

(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
2014 年 1 月 23 日(23.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/013948 A1

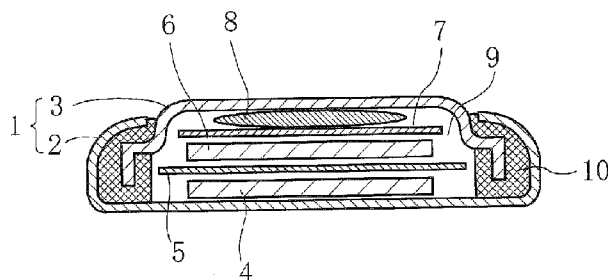
- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0569 (2010.01) *H01M 4/60* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/069135
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 12 日(12.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-159577 2012 年 7 月 18 日(18.07.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 Kyoto (JP). カーリットホールディングス株式会社(CARLIT HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋 1 丁目 1 7 番 1 〇 号 Tokyo (JP). 本田技研工業株式会社(HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1078556 東京都港区南青山 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 正春(SATO Masaharu); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 〇 番 1 号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 国府 英司(KOKUBU Eiji); 〒3770004 群馬県渋川市半田 2 4 7 〇 番地 日本カーリット株式会社内 Gunma (JP). 千葉 一美(CHIBA Kazumi); 〒1010024 東京都千代田区神田和泉町 1 番地 日本カーリット株式会社内 Tokyo (JP). 桐生 俊幸(KIRYU Toshiyuki); 〒3770004 群馬県渋川市半田 2 4 7 〇 番地 日本カーリット株式会社内 Gunma (JP). 目代 英久(MOKUDAI Hidehisa); 〒3510113 埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 鋤柄 宜(SUKIGARA Toru); 〒3510113 埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 國弘 安俊(KUNIHIRO Yasutoshi); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島 5 丁目 1 4 - 1 〇 サムティ新大阪フロントビル 1 〇 階 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,

[続葉有]

(54) Title: SECONDARY BATTERY

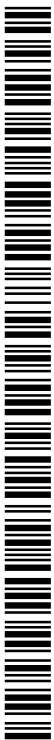
(54) 発明の名称: 二次電池

図 1



(57) Abstract: A secondary battery wherein an electrode active material is mainly composed of an organic compound which comprises, in a constituent unit, at least one compound selected from among dithione compounds having a dithione structure, dione compounds having a dione structure, organic radical compounds containing a stable radical group and diamine compounds having a diamine structure, and wherein an electrolyte contains a chain sulfone compound. Consequently, the secondary battery achieves high energy density and high output, while being suppressed in capacity decrease even if charge and discharge are repeated and thus having good cycle characteristics.

(57) 要約: 電極活物質が、ジチオン構造を有するジチオン化合物、ジオン構造を有するジオン化合物、安定ラジカル基を含有した有機ラジカル化合物、及びジアミン構造を有するジアミン化合物の中から選択された少なくとも一種を構成単位中に有する有機化合物を主体とし、電解質が、鎖状スルホン化合物を含有している。これによりエネルギー密度が大きく高出力で、充放電を繰り返しても容量低下の少ないサイクル特性の良好な二次電池を実現する。



WO 2014/013948 A1



BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

(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, LR, LS, MW,

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：二次電池

技術分野

[0001] 本発明は二次電池に関し、より詳しくは電極活物質及び電解質を含有し、電池電極反応を利用して充放電を繰り返す二次電池に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラ等の携帯用電子機器の市場拡大に伴い、これら電子機器のコードレス電源としてエネルギー密度が大きく長寿命の二次電池が待望されている。

[0003] そして、このような要求に応えるべく、リチウムイオン等のアルカリ金属イオンを荷電担体とし、その電荷授受に伴う電気化学反応を利用した二次電池が開発されている。特に、エネルギー密度の大きなリチウムイオン二次電池は、現在では広く普及している。

[0004] 二次電池の構成要素のうち電極活物質は、充電反応、放電反応という電池電極反応に直接寄与する物質であり、二次電池の中心的役割を有する。すなわち、電池電極反応は、電解質中に配された電極と電氣的に接続された電極活物質に対し電圧を印加することにより、電子の授受を伴って生じる反応であり、電池の充放電時に進行する。したがって、上述したように電極活物質は、システム的には、二次電池の中心的役割を有する。

[0005] そして、上記リチウムイオン二次電池では、正極活物質としてリチウム含有遷移金属酸化物、負極活物質として炭素材料を使用し、これらの電極活物質に対するリチウムイオンの挿入反応、及び脱離反応を利用して充放電を行っている。

[0006] しかしながら、リチウムイオン二次電池は、正極におけるリチウムイオンの移動が律速となるため、充放電の速度が制限されるという問題があった。すなわち、上述したリチウムイオン二次電池では、電解質や負極に比べて正極の遷移金属酸化物中でのリチウムイオンの移動速度が遅く、このため正極

での電池反応速度が律速となって充放電速度が制限され、その結果、高出力化や充電時間の短時間化には限界があった。

[0007] そこで、このような課題を解決すべく、近年、有機イオウ化合物等の有機化合物を電極活物質に使用した有機二次電池の研究・開発が盛んに行われている。

[0008] 例えば、特許文献 1 には、正極材料である有機イオウ化合物が充電状態で S-S 結合を有すると共に、正極の放電時には S-S 結合が開裂し、金属イオンを有する有機イオウ金属塩を形成した新規な金属-イオウ型電池セルが提案されている。

[0009] この特許文献 1 では、一般式 (1') で表されるジスルフィド系の有機化合物（以下、「ジスルフィド化合物」という。）を正極活物質に使用している。

[0010] $R-S-S-R \cdots (1')$

ここで、R は脂肪族有機基又は芳香族有機基を示し、各々は同一又は異なる場合を含んでいる。

[0011] ジスルフィド化合物は、二電子反応が可能であり、還元状態（放電状態）で S-S 結合が開裂し、これにより有機チオレート ($R-SH$) を形成する。そして、この有機チオレートは酸化状態（充電状態）で S-S 結合を形成し、一般式 (1') で示すジスルフィド化合物に還元する。つまり、ジスルフィド化合物は結合エネルギーの小さな S-S 結合を形成するため、反応による結合と開裂を利用して可逆的な酸化還元反応が生じ、これにより充放電を行うことができる。

[0012] また、特許文献 2 には、次式 (2') :

$-(NH-CS-CS-NH) \cdots (2')$

で示される構成単位を有し、リチウムイオンと結合可能であるルベアン酸又はルベアン酸ポリマーを含む電池用電極が提案されている。

[0013] 一般式 (2') で表されるジチオン構造を含有したルベアン酸又はルベアン酸ポリマーは、還元時にリチウムイオンと結合し、酸化時に前記結合した

リチウムイオンを放出する。このようなルベアン酸又はルベアン酸ポリマーの可逆的な酸化還元反応を利用することによって充放電を行うことができる。

[0014] 一方、二次電池の電極活物質は、充放電反応に伴う化学変化によってその体積が大きく変化し、その結果、固体状態の電極活物質が崩壊したり電解質中に溶解し、電極活物質として機能しなくなる場合がある。特に、結晶系を維持した状態で充放電を行うリチウムイオン電池とは異なり、分子自体の酸化還元反応を利用して充放電を行なう有機二次電池では、電極活物質の電解質への溶解が起こりやすいと考えられ、このため斯かる電極活物質の電解質への溶解を抑制することが検討されている。

[0015] そして、例えば、特許文献3には、負極と、電気活性硫黄含有物質を有する固体複合正極と、これらの間に挿入された電解質とを含む電池が提案されている。

[0016] この特許文献3では、電解質の好ましい形態として、1つ以上のイオン性電解質塩と、N-メチルアセトアミド、アセトニトリル、カーボネート、スルホラン、スルホン、N-アルキルピロリドン、ジオキソラン、脂肪族エーテル、環状エーテル、グライムおよびシロキサンから選択される1つ以上の電解質溶媒との混合物が挙げられている。そして、電解質溶媒として1, 3-ジオキソランを使用し、イオン性電解質塩としてジメトキシエタンを使用して電解質を調製し、正極材料に電気活性硫黄含有物質を含有した電池を作製している。

先行技術文献

特許文献

[0017] 特許文献1：米国特許第4 8 3 3 0 4 8号公報（請求項1、第5欄第20行目～同欄第28行目）

特許文献2：特開2008-147015号公報（請求項1、段落番号〔0011〕、図3、図5）

特許文献3：特表2002-532854号公報（請求項1、請求項83、段

落番号〔００３１〕、〔００８８〕等)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0018] しかしながら、特許文献１では、二電子が関与する低分子のジスルフィド化合物を使用しているが、充放電反応に伴って他の分子と結合、開裂を繰り返すため、安定性に欠け、充放電反応を繰り返すと容量が低下してしまうおそれがある。

[0019] また、特許文献２では、ジチオン構造を有するルベアン酸を使用して二電子反応を生じさせているが、ルベアン酸のような低分子量の化合物では電解質溶液への溶解や、溶解した化合物による電極の汚染などが生じ易く、このため繰り返し充放電に対する安定性に欠ける。また、ルベアン酸ポリマーのような高分子化合物を使用した場合は、電解質溶液への溶解や電極汚染は抑制することができるものの、ルベアン酸ポリマー内の分子間相互作用が大きい。このため、イオンの移動が妨げられ、有効に利用できる活物質の割合が少なくなる。

[0020] また、特許文献３は、正極活物質にイオウ系化合物を使用し、オキシラン等を溶媒に使用した電解質を作製し、電池を形成しているが、このような電解質を使用しても安定した良好なサイクル特性を有する二次電池を得るのは困難な状況にある。

[0021] このように従来技術に示された有機化合物と電解質とを組み合わせる二次電池を作製しても、未だ十分に大きなエネルギー密度を有し、高出力でサイクル特性が良好な長寿命の二次電池を実現することができていないのが現状である。

[0022] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであって、エネルギー密度が大きく高出力で、充放電を繰り返しても容量低下の少ないサイクル特性の良好な二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

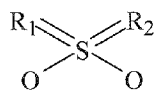
[0023] 本発明者らは、充放電効率が良好で高容量密度の電極活物質を得ることが

可能なジチオン構造、ジオン構造、安定ラジカル基、及びジアミン構造を構成単位中に有する有機化合物を使用して鋭意研究を行なったところ、鎖状スルホン化合物を含有した電解質を使用することにより、上述した有機化合物は電解質中で安定化し、充放電反応を安定的に繰り返すことができるという知見を得た。すなわち、鎖状スルホン化合物を含有した電解質を使用することにより、上記有機化合物は充放電反応時のイオンの移動が容易となって充放電反応が円滑に進行し、短時間での充電や高出力での放電を安定的に行うことが可能なことが分った。

[0024] 本発明はこのような知見に基づきなされたものであって、本発明に係る二次電池は、電極活物質及び電解質を含有し、前記電極活物質の電池電極反応によって充放電を繰り返す二次電池であって、前記電極活物質が、ジチオン構造を有するジチオン化合物、ジオン構造を有するジオン化合物、安定ラジカル基を含有した有機ラジカル化合物、及び共役ジアミン構造を有するジアミン化合物の中から選択された少なくとも一種を構成単位中に有する有機化合物を主体とし、前記電解質が、鎖状スルホン化合物を含んでいることを特徴としている。

[0025] また、本発明の二次電池は、前記鎖状スルホン化合物が、一般式

[0026] [化1]

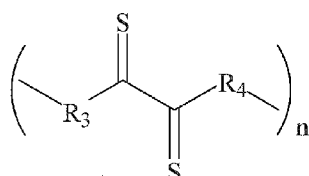


[0027] で表されるのが好ましい。

[0028] ここで、上記式中、 R_1 及び R_2 は、炭素数が 1 ～ 5 の直鎖アルキル基及び分岐アルキル基のうちの少なくともいずれか一方を含んでいる。

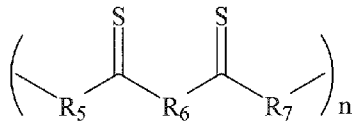
[0029] また、本発明の二次電池は、前記ジチオン化合物が、一般式

[0030] [化2]



[0031] 又は

[0032] [化3]

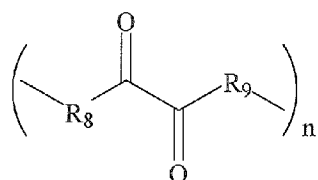


[0033] で表わされるのが好ましい。

[0034] ここで、上記式中、 n は1以上の整数であり、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_5$ 及び R_7 は、置換若しくは非置換のアミノ基、置換若しくは非置換のイミノ基、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルキレン基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換のシクロアルキル基、置換若しくは非置換のアルコキシル基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリールオキシ基、置換若しくは非置換のアリールアミノ基、置換若しくは非置換のアルキルアミノ基、置換若しくは非置換のチオアリール基、置換若しくは非置換のチオアルキル基、置換若しくは非置換の複素環基、置換若しくは非置換のホルミル基、置換若しくは非置換のシリル基、置換若しくは非置換のシアノ基、置換若しくは非置換のニトロ基、置換若しくは非置換のニトロソ基、置換若しくは非置換のカルボキシル基、置換若しくは非置換のアルコキシカルボニル基、及びこれらの1以上の組み合わせからなる連結基のいずれかを示し、これら $\text{R}_3 \sim \text{R}_5$ 及び R_7 は同一の場合、及び互いに連結して飽和若しくは又は不飽和の環構造を形成する場合を含む。また、 R_6 は、置換若しくは非置換のアルキレン基及び置換若しくは非置換のアリーレン基のうちの少なくとも1種を示している。

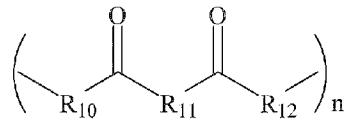
[0035] また、本発明の二次電池は、前記ジオン化合物が、一般式

[0036] [化4]



[0037] 又は、

[0038] [化5]



[0039] で表わされるのが好ましい。

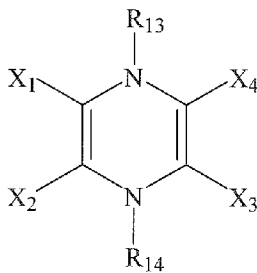
[0040] ここで、上記式中、 n は1以上の整数であり、 $\text{R}_8 \sim \text{R}_{10}$ 及び R_{12} は、置換若しくは非置換のアミノ基、置換若しくは非置換のイミノ基、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルキレン基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換のシクロアルキル基、置換若しくは非置換のアルコキシル基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリールオキシ基、置換若しくは非置換のアリールアミノ基、置換若しくは非置換のアルキルアミノ基、置換若しくは非置換のチオアリール基、置換若しくは非置換のチオアルキル基、置換若しくは非置換の複素環基、置換若しくは非置換のホルミル基、置換若しくは非置換のシリル基、置換若しくは非置換のシアノ基、置換若しくは非置換のニトロ基、置換若しくは非置換のニトロソ基、置換若しくは非置換のカルボキシル基、置換若しくは非置換のアルコキシカルボニル基、及びこれらの1以上の組み合わせからなる連結基のいずれかを示し、これら $\text{R}_8 \sim \text{R}_{10}$ 及び R_{12} は同一の場合、及び互いに連結して飽和若しくは又は不飽和の環構造を形成する場合を含む。また、 R_{11} は、置換若しくは非置換のアルキレン基及び置換若しくは非置換のアリーレン基のうちの少なくとも1種を示している。

[0041] また、本発明の二次電池は、前記有機ラジカル化合物が、ニトロキシラジカル系化合物であるのも好ましい。

[0042] さらに、本発明の二次電池は、前記ニトロキシラジカル系化合物が、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジーン-N-オキシラジカルを分子構造中に含んでいるのがより好ましい。

[0043] また、本発明の二次電池は、前記ジアミン化合物が、一般式

[0044] [化6]



[0045] で表わされるのが好ましい。

[0046] ここで、上記式中、 R_{13} 及び R_{14} は、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルキレン基、置換若しくは非置換のアリーレン基、置換若しくは非置換のカルボニル基、置換若しくは非置換のアシル基、置換若しくは非置換のアルコキシカルボニル基、置換若しくは非置換のエステル基、置換若しくは非置換のエーテル基、置換若しくは非置換のチオエーテル基、置換若しくは非置換のアミン基、置換若しくは非置換のアミド基、置換若しくは非置換のスルホン基、置換若しくは非置換のチオスルホニル基、置換若しくは非置換のスルホンアミド基、置換若しくは非置換のイミン基、置換若しくは非置換のアゾ基、及びこれらの1以上の組み合わせからなる連結基のいずれかを示す。 $X_1 \sim X_4$ は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のシクロアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換の芳香族複素環基、置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換のアミノ基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、置換若しくは非置換のアリールオキシ基、置換若しくは非置換のアルコキシカルボニル基、置換若しくは非置換のアリールオキシカルボニル基、置換若しくは非置換のアシル基、及び置換若しくは非置換のアシルオキシ基のうちの少なくとも1種を示し、これらの置換基は置換基同士で環構造を形成する場合を含んでいる。

[0047] また、本発明の二次電池は、前記電極活物質が、前記電池電極反応の少な

くとも放電反応における反応出発物、生成物及び中間生成物のうちのいずれかに含まれる。

[0048] さらに、本発明の二次電池は、正極及び負極を有し、前記正極が前記電極活物質を主体としているのが好ましい。

発明の効果

[0049] 本発明の二次電池によれば、電極活物質が、ジチオン構造を有するジチオン化合物、ジオン構造を有するジオン化合物、安定ラジカル基を含有した有機ラジカル化合物、及び共役ジアミン構造を有するジアミン化合物の中から選択された少なくとも一種を構成単位中に有する有機化合物を主体とし、前記電解質が、鎖状スルホン化合物を含有しているので、上記有機化合物は電解質中で安定化し、充放電反応を安定的に繰り返すことができる。すなわち、充放電反応時のイオンの移動が容易となり、円滑かつ安定した充放電反応が生じることから、短時間での充電や高出力での放電が可能となり、これによりエネルギー密度が大きく長サイクル寿命を有する二次電池を得ることが可能となる。

[0050] しかも、電極活物質が有機化合物を主体としているため、環境負荷も低く安全性にも配慮したものとなる。

図面の簡単な説明

[0051] [図1]本発明に係る二次電池としてのコイン型電池の一実施の形態を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0052] 次に、本発明の実施の形態を詳説する。

[0053] 図1は、本発明に係る二次電池の一実施の形態としてのコイン型二次電池を示す断面図である。

[0054] 電池缶1は、正極ケース2と負極ケース3とを有し、該正極ケース2及び負極ケース3は、いずれも円盤状の薄板形状に形成されている。そして、正極集電体を構成する正極ケース2の底部中央には、正極活物質（電極活物質）をシート状に形成した正極4が配されている。また、正極4上にはポリプ

ロピレン等の多孔質フィルムで形成されたセパレータ 5 が積層され、さらにセパレータ 5 には負極 6 が積層されている。負極 6 としては、例えば、Cu にリチウムの金属箔を重ね合わせたものや、黒鉛やハードカーボン等のリチウム吸蔵材料を前記金属箔に塗布したものを使用することができる。そして、負極 6 には Cu 等で形成された負極集電体 7 が積層されると共に、該負極集電体 7 には金属製ばね 8 が載置されている。また、電解質溶液 9 が内部空間に注入されると共に、負極ケース 3 は金属製ばね 8 の付勢力に抗して正極ケース 2 に固着され、ガスケット 10 を介して封止されている。

[0055] そして、上記二次電池では、正極活物質は特定の構造を構成単位中に含有した有機化合物を主体としている。具体的には、前記有機化合物は、ジチオン構造を有するジチオン化合物、ジオン構造を有するジオン化合物、安定ラジカル基を含有した有機ラジカル化合物、及びジアミン構造を有するジアミン化合物の中から選択された少なくとも一種を構成単位中に含有している。

[0056] また、電解質溶液 9 は、電解質塩と該電解質塩を溶解する溶媒とを含有し、前記溶媒中に鎖状スルホン化合物を含有している。すなわち、電解質溶液 9 は、正極 4 と、該正極 4 の対向電極である負極 6 との間に介在されて両電極間の荷電担体の輸送を行なうが、本実施の形態では、電解質塩を、鎖状スルホン化合物を含有した溶媒に溶解又は相溶させて使用する。そして、これにより充放電反応時のイオンの移動が容易となり、円滑かつ安定した充放電反応を生じさせることが可能となる。そしてその結果、短時間での充電や高出力での放電が可能となり、エネルギー密度が大きく長寿命の電極活物質を有する二次電池を実現することができる。

[0057] すなわち、近年、有機化合物を主体とした電極活物質が注目されているが、その中でも上述したジチオン化合物、ジオン化合物、有機ラジカル化合物、及びジアミン化合物は、充放電効率が良好で高容量密度の実現が可能な活物質材料として有望視されている。

[0058] しかしながら、これらの有機化合物では、低分子量の化合物を使用した場合は、電解質溶液 9 への溶解や、溶解した化合物による電極の汚染などが生

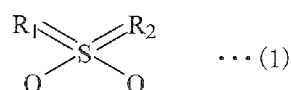
じ易く、このため繰り返し充放電に対する安定性に欠ける。一方、高分子化合物を使用した場合は、高分子化合物内の分子間相互作用が大きく、このため、イオンの移動が妨げられ、有効に利用できる活物質の割合が少なくなるおそれがある。

[0059] しかるに、本発明者らが鋭意研究を行なったところ、溶媒中に鎖状スルホン酸化合物を含有した電解質溶液 9 を使用することにより、上記有機化合物を主体とする正極活物質は安定化し、その結果、充放電反応時のイオンの移動が容易となって充放電反応が円滑に進行し、短時間での充電や高出力での放電を安定的に行うことが可能であることが分った。

[0060] そこで、本実施の形態では、電解質溶液 9 の溶媒中に鎖状スルホン化合物を含有させ、これによりエネルギー密度が大きく、高出力で充放電を繰り返しても容量低下の少ない長サイクル寿命を有する二次電池を得るようにしている。

[0061] このような鎖状スルホン化合物としては、化合物種は特に限定されるものではないが、一般式 (1) で表されるものを好んで使用することができる。

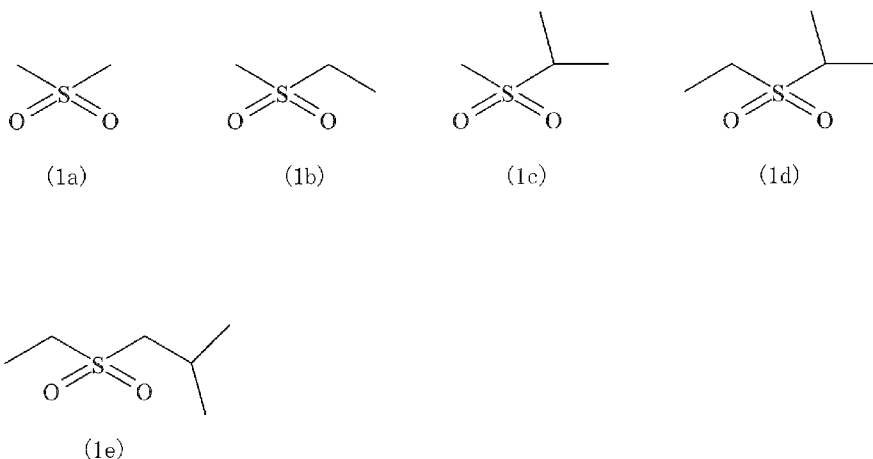
[0062] [化7]



[0063] ここで、上記式中、 R_1 及び R_2 は、炭素数が 1 ～ 5 の直鎖アルキル基及び分岐アルキル基のうちの少なくともいずれか一方を含んでいる。炭素数が 6 以上の鎖状スルホン化合物は、長鎖状となって粘度が高くなることから好ましくない。また、スルホランのような環状スルホン化合物も単体では凝固点が高く、電解質塩を溶解し難いことから好ましくない。

[0064] 化学式 (1) の範疇に属する鎖状スルホン化合物としては、下記化学式 (1 a) に示すジメチルスルホン、下記化学式 (1 b) に示すエチルメチルスルホン、下記化学式 (1 c) に示すメチルイソプロピルスルホン、下記化学式 (1 d) に示すエチルイソプロピルスルホン、下記化学式 (1 e) に示すエチルイソブチルスルホンを挙げることができる。

[0065] [化8]



[0066] 電解質溶液 9 中の鎖状スルホン化合物の含有量は、特に限定されるものではないが、所期の効果を発揮するためには、溶媒中で 50 質量%以上が好ましい。また、上記化学式 (1a) ~ (1e) 等で示される 2 種類以上の鎖状スルホン化合物を組み合わせてもよく、鎖状スルホン化合物以外の化合物を添加剤として含有してもよい。

[0067] 尚、電解質溶液 9 に含有される電解質塩としては、特に限定されるものではなく、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 等を使用することができる。

[0068] 次に、正極活物質の主体となる上記各有機化合物について、詳述する。

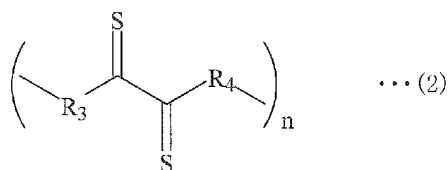
[0069] (1) ジチオン化合物

ジチオン化合物は、充放電時（酸化状態及び還元状態）の安定性に優れており、酸化還元反応で二電子以上の多電子反応が可能である。したがって、前記ジチオン化合物を正極活物質に使用し、かつ電解質溶液 9 に鎖状スルホン化合物を含有させた場合は、正極活物質であるジチオン化合物が電解質溶液 9 中で安定化することから、多電子反応の充放電を安定的に繰り返すことができ、充放電効率が良好で高容量密度の二次電池を得ることが可能となる。

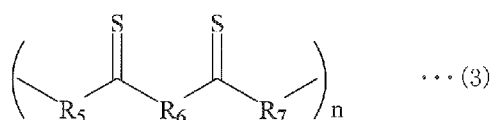
[0070] このようなジチオン化合物としては、構成単位中にジチオン構造を有する

ものであれば特に限定されるものではないが、下記一般式（２）又は（３）で表される化合物を好んで使用することができる。

[0071] [化9]



[0072] [化10]

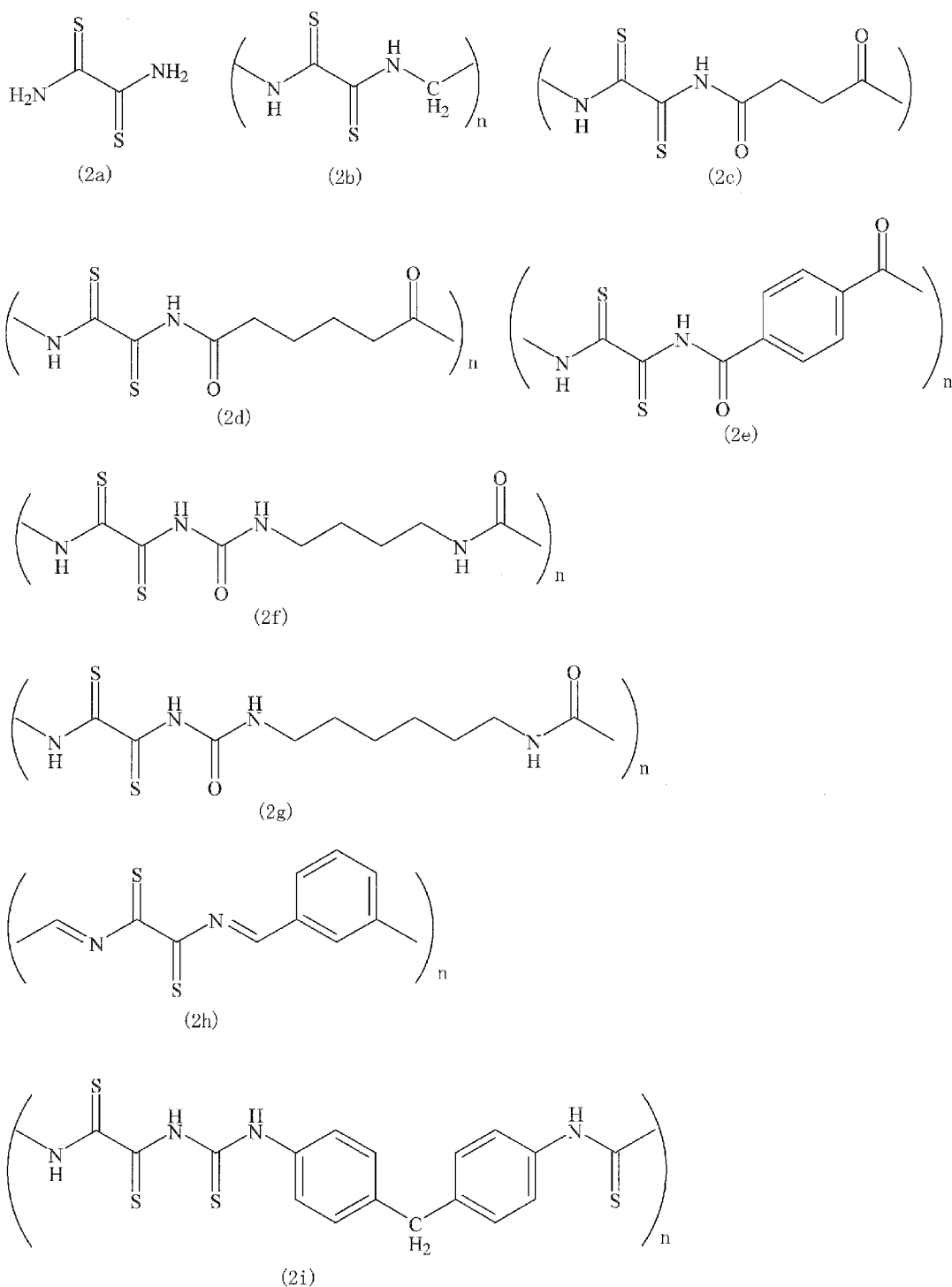


[0073] ここで、上記化学式（２）、（３）中、 n は１以上の整数であり、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_5$ 及び R_7 は、置換若しくは非置換のアミノ基、置換若しくは非置換のイミノ基、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルキレン基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換のシクロアルキル基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリールオキシ基、置換若しくは非置換のアリールアミノ基、置換若しくは非置換のアルキルアミノ基、置換若しくは非置換のチオアリール基、置換若しくは非置換のチオアルキル基、置換若しくは非置換の複素環基、置換若しくは非置換のホルミル基、置換若しくは非置換のシリル基、置換若しくは非置換のシアノ基、置換若しくは非置換のニトロ基、置換若しくは非置換のニトロソ基、置換若しくは非置換のカルボキシ基、置換若しくは非置換のアルコシカルボニル基、及びこれらの１以上の組み合わせからなる連結基のいずれかを示し、これら $\text{R}_3 \sim \text{R}_5$ 及び R_7 は同一の場合、及び互いに連結して飽和若しくは又は不飽和の環構造を形成する場合を含む。また、 R_6 は、置換若しくは非置換のアルキレン基及び置換若しくは非置換のアリーレン基のうちの少なくとも１種を示している。

[0074] そして、上記化学式（２）の範疇に属するジチオン化合物としては、下記

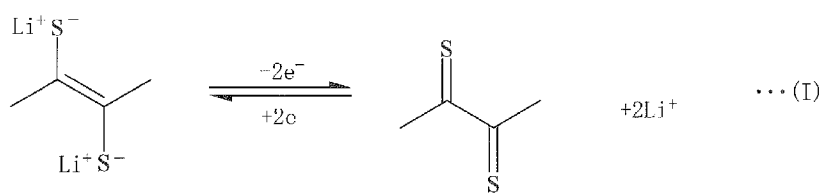
化学式（２ a）～（２ i）に示す有機化合物を挙げることができる。

[0075] [化11]



[0076] 下記化学反応式（１）は、化学式（２ a）に示すジチオン化合物を正極活物質に使用し、Liを電解質塩のカチオンに使用した場合に予想される充放電反応の一例を示している。

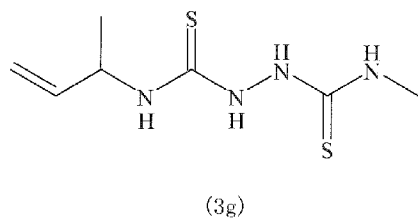
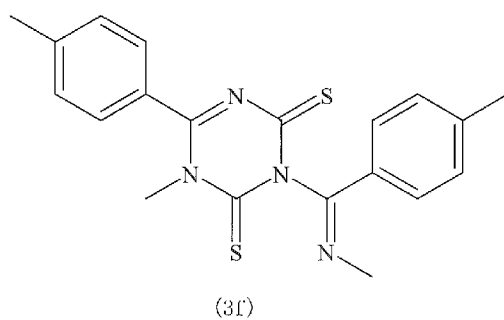
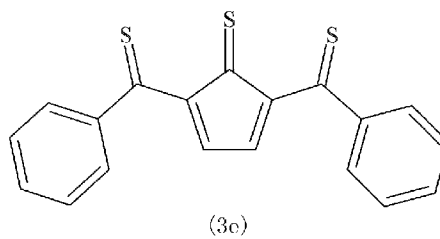
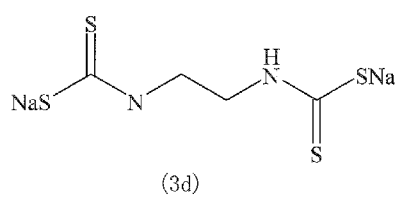
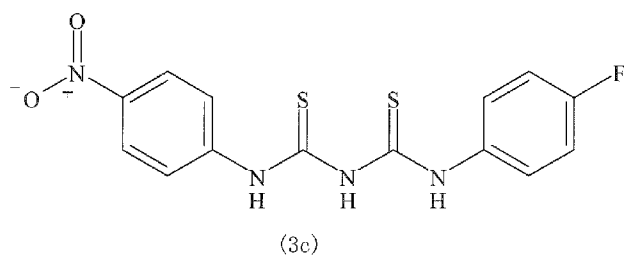
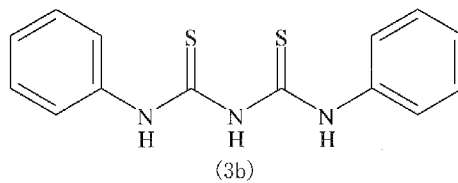
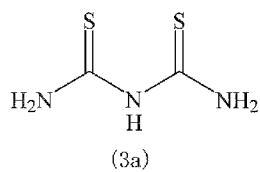
[0077] [化12]



[0078] また、上記化学式（３）の範疇に属するジチオン化合物としては、下記化学式（３ a）～（３ g）に示す有機化合物を挙げることができる。

[0079]

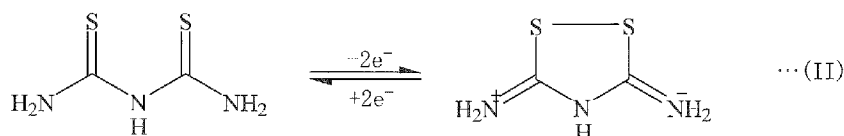
[化13]



[0080] また、下記化学反応式 (II) は、化学式 (3 a) に示すジチオン化合物を正極活物質に使用し、Li を電解質塩のカチオンに使用した場合に予想される充放電反応の一例を示している。

[0081]

[化14]



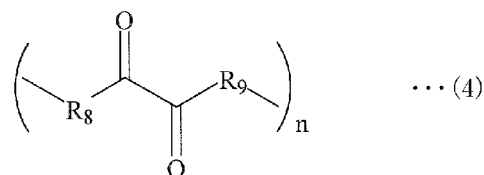
[0082] 尚、上記正極活物質を構成する有機化合物の分子量は、特に限定されないが、ジチオン構造以外の部分が大きくなると、分子量が増加するため単位質量当たりの蓄電容量、すなわち容量密度が小さくなる。したがって、ジチオン構造以外の部分の分子量は小さいのが好ましい。

[0083] (2) ジオン化合物

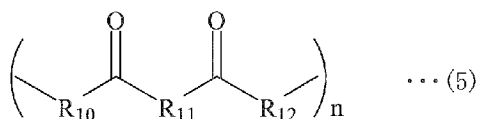
ジオン化合物も、ジチオン化合物と同様、充放電時（酸化状態及び還元状態）の安定性に優れており、酸化還元反応で二電子以上の多電子反応が可能である。したがって、前記ジチオン化合物を正極活物質に使用し、かつ電解質溶液9に鎖状スルホン化合物を含有させた場合は、正極活物質であるジオン化合物が電解質溶液9中で安定化することから、多電子反応の充放電を安定的に繰り返すことができ、充放電効率が良好で高容量密度の二次電池を得ることが可能となる。

[0084] このようなジオン化合物としては、構成単位中にジオン構造を有するものであれば特に限定されるものではないが、下記一般式（4）又は（5）で表される化合物を好んで使用することができる。

[0085] [化15]



[0086] [化16]



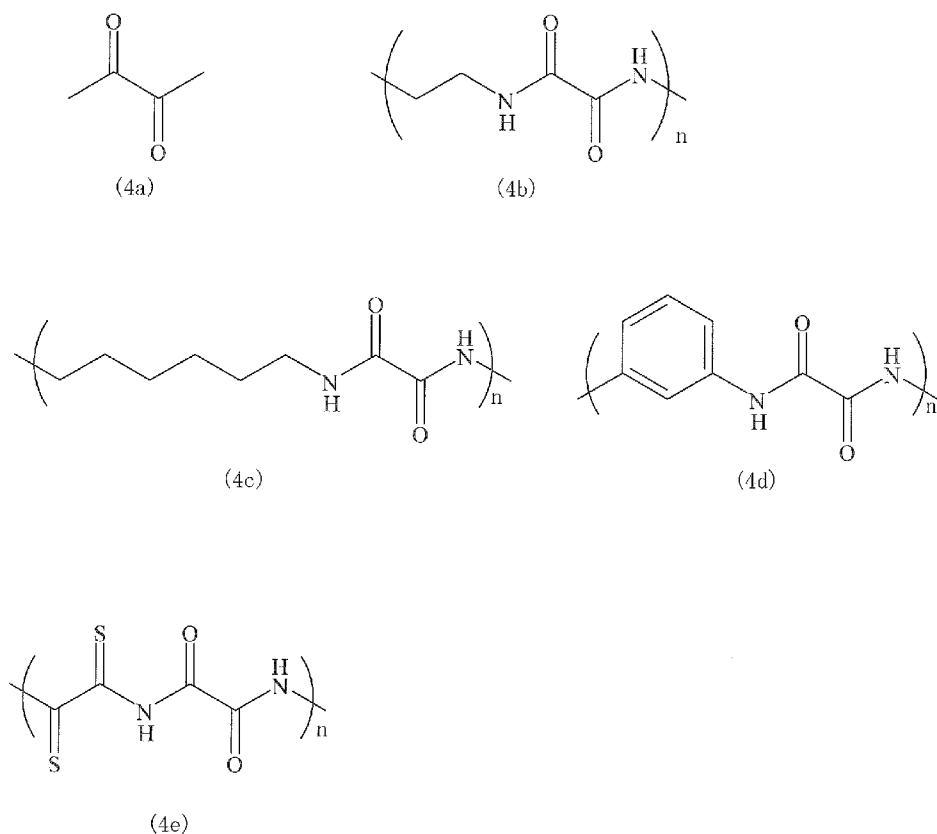
[0087] ここで、上記化学式（4）又は（5）中、 n は1以上の整数であり、 $R_8 \sim$

R_{10} 及び R_{12} は、置換若しくは非置換のアミノ基、置換若しくは非置換のイミノ基、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルキレン基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換のシクロアルキル基、置換若しくは非置換のアルコキシル基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリーロキシ基、置換若しくは非置換のアリールアミノ基、置換若しくは非置換のアルキルアミノ基、置換若しくは非置換のチオアリール基、置換若しくは非置換のチオアルキル基、置換若しくは非置換の複素環基、置換若しくは非置換のホルミル基、置換若しくは非置換のシリル基、置換若しくは非置換のシアノ基、置換若しくは非置換のニトロ基、置換若しくは非置換のニトロソ基、置換若しくは非置換のカルボキシル基、置換若しくは非置換のアルコキシカルボニル基、及びこれらの1以上の組み合わせからなる連結基のいずれかを示し、これら $R_8 \sim R_{10}$ 及び R_{12} は同一の場合、及び互いに連結して飽和若しくは又は不飽和の環構造を形成する場合を含む。また、 R_{11} は、置換若しくは非置換のアルキレン基及び置換若しくは非置換のアリーレン基のうちの少なくとも1種を示している。

[0088] そして、上記化学式(4)の範疇に属するジオン化合物としては、下記化学式(4a)～(4e)に示す有機化合物を挙げることができる。

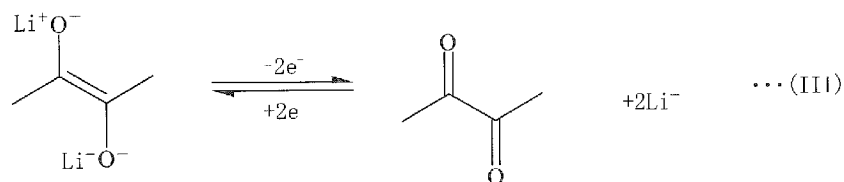
[0089]

[化17]



[0090] 下記化学反応式 (III) は、化学式 (4 a) で表されるジオン化合物を正極活物質に使用し、Li を電解質塩のカチオンに使用した場合に予想される充放電反応の一例を示している。

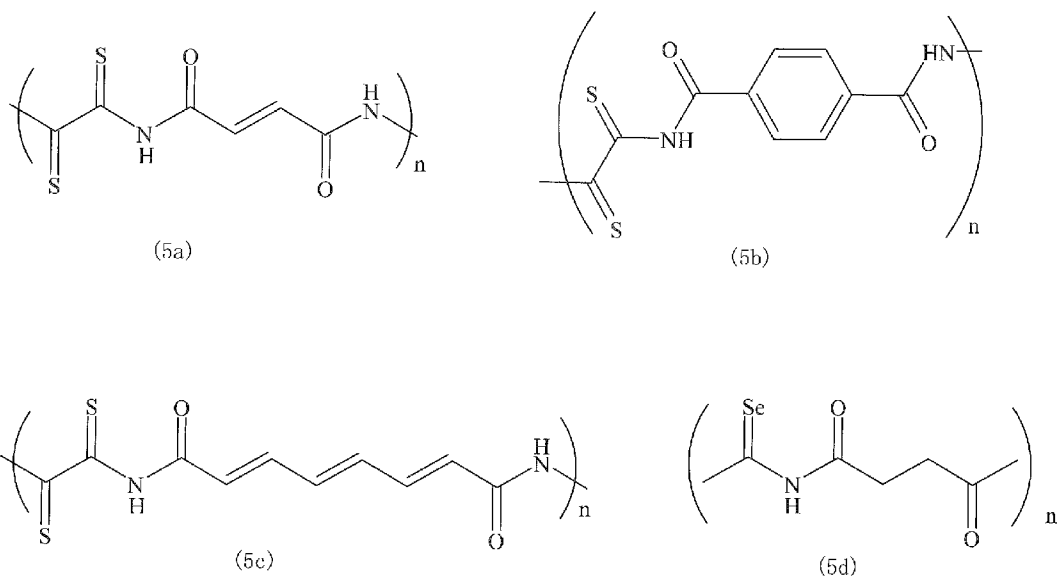
[0091] [化18]



[0092] また、上記化学式 (5) の範疇に属するジオン化合物としては、下記化学式 (5 a) ~ (5 d) に示す有機化合物を挙げることができる。

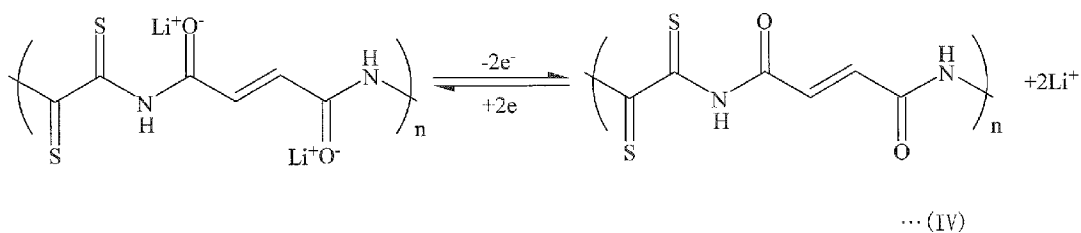
[0093]

[化19]



[0094] 下記化学反応式 (IV) は、化学式 (5 a) に示すジオン化合物を正極活物質に使用し、Li を電解質塩のカチオンに使用した場合に予想される充放電反応の一例を示している。

[0095] [化20]



[0096] 上記正極活物質を構成する有機化合物の分子量は、特に限定されないが、ジオン構造以外の部分が大きくなると、分子量が増加するため単位質量当たりの蓄電容量、すなわち容量密度が小さくなる。したがって、ジオン構造以外の部分の分子量は小さいのが好ましい。

[0097] (3) 有機ラジカル化合物

安定ラジカル基を有する有機ラジカル化合物は、充放電反応の進行を迅速に行なうことが可能である。

[0098] すなわち、有機ラジカル化合物は、電子軌道の最外殻に不対電子であるラジカルを有している。このラジカルは、一般には反応性に富んだ化学種であ

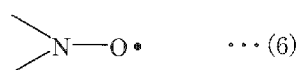
り、周囲の物質との相互作用によって、ある程度の寿命をもって消失するものが多いが、共鳴効果や立体障害、溶媒和の状態によっては安定し、長時間安定して存在する安定ラジカルとなる。また、ラジカルは反応速度が速いので、安定ラジカルの酸化還元反応を利用して充放電を行うことが可能である。

[0099] そして、この有機ラジカル化合物では、反応する不対電子がラジカル原子に局在化して存在するため、反応部位の濃度を増大させることができ、これにより高容量の二次電池の実現が可能である。

[0100] したがって、有機ラジカル化合物を正極活物質に使用し、かつ電解質溶液 9 に鎖状スルホン化合物を含有させた場合は、正極活物質である有機ラジカル化合物が電解質溶液 9 中で安定化して充放電反応におけるイオンの移動が容易となることから、充放電反応が円滑に進行し、短時間での充電や高出力での放電が可能となる。

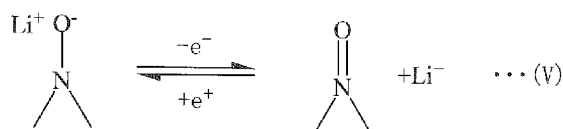
[0101] このような有機ラジカル化合物に含有される安定ラジカル基としては、ニトロキシルラジカル基、窒素ラジカル基、酸素ラジカル基、チオアミニルラジカル基、硫黄ラジカル基、ホウ素ラジカル基等を使用することができるが、一般式 (6) で表されるニトロキシルラジカル基を使用するのが好ましい。

[0102] [化21]



[0103] 下記化学反応式 (V) は、ニトロキシルラジカル基を含有したニトロキシルラジカル化合物を電極活物質に使用し、Li を電解質塩のカチオンに使用した場合に予想される充放電反応の一例を示している。

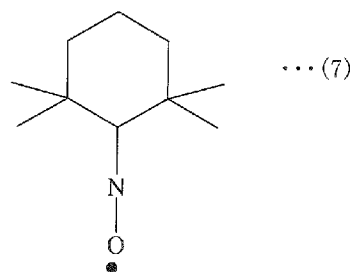
[0104] [化22]



[0105] また、ニトロキシル系ラジカル化合物の中でも、一般式 (7) で表される

2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシラジカル構造を分子構造中に含む化合物は、充放電反応が安定して進行することから特に好ましい。

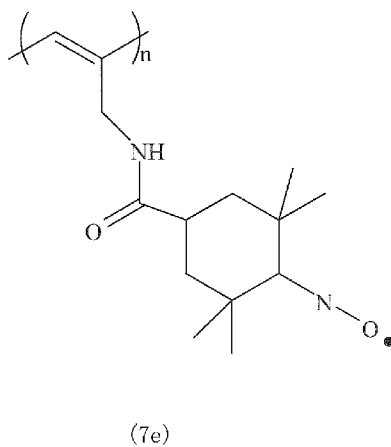
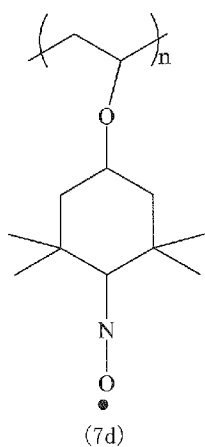
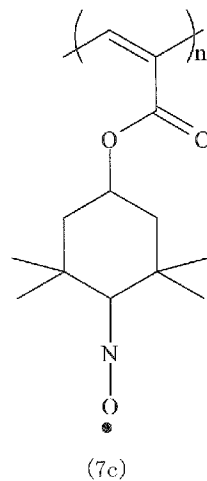
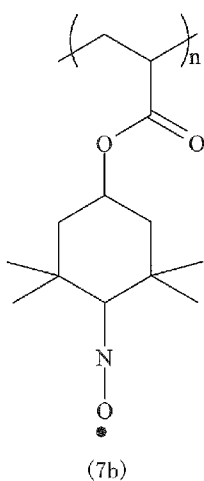
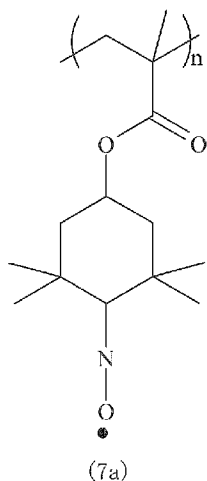
[0106] [化23]



[0107] 上記化学式（7）の範疇に含まれる有機化合物としては、例えば、化学式（7a）～（7e）に示すものや、これらを繰り返し単位の一部とする共重合体などを挙げることができる。

[0108]

[化24]



[0109] 上記正極活物質を構成する有機化合物の分子量は、特に限定されないが、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジーン-N-オキシルラジカル構造等の安定ラジカル基が関与する部分以外の部分が大きくなると、分子量が増加するため単位質量当たりの蓄電容量、すなわち容量密度が小さくなる。したがって、安定ラジカル基が関与する部分以外の部分の分子量は小さいのが好ましい。

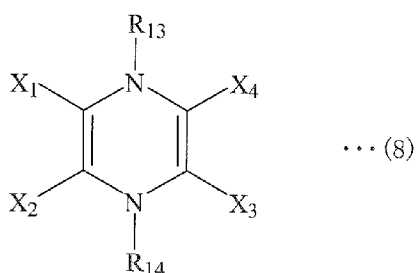
[0110] (4) ジアミン化合物

ジアミン化合物も、ジチオン化合物やジオン化合物と同様、充放電時（酸化状態及び還元状態）の安定性に優れており、酸化還元反応で二電子以上の

多電子反応が可能である。したがって、前記ジアミン化合物を正極活物質に使用し、かつ電解質溶液 9 に鎖状スルホン化合物を含有させた場合は、正極活物質であるジアミン化合物が電解質溶液 9 中で安定化することから、多電子反応の充放電を安定的に繰り返すことができ、充放電効率が良好で高容量密度の二次電池を得ることが可能となる。

[0111] このようなジアミン化合物としては、構成単位中にジアミン構造を有するものであれば特に限定されるものではないが、下記一般式 (8) で表される有機化合物を好んで使用することができる。

[0112] [化25]



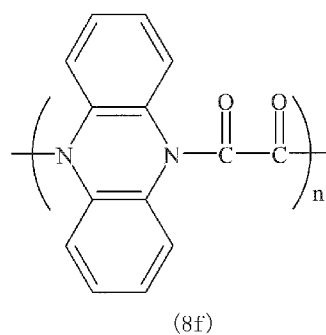
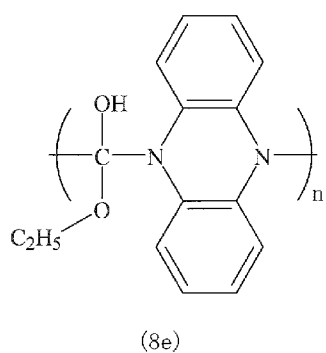
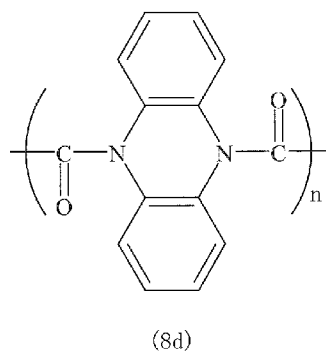
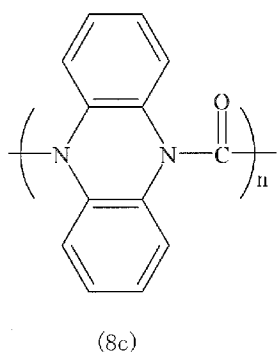
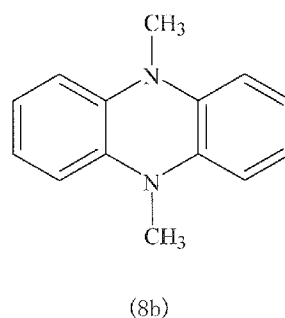
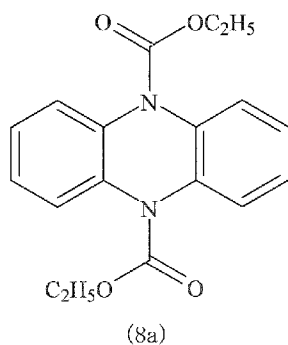
[0113] ここで、上記化学式 (8) 中、R₁₃及びR₁₄は、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルキレン基、置換若しくは非置換のアリーレン基、置換若しくは非置換のカルボニル基、置換若しくは非置換のアシル基、置換若しくは非置換のアルコキシカルボニル基、置換若しくは非置換のエステル基、置換若しくは非置換のエーテル基、置換若しくは非置換のチオエーテル基、置換若しくは非置換のアミン基、置換若しくは非置換のアミド基、置換若しくは非置換のスルホン基、置換若しくは非置換のチオスルホニル基、置換若しくは非置換のスルホンアミド基、置換若しくは非置換のイミン基、置換若しくは非置換のアゾ基、及びこれらの1以上の組み合わせからなる連結基のいずれかを示す。X₁～X₄は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のシクロアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換の芳香族複素環基、置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換

のアミノ基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、置換若しくは非置換のアリールオキシ基、置換若しくは非置換のアルコシカルボニル基、置換若しくは非置換のアリールオシカルボニル基、置換若しくは非置換のアシル基、及び置換若しくは非置換のアシルオキシ基のうちの少なくとも１種を示し、これらの置換基は置換基同士で環構造を形成する場合を含んでいる。

[0114] そして、上記化学式（８）の範疇に含まれる有機化合物としては、ピラジン環を挟んでアリール基が結合したフェナジン構造を構成単位中に含む有機化合物がより好ましく、例えば、化学式（８ a）～（８ f）に示す有機化合物を好んで使用することができる。

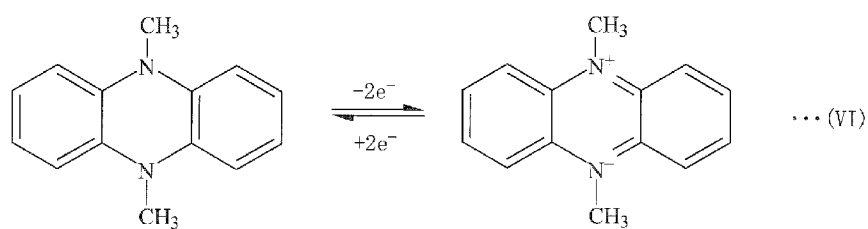
[0115]

[化26]



[0116] 下記化学反応式 (VI) は、化学式 (8b) に示す有機化合物を電極活物質に使用し、Li を電解質塩のカチオンに使用した場合に予想される充放電反応の一例を示している。

[0117] [化27]



[0118] 上記ジアミン化合物の分子量は、特に限定されないが、ジアミン構造以外の部分が大きくなると、分子量が増加するため単位質量当たりの蓄電容量、すなわち容量密度が小さくなる。したがって、ジアミン構造以外の部分の分子量は小さいのが好ましい。

[0119] 尚、上記一般式（２）～（５）及び（８）で列挙した各置換基は、それぞれの範疇に属するものであれば限定されるものではないが、分子量が大きくなると正極活物質の単位質量当たりに蓄積できる電荷量が小さくなるので、分子量が２５０程度となるように所望の置換基を選択するのが好ましい。

[0120] 次に、上記二次電池の製造方法の一例を詳述する。

[0121] まず、正極活物質を電極形状に形成する。すなわち、上述したいずれかの有機化合物を用意する。そして、この有機化合物を導電剤、及び結着剤と共に混合し、溶媒を加えて活物質用スラリーを作製し、該活物質用スラリーを正極集電体上に任意の塗工方法で塗工し、乾燥することにより正極（正極活物質）４を形成する。

[0122] ここで、導電剤としては、特に限定されるものでなく、例えば、グラファイト、カーボンプラック、アセチレンブラック等の炭素質微粒子、気相成長炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン等の炭素繊維、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子などを使用することができる。また、導電剤を２種類以上混合して用いることもできる。尚、導電剤の正極活物質中の含有率は１０～８０重量％が好ましい。

[0123] また、結着剤も特に限定されるものではなく、ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンオキサイド、カルボキシメチルセルロース等の各種樹脂を使用することができる。

[0124] さらに、活物質用スラリーに使用される溶媒についても、特に限定されるものではなく、例えば、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドン、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ

メチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の塩基性溶媒、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ニトロベンゼン、アセトン等の非水溶媒、メタノール、エタノール等のプロトン性溶媒等を使用することができる。

[0125] 尚、溶媒の種類、有機化合物と溶媒との配合比、導電剤や結着剤の種類及びその添加量等は、二次電池の要求特性や生産性等を考慮し、任意に設定することができる。

[0126] 次いで、この正極4を鎖状スルホン化合物を含有した電解質溶液9に含浸させて該正極4に前記電解質溶液9を染み込ませ、その後、前記電解質溶液9を含浸させたセパレータ5を正極4上に積層し、さらに負極6及び負極集電体7を順次積層し、その後内部空間に電解質溶液9を注入する。そして、負極集電体9上に金属製ばね8を載置すると共に、ガスケット10を周縁に配し、かしめ機等で負極ケース3を正極ケース2に固着して外装封止し、これによりコイン型二次電池が作製される。

[0127] そして、正極活物質は、充放電により可逆的に酸化もしくは還元されるため、充電状態、放電状態、あるいはその途中の状態で異なる構造、状態を取るが、本実施の形態では、前記正極活物質は、少なくとも放電反応における反応出発物（電池電極反応で化学反応を起こす物質）、生成物（化学反応の結果生じる物質）、及び中間生成物のうちのいずれかに含まれており、これにより充放電効率が良好で高容量密度の正極活物質を有する二次電池を実現することができる。

[0128] このように本実施の形態によれば、正極活物質の安定化に寄与する鎖状スルホン化合物を含有した電解質溶液9と、充放電効率が良好で高容量密度を有する上記正極活物質を使用して二次電池を構成しているので、充放電反応時のイオンの移動が容易となり、円滑かつ安定した充放電反応を繰り返すことができる。すなわち、短時間での充電や高出力での放電が可能となり、これによりエネルギー密度が大きく高出力で、充放電を繰り返しても容量低下の少ないサイクル特性の良好な長寿命の二次電池を得ることが可能となる。

[0129] しかも、正極活物質が有機化合物を主体としているため、環境負荷も低く

安全性にも配慮したものとなる。

[0130] 尚、本発明は上記実施の形態に限定されるものではなく、要旨を逸脱しない範囲において種々の変形が可能である。例えば、正極活物質の主体となる有機化合物、及び鎖状スルホン化合物についても、上記列挙した化合物はその一例であって、これらに限定されるものではない。すなわち、電極活物質が、上述した有機化合物を主体とし、かつ電解質中に鎖状スルホン化合物を含んでいれば、所望の迅速な酸化還元反応が進行すると考えられるので、エネルギー密度が大きく、安定性に優れた二次電池を得ることが可能である。

[0131] また、上記実施の形態では、有機化合物を正極活物質に使用したが、負極活物質に使用してもよい。

[0132] また、上記実施の形態では、コイン型二次電池について説明したが、電池形状は特に限定されるものでないというまでもなく、円筒型、角型、シート型等にも適用できる。また、外装方法も特に限定されず、金属ケースや、モールド樹脂、アルミラミネートフィルム等を使用してもよい。

[0133] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

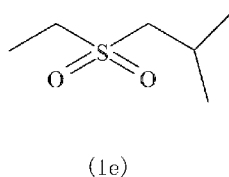
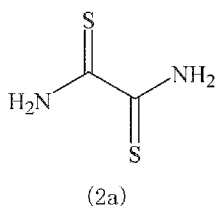
[0134] 尚、以下に示す実施例は一例であり、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

[0135] [電池の作製]

活物質用材料として、化学式(2a)で表されるルベアン酸を用意し、電解質の溶媒として、化学式(1e)で表されるエチルイソプロピルスルホンを用意した。

[0136] [化28]



[0137] そして、ルベアン酸：300mg、導電剤としてのグラファイト粉末：6

00 mg、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン樹脂：100 mgをそれぞれ秤量し、全体が均一になるように混合しながら混練し、混合体を得た。

[0138] 次いで、この混合体を加圧成形し、厚さ約150 μm のシート状部材を作製した。次に、このシート状部材を、真空中70℃で1時間乾燥した後、直径12 mmの円形に打ち抜き、ルベアン酸を主体とする正極活物質を作製した。

[0139] 次に、この正極活物質を正極集電体上に塗工し、さらに後述する電解質溶液を含浸させたポリプロピレン多孔質フィルムからなる厚さ20 μm のセパレータを前記正極活物質上に積層し、さらに銅箔からなる負極集電体にリチウムを貼付した負極をセパレータ上に積層し、積層体を形成した。

[0140] 次に、モル濃度が1.0 mol/Lの $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ （電解質塩）をエチルイソプロピルスルホンに溶解させ、これにより電解質溶液を作製した。

[0141] そして、この電解質溶液を前記積層体に0.2 mL滴下し、含浸させた。

[0142] その後、負極集電体上に金属製ばねを載置すると共に、周縁にガスケットを配置した状態で負極ケースを正極ケースに接合し、かしめ機によって外装封止した。そしてこれにより、正極活物質がルベアン酸を主体とし、負極活物質が金属リチウム、電解質溶液が $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 及びエチルイソプロピルスルホンで形成された密閉型のコイン型電池を作製した。

[0143] [電池の動作確認]

以上のようにして作製したコイン型電池を、0.1 mAの定電流で電圧が4.0 Vになるまで充電し、その後、0.1 mAの定電流で1.5 Vまで放電した。その結果、充放電電圧が2.4 V及び2.0 Vの2箇所電圧平坦部を有する放電容量が0.6 mAhの二次電池であることが確認された。

[0144] 次いで、4.0～1.5 Vの範囲で充放電を20サイクル繰り返した。その結果、初期の90%以上の容量を確保することができることが分かった。すなわち、充放電を繰り返しても容量低下の少ない安定性に優れた長サイク

ル寿命の二次電池を得ることができた。これは正極活物質が電解質溶液中で安定化することから、多電子反応の充放電を安定的に繰り返すことができたためと思われる。

実施例 2

[0145] [電池の作製]

電解質用の溶媒として、エチルイソプロピルスルホンに代えて、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、メチルイソプロピルスルホン、エチルブチルスルホンの各鎖状スルホン化合物をそれぞれ使用した以外は、〔実施例 1〕と同様の方法・手順で 4 種類のコイン型電池を作製した。

[0146] [電池の動作確認]

以上のように作製した電池を、実施例 1 と同様の条件で充放電を行い、動作確認したところ、これら 4 種類の電池は、いずれも充放電電圧が 2.3 V、及び 2.0 V に電圧平坦部を有する放電容量が 0.6 mAh の二次電池であることが確認された。

[0147] その後、4.0～1.5 V の範囲で充放電を 20 サイクル繰り返した。その結果、4 種類の全て電池において、初期の 80% 以上の容量を確保することができた。すなわち、正極活物質が電解質溶液中で安定化することから、多電子反応の充放電を安定的に繰り返すことができ、充放電を繰り返しても容量低下が少ない長サイクル寿命の二次電池を得ることができた。

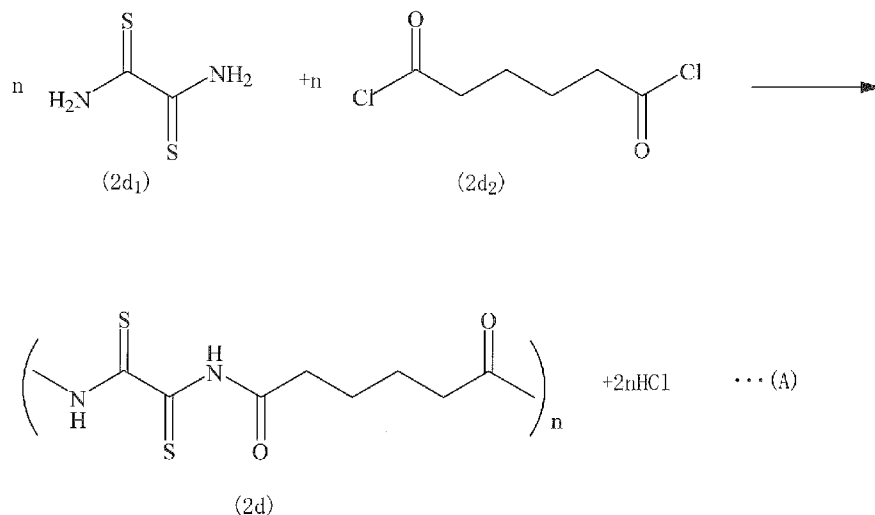
実施例 3

[0148] [有機化合物の合成]

合成スキーム (A) に従い、ルベアン酸とアジピン酸ジクロリドの縮合物 (2d) を合成した。

[0149]

[化29]



[0150] まず、ルベアン酸（2d₁）：0.01モルを水酸化ナトリウム水溶液（水酸化ナトリウムのモル濃度：0.02モル）に溶解させた。次いで、全体を0℃に冷却した後、激しく攪拌しながらアジピン酸ジクロリド（2d₂）：0.1モルを含む水溶液を滴下した。そして1時間攪拌し、ルベアン酸（2d₁）とアジピン酸ジクロリド（2d₂）とを反応させ、洗浄、乾燥し、淡褐色の固体、すなわちルベアン酸とアジピン酸ジクロリドの縮合物（2d）を合成した。

[0151] [電池の作製]

正極活物質に上記縮合物（2d）を使用した以外は、[実施例1]と同様の方法・手順で、実施例3のコイン型電池を作製した。

[0152] [電池の動作確認]

以上のように作製した電池を、実施例1と同様の条件で充放電を行い、動作確認したところ、充放電電圧が2.4V及び2.0Vの2箇所電圧平坦部を有する放電容量が0.50mAhの二次電池であることが確認された。

[0153] その後、4.0～2.0Vの範囲で充放電を20サイクル繰り返したところ、20サイクル後においても初期の80%以上の容量を確保することができた。すなわち、正極活物質が電解質溶液中で安定化することから、多電子反応の充放電を安定的に繰り返すことができ、充放電を繰り返しても容量低

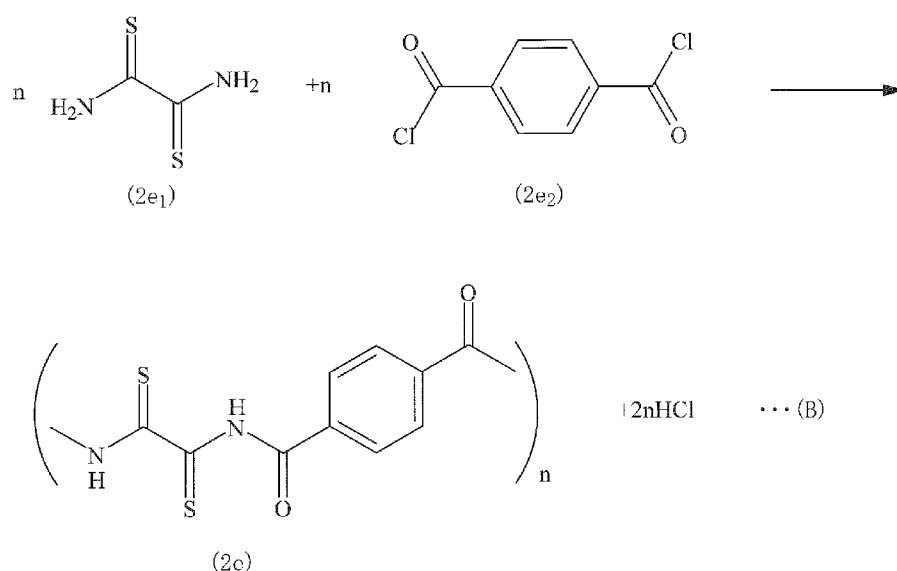
下の少ない安定性に優れた二次電池を得ることができた。

実施例 4

[0154] [有機化合物の合成]

合成スキーム (B) に従い、ルベアン酸とテレフタル酸ジクロリドの縮合物 (を合成した。ルベアン酸とアジピン酸ジクロリドの縮合物 (2 e) を合成した。

[0155] [化30]



[0156] まず、ルベアン酸 (2 e₁) : 0.01 モルを水酸化ナトリウム水溶液 (水酸化ナトリウムのモル濃度 : 0.02 モル) に溶解させた。次いで、全体を 0℃ に冷却した後、激しく攪拌しながらテレフタル酸ジクロリド (2 e₂) : 0.1 モルを含む水溶液を滴下した。そして 1 時間攪拌し、ルベアン酸 (2 e₁) とテレフタル酸ジクロリド (2 e₂) とを反応させ、洗浄、乾燥し、淡褐色の固体、すなわちルベアン酸とテレフタル酸ジクロリドの縮合物 (2 e) を合成した。

[0157] [電池の作製]

正極活物質に上記縮合物 (2 e) を使用した以外は、[実施例 1] と同様の方法・手順で、実施例 4 のコイン型電池を作製した。

[0158] [電池の動作確認]

以上のように作製した電池を、実施例 1 と同様の条件で充放電を行い、動作確認したところ、充放電電圧が 2.4 V 及び 2.0 V の 2 箇所電圧平坦部を有する放電容量が 0.20 mAh の二次電池であることが確認された。

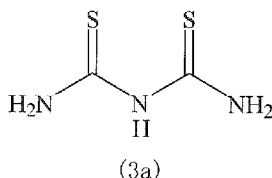
[0159] その後、4.0～2.0 V の範囲で充放電を 10 サイクル繰り返したところ、10 サイクル後においても初期の 80 % 以上の容量を確保することができた。すなわち、正極活物質が電解質溶液中で安定化することから、多電子反応の充放電を安定的に繰り返すことができ、充放電を繰り返しても容量低下の少ない安定性に優れた二次電池を得ることができた。

実施例 5

[0160] [電池の作製]

正極活物質として、化学式 (3a) で表されるチオカルバモイルチオ尿素を使用した以外は、[実施例 1] と同様の方法・手順で、実施例 4 のコイン型電池を作製した。

[0161] [化31]



[0162] [電池の動作確認]

以上のように作製した電池を、実施例 1 と同様の条件で充放電を行い、動作確認したところ、充放電電圧が 2.0～2.8 V に電圧平坦部を有する放電容量が 0.2 mAh の二次電池であることが確認された。

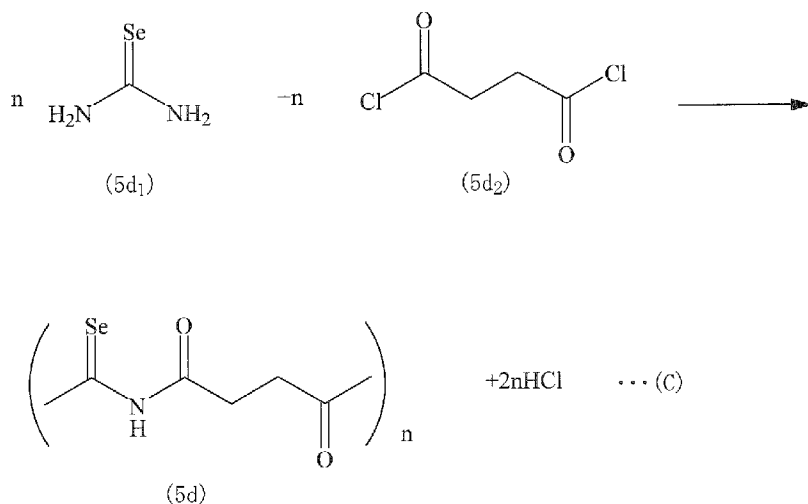
[0163] その後、4.0～2.0 V の範囲で充放電を 10 サイクル繰り返したところ、10 サイクル後においても初期の 80 % 以上の容量を確保することができた。すなわち、正極活物質が電解質溶液中で安定化することから、多電子反応の充放電を安定的に繰り返すことができ、充放電を繰り返しても容量低下の少ない安定性に優れた二次電池を得ることができた。

実施例 6

[0164] [有機化合物の合成]

合成スキーム (C) に従い、セレノウレアとスクシニルクロリドの縮合物 (5d) を合成した。

[0165] [化32]



[0166] まず、セレノウレア (5d₁) : 0.62 g を 50 mL の純水に溶解させた。次いで、全体を 0℃ に冷却した後、激しく攪拌しながらスクシニルクロリド (5d₂) : 0.77 g を含む水溶液を滴下した。そして 1 時間攪拌し、セレノウレア (5d₁) とスクシニルクロリド (5d₂) とを反応させ、洗浄、乾燥し、淡褐色の固体、すなわちセレノウレアとスクシニルクロリドの縮合物 (5d) を合成した。

[0167] [電池の作製]

正極活物質に上記縮合物 (5d) を使用した以外は、[実施例 1] と同様の方法・手順で、実施例 6 のコイン型電池を作製した。

[0168] [電池の動作確認]

以上のようにして作製した電池を、実施例 1 と同様の条件で充放電を行い、動作確認したところ、充放電電圧が 1.5 ~ 3.2 V に電圧平坦部を有する放電容量が 0.2 mAh の二次電池であることが確認された。

[0169] 次いで、4.0 ~ 2.0 V の範囲で充放電を 10 サイクル繰り返したところ、10 サイクル後においても初期の 80% 以上の容量を確保することができた。すなわち、正極活物質が電解質溶液中で安定化することから、多電子

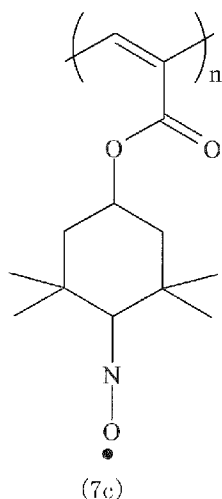
反応の充放電を安定的に繰り返すことができ、充放電を繰り返しても容量低下の少ない安定性に優れた二次電池を得ることができた。

実施例 7

[0170] [電池の作製]

正極活物質に化学式 (7c) で示すポリ (2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノキシメタクリレート) を使用した以外は、[実施例 1] と同様の方法でコイン型電池を作製した。

[0171] [化33]



[0172] [電池の動作確認]

以上のようにして作製した電池を、実施例 1 と同様の条件で充放電を行い、動作確認したところ、充放電電圧が 3.6 V に電圧平坦部を有する放電容量が 0.11 mAh の二次電池であることが確認された。

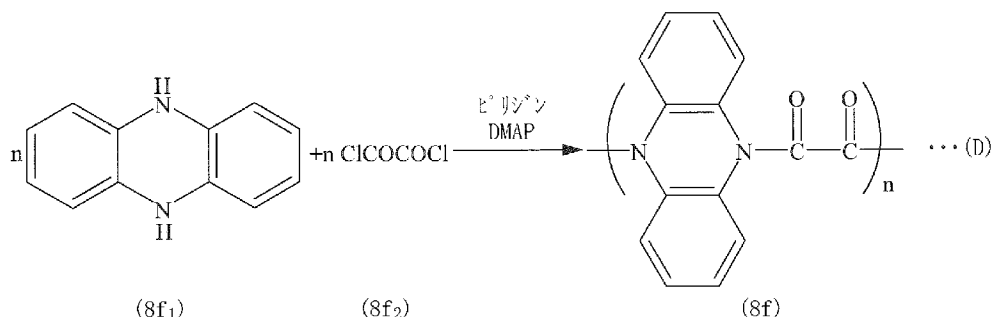
[0173] その後、4.0 ~ 2.0 V の範囲で充放電を 100 サイクル繰り返したところ、100 サイクル後においても初期の 90% 以上の容量を確保することができた。すなわち、正極活物質が電解質溶液で安定化して充放電反応におけるイオンの移動が容易となることから、充放電反応が円滑に進行し、短時間での充電や高出力での放電が可能となり、充放電を繰り返しても容量低下の少ない安定性に優れた長サイクル寿命の二次電池を得ることができた。

実施例 8

[0174] [有機化合物の合成]

合成スキーム (D) に従い、ジヒドロフェナジンジカルボニル化合物の重合体 (8 f) を合成した。

[0175] [化34]



[0176] まず、アルゴン気流中、8. 2 mmol の5, 10-ジヒドロフェナジン (8 f₁) と20 mg の4-ジメチルアミノピリジン (DMA P) を20 mL の脱水ピリジンに溶解させ、次いで、5 mL の脱水テトラヒドロフランと8. 2 mmol のオキサリルクロリドとの混合溶液を0℃で添加した。その後、室温で1時間攪拌し、さらに60℃の温度で4時間攪拌し、5, 10-ジヒドロフェナジン (8 f₁) とオキサリルクロリド (8 f₂) とを反応させた。そして、反応終了後、脱水ピリジンを除去し、その後メタノールを添加し、沈殿した黒色粉末をろ過し、これによりジヒドロフェナジンジカルボニル化合物の重合体 (8 f) を得た。

[0177] [電池の作製]

正極活物質に上記重合物（８f）を使用した以外は、〔実施例１〕と同様の方法・手順で、実施例８のコイン型電池を作製した。

「0178」 「電池の動作確認」

以上のようにして作製した電池を、実施例１と同様の条件で充放電し、動作確認をしたところ、充放電電圧が２．８Ｖ及び２．４Ｖの２箇所ですべて平坦部を有する放電容量が０．２１mAhの二次電池であることが確認された。

[0179] 次いで、4.0～2.0Vの範囲で充放電を100サイクル繰り返したと

ころ、１００サイクル後においても初期の９０％以上の容量を確保することができた。すなわち、正極活物質が電解質溶液中で安定化することから、多電子反応の充放電を安定的に繰り返すことができ、充放電を繰り返しても容量低下の少ない安定性に優れた二次電池を得ることができた。

産業上の利用可能性

[0180] エネルギー密度が大きく高出力で、充放電を繰り返しても容量低下の少ないサイクル特性が良好で安定した二次電池を実現する。

符号の説明

- [0181] 4 正極
6 負極
9 電解質溶液（電解質）

請求の範囲

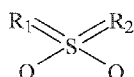
[請求項1] 電極活物質及び電解質を含有し、前記電極活物質の電池電極反応によって充放電を繰り返す二次電池であって、

前記電極活物質が、ジチオン構造を有するジチオン化合物、ジオン構造を有するジオン化合物、安定ラジカル基を含有した有機ラジカル化合物、及びジアミン構造を有するジアミン化合物の中から選択された少なくとも一種を構成単位中に有する有機化合物を主体とし、

前記電解質が、鎖状スルホン化合物を含有していることを特徴とする二次電池。

[請求項2] 前記鎖状スルホン化合物は、一般式

[化35]

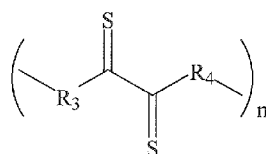


[式中、 R_1 及び R_2 は、炭素数が 1 ～ 5 の直鎖アルキル基及び分岐アルキル基のうちの少なくともいずれか一方を含む。]

で表わされることを特徴とする請求項 1 記載の二次電池。

[請求項3] 前記ジチオン化合物は、一般式

[化36]



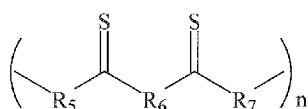
[式中、 n は 1 以上の整数であり、 R_3 及び R_4 は、置換若しくは非置換のアミノ基、置換若しくは非置換のイミノ基、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルキレン基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換のシクロアルキル基、置換若しくは非置換のアルコキシル基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリールオキシ基、置換若しくは非置換のアリールアミノ基、置換若しくは

は非置換のアルキルアミノ基、置換若しくは非置換のチオアリール基、置換若しくは非置換のチオアルキル基、置換若しくは非置換の複素環基、置換若しくは非置換のホルミル基、置換若しくは非置換のシリル基、置換若しくは非置換のシアノ基、置換若しくは非置換のニトロ基、置換若しくは非置換のニトロソ基、置換若しくは非置換のカルボキシル基、置換若しくは非置換のアルコキシカルボニル基、及びこれらの1以上の組み合わせからなる連結基のいずれかを示し、これら R_3 及び R_4 は同一の場合、及び互いに連結して飽和若しくは又は不飽和の環構造を形成する場合を含む。]

で表わされることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の二次電池。

[請求項4] 前記ジチオン化合物は、一般式

[化37]



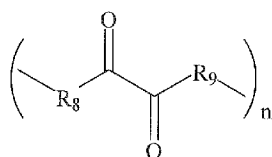
[式中、 n は1以上の整数であり、 R_5 及び R_7 は、置換若しくは非置換のアミノ基、置換若しくは非置換のイミノ基、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルキレン基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換のシクロアルキル基、置換若しくは非置換のアルコキシル基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリールオキシ基、置換若しくは非置換のアリールアミノ基、置換若しくは非置換のアルキルアミノ基、置換若しくは非置換のチオアリール基、置換若しくは非置換のチオアルキル基、置換若しくは非置換の複素環基、置換若しくは非置換のホルミル基、置換若しくは非置換のシリル基、置換若しくは非置換のシアノ基、置換若しくは非置換のニトロ基、置換若しくは非置換のニトロソ基、置換若しくは非置換のカルボキシル基、置換若しくは非置換のアルコキシカルボニル基、及びこれ

らの 1 以上の組み合わせからなる連結基のいずれかを示し、これら R_5 及び R_7 は同一の場合、及び互いに連結して飽和若しくは又は不飽和の環構造を形成する場合を含み、 R_6 は、置換若しくは非置換のアルキレン基及び置換若しくは非置換のアリーレン基のうちの少なくとも 1 種を示す。]

で表わされることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の二次電池。

[請求項 5] 前記ジオン化合物は、一般式

[化 38]

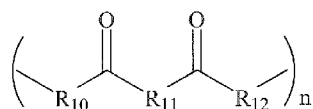


[式中、 n は 1 以上の整数であり、 R_8 及び R_9 は、置換若しくは非置換のアミノ基、置換若しくは非置換のイミノ基、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルキレン基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換のシクロアルキル基、置換若しくは非置換のアルコキシル基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリールオキシ基、置換若しくは非置換のアリールアミノ基、置換若しくは非置換のアルキルアミノ基、置換若しくは非置換のチオアリール基、置換若しくは非置換のチオアルキル基、置換若しくは非置換の複素環基、置換若しくは非置換のホルミル基、置換若しくは非置換のシリル基、置換若しくは非置換のシアノ基、置換若しくは非置換のニトロ基、置換若しくは非置換のニトロソ基、置換若しくは非置換のカルボキシ基、置換若しくは非置換のアルコキシカルボニル基、及びこれらの 1 以上の組み合わせからなる連結基のいずれかを示し、これら R_8 及び R_9 は同一の場合、及び互いに連結して飽和若しくは又は不飽和の環構造を形成する場合を含む。]

で表わされることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の二次電池。

[請求項 6] 前記ジオン化合物は、一般式

[化 39]



[式中、 n は 1 以上の整数であり、 R_{10} 及び R_{12} は、置換若しくは非置換のアミノ基、置換若しくは非置換のイミノ基、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルキレン基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換のシクロアルキル基、置換若しくは非置換のアルコキシル基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のアリールオキシ基、置換若しくは非置換のアリールアミノ基、置換若しくは非置換のアルキルアミノ基、置換若しくは非置換のチオアリール基、置換若しくは非置換のチオアルキル基、置換若しくは非置換の複素環基、置換若しくは非置換のホルミル基、置換若しくは非置換のシリル基、置換若しくは非置換のシアノ基、置換若しくは非置換のニトロ基、置換若しくは非置換のニトロソ基、置換若しくは非置換のカルボキシル基、置換若しくは非置換のアルコキシカルボニル基、及びこれらの 1 以上の組み合わせからなる連結基のいずれかを示し、これら R_{10} 及び R_{12} は同一の場合、及び互いに連結して飽和若しくは又は不飽和の環構造を形成する場合を含み、 R_{11} は、置換若しくは非置換のアルキレン基及び置換若しくは非置換のアリーレン基のうちの少なくとも 1 種を示す。]

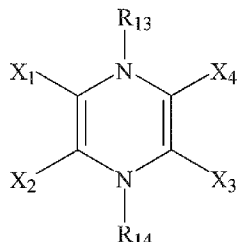
で表わされることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の二次電池。

[請求項 7] 前記有機ラジカル化合物は、ニトロキシルラジカル系化合物であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の二次電池。

[請求項8] 前記ニトロキシラジカル系化合物は、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジーン-N-オキシラジカルを分子構造中に含んでいることを特徴とする請求項7記載の二次電池。

[請求項9] 前記ジアミン化合物は、一般式

[化40]



[式中、 R_{13} 及び R_{14} は、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルキレン基、置換若しくは非置換のアリーレン基、置換若しくは非置換のカルボニル基、置換若しくは非置換のアシル基、置換若しくは非置換のアルコキシカルボニル基、置換若しくは非置換のエステル基、置換若しくは非置換のエーテル基、置換若しくは非置換のチオエーテル基、置換若しくは非置換のアミノ基、置換若しくは非置換のアミド基、置換若しくは非置換のスルホン基、置換若しくは非置換のチオスルホニル基、置換若しくは非置換のスルホンアミド基、置換若しくは非置換のイミノ基、置換若しくは非置換のアゾ基、及びこれらの1以上の組み合わせからなる連結基のいずれかを示す。 $X_1 \sim X_4$ は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換のシクロアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換の芳香族複素環基、置換若しくは非置換のアラルキル基、置換若しくは非置換のアミノ基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、置換若しくは非置換のアリールオキシ基、置換若しくは非置換のアルコキシカルボニル基、置換若しくは非置換のアリールオキシカルボニル基、置換若しくは非置換のアシル基、及び置換若しくは非置換のアシルオキシ基

のうちの少なくとも１種を示し、これらの置換基は置換基同士で環構造を形成する場合を含む。]

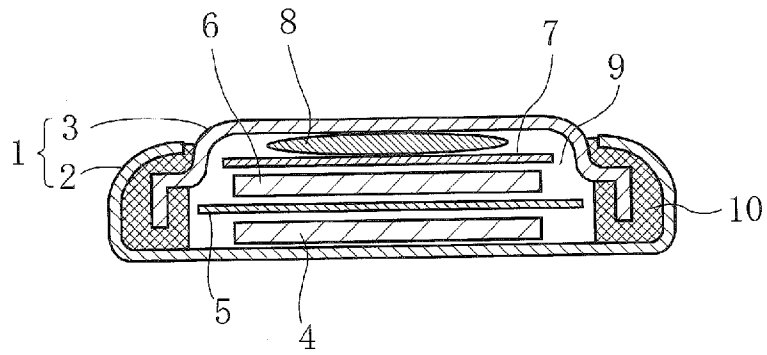
で表わされることを特徴とする請求項１又は請求項２記載の二次電池。

[請求項10] 前記電極活物質が、前記電池電極反応の少なくとも放電反応における反応出発物、生成物及び中間生成物のうちのいずれかに含まれることを特徴とする請求項１乃至請求項９のいずれかに記載の二次電池。

[請求項11] 正極及び負極を有し、前記正極が前記電極活物質を主体としていることを特徴とする請求項１乃至請求項１０のいずれかに記載の二次電池。

[図1]

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069135

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0569(2010.01)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)

H01M10/0569, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

JSTPlus/JSTChina/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2005-135701 A (NEC Corp.), 26 May 2005 (26.05.2005), claims; paragraphs [0025], [0036] (Family: none)	1, 10, 11 3, 7-9 2, 4-6
Y	JP 2006-73239 A (NEC Corp.), 16 March 2006 (16.03.2006), paragraphs [0001], [0044] (Family: none)	7, 8
Y	WO 2012/046527 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 12 April 2012 (12.04.2012), claims 1 to 6 (Family: none)	3, 7-9



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

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 October, 2013 (02.10.13)

Date of mailing of the international search report

15 October, 2013 (15.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069135

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 2012-84344 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 26 April 2012 (26.04.2012), claims 1 to 5 (Family: none)	3, 7-9
E, X	WO 2013/114785 A1 (NEC Corp.), 08 August 2013 (08.08.2013), claims 1 to 4; paragraphs [0049] to [0051], [0062] to [0073], [0078] (Family: none)	1, 2, 7, 8, 10, 11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0569(2010.01)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（I P C））

Int.Cl. H01M10/0569, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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）

JSTPlus/JSTChina/JST7580(JDreamIII)

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 請求項の番号
X Y A	JP 2005-135701 A（日本電気株式会社）2005.05.26, 【特許請求の範囲】【0025】【0036】 （ファミリーなし）	1, 10, 11 3, 7-9 2, 4-6
Y	JP 2006-73239 A（日本電気株式会社）2006.03.16, 【0001】【0044】 （ファミリーなし）	7, 8

☒ 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

0 2 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 5 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

青木 千歌子

4 X

9 3 5 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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 請求項の番号
Y	WO 2012/046527 A1 (株式会社村田製作所) 2012. 04. 12, [請求項 1]-[請求項 6] (ファミリーなし)	3, 7-9
Y	JP 2012-84344 A (株式会社村田製作所) 2012. 04. 26, 【請求項 1】 - 【請求項 5】 (ファミリーなし)	3, 7-9
E, X	WO 2013/114785 A1 (日本電気株式会社) 2013. 08. 08, [請求項 1]-[請求項 4][0049]-[0051][0062]-[0073][0078] (ファミリーなし)	1, 2, 7, 8, 10, 11