(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 4 月 26 日(26.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/053553 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/60 (2006.01)　*C07C 63/38* (2006.01)
C07C 63/333 (2006.01)　*C07F 1/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/074054

(22) 国際出願日: 2011 年 10 月 19 日(19.10.2011)

(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 2010-236765 2010 年 10 月 21 日(21.10.2010) JP
特願 2011-115093 2011 年 5 月 23 日(23.05.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社豊田中央研究所 **(KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO)** [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道４１番地の１ Aichi (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 荻原　信宏 **(OGIHARA, Nobuhiro)** [JP/JP]; 〒4801192 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道４１番地の１ 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人アイテック国際特許事務所 **(ITEC INTERNATIONAL PATENT FIRM)**; 〒4600008 愛知県名古屋市中区栄二丁目９－２６ ポーラ名古屋ビル Aichi (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

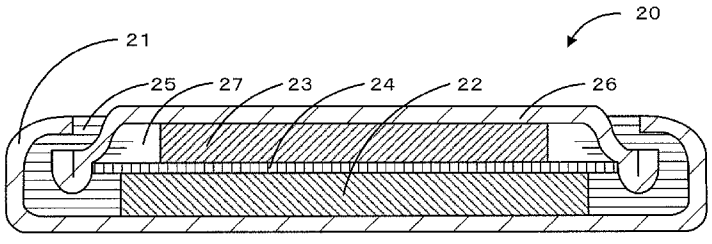
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: ELECTRODE FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERIES, NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME, AND BATTERY

(54) 発明の名称 : 非水系二次電池用電極、それを備えた非水系二次電池及び組電池

[図2]



(57) **Abstract**: Disclosed is an electrode for nonaqueous secondary batteries, which comprises, as an electrode active material, a lamellar structure that has: an organic skeleton layer, which contains an aromatic compound that is composed of dicarboxylic acid anions having two or more aromatic ring structures, and wherein one dicarboxylic acid anion and another dicarboxylic acid anion among the dicarboxylic acid anions are bound to diagonal positions of the aromatic compound; and an alkali metal element layer which forms a skeleton by coordinating an alkali metal element to oxygen contained a dicarboxylic acid anion. It is more preferable to use this electrode for nonaqueous secondary batteries as a negative electrode. In addition, layers of the lamellar structure are preferably formed by π-electron interaction of the aromatic compound, and the lamellar structure preferably has a monoclinic crystal structure that belongs to the space group $P2_1/c$.

(57) 要約: 非水系二次電池用電極は、２以上の芳香族環構造を有するジカルボン酸アニオンである芳香族化合物を含み、このジカルボン酸アニオンのうちカルボン酸アニオンの一方と他方とがこの芳香族化合物の対角位置に結合されている有機骨格層と、カルボン酸アニオンに含まれる酸素にアルカリ金属元素が配位して骨格を形成するアルカリ金属元素層と、を有する層状構造体を電極活物質として備えている。この非水系二次電池用電極は、負極として用いることがより好ましい。また、層状構造体は、芳香族化合物のπ電子相互作用により層状に形成され、空間群 $P2_1/c$ に帰属される単斜晶型の結晶構造を有することが好ましい。

WO 2012/053553 A1

明　細　書

発明の名称 ：

非水系二次電池用電極、それを備えた非水系二次電池及び組電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水系二次電池用電極、それを備えた非水系二次電池及び組電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、ガソリンと電気の両方のエネルギーで駆動することのできるハイブリッド自動車や、無停電電源、移動体通信機器、携帯電子機器等の電源を必要とする機器の普及に伴い、その電源として、充放電可能な蓄電デバイスの高性能化の要求は非常に大きくなっている。具体的には、出力、容量、繰り返し寿命等の特性において高性能であることが要求されている。

[0003] このような特性を有する蓄電デバイスを実現するために、有機化合物を電極活物質に用いる検討が行われている。最近、高速の充放電が期待できるリチウムの吸蔵放出が可能な新しい活物質として、π電子共役雲を有する有機化合物が提案されている（例えば、特許文献１，２参照）。また、有機骨格をトランスムコン酸ジリチウム又はテレフタル酸ジリチウムとしたジカルボン酸リチウムを含む共役系有機活物質が提案されている（例えば、非特許文献１参照）。この活物質は、有機骨格の共役構造を特徴としており、その共役構造により酸化還元（リチウムの吸蔵・放出）を可能としている。

[0004] また、酸化マンガンや酸化鉄などの金属酸化物（例えば、ＭＯｘ、ＭはＦｅ，Ｃｏ，Ｎｉ，Ｃｕ，Ｍｎなど）のコンバージョン反応を用いた負極が提案されている（例えば、非特許文献２～４参照）。この負極は、$MO_x + x e^- + 2x Li^+ \rightarrow M + x Li_2O$という反応式により充放電する。

特許文献1：特開２００４－１１１３７４号公報

特許文献2：特開２００４－３４２６０５号公報

非特許文献1：Ｎａｔｕｒｅ　Ｍａｔｅｒｉａｌ　Ｖｏｌ．８，１２０－１２

５（２００９）

非特許文献2：Ｎａｔｕｒｅ　Ｍａｔｅｒｉａｌ　Ｖｏｌ．５，５６７－５７３（２００６）

非特許文献3：Ｊ．Ｐｏｗｅｒ　Ｓｏｕｒｃｅｓ．１９６，３３４６－３３４９（２０１１）

非特許文献4：Ｅｌｅｃｔｒｏｃｈｍ．Ｃｏｍｍｕ．８，３８３－３８８（２００６）

発明の開示

[0005] しかしながら、上述の特許文献１，２の電池では、リチウム金属基準で作動電位が２．８Ｖ～３．７Ｖであり、エネルギー密度がまだ十分ではなかった。また、非特許文献１の電池では、共役構造によりリチウムの吸蔵・放出を可能としているが、充放電容量がまだ十分ではなく、充放電特性をより高めることが求められていた。また、リチウム電池用負極材料は現在のところ主に黒鉛などの炭素材料が用いられており、金属リチウム基準で約５０ｍＶにて酸化還元反応が起こる。この電位では金属リチウムの電位に近いため、リチウム金属の電位より十分高く、且つ電池自体の作動電圧をより大きく確保可能な二次電池が求められている。

[0006] また、コンバージョン反応を用いる負極においては、負極としては充電反応に相当するリチウム吸蔵電位が金属リチウム基準において０．５Ｖ～１．０Ｖで反応するものの、負極としては放電反応に相当するリチウム放電電位が金属リチウム基準において１．５Ｖ～２．０Ｖとなり、分極が大きいことがあった。このため、コンバージョン反応を用いる電極を負極として用いる場合は、放電時に電池電圧が低下してしまう問題があった。

[0007] 本発明は、このような課題に鑑みなされたものであり、充放電特性をより高めることができる非水系二次電池用電極及びそれを備えた非水系二次電池を提供することを主目的とする。

[0008] 上述した目的を達成するために鋭意研究したところ、本発明者らは、ジカルボン酸アニオンである芳香族化合物を用い、このカルボン酸に含まれる酸

素にリチウムを配位させて構造体を作製したところ、化学的に安定でリチウム金属基準での電位が好適であり、充放電特性をより高めることができることを見いだし、本発明を完成するに至った。

[0009] 即ち、本発明の非水系二次電池用電極は、２以上の芳香族環構造を有するジカルボン酸アニオンである芳香族化合物を含む有機骨格層と、前記カルボン酸アニオンに含まれる酸素にアルカリ金属元素が配位して骨格を形成するアルカリ金属元素層と、を有する層状構造体を電極活物質として備えたものである。

[0010] 本発明の非水系二次電池は、上述した非水系二次電池用電極と、アルカリ金属イオンを伝導するイオン伝導媒体と、を備えたものである。

[0011] また、本発明の非水系二次電池用電極は、アルカリ金属を吸蔵及び放出する正極活物質を含む正極合材と、前記アルカリ金属を吸蔵及び放出する前記層状構造体を負極活物質として含む負極合材と、一方の面に前記正極合材が形成され、且つ他方の面に前記負極合材が形成されており、前記正極活物質の酸化還元電位よりも溶出電位が低く、且つ負極活物質の酸化還元電位よりも前記アルカリ金属との合金化反応電位が高い集電体金属で形成された集電体と、を備えたものとしてもよい。

[0012] また、本発明の非水系二次電池は、上述したいずれかの非水系二次電池用電極と、アルカリ金属イオンを伝導するイオン伝導媒体と、を備え、前記イオン伝導媒体は、ハロゲン化カーボネートを含有しているものとしてもよい。

[0013] 本発明の組電池は、上記集電体金属を用いた非水系二次電池用電極と、アルカリ金属イオンを伝導するイオン伝導媒体と、を備えた非水系二次電池を複数接続して構成したものである。

[0014] 本発明の非水系二次電池用電極及び非水系二次電池は、充放電特性をより高めることができる。このような効果が得られる理由は明らかではないが、以下のように推測される。例えば、活物質である層状構造体は、ジカルボン酸の酸素とアルカリ金属元素（例えばリチウム）とが４配位を形成しており

、非水系電解液に溶けにくく、結晶構造を保つことで充放電サイクル特性の安定性がより高められるものと推察される。この層状構造体は、有機骨格層が酸化還元部位として機能し、アルカリ金属元素層が充放電するアルカリ金属イオンの吸蔵部位として機能するものと推察される。また、例えば、リチウムイオンを用いる非水系二次電池の負極活物質について考察すると、本発明の電極は、充放電電位がリチウム金属基準で０．５Ｖ以上１．０Ｖの範囲であるので、電池の作動電圧低下にともなう大幅なエネルギー密度の低下を抑えることができる一方、リチウム金属基準に対し０Ｖ付近でのリチウム金属の析出も抑制することができる。この新規な層状構造体（結晶性有機・無機複合材料）により、充放電特性をより高めることができるものと推察される。

[0015] また、層状構造体を電極活物質として備え、正極活物質の酸化還元電位よりも溶出電位が低く、且つ負極活物質の酸化還元電位よりもアルカリ金属との合金化反応電位が高い集電体金属で形成された集電体を備えた非水系二次電池用電極及び組電池では、集電体金属とアルカリ金属との合金化反応が抑制されるため、集電体の表裏に正極合材層と負極合材層とを形成することができる。このため、集電体金属を用いた非水系二次電池用電極と、アルカリ金属イオンを伝導するイオン伝導媒体と、を備えた非水系二次電池を効率よく複数接続することができる。したがって、高エネルギー密度を有する非水系二次電池を提供することができる。

[0016] また、層状構造体を電極活物質として備えた非水系二次電池用電極と、ハロゲン化カーボネートを含有しているイオン伝導媒体とを備えた非水系二次電池は、充放電のサイクル特性をより向上することができる。このような効果が得られる理由は明らかではないが、以下のように推測される。例えば、層状構造体の電極活物質の初期のアルカリ金属イオンの吸蔵時に、ハロゲン化カーボネートが還元され、ハロゲン化アルカリ（例えばフッ化リチウム）が生成し、層状構造体のカルボン酸基とハロゲン化アルカリとの間で強固な分子間力的な相互作用が生じることで電極活物質の界面を安定化させること

が考えられる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の層状構造体の構造の一例を示す説明図。

[図2]本発明の非水系二次電池２０の一例を示す模式図。

[図3]本発明の組電池３０の一例を示す模式図。

[図4]本発明の組電池３０Ｂの一例を示す模式図。

[図5]本発明の組電池３０Ｃの一例を示す模式図。

[図6]実施例１，２及び比較例１，２のＸ線回折測定結果。

[図7]実施例１，２及び比較例１，２の示差熱熱質量同時測定結果。

[図8]実施例１の充放電曲線。

[図9]実施例２の充放電曲線。

[図10]比較例１の充放電曲線。

[図11]比較例２の充放電曲線。

[図12]比較例７の充放電曲線。

[図13]実施例５の充放電曲線。

[図14]実験例９の２，１０サイクル目の充放電曲線。

[図15]実験例１５の２，１０サイクル目の充放電曲線。

[図16]実験例１０の２，１０サイクル目の充放電曲線。

[図17]実験例１６の２，１０サイクル目の充放電曲線。

[図18]ハロゲン化カーボネートの体積割合と容量維持率との関係を表す説明図。

発明を実施するための最良の形態

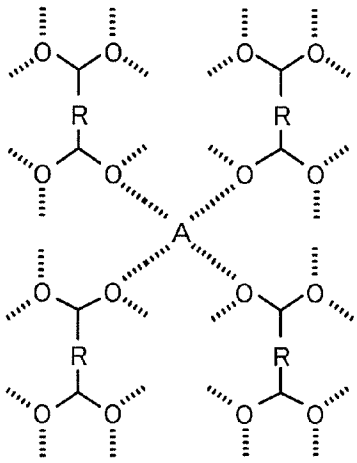
[0018] 本発明の非水系二次電池は、アルカリ金属を吸蔵・放出する正極活物質を有する正極と、アルカリ金属を吸蔵・放出する負極活物質を有する負極と、正極と負極との間に介在しアルカリ金属イオンを伝導するイオン伝導媒体と、を備えている。本発明の非水系二次電池は、負極及び正極の少なくとも一方に、本発明の層状構造体を電極活物質として備えている。本発明の層状構造体は、２以上の芳香族環構造を有するジカルボン酸アニオンである芳香族

化合物を含む有機骨格層と、カルボン酸アニオンに含まれる酸素にアルカリ金属元素が配位して骨格を形成するアルカリ金属元素層と、を有している。この本発明の層状構造体は、負極活物質とするのが好ましい。また、アルカリ金属元素層に含まれるアルカリ金属は、例えば、Ｌｉ，Ｎａ及びＫなどのうちいずれか１以上とすることができるが、Ｌｉが好ましい。また、充放電により吸蔵・放出されるアルカリ金属は、アルカリ金属元素層のアルカリ金属元素と異なるものとしてもよいし、同じものとしてもよく、例えば、Ｌｉ，Ｎａ及びＫなどのうちいずれか１以上とすることができる。ここでは、説明の便宜のため、層状構造体を負極活物質とし、アルカリ金属元素層にＬｉを含み、充放電により吸蔵・放出されるアルカリ金属をＬｉとした非水系二次電池を以下主として説明する。

[0019] 本発明の負極は、層状構造体を負極活物質として備えている。図１は、本発明の層状構造体の構造の一例を示す説明図である。この層状構造体は、有機骨格層とアルカリ金属元素層とを備えている。この層状構造体は、芳香族化合物のπ電子相互作用により層状に形成され、空間群$P2_1/c$に帰属される単斜晶型の結晶構造を有するものとすることが、構造的に安定であり、好ましい。また、層状構造体は、異なるジカルボン酸アニオンの酸素４つとアルカリ金属元素とが４配位を形成する次式（１）の構造を備えているものとすることが、構造的に安定であり、好ましい。但し、この式（１）において、Ｒは２以上の芳香族環構造を有し、複数あるＲのうち２以上が同じであってもよいし、１以上が異なっていてもよい。また、Ａはアルカリ金属元素である。このように、アルカリ金属元素によって有機骨格層が結合した構造を有することが好ましい。

[0020]

[化1]



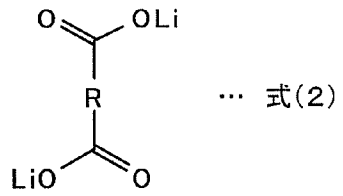
… 式(1)

但し、Rは2以上の芳香族環構造を有し、それぞれ2以上が同じであってもよいし、1以上が異なっていてもよい。Aはアルカリ金属元素である。

[0021] 有機骨格層は、２以上の芳香族環構造を有するジカルボン酸アニオンである芳香族化合物を含んでいる。この２以上の芳香族環構造は、例えば、ビフェニルなど２以上の芳香族環が結合した芳香族多環化合物としてもよいし、ナフタレンやアントラセン、ピレンなど２以上の芳香族環が縮合した縮合多環化合物としてもよい。この芳香族環は、五員環や六員環、八員環としてもよく、六員環が好ましい。また、芳香族環は、２以上５以下とするのが好ましい。芳香族環が２以上では層状構造を形成しやすく、芳香族環が５以下ではエネルギー密度をより高めることができる。この有機骨格層は、ジカルボン酸アニオンのうちカルボン酸アニオンの一方と他方とが芳香族環構造の対角位置に結合されている芳香族化合物を含むものとするのが好ましい。こうすれば、有機骨格層とアルカリ金属元素層とによる層状構造を形成しやすい。カルボン酸が結合されている対角位置とは、一方のカルボン酸の結合位置から他方のカルボン酸の結合位置までが最も遠い位置としてもよく、例えば芳香族環構造がナフタレンであれば２，６位が挙げられ、ピレンであれば２，７位が挙げられる。この有機骨格層は、一般式（２）で示される構造を含む芳香族化合物により構成されているものとしてもよい。但し、Ｒは２以上の芳香族環構造を有する上記芳香族環構造であるものとしてもよい。具体的

には、この有機骨格層は、次式（３）～（５）のうちいずれか１以上の芳香族化合物を備えているものとしてもよい。但し、式（３）～（５）において、ｎは２以上５以下の整数、ｍは０以上３以下の整数であることが好ましい。ｎが２以上５以下では、有機骨格層の大きさが好適であり、より充放電容量を高めることができる。また、ｍが０以上３以下では、有機骨格層の大きさが好適であり、より充放電容量を高めることができる。この式（３）～（５）において、これらの芳香族化合物は、その構造中に置換基、ヘテロ原子を有してもよい。具体的には、芳香族化合物の水素の代わりに、ハロゲン、鎖状又は環状のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホニル基、アミノ基、シアノ基、カルボニル基、アシル基、アミド基、水酸基を置換基として持っていてもよいし、芳香族化合物の炭素の代わりに、窒素、硫黄、酸素が導入された構造であってもよい。

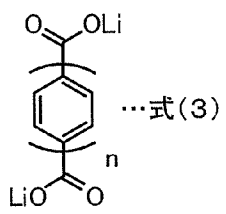
[0022] [化2]



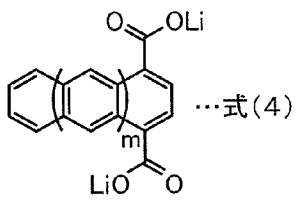
… 式(2)

但し、Rは2以上の
芳香族環構造を有する。

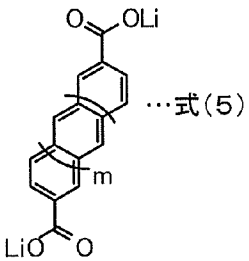
[0023] [化3]



…式(3)



…式(4)



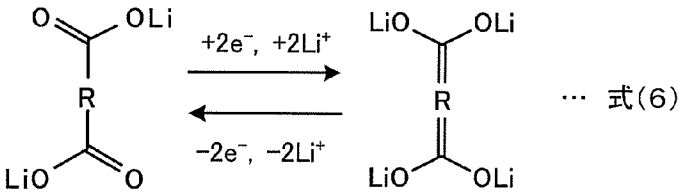
…式(5)

但し、nは2以上5以下の整数、mは0以上3以下の整数であり、これらの
芳香族化合物は、その構造中に置換基、ヘテロ原子を有してもよい。

[0024] アルカリ金属元素層は、図１に示すように、カルボン酸アニオンに含まれる酸素にアルカリ金属元素が配位して骨格を形成している。このアルカリ金属元素は、Ｌｉ，Ｎａ及びＫのうちいずれか１以上としてもよいが、このう

ちＬｉが好ましい。アルカリ金属元素層に含まれるアルカリ元素は、層状構造体の骨格を形成することから、充放電に伴うイオン移動には関与しないものと推察される。このように構成された層状構造体は、図１に示すように、構造においては、有機骨格層とこの有機骨格層の間に存在するＬｉ層（アルカリ金属元素層）とにより形成されている。また、エネルギー貯蔵メカニズムにおいては、層状構造体の有機骨格層はレドックス（e^-）サイトとして機能する一方、Ｌｉ層はLi^+吸蔵サイトとして機能するものと考えられる。即ち、この層状構造体は、次式（６）に示すようにエネルギーを貯蔵・放出すると考えられる。更に、この層状構造体において、有機骨格層にはＬｉが入り込み可能な空間が形成されていることがあり、式（６）におけるアルカリ金属層以外の部分にもＬｉを吸蔵放出可能であり、充放電容量をより高めることができると推察される。

[0025] [化4]



… 式(6)

[0026] 本発明の非水系二次電池の負極は、例えば層状構造体からなる負極活物質と導電材と結着材とを混合し、適当な溶剤を加えてペースト状の負極合材としたものを、集電体の表面に塗布乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成してもよい。導電材は、負極の電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば特に限定されず、例えば、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛）や人造黒鉛などの黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウィスカ、ニードルコークス、炭素繊維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金など）などの１種又は２種以上を混合したものを用いることができる。これらの中で、導電材としては、電子伝導性及び塗工性の観点より、カーボンブラック及びアセチレンブラックが好ましい。結着材は、活物質粒子及び導電材粒子を繋ぎ止める役割を果たすものであり、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリ

フッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、或いはポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、エチレンープロピレンージエンマー（ＥＰＤＭ）、スルホン化ＥＰＤＭ、天然ブチルゴム（ＮＢＲ）等を単独で、あるいは２種以上の混合物として用いることができる。また、水系バインダーであるセルロース系やスチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）の水分散体等を用いることもできる。負極活物質、導電材、結着材を分散させる溶剤としては、例えばＮーメチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、Ｎ，Ｎージメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフランなどの有機溶剤を用いることができる。また、水に分散剤、増粘剤等を加え、ＳＢＲなどのラテックスで活物質をスラリー化してもよい。増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロースなどの多糖類を単独で、あるいは２種以上の混合物として用いることができる。塗布方法としては、例えば、アプリケータロールなどのローラコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレイド方式、スピンコーティング、バーコータなどが挙げられ、これらのいずれかを用いて任意の厚さ・形状とすることができる。集電体としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、ＡＩ－Ｃｄ合金などのほか、接着性、導電性及び耐還元性向上の目的で、例えば銅などの表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀などで処理したものも用いることができる。このうち、負極の集電体は、アルミニウム金属とすることがより好ましい。即ち、層状構造体は、アルミニウム金属の集電体に形成されていることが好ましい。アルミニウムは、豊富に存在し、耐食性に優れるからである。これらについては、表面を酸化処理することも可能である。集電体の形状については、箔状、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の形成体などが挙げられる。集電体の厚さは、例えば１～５００μｍのものが用いられる。

[0027] 本発明の非水系二次電池の正極は、例えば正極活物質と導電材と結着材とを混合し、適当な溶剤を加えてペースト状の正極合材としたものを、集電体の表面に塗布乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成してもよい。正極活物質としては、遷移金属元素を含む硫化物や、リチウムと遷移金属元素とを含む酸化物などを用いることができる。具体的には、TiS_2、TiS_3、MoS_3、FeS_2などの遷移金属硫化物、$Li_{(1-a)}MnO_2$（0＜a＜1など、以下同じ）、$Li_{(1-a)}Mn_2O_4$などのリチウムマンガン複合酸化物、$Li_{(1-a)}CoO_2$などのリチウムコバルト複合酸化物、$Li_{(1-a)}NiO_2$などのリチウムニッケル複合酸化物、LiV_2O_3などのリチウムバナジウム複合酸化物、V_2O_5などの遷移金属酸化物などを用いることができる。これらのうち、リチウムの遷移金属複合酸化物、例えば、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMnO_2$、LiV_2O_3などが好ましい。また、正極に用いられる導電材、結着材、溶剤などは、それぞれ負極で例示したものを用いることができる。正極の集電体には、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、鉄、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラスなどのほか、接着性、導電性及び耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅などの表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀などで処理したものを用いることができる。これらについては、表面を酸化処理することも可能である。集電体の形状は、負極と同様のものを用いることができる。

[0028] 本発明の非水系二次電池のイオン伝導媒体としては、支持塩を含む非水系電解液や非水系ゲル電解液などを用いることができる。非水電解液の溶媒としては、カーボネート類、エステル類、エーテル類、ニトリル類、フラン類、スルホラン類及びジオキソラン類などが挙げられ、これらを単独又は混合して用いることができる。具体的には、カーボネート類としてエチレンカーボネートやプロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネートなどの環状カーボネート類や、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルｎブチルカーボネート、メチルｔブチルカーボネート、ジｉ

ープロピルカーボネート、ｔーブチルーｉープロピルカーボネートなどの鎖状カーボネート類、γーブチルラクトン、γーバレロラクトンなどの環状エステル類、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酪酸メチルなどの鎖状エステル類、ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジエトキシエタンなどのエーテル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、などのフラン類、スルホラン、テトラメチルスルホランなどのスルホラン類、１，３ージオキソラン、メチルジオキソランなどのジオキソラン類などが挙げられる。このうち、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類との組み合わせが好ましい。この組み合わせによると、充放電の繰り返しでの電池特性を表すサイクル特性が優れているばかりでなく、電解液の粘度、得られる電池の電気容量、電池出力などをバランスの取れたものとすることができる。なお、環状カーボネート類は、比誘電率が比較的高く、電解液の誘電率を高めていると考えられ、鎖状カーボネート類は、電解液の粘度を抑えていると考えられる。

[0029] また、本発明のイオン伝導媒体は、ハロゲン化カーボネートを含有していることが好ましい。こうすれば、層状構造体の電極活物質の初期のアルカリ金属イオンの吸蔵時に、ハロゲン化カーボネートが還元され、ハロゲン化アルカリ（例えばフッ化リチウム）が生成することで電極活物質の界面を安定化させることができる。このため、非水系二次電池の充放電のサイクル特性をより向上することができる。ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが挙げられ、このうち、化学的安定性の高いフッ素がより好ましい。このイオン伝導媒体は、環状構造のハロゲン化カーボネートと鎖状構造のハロゲン化カーボネートとを含有していることがより好ましい。環状構造のハロゲン化カーボネートは、例えば、環状構造及び鎖状構造のハロゲン化カーボネートの全体に対して、２０体積％以上８０体積％以下で配合されていることが好ましく、４０体積％以上６０体積％以下で配合されていることがより好ましい。２０体積％以上８０体積％以下の範囲では、充放電サイクル特性をより向上することができる。また、鎖状構造のハロゲン化カーボネー

トは、例えば、環状構造及び鎖状構造のハロゲン化カーボネートの全体に対して、２０体積％以上８０体積％以下で配合されていることが好ましく、４０体積％以上６０体積％以下で配合されていることがより好ましい。２０体積％以上８０体積％以下の範囲では、充放電サイクル特性をより向上することができる。また、環状構造及び鎖状構造のハロゲン化カーボネートは、環状構造及び鎖状構造のハロゲン化カーボネートの全体に対して、５０体積％で配合されていてもよい。環状構造のハロゲン化カーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネートや、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどのカーボネートのいずれかの官能基の一部をハロゲン化したものなどが挙げられる。具体的には、１，２－ジフルオロエチレンカーボネート（ＤＦＥＣ）や、フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）のほか、４，５－ジフルオロ－４，５－ジメチル－［１，３］－ジオキソラン－２－オン、４－（２，２，３，３－テトラフルオロープロポキシメチル）－［１，３］－ジオキソラン－２－オン、４－（２，３，３，３－テトラフルオロ－２－トリフルオロメチループロピル）－［１，３］－ジオキソラン－２－オン、トリフルオロプロピレンカーボネート、クロロエチレンカーボネートなどが挙げられ、このうち１，２－ジフルオロエチレンカーボネートがより好ましい。充放電のサイクル特性をより向上することができるからである。鎖状構造のハロゲン化カーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネートのいずれかの官能基の一部をハロゲン化したものなどが挙げられる。具体的には、トリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネートや、３－（１，１，２，２－テトラフルオロエトキシ）－１，１，２，２－テトラフルオロプロパン（$CHF_2CF_2CH_2OCF_2CF_2H$）、３－（２－クロロ－１，１，２－トリフルオロエトキシ）－１，１，２，２－テトラフルオロプロパン（$CHF_2CF_2CH_2OCF_2CFClH$）、エチル－２，２－ジフルオロアセテート（$CHF_2COOCH_2CH_3$）、２，２，２－トリフルオロエチルメチルカーボネート（$CF_3CH_2OCOOCH_2CF_3$）、ビス－（２，２，２－トリフルオ

ロエチル）カーボネート（$CF_3CH_2OCOOCH_2CF_3$）、ビス－（２，２，３，３－テトラフルオロプロピル）カーボネート（$CHF_2CF_2CH_2OCOOCH_2CF_2CF_2H$）などが挙げられ、このうちトリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネートがより好ましい。その他、例えば、２－トリフルオロメチル－３－メトキシパーフルオロペンタン（$CF_3CF(CF_3)CF(OCH_3)CF_2CF_3$）、２－トリフルオロ－２－フルオロ－３－ジフルオロプロポキシ－３－ジフルオロ－４－フルオロ－５－トリフルオロペンタン（$CF_3CHFCF_2CH(CH_3)OCF_2CHFCF_3$）などが挙げられる。

[0030] 非水系二次電池用電極が、２以上の芳香族環が縮合した縮合多環構造の有機骨格層を有する層状構造体を電極活物質として備えている場合には、このイオン伝導媒体は、ハロゲン化カーボネートを、イオン伝導媒体の全体に対して６０体積％以上１００体積％以下の範囲で含有していることが好ましく、７０体積％以上がより好ましく、７５体積％以上が更に好ましい。６０体積％以上１００体積％以下の範囲では、充放電のサイクル特性を一層向上することができる。ここで、縮合多環構造の有機骨格層は、例えば、ナフタレンやアントラセンなど２以上の芳香族環が縮合したものをいい、例えば、２，６－ナフタレンジカルボン酸などの構造を有するものが含まれる。また、縮合多環構造の有機骨格層を有する層状構造体を電極活物質として備えている場合には、環状構造のハロゲン化カーボネート及び鎖状構造のハロゲン化カーボネートのうち少なくともいずれか一方を、非水電解液の全体に対して３０体積％以上５０体積％以下の範囲で含有していることが好ましい。この３０体積％以上５０体積％以下の範囲では、更に高いサイクル特性とすることができる。環状構造のハロゲン化カーボネートとしては、例えば、１，２－ジフルオロエチレンカーボネートが挙げられ、鎖状構造のハロゲン化カーボネートとしては、例えば、トリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネートなどが挙げられる。

[0031] 非水系二次電池用電極が、２以上の芳香族環が結合した結合多環構造の有機骨格層を有する層状構造体を電極活物質として備えている場合には、この

イオン伝導媒体は、ハロゲン化カーボネートを、イオン伝導媒体の全体に対して４０体積％以上１００体積％以下の範囲で含有していることが好ましく、５０体積％以上がより好ましく、６０体積％以上が更に好ましい。４０体積％以上１００体積％以下の範囲では、充放電のサイクル特性を一層向上することができる。結合多環構造の有機骨格層は、例えば、ビフェニルやトリフェニルなど２以上の芳香族環が結合したものをいい、例えば、４，４’－ビフェニルジカルボン酸などの構造を有する有機骨格層が含まれる。また、結合多環構造の有機骨格層を有する層状構造体を電極活物質として備えている場合には、環状構造のハロゲン化カーボネート及び鎖状構造のハロゲン化カーボネートのうち少なくともいずれか一方を、非水電解液の全体に対して２０体積％以上５０体積％以下の範囲で含有していることが好ましい。この２０体積％以上５０体積％以下の範囲では、充放電のサイクル特性を一層向上することができる。環状構造のハロゲン化カーボネートとしては、例えば、１，２－ジフルオロエチレンカーボネートが挙げられ、鎖状構造のハロゲン化カーボネートとしては、例えば、トリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネートなどが挙げられる。

[0032] 本発明の非水系二次電池に含まれている支持塩は、例えば、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＢＦ$_4$、ＬｉＡｓＦ$_6$、ＬｉＣＦ$_3$ＳＯ$_3$、ＬｉＮ（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）$_2$、ＬｉＣ（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）$_3$、ＬｉＳｂＦ$_6$、ＬｉＳｉＦ$_6$、ＬｉＡｌＦ$_4$、ＬｉＳＣＮ、ＬｉＣｌＯ$_4$、ＬｉＣｌ、ＬｉＦ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ、ＬｉＡｌＣｌ$_4$などが挙げられる。このうち、ＬｉＰＦ$_6$、ＬｉＢＦ$_4$、ＬｉＡｓＦ$_6$、ＬｉＣｌＯ$_4$などの無機塩、及びＬｉＣＦ$_3$ＳＯ$_3$、ＬｉＮ（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）$_2$、ＬｉＣ（ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$）$_3$などの有機塩からなる群より選ばれる１種又は２種以上の塩を組み合わせて用いることが電気特性の点から見て好ましい。この電解質塩は、非水電解液中の濃度が０．１ｍｏｌ／Ｌ以上５ｍｏｌ／Ｌ以下であることが好ましく、０．５ｍｏｌ／Ｌ以上２ｍｏｌ／Ｌ以下であることがより好ましい。電解質塩の濃度が０．１ｍｏｌ／Ｌ以上では、十分な電流密度を得ることができ、５ｍｏｌ／Ｌ以下では、電解液をより安定させることができる。また、この非水電

解液には、リン系、ハロゲン系などの難燃剤を添加してもよい。

[0033] また、液状のイオン伝導媒体の代わりに、固体のイオン伝導性ポリマーをイオン伝導媒体として用いることもできる。イオン伝導性ポリマーとしては、例えば、アクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデンなどのポリマーと支持塩とで構成されるポリマーゲルを用いることができる。更に、イオン伝導性ポリマーと非水系電解液とを組み合わせて用いることもできる。また、イオン伝導媒体としては、イオン伝導性ポリマーのほか、無機固体電解質あるいは有機ポリマー電解質と無機固体電解質の混合材料、若しくは有機バインダーによって結着された無機固体粉末などを利用することができる。

[0034] 本発明の非水系二次電池は、正極と負極との間にセパレータを備えていてもよい。セパレータとしては、非水系二次電池の使用範囲に耐えうる組成であれば特に限定されないが、例えば、ポリプロピレン製不織布やポリフェニレンスルフィド製不織布などの高分子不織布、ポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂の薄い微多孔膜が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。

[0035] 本発明の非水系二次電池の形状は、特に限定されないが、例えばコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型などが挙げられる。また、電気自動車等に用いる大型のものなどに適用してもよい。図２は、本発明の非水系二次電池２０の一例を示す模式図である。この非水系二次電池２０は、カップ形状の電池ケース２１と、正極活物質を有しこの電池ケース２１の下部に設けられた正極２２と、負極活物質を有し正極２２に対してセパレータ２４を介して対向する位置に設けられた負極２３と、絶縁材により形成されたガスケット２５と、電池ケース２１の開口部に配設されガスケット２５を介して電池ケース２１を密封する封口板２６と、を備えている。この非水系二次電池２０は、正極２２と負極２３との間の空間にアルカリ金属塩（リチウム塩）を溶解したイオン伝導媒体２７が満たされている。この負

極２３は、２以上の芳香族環構造を有するジカルボン酸アニオンである芳香族化合物を含み、ジカルボン酸アニオンのうちカルボン酸アニオンの一方と他方とが芳香族化合物の対角位置に結合されている有機骨格層と、カルボン酸アニオンに含まれる酸素に配位したアルカリ金属元素層と、を備えた層状構造体を負極活物質として含んでいる。

[0036] 本発明の非水系二次電池は、活物質である層状構造体が、ジカルボン酸の酸素とＬｉ元素とが４配位を形成しており、非水系に溶けにくく、結晶構造を保つことで充放電サイクル特性の安定性がより高められるものと推察される。この層状構造体は、有機骨格層が酸化還元部位として機能し、Ｌｉ層がＬｉイオンの吸蔵部位として機能するものと推察される。また、負極は、充放電電位がリチウム金属基準で０．５Ｖ以上１．０Ｖの範囲を示すため、電池の作動電圧低下に伴う大幅なエネルギー密度の低下を抑えることができる一方、リチウム金属の析出も抑制することができる。この新規な層状構造体（結晶性有機・無機複合材料）により、充放電特性をより高めることができるものと推察される。

[0037] なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

[0038] 例えば上述した実施形態では、非水系二次電池として説明したが、非水系二次電池用電極としてもよい。

[0039] 上述した実施形態では、正極活物質を含む正極合材が正極の集電体に形成され、負極活物質を含む負極合材が負極の集電体に形成された電極を一例として説明したが、正極活物質を含む正極合材が集電体の一方の面に形成され、負極活物質を含む負極合材が集電体の他方の面に形成された双極型電極としてもよい。即ち、本発明の非水系二次電池用電極は、アルカリ金属を吸蔵及び放出する正極活物質を含む正極合材と、このアルカリ金属を吸蔵及び放出する上述の層状構造体を負極活物質として含む負極合材と、一方の面に正極合材が形成され、且つ他方の面に負極合材が形成されており、正極活物質の酸化還元電位よりも溶出電位が低く、且つ負極活物質の酸化還元電位より

も上記アルカリ金属との合金化反応電位が高い集電体金属で形成された集電体と、を備えたものとしてもよい。こうすれば、正極及び負極の集電体を別の材料とする必要が無く、材料調達や正極、負極の造り分けなど製造工程における煩雑さをより低減することができ、二次電池の集電体の占める体積をより低減することができる。また、この双極型電極をイオン伝導媒体を介して複数積層させることにより、非水系二次電池を効率よく複数接続することができる。

[0040] この双極型電極において、充放電により吸蔵及び放出されるアルカリ金属は、層状構造体におけるアルカリ金属元素層のアルカリ金属元素と異なるものとしてもよいし、同じものとしてもよく、例えば、Ｌｉ，Ｎａ及びＫなどのうちいずれか１以上とすることができ、このうち、エネルギー密度の観点からはＬｉが好ましい。なお、説明の便宜のため、吸蔵及び放出されるアルカリ金属がＬｉである場合を１例として以下説明する。この双極型電極において、集電体は、集電体金属がアルミニウム金属であることが好ましい。アルミニウムとリチウムとの合金化反応は、リチウム金属基準で０．２７Ｖにて起きる。本発明の層状構造体は、リチウム金属基準で０．７Ｖ以上０．８５Ｖ以下の範囲で主として充放電反応する。したがって、正極活物質の酸化還元電位よりも溶出電位が低く、且つ負極活物質の酸化還元電位よりもアルカリ金属との合金化反応電位が高い集電体金属としてアルミニウム金属を用いることができる。

[0041] この双極型電極において、正極合材は、本発明の非水系二次電池用負極活物質を負極に用いた場合に、作動可能な正極活物質を含むものとすればよい。例えば、正極合材は、一般式$LiNi_xMn_{2-x}O_4$（但し０≦ｘ≦０．５である。）で表されるスピネル構造を有する正極活物質、及び一般式$LiNi_{1-y}M_yO_2$（但し０≦ｙ≦０．５，より好ましくはｙ≦０．２であり、Ｍは、Ｍｇ，Ｔｉ，Ｃｒ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ｃｕ，Ｚｎ，Ａｌ，Ｇｅ，Ｓｎから選ばれる１以上である。）で表される層状構造を有する正極活物質、のうち少なくとも一方を含んでいるものとしてもよい。具体的には、$LiMn_2O_4$や$LiNi_{0.5}M$

$n_{1.5}O_4$などのスピネル型構造のもの、$LiCoO_2$や$LiNiO_2$、$LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$、$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$などの層状岩塩構造のものなどが挙げられる。このうち、スピネル構造のものが電池電圧をより高めることができ、より好ましい。この双極型電極において、正極合材が形成された正極側と負極合材が形成された負極側との平均充放電電位差が３．０Ｖ以上とすることが好ましく、４．０Ｖ以上であることがより好ましい。例えば、層状構造体の負極活物質と上記層状構造を有する正極活物質とを用いると、平均充放電電位差を３．０Ｖ以上とすることができる。また、層状構造体の負極活物質と上記スピネル構造を有する正極活物質とを用いると、平均充放電電位差を４．０Ｖ以上とすることができる。

[0042] 上述した実施形態では、正極と、負極と、イオン伝導媒体と、を備えた非水系二次電池として説明したが（図２参照）、上記双極型電極である非水系二次電池用電極と、アルカリ金属イオンを伝導するイオン伝導媒体と、を備えた非水系二次電池を複数接続して構成した組電池としてもよい。図３は、本発明の組電池３０の一例を示す模式図である。また、図４は、本発明の組電池３０Ｂの一例を示す模式図である。また、図５は、本発明の組電池３０Ｃの一例を示す模式図である。図３に示すように、組電池３０は、一端に負極集電端子３５を有し、他端に正極集電端子３６を有し、双極型電極３８とイオン伝導媒体３４とを複数積層した構造を有している。双極型電極３８は、集電体３１と、正極合材層３２と、負極合材層３３と、を備え、集電体３１には、一方の面に正極合材層３２が形成され、他方の面に負極合材層３３が形成されている。そして、隣り合う双極型電極３８の集電体３１と集電体３１との間には、正極合材層３２、イオン伝導媒体３４、負極合材層３３が順に配置されており、この配置により単電池３７が形成されている。このようにして、組電池３０は、集電体３１を共有した複数の単電池３７が複数積層した構造を有している。こうすれば、双極型電極３８を用いて、より効率的に複数の単電池３７を積層することができる。

[0043] 本発明の組電池において、イオン伝導媒体３４は、液体でも構わないが、

ポリマーゲル電解質や全固体電解質など、固形状又は固形状に近いものとすることがより好ましい。こうすれば、双極型電極３８とイオン伝導媒体３４とをより容易に積層することができる。全固体電解質としては、無機化合物では、例えば、ガーネット型酸化物$Li_7La_3Zr_2O_{12}$、ガラスセラミックス$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$、ガラスセラミックス$Li_{1+b}Ti_2Si_bP_{3-b}O_{12}$・$AlPO_4$、などが挙げられる。ガーネット型酸化物としては、例えば一般式$Li_{5+z}La_3(Zr_z, A_{2-z})O_{12}$（但し１．４≦ｚ＜２であり、ＡはＳｃ，Ｔｉ，Ｖ，Ｙ，Ｎｂ，Ｈｆ，Ｔａ，Ａｌ，Ｓｉ，Ｇａ及びＧｅからなる群より選ばれた１種類以上の元素）とするのがより好ましい。電位窓が広く、リチウム伝導度がより高いからである。また、本発明の組電池において、集電体３１は、上述したように、アルミニウムとすることが好ましい。また、充放電により吸蔵放出されるアルカリ金属は、リチウムであることがより好ましい。

[0044] 本発明の組電池において、例えば、一般式$LiNi_{1-y}M_yO_2$（但し０≦ｙ≦０．５であり、Ｍは、Ｍｇ，Ｔｉ，Ｃｒ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ｃｕ，Ｚｎ，Ａｌ，Ｇｅ，Ｓｎから選ばれる１以上である。）で表される層状構造を有する正極活物質を含む正極合材層３２Ｂを形成した双極型電極３８Ｂを用いた場合、図４に示すように、単電池３７Ｂを４層に積層した組電池３０Ｂとすることにより、１２Ｖ級の積層型組電池とすることができる。また、本発明の組電池において、例えば、一般式$LiNi_xMn_{2-x}O_4$（但し０≦ｘ≦０．５である。）で表されるスピネル構造を有する正極活物質を含む正極合材層３２Ｃを形成した双極型電極３８Ｃを用いた場合、図５に示すように、単電池３７Ｃを３層に積層した組電池３０Ｃとすることにより、１２Ｖ級の積層型組電池とすることができる。このように、所望の正極活物質と、積層数を変更することにより、所望の電池電圧の組電池を容易に設計することができる。

[0045] 以上詳述した、双極型電極（非水系二次電池用電極）及び双極型電極を備えた組電池では、集電体金属とアルカリ金属との合金化反応が抑制されるため、集電体の表裏に正極合材と負極合材とを形成することができる。このた

め、正極活物質の酸化還元電位よりも溶出電位が低く且つ負極活物質の酸化還元電位よりも上記アルカリ金属との合金化反応電位が高い集電体金属を用いた双極型電極と、アルカリ金属イオンを伝導するイオン伝導媒体と、を備えた非水系二次電池を効率よく複数接続することができる。したがって、高エネルギー密度を有する組電池（非水系二次電池）をより容易に実現することができる。

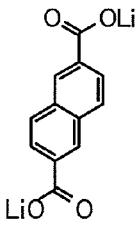
実施例

[0046] 以下には、本発明の非水系二次電池を具体的に作製した例を実施例として説明する。

[0047] ［実施例１］

層状構造体としての２，６－ナフタレンジカルボン酸リチウム（式（７）参照）を合成した。２，６－ナフタレンジカルボン酸リチウムは、出発原料として２，６－ナフタレンジカルボン酸および水酸化リチウム１水和物（ＬｉＯＨ・H_2O）を用いた。まず、水酸化リチウム１水和物０．５５６ｇにメタノール１００ｍＬを加え、撹拌した。水酸化リチウム１水和物を溶解したのち、２，６－ナフタレンジカルボン酸１．０ｇを加え１時間撹拌した。撹拌後溶媒を除去し、真空下１５０℃で１６時間乾燥することにより白色の粉末試料を得た。得られた白色粉末試料を実施例１の活物質粉体とした。

[0048] [化5]



…式(7)

[0049] ［塗工電極の作製］

実施例１の活物質粉体を用いて、非水系二次電池用電極を作製した。実施例１の２，６－ナフタレンジカルボン酸リチウムを６０質量％、導電材としてカーボンブラックを３０質量％、結着材としてポリフッ化ビニリデンを１０質量％の割合で混合し、分散材としてＮ－メチル－２－ピロリドンを適量

添加、分散してスラリー状合材とした。このスラリー状合材を１０μｍ厚の銅箔集電体に均一に塗布し、加熱乾燥させて塗布シートを作製した。その後、塗布シートを加圧プレス処理し、２．０５ｃｍ^{2}の面積に打ち抜いて円盤状の電極を準備した。

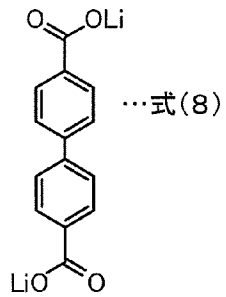
[0050] ［二極式評価セルの作製］

エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びエチルメチルカーボネートを体積比で３０：４０：３０の割合となるよう混合した非水溶媒に、六フッ化リン酸リチウムを１ｍｏｌ／Ｌになるように添加して非水電解液を作製した。上記電極を作用極とし、リチウム金属箔（厚さ３００μｍ）を対極として、両電極の間に上記非水電解液を含浸させたセパレータ（東燃タピルス）を挟んで二極式評価セルを作製した。得られたものを実施例１の二極式評価セルとした。

[0051] ［実施例２］

実施例１の２，６－ナフタレンジカルボン酸リチウムの代わりに４，４’－ビフェニルジカルボン酸リチウム（式（８）参照）とした以外は実施例１と同様の工程を経て得られた白色粉末試料を実施例２の活物質粉体とした。また、実施例２の活物質粉体を用い、実施例１と同様の工程を経て、実施例２の非水系二次電池用電極を作製すると共に、この実施例２の非水系二次電池用電極を用いて二極式評価セルを作製した。

[0052] [化6]



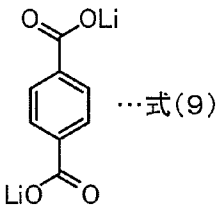
…式(8)

[0053] ［比較例１］

実施例１の２，６－ナフタレンジカルボン酸リチウムの代わりにテレフタル酸リチウム（式（９）参照）とした以外は実施例１と同様の工程を経て得

られた白色粉末試料を比較例１の活物質粉体とした。また、比較例１の活物質粉体を用い、実施例１と同様の工程を経て、比較例１の非水系二次電池用電極を作製すると共に、この比較例１の非水系二次電池用電極を用いて二極式評価セルを作製した。

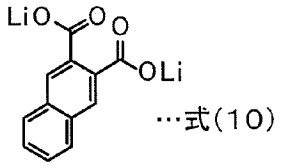
[0054] [化7]



[0055] ［比較例２］

実施例１の２，６－ナフタレンジカルボン酸リチウムの代わりに２，３－ナフタレンジカルボン酸リチウム（式（１０）参照）とした以外は実施例１と同様の工程を経て得られた白色粉末試料を比較例２の活物質粉体とした。また、実施例２の活物質粉体を用い、実施例１と同様の工程を経て、比較例２の非水系二次電池用電極を作製すると共に、この比較例２の非水系二次電池用電極を用いて二極式評価セルを作製した。

[0056] [化8]



[0057] （Ｘ線回折測定）

実施例１，２及び比較例１，２の活物質粉体の粉末Ｘ線回折測定を行った。測定は、放射線としてＣｕＫα線（波長１．５４０５１Å）を使用し、Ｘ線回折装置（リガク製ＲＩＮＴ２２００）を用いて行った。また、測定は、Ｘ線の単色化にはグラファイトの単結晶モノクロメーターを用い、印加電圧を４０ｋＶ、電流３０ｍＡに設定し、４°／分の走査速度で２θ＝１０°～９０°の角度範囲で行った。図６は、実施例１，２及び比較例１，２のＸ線回折測定結果である。図６に示すように、実施例１，２及び比較例１は、空

間群$P2_1/c$に帰属される単斜晶を仮定した時の（００１）、（１１１）、（１０２）、（１１２）ピークが明確に現れていることから、図１に示した、リチウム層と有機骨格層からなる層状構造を形成していると推察された。また、実施例１，２及び比較例１は、空間群$P2_1/c$に帰属される単斜晶であることから、４つの異なる芳香族ジカルボン酸分子の酸素とリチウムとが４配位を形成する構造を形成し、有機骨格の部分でπ電子共役雲による相互作用が働いているものと推察された。一方、比較例１では、ジカルボン酸アニオンの結合位置から構造的にアルカリ金属層を形成しにくく、空間群$P2_1/c$に帰属されるピークが現れておらず、異なる結晶構造であることが明らかである。

[0058]（示差熱熱質量同時測定）

実施例１，２及び比較例１，２の活物質粉体の示差熱熱質量同時測定を行った。測定は示差熱熱質量同時測定装置（リガク製Ｔｈｅｒｍｏ　Ｍａｓｓ）を用いた。測定は、測定温度範囲を室温から７５０℃とし、昇温速度１０℃／分で行った。図７は、実施例１，２及び比較例１，２の示差熱熱質量同時測定結果である。比較例１の材料は、質量減少が４５０℃付近から起きるのに対し、実施例１，２及び比較例１は、５５０℃へと熱的安定性が向上している。この理由は、実施例１，２及び比較例１の空間群$P2_1/c$に帰属される単斜晶の結晶構造ではπ電子相互作用による組織化と４つの異なる芳香族ジカルボン酸の酸素とリチウムとが４配位を形成することにより、熱的安定性に優れた結晶となっているものと推察された。

[0059]（充放電試験）

実施例１，２及び比較例１，２の二極式評価セルを用い、２０℃の温度環境下、０．０２ｍＡで０．５Ｖまで還元（充電）したのち、０．０２ｍＡで３．０Ｖまで酸化（放電）させた。この充放電操作の１回目の還元容量を$Q(1st)_{red}$、酸化容量を$Q(1st)_{oxi}$とした。図８は、実施例１の充放電曲線であり、図９は、実施例２の充放電曲線であり、図１０は、比較例１の充放電曲線であり、図１１は、比較例２の充放電曲線である。また、表１に実施例１，２及び比較例１，２の二極式評価セルの充放電試験結果をまとめた。図８～

１１及び表１に示すように、本発明の実施例１，２のセルは、比較例１に比べ大きな酸化容量を発現することがわかった。例えば、実施例２においては、理論容量２００ｍＡｈ／ｇよりも高い容量が得られたが、この理由としては、有機骨格層に形成された空間にもリチウムの吸蔵・放出が起きているためではないかと推察された。また、実施例１，２のセルでは電位平坦部分であるプラトー領域をもつのに対し、比較例２のセルでは明確なプラトー領域が見られなかった。このことから、実施例１，２ではリチウム層と有機骨格層とを備えた層状構造をとることによりリチウム金属基準で０．７Ｖ以上０．８５Ｖ以下の範囲で平坦な電位が現れるものと推察された。比較例１は、実施例１，２に比して充放電容量が小さかった。これは、芳香環が１つしかなく導電性が低いなどに起因していると推察された。芳香環が１つしかない場合には、リチウム吸蔵時の僅かな体積変化に伴い、芳香環によるπ電子相互作用が弱くなり、π電子の重なりが少なくなることで導電性が低下し、充放電容量が減少すると考えられる。一方、芳香環が２つ以上ある場合には、リチウム吸蔵時に体積変化が生じてもπ電子の重なりが多いため、安定した導電性を示し、充放電容量も減少しないものと推察された。芳香環が多いとリチウムの吸蔵サイトに比して有機骨格層が過大となることから、芳香環の数は、２以上５以下程度が好ましいものと推察された。また、実施例１，２では、比較例１に比べてプラトー領域での電位が低電位側にあることから、高電圧な電池設計を期待することができる。実施例１，２では、プラトー領域がリチウム金属基準の電位で０．７Ｖ以上０．８５Ｖ以下の範囲にあり、例えば負極活物質としての黒鉛に比してリチウム金属基準の電位が高く、負極上へのリチウム金属の析出を抑制することができる。また、実施例１，２では、負極活物質としての複合酸化物（例えばリチウムチタン複合酸化物）などの１．５Ｖに比してリチウム金属基準の電位が低く、電池電圧をより高めることができる。また、実施例１，２では、負極活物質としての金属Ｓｉに比して構造的及び熱的に安定であり、充放電サイクル特性がより高いものと推察された。本発明の層状構造体（結晶性有機・無機複合材料）は、充放

電サイクル特性に優れた電極活物質として利用することができることが明らかとなった。

[0060] [表1]

	化合物	酸化容量[1] $Q(1st)_{oxi}$ mAh/g	プラトー電位[2] V vs.Li/Li$^+$
実施例1	2,6-ナフタレンジカルボン酸リチウム	223	0.75
実施例2	4,4'-ビフェニルジカルボン酸リチウム	227	0.70
比較例1	テレフタル酸リチウム	121	0.84
比較例2	2,3-ナフタレンジカルボン酸リチウム	140	−

1) $Q(1st)_{oxi}$: 充放電操作の1回目の酸化容量
2) プラトー電位: 充放電操作の充電時の平坦電位

[0061] 次に、本発明の双極型電極について検討した。アルミニウム集電体に負極合材層を形成した負極と、アルミニウム集電体に正極合材層を形成した正極とを別々に作製し、この負極及び正極を用いて二極式セルを組み、充放電特性について検討した。

[0062] [実施例３]

実施例１の活物質粉体を用いて、非水系二次電池用電極を作製した。実施例１の２，６－ナフタレンジカルボン酸リチウムを６０質量%、導電材としての気相成長炭素繊維（ＶＧＣＦ）を１０質量%、導電材としてのカーボンブラック（粒子状導電材）を２０質量%、結着材としてポリフッ化ビニリデンを１０質量%の割合で混合し、分散材としてＮ－メチル－２－ピロリドンを適量添加、分散してスラリー状合材とした。なお、ＶＧＣＦは、窒素吸着によるＢＥＴ比表面積が１３m^2／ｇであり、ＳＥＭ観察した画像に含まれる繊維の長さを計測し平均した平均繊維長が１５μｍであった。また、カーボンブラックは，窒素吸着によるＢＥＴ比表面積が２２５m^2／ｇであり、ＳＥＭ観察した画像に含まれる粒子の大きさを計測し平均した平均粒径が２５ｎｍであった。このスラリー状合材を１０μｍ厚のアルミニウム集電体に均一に塗布し、加熱乾燥させて塗布シートを作製した。その後、塗布シートを加

圧プレス処理し、２．０５ｃｍ^{2}の面積に打ち抜いて円盤状の負極とした。

[0063] 実施例３の正極は、以下のように作製した。正極活物質としてＬｉＮｉ$_{0.5}$Ｍｎ$_{1.5}$Ｏ$_4$を８５質量％、導電材としてカーボンブラックを１０質量％、結着材としてポリフッ化ビニリデンを５質量％の割合で混合し、分散材としてＮ－メチル－２－ピロリドンを適量添加、分散してスラリー状合材とした。このスラリー状合材を１０μｍ厚のアルミニウム集電体に均一に塗布し、加熱乾燥させて塗布シートを作製した。その後、塗布シートを加圧プレス処理し、２．０５ｃｍ^{2}の面積に打ち抜いて円盤状の正極とした。

[0064] ［二極式評価セルの作製］

エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びエチルメチルカーボネートを体積比で３０：４０：３０の割合となるよう混合した非水溶媒に、六フッ化リン酸リチウムを１ｍｏｌ／Ｌになるように添加して非水電解液を作製した。上記負極及び正極を用い、両電極の間に上記非水電解液を含浸させたセパレータ（東燃タピルス）を挟んで二極式評価セルを作製した。得られたものを実施例３の二極式評価セルとした。

[0065] ［実施例４］

正極活物質としてＬｉＮｉ$_{0.8}$Ｃｏ$_{0.15}$Ａｌ$_{0.05}$Ｏ$_2$を用いた以外は、実施例３と同様の工程を経て得られたものを実施例４の二極式評価セルとした。

[0066] ［実施例５］

実施例３の負極を作用極とし、リチウム金属箔（厚さ３００μｍ）を対極として、両電極の間に上記非水電解液を含浸させたセパレータを挟んで作製したものを実施例５の二極式評価セルとした。

[0067] ［比較例３］

負極活物質として黒鉛と易黒鉛化炭素とを混合したものを９５質量％、結着材としてポリフッ化ビニリデンを５質量％の割合で混合し、分散材としてＮ－メチル－２－ピロリドンを適量添加、分散してスラリー状合材とした。なお、負極活物質は、黒鉛がｄ$_{002}$＝０．３８８ｎｍ以下であり、易黒鉛化炭素はｄ$_{002}$＝０．３４ｎｍ以上であり、黒鉛が６０質量％、易黒鉛化炭素が４０質

量%の割合で混合したものを用いた。このスラリー状合材を１０μｍ厚のアルミニウム集電体に均一に塗布し、加熱乾燥させて塗布シートを作製した。その後、塗布シートを加圧プレス処理し、２．０５ｃｍ^{2}の面積に打ち抜いて円盤状の負極とした。この負極を用いた以外は実施例３と同様の工程を経て得られたものを比較例３の二極式評価セルとした。

[0068] ［比較例４］

比較例３の負極及び実施例４の正極を用いた以外は、実施例３と同様の工程を経て得られたものを比較例４の二極式評価セルとした。

[0069] ［比較例５］

負極活物質としてチタン酸リチウム（$Li_4Ti_5O_{12}$）を用いた以外は、実施例３と同様の工程を経て得られたものを比較例５の二極式評価セルとした。

[0070] ［比較例６］

比較例５の負極及び実施例４の正極を用いた以外は、実施例３と同様の工程を経て得られたものを比較例６の二極式評価セルとした。

[0071] ［比較例７］

比較例３の負極を用いた以外は、実施例５と同様の工程を経て得られたものを比較例７の二極式評価セルとした。

[0072] （充放電試験）

実施例３～５及び比較例３～７の二極式評価セルを用い、２０℃の温度環境下、充放電試験を行った。実施例３では、０．０２ｍＡで４．３Ｖまで充電したのち、０．０２ｍＡで３．５Ｖまで放電させた。実施例４では、０．０２ｍＡで３．４Ｖまで充電したのち、０．０２ｍＡで２．５Ｖまで放電させた。実施例５では、０．０２ｍＡで０．５Ｖまで還元（充電）したのち、０．０２ｍＡで３．０Ｖまで酸化（放電）させた。比較例３では、０．０２ｍＡで５．０Ｖまで充電したのち、０．０２ｍＡで４．２Ｖまで放電させた。比較例４では、０．０２ｍＡで４．１Ｖまで充電したのち、０．０２ｍＡで３．２Ｖまで放電させた。比較例５では、０．０２ｍＡで３．５Ｖまで充

電したのち、０．０２ｍＡで２．５Ｖまで放電させた。比較例６では、０．０２ｍＡで２．７Ｖまで充電したのち、０．０２ｍＡで１．５Ｖまで放電させた。比較例７では、０．０２ｍＡで０．５Ｖまで還元（充電）したのち、０．０２ｍＡで３．０Ｖまで酸化（放電）させた。

[0073]（結果と考察）

図１２は、比較例７の充放電曲線であり、図１３は、実施例５の充放電曲線である。また、表２に実施例３，４及び比較例３～６の二極式評価セルの充放電試験結果をまとめた。表２には、正極材料、負極材料、集電体、動作結果、満充電時の電圧及び放電末電圧、残容量ＳＯＣ５０％での電池電圧を示した。図１２に示すように、黒鉛を含む負極にアルミニウム集電体を用いた比較例７では、還元過程においてリチウム金属基準で０．２７Ｖあたりに電位平坦なプラトー領域を示したが、その後の充放電を示さなかった。この充放電試験後に、セルを解体したところ、電極に腐食が起きており、活物質である黒鉛の充電ではなく、集電体であるアルミニウムの合金化反応が起きたものと考えられた。また、同様に、表２に示すように、集電体をアルミニウム金属とし負極活物質に黒鉛を含む負極を用いた比較例３，４では、電池として動作しなかった。このように、負極活物質を黒鉛とし、集電体をアルミニウムとした電極では、充放電反応電位よりも高い電位でアルミニウムとリチウムとの合金化反応が起きることにより、電極が腐食し、可逆的に動作しないことがわかった。このため、黒鉛を含む負極では、アルミニウム集電体の表裏に負極合材層と正極合材層とを形成した双極型電極を作製しても電池として動作しないものと推察された。一方、集電体をアルミニウム金属とし負極活物質にチタン酸リチウムを含む負極を用いた比較例５，６では、動作はするものの、残容量ＳＯＣ５０％での電圧がそれぞれ３．２Ｖ，２．２Ｖであり、実施例３，４の４．０Ｖ，３．０Ｖに比してそれぞれ低いことがわかった。即ち、実施例３，４では、それぞれ比較例５，６に比して高電圧になることがわかった。また、図１３に示すように、層状構造体を含む負極にアルミニウム集電体を用いた実施例５では、リチウム金属基準で０．７Ｖ

～０．８Ｖあたりに電位平坦なプラトー領域を示し、可逆的に充放電することがわかった。このように、集電体をアルミニウムとし負極活物質を層状構造体とした電極では、アルミニウムとリチウムとの合金化反応が起きる０．２７Ｖよりも高い電位で充放電反応するため、アルミニウム集電体を腐食することなく可逆的に動作することがわかった。このため、アルミニウムを集電体とし負極活物質を層状構造体として作製した双曲型電極が電池として動作可能であり、正極と負極とを別々の材料の集電体とするものに比して、より高エネルギー密度の電池を提供することができることがわかった（図３～５参照）。また、層状構造体は、チタン酸リチウムよりもリチウム基準の電位が低く、より高電圧な電池とすることができ、高エネルギー密度の電池を提供することができることがわかった。

[0074] [表2]

	正極材料	負極材料	集電体	動作結果	満充電電圧-放電末電圧	SOC50%電圧(V)
実施例3	スピネル $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	層状構造体	Al	動作	4.3V-3.5V	4.0V
実施例4	層状 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	層状構造体	Al	動作	3.4V-2.5V	3.0V
比較例3	スピネル $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	黒鉛	Al	不可	—	—
比較例4	層状 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	黒鉛	Al	不可	—	—
比較例5	スピネル $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	チタン酸Li $LiTi_5O_{12}$	Al	動作	3.5V-2.5V	3.2V
比較例6	層状 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$	チタン酸Li $LiTi_5O_{12}$	Al	動作	2.7V-1.5V	2.2V

[0075] 次に、本発明の非水系二次電池において、イオン伝導媒体を具体的に検討した例を実験例として説明する。

[0076] [塗工電極の作製]

実施例１の活物質粉体を用いて、非水系二次電池用電極を作製した。実施

例１の２，６－ナフタレンジカルボン酸リチウムを６０．０質量％、導電材として比表面積が１３m^2／ｇ、繊維長が平均１５μｍであるＶＧＣＦ（気相成長炭素繊維）の繊維状導電材を１０．０質量％、更に導電材として比表面積が２２５m^2／ｇ、粒子径が平均２５ｎｍであるカーボンブラックの粒子状導電材を２０．０質量％、結着材としてポリフッ化ビニリデンを１０．０質量％混合し、分散材としてＮ－メチル－２－ピロリドンを適量添加、分散してスラリー状合材とした。このスラリー状合材を１０μｍ厚のアルミ箔集電体に均一に塗布し、加熱乾燥させて塗布シートを作製した。その後、塗布シートを加圧プレス処理し、２．０５ｃm^2の面積に打ち抜いて円盤状の電極を準備した。

[0077]（実験例１の二極式評価セルの作製）

環状構造のハロゲン化カーボネートとしての１，２－ジフルオロエチレンカーボネート（以下物質Ａとも称する）と、鎖状構造のハロゲン化カーボネートとしてのトリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネート（以下物質Ｂとも称する）とを体積比で５０：５０の割合で混合した非水溶媒に六フッ化リン酸リチウムを１ｍｏｌ／Ｌになるように添加して非水電解液（イオン伝導媒体）を作製した。上記作製した塗工電極を作用極とし、リチウム金属箔（厚さ３００μｍ）を対極として、両電極の間に上記非水電解液を含浸させたセパレータ（東燃タピルス）を挟んで二極式評価セルを作製した。得られたものを実験例１の二極式評価セルとした。

[0078]（実験例２～４）

実験例１の非水電解液の代わりに、１，２－ジフルオロエチレンカーボネートとトリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネートと非フッ素系カーボネートとを体積比で４０：４０：２０の割合で混合した非水溶媒に六フッ化リン酸リチウムを１ｍｏｌ／Ｌになるように添加した非水電解液を用いた以外は実験例１と同じ工程により得られたものを実験例２の二極式評価セルとした。ここで、非フッ素系カーボネートとしては、エチレンカーボネート（ＥＣ）と、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）と、エチルメチルカーボ

ネート（ＥＭＣ）とを、体積比で３０：４０：３０の割合で混合したものを用いた。また、実験例２の電解液の代わりに、１，２－ジフルオロエチレンカーボネートとトリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネートと非フッ素系カーボネートとを体積比で３０：３０：４０の割合で混合した非水電解液を用いた以外は実験例２と同じ工程により得られたものを実験例３の二極式評価セルとした。また、実験例２の電解液の代わりに、１，２－ジフルオロエチレンカーボネートとトリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネートと非フッ素系カーボネートとを体積比で２０：２０：６０の割合で混合した非水電解液を用いた以外は実験例２と同じ工程により得られたものを実験例４の二極式評価セルとした。

[0079]（実験例５～８）

実験例１の２，６－ナフタレンジカルボン酸リチウムの代わりに、実施例２の４，４’－ビフェニルジカルボン酸リチウムを電極活物質として用いた以外は実験例１と同じ工程により得られたものを実験例５の二極式評価セルとした。また、実験例５の非水電解液の代わりに、１，２－ジフルオロエチレンカーボネートとトリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネートと非フッ素系カーボネートとを体積比で４０：４０：２０の割合で混合した、実験例２と同様の非水電解液を用いた以外は実験例５と同じ工程により得られたものを実験例６の二極式評価セルとした。また、実験例６の電解液の代わりに、１，２－ジフルオロエチレンカーボネートとトリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネートと非フッ素系カーボネートとを体積比で３０：３０：４０の割合で混合した非水電解液を用いた以外は実験例６と同じ工程により得られたものを実験例７の二極式評価セルとした。また、実験例６の電解液の代わりに、１，２－ジフルオロエチレンカーボネートとトリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネートと非フッ素系カーボネートとを体積比で２０：２０：６０の割合で混合した非水電解液を用いた以外は実験例６と同じ工程により得られたものを実験例８の二極式評価セルとした。

[0080]（実験例９の非水系二次電池）

正極活物質として$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$を８５．０質量%、導電材としてカーボンブラックを１０．０質量%、結着材としてポリフッ化ビニリデンを１０．０質量%混合し、分散材としてＮ－メチル－２－ピロリドンを適量添加、分散してスラリー状合材とした。このスラリー状合材を１０μｍ厚のアルミ箔集電体に均一に塗布し、加熱乾燥させて塗布シートを作製した。その後、塗布シートを加圧プレス処理し、２．０５ｃｍ^{2}の面積に打ち抜いて円盤状の電極を準備した。負極活物質として実験例１に示した２，６－ナフタレンジカルボン酸リチウム電極を用いた。これら正極、負極と、実験例１と同様の非水電解液とを用いて、両電極間に上記非水電解液を含浸させたセパレータ（東燃タピルス）を挟んで実験例９の非水系二次電池を作製した。

[0081]（実験例１０）

実施例９の２，６－ナフタレンジカルボン酸リチウム電極の代わりに、実験例５の４，４’－ビフェニルジカルボン酸リチウム電極を用いた以外は実施例９と同じ工程により得られたものを実験例１０の非水系二次電池とした。

[0082]（実験例１１，１２）

実験例２の電解液の代わりに１，２－ジフルオロエチレンカーボネートとトリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネートと非フッ素系カーボネートとを体積比で１０：１０：８０の割合で混合した非水電解液を用いた以外は実験例２と同じ工程により得られたものを実験例１１の二極式評価セルとした。また、実験例２の電解液の代わりに１，２－ジフルオロエチレンカーボネートとトリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネートと非フッ素系カーボネートとを体積比で０：０：１００の割合で混合した非水電解液、即ち非フッ素系カーボネート１００体積%の非水電解液を用いた以外は実験例２と同じ工程により得られたものを実験例１１の二極式評価セルとした。

[0083]（実験例１３，１４）

実験例５の電解液の代わりに１，２－ジフルオロエチレンカーボネートとトリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネートと非フッ素系カーボネートとを体積比で１０：１０：８０の割合で混合した非水電解液を用いた以外は実験例５と同じ工程により得られたものを実験例１３の二極式評価セルとした。また、実験例５の電解液の代わりに１，２－ジフルオロエチレンカーボネートとトリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネートと非フッ素系カーボネートとを体積比で０：０：１００の割合で混合した非水電解液、即ち非フッ素系カーボネート１００体積％の非水電解液を用いた以外は実験例５と同じ工程により得られたものを実験例１４の二極式評価セルとした。

[0084]（実験例１５，１６）

実験例９の電解液の代わりに、エチレンカーボネート（ＥＣ）とジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）とを体積比で３０：４０：３０の割合で混合した非水電解液、即ち非フッ素系カーボネート１００体積％の非水電解液を用いた以外は実験例９と同じ工程により得られたものを実験例１５の非水系二次電池とした。また、実験例１０の電解液の代わりに、非フッ素系カーボネート１００体積％の非水電解液を用いた以外は実験例１０と同じ工程により得られたものを実験例１６の非水系二次電池とした。

[0085]（実験例１７，１８）

実験例１の電解液の代わりに、フルオロエチレンカーボネート（以下物質Ｃとも称する）とエチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）とを体積比で５０：５０の割合で混合した非水溶媒に六フッ化リン酸リチウムを１ｍｏｌ／Ｌになるように添加した非水電解液を用いた以外は実験例１と同じ工程により得られたものを実験例１７の二極式評価セルとした。また、実験例５の電解液の代わりに、フルオロエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）とを体積比で５０：５０の割合で混合した非水溶媒に六フッ化リン酸リチウムを１ｍｏｌ／Ｌになるように添加した非水電解液を用いた以外は

実験例５と同じ工程により得られたものを実験例１８の二極式評価セルとした。

[0086]（充放電試験）

上述した実験例１～１８のセルを用い、２０℃の温度環境下、０．０２ｍＡで４．２Ｖまで充電したのち、０．０２ｍＡで３．２Ｖまで放電を行った。この充放電操作の１０サイクル繰り返し、１サイクル目の放電容量に対する１０サイクル目の放電容量の割合を容量維持率（％）とした。

[0087]（結果と考察）

表３に実験例１～１８の二極式評価セル及び非水系二次電池の構成と充放電試験結果をまとめた。表３には、正極活物質、負極活物質、非水電解液の体積比、非水電解液に含まれるハロゲン化カーボネートの体積割合（％）、１０サイクル目の容量維持率（％）を示した。また、図１４は、実験例９の２，１０サイクル目の充放電曲線であり、図１５は、実験例１５の２，１０サイクル目の充放電曲線であり、図１６は、実験例１０の２，１０サイクル目の充放電曲線であり、図１７は、実験例１６の２，１０サイクル目の充放電曲線である。また、図１８は、非水電解液に含まれるハロゲン化カーボネートの体積割合と容量維持率との関係を表す説明図である。

[0088]

[表3]

	正極[1]	負極[1]	物質A[2]（体積%）	物質B[3]（体積%）	物質C[4]（体積%）	非ハロゲン溶媒[5]	ハロゲン割合[5]	容量維持率[6]
実験例1	2,6-Naph	金属Li	50	50	0	0	100	93
実験例2	2,6-Naph	金属Li	40	40	0	20	80	82
実験例3	2,6-Naph	金属Li	30	30	0	40	60	89
実験例4	2,6-Naph	金属Li	20	20	0	60	40	49
実験例5	4,4-Bph	金属Li	50	50	0	0	100	93
実験例6	4,4-Bph	金属Li	40	40	0	20	80	88
実験例7	4,4-Bph	金属Li	30	30	0	40	60	78
実験例8	4,4-Bph	金属Li	20	20	0	60	40	80
実験例9	LiNiMnO	2,6-Naph	50	50	0	0	100	81
実験例10	LiNiMnO	4,4-Bph	50	50	0	0	100	91
実験例11	2,6-Naph	金属Li	10	10	0	80	20	51
実験例12	2,6-Naph	金属Li	0	0	0	100	0	60
実験例13	4,4-Bph	金属Li	10	10	0	80	20	54
実験例14	4,4-Bph	金属Li	0	0	0	100	0	66
実験例15	LiNiMnO	2,6-Naph	0	0	0	100	0	40
実験例16	LiNiMnO	4,4-Bph	0	0	0	100	0	73
実験例17	2,6-Naph	金属Li	0	0	50	50	50	56
実験例18	4,4-Bph	金属Li	0	0	50	50	50	78

1) 2,6-Naph：2,6-ナフタレンジカルボン酸リチウム
4,4-Bph：4,4'-ビフェニルジカルボン酸リチウム
LiNiMnO：$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$
2) 物質A：1,2-ジフルオロエチレンカーボネート
3) 物質B：トリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネート
4) 物質C：フルオロエチレンカーボネート
5) 非ハロゲン溶媒：エチレンカーボネート(EC)+ジメチルカーボネート(DMC)+エチルメチルカーボネート(EMC)
体積比でEC:DMC:EMC＝30:40:30の混合溶液
6) 10サイクル目の1サイクル目に対する10サイクル目の容量維持率(%)

[0089] 表３に示すように、実験例１～１８では、１，２－ジフルオロエチレンカーボネートやトリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネート、フルオロエチレンカーボネートなど、ハロゲン化カーボネートが非水電解液に含まれていると、総じて容量維持率が高い傾向を示すことがわかった。

特に、実験例１～３，５～１０，１８などが極めて良好な容量維持率を示した。

ここで、実験例では、１，２－ジフルオロエチレンカーボネートとトリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネートとが同等の割合で含まれているが、検討した０．５Ｖから１．５Ｖの電位範囲ではトリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネートが分解されにくく、例えば黒鉛電極を用いた場合、トリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネートの分解によるプラトーは確認されないことが知られている（J. Electrochem. Soc., 157 A707-A712 2010）。よって、２，６－ナフタレンジカルボン酸リチウムおよび４，４’－ビフェニルジカルボン酸リチウム電極の初期リチウム吸蔵時に、１，２－ジフルオロエチレンカーボネートが還元されてフッ化リチウムを生成することにより、電極／電解液界面を安定化させるために、更なる電解液の分解が抑制されてサイクル性が向上することが考えられた。

[0090] また、表３，実験例９、１５、図１４，１５に示すように、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$の正極と２，６－ナフタレンジカルボン酸リチウム負極とを用いた電池では、ハロゲン化カーボネートを非水電解液の全体に対して６０体積％以上１００体積％以下の範囲で含有しているものとすると、より高い容量維持率を示すことがわかった。更に、この実験例の非水系二次電池は、１，２－ジフルオロエチレンカーボネートやトリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネートを、非水電解液の全体に対して３０体積％以上５０体積％以下の範囲で含有しているものとすると、より高い容量維持率を示すことがわかった。また、表３，実験例１０、１６、図１６，１７に示すように、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$の正極と４，４’－ビフェニルジカルボン酸リチウム負極とを用いた電池では、ハロゲン化カーボネートを非水電解液の全体に対して４０体積％以上１００体積％以下の範囲で含有しているものとすると、より高い容量維持率を示すことがわかった。更に、この実験例の非水系二次電池は、１，２－ジフルオロエチレンカーボネートやトリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネートを、非水電解液の全体に対して２０体積％以上５０

体積%以下の範囲で含有しているものとすると、より高い容量維持率を示すことがわかった。更に、ハロゲン化カーボネートとして環状構造の１，２－ジフルオロエチレンカーボネートと、鎖状構造のトリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネートとを含有しているとより高い容量維持率を示すことがわかった。また、実験例１７，１８の測定結果より、電解液の溶媒としてフルオロエチレンカーボネートを５０体積%含有する電解液においても高い容量維持率を示すことがわかった。なお、電解質としてはアルカリ金属イオンを伝導するイオン伝導溶媒として、１，２－ジフルオロエチレンカーボネート、トリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネート及びフルオロエチレンカーボネートなどのハロゲン化カーボネートを含有する高分子ゲル電解質を用いた場合でも同様の効果が得られると推察された。

[0091] 本出願は、２０１０年１０月２１日に出願された日本国特許出願第２０１０－２３６７６５号、及び２０１１年５月２３日に出願された日本国特許出願第２０１１－１１５０９３号を優先権主張の基礎としており、引用によりその内容の全てが本明細書に含まれる。

産業上の利用可能性

[0092] 本発明は、電池産業に利用可能である。

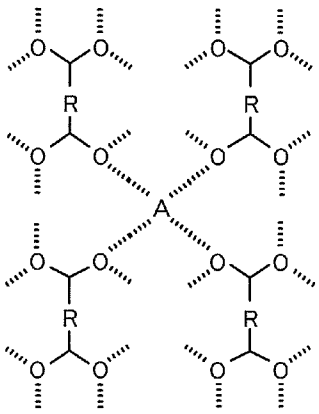
請求の範囲

[請求項1] ２以上の芳香族環構造を有するジカルボン酸アニオンである芳香族化合物を含む有機骨格層と、前記カルボン酸アニオンに含まれる酸素にアルカリ金属元素が配位して骨格を形成するアルカリ金属元素層と、を有する層状構造体を電極活物質として備えた、非水系二次電池用電極。

[請求項2] 前記層状構造体は、前記芳香族化合物のπ電子相互作用により層状に形成され、空間群$P2_1/c$に帰属される単斜晶型の結晶構造を有する、請求項１に記載の非水系二次電池用電極。

[請求項3] 前記層状構造体は、異なる前記ジカルボン酸アニオンの酸素４つと前記アルカリ金属元素とが４配位を形成する次式（１）の構造を備えている、請求項１又は２に記載の非水系二次電池用電極。

[化1]

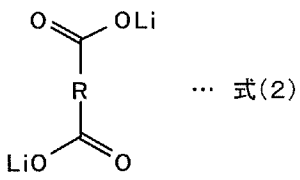


… 式(1)

但し、Rは2以上の芳香族環構造を有し、それぞれ2以上が同じであってもよいし、1以上が異なっていてもよい。Aはアルカリ金属元素である。

[請求項4] 前記有機骨格層は、一般式（２）で示される構造を含む芳香族化合物により構成されている、請求項１～３のいずれか１項に記載の非水系二次電池用電極。

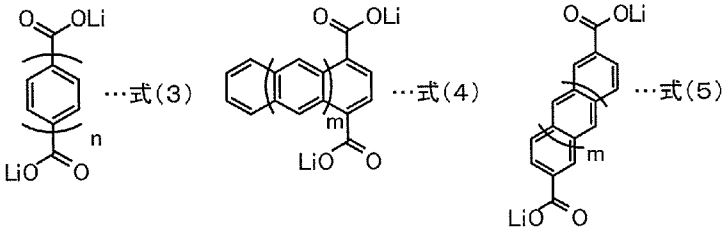
[化2]



但し、Rは2以上の
芳香族環構造を有する。

[請求項5] 前記有機骨格層は、次式（３）～（５）のうちいずれか１以上の芳香族化合物を備えている、請求項１～４のいずれか１項に記載の非水系二次電池用電極。

[化3]



但し、nは2以上5以下の整数、mは0以上3以下の整数であり、これらの
芳香族化合物は、その構造中に置換基、ヘテロ原子を有してもよい。

[請求項6] 前記有機骨格層は、前記ジカルボン酸アニオンのうちカルボン酸アニオンの一方と他方とが前記芳香族環構造の対角位置に結合されている芳香族化合物を含む、請求項１～５のいずれか１項に記載の非水系二次電池用電極。

[請求項7] 前記アルカリ金属元素層に含まれるアルカリ金属元素は、Ｌｉである、請求項１～６のいずれか１項に記載の非水系二次電池用電極。

[請求項8] 前記層状構造体は、負極活物質である、請求項１～７のいずれか１項に記載の非水系二次電池用電極。

[請求項9] 前記層状構造体は、アルミニウム金属の集電体に形成されている、請求項１～８のいずれか１項に記載の非水系二次電池用電極。

[請求項10] 請求項１～８のいずれか１項に記載の非水系二次電池用電極であって、

アルカリ金属を吸蔵及び放出する正極活物質を含む正極合材と、

前記アルカリ金属を吸蔵及び放出する前記層状構造体を負極活物質として含む負極合材と、

一方の面に前記正極合材が形成され、且つ他方の面に前記負極合材が形成されており、前記正極活物質の酸化還元電位よりも溶出電位が低く、且つ負極活物質の酸化還元電位よりも前記アルカリ金属との合金化反応電位が高い集電体金属で形成された集電体と、

を備えた非水系二次電池用電極。

[請求項11] 前記集電体は、前記集電体金属がアルミニウム金属である、請求項１０に記載の非水系二次電池用電極。

[請求項12] 前記正極合材は、一般式$LiNi_xMn_{2-x}O_4$（但し$0 \leqq x \leqq 0.5$である。）で表されるスピネル構造を有する前記正極活物質、及び一般式$LiNi_{1-y}M_yO_2$（但し$0 \leqq y \leqq 0.5$であり、Mは、Ｍｇ，Ｔｉ，Ｃｒ，Ｆｅ，Ｃｏ，Ｃｕ，Ｚｎ，Ａｌ，Ｇｅ，Ｓｎから選ばれる１以上である。）で表される層状構造を有する前記正極活物質、のうち少なくとも一方を含んでいる、請求項１０又は１１に記載の非水系二次電池用電極。

[請求項13] 前記正極合材が形成された正極側と前記負極合材が形成された負極側との平均充放電電位差が４．０Ｖ以上である、請求項１０～１２のいずれか１項に記載の非水系二次電池用電極。

[請求項14] 請求項１～１３のいずれか１項に記載の非水系二次電池用電極と、

アルカリ金属イオンを伝導するイオン伝導媒体と、

を備えた非水系二次電池。

[請求項15] 前記イオン伝導媒体は、ハロゲン化カーボネートを含有している、請求項１４に記載の非水系二次電池。

[請求項16] 前記イオン伝導媒体は、環状構造のハロゲン化カーボネートと鎖状構造のハロゲン化カーボネートとを含有している、請求項１４又は１５に記載の非水系二次電池。

[請求項17] 前記非水系二次電池用電極は、２以上の芳香族環が縮合した縮合多

環構造の有機骨格層を有する前記層状構造体を電極活物質として備えており、

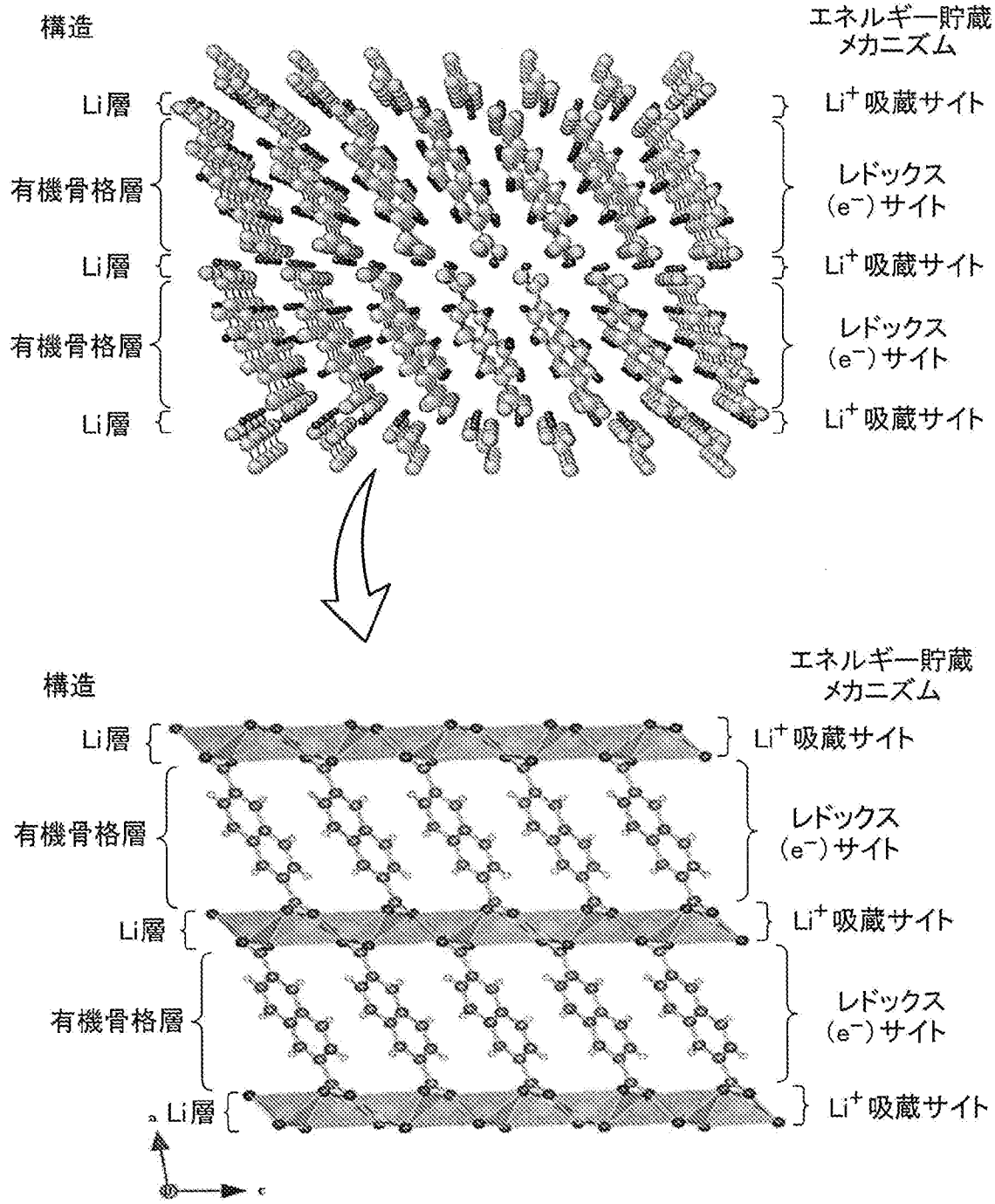
前記イオン伝導媒体は、ハロゲン化カーボネートを前記イオン伝導媒体の全体に対して６０体積％以上１００体積％以下の範囲で含有している、請求項１４～１６のいずれか１項に記載の非水系二次電池。

［請求項18］ 前記非水系二次電池用電極は、２以上の芳香族環が結合した結合多環構造の有機骨格層を有する前記層状構造体を電極活物質として備えており、

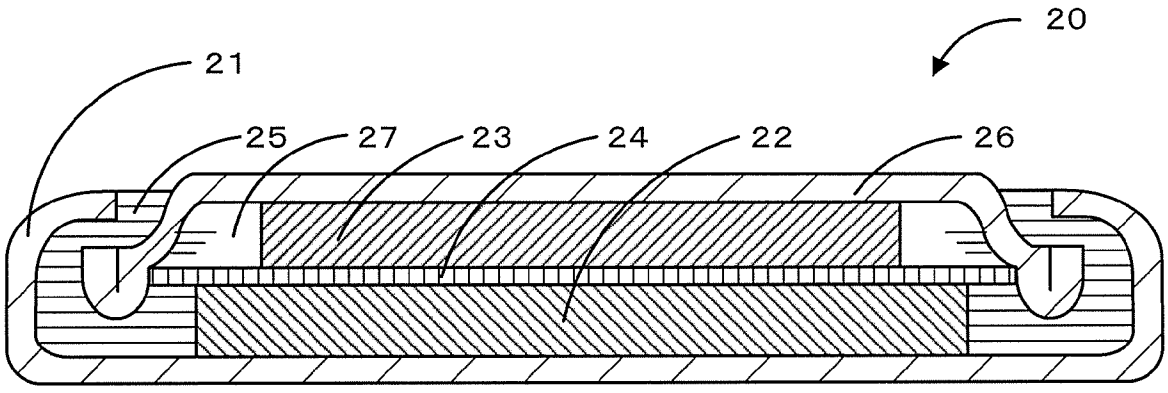
前記イオン伝導媒体は、ハロゲン化カーボネートを前記イオン伝導媒体の全体に対して４０体積％以上１００体積％以下の範囲で含有している、請求項１４～１６のいずれか１項に記載の非水系二次電池。

［請求項19］ 請求項１４～１８のいずれか１項に記載の非水系二次電池を複数接続して構成した、組電池。

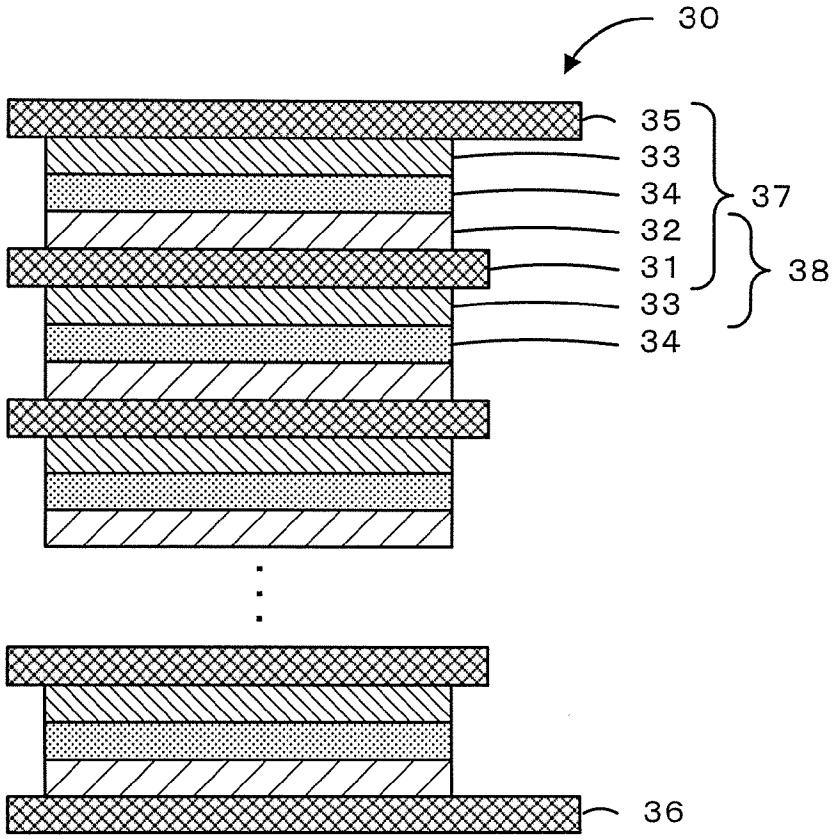
[図1]


構造
エネルギー貯蔵
メカニズム
Li層
有機骨格層
Li層
有機骨格層
Li層
Li+吸蔵サイト
レドックス
(e−)サイト
Li+吸蔵サイト
レドックス
(e−)サイト
Li+吸蔵サイト
構造
エネルギー貯蔵
メカニズム
Li層
有機骨格層
Li層
有機骨格層
Li層
Li+吸蔵サイト
レドックス
(e−)サイト
Li+吸蔵サイト
レドックス
(e−)サイト
Li+吸蔵サイト
c

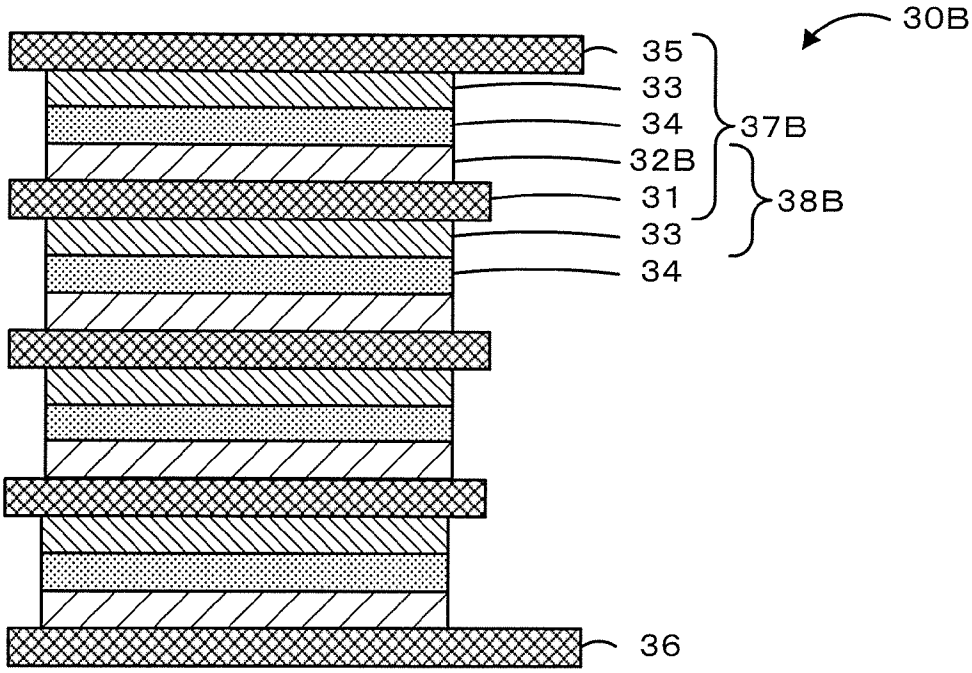
[図2]


20
21
25
27
23
24
22
26

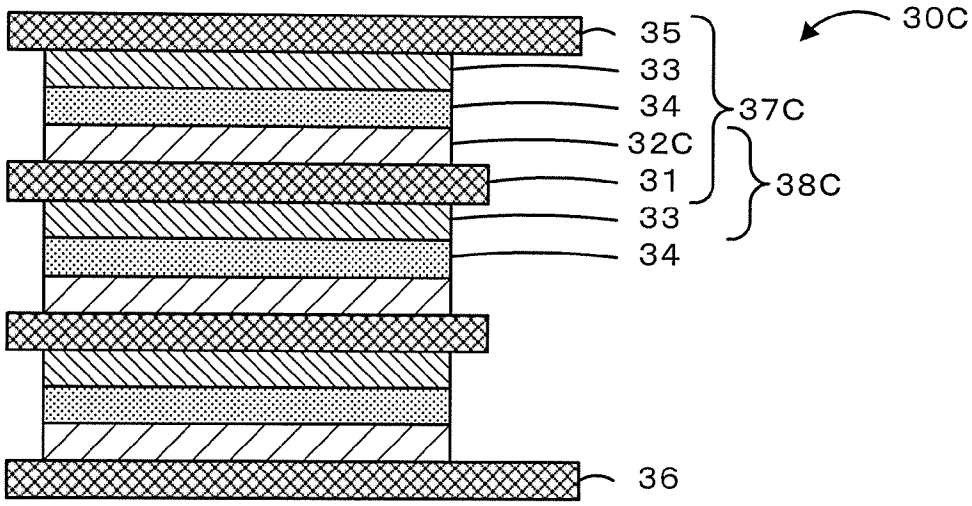
[図3]



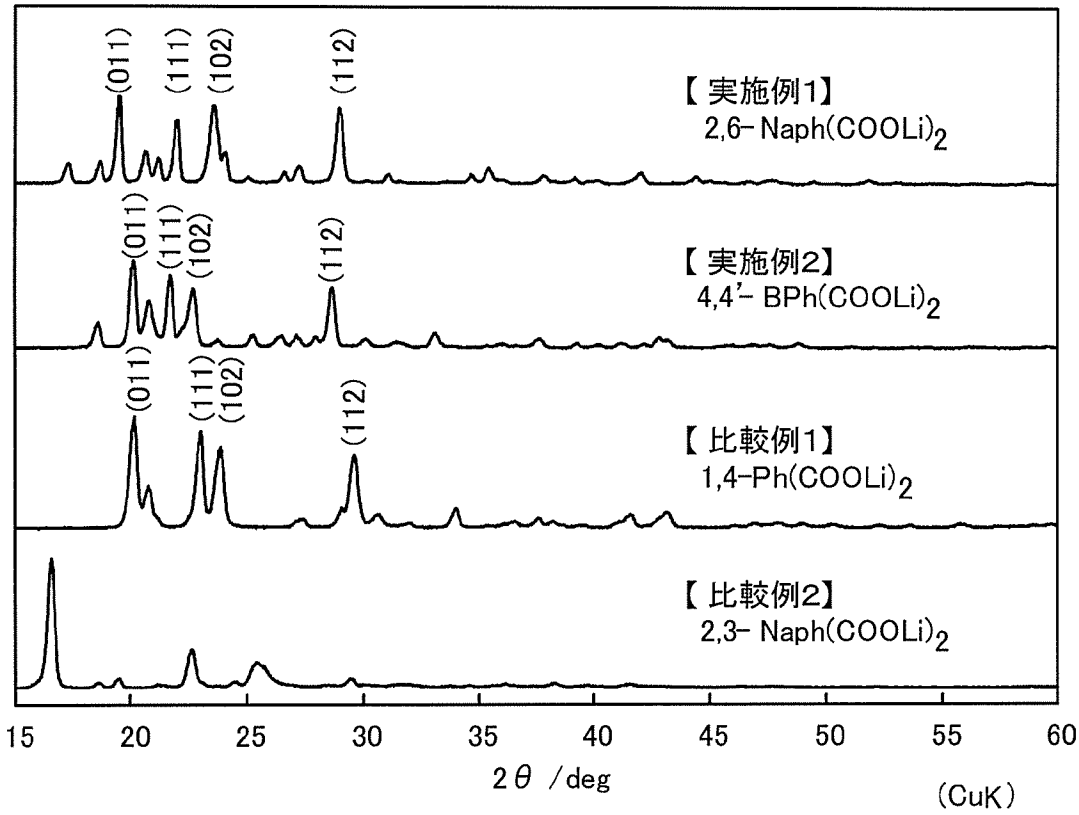
[図4]



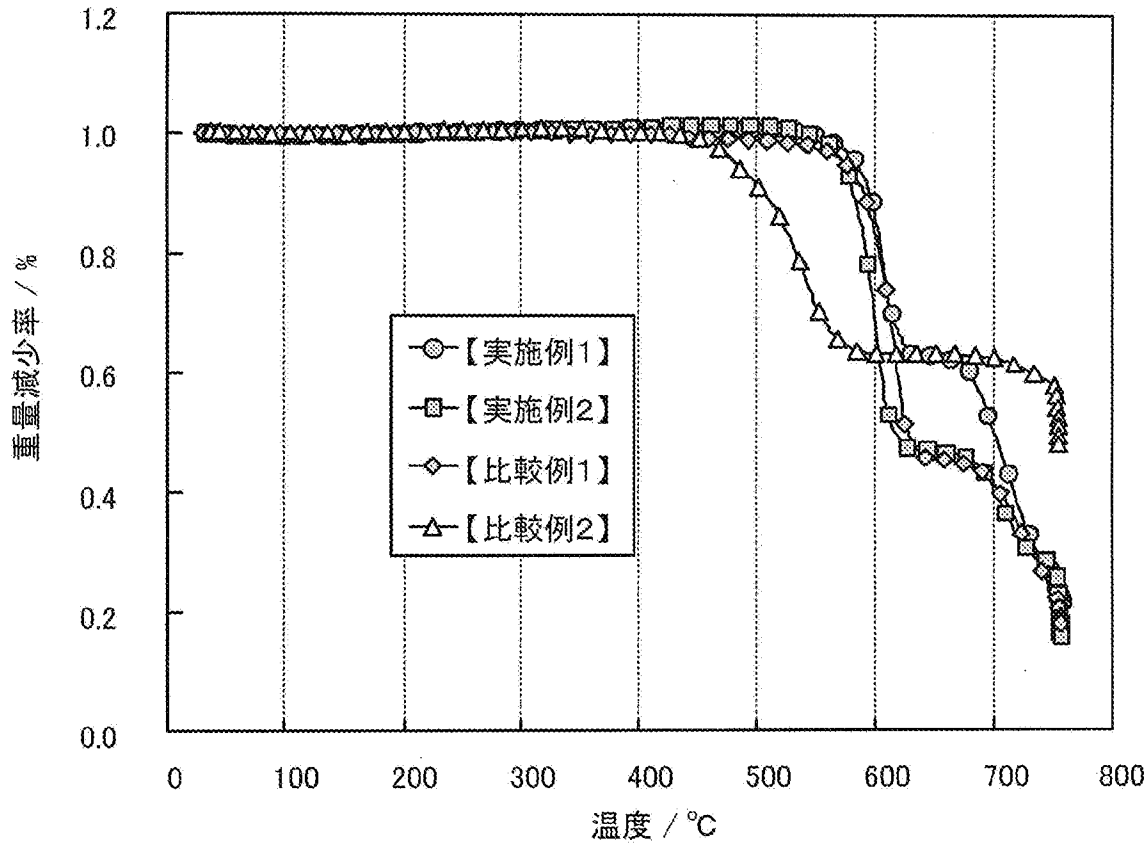
[図5]


30C
35
33
34
37C
32C
31
38C
33
34
36

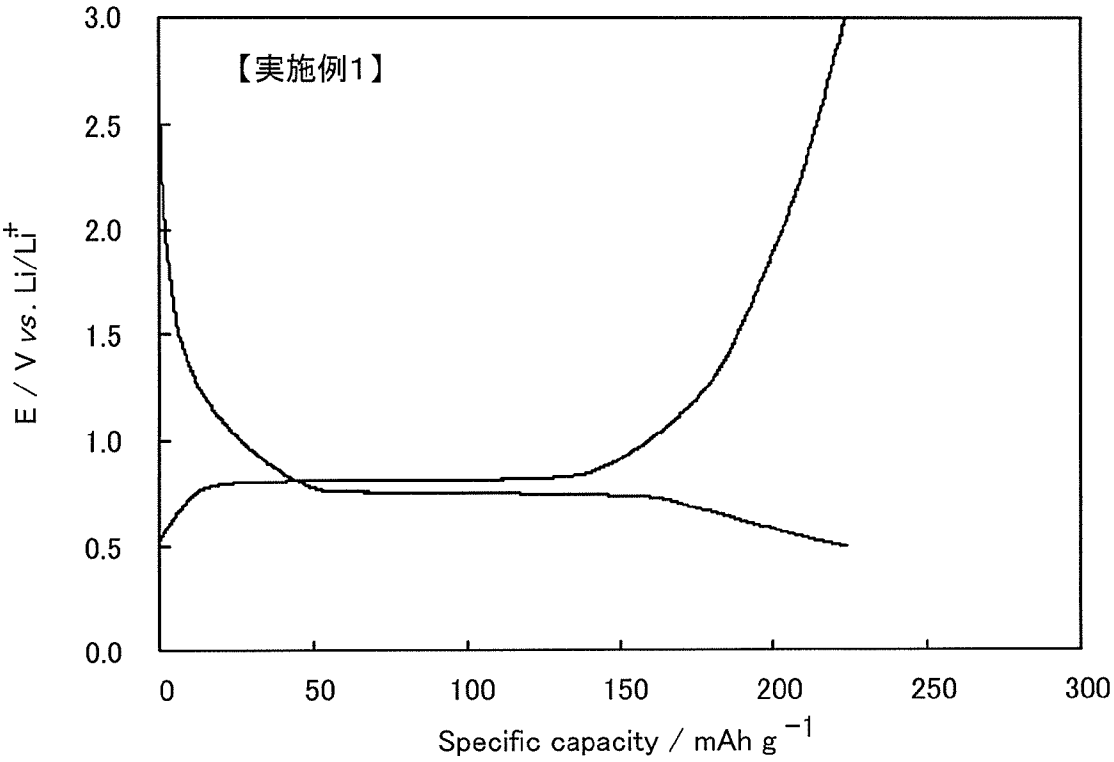
[図6]


(011)
(111)
(102)
(112)
【実施例1】
2,6-Naph(COOLi)2
【実施例2】
4,4'-BPh(COOLi)2
【比較例1】
1,4-Ph(COOLi)2
【比較例2】
2,3-Naph(COOLi)2
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
2θ /deg
(CuK)

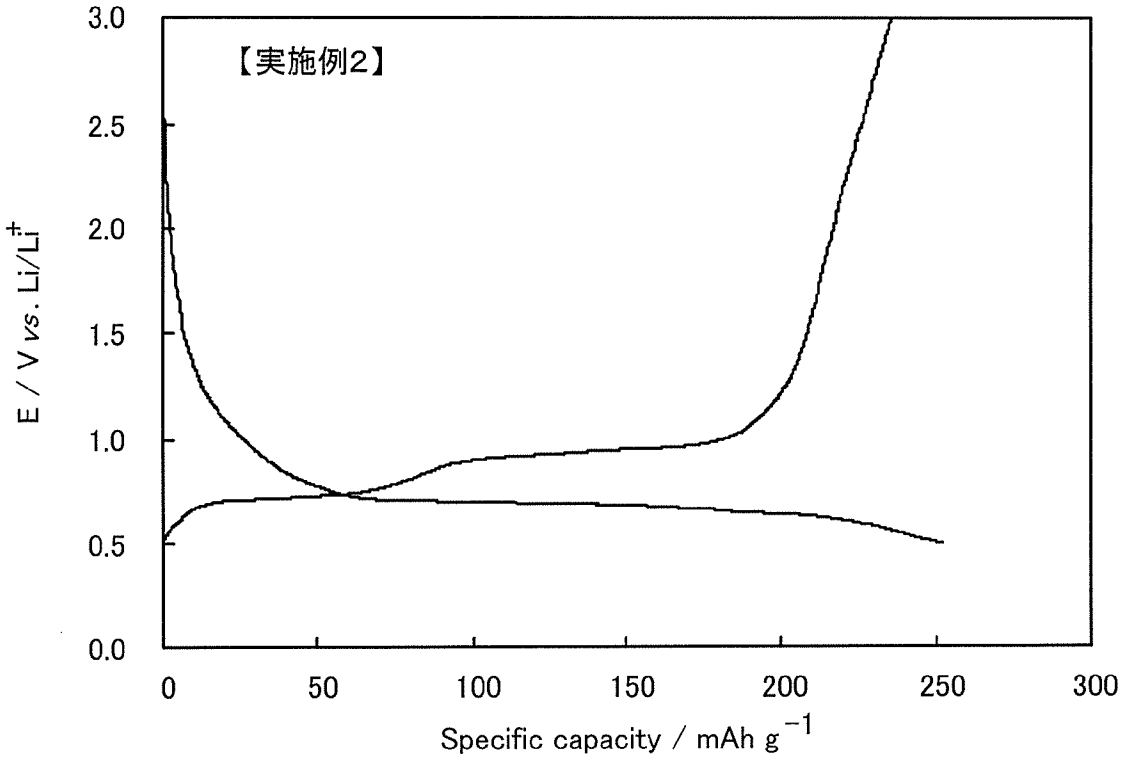
[図7]


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
重量減少率 / %
0
100
200
300
400
500
600
700
800
温度 / ℃
【実施例1】
【実施例2】
【比較例1】
【比較例2】

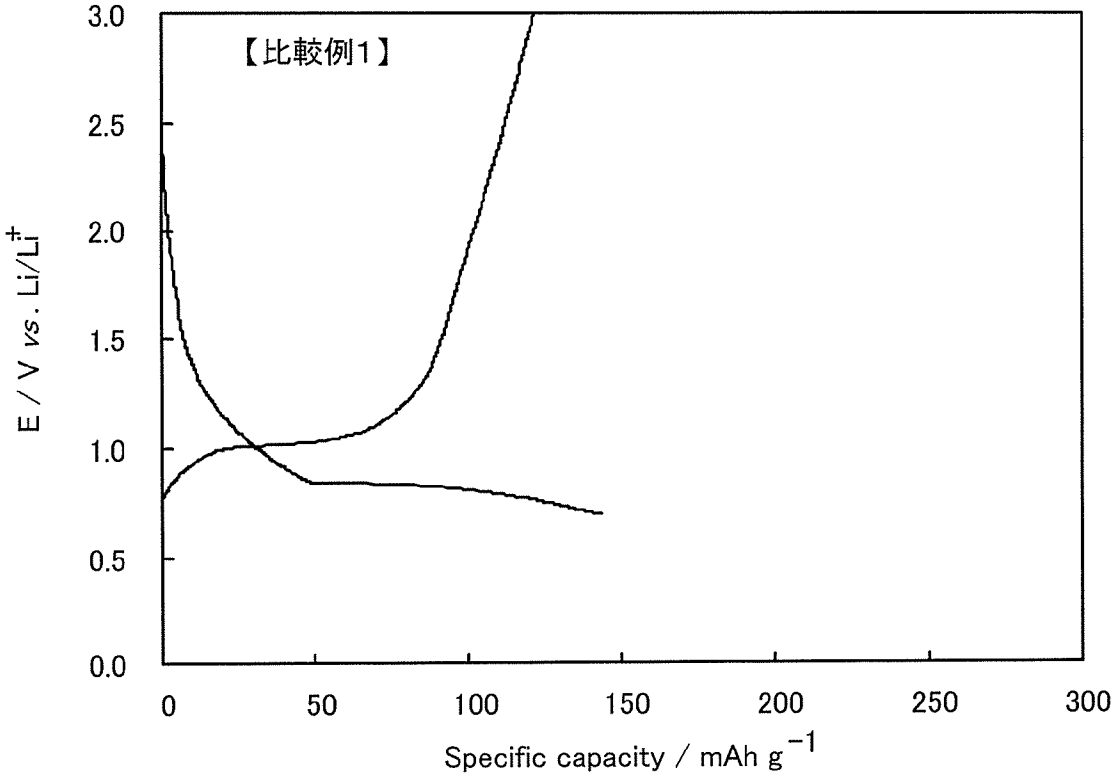
[図8]


3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
E / V vs. Li/Li+
0
50
100
150
200
250
300
Specific capacity / mAh g −1
【実施例1】

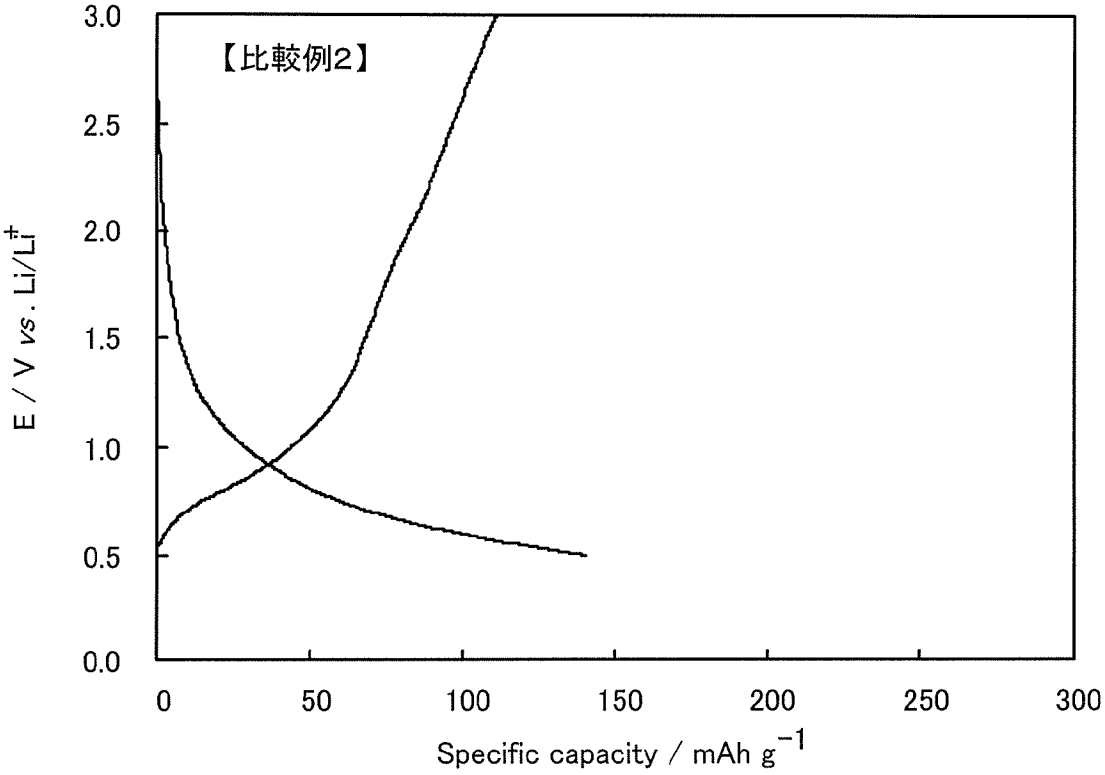
[図9]


【実施例2】
E / V vs. Li/Li+
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
50
100
150
200
250
300
Specific capacity / mAh g−1

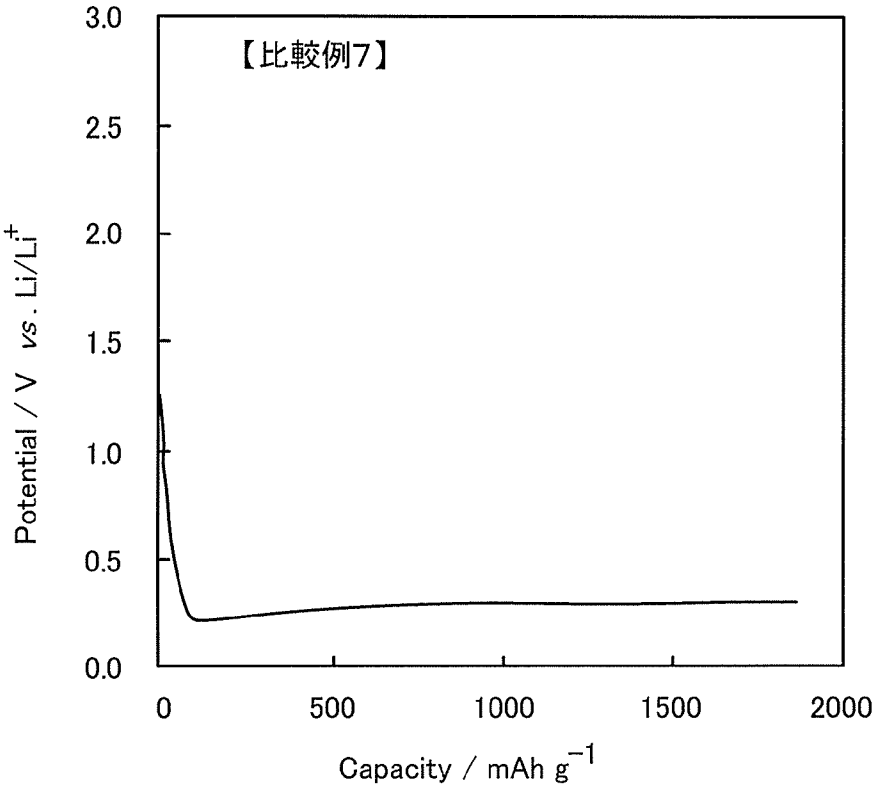
[図10]


【比較例1】
E / V vs. Li/Li+
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
50
100
150
200
250
300
Specific capacity / mAh g−1

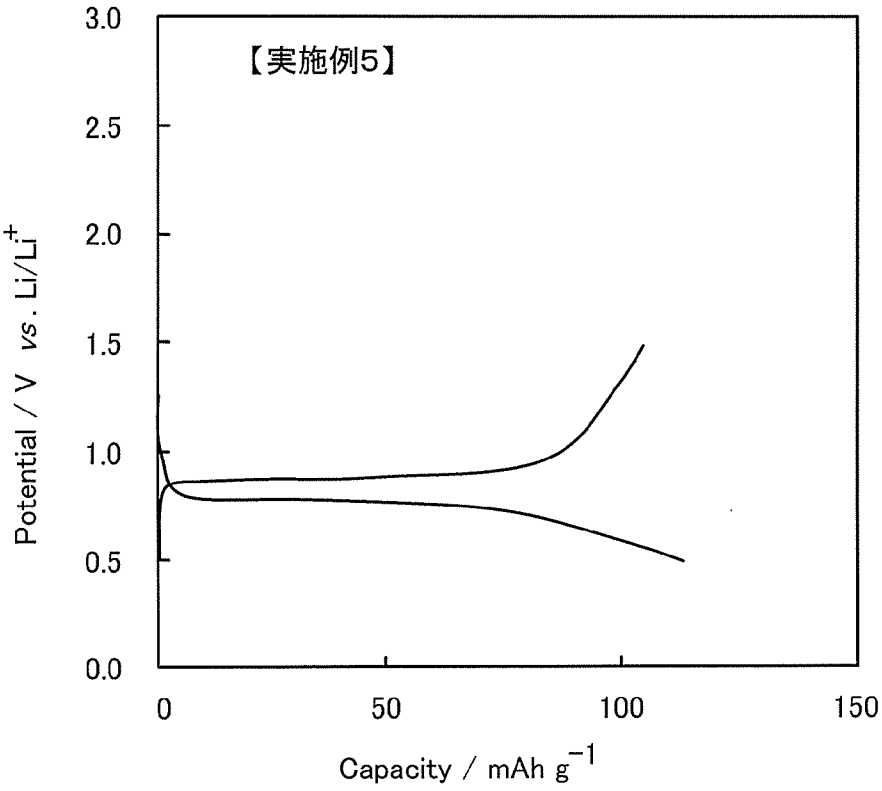
[図11]


【比較例2】
E / V vs. Li/Li+
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
50
100
150
200
250
300
Specific capacity / mAh g−1

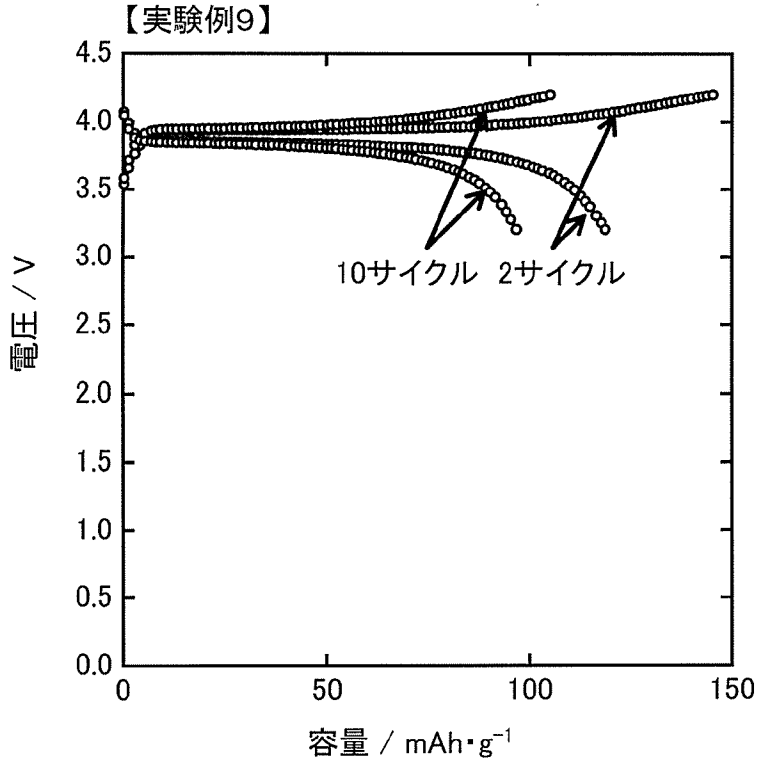
[図12]


【比較例7】
Potential / V vs. Li/Li+
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
500
1000
1500
2000
Capacity / mAh g−1

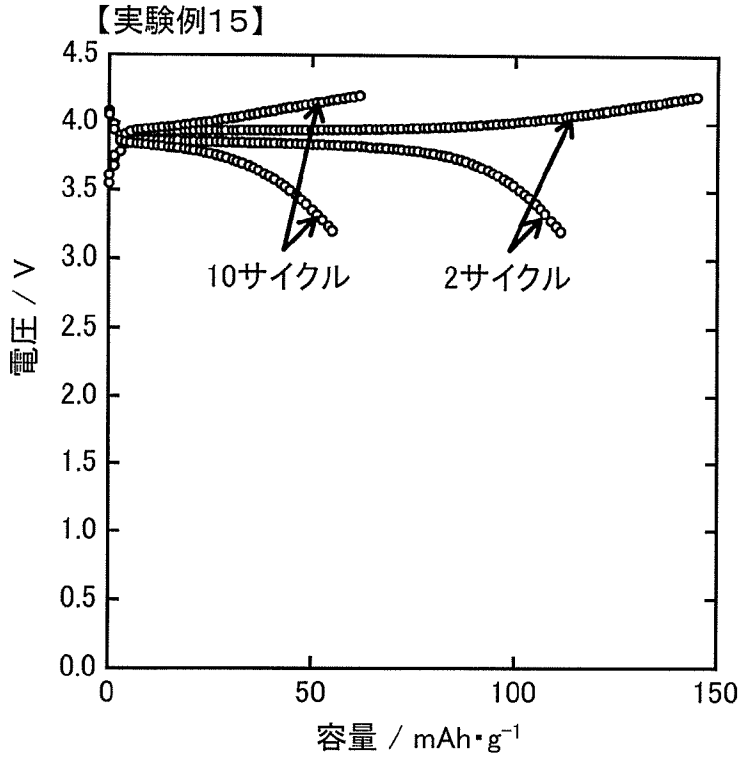
[図13]


【実施例5】
Potential / V vs. Li/Li+
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
50
100
150
Capacity / mAh g−1

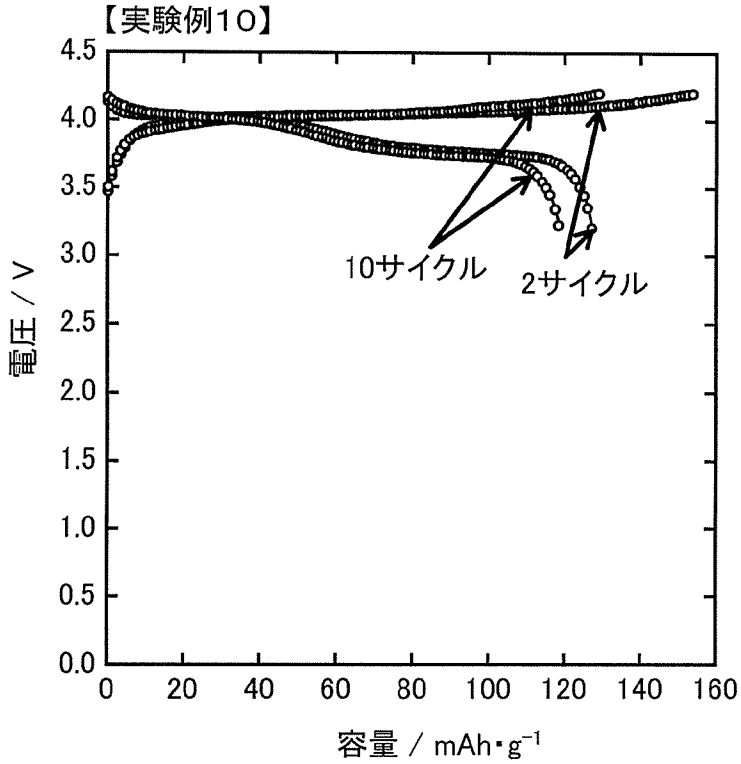
[図14]


【実験例9】
電圧 / V
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
50
100
150
容量 / mAh・g−1
10サイクル
2サイクル

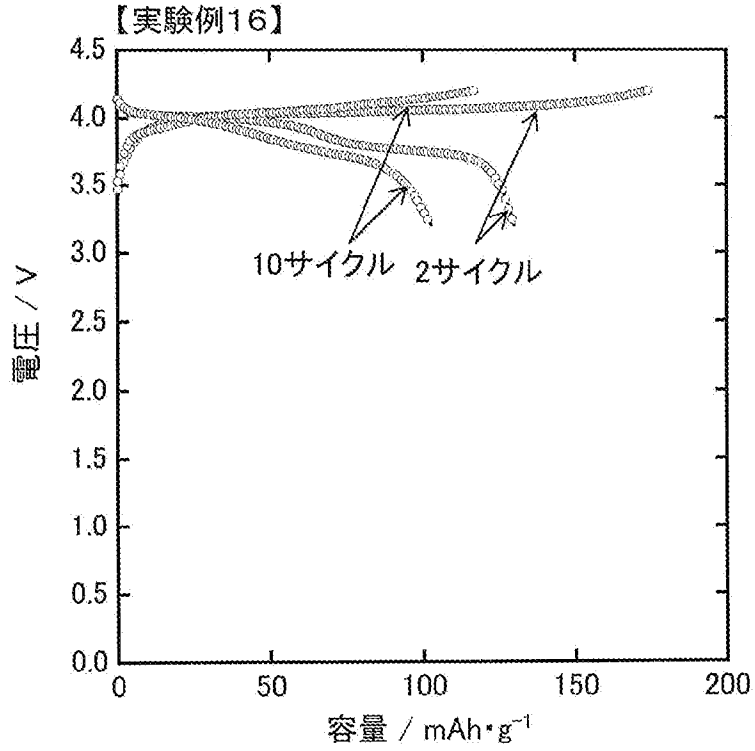
[図15]


【実験例15】
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
電圧 / V
10サイクル
2サイクル
0
50
100
150
容量 / mAh・g⁻¹

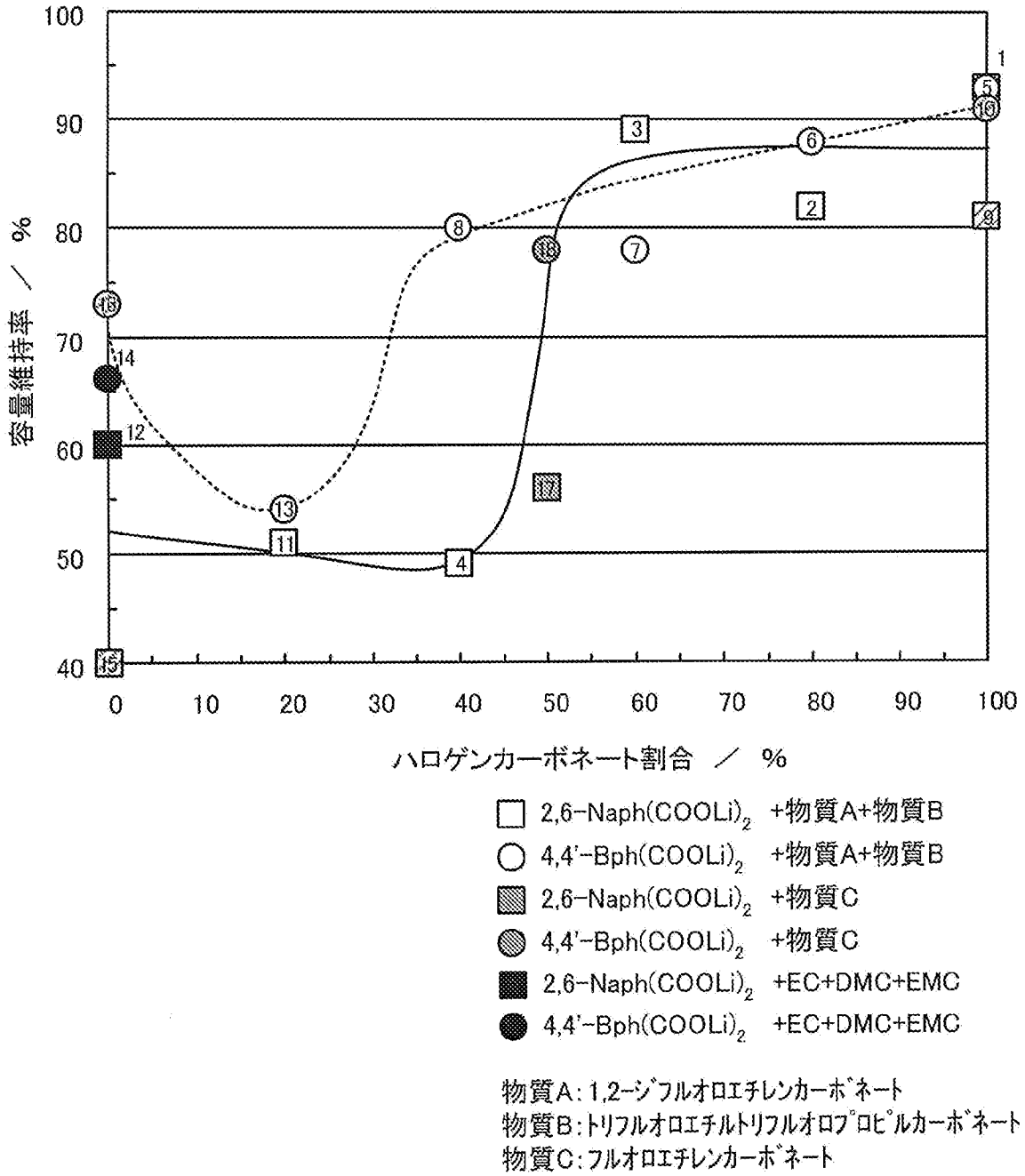
[図16]


【実験例10】
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
電圧 / V
10サイクル
2サイクル
0
20
40
60
80
100
120
140
160
容量 / mAh・g⁻¹

[図17]


【実験例16】
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
電圧 / V
10サイクル
2サイクル
0
50
100
150
200
容量 / mAh・g⁻¹

[図18]


100
90
80
70
60
50
40
容量維持率 ／ %
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
ハロゲンカーボネート割合 ／ %
2,6-Naph(COOLi)2 +物質A+物質B
4,4'-Bph(COOLi)2 +物質A+物質B
2,6-Naph(COOLi)2 +物質C
4,4'-Bph(COOLi)2 +物質C
2,6-Naph(COOLi)2 +EC+DMC+EMC
4,4'-Bph(COOLi)2 +EC+DMC+EMC
物質A:1,2-ジフルオロエチレンカーボネート
物質B:トリフルオロエチルトリフルオロプロピルカーボネート
物質C:フルオロエチレンカーボネート

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/074054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/60(2006.01)i, *C07C63/333*(2006.01)i, *C07C63/38*(2006.01)i, *C07F1/02*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/60, C07C63/333, C07C63/38, C07F1/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-287976 A (Toyota Motor Corp.), 27 November 2008 (27.11.2008), entire text (Family: none)	1-19
A	JP 2009-37868 A (Denso Corp.), 19 February 2009 (19.02.2009), entire text (Family: none)	1-19
A	JP 2007-508709 A (Gen3 Partners, Inc.), 05 April 2007 (05.04.2007), entire text & US 2007/0065719 A1 & EP 1678728 A & WO 2005/036572 A1 & HK 1097952 A	1-19

☒ 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	Date of mailing of the international search report
10 January, 2012 (10.01.12)	17 January, 2012 (17.01.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/074054

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 2010-118320 A (Denso Corp.), 27 May 2010 (27.05.2010), entire text (Family: none)	1-19
A	JP 2004-342605 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 December 2004 (02.12.2004), entire text & US 2004/0214082 A1 & EP 1478040 A1 & DE 602004013216 D & CN 1540786 A	1-19
A	JP 2004-111374 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 April 2004 (08.04.2004), entire text & US 2004/0045818 A1 & EP 1416553 A1 & CN 1495939 A	1-19

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０７４０５４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/60(2006.01)i, C07C63/333(2006.01)i, C07C63/38(2006.01)i, C07F1/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/60, C07C63/333, C07C63/38, C07F1/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

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

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 2008-287976 A (トヨタ自動車株式会社) 2008.11.27, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2009-37868 A (株式会社デンソー) 2009.02.19, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2007-508709 A (ジェン３　パートナーズ,インコーポレイテッド) 2007.04.05, 全文 & US 2007/0065719 A1 & EP 1678728 A & WO 2005/036572 A1 & HK 1097952 A	1-19

☑　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 １０．０１．２０１２	国際調査報告の発送日 １７．０１．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｘ　３１３２ 結城　佐織 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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 2010-118320 A (株式会社デンソー) 2010.05.27, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2004-342605 A (松下電器産業株式会社) 2004.12.02, 全文 & US 2004/0214082 A1 & EP 1478040 A1 & DE 602004013216 D & CN 1540786 A	1-19
A	JP 2004-111374 A (松下電器産業株式会社) 2004.04.08, 全文 & US 2004/0045818 A1 & EP 1416553 A1 & CN 1495939 A	1-19