

(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9月7日(07.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/117941 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/60 (2006.01) *C07C 335/28* (2006.01)
C07C 327/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054424
- (22) 国際出願日: 2012年2月23日(23.02.2012)
- (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 2011-042281 2011年2月28日(28.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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10番1号 Kyoto (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; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 尾上 智章(ONOUE Tomoaki) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 佐藤 正春(SATO Masaharu)

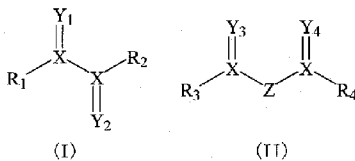
[JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社 村田製作所内 Kyoto (JP). 鋤柄 宜(SUKIGARA Toru) [JP/JP]; 〒3510113 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 目代 英久(MOKUDAI Hidehisa) [JP/JP]; 〒3510113 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP).

- (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14-10 サムティ新大阪フロントビル10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, 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.

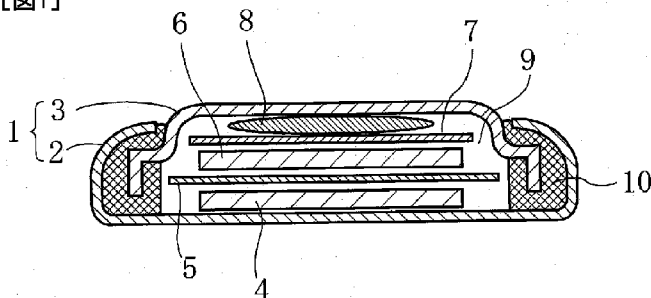
[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, ELECTRODE, AND SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 電極活物質、電極、及び二次電池



[図1]



(57) Abstract: This electrode active material has general formula (I) or (II) in the constituent units thereof. In the formulas, X is C or Si; and Y₁ and Y₂, or Y₃ and Y₄ are mutually different substituent groups selected from S, O, Se, Te, NH, SR₁R₂, and SR₃R₄. R₁-R₄ and R₁'-R₄' are predetermined substituent groups. Z is CH₂, CF₂, O, S, SO, SO₂, Se, or N-Z' (where Z' is a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, or an oxygen radical). High energy density, high output, and good cycle characteristics, such as a minimal decline in capacity during repeated charge and discharge, are realized thereby.

(57) 要約: 電極活物質は、一般式(I)又は(II)を構成単位中に有している。XはC又はSi、Y₁とY₂、又はY₃とY₄は互いに異なる置換基であり、S、O、Se、Te、NH又はSR₁R₂、SR₃R₄から選択される。R₁~R₄、R₁'~R₄'は所定の置換基である。ZはCH₂、CF₂、O、S、SO、SO₂、Se、又はN-Z'(Z'は水素原子、アルキル基、アリール基又は酸素ラジカル)である。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ものを実現する。



(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), ユーラシア (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))

明 細 書

発明の名称：電極活物質、電極、及び二次電池

技術分野

[0001] 本発明は電極活物質、電極、及び二次電池に関し、より詳しくは電池電極反応を利用して充放電を繰り返す電極活物質、該電極活物質を使用した電極及び二次電池に関する。

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高出力化が可能で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、リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が大きく、車載用バッテリーとしても広く普及しつつある。

[0004] ところで、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、有機ラジカル化合物や有機イオウ化合物、さらにはキノン化合物を電極活物質に使用した二次電池の研究・開発が盛んに行われている。

[0008] 例えば、有機ラジカル化合物を電極活物質に使用した先行技術文献としては、特許文献 1 が知られている。

[0009] この特許文献 1 には、ニトロキシルラジカル化合物、オキシラジカル化合物、及び窒素原子上にラジカルを有する窒素ラジカル化合物を使用した二次電池用活物質が開示されている。

[0010] 有機ラジカル化合物は、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を期待することができる。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により、充電時間を短時間で完了させることが可能と考えられる。

[0011] そして、この特許文献 1 では、ラジカルとして安定性の高いニトロキシルラジカルを使用した実施例が記載されており、例えば、ニトロニルニトロキシド化合物を含む電極層を正極とし、リチウム貼り合わせ銅箔を負極として二次電池を作製し、繰り返し充放電したところ、10 サイクル以上にわたって充放電が可能であることが確認されている。

[0012] また、有機イオウ化合物を電極活物質に使用した先行技術文献としては、特許文献 2 及び 3 が知られている。

[0013] 特許文献 2 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。

[0014] この特許文献 2 では、有機イオウ化合物として、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。）を使用している。

[0015] $R-S-S-R \cdots (1')$

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。

[0016] ジスルフィド化合物は、2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-S-）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。

[0017] また、特許文献3には、次式（2'）：



で示される構造単位を有し、リチウムイオンと結合可能であるルベアン酸また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。

[0018] 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。

[0019] この特許文献3では、正極活物質にルベアン酸を使用した場合、2電子反応が可能であり、常温で400Ah/kgの容量密度を有する二次電池を得ている。

[0020] また、電極活物質にキノン化合物を使用した先行技術文献としては、特許文献4が知られている。

[0021] 特許文献4には、オルト位の位置関係で2つのキノン基を有する特定のフェナントレンキノン化合物を含有した電極活物質が提案されている。

[0022] 特許文献4に記載の特定のフェナントレンキノン化合物は、移動キャリアとの間で、キノン化合物に特有の2電子反応を生じ、可逆的な酸化還元反応を起こすことができる。さらに、前記特定のフェナントレンキノン化合物をオリゴマー化又はポリマー化することによって、電子同士の反発による反応電子数の減少が生じることなく、有機溶媒に対する不溶化を達成している。そして、特許文献4では、フェナントレンキノン2量体が二つの酸化還元電圧(2.9V付近及び2.5V付近)を示し、初回の放電容量が200Ah/kgに達することが示されている。

先行技術文献

特許文献

[0023] 特許文献1：特開2004-207249号公報(段落番号[0278]～[0282])

特許文献2：米国特許第4833048号公報(請求項1、第5欄第20行目～同欄第28行目)

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

特許文献4：特開2008-222559号公報(請求項4、段落番号[0027]、[0033]、図1、図3)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0024] しかしながら、特許文献1では、ニトロキシラジカル化合物等の有機ラジカル化合物を電極活物質に使用しているものの、充放電反応は、1つの電子のみが関与する1電子反応に限定されている。すなわち、有機ラジカル化合物の場合、2電子以上の電子が関与する多電子反応を起こさせると、ラジカルが安定性を欠いて分解等が生じ、ラジカルが消失して充放電反応の可逆性が失われる。このため、特許文献1のような有機ラジカル化合物では、1電子反応に限定せざるを得ず、高容量が期待できる多電子反応を実現するの

は困難である。

[0025] また、特許文献2では、2電子が関与する低分子のジスルフィド化合物が利用されているが、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。

[0026] 特許文献3では、ジチオン構造を含有したルベアン酸化合物を使用して2電子反応を生じさせているが、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、ルベアン酸ポリマー内の分子間相互作用が大きく、イオンの移動が妨げられる結果、十分な反応速度を得ることができなかった。このため充電に長時間を要していた。また、上述のようにイオンの移動が妨げられるため、有効に利用できる活物質の割合が少なくなり、このため所望の高出力を有する二次電池を実現するのは困難な状況にあった。

[0027] 特許文献4は、オルト位の位置関係で2つのキノン基を有するフェナントレンキノン化合物を電極活物質に使用しているため、安定性には優れているものの、縮環系化合物であるために合成が難しく、容量密度も小さい。

[0028] このように従来では、有機ラジカル化合物やジスルフィド化合物、ルベアン酸などの有機化合物を電極活物質に使用したとしても、多電子反応と充放電サイクルに対する安定性を両立させることは難しく、したがって、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で長寿命の電極活物質を実現できていないのが現状である。

[0029] 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電極活物質、この電極活物質を使用した電極及び二次電池を提供することを目的とする。

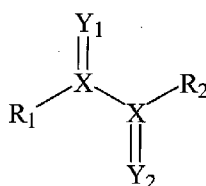
課題を解決するための手段

[0030] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を行ったところ、置換基YがC及びS iのうちのいずれかの特定元素Xに二重結合した原子団X=Yを複数有する有機化合物は、電気化学的に活性な二重結合を複数有するこ

とから、高容量密度化が可能となる。そして、複数の原子団 $X=Y$ 中の置換基 Y を互いに異ならせることにより、複数の充放電反応が段階的に進行し、これにより、酸化還元反応で副反応が生じにくくなり、その結果、充放電時の安定性を向上させることができるという知見を得た。

[0031] 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、本発明に係る電極活物質は、電池電極反応によって充放電を繰り返す二次電池の活物質として使用される電極活物質であって、一般式

[0032] [化3]



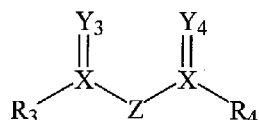
[0033] で表わされる有機化合物を主体とすることを特徴としている。

[0034] ここで、式中、 X は C 及び Si のいずれか一方であり、 Y_1 及び Y_2 は、 S 、 O 、 Se 、 Te 、 NH 及び SR_1' 、 R_2' の中から選択された互いに異なる置換基であり、 R_1 、 R_2 、 R_1' 、及び R_2' は、水素原子、水酸基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアリールオキシ基、置換若しくは無置換のアリールアミノ基、置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、置換若しくは無置換のチオアリール基、置換若しくは無置換のチオアルキル基、置換若しくは無置換の複素環基、置換若しくは無置換のホルミル基、置換若しくは無置換のシリル基、置換若しくは無置換のボリル基、置換若しくは無置換のスタンニル基、置換若しくは無置換のシアノ基、置換若しくは無置換のニトロ基、置換若しくは無置換のニトロソ基、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のイミノ基、置換若しくは無置換のカルボキシル基、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、及びハロゲン原子の少なくともいずれか 1 種を示し、これら R_1 、 R_2 、 R_1' 、及び R_2' は同一の場合を含み、互いに連結して飽

和若しくは不飽和の環を形成する場合を含んでいる。

[0035] また、本発明に係る電極活物質は、電池電極反応によって充放電を繰り返す二次電池の活物質として使用される電極活物質であって、一般式

[0036] [化4]



[0037] で表わされる有機化合物を主体とすることを特徴としている。

[0038] ここで、式中、XはC及びSiのいずれか一方であり、Y₃及びY₄は、S、O、Se、Te、NH及びSR₃' R₄'の中から選択された互いに異なる置換基であり、R₃、R₄、R₃'、及びR₄'は、水素原子、水酸基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシ基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアリールオキシ基、置換若しくは無置換のアリールアミノ基、置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、置換若しくは無置換のチオアリール基、置換若しくは無置換のチオアルキル基、置換若しくは無置換の複素環基、置換若しくは無置換のホルミル基、置換若しくは無置換のシリル基、置換若しくは無置換のボリル基、置換若しくは無置換のスタンニル基、置換若しくは無置換のシアノ基、置換若しくは無置換のニトロ基、置換若しくは無置換のニトロソ基、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のイミノ基、置換若しくは無置換のカルボキシ基、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、及びハロゲン原子の少なくともいずれか1種を示し、これらR₃、R₄、R₃'、及びR₄'は同一の場合を含み、互いに連結して飽和若しくは不飽和の環を形成する場合を含み、ZはCH₂、CF₂、O、S、SO₂、Se、及びN-Z'（Z'は一つ以上の水素原子、アルキル基、アリール基及び酸素ラジカルの中から選択された少なくとも1種又はこれらの組み合わせを示す。）の中から選択された少なくとも1種又はこれらの組み

合わせを示している。

[0039] また、本発明に係る電極は、上記いずれかに記載の電極活物質と導電性物質とを含有していることを特徴としている。

[0040] また、本発明に係る二次電池は、上記いずれかに記載の電極活物質が、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している。

[0041] また、本発明に係る二次電池は、正極、負極、及び電解質を有し、前記正極が、上記いずれかに記載の電極活物質を含有していることを特徴としている。

発明の効果

[0042] 本発明の電極活物質によれば、置換基 Y が C 及び S i のいずれか一方からなる特定元素 X に二重結合し、かつ前記置換基 Y が互いに異なる複数の原子団 $X=Y$ を構成単位中に含有する有機化合物を主体としているので、複数の充放電反応が段階的に進行する。そしてこれにより酸化還元反応で副反応が生じにくくなり、その結果、充放電時の安定性を向上させることができる。しかも電気化学的に活性でリチウムイオン等のカチオンとの反応性に富んだ二重結合を複数導入しているので、充放電効率が良好で高容量密度化が可能となる。その結果、充放電時の安定性が向上したエネルギー密度の大きな電極活物質を得ることができる。

[0043] また、置換基 Y の異なる原子団 $X=Y_3$ と原子団 $X=Y_4$ との間に所定の連結基 Z を介在させるのが好ましい。これにより、原子団間の分子間相互作用が弱められ、充放電反応時には容易にイオンが移動する。したがって、充放電反応が円滑に進行し、短時間での充電が可能になる。そして、このように充放電反応が円滑に進行することから、有効に利用できる電極活物質の割合が多くなり、高出力での放電が可能となる。

[0044] また、本発明の電極によれば、上記いずれかに記載の電極活物質と導電性物質とを含有しているので、充放電効率が良好であって短時間で充電ができ、かつ高出力化が可能な電極を得ることができる。

[0045] さらに、本発明の二次電池によれば、上記いずれかに記載の電極活物質が、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ので、エネルギー密度が大きく、迅速に充電でき、高出力での放電が可能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電池特性の安定した長寿命の二次電池を得ることが可能となる。

[0046] しかも、電極活物質が上述した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二次電池を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0047] [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

[0048] 次に、本発明の実施の形態を詳説する。

[0049] 本発明の電極活物質は、置換基YがC及びSiのいずれか一方からなる特定元素Xに二重結合し、かつ前記置換基Yが互いに異なる複数の原子団X=Yを構成単位中に含有した有機化合物を主体としている。そしてこれによりエネルギー密度が大きく、充放電効率が高く、高出力での放電が可能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電池特性の安定した長寿命の二次電池を得ることが可能となる。

[0050] すなわち、上記電極活物質の主体となる有機化合物は、複数の原子団X=Y中、反応に寄与する置換基Yが互いに異なることから、複数の充放電反応が段階的に進行し、これにより酸化還元反応時に副反応が生じにくくなり、その結果充放電時の安定性を向上させることができる。

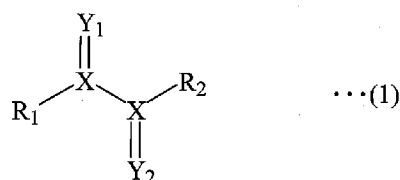
[0051] しかも、電気化学的に活性な二重結合を複数導入しているので、リチウムイオン等のカチオンとの反応性に富み、充放電効率が高くて高容量密度の電極活物質を得ることができる。

[0052] したがって、このような電極活物質を使用した二次電池は、充放電時の安定性が向上し、エネルギー密度が大きく、高出力での放電が可能で充放電を

繰り返しても容量低下の少ないサイクル特性が良好で電池特性の安定した長寿命の二次電池を得ることが可能となる。

[0053] そして、置換基 Y の異なる複数の原子団 $X=Y$ を構成単位中に含有する有機化合物（第 1 の実施の形態）としては、例えば、一般式（1）に示すものを挙げることができる。

[0054] [化5]



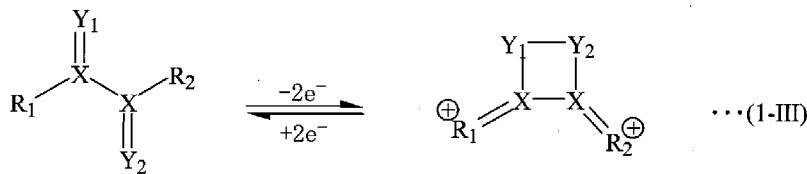
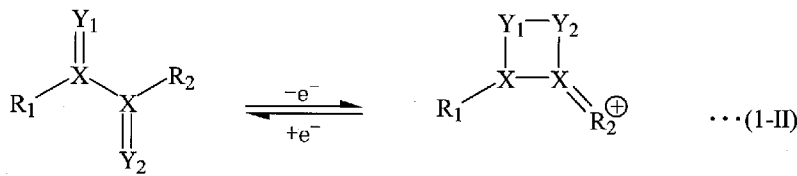
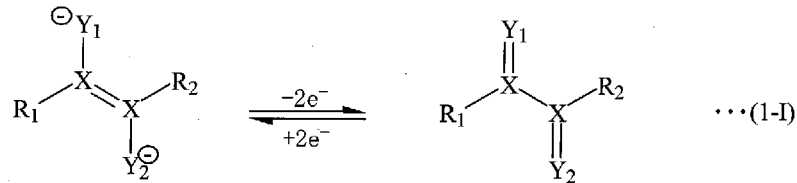
[0055] ここで、X は C 及び Si のいずれか一方であり、 Y_1 及び Y_2 は、S、O、Se、Te、NH 及び SR_1' 、 R_2' の中から選択された互いに異なる置換基を示している。

[0056] また、 R_1 、 R_2 、 R_1' 、及び R_2' は、水素原子、水酸基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアリールオキシ基、置換若しくは無置換のアリールアミノ基、置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、置換若しくは無置換のチオアリール基、置換若しくは無置換のチオアルキル基、置換若しくは無置換の複素環基、置換若しくは無置換のホルミル基、置換若しくは無置換のシリル基、置換若しくは無置換のボリル基、置換若しくは無置換のスタンニル基、置換若しくは無置換のシアノ基、置換若しくは無置換のニトロ基、置換若しくは無置換のニトロソ基、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のイミノ基、置換若しくは無置換のカルボキシル基、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、及びハロゲン原子の少なくともいずれか 1 種を示している。さらに、これら R_1 、 R_2 、 R_1' 、及び R_2' は同一の場合を含み、互いに連結して飽和若しくは不飽和の環を形成する場合を含んでいる。

[0057] 下記化学反応式（1-I）～（1-III）は、上記一般式（1）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。

[0058] [化6]



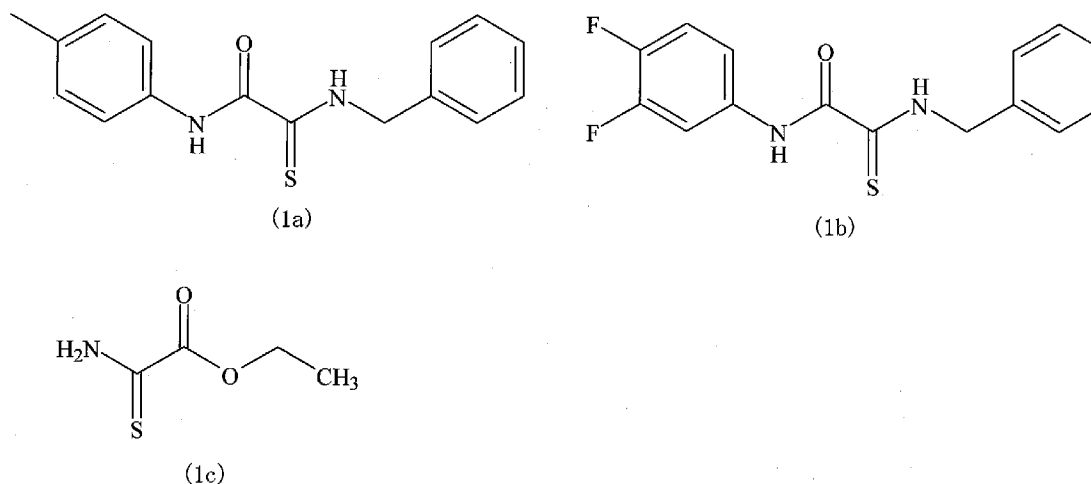
[0059] 上記電極活物質は、電池電極反応に伴って錯塩を生成し、充放電時には（1-I）、（1-II）、（1-III）に示す3つの酸化還元反応が進行する。

[0060] このように本実施の形態では、置換基が互いに異なる原子団 $X=Y_1$ と原子団 $X=Y_2$ を構成単位中に有することによって、複数の充放電反応は段階的に進行し、これにより酸化還元反応時に副反応が起こり難くなり、その結果、エネルギー密度が大きく、安定性に優れた電極活物質を得ることが可能となる。

[0061] そして、上記一般式（1）の範疇に含まれる化合物としては、例えば、化学式（1a）～（1c）で表されるものを挙げることができる。

[0062]

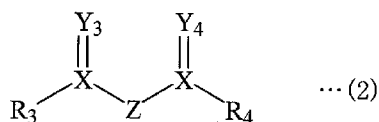
[化7]



[0063] 尚、上記電極活物質を構成する有機化合物の分子量は、特に限定されるものではないが、分子量が小さい低分子の場合は、電解質に容易に溶解するおそれがあり、このため高分子であるのが好ましい。ただし、本発明が所望する効果の出現は、原子団 $X=Y_1$ 及び原子団 $X=Y_2$ の反応性に依存しており、これらの原子団以外の部分が大きくなると単位質量あたりに蓄電できる容量、すなわち容量密度が小さくなる。

[0064] また、前記有機化合物の第2の実施の形態としては、置換基 Y の異なる原子団 $X=Y_3$ と原子団 $X=Y_4$ との間に連結基 Z を介在させた一般式(2)に示すものを挙げることができる。

[0065] [化8]



[0066] ここで、 Y_3 及び Y_4 は、 Y_1 及び Y_2 と同様、S、O、Se、Te、NH 及び SR_3' 、 R_4' の中から選択された互いに異なる置換基を示している。

[0067] また、 R_3 、 R_4 、 R_3' 、及び R_4' は、 R_1 、 R_2 、 R_1' 、及び R_2' と同様、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシル基、置換若しくは無置換の

アルケニル基、置換若しくは無置換のアリールオキシ基、置換若しくは無置換のアリールアミノ基、置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、置換若しくは無置換のチオアリール基、置換若しくは無置換のチオアルキル基、置換若しくは無置換の複素環基、置換若しくは無置換のホルミル基、置換若しくは無置換のシリル基、置換若しくは無置換のボリル基、置換若しくは無置換のスタンニル基、置換若しくは無置換のシアノ基、置換若しくは無置換のニトロ基、置換若しくは無置換のニトロソ基、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のイミノ基、置換若しくは無置換のカルボキシル基、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、及びハロゲン原子の少なくともいずれか1種を示している。さらに、これら R_3 、 R_4 、 R_3' 、及び R_4' は同一の場合を含み、互いに連結して飽和若しくは不飽和の環を形成する場合を含んでいる。

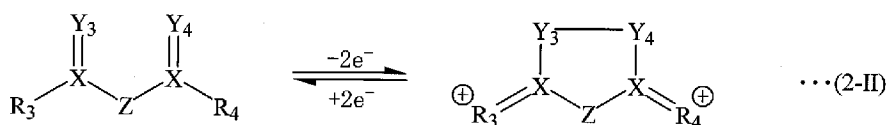
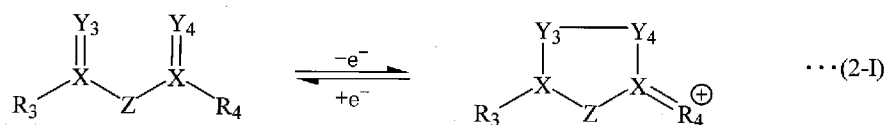
[0068] また、 Z は CH_2 、 CF_2 、 O 、 S 、 SO_2 、 Se 、及び $N-Z'$ （ Z' は一つ以上の水素原子、アルキル基、アリール基及び酸素ラジカルの中から選択された少なくとも1種又はこれらの組み合わせを示す。）の中から選択された少なくとも1種又はこれらの組み合わせを示している。

[0069] このように本第2の実施の形態では、上記第1の実施の形態が奏する効果に加え、原子団 $X=Y_3$ と原子団 $X=Y_4$ との間に連結基 Z を介在させることにより、原子団間の分子間相互作用がより一層弱められ、充放電反応時におけるイオンの移動がより促進され、充放電反応がより円滑に進行することから、より一層の高出力化が可能となる。

[0070] 下記化学反応式（2-I）、（2-II）は、上記一般式（2）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。

[0071]

[化9]

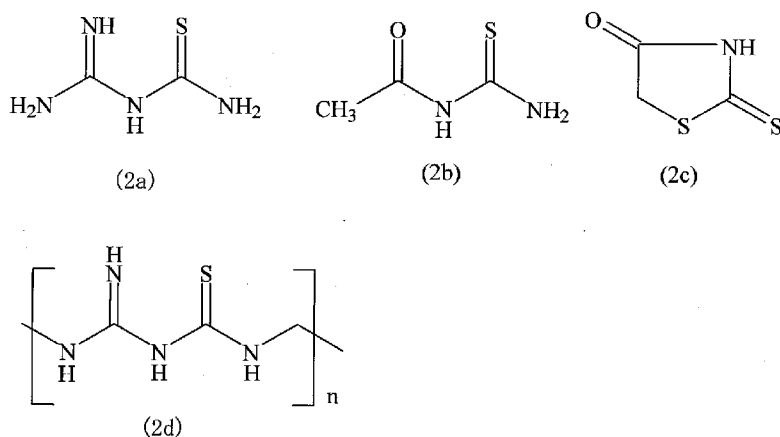


[0072] 上記電極活物質は、電池電極反応に伴って錯塩を生成し、充放電時には（2-I）及び（2-II）に示す2つの酸化還元反応が進行する。

[0073] このように本実施の形態では、置換基が互いに異なる原子団 $\text{X}=\text{Y}_3$ と原子団 $\text{X}=\text{Y}_4$ によって充放電反応は段階的に進行し、これにより酸化還元反応時に副反応が生じ難くなる。そしてこれにより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となる。

[0074] そして、上記一般式（2）の範疇に含まれる化合物としては、例えば、化学式（2a）～（2d）で表されるものを挙げることができる。

[0075] [化10]



[0076] 尚、上記電極活物質を構成する有機化合物の分子量は、特に限定されるものではないが、第1の実施の形態と同様、分子量が小さい低分子の場合は、電解質に容易に溶解するおそれがあり、このため高分子であるのが好ましい。ただし、本発明が所望する効果の出現は、原子団 $\text{X}=\text{Y}_3$ 及び原子団 $\text{X}=\text{Y}_4$

4の反応性に依存しており、これらの原子団以外の部分が大きくなると単位質量あたりに蓄電できる容量、すなわち容量密度が小さくなる。

[0077] 尚、上述した有機化合物の重合体として利用する場合には分子量や分子量分布は特に限定されない。

[0078] 次に、上記電極活物質を使用した二次電池について詳述する。

[0079] 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って、本実施の形態では、本発明の電極活物質を正極活物質に使用している。

[0080] 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。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）及び導電性補助剤（導電性物質）を含有した混合物をシート状に成形した正極4が配されている。そして、正極4上には微多孔膜、織布、不織布などの多孔性のシートまたは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、ステンレス箔や銅箔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銅箔に塗布したものを使用することができる。負極6には金属からなる負極集電体7が積層されるとともに、該負極集電体7には金属製ばね8が載置されている。そして、電解質9が内部空間に充填されると共に、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。

[0081] 次に、上記二次電池の製造方法の一例を詳述する。

[0082] まず、電極活物質を電極形状に形成する。例えば、電極活物質を導電補助剤、及び結着剤と共に混合し、溶媒を加えてスラリーとし、該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を形成する。

[0083] ここで、導電補助剤としては、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、導電補助剤を２種類以上混合して用いることもできる。尚、導電補助剤の正極４中の含有率は１０～８０質量％が望ましい。

[0084] 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。

[0085] さらに、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、１－メチル－２－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、さらには水等を使用することができる。

[0086] また、有機溶剤の種類、有機化合物と有機溶剤との配合比、添加剤の種類とその添加量等は、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。次いで、この正極４を電解質９に含浸させて該正極４に前記電解質９を染み込ませ、その後、正極集電体を構成する正極ケース２の底部中央の正極４を載置する。次いで、前記電解質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９を注入する。そして、負極集電体７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。

[0087] 尚、上記電解質９は、正極４と該正極４の対向電極である負極６との間に介在して両電極間の荷電担体輸送を行うが、このような電解質９としては、室温で $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ のイオン伝導度を有するものを使用すること

ができ、例えば、電解質塩を有機溶剤に溶解させた電解液を使用することができる。

[0088] ここで、電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 等を使用することができる。

[0089] また、有機溶剤としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン等を使用することができる。

[0090] また、電解質9には、固体電解質を使用してもよい。固体電解質に用いられる高分子化合物としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、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-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-モノフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、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三元共重合体等のフッ化ビニリデン系重合体、アクリロニトリル-メチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-エチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸共重合体、アクリロニトリル-ビニルアセテート共重合体等のアクリロニトリル系重合体、さらにはポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイド共重合体、及びこれらのアクリレート体やメタクリレート体の重合体等を挙げることができる。また、これらの高分子化合物に電解液を含ませてゲル状にしたものを電解質9として使用したり、或いは電解質塩を含有させた高分子化合物のみをそのまま電解質9に使用してもよい。

[0091] このように本発明の電極は、上述した電極活物質と導電性物質とを含有しているので、充放電効率が良好であって短時間で充電ができ、かつ高出力化が可能となる。

[0092] また、二次電池の電極活物質は、充放電により可逆的に酸化又は還元されるため、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、状態を有するが、本実施の形態では、前記電極活物質は、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いる。そしてその結果、エネルギー密度が大きく、迅速に充電でき、高出力での放電が可能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電池特性の安定した長寿命の二次電池を得ることが可能となる。

[0093] また、本発明の二次電池は、放電反応が少なくとも2つ以上の放電電圧を有しており、これにより複数の電圧に跨る高容量密度の二次電池を実現することができる。

[0094] 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二次電池を得ることができる。

[0095] 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、電極活物質の主体となる有機化合物についても、上記列挙した化学式（1 a）～（1 c）、（2 a）～（2 d）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、置換基 Y が C 及び S i のいずれか一方からなる特定元素 X に二重結合し、かつ前記置換基 Y が互いに異なる複数の原子団 $X=Y$ を構成単位中に含有していれば、上記化学反応式（1-I）～（1-III）又は（2-I）～（2-II）と同様、電池電極反応が段階的に進行するので、副反応が生じることもなく充放電反応の安定性が向上し、エネルギー密度が大きく、安定性に優れた所望の二次電池を得ることが可能となる。

[0096] また、本実施の形態では、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。

[0097] また、本実施の形態では、電極活物質を正極活物質に使用したが、負極活物質に使用するのも有用である。

[0098] 次に、本発明の実施例を具体的に説明する。

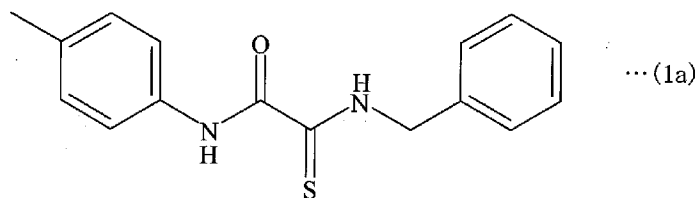
[0099] 尚、以下に示す実施例は一例であり、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

[0100] [二次電池の作製]

化学式(1a)で表わされる2-ベンジルアミノ-N-(4-メチルフェニル)-2-チオキサセトアミド(以下、「化合物A」という。)を用意した。

[0101] [化11]



[0102] そして、正極活物質(電極活物質)としての化合物A: 100mg、導電補助剤としてのグラファイト粉末: 600mg、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン: 100mgをそれぞれ秤量し、均一に混合しながら混練し、混合物を作製した。次いで、この混合物を加圧成形し、厚さ約150μmのシート状部材を得た。この後、このシート状部材を真空中70℃で1時間乾燥した後、直径12mmの円形に打ち抜き、化合物Aを含有した正極を作製した。次に、正極を電解液に含浸させ、正極中の空隙に電解液を染み込ませた。ここで、電解液としては、LiPF₆(電解質塩)のモル濃度が1.0mol/LとなるようにLiPF₆を有機溶剤であるエチレンカーボネート/ジエチルカーボネートに溶解させた混合溶液を使用した。尚、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合比率は、体積%でエチレンカーボネ

ート：ジエチルカーボネート＝30：70とした。

[0103] 次に、この正極を、正極集電体上に載置し、さらに前記電解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 μ mのセパレータを前記正極上に積層し、さらにステンレス製集電板の両面にリチウムを貼付した負極をセパレータ上に積層した。そして、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て、正極活物質として化合物A、負極活物質として金属リチウムを有する密閉型のコイン型電池を作製した。

[0104] [二次電池の動作確認]

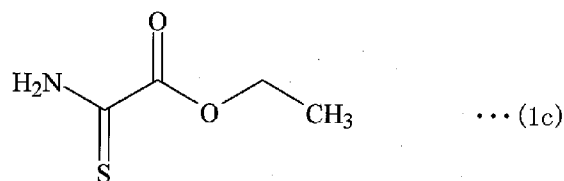
以上のように作製したコイン型電池を、0.1mAの定電流で電圧が4.2Vになるまで充電し、その後、0.1mAの定電流で1.5Vになるまで放電を行った。その結果、この電池は、充放電電圧1.8～3.8Vに複数の電圧平坦部を有する放電容量0.21mAhの二次電池であることが確認された。

[0105] その後、1.5～4.2Vの範囲で充放電を10サイクル繰り返した。その結果、10サイクル後においても初期の50%以上となり、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であることが分かった。

実施例 2

[0106] 化学式(1c)で表わされるチオオキサム酸エチル（以下、「化合物B」という。）を用意した。

[0107] [化12]



[0108] そして、実施例1の化合物Aに代えて、上記化合物Bを正極活物質に使用した以外は、実施例1と同様の方法でコイン型電池を作製した。

[0109] [二次電池の動作確認]

上記コイン型電池を、0.1 mAの定電流で電圧が4.2 Vになるまで充電し、その後、0.1 mAの定電流で1.5 Vまで放電を行った。その結果、この電池は充放電電圧2.0～3.0 Vに複数の電圧平坦部を有する放電容量1.17 mAhの二次電池であることが確認された。

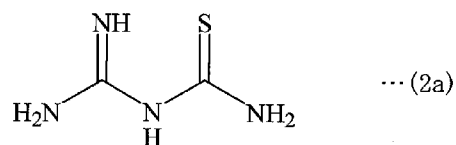
[0110] その後、1.5～4.2 Vの範囲で充放電を10サイクル繰り返した。その結果、10サイクル後においても初期の50%以上となり、充放電を繰り返しても容量低下が少ない長サイクル寿命の二次電池であることが分かった。

実施例 3

[0111] [二次電池の作製]

化学式(2a)で表わされるグアニルチオ尿素(以下、「化合物C」という。)を用意した。

[0112] [化13]



[0113] そして、実施例1の化合物Aに代えて、上記化合物Cを正極活物質に使用した以外は、実施例1と同様の方法でコイン型電池を作製した。

[0114] [二次電池の動作確認]

上記コイン型電池を、0.1 mAの定電流で電圧が4.2 Vになるまで充電し、その後、0.1 mAの定電流で1.5 Vまで放電を行った。その結果、この電池は充放電電圧2.0～3.0 Vに複数の電圧平坦部を有する放電容量0.61 mAhの二次電池であることが確認された。

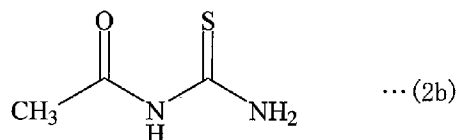
[0115] その後、1.5～4.2 Vの範囲で充放電を10サイクル繰り返した。その結果、10サイクル後においても初期の50%以上となり、充放電を繰り返しても容量低下が少ない長サイクル寿命の二次電池であることがわかった。

実施例 4

[0116] [二次電池の作製]

化学式 (2b) で表わされる 1-アセチル-2-チオ尿素 (以下、「化合物D」という。) を用意した。

[0117] [化14]



[0118] そして、実施例 1 の化合物 A に代えて、上記化合物 D を正極活物質に使用した以外は、実施例 1 と同様の方法でコイン型電池を作製した。

[0119] [二次電池の動作確認]

上記コイン型電池を、0.1 mA の定電流で電圧が 4.2 V になるまで充電し、その後、0.1 mA の定電流で 1.5 V まで放電を行った。その結果、この電池は充放電電圧 1.8 ~ 3.0 V に複数の電圧平坦部を有する放電容量 0.90 mAh の二次電池であることが確認された。

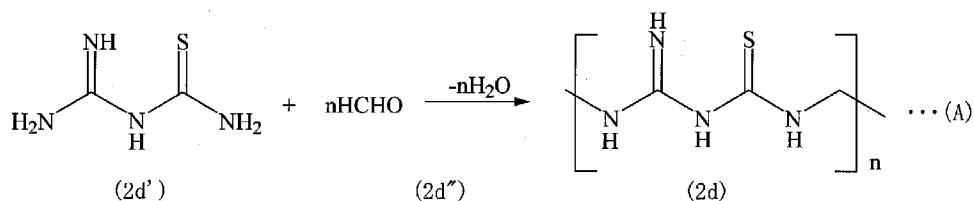
[0120] その後、1.5 ~ 4.2 V の範囲で充放電を 10 サイクル繰り返した。その結果、10 サイクル後においても初期の 50 % 以上となり、充放電を繰り返しても容量低下が少ない長サイクル寿命の二次電池であることが分かった。

実施例 5

[0121] [有機化合物の合成]

下記の合成スキーム (A) に従い、グアニルチオ尿素のホルムアルデヒド縮合物 (以下、「化合物 E」という。) を合成した。

[0122] [化15]



[0123] まず、グアニルチオ尿素：3.5 gを50 mLの純水に溶解させ、80℃の温度で攪拌しながら、10 mLの37%ホルムアルデヒド液を滴下した。滴下後12時間攪拌を続け、グアニルチオ尿素（2d'）とホルムアルデヒド（2d''）の縮合反応を行った。このようにして得られたグアニルチオ尿素-ホルムアルデヒド縮合物（2d）をろ別し、純水で洗浄した後、乾燥し、化合物Eの褐色固体を得た。

[0124] [二次電池の作製]

実施例1の化合物Aに代えて、上記化合物Eを300 mg秤量し、この化合物Eを正極活物質に使用した以外は、実施例1と同様の方法でコイン型電池を作製した。

[0125] [二次電池の動作確認]

上記コイン型電池を、0.1 mAの定電流で電圧が4.2 Vになるまで充電し、その後、0.1 mAの定電流で1.5 Vまで放電を行った。その結果、この電池は充放電電圧2.0～3.0 Vに複数の電圧平坦部を有する放電容量0.30 mAhの二次電池であることが確認された。

[0126] その後、1.5～4.2 Vの範囲で充放電を10サイクル繰り返した。その結果、10サイクル後においても初期の50%以上となり、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であることがわかった。

産業上の利用可能性

[0127] 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

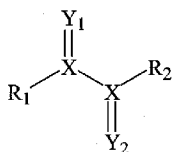
- [0128] 4 正極
6 負極
9 電解質

請求の範囲

[請求項1] 電池電極反応によって充放電を繰り返す二次電池の活物質として使用される電極活物質であって、

一般式

[化1]



[ただし、式中、XはC及びSiのいずれか一方であり、Y₁及びY₂は、S、O、Se、Te、NH及びSR₁' R₂'の中から選択された互いに異なる置換基であり、R₁、R₂、R₁'、及びR₂'は、水素原子、水酸基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアリールオキシ基、置換若しくは無置換のアリールアミノ基、置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、置換若しくは無置換のチオアリール基、置換若しくは無置換のチオアルキル基、置換若しくは無置換の複素環基、置換若しくは無置換のホルミル基、置換若しくは無置換のシリル基、置換若しくは無置換のボリル基、置換若しくは無置換のスタンニル基、置換若しくは無置換のシアノ基、置換若しくは無置換のニトロ基、置換若しくは無置換のニトロソ基、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のイミノ基、置換若しくは無置換のカルボキシ基、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、及びハロゲン原子の少なくともいずれか1種を示し、これらR₁、R₂、R₁'、及びR₂'は同一の場合を含み、互いに連結して飽和若しくは不飽和の環を形成する場合を含む。]

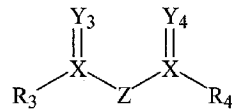
で表わされる有機化合物を主体としていることを特徴とする電極活

物質。

[請求項2] 電池電極反応によって充放電を繰り返す二次電池の活物質として使用される電極活物質であって、

一般式

[化2]



[ただし、式中、XはC及びSiのいずれか一方であり、Y₃及びY₄は、S、O、Se、Te、NH及びSR₃' R₄'の中から選択された互いに異なる置換基であり、R₃、R₄、R₃'、及びR₄'は、水素原子、水酸基、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基、置換若しくは無置換のアラルキル基、置換若しくは無置換のシクロアルキル基、置換若しくは無置換のアルコキシル基、置換若しくは無置換のアルケニル基、置換若しくは無置換のアリールオキシ基、置換若しくは無置換のアリールアミノ基、置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、置換若しくは無置換のチオアリール基、置換若しくは無置換のチオアルキル基、置換若しくは無置換の複素環基、置換若しくは無置換のホルミル基、置換若しくは無置換のシリル基、置換若しくは無置換のボリル基、置換若しくは無置換のスタンニル基、置換若しくは無置換のシアノ基、置換若しくは無置換のニトロ基、置換若しくは無置換のニトロソ基、置換若しくは無置換のアミノ基、置換若しくは無置換のイミノ基、置換若しくは無置換のカルボキシル基、置換若しくは無置換のアルコキシカルボニル基、及びハロゲン原子の少なくともいずれか1種を示し、これらR₃、R₄、R₃'、及びR₄'は同一の場合を含み、互いに連結して飽和若しくは不飽和の環を形成する場合を含み、ZはCH₂、CF₂、O、S、SO₂、Se、及びN-Z'（Z'は一つ以上の水素原子、アルキル基、アリール

基 及び酸素ラジカルの中から選択された少なくとも 1 種又はこれらの組み合わせを示す。)の中から選択された少なくとも 1 種又はこれらの組み合わせを示す。]

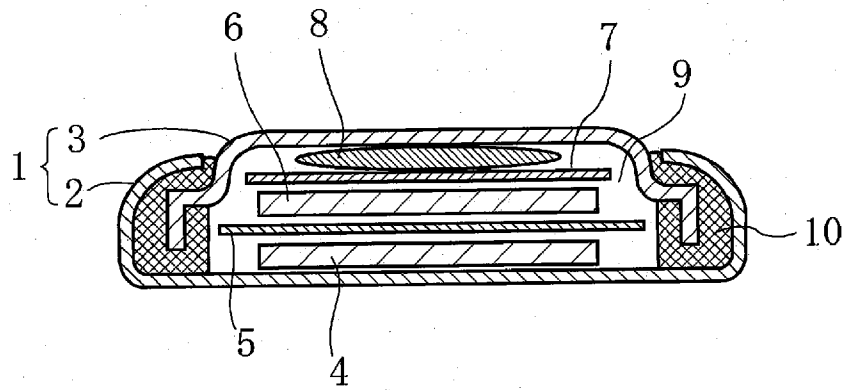
で表わされる有機化合物を主体としていることを特徴とする電極活物質。

[請求項3] 請求項 1 又は請求項 2 記載の電極活物質と導電性物質とを含有していることを特徴とする電極。

[請求項4] 請求項 1 又は請求項 2 記載の電極活物質が、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二次電池。

[請求項5] 正極、負極、及び電解質を有し、前記正極が、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の電極活物質を含有していることを特徴とする二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/60(2006.01) i, C07C327/44(2006.01) i, C07C335/28(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)

H01M4/60, C07C327/44, C07C335/28

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-212152 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 24 September 2010 (24.09.2010), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2008-147015 A (Honda Motor Co., Ltd.), 26 June 2008 (26.06.2008), entire text (Family: none)	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
10 May, 2012 (10.05.12)Date of mailing of the international search report
22 May, 2012 (22.05.12)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 (I P C))

Int.Cl. H01M4/60(2006.01)i, C07C327/44(2006.01)i, C07C335/28(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. H01M4/60, C07C327/44, C07C335/28

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

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 2010-212152 A (株式会社村田製作所) 2010.09.24, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2008-147015 A (本田技研工業株式会社) 2008.06.26, 全文 (ファミリーなし)	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

1 0 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 5 . 2 0 1 2

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)

石井 徹

4 X

4 4 2 8

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