

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 4 月 3 日(03.04.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/050323 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 220/36 (2006.01) *H01M 4/60* (2006.01)
C08F 228/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/071441
- (22) 国際出願日: 2013 年 8 月 1 日(01.08.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-214288 2012 年 9 月 27 日(27.09.2012) JP
- (71) 出願人: 日本電気株式会社(NEC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号
Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岩佐 繁之(IWASA, Shigeyuki); 〒1088001
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号日本電気株式会
社内 Tokyo (JP). 西出 宏之(NISHIDE, Hiroyuki); 〒
1698050 東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 〇 4 番地
学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 小柳津 研一
(OYAIZU, Kenichi); 〒1698050 東京都新宿区戸塚
町 1 丁目 1 〇 4 番地学校法人早稲田大学内
Tokyo (JP). 安井 基陽(YASUI, Motoharu); 〒
- 1088001 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号日本電気
株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 池田 憲保, 外(IKEDA, Noriyasu et al.); 〒
1000011 東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号
日比谷ダイビル 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,
IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, 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,

[続葉有]

(54) Title: COPOLYMER, ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, AND RECHARGEABLE BATTERY

(54) 発明の名称: コポリマー、電極用活物質、及び二次電池

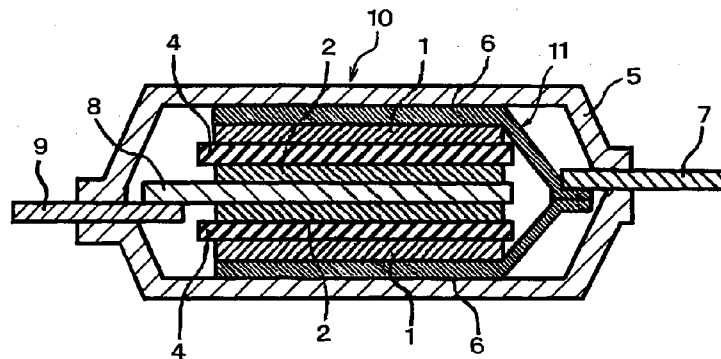


図 1

(57) Abstract: The rechargeable battery utilizes oxidation-reduction by radical moieties. The rechargeable battery performs charging and discharging in a form in which lithium ions travel back and forth between a positive electrode and a negative electrode (that is, a rocking chair mode) by using a copolymer comprising equimolar amounts of (meth)acrylate units having nitroxyl radical moieties and units having sulfonic acid moieties for the electrode active material. Said rechargeable battery does not require anions in the amounts necessary for electrode doping during charging and discharging, reduces the volume of electrolyte solution, and has a large energy density.

(57) 要約: 二次電池は、ラジカル部位による酸化還元を利用する。この二次電池は、ニトロキシルラジカル部位を有する(メタ)アクリレート単位とスルホン酸部位を有する単位を等モル量有するコポリマーを電極用活物質として用いることで、正極と負極間をリチウムイオンが往復する形態(すなわち、ロッキングチェア型)で充放電を行う。この二次電池は、充放電時の電極ドーピングに必要な量のアニオンを不要として、電解液量を削減し、大きなエネルギー密度を有する。



WO 2014/050323 A1

WO 2014/050323 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

コポリマー、電極用活物質、及び二次電池

5

技術分野：

本発明は、コポリマー、電極用活物質、及び二次電池に関する。

背景技術：

- 10 近年、通信システムの発展に伴い、ノート型パソコン、携帯電話などの携帯電子機器が急激に普及してきた。携帯電子機器は、高機能化が進む一方で、機能や形状などの多様化も進んでいる。そこで、その電源である二次電池に対して、小型、軽量、高エネルギー密度などの要求も高まっている。

- 15 そこで、軽量でエネルギー密度の大きな二次電池を得る目的で、電極用活物質に硫黄化合物や有機化合物を用いた二次電池が開発されてきた。

- 特許文献 1 及び特許文献 2 には、ジスルフィド結合を有する有機化合物を正極に用いた二次電池が開示されている。これらの二次電池は、ジスルフィド結合の生成、解離を伴う電気化学的な酸化還元反応を利用したものである。特許文献 1 および 2 に記載された二次電池は、硫黄や炭素といった比重の小さな元素を主成分とする電極材料から構成されており、高エネルギー密度の二次電池という点において一定の効果を奏している。
- 20

- しかしながら、特許文献 1 及び 2 に開示された二次電池では、解離したジスルフィド結合が、再度結合する効率が小さいことや電極中の活物質の電解液への拡散のため、安定な充放電サイクルを行うことができない場合があった。そのため、場合によっては、充放電サイクルを重ねると、容量が低下しやすいという欠点があった。
- 25

また、有機化合物を利用した二次電池として、導電性高分子を電極材料に用いた二次電池が提案されている。この二次電池は、導電性高分子に対する電解質イオンのドーピング、脱ドーピング反応を利用したものである。ここでドーピング反応とは、導

電性高分子の酸化もしくは還元によって生ずる荷電ラジカルを、対イオンによって安定化させる反応のことである。

また、特許文献3には、このような導電性高分子を正極もしくは負極の材料とした二次電池が開示されている。特許文献3の二次電池は、炭素や窒素といった
5 比重の小さな元素のみから構成されたものであり、高容量の二次電池として期待されていた。

しかしながら、特許文献3において、導電性高分子には、酸化還元によって生じる荷電ラジカルが π 電子共役系の広い範囲に亘って非局在化し、それらが静電反発やラジカルの消失をもたらす相互作用をする、という特性がある。このこと
10 は発生する荷電ラジカル、すなわちドーブ濃度に限界をもたらすものであり、二次電池の容量を制限するものであった。例えば、ポリアニリンを正極に用いた二次電池のドーブ率は50%以下、ポリアセチレンの場合は7%である、と報告されている。導電性高分子を電極材料とする二次電池では軽量化という点では一定の効果を奏しているものの、大きなエネルギー密度を持つ二次電池は得られてい
15 なかった。

一方、有機化合物を電極用の活物質として用いた二次電池として、ラジカル化合物の酸化還元反応を用いたものが提案されている。この二次電池は、有機ラジカル電池と呼ばれている。

また、特許文献4は、ニトロキシラジカル化合物、アリールオキシラジカル
20 化合物および特定のアミノトリアジン構造を有するポリマーなどの有機ラジカル化合物を電極用の活物質として開示し、この有機ラジカル化合物を正極または負極の材料として用いた二次電池が開示されている。

また、特許文献5には、ニトロキシル化合物の中でも、特に環状ニトロキシル構造を有する化合物を電極用活物質として用いた二次電池が開示されている。環
25 状ニトロキシル構造は、安定したp型酸化還元を示すことが知られている。電極用の活物質として用いられるポリラジカル化合物には、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine 1-oxyl; TEMPO)を有するポリ(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルメタクリレート)(poly(2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine 1-oxyl methacrylate;

P TMA) などのニトロキシラジカル化合物が知られている。

また、特許文献 6 には、安定なアリールオキシラジカル化合物を電極用の活物質として用いる二次電池が開示されている。この化合物は、n 型酸化還元を示すことが知られている。

5

先行技術文献：

特許文献

特許文献 1：米国特許第 4 8 3 3 0 4 8 号明細書

特許文献 2：特許第 2 7 1 5 7 7 8 号公報

10 特許文献 3：米国特許第 4 4 4 2 1 8 7 号明細書

特許文献 4：特開 2 0 0 2－1 5 1 0 8 4 公報

特許文献 5：特開 2 0 0 2－3 0 4 9 9 6 号公報

特許文献 6：特開 2 0 0 8－2 8 0 4 0 0 号公報

15 発明の概要：

発明が解決しようとする課題：

しかしながら、特許文献 1 及び 2 の二次電池では、解離したジスルフィド結合が再度、結合する効率が小さいことや電極中の活物質の電解液への拡散のため、安定な充放電サイクルを行うことができない場合があった。そのため、場合によ

20 っては、充放電サイクルを重ねると、容量が低下しやすいという欠点があった。

また、特許文献 3 の二次電池において、導電性高分子には、酸化還元によって生じる荷電ラジカルが π 電子共役系の広い範囲に亘って非局在化し、それらが静電反発やラジカルの消失をもたらす相互作用をする、という特性がある。このことは発生する荷電ラジカル、すなわちドーブ濃度に限界をもたらすものであり、

25 二次電池の容量を制限するものであった。例えば、ポリアニリンを正極に用いた二次電池のドーブ率は 5 0 % 以下、ポリアセチレンの場合は 7 % である、と報告されている。導電性高分子を電極材料とする二次電池では軽量化という点では一定の効果を奏しているものの、大きなエネルギー密度を持つ二次電池は得られていなかった。

さらに、特許文献4及び5に示される有機ラジカル電池において、電極用の活物質であるラジカル化合物の酸化還元の状態には、中性ラジカルとカチオン間で行うp型酸化還元と、中性ラジカルとアニオン間で行うn型酸化還元の2種類がある。

- 5 後者のn型酸化還元を示すラジカル化合物を用いて二次電池を作製した場合、充放電反応に伴いリチウムイオンは正極と負極間を往復する状態（いわゆる、ロッキングチェア型）となる。この場合、充放電の深度にかかわらず電解液濃度は一定となり、理論的には電解液は電極間を満たす量であればよいこととなる。

- これに対して、前者のp型酸化還元を示すラジカル化合物を用いた二次電池の場合、充電の進行とともに電解質塩のアニオンがラジカル化合物にドーピングされ電解液中のアニオン濃度は減少することとなる。また、逆に、放電時には、ラジカル化合物からの脱ドーピングにより電解液中のアニオン濃度が増加する。このため、p型酸化還元の場合は、ドーパントとなるアニオンを電解液中に蓄えておく必要があり、多量の電解液が必要となっていた。この結果として、高いドーピング率で酸化還元を行ったとしても、電解液を大量に用いるため電池の重量が重くなり、エネルギー密度は低くなるという欠点を有する。
- 10
15

TEMPOに代表されるニトロキシラジカル化合物は、非水系電解液中において、p型酸化還元を可逆的に繰り返すことができるが、n型の酸化還元は分解反応を伴うため不安定であり、可逆的に繰り返すことができない。

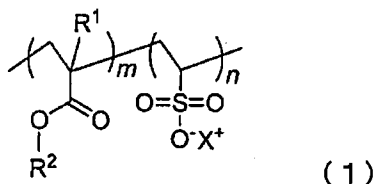
- 20 そこで、ニトロキシラジカル化合物を電極用の活物質として用いた場合、電極反応としてp型酸化還元を利用するため、電解液中にはドーピングに必要な量のアニオンを保持しておく必要があった。

- 従って、n型酸化還元を行う電極用の活物質を用いた場合に比べて、多量の電解液が必要とされた。この多量の電解液は二次電池全体の重量を増加させるため、エネルギー密度を小さくする原因となっていた。
- 25

そこで、本発明の技術的課題は、p型酸化還元で利用されていたラジカル構造を有するニトロキシラジカル化合物を用いた場合であっても、充放電反応において正極と負極間をリチウムイオンが往復させることが可能なラジカルポリマーを用いた二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段：

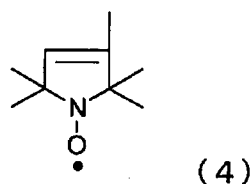
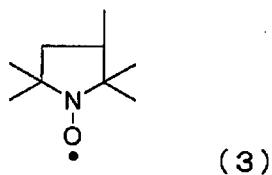
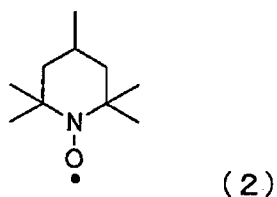
本発明の第1の態様によれば、下記式（1）で表されるニトロキシラジカル部位を有する（メタ）アクリレート単位とスルホン酸部位を有する単位とを等モル量ずつ有するコポリマーが得られる。



5

（ R^1 は水素原子もしくはメチル基、 R^2 は複素環式化合物のニトロキシラジカルを有する構造の一種、 X はリチウム、カリウム、ナトリウムのいずれかを表す。 $m:n$ の比は1:1である。）

ここで、本発明の第1の態様において、前記（1）式中の R^2 は下記式（2）、式（3）、及び式（4）で表されるニトロキシラジカルを有する構造の内のいずれか一種であることが好ましい。

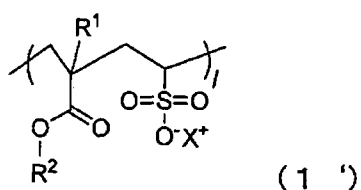


また、本発明の第2の態様によれば、前記いずれかのコポリマーを含む電極用活物質が得られる。

また、本発明の第3の態様によれば、前記電極用活物質を含む電極を、正極及び負極の内の少なくとも一方に用いた二次電池が得られる。

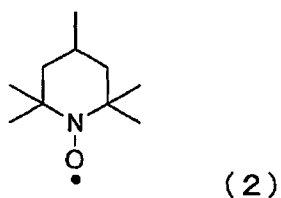
また、本発明の第4の態様によれば、前記電極用活物質を含む正極と、リチウムイオン (Li^+) を吸蔵、放出することが可能な活物質を含む負極と、電解質としてリチウム塩及び非プロトン性溶媒を含む非水電解液と、を有する二次電池である。

- 5 また、本発明の第5の態様によれば、下記式 (1') で表されるニトロキシラジカル部位を有する (メタ) アクリレート単位とスルホン酸部位を有する単位とが交互に共重合されているコポリマーが得られる。

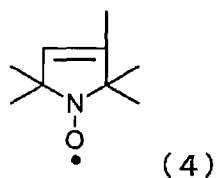
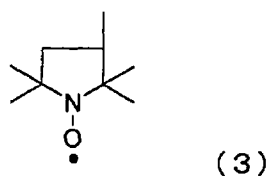


- (R^1 は水素原子もしくはメチル基、 R^2 は複素環式化合物のニトロキシラジカルを有する構造、Xは水素原子、リチウム、カリウム、及びナトリウムの内のいずれかを表す。)
- 10

ここで、本発明の第5の態様において、前記 (1') 式中の R^2 は下記式 (2)、式 (3)、及び式 (4) で表されるニトロキシラジカルを有する構造のいずれかであることが好ましい。



15



また、本発明の第6の態様によれば、前記コポリマーを含む電極用活物質が得られる。

また、本発明の第7の態様によれば、前記電極用活物質を含む電極を、正極及び負極の内の少なくとも一方に用いた二次電池が得られる。

- 5 また、本発明の第8の態様によれば、前記電極用活物質を含む正極と、リチウムイオン (Li^+) を吸蔵、放出することが可能な活物質を含む負極と、電解質としてリチウム塩及び非プロトン性溶媒を含む非水電解液と、を有する二次電池が得られる。

10 発明の効果：

本発明によれば、電極用活物質としてラジカルを利用した二次電池において、正極と負極間をリチウムイオンが往復する形態（即ち、ロッキングチェア型）で充放電を行うことができる。このためラジカルへのドーピングに必要な量のアニオンを電解液中に保持しておく必要がなく、電解液の量を削減できる。結果として、エネルギー密度の大きな二次電池とすることができる。

- 15 また、本発明によれば、特に、本発明の式（1）で表されるコポリマーはニトロキシラジカル部位とスルホン酸塩部位のモル比が1：1である。ニトロキシラジカルがすべてオキソアンモニウムカチオンに変換された場合でも、コポリマーはオキソアンモニウムカチオンの対イオンとなるスルホン酸アニオンを過不足なく有している。このためコポリマー重量あたりの蓄電量が高くなる。また、スルホン酸アニオンは不足することがないため、電解液中のアニオンがオキソアンモニウムカチオンの対イオンとして消費されることもない。

図面の簡単な説明：

- 25 図1は本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態：

以下、本発明の実施の形態において、電極用活物質及び二次電池をさらに詳しく説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の

要旨を逸脱しない範囲において任意に変形して実施することができる。

図1は、本発明の一実施の形態による二次電池の構成を示す断面図である。図1に示すように、二次電池10は、正極リード7に接続された金属箔よりなる正極集電体6上に形成した正極1と、負極リード9に接続された金属箔よりなる負極集電体8上に形成した負極2とを、電解質を含むセパレータ4を介して対向するように配置し、これらを重ね合わせた積層体11を有している。

この積層体11は、外装用フィルムよりなるアルミラミネート外装体5で封止されている。なお、電解質として固体電解質やゲル電解質を用いる場合は、セパレータ4に代えてこれら電解質を電極間に介在させる形態としても良い。

図1に示す実施の形態では、積層体11が外装体5内に収納された形状を用いているが、二次電池の形状はこれに限定されるわけではなく、従来から公知のものを用いることができる。二次電池の形状としては、例えば、電極積層体・巻回体を金属ケース、樹脂ケース、あるいはアルミニウム箔などの金属箔と合成樹脂フィルムからなるラミネートフィルム等によって封止したもの等が挙げられ、円筒型、角型、コイン型、及びシート型等に製造される。また、正極1、負極2、又は両電極1及び2には、後に詳しく説明する本発明のコポリマーを電極用活物質として用いる。

なお、本発明において、「二次電池」とは、電気化学的に蓄えられたエネルギーを電力の形で取り出すと共に、充放電を行うことができるものをよぶ。また、二次電池において、「正極」とは酸化還元電位が高い電極のことであり、「負極」とは逆に酸化還元電位が低い方の電極のことを指す。なお、本発明による二次電池は、場合により、「キャパシタ」と呼称されることがある。

次に、本発明のコポリマーについて説明する。

本発明の式(1)で表されるコポリマー用途を本発明の実施の形態及び以下の説明において、二次電池の電極用活物質への用途として説明しているが、これらに限定されるものではないことは勿論である。

本発明の式(1)で示されるコポリマーは、ニトロキシラジカル部位と、スルホン酸塩部位を等モル量有している。コポリマー中のニトロキシラジカル部位は酸化によりオキソアンモニウムカチオンに変換することが可能となっている。

このときスルホン酸アニオンが、ポリマー中のニトロキシラジカル部位が酸化されることにより変換されたオキソアンモニウムカチオンと結合することが可能である。

スルホン酸塩のカチオンの種類は1価のカチオンであり、リチウムイオン (Li^+)、カリウムイオン (K^+)、ナトリウムイオン (Na^+) のいずれかであることが好ましいが、分子量が小さいことよりリチウムイオン (Li^+) であることがより好ましい。リチウムイオン (Li^+) を用いると、他イオンに比べ高エネルギー密度の二次電池を得ることができる。

本発明の化1の式(1)で表されるコポリマーを用いた電極用活物質は、正極中にのみ使用しても、負極中にのみ使用しても、正極と負極の両方に使用しても良い。

本発明の電極用活物質を含む電極を使用した二次電池とすることにより、従来はp型酸化還元で利用されていた、例えば、ニトロキシラジカル構造を用いた場合であっても、リチウムイオンが正極と負極間を往復するロッキングチェア型の形態で充放電を行うことができる。これにより、充電時にドーピングに必要な量のアニオンを電解液中に保持しておく必要がなくなるため、電解液の量を削減できる。この結果、エネルギー密度の大きな二次電池とすることができる。

以下、電極用活物質を正極中に使用した二次電池の電極反応を例にして説明する。下記反応式(I)は、充放電時の正極における電極反応を表す式である。



反応式 (I)

電極用活物質は、ニトロキシラジカル部位 $\text{NO} \cdot$ と、スルホン酸アニオン部位 SO_3^- を有するコポリマーである。この電極用活物質は、充電時において、反応式(I)に表すように、酸化反応によりニトロキシラジカル部位 $\text{NO} \cdot$ からオキソアンモニウムカチオン部位に変換される。このときスルホン酸アニオンは、オキソアンモニウムカチオンと塩を形成し、同時にリチウムイオン (Li^+) を電解液中に放出する。この Li^+ は負極側に向かって移動する。また、電解液中に存在する Li^+ は、正極から電解液中に放出された Li^+ の量と同量が負極中に吸蔵

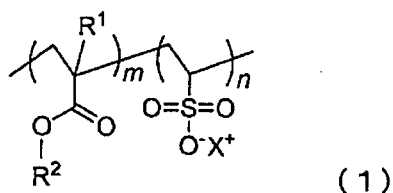
される。なお、反応式 (A) の左側において、スルホン酸アニオン部位 SO_3^- と結合するカチオンには、カリウムイオン (K^+)、ナトリウムイオン (Na^+) も使用できる。

すなわち、この電極用活物質を用いた二次電池では、充放電に伴い、正極と負極間を Li^+ が往復する形態 (ロッキングチェア型) となる。この場合、負極に用いる電極用活物質としては、本発明の電極用活物質を使用しても良いし、本発明の電極用活物質以外の活物質を使用しても良い。なお、本発明の電極用活物質を負極に用いる場合には、充放電時の負極の電極反応は反応式 (I) と逆向きとなる。また、他の活物質を使用する場合、充電時に Li^+ を吸蔵し、放電時に Li^+ を放出できるものであれば特に限定されない。高い電圧、大きな容量が得られるという点から、金属リチウム、あるいはリチウムイオンを吸蔵・放出することが可能な炭素を用いることが好ましい。

また、上記の例では、正極用の活物質として本発明の電極用活物質を使用した例を説明したが、負極にのみ本発明の電極用活物質を使用しても良い。この場合、正極に使用する活物質としては、充電時に Li^+ を放出し、放電時に Li^+ を吸蔵できるものであれば特に限定されない。

本発明のコポリマーについて、更に、詳しく説明する。

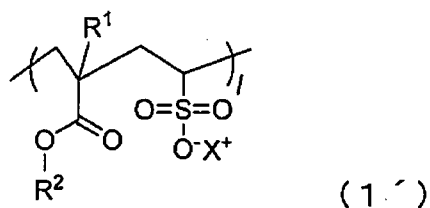
本発明のコポリマーは、下記式 (1) で表されるニトロキシラジカル部位を有する (メタ) アクリレート単位とスルホン酸部位を有する単位が 1 : 1 のモル比で共重合されている構造を有する。



(式 (1) において R^1 は水素原子もしくはメチル基、 R^2 はニトロキシラジカルを有する構造の一種、X はリチウム、カリウム、ナトリウムのいずれかを表す。 $m : n$ の比は 1 : 1 である。)

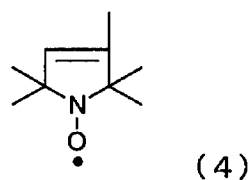
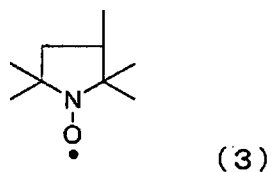
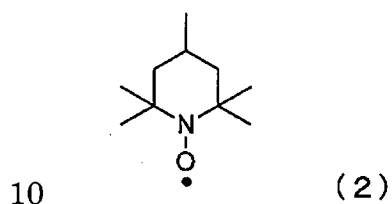
また、本発明のコポリマーは、下記化 (1') で示されるニトロキシラジカル部位を有する (メタ) アクリレート単位とスルホン酸部位を有する単位が交互

に共重合している構造でも良い。この場合も（メタ）アクリレート単位とスルホン酸部位を有する単位のモル比は1：1である。

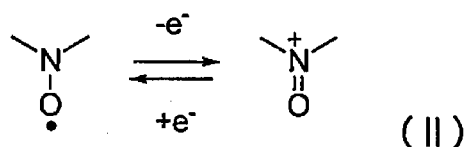


5 (式(1')においてR¹は水素原子もしくはメチル基、R²はニトロキシラジカルを有する構造の一種、Xはリチウム、カリウム、ナトリウムのいずれかを表す。m：nの比は1：1である。)

また、式(1)及び式(1')のいずれにおいても、R²は、下記式(2)、化
式(3)、式(4)で表されるニトロキシラジカルを有する構造の内のいずれか
一種を表す。



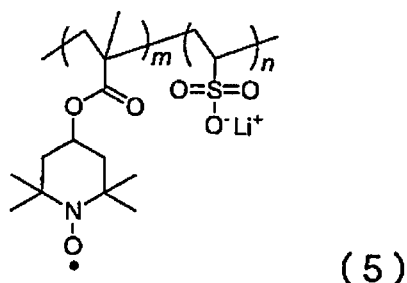
15 下記反応式(II)に示すように、このコポリマーは、酸化状態においてオキソアンモニウムカチオン(NO⁺)、還元状態においてニトロキシラジカル(NO•)となる構造を有する。



ニトロキシラジカルとしては、還元状態において、上記の式(2)、式(3)、及び式(4)、で示される環状ニトロキシラジカルが選ばれている理由は、ラジカルが長期に渡り安定である点、および繰り返しの酸化還元が可能であり、さらには繰り返しの安定性にも優れているからである。

- 5 ラジカル部位を有するポリマーの分子量は特に制限はないが、二次電池を構成した際に、その電解液に溶けないだけの分子量を有していることが好ましく、これは電解液中の有機溶媒の種類との組み合わせにより異なる。一般には、重量平均分子量1000以上であり、好ましくは10000以上、より好ましくは20000以上である。また、好ましくは500000以下、より好ましくは50000以下である。また、上記式(1)で表されるコポリマーは架橋していてもよく、それにより電解質に対する耐久性を向上させることができる。

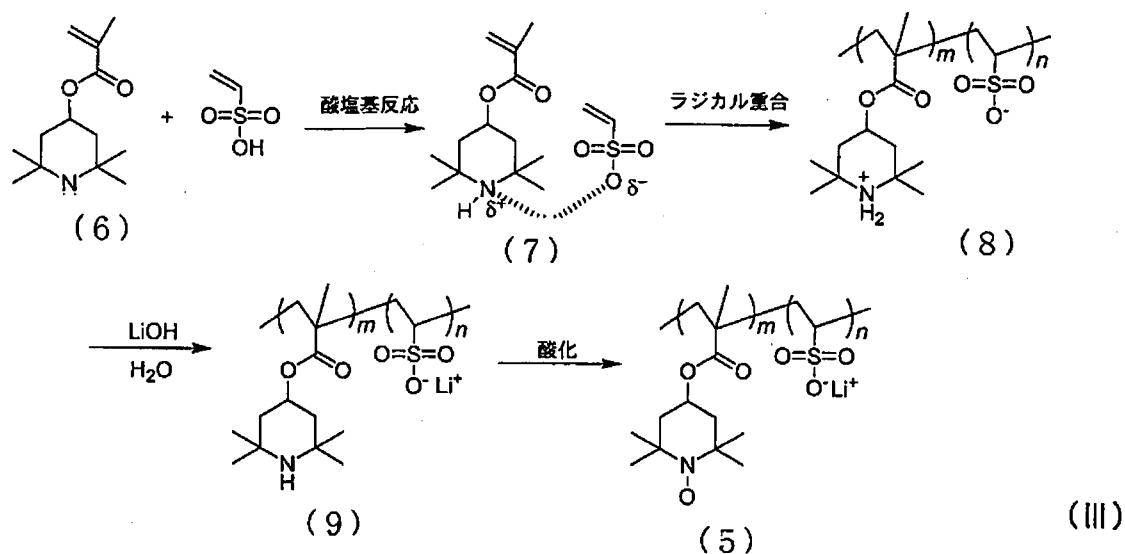
本発明の式(1)で表されるコポリマーの合成法を下記式(5)のコポリマーを例として説明する。



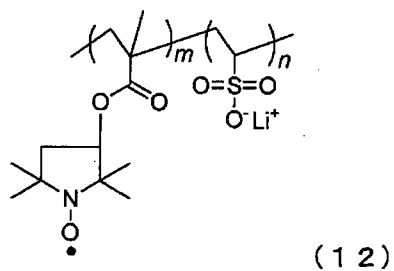
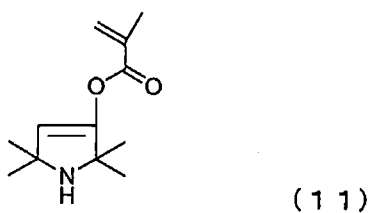
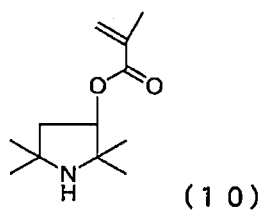
- 15 (式(5)においてm:nの比は1:1である。)

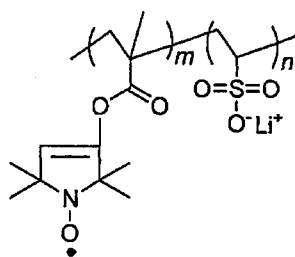
- 上記式(5)のコポリマーの合成ルートを反応式(III)に示す。最初に二級アミンを有するメタクリレート(下記式(6))とビニルスルホン酸を酸塩基反応により塩(下記式(7))とする。このとき二級アミンを有するメタクリレートとビニルスルホン酸のモル比は1:1となる。これをアゾイソブチロニトリルなどのラジカル重合開始剤により重合する。下記式(6)のメタクリレートとビニルスルホン酸のモル比1:1で重合は進行し、下記式(8)で表されるコポリマーが得られる。さらに、下記式(8)で表されるコポリマーのスルホン酸部位を水酸化(炭酸)リチウム水溶液を用いてスルホン酸リチウム塩に変換し、二級アミンを有するメタクリレートとスルホン酸リチウムとのコポリマー(下記式(9))に変換する。最後に二級アミンを過酸化水素水やメタクロロ過安息香酸などの酸化

剤で酸化することにより、ニトロキシラジカルに変換し、下記式(5)で表されるコポリマーを得る。



上記反応式(III)の合成ルートにおいて出発物質である式(6)のメタクリレートを下記式(10)のメタクリレート、下記式(11)のメタクリレートに変えることにより、それぞれ下記式(12)、下記式(13)のコポリマーが得られる。またメタクリレートをアクリレートに変えることにより、対応するアクリレート主鎖を持つコポリマーが得られる。





(13)

(式(12)及び式(13)において $m:n$ の比は1:1である。)

次に、本発明の実施の形態に係る二次電池の各部の具体的構成について説明する。

5 (1) 電極用活物質：

本発明のコポリマーを用いた電極用活物質は、二次電池の正極及び負極のうち何れか一方の電極、または、両方の電極中に用いることができる。二次電池の電極（正極、負極）中には、本発明の電極用活物質を単独で用いても、他の活物質と組み合わせて用いても良い。

10 本発明の電極用活物質と他の活物質を併用して用いる場合、全活物質100質量部に対して、本発明の電極用活物質を10～90質量部、含むことが好ましく、20～80質量部を含むことがより好ましい。この場合、他の活物質としては、下記に記載の正極用及び負極用の活物質を併用することができる。

本発明の電極用活物質を正極又は負極にのみ用いる場合、本発明の電極用活物質を含まない他方の電極用の活物質としては、従来から公知のものを利用できる。

例えば、本発明の電極用活物質を正極に用いた場合、負極用の活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出することが可能な物質を用いることができる。この負極用の活物質としては、例えば、金属リチウム、リチウム合金、炭素材料類、導電性高分子類、リチウム酸化物類等を挙げることができる。リチウム合金としては、例えば、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－スズ合金、リチウム－シリコン合金等が挙げられる。炭素材料類としては、例えば、グラファイト、ハードカーボン、活性炭等が挙げられる。導電性高分子類としては、例えば、ポリアセン、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリアニリン、ポリピロール等を挙げることができる。リチウム酸化物類としては、例えば、リチウムアルミニウム合金等のリチウム合金類、チタン酸リチウム等を挙げることができる。

また、本発明の電極用活物質を負極に用いた場合、正極用の活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出することが可能な物質を用いることができる。正極用の活物質としてはリチウム含有複合酸化物を挙げることができ、具体的には LiMO_2 (MはMn, Fe, Coより選ばれ、一部をMg, Al, Tiなどその他カチオンで置換してもよい)、 LiMn_2O_4 、オリビン型リン酸金属材料の材料などを用いることができる。

本発明の電極用活物質を使用する電極は正極、負極の何れにも限定されるものではないが、エネルギー密度の観点から、正極用の活物質として用いることが好ましい。

10 (2) 導電付与剤（又は補助導電材）及びイオン伝導補助材：

正極・負極中には、インピーダンスを低下させ、エネルギー密度、出力特性を向上させる目的で、導電付与剤（又は補助導電材）やイオン伝導補助材を混合させることもできる。

導電付与剤としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、
15 炭素繊維、カーボンナノチューブなどの炭素材料、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリアセン等の導電性高分子が挙げられる。なかでも、炭素材料が好ましく、具体的には、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、気相成長炭素繊維、メソフェーズピッチ炭素繊維、及びカーボンナノチューブからなる群から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。これら、
20 導電付与剤は、本発明の要旨の範囲内において任意の割合で2種以上を混合して用いてもよい。

導電付与剤の大きさは特に限定されないが、均一分散の観点からは細かいほど好ましい。例えば、粒径としては一次粒子の平均粒子径で、500 nm以下が好ましく、ファイバー状やチューブ状材料である場合における直径としては500
25 nm以下が好ましく、長さは5 nm以上、50 μm 以下が好ましい。なお、ここでの平均粒径や各寸法は、電子顕微鏡にける観測で得られる平均値、又はレーザー一回折式粒度分布測定装置で測定した粒度分布の D_{50} 値粒度分布計により測定された値である。

イオン伝導補助材としては、高分子ゲル電解質、高分子固体電解質等が挙げら

れる。これらの中でも、炭素繊維を混合することが好ましい。炭素繊維を混合することで電極の引張り強度がより大きくなり、電極にひびが入ったり剥がれたりすることが少なくなる。より好ましくは、気相成長炭素繊維を混合するのが良い。これらの材料は、単独でまたは2種類以上混合して用いることもできる。電極中
5 のこれらの材料の割合としては、10～80質量%が好ましい。

(3) 結着剤：

正極・負極中の各材料間の結びつきを強めるために、結着剤を用いても良い。このような結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ビニリデンフロライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフ
10 ロライドーテトラフルオロエチレン共重合体、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド、各種ポリウレタン等の樹脂バインダが挙げられる。これらの結着剤は、単独でまたは2種類以上混合して用いることもできる。電極中の結着剤の割合としては、5～30質量%が好ましい。

(4) 増粘剤：

15 電極用のスラリーを調整しやすくするために、増粘剤を用いても良い。このような増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ヒドロキシエチル、ポリアクリル酸アンモ
20 ニウム、ポリアクリル酸ソーダ等が挙げられる。これらの増粘剤は、単独でまたは2種類以上混合して用いることもできる。電極中の増粘剤の割合としては、0.1～5質量%が好ましい。また、増粘剤は、結着剤の役割も果たすことがある。

(5) 集電体：

負極集電体（図1の参照符号6）及び正極集電体（図1の参照符号8）として
25 は、ニッケル、アルミニウム、銅、金、銀、アルミニウム合金、ステンレス、炭素等からなる箔、金属平板、メッシュ状などの形状のものを用いることができる。また、集電体に触媒効果を持たせたり、電極用活物質と集電体とを化学結合させたりしてもよい。

(6) セパレータ：

セパレータ（図1の参照符号4）としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等からなる多孔質フィルム、セルロース膜、不織布等を用いることもできる。また、電解質として固体電解質やゲル電解質を用いる場合は、セパレータに代えてこれら電解質を正極と負極間に介在させる形態とすることもできる。

5 （7）電解質：

電解質は、負極と正極間の荷電担体輸送を行うものであり、一般には20℃で $10^{-5} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ のイオン伝導性を有するものが好ましい。電解質としては、例えば電解質塩を溶剤に溶解した電解液を利用することができる。第2カチオンがリチウムイオンである場合、電解質塩としては例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}$ 等の従来公知の材料を用いることができる。これらの電解質塩は、単独でまたは2種類以上を混合して用いることもできる。

また、電解液に溶剤を用いる場合、溶剤としては例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒を用いることができる。これらの溶剤を単独もしくは2種類以上混合して用いることもできる。

20 さらに、電解質として、固体電解質を用いることもできる。これら固体電解質に用いられる高分子化合物としては、下記のことを挙げるができる。

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

クリロニトリルーエチルアクリレート共重合体、アクリロニトリルーメタクリル酸共重合体、アクリロニトリルーアクリル酸共重合体、アクリロニトリルービニルアセテート共重合体等のアクリルニトリル系重合体；及び

ポリエチレンオキサイド、エチレンオキサイドープロピレンオキサイド共重合体、

- 5 これらのアクリレート体やメタクリレート体の重合体。

固体電解質には、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用いても、電解質塩を含有させた高分子化合物のみをそのまま用いても良い。

(8) 二次電池の形状：

二次電池の形状は特に限定されず、従来から公知のものを用いることができる。

- 10 二次電池の形状としては、電極積層体、又は巻回体を、金属ケース、樹脂ケース、或いはアルミニウム箔などの金属箔と合成樹脂フィルムからなるラミネートフィルム等によって封止したもの等が挙げられる。具体的には、円筒型、角型、コイン型、およびシート型等で作製されるが、本発明の二次電池の形状はこれらに限定されるものではない。

- 15 (9) 二次電池の製造方法：

二次電池の製造方法としては特に限定されず、材料に応じて適宜、選択した方法を用いることができる。例えば、電極用活物質、導電付与剤などに溶剤を加えてスラリー状にし、これを集電体上に塗布した後、加熱もしくは常温で溶剤を揮発させることにより電極を作製する。次に、この電極を、セパレータを挟んで互
20 に対向して積層または巻回した後、外装体で包み、電解液を注入して封止するといった方法を挙げることができる。

スラリー化のための溶剤としては、下記のものを挙げることができる。

テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル系溶媒；

- 25 N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等のアミン系溶媒；

ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒；

ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；

クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素系溶媒；

アセトン、メチルエチルケトンなどのアルキルケトン系溶媒；
メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶媒；
ジメチルスルホキシド、水。

また、電極の作製法としては、上記に挙げたもの以外にも、電極用活物質、導
5 電付与剤などを乾式で混練した後、薄膜化し集電体上に積層する方法を挙げること
ができる。電極の作製法として、スラリーを集電体上に塗布後、溶剤を揮発さ
せる方法を使用する場合、好ましくは $40\text{ }\mu\text{m}$ 以上で $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下の厚さの電
極とすることにより、電極の剥がれ、ひび割れ等の発生を抑制することができる。
この結果、均一な電極を作製することができる。

- 10 電極を製造する際、電極用活物質としては、ラジカル部位の形態のポリマーを
使用しても、電極反応によってラジカルに変化することが可能な形態のポリマー
を使用しても良い。ラジカル部位の形態のポリマーを使用する場合、このポリマ
ーのラジカル部位は、電極反応（酸化反応）によって第1カチオン部位に変換す
ることが可能となる。ラジカルに変化することが可能な部位を有するポリマーを
15 使用する場合、このポリマーは第1カチオン部位又はアニオン部位を有しており、
電極反応（還元又は酸化反応）によってラジカル部位に変換することが可能とな
る。このポリマーの例としては、第1カチオン部位と PF_6^- や BF_4^- 等との塩や、
アニオン部位とリチウムイオンやナトリウムイオン等との塩を挙げることができ
る。

- 20 二次電池の製造方法において、電極からのリードの取り出し、外装等のその他
の製造条件は、従来から公知のものを用いることができる。

- 以上、説明したように、本発明の実施の形態による二次電池の一例では、良好
な電子伝導性を発現する、本発明の電極用活物質・活性炭・導電性材料の複合体、
又は、本発明の電極用活物質・導電性材料の複合体と活性炭との混合体を電極と
25 して用いる。これにより、二次電池の放電容量が大きくなり、数秒レベルで大き
な電流を流すことが可能となる。

以上説明した本発明の実施の形態においては、負極集電体の両面に、夫々負極、
セパレータ、正極、正極集電体をこの順で積層形成した積層体を用いた二次電池
の例を示したが、負極集電体の一面側に、負極、セパレータ、正極、及び正極集

電体をこの順で積層形成した積層体を用いた二次電池であっても良いことは勿論である。

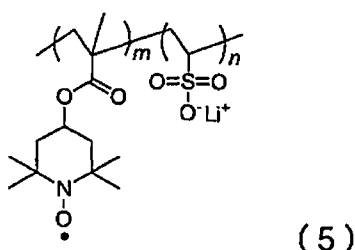
実施例：

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に

5 限定されるものではない。

(実施例 1)

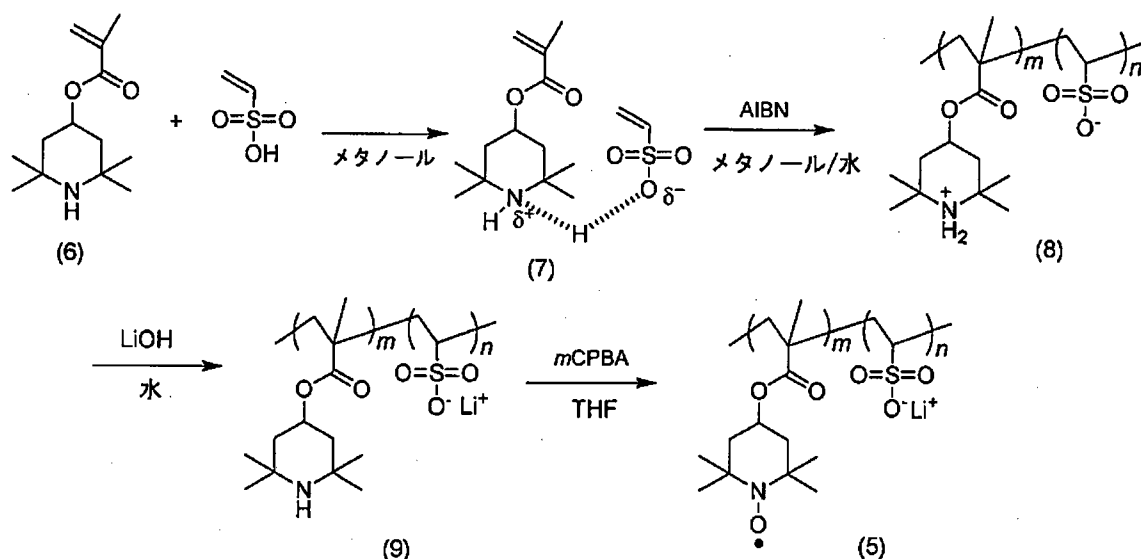
本発明の実施例 1 では、下記式 (5) で示されるコポリマー A の合成について説明する。



10 ナスフラスコ中に下記式 (6) で表されるアミンモノマー 0.22 g (1 mmol) をメタノール 20 mL に溶解し、氷浴中にて等モル量のビニルスルホン酸を加え攪拌し、下記式 (7) で表される塩を得た。

下記式 (7) で表される塩、アゾビスイソブチロニトリル 1.6 mg (0.01 mmol) をメタノール／水 (1／1 (v／v)) の混合溶媒 1 mL に溶解し、
15 65℃に加熱しながら 12 時間攪拌した。室温まで冷却後、溶液をテトラヒドロフラン (THF) 100 mL 中に注ぐことにより白色固体として、下記式 (8) で表されるコポリマーを得た。元素分析よりメタクリレート単位とスルホン酸塩単位の共重合比が 1：1 であることを確認した。

次に、下記式 (8) で表されるコポリマーを純粋に溶解し、そこへ水酸化リチウム 0.1 g を溶解した水溶液 50 mL を加えることにより、白色沈殿が生成した。白色沈殿を遠心分離機により単離後、熱水洗浄により、下記式 (9) で表されるコポリマーを得た。下記式 (9) で表されるコポリマー 100 mg を水／THF (1／1 (v／v)) の混合溶媒に溶解した。メタクロロ過安息香酸 0.1 g を加え酸化反応を行うことにより、下記式 (5) で表されるコポリマー A を 80
25 mg 得た。



(実施例 2)

本発明の実施例 2 では、コポリマー A を電極用活物質に用いた電極の作製について説明する。

- 5 コポリマー A/VGCF/PVdF を 1/8/1 (質量比) で混合、ITO 基板上に塗布して、電極を作製した。0.1 M (C₄H₉)₄NC₁O₄ のアセトニトリル溶液中にて、この電極に対して CV 測定を行ったところ E_{1/2} = +0.65 V (vs. Ag/AgCl) に酸化還元波が観測された。CV 測定において得られた還元電流から初期サイクルにおける放電容量を算出した。電極中のラジカル
- 10 量から算出した理論容量の 90% の容量で充放電が行われていることを確認した。この結果より、コポリマー A が電極用活物質として有効であることを確認した。

産業上の利用可能性：

- 本発明の二次電池は、高エネルギー密度が必要な各種携帯電子機器の電源、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等の駆動用又は補助用蓄電源、ソーラーエネ
- 15 ルギーや風力発電などの各種エネルギーの蓄電装置、或いは家庭用電気器具の蓄電源等として用いることができる。

この出願は、2012 年 9 月 27 日に出願された日本出願特願第 2012-214288 号を基礎とする優先権を主張し、その開示のすべてをここに取り込む。

20 符号の説明：

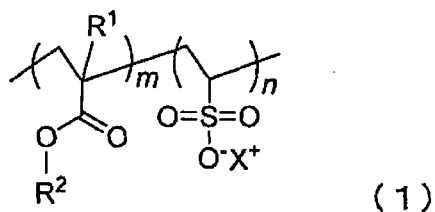
- 1 正極

- 2 負極
- 4 セパレータ
- 5 外装体
- 6 正極集電体
- 5 7 正極リード
- 8 負極集電体
- 9 負極リード
- 1 0 二次電池
- 1 1 積層体

請 求 の 範 囲

[請求項1]

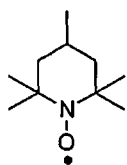
- 下記式(1)で表されるニトロキシラジカル部位を有する(メタ)アクリレート単位とスルホン酸部位を有する単位とを等モル量ずつ有することを特徴とするコポリマー。



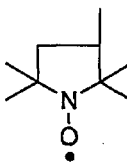
- (R¹は水素原子もしくはメチル基、R²は複素環式化合物のニトロキシラジカルを有する構造、Xはリチウム、カリウム、及びナトリウムの内のいずれかを表す。m:nの比は1:1である。)

[請求項2]

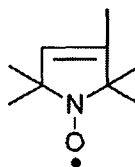
- 請求項1に記載のコポリマーにおいて、前記(1)式中のR²は下記式(2)、式(3)、及び式(4)で表されるニトロキシラジカルを有する構造の内のいずれか一種であることを特徴とするコポリマー。



(2)



(3)



(4)

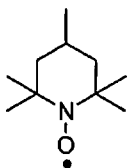
[請求項3]

請求項 1 に記載のコポリマーを含むことを特徴とする電極用活物質。

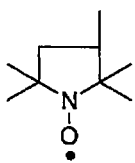
[請求項 4]

請求項 3 に記載の電極用活物質において、前記コポリマーとして、前記 (1) 式中の R^2 は下記 (2)、式 (3)、及び式 (4) で表されるニトロキシラジカル

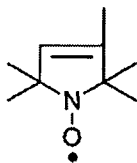
5 を有する構造の内のいずれか一種を含むことを特徴とする電極用活物質。



(2)



(3)



(4)

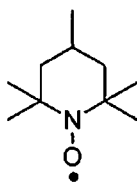
[請求項 5]

10 請求項 3 に記載の電極用活物質を含む電極を、正極及び負極の内の少なくとも一方に用いたことを特徴とする二次電池。

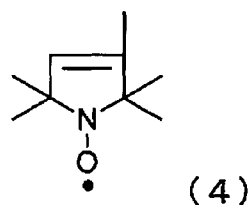
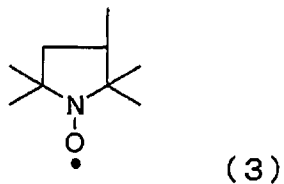
[請求項 6]

請求項 5 に記載の二次電池において、前記電極用活物質は、前記コポリマーとして、前記 (1) 式中の R^2 は下記式 (2)、式 (3)、及び式 (4) で表されるニ

15 トロキシラジカルを有する構造の内のいずれか一種を含むことを特徴とする二次電池。



(2)

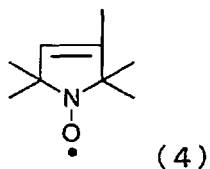
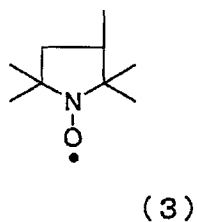
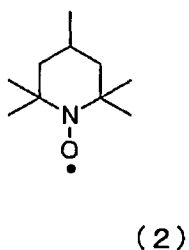


[請求項 7]

- 請求項 3 に記載の電極用活物質を含む正極と、リチウムイオン(Li⁺)を吸蔵、
5 放出することが可能な活物質を含む負極と、電解質としてリチウム塩及び非プロトン性溶媒を含む非水電解液と、を有することを特徴とする二次電池。

[請求項 8]

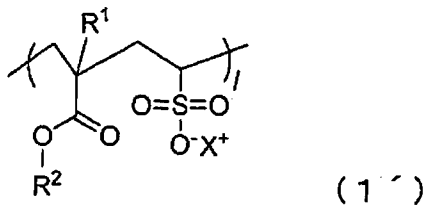
- 請求項 7 に記載の二次電池において、前記電極用活物質において、前記コポリ
マーとして、前記 (1) 式中の R² は下記式 (2)、式 (3)、及び式 (4) で表さ
10 れるニトロキシラジカルを有する構造の内のいずれか一種を含むことを特徴と
する二次電池。



15 [請求項 9]

下記式 (1') で表されるニトロキシラジカル部位を有する (メタ) アクリレ

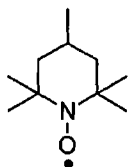
ート単位とスルホン酸部位を有する単位が交互に共重合されていることを特徴とするコポリマー。



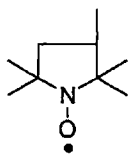
(R¹は水素原子もしくはメチル基、R²は複素環式化合物のニトロキシラジカルを有する構造、Xは水素原子、リチウム、カリウム、ナトリウムのいずれかを表す。)

[請求項10]

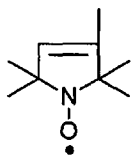
請求項9に記載のコポリマーにおいて、前記(1')式中のR²は下記式(2)、式(3)、及び式(4)で表されるニトロキシラジカルを有する構造のいずれかであることを特徴とするコポリマー。



(2)



(3)



(4)

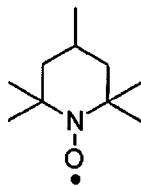
[請求項11]

請求項9に記載のコポリマーを含むことを特徴とする電極用活物質。

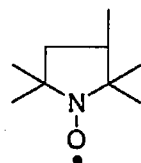
[請求項12]

請求項11に記載の電極用活物質において、前記コポリマーとして、前記(1')式中のR²は下記式(2)、式(3)、及び式(4)で表されるニトロキシラジカル

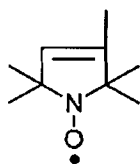
ルを有する構造のいずれか一種を含むことを特徴とする電極用活物質。



(2)



(3)



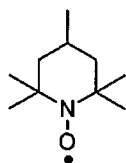
(4)

5 [請求項 1 3]

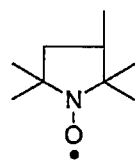
請求項 1 1 に記載の電極用活物質を含む電極を、正極及び負極の内の少なくとも一方に用いたことを特徴とする二次電池。

[請求項 1 4]

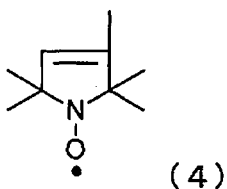
- 10 請求項 1 3 に記載の二次電池において、前記電極用活物質は、前記コポリマーとして、前記 (1') 式中の R^2 は下記式 (2)、式 (3)、及び式 (4) で表されるニトロキシルラジカルを有する構造のいずれか一種を含むことを特徴とする二次電池。



(2)



(3)



[請求項 15]

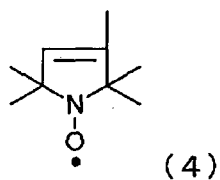
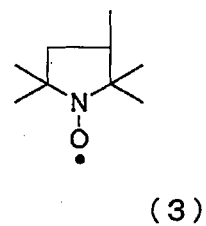
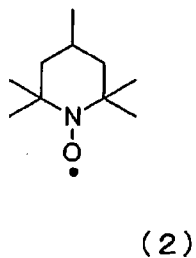
請求項 11 に記載の電極用活物質を含む正極と、リチウムイオン (Li^+) を吸蔵、放出することが可能な活物質を含む負極と、電解質としてリチウム塩及び非

5 プロトン性溶媒を含む非水電解液と、を有することを特徴とする二次電池。

[請求項 16]

請求項 13 に記載の二次電池において、前記電極用活物質は、前記コポリマーとして、前記 (1') 式中の R^2 は下記式 (2)、式 (3)、及び式 (4) で表されるニトロキシルラジカルを有する構造のいずれか一種を含むことを特徴とする二

10 次電池。



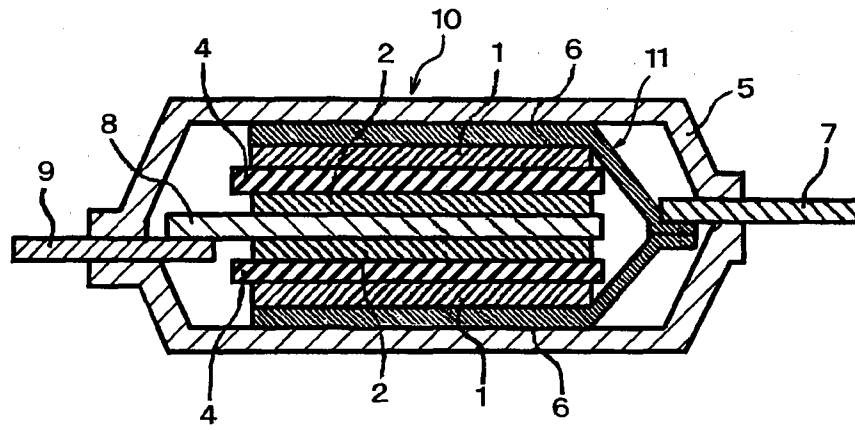


図 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/071441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F220/36(2006.01)i, C08F228/02(2006.01)i, H01M4/60(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F20/00-34/04, H01M4/60

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/120929 A1 (NEC Corp.), 13 September 2012 (13.09.2012), claims 1 to 10; paragraphs [0023] to [0025], [0032] to [0040], [0058] to [0064] (Family: none)	1-16
A	WO 2009/054455 A1 (Kyushu University), 30 April 2009 (30.04.2009), claims 1 to 8 & US 2010/0249350 A1	1-16
A	JP 2009-238612 A (NEC Corp.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims 1 to 5 (Family: none)	1-16

☒ 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
22 August, 2013 (22.08.13)

Date of mailing of the international search report
03 September, 2013 (03.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/071441

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-245921 A (Denso Corp.), 22 October 2009 (22.10.2009), claims 1 to 15 (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F220/36(2006.01)i, C08F228/02(2006.01)i, H01M4/60(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F 20/00-34/04, H01M4/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	W0 2012/120929 A1（日本電気株式会社） 2012.09.13, 請求項1-10, [0023]-[0025], [0032]-[0040], [0058]-[0064]（ファミリーなし）	1-16
A	W0 2009/054455 A1（国立大学法人九州大学） 2009.04.30, 請求の範囲1-8 & US 2010/0249350 A1	1-16

☒ 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

2 2 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号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）

久保田 英樹

4 J

3 7 7 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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	JP 2009-238612 A (日本電気株式会社) 2009.10.15, 請求項 1 - 5 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2009-245921 A (株式会社デンソー) 2009.10.22, 請求項 1 - 15 (ファミリーなし)	1-16