

(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
2016年3月31日(31.03.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/047232 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 31/00 (2006.01) *H01M 2/02* (2006.01)
G01N 31/22 (2006.01) *H01M 10/48* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/069115
- (22) 国際出願日: 2015年7月2日(02.07.2015)
- (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 2014-194791 2014年9月25日(25.09.2014) JP
- (71) 出願人: TDK株式会社(TDK CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目9番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 洞井 高志(HORAI Takashi); 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 丸山 貴之(MARUYAMA Takayuki); 〒1080023 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内 Tokyo (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, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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).

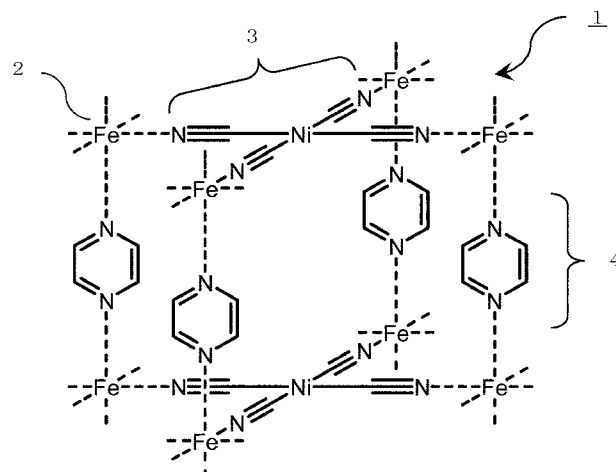
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: GAS DETECTION MATERIAL, GAS DETECTION TAPE, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: ガス検知材、ガス検知テープおよびリチウムイオン二次電池

[図1]



(57) Abstract: Provided are: a gas detection material and a gas detection tape each of which can detect a leaked gas easily without requiring the use of a large-size detection facility; and a lithium ion secondary battery. A gas detection material characterized by comprising a Hofmann-type porous coordination polymer [Fe(pyrazine)[Ni(CN)₄]] of which the constituent elements are a bivalent iron ion, a tetracyanonickelic acid ion and pyrazine and also characterized by having a columnar crystal form is attached to the surface of an outer casing of a lithium ion secondary battery. In this manner, it becomes possible to detect a leaked gas easily without requiring the use of a large-size detection facility.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/047232 A1



大型の検査設備を用いず、簡易に漏えいガスを検知できるガス検知材、ガス検知テープおよびリチウムイオン二次電池を提供する。2価の鉄イオンと、テトラシアノニッケル酸イオンと、ピラジンとを構成要素とするホフマン型多孔性配位高分子 $\{Fe(ピラジン)[Ni(CN)_4]\}$ からなり、柱状の結晶形を有していることを特徴とするガス検知材をリチウムイオン二次電池の外装体表面に被着させる。これにより大型の検査設備を用いず、簡易に漏えいガスを検知することができる。

明 細 書

発明の名称：

ガス検知材、ガス検知テープおよびリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、ガス検知材、ガス検知テープおよびリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池はニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池と比べ、軽量、高容量であるため、携帯電子機器用電源として広く応用されている。またハイブリッド自動車や、電気自動車用に搭載される電源として有力な候補ともなっている。近年の携帯電子機器の小型化、高機能化に伴い、これらの電源となるリチウムイオン二次電池への更なる高容量化が期待されている。

[0003] リチウムイオン二次電池は多様な形態で製造し得るが、代表的には角型リチウムイオン二次電池、円筒型リチウムイオン二次電池、及びパウチ型リチウムイオン二次電池が挙げられる。

[0004] その中でも、パウチ型リチウムイオン二次電池はシートで形成されたパウチ型ケースを使用するため、軽くて多様な形態のリチウムイオン二次電池を製造することができ、製造工程も単純であるという長所がある。一方、パウチ型ケースを使用するため、円筒型や角型電池に比べて傷や内圧増加による膨れ現象に弱いという問題がある。リチウムイオン二次電池の内圧増加は、電解液の気化あるいは電解液の分解ガスが主要因と考えられている。

[0005] リチウムイオン二次電池の電解液としては、エチレンカーボネートのような環状カーボネート、ジエチルカーボネートのような鎖状カーボネートを混合し、求める比誘電率や粘度に調整することが一般的である。鎖状カーボネートは比較的沸点が低いため、パウチ型リチウムイオン二次電池の製造工程において何らかの理由でパウチ型ケースにピンホールのような傷があると、

電解液の一部が蒸気となって揮発し、異臭がしたり、期待される放電容量が得られないなどの悪影響が出るのが問題であった。また、電池の過熱または高温放置時に電解液の気化や分解反応が起こり、電池の内圧が上がって膨れ現象が酷くなり、電解液の蒸気や電解液の分解物ガスがパウチ型ケースから漏れいし、同様に放電容量が低下してしまうということがあり、さらには電池の安全性や性能で問題を引き起こすだけでなく、それらを用いた携帯電話及びノートパソコンなどの電子機器にも多大な影響を及ぼすおそれがある。

[0006] 通常、製造した電池を販売等するにあたっては検査が行われ、電解液などの漏れいガスが生じる電池は排除されている。そして、電池の漏れいガス検査方法は、これまでに種々提案されている。

[0007] 例えば、特許文献1には、ヘリウムやアルゴンなどの検知ガス雰囲気の密閉容器内で密閉型電池を作製し、その後密閉容器内の検知ガスを除去した後、減圧して密閉型電池内から漏れる検知ガスをガスセンサにより検査する方法が提案されている。

[0008] しかし、特許文献1の検査方法では、製造工程に密閉容器を導入する必要があるため設備が大型化するだけでなく、検知ガス供給、減圧装置、センサによる検知ガスのセンシングなどの作業が必要になるため、検査を簡易に行うことができないという問題がある。さらに、検査工程の前後でガス漏れいがあった場合は検出ができないという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2009-26569号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：インオーガニック ケミストリー (Inorganic Chemistry)、2001年、第40巻、p. 3838-3839

非特許文献2：アンゲヴァンテ ケミー インターナショナル エディション (Angewante Chemie International Edition)、2008年、第47巻、p. 6433-6437

非特許文献3：ジャーナル オブ ジ アメリカン ケミカル ソサイエティー (Journal of the American Chemical Society)、2009年、第131巻、p.10998-11009

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] ところで、金属イオンと有機配位子とが自己集合的に規則的な高分子量の錯体を形成したものは多孔性配位高分子と呼ばれている。ホフマン型多孔性配位高分子はジャングルジム型の骨格が広がった構造を持ち、その内部に無数の空間を有することから、様々な分子等を吸着することが知られている。非特許文献1～3には、特定の構造を有する多孔性配位高分子が、熱や光、分子の吸着などの外的要因によって高スピンと低スピンの2つの状態間で磁性が変化するスピנקロスオーバーと呼ばれる現象を起こすことが記載されている。この現象を用いて気体検知材とできる可能性があるが、これまでに具体的に応用された例はない。

[0012] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、大型の検査設備を用いず、簡易に漏えいガスを検知できるガス検知材、ガス検知テープ、ガス検知材を備えたりチウムイオン二次電池を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0013] 上述した課題を解決し、目的を達成するために、本発明のガス検知材は、2価の鉄イオンと、テトラシアノニッケル酸イオンと、ピラジンを構成要素とするホフマン型多孔性配位高分子 {Fe (ピラジン) [Ni (CN)₄]} からなり、柱状の結晶形を有していることを特徴とする。

[0014] このガス検知材を用いれば、大型の検査設備を用いず、簡易に漏えいガスを検知することができる。

[0015] さらに本発明のガス検知材の一部、または全体が低スピン状態であることが好ましい。

[0016] さらに本発明のガス検知材が、アセトニトリルを含有することが好ましい。

[0017] さらに本発明のガス検知テープは、支持体の少なくとも一方の面にガス検知材を積層してなるガス検知テープであって、前記ガス検知材は、2価の鉄イオンと、テトラシアノニッケル酸イオンと、ピラジンを構成要素とするホフマン型多孔性配位高分子 {Fe (ピラジン) [Ni (CN)₄]} からなり、柱状の結晶形を有していることを特徴とする。

[0018] さらに本発明のリチウムイオン二次電池は、前記ガス検知材または前記ガス検知テープがリチウムイオン二次電池外装体表面に被着されていることを特徴とする。

発明の効果

[0019] 本発明により、大型の検査設備を用いず、簡易に漏えいガスを検知できるガス検知材、ガス検知テープ、ガス検知材を備えたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明に係るホフマン型配位高分子の基本的な化学構造を示す模式図。

[図2a]本発明に係るホフマン型配位高分子の結晶形を観察した1000倍の電子顕微鏡写真。

[図2b]本発明に係るホフマン型配位高分子の結晶形を観察した10000倍の電子顕微鏡写真。

[図3]本発明に係るガス検知テープを示す模式図。

[図4]本発明に係るリチウムイオン二次電池を示す模式図。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明を実施するための形態（実施形態）につき、図面を参照しながら詳細に説明する。以下の実施形態に記載した内容により本発明が限定されるものではない。

[0022] 本実施形態のガス検知材は、2価の鉄イオンと、テトラシアノニッケル酸イオンと、ピラジンを構成要素とするホフマン型多孔性配位高分子 {Fe (ピラジン) [Ni (CN)₄]} からなり、柱状の結晶形を有している。

[0023] 図1に示すように、{Fe (ピラジン) [Ni (CN)₄]} 1は、鉄イオ

ン2に、テトラシアノニッケル酸イオン3とピラジン4が自己集合的に規則的に配位してジャングルジム型の骨格が広がった構造を持ち、内部の空間に様々な分子等を吸着することができるようになっている。また {Fe (ピラジン) [Ni (CN)₄]} は、鉄イオンの持つ電子配置が、熱、圧力、分子の吸着などの外部刺激によって高スピン状態と低スピン状態と呼ばれる2つの状態間を変化する、スピנקロスオーバーと呼ばれる現象を起こす。スピン変化は一般に数十ナノ秒と言われており、非常に速い応答速度を持つことが特徴である。

[0024] 高スピン状態とは、錯体中の鉄イオンのd電子の5つの軌道にフント則に従ってスピン角運動量が最大となるように電子が配置された状態を指し、低スピン状態とは、スピン角運動量が最小となるように電子が配置された状態を指し、それぞれ電子状態や結晶格子が異なるため、2つの状態間で錯体の色や磁性が異なる。すなわち、{Fe (ピラジン) [Ni (CN)₄]} が分子の吸着によってスピנקロスオーバー現象が起こることを利用すれば、特定の分子を素早く検知する目的に用いることが可能となる。

[0025] 高スピン状態の {Fe (ピラジン) [Ni (CN)₄]} は橙色の結晶であり、液体窒素などで十分に冷却すると低スピン状態の赤紫色へと変化する。また、アセトニトリルやアクリロニトリルなどの特定の有機化合物のガスに晒されると、ガスを結晶内部に吸着し、低スピン状態となる。低スピン状態の {Fe (ピラジン) [Ni (CN)₄]} の赤紫色の結晶を、上記のような低スピン状態を誘起する特定の有機化合物以外の有機化合物のガスに晒すと、ガスを結晶内部に吸着し、スピנקロスオーバー現象により高スピン状態の橙色の結晶となる。これらの有機化合物のガスとしては、例えば、有機可燃性ガスや揮発性有機溶剤の蒸気などが挙げられる。すなわち、低スピン状態の {Fe (ピラジン) [Ni (CN)₄]} は、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC) などのリチウムイオン二次電池用電解液のガスや、前記電解液が分解して発生するエチレン、プロピレン等のガスが存在する雰囲気において、こ

れらガスを吸着し、高スピン状態の橙色へと変化するため、視覚で容易に確認することができる。

[0026] 図2 aおよび図2 bは、本実施形態のガス検知材の結晶形を走査型電子顕微鏡（SEM）で撮影した画像である。本発明者らが {Fe（ピラジン）[Ni（CN）₄]} について様々な合成手法を検討した結果、{Fe（ピラジン）[Ni（CN）₄]} は、製造するときの濃度、溶媒種、反応時間などを変化させると結晶形が異なる、いわゆる結晶多形が存在することが確認された。図2 aおよび図2 bで示されるように、結晶形が細長い柱状であると、前記ガスを吸着した時の色の変化が顕著であり、また変化後に吸着したガスが脱離しにくいため、ガス検知材として好ましい。この柱状結晶形の長軸方向の大きさは3 μm～15 μm程度の大きさが好ましい。前記ガスを吸着した時の色の変化がより顕著になるという点で、柱状結晶形の長軸方向の大きさは5 μm～15 μm程度がさらに好ましい。柱状結晶形の長軸方向の大きさは、走査型電子顕微鏡で撮影した画像より結晶粒子を100個選び、その平均長を算出して求めた。一方で、非特許文献2に記載の手法で作製した {Fe（ピラジン）[Ni（CN）₄]} は、0.5 μm～2 μm程度の立方体結晶として得られるが、このような結晶形であると、ガスを吸着した時の色の変化が不明瞭になりやすく、変化後に吸着したガスを脱離しやすいため色が元に戻ってしまうなど、ガス検知材として実用的ではない。

[0027] 本実施形態のガス検知材の結晶構造は、X線構造解析法によって調べることができる。また結晶形は、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡によって確認することができる。倍率としては1000倍～10000倍程度で確認可能である。

[0028] 本実施形態のガス検知材のスピン状態は、超伝導量子干渉型磁束計（SQUID）や振動試料型磁力計（VSM）を用いて、磁場に対する磁化の応答を見ることで確認することができる。

[0029] 本実施形態のガス検知材の製造方法は、第一に2価の鉄塩と、テトラシアノニッケル酸塩とを適当な溶媒中で反応させ、中間体 {Fe [Ni（CN）₄]

〕} の柱状結晶を得る。第二に中間体 {Fe [Ni (CN)₄] } を適当な溶媒に分散させ、ピラジンをこの分散液に加えることで {Fe (ピラジン) [Ni (CN)₄] } の組成を有するガス検知材を得ることができる。

[0030] 二価の鉄塩としては、硫酸第二鉄・七水和物、硫酸アンモニウム鉄・六水和物などを用いることができる。テトラシアノニッケル酸塩としては、テトラシアノニッケル酸カリウム・水和物を用いることができる。溶媒としては水とアルコールの混合溶媒を用いることができる。

[0031] 本実施形態のガス検知材の一部、または全体が低スピン状態であることが好ましい。ガス検知材を低スピン状態とする処理方法としては、液体窒素等で十分に冷却したのちに常温に戻す方法、ガス検知材の低スピン状態を誘起させる化学物質に接触させる方法が挙げられる。ガス検知材の低スピン状態を誘起させる化学物質としては、例えばアセトニトリルが挙げられる。

[0032] 本実施形態のガス検知材は、アセトニトリルを含有することが好ましい。ガス検知材がアセトニトリル蒸気と接触すると、結晶内にアセトニトリルを吸着し、低スピン状態を誘起する。このため、アセトニトリルを含有するとガス検知材は低スピン状態を保つことができる。

[0033] 本実施形態のガス検知材に含有されているアセトニトリルは、ダブルショットパイロライザー(フロンティア・ラボ社製)を備えたガスクロマトグラフ質量分析計を用いて確認することができる。

[0034] 図3は、本実施形態に係るガス検知テープの模式図である。図3において、ガス検知テープ10は、検知部11とリファレンス部12からなるガス検知材層13が、支持体14の少なくとも一方の面に設けられている。

[0035] 検知部11のガス検知材は、2価の鉄イオンと、テトラシアノニッケル酸イオンと、ピラジンを構成要素とするホフマン型多孔性配位高分子 {Fe (ピラジン) [Ni (CN)₄] } からなり、柱状の結晶形を有しており、低スピン状態である。ジエチルカーボネートなどのガス存在下ではこのガス検知材がガスを吸収し、赤紫色から橙色へと変化する。一方、リファレンス部12のガス検知材層はガス存在下でも低スピン状態の赤紫色を示すようにす

るため、保護層 15 により被覆することでガス雰囲気と接触するのを防ぐ。もしくは、保護層 15 を用いずに、ガス存在下でも低スピン状態を維持するために、低スピン状態を強力に安定化する物質を吸着させておく。この物質としては、アクリロニトリルが挙げられる。以上のように、ガス存在下において本実施形態のガス検知テープを用いれば、検知部とリファレンス部の色調の違いを視覚的に確認することによって、容易にガスの存在を検知することができる。

[0036] 支持体 14 は、特に限定されないが、例えば濾紙 5 種 C などのセルロース系厚紙を使用することができる。保護層 15 の材質は、特に限定されないが、リファレンス部 12 の検知材層がガス雰囲気と接触するのを防ぐことができればよく、例えばポリ塩化ビニリデンフィルムを用いることができる。

[0037] 支持体のもう一方の面には、粘着層 16、剥離紙 17 をこの順に設層することができる。使用時に剥離紙を剥がしてガス検知の対象となる場所に被着させれば固定することができる。粘着層 16 および剥離紙 17 はそれぞれ既知のものを使用することができる。

[0038] リファレンス部 12 の検知材層は、他の色材で置き換えることも可能である。検知材の高スピン状態あるいは低スピン状態の色と同等の色調を持つ色材を用いれば、ガス検知部 11 の色調変化を視覚的に確認することが可能である。また、リファレンス部 12 を切り離して検知部 11 のみ有するガス検知テープでも、色見本などで色調変化を確認する手段があれば、ガス検知に用いることは可能である。

[0039] 本発明のリチウムイオン二次電池は、前記ガス検知材または前記ガス検知テープがリチウムイオン二次電池外装体表面に被着されていることを特徴とする。図 4 は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の模式図である。

[0040] 本実施形態のリチウムイオン二次電池 20 は、電池部 21 と、前記電池部 21 を収容する外装体 22 とを含む。前記電池部 21 は正極板と、負極板と、その間に介在するセパレータとからなっている。前記電池部 21 は正極板、セパレータ、負極板の順に配置された状態でゼリーロール型 (j e l l y

roll structure) にワインディングされるか、スタック型にラミネーティングされている。

[0041] 前記電池部 21 の各極板と電氣的に結合した正極タブ 23 と負極タブ 24 とは外装体 22 の密閉面 26 の外部に露出されている。前記電極タブ 23、24 が密閉面 26 と接触する部分はそれぞれの絶縁テープ 25 に覆い包まれている。

[0042] ガス検知テープ 10 は外装体 22 の上に貼り付けられている。外装体 22 は、中央部に電池部 21 を収納する非密閉面と袋形状とするために接着してある密閉面からなる。ここで電極露出部を持つ接着部分は密閉面 26 と呼称する。ガス検知テープを貼り付ける場所には特に制限はないが、電解液蒸気や電解液の分解ガスは密閉面 26 付近から漏れ出すことが多く、電極付近は特に剥離しやすいため、密閉面 26 付近に貼り付けるのが好ましい。

[0043] 本実施形態のリチウムイオン二次電池の漏えいガス検知方法は、前記ガス検知テープ 10 をリチウムイオン二次電池外装体表面に被着させ、前記ガス検知材の色相変化によりガス発生を検知することを特徴とする。リチウムイオン二次電池は前述のように環状または鎖状のカーボネート系の電解液を使用しており、ジメチルカーボネートやジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートは比較的沸点が低いため、外装体の密閉が不十分であったり、外装体にピンホール等が発生したりすると、アウトガスとしてそれら電解液成分の蒸気が漏えいする。漏えいガスにガス検知材が触れると、漏えいガス分子を結晶内に吸着すると同時に電子状態が低スピンから高スピンへと変化し、検知部 11 の色調が変化する。リファレンス部 12 との色調の違いを視覚で比較することにより、簡易に漏えいガスを検知することができる。

[0044] また、リファレンス部 12 の無いガス検知テープも使用可能であり、その場合は別途用意した色見本（例えば、塗料標準色 2013 年 G 版、日本塗料工業会製。）を用いて検知部 11 の色調変化を確認することにより、ガス発生を検知することができる。

[0045] 本実施形態のリチウムイオン二次電池の漏えいガス検知方法は、従来技術

のように大型の密閉容器や電源を必要としない。検査工程以外のプロセスにおいても漏えいガスを検知することができる。また、ガス発生によりガスを吸収して高スピン化したガス検知材は、特別な処理をしない限り低スピン状態に戻ることはないことから、輸送、保管している最中に何らかの理由で漏えいガスが発生して不良となったリチウムイオン二次電池を、ユーザーが使用する前に排除することが可能となり有益である。

実施例 1

[0046] 以下本発明をさらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0047] (ガス検知材の製造)

硫酸アンモニウム鉄(Ⅱ)・六水和物 0.24 g、L-アスコルビン酸 0.1 g およびテトラシアノニッケル(Ⅱ)酸カリウム・一水和物 0.15 g を容器中で蒸留水およびエタノールの混合溶媒 240 mL を用いて攪拌し、得られた中間体 $\{Fe[Ni(CN)_4]\}$ の柱状結晶を回収した。この中間体およびピラジン 0.10 g を容器中でエタノールを溶媒として混合し、得られた橙色結晶を回収した (0.11 g)。これをガス検知材とした。走査型電子顕微鏡によって長軸方向の大きさが平均長として $15\ \mu m$ 程度の柱状結晶であることを確認した。ガス検知材の結晶構造は、X線構造解析法によって調べた。また結晶形は、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡によって確認した。スピン状態は、超伝導量子干渉型磁束計 (SQUID) および振動試料型磁力計 (VSM) を用いて確認した。

[0048] (ガス検知材の低スピン化)

ガス検知材 10 mg をビーカーに取り、エタノールを 20 mL 加えて攪拌し、分散溶液を得た。この分散溶液を攪拌しながらスポイトで 2 mL 採取し、吸引濾過器にセットした濾紙 5 種 C (直径 20 mm) 上に流し落とすことで、濾紙 5 種 C 上にガス検知材層を形成した。次いでガス検知材片をアセトニトリル蒸気中に 10 秒間暴露した。これにより、ガス検知材が低スピン状態となり、赤紫色に変化した。

[0049] (ガス検知テープの作製)

前述のガス検知片の裏側に剥離層付き両面粘着テープ（ニチバン製ナイス タックリムカ）を貼り付け、縦5 mm、横20 mm、厚み0.5 mmの小さな短冊状に切り出したのち、検知材層の面積の片側半分をテープのり（PLUS製TG-510D）を接着剤として用いてポリ塩化ビニリデンフィルム（旭化成製サランラップ（登録商標））で覆ってリファレンス部を設け、ガス検知テープを完成させた。

[0050] (ジエチルカーボネートガスの検知)

5リットル用テドラーバッグ中に小型ファンとガス検知テープを入れ、これにジエチルカーボネートを含む空気を送り込んで満たし、ガス検知テープの色調変化を確認した。表1に結果を示す。2000 ppm、200 ppm、40 ppm、20 ppm、4 ppmのジエチルカーボネート含有空気では、いずれもガス検知テープの検知部が橙色に変化し、リファレンス部との色調違いにより容易に確認できた。一方で、ジエチルカーボネートを含まない空気（0 ppm）を送り込んだ場合は、検知部の色は変化せずリファレンス部との色調違いは確認されなかった。これにより、ジエチルカーボネートを色調変化で検知できることが確認された。

[0051] [表1]

ジエチルカーボネート 濃度 (ppm)	検知に要した 時間 (min.)	検知部の色変化
2000	< 1	赤紫→橙
200	< 1	赤紫→橙
40	< 1	赤紫→橙
20	10	赤紫→橙
4	45	赤紫→橙
0	—	なし

[0052] (その他のガスについての検討)

50 mlのスクリー管瓶に有機可燃ガス、もしくは有機溶剤の蒸気で満たし、ガス検知テープを入れて変化を観察した。ガス検知テープを、エチレン、プロピレン、トルエン、キシレン、アセトン、酢酸エチル、テトラヒド

ロフラン、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、アンモニア、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、酢酸、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ジエチルエーテル、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートに暴露した時、赤紫→橙の色変化を確認した。

[0053] (リチウムイオン二次電池の漏えいガス検知)

リチウムイオン二次電池の外装体密閉面付近にガス検知テープを貼り付けたものを10個準備した。そのうちの一つに、外装体にピンホールが発生した状況を想定してニードルによって人工的にピンホールを一つ開け、それぞれユニパックに入れて密封した状態で一時間放置した。リチウムイオン二次電池のガス検知テープを目視で確認したところ、ピンホールを形成したもののガス検知テープの検知部がリファレンス部と異なり橙色に変色していた。そのリチウムイオン二次電池が入ったユニパック中の空気をガスタイトシリンジにて10 μ L採取し、ガスクロマトグラフ（島津製作所GC-2014）を用いて成分分析したところ、ジエチルカーボネートが約400 ppm検出された。一方、ガス検知テープが変色していないリチウムイオン二次電池が入ったユニパック中の空気を採取したところ、電解液由来のガス成分は不検出であった。

実施例 2

[0054] 蒸留水およびエタノールの混合溶媒60 mLを用いること以外は、実施例1と同様にして、ガス検知材を作製した。走査型電子顕微鏡によって長軸方向の大きさが平均長として5 μ m程度の柱状結晶であることを確認した。得られたガス検知材を用い、実施例1と同様にして、ガス検知テープを完成させた。

[0055] (ジエチルカーボネートガスの検知)

実施例2で作製したガス検知テープを用い、実施例1と同様にしてジエチルカーボネートガスの検知を試みたところ、ジエチルカーボネートを色調変化で検知できることが確認された。

比較例 1

- [0056] 蒸留水およびエタノールの混合溶媒 12 mL を用いること以外は、実施例 1 と同様にして、ガス検知材とした。走査型電子顕微鏡によって平面方向の大きさが平均長として $2\ \mu\text{m}$ 程度の鱗片状結晶であることを確認した。得られたガス検知材を用い、実施例 1 と同様にして、低スピン化を行ったが、色の変化をほとんど示さなくなり、それ以上調査することができなかった。

比較例 2

- [0057] 非特許文献に記載の手法を参考にし、以下のように比較用ガス検知材を製した。
- [0058] 硫酸アンモニウム鉄 (II)・六水和物 0.24 g、L-アスコルビン酸 0.1 g、テトラシアノニッケル (II) 酸カリウム・一水和物 0.15 g およびピラジン 0.10 g を容器中で蒸留水およびエタノールの混合溶媒 240 mL を用いて攪拌し、得られた結晶を回収した (0.11 g)。これをガス検知材とした。走査型電子顕微鏡によって一辺の大きさが平均長として $2\ \mu\text{m}$ 程度の立方体結晶であることを確認した。得られたガス検知材を用い、実施例 1 と同様にして、ガス検知材の低スピン化を行ったが、淡い赤紫色に変化し、その状態でしばらく置くと元の橙色に戻ってしまったため、それ以上調査することができなかった。
- [0059] 以上の結果から、実施例のガス検知材は、大型の検査設備を用いず、簡易に漏えいガスを検知することができる。このガス検知材を用いたガス検知テープは、リチウムイオン二次電池に貼り付けることで、簡易に漏えいガスを検知することができる。

符号の説明

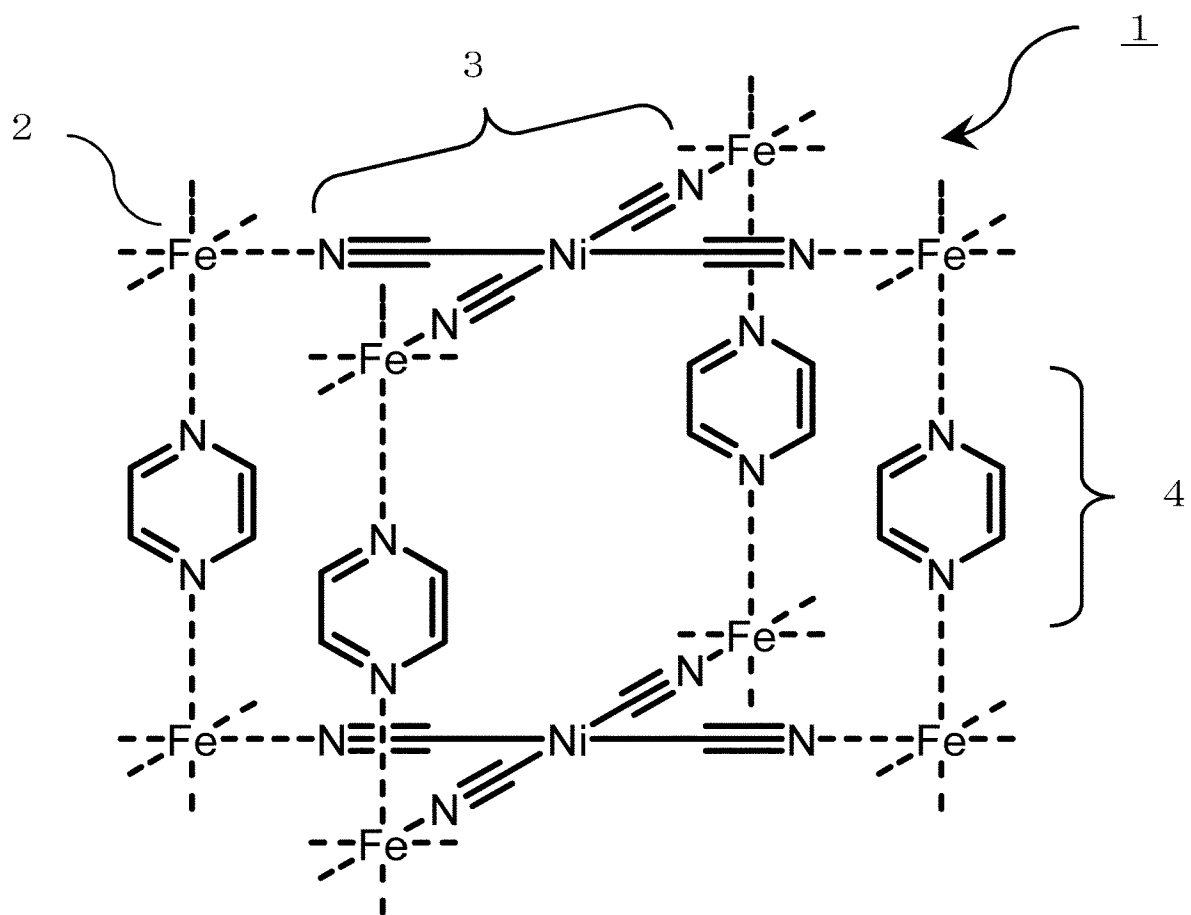
- [0060] 1… {Fe (ピラジン) [Ni (CN)₄]}
2…鉄イオン
3…テトラシアノニッケル酸イオン
4…ピラジン
10…ガス検知テープ

- 1 1 …検知部
- 1 2 …リファレンス部
- 1 3 …ガス検知材
- 1 4 …支持体
- 1 5 …保護層
- 1 6 …粘着層
- 1 7 …剥離紙
- 2 0 …リチウムイオン二次電池
- 2 1 …電池部
- 2 2 …外装体
- 2 3 …正極タブ
- 2 4 …負極タブ
- 2 5 …絶縁テープ
- 2 6 …外装体の密閉面

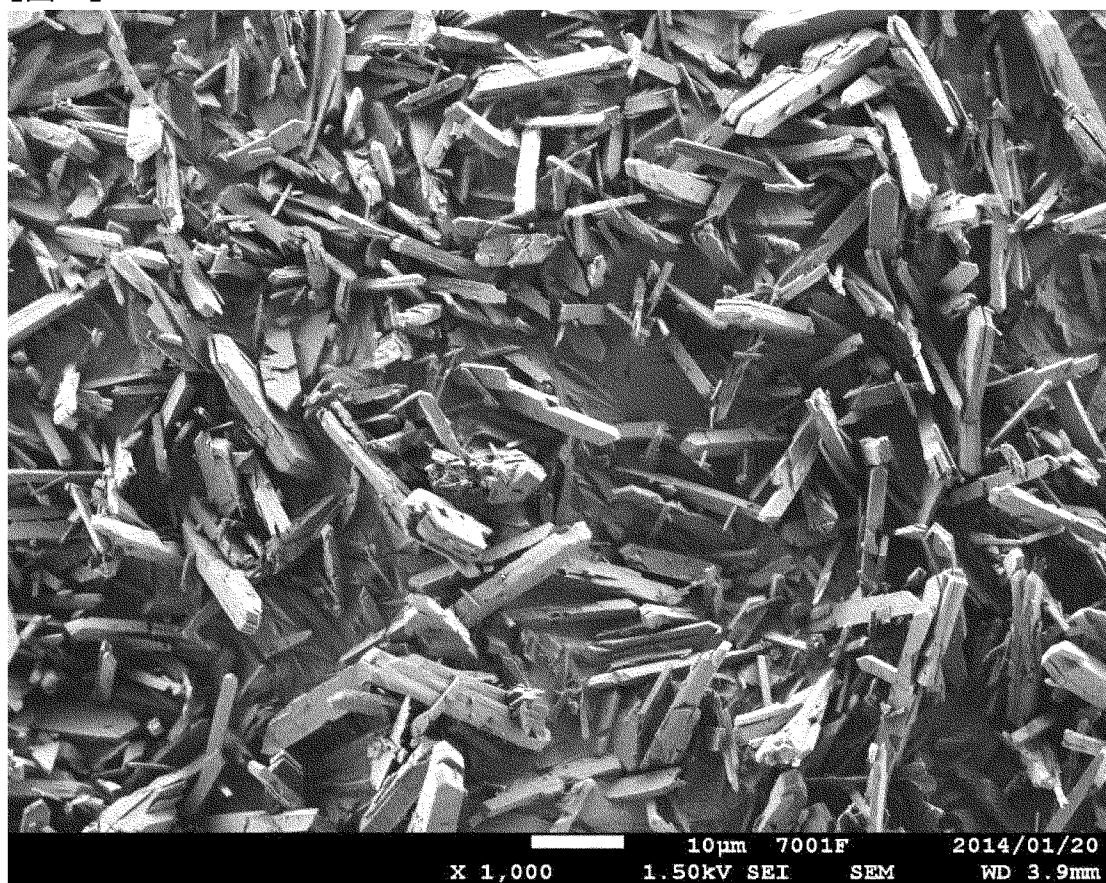
請求の範囲

- [請求項1] 2価の鉄イオンと、テトラシアノニッケル酸イオンと、ピラジンを構成要素とするホフマン型多孔性配位高分子 {Fe (ピラジン) [Ni (CN)₄]} からなり、柱状の結晶形を有していることを特徴とするガス検知材。
- [請求項2] 前記ガス検知材の一部、または全体が低スピン状態であることを特徴とする請求項1に記載のガス検知材。
- [請求項3] 前記ガス検知材が、アセトニトリルを含有することを特徴とする請求項1又は2に記載のガス検知材。
- [請求項4] 支持体の少なくとも一方の面にガス検知材を積層してなるガス検知テープであって、前記ガス検知材は、2価の鉄イオンと、テトラシアノニッケル酸イオンと、ピラジンを構成要素とするホフマン型多孔性配位高分子 {Fe (ピラジン) [Ni (CN)₄]} からなり、柱状の結晶形を有していることを特徴とするガス検知テープ。
- [請求項5] 請求項1に記載の前記ガス検知材または請求項4に記載の前記ガス検知テープが外装体表面に被着されていることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

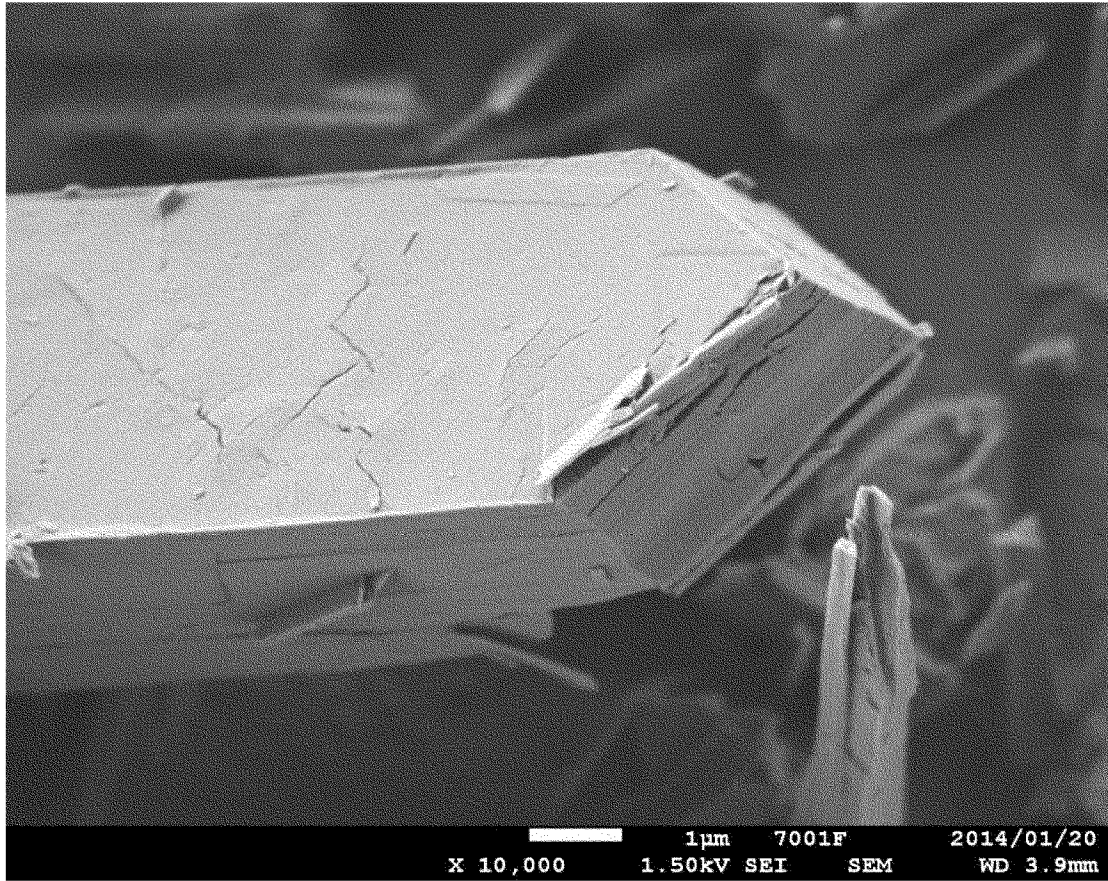
[図1]



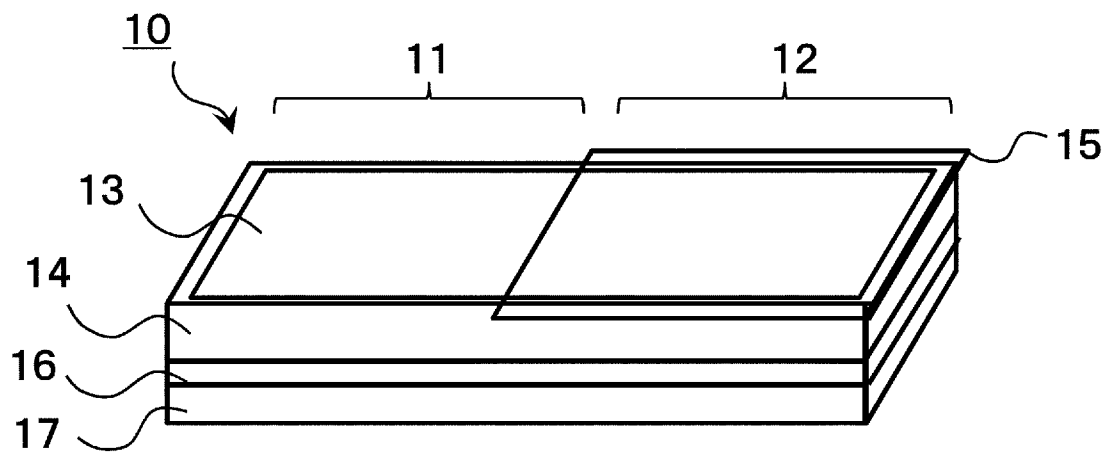
[図2a]



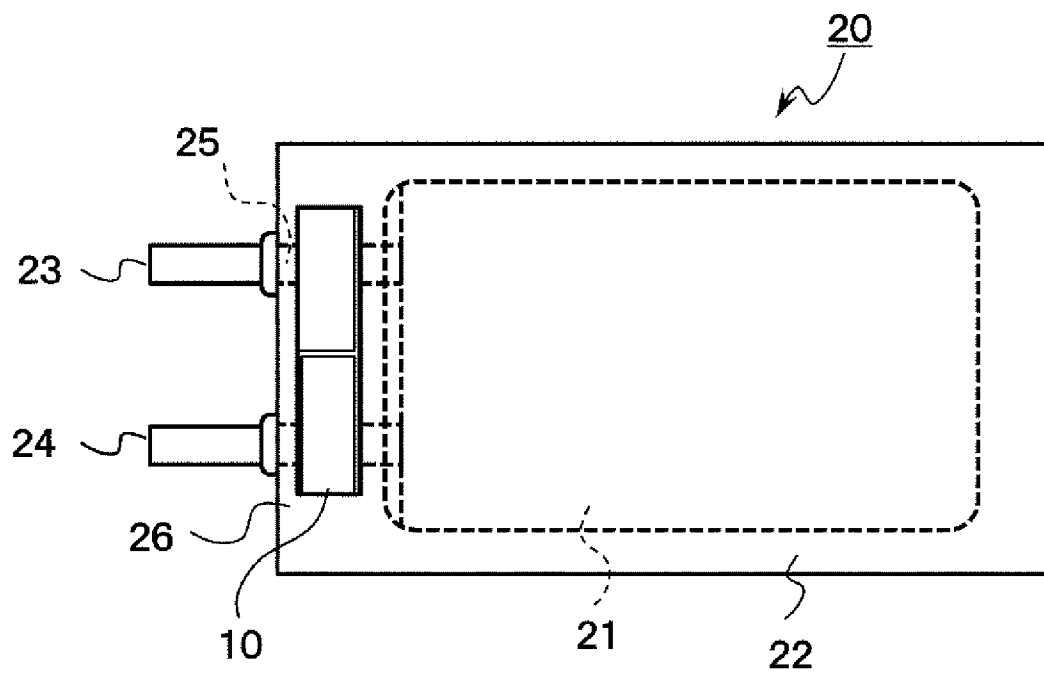
[図2b]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069115

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N31/00(2006.01)i, G01N31/22(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M10/48(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)

G01N31/00, G01N31/22, H01M2/02, H01M10/48

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

CAPLUS/REGISTRY (STN), JSTPLUS (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MUNOZ-LARA Francisco J et al., Fast Detection of Water and Organic Molecules by a Change of Color in an Iron(II) Microporous Spin-Crossover Coordination Polymer, Inorg Chem, 2012, Vol.51 No.24 Page.13078-13080, Abstract	1-5
A	SOUTHON Peter D, Dynamic Interplay between Spin-Crossover and Host-Guest Function in a Nanoporous Metal-Organic Framework Material, J Am Chem Soc, 2009, Vol.131 No.31 Page.10998-11009, Abstract, Introduction	1-5
A	NIEL V et al., Cooperative Spin Crossover Behavior in Cyanide-Bridged Fe(II)-M(II) Bimetallic 3D Hofmann-like Networks (M=Ni, Pd, and Pt), Inorg Chem, 2001, Vol.40 No.16 Page.3838-3839	1-5

☒ 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
04 August 2015 (04.08.15)

Date of mailing of the international search report
18 August 2015 (18.08.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069115

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	HALDER G J et al., Guest-Dependent Spin Crossover in a Nanoporous Molecular Framework Material, Science, 2002, Vol.298 No.5599 Page. 1762-1765, Abstract	1-5
A	BOLDOG Ishtvan et al., Spin-Crossover Nanocrystals with Magnetic, Optical, and Structural Bistability Near Room Temperature, Angew Chem Int Ed, 2008, Vol.47 No.34 Page. 6433-6437, page 6433, left column, 2nd paragraph	1-5
A	Culp, Jeffrey T et al., Effect of Spin-Crossover-Induced Pore Contraction on CO ₂ -Host Interactions in the Porous Coordination Polymers [Fe(pyrazine)M(CN) ₄] (M = Ni, Pt), European Journal of Inorganic Chemistry, 2013, Vol.2013 No.4 Page.511-519, Abstract, Introduction	1-5
A	BARTUAL-MURGUI Carlos et al., Enhanced porosity in a new 3D Hofmann-like network exhibiting humidity sensitive cooperative spin transitions at room temperature, J Mater Chem, 2011, Vol.21 No.20 Page.7217-7222, Abstract	1-5
P,A	BARTUAL-MURGUI Carlos et al., Spin-crossover metal-organic frameworks: promising materials for designing gas sensors, Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices, 2015, Vol.3 No.6 Page.1277-1285, Abstract, Introduction	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G01N31/00(2006.01)i, G01N31/22(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M10/48(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. G01N31/00, G01N31/22, H01M2/02, H01M10/48

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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/REGISTRY (STN), JSTPlus (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
A	MUNOZ - LARA Francisco J et al., Fast Detection of Water and Organic Molecules by a Change of Color in an Iron(II) Microporous Spin-Crossover Coordination Polymer, Inorg Chem, 2012, Vol.51 No.24 Page.13078-13080, Abstract	1-5
A	SOUTHON Peter D, Dynamic Interplay between Spin-Crossover and Host-Guest Function in a Nanoporous Metal-Organic Framework Material, J Am Chem Soc, 2009, Vol.131 No.31 Page.10998-11009, Abstract, Introduction	1-5

☒ 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 4 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 8 . 2 0 1 5

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)

三木 隆

2 J

3 3 1 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 2

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
A	NIEL V et al., Cooperative Spin Crossover Behavior in Cyanide-Bridged Fe(II)-M(II) Bimetallic 3D Hofmann-like Networks (M=Ni, Pd, and Pt), Inorg Chem, 2001, Vol.40 No.16 Page. 3838-3839	1-5
A	HALDER G J et al., Guest-Dependent Spin Crossover in a Nanoporous Molecular Framework Material, Science, 2002, Vol.298 No.5599 Page.1762-1765, Abstract	1-5
A	BOLDOG Ishtvan et al., Spin-Crossover Nanocrystals with Magnetic, Optical, and Structural Bistability Near Room Temperature, Angew Chem Int Ed, 2008, Vol.47 No.34 Page.6433-6437, 6 4 3 3 ページ左欄第2段落	1-5
A	Culp, Jeffrey T et al., Effect of Spin-Crossover-Induced Pore Contraction on CO ₂ -Host Interactions in the Porous Coordination Polymers [Fe(pyrazine)M(CN) ₄] (M = Ni, Pt), European Journal of Inorganic Chemistry, 2013, Vol.2013 No.4 Page.511-519, Abstract, Introduction	1-5
A	BARTUAL-MURGUI Carlos et al., Enhanced porosity in a new 3D Hofmann-like network exhibiting humidity sensitive cooperative spin transitions at room temperature, J Mater Chem, 2011, Vol.21 No.20 Page.7217-7222, Abstract	1-5
PA	BARTUAL-MURGUI Carlos et al., Spin-crossover metal-organic frameworks: promising materials for designing gas sensors, Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices, 2015, Vol.3 No.6 Page.1277-1285, Abstract, Introduction	1-5