

(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2014-522355

(P2014-522355A)

(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 1 B 31/02 (2006. 01)		CO 1 B 31/02	1 O 1 B		4 G 1 4 6
HO 1 M 4/36 (2006. 01)		HO 1 M 4/36	A		5 E 0 7 8
HO 1 M 4/587 (2010. 01)		HO 1 M 4/587			5 H 0 5 0
HO 1 M 4/38 (2006. 01)		HO 1 M 4/38	Z		
HO 1 G 11/32 (2013. 01)		HO 1 M 4/36	E		
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁) 最終頁に続く					

(21) 出願番号 特願2014-501799 (P2014-501799)
 (86) (22) 出願日 平成24年3月30日 (2012. 3. 30)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年11月21日 (2013. 11. 21)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2012/051540
 (87) 国際公開番号 W02012/131628
 (87) 国際公開日 平成24年10月4日 (2012. 10. 4)
 (31) 優先権主張番号 11160720.6
 (32) 優先日 平成23年3月31日 (2011. 3. 31)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 508020155
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
 BASF SE
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshafen, Germany
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聡明
 (72) 発明者 ヤンセン, ニコレ
 ドイツ、55234 ベルメルスハイム、
 アム ヒルデガルドイスベルク 5アー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒状多孔質炭素材料、リチウム電池に該粒状多孔質炭素材料を使用する方法

(57) 【要約】

炭素相と、

上記炭素相に配置される一つ以上の細孔相と、を含み、

粒子の炭素相が、上記細孔相とともに、ほぼ共連続で不規則な相領域を形成し、細孔相の隣接する領域の間の距離が実質的に50nm以下であることを特徴とする粒状多孔質炭素材料。

【選択図】図1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素相と、

上記炭素相に配置される一つ以上の細孔相と、を含み、

粒子の炭素相が、上記細孔相とともに、ほぼ共連続で不規則な複数の相領域を形成し、細孔相の隣接する相領域の間の距離が実質的に 50 nm 以下であることを特徴とする粒状多孔質炭素材料。

【請求項 2】

0.1 cm³ / g 以上、特に 0.2 ~ 1 cm³ / g の割合の細孔が、D I N 6 6 1 3 4 に準じた B J H 窒素吸着法による測定で 1 ~ 5 nm の範囲の孔径を有する請求項 1 に記載の炭素材料。

10

【請求項 3】

さらに、0.1 cm³ / g 以上、特に 0.3 ~ 2.7 cm³ / g の割合の細孔が、D I N 6 6 1 3 4 に準じた B J H 窒素吸着法による測定で 5 ~ 300 nm の範囲の孔径を有する請求項 2 に記載の炭素材料。

【請求項 4】

D I N 6 6 1 3 4 に準じた B J H 窒素吸着法による測定で、0.3 ~ 3 cm³ / g、特に 0.5 ~ 2.9 cm³ / g の範囲の全細孔体積を有する請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の炭素材料。

【請求項 5】

D I N I S O 9 2 7 7 にしたがう窒素吸着法による測定で、200 ~ 3000 m² / g の B E T 比表面積を有する請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の炭素材料。

20

【請求項 6】

20 nm ~ 50 μm の範囲の重量平均粒子径を有する請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の炭素材料。

【請求項 7】

炭素材料の全質量を基準として、95 質量 % 以上の炭素含有率を有する請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の炭素材料。

【請求項 8】

I. 一つ以上の有機ポリマー相及び一つ以上の無機（半）金属酸化物相を含む粒状複合材料であって、該有機ポリマー相 P 及び無機（半）金属酸化物相がほぼ共連続の複数の相領域を形成し、無機（半）金属酸化物相の隣接する相領域間の平均距離が 50 nm 以下である粒状複合材料を供給する工程と、

30

II. 複合材料の有機ポリマー相を炭化する工程と、

III. 浸出によって（半）金属酸化物相を除去する工程と、

を有することを特徴とする粒状炭素材料の製造方法。

【請求項 9】

工程 I における粒状複合材料の供給工程には、

a) カチオン重合性の一種以上の有機モノマー単位と、

b) カチオン重合性のモノマー単位に酸素を介して結合して（半）金属酸化物を生成する一種以上の（半）金属と、

40

を有する一種以上のモノマー M の、カチオン重合条件下における重合工程が含まれる請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 10】

（半）金属がケイ素である請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 11】

一種以上のモノマー M を、粒状（半）金属酸化物の存在下で重合させる請求項 9 又は 10 に記載の製造方法。

【請求項 12】

粒状（半）金属酸化物が、二酸化ケイ素である請求項 11 に記載の製造方法。

50

【請求項 13】

粒状（半）金属酸化物が、5 nm ~ 5000 nm の範囲の平均粒子径を有する請求項 1 又は 12 に記載の製造方法。

【請求項 14】

粒状（半）金属酸化物が、重合の前に酸で処理されている請求項 11 ~ 13 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 15】

請求項 8 ~ 14 の何れか 1 項に記載の製造方法により得られる粒状炭素材料。

【請求項 16】

請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の特徴を有する請求項 15 に記載の粒状炭素材料。

10

【請求項 17】

請求項 1 ~ 7、15、又は 16 の何れか 1 項に記載の炭素材料を電気化学セルの製造に使用する方法。

【請求項 18】

元素状硫黄及び請求項 1 ~ 7、15、又は 16 の何れか 1 項に記載の一種以上の炭素材料を含む複合材料。

【請求項 19】

複合材料の全質量を基準として、1 ~ 45 質量 % の炭素、及び 55 ~ 99 質量 % の硫黄を含む請求項 18 に記載の複合材料。

【請求項 20】

請求項 1 ~ 7、15、又は 16 の何れか 1 項に記載の粒状炭素材料を供給する工程と、粒状炭素材料を元素状硫黄の溶融物に導入する工程と、を有する複合材料の製造方法。

20

【請求項 21】

アルカリ金属硫黄電池、特にリチウム硫黄電池における正極材料として、請求項 18 又は 19 に記載の複合材料を使用する方法。

【請求項 22】

請求項 18 及び 19 の何れかに記載の一種以上の複合材料を含む、アルカリ金属硫黄電池、特にリチウム硫黄電池用の正極。

【請求項 23】

請求項 22 に記載の正極を一つ以上含むアルカリ金属硫黄電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素 C 相及び細孔相を含む新規な粒状多孔質炭素材料、及び当該材料のリチウム電池における使用方法に関する。また、本発明は、このような炭素材料の製造方法、並びに元素状硫黄及び一種以上の本発明の粒状多孔質炭素材料を含む複合材料に関する。

【背景技術】

【0002】

増大するモバイル社会において、モバイル電気機器は、これまでも大きな役割を果たしている。ここ数年来、電池、特に再充電可能な電池（いわゆる二次電池又は蓄電池）がほぼ毎日の生活の一部において使用されている。現在、二次電池には、電気的性質及び機械的性質に関して複雑な特性が要求されている。例えば、電気工業では、長い寿命を実現するために高い容量及び高いサイクル安定性を有する新規の小型で軽量の二次電池又は蓄電池が要求されている。さらに、高い信頼性及び効率を保証するためには、感温性及び自己放電率は、僅かであるべきである。同時に、利用の際の高い安全基準が要求される。上記性質を有するリチウムイオン二次電池は、特に自動車部門にとっても重要であり、例えばこれから先、電気自動車又はハイブリッド自動車における電力蓄積器として使用され得る。

40

【0003】

50

さらに、この場合には、高い電流密度を実現させるために、好ましい界面動電特性を有する蓄電池が必要とされる。また、新しい種類の蓄電池システムを開発する場合には、再充電可能な蓄電池を安価な方法で製造しうることが特に重要である。また、新規の蓄電池システムを開発する場合には、環境的視点は、ますます重要な役割を果たす。

【0004】

現在の高エネルギーリチウム電池の正極は、今日では、電気活物質として通常、リチウム遷移金属酸化物又はスピネル型の複合酸化物を含む。これらの例は、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1$, $y < 1$, Mは、例えば、Al又はMn)、若しくは LiMn_2O_4 、又はリチウム鉄リン酸塩である。現在のリチウム電池の負極の構成については、ここ数年で、リチウムグラファイトインターカレーション化合物を使用することが示されている (Journal Electrochem. Soc. 1990, 2009)。さらに、負極材料として、リチウムシリコンインターカレーション化合物、リチウム合金、及びチタン酸リチウムについて研究されている (K. E. Aifantisによる「Next generation anodes for secondary Li-ion batteries」 in High Energy Density Li-Batteries, Wiley-VCH, 2010」の129～162ページを参照)。

10

【0005】

これら2つの電極は、液体電解質又は固体電解質を使用したリチウム電池においては、相互に結合される。リチウム電池を(再)充電する場合には、正極物質が酸化される(例えば、次の式： $\text{LiCoO}_2 \rightarrow n\text{Li}^+ + \text{Li}_{1-n}\text{CoO}_2 + ne^-$ による)。これによって、リチウムは、正極材料から脱離され、リチウムイオンの態様で負極に移動する。この負極でリチウムイオンは、負極物質の還元にもとない結合されて、そしてグラファイトの場合には、グラファイトの還元とともにリチウムイオンがインターカレートされる。この場合、リチウムは、グラファイト構造において中間層の部分に占める。蓄電池を放電する場合、負極に結合されていたリチウムは、負極からリチウムイオンの形で放出され、負極材料の酸化が行なわれる。リチウムイオンは、電解質を通して正極に移動し、正極の還元にもとない結合される。蓄電池の放電の場合及び蓄電池の再充電の場合には、リチウムイオンは、セパレータを通して移動する。

20

【0006】

一般に蓄電池における問題の中心は、リチウム電池の場合も同様であるが、それらの限られた容量密度又はエネルギー密度にある。近年では、リチウム硫黄電池(すなわち、正極材料が元素又はポリマー結合の形で硫黄を含むリチウム電池である)が重要である。リチウム硫黄電池では、放電の過程において正極でポリスルフィドアニオンが形成され、負極において放電される。化学反応及び正極の反応は、 $2\text{Li}^+ + \text{S}_x + 2e^- \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_x^{2-}$ の簡略した形に表現できる。放電過程の進行において形成されたポリスルフィドアニオンにおいて硫黄原子の数が減少する。理論エネルギー密度が 2600Wh/kg 程度であることにより(Li_2S を与える完全な反応を仮定した。「Journal Material Chemistry, 2010, 20」の2821～2826ページ参照)、リチウムイオン電池は、リチウム遷移金属酸化物を基礎とする正極材料を用いた従来のリチウムイオン電池の4倍の理論エネルギー密度を有する。

30

40

【0007】

しかしながら、リチウム硫黄電池の場合には、繰り返し充電により比較的急速に容量の損失が見られ、これが電池の寿命を制限している点が問題となっていることがわかっている。この容量損失は、電解質に可溶なポリスルフィドアニオンの生成による正極材料からの硫黄の損失に起因している。元素状硫黄そのものは絶縁性であるので、硫黄系正極材料において導電性カーボンブラックや金属粒子等の多量の導電性添加剤を使用する必要がある。しかし、硫化物の移動により、絶縁硫黄層が、アノードの表面又はセパレータの領域に形成されることがある。この結果、電池の抵抗及びインピーダンスが増加する。

【0008】

50

正極材料において硫黄の移動及びこれにともなう硫黄の損失を防ぐためのいくつかの基本的なアプローチがある。

【0009】

- 例えば、ポリカーボンスルフィド等の炭素質ポリマー骨格に硫黄原子を結合すること（例えば、US 4 8 3 3 0 4 8、WO 9 6 / 4 1 3 8 7、US 6 1 1 7 5 9 0、及びUS 6 3 0 9 7 7 8を参照）この方法は、製造の複雑さ及びポリマーの取り扱いが困難であるという欠点がある。

【0010】

- 遷移金属をドーブした硫化モリブデン、タングステン、硫化物、又はチタン硫化物の使用方法（例えば、US 6 3 0 0 0 0 9、US 6 3 1 9 6 3 3、又はUS 6 3 7 6 1 2 7を参照）。この場合、遷移金属が正極材料において比較的高い割合を占めるので、材料の比容量が低くなる。

10

【0011】

- 多孔質カーボン（エアロゲル）、シリカゲル、例えばベーマイト及び擬似ベーマイトなどのアルミニウム酸化物等のポリスルフィドアニオンに対する親和性を有する、硫黄又は硫黄含有電気活物質及び吸着剤からなる複合材料の使用法（例えば、US 5 1 6 2 1 7 5、WO 9 9 / 3 3 1 3 1、WO 2 0 0 9 / 1 1 4 3 1 4参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

20

【特許文献1】US 4 8 3 3 0 4 8

【特許文献2】WO 9 6 / 4 1 3 8 7

【特許文献3】US 6 1 1 7 5 9 0

【特許文献4】US 6 3 0 9 7 7 8

【特許文献5】US 6 3 0 0 0 0 9

【特許文献6】US 6 3 1 9 6 3 3

【特許文献7】US 6 3 7 6 1 2 7

【特許文献8】US 5 1 6 2 1 7 5

【特許文献9】WO 9 9 / 3 3 1 3 1

【特許文献10】WO 2 0 0 9 / 1 1 4 3 1 4

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

B. Zhangらによる「Energy Environ. Sci. 2010, 3」の1531～1537ページには、硫黄が微孔性炭素材料の微孔内にインターカレートされるリチウム-硫黄電池用の正極材料として炭素/硫黄物質が記載されている。しかしながら、複合材料は、42%の硫黄量までしか十分な放電容量を示さない。

【0014】

要約すると、従来技術から現在までに知られている炭素/硫黄系正極材料の充電/放電速度に関しては、充電/放電エネルギー、及び/又はサイクル安定性、例えば複数の充電/放電サイクル後の容量の減少、及び/又はインピーダンスの増加という観点において不十分である。粒状の半金属又は金属相、及び一種以上の炭素相が、これらの問題を解決するために近年提案されており、これらの問題を一部分解決することができる。このような複合材料の品質は、一般的に再現可能な方法では実現できない。また、一般にその生産は、非常に複雑であり、経済的な使用が不可能である。

40

【0015】

本発明の目的は、特にリチウム-硫黄電池用のリチウム電池用正極材料の製造に適しており、従来技術の欠点を解消する電気活物質を提供することである。この電気活物質を用いて製造される正極材料は、一つ以上、特に二つ以上の下記の性質を有するべきである。

【0016】

50

- 高い比容量、
- 高サイクル安定性、
- 自己放電が低い、
- 優れた機械的安定性。

【0017】

さらに、材料は、経済的で且つ、特に再現可能な品質で製造可能であるべきである。

【課題を解決するための手段】**【0018】**

上記目的は、驚くべきことに、以下で定義される炭素材料を含む硫黄複合材料により達成されることがわかった。

【0019】

本発明の炭素材料は、炭素相（以下、炭素C相又はC相とも記載する）と、一つ以上の細孔相（以下、細孔相P又はP相とも記載する）と、を含み、粒子の炭素相及びほぼ非整列の共連続相領域である細孔相を形成し、隣接する細孔相の領域の間の距離が、ほぼ、特に50nm以下、好ましくは20nm以下、又は10nm以下、例えば0.5～50nm、好ましくは0.7～20nm、及び特に1～10nmである粒状多孔質炭素材料である。

【0020】

この炭素材料は新規であり、本発明の主題の第1の部分を構成する。

【0021】

本発明の粒状炭素材料は、以下の工程を含む簡素な方法により製造することができる。

【0022】

I. 一つ以上の有機ポリマー相及び一つ以上の無機（半）金属酸化物相を含む粒状複合材料を供給する工程であって、該有機ポリマー相及び無機（半）金属酸化物相が略共連続の相領域を形成し、無機（半）金属酸化物相の隣接する領域間の平均距離が50nm以下、特に20nm以下、特に10nm以下、例えば1～50nm、好ましくは0.7～20nm、及び特に1～10nmであり、

II. 複合材料の有機ポリマー相を炭化する工程、

III. 浸出によって（半）金属酸化物相を除去する工程。

【0023】

このようなプロセスは、同様に本発明の主題の一部を構成する。

【0024】

本発明の粒状炭素材料は、特に元素の硫黄を含む硫黄含有複合材料の製造に好適である。この硫黄含有複合材料は、特にリチウム硫黄電池用の正極材料の製造に好適であり、高い比容量、高い機械安定性、及び良好な加工性のみならず、特にサイクル安定性の向上につながり、結果としてリチウム硫黄電池の寿命の向上につながる。

【0025】

さらに、本発明は、元素状硫黄及び一種以上の本発明の多孔質炭素材料を含有する複合材料を提供する。

【0026】

さらに、本発明は、リチウム硫黄材料における電気活性正極材料としての複合材料の使用方法を提供する。

【0027】

さらに、本発明は、正極が本発明の複合材料（元素の硫黄及び一種以上の本発明の多孔質炭素材料）を含むリチウム硫黄電池を提供する。

【0028】

本発明の多孔質炭素材料における細孔相（以下、P相）、及び炭素相（以下、C相）は、C相及びP相が特徴的な共連続的配置で領域を形成する。C相及びP相が実質的に共連続的配置で存在する領域は、一般的に80体積%、特に90体積%の本発明の炭素材料を含む。隣接する炭素相の距離が小さいので、非常に小さい平均孔径の相互に連結された細

10

20

30

40

50

孔の配置態様が形成される。なお、この細孔は、炭素骨格をスポンジ状に貫通している。炭素相及び細孔相の配置は、例えば、透過電子顕微鏡法（TEM）、特にHAADF-STEM（HAADF-STEM：高角度環状暗視野走査型電子顕微鏡）を用いて認識される。

【0029】

同様に、本発明の方法により工程Iで提供される複合材料では、広い領域に亘る共連続の配置において、一方では（半）金属酸化物相（相A）及び他方では有機ポリマー相（相B）が存在する。これはつまり、相A及び相Bが、大部分を占めており、すなわち全領域に亘って、非絶縁層領域が任意の連続相領域により囲まれている。

【0030】

また、例えば、透過電子顕微鏡法（TEM）、特にHAADF-STEM（HAADF-STEM：高角度環状暗視野走査型電子顕微鏡）を用いた材料の分析によりわかるように、一方の（半）金属酸化物相A及び他方のポリマー相Bは、空間的に相互に分離し相互に侵入する連続相領域を形成する。

【0031】

「連続相又は相領域」、「非連続相又は相領域」、及び「共連続相又は相領域」という用語に関しては、W. J. Workらによる「Definitions of Terms Related to Polymer Blends, Composites and Multiphase Polymeric Materials, (IUPAC Recommendations 2004), Pure Appl. Chem., 76 (2004)」の1985～2007ページ、特に2003ページに記載されている。これによれば、相に関して「連続」という語は、特定の相の領域の一つの範囲内において、全ての相の領域の境界への連続路が、相領域の境界を横切ることなく描かれていることを意味する。また、上記文献によれば、従って、2以上の相から成る相システムの共連続配置とは、複数の相が相分離した配置態様を意味し、特定の相の領域の一つの範囲内において、全ての相の領域の境界への連続路が、相領域の境界を横切ることなく描かれていることを意味する。従って、共連続配置における相は、相互に侵入している。

【0032】

本発明の炭素材料では、隣接するC相の領域間の距離は小さく、平均300nm以下、しばしば200nm以下、又は100nm以下、例えば0.5～300nm、特に1～200nmの範囲、又は1～100nmの範囲である。

【0033】

好ましい実施の形態では、本発明の炭素材料は、隣接するC相間の距離が5nm以下、例えば、特に0.5～5nm、特に1～5nmである領域を有する。また、本発明の炭素材料は、隣接するC相間の平均距離が5nm以上、例えば5nm～300nm、特に10nm～200nm、又は15～200nmの範囲である領域を有していてもよい。

【0034】

特定の実施の形態では、本発明の炭素材料は、ほぼ、炭素材料の全体積を基準にして、80体積%以上、特に90体積%以上程度までの上記領域（隣接するC相間の平均距離が5nm以上、例えば5nm～300nm、特に10nm～200nm、又は15～200nmの範囲である）を独占的に有する。

【0035】

さらなる実施の形態では、本発明の炭素材料は、隣接するC相間の平均距離が10nm未満、例えば0.5～10nm、又は0.5～5nm、特に1～5nmの領域を有し、例えば10nm～300nm、特に10nm～200nm又は15nm～200nmである。これらの領域において、隣接するC相間の距離が10nm以上、及び特に5nm以下の領域における体積比率は、通常、5～70体積%の範囲であり、隣接するC相間の距離が10nm以上、及び特に15nm以上の領域における体積比率は、通常、30～95体積%の範囲である。なお、体積%の基準は、炭素材料の全体積量である。

【0036】

10

20

30

40

50

本発明の粒状炭素材料は、通常、微細孔を有している。これは、10 nm未満、例えば1 ~ 5 nmの平均孔径d（平均孔半径rの2倍に対応する）を有する細孔であることを意味している。微小孔の比容積、すなわち、炭素材料1 gあたりの微小孔の容積は、一般的に0.1 cm³ / g以上、特に0.2 cm³ / g以上、特に0.3 cm³ / g以上、並びに通常、0.1 ~ 1.5 cm³ / g、しばしば0.2 ~ 1.2 cm³ / g、及び特に0.3 ~ 1.0 cm³ / gである。本発明の特定の実施の形態では、炭素材料の1 gあたりの微小孔の容積は、0.5 ~ 1 cm³ / gの範囲である。細孔の比容積は、ドイツ工業規格DIN 66134で規定された「Barrett, Joyner and Halenda」（BJH窒素吸着）の方法により測定することができる。そして、この比容積は、ここで報告される値の基礎となる（「E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373」も参照）。 10

【0037】

微小孔の場合と同様に、本発明の粒状炭素材料は、メソ細孔を有していても良い。これは、5 ~ 300 nmの範囲、特に10 ~ 200 nm、又は15 ~ 200 nmの範囲の平均孔径dを有する細孔であることが理解される。メソ細孔の特定容積、すなわち、炭素材料の1 gあたりのメソ細孔の容積は、一般的に0.1 cm³ / g以上、特に0.2 cm³ / g又は0.3 cm³ / gであり、例えば0.1 ~ 2.9 cm³ / gの範囲、特に0.2 ~ 2.7 cm³ / gの範囲、又は0.3 ~ 2.5 cm³ / gの範囲である。メソ細孔の比容積は、BJH窒素吸着法により、ドイツ工業規格DIN 66134にしたがいBJH窒素吸着により測定される。 20

【0038】

本発明の炭素材料の全細孔比容積は、通常、0.3 ~ 3 cm³ / gの範囲、しばしば0.5 ~ 2.9 cm³ / gの範囲、及び特に0.6 ~ 2.8 cm³ / gの範囲であり、この値はドイツ工業規格DIN 66134にしたがい測定される。

【0039】

微小孔及び任意のメソ細孔の容積が高いために、本発明の炭素材料は、通常、200 ~ 3000 m² / gの範囲、しばしば500 ~ 3000 m² / gの範囲、特に800 ~ 1500 m² / gの範囲、及び特に900 ~ 1400 m² / gの範囲の高いBET比表面積を有する。なお、このBET比表面積の測定は、DIN ISO 69277において記載されている「Brunauer, Emmett and Teller」の窒素吸着法によって測定される。 30

【0040】

本発明の炭素材料は、実質的に、該炭素材料の全質量を基準として、85質量%以上、しばしば95質量%以上、特に98質量%以上の元素の炭素からなっている。さらに、本発明の炭素材料は、炭素以外の元素を含んでいても良く、ここでは、異質の元素を少量含んでいても良い。この異質な元素の比率は、一般的に、炭素材料の全質量を基準として、15質量%以下、しばしば5質量%以下、特に2質量%以下、及び1質量%以下である。上記異質の元素は、通常、炭素材料の製造過程で生じる水素及び酸素、並びに任意に遷移金属又はハロゲン元素である。水素含有量は、炭素材料の全質量を基準として、一般的に1質量%以下、特に0.5質量%以下である。ハロゲン元素含有量は、炭素材料の全質量を基準として、1質量%以下、特に0.5質量%以下である。遷移金属の含有量は、炭素材料の全質量を基準として、一般的に1質量%以下、特に0.5質量%以下である。酸素含有量は、炭素材料の全質量を基準として、一般的に15質量%以下、しばしば5質量%以下、特に2質量%以下、特に1質量%以下である。炭素含有量及び異質の元素の含有量は、それ自体、元素分析により公知の方法で測定することができる。 40

【0041】

本発明の炭素材料は粒状である。粒子は、形状が規則的又は不規則であり、例えば、対称形状、球状、回転楕円形状、又は楕円形状を有していても良い。しかしながら、粒子は、ラズベリー形態等の相互に侵入している球形状又は楕円形状からなるような不規則な形 50

状であっても良い。粒子は、相互に侵入するC相及び実質的に細孔を有するいくつかのP相は、キャビティの壁部を形成し、キャビティの内部はメソ細孔により形成されて完全に中空である。

【0042】

通常、粒子の重量平均粒径は、 $20\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、しばしば $50\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $200\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $1\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。ここで報告される粒子サイズ及び粒子サイズ分布は、23における遠心分離による測定に基づく質量比で判別される粒子径を基礎としている。この測定は、通常、遠心分離を用いた標準的な方法により実行される。この方法は、例えば、H. Colfenによる「Analytical Ultracentrifugation of Nanoparticles in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, (American Scientific Publishers, 2004)」の67～88ページ、又はW. Machtle及びL. Borgerによる「Analytical Ultracentrifugation of Polymers and Nanoparticles」, (Springer, Berlin, 2006)」に記載されている。

10

【0043】

また、本発明は、上述の粒状多孔質炭素材料の製造方法、及びこの製造方法によって得られる粒状多孔質炭素材料に関する。本発明による方法は、以下の工程を含む。

【0044】

20

I. 一つ以上の有機ポリマー相及び一つ以上の無機(半)金属酸化物相を有する粒状複合材料を供給する工程、ただし、有機ポリマー相P及び無機(半)金属酸化物相は、実質的に連続な相領域を含み、(半)金属酸化物相の2つの隣接する領域間の距離は、 50 nm 以下、特に 20 nm 、特に 10 nm 以下、例えば、 $1 \sim 50\text{ nm}$ 、特に $0.7 \sim 20\text{ nm}$ 、特に $1 \sim 10\text{ nm}$ である。

【0045】

II. 複合材料の有機ポリマー相を炭化する工程、

III. 浸出によって(半)金属酸化物相を除去する工程。

【0046】

複合材料は、本発明の方法による工程Iにしたがい、いわゆるツイン重合とよばれる公知の方法を用いて製造することができる。ツイン重合は、基本的に公知であり、例えば、Spangeraによる「Angew. Chem. Int. Ed., 46(2007)」の628～632ページ、WO2009/083083、WO2009/133086、WO2010/112580、WO2010/112581、WO2010/128144、及びWO2011/000858に記載されている。なお、これら文献の内容は、本明細書に参照される。

30

【0047】

本発明において、ツイン重合とは、モノマーM(ツインモノマーと呼ばれる)の重合を意味すると理解され、

a) 一種以上の一般にカチオン重合性の第一の有機モノマー単位と、

40

b) 通常、カチオン重合条件で重合可能なモノマー単位に酸素を介して結合して(半)金属酸化物を生成する一種以上の金属又は(半)金属と、を有する。なお、上記カチオン重合では、重合可能なモノマー単位A及び重合可能なモノマー単位Bが、A及びBの間の結合を破壊するように同調して重合する。また、重合は、任意に、粒状の金属酸化物又は半金属酸化物の存在下で行われる。

【0048】

これらのプロセスにより、高い収率及び良好な再現性を有する良好なナノ複合材料が得られる。重合生成物は、モノマーに存在し且つ任意に使用される(半)金属酸化物粒子中に存在する(半)金属を含む無機(半)金属酸化物相、及びモノマー単位Aの重合で得られる有機ポリマー相の双方を有する。粒子内において、異なる相は共連続の態様をとり、

50

同一相の相領域は、通常50nm以下、特に20nm以下、特に10nm以下の平均間隔を有し、これは例えば、0.5～50nm、特に0.7～20nm、特に1～10nmである。(半)金属酸化物相の近接する領域間の平均距離、すなわち、有機ポリマー相の単一の領域により分離される(半)金属酸化物相の領域の間の平均距離は、一般的に50nm以下、特に20nm以下、特に10nm以下である。同様に、有機ポリマー相の近接する領域の間の平均距離、すなわち、有機ポリマー相の単一の領域により分離される(半)金属酸化物相の領域の間の平均距離は、一般的に50nm以下、特に20nm以下、特に10nm以下である。しかし、いくつかの例では、有機ポリマー相の近接する領域間の平均距離は300nm又は100nmであってもよい。同一相の間の平均距離は、C相の寸法を測定するための上述の方法により測定することができる。この測定方法は、例えば小角X線散乱(SAXS)によって、又は透過電子顕微鏡法(TEM)、特にHAADF-STEMによるものである。

10

【0049】

工程(III)において要求される(半)金属酸化物相の除去に関し、モノマーM中又は(半)金属酸化粒子中に存在する(半)金属は、Si、Sn、Al、B、Ti、及びZrから選択されることが望ましいとわかった。より好ましくは、(半)金属は、シリコン又はアルミニウム、特にシリコンである。

【0050】

ツインモノマーMとして好適なモノマーは、公知であるか又は上述の方法と同様の方法により製造することができる。例えば、冒頭に引用された刊行物及び次の刊行物が挙げられる。

20

【0051】

・シリルエノールエーテル(Chem. Ber. 119, 3394(1986); J. Organomet. Chem. 244, 381(1981); JACS 112, 6965(1990))

・シクロボロキサン(Bull. Chem. Jap. 51, 524(1978); Can. J. Chem. 67, 1384(1989); J. Organomet. Chem. 590, 52(1999))

・シクロシリケート(Chemistry of Heterocyclic Compounds, 42, 1518, (2006); Eur. J. Inorg. Chem. (2002), 1025; J. Organomet. Chem. 1, 93(1963); J. Organomet. Chem. 212, 301(1981); J. Org. Chem. 34, 2496(1968); Tetrahedron 57, 3997(2001)、並びにWO2009/083082及びWO2009/083083)

30

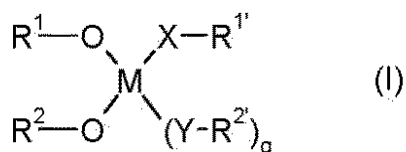
・シクロスタンナン(J. Organomet. Chem. 1, 328(1963))

・シクロジルコネート(JACS 82, 3495(1960))

好適なモノマーMは、一般式Iにより表すことができる。

【0052】

【化1】



40

【0053】

ただし、式中、

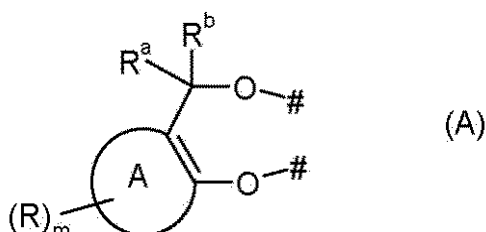
Mは、金属又は半金属、好ましくは周期律表の第3族、第4族、又は第4遷移族の金属又は半金属であり、特にB、Al、Ti、Zr、又はSi、より好ましくはB、Si、又はTi、特にSiであり；

50

R^1 、 R^2 は、それぞれ、同一であっても異なっても良く、 $Ar - C(R^a, R^b)$ - ラジカルである。ただし、この場合、 Ar は、任意に、ハロゲン、 CN 、 $C_1 \sim C_6$ アルキル、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ、及びフェニルから選択される1又は2の置換基を有する芳香族又はヘテロ芳香族環であり、 R^a 、 R^b は、相互に独立に水素若しくはメチル基であるか、又はこれらが共に酸素原子、若しくはメチリデン基($=CH_2$)、及び特に双方とも水素であり、又は R^1O 及び R^2O は共に式Aのラジカルである。

【0054】

【化2】



10

【0055】

上記式中、 A は、二重結合に結合された芳香族又はヘテロ芳香族環であり、 m は、0、1又は2を表わし、ラジカル R は、同一でも異なってもよく、それぞれが、ハロゲン、 CN 、 $C_1 \sim C_6$ - アルキル、 $C_1 \sim C_6$ - アルコキシ、及びフェニルから選択され、 R^a 、 R^b は、上述の定義にしたがう。

20

【0056】

q は、 M の価数又は電荷を表し、0、1、又は2、特に1である。

【0057】

X 、 Y は、同一でも異なってもよく、それぞれが、 O であるか、又は化学結合であり、特に O である。

【0058】

$R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ は、同一でも異なってもよく、それぞれが、 $C_1 \sim C_6$ - アルキル、 $C_3 \sim C_6$ - シクロアルキル、アリール、又は $Ar' - C(R^{a'}, R^{b'})$ - ラジカルである。ここで、 Ar' は、 Ar として定義され、 $R^{a'}$ 、 $R^{b'}$ は、相互に R^a 、 R^b として定義され、特に水素であり、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ は、 X 及び Y と共に、上述のように、式Aのラジカルである。

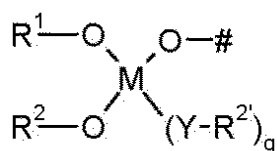
30

【0059】

ツイン重合に適したものとして、式1のモノマーが挙げられる。ここで、 M 、 R^1 、 R^2 、 q 、 Y 、及び $R^{2'}$ は相互に上述のように定義され、 $R^{1'}$ ラジカルは、以下の式：

【0060】

【化3】



40

のラジカルである。

【0061】

ただし、式中、 R^1 、 R^2 、 $R^{2'}$ 、及び Y は、上述のように定義され、 \cdot は、 M への結合を意味する。これらの間で、 M 、 R^1 、 R^2 、 q 、 Y 、及び $R^{2'}$ は、好ましいものとして指定した定義を有するようなモノマー、特に R^1O 及び R^2O ラジカルは、共に式Aのラジカルである。

【0062】

また、ツイン共重合に適しているのは、式Iのモノマーである。ただし、 M は、 Ti 又は Zr であり、 $q = 1$ である。特にこれらのモノマーは、 μ - オキシド架橋オリゴマー、

50

例えばテトラマーである。

【0063】

式 I のモノマーにおいて、 R^1 及び R^2 O に対応する分子の部分は、重合可能な有機モノマー単位を構成する。 X 及び Y が化学結合でない場合、及び $R^1 - X$ 及び $R^2 - Y$ が、 $C_1 - C_6$ - アルキル、 $C_3 - C_6$ - シクロアルキル、又はアリール等の不活性ラジカルでない場合、同様に、 $R^1 - X$ 及び $R^2 - Y$ ラジカルは、重合可能な有機モノマー単位 A を構成する。

【0064】

本発明では、芳香族ラジカル、又はアリールが、例えばフェニル又はナフチル等の芳香族カルボン酸炭化水素ラジカルを意味すると理解される。

10

【0065】

本発明では、ヘテロ芳香族ラジカル又はヘテロアリールは、一般的に 5 ~ 6 員であり、環の一つが窒素、酸素、及び硫黄であり、並びにヘテロ原子である複素環式芳香族ラジカルを意味するものと理解される。また、1又は2の他の環員が、窒素原子であり、残りの環員が炭素であっても良い。ヘテロ芳香族基の例は、フニル、チエニル、ピロリル、ピラゾリル、イミダゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、ピリジル、ピリミジニル、ピリダジニル、又はチアゾリルである。

【0066】

本発明において、結合された芳香族ラジカル又は環は、上述の複素環式芳香族化合物を意味するものとして理解される。この複素環式芳香族化合物では、2個の隣接する炭素原子が、式 A 又は式 I I 及び I I I に示されるように二重結合を形成する。

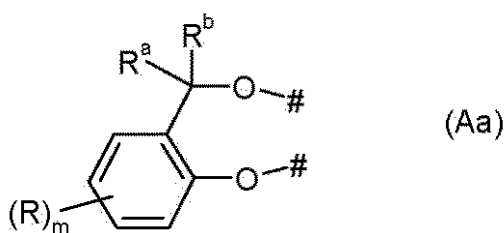
20

【0067】

式 I のモノマーにおける第 1 の実施の形態において、 R^1 O 基及び R^2 O 基は共に、上述の式 A のラジカル、特に式 A a のラジカルである。

【0068】

【化 4】



30

【0069】

ここで、 m 、 R 、 R^a 、及び R^b は、それぞれ上述のように定義されている。式 A 及び A a において、変数 m は 0 である。 m が 1 又は 2 である場合、 R は特にメチル又はメトキシ基である。式 A 及び A a において、 R^a 及び R^b は、特に、相互に水素である。

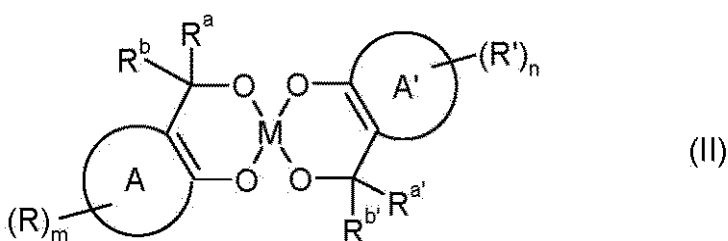
【0070】

第 1 の実施の形態のモノマーにおいて、式 I のモノマーでは特に $q = 1$ 、及び $X - R^1$ 、及び $Y - R^2$ 基が相互に、式 A のラジカルであり、特に式 A a のラジカルである。このようなモノマーは、式 I I 及び I I a で表すことができる。

40

【0071】

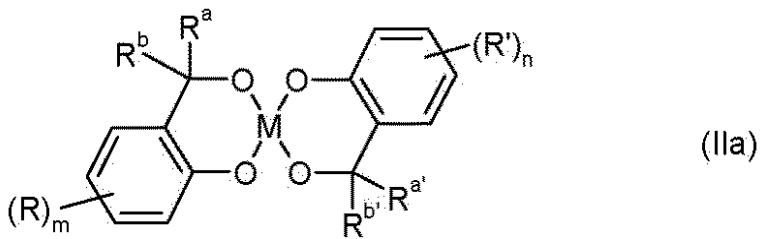
【化 5】



50

【 0 0 7 2 】

【 化 6 】



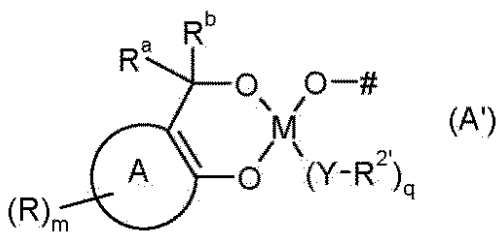
【 0 0 7 3 】

10

第 1 の実施の形態のツインモノマーのうち、好ましいのは、式 I のモノマーであり、 q は 0 又は 1 であり、 $X-R^1$ 基が式 A' 又は Aa' のラジカルであるものである。

【 0 0 7 4 】

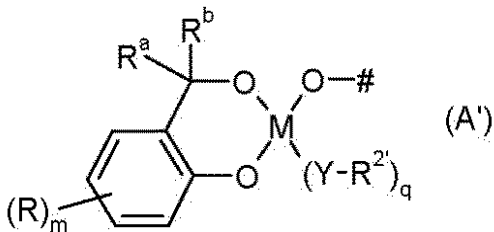
【 化 7 】



20

【 0 0 7 5 】

【 化 8 】



30

【 0 0 7 6 】

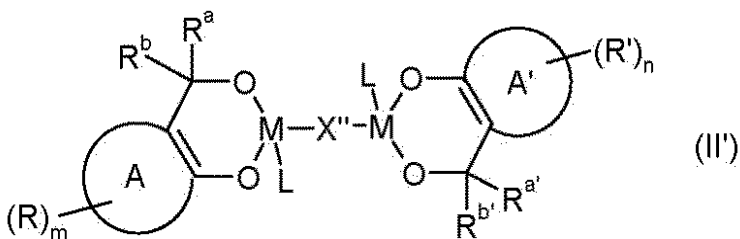
式中、 m 、 A 、 R 、 R^a 、 R^b 、 Y 、 $R^{2'}$ 、及び q は、それぞれ、上述した定義のものであり、特に、好ましく明確に定義されたものである。

【 0 0 7 7 】

このようなモノマーは、下記式 II' 又は IIa' で表すことができる。

【 0 0 7 8 】

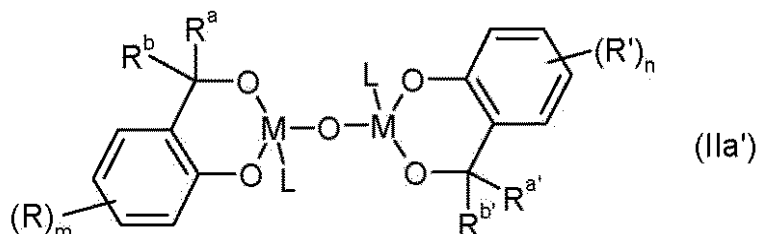
【 化 9 】



40

【 0 0 7 9 】

【化 10】



【0080】

式 I I 及び I I ' において、各変数は、次のように定義される。

10

【0081】

M は、金属又は半金属、好ましくは周期律表の第 3 若しくは第 4 主族、又は第 4 遷移元素である金属又は半金属であり、特に B、Al、Ti、Zr 又は Si、より好ましくは B、Si、又は Ti、特に、Si である。

【0082】

A、A' は、それぞれ独立に二重結合部分に結合した芳香族又は複素芳香族環である。

【0083】

m、n はそれぞれ独立して、0、1、又は 2、特に 0 であり、

R、R' はそれぞれ独立して、ハロゲン、CN、C₁-C₆-アルキル、C₁-C₆-アルコキシ、及びフェニルから選択され、特にそれぞれがメチル又はメトキシであり、

20

R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} は、それぞれ、水素及びメチルから選択されるか、又は R^a 及び / 又は R^b 及び / 又は R^{a'} 及び R^{b'} は、それぞれ、酸素原子又は =CH₂ であり、特に R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} がそれぞれ水素であり、

L は、(Y-R^{2'})_q 基である（ただし、Y、R^{2'} 及び q は、それぞれ上述のように定義され、特に q は 1 である）。

【0084】

式 I I a 及び式 I I a' において変数は、下記のように定義される；

M は、金属又は半金属、好ましくは金属、又は周期律表の第 3 若しくは第 4 主族、若しくは第 4 遷移金属、特に B、Al、Ti、Zr、又は Si、好ましくは B、Si、又は Ti、特に Si であり；

30

m、n はそれぞれ独立して 0、1 又は 2、特に 0 であり；

R、R' はそれぞれ独立して、ハロゲン、CN、C₁-C₆-アルキル、C₁-C₆-アルコキシ、及びフェニルから選択され、特にそれぞれメチル又はメトキシであり；

R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} は、それぞれ、水素及びメチルから選択されるか、又は R^a 及び / 又は R^b 及び / 又は R^{a'} 及び R^{b'} は、それぞれ、酸素原子又は =CH₂ であり、特に R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} がそれぞれ水素であり；

L は、(Y-R^{2'})_q 基である（ただし、Y、R^{2'} 及び q は、それぞれ上述のように定義され、特に q は 1 である）；

式 I I a 及び式 I I a' のモノマーの一例は、2, 2'-スピロビス[4H-1, 3, 2-ベンゾジオキサリン] (M = Si、m = n = 0、R^a = R^b = R^{a'} = R^{b'} = 水素である式 I I a の化合物) である。このようなモノマーは、従来技術である国際特許出願 WO 2009/083082 及び PCT/EP 2008/010169 (WO 2009/083083) により知られている。また、このモノマーは、これら文献に記載されている方法により製造することができる。モノマー I I a の他の例は、2, 2'-スピロビス[4H-1, 3, 2-ベンゾジオキサリン] (M = B、m = n = 0、R^a = R^b = R^{a'} = R^{b'} である式 I I a の化合物) である (Bull. Chem. Soc. Jap. 51 (1978) 524 参照)。式 I I a' のモノマーの他の例は、ビス[4H-1, 3, 2-ベンゾジオキサリン-2-イル] 酸化物 (M = B、m = n = 0、R^a = R^b = R^{a'} = R^{b'} = 水素である式 I I a' の化合物) である (Bull. Chem. Soc. Jap. 51 (1978) 524 参照)。

40

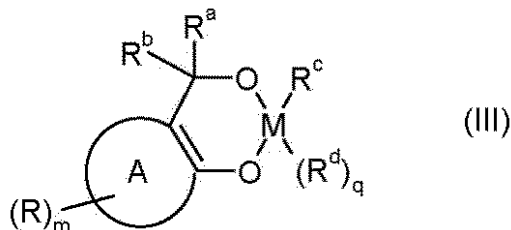
50

【 0 0 8 5 】

原則として、モノマー M は、下記の式 I I I 及び I I I a のモノマーを含む。

【 0 0 8 6 】

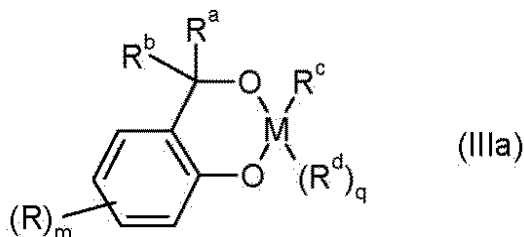
【 化 1 1 】



10

【 0 0 8 7 】

【 化 1 2 】



20

【 0 0 8 8 】

式 I I I において、変数はそれぞれ以下のように定義される：

M は、金属又は半金属、好ましくは金属、又は周期律表の第 3 若しくは第 4 種族、若しくは第 4 遷移金属、特に B、Al、Ti、Zr、又は Si、好ましくは B、Si、又は Ti、特に Si であり；

A は、二重結合部分に結合した芳香族又は複素芳香族環であり；

m は、0、1 又は 2、特に 0 であり；

q は、M の価数及び電荷に応じて、0、1 又は 2 であり；

R は、ハロゲン、CN、C₁ - C₆ - アルキル、C₁ - C₆ - アルコキシ、及びフェニルから選択され、特にそれぞれメチル又はメトキシであり；

R^a、R^b は、それぞれ、水素及びメチルから選択されるか、又は R^a 及び R^b が共に、酸素原子又は =CH₂ であり、特に双方とも水素であり；

R^c、R^d はそれぞれ独立して、C₁ - C₆ - アルキル、C₃ - C₆ - シクロアルキル、及びアニールから選択され、特にそれぞれメチルである。

30

【 0 0 8 9 】

式 I I I a においては、変数はそれぞれ以下のように定義される：

M は、金属又は半金属、好ましくは金属、又は周期律表の第 3 若しくは第 4 主族、若しくは第 4 遷移金属、特に B、Al、Ti、Zr、又は Si、好ましくは B、Si、又は Ti、特に Si であり；

m は、0、1 又は 2、特に 0 であり；

q は、M の価数及び電荷に応じて、0、1 又は 2 であり；

R ラジカルは、独立してハロゲン、CN、C₁ - C₆ - アルキル、C₁ - C₆ - アルコキシ、及びフェニルから選択され、特にそれぞれメチル又はメトキシであり；

R^a、R^b は、それぞれ、水素及びメチルから選択されるか、又は R^a 及び R^b は、それぞれ、酸素原子又は =CH₂ であり、特に双方とも水素であり；

R^c、R^d は、同一であるか異なっても良く、C₁ - C₆ - アルキル、C₃ - C₆ - シクロアルキル、及びアニールから選択され、特にそれぞれメチルである。

40

【 0 0 9 0 】

式 I I I 又は I I I a のモノマーの例としては、2, 2 - ジメチル - 4 H - 1, 3, 2 - ベンザジオキサシリン (M = Si、q = 1、m = 0、R^a = R^b = 水素、R^c = R^d =

50

メチルの式 I I I a である化合物)、2, 2 - ジメチル - 4 H - 1, 3, 2 - ベンゾオキサザシリン (ただし、M = Si、q = 1、m = 0、G = NH、R^a = R^b = 水素、R^c = R^d = メチルである式 I I I a の化合物)、2, 2 - ジメチル - 4 - オキソ - 1, 3, 2 - ベンゾジオキサシリン (ただし、M = Si、q = 1、m = 0、R^a + R^b = O、R^c = R^d = メチルの式 I I I a である化合物)、及び 2, 2 - ジメチル - 4 - オキソ - 1, 3, 2 - ベンゾオキサザシリン (ただし、M = Si、q = 1、m = 0、G = NH、R^a + R^b = O、R^c = R^d = メチルの式 I I I a の化合物) である。このようなモノマーは、例えば、Wieber らによる「Journal of Organometallic Chemistry; 1, 1963, 93, 94」により知られている。モノマー I I I a の他の例は、2, 2 - ジフェニル [4 H - 1, 3, 2 - ベンゾジオキサシリン] (「J. Organomet. Chem. 71 (1974) 225」参照); 2, 2 - ジ - n - ブチル [4 H - 1, 3, 2 - ベンゾジオキサスタニン] (「Bull. Soc. Chim. Belg. 97 (1988) 873」参照); 2, 2 - ジメチル [4 - メチリデン - 1, 3, 2 - ベンゾジオキサシリン] (「J. Organomet. Chem., 244, C5 - C8 (1983)」参照); 2 - メチル - 2 - ビニル [4 - オキソ - 1, 3, 2 - ベンゾジオキサザシリン] である。

10

【0091】

式 I I I 又は I I I a のモノマーは、好ましくは単独で共重合されたものではなく、式 I I 及び I I a のモノマーと組み合わせたものであることが好ましい。

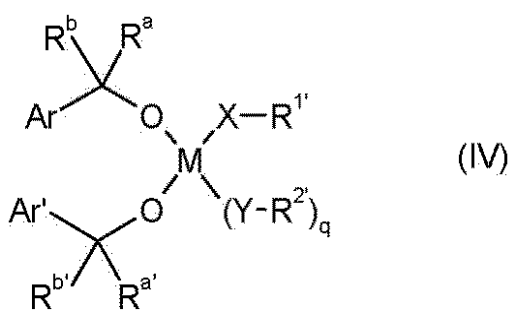
20

【0092】

さらに好ましい実施の形態において、式 I のモノマーは、式 I V、V、V a、V I 又は V I a で表されるものである。

【0093】

【化13】



30

【0094】

式 I V において、各変数は以下のように定義される。

【0095】

M は、金属又は半金属、好ましくは金属、又は周期律表の第 3 若しくは第 4 主族、若しくは第 4 遷移金属、特に B、Al、Ti、Zr、又は Si、好ましくは B、Si、又は Ti、特に Si であり;

Ar、Ar' は同一か又は異なり、それぞれが芳香族環又は芳香族複素環、特に 2 - フェニル又はフェニルであり、芳香族環又は芳香族複素環は任意に、ハロゲン、CN、C₁ - C₆ - アルキル、C₁ - C₆ - アルコキシ、及びフェニルから選択される 1 個又は 2 個の置換基を有し;

40

R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} は、それぞれ、水素及びメチルから選択されるか、又は R^a 及び / 又は R^b 及び / 又は R^{a'} 及び R^{b'} は、それぞれ、酸素原子又は =CH₂ であり、特に R^a、R^b、R^{a'}、R^{b'} がそれぞれ水素であり;

q は M の価数に応じて、0、1 又は 2 であり、特に 1 であり;

X、Y は同一であるか又は異なり、O であるか又は化学結合であり;

そして、R^{1'}、R^{2'} は、同一であるか異なり、それぞれ C₁ - C₆ - アルキル、C₃ - C₆ - シクロアルキル、アニール、又は Ar'' - C(R^{a''}, R^{b''}) - ラジカルである (ただし、Ar'' は、Ar 及び R' として定義され、R^{a''}, R^b

50

、は、 R^a 、 R^b 若しくは $R^{a'}$ 、 $R^{b'}$ として定義され、又は $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ は、 X 及び Y とともに、式Aのラジカル、特に上述の式Aaのラジカルと定義する)。

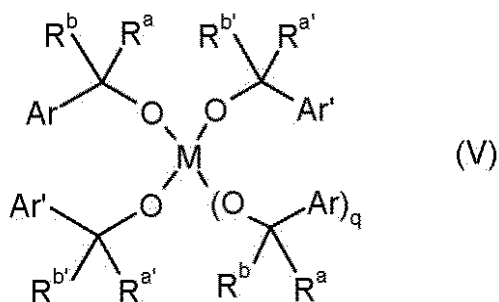
【0096】

式IVのモノマーのうち特に好ましいのは、 $q = 0$ 、 1 又は 2 、特に $q = 1$ であり、 $X - R^{1'}$ 及び $Y - R^{2'}$ 基が同一か又は異なっており、それぞれが $Ar^{1'} - C(R^{a'}, R^{b'})O$ 基であり、好ましくはそれぞれ、 $Ar^{1'} - CH_2O$ 基($R^a = R^b =$ 水素)である。なお、ここで、 $Ar^{1'}$ は上述のように定義され、特に、フニル、チエニル、ピロリル、及びフェニルから選択され、上述の4つの環は非置換であるか、又はハロゲン、 CN 、 $C_1 - C_6$ -アルキル、 $C_1 - C_6$ -アルコキシ、及びフェニルから選択される1個若しくは2個の置換基を有する。このようなモノマーは、次の式V及びVaとによって記載することができる。

10

【0097】

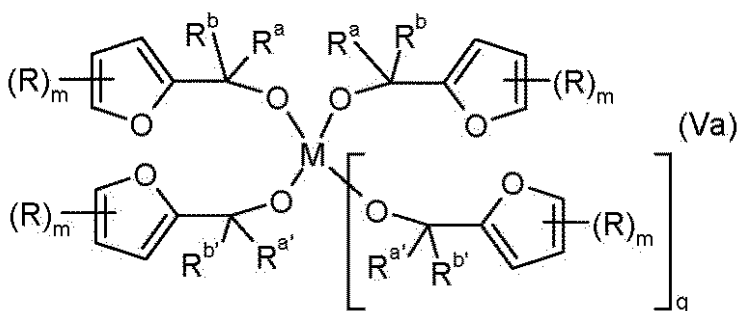
【化14】



20

【0098】

【化15】



30

【0099】

式V及びVaにおいては、変数はそれぞれ以下のように定義される：

M は、金属又は半金属、好ましくは金属、又は周期律表の第3若しくは第4主族、若しくは第4遷移金属、特に B 、 Al 、 Ti 、 Zr 、又は Si 、好ましくは B 、 Si 、又は Ti 、特に Si であり；

Ar 、 $Ar^{1'}$ は同一か又は異なっており、それぞれが芳香族環又は芳香族複素環、特に2-フニル又はフェニルであり、芳香族環又は芳香族複素環は任意に、ハロゲン、 CN 、 $C_1 - C_6$ -アルキル、 $C_1 - C_6$ -アルコキシ、及びフェニルから選択される1個又は2個の置換基を有し；

40

R^a 、 R^b 、 $R^{a'}$ 、 $R^{b'}$ は、それぞれ、水素及びメチルから選択されるか、又は R^a 及び/又は R^b 及び/又は $R^{a'}$ 及び $R^{b'}$ は、ともに、酸素原子又は $=CH_2$ であり、特に R^a 、 R^b 、 $R^{a'}$ 、 $R^{b'}$ がそれぞれ水素であり；

q は M の価数に応じて、 0 、 1 又は 2 であり、特に 1 である。

【0100】

式Vaにおいては、 m は 0 、 1 又は 2 、特に 0 であり、 R はハロゲン、 CN 、 $C_1 - C_6$ -アルキル、 $C_1 - C_6$ -アルコキシ、及びフェニルから選択され、特にメチル及びメトキシである。

50

【0101】

式V又はVaのモノマーの一例は、テトラフルフリロキシシラン(M = Si、q = 1、m = 0、R^a = R^b = 水素である式Vaの化合物)(「Angew. Chem. Int. Ed.」, 46(2007)628参照)である。式V又はVaのモノマーの他の例は、テトラフルフリロチタネートである(「Adv. Mater.」2008, 20, 4113参照)。この化合物は、(μ⁴-オキシド)-ヘキサキス(m-フルフリロキシ)オクタキス(フルフリロキシ)テトラチタニウムに四量体化される。これは、ツインモノマーとして使用される。モノマーV又はVaの例は、トリフルフリロキシボラン(M = B、q = 0、m = 0、R^a = R^b = 水素である式Vaの化合物)である。

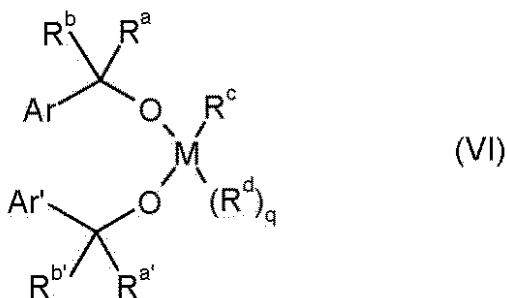
【0102】

10

また、式IVのモノマーは、X-R¹′及びY-R²′基が同一か又は異なっており、それぞれの基がC₁-C₄-アルキル、特にメチル、C₃-C₆-シクロアルキル、及びアリールから選択され、例えばフェニルであり、すなわち、X及びYはそれぞれ化学結合である。この種のモノマーは、下記の式VI及びViaで表される。

【0103】

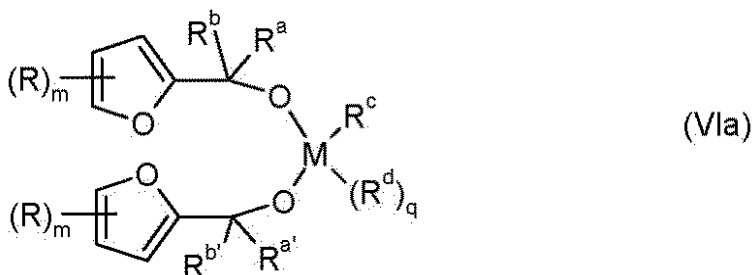
【化16】



20

【0104】

【化17】



30

【0105】

式VI及びViaにおいて、変数はそれぞれ以下のように定義される：

MMは、金属又は半金属、好ましくは金属、又は周期律表の第3若しくは第4主族、若しくは第4遷移金属、特にB、Al、Ti、Zr、又はSi、より好ましくはB、Si、又はTi、特にSiであり；

40

Ar、Ar′は式(VI)において同一か又は異なっており、それぞれが芳香族環又は芳香族複素環、特に2-フニル又はフェニルであり、芳香族環又は芳香族複素環は任意に、ハロゲン、CN、C₁-C₆-アルキル、C₁-C₆-アルコキシ、及びフェニルから選択される1個又は2個の置換基を有し；

R^a、R^b、R^a′、R^b′は、それぞれ、水素及びメチルから選択されるか、又はR^a及び/又はR^b及び/又はR^a′及びR^b′は、それぞれ、酸素原子又は=CH₂であり、特にR^a、R^b、R^a′、R^b′がそれぞれ水素であり；

qはMの価数に応じて、0、1又は2であり、特に1であり；

R^c、R^dは、同一であるか異なっても良く、C₁-C₆-アルキル、C₃-C₆-シクロアルキル、及びアニールから選択され、特にそれぞれメチルである。

50

【 0 1 0 6 】

式 V I a において、m は、0、1 又は 2、特に 0 であり、R は C N、C₁ - C₆ - アルキル、C₁ - C₆ - アルコキシ、及びフェニルから選択され、特にそれぞれメチル又はメトキシである。

【 0 1 0 7 】

式 V I 又は V I a のモノマーの一例は、ビス(フルフリロキシ)ジメチルシラン(M = Si、q = 1、m = 0、R^a = R^b = 水素、R^c = R^d = メチルである式 V I a の化合物)である。

【 0 1 0 8 】

このような式 I V、V、V a、V I、及び V I a のモノマーは、例えば、S p a n g e r a による論文等に記載された従来技術により知られているか、同様の方法で製造することができる。

10

【 0 1 0 9 】

式 V I 又は V I a のモノマーは、好ましくは単独で重合されず、式 V 及び式 V a のモノマーと組み合わせられる。

【 0 1 1 0 】

本発明のさらなる実施の形態では、ツインモノマー M は、同一又は異なるアリール基、特にベンゼン環に結合した 2 以上のトリアルキルシリロキシメチル基及び/又はアリールジアルキルシリロキシメチル基を平均に有する芳香族化合物から選択される。本明細書においてアルキルとは、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル、特にメチル又はエチルである。本明細書においてアリールとは、フェニル又はナフチル、特にフェニルである。トリアルキルシリロキシメチル基の一つの例は、トリメチルシリロキシメチル((H₃C)₃Si-O-CH₂-)である。アリールジアルキルシリロキシメチル基は、例えばジメチルフェニルシリロキシメチル基(フェニル(H₃C)₃Si-O-CH₂-)である。この場合、トリアルキルシリロキシメチル基及び/又はアリールジアルキルシリロキシメチル基に結合するアリール環は、例えば、メトキシ等の C₁ - C₄ - アルコキシ、C₁ - C₄ - アルキル、トリアルキルシリロキシ、又はアリールジアルキルシリロキシ等の他の置換基を有する。より好ましくは、このようなツインモノマーは、フェノール化合物のフェニル環に結合した 2 個以上のトリアルキルシリロキシメチル基及び/又はアリールジアルキルシリロキシメチル基を有するフェノール性化合物である。なお、このフェノール性化合物の OH 基は、特にトリアルキルシリル基及び/又はアリールジアルキルシリル基でエーテル化されていても良い。このような化合物は、芳香族化合物、特にフェノール化合物をヒドロキシメチル化して、トリアルキルハロシラン又はアリールジアルキルハロシランを反応させることにより製造することができる。フェノール性の出発材料の場合、ヒドロキシメチル基だけでなく、フェノール性 OH 基を対応するシリルエーテルに変換する。芳香族化合物の例は、特に、フェノール、クレゾール、及びビスフェノール A (= 2, 2 - bis - (4 - ヒドロキシフェニル)プロパン)等のフェノール性化合物である。

20

30

【 0 1 1 1 】

上述の、同一又は異なるアリール基、特にベンゼン環に結合した 2 以上のトリアルキルシリロキシメチル基及び/又はアリールジアルキルシリロキシメチル基を平均に有する芳香族化合物は、それ自体、ホモ重合又は共重合することができる。同一又は異なるアリール基、特にベンゼン環に結合した 2 以上のトリアルキルシリロキシメチル基及び/又はアリールジアルキルシリロキシメチル基を平均に有する芳香族化合物を、式 I I、I I a、I I'、又は I I' a のモノマー、又は式 I V、V、又は V a の化合物と共重合することが好ましい。

40

【 0 1 1 2 】

本発明に係る好ましいモノマー M は、式 I I、I I a、I I'、及び I I' a のモノマー、特に式 I I a のモノマーから選択される。これら式 I I、I I a、I I'、又は I I' a のモノマーであって、M が Si であることが好ましく、M が Si である式 I I a のモノマーが最も好ましい。

50

【0113】

モノマーMは、通常、有機非プロトン性溶媒又は溶媒混合物中で重合される。生成されたナノコンポジット材料が不溶（25 の溶解度が1g/リットル未満）である非プロトン性溶媒であることが好ましい。結果として、ポリマー材料の特に小さい粒子が、重合条件下において形成される。

【0114】

重合の際に生成されたナノコンポジット材料が溶けない非プロトン性溶媒を使用することで、基本的に粒子の生成が促進される。重合が粒状無機材料の存在下で実行される場合、粒子の生成は、粒状無機材料の存在により制御されることとなり得る。これにより、粗い粒子材料の生成が防止される。

10

【0115】

非プロトン性溶媒は、好ましくは、モノマーが少なくとも部分的に可溶性となるように選択される。これは、重合条件下において溶媒へのモノマーの溶解度が50g/リットル以上、特に100g/リットル以上であることを意味する。一般に、有機溶媒は、20におけるモノマーの溶解度が50g/リットル、特に100g/リットルとなるように選択される。より詳細には、モノマーがほぼ又は完全に溶解するように溶媒が選択される。すなわち、モノマーに対する溶媒の比は、重合条件下において、モノマーMMの80%以上、特に90%以上、全てが溶解した状態となるように選択される。

【0116】

「非プロトン性」とは、重合に使用される溶媒が、O、S、又はN等のヘテロ原子に結合する一以上のプロトンを実質的に含む溶媒（したがって、多かれ少なかれ酸性である）を含まないことを意味する。従って、重合に使用される溶媒又は溶媒混合物中におけるプロトン性溶媒の割合は、有機溶媒の全量に対して、10体積%未満、特に1体積%未満、特に0.1体積%未満である。

20

【0117】

モノマーMの重合は、水がほぼ存在しない状態で行われることが好ましく、すなわち、重合開始時の水の含有量が、使用される溶媒の量を基準として500ppm未満であることが好ましい。

【0118】

溶媒は、無機若しくは有機であっても良く、又は無機溶媒及び有機溶媒の混合物であっても良い。好ましくは、有機溶媒である。

30

【0119】

好適な非プロトン性有機溶媒は、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、1-クロロブタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、並びに脂肪族、脂環式又は芳香族である純粋な炭化水素、及びこれら炭化水素とハロゲン化炭化水素の混合物である。純粋な炭化水素の例は、一般に2~8、好ましくは3~8個の炭素原子を有する非環式脂肪族炭化水素、特にエタン、イソ-及びn-プロパン、n-ブタン、及びこれらの異性体、n-ペンタン及びその異性体、n-ヘキサン及びその異性体、n-ヘプタン及びその異性体、及びn-オクタン及びその異性体等のアルカン、5~8個の炭素原子を有するシクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、及びシクロヘプタン等のシクロアルカン等の脂環式炭化水素、並びにベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、クメン（2-プロピルベンゼン）、イソクメン（1-プロピルベンゼン）、及びtert-ブチルベンゼン等の芳香族炭化水素である。

40

【0120】

好ましくは、上述の炭化水素とハロゲン化炭化水素の混合物であり、例えば、クロロメタン、ジクロロメタン、トリクロロメタン、クロロエタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、及び1-クロロブタン等のハロゲン化脂肪族炭化水素、並びにクロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、及びフルオロベンゼン等のハロゲン化

50

芳香族炭化水素である。

【0121】

無機プロトン性溶媒の例は、特に超臨界二酸化炭素、酸化硫化炭素、二硫化炭素、二酸化窒素、塩化チオニル、塩化スルフリル、及び液体二酸化硫黄であり、また、重合開始剤として作用するのは後者の3つの溶媒である。

【0122】

モノマーMは、通常、重合開始剤又は触媒の存在下で重合される。重合開始剤は、モノマーM（すなわち、モノマー単位A）のカチオン重合が開始されるように選択され、及び触媒は（半）金属酸化物相の生成についての触媒として作用するように選択される。従って、モノマーMの重合の過程において、モノマー単位Aが重合し、（半）金属酸化物相が同期して生成される。

10

【0123】

なお、「同期」という用語は、必ずしも、モノマー単位Aの重合と（半）金属酸化物相の生成が同じ速度で進行することを意味するものではない。しかし、「同期」は、これらのプロセスが速度的に合わされ、カチオン重合条件によって引き起こされることを意味する。

【0124】

原則として好適な重合開始剤又は触媒は、カチオン重合において触媒として作用することが知られているすべての物質である。このような物質には、プロトン酸（ブレンステッド酸）及び非プロトン性ルイス酸が含まれる。好ましいプロトン性触媒はブレンステッド酸であり、例えば有機カルボン酸、例えばトリフルオロ酢酸又は乳酸、特にメタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸又はトルエンルホン酸等の有機ルホン酸である。同様に、例えばHCl、H₂SO₄又はHClO₄等の無機ブレンステッド酸も好ましい。使用されるルイス酸は、例えば、BF₃、BCl₃、SnCl₄、TiCl₄、又はAlCl₃をあってもよい。複雑に結合されているか又はイオン性液体に溶解したルイス酸を使用することも可能である。重合開始剤又は触媒は、モノマーMを基準として、通常0.1～10質量%、好ましくは0.5～5質量%の量で使用される。

20

【0125】

モノマーMの重合において要求される温度は、通常、0～150の範囲、特に10～120の範囲である。酸触媒の重合の場合においては、重合温度は0～100の範囲、特に10～80の範囲である。

30

【0126】

本発明の一実施の形態では、モノマーMの重合は、一種以上の粒状材料の存在下で行われる。本発明の方法の工程（III）に関しては、材料は無機酸化物材料、好ましくは（半）金属酸化物である。これらのうち、好ましいのは、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化スズ、酸化アルミニウム、又は酸化ホウ素、特に二酸化ケイ素及び酸化アルミニウムである。

【0127】

粒状材料は、一般的に、5 μm以下、好ましくは1 μm以下、特に0.5 μm以下の粒子サイズを有する。粒子が一次粒子の凝集体である場合、粒子サイズとは、凝集体を形成する一次粒子の大きさ（一次粒子径）を意味するものと理解される。粒状無機材料は、平均粒子径（重量平均粒径）を有し、これは一次粒子の凝集体の場合において（重量平均一次粒径）は、5～5000 nm、しばしば5～1000 nm、特に10～500 nm、又は15～200 nmである。ここに平均粒子径は、光散乱又は超遠心機を用いて、それ自体公知の方法で測定された質量平均又は重量平均に基づいている。

40

【0128】

好ましい粒状（半）金属酸化物は、二酸化チタン粉末（特に発熱性の二酸化チタン）、酸化アルミニウム粉末（特に発熱性の酸化アルミニウム）、及びシリカ粉末（特にヒュームドシリカ又は沈降シリカ等の微粉末シリカ）であり、この場合、粒子は、上述のように定められた粒径又は一次粒子径を有することが好ましい。このような材料は、Aerosols

50

il (登録商標) 及び Aerioxide (登録商標) (Evonik 社)、Cab-O-Sil (登録商標) (Cabot 社)、又は Sylloid (登録商標) (Grace 社) の商品名で市販されている。本発明の特に好ましい実施の形態では、無機粒状材料は、微粉末シリカ、特にヒュームドシリカである。さらに、好適なものは、ゼオライト、特に酸性の活性部分を有するものである。

【0129】

本実施の形態の好ましい構成においては、粒状(半)金属酸化物が、重合開始剤又は触媒の少なくとも一部を含有する。これは、例えば、粒状(半)重合開始剤又は触媒の金属酸化物を処理することによって、また、例えば重合開始剤又は触媒の溶液(例えば重合に使用される有機溶媒における溶液)に粒子(半)金属酸化物を懸濁させることによって実現される。

10

【0130】

重合が、粒状(半)金属酸化物の存在下で行われる場合、通常、該酸化物は、モノマー A の 1 質量部を基準として、0.01 ~ 100 質量部、特に 0.05 ~ 50 質量部の量で使用される(モノマー A の全量を基準として、10000 質量%、特に 5 ~ 5000 質量%の量で、又はモノマー A に対する粒子(半)金属酸化物の量の比が 100 : 1 ~ 1 : 100、特に 50 : 1 ~ 1 : 20 の量)。

【0131】

本発明の好ましい実施の形態では、粒状(半)金属酸化物は、モノマー A の 1 質量部を基準として、0.01 ~ 1 質量部、特に 0.055 ~ 0.5 質量部の量で使用される。他の好ましい実施の形態において、粒子材料は、モノマー A の 1 質量部を基準として、1 ~ 100 質量部、特に 1.5 ~ 50 質量部の量で使用される。一方、第 1 に、得られる粒状複合材料の特性は、重合において生成された成分によって決定され、第 2 に、重合で得られる粒子は、重合において使用される粒状(半)金属酸化物から成るコア、及び該コアに配置されモノマー M の重合により得られる複合材料から成るシェルを有する。

20

【0132】

さらなる処理の前に、このようにして得られた複合材料を有機溶媒又は溶媒混合物を用いて洗浄して不純物を除去する。また、さらなる処理の前に、複合材料を乾燥させ及び/又は粉碎することが好ましい。

【0133】

本発明に係る方法の第 2 工程(II)において、工程(I)で製造される粒状複合材料を炭化する。

30

【0134】

この炭化を行うために、工程(I)において得られる粒状複合材料を、

通常、ほぼ酸素を排除した状態で 500 を超える温度、特に 700 を超える温度、例えば、500 ~ 1500 の範囲の温度、特に 700 ~ 1200 の範囲の温度まで加熱する。「ほぼ酸素を排除した状態」とは、炭化が行われる反応領域における酸素の分圧が低く、好ましくは 20 mbar 以下、特に 10 mbar であることを意味する。不活性ガス雰囲気下、例えば窒素又はアルゴン雰囲気下で炭化を行うことが好ましい。不活性ガス雰囲気下は、好ましくは 1 体積%未満、特に 0.1 体積%未満しか酸素を含まない。

40

【0135】

粒状複合材料は、好ましくは、乾燥状態、すなわちほぼ溶媒を含まない粉末状態で炭化処理を行うために使用することが好ましい。以下において「ほぼ溶媒を含まない」とは、複合材料の溶媒含有量が、1 質量%未満、特に 0.1 質量%未満であることを意味する。

【0136】

任意に、炭化を、グラファイトの生成を促進する酸化剤、例えば三塩化鉄等の遷移金属ハロゲン化物の存在下で実行しても良い。これにより、本発明の炭素材料中における炭素が、全てグラファイト又はグラフェン単位の形態(すなわち、構造単位に結合する多環の形態であって、それぞれの炭素が他の 3 個の炭素に共通結合している形態)をとるという効果が得られる。このような酸化剤の量は複合材料を基準として、一般的に 1 ~ 20 質量

50

%である。この種の酸化剤を炭化において使用する場合、通常、複合材料と酸化剤を相互に混合し、該混合物を、ほぼ溶媒を含まない粉末状で炭化する。炭化の後に任意に、例えば酸化剤の抽出洗浄により、酸化剤を除去しても良い。この除去では、酸化剤及びその反応生成物が可溶である溶媒又は溶媒混合物を使用しても良いし、気化による方法をとっても良い。

【0137】

このようにして、工程（II）において、炭素及び（半）金属酸化物から成る材料が得られる。この材料は一以上の炭素相（C相）及び一以上の無機（半）金属酸化物相を有する。このC相及び無機（半）金属酸化物相は、不規則な配列の実質的な共連続相領域を形成する。（半）金属酸化物相の2つの隣接する領域の間の距離は、50nm以下、特に20nm以下、好ましくは10nm以下、例えば、0.5～50nmの範囲内、特に0.7～20nm、特に1～10nmの範囲内である。（半）金属酸化物相の2つの隣接する領域の間の距離の測定に関し、工程（I）において得られる複合材料に対する上述の方法を、同様に適用することができる。材料の粒子サイズに関しては、炭素材料の粒子サイズと同様である。

10

【0138】

本発明に係る方法の工程（III）において、一以上の（半）金属酸化物相は、工程（II）において得られる粒子材料から搾り取られる。

【0139】

驚くべきことに、工程（II）において炭化の過程において、及び（半）金属酸化物相の搾取の過程において、工程（I）で得られる複合材料の相構造がほぼ保持される。工程（II）において得られた炭素及び（半）金属酸化物から成る複合材料からの（半）金属酸化物相の搾取により、本発明の粒状多孔性炭素材料が形成される。炭素材料における細孔は、一以上の（半）金属酸化物相が工程（II）において得られた炭素及び（半）金属酸化物から成る複合材料中に存在する領域に形成される可能性が高い。

20

【0140】

工程（II）で得られた粒状材料からの一以上の（半）金属酸化物相の搾取は、工程（II）で得られた粒状材料を非酸化性の酸の水溶液を用いて処理するという簡易な方法で行うことができる。なお、この非酸化性の酸は、水性媒体中における（半）金属酸化物を溶解させるのに好適である。好適な例としては、水酸化ナトリウム水溶液若しくは水酸化カリウム水溶液等のアルカリ金属水酸化物溶液、又は塩酸水溶液若しくはフッ化水素酸等の酸性水溶液である。また、特に（半）金属酸化物相が二酸化ケイ素である場合には、気相状HFが好ましい。アルカリ金属水酸化物水溶液が使用される場合、アルカリ金属水酸化物の含有率は1～50質量%の範囲である。塩酸水溶液等の水性非酸化性酸、又はフッ化水素酸などが使用される場合、酸含有率は通常、1～60質量%の範囲である。（半）金属酸化物相の搾取は、通常、10～150の範囲、例えば20～25の範囲の温度で水性HFを用いて行われる。（半）金属酸化物相の搾取に要する時間は、所定の実験によって、当業者によって測定することが可能である。この時間は当然に、使用される溶媒の種類や温度に依存するが、通常は1時間から24時間の範囲である。

30

【0141】

このようにして得られた本発明の粒状多孔性炭素材料は、使用の前に洗浄しても良い。この洗浄とは、例えば、水若しくは水と水混和性有機溶媒の混合物若しくは溶媒混合物等の溶媒を用いた不純物の除去である。また、本発明の粒状多孔質炭素材料の他の使用の前に、乾燥し及び/又は粉碎することが好ましい。

40

【0142】

本発明に係る方法により、本発明の粒状多孔質炭素材料は容易に且つ大量に製造することができる。さらに、この材料は、例えば、ガス貯蔵用材料、フィルタ材料、及び触媒担体、スーパーキャパシタ用、リチウムイオン電池用の負極材料、太陽電池用、又は水浄化用等の多くの用途に適している。

【0143】

50

このようにして得られた粒状多孔質炭素材料は、電気化学セル（特にリチウム電池）内の電極材料の構成要素として特に適している。

【0144】

本明細書において、電気化学電池又はバッテリーとは、任意の種類のバッテリー、キャパシタ、及びアキュムレータ（二次電池）、特にアルカリ金属電池又はバッテリー、例えばリチウム、リチウムイオン、リチウム - 硫黄、及びアルカリ土類金属バッテリー及びアキュムレータを意味し、また、Super caps、Gold caps、Boost Caps、又はUltracapsの名称で知られている高エネルギー又は高効率システムの態様において用いられるものを含む。

【0145】

10

より具体的には、本発明の粒状多孔質炭素材料は、アルカリ金属イオンの移動に基づく電気化学セルに適している。この電気化学セルは、特にリチウム金属電池、ナトリウム - 硫黄金属電池、リチウム - 硫黄電池、並びにリチウムイオン電池である。本発明の多孔質炭素材料は、特に、ナトリウム - 硫黄電池又はリチウム - 硫黄電池等のアルカリ金属 - 硫黄電池からなる群からの電気化学セルに特に適している。

【0146】

リチウム - 硫黄電池においては、本発明の粒状多孔質炭素材料は特に、硫黄含有複合材料の形態で使用される。このような硫黄含有複合材料は、元素状硫黄及び一以上の本発明の粒状多孔質炭素材料を含む。このような複合材料は、電気的に活性であり、アルカリ金属 - 硫黄電池（特にリチウム硫黄電池）用の正極材料として好適である。また、ナトリウム - 硫黄電池用の正極材料としても好適である。

20

【0147】

硫黄含有複合材料においては、本発明の多孔質炭素材料が少量であっても、正極材料の特性の著しい改善をもたらすために十分である。本発明の硫黄含有複合材料は、一般的に、該硫黄含有複合材料全体を基準として、本発明の炭素材料を1～45質量%、特に2～30質量%、特に3～20質量%、及び特に3～20質量%の量で含む。元素状硫黄の量は、通常、硫黄含有複合材料を基準として、55～99質量%、特に70～98質量%、及び特に80～97質量%である。

【0148】

本発明の多孔質炭素材料の一部は、導電性カーボンブラック又は無機充填剤のような従来の炭素材料に置き換えることができる。

30

【0149】

本発明の硫黄含有複合材料の製造は、本発明の多孔質炭素材料を所望量取り込むことによって元素状硫黄を溶融させて容易に実行することができる。これを実行するために要求される温度は120～300、及び好ましくは120～150の温度範囲である。これに代えて、本発明の多孔質炭素材料を好適な有機溶媒中の元素状硫黄の溶液に取り込んでも良く、その後、溶媒を除去しても良い。好適な溶媒の例は、特に、トルエン、キシレン、及びクロロベンゼン等の芳香族炭化水素及びハロゲン化された芳香族炭化水素、並びに二硫化炭素及び二臭化炭素である。

【0150】

40

本発明の硫黄含有複合材料は、アルカリ金属硫黄電池（特にリチウム硫黄電池）における正極用の電気活性要素として特に適している。従って、本発明は、アルカリ金属硫黄電池（特にリチウム硫黄電池、特にリチウム硫黄二次電池）、及び本発明の硫黄含有複合材料を含有するリチウム硫黄電池（特にリチウム硫黄二次電池）用の正極に硫黄含有複合材料の使用を提供する。

【0151】

本発明の硫黄含有複合材料に加えて、正極は通常、硫黄含有複合材料の電気活性要素及び他の電気光学的な導電又は電気活性要素を結合するための一種以上のバインダを含む。また、正極は、一般に、電荷の供給及び除去のための電氣的接点を有する。本発明の硫黄含有複合材料の量は、正極材料の総質量を基準として、集電体及び電氣的接点の分を引い

50

て、通常 20 質量%以上、しばしば 30 質量%以上、特に 40 質量%以上、例えば 20 ~ 80 質量%、しばしば 30 ~ 70 質量%、特に 40 ~ 65 質量%、及び特に 50 ~ 60 質量%である。

【0152】

さらに、好適な導電性又は電気活性要素は、冒頭の従来技術、及び関連する研究論文（例えば「M. E. Spahr, Carbon Conductive Additive for Lithium-Ion Batteries, in M. Yoshio et al. (eds.) Lithium Ion Batteries, Springer Science+Business Media, New York 2009,」の 117 ~ 154 ページの記載事項参照）によって知られている。本発明の正極における他の有用な導電性又は電気活性材料としては、カーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、又は導電性ポリマーが挙げられる。通常、負極に使用される導電性材料は、負極材料の総質量を基準として集電体及び電氣的接点の分を引いて、約 2.5 ~ 40 質量%であり、該導電性材料は、50 ~ 97.5 質量%、しばしば 60 ~ 95 質量%の本発明の硫黄含有複合材料とともに用いられる。

10

【0153】

原則として、上述の電気活性材料を使用する正極の製造に適したバインダとしては、正極材料に適した従来のバインダ全てが挙げられる。この従来のバインダは、冒頭で示した従来技術及び関連する研究論文（例えば、「A. Nagai, Applications of PVdF-Related Materials for Lithium-Ion Batteries, in M. Yoshio et al. (eds.) Lithium Ion Batteries, Springer Science + Business Media, New York 2009」の 155 ~ 162 ページ、及び「H. Yamamoto and H. Mori, SBR Binder (for negative electrode) and ACM Binder (for positive electrode), ibid.」の 163 ~ 180 ページを参照）に記載されている。

20

【0154】

有用なバインダとしては、特に以下のものが挙げられる；ポリエチレンオキシド（PEO）、セルロース、カルボキシメチルセルロース（CMC）、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、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン-ブタジエンコポリマー、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレンコポリマー（PVDF-HFP）、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレンコポリマー、テトラフルオロエチレン、ペルフルオロアルキル-ビニルエーテルコポリマー、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレンコポリマー、エチレン-クロロ-フルオロエチレンコポリマー、エチレン-アクリル酸コポリマー（ナトリウムイオンの含有の有無にかかわらず）、エチレン-メタクリル酸コポリマー（ナトリウムイオンの含有の有無にかかわらず）、エチレン-メタクリル酸エステルコポリマー（ナトリウムイオンの含有の有無にかかわらず）、ポリイミド、及びポリイソブテン。

30

40

【0155】

バインダは、任意に、製造に使用される任意の溶媒の性質を考慮して選択される。バインダは、一般に、正極材料、すなわち硫黄含有複合材料及び任意の他の電気活性又は導電性材料の混合物全体を基準として、1 ~ 10 質量%である。好ましくは、2 ~ 8 質量%、特に 3 ~ 7 質量%である。

【0156】

正極は、それ自体は、冒頭で示された従来技術及び研究論文（例えば「R. J. Bro

50

dd, M. Yoshio, Production processes for Fabrication of Lithium-Ion Batteries, in M. Yoshio et al. (eds.) Lithium Ion Batteries, Springer Science+Business Media, New York 2009」の181~194ページ参照)により知られている標準的な方法で製造することができる。例えば、正極は、任意に有機溶媒又は溶媒混合物(例えば、N-メチルピロリジノン、又は炭化水素溶剤)を使用して、本発明の硫黄含有複合材料を正極材料の他の要素(他の電気活性若しくは導電性要素及び/又は有機バインダ)と混合し、任意に成型工程又は不活性金属箔(例えば、Au、Ag、又はCu箔)の施与工程に付することにより製造することができる。その後、必要に応じて乾燥しても良い。乾燥は、例えば、80~150の温度で行われる。乾燥作業は、減圧下で3~48時間の間続けられる。任意に、成形のために溶融工程又は焼結工程を行っても良い。

10

【0157】

また、本発明は、本発明の電気活性材料を含有する一つ以上の正極を含むアルカリ金属硫黄電池、特にリチウム硫黄電池、特にリチウム硫黄二次電池を提供する。

【0158】

このような電池は、通常、一つ以上の本発明の正極、リチウム硫黄電池に好適な負極、電解質、及び任意にセパレータを含む。

【0159】

好適な負極材料に関し、好適な電解質及びセパレータを可能な配置及び可能な形状で構成する。可能な配置については、例えば冒頭で示した従来技術において知られている。可能な形状については、例えば、「Wakihara et al. (editor) in Lithium Ion Batteries, 1st edition, Wiley VCH, Weinheim, 1998; David Linden: Handbook of Batteries (McGraw-Hill Handbooks), 3rd edition, McGraw-Hill Professional, New York 2008; J. O. Besenhard: Handbook of Battery Materials. Wiley-VCH, 1998; M. Yoshio et al. (ed.) Lithium Ion Batteries, Springer Science + Business Media, New York 2009; K. E. Aifantis, S. A. Hackney, R. V. Kumar, (ed.), High Energy Density Lithium Batteries, Wiley-VCH, 2010」に記載されている。

20

30

【0160】

有用な負極には、グラファイト、金属リチウム、リチウム-グラファイト化合物、リチウム合金(例えば、リチウム-ケイ素合金)、ナノ結晶シリコン、又はリチウム金属酸化物(チタン酸リチウム(例えば $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)等)を電極活性要素として含有する負極材料が含まれる。

【0161】

負極は、電気活性要素の他にさらなる要素を含んでも良い。さらなる要素は、例えば、カーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、又は導電性ポリマー等の導電性又は電気活性要素、及び上述の正極と関連する結合剤である。

40

【0162】

電極は、電解質を含浸させたセパレータの間に配置される。セパレータの例は、特にガラス繊維不織布、及びポリプロピレンやPVdF等のポリエチレン多孔質フィルムである。また、電解質及びセパレータに代えて、ポリマー電解質を使用することも可能である。

【0163】

2つの電極(すなわち、負極及び正極)は、液体又は他の固体電解質及び任意に好適なセパレータを用いて、それ自体公知の方法で相互に接続される。この目的のために、例え

50

ば、セパレータをラミネート状に、出力導体を有する２つの電極の内の一つ（負極又は正極）に施し、電解質で含浸して、出力導体が設けられた逆の電荷が帯電する電極にセパレータを施し、得られたサンドウィッチ構造を任意に巻回して電池ハウジングに導入する。

【０１６４】

有用な液体電解質としては、リチウム塩及び熔融リチウム塩の非水性溶液（通常、水含有率＜２０ppm）が挙げられる。これは、例えば、六フッ化リン酸リチウム、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、トリフルオロメチルスルホネート、リチウムbis（トリフルオロメチルスルホニル）イミド、又は四フッ化ホウ酸リチウム、特に六フッ化リン酸リチウム又は四フッ化ホウ酸リチウムを、好適な非プロトン性溶媒、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジオキソラン、及びそれらの混合物、並びにこれらと一種以上の以下の混合物：ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、メチルプロピオネート、プロピオン酸エチル、ブチロラクトン、アセトニトリル、酢酸エチル、酢酸メチル、トルエン、及びキシレン、特にエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合物中に含むものである。使用される固体電解質は、例えば、イオン伝導性ポリマーであってよい。

10

20

【０１６５】

本発明のリチウム硫黄電池は、プリズム薄膜構造を有していてもよい。このプリズム薄膜構造では、固体電解質薄膜が、負極を構成する膜と正極を構成する膜の間に配置されている。中央のカソード出力導体は、両面セル構成を形成するために、各々の正極膜の間に配置されている。他の実施の形態では、単一の正極出力導体が単一の負極／セパレータ／正極の要素の組み合わせに割り当てられている片面セル構成を用いることもできる。この構成では、通常、絶縁膜が個々の負極／セパレータ／正極／出力導体の要素の組み合わせの間に配置されている。

【図面の簡単な説明】

【０１６６】

【図１】実施例７．３の試料のTEM分析（バーは５０nm）

【図２】実施例９a及び９bの試料の熱重量分析

【発明を実施するための形態】

【０１６７】

以下の図面及び実施例は本発明を説明するものであるが、それらの各々の態様に限定して理解されるべきものではない。

30

【０１６８】

TEM分析及びHAADF-STEM分析を、薄層法（マトリックスとしての合成樹脂中への試料の埋め込み）により、Tecnaif20透過型電子顕微鏡（FEI, Eindhoven, the Netherlands）を用いて200kVの動作電圧で行った。

【０１６９】

比表面積及び細孔径分布を、「Barret, Joyner and Halender」法によりドイツ工業規格DIN66134に基づき、窒素吸着・脱着等温線を測定することにより解析した。BET表面積を、窒素吸着を用いてDINISO9277にしたがい測定した。

40

【０１７０】

熱重量分析試験を、TGA7熱重量分析計（Perkin Elmer社製）により、白金るつぽを使用して40K/minの加熱速度で行った。

【０１７１】

出発材料：

2, 2'-スピロビ[4H-1, 3, 2-ベンゾジオキサシリン]をWO2010/112580に規定する方法により製造した。

【０１７２】

使用した粒状材料は、Aerosil（登録商標）300（一次粒子径7nm）及びA

50

erossil (登録商標) OX50 (一次粒子径 40 nm) のヒュームドシリカであった。

【0173】

トルエン、及びジクロロメタンを p . a . 品質で使用した。

【0174】

実施例 1 ~ 7 : 粒状材料を用いた一般的な炭素材料の製造方法

1) 表 1 で示された 1 g の粒状材料を 200 ml のジクロロメタンに懸濁した。これに 240 mg のメタンスルホン酸を添加し、得られた分散液を 22 で 15 分間攪拌した。次に、溶媒を減圧下で除去した。このようにして得られた固体を 200 ml のトルエンで溶解させた。これに対して 50 ml のトルエンに 2 g の 2, 2' - スピロビ [4 H - 1, 3, 2 - ベンゾジオキサシリン] を溶解させた溶液を滴下し、混合物を 22 で 15 分間攪拌した。続いて、粉末状固体を濾過し、40 で一定質量になるまで減圧下において乾燥した。

10

【0175】

2) 次に、工程 (i) で得られた粉末を、管状炉内で、800 又は 1100 のアルゴン流により 2 時間焼成した。このようにして黒色粉末を得た。

【0176】

3) その後、ステップ 1 で得られた粉体を、40 % H F 水溶液中で 3 日間保存した。次に、残りの粉末を濾別し、これを水とエタノールで洗浄し、一定質量となるまで減圧下において 40 で乾燥した。

20

【0177】

実施例 8 : 粒状材料を使用しない炭素材料の製造のための一般的な方法

1) 240 mg のメタンスルホン酸を 200 ml のトルエンに溶解した。これに対して 50 ml のトルエンに 2 g の 2, 2' - スピロビ [4 H - 1, 3, 2 - ベンゾジオキサシリン] を溶解させた溶液を滴下し、混合物を 22 で 15 分間攪拌した。続いて、粉末状固体を濾過し、40 で一定質量になるまで減圧下において乾燥した。

【0178】

2) 次に、工程 (i) で得られた粉末を、管状炉内で、800 又は 1100 のアルゴン流により 2 時間焼成した。このようにして黒色粉末を得た。

【0179】

3) その後、ステップ 1 で得られた粉体を、40 % H F 水溶液中で 3 日間保存した。次に、残りの粉末を濾別し、これを水とエタノールで洗浄し、一定質量となるまで減圧下において 40 で乾燥した。

30

【0180】

このようにして得られた粉末は元素分析によると、炭素含有量が 84 質量 % より大きく、ケイ素含有量が 2 質量 % より小さかった。酸素含有量は 15 % 未満であり、水素含有量は 1.5 % 未満であった。

【0181】

図 1 の TEM イメージには、実施例 7 の工程 3 (実施例 7 . 3) から得られた中空カーボン粒子が示されている。当図では、中空カーボン粒子の炭素材料が多孔質であることが示されている。

40

【0182】

表 1 は、炭素質材料の製造について示している。

【0183】

【表 1】

実施例	1 : X	粒子材料	T [°C]	BET [m ² g ⁻¹]	微小孔体積 [cm ³ g ⁻¹]	最大細孔 体積 [cm ³ g ⁻¹]
1	01:00.2	Aerosil [®] 300	800	1290	0.46	2.33
2	01:00.5	Aerosil [®] 300	800	1310	0.46	1.82
3	1:02	Aerosil [®] 300	800	1290	0.46	1.81
4	1:08	Aerosil [®] 300	800	790	0.28	0.49
5	01:00.5	Aerosil [®] OX50	800	1130	0.4	1.95
6	1:02	Aerosil [®] OX50	800	1370	0.49	1.63
7	1:08	Aerosil [®] OX50	800	1170	0.41	0.63
8	--	--	800	1410	0.77	1.07

【0184】

実施例 9 a : 硫黄及び本発明の炭素材料からの硫黄含有複合材料の製造 :

実施例 7 . 3 からの粉末 1 g を 140 ° C の温度で 6 g の元素状硫黄とともに溶解し、この温度で 5 時間放置した。冷却の過程で得られた固体を乳鉢と乳棒を用いて粉末に粉碎した。

【0185】

実施例 9 b : 硫黄並びに炭素及び二酸化ケイ素から成る硫黄含有複合材料炭素からの硫黄含有複合材料の製造

実施例 7 . 2 からの粉末 1 g を 140 ° C の温度で 6 g の元素状硫黄とともに溶解し、この温度で 5 時間放置した。冷却の過程で得られた固体を乳鉢と乳棒を用いて粉末に粉碎した。

【0186】

実施例 9 a 及び 9 b の実施例の材料を、熱重量分析計を用いて分析した (図 2 参照) 。

【0187】

図 2 の曲線を参照すれば明らかなように、実施例 7 . 3 からの炭素材料、すなわち、無機 (半) 金属酸化物相が除去された後の材料は、実施例 7 . 2 の材料に比べて、硫黄の結合性能が有意に増加している。これは、炭素及び二酸化ケイ素からなる複合材料 (実施例 9 b) と比較して硫黄の昇華温度が増加していることにより説明される。これは、硫黄炭素複合材料 (実施例 9 a) における硫黄が、実施例 7 . 3 の炭素材料の細孔に挿入されたことを示している。

【0188】

実施例 10 : 実施例 9 a に係る硫黄含有複合材料を用いた正極の製造

まず、硫黄含有複合材料のインクを、水 / イソプロパノール混合物中において製造した。この目的のために、実験室のガラスの瓶内において、0.02 g のポリビニルアルコールを 16.0 g の水 / イソプロパノール (10 : 1 v / v) に溶解させた。この溶液に、0.47 g の導電性ブラック (スイスの Timcal 社製の Super P 6743 Bodio)、0.07 g の合成黒鉛 (スイスの Timcal 社製の KS 6 6743 Bodio)、及び 1.71 g の実施例 9 の硫黄含有複合材料を添加し、混合物を均一な懸濁状態が得られるまで攪拌した。分散のために、懸濁液をステンレス製ベッセル内に移し、その後、ステンレス製ボールにおいて 300 rpm で 30 分攪拌しつつボールミル (Fritsch 社製、Pulverisette) を用いて粉碎した。この分散により、クリーム状の非常に均一なインクが生じた。

【0189】

このインクを、真空テーブル (温度は 60) 上においてエアブラシ法を用いてアル

ミニウム箔上に噴霧した。噴霧には窒素を用いた。 2.5 mg/cm^2 の固体量が実現された。

【0190】

参考例10：硫黄を用いた正極の製造

正極を、インクを下記の懸濁液を製造することにより製造した点以外については、実施例10で記載した方法と同様の方法で製造した。

【0191】

実験室のガラス瓶において、 0.02 g のポリビニルアルコールを、 16.0 g の水/イソプロパノール(10:1、v/v)に溶解した。この溶液に、 1.25 g の導電性ブラック(スイスのTimcal社製のSuper P 6743 Bodio)、 0.07 g の合成黒鉛(スイスのTimcal社製のKS6 6743 Bodio)、及び 0.93 g の硫黄実施例9の硫黄を添加し、混合物を均一な懸濁状態が得られるまで撹拌した。さらに、インクを与える工程、及び電極を製造する工程を、実施例10に記載した方法と同様の方法により行った。

10

【0192】

実施例11：

実施例10及び10aの電極の電気化学的特性を評価するために、電気化学セルを構成した。負極：厚さ $50 \mu\text{m}$ のリチウム箔、セパレータ：厚み $38 \mu\text{m}$ のCelgard 2340、上述の実施例10及び10aの正極である。

20

【0193】

ジオキソラン及びジメトキシエタンの1:1(v/v)の混合物中に、電解質 1 M LiTFSI ($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)を溶解させたもの。電池の充電及び放電を、 $1.8 \sim 2.5$ の間の電圧で 7.50 mA の電流を用いて行った。結果を表2に示す。

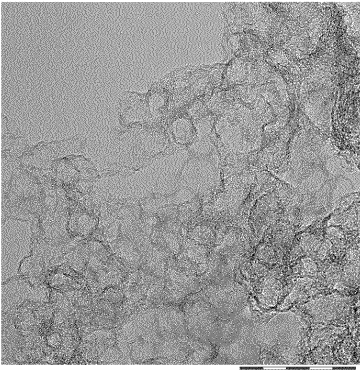
【0194】

【表2】

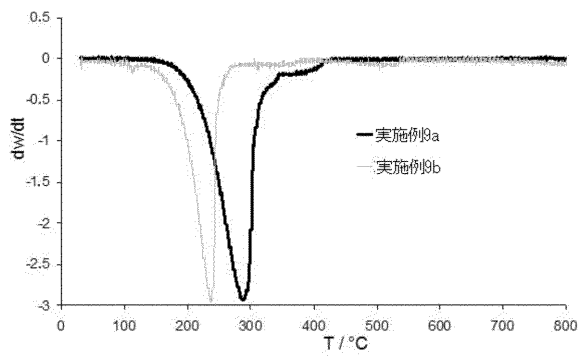
正極	放電容量 5番目のサイク ル [mAh/g S]	放電容量 50サイクル [mAh/g S]	放電容量 500サイクル [mAh/g S]
比較例10a	1150	810	-
実施例10	820	815	440

30

【 図 1 】



【 図 2 】



【 国际调查报告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/IB2012/051540
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
See the 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: C01B31/-, H01M4/-, H01M10/-		
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, WPI, EPDOC, CNKI: carbon, polym+, porous, pore, battery, cell, metal oxide, silicon oxide, silica, SiO2, carboni+, leach+		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN101492159A(ECOLOGY ENVIRONMENT RES CT CHI) 29 Jul. 2009(29.07.2009) claim 1	1-23
A	CN1521877A(SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD) 18 Aug. 2004(18.08.2004) claim 1	1-23
A	CN1821182A(UNIV FUDAN) 23 Aug. 2006(23.08.2006) the whole document	1-23
A	CN101986443A(GENG, Shida) 16 Mar. 2011(16.03.2011) the whole document	1-23
A	US2009041653A1(HYUNDAI MOTOR CO LTD) 12 Feb. 2009(12.02.2009) the whole document	1-23
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 04 Jul. 2012(04.07.2012)		Date of mailing of the international search report 09 Aug. 2012 (09.08.2012)
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 SHI, Weiliang Telephone No. (86-10)62085010

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/IB2012/051540

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101492159A	29.07.2009	CN101492159B	04.05.2011
CN1521877A	18.08.2004	CN1315728C	16.05.2007
		KR20040073119A	19.08.2004
		KR100474854B	10.03.2005
		JP2004244311A	02.09.2004
		JP4585773B2	24.11.2010
		US6812187B1	02.11.2004
		US2005036935 A1	17.02.2005
		US7718570B2	18.05.2010
CN1821182A	23.08.2006	CN100364884C	30.01.2008
CN101986443A	16.03.2011	none	
US2009041653A1	12.02.2009	JP2009040673A	26.02.2009
		KR20090015449 A	12.02.2009

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2012/051540

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 31/00 (2006.01) i

C30B 31/02 (2006.01) i

H01M 4/133(2010.01) i

H01M 4/1393(2010.01) i

H01M 10/00(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)
H 0 1 G 11/24 (2013.01)		H 0 1 G 11/32	
H 0 1 G 11/84 (2013.01)		H 0 1 G 11/24	
		H 0 1 G 11/84	

(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, MD, RU, T J, 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, R O, 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, H U, ID, 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

(72) 発明者 ランゲ, アルノ

ドイツ、6 7 0 9 8 パート デュルクハイム、オーベレス ガイスタル 3 ベー

(72) 発明者 コックス, ゲールハルト

ドイツ、6 7 0 9 8 パート デュルクハイム、ビルケンタール 2 0

(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 ルート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 シュパンゲ, シュテファン

ドイツ、0 7 7 6 8 オーラミュンデ、ハウスベルク 2 9

(72) 発明者 ベトガー ヒラー, ファルコ

ドイツ、0 4 6 0 0 アルテンブルク、コルンマルクト 5 ウント 6

F ターム (参考) 4G146 AA01 AB01 AC02A AC04A AC04B AC08A AC08B AC09A AC09B AC10A
AD11 AD23 AD24 AD25 BA11 BA13 BA20 BA38 BB04 BB07
BB10 BB11 BB22 BC03 BC23 BC33B BC34B BC37B BC46 CA01
CA11 CA15 CA16 CB20 CB32
5E078 AA01 AA05 AA07 AA10 AB04 AB06 BA12 BA24 BA27 BA62
BA67 BA70 BA73 BB03 DA02 DA06 LA02
5H050 AA08 BA16 CA11 CA14 CA29 CB03 CB07 CB11 CB12 GA11
HA01 HA04 HA05 HA06 HA07