステップiii)以外の熱処理ステップ(単数または複数)を包含しない。

【0040】

本発明の正極の複合材料に至る方法は単純、迅速であり、何らかの複雑な装置を要求しない。この方法のおかげで、硫黄による炭素剤のコーティングは低い製造コストで容易になる。

【0041】

本発明において、「低モル質量直鎖ポリエーテル」は、約 $20000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以下、好ましくは約 $2000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以下、より好ましくは約 $600\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以下のモル質量の直鎖ポリエーテルを意味する。

20

【0042】

本発明において、「低モル質量液体直鎖ポリエーテル」は「ポリエーテル」とも呼ばれる。

【0043】

尚、正極の総質量は複合材料の質量、ポリマーバインダ P_1 の質量、ポリエーテルの質量、およびリチウム塩 L_1 の質量を包含する。

【0044】

正極は、正極の総質量に対して約2から20質量%のポリエーテル、好ましくは約8から18質量%のポリエーテルを包含し得る。

30

【0045】

ポリエーテルは、

* m が1と13との間である式 $\text{H} - [\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2]_m - \text{OH}$ のポリエチレングリコール、

* p が1と13との間であり、 R および R' が同一であるかまたは異なり、1から20個の炭素原子を包含し得る直鎖、置換、または環状アルキル基である、式 $\text{R} - [\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2]_p - \text{O} - \text{R}'$ のグリコールエーテル、

* q が1と13との間であり、 R^1 および $R^{1'}$ が同一であるかまたは異なり、1から20個の炭素原子および任意選択でヘテロ原子を包含し得る直鎖、置換、または環状アルキルである、式 $\text{R}^1 - [\text{CH}_2 - \text{O}]_q - \text{R}^{1'}$ のエーテル、

40

* 環状エーテル、環状ポリエーテル、ならびに

* その混合物の1つ

から選択され得る。

【0046】

本発明の正極に用いられるポリエーテル(単数または複数)はリチウムおよび硫黄化合物に関して特に安定であり、それによって副反応を最小化する。

【0047】

好ましい一実施形態において、ポリエーテルは式 $\text{CH}_3\text{O} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_4 - \text{OCH}_3$ (すなわち、 $R, R' = \text{CH}_3$ 且つ $p = 4$)のテトラエチレングリコールジメチル

50

エーテル (T E G D M E) である。

【 0 0 4 8 】

具体的な一実施形態において、正極は正極の総質量に対して約 5 から 2 0 質量 % のポリマーバインダ P₁、好ましくは約 5 から 1 5 質量 % のポリマーバインダ P₁ を包含する。

【 0 0 4 9 】

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、またはそ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 (例えば、P E O、P E O のコポリマー)、メチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン、もしく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、またはその混合物、塩化ビニル、フッ化ビニリデン (P V D F)、塩化ビニリデン、四フッ化エチレン、もしくはク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、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー (P V D F - H F P)、またはその混合物などのハロゲン化ポリマー、ポリメチルメタクリレートなどのポリアクリレート、ポリビニルアルコールなどのポリアルコール、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、ポリチオフエン、ポリ (p - フェニレンスルフィド)、またはその混合物などの電子伝導性のポリマー、ポリエチレンイミン (P E I)、エメラルジン塩 (E S) の形態のポリアニリン、ポリ (N - 四級化ビニルイミダゾール)、またはその混合物などのカチオン性ポリマー、ならびにその混合物の 1 つから選択され得る。

10

20

【 0 0 5 0 】

カチオン性 (すなわち正に荷電した) ポリマーは正極における負に荷電したポリスルフィドの保持を改善し、したがってサイクルの間の電解質中へのポリスルフィドの拡散を限定する。

【 0 0 5 1 】

ポリマーバインダ P₁ は好ましくは P E I または E S である。

【 0 0 5 2 】

本発明の好ましい一実施形態において、正極のみが P E I または E S をポリマーバインダ P₁ として包含する。

30

【 0 0 5 3 】

具体的な一実施形態において、本発明の第 1 の主題において定められた正極は複合材料の炭素剤以外の電子伝導性付与剤を包含しない。

【 0 0 5 4 】

実際に、複合材料中の炭素剤の存在は、電池の正しい作動を可能にするための十分な電子伝導性を本発明の正極に付与するのに十分であり得る。

【 0 0 5 5 】

正極は正極の総質量に対して約 2 から 2 5 質量 % のリチウム塩 L₁、好ましくは約 3 から 1 5 質量 % のリチウム塩 L₁、より好ましくは約 3 から 8 質量 % のリチウム塩 L₁ を包含し得る。

40

【 0 0 5 6 】

リチウム塩 L₁ は、フッ素酸リチウム (L i F O₃)、リチウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (L i T F S I)、ヘキサフルオロリン酸リチウム (L i P F₆)、フルオロホウ酸リチウム (L i B F₄)、メタホウ酸リチウム (L i B O₂)、過塩素酸リチウム (L i C l O₄) および硝酸リチウム (L i N O₃)、リチウムビス (フルオロスルホニル) イミド (L i F S I)、ならびにその混合物から選択され得る。

【 0 0 5 7 】

L i T F S I は好ましいリチウム塩である。

【 0 0 5 8 】

本発明の正極は電極の総質量に対して約 4 0 体積 % 以下、好ましくは約 3 0 体積 % 以下の多孔度を有し得る。したがって、これは電池のエネルギー密度が改善されることを可能

50

にする。

【 0 0 5 9 】

本発明の第 2 の主題は本発明の第 1 の主題において定められた正極の製造方法であり、それが、次のステップ

a) 電極ペーストを得るために、硫黄 (S) と炭素 (C) とを包含し且つ本発明の第 1 の主題において定められた複合材料を、少なくとも 1 種のポリマーバインダ P₁、少なくとも 1 種のリチウム塩 L₁、少なくとも 1 種の低モル質量液体直鎖ポリエーテル、および任意選択で前記ポリマーバインダ P₁ の少なくとも 1 種の溶媒と混合するステップ、

b) 前記電極ペーストを少なくとも 1 つの支持体上に塗布するステップ、

c) 支持体付きフィルムの形態の正極を得るために前記電極ペーストを乾燥するステップ
を包含するということを特徴とする。

【 0 0 6 0 】

ポリマーバインダ P₁、リチウム塩 L₁、および低モル質量液体直鎖ポリエーテルは本発明の第 1 の主題において定められた通りである。

【 0 0 6 1 】

ステップ a) は押出処理またはミリングによって行われ得る。

【 0 0 6 2 】

押出処理は非常に有利である。なぜなら、これは少ない溶媒を用いながらあまり多孔性でない電極を容易に得ることを可能にするからである。これは乾燥電極のカレンダリングのステップ (これは電極の構造の変化を引き起こして炭素剤の粒の正しいコーティングを損ない得、したがってサイクルの経過において電極の崩壊に至り得る) を避けることをも可能にする。最後に、カレンダリングのステップは、電極を得るためのステップ数、したがってその製造コストを増大させるという短所を有する。

【 0 0 6 3 】

ステップ a) のポリマーバインダ P₁ の溶媒は前記ポリマーバインダ P₁ を可溶化するために用いられる。

【 0 0 6 4 】

それが存在するときには、前記溶媒は、好ましくは、ポリマーバインダ P₁ とリチウム塩 L₁ とポリエーテルと複合材料との混合物の総質量の約 30 質量 % 以下に相当する。

【 0 0 6 5 】

正極の製造の間のポリマーバインダ P₁ の少量の溶媒の使用は、低い多孔度の正極に至る (すなわち約 40 体積 %)。この低い多孔度は、正極に存在する硫黄の量をコントロールおよび最適化すること、したがって最適なエネルギー体積密度を達成することを可能にする。

【 0 0 6 6 】

ステップ a) における溶媒は、水、N - メチルピロリドン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、または炭酸エチルメチルなどの炭酸エステル溶媒、アセトン、メタノール、エタノール、またはプロパノールなどのアルコール、およびその混合物から選択され得る。

【 0 0 6 7 】

ステップ b) は積層またはコーティングによって行われ得る。

【 0 0 6 8 】

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 6 9 】

集電体の例は炭素系の層 (耐腐食層) によって被覆されたアルミニウム集電体であり得る。

【 0 0 7 0 】

支持フィルムの例はプラスチックシリコンコートポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムであり得る。

10

20

30

40

50

【0071】

ステップc)の終わりに得られる正極の支持体付きフィルムは、約2から100 μm 、好ましくは10から60 μm の範囲である厚さを有し得る。

【0072】

ステップc)はステップa)の溶媒を除去するのに十分な温度で行われ得る。

【0073】

本発明の第3の主題はリチウム硫黄電池であり、それが、

- 本発明の第1の主題において定められたかまたは本発明の第2の主題において製造された正極、

- リチウムおよびリチウム合金から選択される金属負極、

- 少なくとも1種の低モル質量液体直鎖ポリエーテルと、少なくとも1種のリチウム塩 L_2 と、少なくとも1種のポリマーバインダ P_2 とを包含するゲル状ポリマー電解質を包含するということの特徴とする。

10

【0074】

ゲル状ポリマー電解質は、ゲル状ポリマー電解質の総質量に対して約20から45質量%のリチウム塩 L_2 、好ましくは約30から45質量%のリチウム塩 L_2 を包含し得る。

【0075】

リチウム塩 L_2 は、フッ素酸リチウム(LiF O_3)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(Li T F S I)、ヘキサフルオロリン酸リチウム(Li P F_6)、フルオロホウ酸リチウム(Li B F_4)、メタホウ酸リチウム(Li B O_2)、過塩素酸リチウム(Li C l O_4)、硝酸リチウム(Li N O_3)、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(Li F S I)、およびその混合物から選択され得る。

20

【0076】

Li T F S I は好ましいリチウム塩である。

【0077】

ゲル状ポリマー電解質は、ゲル状ポリマー電解質の総質量に対して約3から20質量%のポリエーテル、好ましくは約3から10質量%のポリエーテルを包含し得る。

【0078】

低モル質量液体直鎖ポリエーテル(すなわちポリエーテル)は本発明の第1の主題において定められた通りである。

30

【0079】

本発明の電池の電解質に用いられるポリエーテル(単数または複数)はリチウムおよび硫黄化合物に関して特に安定であり、それによって副反応を最小化する。

【0080】

好ましい実施形態において、ポリエーテルはTEGDMEである。

【0081】

ポリマーバインダ P_2 は、エチレンおよびプロピレンのホモポリマーもしくはコポリマー、またはそれらのポリマーの2つの混合物などのポリオレフィン、エチレンオキシド(例えば、PEO、PEOのコポリマー)、メチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロロヒドリン、もしく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、またはその混合物、塩化ビニル、フッ化ビニリデン(PVDF)、塩化ビニリデン、四フッ化エチレン、もしく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、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー(PVDF-HFP)、またはその混合物などのハロゲン化ポリマー、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、またはその混合物などのアニオン性非電子伝導性ポリマー、ポリアクリレート、ならびにその混合物の1つから選択され得る。

40

【0082】

ゲル状ポリマー電解質は、ゲル状ポリマー電解質の総質量に対して約40から80質量%のポリマーバインダ P_2 、好ましくは約50から60質量%のポリマーバインダ P_2 を包含し得る。

50

【 0 0 8 3 】

本願の発明者は、本発明の電池が正極に大量の硫黄を包含するが（すなわち、少なくとも 50 質量 % の硫黄）、従来技術の電池と比較して最初のサイクルからのその容量減少に遭遇しないということを発見した。これは、活物質の粒の分離がサイクルの間に避けられているということを示している。

【 0 0 8 4 】

用いられるゲル状ポリマー電解質はポリスルフィドの拡散を遅くし、したがって副反応を限定することによって電池容量を安定化する。電解質のポリエーテルは液体形態であるので、これは固体ポリエーテルポリマーよりも大量のリチウム塩をその中に可溶化することを可能にする。電解質中における塩のかなりの存在は、その中のポリスルフィドの拡散を遅くする。したがって、かかるゲル状ポリマー電解質の使用のおかげで、電池が作動中のときにはより少量の活物質が正極から離脱する。

10

【 0 0 8 5 】

尚、ゲル状ポリマー電解質は、乾燥（すなわち固体）ポリマー電解質と比較して、リチウムイオンがより容易に炭素剤の多孔質中の硫黄に達することを可能にする。

【 0 0 8 6 】

最後に、液体電解質を含浸したセパレータと比較して、本発明のゲル状ポリマー電解質はより良好なデンドライト耐性を有し、自己支持性であるという利点を有する。

【 0 0 8 7 】

本発明に従う電池は約 20 および 110 の間、好ましくは約 60 および 100 の間で作動し得る。電解質のゲル状の性質が原因で、電池の作動温度も固体電解質 LMP（すなわちリチウム金属ポリマー）電池と比較して少々減少し得る。これは電池のサイクル性能をさらに改善する減少である。

20

【 0 0 8 8 】

本発明の第 4 の主題は本発明の第 3 の主題において定められたリチウム硫黄電池の製造方法であり、それが、次のステップ

A) 特に、少なくとも 1 種の低モル質量液体直鎖ポリエーテルと少なくとも 1 種のリチウム塩 L_2 と少なくとも 1 種のポリマーバインダ P_2 とを混合し、それから混合物を押し出処理して電解質ペーストを得、それから 2 つの支持フィルムの間に電解質ペーストを積層することによって、本発明の第 3 の主題において定められたゲル状ポリマー電解質を調製するステップ、および

30

B) 本発明の第 1 の主題において定められたかまたは本発明の第 2 の主題において定められた方法によって製造された正極と、負極と、前述のステップ A) において得られたゲル状ポリマー電解質とを組み立てるステップ

を包含するということの特徴とする。

【 0 0 8 9 】

低モル質量液体直鎖ポリエーテル、リチウム塩 L_2 、およびポリマーバインダ P_2 は本発明の第 3 の主題において定められた通りである。

【 0 0 9 0 】

2 つの支持フィルムは、シリコンコート PET から作られたプラスチックフィルムであり得る。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 9 1 】

【 図 1 】 実施例における複合材料 A の走査電子顕微鏡 (SEM) 像である。

【 図 2 】 実施例における複合材料 B の走査電子顕微鏡 (SEM) 像である。

【 図 3 】 実施例における複合材料 1 の走査電子顕微鏡 (SEM) 像である。

【 図 4 】 実施例における複合材料 2 の走査電子顕微鏡 (SEM) 像である。

【 図 5 】 実施例における K e t j e n b l a c k カーボンブラックと元素硫黄との混合物の走査電子顕微鏡 (SEM) 像である。

【 図 6 】 実施例 3 における本発明の電池の、測定された、放電の間の比容量を示すグラフ

50

である。

【図 7】実施例 6 における本発明の電池の、測定された、放電の間の比容量を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0092】

本発明を下の例によって例示するが、しかしながら、本発明はこれに限定されない。

【実施例】

【0093】

実施例に用いた原材料を下に列記する。

- 「多孔性炭素」カーボンブラック (BET 比表面積: $2000 \text{ m}^2/\text{g}$) (ACS Material)、
- 「特殊カーボンブラック 5303」(Asbury)、
- 「ENSACO (商標) 350G 伝導性カーボンブラック」(Timcal)、
- 「Ketjenblack-600JD (登録商標)」カーボンブラック (Akzo Nobel)、
- 99.5% 純度硫黄 S_8 (シグマ・アルドリッチ)、
- 「ZSN-8100」PEO のコポリマー (Zeospan)、
- ポリ(フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン)のコポリマー (PVDF-HFP) (Solvay)、
- ポリエチレンイミン (PEI)、 H_2O 中 50% (重量/体積) (シグマ・アルドリッチ)、
- エメラルジン塩 (ES) の形態のポリアニリン (シグマ・アルドリッチ)、
- LITFSI (3M)、
- シリコンコート PET フィルム (三菱)。

【0094】

別様に書いていない限り、全ての材料は供給者から受入れのままで用いた。

【0095】

(実施例 1)

複数の複合材料 A、B、1、および 2 の調製

ACS、Asbury、Timcal、および Ketjenblack カーボンブラックのそれぞれを、次の C/S 質量比率: $21.7/78.3$ (ACS、Timcal、および Ketjenblack カーボンブラック) および $18.8/81.2$ (Asbury カーボンブラック) で硫黄 S_8 と混合することによって 4 つの炭素/硫黄混合物を調製した。

【0096】

それから、このように得られた 4 つの C/S 混合物を乳鉢中でミリングし、それから 4 つの密閉容器内に保管した。

【0097】

ミリングした炭素と硫黄との異なる混合物のうち 1 つをそれぞれが含有する 4 つの容器を 155°C の温度で 2 時間熱処理した。

【0098】

それから、熱処理した混合物を乳鉢中でミリングし、次の 4 つの複合材料を得た。

- A (ACS カーボンブラックを包含する)、
- B (Asbury カーボンブラックを包含する)、
- 1 (Timcal カーボンブラックを包含する)、および
- 2 (Ketjenblack カーボンブラックを包含する)

【0099】

下の表 1 は、対応する複合材料 A、B、1、および 2 を調製するために用いた異なるカーボンブラックの特徴 [比表面積 (m^2/g)、全細孔体積 (cm^3/g)、細孔体積 (cm^3/g)、平均細孔直径 (nm)] を示している。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 0 】

【 表 1 】

表 1

カーボンブラック	A C S	Asbury	Timcal	Ketjenblack
比表面積 (m^2/g)	3 8 0 2 (Langmuir)	1 8 3 (B E T)	8 6 0 (B E T)	1 5 2 9 (B E T)
総体積 (cm^3/g)	1 . 3 4 ($<283\text{nm}$) ^a	0 . 4 9 ($<277\text{nm}$) ^a	1 . 2 1 ($<192\text{nm}$) ^a	3 . 2 4 ($<126\text{nm}$) ^a
B J H体積 (cm^3/g) 2 ~ 5 0 n m	N D	0 . 3 0	0 . 9 6	2 . 8 4
平均細孔直径 (B E T) (n m)	2 . 1 7	1 0 . 6 2	5 . 6 3	8 . 4 8
平均細孔直径 (B J H) (n m)	N D	7 . 8 9	4 . 9 3	7 . 7 4
得られた複合材料	A (*)	B (*)	1	2

(*) : 本発明の一部をなさない複合材料

(a) : 総体積を計算するためには平均の最大細孔直径を考慮した。

10

20

【 0 1 0 1 】

異なる複合材料として試験した異なるカーボンブラックは同じ特徴（細孔径、細孔体積、多孔性表面など）を有さず、そのため非常に異なる性能を示す。

尚、複合材料 1 および 2 は本発明に適合するものであるが、複合材料 A および B は本発明の一部をなさない。なぜなら、得られた複合材料 A および B がそれぞれ由来する A C S および A s b u r y カーボンブラックは細孔構造の点で所望の特徴を有さないからである。

A C S、A s b u r y、T i m c a l、および K e t j e n b l a c k カーボンブラックのそれぞれの比表面積、全細孔体積、B J H 細孔体積、平均細孔直径は、M i c r o m e r i t i c s によって商標 A S A P 2 0 1 0 で販売されている装置を使って評価した。

30

図 1、2、3、および 4 は、走査電子顕微鏡法（S E M）によってそれぞれ複合材料 A、B、1、および 2 を示している。図 1 b、2 b、3 b、および 4 b はそれぞれ図 1 a、2 a、3 a、および 4 a の一部の拡大である。

走査電子顕微鏡法（S E M）分析は、J E O L によって商標 J S M - 7 6 0 0 F で販売されている機器を使って行った。

【 0 1 0 2 】

図 1 は、本発明の一部をなさず A C S カーボンブラックから調製された複合材料 A が硫黄凝集体を包含するというを示している。実際に、A C S カーボンブラックは、A C S カーボンブラック中に硫黄が組み込まれて均質に分散することを可能にするには小さすぎる平均細孔径を有する。硫黄の大きい凝集体の存在は、サイクルの間の正極の崩壊を引き起こし、良好なサイクル性能を達成しない。

40

本発明において示される通り、炭素の細孔径は融解した硫黄が細孔内に侵入することを可能にするのに十分大きい（すなわち 4 n m 超）、サイクルの間にポリスルフィドの十分な保持を発揮するのに十分小さくならない（すなわち 1 0 n m 未満）。

【 0 1 0 3 】

図 2 は、本発明の一部をなさず且つ A s b u r y カーボンブラックから調製された複合材料 B において、それが A s b u r y カーボンブラックの表面全体に存在していないとしても、硫黄は局所的にはより良好に分散しているように見えるというを示している。実際に、A s b u r y カーボンブラックは約 9 ~ 1 0 n m という適切な平均細孔径を有する。しかしながら、A s b u r y カーボンブラックの比表面積は硫黄が炭素の多孔質中に

50

良好に分布することを可能にするのには十分でない。最後に、その全細孔体積も、その中に硫黄の全てが含有されるのに十分高くはない。

【0104】

図3および4は、本発明の一部をなし且つそれぞれTimcalおよびKetjenblackカーボンブラックから調製された複合材料1および2が基本のカーボンブラックと同じ構造を有するというを示している。輝部は硫黄の存在を示す。硫黄はこの前処理後に炭素粒の周りに均質に分布しており、それらの外側に凝集体を形成しない。

【0105】

比較として、図5は、ミリングのステップii)後且つ熱処理のステップiii)前のSEMによるKetjenblackカーボンブラックと元素硫黄との混合物（質量比率：18.8%のKetjenblackカーボンブラックおよび81.2%の元素硫黄）を示している。硫黄は炭素粒をコーティングせず、炭素剤中に均質に分散しないということが観察される。

【0106】

（実施例2）

複数の正極E-A、E-B、E-1、およびE-2の調製

実施例1において得られた複合材料A、B、1、および2のそれぞれを、Brabender（登録商標）によって商標Plastograph（登録商標）ECで販売されているミキサー中において、テトラエチレングリコールジメチルエーテル（TEGDME）、塩形態のエメラルジン（ES）、リチウム塩（LiTFSI）、およびN-メチルピロリドン（NMP）と80℃で30分間混合した。用いたNMPの量は、多くてもTEGDMEとESとリチウム塩との複合材料の総質量の約30質量%に相当した。

【0107】

それから、このように得られたペーストのそれぞれを、炭素系の層によって被覆されたアルミニウム集電体上に95℃において積層した。

【0108】

このように得られたフィルムのそれぞれを105℃で30分間乾燥して、本発明に従うフィルム形態の正極を得た。

【0109】

下の表2は得られた4つの電極の質量組成を示している。

【0110】

【表2】

表2

電極	カーボンブラック (%)	リチウム塩 (%)	TEGDME (%)	PANI (%)	S (%)
E-A (*)	15.01	17.85	4.14	9.00	54.00
E-B (*)	12.48	19.96	4.63	9.00	53.93
E-1	14.98	17.93	4.16	9.00	53.93
E-2	15.00	17.85	4.15	9.00	54.00

(*)：本発明の一部をなさない電極

【0111】

（実施例3）

正極E-A、E-B、E-1、およびE-2を包含する電池の製造

a) 本発明に従うゲル状ポリマー電解質EGの調製

リチウム塩（LiTFSI）（39質量%）を50℃において磁気攪拌によってTEGDME（6質量%）中に溶解した。それから、Zeospan（登録商標）PEOのコボ

リマー（２０質量％）およびＰＶＤＦ－ＨＦＰ（３５質量％）を得られた混合物に添加した。もたらされた混合物を、実施例２に記載のＰｌａｓｔｏｇｒａｐｈ（登録商標）ＥＣミキサー中で１３０において１時間ブレンドした。得られた電解質ペーストを１２５において２つのシリコンコートＰＥＴプラスチックフィルムの間に積層した。

【０１１２】

b) 電池組み立て

４つの電池Ｂ－Ａ、Ｂ－Ｂ、Ｂ－１、およびＢ－２を、５ｂａｒにおいて８０で、

- 実施例２において得られた４つの正極Ｅ－Ａ、Ｅ－Ｂ、Ｅ－１、およびＥ－２のそれぞれと、

- 上でステップa)において得られたゲル状ポリマー電解質ＥＧと、

- 厚さ約１００μｍのリチウム金属フィルムの形態のリチウム金属を包含する負極とを積層することによって、無水雰囲気（露点温度＜－４０の空気）における組み立てによってそれぞれ調製した。

【０１１３】

下の表３は、それぞれ正極Ｅ－Ａ、Ｅ－Ｂ、Ｅ－１、およびＥ－２とゲル状ポリマー電解質ＥＧとから製造された異なる電池Ｂ－Ａ、Ｂ－Ｂ、Ｂ－１、およびＢ－２を示している。

【０１１４】

【表３】

表３

電池	正極	電解質	コメント
Ｂ－１	Ｅ－１	ＥＧ	本発明の一部をなす電池
Ｂ－２	Ｅ－２	ＥＧ	本発明の一部をなす電池
Ｂ－Ａ ^(*)	Ｅ－Ａ	ＥＧ	本発明の一部をなさない電池 ：複合材料が本発明に従わない
Ｂ－Ｂ ^(*)	Ｅ－Ｂ	ＥＧ	本発明の一部をなさない電池 ：複合材料が本発明に従わない

^(*)：本発明の一部をなさない電池

【０１１５】

電池Ｂ－Ａ、Ｂ－Ｂ、Ｂ－１、およびＢ－２の放電の間の比容量の測定が図６に報告されている。これは、比容量（ｍＡｈ／ｇ）が１０ｈで２リチウムの電流条件（～Ｃ／１０）によるサイクル数の関数である図である。この図６において、放電の間の比容量測定は硫黄の質量に対してなされている。図６において、本発明の一部をなす電池Ｂ１（中実の四角印の曲線）およびＢ－２（中実の丸印の曲線）は約５５０から６００ｍＡｈ／ｇという初期比容量を示すが、本発明の一部をなさない電池Ｂ－Ａ（中実の菱形印の曲線）およびＢ－Ｂ（中実の三角印の曲線）は約５００から５２５ｍＡｈ／ｇというより低い初期比容量を示す。加えて、電池Ｂ－ＡおよびＢ－Ｂのサイクル耐性は非常に不十分である。なぜなら、比容量が２サイクル後に激しく低下するからである。

【０１１６】

具体的には、電池Ｂ－２の比容量は少なくとも１０サイクル安定である。

【０１１７】

これらの結果は、高い初期比容量と良好なサイクル性能とを得るためには、複合材料を調製するために用いられる炭素剤の性質（例えば細孔構造）が重要であるということを示している。

【０１１８】

（実施例４）

本発明に従う２つの正極Ｅ－３およびＥ－４の調製

実施例 1 の通りだが、C / S 質量比率：18.8 / 81.2 の硫黄 S₈ と K e t j e n b l a c k カーボンブラックとの混合物によって、複合材料 2' を調製した。

【0119】

複合材料 2 (実施例 1 において得た) および 2' (上に定めた通り) のそれぞれを、実施例 2 に記載の P l a s t o g r a p h (登録商標) E C ミキサー中で、T E G D M E、P E I もしくは P V D F - H F P、L i T F S I、水 (複合材料 2) または N M P (複合材料 2') と 80 において 30 分間混合した。用いた溶媒 (水または N M P) の量は、多くても T E G D M E と P E I もしくは P V D F - H F P と L i T F S I との複合材料混合物の総質量の約 30 質量 % に相当した。

【0120】

それから、このように得られたペーストのそれぞれを、炭素系の層によって被覆されたアルミニウム集電体上に 95 において積層した。

【0121】

このように得られたフィルムのそれぞれを 105 で 30 分間乾燥して、本発明に従うフィルム形態の正極を得た。

【0122】

下の表 4 は、本発明の一部をなし且つ上に記載の方法によって得られた 2 つの電極 E - 3 および E - 4 の質量組成を示している。

【表 4】

表 4

電極	カーボンブラック (%)	LiTFSI (%)	TEGDME (%)	PVDF - HFP (%)	P E I (%)	S (%)
E - 3	12.5	20	3	10	0	54
E - 4	15	3.9	15.1	0	12	54

【0123】

(実施例 5)

本発明に従わない 3 つの正極 E - C、E - D、および E - E の調製

実施例 4 において得られたリチウム塩 (L i T F S I) と P E O のコポリマーとの複合材料 2' の粉末の混合物を押出処理し、それから、このように得られたペーストを炭素系の層によって被覆されたアルミニウム集電体上に 95 において積層することによって、正極 E - C を調製した。それから、ペーストを 105 で 30 分間乾燥して、本発明に従わないフィルム形態の正極を得た。

【0124】

正極 E - C は本発明の一部をなさない。なぜなら、これは本発明において定められる何らかの低モル質量液体直鎖ポリエーテルを含有しないからである。

【0125】

元素硫黄 S₈ と K e t j e n b l a c k カーボンブラックとリチウム塩 (L i T F S I) と低モル質量液体直鎖ポリエーテル T E G D M E との混合物を押出処理し、それから、このように得られたペーストを炭素系の層によって被覆されたアルミニウム集電体上に 95 において積層することによって、正極 E - D を調製した。それからペーストを 105 で 30 分間乾燥して、本発明に従わないフィルム形態の正極を得た。

【0126】

正極 E - D は本発明の一部をなさない。なぜなら、硫黄剤と炭素剤との混合物が正極の製造前に何らかの前処理を受けていないからである。

【0127】

元素硫黄 S₈ と K e t j e n b l a c k カーボンブラックとリチウム塩 (L i T F S I

10

20

30

40

50

）と P E O のコポリマーとの混合物を押出処理し、それから、このように得られたペーストを炭素系の層によって被覆されたアルミニウム集電体上に 9 5 において積層することによって、正極 E - E を調製した。それから、ペーストを 1 0 5 で 3 0 分間乾燥して、本発明に従わないフィルム形態の正極を得た。

【 0 1 2 8 】

正極 E - E は本発明の一部をなさない。なぜなら、これは本発明において定められる何らかの低モル質量液体直鎖ポリエーテルを含有せず、硫黄剤と炭素剤との混合物が正極の製造前に何らかの前処理を受けていないからである。

【 0 1 2 9 】

下の表 5 は、本発明の一部をなさず且つ上に記載した方法によって得られた 3 つの電極 E - C、E - D、および E - E の質量組成を示している。

10

【 0 1 3 0 】

【表 5】

表 5

電極	カーボン ブラック (%)	LiTFSI (%)	P E O の コポリマー (%)	P V D F - H F P (%)	TEGDME (%)	S (%)
E - C (*)	1 5	6	2 5	1 0	0	5 4
E - D (*)	7	1 7	0	2 0	3	5 4
E - E (*)	5	9	1 6	1 6	0	5 4

20

(*) : 本発明の一部をなさない電極

【 0 1 3 1 】

(実施例 6)

正極 E - C、E - D、E - E、E - 3、および E - 4 を包含する電池の製造

a) 本発明に従うゲル状ポリマー電解質 E G の調製

リチウム塩 (L i T F S I) (3 9 質量 %) を 5 0 において磁気攪拌によって T E G D M E (6 質量 %) 中に溶解した。それから、Z e o s p a n (登録商標) P E O のコポリマー (2 0 質量 %) および P V D F - H F P (3 5 質量 %) を得られた混合物に添加した。もたらされた混合物を、実施例 2 に記載の P l a s t o g r a p h (登録商標) E C ミキサー中で 1 3 0 において 1 時間ブレンドした。得られた電解質ペーストを 1 2 5 において 2 つのシリコンコート P E T プラスチックフィルムの間に積層した。

30

【 0 1 3 2 】

b) 本発明に従わないゲル状ポリマー電解質 E S の調製

リチウム塩 (L i T F S I) (1 2 質量 %) と Z e o s p a n (登録商標) P E O のコポリマー (4 8 質量 %) と P V D F - H F P (4 0 質量 %) との混合物を押出処理し、それから、得られた電解質ペーストを 1 2 5 においてシリコンコート P E T の 2 つのプラスチックフィルム間に積層することによって、固体ポリマー電解質を調製した。

40

【 0 1 3 3 】

c) 電池組み立て

5 つの電池 B - C、B - D、B - E、B - 3、および B - 4 を、5 b a r で 8 0 において無水雰囲気 (露点温度 < - 4 0 の空気) 中で、

- 実施例 4 および 5 において得られた 5 つの正極 E - C、E - D、E - E、E - 3、および E - 4 のそれぞれ、

- 上のステップ a) または b) において得られたポリマー電解質 E S または E G の 1 つ、ならびに

- リチウム金属を包含する負極

を積層することによる組み立てによって調製した。

50

【 0 1 3 4 】

下の表 6 は、それぞれ正極 E - C、E - D、E - E、E - 3、および E - 4 とゲル状ポリマー電解質 E S または E G の 1 つとから製造された異なる電池 B - C、B - D、B - E、B - 3、および B - 4 を示している。

【 0 1 3 5 】

【 表 6 】

表 6

電池	正極	電解質	コメント
B - 3	E - 3	E G	本発明の一部をなす電池
B - 4	E - 4	E G	本発明の一部をなす電池
B - C	E - C	E S	本発明の一部をなさない電池 ：電解質および電極が本発明に従わない
B - D	E - D	E G	本発明の一部をなさない電池 ：電極が本発明に従わない
B - E	E - E	E S	本発明の一部をなさない電池 ：電解質および電極が本発明に従わない

10

20

【 0 1 3 6 】

電池 B - C、B - D、B - E、B - 3、および B - 4 の放電の間の比容量の測定が図 7 に報告されている。これは、比容量 (mA h / g) が 10 時間で 2 リチウムの電流条件 (~ C / 10) によるサイクル数の関数である図である。この図 7 において、放電の間の比容量測定は硫黄の質量に対してなされている。図 7 において、本発明の一部をなす電池 E 3 (中実の黒い四角印の曲線) および E - 4 (中実の黒い丸印の曲線) はそれぞれ約 2 10 および 4 90 mA h / g という初期比容量を示し、本発明の一部をなさない電池 E - C (中実の灰色の三角印の曲線)、E - D (中実の灰色の菱形印の曲線)、および E - E (中実の黒い菱形印の曲線) はそれぞれ約 2 90、2 10、および 4 25 mA h / g という初期比容量を示す。加えて、電池 B - C、B - D、および B - E は非常に不十分なサイクル耐性を示す。なぜなら、比容量が 2 サイクル後に激しく低下するからである。

30

【 0 1 3 7 】

電池 E - 3 および E - 4 の比容量は少なくとも 10 サイクル安定である。

【 0 1 3 8 】

これらの結果は、炭素剤および硫黄剤の混合物の前処理とゲル状ポリマー電解質の使用との組み合わせが、初期比容量およびサイクル性能両方の明らかな改善を得ることを可能にするということを示している。

【 0 1 3 9 】

したがって、正極および電解質の組成の間には、特に 100 (本発明の実施例における電池の作動温度) においてまったくの相乗効果が観察される。

40

【 0 1 4 0 】

実際に、ゲル状ポリマー電解質 E G が固体ポリマー電解質 E S によって代用されたときには (電池 B - C、中実の灰色の三角印の曲線)、放電容量はわずか数サイクル後に低下する。同様に、ゲル状ポリマー電解質 E G が固体ポリマー電解質 E S によって代用され、且つ硫黄剤と炭素剤との混合物の前処理が行われなかったときには (電池 B - E、中実の黒い菱形印の曲線)、放電容量はわずか数サイクル後に激しく低下する。同様に、従来の (すなわち、硫黄剤と炭素剤との混合物の前処理なしの) 正極へのゲル状ポリマー電解質 E G の使用 (電池 B - D、中実の灰色の菱形印の曲線) は同様の結果を与える。

【 0 1 4 1 】

50

他方で、両方とも本発明に従う正極および電解質の使用（電池 B - 3、中実の黒い四角印の曲線）は、より多数のサイクル後でさえ容量の安定化、さらには少々の増大を観察することを可能にする。そのため、本発明のおかげでサイクル性能が非常に改善される。

【 0 1 4 2 】

図 7 は、正極への P E I などの伝導性ポリマーの添加が、電池の良好なサイクル性能を保証しながら、初期放電容量値を約 5 0 % 増大させるということをも示している（電池 B - 4、中実の黒い丸印の曲線）。

【 図 1 】

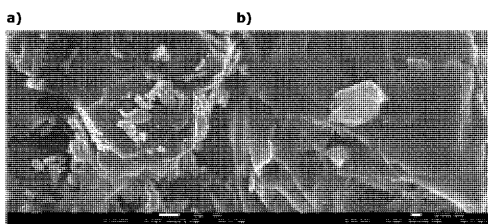


FIG.1

【 図 3 】

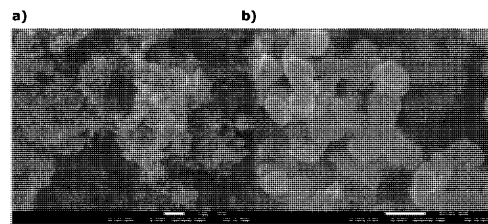


FIG.3

【 図 2 】

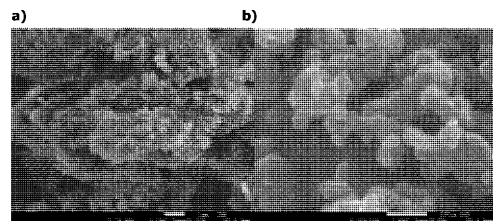


FIG.2

【 図 4 】

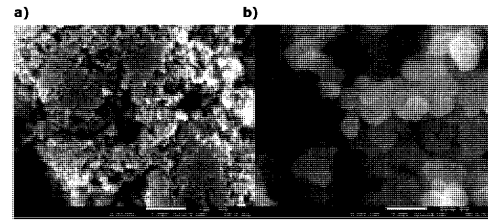


FIG.4

【 図 5 】

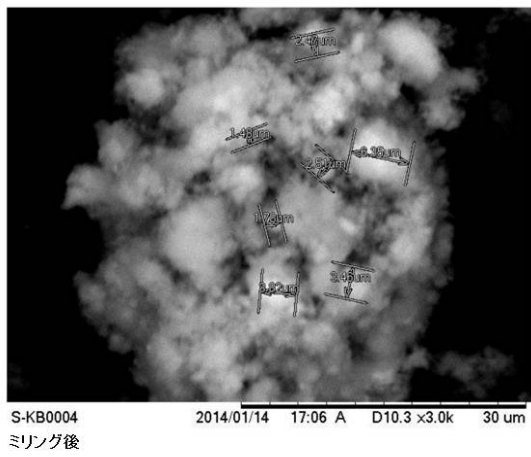


FIG.5

【 図 6 】

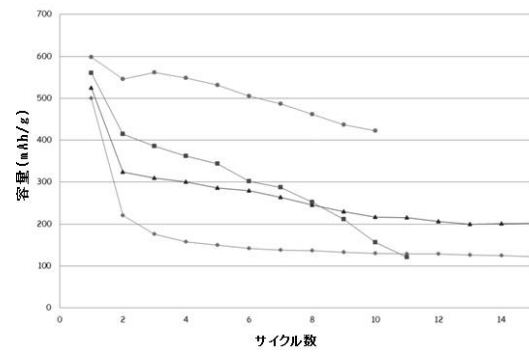


FIG.6

【 図 7 】

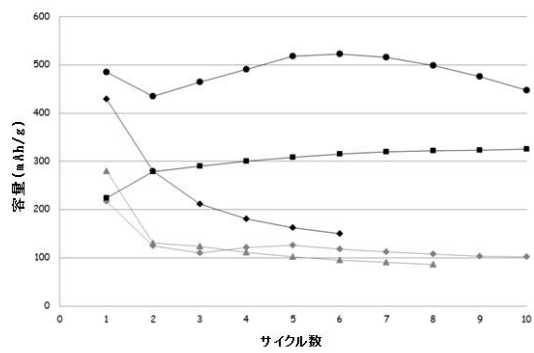


FIG.7

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/050568

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B17/00 C01B17/02 H01M4/136 H01M4/1397 H01M4/58 H01M4/62 H01M10/052 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B H01M Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101 567 437 A (UNIV XIAMEN [CN]) 28 October 2009 (2009-10-28) examples 1-7	1-20
A	----- WU F ET AL: "Electrochemical performance of sulfur composite cathode materials for rechargeable lithium batteries", CHINESE CHEMICAL LETTERS, ELSEVIER LTD, GB, vol. 20, no. 10, 1 October 2009 (2009-10-01), pages 1255-1258, XP026495482, ISSN: 1001-8417, DOI: 10.1016/J.CCLET.2009.04.036 [retrieved on 2009-07-08] 1. Experimental; page 1256 ----- -/--	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 June 2015		Date of mailing of the international search report 29/07/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gumann, Sina

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2015/050568

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 324 409 A2 (SAMSUNG SDI CO LTD [KR]) 2 July 2003 (2003-07-02) column 3 - column 5; examples 3,5 -----	1-20
A	WANG J ET AL: "Polymer lithium cells with sulfur composites as cathode materials", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 48, no. 13, 15 June 2003 (2003-06-15) , pages 1861-1867, XP004429413, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/S0013-4686(03)00258-5 page 1861 - page 1862 -----	1-20
A	CN 102 447 113 A (UNIV NANKAI) 9 May 2012 (2012-05-09) abstract -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/050568

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 101567437	A	28-10-2009	NONE	

EP 1324409	A2	02-07-2003	CN 1427494 A	02-07-2003
			EP 1324409 A2	02-07-2003
			JP 3695750 B2	14-09-2005
			JP 2003197196 A	11-07-2003
			KR 20030051143 A	25-06-2003
			US 2003113624 A1	19-06-2003

CN 102447113	A	09-05-2012	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/050568

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C01B17/00 C01B17/02 H01M4/136 H01M4/1397 H01M4/58 H01M4/62 H01M10/052 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C01B H01M Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CN 101 567 437 A (UNIV XIAMEN [CN]) 28 octobre 2009 (2009-10-28) exemples 1-7 -----	1-20
A	WU F ET AL: "Electrochemical performance of sulfur composite cathode materials for rechargeable lithium batteries", CHINESE CHEMICAL LETTERS, ELSEVIER LTD, GB, vol. 20, no. 10, 1 octobre 2009 (2009-10-01), pages 1255-1258, XP026495482, ISSN: 1001-8417, DOI: 10.1016/J.CCLET.2009.04.036 [extrait le 2009-07-08] 1. Experimental; page 1256 ----- -/--	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
10 juin 2015		29/07/2015
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Gumann, Sina

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/050568

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 324 409 A2 (SAMSUNG SDI CO LTD [KR]) 2 juillet 2003 (2003-07-02) colonne 3 - colonne 5; exemples 3,5 -----	1-20
A	WANG J ET AL: "Polymer lithium cells with sulfur composites as cathode materials", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 48, no. 13, 15 juin 2003 (2003-06-15) , pages 1861-1867, XP004429413, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/S0013-4686(03)00258-5 page 1861 - page 1862 -----	1-20
A	CN 102 447 113 A (UNIV NANKAI) 9 mai 2012 (2012-05-09) abrégé -----	1-20

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/050568

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 101567437	A	28-10-2009	AUCUN	
EP 1324409	A2	02-07-2003	CN 1427494 A	02-07-2003
			EP 1324409 A2	02-07-2003
			JP 3695750 B2	14-09-2005
			JP 2003197196 A	11-07-2003
			KR 20030051143 A	25-06-2003
			US 2003113624 A1	19-06-2003
CN 102447113	A	09-05-2012	AUCUN	

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C 0 1 B 32/05 (2017.01) C 0 1 B 31/02 1 0 1 B

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(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

F ターム (参考) 4G146 AA01 AC04A AC04B AC06A AC06B AC07B AC08 AC08B AC09A AC09B
 AC10A AC10B AD17 AD23 AD24 CB03 CB05 CB10 CB11 CB12
 CB19 CB32 CB35
 5H029 AJ03 AJ05 AK05 AL12 AM16 HJ01 HJ02 HJ06 HJ07 HJ14
 5H050 AA07 AA08 BA17 CA11 CB12 HA01 HA02 HA06 HA07 HA14