

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界的な所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2021年6月3日(03.06.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/106834 A1

(51) 国際特許分類:

*H01M 4/60* (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)  
*C07D 487/04* (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)  
*C08G 61/08* (2006.01) *H01M 4/48* (2010.01)  
*C08G 65/22* (2006.01) *H01M 4/58* (2010.01)  
*H01M 4/13* (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/043579

(22) 国際出願日: 2020年11月24日(24.11.2020)

(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 2019-216361 2019年11月29日(29.11.2019) JP

(71) 出願人: 学校法人早稲田大学 (WASEDA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 Tokyo (JP). 日産化学株式会社 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小柳津 研一 (OYAIZU Kenichi); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 畠山 歓 (HATAKEYAMA Kan); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 赤羽 智紀 (AKAHANE Tomoki); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 呉 朝逸 (GO Choitsu); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内

Tokyo (JP). 俵山 高大 (KASEYAMA Takahiro); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).

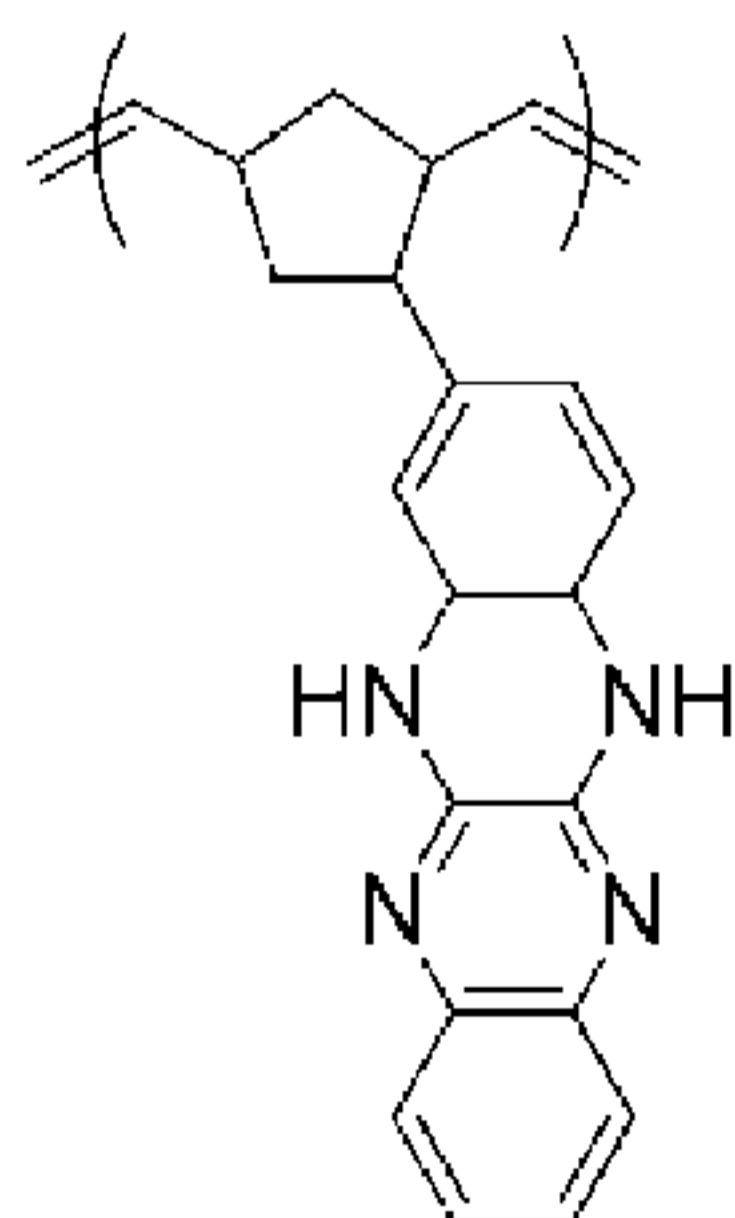
(74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所 (PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: ELECTRODE MATERIAL

(54) 発明の名称: 電極材料



(57) Abstract: Provided is an electrode material which is suitable for use as a material for forming electrodes for use in lithium ion secondary batteries, etc. and which makes it possible to heighten the rate characteristics of batteries. The electrode material is characterized by comprising a polymer having, in a side chain, a fluorenyl skeleton such as that shown by the formula and an inorganic active material, the polymer being contained in an amount of 1 mass% or less with respect to the solid components.

(57) 要約: リチウムイオン二次電池等に使用される電極を形成する材料として好適に使用でき、電池のレート特性を向上し得る電極材料として、例えば、下記式で示されるような側鎖にフルオフラビン骨格を有するポリマーと、無機活物質とを含み、上記ポリマーが固形分中1質量%以下であることを特徴とする電極材料を提供する。

WO 2021/106834 A1

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

**発明の名称 : 電極材料**

### 技術分野

[0001] 本発明は、側鎖にフルオフラビン骨格を有するポリマーを含む電極材料に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型化および軽量化が進められ、その電源となる電池も小型化および軽量化が求められている。小型で軽量、かつ高容量の充放電可能な電池として、リチウムイオン電池等の非水電解質系の二次電池が実用化されており、小型ビデオカメラ、携帯電話、ノートパソコン等のポータブル電子機器や通信機器などに用いられている。

[0003] リチウムイオン二次電池は、高いエネルギー密度を有し、他の電池に比べ容量や作動電圧が高い等の優れた長所を有している。しかし、そのエネルギー密度の高さから、使用状況によっては過熱する危険性や、発火などの事故につながるおそれがあり、高い安全性が求められている。特に、最近脚光を浴びているハイブリッド自動車では、より高いエネルギー密度と出力特性が求められるので、更に高い安全性が必要となる。

[0004] 一般的にリチウムイオン二次電池は、正極、負極および電解質で構成され、充電時には、正極活物質からリチウムイオンが電解質中に抜け出し、カーボン粒子等の負極活物質内に挿入される。放電時には、負極活物質からリチウムイオンが電解質中に抜け出し、正極活物質内に挿入されることで、外部回路に電流を取り出すことができる。このように、リチウムイオン二次電池の内部で、リチウムイオンが電解質を介して正極～負極間を行き来することで充放電が行われる。

[0005] 一方、ポータブル電子機器等の性能向上に伴い、より高容量の電池が求められており、負極活物質として、既存の炭素より単位重さ当たりの容量が遙かに高い $S_n$ や $S_i$ 等が活発に研究されている。しかし、 $S_i$ や $S_i$ 合金を

負極活物質として用いた場合、体積膨脹が大きくなり、サイクル特性が悪くなる問題がある。これを解決するために、黒鉛を混合するが、混合の際に黒鉛が不均一に分布した場合、サイクル特性（寿命）が低下することがある。

[0006] また、近年、プラグインハイブリッド自動車やハイブリッド自動車、電動工具等の高出力電源等のリチウムイオン二次電池の多用途化に伴い、更なるレート特性の向上が求められている。これらの高出力電源として用いられる電池には、充放電を高速で行えるようにすることが求められる。

[0007] 現在実用化されている正極活物質においては、負極活物質の理論容量と比較して正極活物質の理論容量が遥かに低い。そのため、リチウムイオン電池の高容量化、高出力化を実現するためには、正極に高い導電性およびイオン伝導性を持たせることが必要である。そこで、正極中の電子伝導性を向上するために、導電助剤として、炭素材料を電極に添加する方法が用いられている。このような炭素材料としては、黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、近年では、カーボンナノチューブやグラフェンを用いる例が報告されている。しかしながら、このような導電助剤の量を増やすと電極中の活物質量が減少し、電池の容量が低下してしまう。

[0008] また、電極材料の電子伝導性を高めるために、電極活物質の粒子表面を炭素源である有機化合物で覆った後、有機化合物を炭化させて電極活物質の表面に炭素質被膜を形成し、この炭素質被膜の炭素を電子伝導性物質として介在させた電極材料も提案されている（例えば、特許文献1）。しかしながら、上記炭化工程は、不活性ガス雰囲気下、500℃以上の高温で長時間の熱処理を必要とし、この熱処理によって電極の容量が低下してしまう。また、炭化処理時には500～800℃の高温で、還元性雰囲気または不活性雰囲気中で加熱していることから、正極活物質自身も還元されてしまう可能性があるため、使用可能な正極活物質が、リン酸鉄リチウム、リン酸ニッケルリチウム、リン酸コバルトリチウム、リン酸マンガンリチウム等に限定されていた。それ以外の正極活物質の場合の炭素源は導電性を有する高分子材料に限定されていた。このように電極材料の電子伝導性の向上に好適な材料は未だ

限定的であり、更なる改善が望まれている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0009] 特許文献1：特開2001-15111号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、リチウムイオン二次電池等に使用される電極を形成する材料として好適に使用でき、電池のレート特性を向上し得る電極材料を提供することを目的とする。

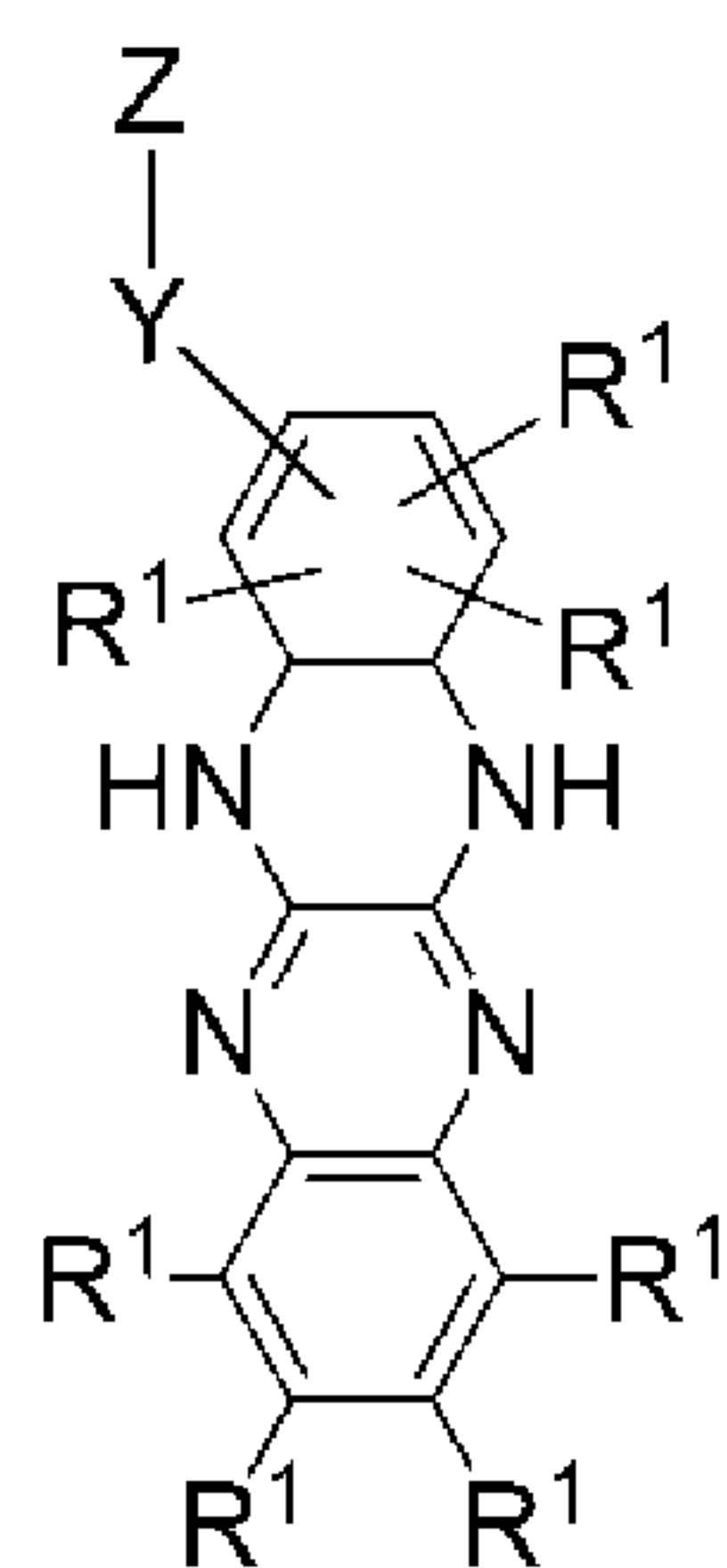
### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、少量の側鎖にフルオフラビン骨格を有するポリマーと、無機活物質とを含む電極材料を用いて製造した電池が、レート特性に優れるものとなることを見出し、本発明を完成した。

[0012] すなわち、本発明は、下記の電極材料を提供する。

1. 側鎖にフルオフラビン骨格を有するポリマーと、無機活物質とを含み、上記ポリマーが固形分中1質量%以下であることを特徴とする電極材料。
2. 上記ポリマーが、下記式(1)で表される繰り返し単位を含むポリマーである1の電極材料。

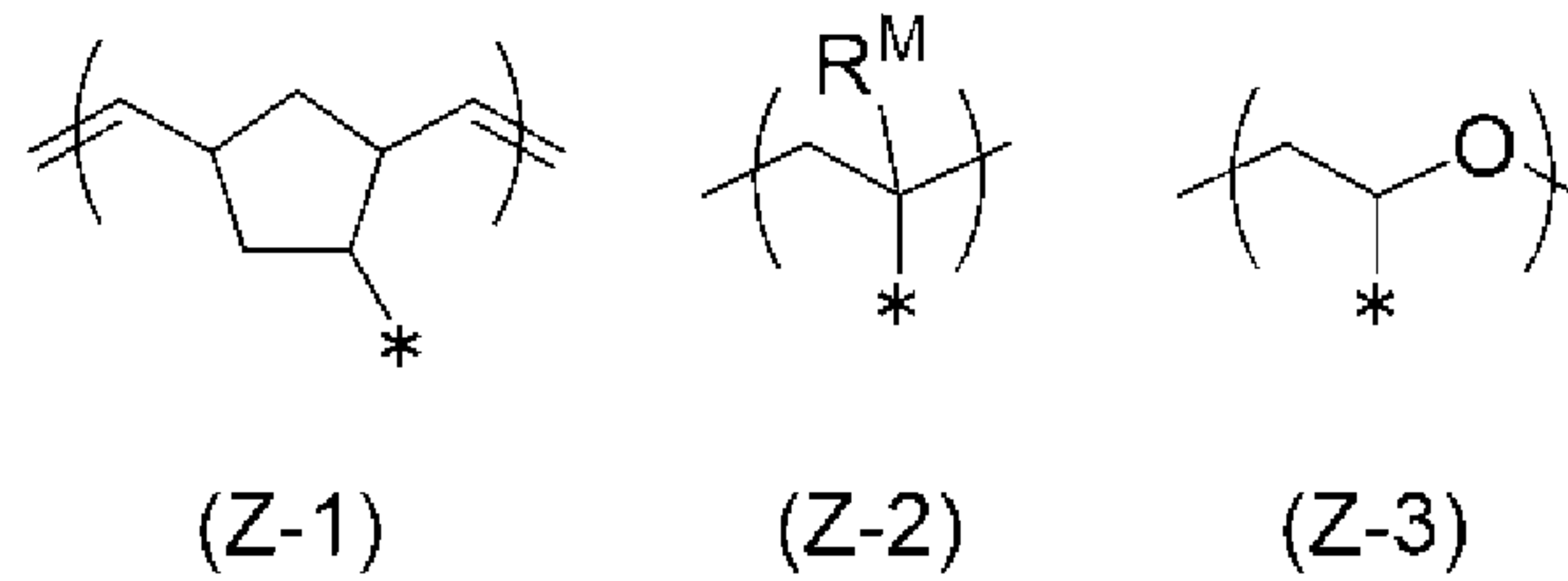
[化1]



(1)

[式中、Zは、下記式（Z-1）、（Z-2）または（Z-3）

[化2]



(式中、R<sup>M</sup>は、水素原子またはメチル基を表す。)

で表される部分構造を表し、

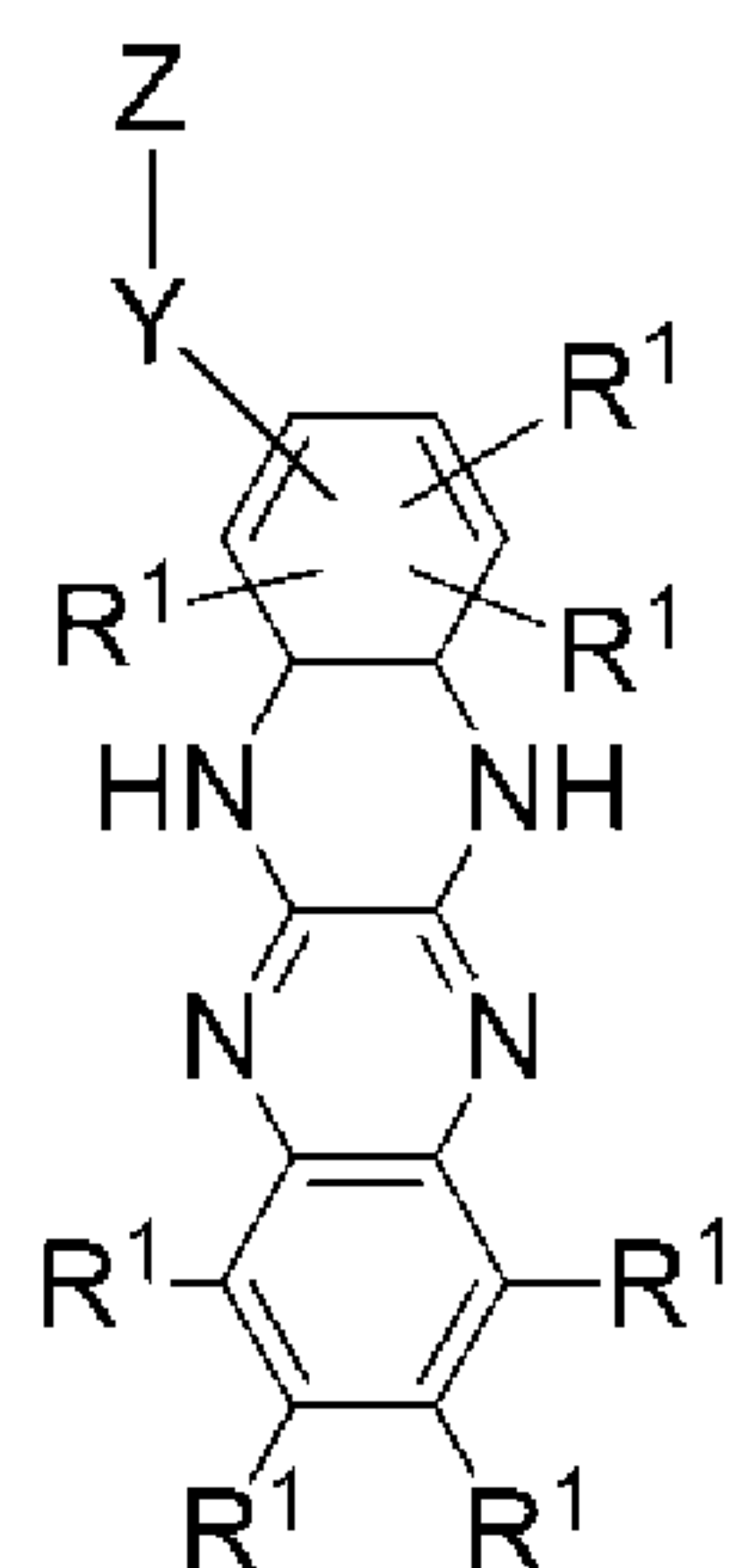
Yは、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-NCH_3-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH_2NHCO-$ 、 $-CONHCH_2-$ 、または $-S-$ を表し、

R<sup>1</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルコキシ基、またはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数6～12のアリール基を表し、

\*は、結合手を表す。]

3. 上記Zが、式（Z-1）で表される部分構造である2の電極材料。
4. 上記R<sup>1</sup>が、全て水素原子である1～3のいずれかの電極材料。
5. 上記Yが、単結合である1～4のいずれかの電極材料。
6. 上記無機活物質が、金属、半金属、金属合金、金属酸化物、半金属酸化物、金属リン酸化物、金属硫化物および金属窒化物から選ばれる少なくとも1種である5の電極材料。
7. 更に、溶媒を含有する1～6のいずれかの電極材料。
8. 更に、導電助剤およびバインダーを含有する1～7のいずれかの電極材料。
9. 1～8のいずれかの電極材料からなる活物質層を有する電極。
10. 9の電極を備える二次電池。
11. 下記式（1）で表される繰り返し単位を含むポリマー。

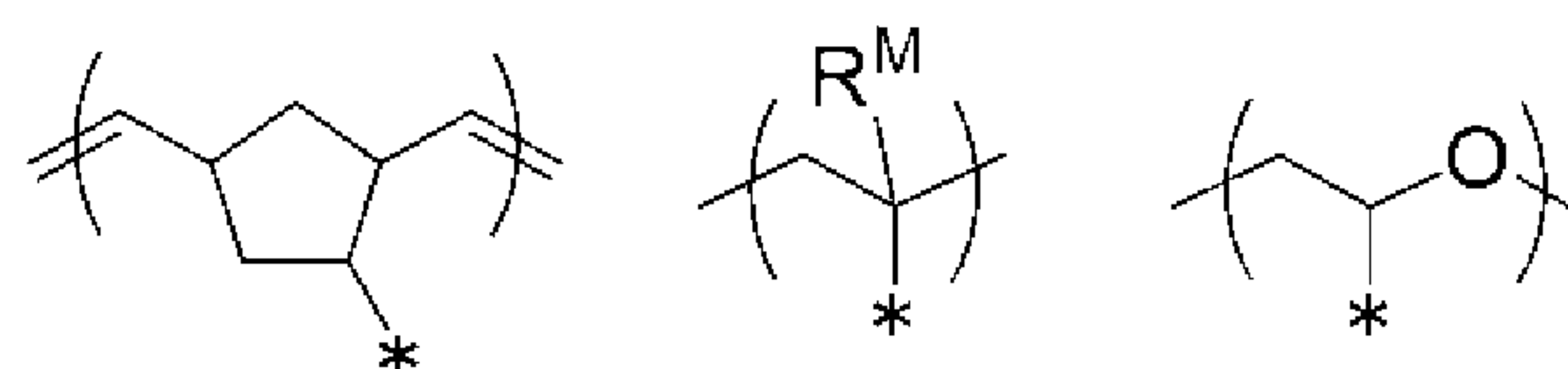
[化3]



(1)

[式中、Zは、下記式 (Z-1)、(Z-2) または (Z-3)]

[化4]



(Z-1)

(Z-2)

(Z-3)

(式中、R<sup>M</sup>は、水素原子またはメチル基を表す。)

で表される部分構造を表し、

Yは、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-NCH_3-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH_2NHCO-$ 、 $-CONHCH_2-$ 、または $-S-$ を表し(ただし、Zが、式(Z-1)で表される部分構造である場合は $-CH_2NHCO-$ とはならず、式(Z-2)で表される部分構造である場合は単結合とはならない。)、

R<sup>1</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10のアルコキシ基、またはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数6~12のアリール基を表し、

\*は、結合手を表す。]

12. 上記Zが、式(Z-1)で表される部分構造である11のポリマー

。

13. 上記R<sup>1</sup>が、全て水素原子である11または12のポリマー。

14. 上記Yが、単結合である11～13のいずれかのポリマー。

### 発明の効果

[0013] 本発明の電極材料を用いることで、レート特性に優れた電池を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例1-1で得られたポリマーAのCP-MSスペクトルである。

[図2]実施例2で作製したポリマーリチウム二次電池のサイクリックボルタモグラムである。

[図3]実施例2で作製したポリマーリチウム二次電池における充放電容量を変化させた場合の基準電極との電位差の測定結果を示すグラフである。

[図4]実施例2で作製したポリマーリチウム二次電池の充放電サイクル特性を示す図である。

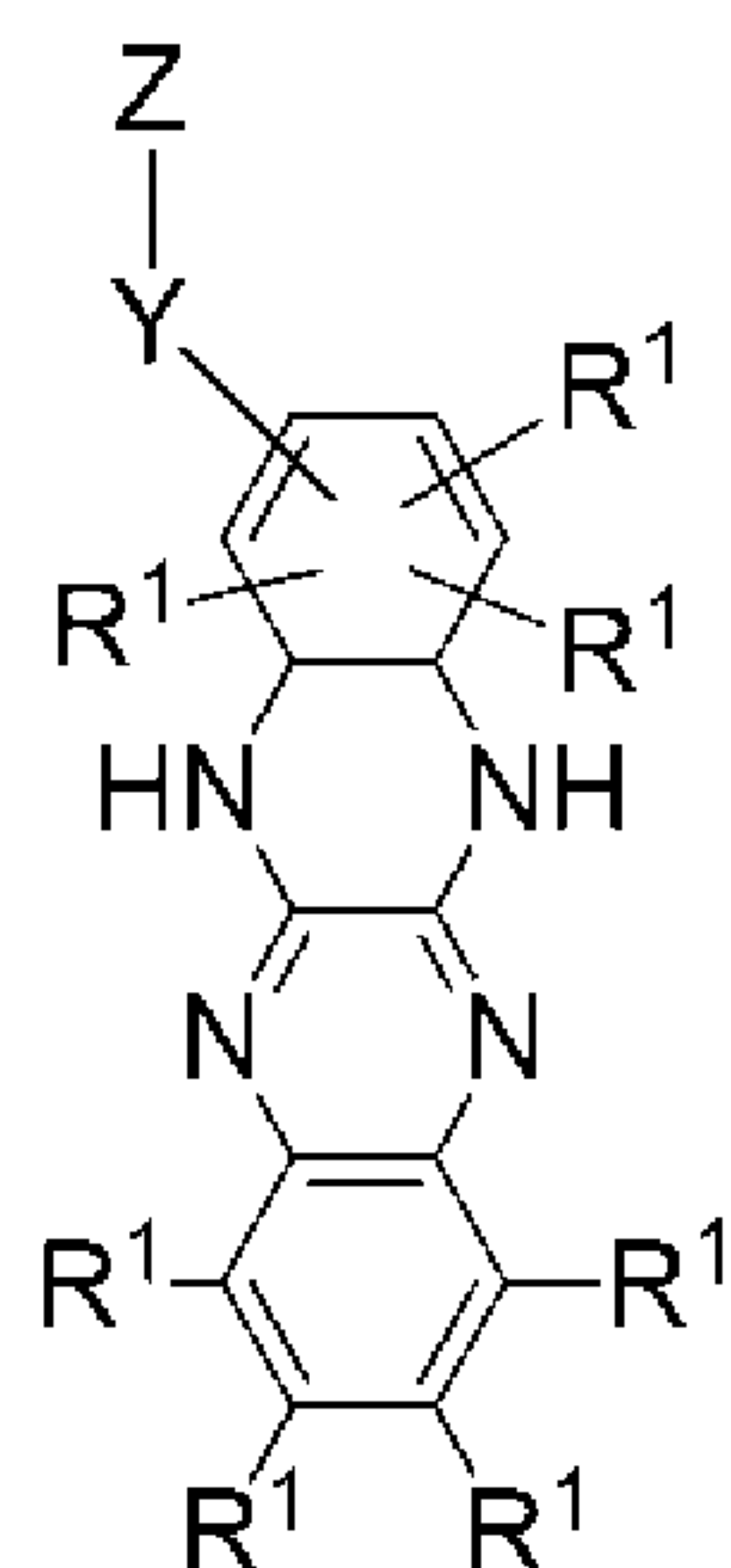
### 発明を実施するための形態

[0015] 本発明の電極材料は、側鎖にフルオフラビン骨格を有するポリマー（以下、「フルオフラビン骨格含有ポリマー」、または、単に「ポリマー」と表記することもある。）と、無機活物質とを含み、上記ポリマーが固形分中1質量%以下であることを特徴とする。本発明では、上記フルオフラビン骨格含有ポリマーを無機活物質と組み合わせて使用することにより、少量の添加であってもレート特性やサイクル特性に優れた電池を得ることができる。なお、ここでいう固形分とは、本発明の電極材料に含まれる溶媒以外の成分を意味する。

[0016] 上記フルオフラビン骨格含有ポリマーとしては、側鎖にフルオフラビン骨格を有するものであれば特に限定されないが、本発明では、下記式(1)で表される繰り返し単位を含むポリマーが好ましい。

[0017]

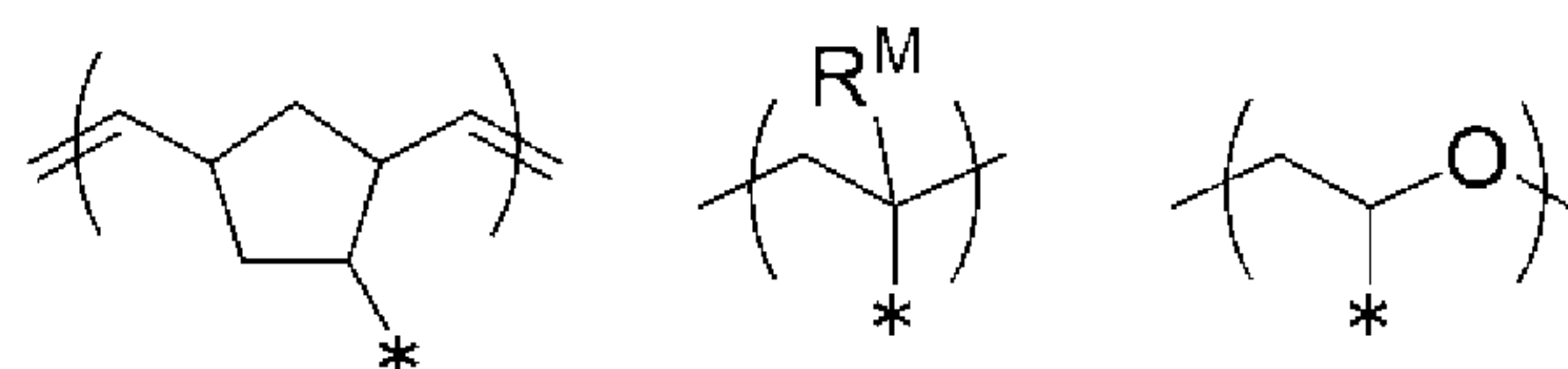
[化5]



(1)

[0018] 式中、Zは、下記式 (Z-1)、(Z-2) または (Z-3)

[化6]



(Z-1)

(Z-2)

(Z-3)

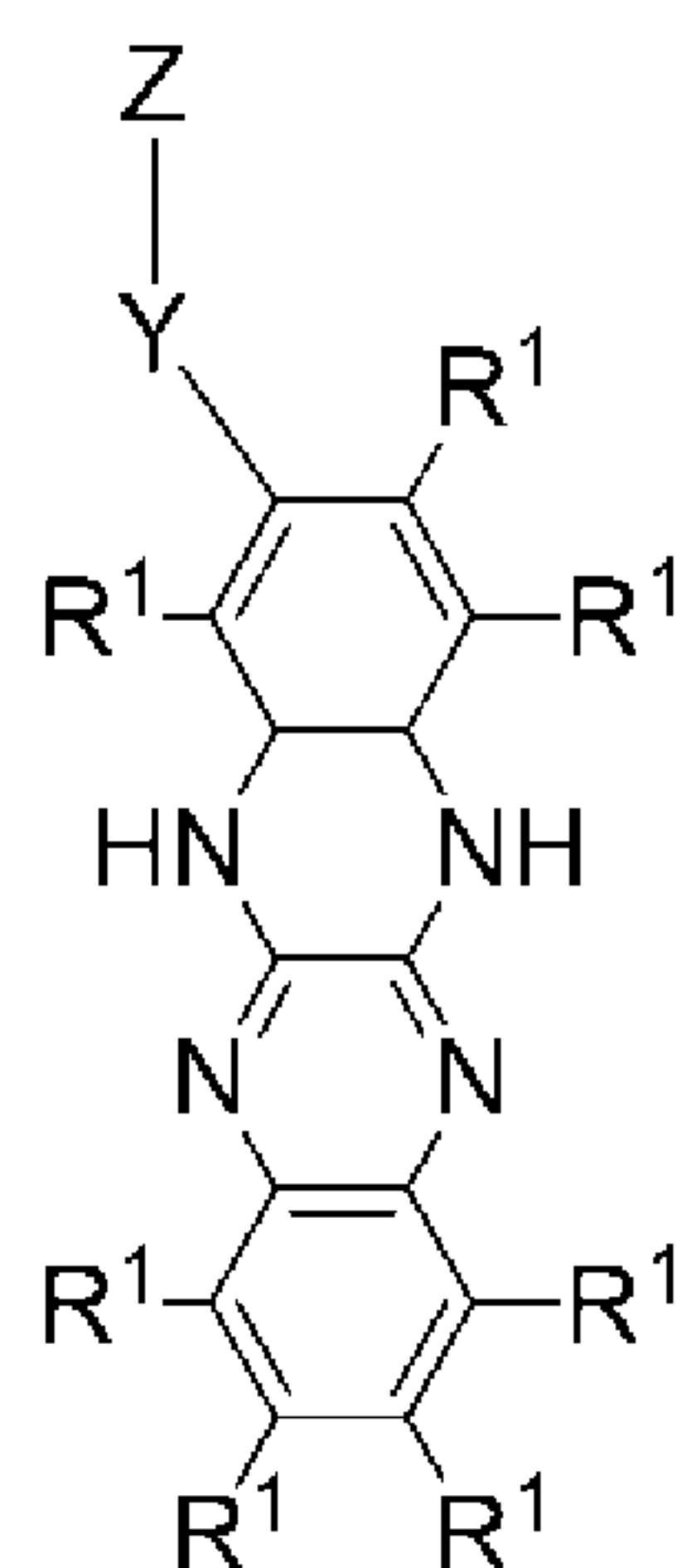
(式中、\*は、結合手を表す。R<sup>M</sup>は、水素原子またはメチル基である。) で表される部分構造を表す。これらの中でも、上記式 (Z-1) で表される部分構造が好ましい。

[0019] Yは、単結合、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-CH<sub>2</sub>-、-NH-、-NCH<sub>3</sub>-、-NHCO-、-CONH-、-CH<sub>2</sub>NHCO-、-CONHCH<sub>2</sub>-、または-S-を表す。Zが式 (Z-1) または (Z-3) で表される部分構造である場合、上記Yは、単結合が好ましい。また、Zが式 (Z-2) で表される部分構造である場合、上記Yは、-COO-が好ましい。

[0020] R<sup>1</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10のアルコキシ基、またはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数6~12のアリール基を表す。

- [0021] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。
- [0022] 炭素数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基およびn-デシル基等が挙げられる。これらの中でもは、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、炭素数1～3のアルキル基がより好ましい。
- [0023] 炭素数1～10のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペントキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基が挙げられる。これらの中でも、炭素数1～5のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～3のアルコキシ基がより好ましい。
- [0024] 炭素数6～12のアリール基としては、例えば、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-ビフェニリル基、2-ビフェニリル基が挙げられる。これらの中でも、フェニル基が好ましい。
- [0025] なお、上記アルキル基、アルコキシ基およびアリールにおいて、その水素原子の一部または全部はハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子としては、上記で例示したものと同様のものが挙げられる。
- [0026] 本発明において、上記R<sup>1</sup>は、水素原子およびアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。
- [0027] R<sup>2</sup>は、水素原子またはメチル基を表すが、水素原子が好ましい。
- [0028] 式(1)で表される繰り返し単位の態様としては、下記式(1-1)で表されるもの好ましい。
- [0029]

[化7]

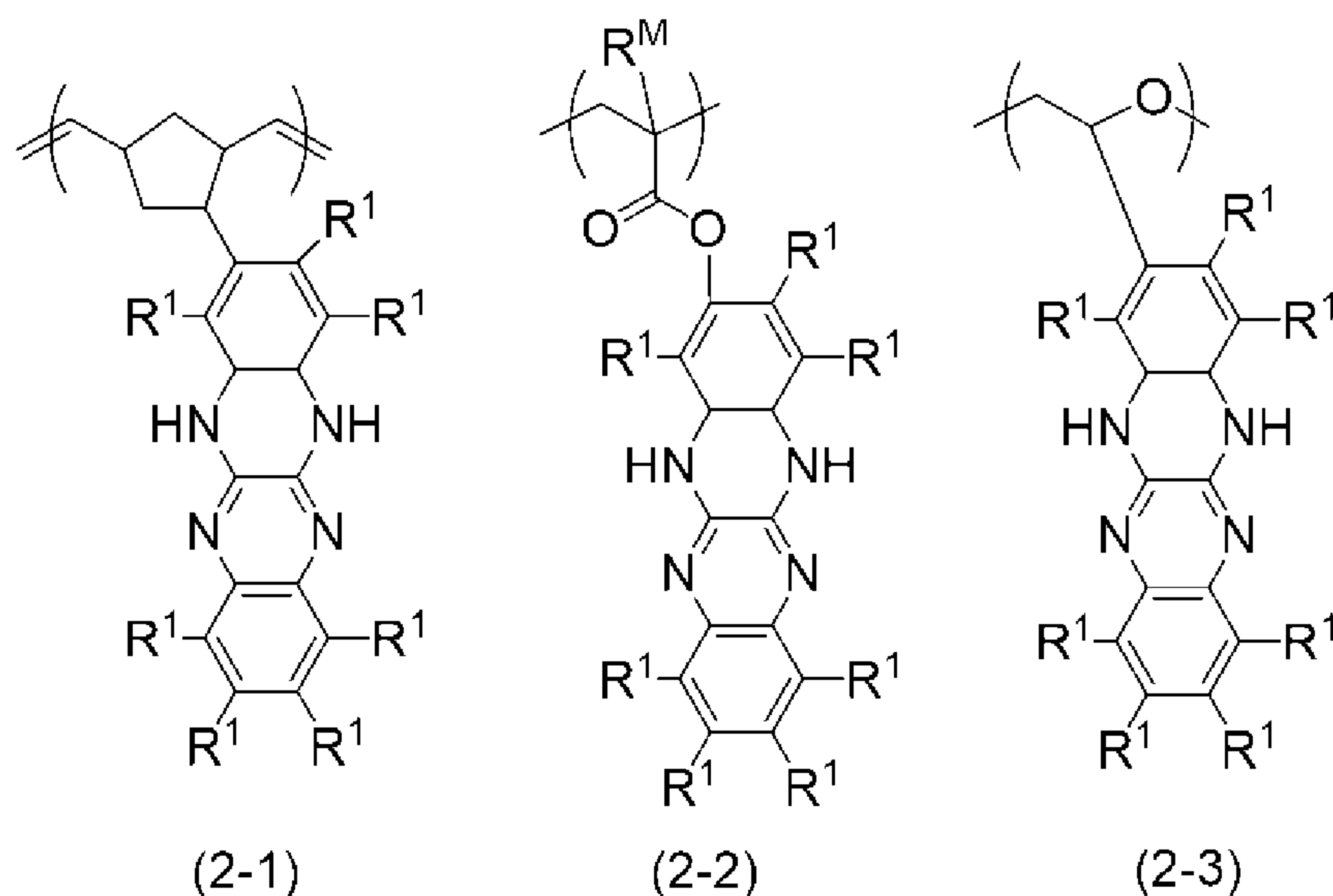


(1-1)

(式中、Z、YおよびR<sup>1</sup>は、上記と同様である。)

[0030] また、式(1)で表される繰り返し単位のより好ましい態様としては、下記式(2-1)~(2-3)で表されるものが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

[0031] [化8]



(2-1)

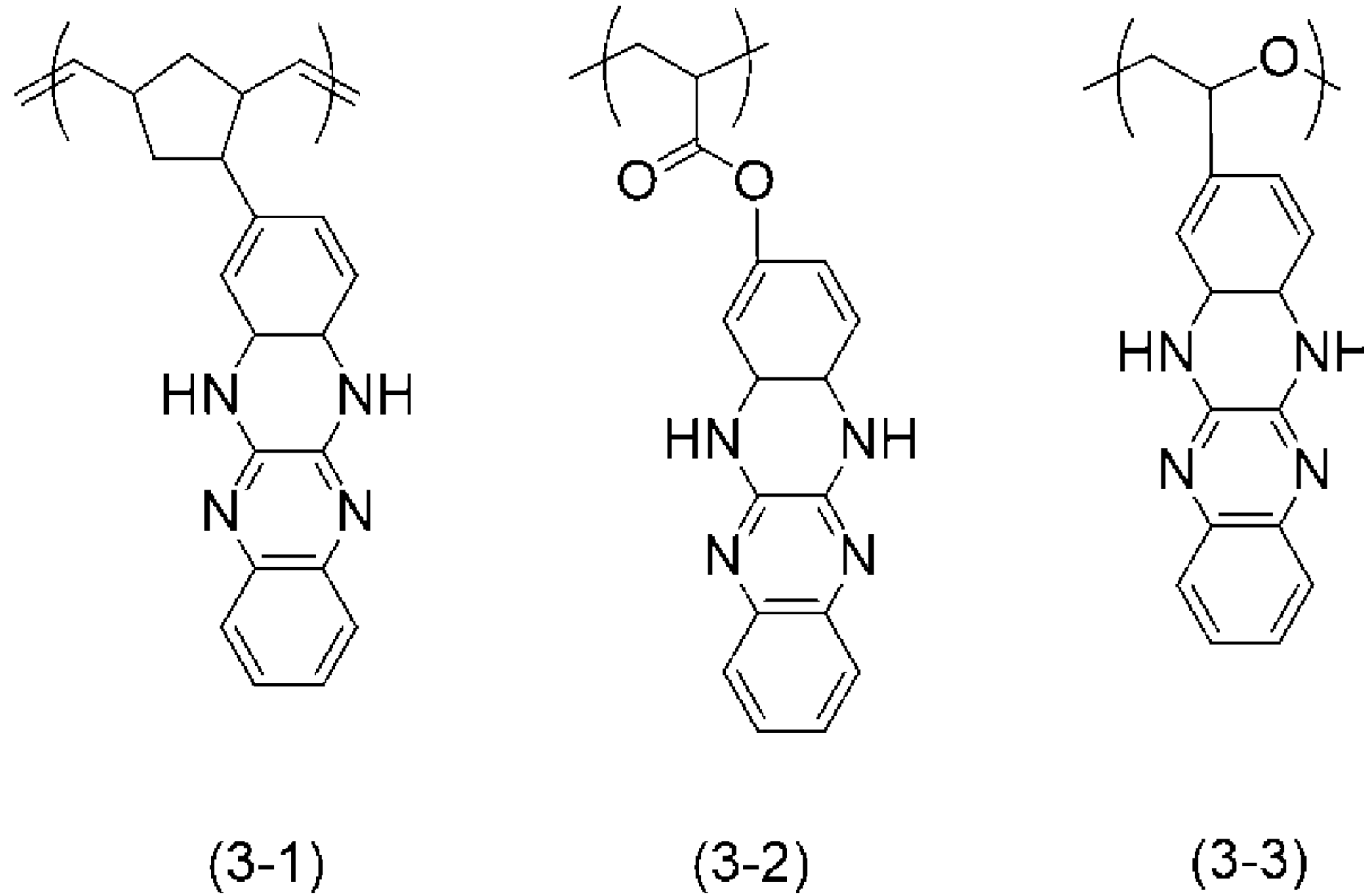
(2-2)

(2-3)

(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>M</sup>は、上記と同様である。)

[0032] また、式(1)で表される繰り返し単位の好ましい具体例としては、下記式(3-1)~(3-3)で表されるものが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

[0033] [化9]



[0034] 上記フルオフラビン骨格含有ポリマーの重量平均分子量は、通常1,000~500,000、好ましくは2,000~200,000である。上記重量平均分子量を上記範囲の上限以下とすることにより、当該ポリマーを用いて電極スラリー（活物質層形成組成物）を調製する際に、ポリマーを溶媒に溶解させることが容易になる。また、上記重量平均分子量を上記範囲の下限以上とすることにより、上記電極スラリーを用いて活物質層を形成した電極を用いて電池を製造した際に、電解液に溶解しないようにすることができる。本発明において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定によるポリスチレン換算値である。

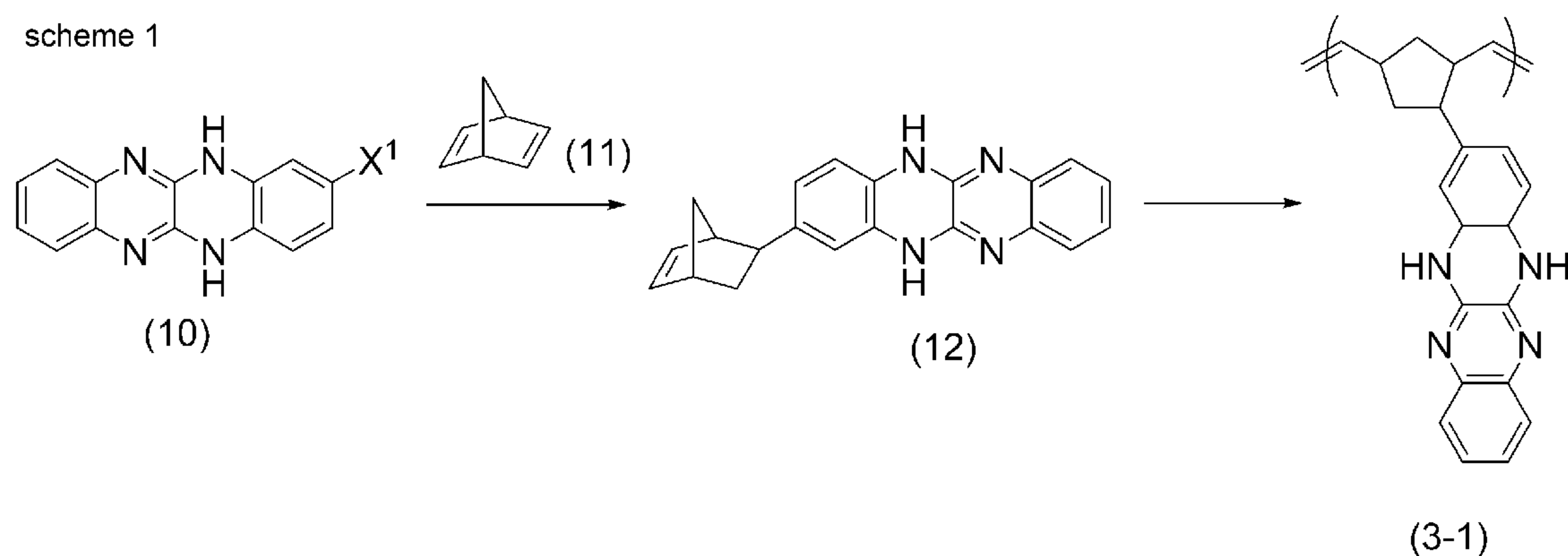
[0035] フルオフラビン骨格含有ポリマーの配合量は、固形分中1質量%以下であり、得られる二次電池のレート特性やサイクル特性を効果的に向上させる観点から、好ましくは0.01~0.8質量%、より好ましくは0.05~0.5質量%である。

[0036] なお、上記ポリマーが、無機活物質と組み合わせて使用される場合において、上記のような少量の添加であっても優れた効果を奏するのは、当該ポリマー自身が電荷貯蔵能を有するためと考えられる。本発明において、「電荷貯蔵能を有する」とは、電荷貯蔵能を有するフルオフラビン骨格含有ポリマーのみを活物質として用いた電極を備える二次電池において、10mAh/g以上の放電容量を与えることを意味する。この放電容量はレート特性やサ

イクル特性を向上させる観点から、30 mAh/g以上が好ましく、45 mAh/g以上がより好ましい。上限は、特に限定されるものではないが、サイクル時の劣化を考慮すると、通常200 mAh/g以下である。本発明では、放電容量が上記範囲であることにより、それ自身では容量を持たない化合物を配合する場合と比較して、充電容量の減少が少なくなる。

[0037] 上記フルオフラビン骨格含有ポリマーとして式(3-1)で表される繰り返し単位を含むポリマーを合成する場合、例えば、下記スキーム1に示す方法を挙げるることができる。

[0038] [化10]



(式中、X<sup>1</sup>は、ハロゲン原子を表す。)

[0039] スキーム1では、まず、ハロゲン原子を有するフルオフラビン誘導体(10)と2,5-ノルボルナジエン(11)とを溶媒中、触媒存在下で反応させてフルオフラビン骨格含有モノマー(12)を合成(第1段階)する。次いで、得られたモノマー(12)を、溶媒中、触媒存在下で重合する(第2段階)ことによりフルオフラビン骨格含有ポリマー(3-1)を合成することができる。

なお、フルオフラビン誘導体(10)は、公知の合成方法にしたがって合成することができる。その合成方法としては、例えば、Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 198 (2008) 60-68に記載された方法を参考にして合成することができる。

[0040] フルオフラビン誘導体(10)としては、例えば、2-クロロ-5,11

ージヒドロキノキサリノ [2, 3-b] キノキサリン、2-ブロモ-5, 1-1-ジヒドロキノキサリノ [2, 3-b] キノキサリンが挙げられるが、これらに限定されない。

[0041] 第1段階で使用する溶媒は、使用する原料を分散または溶解できるものであれば特に限定されない。このような溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、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、ヘキサメチルリン酸トリアミド、アセトニトリル、アセトン、アルコール類（メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等）、グリコール類（エチレングリコール、トリエチレングリコール等）、セロソルブ類（エチルセロソルブ、メチルセロソルブ等）、多価アルコール類（グリセリン、ペンタエリスリトール等）、テトラヒドロフラン、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ベンゼン、トルエン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ヘキサデカン、ベンジルアルコールおよびオレイルアミン等が挙げられる。これらの中でも、反応温度と反応濃度の観点から、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-ピロリドンが好ましい。これらの溶媒は、使用する原料に応じて適宜選択すればよい。上記溶媒は、1種を単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

[0042] 第1段階で使用する触媒としては、例えば、塩化銅、臭化銅、ヨウ化銅等の銅触媒；Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>（テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム）、Pd (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>（ビス（トリフェニルホスフィン）ジクロロパラジウム）、Pd (dba)<sub>2</sub>（ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム）、Pd<sub>2</sub> (dba)<sub>3</sub>（トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム）、Pd (P-t-Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>（ビス（トリ（t-ブチルホスフィン））パラジウム）、Pd (OAc)<sub>2</sub>（酢酸パラジウム）等のパラジウム触媒などが挙げられる。これらの触媒は、単独で用いてもよく、2種以上組み合わせて用いてもよい。また、これらの触媒は、公知の適切な配位子とともに使用してもよい。

。

このような配位子としては、トリフェニルホスフィン、トリーオートリルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、フェニルジメチルホスフィン、トリメチルフォスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリーターブチルホスフィン、ジターブチル（フェニル）ホスフィン、ジターブチル（4-ジメチルアミノフェニル）ホスフィン、1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、1, 4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン、1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン等の3級ホスフィン、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト等の3級ホスファイトなどが挙げられる。

[0043] 触媒の使用量は、式(10)で表されるフルオフラビン誘導体1モルに対して、0.01~0.2モル程度とすることができるが、0.02~0.1モル程度が好適である。

また、配位子を用いる場合、その使用量は、使用する金属錯体（触媒）に対し0.1~5当量とすることができるが、1~2当量が好適である。

[0044] 第1段階では、塩基を使用してもよく、使用できる塩基としては、水素化ナトリウム、ピリジン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン等が挙げられ、水素化ナトリウム、ピリジン、トリエチルアミンが好適である。塩基の使用量は、フルオフラビン誘導体1モルに対して1倍モル~溶媒量が好適である。

[0045] 2, 5-ノルボルナジエンおよびフルオフラビン誘導体の配合比（モル比）は、特に制限されるものではないが、生成したモノマー同士が重合を起こさないようにする観点から、両成分を等モルとするか、またはフルオフラビン誘導体に対して2, 5-ノルボルナジエンを過剰とすることが好ましい。本発明では、モノマー1モルに対して、1~8モルが好ましく、1.5~5モルがより好ましい。

[0046] 第1段階の反応温度は、用いる溶媒の融点から沸点までの範囲で適宜設定

すればよいが、特に、0～200℃程度が好ましく、30～130℃がより好ましい。また、加熱の際には、還流を行ってもよい。反応時間は、反応温度や原料物質の反応性に依存するため一概に規定できないが、通常1～48時間程度であり、反応温度を30～130℃とした場合は、概ね10～30時間程度である。反応終了後は、常法にしたがって後処理をし、目的とするフルオフラビン骨格含有ポリマーのもととなるモノマーを得ることができる。

[0047] 第2段階では、第1段階で得られたフルオフラビン骨格含有モノマー（12）を溶媒中で重合する。重合は、通常、開環メタセシス重合によって行う。条件としては、グラブス触媒を用いたオレフィンメタセシス反応等、従来公知の方法でよい。

[0048] 第2段階で使用する溶媒は、使用する原料を分散または溶解できるものであれば特に限定されない。このような溶媒としては、例えば、このような溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、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、ヘキサメチルリン酸トリアミド、アセトニトリル、アセトン、アルコール類（メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等）、グリコール類（エチレングリコール、トリエチレングリコール等）、セロソルブ類（エチルセロソルブ、メチルセロソルブ等）、多価アルコール類（グリセリン、ペンタエリスリトール等）、テトラヒドロフラン、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ベンゼン、トルエン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ヘキサデカン、ベンジルアルコールおよびオレイルアミン等が挙げられる。これらの中でも、反応温度と反応濃度の観点から、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-ピロリドン好ましい。これらの溶媒は、使用する原料に応じて適宜選択すればよい。上記溶媒は、1種を単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

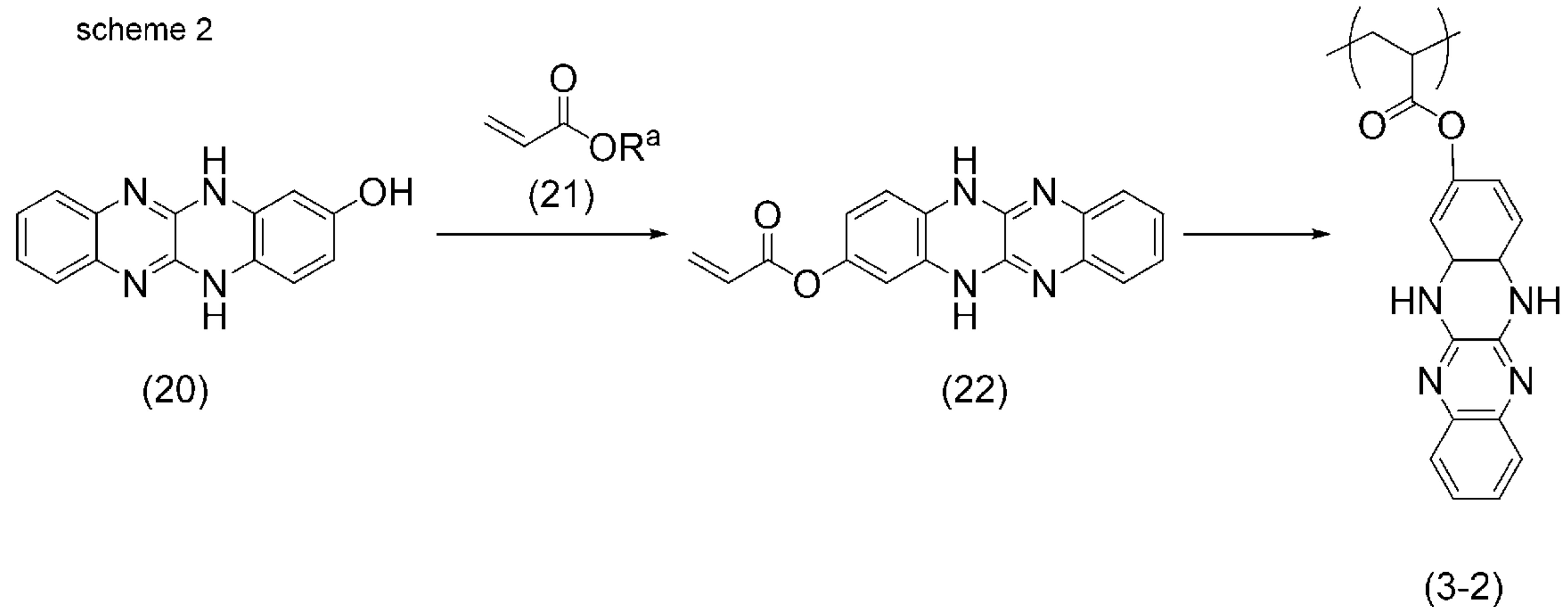
[0049] 開環メタセシス反応により重合させる場合、触媒としては、各種グラブス

触媒を用いることができるが、本発明では第3世代グラブス触媒を好適に使用することができる。当該触媒の使用量は、モノマー1モルに対して、0.005~0.1モル程度とすることができるが、0.005~0.05モル程度が好適である。

[0050] 反応温度は、用いる溶媒の融点から沸点までの範囲で適宜設定すればよいが、特に、0~200℃程度が好ましく、20~100℃がより好ましい。また、加熱の際には、還流を行ってもよい。反応時間は、反応温度や原料物質の反応性に依存するため一概に規定できないが、通常1~48時間程度であり、反応温度を20~100℃とした場合は、概ね1~10時間程度である。反応終了後は、常法にしたがって後処理をし、目的とするフルオフラビン骨格含有ポリマーを得ることができる。

[0051] 上記フルオフラビン骨格含有ポリマーとして式(3-2)で表される繰り返し単位を含むポリマーを合成する場合、例えば、下記スキーム2に示す方法を挙げるることができる。

[0052] [化11]



(式中、R<sup>a</sup>は、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基を表す。)

[0053] スキーム2では、まず、2-ヒドロキシ-5,11-ジヒドロキノキサリノ[2,3-b]キノキサリン(20)とアクリル酸エステル化合物(21)とのエステル交換反応によりフルオフラビン骨格含有ポリマーモノマー(22)を合成する(第1段階)。次いで、得られたモノマー(22)を溶液中、触媒存在下で重合する(第2段階)ことによりフルオフラビン骨格含有

ポリマー（3-2）を合成することができる。

なお、フルオフラビン誘導体（20）は、公知の合成方法にしたがって合成することができる。その合成方法としては、例えば、Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 198 (2008) 60-68に記載された方法を参考にして合成することができる。

[0054] アクリル酸エステル化合物（21）としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピルおよびアクリル酸ブチル等が挙げられる。

[0055] 上記エステル交換反応において使用する溶媒としては、使用する原料を分散または溶解できるものであれば特に限定されない。このような溶媒としては、例えば、このような溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、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、ヘキサメチルリン酸トリアミド、アセトニトリル、アセトン、アルコール類（メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等）、グリコール類（エチレングリコール、トリエチレングリコール等）、セロソルブ類（エチルセロソルブ、メチルセロソルブ等）、多価アルコール類（グリセリン、ペンタエリスリトール等）、テトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ヘキサデカン、ベンジルアルコールおよびオレイルアミン等が挙げられる。これらの溶媒は、使用する原料に応じて適宜選択すればよい。上記溶媒は、1種を単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

[0056] 上記エステル交換反応においては、触媒として適宜な酸や塩基を使用することができる。具体例としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸；酢酸、プロピオン酸、フタル酸、安息香酸等の有機カルボン酸類；メチルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の有機スルホン酸類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物；炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カルシウムなどのアルカリ

金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩および炭酸水素塩等が挙げられる。

[0057] また、エステル交換反応において、公知の重合禁止剤を添加してもよい。重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル等のフェノール類；フェノチアジン、エチレンチオ尿素等の硫黄化合物；ジブチルジチオカルバミン酸銅等の銅塩；酢酸マンガン等のマンガン塩；ニトロ化合物、ニトロソ化合物、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシル等のN-オキシル化合物が挙げられる。

[0058] エステル交換反応の形態としては、アクリル酸エステルを製造する方法として当業者間で一般的に知られた方法で行うことができる。エステル交換反応時には、副生する低級アルコールを低級アクリル酸エステルおよび／または溶媒で共沸留去することが必要である。このため、反応装置としては、例えば、精留塔付属回分式反応槽が使用される。

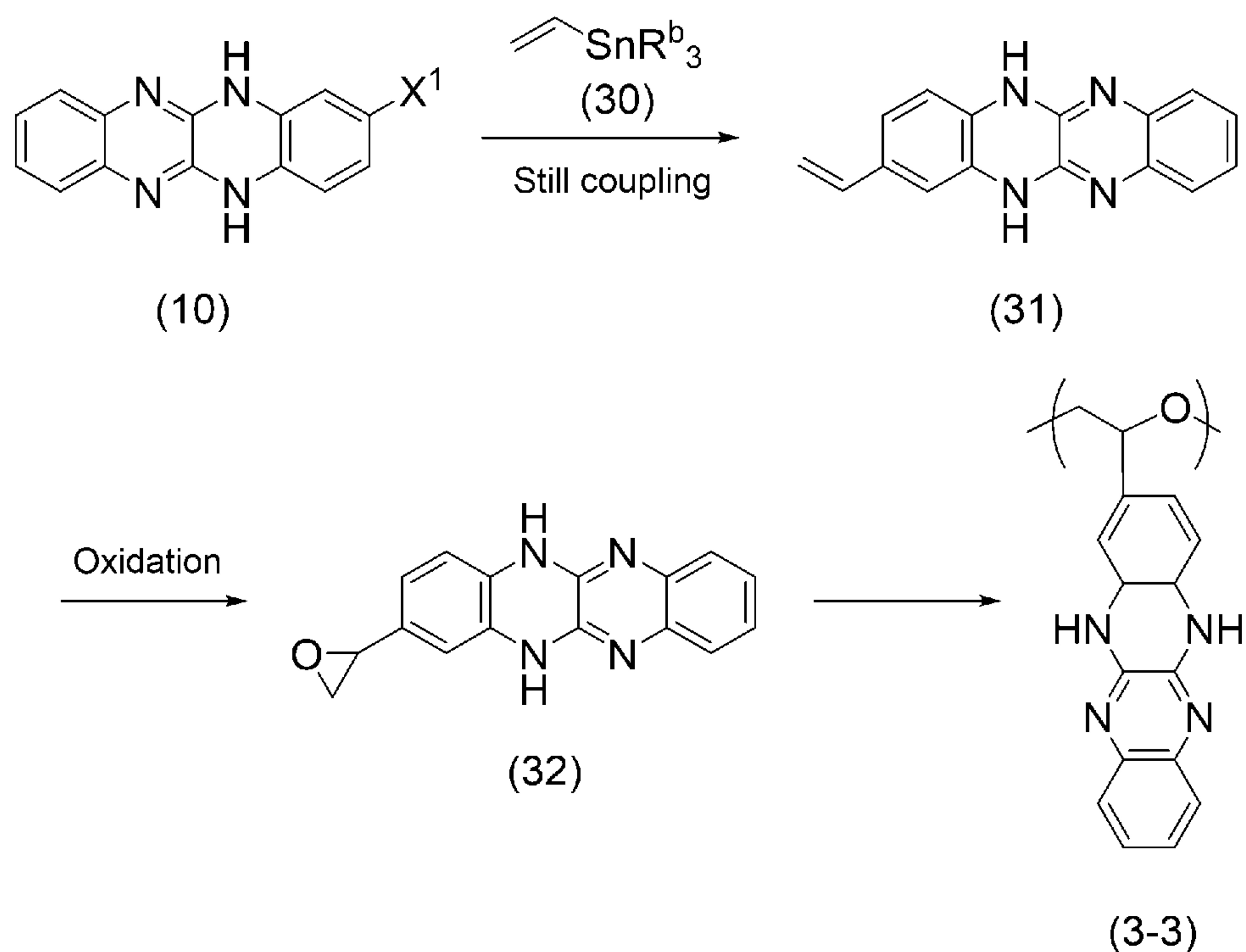
[0059] 第2段階では、第1段階で得られたフルオフラビン骨格含有モノマー（22）を溶媒中で重合する。その重合方法は、特に限定されず、アクリルポリマーの重合において通常用いられる重合方法から適宜選択できる。重合方法としては、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法等が挙げられる。

[0060] 上記フルオフラビン骨格含有ポリマーとして式（3-3）で表される繰り返し単位を含むポリマーを合成する場合、例えば、下記スキーム3に示す方法を挙げることができる。

[0061]

[化12]

scheme 3



(式中、 $R^b$ は、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基または $n$ -ブチル基を表し、 $X^1$ は、上記と同様である。)

[0062] スキーム3では、まず、フルオフラビン誘導体(10)に対して、溶媒中、パラジウム触媒の存在下で有機スズ化合物(30)を用いたスティルクロスカップリング反応によりビニル基を導入してフルオフラビン誘導体(31)を合成(第1段階)した後、導入したビニル基のC=C二重結合を酸化してエポキシ化してフルオフラビン骨格含有モノマー(32)を得る(第2段階)。次いで、得られたモノマー(32)を重合する(第3段階)ことによりフルオフラビン骨格含有ポリマー(3-3)を合成することができる。

[0063] 第1段階において、パラジウム触媒としては、スティルクロスカップリング反応に使用するものとして公知のものを使用することができ、例えば、上記(10)と(11)との反応で例示したパラジウム触媒と同様のものが挙げられる。

有機スズ化合物(30)としては、反応率を上げ、副反応を抑制する観点

から、R<sup>b</sup>が、n-ブチル基であるものが好ましい。

[0064] 上記スティルカップリングにおいて使用する溶媒としては、使用する原料を分散または溶解できるものであれば特に限定されない。このような溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、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、ヘキサメチルリン酸トリアミド、アセトニトリル、アセトン、アルコール類（メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等）、グリコール類（エチレングリコール、トリエチレングリコール等）、セロソルブ類（エチルセロソルブ、メチルセロソルブ等）、多価アルコール類（グリセリン、ペンタエリスリトール等）、テトラヒドロフラン、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ベンゼン、トルエン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ヘキサデカン、ベンジルアルコールおよびオレイルアミン等が挙げられる。これらの溶媒は、使用する原料に応じて適宜選択すればよい。上記溶媒は、1種を単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

[0065] 第2段階の導入したアリル基の酸化は、過酸化物等の酸化剤でアリル基を酸化する方法等の公知の方法で行うことができる。

[0066] 第3段階では、第2段階で得られたフルオフラビン骨格含有モノマー（32）を重合する。重合の際、その方法および条件は、エポキシドのカチオン開環重合において通常用いられる方法および条件から適宜選択すればよい。

[0067] 無機活物質（以下、単に「活物質」表記することもある。）としては、従来、二次電池等のエネルギー貯蔵デバイス用の電極に用いられている各種活物質を用いることができ、例えば、金属、半金属、金属合金、金属酸化物、半金属酸化物、金属リン酸化物、金属硫化物および金属窒化物が挙げられる。

[0068] 上記無機活物質の具体例としては、以下のものを挙げるることができる。  
金属の活物質としては、Al、SnおよびZn等が挙げられる。  
半金属の活物質としては、Si、GeおよびAs等が挙げられる。

金属合金の活物質としては、Li-Al系合金、Li-Mg系合金、Li-Al-Ni系合金、Na-Hg系合金およびNa-Zn系合金等が挙げられる。

金属酸化物の活物質としては、 $AlO_x$ 、 $SnO_x$ 、 $SbO_x$ 、 $BiO_x$ 、 $PbO_x$ 、 $ZnO_x$ 、 $CdO_x$ 、 $InO_x$ 、 $TiO_x$ および $GaO_x$ （ただし、 $0 < x \leq 2$ ）、 $V_2O_6$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $MnO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMo_2O_4$ 、 $LiV_3O_8$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li_zNi_yM_{1-y}O_2$ （ただし、Mは、Co、Mn、Ti、Cr、V、Al、Sn、Pb、およびZnから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq z \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ ）、三元系活物質（ $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$ （ただし、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$ ））、スズケイ素酸化物（ $SnSiO_3$ ）、リチウム酸化ビスマス（ $Li_3BiO_4$ ）、リチウム酸化亜鉛（ $Li_2ZnO_2$ ）ならびにリチウム酸化チタン（ $Li_4Ti_5O_{12}$ ）等が挙げられる。

半金属酸化物の活物質としては、 $SiO_x$ 、 $GeO_x$ および $AsO_x$ （ただし、 $0 < x \leq 2$ ）等が挙げられる。

金属リン酸化物の活物質としては、リン酸鉄リチウム（ $LiFePO_4$ 、LFP）等が挙げられる。

金属硫化物の活物質としては、 $FeS_2$ 、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $Li_2S$ 、リチウム硫化鉄（ $Li_xFeS_2$ （ただし、 $0 < x \leq 3$ ））およびリチウム硫化銅（ $Li_xCuS$ （ただし、 $0 < x \leq 3$ ））等が挙げられる。

金属窒化物の活物質としては、 $Li_xM_yN$ （ただし、 $M = Co$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ 、 $0 \leq x \leq 3$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ であり、 $x$ および $y$ が同時に0になることはない）およびリチウム鉄窒化物（ $Li_3FeN_4$ ）等が挙げられる。

[0069] 本発明においては、これらの中でも、 $FeS_2$ 、 $TiS_2$ 、 $MoS_2$ 、 $LiFePO_4$ 、 $V_2O_6$ 、 $V_6O_{13}$ 、 $MnO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMo_2O_4$ 、 $LiV_3O_8$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li_zNi_yM_{1-y}O_2$ （ただし、Mは、Co、Mn、Ti、Cr、V、Al、Sn、Pb、およびZnから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq z \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq$

$y \leq 1.0$ )、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$  (ただし、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$ )、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{AlO}_x$ 、 $\text{SnO}_x$ 、 $\text{SbO}_x$ 、 $\text{BiO}_x$ 、 $\text{GeO}_x$ 、 $\text{AsO}_x$ 、 $\text{PbO}_x$ 、 $\text{ZnO}_x$ 、 $\text{CdO}_x$ 、 $\text{InO}_x$ 、 $\text{TiO}_x$ および $\text{GaO}_x$  (ただし、 $0 < x \leq 2$ ) が好ましく、 $\text{LiFePO}_4$ がより好ましい。

[0070] さらに、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ については、 $1/3 \leq a < 1$ 、 $0 < b \leq 1/3$ 、 $0 < c \leq 1/3$ 、 $a + b + c = 1$ を満たすものがより一層好ましい。

なお、上記の $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ は、市販品として入手することもでき、そのような市販品としては、例えば、NCM111 (Beijing Easping Material Technology製、豊島製作所製、 $a = 1/3$ 、 $b = 1/3$ 、 $c = 1/3$ )、NCM523 (Beijing Easping Material Technology製、JIANGSU Easping Material Technology製、 $a = 0.5$ 、 $b = 0.2$ 、 $c = 0.3$ )、NCM622 (Beijing Easping Material Technology製、 $a = 0.6$ 、 $b = 0.2$ 、 $c = 0.2$ )、NCM811 (Beijing Easping Material Technology製、 $a = 0.8$ 、 $b = 0.1$ 、 $c = 0.1$ ) 等が挙げられる。

[0071] 無機活物質の配合量は、要求される電氣的、熱的特性、組成物の粘度や製造コストなどにおいて変化するものであるが、固形分中80～99.8質量%とすることが好ましく、85～98.5質量%とすることがより好ましく、89～98質量%とすることがより一層好ましい。

[0072] 無機活物質およびフルオフラビン骨格含有ポリマーの質量比 (無機活物質 : フルオフラビン骨格含有ポリマー) は、 $100 : 0.01 \sim 100 : 1.25$ が好ましく、 $100 : 0.1 \sim 100 : 1.05$ がより好ましく、 $100 : 0.1 \sim 100 : 0.9$ がより一層好ましく、 $100 : 0.1 \sim 100 : 0.6$ が更に好ましい。上記質量比を上記範囲とすることで、得られる二

次電池のレート特性やサイクル特性を効果的に向上させることができる。

[0073] 本発明の電極材料には、必要に応じて、さらに導電助剤、バインダーおよび溶媒（分散媒）を含有することが好ましい。

[0074] 導電助剤としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、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、グラフェン等の炭素材料、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等が挙げられる。上記導電助剤は、それぞれ単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

[0075] 上記導電助剤の配合量は、特に限定されるものではないが、固形分中0.05～9質量%が好ましく、0.1～6質量%がより好ましく、0.2～3質量%がより一層好ましい。導電助剤の配合量を上記範囲内とすることにより、良好な電気伝導性を得ることができる。

[0076] バインダーとしては、公知の材料から適宜選択して用いることができ、特に限定されるものではないが、本発明で使用できるバインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン、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、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-塩化3フッ化エチレン共重合体、ポリビニルアルコール、ポリイミド、エチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体、スチレン-ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアニリン、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレンおよびポリプロピレン等が挙げられる。これらは1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0077] 上記バインダーの配合量は、特に限定されるものではないが、固形分中0.1～15質量%が好ましく、0.5～12質量%がより好ましく、1～10質量%がより一層好ましい。バインダーの配合量を上記範囲内とすることにより、容量を低下させることなく、集電基板との良好な密着性が得られる。

[0078] 上記バインダーは、必要に応じて、混合前にあらかじめ後述する適宜な溶媒に溶解させたものを使用してもよい。

[0079] 溶媒は、使用する原料を分散または溶解できるものであれば特に限定されない。このような溶媒としては、水、ジメチルスルホキシド、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（NMP）、ヘキサメチルリン酸トリアミド、アセトニトリル、アセトン、アルコール類（メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等）、グリコール類（エチレングリコール、トリエチレングリコール等）、セロソルブ類（エチルセロソルブ、メチルセロソルブ等）、多価アルコール類（グリセリン、ペンタエリスリトール等）、テトラヒドロフラン、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、ベンゼン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、ヘキサデカン、ベンジルアルコールおよびオレイルアミン等が挙げられる。これらの中でも、水、NMP、ジメチルスルホキシド、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、 $\gamma$ -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等が好ましい。これらの溶媒は、使用する原料に応じて適宜選択すればよいが、PVdF等の非水溶性のバインダーを使用する場合はNMPが好適である。上記溶媒は、1種を単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

[0080] 活物質層を形成するための電極材料を調製する際、その調製法は特に限定されるものではなく、任意の順序で各成分を配合して調製すればよい。

なお、上記フルオフラビン骨格含有ポリマーは、合成において使用した溶媒が上記で例示した溶媒と同じもの、もしくは、それらと混和する溶媒である場合は、得られた反応液をそのまま使用してもよい。一方、フルオフラビン骨格含有ポリマーの合成に用いた溶媒が、上記で例示した溶媒と混和しない溶媒である場合は、得られた反応液から溶媒を除去して単離したものを

いたり、適宜な溶媒で溶媒置換したものを用いたりすることが好ましい。

[0081] 本発明の電極は、集電体である基板上に上で説明した電極材料からなる活物質層（薄膜）を形成したものである。

上記活物質層を基板上に形成する場合、当該活物質層の形成方法としては、溶媒を使用せずに調製した電極形成用組成物を基板上に加圧成形する方法（乾式法）、あるいは、溶媒を使用して電極形成用組成物（電極スラリー）を調製し、それを集電体に塗工、乾燥する方法（湿式法）が挙げられる。これらの方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の各種方法を用いることができる。例えば、湿式法としては、オフセット印刷、スクリーン印刷等の各種印刷法、ドクターブレード法、ディップコート法、スピコート法、バーコート法、スリットコート法、インクジェット法等が挙げられる。

[0082] 上記電極に用いられる基板としては、例えば、白金、金、鉄、ステンレス鋼、銅、アルミニウム、リチウム等の金属基板、これらの金属の任意の組み合わせからなる合金基板、インジウム錫酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）、アンチモン錫酸化物（ATO）等の酸化物基板、またはグラッシーカーボン、パイロリティックグラファイト、カーボンフェルト等の炭素基板等が挙げられる。

[0083] 上記活物質層の膜厚は、特に限定されるものではないが、好ましくは0.01～1,000 $\mu\text{m}$ 程度、より好ましくは1～200 $\mu\text{m}$ 程度である。なお、薄膜を単独で電極とする場合は、その膜厚を10 $\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましい。

[0084] また、上記電極に含まれる活物質の溶出を更に抑制するため、上記活物質層に更にポリアルキレンオキサイドおよびイオン伝導性塩を含ませてもよく、または電極を保護膜で被覆してもよい。上記保護膜は、ポリアルキレンオキサイドおよびイオン伝導性塩を含むことが好ましい。

ポリアルキレンオキサイドとしては、特に限定されないが、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等が好ましい。

上記ポリアルキレンオキサイドの数平均分子量は、300,000～90

0,000が好ましく、500,000~700,000がより好ましい。なお、数平均分子量は、溶媒としてテトラヒドロフランを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレン換算測定値である。

[0085] また、上記イオン伝導性塩としては、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)、リチウムビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド(LiBETI)、リチウムトリフルオロメタンスルホネート(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)、過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、テトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)、6フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)等が挙げられる。イオン伝導性塩は、ポリアルキレンオキサイド100質量部に対し、5~50質量部含まれることが好ましい。

[0086] 上記保護膜は、例えば、上記活物質層を形成した基板上に、ディップ法等の方法でポリアルキレンオキサイド、イオン伝導性塩および溶媒を含む組成物を塗布し、40~60℃で30~120分間乾燥させて形成できる。

上記溶媒としては、アセトニトリル、ジクロロメタン等が好ましい。

上記保護膜の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは10~1,000μm程度、より好ましくは50~500μm程度である。

[0087] 本発明の二次電池は、上述した電極を備えたものであり、より具体的には、少なくとも一对の正負極と、これら各極間に介在するセパレータと、電解質とを備えて構成され、正負極の少なくとも一方が、上述した電極から構成される。その他の電池素子の構成部材は従来公知のものから適宜選択して用いればよい。

[0088] 上記セパレータに使用される材料としては、例えば、多孔質ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステル等が挙げられる。

[0089] 上記電解質としては、実用上十分な性能を容易に発揮させ得る観点から、イオン伝導の本体である電解質塩と溶媒等とから構成される電解液を好適に使用し得る。

[0090] 上記電解質塩としては、例えば、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>S

$\text{O}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAlF}_4$ 、 $\text{LiGaF}_4$ 、 $\text{LiInF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiSiF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等のリチウム塩、 $\text{LiI}$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{CsI}$ 、 $\text{CaI}_2$ 等の金属ヨウ化物、4級イミダゾリウム化合物のヨウ化物塩、テトラアルキルアンモニウム化合物のヨウ化物塩および過塩素酸塩、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{CsBr}$ 、 $\text{CaBr}_2$ 等の金属臭化物等が挙げられる。これらの電解質塩は、単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

[0091] 上記溶媒としては、電池を構成する物質に対して腐食や分解を生じさせて性能を劣化させるものでなく、上記電解質塩を溶解するものであれば特に限定されない。例えば、非水系の溶媒として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の環状エステル類、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状エステル類等が用いられる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

[0092] 電極は、必要に応じてプレスしてもよい。このとき、プレス圧力は $1\text{ kN/cm}$ 以上が好ましい。プレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やロールプレス法が好ましい。また、プレス圧力は、特に限定されないが、 $2\text{ kN/cm}$ 以上が好ましく、 $3\text{ kN/cm}$ 以上がより好ましい。プレス圧力の上限は、 $40\text{ kN/cm}$ 程度が好ましく、 $30\text{ kN/cm}$ 程度がより好ましい。

[0093] 上記電極材料を用いて製造した電池は、一般的な二次電池と比較してレート特性およびサイクル特性に優れたものとなる。

[0094] 二次電池の形態や電解質の種類は特に限定されるものではなく、リチウムイオン電池、ニッケル水素電池、マンガン電池、空気電池等のいずれの形態を用いてもよいが、リチウムイオン電池が好適である。ラミネート方法や生産方法についても特に限定されるものではない。

[0095] また、セルの形態についても特に限定されるものではなく、円筒型、扁平巻回角型、積層角型、コイン型、扁平巻回ラミネート型、積層ラミネート型等の従来公知の各種形態のセルを採用することができる。

コイン型のセルに適用する場合、上述した本発明の電極を、所定の円盤状に打ち抜いて用いればよい。

例えば、リチウムイオン二次電池は、コインセルのワッシャーとスペーサーが溶接されたフタに、一方の電極を設置し、その上に、電解液を含浸させた同形状のセパレータを重ね、更に上から、活物質層を下にして本発明の電極を重ね、ケースとガスケットを載せて、コインセルかしめ機で密封して作製することができる。

## 実施例

[0096] 以下、実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、使用した装置および測定条件は以下のとおりである。

(1) 自転・公転ミキサー

(株) シンキー製、あわとり練太郎AR-100

(2) ボールミル混練

FRISCH社製、Mini-Mill pulverisette 23

(3)  $^1\text{H}$ -NMRスペクトル

日本電子(株)製、核磁気共鳴装置ECX-500(溶媒:ジメチルスルホキシド- $d_6$ (DMSO- $d_6$ )、内部標準:テトラメチルシラン)

(4) IRスペクトル

日本分光(株)製、フーリエ変換赤外分光光度計FT/IR-6100

(5) 元素分析

Perkin Elmer社製、元素分析装置PE2400 II

(6) 分子量の測定

(株) 島津製作所製 RID-10A/CBM-20A/DGU-20A 3/LC-20AD/SPD-20A/CTO-20A搭載(カラム:(株)

) 島津製作所製 T S g e l S u p e r A W - H、カラム温度：50℃、  
 溶媒：DMF、検出器：UV (275nm)・RI検出器(内臓)、検量線  
 :標準ポリスチレン)

(7) CV測定、電池の特性評価

ビー・エー・エス(株)製、ALSCH1760EW

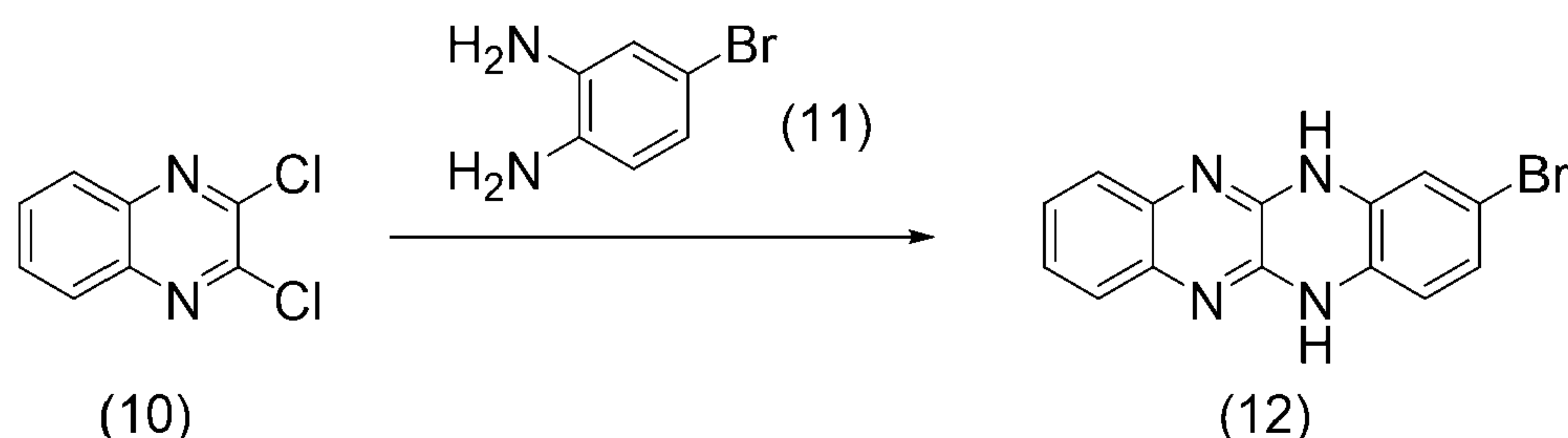
(8) CP-MSスペクトル

日本電子(株)製、核磁気共鳴装置ECA-400

[0097] [1] ポリマーAの合成

[合成例1] 2-ブロモ-5, 11-ジヒドロキノキサリノ [2, 3-b]  
 キノキサリン (BrFF) の合成

[化13]



[0098] 2-ブロモ-5, 11-ジヒドロキノキサリノ [2, 3-b] キノキサリン (12) は、Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 198 (2008) 60-68に記載された方法を参考にして、以下のように合成した。

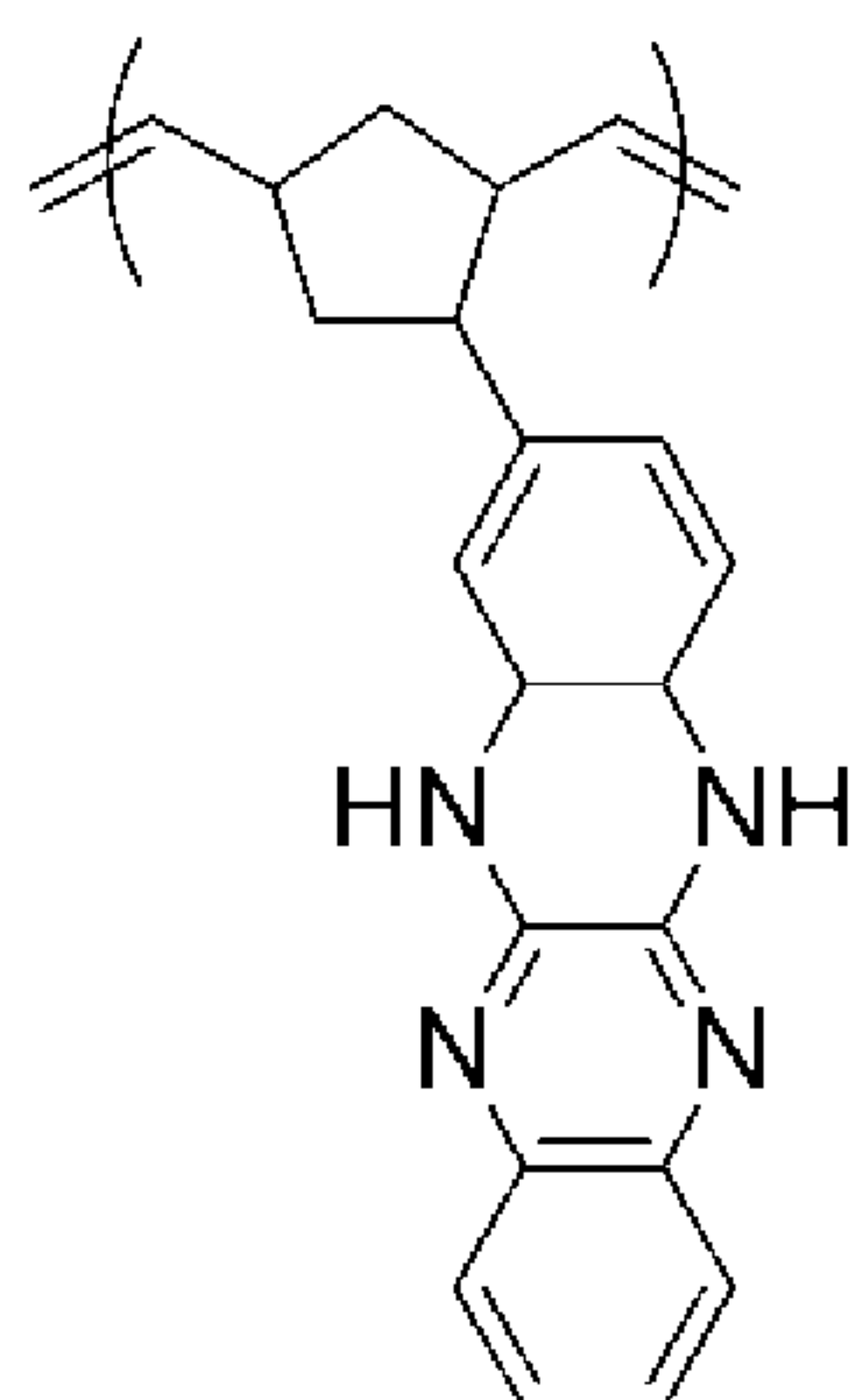
100 mL フラスコに、4-ブロモ-1, 2-フェニレンジアミン (11) (東京化成工業(株)製) 1.0 g (5.35 mmol) および2, 3-ジクロロキノキサリン 1.6 g (12) (8.03 mmol) (アルドリッチ(株)製) を加え、エチレングリコールを10 mL 加えた後、150℃で2時間反応させた。反応終了後、メタノールへの沈殿精製、酢酸による再結晶の後、真空乾燥を経て2-ブロモ-5, 11-ジヒドロキノキサリノ [2, 3-b] キノキサリン (12) を褐色結晶として得た。

[0099] [合成例2] 2-ノルボルネン-5, 11-ジヒドロキノキサリノ [2, 3-b] キノキサリン (FFNB) の合成



同条件で測定される数平均分子量である。以下、同様。)。CP-MSスペクトルを図1に示す。

[0102] [化15]



(3-1)

[0103] [比較例1-1] ポリビニルアントラキノン (PVAQ) の合成

10 mL アンプル管に2-ビニルアントラキノン (東京化成工業 (株) 製) 100 mg、AIBN東京化成工業 (株) 製) 0.709 mgを加え、1,2-ジクロロエタンを2.14 mL加えた後、60°Cで14時間反応させた。反応溶液を100 mLのメタノールに滴下し、沈殿した固体を濾別し、メタノールによるソックスレー精製を経て不溶物を回収し、真空乾燥を経てPVAQを黄色固体として得た。PVAQの数平均分子量Mnは $3.3 \times 10^4$ 、重量平均分子量Mwは $7.2 \times 10^4$ 、分散度Mw/Mnは2.2であった。

[0104] [2] ポリマーを含む電極および電池の評価

[実施例2] ポリマーAを用いた薄膜電極のCV測定

ボールミルにポリマーA 5 mg、気相成長炭素繊維40 mgおよび2質量% PVDFのNMP溶液250 mgを加え15分間混練し、電極スラリーを得た。得られた電極スラリーをアルミ箔上に塗布し、これを80°Cで16時間加熱真空乾燥して薄膜電極 (膜厚約20 μm) を得た。

[0105] 得られた電極を正極、金属リチウムを負極とし、電解液は1 mol/Lのヘキサフルオロリン酸リチウムのEC/DEC (=3/7 (v/v)) 溶液

を選択しポリマーリチウム二次電池を作製した。なお、ポリマーリチウム二次電池は以下の手法で作製した。ポリマー／炭素複合電極を半径10mmに、セパレータは半径16mmにそれぞれ切り抜いた。プラス端子ケース上にプラスチック製ガスケット、炭素複合電極、セパレータ、金属リチウム、スペーサーおよびワッシャーの順に積層し、キャップをはめカシメ機ホルダーを用いて十分にカシメることでポリマーリチウム二次電池（コインセル）を作製した。

[0106] このコインセルを用いて、スキャンレート5mV/secでCV測定を行った。結果を図2に示す。図2の結果より、ポリマーAを用いて作製した薄膜電極は、 $E_{1/2} = 3.3\text{ V}$ 、 $-3.7\text{ V}$ に酸化還元波が現れ、繰り返し掃引の後も安定であることが確認された。

[0107] 同様にして作製した電池を5.78 $\mu\text{A}$  (0.5C)の定電流で電圧が4.2Vになるまで充電し、その後、5.78 $\mu\text{A}$  (0.5C)で放電を行った。その結果、電圧が3.3, 3.6V付近でほぼ一定となった後、急速に低下し、放電容量は99mAh/g (理論容量比60%)となった。クーロン効率は約91%であった。これにより、ポリマーAが効果的な電荷貯蔵材料として動作していることを確認した。電圧が4.2Vまで上昇したところで再び充電を行い、更に3.0~4.2Vの範囲で充放電を50回繰り返した。充放電容量を変化させた場合の基準電極との電位差の測定結果を図3に、および充放電した時のサイクル特性を図4に示す。充放電を100回繰り返した後も充放電容量は98%以上を維持した。

[0108] [3] フルオフラビン骨格含有ポリマーおよび無機活物質を含むハイブリッド電極および該電極を用いたリチウムイオン電池の製造

[実施例3-1]

無機活物質としてリン酸鉄リチウム (LFP、TATUNG FINE CHEMICALS CO.) 0.475g、実施例1-1にて製造したポリマーAの1質量%N-メチルピロリドン (NMP) 溶液0.0525g、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF) のNMP溶液 (12質

量%、(株)クレハ、KFポリマー L#1120) 0.352 g、導電助剤としてアセチレンブラック0.0106 g (固形分質量比 89.9 : 0.1 : 8.0 : 2.0)、更に全体の固形分濃度が48質量%になるようにNMP 0.210 gを混合した。これを自転・公転ミキサー (2,000 rpm、10分間を3回) にて混合し、電極形成用スラリーを調製した。これをアルミ箔 (EQ-CC-AI-18u-260、(株)MTI製、基材厚み18 μm) 上にドクターブレード法 (ウェット膜厚100 μm) により均一に展開後、80℃で30分間、次いで120℃で30分間乾燥して、活物質層を形成した。これをロールプレス機にて圧着して電極C1 (膜厚30 μm) を製造した。

[0109] [比較例3-1]

無機活物質としてリン酸鉄リチウム (LFP、TATUNG FINE CHEMICALS CO.) 0.475 g、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF) のNMP溶液 (12質量%、(株)クレハ、KFポリマー L#1120) 0.352 g、導電助剤としてアセチレンブラック0.0106 g (固形分質量比 90 : 8.0 : 2.0)、更に全体の固形分濃度が48質量%になるようにNMP 0.255 gを混合した。これを自転・公転ミキサー (2,000 rpm、10分間を3回) にて混合し、電極形成用スラリーを調製した。これをアルミ箔 (EQ-CC-AI-18u-260、(株)MTI製、基材厚み18 μm) 上にドクターブレード法 (ウェット膜厚100 μm) により均一に展開後、80℃で30分間、次いで120℃で30分間乾燥して、活物質層を形成した。これをロールプレス機にて圧着して電極C2 (膜厚30 μm) を製造した。

[0110] [比較例3-2]

無機活物質としてリン酸鉄リチウム (LFP、TATUNG FINE CHEMICALS CO.) 0.475 g、比較例1-1にて製造したポリマーPVAQの1質量%N-メチルピロリドン (NMP) 溶液0.0525 g、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF) のNMP溶液 (

12質量%、(株)クレハ、KFポリマー L#1120) 0.352g、導電助剤としてアセチレンブラック0.0106g (固形分質量比 89.9:0.1:8.0:2.0)、更に全体の固形分濃度が48質量%になるようにNMP 0.210gを混合した。これを自転・公転ミキサー (2,000rpm、10分間を3回) にて混合し、電極形成用スラリーを調製した。これをアルミ箔 (EQ-CC-AI-18u-260、(株)MTI製、基材厚み18 $\mu$ m) 上にドクターブレード法 (ウェット膜厚100 $\mu$ m) により均一に展開後、80 $^{\circ}$ Cで30分間、次いで120 $^{\circ}$ Cで30分間乾燥して、活物質層を形成した。これをロールプレス機にて圧着して電極C3 (膜厚30 $\mu$ m) を製造した。

[0111] [比較例3-3]

無機活物質としてリン酸鉄リチウム (LFP、TATUNG FINE CHEMICALS CO.) 0.475g、PMMAの1質量%N-メチルピロリドン (NMP) 溶液0.0525g、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF) のNMP溶液 (12質量%、(株)クレハ、KFポリマー L#1120) 0.352g、導電助剤としてアセチレンブラック0.0106g (固形分質量比 89.9:0.1:8.0:2.0)、更に全体の固形分濃度が48質量%になるようにNMP 0.210gを混合した。これを自転・公転ミキサー (2,000rpm、10分間を3回) にて混合し、電極形成用スラリーを調製した。これをアルミ箔 (EQ-CC-AI-18u-260、(株)MTI製、基材厚み18 $\mu$ m) 上にドクターブレード法 (ウェット膜厚100 $\mu$ m) により均一に展開後、80 $^{\circ}$ Cで30分間、次いで120 $^{\circ}$ Cで30分間乾燥して、活物質層を形成した。これをロールプレス機にて圧着して電極C4 (膜厚30 $\mu$ m) を製造した。

[0112] [比較例3-4]

無機活物質としてリン酸鉄リチウム (LFP、TATUNG FINE CHEMICALS CO.) 0.475g、PANの1質量%N-メチルピロリドン (NMP) 溶液0.0525g、バインダーとしてポリフッ化ビ

ニリデン（PVdF）のNMP溶液（12質量%、（株）クレハ、KFポリマー L#1120）0.352g、導電助剤としてアセチレンブラック0.0106g（固形分質量比 89.9：0.1：8.0：2.0）、更に全体の固形分濃度が48質量%になるようにNMP0.210gを混合した。これを自転・公転ミキサー（2,000rpm、10分間を3回）にて混合し、電極形成用スラリーを調製した。これをアルミ箔（EQ-CC-A1-18u-260、（株）MTI製、基材厚み18 $\mu$ m）上にドクターブレード法（ウェット膜厚100 $\mu$ m）により均一に展開後、80 $^{\circ}$ Cで30分間、次いで120 $^{\circ}$ Cで30分間乾燥して、活物質層を形成した。これをロールプレス機にて圧着して電極C5（膜厚30 $\mu$ m）を製造した。

[0113] [実施例4-1]

実施例3-1で得られた電極C1を、直径10mmの円盤状に打ち抜き、質量を測定した後、100 $^{\circ}$ Cで15時間真空乾燥し、アルゴンで満たされたグローブボックスに移した。

2032型のコインセル（宝泉（株）製）のワッシャーとスペーサーが溶接されたフタに、直径15mmに打ち抜いたリチウム箔（本荘ケミカル（株）製、厚み1.0mm）を設置し、その上に、電解液（キシダ化学（株）製、エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート=3：7（体積比）、電解質であるリチウムヘキサフルオロホスフェートを1mol/L含む。）を24時間以上染み込ませた、直径16mmに打ち抜いたセパレータ（セルガード（株）製、2400）を一枚重ねた。さらに上から、活物質層を形成した面を下にして電極を重ねた。電解液を1滴滴下したのち、ケースとガスケットを載せて、コインセルかしめ機で密封した。その後24時間静置し、試験用の二次電池とした。

[0114] [比較例4-1～4-4]

電極C1の代わりに、それぞれ比較例3-1～3-4で作製した電極C2～C5を用いた以外は、実施例4-1と同様にして試験用の二次電池を作製した。

[0115] 実施例4-1および比較例4-1～4-4で製造したリチウムイオン二次電池について、充放電測定装置を用いて電極の物性を下記の条件で評価した。各二次電池の10C放電時の放電レートにおける放電電圧および放電容量を表1に示す。

[測定条件]

・レート特性：

電流：0.5C定電流充電、10C定電流放電（LFPの容量を152mAh/gとした）

・カットオフ電圧：4.20V-2.00V

・温度：室温

[0116] 実施例4-1および比較例4-1～4-5で製造したリチウムイオン二次電池について、充放電測定装置を用いて電極の物性を下記の条件で評価した。各二次電池の10C充電時の充電レートにおける充電電圧および放電容量を表2に示す。

[測定条件]

・レート特性：

電流：10C定電流充電、0.5C定電流放電（LFPの容量を152mAh/gとした）

・カットオフ電圧：4.20V-2.00V

・温度：室温

[0117] [表1]

	電極	材料	添加量 [質量%]	10Cでの放電電圧 [V]	10Cでの放電容量 [mAh/g]
実施例4-1	C1	ポリマーA	0.1	2.99	111.9
比較例4-1	C2	無添加	0	2.90	105.4
比較例4-2	C3	PVAQ	0.1	2.85	98.9
比較例4-3	C4	PMMA	0.1	2.93	99.4
比較例4-4	C5	PAN	0.1	2.88	103.0

[0118]

[表2]

	電極	材料	添加量 [質量%]	10Cでの充電電圧 [V]	10Cでの充電容量 [mAh/g]
実施例4-1	C1	ポリマーA	0.1	3.69	141.6
比較例4-1	C2	無添加	0	3.72	139.9
比較例4-2	C3	PVAQ	0.1	3.73	137.1
比較例4-3	C4	PMMA	0.1	3.73	136.9
比較例4-4	C5	PAN	0.1	3.71	137.6

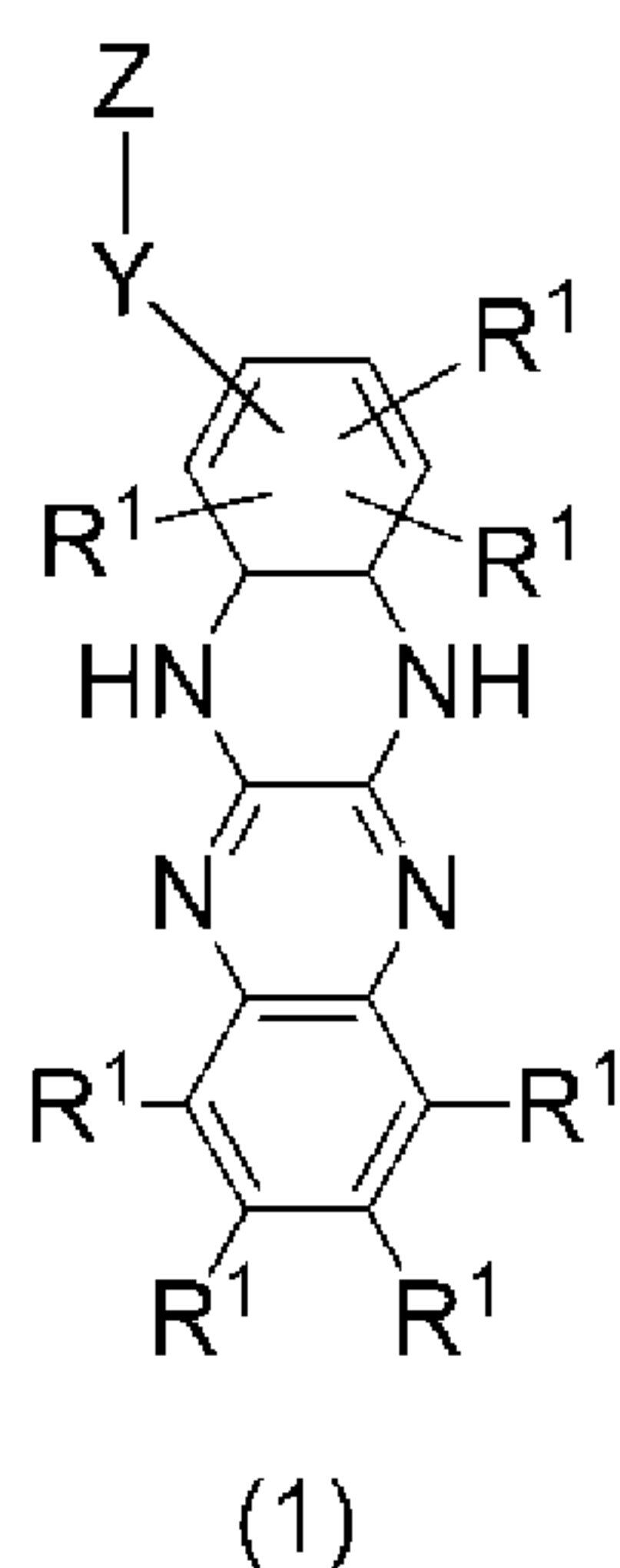
[0119] 表1および表2の結果から、本発明で規定するフルオフラビン骨格含有ポリマーを含む電極材料を用いることで、レート特性に優れる電池が得られることが確認された。

## 請求の範囲

[請求項1] 側鎖にフルオフラビン骨格を有するポリマーと、無機活物質とを含み、上記ポリマーが固形分中1質量%以下であることを特徴とする電極材料。

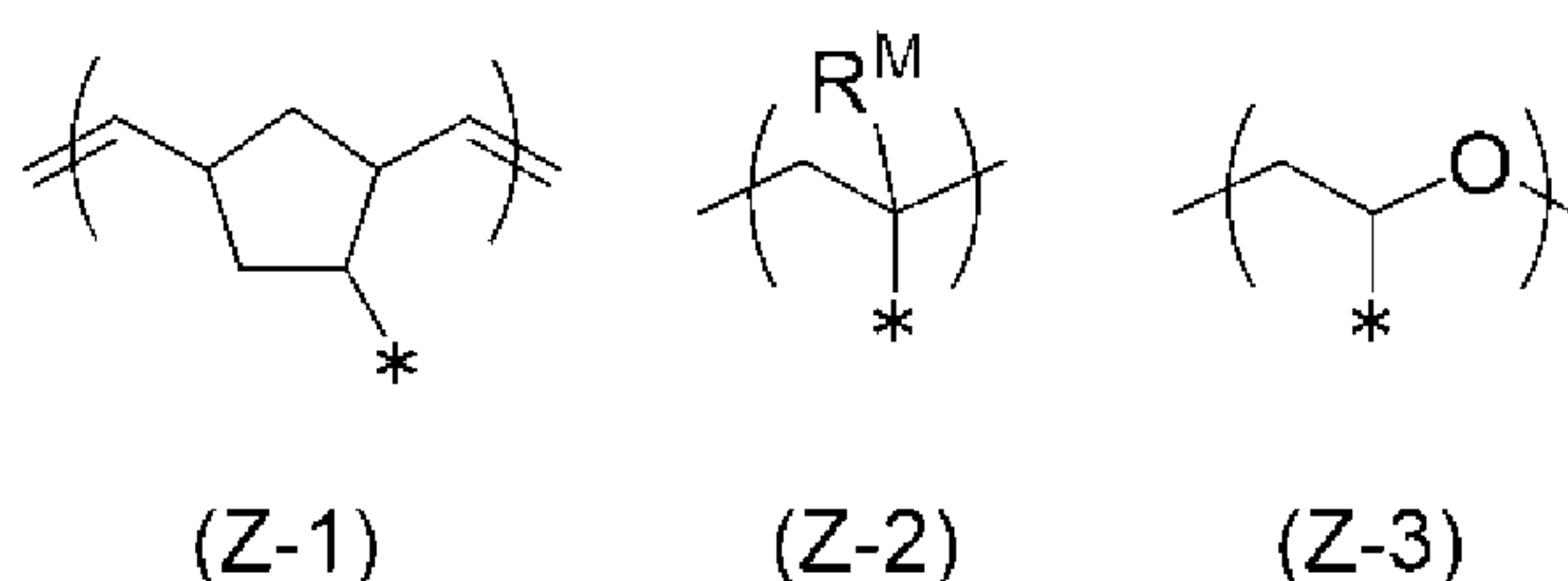
[請求項2] 上記ポリマーが、下記式(1)で表される繰り返し単位を含むポリマーである請求項1記載の電極材料。

[化1]



[式中、Zは、下記式(Z-1)、(Z-2)または(Z-3)]

[化2]



(式中、R<sup>M</sup>は、水素原子またはメチル基を表す。)

で表される部分構造を表し、

Yは、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-NCH_3-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH_2NHCO-$ 、 $-CONHCH_2-$ 、または $-S-$ を表し、

R<sup>1</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10の

アルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～10のアルコキシ基、またはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数6～12のアリール基を表し、

\*は、結合手を表す。]

[請求項3] 上記Zが、式(Z-1)で表される部分構造である請求項2記載の電極材料。

[請求項4] 上記R<sup>1</sup>が、全て水素原子である請求項1～3のいずれか1項記載の電極材料。

[請求項5] 上記Yが、単結合である請求項1～4のいずれか1項記載の電極材料。

[請求項6] 上記無機活物質が、金属、半金属、金属合金、金属酸化物、半金属酸化物、金属リン酸化物、金属硫化物および金属窒化物から選ばれる少なくとも1種である請求項5記載の電極材料。

[請求項7] 更に、溶媒を含有する請求項1～6のいずれか1項記載の電極材料。

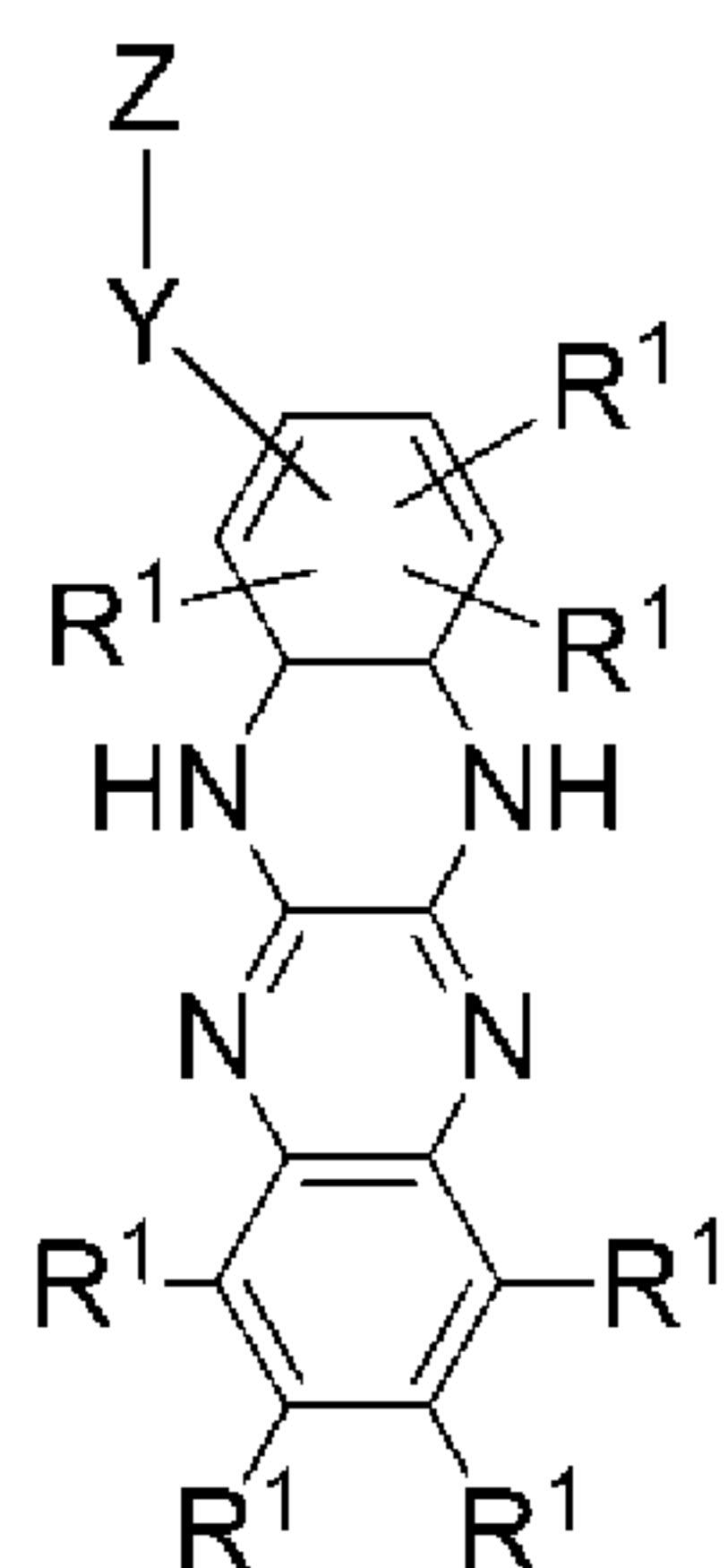
[請求項8] 更に、導電助剤およびバインダーを含有する請求項1～7のいずれか1項記載の電極材料。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか1項記載の電極材料からなる活物質層を有する電極。

[請求項10] 請求項9記載の電極を備える二次電池。

[請求項11] 下記式(1)で表される繰り返し単位を含むポリマー。

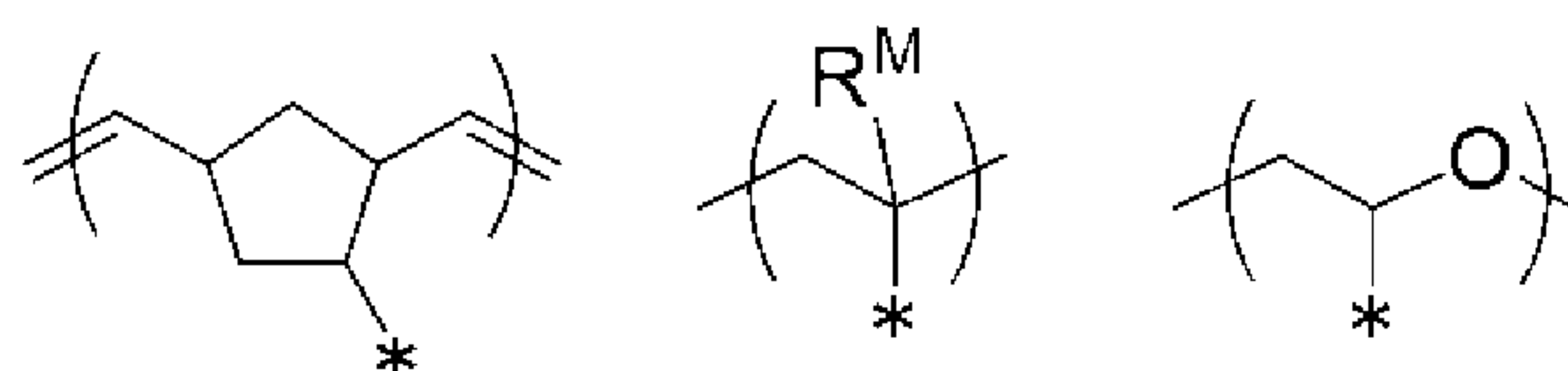
[化3]



(1)

[式中、Zは、下記式 (Z-1)、(Z-2) または (Z-3)

[化4]



(Z-1)

(Z-2)

(Z-3)

(式中、R<sup>M</sup>は、水素原子またはメチル基を表す。)

で表される部分構造を表し、

Yは、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-NCH_3-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CH_2NHCO-$ 、 $-CONHCH_2-$ 、または $-S-$ を表し(ただし、Zが、式 (Z-1) で表される部分構造である場合は $-CH_2NHCO-$ とはならず、式 (Z-2) で表される部分構造である場合は単結合とはならない。)、

R<sup>1</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10のアルキル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~10のアルコキシ基、またはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数6~12のアリール基を表し、

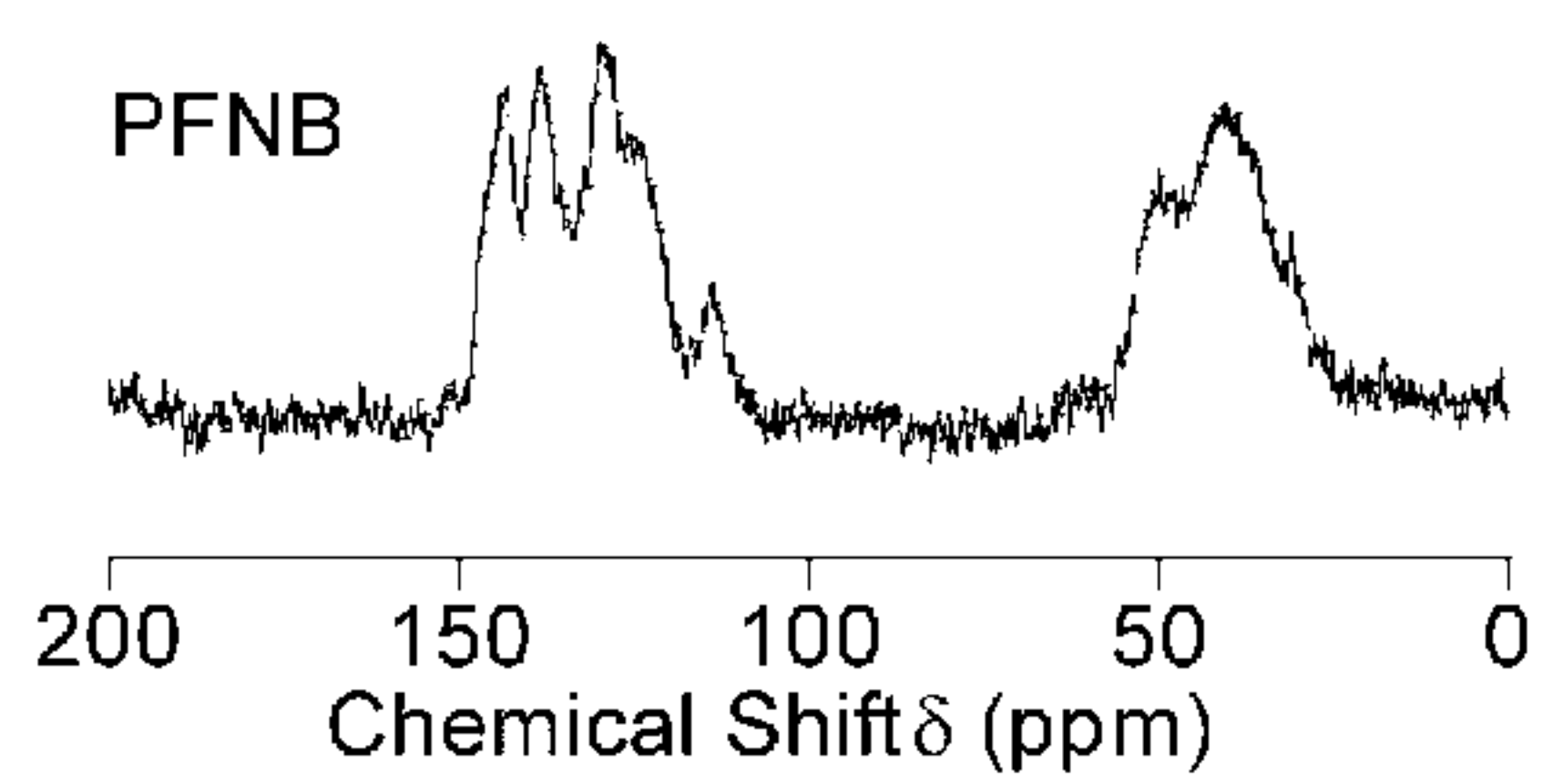
\*は、結合手を表す。]

[請求項12] 上記Zが、式(Z-1)で表される部分構造である請求項11記載のポリマー。

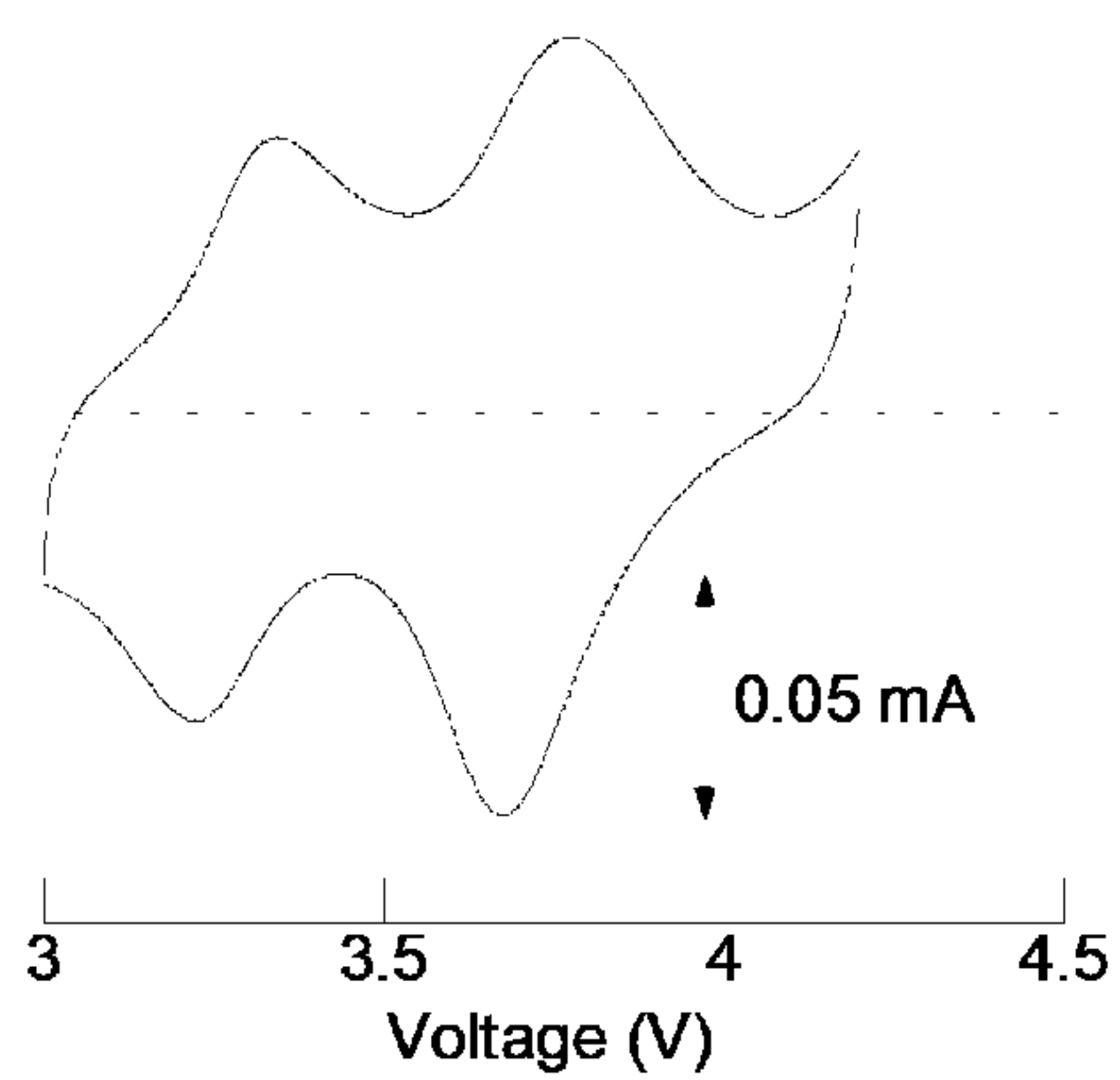
[請求項13] 上記R<sup>1</sup>が、全て水素原子である請求項11または12記載のポリマー。

[請求項14] 上記Yが、単結合である請求項11～13のいずれか1項記載のポリマー。

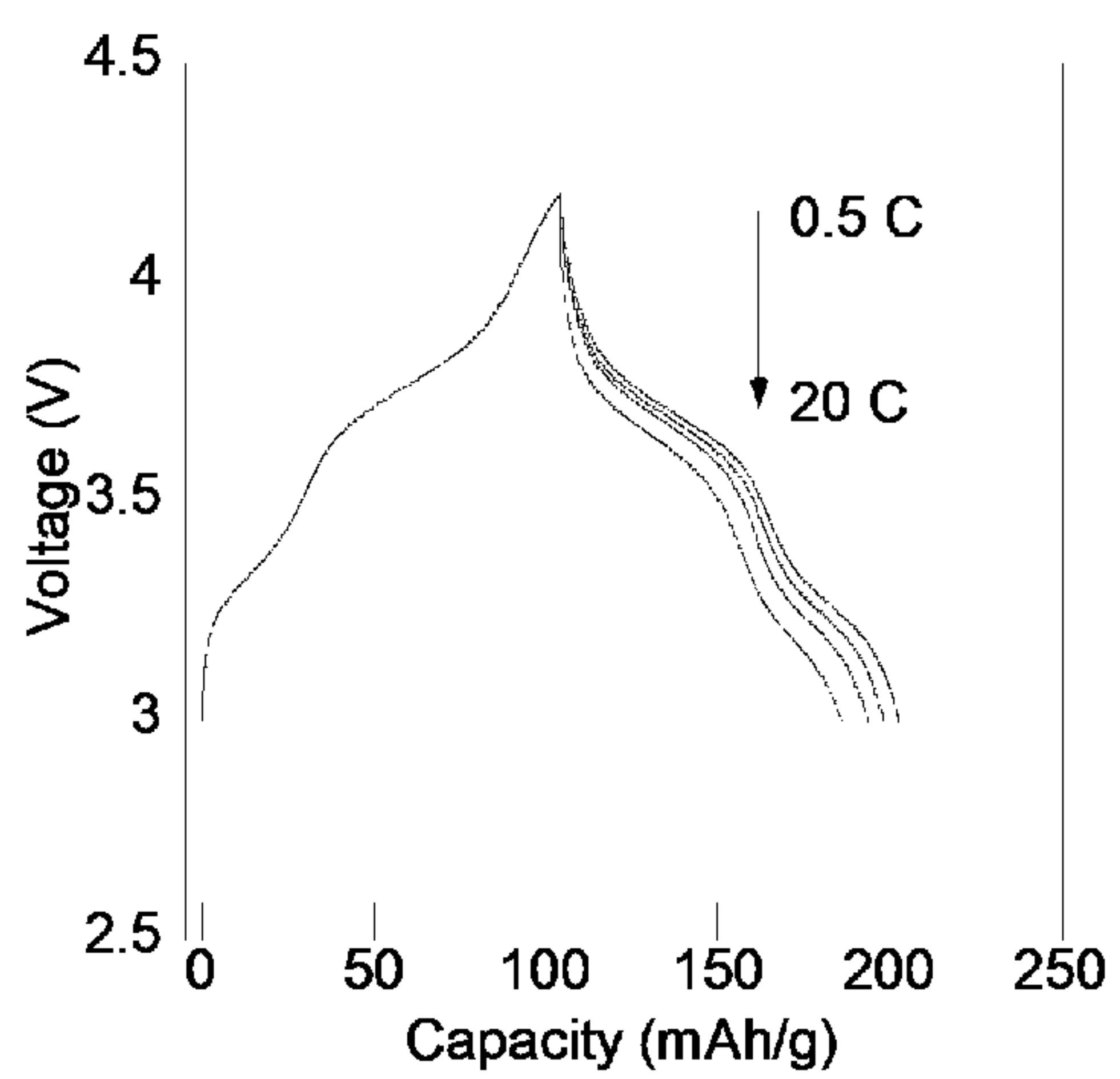
[図1]



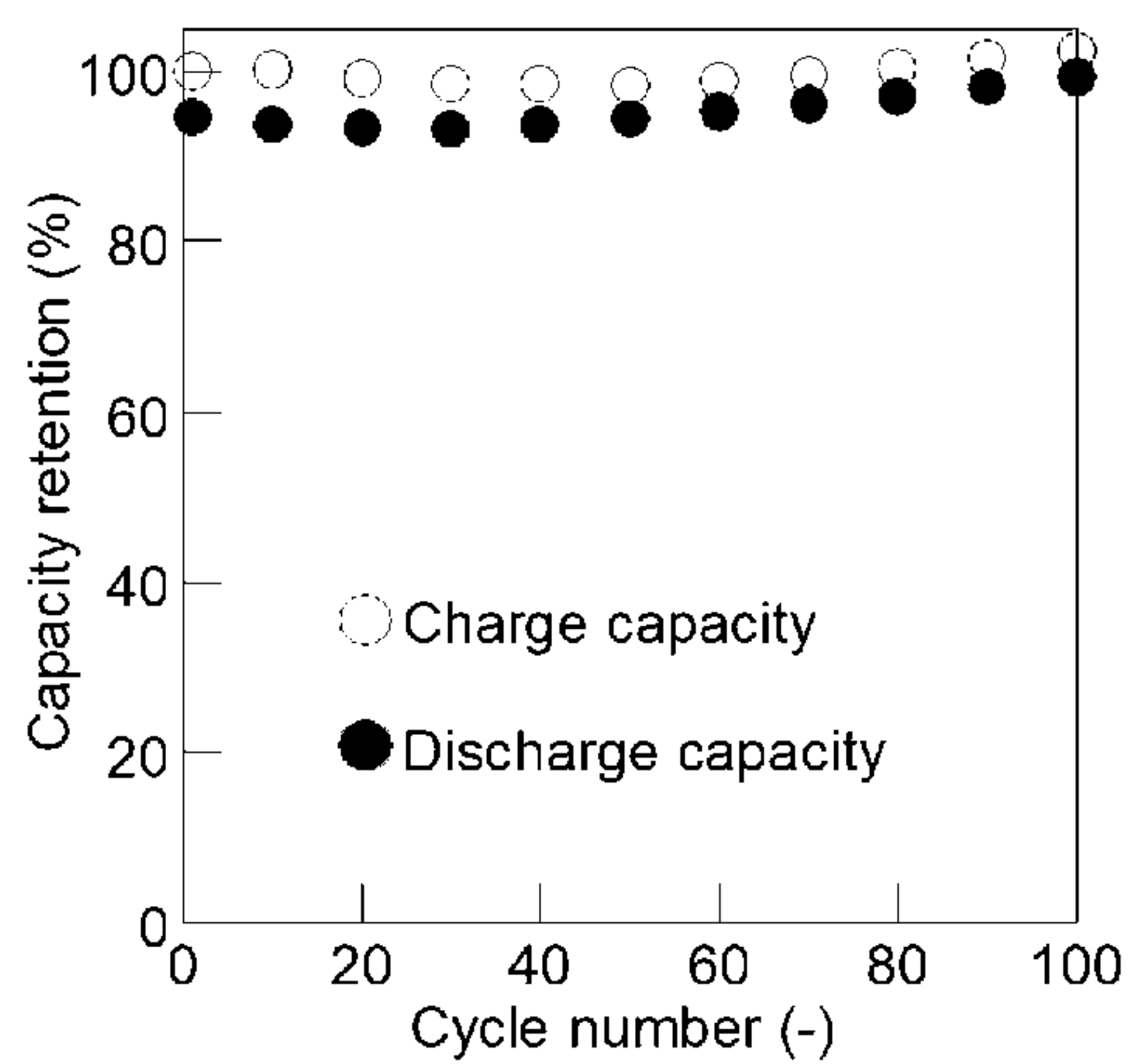
[図2]



[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/043579

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/60(2006.01)i, C07D487/04(2006.01)i, C08G61/08(2006.01)i, C08G65/22(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/48(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i

FI: H01M4/60, H01M4/36E, H01M4/48, H01M4/58, H01M4/38Z, H01M4/13, H01M4/62Z, C08G61/08, C07D487/04147, C08G65/22

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)

Int.Cl. H01M4/60, C07D487/04, C08G61/08, C08G65/22, H01M4/13, H01M4/36, H01M4/38, H01M4/48, H01M4/58, H01M4/62

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

JSTPlus/JST7580(JDreamIII), CAplus/REGISTRY(STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	岸田泰輔 外 4 名, ポリフルオフラビン誘導体の合成と有機電極活物質への応用, 日本化学会第 95 春季年会(2015) 講演予稿集 III, 11 March 2015, p. 741, 3B2-29, abstract, fig. 1, (KISHIDA, Taisuke and 4 others), non-official translation (Synthesis of polyfluoflavin derivatives and application to organic electrode active materials, Proceedings of the 95th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan (2015) III)	1-14
A	JP 2017-71714 A (WASEDA UNIVERSITY) 13 April 2017 (2017-04-13)	1-14
A	US 3563917 A (MARVEL et al.) 16 February 1971 (1971-02-16)	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search  
22 December 2020

Date of mailing of the international search report  
28 December 2020

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

Authorized officer  
  
Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/JP2020/043579

JP 2017-71714 A	13 April 2017	US 2017/0104214 A1
		KR 10-2017-0042215 A
US 3563917 A	16 February 1971	(Family: none)

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/60(2006.01)i; C07D 487/04(2006.01)i; C08G 61/08(2006.01)i; C08G 65/22(2006.01)i;                  H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i;                  H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i                  FI: H01M4/60; H01M4/36 E; H01M4/48; H01M4/58; H01M4/38 Z; H01M4/13; H01M4/62 Z; C08G61/08; C07D487/04                  147; C08G65/22</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M4/60; C07D487/04; C08G61/08; C08G65/22; H01M4/13; H01M4/36; H01M4/38; H01M4/48; H01M4/58; H01M4/62</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>JSTPlus/JST7580 (JDreamIII); Caplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>岸田泰輔 外4名, ポリフルオフラビン誘導体の合成と有機電極活物質への応用, 日本化学会第95春季年会(2015)講演予稿集III, 2015.03.11, p. 741, 3B2-29 アブストラクト, Fig. 1</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-71714 A (学校法人早稲田大学) 13.04.2017 (2017-04-13)</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 3563917 A (MARVEL et al.) 16.02.1971 (1971-02-16)</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			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	岸田泰輔 外4名, ポリフルオフラビン誘導体の合成と有機電極活物質への応用, 日本化学会第95春季年会(2015)講演予稿集III, 2015.03.11, p. 741, 3B2-29 アブストラクト, Fig. 1	1-14	A	JP 2017-71714 A (学校法人早稲田大学) 13.04.2017 (2017-04-13)	1-14	A	US 3563917 A (MARVEL et al.) 16.02.1971 (1971-02-16)	1-14
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	岸田泰輔 外4名, ポリフルオフラビン誘導体の合成と有機電極活物質への応用, 日本化学会第95春季年会(2015)講演予稿集III, 2015.03.11, p. 741, 3B2-29 アブストラクト, Fig. 1	1-14												
A	JP 2017-71714 A (学校法人早稲田大学) 13.04.2017 (2017-04-13)	1-14												
A	US 3563917 A (MARVEL et al.) 16.02.1971 (1971-02-16)	1-14												
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日													
22.12.2020	28.12.2020													
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）													
日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	近藤 政克 4X 9734													
	電話番号 03-3581-1101 内線 3477													

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
PCT/JP2020/043579

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-71714 A	13.04.2017	US 2017/0104214 A1 KR 10-2017-0042215 A	
US 3563917 A	16.02.1971	(ファミリーなし)	