

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2024-524040

(P2024-524040A)

(43)公表日 令和6年7月5日(2024.7.5)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 1 B 17/98 (2006.01)	C 0 1 B 17/98	5 H 0 2 1
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M 4/38	Z 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/62	Z 5 H 0 5 0
H 0 1 M 4/587(2010.01)	H 0 1 M 4/587	
H 0 1 M 4/1397(2010.01)	H 0 1 M 4/1397	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全22頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2023-575699(P2023-575699)	(71)出願人 515015252 ドレクセル ユニバーシティ アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 フィラデルフィア チェスナット ストリート 3 1 4 1
(86)(22)出願日 令和4年6月10日(2022.6.10)	
(85)翻訳文提出日 令和6年1月31日(2024.1.31)	
(86)国際出願番号 PCT/US2022/072881	
(87)国際公開番号 WO2022/261672	
(87)国際公開日 令和4年12月15日(2022.12.15)	(74)代理人 100104411 弁理士 矢口 太郎
(31)優先権主張番号 63/209,318	(72)発明者 パイ、ラフル ナゲーシュ アメリカ合衆国、1 9 1 0 4 ペンシルバニア州、フィラデルフィア、4 1 1 サウス 4 4 ス ストリート、2 エフ
(32)優先日 令和3年6月10日(2021.6.10)	(72)発明者 カルラ、ピバ アメリカ合衆国、1 9 0 6 0 ペンシルバニア州、ガーネット バレー、1 0 0 3 ライアンズ ラン
(33)優先権主張国・地域又は機関 米国(US)	
(31)優先権主張番号 63/210,238	
(32)優先日 令和3年6月14日(2021.6.14)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 米国(US)	
(81)指定国・地域 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA)	

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 カルコゲンホストとしてのオニウム塩由来材料

(57)【要約】

【要約】

【解決手段】 二次元(2D)遷移金属酸化物および/または炭化酸化物を硫黄と組み合わせることにより、Li-S電池に使用するためのカソードを形成することができ、この電池は高容量および他の魅力的な特性を示す。従って、本明細書では、硫黄、二次元遷移金属炭化酸化物、および選択的に導電性材料を含む混和物を形成する工程を含む方法を提供する。また、硫黄、二次元遷移金属炭化酸化物、および選択的に導電性材料を含む電極も提供される。さらに、エネルギーセルが提供され、前記エネルギーセルは、本開示に係る第1の電極を含む。さらに、方法が提供され、前記方法は、本開示に係るエネルギーセルを放電する工程、または本開示に係るエネルギーセルを充電する工程を含む。また、本開示に係るエネルギーセルを含む、電気デバイスも提供される。

【選択図】 図1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

カルコゲン、1 D a、および選択的に導電性材料を含む、組成物。

## 【請求項 2】

請求項 1 記載の組成物において、前記カルコゲンが硫黄を含む、組成物。

## 【請求項 3】

請求項 2 記載の組成物において、前記組成物が、 $1 \text{ cm}^2$  あたり約  $0.05 \sim$  約  $150 \text{ mg}$  カルコゲン、選択的に、 $1 \text{ cm}^2$  あたり約  $1 \sim$  約  $20 \text{ mg}$  カルコゲンのローディングで存在するカルコゲンを含み、前記カルコゲンは選択的に硫黄を含む、組成物。

## 【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の組成物において、前記 1 D a が酸化チタンおよび/または炭化酸化チタンを含む、組成物。

## 【請求項 5】

電極であって、前記電極は、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の組成物を含み、前記電極は、選択的に、カソードとして構成される、電極。

## 【請求項 6】

請求項 5 記載の電極において、前記電極は、セラミックマトリックス複合体 (CMC)、スチレンブタジエンゴム (SBR)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリアクリル酸 (PAA)、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリエチレングリコール (PEG)、カルボキシメチルキトサンナトリウム (CCTS)、アルギン酸ナトリウム (SA)、またはそれらの任意の組み合わせを含む、電極。

## 【請求項 7】

請求項 5 記載の電極において、(a) 前記電極が約  $300 \sim 1675 \text{ mAh g}^{-1}$  の容量を示すか、(b) 前記電極が少なくとも約 10 サイクルにわたって実質的に同じ容量を示すか、または (a) および (b) の両方を示す、電極。

## 【請求項 8】

エネルギーセルであって、前記エネルギーセルは請求項 5 記載の第 1 の電極を含む、エネルギーセル。

## 【請求項 9】

請求項 8 記載のエネルギーセルにおいて、前記エネルギーセルが第 2 の電極を含み、前記第 2 の電極が、アルカリ金属 (alkali metal)、アルカリ金属 (alkaline metal)、遷移金属、グラファイト、合金、シリコン、グラフェン、またはそれらの任意の組合せを含む、エネルギーセル。

## 【請求項 10】

請求項 9 記載のエネルギーセルにおいて、前記第 2 の電極が、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、銅、チタン、ニッケル、コバルト、鉄、およびアルミニウムのうちの少なくとも 1 つを含む、エネルギーセル。

## 【請求項 11】

請求項 9 記載のエネルギーセルにおいて、前記第 1 の電極がカソードとして特徴付けられ、前記第 2 の電極がアノードとして特徴付けられる、エネルギーセル。

## 【請求項 12】

請求項 8 記載のエネルギーセルにおいて、電解質をさらに含み、前記電解質は、選択的に、エーテルおよび/または炭酸塩を含む、エネルギーセル。

## 【請求項 13】

請求項 12 記載のエネルギーセルにおいて、セパレータをさらに含み、前記セパレータは、選択的に、ポリプロピレン、ポリエチレン、ガラス繊維、または多孔性ゴムのうちの 1 つまたはそれ以上を含む、エネルギーセル。

## 【請求項 14】

方法であって、前記方法は、請求項 8 記載のエネルギーセルを放電する工程、または請求項 8 記載のエネルギーセルを充電する工程を含む、方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 15】

請求項 8 記載のエネルギーセルを含む、電気デバイス。

## 【請求項 16】

方法であって、カルコゲン、1 D a、および選択的に導電性材料を含む混和物を形成する工程を含む、方法。

## 【請求項 17】

請求項 17 記載の方法において、前記導電性材料が炭素質材料を含む、方法。

## 【請求項 18】

請求項 16 ~ 17 のいずれか一つに記載の方法において、前記 1 D a が酸化チタンおよび/または炭化酸化チタンを含む、方法。 10

## 【請求項 19】

請求項 16 ~ 17 のいずれか一つに記載の方法において、前記カルコゲンが硫黄を含む、方法。

## 【請求項 20】

請求項 16 ~ 17 のいずれか一つに記載の方法において、前記混和物から電極を形成する工程をさらに含む、方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

20

(関連出願の相互参照)

本出願は、2021年6月10日に提出された米国特許出願第63/209,318号「Two-Dimensional Titanium Carbonyl Sulfide Immobilizers」、および2021年6月14日に提出された米国特許出願第63/210,238号「Onium Salt Derived Materials As Chalcogen Hosts」の優先権およびその利益を主張するものであり、前記出願の全体は、あらゆる目的のために参照により本明細書に組み込まれる。

## 【0002】

(政府の権利)

30

本発明は、アメリカ国立科学財団(National Science Foundation)から授与された助成金第1919177号の下、政府の支援を受けて行われたものである。政府は本発明について一定の権利を有する。

## 【0003】

(技術分野)

本開示は、充電式電池に有用な材料の分野、特にカソード材料の分野に関する。

## 【背景】

## 【0004】

過去数十年にわたり、化石エネルギーの限られた供給と環境への悪影響に対する懸念が高まり続けているため、効率的なエネルギー貯蔵装置に対する需要が着実に増加している。高い重量エネルギー密度により、充電可能なリチウムイオン電池が商業市場で主流となっている。しかし、リチウムイオン化学は理論的限界に達しており、次世代化学の開発が急務となっている。 40

## 【0005】

硫黄は次世代充電式電池システムのカソード材料として有望であり、理論比容量は $1675 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ で、層状金属酸化物に基づく現在のリチウムイオン電池のカソード材料の約5倍である。とはいえ、硫黄や他のカルコゲンの電気伝導率の低さ、電解液中への多硫化物の溶解、および放電中の硫黄の体積膨張といった固有の問題により、実用的なリチウム硫黄(Li-S)カソード(金属とカルコゲンの組み合わせの一例)には多大な障害がある。これらの問題は、サイクル寿命をさらに短くし、低い比容量をもたらす。 50

## 【0006】

従って、充電式電池に硫黄（または他のカルコゲン）を使用できるカソード材料に対する長年のニーズがある。

## 【発明の概要】

## 【0007】

上記ニーズを満たすために、本開示が特に提供するものは、カルコゲンと、1Da（すなわち、一次元アナターゼ材料）を含む組成物と、選択的に導電性材料と、を含む、組成物である。前記1Daは、クウォット（quat）由来ナノ材料（QDN）と呼ぶことができる。

## 【0008】

1Daは、酸化物ベースのナノフィラメントおよび/またはサブナノフィラメントであっても良く、選択的に炭素の量を含んでも良い（本明細書に記載されるように、ナノフィラメントは、例えば、チタンを含むことができる）。組成物は、粉末微粒子が酸化物ベースのナノフィラメントおよび/またはサブナノフィラメントを含むメソポーラス粉末として存在することができる。1Da組成物は、フレーク、例えば1Daフィラメントで（例えば、自己集合を介して）形成された二次元体の形態で存在することができる。また、1Da組成物は、三次元体、例えば、ナノ粒子として存在することもできる。

## 【0009】

1Daは、ナノまたはバルクアナターゼのXRDパターンと比較すると、約38°および約55°の2シータ（2θ）において減少した（104）および（105）ピークを示す、XRDパターンを示すことができる。1Daナノフィラメントおよび/またはサブナノフィラメントは、いくつかの実施形態において、バルクアナターゼのラマンスペクトルに非常に類似したラマンスペクトルを示すが、本明細書に記載されるように、XRDスペクトルに関してはバルクアナターゼとは異なる。

## 【0010】

1Daは、出発材料（例えば、MAX相材料、炭化物、窒化物、ホウ化物、硫化物、金属など）を、オニウム塩（アンモニウム塩、TMAOH、TBAOH、TPAOHなど）と共に、例えば、常圧下で室温～100℃の温度で反応させることによって得ることができる。混和物は、選択的にアンモニウム塩を含むことができる。1Daは、前述のように、二次元材料として存在できるが、これは要件ではなく、1Daはまた、ナノ粒子、ナノリボン、ナノウイスキー、ナノチューブ、一次元材料（例えば、繊維）、もしくは他の形態で存在できる。

## 【0011】

また、電極が提供され、前記電極は本開示（例えば、態様1～4のいずれか一つ）に係る組成物を含み、前記電極は選択的にカソードとして構成される。

## 【0012】

さらに、エネルギーセルが提供され、前記エネルギーセルは、本開示（例えば、態様5～7のいずれか一つ）に係る第1の電極を含む。

## 【0013】

また、方法が開示され、前記方法は、本開示によるエネルギーセルを放電する工程（例えば、態様8～13のいずれか一つ）、または本開示によるエネルギーセルを充電する工程（例えば、態様8～13のいずれか一つ）を含む。

## 【0014】

さらに、本開示（例えば、態様8～13のいずれか一つ）によるエネルギーセルを含む、電気デバイスが提供される。

## 【0015】

また、カルコゲン、1Da、および選択的に導電性材料を含む混和物を形成する工程を含む方法も提供される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0016】

10

20

30

40

50

必ずしも縮尺通りに描かれていない図面において、同様の数字は、異なる図において同様の構成要素を表す場合がある。異なる文字の接尾辞を有する同様の数字は、同様の構成要素の異なる例を表す場合がある。図面は、本明細書で議論される様々な態様を、限定ではなく例として一般的に示す。

【0017】

【図1】(a)サイクリックボルタンメトリー(CV)曲線、(b)二次元炭酸化チタン(1Da)カソードのLi-Sセルにおける様々な電流速度での充放電曲線、(c)0.2Cでのサイクル安定性。ローディング(Loading)は0.8mg。容量量は衰える前の約300サイクルの間、約1000mAh/gでおおよそ一定であった。

【図2】カソードの70%を占める2種類のTiC由来の1Da硫黄複合体の電気化学サイクルを示しており、面積ローディング(area loading)は1mg-cm<sup>-2</sup>である。

【図3】50度Cで5日間、0.7mgの硫黄を添加し、さまざまなサイクル速度で形成されたTiC 1Daのサイクリックボルタンメトリーを示している。

【図4】50度Cで5日間、0.7mgの硫黄を添加して形成されたTiC 1Daの例示的な速度試験を示しており、1Cで良好な速度能力を示している。

【図5】50度Cで5日間形成された1Da(TiC)材料の容量寄与を示しており、リチウム硫黄の電圧ウィンドウである1.8V~2.6Vの電圧ウィンドウにおいて、1Da TiCの容量寄与が低いことを示している。TiC 1Daの比容量は5mAh/gで、2サイクル目には1.4mAh/gまで低下した。

【図6】TiC QDNsとの相互作用を観察するための視覚的なポリスルフィド試験である。カーボンブラックと比較して、1Dasは7日後の写真に見られるように、より多くのポリスルフィドを除去した。0.5mMおよび2mMの2種類の濃度で行った。

【図7】TiC 1Daと硫黄を用いたサイクルカソードの使用後XPSを示す。S2pスペクトルにおけるポリチオネートピークの出現を示し、TiC 1Daのポリスルフィド吸光度の電極触媒メカニズムを解明している。特定の理論に束縛されることなく、S2pとTi2pスペクトルの両方にリチウム硫黄ピークが出現することは、ルイス酸塩基結合のメカニズムを示している。

【図8】初期のTiC 1Daと使用後のTiC 1Daを比較したもので、Ti-Oピークのシフト(紺色と桃色)を示している。特定の理論に束縛されることなく、チタンの配位数の変化がこのような結合エネルギーのシフトを生じさせることから、このことはさらにポリスルフィドとTiC 1Das中のチタンとの相互作用を示唆している。

【図9】様々な超音波処理と反応温度におけるTiC 1Dasの例示的なSEMである。80度Cで3日間形成されたTiC 1Daは、50度C、5日間で形成されたTiC 1Daよりも繊維状の表面を示した。

【図10】本開示によるカソードの例示的なSEMを示す。

【図11】使用後カソードの上面(左)と下面(右)のSEM写真を示す。

【図12】使用後カソードのSEM写真(断面)を示す。

【図13】1mgの硫黄を添加したTiB 1Da(80度Cで3日間形成)のLi-Sセルの例示的な性能を示す。

【図14】80度C、3日間で形成された1Das TiBのSEMを示す。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本開示は、所望の実施形態の以下の詳細な説明およびそこに含まれる例を参照することにより、より容易に理解される。

【0019】

別段の定義がない限り、本明細書で使用されるすべての技術用語および科学用語は、当業者によって一般的に理解されるのと同じ意味を有する。矛盾する場合には、定義を含む本明細書が優先する。好ましい方法および材料は以下に記載されているが、本明細書に記載されているものと類似または同等の方法および材料を、実施または試験において使用する

10

20

30

40

50

ることができる。本明細書に記載された全ての刊行物、特許出願、特許およびその他の文献は、参照によりその全体が組み込まれる。本明細書に開示された材料、方法、および実施例は、例示に過ぎず、限定を意図するものではない。

**【0020】**

単数形の「a」、「an」、「the」は、文脈上明らかにそうでない場合を除き、複数形の指示物を含む。

**【0021】**

本明細書および特許請求の範囲で使用される場合、用語「含む (comprising)」は、実施形態「から成る (consisting of)」および「から本質的に成る (consisting essentially of)」を含む場合がある。本明細書で使用される用語「含む (comprise) (複数可)」、「含む (include) (複数可)」、「有する (having)」、「有する (has)」、「できる (can)」、「含有する (contain) (複数可)」およびそれらの変形は、命名された成分/工程の存在を必要とし、他の成分/工程の存在を許容する、オープンエンドの経過的な句、用語、または単語であることが意図される。しかしながら、このような記載は、列挙された成分/工程「から成る (consisting of)」および「から本質的に成る (consisting essentially of)」として組成物または工程を記載するものでもあり、これは、命名された成分/工程の存在のみを、そこから生じる可能性のある不純物とともに許容し、他の成分/工程を除外するものである。

10

20

**【0022】**

本明細書で使用する場合、「約 (about)」および「その近傍 (at or about)」という用語は、問題の量または値が、ほぼまたはほぼ同じ他の値を指定した値であり得ることを意味する。本明細書で 사용되는場合、別段の指示または推論がない限り、それは公称値  $\pm 10\%$  の変動であると一般的に理解される。この用語は、類似の値が特許請求の範囲に記載された同等の結果または効果を促進することを伝えることを意図している。すなわち、量、サイズ、配合物、パラメータ、および他の量および特性は、正確ではなく、正確である必要はないが、公差、換算係数、四捨五入、測定誤差など、および当業者に公知の他の要因を反映して、所望に応じて近似値および/またはより大きくまたはより小さくすることができるものと理解される。一般に、量、サイズ、処方、パラメータ、または他の量もしくは特性は、そのように明示されているか否かにかかわらず、「約 (about)」または「概算 (approximate)」である。定量的な値の前に「約 (about)」が使用される場合、特に別段の記載がない限り、パラメータには特定の定量的な値自体も含まれると理解される。

30

**【0023】**

反対の指示がない限り、数値は、同じ有効数字に減じた時に同じである数値、および数値を決定するために本願明細書に記載されているタイプの従来の測定技術の実験誤差未満だけ記載値と異なる数値を含むと理解されるべきである。

**【0024】**

本明細書に開示されるすべての範囲は、言及される終点を包含し、終点とは独立している (例えば、「2グラム~10グラムの間、およびすべての中間値を含む」)。本明細書に開示される範囲の終点および任意の値は、正確な範囲または値に限定されず、これらの範囲および/または値に近似する値を含むように十分に不正確である。すべての範囲は組み合わせ可能である。

40

**【0025】**

本明細書で使用されるように、近似的な表現は、それが関連する基本的な機能に変化をもたらすことなく変化する可能性のあるあらゆる定量的表現を修正するために適用することができる。したがって、「約 (about)」や「実質的に (substantially)」などの用語によって修飾された値は、場合によっては、指定された正確な値に限定されないことがある。少なくとも場合によっては、近似的な表現は、その値を測定する

50

ための計器の精度に対応することがある。また、修飾語「約」は、2つの端点の絶対値によって定義される範囲を開示するものと考えべきである。例えば、「約2～約4」という表現は、「2～4」の範囲も開示する。用語「約」は、示された数値のプラスマイナス10%を指す場合がある。例えば、「約10%」は9%から11%の範囲を示すことがあり、「約1」は0.9から1.1を意味することがある。「約」の他の意味は、四捨五入など文脈から明らかな場合があるため、例えば「約1」は0.5～1.4を意味する場合もある。さらに、用語「含む ( c o m p r i s i n g ) 」は、用語「含む ( i n c l u d i n g ) 」のオープンエンドな意味を有すると理解されるべきであるが、用語「から成る ( c o n s i s t i n g ) 」のクローズドな意味も含む。例えば、成分AおよびBを含む組成物は、A、Bおよび他の成分を含む組成物であっても良いが、AおよびBのみからなる組成物であっても良い。本明細書で引用されるあらゆる文書は、あらゆる目的のためにその全体が参照により組み込まれる。

10

#### 【0026】

二次元 ( 2 D ) 材料は、そのユニークな物理的・化学的特性から、広範なエネルギー貯蔵用途で急激に注目を集めている。二次元材料は、高い気孔率、比表面積の増加、良好な結晶性、高い導電性、豊富で調整可能な表面活性部位などの特徴を示している。前述の特性により、二次元材料はエネルギー貯蔵システムのホストとして適している。さらに、二次元材料には三次元材料にはない利点がある。また、文献によれば、二次元材料を作製する唯一の方法は、層状固体をエッチングすることである。

#### 【0027】

本明細書で提供されるのは、特に、ボトムアップ・アプローチによって1Da材料を大量生産する新規な方法であり、Li-S電池やその他の電池、例えばカルコゲンを含む電池のためのアプローチである。このような材料は、室温付近で非層状前駆体を用いて初めて合成され、特に導電性や官能基が調整可能であるなど、特性が改善された。これらの材料の独特な特性は、特に以下の点でLi-S系にとって注目に値する。

20

#### 【0028】

硫黄の絶縁性と導電性1Daの組み合わせは、硫黄カソードの全体的な利用率を向上させる。

#### 【0029】

表面上の豊富な官能基、すなわち水酸基および酸素基は、Ti (または他の遷移金属) の調整可能な酸化状態および欠陥と相まって、リチウムポリスルフィドと結合する親和性を提供し、シャトル効果を抑制することができる。さらに、官能基はチオ硫酸塩やポリチオネートなどの錯体を形成し、リチウムポリスルフィドとの結合能力を向上させることができる。

30

#### 【0030】

開示された1Da材料と硫黄を混合した自立型フレキシブルフィルムは、サイクル中の体積変化を緩衝するとともに、良好な柔軟性を提供することができる。

#### 【0031】

調整可能な官能基を持つ導電性シート表面は、触媒特性も付与することができ、変換速度をさらに高めることができる。

40

#### 【0032】

リチウム-硫黄系のサイクル寿命延長における1Daの効果を探るため、コイン電池構成における1Daの挙動を試験した。図1Aは、1.8～2.6V (対Li/Li<sup>+</sup>) の範囲において、0.1mV・s<sup>-1</sup>のスキャンレートでの典型的なサイクリックボルタメトリー (CV) 曲線を示している。CV曲線は、2つの鋭く明確なカソードピークと1つのアノードピークを示している。2.3Vの最初のカソードピークは、長鎖リチウムポリスルフィド (LiPs) へのS還元 (S<sub>8</sub>) に起因し、2番目のピークは、その後のLiPsのLi<sub>2</sub>S<sub>2</sub>/Li<sub>2</sub>Sへの還元に関連している。最初のアノードピーク後のピークシフトは、LiPがS<sub>8</sub>に再析出する際の核生成/再編成によるものと考えられる。図1Bは、CV結果と一致する典型的な放電プラトーである。TiCO/S複合電極は、0

50

、1、0.2、0.5 C レートでそれぞれ1300、1200、1050 mAh g<sup>-1</sup>の容量を示した。このような高容量は、TiCOの導電性と、LiPと結合する可能性のある表面活性サイトとが関連している可能性がある。カソードの長期安定性を評価するため、0.83 mg cm<sup>-2</sup>のSローディングで0.5 Cでサイクルさせた。図1Cによると、セルの初期容量は~1300 mAh g<sup>-1</sup>で、最初の5サイクル後には~1000 mAh g<sup>-1</sup>に安定する。この初期容量の低下は、0.1 Cと0.2 Cの低速度での2回のコンディショニングサイクルに関連している。複合体は、約300サイクル後に~1000 mAh g<sup>-1</sup>の容量を示し、約100%の保持率を示した。容量は300サイクル後に低下する。これらの値は、1 Da フレークと市販のS粉末を乳鉢と乳棒を使ってスラリー状にブレンドしたカソードであることを考えると、素晴らしいものである。

10

## 【0033】

## 実験

Li-S電池における硫黄ホストとしての1 Dasの性能を評価するため、スラリーベースの方法で1 Da / Sカソードを作製した。簡単に説明すると、35重量%の真空乾燥1 Das、35重量%の硫黄S、20重量%の導電性カーボン(Alfa Aesar、Super P)、および10重量%の電池グレードPVDFバインダー(MTI Corp.、米国)を混合してスラリーを調製した。材料を乳鉢と乳棒で均一になるまで手で粉砕した。その後、N-メチル-2-ピロリドン(TCI、米国)を、スラリーの目に見える粘度と均一性が要求されるまでゆっくりと添加した(~25分)。その後、スラリーをドクターブレード(MTI、米国)を用いてアルミニウム箔上に20 μmの厚さで注いだ。注いだ後、スラリーを密閉ヒュームフード下で2時間保持した後、真空オープンに移し、50 で12時間乾燥させた。

20

## 【0034】

乾燥した1 Da / Sカソードを穴あけパンチ(直径11 mm)で切断し、円板状にした。その後、電極の重量を測定し、Arを充填したグローブボックス(MBraun Labstar、O<sub>2</sub> 1 ppm、H<sub>2</sub>O 1 ppm)に移した。1 Da / Sカソード、直径15.6 mm、厚さ450 μmのLiディスク負極(Xiamen TMAX Battery Equipment)、3層セパレータ(Celgard 2325)、ステンレス製バネと2枚のスペーサー、電解液を用いて、CR2032(MTI CorporationおよびXiamen TMAX Battery Equipment)コイン型Li-Sセルを組み立てた。電解液は、1,2-ジメトキシエタンと1,3-ジオキソランを1:1の体積比で混合した1 M LiTFSiに1重量%のLiNO<sub>3</sub>を加えたもので、TMAX Battery Equipment、中国から購入し、微量の酸素と水分を含んでいた(H<sub>2</sub>O 6 ppm、O<sub>2</sub> 1 ppm)。組み立てたコイン電池は、室温で電気化学実験を行う前に、開回路電位で10時間静止させた。サイクリックボルタメトリーは、ポテンショスタット(Biologic VMP3)を用いて、Li/Li<sup>+</sup>、電圧1.8~2.6 V間を0.1 mV · s<sup>-1</sup>のスキャンレートで行った。長時間のサイクル安定性試験は、バッテリーサイクラー(Neware BTS 4000)を用いて、電圧1.8~2.6 V間で異なるレート(ここで1 C = 1675 mAh · g<sup>-1</sup>)で実施した。Li-Sセルは、最初のサイクルでは0.1 C、2回目のサイクルでは0.2 C、その後は0.5 Cでコンディショニングした。

30

40

## 【0035】

図2は、カソードの70%を占める2種類のTiC由来の1 Das硫黄複合体の電気化学サイクルであり、面積ローディングは1 mg · cm<sup>-2</sup>である。示すように、50度Cで5日間反応させたTiC/S複合体は容量を維持した。このように、50度Cで5日間保存したTiC/S複合体は、80度Cで3日間保存したTiC/S複合体よりも高いサイクル数で容量を維持した。Cで3日間処理したTiC/S複合体よりも高いサイクル数で容量を保持した。これは図2の左と右のパネルの両方に示されている。

## 【0036】

図3は、0.7 mgの硫黄を添加した50 C 5日 1 Dasの、様々なサイクルレ-

50

トでのサイクリックボルタンメトリーを示している。

【0037】

図4は、50°C 5日 TiC由来の1Das 0.7mgの例示的なレート研究を示している。示されるように、開示された材料は、0.1C、0.2C、および0.5Cに対して1Cで良好なレート能力を示し、開示された材料の性能を実証した。

【0038】

図5は、50°Cで5日間製造された1Da TiC材料の容量寄与を示している。示されるように、1Da TiCは、リチウム硫黄の電圧ウィンドウである1.8V~2.6Vの電圧ウィンドウで低容量寄与を示す。TiC 1Daの比容量は5mAh/gで、2サイクル目には1.4mAh/gまで低下する。

10

【0039】

図6は、TiC 1Dasとの相互作用を観察するための、目視によるポリスルフィド試験である。カーボンブラックと比較して、1Dasは7日後の写真に見られるように、より多くのポリスルフィドを除去した。濃度は0.5mMと2mMの2種類を作成した。

【0040】

図7は、TiC 1Dasと硫黄を用いたサイクルカソードの使用後XPSである。S 2pスペクトルにおけるポリチオネートピークの出現は、TiC 1Dasのポリスルフィド吸光度の電極触媒メカニズムを解明している。さらに、S 2pスペクトルとTi 2pスペクトルの両方にリチウム硫黄ピークが出現したことから、ルイス酸塩基結合のメカニズムが明らかになった。

20

【0041】

図8は、初期のTiC 1Dasと使用後のTiC 1Dasを比較したもので、Ti-Oピーク（紺色と桃色）のシフトを示している。特定の理論に束縛されることなく、チタンの配位数の変化が結合エネルギーにこのようなシフトを生じさせることから、このことはさらにポリスルフィドとTiC 1Das中のチタンとの相互作用を示唆している。

【0042】

図9は、様々な超音波処理と反応温度におけるTiC 1Dasの例示的なSEMである。80°Cで3日間、2時間の超音波処理を行った試料は、50°Cで5日間、2時間の超音波処理を行ったサンプルと比較して、より繊維状の表面を示した。

【0043】

図10は、本開示によるカソードの例示的なSEMである。

30

【0044】

図11は、使用後の1Das (TiC) カソードの上面(左)と下面(右)のSEM写真である。見られるように、カソードは使用後もその形態を維持している。

【0045】

図12は、使用後の1Das (TiC) カソードのSEM写真(断面)である。見られるように、カソードは使用後もその形態を維持している。

【0046】

図13は、80°Cで3日間、1mgの硫黄を添加したLi-Sセル用に作製されたTiB 1Das材料の性能を示している。

40

【0047】

図14は、80°Cで3日間作成された1Das TiBのSEMである。

【0048】

製造

以下の開示は例示であり、本開示または添付の特許請求の範囲を限定するものではない。

【0049】

例示的なTiC 1Das

簡単に説明すると、市販の炭化チタン(Alfa Aesar社製200メッシュ)またはホウ化チタンを、Alfa Aesar社製の水酸化テトラメチルアンモニウム(T

50

MAOH)と、TMAOH 10 mlに対して1 gの割合で配合する。これを50 Cで5日間、または80 Cで3日間、激しく攪拌しながら反応させる。その後、生成物を絶対エタノールで5回洗浄する。得られたペレットを純水と混合することにより1 Dasを抽出し、コロイド状にする。未反応の炭化チタンはこの段階で遠心分離機を通して除去される。その後、1 Dasのコロイドを加えて5 M塩化リチウム(Alfa Aesar社製)と24時間攪拌する。得られた混合物を純水で洗浄し、pHが中性になるまで遠心分離する。このコロイドをアルゴン(Air gas)バブリングで15 C以下に保ちながら2時間超音波処理する。その後、コロイドを真空濾過し、凍結乾燥して1 Dasのフィルムを形成する。

#### 【0050】

10

##### Li-S電池用電極の調製

複合電極は、典型的なスラリー法で作製した。例えば、100 mgのスラリーに対して、35 mgの凍結乾燥TiC 1 Dasを35 mgの硫黄(Alfa Aesar)と合わせて硫黄複合体を形成する。次に、20 mgの導電性カーボンSuper P(Alfa Aesar)を、10 mgの電池グレードのポリフッ化ビニリデン(PVDF)バインダー(MTI)に加えた。粉末をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)(TCI)と滴下混合し、通常約400マイクロリットルのジルコニア混合ボールをポリプロピレン製フラックテクカップに入れた。このスラリーをフラックテクプラネタリーミキサーで2000 rpmで合計8分間混合し、この時点でスラリーは所望の粘度に達した。得られたスラリーをアルミホイル上にブレードキャストした。鑄造後、スラリーを真空オーブンに移し、50 で12時間乾燥させた。その後、電極を再度凍結乾燥して水分を除去し、真空下で24時間保持した。

20

#### 【0051】

##### コイン電池の製造

乾燥した鑄造電極を直径11 mmのコインセル用カソードに打ち抜いた。これらを計量し、アルゴン(Air gas)を充填したグローブボックス(Mbraun, Labstar, O<sub>2</sub> 1 ppm, H<sub>2</sub>O 1 ppm)の前室に移した。電極はCR2032(MTIおよびXiamen TMAX Battery Equipment, 中国)のコイン型セルに組み込んだ。組み立てには、厚さ750 μmのリチウム金属箔(Alfa Aesar)の直径13 mmの円盤と、19 mmのセルガード2325セパレーターも使用した。リチウム金属箔はステンレス製スペーサーの上に置かれ、圧力は1本のステンレス製スプリングで供給された。セルで使用した電解液は、1,2-ジメトキシエタンと1,3-ジオキソランを1:1の体積比で混合した1 Mのリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSi)に1重量%の硝酸リチウム(LiNO<sub>3</sub>)を加えたもので、含水量は1 ppmとした。電解液の量は、電解液/硫黄比が20 μL・mg<sup>-1</sup>となるように固定した。ガルバノスタティック試験は、マルチチャンネルMACCORサイクラー(4000シリーズ)とNeware BTS 4000バッテリーサイクラーで行った。サイクル安定性試験は、コンディショニングサイクルとして0.1 Cで2サイクル、0.2 Cで2サイクル(1 C = 1672 mA・h・g<sup>-1</sup>)を行った後、室温で電圧範囲1.8 V~2.6 V対Li/Li<sup>+</sup>で実施した。サイクリックボルタンメトリーは、ポテンショスタット(VMP3, Biologic, フランス)を使用し、電圧範囲1.8 V~2.6 V対Li/Li<sup>+</sup>、スキャンレート0.1 mV・s<sup>-1</sup>~0.5 mV・s<sup>-1</sup>で行った。

30

40

#### 【0052】

##### 材料特性

X線回折は、Cu-K 線(40 kV, 15 mA)を用いた回折計(Miniflex, リガク、日本)を用いて、5°~60°の2θ範囲で1 Dasの特性を測定した。X線光電子分光法は、Physical Electronics, VersaProbe 5000を用い、Al-K 線源で1486.2 eVで行った。使用後サイクルカソードには、電解質表面種を除去するためにアルゴン銃を使用した。走査型電子顕微鏡を使用し

50

て試料の形態を評価し、Everhart-Thornley二次電子検出器を備えたZeiss Supra VP50電界放出走査型電子顕微鏡と、元素分析のためのシリコンドリフト検出器を備えたOxford UltiMax 40mmエネルギー分散型分光器を用いて実施した。硫黄の重量パーセントは、超高純度窒素(Airgas)中、 $5. \text{min}^{-1}$ で、Setalam Setline STA熱重量分析装置を用いて、複合スラリーから確認した。

#### 【0053】

さらなる製造技術

一例の合成プロセスでは、前駆体粉末を25重量%のTMAHでポリエチレンジャーに浸し、ホットプレート上で室温(RT)~85 までの温度で、24時間~1週間の期間加熱する。(1週間より長い期間も使用することができ、例えば、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、あるいは15日間、およびすべての中間の範囲および値も使用できる)。TMAHとの反応後、( $\text{Ti}_2\text{SbP}$ 、 $\text{TiB}_2$ および $\text{TiO}_2$ を除く)暗黒色の沈殿物が得られ、回収し、エタノールで洗浄し、振とうし、透明な上清が得られるまで3500rpmで何サイクルも遠心分離した。上清が透明になったら、脱イオン水30mLを洗浄物に加え、5分間振盪した。超音波処理を行わず、3500rpmで0.5時間遠心すると、安定したコロイド懸濁液が得られた。未反応の粉末は沈殿した。このコロイドを真空濾過し、FFを得た。

10

#### 【0054】

場合によっては、LiCl溶液で洗浄する追加の工程を実施し、生成したフレークを特性評価した。上記で得られた黒色コロイド懸濁液に5MのLiCl溶液を加えた。その結果、脱凝集が起こった。沈殿物を振とうし、5000rpmの遠心分離を3サイクル行い、脱イオン水で洗浄した。LiCl/脱イオン水洗浄をpH約7になるまで繰り返した。次に、洗浄した沈殿物を、Arを流しながら冷浴中で1時間超音波処理し、5分間振とうした後、3500rpmで10分間遠心分離した。コロイド懸濁液をろ過してFFを得た。FFを真空チャンバー内で一晚乾燥させた後、さらに特性評価を行った。

20

#### 【0055】

TMAHとTiCの反応から生成した黒色スラリーを、溶媒を加えずにそのまま遠心分離(5000rpm、5分間)し、上清をデカントし、沈殿物を20mLの純水に懸濁し、5分間振とうした後、3500rpmで30分間遠心分離した例はほとんどなかった。生成した黒色コロイド懸濁液をXRD(図示せず)とTEM検査に使用した。

30

#### 【0056】

特定の理論に束縛されることなく、一元、二元、三元、またはそれ以上の炭化物、窒化物、ホウ化物、リン化物、アルミナイド、またはケイ化物、またはチタン金属を四級アンモニウム塩および/または塩基と接触させることによって、開示された材料を製造することができ、一元、二元、三元、またはそれ以上の炭化物、窒化物、ホウ化物、リン化物、アルミナイド、またはケイ化物、またはチタン金属は、選択的に非水溶性であり、非水溶性の二元、または三元、またはそれ以上の炭化物、窒化物、ホウ化物、リン化物、アルミナ化物、またはケイ化物は、選択的に遷移金属を含み、遷移金属は、選択的にチタンを含み、接触は、ナノフィラメント状(および/またはサブナノフィラメント状)生成物、例えば1Daを生じさせるのに十分な条件下で行われる。この生成物は、二次元フレークに自己組織化することができる。

40

#### 【0057】

例示的な炭化物としては、例えば、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化ニオブ、炭化タンタル、炭化クロム、炭化モリブデン、炭化タングステン、炭化鉄などが挙げられる。窒化物の例としては、例えば、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化カルシウム、窒化セリウム、窒化ユーロピウム、窒化ガリウム、窒化インジウム、窒化ランタン、窒化リチウム、窒化マグネシウム、窒化ニオブ、窒化ケイ素、窒化ストロンチウム、窒化タンタル、窒化チタン、窒化バナジウム、窒化亜鉛、窒化ジルコニウムなどが挙げられる。

50

## 【 0 0 5 8 】

ホウ化物の例としては、例えば、二ホウ化アルミニウム、二十ホウ化アルミニウム、ホウ化アルミニウムマグネシウム、ホウ化バリウム、六ホウ化カルシウム、六ホウ化セリウム、ホウ化クロム（ⅠⅠⅠ）、ホウ化コバルト、ホウ化ニッケル、六ホウ化エルビウム、四ホウ化エルビウム、二ホウ化ハフニウム、ホウ化鉄、四ホウ化鉄、六ホウ化ランタン、二ホウ化マグネシウム、ホウ化ニッケル、二ホウ化ニオブ、ホウ化オスミウム、ホウ化プルトニウム、二ホウ化レニウム、ホウ化ルテニウム、六ホウ化サマリウム、二ホウ化スカンジウム、ホウ化ケイ素、六ホウ化ストロンチウム、ホウ化タンタル、二ホウ化チタン、ホウ化トリニッケル、ホウ化タングステン、二ホウ化ウラン、ホウ化イットリウム、二ホウ化ジルコニウムなどが挙げられる。

10

## 【 0 0 5 9 】

リン化物の例としては、例えば、リン化アルミニウムガリウム、リン化アルミニウムガリウム、リン化アルミニウム、リン化ビスマス、リン化ホウ素、リン化カドミウム、一リン化カルシウム、リン化カルシウム、一リン化炭素、リン化コバルト（ⅠⅠ）、リン化銅（Ⅰ）、リン化ジスプロシウムリン化エルビウム、リン化ユーロピウム（ⅠⅠⅠ）、リン化フェロリン、リン化ガドリニウム、リン化ガリウムヒ素、リン化インジウムヒ素ガリウムアンチモン、リン化ガリウム、リン化ホルミウム、リン化インジウムヒ素アンチモン、リン化インジウムガリウムヒ素ガリウムリン化インジウムガリウム、リン化インジウム、リン化鉄、リン化ランタン、リン化リチウム、リン化ルテチウム、リン化ネオジウム、リン化ニオブ、炭化リン、塩化リン、ケイ化リン、リン化プルトニウム、リン化プラセオジウム、リン化サマリウム、リン化スカンジウム、リン化ナトリウム、リン化プルトニウム、リン化プラセオジウム、リン化プラセオジウム、リン化サマリウムリン化スカンジウム、リン化ナトリウム、リン化ストロンチウム、リン化テルル、リン化テルビウム、リン化ツリウム、リン化チタン（ⅠⅠⅠ）、一リン化ウラン、リン化イッテルビウム、リン化イットリウム、二リン化亜鉛、リン化カドミウムヒ素亜鉛、リン化亜鉛などが挙げられる。

20

## 【 0 0 6 0 】

アルミナ化物の例としては、例えば、アルミナ化マグネシウム、アルミナ化チタン、アルミナ化鉄、アルミナ化ニッケルなどが挙げられる。

## 【 0 0 6 1 】

珪化物の例としては、例えば、珪化ニッケル、珪化ナトリウム、珪化マグネシウム、珪化白金、珪化チタン、珪化タングステン、珪化モリブデンなどが挙げられる。

30

## 【 0 0 6 2 】

特定の理論または実施形態に束縛されることなく、チタンを構成する一元、二元、または三元、またはそれ以上の炭化物、窒化物、ホウ化物、リン化物、アルミ化物、またはケイ化物が特に好適である。同様に、チタンスポンジは、開示された技術で使用するためのチタン金属の特に好適な形態であると考えられる。例えば、本明細書に記載されるように、ナノフィラメント状（またはサブナノフィラメント状）生成物を生じさせるように、本明細書に記載されるように、チタンスポンジを第四級アンモニウム塩と接触させることができる。

## 【 0 0 6 3 】

製造条件は、約 0 . 5 時間 ~ 約 1、2、3、4、または 5 週間の間、0 ~ 1 0 0、2 0 0、あるいは 3 0 0 の温度で構成することができる。温度は、曝露時間中一定とすることもできるが、例えば、上昇および / または下降させるなど、変化させることもできる。温度は、例えば、約 0 ~ 約 3 0 0、約 5 ~ 約 9 5、約 1 0 ~ 約 9 0、約 1 5 ~ 約 8 5、約 2 0 ~ 約 8 0、約 2 5 ~ 約 7 5、約 3 0 ~ 約 7 0、約 3 5 ~ 約 6 5、約 4 0 ~ 約 6 0、約 4 5 ~ 約 5 5、または約 5 0 とすることができる。1 0 0 ~ 2 0 0 も適している。温度は曝露中に変化させることができるが（例えば、第一の温度に曝露した後に第二の温度に曝露する）、これは必須要件ではない。曝露は、例えば、温度および / または曝露時間を設定する予めプログラムされたスケジュールに従って行うことができる。曝露温度は、例えば、2 5、約 3 0、約 3 5、約 4 0、約 4 5、約 5 0、約

40

50

55、約60、約65、約70、約75、約80、約90、約95、あるいは約100とすることができる。

【0064】

この条件は、いくつかの実施形態では、約20～約300の温度と、約0.5時間～約2、3、4、あるいは5週間の曝露を含む。この条件は、約100～約200の温度と、約1時間～約1週間の曝露を含む。温度は、曝露時間中一定であっても良いが、変化させることもでき、例えば、上昇および/または低下させることもできる。温度は、例えば、約100～約200、約105～約195、約100～約190、約115～約185、約120～約180、約25～約175、約130～約170、約135～約165、約140～約160、約145～約155、または約150と

10

【0065】

曝露は、例えば、曝露の温度および/または期間を設定する予めプログラムされたスケジュールに従って行うことができる。曝露温度は、例えば、約125、約130、約135、約140、約145、約150、約155、約160、約165、約170、約175、約180、約190、約195とすることができる。本方法は、閉鎖系、例えば圧力容器内で実施することができる。圧力は大気圧とすることができるが、大気圧未満とすることもでき、あるいは大気圧以上とすることもでき、例えば、1気圧(101.325 kPa)を超える圧力～約10気圧(1013.250 kPa)の圧力とすることができる

20

【0066】

暴露期間(これは「反応時間」と呼ぶことができる)は、例えば、約1時間～約7日間、約5時間～約6日間、約15時間～約5日間、約20時間～約4日間、約24時間～約3日間、または約2日間であることができる。しかし、いくつかの例として、暴露は、12時間～約72時間、約15時間～約70時間、約18時間～約64時間、約24時間～約60時間、約30時間～約55時間、約33時間～約52時間、約37時間～約48時間、約40時間～約45時間、およびすべての中間値および範囲の部分的組合せであっても良い。

【0067】

この製造は、例えば、一元、二元、三元、またはそれ以上のホウ化物(これはTiを含むことができる)を、生成物を生じさせるように第四級アンモニウム塩および/または塩基と接触させることを含むことができ、この生成物はナノフィラメント状および/またはサブナノフィラメント状であることができる。二元ホウ化物は、1つまたはそれ以上のチタンホウ化物を含むことができる。第四級アンモニウム塩および/または塩基は、水酸化アンモニウム、ハロゲン化アンモニウム、またはそれらの任意の組み合わせを含むことができる。

30

【0068】

第四級アンモニウムヒドロキシドは、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAOH)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド(TEAOH)、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド(TBAOH)、アンモニウムヒドロキシド(NH<sub>4</sub>OH)、それらのアミン誘導体、またはそれらの任意の組み合わせを含むことができる。第四級アンモニウム塩は、第四級アンモニウム塩化物、第四級アンモニウム臭化物、第四級アンモニウムヨウ化物、第四級アンモニウムフッ化物、またはそれらの任意の組合せを含むことができる。第四級アンモニウム塩および第四級アンモニウム塩基のいずれか一方または両方を使用できることを理解すべきである。

40

【0069】

製造は、製品を濾過する工程をさらに含むことができる。製造はまた、金属塩および/または他の水溶性金属化合物で製品を洗浄する工程を含むことができる。

50

## 【0070】

金属塩は、例えば、ハロゲン化金属塩であることができ、例えば、ハロゲン化Li、ハロゲン化Na、ハロゲン化K、ハロゲン化Rb、ハロゲン化Cs、ハロゲン化Fr、ハロゲン化Be、ハロゲン化Mg、ハロゲン化Ca、ハロゲン化Sr、ハロゲン化Ba、ハロゲン化Ra、ハロゲン化Mn、ハロゲン化Fe、ハロゲン化Ni、ハロゲン化Co、ハロゲン化Cu、ハロゲン化Zn、ハロゲン化Mo、ハロゲン化Nb、ハロゲン化W、またはそれらの任意の組み合わせである。

## 【0071】

製品は、金属塩および/または水溶性金属化合物で洗浄することもできる。金属塩は、選択的に、金属硫酸塩、硝酸塩、クロム酸塩、酢酸塩、炭酸塩、過マンガン酸塩、金属水酸化物、またはそれらの任意の組み合わせを含むことができる。塩中の金属は、周期表から本質的に任意の金属であっても良い。

10

## 【0072】

しかしいくつかの非限定的な例として、金属塩中の金属は、Li、Na、K、Cs、Mg、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Nb、Mo、Cd、Ta、もしくはW、またはそれらの任意の組み合わせであることができる。金属塩は、例えば、LiCl、KCl、NaCl、LiF、KF、NaF、LiOH、KOH、NaOH、またはそれらの任意の組み合わせであることができる。金属塩はまた、例えば、CrCl<sub>3</sub>、MnCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>2</sub>、FeCl<sub>3</sub>、CoCl<sub>2</sub>、NiCl<sub>2</sub>、MoCl<sub>5</sub>、FeSO<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、CuCl<sub>2</sub>、CuCl、ZnCl<sub>2</sub>、またはそれらの任意の組み合わせであることができる。

20

## 【0073】

製品は、例えば、ナノまたはバルクアナターゼのXRDパターンと比較した場合、約38°および約55°の2θ(2θ)に減少した(104)および(105)ピークを示すXRDパターンを示すナノフィラメント(および/またはサブナノフィラメント)製品とすることができる。本明細書の他の箇所に記載されるように、開示されたナノフィラメントおよび/またはサブナノフィラメントは、いくつかの実施形態において、バルクアナターゼのラマンスペクトルに類似するが、本明細書に記載されるように、XRDスペクトルの点でバルクアナターゼとは異なり得るラマンスペクトルを示すことがある。

## 【0074】

## 態様

以下の態様は例示であり、本開示または添付の特許請求の範囲を限定するものではない。

30

## 【0075】

態様1．カルコゲン、1Das、および選択的に導電性材料を含む組成物。前記組成物は、バインダーも含むことができ、適切なバインダーは、本明細書の他の箇所に記載されている。

## 【0076】

態様2．態様1に記載の組成物において、前記カルコゲンが硫黄を含む、組成物。

## 【0077】

態様3．態様2に記載の組成物において、前記組成物が、1cm<sup>2</sup>あたり約0.05～約150mgのカルコゲン、例えば約1～約20mg/cm<sup>2</sup>のローディングで存在する硫黄(または他のカルコゲン)を含む、組成物。

40

## 【0078】

態様4．態様1～3のいずれか一つに記載の組成物において、前記1Daが酸化チタンおよび/または炭化酸化チタンを含む、組成物。

## 【0079】

態様5．電極であって、前記電極は、態様1～4のいずれか一つに記載の組成物を含み、前記電極は、選択的に、カソードとして構成される、電極。

## 【0080】

50

態様 6 . 態様 5 に記載の電極において、前記電極は、セラミックマトリックス複合体 ( C M C )、ポリフッ化ビニリデン ( P V D F )、ポリアクリル酸 ( P A A )、ポリビニルアルコール ( P V A )、ポリエチレングリコール ( P E G )、カルボキシメチルキトサンナトリウム ( C C T S )、アルギン酸ナトリウム ( S A )、スチレンブタジエンゴム ( S B R )、またはそれらの任意の組み合わせを含む、電極。

【 0 0 8 1 】

電極はまた、導電性材料、例えば炭素質材料を含むことができる。前記導電性材料は、例えば、M X e n e、金属またはメタロイド粒子などであっても良い。金属粒子は、M X e n e、グラフェン、カーボンナノチューブ ( 単層および / または多層 ) 等と同様に、特に適していると考えられる。

10

【 0 0 8 2 】

導電性材料は、1 種類の成分 ( 例えば、1 種類のカーボンナノチューブ ) を含むことができるが、複数の成分 ( 例えば、カーボンナノチューブと M X e n e ) を含むこともできる。

【 0 0 8 3 】

態様 7 . 態様 5 に記載の電極において、( a ) 前記電極が約 3 0 0 ~ 1 6 7 5 m A h g <sup>-1</sup> の容量を示すか、( b ) 前記電極が少なくとも約 1 0 サイクルにわたって実質的に同じ容量を示すか、または ( a ) および ( b ) の両方を示す、電極。

【 0 0 8 4 】

電極は、前記電極の約 3 0 ~ 約 9 9 重量 %、例えば約 3 0 ~ 約 9 9 重量 %、約 3 5 ~ 約 9 5 重量 %、約 4 0 ~ 約 9 0 重量 %、約 4 5 ~ 約 8 5 重量 %、約 5 0 ~ 約 8 0 重量 %、約 5 5 ~ 約 7 5 重量 %、約 6 0 ~ 約 7 0 重量 %、さらには約 6 5 重量 % で存在するカルコゲン ( 例えば、硫黄 ) を含むことができる。

20

【 0 0 8 5 】

前記カルコゲン ( 例えば、硫黄 ) のローディングは、面積あたりの重量で定義することもでき、すなわち、c m <sup>2</sup> ( 電極 ) あたりの m g ( カルコゲン ) で記述することもできる。いくつかの実施形態において、前記カルコゲンは、約 0 . 0 5 ~ 約 1 5 0 m g / c m <sup>2</sup>、約 1 ~ 約 2 0 m g / c m <sup>2</sup>、または約 2 ~ 約 1 9 m g / c m <sup>2</sup>、または約 3 ~ 約 1 8 m g / c m <sup>2</sup>、または約 4 ~ 約 1 7 m g / c m <sup>2</sup>、または約 5 ~ 約 1 6 m g / c m <sup>2</sup>、または約 6 ~ 約 1 5 m g / c m <sup>2</sup>、または約 7 ~ 約 1 4 m g / c m <sup>2</sup>、または約 8 ~ 約 1 3 m g / c m <sup>2</sup>、または約 9 ~ 約 1 2 m g / c m <sup>2</sup>、またはさらに約 1 0 ~ 約 1 1 m g / c m <sup>2</sup> で存在する。

30

【 0 0 8 6 】

態様 8 . エネルギーセルであって、前記エネルギーセルは態様 5 ~ 7 のいずれか一つに記載の第 1 の電極を含む、エネルギーセル。

【 0 0 8 7 】

態様 9 . 態様 8 に記載のエネルギーセルにおいて、前記エネルギーセルが第 2 の電極を含み、前記第 2 の電極が、アルカリ金属 ( a l k a l i m e t a l )、アルカリ金属 ( a l k a l i n e m e t a l )、遷移金属、グラファイト、合金、シリコン、グラフェン、またはそれらの任意の組合せを含む、エネルギーセル。

40

【 0 0 8 8 】

態様 1 0 . 態様 9 に記載のエネルギーセルにおいて、前記第 2 の電極が、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、銅、チタン、ニッケル、コバルト、鉄、およびアルミニウムのうちの少なくとも 1 つを含む、エネルギーセル。

【 0 0 8 9 】

態様 1 1 . 態様 9 ~ 1 0 のいずれか一つに記載のエネルギーセルにおいて、前記第 1 の電極がカソードとして特徴付けられ、前記第 2 の電極がアノードとして特徴付けられる、エネルギーセル。

【 0 0 9 0 】

態様 1 2 . 態様 8 ~ 1 1 のいずれか一つに記載のエネルギーセルにおいて、電解質をさ

50

らに含み、前記電解質は、選択的に、エーテルおよび/または炭酸塩を含む、エネルギーセル。他の電解質、例えば、アルカリ金属イオンおよび/またはハロゲン化物イオンを含む電解質を使用することもできる。

【0091】

態様13．態様12に記載のエネルギーセルにおいて、セパレータをさらに含み、前記セパレータは、選択的に、ポリプロピレン、ポリエチレン、ガラス繊維、または多孔性ゴムのうちの1つまたはそれ以上を含む、エネルギーセル。

【0092】

態様14．方法であって、前記方法は、態様8～13のいずれか一つに記載のエネルギーセルを放電する工程、または態様8～13のいずれか一つに記載のエネルギーセルを充電する工程を含む、方法。

10

【0093】

態様15．態様8～13のいずれか一つに記載のエネルギーセルを含む、電気デバイス。

【0094】

態様16．カルコゲン、1Da、および選択的に導電性材料を含む混和物を形成する工程を含む、方法。カルコゲンの例としては、例えば、酸素、硫黄、セレン、テルル、およびポロニウムを含み、硫黄が特に適していると考えられる。

【0095】

前記混和物は、バインダー、例えばポリマーも含むことができる。ポリマーの例としては、例えばP V D F（ポリフッ化ビニリデン）およびS B R（スチレンブタジエンゴム）を含む。バインダーは、1つの成分（例えば、S B R）を含むことができるが、複数の成分（例えば、S B RおよびP V D F）を含むこともできる。

20

【0096】

態様17．態様17に記載の方法において、前記導電性材料が炭素質材料を含み、前記導電性材料は、例えば、M X e n e、金属またはメタロイド粒子等とすることができる、方法。金属粒子は、M X e n e、グラフェン、カーボンナノチューブ（単層および/または多層）等と同様に、特に好適であると考えられる。前記導電性材料は、1種類の成分（例えば、1種類のカーボンナノチューブ）を含むことができるが、複数の成分（例えば、カーボンナノチューブおよびM X e n）を含むこともできる。

30

【0097】

態様18．態様16～17のいずれか一つに記載の方法において、前記1Daが酸化チタンおよび/または炭化酸化チタンを含む、方法。

【0098】

態様19．態様16～18のいずれか一つに記載の方法において、前記カルコゲンが硫黄を含む、方法。前記カルコゲン（例えば、硫黄）は、全ての間接値およびサブ範囲を含めて、前記混和物中に約30重量%～99重量%で存在することができる。例えば、前記カルコゲンは、30重量%、35重量%、40重量%、50重量%、55重量%、60重量%、65重量%、70重量%、75重量%、80重量%、85重量%、90重量%、95重量%、または99重量%、およびすべての中間値およびサブ範囲で存在することができる。いくつかの例として、前記カルコゲンは約30～約99重量%、約35～約95重量%、約40～約90重量%、約45～約85重量%、約50～約80重量%、約55～約75重量%、約60～約70重量%、または約65重量%で存在することができる。

40

【0099】

態様20．態様16～19のいずれか一つに記載の方法において、前記混和物から電極を形成する工程をさらに含む、方法。電極は、例えば、カソードとして使用することができる。そのような電極は、本開示による電極、例えば、態様5～7のいずれか一つに記載の電極であることができる。

50

【 図 面 】  
【 図 1 】

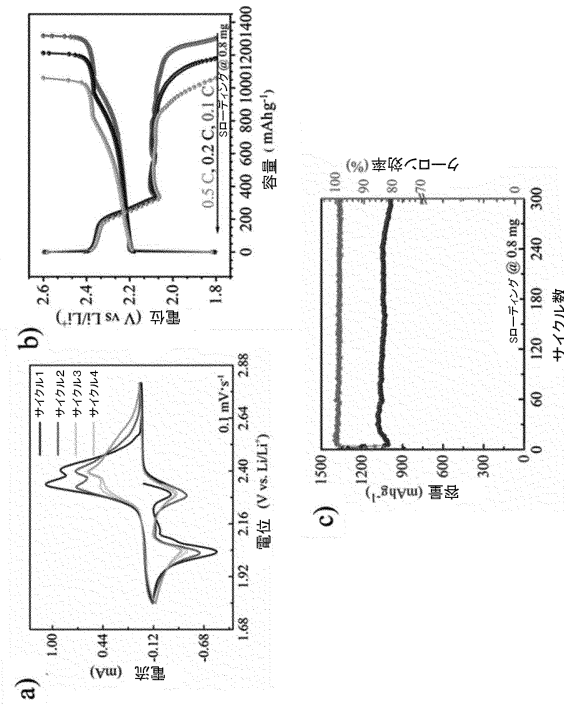


FIG. 1

【 図 2 】

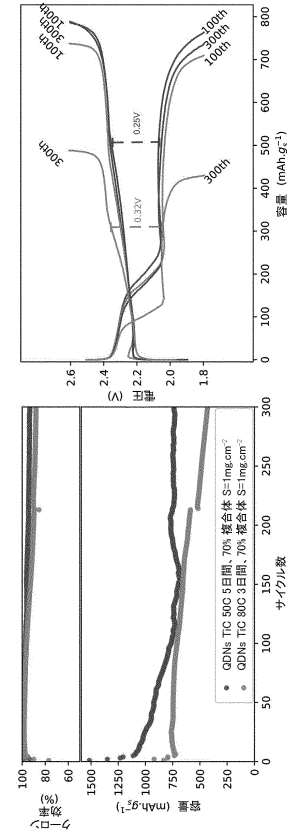


FIG. 2

10

20

【 図 3 】

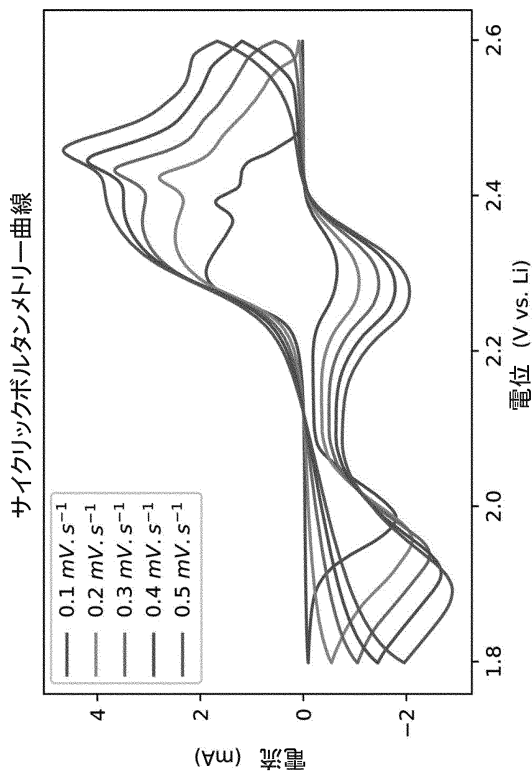


FIG. 3

【 図 4 】

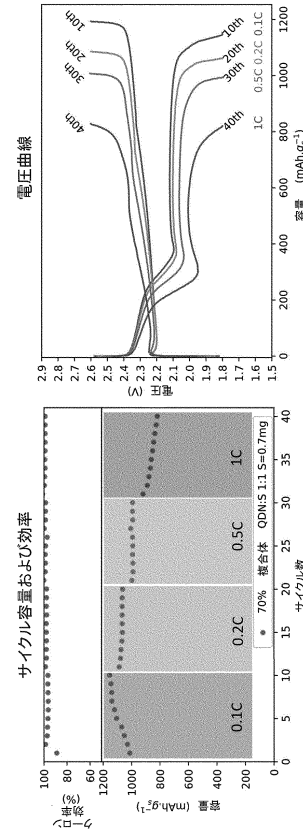


FIG. 4

30

40

50





【 図 1 3 】

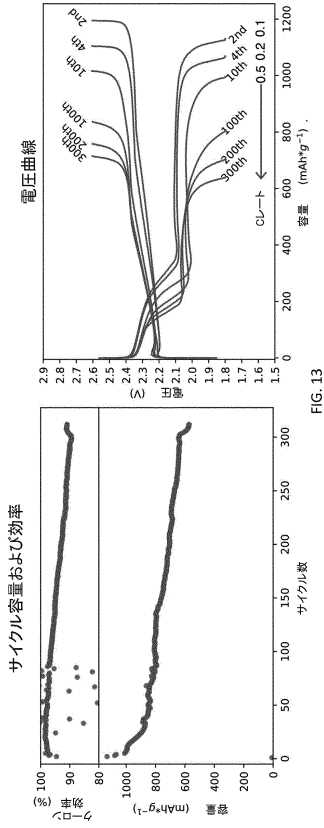


FIG. 13

【 図 1 4 】

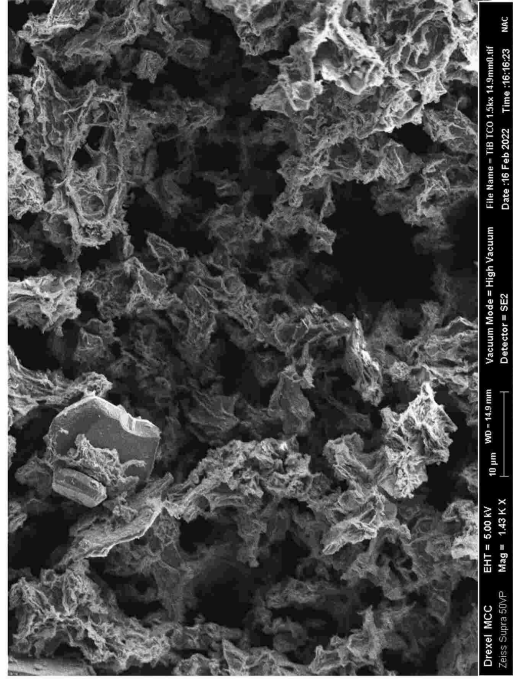


FIG. 14

10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US2022/072881

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(8) - INV. - H01M 4/136 (2022.01) ADD. - H01M 4/139; H01M 4/48 (2022.01) CPC - INV. - H01M 4/136; H01M 4/1397 (2022.08)  ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>  Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) See Search History document  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched See Search History document  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) See Search History document		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2021/0111390 A1 (DREXEL UNIVERSITY) 15 April 2021 (15.04.2021) entire document	1-20
A	US 2019/0173080 A1 (EWHI UNIVERSITY - INDUSTRY COLLABORATION FOUNDATION) 06 June 2019 (06.06.2019) entire document	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 August 2022		Date of mailing of the international search report <div style="text-align: center; font-size: 1.2em; font-weight: bold;">SEP 12 2022</div>
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer <div style="text-align: center;">Taina Matos</div> Telephone No. PCT Helpdesk: 571-272-4300

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/0569(2010.01)	H 0 1 M 10/0569	
H 0 1 M 10/058(2010.01)	H 0 1 M 10/058	
H 0 1 M 10/052(2010.01)	H 0 1 M 10/052	
H 0 1 M 10/054(2010.01)	H 0 1 M 10/054	
H 0 1 M 50/417(2021.01)	H 0 1 M 50/417	
H 0 1 M 50/437(2021.01)	H 0 1 M 50/437	
H 0 1 M 50/44(2021.01)	H 0 1 M 50/44	
H 0 1 M 50/411(2021.01)	H 0 1 M 50/411	

,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,D  
K,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),O  
A(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,B  
B,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,IQ,IR,IS,IT,JM,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,Z  
A,ZM,ZW

(72)発明者 バルスーム、ミシェル ダブリュー .

アメリカ合衆国、08057 ニュージャージー州、ムーアズタウン、24 ウッドレーン ドライブ

(72)発明者 バドル、フセイン オー .

アメリカ合衆国、19104 ペンシルバニア州、フィラデルフィア、3423 スプリング ガー  
デン ストリート、アパートメント 07

F ターム (参考) 5H021 CC02 EE04 EE28 EE29 HH05  
5H029 AJ05 AK05 AL07 AL11 AL12 AL13 AM03 AM04 AM07 CJ08  
CJ16 DJ08 EJ04 EJ05 HJ08 HJ19  
5H050 AA07 BA15 BA16 BA17 CA11 CB08 CB11 CB12 CB13 DA02  
DA09 DA10 EA01 EA08 EA12 GA10 GA18 HA08 HA19