

(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2015-531967  
(P2015-531967A)

(43) 公表日 平成27年11月5日(2015.11.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	4 G 1 4 6
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 B	5 H 0 2 9
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5 H 0 5 0
CO 1 B 31/02 (2006.01)	CO 1 B 31/02 1 O 1 Z	
CO 1 B 17/00 (2006.01)	CO 1 B 17/00 Z	
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2015-527039 (P2015-527039)	(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
(86) (22) 出願日 平成25年8月5日 (2013.8.5)	
(85) 翻訳文提出日 平成27年4月8日 (2015.4.8)	
(86) 国際出願番号 PCT/IB2013/056393	
(87) 国際公開番号 W02014/027272	
(87) 国際公開日 平成26年2月20日 (2014.2.20)	
(31) 優先権主張番号 12180398.5	(74) 代理人 100100354 弁理士 江藤 聡明
(32) 優先日 平成24年8月14日 (2012.8.14)	(72) 発明者 パンチェンコ, アレクサンダー ドイツ、67071 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 17
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)	最終頁に続く

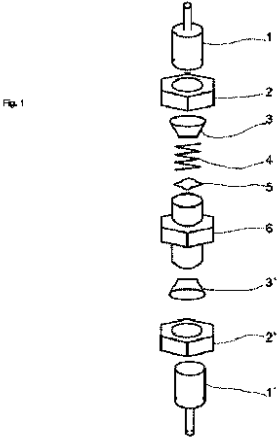
(54) 【発明の名称】 硫黄 - 炭素複合材料並びにその製造方法及びその使用方法、カソード材料、電気化学電池及びその使用方法、リチウムイオンバッテリー

(57) 【要約】

【課題】リチウム硫黄バッテリー用の複合材料を提供する。

【解決手段】本発明の硫黄 炭素複合材料は、(A)少なくとも1種の炭素複合材料と、(B)元素硫黄とを有し、前記炭素複合材料が、(a)少なくとも1種の炭素質出発材料の炭化生成物と、当該炭化生成物と結合した(a a)粒子のアスペクト比が少なくとも10の、少なくとも1種の導電性添加剤の粒子と、を含有することを特徴とする。更に、本発明は、硫黄 炭素複合材料の製造方法、硫黄 炭素複合材料を含む電気化学電池用カソード材料、対応する電気化学電池及び電気化学電池の製造用のカソード材料の使用にも関する。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 少なくとも 1 種の炭素複合材料と、  
(B) 元素硫黄と、を有し、  
前記炭素複合材料が、  
(a) 少なくとも 1 種の炭素質出発材料の炭化生成物と、  
当該炭化生成物に含められた、  
(aa) 粒子のアスペクト比が少なくとも 10 の、少なくとも 1 種の導電性添加剤の粒子と、を含有する  
ことを特徴とする硫黄 炭素複合材料。

10

## 【請求項 2】

前記炭素質出発材料は、炭水化物、樹脂、コークス、ピッチ、ポリアクリロニトリル、スチレン アクリロニトリル共重合体、メラミンホルムアルデヒド樹脂及びフェノールホルムアルデヒド樹脂から選択されることを特徴とする請求項 1 に記載の硫黄 炭素複合材料。

## 【請求項 3】

前記導電性添加剤の粒子の平均直径が  $50\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$  である請求項 1 又は 2 に記載の硫黄 炭素複合材料。

## 【請求項 4】

前記導電性添加剤の粒子の電気伝導率が  $0.1\text{ mS/cm} \sim 30000\text{ S/cm}$  である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の硫黄 炭素複合材料。

20

## 【請求項 5】

前記導電性添加剤の粒子は、炭素繊維と、透明金属酸化物の繊維と、金属炭化物の繊維と、金属繊維とから選択され、

前記透明金属酸化物の繊維が、インジウム錫酸化物と、Al ドープ酸化亜鉛と、Ga ドープ酸化亜鉛と、In ドープ酸化亜鉛と、F ドープ二酸化錫と、Sb ドープ二酸化錫とから選択され、

前記金属炭化物の繊維が、WC と、MoC と、TiC とから選択され、

前記金属繊維が、アルミニウムと、鋼とから選択される請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の硫黄 炭素複合材料。

30

## 【請求項 6】

前記炭素複合材料 (A) の全質量に対する前記導電性添加剤の粒子の質量割合が、 $0.1 \sim 60$  質量 % の範囲にある請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の硫黄 炭素複合材料。

## 【請求項 7】

前記炭素複合材料及び前記元素硫黄の質量割合の合計に対する当該元素硫黄の質量割合が  $10 \sim 95$  質量 % の範囲にある請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の硫黄 炭素複合材料。

## 【請求項 8】

前記硫黄 炭素複合材料が微粒子形状である請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の硫黄 炭素複合材料。

40

## 【請求項 9】

(A) 少なくとも 1 種の炭素複合材料と、  
(B) 元素硫黄と、を含有し、  
当該炭素複合材料が、  
(a) 少なくとも 1 種の炭素質出発材料の炭化生成物と、  
当該炭化生成物に含められた、  
(aa) 粒子のアスペクト比が少なくとも 10 の、少なくとも 1 種の導電性添加剤の粒子と、を含有する請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の硫黄 炭素複合材料を製造する方法であって、

(i) 少なくとも 1 種の炭素質出発材料と、粒子のアスペクト比が少なくとも 10 の、

50

少なくとも１種の導電性添加剤の粒子とを含む混合物を製造する工程と、

( i i ) 前記炭素質出発材料を炭化して、導電性添加剤の粒子を含む炭化生成物を作製し、炭素複合材料を得る工程と、

( i i i ) 工程 ( i i ) で得た前記炭素複合材料と、元素硫黄との混合物を作製する工程と、を少なくとも有する製造方法。

【請求項 1 0】

工程 ( i i ) の炭化を少なくとも 5 0 0 で行う請求項 9 に記載の製造方法。

【請求項 1 1】

工程 ( i i i ) の混合物の作製が、前記炭素複合材料と前記元素硫黄とを一緒に 1 0 0 ~ 2 0 0 の温度範囲で加熱する工程を含む請求項 9 又は請求項 1 0 に記載の製造方法。

10

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の少なくとも１種の硫黄 炭素複合材料を含有し、少なくとも１種のバインダー ( C ) を添加可能な電気化学電池用のカソード材料。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の硫黄 炭素複合材料又は請求項 1 2 に記載のカソード材料を用い、又はそれら材料から製造された少なくとも１つのカソードを有する電気化学電池。

【請求項 1 4】

金属リチウムを含む少なくとも１つの電極を更に有する請求項 1 3 に記載の電気化学電池。

20

【請求項 1 5】

リチウム含有導電性塩を含む液体の電解質を有する請求項 1 3 又は 1 4 に記載の電気化学電池。

【請求項 1 6】

ポリマー、環式又は非環式エーテル、非環式又は環式アセタール及び環式又は非環式有機カーボネートから選択される少なくとも１種の非水系溶媒を含有する請求項 1 3 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の電気化学電池。

【請求項 1 7】

請求項 1 3 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の電気化学電池をリチウムイオンバッテリーで使用方法。

30

【請求項 1 8】

請求項 1 3 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の少なくとも１つの電気化学電池を有するリチウムイオンバッテリー。

【請求項 1 9】

請求項 1 3 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の電気化学電池を、自動車、電気モータで動作する自転車、飛行機、船又は設置型電力貯蔵で使用方法。

【請求項 2 0】

( a ) 少なくとも１種の炭素質出発材料の炭化生成物と、  
当該炭化生成物に含められた、

( a a ) 粒子のアスペクト比が少なくとも 1 0 の、少なくとも１種の導電性添加剤の粒子と、

40

を含有する炭素複合材料を、電気化学電池の製造に使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は硫黄 炭素複合材料に関し、当該複合材料は、

( A ) 少なくとも１種の炭素複合材料と、

( B ) 元素硫黄 ( elemental sulfur、元素状硫黄 ) と、を有し、

当該炭素複合材料が、アスペクト比が少なくとも 1 0 の、( a a ) 少なくとも１種の導電性添加剤の粒子と、当該粒子を含む ( 粒子に結合、incorporating ) ( a ) 少なくとも

50

1種の炭素質出発材料の炭化生成物を含む。

【0002】

それに加え、本発明は、本発明の硫黄炭素複合材料を製造する方法、本発明の硫黄炭素複合材料を含有する電気化学セル（電池）用のカソード材料、対応する電気化学電池及び電気化学電池の製造用の炭素複合材料の使用にも関する。

【背景技術】

【0003】

蓄エネルギーは現在まで注目を集める主題である。電気化学電池（例えばバッテリーや蓄電池）は、電気的エネルギーを貯蔵するために用いることができる。近年では、リチウムイオン電池と呼ばれるものが、特に注目されている。それらは、複数の技術的見地で、従来のバッテリーよりも優れている。例えば、それらは水性電解質を主とするバッテリーでは得難い電圧を生成するために使用することができる。

10

【0004】

しかし、金属酸化物をベースとするカソードとカーボンアノードとを有する従来のリチウムイオン蓄電池は、エネルギー密度に限界があった。エネルギー密度に関する新たな問題は、リチウム硫黄電池（リチウムサルファ電池）によりもたらされた。リチウム硫黄電池では、多硫化物（ポリスルフィド）イオンを介し、硫黄カソード中で、硫黄が  $S^{2-}$  に還元され、硫黄硫黄結合形成のため電池が充電されると、 $S^{2-}$  が再度酸化される。充電及び放電動作の過程で、膨張、収縮が肉眼で見えるレベルでカソードの構造が変化し、すなわち、カソードの容積が変化する。

20

【0005】

硫黄と同様、リチウム硫黄電池でのカソードも、通常、導電性添加剤であるカーボンブラック又はカーボンブラック混合物と、バインダーとを含有する。バインダーは、通常、リチウム硫黄電池のカソードで、第一に、電気的に導電性のカーボンブラック粒子を、それ自体は電気的に導電性ではないが電気化学的に活性の硫黄と接触させるために存在し、第二に、硫黄カーボンブラック混合物の、カソード（例えば、金属箔、金属メッシュ又は金属-被覆ポリマーフィルム）の出力材料との結合のために存在する。

【0006】

WO 2009/054987は、アルミニウム層上のプライマー層としてのポリビニルアルコールを開示しており、アルミニウム層が硫黄カソード用のコンダクタ（集電器とも称する）として用いられる。

30

【0007】

US 2010/0239914及びUS 2011/0059361では、リチウム硫黄電池用のカソードが、それぞれの場合でポリビニルアルコールをバインダーとして使用し、硫黄とスート（煤）をポリビニルアルコールで結着して製造されている。

【0008】

これら文献に記載された硫黄含有カソード材料は、カソード材料やそれを用いた電気化学電池に関し要求される特性の1又はそれ以上について未だ欠点を持つ。望ましい特性は、例えば、カソード材料の出力材料に対する良好な接着能力、カソード材料の高い導電性、カソード容量（キャパシティ）の上昇、電気化学電池の寿命の延長、カソードの機械的安定性の改善、又は、充填放電サイクルの間のカソードの容積の変化の抑制などである。通常、上記望ましい特性も、電気化学電池の望ましい技術的性能プロファイルと同様、使用者に重大な意味をもたらす電気化学電池の経済的価値の改善に重大な寄与をもたらす。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】WO 2009/054987

【特許文献2】US 2010/0239914

【特許文献3】US 2011/0059361

50

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】****【0010】**

従って、本発明の目的は、公知のカソード材料よりも1又は複数の特性に優れた、リチウム硫黄電池用の安価なカソード材料を提供することであり、特に、高カソード容量、高機械的安定性及び長い寿命と相まって、改善された導電性（電気伝導性）を備えたカソードの設置を可能にするカソード材料を提供することである。

**【課題を解決するための手段】****【0011】**

この目的は、下記硫黄 炭素複合材料により達成される。

10

**【0012】**

（A）少なくとも1種の炭素複合材料であって、

（a）少なくとも1種の炭素質出発材料の炭化生成物と、当該炭化生成物とに含められた（炭化生成物に結合した）、

（aa）アスペクト比が少なくとも10の粒子であって、少なくとも1種の導電性添加剤の粒子と、を含有する炭素複合材料と、

（B）元素硫黄と、を含有する硫黄 炭素複合材料。

**【図面の簡単な説明】****【0013】**

【図1】図1は、本発明及び本発明外の複合材料の試験に用いた電気化学電池を分解した模式的構造を示す。

20

**【発明を実施するための形態】****【0014】**

本発明の硫黄 炭素複合材料は、複合材料である。複合材料は、通常、手動では分離できず、個別成分と比較して異なる特性を持つ固体混合物の材料を意味すると考えられる。特に、本発明の硫黄 炭素複合材料は、粒子複合材料であって、特に繊維複合材料である。

**【0015】**

本発明の硫黄 炭素複合材料は、成分（A）として、少なくとも1種の炭素複合材料（短く省略して以下炭素複合物（A）とも称する）を含有し、当該複合物（A）は、成分（a）として、少なくとも1種の炭素質出発材料の炭化生成物（以下、省略して炭化生成物（a）とも称する）を含有し、更に、当該炭化生成物（a）が結合した成分（aa）として、少なくとも1種の導電性添加剤の粒子（以下、省略して粒子（aa）とも称する）を含有し、ここで粒子（aa）は、アスペクト比が少なくとも10である。加えて、本発明の硫黄 炭素複合材料は、成分（B）として、元素硫黄（以下、省略して硫黄（B）とも称する）を含有する。

30

**【0016】**

炭素複合物（A）中に存在する炭化生成物（a）は固体であって、多様な炭素質出発材料から製造することができる。製造工程での使用が好適な炭素質出発材料と炭化生成物の両方の製造工程は、原則、当業者にとって公知である。炭化生成物は、通常、固体を形成し、熱供給による炭素質出発材料の熱分解での富炭素（カーボンリッチ）残渣であり、かつ、炭素質出発材料から一酸化炭素または二酸化炭素への炭素の酸化を可能な限り防止するために、完全又は少なくとも実質的に完全に酸素を排除している。熱分解工程からの公知の炭化生成物は、例えば、木炭、獣炭、褐炭若しくは無煙炭（hard coal）からのコークス、又は、ポリアクリロニトリルから製造された炭素繊維である。炭化生成物（a）は、炭素質出発材料の熱分解から得られる炭素マトリックスとも称する。

40

**【0017】**

炭素質出発材料は、好ましくは、炭水化物、樹脂、コークス、ピッチ、ポリアクリロニトリル、スチレン アクリロニトリル共重合体、メラミン ホルムアルデヒド樹脂及びフェノール ホルムアルデヒド樹脂から選択される。好ましい炭素質出発材料は、特に、炭

50

水化物であり、特に、モノ（単）、ジ（二）又はポリ（多）糖類であり、形式的には、単に水を除去し、炭素を残したものである。炭水化物は、最も好ましくはデンプンである。

#### 【0018】

本発明の一実施形態では、本発明の硫黄 炭素複合材料の特徴は、炭素質出発材料が炭水化物、樹脂、コークス、ピッチ、ポリアクリロニトリル、スチレン アクリロニトリル共重合体、メラミン ホルムアルデヒド樹脂及びフェノールホルムアルデヒド樹脂から選択され、特に、炭水化物から選択される。

#### 【0019】

炭化生成物（a）の炭素含有量は、元素分析により測定され、炭化生成物（a）の質量に対し、好ましくは80質量%を超え、より好ましくは90質量%を超え、特に95質量%を超え、最大100質量%に近い。

10

#### 【0020】

炭素複合物（A）に存在する粒子（aa）は、アスペクト比が少なくとも10であり、アスペクト比は、好ましくは少なくとも20、より好ましくは少なくとも40、特に少なくとも80である。粒子のアスペクト比は、粒子の厚さに対する粒子の長さの比であると考えられる。従って、少なくとも10のアスペクト比を持つ粒子は、繊維状又は葉状の形を持つ。少なくとも1種の導電性添加剤の粒子（aa）は、好ましくは繊維状であって、この場合、繊維の厚さは、好ましくはその直径だと考えられる。

#### 【0021】

粒子、特に繊維の長さ及び直径は、走査型電子顕微鏡又は光学顕微鏡の使用により測定する。このようにして測定した値が、アスペクト比の算出に使用される。

20

#### 【0022】

導電性添加剤の粒子の平均直径又は厚さは、原則、広い範囲で変更可能である。導電性添加剤の粒子は、厚さ、特に平均直径が、50nm～100μmであることが好ましく、より好ましくは60nm～1000nm、特に70nm～200nmである。

#### 【0023】

粒子の平均直径は、上述したように、走査型電子顕微鏡又は光学顕微鏡の使用により測定される。

#### 【0024】

本発明の一実施形態では、本発明の硫黄 炭素複合材料の特徴が、導電性添加剤粒子の平均直径が50nm～100μmの範囲にあることである。

30

#### 【0025】

導電性添加剤の粒子は、好ましくは、0.1mS/cm～30000S/cmの範囲、より好ましくは100mS/cm～30000mS/cmの範囲で導電性を有する。

#### 【0026】

添加剤の電気伝導率（導電性）LFは、KBrディスクの製造に使用される標準プレス型内で添加剤をプレスして、厚さd、断面積Aを具備するペレットを製造して測定される。このペレットは、次いで、2枚の金プレートの上に締結され、電気インピーダンス分光法により分析される。インピーダンスの実数部Re（高周波範囲1～10kHz内）が、 $LF = d / (A \times Re)$ により、導電性LFを算出するために使用される。

40

#### 【0027】

本発明の一実施形態では、本発明硫黄 炭素複合材料の特徴は、導電性添加剤の粒子の導電性が0.1mS/cm～30000S/cmだということである。

#### 【0028】

好適な導電性添加剤粒子は、原則、当業者に公知のものである。導電性添加剤粒子は、好ましくは、炭素繊維、透明金属酸化物繊維（インジウムスズ酸化物、Alドーパ酸化亜鉛、Gaドーパ酸化亜鉛、Inドーパ酸化亜鉛、Fドーパ二酸化錫、Sbドーパ二酸化錫などから選択されるもの）、WC、MoC及びTiCから選択される炭化金属の繊維、並びに、アルミニウム及び鋼から選択される金属繊維である。導電性添加剤粒子は、より好

50

ましくは炭素繊維である。

【0029】

導電性添加剤粒子、特に、導電性添加剤の繊維を製造する方法は、原則、当業者に公知のものを使用可能である。例えば、ポリアクリロニトリル繊維の加熱分解により炭素繊維を製造することができる。炭素繊維は、多数の供給者から商業的に利用可能である。透明金属酸化物の繊維（例：A l ドープ酸化亜鉛又はS b ドープ二酸化錫）は、例えば、W O 2 0 1 0 / 1 2 2 0 4 9 又はW O 2 0 1 1 / 0 5 4 7 0 1 に開示されたように、エレクトロスピンニング工程と、それに続く焼成工程で製造することができる。

【0030】

本発明の一実施形態では、本発明の硫黄 炭素複合材料の特徴は、導電性添加剤粒子が、炭素繊維、透明金属酸化物繊維（インジウムスズ酸化物、A l ドープ酸化亜鉛、G a ドープ酸化亜鉛、I n ドープ酸化亜鉛、F ドープ二酸化チタン、S b ドープ二酸化錫から選択される）、炭化金属繊維（W C、M o C 及びT i C から選択される）、及び金属繊維（アルミニウム及び鋼から選択される）から選択されることである。

10

【0031】

炭素複合材料（A）の全質量に対する、導電性添加剤粒子の質量割合は、広い範囲で変更可能である。炭素複合材料（A）の全質量に対する、導電性添加剤粒子の質量割合は、好ましくは、0.1～60質量%の範囲、より好ましくは1～40質量%の範囲、特に5～25質量%の範囲にある。

【0032】

20

本発明の一実施形態では、本発明の硫黄 炭素複合材料の特徴は、炭素複合材料（A）の全質量に対する導電性添加剤粒子の質量割合が、0.1～60質量%の範囲にあることである。

【0033】

好ましい実施形態では、炭素複合物（A）中の炭化生成物（a）と導電性添加剤粒子（a a）の質量割合の合計は、少なくとも80質量%、より好ましくは少なくとも90質量%、特に少なくとも95質量%であり、最大約100質量%である。質量割合は、出発成分の化学組成を計算に入れ、元素分析により測定することができる。

【0034】

更なる実施形態では、炭素複合材料（A）は、多糖類、特にデンプンの炭化生成物である炭化生成物（a）と、当該炭化生成物に含められた少なくとも1種の導電性添加剤の粒子（a a）とを含有し、その導電性添加剤は、平均直径が70nm～200nmの範囲にあり、アスペクト比が少なくとも10の炭素繊維を含有し、炭化生成物（a）と粒子（a a）として使用される炭素繊維の質量による割合の合計が、より好ましくは95質量%～100質量%の範囲にある。

30

【0035】

元素分析により測定され、炭素複合物（A）の質量に対する炭素複合物（A）の炭素含有量は、好ましくは80質量%より多く、より好ましくは90質量%よりも多く、特に95質量%よりも多く、最大で100質量%に近い。

【0036】

40

本発明の硫黄 炭素複合物材料は、成分（B）として、元素状硫黄として知られる元素硫黄を含有する。

【0037】

炭素複合物（A）中の硫黄は、好ましくは、微細で均一に分布する。硫黄の平均粒子径（平均粒子直径）は、0.1～50μmの範囲、好ましくは0.1～25μmの範囲、より好ましくは0.1～10μmの範囲である。硫黄 炭素複合物材料中の硫黄の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡の使用により測定可能である。

【0038】

炭素複合材料（A）と硫黄（B）の質量割合の合計に対する硫黄の質量割合は、広い範囲で変更可能である。炭素複合材料と硫黄との全質量に対する硫黄の質量割合は、10～

50

95質量%の範囲にあり、より好ましくは30～90質量%の範囲、特に50～85質量%の範囲にある(元素分析により測定)。

【0039】

本発明の一実施形態では、本発明の硫黄炭素複合材料の特徴は、炭素複合材料と硫黄との質量割合の合計に対する、硫黄の質量割合が、10～95質量%の範囲にあることである。

【0040】

炭素複合物(A)又は本発明の硫黄炭素複合材料は、それぞれの製造プロセスに従い、異なる形状で得ることができる。使用するリアクタ(反応器)の大きさにより、原則、 $0.001\text{ m} \sim 1\text{ m}$ の範囲の空間的寸法(次元)を持つ成形体、すなわち、 $10^{-9}\text{ m}^3 \sim 1\text{ m}^3$ の範囲の体積を持つ成形体として製造することが可能である。破碎、すり砕き、すり潰しなどの公知の粉碎技術によれば、平均粒子径が $100\text{ nm} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $100\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲、より好ましくは $0.1 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲にある、炭素複合物(A)又は本発明の硫黄炭素複合材料の粒子を製造可能である。このように微細に分割された微粒子状粒子からなる粉末が、本発明の範囲において特に好ましい。

【0041】

本発明の一実施形態では、本発明の硫黄炭素複合材料の特徴は、硫黄炭素複合材料が微粒子の形態だということである。

【0042】

上記本発明の硫黄炭素複合材料は、多様な方法で製造可能である。本発明の硫黄炭素複合材料を製造する方法は、好ましくは、少なくとも1種の炭素質出発材料と少なくとも1種の導電性添加剤の粒子であって、アスペクト比が少なくとも10の粒子を含む混合物を、を互いに混合し、好ましくは均一に混合するプロセス工程を含む。これを確実に行うため、炭素複合物(A)の製造用の出発材料は、好ましくは、特に問題なく混合可能な粉末の態様である。さもなければ、出発材料の物理的特性や形状により、例えば、ミキサー(ブレンダーとも称する)、ミル又は押出成型機で、混合を行うことも可能である。続く炭化工程で好ましくは特に問題なく除去可能な好適な液体を添加し、又は、添加せずに混合工程を行うこともできる。

【0043】

更なる製造工程では、炭素質出発材料と導電性材料粒子を含む混合物は、炭化により炭素複合物(A)となり、炭素質出発材料が炭化生成物を生成する。

【0044】

更なる製造工程では、炭素複合物材料が、可能であれば粉碎工程の後に、元素硫黄と混合される。炭素複合材料と硫黄、好ましくは硫黄粉末との均質混合物を製造することが好ましい。

【0045】

本発明は、更に、硫黄炭素複合材料の製造方法を提供するものであり、その硫黄炭素複合材料が、

(A) 少なくとも1種の炭素複合材料であって、

(a) 少なくとも1種の炭素質出発材料の炭化生成物と、当該炭化生成物に含められた、

(aa) アスペクト比が少なくとも10の、少なくとも1種の導電性添加剤の粒子を含む炭素複合材料と、

(B) 元素硫黄と、を含有し、

その方法は、

(i) 少なくとも1種の炭素質出発材料と、少なくとも1種の導電性添加剤粒子(粒子のアスペクト比が少なくとも10)とを含む混合物を製造する工程と、(ii) 炭素質出発材料を炭化して、導電性添加剤粒子を含む炭化生成物を形成し、炭素複合材料とする工程と、更には、

10

20

30

40

50



( i i i ) 工程 ( i i ) で得た炭素複合材料の混合物と、元素硫黄との混合物を製造する工程と、を有する。

【 0 0 4 6 】

本発明に係る製造方法での、炭素質出発材料、粒子 ( a a )、炭化生成物 ( a )、炭素複合材料 ( A ) 及び元素硫黄 ( B ) の好ましい実施形態と説明は、本発明の硫黄 炭素複合材料に関するそれら成分の上記記載と対応する。

【 0 0 4 7 】

工程 ( i ) では、上述したように、炭素複合材料 ( A ) についての出発成分の均質混合物が、好ましくは、公知の混合方法で、熱分解性又は炭化工程で完全除去可能な更なる助剤 (例えば水) の添加又は無添加で製造される。

【 0 0 4 8 】

工程 ( i i ) では、炭素複合材料 ( A ) が、炭素質出発材料と導電性添加剤粒子とを含む混合物の炭化により製造され、炭素質出発材料が炭化生成物 ( a ) に変化する。実際の炭化工程 ( i i ) は、200 未満の温度での出発材料の混合物の熱処理 1 又は複数回で処理され、例えば、湿ったデンプンの場合のにかわ付け (gluing) 工程、又は水などの溶媒を除去する乾燥工程である。

【 0 0 4 9 】

用語「炭化する」及び「炭化」は、本明細書中では同義語として使用される。

【 0 0 5 0 】

通常、炭化は、200 ~ 2000 の範囲、好ましくは300 ~ 1600 の範囲、より好ましくは400 ~ 1100 の温度範囲、特に500 ~ 900 の温度範囲で行われる。

【 0 0 5 1 】

本発明の一実施形態では、硫黄 炭素複合材料を製造する本発明の製造方法の特徴が、工程 ( i i ) で、炭化を少なくとも500 、特に550 ~ 700 の範囲で行う。

【 0 0 5 2 】

炭化を行う温度を含む要因にもよるが、炭化時間は広い範囲で変更可能ある。炭化時間は、0.5 ~ 50 時間、好ましくは1 ~ 24 時間、特に2 ~ 12 時間である。

【 0 0 5 3 】

炭素質出発材料と粒子 ( a a ) とを含む混合物の炭化は、原則、1 又は複数の工程で行うことが可能である。原則、酸化剤が炭素質出発材料中に存在する炭素を完全に酸化しない限りにおいて、酸化剤、例えば酸素の存在下又は非存在下で炭化工程を行うことができる。炭素質出発材料中に存在する炭素の酸化を実質的に非常に低く抑制するため、実質又は完全に酸素を除外し、好ましくは不活性ガスの存在下で炭化を行うことが好ましいことが分かった。

【 0 0 5 4 】

炭素質出発材料と粒子 ( a a ) を含む混合物の炭化は、原則、減圧下 (例えば真空下)、標準圧力下、又は上昇圧力下 (例えば圧力オートクレーブ内) で行うことができる。通常、炭化は、0.01 ~ 100 bar (バール) の範囲、好ましくは、0.1 ~ 10 bar、特に0.5 ~ 5 bar 又は0.7 ~ 2 bar の範囲の圧力で行う。炭化は、閉鎖システム又は開放システムで行うことが可能であり、そこでは、形成する揮発成分がガス流、不活性ガス又は還元性ガス (reducing gases) 中で除去される。

【 0 0 5 5 】

製造工程 ( i i i ) では、工程 ( i i ) で得られる炭素複合材料 ( A ) と元素硫黄 ( B ) の混合物が製造される。上述したように、この目的のため、炭素複合材料 ( A ) と硫黄との均質な混合物を製造することが好ましい。この目的のため、成分 ( A ) 及び ( B ) は、互いに別々に又は直接一緒に粉砕され、粉末となる。硫黄 炭素複合材料を成分 ( A ) 及び ( B ) の混合物から得るために、当該混合物は、好ましくは熱処理される。成分 ( A ) 及び ( B ) を、一緒に100 ~ 200 の範囲の温度で加熱することが特に好ましい。製造工程 ( i i i ) は、オートクレーブのような閉鎖システム内、または、フラスコのよ

10

20

30

40

50

うな開放システム内で行うことが可能であり、開放システム内の材料は、好ましくは、アルゴンのような不活性ガスの流れで覆って保護する。

【0056】

本発明の一実施形態では、硫黄 炭素複合材料を製造するための本発明に係る方法の特徴は、工程(iii)での混合物の製造が、炭素複合材料と元素硫黄と一緒に100~200の範囲の温度で加熱することを含む。このようにして製造された混合物は、出発材料が、もはや、手動による方法では互いに分離することができないような複合材料となる。

【0057】

とりわけ、本発明に係る方法は、連続式及び/又はバッチ式での硫黄 炭素複合材料の工業的生産に適している。バッチ式では、これは、バッチサイズが10kgを超え、好ましくは>100kg、更に理想的には>1000kg又は>5000kgである。連続式では、生産率が100kg/日を超え、好ましくは>1000kg/日、更により理想的には>10t/日又は100t/日である。

【0058】

本発明に係る方法で得られる本発明の硫黄 炭素複合材料は、通常、続いて行われる当業者に公知の粉砕工程で粉砕され、電気化学電池、特にリチウム 硫黄電池用のカソード材料の本質的成分として最終的に使用可能な粉末状形態となる。

【0059】

本発明は、更に、電気化学電池用のカソード材料を提供するものであり、当該材料は、上述した少なくとも1種の本発明の硫黄 炭素複合材料及び任意に少なくとも1種のバインダー(C)を含有する。本発明のカソード材料は、好ましくは、本発明の硫黄 炭素複合材料も、少なくとも1種のバインダー(C)も含有する。

【0060】

本発明のカソード材料中に存在する少なくとも1種のバインダー(C)は、基本的に、本発明のカソード材料の機械的安定性に寄与する。

【0061】

本発明の一実施形態では、バインダー(C)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、ハロゲン化又はハロゲンフリー(ハロゲン非含有)のものである。それらの例は、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、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(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、ペル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)、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)、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などである。

【0062】

好適なバインダーは、特に、ポリビニルアルコールとハロゲン化(共)重合体、例えば、ポリ塩化ビニル又はポリ塩化ビニリデン、特に、ポリフッ化ビニルなどのフッ素化(共)重合体、特に、ポリフッ化ビニリデンとポリテトラフルオロエチレンである。

【0063】

バインダー(C)の平均分子量Mwは、広い範囲で選択可能ではあるが、好ましい例は20000g/mol~1000000g/molである。

【0064】

本発明の一実施形態では、本発明のカソード材料が、使用する硫黄 炭素複合材料の質

10

20

30

40

50

量に対し、0.1～10質量%の範囲、好ましくは、1～8質量%、より好ましくは3～6質量%の範囲でバインダーを含有する。

【0065】

バインダー(C)は、多様な方法により本発明のカソード材料に組み込むことが可能である。例えば、ポリビニルアルコールのような溶解性バインダー(C)を好適な溶媒又は溶媒混合物に溶解し、カソード材料の更なる成分との懸濁液を製造することが可能である。水/イソプロパノールがポリビニルアルコール用の好適な溶媒例である。好適な基板(例えばアルミニウム箔)に塗布した後、溶媒又は溶媒混合物を、例えば蒸発させて除去し、本発明のカソード材料で構成された電極を製造する。フッ化ポリビニリデン用の好適な溶媒はNMPである。

10

【0066】

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のように、バインダー(C)として溶解性が乏しいポリマーを用いることが要求される場合、問題のバインダー(C)の粒子とカソード材料の更なる成分との懸濁液を製造し、熱圧縮する(hot compressed)。

【0067】

本発明の硫黄炭素複合材料及びバインダー(C)と同様に、本発明のカソード材料は、付加的に炭素(D)を含有することが可能であり、当該炭素(D)は、硫黄と接触していない以外は、基本的に上記炭素複合物(A)ともなりえる。付加的炭素(D)は、好ましくは、多形(polymorph)の炭素であって、当該多形は、少なくとも60% sp<sup>2</sup>混成炭素原子、好ましくは75%～100% sp<sup>2</sup>混成炭素原子を含む。本発明の範囲においては、この炭素は公知であって、省略して単に炭素(D)とも称する。炭素(D)は、炭素の伝導性多形である。炭素(D)は、例えば、グラファイト、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン又は前述の物質を少なくとも2種類含む混合物である。

20

【0068】

%で表した数値は質量%の意味であって、いかなる不純物をも含むであろうカソード材料中の硫黄炭素複合材料と共に存在する全ての炭素(D)に基づくものである。

【0069】

本発明の一実施形態では、炭素(D)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、サーマルブラック、アセチレンブラック及びインダストリアルブラック(industrial black)から選択される。カーボンブラックは、例えば、炭化水素(特に芳香族炭化水素)或いは酸素含有化合物のような不純物、又は、OH基のような酸素含有基を含有する場合もある。加えて、硫黄又は鉄含有不純物もカーボンブラック中に存在する可能性もある。一例では、炭素(D)は特に酸化カーボンブラックである。

30

【0070】

本発明の一実施形態では、炭素(D)がカーボンナノチューブを含む。カーボンナノチューブ(略記: CNTs)、例えば、単層ナノチューブ(SW CNTs)及び好ましくは多層カーボンナノチューブ(MW CNTs)は、それ自体が公知である。その製造方法といくつかの特性は、例えば、A. Jess等、Chemie Ingenieur Technik 2006年、78、94-100頁に開示されている。

40

【0071】

本発明の一実施形態では、カーボンナノチューブが0.4～50nm、好ましくは1～25nmの範囲の直径を持つ。

【0072】

本発明の一実施形態では、カーボンナノチューブが10nm～1mm、好ましくは100nm～500nmの範囲の長さを持つ。

【0073】

カーボンナノチューブは、それ自体公知の方法で製造可能である。例えば、揮発性の炭

50

素化合物の分解、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、又は、揮発性炭素化合物の混合物、例えば合成ガスを、1種以上の還元剤、例えば水素及び／又は更なるガス、例えば窒素の存在下で分解する。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。分解用の好適な温度は、例えば、400～1000、好ましくは500～800の範囲である。分解用の好適な圧力条件は、例えば、標準圧力～100bar、好ましくは10bar以下の範囲である。

【0074】

単層又は多層カーボンナノチューブを、例えば、アーク光で分解触媒の存在又は非存在下で、炭素化合物の分解により製造することができる。

【0075】

一実施形態では、揮発性炭素化合物の又は炭素化合物の分解は、例えば、Fe、Co又は好ましくはNiなどの分解触媒の存在下で行われる。

【0076】

本発明の範囲内では、グラフェン(graphene)は、個別のグラファイト層に構造類似の、理想的には又はほぼ理想的には二次元六角形炭素結晶を意味する。

【0077】

本発明の好ましい実施形態では、炭素(D)は、グラファイト、グラフェン、活性炭素及び特にカーボンブラックから選択される。

【0078】

炭素(D)は、例えば、直径が0.02～50μmの範囲にある粒子の形態である。粒子直径(粒子径)は、二次粒子の平均直径の意味であって、走査型電子顕微鏡法による容積平均として測定される。

【0079】

本発明の一実施形態では、炭素(D)は、特にカーボンブラックであって、BET表面積が20～1500m<sup>2</sup>/gの範囲にある(ISO 9277で測定)。

【0080】

本発明の範囲内では、1種類の炭素(D)の代わりに、少なくとも2種、例えば2種又は3種の互いに異なる種類の炭素(D)を混合することも可能である。異なる種類の炭素(D)は、例えば、粒子径又はBET表面積又は汚染の程度(不純物量)において異なるものである。

【0081】

本発明の一実施形態では、本発明のカソード材料は、20～80質量%の範囲で、好ましくは30～70質量%の範囲で、硫黄を含有する(元素分析により測定)。

【0082】

本発明の一実施形態では、本発明の電極材料は、炭素(D)を0.1～60質量%の範囲、好ましくは3～30質量%の範囲で含有する。この炭素は、成分(A)、(B)及び(C)を介して本発明のカソード材料に炭素も導入される事実を、元素分析の評価で考慮しなければならない場合は、同様に、例えば元素分析により測定可能である。

【0083】

本発明の硫黄炭素複合材料及び本発明のカソード材料は、特に、カソード、とりわけリチウム含有バッテリーのカソードの製造用に適している。本発明は、本発明の硫黄炭素複合材料又は本発明のカソード材料を、電気化学電池のカソードの製造に使用する方法も提供する。

【0084】

本発明の硫黄炭素複合材料又は本発明のカソード材料の更なる特徴は、本発明に従い、好ましくは少なくとも30サイクル(回)を超え、より好ましくは少なくとも50サイクルを超え、更により好ましくは少なくとも100サイクルを超え、特に少なくとも200サイクルを超え、又は少なくとも500サイクルを超えても安定なバッテリー電池を製造することを可能にする。

【0085】

10

20

30

40

50

本発明は、更に、少なくとも1つのカソードを含む電気化学電池を提供し、そのカソードは、少なくとも1種の本発明の硫黄 炭素複合材料又は少なくとも1種の本発明のカソード材料から、又は、それら材料を用いて製造されたものである。

【0086】

本発明の範囲内では、放電（ワーク、作業）の間での還元作用を備えた電極がカソードとされる。

【0087】

本発明の一実施形態では、本発明の硫黄 炭素複合材料又は本発明のカソード材料は、は、例えば、バッテリー製造業者により製造された連続ベルト形態でのカソードに成形される。

10

【0088】

本発明の硫黄 炭素複合材料又は本発明のカソード材料から製造されたカソードは、例えば、厚さが20～500  $\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは、40～200  $\mu\text{m}$ の範囲である。それらは、例えば、ロッド（棒）の形態、円、楕円もしくは矩形柱状の形態、又は、立方体の形態、又は、フラットカソードの形態である。

【0089】

本発明の一実施形態では、本発明の電気化学電池は、本発明の硫黄 炭素複合材料又は本発明のカソード材料と共に、少なくとも1種の電極を有し、当該電極が金属マグネシウム、金属アルミニウム、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有する。

20

【0090】

本発明の好ましい実施形態では、上記本発明の電気化学電池が、本発明の硫黄 炭素複合材料又は本発明のカソード材料と共に、液体電解質を含有し、当該液体含有質が、リチウム含有導電性塩を含む。

【0091】

本発明の一実施形態では、本発明の電気化学電池は、本発明の硫黄 炭素複合材料又は本発明のカソード材料及び更なる電極、特に金属リチウムを含有する電極と共に、少なくとも1種の非水系溶媒を含有し、当該溶媒は、室温で固体又は液体であって、好ましくは室温で液体であり、好ましくは、ポリマー、環式又は非環式エーテル、環式又は非環式アセタール、環式又は非環式有機カーボネート及びイオン性液体から選択される。

30

【0092】

好適なポリマーの例は、特に、ポリアルキレングリコール、好ましくはポリ-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-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。ポリエチレングリコールは、共重合体中に、20mol%までの1種以上のC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキレングリコールを含有する。ポリアルキレングリコールは、好ましくは、二重（doubly）にメチル又はエチルでキャップされたポリアルキレングリコールである。

【0093】

好適なポリアルキレングリコール、特に好適なポリエチレングリコールの分子量M<sub>w</sub>は、少なくとも400 g/molである。

【0094】

好適なポリアルキレングリコール、特に好適なポリエチレングリコールの分子量M<sub>w</sub>は、最大5000000 g/mol、好ましくは最大2000000 g/molである。

40

【0095】

好適な非環式エーテルの例は、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-ジエトキシエタンであり、1,2-ジメトキシエタンが好ましい。

【0096】

好適な環式エーテルの例は、テトラヒドロフラン及び1,4-ジオキサンである。

【0097】

好適な非環式アセタールの例は、例えば、ジメトキシメタン、ジエトキシメタン、1,

50

1 - ジメトキシエタン及び 1, 1 - ジエトキシエタンである。

【0098】

好適な環式アセタールの例は、1, 3 - ジオキサン、特に、1, 3 - ジオキソランである。

【0099】

好適な非環式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。

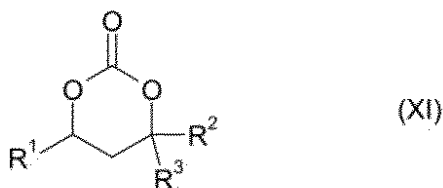
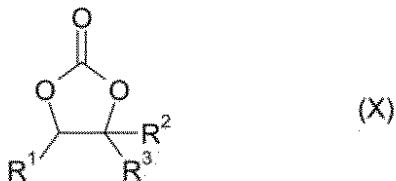
【0100】

好適な環式有機カーボネートの例は、一般式 (X) 及び (XI) の化合物である。

【0101】

10

【化1】



20

【0102】

ここで、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は同一又は異なり、それぞれ水素及び  $C_1 - C_4$  - アルキル（例えば、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）であり、ここで、 $R^2$  及び  $R^3$  は、好ましくは両方が *tert*-ブチルではない。

【0103】

特に好ましい実施形態では、 $R^1$  はメチルであり、 $R^2$  及び  $R^3$  はそれぞれ水素であり、又は、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  がそれぞれ水素である。他の好ましい環式有機カーボネートは、ピニレンカーボネート、式 (XII) である。

30

【0104】

【化2】



【0105】

40

無水状態、すなわち、水含量が 1 ppm ~ 0.1 質量%（例えばカールフィッシャー滴定により測定）である 1 種又は複数種の溶媒を用いることが好ましい。

【0106】

本発明の一実施形態では、本発明の電気化学電池は、1 種以上の導電性塩を含有し、好ましくは、導電性塩はリチウム塩である。好適なリチウム塩の例は、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC(CnF_{2n+1}SO_2)_3$ 、リチウムイミド（例えば  $LiN(CnF_{2n+1}SO_2)_2$ 、 $n$  は 1 ~ 20 の整数、 $LiN(SO_2F)_2$ 、 $Li_2SiF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiAlCl_4$ ）及び一般式  $(CnF_{2n+1}SO_2)_m X Li$  であり、 $m$  は下記のように定義される：

$m = 1$  (X が酸素及び硫黄から選択される場合)

50

m = 2 ( X が窒素及びリンから選択される場合 )

m = 3 ( X が炭素及び珪素から選択される場合 )

【 0 1 0 7 】

好ましい導電性塩は、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$  から選択され、特に、 $\text{LiPF}_6$  と  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  が好ましい。

【 0 1 0 8 】

本発明の一実施形態では、本発明の電気化学電池が 1 以上のセパレータを有し、当該セパレータにより、電極同士が機械的に分離される。好ましいセパレータは、ポリマーフィルムであり、特に、多孔質ポリマーフィルムであって、金属リチウムに対し、硫化リチウムに対し、そして、多硫化リチウムに対し非活性なものである。セパレータとして特に好ましい材料は、ポリオレフィンであり、特に、多孔質ポリエチレンフィルムと多孔質ポリプロピレンフィルムである。

10

【 0 1 0 9 】

ポリオレフィンセパレータ、特に、ポリエチレン又はポリプロピレンのセパレータは、多孔度（空隙率）が 35 ~ 45 % の範囲にある。好適な孔直径は、例えば、30 ~ 500 nm の範囲にある。

【 0 1 1 0 】

本発明の他の実施形態では、選択されるセパレータは、無機粒子を備えた PET 不織布を用いて作成されたセパレータである。このようなセパレータは、多孔度が 40 ~ 55 % の範囲にある。好適な孔直径は、例えば、80 ~ 750 nm の範囲にある。

20

【 0 1 1 1 】

本発明の電気化学電池は、リチウムイオンバッテリーに組み込むことができる。

【 0 1 1 2 】

従って、本発明は、上記本発明の電気化学電池をリチウムイオンバッテリーで使用方法も提供する。

【 0 1 1 3 】

本発明は、更に、少なくとも 1 種の上記本発明の電気化学電池を有するリチウムイオンバッテリーを提供する。本発明の電気化学電池は、本発明のリチウムイオンバッテリーの内部で、例えば、直列接続又は並列接続で、互いに組み合わせることが可能であり、直列接続が好ましい。

30

【 0 1 1 4 】

本発明の電気化学電池は、特に高い容量、繰り返し充電後であっても高性能であり、かつ、電池寿命が非常に長いという点で優れている。本発明の電気化学電池は、車両、電機モータで動作する自転車（例えば電動アシスト自転車、pedelecs）、飛行機、船又は設置型電力貯蔵（stationary energy stores）での使用に非常に適している。このような使用が、本発明の主題の更なる部分を形成する。

【 0 1 1 5 】

本発明は、更に、上記本発明の電気化学電池を、自動車、電機モータにより動作する自転車、飛行機、船又は設置型電力貯蔵で使用方法も提供する。

40

【 0 1 1 6 】

これら装置での本発明のリチウムイオンバッテリーの使用は、再充電前のより長い動作時間と、より長い動作時間の間、より少ない容量ロスという利益を提供する。本発明が、より低いエネルギー密度の電気化学電池と同等の動作時間をもたらすとしたら、より重い電気化学電池を許容すべきである。

【 0 1 1 7 】

本発明は、従って、装置、特に移動可能装置（モバイル装置）での、本発明のリチウムイオンバッテリーの使用も提供する。移動可能装置の例は、車両（例えば自動車）、自転車、飛行機又は水上乗り物（例えば、ボートや船）である。他の移動可能装置の例は持ち運び可能なものであって、例えば、コンピュータ（特にラップトップ型）、電話又は電動

50

工具（例えば建設事業からのもの、特に、ドリル、バッテリー駆動スクリュードライバー又はバッテリー駆動タッカ（鋌打ち機）など）である。

【0118】

本発明は、炭素複合材料の使用方法も提供し、当該炭素複合材料は、

（a）少なくとも１種の炭素質出発材料の炭化生成物と、当該炭化生成物に取り込まれた、

（a a）粒子のアスペクト比が少なくとも１０である、少なくとも１種の導電性添加剤粒子を含有し、

当該炭素複合材料は、電気化学電池の製造、より好ましくは電気化学電池用の電極の製造、更により好ましくは電気化学電池のカソードの製造、特にリチウム 硫黄電池用の硫黄カソードの製造用である。

10

【0119】

炭素複合材料の、炭素質出発材料の、炭化生成物（a）の、そして粒子（a a）の好ましい実施形態及び明細書は、本発明の硫黄 炭素複合材料に関するそれらの成分の上記記載と対応する。

【0120】

本発明は、以下の実施例により説明されるが、これに限定されるものではない。％で示す表記は、特に言及しない限りは、質量％に関するものである。

【実施例】

【0121】

20

I．少なくとも１種の炭素質出発材料の炭化生成物の合成

I．１ 本発明の炭素複合材料C．１の合成

30．7 gのコーンスターチ（アルドリッチ社）を、先ず、0．76 gのMF C 1 1 0炭素繊維（Carbon-NT&F 21社製、A-7000Eisenstadt）とモータを用いて混合し、次いで、窒素パージするつぼ中、600、2時間熱分解した。次に、得られた生成物の粗粒を、ボールミル（Fritsch Pulverisette社）中で300rpm10分間すり碎き、粉碎して、微粉末を得た（生産量6．9 g）。

【0122】

I．２ 本発明以外の炭化生成物V - C．２の合成

30．8 gのコーンスターチ（アルドリッチ社）を、窒素パージするつぼ中、600、2時間熱分解した。次に、硬質で、光沢のある黒色の生成物粗粒を取り除き、秤量し、粉碎した。すり碎いた微粉末の残り6．05 gを、0．75 gのMF - C 1 1 0炭素繊維（Carbon-NT&F 21社製、A-7000Eisenstadt）とボールミル（Fritsch Pulverisette社）中で300rpm、10分間、均質化した。

30

【0123】

II．硫黄 炭素材料の合成

II．１ 本発明の硫黄 炭素複合材料SC．１の合成

事前に製造した材料C．１の1 gを、6 gの硫黄（アルドリッチ社）とモータを用い緊密に混合し、180、窒素パージした密閉スチール製オートクレーブ中で6時間熱処理した。冷却後、得られた硫黄 炭素複合材料SC．１を、300rpm、ボールミル（Fritsch Pulverisette社）中で10分間粉碎した。最終的に、灰色材料S．１の硫黄含有量を元素分析で測定したところ、その値は84．2％であった。

40

【0124】

II．２ 本発明以外の硫黄 炭素材料V - SC．２の合成

事前に製造した材料V - C．２の1 gを、6 gの硫黄とモータを用いて混合し、180、窒素パージ下の密閉したスチールオートクレーブ中で6時間熱処理した。冷却後、得られた灰色の硫黄 炭素材料V - SC．２を、300rpm、ボールミル（Fritsch Pulverisette社）中で10分間粉碎した。最後に、V - SC．２の硫黄含有量を元素分析により測定したところ、その値は83％であった。

【0125】

50



## I I I . カソードの製造

## I I I . 1 S C . 1 からの本発明カソード K の製造

カソード材料のスラリーを製造するため、0.295 g のカーボンブラック ( S u p e r P 、スイス、ボディオ 6 7 4 3 の T i m c a l 社より商業的に入手可 ) と、0.050 g のポリビニルアルコール ( C e l v o l 4 2 5 、米国、C e l a n e s e 社より商業的に入手可 ) を、S C . 1 の懸濁液 0.655 g と、約 10 m l の水 / イソプロパノール ( 1 : 1 ) に添加した。分散のため、混合物をステンレス鋼製の粉碎容器に移し、ボールミル ( F r i t s c h 社の P u l v e r i s e t t e ) を使用し、ステンレス鋼ボールで 300 r p m 、30 分間攪拌した。分散後、非常に均質なクリーム状粘度を持つスラリーが製造された ( 少量の水 / イソプロパノールの添加により、所望の濃度が各ケースで確立された ) 。このスラリーをアルミニウム箔に手動のコーティングバー ( 隙間幅 140  $\mu$  m ) を用いて塗布した。次いで、湿った電極テープを減圧下、乾燥キャビネット中 40 で一晩乾燥させた。荷重 ( loading ) 2.53 m g / c m <sup>2</sup> の固体を得た。出発材料から、理論的にカソード中の硫黄含量 55 % が算出された。

10

## 【 0 1 2 6 】

## I I I . 2 V - S C . 2 からの本発明外の比較カソード V - K . 2 の製造

カソード材料のスラリーを製造するため、0.294 g のカーボンブラック ( S u p e r P 、スイス、ボディオ 6 7 4 3 の T i m c a l 社より商業的に入手可 ) と、0.051 g のポリビニルアルコール ( C e l v o l 4 2 5 、米国、C e l a n e s e 社より商業的に入手可 ) を、V - S C . 2 の懸濁液 0.655 g と、約 10 m l の水 / イソプロパノール ( 1 : 1 ) に添加した。分散のため、混合物をステンレス鋼製の粉碎容器に移し、ボールミル ( F r i t s c h 社の P u l v e r i s e t t e ) を使用し、ステンレス鋼ボールで 300 r p m 、30 分間攪拌した。分散後、非常に均質なクリーム状粘度を持つスラリーが製造された ( 少量の水 / イソプロパノールの添加により、所望の濃度が各ケースで確立された ) 。このスラリーをアルミニウム箔に手動のコーティングバー ( 隙間幅 140  $\mu$  m ) を用いて塗布した。次いで、湿った電極テープを減圧下、乾燥キャビネット中 40 で一晩乾燥させた。荷重 ( loading ) 2.51 m g / c m <sup>2</sup> の固体を得た。出発材料から、理論的にカソード中の硫黄含量 55 % が算出された。

20

## 【 0 1 2 7 】

## I V . 電気化学電池中でのカソード試験

本発明のカソード K . 1 及び比較例のカソード V - K . 2 の電気化学的特徴に関し、図 1 のように、電気化学電池を作製した。このために、I I I で製造したカソードと、以下の成分を各ケースで使用した。

30

## 【 0 1 2 8 】

アノード : L i 箔、厚さ 50  $\mu$  m

セパレータ : 微孔性、厚さ 38  $\mu$  m の 3 重膜 ( P P / P E / P P ) 、C e l g a r d ( 登録商標 ) 2340 とし商業的に入手可

カソード : 実施例 I I I によるもの

電解質 : ジオキソランとジメトキエタンの 1 : 1 混合物中、1 M の L i T F S I ( L i N ( S O <sub>2</sub> C F <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )

40

## 【 0 1 2 9 】

図 1 は、本発明及び本発明外の複合材料を試験するための電気化学電池を分解した概略構造を示している。

## 【 0 1 3 0 】

各電気化学電池の充電及び放電を、交互に相対電流 ( カソード面積に基づく ) 0.45 m A / c m <sup>2</sup> ( 充電 ) 及び 0.70 A / c m <sup>2</sup> ( 放電 ) で、電圧限界 1.8 ~ 2.5 の間で行った。2つの電気化学電池の試験結果を表 1 にまとめた。

## 【 0 1 3 1 】

【表 1】

表 1：本発明及び比較例の電気化学電池の試験結果

実施例	放電容量 5 サイクル [mA·h/g S]	放電容量 3.0 サイクル [mA·h/g S]	放電容量 5.0 サイクル [mA·h/g S]	放電容量 7.0 サイクル [mA·h/g S]
SC. 1を主とする カソードK.1	1150	1125	1100	900
V-SC. 2を主とする カソードV-K.2	1125	1100	(電池崩壊)	0

10

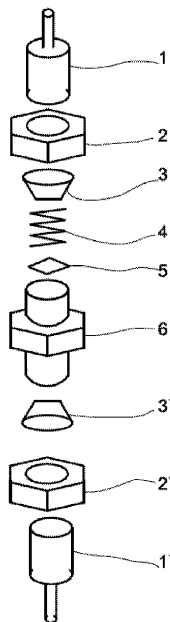
## 【符号の説明】

## 【 0 1 3 2 】

- 1、1'    ボルト  
 2、2'    ナット  
 3、3'    シーリングリング（各場合で 2 個、2 番目のやや小さいシーリングリングは、各場合でここでは図示しない）  
 4    渦巻きばね  
 5    ニッケル出力コンダクタ  
 6    筐体（ハウジング）

【図 1】

Fig. 1



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Internationales Aktenzeichen PCT/IB2013/056393
<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> <b>H01M 4/133(2010.01) i; H01M 4/1393(2010.01) i</b> Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPC: H01M4/- Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) WPI, EPDOC, CNPAT, CNTXT, CNKI: basf, lithium 2w sulfur, batter+ or cell+, carboniz+, sulfur 2w carbon, composite, carbonaceous, fiber, electrically w conductive, additive, cathode, anode		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CN 102208608A (LIU, J.H.) 05 Okt. 2011 (05.10.2011) anspruch 3	1-20
A	CN 101841036A (GENG, S.D.) 22 Sep. 2010 (22.09.2010) beispiel 1-3	1-20
A	JP 4899396B2 (SUMITOMO BAKELITE CO. LTD.) 13 Jan. 2012 (13.01.2012) beispiel 1-5	1-20
A	US 2011/0165462A1 (ZHAMU, A.et al.) 07 Jul. 2011 (07.07.2011) beispiel 1-9	1-20
A	US 2011/0165466A1 (ZHAMU, A.et al.) 07 Jul. 2011 (07.07.2011) beispiel 1-8	1-20
<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 19 Jun. 2014 (19. 06. 2014)		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 08 Jul. 2014 (08. 07. 2014)
STATE INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE OF THE P.R.CHINA(ISA/CN) 6,Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing 100088 Facsimile No.(86-10)62019451		Bevollmächtigter Bediensteter TONG, Jingyi Tel.: (86-10)010-62414132

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**  
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/IB2013/056393

CN102208608A	05.10.2011	CN102208608B	29.05.2013
CN101841036A	22.09.2010	Keine	
JP4899396B2	13.01.2012	JP2007091511A	12.04.2007
US2011/0165462A1	07.07.2011	Keine	
US2011/0165466A1	07.07.2011	Keine	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2013/056393

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/1393(2010.01)i

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)

H01M4/-

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)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNTXT, CNKI: basf, lithium 2w sulfur, batter+ or cell+, carboniz+, sulfur 2w carbon, composite, carbonaceous, fiber, electrically w conductive,additive, cathode, anode

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102208608 A (LIU, J.H.) 05 October 2011 (2011-10-05) claim 3	1-20
A	CN 101841036 A (GENG, S.D.) 22 September 2010 (2010-09-22) example 1-3	1-20
A	JP 4899396 B2 (SUMITOMO BAKELITE CO. LTD.) 13 January 2012 (2012-01-13) example 1-5	1-20
A	US 2011/0165462 A1 (ZHAMU, A.ET AL.) 07 July 2011 (2011-07-07) example 1-9	1-20
A	US 2011/0165466 A1 (ZHAMU, A.ET AL.) 07 July 2011 (2011-07-07) example 1-8	1-20

☐ 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	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

19 June 2014

Date of mailing of the international search report

11 September 2014

Name and mailing address of the ISA/

STATE INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE OF THE  
P.R.CHINA(ISA/CN)  
6,Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing  
100088 China

Authorized officer

TONG,Jingyi

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No. (86-10)010-62414132

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family membersInternational application No.  
PCT/IB2013/056393

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN102208608A	05.10.2011	CN102208608B	29.05.2013
CN101841036A	22.09.2010	None	
JP4899396B2	13.01.2012	JP2007091511A	12.04.2007
US2011/0165462A1	07.07.2011	None	
US2011/0165466A1	07.07.2011	None	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/IB2013/056393**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
CN	102208608	A	05 October 2011	CN	102208608	B 29 May 2013
CN	101841036	A	22 September 2010	Non e		
JP	4899396	B2	13 January 2012	JP	2007091511	A 12 April 2007
US	2011/0165462	A1	07 July 2011	Non e		
US	2011/0165466	A1	07 July 2011	Non e		

## 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 4/13 (2010.01)</b>		H 0 1 M 4/13	
<b>H 0 1 M 10/052 (2010.01)</b>		H 0 1 M 10/052	
<b>H 0 1 M 10/0569 (2010.01)</b>		H 0 1 M 10/0569	
<b>H 0 1 M 10/0565 (2010.01)</b>		H 0 1 M 10/0565	

(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,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,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,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ

(72)発明者 クリモフ, エヴゲニ  
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 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  
(72)発明者 ライトナー, クラウス  
ドイツ、6 7 0 5 9 ルートヴィッヒスハーフェン、ダンツィガー プラッツ 3  
(72)発明者 ブルジビルスキ, ペーター  
ドイツ、6 7 0 6 3 ルートヴィッヒスハーフェン、レナオシュトラッセ 8

F ターム(参考) 4G146 AA01 AB06 AC02A AD17 BA31 BB04 BC03 BC23 BC33A BC33B  
BC34A BC35A BC36A BC37B CB09 CB10 CB11 CB19 CB32  
5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ06 AJ11 AK05 AL11 AL12 AL13 AM02  
AM03 AM04 AM07 AM16 BJ12 CJ02 CJ08 DJ08 DJ12 DJ15  
DJ16 EJ01 EJ04 EJ05 EJ12 HJ01 HJ05 HJ14 HJ20  
5H050 AA02 AA07 AA08 AA12 AA14 BA15 BA16 CA11 CB11 CB12  
CB13 DA02 DA09 DA11 EA01 EA02 EA08 EA10 EA12 EA23  
FA12 FA16 FA17 GA02 GA10 HA01 HA05 HA14 HA17