

(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2014-522435

(P2014-522435A)

(43) 公表日 平成26年9月4日 (2014. 9. 4)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO 8 L 101/00 (2006. 01)	CO 8 L 101/00	4 J 0 0 2
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62	5 H 0 2 9
HO 1 M 4/137 (2010. 01)	HO 1 M 4/137	5 H 0 5 0
HO 1 M 10/052 (2010. 01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 M 10/0569 (2010. 01)	HO 1 M 10/0569	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-513281 (P2014-513281)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成24年5月23日 (2012. 5. 23)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成26年1月23日 (2014. 1. 23)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/IB2012/052575		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02012/164443		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成24年12月6日 (2012. 12. 6)	(74) 代理人	100100354
(31) 優先権主張番号	11167902.3		弁理士 江藤 聡明
(32) 優先日	平成23年5月27日 (2011. 5. 27)	(72) 発明者	ヤンセン, ニコレ
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		ドイツ、55234 ベルマースハイム、アム ヒルデガルディスベルク 5アー
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 複合材料、その製造及び電池におけるその使用方法

(57) 【要約】

本発明は、(A) 少なくとも1種の有機高分子、(B) 硫黄、(C) 少なくとも60%のsp²混成炭素原子を含む多形体の炭素及び(D) 使用される成分(A)、(B)及び(C)の合計質量に対して2~20質量%の過フッ素化又は部分的にフッ素化した高分子の反応生成物を含む複合材料並びに本発明の複合材料の製造方法及び本発明の複合材料の使用方法に関する

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 少なくとも 1 種の有機高分子、
 (B) 硫黄、
 (C) 少なくとも 60% の sp^2 混成炭素原子を含む多形体の炭素、及び
 (D) 使用される成分 (A)、(B) 及び (C) の反応前の合計質量に対して 2 ~ 20 質量%の過フッ素化又は部分的にフッ素化した高分子
 の反応生成物を含む複合材料。

【請求項 2】

前記複合材料が、硫黄 (B) が充填された炭素 (C) を含む粒子又は領域を含む請求項 1 に記載の複合材料。

10

【請求項 3】

有機高分子 (A) が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリスチレン並びにエチレン、プロピレン、スチレン、アクリロニトリル及び 1, 3 - ブタジエンから選択される少なくとも 2 種の共単量体の共重合体から選択される請求項 1 又は 2 に記載の複合材料。

【請求項 4】

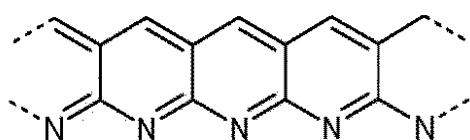
有機高分子 (A) がポリアクリロニトリルから選択される請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の複合材料。

【請求項 5】

20

前記反応後においてポリアクリロニトリル (A) が、少なくとも部分的に式 (I)

【化 1】



(I)

の環化生成物の形態で存在する請求項 4 に記載の複合材料。

【請求項 6】

ポリアクリロニトリル (A) が、前記反応前に 50,000 ~ 250,000 g / モルの範囲に平均分子量 M_w を有する請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の複合材料。

30

【請求項 7】

炭素 (C) がカーボンブラックから選択される請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の複合材料。

【請求項 8】

過フッ素化又は部分的にフッ素化した高分子 (D) がポリテトラフルオロエチレンである請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の複合材料。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の複合材料から又は該複合材料を用いて製造した少なくとも 1 個の電極を含む電池。

【請求項 10】

40

金属リチウムを含む少なくとも 1 個の電極をさらに含む請求項 9 に記載の電池。

【請求項 11】

高分子、環状又は非環状エーテル、非環状又は環状アセタール及び環状又は非環状有機カーボネートから選択される少なくとも 1 種の非水溶媒を含む請求項 9 又は 10 に記載の電池。

【請求項 12】

(A) 少なくとも 1 種の有機高分子、
 (B) 硫黄、
 (C) 少なくとも 60% の sp^2 混成炭素原子を含む多形体の炭素、及び
 (D) 使用される成分 (A)、(B) 及び (C) の合計質量に対して 2 ~ 20 質量%の

50

過フッ素化又は部分的にフッ素化した高分子を、

150～400 の範囲の温度で相互に反応させる工程を少なくとも1工程含むことを特徴とする、複合材料の製造方法。

【請求項13】

請求項1～8の何れか1項に記載の複合材料の製造方法であって、

(A) 少なくとも1種の有機高分子、

(B) 硫黄、

(C) 少なくとも60%の sp^2 混成炭素原子を含む多形体の炭素、及び

(D) 使用される成分(A)、(B)及び(C)の合計質量に対して2～20質量%の過フッ素化又は部分的にフッ素化した高分子を、

150～400 の範囲の温度で相互に反応させる工程を少なくとも1工程含む、複合材料の製造方法。

【請求項14】

自動車、航空機、船舶又は定置のエネルギー貯蔵所における請求項9～11の何れか1項に記載の電池を使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、

(A) 少なくとも1種の有機高分子、

(B) 硫黄、

(C) 少なくとも60%の sp^2 混成炭素原子を含む多形体の炭素、及び

(D) 使用される成分(A)、(B)及び(C)の反応前の全質量に対して2～20質量%の過フッ素化又は部分的にフッ素化した高分子の反応生成物を含む複合材料に関する。

【0002】

本発明はさらに、本発明の複合材料の製造方法及び本発明の複合材料の使用方法に関する。

【背景技術】

【0003】

二次電池又は充電式電池は、発電後の電気エネルギーを貯蔵することができ、且つ必要な時に使用することができるものの単なるいくつかの実施形態である。著しく良好な電力密度のために、最近、水系二次電池から電池における電荷輸送がリチウムイオンによって達成される電池の開発が開始された。

【0004】

しかしながら、金属酸化物に基づく炭素アノード及びカソードを有する従来のリチウムイオン電池のエネルギー密度は制限される。エネルギー密度に関する新たな地平は、リチウム硫黄電池によって開かれている。リチウム-硫黄電池では、硫黄カソード中の硫黄は、多硫化物イオンを介して S^{2-} へと還元される。 S^{2-} は、その電池が充電されるときに再酸化されて硫黄-硫黄結合を形成する。

【0005】

しかしながら、問題は、溶媒に可溶であり、且つアノードに移動することができる Li_2S_4 及び Li_2S_6 等の多硫化物の溶解性である。その結果は、電極の硫黄粒子上への電氣的絶縁材料の析出及び静電容量の損失を含むかもしれない。カソードからアノードへの移動は、最終的に影響を受けた電池の放電及び電池における電池死(cell death)をもたらし得る。多硫化物イオンのこの望ましくない移動は「シャトルリング」ともまた呼ばれる。その用語は本発明の文脈においてもまた用いられる。

【0006】

このシャトルリングを抑制するための数多くの試みが存在する。例えば、J. Wangらは硫黄とポリアクリルニトリルの反応生成物をカソードに添加することを提案する； A

10

20

30

40

50

Adv. Funct. Mater. 2003, 13, 487 ff. これは、硫化水素の同時形成を伴う、ポリアクリロニトリルからの水素の排除によって生じる生成物を形成する。

【0007】

さらに、硫黄の代わりにCuS、Fe₂S又は2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール等の硫化物を用いることが提案されている。しかしながら、そのような電池の静電容量は不十分であった(P. Wang, J. Electrochem. Soc. 2002, A1171-1174, 149及びJ. Wangら, J. Power Sources 2004, 138, 271等を参照)。

【0008】

さらに、微細分散した形態で硫黄を使用することが提案されている(J. Wangら, J. Power Sources 2004, 138, 271参照)。しかしながら、高電流密度では性能の変動が観察された。その結果を著者らはリチウムデンドライトの析出にあるとしている。内部短絡を引き起こすという点でこれらは面倒なことになり得る。

【0009】

さらに、硫黄の反応生成物をカーボンブラックを有するポリアクリロニトリルと混合し、それをプレス加工して電極にすることが提案されている(J. Wangら, Adv. Mater. 2002, 14, 963 ff参照)。そのような電極を電解質としての高分子と組み合わせる場合、シャトリング機構の減少が観察される。しかしながら、多くの高分子電解質は低い導電率を有する。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0010】

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

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

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

【非特許文献4】Adv. Mater. 2002, 14, 963 ff

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

それゆえ、本発明の目的は、製造が簡単であり、従来技術から公知の欠点を回避するカソード材料を提供することである。本発明のさらなる目的は、対応するカソード材料を製造することができる方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

従って、冒頭で定義した材料を見出した。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、本発明の複合材料の試験のために分解された電気化学電池の概略構成を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明に係る材料は複合材料であり、本発明の文脈中で本発明の複合材料ともまた呼ばれる。複合材料は、手作業では分離することができず、且つ個々の成分とは異なる特性を有する固体混合物である材料を意味すると理解される。本発明の材料は、特に、粒状複合材料である。

【0015】

本発明の複合材料は、

10

20

30

40

50

(A) 略して高分子(A)又は有機高分子(A)とも呼ばれる少なくとも1種の有機高分子(本発明の文脈において高分子の表現はホモ重合体及び共重合体を含む)、

(B) 硫黄、

(C) 少なくとも60%の sp^2 混成炭素原子を含む多形体の炭素原子、及び

(D) 使用される成分(A)、(B)及び(C)の反応前の合計質量に対して2~20質量%の過フッ素化又は部分的にフッ素化した高分子の反応生成物を含む。

【0016】

高分子(A)は任意の有機重合体及び共重合体から、好ましくは、アニオン又はフリーラジカル(共)重合によって得られる重合体から選択され得る。有機重合体又は共重合体は、好ましくは元素炭素及び水素、及び任意に窒素、リン、酸素、硫黄及び/又は塩素の原子、特に、元素炭素及び水素、及び任意に窒素、酸素及び/又は塩素の原子、特に、窒素からなる。

10

【0017】

用語「(共)重合」は、単独重合又は共重合を示す。用語「(共)重合体」は、ホモ重合体又は共重合体を示す。

【0018】

別の変形において、高分子(A)は有機ポリエステルから、特に脂肪族ポリエステルから選択することができる。

20

【0019】

本発明の一実施の形態では、高分子(A)は、アニオン、触媒又はフリーラジカル(共)重合によって得られる(共)重合体から、特に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリスチレン並びにエチレン、プロピレン、スチレン、(メタ)アクリロニトリル、特に、アクリロニトリル及び1,3-ブタジエンから選択される少なくとも二種の共単量体の共重合体から選択される。ポリイソブレン及びポリアクリレートがさらに好適である。特に好ましくは、ポリアクリロニトリル(本発明の文脈においてポリアクリロニトリル(A)ともまた呼ばれる)である。

【0020】

本発明の文脈では、ポリアクリロニトリルはポリアクリロニトリルホモ重合体を意味するだけでなく、アクリロニトリルと1,3-ブタジエン又はスチレンとの共重合体もまた意味すると理解される。

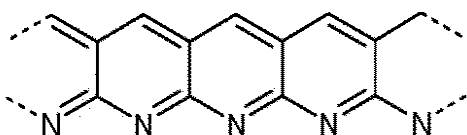
30

【0021】

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

【0022】

【化1】



(I)

40

【0023】

本発明の文脈において、ポリエチレンはホモポリエチレンを意味するだけではなく、少なくとも50モル%のエチレンを共重合形態で含み、且つ最大で50モル%の少なくとも1種のさらなる共単量体(例えば、プロピレン、ブチレン(1-ブテン)、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-ペンテン及びイソブテン等の α -オレフィン、スチレン等のビニル芳香族化合物及び(メタ)アクリル酸、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、(メタ)アクリル酸の C_1-C_{10} -アルキルエステル、特に、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、 n -ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 n -ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート並びにマレイン酸、無水マレイン酸及び無水イタコ

50

ン酸)を含むエチレンの共重合体をも意味すると理解される。ポリエチレンはH D P E又はL D P Eであってもよい。

【0024】

本発明の文脈において、ポリプロピレンはホモポリプロピレンを意味するだけでなく、共重合形態中に少なくとも50モル%のプロピレンを含み、且つ最大で50モル%の少なくとも1種のさらなる共単量体(例えば、エチレン並びにブチレン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン及び1-ペンテン等の-オレフィン)を含むプロピレンの共重合体もまた意味すると理解される。ポリプロピレンは、好ましくはアイソタクチックであるか、あるいは実質的にアイソタクチックのポリプロピレンである。

【0025】

本発明の文脈において、ポリスチレンはスチレンのホモ重合体を意味すると理解されるだけでなく、スチレンのアクリロニトリル、1,3-ブタジエン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸のC₁-C₁₀-アルキルエステル、ジビニルベンゼン、1,2-ジフェニルエチレン又は-メチルスチレンとの、特に、アクリロニトリル又は1,3-ブタジエンとの共重合体をも意味すると理解される。

【0026】

他の好ましい高分子(A)はポリブタジエンである。

【0027】

本発明の一実施の形態では、高分子(A)は、反応前において50,000~500,000g/モルの範囲に、好ましくは50,000~250,000g/モルの範囲に平均分子量M_wを有するものから選択される。

【0028】

本発明の一実施の形態では、ポリアクリロニトリル(A)は、反応前において10,000~500,000g/モルの範囲に、特に50,000~250,000g/モルの範囲に平均分子量M_wを有するポリアクリロニトリルから選択される。

【0029】

高分子(A)は架橋されているか、あるいは架橋されていない(共)重合体であってもよい。

【0030】

硫黄(B)はそれ自体公知であり、本発明の文脈において硫黄と略して呼ぶことができる。

【0031】

少なくとも60%のsp²混成炭素原子、好ましくは少なくとも75%のsp²混成炭素原子を含み、本発明の文脈において略して炭素(C)ともまた呼ばれる多形体の炭素はそれ自体公知である。炭素(C)は、炭素の導電性の多形体である。例えば、炭素(C)は黒鉛であってもよい。

【0032】

%の数値は、化学的に反応性の条件下で本発明の複合材料に組み込まれた全ての炭素(C)に基づいており、任意に不純物を含み、質量%を意味している。

【0033】

本発明の一実施の形態では、炭素(C)はカーボンブラックである。カーボンブラックは、例えば、ランプブラック、ファーネスブラック、フレイムブラック(flame black)、サーマルブラック、アセチレンブラック及び工業ブラック(industrial black)から選択されてもよい。カーボンブラックは、炭化水素、特に芳香族炭化水素又は酸素含有化合物若しくは酸素含有基(OH基等)等の不純物を含んでいてもよい。さらに、硫黄又は鉄含有不純物がカーボンブラック中に存在していても良い。

【0034】

本発明の複合材料のための反応生成物を製造するための炭素(C)は、好ましくは、カーボンブラックから選択される。

【0035】

10

20

30

40

50

一変形形態では、炭素（C）は、部分的に酸化したカーボンブラックである。

【0036】

本発明の一実施の形態では、炭素（C）は、カーボンナノチューブを含む。単層カーボンナノチューブ（SWCNT）及び好ましくは多層カーボンナノチューブ（MWCNT）等のカーボンナノチューブ（略してCNTs）はそれ自体公知である。それらの製造方法及びいくつかの特性は、A. Jessら著のChemie Ingenieur Technik 2006, 78, 94-100等に記載されている。

【0037】

本発明の一実施の形態では、カーボンナノチューブは、0.4～50nm、好ましくは1～25nmの直径を有する。

【0038】

本発明の一実施の形態では、カーボンナノチューブは、10nm～1mm、好ましくは100nm～500nmの範囲の長さを有する。カーボンナノチューブは、それ自体公知の方法によって製造することができる。例えば、メタン若しくは一酸化炭素、アセチレン若しくはエチレン等の揮発性炭素化合物又は揮発性炭素化合物の混合物（例えば、合成ガス）が、水素等の1種以上の還元剤及び/又は窒素等のさらなるガスの存在下で分解され得る。他の好適なガス混合物は一酸化炭素とエチレンの混合物である。分解のための好適な温度は、例えば、400～1000、好ましくは500～800の範囲である。分解のための好適な圧力条件は、例えば、標準圧力から10MPa（100bar）、好ましくは標準圧力から1MPa（10bar）の範囲である。

【0039】

単層又は多層カーボンナノチューブは、例えば、光アーク（light arc）中での炭素含有化合物の分解により、特に、分解触媒の存在下又は非存在下で得ることができる。

【0040】

一実施の形態では、揮発性炭素含有化合物又は炭素含有化合物の分解は、Fe、Co又は好ましくはNi等の分解触媒の存在下で実施される。

【0041】

本発明の複合材料のための反応生成物の製造のための出発混合物は、使用される成分（A）、（B）及び（C）の反応前の合計質量に対して成分（D）として2～20質量%、好ましくは3～15質量%、特に4～10質量%の過フッ素化又は部分的にフッ素化した高分子（D）を含む。

【0042】

過フッ素化又は部分的にフッ素化した高分子（D）の例は、フッ素化したホモ又は共重合体であってもよい。高分子（D）は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（PVdF-HFP）、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体及びエチレン-クロロフルオロエチレン共重合体からなるフッ素化高分子の群から好ましくは選択される。

【0043】

過フッ素化又は部分的にフッ素化した高分子（D）は、好ましくは粉末形態で使用される。特に好ましくは、0.1～10μm、特に、0.5～2μmの平均粒子サイズを有する粉末を用いることである。

【0044】

本発明の文脈において、ポリテトラフルオロエチレンはポリテトラフルオロエチレンのホモ重合体を意味すると理解されるだけでなく、テトラフルオロエチレンのヘキサフルオロプロピレン又はフッ化ビニリデンとの共重合体並びにテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン及びフッ化ビニリデンからなる三元共重合体をも意味すると理解される。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 5 】

過フッ素化又は部分的にフッ素化した高分子（D）は、好ましくは、ポリテトラフルオロエチレン、特にポリテトラフルオロエチレンホモ重合体である。

【 0 0 4 6 】

上記の出発物質のうちの少なくとも2つは、好ましくは高分子（A）及び硫黄は、本発明の複合材料の製造の過程でお互いに化学的に反応している。この文脈において、高分子（A）及び硫黄はお互いに共有結合を締結している必要はない。例えば、硫黄は酸化剤としてのみ機能し、 H_2S として反応混合物から除去されることが可能である。

【 0 0 4 7 】

本発明の一実施の形態では、高分子（A）及び硫黄（B）は本発明の複合材料の形成の過程で共有結合を締結する。

10

【 0 0 4 8 】

好ましい実施の形態では、本発明の複合材料は、硫黄（B）が充填された炭素（C）を含む粒子又は領域をさらに含む。本発明のこのような実施の形態では、硫黄は好ましくは炭素（C）中でそのような粒子又は領域に、例えば、 S_8 環の形態で、又は直鎖 S_8 分子等の直鎖硫黄分子の形態で、分子的に分散されている。

【 0 0 4 9 】

そのような粒子又は領域は、例えば、電子プローブマイクロアナリシスにより検出することができる。

【 0 0 5 0 】

本発明の一実施の形態では、そのような粒子又は領域中の炭素（C）の細孔は、少なくとも部分的に硫黄（B）が充填されている。

20

【 0 0 5 1 】

そのような粒子又は領域は、 $10 \sim 100 \mu m$ 、好ましくは、 $10 \sim 70 \mu m$ の範囲に平均直径を有することが多い。

【 0 0 5 2 】

これらの粒子は、本発明の複合材料から機械的に除去可能である。領域は、本発明の複合材料から機械的に除去できない。領域及び粒子は、顕微鏡で容易に識別可能である。

【 0 0 5 3 】

本発明の一実施の形態では、そのような粒子又は領域は炭素（C）及び硫黄（B）を2 : 1 ~ 1 : 15、好ましくは1 : 1 . 5 ~ 1 : 10の範囲の質量比で含む。

30

【 0 0 5 4 】

上記粒子又は領域は好ましくは人の目には黒く見える。

【 0 0 5 5 】

本発明の一実施形態では、上述の粒子又は領域は、5質量%以下の高分子（A）又は5質量%以下の上述の反応生成物を含む。本発明の特定の実施形態では、高分子（A）も上述の反応生成物のいずれも、上記粒子又は領域中に検出することができない。

【 0 0 5 6 】

さらに、本発明の複合材料は、上記反応生成物を有意な割合で、例えば、少なくとも10質量%程度で含む粒子又は領域を含んでもよい。後者の粒子又は領域は、 $5 \sim 75 \mu m$ 、好ましくは $10 \sim 50 \mu m$ の範囲に直径を有してもよい。それらは、前者の粒子又は領域よりも小さいことが好ましい。

40

【 0 0 5 7 】

本発明の一実施の形態では、本発明の複合材料は20 ~ 80質量%の、好ましくは30 ~ 70質量%の元素分析によって決定された硫黄を含む。

【 0 0 5 8 】

本発明の一実施の形態では、本発明の複合材料は0 . 1 ~ 30質量%の、好ましくは1 ~ 20質量%の範囲の炭素（C）を含む。この炭素は同様に元素分析等により決定することができる。けれども、炭素もまた高分子（A）を介して本発明の複合材料中に入ることが元素分析の評価において考慮しなければならない。

50

【 0 0 5 9 】

成分 (A)、(B)、(C) 及び所望の硫黄含量を伴う (D) から本発明の複合材料のための反応生成物を得るために、硫化水素ガスを形成するための硫黄と高分子 (A) の水素原子との反応の結果として生じる使用された硫黄の損失を考慮しなければならない。

【 0 0 6 0 】

使用される成分 (A)、(B) 及び (C) の反応前の合計質量に対して、成分 (A) の割合、特にポリアクリロニトリルの場合の割合は反応前で好ましくは 4 . 9 ~ 4 5 質量 %、特に 1 0 ~ 4 0 質量 % の範囲であり、成分 (B) の割合は反応前で好ましくは 3 5 ~ 9 5 質量 %、特に 4 5 ~ 8 5 質量 % の範囲であり、成分 (C) の割合は反応前で好ましくは 0 . 1 ~ 2 0 質量 %、特に 5 ~ 1 5 質量 % の範囲である。

10

【 0 0 6 1 】

本発明のさらなる実施の形態では、本発明の複合材料は、さらに少なくとも 1 種のバインダー (E) を含んでもよい。バインダー (E) は、主に本発明の複合材料の機械的安定化のために役立つ。

【 0 0 6 2 】

本発明の一実施の形態では、バインダー (E) は有機 (共) 重合体から選択される。好適な有機 (共) 重合体の例は、ハロゲン化されたもの又はハロゲンを含まないものであってもよい。例としては、ポリエチレンオキシド (P E O)、セルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル - メチルメタクリレート共重合体、スチレン - ブタジエン共重合体、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (P V d F - H F P)、フッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン共重合体、パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、エチレン - テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン - クロロフルオロエチレン共重合体、エチレン - アクリル酸共重合体、任意に少なくとも部分的にアルカリ金属塩又はアンモニアで中和したエチレン - メタクリル酸共重合体、任意に少なくとも部分的にアルカリ金属塩又はアンモニアで中和したエチレン - (メタ) アクリル酸エステル共重合体、ポリイミド及びポリイソブテンが挙げられる。

20

【 0 0 6 3 】

好適なバインダーは、特にポリビニルアルコール並びにハロゲン化 (共) 重合体 (ポリ塩化ビニル又はポリ塩化ビニリデン等)、特にポリビニルフルオライド等のフッ素化共重合体、及び特にポリフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレンである。

30

【 0 0 6 4 】

バインダー (E) の平均分子量 M_w は、広い制限内で選択することができ、好適な例は 2 0 , 0 0 0 g / モル ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 g / モルである。

【 0 0 6 5 】

バインダー (E) が本発明の複合材料の製造のために使用される場合、本発明の複合材料は完成した複合材料の質量に対して好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 質量 %、より好ましくは 5 ~ 1 0 質量 %、及び最も好ましくは 7 ~ 8 質量 % の範囲のバインダー (E) を含む。

40

【 0 0 6 6 】

バインダー (E) は、種々の方法により本発明の複合材料に組み込むことができる。例えば、ポリビニルアルコール等の可溶性バインダー (E) を好適な溶媒又は溶媒混合物中に溶解し (ポリビニルアルコールにとって好適なものは、例えば、水 / イソプロパノールである)、カソードのさらなる成分との懸濁液を調整することができる。好適な基材への適用後、本発明の複合材料を得るために溶媒又は溶媒混合物が、蒸発等により除去される。ポリフッ化ビニリデンのための好適な溶媒は N M P である。

【 0 0 6 7 】

バインダー (E) として難溶性高分子を使用することが望まれる場合、追加的にポリテトラフルオロエチレン又はテトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体

50

等の過フッ素化又は部分的にフッ素化した（共）重合体、問題のバインダー（E）の粒子及びさらなるカソードの成分の懸濁液が調整され、高温条件下で圧縮される。

【0068】

本発明の一実施の形態では、本発明の複合材料は、さらに非反応条件下で複合材料に組み込まれる炭素を含む。この追加の炭素は炭素（C）と同じ材料から選択されてもよい。それぞれの場合において炭素（C）と同じであっても、あるいは異なっても良い。例えば、選択された炭素（C）及び追加の炭素は二つの異なるカーボンブラック又は黒鉛であってもよい。

【0069】

本発明の一実施の形態では、本発明の複合材料は、有機高分子（A）又はポリアクリロニトリル（A）及び硫黄（B）と反応していないカーボンブラックを追加的に含む。

10

【0070】

本発明の一実施の形態では、本発明の複合材料は、完成した複合材料の質量に対して0.1～10質量%の範囲の追加の炭素、好ましくは追加のカーボンブラックを含む。

【0071】

本発明の複合材料は、電極として又はその製造のために、特に、リチウム含有電池の電極として又はその製造のために特に好適である。本発明は電池用電極として又はその製造のための本発明の複合材料の使用を提供する。さらに、本発明は少なくとも1つの本発明の複合材料から又はその複合材料を用いて製造された少なくとも1個の電極を含む電池を提供する。

20

【0072】

本発明の一実施の形態では、問題の電極は硫黄カソード又はSカソードとも呼ぶことができるカソードである。本発明の文脈において、カソードと呼ばれる電極は放電（操作）時に還元作用を有するものである。

【0073】

本発明の一実施の形態では、本発明の複合材料は、電池メーカーによって処理される連続ベルトの形態等で加工されて電極となる。

【0074】

本発明の複合材料から製造された電極は、例えば、20～500 μm 、好ましくは40～200 μm の範囲の厚さを有してもよい。それらは、例えば、棒状の構成を有していてもよく、あるいは円形、楕円形若しくは角形の柱又は立方形、又は、平面電極で構成していてもよい。

30

【0075】

本発明の一実施の形態では、本発明の電池は、本発明の複合材料と同じく、金属亜鉛、金属ナトリウム又は好ましくは金属リチウムを含む少なくとも1個の電極を含む。

【0076】

本発明の一実施の形態では、本発明の電池は、本発明の複合材料及びさらなる電極に加えて、室温で液体又は固体であってもよく、好ましくは高分子、環状又は非環状エーテル、環状又は非環状アセタール、環状又は非環状有機カーボネート及びイオン液体から選択される少なくとも1種の非水溶媒を含む。

40

【0077】

好適な高分子の例は、特にポリアルキレングリコール、好ましくはポリ-C₁-C₄-アルキレングリコール及び特にポリエチレングリコールである。これらのポリエチレングリコールは、1種以上のC₁-C₄-アルキレングリコールを最大20モル%まで共重合した形で含んでよい。ポリアルキレングリコールは、好ましくはメチル又はエチルによって二重にキャップされた（double-capped）ポリアルキレングリコールである。

【0078】

好適なポリアルキレングリコール及び特に好適なポリエチレングリコールの分子量M_wは、少なくとも400 g/molであってよい。

【0079】

50

好適なポリアルキレングリコール及び特に好適なポリエチレングリコールの分子量 M_w は、最大 5,000,000 g/mol、好ましくは最大 2,000,000 g/mol であってよい。

【0080】

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

【0081】

好適な環状エーテルの例は、テトラヒドロフラン及び1,4-ジオキサンである。

【0082】

好適な非環状アセタールの例は、例えば、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、1,1-ジメトキシエタン及び1,1-ジエトキシエタンである。

【0083】

好適な環状アセタールの例は、1,3-ジオキサン及び特に1,3-ジオキソランである。

【0084】

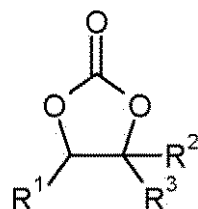
好適な非環状有機カーボネートの例は、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートである。

【0085】

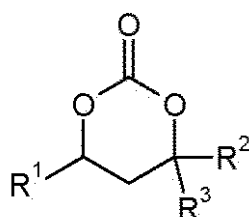
好適な環状有機カーボネートの例は、一般式 (II) 及び (III) である。

【0086】

【化2】



(II)



(III)

[式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、同一又は異なってもよく、且つ水素並びにメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル及びtert-ブチル等の C_1 - C_4 - アルキルから選択され、

R^2 及び R^3 は好ましくはいずれもtert-ブチルではない。]で表わされる化合物である。

【0087】

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

【0088】

他の好ましい環状有機カーボネートは、式 (IV) で表わされるビニレンカーボネートである。

【0089】

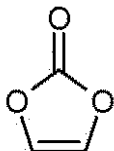
10

20

30

40

【化 3】



(IV)

【0090】

溶媒は、好ましくは無水状態として知られるもの、すなわち、カールフィッシャー滴定等により決定することができる水分含量が 1 ppm ~ 0.1 質量% の範囲であるものの中で使用される。

10

【0091】

本発明の一実施の形態では、本発明の電気化学電池は、1 種以上の導電性塩、好ましくはリチウム塩を含む。好適なリチウム塩の例は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ 等のリチウムイミド（ここで、 n は 1 ~ 20 の範囲の整数である）、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 Li_2SiF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 及び一般式 $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_m\text{XLi}$ の塩である。ここで、 m は以下のように定義される。

【0092】

X が酸素及び硫黄から選択される場合、 $m = 1$ であり、

X が窒素及びリンから選択される場合、 $m = 2$ であり、及び

X が炭素及びケイ素から選択される場合、 $m = 3$ である。

20

【0093】

好ましい導電性塩は、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 から選択され、特に好ましくは LiPF_6 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ である。

【0094】

本発明の一実施の形態では、本発明の電気化学電池は電極を機械的に分離する 1 種以上の隔離板を含む。好適な隔離板は高分子フィルム、特に多孔性高分子フィルムであり、金属リチウムに対して並びにリチウムスルフィド及びリチウムポリスルフィドに対して非反応性であるものである。隔離板のために特に好適な材料はポリオレフィン、特にフィルム形状の多孔性ポリエチレン及びフィルム形状の多孔性ポリプロピレンである。

30

【0095】

ポリオレフィンから製造された隔離板、特にポリエチレン又はポリプロピレンから製造されたものは、35 ~ 45 % の範囲の空隙率を有してもよい。好適な細孔径は、例えば、30 ~ 500 nm の範囲である。

【0096】

本発明の他の実施の形態では、選択された隔離板は、無機粒子を充填した PET 不織布から作られた隔離板であってもよい。このような隔離板は、40 ~ 55 % の範囲の空隙率を有することができる。好適な細孔径は、例えば、80 ~ 750 nm の範囲である。

【0097】

本発明の電池は、特に高い静電容量、繰り返し充電後でさえも高い性能及び著しく遅延された電池死のために注目すべきである。シャトルリングを、非常に効率的に抑制することができる。本発明の電池は、自動車、航空機、船舶又は定置のエネルギー貯蔵所での使用方法のために非常に好適である。このような使用法は本発明の主目的のさらなる一部を形成する。

40

【0098】

本発明はさらに、本発明の文脈において本発明の製造方法ともまた呼ばれる、本発明の複合材料の製造方法を提供する。本発明の製造方法は少なくとも 1 つのプロセス工程であって、

(A) 少なくとも 1 種の有機高分子、

50

(B) 硫黄、

(C) 少なくとも 60 % の sp^2 混成炭素原子を含む多形体の炭素、及び

(D) 使用される成分 (A)、(B) 及び (C) の合計質量に対して 2 - 20 質量 % 過フッ素化又は部分的にフッ素化した高分子
がお互いに 150 ~ 400 、好ましくは 200 ~ 350 の範囲の温度で反応する工程を含む。

【 0099 】

この方法において、有機高分子 (A)、硫黄 (B)、炭素 (C) 及び過フッ素化又は部分的にフッ素化した高分子 (D) はそれぞれ上記の通りに、特に好ましいその実施の形態に関しても、定義される。

10

【 0100 】

有機高分子 (A) は、好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリブタジエン、ポリスチレン並びにエチレン、プロピレン、スチレン、アクリロニトリル及びブタジエンから、最も好ましくはアクリロニトリルから選択される少なくとも 2 種の共単量体の共重合体から選択される。

【 0101 】

成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) は、熱反応後の所望の最終組成物から出発し、且つ熱反応で潜在的に生じる特に硫化水素等のガス状副産物を考慮して、当業者が簡易な方法で形成することができる比率で熱反応前にお互いに組み合わせられる。

20

【 0102 】

本発明の製造方法は、トルエン又はエタノール等の溶媒の存在下で実施することができる。しかしながら、溶媒なしで本発明の製造方法を実施することが好ましい。

【 0103 】

本発明の一実施の形態では、本発明の製造方法は雰囲気圧力、すなわち、標準圧力で実施される。

【 0104 】

本発明の他の実施の形態では、本発明の製造方法は、0.11 ~ 10 MPa (1.1 ~ 100 bar) 等の加圧下で実施される。

【 0105 】

本実施形態の他の実施の形態では、本発明の製造方法は、自生圧力で行われる。この目的のためには、1 MPa (10 bar) その他標準圧力等の任意の圧力を設定することができる。その反応はオートクレーブ等の圧力容器内で実施される。生じるガス状副産物 (特に、 H_2S) は反応の間圧力を例えば最大で 10 MPa (100 bar) あるいはそれ以上の圧力に増加させ得る。自生圧力下で本発明の方法を実施することが望まれる場合、圧力測定をその反応をモニターするために使用することができる。

30

【 0106 】

本発明の一実施の形態では、本発明の製造方法は、10分から最大100時間、好ましくは2 ~ 24時間の範囲の期間にわたって実施することができる。

【 0107 】

反応終了後、得られた本発明の複合材料の脱気等で、得られた本発明の複合材料から H_2S を除くことが好ましい。脱気は、例えば、排気により又は不活性ガス (窒素又はアルゴン等の希ガス等) でのパージにより達成することができる。

40

【 0108 】

本発明の複合材料は、一般に、粉末形態で得られる。

【 0109 】

本発明はさらに、少なくとも1個の本発明の電池を使用して自動車、航空機、船舶又は定置のエネルギー貯蔵所を作動させる方法を提供する。

【 実施例 】

【 0110 】

本発明を以下の非限定的な実施例により説明する。

50

【0111】

特に明記しない限り、%の数字は、質量パーセントに関する。

【0112】

I. 複合材料の合成

I. 1 比較例の複合材料C - CM. 1 (カーボンブラック - PAN - S 複合物) の合成

20 g の硫黄、10 g のポリアクリロニトリル及び6 g のカーボンブラック (Ketjen Blackとして市販されている) を乳鉢中で均質化し、300 ml のオートクレーブに充填した。転化を自生圧力下280 で、12時間攪拌 (300 rpm) しながら実施した。この過程で、圧力は4.3 MPa (43 bar) に上昇した。続いて、生じた H_2S をNaOHスクラバーを介して排出し、複合物を24時間窒素でパージした。29.4 g の硬い、濃い灰色～黒色の粉末C - CM. 1を得た。

10

【0113】

元素分析：

C = 43.5 g / 100 g

S = 45.8 g / 100 g

N = 7.5 g / 100 g

H = 1.4 g / 100 g

【0114】

I. 2 本発明の複合材料CM. 2の合成 (PTFE - カーボンブラック - PAN - S 複合物)

20

【0115】

19.1 g の硫黄、6.4 g のポリアクリロニトリル、4.5 g のカーボンブラック (Ketjen Blackとして市販されている) 及び1 μm の平均粒子サイズを有するテフロン (登録商標) 粉末2.1 g を乳鉢中で均質化し、300 ml のオートクレーブに充填した。転化を、自生圧力下280 で、12時間攪拌 (300 rpm) しながら実施した。この過程において、圧力は2.1 MPa (21 bar) に上昇した。続いて、生じた H_2S をNaOHスクラバーを介して排出し、複合物を24時間窒素でパージした。25.2 g の微細粉末材料CM. 2を得た。

30

【0116】

元素分析：

C = 35.3 g / 100 g

S = 50.0 g / 100 g

N = 6.3 g / 100 g

H = 0.5 g 未満 / 100 g

【0117】

II. 電極の製造

II. 1 C. CM. 1からの比較例のカソードC - C. 1の製造

インクを製造するために、0.09 g のテフロン (登録商標)、0.05 g の黒鉛 (Timcal AG, 6743 Bodio, SwitzerlandのKS6として市販されている) 及び1.67 g のC - CM. 1を17.0 g の水/イソプロパノールに添加し、攪拌した。分散のために、混合物をステンレス鋼製粉碎容器に移した後、ボールミル (FritschのPulverisette) を用い、ステンレス鋼ボールで300 rpmで30分間攪拌した。この分散により、一貫して滑らかで非常に均質なインクを得た。そのインクを、真空テーブル (温度: 60) 上でエアブラシ法を用いてアルミニウム箔上に噴霧した。噴霧するために窒素を使用した。2.5 mg / cm^2 の固体付着 (loading) を達成した。

40

【0118】

II. 2 CM. 2からの本発明のカソードC. 2の製造

インクを製造するために、0.09 g のテフロン (登録商標)、0.05 g の黒鉛 (T

50

imcal AG, 6743 Bodio, SwitzerlandのKS6として市販されている)及び1.69gのCM.2を17.0gの水/イソプロパノールに添加し、混合物を攪拌した。分散のために、混合物をステンレス鋼粉碎容器に移した後、ボールミル(FritschのPulverisette)を用い、ステンレス鋼ボールで300rpmで30分間攪拌した。この分散により、一貫して滑らかで非常に均質なインクを得た。そのインクを、真空テーブル(温度:60℃)上でエアブラシ法を用いてアルミニウム箔上に噴霧した。噴霧するために窒素を使用した。2.5mg/cm²の固体付着を達成した。

【0119】

III. 電気化学電池におけるカソードの試験

10

比較例のカソードC-C.1及び本発明のカソードC.2の電気化学的特性評価のために、電気化学電池を図1に従って構成した。この目的のために、III.で製造したカソードに加えて以下の成分をそれぞれの場合に使用した。

【0120】

アノード:リチウム箔、厚さ50μm、

隔離板:微多孔性の三枚重ねの膜(PP/PE/PP)、厚さ38μm(Celgard(登録商標)2340として市販されている)

カソード:実施例III.に基づく

電解質:ジオキソランとジメトキシエタンの1:1混合物中に1MのLiTFSI(LiN(SO₂CF₃)₂)

20

【0121】

図1は、本発明の複合材料の試験のために分解された電気化学電池の概略構成を示す。

【0122】

図1の注釈は、

1、1' ねじ型(Dies)

2、2' ナット

3、3' シールリング(それぞれ2重であり、それぞれ2個目の幾分小さいシールリングはここでは図示していない)

4 渦巻きばね

5 ニッケル製の出力導体

6ハウジング

30

を意味する。

【0123】

個々の電池の充電及び放電は、1.8~2.5Vの範囲の電位で、7.50mAの電流で行った。その結果を表1にまとめる。

【0124】

表1:本発明の及び本発明によらない電気化学電池の試験結果

【0125】

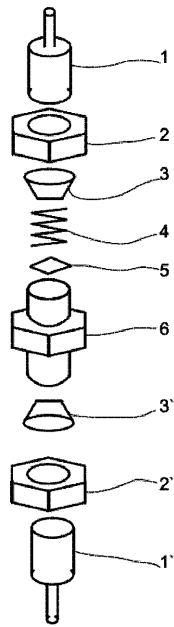
【表1】

40

実施例	放電能力 5サイクル目 [mA·h/g S]	放電能力 50サイクル目 [mA·h/g S]	放電能力 100サイクル目 [mA·h/g S]
C-CM.1に基づく カソードC-C.1	830	690	- (バッテリー崩壊)
CM.2に基づく カソードC.2	870	850	700

【 図 1 】

Figur 1



【 国 際 調 査 報 告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/IB2012/052575
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
See extra sheet		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC: C08K11/-; H01B1/-; H01M10/-; C08L65/-		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, +polymer?, composite?, sulfur, carbon, graphite, polymorph, +fluor+, cell, battery, polyacrylonitrile		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	WO2011148357A1(BASF SE et al.) 01 Dec. 2011(01.12.2011) claims 1-16, page 2, line 30 to page 7, line 42 of the description	1-14
A	WO2009117460A1(E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY et al.) 24 Sep. 2009(24.09.2009) claims 1-15	1-14
A	WO2009143405A2(THE UNIVERSITY OF NORTH CAROLINA AT CHAPEL HILL et al.) 26 Nov. 2009(26.11.2009) claims 1,2,35,36	1-14
<input 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 30 July 2012(30.07.2012)		Date of mailing of the international search report 20 Sep. 2012 (20.09.2012)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451		Authorized officer KANG Lei Telephone No. (86-10)82246757

Form PCT/ISA /210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/IB2012/052575

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO2011148357A1	01.12.2011	US2011318654A1	29.12.2011
WO2009117460A1	24.09.2009	US2010247923A1	30.09.2010
		EP2268736A1	05.01.2011
		KR20110002847A	10.01.2011
		TW201005754A	01.02.2010
		CN101977985A	16.02.2011
		JP2011517468A	09.06.2011
WO2009143405A2	26.11.2009	US2011186789A1	04.08.2011
		US2011284805A1	24.11.2011

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2012/052575

Continuation of**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08K11/00(2006.01)i;

H01B1/24(2006.01)i;

H01M10/00(2006.01)i;

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB2012/052575

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
Siehe Beiblatt		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen IPC: C08K11/-; H01B1/-; H01M10/-; C08L65/-		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, +polymer?, composite?, sulfur, carbon, graphite, polymorph, +fluor+, cell, battery, polyacrylonitrile		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
PX	WO2011148357A1(BASF SE et al.) 01 Dec. 2011(01.12.2011) Ansprüche 1-16, Seite 2, Zeilen 30 to Seite 7, Zeilen 42 Beschreibung	1-14
A	WO2009117460A1(E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY et al.) 24 September 2009 (24.09.2009) Ansprüche 1-15	1-14
A	WO2009143405A2(THE UNIVERSITY OF NORTH CAROLINA AT CHAPEL HILL et al.) 26 November 2009 (26.11.2009) Ansprüche 1,2,35,36	1-14
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: „A“ Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist „E“ frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist „I“ Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) „O“ Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht „P“ Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist „T“ Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrunde liegenden Prinzips oder der ihr zugrunde liegenden Theorie angegeben ist „X“ Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden „Y“ Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist „&“ Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des tatsächlichen Abschlusses der internationalen Recherche 30 Juli 2012 (30.07.2012)		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 20 September 2012 (20.09.2012)
The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451		Bevollmächtigter Bediensteter KANG, Lei Tel.: (86-10)82246757

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/IB2012/052575

Im Recherchenbericht angeführtes Veröffentlichung Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der
WO2011148357A1	01.12.2011	US2011318654A1	29.12.2011
WO2009117460A1	24.09.2009	US2010247923A1	30.09.2010
		EP2268736A1	05.01.2011
		KR20110002847A	10.01.2011
		TW201005754A	01.02.2010
		CN101977985A	16.02.2011
		JP2011517468A	09.06.2011
WO2009143405A2	26.11.2009	US2011186789A1	04.08.2011
		US2011284805A1	24.11.2011

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/IB2012/052575

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

C08K11/00(2006.01)i;

H01B1/24(2006.01)i;

H01M10/00(2006.01)i;

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 8 K 3/04 (2006.01) C 0 8 K 3/04

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, I D, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

(72)発明者 パンチェンコ, アレクサンダー
 ドイツ、 6 7 0 7 1 ルードヴィッヒスハーフェン、アルベルト ハウアイゼン リング 1 7

(72)発明者 グロンヴァルト, オリファー
 ドイツ、 6 0 3 1 6 フランクフルト、ヴィッテルスバッハー アレー 3 7 - 3 9

Fターム(参考) 4J002 AA00W BB02W BB12W BC04W BD12X BD14X BD15X BD16X BG10W BL01W
 DA017 DA046 FD117 FD146 FD206 FD207 GQ00
 5H029 AJ05 AJ12 AJ14 AK05 AL12 AL13 AM02 AM03 AM04 AM05
 AM07 DJ08 EJ04 EJ12 HJ01 HJ02 HJ11 HJ14
 5H050 AA07 AA15 AA19 BA16 CA11 CB12 CB13 DA02 DA10 DA11
 EA08 EA23 EA24 HA01 HA02 HA11 HA14