

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6714733号
(P6714733)

(45) 発行日 令和2年6月24日 (2020.6.24)

(24) 登録日 令和2年6月9日 (2020.6.9)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/60 (2006.01)	HO 1 M 4/60
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/137 (2010.01)	HO 1 M 4/137
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 G 11/06 (2013.01)	HO 1 G 11/06

請求項の数 10 (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-565032 (P2018-565032)	(73) 特許権者	519414848
(86) (22) 出願日	平成29年8月4日 (2017.8.4)		エボニック オペレーションズ ゲーエム
(65) 公表番号	特表2019-519897 (P2019-519897A)		ベーハー
(43) 公表日	令和1年7月11日 (2019.7.11)		ドイツ連邦共和国 4 5 1 2 8 エッセン
(86) 国際出願番号	PCT/EP2017/069843		レリングハウザー シュトラーセ 1 -
(87) 国際公開番号	W02018/024901		1 1
(87) 国際公開日	平成30年2月8日 (2018.2.8)	(74) 代理人	100114890
審査請求日	平成30年12月12日 (2018.12.12)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
(31) 優先権主張番号	16182964.3		ンハルト
(32) 優先日	平成28年8月5日 (2016.8.5)	(74) 代理人	100098501
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)		弁理士 森田 拓
		(74) 代理人	100116403
			弁理士 前川 純一
		(74) 代理人	100135633
			弁理士 二宮 浩康

最終頁に続く

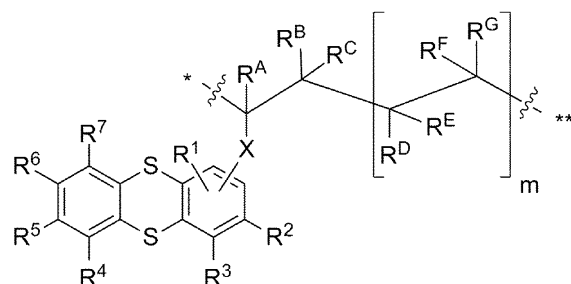
(54) 【発明の名称】 電荷貯蔵体としてのチアントレン含有ポリマーの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電荷貯蔵体用のレドックス活性電極材料としてのポリマー P の使用であって、前記ポリマー P は、n 個の互いに連結した化学構造 (I) の繰返し単位

【化 1】



(I)

を含み、ここで、

n は、4 以上の整数であり、

m は、0 以上の整数であり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

X は、 $\&- (X^1)_{p1} - [C=Y^1]_{q1} - (X^2)_{p2} - B - (X^3)_{p3} - [C=Y^2]_{q2} - (X^4)_{p4} - \&\&、\&- (X^5)_{p5} - (C=Y^3)_{q3} - (X^6)_{p6} - \&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

p1、q1、p2 はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p1 = p2 = 1$ と $q1 = 0$ とは同時には成り立たず、

p3、q2、p4 はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p3 = p4 = 1$ と $q2 = 0$ とは同時には成り立たず、

p5、q3、p6 はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p5 = p6 = 1$ と $q3 = 0$ とは同時には成り立たず、 $p5 = 1$ でかつ $q3 = 0$ である場合には $p6 = 0$ であり、かつ $p5 = q3 = p6 = 0$ は成り立たず、

$Y^1、Y^2、Y^3$ は、互いに独立してそれぞれ、O、S から選択され、

$X^1、X^2、X^3、X^4、X^5、X^6$ は、互いに独立してそれぞれ、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N$ アルキルから選択され、

B は、置換されたもしくは非置換の 2 価の (複素) 芳香族基であるか、または置換されたもしくは非置換の 2 価の脂肪族基であり、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルから選択される少なくとも 1 つの基が存在してもよく、

「&」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

「&&」は、チアントレン環への結合を表し、

前記基 $R^A、R^B、R^C、R^E、R^F$ は、それぞれ、水素であり、

前記基 $R^D、R^G$ は、互いに独立して、水素、フェニル、少なくとも 1 つのビニル基で置換されたフェニル基からなる群から選択され、

前記基 $R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7$ は、それぞれ、水素である、使用。

【請求項 2】

X は、直接結合、 $\&-O-CH=CH-\&\&、\&-CH=CH-O-\&\&、\&-O-CH_2-CH=CH-\&\&、\&-CH=CH-CH_2-O-\&\&、$ フェニレン、 $\&-CH_2-$ フェニレン $-\&\&、\&-$ フェニレン $-CH_2-\&\&、$ 炭素原子を 1~6 個有するアルキレンからなる群から選択される、請求項 1 記載の使用。

【請求項 3】

n は、4 以上 5000 以下の整数であり、m は、0 以上 5000 以下の整数である、請求項 1 または 2 記載の使用。

【請求項 4】

導電性添加剤と、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の通りに規定されているポリマー P とを含む、電極材料。

【請求項 5】

前記導電性添加剤は、炭素材料、導電性ポリマー、金属、半金属、(半)金属化合物からなる群から選択されている、請求項 4 記載の電極材料。

【請求項 6】

結合添加剤を含む、請求項 4 または 5 記載の電極材料。

【請求項 7】

前記結合添加剤は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスルホン、セルロース誘導体、ポリウレタンからなる群から選択されている、請求項 6 記載の電極材料。

【請求項 8】

請求項 4 から 7 までのいずれか 1 項記載の電極材料を含む、電極。

10

20

30

40

50

【請求項 9】

請求項 8 記載の電極を含む、電荷貯蔵体。

【請求項 10】

電荷貯蔵体が二次電池である、請求項 9 記載の電荷貯蔵体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電荷貯蔵体用の、特に二次電池用のレドックス活性電極材料としての、例えば電極スラリーとしての、チアントレン含有ポリマーの使用に関する。本発明はさらに、該ポリマーを含む電極材料、ならびに該ポリマーを含む電極および電荷貯蔵体に関する。

10

【0002】

背景技術

有機電池は、電荷を貯蔵するための電極活物質として有機レドックス活性化合物を用いる電気化学的なセルである。この二次電池は、例えば充電の迅速性、長寿命性、軽量性、高可撓性および加工容易性といったその優れた特性を特徴とする。電荷を貯蔵するための電極活物質としては、すでに多くの様々な有機ポリマー構造が知られている。例えば以下の刊行物には、電荷を貯蔵するための活性単位として有機ニトロキシドラジカルを有するポリマーが記載されている：国際公開第 2012/133202 号 (WO 2012/133202 A1)、国際公開第 2012/133204 号 (WO 2012/133204 A1)、国際公開第 2012/120929 号 (WO 2012/120929 A1)、国際公開第 2012/153866 号 (WO 2012/153866 A1)、国際公開第 2012/153865 号 (WO 2012/153865 A1)、特開 2012-221574 号公報 (JP 2012-221574 A)、特開 2012-221575 号公報 (JP 2012-221575 A)、特開 2012-219109 号公報 (JP 2012-219109 A)、特開 2012-079639 号公報 (JP 2012-079639 A)、国際公開第 2012/029556 号 (WO 2012/029556 A1)、国際公開第 2012/153865 号 (WO 2012/153865 A1)、特開 2011-252106 号公報 (JP 2011-252106 A)、特開 2011-074317 号公報 (JP 2011-074317 A)、特開 2011-165433 号公報 (JP 2011-165433 A)、国際公開第 2011/034117 号 (WO 2011/034117 A1)、国際公開第 2010/140512 号 (WO 2010/140512 A1)、国際公開第 2010/104002 号 (WO 2010/104002 A1)、特開 2010-238403 号公報 (JP 2010-238403 A)、特開 2010-163551 号公報 (JP 2010-163551 A)、特開 2010-114042 号公報 (JP 2010-114042 A)、国際公開第 2010/002002 号 (WO 2010/002002 A1)、国際公開第 2009/038125 号 (WO 2009/038125 A1)、特開 2009-298873 号公報 (JP 2009-298873 A)、国際公開第 2004/077593 号 (WO 2004/077593 A1)、国際公開第 2009/145225 号 (WO 2009/145225 A1)、特開 2009-238612 号公報 (JP 2009-238612 A)、特開 2009-230951 号公報 (JP 2009-230951 A)、特開 2009-205918 号公報 (JP 2009-205918 A)、特開 2008-234909 号公報 (JP 2008-234909 A)、特開 2008-218326 号公報 (JP 2008-218326 A)、国際公開第 2008/099557 号 (WO 2008/099557 A1)、国際公開第 2007/141913 号 (WO 2007/141913 A1)、米国特許出願公開第 2002/0041995 号明細書 (US 2002/0041995 A1)、欧州特許出願公開第 1128453 号明細書 (EP 1128453 A2)、A. Vlad, J. Rolland, G. Hauffman, B. Ernould, J. F. Gohy, ChemSusChem 201

20

30

40

50

5, 8, 1692-1696。米国特許出願公開第2002/0041995号明細書(US 2002/0041995 A1)および特開2002-117852号公報(JP 2002-117852 A)には、有機フェノキシラジカルまたはガルビノキシラジカルを有する例示的なポリマー化合物が記載されている。

【0003】

また、キノンを有するポリマー化合物(特開2009-217992号公報(JP 2009-217992 A)、国際公開第2013/099567号(WO 2013/099567 A1)、国際公開第2011/068217号(WO 2011/068217 A1)、ジオンを有するポリマー化合物(特開2010-212152号公報(JP 2010-212152 A))、またジシアノジイミンを有するポリマー化合物(特開2012-190545号公報(JP 2012-190545 A)、特開2010-55923号公報(JP 2010-55923 A))も、電荷を貯蔵するための活性単位として知られている。

【0004】

他の刊行物には、Liイオン電池用の「レドックスシャトル」添加剤としてのジアルコキシベンゼン誘導体の使用(国際公開第2011/149970号(WO 2011/149970 A2))や、電荷貯蔵体としてのジアルコキシベンゼンを含むポリマー(P. Nesvadbá, L. B. Folger, P. Maire, P. Novak, Synth. Met. 2011, 161, 259-262; W. Weng, Z. C. Zhang, A. Abouimrane, P. C. Redfern, L. A. Curtis, K. Amine, Adv. Funct. Mater. 2012, 22, 4485-4492)が記載されている。

【0005】

さらに、チアントレン単位を含むポリマーのさらなる物質クラスが存在する。これらは、様々な技術分野で、例えばガス貯蔵のためのネットワークや高屈折率材料として記載されている。対応する刊行物または特許は、例えばP. C. Bizzarri, C. Dellacasa, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985, 118, 245-248; L. C. Dunn, W. T. Ford, N. Hilal, P. S. Vijayakumar, H. A. Pohl, J. Polym. Sci. Pol. Phys. 1984, 22, 2243-2260; T. Yamamoto, T. Okuda, J. Electroanal. Chem. 1999, 460, 242-244; Y. Suzuki, K. Murakami, S. Ando, T. Higashihara, M. Ueda, J. Mater. Chem. 2011, 21, 15727-15731; 国際公開第2009/106198号(WO 2009/106198 A1)、独国特許出願公開第19733882号明細書(DE 19733882 A1)、特開2012-177057号公報(JP 2012-177057 A)、独国特許出願公開第3520102号明細書(DE 3520102 A1)、特開2012-177057号公報(JP 2012-177057 A)、独国特許出願公開第19532574号明細書(DE 19532574 A1)、独国特許発明第19733882号明細書(DE 19733882 C2)、国際公開第2012/172177号(WO 2012/172177 A1)である。従来技術で記載されているチアントレン含有ポリマーの大半は、チアントレン構造が主鎖に存在するものである。他の刊行物には、チアントレン単位を側鎖に有するポリマーが記載されている。これらの刊行物のほとんどは、これらのポリマーの高屈折率について論じている(欧州特許出願公開第0320954号明細書(EP 0320954 A2)、国際公開第2012/172177号(WO 2012/172177 A1)、米国特許出願公開第2011/0183263号明細書(US 2011/0183263 A1)、H. Hopff, H. Gutenberg, Makromol. Chem. 1963, 60, 129-138)。

10

20

30

40

50

【0006】

さらに、非ポリマーのチアントレン誘導体がリチウムイオン電池用添加剤としても使用されており、これは、リチウムイオン電池の過充電の防止（米国特許出願公開第5,858,573号明細書（US 5,858,573 A）、国際公開第2010/096404号（WO 2010/096404 A2）、欧州特許出願公開第0825663号明細書（EP 0825663 A2）、S. A. Odom, S. Ergun, P. P. Poudel, S. R. Parkin, *Energ. Environ. Sci.* 2014, 7, 760-767.）、またはその耐熱性の向上（特開2001-307738号公報（JP 2001-307738 A））を目的としている。さらに、チアントレンラジカルは、電荷を貯蔵するための非ポリマー化合物として使用されていた（米国特許出願公開第2002/0041995号明細書（US 2002/0041995 A1））。

10

【0007】

M. E. Speer, M. Kolek, J. J. Jassoy, J. Heine, M. Winter, P. M. Bieker, B. Esser, *Chem. Commun.* 2015, 51, 15261-15264（以下、「Speerら」と省略）の文献には、側鎖にチアントレン単位を有し、主鎖にノルボルネニル単位を有する、電氣的作動貯蔵体における活物質として使用されるポリマーが記載されている。これらのチアントレン含有ポリマーによって、例えばニトロキシドベースの電池に比べてより高電圧が可能となるため、該ポリマーは、他の有機カソード材料と比較して酸化還元電位が高いことを特徴とする。

20

【0008】

しかし、Speerらが記載しているチアントレン含有ポリマーは、サイクル安定性が低く、低容量であることが観察された。これにより自動的に比エネルギーが低くなる。

【0009】

したがって本発明の課題は、従来技術に記載されたチアントレン含有ポリマーよりも高容量でかつサイクル安定性が高いポリマーを提供することであった。そして今や、上述の課題を解決するチアントレン含有ポリマーの開発に至った。

【0010】

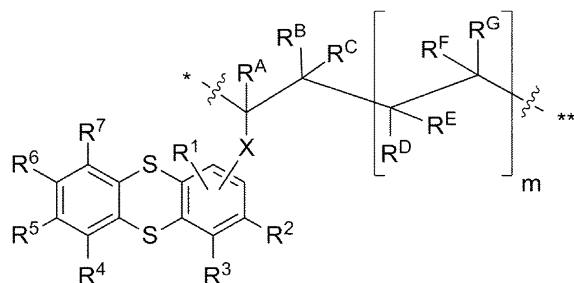
発明の詳細な説明

30

1. 1) したがって本発明は、第1の態様において、電荷貯蔵体用のレドックス活性電極材料としてのポリマーPの使用に関し、

ここで前記ポリマーPは、n個の互いに連結した化学構造（I）の繰返し単位

【化1】



(I)

40

を含み、ここで、

nは、4以上の整数であり、

mは、0以上の整数であり、

前記ポリマーP内の前記化学構造（I）の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマーP内の前記化学構造（I）の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結

50

は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{ハロゲン}$ 、 $-\text{COO}$ 、 R^8 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}^9$ 、 $-\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 $-\text{OR}^{12}$ 、 $-\text{SR}^{13}$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{O}^-(\text{M}^{z+})_{1/z})_2$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OR}^{14})\text{O}^-(\text{M}^{z+})_{1/z}$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OR}^{15})(\text{OR}^{16})$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}^-(\text{M}^{z+})_{1/z}$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{OR}^{17}$ 、置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

M^{z+} は、金属カチオン、有機カチオンからなる群から選択され、好ましくは、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、遷移金属カチオン、テトラアルキルアンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンからなる群から選択され、

z は、 M^{z+} の正電荷数を表し、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 のうちの互いにオルト位にある少なくとも2つの基、および/または前記基 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 のうちの互いにオルト位にある少なくとも2つの基は、それぞれ、置換されたもしくは非置換の少なくとも1つの(複素)芳香環によって、または置換されたもしくは非置換の脂肪族環によって橋かけされていてもよく、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族環の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

X は、 $\&-(X^1)_{p1}-[C=Y^1]_{q1}-(X^2)_{p2}-B-(X^3)_{p3}-[C=Y^2]_{q2}-(X^4)_{p4}-\&\&$ 、 $\&-(X^5)_{p5}-(C=Y^3)_{q3}-(X^6)_{p6}-\&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

$p1$ 、 $q1$ 、 $p2$ はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p1=p2=1$ と $q1=0$ とは同時には成り立たず、

$p3$ 、 $q2$ 、 $p4$ はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p3=p4=1$ と $q2=0$ とは同時には成り立たず、

$p5$ 、 $q3$ 、 $p6$ はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p5=p6=1$ と $q3=0$ とは同時には成り立たず、 $p5=1$ かつ $q3=0$ である場合には $p6=0$ であり、かつ $p5=q3=p6=0$ は成り立たず、

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、互いに独立してそれぞれ、O、S から選択され、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 は、互いに独立してそれぞれ、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}$ アルキル- から選択され、

B は、置換されたもしくは非置換の2価の(複素)芳香族基であるか、または置換されたもしくは非置換の2価の脂肪族基であり、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

「&」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

「&&」は、チアントレン環への結合を表す。

10

20

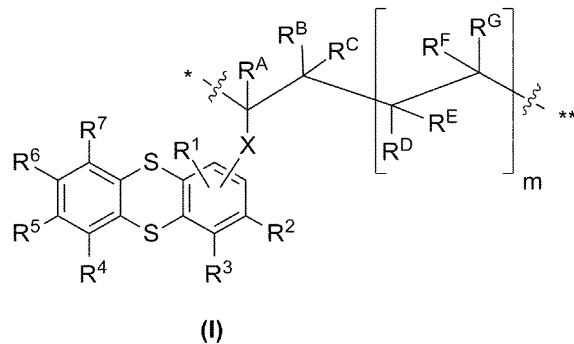
30

40

50

【0011】

1. 2) 本発明は、第1の態様の特別な一実施形態において、電荷貯蔵体用のレドックス活性電極材料としてのポリマーPの使用に関し、
ここで前記ポリマーPは、n個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位【化2】



10

を含み、ここで、

nは、4以上の整数であり、

mは、0以上の整数であり、

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

20

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、-CN、-ハロゲン、-COOR⁸、-C(=O)NHR⁹、-NR¹⁰R¹¹、-OR¹²、-SR¹³、-OP(=O)(O⁻(M^{z+})_{1/z})₂、-OP(=O)(OR¹⁴)O⁻(M^{z+})_{1/z}、-OP(=O)(OR¹⁵)(OR¹⁶)、-S(O)₂O⁻(M^{z+})_{1/z}、-S(O)₂OR¹⁷、置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

30

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

M^{z+}は、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、遷移金属カチオン、テトラアルキルアンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンからなる群から選択され、ここで、アルカリ金属カチオンは好ましくは、Li⁺、Na⁺、K⁺からなる群から選択され、アルカリ土類金属カチオンは好ましくは、Mg²⁺、Ca²⁺からなる群から選択され、遷移金属カチオンは好ましくは、鉄カチオン、亜鉛カチオン、水銀カチオン、ニッケルカチオン、カドミウムカチオンからなる群から選択され、テトラアルキルアンモニウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンのアルキル基は、互いに独立してそれぞれ好ましくは、炭素原子を1~30個有し、

40

zは、M^{z+}の正電荷数を表し、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 のうちの互いにオルト位にある少なくとも2つの基、および/または前記基 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 のうちの互いにオルト位にある少なくとも2つの基は、それぞれ、置換されたもしくは非置換の少なくとも1つの(複素)芳香環によって、ま

50

たは置換されたもしくは非置換の脂肪族環によって橋かけされていてもよく、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族環の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

X は、 $\&-(X^1)_{p1}-[C=Y^1]_{q1}-(X^2)_{p2}-B-(X^3)_{p3}-[C=Y^2]_{q2}-(X^4)_{p4}-\&\&、\&-(X^5)_{p5}-(C=Y^3)_{q3}-(X^6)_{p6}-\&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

$p1、q1、p2$ はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p1=p2=1$ と $q1=0$ とは同時には成り立たず、

$p3、q2、p4$ はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p3=p4=1$ と $q2=0$ とは同時には成り立たず、

$p5、q3、p6$ はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p5=p6=1$ と $q3=0$ とは同時には成り立たず、 $p5=1$ でかつ $q3=0$ である場合には $p6=0$ であり、かつ $p5=q3=p6=0$ は成り立たず、

$Y^1、Y^2、Y^3$ は、互いに独立してそれぞれ、O、Sから選択され、

$X^1、X^2、X^3、X^4、X^5、X^6$ は、互いに独立してそれぞれ、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N$ アルキルから選択され、

B は、置換されたもしくは非置換の2価の(複素)芳香族基であるか、または置換されたもしくは非置換の2価の脂肪族基であり、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

「 $\&$ 」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

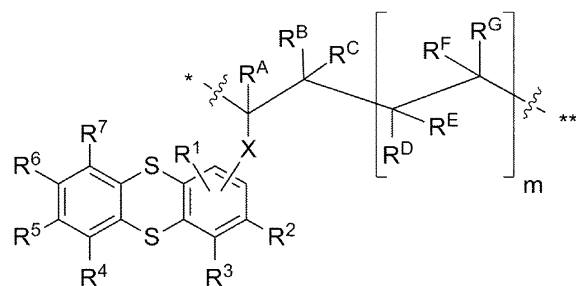
「 $\&\&$ 」は、チアントレン環への結合を表す。

【0012】

1. 3) 本発明は、第1の態様の好ましい一実施形態において、電荷貯蔵体用のレドックス活性電極材料としてのポリマーPの使用に関し、

ここで前記ポリマーPは、 n 個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位

【化3】



(I)

を含み、ここで、

n は、4以上の整数であり、

m は、0以上の整数であり、

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 $R^A、R^B、R^C、R^D、R^E、R^F、R^G$ は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-CN$ 、 $-ハロゲン$ 、 $-COOR^8$ 、 $-C(=O)NHR^9$ 、 $-NR^{10}R^{11}$ 、 $-OR^{12}$ 、 $-SR^{13}$ 、置換されたまたは非置換のフェニル基、置換されたまたは非置換の脂肪族基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基

10

20

30

40

50

が存在してもよく、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-CN$ 、 $-ハロゲン$ 、 $-COOR^{18}$ 、 $-OR^{22}$ 、 $-SR^{23}$ 、 $-OP(=O)(O^-(M^{z+})_1/z)_2$ 、 $-OP(=O)(OR^{24})O^-(M^{z+})_1/z$ 、 $-OP(=O)(OR^{25})(OR^{26})$ 、 $-S(O)_2O^-(M^{z+})_1/z$ 、 $-S(O)_2OR^{27}$ 、置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

M^{z+} は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^+ 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Ni^{4+} 、テトラアルキルアンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンからなる群から選択され、ここで、テトラアルキルアンモニウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンのアルキル基は、互いに独立してそれぞれ、炭素原子を1~10個有し、

z は、 M^{z+} の正電荷数を表し、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 のうちの互いにオルト位にある少なくとも2つの基、および/または前記基 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 のうちの互いにオルト位にある少なくとも2つの基は、それぞれ、置換されたもしくは非置換の少なくとも1つの(複素)芳香環によって、または置換されたもしくは非置換の脂肪族環によって橋かけされていてもよく、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族環の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

X は、 $\&-(X^1)_{p1}-[C=Y^1]_{q1}-(X^2)_{p2}-B-(X^3)_{p3}-[C=Y^2]_{q2}-(X^4)_{p4}-\&\&$ 、 $\&-(X^5)_{p5}-(C=Y^3)_{q3}-(X^6)_{p6}-\&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

$p1$ 、 $q1$ 、 $p2$ はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p1=p2=1$ と $q1=0$ とは同時には成り立たず、

$p3$ 、 $q2$ 、 $p4$ はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p3=p4=1$ と $q2=0$ とは同時には成り立たず、

$p5$ 、 $q3$ 、 $p6$ はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p5=p6=1$ と $q3=0$ とは同時には成り立たず、 $p5=1$ かつ $q3=0$ である場合には $p6=0$ であり、かつ $p5=q3=p6=0$ は成り立たず、

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、互いに独立してそれぞれ、O、Sから選択され、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 は、互いに独立してそれぞれ、 $-O-$ 、 $-S-$ から選択され、

B は、置換されたもしくは非置換の2価の(複素)芳香族基であるか、または置換されたもしくは非置換の2価の脂肪族基であり、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族基の内部には、エーテル、チオエーテルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

「&」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

「&&」は、チアントレン環への結合を表す。

【0013】

1. 4) 本発明は、第1の態様のより好ましい一実施形態において、電荷貯蔵体用のレドックス活性電極材料としてのポリマーPの使用に関し、ここで前記ポリマーPは、 n 個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位

10

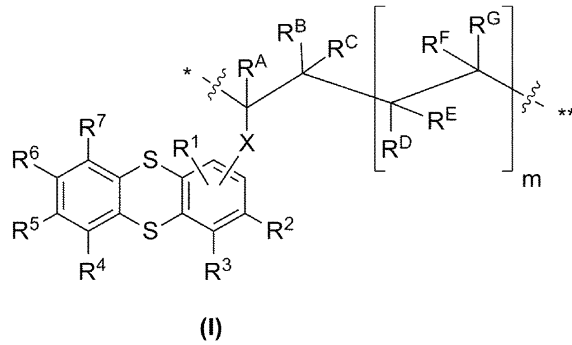
20

30

40

50

【化 4】



10

を含み、ここで、

n は、4 以上の整数であり、

m は、0 以上の整数であり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、
 $-\text{CN}$ 、 $-\text{ハロゲン}$ 、 $-\text{COOR}^8$ 、 $-\text{OR}^{12}$ 、 $-\text{SR}^{13}$ 、置換されたまたは非置換
 のフェニル基、置換されたまたは非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を 1 ~
 10 個有する基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換のアルキ
 ル基の内部には、エーテル、チオエーテルから選択される少なくとも 1 つの基が存在して
 もよく、

20

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、
 $-\text{ハロゲン}$ 、 $-\text{COOR}^{18}$ 、 $-\text{OR}^{22}$ 、 $-\text{SR}^{23}$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{O}^-(\text{M}^{z+})_{1/z})_2$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OR}^{24})\text{O}^-(\text{M}^{z+})_{1/z}$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{O}$
 $\text{R}^{25})(\text{OR}^{26})$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}^-(\text{M}^{z+})_{1/z}$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{OR}^{27}$ 、置
 換されたまたは非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を 1 ~ 10 個有する基か
 らなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換のアルキル基の内部には、
 エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも 1 つの基が存在
 してもよく、

30

R^8 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} は、
 互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換の（複素）芳香族基、置換され
 たまたは非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を 1 ~ 10 個有する基から選
 択され、ここで、前記置換されたまたは非置換のアルキル基の内部には、ジスルフィド、エ
 ーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも 1 つの基が存在し
 てもよく、

M^{z+} は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、
 Cd^{2+} 、 Hg^+ 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Ni^{4+} からなる群から選択され
 、

40

z は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Hg^+ の場合にはそれぞれ 1 であり、

z は、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} の場合
 にはそれぞれ 2 であり、

z は、 Fe^{3+} 、 Ni^{3+} の場合には 3 であり、

z は、 Ni^{4+} の場合には 1 であり、

X は、 $\&-(X^1)_{p1}-[C=Y^1]_{q1}-(X^2)_{p2}-B-(X^3)_{p3}-[C=Y^2]_{q2}-(X^4)_{p4}-\&\&$ 、 $\&-(X^5)_{p5}-(C=Y^3)_{q3}-(X^6)_{p6}$
 $-\&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

50

p_1 、 q_1 、 p_2 はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p_1 = p_2 = 1$ と $q_1 = 0$ とは同時には成り立たず、

p_3 、 q_2 、 p_4 はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p_3 = p_4 = 1$ と $q_2 = 0$ とは同時には成り立たず、

p_5 、 q_3 、 p_6 はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p_5 = p_6 = 1$ と $q_3 = 0$ とは同時には成り立たず、 $p_5 = 1$ でかつ $q_3 = 0$ である場合には $p_6 = 0$ であり、かつ $p_5 = q_3 = p_6 = 0$ は成り立たず、

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、互いに独立してそれぞれ、O、Sから選択され、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 は、互いに独立してそれぞれ、 $-O-$ 、 $-S-$ から選択され、

Bは、置換されたもしくは非置換の2価の（複素）芳香族基であって好ましくはフェニレンもしくはトリレンであるか、または置換されたもしくは非置換の2価のアルキレンもしくはアルケニレン基であって好ましくは炭素原子を1～10個有する基であり、ここで、前記置換されたもしくは非置換のアルキレンもしくはアルケニレン基の内部には、エーテル、チオエーテルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

「&」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

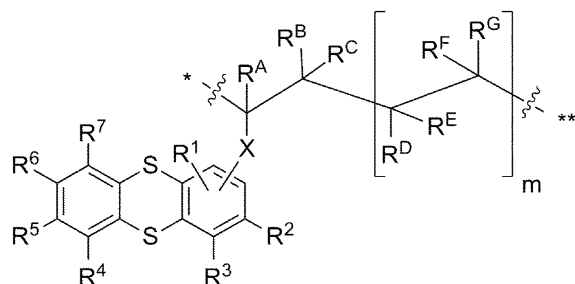
「&&」は、チアントレン環への結合を表す。

【0014】

1. 5) 本発明は、第1の態様のなおより好ましい一実施形態において、電荷貯蔵体用のレドックス活性電極材料としてのポリマーPの使用に関し、

ここで前記ポリマーPは、 n 個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位

【化5】



(I)

を含み、ここで、

n は、4以上の整数であり、

m は、0以上の整数であり、

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-CN$ 、 $-ハロゲン$ 、 $-COOR^8$ 、置換されたまたは非置換のフェニル基、置換されたまたは非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を1～10個有する基からなる群から選択され、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-ハロゲン$ 、 $-COOR^{18}$ 、 $-OR^{22}$ 、 $-SR^{23}$ 、置換されたまたは非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を1～10個有する基からなる群から選択され、

R^8 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{23} は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換のアルキル基であって特に炭素原子を1～10個有する基、好ましくは、置換されたまたは非置換のアルキル基であってより好ましくは炭素原子を1～10個有する基から選

10

20

30

40

50

択され、

Xは、 $\&-(X^1)_{p1}-[C=Y^1]_{q1}-(X^2)_{p2}-B-(X^3)_{p3}-[C=Y^2]_{q2}-(X^4)_{p4}-\&\&-\&-(X^5)_{p5}-(C=Y^3)_{q3}-(X^6)_{p6}-\&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

p1、q1、p2はそれぞれ、0または1であるが、ただしp1=p2=1とq1=0とは同時には成り立たず、

p3、q2、p4はそれぞれ、0または1であるが、ただしp3=p4=1とq2=0とは同時には成り立たず、

p5、q3、p6はそれぞれ、0または1であるが、ただしp5=p6=1とq3=0とは同時には成り立たず、p5=1でかつq3=0である場合にはp6=0であり、かつp5=q3=p6=0は成り立たず、

Y¹、Y²、Y³は、互いに独立してそれぞれ、O、Sから選択され、

X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、X⁶は、互いに独立してそれぞれ、-O-、-S-から選択され、

Bは、フェニレン、トリレン、置換されたまたは非置換の2価のアルキレンまたはアルケニレン基であって好ましくは炭素原子を1～10個有する基からなる群から選択され、

「&」は、R^Aと連結している炭素原子への結合を表し、かつ

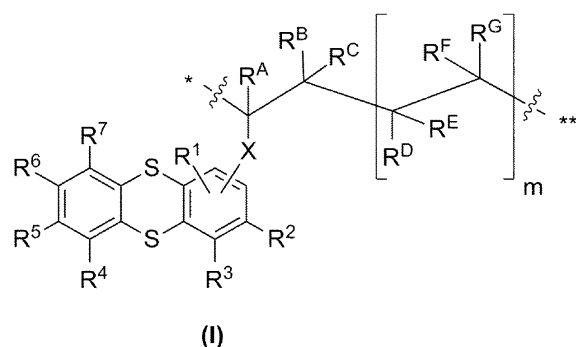
「&&」は、チアントレン環への結合を表す。

【0015】

1. 6) 本発明は、第1の態様のなおさらにより好ましい一実施形態において、電荷貯蔵体用のレドックス活性電極材料としてのポリマーPの使用に関し、

ここで前記ポリマーPは、n個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位

【化6】



を含み、ここで、

nは、4以上の整数であり、

mは、0以上の整数であり、

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基R^A、R^B、R^C、R^D、R^E、R^F、R^Gは、互いに独立してそれぞれ、水素、-CN、-ハロゲン、-COOR⁸、非置換のまたはアルキル、アルケニル、アルキニルから選択される基で置換されたフェニル基、置換されたまたは非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を1～10個有する基からなる群から選択され、

前記基R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷は、互いに独立してそれぞれ、水素、-ハロゲン、-COOR¹⁸、-OR²²、-SR²³、置換されたまたは非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を1～10個有する基からなる群から選択され、

R⁸、R¹⁸、R²²、R²³は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換のアルキル基であって特に炭素原子を1～10個有する基、好ましくは、置換された

または非置換のアルキル基であってより好ましくは炭素原子を1～10個有する基から選択され、

Xは、 $\&-(X^1)_{p1}-[C=Y^1]_{q1}-(X^2)_{p2}-B-(X^3)_{p3}-[C=Y^2]_{q2}-(X^4)_{p4}-\&\&、\&-(X^5)_{p5}-(C=Y^3)_{q3}-(X^6)_{p6}-\&\&、$ 直接結合からなる群から選択され、

p1、q1、p2はそれぞれ、0または1であるが、ただしp1=p2=1とq1=0とは同時には成り立たず、

p3、q2、p4はそれぞれ、0または1であるが、ただしp3=p4=1とq2=0とは同時には成り立たず、

p5、q3、p6はそれぞれ、0または1であるが、ただしp5=p6=1とq3=0とは同時には成り立たず、p5=1でかつq3=0である場合にはp6=0であり、かつp5=q3=p6=0は成り立たず、

Y¹、Y²、Y³は、互いに独立してそれぞれ、O、Sから選択され、

X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、X⁶は、互いに独立してそれぞれ、-O-、-S-から選択され、

Bは、フェニレン、トリレン、置換されたまたは非置換の2価のアルキレンまたはアルケニレン基であって好ましくは炭素原子を1～10個有する基からなる群から選択され、

「&」は、R^Aと連結している炭素原子への結合を表し、かつ

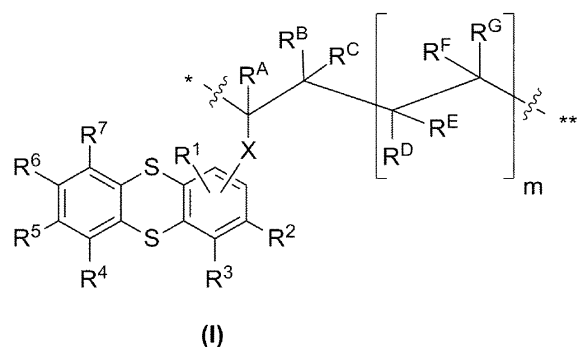
「&&」は、チアントレン環への結合を表す。

【0016】

1. 7) 本発明は、第1の態様のなにより好ましい一実施形態において、電荷貯蔵体用のレドックス活性電極材料としてのポリマーPの使用に関し、

ここで前記ポリマーPは、n個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位

【化7】



(I)

を含み、ここで、

nは、4以上の整数であり、

mは、0以上の整数であり、

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基R^A、R^B、R^C、R^E、R^Fは、互いに独立してそれぞれ、水素、一ハロゲン、アルキル基であって好ましくは炭素原子を1～6個有する基からなる群から選択され、

前記基R^D、R^Gは、互いに独立してそれぞれ、水素、一ハロゲン、アルキル基であって好ましくは炭素原子を1～6個有する基、-COOR⁸、非置換の、またはアルキルであって好ましくは炭素原子を1～10個有する基、アルケニルであって好ましくは炭素原子を2～10個有する基から選択される基で置換されたフェニル基、-CNからなる群から選択され、

前記基R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷は、互いに独立してそれぞれ、水素、

ーハロゲン、 $-\text{COOR}^{18}$ 、 $-\text{OR}^{22}$ 、 $-\text{SR}^{23}$ 、アルキル基であって好ましくは炭素原子を1～6個有する基からなる群から選択され、

R^8 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{23} は、互いに独立してそれぞれ、水素、アルキル基であって好ましくは炭素原子を1～6個有する基から選択され、好ましくは、アルキル基であってより好ましくは炭素原子を1～6個有する基であり、

X は、 $\&-(\text{X}^1)_{p1}-[\text{C}=\text{Y}^1]_{q1}-(\text{X}^2)_{p2}-\text{B}-(\text{X}^3)_{p3}-[\text{C}=\text{Y}^2]_{q2}-(\text{X}^4)_{p4}-\&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

$p1$ 、 $q1$ 、 $p2$ はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p1=p2=1$ と $q1=0$ とは同時には成り立たず、

$p3$ 、 $q2$ 、 $p4$ はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p3=p4=1$ と $q2=0$ とは同時には成り立たず、

Y^1 、 Y^2 は、互いに独立してそれぞれ、O、Sから選択され、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 は、互いに独立してそれぞれ、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ から選択され、

B は、フェニレン、トリレン、炭素原子を1～6個有するアルキレン基、アルケニレン基であって好ましくは炭素原子を1～6個有する基からなる群から選択され、

「 $\&$ 」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

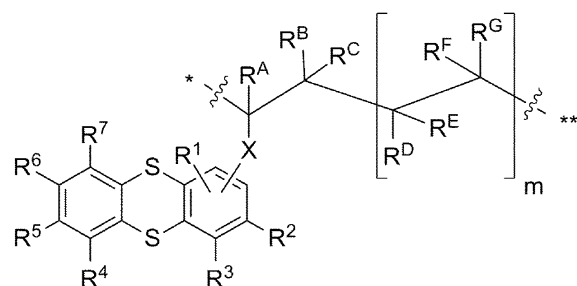
「 $\&\&$ 」は、チアントレン環への結合を表す。

【0017】

1. 8) 本発明は、第1の態様の最も好ましい実施形態において、電荷貯蔵体用のレドックス活性電極材料としてのポリマーPの使用に関し、

ここで前記ポリマーPは、 n 個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位

【化8】



(I)

を含み、ここで、

n は、4以上の整数であり、

m は、0以上の整数であり、

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^E 、 R^F は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ からなる群から選択され、好ましくは、 $\text{R}^A=\text{R}^B=\text{R}^C=\text{R}^E=\text{R}^F$ =水素であり、

前記基 R^D 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、フェニル基、少なくとも1つのビニル基で置換されたフェニル基、特にちょうど1つのビニル基で置換されたフェニル基からなる群から選択され、好ましくは、前記基 R^D 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、フェニル基からなる群から選択され、なおより好ましくは、 $\text{R}^D=\text{R}^G$ =水素であり、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{OR}^{22}$ 、 $-\text{SR}^{23}$ 、炭素原子を1～6個有するアルキル基からなる群から選択され、好ましくは、 $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{R}^5=\text{R}^6=\text{R}^7$ =水素であり

10

20

30

40

50

、
前記基 R^{22} 、 R^{23} は、互いに独立してそれぞれ、炭素原子を 1～6 個有するアルキル基から選択され、

X は、直接結合、 $\&-O-CH=CH-\&\&$ 、 $\&-CH=CH-O-\&\&$ 、 $\&-O-CH_2-CH=CH-\&\&$ 、 $\&-CH=CH-CH_2-O-\&\&$ 、フェニレン、 $\&-CH_2-$ フェニレン $-\&\&$ 、 $\&-$ フェニレン $-CH_2-\&\&$ 、炭素原子を 1～6 個有するアルキレン基からなる群から選択され、好ましくは、X は、直接結合であり、

「 $\&$ 」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

「 $\&\&$ 」は、チアントレン環への結合を表す。

【0018】

10

なおより好ましくは、本発明の第 1 の態様の上述の実施形態において、 R^1 は、 R^2 に対してメタ位にあり、X とつながった結合は、 R^2 に対してオルト位にある。

【0019】

本発明の第 1 の態様における本発明によるポリマーは、Speer らによって記載されたポリマーとは対照的に、ポリエチレン由来の骨格を有する。驚くべきことに、本発明によるポリマーは、さらなる充放電サイクルを経た後であっても対応する電池がより高容量となる（「サイクル安定性」とも呼ばれる）電池における使用に適していることが判明した。

【0020】

本発明の第 1 の態様における本発明によるポリマー P は、 n 個の互いに連結した化学構造 (I) の繰返し単位を含む。

20

【0021】

ここで、 n は、4 以上の整数であり、特に 4 以上 5000 以下の整数であり、好ましくは 10 以上 1000 以下の整数であり、なおより好ましくは 20 以上 1000 以下の整数であり、なおより好ましくは 50 以上 1000 以下の整数であり、なおさらにより好ましくは 100 以上 1000 以下の整数である。

【0022】

ここで、 m は、0 以上の整数であり、特に 0 以上 5000 以下の整数であり、好ましくは 0 以上 1000 以下の整数であり、特に好ましくは、 m は、0 である。

【0023】

30

ここで、本発明の第 1 の態様におけるポリマー P の平均分子量（ポリスチレン標準によるサイズ排除クロマトグラフィー；DIN 55672-2：2015-02 により測定）は、特に 700～2000000 g/mol であり、好ましくは 1000～1000000 g/mol であり、より好ましくは 3000～300000 g/mol であり、なおより好ましくは 35500 g/mol である。本発明の第 1 の態様における化学構造 (I) の繰返し単位は、ポリマー P 内で同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なる。

【0024】

「少なくとも部分的に互いに異なる」とは、本発明の趣意においては、ポリマー P において化学構造 (I) の少なくとも 2 つの繰返し単位が、互いに異なることを意味する。特にこのことは、 n 個の互いに連結した化学構造 (I) の繰返し単位のうち少なくとも 2 つについて、基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、X のうちの少なくとも 1 つが異なり、かつ／またはチアントレン環上の R^1 の位置が異なり、かつ／または m の値が異なることを意味する。

40

【0025】

ここで、ポリマー P 内の化学構造 (I) の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われている。

【0026】

本発明では、化学式 (I) において、基 R^1 および基 X は、それぞれ結合を介してチアントレン基と結合しており、各結合は、チアントレン基に突き出るように示されている。

50

これは、化学構造 (I) に関して以下の2つの選択肢が包含されることを意味する。

【0027】

(i) R^1 は、化学構造 (I) において R^2 に対してメタ位にあり、Xとつながった結合は、 R^2 に対してオルト位で結合している。

【0028】

(ii) R^1 は、化学構造 (I) において R^2 に対してオルト位にあり、Xとつながった結合は、 R^2 に対してメタ位で結合している。

【0029】

ここで、選択肢 (i) の方が好ましい。

【0030】

本発明によるポリマーについて化学構造 (I) において「*」で規定される結合に存在する、本発明によるポリマーの第1の繰返し単位の末端基や、本発明によるポリマーについて化学構造 (I) において「**」で規定される結合に存在する、本発明によるポリマーのn個目の繰返し単位の末端基は、特に制限されず、これらの末端基は、特に本発明により使用されるポリマーの製造方法で用いられる重合法から得られる。よってこれは、開始剤の分解フラグメントや繰返し単位の分解フラグメントであり得る。これらの末端基は好ましくは、水素、ハロゲン、ヒドロキシ、非置換のまたは-CN、-OH、ハロゲンで置換された脂肪族基（特に、非置換のまたは相応して置換されたアルキル基であり得る）、（複素）芳香族基から選択され、この（複素）芳香族基は好ましくは、フェニル基、ベンジル基または α -ヒドロキシベンジルである。

【0031】

Xの場合、「&&」とは、Xとチアントレン環との結合を表し、「&」とは、Xと R^A とを連結する結合を表す。

【0032】

本発明の趣意において「-ハロゲン」とは、-F、-Cl、-Br、-Iを意味し、好ましくは-F、-Clを意味する。

【0033】

「モノアルキルイミダゾリウムカチオン」とは特に、1-モノアルキルイミダゾリウムカチオン、すなわちイミダゾリウム環の窒素原子の1つにアルキル基が結合したイミダゾリウムカチオンを意味する。

【0034】

「ジアルキルイミダゾリウムカチオン」とは特に、1, 3-ジアルキルイミダゾリウムカチオン、すなわちイミダゾリウム環の2つの窒素原子にそれぞれアルキル基が結合したイミダゾリウムカチオンを意味する。

【0035】

本発明の趣意において脂肪族基とは、非環状または環状の、飽和または不飽和の、分岐状または非分岐状の、非芳香族炭化水素基である。

【0036】

脂肪族基は、1価または2価であってよい。脂肪族基が1価である場合、これはつまり、該脂肪族基が、その炭素原子のうちの1つのみを介して残りの分子と結合していることを意味する。1価の炭化水素基は特に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキニル基または飽和もしくは不飽和のシクロアルキル基から選択される炭化水素基である。不飽和シクロアルキル基は、二重結合が存在する場合には「シクロアルケニル基」と呼ばれ、三重結合が存在する場合には「シクロアルキニル基」と呼ばれる。

【0037】

2価の脂肪族基は、同じまたは2つの異なる炭素原子から出た2つの結合を介して残りの分子と結合している。2価の炭化水素基は特に、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基または飽和もしくは不飽和のシクロアルキレン基から選択される炭化水素基である。不飽和シクロアルキレン基は、二重結合が存在する場合には「シクロアルケニレン基」と呼ばれ、三重結合が存在する場合には「シクロアルキニレン基」と呼ばれる。

10

20

30

40

50

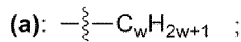
【0038】

本発明において明示的に2価と呼ばない場合、本発明の趣意における「脂肪族基」という呼称は、1価の脂肪族基であると理解されるべきである。

【0039】

本発明の趣意において、「アルキル基」は、非分岐状または分岐状であり、一般化学構造(a)：

【化9】



を有する1価の飽和炭化水素基である。

10

【0040】

ここで「 $-\text{C}_w\text{H}_{2w+1}$ 」という炭素原子鎖は、直鎖状であってよく、その場合、該炭素原子鎖は、非分岐状アルキル基である。しかし、該炭素原子鎖は分岐を有してもよく、この場合、該炭素原子鎖は、分岐状アルキル基である。

【0041】

ここで化学構造(a)におけるwは、整数であり、特に1～30の範囲の整数であり、好ましくは1～18の範囲の整数であり、より好ましくは1～12の範囲の整数であり、なおより好ましくは1～10の整数であり、なおさらにより好ましくは1～8の整数であり、最も好ましくは1～6の範囲の整数である。wは、炭素原子を1～30個有する非分岐状または分岐状のアルキル基の場合、1～30の範囲から選択されている。wは、炭素原子を1～18個有する非分岐状または分岐状のアルキル基の場合、1～18の範囲から選択されている。wは、炭素原子を1～12個有する非分岐状または分岐状のアルキル基の場合、1～12の範囲から選択されている。wは、炭素原子を1～10個有する非分岐状または分岐状のアルキル基の場合、1～10の範囲から選択されている。wは、炭素原子を1～8個有する非分岐状または分岐状のアルキル基の場合、1～8の範囲から選択されている。wは、炭素原子を1～6個有する非分岐状または分岐状のアルキル基の場合、1～6の範囲から選択されている。

20

【0042】

本発明の趣意において、「炭素原子を1～30個有する非分岐状または分岐状のアルキル基」は特に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1,1-ジメチルプロピル、1,2-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、n-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1,1-ジメチルブチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、3,3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1,1,2-トリメチルプロピル、1,2,2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ペンタデシル、n-ヘキサデシル、n-ヘプタデシル、n-オクタデシル、n-ノナデシル、n-エイコシル、n-ヘンエイコシル、n-ドコシル、n-トリコシル、n-テトラコシル、n-ペンタコシル、n-ヘキサコシル、n-ヘプタコシル、n-オクトコシル、n-ノナコシル、n-トリコンチルから選択されている。

30

40

【0043】

本発明の趣意において、「炭素原子を1～18個有する非分岐状または分岐状のアルキル基」は特に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1,1-ジメチルプロピル、1,2-ジメチルプロピル、2,2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、n-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1,1-ジメチルブチル、

50

1, 2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、2, 2-ジメチルブチル、2, 3-ジメチルブチル、3, 3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、1, 2, 2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ペンタデシル、n-ヘキサデシル、n-ヘプタデシル、n-オクタデシルからなる群から選択されている。

【0044】

本発明の趣意において、「炭素原子を1~12個有する非分岐状または分岐状のアルキル基」は特に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1, 1-ジメチルプロピル、1, 2-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、n-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1, 1-ジメチルブチル、1, 2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、2, 2-ジメチルブチル、2, 3-ジメチルブチル、3, 3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、1, 2, 2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシル、n-ウンデシル、n-ドデシルからなる群から選択されている。

【0045】

本発明の趣意において、「炭素原子を1~10個有する非分岐状または分岐状のアルキル基」は特に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1, 1-ジメチルプロピル、1, 2-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、n-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1, 1-ジメチルブチル、1, 2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、2, 2-ジメチルブチル、2, 3-ジメチルブチル、3, 3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、1, 2, 2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、n-デシルからなる群から選択されている。

【0046】

本発明の趣意において、「炭素原子を1~8個有する非分岐状または分岐状のアルキル基」は特に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1, 1-ジメチルプロピル、1, 2-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、n-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1, 1-ジメチルブチル、1, 2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、2, 2-ジメチルブチル、2, 3-ジメチルブチル、3, 3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、1, 2, 2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピル、n-ヘプチル、n-オクチルからなる群から選択されている。

【0047】

本発明の趣意において、「炭素原子を1~6個有する非分岐状または分岐状のアルキル基」は特に、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1, 1-ジメチルプロピル、1, 2-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、n-ヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1, 1-ジメチルブチル、1

、2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、2, 2-ジメチルブチル、2, 3-ジメチルブチル、3, 3-ジメチルブチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、1, 2, 2-トリメチルプロピル、1-エチル-1-メチルプロピル、1-エチル-2-メチルプロピルからなる群から選択されている。

【0048】

炭素原子を1～30個有するアルキル基は、本発明によれば特に、炭素原子を1～18個、好ましくは1～12個、より好ましくは1～10個、なおより好ましくは1～8個、最も好ましくは1～6個有するアルキル基である。

【0049】

炭素原子を1～6個有するアルキル基は、本発明によれば特に、炭素原子を1～4個有するアルキル基であり、なおより好ましくはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチルから選択されている。

10

【0050】

本発明の趣意において「アルケニル基」は、非分岐状または分岐状であり、アルキル基から、該アルキル基の少なくとも1つのCH-CH単結合をC=C二重結合で置換することによって得られる。アルケニル基は本発明によれば、炭素原子を特に2～10個、好ましくは2～6個、より好ましくは2～4個、なおより好ましくは2個（その場合、アルケニル基はビニルである）または3個（その場合、アルケニル基は、好ましくはアリルである）有し、最も好ましくはビニルである。

20

【0051】

本発明の趣意において「アルキニル基」とは、非分岐状または分岐状であり、アルキル基から、該アルキル基の少なくとも1つのCH₂-CH₂単結合をC≡C三重結合で置換することによって、またはアルケニル基から、該アルケニル基の少なくとも1つのCH=CH二重結合をC≡C三重結合で置換することによって得られる。アルキニル基は本発明によれば、炭素原子を特に2～10個、好ましくは2～6個、より好ましくは2～4個、なおより好ましくは2個（その場合、アルキニル基はエチニルである）または3個有し、最も好ましくはエチニルである。

【0052】

飽和シクロアルキル基は、飽和環内に炭素原子が少なくとも3個存在するアルキル基であり、これに加えてさらにまた、環に存在しない別の炭素原子を有することができる。飽和シクロアルキル基は、これらの環炭素原子のいずれかによって、または環内に存在しない炭素原子によって、残りの分子と連結されていてよい。本発明の趣意において、シクロアルキル基は特に、シクロプロピル、シクロブチル、シクロプロピルメチル、シクロペンチル、シクロブチルメチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、シクロウンデシル、シクロドデシル、シクロトリデシル、シクロテトラデシル、シクロペンタデシルから選択されている。

30

【0053】

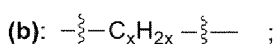
不飽和シクロアルキル基は、飽和シクロアルキル基から、該飽和シクロアルキル基の少なくとも1つのCH-CH単結合を少なくとも1つのC=C二重結合で置換する（それによりシクロアルケニル基とする）ことによって、および／またはCH₂-CH₂単結合をC≡C三重結合で置換する（それによりシクロアルキニル基とする）ことによって得られる。

40

【0054】

本発明の趣意において、アルキレン基は特に、炭素原子を1～30個、好ましくは1～12個、より好ましくは1～6個有し、本発明の趣意において、分岐状であっても非分岐状であってもよい。本発明の趣意において「アルキレン基」とは、2価の飽和炭化水素基をいい、これは一般化学構造(b)：

【化10】



50

で表すことができる。ここで、炭素原子鎖である「 $-C_xH_{2x}$ 」は、直鎖状であってよく、その場合にこれは、非分岐状アルキレン基である。しかしこれはまた、分岐を有してもよく、この場合にこれは、分岐状アルキレン基である。ここで、化学構造 (b) における x は、整数である。

【0055】

x は、炭素原子を 1～30 個有する非分岐状または分岐状のアルキレン基の場合、1～30 の範囲から選択される。

【0056】

x は、炭素原子を 1～12 個有する非分岐状または分岐状のアルキレン基の場合、1～12 の範囲から選択される。

10

【0057】

x は、炭素原子を 1～6 個有する非分岐状または分岐状のアルキレン基の場合、1～6 の範囲から選択される。

【0058】

本発明によればアルキレン基は、炭素原子を特に 1～6 個有し、好ましくは炭素原子を 1～4 個有し、なおより好ましくはメチレン、エチレン、 n -プロピレン、 n -ブチレンから選択されている。

【0059】

本発明の趣意において「アルケニレン基」は、非分岐状または分岐状であり、アルキレン基から、該アルキレン基の少なくとも 1 つの $CH-CH$ 単結合を $C=C$ 二重結合で置換することによって得られる。

20

【0060】

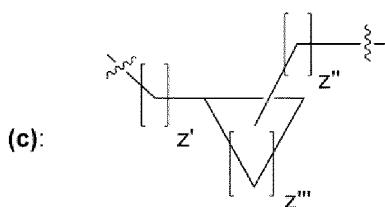
本発明の趣意において「アルキニレン基」とは、非分岐状または分岐状であり、アルキル基から、該アルキレン基の少なくとも 1 つの CH_2-CH_2 単結合を $C\equiv C$ 三重結合で置換することによって、またはアルケニレン基から、該アルケニレン基の少なくとも 1 つの $CH=CH$ 二重結合を $C\equiv C$ 三重結合で置換することによって得られる。

【0061】

本発明の趣意において、飽和シクロアルキレン基は、炭素原子を少なくとも 3 個、特に 3～30 個有する 2 価の飽和炭化水素基であり、これは、3～30 個の炭素原子から構成される飽和環を少なくとも 1 つ有し、好ましくは化学構造 (c) :

30

【化 11】



であり、ここで、 z' は、特に 0～27 の整数であり、ここで z'' は、特に 0～27 の整数であり、 z''' は、特に 1～28 の整数であり、これと同時に、 $z' + z'' + z''' \leq 28$ が成り立つ。

40

【0062】

本発明の趣意において、不飽和シクロアルキレン基は、飽和シクロアルキレン基から、該飽和シクロアルキレン基の少なくとも 1 つの $CH-CH$ 単結合を $C=C$ 二重結合で置換する（それによりシクロアルケニレン基とする）ことによって、および／または該飽和シクロアルキレン基の CH_2-CH_2 単結合を $C\equiv C$ 三重結合で置換する（それによりシクロアルキニレン基とする）ことによって得られる。

【0063】

本発明の趣意において「置換された脂肪族基」とは特に、該当する脂肪族基において、該基の炭素原子に結合した水素原子が、芳香族基、複素芳香族基、 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、-

50

F、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、 $-C(=O)NR^I R^{I I}$ 、 $-NR^{I I I} R^{I V}$ 、 $-C(=O)OR^V$ から選択される基で置換されており、好ましくは $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ から選択される基で置換されており、なおより好ましくは $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ から選択される基で置換されていることを意味し、ここで、 R^I 、 $R^{I I}$ 、 $R^{I I I}$ 、 $R^{I V}$ 、 R^V は、H、アルキル、ハロアルキル、芳香族基、複素芳香族基から選択される。

【0064】

本発明の趣意において（複素）芳香族基とは、複素芳香族または芳香族の基である。（複素）芳香族基は、1価であってよい。すなわち該基は、その炭素原子のうちの1つのみを介して（芳香族基の場合）、またはその炭素原子もしくはヘテロ原子のうちの1つのみを介して（複素芳香族基の場合）、残りの分子と結合してよい。

10

【0065】

あるいは（複素）芳香族基は、2価であってよい。すなわち該基は、その炭素原子のうちの2つを介して、残りの分子と結合してよく（芳香族基の場合）、またはその炭素原子のうちの2つ、そのヘテロ原子のうちの2つ、もしくはその炭素原子のうちの1つとそのヘテロ原子のうちの1つを介して（複素芳香族基の場合）、残りの分子と結合してよい。

【0066】

本発明において明示的に2価と呼ばない場合、本発明の趣意において「（複素）芳香族基」という呼称は、1価の（複素）芳香族基であると理解されるべきである。

20

【0067】

芳香族基は、炭素原子および少なくとも1つの芳香環のみを有する。芳香族基は特に、アリール基、アラルキル基、アルカリール基から選択されている。アリール基は芳香環のみを有し、芳香環の炭素原子を介して分子と連結されている。アリール基は好ましくは、フェニルである。

【0068】

アルカリール基は、少なくとも1つの芳香環を有し、これを介してアルカリール基は残りの分子と連結されており、それに加えて、芳香環にアルキル基も有する。アルカリール基は好ましくは、トリルである。

【0069】

アラルキル基は形式上、アルキル基の水素基を、アリール基またはアルカリール基で置換することによって生じる。アラルキル基は好ましくは、ベンジル、フェニルエチル、 α -メチルベンジルである。

30

【0070】

複素芳香族基は特に、ヘテロアリール基、ヘテロアラルキル基、アルキルヘテロアリール基から選択されている。これは、芳香環内に、またはヘテロアラルキル基もしくはアルキルヘテロアリール基の場合には芳香環内ではなくもしくは芳香環内に加えてさらに芳香環外に、さらなる少なくとも1つのヘテロ原子、特に窒素、酸素、硫黄からなる群から選択されるさらなる少なくとも1つのヘテロ原子を有する芳香族基である。

【0071】

好ましい（複素）芳香族基は、前記で規定した化学構造（I I I）の環、アゾール、イミダゾール、ピロール、ピラゾール、トリアゾール、テトラゾール、チオフェン、フラン、チアゾール、チアジアゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、テトラジン、チアジン、ベンゾフラン、プリン、インドール、9-アントリル、9-フェナントリルからなる群から選択されている。

40

【0072】

本発明の趣意において2価の（複素）芳香族基とは、2価の芳香族基、または2価の複素芳香族基であるが、2価の芳香族基が好ましい。

【0073】

本発明によれば2価の芳香族基とは、炭素原子を少なくとも6個、好ましくは6～30

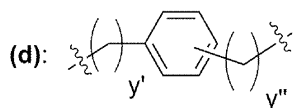
50

個有する2価の炭化水素基であり、そのうち少なくとも6個の炭素原子は、芳香環に存在し、残りの炭素原子が存在する場合には、残りの炭素原子は飽和である。2価の芳香族基は、芳香族系の炭素原子を介して、または存在する場合には飽和炭素原子を介して、残りの分子と連結されていてよい。

【0074】

2価の芳香族基は好ましくは、化学構造(d)：

【化12】



10

であり、ここで、 y' は、0を上回る整数であり、好ましくは0～24の整数であり、 y'' は、0を上回る整数であり、好ましくは0～24の整数であり、好ましくは、これと同時に $y' + y'' \leq 24$ が成り立つ。

【0075】

2価の複素芳香族基とは、さらに少なくとも1つのヘテロ原子、特に窒素、酸素、硫黄からなる群から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を、芳香環内または芳香環外に、好ましくは芳香環内に有する2価の芳香族基であるが、しかし特に、炭素原子によって残りの分子と連結されている。

【0076】

20

「置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基」とは、特に非置換の(複素)芳香族基を意味し、好ましくは非置換の芳香族基を意味する。本発明の趣意において「置換された(複素)芳香族基」とは特に、該当する(複素)芳香族基において、該基の炭素原子に結合した水素原子が、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ハロアルキル基、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^{\text{I}}\text{R}^{\text{II}}$ 、 $-\text{NR}^{\text{I}}\text{R}^{\text{II}}\text{R}^{\text{V}}$ から選択される基で置換されており、好ましくは $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、炭素原子を1～10個有するアルキル基、炭素原子を2～10個有するアルケニル基で置換されていることを意味し、ここで、 R^{I} 、 R^{II} 、 R^{III} 、 R^{V} は、H、炭素原子を1～10個有するアルキル基、炭素原子を2～10個有するアルケニル基、ハロアルキル基であって好ましくは炭素原子を1～10個有する基、芳香族基、複素芳香族基から選択される。

30

【0077】

「ここで、置換されたまたは非置換の脂肪族基(または環)の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在することがある」とは、以下のことを意味する：

ジスルフィドの場合、脂肪族基(または環)において、少なくとも該脂肪族基の2つの sp^3 混成炭素原子の間に、好ましくは該脂肪族基の2つの $-\text{CH}_2-$ 基の間に、なおより好ましくは該脂肪族基の2つの $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基の間に、 $-\text{S}-\text{S}-$ 基が存在する。

【0078】

40

エーテルの場合、脂肪族基(または環)において、少なくとも該脂肪族基の2つの sp^3 混成炭素原子の間に、好ましくは該脂肪族基の2つの $-\text{CH}_2-$ 基の間に、なおより好ましくは該脂肪族基の2つの $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基の間に、 $-\text{O}-$ 基が存在する。

【0079】

チオエーテルの場合、脂肪族基(または環)において、少なくとも該脂肪族基の2つの sp^3 混成炭素原子の間に、好ましくは該脂肪族基の2つの $-\text{CH}_2-$ 基の間に、なおより好ましくは該脂肪族基の2つの $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基の間に、 $-\text{S}-$ 基が存在する。

【0080】

アミノエーテルの場合、脂肪族基(または環)において、少なくとも該脂肪族基の2つの sp^3 混成炭素原子の間に、好ましくは該脂肪族基の2つの $-\text{CH}_2-$ 基の間に、なお

50

より好ましくは該脂肪族基の2つの $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基の間に、 $-\text{NR}'-$ 基（ここで、 R' は、Hまたは炭素原子を1～10個有するアルキルである）が存在する。

【0081】

カルボニルの場合、脂肪族基（または環）において、少なくとも該脂肪族基の2つの sp^3 混成炭素原子の間に、好ましくは該脂肪族基の2つの $-\text{CH}_2-$ 基の間に、なおより好ましくは該脂肪族基の2つの $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基の間に、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 基が存在する。

【0082】

カルボン酸エステルの場合、脂肪族基（または環）において、少なくとも該脂肪族基の2つの sp^3 混成炭素原子の間に、好ましくは該脂肪族基の2つの $-\text{CH}_2-$ 基の間に、
10
なおより好ましくは該脂肪族基の2つの $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基の間に、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 基が存在する。

【0083】

スルホン酸エステルの場合、脂肪族基（または環）において、少なくとも該脂肪族基の2つの sp^3 混成炭素原子の間に、好ましくは該脂肪族基の2つの $-\text{CH}_2-$ 基の間に、
20
なおより好ましくは該脂肪族基の2つの $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基の間に、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}-$ 基が存在する。

【0084】

リン酸エステルの場合、脂肪族基（または環）において、少なくとも該脂肪族基の2つの sp^3 混成炭素原子の間に、好ましくは該脂肪族基の2つの $-\text{CH}_2-$ 基の間に、なお
20
より好ましくは該脂肪族基の2つの $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基の間に、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{O}^-(\text{W}^{\text{d}+})_1)_z-\text{O}-$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OR}')_3-\text{O}-$ から選択される基が存在する。

【0085】

ここで $\text{W}^{\text{d}+}$ は、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、遷移金属カチオン、テトラアルキルアンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンからなる群から選択され、ここで、アルカリ金属カチオンは好ましくは、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ からなる群から選択され、アルカリ土類金属カチオンは好ましくは、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} からなる群から選択され、遷移金属カチオンは好ましくは、鉄カチオン、亜鉛カチオン、水銀カチオン、ニッケル
30
カチオン、カドミウムカチオンからなる群から選択され、テトラアルキルアンモニウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンのアルキル基は、互いに独立してそれぞれ好ましくは、炭素原子を1～30個有する。さらに d は、 $\text{W}^{\text{d}+}$ の正電荷数を表す。

【0086】

好ましくは $\text{W}^{\text{d}+}$ は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Ni^{4+} からなる群から選択され、ここで、

d は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Hg^{+} の場合にはそれぞれ1であり、

d は、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} の場合にはそれぞれ2であり、
40

d は、 Fe^{3+} 、 Ni^{3+} の場合には3であり、

d は、 Ni^{4+} の場合には1である。

【0087】

本発明によるポリマーは、当業者によく知られた従来技術の方法によって製造することができる。用いられる重合様式に応じて、モノマーの中には、非常に低コストで商業的に入手可能な出発物質から1ステップのみの合成でクロマトグラフィーによる分離法を用いずに製造できるものもあり、これは、技術文献で知られている製造方法に対する明らかな進歩を提供する。重合に際してさらなるモノマーは必要なく、また重合には高価な金属触媒は必要なく、製造方法として簡便な重合法を用いることが可能である。この場合、高分
50

子量のポリマーを非常に高収率で得ることが可能である。低分子量の重合性基を導入することによって、モノマーの分子量を低く抑え、かつ二次電荷貯蔵体の理論容量（分子量に反比例）を最大にすることが可能となる。さらにこうしたポリマーにおいて、レドックス活性基は互いに結合しておらず、その結果、電荷貯蔵体は平坦な充放電プラトローを有することとなる。さらに、本発明によるポリマーの酸化還元電位が高いことによって、公知の系よりもセル電圧および比エネルギーを高めることが可能となり、また放電電圧およびサイクル安定性を向上させることも可能となる。

【0088】

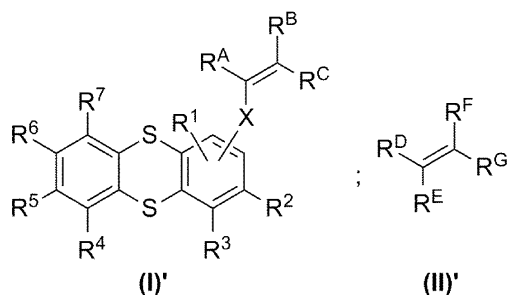
本発明によるポリマーは、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよい。ホモポリマーとは、1種のモノマーのみから、すなわち好ましくは以下に示すモノマー（I）'のみから合成されたポリマーである。コポリマーとは、2種以上のモノマーから合成されたポリマーであり、該モノマーのうち少なくとも1種は好ましくは、以下に示す構造（I I）'のモノマーのような重合性基を1つ有するモノマーや、重合性基を2つ以上有するモノマー、例えばジビニルベンゼン、ジビニルチアントレンを使用することができ、これによって、本発明による繰返し単位がその中に存在するさらなる架橋ポリマーが得られる。その場合に得られるポリマーの架橋度は、当業者に公知の方法によって、コモノマーの添加量によって制御することも、時間的な面で制御する（例えば、コモノマーの添加を重合の進行後に行う）ことも可能である。2種以上のモノマーを合成に使用する場合には、本発明によるポリマーの繰返し単位のモノマーは、ポリマー中に、ランダムに分布した状態で存在してもよいし、ブロック状で存在してもよく、また交互に存在してもよい。

【0089】

したがって本発明によるポリマーPは例えば、以下の構造（I）'の化合物を、任意に構造（I I）'の化合物とともに、当業者に公知のアニオン重合、カチオン重合またはラジカル重合させることにより、合成することができる。構造（I）'または（I I）'において、基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、Xはそれぞれ、前記の意味を有する。

【0090】

【化13】



【0091】

ここで、構造（I）'のモノマーのみを使用するアニオン重合、カチオン重合またはラジカル重合により構造（I）のポリマーを得ることができ、こうして得られる構造（I）のポリマーは、 $m=0$ のホモポリマーである。

【0092】

ここで、構造（I）'および（I I）'のモノマーを使用するアニオン重合、カチオン重合またはラジカル重合により構造（I）のポリマーを得ることができ、こうして得られる構造（I）のポリマーは、 $m>0$ のコポリマーである。

【0093】

例えばH. Hopff, H. Gutenberg, Makromolekul. Chem. 1963, 60, 129-138には、ホモポリマーPのさらなる合成法が記載されている。

【0094】

第1の態様において、ポリマーPは、電荷貯蔵体用のレドックス活性電極材料として、好ましくは電気エネルギーの貯蔵に、なおより好ましくは正極素子として使用される。

【0095】

ここでなおより好ましくは、レドックス活性電極材料は、電荷貯蔵体、特に二次電池のための電極素子の少なくとも部分的な表面被覆として形成されている。ここで電極素子は、少なくとも1つの表面層および基材を含む。

【0096】

電気エネルギーを貯蔵するためのレドックス活性電極材料とは、電荷を例えば電子の収容または放出によって貯蔵および再度放出可能な材料である。この材料を例えば、電荷貯蔵体における活性電極材料として使用することができる。電気エネルギーを貯蔵するためのこのような電荷貯蔵体は、特に二次電池（または「蓄電池」とも呼ばれる）、レドックスフロー電池、スーパーキャパシタからなる群から選択されており、好ましくは二次電池である。

【0097】

電荷貯蔵体は好ましくは、二次電池である。二次電池は、セパレータによって互いに分離された負極と正極、また電極およびセパレータを取り囲む電解質を含む。

【0098】

セパレータは、イオン透過性の多孔質層であり、これによって電荷平衡が可能となる。セパレータの役割は、正極と負極とを分離すること、および電荷平衡をイオンの置換によって可能にすることにある。二次電池のセパレータとしては、特に多孔質材料、好ましくはポリマー化合物、例えばポリオレフィン、ポリアミドまたはポリエステルからなる膜が使用される。さらに、多孔質セラミック材料から構成されるセパレータを使用することができる。

【0099】

電解質の主な役割は、電荷平衡に必要なイオン伝導性を保証することである。二次電池の電解質は、液体であってもよいし、イオン伝導性の高いオリゴマーまたはポリマーの化合物（「ゲル電解質」または「固体電解質」）であってもよい。しかし、オリゴマーまたはポリマーの化合物が好ましい。電解質が液状の場合、電解質は特に、1種以上の溶媒と、1種以上の導電性塩とから構成される。

【0100】

電解質の溶媒は、好ましくは互いに独立して、高沸点でかつイオン伝導性が高いが低粘度である溶媒を1種または複数種含み、これは例えばアセトニトリル、ジメチルスルホキシド、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、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ジグリム、トリグリム、テトラグリム、酢酸エチル、1, 3-ジオキソランまたは水である。

【0101】

電解質の導電性塩は、式 M^{e+} のカチオンと式 An^{f-} のアニオンからなる式 $(M^{e+})_a (An^{f-})_b$ のものであり、ここで、eおよびfは、MおよびAnの電荷に応じた整数であり、aおよびbは、導電性塩の分子組成を表す整数である。

【0102】

上記導電性塩のカチオンとしては、正に帯電したイオン、好ましくは第1および第2主族の金属のイオン、例えばリチウム、ナトリウム、カリウムまたはマグネシウムのイオン、また副族のその他の金属のイオン、例えば亜鉛イオン、ならびに有機カチオン、例えば第四級アンモニウム化合物、例えばテトラアルキルアンモニウム化合物が使用される。

【0103】

上記導電性塩のアニオンとしては好ましくは、無機アニオン、例えばヘキサフルオロホスホン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、トリフラート、ヘキサフルオロヒ酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、テトラフルオロアルミン酸イオン、テトラフル

10

20

30

40

50

オロインダート、過塩素酸イオン、ビス（オキシラト）ホウ酸イオン、テトラクロロアルミン酸イオン、テトラクロロ没食子酸イオン、また有機アニオン、例えば $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 CF_3SO_3^- 、アルコラート、例えば *tert*-ブタノラートまたはイソプロピルアルコラート、またハロゲン化物イオン、例えばフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、またヨウ化物イオンが使用される。

【0104】

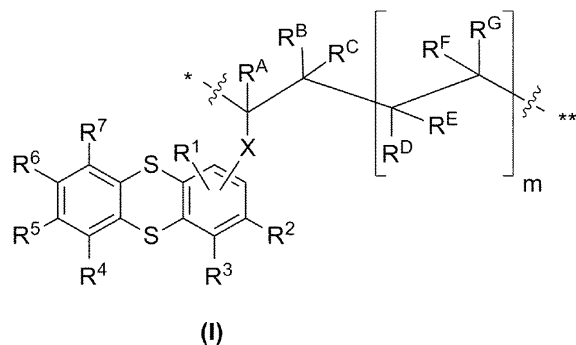
イオン液体を使用する場合、これは電解質の溶媒として、導電性塩として、また錯体電解質として使用することができる。

【0105】

2. 1) したがって本発明は、第2の態様において、導電性添加剤とポリマーPとを含む電極材料にも関し、

ここで前記ポリマーPは、n個の互いに連結した化学構造（I）の繰返し単位

【化14】



を含み、ここで、

nは、4以上の整数であり、

mは、0以上の整数であり、

前記ポリマーP内の前記化学構造（I）の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマーP内の前記化学構造（I）の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{ハロゲン}$ 、 $-\text{COOR}^8$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}^9$ 、 $-\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 $-\text{OR}^{12}$ 、 $-\text{SR}^{13}$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{O}^-(\text{M}^{z+})_{1/z})_2$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OR}^{14})\text{O}^-(\text{M}^{z+})_{1/z}$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OR}^{15})(\text{OR}^{16})$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}^-(\text{M}^{z+})_{1/z}$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{OR}^{17}$ 、置換されたまたは非置換の（複素）芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換の（複素）芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

M^{z+} は、金属カチオン、有機カチオンからなる群から選択され、好ましくは、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、遷移金属カチオン、テトラアルキルアンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアル

キルイミダゾリウムカチオンからなる群から選択され、

z は、 M^{z+} の正電荷数を表し、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 のうちの互いにオルト位にある少なくとも2つの基、および／または前記基 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 のうちの互いにオルト位にある少なくとも2つの基は、それぞれ、置換されたもしくは非置換の少なくとも1つの（複素）芳香環によって、または置換されたもしくは非置換の脂肪族環によって橋かけされていてもよく、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族環の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

X は、 $\&-(X^1)_{p1}-[C=Y^1]_{q1}-(X^2)_{p2}-B-(X^3)_{p3}-[C=Y^2]_{q2}-(X^4)_{p4}-\&\&、\&-(X^5)_{p5}-(C=Y^3)_{q3}-(X^6)_{p6}-\&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

$p1$ 、 $q1$ 、 $p2$ はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p1=p2=1$ と $q1=0$ とは同時には成り立たず、

$p3$ 、 $q2$ 、 $p4$ はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p3=p4=1$ と $q2=0$ とは同時には成り立たず、

$p5$ 、 $q3$ 、 $p6$ はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p5=p6=1$ と $q3=0$ とは同時には成り立たず、 $p5=1$ かつ $q3=0$ である場合には $p6=0$ であり、かつ $p5=q3=p6=0$ は成り立たず、

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、互いに独立してそれぞれ、O、S から選択され、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 は、互いに独立してそれぞれ、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-N$ アルキルから選択され、

B は、置換されたもしくは非置換の2価の（複素）芳香族基であるか、または置換されたもしくは非置換の2価の脂肪族基であり、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、アミノエーテル、カルボニル、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

「 $\&$ 」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

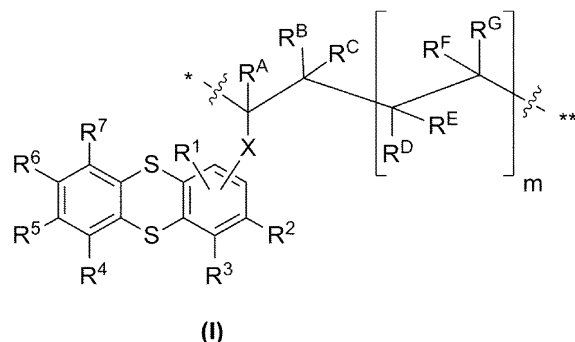
「 $\&\&$ 」は、チアントレン環への結合を表す。

【0106】

2. 2) 本発明は、第2の態様の特別な一実施形態において、導電性添加剤とポリマーPとを含む電極材料に関し、

ここで前記ポリマーPは、 n 個の互いに連結した化学構造 (I) の繰返し単位

【化15】



を含み、ここで、

n は、4 以上の整数であり、

m は、0 以上の整数であり、

前記ポリマーP内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマーP内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結

は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{ハロゲン}$ 、 $-\text{COOR}^8$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NHR}^9$ 、 $-\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 $-\text{OR}^{12}$ 、 $-\text{SR}^{13}$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{O}^-(\text{M}^{z+})_1 / z)_2$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OR}^{14})\text{O}^-(\text{M}^{z+})_1 / z$ 、 $-\text{OP}(=\text{O})(\text{OR}^{15})(\text{OR}^{16})$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{O}^-(\text{M}^{z+})_1 / z$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{OR}^{17}$ 、置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

M^{z+} は、アルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオン、遷移金属カチオン、テトラアルキルアンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンからなる群から選択され、ここで、アルカリ金属カチオンは好ましくは、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ からなる群から選択され、アルカリ土類金属カチオンは好ましくは、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} からなる群から選択され、遷移金属カチオンは好ましくは、鉄カチオン、亜鉛カチオン、水銀カチオン、ニッケルカチオン、カドミウムカチオンからなる群から選択され、テトラアルキルアンモニウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンのアルキル基は、互いに独立してそれぞれ好ましくは、炭素原子を1~30個有し、

z は、 M^{z+} の正電荷数を表し、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 のうちの互いにオルト位にある少なくとも2つの基、および/または前記基 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 のうちの互いにオルト位にある少なくとも2つの基は、それぞれ、置換されたもしくは非置換の少なくとも1つの(複素)芳香環によって、または置換されたもしくは非置換の脂肪族環によって橋かけされていてもよく、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族環の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

X は、 $\&-(X^1)_{p1}-[C=Y^1]_{q1}-(X^2)_{p2}-B-(X^3)_{p3}-[C=Y^2]_{q2}-(X^4)_{p4}-\&\&$ 、 $\&-(X^5)_{p5}-(C=Y^3)_{q3}-(X^6)_{p6}-\&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

$p1$ 、 $q1$ 、 $p2$ はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p1=p2=1$ と $q1=0$ とは同時には成り立たず、

$p3$ 、 $q2$ 、 $p4$ はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p3=p4=1$ と $q2=0$ とは同時には成り立たず、

$p5$ 、 $q3$ 、 $p6$ はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p5=p6=1$ と $q3=0$ とは同時には成り立たず、 $p5=1$ かつ $q3=0$ である場合には $p6=0$ であり、かつ $p5=q3=p6=0$ は成り立たず、

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、互いに独立してそれぞれ、 O 、 S から選択され、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 は、互いに独立してそれぞれ、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}$ アルキルから選択され、

B は、置換されたもしくは非置換の2価の(複素)芳香族基であるか、または置換されたもしくは非置換の2価の脂肪族基であり、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

「&」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

10

20

30

40

50

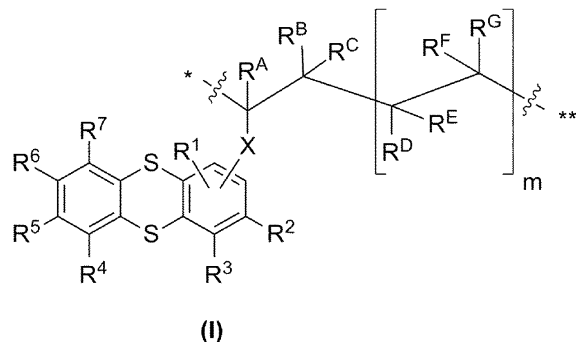
「&&」は、チアントレン環への結合を表す。

【0107】

2. 3) 本発明は、第2の態様の好ましい一実施形態において、導電性添加剤とポリマーPとを含む電極材料に関し、

ここで前記ポリマーPは、n個の互いに連結した化学構造(I)の繰返し単位

【化16】



10

を含み、ここで、

nは、4以上の整数であり、

mは、0以上の整数であり、

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

20

前記ポリマーP内の前記化学構造(I)の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-CN$ 、 $-ハロゲン$ 、 $-COOR^8$ 、 $-C(=O)NHR^9$ 、 $-NR^{10}R^{11}$ 、 $-OR^{12}$ 、 $-SR^{13}$ 、置換されたまたは非置換のフェニル基、置換されたまたは非置換の脂肪族基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

30

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-CN$ 、 $-ハロゲン$ 、 $-COOR^{18}$ 、 $-OR^{22}$ 、 $-SR^{23}$ 、 $-OP(=O)(O^-(M^{z+})_{1/z})_2$ 、 $-OP(=O)(OR^{24})O^-(M^{z+})_{1/z}$ 、 $-OP(=O)(OR^{25})(OR^{26})$ 、 $-S(O)_2O^-(M^{z+})_{1/z}$ 、 $-S(O)_2OR^{27}$ 、置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換の(複素)芳香族基、置換されたまたは非置換の脂肪族基から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換の脂肪族基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

40

M^{z+} は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^+ 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Ni^{4+} 、テトラアルキルアンモニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンからなる群から選択され、ここで、テトラアルキルアンモニウムカチオン、モノアルキルイミダゾリウムカチオン、ジアルキルイミダゾリウムカチオンのアルキル基は、互いに独立してそれぞれ、炭素原子を1~10個有し、

zは、 M^{z+} の正電荷数を表し、

50

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 のうちの互いにオルト位にある少なくとも2つの基、および／または前記基 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 のうちの互いにオルト位にある少なくとも2つの基は、それぞれ、置換されたもしくは非置換の少なくとも1つの（複素）芳香環によって、または置換されたもしくは非置換の脂肪族環によって橋かけされていてもよく、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族環の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

X は、 $\&-(X^1)_{p1}-[C=Y^1]_{q1}-(X^2)_{p2}-B-(X^3)_{p3}-[C=Y^2]_{q2}-(X^4)_{p4}-\&\&、\&-(X^5)_{p5}-(C=Y^3)_{q3}-(X^6)_{p6}-\&\&、$ 直接結合からなる群から選択され、

$p1$ 、 $q1$ 、 $p2$ はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p1=p2=1$ と $q1=0$ とは同時には成り立たず、

$p3$ 、 $q2$ 、 $p4$ はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p3=p4=1$ と $q2=0$ とは同時には成り立たず、

$p5$ 、 $q3$ 、 $p6$ はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p5=p6=1$ と $q3=0$ とは同時には成り立たず、 $p5=1$ かつ $q3=0$ である場合には $p6=0$ であり、かつ $p5=q3=p6=0$ は成り立たず、

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、互いに独立してそれぞれ、O、S から選択され、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 は、互いに独立してそれぞれ、 $-O-$ 、 $-S-$ から選択され、

B は、置換されたもしくは非置換の2価の（複素）芳香族基であるか、または置換されたもしくは非置換の2価の脂肪族基であり、ここで、前記置換されたもしくは非置換の脂肪族基の内部には、エーテル、チオエーテルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

「 $\&$ 」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

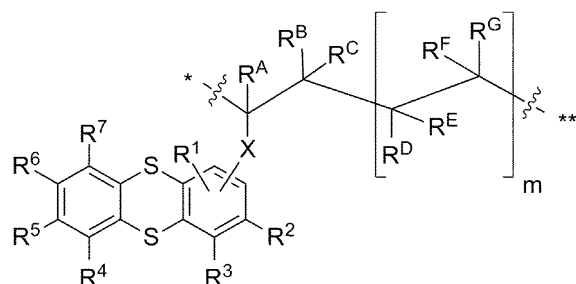
「 $\&\&$ 」は、チアントレン環への結合を表す。

【0108】

2. 4) 本発明は、第2の態様のより好ましい一実施形態において、導電性添加剤とポリマーPとを含む電極材料に関し、

ここで前記ポリマーPは、 n 個の互いに連結した化学構造 (I) の繰返し単位

【化17】



(I)

を含み、ここで、

n は、4 以上の整数であり、

m は、0 以上の整数であり、

前記ポリマーP内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマーP内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-CN$ 、 $-ハロゲン$ 、 $-COOR^8$ 、 $-OR^{12}$ 、 $-SR^{13}$ 、置換されたまたは非置換

10

20

30

40

50

のフェニル基、置換されたまたは非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を1～10個有する基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換のアルキル基の内部には、エーテル、チオエーテルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、一ハロゲン、 $-COOR^{18}$ 、 $-OR^{22}$ 、 $-SR^{23}$ 、 $-OP(=O)(O^-(M^{z+})_1/z)_2$ 、 $-OP(=O)(OR^{24})O^-(M^{z+})_1/z$ 、 $-OP(=O)(OR^{25})(OR^{26})$ 、 $-S(O)_2O^-(M^{z+})_1/z$ 、 $-S(O)_2OR^{27}$ 、置換されたまたは非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を1～10個有する基からなる群から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換のアルキル基の内部には、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

10

R^8 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換の（複素）芳香族基、置換されたまたは非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を1～10個有する基から選択され、ここで、前記置換されたまたは非置換のアルキル基の内部には、ジスルフィド、エーテル、チオエーテル、スルホン酸エステルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

M^{z+} は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^+ 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Ni^{4+} からなる群から選択され、

20

z は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Hg^+ の場合にはそれぞれ1であり、

z は、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} の場合にはそれぞれ2であり、

z は、 Fe^{3+} 、 Ni^{3+} の場合には3であり、

z は、 Ni^{4+} の場合には1であり、

X は、 $\&-(X^1)_{p1}-[C=Y^1]_{q1}-(X^2)_{p2}-B-(X^3)_{p3}-[C=Y^2]_{q2}-(X^4)_{p4}-\&\&$ 、 $\&-(X^5)_{p5}-(C=Y^3)_{q3}-(X^6)_{p6}-\&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

$p1$ 、 $q1$ 、 $p2$ はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p1=p2=1$ と $q1=0$ とは同時には成り立たず、

30

$p3$ 、 $q2$ 、 $p4$ はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p3=p4=1$ と $q2=0$ とは同時には成り立たず、

$p5$ 、 $q3$ 、 $p6$ はそれぞれ、0または1であるが、ただし $p5=p6=1$ と $q3=0$ とは同時には成り立たず、 $p5=1$ かつ $q3=0$ である場合には $p6=0$ であり、かつ $p5=q3=p6=0$ は成り立たず、

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、互いに独立してそれぞれ、O、S から選択され、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 は、互いに独立してそれぞれ、 $-O-$ 、 $-S-$ から選択され、

B は、置換されたもしくは非置換の2価の（複素）芳香族基であって好ましくはフェニレンもしくはトリレンであるか、または置換されたもしくは非置換の2価のアルキレンもしくはアルケニレン基であって好ましくは炭素原子を1～10個有する基であり、ここで、前記置換されたもしくは非置換のアルキレンもしくはアルケニレン基の内部には、エーテル、チオエーテルから選択される少なくとも1つの基が存在してもよく、

40

「&」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

「&&」は、チアントレン環への結合を表す。

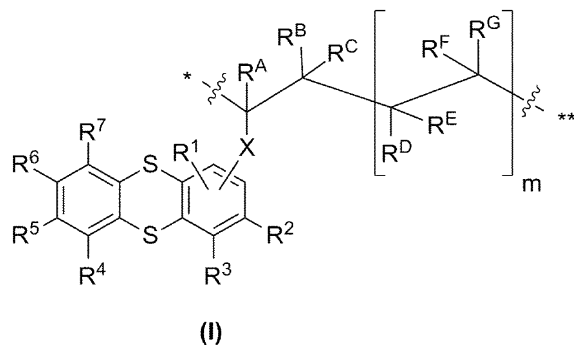
【0109】

2. 5) 本発明は、第2の態様のより好ましい一実施形態において、導電性添加剤とポリマーPとを含む電極材料に関し、

ここで前記ポリマーPは、 n 個の互いに連結した化学構造 (I) の繰返し単位

50

【化 18】



10

を含み、ここで、

n は、4 以上の整数であり、

m は、0 以上の整数であり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、
 $-\text{CN}$ 、 $-\text{ハロゲン}$ 、 $-\text{COOR}^8$ 、置換されたまたは非置換のフェニル基、置換された
 または非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を 1～10 個有する基からなる群
 から選択され、

20

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、
 $-\text{ハロゲン}$ 、 $-\text{COOR}^{18}$ 、 $-\text{OR}^{22}$ 、 $-\text{SR}^{23}$ 、置換されたまたは非置換のアル
 キル基であって好ましくは炭素原子を 1～10 個有する基からなる群から選択され、

R^8 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{23} は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非
 置換のアルキル基であって特に炭素原子を 1～10 個有する基、好ましくは、置換された
 または非置換のアルキル基であってより好ましくは炭素原子を 1～10 個有する基から選
 択され、

30

X は、 $\&-(X^1)_{p1}-[C=Y^1]_{q1}-(X^2)_{p2}-B-(X^3)_{p3}-[C=Y^2]_{q2}-(X^4)_{p4}-\&\&$ 、 $\&-(X^5)_{p5}-(C=Y^3)_{q3}-(X^6)_{p6}$
 $-\&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

$p1$ 、 $q1$ 、 $p2$ はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p1=p2=1$ と $q1=0$ と
 は同時には成り立たず、

$p3$ 、 $q2$ 、 $p4$ はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p3=p4=1$ と $q2=0$ と
 は同時には成り立たず、

$p5$ 、 $q3$ 、 $p6$ はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p5=p6=1$ と $q3=0$ と
 は同時には成り立たず、 $p5=1$ かつ $q3=0$ である場合には $p6=0$ であり、かつ p
 $5=q3=p6=0$ は成り立たず、

40

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、互いに独立してそれぞれ、O、S から選択され、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 は、互いに独立してそれぞれ、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ から
 選択され、

B は、フェニレン、トリレン、置換されたまたは非置換の 2 価のアルキレンまたはアルケ
 ニレン基であって好ましくは炭素原子を 1～10 個有する基からなる群から選択され、

「&」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

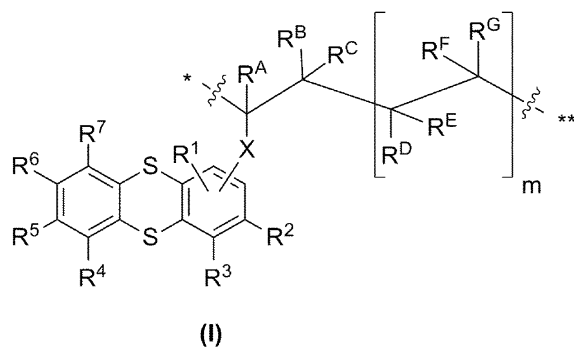
「&&」は、チアントレン環への結合を表す。

【0110】

2. 6) 本発明は、第 2 の態様のなおより好ましい一実施形態において、導電性添加
 剤とポリマー P とを含む電極材料に関し、

50

ここで前記ポリマー P は、 n 個の互いに連結した化学構造 (I) の繰返し単位
【化 19】



10

を含み、ここで、

n は、4 以上の整数であり、

m は、0 以上の整数であり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

20

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-CN$ 、 $-ハロゲン$ 、 $-COOR^8$ 、非置換のまたはアルキル、アルケニル、アルキニルから選択される基で置換されたフェニル基、置換されたまたは非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を 1～10 個有する基からなる群から選択され、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-ハロゲン$ 、 $-COOR^{18}$ 、 $-OR^{22}$ 、 $-SR^{23}$ 、置換されたまたは非置換のアルキル基であって好ましくは炭素原子を 1～10 個有する基からなる群から選択され、

R^8 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{23} は、互いに独立してそれぞれ、水素、置換されたまたは非置換のアルキル基であって特に炭素原子を 1～10 個有する基、好ましくは、置換されたまたは非置換のアルキル基であってより好ましくは炭素原子を 1～10 個有する基から選

30

択され、
 X は、 $\&-(X^1)_{p1}-[C=Y^1]_{q1}-(X^2)_{p2}-B-(X^3)_{p3}-[C=Y^2]_{q2}-(X^4)_{p4}-\&\&$ 、 $\&-(X^5)_{p5}-(C=Y^3)_{q3}-(X^6)_{p6}-\&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

$p1$ 、 $q1$ 、 $p2$ はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p1=p2=1$ と $q1=0$ とは同時には成り立たず、

$p3$ 、 $q2$ 、 $p4$ はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p3=p4=1$ と $q2=0$ とは同時には成り立たず、

$p5$ 、 $q3$ 、 $p6$ はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p5=p6=1$ と $q3=0$ とは同時には成り立たず、 $p5=1$ でかつ $q3=0$ である場合には $p6=0$ であり、かつ $p5=q3=p6=0$ は成り立たず、

40

Y^1 、 Y^2 、 Y^3 は、互いに独立してそれぞれ、O、S から選択され、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 は、互いに独立してそれぞれ、 $-O-$ 、 $-S-$ から選択され、

B は、フェニレン、トリレン、置換されたまたは非置換の 2 価のアルキレンまたはアルケニレン基であって好ましくは炭素原子を 1～10 個有する基からなる群から選択され、

「 $\&$ 」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

「 $\&\&$ 」は、チアントレン環への結合を表す。

【0111】

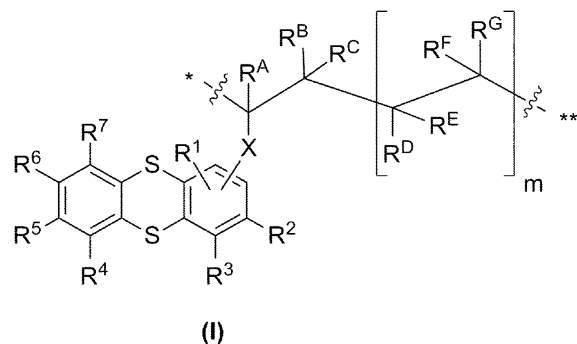
2. 7) 本発明は、第 2 の態様のなお好ましい一実施形態において、導電性添加剤と

50

ポリマー P とを含む電極材料に関し、

ここで前記ポリマー P は、 n 個の互いに連結した化学構造 (I) の繰返し単位

【化 20】



10

を含み、ここで、

n は、4 以上の整数であり、

m は、0 以上の整数であり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

20

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E は、互いに独立してそれぞれ、水素、一ハロゲン、アルキル基であって好ましくは炭素原子を 1～6 個有する基からなる群から選択され、前記基 R^F 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、一ハロゲン、アルキル基であって好ましくは炭素原子を 1～6 個有する基、 $-COOR^8$ 、非置換の、またはアルキルであって好ましくは炭素原子を 1～10 個有する基、アルケニルであって好ましくは炭素原子を 2～10 個有する基から選択される基で置換されたフェニル基、 $-CN$ からなる群から選択され、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、一ハロゲン、 $-COOR^{18}$ 、 $-OR^{22}$ 、 $-SR^{23}$ 、アルキル基であって好ましくは炭素原子を 1～6 個有する基からなる群から選択され、

30

R^8 、 R^{18} 、 R^{22} 、 R^{23} は、互いに独立してそれぞれ、水素、アルキル基であって好ましくは炭素原子を 1～6 個有する基から選択され、好ましくは、アルキル基であってより好ましくは炭素原子を 1～6 個有する基であり、

X は、 $\&-(X^1)_{p1}-[C=Y^1]_{q1}-(X^2)_{p2}-B-(X^3)_{p3}-[C=Y^2]_{q2}-(X^4)_{p4}-\&\&$ 、直接結合からなる群から選択され、

$p1$ 、 $q1$ 、 $p2$ はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p1=p2=1$ と $q1=0$ とは同時には成り立たず、

$p3$ 、 $q2$ 、 $p4$ はそれぞれ、0 または 1 であるが、ただし $p3=p4=1$ と $q2=0$ とは同時には成り立たず、

40

Y^1 、 Y^2 は、互いに独立してそれぞれ、O、S から選択され、

X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 は、互いに独立してそれぞれ、 $-O-$ 、 $-S-$ から選択され、

B は、フェニレン、トリレン、アルキレン基であって好ましくは炭素原子を 1～6 個有する基、アルケニレン基であって好ましくは炭素原子を 1～6 個有する基からなる群から選択され、

「&」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

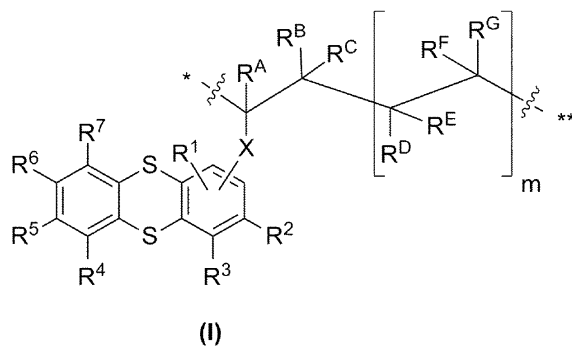
「&&」は、チアントレン環への結合を表す。

【0112】

2. 8) 本発明は、第 2 の態様の最も好ましい実施形態において、導電性添加剤とポリマー P とを含む電極材料に関し、

50

ここで前記ポリマー P は、 n 個の互いに連結した化学構造 (I) の繰返し単位
【化 2 1】



10

を含み、ここで、

n は、4 以上の整数であり、

m は、0 以上の整数であり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なり、

前記ポリマー P 内の前記化学構造 (I) の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われており、

20

前記基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^E 、 R^F は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-F$ 、 $-Cl$ からなる群から選択され、好ましくは、 $R^A = R^B = R^C = R^E = R^F =$ 水素であり、

前記基 R^D 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-F$ 、 $-Cl$ 、フェニル基、少なくとも 1 つのビニル基で置換されたフェニル基、特にちょうど 1 つのビニル基で置換されたフェニル基からなる群から選択され、好ましくは、前記基 R^D 、 R^G は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-F$ 、 $-Cl$ 、フェニル基からなる群から選択され、なおより好ましくは、 $R^D = R^G =$ 水素であり、

前記基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 は、互いに独立してそれぞれ、水素、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-OR^{22}$ 、 $-SR^{23}$ 、炭素原子を 1～6 個有するアルキル基からなる群から選択され、好ましくは、 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = R^6 = R^7 =$ 水素であり

30

、
前記基 R^{22} 、 R^{23} は、互いに独立してそれぞれ、炭素原子を 1～6 個有するアルキル基から選択され、

X は、直接結合、 $\&-O-CH=CH-\&\&$ 、 $\&-CH=CH-O-\&\&$ 、 $\&-O-CH_2-CH=CH-\&\&$ 、 $\&-CH=CH-CH_2-O-\&\&$ 、フェニレン、 $\&-CH_2-$ フェニレン $-\&\&$ 、 $\&-$ フェニレン $-CH_2-\&\&$ 、炭素原子を 1～6 個有するアルキレン基からなる群から選択され、好ましくは、 X は、直接結合であり、

「 $\&$ 」は、 R^A と連結している炭素原子への結合を表し、かつ

「 $\&\&$ 」は、チアントレン環への結合を表す。

【0113】

40

なおより好ましくは、本発明の第 2 の態様の上述の実施形態において、 R^1 は、 R^2 に対してメタ位にあり、 X とつながった結合は、 R^2 に対してオルト位にある。

【0114】

本発明の第 2 の態様における本発明によるポリマーは、Speer らによって記載されたポリマーとは対照的に、ポリエチレン由来の骨格を有する。驚くべきことに、本発明によるポリマーは、さらなる充放電サイクルを経た後であっても対応する電池がより高容量となる（「サイクル安定性」とも呼ばれる）電池における使用に適していることが判明した。

【0115】

本発明の第 2 の態様における本発明によるポリマー P は、 n 個の互いに連結した化学構

50

造 (I) の繰返し単位を含む。

【0116】

ここで、 n は、4 以上の整数であり、特に 4 以上 5000 以下の整数であり、好ましくは 10 以上 1000 以下の整数である。

【0117】

ここで、 m は、0 以上の整数であり、特に 0 以上 5000 以下の整数であり、好ましくは 0 以上 1000 以下の整数である。

【0118】

ここで、本発明の第 2 の態様におけるポリマー P の平均分子量 (ポリスチレン標準によるサイズ排除クロマトグラフィー; $DIN\ 55672-2:2015-02$ により測定) は、特に 700 ~ 2000000 g / モルであり、好ましくは 1000 ~ 1000000 g / モルであり、より好ましくは 3000 ~ 300000 g / モルであり、なおより好ましくは 35500 g / モルである。

10

【0119】

本発明の第 2 の態様における化学構造 (I) の繰返し単位は、ポリマー P 内で同じであるかまたは少なくとも部分的に互いに異なる。

【0120】

「少なくとも部分的に互いに異なる」とは、本発明の趣意においては、ポリマー P において化学構造 (I) の少なくとも 2 つの繰返し単位が、互いに異なることを意味する。特にこのことは、 n 個の互いに連結した化学構造 (I) の繰返し単位のうち少なくとも 2 つについて、基 R^A 、 R^B 、 R^C 、 R^D 、 R^E 、 R^F 、 R^G 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 X のうちの少なくとも 1 つが異なり、かつ / またはチアントレン環上の R^1 の位置が異なり、かつ / または m の値が異なることを意味する。

20

【0121】

ここで、ポリマー P 内の化学構造 (I) の繰返し単位は、互いに連結されており、該連結は、ある繰返し単位の「*」によって示される結合が、隣接する繰返し単位の「**」によって示される結合と連結するように行われている。

【0122】

本発明では、化学式 (I) において、基 R^1 および基 X は、それぞれ結合を介してチアントレン基と結合しており、各結合は、チアントレン基に突き出るように示されている。これは、化学構造 (I) に関して以下の 2 つの選択肢が包含されることを意味する。

30

【0123】

(i) R^1 は、化学構造 (I) において R^2 に対してメタ位にあり、 X とつながった結合は、 R^2 に対してオルト位で結合している。

【0124】

(ii) R^1 は、化学構造 (I) において R^2 に対してオルト位にあり、 X とつながった結合は、 R^2 に対してメタ位で結合している。

【0125】

ここで、本発明の第 2 の態様においても、選択肢 (i) の方が好ましい。

【0126】

本発明によるポリマーについて化学構造 (I) において「*」で規定される結合に存在する、本発明によるポリマーの第 1 の繰返し単位の末端基や、本発明によるポリマーについて化学構造 (I) において「**」で規定される結合に存在する、本発明によるポリマーの n 個目の繰返し単位の末端基は、特に制限されず、これらの末端基は、特に本発明によるポリマーの製造方法で用いられる重合法から得られる。よってこれは、開始剤の分解フラグメントや繰返し単位の分解フラグメントであり得る。これらの末端基は好ましくは、水素、ハロゲン、ヒドロキシ、非置換のまたは $-CN$ 、 $-OH$ 、ハロゲンで置換された脂肪族基 (特に、非置換のまたは相応して置換されたアルキル基であり得る)、(複素) 芳香族基から選択され、この (複素) 芳香族基は好ましくは、フェニル基、ベンジル基または α -ヒドロキシベンジルである。

40

50

【0127】

Xの場合、「&&」とは、Xとチアントレン環との結合を表し、「&」とは、XとR^Aとを連結する結合を表す。

【0128】

電極材料は特に、電荷貯蔵体用の電極スラリーまたは電極素子の表面コーティングである。

【0129】

導電性添加剤は、少なくとも1種の導電性材料であり、これは特に炭素材料、導電性ポリマー、金属、半金属、(半)金属化合物からなる群から選択され、好ましくは炭素材料、導電性ポリマーから選択されている。

10

【0130】

導電性添加剤は、より好ましくは炭素材料から選択される。炭素材料は特に、炭素繊維、カーボンナノチューブ、グラファイト、グラフェン、カーボンブラック、フラーレンからなる群から選択されている。

【0131】

導電性ポリマーは特に、ポリピロール、ポリアニリン、ポリフェニレン、ポリピレン、ポリアズレン、ポリナフチレン、ポリカルバゾール、ポリインドール、ポリアゼピン、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)ポリスチレンスルホネート(=PEDOT: PSS)、ポリアセン(Polyarcene)、ポリ(p-フェニレンビニレン)からなる群から選択されている。

20

【0132】

金属は特に、亜鉛、鉄、銅、銀、金、クロム、ニッケル、スズ、インジウムからなる群から選択されている。

【0133】

半金属は特に、ケイ素、ゲルマニウム、ガリウム、ヒ素、アンチモン、セレン、テルル、ポロニウムから選択されている。

【0134】

本発明によれば「(半)金属化合物」とは、金属および半金属同士の化合物、または金属および半金属と他の元素との化合物を意味する。(半)金属化合物は特に、亜鉛、鉄、銅、クロム、ニッケル、スズ、インジウムの酸化物および硫化物、ゲルマニウム、ガリウムのヒ化物、または例えばインジウム・スズ酸化物(ITO)、インジウム・亜鉛酸化物(IZO)、アンチモン・亜鉛酸化物(AZO)、フッ素・スズ酸化物(FTO)もしくはアンチモン・スズ酸化物(ATO)といった物質から選択されている。

30

【0135】

もう1つの好ましい実施形態において、レドックス活性電極材料は、少なくとも1種の結合添加剤を含む。結合添加剤は、当業者に知られており、特に結合特性を示す材料であり、好ましくはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスルホン、セルロース誘導体、ポリウレタンからなる群から選択されるポリマーである。

40

【0136】

本発明は、本発明の第2の態様の本発明による電極材料を含む電極(すなわち「電極素子」)にも関する。

【0137】

本発明は、本発明による電極を含む電荷貯蔵体、特に二次電池にも関する。

【0138】

ここで、レドックス活性電極材料が電荷貯蔵体用の、特に二次電池用の電極素子の少なくとも部分的な表面コーティングとして形成されている実施形態において、電極素子は、基材表面上に少なくとも部分的に層を有する。この層は、特に電荷を貯蔵するためのレド

50

ックス活性材料としての本発明によるポリマーと、特に少なくとも1種の導電性添加剤と、特に少なくとも1種の結合添加剤とを含有する組成物を含む。

【0139】

この組成物（組成物に対する別称は「コンポジット」である）の基材への施与は、当業者に公知の方法によって可能である。特に本発明によるポリマーは、電極スラリーを用いて基材に施与される。

【0140】

電極素子の基材は特に、導電性材料、好ましくは金属、炭素材料、酸化物物質から選択されている。

【0141】

好ましくは、電極素子の基材として適した金属は、白金、金、鉄、銅、アルミニウム、亜鉛またはこれらの金属の組合せ物から選択されている。電極素子の基材として適した好ましい炭素材料は、ガラス状炭素、グラファイトフィルム、グラフェン、炭素シートから選択されている。電極素子の基材として適した好ましい酸化物物質は例えば、インジウム・スズ酸化物（ITO）、インジウム・亜鉛酸化物（IZO）、アンチモン・亜鉛酸化物（AZO）、フッ素・スズ酸化物（FTO）またはアンチモン・スズ酸化物（ATO）、酸化亜鉛（ZO）からなる群から選択されている。

【0142】

電極素子の表面層は少なくとも、電荷を貯蔵するためのレドックス活性材料としての本発明により使用されるポリマーと、少なくとも1種の導電性添加剤と結合添加剤とを含有する。

【0143】

ここで本発明により使用されるポリマーは特に、電極素子の基材に電極スラリーで施与される。

【0144】

電極スラリーは、溶液または懸濁液であり、本発明によるポリマーと、特に上記の導電性添加剤と、上記の結合添加剤とを含む。

【0145】

電極スラリーは好ましくは、溶媒と、電気エネルギーを貯蔵するためのレドックス活性材料を含有するさらなる構成要素（これは特に、本発明によるポリマーである）と、好ましくはさらに導電性添加剤と、結合添加剤とを含む。

【0146】

さらなる構成要素において、電気エネルギーを貯蔵するためのレドックス活性材料（これは特に、本発明によるポリマーである）の割合は好ましくは、5～100重量%であり、導電性添加剤の割合は、0～80重量%、好ましくは5～80重量%であり、結合添加剤の割合は、0～10重量%、好ましくは1～10重量%であり、ここでその合計は100重量%になる。

【0147】

電極スラリーのための溶媒としては、互いに独立して、1種または複数種の溶媒、好ましくは高沸点の溶媒、より好ましくはN-メチル-2-ピロリドン、水、ジメチルスルホキシド、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、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、N, N'-ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミドからなる群から選択されるものが使用される。電気エネルギーを貯蔵するためのレドックス活性材料、特に本発明によるポリマーの、上記の電極スラリーにおける濃度は、好ましくは1～100mg/ml、特に好ましくは5～50mg/mlである。

【0148】

電荷貯蔵体用レドックス活性材料として本発明により使用されるポリマーが正極素子として使用される場合、負極で電荷を貯蔵するためのレドックス活性材料としては、本発明のポリマーよりも低い電気化学電位でのレドックス反応を示す材料が使用される。このよ

10

20

30

40

50

うな材料は好ましくは、炭素材料、特にグラファイト、グラフェン、カーボンブラック、炭素繊維、カーボンナノチューブからなる群から選択されているもの、金属または合金、特にリチウム、ナトリウム、マグネシウム、リチウム-アルミニウム、 Li-Si 、 Li-Sn 、 Li-Ti 、 Si 、 SiO 、 SiO_2 、 Si-SiO_2 錯体、 Zn 、 Sn 、 SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 GeO 、 GeO_2 、 WO_2 、 MoO_2 、 Fe_2O_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ および $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ から選択されているもの、ならびに有機レドックス活性材料からなる群から選択されている。有機レドックス活性材料の例は、安定的な有機ラジカルを有する化合物、有機硫黄単位を有する化合物、キノン構造を有する化合物、ジオン系を有する化合物、共役カルボン酸および共役カルボン酸塩、フタルイミド構造またはナフタルイミド構造を有する化合物、ジスルフィド結合を有する化合物、およびフェナントレン構造を有する化合物、ならびにその誘導体である。負極において上記のレドックス活性オリゴマーまたはポリマー化合物が使用される場合、この化合物はまた、これらのオリゴマーまたはポリマー化合物、導電性添加剤および結合添加剤から任意の比でなるコンポジット、つまり組成物であってもよい。この場合にも導電性添加剤は特に、少なくとも1種の導電性材料、好ましくは炭素材料、導電性ポリマーからなる群から選択されるものであり、特に炭素材料である。炭素材料は特に、炭素繊維、カーボンナノチューブ、グラファイト、カーボンブラック、グラフェンからなる群から選択されており、特に好ましくは炭素繊維である。導電性ポリマーは特に、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)ポリスチレンスルホナート(PEDOT: PSS)、ポリアセン(Polyarcene)からなる群から選択されている。この場合にも結合添加剤は特に、結合特性を示す材料であり、好ましくはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリスルホン、セルロース誘導体、ポリウレタンからなる群から選択されるポリマーである。

【0149】

このコンポジットは、上述のように電極スラリーを用いて、公知の塗膜形成法により基材上の層として存在していてよい。

【図面の簡単な説明】

【0150】

【図1】図面1(図1と略記)に、 CH_2Cl_2 中のモノマー2(実施例1により製造)のサイクリックボルタモグラムの示す(0.1MのTBAPF₆、測定速度100mVs⁻¹)。x軸は電位Vを表し、y軸は電流I(mA)を表す。

【図2】図面2(図2と略記)に、測定電圧V(y軸)を、3を用いて製造した本発明による電極の、1回または10回または100回または250回の充放電サイクル後の容量(x軸)に対して示す(充電レート=1C、つまり60分での満充電)。グラフ中で黒塗りの記号は充電サイクルを示し、白塗りの記号は放電サイクルを示す。

【図3】図面3(図3と略記)は、測定電圧V(y軸)を、4を用いて製造した本発明による電極の、1回または10回または100回または250回の充放電サイクル後の容量(x軸)に対して示す(充電レート=1C、つまり60分での満充電)。グラフ中で黒塗りの記号は充電サイクルを示し、白塗りの記号は放電サイクルを示す。

【0151】

以下の実施例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0152】

実施例

1. 全般事項

1.1 略称

AIBN: アゾビス(イソブチロニトリル)、DMAc: ジメチルアセトアミド、DMAp: ジメチルアミノピリジン、DMF: ジメチルホルムアミド、DVB: ジビニルベンゼン、JohnPhos: (2-ビフェニル)ジ-tert-ブチルホスフィン、NEt

₃ : トリエチルアミン、Pd (dba)₂ : ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0)、NMP : N-メチル-2-ピロリドン、PS : ポリスチレン、SEC : サイズ排除クロマトグラフィー、TBAClO₄ : テトラブチルアンモニウムペルクロラート、TBAF : テトラブチルアンモニウムフルオリド、TBAPF₆ : テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスファート、THF : テトラヒドロフラン、Tol. : トルエン、TVCT : 2, 4, 6, 8-テトラメチル-2, 4, 6, 8-テトラビニルシクロテトラシロキサン。

【0153】

以下の反応スキームに示される括弧内の数字は、合成が記載されたそれぞれの節を指す。

10

【0154】

1. 2 測定法

¹Hおよび¹³C-NMR分光分析を、Bruker AC 300 (300 MHz) の分光計で298 Kで記録した。サイクリックボルタンメトリーおよびガルバノスタット実験については、Biologic VMP 3のポテンシオスタットを用いた。サイズ排除クロマトグラフィーは、Agilent 1200 series System (脱気器 : PSS、ポンプ : G1310A、オートサンプラー : G1329A、オープン : Techlab、DAD検出器 : G1315D、RI検知器 : G1362A、溶離剤 : DMAc + 0.21% LiCl、1 ml/分、温度 : 40 °C、カラム : PSS GRAM guard / 1000 / 30 Å) を用いて行った。

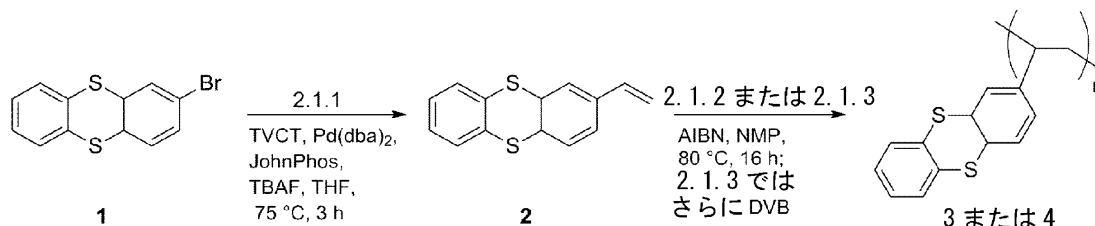
20

【0155】

2. 本発明による例

2. 1 E1 : 2-ビニルチアントレンの合成および重合によるポリ (2-ビニルチアントレン) 3または4の生成

【化22】



30

【0156】

2. 1. 1 2-ビニルチアントレン2の合成

2-ブロモチアントレン (2.07 g、7ミリモル)、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム (0) (121 mg、0.21ミリモル) および (2-ビフェニル) ジーtert-ブチルホスフィン (125 mg、0.42ミリモル) に対して、脱気および不活性ガスの充填 (Sekurieren) を行った。次いで、THF (14 ml)、テトラブチルアンモニウムフルオリド溶液 (7.7 ml、7.7ミリモル、THF中で1 M) および 2, 4, 6, 8-テトラメチル-2, 4, 6, 8-テトラビニルシクロテトラシロキサン (1.21 ml、3.5ミリモル) を加え、この溶液を75 °Cに加熱した。完全に転化した後に (薄層クロマトグラフィーによるモニタリング)、この反応混合物を室温に冷却し、酢酸エチルおよび水で抽出した。有機相をMgSO₄で乾燥させ、溶媒を減圧下で除去した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘプタン) により精製した。1.59 g (6.57ミリモル、94%) の2が白色固体として得られた。

40

【0157】

2のサイクリックボルタモグラムを記録した。このサイクリックボルタモグラムを、図面1 (図1) に示す。

【0158】

【化 2 3】

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz, ppm): δ 7.56 – 7.45 (m, 4H), 7.35 – 7.26 (m, 3H), 6.71 (dd, 1H), 5.81 (d, 1H), 5.33 (d, 1H).

【0 1 5 9】

2. 1. 2 ポリ (2-ビニルチアントレン) 3 の合成

無水DMFおよびAIBN (4.9 mg、0.03ミリモル) 中の2 (242 mg、1ミリモル) の1 M溶液を、3回の凍結-ポンプ-解凍サイクルで不活性化させた。次いで、この溶液を80℃で16時間攪拌した。このポリマーをジエチルエーテル (15 ml) 中で沈殿させ、洗浄し、次いで減圧下で乾燥させた。その際、208 mg (0.86ミリモル、86%) の3が白色固体として得られた。

10

【0 1 6 0】

【化 2 4】

$^1\text{H-NMR}$ (DMF, 300 MHz, ppm): δ 7.61 - 7.01 (b, 7H), 1.5 - 0.8 (b, 3H).

SEC (DMAc, 0.21% LiCl, PS標準): $M_n = 35,500$, PDI 4.8.

【0 1 6 1】

2. 1. 3 ポリ (2-ビニルチアントレン-コ-ジビニルベンゼン) 4 の合成

無水NMP 3 ml 中の2 (727 mg、3ミリモル)、ジビニルベンゼン (3.9 mg、0.03ミリモル) およびAIBN (14.8 mg、0.09ミリモル) の溶液を、3回の凍結-ポンプ-解凍サイクルで不活性化させた。次いで、この溶液を75℃で24時間攪拌した。このポリマーを、ジエチルエーテル/ジクロロメタン 1/1 (45 ml) 中で沈殿させ、洗浄し、次いで減圧下で乾燥させた。その際、691 mg (2.85ミリモル、95%) の4が白色固体として得られた。

20

【0 1 6 2】

2. 1. 4 ポリ (2-ビニルチアントレン) 3 を用いた電極の製造

3を乳鉢で処理して、微粉末を得た。次いで、30 mg の3および10 mg のポリフッ化ビニリデン (PVDF; 結合添加剤として、Sigma Aldrich) に1 ml のNMPを加え、この混合物を16時間攪拌した。この懸濁液をSuper P (登録商標) (カーボンブラック、炭素粒子) 60 mgに加え、均質なペーストが形成されるまでこれを乳鉢で10分間混合した。このペーストを、アルミニウム箔 (15 μm , MIT Corporation) に施与した。生じた電極を、45℃で減圧下で16時間乾燥させた。乾燥させたこの電極の重量に基づいて、この電極に対する活性材料の割合を求めた。アルゴン雰囲気下で、ボタン型電池 (2032型) を組み立てた。MIT Corporation精密ディスクカッター (直径15 mm) を用いて、適切な電極を打ち抜いた。このボタン型電池の底部に、カソードとして使用される電極を配置し、この電極を、多孔質ポリプロピレン膜 (Celgard, MIT Corporation) によってリチウムアノードと隔離した。次いで、このリチウムアノードの上に、ステンレス鋼製の重り (直径15.5 mm、厚さ0.3 mm、MIT Corporation) およびステンレス製のバネ (直径14.5 mm、厚さ5 mm) を配置した。このボタン型電池に電解質 (EC/DMC 3/7 V/V、0.5 Mの LiClO_4) を充填し、カバーで密閉した後、電気プレス機 (MIT Corporation MSK-100D) で封をした。

30

40

【0 1 6 3】

この電池は、3.9 Vで放電プラトーを示す (図2)。

【0 1 6 4】

この電池は、最初の充放電サイクルでは103 mAh/gの容量 (理論的に可能な容量の93%) を示し、250回の充放電サイクル後には81 mAh/gの容量を示す (図2)。

【0 1 6 5】

50

2. 1. 5 ポリ（２－ビニルチアントレンーコージビニルベンゼン）４を用いた電極の製造

４を乳鉢で処理して、微粉末を得た。次いで、４００ｍｇの４および５０ｍｇのポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ；結合添加剤として、Sigma Aldrich）に１０ｍｌのＮＭＰを加え、この物質を、溶解装置で５０℃で２０００rpmで溶解させた。この溶液にSuper P（登録商標）（炭素粒子）５５０ｍｇおよび必要に応じてＮＭＰを加え、これを８０００rpmで３０分間混合した。得られたペーストを、アルミニウム箔（１５μm、MIT Corporation）に施与した。生じた電極を、４０℃で減圧下で２４時間乾燥させた。乾燥させたこの電極の重量に基づいて、この電極に対する活性材料の割合を求めた。アルゴン雰囲気下で、ボタン型電池（２０３２型）を組み立てた。MIT Corporation精密ディスクカッター（直径１５mm）を用いて、適切な電極を打ち抜いた。このボタン型電池の底部に、カソードとして使用される電極を配置し、この電極を、多孔質ポリプロピレン膜（Celgard、MIT Corporation）によってリチウムアノードと隔離した。次いで、このリチウムアノードの上に、ステンレス鋼製の重り（直径１５．５mm、厚さ０．３mm、MIT Corporation）およびステンレス製のバネ（直径１４．５mm、厚さ５mm）を配置した。このボタン型電池に電解質（EC／DMC ３／７ V／V、１MのLiClO₄）を充填し、カバーで密閉した後、電気プレス機（MIT Corporation MSK-100D）で封をした。

【０１６６】

この電池は、３．９Vで放電プラトーを示す（図３）。

【０１６７】

この電池は、最初の充放電サイクルでは約１０３mAh／gの容量を示し、２５０回の充放電サイクル後には約８５mAh／gの容量を示す（図３）。

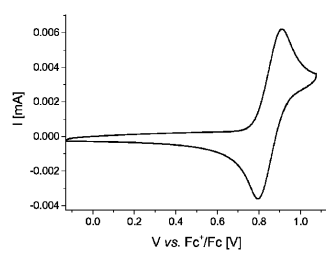
【０１６８】

３． 結果

本発明によるポリマー３（第２．１．４節）の場合に観察された２５０回の充放電サイクル後の８１mAh／gという値は、本発明によるポリマーが、従来技術、すなわちSpeerらにより記載されたノルボルネニル骨格をベースとするポリマーよりも優れていることを示す。Speerらの図面４（第１５２６３ページ）に示されているように、従来技術のポリマーを用いて製造された電池は、約６３mAh／gの最大比容量を有する。この値は、本発明によるポリマーを用いた場合に２５０回の充放電サイクル後になおも得られる８１mAh／gという値を下回る。これは、本発明によるポリマーによって、より高い放電電圧およびより高いサイクル安定性が可能となることを示す。これは、非常に驚くべきことであった。

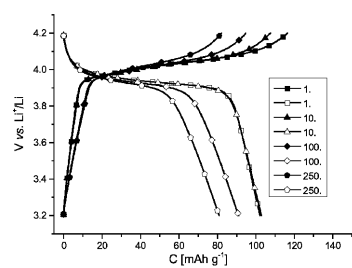
【図 1】

Fig. 1



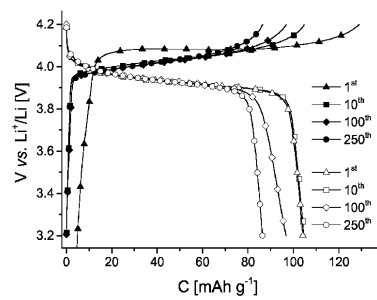
【図 2】

Fig. 2



【図 3】

Fig. 3



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 G 11/30 (2013.01) H 0 1 G 11/30
C 0 8 F 28/06 (2006.01) C 0 8 F 28/06

(74)代理人 100162880

弁理士 上島 類

(72)発明者 アンドレアス ヴィルト

ドイツ連邦共和国 ハルタン・アム・ゼー ヨハネスシュトラッセ 6 1

(72)発明者 ウルリヒ シューベアト

ドイツ連邦共和国 イェナ ボッツシュトラッセ 5

(72)発明者 ベアンハート ホイプラー

ドイツ連邦共和国 ホーフ オイセレ パイロイターシュトラッセ 3 4

審査官 福井 晃三

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 1 9 7 2 2 1 (J P, A)

特開 2 0 0 8 - 0 6 6 1 2 5 (J P, A)

特開 2 0 1 2 - 0 2 8 1 1 7 (J P, A)

特開 2 0 1 0 - 1 8 6 1 0 6 (J P, A)

特開 平 0 1 - 2 9 4 7 1 8 (J P, A)

SPEER, M. E. et al., Thianthrene-functionalized polynorbornenes as high-voltage materials for organic cathode-based dual-ion batteries, Chemical Communications, 2 0 1 5 年, Vol.51, p. 15261-15264

HOPFF, H. et al., Über 2-Vinylthianthren und seine Polymerisationsprodukte, Die Makromolekulare Chemie, 1 9 6 3 年, Vol.60, No.1, p. 129-138

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2

H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7

H 0 1 G 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 6

C 0 8 F 2 8 / 0 6

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)