

(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
2012年7月19日(19.07.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/096342 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/050484
- (22) 国際出願日: 2012年1月12日(12.01.2012)
- (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 2011-003864 2011年1月12日(12.01.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三洋化成工業株式会社(SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 大高 剛史(OTAKA, Takeshi) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 吉田 文平(YOSHIDA, Bunpei) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 若月 敦史(WAKATSUKI, Atsushi) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP). 竹田 拓馬(TAKEDA, Takuma) [JP/JP]; 〒6050995 京都府京都市東山区一橋野本町1番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).
- (74) 代理人: 古谷 信也(FURUTANI, Shinya); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島二丁目1番27号古谷内外特許事務所 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, 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, 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, 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.
- (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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: ADDITIVE FOR POSITIVE ELECTRODES OF LITHIUM SECONDARY BATTERIES, AND POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERIES

(54) 発明の名称: リチウム二次電池正極用添加剤及びリチウム二次電池用正極

(57) Abstract: Provided are: an additive for positive electrodes, which is capable of increasing the output of a lithium secondary battery and is capable of maintaining cycle characteristics even during high-speed charge and discharge; and a positive electrode for lithium secondary batteries. The additive is an additive for positive electrodes of lithium secondary batteries, which contains, as an essential constituent, a substituted polythiophene (P) that has a repeating unit (D), which is obtained by substituting a hydrogen atom in the 3-position and/or in the 4-position of a thiophene ring with at least one group (f) that is selected from the group consisting of a perfluoroalkylalkoxy group (f1), a perfluoroalkoxy group (f2), a perfluoroalkoxyalkyl group (f3) and an alkyl group (f4) substituted with the group (f1), as at least a part of a thiophene repeating unit.

(57) 要約: リチウム二次電池の高出力化が可能で、かつ高速充放電時でもサイクル特性が維持できる正極用添加剤及びリチウム二次電池用正極を提供する。該添加剤は、チオフェン環の3位及び/又は4位の水素原子がパーフルオロアルキルアルコキシ基(f1)、パーフルオロアルコキシ基(f2)、パーフルオロアルコキシアルキル基(f3)、及び前記(f1)で置換されたアルキル基(f4)からなる群から選ばれる少なくとも1つの基(f)で置換された繰り返し単位(D)をチオフェン繰り返し単位のうちの少なくとも一部として有する置換ポリチオフェン(P)を必須成分とするリチウム二次電池正極用添加剤である。



WO 2012/096342 A1

明 細 書

発明の名称：

リチウム二次電池正極用添加剤及びリチウム二次電池用正極

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム二次電池正極用添加剤及び正極材料に関する。

背景技術

[0002] 近年、電気自動車のニーズに応えるため、リチウム二次電池の高出力化が急務となっている。一般に、電池の高出力化には2つの重要な要素が考えられる。ひとつは電極材料において電子伝導性が高いこと、もうひとつはリチウムイオンの伝導性が高いことである。いずれか一方が劣る場合は、電池の内部抵抗が高くなり十分な出力特性は得られない。内部抵抗の主な原因となる箇所は、イオン伝導と電子伝導の反応界面が集中する電極材料である。

[0003] 一般に、リチウム二次電池の正極材料は、集電体と活物質を結着剤によって結着することで構成されている。結着剤としては結着力の強いポリフッ化ビニリデンが使用されている。しかし、ポリフッ化ビニリデンには電子伝導性がなく、その対策として導電助剤を混合しているが、それでも尚導電性は十分ではない。またリチウムイオンの伝導性もないため高出力化の妨げとなっている。

[0004] 結着剤の導電性を改善するための導電助剤として、ポリアニリン等の導電性高分子化合物を用いることが提案されている（例えば特許文献1）。しかしながら、特許文献1のポリアニリンを結着剤として使用した電極材料は電気化学的安定性に乏しく、保存安定性及びサイクル特性が充分でないという問題点を有していた。

[0005] この問題点を解決するために、電気化学的安定性に優れたポリチオフェンを結着剤として使用した電極材料が提案され、保存安定性及びサイクル特性が改善されている（例えば特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2007-52940号公報

特許文献2：特開2010-135310号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

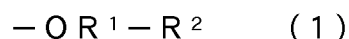
[0007] しかしながら、特許文献2の電極材料は、電気化学的安定性、保存安定性及びサイクル特性が改善されているものの、耐電圧、高温でのサイクル特性に改善の余地がある。

本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、リチウム二次電池の高出力化が可能で、かつ高速充放電時でもサイクル特性が維持できる電極用添加剤及び電極材料を提供することにある。

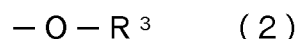
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記の目的を達成すべく検討を行った結果、本発明に到達した。

即ち、本発明は、チオフェン環の3位及び／又は4位の水素原子が下記一般式(1)～(4)でそれぞれ表される基(f1)～(f4)からなる群から選ばれる少なくとも1種の基(f)で置換されたチオフェンの繰り返し単位(D)（以下、繰り返し単位(D)ともいう。）をチオフェン繰り返し単位のうちの少なくとも一部として有する置換ポリチオフェン(P)を必須成分とするリチウム二次電池正極用添加剤（以下、リチウム二次電池正極用添加剤(A)、正極用添加剤(A)、添加剤(A)などともいう。）；及び該添加剤(A)、活物質(B)及び集電体(C)を含有してなるリチウム二次電池用正極；該添加剤(A)を含有してなるリチウム二次電池である。



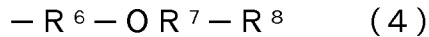
式中、R¹は炭素数1～6のアルキレン基を表し、R²は炭素数1～15のパーフルオロアルキル基を表す。



式中、 R^3 は炭素数1～15のパーフルオロアルキル基を表す。



式中、 R^4 は直鎖又は分岐の炭素数1～6のアルキレン基を表し、 R^5 は炭素数1～15のパーフルオロアルキル基を表す。



式中、 R^6 は直鎖又は分岐の炭素数1～6のアルキレン基を表し、 R^7 は炭素数1～6のアルキレン基を表し、 R^8 は炭素数1～15のパーフルオロアルキル基を表す。

発明の効果

[0009] 本発明のリチウム二次電池正極用添加剤は、電池の出力特性を大幅に向上させ、かつ高速充放電時でのサイクル特性を大幅に改善するという効果を奏する。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明のリチウム二次電池正極用添加剤(A)は、チオフェンの3位及び／又は4位の水素原子が上記一般式(1)～(4)で各表される基(f1)～(f4)からなる群より選ばれる少なくとも1種の基(f)で置換されたチオフェンの繰り返し単位(D)を有する置換ポリチオフェン(P)を必須成分とする。尚、上記(f1)、(f2)、(f3)及び(f4)の記号を付けて列挙される各要素を、本明細書中、それぞれ、パーフルオロアルキルアルコキシ基(f1)、パーフルオロアルコキシ基(f2)、パーフルオロアルコシアルキル基(f3)、及び前記パーフルオロアルキルアルコキシ基(f1)で置換されたアルキル基(f4)ともいう。

[0011] 本発明のリチウム二次電池正極用添加剤(A)は、電子伝導性とリチウムイオン伝導性を兼ね備えた置換ポリチオフェン(P)を必須成分とすることにより従来、導電助剤と活物質の接触点を介して行われていた電子伝導が、添加剤全体を通して行うことができるようになる。

[0012] また、本発明の正極用添加剤(A)は、上記繰り返し単位(D)を有するため、従来の添加剤に比べてリチウムイオン伝導性が改善され、その結果と

して、内部抵抗と電気抵抗が大幅に改善されることにより、出力特性の向上と高電位、高温でのサイクル特性が向上できる。

- [0013] 上記パーフルオロアルキルアルコキシ基 (f 1) としては、炭素数 1~6 のオキシアルキレン基を有し、片末端が炭素数 1~15 のパーフルオロアルキル基であるパーフルオロアルキルアルコキシ基が挙げられる。
- [0014] 上記一般式 (1) における R¹ としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、*n*-、*sec*-、*iso*-ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基及び 1, 4-シクロヘキシレン基等が挙げられる。
- [0015] 上記一般式 (1) における R² としては、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロ-*n*-、*iso*-、*sec*-又は *tert*-ブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロ-2-エチルヘキシル基、パーフルオロノニル基、パーフルオロデシル基、パーフルオロウンデシル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロトリデシル基、パーフルオロテトラデシル基及びパーフルオロペンタデシル基等が挙げられる。
- [0016] (f 1) として好ましいものは、炭素数 1~6 の直鎖又は分岐のパーフルオロアルキルエトキシ基、更に好ましいものは、炭素数 1~4 の直鎖又は分岐のパーフルオロアルキルエトキシ基である。
- [0017] 上記パーフルオロアルコキシ基 (f 2) としては、炭素数 1~15 のパーフルオロアルコキシ基が挙げられる。
- [0018] 上記一般式 (2) における R³ としては、前記 R² で例示したものと同様のものが挙げられる。
- [0019] (f 2) として好ましいものは、炭素数 1~6 の直鎖又は分岐のパーフルオロアルコキシ基、更に好ましいのは、炭素数 1~4 の直鎖又は分岐のパーフルオロアルコキシ基である。
- [0020] 上記パーフルオロアルコキシアルキル基 (f 3) としては、炭素数 1~15 のパーフルオロアルコキシ基で置換された炭素数 1~6 のアルキル基が挙

げられる。

[0021] 上記一般式 (3) における R^4 としては、メチレン基、エチレン基、 n -又は *i s o*-プロピレン基、 n -、*sec*-、*i s o*-ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基及び 1, 4-シクロヘキシレン基等が挙げられる。上記一般式 (3) における R^5 としては、前記 R^2 で例示したものと同様のものが挙げられる。

[0022] (f 3) として好ましいものは、 R^4 としては、炭素数 1~3 の直鎖又は分岐のアルキレン基、 R^5 としては、炭素数 1~6 の直鎖又は分岐のパーフルオロアルキル基であり、更に好ましいのは、 R^4 としては、炭素数 1 又は 2 のアルキレン基、 R^5 としては、炭素数 1~4 の直鎖又は分岐のパーフルオロアルキル基である。

[0023] チオフェンの繰り返し単位 (D) が有する前記パーフルオロアルキルアルコキシ基 (f 1) で置換されたアルキル基 (f 4) における上記一般式 (4) におけるアルキレン基 (R^6) としては、炭素数 1~6 のアルキレン基が挙げられる。

[0024] 上記一般式 (4) における R^6 としては、前記 R^4 で例示したものと同様のものが挙げられる。

上記一般式 (4) における R^7 としては、前記 R^1 で例示したものと同様のものが挙げられる。

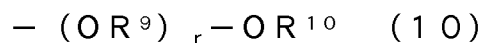
上記一般式 (4) における R^8 としては、前記 R^2 で例示したものと同様のものが挙げられる。

[0025] (f 4) として好ましいものは、 R^6 としては、炭素数 1~3 の直鎖又は分岐のアルキレン基、 R^7 としては、エチレン基、 R^8 としては、炭素数 1~6 の直鎖又は分岐のパーフルオロアルキル基であり、更に好ましいのは、 R^6 としては、炭素数 1 又は 2 のアルキレン基、 R^8 としては、炭素数 1~4 の直鎖又は分岐のパーフルオロアルキル基である。

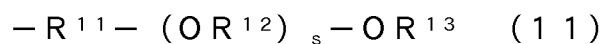
[0026] 基 (f) としては、電池出力特性の観点から、(f 1) であることが好ましく、更に好ましくは、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、2, 2, 3

、3、3-ペンタフルオロプロポキシ基、2、2、3、3、4、4、4-ヘプタフルオロブトキシ基、2、2、3、3、4、4、5、5、5-ノナフルオロペントキシ基、3、3、3-トリフルオロ-1-プロポキシ基、4、4、4-トリフルオロ-1-ブトキシ基又は5、5、5-トリフルオロ-1-ペントキシ基である。

[0027] 本発明における置換ポリチオフェン(P)は、下記一般式(10)で表される基(h1)及び下記一般式(11)で表される基(h2)からなる群から選ばれる少なくとも1種の基(h)で置換されたチオフェンの繰り返し単位(F)を含んでいても良い。



式中、rは0~5の整数である。R⁹は直鎖又は分岐の炭素数2~4のアルキレン基、R¹⁰は直鎖又は分岐の炭素数1~12のアルキル基である。



式中、sは0~5の整数である。R¹²は直鎖又は分岐の炭素数2~4のアルキレン基、R¹³は直鎖又は分岐の炭素数1~12のアルキル基である。R¹¹は直鎖又は分岐の炭素数1~4のアルキレン基である。

[0028] 上記一般式(10)又は(11)におけるOR⁹及びOR¹²は、それぞれ独立にオキシエチレン基、オキシプロピレン基又はオキシブチレン基を表し、導電性の観点から好ましいのはオキシエチレン基である。

[0029] 上記一般式(10)又は(11)におけるR¹⁰及びR¹³は、例えば、メチル基、n-又はiso-プロピル基、n-、iso-、sec-又はtert-ブチル基、n-又はiso-ペンチル基、シクロペンチル基、n-又はiso-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-又はiso-ヘプチル基、n-又はiso-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-又はiso-ノニル基、n-又はiso-デシル基、n-又はiso-ウンデシル基及びn-又はiso-ドデシル基を表す。

[0030] 一般式(10)においてrが1以上の場合、R¹⁰として導電性の観点から好ましいのは、炭素数1~6の直鎖又は分岐のアルキル基、更に好ましいの

は、炭素数 1～4 の直鎖又は分岐のアルキル基である。r が 0 の場合、 R^{10} として導電性の観点から好ましいのは、炭素数 3～12 の直鎖又は分岐のアルキル基、更に好ましいのは、炭素数 6～12 の直鎖又は分岐のアルキル基である。

[0031] 一般式 (11) において s が 1 以上の場合、 R^{13} として導電性の観点から好ましいのは、炭素数 1～6 の直鎖又は分岐のアルキル基、更に好ましいのは、炭素数 1～4 の直鎖又は分岐のアルキル基である。s が 0 の場合、 R^{13} として導電性の観点から好ましいのは、炭素数 3～12 の直鎖又は分岐のアルキル基、更に好ましいのは、炭素数 6～12 の直鎖又は分岐のアルキル基である。

[0032] 上記一般式 (11) における R^{11} は、例えば、メチレン基、1, 2-又は 1, 3-プロピレン基及び 1, 2-, 1, 3-, 2, 3-又は 1, 4-ブチレン基を表し、溶剤溶解性及び導電性の観点から好ましいのは、炭素数 1～3 の直鎖又は分岐のアルキレン基、更に好ましいのは、炭素数 1 又は 2 のアルキレン基である。

[0033] 上記一般式 (10) 又は一般式 (11) における r 及び s はそれぞれ独立に 0～5 の整数である。r は、溶剤溶解性及び導電性の観点から、1～5 であることが好ましく、更に好ましくは、2～5 である。s は、溶剤溶解性及び導電性の観点から、0～4 であることが好ましく、更に好ましくは、0～3 である。

[0034] 置換ポリチオフェン (P) 中の上記チオフェンの繰り返し単位 (D) の含有量は、溶剤溶解性の観点から、好ましくは 30～100 モル%、更に好ましくは 35～100 モル%、特に好ましくは 40～100 モル% である。

[0035] 置換ポリチオフェン (P) 中の上記基 (h) で置換されたチオフェンの繰り返し単位 (F) の含有量は、耐電圧、高温でのサイクル特性の観点から、好ましくは 0～50 モル%、更に好ましくは 10～40 モル%、特に好ましくは 10～30 モル% である。

[0036] 本発明における置換ポリチオフェン (P) は、置換されていないチオフェ

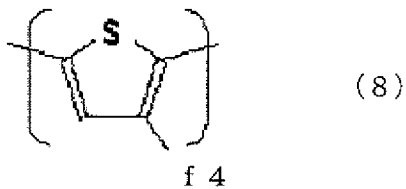
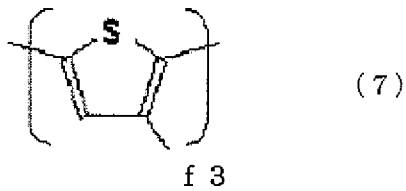
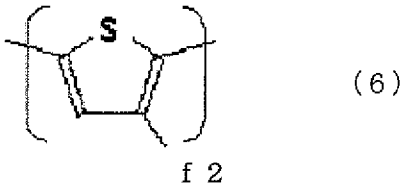
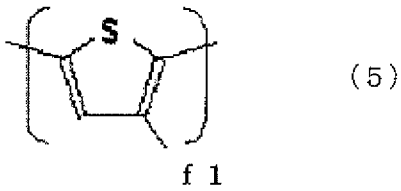
ンの繰り返し単位を含んでいてもよい。

[0037] チオフェンの繰り返し単位 (D) としては、チオフェン環の3位及び4位に結合した基が、水素原子と基 (f) との組み合わせ、互いに異なる基 (f) 同士との組み合わせ又は基 (f) と基 (h) との組み合わせである。

[0038] チオフェンの繰り返し単位 (D) として、導電性及び溶剤溶解性の観点から好ましいのは、下記一般式 (5) で表されるチオフェンの繰り返し単位 (D1)、一般式 (6) で表されるチオフェンの繰り返し単位 (D2)、一般式 (7) で表されるチオフェンの繰り返し単位 (D3) 一般式 (8) で表されるチオフェンの繰り返し単位 (D4) である。(D1) ~ (D4) からなる群から選ばれる少なくとも1種を繰り返し単位として有する置換ポリチオフェンを (P1) とする。(P1) として好ましいものは、溶剤溶解性及び合成の容易性の観点から、(D1) 又は (D4) を50~100モル%、更に好ましくは60~100モル%、特に好ましくは70~100モル%含有するものである。

[0039]

[化1]



[0040] 本発明における置換ポリチオフェン（P）は、それぞれのチオフェンの繰り返し単位に相当するモノマーのアニオン重合や酸化重合等、公知の方法等で合成することができる。以下、合成のためのこれらのモノマーを説明する。

[0041] 置換されたチオフェンの繰り返し単位（D）に相当するモノマーとしては、チオフェン環の3位及び／又は4位がパーフルオロアルキルアルコキシ基（f 1）、パーフルオロアルコキシ基（f 2）、パーフルオロアルコキシアルキル基（f 3）、又は前記パーフルオロアルキルアルコキシ基（f 1）で置換されたアルキル基（f 4）で置換され、2位と5位がハロゲン原子で置換されたチオフェン等が挙げられる。

[0042] チオフェン環の3位がパーフルオロアルキルアルコキシ基 (f 1) で置換されたモノマーの具体例としては、以下のチオフェン (d 1) の2位と5位をハロゲン原子で置換したチオフェン等が挙げられる。チオフェン (d 1) としては、3-(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロ-1-ヘキシルオキシ) チオフェン、3-(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロ-1-オクチルオキシ) チオフェン、3-(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロ-1-デシルオキシ) チオフェン、3-(4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロ-1-ペンチルオキシ) チオフェン、3-(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロ-1-ヘプチルオキシ) チオフェン、3-(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-トリデカフルオロ-1-ノニルオキシ) チオフェン又は3-(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 11-ヘプタデカフルオロ-1-ウンデシルオキシ) チオフェン等が挙げられる。

[0043] チオフェン環の3位がパーフルオロアルコキシ基 (f 2) で置換されたモノマーの具体例としては、以下のチオフェン (d 2) の2位と5位をハロゲン原子で置換したチオフェン等が挙げられる。チオフェン (d 2) としては、3-パーフルオロメトキシチオフェン、3-パーフルオロエトキシチオフェン、3-パーフルオロプロポキシチオフェン、3-パーフルオロブトキシチオフェン、3-パーフルオロペンチルオキシチオフェン、3-パーフルオロヘキシルオキシチオフェン、3-パーフルオロヘプチルオキシチオフェン、3-パーフルオロオクチルオキシチオフェン、3-パーフルオロノニルオキシチオフェン、3-パーフルオロデシルオキシチオフェン、3-パーフルオロウンデシルオキシチオフェン及び3-パーフルオロドデシルオキシチオフェン等が挙げられる。

[0044] パーフルオロアルコキシアルキル基 (f 3) で置換されたモノマーの具体例としては、以下のチオフェン (d 3) の2位と5位をハロゲン原子で置換

したチオフェン等が挙げられる。チオフェン（d 3）としては、3-パーフルオロメトキシメチルチオフェン、3-パーフルオロエトキシメチルチオフェン、3-パーフルオロプロポキシメチルチオフェン、3-パーフルオロブトキシメチルチオフェン、3-パーフルオロペンチルオキシメチルチオフェン、3-パーフルオロヘキシルオキシメチルチオフェン、3-パーフルオロヘプチルオキシメチルチオフェン、3-パーフルオロオクチルオキシメチルチオフェン、3-パーフルオロノニルオキシメチルチオフェン、3-パーフルオロデシルオキシメチルチオフェン、3-パーフルオロウンデシルオキシメチルチオフェン、3-パーフルオロドデシルオキシメチルチオフェン、3-パーフルオロトリデシルオキシメチルチオフェン、3-パーフルオロテトラデシルオキシメチルチオフェン、3-パーフルオロペンタデシルオキシメチルチオフェン、3-（2-パーフルオロヘキシルオキシエチル）チオフェン、3-（3-パーフルオロヘキシルオキシプロピル）チオフェン及び3-（4-パーフルオロヘプチルオキシブチル）チオフェン等が挙げられる。

[0045] 前記パーフルオロアルキルアルコキシ基（f 1）で置換されたアルキル基（f 4）で置換されたモノマーの具体例としては、以下のチオフェン（d 4）の2位と5位をハロゲン原子で置換したチオフェン等が挙げられる。チオフェン（d 4）としては、3-（4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロ-2-オキサペンチル）チオフェン、3-（4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ヘプタフルオロ-2-オキサヘキシル）チオフェン、3-（5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ノナフルオロ-2-オキサオクチル）チオフェン、3-（5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-トリデカフルオロ-2-オキサデシル）チオフェン及び3-（5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 12-ヘプタデカフルオロ-2-オキサドデシル）チオフェン等が挙げられる。

[0046] チオフェン環の3位及び4位が基（f）で置換されたモノマーの具体例としては、以下のチオフェン（d 5）の2位と5位をハロゲン原子で置換した以下のチオフェン等が挙げられる。チオフェン（d 5）としては、3-（4

, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロ-1-ヘプチルオキシ)-4-パーフルオロエトキシチオフエン、3-パーフルオロエトキシメチル-4-(4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロ-2-オキサペンチル)チオフエン、3-(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-トリデカフルオロ-1-ノニルオキシ)-4-(5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-トリデカフルオロ-2-オキサデシル)チオフエン等が挙げられる。

[0047] 置換されていないチオフエンの繰り返し単位に相当するモノマーとしては、2位と5位がハロゲン原子で置換されたチオフエンが挙げられる。

[0048] 基(h)で置換されたチオフエンの繰り返し単位(F)に相当するモノマーとしては、3-ヘキシルオキシチオフエン、3-(2, 5-ジオキサヘプチル)チオフエン、3-(1, 3-ジオキソペンチル)-4-メトキシチオフエンの2位と5位がハロゲン原子で置換されたモノマー等が挙げられる。

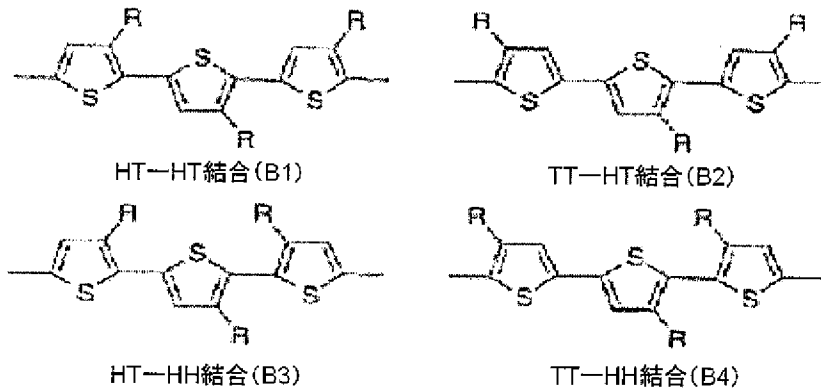
[0049] 本発明における置換ポリチオフエン(P)の立体規則性(RR)は、通常50%以上、導電性の観点から好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上である。なお、RRは、置換基(f)に基づくものであって、置換ポリチオフエン(P)のチオフエン環の3位及び4位に結合した基が、水素原子と基(f)との組み合わせ、互いに異なる基(f)同士の組み合わせ、基(f)と基(h)との組み合わせ又は基(f)と後述する基(g)との組み合わせの場合に適用される。

[0050] 本発明における立体規則性(Regioregularity:RR)の定義を以下に説明する。

置換ポリチオフエン(P)の結合の種類は代表例として水素原子と基(f)との組み合わせを表す下記の一般式に示すように、HT-HT結合(B1)、TT-HT結合(B2)、HT-HH結合(B3)、TT-HH結合(B4)の4種類ある。尚ここで、HTはヘッドtoテール、TTはテールtoテール、HHはヘッドtoヘッドの略称である。

[0051]

[化2]



[0052] 上記4つの結合形式の化学式中のRは、パーフルオロアルキルアルコキシ基 (f 1)、パーフルオロアルコキシ基 (f 2)、パーフルオロアルコキシアルキル基 (f 3)、及び前記パーフルオロアルキルアルコキシ基 (f 1) で置換されたアルキル基 (f 4) を表す。

[0053] 本発明における立体規則性 (RR) は、置換ポリチオフェン (P) 中のHT-HT結合 (ヘッド to テール-ヘッド to テール結合) の割合 (%) で定義され、下記数式 (1) により算出される。

$$\text{立体規則性 (RR)} = b_1 \times 100 / (b_1 + b_2 + b_3 + b_4) \quad \text{数式 (1)}$$

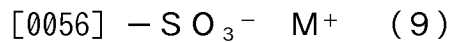
ただし、 b_1 : HT-HT結合の個数、 b_2 : TT-HT結合の個数、 b_3 : HT-HH結合の個数、 b_4 : TT-HH結合の個数を表す。

[0054] 具体的には、これらの結合が有するプロトンは、核磁気共鳴法 ($^1\text{H-NMR}$) でそれぞれ特有のケミカルシフト (δ) を示すので、4種類の結合に該当するケミカルシフトの積分値から算出することができる。一般式 (5) で表されるチオフェンの繰り返し単位 (D1) を有する置換ポリチオフェンの場合、具体的には、 $B_1 : \delta = 6.98$ 、 $B_2 : \delta = 7.00$ 、 $B_3 : \delta = 7.02$ 、 $B_4 : \delta = 7.05$ を示す。よって B_1 、 B_2 、 B_3 、 B_4 特有のケミカルシフトにおける積分値 S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4 を計算し、その積分値の和に対する B_1 特有のケミカルシフトにおける積分値 S_1 の割合 (%) から立体規則性 (RR) を下記数式 (2) を用いて算出する。

$$\text{立体規則性 (RR)} = S_1 \times 100 / (S_1 + S_2 + S_3 + S_4)$$

数式 (2)

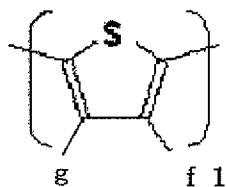
[0055] 上述の通り、置換ポリチオフェン (P) は、チオフェンの繰り返し単位 (D1)、(D2)、(D3) 又は (D4) を有することにより溶剤可溶となるが、(P) 中の一つ又は複数のチオフェン繰り返し単位に、更に下記一般式 (9) で表されるスルホニウム基 (g) を導入することにより、水との親和性が高まり、水分散性の置換ポリチオフェン (P2) とすることができる。このような置換ポリチオフェンとして好ましいのは、下記一般式 (12) ~ (15) で表されるチオフェンの繰り返し単位 (E1) ~ (E4) からなる群から選ばれる少なくとも1種のチオフェンの繰り返し単位 (E) 及び繰り返し単位 (D) を有する置換ポリチオフェン (P2) が挙げられる。



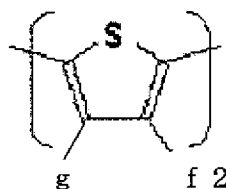
式中、M⁺は、アルカリ金属カチオン又はプロトンである。

[0057]

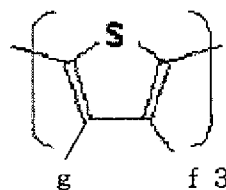
[化3]



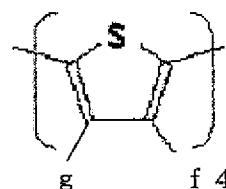
(12)



(13)



(14)



(15)

[0058] 一般式 (9) における M^+ は、アルカリ金属カチオン（リチウムカチオンイオン、ナトリウムイオン及びカリウムイオン等）又はプロトンを表す。 M^+ は水への分散性の観点からアルカリ金属カチオンであることが好ましく、電解質に対する安定性の観点から更に好ましいのはリチウムイオンである。

[0059] チオフェンの繰り返し単位 (D) とチオフェンの繰り返し単位 (E) とを有する置換ポリチオフェン (P2) は、置換ポリチオフェン (P1) をスルホン化試薬によりスルホン化することにより製造することができる。スルホン化試薬としては、モノクロロ硫酸、発煙硫酸及び濃硫酸等を挙げることができるがこれらに限定されない。

[0060] 置換ポリチオフェン (P2) 中のチオフェンの繰り返し単位 (E) の含有

量は、水分散性、導電性及び合成の容易性の観点から、通常5～70モル%であり、好ましくは30～60モル%、更に好ましくは50～60モル%である。

[0061] 置換ポリチオフェン（P2）中のチオフェンの繰返し単位（D）の含有量は、水分散性、導電性及び合成の容易性の観点から、通常30～95モル%、好ましくは40～70モル%、更に好ましくは40～50モル%である。

[0062] 本発明における置換ポリチオフェン（P）として、導電性の観点から好ましいのは、置換ポリチオフェン（P1）であり、有機溶剤を使用しないという環境負荷の観点から好ましいのは、置換ポリチオフェン（P2）である。

[0063] 本発明における添加剤（A）には、必要に応じて結着力を補助する高分子化合物や導電助剤を混合してもよい。結着力を補助する高分子化合物を使用する際、置換ポリチオフェン（P）を後述の有機溶剤に溶解して使用する場合は、有機溶剤に可溶性の高分子化合物を混合することができ、また、置換ポリチオフェン（P）を水に分散させて使用する場合は、水溶性高分子化合物を混合することができる。

[0064] 有機溶剤に可溶性の高分子化合物としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体及びフッ化ビニリデン-パーフルオ

ロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体等を挙げる事ができる。これらの中で特に好ましいのは、高分子化合物中での本発明における置換ポリチオフェン（P）の分散性の観点から、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）である。

[0065] 水溶性高分子化合物としては、例えば、セルロース誘導体、ポリ（メタ）アクリル酸類、ポリビニルアルコール、ポリビニルスルホン酸、ポリビニリデンフルオライド、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキシド、ポリアクリルアミド、ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド、ポリ-N, N-ジメチルアクリルアミド及びポリオキシエチレン及びポリエチレンイミン等が挙げられる。

[0066] 特にセルロース誘導体としては、カルボキシメチルセルロース（Li塩、Na塩、K塩又はNH₄塩を含む）、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテートブチレート、酸化スターチ及びりん酸化スターチが挙げられる。

[0067] また、ポリ（メタ）アクリル酸類としては、（メタ）アクリル酸の単独重合体、（メタ）アクリル酸とイタコン酸及び／又はマレイン酸等の共重合体、並びにこれらのLi塩、Na塩、K塩又はNH₄塩等が挙げられる。

[0068] これらの中で好ましいのはセルロース誘導体、更に好ましいのはカルボキシメチルセルロース、特に好ましいのはカルボキシメチルセルロース塩である。

[0069] 添加剤（A）中の結着力を補助する高分子化合物の含有量は、通常0～80重量%であり、好ましくは1～50重量%である。高分子化合物の含有量が多すぎると出力の低下等が起こるため好ましくない。

[0070] 本発明の添加剤（A）に混合することができる導電助剤は、用いる正極材料の充放電電位において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば特に限定されない。導電助剤としては、例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛等）、人造黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック及びサーマルブ

ラック等のカーボンブラック類、カーボンナノチューブ、炭素繊維及び金属繊維等の導電性繊維類、フッ化カーボン、銅、ニッケル、アルミニウム及び銀等の金属粉末類、酸化亜鉛及びチタン酸カリウム等の導電性ウイスキー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物、ポリフェニレン誘導体等の有機導電性材料等並びにこれらの混合物が挙げられる。これらの導電剤の内、人造黒鉛、アセチレンブラック及びニッケル粉末が特に好ましい。

[0071] 添加剤 (A) 中の導電助剤の含有量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、更に好ましくは1～30重量%である。カーボンやグラファイトでは、2～15重量%が特に好ましい。

[0072] 本発明のリチウム二次電池用正極は、添加剤 (A)、活物質 (B) 及び集電体 (C) を含有する。

[0073] 本発明のリチウム二次電池用正極は、添加剤 (A) と活物質 (B) と溶媒とを混練した後、この混練物を集電体 (C) に塗布して乾燥させることにより得ることができる。

[0074] 具体的には、添加剤 (A) と活物質 (B) とを所望の比率で混合し、これに溶媒を加えてスラリー状の混練物を得る。得られた混練物を、アルミ箔等の集電体 (C) に塗工して乾燥させ、更に必要に応じて所定の圧力でプレスして、電極とする。尚、混練物を乾燥する際の乾燥温度は、100～150℃とすることが好ましく、120～140℃とすることが更に好ましい。乾燥温度が100℃未満の場合は、電極材料中に残存する溶媒の分量が多くなる場合があり、電池の特性に悪影響を及ぼすことがある。また、150℃を超えると、添加剤 (A) の分解 (炭化) が生じ易く、やはり電池の特性に悪影響を及ぼすことがある。

[0075] 活物質 (B) としては、リチウム遷移金属複合酸化物を用いることができ、例えば、 Li_xFePO_4 、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (但し、Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb及びBから選

ばれる少なくとも1種の原子、 x は0~1.2の数、 y は0~0.9の数、 z は2.0~2.3の数である。)等が挙げられる。ここで、上記の x の値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。この中でも、コストの観点から Li_xFePO_4 又は Li_xCoO_2 が好ましく、更に160度以上の高温であっても発熱分解しないという安全性の観点から Li_xFePO_4 が好ましい。

[0076] 本発明における活物質(B)に対する添加剤(A)の量は、通常1~20重量%であり、好ましくは3~10重量%、更に好ましくは3~5重量%である。結着剤が少なすぎると活物質を十分に接着することができず、多すぎると電池のエネルギー密度が低下するため好ましくない。

[0077] 本発明の添加剤(A)と活物質(B)を混練するときの溶媒は、添加剤(A)に含まれる置換ポリチオフェン(P)が置換ポリチオフェン(P1)であるときは、沸点が150℃未満の有機溶剤が好ましく、置換ポリチオフェン(P2)であるときは水であることが好ましい。

[0078] 有機溶媒としては、沸点が150℃未満のものが好ましい。沸点が150℃以上であると乾燥工程で電極材料中に残存する溶媒の分量が多くなる場合があり、電池の特性に悪影響を及ぼすことがある。このような有機溶剤としては、1-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、テトラヒドロフラン(以下、THFと略記)、1,3-ジオキサラン、1,4-ジオキサン及びトルエン等が上げられる。この中でも置換ポリチオフェン(P)の溶解性の観点から1-メチル-2-ピロリドン及び1,3-ジオキサランが好ましい。

[0079] 本発明の正極を作製するときの溶媒の量としては活物質(B)に対して50~300重量%であり、好ましくは50~100重量%である。溶媒が少なすぎると活物質(B)と添加剤(A)を十分混練することができず、多すぎると電極材料中に残存する溶媒の分量が多くなる場合があり、電池の特性に悪影響を及ぼすことがあるため好ましくない。

[0080] 本発明で使用される集電体(C)としては、用いる正極の充放電電位にお

いて化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に限定されず、例えば、材料としてステンレス鋼、アルミニウム、チタン、炭素及び導電性樹脂等の他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、あるいはチタンを処理した合金等が用いられる。これらの内、特に好ましいのは、アルミニウム及びアルミニウム合金である。これらの材料は、その表面を酸化して用いることもできる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。

[0081] 集電体 (C) の形状としては、箔の他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群及び不織布体の成形体等が挙げられる。

集電体の厚みは、特に限定されないが、1～500 μ mであることが好ましい。

[0082] このような正極を用いることにより、本発明のリチウム二次電池を得ることができる。

実施例

[0083] 以下、実施例及び比較例により本発明を更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

[0084] <製造例1>

ポリ {3-(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロ-1-ヘプチルオキシ)チオフエン} (P1-1) の合成:

(1) 3-(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロ-1-ヘプチルオキシ)チオフエンの合成;

N, N-ジメチルホルムアミド7部に水素化ナトリウム(60%パラフィン分散) 2.41部を分散させ、そこに3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロ-1-ヘキサノール[アルドリッチ社製] 15.92部を滴下した。反応溶液は発泡し白濁した。発泡が収まったところで、反応溶液に3-ブロモチオフエン(アルドリッチ社製) 4.91部とヨウ化銅(I) 0.115部を順に加えた。

反応溶液を110℃まで加熱し2時間反応させた。反応終了後、室温まで放冷し1Mの塩化アンモニウム水溶液30部を加え、酢酸エチル30部を使って分液ロートに移した後、水層を分離した。更に有機層を蒸留水30部で2回洗浄した後、酢酸エチルを留去し、3-(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロ-1-ヘプチルオキシ)チオフェン9.39部(収率90%)を得た。

[0085] (2) 2, 5-ジブロモ-3-(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロ-1-ヘプチルオキシ)チオフェンの合成;

上記の3-(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロ-1-ヘプチルオキシ)チオフェン9.39部とN-ブロモスクシンミド9.90部をTHF30部に溶解させ、室温で2時間反応させた。

酢酸エチル50部を使ってグラスフィルターで沈殿物を除去し、THFと酢酸エチルを留去した。得られた混合物をシリカゲルカラムで精製することにより2, 5-ジブロモ-3-(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロ-1-ヘプチルオキシ)チオフェン10.80部(収率79%)を得た。

[0086] (3) ポリ{3-(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロ-1-ヘプチルオキシ)チオフェン}(P1-1)の合成;

上記の2, 5-ジブロモ-3-(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロ-1-ヘプチルオキシ)チオフェン10.80部をTHF30部に溶かした後、メチルマグネシウムブロマイドTHF溶液21.21部を加え、75℃で30分反応させた。その反応溶液に[1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]-ジクロロニックル(II)0.116部を加え75℃のまま更に2時間反応させた。

反応溶液を室温まで放冷した後、メタノール5部を加えた。反応混合物をソックスレー抽出機に移し、メタノール150部とクロロホルム150部とアセトン150部で順に洗浄した。最後に残留物を1-メチル-2-ピロリドン150部で抽出し、溶剤を留去してポリ{3-(4, 4, 5, 5, 6,

6, 7, 7, 7-ノナフルオロ-1-ヘプチルオキシ) チオフェン} (P 1-1) 2. 95部 (収率40%、全収率28%) を得た。前述の¹H-NMRを用いた方法で算出した立体規則性は96.3%であった。

[0087] <製造例2>

ポリ {3-(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-トリデカフルオロ-1-ノニルオキシ) チオフェン} (P 1-2) の合成:

3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロ-1-ヘキサノール 15. 92部の代わりに3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロ-1-オクタノール [東京化成工業 (株) 製] 20. 23部を使用したこと以外は製造例1と同様にして立体規則性が95.6%であるポリ {3-(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-トリデカフルオロ-1-ノニルオキシ) チオフェン} (P 1-2) 3. 05部を得た (全収率25%)。

尚、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロ-1-ヘキサノールを3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロ-1-オクタノールに変更するに際して、反応成分のモル比及び非反応成分 (溶剤等) の重量比が、製造例1における場合と同等となるように各原料の量を調整して操作を行った。以下の製造例3、5~7及び9~11についても同様に行った。

[0088] <製造例3>

ポリ {3-(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 11-ヘプタデカフルオロ-1-ウンデシルオキシ) チオフェン} (P 1-3) の合成:

3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロ-1-ヘキサノール 15. 92部の代わりに3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロ-1-デカノール [東京化成工業 (株) 製] 23. 55部を使用したこと以外は製造例1と同様にして立体規則性が96.6%であるポリ {3-(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7

, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 11-ヘプタデカフルオロ-1-ウンデシルオキシ)チオフェン} (P1-3) 3.51部を得た (全収率25%)。

[0089] <製造例4>

ポリ {3-(4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロ-2-オキサペンチル)チオフェン} (P1-4) の合成:

(1) 3-ブロモメチルチオフェンの合成;

3-メチルチオフェン [東京化成工業 (株) 製] 5部 (50.9 mmol)、N-ブロモスクシンイミド 9.97部 (56.0 mmol)、ジベンゾイルパーオキサイド [東京化成工業 (株) 製] 0.12部 (0.50 mmol) をベンゼン 30部に溶解させた後 100°Cまで昇温し、4時間反応させた。反応終了後、室温まで放冷し、1Mのチオ硫酸ナトリウム水溶液 30部を加え分液ロートに移した後、水層を分離した。更に有機層を蒸留水 30部で2回洗浄した後、ベンゼンを留去し、3-ブロモメチルチオフェン 6.32部 (35.7 mmol) (収率70.1%) を得た。

[0090] (2) 3-(4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロ-2-オキサペンチル)チオフェンの合成;

2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール 5.89部 (39.3 mmol) を THF 15部に溶解させ、そこに水素化ナトリウム (60%パラフィン分散) 1.57部 (39.3 mmol) を加えた。上記の3-ブロモメチルチオフェン 6.32部 (35.7 mmol) を THF 15部に溶かし2時間かけて滴下した後、100°Cまで昇温し4時間反応させた。反応終了後、室温まで放冷し、蒸留水 30部を加え分液ロートに移した後、水層を分離した。更に有機層を蒸留水 30部で2回洗浄した後、THFを留去し、得られた混合物をシリカゲルカラムで精製することにより3-(4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロ-2-オキサペンチル)チオフェン 7.47部 (30.35 mmol) (収率85%) を得た。

[0091] (3) 2, 5-ジブロモ-3-(4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロ-2

ーオキサペンチル) チオフェンの合成；

上記の3-(4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロ-2-オキサペンチル) チオフェン7.47部(30.35 mmol)とN-ブロモスクシンイミド11.07部(62.21 mmol)をTHF 30部に溶解させ、室温で2時間反応させた。

酢酸エチル50部を使ってガラスフィルターで沈殿物を除去し、THFと酢酸エチルを留去した。得られた混合物をシリカゲルカラムで精製することにより2, 5-ジブロモ-3-(4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロ-2-オキサペンチル) チオフェン9.44部(23.37 mmol) (収率77%)を得た。

[0092] (4) ポリ {3-(4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロ-2-オキサペンチル) チオフェン} の合成；

上記の2, 5-ジブロモ-3-(4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロ-2-オキサペンチル) チオフェン9.44部(23.37 mmol)をTHF 30部に溶かした後、メチルマグネシウムブロマイドTHF溶液23.14部(23.37 mmol)を加え、75°Cで30分反応させた。その反応溶液に[1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]-ジクロロニッケル(11)0.127部(0.234 mmol)を加え75°Cのまま更に2時間反応させた。反応溶液を室温まで放冷した後、メタノール5部を加えた。反応混合物をソックスレー抽出機に移し、メタノール150部とクロロホルム150部とアセトン150部で順に洗浄した。最後に残留物を1-メチル-2-ピロリドン150部で抽出し、溶剤を留去して、立体規則性が96.7%であるポリ {3-(4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロ-2-オキサペンチル) チオフェン} (P1-4) 2.28部(収率40%、全収率18%)を得た。

[0093] <製造例5>

ポリ {3-(4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ヘプタフルオロ-2-オキサヘキシル) チオフェン} (P1-5) の合成：

2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール5. 89部の代わりに2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール7. 86部 [東京化成工業 (株) 製] を使用したこと以外は製造例4と同様にして立体規則性が97. 4%である (P1-5) 2. 51部を得た (全収率17%) 。

[0094] <製造例6>

ポリ {3- (5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-ノナフルオロ-2-オキサオクチル) チオフェン} (P1-6) の合成:

2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール5. 89部の代わりに3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロ-1-ヘキサノール10. 37部を使用したこと以外は製造例4と同様にして立体規則性が95. 9%である (P1-6) 2. 97部を得た (全収率16%) 。

[0095] <製造例7>

ポリ {3- (5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-トリデカフルオロ-2-オキサデシル) チオフェン} (P1-7) の合成:

2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール5. 89部の代わりに3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロ-1-オクタノール14. 30部を使用したこと以外は製造例4と同様にして立体規則性が95. 8%である (P1-7) 3. 79部を得た (全収率16%) 。

[0096] <製造例8>

スルホン化ポリ {3- (4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロ-1-ヘプチルオキシ) チオフェン} リチウム塩 (P2-1) の合成:

(1) スルホン化ポリ {3- (4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロ-1-ヘプチルオキシ) チオフェン} の合成;

製造例1で得られた (P1-1) 2. 95部に発煙硫酸180部を混合し、85℃で24時間反応させた。反応混合物を蒸留水6000部で希釈した

後、室温で1時間攪拌し分散させた。遠心分離機を使って分散体を沈降させ、上澄みを除いた後、遠心分離機で蒸留水800部を使って2回洗浄した。得られた沈殿物を蒸留水6000部に入れ、超音波を30分照射して分散させた。

得られた分散液を、イオン交換樹脂 (Anberjet 4400, アルドリッチ社製) 30部を充填したカラムに通して、残留するスルホン酸を取り除いたのち、水を減圧留去しスルホン化ポリ {3-(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロ-1-ヘプチルオキシ) チオフェン} 3.16部 (収率96%) を得た。

[0097] (2) スルホン化ポリ {3-(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロ-1-ヘプチルオキシ) チオフェン} リチウム塩の合成;

上記スルホン化ポリ {3-(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロ-1-ヘプチルオキシ) チオフェン} 3.16部を蒸留水50部に分散させた後、炭酸リチウム0.60部を加えて室温で1時間反応させた。反応混合物を減圧して水を留去し、スルホン化ポリ {3-(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロ-1-ヘプチルオキシ) チオフェン} リチウム塩 (P2-1) 3.19部 (収率99%、全収率95%) を得た。

得られたスルホン化ポリ {3-(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロ-1-ヘプチルオキシ) チオフェン} リチウム塩をNMRにより分析した結果、チオフェンの繰り返し単位 (D1) の含有量は49モル%、チオフェンの繰り返し単位 (E1) の含有量は51モル%であった。

[0098] <製造例9>

スルホン化ポリ {3-(4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロ-2-オキサペンチル) チオフェン} リチウム塩 (P2-2) の合成:

(P1-1) 2.95部の代わりに製造例4で得られた (P1-4) 2.28部を使用したこと以外は製造例8と同様にしてスルホン化ポリ {3-(2, 5-ジオキサペンチルヘプチル) チオフェン} リチウム塩 (P2-2) 2.46部を得た (全収率91%)。得られたスルホン化ポリ {3-(4,

4, 5, 5, 5-ペンタフルオロ-2-オキサペンチル) チオフェン} リチウム塩をNMRにより分析した結果、チオフェンの繰返し単位(D4)の含有量は52モル%、チオフェンの繰返し単位(E4)の含有量は48モル%であった。

[0099] <比較製造例10>

ポリ(3-ヘキシルオキシチオフェン)(P'-1)の合成:

3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロ-1-ヘキサノール15.92部の代わりに1-ヘキサノール10.65部を使用したこと以外は製造例1と同様にして立体規則性が96.7%であるポリ(3-ヘキシルオキシチオフェン)(P'-1)2.85部を得た(全収率30%)。

[0100] <比較製造例11>

スルホン化ポリ(3-ヘキシルオキシチオフェン)リチウム塩(P'-2)の合成:

(P1-1)2.95部の代わりに製造例10で得られた(P'-1)2.85部を使用したこと以外は製造例8と同様にしてスルホン化ポリ(3-ヘキシルオキシチオフェン)リチウム塩(P'-2)3.23部を得た(全収率91%)。得られたスルホン化ポリ(3-ヘキシルオキシチオフェン)リチウム塩をNMRにより分析した結果、チオフェンの繰返し単位(F)の含有量は52モル%、チオフェンの繰返し単位(E)の含有量は48モル%であった。

[0101] <製造例12>

負極の作製:

平均粒径約8~12 μ mの黒鉛粉末92.5部、ポリフッ化ビニリデン7.5部及び1-メチル-2-ピロリドン[東京化成工業(株)製]200部を乳鉢で十分に混合しスラリーを得た。得られたスラリーを、厚さ20 μ mの銅箔の片面に塗布し、120 $^{\circ}$ Cで15分間乾燥して溶媒を蒸発させた後、12mm ϕ に打ち抜き、プレス機で厚さ30 μ mにして負極を作製した。

[0102] <製造例13>

リチウム二次電池電解質の調製：

エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート：ビニレンカーボネート＝
48.5：48.5：3（重量比）混合溶媒に、電解質として LiPF_6 を1
 mol/L の濃度になるように溶解し、電解質溶液を調製した。

[0103] 実施例1～14及び比較例1～5

<添加剤の作製>

上記の製造例1～11で得られた置換ポリチオフェン、結着力補助高分子化合物としてのポリフッ化ビニリデン、カルボキシメチルセルロース及びポリアニリンスルホン酸を表1及び2に示した重量比率で混合して、それぞれ実施例1～14及び比較例1～5用の添加剤を作製した。

[0104] <正極の作製>

実施例1～10、13、14及び比較例1、2、4、5用の添加剤0.25部と、 LiFePO_4 粉末9.5部、導電助剤としてのアセチレンブラック（電気化学工業社製、平均粒径：1.0 μm ）0.25部と、1-メチル-2-ピロリドン〔東京化成工業（株）製〕7.0部を乳鉢で十分に混練して、それぞれ実施例1～10、13、14及び比較例1、2、4、5用のスラリーを得た。

得られたスラリーを、大気中でワイヤーコーティングバーを用いて厚さ20 μm のアルミニウム電解箔集電体上の片面に塗布し、100℃で15分間乾燥させた後、更に減圧下（10mmHg）、80℃で5分間乾燥して、アルミニウム電解箔上に厚さ10 μm の活物質と添加剤からなる層を形成させ、全体膜厚30 μm の正極を作製した。

また、実施例11、12及び比較例3用の添加剤0.25部と、 LiFePO_4 粉末9.5部、導電助剤としてのアセチレンブラック（電気化学工業社製、平均粒径：1.0 μm ）0.25部と、水7.0部を乳鉢で十分に混練して、それぞれ実施例11、12及び比較例3用のスラリーを得た。

得られたスラリーを、大気中でワイヤーコーティングバーを用いて厚さ20 μm のアルミニウム電解箔集電体上の片面に塗布し、100℃で15分間

乾燥させた後、更に減圧下（10 mmHg）、80℃で5分間乾燥して、アルミニウム電解液上に厚さ10 μmの活物質と添加剤からなる層を形成させ、全体膜厚30 μmの正極を作製した。

[0105]

[表1]

添加剤成分の配合比率	実施例									
	実施例1 (P1-1)	実施例2 (P1-1)	実施例3 (P1-2)	実施例4 (P1-1)	実施例5 (P1-2)	実施例6 (P1-3)	実施例7 (P1-4)	実施例8 (P1-5)	実施例9 (P1-6)	実施例10 (P1-7)
種類										
置換ポリチオフェン(P) 使用量	100%	67%	67%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%
結着力補助高分子化合物	ポリアック化ビニリデン	33%	33%	45%	45%	45%	45%	45%	45%	45%
	カルボキシルセルロース	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ポリアクリルホルホン酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-
導電助剤	-	-	-	50%	50%	50%	50%	50%	50%	50%
アセトン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
結着力 (%)	96	97	97	99	98	98	99	98	99	98
置換ポリチオフェン(P)中の 置換ポリチオフェン(P)の分散性(分散粒径(nm))	510	510	530	510	530	560	520	540	560	570
耐電圧(65°Cでの置換ポリチオフェン(P)の クーロン効率(%))	94.0	94.0	93.2	94.0	93.2	91.5	93.0	92.8	92.1	91.0
電池出力 (W)	71.1	71.0	70.2	70.1	69.2	66.9	69.9	67.7	67.1	66.9
初回の容量 (mAh)	12.9	14.1	13.8	13.9	13.4	12.5	13.5	12.6	11.7	11.3
50サイクル目の容量 (mAh)	12.8	14.0	13.7	13.8	13.3	12.4	13.4	12.5	11.6	11.2
容量保持率 (%)	99.2	99.3	99.3	99.3	99.3	99.2	99.3	99.2	99.1	99.1
初回の高速充放電容量 (mAh)	13.0	15.3	13.5	14.2	13.9	12.3	14.0	12.5	12.1	11.8
50サイクル目の高速充放電容量 (mAh)	12.6	14.9	12.9	13.8	13.3	11.8	13.5	12.0	11.6	11.3
高速充放電時の 容量保持率(%)	96.9	97.4	95.6	97.2	95.7	95.9	96.4	96.0	95.9	95.8
高速充放電時の サイクル特性劣化率(%)	97.7	98.1	96.3	97.9	96.4	96.7	97.1	96.8	96.7	96.6

性能評価

[0106] [表2]

添加剤成分の配合比率		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
種類	使用量	(P2-1)	(P2-2)	(P1-1)	(P1-1)	(P'-1)	(P'-1)	(P'-2)	-	-
		5%	5%	3%	6%	100%	5%	5%	-	-
置換ポリチオフェン(P)	ホリフック化ピロリジン	-	-	47%	44%	-	45%	-	50%	-
結着力補助高分子化合物	カルボキシメチルセルロース	45%	45%	-	-	-	-	45%	-	50%
	ホリアニソルスルホン酸	-	-	-	-	-	-	-	-	50%
導電助剤	アセチレンブラック	50%	50%	50%	50%	-	50%	50%	50%	-
結着力(%)		97	97	99	99	96	98	97	99	69
ホリフック化ピロリジン中での置換ポリチオフェン(P)の分散性(分散粒径(nm))		-	-	580	570	950	950	-	-	-
耐電圧(85°Cでの置換ポリチオフェン(P)のクローン効率(%))		80.3	90.1	94.0	94.0	71.2	71.2	69.9	-	-
電池出力(W)		64.3	65.8	66.3	70.0	56.3	56.1	52.2	45.0	42.8
初回の容量(mAh)		12.8	11.6	12.8	11.7	9.9	10.3	9.8	10.5	10.4
50サイクル目の容量(mAh)		12.6	11.5	12.7	11.6	9.7	10.2	9.3	9.6	7.6
容量保持率(%)		98.4	99.1	99.2	99.1	98.0	98.9	95.3	91.2	73.1
初回の高速充放電容量(mAh)		10.8	10.4	10.3	11.0	9.0	10.0	8.7	8.2	8.1
50サイクル目の高速充放電容量(mAh)		10.0	9.6	9.8	10.4	7.9	9.2	7.4	6.6	5.0
高速充放電時の容量保持率(%)		92.6	92.3	95.1	94.5	87.8	92.1	84.9	80.3	61.6
高速充放電時のサイクル特性劣化率(%)		94.1	93.1	95.9	95.4	89.6	93.1	89.1	88.0	84.3

性能評価

[0107] <二次電池評価用セルの作製>

2032型コインセル内の両端に、実施例1～14及び比較例1～5用の正極と、製造例12で得られた負極を、それぞれの塗布面が向き合うように配置して二次電池用セルを作製した。製造例13で作製した電解質溶液をセル内に注入し評価用セルとした。

[0108] [評価]

得られた添加剤、正極及び評価用セルを用いて、以下の評価方法により、結着力、ポリフッ化ビニリデン中での分散性、耐電圧、電池出力、容量保持率、高速充放電時の容量保持率及び高速充放電時のサイクル特性劣化率を評価した結果を表1及び2に示す。

[0109] <結着力の評価>

基盤目試験法JIS K5400に準じて正極膜表面に10×10マスの基盤目状の傷をつけて、その上にセロハン粘着テープ（ニチバン（株）製）を貼り付け、剥がした後に正極合剤層の残ったマス目の数を目視により計数し、下記式から結着力を算出する。

$$\text{結着力 (\%)} = (\text{残ったマス目の数} / 100) \times 100$$

[0110] <ポリフッ化ビニリデン中での置換ポリチオフェン（P）の分散性の評価>

添加剤1.0部と、1-メチル-2-ピロリドン〔東京化成工業（株）製〕7.0部を乳鉢で十分に混練して得られたスラリーをアルミ箔に塗布し、大気中で、100℃で15分間乾燥させた後、更に減圧下（1.5kPa）、80℃で5分間乾燥して被検サンプルを作成した。作成した被検サンプル中の置換ポリチオフェン（P）を四酸化ルテニウムで気相染色し、透過型電子顕微鏡（TEM）「（株）日立製作所製 H-7100型」を用いて、ポリフッ化ビニリデン中での置換ポリチオフェン（P）の分散粒径（nm）を計測した。ただし、実施例11、12及び比較例3の添加剤はポリフッ化ビニリデンに溶解しないため計測していない。また、比較例4、5の添加剤は、置換ポリチオフェンを含有していないので計測していない。

[0111] <耐電圧の評価>

アルミ箔に置換ポリチオフェン（P）5mgを塗布した電極が作用極であ

り、リチウム箔が対極及び参照極であり、電解液がエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝50：50（体積比）の割合で混合した溶媒に、1 mol/Lの割合で六フッ化リン酸リチウムを溶解させたものである三極式セルを用いて、ポテンショスタット／ガルバノスタット（Bio Logic社製）で65℃、3.0～5.0Vの電圧範囲、1 mV/secのスイープ速度でサイクリックボルタンメトリー（CV）を行い、置換ポリチオフェン（P）のクーロン効率を求める。クーロン効率の数値が高い程、耐電圧性能が良好であることを示す。

[0112] <電池出力の評価>

充放電測定装置「バッテリーアナライザー1470型」〔東陽テクニカ（株）製〕を用いて、SOC（State of charge、満充電状態における容量と所定時点における容量との比）が60%になるように充電を行った後、一定電流で放電し、10秒後の電圧を読み取る。この操作をいくつかの電流値で行い、横軸に電流値、縦軸に10秒後の電圧値をプロットして近似直線を作成し、近似直線が3Vと交差する際の電流値（ $I_{3.0V}$ と表記する）を読み取り、下記数式から電池出力を算出する。

$$\text{電池出力 (W)} = I_{3.0V} \times 3.0$$

[0113] <容量保持率の評価>

充放電測定装置「バッテリーアナライザー1470型」を用いて、0.2 mA/cm²の電流で電圧0Vから2Vまで充電し、10分間の休止後、0.2 mA/cm²の電流で電池電圧を0Vまで放電し、この充放電を50サイクル繰り返す。

この時の初回充電時の電池容量と、50サイクル目充電時の電池容量を測定し、下記数式から容量保持率を算出する。数値が大きい程、充放電サイクル特性が良好であることを示す。

$$\text{容量保持率 (\%)} = (50 \text{ サイクル目充電時の電池容量} / \text{初回充電時の電池容量}) \times 100$$

[0114] <高速充放電時の容量保持率の評価>

充放電測定装置「バッテリーアナライザー1470型」を用いて、0.5 mA/cm²の電流で電圧0Vから2Vまで充電し、10分間の休止後、0.5 mA/cm²の電流で電池電圧を0Vまで放電し、この充放電を繰り返す。

この時の初回充電時の電池容量と50サイクル目充電時の電池容量を測定し、下記数式から高速充放電時の容量保持率を算出する。数値が大きい程、高速充放電サイクル特性が良好であることを示す。

高速充放電容量保持率(%) = (50サイクル目充電時の電池容量 / 初回充電時の電池容量) × 100

[0115] <高速充放電時のサイクル特性劣化率の評価>

高速充放電時のサイクル特性劣化率を下記数式に基づいて算出する。数値が大きいほど通常充放電時に比べて高速充放電時のサイクル特性が劣化せず良好であることを示す。

高速充放電時のサイクル特性劣化率(%) = (高速充放電容量保持率 / 容量保持率) × 100

[0116] 表1及び2より、実施例1の添加剤は、比較例1の添加剤より、電池出力が大きく出力特性に優れ、かつ高速充放電時にもサイクル特性が良好であることが分かる。

実施例4～10、13及び14の添加剤は、比較例2の添加剤より、電池出力が大きく出力特性に優れ、かつ高速充放電時にもサイクル特性が良好であることが分かる。

また、正極用添加剤中におけるポリフッ化ビニリデンを使用した場合は、実施例4～10、13及び14の添加剤は、比較例2の結着剤より、ポリフッ化ビニリデン中での置換ポリチオフェン(P)の分散性が良好であることが分かる。

実施例11、12の添加剤は、比較例3の添加剤より、電池出力が大きく出力特性に優れ、かつ高速充放電時にもサイクル特性が良好であることが分かる。

本発明の正極用添加剤は、アルミニウム電解箔面に塗布した塗膜の結着力

も使用に十分耐えうるものであり、これらの正極用添加剤を用いて作製した正極は出力特性に優れ、しかも高速充放電時にもサイクル特性が良好であることが分かる。

産業上の利用可能性

[0117] 本発明のリチウム二次電池正極用添加剤は、電子伝導性及びイオン伝導性が優れているため、リチウム二次電池以外の電池用添加剤としても有用である。また、本発明の添加剤用いたリチウム二次電池は、出力及び安全性に優れるため電気自動車用として有用である。

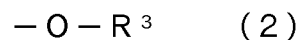
請求の範囲

[請求項1]

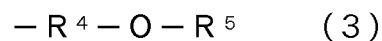
チオフェン環の3位及び／又は4位の水素原子が下記一般式(1)～(4)でそれぞれ表される基(f1)～(f4)からなる群から選ばれる少なくとも1つの基(f)で置換された繰り返し単位(D)をチオフェン繰り返し単位のうちの少なくとも一部として有する置換ポリチオフェン(P)を必須成分とするリチウム二次電池正極用添加剤。



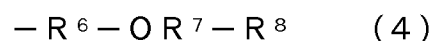
[式中、R¹は炭素数1～6のアルキレン基を表し、R²は炭素数1～15のパーフルオロアルキル基を表す。]



[式中、R³は炭素数1～15のパーフルオロアルキル基を表す。]



[式中、R⁴は直鎖又は分岐の炭素数1～6のアルキレン基を表し、R⁵は炭素数1～15のパーフルオロアルキル基を表す。]

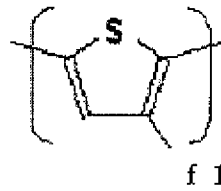


[式中、R⁶は直鎖又は分岐の炭素数1～6のアルキレン基を表し、R⁷は炭素数1～6のアルキレン基を表し、R⁸は炭素数1～15のパーフルオロアルキル基を表す。]

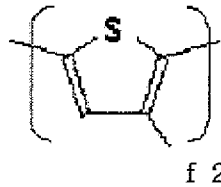
[請求項2]

繰り返し単位(D)が、下記一般式(5)～(8)でそれぞれ表される繰り返し単位(D1)～(D4)からなる群から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位である請求項1記載の添加剤。

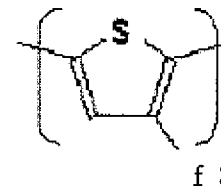
[化1]



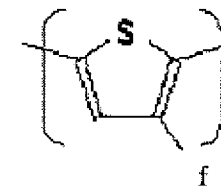
(5)



(6)



(7)



(8)

[請求項3]

繰り返し単位 (D) が、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブトキシ基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペントキシ基、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロポキシ基、4, 4, 4-トリフルオロ-1-ブトキシ基及び5, 5, 5-トリフルオロ-1-ペントキシ基からなる群から選ばれた少なくとも1種の基で置換された繰り返し単位である請求項1又は2記載の添加剤。

[請求項4]

繰り返し単位 (D) の含有量が、置換ポリチオフェン (P) の重量に基づいて50~100モル%である請求項1~3のいずれか1項に

記載の添加剤。

[請求項5] 置換ポリチオフェン（P）中の一つ又は複数のチオフェン環の3位又は4位に下記一般式（9）で表される基（g）が結合した請求項1～4のいずれか1項に記載の添加剤。



[式中、M⁺はアルカリ金属カチオン又はプロトンである。]

[請求項6] 置換ポリチオフェン（P）のヘッドtoテールーヘッドtoテール結合の百分率で定義される立体規則性が、90%以上である請求項1～5のいずれか1項に記載の添加剤。

[請求項7] 更に、ポリフッ化ビニリデン及び／又はポリテトラフルオロエチレンを含有する請求項1～6のいずれか1項に記載の添加剤。

[請求項8] 更に、カルボキシメチルセルロースを含有する請求項1～6のいずれか1項に記載の添加剤。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の添加剤、活物質（B）及び集電体（C）を含有するリチウム二次電池用正極。

[請求項10] 請求項1～8のいずれか1項に記載の添加剤を含有する正極を用いたリチウム二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/050484

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62 (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)

H01M4/62

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-257954 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), entire text & WO 2010/113876 A1	1-10
A	JP 2007-250993 A (Kaneka Corp.), 27 September 2007 (27.09.2007), entire text (Family: none)	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
27 March, 2012 (27.03.12)

Date of mailing of the international search report
03 April, 2012 (03.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M4/62(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. H01M4/62

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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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/JST7580(JDreamII)

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	JP 2010-257954 A (三洋化成工業株式会社) 2010. 11. 11, 全文 & WO 2010/113876 A1	1-10
A	JP 2007-250993 A (株式会社カネカ) 2007. 09. 27, 全文 (ファミリーなし)	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

27. 03. 2012

国際調査報告の発送日

03. 04. 2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 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)

守安 太郎

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

4428