(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2008 年9 月12 日 (12.09.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/108105 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 50/16 (2006.01) *H01M 4/60* (2006.01)
C07C 33/38 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/000492

(22) 国際出願日: 2008 年3 月7 日 (07.03.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2007-058896 2007 年3 月8 日 (08.03.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真１００６番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大塚友 (OHTSUKA, Yu). 吉田潤一 (YOSHIDA, Junichi). 野上敏材 (NOKAMI, Toshiki).

(74) 代理人: 石井和郎, 外(ISHII, Kazuo et al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜２丁目３番６号 北浜山本ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

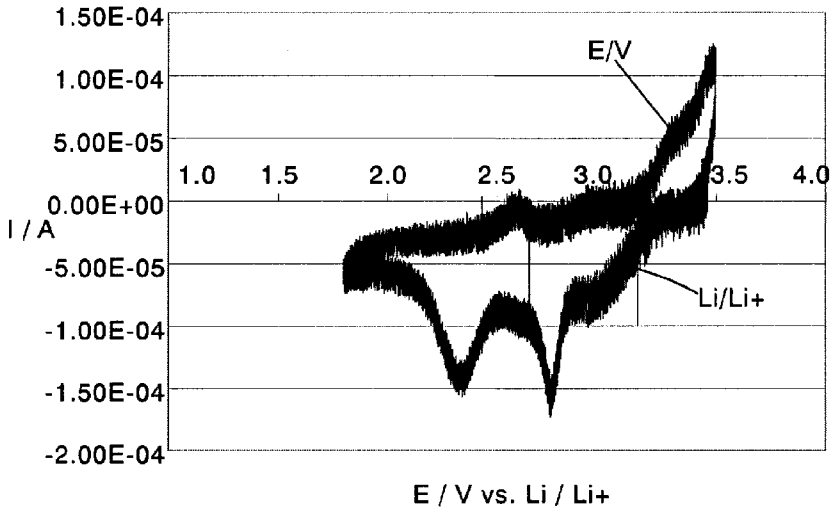
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,

[続葉有]

(54) **Title:** PHENANTHRENEQUINONE COMPOUND, ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, AND ELECTRICAL STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: フェナントレンキノン化合物、電極活物質および蓄電デバイス

[図1]



(57) **Abstract:** A specific quinone compound, which contains two quinone groups at ortho positions and has such a characteristic that an electron transfer is caused during a reversible oxidation-reduction reaction, is oligomerized or polymerized. Consequently, there is obtained a novel organic compound which is insoluble in an organic solvent, while having high energy density. This novel organic compound is useful as an electrode active material for electrical storage devices. By using this organic compound as an electrode active material, there can be obtained an electrical storage device having higher energy density, lighter weight, smaller size and higher functions.

[続葉有]

WO 2008/108105 A1

SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(57) 要約: 可逆的な酸化還元反応の際に電子移動を起こす特性を有し、オルト位の位置関係で２つのキノン基を有する特定のキノン化合物をオリゴマー化またはポリマー化する。これにより、有機溶媒に不溶でかつ高いエネルギー密度を有し、蓄電デバイスの電極活物質として有用な新規有機化合物が得られる。この有機化合物を電極活物質として利用することにより、蓄電デバイスの高エネルギー密度化、軽量化、小型化、高機能化などを達成できる。

明　細　書

フェナントレンキノン化合物、電極活物質および蓄電デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、フェナントレンキノン化合物、電極活物質および蓄電デバイスに関する。さらに詳しくは、本発明は主に電極活物質の改良に関する。

背景技術

[0002] 最近における電子技術の進歩は、携帯電話、携帯型パーソナルコンピュータ、携帯情報端末（Personal Data Assistance、ＰＤＡ）、携帯型ゲーム機などの携帯型電子機器の目覚しい普及を生み出している。それに伴い、携帯型電子機器の電源として、繰り返し充放電できる二次電池などの蓄電デバイスの需要が増大している。なかでも、移動キャリアとしてリチウムイオンを用いるリチウム二次電池は、起電力およびエネルギー密度が高く、小型化への対応が比較的容易なことから、携帯型電子機器の電源として広範囲に用いられている。

[0003] 携帯型電子機器の汎用化をさらに進める上で、携帯型電子機器には一層の性能向上が要求され、たとえば、軽量化、小型化、高機能化などが重要な技術的課題になっている。これらの技術的課題を解決する上で、電源用電池には、たとえば、さらなる高エネルギー密度化が要望されている。電池の高エネルギー密度化には、エネルギー密度の高い電極活物質を用いる手法が有力である。したがって、正極活物質および負極活物質を問わず、エネルギー密度の高い新規な電極活物質についての研究開発が積極的に行われている。

[0004] たとえば、可逆的な酸化還元反応に関与して電子移動を起こす有機化合物を電極活物質として利用することが検討されている。有機化合物は比重が１ｇ／ｃｍ^{3}前後であり、従来から電極活物質として用いられているコバルト酸リチウムなどの無機酸化物よりも軽量である。しかしながら、有機化合物、特に低分子量の有機化合物は有機溶媒に溶解し易いため、現在汎用されているリチウム二次電池の電極活物質としては使用できない。

[0005] これは、支持塩を有機溶媒である非水溶媒に溶解してなる非水電解質が、リチウム二次電池の電解質の主流になっているためである。有機化合物が非水溶媒に溶解すると、集電体と電極活物質である有機化合物との間で十分な電子伝導性が得られず、反応性が低下する。また、電極活物質である有機化合物が非水溶媒中に溶出すると、酸化還元反応に関与し得る電極活物質濃度ひいては電池容量が低下する。

[0006] このため、電極活物質である有機化合物の高分子化、電解質の固体化などについて種々の提案がなされている。たとえば、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロールなどの、分子全体が共役電子雲で覆われている導電性高分子化合物を電極活物質として用いる提案が数多くなされている。しかしながら、これらの導電性高分子化合物には、反応電子数が０．５程度と少ないという問題がある。一方、電極活物質のエネルギー密度は反応電子数に比例して増加するので、これらの導電性高分子化合物が十分なエネルギー密度を有さないことは明らかである。

[0007] 反応電子数が少ない理由を、ポリチオフェンを例に採って説明する。ポリチオフェンは、チオフェン環同士が隣接した分子構造を有している。原理的には、チオフェン環１個について、１つの電子交換を伴う反応、すなわち１電子反応が起こると考えられている。しかしながら、酸化還元反応に関与することによって帯電状態にあるポリチオフェンでは、隣接したチオフェン環同士の電子的な反発によって、実質的には０．５電子程度の反応しか起こらない。このような電子的な反発は、ポリアニリンやポリピロールでも同様に発生する。

[0008] 従来の導電性高分子化合物の問題に鑑み、たとえば、ポリアニリンの分子内に酸化還元活性を示すキノン系官能基を導入してなる導電性高分子化合物を二次電池用の正極活物質として用いることが提案されている（たとえば、特許文献１参照）。特許文献１の導電性高分子化合物は、たとえば、メタ位またはオルト位に２つのキノン系官能基を有するアミノベンゼン類を重合させることによって製造されている。

[0009] 特許文献１の技術は、反応電子数の少ない導電性高分子化合物であるポリアニリンに、２つの電子交換を伴う２電子反応を起こすキノン系官能基を導入することによって、反応電子数を増加させようとしている。しかしながら、特許文献１の導電性高分子化合物全体で見れば、反応電子数は平均化され、実際には２電子よりも少なくなる。すなわち、特許文献１の技術では、電池の高エネルギー密度化に向けてキノン系官能基を含む化合物を電極活物質に用いる上で、キノン系官能基の最大の特徴である２電子反応を十分に使いこなすことができない。

[0010] また、電極活物質としてキノン化合物とともに含窒素高分子化合物を含む電池用複合電極が提案されている（たとえば、特許文献２参照）。特許文献２の技術では、キノン化合物と含窒素高分子化合物とが分子間水素結合によって結合することを利用して、含窒素高分子化合物上にキノン化合物を固定化し、エネルギー密度の高い複合電極活物質を形成している。また、キノン化合物はリチウムイオンに対する反応可逆性が低いので、それを補うために、プロトンを含むかまたはプロトン伝導性を持つ電解質を用い、複合電極活物質の酸化還元反応に伴う電子授受にプロトンのみが関与するように構成している。なお、キノン化合物としては、ナフトキノン、アントラキノンなどが挙げられている。また、含窒素高分子化合物としては、ポリアニリン、ポリピリジン、ポリピリミジンなどが挙げられている。

[0011] しかしながら、特許文献２の複合電極活物質を含む電極を、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な対極、ならびに非水電解液である電解質を含む高電圧設計のリチウム二次電池に用いると、正極と負極との間の電位差が１．２Ｖを超えにくく、電池の高エネルギー密度化を確実に実現できない。これは、水素結合を利用して電極活物質を複合化していることによるものと考えられる。現在のリチウム二次電池には、正極と負極との間の電位差が１．２Ｖを大きく超えることが要求されているから、特許文献２の複合電極活物質は実用性に乏しい。

[0012] 一方、９，１０－フェナントレンキノンを原料化合物にして合成される有

機化合物としては、たとえば、９，１０－ビス（Ｎ，Ｎ－ジアリールアミノ）フェナントレン誘導体が提案されている（たとえば、特許文献３参照）。特許文献３のフェナントレン誘導体は、電子写真感光体の電荷輸送材料として用いられるが、ケトン基を有さず、有機溶媒に可溶な単量体であるため、そのままでは電極活物質としての使用は困難である。

[0013] また、９，１０－フェナントレンキノンの２つのオキソ基のうち、１つを２つのフェノール基で置換したフェナントレンキノン化合物が提案されている（たとえば、特許文献４参照）。このフェナントレンキノン化合物は、樹脂材料、レジスト材料などの原料として使用できることが特許文献４に記載されているのみである。また、このフェナントレンキノンも有機溶媒に可溶な単量体である。

[0014] 一方、フェナントレン化合物は蛍光特性を有することから、有機エレクトロルミネッセンス材料、化学センサーとして利用する検討が提案されている（たとえば非特許文献１参照）。ここではフェナントレン化合物とフェノールなどの部位を導入した高分子体が検討されているが、これらも有機溶媒に可溶な高分子体である。

特許文献1：特開平１０－１５４５１２号公報

特許文献2：特開２０００－８２４６７号公報

特許文献3：特開平６－２１１７５７号公報

特許文献4：特開２００６－２１３６３４号公報

非特許文献1：Ｏｒｇａｎｉｃ Ｌｅｔｔｅｒｓ，２００６，Ｖｏｌ．８，Ｎｏ．９，１８５５－１８５８

発明の開示

発明が解決しようとする課題

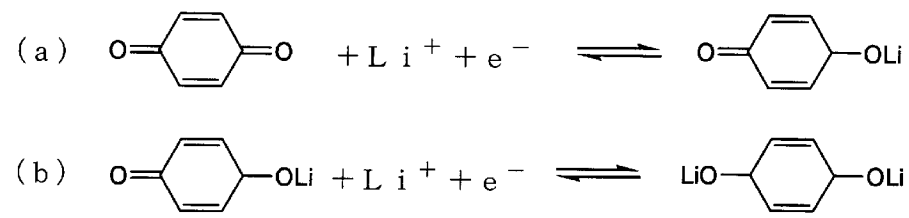
[0015] 本発明の目的は、高エネルギー密度を有し、有機溶媒に溶解し難く、蓄電デバイスの軽量化、小型化、高機能化などに対応でき、電極活物質として有用な有機化合物、該有機化合物を含む電極活物質、および該電極活物質を含む蓄電デバイスを提供することである。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは、上記課題を解決するための研究過程で、従来技術のキノン化合物に着目した。従来技術では、主に、パラ位にケトン基を有するキノン化合物（以下「パラキノン化合物」とする）が用いられている。パラキノン化合物は、ケトン基が反応部位であり、ケトン基はマイナス電荷を有する。パラキノン化合物とプラス電荷を有する移動キャリア（以下単に「移動キャリア」とする）との酸化還元反応は、移動キャリアとしてリチウムイオンを用いる場合を例に採れば、下記反応工程式１に示すような（ａ）および（ｂ）の２段階反応になる。

[0017] [化1]

反応工程式１



[0018] この２段階反応において、パラキノン化合物のケトン基とリチウムイオンとの結合強度は、ケトン基の電荷密度（マイナス電荷）と、リチウムイオンの電荷密度（プラス電荷）との差によって決まる。つまり、電荷密度の差が大きいもの同士で形成される結合はより安定で強固になり、電荷密度の小さいもの同士で形成される結合は結合強度が弱く、解離し易い。パラキノン化合物は２つのケトン基が離れた状態で存在し、電荷分布が局在化することによって、大きな電荷密度を有し、リチウムイオンとの電荷密度の差も大きくなる。

[0019] このため、ケトン基とリチウムイオンとの酸化反応によって形成される結合は、共有結合に近い非常に強固な結合になり、エネルギー的に安定な状態が形成され、還元反応によって当該結合からリチウムイオンを解離させるの

は容易ではない。したがって、パラキノン化合物を電極活物質に用いる場合に、移動キャリアとしてリチウムイオンを用いると、反応可逆性が低いという問題が生じる。ここで述べた安定な状態とは、電池反応によってリチウムイオンを解離することのできない強固な結合状態を示し、電池反応における化合物の安定性を意味しているのではない。

[0020] また、パラキノン化合物は、２つのケトン基が離れた状態で存在することによって、（ａ）および（ｂ）の各々の反応が独立したエネルギーレベルになる。具体的には、１段階目（１電子目）の反応の電位と、２段階目（２電子目）の反応の電位との差が、約１．０Ｖと大きい。蓄電デバイスの動作電圧およびエネルギー密度は各反応における電位の平均値（平均電圧）から算出される。したがって、２段階目の反応の電位が低いと、平均電圧が低くなり、高エネルギー密度化の観点からは望ましくない。さらに、２つの反応に大きな電位差があることは、蓄電デバイスの動作制御の点からも望ましくない。

[0021] 本発明者らは、以上のような知見に基づき、酸化還元反応が可能で、リチウムイオンとの電荷密度の差が小さい有機化合物であれば、リチウムイオンを移動キャリアに用いても、可逆性の高い酸化還元反応系を構築できるであろうことに着目し、さらなる研究を進めた。その結果、２つのケトン基をオルト位の位置関係で含むキノン化合物（以下「オルトキノン化合物」とする）が目的に叶うことを見出した。

[0022] オルトキノン化合物は、パラキノン化合物と同様に、移動キャリアとの間で２電子反応を２段階で行う。また、オルトキノン化合物においては、マイナス電荷をもつケトン基が隣接して存在しているため、電荷分布が非局在化し、電荷密度は低くなる。したがって、リチウムイオンを移動キャリアに用いても、還元反応によってリチウムイオンの解離可能な結合が形成され、反応可逆性が向上する。リチウムイオンを移動キャリアとして利用可能にすることで、出力電圧の高い蓄電デバイスが得られる。

[0023] 具体的には、３．０Ｖ級の高出力電圧を有する蓄電デバイスを得ることが

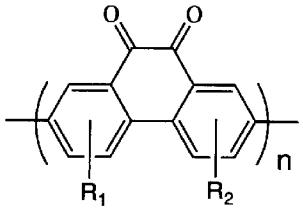
可能になる。また、オルトキノン化合物においては、反応部位である２つのケトン基が非常に近いエネルギーレベルをもつ電子状態が形成される。これは、２電子反応におけるそれぞれの反応電位が近い値になり、平均電圧がほとんど低下しないことを意味している。したがって、蓄電デバイスの高エネルギー密度化が可能になり、制御性も向上する。

[0024] なお、従来技術のように、移動キャリアとしてリチウムイオンではなくプロトンを用いると、酸化反応によってイオン結合的な結合が形成されるため、還元反応によって当該結合からプロトンを比較的容易に解離させることができる。したがって、反応可逆性は良好である。しかしながら、この場合にはプロトン系溶媒を用いることが必要になるため、水素ガス発生電位の制限により正極と負極との間で１．２Ｖを超える電位差を得ることができない。したがって、良好な反応可逆性が得られても、３．０Ｖ級の高電圧系の蓄電デバイスを実現することは困難である。

[0025] さらに、本発明者は、特定のオルトキノン化合物をオリゴマー化またはポリマー化して有機溶媒に対して不溶化する場合には、蓄電デバイスなどにおける電極活物質として有用な有機化合物が得られることを見出した。該有機化合物は、元のオルトキノン化合物の電荷分布の非局在性を保持し、反応電子数の低下がなく、同程度のエネルギーレベルを持つ２電子反応を確実に実施できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0026] すなわち本発明は、下記一般式（１）で表されるフェナントレンキノン化合物（以下「フェナントレンキノン化合物（１）」とする）を提供する。

[0027] [化2]



（１）

[0028] 〔式中、R_1およびR_2はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数１～４のアルキル基、炭素数２～４のアルケニル基、炭素数３～６のシクロアルキル基、炭素数３～６のシクロアルケニル基、アリール基またはアラルキル基を示す。ただし、前記アルキル基、炭素数２～４のアルケニル基、炭素数３～６のシクロアルキル基、炭素数３～６のシクロアルケニル基、アリール基およびアラルキル基は、ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子および珪素原子からなる群から選ばれる少なくとも１つの原子を含んでいてもよい。ｎは２以上の整数を示す。〕

[0029] また、上記フェナントレンキノン化合物（１）の中でも、R_1およびR_2がそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基または炭素数１～４のアルキル基であり、ｎが２～４の整数であるフェナントレンキノン化合物（以下「フェナントレンキノン化合物（１ａ）」とする）が好ましい。

また、上記フェナントレンキノン化合物（１）の中でも、R_1およびR_2が水素原子であり、ｎが２～４の整数であるフェナントレンキノン化合物（以下「フェナントレンキノン化合物（１ｂ）」とする）がさらに好ましい。

[0030] また、本発明は、フェナントレンキノン化合物（１）から選ばれる少なくとも１つを含む電極活物質を提供する。

本発明の電極活物質は、正極活物質として用いられるのが好ましい。

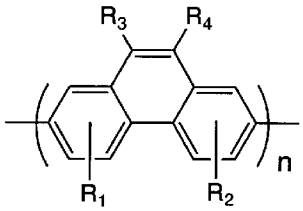
[0031] また、本発明は、正極と、負極と、電解質とを含み、酸化還元反応に伴う電子移動を電気エネルギーとして取り出す蓄電デバイスにおいて、

前記正極および前記負極の少なくとも一方が本発明の電極活物質を含む蓄電デバイスを提供する。

[0032] また、本発明は、下記一般式（２）で表されるフェナントレン化合物（以下「フェナントレン化合物（２）」とする）を提供する。

[0033]

[化3]



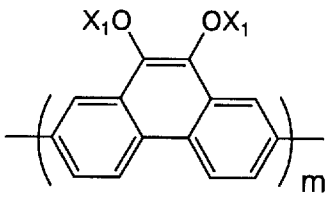
（２）

[0034] 〔式中、R_1、R_2およびnは上記に同じ。R_3およびR_4は基－ＯＸ（式中Ｘは水素原子、１価の有機基、１価の有機金属基もしくは１価金属原子を示す）を示すかまたは互いに結合して基－Ｏ－Ｙ－Ｏ－（式中Ｙは２価の有機基、２価の有機金属基もしくは２価金属原子を示す）を形成する。〕

[0035] また、上記フェナントレン化合物（２）の中でも、R_1およびR_2がそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基または炭素数１～４のアルキル基であり、nが２～４の整数であるフェナントレン化合物（以下「フェナントレン化合物（２ａ）」とする）が好ましい。

[0036] また、上記フェナントレン化合物（２）の中でも、下記一般式（３）で表されるフェナントレン化合物（以下「フェナントレン化合物（３）」とする）がさらに好ましい。

[0037] [化4]



（３）

[0038] 〔式中、X_1は保護基またはアルカリ金属を示す。mは２～４の整数を示す。〕

また、保護基は、トリアルキルシリル基または４級アンモニウム基であることが好ましい。

[0039] また、本発明は、上記フェナントレン化合物（２）から選ばれる少なくとも１つを含む有機発光素子を提供する。

発明の効果

[0040] 本発明のフェナントレンキノン化合物は、移動キャリアとの間で、キノン化合物に特有の２電子反応である可逆的な酸化還元反応を起こすことができる。また、本発明のフェナントレンキノン化合物は、有機溶媒に対して不溶で、従来電極活物質として用いられる無機酸化物などよりも軽量な有機化合物である。したがって、このフェナントレンキノン化合物を蓄電デバイスなどの電極活物質として用いることが可能になり、高エネルギー密度の蓄電デバイスが得られる。さらに、移動キャリアとしてリチウムイオンを用いる系でも酸化還元反応を可逆的に行うことができるので、３．０Ｖ級の高電圧系の蓄電デバイスが得られる。

[0041] したがって、本発明によれば、高出力および高容量で、サイクル特性に優れ、携帯型電子機器の軽量化、小型化および高機能化に対応可能な蓄電デバイスが得られる。さらに、フェナントレンキノン化合物の前駆体であるフェナントレン化合物は蛍光特性を有することから、新規な有機発光素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0042] [図1]試験例１において作製された評価用電池システムのサイクリックボルタモグラムである。

[図2]本発明の実施の１形態であるコイン型電池の構成を模式的に示す縦断面図である。

[図3]試験例２において作製されたコイン型電池の充放電曲線である。

[図4]試験例３において作製された評価用電池システムのサイクリックボルタモグラムである。

[図5]試験例４において作製されたコイン型電池の充放電曲線である。

発明を実施するための最良の形態

[0043] ［フェナントレンキノン化合物］

本明細書において、各一般式中の符号R_1～R_7、X、X_1、X_2およびYで示される各基は、具体的には次の通りである。

保護基としてはカチオン基であれば特に制限されないが、ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリル、ｔｅｒｔ－ブチルジエチルシリルなどの炭素数１～４の直鎖または分岐鎖状のアルキル基が３個置換したトリアルキルシリル、ｔｅｒｔ－ブチルジフェニルシリルなどの炭素数１～４の直鎖または分岐鎖状のアルキル基とアリール基とが合わせて３個置換したアリールシリル、アルキルテトラエチルアンモニウム、３－エチルメチルイミダゾリニウムなどの４級アンモニウム基などが挙げられる。１価の金属原子としては、たとえば、カリウム、ナトリウム、リチウムなどのアルカリ金属などが挙げられる。２価の金属原子としては、たとえば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属などが挙げられる。

[0044] ハロゲン原子としては、たとえば、フッ素、塩素、臭素、沃素などが挙げられる。炭素数１～４のアルキル基としては、たとえば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉｓｏ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉｓｏ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチルなどの炭素数１～４の直鎖または分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。炭素数２～４のアルケニル基としては、たとえば、ビニル、１－プロペニル、２－プロペニル、１－メチル－１－プロペニル、２－メチル－１－プロペニル、２－メチル－２－プロペニル、２－プロペニル、２－ブテニル、１－ブテニル、３－ブテニルなどの炭素数２～４の直鎖または分岐鎖状のアルケニル基が挙げられる。

[0045] 炭素数３～６のシクロアルキル基としては、たとえば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。炭素数３～６のシクロアルケニル基としては、たとえば、シクロプロペニル、シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル、メチルシクロペンテニルなどが挙げられる。

[0046] アリール基としては、たとえば、フェニル、メチルフェニル、ニトロフェニル、メトキシフェニル、クロロフェニル、ビフェニル、α－ナフチル、β－ナフチルなどの、フェニル環またはナフタレン環上に、炭素数１～４の直鎖または分岐鎖状アルキル基、炭素数１～４の直鎖または分岐鎖状アルコキシ基、ニトロ基およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる少なくとも１つの置換基を有していてもよいアリール基が挙げられる。

[0047] アラルキル基（アリールアルキル基）としては、たとえば、ベンジル、メチルベンジル、ニトロベンジル、メトキシベンジル、クロロベンジル、フェニルエチル、１－メチル－１－フェニルエチル、１，１－ジメチル－２－フェニルエチル、１，１－ジメチル－３－フェニルプロピル、α－ナフチルメチル、β－ナフチルメチルなどの、炭素数１～４の直鎖または分岐鎖状アルキル基にアリール基が１～３個置換したアラルキル基が挙げられる。

[0048] 本発明のフェナントレンキノン化合物（１）は文献未記載の新規化合物である。また、フェナントレンキノン化合物（１）は、酸化還元反応に寄与できる反応電子数がキノン化合物の理論反応電子数である２個またはそれに近い値であり、高エネルギー密度を有する。また、フェナントレンキノン化合物（１）は、有機溶媒に対する溶解性が極めて低いかまたは不溶である。さらに、フェナントレンキノン化合物（１）は、有機化合物であることから、従来の電極活物質である無機酸化物などに比べて軽量である。

[0049] したがって、フェナントレンキノン化合物（１）は、たとえば、蓄電デバイス用の電極活物質として好適に使用でき、各種蓄電デバイスの軽量化、小型化、高エネルギー密度化に寄与できる。フェナントレンキノン化合物（１）の中でも、合成の容易性などを考慮すると、フェナントレンキノン化合物（１ａ）が好ましく、フェナントレンキノン化合物（１ｂ）がさらに好ましい。

[0050] また、フェナントレン化合物（２）は、９，１０－フェナントレンキノンおよびその誘導体のオリゴマーまたはポリマーであり、これも文献未記載の新規化合物である。フェナントレン化合物（２）は、たとえば、フェナント

レンキノン化合物（１）の合成中間体として有用であるだけでなく、有機発光素子の材料としても使用できる。フェナントレン化合物（２）の原料になる９，１０－フェナントレンキノンおよびその誘導体は、オルト位の位置関係に２つのケトン基を有するオルトキノン化合物の１種である。フェナントレン化合物（２）の中でも、合成の容易性などを考慮すると、フェナントレン化合物（２ａ）が好ましく、フェナントレン化合物（３）がさらに好ましい。

[0051] 本発明では、９，１０－フェナントレンキノンおよびその誘導体をオリゴマー化またはポリマー化することによって、従来の導電性高分子化合物のような電子同士の反発による反応電子数の減少を起こすことなく、有機溶媒に対する不溶化が達成される。その理由は、次のよう考えられる。

[0052] 有機化合物を電極活物質として用いる場合、一般に、有機溶媒に対する不溶化と、高エネルギー密度化という２つの課題がある。有機化合物を有機溶媒に不溶化する方法として、オリゴマー化またはポリマー化が一般的である。一方、電極活物質のエネルギー密度（ｍＡｈ／ｇ）は、下記式から求められる。

エネルギー密度＝［（反応電子数×９６５００）／分子量］×（１０００／３６００）

[0053] すなわち、高エネルギー密度化には、反応電子数を増加させること、および分子量を増加させないことが必要になる。ポリアニリンなどの従来の導電性高分子化合物では、ポリマー化によって、分子量が増加しているにもかかわらず、反応電子数が減少し、エネルギー密度が低下している。すなわち、有機溶媒に対する不溶化と、高エネルギー密度化とは相反する課題である。

[0054] 一方、９，１０－フェナントレンキノンは、分子全体に電子共役雲が存在している。したがって、９，１０－フェナントレンキノンをオリゴマー化またはポリマー化する際には、その結合のしかたによっては、得られるオリゴマーまたはポリマーの分子全体に電子共役雲が広がり、従来の導電性高分子化合物と同様に電子同士の反発が起こり、反応電子数が減少するおそれがあ

る。これを回避するためには、分子全体に電子共役雲が広がらないように、オリゴマー化またはポリマー化を行う必要がある。これには２つの方法が考えられる。

[0055] １つは、電子共役雲を作り出すπ電子を持たない部位を、電子共役雲を有する有機化合物間に挿入し、電子共役雲の広がりを断絶する方法である。しかしながら、π電子を持たない部位の挿入は分子量を増加させ、該部位は概して酸化還元反応には無関係であるため、高エネルギー密度化という観点からは好ましくない。もう１つは、有機化合物を立体的に非平面構造になるように結合させる方法である。電子共役雲は平面上に広がってゆくため、非平面構造にすることによって、電子共役雲を立体的に断絶することができる。この方法であれば、分子量の不必要な増加と、反応電子数の減少とを同時に防止できるものと推測された。

[0056] たとえば、９，１０－フェナントレンキノンのダイマーについて、密度汎関数法、基底関数６－３１G*の条件で最適構造を算出した場合、２つの９，１０－フェナントレンキノンは３０～９０°の角度を持って結合している状態が安定状態であると算出される。これは、２つの９，１０－フェナントレンキノン分子内に存在するキノン部位が同一平面上に存在するより、ある角度をもって存在するほうが電子的な反発が緩和され安定に存在できるためと考えられる。

[0057] したがって、本発明者らは、９，１０－フェナントレンキノンを特定の角度で結合させることによって、有機溶媒に対する不溶化と高エネルギー密度化とを同時に達成できることを見出した。そして、反応性が非常に高いキノン部位に保護基を導入した状態で、９，１０－フェナントレンキノンの２位および７位のいずれか一方または両方に、ハロゲン原子などの重合開始部位（官能基）を導入してオリゴマー化またはポリマー化を行うことによって、本発明のフェナントレンキノン化合物（１）を得ることに成功した。さらに、９，１０－フェナントレンキノンの２位および７位以外の部分に官能基を導入してもフェナントレンキノン化合物（１）が得られることを見出した。

[0058] ［フェナントレンキノン化合物（１）の合成］

本発明のフェナントレンキノン化合物（１）は、たとえば、R_3およびR_4が基－OX_2（式中X_2は保護基を示す）であるフェナントレン化合物（２）において、脱保護により基－OX_2を水酸基に変換した後、該水酸基を酸化することによって製造できる。この反応は、たとえば、有機溶媒中にてフェナントレン化合物（２）に相間移動触媒を作用させることによって、一段階の反応として実施できる。

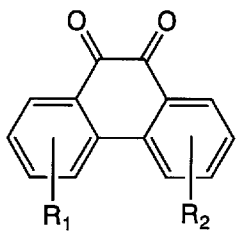
[0059] 有機溶媒としては、水との混和性を有しかつ反応に不活性な有機溶媒を好ましく使用でき、たとえば、テトラヒドロフランなどのエーテル類、メタノール、エタノールなどの低級アルコール類、ジメトキシエタンなどの炭化水素類、アセトニトリルなどのニトリル類、これらの２種以上の混合溶媒などが挙げられる。有機溶媒の使用量は特に制限されず、フェナントレン化合物（２）の使用量、相間移動触媒の種類などに応じて、反応が円滑に進行する量を適宜選択すればよい。

[0060] 相間移動触媒としては公知のものを使用でき、たとえば、テトラｎ－ヘキシルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルフェニルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムフロライド、テトラブチルアンモニウムハイドロゲンサルフェート、テトラブチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、メチルトリカプリルアンモニウムクロライド、テトラブチルホスホニウムブロマイドなどが挙げられる。相間移動触媒の使用量は特に制限されないが、好ましくはフェナントレン化合物（２）の使用量の１００～２００モル%、さらに好ましくは２００モル%程度である。さらに、酢酸などの酸の適量を添加することができる。この反応は、好ましくは攪拌下にて０～５０℃程度の温度下に行われ、１～２４時間程度で終了する。この反応により、フェナントレンキノン化合物（１）を合成できる。

[0061] フェナントレンキノン化合物（１）の原料化合物になるフェナントレン化

合物（２）は、たとえば、一般式（４）

[化5]



（４）

〔式中、R_1およびR_2は上記に同じ。〕

で表される９，１０－フェナントレンキノン誘導体（以下「９，１０－フェナントレンキノン誘導体（４）」とする）を原料化合物として用い、官能基導入工程と、保護基導入工程と、多量化工程とを含む製造方法によって製造できる。

[0062] 原料化合物である９，１０－フェナントレンキノン誘導体（４）の中でも、R_1＝R_2＝水素原子である９，１０－フェナントレンキノンが好ましい。また、９，１０－フェナントレンキノン誘導体（４）において、符号R_1およびR_2で示される置換基の一方または両方がハロゲン原子である場合は、官能基導入工程を実施することなく、そのまま保護基導入工程に供することができる。次に、各工程について説明する。

[0063] （官能基導入工程）

官能基導入工程では、９，１０－フェナントレンキノン誘導体（４）に、オリゴマー化またはポリマー化のための官能基であるハロゲン原子を１または２個導入する。ハロゲン原子の導入は、たとえば、一般的なハロゲン化反応により行うことができる。

ハロゲン化反応は、たとえば、ハロゲン化剤および必要に応じて触媒の存在下、好ましくは有機溶媒中にて実施される。ハロゲン化剤としては公知のものを使用でき、塩素、塩化スルフリル、臭素、臭化スルフリル、フッ素、

Ｎ－フルオロピリジニウム塩、Ｎ－ヨードスクシンイミドなどが挙げられる。ハロゲン化剤の使用量は、好ましくは９，１０－フェナントレンキノン誘導体（４）に対して１～３倍モル程度とすればよい。

[0064] 触媒としては、たとえば、塩化第１鉄、塩化第２鉄、臭化第１鉄、臭化第２鉄、塩化第１銅、塩化第２銅、臭化第１銅、臭化第２銅、塩化亜鉛、塩化アルミニウム、塩化ニッケル、塩化リチウム、塩化スズ、塩化アンチモン、ジエチルアルミニウムクロライド、ジブチルスズジクロライド、トリフェニルスズクロライドなどのルイス酸、鉄、銅、亜鉛などの金属類などを使用できる。触媒を用いることによって、ハロゲン化反応が円滑に進行する。触媒の使用量は特に制限されないが、好ましくは、９，１０－フェナントレンキノン誘導体（４）の使用量の０．０５～５重量%程度である。

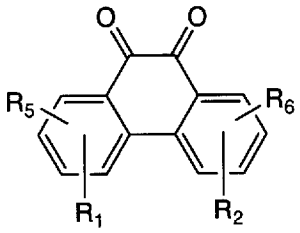
[0065] 有機溶媒としては、たとえば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素類、ジクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどの芳香族炭化水素類が挙げられる。有機溶媒を用いる場合、その使用量は特に制限されないが、好ましくは、９，１０－フェナントレンキノン誘導体（４）の使用量の０．１～１０倍重量である。ハロゲン化反応は、通常－２０～８０℃程度、好ましくは－５～３０℃程度の温度下に行われる。

[0066] なお、このハロゲン化反応においては、ハロゲン化剤を適宜変更することにより、特定の化合物を選択的に合成できる。たとえば、９，１０－フェナントレンキノンに臭素を作用させると、３，６－ジブロモ－フェナントラー９，１０－ジオンが選択的に得られる。また、トリフルオロメタンスルホン酸の存在下にＮ－ヨードスクシンイミドを作用させると、２，７－ジヨード－フェナントラー９，１０－ジオンが選択的に得られる。また、トリフルオロ酢酸の存在下にＮ－ヨードスクシンイミドを作用させと、２－ヨード－フェナントラー９，１０－ジオンが選択的に得られる。

[0067] （保護基導入工程）

保護基導入工程では、官能基導入工程で得られる一般式（５）

[化6]



（５）

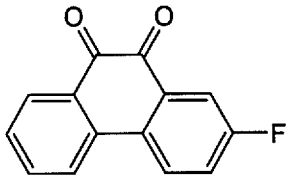
〔式中、R_1およびR_2は上記に同じ。R_5およびR_6はそれぞれ独立してハロゲン原子または水素原子を示す。ただし、R_5およびR_6は同時に水素原子であってはならない。〕

で表される９，１０－フェナントレンキノン誘導体（以下「官能基導入体（５）」とする）に保護基を導入する。

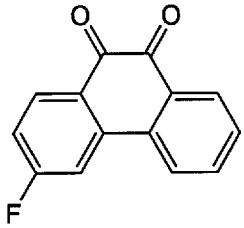
[0068] 官能基導入体（５）の具体例としては、たとえば、下記化合物（５ａ）～（５ｆ）が挙げられる。これらのうち、化合物（５ａ）～（５ｄ）は二量体の合成に用いられ、化合物（５ｅ）～（５ｆ）は二量体以上のオリゴマーおよびポリマーの合成に用いられる。

[0069]

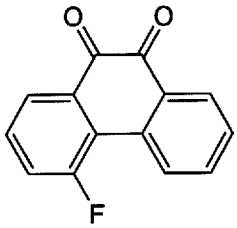
[化7]



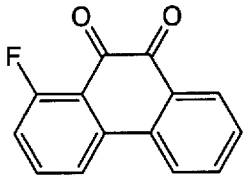
(5a)



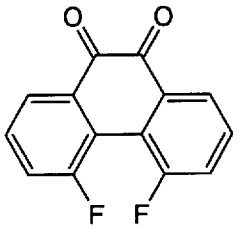
(5b)



(5c)

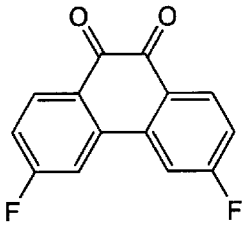


(5d)



(5e)

[0070] [化8]



(5f)

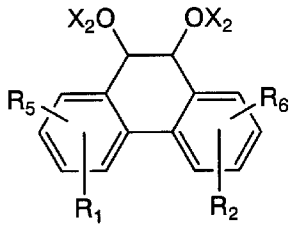
[0071] 官能基導入体（５）への保護基の導入は、公知の方法に従って実施できる。たとえば、官能基導入体（５）とシラン化合物または４級アンモニウム化合物とを、金属触媒および錯化剤の存在下に、好ましくは有機溶媒中にて反応させればよい。シラン化合物としては、たとえば、ｔ－ブチルジメチルシリルクロライド、ｔｅｒｔ－ブチルジエチルシリルクロライド、ｔ－ブチルジフェニルシリルクロライド、トリフェニルメチルクロライド、トリメチルシリルクロライド、Ｎ－トリメチルシリルアセトアミド、Ｎ－トリメチルシリルジエチルアミン、Ｎ－トリメチルシリルイミダゾールなどが挙げられる。

[0072] ４級アンモニウム化合物としては、テトラエチルアンモニウムクロライド、３－エチルメチルイミダゾリニウムクロライドなどが挙げられる。金属触媒としては、たとえば、亜鉛などが挙げられる。錯化剤としては、たとえば、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミンなどが挙げられる。溶媒としては、ヘキサンなどの炭化水素類などが挙げられる。保護基の導入反応は、好ましくは０～８０℃程度の温度下に行われる。

[0073] また、塩基および有機ハロゲン化物の存在下、８０℃程度の加熱下、好ましくは有機溶媒中にて、官能基導入体（５）にハイドロサルファイトナトリウムなどの還元剤を作用させることにより、任意の保護基を導入できる。塩基としては、たとえば、水酸化ナトリウム、炭酸カリウムなどを使用できる。また有機ハロゲン化物としては、たとえば、ベンジルブロマイド、ｎ－ブロモヘキサンなどを使用できる。

[0074] これらの反応により、一般式（６）

[化9]



（６）

〔式中、R_1、R_2、R_5、R_6およびX_2は上記に同じ。〕

で表される９，１０－フェナントレン誘導体（以下「保護基導入体（６）」とする）が得られる。

[0075] この保護基導入体（６）とアルカリ金属とを反応させ、保護基導入体（６）における保護基をアルカリ金属に置換することにより、アルカリ金属導入体が得られる。この反応には、保護基をアルカリ金属で置換する公知の方法を利用でき、たとえば、ハロゲンーリチウム交換反応などが挙げられる。ハロゲン—リチウム交換反応によれば、たとえば、保護基導入体（６）とアルキルリチウム反応剤とを、無水条件下および必要に応じて有機溶媒中にて反応させることにより、アルカリ金属導入体が得られる。アルキルリチウム反応剤としては、たとえば、ｎ－ブチルリチウム、ｔｅｒｔ－ブチルリチウムなどが挙げられる。有機溶媒としては反応に不活性であれば特に制限されず、ジエチルエーテル、テトラヒドロピランなどが挙げられる。ただし、出来る限り脱水して用いるのが望ましい。この反応は、好ましくは－７８℃～室温程度の温度下に行われる。

[0076] （多量化工程）

多量化工程では、保護基導入工程で得られる保護基導入体（６）またはアルカリ金属導入体を、オリゴマー化またはポリマー化する。オリゴマー化は、たとえば、保護基導入体（６）またはアルカリ金属導入体を原料化合物とし、ウレトジオン触媒、ニッケル塩および還元金属の存在下に、無溶媒また

は溶媒中にて行われる。

[0077] ウレトジオン触媒としては公知のものを使用でき、たとえば、トリス（ジメチルアミノ）ホスフィン、トリス（ジエチルアミノ）ホスフィン、トリエチルホスフィン、トリーｎープロピルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリーｎーブチルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリーｔｅｒｔーブチルホスフィン、トリーｎーヘキシルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリス（ジシクロヘキシル）ホスフィン、トリーｎーオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリベンジルホスフィン、ベンジルジメチルホスフィンなどの三価のリン化合物、三フッ化ホウ素、三塩化亜鉛などのルイス酸などが挙げられる。ウレトジオン触媒の使用量は特に制限されないが、好ましくは原料化合物の使用量の０．０１～１０重量%、より好ましくは０．１～２重量%である。

[0078] ニッケル塩としては、塩化ニッケル、臭化ニッケル、酢酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート、（トリフェニルホスフィン）ニッケル（II）ジクロライドなどを使用できる。ニッケル塩の使用量は特に制限されないが、好ましくは原料化合物に対して０．００１～２倍モル、さらに好ましくは０．０２～０．１倍モルである。

[0079] 還元金属としては、たとえば、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、マンガンなどが挙げられる。これらの中でも、亜鉛が好ましい。還元金属の使用量は特に制限されないが、好ましくは原料化合物の０．１～４倍モル、より好ましくは１～２倍モルである。さらに、水素化ナトリウム、水酸化アルミニウムなどの還元剤も使用できる。これらは、脱水した有機溶媒で洗浄してから用いるのが好ましい。

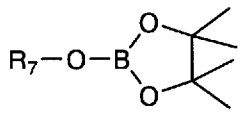
[0080] 有機溶媒としては反応に不活性なものであれば特に制限されず、たとえば、ヘキサンなどの炭化水素類、トルエンなどの芳香族炭化水素類、Ｎ，Ｎージメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎージメチルホルムアミド、Ｎーメチルー２ーピロリドン、１，３ージメチルー２ーイミダゾリジノン、これらの２種以上の混合溶媒などが挙げられる。なお、溶媒として非プロトン性溶媒以外のも

のを用いる場合は、できる限り脱水して用いるのが好ましい。

オリゴマー化反応は、たとえば、０～５０℃程度の温度下に行われる。この反応によって、本発明のフェナントレン化合物（２）において、ｎが２であるオリゴマー（２量体）を得ることができる。

[0081] また、フェナントレン化合物（２）において、ｎ＝３であるオリゴマー（３量体）は、たとえば、官能基が１個導入された官能基導入体（５ａ）と一般式（７）

[化10]



（７）

〔式中、R_7は炭素数１～４のアルキル基を示す。〕

で表されるジオキサボロラン化合物（以下「ジオキサボロラン化合物（７）」とする）とを反応させて、官能基導入体（５ａ）の官能基を４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン基に置換し、得られた化合物をさらに官能基が２個導入された官能基導入体（５ｂ）と反応させることにより製造できる。

[0082] ジオキサボロラン化合物（７）と官能基導入体（５ａ）との反応は、たとえば、アルキルリチウム反応剤の存在下に、有機溶媒中にて行われる。ジオキサボロラン化合物（７）と官能基導入体（５ａ）との使用割合は特に制限されないが、通常は官能基導入体（５ａ）１モルに対して、ジオキサボロラン化合物（７）を１～１．２モル程度使用する。アルキルリチウム反応剤としては、たとえば、ｎ－ブチルリチウム、ｔｅｒｔ－ブチルリチウムなどが挙げられる。有機溶媒としては反応に不活性であれば特に制限されず、ジエチルエーテル、テトラヒドロピランなどが挙げられる。ただし、出来る限り

脱水して用いるのが望ましい。この反応は、好ましくは－７８℃～室温程度の温度下に行われ、１～５時間程度で終了する。

[0083] 官能基導入体（５ａ）の官能基が４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン基に置換された化合物（以下「ジオキサボロラン基導入体」という）と官能基導入体（５ｂ）との反応は、たとえば、パラジウム触媒および塩基の存在下に好ましくは溶媒中にて行われる。両化合物の使用割合は特に制限されないが、通常は官能基導入体（５ｂ）１モルに対して、ジオキサボロラン基導入体を１～１．２モル程度使用する。

[0084] パラジウム触媒としては、トリフェニルホスフィンパラジウム、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ビス（トリアルキルホスフィン）パラジウム、酢酸パラジウムなどが挙げられる。これらの中でも、ホスフィン類とパラジウムとの錯体が好ましい。また、塩基としても公知のものを使用でき、たとえば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、水素化ナトリウムなどが挙げられる。パラジウム触媒および塩基の使用量は、反応に供される両化合物の使用量に応じて適宜選択すればよい。

[0085] 溶媒としては反応に不活性なものを選択して用いればよく、たとえば、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、水、これらの２種以上の混合溶媒などが挙げられる。この反応は、好ましくは０～８０℃程度の温度下に行われ、１～２４時間程度で終了する。

また、フェナントレン化合物（２）において、ｎ＝４であるオリゴマーも、たとえば、２量体に２個の官能基を導入し、これとジオキサボロラン基導入体とを上記と同様にして反応させることによって製造できる。ｎ＝５以上の多量体もこれと同様にして製造できる。

[0086] なお、各工程の反応は、好ましくは、アルゴン雰囲気などの不活性雰囲気または非酸化性雰囲気中にて行われる。また、各工程で得られる目的物は、ろ過、遠心分離、抽出、クロマトグラフィー、濃縮、再結晶、洗浄などの一般的な単離、精製手段を組み合わせて行うことによって、最終的に得られる

反応混合物中から容易に単離できる。

[0087] ［電極活物質および蓄電デバイス］

本発明のフェナントレンキノン化合物（１）は、正極活物質および負極活物質として使用できる。本発明のフェナントレンキノン化合物（１）を含む蓄電デバイスを作製する際には、該化合物（１）を正極および負極の少なくとも一方に用いる。もちろん、正極および負極の両方に用いてもよい。正極および負極の一方に用いる場合には、他方には蓄電デバイスの活物質として常用されているものを使用できる。

本発明の蓄電デバイスは、正極と、負極と、セパレータと、電解質とを含む。正極と負極とは、セパレータを介して対向するように配置される。

[0088] 正極は、正極集電体と正極活物質層とを含み、正極活物質層がセパレータ側に位置するように配置される。正極集電体としてはこの分野で常用されるものを使用でき、たとえば、ニッケル、アルミニウム、金、銀、銅、ステンレス鋼、アルミニウム合金などの金属材料からなる多孔質または無孔のシート状物またはフィルム状物を使用できる。シート状物またはフィルム状物とは、具体的には、金属箔、メッシュ体などである。また、正極集電体の表面にカーボンなどの炭素材料を塗布し、抵抗値の低減、触媒効果の付与、正極活物質層と正極集電体とを化学的または物理的に結合させることによる正極活物質層と正極集電体と結合強化などを図ってもよい。

[0089] 正極活物質層は正極集電体の少なくとも一方の表面に設けられ、正極活物質を含み、必要に応じて、導電性補助剤、イオン伝導補助剤、結着剤などを含む。フェナントレンキノン化合物（１）を正極活物質として用いる場合には、負極活物質としては、たとえば、炭素、黒鉛化炭素（グラファイト）、非晶質炭素などの炭素化合物、リチウム金属、リチウム含有複合窒化物、リチウム含有チタン酸化物、Ｓｉ、Ｓｉ酸化物、Ｓｎなどを好ましく使用できる。また、活性炭を対極として用いることで、キャパシタを構成することもできる。なお、フェナントレンキノン化合物（１）は正極活物質として用いるのがより好ましい。

[0090] 導電性補助剤およびイオン伝導補助剤は、たとえば、電極の抵抗を低減するために用いられる。導電性補助剤としてはこの分野で常用されるものを使用でき、たとえば、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラックなどの炭素材料、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子化合物などが挙げられる。また、イオン伝導補助剤としてもこの分野で常用されるものを使用でき、たとえば、ポリエチレンオキシドなどの固体電解質、ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリル酸メチルなどのゲル電解質などが挙げられる。

[0091] 結着剤は、たとえば、電極の構成材料の結着性を向上させるために用いられる。結着剤としてもこの分野で常用されるものを使用でき、たとえば、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフルライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライドーテトラフルオロエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、スチレンーブタジエン共重合ゴム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミドなどが挙げられる。

[0092] 負極は、負極集電体と負極活物質層とを含み、負極活物質層がセパレータ側に位置するように配置される。負極集電体には、正極集電体と同様の金属材料からなる多孔性または無孔のシート状物またはフィルム状物である。具体的には、たとえば、金属箔、メッシュ体などである。負極集電体の表面にも、正極集電体と同様に、カーボンなどの炭素材料を塗布し、抵抗値の低減、触媒効果の付与、負極活物質層と負極集電体との結合強化などを図ってもよい。

[0093] 負極活物質層は負極集電体の少なくとも一方の表面に設けられ、負極活物質を含み、必要に応じて、導電性補助剤、イオン伝導補助剤、結着剤などを含む。フェナントレンキノン化合物（１）を負極活物質として用いる場合には、正極活物質として、たとえば、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$などのリチウム含有金属酸化物などを好ましく使用できる。負極活物質層に含まれる導電性補助剤、イオン伝導補助剤および結着剤は、正極活物質層に含まれる導電性補助剤、イオン伝導補助剤、結着剤と同じものを使用できる

。

[0094] セパレータは、正極と負極との間に設けられる。セパレータには、所定のイオン透過度、機械的強度、絶縁性などを併せ持つシート状物またはフィルム状物が用いられる。セパレータの具体例としては、たとえば、微多孔膜、織布、不織布などの、多孔性のシート状物またはフィルム状物が挙げられる。セパレータの材料には各種樹脂材料を使用できるが、耐久性、シャットダウン機能、電池の安全性などを考慮すると、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが好ましい。なお、シャットダウン機能とは、電池の異常発熱時に貫通孔が閉塞し、それによりイオンの透過を抑制し、電池反応を遮断する機能である。

[0095] 電解質としては、たとえば、液状電解質、固体電解質、ゲル電解質などを使用できる。これらの中でも、ゲル電解質が好ましい。

液状電解質は支持塩を含み、必要に応じて有機溶媒を含む。支持塩としては、リチウムイオン電池や非水系電気二重層キャパシタに用いられるものを使用できる。支持塩の具体例としては、以下に挙げるカチオンとアニオンとからなる支持塩が挙げられる。

[0096] カチオンとしては、たとえば、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属のカチオン、マグネシウムなどのアルカリ土類金属のカチオン、テトラエチルアンモニウム、１，３－エチルメチルイミダゾリウムなどの４級アンモニウムカチオンを使用できる。カチオンは１種を単独でまたは２種以上を組み合わせて使用できる。

[0097] アニオンとしては、たとえば、ハロゲン化物アニオン、過塩素酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、四ホウフッ化物アニオン、トリフルオロリン６フッ化物アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドアニオン、ビス（パーフルオロエチルスルホニル）イミドアニオンなどが挙げられる。アニオンは１種を単独でまたは２種以上を組み合わせて使用できる。

[0098] 支持塩自体が液状である場合は、支持塩と有機溶媒とを混合してもよく、

または混合しなくてもよい。支持塩が固体状である場合は、有機溶媒に溶解して用いるのが好ましい。有機溶媒としては、リチウムイオン電池や非水系電気二重層キャパシタに用いられるものを使用でき、その中でも、たとえば、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、スルホラン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリルなどの非水溶媒を好ましく使用できる。有機溶媒は１種を単独でまたは必要に応じて２種以上を組み合わせて使用できる。

[0099] 固体電解質としては、たとえば、Li_2S－SiS_2－リチウム化合物（ここでリチウム化合物はLi_3PO_4、ＬｉＩおよびLi_4SiO_4よりなる群から選ばれる少なくとも１種）、Li_2S－P_2O_5、Li_2S－B_2S_5、Li_2S－P_2S_5－GeS_2、ナトリウム／アルミナ（Al_2O_3）、相転移温度（Ｔｇ）の低い無定形ポリエーテル、無定形フッ化ビニリデンコポリマー、異種ポリマーのブレンド体、ポリエチレンオキサイドなどが挙げられる。

[0100] ゲル電解質としては、たとえば、樹脂材料、有機溶媒および支持塩を含むゲル電解質が挙げられる。樹脂材料としては、たとえば、ポリアクリロニトリル、エチレンとアクリロニトリルとのコポリマー、これらの架橋されたポリマーなどが挙げられる。有機溶媒としては、たとえば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの低分子量非水溶媒を好ましく使用できる。支持塩としては、上記に例示したのと同じものを使用できる。本発明の蓄電デバイスの具体例としては、たとえば、一次電池、二次電池、キャパシタ、電解コンデンサ、センサー、エレクトロクロミック素子などが挙げられる。

実施例

[0101] 以下に実施例および試験例を挙げ、本発明を具体的に説明する。

（実施例１）

（１）２－ヨードーフェナントラー９，１０－ジオンの合成

２００ｍｌ容ナス型フラスコに、９，１０－フェナントレンキノン１０．

０ｇ、トリフルオロ酢酸５４．８ｇおよびＮ－ヨードスクシンイミド２１．６ｇを室温下で加え、３５℃まで昇温ののち、アルゴン雰囲気中で３６時間攪拌を行った。この反応混合物に氷水中に注入し、析出した固体を濾別したのち、テトラヒドロフランを用いて再結晶を行い、２－ヨード－フェナントラー９，１０－ジオン１２．１ｇ（収率７５％）を橙色固体として得た。

[0102] （２）９，１０－ビス（ｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）－２－ヨード－９，１０－ジヒドロ－フェナントレンの合成

２００ｍｌ容ナス型フラスコに、２－ヨード－フェナントラー９，１０－ジオン１．０ｇ、亜鉛粉末３．０ｇ、ジクロロメタン１００ｍｌ、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン１．８ｇおよびｔ－ブチルジメチルクロロシラン（以下「ＴＢＤＭＳＣｌ」とする）１．９ｇを加え、室温下、アルゴン雰囲気中で１晩攪拌を行った。この反応混合物にさらにＴＢＤＭＳＣｌ１．０ｇを加えて５時間攪拌した。得られた反応混合物を濃縮し、カラム精製（充填剤：中性粒状シリカゲル、溶媒：ヘキサン）を行い、さらにヘキサンを用いて再結晶を行い、９，１０－ビス（ｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）－２－ヨード－９，１０－ジヒドロ－フェナントレン１．１９ｇ（収率８０％）を白色固体として得た。

[0103] （３）９，１０－ビス（ｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）－２－ヨード－９，１０－ジヒドロ－フェナントレン２量体の合成

脱水トルエン３ｍｌ中に、上記で得られた９，１０－ビスー（ｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）－２－ヨード－９，１０－ジヒドロ－フェナントレン２５０ｍｇ、ビス（トリフェニルホスフィン）ニッケル（ＩＩ）ジクロライド１５０ｍｇ、トリフェニルホスフィン１２０ｍｇ、脱水ヘキサンで洗浄した水素化ナトリウム１４９ｍｇおよび亜鉛粉末９０ｍｇを加え、アルゴン雰囲気中、８０℃で８時間攪拌を行った。得られた反応混合物に対してカラム精製（充填剤：中性粒状シリカゲル、溶媒：ヘキサンおよびヘキサン／酢酸エチル＝１０：１）およびアセトン洗浄を行い、白色沈殿物を濾取し、９，１０－ビス（ｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）－２－ヨード－９，１０

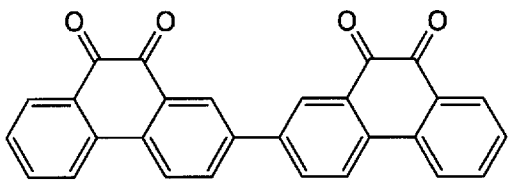
ージヒドローフェナントレン２量体１００ｍｇ（収率５０％）を白色固体として得た。

[0104] 得られた化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルによれば、０．１６ｐｐｍにｔ－ブチルジメチルシリル基のメチル基上の水素（２４プロトン）に帰属するピークが存在した。また、１．１２ｐｐｍおよび１．２１ｐｐｍにｔ－ブチルジメチルシリル基のｔ－ブチル基上の水素（各、１８プロトン）に帰属するピークが存在した。また、７．５６－７．６４ｐｐｍ（４プロトン）、８．０２ｐｐｍ（２プロトン）、８．２２－８．２８ｐｐｍ（２プロトン）、８．６３ｐｐｍ（２プロトン）、８．６４－８．６９ｐｐｍ（２プロトン）および８．７３ｐｐｍ（２プロトン）に、芳香環上の水素（合計１４プロトン）に帰属するピークがそれぞれ存在した。この結果から、上記化合物と同定した。

[0105] （４）脱保護反応

２０ｍｌ容ナス型フラスコに、上記で得られた９，１０－ビス（ｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）－２－ヨード－９，１０－ジヒドローフェナントレン２量体８０ｍｇ、テトラヒドロフラン１０ｍｌ、エタノール４３ｍｇおよびテトラブチルアンモニウムフロライド０．４ｍｌを入れ、室温下、大気中で攪拌を行った。得られた反応混合物を静置し、析出物をろ過し、洗浄し、下記化学構造式（１ｂ－１）で表されるフェナントレンキノン化合物（以下「フェナントレンキノン化合物（１ｂ－１）」とする）２８ｍｇ（収率７６％）を赤茶褐色固体として得た。

[0106] [化11]



（１ｂ－１）

[0107] フェナントレンキノン化合物（１ｂ－１）のＩＲスペクトルによれば、１６７４ｃｍ$^{-1}$の位置に、キノン化合物のカルボニル基の伸縮振動に帰属するものと考えられるピークが存在した。また、１５９３ｃｍ$^{-1}$の位置に９，１０－ビス（ｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）－２－ヨード－９，１０－ジヒドロ－フェナントレン２量体では観察されなかった新たなピークが存在した。この結果から、上記化合物であると同定した。

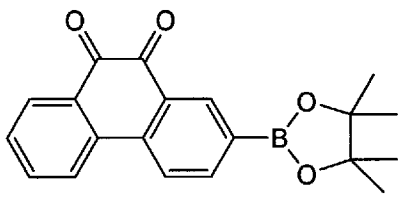
[0108] （実施例２）

（１）９，１０－ビス（ｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）－２－（４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラ－２－ニル）－９，１０－ジヒドロフェナントレンキノンの合成

１００ｍｌ容ナス型フラスコに、９，１０－ビス（ｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）－２－ヨード－９，１０－ジヒドロフェナントレンキノン６．４ｇおよび脱水ジエチルエーテル５０ｍｌを加え、－７８℃まで冷却した。この冷却した溶液にｔ－ブチルリチウム９．５ｍｌ（１．３１モルｎ－ペンタン溶液）を滴下しさらに１時間攪拌した。このものに２－イソプロポキシ－４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン２．６ｍｌを加え、さらに攪拌しながら室温まで徐々に昇温した。得られた反応混合物をカラム精製（充填剤；中性粒状シリカゲル、溶媒；ヘキサン：酢酸エチル＝１０：１）し、濃縮後、下記化学構造式で表される９，１０－ビス（ｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）－２－（４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラ－２－ニル）－９，１０－ジヒドロフェナントレンキノン４．２ｇ（収率６５％）を白色固体として得た。

[0109]

[化12]

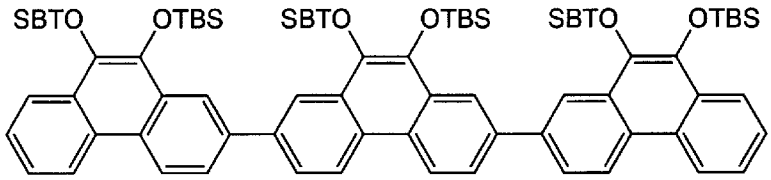


[0110] （２）９，１０－ビス（ｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）－９，１０－ジヒドロフェナントレンキノン３量体の合成

２０ｍｌ容シュレンク管に９，１０－ビス（ｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）－２，７－ジヨード－９，１０－ジヒドロフェナントレンキノン３４７ｍｇ、９，１０－ビス（ｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）－２－（４，４，５，５－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラ－２－ニル）－９，１０－ジヒドロフェナントレンキノン６８２ｍｇ、ビス［トリ（ｔ－ブチル）ホスフィン］パラジウム６０ｍｇ、炭酸セシウム１．０ｇ、水４８μｌおよび脱気トルエン５ｍｌを加え、６０℃で一晩攪拌を行った。得られた反応混合物に対してカラム精製（充填剤：中性粒状シリカゲル、溶媒：酢酸エチル）を行ったのち、ゲル浸透クロマトグラフィーにてさらに精製し、下記の化学構造式（３ａ）で表される９，１０－ビス（ｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）－９，１０－ジヒドロフェナントレンキノン３量体３１７ｍｇ（収率４８％）を白色固体として得た。なお、化学構造式（３ａ）において、「基－ＯＴＢＳ」はｔ－ブチルジメチルシリルオキシ基を示す。

[0111]

[化13]



（３ａ）

[0112] 得られた９，１０－ビス（ｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）－９，１０－ジヒドロフェナントレンキノン３量体の^{1}Ｈ　ＮＭＲおよび^{13}Ｃ　ＮＭＲは次の通りである。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ（４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）δ：０．１７（ｓ，３６Ｈ），１．２０（ｓ，１８Ｈ），１．２２（ｓ，３６Ｈ），７．５６～７．６４（ｍ，４Ｈ），８．０３（ｄｄ，Ｊ＝４．０，２．０Ｈｚ，２Ｈ），８．０５（ｄｄ，Ｊ＝４．０，２．０Ｈｚ，２Ｈ），８．２２～８．２６（ｍ，２Ｈ），８．６４（ｄ，Ｊ＝２．０Ｈｚ，４Ｈ），８．６５～８．７０（ｍ，２Ｈ），８．７４（ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ，２Ｈ），８．７８（ｄ，Ｊ＝８．８Ｈｚ，２Ｈ）

[0113] ^{13}Ｃ－ＮＭＲ（１００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ$_{3}$）δ：３．２，３．１，１８．９，１９．０，２６．７，２６．８，１２１．４，１２１．５，１２２．３，１２３．００，１２３．０３，１２３．１，１２４．０，１２４．２，１２４．９，１２５．９，１２６．６，１２６．７，１２７．５，１３０．２，１３０．６５，１３０．６９，１３７．５，１３７．７，１３７．９，１３８．５１，１３８．５３，

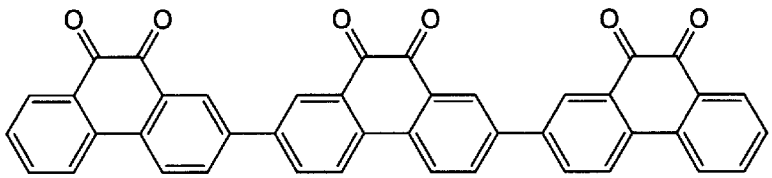
[0114] 得られた化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルによれば、０．１７ｐｐｍにｔ－ブチルジメチルシリル基のメチル基上の水素（３６プロトン）に帰属するピークが存在した。また、１．２０ｐｐｍおよび１．２２ｐｐｍにｔ－ブチルジメチルシリル基のｔ－ブチル基上の水素（５４プロトン）に帰属するピークが存在した。また、７．５６－７．６４ｐｐｍ（４プロトン）、８．０３

ｐｐｍ（２プロトン）、８．０５ｐｐｍ（２プロトン）、８．２２－８．２６ｐｐｍ（２プロトン）、８．６４ｐｐｍ（４プロトン）、８．６５－８．７０ｐｐｍ（２プロトン）、８．７４ｐｐｍ（２プロトン）、８．７８ｐｐｍ（２プロトン）に芳香環上の水素（合計２０プロトン）に帰属するピークがそれぞれ存在した。この結果から、上記化合物と同定した。

[0115] （３）脱保護反応

２０ｍｌ容ガラス製容器に、上記で得られた９，１０－ビス（ｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）－９，１０－ジヒドロフェナントレンキノン３量体１８７ｍｇ、テトラヒドロフラン２０ｍｌ、酢酸６４μｌおよびテトラブチルアンモニウムフルオライド２．３ｍｌを入れ、室温下、大気中で攪拌をした。得られた反応混合物を静置し、析出物を濾別して洗浄し、下記化学構造式（１ｂ－２）で表されるフェナントレンキノン化合物（以下「フェナントレン化合物（１ｂ－２）」とする）８７ｍｇ（収率７５％）を赤茶褐色固体として得た。

[0116] [化14]



（１ｂ－２）

[0117] 上記フェナントレンキノン化合物（１ｂ－２）のＩＲスペクトルによれば、１６７４ｃｍ$^{-1}$の位置に、キノン化合物のカルボニル基の伸縮振動に帰属すると考えられるピークが存在した。また、１５９３ｃｍ$^{-1}$の位置に、キノン化合物の共役Ｃ＝Ｃ－Ｃ＝Ｃの逆対称伸縮に帰属すると考えられるピークが存在した。また、１２８５ｃｍ$^{-1}$の位置に、キノン化合物に帰属すると考えられるピークが存在した。この結果から、上記化合物であると同定した。

[0118] （試験例１）

ガス精製装置を備えたドライボックス内にて、アルゴンガス雰囲気下で電極活物質であるフェナントレンキノン化合物（１ｂ－１）２０ｍｇと、導電補助剤であるアセチレンブラック２０ｍｇとを均一に混合し、溶剤としてＮ－メチル－２－ピロリドン１ｍｌを加えた。さらに、上記電極活物質と導電補助剤とを結着させるために、結着剤であるポリフッ化ビニリデン５ｍｇを加えて均一に混合し、黒色のスラリーを調製した。このスラリーを厚さ２０μｍのアルミニウム箔（集電体）上に塗布し、室温にて１時間真空乾燥を行った。乾燥後これを１３．５ｍｍの円盤状に打ち抜き、厚さ６０μｍの電極を作製した。

[0119] 上記で得られた電極を作用極とし、金属リチウム製の対極および参照極を用い、これらを電解液中に浸漬して評価用電池システムを作製し、リチウム基準に対して１．０～３．０Ｖの電位範囲で電位掃印を行った。掃印速度は０．１ｍＶ／ｓｅｃとした。電解液としては、プロピレンカーボネートとエチレンカーボネートとの体積比１対１の混合物に１．０モルの濃度でほうフッ化リチウムを加えたものを用いた。得られたサイクリックボルタモグラムを図１に示す。図１のサイクリックボルタモグラムは、フェナントレンキノン化合物（１ｂ－１）を含む電極を用いて電位掃印を行った結果を示す。

[0120] 図１に示すように、初期２．７Ｖ付近に還元反応に伴うキノン部位のキノン（Ｃ＝Ｏ）からＯ－Ｌｉへの反応が、さらに２．４Ｖ付近に２段階目の還元反応を示す電流ピークが観察された。これは、フェナントレンキノン化合物（１ｂ－１）がＬｉイオンと反応することを示している。さらに、２．６Ｖおよび３．０Ｖ付近に酸化反応を示す電流ピークが観察されたことから、フェナントレンキノン化合物（１ｂ－１）が可逆的に反応することが分かる。一方、フェナントレンキノン化合物（１ｂ－１）に代えてパラキノン化合物である１，４－ベンゾキノンを用いる以外は同様に電極を作製し、同様の条件で試験を行ったが、この場合は明確に酸化還元応答を得ることができなかった。

[0121] フェナントレンキノン化合物（１ｂ－１）は電子共役雲を有する分子であ

るにも関わらず、モノマー分子である９，１０－フェナントレンキノンと同様に２段階の明瞭なピークが観察された。以上の結果から、新規化合物であるフェナントレンキノン化合物（１ｂ－１）がリチウムイオンと可逆的に電気化学反応を行うことが確認された。さらに２量化されて電子共役雲が広がると、従来の導電性高分子化合物と同様に、反応電子数の減少や、反応電位の低下が懸念されるが、フェナントレンキノン化合物（１ｂ－１）においてそれらは観察されなかった。これは、フェナントレンキノン化合物（１ｂ－１）が２量体であっても、電子共役が立体的に断絶された状態にあることを示していると言うことができる。このことから、フェナントレンキノン化合物（１）は、反応電子数の低下および反応電位の減少がなく、液状電解液に溶解し難く、電極活物質として有用であることが判る。

[0122] （試験例２）

図２に示す構造を有するコイン型電池１を作製した。図２は、本発明の実施の１形態であるコイン型電池１の構造を模式的に示す縦断面図である。まず、試験例１で作製した電極を正極（正極活物質層１０と正極集電板１１との積層体）とし、この正極を正極集電板１１がケース１７内面に接するようにケース１７に配置し、その上に多孔質ポリエチレンシートからなるセパレータ１４を設置した。次に、非水電解質をケース１７内に注液した。非水電解質としては、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの重量比１：１の混合溶媒にホウフッ化リチウムを１モルの濃度で溶解させた電解液を用いた。

一方、封口板１５の内面に、負極集電体１３および負極活物質層１２をこの順番で圧着させた。負極活物質層１２には、厚さ３００μｍのグラファイト層を用いた。なお、グラファイト層には、Ｌｉ金属対極を用いて０．１ｍＡ／ｃｍ^{2}の電流値で予備充電を行い、予めリチウムイオンを挿入した。負極集電体１３には、厚さ１００μｍのステンレス鋼箔を用いた。

[0123] 正極を設置したケース１７と負極を設置した封口板１５とを、負極活物質層１２がセパレータ１４に圧接するように、周縁部にガスケット１６を装着

して重ね合わせ、プレス機にてかしめて封口し、厚み１６ｍｍ、直径２０ｍｍの本発明のコイン型電池を作製した。また、フェナントレンキノン化合物（１ｂ－１）に代えて１，４－ベンゾキノンを用いる以外は、試験例１と同様にして作製された電極を正極として用い、上記と同様にして比較用のコイン型電池を作製した。

[0124] 上記で得られた本発明および比較用のコイン型電池について、０．１３３ｍＡの電流で、電圧範囲２．５Ｖ～４．０Ｖで定電流充放電を行い、リチウムイオン系における反応可逆性の検討を行った。その結果を図３に示す。図３は、本発明のコイン型電池の充放電曲線である。図３に示すグラフにおいて、縦軸は電池電位（Ｖ）、横軸は放電容量（ｍＡｈ）である。図３から、リチウムイオンを移動キャリアに用いた系である本発明のコイン型電池において、可逆的な充放電反応が進行することが確認された。この後、充放電サイクル試験を５サイクルまで行ったが、特に大きな容量劣化は見られなかった。

[0125] （試験例３）

電極活物質として、フェナントレンキノン化合物（１ｂ－１）に代えてフェナントレンキノン化合物（１ｂ－２）を用いる以外は、試験例１と同様にして試験を行った。得られたサイクリックモルタボグラムを図４に示す。図４に示すように、初期２．８Ｖ付近に還元反応に伴うキノン部位のキノン（Ｃ＝Ｏ）からＯ－Ｌｉへの反応を示すピークが観察された。さらに、２．５Ｖ付近に２段階目の還元反応を示す電流ピークが観察された。これは、フェナントレンキノン化合物（１ｂ－２）がリチウムイオンと反応することを示している。さらに、２．５Ｖから４．３Ｖの領域に酸化反応を示す電流ピークが観察されたことから、フェナントレンキノン化合物（１ｂ－２）が可逆的に反応することが分かる。

[0126] （試験例４）

電極活物質として、フェナントレンキノン化合物（１ｂ－１）に代えてフェナントレンキノン化合物（１ｂ－２）を用いる以外は、試験例２と同様に

して試験を行った。結果を図５に示す。図５は、本発明のコイン型電池の充放電曲線である。図５から、リチウムイオンを移動キャリアに用いた系である本発明のコイン型電池において、可逆的な充放電反応が進行することが確認された。この後、充放電サイクル試験を５サイクルまで行ったが、特に大きな容量劣化は見られなかった。

[0127] （試験例５）

フェナントレンキノン化合物の吸光特性および蛍光特性評価を行った。

紫外可視スペクトルならびに蛍光スペクトルの測定は、クロロホルムを溶媒に用い、紫外可視スペクトルを１．０×１０$^{-5}$モルの濃度で、蛍光スペクトルを１．０×１０$^{-6}$モルの濃度でそれぞれ測定した。紫外可視スペクトルは、分光記録計（商品名：ＳＨＩＭＡＤＺＵ　ＵＶ－２５００ＰＣ　ＵＶ－ＶＩＳ、（株）島津製作所製）を用いて測定した。蛍光スペクトルは、分光蛍光計（商品名：ＨＯＲＩＢＡ　ｊｏｂｉｎ　Ｙｖｏｎ　ＳＰＥＸ

ＦｌｕｏｒｏＭａｘ－３、（株）堀場製作所製）を用いて測定した。

[0128] その結果、紫外可視スペクトルの極大吸収波長は、９，１０－ビス（ｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）－２－ヨード－９，１０－ジヒドローフェナントレン２量体で３００ｎｍ、３量体で３１８ｎｍであった。全く同じ測定条件の単量体の極大吸収波長が２６０ｎｍであることから、π共役系の拡張による極大吸収波長の長波長側へのシフトが観測された。

[0129] また、蛍光スペクトルにおいても、極大発光波長が９，１０－ビス（ｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）－２－ヨード－９，１０－ジヒドローフェナントレン２量体で４２５ｎｍ、３量体で４３７ｎｍと長波長側へのシフトが観測された。この場合の励起波長はそれぞれの紫外可視スペクトルの極大吸収波長である。また単量体の場合の極大発光波長は３９５ｎｍである。

[0130] 以上の結果から、９，１０－ビス（ｔ－ブチルジメチルシリルオキシ）－２－ヨード－９，１０－ジヒドローフェナントレン２量体、および３量体は蛍光特性を有することが確認された。

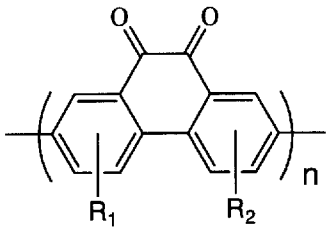
産業上の利用可能性

[0131] 本発明によれば、高出力、軽量および高容量な蓄電デバイスを提供することができる。即ち、本発明の蓄電デバイスは、各種携帯電子機器、輸送機器、無停電電源などの電源として好適に使用することができる。

請求の範囲

[1] 下記一般式（１）で表されるフェナントレンキノン化合物。

[化1]



（１）

〔式中、R_1およびR_2はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数１～４のアルキル基、炭素数２～４のアルケニル基、炭素数３～６のシクロアルキル基、炭素数３～６のシクロアルケニル基、アリール基またはアラルキル基を示す。ただし、前記アルキル基、炭素数２～４のアルケニル基、炭素数３～６のシクロアルキル基、炭素数３～６のシクロアルケニル基、アリール基およびアラルキル基は、ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子および珪素原子よりなる群から選ばれる少なくとも１つの原子を含んでいてもよい。ｎは２以上の整数を示す。〕

[2] 前記R_1およびR_2はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基または炭素数１～４のアルキル基であり、前記ｎは２～４の整数である請求項１記載のフェナントレンキノン化合物。

[3] 前記R_1およびR_2は水素原子であり、前記ｎは２～４の整数である請求項１記載のフェナントレンキノン化合物。

[4] 請求項１～３のいずれか１つのフェナントレンキノン化合物を含む電極活物質。

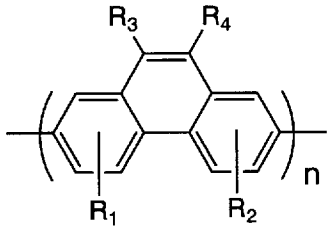
[5] 正極活物質として用いられる請求項４記載の電極活物質。

[6] 正極と、負極と、電解質とを含み、酸化還元反応に伴う電子移動を電気エネルギーとして取り出す蓄電デバイスにおいて、

前記正極および前記負極の少なくとも一方が請求項４または５に記載の電極活物質を含む蓄電デバイス。

[7] 下記一般式（２）で表されるフェナントレン化合物。

[化2]



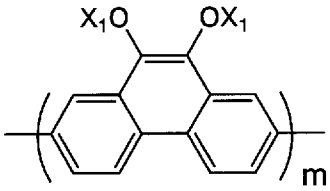
（２）

〔式中、R_1およびR_2はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数１～４のアルキル基、炭素数２～４のアルケニル基、炭素数３～６のシクロアルキル基、炭素数３～６のシクロアルケニル基、アリール基またはアラルキル基を示す。ただし、前記アルキル基、炭素数２～４のアルケニル基、炭素数３～６のシクロアルキル基、炭素数３～６のシクロアルケニル基、アリール基およびアラルキル基は、ハロゲン原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子および珪素原子からなる群から選ばれる少なくとも１つの原子を含んでいてもよい。R_3およびR_4は基－ＯＸ（式中Ｘは水素原子、１価の有機基、１価の有機金属基もしくは１価金属原子を示す）を示すかまたは互いに結合して基－Ｏ－Ｙ－Ｏ－（式中Ｙは２価の有機基、２価の有機金属基もしくは２価金属原子を示す）を形成する。ｎは２以上の整数を示す。〕

[8] 前記R_1およびR_2はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基または炭素数１～４のアルキル基であり、前記ｎは２～４の整数である請求項７記載のフェナントレン化合物。

[9] 下記一般式（３）で表される請求項７記載のフェナントレン化合物。

[化3]



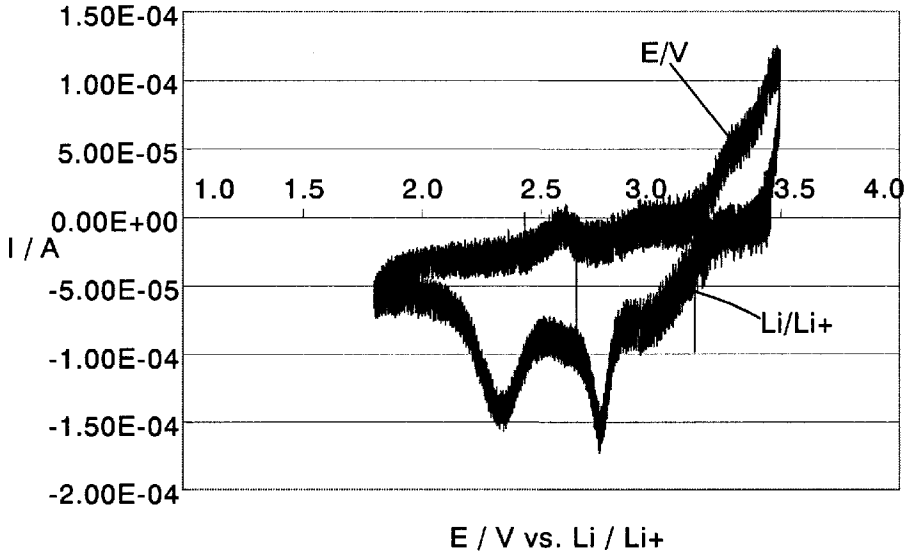
（３）

〔式中、Ｘ１は保護基またはアルカリ金属を示す。ｍは２～４の整数を示す。〕

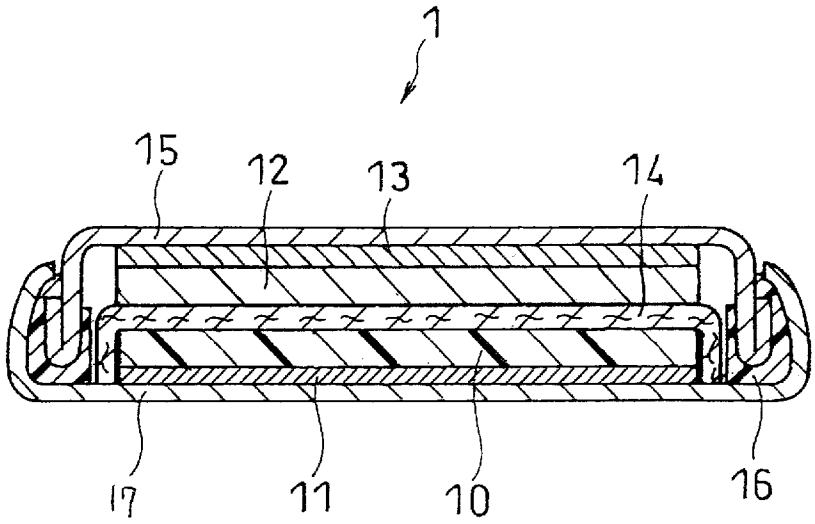
[10] 前記保護基が、トリアルキルシリル基または４級アンモニウム基である請求項９記載のフェナントレン化合物。

[11] 請求項７～１０のいずれか１つのフェナントレン化合物を含む有機発光素子。

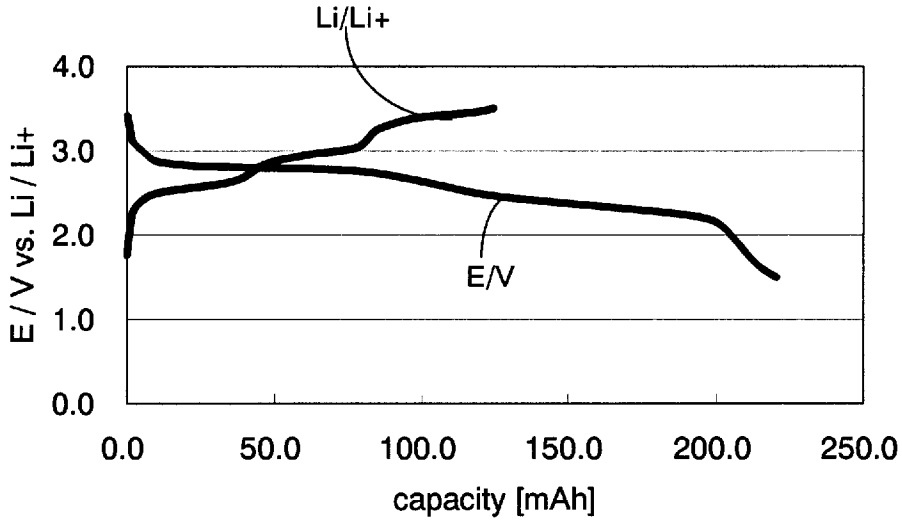
[図1]


1.50E-04
1.00E-04
5.00E-05
0.00E+00
-5.00E-05
-1.00E-04
-1.50E-04
-2.00E-04
I / A
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
E/V
Li/Li+
E / V vs. Li / Li+

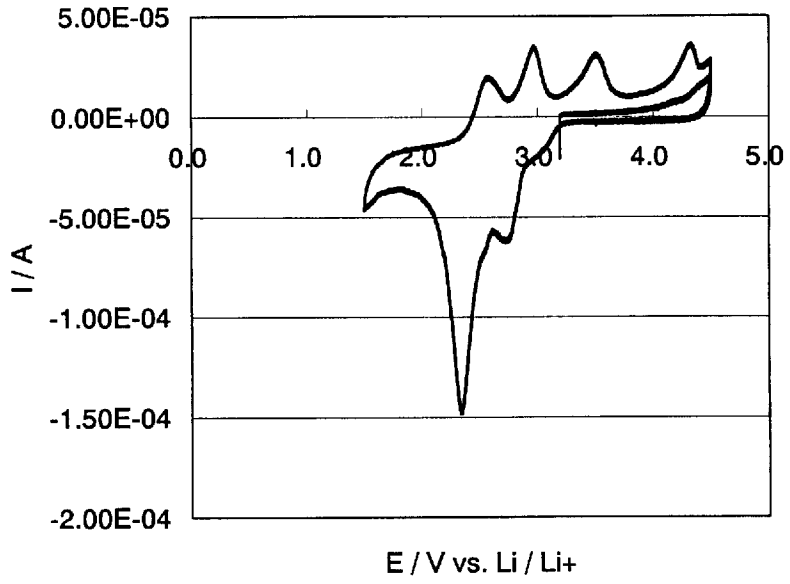
[図2]


1
15
12
13
14
17
11
10
16

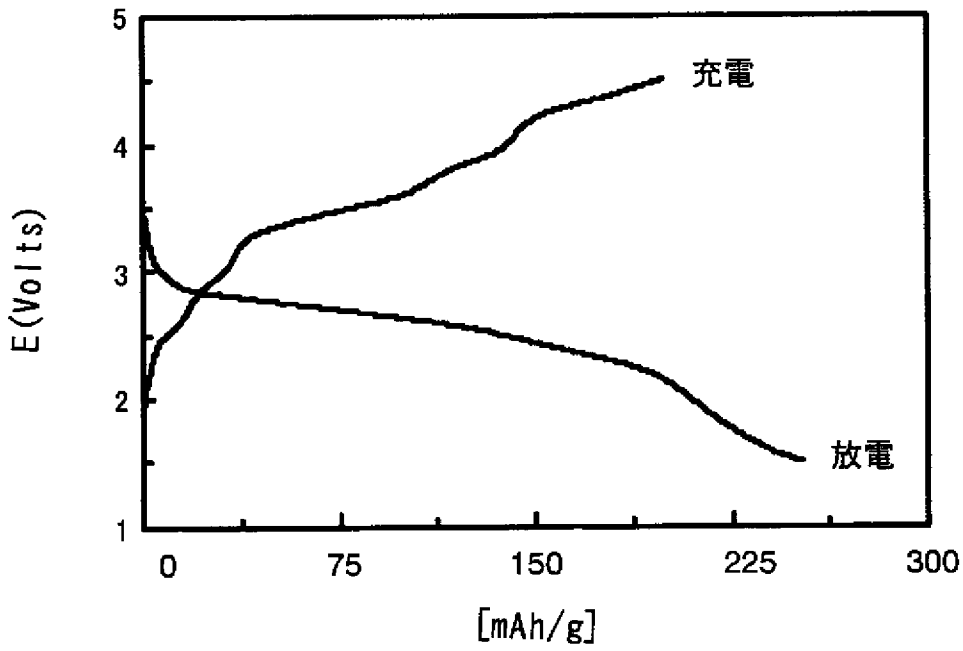
[図3]


Li/Li+
E/V
E / V vs. Li / Li+
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
0.0
50.0
100.0
150.0
200.0
250.0
capacity [mAh]

[図4]


5.00E-05
0.00E+00
-5.00E-05
-1.00E-04
-1.50E-04
-2.00E-04
I / A
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
E / V vs. Li / Li+

[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/000492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C07C50/16(2006.01)i, *C07C33/38*(2006.01)i, *H01M4/60*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C50/16, C07C33/38, H01M4/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2007-187728 A (Canon Inc.), 26 July, 2007 (26.07.07), Claims; tables 3, 5, 6; example 6 (Family: none)	1-4
Y	JP 56-86466 A (Nippon Telegraph & Telephone Public Corp.), 14 July, 1981 (14.07.81), Claims; page 2, upper right column, line 2 to lower right column, line 11; examples & US 4343871 A & GB 2068631 A & DE 3047885 A & FR 2472277 A	1-10
Y	JP 2000-30710 A (NEC Corp.), 28 January, 2000 (28.01.00), Claims; Par. Nos. [0073], [0074]; examples & US 6274268 B1 & EP 971426 A2	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"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	Date of mailing of the international search report
15 May, 2008 (15.05.08)	27 May, 2008 (27.05.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/000492

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-289617 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 27 October, 1998 (27.10.98), Claims; Par. Nos. [0035] to [0037]; examples (Family: none)	1-10
Y	JP 4-87258 A (Sharp Corp.), 19 March, 1992 (19.03.92), Claims; page 2, upper right column, line 14 to page 3, left column (Family: none)	1-10
A	JP 2006-352000 A (Canon Inc.), 28 December, 2006 (28.12.06), (Family: none)	1-11
A	WO 2006/097419 A1 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.), 21 September, 2006 (21.09.06), & WO 2006/097419 A1 & WO 2007/101820 A	1-11
A	BODEN, Britta N., Tetraalkoxyphenanthrene: A New precursor for Luminescent Conjugated Polymers, 2006, Vol.8, No.9, p.1855-1858	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０００４９２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C50/16(2006.01)i, C07C33/38(2006.01)i, H01M4/60(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C07C50/16, C07C33/38, H01M4/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus(STN), REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
P,X	JP 2007-187728 A（キヤノン株式会社）2007.07.26, 特許請求の範囲、表３，５，６、実施例６（ファミリーなし）	1-4
Y	JP 56-86466 A（日本電信電話公社）1981.07.14, 特許請求の範囲、第２頁右上欄第２行－右下欄第１１行、実施例等 & US 4343871 A & GB 2068631 A & DE 3047885 A & FR 2472277 A	1-10

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １５．０５．２００８	国際調査報告の発送日 ２７．０５．２００８
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｈ　３８４９ 藤原　浩子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４４３

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	JP 2000-30710 A (日本電気株式会社) 2000.01.28, 特許請求の範囲、段落【００７３】、【００７４】、実施例 & US 6274268 B1 & EP 971426 A2	1-10
Y	JP 10-289617 A (昭和電工株式会社) 1998.10.27, 特許請求の範囲、段落【００３５】－【００３７】、実施例等（ファミリーなし）	1-10
Y	JP 4-87258 A (シャープ株式会社) 1992.03.19, 特許請求の範囲、第２頁右上欄第１４行－第３頁左欄（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2006-352000 A (キヤノン株式会社) 2006.12.28, (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2006/097419 A1 (CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.) 2006.09.21, & WO 2006/097419 A1 & WO 2007/101820 A	1-11
A	BODEN, Britta N., Tetraalkoxyphenanthrene: A New precursor for Luminescent Conjugated Polymers, 2006, Vol.8, No.9, p.1855-1858	1-11