

(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2020-518536

(P2020-518536A)

(43) 公表日 令和2年6月25日 (2020.6.25)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO1B 19/02 (2006.01)</b>	CO1B 19/02 Z	4G146
<b>HO1M 4/38 (2006.01)</b>	HO1M 4/38 Z	5HO29
<b>HO1M 4/36 (2006.01)</b>	HO1M 4/36 A	5HO50
<b>HO1M 4/60 (2006.01)</b>	HO1M 4/60	
<b>HO1M 10/052 (2010.01)</b>	HO1M 10/052	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2019-558681 (P2019-558681)  
 (86) (22) 出願日 平成30年5月2日 (2018.5.2)  
 (85) 翻訳文提出日 令和1年11月26日 (2019.11.26)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2018/061210  
 (87) 国際公開番号 W02018/202716  
 (87) 国際公開日 平成30年11月8日 (2018.11.8)  
 (31) 優先権主張番号 17382241.2  
 (32) 優先日 平成29年5月3日 (2017.5.3)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 509181611  
 レブソル, エス. エー.  
 スペイン国 28045 マドリード, シ  
 ー, メンデス アルバロ, 44  
 (74) 代理人 110000659  
 特許業務法人広江アソシエイツ特許事務所  
 (72) 発明者 フラグ トリロ, ルイサ マリア  
 スペイン国, モストレス 28935, エ  
 ス/エヌ, アグスチン デ ベタンコート  
 , セントロ デ テクノロジア デ レブ  
 ソル

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用の活物質としてのカルコゲナイドポリマー-炭素複合体

## (57) 【要約】

カルコゲナイドポリマー-炭素複合体が提供されている。当該複合体は、カルコゲナイド、炭素、および架橋部分の総量に対して、70.0~99.0モル%のカルコゲナイドと、炭素質材料の形態での0.5~20.0モル%の炭素と、0.5~10.0モル%の架橋部分とを含むカルコゲナイドポリマー-炭素複合体である。前記カルコゲナイドは、架橋部分に結合したカルコゲナイド鎖の形態をなしており、このカルコゲナイド鎖は、炭素質材料が埋め込まれた構造を形成している。また、カルコゲナイドポリマー-炭素複合体の調製のためのプロセス(方法)、並びに、カルコゲナイドポリマー-炭素複合体を含むカソード、および当該カソードを含む電池も提供される。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

カルコゲナイド、炭素および架橋部分の総量に対して、  
70.0～99.0モル%のカルコゲナイドと、  
0.5～20.0モル%の、炭素質材料の形態での炭素と、  
0.5～10.0モル%の架橋部分と、  
を含んでおり、前記カルコゲナイドが、前記架橋部分に結合したカルコゲナイド鎖の形態  
をなしている、カルコゲナイドポリマー - 炭素複合体において、  
前記架橋部分に結合した前記カルコゲナイド鎖が、前記炭素質材料が埋め込まれた構造  
を形成していることを特徴とする、カルコゲナイドポリマー - 炭素複合体。

10

**【請求項 2】**

前記カルコゲナイドは硫黄である、請求項 1 に記載のカルコゲナイドポリマー - 炭素複  
合体。

**【請求項 3】**

前記カルコゲナイドは硫黄とセレンとの混合物である、請求項 1 に記載のカルコゲナ  
イドポリマー - 炭素複合体。

**【請求項 4】**

硫黄 / セレンのモル比が、99 / 1～89 / 11である、請求項 3 に記載のカルコゲナ  
イドポリマー - 炭素複合体。

**【請求項 5】**

前記炭素質材料は、カーボンブラック、グラファイト粒子、天然グラファイト、人工グ  
ラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック (Ketjen black)、カーボンナノチ  
ューブ、カーボンナノファイバ、カーボンナノロッド、およびグラフェンからなる群から  
選択されるものである、請求項 1～4 のいずれか一項に記載のカルコゲナイドポリマー -  
炭素複合体。

20

**【請求項 6】**

前記架橋部分は、スチレン系モノマー、アルキニル系不飽和モノマー、エチレン性不飽  
和モノマー、および多官能モノマー、並びに、これらの混合物からなる群から選択される  
架橋モノマーの反応から生じるものである、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のカルコ  
ゲナイドポリマー - 炭素複合体。

30

**【請求項 7】**

逆加硫による、請求項 1～6 のいずれか一項に記載のカルコゲナイドポリマー - 炭素複  
合体を調製するプロセス（方法）であって、当該プロセスは、

a) 均一な懸濁液を形成するために、

70.0～99.0モル%のカルコゲナイドを溶融し、前記溶融したカルコゲナイドに攪  
拌下、0.5～20.0モル%の、炭素質材料の形態での炭素を添加する工程、又は、  
代替的に、前述の量のカルコゲナイドと炭素との混合物を溶融する工程、

b) 工程 a) の前記懸濁液に、少なくとも 1 つの不飽和二重結合または三重結合を有  
する 0.5～10.0モル%の架橋モノマーを添加して、反応混合物を得る工程、  
並びに、

40

c) 前記カルコゲナイドポリマー - 炭素複合体を得るために、工程 b) の前記反応混  
合物を反応させる工程、  
を備えてなることを特徴とするプロセス。

**【請求項 8】**

前記架橋モノマーは、スチレン系モノマー、アルキニル系不飽和モノマー、エチレン性  
不飽和モノマー、および多官能モノマー、並びに、これらの混合物からなる群から選択さ  
れる、請求項 7 に記載のプロセス。

**【請求項 9】**

前記架橋モノマーは、プロモスチレン、クロロスチレン、フルオロスチレン、（トリフ  
ルオロメチル）スチレン、ビニルアニリン、アセトキシスチレン、メトキシスチレン、エ

50

トキシスチレン、メチルスチレン、ニトロスチレン、ビニル安息香酸、ビニルアニソール、および塩化ビニルベンジルからなる群から選択されるスチレン系モノマーである、請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記架橋モノマーは、エチニルベンゼン、1 - フェニルプロピン、1, 2 - ジフェニルエチン、1, 4 - ジエチニルベンゼン、1, 4 - ビス(フェニルエチニル)ベンゼン、および 1, 4 - ジフェニルブタ - 1, 3 - ジインからなる群から選択されるアルキニル系不飽和モノマーである、請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 11】

前記架橋モノマーは、ビニルモノマー、アクリルモノマー、(メタ)アクリルモノマー、不飽和炭化水素モノマー、およびエチレン性末端オリゴマーからなる群から選択されるエチレン性不飽和モノマーである、請求項 8 に記載のプロセス。

10

【請求項 12】

前記架橋モノマーは、ポリビニルモノマー、ポリイソプロペニルモノマー、ポリアクリルモノマー、ポリメタアクリルモノマー、多不飽和炭化水素モノマー、ポリアルキニルモノマー、ポリジエンモノマー、ポリブタジエンモノマー、ポリイソプレンモノマー、ポリノルボルネンモノマー、およびポリアルキニル系不飽和モノマーからなる群から選択される多官能モノマーである、請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のカルコゲナイドポリマー - 炭素複合体を含むカソード。

20

【請求項 14】

a) リチウム、マグネシウム、ナトリウムおよびカルシウムからなる群から選択される元素を含むアノードと、

b) 請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のカルコゲナイドポリマー - 炭素複合体を含むカソードと、

c) 前記カソードと前記アノードとの間に介在する電解質と、  
を備えてなる、カルコゲナイド / 炭素電池。

【請求項 15】

前記アノードはリチウムを含む、請求項 14 に記載のカルコゲナイド / 炭素電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[ 関連出願 ]

本出願は、2017 年 5 月 3 日に提出された欧州特許出願第 17382241.2 号の利益を主張するものである。

【0002】

[ 技術分野 ]

本発明は充電式電池の分野に関する。具体的には、カルコゲナイド(chalcogenide)および炭素質材料を含む電極材料、ならびにその調製のためのプロセス(方法)に関する。

40

【背景技術】

【0003】

リチウム硫黄電池技術は、低コストで高エネルギー密度の次世代エネルギー貯蔵システムの有望な候補のうちの 1 つである。天然の豊富さ、したがってその低コスト、環境に優しいこと、および硫黄の理論的に高い電気化学的特性が、過去 10 年間、この分野における研究を後押ししてきた。しかし、これらの電池には異なる欠点がある。一方では、硫黄の絶縁性( $10^{-30}$ )には、電池の最終容量の低下をもたらす大量の導電性添加剤が必要である。他方では、放電中間体の電解質への溶解度(溶解性)は、いわゆる多硫化物シャトルを導く。すなわち、電解質を通してリチウム金属アノードへのこれらの中間体の移動、および硫化リチウムの不溶性層を形成するためのリチウムとの反応は、アノードの

50

不動態化およびカソードの腐食の両方を引き起こす。

【0004】

シャトル効果を低減し、硫黄電極内の硫黄活物質の保持を改善するために多くの努力がなされてきた。いくつかの手法は、放電容量、サイクル寿命、およびクーロン効率を改善するために、好ましいナノ構造および特性を有する硫黄電極を開発することに焦点を当てている。先行技術で報告されたすべての戦略の中で、多孔質/導電性炭素は、その多孔質構造および高い導電性により、かなりの注目を集めており、これらは活物質を同時に収容し、カソードの導電性を高めるための必須の基準である。カソードの導電性は、2つの形態学的経路によって高められる：(i)導電性炭素ネットワーク、例えば、炭素ナノ粒子クラスター-炭素導電性添加剤の形成、(ii)硫黄/多孔質炭素-炭素ホスト-複合体の合成による導電性フレームワークと絶縁性硫黄の密接な接続。これまで、複合構造を最適化するための様々な炭素「ホスト」材料と合成経路がLi-Sセルのサイクル性能に顕著な改善をもたらしている。

10

【0005】

最初の硫黄/多孔質炭素複合体は、Wangらの非特許文献1によって提示された。適用された多孔質炭素は、硫黄カソードの導電性を高めるための導電体として、また、多孔質構造における硫黄活物質の貯蔵容器として機能する。この概念により、硫黄カソードは、純粋な硫黄と炭素導電性添加剤との間の単純な混合物と比較して、より良いサイクル寿命を示す。このコンセプトに従って、このような炭素「ホスト」材料の構造内に硫黄を閉じ込めるための種々の合成経路だけでなく、多数の様々な多孔質炭素材料が開発されてきた。

20

【0006】

硫黄/多孔質炭素複合体の代替物として、Griebelらは、単純かつ物理的な混合物によって、炭素導電性添加剤を硫黄コポリマーと化合させた(非特許文献2)。硫黄コポリマー/炭素導電性混合物は、コポリマー粉末を、炭素および結合剤としてのポリエチレンと、75:20:5の質量比でボールミリングすることによって得られる。このプロセスによって調製した電池は、比較的低い硫黄負荷( $0.75 \text{ mg sulfur cm}^{-2}$ )を有し、元素硫黄/多孔質炭素複合体に基づくものと比較して改善されたサイクル性能を示す。

30

【0007】

同様に、特許文献1(WO2017/011533)は、硫黄コポリマーを製造する方法を開示しており、前記方法は、硫黄が溶融するまで加熱することと、スチレン系モノマーなどの1つ以上のコモノマーを液体硫黄に、任意には求核活性剤に添加することと、硫黄コポリマーを得るために重合反応を行うこととを含む。硫黄コポリマー電極は、その中に分散された炭素導電性添加剤を更に含むことができることも開示されている。サイクル下での容量保持の改善にもかかわらず、この戦略は、硫黄コポリマーの低い導電性により、低電流密度であっても、硫黄/多孔質炭素複合体に基づく従来の硫黄電極よりも硫黄のグラム当たりの比容量が低い。

【0008】

セレンは、リチウム金属に対する活物質として別の有望な候補である。硫黄および酸素と同じ族のこの元素は、興味深い電気化学的特性を持っている。この元素は、硫黄よりも低い比容量( $675 \text{ mAh/g selenium}$ 対 $1672 \text{ mAh/g sulfur}$ )を有するが、その高密度により、両元素の容量は非常に類似している。加えて、セレンは、その非常に高い導電性( $10^{-3}$ )により、半導体と考えられている。

40

【0009】

エーテル系電解質中のセレン対リチウムの還元機構が硫黄の還元機構と非常に類似しており、放電生成物( $\text{Li}_2\text{Se}$ および $\text{Li}_2\text{Se}_2$ )が電気活性であり、それがサイクル中に高い安定性をもたらすことが研究されている。しかし、セレンには別の実際的な欠点がある。セレンが硫黄ほど豊富ではないため、セレンははるかに高価である。電池では、セレンの動作電圧は硫黄よりも低く、そのことは電池が供給できるエネルギーを減少させ

50

る。

【0010】

硫黄およびセレンの両方の利点を組み合わせる試みにおいて、リチウム硫黄 - セレン電池でいくつかの研究が行われた。これら2つの活物質の比率を考慮すると、種々の硫黄 - セレン化合物の合成は、文献で報告されている（非特許文献3参照）。同様に、特許文献2（US20120225352）は、充電式電池のカソード電極としてセレン含有化合物およびセレン - 炭素複合体を開示している。これらの化合物は、高いC率（Cレート）で容量、容量保持、およびサイクル寿命の点で優れた電気化学的特性を示したが、電池の性能を改善することにおいて依然として関心がある。

【0011】

上述したことを考慮すると、改善された容量、可逆性およびコストを特徴とする新しいリチウム - カルコゲナイド / 炭素電池は、次世代エネルギー貯蔵装置の開発における大きな前進を表すであろう。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】国際公開WO2017/011533号公報

【特許文献2】米国特許出願公開第2012/0225352号

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】Wangらによる、「Sulfur-carbon nano-composite as cathode for rechargeable lithium battery based on gel electrolyte」、Electrochem. Commun. 2002、第4巻、第499~502頁

【非特許文献2】Griebelらによる、「Kilogram Scale Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur to Prepare High Capacity Polymer Electrodes for Li-S Batteries」; J. Polymer Sci., Part A: Polym. Chem., 2015、第53巻、第173~177頁

【非特許文献3】A. Abouimraneらによる、「A New Class of Lithium and Sodium Rechargeable Batteries Based on Selenium and Selenium-Sulfur as a Positive Electrode」、Journal of the American Chemical Society, 2012、第134巻、第4505~4508頁

【発明の概要】

【0014】

本発明者らは、カルコゲナイド（chalcogenide、カルコゲン化物）の、特に硫黄の、または硫黄およびセレンの逆加硫を一定量の炭素の存在下で行うとき、電気化学的特性が向上したカソード材料が得られることを見出した。したがって、このカソード材料に基づく電池は、高C率だけでなく低C率においても、容量、容量保持およびサイクル寿命の点で良好な性能を示す。加えて、この方法は、高い硫黄負荷（ $1\text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  超）を可能にすると同時に、高い硫黄比（60%超）を可能にする。

【0015】

したがって、本発明の第1の態様は、  
カルコゲナイド、炭素および架橋部分の総量に対して、  
70.0~99.0モル%のカルコゲナイドと、  
炭素質材料の形での0.5~20.0モル%の炭素と、  
0.5~10.0モル%の架橋部分と、  
を含む、カルコゲナイドポリマー - 炭素複合体であって、

10

20

30

40

50

前記カルコゲナイドは、架橋部分に結合したカルコゲナイド鎖の形であり、このカルコゲナイド鎖は炭素質材料が埋め込まれた構造を形成してなる、カルコゲナイドポリマー - 炭素複合体に関する。

【0016】

従来技術の教示によれば、炭素導電性添加剤と硫黄コポリマーとの混合物 (Grieblらの同書、非特許文献2) は、元素硫黄 / 多孔質炭素複合体に基づくものと比較してサイクル寿命による容量保持の点でより良い性能を示すが、現時点では、低電流強度における比容量の改善は報告されていない。

【0017】

驚くべきことに、実施例から分かり得るように、上記に定義されるような硫黄ポリマー - 炭素複合体に基づく電極は、低電流強度だけでなく高電流強度においても、比容量の点で元素硫黄に基づく基準電極と同様の挙動を示す。予想外に、本発明の硫黄ポリマー - 炭素複合体中の硫黄含有量が高く、最終電極配合物中の導電性添加剤の量が少ないにもかかわらず、低電流強度での電極のグラム当たりの容量の改善が観察される。これにより、電極中の硫黄含有量を増加させることができ、結果として、エネルギー密度、すなわち電極重量単位当たりの容量を増加させることができる。S、Seおよび / またはTeの混合物、とりわけ、SとSeの混合物を含む他のカルコゲナイドでも同じ効果が観察されている。

【0018】

本発明の第2の態様は、

逆加硫による、クレーム1～8のいずれかに記載のカルコゲナイドポリマー - 炭素複合体の調製のためのプロセス (方法) であって、(当該プロセスは、)

a) 均一な懸濁液を形成するために、

70.0～99.0モル%のカルコゲナイドを溶融し、溶融したカルコゲナイドに攪拌下で0.5～20.0モル%の炭素を添加すること、または、代替的に、上述の量のカルコゲナイドと炭素との混合物を溶融することと、

b) 工程a)の懸濁液に、少なくとも1つの不飽和二重結合または三重結合を有する0.5～10.0モル%の架橋モノマーを添加して、反応混合物を得ることと、

c) カルコゲナイドポリマー - 炭素複合体を得るために、工程b)の反応混合物を反応させることと、を含む、プロセスに関する。

【0019】

本発明の第3の態様は、上記に定義されるようなカルコゲナイドポリマー - 炭素複合体を含むカソードに関する。

【0020】

本発明の第4の態様は、a) リチウム、マグネシウム、ナトリウムおよびカルシウムからなる群から選択される元素を含むアノードと、b) 上記に定義されるようなカルコゲナイドポリマー - 炭素複合体を含むカソードと、c) カソードとアノードとの間に介在する好適な電解質と、を備えてなるカルコゲナイド / 炭素電池に関する。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】  $2.0 \text{ mg cm}^{-2}$  の硫黄負荷を有する電極に対して、硫黄 - 炭素複合体 ([1] 硫黄 / KB (20.0%) [電極中の56%硫黄])、高い導電性添加剤含有量を有する硫黄ポリマー ([2] 硫黄ポリマー (DVB 10%) [電極中の56%硫黄])、および低い導電性添加剤含有量を有する硫黄ポリマー ([3] 硫黄ポリマー (DVB 10%) [電極中の65%硫黄]) に基づく電極に関して異なる電流強度および異なるサイクル数での電池のサイクル中の硫黄のグラム当たりの比容量を示すグラフである。なお、KB: Ketjen Black 600JD; DVB: ジビニルベンゼン。

【図2】  $2.0 \text{ mg cm}^{-2}$  の硫黄負荷を有する電極に対して、硫黄 - 炭素複合体 [1]、および2つの異なる硫黄ポリマー - 炭素複合体 (カーボンタイプKB; [4] 硫黄ポ

10

20

30

40

50

リマー (DVB 10%) / KB (1.0%) [電極中の64%硫黄]、および[5]硫黄ポリマー (DVB 10%) / KB (2.0%) [電極中の64%硫黄]) に基づく電極に関して異なる電流強度での電池のサイクル中の硫黄のグラム当たりの比容量を示すグラフである。

【図3】  $2.0 \text{ mg cm}^{-2}$  の硫黄負荷を有する電極に対して、硫黄 - 炭素複合体 [1]、および2つの異なる硫黄ポリマー - 炭素複合体 (カーボンタイプ C45; [6] 硫黄ポリマー (DVB 10%) / C45 (2.0%) [電極中の64%硫黄]、および[7] 硫黄ポリマー (DVB 10%) / C45 (3.5%) [電極中の63%硫黄]) に基づく電極に関して異なる電流強度および異なるサイクル数での電池のサイクル中の硫黄のグラム当たりの比容量を示すグラフである。なお、C45: Carbon Black C45。

【図4】  $2.0 \text{ mg cm}^{-2}$  の硫黄負荷を有する電極に対して、硫黄 - 炭素複合体 [1]、および3つの異なる硫黄ポリマー - 炭素複合体 (カーボンタイプ CNT; [8] 硫黄ポリマー (DVB 10%) / CNT (2.0%) [電極中の64%硫黄]、[9] 硫黄ポリマー (DVB 10%) / CNT (3.5%) [電極中の63%硫黄]、および[10] 硫黄ポリマー (DVB 10%) / CNT (5.0%) [電極中の62%硫黄]) に基づく電極に関して異なる電流強度および異なるサイクル数での電池のサイクル中の硫黄のグラム当たりの比容量を示すグラフである。なお、CNT: Graphistrength C100カーボンナノチューブ。

【図5】  $2.0 \text{ mg cm}^{-2}$  の硫黄負荷を有する電極に対して、硫黄 - 炭素複合体 [1]、高導電性添加剤含有量を有する硫黄ポリマー ([2]、56重量% S)、および低導電性添加剤含有量を有する硫黄ポリマー ([3]、65重量%のS) に基づく電極に関して5時間の充電/放電に相当する電流強度での電池のサイクル中の硫黄のグラム当たりの比容量を示すグラフである。

【図6】  $2.0 \text{ mg cm}^{-2}$  の硫黄負荷を有する電極に対して、硫黄 - 炭素複合体 [1]、ならびに2つの異なる硫黄ポリマー - 炭素複合体 (カーボンタイプ KB)、[4] および[5] に基づく電極に関して5時間の充電/放電に相当する電流強度での電池のサイクル中の硫黄のグラム当たりの比容量を示すグラフである。

【図7】  $2.0 \text{ mg cm}^{-2}$  の硫黄負荷を有する電極に対して、硫黄 - 炭素複合体 [1]、ならびに2つの異なる硫黄ポリマー - 炭素複合体 (カーボンタイプ C45)、[6] および[7] に基づく電極に関して5時間の充電/放電に相当する電流強度での電池のサイクル中の硫黄のグラム当たりの比容量を示すグラフである。

【図8】  $2.0 \text{ mg cm}^{-2}$  の硫黄負荷を有する電極に対して、硫黄 - 炭素複合体 [1]、ならびに3つの異なる硫黄ポリマー - 炭素複合体 (カーボンタイプ CNT)、[8]、[9] および[10] に基づく電極に関して5時間の充電/放電に相当する電流強度での電池のサイクル中の硫黄のグラム当たりの比容量を示すグラフである。

【図9】  $2.0 \text{ mg cm}^{-2}$  の硫黄負荷を有する電極に対して、低導電性添加剤含有量を有する硫黄ポリマー ([3]、65重量%のS)、硫黄ポリマー - 炭素複合体 ([4]、カーボンタイプ KB)、および硫黄 - セレンポリマー - 炭素複合体 ([4 Bis]、硫黄 - セレンポリマー / KB (1.0%) [電極中の57.5%のS + 7.5%のSe]) に基づく電極に関して5時間の充電/放電に相当する電流強度での電池のサイクル中の硫黄のグラム当たりの比容量を示すグラフである。

【図10】  $2.0 \text{ mg cm}^{-2}$  の硫黄負荷を有する電極に対して、架橋剤として DVB を用いて得られた硫黄ポリマー - 炭素複合体 [4]、および異なる架橋剤 (特に DIB、DAS、または Myr) を用いるが同じ量の S、炭素 (KB) および架橋剤を用いて得られた硫黄ポリマー - 炭素複合体に基づく電極に関して5時間の充電/放電に相当する電流強度での電池のサイクル中の硫黄のグラム当たりの比容量を示すグラフである。尚、DIB: 1, 3 - ジイソプロペニルベンゼン; DVB: ジビニルベンゼン; DAS: ジアリルジスルフィド (diallyl disulfide); Myr: ミルセン (myrcene)。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

## 【0022】

理解するために、以下の定義が含まれると共に、明細書、特許請求の範囲および図面の全体に適用されることが期待される。

## 【0023】

本明細書中で使用される場合、「カルコゲナイド(chalcogenide)」とは、1つ以上のカルコゲン元素を含有する化合物を指す。当業者は、古典的カルコゲン元素が、硫黄、セレンおよびテルルであることを理解するであろう。とりわけ、カルコゲナイドは硫黄であり、より具体的には、カルコゲナイドは硫黄とセレンとの混合物である。図9に示すように、硫黄ポリマー-炭素複合体[4]または硫黄-セレンポリマー[4Bis]を用いた場合にも同様の結果が得られる。硫黄とテルルの混合物でも同様の結果が得られると期待される。

10

## 【0024】

本明細書中で使用される場合、硫黄は元素硫黄として、例えば粉末形態で提供することができる。大気条件下では、元素硫黄は主に、120 ~ 130 の範囲の温度で融解する八員環形( $S_8$ )で存在し、 $S_8$ モノマーの平衡開環重合(ROP)を受けてジラジカル鎖末端を有する線状ポリスルフィドとなる。硫黄は、他の同素体の形でもあり得る。溶解時にジラジカルまたはアニオン重合種を生じる任意の硫黄種は、本発明を実施するのに使用することができる。

## 【0025】

本明細書中で使用される場合、炭素質材料という用語は、本質的に元素炭素からなる導電性材料を指す。本明細書中で使用される場合、「本質的に~からなる(essentially consisting of)」という用語は、導電性材料(すなわち、元素炭素)の本質的な特質に実質的に影響を与えない少量の他の成分、例えば灰または他の不純物が存在し得ることを意味する。炭素質材料の非限定的な例は、これらに限定されるものではないが、合成グラファイト、天然グラファイト、非晶質炭素、硬質炭素、軟質炭素、アセチレンブラック、メソカーボンマイクロビーズ、カーボンブラック、ケッチェンブラック、メソポーラスカーボン、多孔質カーボンマトリックス、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、カーボンナノロッド、気相成長炭素繊維、およびグラフェンである。具体的には、炭素質材料は元素炭素からなる。

20

## 【0026】

本明細書中で使用される場合、モルパーセント(モル%)は、それが関係する元素成分に関係する。例えば、元素カルコゲナイドのモル%は、S、Seおよび/またはTeのモル%に関連し、炭素のモル%は、Cのモル%に関連する。

30

## 【0027】

本明細書中で使用される場合、「逆加硫プロセス」とは、カルコゲナイドコポリマー、例えば硫黄コポリマー、または硫黄-セレンコポリマーを得るために、カルコゲナイドを大量に、少なくとも1つ、特に2つ以上の不飽和二重結合または三重結合を有する適量の架橋モノマーと共重合させることを指す。

## 【0028】

本明細書中で使用される場合、「架橋部分」は、いくつかのカルコゲナイド鎖を連結する部分であり、少なくとも1つ、特に2つ以上の不飽和二重結合または三重結合を有する架橋モノマーと、ポリスルフィド鎖などのジラジカルポリカルコゲナイド鎖の末端との反応から生じる。ジラジカルポリカルコゲナイド鎖の末端と架橋モノマーの不飽和部位(二重結合または三重結合)との反応により、共有結合が形成される。したがって、架橋モノマーは、2つ以上のジラジカルカルコゲナイド鎖を連結することができ、それによってネットワークポリマー系を形成することができる。

40

## 【0029】

本明細書中で使用される場合、「スチレン系モノマー」は、少なくとも1つのビニル官能基、特に2つ以上のビニル官能基を有するモノマーである。カルコゲナイドジラジカルは、スチレン系モノマーのビニル部分に結合してカルコゲナイド-スチレン系ポリマーを

50



形成することができる。

【0030】

本明細書中で使用される場合、「アルキニル系不飽和モノマー」は、少なくとも1つのアルキニル系不飽和官能基（すなわち、三重結合）、特に2つ以上のアルキニル系不飽和官能基を有するモノマーである。アルキニル系不飽和モノマーは、芳香族アルキン、内部アルキンおよび末端アルキンの両方、ならびに多官能アルキンであり得る。

【0031】

「エチレン性不飽和モノマー」は、少なくとも1つのエチレン性不飽和官能基（すなわち、二重結合）、特に2つ以上のエチレン性不飽和官能基を含むモノマーである。

【0032】

本明細書中で使用される場合、「多官能モノマー」は、少なくとも2つのエチレン性不飽和官能基（すなわち、二重結合）もしくはアルキニル系不飽和官能基（すなわち、三重結合）、またはこれらの混合物を含むモノマーである。

【0033】

本明細書中で使用される場合、「埋め込まれた ( e m b e d d e d ) 」という用語は、炭素成分がカルコゲナイドポリマーまたはカルコゲナイドポリマーネットワークの鎖の間に均一に分布しているカルコゲナイドポリマー - 炭素複合体の配列を指す。

【0034】

本明細書中で使用される場合、「C率 ( C レート ) 」という用語は、電池がその最大容量に対して放電される速度の尺度を指す。1 C 率とは、放電電流が1時間で電池全体を放電することを意味する。

【0035】

本明細書中で使用される場合、不定冠詞「 a 」および「 a n 」は、「少なくとも1つ」または「1つ以上」と同義である。特に明記しない限り、「 t h e 」などの本明細書で用いられる定冠詞は、名詞の複数形も含む。

【0036】

上述したように、第一の態様は、カルコゲナイド、炭素および架橋部分の総量に対して、硫黄、セレン、テルル、またはこれらの混合物など、70.0 ~ 99.0 モル%の元素カルコゲナイドと、炭素質材料の形の0.5 ~ 20.0 モル%の炭素と、0.5 ~ 10.0 モル%の架橋部分とを含むカルコゲナイドポリマー - 炭素複合体であって、カルコゲナイドは架橋部分に結合したカルコゲナイド鎖の形であり、これら鎖は炭素質材料が埋め込まれた構造を形成している、カルコゲナイドポリマー - 炭素複合体に関する。

【0037】

特定の実施形態では、カルコゲナイドポリマー - 炭素複合体において、カルコゲナイドは82.5 ~ 94.9 モル%の量であり、炭素は2.8 ~ 13.7 モル%の量であり、架橋部分は2.3 ~ 3.8 モル%の量である。より具体的には、カルコゲナイドポリマー - 炭素複合体において、カルコゲナイドは84.3 ~ 94.9 モル%の量であり、炭素は2.8 ~ 13.2 モル%の量であり、架橋部分は2.3 ~ 2.5 モル%の量である。更により具体的には、カルコゲナイドポリマー - 炭素複合体において、カルコゲナイドは84.5 ~ 94.6 モル%の量であり、炭素は2.8 ~ 13.2 モル%の量であり、架橋部分は2.3 ~ 2.6 モル%の量である。

【0038】

特定の実施形態では、任意に上記で定義した特定の実施形態の1つ以上の特徴と組み合わせて、カルコゲナイドは硫黄である。

【0039】

別の特定の実施形態では、任意に上記で定義した特定の実施形態の1つ以上の特徴と組み合わせて、カルコゲナイドは硫黄とセレンとの混合物であり、硫黄は架橋部分に結合した硫黄鎖の形であり、セレンは互いに結合した1つのセレン原子または2つのセレン原子の形で硫黄鎖中にインターカレートされる。具体的には、S / S e モル比は、99 / 1 ~ 89 / 11、より具体的には97.5 / 2.5、95.0 / 5.0、又は92.7 / 7.3、

10

20

30

40

50

5 である。

【0040】

カルコゲナイドポリマー - 炭素複合体の別の特定の実施形態では、任意に上記で定義した特定の実施形態の1つ以上の特徴と組み合わせて、炭素質材料は、カーボンブラック、グラファイト粒子、天然グラファイト、人工グラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、カーボンナノロッド、およびグラフェンからなる群から選択される。

【0041】

別の特定の実施形態では、任意に上記で定義した特定の実施形態の1つ以上の特徴と組み合わせて、硫黄ポリマー - 炭素複合体において、架橋部分は、スチレン系モノマー、アルキニル系不飽和モノマー、エチレン性不飽和モノマー、および多官能モノマー、ならびにこれらの混合物からなる群から選択される架橋モノマーの反応から生じる。

10

【0042】

スチレン系モノマーの非限定的な例としては、プロモスチレン、クロロスチレン、フルオロスチレン、(トリフルオロメチル)スチレン、ビニルアニリン、アセトキシスチレン、メトキシスチレン、エトキシスチレン、メチルスチレン、ニトロスチレン、ビニル安息香酸、ビニルアニソール、および塩化ビニルベンジルが挙げられるが、これらに限定されない。特定の実施形態では、架橋モノマーはスチレン系モノマーである。

【0043】

アルキニル系不飽和モノマーの非限定的な例としては、エチニルベンゼン、1-フェニルプロピン、1,2-ジフェニルエチン、1,4-ジエチニルベンゼン、1,4-ビス(フェニルエチニル)ベンゼン、および1,4-ジフェニルブタ-1,3-ジインが挙げられるが、これらに限定されない。特定の実施形態では、架橋モノマーはアルキニル系不飽和モノマーである。

20

【0044】

エチレン性不飽和モノマーの非限定的な例としては、ビニルモノマー、アクリルモノマー、(メタ)アクリルモノマー、不飽和炭化水素モノマー、およびエチレン性末端オリゴマーが挙げられるが、これらに限定されない。特定の実施形態では、架橋モノマーはエチレン性不飽和モノマーである。このようなモノマーの特定の例としては、モノビニルベンゼンまたはポリビニルベンゼン、モノイソプロペニルベンゼンまたはポリイソプロペニルベンゼン、モノビニル(ヘテロ)芳香族化合物またはポリビニル(ヘテロ)芳香族化合物、モノイソプロペニル(ヘテロ)芳香族化合物またはポリイソプロペニル(ヘテロ)芳香族化合物、アクリレート、メタクリレート、アルキレンジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ヘテロアリール(メタ)アクリレート、テルペン(例えば、スクアレン、ミルセン)、およびカロテンが挙げられる。非ホモポリマー化であるエチレン性不飽和モノマーの非限定的な例としては、アリルモノマー(例えば、ジアリルジスルフィド)、イソプロペニル、マレイミド、ノルボルネン、ビニルエーテル、およびメタクリロニトリルが挙げられる。エチレン性不飽和モノマーはまた、1つ以上のビニル置換基、アクリル置換基またはメタクリル置換基を有する、例えばフェニル、ピリジン、トリアジン、ピレン、ナフタレンまたは多環式(ヘテロ)芳香族環系などの(ヘテロ)芳香族部分を含むことができる。このようなモノマーの例としては、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン(例えば、1,3-ジビニルベンゼン、1,4-ジビニルベンゼン)、イソプロペニルベンゼン、スチレン類(例えば、スチレン、4-メチルスチレン、4-クロロスチレン、2,6-ジクロロスチレン、4-ビニルベンジルクロリド)、ジイソプロペニルベンゼン(例えば、1,3-ジイソプロペニルベンゼン)、ビニルピリジン(例えば、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン)、2,4,6-トリス((4-ビニルベンジル)チオ)-1,3,5-トリアジン、およびジビニルピリジン(例えば、2,5-ジビニルピリジン)が挙げられる。

30

40

【0045】

50

多官能モノマーの非限定的な例としては、ポリビニルモノマー（例えば、ジビニル、トリビニル）、ポリイソプロペニルモノマー（例えば、ジイソプレニル、トリイソプレニル）、ポリアクリルモノマー（例えば、ジアクリル、トリアクリル）、ポリメタアクリルモノマー（例えば、ジメタクリル、トリメタクリル）、多不飽和炭化水素モノマー（例えば、二価不飽和、三価不飽和）、ポリアルキニルモノマー、ポリジエンモノマー、ポリブタジエンモノマー、ポリイソプレンモノマー、ポリノルボルネンモノマー、およびポリアルキニル系不飽和モノマーが挙げられるが、これらに限定されない。特定の実施形態では、架橋モノマーは多官能モノマーである。

#### 【0046】

上記に開示したように、硫黄ポリマー - 炭素複合体などのカルコゲナイドポリマー - 炭素複合体は、「逆加硫」プロセスによって得ることができ、このプロセスは、

工程 a) 均一な懸濁液を形成するために、70.0 ~ 99.0 モル% のカルコゲナイドを溶融し、溶融したカルコゲナイドに攪拌下、0.5 ~ 20.0 モル% の炭素を添加すること、または代替的に上述の量のカルコゲナイドと炭素との混合物を溶融すること、

工程 b) 工程 a) の懸濁液に、少なくとも 1 つ、特に 2 つ以上の不飽和二重結合または三重結合を有する 0.5 ~ 10.0 モル% の架橋モノマーを添加して、反応混合物を得ること、並びに、

工程 c) カルコゲナイドポリマー - 炭素複合体を得るために、工程 b) の反応混合物を反応させること、を含む。

#### 【0047】

本明細書の前述および後述で定義されるような硫黄ポリマー - 炭素複合体の調製に使用される架橋モノマーのモルパーセントは、最終コポリマー中の架橋部分のモルパーセントに対応する。

#### 【0048】

例えば、カルコゲナイドが硫黄であるとき、このプロセスによって硫黄の環状同素体 (S<sub>8</sub>) は、S - S 結合のホモリシス開裂を受け、ポリスルフィドのビラジカルを生成する。これらの活性種は、他の硫黄種と反応してマクロビラジカルを生成する。有機コモノマー（例えば、架橋モノマー）が添加されると、ポリスルフィドのビラジカルと反応して巨大分子構造を生成する。特定の理論に拘束されるものではないが、最終生成物は、炭素が埋め込まれた構造を形成する有機コモノマー分子に結合した長いポリスルフィド鎖を含むと考えられる。

#### 【0049】

同様に、一例として、元素硫黄およびセレンと一緒に溶融させることによって、セレンがポリスルフィド鎖中にインターカレートされ、ジラジカル鎖末端を有する線状のセレン含有ポリスルフィドが形成される。これらの活性硫黄 - セレン種は、それらの間で反応して、架橋モノマーと反応するマクロジラジカルを生成することができる。特定の理論に拘束されるものではないが、最終生成物は、セレンがポリスルフィド鎖中に均一にインターカレートされた長いポリスルフィド鎖を含むと考えられる。具体的には、セレン原子または互いに結合した 2 つのセレン原子のいずれかが、硫黄原子によって取り囲まれて、  
 $\cdot \cdot \cdot - S - S - S e - S - S - \cdot \cdot \cdot$ 、または、 $\cdot \cdot \cdot - S - S - S e - S e - S - S - \cdot \cdot \cdot$  のような構造を形成し、セレン原子は硫黄鎖中に分散される。

#### 【0050】

上述したように、硫黄などの溶融カルコゲナイド中の炭素の均一な懸濁液は、

- ・ 対応する量のカルコゲナイドを溶融し、次に攪拌下で、対応する量の炭素を添加すること、または、

- ・ 最初に、対応する量のカルコゲナイドおよび炭素を混合し、次にカルコゲナイドを溶融して均一な懸濁液（又は懸濁物）を形成するために、混合物を熱処理に供すること、によって得ることができる。

#### 【0051】

一例として、硫黄の融解は、単独でまたは炭素と混合して、120 ~ 230 °C、具体的

には 185 の温度で行うことができる。

【0052】

上記に定義されたプロセスの特定の実施形態では、カルコゲナイドの量は 82.5 ~ 94.9 モル%であり、炭素の量は 2.8 ~ 13.7 モル%であり、架橋モノマーの量は 2.3 ~ 3.8 モル%である。より具体的には、カルコゲナイドの量は 84.3 ~ 94.9 モル%であり、炭素の量は 2.8 ~ 13.2 モル%であり、架橋モノマーの量は 2.3 ~ 2.5 モル%である。更により具体的には、カルコゲナイドの量は 84.5 ~ 94.6 モル%であり、炭素の量は 2.8 ~ 13.2 モル%であり、架橋モノマーの量は 2.3 ~ 2.6 モル%である。

【0053】

工程 b) で使用される架橋モノマーは、カルコゲナイドポリマー - 炭素複合体に関して上記の本明細書に定義される通りである。具体的には、架橋モノマーは、2 つ以上の不飽和二重結合または三重結合を有する。

【0054】

特定の実施形態では、重合反応は、高圧（例えば、オートクレーブ内）で行うことができる。より揮発性の架橋モノマーを重合させるために高圧を使用することができ、したがってこれらのモノマーは高温反応条件下で気化しない。

【0055】

前述のプロセスによって得られるカルコゲナイドポリマー - 炭素複合体も本発明の一部を形成する。

【0056】

上記に定義されるようなカルコゲナイドポリマー - 炭素複合体は、正極（正の電極）、すなわちカソードを製造するために使用することができる。

【0057】

カソードは、上記に定義されるようなカルコゲナイドポリマー - 炭素複合体を含むスラリーを金属集電体上にキャストリングすることによって製造することができる。

【0058】

スラリーは、微粉末を得るためにカルコゲナイドポリマー - 炭素複合体を最初に粉碎し、炭素質材料など、同様に微粉末の形で、導電性添加剤と混合し、かつこの混合物を結合剤（バインダー）および好適な溶媒と混合することによって調製することができる。結合剤、最も一般的にはポリフッ化ビニリデン（PVDF）は、溶媒、最も一般的には N - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）に予め溶解される。均一に混合した後、得られたスラリーを集電体上にキャストし、次いで乾燥する。

【0059】

あるいは、カルコゲナイドポリマー - 炭素複合体および導電性添加剤は、熱可塑性ポリマーと混合してもよく、この混合物は溶融し、集電体上にキャストし、冷却したままにしてもよい。

【0060】

カルコゲナイドポリマー - 炭素複合体の調製のために使用され、かつカソードの調製における導電性添加剤として使用される炭素質材料の例としては、合成グラファイト、天然グラファイト、非晶質炭素、硬質炭素、軟質炭素、アセチレンブラック、メソカーボンマイクロビーズ、カーボンブラック、ケッチェンブラック、メソポーラスカーボン、多孔質炭素マトリックス、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、カーボンナノロッド、気相成長炭素繊維、およびグラフェンが挙げられるが、これらに限定されない。

【0061】

結合剤（バインダー）の例としては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンオキシド、ポリテトラフルオロエチレン（Teflon）、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム（SBR）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ゼラチン、またはこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

10

20

30

40

50

## 【0062】

本発明の一部は、上述したプロセスによって得られるカルコゲナイドポリマー - 炭素複合体を含むカソードも形成する。

## 【0063】

カルコゲナイド - 炭素電池は、電解質も含む。このような電解質は、塩および溶媒を含む。

## 【0064】

一例として、Li - 硫黄 / 炭素電池用の電解質は、リチウム塩および有機溶媒を含有することができる。最も広く使用される溶媒のいくつかは、ポリ（エチレングリコール）、1, 3 - ジオキソラン（DOL）、1, 2 - ジメトキシエタン（DME）、またはテトラ（エチレングリコール）ジメチルエーテル（TEGDME）などのエーテルである。リチウム塩の例は、とりわけLiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>およびLiTFSIである。更に他の実施形態では、電解質は、IL（N - メチル - N - プロピルピロリドン）TFSIが加わったりリチウム塩LiTFSIなどの、リチウム塩およびイオン性液体を含む。

10

## 【0065】

上記に定義されるようなカソードは、カルコゲナイド - 炭素電池の製造に使用することができる。したがって、本発明の一部は、リチウム、マグネシウム、ナトリウムおよびカルシウムから選択される元素を含むアノードと、上述したプロセスによって得られるカルコゲナイドポリマー - 炭素複合体を含むカソードと、カソードとアノードとの間に介在する電解質とを備えるカルコゲナイド - 炭素電池も形成する。

20

## 【0066】

具体的には、上記に定義されるようなカルコゲナイド - 炭素電池において、アノードは、金属リチウム（リチウム合金を含む）、リチウム誘導体化合物（プレリチウム化炭素材料もしくは無機Li化合物など）、またはこれらの組み合わせの形であり得るリチウムを含む。より具体的には、アノードは金属リチウムを含む。アノードは、無機材料、または炭素などの有機材料を更に含む。

## 【0067】

本明細書および特許請求の範囲を通して、「含む（comprise）」という語およびその語の変形は、他の技術的特徴、添加剤、成分、または工程を排除することを意図しない。さらに、「含む（comprise）」という語は、「からなる（consisting of）」の場合を包含する。本発明の追加の目的、利点および特徴は、本明細書を検討することで当業者に明らかになるか、あるいは本発明の実施によって知り得ることができる。以下の実施例および図面は、例示のために提供され、本発明を限定することを意図しない。図面と関係があり、かつ請求項中の括弧内に記載された参照符号は、単に請求項の理解度を高めるためのものであって、請求項の範囲を限定するものと解してはならない。更に本発明は、本明細書に記載される特定の好ましい実施形態のあらゆる可能な組み合わせを網羅する。

30

## 【実施例】

## 【0068】

## [ 実施例 1 ] : 硫黄系カソード組成物

40

硫黄複合体または硫黄ポリマー - 炭素複合体の合成に用いた炭素材料は、Ketjen Black 600JD（以下「KB」と略す、Akzonobel社から入手）、Graphistrength C100カーボンナノチューブ（以下「CNT」と略す、Arkema社から入手）、およびCarbon Black C45（以下「C45」と略す、Timcal社から入手）であった。

下記の表1は、硫黄 - 炭素複合体、硫黄コポリマー（即ち、DVBと共重合した硫黄）、またはいくつかの硫黄ポリマー - 炭素複合体における種々の成分のモルパーセントおよび重量パーセントを示す。

## 【0069】

【表 1】

		硫黄系カソード組成物 (モル%)				硫黄系カソード組成物 (重量%)			
カソード試料コード		S	D V B	複合体中の炭素		S 8	D V B	複合体中の炭素	
1	硫黄複合体	60.0		KB	40.0	80		KB	20
2	硫黄ポリマ	97.3	2.7			90	10		
3	ー	97.3	2.7			90	10		
4	硫黄ポリマ ー炭素複 合体	94.6	2.6	KB	2.8	89.1	9.9	KB	1
5		91.9	2.5	KB	5.6	88.2	9.8	KB	2
6		91.9	2.5	C45	5.6	88.2	9.8	C45	2
7		88.1	2.4	C45	9.5	86.9	9.65	C45	3.5
8		91.9	2.5	CNT	5.6	88.2	9.8	CNT	2
9		88.1	2.4	CNT	9.5	86.9	9.65	CNT	3.5
10		84.5	2.3	CNT	13.2	85.5	9.5	CNT	5

10

20

## 【0070】

【比較例 1】：硫黄 / 炭素複合体 [ 1 ] の調製

硫黄 / 炭素複合体 [ 1 ] を調製し、モル比 ( 6 0 : 4 0 ) で硫黄および K B を添加し、ボールミリングでよく混合した。ボールミリングを周囲条件下、遊星ボールミル ( P M 2 0 0 R e t s c h ) において 3 0 0 r p m の速度で 3 時間行った。多孔質炭素構造に硫黄を浸透させるために、ボールミリングで得た混合物をアルゴン雰囲気下、1 5 0 で 6 時間、炉内に導入した。最後に、混合物を 3 0 0 で 3 時間熱処理し、炭素多孔質構造中に浸透しなかった硫黄を除去した。

30

## 【0071】

硫黄ポリマーの正極の調製は、実施例 4 で説明するように、7 0 % の硫黄複合体を用いて行い、最終的に 5 6 % の硫黄を含有した。

## 【0072】

【比較例 2】：硫黄ポリマー [ 2 ] の調製

磁気攪拌棒を装備した 5 0 m l の丸底フラスコに、一定量の元素硫黄を添加した。次いで、フラスコを 1 8 5 に予熱した油浴中に入れた。5 分間加熱した後、硫黄を溶融した。均一な溶液が得られた時点で、ジビニルベンゼン ( D V B ) を添加した。この溶液を媒体のガラス化まで激しく攪拌した。反応物を完全に転化させるために、反応物をさらに 5 分間反応させた。その後、フラスコを液体窒素浴中に入れて反応を停止させ、黑色固体を破壊して微粉末を得た。最終硫黄ポリマーは、S : D V B の最終モル比組成が、9 7 . 3 : 2 . 7 であった。

40

## 【0073】

硫黄ポリマーの正極の調製は、実施例 4 で説明するように、6 2 % の硫黄ポリマーを用いて行い、最終的に 5 6 % の硫黄を含有した。

## 【0074】

【比較例 3】：硫黄ポリマー [ 3 ] の調製

磁気攪拌棒を装備した 5 0 m l の丸底フラスコに、一定量の元素硫黄を添加した。次い

50

で、フラスコを 185 に予熱した油浴中に入れた。5 分間加熱した後、硫黄を溶融した。均一な溶液が得られた時点で、ジビニルベンゼン (DVB) を添加した。この溶液を媒体のガラス化まで激しく攪拌した。反応物を完全に転化させるために、反応物をさらに 5 分間反応させた。その後、フラスコを液体窒素浴中に入れて反応を停止させ、黑色固体を破壊して微粉末を得た。最終硫黄ポリマーは、S : DVB の最終モル比組成が、97.3 : 2.7 であった。

#### 【0075】

硫黄ポリマーの正極の調製は、実施例 4 で説明するように、72% の硫黄ポリマーを用いて行い、最終的に 65% の硫黄を含有した。

#### 【0076】

[ 実施例 2 ] : 硫黄ポリマー - 炭素複合体 [ 4 ] の調製

磁気攪拌棒を装備した 50 ml の丸底フラスコに、一定量の元素硫黄を添加した。次いで、フラスコを 185 に予熱した油浴中に入れた。5 分間加熱した後、硫黄を溶融した。次いで、攪拌下で KB 炭素を添加した。均一な混合物が得られた時点で、ジビニルベンゼン (DVB) を添加した。この溶液を媒体のガラス化まで激しく攪拌した。反応物を完全に転化させるために、反応物をさらに 5 分間反応させた。その後、フラスコを液体窒素浴中に入れて反応を停止させ、黑色固体を破壊して微粉末を得た。最終硫黄ポリマー複合体は、S : KB : DVB の最終モル比組成が 94.6 : 2.8 : 2.6 であった。

#### 【0077】

硫黄 - 炭素ポリマー複合体 [ 4 ] での正極の調製は、実施例 4 で説明するように、72% の硫黄ポリマーを用いて行い、最終的に 64% の硫黄を含有した。

#### 【0078】

表 1 に示すような成分割合および炭素の種類と同じプロセスの後に、硫黄ポリマー - 炭素複合体 [ 5 ] ~ [ 10 ] を調製し、表 3 に示すような硫黄ポリマー - 炭素複合体の量を用いて、実施例 4 で説明するように対応する正極を調製した。

#### 【0079】

[ 実施例 3 ] : 硫黄 - セレンポリマー - 炭素複合体 [ 4 Bis ] の調製

磁気攪拌棒を装備した 50 ml の丸底フラスコに、一定量の元素硫黄およびセレンを添加した。次いで、フラスコを 185 に予熱した油浴中に入れた。5 分間加熱した後、混合物を溶融した。次いで、攪拌下で KB 炭素を添加した。均一な混合物が得られた時点で、ジビニルベンゼン (DVB) を添加した。この溶液を媒体のガラス化まで激しく攪拌した。反応物を完全に転化させるために、反応物をさらに 5 分間反応させた。その後、フラスコを液体窒素浴中に入れて反応を停止させ、黑色固体を破壊して微粉末を得た。最終硫黄 - セレンポリマー複合体は、表 2 に示すように、S : Se : KB : DVB の最終モル比組成が、89.9 : 4.7 : 2.8 : 2.6 であった。

#### 【0080】

#### 【表 2】

		硫黄／セレン系カソード組成物 (モル%)				
カソード試料コード		S	Se	DVB	複合体中の炭素	
4 Bis	S / Se ポリマー炭素複合体	89.9	4.7	2.6	KB	2.8

#### 【0081】

硫黄 - セレンポリマー複合体の正極の調製は、実施例 4 で説明するように、72% の硫

10

20

30

40

50

黄 - セレンポリマーを用いて行い、最終的に 57.5% の硫黄および 7.5% のセレンを含有した。

【0082】

[ 実施例 4 ] : 正極の調製

62 ~ 72 重量% の硫黄 - 炭素複合体 ( 比較例 1 の [ 1 ] )、硫黄ポリマー ( 比較例 2 の [ 2 ] および比較例 3 の [ 3 ] )、硫黄ポリマー複合体 ( 実施例 2 の [ 4 ] ~ [ 10 ] )、または実施例 3 の硫黄 - セレンポリマー複合体 [ 4 B i s ] を用いて、正極を作製した。

【0083】

選択された硫黄または硫黄 - セレン材料を、カソードスラリー調製の前に乾燥させた。

10

【0084】

比較例 2 の [ 2 ] および比較例 3 の [ 3 ] の硫黄ポリマーを用いて得られた正極は、国際公開 W O 2 0 1 7 / 0 1 1 5 3 3 号に開示されているプロセス ( つまり、硫黄が溶融するまで加熱し、1 つ以上のモノマーを添加して重合反応を行うことにより、硫黄コポリマーが得られる ) に従って調製した。このように、硫黄コポリマーが得られたときにのみ、炭素導電性添加剤が分散された。

【0085】

比較するために、カソードスラリーの調製前に、硫黄複合体 ( [ 1 ] )、硫黄ポリマー ( [ 2 ] または [ 3 ] )、硫黄ポリマー - 炭素複合体 ( [ 4 ] ~ [ 10 ] )、または硫黄 - セレンポリマー - 炭素複合体 ( [ 4 B i s ] ) を、最終硫黄含有量が 80 重量% になるまで、導電性添加剤 ( 炭素 ) の量でボールミリングによって混合した。遊星ボールミル ( P M 2 0 0 R e t s c h ) において 300 r p m の速度で 3 時間ボールミリングを行った。その後、混合物を結合剤および残りの導電性添加剤と混合して、カソードスラリーを得た。

20

【0086】

最終カソード配合物は、 $2 \text{ mg sulfur cm}^{-2}$  の負荷で、62 ~ 72 重量% の選択された硫黄または硫黄 - セレン材料、18 ~ 28 重量% の導電性添加剤 ( C 45 )、および 10% の結合剤 ( P V D F ) を含有した。表 3 は、すべてのカソードの組成物を示す。

【0087】

30

最終電極組成物の成分を乾燥し、NMP 中の P V D F ( S o l e f ( 登録商標 ) 5130、S o l v a y 社 ) の溶液に添加してカソードスラリーを形成した。600 r p m の攪拌速度での機械的混合 ( R W 2 0 d i g i t a l、I K A 社 ) によって 25 ~ 30% の固形分を有する最終スラリーを調製した。これらのスラリーを炭素被覆アルミニウム箔 ( M T I C o r p . ) 上にブレードキャストし、セル組立前に動的真空下、60 で 12 時間乾燥した。

【0088】

表 3 は、種々の硫黄系カソード材料の組成物、およびそれらを用いて調製された正極 ( カソード ) を示す。

【0089】

40



【表 3】

		硫黄系カソード組成物 (重量%)				カソード組成物 (重量%)			
カソード試料コード		S	DVB	複合体中の炭素		S 8 / 硫黄 ポリマー複合体	導電性 添加剤	結合剤	硫黄含有量 (重量%)
1	硫黄複合体	80		KB	20	70	20	10	56
2	硫黄ポリ	90	10			62	28	10	56
3	マー	90	10			72	18	10	65
4	硫黄ポリマー炭素複合体	89.1	9.9	KB	1	72	18	10	64
5		88.2	9.8	KB	2	72	18	10	64
6		88.2	9.8	C45	2	72	18	10	64
7		86.9	9.65	C45	3.5	72	18	10	63
8		88.2	9.8	CNT	2	72	18	10	64
9		86.9	9.65	CNT	3.5	72	18	10	63
10		85.5	9.5	CNT	5	72	18	10	62

10

20

## 【0090】

硫黄 - セレン系カソード材料および対応する正極をカソード試料 [ 4 ] と同様に調製した。

## 【0091】

【実施例 5】：コインセルの調製

カソード 1 ~ 10、および実施例 4 で得られた 4 B i s を用いてコインハーフセル ( 2025、Hohsen ) を調製した。アノードとしてリチウム金属 ( 0.05 mm、Rockwood Lithium ) を用いた。ジメトキシエタン ( DME ) ( BASF 社 ) とジオキソラン ( DOL ) ( BASF 社 ) の 1 / 1 ( v / v ) 混合物中に、添加剤としてビス (トリフルオロメタン) スルホンイミドリチウム塩 ( LiTFSI ) ( Sigma - Aldrich 社 ) の 0.38 M 溶液と硝酸リチウム ( LiNO<sub>3</sub> ) ( Sigma - Aldrich 社 ) の 0.32 M 溶液の 50 μL に浸漬した市販ポリオレフィンセパレータ ( Celgard 3501 ) の一層を電極間に配置した。電極の真空乾燥およびセル圧着を露点 - 50 未満の乾燥室で行った。その後、組み立てたセルを 20 時間エージングし、次いで、空調による 25 ± 1 で BaSyTec Cell Test System (ドイツ製) によりサイクリングした。

30

40

## 【0092】

得られたカソードの電気化学的挙動を、元素硫黄の理論的容量 ( 1672 mAh / g ) を考慮して異なる C 率で評価した。コインセルのサイクル寿命を 1.7 ~ 2.6 V 間隔で C / 5 充放電電流率で調べた。

## 【0093】

充電 / 放電サイクル中に印加される異なる電流強度および異なるサイクル数で硫黄系カソード材料 [ 1 ] ~ [ 10 ] を有するコインセルの容量を測定した。

## 【0094】

元素硫黄 - 炭素複合体 ( 試料コード [ 1 ] ) に基づくカソードの性能を、硫黄ポリマーおよび高い導電性または低い導電性添加剤含有量 ( [ 2 ] および [ 3 ] ) のいずれかに基づくカソードと比較すると共に、本発明による異なる硫黄ポリマー - 炭素複合体 ( [ 4 ]

50

～ [ 1 0 ] ) に基づくカソードと比較した。

【 0 0 9 5 】

最低硫黄含有量を持ったカソード配合物（即ち、試料 [ 1 ] および [ 2 ] ）を比較することによって見て取れるように、元素硫黄 - 炭素複合体に基づく従来のカソード [ 1 ] の挙動は、調査した異なる電流強度において、硫黄ポリマーに基づくもの [ 2 ] と同様の傾向を示すが、硫黄ポリマー系電極の比容量は、低電流強度でさえ低い。加えて、カソード [ 3 ] 中の硫黄ポリマーの含有量の増加は、その電気化学的性能（低容量）に悪影響を与える（図 1 参照）。

【 0 0 9 6 】

本発明（ [ 4 ] ～ [ 1 0 ] ）の硫黄ポリマー - 炭素複合体に基づくカソードは、元素硫黄 - 炭素複合体 [ 1 ] に基づく基準と同様の挙動を示すが、前者の硫黄含有量はより高い（ 6 4 重量 % ）。すなわち、硫黄含有量を増加させた場合（図 1 ）に硫黄ポリマー系（ [ 2 ] および [ 3 ] ）で観察される悪影響は、本発明の硫黄ポリマー - 炭素複合体系では生じない（図 2 ～ 4 ）。

【 0 0 9 7 】

このように、上述したように、硫黄逆重合中に一定量の炭素を添加することにより、システムの電気化学的性能が向上するだけでなく、電極中の硫黄の最終含有量、ひいては電池のエネルギー密度を高めることもできる。

【 0 0 9 8 】

図 5 に示すように、 5 時間の充電 / 放電に相当する電流強度での電池のサイクル中の硫黄グラム当たりの容量の結果に注目すると、硫黄ポリマーで調製された電池は、元素硫黄 - 炭素複合体 [ 1 ] に基づく基準系よりも、特により高い硫黄含有量 [ 3 ] で、低い比容量 [ 2 、 3 ] を示す。しかし、図 6 に示すように、電池が硫黄ポリマーの代わりに硫黄ポリマー - 炭素複合体 [ 4 ] および [ 5 ] を使用すると、比容量は回復する。同様の結果は、他の種類の炭素を用いて硫黄ポリマー - 炭素複合体 [ 6 ] ～ [ 1 0 ] を調製した場合（図 7 および図 8 ）、または硫黄 - セレンポリマー [ 4 B i s ] を用いた場合（図 9 ）に得られる。

【 0 0 9 9 】

[ 実施例 6 ] : 種々の架橋剤 ( C L ) を用いた硫黄ポリマー - 炭素複合体の調製

磁気攪拌棒を装備した 5 0 m l の丸底フラスコに、一定量の元素硫黄を添加した。次いで、フラスコを 1 8 5 ℃ に予熱した油浴中に入れた。 5 分間加熱した後、硫黄を溶解した。次いで、攪拌下で K B 炭素を添加した。均一な混合物が得られた時点で、異なる架橋剤を別々に評価した [ 1 , 3 - ジイソプロピルベンゼン ( D I B ) 、ジビニルベンゼン ( D V B ) 、ジアリルジスルフィド ( D A S ) 、およびミルセン ( myrcene ) ( M y r ) ] 。架橋剤を添加した時点で、この溶液を媒体のガラス化まで激しく攪拌した。反応物を完全に転化させるために、反応物をさらに 5 分間反応させた。その後、フラスコを液体窒素浴中に入れて反応を停止させ、黒色固体を破壊して微粉末を得た。最終硫黄ポリマー複合体は、 S : K B : C L の最終モル比組成が 9 4 . 6 : 2 . 8 : 2 . 6 であった。導電性添加剤を用いたボールミリングにより、最終的な硫黄含有量が 8 0 重量 % になるまで硫黄ポリマー - 炭素複合体粉末を更に混合した。遊星ボールミル ( P M 2 0 0 R e t s c h ) において 3 0 0 r p m の速度で 3 時間ボールミリングを行った。

【 0 1 0 0 】

硫黄ポリマー複合体の正極の調製は、実施例 4 で説明したように行い、最終的に 6 4 % の硫黄を含有した。

【 0 1 0 1 】

コインセルを実施例 5 のように調製した。コインセルのサイクル寿命を 1 . 7 ～ 2 . 6 V 間隔で C / 5 充放電電流率で調べた。

【 0 1 0 2 】

D V B で得られた結果は、実施例 2 の硫黄ポリマー複合体 [ 4 ] に対応する。図 1 0 に示すように、D A S および M y r で同様の結果が得られ、D I B でもより良い結果が得ら

10

20

30

40

50

れている。

【 0 1 0 3 】

[ 引用リスト ]

1. Wangらによる(「Sulfur-carbon nano-composite as cathode for rechargeable lithium battery based on gel electrolyte」、Electrochem. Commun. 2002、第4巻、第499～502頁。

2. Griebelらによる「Kilogram Scale Inverse Vulcanization of Elemental Sulfur to Prepare High Capacity Polymer Electrodes for Li-S Batteries」; J. Polymer Sci., Part A: Polym. Chem., 2015、第53巻、第173～177頁。

3. 国際公開WO2017/011533号公報

【符号の説明】

【 0 1 0 4 】

(なし)

10

【 図 1 】

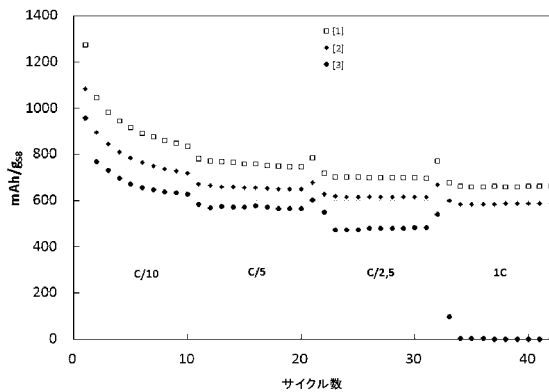


FIG. 1

【 図 3 】

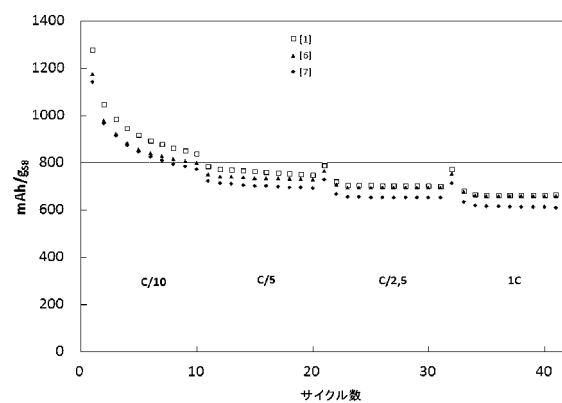


FIG. 3

【 図 2 】

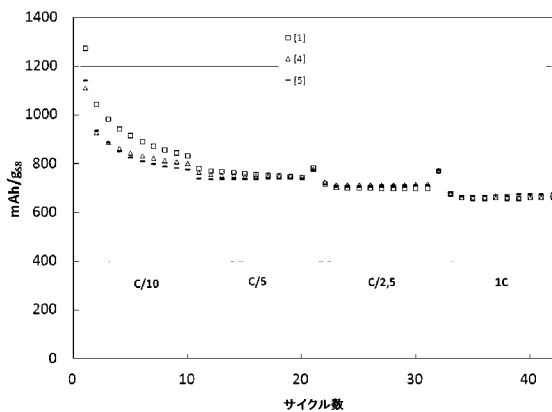


FIG. 2

【図 4】

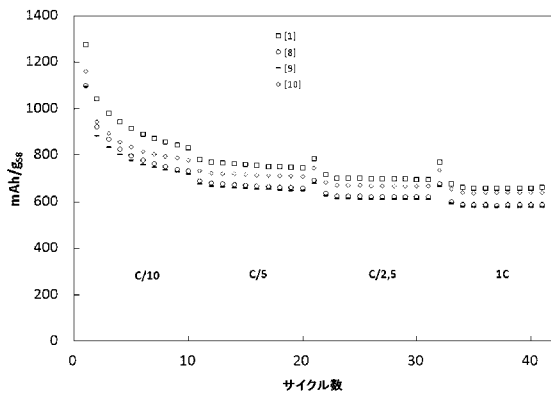


FIG. 4

【図 6】

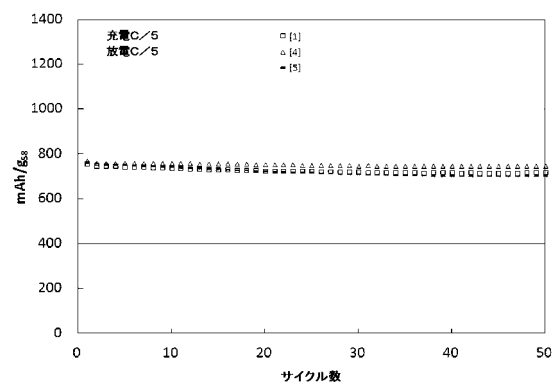


FIG. 6

【図 5】

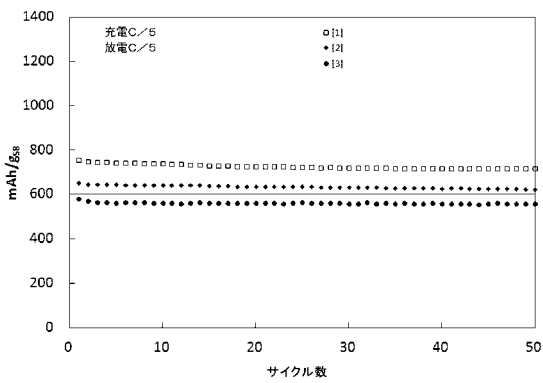


FIG. 5

【図 7】

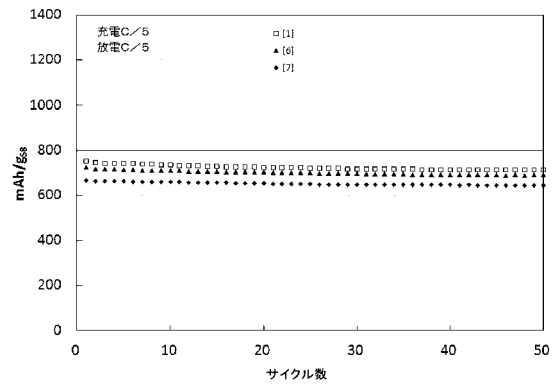


FIG. 7

【図 8】

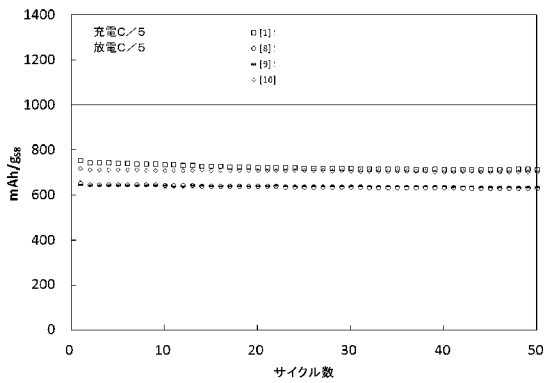


FIG. 8

【図 10】

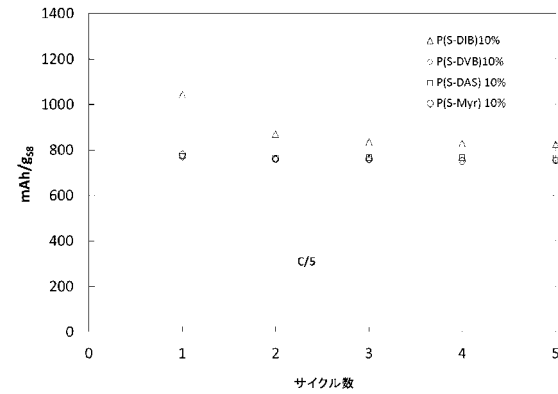


FIG. 10

【図 9】

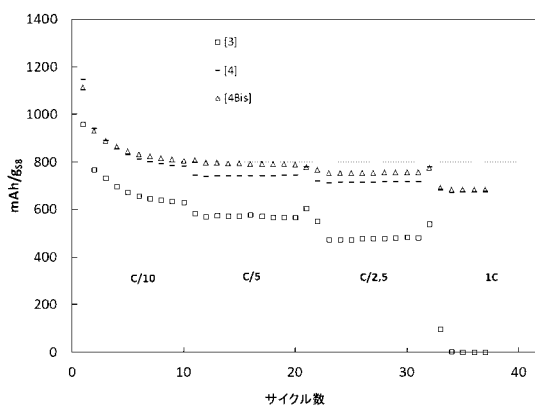


FIG. 9

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2018/061210

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M4/136 H01M4/38 H01M4/62 H01M4/02  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2016/248087 A1 (KIM MIN SEO [KR] ET AL) 25 August 2016 (2016-08-25) paragraph [0044]; claims 1-22 -----	1,2,5-8, 11-15 3,4,9,10
X A	US 2004/043291 A1 (KIM NAM IN [KR] ET AL) 4 March 2004 (2004-03-04) paragraph [0043] - paragraph [0044]; claims 1-8 -----	1,2,5-8, 13-15 3,4,9-12
X A	US 2015/303516 A1 (PRATT RUSSELL CLAYTON [US]) 22 October 2015 (2015-10-22) paragraphs [0056], [0091] - [0112]; claims 1-19 -----	1,2,5-8, 11-15 3,4,9,10
X A	US 2017/084953 A1 (SMITH GARY S [US] ET AL) 23 March 2017 (2017-03-23) claims 1-21; example 1 ----- -/-	1-8, 13-15 9-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 July 2018

Date of mailing of the international search report

18/07/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Götz, Heide

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2018/061210

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	W0 2017/011533 A1 (THE ARIZONA BOARD OF REGENTS ON BEHALF OF THE UNIV OF ARIZONA [US]) 19 January 2017 (2017-01-19) cited in the application	1-9, 11-15
A	paragraphs [0206], [0271]; claims 1-224	10
A,P	"Chalcogenide", Wikipedia  18 June 2018 (2018-06-18), pages 1-5, XP002782761, Retrieved from the Internet: URL:https://en.wikipedia.org/wiki/Chalco genide [retrieved on 2018-07-03] the whole document	1-15
A,P	"Vulcanisation", Wikipedia  28 June 2018 (2018-06-28), pages 1-9, XP002782762, Retrieved from the Internet: URL:https://en.wikipedia.org/wiki/Vulcaniz ation [retrieved on 2018-07-03] the whole document	1-15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2018/061210

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2016248087	A1	25-08-2016	CN 105900268 A	24-08-2016
			EP 3059790 A1	24-08-2016
			JP 6316949 B2	25-04-2018
			JP 2016535716 A	17-11-2016
			KR 20150045363 A	28-04-2015
			TW 201528597 A	16-07-2015
			US 2016248087 A1	25-08-2016
			WO 2015056925 A1	23-04-2015
-----				
US 2004043291	A1	04-03-2004	NONE	
-----				
US 2015303516	A1	22-10-2015	US 2015303515 A1	22-10-2015
			US 2015303516 A1	22-10-2015
			US 2017309957 A1	26-10-2017
			US 2017331151 A1	16-11-2017
			US 2017358819 A1	14-12-2017
			US 2017358820 A1	14-12-2017
			US 2017358821 A1	14-12-2017
			US 2017358822 A1	14-12-2017
			US 2017358823 A1	14-12-2017
-----				
US 2017084953	A1	23-03-2017	NONE	
-----				
WO 2017011533	A1	19-01-2017	NONE	
-----				

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
<b>H 0 1 M 10/054 (2010.01)</b>	H 0 1 M 10/054	
<b>C 0 1 B 32/00 (2017.01)</b>	C 0 1 B 32/00	
<b>C 0 1 B 32/158 (2017.01)</b>	C 0 1 B 32/158	

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

- (72)発明者 ニコラス アグアド, フアン  
スペイン国, モストレス 2 8 9 3 5, エス/エヌ, アグスチン デ ベタンコート, セントロ  
デ テクノロジア デ レプソル
- (72)発明者 パリ エスクリバーノ, ロドリゴ  
スペイン国, モストレス 2 8 9 3 5, エス/エヌ, アグスチン デ ベタンコート, セントロ  
デ テクノロジア デ レプソル
- (72)発明者 ブラスケス マルティン, ホセ アルベルト  
スペイン国, ドノスティア - サン セバスティアン 2 0 0 0 9, 1 9 6, パセオ ミラモン, パ  
ルケ テクノロジコ デ サン セバスティアン
- (72)発明者 レオネット ボウベタ, オラッツ  
スペイン国, ドノスティア - サン セバスティアン 2 0 0 0 9, 1 9 6, パセオ ミラモン, パ  
ルケ テクノロジコ デ サン セバスティアン
- (72)発明者 アザセタ ムニョス, エネコ  
スペイン国, ドノスティア - サン セバスティアン 2 0 0 0 9, 1 9 6, パセオ ミラモン, パ  
ルケ テクノロジコ デ サン セバスティアン
- (72)発明者 ウルダンビレタ ゴンザレス, イドイア  
スペイン国, ドノスティア - サン セバスティアン 2 0 0 0 9, 1 9 6, パセオ ミラモン, パ  
ルケ テクノロジコ デ サン セバスティアン
- (72)発明者 ミゲル, オスカー  
スペイン国, ドノスティア - サン セバスティアン 2 0 0 0 9, 1 9 6, パセオ ミラモン, パ  
ルケ テクノロジコ デ サン セバスティアン

F ターム(参考) 4G146 AA01 AA11 AB06 AD22 AD23 AD24 AD25 BC32B CB10 CB11  
5H029 AJ03 AJ05 AK05 AK16 AL12 AL13 AM04 AM07 CJ02 CJ08  
HJ02  
5H050 AA07 AA08 BA15 CA11 CA20 CB12 GA02 GA10 HA02