

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第7121807号
(P7121807)

(45)発行日 令和4年8月18日(2022.8.18)

(24)登録日 令和4年8月9日(2022.8.9)

(51)Int. Cl.

F I

<i>H O 1 M</i>	<i>10/052</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H O 1 M</i>	<i>10/052</i>
<i>H O 1 M</i>	<i>4/40</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H O 1 M</i>	<i>4/40</i>
<i>H O 1 M</i>	<i>4/134</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H O 1 M</i>	<i>4/134</i>
<i>H O 1 M</i>	<i>4/38</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H O 1 M</i>	<i>4/38</i>
<i>H O 1 M</i>	<i>4/136</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H O 1 M</i>	<i>4/136</i>

Z

請求項の数 17 (全 52 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2020-557992(P2020-557992)	(73)特許権者	505005522
(86)(22)出願日	平成31年4月19日(2019.4.19)		アルケマ フランス
(65)公表番号	特表2021-522648(P2021-522648A)		フランス国 コロンブ、9 2 7 0 0 リュ
(43)公表日	令和3年8月30日(2021.8.30)		、デスティエンス、ドルブ、4 2 0
(86)国際出願番号	PCT/FR2019/050957	(74)代理人	110002077
(87)国際公開番号	W02019/202284		園田・小林弁理士法人
(87)国際公開日	令和1年10月24日(2019.10.24)	(72)発明者	コルツヘンコ, アレクサンダー
審査請求日	令和2年12月21日(2020.12.21)		フランス国 6 4 0 0 0 ポー, ブール
(31)優先権主張番号	1853528		ヴァード アルザス ロレーヌ 4 7
(32)優先日	平成30年4月20日(2018.4.20)	(72)発明者	スコーロン, ピエールルートマ
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)		フランス国 6 4 1 1 0 ジュロ, リュ
			デュ マレシヤル ルクレール 1 8
		(72)発明者	シュミット, ポールーギョーム
			フランス国 6 4 2 3 0 レスカー, リ
			ュ アンリ ロジェ 4
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】容量が増加したりチウム／硫黄バッテリー及び関連した製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アノード、セパレーター、硫黄及び炭素系材料に基づく複合材料を含むカソード、及びカソライトを含むバッテリーにおいて、カソライトが、少なくとも一種の有機硫黄種を含み、少なくとも一種の有機硫黄種が、有機ジスルフィド、有機ポリスルフィド、チオール、ポリチオール、チオレート又はポリチオレートから選択され、有機硫黄種が、0.05モル/Lと1モル/Lの間の濃度でカソライト中に存在することを特徴とする、バッテリー。

【請求項 2】

アノードが、ナトリウム又はリチウムを含むアノード活物質を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のバッテリー。

【請求項 3】

複合材料が、硫黄を溶融し、硫黄と炭素系材料を混合する工程によって、溶融物中に形成されていることを特徴とする、請求項 1 及び 2 の何れか一項に記載のバッテリー。

【請求項 4】

炭素系材料が、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、グラフェン、アセチレンブラック、グラファイト、カーボンナノファイバー、及び全ての割合のそれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項 1 から 3 の何れか一項に記載のバッテリー。

【請求項 5】

10

20

複合材料が元素形態の硫黄を含むことを特徴とする、請求項 1 から 4 の何れか一項に記載のバッテリー。

【請求項 6】

複合材料がセレンをまた含むことを特徴とする、請求項 1 から 5 の何れか一項に記載のバッテリー。

【請求項 7】

少なくとも一種の有機硫黄種が、次の式： RS_xR 、 $R(SH)_n$ 、 $R(SM)_x$ 、 $R(COSH)_n$ 、 $R(COSM)_n$ 、 $RCOS_xR$ を有する化合物及び $-S_x-$ 、 $-COS_x-$ 、 $-SH$ 、 $-SM$ 、 $-COSH$ 及び $-COSM$ の中の一又は複数の官能基を含むポリマーから選択され、

10

ここで、

MはLiとNaから選択され；

Rは置換又は非置換のアルキル又はアリール基から選択され、

xは2以上の整数であり、

nは1以上の整数である、

ことを特徴とする、請求項 1 から 6 の何れか一項に記載のバッテリー。

【請求項 8】

カソライトがまた

—又は複数のアルカリ金属塩、

— A_zS_x 及び RS_xA の無機及び有機ポリスルフィド塩、又は

20

— それらの混合物

を含み、ここで、

Rは、置換又は非置換のアルキル又はアリール基から選択され、

Aは、Li、Na、K、Rb及びCsから選択され、

xは2以上の整数であり、かつ

zは2以上の整数である

ことを特徴とする、請求項 1 から 7 の何れか一項に記載のバッテリー。

【請求項 9】

カソライトが、一又は複数のリチウム塩、及びそれらの混合物、並びにLiポリスルフィド： RS_yLi （ここで、yは2以上の整数、Rは置換又は非置換のアルキル又はアリール基から選択される）をまた含むことを特徴とする、請求項 1 から 8 の何れか一項に記載のバッテリー。

30

【請求項 10】

カソライトが高分子バインダーをまた含むことを特徴とする、請求項 1 から 9 の何れか一項に記載のバッテリー。

【請求項 11】

少なくとも一種の有機硫黄種がポリマーであり、高分子バインダーのように挙動することができることを特徴とする、請求項 1 から 10 の何れか一項に記載のバッテリー。

【請求項 12】

高分子バインダーとして作用する少なくとも一種の有機硫黄種が、次の官能基：ジスルフィド $-SS-$ 、ポリスルフィド $-S_n-$ （ここで、nは2以上の整数である）、及び／又は $-SH$ を含むポリマーから選択されることを特徴とする、請求項 11 に記載のバッテリー。

40

【請求項 13】

無機硫黄及び有機硫黄を含み、無機硫黄と有機硫黄との間のモル比が0.05と1.0の間であることを特徴とする、請求項 1 から 12 の何れか一項に記載のバッテリー。

【請求項 14】

カソードが、400サイクル後にC/1に等しい放電レジームで測定されて1000mAh/gを超える比容量を有することができることを特徴とする、請求項 1 から 13 の何れか一項に記載のバッテリー。

50

【請求項15】

バッテリーを機能できるようにするために不可欠である形成工程を必要としないことを特徴とする、請求項1から14の何れか一項に記載のバッテリー。

【請求項16】

請求項1から14の何れか一項に記載のバッテリーを製造するための方法であって、

- ー 少なくとも一種の有機硫黄種を含むカソライトを調製する工程及び
- ー アノード、カソード、セパレーター、及びカソライトを組み立てる工程を含むことを特徴とする、方法。

【請求項17】

組み立て工程の後にバッテリーを機能できるようにするために不可欠である形成工程を含まないことを特徴とする、請求項16に記載の製造方法。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バッテリー、より具体的には、高エネルギー密度と高出力の硫黄系バッテリーの分野に関する。特に、本発明は、性能が向上した、硫黄と炭素を含む複合材料を含むバッテリーに関する。本発明はまたそのようなバッテリーを調製するための方法に関する。

【従来技術】

【0002】

高エネルギー密度の充電式バッテリーの開発は、技術的かつ商業的に非常に大きな関心事である。そのようなバッテリーは、既に携帯用電子システム（例えばLi-イオンバッテリー）又はハイブリッド車（例えばNi-MHバッテリー）に備えられている。しかし、電子、輸送、及びネットワークストレージ用途に対するエネルギー需要の増加により、益々大きなストレージ及び放電容量を備えたバッテリーの必要性が高まっている。 20

【0003】

リチウム／硫黄（Li/S）蓄電池又はLi/Sバッテリーなどの硫黄系蓄電池は、Li-イオンバッテリーの有望な代替品と想定されている。加えて、ナトリウム硫黄バッテリーはストレージ容量が大きく、主に再生可能エネルギー源のサポートに使用される。具体的には、硫黄は豊富で、軽量、安価で、非毒性であるという利点があり、これにより硫黄系バッテリーの大規模な開発を想定することが可能になる。加えて、このタイプのバッテリーへの関心は、特に硫黄の高いポテンシャルエネルギー密度から生じる。具体的には、元素硫黄の硫化物イオン（S²⁻）への電気化学的転換は、従来のLi-イオン電池カソードの300mAh/g未満と比較して、1675mAh/gの理論容量をもたらす。 30

【0004】

それにもかかわらず、従来のLi-Sバッテリーの開発は、サイクル時の容量の比較的急速な減少に悩まされ続けている。従って、本出願人は、不溶性硫化リチウム種（例えば、LiS及びLiS₂）の形成を防止し、よってバッテリー要素におけるそれらの堆積と繰り返される充電／放電サイクル中の反応性種の損失を低減するように、-S-S_n-結合（ここでnは1以上）を含む有機硫黄成分を電解質、カソード、又はセパレーターに添加することを提案した。これにより、バッテリーの良好なサイクル安定性を観察することができた（CN106058229）。加えて、これらの有機硫黄種の官能性を変更して、カソード／カソライト中のそれらの分布を制御することが提案されている。しかし、そのような特徴を含む提案されたバッテリーの容量は、200mAh/g（WO2013/155038）又は400Wh/kg（EP0739544）のオーダーである。 40

【0005】

硫黄は、従来の活物質よりも遙かに高い1672mAh/gという非常に高い理論比容量のため、非常に魅力的なカソード活物質である。しかし、その主な欠点は、硫黄の電子伝導性とイオン伝導性が低いことである。通常、硫黄系カソードの配合物は、硫黄に加えて、炭素系の導電体を含み、Li-Sバッテリーのアーキテクチャに関する従来技術の大部分は、カソードにおける硫黄－炭素比の最適化、又はカーボンナノチューブ（CNT）な 50

どの他の形態の炭素の使用に特化している。

【0006】

CNTは、それらの小さいサイズのため、それらの粉碎性のため、そしてそれらが化学蒸着によって得られる場合、おそらくはそれらの分子間に強いファンデルワールス相互作用を生じるそれらの絡み合った構造のため、取り扱い、分散させることが困難であることが分かっている。活物質と導電性添加剤の混合は、様々な方法で実施されうる。カソードをより導電性にすることを可能にする溶融物中に形成される硫黄-炭素複合材料、より具体的には硫黄-CNT複合材料が、本出願人によって提案されている(WO2016/066944)。これは、カソードの機能に必要とされる炭素系フィラーの量を減らし、それによってカソードの硫黄含有量を増加させることを可能にするアプローチである。しかし、このような活物質に基づくバッテリーは、C/10レジームで1250mAh/gのオーダーの容量を示しており、これは、硫黄の理論容量である1672mAh/gよりも低い(WO2016/102942)。

10

【0007】

加えて、バッテリーの繰り返しの放電及び充電サイクルの過程でそのような電気化学セルの性能を改善することができる有機硫黄種を含む電気化学セルが提案されている(US2017/084953)；他のものもまた容量の増加を示している(US2014/170459及びShuru Chen等 2016, Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 4231-4235)。

【0008】

而して、従来技術の方法で得られたサイクル安定性の改善にもかかわらず、大容量及び増加したサイクル速度を有するバッテリーが必要とされている。

20

【技術的課題】

【0009】

よって、本発明は、従来技術の欠点を解消することを目的とする。特に、本発明の目的は、容量が改善された硫黄系バッテリーを提案することである。本発明の目的はまたより速いサイクルの硫黄系バッテリーを提案することである。

【0010】

本発明の目的はまたそのようなバッテリーを調製するための方法であって、迅速かつ簡単に実施できる方法を提案することである。

【発明の概要】

30

【0011】

本発明は、アノード、セパレーター、硫黄及び炭素系材料に基づく複合材料を含むカソード、及びカソライトを含むバッテリーにおいて、カソライトが、カソードの容量に関与する少なくとも一種の有機硫黄種を含むこと、好ましくは複合材料が溶融物中に形成されていることを特徴とする、バッテリーに関する。

【0012】

以下に提示されるように、本発明に係るバッテリーは、硫黄系バッテリーについて観察される比容量よりも高い比容量を有する。具体的には、従来技術のLi-Sバッテリーは、1670mAh/g未満の初期放電容量で、初期放電容量の大部分は1000mAh/gのオーダーであるのに対し、本発明に係るバッテリーは、一般に1800mAh/gを超える初期放電容量を有する。加えて、提示されるように、本発明に係るバッテリーは、バッテリーを機能できるようにするために一般に不可欠である形成工程を省くことができる。

40

【0013】

バッテリーの他の有利な特徴によれば、

— アノードは、ナトリウム又はリチウムを含むアノード活物質を含む。好ましくは、アノードはリチウムを含みうる。具体的には、本発明に係るリチウム-硫黄バッテリーは、比類のない放電容量を達成することができる。

— 複合材料は、例えば硫黄を溶融し、硫黄と炭素系材料を混合する工程によって、溶融物中に形成されている。溶融物中で形成された複合材料を使用すると、硫黄と炭素系材料

50

の緊密な混合が可能になり、バッテリー性能を改善することができる。

－ カーボン系材料は、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、グラフェン、アセチレンブラック、グラファイト、カーボンナノファイバー、及び全ての割合のそれらの混合物から選択される。好ましくは、カーボン系材料は、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラフェン及び全ての割合のそれらの混合物から選択される。

－ 複合材料は元素形態の硫黄を含む。

－ 複合材料はセレンをまた含む。具体的には、好ましくは低濃度での、セレンの存在は、カソードを保護することを可能にする。

－ 少なくとも一種の有機硫黄種は、有機ジスルフィド、有機ポリスルフィド、チオール、ポリチオール、チオレート又はポリチオレートから選択される。 10

－ 少なくとも一種の有機硫黄種は、次の式： RS_xR 、 $R(SH)_n$ 、 $R(SM)_x$ 、 $R(COSH)_n$ 、 $R(COSM)_n$ 、 $RCOS_xR$ を有する化合物及び $-S_x-$ 、 $-COS_x-$ 、 $-SH$ 、 $-SM$ 、 $-COSH$ 及び $-COSM$ の中の一又は複数の官能基を含むポリマーから選択され、

ここで、

M は Li と Na から選択され；

R は置換又は非置換のアルキル又はアリール基から選択され、

x は2以上の整数であり、

n は1以上の整数である。 20

－ カソライトはまた

－ $ATFSi$ 、 $AFSi$ 、 ANO_3 、 $ATDI$ 、 ACF_3SO_3 などの一又は複数のアルカリ金属塩、

－ A_zS_x 及び RS_xA の無機及び有機ポリスルフィド塩、又は

－ それらの混合物

を含み、ここで、

R は、置換又は非置換のアルキル又はアリール基から選択され、

A は、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 及び Cs から選択され、

x は2以上の整数であり、かつ

z は2以上の整数である。 30

－ カソライトはまた、一又は複数のリチウム塩、例えば $LiTFSi$ 、 $LiFSi$ 、 $LiTDI$ 、 $LiNO_3$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、及びそれらの混合物、並びに Li ポリスルフィド： RS_yLi （ここで、 y は2以上の整数、 R は置換又は非置換のアルキル又はアリール基から選択される）を含む。

－ カソライトはまた高分子バインダーを含みうる。

－ 少なくとも一種の有機硫黄種はポリマーであり、高分子バインダーのように挙動することができる。

－ 高分子バインダーとして作用する少なくとも一種の有機硫黄種は、次の官能基：ジスルフィド $-SS-$ 、ポリスルフィド $-S_n-$ （ここで、 n は2以上の整数である）、及び／又は $-SH$ を含むポリマーから選択される。その場合、有機硫黄種は、例えば、ポリエチレンスルフィド、ポリジスルフィド、ポリフェニルスルフィド、ポリ（1，8-ジメルカプト-3，6-ジオキサオクタン）、及び／又はポリスルフィドDMDOから選択される。ジスルフィド $-S-S-$ 及び n が2以上の整数であるポリスルフィド $-S_n-$ 官能基は、好ましくはポリマーの主鎖によって担持される一方、 $-SH$ 官能基は好ましくは側鎖上にある。 40

－ カソードの容量に關与する有機硫黄種は、0.05モル/L以上の濃度でカソライト中に存在する。好ましくは、カソードの容量に關与する有機硫黄種は、0.1モル/L以上、より好ましくは0.2モル/L以上、更により好ましくは0.25モル/L以上の濃度でカソライト中に存在する。

－ バッテリーは無機硫黄及び有機硫黄を含み、無機硫黄と有機硫黄との間のモル比は0 50

． 0.5 と 1.0 の間、好ましくは 0.1 と 0.7 の間である。

－ カソードは 1700 mAh/g を超える理論比容量を有する。

－ カソードは、 $C/10$ に等しい放電レジームで測定されて 1300 mAh/g を超える比容量を有する。好ましくは、カソードは、 $C/10$ に等しい放電レジームで測定されて 1500 mAh/g 以上、より好ましくは 200 mAh/g 以上の比容量を有する。この値は、例えば 25°C において測定される。

－ カソードは、 $C/1$ に等しい放電レジームで測定されて 500 mAh/g を超える比容量を有する。好ましくは、カソードは、 $C/1$ に等しい放電レジームで測定されて 800 mAh/g 以上、より好ましくは 1700 mAh/g 以上、より好ましくは 2000 mAh/g 以上の比容量を有する。この値は、例えば 25°C において測定される。

10

－ カソードは、400 サイクル後に $C/1$ に等しい放電レジームで測定されて 1000 mAh/g を超える比容量を有することができる。この値は、例えば 25°C において測定される。

－ バッテリーは形成工程を必要としない。

【0014】

他の態様によれば、本発明はまた本発明に係るバッテリーを製造するための方法であって、

－ カソードの容量に関与する少なくとも一種の有機硫黄種を含むカソライトを調製する工程及び

－ アノード、カソード、セパレーター及びカソライトを組み立てる工程を含むことを特徴とする、方法に関する。

20

【0015】

他の有利な特徴によれば、本発明に係る製造方法は、組み立て工程の後にバッテリーを形成する工程を含まない。

【図面の簡単な説明】

【0016】

本発明の他の利点及び特徴は、添付の図面を参照して、例示的かつ非限定的な例として与えられた次の説明を読むと明らかになるであろう。

【図1】本発明に係るバッテリーの概略図である。

【図2】本発明において使用される複合材料を調製するための方法中に本発明に従って実施される工程の概略図である。破線の工程は任意選択的である。

30

【図3】有機硫黄種が存在しない場合（破線の曲線）及び 0.4 M の DMD O が存在する場合（実線の曲線）の初期放電容量を示す、 $C/10$ での充電／放電定電流プロファイルである。

【図4】 0.2 M の DMD O の存在下でのサイクル 1 及び 20 の $C/10$ での充電／放電定電流プロファイルである。

【図5】 0.2 M の有機硫黄種ジフェニルジスルフィドを含む L i - S バッテリーのエージング曲線で、 C レジームでの放電容量（黒い矩形）と効率（白丸）を示している。

【発明の説明】

【0017】

40

明細書の残りの部分において、「カソライト」という用語は、充電時にその可逆的還元によって放電容量に関与することができ、特にカソードを形成する活物質の成分を含みうる電解質を意味する。

【0018】

「高分子バインダー」という用語は、塩と組み合わせて、高分子電解質を形成することができるポリマーを意味する。高分子バインダーは、固体高分子電解質又はゲル化高分子電解質を形成することができる。

【0019】

「溶媒」という用語は、その作用温度において液体又は超臨界であり、他の物質を、それらを化学的に変性させることなく、またそれ自体が改質されることなく、溶解させ、希釈

50

し又は抽出する性質を有する物質を意味する。「液相溶媒」は、液状の溶媒である。

【0020】

「硫黄－炭素複合体」という用語は、特性が互いに補完し合う少なくとも二種の非混和性成分の集合を意味し、前記非混和性成分は、硫黄系材料と炭素系ナノフィラーを含む。「硫黄系材料」という用語は、例えば加硫剤から選択され、好ましくは天然硫黄（又は元素形態の硫黄）、ポリマーを含む有機硫黄化合物、及び無機硫黄化合物から選択される硫黄供与体を意味する。好ましくは、硫黄系材料は、元素形態の硫黄である。

【0021】

「元素形態の硫黄」という用語は、結晶性S₈形態又はアモルファス形態の硫黄粒子を意味する。より具体的には、これは、炭素系ナノフィラーに由来する炭素に関連する如何なる硫黄も含まない元素形態の硫黄粒子に対応する。

10

【0022】

本発明において、「炭素系材料」という用語は、本質的に炭素を含む、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%の炭素を含む材料を意味する。

【0023】

「炭素系ナノフィラー」という用語は、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー及びグラフェン、又はそれらの全ての割合の混合物から形成される群からの少なくとも一種の要素を含むフィラーを指すことができる。好ましくは、炭素系ナノフィラーは、少なくともカーボンナノチューブを含む。「ナノフィラー」という用語は、通常、その最小寸法が、光散乱によって測定して、0.1nmと200nmの間、好ましくは0.1nmと160nmの間、より好ましくは0.1nmと50nmの間である炭素系フィラーを示す。

20

【0024】

本発明によれば、「配合装置」という用語は、複合体を製造する目的で熱可塑性ポリマーと添加剤を溶融混合するためにプラスチック産業において一般的に使用されている装置を指す。この装置では、硫黄系材料と炭素系ナノフィラーが、高剪断装置、例えば、共回転二軸スクリュウ押出機又はコニーダーによって混合される。溶融した材料は、一般に、例えば顆粒の形態など、凝集した固体の物理的形態で装置を出る。

【0025】

「ポリマー」という用語は、コポリマー又はホモポリマーの何れかを意味する。「コポリマー」という用語は、幾つかの異なるモノマー単位と一緒にグループ化するポリマーを意味し、「ホモポリマー」という用語は、同一のモノマー単位と一緒にグループ化するポリマーを意味する。「ブロックコポリマー」という用語は、別個のポリマー種のそれぞれの一又は複数の中断されていない配列を含むポリマーを意味し、ポリマー配列は互いに化学的に異なり、共有結合を介して互いに結合されている。これらのポリマー配列は、ポリマーブロックとしても知られている。

30

【0026】

本発明の目的では、「ラジカル開始剤」という用語は、モノマー（一又は複数）の重合を始める／開始させることができる化合物を意味する。

40

【0027】

本発明の目的では、「重合」という用語は、モノマー又はモノマーの混合物をポリマーに転換させるプロセスを意味する。

【0028】

本発明の目的では、「モノマー」という用語は、重合を受けることができる分子を意味する。

【0029】

本発明において使用される「1から20個の炭素から構成される分岐又は直鎖状又は環状の、飽和又は不飽和基」という用語は、1から20個の炭素原子を含む飽和、直鎖、環状又は分岐炭化水素ベース鎖、又は2から20個の炭素原子を含む不飽和、直鎖、環状、又

50

は分岐炭化水素ベース鎖に対応する。1から20個の炭素原子を含む飽和した直鎖、環状又は分岐炭化水素ベース鎖は、限定されないが、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、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル基等々を含む。2から20個の炭素原子を含む不飽和の直鎖又は分岐炭化水素ベース鎖は、少なくとも一つの二重結合又は一つの三重結合を含み、限定されないが、エテニル、プロペニル、ブテニル、ペンテニル、エチニル、プロピニル、ブチニル、ペンチニル基等々を含む。

【0030】

本発明で使用される場合、「(C₁-C₁₂) アルキル」という用語は、少なくとも1個のヘテロ原子、例えばN又はOを含みうる、1と12の間の炭素原子を含む、置換又は非置換の飽和、直鎖又は分岐アルキル基を意味する。

10

【0031】

本発明で使用される場合、「(C₂-C₁₂) アルケニル」という用語は、少なくとも1個のヘテロ原子、例えばN又はOを含みうる、2と12の間の炭素原子と少なくとも一つの二重結合を含む、置換又は非置換の、不飽和、直鎖、分岐又は環状アルキル基を意味する。

【0032】

本発明で使用される場合、「(C₂-C₁₂) アルキニル」という用語は、少なくとも1個のヘテロ原子、例えばN又はOを含みうる、2と12の間の炭素原子と少なくとも一つの三重結合を含む、置換又は非置換、不飽和、直鎖、分岐又は環状アルキル基を意味する。

20

【0033】

本発明で使用される場合、「シクロアルキル」という用語は、少なくとも一つのヘテロ原子、例えばN又はOを含みうる、置換又は非置換の飽和、環状アルキル基を意味する。

【0034】

本発明で使用される場合、「アリール」という用語は、好ましくは6から10個の炭素原子を含み、一又は複数、特に一つ又は二つの縮合環を含む芳香族炭化水素ベース基、例えばフェニル基又はナフチル基を意味する。有利には、これはフェニル基を示す。

【0035】

本発明で使用される場合、「ヘテロアリール」という用語は、合計3から13個の原子を含み、その中の1、2、3又は4個が互いに独立して、場合によっては酸化形態（窒素及び硫黄の場合）で、窒素、酸素及び硫黄から選択され、他の原子は炭素原子である、単環式、二環式又は三環式芳香族基を意味し、前記ヘテロアリール基は、場合によっては一又は複数の同一又は異なる化学種で置換されている。

30

【0036】

本発明で使用される場合、「アルキルアリール」という用語は、アルキル基を介して分子に連結された上で定義されたアリール基を意味する。特に、本発明で使用される場合、「-(C₁-C₁₂アルキル)アリール」という用語は、上で定義されたC₁からC₁₂アルキル基を介して分子に連結された上で定義されたアリール基を示す。特に、本発明に係る-(C₁-C₁₂アルキル)アリール基は、プロパノフェニル基である。本発明で使用される場合、「アリールアルキル」という用語は、アルキル基で置換され、アリール基を介して分子に連結された、上で定義されたアリール基を意味する。これは、例えば、ベンジルに対応する。

40

【0037】

2つ以上のサブ基を含む基の場合、結合は「-」で示される。例えば、「-(C₁-C₅アルキル)アリール」は、アルキルが分子の残りの部分に結合している、アリール基に結合したアルキル基を示す。各末端に結合を含む基、例えば「-(C₁-C₅アルキル)アリール-」の場合、これは、アルキル又はアリールが分子の残りの部分に結合しているアリール基に結合したアルキル基を示し、これには、-(C₁-C₅アルキル)アリール基と-アリール(C₁-C₅アルキル)-基がまた包含される。

【0038】

50

本発明に係る基、例えば、アルキル、アルケニル、アリール、ヘテロアリール又はシクロアルキル基は、アルキル、アルコキシル、ヒドロキシル、カルボキシル、エステル、チオール又はチオレートからなる群から独立して選択される一又は複数の基で、本発明に従って任意選択的に置換されうる。置換されてもよいフェニル基の例は、メトキシフェニル、ジメトキシフェニル及びカルボキシフェニルである。あるいは、それらは、これが明示的に特定されている場合にのみ置換される。ここで使用される「置換されていてもよい」という用語は、水素原子の何れか一つが、アルキル、アルコキシル、ヒドロキシル、カルボキシル、エステル、チオール又はチオレート基などの置換基で置換されうることを意味する。

【0039】

次に、本発明を、以下の説明においてより詳細にかつ非限定的な形で説明する。以下の説明では、同じ参照番号を同じ要素を示すために使用する。

【0040】

実施例に示されるように、本発明者等は、そのカソードが改善された容量を有する、新世代の硫黄系バッテリーを開発した。

【0041】

具体的には、近年開発されたりチウム硫黄電池は、一般に $1300 \text{ mA h} \cdot \text{g}^{-1}$ 未満の容量に限られているのに対して（表1参照）、本発明に係るバッテリーは、所定の実施態様では、 $2000 \text{ mA h} \cdot \text{g}^{-1}$ を超える容量を達成することを可能にする。

【0042】

これを行うために、本発明者等は、そのカソライトが、カソードの容量に関与する有機硫黄種を含むバッテリーを開発した。以下に詳述するように、有機硫黄種の存在は、これまで比類のないレベルまでカソードの容量を増加させることを可能にする。

【0043】

加えて、有機硫黄種は、面倒な最初の充電及び放電工程を排除することを可能にする。

【0044】

[バッテリー]

而して、第一の態様によれば、本発明は、アノード10、セパレーター20、硫黄及び炭素系材料に基づく複合材料を含むカソード30、及びカソードの容量に関与する少なくとも一種の有機硫黄種を含むカソライト40を含むバッテリーに関する。このようなバッテリーを図1に示す。

【0045】

本発明に係るバッテリーは、より具体的には、充電式バッテリーである。

【0046】

[カソライト]

25°C において、カソライトは、液体、ゲル、又は固体でありうる。 25°C におけるカソライトの状態は、予め決めることができ、前記カソライトを含めたバッテリーの仕様に依存するであろう。

【0047】

言及したように、本発明に係るバッテリーは、カソライトが、カソードの容量に関与する少なくとも一種の有機硫黄種を含むことを特に特徴としうる。

【0048】

特に、カソライトは、 0.05 mol/L 以上、好ましくは 0.1 mol/L 以上、より好ましくは 0.2 mol/L 以上、更により好ましくは 0.25 mol/L 以上の濃度で、カソードの容量に関与する少なくとも一種の有機硫黄種を含む。

【0049】

例えば、カソライトは、 0.05 mol/L と 1 mol/L の間、好ましくは 0.1 mol/L と 0.6 mol/L の間、より好ましくは 0.2 mol/L と 0.5 mol/L の間、更により好ましくは 0.25 mol/L と 0.45 mol/L の間の濃度でカソードの容量に関与する少なくとも一種の有機硫黄種を含む。限界値は含まれる。

10

20

30

40

50

【0050】

以下に詳述するように、カソードの容量に關与する有機硫黄種は、カソードの容量を改善することができる幾つかの官能基、例えば、タイプ-S-S_n-又はタイプ-SH又は-SMの少なくとも一種の反応性種を含み得、ここで、nは1から5の範囲であり、Mは場合によってはナトリウム、リチウム、あるいは第4級アンモニウム、スルホニウム又はホスホニウムである。

【0051】

而して、特に、カソライトは、反応性官能基-S-S_n-の濃度が0.05モル/L以上、好ましくは0.1モル/L以上、より好ましくは0.2モル/L以上、更により好ましくは0.25モル/L以上であるような濃度で、カソードの容量に關与する少なくとも一種の有機硫黄種を含む。

10

【0052】

例えば、カソライトは、反応性官能基-S-S_n-の濃度が0.05モル/Lと1モル/Lの間、好ましくは0.1モル/Lと0.6モル/Lの間、より好ましくは0.2モル/Lと0.5モル/Lの間、更により好ましくは0.25モル/Lと0.45モル/Lの間であるような濃度で、カソードの容量に關与する少なくとも一種の有機硫黄種を含む。限界値は含まれる。

【0053】

あるいは、カソライトは、反応性官能基-SH又は-SMの濃度が0.1モル/L以上、好ましくは0.2モル/L以上、より好ましくは0.4モル/L以上、更により好ましくは0.5モル/L以上であるような濃度で、カソードの容量に關与する少なくとも一種の有機硫黄種を含む。

20

【0054】

例えば、カソライトは、反応性官能基-SH又は-SMの濃度が0.1モル/Lと2モル/Lの間、好ましくは0.2モル/Lと1.2モル/Lの間、より好ましくは0.4モル/Lと1モル/Lの間、更により好ましくは0.5モル/Lと0.9モル/Lの間であるような濃度で、カソードの容量に關与する少なくとも一種の有機硫黄種を含み；ここで、Mは、ナトリウム、リチウム、あるいは第4級アンモニウム、スルホニウム又はホスホニウムから選択される。

【0055】

実施例に示されるように、本発明者等は、カソード／カソライトアセンブリ中の有機硫黄量と無機硫黄量の間の特に有利な比率、又はカソード／カソライトアセンブリ中の硫黄の全量を決定した。

30

【0056】

無機硫黄量は、カソード、より具体的には複合材料中に存在する元素形態の硫黄に特に対応しうる。しかし、無機硫黄はまたカソライトに添加された元素形態の硫黄を含みうる。

【0057】

有機硫黄量は、より具体的には、カソードの容量に關与する有機硫黄種中に存在する硫黄量に対応しうる。カソードの容量に關与する有機硫黄種中に存在する硫黄は、カソード中に見出される硫黄であるが、カソード及び／又はセパレーター中に存在しうる硫黄も含みうる。

40

【0058】

硫黄の全量は、無機硫黄に対応し、また、カソードの容量に關与する有機硫黄種中に存在する硫黄にも対応する。

【0059】

カソードの容量に關与する有機硫黄種中に存在する無機硫黄と有機硫黄は、例えば、高速液体クロマトグラフィー、X線結晶学、X線吸収分光法、ラマン分光法、赤外分光法、紫外・可視(UV-Vis)分光法、示差走査熱量測定又は質量分析(例えばICP-MS又はICP-MS-MS)によって定量化されうる。

【0060】

50

有利には、無機硫黄／有機硫黄のモル比は、0.05と10の間、好ましくは0.1と7の間である。更により好ましくは、無機硫黄／有機硫黄比は実質的に5に等しい。特に、無機硫黄／カソードの容量に関与する有機硫黄種中に存在する硫黄のモル比は、0.05と10の間、好ましくは0.1と7の間である。更により好ましくは、無機硫黄／カソードの容量に関与する有機硫黄種中に存在する硫黄のモル比は、実質的に5に等しい。

【0061】

[有機硫黄種]

有機硫黄種は、好ましくは、有機ジスルフィド、有機ポリスルフィド、チオール（すなわち、メルカプタン）、ポリチオール、チオレート（すなわち、メルカプチド）又はポリチオレートから選択される。加えて、それは、オリゴマー又はポリマーの形態でありうる。

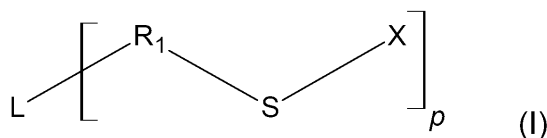
10

【0062】

これらの化合物は、リチウム硫黄バッテリーの放電サイクル中に切断され、充電サイクル中に再形成されうる一又は複数のS-S結合を含みうる。同様に、チオール及びチオレート官能基は、充電サイクル中に、S-S結合の形成を伴いうる。

【0063】

有機硫黄種は、特に、式I：



20

{上式中、

- X=—H、—M又は—A；
- Mは、ナトリウム、リチウム、又は第4級アンモニウム、スルホニウム又はホスホニウムから選択され；
- A=—S_n—R₁'—L'；
- 基R₁及びR₁'は、同一又は異なり、例えばアルキル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、アリールアルキル又はアルキルアリールタイプの、1～20個の炭素から構成され、一又は複数のヘテロ原子を含みうる分岐又は直鎖又は環状の飽和又は不飽和基を表し；
- 基L及びL'は、同一又は異なり、単結合、二重結合、三重結合、—NHR₅—、—SO₂—、—S—、—COO—、—CO—、—COS—、—CSS—、—O—、—CONR₅—、水素、—(C₁—C₁₂)アルキル、—(C₂—C₁₂)アルケニル、—(C₂—C₁₂)アルキニル、—F、—CF₃、—NH₂、—NO₂、—SO₂H、—SH、—COOR₅、—COR₅、—COSR₅、—CSSR₅及び—OR₅から選択される基を表し；ここで、Lに自由結合が含まれている場合は、LをR₁'又はL'に結合でき、L'に自由結合が含まれている場合は、L'をR₁又はLに結合でき；
- 基R₅は、水素、—(C₁—C₁₂)アルキル、—(C₂—C₁₂)アルケニル又は(C₂—C₁₂)アルキニルから選択される基を表し；
- nは1と5の間の整数であり、限界値が含まれ；かつ
- pは1と10の間の整数である}

30

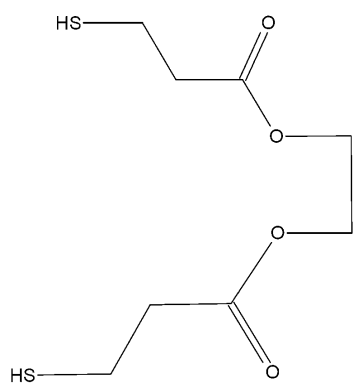
40

による化合物に対応しうる。

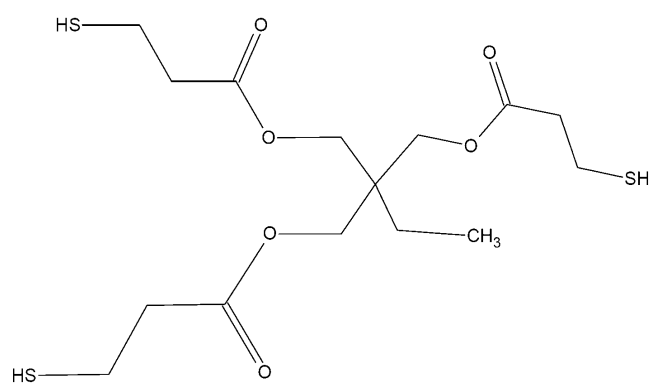
【0064】

例えば、pが2以上である場合、カソードの容量に関与する有機硫黄種は、次の化合物に対応しうる：

50

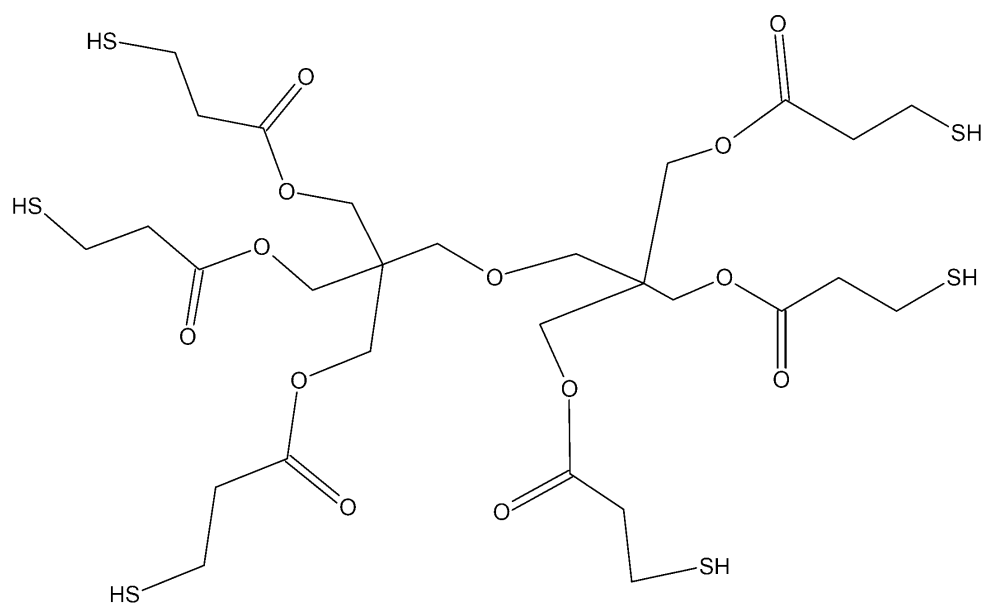


(Ia)



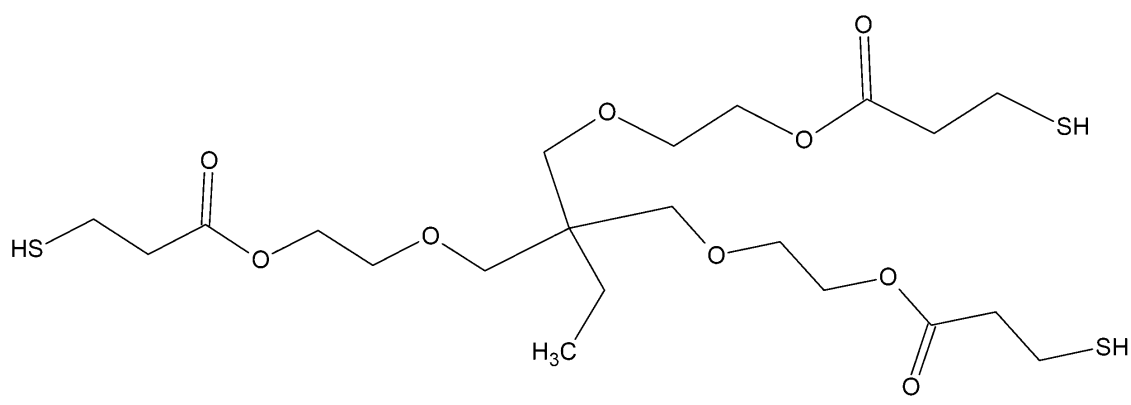
(Ib)

10



(Ic)

20



(Id)

30

40

【0065】

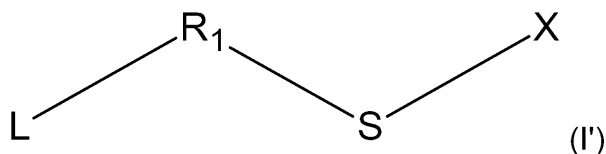
これらの化合物の合成物は知られており、それらは、例えば、Thiocure（登録商標）（商品名）の名で市販されている。これに関連して、カソードの容量に關与する有機硫黄種は、より具体的には、Thiocure（登録商標）GDMP（Ia）、Thio

50

cure（登録商標）TMPMP（I b）、Thiocure（登録商標）Di-PETMP（I c）、Thiocure（登録商標）ETTMP（I d）、Thiocure（登録商標）PETMP、Thiocure（登録商標）GDMA、Thiocure（登録商標）TMPMA、Thiocure（登録商標）PETMA及びThiocure（登録商標）TEMPIC（商品名）から選択されうる。

【0066】

pが1に等しい場合、有機硫黄種は、特に、式I'：



10

{上式中、

- X=—H、—M又は—A；
 - Mは、ナトリウム、リチウム、又は第4級アンモニウム、スルホニウム又はホスホニウムから選択され；
 - A=—S_n—R₁'—L'；
 - 基R₁及びR₁'は、同一又は異なり、例えばアルキル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、アリールアルキル又はアルキルアリールタイプの、1～20個の炭素から構成され、一又は複数のヘテロ原子を含みうる分岐又は直鎖又は環状の飽和又は不飽和基を表し；
 - 基L及びL'は、同一又は異なり、単結合、二重結合、三重結合、—NHR₅—、—SO₂—、—S—、—COO—、—CO—、—COS—、—CSS—、—O—、—CONR₅—、水素、—(C₁—C₁₂)アルキル、—(C₂—C₁₂)アルケニル、—(C₂—C₁₂)アルキニル、—F、—CF₃、—NH₂、—NO₂、—SO₂H、—SH、—COOR₅、—COR₅、—COSR₅、—CSSR₅及び—OR₅から選択される基を表し；ここで、Lに自由結合が含まれている場合は、LをR₁'又はL'に結合でき、L'に自由結合が含まれている場合は、L'をR₁又はLに結合でき；
 - 基R₅は、水素、—(C₁—C₁₂)アルキル、—(C₂—C₁₂)アルケニル又は(C₂—C₁₂)アルキニルから選択される基を表し；かつ
 - nは1と5の間の整数であり、限界値が含まれる}
- による化合物に対応しうる。

20

30

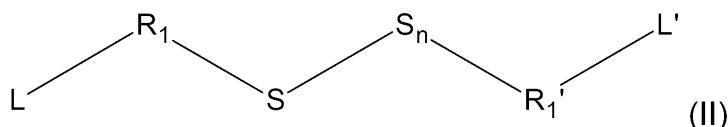
【0067】

特に、有機硫黄種は、有機ポリスルフィドに対応しうる。

【0068】

有機硫黄種がジスルフィドなどの有機ポリスルフィドに対応する場合、それは式IIによる化合物に対応しうる。

40



{上式中、

- 基R₁及びR₁'は同一又は異なり、例えばアルキル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、アリールアルキル又はアルキルアリールタイプの、1～20個の炭素から構成され、一又は複数のヘテロ原子を含みうる分岐又は直鎖又は環状の飽和又は不飽和基を表し；

50

- 基L及びL' は、同一又は異なり、単結合、二重結合、三重結合、 $-\text{NHR}_5-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{CSS}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONR}_5-$ 、水素、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニル、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{COR}_5$ 、 $-\text{COSR}_5$ 、 $-\text{CSSR}_5$ 及び $-\text{OR}_5$ から選択される基を表し；ここで、Lに自由結合が含まれている場合は、Lを R_1' 又は L' に結合でき、 L' に自由結合が含まれている場合は、 L' を R_1 又はLに結合でき；
- 基 R_5 は、水素、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル又は $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニルから選択される基を表し；かつ
- n は1と5の間の整数であり、限界値が含まれる}

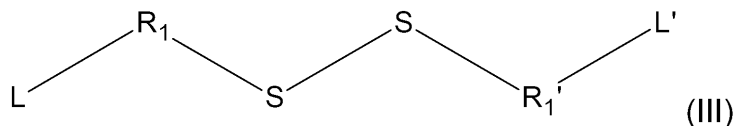
10

【0069】

特に、有機硫黄種は、有機ジスルフィドに対応し得、よってジスルフィド基を含みうる。

【0070】

これに関連して、カソードの容量に関与するジスルフィドタイプの有機硫黄種は、式 I I I による化合物に対応しうる。



20

{上式中、

- 基 R_1 及び R_1' は、同一又は異なり、例えばアルキル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、アリールアルキル又はアルキルアリールタイプの、1～20個の炭素から構成され、一又は複数のヘテロ原子を含みうる分岐又は直鎖又は環状の飽和又は不飽和基を表し；
- 基L及びL' は、同一又は異なり、単結合、二重結合、三重結合、 $-\text{NHR}_5-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{CSS}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONR}_5-$ 、水素、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニル、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{COR}_5$ 、 $-\text{COSR}_5$ 、 $-\text{CSSR}_5$ 及び $-\text{OR}_5$ から選択される基を表し；ここで、Lに自由結合が含まれている場合は、Lを R_1' 又は L' に結合でき、 L' に自由結合が含まれている場合は、 L' を R_1 又はLに結合でき；かつ
- 基 R_5 は、水素、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル又は $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニルから選択される基を表す}

30

【0071】

特に、基 R_1 及び R_1' は、それぞれ、 $\text{R}_2-\text{R}_4-\text{R}_3-$ 及び $-\text{R}_2'-\text{R}_4'-\text{R}_3-$ を表し得、ここで、

- 基 R_2 、 R_3 、 R_2' 及び R_3' は、同一又は異なり、単結合、二重結合、三重結合、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニル、 $-\text{アリール}$ 、 $-\text{シクロアルキル}$ （これらは置換又は非置換でありうる）から選択される基を表し；
- 基 R_4 及び R_4' は、同一又は異なり、単結合、 $-\text{NHR}_5-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{CSS}-$ 、及び $-\text{O}-$ から選択される基を表し；
- 基 R_5 は、水素、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル又は $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニルから選択される基を表す。

40

【0072】

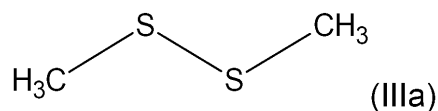
従って、好ましくは、カソードの容量に関与する有機硫黄種は、アルキル鎖を有する対称的なジスルフィド化合物：ジメチルジスルフィド（化合物 I I I a）、ジエチルジスル

50

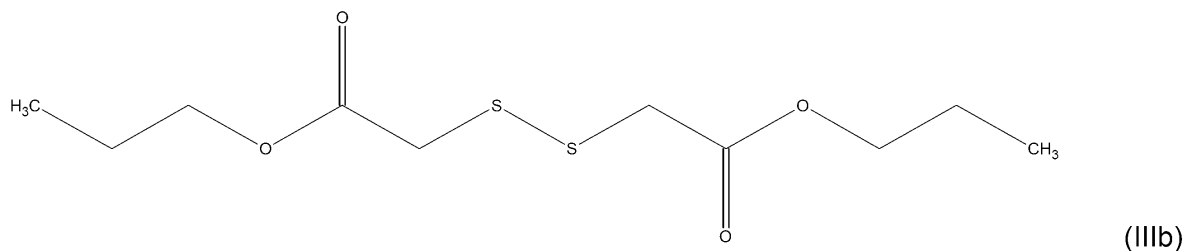
イド（DED S）、ジプロピルジスルフィド（DPDS）、ジブチルジスルフィド（DBDS）、ジペンチルジスルフィド（又はジアミルジスルフィド）、ジヘキシルジスルフィドに対応しうる。

【0073】

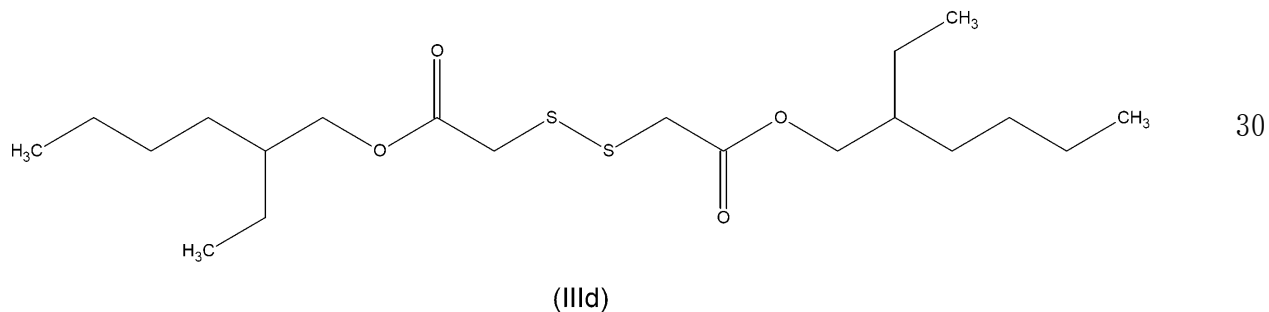
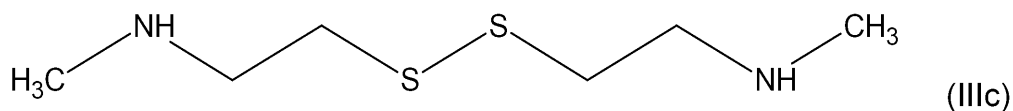
これらの化合物の幾つかとまたチオグリコール酸エステルの酸化から得られるジスルフィド、例えば化合物IIIc及びIIIdを以下に示す：



10



20

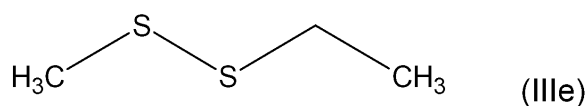


30

【0074】

カソードの容量に関与する有機硫黄種はまた、エチルメチルジスルフィド（IIIe）などの、アルキル鎖を有する非対称又は混合ジスルフィドに対応しうる。

40



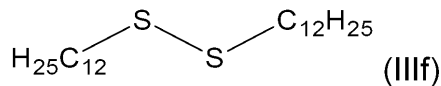
【0075】

本発明の文脈では、異なるアルキル又はアリール鎖の非対称及び対称ジスルフィドの混合物を使用することができる。従って、カソードの容量に関与する有機硫黄種は、有機硫黄種の混合物に対応しうる。

50

【0076】

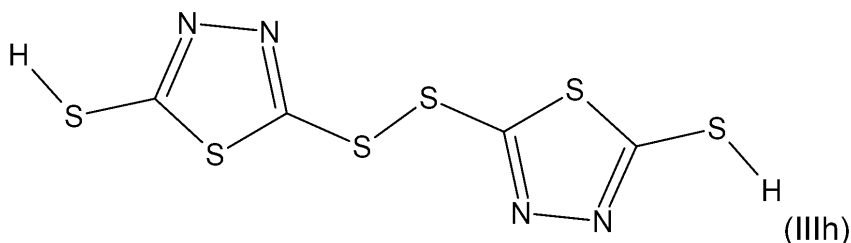
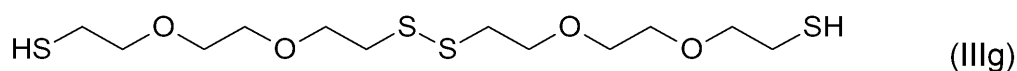
例えば、DSO（ジスルフィド油）は、例えばガス又はオイル抽出分野に由来するジスルフィドの混合物であり、本発明の場合に使用することができる。DTDDS（ジ-tert-ドデシルジスルフィド、III f）は、その大部分が12個の炭素の炭素ベース鎖を持つジスルフィドからなるジスルフィドの混合物である。



10

【0077】

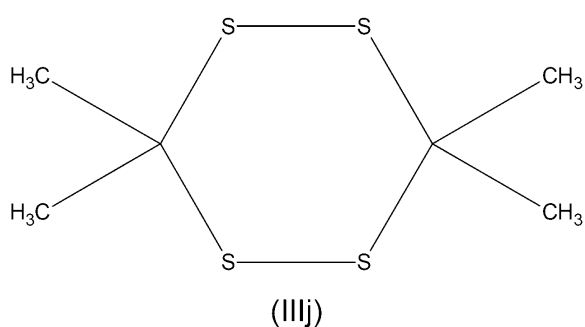
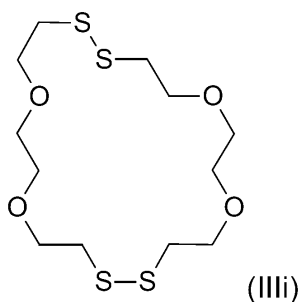
カソードの容量に関与する有機硫黄種はまた、ジチオール酸の酸化から得られるジスルフィドタイプの化合物に対応する：



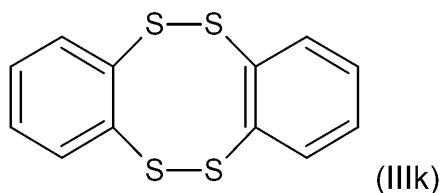
20

【0078】

カソードの容量に関与する有機硫黄種はまた、幾つかのジスルフィド単位を含む分子に対応する。従って、それは、2つのDMDO分子の付加物などの直鎖分子、又は環状分子、例えば次の化合物の形態でありうる：



40



【0079】

50

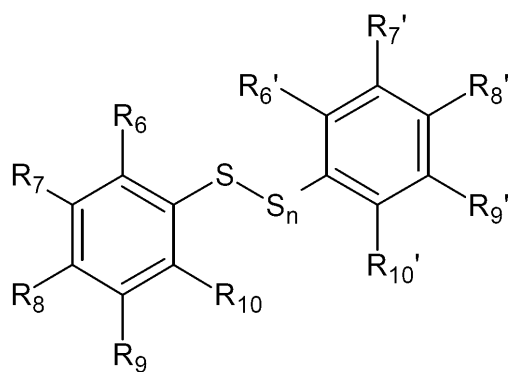
特に、化合物（I I I i）、（I I I j）及び（I I I k）の場合、Lは、LをR₁'又はL'に結合するための結合を含む。

【0080】

カソードの容量に關与する有機硫黄種はまた環に対応し得、より具体的には、S-S結合に直接結合した芳香環を含みうる。

【0081】

従って、一実施態様によれば、カソードの容量に關与する有機硫黄種は、式I Vによる化合物に対応しうる。



(IV)

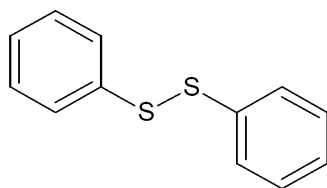
【0082】

上式中、

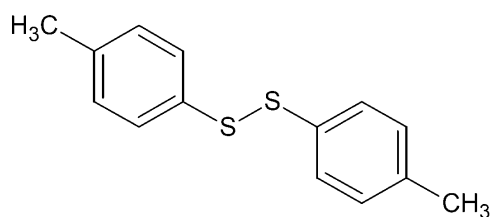
- 基R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₆'、R₇'、R₈'、R₉'、及びR₁₀'は同一又は異なり、水素、—(C₁—C₁₂)アルキル、—(C₂—C₁₂)アルケニル、—(C₂—C₁₂)アルキニル、—F、—CF₃、—NH₂、—NO₂、—SO₂H、—SH、—COOR₅、—COR₅、—COSR₅、—CSSR₅及び—OR₅から選択される基を表し；
- 基R₅は、水素、—(C₁—C₁₂)アルキル、—(C₂—C₁₂)アルケニル又は—(C₂—C₁₂)アルキニルから選択される基を表し；かつ
- nは1と5の間の整数で、限界値は含まれる。

【0083】

実施例に提示されるように、この文脈において、カソードの容量に關与する有機硫黄種は、次の化合物に対応しうる：



(IVa)



(IVb)

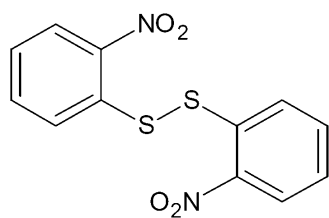
10

20

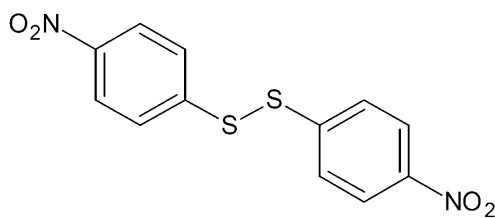
30

40

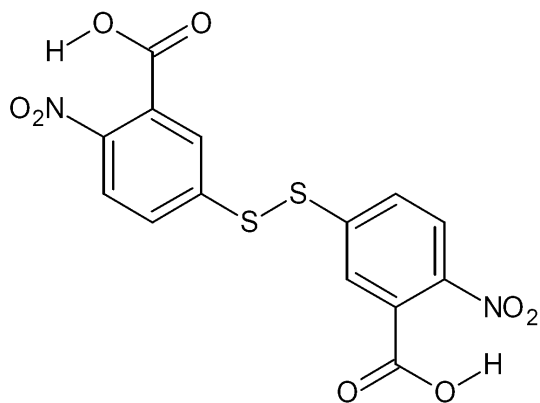
50



(IVc)



(IVd)



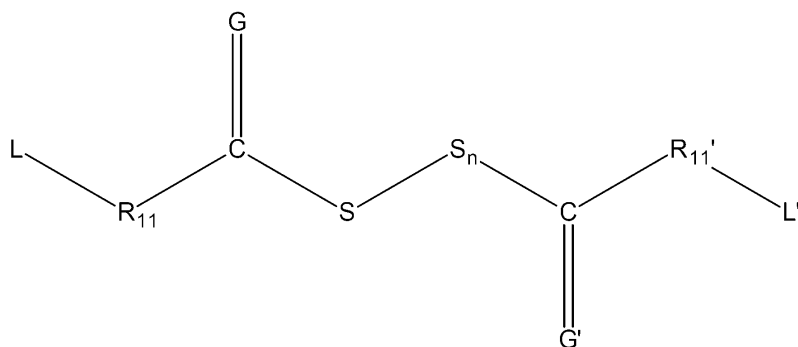
(IVe)

【0084】

カソードの容量に関与する有機硫黄種はまた、ジスルフィド（S-S）結合に直接結合した一つ又は二つのカルボニル又はチオカルボニル基を含みうる。

【0085】

従って、一実施態様によれば、カソードの容量に関与する有機硫黄種は、式Vによる化合物に対応しうる。



(V)

{上式中、

— 基 R_{11} 及び R_{11}' は、同一又は異なり、例えばアルキル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、アリールアルキル又はアルキルアリールタイプの、1～19個の炭素から構成され、一又は複数のヘテロ原子を含みうる分岐又は直鎖、飽和又は不飽和基を表し；

— 基G及びG'は、同一又は異なり、酸素及び硫黄から選択される原子を表し；

— 基L及びL'は、同一又は異なり、単結合、二重結合、三重結合、 $-NHR_5-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-CO-$ 、 $-COS-$ 、 $-CSS-$ 、 $-O-$ 、 $-CONR_5-$ 、水素、 $-(C_1-C_{12})$ アルキル、 $-(C_2-C_{12})$ アルケニル、 $-(C_2-C_{12})$ アルキニル、 $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_2H$ 、 $-SH$ 、—

10

20

30

40

50

COOR₅、-COR₅、-COSR₅、-CSSR₅及び-OR₅から選択される基を表し；ここで、Lに自由結合が含まれている場合は、LをR₁₁'又はL'に結合でき、L'に自由結合が含まれている場合は、L'をR₁₁又はLに結合でき；

－ 基R₅は、水素、-(C₁-C₁₂)アルキル、-(C₂-C₁₂)アルケニル又は(C₂-C₁₂)アルキニルから選択される基を表し；かつ

－ nは1と5の間の整数で、限界値が含まれる}

【0086】

特に、基R₁₁及びR₁₁'は、それぞれ、R₂-R₄-R₃-及び-R₂'-R₄'-R₃'-を表し得、ここで、

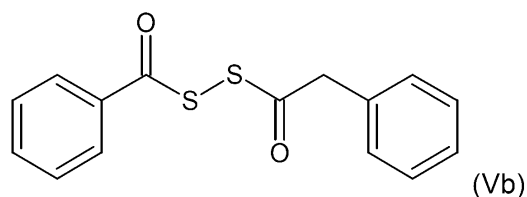
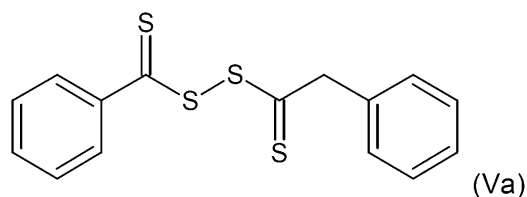
－ 基R₂、R₃、R₂'、及びR₃'は同一又は異なり、単結合、二重結合、三重結合、-(C₁-C₁₂)アルキル、-(C₂-C₁₂)アルケニル、-(C₂-C₁₂)アルキニル、-アリール、-シクロアルキル（これらは置換又は非置換でありうる）から選択される基を表し；

－ 基R₄及びR₄'は、同一又は異なり、単結合、-NHR₅、-SO₂、-S、-COO、-CO、-COS、-CSS及び-Oから選択される基を表し；

－ 基R₅は、水素、-(C₁-C₁₂)アルキル、-(C₂-C₁₂)アルケニル又は(C₂-C₁₂)アルキニルから選択される基を表す。

【0087】

実施例に提示されるように、この文脈では、カソードの容量に關与する有機硫黄種は、次の化合物に対応しうる：

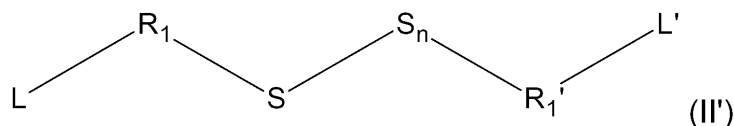


【0088】

以前に提示されたように、カソードの容量に關与し、本発明の文脈において好ましい多くの有機硫黄種は、ジスルフィドタイプのものである。しかし、カソードの容量に關与し、本発明の文脈において好ましい所定の有機硫黄種分子はまたトリスルフィド又はポリスルフィドタイプでありうる。

【0089】

カソードの容量に關与するポリスルフィドタイプの有機硫黄種は、式II'による化合物に対応しうる。



{上式中、

－ 基R₁及びR₁'は、同一又は異なり、例えばアルキル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、アリールアルキル又はアルキルアリールタイプの、1～20個の炭素から構成され、一又は複数のヘテロ原子を含みうる分岐又は直鎖又は環状の飽和又は不飽和基を表し；

－ 基L及びL'は、同一又は異なり、単結合、二重結合、三重結合、-NHR₅、-SO₂、-S、-COO、-CO、-COS、-CSS、-O、-CON

R₅—、水素、—(C₁—C₁₂)アルキル、—(C₂—C₁₂)アルケニル、—(C₂—C₁₂)アルキニル、—F、—CF₃、—NH₂、—NO₂、—SO₂H、—SH、—COOR₅、—COR₅、—COSR₅、—CSSR₅及び—OR₅から選択される基を表し；ここで、Lに自由結合が含まれている場合は、LをR₁'又はL'に結合でき、L'に自由結合が含まれている場合は、L'をR₁又はLに結合でき；

— 基R₅は、水素、—(C₁—C₁₂)アルキル、—(C₂—C₁₂)アルケニル又は(C₂—C₁₂)アルキニルから選択される基を表し；かつ

— nは2と5の間の整数で、限界値が含まれる}

【0090】

特に、基R₁及びR₁'は、それぞれ、基—R₂—R₄—R₃—及び—R₂'—R₄'—R₃'—を表し得、ここで、

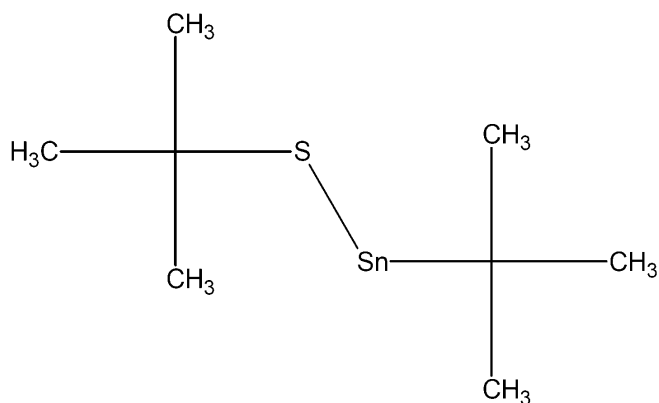
— 基R₂、R₃、R₂'及びR₃'は、同一又は異なり、単結合、二重結合、三重結合、—(C₁—C₁₂)アルキル—、—(C₂—C₁₂)アルケニル—、—(C₂—C₁₂)アルキニル—、—アリール—、—シクロアルキル—（これらは置換又は非置換でありうる）から選択される基を表し；

— 基R₄及びR₄'は、同一又は異なり、単結合、—NHR₅—、—SO₂—、—S—、—COO—、—CO—、—COS—、—CSS—、及び—O—から選択される基を表し；

— 基R₅は、水素、—(C₁—C₁₂)アルキル、—(C₂—C₁₂)アルケニル又は(C₂—C₁₂)アルキニルから選択される基を表す。

【0091】

従って、好ましくは、カソードの容量に關与する有機硫黄種は、式I I' aの化合物に対応しうる：



(II'a)

（上式中、nは2と5の間の整数で、限界値が含まれる）

【0092】

カソードの容量に關与する有機硫黄種はまた、有機硫黄種の混合物に対応しうる。この場合、ポリスルフィドとの関連で、有機硫黄種は、式I I' aによる化合物の混合物に対応し得、前記化合物は同一であり、nの様々な値を有し、ここで、nは2と5の間の平均値を有する。

【0093】

あるいは、カソードの容量に關与する多硫化物タイプの有機硫黄種は、式V I—1による化合物に対応しうる：

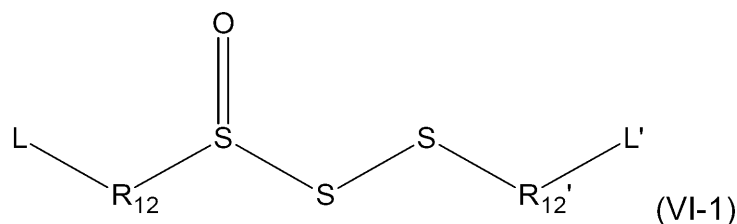
10

20

30

40

50



{上式中、

— 基 R_{12} 及び R_{12}' は、同一又は異なるものであり、例えばアルキル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、アリールアルキル又はアルキルアリールタイプの、1～20個の炭素から構成され、一又は複数のヘテロ原子を含みうる分岐又は直鎖、飽和又は不飽和基を表し；かつ

— 基 L 及び L' は、同一又は異なり、単結合、二重結合、三重結合、 $-\text{NHR}_5-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{CSS}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONR}_5-$ 、水素、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニル、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{COR}_5$ 、 $-\text{COSR}_5$ 、 $-\text{CSSR}_5$ 及び $-\text{OR}_5$ から選択された基を表し；ここで、 L に自由結合が含まれている場合、 L を R_{12}' 又は L' に結合でき、 L' に自由結合が含まれている場合、 L' を R_{12} 又は L に結合でき；かつ

— 基 R_5 は、水素、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル又は $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニルから選択される基を表す。

【0094】

特に、基 R_{12} 及び R_{12}' は、それぞれ、基 $-\text{R}_2-\text{R}_4-\text{R}_3-$ 及び $-\text{R}_2'-\text{R}_4'-\text{R}_3'-$ を表すことができ、

ここで、

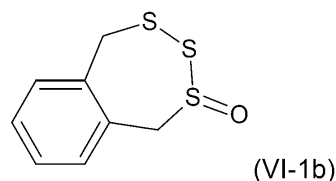
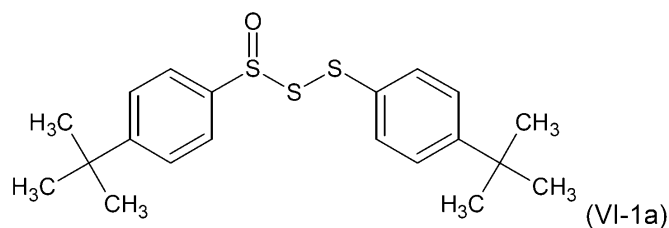
— 基 R_2 、 R_3 、 R_2' 及び R_3' は、同一又は異なり、単結合、二重結合、三重結合、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニル、 $-\text{アリール}$ 、 $-\text{シクロアルキル}$ （これらは置換又は非置換でありうる）から選択される基を表し；

— 基 R_4 及び R_4' は、同一又は異なり、単結合、 $-\text{NHR}_5-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{CSS}-$ 及び $-\text{O}-$ から選択される基を表し；かつ

— 基 R_5 は、水素、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル又は $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニルから選択される基を表す}

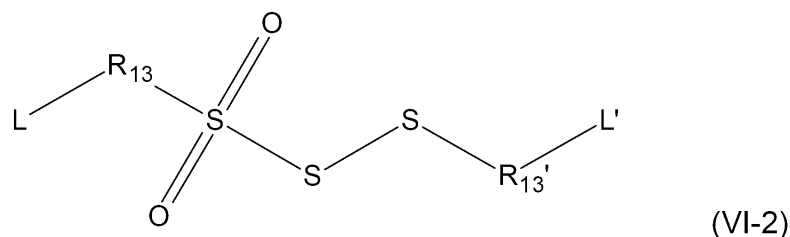
【0095】

実施例に提示されるように、この文脈では、カソードの容量に関与する有機硫黄種は、次の化合物に対応しうる：



【0096】

あるいは、カソードの容量に関与する多硫化物タイプの有機硫黄種は、式VI-2による化合物に対応しうる：



10

{上式中、

— 基L及びL' は、同一又は異なり、単結合、二重結合、三重結合、 $-\text{NHR}_5-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{CSS}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONR}_5-$ 、水素、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニル、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{COR}_5$ 、 $-\text{COSR}_5$ 、 $-\text{CSSR}_5$ 及び $-\text{OR}_5$ から選択された基を表し；ここで、Lに自由結合が含まれている場合、Lを R_{12}' 又はL'に結合でき、L'に自由結合が含まれている場合、L'を R_{12} 又はLに結合でき；

— 基 R_5 は、水素、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル又は $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニルから選択される基を表し；かつ

20

— 基 R_{13} 及び R_{13}' は、同一又は異なり、例えばアルキル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、アリールアルキル又はアルキルアリールタイプの、1～20個の炭素から構成され、一又は複数のヘテロ原子を含みうる分岐又は直鎖の飽和又は不飽和基を表す}

【0097】

特に、基 R_{13} 及び R_{13}' は、それぞれ、基 $-\text{R}_2-\text{R}_4-\text{R}_3-$ 及び $-\text{R}_2'-\text{R}_4'-\text{R}_3'-$ を表し得、

ここで、

— 基 R_2 、 R_3 、 R_2' 及び R_3' は、同一又は異なり、単結合、二重結合、三重結合、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニル、 $-\text{アリール}$ 、 $-\text{シクロアルキル}$ （これらは置換又は非置換でありうる）から選択される基を表し；

30

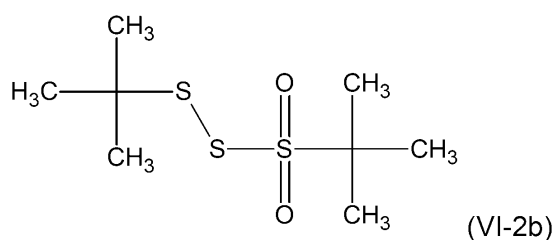
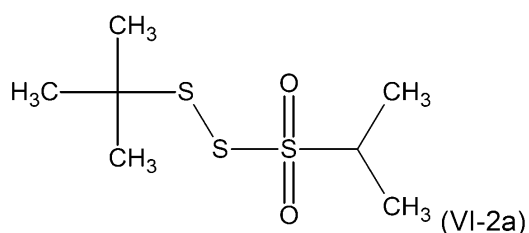
— 基 R_4 及び R_4' は、同一又は異なり、単結合、 $-\text{NHR}_5-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{CSS}-$ 、及び $-\text{O}-$ から選択される基を表し；かつ

— 基 R_5 は、水素、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル又は $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニルから選択される基を表す。

【0098】

実施例に提示されるように、この文脈では、カソードの容量に関与する有機硫黄種は、次の化合物に対応しうる：

40



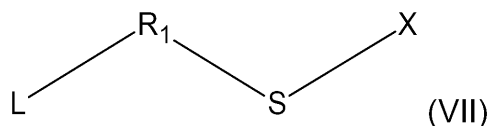
50

【0099】

特に、有機硫黄種は、少なくとも一つのチオール基を含みうる；例えば、それは一つのチオール基又は二つのチオール基を含む。

【0100】

カソードの容量に関与するチオールタイプの有機硫黄種は、式VIIによる化合物に対応しうる。



10

{上式中、

- Xは、水素及び基Mから選択され；
- Mは、ナトリウム、リチウム、又は第4級アンモニウム、スルホニウム又はホスホニウムから選択され；
- 基R₁は、例えばアルキル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、アリールアルキル又はアルキルアリールタイプの、1～20個の炭素から構成され、一又は複数のヘテロ原子を含みうる分岐又は直鎖又は環状、飽和又は不飽和基を表し；
- 基Lは、単結合、二重結合、三重結合、—NHR₅—、—SO₂—、—S—、—COO—、—CO—、—COS—、—CSS—、—O—、—CONR₅—、水素、—(C₁—C₁₂)アルキル、—(C₂—C₁₂)アルケニル、—(C₂—C₁₂)アルキニル、—F、—CF₃、—NH₂、—NO₂、—SO₂H、—SH、—COOR₅、—COR₅、—COSR₅、—CSSR₅及び—OR₅から選択される基を表し；ここで、Lに自由結合が含まれている場合、LをR₁に結合でき；かつ
- 基R₅は、水素、—(C₁—C₁₂)アルキル、—(C₂—C₁₂)アルケニル又は(C₂—C₁₂)アルキニルから選択される基を表す}

20

【0101】

特に、基R₁は、基—R₂—R₄—R₃を表し得；ここで、

- 基R₂及びR₃は、同一又は異なり、単結合、二重結合、三重結合、—(C₁—C₁₂)アルキル—、—(C₂—C₁₂)アルケニル—、—(C₂—C₁₂)アルキニル—、—アリール—、—シクロアルキル—（これらは置換又は非置換でありうる）から選択される基を表し；
- 基R₄は、単結合、—NHR₅—、—SO₂—、—S—、—COO—、—CO—、—COS—、—CSS—、及び—O—から選択された基を表し；
- 基R₅は、水素、—(C₁—C₁₂)アルキル、—(C₂—C₁₂)アルケニル又は(C₂—C₁₂)アルキニルから選択される基を表す。

30

【0102】

好ましくは、Xは水素である。

40

【0103】

その場合、カソードの容量に関与する有機硫黄種は、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、tert-ブチルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、tert-ノニルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸又は2-エチルヘキシルチオグリコレート(2-EHTG)から選択される分子でありうる。

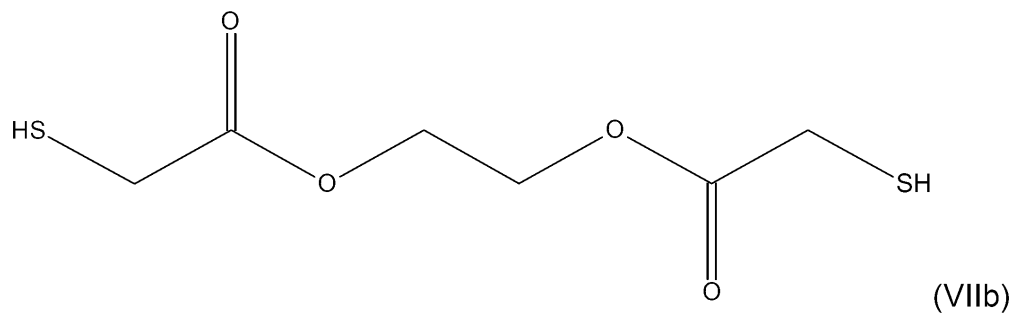
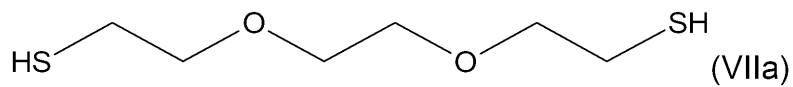
【0104】

特に、有機硫黄種は、少なくとも二つのチオール基を含みうる；例えば、有機硫黄種は、二つのチオール基を含みうる。

50

【0105】

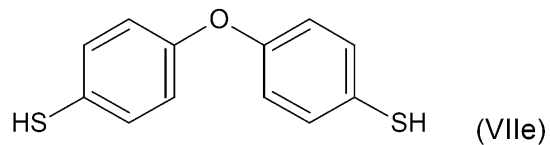
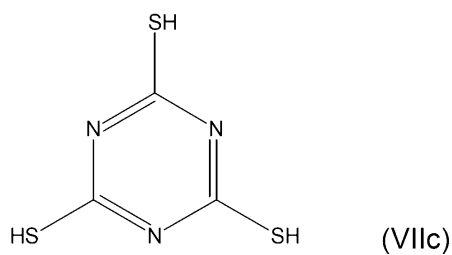
実施例に提示されるように、この文脈では、カソードの容量に關与するジチオールタイプの有機硫黄種は、直鎖分子であり得、次の化合物に對應する：



10

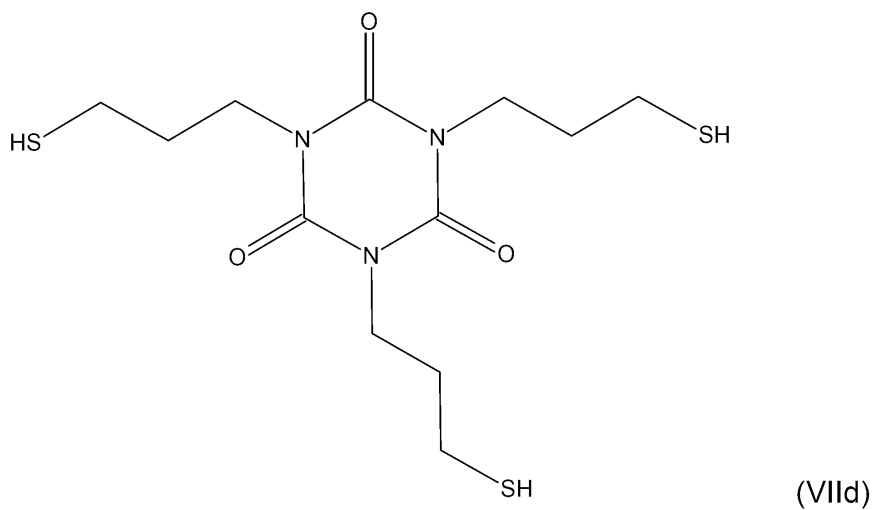
【0106】

カソードの容量に關与するチオールタイプの有機硫黄種はまた、一又は複数のシクロアルキル、アリール又はヘテロアリール環を含む分子であり得、例えば次の化合物である：



20

30



40

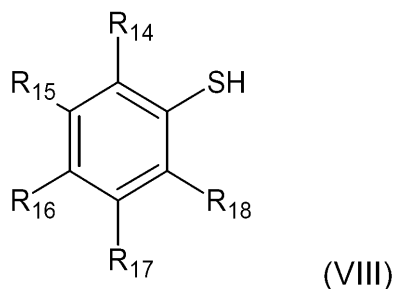
50

【0107】

有利には、カソードの容量に關与する有機硫黄種は、1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジオキサオクタン (DMDO-化合物V I I a)、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール (DMTD) 又はビス-DMTDから選択されうる。

【0108】

特に、カソードの容量に關与するチオール型の有機硫黄種は、式V I I Iによる化合物に対応しうる。



10

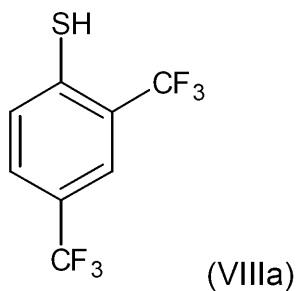
{上式中、

- 基 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、及び R_{18} は、同一又は異なり、水素、—(C_1-C_{12})アルキル、—(C_2-C_{12})アルケニル、—(C_2-C_{12})アルキニル、—F、— CF_3 、— NH_2 、— NO_2 、— SO_2H 、—SH、— $COOR_5$ 、— COR_5 、— $COSR_5$ 、— $CSSR_5$ 及び— OR_5 から選択される基を表し；かつ
- 基 R_5 は、水素、—(C_1-C_{12})アルキル、—(C_2-C_{12})アルケニル又は—(C_2-C_{12})アルキニルから選択される基を表す}

20

【0109】

カソードの容量に關与する有機硫黄種は、環状分子であり得、次の化合物に対応しうる：



30

【0110】

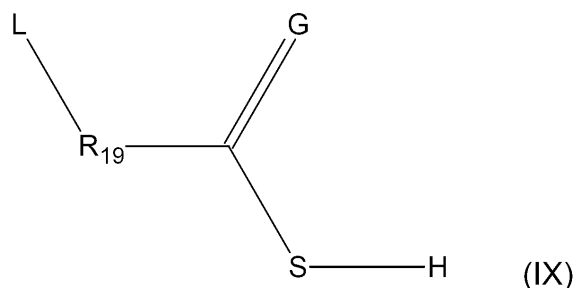
特に、有機硫黄種は、チオ酸タイプの少なくとも一つの基を含みうる。

【0111】

カソードの容量に關与するチオ酸タイプの有機硫黄種は、式I Xによる化合物に対応しうる。

40

50



10

{上式中、

- Gは、酸素及び硫黄から選択される原子であり；
- 基 R_{19} は、例えばアルキル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、アリールアルキル又はアルキルアリールタイプの、1～19個の炭素から構成され、一又は複数のヘテロ原子を含みうる分岐又は直鎖、飽和又は不飽和基を表し；
- 基Lは、単結合、二重結合、三重結合、 $-\text{NHR}_5-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{CSS}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONR}_5-$ 、水素、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニル、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{COR}_5$ 、 $-\text{COSR}_5$ 、 $-\text{CSSR}_5$ 及び $-\text{OR}_5$ から選択された基を表し；ここで、Lに自由結合が含まれている場合、Lを R_{19} に結合でき；
- 基 R_5 は、水素、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル又は $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニルから選択される基を表す}

20

【0112】

特に、基 R_{19} は、基 $-\text{R}_2-\text{R}_4-\text{R}_3-$ を表し得、ここで、

- 基 R_2 及び R_3 は、同一又は異なり、単結合、二重結合、三重結合、 $-(\text{C}_1-\text{C}_2)$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニル、アリール、シクロアルキル（これらは置換又は非置換でありうる）から選択される基を表し；
- 基 R_4 は、単結合、 $-\text{NHR}_5-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{CSS}-$ 及び $-\text{O}-$ から選択される基を表し；かつ
- 基 R_5 は、水素、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル又は $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニルから選択される基を表す。

30

【0113】

例えば、カソードの容量に関与する有機硫黄種は、チオ酢酸でありうる。

【0114】

言及されたように、本発明に係るカソードの容量に関与する有機硫黄種は、オリゴマー又はポリマーに対応しうる。オリゴマー及びポリマーは、ジスルフィド、トリスルフィド又はポリスルフィド官能基、並びにチオール又はチオレート官能基をまた含みうる。従って、これらの化合物をポリスルフィド、ポリ（ポリスルフィド）、ポリチオール又はポリチオレートとして記述することが可能である。一般に、有機硫黄種は、直鎖、環状、又は三次元（すなわち、デンドリマー）である、ヘテロ原子を含みうるアルキル鎖又はアリール鎖モノマーを有するオリゴマー又はポリマーに対応しうる。

40

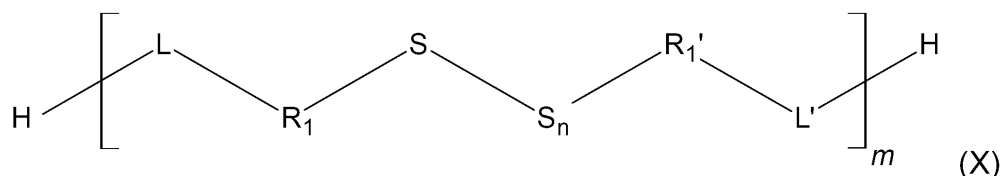
【0115】

特に、有機硫黄種は、有利には、式Iによる単位の繰り返しを含み、それは、式Iによるモノマーから形成されうるオリゴマー又はポリマーに対応しうる。

【0116】

従って、有機硫黄種は、例えば、式X：

50



{上式中、

— 基 R_1 及び R_1' は、同一又は異なり、例えばアルキル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、アリールアルキル又はアルキルアリールタイプの、1～20個の炭素から構成され、一又は複数のヘテロ原子を含みうる分岐又は直鎖又は環状の飽和又は不飽和基を表し；

10

— 基 L 及び L' は、同一又は異なり、単結合、二重結合、三重結合、 $-\text{NHR}_5-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{CSS}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONR}_5-$ 、水素、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニル、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{COR}_5$ 、 $-\text{COSR}_5$ 、 $-\text{CSSR}_5$ 及び $-\text{OR}_5$ から選択される基を表し；ここで、 L に自由結合が含まれている場合は、 L を R_1' 又は L' に結合でき、 L' に自由結合が含まれている場合は、 L' を R_1 又は L に結合でき、かつ

— 基 R_5 は、水素、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル又は $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニルから選択される基を表し；かつ

20

— n は1と5の間の整数で、限界値が含まれ、かつ

— m は2と1000の間の整数で、限界値が含まれる}

の化合物に対応しうる。

【0117】

特に、基 R_1 及び R_1' は、それぞれ、 $-\text{R}_2-\text{R}_4-\text{R}_3-$ 及び $-\text{R}_2'-\text{R}_4'-\text{R}_3'-$ を表すことができ、ここで、

— 基 R_2 、 R_3 、 R_2' 、及び R_3' は、同一又は異なり、単結合、二重結合、三重結合、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニル、 $-\text{アリール}$ 、 $-\text{シクロアルキル}$ （これらは置換又は非置換でありうる）から選択される基を表し；

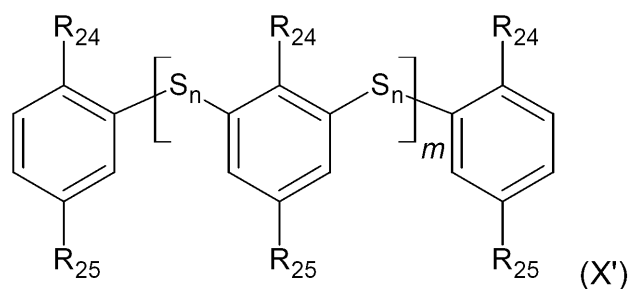
30

— 基 R_4 及び R_4' は、同一又は異なり、単結合、 $-\text{NHR}_5-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{CSS}-$ 及び $-\text{O}-$ から選択される基を表し；かつ

— 基 R_5 は、水素、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル又は $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニルから選択される基を表す。

【0118】

あるいは、有機硫黄種は、例えば、式 X' ：



40

{上式中、

— 基 R_{24} 及び R_{25} は、同一又は異なり、水素、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-($

50

C_2-C_{12} アルケニル、 $-(C_2-C_{12})$ アルキニル、 $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_2H$ 、 $-SH$ 、 $-COOR_5$ 、 $-COR_5$ 、 $-COSR_5$ 、 $-CSSS$ R_5 及び $-OR_5$ ；かつ

－ 基 R_5 は、水素、 $-(C_1-C_{12})$ アルキル、 $-(C_2-C_{12})$ アルケニル又は $-(C_2-C_{12})$ アルキニルから選択される基を表し；

－ n は 1 と 5 の間の整数で、限界値が含まれ、かつ

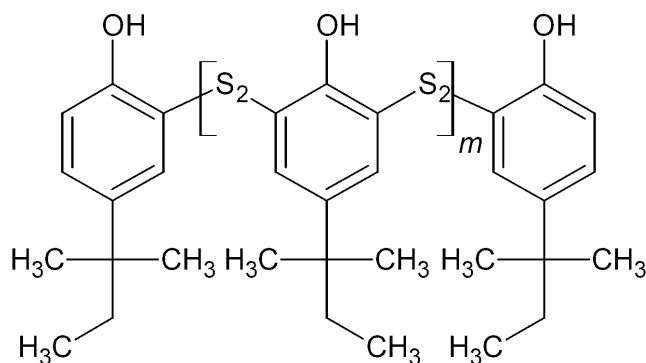
－ m は 1 と 1000 の間の整数で、限界値が含まれる}

の化合物に対応しうる。

【0119】

例えば、カソードの容量に關与する有機硫黄種は、次の化合物に対応しうる：

10

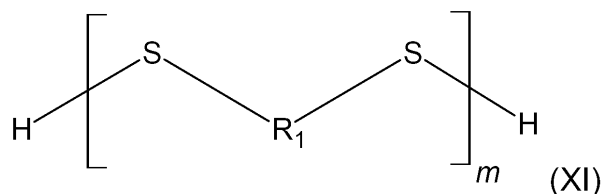


(X'a)

20

【0120】

本発明に係る高分子有機硫黄種は、二つのチオール官能基を含む有機硫黄種から形成されうる。例えば、カソードの容量に關与する高分子有機硫黄種は、例えば、L が $-SH$ 官能基である式 V I I による化合物によって少なくとも部分的に形成されたポリマーに対応しうる。カソードの容量に關与する有機硫黄種は、式 X I：



(XI)

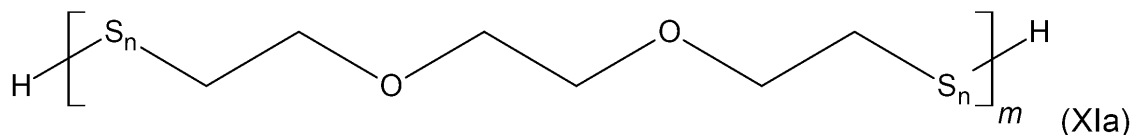
30

{上式中、基 R_1 は、例えばアルキル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、アリールアルキル又はアルキルアリールタイプの、1～20個の炭素から構成され、一又は複数のヘテロ原子を含みうる分枝状又は直鎖又は環状の飽和又は不飽和基を表し；かつ m は 2 と 1000 の間の整数で、限界値が含まれる} による化合物に対応しうる。

40

【0121】

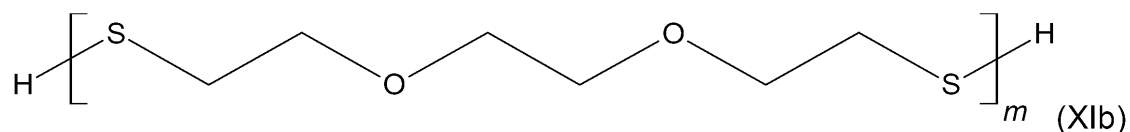
有機硫黄種は、例えば、次の化合物に対応しうる：



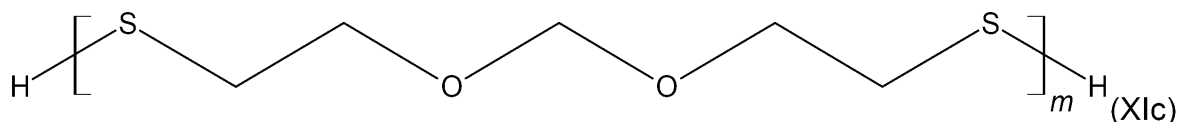
(Xla)

50

(上式中、 n は1と5の間の整数、 m は2と1000の間であり、限界値が含まれる)



(上式中、 m は2と1000の間である)



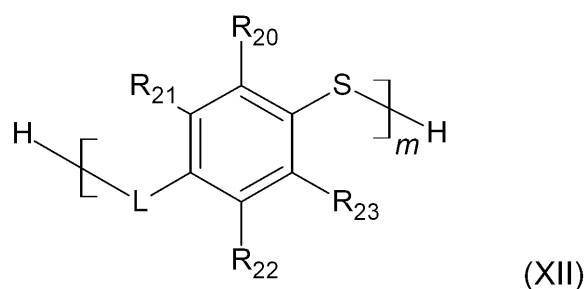
(上式中、 m は2と1000の間である)

【0122】

特に、基 R_1 は、置換又は非置換のアリール又はヘテロアリール基を表しうる。

【0123】

より具体的には、 R_1 が置換アリールである場合、有機硫黄種は、式XII：



{上式中、

— 基 L は、単結合、二重結合、三重結合、 $-\text{NHR}_5-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COS}-$ 、 $-\text{CSS}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CONR}_5-$ 、水素、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニル、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{COR}_5$ 、 $-\text{COSR}_5$ 、 $-\text{CSSR}_5$ 及び $-\text{OR}_5$ から選択された基を表し；ここで、 L に自由結合が含まれている場合、 L を末端硫黄に結合することができ；かつ

— 基 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} 、及び R_{23} は、同一又は異なり、水素、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニル、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{COOR}_5$ 、 $-\text{COR}_5$ 、 $-\text{COSR}_5$ 、 $-\text{CSSR}_5$ 及び $-\text{OR}_5$ から選択される基を表し；

— 基 R_5 は、水素、 $-(\text{C}_1-\text{C}_{12})$ アルキル、 $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルケニル又は $-(\text{C}_2-\text{C}_{12})$ アルキニルから選択される基を表し；かつ

— m は2から1000までの整数で、限界値が含まれる}

による化合物に対応しうる。

【0124】

次に、カソードの容量に関与する有機硫黄種は、次の環状化合物に対応しうる：

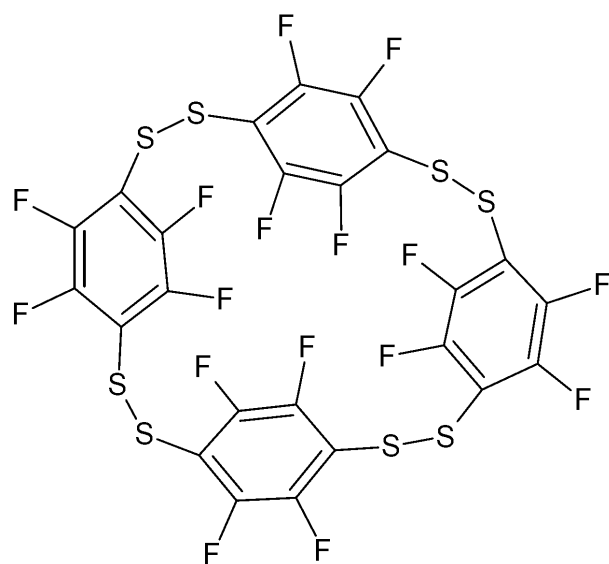
10

20

30

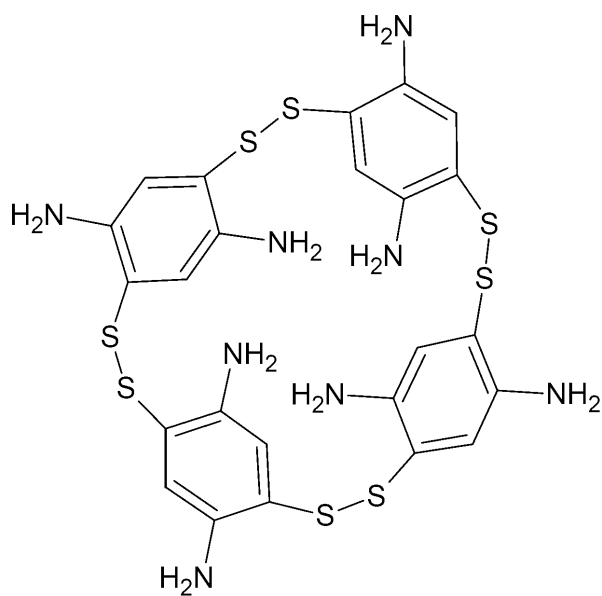
40

50



(XIIa)

10



(XIIb)

20

30

【0125】

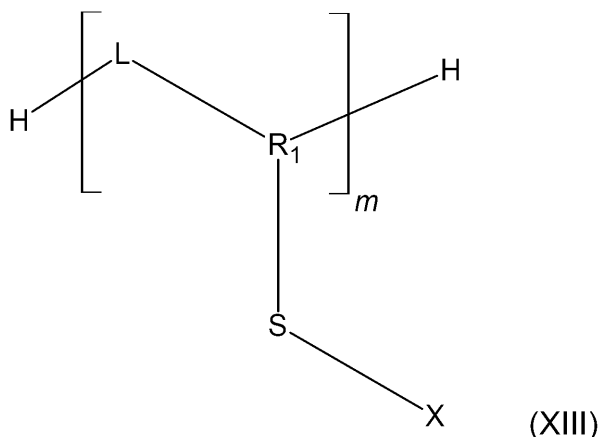
本発明に係る高分子有機硫黄種はまた、基Lが、別の分子の基R1に直接又は基R1上の置換基を介して結合している分子を形成するように式Iによる化合物から形成されるオリゴマー又はポリマーに対応する。

【0126】

これに関連して、本発明に係る高分子有機硫黄種は、式XIII：

40

50



10

{上式中、

— $-X = -H$ 、 $-M$ で、 M は、ナトリウム、リチウム、又は第4級アンモニウム、スルホニウム又はホスホニウムから選択され；

— 基 R_1 は、例えばアルキル、アリール、ヘテロアリール、シクロアルキル、アリールアルキル又はアルキルアリールタイプの、1～20個の炭素から構成され、一又は複数のヘテロ原子を含みうる分岐又は直鎖又は環状、飽和又は不飽和基を表し；

20

— 基 L は、単結合、二重結合、三重結合、 $-NHR_5-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-CO-$ 、 $-COS-$ 、 $-CSS-$ 、 $-O-$ 、 $-CONR_5-$ 、水素、 $-(C_1-C_{12})$ アルキル、 $-(C_2-C_{12})$ アルケニル、 $-(C_2-C_{12})$ アルキニル、 $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-NH_2$ 、 $-NO_2$ 、 $-SO_2H$ 、 $-SH$ 、 $-COOR_5$ 、 $-COR_5$ 、 $-COSR_5$ 、 $-CSSR_5$ 及び $-OR_5$ から選択される基を表し；ここで、 L に自由結合が含まれている場合は、 L を R_1' 又は L' に結合でき、 L' に自由結合が含まれている場合は、 L' を R_1 又は L に結合でき；かつ

— 基 R_5 は、水素、 $-(C_1-C_{12})$ アルキル、 $-(C_2-C_{12})$ アルケニル又は $-(C_2-C_{12})$ アルキニルから選択される基を表し；かつ

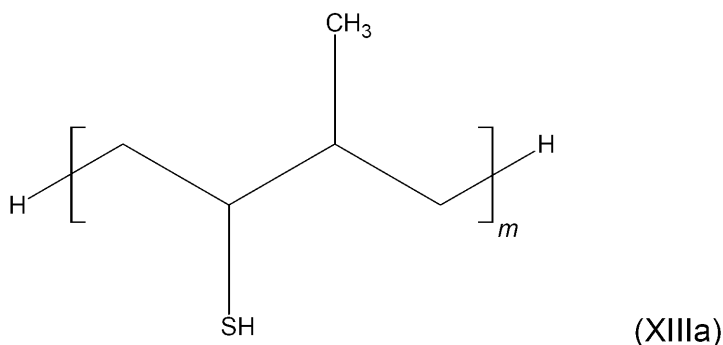
— m は2と1000の間の整数で、限界値が含まれる}

30

による化合物に対応しうる。

【0127】

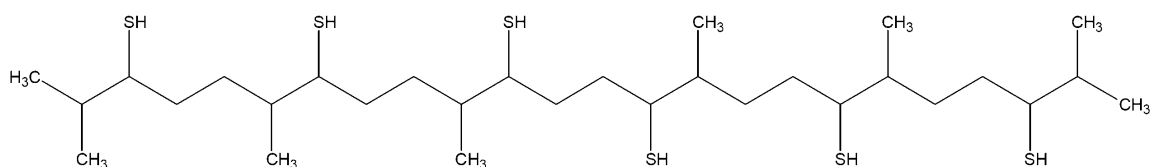
従って、カソードの容量に関与する有機硫黄種は、次の直鎖化合物に対応しうる：



40

(上式中、 m は2と1000の間の整数で、限界値が含まれる)
又は

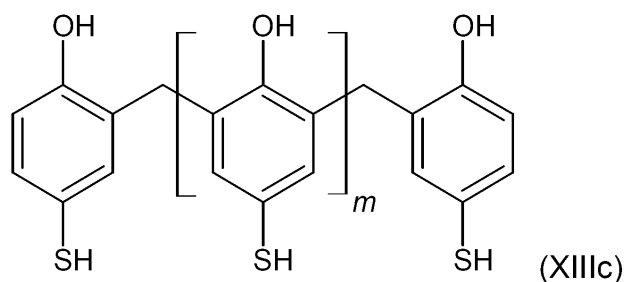
50



(XIIIb)

【0128】

特に、基 R_1 は、アリール又はヘテロアリール基を表しうる。 R_1 が置換アリール又は置換ヘテロアリールである場合、有機硫黄種は次の化合物に対応しうる：



(XIIIc)

(上式中、 m は2と1000の間の整数で、限界値が含まれる)

【0129】

カソライトは、カソードの容量に関与する有機硫黄種の混合物を含みうる。

【0130】

本発明に係る有機硫黄種がチオール形態である場合、本発明はチオレート形態のこれらの有機硫黄種をまた包含することを理解されたい。その場合、対イオンは、有利には、ナトリウム、リチウム、又は第4級アンモニウム、スルホニウム又はホスホニウムから選択される。

【0131】

カソードの容量に関与する有機硫黄種がポリマーである場合、それは高分子バインダーとしても作用しうる。

【0132】

高分子バインダーとしても作用するそのような有機硫黄種は、例えば、化合物XIa、化合物XIb、化合物XIc、ポリフェニレンジスルフィドコポリマー、及び主ポリマー鎖にジスルフィド $-S-S-$ 又はポリスルフィド $-S_n-$ 種を、官能基に $-SH$ 基を含む任意の他のポリマーから選択されうる。

【0133】

これに関連して、有機硫黄種の配合物は、室温において非常に低い粘度を有する液体形態でありうるか、又は20000cPを超える粘度を有し、粘性のあるゲルを形成しうるか、又は化合物が主にポリマーから形成される場合、固体形態でありうる。

【0134】

あるいは、カソードの容量に関与する有機硫黄種は、セパレーターと関連している場合がある。

【0135】

[カソライト添加剤]

カソライトはまた元素形態の硫黄を含みうる。この場合、元素形態の硫黄は、好ましくは、チオレートタイプの化合物との混合物である。

10

20

30

40

50

【0136】

特に、カソライトは、1と10の間の（元素形態の硫黄）／（チオレート型の化合物）モル比で元素形態の硫黄を含む。

【0137】

カソライト中の元素形態の硫黄の濃度は、例えば、0.05モル／L以上、好ましくは0.1モル／L以上、より好ましくは0.2モル／L以上でありうる。元素形態の硫黄は、一般に5モル／L未満の濃度で存在する。

【0138】

チオレートの濃度は、それとしては、一般に、0.5モル／L以下である。それは、例えば、0.05モル／L以上、好ましくは0.1モル／L以上、より好ましくは0.2モル／L以上でありうる。

10

【0139】

様々な供給源の天然硫黄が市販されている。硫黄粉末の粒径は、広範囲で変動しうる。硫黄はそのまま使用してもよく、あるいは硫黄は、精錬、昇華又は沈殿などの様々な技法によって事前に精製してもよい。硫黄又はより一般的には硫黄系材料はまた、粒径を低減させ、それらの分布を狭めるために、粉碎及び／又はスクリーニングの予備工程に供されうる。

【0140】

カソライトは、アルカリ金属イオンを一方の電極から他方の電極に輸送することを可能にする。従って、カソライトは、有機溶媒に溶解された、リチウム塩などの一又は複数種のアルカリ金属塩を含む液体カソライトでありうる。

20

【0141】

従って、カソライトはまた、 $ATFSI$ 、 $AFSi$ 、 ANO_3 、 $ATDI$ 、 ACF_3SO_3 、 AFO_3 、 ABO_2 、 $ACIO_4$ 、 APF_6 、 $AClO_4$ 、 $A_2B_{12}F_{12}$ 、 AB 、 C_4O_8 、 ABF_4 、 AF 、無機ポリスルフィド塩 A_zS_x 、又はそれらの混合物などの一又は複数種のアルカリ金属塩を含み、ここで、 A は、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 及び Cs から選択され、 x は2以上の整数であり、 z は2以上の整数である。

【0142】

30

従って、カソライトは、好ましくは、フッ素酸リチウム（ $LiFO_3$ ）、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（ $LiNO_3$ ）、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム（ $LiBOB$ 又は $LiB(C_2O_4)_2$ ）、リチウムトリフルオロメタンスルホネート（ $LiTF$ ）、リチウム（ビス）トリフルオロメタンスルホネートイミド（ $LiTFSI$ ）、リチウム2-トリフルオロメチル-4,5-ジシアノイミダゾール（ $LiTDI$ ）、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ $LiFSI$ ）、リチウムヘキサフルオロホスフェート（ $LiPF_6$ ）、過塩素酸リチウム（ $LiClO_4$ ）、トリフルオロメチルスルホン酸リチウム（ CF_3SO_3Li ）、トリフルオロ酢酸リチウム（ CF_3COOLi ）、ドデカフルオロドデカホウ酸リチウム（ $Li_2B_{12}F_{12}$ ）、ビス（オキサラト）ホウ酸リチウム（ $LiBC_4O_8$ ）及びテトラフルオロホウ酸リチウム（ $LiBF_4$ ）、 Li の無機ポリスルフィド、 S_yLi （ここで、 y は2以上の整数）、及びそれらの混合物から選択されるリチウム塩を含みうる。

40

【0143】

更により好ましくは、カソライトはまた、一又は複数種のリチウム塩、例えば、 $LiTFSi$ 、 $LiFSi$ 、 $LiTDI$ 、 $LiNO_3$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 Li の無機ポリスルフィド、 S_yLi （ここで、 y は2以上の整数）、及びそれらの混合物を含む。

【0144】

更により好ましくは、カソライトは、 $LiTFSI$ 又は $LiFSI$ を含む。

【0145】

カソライト中のアルカリ金属塩の濃度は、好ましくは、約0.1から2モル／L、好まし

50

くは約0.2から1モル/L、より好ましくは約0.25から0.75モル/Lである。

【0146】

本発明に係るバッテリーのカソライトは非水性であり、すなわち、水もしくは水性溶媒を含まない。而して、本発明に係るカソライトは、好ましくは50ppm未満の水、より好ましくは25ppm未満の水を含む。

【0147】

カソライトは、例えば、高分子バインダーを含み得、前記高分子バインダーは、カソードの容量に関与しない。

【0148】

高分子バインダーは、 $10000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ を超え、好ましくは $50000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ を超え、より好ましくは $100000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ を超えるモル質量を有しうる。そのモル質量の関数として、高分子バインダーは、液体、ゲル化、又は固体カソライトを形成することができる。

10

【0149】

固体カソライトは、室温において固体であり、好ましくはポリマーとリチウム塩の混合物を含む電解質である。このタイプのカソライトは、正極と負極を物理的に分離するため、セパレーターなしで使用できる。しかし、バッテリーの機能化は、カソライトの熔融状態とリチウムイオンの十分な移動を可能にするために、室温を超える温度で実行されなければならない(POEでは $T > 65^\circ\text{C}$)。

【0150】

ゲル化カソライトは、ポリマーがリチウム塩と混合されているが、有機溶媒又は溶媒混合物とも混合されているカソライトである。塩と溶媒はポリマーに閉じ込められ、これは、可塑化されたと言われる。ゲル化カソライトは、正極及び負極のセパレーターとしてもまた機能し得、従って、一般的な液体電解質セパレーターには連結されない。他方、このタイプの電解膜は室温において機能するため、サイクル温度に違いがある。

20

【0151】

高分子バインダーは、例えば、ポリエーテル、ポリエステル又はポリフルオロ化合物でありうる。好ましくは、高分子バインダーは、次のものから選択される：

— エチレンオキシド(例えば、POE、POE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、アリルグリシジルエーテルのホモポリマー及びコポリマー；

30

— 塩化ビニル、フッ化ビニリデン(PVdF)、塩化ビニリデン、四フッ化エチレン又はクロロトリフルオロエチレンのホモポリマー及びコポリマー、並びにフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンのコポリマー(PVdF-co-HFP)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(メタ)アクリレートのホモポリマー及びコポリマー；

— 及びそれらの混合物。

【0152】

25°C においてゲル化状態にあるカソライトは、ゲル化した高分子電解質の全質量に対して、約20質量%から70質量%の高分子バインダー、好ましくは約30質量%から60質量%の高分子バインダーを含みうる。

40

【0153】

固体カソライトとの関連では、それは、リチウム、ゲルマニウム及び／又はシリコンに基づく合金を含みうる。好ましくは、カソライトは、 $\text{Li}_2\text{SP}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiBH}_4$ 及び $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、又はフ

ァミリー $\text{Li}_2\text{S}-\text{x}-\text{P}_2\text{S}_5$ (ここで、xは硫化物、酸化物、セレン化物又はハロゲン化物)のセラミックの他の配合物から選択される合金を含む。また、セラミック電解質は、アモルファス(ガラス質)又は結晶形態の不均一な金属硫化物から構成されうる。金属酸化物に基づくセラミック化合物もまた使用することができる。より好ましくは、セラ

50

ミック固体電解質は、タイプ $\text{Li}_2\text{S}-x-\text{P}_2\text{S}_5$ （ここで、 x は硫化物、酸化物、セレン化物又はハロゲン化物）の配合物から選択される。

【0154】

カソライトは、その成分が系の容量に寄与しない他の添加剤を含みうる。これらの添加剤は、一般に、カソライトの全質量の20重量%未満、好ましくは10%未満の割合で存在する。

【0155】

カソライトは、リチウム又は炭素－硫黄複合材料の界面を保護するための添加剤を含みうる。例えば、カソライトは、次のものから選択される添加剤を含みうる：

－ 窒素含有添加剤、例えば硝酸リチウム (LiNO_3)（これは、リチウムの表面の不動態化によるシャトルメカニズムの排除に非常に効率的である）、又はニトロメタン (CH_3NO_2)；塩 LiFSI の FSI アニオンもまたこの不動態化効果に関与しうる；

－ 一般式 P_2S_x （ここで、 x は2以上の整数）の有機ポリスルフィド化合物、例えば五硫化リン (P_2S_5)（これは、リチウム金属電極への Li_2S の不可逆的な析出を制限するのに適している）；

－ 一又は複数の導電体、有利には、一般に硫黄系材料に対して1重量%から10重量%の範囲でありうる割合の、炭素系の導電体、例えば、カーボンブラック、グラファイト又はグラフェン。好ましくは、カーボンブラックが導電体として使用され；及び／又は

－ 電子交換を改善し、充電中のポリスルフィドの長さを調節し、バッテリーの充電／放電サイクルを最適化する、一又は複数種の電子供与元素。周期表のⅣa、Ⅴa及びⅥa族から、好ましくはSe、Te、Ge、Sn、Sb、Bi、Pb、Si及びAsから選択される、粉末形態又は塩形態の元素を電子供与元素として有利に使用することができる。

【0156】

これらの添加剤は、一般に、カソライトの全質量の0.5重量%と5重量%の間の割合で存在する。

【0157】

前述のカソライトは、一又は複数種の有機溶媒を様々な割合で含みうる。

【0158】

有機溶媒は、例えば、モノマー、オリゴマー、ポリマー、及びそれらの混合物から選択されうる。特に、有機溶媒は、アミド、炭酸エステル、エーテル、スルホン、ケトン、フルオロ化合物、スルホキシド－アミド、トルエン及びスルホキシドから選択される少なくとも一種の化合物を含む。アミドは、好ましくは、N－メチル－2－ピロリドン (NMP) 及びN，N－ジメチルホルムアミド (DMF) から選択される。スルホキシドは、好ましくはジメチルスルホキシドである。ジメチルスルホキシドは、有利には、ラクトン（好ましくはγ－ブチロラクトン及びバレロラクトン）、ピロリドン（例えば、NMP又は2－ピロリドン）、スルホンアミド又はケトン（例えば、アセトン、トリメチルシクロヘキサノン、シクロヘキサノン）と組み合わせて使用されうる。

【0159】

有機溶媒は、好ましくは、リチウム硫黄バッテリーに適した溶媒である。従って、好ましくは、有機溶媒は、炭酸エステル、エーテル、スルホン、フルオロ化合物及びトルエンから選択される少なくとも一種の化合物を含む。

【0160】

エーテルは、特に、それらが一般に炭酸塩の誘電率よりも低い誘電率を有するにもかかわらず、リチウムポリスルフィドの良好な溶解を達成することを可能にする。

【0161】

従って、好ましくは、有機溶媒は、エーテル、例えば1，3－ジオキサラン (DIOX) 又は1，2－ジメトキシエタン (DME)、又は炭酸エステル、例えば炭酸ジメチル (DMC) 又は炭酸プロピレン (PC) から選択される。

【0162】

10

20

30

40

50

有機溶媒はまた、溶媒の組み合わせを含みうる。例えば、それはエーテル及び炭酸エステルを含みうる。これにより、高分子量の炭酸エステルを含む混合物の粘度を下げる事が可能になる場合がある。

【0163】

好ましくは、有機溶媒は、1, 3-ジオキソラン (DIOX)、1, 2-ジメトキシエタン (DME)、エチレンカーボネート (EC)、ジエチルカーボネート (DEC)、プロピレンカーボネート (PC)、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、メチルプロピルカーボネート、テトラヒドロフラン (THF)、2-メチルテトラヒドロフラン、メチルプロピルプロピオネート、エチルプロピルプロピオネート、メチルアセテート、ジグリム (2-メトキシエチルエーテル)、テトラグリム、ジエチレングリコールジメチルエーテル (ジグリム、DEGDME)、ポリエチレングリコールジメチルエーテル (PEGDME)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル (TEGDME)、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチロラクトン、ジオキソラン、ヘキサメチルホスホアミド、ピリジン、ジメチルスルホキシド、トリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、N-テトラエチルスルファミド、スルホン、及びそれらの混合物から選択される。

10

【0164】

より好ましくは、有機溶媒は、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルプロピルプロピオネート、エチルプロピルプロピオネート、メチルアセテート、ジメトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、ジグリム (2-メトキシエチルエーテル)、テトラグリム、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチロラクトン、ジオキソラン、ヘキサメチルホスホアミド、ピリジン、ジメチルスルホキシド、トリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、N-テトラエチルスルファミド、スルホン、及びそれらの混合物から選択される。

20

【0165】

他の溶媒、例えばスルホン、フルオロ化合物又はトルエンもまた使用することができる。

【0166】

好ましくは、有機溶媒は、スルホン又はスルホンの混合物である。スルホンの例は、ジメチルスルホン及びスルホランである。スルホランは、単独の溶媒として、又は、例えば、他のスルホンと組み合わせて、使用されうる。一実施態様では、電解液溶媒は、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム及びスルホランを含む。あるいは、カソライトは溶媒なしで配合されうる。

30

【0167】

[電極]

本発明の文脈において、カソード30は、ナトリウム又はリチウムなどの塩を挿入／挿入解除することができ、あるいはそれと合金を形成することができる硫黄を含む。

【0168】

充電中、ナトリウム又はリチウムイオンは、アノード10の酸化によって挿入解除され、セパレーター20を通過し、イオン伝導体であるカソライト40を横切って、これらのイオンの挿入により還元される、一般に炭素系材料に基づくカソード30に移動する。

40

【0169】

同時に、アノード10において放出された電子は、外部回路によってカソード30に再結合する。

【0170】

カソードの材料への最初の挿入中、又はカソードの材料との合金の最初の形成中に、アノードに最初に含まれていた塩 (例えば、ナトリウム又はリチウム) の一部が不可逆的に消費される。

【0171】

実施例に示されるように、本発明者等は、第一に、容量が大幅に増加し、第二に、容量の

50

損失を伴う場合がある遅い形成の第一サイクルを必要としないという利点を有する新規のバッテリーを開発した。

【0172】

[カソード]

【0173】

言及されたように、本発明に係るバッテリーは、このタイプの硫黄系バッテリーについて観察された比容量よりも高い比容量を有する。文献研究では、特に、開発されたLi-Sバッテリーの初期放電容量はすべて1670mAh/g未満であり、初期放電容量の大部分が1000mAh/gのオーダーであることを示している。従って、現在のシステムは硫黄の潜在能力を最大限に活用することができず、一般に最適ではない初期放電容量を持っている。

10

【0174】

対照的に、本発明の文脈では、カソードは、有利には、1300mAh/gを超える比容量を有する。この特徴を確認するために、カソードの比容量を、C/10に等しい放電レジームと20℃の温度で測定することができる。一般には、これらの値はカソードに存在する硫黄の質量に依存する。

【0175】

好ましくは、カソードは、1500mAh/gを超え、より好ましくは2000mAh/gを超える比容量を有する。

【0176】

20

加えて、そのような特徴を提示するために、カソードはまた、1672mAh/gを超える理論比容量を有する。従って、本発明は、カソードに存在する硫黄の真のポテンシャルを超えることを可能にする。

【0177】

そのような特徴は、カソードの容量に関与する有機硫黄種がカソライト中に存在するために特に可能である。

【0178】

本発明に係るカソードはまた良好なクーロン効率を有する。それは、例えば、95%以上、好ましくは98%より大きい。

【0179】

30

言及されたように、カソードは、硫黄及び炭素系材料に基づく複合材料を含む。

【0180】

硫黄及び炭素系材料に基づく複合材料はまた以下に詳述される添加剤などの他の化合物を含みうる。

【0181】

硫黄及び炭素系材料に基づく複合材料（すなわち、硫黄-炭素複合材料）は、好ましくは、例えば、配合工程を含む方法の文脈において、溶融経路方法に従って得られてきた。本発明の文脈において特に有利である硫黄-炭素複合体を調製するための方法は、WO2016/102865に記載されている。

【0182】

40

複合材料の最適な形成では、カーボンナノチューブ及び／又はカーボンブラックなどの炭素系材料が、溶融物中で硫黄と混合される。これを行うには、一般に、この混合を実施するために強力な機械的エネルギーを加える必要があり、これは、0.05kWh/kgと1kWh/kgの間の活物質、好ましくは0.2kWh/kgと0.5kWh/kgの間の活物質である。このようにして、炭素系材料は、粒子のバルク全体に均一に分散され、硫黄系粒子の表面にだけ見出されるわけではない。

【0183】

有利なことに、硫黄-炭素複合体は、硫黄を溶融し、硫黄と炭素系材料を混合する工程を含む製造方法によって得られる。この溶融及び混合工程は、配合装置を用いて有利に実施することができる。而して、図2に示されるように、本発明に係る方法は、硫黄-炭素複

50

合体を形成する予備工程を含み得、硫黄－炭素複合体を形成する前記工程は、以下を含む：

- － 硫黄と炭素系材料の配合装置への導入 1 1 0、
- － 硫黄の溶融を可能にするための配合工程 1 3 0 の実施、及び
- － 溶融硫黄と炭素系材料の混合 1 4 0。

【0 1 8 4】

これを行うために、配合装置、すなわち、複合体を製造する目的で熱可塑性ポリマーと添加剤を溶融混合するためにプラスチック産業において従来から使用されている装置が優先的に使用される。而して、本発明に係る硫黄及び炭素系材料に基づく複合材料は、次の工程を含む方法に従って調製されうる：

- (a) 硫黄及び炭素系材料の配合装置への投入 1 1 0、
- (b) 硫黄の溶融 1 3 0 ；
- (c) 溶融硫黄と炭素系材料の混合 1 4 0 ；
- (d) 凝集した固体の物理的形態で得られた混合物の回収 1 5 0 ；及び
- (e) 粉末形態への粉碎。

【0 1 8 5】

配合装置において、硫黄及び炭素系材料は、高剪断装置、例えば、共回転二軸スクリュウ押出機又はコニーダーを使用して混合される。溶融材料は、一般に、凝集した固体の物理的形態、例えば顆粒の形態で、又は冷却後、顆粒に切り刻まれるロッドの形態で、装置を離れる。

【0 1 8 6】

使用されうるコニーダーの例は、B u s s A G社によって販売されているB u s s（登録商標）MDK 4 6 コニーダー及びB u s s（登録商標）MK S又はMXシリーズのものであり、これらは全て、その内壁に、混練材料を剪断するようにフライトと相互作用するのに適した混練歯が設けられ、場合によっては幾つかの部分からなる加熱バレル内に配置された、フライトを備えたスクリュウシャフトからなる。シャフトは回転駆動され、モーターによって軸方向の振動運動がもたらされる。これらのコニーダーには、例えば、押出スクリュウ又はポンプからなりうる、それらの取り出し口に取り付けられた、顆粒を製造するためのシステムが備えられていてもよい。

【0 1 8 7】

使用されうるコニーダーは、好ましくは、7から22、例えば10から20の範囲のスクリュウ比L/Dを有する一方、共回転押出機は、有利には、15から56、例えば20から50の範囲のL/D比を有する。

【0 1 8 8】

硫黄中の炭素系材料の最適な分散を達成するためには、好ましくは0.05 kWh/kg材料よりも大きい、多量の機械的エネルギーを加えることが好ましい。

【0 1 8 9】

配合工程は、硫黄の融点を超える温度で実施される。よって、配合温度は、120℃から150℃の範囲でありうる

【0 1 9 0】

この方法は、複合材料の成分間の密度の違いにもかかわらず、硫黄中に大量の炭素系材料を効率的かつ均一に分散させることを可能にする。

【0 1 9 1】

本発明に係る複合材料は、有利には、150 µm未満、好ましくは100 µm未満の平均粒径、1 µmと60 µmの間、好ましくは10 µmと60 µmの間、より優先的には20 µmと50 µmの間の中央径d50、100 µm未満の中央径d90、好ましくは50 µm未満の径d100を持つ粒子を含む粉末の形態であり、これらの特徴はレーザー回折によって決定される。この粉末形態を得るためには、一般に、ハンマーミル、ブラシミル又はボールミル、エアジェットミルなどの装置、又は固体材料の微粉化のための他の方法が使用される。

10

20

30

40

50

【0192】

〔複合材料に使用される硫黄〕

本発明の好ましい実施態様によれば、複合材料を形成するために使用される硫黄は、少なくとも元素形態の硫黄及び／又は少なくとも一種の硫黄系材料を含む。

【0193】

而して、複合材料は、元素形態の硫黄のみ、少なくとも一種の他の硫黄系材料又はそれらの混合物を含みうる。

【0194】

様々な供給源の元素形態の硫黄が市販されている。硫黄粉末の粒径は広範囲で変動しうる。硫黄はそのまま使用してもよいし、あるいは精鍊、昇華、沈殿などの様々な技法で事前に精製することもできる。硫黄又はより一般的には硫黄系材料はまた粒径を低減させ、それらの分布を狭めるために、粉碎及び／又はスクリーニングの予備段階に供されうる。

10

【0195】

硫黄系材料は、有機硫黄化合物又はポリマー、あるいは無機硫黄系化合物又は全ての割合のそれらの混合物でありうる。

【0196】

硫黄系材料として使用することができる硫黄系無機化合物は、例えば、アルカリ金属アニオン性ポリスルフィド、好ましくは式 Li_2S_n (ここで、 $n \geq 1$) によって表されるリチウムポリスルフィドである。

【0197】

硫黄系材料として使用することができる有機硫黄化合物又はポリマーは、例えば、ポリDMDO、ポリスルフィド-DMDO、ポリフェニレンジスルフィドコポリマー、及び主ポリマー鎖内にジスルフィド-S-S-又はポリスルフィド-S_n-配列を含み、官能基に-SH基を含む任意の他のポリマーである。

20

【0198】

本発明に係る硫黄-炭素複合体を形成するために使用される硫黄は、様々な融解熱値を有しうる。この融解熱 (ΔH_{fus}) は、好ましくは $70 J \cdot g^{-1}$ と $100 J \cdot g^{-1}$ の間でありうる。具体的には、例えば元素形態又は芳香族ポリスルフィドの形態の硫黄系材料は、 $80^\circ C$ と $130^\circ C$ の間の示差走査熱量測定 (DSC) によって相転移 (融解) 中に測定される融解熱によって特徴付けることができる。本発明に係る方法の実施、特に溶融物への炭素系ナノファイラーの導入に続いて、元の硫黄系材料のエンタルピー値と比較して、複合体のエンタルピー値 (ΔH_{fus}) が減少する。

30

【0199】

複合材料は、複合材料の全質量に対して約30質量%から90質量%の硫黄、好ましくは約50質量%から90質量%の硫黄、より好ましくは約70質量%から90質量%の硫黄を含みうる。

【0200】

〔複合材料に使用される炭素系材料〕

本発明によれば、炭素系材料は、カーボンブラック、カーボンナノチューブ (CNT)、カーボンナノファイバー、グラフェン、アセチレンブラック、グラファイト、カーボンファイバー、及びそれらの全ての割合の混合物から選択されうる。有利には、炭素系材料は、カーボンナノチューブ (CNT)、カーボンナノファイバー、グラフェン及びそれらの全ての割合の混合物から選択される。

40

【0201】

好ましくは、炭素系材料は、少なくともカーボンナノチューブ又はカーボンナノファイバーを含む。これは、炭素系材料が、単独で、又は少なくとも一種の他のカーボン系ナノファイラーと混合された、カーボンナノチューブ及びカーボンナノファイバーに対応しうることを意味する。具体的には、カーボンブラックとは異なり、CNTタイプの添加剤は、電解質へのその溶解を制限し、よってより良いサイクル性を促進することにより、活物質に有益な吸着効果をまた与えるという利点を有する。炭素系ナノファイラーは、ここでは、カ

50

ーボンブラック、グラフェン、アセチレンブラック、グラファイト、カーボンファイバー、及び全ての割合のそれらの混合物に対応しうる。

【0202】

複合材料は、複合材料の全質量に対して、約10質量%から70質量%の炭素系材料、好ましくは約10質量%から50質量%の炭素系材料、より好ましくは約10質量%から30質量%の炭素系材料を含みうる。

【0203】

複合材料の組成物に含まれるCNTは、単層、二層、又は多層タイプ、好ましくは多層タイプ(MWNT)でありうる。

【0204】

本発明に従って使用されるカーボンナノチューブは、通常、0.1から200nm、好ましくは0.1から100nm、より優先的には0.4から50nm、また更には1から30nm、更には10から15nmの平均直径を有しており、有利には、0.1 μ mを超え、有利には0.1から20 μ m、好ましくは0.1から10 μ m、例えば約6 μ mの長さを有する。それらの長さ/直径比は、有利には10より大きく、通常は100より大きい。それらの比表面積は、例えば、100m²/gと300m²/gの間、有利には200m²/gと300m²/gの間であり、それらの見かけの密度は、特に、0.01g/cm³と0.5g/cm³の間、より優先的には0.07g/cm³と0.2g/cm³の間である。MWNTは、例えば、5から15枚、より優先的には7から10枚のシートを含みうる。

【0205】

カーボンナノチューブは、特に、例えばWO06/082325に記載されている方法に従って、化学蒸着によって得られる。好ましくは、それらは、特許出願EP1980530に記載されているように、特に植物起源の再生可能な出発材料から得られる。

【0206】

これらのナノチューブは、処理されてもされなくてもよい。

【0207】

粗製カーボンナノチューブの例は、特に、アルケマ社からの商品名Graphistrength(登録商標)C100である。

【0208】

これらのナノチューブは、精製及び/又は処理(例えば、酸化)及び/又は粉碎及び/又は官能化されうる。

【0209】

ナノチューブの粉碎は、特に低温又は高温条件下で実施することができ、ボールミル、ハンマーミル、エッジランナーミル、ナイフミル又はガスジェットミルのような装置あるいはナノチューブの絡み合った網目構造のサイズを低減させることができる他の任意の粉碎システムにおいて用いられる既知の技術に従って実施することができる。この粉碎工程は、ガスジェット粉碎技術に従って、特にエアジェットミルで実施されるのが好ましい。

【0210】

粗製又は粉碎ナノチューブは、それらの調製プロセスに由来する可能性のある残留無機及び金属不純物、例えば鉄からそれらを遊離させるように、硫酸溶液を使用して洗浄することによって精製されうる。ナノチューブと硫酸の重量比は、特に1:2と1:3の間でありうる。更に、精製操作は、90℃から120℃の範囲の温度で、例えば5から10時間の期間、実施されうる。有利には、この操作の後に、精製したナノチューブを水ですすぎ、乾燥させる工程が続く場合がある。変形態様として、ナノチューブは、典型的には1000℃を超える高温熱処理によって精製されうる。

【0211】

ナノチューブの酸化は、有利には、それらを、0.5重量%から15重量%のNaOCl、好ましくは1重量%から10重量%のNaOClを、例えば1:0.1から1:1の範囲のナノチューブと次亜塩素酸ナトリウムの重量比で含む次亜塩素酸ナトリウム溶液と接

10

20

30

40

50

触させることによって実施される。酸化は、有利には、60℃未満の温度で、好ましくは室温において、数分から24時間の範囲の期間、実施される。有利には、この酸化操作の後に、酸化されたナノチューブを濾過及び／又は遠心分離し、洗浄し、乾燥させる工程が続く場合がある。

【0212】

ナノチューブの官能化は、ビニルモノマーなどの反応性単位をナノチューブの表面にグラフトさせることによって実施されうる。

【0213】

本発明において、好ましくは、粗製の、場合によっては粉碎されたカーボンナノチューブ、すなわち、酸化も精製も官能化もされておらず、他の化学的及び／又は熱処理を受けていないナノチューブが使用される。

10

【0214】

本発明において炭素系材料として使用されうるカーボンナノファイバーは、カーボンナノチューブのように、500℃から1200℃の温度で、水素の存在下、遷移金属（Fe、Ni、Co、Cu）を含む触媒上で分解される炭素系供給源から出発する化学蒸着（つまりCVD）によって生成されるナノフィラメントである。しかし、カーボンナノファイバーは多かれ少なかれ組織化されたグラファイト領域（又は乱層スタック）で構成されており、その平面がファイバーの軸に対して様々な角度で傾斜しているため、これら二種の炭素系フィラーはその構造が異なる。これらのスタックは、積み重ねられたプレートレット、魚の骨、又は皿の形態であり得、一般に100nmから500nm又はそれ以上の範囲の直径を有する構造を形成する。

20

【0215】

特に使用されうるカーボンナノファイバーの例は、100から200nm、例えば約150nmの直径と、有利には100から200μmの長さを有する。例えば、昭和電工のVGCF（登録商標）ナノファイバーを使用することができる。

【0216】

「グラフェン」という用語は、平らな、孤立した、別個のグラファイトシートを意味するが、更に拡張して、1から数十枚のシートを含み、平らな又は多かれ少なかれ波状の構造を有するアセンブリを意味する。而して、この定義には、FLG（数層グラフェン）、NGP（ナノサイズのグラフェンプレート）、CNS（カーボンナノシート）及びGNR（グラフェンナノリボン）が含まれる。他方、それぞれ、一又は複数のグラフェンシートを同軸に巻回し、これらのシートを乱層状に積層して構成されるカーボンナノチューブ及びナノファイバーは除外される。更に、本発明によって使用されるグラフェンは、化学的酸化又は官能化の追加工程に供されないことが好ましい。

30

【0217】

本発明によって使用されるグラフェンは、化学蒸着つまりCVDによって、好ましくは混合酸化物系の粉体触媒を使用するプロセスに従って得られる。それは、特徴的には、厚さが50nm未満、好ましくは15nm未満、より優先的には5nm未満であり、横方向の寸法が1ミクロン未満、好ましくは10nmから1000nm未満、より優先的には50から600nm、更には100から400nmである粒子の形態である。これらの粒子のそれぞれは、一般に、1から50枚、好ましくは1から20枚、より優先的には1から10枚、更には1から5枚のシートを含み、これらは、例えば超音波処理中に、独立したシートの形態で互いに分離することができる。

40

【0218】

〔複合材料に使用される添加剤〕

本発明の一実施態様によれば、複合材料は、レオロジー調整剤、バインダー、イオン伝導体、炭素系導電体、電子供与元素又はそれらの組み合わせから選択される少なくとも一種の添加剤をまた含む。これらの添加剤は、有利には、均質な複合材料を得るために、配合工程の前又は最中に、工程120の間に導入される。而して、好ましくは、レオロジー調整剤が、好ましくは配合工程を実施する前に、配合装置に添加される。

50

【0219】

特に、混合中、配合工程中に、配合装置内の混合物の自己加熱を低減するために、溶融形態の硫黄のレオロジーを調整する添加剤を添加することが可能である。液体硫黄に対して流動化効果を有するそのような添加剤は、特許出願WO 2013/178930に記載されている。言及されうる例には、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジプロピルスルフィド、ジブチルスルフィド、ジメチルジスルフィド、ジエチルジスルフィド、ジプロピルジスルフィド、ジブチルジスルフィド、それらのトリスルフィド同族体、それらのテトラスルフィド同族体、それらのペンタスルフィド同族体、それらのヘキサスルフィド同族体が、単独で又は全ての割合でのそれらの二種以上の混合物として含まれる。

【0220】

レオロジー調整添加剤の量は、一般に、炭素-硫黄複合体の全重量に対して、0.01重量%と5重量%の間、好ましくは0.1重量%から3重量%である。

【0221】

複合材料は、バインダー、特に高分子バインダーを含みうる。而して、複合材料の形成中に、以前に定義された高分子バインダーを添加することも可能である。

【0222】

複合材料は、電子交換を改善し、充電中のポリスルフィドの長さを調節し、バッテリーの充電/放電サイクルを最適化するために、導電体及び/又は電子供与元素を含みうる。

【0223】

これらの添加剤化合物は、一般に、硫黄系材料の重量に対して1重量%から10重量%の範囲でありうる割合で添加されうる。

【0224】

有利には、硫黄及び炭素系材料に基づく複合材料はまたセレンを含みうる。セレンは、無機又は有機セレン（例えば、有機セレン化合物）の形態でありうる。

【0225】

複合材料は、複合材料の全質量に対して、約0.1質量%から10質量%のセレン、好ましくは約0.1質量%から5質量%のセレン、より好ましくは約0.1質量%から2質量%のセレンを含みうる。

【0226】

複合材料は、1質量%から50質量%、好ましくは5%から30%のタイプ $Li_2S-x-P_2S_5$ のセラミック（ここで、xは硫化物、酸化物、セレン化物又はハロゲン化物）を含みうる。

【0227】

[カソードの構成]

而して、本発明に係るカソードは、硫黄及び炭素系材料に基づく複合材料を含む。

【0228】

有利には、カソードは、約30質量%から95質量%の複合材料を含みうる。

【0229】

加えて、本発明に係るカソードは、特に、一又は複数種の高分子バインダー及び一又は複数種の金属塩を含みうる。

【0230】

[高分子バインダー]

カソードは、その物理化学的及び機械的特性を改善することができる高分子バインダーを含みうる。

【0231】

高分子バインダーは、エチレンホモポリマー及びコポリマー；プロピレンホモポリマー及びコポリマー；エチレンオキシド（例えば、POE、POE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、アリルグリシジルエーテル、式 $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ のエチレンオキシド *tert*-オクチルフェニルエーテルのホモポリマー及びコポリマー、式 $R(C_3H_5NH_2)_n$ のポリアリルアミン、カプロラク

10

20

30

40

50

トンP (ϵ CL)_nなどのラクTONのポリマー、トリメチレンカーボネートP (TMC)_nのポリマー、又は式CH₃(C₆H₁₀O₂)_m(C₄H₆O₂)_nCH₃のカプロラクTONとトリメチレンカーボネートのオリゴマーP (ϵ CL_n-co-TMC_m)、タイプ[P(OE_n-co-OP_m)アクリレート]₄のスターバーストコポリマー(ここで、OEはエチレンオキシド、OPはプロピレンオキシドである)、P [ϵ CL_n-co-(AGE-g-MePEG₇)_m] (ここで、AGEはアリルグリシジルエーテルであり、MePEGはメチルポリエチレングリコール(O-CH₂-CH₂)₇-O-CH₃である)、P(SF₄-g-MePEG₇)_nb-PS_m(ここで、PSはポリスチレン基であり、SF₄はCH₂-CH₂-C₆F₄-O-CH₂-CH₂基である)から選択されうる。最後に、一般に、非限定的にラクTON、カーボネート、ラクチド又はアルキレンオキシドタイプ、及びそれらの混合物でありうる、環状鎖に酸素、窒素、リン、ケイ素及び硫黄原子から選択されるヘテロ原子を含む少なくとも一種の環状モノマーの重合によって得られる任意のポリマー；ハロゲン化ポリマー、例えば塩化ビニル、フッ化ビニリデン(PVdF)、塩化ビニリデン、四フッ化エチレン又はクロロトリフルオロエチレンのホモポリマー及びコポリマー、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンのコポリマー(PVdF-co-HFP)又はそれらの混合物；ポリアクリレート、例えばポリメチルメタクリレート；多価アルコール、例えばポリビニルアルコール(PVA)；電子伝導性ポリマー、例えばポリアニリン、ポリピロール、ポリフルオレン、ポリピレン、ポリアズレン、ポリナフタレン、ポリアセチレン、ポリ(p-フェニレン-ビニレン)、ポリカルバゾール、ポリインドール、ポリアゼピン、ポリチオフェン、p-フェニレンポリスルフィド、又はそれらの混合物；カチオン型のポリマー、例えばポリエチレンイミン(PEI)、エメラルジン塩(ES)形態のポリアニリン、ポリ(四級化N-ビニルイミダゾール)、ポリ(アクリルアミド-co-ジアリルジメチルアンモニウムクロリド)(AMAC)又はそれらの混合物；アニオン型のポリマー、例えばポリ(スチレンスルホネート)、ゼラチン又はペクチン；及びそれらの混合物。

10

20

【0232】

特定の実施態様によれば、カソードは、カソードの全質量に対して、約1質量%から30質量%の高分子バインダー、好ましくは約5質量%から10質量%の高分子バインダーを含む。

【0233】

30

[金属塩]

カソードはまた少なくとも一種の金属塩を含みうる。好ましくは、少なくとも一種の金属塩は、リチウム塩及びナトリウム塩から選択される。

【0234】

より好ましくは、カソードはまた少なくとも一種のリチウム塩を含みうる。

【0235】

リチウム塩は、カソライトの説明中に既に提示した塩から選択されうる。

【0236】

電解質塩の中では、LiTFSI、LiPF₆、LiFSI、LiTDI、LiBOB、LiDFOB、LiBF₄、LiClO₄、LiAsF₆、及びそれらの混合物などの塩が好ましく選択される。

40

【0237】

LiTFSI又はLiFSIが好ましいリチウム塩である。

【0238】

カソードは、約1質量%から25質量%の金属塩、好ましくは約1質量%から15質量%の金属塩、より好ましくは約1質量%から10質量%の金属塩を含み得る。カソードの総質量に。

【0239】

本発明に係るカソードは、任意の一般的な方法によって製造することができる。

【0240】

50

例えば、カソードは、硫黄及び炭素系材料に基づく複合材料を、少なくとも一種の高分子バインダー、場合によっては少なくとも一種の金属塩、及び場合によっては前記高分子バインダーのための少なくとも一種の溶媒と混合して、電極インクを得ることによって調製されうる。次に、電極インクは少なくとも一種の支持体に塗布されうる。

【0241】

高分子バインダーのための溶媒は、水、N-メチルピロリドン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート又はメチルエチルカーボネートなどのカーボネートタイプの溶媒、アセトン、メタノール、エタノール又はプロパノールなどのアルコール、及びそれらの混合物から選択されうる。

【0242】

電極ペーストの塗布は、圧延又はコーティングによって実施されうる。塗布は、集電体及び/又は支持フィルム上で実施されうる。集電体は、例えば、アルミホイルを含みうる。支持フィルムは、例えば、シリコン処理されたポリエチレンテレフタレート（PET）タイプのプラスチックフィルムでありうる。

【0243】

本発明に係るカソードを製造するための方法は、電極ペーストを乾燥させて、支持されたフィルム形態の正極を得る工程を含みうる。

【0244】

加えて、カソードを製造するための方法は、カレンダーリング又は押し出しの工程を含みうる。

【0245】

本発明に係るカソードは、2から100mm、好ましくは10から60mmの範囲の厚さを有しうる。

【0246】

〔セパレーター〕

一般的に、セパレーター20は、アノード10とカソード30との間に、より具体的には、カソライト40とアノード10との間に配される。

【0247】

セパレーターは、一般に、短絡のリスクを回避するために、二つの電極間の完全な絶縁を確実にする。それは、有利には、充電及び放電サイクル中の活物質の体積の変化による応力に耐えるのに十分な機械的強度、電解質に浸漬されているので経時的にその抵抗を確保するのに十分な化学的抵抗、並びに電解質のアニオンとカチオンの拡散を可能にし、一方の電極からもう一方の電極への活物質の輸送を防ぐ適切な多孔質構造を有する。

【0248】

セパレーターは、例えば、アノードとカソードの間に配置された中間分離部材に対応し、アノードとカソードと接触している液体又はゲル電解質溶液を分離するように作用し、それを介して金属イオンとその対イオンがアノードとカソードの間を移動する。

【0249】

セパレーターは、固体電解質の形態、又は液体カソライトを含浸させたセパレーター20の形態でありうる。

【0250】

本発明の有機リチウムバッテリーで使用されるセパレーターはまた電極の電気的分離を確実にすると同時に、バッテリー内の正極の有機酸化還元構造の拡散を防止し又は制限する。加えて、セパレーターは、前記電解質が液体又は固体の形態（例えば、ゲル化高分子電解質）であるかどうかにかかわらず、バッテリーの電解質に関して安定である。好ましくは、その構造の一部は、有機又は無機硫黄種に対して非反応性である。

【0251】

セパレーターは、一般に、導電性ではない多孔質材料で作製されており、例えば、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン）に基づくポリマー材料で作製されているか、又は繊維（例えば、ガラス繊維又は木質繊維）で作製されている。

10

20

30

40

50

【0252】

特定の実施態様では、多孔質セパレーターは、約50nmから3 μ m、好ましくは約50nmから1 μ m、より好ましくは約100nmから500nmの範囲の平均サイズの細孔を有する。この多孔性のおかげで、前記セパレーターには、電解質を容易に含浸させることができ、同時に十分な機械的強度を確保する。

【0253】

多孔質セパレーターのポリプロピレンは、ポリプロピレンホモポリマー（PP）又はポリプロピレンコポリマーでありうる。

【0254】

多孔質セパレーターには、DMDO、Ph-S-S-R又は「カソード」セクションに記載された他の官能基のポリマー又はコポリマーを含浸させることができる。 10

【0255】

セパレーターは、有機フッ素種、例えばポリフッ化ビニリデン（PVDF）及びコポリマー又はターポリマーを含み得、その典型的な代表例は、PVDF-TrFE（トリフルオロエチレン）コポリマー又はPVDF-TrFE-CTFE（クロロトリフルオロエチレン）ターポリマーである。

【0256】

セパレーターは、有利には、一又は複数種のセラミック合金を含む。セラミックは、蒸着によって、例えばレーザー蒸着（レーザーパルス蒸着）によってセパレーターと関連付けることができる。 20

【0257】

[アノード]

本発明に係るバッテリーはまたアノードを含む。特に、アノードは、ナトリウム又はリチウムを含むアノード活物質を含みうる。アノード活物質は、好ましくは、ナトリウム又はリチウムに基づく複合材料、あるいはナトリウム又はリチウムに基づく合金である。

【0258】

アノード活物質は、例えば、リチウム金属タイプの材料又はリチウム化ケイ素（例えば、電気分解によってリチウムで覆われたケイ素）に対応しうる。

【0259】

[バッテリーを調製するための方法]

本発明の主題はまた本発明の第一の主題で定義された硫黄系バッテリーを製造するための方法であって、カソードの容量に関与する少なくとも一種の有機硫黄種を特に含む本発明で定義されたカソライトを調製する工程と、本発明で定義されたアノード、カソード、及び多孔質セパレーターを組み立てる工程を含むことを特徴とする方法である。 30

【0260】

有機硫黄種がチオール官能基を含む場合、カソライトの調製は、最初に、無機リチウムと接触させることによって有機硫黄種を還元する工程を含みうる。

【0261】

好ましくは、カソライトの調製はまた場合によっては約20から120℃の範囲の温度で、有機溶媒中の少なくとも一種のリチウム塩の攪拌を伴う溶解を含む。 40

【0262】

この方法は、組み立て工程の前にセパレーターを含浸させる工程を含みうる。セパレーターへのカソライトの含浸は、セパレーターとゲル化カソライトのフィルムのロールボンディングによって実施されうる。

【0263】

この方法は、また、アノードを正のカソード、セパレーター、及びカソライトと共に取り付けて、電気化学セルを形成する工程を含みうる。

【0264】

次に、電池は充電され得、様々なサイクルが実施される。

【0265】

組み立てに続いて、硫黄系バッテリーは、一般に、予備形成工程を必要とする。この形成工程の間、バッテリーは長い充電及び放電サイクルを受けて、その後の機能化に必要なインターフェースをつくりだす。しかし、有利には、本発明に係るバッテリーの場合はそうではない。

【0266】

従って、好ましくは、本発明の文脈では、本発明に係るバッテリーを製造するための方法は、形成工程を必要としない。

【0267】

以下の実施例に示されるように、本発明は、システムの安定性を保つと同時に、Li-Sバッテリーの容量を改善するための有機硫黄種を含むカソライトの反応性に基づく解決策を提供する。

10

【実施例】

【0268】

実施例1—硫黄/CNT複合材料の調製

硫黄/CNT複合材料（又は「化合物」）は、特許出願WO2016/102865に記載されている方法に従って調製される。

【0269】

ナノチューブ（アルケマのGraphistrength C100）及び固体硫黄（50–800ミクロン）を、排出押出スクリュー及び造粒装置を備えたBuss MDK 30（L/D=15）コニーダーの最初の供給ホッパーに投入した。

20

【0270】

コニーダーの公称温度値は以下の通りであった：ゾーン1：140℃；ゾーン2：130℃。

【0271】

ダイ出口において、87重量%の硫黄と13重量%のナノチューブからなる混合物は、ペレット化によって得られ、空気で冷却された顆粒の形態である。複合材料は、 1.55 g/cm^3 の密度と 1.05 g/cm^3 の見掛け密度によって特徴付けられる。複合材料に固有のもう一つの特徴は、DSCによって測定された硫黄の融解熱である（ ΔH_{fus} 値は90℃と130℃の間で測定された）。出発硫黄の場合、 $\Delta H_{\text{fus}} = 72\text{ J g}^{-1}$ 。

配合後、複合材料の顆粒は 54 J g^{-1} の値を有する。

30

【0272】

顆粒の粉碎は、窒素下でハンマーミルで実施した。得られた複合材料粉末は、 $D_{50} < 50\text{ }\mu\text{m}$ 及び 0.9 g/cm^3 の見掛け密度を特徴としている。この硫黄/CNT複合材料粉末はついでLi/Sバッテリーのカソード活物質として使用される。

【0273】

実施例2—参考文献1の硫黄系カソードの調製

(S/CNT)：カーボンブラック：PVDF=60：30：10の混合物をN-メチル-2-ピロリドン中で混合してインクを形成する。半流動性の粘稠度のインクを、カーボンペーパー上に直接薄層で堆積させ、60℃において3時間乾燥させる。次に、硫黄活物質の質量を、上で報告されたパーセンテージに従って堆積された量を評価することによって計算する。硫黄活質量の値は、一般に 1 cm^2 当たり0.8mgと2mgの間である。

40

【0274】

電池要素：セパレーター、カソードは、真空下、80℃において24時間乾燥させ、ついで、グローブボックス内で組み立てる。

【0275】

実施例3—アルミホイル上の実施例1の活物質に基づく参考文献2の電極の調製

実施例2に従ってインクを形成し、次にスクレーパータイプの技術（例えば、ドクターブレード）によってアルミホイル上に堆積させた。このようにして得られたフィルムをオーブン内で120℃において20分間乾燥させてカソードを得た。

【0276】

50

実施例4—アルミニウム格子に堆積された実施例1の自立活物質に基づく参考文献3の電極の調製

(S/CNT) : カーボンブラック : PTFE = 45 : 45 : 10の混合物を、N-メチル-2-ピロリドン/エタノール中で混合して、ペーストを形成する。半固体の粘稠度の混合物(ペースト)を、最適な接着のために3トンでアルミニウム格子間で単純なプレスによって成形する。

【0277】

実施例5—液体カソライトの調製

二種のリチウム塩LiNO₃及びLiTFSI(0.25M/0.75M)を、DOL : DME二成分混合物からなる溶媒塩基と混合した。このようにして、DOL : DME中に1Mのリチウム塩を含む液体電解質を得た。水分含有量は管理され、20ppmを超えてはならない。

10

【0278】

電解質には、場合によっては有機硫黄種(例えば、0.2M)が補充される。有機硫黄種の性質に応じて、その濃度をチオレート官能基の濃度に変換することが重要である(例えば0.4M RS-)。

【0279】

有機硫黄種がチオール(例えば、R-SH)又はポリチオールである場合、リチウム金属を含む不活性雰囲気下で、前もって調製した溶媒/塩+R-SHの混合物に過剰のリチウム金属を加えることにより、組み立ての24時間前に予備的なエクサイチュ還元を実施することが好ましい。反応が完了し、対応するリチウムチオレートの形成に至る。

20

【0280】

例えば、カソード中の1.3mgの硫黄及びDMDOに基づく100μLの電解質、すなわち0.2mol/Lの場合、0.02ミリモルのジチオール、すなわち、1.3mgの硫黄当たり0.04ミリモルのRS-官能基が存在する。その場合、比S/RS-は1でありうる。

【0281】

電極中の活物質の量は、1.75mgのS、すなわち0.05ミリモルである。

【0282】

無機硫黄/有機硫黄(電極の容量に関与する有機硫黄種に由来する硫黄)の割合は、1.25に等しいか、又は実質的に等しい。

30

【0283】

実施例6—固体カソライトの調製

固体カソライトは、PVDF-co-HFPコポリマーの溶液中に存在することを除いて、実施例5に提示された成分から調製される。

【0284】

加えて、カソライトは、混合物を押し出し、続いて2つのプラスチックフィルム間で125℃で得られたインクを圧延することによって調製される。

【0285】

実施例7—Li/Sバッテリーの調製と試験

40

組み立ては、グローブボックス内でのリチウムアノード、実施例5によるカソライトを含む浸させたセパレーター、ついで硫黄-炭素カソードの重ね合わせによって実施される。

【0286】

バッテリー参照1、参照2及び参照3は、カソライト中にカソードの容量に関与する有機硫黄種がないので、本発明によるものではない。

【0287】

バッテリーI1からI5は本発明によるものであり、異なる化合物とまた異なる濃度を有する。それらは、実施例2に従って形成された電極に基づいている。

【0288】

放電曲線は室温において測定され、最初の放電(硫黄の抽出)に課せられる電流は、C/

50

10レジーム（10時間の放電）と同等である。このように調製されたセルのサイクルはまたより高い温度（45から50℃）で起こりうる。

【0289】

実施例8－調査したバッテリーの特性

有機硫黄種として0.4MのDMDOを含む、参照バッテリー及び本発明に係るバッテリーについて得られた初期放電容量を表す充電／放電定電流曲線の例を図3に示し、得られた結果の要約を以下の表に示す：

カソード	有機硫黄種	有機硫黄種の濃度	カソライト中の無機硫黄	システムの理論容量	初期放電容量C/10
参照1(実施例2)	なし	0	0	1672	850
参照2(実施例3)	なし	0	0	1672	< 1000
参照3(実施例4)	なし	0	0	1672	< 1000
I1	Ph-S-S-Ph	0.2 M	0	2562	2400
I2	DMDO	0.2 M	0	2280	1833
I3	DMDS	0.2 M	0	2492	2238
I4	(CF ₃) ₂ Ph-SH	0.2 M	0	2322	1600
I5	TPS44	0.2 M	0	2482	2200

【0290】

従って、カソライト中に少なくとも一種の有機硫黄種が存在することにより、バッテリーの初期放電容量を大幅に増加させることが可能になる。具体的には、本発明に係る全ての実施例は、比較例（参照1、参照2、参照3）のC/10レジームでの初期放電容量値よりもはるかに高いC/10レジームでの初期放電容量を有する。同じ電極に基づいて参照1と比較して増加は、280%を超える可能性がある（参照1とI1を参照）。更に、Cレジームでの放電容量もまた500%を超えうる増加で改善される（参照1対I1を参照）。

【0291】

図4はまた0.2MのDMDOの存在下で実施されるサイクルの過程でバッテリーの容量が増加することを示している。図5は、それとして、ジフェニルジスルフィドを含む本発明に係るバッテリーについて、400サイクルを超えて、このバッテリーの優れた効率、及び従来のレベルよりもはるかに高い放電容量レベルを示している。

【0292】

最後に、無機形態の硫黄をカソライトに添加することにより、本発明に係るバッテリーの容量を更に増加させることが可能になる（結果は示さず）。

【0293】

実施例8－有機硫黄種がまた高分子バインダーでもある固体カソライトの調製

固体カソライトは、有機硫黄種がポリDMDOである実施例5に提示された成分から調製される。カソライトは、混合物を押し出し、続いて125℃で得られたインクを2つのプラスチックフィルム間で圧延することによって調製される。

10

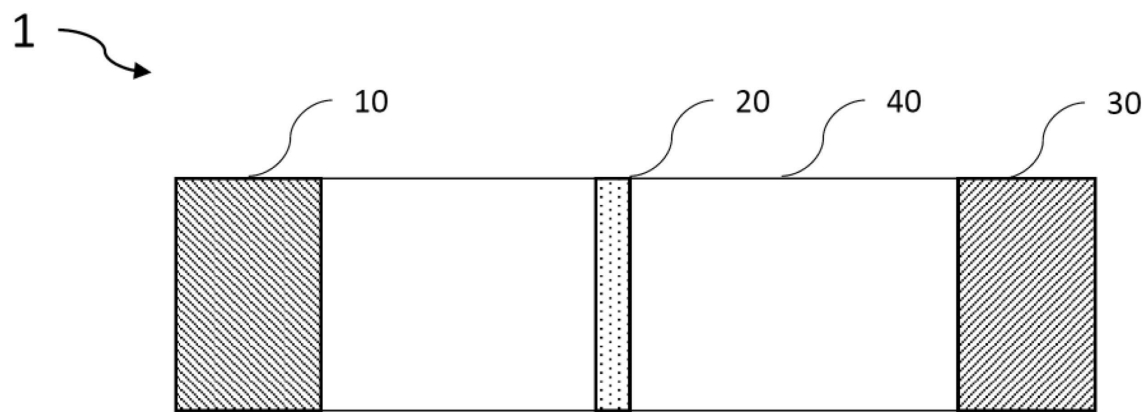
20

30

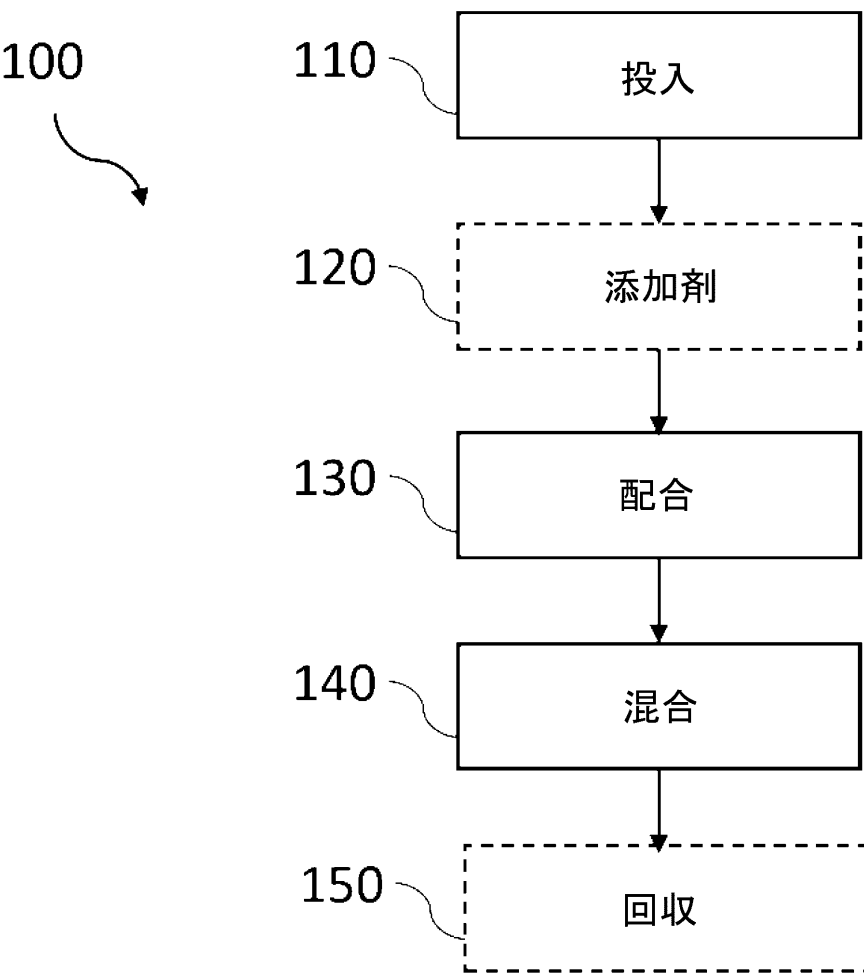
40

50

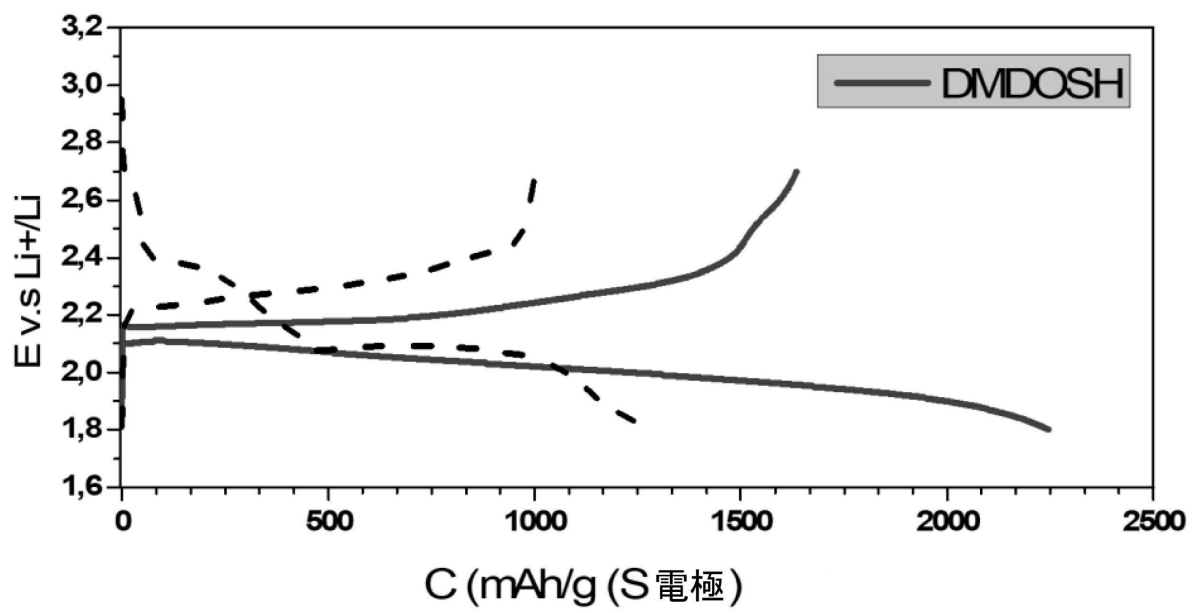
【図1】



【図2】



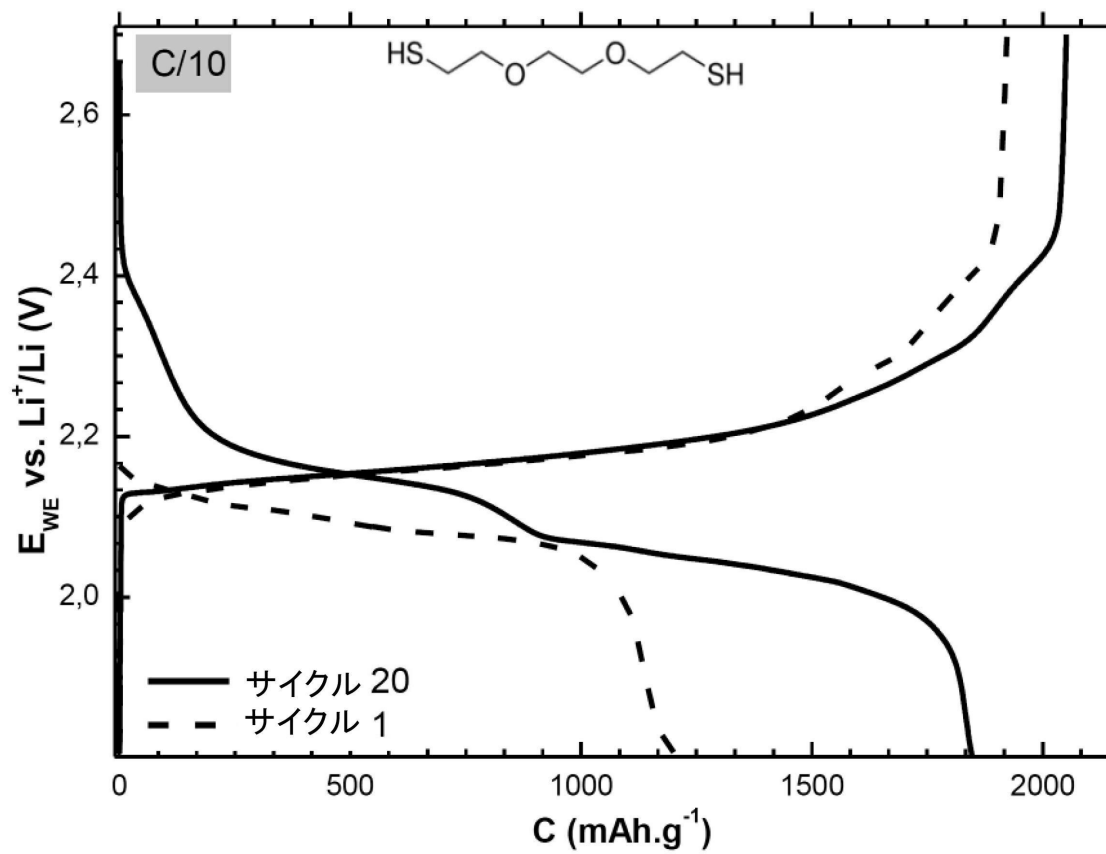
【図 3】



10

20

【図 4】

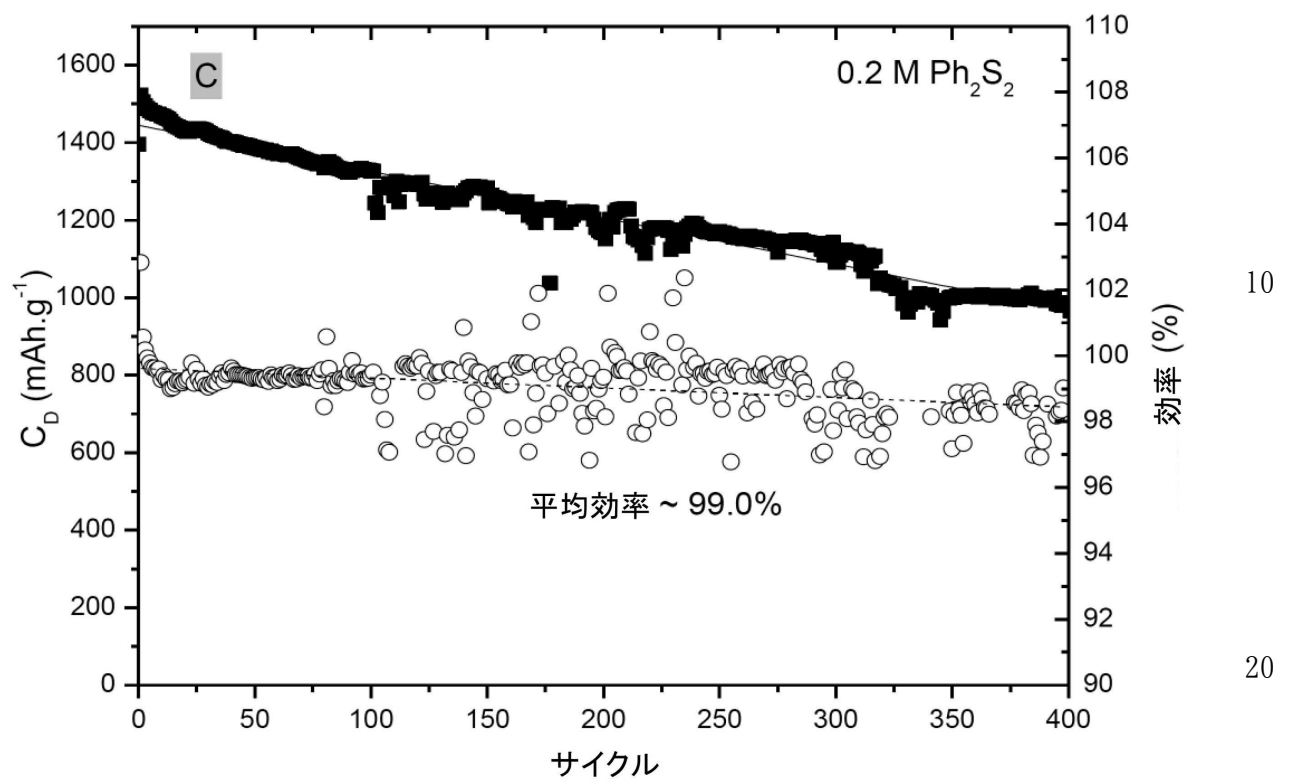


30

40

50

【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/36 (2006.01) H 0 1 M 4/36 A
H 0 1 M 10/0567 (2010.01) H 0 1 M 10/0567
H 0 1 M 10/054 (2010.01) H 0 1 M 10/054
H 0 1 M 10/058 (2010.01) H 0 1 M 10/058

(72)発明者 アヌティ, メリエム
フランス国 3 7 5 5 0 サン タヴェルタン, リュ ジャンーマリー ボワヴァン 5 7

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特表2 0 1 5－5 1 3 2 0 6 (J P, A)
特開2 0 0 5－0 8 5 7 6 1 (J P, A)
特開2 0 1 3－0 7 3 9 2 4 (J P, A)
特開2 0 1 7－0 3 3 8 7 1 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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