

(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2022-537573
(P2022-537573A)

(43)公表日 令和4年8月26日(2022.8.26)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/13 (2010.01)		H 0 1 M 4/13		5 H 0 5 0
H 0 1 M 4/38 (2006.01)		H 0 1 M 4/38	Z	
H 0 1 M 4/60 (2006.01)		H 0 1 M 4/60		
H 0 1 M 4/58 (2010.01)		H 0 1 M 4/58		
H 0 1 M 4/1391 (2010.01)		H 0 1 M 4/1391		
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 60 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願2021-576011(P2021-576011)	(71)出願人	521552350
(86)(22)出願日	令和2年6月18日(2020.6.18)		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1月14日(2022.1.14)		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/US2020/038508		0, イサカ, ブラウン ロード 6 1
(87)国際公開番号	W02020/257509	(74)代理人	100078282
(87)国際公開日	令和2年12月24日(2020.12.24)		弁理士 山本 秀策
(31)優先権主張番号	62/863, 138	(74)代理人	100113413
(32)優先日	令和1年6月18日(2019.6.18)		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
(31)優先権主張番号	62/863, 816		弁理士 飯田 貴敏
(32)優先日	令和1年6月19日(2019.6.19)	(74)代理人	100181641
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		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】 選択的透過性ナノ構造材料

(57)【要約】

本出願は、ナノ構造内に収容された液相をナノ構造外の体積から分離する選択的透過性構造を有するナノ構造材料、及びその製造方法に関する。こうした材料は、二次電池または他のエネルギー貯蔵装置の電極材料として使用されてもよい。

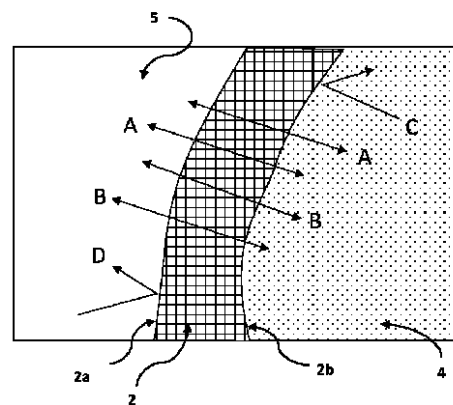


Fig. 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ナノ構造の外側の体積から物理的に分離された含有される体積を含むナノ構造材料であって、前記含有される体積が、収容された電気活性物質及び前記収容された電気活性物質と接触する収容された液相を封入する、前記ナノ構造材料。

【請求項 2】

前記含有される体積が、選択的透過性膜によって前記ナノ構造の前記外側の体積から分離される、請求項 1 に記載のナノ構造材料。

【請求項 3】

前記電気活性物質が硫黄を含む、請求項 1 に記載のナノ構造材料。

10

【請求項 4】

前記電気活性物質が、元素硫黄、硫黄含有有機分子、ポリマー、または複合材料、金属硫化物、及びこれらの任意の 2 つ以上の混合物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】

前記電気活性物質が S₈を含む、請求項 4 に記載のナノ構造材料。

【請求項 6】

前記電気活性物質が、前記含有される体積の約 20%～約 80%を含む、先行請求項のいずれか 1 項に記載のナノ構造材料。

【請求項 7】

前記収容された液相が、前記含有される体積の約 20%～約 80%を含む、先行請求項のいずれか 1 項に記載のナノ構造材料。

20

【請求項 8】

前記選択的透過性膜が、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)、ポリフッ化ビニリデン (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、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む、請求項 2～7 のいずれか 1 項に記載のナノ構造材料。

30

【請求項 9】

前記膜が、1 つ以上の導電性ポリマーを含む、請求項 2～7 のいずれか 1 項に記載のナノ構造材料。

【請求項 10】

少なくとも 1 つの導電性ポリマーが、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、ポリチオフエン、ポリナフタレン、ポリフェニレンスルフィド、及びそれらの誘導体、混合物、またはコポリマーからなる群から選択される、または

少なくとも 1 つの導電性ポリマーが、ポリピロール (PPy)、ポリチオフエン (PTh)、ポリドーパミン、ポリ (3, 4-エチレンジオキシチオフエン) (PEDOT)、ポリ (3, 4-プロピレンジオキシチオフエン) (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) (PEDTP)、ポリ (3, 4-エチレンオキシヒアチオフエン) (PEOTT)、ポリ (3, 4-エチレンジオキシセレノフェン) (PEDOSE)、及びそれらの誘導体、混合物、またはコポリマーなる群から選択される、または

40

少なくとも 1 つの導電性ポリマーが、ポリアニリン (PAni)、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) ポリフェニレン硫化物、及びそれら

50

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、請求項 9 に記載のナノ構造材料。

【請求項 11】

ポリアニリン (PAni)、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)、ポリフェニレン硫化物、及びそれらの誘導体、混合物、またはコポリマーからなる群から選択される少なくとも 1 つの導電性ポリマーをさらに含む、請求項 10 に記載のナノ構造材料。

10

【請求項 12】

前記ポリマーが架橋されている、請求項 8 ~ 11 に記載のナノ構造材料。

【請求項 13】

前記収容された液相が、前記選択的透過性膜を横切って交換する 1 つ以上の物質を含む、請求項 2 に記載のナノ構造材料。

【請求項 14】

前記収容された液相が、前記選択的透過性膜が実質的に不透過性である少なくとも 1 つの物質を含む、請求項 2 に記載のナノ構造材料。

【請求項 15】

不透過性物質が多硫化リチウムである、請求項 14 に記載のナノ構造材料。

20

【請求項 16】

前記少なくとも 1 つの不透過性物質が捕捉された溶媒である、請求項 14 に記載のナノ構造材料。

【請求項 17】

捕捉された溶媒が、エーテル、ジエーテル、ポリエーテル、スルホン、ジスルホン、ポリスルホン、ニトリル、ジニトリル、ポリニトリル、チオエステル、ジチオエステル、チオカーボネート、ジチオカーボネート、トリチオカーボネート、またはそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 16 に記載のナノ構造材料。

【請求項 18】

先行請求項のいずれか 1 項に記載のナノ構造材料を含む電極組成物。

30

【請求項 19】

請求項 18 に記載の電極組成物を用いて配合されたカソード。

【請求項 20】

請求項 19 に記載のカソード、アノード、セパレータ、及び一次電解質を備える、電気化学的エネルギー貯蔵装置。

【請求項 21】

前記一次電解質及び前記ナノ構造材料中の前記収容された液体が異なる組成物を含む、請求項 20 に記載の電気化学的エネルギー貯蔵装置。

【請求項 22】

第 1 の液相と接触するナノ構造材料を含むシステムであって、前記ナノ構造材料が、収容された電気活性物質と、前記電気活性物質と接触する収容された液相とを封入する含有される体積を含み、

40

前記収容された液相が、選択的透過性膜によって前記第 1 の液相から物理的に分離され、かつ前記第 1 の液相及び前記収容された液相のうちの少なくとも 1 つが、前記選択的透過性構造が実質的に不透過性である物質を含む、システム。

【請求項 23】

前記含まれる液相が、前記選択的透過性構造が実質的に不透過性である 1 つ以上のエーテルを含む、請求項 22 に記載のシステム。

【請求項 24】

前記第 1 の液相が、前記選択的透過性構造が実質的に不透過性である 1 つ以上の脂肪族炭

50

酸塩を含む、請求項 22 に記載のシステム。

【請求項 25】

ナノ構造を作製する方法であって、
電気活性物質のナノスケール粒子を形成する工程と、
前記電気活性物質を収容するために、前記ナノスケール粒子を透過性カプセル化剤でコーティングする工程と、
前記収容された電気活性物質の体積を減少させ、前記カプセル化剤内に含有される空所を作り出す工程と、
前記空所の中へと液相を導入する工程と
前記液相中の 1 つ以上の物質に対して不透過性である第 2 の封入剤で前記ナノスケール粒子をコーティングする工程と、
を含む方法。

10

【請求項 26】

ナノ構造を作製する方法であって、
電気活性物質のナノスケール粒子を形成する工程と、
前記電気活性物質を収容するために、前記ナノスケール粒子を透過性カプセル化剤でコーティングする工程と、
前記収容された電気活性物質の体積を減少させ、前記カプセル化剤内に含有される空所を作り出す工程と、
前記空所の中へと液相を導入する工程と
前記カプセル化剤を修正して、前記液相内の 1 つ以上の成分に対して前記カプセル化剤の透過性をより低くする工程と、
を含む方法。

20

【請求項 27】

ナノ構造を作製する方法であって、
透過性のカプセル化剤を用いて中空構造を形成する工程と、
電気活性物質のナノスケール粒子を前記中空構造の中へと導入する工程と、
液相を前記空所の中へと導入する工程と、
前記カプセル化剤を修正して、前記液相内の 1 つ以上の成分に対して前記カプセル化剤の透過性をより低くする工程と、を含む方法。

30

【請求項 28】

ナノ構造を作製する方法であって、
透過性のカプセル化剤を用いて中空構造を形成する工程と、
液相を溶解した電気活性物質または前記電気活性物質の前駆体を含む空所の中へと導入する工程と、
前記ナノ構造を処理して、前記中空構造内に収容された前記溶解した電気活性物質または前記電気活性物質の前駆体を固化する工程と、
前記カプセル化剤を修正して、前記液相内の 1 つ以上の成分に対して前記カプセル化剤の透過性をより低くする工程と、を含む方法。

40

【請求項 29】

前記カプセル化剤が少なくとも 1 つのポリマーを含む、請求項 25 ～ 28 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 30】

少なくとも 1 つのポリマーが導電性ポリマーである、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 31】

前記封入剤の前記透過性を修正する前記工程がポリマーを架橋することを含む、請求項 26 ～ 28 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 32】

前記封入剤の前記透過性を修正する前記工程が酸ドーピング及び脱ドーピングを含む、請求項 31 に記載の方法。

50

【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、2019年6月18日出願の米国特許出願第62/863,138号及び2019年6月19日出願の米国特許出願第62/863,816号の優先権及び利益を主張するものであり、その各々の内容は、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

【0002】

この出願は、選択的透過性を有するナノ構造材料に関し、こうしたナノ構造材料は、二次電池及び他のエネルギー貯蔵装置用の電極組成物の製造において有用性を有する。

【背景技術】

【0003】

次世代二次電池の商業開発における主要な目的は、最先端のリチウムイオン電池より高いエネルギー密度の電池を提供することである。この目標に対する最も有望なアプローチのうちの1つは、リチウム金属アノードと組み合わせられた硫黄カソードの使用である。硫黄は、安価で、豊富で、かつ現在のリチウムイオンセルで使用されている従来の金属酸化物ベースのインターカレーションカソードより1桁高い理論的な充電容量を提供する。同様に、金属リチウムベースのアノードは、現在のリチウムイオンセルで使用されているリチウムグラファイトアノードよりはるかに高いエネルギー密度を有する。

【0004】

しかしながら、実用的なリチウム硫黄電池の製造は、達成困難な目標であった。硫黄カソードを悩ませている課題の中でも、最も深刻なもののうちの1つは、電池の放電中に形成される多硫化リチウム中間体の溶解から生じる。これらの化合物は電解質中に可溶性であり、またカソードに保持するのが困難である。さらに、硫化物アニオンは求核性が高く、市販のリチウムイオン電池で使用されている多くの化学物質との不適合を生じる。特に、硫化物は、リチウムイオン電池の電解質として典型的に使用さ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、硫黄電池では、炭酸塩の代わりにジメトキシエタン（DME）及び1,3-ジオキソラン（DOL）などのエーテル電解質が広く使用される。残念ながら、エーテル系溶媒は酸化的に不安定で、可燃性が高く、またリチウムアノード上に安定した固体電解質界面（SEI）を形成しない。これは重大な問題であり、また硫黄カソード及びリチウム金属アノードの多様な要求を同時に満たす高性能システムの開発は、依然として達成困難な目標のままである。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

元素硫黄は50年以上の間電池のカソード材料として調査されてきたが、広範な商業化を可能にするための根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とサイクル寿命は段階的に改善されているが、ポリサルファイドの損失を防止し、かつ硫黄化学及びリチウム金属アノードと適合性があるシステム化学を作り出すためには、大幅な改善が必要である。本発明は、これらの問題及び関連する問題に対する解決策を提供する。

【0006】

とりわけ、本発明は、選択的透過性を有する設計材料を適用して、硫黄電池における問題を解決できるという認識を包含し、多硫化物のシャットリングを防止し、かつリチウム金属アノードを有するセル内の硫黄用に最適化された電解質及び添加物を組み合わせるという課題に対処することを含む。一態様では、本発明は、硫黄カソード構造用のナノ構造材料であって、ナノ構造材料が接触している液相の1つ以上の成分に対して選択的に透過性である構造を含むことを特徴とする材料を提供する。特定の実施形態では、選択的透過性を有する構造は、分子のサイズ、電荷、または極性（またはこれらの特徴の任意の組み合わせ）に基づいて異なる透過性を有する。特定の実施形態では、こうした構造は、ナノ濾過膜、またはナノ濾過特性を有する組成物を含む。

【0007】

特定の実施形態では、提供されたナノ構造材料は、ナノ構造の外側の体積（例えば、囲まれた体積）から物理的に隔離された内部体積を含有すること、またはカプセル化することを特徴とする。特定の実施形態では、本発明は、ナノ構造の外側の体積から物理的に分離された含有される体積を含むナノ構造材料を提供し、含有される体積は、収容された電気活性物質及び収容された電気活性物質と接触する収容された液相を封入する。特定の実施形態では、提供されたナノ構造材料は、透過性膜によってナノ構造の外側の体積から物理的に分離された含有される体積を含み、含有される体積は、電気活性物質及び電気活性物質と接触する収容された液相を封入する。特定の実施形態では、提供されたナノ構造材料は、選択的透過性膜によってナノ構造の外側の体積から物理的に分離された含有される体積を含み、含有される体積は、電気活性物質及び電気活性物質と接触する収容された液相を封入する。

10

【0008】

特定の実施形態では、ナノ構造材料は、選択的透過性を有するシェルを有するコアシェルナノ粒子を含む。特定の実施形態では、こうしたコアシェル粒子は、シェルが、電気活性硫黄物質が収容された液体電解質組成物と接触している体積を封入することを特徴とする。特定の実施形態では、収容された電解質組成物は、シェルが異なる程度の透過性を有する物質の混合物を含む。特定の実施形態では、シェルは、収容された液体電解質の1つ以上の成分に対して不透過性であり、これによって、コアシェル粒子内の含有される体積からのそれらの流出を防止する。特定の実施形態では、シェルは、収容された液体電解質の1つ以上の成分に対して高度に透過性であり、またこうした成分は、コアシェル粒子に流入及び流出してもよい。特定の実施形態では、本発明は、こうした電解質含有コアシェルナノ粒子を含む組成物であって、シェルの外側の電解質組成物がシェル内に収容された電解質とは異なる組成を有することを特徴とする組成物を包含する。特定の実施形態では、シェルは、シェルの外側の電解質の1つ以上の成分に対して不透過性であり、これによって、それらがコアシェル粒子の内部体積へと流入するのを防止する。

20

【0009】

別の態様では、本発明は、ナノ構造材料が接触している液相の1つ以上の成分に対して選択的透過性を有するナノ構造材料を形成する方法を提供する。特定の実施形態では、提供される方法は、硫黄ベースの電気活性材料を提供する工程と、硫黄ベースの電気活性材料を選択的透過性ポリマーでコーティングまたはカプセル化する工程と、を含む。特定の実施形態では、こうした方法は、硫黄ベースの電気活性材料の表面上に選択的透過性ポリマーの堆積を引き起こす条件下で、硫黄ベースの電気活性材料をモノマー（またはモノマーの混合物）と接触させる工程を含む。特定の実施形態では、こうした方法は、硫黄ベースの電気活性材料の表面上にポリマー層の堆積を引き起こす条件下で、硫黄ベースの電気活性材料をモノマー（またはモノマーの混合物）と接触させ、ポリマーをその透過性特性を変更するためにさらに処理する工程を含む。特定の実施形態では、その選択的透過性を強化するためにポリマーをさらに処理する工程では、ポリマーを架橋することを含む。

30

【0010】

別の態様では、本発明は、選択的透過性構造（「収容された液相」）によって内部体積内に収容された内部液相を有するナノ構造材料を提供し、収容された液相は1つ以上の成分を含み、この液相に対して選択的透過性構造は実質的に不透過性である。別の態様では、本発明は、ナノ構造材料を形成する方法を提供し、内部液相は選択的透過性構造によって外部液相から分離され、収容された液相と外部液相とは異なる組成を有する。特定の実施形態では、こうした方法は、第1の液相をナノ構造材料の内部体積へと入らせるようにする条件下で、内部体積を有するナノ構造材料を第1の液相と接触させて定置し、次いでナノ構造材料を構成する1つ以上の材料の透過性を、収容された液相の少なくとも1つの成分に対するその透過性が減少するように、修正する条件下で、ナノ構造材料を処理する工程を含む。特定の実施形態では、ナノ構造材料の透過性が減少する第1の液相の成分は、その後構造化ナノ材料の内部体積から実質的に拡散することができない（例えば、ナノ構

40

50

造材料の内部体積内に閉じ込められる)。特定の実施形態では、それ故に形成されたナノ構造材料は、ナノ構造材料の内部体積内に收容された第1の液相とは異なる組成を有する第2の液相と接触させられる。特定の実施形態では、第2の液相の1つ以上の成分がナノ構造材料の内部体積に入り、それによってその組成を変化させる。

【0011】

別の態様では、本発明は、第1の液相と接触するナノ構造材料を含むシステムを提供し、ナノ構造材料は、收容された電気活性物質を封入する含有される体積と、電気活性物質と接触する收容された液相とを含み、收容された液相は、選択的透過性膜によって第1の液相から物理的に分離され、また第1の液相及び收容された液相のうちの少なくとも1つは、選択的透過性構造が実質的に不透過性である物質を含む。

10

【0012】

特定の実施形態では、提供される方法は、硫黄ベースの電気活性材料を提供する工程と、硫黄ベースの電気活性材料を選択的透過性ポリマーでコーティングまたはカプセル化する工程と、を含む。特定の実施形態では、こうした方法は、硫黄ベースの電気活性材料上にポリマー層の形成を引き起こす条件下で、硫黄ベースの電気活性材料をモノマー（またはモノマーの混合物）と接触させる工程を含む。

【0013】

特定の実施形態では、本発明は、シェルによって定義される内部体積内に收容された液相を有する電解質含有コアシェルナノ粒子を形成する方法を提供し、そしてシェルは收容された液相の一部の成分に対して透過性であり、また收容された液相の他の成分に対して不透過であることを特徴とする。こうした粒子は、シェルが透過性であるそれらの成分がコアシェル粒子流入及び流出することを可能にする一方で、シェルによって含有される体積内でシェルが不透過性であるそれらの成分を保持する特性を有する。特定の実施形態では、シェルが不透過性である收容された液相の成分は、硫黄電気化学に有益な添加物である。

20

【0014】

特定の実施形態では、本発明は、電気活性物質のナノスケール粒子を形成する工程と、電気活性物質を收容するように、ナノスケール粒子を透過性カプセル化剤でコーティングする工程と、カプセル化剤内に含有される空所を作り出すために、收容された電気活性物質の体積を減少させる工程と、液相を空所の中へと導入する工程と、液相中の1つ以上の物質に対して不透過性である第2の封入剤でナノスケール粒子をコーティングする工程と、を含むナノ構造を作製する方法を提供する。特定の実施形態では、本発明は、電気活性物質のナノスケール粒子を形成する工程と、電気活性物質を收容するように、ナノスケール粒子を透過性カプセル化剤でコーティングする工程と、カプセル化剤内に含有される空所を作り出すために、收容された電気活性物質の体積を減少させる工程と、液相を空所の中へと導入する工程と、液相中の1つ以上の物質に対して透過性が低減するようにカプセル化剤を修正する工程と、を含むナノ構造を作製する方法を提供する。特定の実施形態では、本発明は、透過性カプセル化剤で中空構造を形成する工程と、電気活性物質のナノスケール粒子を中空構造に導入する工程と、液相を空所へと導入する工程と、液相中の1つ以上の物質に対して透過性が低減するようにカプセル化剤を修正する工程と、を含むナノ構造を作製する方法を提供する。特定の実施形態では、本発明は、透過性カプセル化剤で中空構造を形成する工程と、液相を溶解した電気活性物質または電気活性物質の前駆体を含む空所へと導入する工程と、ナノ構造を処理して、中空構造内に收容される溶解した電気活性物質または電気活性物質の前駆体を固化させる工程と、液相中の1つ以上の物質に対して透過性が低減するようにカプセル化剤を修正する工程と、を含むナノ構造を作製する方法を提供する。

30

40

【0015】

本発明は、とりわけ、電気化学装置用のカソードの構築に有用な組成物を提供する。特定の実施形態では、本発明は、提供されたナノ構造材料を含むカソード組成物を提供する。ナノ構造材料の独特の特性のために、こうしたカソード組成物は、先行技術のカソード組

50

成物では以前は達成できなかった特性を有する。特定の実施形態では、選択的透過性ナノ構造材料は、二次アルカリ金属／硫黄電池のカソード組成物中の電気活性材料として利用される。特定の実施形態では、こうしたカソード組成物は、ナノ構造材料の外側の体積から物理的に分離された収容された液相と接触する電気活性硫黄を含み、収容された液相は、バルクカソードが接触している液相には実質的に存在しない1つ以上の成分を収容することを特徴とする。特定の実施形態では、こうしたカソード組成物は、ナノ構造材料の外側の体積から物理的に分離された収容された液相と接触する電気活性硫黄を含み、収容された液相は、バルクカソードが接触している液相の中に存在する1つ以上の成分を実質的に含まないことを特徴とする。特定の実施形態では、こうしたカソード組成物は、ナノ構造材料の外側の体積から物理的に分離された、収容された液相と接触している電気活性硫黄を含むことを特徴とし、ナノ構造材料の外側の体積（例えば、バルク陰極が接触している電解質）は、固体またはゲルで占められている。

【0016】

本発明はさらに電気化学装置を提供する。特定の実施形態では、本発明は、提供されたカソード組成物を含む二次電池を提供する。ナノ構造材料の独特の特性のために、こうした電池は以前には達成できなかった特性を有する。特定の実施形態では、選択的透過性ナノ構造材料は、二次硫黄電池のカソード中の電気活性材料として利用される。特定の実施形態では、こうした電池は、バルクカソード及びアノードが接触している電解質に存在しない1つ以上の成分を含有する、収容された液相と接触している電気活性硫黄を含むことを特徴とする。特定の実施形態では、こうした電池は、バルクカソード及びアノードが接触している電解質中に存在する1つ以上の成分を実質的に含まない、収容された液相と接触している電気活性硫黄を含むことを特徴とする。特定の実施形態では、こうしたカソード組成物は、ナノ構造材料の体積内に収容された液相と接触している電気活性硫黄を含む一方で、バルクカソード及びアノードが接触している電解質は、固体またはゲル電解質を含むことを特徴とする。

【0017】

定義

本開示をより容易に理解するために、最初に特定の用語を以下で定義する。以下の用語及び他の用語のさらなる定義は、本明細書全体にわたって記載される。

【0018】

この出願では、文脈から別の方法で明確でない限り、「a」という用語は「少なくとも1つの」を意味すると理解され得る。この出願で使用される場合、「または」という用語は、「及び／または」を意味する。この出願では、「含む (comprising)」及び「含む (including)」という用語は、それ自体で、または1つ以上の追加のコンポーネントまたはステップと一緒に提示されるかどうかにかかわらず、項目別のコンポーネントまたはステップを包含すると理解され得る。この出願で使用される場合、「含む (comprise)」という用語及び「含む (comprising)」及び「含む (comprises)」などの用語の変形は、他の添加物、成分、整数、または工程を除外することを意図しない。

【0019】

約及びおよそ：本出願で使用される場合、用語「約」及び「およそ」は、等価物として使用される。別段の記載がない限り、「約」及び「およそ」という用語は、当業者によって理解されるであろう標準的な変化を可能にするように理解され得る。本明細書で範囲が提供されている場合、エンドポイントが含まれる。約／およそを伴ってまたは伴わずに本出願で使用される任意の数字は、当業者によって理解される任意の通常の変動を網羅することを意味している。一部の実施形態では、「およそ」または「約」という用語は、別の方法で明記しない限りまたは別の方法で文脈から明らかでない限り、提示された参照値のいずれかの方向（より大きいまたはより小さい）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%、またはそれ未満に含まれる値の範囲を指す

(このような数が、可能な値の100%を超える場合を除く)。

【0020】

脂肪族：本明細書で使用される場合、「脂肪族」という用語は、完全に飽和している、もしくは1以上の不飽和単位を含む、直鎖（すなわち、非分岐状）もしくは分岐状、置換もしくは非置換の炭化水素鎖、または、完全に飽和している、もしくは1以上の不飽和単位を含む、単環式炭化水素もしくは二環式炭化水素を包含するように理解される。別段の指定のない限り、脂肪族基は、1～12個の脂肪族炭素原子を含む。一部の実施形態では、脂肪族基は、1～6個の脂肪族炭素原子を含む。一部の実施形態では、脂肪族基は、1～5個の脂肪族炭素原子を含む。一部の実施形態では、脂肪族基は、1～4個の脂肪族炭素原子を含む。一部の実施形態では、脂肪族基は、1～3個の脂肪族炭素原子を含む。好適な脂肪族基としては、直鎖状もしくは分岐状、置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アルキニル基、及びそれらのハイブリッドが挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0021】

電気活性物質：本明細書で使用される場合、「電気活性物質」という用語は、電気化学反応の電荷移動工程において、その酸化状態を変化させるか、または化学結合の形成または切断に参与する物質を指す。

【0022】

ナノ粒子、ナノ構造、ナノ材料：本明細書で使用される場合、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、チューブ、ワイヤ、積層、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など、本質的に任意の形状または構成を有することができる。

20

【0023】

ポリマー：本明細書で使用される場合、「ポリマー」という用語は、一般に、プラスチック及び樹脂として使用される合成有機材料などの、互いに結合された繰り返しサブユニットから主として、または完全になる分子構造を有する物質を指す。

【0024】

実質的に：本明細書で使用する場合、「実質的に」という用語は、完全またはほぼ完全な程度または度合の関心対象の特徴または特性を示す質的狀態を指す。

【0025】

図面では、参照文字などは、一般に、異なる図を通して同じ部分を指す。また、図面は必ずしも原寸に比例しておらず、その代わりに、開示された組成物及び方法の原理を例示することに一般的に重点が置かれており、また限定することを意図していない。明確にするために、あらゆる構成要素があらゆる図面でラベル付けされ得るとは限らない。以下の説明では、以下の図面を参照しながら様々な実施形態が説明される。

30

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】図1は、本発明の1つ以上の実施形態によるナノ構造材料の絵画的表現である。

【図2】図2は、本発明の1つ以上の実施形態によるナノ構造材料の別の絵画的表現である。

【図3】図3は、電気化学的電荷の2つの異なる状態での本発明の1つ以上の実施形態によるナノ粒子の断面図である。

40

【図4】図4は、電気化学的電荷の3つの異なる状態での本発明の1つ以上の実施形態によるナノ粒子の断面図である。

【図5】図5は、本発明の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絵画的表現及びフローチャートである。

【図6a】図6aは、本発明の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絵画的表現及びフローチャートである。

【図6b】図6bは、本発明の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絵画的表現及びフローチャートである。

【図7】図7は、本発明の1つ以上の実施形態によるナノ構造材料を製造する別の代替的

50

な方法を示す絵画的表現及びフローチャートである。

【図8】図8は、本発明の1つ以上の実施形態による電気化学セルの断面の絵画的表現である。

【図9】図9は、本発明の概念を具体化する円筒形電池の絵画的表現である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

一般に、本開示は、エネルギー貯蔵装置で使用するための新規なナノ構造材料を目的とし、またこうした材料を製造及び使用するための方法に関する。

【0028】

カソードから硫化物が移動して出るのを制御するために開発された最も有望な技術のうちの1つは、例えば、コアシェル及びヨークシェル構造のナノ粒子を構築することによって、カソードに電気活性硫黄を収容するナノ構造の設計である。こうした粒子は、不透過性のシェルの内側に電気活性硫黄を物理的に収容することによって、カソードとアノードとの間の硫化物のシャトリングを緩和する。ヨークシェル構造は、空所によって包囲された内部コアを備えた中空シェルを備える。しかしながら、これらのナノ構造材料の使用は、その中の電気活性硫黄の変換を可能にするためにシェルを通る電子及びイオンの十分な流れを提供することに関して、新たな課題を提示する。

【0029】

特定の実施形態では、提供されたナノ構造材料は、ヨークシェル構造を備える。一部のこうした実施形態では、液体は、ヨークシェル構造の空所内に収容される。特定の実施形態では、提供されたナノ構造材料は、透過性である構造を含む。一部のこうした実施形態では、透過性構造を横切る溶媒、塩、及び添加物の流れは、静水圧、温度、電位、及び濃度勾配の変化を通してもたらされる。

【0030】

特定の実施形態では、提供されるナノ構造材料は、選択的に透過性である構造を備える。一部のこうした実施形態では、選択的透過性構造は、特定の溶媒、塩、及び添加物の交換を可能にする。提供されたナノ構造材料の選択的透過特性は、電池の異なる点（例えば、電池のアノード及びカソード）に異なる液相組成が存在することを可能にすることによって、電気化学装置、特にアルカリ金属硫黄電池（例えば、リチウム／硫黄またはナトリウム／硫黄電池）の性能を改善する手段を提供する。こうした材料は、電気化学セルのカソードとアノードにおける溶媒、塩、及び添加物の独立した最適化を可能にすることができ、それと同時にそれらの間のイオン伝導及び導電性を維持する。

I. 組成物

【0031】

一態様では、本発明は、透過性構造（例えば、膜）によってナノ構造材料の外側の体積から隔離された含有された体積を包含するナノ構造材料を含む組成物を提供する。特定の実施形態では、透過性構造は、含有された体積と接触する内面と、ナノ構造材料の外側の体積と接触する外面とを備え、透過性構造を横切る液体及び／または溶質の交換は、静水圧、温度、電位、及び濃度勾配を含む条件の変化を通して調整される。

【0032】

一態様では、本発明は、選択的透過性構造によってナノ構造材料の外側の体積から隔離された含有された体積を包含するナノ構造材料を含む組成物を提供する。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、含有された体積と接触する内面と、ナノ構造材料の外側の体積と接触する外面と、異なる液体及び／または溶質に対してそれらの分子特性に基づいて異なる透過性を有する組成物を含む厚さを含む。特定の実施形態では、ナノ構造材料は、含有された体積内に位置し、かつ選択的透過性構造の内面と接触する収容された液相を含む。

【0033】

選択的透過性構造が高度に透過性である分子は、それによって、収容された液相とナノ構造材料の外部の液相との間で交換する能力を有するが、選択的透過性構造がほとんどまた

10

20

30

40

50

はまったく透過性を有しない分子は、収容された液相と外部の液相との間で実質的に交換が不可能である。

【0034】

A. ナノ構造

提供された透過性及び選択的透過性ナノ構造材料の特定の特性及びそれらの動作モードを説明する前に、このセクションでは、本明細書における本発明の概念に包含されるナノ構造の一般的な特性（例えば、ナノ構造材料内の構成要素の形状、サイズ、及び配置）について説明する。

【0035】

本発明のナノ構造材料は、いかなる特定の形態にも限定されない。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隔離された、含有された内部体積を画定する形態を有する。特定の実施形態では、ナノ構造の内部体積は、透過性構造によって外部空間から分離されている。特定の実施形態では、ナノ構造の内部体積は、選択的透過性構造によって外部空間から分離されている。そのような特性を有するナノ構造材料は、様々な形態学的形態をとってもよく、また本発明は、ナノ構造材料の形態にいかなる特別な制限も課さない。外部体積から分離された内部体積を用いて形作られてもよい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、ナノ構造多孔質材料、独立気泡ナノ多孔質フォーム、カプセル化ナノ複合材料、及び関連する構造が挙げられる。

【0036】

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む。こうしたナノ粒子は、内部体積を含有し、そして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したシェルを含む。特定の実施形態では、こうしたコアシェル粒子は実質的に球形であるが、楕円形または卵形、円筒形、角柱形、不規則形、及び多面体形を含む他の形状も可能である。ナノ粒子の最適な形状は、異なる用途に対しては異なってもよい。以下の説明及び実施例は、本発明のより広い原理を実証するやり方として球状コアシェルナノ粒子に焦点を当てているが、当然のことながらこれらの原理は他の形態のナノ構造材料に適用され、またこうした代替案は、本発明の特定の実施形態の範囲内であると企図される。ナノ粒子形態の制御は、当技術分野で十分に理解されており（例えば、テンプレートィング、界面活性剤制御、機械的加工などの技法を使用する）、したがって、球状コアシェル粒子に関して本明細書に記載の概念を他のナノ構造材料に適合させることは当業者の能力の範囲内である。

【0037】

一般に、ナノ構造の最適な寸法は、特定の用途に合うように変化する場合がある。様々な実施形態において、ナノ構造は、ナノ粒子（例えば、個別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、こうしたナノ粒子は、約10～約1000 nmの範囲の少なくとも1つの寸法を有する。一部の実施形態では、ナノ構造材料は、それ自体はナノスケール粒子を含まないが、例えば、ナノスケールの特徴または構成要素を有して形成されてもよいより大きい粒子、モノリス、または複合材料として存在する場合があるナノ多孔質またはメソ多孔質固体のように、ナノスケールの特徴を有する。

【0038】

特定の実施形態では、提供されるナノ構造は、約10～約5000 nmの範囲の直径を有する実質的に球状のナノ粒子を含む。特定の実施形態では、こうした球状粒子の直径は、平均で約100 nm未満であり、例えば、提供されるナノ粒子は、10～40 nm、25～50 nm、または50～100 nmの直径を有してもよい。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、約500 nm未満の直径を有する球状粒子を含み、例えば、提供されるナノ粒子は、75～150 nm、100～200 nm、150～300 nm、200～500 nm、または300～500 nmの直径を有してもよい。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、約1000 nm未満の直径を有する球状粒子を含み、例えば、提供されるナノ粒子は、200～600 nm、500～800 nm、600～800 nm、ま

たは750～1000 nmの直径を有してもよい。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、約300～800 nmの直径を有する球状粒子を含む。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、約2000 nm未満の直径を有する球状粒子を含み、例えば、提供されるナノ粒子は、1000～1200 nm、1000～1500 nm、1300～1800 nm、または1500～2000 nmの直径を有してもよい。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、約5000 nm未満の直径を有する球状粒子を含み、例えば、提供されるナノ粒子は、1000～2000 nm、2000～3000 nm、2500～3500 nm、2000～4000 nm、または3000～5000 nmの直径を有してもよい。

【0039】

特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、約10～約1000 nmの範囲の断面直径を有する円筒形粒子を含む。特定の実施形態では、こうしたナノ粒子の直径は、約100 nm未満であり、例えば、提供される円筒形粒子は、10～40 nm、25～50 nm、または50～100 nmの直径を有してもよい。特定の実施形態では、提供される円筒形粒子は、約500 nm未満の断面直径を有し、例えば、提供される円筒形粒子は、75～150 nm、100～200 nm、150～300 nm、200～500 nm、または300～500 nmの直径を有してもよい。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、約1000 nm未満の断面直径を有する円筒形を含み、例えば、提供されるナノ粒子は、200～600 nm、500～800 nm、600～800 nm、または750～1000 nmの直径を有してもよい。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、約100～400 nmの直径を有する円筒形粒子を含む。特定の実施形態では、提供される円筒形粒子は、1 μ mを超える長さを有する。特定の実施形態では、提供される円筒形ナノ粒子は、5 μ mを超える、10 μ mを超える、20 μ mを超える、または50 μ mを超える長さを有する。特定の実施形態では、提供される円筒形ナノ粒子は、約1 μ m～約1 cmの長さを有する。特定の実施形態では、提供される円筒形ナノ粒子は、約5 μ m～約1 cmの長さを有する。特定の実施形態では、提供される円筒形ナノ粒子は、約10 μ m～約1 cmの長さを有する。特定の実施形態では、提供される円筒形ナノ粒子は、約20 μ m～約1 cmの長さを有する。特定の実施形態では、提供される円筒形ナノ粒子は、約50 μ m～約1 cmの長さを有する。特定の実施形態では、提供される円筒形ナノ粒子は、約1 μ m～約1 mmの長さを有する。特定の実施形態では、提供される円筒形ナノ粒子は、約5 μ m～1 mmの長さを有する。特定の実施形態では、提供される円筒形ナノ粒子は、約10 μ m～約1 mmの長さを有する。特定の実施形態では、提供される円筒形ナノ粒子は、約20 μ m～約1 mmの長さを有する。特定の実施形態では、提供される円筒形ナノ粒子は、約50 μ m～約1 mmの長さを有する。特定の実施形態では、提供される円筒形ナノ粒子は、約1 μ m～約100 μ mの長さを有する。特定の実施形態では、提供される円筒形ナノ粒子は、約5 μ m～約100 μ mの長さを有する。特定の実施形態では、提供される円筒形ナノ粒子は、約10 μ m～約100 μ mの長さを有する。特定の実施形態では、提供される円筒形ナノ粒子は、約20 μ m～約100 μ mの長さを有する。特定の実施形態では、提供される円筒形ナノ粒子は、約50 μ m～約100 μ mの長さを有する。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、3を超える、5を超える、10を超える、20を超えるアスペクト比を有する。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、50を超える、100を超える、200を超える、500を超える、または1000を超えるアスペクト比を有する。

【0040】

提供されるナノ粒子が、ナノ粒子内に含有される内部体積をナノ粒子（例えば、シェルまたは壁）の外側の体積から分離する構造を含む特定の実施形態では、こうした構造は、約0.5～約100 nmの厚さを有してもよい。こうした構造の最適な厚さは、それが作製される材料、それが一部となるナノ構造の寸法、及び／またはナノ粒子がそのために設計される特定の用途に依存して異なることになる。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、約15 nm未満のシェルまたは壁の厚さを有し、例えば、約1～約2 nm、約2

10

20

30

40

50

～約5 nm、約5～約7 nm、約5～約10 nm、または約10～約15 nmの範囲の厚さを有する。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、約25 nm未満のシェルまたは壁の厚さを有する。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、約50 nm未満のシェルまたは壁の厚さを有し、例えば、約5～約15 nm、約10～約20 nm、約15～約30 nm、約25～約40 nm、または約30～約50 nmの範囲の厚さを有する。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、約75 nm未満のシェルまたは壁の厚さを有する。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、約100 nm未満のシェルまたは壁の厚さを有し、例えば、約50～約60 nm、約50～約75 nm、約60～約80 nm、または約75～約100 nmの範囲の厚さを有する。

【0041】

当然のことながら、粒子の形状、粒子の寸法、及び壁の厚さの所与の組み合わせは、粒子内に封入された内部体積（「封入体積」）のサイズと一緒に決定することになる。したがって、封入された体積の形状は、ナノ構造材料の形態によって決定されてもよい。様々な実施形態では、封入された体積は、単一のチャンバーを含んでもよく、またはこれは互いに隔離された、または相互接続の様々な程度を有する複数のより小さい空間を含んでもよい。

【0042】

B. 透過性構造

上述のように、本発明の特定のナノ構造材料は、透過性構造によってナノ構造材料の外側の体積から分離された含有された体積を封入することを特徴とする。特定の実施形態では、透過性を有する構造は、含まれる体積を外部体積から分離する膜を含み、かつ便宜上、透過性構造は、本明細書では単に「透過性膜」と呼ばれる場合がある。

【0043】

透過性とは、構造（または膜）を横切る分子の移動を可能にする特性を指す。液体及び／または溶質の透過性膜を横切る交換は、静水圧、温度、電位、及び濃度勾配を含む条件の変化を通して制御される。例えば、特定の実施形態では、液体及び／または溶質は、高濃度の区域から低濃度の区域へと透過性膜を横切って交換する。例えば、特定の実施形態では、液体及び／または溶質は、静水圧の高い区域から静水圧の低い区域へと透過性膜を横切って交換する。

【0044】

特定の実施形態では、提供されるナノ構造材料は、ナノ多孔質である透過性膜を含む。特定の実施形態では、透過性構造は、5 nm未満の細孔サイズを有し、例えば、4 nm未満、3 nm未満、2 nm未満、または1.5 nm未満の細孔サイズを有する。特定の実施形態では、透過性構造は、1 nm未満の細孔サイズを有し、例えば、0.9 nm未満、0.8 nm未満、0.7 nm未満、または0.6 nm未満の細孔サイズを有する。特定の実施形態では、透過性構造は、0.5 nm未満の細孔サイズを有し、例えば、0.4 nm未満、0.3 nm未満、0.25 nm未満、0.2 nm未満、0.15 nm未満、または0.1 nm未満の細孔サイズを有する。特定の実施形態では、透過性構造は、約1～約5 nmの細孔サイズを有する。特定の実施形態では、透過性構造は、約1～約2 nmの細孔サイズを有する。特定の実施形態では、透過性構造は、約0.5～約1.5 nmの細孔サイズを有する。特定の実施形態では、透過性構造は、約0.1～約1 nmの細孔サイズを有する。特定の実施形態では、透過性構造は、約0.5～約1 nmの細孔サイズを有する。特定の実施形態では、透過性構造は、約0.1～約0.5 nmの細孔サイズを有する。特定の実施形態では、細孔サイズは、顕微鏡法（例えば、TEM、SEM、またはAFM）によって測定される。

【0045】

本発明は、本明細書に記載の透過性構造の組成に特別な制限を課さない。組成物の特に有用な態様には、上述のような適切な透過特性だけでなく、ナノ構造材料が適用される電気化学装置内で遭遇する電解質、活性種、添加物、及び溶質との物理的及び化学的適合性が含まれる。特定の実施形態では、透過性構造はポリマーを含む。特定の実施形態では、透

10

20

30

40

50

過性構造は無機固体を含む。特定の実施形態では、透過性構造は、ポリマーと無機固体との複合材料を含む。

【0046】

特定の実施形態では、透過性構造は、ポリマー組成物を含み、ポリマーは、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリ複素環、及びポリケトンからなる群から選択される。特定の実施形態では、透過性構造は、ポリマー組成物を含み、ポリマーは、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）、ポリフッ化ビニリデン（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、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、及びそれらの複合体または混合物からなる群から選択される。こうしたポリマーを含む透過性構造は、インサイチュ重合、溶液コーティング、焼結、延伸、トラックエッチング、テンプレート浸出、界面重合、または転相を含む、当技術分野で公知の任意の技法によって作製することができる。

【0047】

別の実施形態では、透過性構造は、例えば、セラミック、金属酸化物、金属硫化物、または粘土などの無機材料を含む。特定の実施形態では、透過性構造は、炭化ケイ素、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、酸化ジルコニウム、酸化チタン、及びゼオライトからなる群から選択される無機材料を含む。

【0048】

別の実施形態では、透過性構造は、ポリマー膜の最大20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有するポリマーを含む。炭素マトリックスは、米国特許第6,585,802号に記載されているように、任意の適切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6,755,900号に記載されているゼオライトは、無機マトリックスとしても使用されてもよい。少なくとも1つの実施形態では、マトリックスは、直径が約50ナノメートル未満、例えば、約40nm未満、約25nm未満、約20nm未満、約10nm未満、約5nm未満、約2nm未満、または約1nm未満の粒子である。

【0049】

特定の実施形態では、透過性構造は、複数のポリマー層を含む。特定の実施形態では、透過性構造は、2つのポリマー層を含む。特定の実施形態では、透過性構造は、3つのポリマー層を含む。

【0050】

特定の実施形態では、本発明の透過性構造は、導電性ポリマーを含む。特定の実施形態では、本発明の透過性構造は、ポリアニリン、ポリドーパミン、ポリピロール、ポリセレンフェン、ポリチオフエン、ポリナフタレン、ポリフェニレンスルフィド、及びこれら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む。特定の実施形態では、本発明の透過性構造は、ポリピロール（PPy）、ポリチオフエン（PTh）、ポリドーパミン、ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフエン）（PEDOT）、ポリ（3,4-プロピレンジオキシチオフエン）（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）（PEDTP）、ポリ（3,4-エチレンオキシヒアチオフエン）（PEOTT）、ポリ（3,4-エチレンジオキシセレンフェン）（PEDOSE）、及びこれらのいずれかの誘導体、混合物、またはコポリマーなる群から選択されるポリマーを含む。特定の実施形態では、本発明の透過性構造は、ポリアニリン（PAni）、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）ポリフェニレン硫化物、及びこれらのいずれかの誘導体、混

10

20

30

40

50

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む。

【0051】

C. 選択的透過性構造

選択的透過性構造の組成及び特性

上述のように、本発明の特定のナノ構造材料は、選択的透過性構造によってナノ構造材料の外側の体積から分離された含有された体積を封入することを特徴とする。特定の実施形態では、選択的透過性を有する構造は、含有される体積を外部体積から分離する膜を含み、かつ便宜上、選択的透過性構造は、本明細書では単に「選択的透過性膜」と呼ばれる場合がある。

【0052】

選択的透過性とは、分子の特性の差異に基づいて、分子の透過を優先的に許可または防止する特性を指す。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、分子サイズ、極性、電荷、またはこれらの特徴の組み合わせに基づく選択性を有する。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、サイズ選択的であり、例えば、構造は、それらの分子重量または分子体積の違いに基づいて、分子を選択的に保持または透過する。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、分子の電荷に基づく選択性を有し、例えば、構造は、それらの全体的な電荷またはそれらの電荷対質量または電荷対サイズ比の差異に基づいて分子を選択的に保持または透過する。

【0053】

特定の実施形態では、選択的透過性構造は、それらのサイズに基づいて分子を選択的に保持または透過することを特徴とする。特定の実施形態では、選択的透過性構造の透過性は、その分子量カットオフ (MWCO) 値によって定義される。MWCO はダルトン (Da) で表現され、そして構造と接触する混合物の成分の少なくとも 90% が構造を透過するのを防止されることになる最低分子量として定義される。提供されたナノ構造材料の選択的透過性構造の MWCO は、ナノ構造材料で直接測定することができ、または選択的透過性構造を構成する材料について公開されている MWCO 値 (すなわち、公開値) を参照して間接的に推測することができる。透過性を測定する場合、これは実験的に行ってもよく、例えば、ナノ構造材料を様々な特定の分子量の試験成分を含む液体に浸し、収容された液相へと成分が拡散する能力を測定する実験を実施することによる。こうした測定は、ナノ構造材料の中へと組み込まれていない選択的透過性組成物のサンプルでも実施することができ、例えば、提供されたナノ構造材料の選択的透過性構造を構成する材料のフィルムの MWCO を試験することによる。

【0054】

特定の実施形態では、提供されるナノ構造材料は、それらが 1000 Da 未満の MWCO を有することを特徴とする選択的透過性構造を含む。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、それらが 800 Da 未満、600 Da 未満、500 Da 未満、400 Da 未満、300 Da 未満、または 200 Da 未満の MWCO を有することを特徴とする。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、それらが 150 Da 前後の MWCO を有するということを特徴とする。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、それらが 200 Da 前後の MWCO を有するということを特徴とする。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、それらが 250 Da 前後の MWCO を有するということを特徴とする。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、それらが 300 Da 前後の MWCO を有するということを特徴とする。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、それらが約 150 ~ 約 250 Da の MWCO を有するということを特徴とする。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、それらが約 200 ~ 約 300 Da の MWCO を有するということを特徴とする。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、それらが約 300 ~ 約 400 Da の MWCO を有するということを特徴とする。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、それらが約 250 ~ 約 500 Da の MWCO を有するということを特徴とする。特定の実施形態では、MWCO は、電気化学装置におけるその意図された用途においてナノ構造材料が晒される電解質に対応する液体組成物中で決定される値を指す。

10

20

30

40

50

【0055】

特定の実施形態では、選択的透過性構造は多孔質膜である。特定の実施形態では、構造の選択的透過性特性は、膜内の細孔の物理的寸法によって決定される。特定の実施形態では、選択的透過性膜の多孔性ならびに細孔サイズ及び細孔サイズ分布などの関連する特性は、ナノ構造材料の測定を実施することによって（例えば、走査型電子顕微鏡法（SEM）、トンネル型電子顕微鏡法（TEM）によって、または原子間力顕微鏡（AFM）によって）決定することができる。別の方法として、ガス吸脱着等温線測定、蒸発ポロメトリー、透過ポロメトリー、水銀ポロシメトリー、熱ポロメトリー、バブルポイント測定、及び液体置換技法などの当該技術分野で公知の技法を利用して、選択的透過性構造の多孔性及び細孔特性を測定することができる。測定は、直接的にナノ構造材料で実施することができる、または、これが不可能な場合は、ナノ構造材料へと組み込まれていない選択的透過性組成物の試料で、例えば、提供されるナノ構造材料の選択的透過性構造を構成する材料のフィルムの多孔性を測定することによって、実施することができる。構造の多孔性は、他の状況で同じ材料の多孔性について公開されている値から推測することもできる。

10

【0056】

特定の実施形態では、選択的透過性膜を含む提供されるナノ構造材料は、ナノ多孔質である。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、5 nm未満の細孔サイズを有し、例えば、4 nm未満、3 nm未満、2 nm未満、または1.5 nm未満の細孔サイズを有する。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、1 nm未満の細孔サイズを有し、例えば、0.9 nm未満、0.8 nm未満、0.7 nm未満、または0.6 nm未満の細孔サイズを有する。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、0.5 nm未満の細孔サイズを有し、例えば、0.4 nm未満、0.3 nm未満、0.25 nm未満、0.2 nm未満、0.15 nm未満、または0.10 nm未満の細孔サイズを有する。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、約1～約5 nmの細孔サイズを有する。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、約1～約2 nmの細孔サイズを有する。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、約0.5～約1.5 nmの細孔サイズを有する。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、約0.1～約1 nmの細孔サイズを有する。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、約0.5～約1 nmの細孔サイズを有する。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、約0.1～約0.5 nmの細孔サイズを有する。特定の実施形態では、細孔サイズは、顕微鏡法（例えば、TEM、SEM、またはAFM）によって測定される。

20

30

【0057】

選択的透過性構造がナノ多孔性材料を含む特定の実施形態では、材料は、それが細孔サイズの狭い分布を有することを特徴とする。特定の実施形態では、提供されるナノ構造材料は、細孔のうちの少なくとも80%が平均細孔径の $\pm 20\%$ 以内の直径を有する、選択的透過性膜を含む。特定の実施形態では、提供されるナノ構造材料は、細孔のうちの少なくとも90%が平均細孔径の $\pm 20\%$ 以内の直径を有する、選択的透過性膜を含む。特定の実施形態では、提供されるナノ構造材料は、細孔のうちの少なくとも90%が平均細孔径の $\pm 15\%$ 以内の直径を有する、選択的透過性膜を含む。特定の実施形態では、提供されるナノ構造材料は、細孔のうちの少なくとも90%が平均細孔径の $\pm 10\%$ 以内の直径を有する、選択的透過性膜を含む。特定の実施形態では、細孔サイズ分布は、顕微鏡法（例えば、TEM、SEM、またはAFM）によって測定される。

40

【0058】

特定の実施形態では、選択的透過性構造は、分子の電荷に基づく選択性を有し、例えば、構造は、それらの全体的な電荷、それらの電荷対質量比、または電荷対サイズ比の差異に基づいて分子を選択的に保持または透過する。特定の実施形態では、提供される構造はリチウムカチオンを透過する。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、カチオンに対して高い透過性を有するが、アニオンに対しては低い透過性を有する。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、リチウムイオン及びモノアニオンに対しては高い透過性を有するが、ジアニオンに対しては低い透過性を有する。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、リチウムイオンに対しては高い透過性を有するが、ジアニオンに対しては低い透過性

50

を有する。

【0059】

本発明は、上記に記載の選択的透過性構造の組成に特別な制限を課さない。組成物の特に有用な態様は、上述のような適切な透過特性だけでなく、ナノ構造材料が適用される電気化学装置内で遭遇する電解質、活性種、添加物、及び溶質との物理的及び化学的適合性を含む。特定の実施形態では、選択的透過性構造はポリマーを含む。特定の実施形態では、選択的透過性構造は無機固体を含む。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、ポリマーと無機固体との複合材料を含む。

【0060】

特定の実施形態では、選択的透過性構造は、ナノ濾過特性を有するポリマー組成物を含み、ポリマーは、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）、ポリフッ化ビニリデン（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、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、及びそれらの複合体または混合物からなる群から選択される。こうしたポリマーを含む選択的透過性構造は、インサイチュ重合、溶液コーティング、焼結、延伸、トラックエッチング、テンプレート浸出、界面重合、または転相を含む、当技術分野で公知の任意の技法によって作製することができる。

【0061】

一部の実施形態では、選択的透過性構造は、それらの安定性を改善するように架橋または処理されたポリマーを含んでもよい。非限定的な例として、選択的透過性構造は、英国特許第2437519号に記載の膜を含んでもよく、その内容は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0062】

特定の実施形態では、選択的透過性構造は、マクロ多孔性支持層及び非多孔性またはナノ多孔性選択的透過性層を有する複合材料を含む。薄い、非多孔性の、選択的透過性層は、例えば、ポリジメチルシロキサン（PDMS）ベースのエラストマーを含む修飾ポリシロキサンベースのエラストマー、エチレン-プロピレンジエン（EPDM）ベースのエラストマー、ポリノルボルネンベースのエラストマー、ポリオクテナマーベースのエラストマー、ポリウレタンベースのエラストマー、ブタジエン及びニトリルブタジエンゴムベースのエラストマー、天然ゴム、ブチルゴムベースのエラストマー、ポリクロロプレン（ネオプレン）ベースのエラストマー、エピクロロヒドリンエラストマー、ポリアクリレートエラストマー、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）ベースのエラストマー、ポリエーテルブロックアミド（PEBAX）、ポリウレタンエラストマー、架橋ポリエーテル、ポリアミド、ポリアニリン、ポリピロール、及びそれらの混合物、から選ばれる材料から形成されてもよく、またはそれを含んでもよい。

【0063】

別の実施形態では、選択的透過性構造は、例えば、金属酸化物、金属硫化物、セラミック、または粘土などの無機材料を含む。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、炭化ケイ素、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、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無機材料を含む。

【0064】

別の実施形態では、選択的透過性構造は、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有するポリマーを含む。特定の実施形態では、こうした分散された材料は、ポリマー膜の最大20重量%の量で存在する。炭素マトリックスは、米国特許第6,585,802号に記載されているように、任意の適切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6,755,900号に記載されているゼオライトは、無機マトリックスとしても使用されてもよい。少なくとも1つの実施形態では、マトリックスは、直径が約50ナノメートル未満の粒子であり、例えば、約40nm未満、約25

10

20

30

40

50

nm未満、約20nm未満、約10nm未満、約5nm未満、約2nm未満、または1nm未満の直径の粒子である。

【0065】

特定の実施形態では、選択的透過性構造は、複数のポリマー層を含む。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、2つのポリマー層を含む。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、3つのポリマー層を含む。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、4つ以上のポリマー層を含む。

【0066】

特定の実施形態では、選択的透過性構造は、転相型（例えば、ポリイミドドープ溶液から生成される）またはコーティング型（例えば、シリコン及び誘導体などのゴム化合物でコーティングされる）または薄膜複合型（例えば、界面重合によって生成された分離層を伴う）のポリマーベースの膜を含む）。 10

【0067】

特定の実施形態では、本発明の選択的透過性構造は、ポリイミド膜を含む。特定の実施形態では、本発明の選択的透過性構造は、P84（CAS番号9046-51-9）及びP84HT（CAS番号134119-41-8）、及び／またはその混合物、及び／またはこのポリイミドのうちの一方または両方を含む混合物を含む。好ましい実施形態では、ポリイミド膜は、英国特許第2437519号に従って架橋される。特定の実施形態では、本発明の選択的透過性構造は、特にP84及び／P84HT及び／またはその混合物で作られた、架橋または非架橋のコーティングされたポリイミド膜を含み、コーティングは、シリコンアクリレートを含む。膜をコーティングするための特に好ましいシリコンアクリレートは、米国特許第6,368,382号、米国特許第5,733,663号、日本国特許第62-136212号、日本国特許第59-225705号、独国特許第102009047351号、及び欧州特許第1741481 A1号に記載されている。 20

【0068】

特定の実施形態では、本発明の選択的透過性構造は、導電性ポリマーを含む。特定の実施形態では、本発明の選択的透過性構造は、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフェニレンスルフィド、及びこれら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む。特定の実施形態では、本発明の選択的透過性構造は、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）（PEDTP）、ポリ（3,4-エチレンオキシヒアチオフェン）（PEOTT）、ポリ（3,4-エチレンジオキシセレンフェン）（PEDOSe）、及びこれらのいずれかの誘導体、混合物、またはコポリマーなる群から選択されるポリマーを含む。特定の実施形態では、本発明の選択的透過性構造は、ポリアニリン（PAni）、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（SPANi（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）ポリフェニレン硫化物、及びこれら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む。特定の実施形態では、本発明の選択的透過性構造は、架橋された導電性ポリマー組成物を含む。特定の実施形態では、こうした架橋導電性ポリマー組成物は、熱的または化学的に架橋された上記の導電性ポリマーのいずれかを含む。特定の実施形態では、こうした架橋導電性ポリマー組成物は、加硫によって架橋された上記の導電性ポリマーのうちのいずれかを含む。 30 40

【0069】

特定の実施形態では、本発明の選択的透過性構造は、エーテル系溶媒に対して安定である架橋ポリマー膜を含む。特定の実施形態では、架橋ポリマー膜は、ジメトキシエタン、グ 50

ライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、高級グライム、ポリエーテル、トリメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、1, 2-ジメトキシプロパン、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ブチレングリコールエーテル、1, 3-ジメトキシプロパン、1, 3ジオキソラン、1, 4ジオキサン、1, 3ジオキサン、トリオキサン、テトラヒドロフラン、フラン、ジヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ピラン、ジヒドロピラン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシメタン、*t*-ブチルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、フェニルメチルエーテル、及びこれらの任意の2つ以上の混合物からなる群から選択される溶媒に対して安定である。特定の実施形態では、架橋ポリマー膜は、ジメトキシエタン、1, 2-ジメトキシプロパン、1, 3ジオキソラン、1, 4ジオキサン、1, 3ジオキサン、トリオキサン、テトラヒドロフラン、フラン、及びこれらの任意の2つ以上の混合物からなる群から選択される溶媒に対して安定である。特定の実施形態では、架橋膜は、ジメトキシエタン、1, 2-ジメトキシプロパン、1, 3ジオキソラン、及びこれらの混合物からなる群から選択される溶媒に対して安定である。

【0070】

特定の実施形態では、本発明の選択的透過性構造は、スルホン溶媒に対して安定である架橋ポリマー膜を含む。特定の実施形態では、架橋膜は、スルホラン、3-メチルスルホン、3-スルホレン、ジエチルスルホン、ジメチルスルホン、メチルエチルスルホン、及びこれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される溶媒に対して安定である。特定の実施形態では、架橋膜は、スルホラン、3-メチルスルホン、及び3-スルホラン、ならびにこれらの2つ以上の混合物からなる群から選択される溶媒に対して安定である。

【0071】

本発明の選択的透過性構造が溶媒に対して安定である架橋ポリマー膜を含む特定の実施形態では、これは、膜が溶媒に感知できるほど溶解しないことを意味する。特定の実施形態では、膜は、溶媒中に浸漬されたときに50%を超えて膨潤しない。特定の実施形態では、膜は、溶媒中に浸漬されたときに40%を超えて、30%を超えて、25%を超えて、20%を超えて、15%を超えて、10%を超えて、膨潤しない。

【0072】

一般に、透過性または逆バリアは、ポリマーの多くの産業用途にとって重要な物理的特性である。例えば、透過性が低い、透過性が高い、または透過性が調整された（すなわち、選択的な）ポリマーには、特定の物質がそれを通る流れを制御するための保護コーティングまたはバリアなど、数多くの用途がある。一般に、ポリマーバリア（例えば、ポリマーシェル）を通る物質の輸送は、圧力もしくは温度勾配のいずれか、または外力場及び／または濃度勾配によって引き起こされる。シェルを通る物質の透過性は、異なるポリマー及び透過物に対して非常に異なる可能性がある。一般に、所与の温度におけるポリマーの透過性及び溶解性は、結晶化度（形態）、分子量、透過物のタイプ及びその濃度または圧力に依存し、またコポリマーの場合は組成にも依存する。

【0073】

したがって、選択的透過性構造の透過性を調整することによって、どの物質がナノ構造材料の内部容積に入ることが許可されるか、またはされないか、及びどの物質が内部容積から出ることが許可されるか、またはされないかを制御することが可能である。本明細書に記載されているポリマー構造の透過性を調整するためのいくつかの手段が存在する。一般に、構造の選択的透過性は、ポリマー内の細孔の存在、サイズ、形態（例えば、ボイド形状）、及び分布によって決定され、これは、例えば、酸ドーピング、脱ドーピング及び再ドーピング、架橋、重合プロセス中の、または場合によっては重合後プロセスの一部としての特定の添加物、またはそれらの組み合わせの導入によって制御することができる。

【0074】

酸ドーピング、化学的及び熱的架橋、ならびに特定の添加物の使用のさまざまな例は、I

10

20

30

40

50

Imperial College of Londonの化学工学及び化学技術学部のXun Xing Lohによる「Polyaniline Membranes for Use in Organic Solvent Nanofiltration」(2009年4月)、及びPCT公開番号WO2017/091645号及びWO2018/049013号に開示され、その開示全体は参照により本明細書に組み込まれる。酸ドーピング及び架橋の例示的な説明は、以下にも記載されている。

【0075】

特定の実施形態では、選択的透過性構造は、ナノ構造材料が利用される電気化学セル内の電解質を含む有機溶媒に対して高い透過性を有することを特徴とする。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、それらがジメトキシエタン (DME) 及び1, 3-ジオキソラン (DOL) に対して高い透過性を有することを特徴とする。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、それらが、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、またはメチルエチルスルホンに対して高い透過性を有することを特徴とする。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、それらがエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、及びメチルエチルカーボネートに対して高い透過性を有することを特徴とする。

【0076】

特定の実施形態では、選択的透過性構造を通る溶媒の流束は、少なくとも $1 \times 10^{-6} \text{ l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ である。特定の実施形態では、選択的透過性構造を通る溶媒の流束は、少なくとも $1 \times 10^{-6} \text{ l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ である。特定の実施形態では、選択的透過性構造を通る溶媒の流束は、少なくとも 5×10^{-6} 、 1×10^{-5} 、 5×10^{-5} 、 1×10^{-4} 、 5×10^{-4} 、 1×10^{-3} 、または $1 \times 10^{-2} \text{ l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ である。特定の実施形態では、選択的透過性構造を通る溶媒の流束は、 $1 \times 10^{-6} \text{ l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1} \sim 100 \text{ l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ である。選択的透過性構造が有機溶媒に対して高い透過性を有することを特徴とする特定の実施形態では、これは、構造を通る溶媒の流束が少なくとも0.005、少なくとも0.01、少なくとも0.05、少なくとも0.1、少なくとも0.5、または少なくとも $1 \text{ l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ (例えば、 $0.005 \sim 100 \text{ l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$) であることを意味する。選択的透過性構造の溶媒流束は、ナノ構造材料上で直接的に測定されてもよい (例えば、圧力差の下でナノ構造材料を試験溶媒に供し、そしてどれだけの量の試験溶媒が含有される体積に入るかを測定することによって)。別の方法として、当技術分野で公知の方法を使用して、選択的透過性構造が構築される試料材料について流束を測定することができる。

【0077】

特定の実施形態では、選択的透過性構造は、それらがリチウムイオンに対して高い透過性を有することを特徴とする。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、それらが少なくとも $1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のリチウムイオン伝導性を有することを特徴とする。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、それらが少なくとも 5×10^{-6} 、少なくとも 1×10^{-5} 、少なくとも 5×10^{-5} 、少なくとも 1×10^{-4} 、または少なくとも $5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (例えば、 $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) のリチウムイオン伝導率を有することを特徴とする。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、それらが少なくとも $1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ のリチウムイオン伝導性を有することを特徴とする。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、それらが少なくとも2、少なくとも5、または少なくとも $10 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ のリチウムイオン伝導性を有することを特徴とする。

【0078】

選択的透過性構造の物理的特性

上記のように、特定の実施形態では、本発明は、ナノ構造内に封入された体積が液相 (「収容された液相」) を含み、選択的透過性構造によってナノ構造材料の外側の体積から物理的に分離されるナノ構造材料を包含する。おそらく、こうしたシステムの最も単純な形態は、前述のコアシェルナノ粒子である。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、コ

アシェルナノ粒子の実質的に連続的なシェル（例えば、選択的透過性シェル）を備える。特定の実施形態では、選択的透過性シェルは、ナノ粒子のコア内に收容された液相と接触する内面と、ナノ粒子の外側の体積と接触する外面とを有する。

【0079】

特定の実施形態では、選択的透過性構造は、1つの次元（すなわち、その厚さ）が他の2つの次元よりも実質的に小さいことを特徴とし3次元形態で存在し、これらの例としては、シート、シェル、コーティング、及びこれに類するものが含まれる。特定の実施形態では、こうした組成物は、それらが50 nm未満の最小寸法（例えば、厚さ）を有することを特徴とする。特定の実施形態では、選択的透過性構造は、約5～10 nm、約5～25 nm、約10～40 nm、または約25～50 nmの厚さを有するシート様の形態またはシェルで存在する。

【0080】

特定の実施形態では、選択的透過性構造は、約0.5 nm～約100 nmの範囲の厚さを有するシェルである。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、約15 nm未満の厚さの選択的透過性シェルを有し、例えば、約1～約2 nm、約2～約5 nm、約5～約7 nm、約5～約10 nm、または約10～約15 nmの範囲の厚さを有する。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、約25 nm未満の厚さの選択的透過性シェルを有する。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、約50 nm未満の厚さの選択的透過性シェルを有し、例えば、約5～約15 nm、約10～約20 nm、約15～約30 nm、約25～約40 nm、または約30～約50 nmの範囲の厚さを有する。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、約75 nm未満の厚さの選択的透過性シェルを有する。特定の実施形態では、提供されるナノ粒子は、約100 nm未満の厚さの選択的透過性シェルを有し、例えば、約50～約60 nm、約50～約75 nm、約60～約80 nm、または約75～約100 nmの範囲の厚さを有する。

【0081】

特定の実施形態では、選択的透過性シェルは、ナノ粒子が利用される電気化学セルの電解質組成物の少なくとも1つの構成要素に対して透過性であることを特徴とする。

【0082】

特定の実施形態では、選択的透過性シェルは、ナノ構造材料の含有される体積内に存在する電気活性種の体積膨張に対応できるように、表面積及び透過性を有して設計される。例えば、ナノ構造材料が收容された電気活性材料として元素硫黄を含む場合、十分な表面積及び透過性で設計されたシェルは、電気活性硫黄の放電中に硫化リチウムに変換される際に、増加する体積に対応するのに十分な速度で、電解質が含有される体積から透過して出ることを可能にし、そしてそれによってナノ構造材料への損傷を回避する。リチウム電池における電気活性種としての硫黄の例では、收容された電気活性種の体積はその元の体積のおよそ1.73倍に増加し、硫黄の体積の73%に対応する電解質の体積が、含有される硫黄の完全な排出中にシェルを通して透過する必要があることを意味する。こうした材料を含有するカソードが1 Cの速度で放電される場合、この体積の電解質が1時間以内にシェルを透過する必要がある。同様に2 Cでは、プロセスを1/2時間以内に、3 Cでは20分以内などに行う必要がある。

【0083】

特定の実施形態では、選択的透過性シェルは、收容された電気活性硫黄組成物の排出中に、1時間以内に含有される体積の少なくとも50%に等しい体積の溶媒がシェルを通して透過することを可能にするのに十分な透過性を有する。特定の実施形態では、選択的透過性シェルは、收容された電気活性硫黄組成物の排出中に、30分以内に收容される体積の少なくとも50%に等しい体積の溶媒がシェルを通して透過することを可能にするのに十分な透過性を有する。特定の実施形態では、選択的透過性シェルは、收容された電気活性硫黄組成物の排出中に、15分または以内10分以内に收容される体積の少なくとも50%に等しい体積の溶媒がシェルを通して透過することを可能にするのに十分な透過性を有する。

【0084】

これらのナノ構造のいずれにおいても、選択的透過性構造を含む構造の部分（例えば、シェル、マトリックス、層など）は、完全に透過性材料からなり得るか、または透過性材料を追加の材料とともに含み得る。こうした追加的な材料は、様々な形で存在する場合があり、例えば、追加的な材料は、選択的透過性構造（例えば、多層シェル）内に含有される、またはその上へと配置される別個の層として存在することができ、追加的な材料は、半透過性材料と密接に混合または配合された混合物として存在してもよく、または追加的な材料は、半透過性材料との複合材料として存在してもよい。存在する場合がある適切な追加的な材料としては、ポリマー、元素炭素、金属元素または合金、金属酸化物、金属カルコゲニド、金属塩、セラミック、ガラス、粘土、半導体、及びこれに類するものが挙げられる。

10

D. 収容された電気活性物質

【0085】

上述のように、本発明のナノ構造材料は、選択的透過性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封入体積内に収容された電気活性物質を含む。こうした物質は電気化学反応を受け、そして提供されるナノ構造材料から製造される装置に電気容量を提供する。これらの物質は、本明細書では総称して「収容された電気活性材料」と呼ばれる。特定の実施形態では、提供されるナノ構造材料は、封入された体積内に収容され、そして収容された液相と接触している固体電気活性材料を含む。特定の実施形態では、収容された電気活性材料は、液体であってもよく、または液相に溶解させていてもよい。

20

【0086】

収容された電気活性材料が固体である実施形態では、それらは一般に「収容された電気活性固体」と呼ばれる場合がある。こうした固体は、ナノ構造材料の構造を構成する固体物質（複数可）とは異なる組成を有する。こうした収容された電気活性固体の形状、または封入された体積内でのそれらの分布には、いかなる特定の制限も課されない。特定の実施形態では、収容された電気活性固体は、それが収容されるナノ構造材料から部分的または完全に分離された粒子として（すなわち、卵黄殻ナノ粒子中の卵黄として）提供される。特定の実施形態では、収容された電気活性物質は、物理的に接触する、または全体的もしくは部分的にナノ構造材料に付着する。特定の実施形態では、収容された電気活性物質は、ナノ構造材料内に含有される体積を定義する内面上のコーティングとして存在する。収容された電気活性固体は、ナノ構造材料内に特定の形状または配置で生産または製造されてもよいが、これらは、電気活性材料を含む電気化学装置の動作（例えば、充電または放電）中に変化する可能性があることは注目に値する。

30

【0087】

収容される電気活性固体のサイズ及び形状はまた、特定の用途に適合するように変化し、また約10～2000 nmの範囲の直径を有してもよい。一般に、ナノ粒子を収容する電極またはエネルギー貯蔵装置の充電／放電の状態に応じて、固体は封入された体積の約20%から約80%を占め、そして収容された液相及び／または他の個体材料（例えば、導電性添加剤など）が残りの体積（例えば、約80%から約20%）を占める。一部の実施形態では、固体は、封入された体積の約20%～約70%を占めることになる。一部の実施形態では、固体は、封入された体積の約20%～約60%を占めることになる。一部の実施形態では、固体は、封入された体積の約20%～約50%を占めることになる。一部の実施形態では、固体は、封入された体積の約20%～約40%を占めることになる。一部の実施形態では、固体は、封入された体積の約20%～約30%を占めることになる。一部の実施形態では、固体は、封入された体積の約30%～約70%を占めることになる。一部の実施形態では、固体は、封入された体積の約40%～約60%を占めることになる。一部の実施形態では、固体は、封入された体積の約45%～約55%を占めることになる。一部の実施形態では、固体は、封入された体積の約50%～約60%を占めることになる。一部の実施形態では、固体は、封入された体積の約50%～約70%を占めることになる。一部の実施形態では、固体は、封入された体積の約50%～約80%を占める

40

50

ことになる。一部の実施形態では、固体は、封入された体積の約60%～約80%を占めることになる。一部の実施形態では、固体は、封入された体積の約75%～約80%を占めることになる。

【0088】

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

10

【0089】

特定の実施形態では、収容された電気活性材料は硫黄を含み、またナノ構造材料は硫黄電池のためのカソード材料としての有用性を有する。こうした組成物は、電気活性硫黄ベースの材料を含む。適切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、硫黄含有ポリマーもしくは複合材料、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材料が挙げられる。

【0090】

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、S₈を含む。

20

【0091】

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み、特定の実施形態では、金属硫化物は硫化リチウムを含む。

【0092】

特定の実施形態では、電気活性硫黄材料は、別の材料との複合材料として存在する。こうした複合材料は、グラファイト、グラフェン、他の炭素同素体、金属硫化物もしくは酸化物、または導電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、硫黄は、セレンまたはヒ素などの他のカルコゲニドと合金化されてもよい。

30

【0093】

一般に、カソード組成物中の電気活性硫黄ベースの材料の寸法及び形状は、特定の用途に適合するように、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されるように、変化してもよい。様々な実施形態では、電気活性硫黄ベースの材料は、ナノ粒子として存在する。特定の実施形態では、こうした電気活性硫黄ベースのナノ粒子は、球形または回転楕円体の形状を有する。特定の実施形態では、本発明のナノ構造材料は、約50～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む。特定の実施形態では、こうした粒子は、約50～約250nm、約100～約500nm、約200～約600nm、約400～約800nm、または約500～約1000nmの範囲の直径を有する。

40

【0094】

こうしたナノ粒子は、上述のように様々な形態を有してもよい。特定の実施形態では、電気活性硫黄ベースの材料は、コアシェル粒子のコアとして存在し、選択的透過性シェルに囲まれている。特定の実施形態では、こうしたコアシェル粒子は、上述のようにヨークシェル粒子を含んでもよい。

【0095】

E. 選択的透過性ナノ構造材料及びその動作モード

上述のように、本発明のナノ構造材料は、選択的透過性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封入された体積内に収容された電気活性物質を含む。特定の実施形態では、提供されるナノ構造材料は、ナノ構造材料内に封入され、かつ選択的透過性構造

50

によってナノ構造材料の外側の体積から分離された、収容された液相を含む。こうした材料は、封入された体積内に存在する条件及び組成を制御して、封入された体積の外側に存在する条件及び組成とは無関係に、体積内で生じる電気化学反応を最適化することができるという独特の利点を有する。この機能により、アノード化学には望ましくない場合があるカソード電気化学のサイトに物質が存在することが可能になり、その逆も可能になる。

【0096】

特定の実施形態では、収容された液相によって占められる封入体積の割合は、ナノ構造材料の特性を最適化するように制御される。特定の実施形態では、収容された液相は、封入された体積の5～80パーセントの間を占める。特定の実施形態では、収容された液相は、封入された体積の約30%未満、例えば、約5～約10%、約10～約20%、約15～約25%、約20～約30%、または約25～約30%を占める。特定の実施形態では、収容された液相は、封入された体積の約40%未満、例えば、約25～約40%、約30～約40%、または約35～約40%を占める。特定の実施形態では、収容された液相は、封入された体積の約50%未満、例えば、約25～約50%、約30～約50%、または約40～約50%を占める。特定の実施形態では、収容された液相は、封入された体積の約10%超を占め、封入された体積の約15%超、約20%超、約30%超、約40%超、または約50%超を占める。特定の実施形態では、収容された液相、収容された電気活性物質（複数可）、及び他の収容された添加物は、含有される体積の本質的に100%を占める。特定の実施形態では、収容された液相、収容された電気活性物質（複数可）、及び他の収容された添加物は、含有される体積の100%未満を占める。特定のこうした実施形態では、含有される空間の残余は、ガスまたは真空によって占められる。

【0097】

特定の実施形態では、提供されるナノ構造材料の封入された体積中の液相は、選択的透過性構造が実質的に不透過性である1つ以上の種を含有し、こうした種は、それによって封入された体積内に実質的に捕捉され、こうした種は本明細書では「捕捉された種」と呼ばれる。特定の実施形態では、こうした捕捉された種は、硫黄の硫化リチウムへの電気化学的変換を容易にする添加物を含む。

【0098】

特定の実施形態では、提供されるナノ構造材料は、

- a) 収容された液相、収容された電気活性材料、及び1つ以上の収容された添加物を封入する含有される体積と、
- b) ナノ構造材料の外側の体積から含有される体積を分離する選択的透過性構造と、を備え

選択的透過性構造は、収容された液相の少なくとも1つの成分に対して透過性であり、かつ少なくとも1つの収容された添加物に対して実質的に不透過性であることを特徴とする。

【0099】

特定の実施形態では、こうしたナノ構造材料内に収容された電気活性物質は、電気化学的変換を受けると体積を変化させ、そしてナノ構造材料は、封入された体積が、収容された電気活性物質が最も体積が大きい状態で占める最大体積より少なくとも25%大きいことを特徴とする。

【0100】

上記のように、本発明のナノ構造材料の最も単純な形態のうちの1つは、コアシェルナノ粒子である。図1は、本発明のナノ構造材料の特定の特徴を有する代表的なコアシェルナノ粒子1を示す。粒子1は、収容された液相4及び収容された電気活性固体3によって占められている、封入された体積を包囲する選択的透過性シェル2を備える。挿入図は、選択的透過性シェルが外面2a及び内面2bを有することを示す。外面2aは、ナノ粒子の外側の体積5と接触しており、一方で内面2bは、収容された液相4と接触している。図2は、コアシェル粒子1の同じ部分を示し、この図では、収容された液相4は、A、B、及びCとラベル付けされた3つの種を含有し、一方で外側の体積5は、A、B、及びDとラ

ベル付けされた3つの種を含有する。この図示では、選択透過性シェル2は、種A及びBに対して透過性であるが、CまたはDに対しては透過性ではない。これは、種Dは含有される液相4に入ることから除外され、一方で種Cは含有される体積4から出ること及び外側の体積5に入ることが防止されることを意味する。

【0101】

図3は、2つの異なる電荷の状態における本発明によるコアシェルナノ粒子の断面を図示する。図3の左側の粒子1aは、収容された電気活性固体3aが第1の体積を有する、充電状態で図示されている。この状態では、封入された体積は、大量の液相4aを収容している。電気化学的変換後、粒子は状態1bへと変換され、収容された電気活性固体3bは、体積が増加し、そして収容された液相4bは、それに応じて体積が減少する。1aと1bとの両方の状態で、選択的透過性シェル2は、形状及びサイズが実質的に変化しないままであり、含有される総体積は実質的に変化しないことを意味する。これは、シェル2の透過性のために可能である。収容された電気活性固体が膨張するのに従い、収容された液相4aからの液体はシェルを通して外部体積へと透過する。電気化学的サイクルが逆転されると、収容された電気活性固体は収縮し、また収容された液相4を増加させるように、液体をシェル2を通して透過させることができる。

【0102】

図4は、提供された本発明のナノ粒子の特定の実施形態の動作をさらに例示する。図4は、収容された電気活性物質が元素硫黄であり、また粒子が動作している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、図の左側に図示されている粒子1aは充電状態にあり、そして収容された電気活性固体3aは固体硫黄を含む。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り、そして硫黄を可溶性の多硫化リチウム（例えば、 Li_2S_x 、ここで $2 < x < 9$ ）に変換し、これは収容された液相4a中に溶解され、図4の中央に図示されている状態1iの粒子になる。この状態では、硫黄は完全に多硫化物に変換され、収容された液相4iの中へと溶解される。さらなる放電は、 Li_2S の形成につながり、これは、液相4bと接触している固体の Li_2S コア3bの形成をもたらす低溶解度を有する。ここでは固体は追加されたりチウム原子を含み、そして硫化リチウムの密度は元素硫黄よりも低いため、固体3bは3aより大きい体積を占めることに留意されたい。それにも関わらず、シェル2によって含有される体積は、図4に図示する変換の3つの段階すべての間ほぼ一定のままであり、言い換えれば、電気活性固体3b及び収容された液相4bの総体積は、電気活性固体3aと収容された液相4aとの体積にほぼ等しい。これは、収容された電気活性物質の体積膨張につれて、含有される体積内の圧力が増加し、選択的透過性構造（例えば、シェル2）が、十分な体積の溶媒をシェルを通して透過させて、生成された圧力差を平衡化することができるため、可能である。このため、本発明によって提供される特定のナノ構造材料の重要な特徴は、それらが、収容された液相の少なくとも1つの成分に対して、電極にこうしたナノ構造を組み込んだ電池の所望の放電速度で圧力平衡を許容するのに十分な速度で収容された液相から出る、ある体積の液体の透過を許容するために十分な透過性を有することである。

【0103】

特定の実施形態では、本発明のナノ構造材料は、選択的透過性構造によってナノ構造の外側の体積から分離された含有される体積を含み、含有される体積は、収容された電気活性物質及び収容された電気活性物質と接触する収容された液体電解質を封入し、選択的透過性構造は、収容された液体電解質の成分に対して十分な透過性を有して、物質がその充電の状態を変化する際の収容された電気活性物質の体積増加と少なくとも同等である、収容された液体電解質の体積部分の透過を許容する。特定の実施形態では、こうしたナノ構造材料は、

a) 選択的透過性構造によってナノ構造材料の外側の体積から分離された含有される体積 (V_{tot}) と、

b) 収容された電解質 (V_{tot} 内に収容された) であって、総体積 (V_e) を有し、選

択的透過性構造が透過性である成分の体積部分 (V_p)、及び選択的透過性構造が実質的に不透過性である体積部分 (V_{imp}) を含む、電解質と、
 c) 当初の充電状態において第1の体積 (V_i) を有し、かつ最終的な充電された状態において第2の体積 (V_f) を有し、 V_i と V_f とが、体積 ΔV_{if} だけ異なる、収容された電気活性物質と、含む。

【0104】

特定の実施形態では、こうしたナノ構造材料は、 V_p が ΔV_{if} 以上であることを特徴とする。特定のこうした実施形態では、 V_p は、 ΔV_{if} より少なくとも25%大きい。特定のこうした実施形態では、 V_p は、 ΔV_{if} より少なくとも50%、少なくとも60%、少なくとも70%、少なくとも80%、または少なくとも100%、大きい。特定のこのような実施形態では、 V_p は、 ΔV_{if} より少なくとも2倍、少なくとも3倍、少なくとも4倍、または少なくとも5倍大きい。 10

【0105】

特定の実施形態では、こうしたナノ構造材料は、収容された体積 V_{tot} が、当初の充電状態と最終的な充電状態との間で10%を超えて変化しないことを特徴とする。特定の実施形態では、こうしたナノ構造材料は、収容された体積 V_{tot} が、当初の充電状態と最終的な充電状態との間で15%を超えて、20%を超えて、25%を超えて、30%を超えて、または40%を超えて、変化しないことを特徴とする。特定の実施形態では、 V_{tot} の変化は、異なる充電の状態（例えば、初期の充電状態及び最終的な充電状態）における顕微鏡法によってナノ粒子のサイズを測定することによって実験的に決定することができる。 20

【0106】

特定の実施形態では、こうしたナノ構造材料は、 V_{imp} を含む1つ以上の物質の体積分率が、 V_{tot} に対して、当初の充電状態と最終的な充電状態との間で10%を超えて変化しないことを特徴とする。特定の実施形態では、こうしたナノ構造材料は、 V_{imp} を含む1つ以上の物質の体積部分が、 V_{tot} に対して、当初の充電状態と最終的な充電状態との間で15%を超えて、20%を超えて、25%を超えて、30%を超えて、または40%を超えて、変化しないことを特徴とする。

【0107】

特定の実施形態では、そのようなナノ構造材料は、1つ以上の透過性物質（すなわち、例えば、実施例5で説明される透過性の間接測定を介して、本明細書に記載の選択的透過性構造を透過するのに十分な能力を示す物質）の体積分率 V_p を特徴とし、初期充電状態と最終充電状態の間で10%を超えて変化する。 30

【0108】

特定の実施形態では、こうしたナノ構造材料は、含有される体積内の透過性物質の体積分率 V_p が、当初の充電状態と最終的な充電状態との間で ΔV_p だけ変化することを特徴とする。特定のこうした実施形態では、 ΔV_p は、当初の充電状態と最終的な充電状態との間の電気活性物質の体積 ΔV_{if} の変化とほぼ等しいが反対である。

【0109】

特定の実施形態では、こうしたナノ構造材料は、少なくとも0.1Cの速度における収容された電気活性物質の実質的にすべての変換全体を通して、含有される体積をその当初の値の10%以内に維持するために、 V_p を含む物質の部分が選択的透過性構造を通して透過することを可能にするために十分な透過性を有する選択的透過性構造を備える。特定の実施形態では、こうしたナノ構造材料は、少なくとも0.1Cの速度における収容された電気活性物質の実質的にすべての変換全体を通して、含有される体積をその当初の値の15%以内、20%以内、25%以内、30%以内、または40%以内に維持するために、 V_p を含む物質の部分が選択的透過性構造を通して透過することを可能にするために十分な透過性を有する選択的透過性構造を備える。特定の実施形態では、透過性は、少なくとも0.2C、少なくとも0.5C、少なくとも1C、少なくとも2C、または少なくとも5C、の速度における収容された電気活性物質の実質的にすべての変換全体を通して、含 40 50

有される体積をその当初の値の10%以内に維持するために十分である。特定の実施形態では、透過性は、少なくとも0.2C、少なくとも0.5C、少なくとも1C、少なくとも2C、または少なくとも5C、の速度における収容された電気活性物質の実質的にすべての変換全体を通して、含有される体積をその当初の値の15%以内、20%以内、25%以内、30%以内、または40%以内に維持するために十分である。

【0110】

ある特定のこうした実施形態では、選択的透過性構造は、収容された電解質の透過性体積分率 v_p を含む透過性物質に対する透過性 P^1 ($L \cdot m^{-2} \cdot h \cdot r^{-1}$) 及び収容された液相と接触する内部表面積 A_{int} (m^{-2}) を有する。特定のこうした実施形態では、ナノ構造材料は、積 $P^1 A_{int}$ によって定義される速度が、充電の速度が少なくとも0.1Cであるときに、収容された電気活性物質の充填中または放電中の収容された電気活性物質の体積変化の速度より大きいことを特徴とする。特定の実施形態では、積 $P^1 A_{int}$ によって定義される速度は、充電の速度が少なくとも0.2C、少なくとも0.5C、少なくとも1C、少なくとも2C、または少なくとも5Cであるときに、収容された電気活性物質の充填中または放電中の収容された電気活性物質の体積変化の速度より大きい。

10

【0111】

本発明の特定のナノ構造材料の特徴は、収容された電気活性固体の充電状態が変化することにつれて、収容された液相の組成が変化することである。再度図3及び図4を参照すると、これは、液相4aの成分の濃度が状態4bの同じ成分の濃度より高いことを意味している（またはその逆も可である）。一般に、ナノ構造材料の動作特性は、選択的透過性構造がほとんどまたはまったく透過性を持たない成分の濃度は、状態4aと比較して状態4bが増加する一方で、選択的透過性構造が透過性が高いと、状態4aよりも状態4bの方が低くなる場合があるようになっている。

20

【0112】

特定の実施形態では、収容された液相4は、選択的透過性構造がほとんどまたは全く透過性を持たない成分と、選択的透過性構造が高い透過性を有する他の成分とを含む混合物を含み、こうした粒子は、第1の充電状態では不透過性成分の濃度が、第1の状態ではより低く、そして第2の充電状態では、収容された電気活性物質の体積が増加することにつれて、収容された液相に第1の充電状態で存在する透過性成分の一部分が透過して（選択的透過性構造を通して）収容された液相の外へ出るように強制されるという事実のために、より高い濃度に増加することを特徴とする。したがって、特定の実施形態では、収容された不透過性成分の濃度は、粒子内の不透過性成分の量の増加に起因するのではなく、収容された液相中に存在する他の成分の量の減少に起因して増加する。特定の実施形態では、こうした粒子は、第1の充電状態における収容された液相の不透過性成分の濃度が、第2の充電状態における不透過性成分の濃度より低いことを特徴とする。特定の実施形態では、粒子は、第1の充電状態における不透過性成分の濃度が、第2の充電状態における不透過性成分の9/10未満、4/5未満、3/4未満、2/3未満、1/2未満、1/3未満、1/4未満、1/5未満、または1/10未満濃度であることを特徴とする。特定のこうした実施形態では、不透過性成分は、それが、収容された電気活性物質の成分ではなく、またはそれからの誘導体ではないことをさらに特徴とする。特定の実施形態では、不透過性成分は、含有される体積内の不透過性成分の量が、第1の充電状態と第2の充電状態との間の電気化学的サイクリング中に感知できるほど変化しないことをさらに特徴とする。特定の実施形態では、不透過性成分は、多硫化リチウム以外のものである。特定の実施形態では、不透過性成分は、硫黄以外のものである。特定の実施形態では、第1の充電状態は、収容された電気活性物質が実質的に充電された状態にある状態として定義される。特定の実施形態では、第2の充電状態は、収容された電気活性物質が少なくとも50%放電した状態にある状態として定義される。

30

40

【0113】

特定の実施形態では、提供されるナノ構造材料の有効性は、収容された液相を構成する材

50

料の同一性及び存在度を注意深く選択することによって最適化することができる。特に、収容された電気活性物質（複数可）の電気化学的容量とサイクル寿命を最適化するために以下の戦略を使用することができる。

a) 選択的透過性構造が高い透過性を有する成分の同一性及び量は、収容された液相または外部液相のいずれかまたは両方で制御することができる。

b) 選択的透過性構造が実質的に不透過性である収容された液相の成分の同一性及び量は、操作することができる（例えば、「捕捉された物質」の同一性及び量を変更することができる）。

c) 選択的透過性構造が不透過性であり、ナノ構造材料が接触している外部液相中に存在する成分の同一性及び量は、操作することができる（例えば、「除外された物質」の同一性及び量を変更することができる）。

【0114】

戦略（a）に関して、特定の実施形態では、含まれる液相は、選択的透過性構造が高い透過性を有する1つ以上の成分を含む。したがって、そのような成分は、含まれる体積とナノ構造材料の外側の体積との間を移動する。（ナノ構造材料が利用される電気化学セルに含まれる液相とバルク電解質の間を）。したがって、こうした構成要素は、ナノ構造材料が利用される電気化学装置の他の構成要素に有害ではないことが望ましい。例えば、収容された電気活性物質が硫黄カソード材料を含み、かつ提供されたナノ構造材料が、電解質と接触するリチウム金属アノードを有するリチウム硫黄電池で利用される場合、透過性物質はリチウム金属と適合性があることが望ましい。特定の実施形態では、適切な透過性物質は、低分子量溶媒を含む。特定の実施形態では、透過性物質は、典型的に硫黄電池の電解質として使用される有機溶媒（例えば、低分子量エーテル、スルホン、またはニトリル）である。特定の実施形態では、透過性物質は、極性が低い、または双極子モーメントがほとんどない低分子量溶媒である。こうした溶媒は、リチウム塩に対しては良好な溶媒ではないため、典型的に電池電解質としては使用されないが、それでも、こうした溶媒は、ナノ構造材料内の選択的透過性構造を通して容易に透過できる特性がナノ構造の内部体積を維持することによって価値を提供する場合、希釈剤として、本システムで利用することができる。このような材料は、本明細書では「透過性希釈剤」と呼ばれる。特定の実施形態では、透過性希釈剤は、炭化水素またはフルオロカーボン溶媒を含む。

【0115】

上記の戦略（b）に関して、特定の実施形態では、収容された液相は、選択的透過性構造がほとんどまたは全く透過性を有しない1つ以上の成分を含み、こうした成分は、したがって収容された体積内に捕捉され、そしてナノ構造材料の外側（例えば、バルク電解質）の体積に入ることができない。特定の実施形態では、こうした捕捉された成分は、硫黄と硫化リチウムとの間の電気化学的変換を容易にする添加物を含む。特定の実施形態では、こうした添加物としては、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiNO_3 、 LiPF_6 、及び LiTFSI などのリチウム塩；1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-TFSI、N-ブチル-N-メチルピペリジニウム-TFSI、N-メチル-n-ブチルピロリジニウム-TFSI、及びN-メチル-N-プロピルピペリジニウム-TFSIなどのイオン液体、ならびに硫化物、酸化物、及びリン酸塩などの超イオン伝導体、例えば、五硫化リンなどが挙げられる。特定の実施形態では、こうした添加物は、有機アミン、またはグアニジン、アミジン、ホスファゼン、及び関連するN含有分子などの他の塩基性有機化合物を含む。特定の実施形態では、こうした捕捉された添加物は、それらが選択的透過性構造を通して容易に透過するのを防止するために十分な高分子量を有する。特定の実施形態では、こうした添加剤は、それらが約150 g/molを上回る分子量を有することを特徴とする。特定の実施形態では、こうした添加剤は、それらが約200 g/molを上回る、約250 g/molを上回る、約400 g/molを上回る、約500 g/molを上回る、約750 g/molを上回る、または約1000 g/molを上回る（例えば、約1000 g/mol～500,000 g/mol）分子量を有することを特徴とする。

10

20

30

40

50

【0116】

上記の戦略（b）の特定の実施形態では、捕捉された物質は、選択的透過性構造が実質的に不透過性である溶媒を含む。理論に拘束されることなく、特定の溶媒（たとえば、非プロトン性溶媒）の存在は、硫黄と硫化リチウムとの電気化学的相互変換を容易にする場合があると考えられるが、リチウム金属アノードとは適合性がない場合があり、こうした溶媒は、提供されたナノ構造材料中で捕捉された溶媒として展開するのに特に適する。特定の実施形態では、こうした捕捉された溶媒は、それらが選択的透過性構造を通して容易に透過するのを防止するために十分な高分子量を有する。特定の実施形態では、こうした溶媒は、それらが約150 g/molを上回る分子量を有することを特徴とする。特定の実施形態では、こうした溶媒は、それらが約200 g/molを上回る、約250 g/molを上回る、約400 g/molを上回る、約500 g/molを上回る、約750 g/molを上回る、または約1000 g/molを上回る分子量を有することを特徴とする。特定の実施形態では、こうした捕捉された溶媒は、エーテル、ジエーテル、またはポリエーテルを含む。特定の実施形態では、こうした捕捉された溶媒は、スルホン、ジスルホン、またはポリスルホンを含む。特定の実施形態では、こうした捕捉された溶媒は、ニトリル、ジニトリル、またはポリニトリルを含む。特定の実施形態では、こうした捕捉された溶媒は、チオエステル、ジチオエステル、チオカーボネート、ジチオカーボネート、またはトリチオカーボネートを含む。特定の実施形態では、こうした捕捉された溶媒は、スルホンアミドを含む。特定の実施形態では、こうした捕捉された溶媒は、プロトン性溶媒を含む。特定の実施形態では、こうした捕捉された溶媒は、高分子量のアルコール、ジオール、またはポリオールを含む。特定の実施形態では、こうした捕捉された溶媒は、高分子量アミン、ジアミン、またはポリアミンを含む。特定の実施形態では、こうした捕捉された溶媒は、高分子量のチオール、ジチオール、またはポリチオールを含む。特定の実施形態では、こうした捕捉された溶媒組成物は、その中でポリサルファイドがその中に高い溶解度を有することを特徴とする。特定の実施形態では、こうした溶媒組成物は、ポリサルファイド Li_2S_8 が、25℃にて少なくとも1 M、少なくとも2 M、少なくとも3 M、少なくとも3 M、または少なくとも4 Mの溶解度を有することを特徴とする。特定の実施形態では、こうした溶媒組成物は、ポリサルファイド Li_2S_8 が、25℃にて1 M～10 Mの溶解度を有することを特徴とする。特定の実施形態では、こうした捕捉された溶媒組成物は、その中でポリサルファイドがその中に低い溶解度を有することを特徴とする。特定の実施形態では、こうした溶媒組成物は、ポリサルファイド Li_2S_8 が、25℃にて1 M未満、0.5 M未満、0.2 M未満、0.1 M未満、50 mM未満、または25 mM未満の溶解度を有することを特徴とする。

【0117】

上記の戦略（c）に関して、特定の実施形態では、ナノ構造材料の外側の液相（例えば、バルク電解質）は、選択的透過性構造がほとんどまたは全く透過性を有しない1つ以上の成分を含み、こうした成分は、したがってナノ構造材料から除外され、収容された液相に入ること、または収容された電気活性物質に接触することはできないことになる。特定の実施形態では、こうした除外された成分は、リチウム金属の電気化学的変換を容易にする、またはリチウムめっき中のデンドライト形成を防止する添加物を含む。特定の実施形態では、こうした除外された成分は、電解質のイオン伝導性を高める塩を含む。特定の実施形態では、こうした除外された成分は、ポリサルファイドと反応する添加剤を含む。特定の実施形態では、こうした除外された添加物は、それらが選択的透過性構造を通して容易に透過するのを防止するために十分な高分子量を有する。特定の実施形態では、除外された添加剤は、それらが約150 g/molを上回る分子量を有することを特徴とする。特定の実施形態では、こうした除外された添加剤は、それらが約200 g/molを上回る、約250 g/molを上回る、約400 g/molを上回る、約500 g/molを上回る、約750 g/molを上回る、または約1000 g/molを上回る（例えば、約1000 g/mol～500,000 g/mol）分子量を有することを特徴とする。

【0118】

特定の実施形態では、上記の戦略(c)による除外された物質は、選択的透過性構造が実質的に不透過性である溶媒を含む。理論に拘束されることなく、特定の溶媒はリチウム金属アノードの電気化学的消費及び再めっきを容易にする場合があるが、電気活性硫黄カソード材料とは適合性がない場合があり、こうした溶媒は、提供されたナノ構造材料と組み合わせる除外された成分として展開するのに特に適する。特定の実施形態では、こうした除外された溶媒は、脂肪族炭酸塩を含む。特定の実施形態では、こうした除外された溶媒は、ジアルキル炭酸塩を含む。特定の実施形態では、こうした除外された溶媒は、エステルまたはアミドを含む。特定の実施形態では、こうした除外された溶媒は、エーテルを含む。特定の実施形態では、こうした除外された溶媒は、それらが選択的透過性構造を通して容易に透過するのを防止するために十分な高分子量を有する。特定の実施形態では、除外された溶媒は、それらが約150 g/molを上回る分子量を有することを特徴とする。特定の実施形態では、こうした除外された溶媒は、それらが約200 g/molを上回る、約250 g/molを上回る、約400 g/molを上回る、約500 g/molを上回る、約750 g/molを上回る、または約1000 g/molを上回る(例えば、約1000 g/mol~500,000 g/mol)分子量を有することを特徴とする。

【0119】

前の段落で説明したように、提供されるナノ構造材料の選択的透過性構造が透過性または不透過性のいずれかである溶媒及び添加物を選択し、そしてこうした材料を含有される体積の内側またはナノ構造材料の外側の液体のいずれかに定置するための戦略は、関連する対電極との不適合性のために以前は実用的ではなかった材料を使用して、電池のカソードとアノードの性能を独立して最適化するための価値のある選択肢を提示する。したがって、特定の実施形態では、本発明は、以下の構成要素：

a) 選択的透過性構造によってナノ構造材料の外部から分離された含有される体積を有するナノ構造材料を含むカソードであって、含有される体積が、収容された液相及び収容された電気活性硫黄材料を含む、カソードと
b) ナノ構造材料の外部と接触し、かつ選択的透過性構造によってナノ構造材料の含有される体積から分離された電解質組成物、とを備え、
収容された液相が、選択的透過性構造が高度に透過性である1つ以上の有機溶媒と、選択的透過性構造が実質的に不透過性である1つ以上の捕捉された物質とを含み、
電解質組成物が、選択的透過性構造が高度に溶解性である1つ以上の有機溶媒に加えて、
選択的透過性構造が実質的に不透過性である1つ以上の除外された物質を含む、電気化学セル用のシステムを提供し、
ここで、捕捉された物質及び除外された物質は、上記で、また本明細書の分類及び下位分類で定義されたとおりである。

II. 方法

【0120】

別の態様では、本発明は、提供されるナノ構造材料を製造する方法を提供するナノ材料の合成及びエンジニアリングの技術は非常に進歩しており、当業者は、電気活性物質がナノ構造によって画定された体積内に収容された材料を作製する方法を含む、本発明における用途に適したナノサイズ構造を製造するための豊富な文献教示方法に精通していることになる。本発明のナノ構造材料は、こうしたナノ構造の選択的透過性特性を制御するため、及び／または電気活性物質と接触している収容された液相をこうしたナノ構造材料の中へと組み込むため、及び選択的透過性構造が不透過性である捕捉された物質を収容された液相の中へと組み込むために、これらの方法を、本明細書に記載の特定の工程及び戦略と組み合わせることによって製造されてもよい。とりわけ、本発明は、これらの目的を達成するための方法を提供する。

【0121】

ナノ構造材料を製造するための1つのアプローチは、下記の工程：

a) 電気活性物質のナノ粒子を透過性カプセル化剤(例えば、透過性構造または膜)でコーティングする工程と、

b) 電気活性物質の体積を減少して、カプセル化された体積内に空所を作り出す工程と、
c) 作り出された空所に液相を導入する工程と、
d) カプセル化剤を修正して、液相の1つ以上の成分に対して実質的に不透過性にする工程と、を含む。

【0122】

図5は、電気活性物質12が球状ナノ粒子(a)として提供されるこうしたプロセスに対するスキームを例示する。電気活性物質12は、次いで、コアシェルナノ粒子(b)を提供するために、透過性化剤14aでコーティングされる。コアシェルナノ粒子は、次に電気活性コア12の一部分を除去するために処理されて(例えば、透過性シェル14aを通した溶解または昇華によって)、より小さい電気活性コア12a及び空所15を含有するナノ構造(c)を提供する。次に、空所15には、電気活性コア12aと接触する収容された液相16を封入するナノ構造(d)を提供するために液体が注入される。シェル14aは、次に収容された液体相16の1つ以上の成分に対して実質的に不透過性である選択的透過性シェル14Bへと変換するように修正される。特定の実施形態では、収容された電気活性コア12の体積を減少する工程と、収容された液相を導入する工程とを組み合わせることができ、例えば、電気活性物質が導入された液体16中にある程度の溶解性を有する場合、工程は、粒子(b)を過剰の導入された液体で処理することによって同時に達成することができる。

10

【0123】

図5及び以下の他の図は球状のコアシェル粒子を例示するが、類似の動作特性を有する他の構造化ナノ材料を提供するために、同様のプロセスを他の形態を有する電気活性物質に対して利用することができることが認識される(例えば、電気活性ナノワイヤ、ナノスケールプレートレット、またはこれに類するものをナノ球体12の代替とすることが可能)。

20

【0124】

特定の実施形態では、収容された電気活性コア12の体積を減少する工程と、収容された液相を導入する工程とを組み合わせることができ、例えば、電気活性物質が導入された液体16中にある程度の溶解性を有する場合、工程は、粒子(b)を過剰の導入された液体で処理することによって同時に達成することができる。

30

【0125】

図6aは、図5で説明した方法と類似の方法を示すが、この場合は、ナノ構造粒子(d)を形成した後、カプセル化シェル12aの透過性を修正してその透過性特性を変更するのではなく、二重層シェルを有するナノ構造(e)を提供するために、追加的な選択的透過性コーティング20をシェル12の上に追加することは除外される。

【0126】

図6bは、空所15を含有する透過性構造14aを含む、予め形成されたナノ構造(a)を用いて開始する代替的な方法を例示する。次に、電気活性物質12aがナノ構造の中へと導入され、好ましくは、(b)に示すように、空所15の一部は占有されないまま残される。次に、この粒子を処理して、(c)に示すように、液相16を空所の中へと導入する。次に、透過性構造14aは、収容された液相16の少なくとも一つの成分に対して実質的に不透過性である選択的透過性構造14bへとそれを変換するために処理される。特定の実施形態では、電気活性物質を粒子(a)の空所の中へと導入する工程が、不十分な占有されていない空所しか残さなかった場合、液相16を導入する前に、電気活性物質12aの体積を減少するために、図5または図6aの(b)から(c)への変換と同様の追加的な工程がこのプロセスに含まれてもよい。

40

【0127】

電気活性材料12または12aが硫黄を含む実施形態では、図5及び図6aに示すスキームは、硫黄ナノ粒子を生成する公知の方法を組み込むことができる(例えば、チオ硫酸塩または多硫化物と酸との反応から硫黄粒子を生成する、または適切な溶媒/界面活性剤系からの元素硫黄コロイドを沈殿させることによって、または硫黄もしくは硫黄前駆体の噴

50

霧乾燥もしくは粉碎によって)。別の方法として、硫化リチウムまたは硫黄含有ポリマーなどの他の電気活性硫黄化合物のナノ粒子を粒子12として利用することができる。図6bに示すスキームに対しては、構造化ナノ材料へと硫黄を導入するための公知の方法を使用することができる(例えば、元素硫黄の空所への溶融または蒸気拡散)。

【0128】

図7は、電気活性材料が液相の一部として導入される、本発明のナノ構造材料を製造する代替的な方法を実証している。例えば、透過性シェル17内に含有される空所18を含むナノ構造材料(a)を処理して、粒子(b)を提供するために、溶解した電気活性物質(または電気活性物質の1つ以上の前駆体)を含有する液相19を空所の中へと導入することができる。次に、この粒子は、透過性シェル17を、収容された液相19のより多くの成分に対する透過性が低減された選択的透過性シェル17bへと変換するために処理することができる。次に、随意に、得られた粒子(c2)を処理して、修正された収容された液相19bから分離される収容された電気活性固体20を生成することができる(例えば、沈殿または誘導化学反応によって)。別の方法として、粒子(c1)に対して示すように、最後の2つの工程の順序は、逆にすることもできる。この場合、シェルの透過性を修正する前に、固体電気活性物質が形成される。

【0129】

図7の方法に適合する特定の実施形態では、液相19は、高濃度のリチウム多硫化物(例えば、 Li_2S_8 、もしくは他のリチウム多硫化物、または式 Li_2S_x 、式中、 $1 < x < 9$ のポリ硫化物混合物の飽和またはほぼ飽和溶液)を含有する。特定のこうした実施形態では、固体電気活性物質20は、硫黄を含み、また固体電気活性物質20を形成する工程は、可溶性硫化物の硫黄への電気化学的酸化を含む。特定のこうした実施形態では、固体電気活性物質20は、硫化リチウム(Li_2S)を含み、固体電気活性物質を形成する工程は、可溶性多硫化リチウムの還元を含む。

【0130】

上述の方法(図5、図6a、図6b、及び図7に示す方法を含む)では、選択的透過性構造の透過性を低減する工程は、任意の数の手段によって達成することができる。こうした工程の例としては、構造に追加的な材料を追加して、その透過性を低下または修正すること(例えば、構造へと追加的な層を追加する、または追加的な材料を吸収または吸着することによって)、構造を備える1つ以上の材料を化学的に修正すること(例えば、反応性物質との反応を通して材料を還元もしくは酸化することによって、または材料を官能化することによって)、構造を備える1つ以上の材料を架橋すること(例えば、材料内に分子内反応を誘発することによって、または化学架橋試薬を材料に追加することによって)、または構造を物理的に修正すること(例えば、材料を圧縮、伸長、加熱、冷却、照射することによって、または2つ以上のこうしたプロセスを組み合わせることによって)、または、選択的透過性構造を含む物質の結晶化度または形態の変化を誘発することが挙げられる。

【0131】

選択的透過性構造がポリマーを含む特定の実施形態では、構造の透過性を修正する工程は、ポリマーを架橋することを含む。ポリマー架橋は十分に開発された技術であり、そしてポリマー化学の当業者に公知の数多くの手段によって達成することができる。適切な架橋プロセスの選択は、ポリマーの構造、所望の架橋の程度、及びナノ構造材料の他の構成要素の採用されるプロセスとの適合性に依存する。特定の実施形態では、こうした工程は、ポリマー鎖上に存在する官能基の反応を誘導することによってポリマーを分子内架橋することを含む。ポリマーに依存して、こうした分子内架橋は、熱(例えば、熱架橋プロセス)、光(例えば、光化学的架橋プロセス)によって、または触媒を用いた処理によって誘発することができる。特定の実施形態では、こうした工程は、架橋剤との反応による架橋を含んでもよく、特定の実施形態では、こうした化学的架橋は、複数の部位において、または単一の部位を通して複数回反応することができる多官能性反応物による処理を含んでもよい。

【0132】

原則として、選択的透過性構造への前駆体内に存在するポリマー鎖に対して2つ以上の共有結合を形成する能力を有する任意の分子を使用して、その透過性を修正することができる。当技術分野では広範囲の二官能性及び多官能性架橋試薬が公知であり、そして当業者は、化学反応性の知識及び文献の先例に基づいて、所与のポリマーに適した架橋剤を容易に選択することができる。こうした多官能性架橋剤の一般的な例としては、アルデヒド、ジカルボニル化合物、硫黄または多硫黄化合物、二酸塩化物、二ハロゲン化アルキル、ジアミン、ジエポキシド、ポリイソシアネート、メラミン、及びこれに類するものが挙げられる。

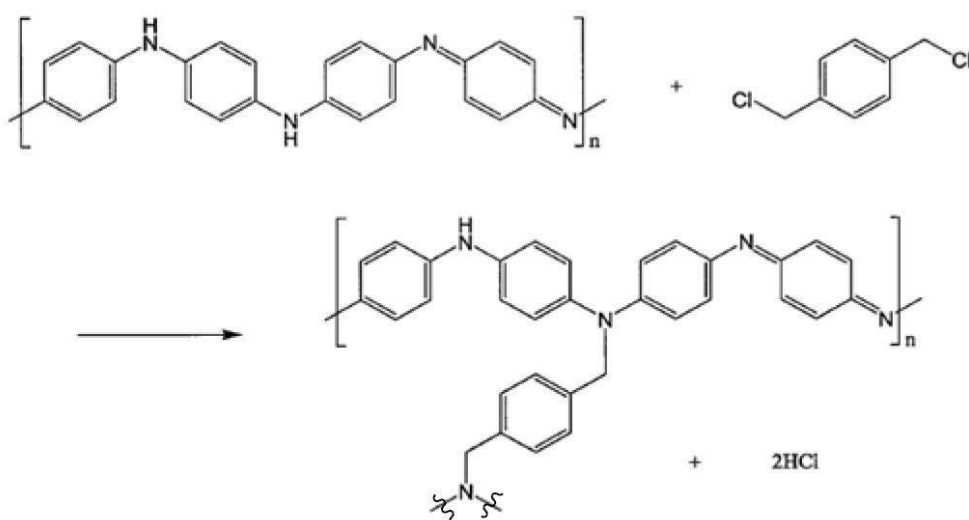
【0133】

特定の実施形態では、本発明のナノ構造組成物は、ポリマーポリアニリンを含む。特定の実施形態では、こうしたポリアニリン組成物は、それらの透過性特性を修正するために架橋される。こうした架橋は、加熱して分子内架橋を誘発することによって、または多官能性架橋剤との反応によって達成することができる。適切な架橋剤としては、アルデヒド、ケトン、カルボン酸などの反応性官能基を有する分子、及びこれらの誘導体（アセタール、ケタール、エステル、酸塩化物、及びこれに類するものなど）が挙げられる。アルデヒド及びケトンの場合、各カルボニル官能基は、ポリアニリン鎖の2つの窒素原子と縮合し、それによって潜在的な鎖間架橋を作り出す。カルボン酸または誘導体（例えば、エステルまたは酸塩化物）が利用される場合、架橋は、二酸またはポリ酸（または関連する誘導体）の使用を必要とする。

【0134】

同様の重合後架橋アプローチは、ポリアニリンを、ジハライド、またはビススルホン酸エステルなどの二求電子試薬または多求電子試薬と反応させることを含む。こうした求電子試薬は、ポリマーの窒素原子と反応して共有結合架橋を形成する。広範囲の適切な多官能性求電子試薬が当技術分野で公知であり、そしてこの目的のために利用されてもよい。 α 、 α' -ジクロロp-キシレンを用いた反応によるPANIの架橋の例を以下に示す（波線はPANIの架橋ユニットへの結合点を示す）。

【化1】



【0135】

多官能性架橋形成試薬との重合後反応によって形成されたポリマーに対しては、架橋の密度は、ポリマー繰り返し単位に対する架橋試薬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。

【0136】

本発明は主としてPAniベースのシェルに関して説明してきたが、導電性ポリマーの代替的なカテゴリーが本発明の範囲内で企図及び考慮される。こうした代替物としては、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)などのポリ複素環だけでなく、導電性ポリエン及びポリアレン(例えば、ポリスチレンスルホン酸)が挙げられる。選択的透過性構造(例えば、ポリマーシェル)は、Li/S電池の動作電圧範囲内(例えば、1.5~2.4V)で導電性であることが好ましい。追加的な導電性ポリマーの構造については、*Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers*, Polymer, Vol. 37, No. 22, pp. 5017-5047, 1996を参照されたい(その開示全体は参照により本明細書に組み込まれる)。

10

【0137】

一般に、透過性または逆バリアは、ポリマーの多くの産業用途にとって重要な物理的特性である。例えば、透過性が低い、透過性が高い、または透過性が調整された(すなわち、選択的な)ポリマーには、特定の物質の流れを制御するための保護コーティングまたはバリアなど、数多くの用途がある。一般に、ポリマーバリア(例えば、ポリマーシェル)を通る物質の輸送は、圧力もしくは温度勾配のいずれか、または外力場及び/または濃度勾配によって引き起こされる。シェルを通る物質の透過性は、異なるポリマー及び透過物に対して非常に異なる可能性がある。一般に、所与の温度における透過性及び溶解性は、結晶化度(形態)、分子量、透過物のタイプ及びその濃度または圧力に依存し、またコポリマーの場合は組成にも依存する。

20

【0138】

したがって、選択的透過性構造の透過性を調整することによって、どの物質がナノ構造の含有される体積に入ることができるか、または入らないか、及びどの物質が含有される体積から出ることができるか、または出ないかを制御することが可能である。本明細書に記載されているポリマーシェルの透過性を調整するためのいくつかの手段が存在する。一般に、シェルの選択的透過性は、ポリマーシェル内の細孔の存在、サイズ、形態(例えば、ボイド形状)、及び分布によって決定され、これは、例えば、酸ドーピング、脱ドーピング及び再ドーピング、架橋、重合プロセス中の、または場合によっては重合後プロセスの一部としての特定の添加物、またはそれらの組み合わせの導入によって制御することができる。

30

【0139】

酸ドーピング、化学的及び熱的架橋、ならびに特定の添加物の使用のさまざまな例は、Imperial College of Londonの化学工学及び化学技術学部のXun Xing Lohによる「Polyaniline Membranes for Use in Organic Solvent Nanofiltration」(2009年4月)、及びPCT公開番号WO2017/091645号及びWO2018/049013号に開示され、その開示全体は参照により本明細書に組み込まれる。

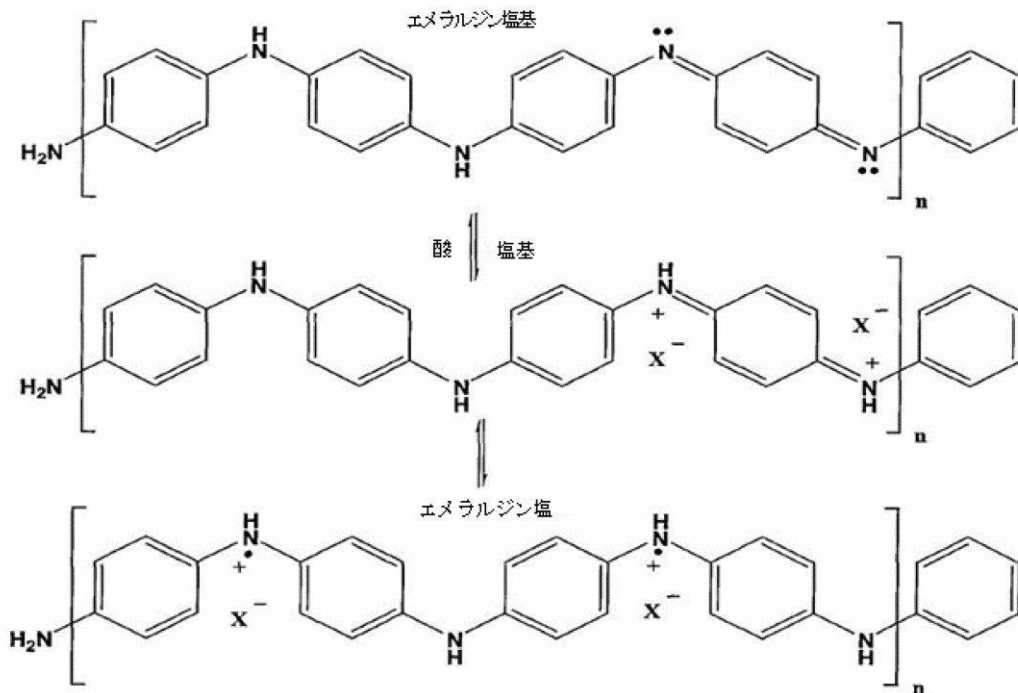
40

【0140】

PAniエメラルジン塩基の酸ドーピング及び脱ドーピングに対する反応スキームが以下に示され、ここで、HXは酸を表し、Xは酸対イオンである。ドーピング/脱ドーピングプロセスは、ポリマーシェルへとある程度の多孔性を誘発し、シェルの選択的透過性を生じさせることができる。

50

【化 2】



10

20

【0141】

透過性ポリマーシェルの選択性は、架橋または他の添加剤の使用の有無にかかわらず、ドーピング、脱ドーピング、及び再ドーピングプロセスで特定の酸を使用することによって調整することができる。ドデシルベンゼンスルホン酸、カンファースルホン酸、及びp-フェノールスルホン酸などの酸は、シェルの選択的透過性を調整するうえで効果的であることが示されている。シェルの選択的透過性は、フェナントレン、ピレン、リン酸トリフェニル、及びポリスチレンなどの添加物を含むことによってさらに調整することができる。

30

【0142】

特定の実施形態では、特定の用途（例えば、含有される体積内に保持される、または含有される体積から除外される必要がある特定の物質）に適合するように、選択的透過性構造の透過性及び選択性を減少させることが望ましい。ドーピング溶液の未結合の添加物の使用、及び／または溶媒組成の変更は、選択的透過性構造の透過性及び選択性を減少させることができる。

【0143】

特定の多孔性を、特定の酸を用いたドーピング、脱ドーピング、及び再ドーピングのシーケンスによって、さまざまなポリマーにおいて誘発することができる。例えば、塩酸を用いたドーピングは、選択性の高い透過性をもたらす。一部の実施形態では、誘導される多孔性は、酸対イオンのサイズに依存する可能性がある。他の可能な酸としては、ハロゲン酸、トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、置換アリールスルホン酸、及び長鎖脂肪族スルホン酸などのスルホン酸、ならびにギ酸、酢酸、及びプロピオン酸などのカルボン酸を挙げることができる。

40

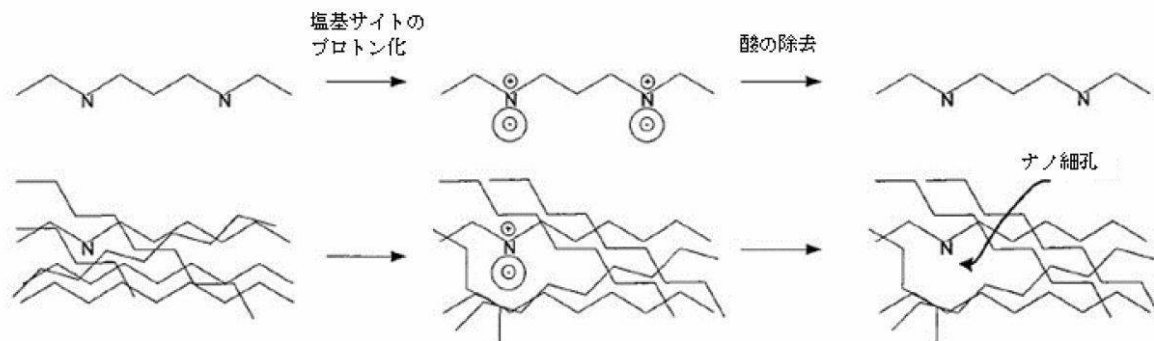
【0144】

特定の理論に拘束されることを望むものではないが、選択的透過性構造の透過特性は、構造を構成するポリマーマトリックス内に細孔テンプレート剤として酸ドーパントを捕捉し、そして引き続いてアルカリ抽出によってこれらのドーパントを除去することによって透過経路を作り出すことによって調整することができる。特定の実施形態では、プロトン化されていないポリアニリンは、様々な強酸に曝露される。強酸を通したポリアニリン窒素

50

原子のプロトン化に關与する強力な静電相互作用は、酸及び対イオンのプロトンに対応するように、ポリマーネットワークを立体構造的に再編成するように強制する。その後の酸の除去は、下の図に示すように、ポリマーマトリックス内に新しく形成された空洞からの酸の除去に起因して、多孔性の誘発をもたらす。

【化 3】



10

【0145】

脱ドーピングされた構造の部分的な再ドーピングは、異なるサイズの酸対イオンを含むことが細孔の寸法が変化につながるため、ポリマーの透過性に追加的な影響を有する可能性がある。

20

【0146】

ポリマー組成物内のナノ細孔をテンプレート化するために当技術分野で公知の他の手段で可能なように、適切な選択的透過性構造を作り出すように、他のポリマーの透過性を制御するために、同様のアプローチを使用することができる。

【0147】

I I I . 混合物及び電極組成

上述のように、本発明のナノ構造材料は、電気化学装置の製造において有用性を有する。一般に、本明細書に開示されるナノ構造材料は、他の材料と物理的に組み合わせられて、電気化学装置用の電極の製造に有用性を有する配合された混合物、特に二次リチウム電池のカソードを形成するのに有用な混合物を作り出すことになる。一態様では、本発明は、こうしたカソード組成物（例えば、混合物）を提供する。典型的には、提供される混合物は、導電性粒子、バインダー、及び電池カソード混合物に典型的に見られる他の機能性添加物などの添加物に加えて、上記のナノ構造材料の1つ以上（例えば、コアシェル粒子など）を含む。一般に、提供されるカソード混合物には、カソードの導電性を高め、かつ電子が製造されたカソードにアクセスするための低抵抗経路を提供するための豊富な導電性粒子が含まれる。様々な実施形態では、混合物から生成されるカソードを変更する、または別の方法で増強するために、他の添加物が含まれてもよい。一般に、こうした混合物は、少なくとも50重量%のナノ構造材料を含むことになる。特定の実施形態では、こうした混合物は、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む。特定の実施形態では、こうした混合物は、約50～約90%のナノ構造材料を含むことになる。特定の実施形態では、こうした混合物は、約60～約90%のナノ構造材料を含むことになる。特定の実施形態では、こうした混合物は、約60～約80%のナノ構造材料を含むことになる。特定の実施形態では、こうした混合物は、約70～約90%のナノ構造材料を含むことになる。特定の実施形態では、こうした混合物は、約75～約85%のナノ構造材料を含むことになる。

30

40

【0148】

特定の実施形態では、本発明のナノ構造材料は、導電性添加物（例えば、カーボンブラックなどの導電性炭素粉末、Super P（登録商標）、C-ENERGY（商標）Super

50

er C65、Ensaco（登録商標）ブラック、Ketjenblack（登録商標）、アセチレンブラック、Timrex（登録商標）SFG-6などの合成グラファイト、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、天然鱗片状黒鉛、カーボンナノチューブ、グラフェン、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）及びバインダーと混合される。典型的なバインダーとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリ（フッ化ビニリデン-co-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）HSV 900、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、ポリプロピレンオキシド、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、ポリビニルクロリド、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、ポリイソプレンもしくはポリアクリル酸、またはこれらのいずれかの誘導体、混合物、もしくはコポリマーが挙げられる。一部の実施形態では、バインダーは、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などの水溶性バインダーである。一般に、バインダーは活性材料と一緒に保持し、そして集電体（例えば、アルミ箔または銅箔）と接触させる。

【0149】

特定の実施形態では、提供された混合物は、バインダーなしで処方配合することができ、バインダーは、電極の製造中に追加することができる（例えば、提供される混合物からスラリーを形成するために使用される溶媒中に溶解される）。バインダーが提供された混合物中に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されたときにバインダーを活性化することができる。

【0150】

カソード混合物での使用に適した材料は、2016年6月1日に出版されたCathode Materials for Lithium Sulfur Batteries: Design, Synthesis, and Electrochemical Performance, Lianfeng, et al., Interchopen. com、及びThe strategies of advanced cathode composites for lithium-sulfur batteries, Zhou et al., SCIENCE CHINA Technological Sciences, Volume 60, Issue 2:175-185 (2017)に開示され、これらの各々の開示全体は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0151】

別の態様では、本発明は、本明細書に記載の実施形態によるナノ構造材料を含む新規の電極組成物を提供する。特定の実施形態では、本発明は、カソード組成物を提供する。こうしたカソードは、典型的に、高度導電性集電体上にコーティングされた電気活性材料の層を含む。

【0152】

リチウム電池で使用するための電極を製造するための、さまざまな方法がある。「湿式プロセス」などの1つのプロセスは、正の活性材料（すなわち、提供されるナノ構造材料）、バインダー、及び導電性材料（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含む。これらのスラリーは、典型的に、下流のコーティング操作を容易にするために配合された粘性液体の形態である。スラリーの完全な混合は、コーティング及び乾燥操作のためには重要である可能性があり、これは最終的には電極の性能と品質に影響を及ぼすことになる。適切な混合装置としては、ボールミル、マグネチックスターラー、超音波処理、遊星ミキサー、高速ミキサー、ホモジナイザー、ユニバーサルタイプミキサー、及び静的ミキサーが挙げられる。スラリーを作製するために使用される

液体は、正の活性材料、バインダー、導電性材料、及び任意の添加物を均一に分散させることができ、かつ簡単に蒸発させることができる任意のものであってもよい。可能なスラリー液体としては、例えば、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、及びこれに類するものが挙げられる。

【0153】

調製された組成物は、集電体上にコーティングされ、そして乾燥されて電極を形成する。具体的には、スラリーを使用して導電体をコーティングし、スラリーを導体上に均一に広げることによって電極を形成し、次にこれは当技術分野で公知のようにロールプレス（例えばカレンダー加工）され、そして加熱されてもよい。一般に、ナノ粒子と導電性材料のマトリックスは、バインダーによって導体上に一緒に保持される。特定の実施形態では、マトリックスは、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリ（フッ化ビニリデン-co-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）HSV 900、Teflon（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）などのリチウム導電性ポリマーバインダーを含む。追加的なカーボン粒子、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブなども、導電性を改善するためにマトリックス中に分散させてもよい。加えて、リチウムイオンも、リチウムの導電性を改善するためにマトリックス中に分散させてもよい。

【0154】

集電体は、アルミ箔、銅箔、ニッケル箔、ステンレス鋼箔、チタン箔、ジルコニウム箔、モリブデン箔、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、導電性金属で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てもよい。

【0155】

マトリックスの厚さは、数マイクロメートルから数十マイクロメートル（例えば、2～500マイクロメートル）の範囲であってもよい。一実施形態では、マトリックスは10～50マイクロメートルの厚さを有する。一般に、マトリックスの厚さを増加することは、他の構成要素に対する活性ナノ粒子の重量パーセントを増加し、かつセル容量を増加する場合がある。しかしながら、特定の厚さを超えると、収穫逡減が見られる場合がある。一実施形態では、フィルムは、約5～約200マイクロメートルの厚さを有する。さらなる実施形態では、フィルムは、約10～約100、約50～約100、約60～約120、約75～約150、または約100～約200マイクロメートルの厚さを有する。

【0156】

負電極（すなわち、アノード）は、負の活性材料を含有する。負の活性材料は、リチウムイオンを可逆的に提供できるものである。これは、単にリチウム金属、またはリチウム原子またはイオンをインターカレートまたは脱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。インターカレーション材料は、炭素材料、好ましくは、結晶性炭素、アモルファス炭素、またはそれらの組み合わせなどの、リチウム電池に典型的に使用される任意の炭素ベースの負の活性材料を含んでもよい。さらに、可逆的にリチウムイオンと反応してリチウム含有化合物を形成することができる材料としては、酸化スズ（ SnO_2 ）、硝酸チタン、ケイ素（Si）、及びこれに類するものが挙げられてもよいが、これらに限定されない。リチウムは、純粋なリチウムの形で提供されてもよく、またはリチウムと、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提供されてもよい。典型的に、負電極はまた、上述のものなどの集電体上に配置されてもよい。

【0157】

PCT公開番号WO2015/003184号、WO2014/074150号、及びWO第2013/040067号（その開示全体は、参照により本明細書に組み込まれる）

、電極及び電気化学セルを製造する様々な方法を記載する。

【0158】

I V. 電気化学セル

図8は、本開示の例示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、負電極802、正電極804、負電極802と正電極804との間に介在するセパレータ806、容器810、及び負電極802と正電極804と接触する流体電解質812を含む。こうしたセルは、随意に、電極及びセパレータの追加的な層、802a、802b、804a、804b、806a、及び806bを含む。

【0159】

負電極802（本明細書では時としてアノードとも呼ばれる）は、カチオンを受け入れることができる負電極活性材料を含む。リチウムベースの電気化学セル用の負電極活性材料の非限定的な例としては、Li金属、Si、Sn、Bi、In、及び／またはAl合金などのLi合金、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、ハードカーボン、グラファイトカーボン、金属カルコゲニド、及び／またはアモルファスカーボンが挙げられる。本開示の一部の実施形態によれば、アノード活性材料のうちのほとんど（例えば、90重量%～すべて）は、電気化学セル800が最初に作製された時、当初は放電された正電極804（本明細書では、時としてカソードとも呼ばれる）に含まれている可能性があり、これにより電極活性材料は、電気化学セル800の最初の充電の間に第一の電極802の一部を形成する。

【0160】

電気活性材料を負極802の一部分の上に堆積させるための技法は、米国特許公開第2016/0172660号及び米国特許公開第2016/0172661号に記載され、これらの各々の内容は、こうした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る。

【0161】

負電極802及び正電極804は、上述のように、1つ以上の導電性添加物をさらに含むことができる。

【0162】

本開示の一部の実施形態によると、負電極802及び／または正電極804は、上述のように、1つ以上のポリマーバインダーをさらに含む。

【0163】

図9は、上記のナノ構造材料、方法、及び他の技法、またはそれらの組み合わせが、様々な実施形態に従って適用されてもよい電池の例を例示する。円筒形電池が、例示の目的でここに示されているが、角形電池またはポーチ（ラミネートタイプ）電池を含む他のタイプの配置も、所望により使用されてもよい。例示的なLi電池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との間に介在するセパレータ906、セパレータ906、906Aを含浸する電解質（図示せず）、電池ケース905、及び電池ケース905をシールするシール部材908を含む。当然のことながら、例示的な電池901は、様々な設計において、本発明の複数の態様を同時に具現化してもよい。

【実施例】

【0164】

V. 実施例

以下の実施例は、本発明の特定の方法を具現化し、かつ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。

【0165】

実施例1：選択的透過性シェル内の電気活性硫黄を特徴とするコアシェルナノ粒子

工程1：硫黄ナノ粒子の形成。硫黄ナノ粒子は、1重量%のポリビニルピロリドン（PVP、M5w約40,000）の存在下で水性チオ硫酸ナトリウムと過剰の塩酸との反応を介して調製される。新たに調製した硫黄粒子を遠心分離によって単離し、そしてSEMによって分析して、組成物が1000nm未満の平均直径及び狭いサイズ分布を有する球状

10

20

30

40

50

硫黄から成ることを確認する。

【0166】

工程2：コアシェル粒子の形成。工程1からの硫黄ナノ粒子は、超音波処理によって水中に分散される。得られた懸濁液に、アニリン及び希硫酸を加える。懸濁液は、強い攪拌下で0℃に12時間の間維持される。粒子は遠心分離によって単離され、そして水ですすがれる。粒子の極低温TEM分析は、PAniシェルでコンフォーマルコーティングされた硫黄コア(S@PAni)を特徴とするコアシェル形態を有するナノスケール球状粒子を含むことを示し、そして、PAniシェルが10～50nmの厚さを有することを明らかにする(厚さは、使用するアニリンの量、及び重合を進行させる時間の長さを制御することによって変化する)。

10

【0167】

工程3：ヨークシェル粒子の形成。S@PAniナノ粒子は、1：1の水／イソプロパノールの校正された体積内に再懸濁され、懸濁液は攪拌され、そしてアリコートを定期的に採取し、ろ過してナノ粒子を除去し、秤量し、そして燃焼分析によって分析して、存在する溶解した硫黄の量を決定する。ろ液の燃焼分析が、S@PAni粒子内に存在する硫黄の50%が溶解したことを示したら、懸濁液を遠心分離し、そして単離されたナノ粒子を水で2回すすぎ、乾燥する。これらの粒子は再度極低温TEM分析に供され、これは粒子がここでは「ヨークシェル」形態を有し、かつPAniシェルが硫黄のヨークとともに空所を含有することを特徴とすることを明らかにする。TEM分析は、平均して、空所がPAniシェル内の含有される体積の約1/2を占めることを示す。

20

【0168】

工程4：収容された液相の導入。コアシェルS@PAniナノ粒子は、真空へと配管されたバルブ付きキャップと窒素マニホールドとを備えた厚い壁を有するガラスチューブ内に定置される。10%(v/v)のオクタンジニトリルを含有するジグリムの混合物が真空管へと導入される前に、チューブを50mTorrの真空に短時間供する。次に、ヘッドスペース圧力は窒素ガスの導入によって正常化され、そして次に100psigと周囲圧力との間で交互にサイクルする。

【0169】

工程5：PAniシェルの透過性の修正。PAniシェルの透過性を修正するために、ポリアニリンのドーピングとその後の架橋からなるシーケンスが使用される。工程5で形成された粒子のジグリム／オクタンジニトリル懸濁液へと、過剰のドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)を追加してポリアニリンをドーピングする。DBSAを追加すると、粒子の色が明るい灰色から濃い黒みがかった緑色に変わる。混合物を1時間の間攪拌し、次にグルタルアルデヒドを架橋剤として追加し、そして混合物を60℃に加熱する。この温度で4時間の間攪拌した後、混合物を周囲温度へと冷却し、遠心分離し、そして単離された粒子をNMPで2回すすぎ、乾燥させる。

30

【0170】

実施例2：PAniのドーピング及び熱架橋による透過性の修正。

実施例2は、工程5において、グルタルアルデヒドを用いて化学的に架橋する代わりに、PAniシェルを、ドーピングされた粒子懸濁液を180℃にて6時間の間熱処理することによって分子内架橋することを除いて、実施例1のプロトコルに従って実施される。この実施例の変形例では、ドーピングされたPAni粒子は、180℃の炉内で4時間熱処理する前に遠心分離によって単離される。

40

【0171】

実施例3：酸ドーピング及び脱ドーピングによる透過性の修正

実施例3は、工程5において、透過性の修正が、酸を用いたPAniシェルのドーピング及び脱ドーピングによって実施されることを除いて実施例1のプロトコルに従って実施される。ナノ粒子の懸濁液は、ドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)で処理される。ポリアニリン窒素原子のプロトン化は、ポリマーネットワークのコンフォメーション変化を誘起する。1時間後、ナノ粒子を塩基で処理して、ポリアニリン窒素原子を脱プロトン化

50

し、酸を除去する。ドーピング／脱ドーピングされたP A n i 粒子は遠心分離によって単離される。P A n i シェルの多孔性を測定するために、粒子は極低温T E M分析に供される。

【0172】

実施例4：組み合わされた硫黄溶解と収容された液相の導入

実施例4は、工程3で説明した硫黄除去のための溶媒としてジグリム、オクタンジニトリル、及びトルエン（体積比で10：1：2）の混合物が使用されることを除いて、実施例1のプロトコルに従って実施される。次に、得られた懸濁液は、工程5に直接的に使用される。

【0173】

実施例5：架橋ナノ構造材料の透過性を調節するためのドーピング剤のサイズのより小さい酸への変更。

より低い透過性を有するP A n i シェルを作り出すために、より小さいドーピング酸を使用することができる。この目的のために、工程5でP A n i をドーピングするために異なる酸が使用されることを除いて、実施例5は実施例1のプロトコルに従って実行される。一連の別個のサンプルは、ドーピング剤としてD B S Aの代わりに、ナフタレン1-スルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、及び臭化水素酸を使用して処理される。

【0174】

次に、得られたナノ構造材料を単離し、そして次に、収容された液相の成分（例えば、ジグリム及びオクタンジニトリル）が架橋されたP A n i シェルを通して透過する能力について評価する。この評価は、電解質（例えば、1 MのL i T F S I 及び0.2 MのL i N O₃を含有する1：1のD M E / D O L）中で72時間の間ナノ粒子を攪拌し、定期的に混合物をサンプリングし、ろ過し、そしてG Cで上清を分析して、D M E / D O L中のジグリムとオクタンジニトリルの量を分析することによって行われる。これらの物質の濃度及び72時間の研究にわたるそれらの増加率は、これらの物質に対するP A n i シェルの透過性と相関しており、最も低い濃度を有するサンプルは、最も低い透過性のシェルを有するサンプルである。別のアプローチでは、カソードは、ナノ構造材料のサンプルを導電性カーボン及びP V D F バインダーとN M P スラリーで組み合わせ、アルミニウム集電体を混合物でコーティングすることによって形成される。次に、このカソードの細片を、リチウム金属アノード及び電解質（1 MのL i T F S I 及び0.2 MのL i N O₃を含有する1：1のD M E / D O L）を収容する電気化学セル内に定置し、そしてセルが交互に充電及び放電される際にガスクロマトグラフィー分析のために電解質をサンプリングする。この場合も、電解質中のジグリムとオクタンジニトリルの濃度は、これらの物質に対するP A n i シェルの透過性の間接的な測定値として使用される。加えて、各セル内の電解質を分光光度法で分析して、電解質内に存在する多硫化リチウムの濃度を分析する。これらの値は、多硫化物に対するP A n i シェルの透過性及び／または電気活性硫黄コアの体積変化によって引き起こされる溶媒フラックスに対応するコアシェル粒子の能力と相関している。サイクルカソードはS E Mによって評価されて、コアシェル粒子が無傷であるかどうかを評価し、より高いポリサルファイド濃度がナノ粒子の破壊の結果であるか、または粒子シェルを通したポリサルファイドの透過の結果であるかを区別する。

【0175】

実施例6：ドーピング／脱ドーピングしたナノ構造材料の透過性を調節するためのドーピング剤のサイズのより小さい酸への変更。

より低い透過性を有するP A n i シェルを作り出すために、ドーピング及び脱ドーピングによりより小さいドーピング酸を使用することができる。この目的のために、P A n i をドーピングするために異なる酸を使用することを除いて、実施例6は実施例3のプロトコルに従って実施される。一連の個別のサンプルは、D B S Aの代わりに、ドーピング剤としてギ酸、酢酸、プロピオン酸、及び塩酸を使用して処理される。これらのサンプルの透過性は、実施例5のプロトコルに従って評価された。

10

20

30

40

50

【0176】

実施例7：元素バルク硫黄の使用

実施例7は、サブミクロン粒子へとボールミル粉碎された元素硫黄が水溶液中に懸濁され、実施例1の工程1の合成硫黄ナノ粒子の代わりに、工程2に対して使用されることを除いて、実施例1のプロトコルに従って実施される。

【0177】

本出願の組成物、システム、装置、方法、及びプロセスは、本開示に記載された実施形態からの情報を使用して開発された変形及び適合を包含することが企図される。本明細書に記載されている方法及びプロセスの適合または修正は、関連技術の当業者によって実施されてもよい。

10

【0178】

本開示における見出しの使用は、読者の便宜のために提供されることが理解されよう。見出しの存在及び／または位置付けは、本明細書で説明する主題の範囲を限定することを意図しない。別段の指定がない限り、出願の1つのセクションに位置付けられた実施形態は、単独及び組み合わせの両方で、出願全体を通して他の実施形態にも適用される。

【0179】

記述を通して、組成物、化合物、または製品が特定の構成要素を有する、含む、もしくは備えると記述されるか、またはプロセス及び方法が特定の工程を有する、含む、もしくは備えると記述される場合、それに加えて、列挙される構成要素から本質的に成るか、もしくはそれらから成る本出願の物品、装置、及びシステムがあること、ならびに列挙されるプロセス工程から本質的に成るか、もしくはそれから成る本出願によるプロセス及び方法があることが企図される。

20

【0180】

工程の順序またはある特定の操作を行うための順序は、記述した方法が操作可能である限り、重要でないことを理解されたい。さらに、2つ以上の工程または動作を、同時に実行してもよい。

【0181】

例示的な実施形態

本開示は、とりわけ、以下の番号付けされた実施形態を企図する。

30

【0182】

実施形態1. ナノ構造の外側の体積から物理的に分離された含有される体積を含むナノ構造材料であって、含有される体積は、収容された電気活性物質及び収容された電気活性物質と接触する収容された液相を封入する。

【0183】

実施形態2. 透過性膜によってナノ構造の外側の体積から物理的に分離された含有される体積を含むナノ構造材料であって、含有される体積は、電気活性物質及び電気活性物質と接触する収容された液相を封入する。

【0184】

実施形態3. 選択的透過性膜によってナノ構造の外側の体積から物理的に分離された含有される体積を含むナノ構造材料であって、含有される体積は、電気活性物質及び電気活性物質と接触する収容された液相を封入する。

40

【0185】

実施形態4. 電気活性物質が硫黄を含む、実施形態1から3のいずれか1つに記載のナノ構造材料。

【0186】

実施形態5. 実施形態4に記載のナノ構造材料であって、電気活性硫黄材料は、元素硫黄、硫黄含有有機分子、ポリマーもしくは複合体、金属硫化物、またはそれらの混合物の形態である。

【0187】

実施形態6. 実施形態4または5に記載のナノ構造材料であって、電気活性硫黄材料は、

50

S₈を含む。

【0188】

実施形態7. 実施形態4から6のいずれか1つに記載のナノ構造材料であって、電気活性硫黄材料は、グラファイト、グラフェン、カルコゲニド、金属硫化物、金属酸化物、導電性ポリマー、またはそれらの混合物からなる群から選択される1つ以上の追加的な材料と複合体を形成する。

【0189】

実施形態8. 先行する実施形態のいずれか1つに記載のナノ構造材料であって、電気活性物質は、含有される体積の約20%～約80%を含む。

【0190】

実施形態9. 先行する実施形態のいずれか1つに記載のナノ構造材料であって、収容された液相は、含有される体積の約20%～約80%を含む。

【0191】

実施形態10. 先行する実施形態のいずれか1つに記載のナノ構造材料であって、ナノ粒子は実質的に球形を有する。

【0192】

実施形態11. 実施形態2から10のいずれか1つに記載のナノ構造材料であって、膜は約10～1000nmの寸法を有する。

【0193】

実施形態12. 実施形態2から11のいずれか1つに記載のナノ構造材料であって、膜は約0.5～100nmの壁厚さを有する。

【0194】

実施形態13. 実施形態2から12のいずれか1つに記載のナノ構造材料であって、膜は、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)、ポリフッ化ビニリデン (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、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む。

【0195】

実施形態14. 実施形態2から12のいずれか1つに記載のナノ構造材料であって、膜は1つ以上の導電性ポリマーを含む。

【0196】

実施形態15. 実施形態14に記載のナノ構造材料であって、少なくとも1つの導電性ポリマーは、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、ポリフェニレンスルフィド、及びそれらの誘導体、混合物、またはコポリマーからなる群から選択される。

【0197】

実施形態16. 実施形態14に記載のナノ構造材料であって、少なくとも1つの導電性ポリマーは、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) (PEDTP)、ポリ(3,4-エチレンオキシヒアチオフェン) (PEOTT)、ポリ(3,4-エチレンジオキシセレノフェン) (PEDOSe)、及びこれらの誘導体、混合物、またはコポリマーなる群から選択される。

【0198】

実施形態17. 実施形態14に記載のナノ構造材料であって、少なくとも1つの導電性ポリマーは、ポリアニリン (PAni)、ポリ(ο-メチルアニリン) (POTO)、ポリ(ο-メトキシアニリン) (POAS)、ポリ(2,5-ジメチルアニリン) (PDMA

10

20

30

40

50

)、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)、ポリフェニレン硫化物、及びそれらの誘導体、混合物、またはコポリマーからなる群から選択される。

【0199】

実施形態18. 実施形態16に記載のナノ構造材料は、ポリアニリン(PAni)、ポリ(オーメチルアニリン)(POTO)、ポリ(オーメトキシアニリン)(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)、ポリフェニレン硫化物、及びこれらの誘導体、混合物、またはコポリマーからなる群から選択される少なくとも1つの導電性ポリマーをさらに含む。

10

【0200】

実施形態19. 実施形態13から18に記載のナノ構造材料であって、ポリマーは架橋される。

【0201】

実施形態20. 実施形態2から12のいずれか1つに記載のナノ構造材料であって、膜は、炭化ケイ素、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、酸化ジルコニウム、酸化チタン、ゼオライト、及びそれらの混合物からなる群から選択される無機固体を含む。

20

【0202】

実施形態21. 実施形態2から12のいずれか1つに記載のナノ構造材料であって、膜は、分散した有機または無機マトリックスを有するポリマーを含む。

【0203】

実施形態22. 実施形態21に記載のナノ構造材料であって、有機または無機マトリックスは、炭素マトリックス及びゼオライトからなる群から選択される。

【0204】

実施形態23. 実施形態2に記載のナノ構造材料であって、収容された液相は、透過性膜を横切って交換する1つ以上の物質を含む。

【0205】

実施形態24. 実施形態23に記載のナノ構造材料であって、透過性膜を横切る収容された液相中の物質の移動は、静水圧の変化によって誘発される。

30

【0206】

実施形態25. 実施形態3に記載のナノ構造材料であって、収容された液相は、選択的透過性膜が実質的に不透過性である少なくとも1つの物質を含む。

【0207】

実施形態26. 実施形態25に記載のナノ構造材料であって、不透過性物質は多硫化リチウムである。

【0208】

実施形態27. 実施形態25に記載のナノ構造材料であって、少なくとも1つの不透過性物質は捕捉された溶媒である。

40

【0209】

実施形態28. 実施形態27に記載のナノ構造材料であって、捕捉された溶媒は、エーテル、ジエーテル、ポリエーテル、スルホン、ジスルホン、ポリスルホン、ニトリル、ジニトリル、ポリニトリル、チオエステル、ジチオエステル、チオカーボネート、ジチオカーボネート、トリチオカーボネート、またはそれらの混合物からなる群から選択される。

【0210】

実施形態29. 先行の実施形態のいずれか1つに記載のナノ構造材料を含む電極組成物。

【0211】

実施形態30. 実施形態29に記載の電極組成物であって、1つ以上の導電性添加物及び

50

1つ以上のバインダーをさらに含む。

【0212】

実施形態31. 実施形態29に記載の電極組成物であって、ナノ構造材料は組成物の少なくとも50%を含む。

【0213】

実施形態32. 実施形態31に記載の電極組成物であって、ナノ構造材料は組成物の約60~90%を含む。

【0214】

実施形態33. 実施形態29から32のいずれか1つの電極組成物を用いて配合されたカソード。

10

【0215】

実施形態34. 電気化学的エネルギー貯蔵装置であって、実施形態33に記載のカソード、アノード、セパレータ、及び一次電解質を備える。

【0216】

実施形態35. 実施形態34に記載の電気化学的エネルギー貯蔵装置であって、一次電解質及びナノ構造材料中に収容された液体は異なる組成物を含む。

【0217】

実施形態36. 第1の液相と接触するナノ構造材料を備えるシステムであって、ナノ構造材料は、収容された電気活性物質、及び電気活性物質と接触する収容された液相を封入する含有される体積を備え、収容された液相は、選択的透過性膜によって第1の液相から物理的に分離され、また第1の液相及び収容された液相のうちの少なくとも1つは、選択的透過性構造が実質的に不透過性である物質を含む。

20

【0218】

実施形態37. 実施形態36のシステムであって、ナノ構造材料は実施形態3~22または25~28のいずれか1つからのものである。

【0219】

実施形態38. 実施形態36または37のシステムであって、収容された液相は、選択的透過性構造が実質的に不透過性である1つ以上のエーテルを含む。

【0220】

実施形態39. 実施形態36~38のいずれか1つに記載のシステムであって、第1の液相は、選択的透過性構造が実質的に不透過性である1つ以上の脂肪族炭酸塩を含む。

30

【0221】

実施形態40. ナノ構造を作製する方法は、電気活性物質のナノスケール粒子を形成する工程と、電気活性物質を収容するようにナノスケール粒子を透過性カプセル化剤でコーティングする工程と、カプセル化剤内に含有される空所を作り出すために、収容された電気活性物質の体積を減少させる工程と、液相を空所の中へと導入する工程と、液相中の1つ以上の物質に対して不透過性である第2の封入剤でナノスケール粒子をコーティングする工程と、を含む。

【0222】

実施形態41. ナノ構造を作製する方法は、電気活性物質のナノスケール粒子を形成する工程と、電気活性物質を収容するように、ナノスケール粒子を透過性カプセル化剤でコーティングする工程と、カプセル化剤内に含有される空所を作り出すために収容された電気活性物質の体積を減少させる工程と、液相を空所の中へと導入する工程と、液相中の1つ以上の物質に対して透過性が低減するようにカプセル化剤を修正する工程と、を含む。

40

【0223】

実施形態42. ナノ構造を作製する方法は、透過性カプセル化剤で中空構造を形成する工程と、電気活性物質のナノスケール粒子を中空構造の中へと導入する工程と、液相を空所の中へと導入する工程と、液相中の1つ以上の物質に対して透過性が低減するようにカプセル化剤を修正する工程と、を含む。

【0224】

50

実施形態43. ナノ構造を作製する方法は、透過性カプセル化剤で中空構造を形成する工程と、液相を、溶解した電気活性物質または電気活性物質の前駆体を含む空所の中へと導入する工程と、ナノ構造を処理して、中空構造内に収容される溶解した電気活性物質または電気活性物質の前駆体を固化させる工程と、液相中の1つ以上の物質に対して透過性が低減するようにカプセル化剤を修正する工程と、を含む。

【0225】

実施形態44. 実施形態41から43のいずれか1つに記載の方法であって、封入剤は少なくとも1つのポリマーを含む。

【0226】

実施形態45. 実施形態44に記載の方法であって、少なくとも1つのポリマーは、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)、ポリフッ化ビニリデン (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、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。

【0227】

実施形態46. 実施形態44に記載の方法であって、少なくとも1つのポリマーは導電性ポリマーである。

【0228】

実施形態47. 実施形態46に記載の方法であって、少なくとも1つの導電性ポリマーは、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、ポリフェニレンスルフィド、及びそれらの誘導体、混合物、またはコポリマーからなる群から選択される。

【0229】

実施形態48. 実施形態46に記載の方法であって、少なくとも1つの導電性ポリマーは、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) (PEOTT)、ポリ(3,4-エチレンジオキシセレノフェン) (PEDOSE)、及びそれらの誘導体、混合物、またはコポリマーなる群から選択される。

【0230】

実施形態49. 実施形態46に記載の方法であって、少なくとも1つの導電性ポリマーは、ポリアニリン (PAni)、ポリ(ο-メチルアニリン) (POTO)、ポリ(ο-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)、ポリフェニレン硫化物、及びそれらの誘導体、混合物、またはコポリマーからなる群から選択される。

【0231】

実施形態50. 実施形態48に記載の方法であって、ポリアニリン (PAni)、ポリ(ο-メチルアニリン) (POTO)、ポリ(ο-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)、ポリフェニレン硫化物、及びそれらの誘導体、混合物、またはコポリマーからなる群から選択される少なくとも1つのポリマーをさらに含む。

【0232】

実施形態51. 実施形態44から45のいずれか1つに記載の方法であって、封入剤の透

10

20

30

40

50

過性を修正する工程はポリマーを架橋することを含む。

【0233】

実施形態52. 実施形態51に記載の方法であって、ポリマーは、アルデヒド、ジカルボニル化合物、硫黄または多硫黄化合物、二酸塩化物、二ハロゲン化アルキル、ジアミン、ジエポキシド、ポリイソシアネート、及びそれらの混合物からなる群から選択される1つ以上の架橋試薬で架橋される。

【0234】

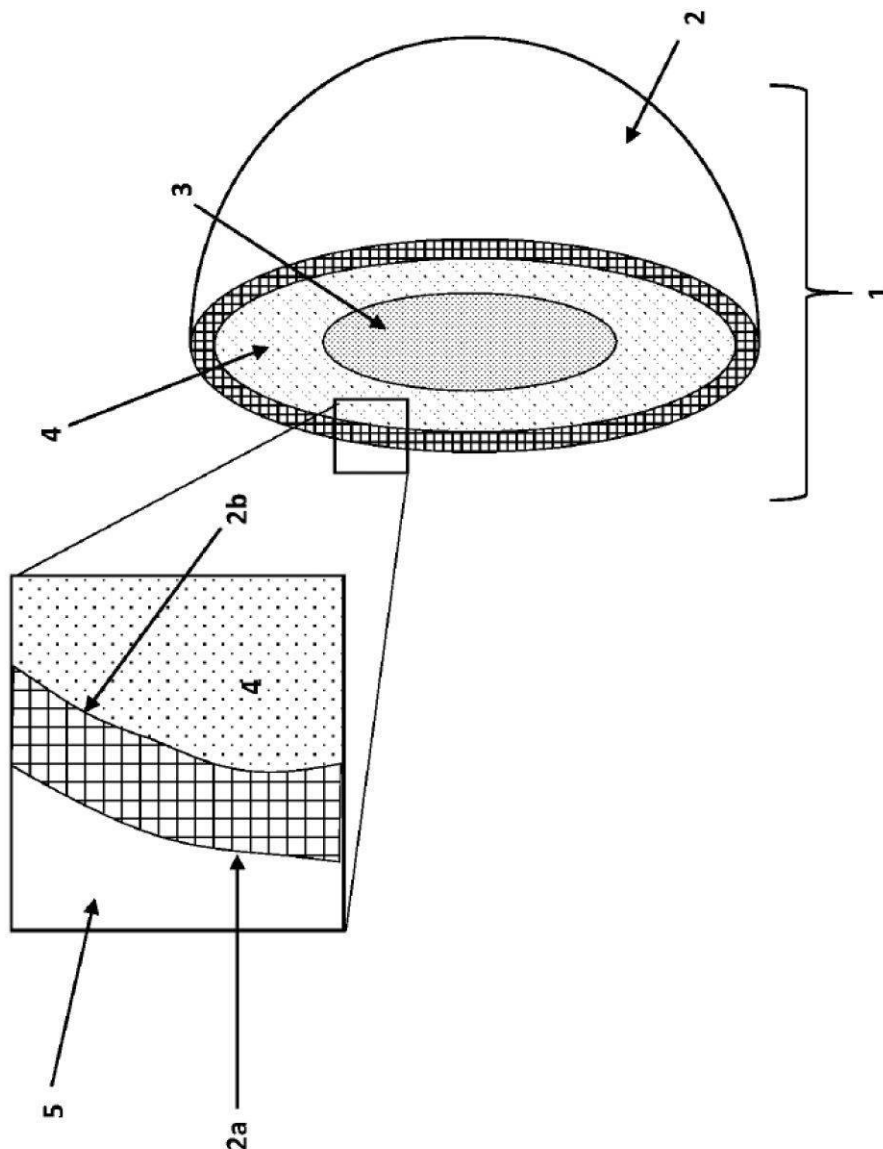
実施形態53. 実施形態41から43のいずれか1つに記載の方法であって、封入剤の透過性を修正する工程は酸ドーピング及び脱ドーピングを含む。

【0235】

実施形態54. 実施形態53に記載の方法であって、酸は、酢酸、デシルベンゼンスルホン酸、樟脳スルホン酸、カルボン酸、ハロゲン酸、p-フェノールスルホン酸、またはそれらの組み合わせからなる群から選択される。

【図1】

【図1】



10

20

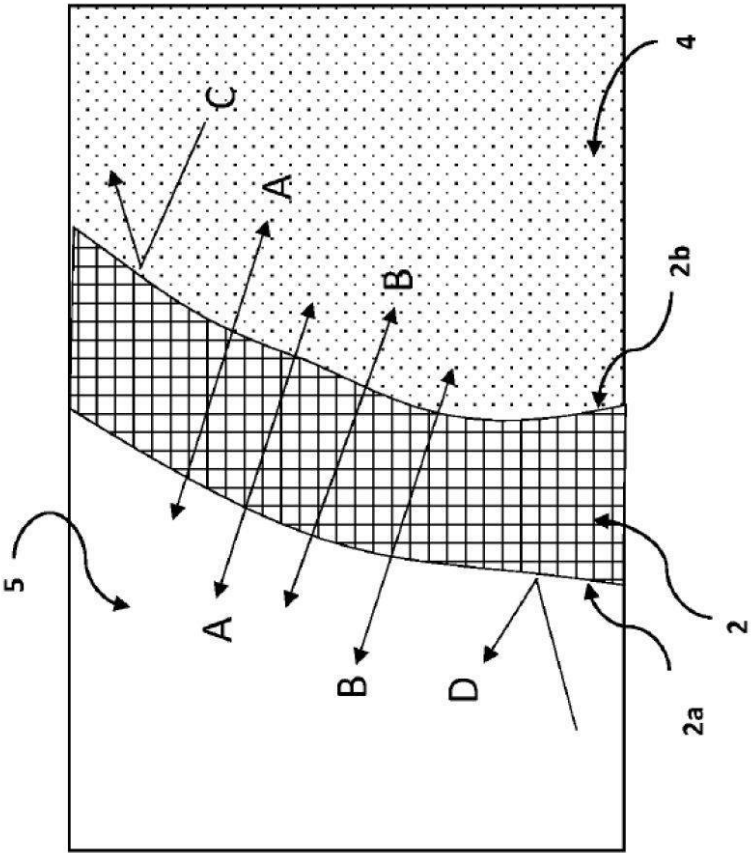
30

40

50

【図 2】

【図 2】



10

20

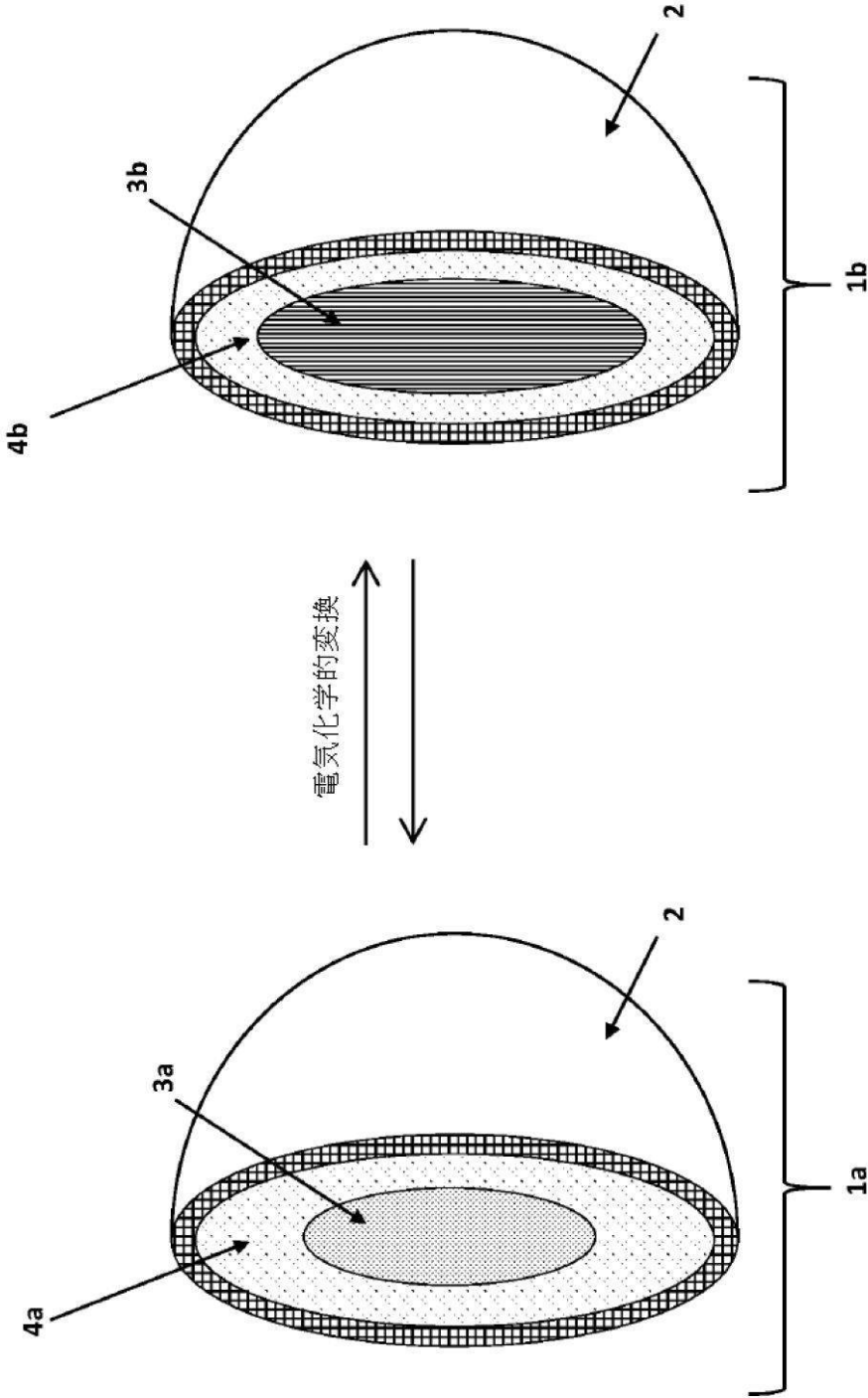
30

40

50

【図 3】

【図 3】



10

20

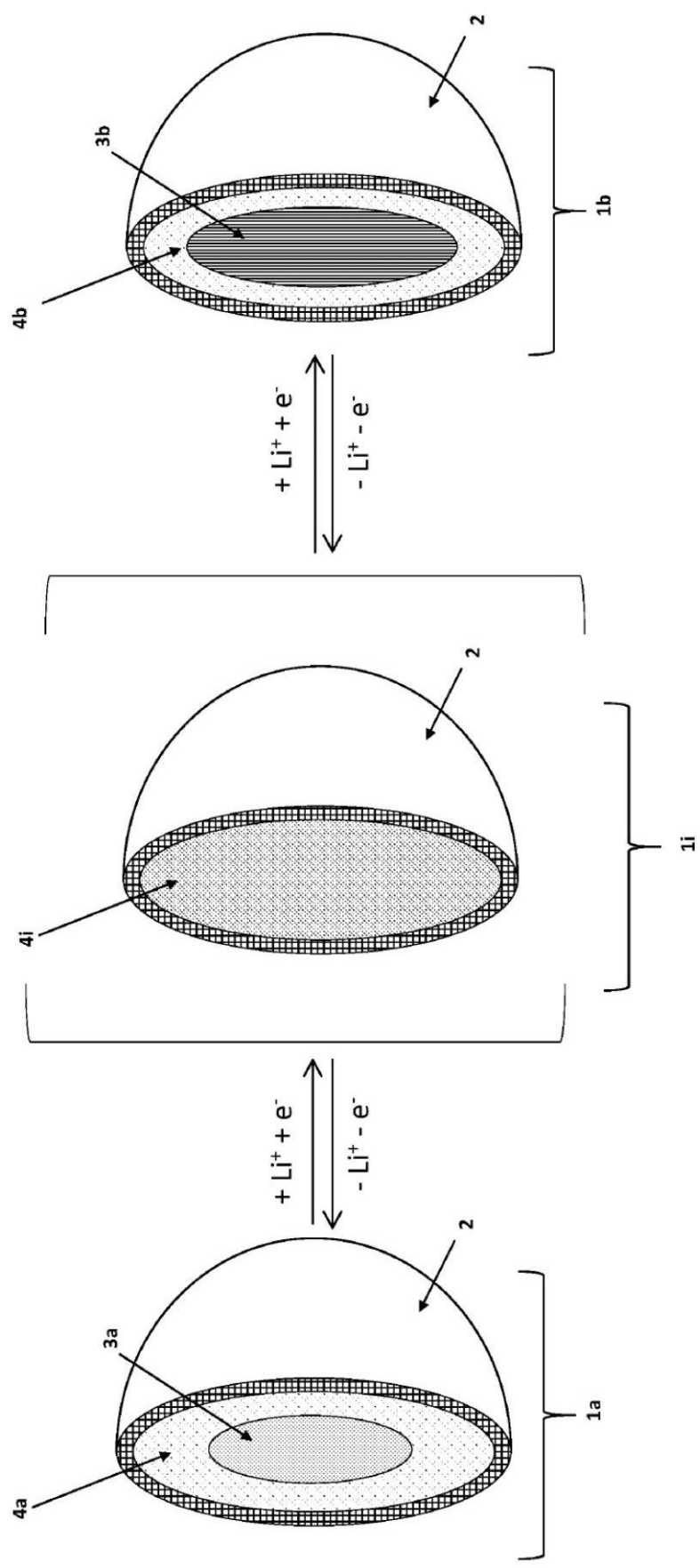
30

40

50

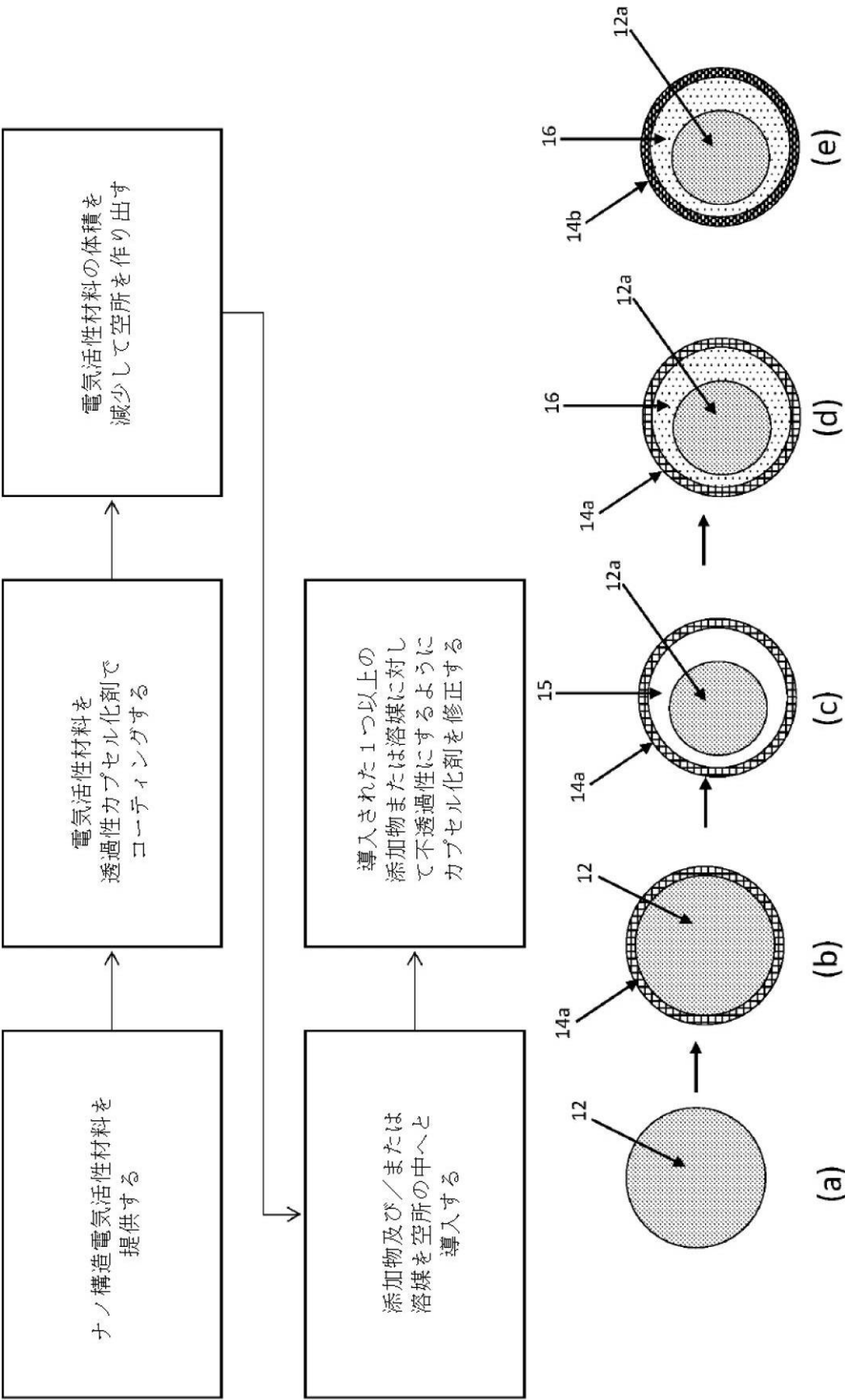
【図 4】

【図 4】



【図 5】

【図 5】



10

20

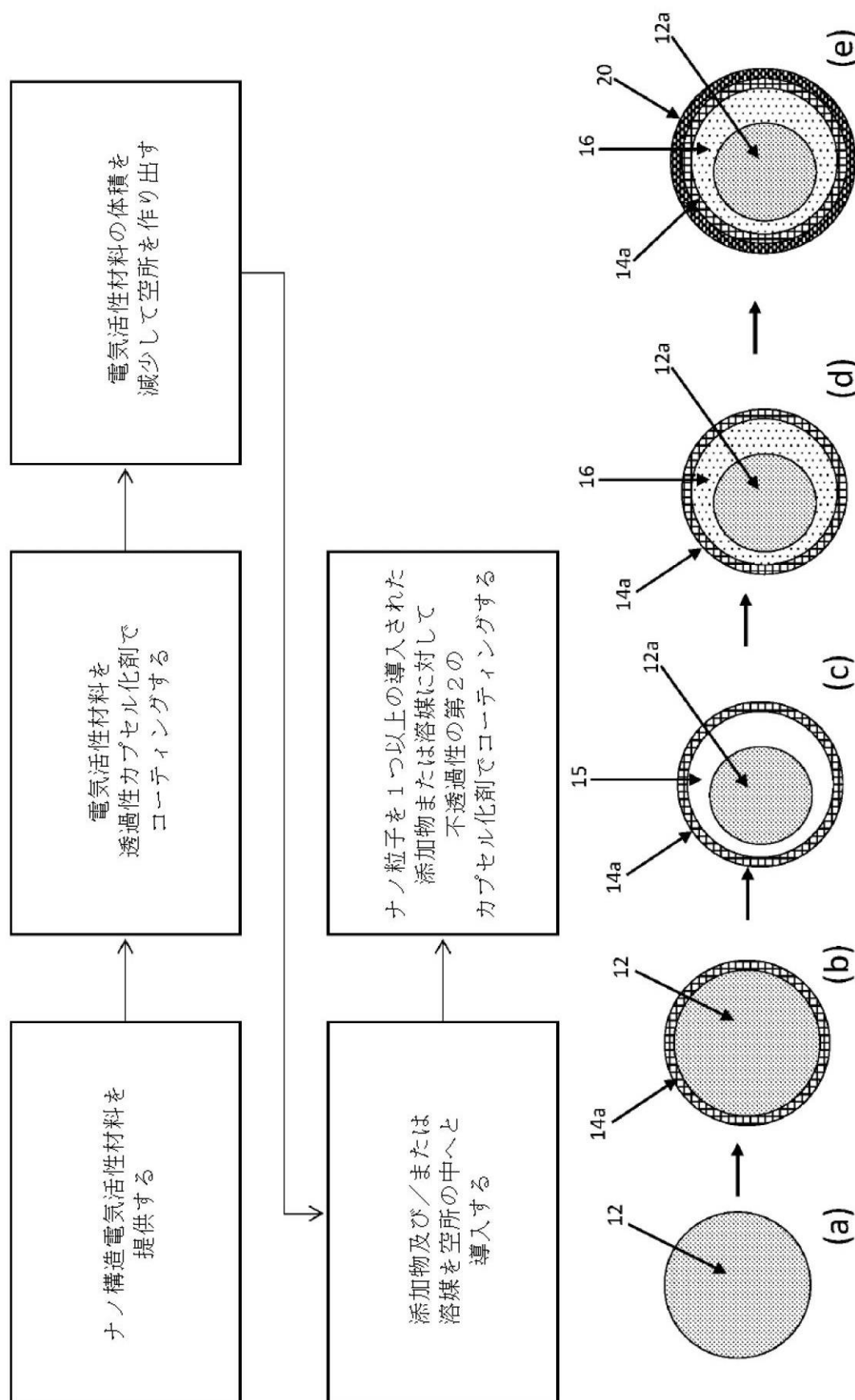
30

40

50

【図 6 a】

【図 6 a】



10

20

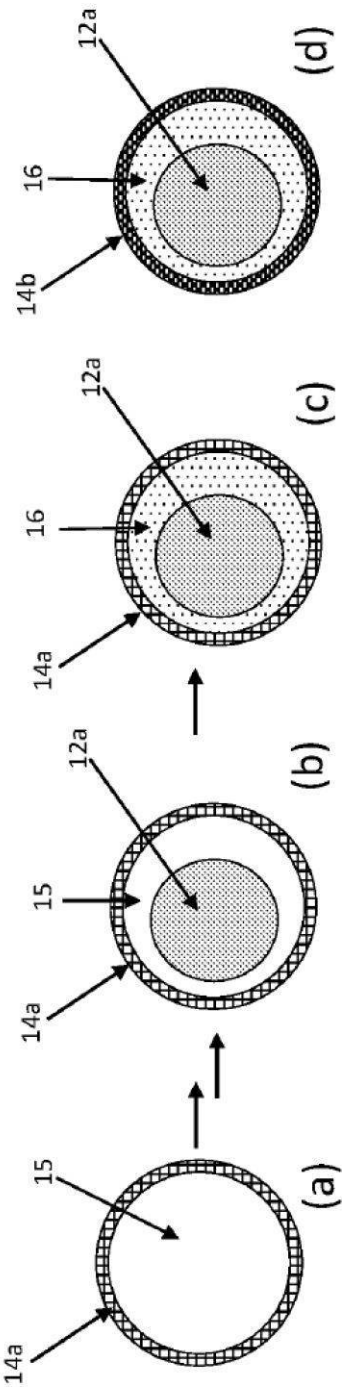
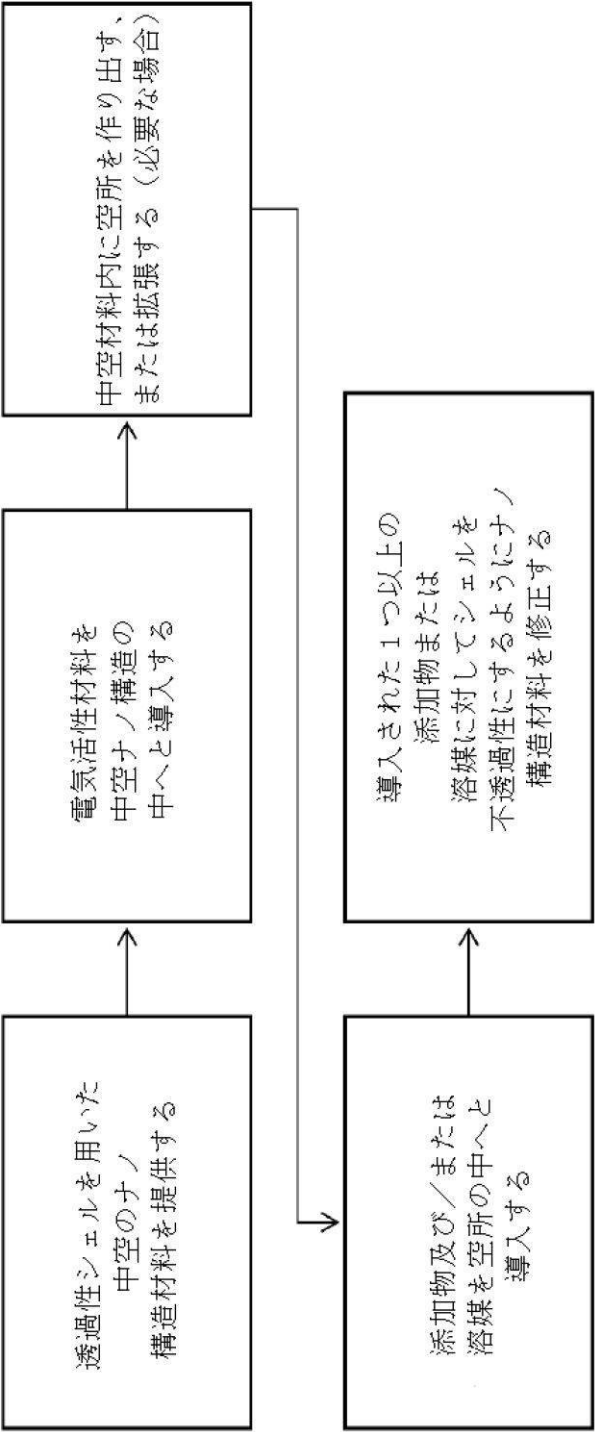
30

40

50

【図 6 b】

【図 6 b】



10

20

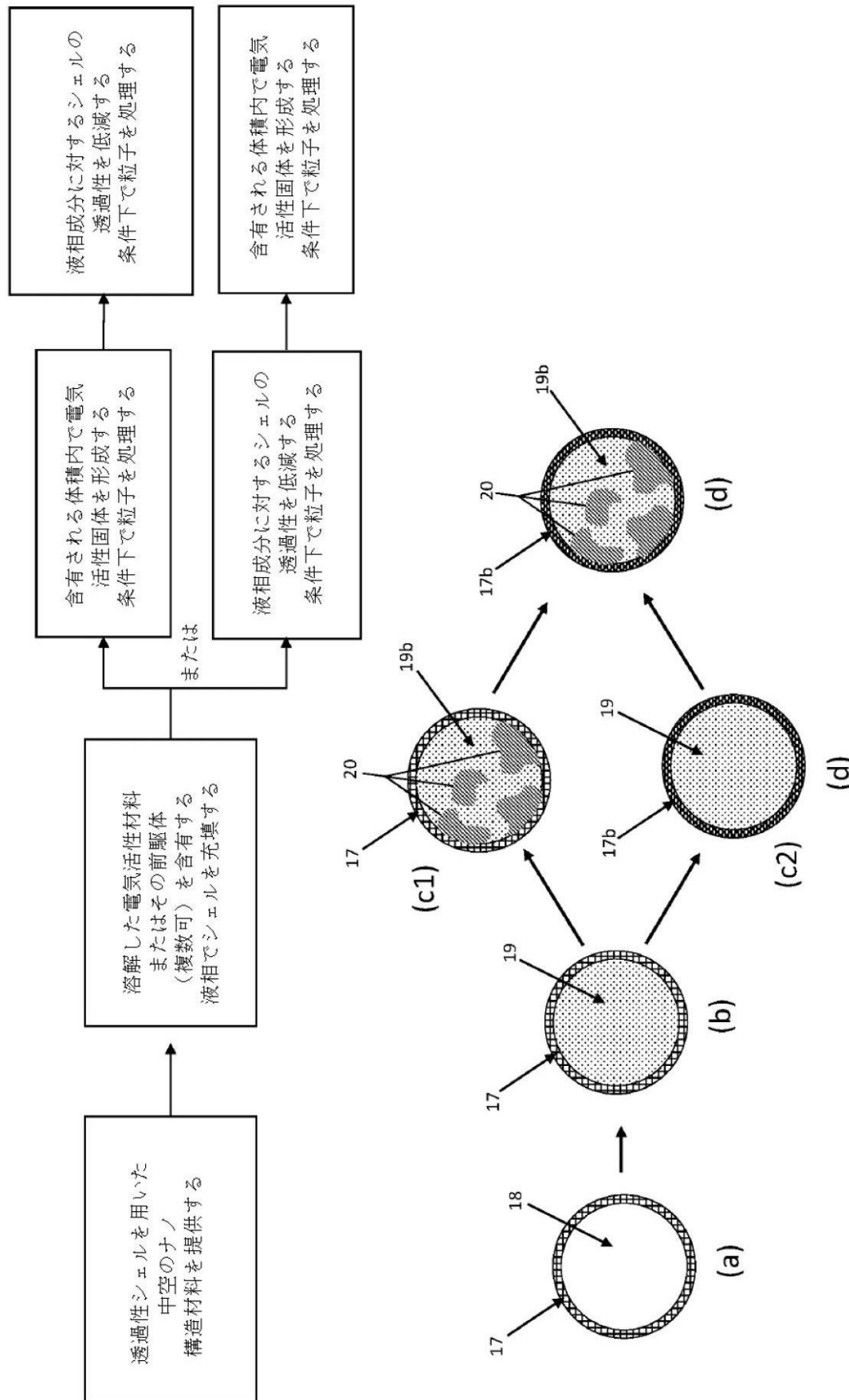
30

40

50

【図 7】

【図 7】



10

20

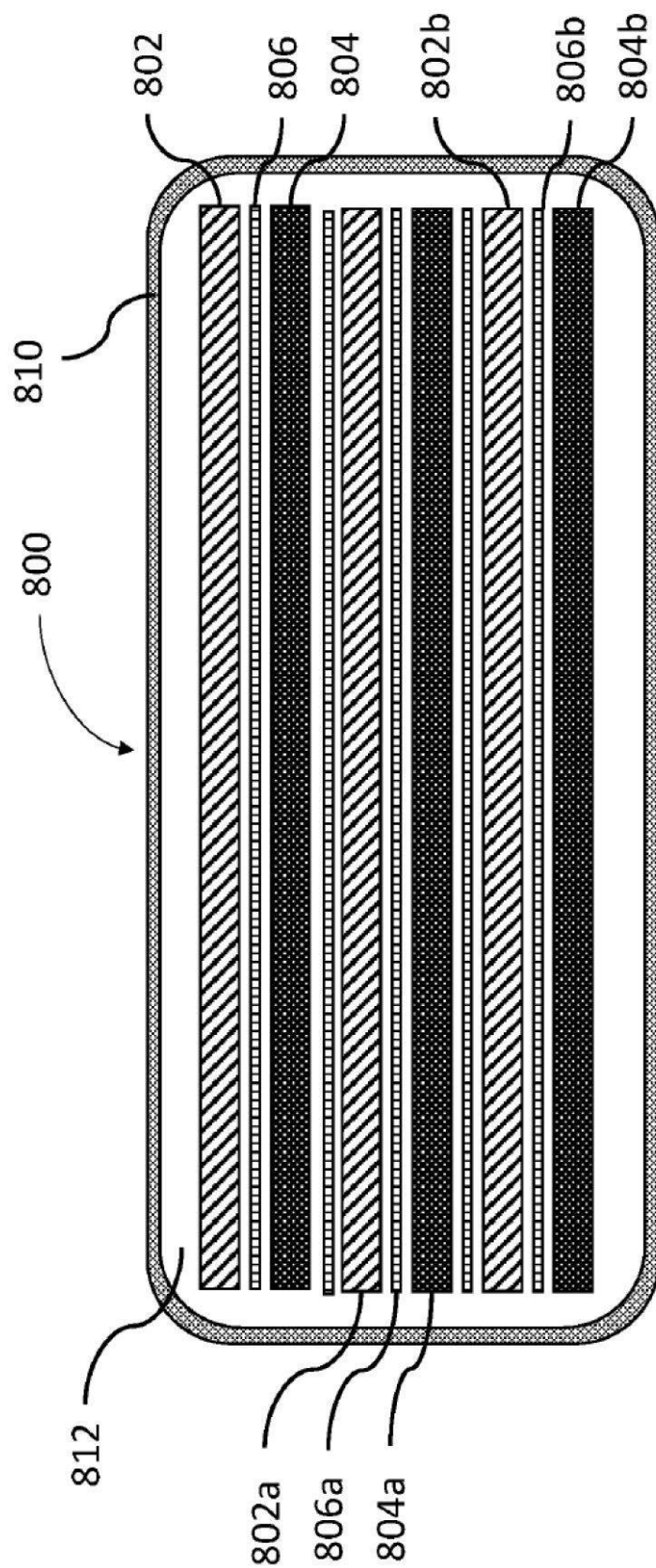
30

40

50

【図 8】

【図 8】



10

20

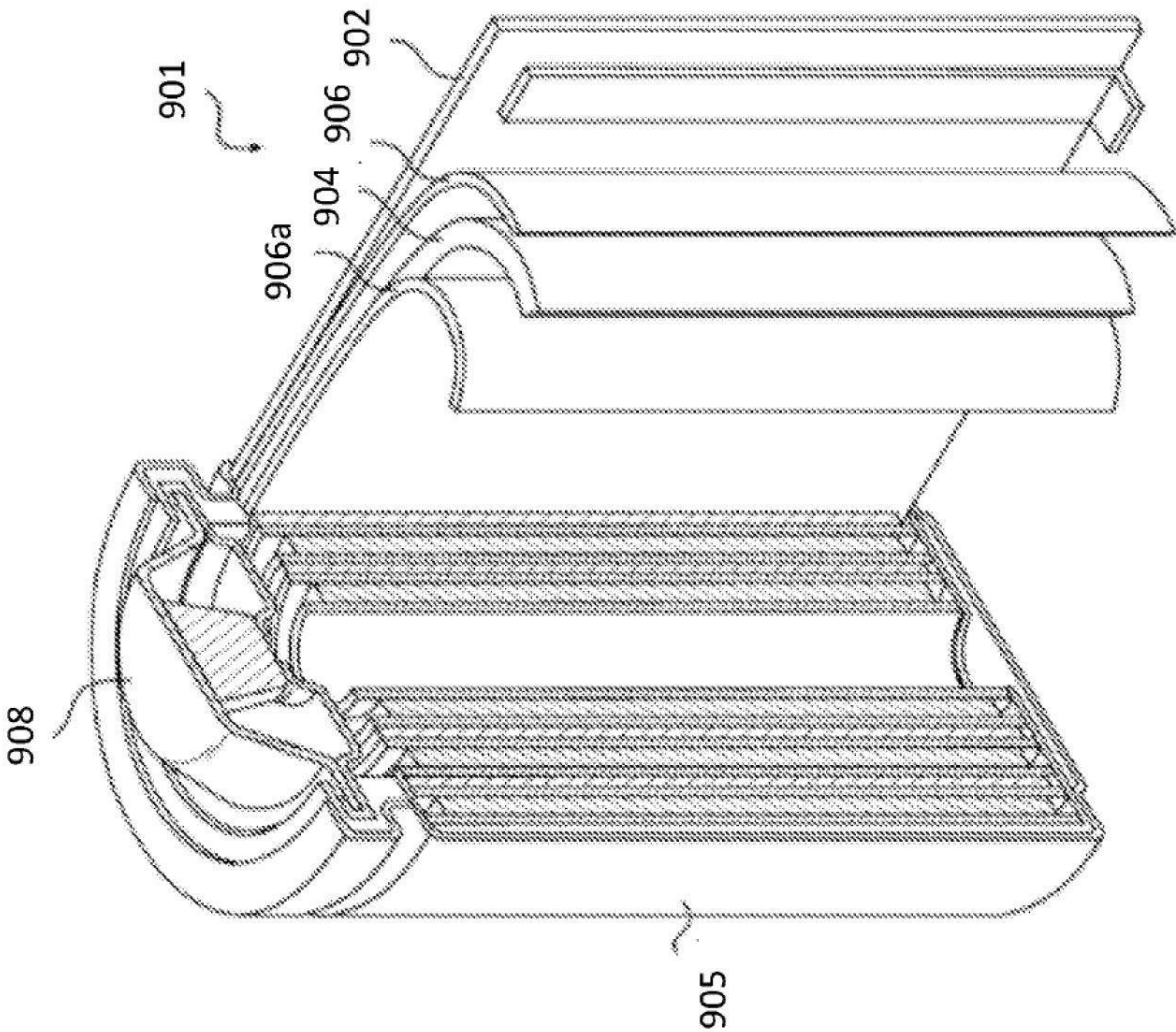
30

40

50

【図 9】

【図 9】



10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2020/038508
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/60(2006.01)i, H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/02(2006.01)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) H01M 4/36; H01M 4/13; H01M 4/62; H01M 4/38; H01M 4/60; H01M 4/58; H01M 10/052; H01M 4/02 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) eCOMPASS(KIPO internal) & keywords: permeable, core-shell, lithium anode, active material		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014-031929 A1 (SILA NANOTECHNOLOGIES INC.) 27 February 2014 claims 1-3, 14, 16-19; paragraphs [0008], [0045], [0074], [0079], [0092]; figures 1-25	1-6, 13-17, 22-32
Y	YEH, Y. Z. et al., "Diffusiophoresis of a charged porous shell in electrolyte gradients", Colloid and Polymer Science, 2018, vol. 296, pages 451-459 abstract; page 452	1-6, 13-17, 22-32
A	US 2016-0351896 A1 (SILA NANOTECHNOLOGIES INC.) 01 December 2016 claims 1-4	1-6, 13-17, 22-32
A	US 2017-0018768 A1 (SILA NANOTECHNOLOGIES INC.) 19 January 2017 claims 1, 14	1-6, 13-17, 22-32
A	JANG, S. et al., "Structure of primitive electrolytes in semi-permeable shells", Journal of Molecular Liquids, 2017, vol. 237, pages 282-288 abstract	1-6, 13-17, 22-32
<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 "I" 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 28 September 2020 (28.09.2020)		Date of mailing of the international search report 06 October 2020 (06.10.2020)
Name and mailing address of the ISA/KR International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8378		Authorized officer KWON, YONGKYONG Telephone No. +82-42-481-3371

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2019)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2020/038508

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: 10, 11, 19-21
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claims 10, 11, 19-21 are regarded to be unclear because they refer to claims which do not comply with PCT Rule 6.4(a).
3. ☒ Claims Nos.: 7-9, 12, 18
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

10

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of any additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

20

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2020/038508

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014-031929 A1	27/02/2014	CN 104756287 A	01/07/2015
		EP 2888776 A1	01/07/2015
		EP 2888776 A4	13/04/2016
		JP 2015-529960 A	08/10/2015
		JP 2019-061967 A	18/04/2019
		JP 6449154 B2	09/01/2019
		KR 10-2015-0095609 A	21/08/2015
		US 10374221 B2	06/08/2019
		US 2014-0057179 A1	27/02/2014
US 2016-0351896 A1	01/12/2016	US 10439207 B2	08/10/2019
		US 2013-0224594 A1	29/08/2013
		US 2020-0168901 A1	28/05/2020
		US 8932764 B2	13/01/2015
		WO 2013-130749 A1	06/09/2013
US 2017-0018768 A1	19/01/2017	CN 108431997 A	21/08/2018
		EP 3323164 A1	23/05/2018
		EP 3323164 A4	09/01/2019
		JP 2018-520488 A	26/07/2018
		KR 10-2018-0028511 A	16/03/2018
		WO 2017-011594 A1	19/01/2017

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H O 1 M 4/62 (2006.01) H O 1 M 4/62 Z

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

(72)発明者 バークハート, 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

(72)発明者 ベック, ラリー
 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

(72)発明者 ファーマー, ジェイ ジェイ.
 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 AA07 AA08 BA16 BA17 CA11 CA19 CB03 CB05 CB07 CB08
 CB09 CB11 CB12 DA09 EA15 EA23 HA02 HA07