

(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2022-549880  
(P2022-549880A)

(43)公表日 令和4年11月29日(2022.11.29)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード(参考)
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/38</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/38</i>	<i>Z</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/36</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/36</i>	<i>A</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/58</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/58</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/60</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/60</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/62</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>4/36</i>	<i>C</i>
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 59 頁) 最終頁に続く					

(21)出願番号	特願2022-519205(P2022-519205)	(71)出願人	521552350
(86)(22)出願日	令和2年9月25日(2020.9.25)		コナミックス インコーポレイテッド
(85)翻訳文提出日	令和4年4月5日(2022.4.5)		アメリカ合衆国 ニューヨーク 1 4 8 5
(86)国際出願番号	PCT/US2020/052885		0, イサカ, ブラウン ロード 6 1
(87)国際公開番号	W02021/062277	(74)代理人	100078282
(87)国際公開日	令和3年4月1日(2021.4.1)		弁理士 山本 秀策
(31)優先権主張番号	62/906,869	(74)代理人	100113413
(32)優先日	令和1年9月27日(2019.9.27)		弁理士 森下 夏樹
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	100181674
			弁理士 飯田 貴敏
		(74)代理人	100181641
			弁理士 石川 大輔
		(74)代理人	230113332
			弁護士 山本 健策
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】電池用途用の官能化ポリマー

(57)【要約】

本出願は、アニオン官能化された伝導性ポリマーを含むナノ粒子などのナノ構造材料及びその製造方法に関する。ナノ構造を二次電池または他のエネルギー貯蔵装置に対する電極材料として用いてもよい。

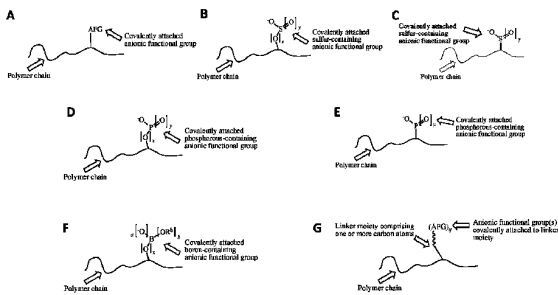


Fig. 1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ナノ構造材料であって、  
ポリマーと電気活性硫黄組成物とを含み、  
前記ポリマーは、電気伝導性であり、前記ポリマーに共有結合している 1 つ以上のアニオン性官能基を含む構造を有する、前記ナノ構造材料。

## 【請求項 2】

前記 1 つ以上のアニオン性官能基は、硫黄、セレン、窒素、リン、スズ、及びボロン、またはそれらの組み合わせからなる群から選択された 1 つ以上のヘテロ原子を含む請求項 1 に記載のナノ構造材料。

10

## 【請求項 3】

前記アニオン性官能基のうちの少なくとも 1 つは硫黄を含む請求項 1 に記載のナノ構造材料。

## 【請求項 4】

前記アニオン性官能基のうちの少なくとも 1 つは、チオレート、サルフェート、スルホネート、スルフェナート、及びスルフィナート、またはそれらの組み合わせからなる群から選択される請求項 3 に記載のナノ構造材料。

## 【請求項 5】

前記アニオン性官能基のうちの少なくとも 1 つはスルホネートを含む請求項 4 に記載のナノ構造材料。

20

## 【請求項 6】

前記アニオン性官能基のうちの少なくとも 1 つはリンを含む請求項 1 に記載のナノ構造材料。

## 【請求項 7】

前記アニオン性官能基のうちの少なくとも 1 つはボロンを含む請求項 1 に記載のナノ構造材料。

## 【請求項 8】

前記アニオン性官能基のうちの少なくとも 1 つはスズを含む請求項 1 に記載のナノ構造材料。

## 【請求項 9】

前記アニオン性官能基のうちの少なくとも 1 つはカルボキシレートであるかまたはカルボキシレートを含む請求項 1 に記載のナノ構造材料。

30

## 【請求項 10】

前記電気活性硫黄組成物は、元素硫黄、硫化リチウム、及び硫黄含有ポリマー、またはそれらの組み合わせからなる群から選択される請求項 1 に記載のナノ構造材料。

## 【請求項 11】

前記電気伝導性ポリマーはポリアニリンを含む請求項 1 に記載のナノ構造材料。

## 【請求項 12】

前記電気伝導性ポリマーは多複素環、ポリエン、またはポリアレンからなる群から選択される請求項 1 に記載のナノ構造材料。

40

## 【請求項 13】

前記ナノ構造材料はナノ粒子の形態である請求項 1 に記載のナノ構造材料。

## 【請求項 14】

前記ナノ粒子はコアシェル形態を有する請求項 13 に記載のナノ構造材料。

## 【請求項 15】

前記シェルは前記電気伝導性ポリマーを含む請求項 14 に記載のナノ構造材料。

## 【請求項 16】

前記コアは前記電気活性硫黄を含む請求項 14 に記載のナノ構造材料。

## 【請求項 17】

前記ナノ構造材料は卵黄シェルナノ粒子を含む請求項 13 に記載のナノ構造材料。

50

## 【請求項 18】

前記シェルは前記電気伝導性ポリマーを含み、前記シェルは内部体積を規定し、前記卵黄は、前記電気活性硫黄を含み、前記シェルによって規定された内部体積の約20%～約80%を占有する請求項17に記載のナノ構造材料。

## 【請求項 19】

カソードの製造で用いる混合物であって、請求項1に記載のナノ構造材料、電気伝導性添加剤、及び結合剤を含む前記混合物。

## 【請求項 20】

請求項19に記載の混合物から得られたカソード。

## 【請求項 21】

請求項20に記載のカソードを含む電気化学セル。

## 【請求項 22】

ナノ構造材料を製造するための方法であって、  
前記材料はポリマーと電気活性硫黄組成物とを含み、  
前記ポリマーは、電気伝導性であり、前記ポリマーに共有結合している1つ以上のアニオン性官能基を含む構造を有し、  
前記方法は、前記アニオン性官能基または前記アニオン性官能基に対する前駆体を含むモノマーを重合するステップを含む、前記方法。

## 【請求項 23】

前記アニオン性官能基を含む前記モノマーはスルホン化アニリンを含む請求項22に記載の方法。

## 【請求項 24】

アニオン性官能基または官能基前駆体を含む前記モノマーを、アニオン性官能基も官能基前駆体も含まないモノマーによって共重合する請求項22に記載の方法。

## 【請求項 25】

ナノ構造材料を製造するための方法であって、  
前記材料はポリマーと電気活性硫黄組成物とを含み、  
前記ポリマーは、電気伝導性であり、前記ポリマーに共有結合している1つ以上のアニオン性官能基を含む構造を有し、  
前記方法は、アニオン性官能基を含まないモノマーを重合して前記ポリマーを形成するステップと、前記ポリマーを後重合ステップにおいて修飾して前記アニオン性官能基を導入する以後のステップとを含む、前記方法。

## 【請求項 26】

前記後重合ステップは前記ポリマーをスルホン化することを含む請求項25に記載の方法。

## 【請求項 27】

ナノ構造材料を製造するための方法であって、  
前記材料はポリマーと電気活性硫黄組成物とを含み、  
前記ポリマーは、電気伝導性であり、前記ポリマーに共有結合している1つ以上のアニオン性官能基を含む構造を有し、  
前記方法は、前記アニオン性官能基またはこのようなアニオン性官能基の前駆体による前記ポリマーの随伴する官能化に至る条件下でモノマーを重合するステップを含む、前記方法。

## 【請求項 28】

ナノ構造材料であって、  
ポリマーと電気活性硫黄組成物とを含み、  
前記ポリマーは、以下の化学式M1に一致する繰り返し単位を含み、

10

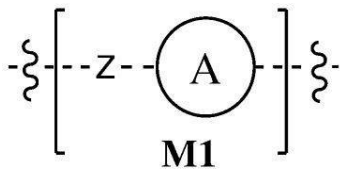
20

30

40

50

【化 7 9】



ここで、Zは、前記ポリマー鎖内の各存在において独立に、 $-\text{N}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{S}-$ 、及びカチオン、ラジカル、ラジカルカチオン、またはこれらのうちいずれかのプロトン化したバージョンからなる群から選択され、Rは、各存在において独立に、 $-\text{H}$ 、随意的に置換される $\text{C}_{1-4}$ 脂肪族、及び随意的に置換されるアリールからなる群から選択され、各波線の結合は、前記ポリマー鎖内の各存在において独立に、このような結合（複数可）によって接続される原子の原子価及び電荷に一致する単結合または二重結合であり得て、

【化 8 0】

10

Ⓐ

20

は非複素環式芳香族モイエティであり、各

【化 8 1】

Ⓐ

は前記ポリマー鎖内の各存在において同じかまたは異なり得て、  
前記ポリマー内の前記

【化 8 2】

30

Ⓐ

基の少なくとも一部はアニオン性官能基によって置換される、前記ナノ構造材料。

【請求項 2 9】

$-\text{Z}-$ は $-\text{N}-$ または $-\text{NR}$ である請求項 2 8に記載のナノ構造材料。

【請求項 3 0】

【化 8 3】

40

Ⓐ

は、随意的に置換されるフェニレンを含む請求項 2 8に記載のナノ構造材料。

【請求項 3 1】

各

50

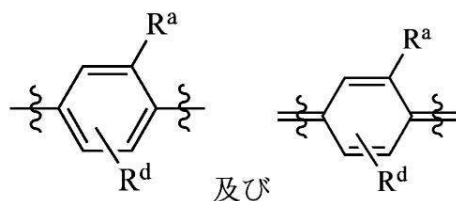
## 【化 8 4】

Ⓐ

は、

## 【化 8 5】

10



からなる群から独立に選択され、

20

$R^a$ はアニオン性官能基を含み、

$R^d$ は存在するかまたは不在であり得て、存在する場合、環上の1つ以上の置換可能な位置に存在し得て、各 $R^d$ は、各存在において、 $R^a$ 基、ハロゲン原子、 $-OR$ 、 $-OC(O)R'$ 、 $-OCO_2R'$ 、 $-OC(O)N(R')_2$ 、 $-OCN$ 、 $-OSi(R)_3$ 、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)N(R')_2$ 、 $-C(N)N(R')_2$ 、 $-CN$ 、 $-C(S)$ または $-C(S)SR$ 、 $-C(S)N(R)_2$ 、 $-N(R)_2$ 、 $-NRC(O)R$ 、 $-NRCO_2R$ 、 $-NRC(O)N(R)_2$ 、 $-NRC(N)R$ 、 $-NRC(N)N(R)_2$ 、 $-N^+(R)_3$ 、 $-NRSO_2R$ 、 $-NCO$ 、 $-NO_2$ 、 $-N_3$ 、 $-NROR$ 、 $-SR$ 、 $-S^+(R)_2$ 、 $-SO_2R$ 、 $-SOR$ 、 $-SO_2N(R)_2$ 、 $-SC(O)SR$ 、 $-SC(S)SR$ 、 $-Si(R)_3$ 、または $C_{1-20}$ 脂肪族からなる群から選択された随意的に置換されるラジカル； $C_{1-20}$ ヘテロ脂肪族；フェニル；3～8員環の飽和または部分不飽和の単環式炭素環、7～14員環の飽和、部分不飽和または芳香族多環式炭素環；窒素、酸素、または硫黄から独立に選択される1～4ヘテロ原子を有する5～6員環の単環式ヘテロアリール環；窒素、酸素、または硫黄から独立に選択される1～3ヘテロ原子を有する3～8員環の飽和または部分不飽和複素環；窒素、酸素、または硫黄から独立に選択される1～5ヘテロ原子を有する6～12員環の多環式飽和または部分不飽和複素環；または窒素、酸素、または硫黄から独立に選択される1～5ヘテロ原子を有する8～10員環の二環式ヘテロアリール環からなる群から独立に選択され、ここで、2つ以上の $R^d$ 基は介在原子と一緒に、1つ以上のヘテロ原子を随意的に含む1つ以上の随意的に置換される環を形成し得る、請求項28に記載のナノ構造材料。

30

40

【請求項32】

$R^a$ は、硫黄、セレン、リン、スズ、またはボロンを含有する官能基である請求項31に記載のナノ構造材料。

【請求項33】

$R^a$ は硫黄を含む請求項32に記載のナノ構造材料。

【請求項34】

$R^a$ は、チオレート、サルフェート、スルホネート、スルフェナート、及びスルフィナートからなる群から選択される請求項33に記載のナノ構造材料。

【請求項35】

$R^a$ はスルホネートを含む請求項34に記載のナノ構造材料。

50

## 【請求項 3 6】

R<sup>a</sup>はリンを含む請求項 3 2 に記載のナノ構造材料。

## 【請求項 3 7】

R<sup>a</sup>はカルボキシレートを含む請求項 3 2 に記載のナノ構造材料。

## 【請求項 3 8】

アニオン性官能基によって置換されていない繰り返し単位をさらに含む請求項 3 1 に記載のナノ構造材料。

## 【請求項 3 9】

前記ポリマーは、アニオン性官能基を含む繰り返し単位とアニオン性官能基を含まない繰り返し単位との比が、1 : 10 よりも大きい、1 : 5 よりも大きい、1 : 4 よりも大きい、1 : 3 よりも大きい、1 : 2 よりも大きい、1 : 1 よりも大きい、2 : 1 よりも大きい、3 : 1 よりも大きい、4 : 1 よりも大きい、または 5 : 1 よりも大きいことを特徴とする請求項 3 8 に記載のナノ構造材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、米国特許仮出願第 62/906,869 号（2019 年 9 月 27 日に提出）に対する優先権及び利益を主張する。この文献の内容は、参照によりその全体において本明細書に組み込まれている。

## 【0002】

本出願は、官能化ポリマーを含むナノ構造材料に関する。ナノ構造材料は、二次電池及び他のエネルギー貯蔵装置に対する組成物の製造において有用である。

## 【背景技術】

## 【0003】

次世代充電電池の商業開発における主な目的は、従来技術のリチウムイオン電池よりもエネルギー密度が高い電池を得ることである。この目標に対する最も有望なアプローチの 1 つは、硫黄カソードとリチウム金属アノードとを一緒に用いることである。硫黄は安価で、豊富で、現在のリチウムイオンセルで用いている従来の金属酸化物系インターカレーションカソードよりも一桁高い理論上の充電容量が得られる。同様に、金属リチウムに基づくアノードは、現在のリチウムイオンセルで用いているリチウムグラファイトアノードよりもエネルギー密度が高い。

## 【0004】

しかし、実用的なリチウム硫黄電池を製造することは達成しにくい目標であった。硫黄カソードを悩ます問題の中で、最も重大なもの 1 つは、電池放電中に形成される多硫化リチウム中間生成物の溶解に起因する。これらの化合物は電解質中に溶けやすく、カソードに保持することが難しい。加えて、硫化物アニオンは非常に求核性であるため、市販のリチウムイオン電池内で用いられる多くの化学物質との間に非適合性が生じる。詳細には、硫化物は、リチウムイオン電池内で電解質として通常用いられるアルキレンカーボネートと容易に反応する。このため、硫黄電池内でカーボネートの代わりにエーテル電解質（たとえば、ジメトキシエタン（DME）及び 1,3-ジオキサラン（DOL））が広く用いられている。しかしながら、エーテル溶媒は酸化的に不安定で、非常に可燃性であり、リチウムアノード上に（SEI）安定した固体電解質界面を形成しない。これは、驚くべき問題であり、硫黄カソードとリチウム金属アノードの異なる要求を同時に満たす高性能システムの開発は、依然として実現が難しい目標である。

## 【0005】

したがって、元素硫黄は電池カソード材料として 50 年以上研究されているが、一般に商業化できるための基本的な問題はまだ解決されていない。リチウム硫黄電池の容量及びサイクル寿命は徐々に改善されているが、多硫化物の損失を防ぎ、硫黄化学及びリチウム金属アノードに適合できるシステム化学を形成するためには著しい改善が必要である。

【0006】

本発明では、これら及び関連する問題に対する解決策を提供する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

とりわけ、本発明は、官能化ポリマーを含む設計されたナノ構造材料を適用して、リチウム電池における問題（たとえば、活性物質の体積変化に適応すること、種々のカソード材料に対して最適化された電解質と添加剤とを金属リチウムアノードと組み合わせるという問題に対処すること）を解決することができるという認識を包含している。

【0008】

特定の実施形態では、本発明によって、ポリマーと電気活性硫黄組成物とを含むナノ構造材料であって、ポリマーは、電気伝導性であり、ポリマーに共有結合している1つ以上のアニオン性官能基を含む構造を有する、ナノ構造材料が提供される。

【0009】

特定の実施形態では、提供されるナノ構造材料は、ナノ構造材料がナノ粒子の形態であることを特徴とする。特定のそのような実施形態では、ナノ粒子はコアシェル形態を有する。特定のそのような実施形態では、シェルは電気伝導性ポリマーを含む。特定のそのような実施形態では、コアは電気活性硫黄を含む。特定のそのような実施形態では、提供されるナノ構造材料は、それらが卵黄シェルナノ粒子の形態であることを特徴とする。特定のそのような実施形態では、シェルは、電気伝導性ポリマーを含み、内部体積を規定し、卵黄は、電気活性硫黄を含み、シェルによって規定された内部体積の約20%～約80%を占有する。

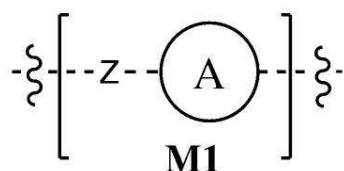
【0010】

本発明によって、とりわけ、電気化学装置に対する電極の構築において有用性がある組成物が提供される。特定の実施形態では、本発明によって、カソードの製造で用いる混合物であって、本明細書で説明するナノ構造材料、電気伝導性添加剤、及び結合剤を含む混合物が提供される。特定の実施形態では、本発明は、このような混合物から得られたカソードに関する。特定の実施形態では、本発明は、このようなカソードを含む電気化学セルに関する。

【0011】

特定の実施形態では、本発明のナノ構造材料のポリマーは、以下の化学式M1に一致する繰り返し単位を含み、

【化1】



ここで、Zは、ポリマー鎖内の各存在において独立に、 $\text{---N---}$ 、 $\text{---NR---}$ 、 $\text{---S---}$ 、及びカチオン、ラジカル、ラジカルカチオンまたはこれらのうちいずれかのプロトン化したバージョンからなる群から選択され、Rは、各存在において独立に、 $\text{---H}$ 、随意的に置換される $\text{C}_{1-4}$ 脂肪族、及び随意的に置換されるアリールからなる群から選択され、各波線の結合は、ポリマー鎖内の各存在において独立に、このような結合（複数可）によって接続される原子の原子価及び電荷に一致する単結合または二重結合であり得て、

10

20

30

40

50

【化2】

Ⓐ

は非複素環式芳香族モイエティであり、各

【化3】

10

Ⓐ

はポリマー鎖内の各存在において同じかまたは異なり得て、ポリマー内の

【化4】

20

Ⓐ

基の少なくとも一部はアニオン性官能基によって置換される。

【0012】

別の態様では、本発明によって、本明細書で説明するナノ構造材料を製造する方法が提供される。

定義

【0013】

本開示をより容易に理解するために、特定の用語を以下で最初に定義する。以下の用語及び他の用語に対するさらなる定義については、明細書の全体を通して述べる。

【0014】

本出願では、文脈から特に明らかなでない限り、用語「a」は「少なくとも1つ」を意味するものと理解され得る。本出願で用いるように、用語「または」は「及び／または」を意味するものと理解され得る。本出願では、用語「含んでいる (comprising)」及び「含んでいる (including)」は、箇条書きにされたコンポーネントまたはステップを（それらだけで示されていようと、1つ以上のさらなるコンポーネントまたはステップとともに示されていようと）包含するものと理解され得る。本出願で用いるように、用語「含む (comprise)」及び用語の変化、たとえば「含んでいる (comprising)」及び「含む (comprises)」は、他の添加物、コンポーネント、整数、またはステップを除外することを意図していない。

30

【0015】

約、ほぼ： 本明細書で用いるように、用語「約」及び「ほぼ」は同等物として用いられる。特に明記しない限り、用語「約」及び「ほぼ」は、当業者であれば分かるであろう標準偏差を許容するものと理解され得る。本明細書で範囲が与えられた場合、端点は含まれる。約／ほぼを伴ってまたは伴わずに本出願で用いる任意の数字は、当業者によって理解される何らかの通常のバラツキに及ぶことが意図されている。いくつかの実施形態では、用語「ほぼ」または「約」は、特に明記しない限りまたは文脈から特に明らかなでない限り、提示した参照値の両方向（よりも大きいかまたはよりも小さい）において、25%、20%、19%、18%、17%、16%、15%、14%、13%、12%、11%、10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%、またはそれ以下に入る値の範囲を指す（ただし、このような数字が、可能な値の100%を超える場合は除く）。

40

50



## 【0016】

脂肪族：本明細書で用いるように、用語「脂肪族」は、完全に飽和しているかもしくは不飽和の1つ以上の単位を含む直鎖（すなわち、非分岐）もしくは分岐、置換もしくは未置換の炭化水素鎖、または完全に飽和しているかもしくは不飽和の1つ以上の単位を含む単環式炭化水素もしくは二環式炭化水素を包含するものと理解され得る。特に指示がない限り、脂肪族基は1～12の脂肪族炭素原子を含む。いくつかの実施形態では、脂肪族基は1～6の脂肪族炭素原子を含む。いくつかの実施形態では、脂肪族基は1～5の脂肪族炭素原子を含む。いくつかの実施形態では、脂肪族基は1～4の脂肪族炭素原子を含む。いくつかの実施形態では、脂肪族基は1～3の脂肪族炭素原子を含む。好適な脂肪族基としては以下が挙げられるが、これらに限定されない。直鎖または分岐の、置換または未置換のアルキル、アルケニル、アルキニル基、及びこれらの混成。

10

## 【0017】

電気活性物質：本明細書で用いるように、用語「電気活性物質」は、その酸化状態を変えるか、または化学結合の形成または破壊に、電気化学反応の電荷移動ステップに参加する物質を指す。

## 【0018】

ナノ粒子、ナノ構造、ナノ材料：本明細書で用いるように、これらの用語は、ナノスケール寸法の粒子またはナノスケール構造を有する材料を示すために交換可能に使用され得る。ナノ粒子は本質的に、任意の形状または構成、たとえばチューブ、ワイヤ、積層体、シート、格子、ボックス、コア及びシェル、またはそれらの組み合わせを有することができる。

20

## 【0019】

ポリマー：本明細書で用いるように、用語「ポリマー」は全般的に、互いに結合されたサブ単位の繰り返しから主にまたは全体的になる分子構造を有する物質（たとえば、プラスチック及び樹脂として用いる合成有機材料）を指す。

## 【0020】

実質的に：本明細書で用いるように、用語「実質的に」は、対象とする特性または特徴の全体またはほぼ全体の範囲または程度を示す定性的条件を指す。

## 【0021】

図面において、同様の参照文字は全般的に、異なる図の全体にわたって同じ部分を指す。また、図面は必ずしも一定の比率ではなく、その代わりに、全般的に、開示した組成物及び方法の原理を例示することに重点が置かれており、また限定することは意図されていない。明瞭にするために、すべての図面においてすべてのコンポーネントが標示されているわけではない。以下の説明では、種々の実施形態を以下の図面を参照して説明している。

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0022】

【図1】本開示の1つ以上の実施形態によるポリマー構造（構造A～G）の画像表現である。

【図2】2つの異なる電気化学的充電状態における本開示の1つ以上の実施形態によるナノ粒子の断面表現である。

40

【図3】3つの異なる電気化学的充電状態における本開示の1つ以上の実施形態によるナノ粒子の断面表現である。

【図4】本開示の1つ以上の実施形態によるナノ構造材料を製造する方法を示す画像表現及びフローチャートである。

【図5】本開示の1つ以上の実施形態によるナノ構造材料を製造する代替的な方法を示す画像表現及びフローチャートである。

【図6】本開示の1つ以上の実施形態による電気化学セルの断面の画像表現である。

【図7】本開示の考え方を具現化する円筒型電池の画像表現である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0023】

50

全般的に、本開示は、エネルギー貯蔵装置において用いる新しいナノ構造材料と、このような材料を製造及び使用するための関連する方法とに関する。ポリアニリン（PAni）などの特定のポリマーが伝導性ポリマーとして有用であることが知られているが、PAniの特定の官能化類似体（たとえば、スルホン化PAni）は非官能化PAniよりも伝導性が低いことが全般的に観察されている。このような背景に対して、本開示では、ナノ構造の電池コンポーネントの製造に対して使用される伝導性ポリマー中にアニオン性官能基を含めると、結果として得られる電池の電気化学性能が予想外に改善されるという認識を包含している。いかなる特定の理論にも拘束されるものではないが、このようなアニオン性官能基によって伝導性ポリマーのプロトン化（すなわち、ドーピング）が容易になり、このような「セルフドーピングされた」ポリマーはドーピングされたままであるため、低電圧で動作する電池の動作ウィンドウ内のより大きい電圧範囲を通して電子伝導性であることが考えられる。このような特性は、低電圧で動作する高エネルギー電池（たとえば、硫黄電池）の場合に特に貴重である。

10

#### 【0024】

こうして、本開示では、とりわけ、電池材料としての特定の利点が見られるナノ構造材料（たとえば、ナノ粒子）が提供される。このようなアニオン性官能化ポリマーによって、以下を含み得るさらなる利益が見られるが、これらに限定されない。リチウム化することができ、その結果、リチウムイオン伝導性を助け得る官能基の提供；電解質と相互に作用して好都合であり、金属イオン及び電気化学的な中間生成物の溶媒和を助ける極性基の組み込み；または電池を通る多硫化物の移動を防ぐこと。さらに、提供されるアニオン性粒子表面は、製造プロセス中のナノ構造のテンプレートングを助け得る。ナノ構造材料（たとえば、ナノ粒子）官能基のさらなる利点について以下で説明する。

20

#### I. 組成物

##### 【0025】

本発明によって、とりわけ、アニオン官能化された伝導性ポリマーを含むナノ構造材料が提供される。特定の実施形態では、ナノ構造材料は、アニオン官能化されたポリマー構造を含むナノ粒子の形態である。

##### 【0026】

特定の実施形態では、本開示は、アニオン官能化ポリマー組成物と電気活性物質との組み合わせを含むナノ構造材料に関する。特定の実施形態では、このようなナノ構造材料は、アニオン官能化ポリマー組成物によって、電気活性物質の場所及び電気化学的利用可能性を制御する空間的に順序付けられたシステムが見られるように構成されている。このようなナノ構造材料の非限定的な例としては、コアシェル粒子が挙げられる。コアシェル粒子は、内部体積を規定するシェル（アニオン官能化ポリマーを含む）と、シェルによって規定された内部体積内に配置されたコア（電気活性硫黄組成物を含む）とを含んでいる。特定の実施形態では、提供されるナノ構造材料は卵黄シェル構造を含んでいる。特定の実施形態では、ナノ構造材料はポリマーシェルを含んでいる。特定の実施形態では、ナノ構造材料は電気伝導性ポリマーシェルを含んでいる。特定の実施形態では、1つ以上のタイプのアニオン性官能基がポリマーシェルに共有結合されている。特定の実施形態では、ナノ構造材料はポリマーシェルと電気活性硫黄を含むコアとを含んでいる。ポリマーは、ポリマーに共有結合された1つ以上のアニオン性官能基を含む構造を有している。

30

40

#### A. ナノ構造

##### 【0027】

提供されるナノ構造材料の固有の特性及びそれらの動作モードについて説明する前に、このセクションでは、本明細書で説明する考え方に包含されるナノ構造の全般的な特性について説明する（たとえば、ナノ構造材料内のコンポーネントの形状、サイズ、及び配置）。

##### 【0028】

本開示のナノ構造材料は何らかの特定の形態に限定されない。特定の実施形態では、ナノ構造は、ナノ構造材料の外側の空間から物理的に分離された含まれる内部体積を規定する

50

形態を有する。特定の実施形態では、本発明のナノ構造は、ナノ構造材料の外側の空間から物理的に分離されていない含まれる体積を規定する形態を有する（たとえば、多孔性または層状構造）。このような特性を有するナノ構造材料は種々の形態的な形状を取り得る。本開示では、ナノ構造材料の形態に特定の制限を課していない。外部体積から分離された内部体積を伴って作り得るナノ構造材料の非限定的な例としては、コアシェル粒子、ナノワイヤ、クローズドセルナノポーラス発泡体、封入されたナノ複合材料、及び関連構造が挙げられる。外部体積から物理的に分離されていない内部体積を伴って作り得るナノ構造材料の非限定的な例としては、ナノ構造の多孔材料、オープンセルナノポーラス発泡体、メソポーラス固体、層流または多層材料、及び関連構造が挙げられる。

#### 【0029】

特定の実施形態では、提供されるナノ構造はコアシェルナノ粒子を含んでいる。このようなナノ粒子は、内部体積を含んでその体積をシェルの外側の空間から分離する実質的に連続的なシェルを含んでいる。特定の実施形態では、このようなコアシェル粒子は実質的に球状であるが、他の幾何学的形状も可能であり、長方形または卵形形状、円柱、角柱形状、異形、及び多面体形状が含まれる。ナノ粒子の最適な形状は異なる用途によって変わり得るが、以下の説明及び例では、本開示のより広い原理を実証する方法として、球状のコアシェルナノ粒子に焦点を当てる。当然のことながら、これらの原理は、他の構造を伴うナノ構造材料に適用され、このような代替物も本開示の特定の実施形態の範囲内であると考えられる。ナノ粒子形態を制御することは当該技術分野において良く理解されており（たとえば、テンプレートニング、界面活性剤制御、機械処理などの技術を用いて）、したがって、球状のコアシェル粒子に対して本明細書で説明する考え方を他のナノ構造材料に適応させることは、当業者の能力の範囲内である。

#### 【0030】

全般的に、ナノ構造の最適な寸法は特定の用途に合わせて変化し得る。種々の実施形態では、ナノ構造はナノ粒子（たとえば、別個のナノスケール粒子を含む材料）である。特定の実施形態では、ナノ粒子は平均サイズが約20 nm～約1000 nm、または約20 nm～約200 nm、または約150 nm～約500 nm、または約200 nm～約500 nm、または約400 nm～約800 nm、または約500 nm～約900 nm、または約700 nm～約1000 nmである。

#### 【0031】

特定の実施形態では、このようなナノ粒子は少なくとも1つの寸法が約10～約1000 nmの範囲である。いくつかの実施形態では、ナノ構造材料はナノスケール粒子自体は含んでいないが、ナノスケール特徴物を、たとえばナノポーラスまたはメソポーラス固体（制御されたナノスケール特徴物または成分を伴って形成され得るより大きい粒子、モノリス、または複合物として存在し得る）内に含んでいる。

#### 【0032】

特定の実施形態では、提供されるナノ構造は、直径が約10～約5000 nmの範囲にある実質的に球状のナノ粒子を含んでいる。特定の実施形態では、このような球状粒子の直径は、平均して、約100 nm未満である。たとえば、提供されるナノ粒子は、直径が10～40 nm、25～50 nm、または50～100 nmであり得る。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、直径が約500 nm未満の球状粒子を含んでいる。たとえば、提供されるナノ粒子は、直径が75～150 nm、100～200 nm、150～300 nm、200～500 nm、または300～500 nmであり得る。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、直径が約1000 nm未満の球状粒子を含んでいる。たとえば、提供されるナノ粒子は、直径が200～600 nm、500～800 nm、600～800 nm、または750～1000 nmであり得る。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、直径が約300 nm～約800 nmの球状粒子を含んでいる。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、直径が約2000 nm未満の球状粒子を含んでいる。たとえば、提供されるナノ粒子は、直径が1000～1200 nm、1000～1500 nm、1300～1800 nm、または1500～2000 nmであり得る。特定の実施

形態では、提供されるナノ粒子は、直径が約5000nm未満の球状粒子を含んでいる。たとえば、提供されるナノ粒子は、直径が1000～2000nm、2000～3000nm、2500～3500nm、2000～4000nm、または3000～5000nmであり得る。

#### 【0033】

特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、断面径が約10～約1000nmの範囲の円柱状粒子を含んでいる。特定の実施形態では、このようなナノ粒子の断面径は約100nm未満である。たとえば、提供される円柱状粒子は、直径が10～40nm、25～50nm、または50～100nmであり得る。特定の実施形態では、提供される円柱状粒子は、断面径が約500nm未満である。たとえば、提供される円柱状粒子は、直径が75～150nm、100～200nm、150～300nm、200～500nm、または300～500nmであり得る。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、断面径が約1000nm未満の円筒を含んでいる。たとえば、提供されるナノ粒子は、直径が200～600nm、500～800nm、600～800nm、または750～1000nmであり得る。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、直径が約100nm～約400nmの円柱状粒子を含んでいる。特定の実施形態では、提供される円柱状粒子は長さが1μmよりも長い。特定の実施形態では、提供される円柱状ナノ粒子は、長さが5μmよりも長い、10μmよりも長い、20μmよりも長い、または50μmよりも長い。特定の実施形態では、提供される円柱状ナノ粒子は、長さが約1μm～約1cmである。特定の実施形態では、提供される円柱状ナノ粒子は、長さが約5μm～約1cmである。特定の実施形態では、提供される円柱状ナノ粒子は、長さが約10μm～約1cmである。特定の実施形態では、提供される円柱状ナノ粒子は、長さが約20μm～約1cmである。特定の実施形態では、提供される円柱状ナノ粒子は、長さが約50μm～約1cmである。特定の実施形態では、提供される円柱状ナノ粒子は、長さが約1μm～約1mmである。特定の実施形態では、提供される円柱状ナノ粒子は、長さが約5μm～約1mmである。特定の実施形態では、提供される円柱状ナノ粒子は、長さが約10μm～約1mmである。特定の実施形態では、提供される円柱状ナノ粒子は、長さが約20μm～約1mmである。特定の実施形態では、提供される円柱状ナノ粒子は、長さが約50μm～約1mmである。特定の実施形態では、提供される円柱状ナノ粒子は、長さが約1μm～約100μmである。特定の実施形態では、提供される円柱状ナノ粒子は、長さが約5μm～約100μmである。特定の実施形態では、提供される円柱状ナノ粒子は、長さが約10μm～約100μmである。特定の実施形態では、提供される円柱状ナノ粒子は、長さが約20μm～約100μmである。特定の実施形態では、提供される円柱状ナノ粒子は、長さが約50μm～約100μmである。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、アスペクト比が3よりも大きい、5よりも大きい、10よりも大きい、20よりも大きい。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、アスペクト比が50よりも大きい、100よりも大きい、200よりも大きい、500よりも大きい、または1000よりも大きい。

#### 【0034】

特定の実施形態では、提供されるナノ粒子が、ナノ粒子の中に含まれる内部体積をナノ粒子の外側の体積から分離する構造（たとえばシェルまたは壁）を含む場合、このような構造は厚さが約0.5nm～約100nmであり得る。このような構造の最適な厚さは、構造が形成される材料、構造が一部であるナノ構造の寸法、及び／またはナノ粒子が設計されている特定の用途に応じて変化する。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、シェルまたは壁の厚さが約15nm未満であり、たとえば、厚さが約1nm～約2nm、約2nm～約5nm、約5nm～約7nm、約5nm～約10nm、または約10nm～約15nmの範囲である。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、シェルまたは壁の厚さが約25nm未満である。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、シェルまたは壁の厚さが約50nm未満であり、たとえば、厚さが約5nm～約15nm、約10nm～約20nm、約15nm～約30nm、約25nm～約40nm、または約30nm

～約50 nmの範囲である。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、シェルまたは壁の厚さが約75 nm未満である。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、シェルまたは壁の厚さが約100 nm未満であり、たとえば、厚さが約50 nm～約60 nm、約50 nm～約75 nm、約60 nm～約80 nm、または約75 nm～約100 nmの範囲である。

#### 【0035】

当然のことながら、粒子形状、粒子寸法、及び壁厚さの所与の組み合わせを総合して、粒子内に囲まれた内部体積（「密閉体積」）のサイズが決定される。したがって、密閉体積の形状はナノ構造材料の形態によって決定され得る。種々の実施形態では、密閉体積は単一チャンバを含んでいてもよいし、または互いに分離されているかもしくは種々の程度の相互関連性を有する複数のより小さい空間を含んでいてもよい。

#### 【0036】

図2に、2つの異なる充電状態における本開示によるコアシェルナノ粒子の断面を示す。図2の左側の粒子1aは、含まれる電気活性固体3aが第1の体積を有する充電状態で示されている。この状態では、密閉体積は大量の液相4aを含んでいる。電気化学的変換の後に、粒子は状態1bに変換されて、含まれる電気活性固体3bの体積が増加し、含まれる液相4bの体積は相応に減少する。

#### 【0037】

図3に、提供されるナノ粒子の特定の実施形態の動作をさらに例示する。図3に、含まれる電気活性物質が元素硫黄であり、粒子が動作中リチウム硫黄電池の一部であるコアシェルナノ粒子の断面図を示す。この場合、図の左側に示す粒子1aは充電状態であり、含まれる電気活性固体3aには固体硫黄が含まれている。粒子が電気化学的に放電されると、リチウムイオン及び電子が粒子に入って硫黄を可溶性の多硫化リチウムに変換する（たとえば $Li_2S_x$ 、ここで $2 < x < 9$ ）。多硫化リチウムは、含まれている液相4aに溶解して、図3の中央に示す状態1iの粒子となる。この状態では、硫黄は全体的に多硫化物に変換されて、含まれている液相4i中に溶解している。さらに放電が起こると、 $Li_2S$ が形成される。これは溶解度が低いため、液相4bと接触する固体 $Li_2S$ コア3bが形成されることになる。なお、固体3bが占有する体積は3aよりも大きい。なぜならば、固体には、加えられたリチウム原子が含まれ、硫化リチウムは元素硫黄よりも密度が低いからである。それにもかかわらず、シェル2に含まれる体積は、図3に示す変換の3つのステージすべての間、ほぼ一定のままである。

#### B. ポリマーナノ構造

#### 【0038】

前述したように、本開示の特定のナノ構造材料は、アニオン性官能基を含むポリマー組成物を組み込んでいることを特徴とする。特定の実施形態では、このようなポリマー組成物をナノ構造材料内に、電気活性物質上のポリマーコーティングとして組み込んでいる。特定の実施形態では、このようなポリマーはコアシェル粒子のシェル内に存在する。

#### 【0039】

特定の実施形態では、提供されるナノ構造材料はナノポーラスであるポリマーシェルを含んでいる。特定の実施形態では、ポリマーシェルは、孔径が5 nm未満であり、たとえば、4 nm未満であるか、3 nm未満であるか、2 nm未満であるか、または1.5 nm未満である。特定の実施形態では、透過性構造物は、孔径が1 nm未満であり、たとえば、0.9 nm未満であるか、0.8 nm未満であるか、0.7 nm未満であるか、または0.6 nm未満である。特定の実施形態では、ポリマーシェルは、孔径が0.5 nm未満であり、たとえば、0.4 nm未満であるか、0.3 nm未満であるか、0.25 nm未満であるか、0.2 nm未満であるか、0.15 nm未満または0.10 nm未満である。特定の実施形態では、ポリマーシェルは、孔径が約1 nm～約5 nmである。特定の実施形態では、ポリマーシェルは、孔径が約1 nm～約2 nmである。特定の実施形態では、ポリマーシェルは、孔径が約0.5 nm～約1.5 nmである。特定の実施形態では、ポリマーシェルは、孔径が約0.1 nm～約1 nmである。特定の実施形態では、ポリマーシェ

ルは、孔径が約0.5 nm～約1 nmである。特定の実施形態では、ポリマーシェルは、孔径が約0.1 nm～約0.5 nmである。特定の実施形態では、孔径を顕微鏡（たとえばTEM、SEM、またはAFM）によって測定する。

#### 【0040】

本開示では、本明細書で説明するアニオン性官能化ポリマーシェルの組成物に対して特定の制限を課していない。組成物の特に有用な態様には、前述したような好適な透過特性、ならびにナノ構造材料が適用されるべき電気化学装置内で遭遇する電解質、活性種、添加剤及び溶質との物理的及び化学的適合性が含まれる。

#### 【0041】

特定の実施形態では、本開示のナノ構造材料は電子伝導性ポリマーを含んでいる。特定の実施形態では、本開示のナノ構造材料は、多複素環、ポリエチレン、及びポリアレンからなる群から選択されるポリマーを含んでいる。特定の実施形態では、本開示のナノ構造材料は、ポリアニリン、ポリドーパミン、ポリピロール、ポリセレノフェン、ポリチオフェン、ポリナフタレン、ポリフェニレンサルファイド、及びこれらのうちのいずれかの誘導体、混合物、またはコポリマーからなる群から選択されるポリマーを含んでいる。特定の実施形態では、本開示のナノ構造材料は、ポリピロール（PPy）、ポリチオフェン（PTH）、ポリドーパミン、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）、ポリ（3，4-プロピレンジオキシチオフェン）（ProDOT）、ポリ（3，4-エチレンジオキシピロール）（PEDOP）、ポリ（3，4-プロピレンジオキシピロール）（ProDOP）、ポリ（3，4-エチレンジオキシピロール）（EDTP）、ポリ（3，4-エチレンオキシヒアチオフェン）（EOTT）、ポリ（3，4-エチレンジオキシセレノフェン）（EDOSE）、及びこれらのうちのいずれかの誘導体、混合物、またはコポリマーからなる群から選択されるポリマーを含んでいる。特定の実施形態では、本開示のナノ構造材料は、ポリアニリン（PAni）、ポリ-N-メチルアニリン、ポリ（o-メチルアニリン）（POTO）、ポリ（o-メトキシアニリン）（POAS）、ポリ（2，5-ジメチルアニリン）（PDMA）、ポリ（2，5-ジメトキシアニリン）（PDOA）、スルホン化ポリアニリン（SPAN（登録商標））、ポリ（1-アミノナフタレン）（PNA）、ポリ（5-アミノナフタレン-2-スルホン酸）ポリフェニレンサルファイド、及びこれらのうちのいずれかの誘導体、混合物、またはコポリマーからなる群から選択されるポリマーを含んでいる。

#### 【0042】

特定の実施形態では、アニオン官能化ポリマーを含む提供されるナノ構造材料は、低電圧における電子伝導性が、このようなアニオン性官能基を伴わない対応するポリマーからなるナノ構造よりも高いという特徴を有している。特定の実施形態では、ナノ構造は、含まれるアニオン官能化ポリマーの伝導度が少なくとも $10^{-4} \text{ S/cm}$ （2.5ボルト未満の電位 $v.s. Li^0$ において）であるという特徴を有する。特定の実施形態では、電気伝導性ポリマーの伝導度は、2.4ボルト未満の電位において $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ よりも大きい。特定の実施形態では、電気伝導性ポリマーの伝導度は、2.3ボルト未満の電位において $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ よりも大きい。特定の実施形態では、電気伝導性ポリマーの伝導度は、2.2ボルト未満の電位において $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ よりも大きい。

#### 【0043】

特定の実施形態では、電気伝導性ポリマーの伝導度は、2.3ボルト未満の電位において、約 $10^{-3} \sim 0.1 \text{ S/cm}$ である。特定の実施形態では、電気伝導性ポリマーの伝導度は、2.3ボルト未満の電位において約 $0.01 \sim 0.1 \text{ S/cm}$ である。特定の実施形態では、電気伝導性ポリマーの伝導度は、2.3ボルト未満の電位において約 $0.1 \sim 1 \text{ S/cm}$ である。特定の実施形態では、電気伝導性ポリマーの伝導度は、2.3ボルト未満の電位において $1 \text{ S/cm}$ よりも大きい。

#### 【0044】

特定の実施形態では、電気伝導性ポリマーの伝導度は、2.2ボルト未満の電位において約 $10^{-6} \sim 0.1 \text{ S/cm}$ である。特定の実施形態では、電気伝導性ポリマーの伝導

度は、2.2ボルト未満の電位において約 $10^{-5}$ ～約 $10^{-3}$  S/cmである。特定の  
実施形態では、電気伝導性ポリマーの伝導度は、2.2ボルト未満の電位において約 $10^{-3}$ ～約 $0.01$  S/cmである。特定の実施形態では、電気伝導性ポリマーの伝導度は  
、2.2ボルト未満の電位において $0.01$  S/cmよりも大きい。

#### 【0045】

特定の実施形態では、ナノ構造材料は、ポリマー及び無機材料（たとえば、金属、金属合  
金、金属酸化物、金属硫化物、元素状炭素、及びシリコン、炭素、炭化ケイ素など）の組  
み合わせを含む。特定の実施形態では、無機複合材料は、酸化アルミニウム、硫化アルミ  
ニウム、酸化ケイ素、酸化鉄、酸化マンガン、二硫化チタン、二硫化モリブデン、硫化銅  
、二硫化ゲルマニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、及びゼオライトから選択される  
。

10

#### 【0046】

別の実施形態では、本開示によるナノ構造材料は、ポリマーの最大80重量%の量で存在  
するナノサイズの粉末固体の形態で分散した有機または無機マトリックスを伴うポリマー  
を含んでいる。炭素マトリックスは、米国特許第6,585,802号に説明されるよう  
に任意の好適な材料の熱分解によって調製することができる。米国特許第6,755,9  
00号に説明されるように調製したゼオライトも無機マトリックスとして用いてよい。少  
なくとも1つの実施形態では、マトリックスは、約50ナノメートル未満の直径の粒子、  
たとえば約40 nm未満、約25 nm未満、約20 nm未満、約10 nm未満、約5 nm  
未満、約2 nm未満、または1 nm未満の直径の粒子を含んでいる。

20

#### 【0047】

特定の実施形態では、ナノ構造材料は、アニオン置換されたポリマーとこのようなアニオ  
ン性官能基を含まない他のポリマーとの組み合わせを含んでいる。特定の実施形態では、  
ナノ構造材料は、アニオン置換されたポリマーと、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（PTFE）、ポリビニリデンジフルオリド（PVDF）、ポリ  
スルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリイミド、  
ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテル、酢酸セルロース、ポリアニリン  
、ポリピロール、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリベンズイミダゾール、  
及びそれらの複合物または混合物からなる群から選択される1つ以上のさらなるポリマー  
との組み合わせを含んでいる。このようなポリマーを含むポリマー複合材料は、当該技術  
分野で知られた任意の技術（たとえば、その場重合、溶液コーティング、焼結、延伸、ト  
ラックエッチング、テンプレートリーチング、界面重合、または転相）によって形成する  
ことができる。

30

#### 【0048】

特定の実施形態では、本開示によるナノ構造材料は複数のポリマー層を含んでいる。特定  
の実施形態では、ナノ構造材料は、2つのポリマー層を含むポリマーシェルのである。特定  
の実施形態では、ポリマーシェルは3つのポリマー層を含んでいる。特定の実施形態では  
、このような多層のナノ構造内の1つ以上のポリマー層はアニオン置換されていない。

#### 【0049】

特定の実施形態では、本開示のナノ構造材料は、1つ以上のアニオン性官能基に共有結合  
されたポリマーを含んでいる。特定の実施形態では、このようなポリマーは図1の構造A  
に適合する。A F Gは本明細書で説明したようなアニオン性官能基である。図1の構造A  
～Gでは1つのA F G基のみを示しているが、当然のことながら、ポリマー鎖には1つま  
たは多くのA F G基が結合している場合があり、ポリマー組成物は、異なる数のA F G基  
の分布を含むポリマー鎖の統計的混合物を含む可能性がある。同様に、ポリマー鎖上のA  
F G基の場所に変化する場合があり、基は、ランダムに分布する場合もあるし、または特  
定の位置（たとえば、鎖の中央または最後）に配置される場合もある。

40

#### 【0050】

特定の実施形態では、アニオン性官能基は、硫黄、セレン、窒素、リン、スズ、及びボロ  
ン、またはそれらの組み合わせからなる群から選択される1つ以上のヘテロ原子を含んで

50



いる。

【0051】

特定の実施形態では、本開示のナノ構造材料は、硫黄を含む1つ以上のアニオン性官能基に共有結合されたポリマーを含んでいる。特定の実施形態では、このようなポリマーは図1の構造Bに適合する。xは0または1であり、yは0、1、または2である。

【0052】

特定の実施形態では、本開示のナノ構造材料は、硫黄を含む1つ以上のアニオン性官能基に共有結合されたポリマーを含んでいる。特定の実施形態では、このようなポリマーは図1の構造Cに適合する。yは0、1、または2である。

【0053】

特定の実施形態では、本開示のナノ構造材料は、チオレート、サルフェート、スルホネート、スルフェナート、スルフィナート、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される1つ以上のアニオン性官能基に共有結合されたポリマーを含んでいる。特定のそのような実施形態では、硫黄含有アニオン性官能基はスルホネートを含んでいる。特定のそのような実施形態では、硫黄含有アニオン性官能基はスルフィナートを含んでいる。特定のそのような実施形態では、硫黄含有アニオン性官能基はサルフェートを含んでいる。特定のそのような実施形態では、硫黄含有アニオン性官能基はチオレートを含んでいる。

【0054】

特定の実施形態では、本開示のナノ構造材料は、リンを含む1つ以上のアニオン性官能基に共有結合されたポリマーを含んでいる。特定の実施形態では、このようなポリマーは図1の構造D（x及びyはそれぞれ、上記ならびに本明細書の属及び亜属で規定したとおりである）または図1の構造E（yは上記ならびに本明細書の属及び亜属で規定したとおりである）に適合する。

【0055】

特定のそのような実施形態では、本開示のナノ構造材料は、ホスフェート、ホスフィナート、ホスホネート、及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるリン含有アニオン性官能基に共有結合されたポリマーを含んでいる。特定の実施形態では、リン含有アニオン性官能基はホスフェートである。

【0056】

特定のそのような実施形態では、本開示のナノ構造材料は、図1の構造Fのようにボロンを含む1つ以上のアニオン性官能基に共有結合されたポリマーを含んでいる。xは上記で規定したとおりである。aは0、1、または2である。bは0、1、2、または3である。a及びbの和は2または3である。R<sup>b</sup>は、随意的に置換される脂肪族、随意的に置換される芳香族、及び別のポリマー鎖からなる群から選択されるか、またはbが1より大きい場合、2つまたは3つのR<sup>b</sup>は一緒になって、環式ボロン酸エステルを形成することができる。

【0057】

特定の実施形態では、本開示のナノ構造材料は、ボレート、ボロナート、ポリネート、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される1つ以上のアニオン性官能基に共有結合されたポリマーを含んでいる。用語「ボレート」はオキソアニオンならびに四面体ボロンアニオンを指し得ることを理解されたい。

【0058】

特定の実施形態では、本開示のナノ構造材料は、連結モイエティを通して1つ以上のアニオン性官能基に共有結合されたポリマーを含んでいる。このようなポリマーは前述したものとは次の点で区別される。すなわち、アニオン性官能基は、官能化ポリマーの反復単位に直接的に共有結合されてはいないが、その代わりに1つ以上の炭素原子を含むリンカーモイエティに結合され、その結果、ポリマー内の反復単位に共有結合される。特定の実施形態では、このようなポリマーは図1の構造Gに適合する。各A F Gは独立に、本明細書で説明したようなアニオン性官能基であり、

10

20

30

40

50



## 【化5】

—w

は、A F G（複数可）及びポリマー鎖の繰り返し単位（1つ以上の随意的に置換される炭素原子、及び随意的に1つ以上のヘテロ原子を含む）の両方に結合された共有結合リンカーを表す。q は、各存在において独立に、各リンカーモイエティにどのくらいの数のA F G基が結合されているかを示す1～4の整数である。

## 【0059】

特定の実施形態ではqは1であり、特定の実施形態ではqは2である。特定の実施形態では

## 【化6】

10

—w

はC<sub>1-12</sub>脂肪族である。特定の実施形態では

## 【化7】

20

—w

はC<sub>1-6</sub>脂肪族である。特定の実施形態では

## 【化8】

—w

は—CH<sub>2</sub>—である。特定の実施形態では、

## 【化9】

30

—w

は随意的に置換されるアリール、アラルキル、またはアルキルアリールである。特定の実施形態では、

## 【化10】

40

—w

は、N、O、及びSから選択された1つ以上のヘテロ原子を含んでいる。特定の実施形態では

## 【化11】

—w

50

は1つ以上のエーテル結合を含んでいる。特定の実施形態では  
【化12】

はポリエーテルである。

【0060】

特定の実施形態では、本開示のナノ構造材料は、スズを含む1つ以上のアニオン性官能基に共有結合されたポリマーを含んでいる。特定の実施形態では、本開示のナノ構造材料は、セレンを含む1つ以上のアニオン性官能基に共有結合されたポリマーを含んでいる。特定の実施形態では、本開示のナノ構造材料は、カルボキシレートを含む1つ以上のアニオン性官能基に共有結合されたポリマーを含んでいる。

【0061】

特定の実施形態では、前述したアニオン性官能基は、プロトン化したモイエティとして存在する。特定の実施形態では、前述したアニオン性官能基は塩として存在する。特定の実施形態では、前述したアニオン性官能基は金属カチオンの塩として存在する。特定の実施形態では、アニオン性官能基はアルカリ金属塩として存在する。特定の実施形態では、アニオン性官能基はアルカリ性金属塩として存在する。特定の実施形態では、アニオン性官能基は遷移金属塩として存在する。特定の実施形態では、アニオン性官能基はリチウム塩として存在する。特定の実施形態では、前述したアニオン性官能基は有機カチオンの塩として存在する。特定の実施形態では、前述したアニオン性官能基は窒素またはリン含有有機カチオンの塩として存在する。

【0062】

特定の実施形態では、本開示によって、重合ステップの前に導入された官能基を特徴とする官能化された伝導性ポリマーを含むナノ構造組成物が提供される。このようなポリマーは、官能化モノマーの存在下で重合またはオリゴマー化ステップを行うことによって取得され得る。特定の実施形態では、このような官能化モノマーは、重合時にポリマー網目の電気伝導性を妨害しないような構造を有する。

【0063】

特定の実施形態では、本開示によって、重合中に導入されるアニオン性官能基を特徴とする官能化された伝導性ポリマーを含むナノ構造組成物が提供される。このようなポリマーは、モノマーまたは形成されたポリマーとその場で反応してポリマーシェルのアニオン官能化をもたらす試薬（「官能化剤」）（たとえば、スルホン化剤）の存在下で、重合またはオリゴマー化ステップを行うことによって取得され得る。このような実施形態では、官能化剤はポリマーの形成を妨害しない。

【0064】

特定の実施形態では、本開示によって、後重合プロセスにおいて導入されるアニオン性官能基を特徴とする官能化された伝導性ポリマーを含むナノ構造組成物が提供される。特定の実施形態では、このようなアニオン性官能基は、ポリマー網目の電気伝導性を妨害しない。

【0065】

特定の実施形態では、共有結合されたアニオン性官能基を有するポリマーはポリアニリン（通常、化学的酸化剤の存在下でまたは電気化学的酸化を介してアニリンから合成される）を含み、好適な官能化モノマーは、アニオン性官能基またはアニオン性官能基に対する前駆体を含む基とオルトまたはメタ位置において置換されるアニリンを含んでいる。特定の実施形態では、このようなモノマーは以下の化学式に適合する。

10

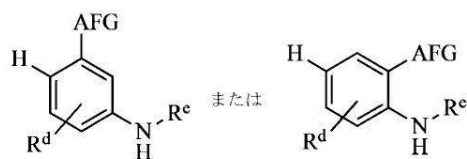
20

30

40

50

## 【化 1 3】



10

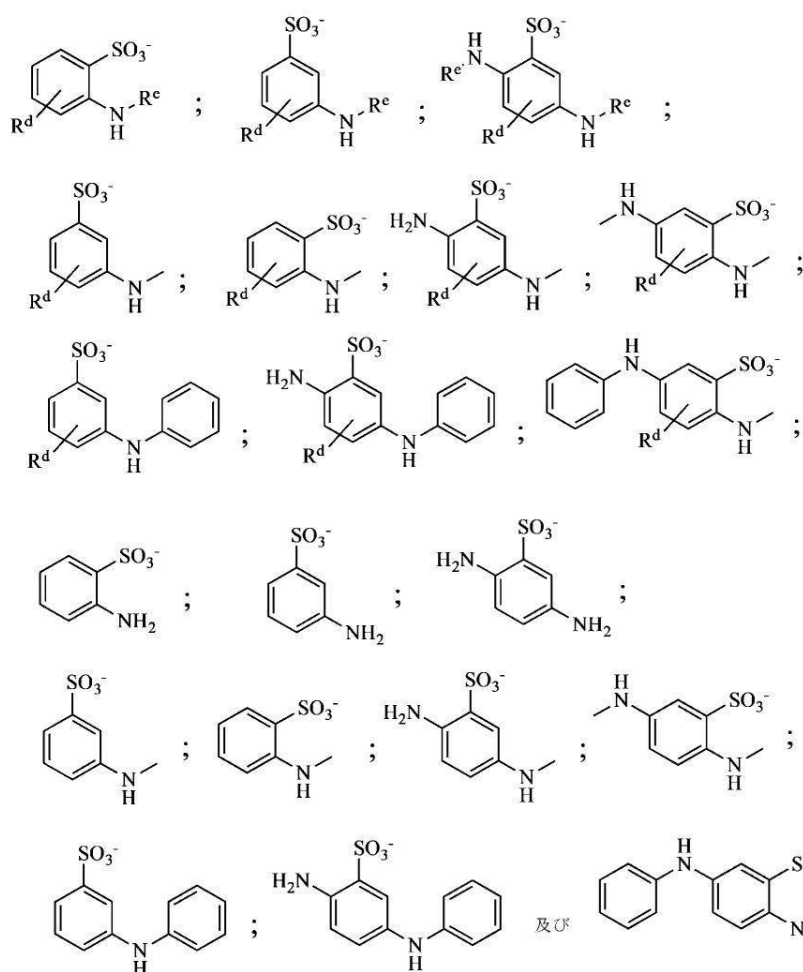
ここで、 $-AFG$ は、上記ならびに本明細書の属及び亜属で規定したようなアニオン性官能基であり、 $R^d$ は、以下で説明するように独立に規定される1つ以上の随意的に存在する基を表す。各 $-R^e$ は、 $-H$ 、随意的に置換されるフェニル、随意的に置換される $C_{1-4}$ 脂肪族からなる群から独立に選択される。

## 【0066】

特定の実施形態では、共有結合されたアニオン性官能基を有するポリマーはポリアニリンを含み、官能化モノマーは、以下からなる群から選択される。

## 【化 1 4】

20



30

40

ここで、 $R^d$ 及び $R^e$ はそれぞれ、上記ならびに本明細書の属及び亜属で規定したとおり

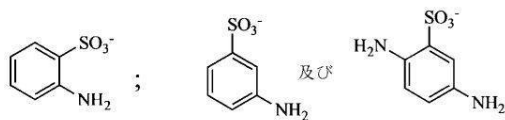
50

である。

【0067】

特定の実施形態では、共有結合されたアニオン性官能基を有するポリマーはポリアニリンを含み、官能化モノマーは、以下からなる群から選択される。

【化15】



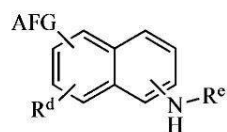
10

ここで、 $R^d$  及び  $R^e$  はそれぞれ、上記ならびに本明細書の属及び亜属で規定したとおりである。

【0068】

特定の実施形態では、共有結合されたアニオン性官能基を有するポリマーはポリアニリンを含み、官能化モノマーは以下の化学式を有する。

【化16】



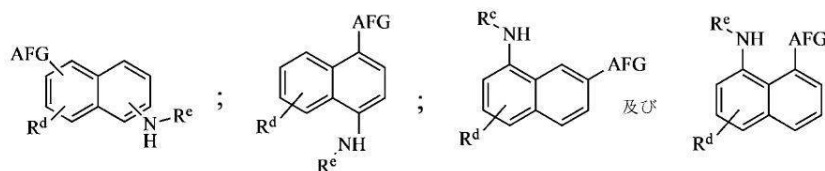
20

ここで、A F G、 $R^d$  及び  $R^e$  はそれぞれ、上記ならびに本明細書の属及び亜属で規定したとおりである。

【0069】

特定の実施形態では、共有結合されたアニオン性官能基を有するポリマーはポリアニリンを含み、官能化モノマーは、以下からなる群から選択される化学式を有する。

【化17】



40

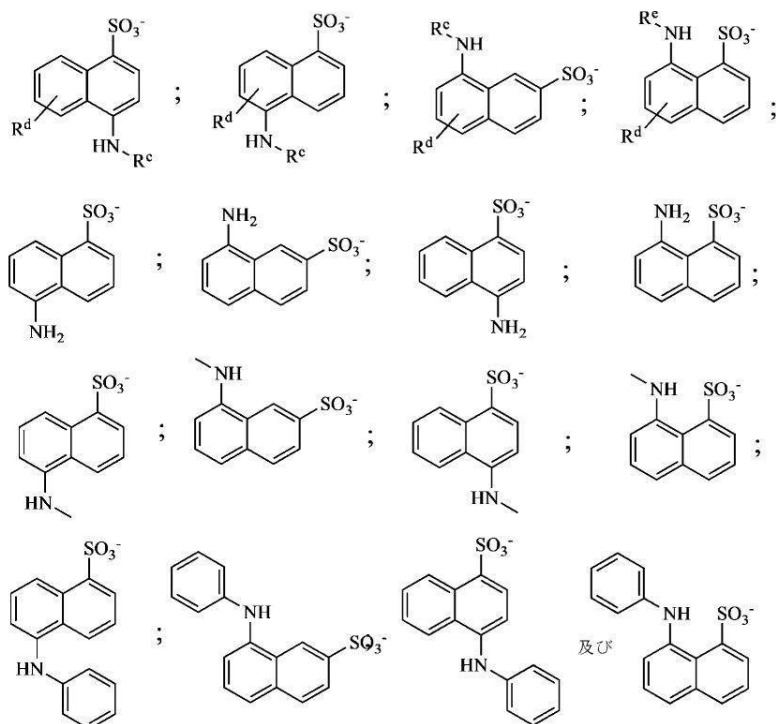
ここで、 $R^d$ 、 $R^e$ 、及び A F G はそれぞれ、上記ならびに本明細書の属及び亜属で規定したとおりである。

【0070】

特定の実施形態では、共有結合されたアニオン性官能基を有するポリマーはポリアニリンを含み、官能化モノマーは、以下からなる群から選択される化学式を有する。

50

## 【化18】



10

20

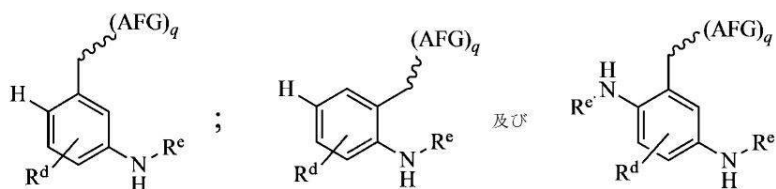
ここで、 $R^d$ 、及び $R^e$ はそれぞれ、上記ならびに本明細書の属及び亜属で規定したとおりである。

## 【0071】

特定の実施形態では、好適な官能化モノマーは、アニオン性官能基またはアニオン性官能基に対する前駆体を有するリンカーモイエティを含む基とオルトまたはメタ位置において置換されるアニリンを含む。特定の実施形態では、このようなモノマーは以下の化学式に適合する。

30

## 【化19】



40

ここで、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $-AFG$ 、及び $q$ はそれぞれ、上記ならびに本明細書の属及び亜属で規定したとおりである。

## 【0072】

提供されるポリマー組成物内のアニオン性官能基の密度を制御して、本明細書で説明するナノ構造材料の特徴及び性能特性を調節し得る。官能化モノマーとの共重合によって形成

50

されるポリマーの場合、官能化の密度は、このような官能化モノマーと未置換アニリンとのモル比を変えることによって、及び／またはこのようなモノマーを重合に加えるレート及びタイミングを変えることによって制御することができる。特定の実施形態では、比較的軽い官能化が望ましい。他の状況では、高密度の官能化が望ましい。好適なポリマーの官能化の密度は、ポリマー中の未置換モノマー単位に対して約0.01モル%から最大で約100モル%の官能化モノマー単位の範囲であることが優位である。

#### 【0073】

特定の実施形態では、本開示のナノ構造組成物は、ポリマー中で鎖でつながれた未置換モノマー単位に対して約0.05モル%～約2モル%の鎖でつながれた官能化モノマー単位を含む軽く官能化された伝導性ポリマー組成物を含む。特定の実施形態では、本開示のナノ構造組成物は、ポリマー中で鎖でつながれた未置換モノマー単位に対して0.05モル%～0.1モル%、0.1モル%～0.5モル%、0.5モル%～1モル%、または1モル%～2モル%の鎖でつながれた官能化モノマー単位を含む官能化された伝導性ポリマー組成物を含む。特定の実施形態では、本開示のナノ構造組成物は、ポリマー中で鎖でつながれた未置換モノマー単位に対して1モル%～10モル%、5モル%～15モル%、10モル%～20モル%、または15モル%～30モル%の鎖でつながれた官能化モノマー単位を含む官能化された伝導性ポリマー組成物を含む。特定の実施形態では、本開示のナノ構造組成物は、ポリマー中の鎖でつながれた未置換モノマー単位に対して30モル%超えの鎖でつながれた官能化モノマー単位を含む官能化された伝導性ポリマー組成物を含む。特定の実施形態では、本開示のナノ構造組成物は、ポリマー中で鎖でつながれた未置換モノマー単位に対して40モル%超え、50%超え、60%超え、70%超え、または80%超えの鎖でつながれた官能化モノマー単位を含む官能化された伝導性ポリマー組成物を含む。特定の実施形態では、本開示のナノ構造組成物は、アニオン性官能基によって官能化されるモノマー単位のみを本質的に含む官能化された伝導性ポリマー組成物を含む。

#### 【0074】

本明細書で説明する用途の場合、提供される伝導性ポリマー組成物中のアニオン性官能基の分布は、性能特性を調節する際に重要であり得る。特定の実施形態では、ポリマー鎖上の官能基の空間分布を制御することができる。特定の実施形態では、最初に、官能化または未置換モノマー（たとえば、置換または未置換アニリン）のオリゴマーを合成して、所望の長さの直鎖（たとえば、少数の繰り返し単位から最大で約50の繰り返し単位を含む小さいポリマーまでの範囲のオリゴマー）を形成することを、異なる置換パターンを伴う第2のモノマーを導入する前に行うことによって、空間分布を制御する。特定の実施形態では、このプロセスは、最初に調製したオリゴマーを二次モノマーと反応させる前に分離することなく1つのポット内で行うことができる。別の場合では、最初に調製したオリゴマーを、二次モノマーを含む重合内に送り込む前に生成及び分離することは有利または好都合であり得る。

#### C. ポリマー官能化した反復単位

#### 【0075】

非複素環式伝導性ポリマーの中で、ポリマー鎖構造の2つの下位カテゴリを用いることができる。オレフィンまたはアリール環（たとえば、ポリアセチレン及びポリフェニレン）を含む炭素のみの鎖から形成された拡張共役p i系から生じる電気伝導性を伴うポリマー、及び鎖伝導性に寄与する酸化還元活性ヘテロ原子（特に、窒素及び硫黄）を含む共役p i系を含むものである。特定の実施形態では、本開示により使用される酸化還元活性ヘテロ原子を含む伝導性ポリマーは、化学式M1を有する反復単位を含む。

10

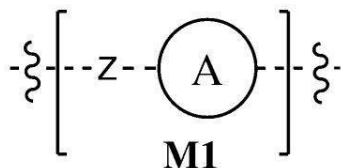
20

30

40

50

【化 2 0】



10

ここで、Zは、ポリマー鎖内の各存在において独立に、 $-N=$ 、 $-NR-$ 、 $-S-$ 、及びカチオン、ラジカル、ラジカルカチオンまたはこれらのうちいずれかのプロトン化したバージョンからなる群から選択され、Rは、各存在において、 $-H$ 、及び $C_{1-4}$ 脂肪族ラジカルからなる群から独立に選択され、各波線の結合は、ポリマー鎖内の各存在において独立に、このような結合（複数可）によって接続される原子の原子価及び電荷に一致する単結合または二重結合であり得て、

【化 2 1】

20



は非複素環式芳香族モイエティであり、各

【化 2 2】

30



はポリマー鎖内の各存在において同じかまたは異なり得る。

【0 0 7 6】

特定の実施形態では、本開示のポリマーは化学式M1の反復単位（たとえば、モノマー単位）を含む。ここで、Zは窒素原子であるかまたは窒素原子を含む。いくつかの実施形態では、Zは $-N=$ である。特定の実施形態では、Zは $-NR-$ である。特定の実施形態では、Zは $-NH-$ である。特定の実施形態では、Zは、ポリマー鎖内の各存在において独立に、 $-N-$ 及び $-NR-$ からなる群から選択される。

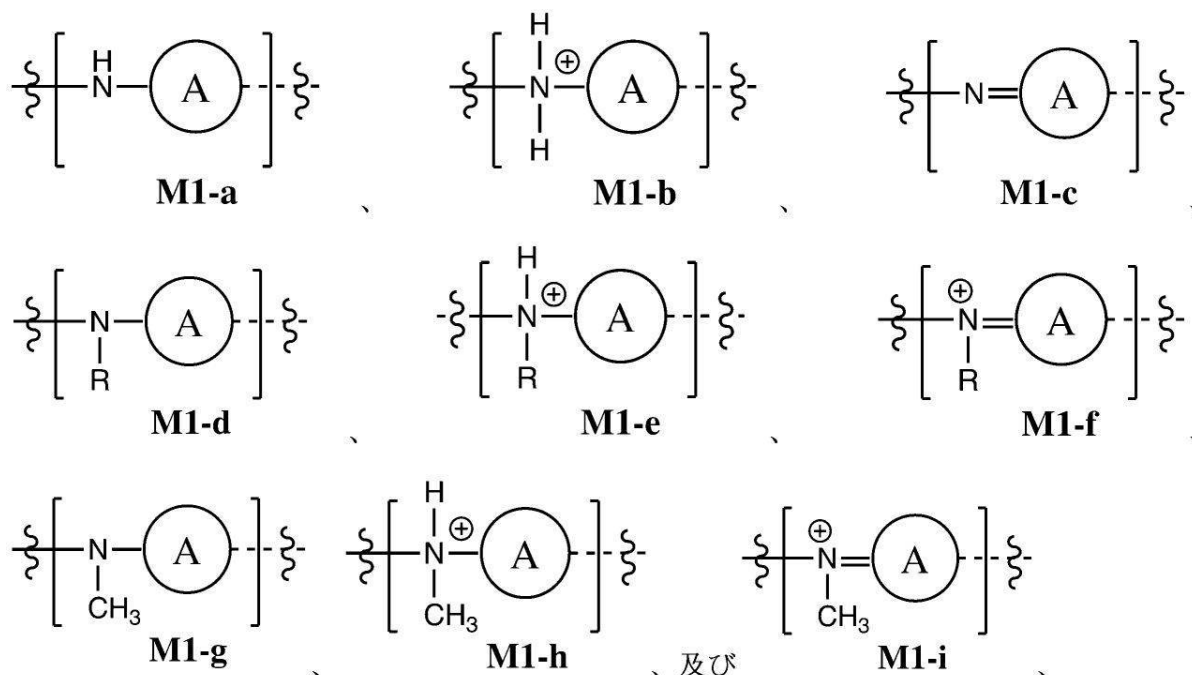
【0 0 7 7】

特定の実施形態では、M1は、

40

50

【化 2 3】



10

20

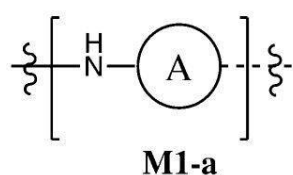
またはそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【0078】

特定の実施形態では、提供されるポリマーは以下の化学式M1-aのモノマー単位を含む。

【化 2 4】

30



ここで、

【化 2 5】

40



は、上記で規定し、本明細書の属及び亜属で説明したとおりである。

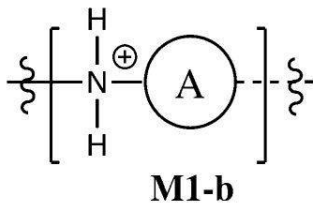
【0079】

特定の実施形態では、提供されるポリマーは以下の化学式M1-bのモノマー単位を含む。

50



【化 2 6】



10

ここで、  
【化 2 7】



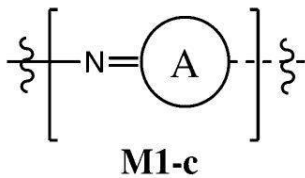
は、上記で規定し、本明細書の属及び亜属で説明したとおりである。

20

【0080】

特定の実施形態では、Zは窒素原子であり、Rは不在である。特定の実施形態では、提供されるポリマーは以下の化学式M1-cのモノマー単位を含む。

【化 2 8】



30

ここで、  
【化 2 9】



40

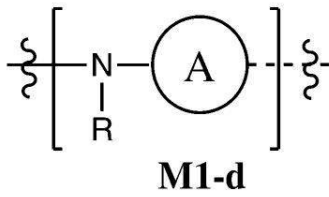
は、上記で規定し、本明細書の属及び亜属で説明したとおりである。

【0081】

特定の実施形態では、提供されるポリマーは以下の化学式M1-dのモノマー単位を含む。  
。

50

【化 3 0】



10

ここで、R 及び  
【化 3 1】



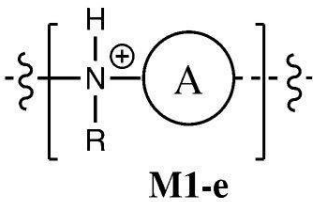
はそれぞれ、上記で規定し、本明細書の属及び亜属で説明したとおりである。

【0082】

20

特定の実施形態では、提供されるポリマーは、以下の化学式 M1-e のモノマー単位を含む。

【化 3 2】



30

ここで、R 及び  
【化 3 3】



40

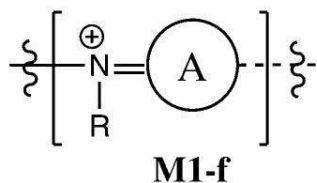
はそれぞれ、上記で規定し、本明細書の属及び亜属で説明したとおりである。

【0083】

特定の実施形態では、提供されるポリマーは、以下の化学式 M1-f のモノマー単位を含む。

50

【化 3 4】



10

ここで、R 及び  
【化 3 5】



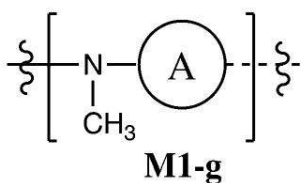
はそれぞれ、上記で規定し、本明細書の属及び亜属で説明したとおりである。

【0084】

特定の実施形態では、提供されるポリマーは、以下の化学式 M1-g のモノマー単位を含む。

20

【化 3 6】



30

ここで、  
【化 3 7】



40

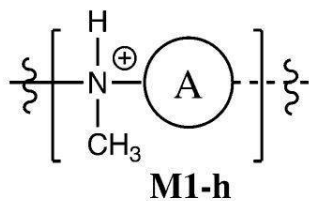
は、上記で規定し、本明細書の属及び亜属で説明したとおりである。

【0085】

特定の実施形態では、提供されるポリマーは、以下の化学式 M1-h のモノマー単位を含む。

50

【化 3 8】



10

ここで、  
【化 3 9】



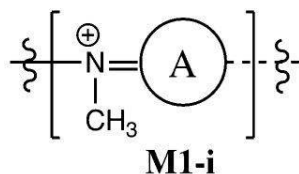
は、上記で規定し、本明細書の属及び亜属で説明したとおりである。

【0086】

特定の実施形態では、提供されるポリマーは、以下の化学式M1-iのモノマー単位を含む。

20

【化 4 0】



30

ここで、  
【化 4 1】



40

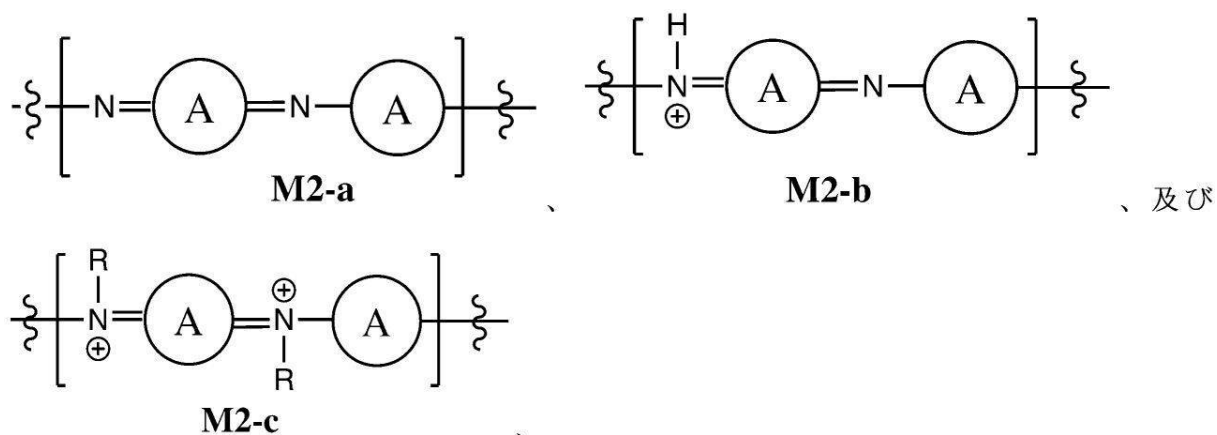
は、上記で規定し、本明細書の属及び亜属で説明したとおりである。

【0087】

特定の実施形態では、ポリマーは、

50

【化 4 2】



10

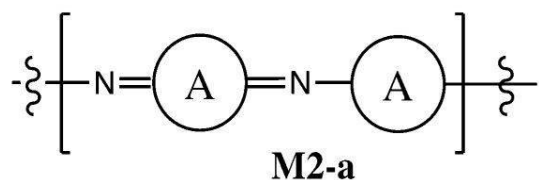
またはそれらの組み合わせからなる群から選択される化学式のサブ単位（たとえば、反復単位）を含む。

20

【0088】

特定の実施形態では、提供されるポリマーは以下の化学式M2-aのサブ単位を含む。

【化 4 3】



30

ここで、

【化 4 4】



は、上記で規定し、本明細書の属及び亜属で説明したとおりである。

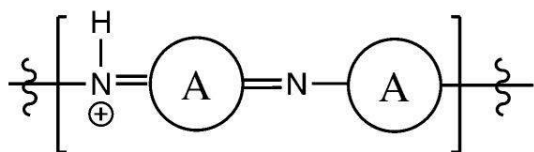
40

【0089】

特定の実施形態では、提供されるポリマーは以下の化学式M2-bのサブ単位を含む。

50

【化 4 5】



**M2-b**

10

ここで、  
【化 4 6】



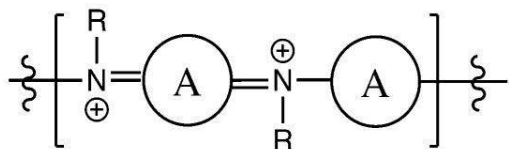
は、上記で規定し、本明細書の属及び亜属で説明したとおりである。

【0 0 9 0】

20

特定の実施形態では、提供されるポリマーは以下の化学式M 2 - c のサブ単位を含む。

【化 4 7】



**M2-c**

30

ここで、R 及び  
【化 4 8】



はそれぞれ、上記で規定し、本明細書の属及び亜属で説明したとおりである。

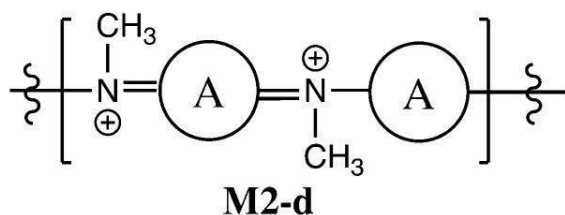
【0 0 9 1】

40

特定の実施形態では、提供されるポリマーは以下の化学式M 2 - d のサブ単位を含む。

50

【化49】



10

ここで、  
【化50】

Ⓐ

は、上記で規定し、本明細書の属及び亜属で説明したとおりである。

20

【0092】

特定の実施形態では、本開示のポリマーは、反復単位M1-a～M1-i及びM2-a～M2-cのうちの任意の2つ以上の組み合わせを含む。特定の実施形態では、本開示のポリマーはM1-a及びM1-cの組み合わせを含む。特定の実施形態では、本開示のポリマーはM1-a及びM2-aの組み合わせを含む。特定の実施形態では、本開示のポリマーはM2-a及びM2-cの組み合わせを含む。特定の実施形態では、本開示のポリマーはM1-d及びM2-cの組み合わせを含む。特定の実施形態では、本開示のポリマーはM1-g及びM2-dの組み合わせを含む。

【0093】

特定の実施形態では、

30

【化51】

Ⓐ

は、随意的に置換されるフェニレンを含む。特定の実施形態では、

【化52】

40

Ⓐ

は、随意的に置換される多環式の芳香族モイエティを含む。特定の実施形態では、

【化53】

Ⓐ

50

は、随意的に置換されるフェニレン、ナフチレン、及びビフェニレンからなる群から選択される。

【0094】

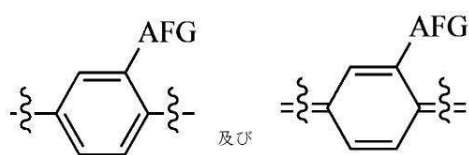
特定の実施形態では、

【化54】

(A)

の少なくとも下位集合は、以下からなる群から独立に選択される。

【化55】



10

20

ここで、 $-AFG$ は、上記ならびに本明細書の属及び亜属で規定したようなアニオン性官能基であるかまたはこのようなアニオン性官能基を含む。

【0095】

特定の実施形態では、1つ以上の $-AFG$ は、硫黄、セレン、リン、スズ、またはボロンを含有する官能基である。

【0096】

特定の実施形態では、 $-AFG$ は硫黄含有官能基を含む。特定のそのような実施形態では、1つ以上の $-AFG$ は、チオレート、サルフェート、スルホネート、スルフェナート、及びスルフィナートからなる群から選択される。特定のそのような実施形態では、 $-AFG$ はスルホネートを含む。

30

【0097】

特定の実施形態では、1つ以上の $-AFG$ はリン含有官能基を含む。特定のそのような実施形態では、1つ以上の $-AFG$ は、ホスフェート及びホスホネートからなる群から選択される。

【0098】

特定の実施形態では、1つ以上の $-AFG$ は、ボロナート、スタネート、及びセレナートからなる群から選択される。

【0099】

特定の実施形態では、1つ以上の $-AFG$ はカルボキシレートであるかまたはカルボキシレートを含む。

40

【0100】

特定の実施形態では、各

【化56】

(A)

は独立に、以下の化学式を有する。

50



## 【化57】



10

ここで、 $R^d$ は存在するかまたは不在であり得て、存在する場合、環上の1つ以上の置換可能な位置に存在し得て、それぞれは、各存在において、共有結合の鎖間連結基、ハロゲン原子、 $-AFG$ 、 $-OR$ 、 $-OC(O)R$ 、 $-OCO_2R$ 、 $-OC(O)N(R)_2$ 、 $-OCN$ 、 $-OSi(R)_3$ 、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)N(R)_2$ 、 $-C(N)N(R)_2$ 、 $-CN$ 、 $-C(S)$ または、 $-C(S)SR$ 、 $-C(S)N(R)_2$ 、 $-N(R)_2$ 、 $-NRC(O)R$ 、 $-NRCO_2R$ 、 $-NRC(O)N(R)_2$ 、 $-NRC(N)R$ 、 $-NRC(N)N(R)_2$ 、 $-N^+(R)_3$ 、 $-NRSO_2R$ 、 $-NCO$ 、 $-NO_2$ 、 $-N_3$ 、 $-NROR$ 、 $-SR$ 、 $-SR$ 、 $-S^+(R)_2$ 、 $-SO_2R$ 、 $-SOR$ 、 $-SO_2N(R)_2$ 、 $-SC(O)SR$ 、 $-SC(S)SR$ 、 $-Si(R)_3$ 、または $C_{1-20}$

20

脂肪族からなる群から選択される随意的に置換されるラジカル； $C_{1-20}$ ヘテロ脂肪族；フェニル；3～8員環の飽和または部分不飽和の単環式炭素環、7～14炭素飽和、部分不飽和または芳香族多環式炭素環；窒素、酸素、または硫黄から独立に選択される1～4ヘテロ原子を有する5～6員環の単環式ヘテロアリール環；窒素、酸素、または硫黄から独立に選択される1～3ヘテロ原子を有する3～8員環の飽和または部分不飽和複素環；窒素、酸素、または硫黄から独立に選択される1～5ヘテロ原子を有する6～12員環の多環式飽和または部分不飽和複素環；または窒素、酸素、または硫黄から独立に選択される1～5ヘテロ原子を有する8～10員環の二環式ヘテロアリール環からなる群から独立に選択され、ここで、2つ以上の $R^d$ 基は介在原子と一緒にあって、1つ以上のヘテロ原子を随意的に含む1つ以上の随意的に置換される環を形成し得る。 $R$ は、各存在において独立に、水素、以下からなる群選択される随意的に置換されるラジカルである。 $C_{1-16}$ アシル； $C_{1-6}$ 脂肪族； $C_{1-6}$ ヘテロ脂肪族；カルバモイル；アリールアルキル

30

；フェニル；3～8員環の飽和または部分不飽和の単環式炭素環；7～14員環の飽和、部分不飽和または芳香族多環式炭素環；窒素、酸素、または硫黄から独立に選択される1～4ヘテロ原子を有する5～6員環の単環式ヘテロアリール環；窒素、酸素、または硫黄から独立に選択される1～3ヘテロ原子を有する3～8員環の飽和または部分不飽和複素環；窒素、酸素、または硫黄から独立に選択される1～5ヘテロ原子を有する6～12員環の多環式飽和または部分不飽和複素環；または窒素、酸素、または硫黄から独立に選択される1～5ヘテロ原子を有する8～10員環の二環式ヘテロアリール環；酸素保護基；及び窒素保護基。ここで、同じ窒素原子上の2つの $R$ 基は随意的に一緒にあって、随意的に置換される3～7員環を形成することができる。ここで、

40

## 【化58】

Ⓐ

の少なくとも下位集合は $-AFG$ 基を含む。

## 【0101】

特定の実施形態では、

50

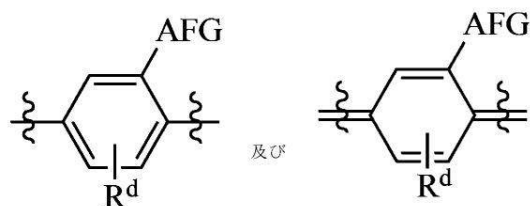
【化59】

A

の少なくとも下位集合は、以下からなる群から独立に選択される。

【化60】

10



—AFG及び—R<sup>d</sup>はそれぞれ、上記で規定し、本明細書の属及び亜属で説明したとおりである。特定の実施形態では、R<sup>d</sup>はC<sub>1-4</sub>脂肪族である。特定の実施形態では、R<sup>d</sup>はメチルである。特定の実施形態では、R<sup>d</sup>はハロゲンである。特定の実施形態では、R<sup>d</sup>はニトロ基である。特定の実施形態では、R<sup>d</sup>はC<sub>1-6</sub>アルコキシである。特定の実施形態では、R<sup>d</sup>はメトキシである。特定の実施形態では、2つのR<sup>d</sup>は一緒になって、縮合したフェニル環（すなわちナフチル環）を形成する。

20

【0102】

特定の実施形態では、

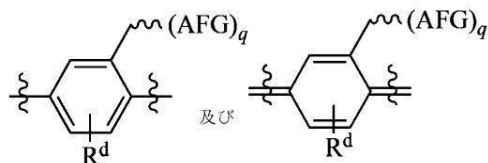
【化61】

30

A

の少なくとも下位集合は、以下からなる群から独立に選択される。

【化62】



40

—AFG、—R<sup>d</sup>、q、及び

【化63】

—w

50

はそれぞれ、上記で規定し、本明細書の属及び亜属で説明したとおりである。特定の実施形態では、 $R^d$ は $C_{1-4}$ 脂肪族である。特定の実施形態では、 $R^d$ はメチルである。特定の実施形態では、 $R^d$ はハロゲンである。特定の実施形態では、 $R^d$ はニトロ基である。特定の実施形態では、 $R^d$ は $C_{1-6}$ アルコキシである。特定の実施形態では、 $R^d$ はメトキシである。特定の実施形態では、2つの $R^d$ は一緒になって、縮合したフェニル環（すなわちナフチル環）を形成する。特定の実施形態では、  
【化64】

10

はメチレンである。

【0103】

特定の実施形態では、ポリマーは、アニオン性官能基によって置換された繰り返し単位（たとえば、

【化65】

20

）と、アニオン性官能基によって置換されていない繰り返し単位（たとえば、  
【化66】

30

）との混合物を含む。特定の実施形態では、アニオン性官能基を含む繰り返し単位とアニオン性官能基を含まない繰り返し単位との比は、約1：10～約10：1である。特定の実施形態では、アニオン性官能基を含む繰り返し単位とアニオン性官能基を含まない繰り返し単位との比は、約1：2～約2：1である。特定の実施形態では、アニオン性官能基を含む繰り返し単位とアニオン性官能基を含まない繰り返し単位との比は、約1：10～約10：1である。

【0104】

特定の実施形態では、アニオン性官能基を含む繰り返し単位とアニオン性官能基を含まない繰り返し単位との比は約1：10よりも大きい。特定の実施形態では、アニオン性官能基を含む繰り返し単位とアニオン性官能基を含まない繰り返し単位との比は約1：5よりも大きい。特定の実施形態では、アニオン性官能基を含む繰り返し単位とアニオン性官能基を含まない繰り返し単位との比は約1：4よりも大きい。特定の実施形態では、アニオン性官能基を含む繰り返し単位とアニオン性官能基を含まない繰り返し単位との比は約1：3よりも大きい。特定の実施形態では、アニオン性官能基を含む繰り返し単位とアニオン性官能基を含まない繰り返し単位との比は約1：2よりも大きい。特定の実施形態では、アニオン性官能基を含む繰り返し単位とアニオン性官能基を含まない繰り返し単位との比は約1：1よりも大きい。特定の実施形態では、アニオン性官能基を含む繰り返し単位とアニオン性官能基を含まない繰り返し単位との比は約2：1よりも大きい。特定の実施形態では、アニオン性官能基を含む繰り返し単位とアニオン性官能基を含まない繰り返し単位との比は約3：1よりも大きい。特定の実施形態では、アニオン性官能基を含む繰り返し単位とアニオン性官能基を含まない繰り返し単位との比は約4：1よりも大きい。特

40

50

定の実施形態では、アニオン性官能基を含む繰り返し単位とアニオン性官能基を含まない繰り返し単位との比は約5 : 1 よりも大きい。

【0105】

アニオン性官能基を含む繰り返し単位の他の繰り返し単位に対するモル百分率は、ポリマー組成物中において、既知の方法（たとえば、核磁気共鳴分光法または赤外分光法などの技術を用いて、アニオン性官能基またはこのような基に結合された原子に対応付けられる分光信号の強度を測定すること）によるポリマーの分光分析によって測定することができる。代替的に、アニオン性官能基を含む繰り返し単位のモルパーセントを、重合プロセスで用いるモノマー供給率の知識から、または当該技術分野で知られる他の手段によって、推測することができる。

10

【0106】

D. 含まれる電気活性物質

前述したように、特定の実施形態では、前述したアニオン官能化ポリマー組成物に加えて、本開示のナノ構造材料は電気活性物質を含む。特定の実施形態では、このような電気活性物質は、ナノ構造ポリマー材料によって制御された形態を有する。特定の実施形態では、電気活性物質は、アニオン官能化ポリマーを含む構造によってナノ構造材料の外側の空間から分離された密閉体積内に含まれている。特定の実施形態では、電気活性物質は、アニオン官能化ポリマーを含むシェル内に含まれている。

【0107】

このような電気活性物質は電気化学反応を経て、提供されるナノ構造材料から製造されるデバイスに電気容量を与える。これらの物質は、本明細書では包括的に「含まれる電気活性材料」と言う。特定の実施形態では、提供されるナノ構造材料は、密閉体積内に含まれている固体電気活性材料を含んでいる。特定の実施形態では、含まれる電気活性材料は液体であってもよいし、または液相内に溶解されていてもよい。

20

【0108】

含まれる電気活性材料が固体である実施形態の場合、それを包括的に「含まれる電気活性固体」と言う場合がある。このような固体の組成は、ナノ構造材料のポリマーシェルを含む固体物質（複数可）とは異なる。このような含まれる電気活性固体の形状またはナノ構造材料内でのそれらの分布に対して、何ら特定の制限は課さない。特定の実施形態では、電気活性固体は粒子内に含まれている。特定の実施形態では、電気活性固体は、電気活性固体が含まれているナノ構造材料（すなわち、卵黄シェルナノ粒子内の卵黄として）から部分的にまたは全体として分離されている。特定の実施形態では、含まれる電気活性物質は、ナノ構造材料と物理的に接触しているか、またはナノ構造材料に全体的または部分的に付着している。特定の実施形態では、含まれる電気活性物質は、ナノ構造材料の表面上のコーティングとして存在する。電気活性固体は、ナノ構造材料内の特定の形状または配置を伴って生成または製造され得るが、これらは、電気活性材料を含む電気化学装置の動作（たとえば、充電または放電）中に変化し得るというのは注目に値する。

30

【0109】

特定の実施形態では、含まれる電気活性固体は、約5 nm～約3,000 nmの範囲の長さを伴う少なくとも1つの寸法を有する形態で存在する。特定の実施形態では、含まれる電気活性固体は、約10 nm～約50 nm、約30 nm～約100 nm、約100 nm～約500 nm、または約500 nm～約1000 nmの範囲の長さを伴う少なくとも1つの寸法を有する形態で存在する。特定の実施形態では、含まれる電気活性固体は、約1000 nm～約1500 nm、約1000 nm～約2000 nm、約1500 nm～約3000 nm、または約2000 nm～約3000 nmの範囲の長さを伴う少なくとも1つの寸法を有する形態で存在する。

40

【0110】

特定の実施形態では、含まれる電気活性材料は硫黄を含み、ナノ構造材料は硫黄電池に対するカソード材料としての有用性を有する。このような組成物は電気活性の硫黄系材料を含む。好適な電気活性硫黄材料の例としては、元素硫黄；硫黄含有有機分子、硫黄含有ポ

50

リマー、硫黄含有複合物；または金属硫化物ならびにこれらのうちの2つ以上の組み合わせまたは複合物が挙げられる。特定の実施形態では、電気活性硫黄材料は、元素硫黄、硫化リチウム、及び硫黄含有ポリマー、またはそれらの組み合わせからなる群から選択される。

#### 【0111】

特定の実施形態では、電気活性硫黄は元素硫黄の形態で存在する。特定の実施形態では、電気活性硫黄材料はS<sub>8</sub>を含む。

#### 【0112】

特定の実施形態では、電気活性硫黄は金属硫化物として存在する。特定の実施形態では、金属硫化物はアルカリ金属硫化物を含む。特定の実施形態では、金属硫化物は硫化リチウムを含む。

#### 【0113】

特定の実施形態では、電気活性硫黄材料は、別の材料との複合物として存在する。このような複合物は、グラファイト、グラフェン、グラフェン酸化物、カーボンナノチューブ、金属、金属合金、金属硫化物または酸化物、ポリマー、または伝導性ポリマーなどの材料を含んでもよい。特定の実施形態では、硫黄を他のカルコゲナイドたとえばセレンまたはヒ素と合金にしてもよい。

#### 【0114】

全般的に、カソード組成物中の電気活性の硫黄系材料の寸法及び形状を、特定の用途に適合するように変えてもよく、及び／または電気活性硫黄を含むナノ構造の形態の結果として制御してもよい。種々の実施形態では、電気活性の硫黄系材料はナノ粒子として存在する。特定の実施形態では、このような電気活性の硫黄系ナノ粒子は球状または回転楕円体形状を有している。特定の実施形態では、本開示のナノ構造材料は、約50nm～約1200nmの範囲の直径を有する実質的に球状の硫黄含有粒子を含んでいる。特定の実施形態では、このような粒子の直径は、約50nm～約250nm、約100nm～約500nm、約200nm～約600nm、約400nm～約800nm、または約500nm～約1000nmの範囲である。

#### 【0115】

このようなナノ粒子は、前述したような種々の形態を有し得る。特定の実施形態では、電気活性の硫黄系材料は、コアシェル粒子のコアとして存在する。これは、本明細書で説明するようなアニオン置換されたポリマーを含む選択的透過性のシェルに囲まれている。特定の実施形態では、このようなコアシェル粒子は、前述したような卵黄シェル粒子を含んでもよい。

### II. 方法

#### 【0116】

別の態様では、本開示によって、提供されるナノ構造材料を製造する方法が提供される。ナノ材料合成及びエンジニアリングの技術は非常に進んでおり、当業者は、本開示における用途に適したナノサイズ構造を作る方法（ナノ構造に規定された体積内に電気活性物質が含まれている材料を作るための方法を含む）を教示する豊富な文献について良く知っている。本開示のナノ構造材料は、これらの方法を、本明細書で説明する特定のステップ及び方策と組み合わせて、このようなナノ構造を構成するポリマーの官能化を制御することによって生成され得る。とりわけ、本開示によって、これらの目的を実現する方法が提供される。

#### 【0117】

ポリマー内へのアニオン性官能基の導入を、電気活性物質の導入前に、電気活性物質のコーティング中に、またはナノ構造材料の官能化後成形によって行ってもよい。特定の実施形態では、官能基が重合ステップ中に伝導性ポリマー組成物内に存在する。このようなポリマーは、アニオン性官能基（またはその前駆体（たとえば、プロトン化形態））を含むモノマーの存在下で重合またはオリゴマー化ステップを行うことによって取得され得る。たとえば、スルホン化アニリンを、ポリアニリンの重合におけるモノマー（またはアニリ

ンを伴うモノマー)として用いることができる。重合ステージ中に導入される官能基は重合プロセスに干渉することも関与することもないということは、重要であると考えられるが、おそらくクリティカルではない。

#### 【0118】

特定の実施形態では、本開示は、ポリマーと電気活性硫黄組成物とを含むナノ構造材料であって、ポリマーは、電気伝導性であり、ポリマーに共有結合している1つ以上のアニオン性官能基を含む構造を有する、ナノ構造材料を製造するための方法に関し、方法は、アニオン性官能基またはこのようなアニオン性官能基の前駆体によるポリマーの随伴する官能化に至る条件下でモノマーを重合するステップを含む。

#### 【0119】

特定の実施形態では、提供される官能化された伝導性ポリマー組成物は、後重合プロセスにおいてポリマー組成物を官能化剤によって処理することによって導入されるアニオン性官能基を含む。その後、後重合プロセスにおいてポリマー組成物を処理することによって、官能基の修飾が起こる。原理的には、広範囲の化学を用いてこのようなポリマー組成物を作ることができる。

#### 【0120】

特定の実施形態では、本開示は、ポリマーと電気活性硫黄組成物とを含むナノ構造材料であって、ポリマーは、電気伝導性であり、ポリマーに共有結合している1つ以上のアニオン性官能基を含む構造を有する、ナノ構造材料を製造するための方法に関し、方法は、アニオン性官能基を含まないモノマーを重合してポリマーを形成するステップと、ポリマーを後重合ステップにおいて修飾してアニオン性官能基を導入する以後のステップとを含む。特定の実施形態では、後重合ステップは、ポリマーをスルホン化することを含む。

#### 【0121】

図4及び5に、本開示の1つ以上の実施形態によりコアシェル及び卵黄シェルナノ粒子を製造する方法を示す。

#### 【0122】

図4に例示するノ構造材料を生成する1つのアプローチは、以下のステップを含む。

- a) ナノ構造電気活性材料12を用意すること、
- b) 重合を促進して伝導性ポリマーシェル14 (たとえば、前述した伝導性ポリマー組成物のうちのいずれか) を生成する条件下で、ナノ構造電気活性材料を、モノマーの混合物を含む重合混合物と接触させること、及び
- c) 随意的に電気活性材料の体積を低減して空隙18を形成すること。

#### 【0123】

図4に示すアプローチを用いて、官能化PANiシェルを伴うコアシェル及び卵黄シェル硫黄ナノ粒子を生成することができる。特定の実施形態では、ナノ構造材料を生成する方法は以下のステップを含み得る。元素硫黄ナノ粒子を用意すること；硫黄ナノ粒子を、アニリンとアニオン性官能基 (またはこのような基に対する前駆体) と置換されたアニリンとを含む希釈した酸性水溶液 (たとえば、希釈した硫酸) 中で懸濁すること；懸濁液に酸化剤 (たとえばペルオキシ二硫酸カリウム) を添加すること；ポリマーシェルを形成するのに十分な時間の間、混合物を攪拌すること；真空下でナノ粒子を加熱して元素硫黄コアの一部を取り除いて、官能化 (たとえば、アニオン官能化) PANiシェル (硫黄を含む卵黄を囲んでいる) と空隙とを含む卵黄シェルナノ粒子を得ること。代替的に、図4 (b) に示す官能化PANiコーティングされた硫黄コアシェルナノ粒子を分離し、硫黄を溶解して卵黄シェル粒子を得ることができるトルエンなどの溶媒によって抽出する。さらに、ステップ (b) で得られたコアシェルナノ粒子自体が、カソード混合物の処方及び電気化学装置の製造において有用性を有することができる。

#### 【0124】

ナノ構造材料を生成する別のアプローチであって、伝導性ポリマーシェルが、図5に例示する後重合プロセスにおいてアニオン基によって官能化されるアプローチは、以下のステップを含む。

- a) ナノ構造電気活性材料 1 2 を用意すること、
- b) ポリマーシエル 1 4 a によるナノ構造電気活性材料のコーティングを、
  - i) 重合を促進して伝導性ポリマーシエル 1 4 a (たとえば、前述した伝導性ポリマー組成物のうちのいずれか) を生成する条件下で、ナノ構造電気活性材料を、モノマーの混合物を含む重合混合物と接触させること、または
    - i i) ポリマーによるナノ粒子のコーティングを促進して伝導性ポリマーシエル 1 4 a を得る条件下で、ナノ構造電気活性材料を、予め形成されたポリマーと接触させること、
- c) コアシェルナノ粒子を官能化剤によって処理して、アニオン性官能基を含む官能化された伝導性ポリマーシエル 1 4 b によって囲まれたコアシェルナノ粒子を得ること、
- d) 随意的に電気活性材料の体積を低減して空隙 1 8 を形成すること。

10

【0125】

ポリマー内に導入されるアニオン性官能基のモル比を、ポリマー繰り返し単位 (たとえば、  
 【化67】

Ⓐ

20

) に対する官能化剤のモル比を調節することによって制御することができる。

【0126】

図5に示すアプローチを用いて、官能化PAniシエルを伴うコアシェル及び卵黄シエル硫黄ナノ粒子を生成することができる。特定の実施形態では、図5に示す方法は以下のステップを含み得る。元素硫黄ナノ粒子を用意すること；硫黄ナノ粒子を、アニリンの希釈した酸性水溶液 (たとえば希釈した硫酸) 中で懸濁すること；懸濁液に酸化剤 (たとえば、ペルオキソ二硫酸カリウム) を添加すること；ポリアニリンを形成するのに十分な時間の間、混合物を攪拌すること。この結果、(b)に示すように、PAniシエルに囲まれた元素硫黄コアを含むコアシェルナノ粒子が形成される。PAniコーティングされた粒子自体が、カソード混合物の処方及び電気化学装置の製造において有用性を有することができるか、または分離した後に官能化剤と接触させて、硫黄含有コア12を囲む官能化PAniシエル14bを含む(c)におけるナノ粒子を得ることができる。コアシェル粒子を、図4に関して前述したように処理して、硫黄コアの一部を取り除き、卵黄シエルナノ粒子を形成することができる。

30

【0127】

図4及び5に示すプロセスにおいて、ナノ構造電気活性材料は硫黄を含み、コアシェルナノ粒子を卵黄シエルナノ粒子に変換するステップは、電気活性コアの体積の所望の低減を実現する任意の手段を包含することができる。特定の実施形態では、このような手段としては以下を挙げてもよい。i) コアシェルナノ粒子を真空及び／または熱によって処理することまたは硫黄含有コアの一部を蒸発させること、i i) コアシェルナノ粒子を溶媒によって処理して硫黄含有コアの一部を溶解すること、i i i) コアシェルナノ粒子を化学試薬によって処理して、硫黄含有コアの一部と反応させてこれを分解すること、i v) 複合硫黄含有コアを、複合物の一部を溶解するかまたはこれと反応する溶媒または試薬によって処理すること、v) これらのうちの任意の2つ以上を組み合わせること。特定の実施形態では、コアシェル粒子は、電気活性な硫黄含有コアが電気活性材料の充電状態の変化に起因する体積の変化の間に最大体積を有する状態で形成される。例としては、最初に形成されたコアシェル粒子 (たとえば、図4(b)または図5(c)に示すもの) が、 $Li_2S$  または  $Na_2S$  などのアルカリ金属硫化物を含む場合である。これらの実施形態では、コアシェル構造から卵黄シエル構造への変換が、コアを、モル体積がより小さい酸化が進んだ硫黄化合物 (たとえば  $S_8$ 、または多硫化物) に電気化学的に変換することによ

40

50

て起こる。特定の実施形態では、このステップを、コアシェルナノ粒子の製造の間に、またはコアシェル粒子を組み込む電気化学装置の製造または使用に必要な以後のステップの間に、行うことができる。たとえば、コアシェル粒子から卵黄シェル粒子への転化は、提供されるコアシェル粒子をカソード組成物内に組み込む製造された電池の充電中に起こる可能性がある。

#### 【0128】

図4及び5では球状のコアシェル粒子を例示しているが、同様のプロセスを、他の形態を有する電気活性物質（たとえば電気活性ナノワイヤ、ナノスケールのプレートレットなどを、ナノスフェアの代わりに用いることができる）に対して用いて、同様の動作特性を伴う他の構築されたナノ材料が得られることが理解される。

#### 【0129】

特定の実施形態では、本開示は、ポリマーと電気活性硫黄組成物とを含むナノ構造材料であって、ポリマーは、電気伝導性であり、ポリマーに共有結合している1つ以上のアニオン性官能基を含む構造を有する、ナノ構造材料を製造するための方法に関し、方法は、アニオン性官能基またはアニオン性官能基に対する前駆体を含むモノマーを重合するステップを含んでいる。特定の実施形態では、アニオン性官能基を含むモノマーはスルホン化アニリンを含む。特定の実施形態では、アニオン性官能基または官能基前駆体を含むモノマーを、アニオン性官能基も官能基前駆体も含まないモノマーによって共重合する。特定の実施形態では、アニオン性官能基も官能基前駆体も含まないモノマーはアニリンを含む。

#### 【0130】

本開示は主に、PAni系シェルに対して説明しているが、伝導性ポリマーの代替的なカテゴリも意図されており、本発明の範囲内であると考えられる。このような代替案としては、多複素環、たとえばポリチオフェン、ポリピロール、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)(PEDOT)、ポリ(3,4-エチレンジオキシピロール)(PEDOP)、また伝導性ポリエチレン及びポリアレーン（たとえば、スルホン酸ポリスチレン）が挙げられる。ポリマーシェルは好ましくは、Li/S電池の動作電圧範囲（たとえば、1.5~2.4V）内で伝導性である。さらなる伝導性ポリマーの構造に対しては、*Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers*, Polymer, 第37巻、第22号、pp. 5017~5047、1996を参照されたい。なお、この文献の開示全体は、参照により本明細書に組み込まれている。

#### 【0131】

#### III. 混合物及び電極組成物

前述したように、本開示のナノ構造材料は電気化学装置の製造において有用性を有する。全般的に、本明細書で開示したナノ構造材料を他の材料と物理的に組み合わせ、電気化学装置用の電極の製造に対して有用性を有する処方された混合物、詳細には、二次リチウム電池内のカソードを形成するのに有用な混合物を形成する。一態様では、本開示によって、このようなカソード組成物（たとえば、混合物）が提供される。通常、提供される混合物は、前述したナノ構造材料（たとえば、コアシェル粒子など）のうちの1つ以上を、添加剤たとえば導電性粒子、結合剤、及び電池カソード混合物中に通常見出される他の機能性添加剤に加えて、含む。全般的に、提供されるカソード混合物には多量の伝導性粒子が含まれていて、カソードの電気伝導性を増加させ、製造されたカソードに電子がアクセスするための低抵抗経路をもたらす。種々の実施形態では、混合物から生成されたカソードを変更するかまたは他の方法で向上させるために、他の添加剤を含めてもよい。全般的に、このような混合物は少なくとも50重量%のナノ構造材料を含んでいる。特定の実施形態では、このような混合物は、少なくとも約60重量%、少なくとも約75重量%、少なくとも約80重量%、少なくとも約85重量%、または少なくとも約90重量%のナノ構造材料を含んでいる。特定の実施形態では、このような混合物は約50~約90%のナノ構造材料を含んでいる。特定の実施形態では、このような混合物は約60~約90%のナノ構造材料を含んでいる。特定の実施形態では、このような混合物は約60~約80%



のナノ構造材料を含んでいる。特定の実施形態では、このような混合物は約70～約90%のナノ構造材料を含んでいる。特定の実施形態では、このような混合物は約75～約85%のナノ構造材料を含んでいる。

#### 【0132】

特定の実施形態では、ナノ構造材料を、1つ以上の電気伝導性添加剤（たとえば、伝導性カーボン粉末、たとえばカーボンブラック、Super P（登録商標）、C-NERG Y（商標）Super C65、Ensaco（登録商標）ブラック、Ketjenblack（登録商標）、アセチレンブラック、合成グラファイトたとえばTimrex（登録商標）SFG-6、Timrex（登録商標）SFG-15、Timrex（登録商標）SFG-44、Timrex（登録商標）KS-6、Timrex（登録商標）KS-15、Timrex（登録商標）KS-44、天然フレークグラファイト、グラフェン、グラフェン酸化物、カーボンナノチューブ、フラーレン、ハードカーボン、またはメソカーボンマイクロビーズなど）及び結合剤と混合する。典型的な結合剤としては、以下が挙げられる。ポリフッ化ビニリデン、ポリ（フッ化ビニリデン-コーヘキサフルオロプロペン）（PVDF/HFP）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、Kynar Flex（登録商標）2801、Kynar（登録商標）Powerflex LBG、Kynar（登録商標）HSV900、Teflon（登録商標）、カルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレン酸化物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリレート、ポリビニルピロリドン、ポリ（メチルメタクリレート）、ポリエチルアクリレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリカプロラクタム、ポリエチレンテレフタレート、ポリブタジエン、ポリイソプレンまたはポリアクリル酸、または誘導体、混合物、またはこれらのうちのいずれかのコポリマー。いくつかの実施形態では、結合剤は水溶性結合剤、たとえばアルギン酸ナトリウムまたはカルボキシメチルセルロースである。全般的に、結合剤を活性物質と一緒に保持し、カレントコレクタ（たとえば、アルミホイルまたは銅箔）と接触している。

#### 【0133】

特定の実施形態では、提供される混合物を、電極の製造中に添加可能な結合剤を用いずに処方することができる（たとえば、提供される混合物からスラリーを形成するために用いる溶媒中に溶解する）。提供される混合物中に結合剤が含まれる実施形態では、電極を製造するためにスラリーにしたときに結合剤を活性化することができる。

#### 【0134】

カソード混合物内で用いる好適な材料が以下の文献に開示されている。Cathode Materials for Lithium Sulfur Batteries: Design, Synthesis, and Electrochemical Performance、Lianfengら、Interchopen. com、2016年6月1日に発行、及びThe strategies of advanced cathode composites for lithium-sulfur batteries、Zhouら、SCIENCE CHINA Technological Sciences、第60巻、第2号：175～185（2017）。なお各文献の開示全体は、参照により本明細書に組み込まれている。

#### 【0135】

別の態様では、本発明によって、本明細書で説明する実施形態によるナノ構造材料を含む新しい電極組成物が提供される。特定の実施形態では、本発明によってカソード組成物が提供される。このようなカソードは典型的に、高導電性のカレントコレクタ上にコーティングされた電気活性材料の層を含んでいる。

#### 【0136】

リチウム電池内で用いる電極を製造するための種々の方法がある。あるプロセス（たとえば「湿式プロセス」）では、正活性物質（すなわち、提供されるナノ構造材料）、結合剤及び伝導性材料（すなわち、カソード混合物）を液体に添加してスラリー組成物を調製す

ることを伴う。これらのスラリーは典型的に、下流のコーティング作業を容易にするために処方された粘性液体の形態である。スラリーを十分に混合することが、コーティング及び乾燥動作に対してクリティカルである可能性があり、これが最終的に、電極の性能及び品質に影響する。適切な混合装置としては、ボールミル、電磁攪拌器、音波処理、遊星ミキサ、高速混合器、ホモジナイザー、ユニバーサルタイプミキサ、及びスタティックミキサが挙げられる。スラリーを作るために用いる液体は、正活性物質、結合剤、伝導性材料、及び任意の添加剤を均質に分散させることができ、また容易に蒸発することができる任意のものであり得る。可能なスラリー液体としては、たとえば、Nメチルピロリドン、アセトニトリル、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、テトラヒドロフラン、水、イソプロピルアルコール、ジメチルピロリドンなどが挙げられる。

10

#### 【0137】

調製した組成物をカレントコレクタ上にコーティングし、乾燥させて、電極を形成する。具体的には、スラリーを用いて導電体をコーティングして電極を形成することを、伝導体上にスラリーを一様に塗布することによって行い、そしてスラリーをロールプレス（たとえば、カレンダー仕上げ）して加熱してもよいことは、当該技術分野で知られているとおりである。全般的に、ナノ粒子及び伝導性材料のマトリックスを結合剤によって伝導体上で結合する。特定の実施形態では、マトリックスは、リチウム導電性ポリマー結合剤、たとえば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリ（フッ化ビニリデン-コーヘキサフルオロプロペン）（PVDF/HFP）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、Kynar Flex（登録商標）2801、Kynar（登録商標）Powerflex LBG、Kynar（登録商標）HSV900、テフロン（登録商標）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ポリエチレンオキシド（PEO）、及びポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を含んでいる。さらなるカーボン粒子、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブなどをマトリックス中に分散させて、電気伝導性を改善してもよい。さらに、リチウムイオンをマトリックス中に分散させてリチウム伝導性を改善してもよい。

20

#### 【0138】

カレントコレクタは、アルミホイル、銅箔、ニッケルホイル、ステンレス鋼ホイル、チタンホイル、ジルコニウムホイル、モリブデンホイル、ニッケル発泡体、銅発泡体、カーボン紙もしくは繊維シート、導電性金属がコーティングされたポリマー基材、及び／またはそれらの組み合わせからなる群から選択され得る。

30

#### 【0139】

マトリックスの厚さは、数ミクロン～数10ミクロン（たとえば、2～200ミクロン）の範囲であり得る。一実施形態では、マトリックスの厚さは10～50ミクロンである。全般的に、マトリックスの厚さが増加すると、他の成分に対する活性ナノ粒子の重量比が増加し、セル容量が増加し得る。しかし、収穫逓減は特定の厚さを超えて示され得る。一実施形態では、フィルムの厚さは5～200ミクロンである。さらなる実施形態では、フィルムの厚さは10～100ミクロンである。

#### 【0140】

負極（すなわち、アノード）は負の活性物質を含んでいる。負の活性物質は、リチウムイオンを可逆的に与えることができるものである。これは単にリチウム金属であってもよいし、またはリチウム原子もしくはイオンをインターカレートもしくはデインターカレートすることができる物質であってもよい。インターカレーティング材料としては、炭素材料、好ましくは、リチウム電池に対して典型的に用いられる任意の炭素系の負の活性物質（たとえば、結晶カーボン、アモルファスカーボン、またはそれらの組み合わせ）を挙げてもよい。さらに、材料（リチウムイオンと反応させることによってリチウム含有化合物を可逆的に形成することができる）としては、酸化スズ（ $\text{SnO}_2$ ）、硝酸チタン、シリコン（Si）などを挙げてもよいが、これらに限定されない。リチウムは、純粋なりチウムの形態で与えてもよいし、または合金リチウムと、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Al、In、及びSnからなる群から選択される金属との合金として与えてもよい。典型的に、負極をカレントコレクタ（たとえば、前述したも

40

50

の)上に配置してもよい。

【0141】

PCT公開第WO2015/003184号、第WO2014/074150号、及び第WO2013/040067号(開示全体が参照により本明細書に組み込まれている)に、電極及び電気化学セルを製造する種々の方法が説明されている。

【0142】

#### IV. 電気化学セル

図6に、本開示の典型的な実施形態による電気化学セル800の断面を例示する。電気化学セル800は、負極802、正極804、負極802と正極804との間に置かれたセパレータ806、容器810、及び負及び正電極802、804と接触している流体電解質812を含んでいる。このようなセルは随意的に、電極及びセパレータ802a、802b、804a、804b、806a、及び806bの追加層を含んでいる。

10

【0143】

負極802(本明細書ではしばしばアノードとも言う)は、カチオンを受け入れることができる負極活性物質を含んでいる。リチウム系電気化学セルに対する負極活性物質の非限定的な例としては、Li金属、Li合金(たとえば、Si、Sn、Bi、Inのもの)、及び/またはAl合金、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、ハードカーボン、グラファイト炭素、金属カルコゲナイド、及び/またはアモルファスカーボンが挙げられる。本開示のいくつかの実施形態によれば、電気化学セル800を最初に形成するときに、アノード活性物質の大部分(たとえば、すべてに対して90重量%を超える)を最初に、放電される正極804(本明細書ではしばしばカソードとも言う)に含めて、電極活性物質が、電気化学セル800の第1の充電の間に第1の電極802の一部を構成するようにすることができる。

20

【0144】

負極802の一部上に電気活性材料を堆積させるための技術が、米国特許出願公開第2016/0172660号(Fischerらの名義)及び同様に米国特許出願公開第2016/0172661号(Fischerらの名義)で説明されている。これらの文献の内容は、このような内容が本開示と矛盾しない範囲で、参照により本明細書に組み込まれている。

【0145】

負極802及び正極804はさらに、前述したような1つ以上の電子伝導性の添加剤を含むことができる。

30

【0146】

本開示のいくつかの実施形態によれば、負極802及び/または正極804はさらに、前述したような1つ以上のポリマー結合剤を含むことができる。

【0147】

図7に、種々の実施形態により前述のナノ構造材料、方法、及び他の技術、またはそれらの組み合わせを適用してもよい電池の例を例示する。ここでは例示を目的として円筒型電池を示しているが、他のタイプの配置(たとえば、角柱またはパウチ(積層体タイプ)電池)を必要に応じて用いてもよい。Li電池例901は、負のアノード902、正のカソード904、アノード902とカソード904との間に置かれたセパレータ906、セパレータ906に含浸する電解質(図示せず)、電池ケース905、及び電池ケース905をシールするシーリング部材908を含んでいる。当然のことながら、電池例901は本開示の複数の態様を種々のデザインで同時に具体化し得る。

40

【0148】

#### V. 典型的な実施形態

本開示では、とりわけ、以下の番号付けされた実施形態を意図している。

実施形態1. ナノ構造材料であって、ポリマーと電気活性硫黄組成物とを含み、ポリマーは、電気伝導性であり、ポリマーに共有結合している1つ以上のアニオン性官能基を含む構造を有するナノ構造材料。

実施形態2. 1つ以上のアニオン性官能基は、硫黄、セレン、窒素、リン、スズ、及びボ

50

ロン、またはそれらの組み合わせからなる群から選択される 1 つ以上のヘテロ原子を含む実施形態 1 のナノ構造材料。

実施形態 3. アニオン性官能基のうちの少なくとも 1 つは硫黄を含む実施形態 1 のナノ構造材料。

実施形態 4. アニオン性官能基のうちの少なくとも 1 つは、チオレート、サルフェート、スルホネート、スルフェナート、及びスルフィナート、またはそれらの組み合わせからなる群から選択される実施形態 3 のナノ構造材料。

実施形態 5. アニオン性官能基のうちの少なくとも 1 つはスルホネートを含む実施形態 4 のナノ構造材料。

実施形態 6. アニオン性官能基のうちの少なくとも 1 つはリンを含む実施形態 1 のナノ構造材料。 10

実施形態 7. リンを含むアニオン性官能基は、ホスフェート及びホスホネート、またはそれらの組み合わせからなる群から選択される実施形態 6 のナノ構造材料。

実施形態 8. アニオン性官能基のうちの少なくとも 1 つはボロンを含む実施形態 1 のナノ構造材料。

実施形態 9. ボロンを含むアニオン性官能基は、ボロナート及びボリネート、またはそれらの組み合わせからなる群から選択される実施形態 8 のナノ構造材料。

実施形態 10. アニオン性官能基のうちの少なくとも 1 つはスズを含む実施形態 1 のナノ構造材料。

実施形態 11. アニオン性官能基のうちの少なくとも 1 つはカルボキシレートである実施形態 1 のナノ構造材料。 20

実施形態 12. 電気活性硫黄組成物は元素硫黄、硫化リチウム、及び硫黄含有ポリマー、またはそれらの組み合わせからなる群から選択される実施形態 1 のナノ構造材料。

実施形態 13. 電気活性硫黄組成物は元素硫黄を含む実施形態 12 のナノ構造材料。

実施形態 14. 電気伝導性ポリマーの伝導度は、2.4 ボルト未満の電位において少なくとも  $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  である実施形態 1 のナノ構造材料。

実施形態 15. 電気伝導性ポリマーの伝導度は、2.3 ボルト未満の電位において  $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  よりも大きい実施形態 1 のナノ構造材料。

実施形態 16. 電気伝導性ポリマーの伝導度は、2.2 ボルト未満の電位において約  $1 \times 10^{-4}$  ～ 約  $10 \text{ S/cm}$  である実施形態 1 のナノ構造材料。 30

実施形態 17. 電気伝導性ポリマーは約 1.5 ～ 2.3 ボルトの範囲で伝導性である実施形態 14 ～ 16 のいずれか 1 つのナノ構造材料。

実施形態 18. 電気伝導性ポリマーはポリアニリンを含む実施形態 1 ～ 17 のいずれかのナノ構造材料。

実施形態 19. 電気伝導性ポリマーは多複素環、ポリエー、またはポリアレーンからなる群から選択される実施形態 1 ～ 17 のいずれかのナノ構造材料。

実施形態 20. ナノ構造材料はナノ粒子の形態である実施形態 1 のナノ構造材料。

実施形態 21. ナノ粒子はコアシェル形態を有する実施形態 20 のナノ構造材料。

実施形態 22. シェルは電気伝導性ポリマーを含む実施形態請求項 21 のナノ構造材料。 40

実施形態 23. コアは電気活性硫黄を含む実施形態 21 または 22 のナノ構造材料。

実施形態 24. ナノ粒子は平均サイズが約 20 nm ～ 約 1000 nm、または約 20 ～ 約 200 nm、または約 150 ～ 約 500 nm、または約 200 ～ 約 500 nm、または約 400 ～ 約 800 nm、または約 500 ～ 約 900 nm、または約 700 ～ 約 1000 nm である実施形態 20 のナノ構造材料。

実施形態 25. ナノ構造材料は卵黄シェルナノ粒子を含む実施形態 20 ～ 24 のいずれか 1 つのナノ構造材料。

実施形態 26. シェルは電気伝導性ポリマーを含み、シェルは内部体積を規定し、卵黄は、電気活性硫黄を含み、シェルによって規定された内部体積の約 20 % ～ 約 80 % を占有する実施形態 25 のナノ構造材料。

実施形態 27. カソードの製造で用いる混合物であって、実施形態 1 によるナノ構造材料 50

、電気伝導性添加剤、及び結合剤を含む混合物。

実施形態 28. 実施形態 27 の混合物から得られたカソード。

実施形態 29. 実施形態 28 のカソードを含む電気化学セル。

実施形態 30. ナノ構造材料を製造するための方法であって、材料はポリマーと電気活性硫黄組成物とを含み、ポリマーは、電気伝導性であり、ポリマーに共有結合している 1 つ以上のアニオン性官能基を含む構造を有し、方法は、アニオン性官能基またはアニオン性官能基に対する前駆体を含むモノマーを重合するステップを含む方法。

実施形態 31. アニオン性官能基を含むモノマーはスルホン化アニリンを含む実施形態 30 の方法。

実施形態 32. アニオン性官能基または官能基前駆体を含むモノマーを、アニオン性官能基も官能基前駆体も含まないモノマーによって共重合する実施形態 30 の方法。

実施形態 33. アニオン性官能基も官能基前駆体も含まないモノマーはアニリンを含む実施形態 32 の方法。

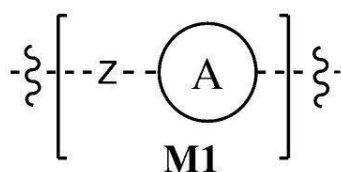
実施形態 34. ナノ構造材料を製造するための方法であって、材料はポリマーと電気活性硫黄組成物とを含み、ポリマーは、電気伝導性であり、ポリマーに共有結合している 1 つ以上のアニオン性官能基を含む構造を有し、方法は、アニオン性官能基を含まないモノマーを重合してポリマーを形成するステップと、ポリマーを後重合ステップにおいて修飾してアニオン性官能基を導入する以後のステップとを含む、方法。

実施形態 35. 後重合ステップはポリマーをスルホン化することを含む実施形態 34 の方法。

実施形態 36. ナノ構造材料を製造するための方法であって、材料はポリマーと電気活性硫黄組成物とを含み、ポリマーは、電気伝導性であり、ポリマーに共有結合している 1 つ以上のアニオン性官能基を含む構造を有し、方法は、アニオン性官能基またはこのようなアニオン性官能基の前駆体によるポリマーの随伴する官能化に至る条件下でモノマーを重合するステップを含む、方法。

実施形態 37. ナノ構造材料であって、ポリマーと電気活性硫黄組成物とを含み、ポリマーは、以下の化学式 M1 に一致する繰り返し単位を含み、

【化 68】



ここで、Z は、ポリマー鎖内の各存在において独立に、 $\text{---N---}$ 、 $\text{---NR---}$ 、 $\text{---S---}$ 、及びカチオン、ラジカル、ラジカルカチオン、またはこれらのうちいずれかのプロトン化したバージョンからなる群から選択され、R は、各存在において独立に、 $\text{---H}$ 、随意的に置換される  $\text{C}_{1-4}$  脂肪族、及び随意的に置換されるアリールのからなる群から選択され、各波線の結合は、ポリマー鎖内の各存在において独立に、このような結合（複数可）によって接続される原子の原子価及び電荷に一致する単結合または二重結合であり得て、

【化 69】



は非複素環式芳香族モイエティであり、各  
【化 7 0】

Ⓐ

はポリマー鎖内の各存在において同じかまたは異なり得て、ポリマー内の  
【化 7 1】

10

Ⓐ

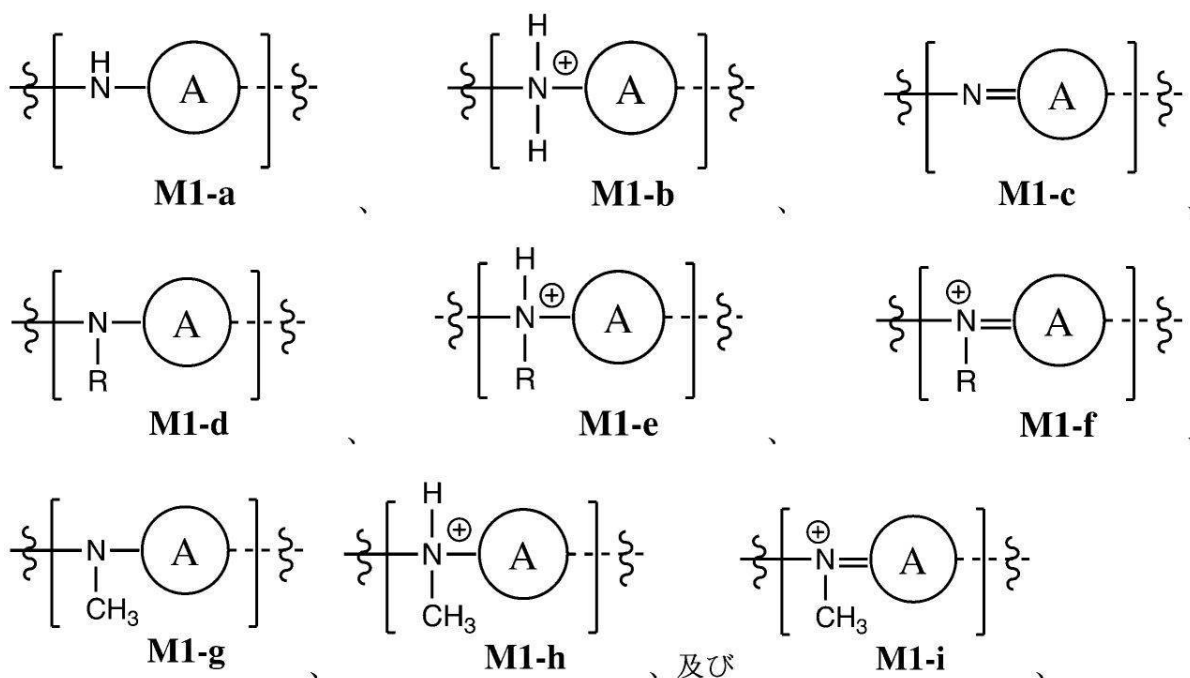
基の少なくとも一部はアニオン性官能基によって置換される、ナノ構造材料。  
実施形態 38.  $-Z-$  は  $-N-$  または  $-NR$  である実施形態 30 のナノ構造材料。  
実施形態 39.  
【化 7 2】

20

Ⓐ

は、随意的に置換されるフェニレンを含む実施形態 37 のナノ構造材料。  
実施形態 40. M1 は、  
【化 7 3】

30

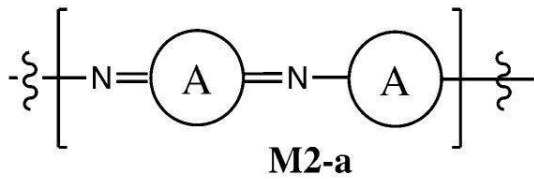


40

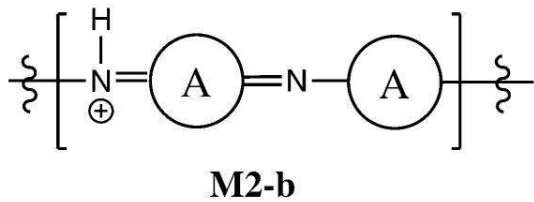
50

またはそれらの組み合わせからなる群から選択される実施形態 38 のナノ構造材料。

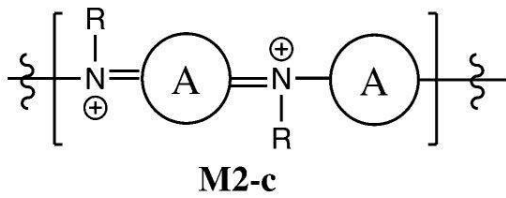
実施形態 4 1. ポリマーは、  
【化 7 4】



10



、及び



20

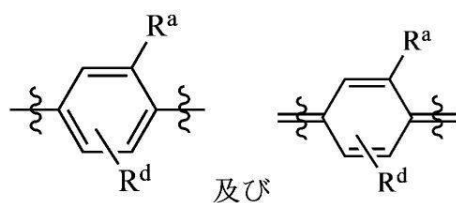
またはそれらの組み合わせからなる群から選択される化学式のサブ単位を含む実施形態 3  
8 のナノ構造材料。

実施形態 4 2. 各  
【化 7 5】

30



は、  
【化 7 6】



40

からなる群から独立に選択され、 $\text{R}^a$  はアニオン性官能基を含み、 $\text{R}^d$  は存在するかまたは不在であり得て、存在する場合、環上の 1 つ以上の置換可能な位置に存在し得て、各  $\text{R}^d$  は、各存在において、 $\text{R}^a$  基、ハロゲン原子、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}'$ 、 $-\text{OCO}_2\text{R}'$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R}')_2$ 、 $-\text{OCN}$ 、 $-\text{OSi}(\text{R})_3$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})$

50

)  $N(R')_2$ 、 $-C(N)N(R')_2$ 、 $-CN$ 、 $-C(S)$  または'、 $-C(S)SR$ 、 $-C(S)N(R)_2$ 、 $-N(R)_2$ 、 $-NRC(O)R$ 、 $-NRCO_2R$ 、 $-NRC(O)N(R)_2$ 、 $-NRC(N)R$ 、 $-NRC(N)N(R)_2$ 、 $-N^+(R)_3$ 、 $-NRSO_2R$ 、 $-NCO$ 、 $-NO_2$ 、 $-N_3$ 、 $-NROR$ 、 $-SR$ 、 $-SR$ 、 $-S^+(R)_2$ 、 $-SO_2R$ 、 $-SOR$ 、 $-SO_2N(R)_2$ 、 $-SC(O)SR$ 、 $-SC(S)SR$ 、 $-Si(R)_3$ 、または  $C_{1-20}$  脂肪族からなる群から選択される随意的に置換されるラジカル； $C_{1-20}$  ヘテロ脂肪族；フェニル；3～8員環の飽和または部分不飽和の単環式炭素環、7～14員環の飽和、部分不飽和または芳香族多環式炭素環；窒素、酸素、または硫黄から独立に選択される1～4ヘテロ原子を有する5～6員環の単環式ヘテロアリール環；窒素、酸素、または硫黄から独立に選択される1～3ヘテロ原子を有する3～8員環の飽和または部分不飽和複素環；窒素、酸素、または硫黄から独立に選択される1～5ヘテロ原子を有する6～12員環の多環式飽和または部分不飽和複素環；または窒素、酸素、または硫黄から独立に選択される1～5ヘテロ原子を有する8～10員環の二環式ヘテロアリール環からなる群から独立に選択され、ここで、2つ以上の  $R^d$  基は介在原子と一緒にあって、1つ以上のヘテロ原子を随意的に含む1つ以上の随意的に置換される環を形成し得る、実施形態37～41のいずれか1つのナノ構造材料。

10

実施形態43. 各

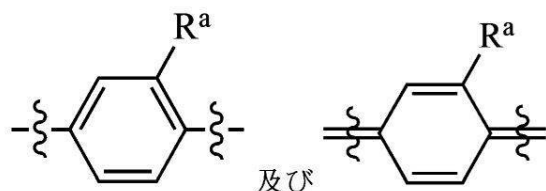
【化77】

20

Ⓐ

は、

【化78】



30

からなる群から独立に選択される実施形態42のナノ構造材料。

実施形態44.  $R^a$ は、硫黄、セレン、リン、スズ、またはボロンを含有する官能基である実施形態42のナノ構造材料。

実施形態45.  $R^a$ は硫黄を含む実施形態44のナノ構造材料。

40

実施形態46.  $R^a$ は、チオレート、サルフェート、スルホネート、スルフェナート、及びスルフィナートからなる群から選択される実施形態45のナノ構造材料。

実施形態47.  $R^a$ はスルホネートを含む実施形態46のナノ構造材料。

実施形態48.  $R^a$ はリンを含む実施形態44のナノ構造材料。

実施形態49.  $R^a$ はホスフェート及びホスホネートからなる群から選択される実施形態48のナノ構造材料。

実施形態50.  $R^a$ はボロナート、スタネート、またはセレナートを含む実施形態44のナノ構造材料。

実施形態51.  $R^a$ はカルボキシレートを含む実施形態44のナノ構造材料。

実施形態52. アニオン性官能基によって置換されていない繰り返し単位をさらに含む実

50



施形態42のナノ構造材料。

実施形態53. ポリマーは、アニオン性官能基を含む繰り返し単位とアニオン性官能基を含まない繰り返し単位との比が、1:10~10:1、1:2~2:1、または1:1~10:1であることを特徴とする実施形態52のナノ構造材料。

実施形態54. ポリマーは、アニオン性官能基を含む繰り返し単位とアニオン性官能基を含まない繰り返し単位との比が、1:10よりも大きい、1:5よりも大きい、1:4よりも大きい、1:3よりも大きい、1:2よりも大きい、1:1よりも大きい、2:1よりも大きい、3:1よりも大きい、4:1よりも大きい、または5:1よりも大きいことを特徴とする実施形態52のナノ構造材料。

【実施例】

【0149】

VI. 例

以下の例では、本開示の特定の方法を具体化し、本明細書の特定の実施形態によるナノ構造材料の製造を実証する。

例1:  $-\text{SO}_3^-$ アニオンに共有結合している10モル%モノマー単位を含むアニオン官能化ポリマーシェルによってコーティングされた元素硫黄コアを含むコアシェルナノ粒子。

【0150】

硫黄ナノ粒子を、ポリビニルピロリドン (PVP) (1重量%、805 mL) の水溶液内に分散させて、DI水 (85 mL) 及び1M硫酸 (60 mL) と混合した。アニリン (370  $\mu\text{L}$ 、4.1 mmol) 及びアニリン-2-スルホン酸 (78 mg、0.45 mmol) を充填して、混合物を氷浴内で冷却した。反応に窒素を30分間散布して、過硫酸アンモニウム (50 mL、0.2 M) の水溶液を30分間、滴下した。反応を窒素下で0°Cで攪拌して、17 hかけて室温まで暖めた。反応固形物を遠心分離によって分離し、DI水で2回洗浄し、4 h乾燥させて、緑色の粉末を作成した。

例2:  $-\text{SO}_3^-$ アニオンに共有結合している20モル%モノマー単位を含むアニオン官能化ポリマーシェルによってコーティングされた元素硫黄を含むコアシェルナノ粒子。

【0151】

反応を例1の手順に従って行った。ただし、もっと高い比のスルホネート置換モノマーを用いた (3.6 mmol アニリン、及び0.9 mmol アニリン-2-スルホン酸を用いた)。

10

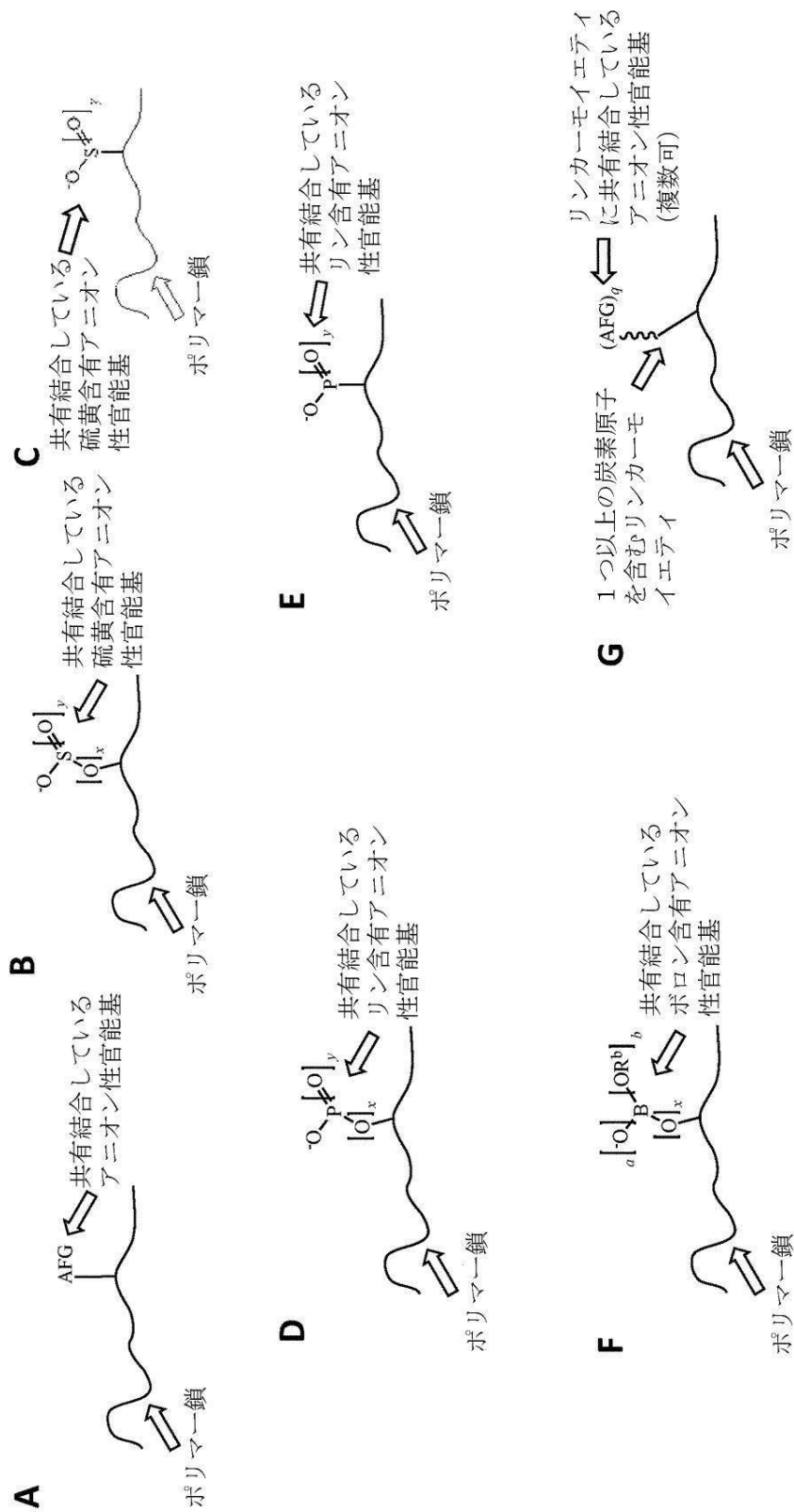
20

30

40

50

【図 1】



10

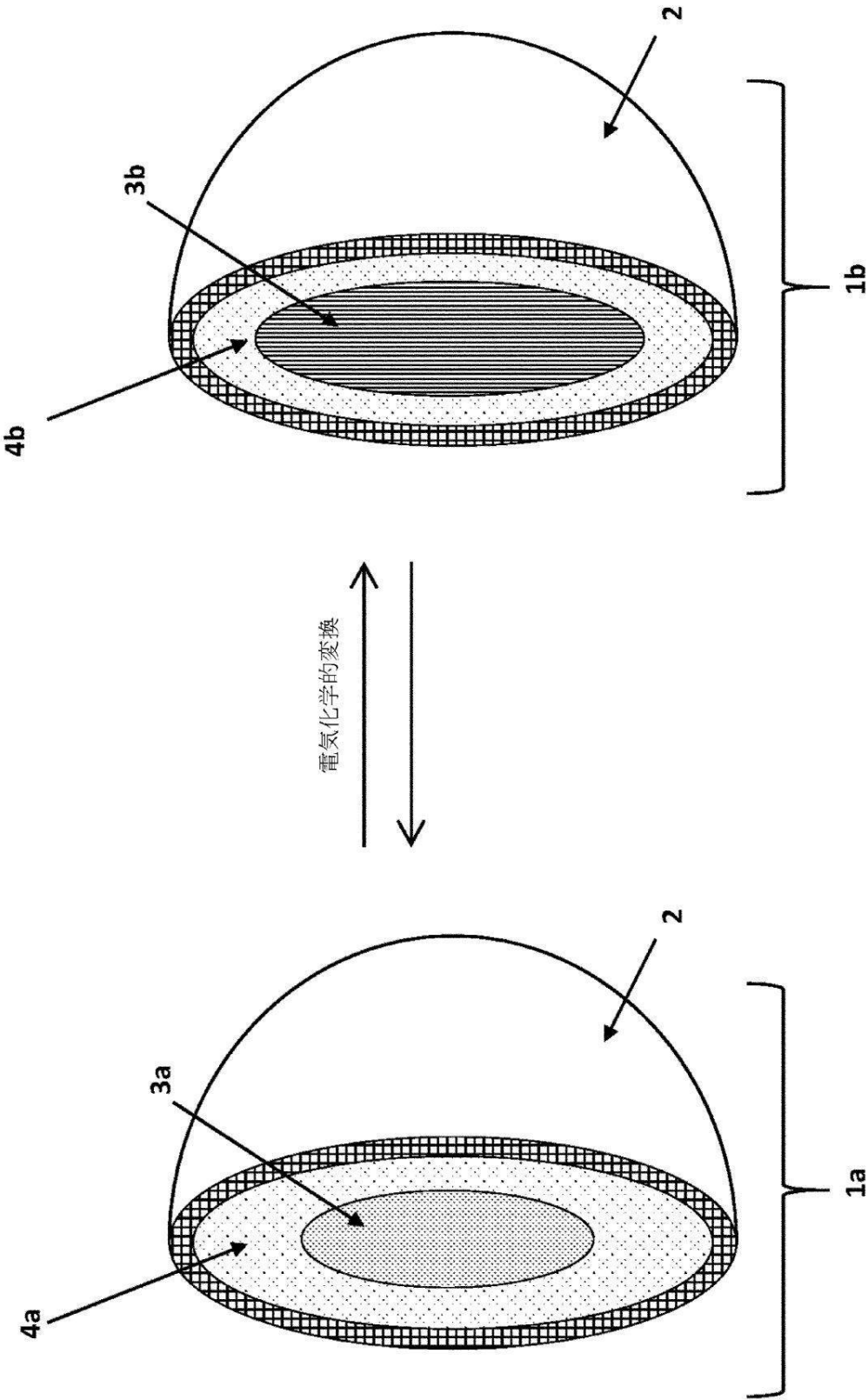
20

30

40

50

【図 2】



10

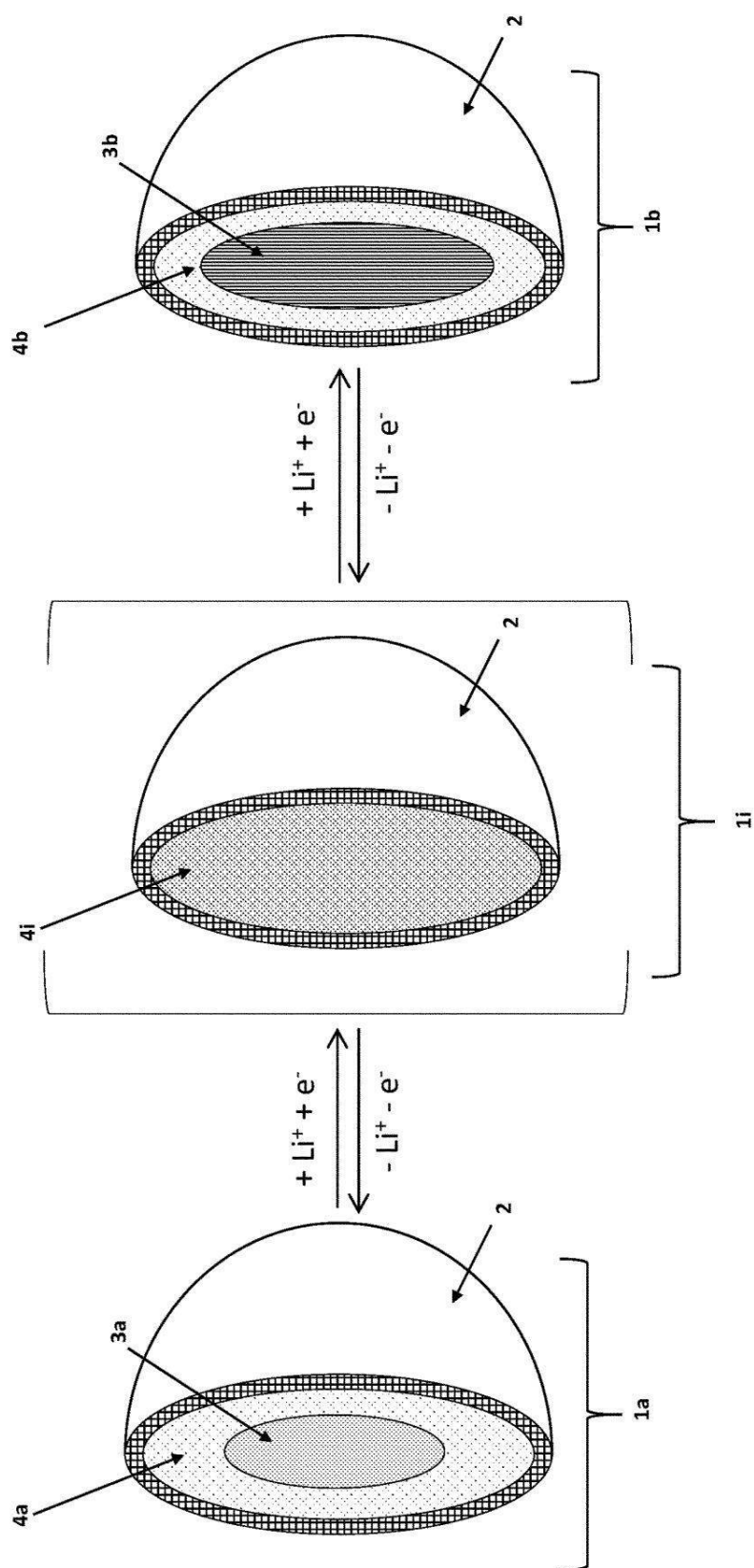
20

30

40

50

【図 3】



10

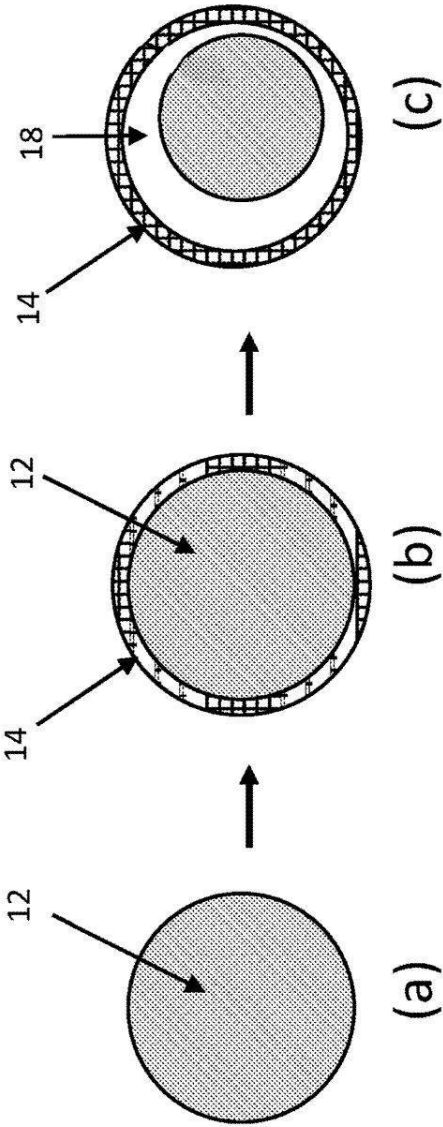
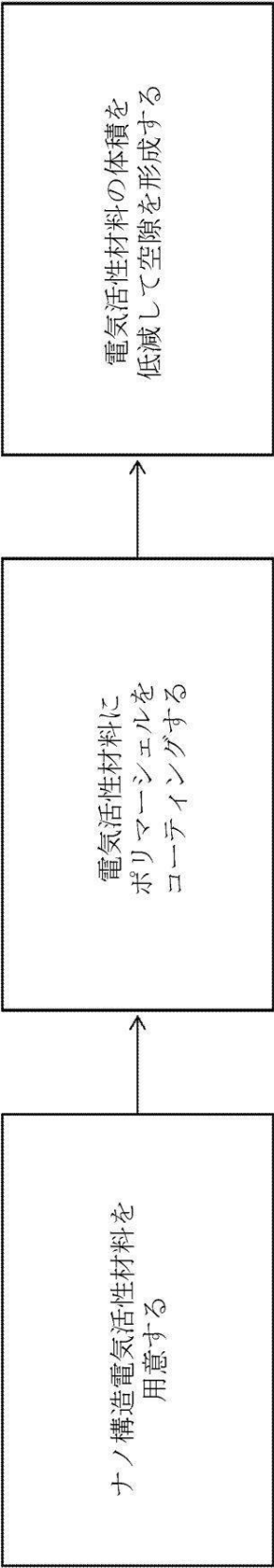
20

30

40

50

【図 4】



10

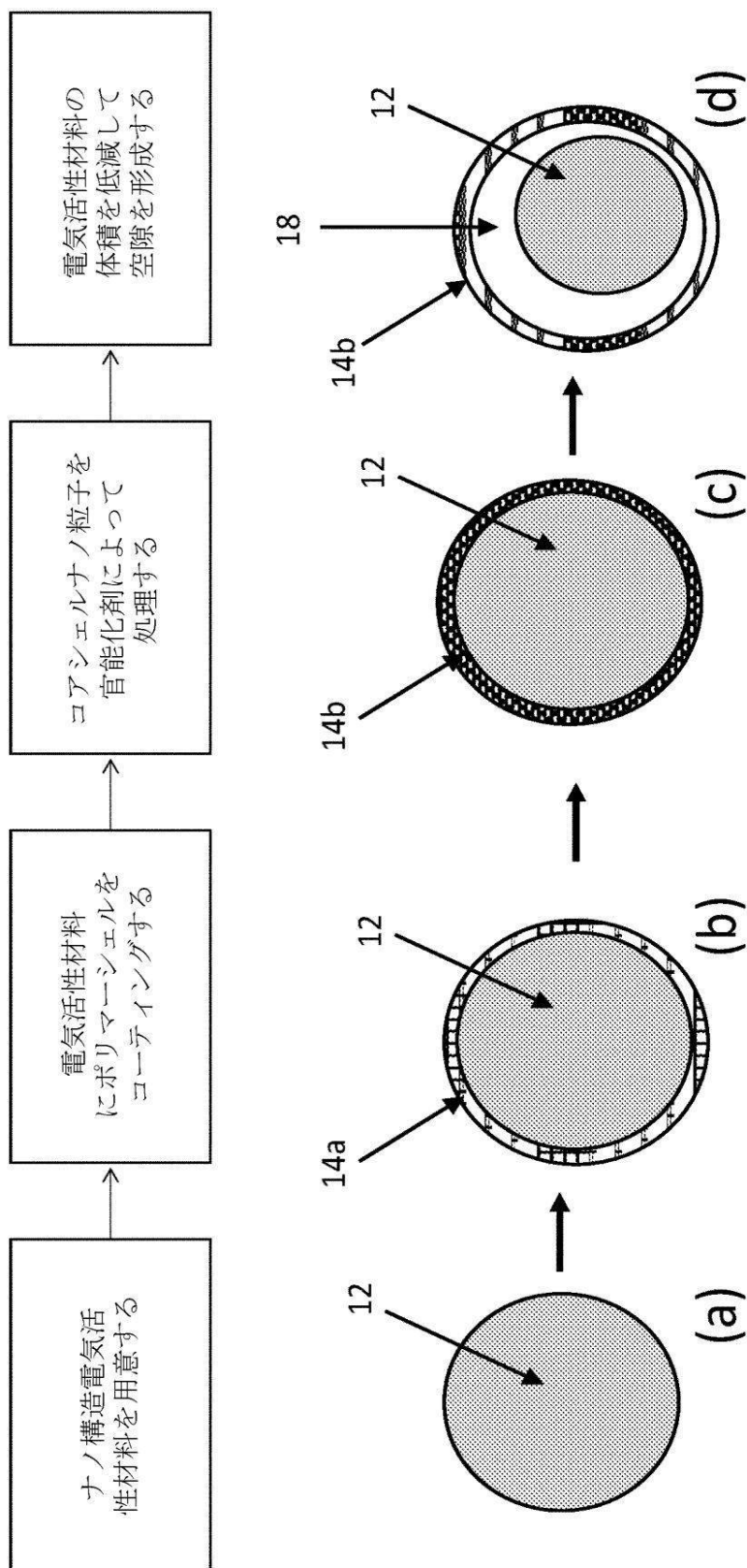
20

30

40

50

【図5】



10

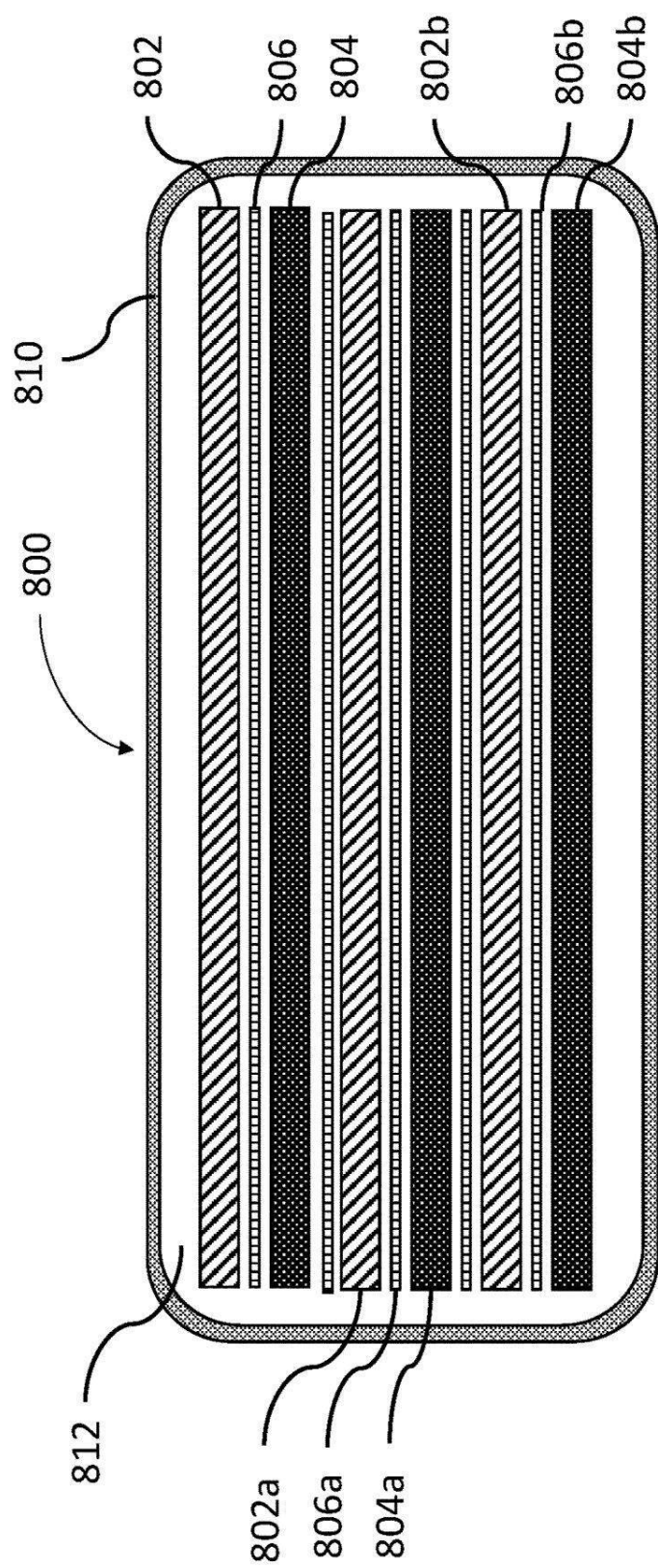
20

30

40

50

【図 6】



10

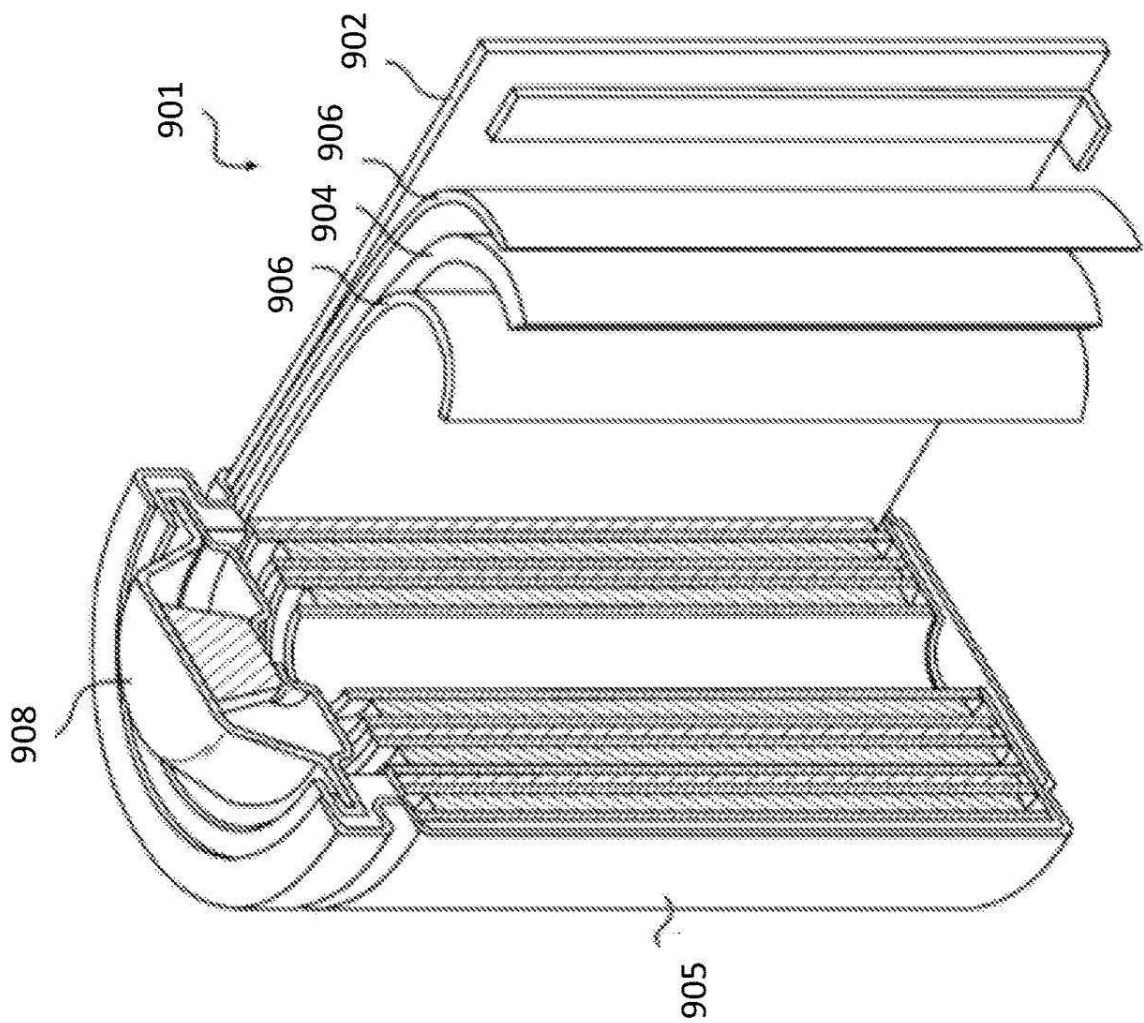
20

30

40

50

【図 7】



10

20

30

40

50



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2020/052885																					
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/02(2006.01)i, B82Y 40/00(2011.01)n</b> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																							
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/36; B32B 15/16; C08G 75/00; H01B 1/12; H01M 4/04; H01M 4/38; H01M 4/60; H01M 4/62; H01M 4/13; H01M 10/052; H01M 4/02; B82Y 40/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal), STN(Registry, Caplus) & Keywords:cathode material, nanoparticle, polymer, sulfur composition, anionic functional group																							
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 2013-0040197 A1 (LIU, J. et al.) 14 February 2013 claims 1-4, 19-21; paragraphs [0005], [0007], [0008], [0010]-[0013], [0031], [0033], [0035], [0047], [0054]; figures 2A, 2B</td> <td>1-5, 9-35, 37-39</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>6-8, 36</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2012-0208086 A1 (PLIETH, W. et al.) 16 August 2012 claims 1, 53-55, 60, 112-114; paragraphs [0143], [0210]</td> <td>6-8, 36</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WEI, Y. et al., "Sulfonated polyaniline coated bamboo-derived biochar/sulfur cathode for Li-S batteries with excellent dual conductivity and polysulfides affinity", Electrochimica Acta, April, 2019, Vol. 310, pp. 45-57 1. Introduction; page 46, left column: 2.1.2. Preparation of the SPANI@BDC/S and PANI@BDC/S composites section; page 55, 4. Conclusion section</td> <td>1-5, 10-35, 38, 39</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2018-156328 A1 (NANOTEK INSTRUMENTS, INC.) 30 August 2018 claims 1, 7, 10, 25, 32, 33, 35; page 9, line 28-page 10, line 12</td> <td>1-5, 10-21, 28-35, 38, 39</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104538608 A (CHANGCHUN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 22 April 2015 the whole document</td> <td>1-39</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2013-0040197 A1 (LIU, J. et al.) 14 February 2013 claims 1-4, 19-21; paragraphs [0005], [0007], [0008], [0010]-[0013], [0031], [0033], [0035], [0047], [0054]; figures 2A, 2B	1-5, 9-35, 37-39	Y		6-8, 36	Y	US 2012-0208086 A1 (PLIETH, W. et al.) 16 August 2012 claims 1, 53-55, 60, 112-114; paragraphs [0143], [0210]	6-8, 36	X	WEI, Y. et al., "Sulfonated polyaniline coated bamboo-derived biochar/sulfur cathode for Li-S batteries with excellent dual conductivity and polysulfides affinity", Electrochimica Acta, April, 2019, Vol. 310, pp. 45-57 1. Introduction; page 46, left column: 2.1.2. Preparation of the SPANI@BDC/S and PANI@BDC/S composites section; page 55, 4. Conclusion section	1-5, 10-35, 38, 39	X	WO 2018-156328 A1 (NANOTEK INSTRUMENTS, INC.) 30 August 2018 claims 1, 7, 10, 25, 32, 33, 35; page 9, line 28-page 10, line 12	1-5, 10-21, 28-35, 38, 39	A	CN 104538608 A (CHANGCHUN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 22 April 2015 the whole document	1-39
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
X	US 2013-0040197 A1 (LIU, J. et al.) 14 February 2013 claims 1-4, 19-21; paragraphs [0005], [0007], [0008], [0010]-[0013], [0031], [0033], [0035], [0047], [0054]; figures 2A, 2B	1-5, 9-35, 37-39																					
Y		6-8, 36																					
Y	US 2012-0208086 A1 (PLIETH, W. et al.) 16 August 2012 claims 1, 53-55, 60, 112-114; paragraphs [0143], [0210]	6-8, 36																					
X	WEI, Y. et al., "Sulfonated polyaniline coated bamboo-derived biochar/sulfur cathode for Li-S batteries with excellent dual conductivity and polysulfides affinity", Electrochimica Acta, April, 2019, Vol. 310, pp. 45-57 1. Introduction; page 46, left column: 2.1.2. Preparation of the SPANI@BDC/S and PANI@BDC/S composites section; page 55, 4. Conclusion section	1-5, 10-35, 38, 39																					
X	WO 2018-156328 A1 (NANOTEK INSTRUMENTS, INC.) 30 August 2018 claims 1, 7, 10, 25, 32, 33, 35; page 9, line 28-page 10, line 12	1-5, 10-21, 28-35, 38, 39																					
A	CN 104538608 A (CHANGCHUN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 22 April 2015 the whole document	1-39																					
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.																							
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																							
Date of the actual completion of the international search 12 January 2021 (12.01.2021)		Date of mailing of the international search report <b>13 January 2021 (13.01.2021)</b>																					
Name and mailing address of the ISA/KR International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Choongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer KWON, Yong Kyong Telephone No. +82-42-481-3371																					

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No.

**PCT/US2020/052885**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2013-0040197 A1	14/02/2013	US 9929429 B2 WO 2013-066448 A2 WO 2013-066448 A3	27/03/2018 10/05/2013 08/08/2013
US 2012-0208086 A1	16/08/2012	BR PI0513088 A BR PI0513094 A BR PI0513098 A CA 2575885 A1 CA 2575927 A1 CA 2576253 A1 CN 101035630 A CN 101035630 B CN 101035631 A CN 101036198 A CN 101036198 B DE 102004037542 A1 DE 102005030488 A1 DE 102005030489 A1 DE 102005030489 B4 EP 1776196 A2 EP 1778413 A1 EP 1778413 B1 EP 1779392 A1 EP 1779392 B1 ES 2570986 T3 JP 2008-508097 A JP 2008-508411 A JP 2008-508429 A MX 2007001361 A MX 2007001362 A MX 2007001376 A US 2008-0171211 A1 US 2008-0175992 A1 US 2008-0305341 A1 US 2012-0052307 A1 WO 2006-015754 A2 WO 2006-015754 A3 WO 2006-015756 A1 WO 2006-015757 A1	29/04/2008 29/04/2008 29/04/2008 16/02/2006 16/02/2006 16/02/2006 12/09/2007 04/07/2012 12/09/2007 12/09/2007 17/04/2013 23/02/2006 04/01/2007 04/01/2007 22/05/2014 25/04/2007 02/05/2007 16/03/2016 02/05/2007 13/06/2012 23/05/2016 21/03/2008 21/03/2008 21/03/2008 04/07/2007 16/04/2007 10/04/2007 17/07/2008 24/07/2008 11/12/2008 01/03/2012 16/02/2006 16/03/2006 16/02/2006 16/02/2006
WO 2018-156328 A1	30/08/2018	CN 110612631 A JP 2020-509540 A KR 10-2019-0120254 A US 10084182 B2 US 2018-0241031 A1	24/12/2019 26/03/2020 23/10/2019 25/09/2018 23/08/2018
CN 104538608 A	22/04/2015	CN 104538608 B	10/05/2017

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<i>H O 1 M</i>	<i>4/1397</i>	<i>(2010. 01)</i>	H O 1 M	4/62 Z
<i>H O 1 M</i>	<i>4/136</i>	<i>(2010. 01)</i>	H O 1 M	4/1397
			H O 1 M	4/136

(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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 パークハート, スティーブン  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク 1 4 8 5 0, イサカ, ブラウン ロード 6 1, コナミックス インコーポレイテッド 気付

(72)発明者 シモノー, クリストファー エー.  
 アメリカ合衆国 ニューヨーク 1 4 8 5 0, イサカ, ブラウン ロード 6 1, コナミックス インコーポレイテッド 気付

F ターム(参考) 5H050 AA19 BA16 BA17 CA11 CB08 CB09 CB12 DA02 FA17 FA18  
 GA11 HA00 HA02 HA07