

(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
2020年4月30日(30.04.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/084828 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 73/06 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/137 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/1399 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 4/60 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/023675

(22) 国際出願日: 2019年6月14日(14.06.2019)

(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 2018-200532 2018年10月25日(25.10.2018) JP

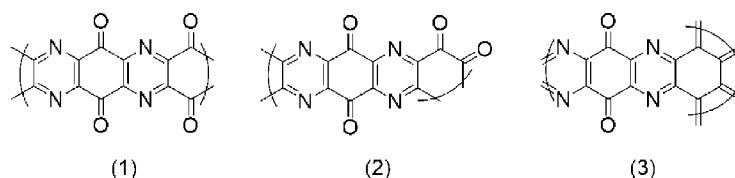
(71) 出願人: 学校法人早稲田大学 (WASEDA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 Tokyo (JP). 日産化学株式会社 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小柳 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). 西出 宏之 (NISHIDE Hiroyuki); 〒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 歙 (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). 鈴木 美結 (SUZUKI Miyu); 〒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). 俣山 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).

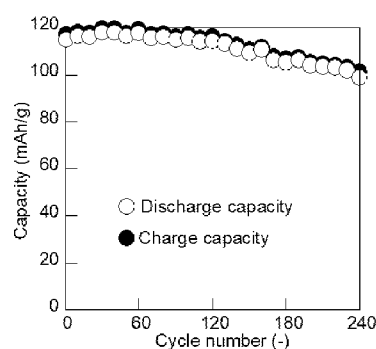
(74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所 (PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都

(54) Title: POLYMER, ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: ポリマー、電極活物質及び二次電池



[図5]



(57) Abstract: Provided is a polymer characterized by having an azaanthraquinone skeleton and containing at least one selected from the repeating units represented by formulae (1) to (3).

(57) 要約: アザアントラキノンを有するポリマーで、下記式(1)～(3)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とするポリマーを提供する。

[続葉有]

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, JO, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

規則4. 17に規定する申立て:

- 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4. 17(v))

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：ポリマー、電極活物質及び二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、ポリマー、特に 1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンとトリキノイル水和物とを縮合重合させて得られるポリマー、電極活物質及び二次電池に関する。

背景技術

[0002] 有機二次電池は、有機電荷貯蔵材料を二次電池における電極活物質として用いた電池であり、高レート特性、充放電サイクルに伴う高容量維持率、軽量薄膜、フレキシブル化が可能等の特長から、大きな注目を集めている。有機電荷貯蔵材料としては、ニトロキシラジカル基を含有する化合物がよく用いられるが（非特許文献 1、2、特許文献 1）、有機硫黄ポリマー（非特許文献 3、4）、キノンポリマー（特許文献 2）、キノイド系材料（特許文献 3、4、5）、ジオン系材料（特許文献 6）、ルベアン酸系材料（特許文献 7）等についても報告がなされている。

[0003] また、近年、無機電極活物質と共存させて用いることにより、リチウムイオン電池の高速充放電時における容量及び電圧維持率（以下、レート特性という。）向上、充放電サイクルにおける容量維持率（以下、サイクル特性という。）向上が可能であることが示され（非特許文献 5）、適用用途及び手法が拡大している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開 2002-117852 号公報

特許文献2：特開 2009-217992 号公報

特許文献3：特開 2010-44882 号公報

特許文献4：特開 2010-55923 号公報

特許文献5：特開 2010-80343 号公報

特許文献6：特開2010-212152号公報

特許文献7：特開2008-147015号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：Chem. Phys. Lett., vol. 359, pp. 351-354, 2002

非特許文献2：Electrochem. Soc. Interface, vol. 14, pp. 32-36, 2005

非特許文献3：J. Electrochem. Soc., vol. 136, pp. 661-664, 1989

非特許文献4：Electrochimica Acta, vol. 46, pp. 2305-2312, 2001

非特許文献5：Scientific Reports, vol. 4, pp. 4315-4321, 2014

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、ニトロキシラジカル系電荷貯蔵材料を電極活物質として用いた電池は、無機系電極活物質を用いたそれと比較して電荷貯蔵容量が小さく、有機硫黄ポリマー等の容量の高い有機電荷貯蔵材料を用いた場合は、電気化学的安定性が低く、十分なサイクル特性が得られない、また電圧が低いという課題があった。また、他の有機電荷貯蔵材料においても、電極活物質として単独で用いる場合、あるいは無機電極活物質と併用する場合において、上記課題に加えて、電解液に対する溶出耐性、十分なイオンの出入りを可能にする膨潤性、イオン伝導性、無機電極活物質や集電体との結着性等が不足することにより、二次電池、特にリチウムイオン電池として十分な性能が得られない場合があった。

[0007] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、電極活物質として用いた場合に、高容量、高レート特性及び高サイクル特性を有する高性能な電池を与え得る、電荷貯蔵性を有する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

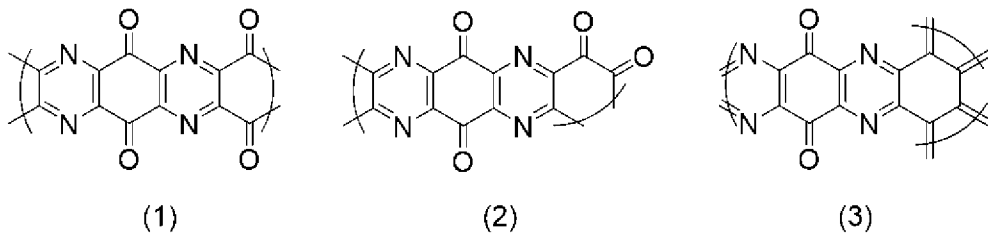
[0008] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、アザアントラキノン骨格を有するポリマーを有する特定のポリマーが、電荷貯蔵材料として機能し、これを電極活物質として用いた場合に、上記課題を克服して

高容量、高レート特性及び高サイクル特性を示す二次電池を与えることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は、下記電荷貯蔵材料、電極活物質及び二次電池を提供する。

1. アザアントラキノン骨格を有するポリマーであって、下記式(1)～(3)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とするポリマー。

[化1]



2. 上記式(1)～(3)で表される繰り返し単位のうち、式(2)及び(3)で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種を必ず含む1のポリマー。

3. 1又は2のポリマーからなる電荷貯蔵材料。

4. 3の電荷貯蔵材料を含む電極活物質。

5. 4の電極活物質、及び溶媒を含む電極スラリー。

6. 4の電極活物質を含む薄膜。

7. 5の電極スラリーから得られる薄膜。

8. 4の電極活物質を含む電極。

9. 6又は7の薄膜を含む電極。

10. 8又は9の電極を含む二次電池。

11. 8又は9の電極を含むリチウムイオン電池。

12. 電解質の濃度が0.001～2mol/Lである電解液を含む11のリチウムイオン二次電池。

13. イオン伝導度が 10^{-7} ～ 10^{-3} S/cmである固体電解質を含む全固体電池である10の二次電池。

14. 1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンとトリキノイル水和物とを縮合重合させることを含む1のポリマーの製造方法。

発明の効果

[0010] 本発明に係るポリマーは、電荷貯蔵の主体としてアザアントラキノン骨格を有し、発生するアニオンラジカルが連続するピリジン縮環構造によって安定化されるために電気化学的安定性が高く、電荷貯蔵材料として有用である。

[0011] 上記ポリマーを電極活物質として用いることで、高容量、高レート特性及び高サイクル特性を有する二次電池を作製することが可能である。上記ポリマーは、特にリチウムイオン電池の電極活物質として好適である。一般的な二次電池においては、無機系材料又は炭素材料が電極活物質として用いられるが、正極又は負極のどちらか一方を本発明の電荷貯蔵材料を含有する電極に置き換えて使用することもでき、無機材料系あるいは炭素材料系電極活物質と併用して用いることもできる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1 (a) は、合成例1の1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンの¹H-NMRスペクトルの一部を示す図、図1 (b) は、実施例1のポリマーAの¹H-NMRスペクトルの一部を示す図である。

[図2]実施例で作製したビーカーセルの模式図である。

[図3]実施例2で作製した薄膜電極のサイクリックボルタモグラムである。

[図4]実施例3で作製したリチウムイオン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5]実施例3で作製したリチウムイオン電池の充放電サイクル特性を示す図である。

[図6]実施例4で作製したリチウムイオン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。

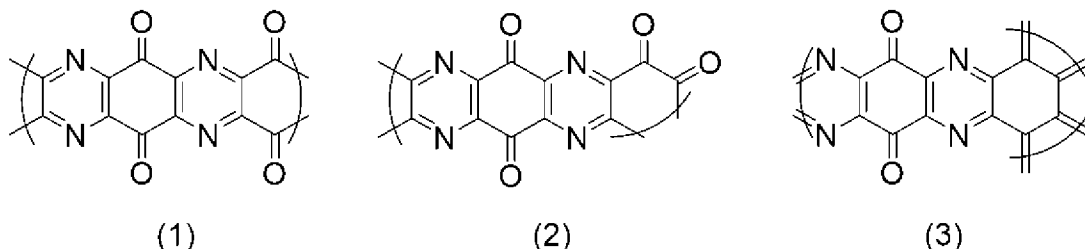
[図7]実施例5で作製したポリマーリチウム全固体電池における充放電容量を変化させた場合の基準電極との電位差の測定結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] [ポリマー]

本発明のポリマーは、下記式（１）～（３）で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも１種を含む。

[0014] [化2]



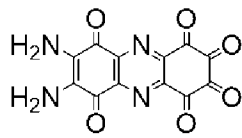
[0015] ポリマー全体としての構造は、式（１）～（３）で表される繰り返し単位の含有比率によって異なるものとなる。例えば、式（１）及び式（２）で表される繰り返し単位を多く含む場合は、ラダー型ポリマーとなり、さらに式（１）で表される繰り返し単位の比率が高いほど直線性が高いラダー型ポリマーとなる。また、式（３）で表される繰り返し単位を含む場合は、分岐構造を含む分岐型ポリマーとなり、当該繰り返し単位の比率が高いほど高分岐型ポリマーとなる。

[0016] 本発明では、上記ポリマーは、上記式（１）～（３）で表される繰り返し単位のうち、式（２）及び（３）で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも１種を必ず含むポリマーがより好ましい。さらに、電気化学的安定性の観点から、特に式（１）で表される繰り返し単位の含有比率が高いラダー型ポリマー又は式（３）で表される繰り返し単位の含有比率が高い高分岐型ポリマーであることが好ましい。

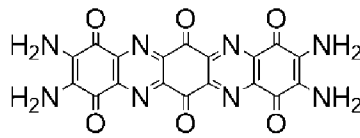
[0017] 上記ポリマーは、例えば、下記式（４－１）～（４－１１）に示すようなオリゴマーに由来する部分構造を含むものが好ましいが、これらに限定されない。

[0018]

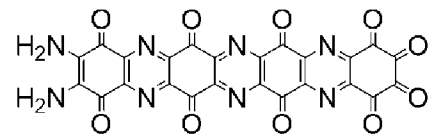
[化3]



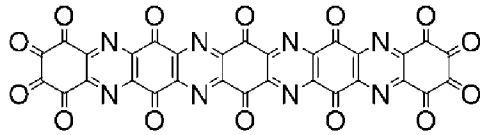
(4-1)



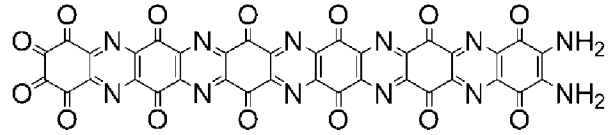
(4-2)



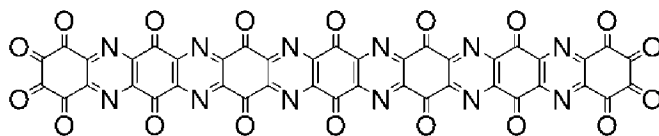
(4-3)



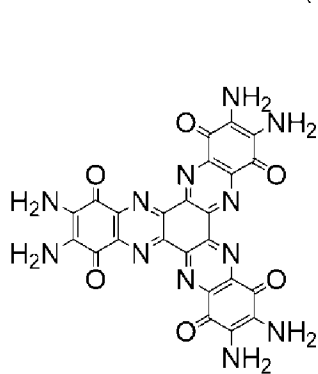
(4-4)



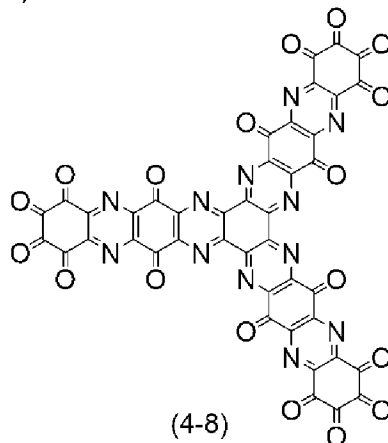
(4-5)



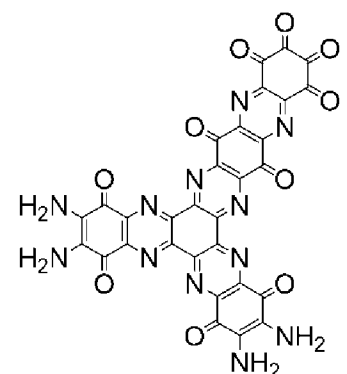
(4-6)



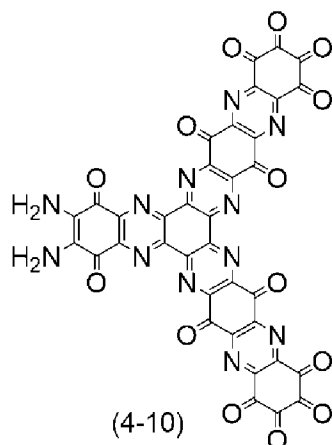
(4-7)



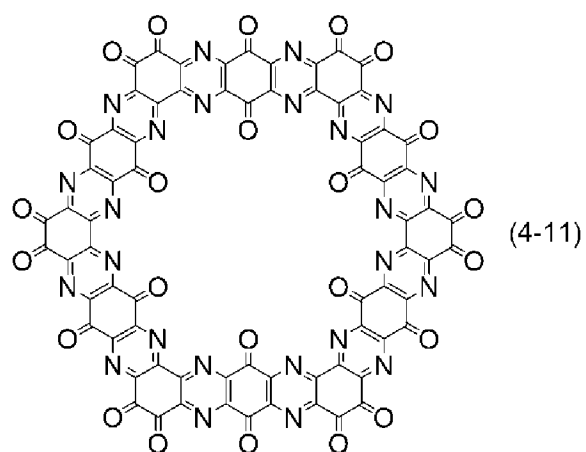
(4-8)



(4-9)



(4-10)



(4-11)

[0019] 上記ポリマーは、例えば、1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンとトリキノイル水和物とをポリリン酸中で縮合重合させることによって合成することができる。なお、1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾ

キノンは、例えば、米国特許第3051725号明細書に記載された方法を参考に合成することができる。また、トリキノイル水和物は、市販品を使用することができ、例えば、トリキノイル水和物（東京化成工業（株）製）が挙げられる。

[0020] 1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンとトリキノイル水和物との仕込み比（モル比）は、目的とする構造や分子量等を考慮して適宜決定されるため一概に規定できないが、ラダー型のポリマーを得る場合は、両成分のモル数を同量程度にすることが好ましい。具体的には、トリキノイル水和物1モルに対して、1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンを0.80～1.20モルとすることが好ましく、0.90～1.10モルとすることがより好ましく、0.95～1.05モルとすることがより一層好ましい。

[0021] また、分岐型のポリマーを得る場合は、トリキノイル水和物に対して、1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンを過剰量使用することが好ましい。具体的には、トリキノイル水和物1モルに対して、1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンを1.20モル超とすることが好ましく、1.30～2.20モルがより好ましく、1.40～2.20モルがより一層好ましく、1.50～2.20モルがさらに好ましく、特に1.50以上とすることにより高分岐型のポリマーをより得やすくなる。なお、1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンの使用量を上記範囲の上限以下とすることで、末端に1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンに由来するアミノ基を有する低分子量の化合物が過剰に生成せず、目的とする分子量のポリマーを得やすい。

[0022] 上記重合反応においては、溶媒としてポリリン酸、硫酸、五酸化ニリン等を使用できる。本発明においては、ポリリン酸を好適に使用できる。溶媒の使用量は、テトラアミノベンゾキノン1当量に対して15～30当量程度が好ましい（例えば、テトラアミノベンゾキノン500mgに対して溶媒2～5mL）。

[0023] 反応温度は、通常の条件を採用することができ、特に制限されるものではないが、通常、20～100℃程度、好ましくは75～100℃とすることができる。反応時間についても、通常の条件を採用することができ、特に制限されるものではないが、通常、1～1,000時間程度、好ましくは24～72時間とすることができる。

[0024] 本発明のポリマーの重量平均分子量 (M_w) は、電解液への溶出を抑制する観点から、1,000以上が好ましく、2,000以上がより好ましい。また、 M_w は、後述する電極スラリー用溶媒への膨潤性の観点から、50,000以下が好ましく、10,000以下がより好ましい。また、分散度 (M_w/M_n) は、1.0～2.0が好ましい。なお、本発明において、 M_w は、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) を溶媒として用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算測定値である。

[0025] 本発明のポリマーの構造は、元素分析により炭素と窒素の比率 (モル比) を定量することにより推定することができる。例えば、得られたポリマーが、式 (1) 又は (2) で表される繰り返し単位からなるラダー型ポリマーである場合、炭素と窒素のモル比は、おおむね炭素：窒素＝3：1となり、式 (3) で表される繰り返し単位からなる高分岐型ポリマーである場合は、おおむね炭素：窒素＝5：2となる。本発明のポリマーにおいて、上記モル比は、式 (1) ～ (3) で表される繰り返し単位の含有比率に応じて変動し、3：1に近づくほどラダー型ポリマーに近くなり、5：2に近づくほど高分岐型ポリマーに近くなる。

[0026] なお、本発明において、上記ポリマーは、式 (1) ～ (3) で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。

[0027] [電荷貯蔵材料]

本発明のポリマーは、電荷貯蔵材料として好適に使用できる。電荷貯蔵材料とは電荷を貯蔵することができる材料のことであり、これは、例えば、二次電池の電極活物質として有用である。

[0028] [二次電池]

本発明の二次電池は、上述したポリマーからなる電荷貯蔵材料を電極活物質として用いることに特徴があり、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。

[0029] 一例として、一般的な二次電池について説明する。

二次電池は、一般的に、正極層と、負極層と、正極層及び負極層の間に配されるセパレータ層と、これら全てを含む電池素子内部に充填される電解液とから構成される。正極層及び負極層（以下、これらの層を総称して電極層ということもある）は、集電体である基板上に、電極活物質と、必要に応じて電極層の導電性向上のために炭素等からなる導電助剤と、更に必要に応じて成膜均一性向上、イオン伝導性向上、電解液への溶出抑制等のためにバインダーとを含む薄膜を形成することで構成される。電解液は、イオン伝導の本体である塩からなる電解質と溶媒等とから構成される。

[0030] この正極層又は負極層の電極活物質として、本発明の電荷貯蔵材料が用いられる。上記電極活物質を正極層、負極層のいずれの電極層に使用するかは特に限定されず、相対する電極の電位の貴、卑によって決定される。また、両極ともに上記電極活物質を使用してもよい。

[0031] 二次電池の形態は特に限定されず、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。ラミネート方法や生産方法についても特に限定されない。

[0032] 上記電極層は、本発明の電荷貯蔵材料、溶媒、必要に応じて導電助剤、バインダー、従来公知の他の電極活物質等を混合して電極スラリーを調製し、これを用いて基板上に薄膜を形成することで作製することができる。上記薄膜の形成方法としては、特に限定されず、従来公知の各種方法を用いることができる。例えば、電荷貯蔵材料を含む材料を溶媒に溶解又は懸濁したスラリーを用いたオフセット印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷等の各種印刷法、ディップコート法、スピンコート法、バーコート法、スリット（ダイ）コート法、インクジェット法等が挙げられる。

- [0033] 上記電極層の下地に用いられる集電体としては、例えば、アルミニウム、銅、リチウム、ステンレス鋼、鉄、クロム、白金、金等の金属箔あるいは基板、これらの金属の任意の組み合わせからなる合金箔あるいは基板、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、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、カーボン材料を上記金属箔にコートしたカーボンコート箔等が挙げられる。
- [0034] 上記導電助剤としては、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（VGCF）、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、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。
- [0035] 上記バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸塩、ポリメタクリル酸エステル、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリブタジエン、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、SBR樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、又はこれらの任意の組み合わせからなる共重合体やブレンドポリマー等が挙げられる。
- [0036] 上記電極スラリー用溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン（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、γ-ブチロラクトン（GBL）、テトラヒドロフラン（THF）、ジ

オキソラン、スルホラン、DMF、N，N－ジメチルアセトアミド等が挙げられる。

[0037] 本発明の電荷貯蔵材料を含む電極活物質を正極層に使用する場合、負極層内に含まれる負極活物質としては、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、VGCF、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、Li、Li-Al、Li-Si、Li-Sn等のリチウム合金、Si、SiO、SiO₂、Si-SiO₂複合体、Sn、SnO、SnO₂、PbO、PbO₂、GeO、GeO₂、WO₂、MoO₂、Fe₂O₃、Nb₂O₅、TiO₂、Li₄Ti₅O₁₂、Li₂Ti₃O₇等が挙げられる。

[0038] 本発明の電荷貯蔵材料を含む電極活物質を負極層に使用する場合、正極層内に含まれる正極活物質としては、ニトロキシラジカル基を含有する化合物、有機硫黄ポリマー、本発明の電荷貯蔵材料以外のキノンポリマー、キノイド系材料、ジオン系材料、ルベアン酸系材料等の有機電極活物質、LiCoO₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂、LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂、Li(Ni_aCo_bMn_c)O₂（ただし、0<a<1、0<b<1、0<c<1、a+b+c=1）、LiFePO₄、LiMnPO₄、LiCoPO₄、Fe₂(SO₄)₃、LiMnSiO₄、V₂O₅等の無機電極活物質等が挙げられる。

[0039] 本発明の電荷貯蔵材料を含む電極活物質を負極層に使用する場合、上記負極活物質と併用してもよい。また、本発明の電荷貯蔵材料を含む電極活物質を正極層に使用する場合、上記正極活物質と併用してもよい。

[0040] 本発明の電荷貯蔵材料を含む電極活物質を空気極（正極）とし、空気電池として用いてもよい。この場合、負極層内に含まれる負極活物質としては、上記の負極活物質に加え、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、亜鉛等を用いることができる。

[0041] なお、正極を空気極とし、空気電池として用いる場合、正極層内に含まれる酸化還元補助材として、本発明の電荷貯蔵材料に加え、酸化マンガンの無機材料、2，2，6，6－テトラメチルピペリジン－N－オキシルポリマー等のニトロキシラジカル材料を併用してもよい。

- [0042] 上記電極層の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは $0.01 \sim 1,000 \mu\text{m}$ 程度、より好ましくは $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度である。
- [0043] 上記セパレータ層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。
- [0044] 上記電解液を構成する電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlF_4 、 LiGaF_4 、 LiInF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 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、 LiI 、 NaI 、 KI 、 CsI 、 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及び過塩素酸塩、 LiBr 、 NaBr 、 KBr 、 CsBr 、 CaBr_2 等の金属臭化物等が挙げられる。
- [0045] 上記電解液を構成する溶媒は、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（EC）、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、GBL等の環状エステル類；THF、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（DEC）、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、1種単独で又は2種以上混合して用いることができる。
- [0046] 上記電解液中の電解質の濃度は $0.001 \sim 2 \text{mol/L}$ であることが好ましく、 $0.001 \sim 1.2 \text{mol/L}$ であることがより好ましく、より高い電池性能を発揮する電池を得る観点から、上記電解質の濃度は 0.1mol/L 以上とすることがより一層好ましく、 0.5mol/L 以上とすることが更に好ましい。このような濃度の電解液を用いることで、良好な電池性能を発揮することができる。本発明では、特に上記ポリマーを電極活物質として用いることで、電解質の濃度が 0.1mol/L 未満の低濃度領域においてもその電気化学的安定性によって良好な電池性能を発揮し得る電池を得

ることができる。

[0047] 本発明では、固体電解質を用いてもよく、硫化物系固体電解質及び酸化物系固体電解質等の無機固体電解質や、高分子系電解質等の有機固体電解質を好適に用いることができる。これらの固体電解質を用いることで電解液を使用しない全固体電池を得ることができる。

[0048] 上記硫化物系固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ -リチウム化合物（ここで、リチウム化合物は Li_3PO_4 、 LiI および Li_4SiO_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種である）、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ - GeS_2 等のチオリシコン系材料等を挙げることができる。

上記酸化物系固体電解質としては、ナトリウム／アルミナ等を挙げることができる。

上記高分子系固体電解質としては、ポリエチレンオキシド系材料や、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、スチレン及びフッ化ビニリデン等のモノマーを重合又は共重合して得られる高分子化合物等を挙げることができる。なお、上記高分子系固体電解質には、支持塩及び可塑剤を含んでいてもよい。

本発明において、上記固体電解質のイオン伝導度は、 $10^{-7} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ が好ましく、 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ がより好ましい。

[0049] 上記高分子系固体電解質に含まれる支持塩としては、リチウム（フルオロスルホニルイミド）等を挙げることができ、可塑剤としては、スクシノニトリル等を挙げることができる。

実施例

[0050] 以下、実施例及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ない。なお、使用した装置及び測定条件は以下のとおりである。

[0051] (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) ボールミル混錬

FRISCH社製、Mini-Mill pulverisette 23

(3) ^1H -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-20A3/LC-20AD/SPD-20A/CTO-20A搭載 (カラム: (株)島津製作所製 TSGel SuperAW-H、カラム温度: 50°C、溶媒: DMF、検出器: UV(275 nm)・RI検出器 (内臓)、検量線: 標準ポリスチレン)

(7) CV測定

ビー・エー・エス(株)製、ALSCH1760EW

(8) 電池の特性評価

ビー・エー・エス(株)製、ALSCH1760EW

[0052] [1] ポリマーAの合成

[合成例1] 1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンの合成

1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンは、米国特許第3051725号明細書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、テトラクロロ-p-ベンゾキノンの(別名クロラニル、東京化成工業(株)製) 1.0 g (4.07 mmol) 及びフタルイミドカリウム3.77 g (20.35 mmol) を加え、脱水DMFを20 mL加えた後、70°Cで6時間反応させた。反応終了後、沈殿物をろ別し、温

純水及び温エタノールの順で洗浄し、真空乾燥を経て1, 2, 4, 5-テトラフタルイミドキノンを黄緑色固体として得た。得られた1, 2, 4, 5-テトラフタルイミドキノンを2 g (2.90 mmol)を100 mLフラスコに入れ、超純水12 mL及びヒドラジーン水和物を8 mL加えて、70℃で1時間反応させた。反応終了後、沈殿物をろ別し、純水及びエタノールの順で洗浄し、真空乾燥を経て1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンを紫色固体として得た。図1(a)に、得られた1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンの¹H-NMR測定結果を示す。その結果、4.5 ppm付近にアミン由来のプロトンピークが確認された。

[0053] [実施例1] ポリマーAの合成

100 mLフラスコに、合成例1で得た1, 2, 4, 5-テトラアミノ-p-ベンゾキノンを(500.0 mg, 2.97 mmol)、トリキノイル水和物(東京化成工業(株)製)(499.7 mg, 2.97 mmol)及びポリリン酸(富士フイルム和光純薬工業(株)製)4 gを加えて、強制攪拌機で攪拌しながら80℃で17時間反応させた。反応溶液を100 mLの純水に滴下し、沈殿した固体をろ別し、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、真空乾燥を経てポリマーAを黒色固体として得た。得られた固体の熱DMSOへの溶解部を¹H-NMR測定したところ、4.5 ppm付近に現れていたアミン由来のプロトンピークが消失したことから、反応が進行して本発明のポリマーが合成されたことが確認された(図1(b)参照)。また、IR測定より1,622 cm⁻¹にC=O由来のピークが観測されたことから、末端官能基がカルボニル基であることが示唆された。元素分析より、炭素及び窒素のモル比は、炭素：窒素=2.55：1であった。ポリマーAの数平均分子量M_nは1,156、重量平均分子量M_wは1,394、分散度M_w/M_nは1.20であった。

[0054] [2] ポリマーを含む電極及び電池の評価

[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及び2質量%

P V D F の N M P 溶液 2 5 0 m g を加え 1 5 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 G C 基板上に塗布し、これを 8 0 ° C で 1 6 時間加熱真空乾燥して薄膜電極（膜厚約 2 0 μ m ）を得た。

次に、得られた電極を電解液に浸して、電極中の空隙に電解液を染み込ませた。電解液としては、1 m o l / L の L i C l O₄ の G B L 溶液を用いた。

上記薄膜電極を作用極 1 1 に、白金電極を対極 1 2 に、A g / A g C l 電極を参照極 1 3 に用い、これらをビーカー内に設置し、この中に上記と同様の電解液 1 4 を加えて、図 2 に示すようなビーカーセル 1 を作製した。

このビーカーセル 1 を用いて、スキャンレート 1 0 m V / s e c で C V 測定を行った。結果を図 3 に示す。図 3 に示すようにポリマー A を用いて作製した薄膜電極は、 $E_{1/2} = 0.057 \text{ V}$ 、 -0.57 に酸化還元波が現れ、繰り返し掃引の後も安定であった。

[0055] [実施例 3] ポリマー A を電極に用いた電池の特性評価 1（コインセル）

実施例 1 で合成したポリマー A / 炭素複合電極を正極、金属リチウムを負極とし、電解液は 1 m o l / L のヘキサフルオロリン酸リチウムの E C / D E C（= 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。アルミ箔上にポリマー / 炭素複合電極を作製し半径 6 m m に、セパレータは半径 8.5 m m 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、スペーサー及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めることでポリマーリチウム二次電池を作製した。

作製した電池を 4.04 μ A（0.2 C）の定電流で電圧が 4.0 V になるまで充電し、その後、4.04 μ A（0.2 C）で放電を行った。その結果、電圧が 2.0 V 付近で秒間ほぼ一定となった後、急速に低下し、放電容量は 145 m A h / g（理論容量比 72%）となった。クーロン効率は約 90% 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 4.0 V まで上昇したところで再び充電を

行い、更に2.0～4.0Vの範囲で充放電を240回繰り返した。充放電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4に、及び充放電した時のサイクル特性を図5に示す。充放電を100回繰り返した後も充放電容量は95%以上を維持した。

[0056] [実施例4] ポリマーAを電極に用いた電池の特性評価2（コインセル）

電解液の濃度を0.001mol/Lとしたこと以外は実施例3と同様の手順でポリマーリチウム二次電池を作製した。作製した電池について、実施例3と同様の条件で充放電を240回繰り返した。充放電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6に示す。その結果、低濃度の電解液を用いた場合でも良好な電池性能が得られることが確認された。

[0057] [実施例5] ポリマーAを電極に用いた電池の特性評価3（コインセル）

電解質としてポリエチレンオキシド（PEO）、支持塩としてリチウム（フルオロスルホニルイミド）、可塑剤としてスクシノニトリルを用いたPEO系固体電解質（イオン伝導度 $1.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ）を電解液兼セパレーターに用いたこと以外は同様のポリマーリチウム全固体電池を作製した。作製した電池について、58℃以上1時間加熱し、室温に戻した後に充放電試験を実施した。結果を図7に示す。その結果、低レートでは100mAh/g以上の容量を確認し、リチウムイオン伝導性の低い全固体電池としても良好な性能が得られることを確認された。

符号の説明

[0058] 1 ビーカーセル

1 1 作用極（薄膜電極）

1 2 対極

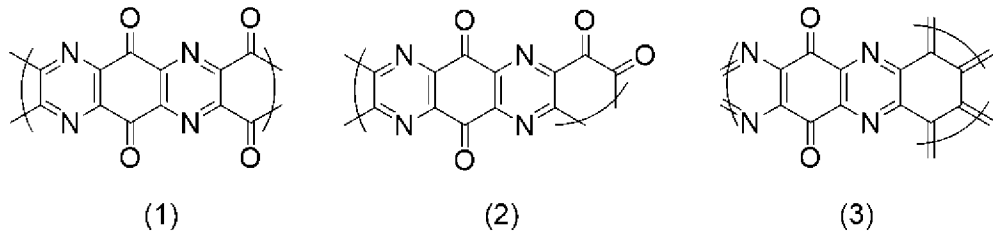
1 3 参照極

1 4 電解液

請求の範囲

[請求項1] アザアントラキノン骨格を有するポリマーであって、下記式（１）～（３）で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも１種を含むことを特徴とするポリマー。

[化1]



[請求項2] 上記式（１）～（３）で表される繰り返し単位のうち、式（２）及び（３）で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも１種を必ず含む請求項１記載のポリマー。

[請求項3] 請求項１又は２記載のポリマーからなる電荷貯蔵材料。

[請求項4] 請求項３記載の電荷貯蔵材料を含む電極活物質。

[請求項5] 請求項４記載の電極活物質、及び溶媒を含む電極スラリー。

[請求項6] 請求項４記載の電極活物質を含む薄膜。

[請求項7] 請求項５記載の電極スラリーから得られる薄膜。

[請求項8] 請求項４記載の電極活物質を含む電極。

[請求項9] 請求項６又は７記載の薄膜を含む電極。

[請求項10] 請求項８又は９記載の電極を含む二次電池。

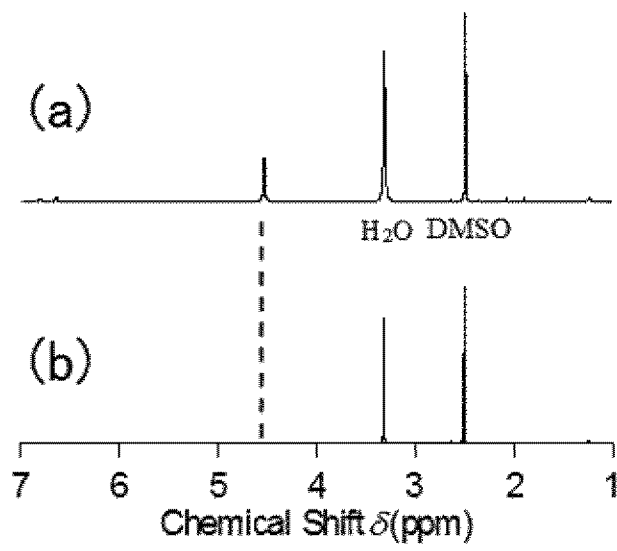
[請求項11] 請求項８又は９記載の電極を含むリチウムイオン電池。

[請求項12] 電解質の濃度が $0.001 \sim 2 \text{ mol/L}$ である電解液を含む請求項１１記載のリチウムイオン電池。

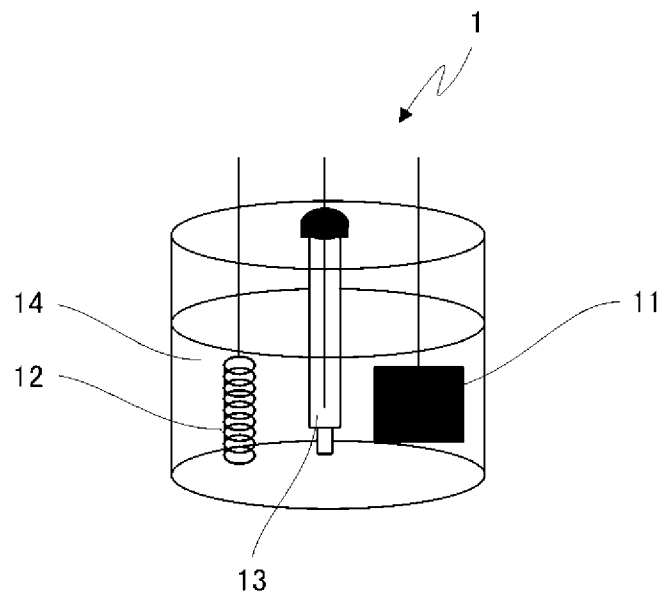
[請求項13] イオン伝導度が $10^{-7} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ である固体電解質を含む全固体電池である請求項１０記載の二次電池。

[請求項14] １，２，４，５－テトラアミノ－ｐ－ベンゾキノンとトリキノイル水和物とを縮合重合させることを含む請求項１記載のポリマーの製造方法。

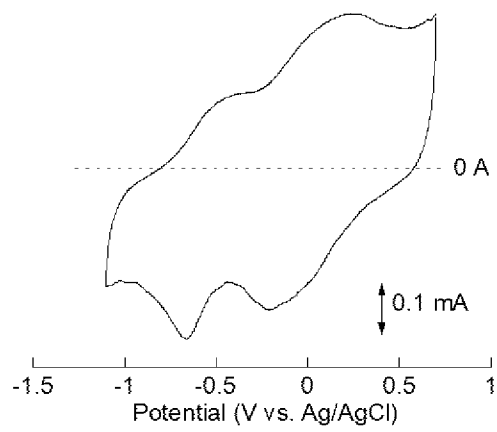
[図1]



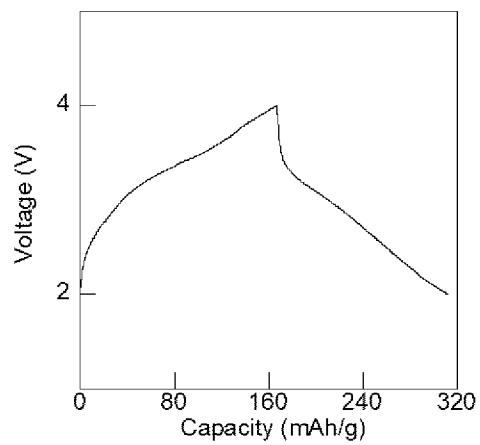
[図2]



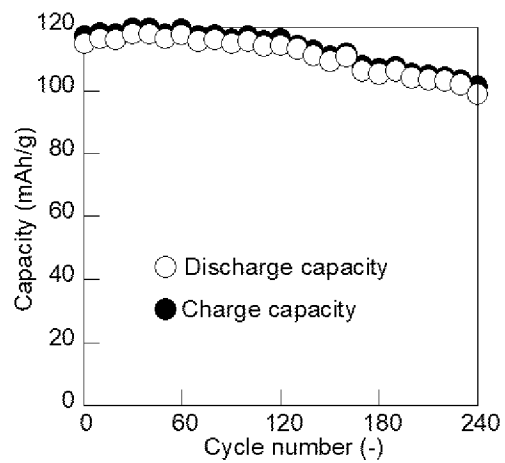
[図3]



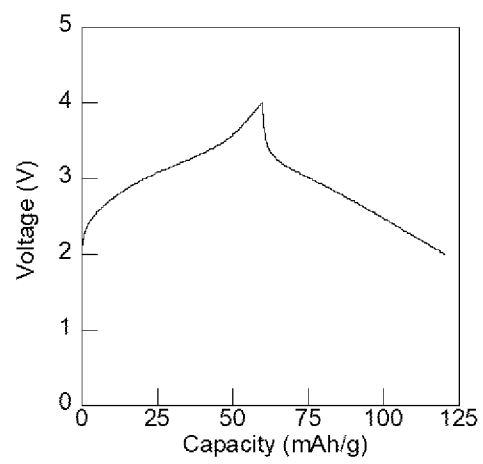
[図4]



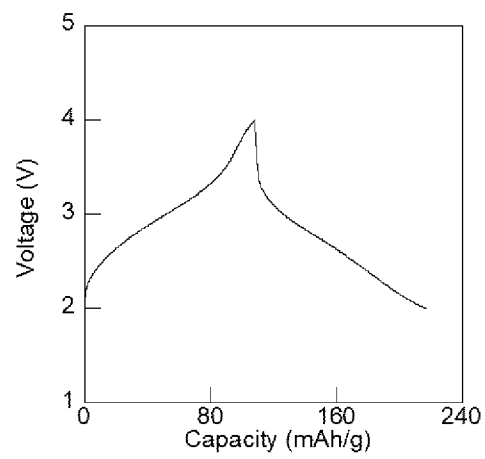
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/023675

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G73/06(2006.01)i, H01M4/137(2010.01)i, H01M4/1399(2010.01)i, H01M4/60(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)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)

Int.Cl. C08G73/06, H01M4/137, H01M4/1399, H01M4/60, H01M10/052, H01M10/0562, H01M10/0568

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

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	JP 2001-512526 A (ACEP INC.) 21 August 2001, claims 1, 9, page 23, lines 13-20 & US 2003/0118877 A1, claims 1, 9, paragraphs [0056], [0057] & CA 2223562 A1	1-14
A	JP 2000-516037 A (GEMPLUS S.C.A.) 28 November 2000, page 17, lines 7-15 & US 6262306 B1, column 10, lines 35-50	1-14

☐ 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
26.08.2019

Date of mailing of the international search report
03.09.2019

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G73/06(2006.01)i, H01M4/137(2010.01)i, H01M4/1399(2010.01)i, H01M4/60(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G73/06, H01M4/137, H01M4/1399, H01M4/60, H01M10/052, H01M10/0562, H01M10/0568

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

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 2001-512526 A (アセツプ インコーポレイテッド) 2001.08.21, 請求項1, 請求項9, p23の13行~20行 & US 2003/0118877 A1, claims1, 9, [0056], [0057] & CA 2223562 A1	1-14
A	JP 2000-516037 A (ジェムプリュス エス. セー. アー.) 2000.11.28, p17の7~15行 & US 6262306 B1, column10 line35-50	1-14

☐ 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

26.08.2019

国際調査報告の発送日

03.09.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

楠 祐一郎

4 J

6289

電話番号 03-3581-1101 内線 3457