

(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
2015年1月15日(15.01.2015)



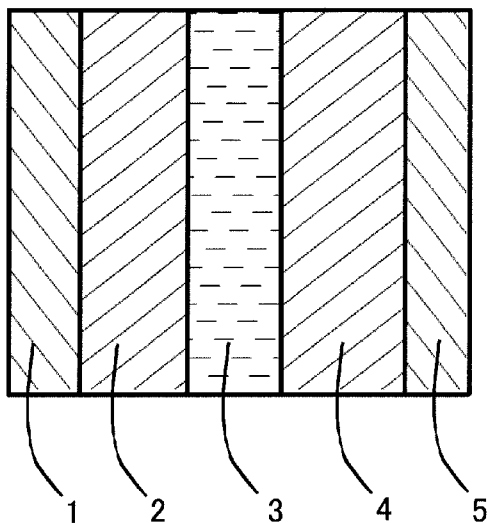
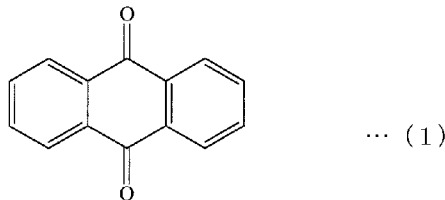
(10) 国際公開番号
WO 2015/005135 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/60 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/1399 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/067096
- (22) 国際出願日: 2014年6月27日(27.06.2014)
- (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 2013-143781 2013年7月9日(09.07.2013) JP
- (71) 出願人: 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 根岸 伸和(NEGISHI Nobukazu); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 加治佐 由姫(KAJISA Yuki); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 森田 成紀(MORITA Shigenori); 〒5678680 大阪府
- (74) 代理人: 西藤 征彦, 外(SAITOH Yukihiko et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町2丁目2番7号 シティ・コーポ南森町802 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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,

[続葉有]

(54) Title: ELECTRICITY-STORAGE-DEVICE ELECTRODE, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND ELECTRICITY-STORAGE DEVICE USING SAID ELECTRODE

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス用電極およびその製法、並びにそれを用いた蓄電デバイス



(57) Abstract: In order to obtain an electricity-storage-device electrode that has a high specific energy and a high energy density, a manufacturing method therefor, and an electricity-storage device using said electrode, this invention provides, as a positive electrode and/or a negative electrode for an electricity-storage device, an electricity-storage-device electrode that contains the following active-material components: (A) a conductive polymer; and (B) an anthraquinone compound that has two or more amino groups and the structure represented by formula (1).

(57) 要約: 高容量密度、高エネルギー密度を有する、蓄電デバイス用電極およびその製法、並びにそれを用いた蓄電デバイスを得るため、蓄電デバイスを構成する正極および負極の少なくとも一方の電極に、活物質として下記(A)成分と(B)成分とを含んでいる蓄電デバイス用電極を提供する。(A) 導電性ポリマー。(B) 少なくとも2つのアミノ基と下記式(1)で表される構造とを有するアントラキノン類化合物。

WO 2015/005135 A1

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). 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：

蓄電デバイス用電極およびその製法、並びにそれを用いた蓄電デバイス 技術分野

[0001] 本発明は蓄電デバイス用電極およびその製法、並びにそれを用いた蓄電デバイスに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、携帯型PC、携帯電話、携帯情報端末（PDA）等における電子技術の進歩、発展に伴い、これら電子機器の蓄電デバイスとして、繰り返し充放電することができる二次電池等が広く用いられている。このような二次電池等の電気化学的蓄電デバイスにおいては、電極として使用する材料の高容量化およびハイレート特性が望まれている。

[0003] 蓄電デバイスの電極は、イオンの挿入・脱離が可能な機能を有する活物質を含有する。活物質のイオンの挿入・脱離は、いわゆるドーピング・脱ドーピングとも称され、一定の分子構造あたりのドーピング・脱ドーピング量をドーピング率（またはドーピング率）と呼び、ドーピング率が高い材料ほど、電池としては高容量化が可能となる。

[0004] 電気化学的には、イオンの挿入・脱離の量が多い材料を電極に使用することにより、電池として高容量化が可能となる。より詳しく述べると、蓄電デバイスとして注目されるリチウム二次電池においては、リチウムイオンを挿入・脱離することができるグラファイト系の負極が用いられ、6つの炭素原子あたり1つ程度のリチウムイオンが挿入・脱離し高容量化がなされている。

[0005] このようなりチウム二次電池のなかでも、正極の電極活物質としてマンガニン酸リチウムやコバルト酸リチウムのようなリチウム含有遷移金属酸化物を用い、負極にリチウムイオンを挿入・脱離し得る炭素材料を用い、両電極を電解液中で対峙させたりチウム二次電池は、高エネルギー密度を有するよう

になるため、上述した電子機器の蓄電デバイスとして広く用いられている。

[0006] また近年、更なる高容量化への要求から、電極活物質の重量あたりの容量密度を向上させる検討が行われている。例えば、蓄電デバイスの正極の電極活物質として、ジスルフィド系、キノン系、ジアジン系あるいはラジアレン系の有機低分子化合物を用いたところ、その蓄電デバイスの容量密度が最大で500mAh/g程度を発現することも報告されている（非特許文献1参照）。

[0007] しかしながら、上記のような有機低分子化合物を電極活物質として用いた場合、放電時の電圧が、リチウム含有遷移金属酸化物を電極活物質として用いた蓄電デバイスよりも著しく小さく、エネルギー密度の点で不利が生じる。

[0008] そのため、上記のような有機低分子化合物と、より高電圧を見込める有機導電性高分子とを複合化させた電極も提案されている（特許文献1，2参照）。その他にも、電極活物質として、キノン類化合物の有機低分子化合物と、ポリアニリン等の導電性ポリマーとを用いることも提案されている（特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平9-259864号公報

特許文献2：特開平6-20692号公報

特許文献3：特開平11-144732号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：日経エレクトロニクス、2010年12月13日号、P. 73～82

[0011] しかしながら、上記特許文献に開示の電極を用いた場合、充放電を繰り返すと容量が徐々に減少していく問題がある。これは、電極活物質である前記有機低分子化合物の、電解液に対する溶解性が大きいことから、充放電を繰り返すことにより徐々に電解液に溶解した電極活物質が電極反応に寄与する

ことが出来なくなることにより生じるものと考えられる。

[0012] さらに、電極活物質を用いた蓄電デバイスにおいては、容量密度、エネルギー密度がまだ不十分であり、特に携帯型PC等軽量化が要求される分野においては、軽量かつ高容量な材料が求められるが、現状では有効な材料が見出されていない。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、高容量密度、高エネルギー密度を有する、蓄電デバイス用電極およびその製法、並びにそれを用いた蓄電デバイスを提供する。

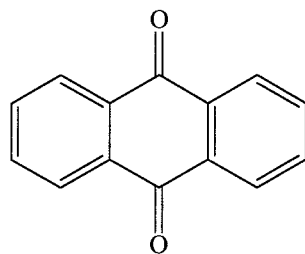
課題を解決するための手段

[0014] 本発明は、蓄電デバイスを構成する正極および負極の少なくとも一方の電極に、活物質として下記(A)成分と(B)成分とを含んでいる蓄電デバイス用電極を第一の要旨とする。

(A) 導電性ポリマー。

(B) 少なくとも2つのアミノ基と下記式(1)で表される構造とを有するアントラキノン類化合物。

[0015] [化1]



… (1)

[0016] また、本発明は、少なくとも上記(A)の粉末と上記(B)の粉末とを混合し、これを活物質として用いる蓄電デバイス用電極の製法を第二の要旨とし、さらに、このような蓄電デバイス用電極を用いた蓄電デバイスを第三の

要旨とする。

[0017] すなわち、本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意研究を重ねた。その研究の過程で、本発明者らは、トリキノキサリニレン、ルベアン酸、メルカプタン等様々な低分子材料を中心に探索し、導電性ポリマーとの複合した場合の効果を検証した。その結果、活物質として少なくとも2つのアミノ基を有するアントラキノン類化合物と導電性ポリマーとを用いた複合体から、蓄電デバイスの電極を構成すると、想定する以上に容量密度やエネルギー密度が大幅に向上することを見出した。

[0018] このように大幅に蓄電デバイスの性能が向上する理由は明確ではないが、次のような機構を有するためであると推測される。本発明の電極を用いた蓄電デバイスの充電過程において、電極中の上記（B）成分が有する少なくとも2つのアミノ基を介して電解重合反応が生じ、アントラキノン高分子体を形成する。このようにして形成されたアントラキノン高分子体は、それ自体がポリアニリン等の導電性ポリマーに類似した骨格を有するため、電極上の反応電子数を増大させているものと考えられる。そして、このように電極中の（B）成分が重合反応を起こすことで、近傍に存在する導電性ポリマーとさらに強い相互作用を持つ状態になるものと考えられる。このような電極内の状況において、キノロン部位が導電性ポリマー上のカチオンを安定化させる相互作用を示し、蓄電デバイスの駆動電圧の増大に寄与しているものと想定される。

発明の効果

[0019] 本発明の蓄電デバイス用電極は、蓄電デバイスを構成する正極および負極の少なくとも一方の電極に、活物質として、導電性ポリマー（A）と特定のアントラキノン類化合物（B）とを含んでいる。このため、高容量密度、高エネルギー密度を有する、高性能の蓄電デバイスを構成することができる。

[0020] また、上記（A）成分の導電性ポリマーがポリアニリンおよびポリアニリン誘導体の少なくとも一方であると、より容量密度、エネルギー密度がより優れるようになるとともにそれらの容量密度等が安定化するようになる。

[0021] さらに、上記導電性ポリマー（A）と上記アントラキノン類化合物（B）の重量比（A：B）が、50：50～1：99であると、さらに容量密度、エネルギー密度に一層優れるようになる。詳細な機構は明確にはなっていないが、（A）成分と（B）成分の重量比を上記範囲内とすることで、（B）成分のキノン部とアミノ基連結部での電池反応率が向上することから、分子間相互作用による電子移動反応の改善効果があるものと推測される。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]蓄電デバイスの構造を示す断面図である。

[図2]蓄電デバイスの初期の放電過程において推測される1,5-ジアミノアントラキノンの電解重合の挙動を示す説明図である。

[図3]充電電圧上限値を4.0V（左）と、4.3V（右）とした場合の、実施例1,3における容量密度（mAh/g）およびエネルギー密度（mWh/g）の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、以下に記載する説明は、本発明の実施態様の一例であり、本発明は、以下の内容に限定されない。

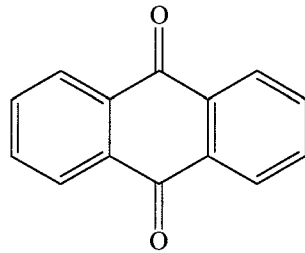
[0024] 本発明の蓄電デバイス用電極は、活物質として下記（A）成分と（B）成分とを含んでいることが最大の特徴である。

（A）導電性ポリマー。

（B）少なくとも2つのアミノ基と下記式（1）で表される構造とを有するアントラキノン類化合物（以下、「アントラキノン類化合物」と略すことがある）。

[0025]

[化2]



… (1)

[0026] 本発明の蓄電デバイス用電極は、蓄電デバイスの正極および負極のいずれにも用いることができるが、とりわけ、蓄電デバイス用正極（以下、単に「正極」と略す場合がある。）として使用することが好ましい。以下、本発明の蓄電デバイス用電極を正極として使用する場合について説明する。

[0027] 本発明の正極は、例えば、図1に示すように、電解質層3と、これを挟んで対向して設けられた正極2と負極4とを有する蓄電デバイスの正極2として用いられる。図1において、1は正極用集電体、5は負極用集電体を示す。

以下、上記正極、電解質層、負極について順に説明する。

[0028] <正極2>

本発明の正極は、上記のように活物質として上記導電性ポリマー（A）と上記アントラキノン類化合物（B）とを含んでいる正極形成材料を用いている。

[0029] [導電性ポリマー（A）]

上記導電性ポリマーは、ポリマー主鎖の酸化反応または還元反応によって生成し、または消失する電荷の変化を補償するために、イオン種がポリマーに挿入し、またはポリマーから脱離することによって、ポリマー自身の導電性が変化する一群のポリマーをいう。

[0030] このようなポリマーにおいて、導電性が高い状態をドーピング状態といい、低い状態を脱ドーピング状態という。導電性を有するポリマーが酸化反応または還元反応によって導電性を失い、絶縁性（すなわち、脱ドーピング状態）となって

も、そのようなポリマーは、酸化還元反応によって、再度可逆的に導電性を有することができるので、このように脱ドーブ状態にある絶縁性のポリマーも、本発明においては、導電性ポリマーの範疇に入れることとする。

[0031] 上記導電性ポリマーの好ましい例としては、例えば、無機酸アニオン、脂肪酸スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、高分子スルホン酸アニオンおよびポリビニル硫酸アニオンからなる群から選ばれた少なくとも1つのプロトン酸アニオンをドーパントとして有するポリマーがあげられる。また、本発明において好ましい別の導電性ポリマーとしては、上記導電性ポリマーを脱ドーブした脱ドーブ状態のポリマーがあげられる。

[0032] 上記導電性ポリマーの具体例としては、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリセレノフェン、ポリイソチアナフテン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリアズレン、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)等の導電性ポリマー系材料、あるいはポリアセン、アセチレンブラック、グラファイト、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラフェン、アセチレンブラック等のカーボン系材料、コバルト酸リチウム、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、リン酸鉄リチウム等の無機系材料等があげられる。なかでも、電気化学的容量が大きいことから、ポリアニリンまたはポリアニリン誘導体が好ましく用いられる。

[0033] 本発明において、上記ポリアニリンとは、アニリンを電解重合させ、または化学酸化重合させて得られるポリマーをいい、ポリアニリン誘導体とは、例えば、アニリンの誘導体を電解重合もしくは化学酸化重合させて得られるポリマーをいう。

[0034] ここで、アニリンの誘導体としては、アニリンの4位以外の位置にアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルコキシアルキル基等の置換基を少なくとも1つ有するものを例示することができる。好ましい具体例としては、例えば、 o -メチルアニリン、 o -エチルアニリン、 o -フェニルアニ

リン、*o*-メトキシアニリン、*o*-エトキシアニリン等の*o*-置換アニリンや、*m*-メチルアニリン、*m*-エチルアニリン、*m*-メトキシアニリン、*m*-エトキシアニリン、*m*-フェニルアニリン等の*m*-置換アニリンがあげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0035] 以下、本発明において、特に断らない限り「アニリンまたはその誘導体」を単に「アニリン」といい、また、「ポリアニリンおよびポリアニリン誘導体の少なくとも一方」を単に「ポリアニリン」という。したがって、導電性ポリマーを構成するポリマーがアニリン誘導体から得られる場合であっても、「導電性ポリアニリン」ということがある。

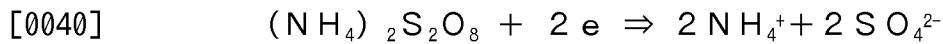
[0036] 本発明において、導電性ポリアニリンは、既によく知られているように、適宜の溶媒中、アニリンをプロトン酸の存在下に電解重合し、又は酸化剤を用いて化学酸化重合させることによって得ることができるが、好ましくは、適宜の溶媒中、プロトン酸の存在下にアニリンを酸化剤にて酸化重合させることによって得ることができる。上記溶媒としては、通常、水が用いられるが、水溶性有機溶媒と水との混合溶媒や、また、水と非極性有機溶媒との混合溶媒も用いられる。この場合には、界面活性剤等を併用することもある。

[0037] 水を溶媒としてアニリンを酸化重合する場合を例にとり、より詳しく説明すれば、アニリンの化学酸化重合は、水中、プロトン酸の存在下に化学酸化剤を用いて行われる。用いる化学酸化剤は、水溶性、水不溶性のいずれでもよい。

[0038] 好ましい酸化剤として、例えば、ペルオキソ二硫酸アンモニウム、過酸化水素、重クロム酸カリウム、過マンガン酸カリウム、塩素酸ナトリウム、硝酸セリウムアンモニウム、ヨウ素酸ナトリウム、塩化鉄等を挙げることができる。

[0039] アニリンの酸化重合のために用いる酸化剤の量は、生成する導電性ポリアニリンの収率に関係し、用いたアニリンを定量的に反応させるには、用いたアニリンのモル数の $(2.5/n)$ 倍モルの酸化剤を用いることが好ましい。但し、 n は、酸化剤自身1分子が還元されるときに必要な電子の数を

表す。従って、例えば、ペルオキシ二硫酸アンモニウムの場合には、下記の反応式から理解されるように、 n は2である。



[0041] しかし、ポリアニリンが過酸化状態になるのを抑制するために、酸化剤の量を用いるアニリンのモル数の $(2.5/n)$ 倍モルよりも若干少なくして用いる場合、さらに、上記アニリンのモル数の $(2.5/n)$ 倍モル量に対して、30～80%の割合を用いる場合もある。

[0042] 導電性ポリアニリンの製造において、プロトン酸は、生成するポリアニリンをドーピングして、導電性にすると共に、アニリンを水中で塩にして水に溶解させるためと、重合反応系のpHを好ましくは1以下の強酸性に保つために用いられる。従って、導電性ポリアニリンの製造において、用いるプロトン酸の量は、上記目的を達成することができれば、特に限定されるものではないが、通常は、アニリンのモル数の1.1～5倍モルの範囲で用いられる。しかし、用いるプロトン酸の量が多すぎるときは、アニリンの酸化重合の後処理において、廃液処理のための費用が不必要に嵩むことから、好ましくは、1.1～2倍モルの範囲で用いられる。かくして、プロトン酸としては、強酸性を有するものが好ましく、好ましくは、酸解離定数 pK_a 値が3.0未満のプロトン酸が好適に用いられる。

[0043] このような酸解離定数 pK_a 値が3.0未満のプロトン酸として、例えば、硫酸、塩酸、硝酸、過塩素酸、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、フッ化水素酸、ヨウ化水素酸等の無機酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸等の脂肪族スルホン酸（又はアルカンスルホン酸）等が好ましく用いられる。また、分子中にスルホン酸基を有するポリマー、即ち、ポリマー・スルホン酸も用いることができる。このようなポリマー・スルホン酸としては、例えば、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアリルスルホン酸、ポリ（アクリルアミド- t -ブチルスルホン酸）、フェノールスルホン酸ノボラック樹脂、ナフィオン（登録商標）に代表されるパーフルオロス

ルホン酸等を挙げることができる。本発明においては、ポリビニル硫酸もプロトン酸として用いることができる。

[0044] しかし、上述した以外にも、例えば、ピクリン酸のようなある種のフェノール類、*m*-ニトロ安息香酸のようなある種の芳香族カルボン酸、ジクロロ酢酸、マロン酸等のようなある種の脂肪族カルボン酸も酸解離定数 pK_a 値が 3.0 未満であるので、導電性ポリアニリンの製造において、プロトン酸として用いられる。

[0045] 上述した種々のプロトン酸のなかでも、テトラフルオロホウ酸やヘキサフルオロリン酸は、非水電解液二次電池における非水電解液の電解質塩の卑金属塩と同じアニオン種を含むプロトン酸であり、例えば、リチウム二次電池の場合であれば、リチウム二次電池における非水電解液の電解質塩のリチウム塩と同じアニオン種を含むプロトン酸であるので、好ましく用いられる。

[0046] また、導電性ポリピロールは、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムのようなアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムやアントラキノンスルホン酸ナトリウムのような有機スルホン酸塩を含むピロールの水溶液中において、適当な化学酸化剤を用いてピロールを化学酸化重合させることによって粉末として得ることができ、また、上記アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムや有機スルホン酸塩を含むピロールの水溶液中において、ステンレス電極を用いるピロールの電解酸化重合によって、陽極に薄膜として得ることができる。このような製造方法において、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムや有機スルホン酸塩は電解質として作用すると共に、アルキルベンゼンスルホン酸アニオンや有機スルホン酸アニオンは、生成したポリピロールのドーパントとして機能して、ポリピロールに導電性を付与する。

[0047] 本発明においては、導電性ポリマーは、前述したように、プロトン酸アニオンにてドーピングされたポリマーであってもよく、また、このように上記プロトン酸アニオンにてドーピングされたポリマーを脱ドーブ処理して得られる脱ドーブ状態のポリマーであってもよい。必要に応じて、上記脱ドーブ状態のポリマーを更に還元処理してもよい。

[0048] 導電性ポリマーを脱ドーブ処理する方法として、例えば、プロトン酸アニオンにてドーピングされてなる導電性ポリマーをアルカリにて中和処理する方法を挙げることができ、また、プロトン酸アニオンにてドーピングされてなる導電性ポリマーを脱ドーブ処理した後、還元処理する方法として、例えば、プロトン酸アニオンにてドーピングされてなる導電性ポリマーをアルカリにて中和処理して脱ドーブし、かくして、得られた脱ドーブされたポリマーを還元剤にて還元処理する方法を挙げることができる。

[0049] プロトン酸アニオンにてドーピングされている導電性ポリマーをアルカリにて中和処理する場合、例えば、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、アンモニア水等のアルカリ水溶液中に導電性ポリマーを投入して、室温下に、又は必要に応じて、50～80℃程度の加温下に、攪拌すればよい。加温下にアルカリ処理することによって、導電性ポリマーの脱ドーブ反応を促進して、短時間で脱ドーブすることができる。

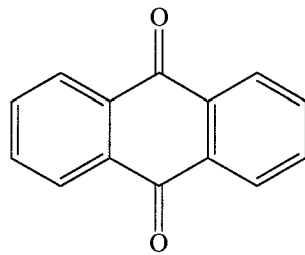
[0050] 一方、上述したように、脱ドーブしたポリマーを還元処理するには、この脱ドーブしたポリマーをヒドラジン-水和物水溶液、フェニルヒドラジン/アルコール溶液、亜二チオン酸ナトリウム水溶液、亜硫酸ナトリウム水溶液等の還元剤溶液中に投入し、室温下、又は必要に応じて、50～80℃程度の加温下に攪拌すればよい。

[0051] [アントラキノン類化合物 (B)]

また、上記 (A) 成分とともに用いられる (B) 成分は、少なくとも2つのアミノ基と下記式 (1) で表される構造とを有するアントラキノン類化合物である。

[0052]

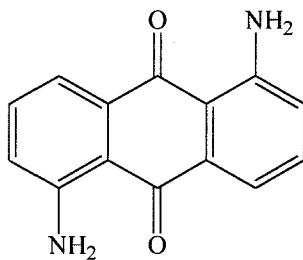
[化3]



… (1)

[0053] このようなアントラキノン類化合物 (B) として具体的には、例えば、下記式 (2) の 1, 5-ジアミノアントラキノン、下記式 (3) の 1, 4-ジアミノアントラキノン、下記式 (4) の 2, 6-ジアミノアントラキノン等が挙げられる。なかでも、1, 5-ジアミノアントラキノンは、パラ位の重合反応が選択的に起こるため重合反応が容易であり、立体構造的にも安定であるため好ましく用いられる。

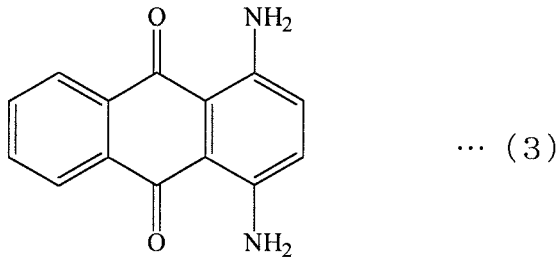
[0054] [化4]



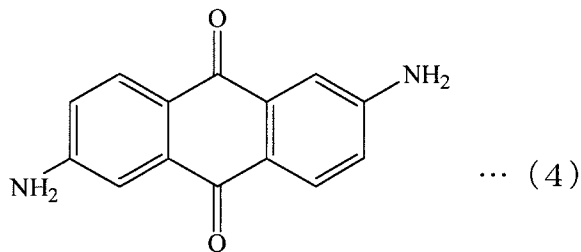
… (2)

[0055]

[化5]



[0056] [化6]



[0057] 上記アントラキノン類化合物 (B) としては、分子量268以下であることが蓄電デバイス作製後の充電過程において電解重合して蓄電デバイスの容量密度等を高めることができることから好ましく、さらに好ましくは253以下である。また、分子量の下限値としては通常223以上である。

[0058] 上記 (B) 成分が電解重合する点については、充電過程においてアミノ基が酸化され、図2に示すように、放電過程において1,5-ジアミノアントラキノンの電解重合の挙動を示すものと考えられる。

[0059] 上記導電性ポリマー (A) と上記アントラキノン類化合物 (B) の重量比 (A : B) が、50 : 50 ~ 1 : 99であることが、容量密度およびエネルギー密度がより向上することから好ましく、さらに好ましくは40 : 60 ~ 10 : 90である。

[0060] 特に (A) 成分をポリアニリンとした場合、(A) : (B) = 1 : 4とな

る付近で、容量密度・エネルギー密度ともに極大を示す。これはモル比換算した場合、アントラキノユニット：ポリアニリン＝約1：1.5と等モルに近いことから、ポリアニリンが、アントラキノンの連結部位およびキノン部位のレドックス反応を促進していると推測される。詳細な機構は不明であるが、ポリアニリンとアントラキノンの連結部の類似構造が電極内での電子移動を効率よく起こしていると考えられる。

[0061] また、上記(A)成分および(B)成分を含む活物質は、正極形成材料全体の0.1～40重量%であることが好ましく、さらに1～30重量%、特に2～20重量%であることが好ましい。活物質が多すぎると導電率の低下による未反応部位が増加し、実容量密度が低下する傾向があり、少なすぎると容量密度の高い蓄電デバイスが得られない傾向にあるからである。

[0062] さらに、正極形成材料としては、上記導電性ポリマー(A)およびアントラキノン類化合物(B)とともに、必要に応じて、バインダー、導電助剤等を適宜配合することができる。

[0063] [導電助剤]

上記導電助剤としては、蓄電デバイスの放電時に印加する電位によって性状の変化しない導電性材料であればよく、例えば、導電性炭素材料、金属材料等があげられ、なかでも、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の導電性カーボンブラックや、炭素繊維、カーボンナノチューブ等の繊維状炭素材料が好ましく用いられ、特に好ましくは導電性カーボンブラックである。

[0064] また、導電助剤は、正極形成材料全体の40～99重量%であることが好ましく、さらに50～95重量%、特に60～90重量%であることが好ましい。導電助剤が多すぎると電極成形性に劣る傾向があり、少なすぎると容量密度の高い蓄電デバイスが得られない傾向にあるからである。

[0065] [バインダー]

上記バインダーとしては、例えば、ポリカルボン酸等のアニオン性材料、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、フッ化ビニリデン、等があげら

れる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。なかでも、ポリテトラフルオロエチレンが好ましく用いられる。

[0066] また、バインダーとしては、正極形成材料全体の0.1～40重量%であることが好ましく、さらに1～30重量%、特に2～20重量%であることが好ましい。バインダーが多すぎると容量密度の高い蓄電デバイスが得られない傾向にあり、少なすぎると電極成形性に劣る傾向が見られるからである。

[0067] 上記正極形成材料を用いて正極を製造するが、正極作製方法としては、例えば、正極形成材料を混合・圧縮成型する方法、正極形成材料に溶媒を加えて塗工する方法等があげられる。具体的には、前者としては、まず、少なくとも導電性ポリマー(A)の粉末とアントラキノン類化合物(B)の粉末とを混合して、複合活物質を調製し、これら複合活物質を含む正極形成材料を乳鉢中で混合した後、圧縮成型機にて集電体上に電極を形成する方法があげられる。上記圧縮成型機としては、例えば、ジャッキ成型機等があげられる。また、後者の方法としては、水に上記正極形成材料を加え、十分に分散させてペーストを調製し、これを集電体上に塗布した後、水を蒸発させることによって、集電体上に活物質等の均一な混合物の複合体としてシート電極を形成する方法があげられる。

[0068] 本発明の電極の空隙率は20～90体積%であることが好ましく、特に好ましくは30～80体積%、さらに好ましくは40～70体積%である。空隙率が小さすぎると、エネルギー密度が低下する傾向がみられ、空隙率が大きすぎると、上記導電助剤やバインダーの分散性が悪くなる傾向がみられる。

[0069] 上記空隙率は、下記の式により計算することができる。

電極の空隙率(%) = { (電極の見かけ体積 - 電極の真体積) / 電極の見かけ体積 } × 100

[0070] 本発明において、上記電極の見かけ体積とは、「電極の電極面積×電極厚み」をいい、具体的には、電極の物質の体積、電極内の空隙の体積、および

電極表面の凹凸部の空間の体積の総和からなる。また、電極の真体積とは、「電極構成材料の体積」をいい、具体的には、電極構成材料の構成重量割合と各構成材料の真密度の値を用いて、電極構成材料全体の平均密度を算出しておき、電極構成材料の重量総和をこの平均密度で除することにより求めることができる。

[0071] 本発明の正極の厚みは、 $1\sim 2000\mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに $10\sim 1000\mu\text{m}$ 、特に $100\sim 900\mu\text{m}$ であることが好ましい、上記正極の厚みは、例えば、先端形状が直径 5mm の平板であるダイヤルゲージ（尾崎製作所社製）を用いて測定し、電極の面に対して 10 点の測定値の平均を求めることにより算出できる。なお、集電体上に正極（多孔質層）が設けられ複合化している場合には、その複合化物の厚みを上記と同様に測定して測定値の平均を求め、この値から集電体の厚みを差し引いて計算することにより正極の厚みが求められる。

[0072] 上記の蓄電デバイス用電極を正極として用いて蓄電デバイスが作製される。前記のように、図1は、本発明の蓄電デバイスの一例を示すものであり、蓄電デバイスは、電解質層3と、これを挟んで対向して設けられた正極2と負極4とを有している。なお、1は正極用集電体、5は負極用集電体である。また、図1は、蓄電デバイスの構造を模式的に示したものであり、各層の厚み等は実際とは異なっている。

[0073] <電解質層3>

先に述べた電解質層3は、電解質により構成されるが、例えば、セパレータに電解液を含浸させてなるシートや、固体電解質からなるシートが好ましく用いられる。固体電解質からなるシートは、それ自体がセパレータを兼ねている。

[0074] 上記電解質は、溶質と、必要に応じて溶媒と各種添加剤とを含むものから構成される。上記溶質としては、例えば、リチウムイオンなどの金属イオンとこれに対する適宜のカウンターイオン、例えば、スルホン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、

ヘキサフルオロヒ素イオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドイオン、ビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミドイオン、ハロゲンイオン等を組み合わせてなるものが好ましく用いられる。上記電解質の具体例としては、 LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiCl 等をあげることができる。

[0075] 上記溶媒としては、例えば、カーボネート類、ニトリル類、アミド類、エーテル類等の少なくとも1種の非水溶媒、すなわち有機溶媒が用いられる。このような有機溶媒の具体例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、アセトニトリル、プロピオニトリル、 N 、 N' -ジメチルアセトアミド、 N -メチル-2-ピロリドン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン等をあげることができる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。なお、上記溶媒に上記溶質が溶解したものを「電解液」ということがある。

[0076] <セパレータ>

また、本発明においては、セパレータを各種の態様で用いることができる。上記セパレータとしては、これを挟んで対向して配設されるものであり、正極と負極の間の電氣的な短絡を防ぐものである。さらに電気化学的に安定であり、イオン透過性が大きく、ある程度の機械強度を有する絶縁性の多孔質シートであればよい。従って、上記セパレータの材料としては、例えば、紙、不織布や、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド等の樹脂からなる多孔性のフィルムが好ましく用いられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0077] <負極4>

先に述べた負極4としては、イオンを挿入・脱離し得る化合物および金属の少なくとも一方（負極活物質）を用いて形成されたものが好ましい。上記負極活物質としては、金属リチウムや、酸化・還元時にリチウムイオンが挿

入・脱離し得る炭素材料や遷移金属酸化物、シリコン、スズなどが好ましく用いられる。なお、負極4の厚みは、正極2の厚みに準ずることが好ましい。

[0078] なお、本発明の蓄電デバイス用電極は、正極2に限定されず、負極4として使用することも可能である。

[0079] <正極用集電体1、負極用集電体5>

ここで図1における正極用集電体1、負極用集電体5について説明する。これら集電体の材料としては、例えば、ニッケル、アルミ、ステンレス、銅等の金属箔や、メッシュ等があげられる。なお、正極用集電体1と負極用集電体5とは、同じ材料で構成されていても、異なる材料で構成されていても差し支えない。

[0080] <蓄電デバイスの製法>

本発明の蓄電デバイスは、上記負極等の材料を用いて、例えば、つぎのようにして作製することができる。すなわち、上記正極と負極との間にセパレータが配置されるように積層し、積層体を作製し、この積層体をアルミニウムラミネートパッケージ等の電池容器内に入れた後、真空乾燥する。つぎに、真空乾燥した電池容器内に電解液を注入し、電池容器であるパッケージを封口することにより、蓄電デバイスを作製することができる。なお、パッケージへの電解液注入等の電池の作製は、グローブボックス中、超高純度アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0081] 本発明の蓄電デバイスは、上記ラミネートセル以外に、フィルム型、シート型、角型、円筒型、ボタン型等種々の形状に形成される。また、蓄電デバイスの正極電極サイズとしては、ラミネートセルであれば1辺が、1～300mmであることが好ましく、特に好ましくは10～50mmであり、負極の電極サイズは1～400mmであることが好ましく、特に好ましくは10～60mmである。負極の電極サイズは、正極電極サイズより、わずかに大きくすることが好ましい。

実施例

[0082] つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。ただし、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

[0083] 実施例、比較例となる蓄電デバイスの作製に先立ち、下記に示す各成分を準備した。

[0084] [導電性ポリマー (A)]

導電性ポリマー (A) として、テトラフルオロホウ酸をドーパントとする導電性ポリアニリン粉末を下記のように調製した。すなわち、イオン交換水 138 g を入れた 300 mL 容量のガラス製ビーカーに、42 重量%濃度のテトラフルオロホウ酸水溶液 (和光純薬工業社製、試薬特級) 84.0 g (0.402 mol) を加え、磁気スターラーにて攪拌しながら、これにアニリン 10.0 g (0.107 mol) を加えた。テトラフルオロホウ酸水溶液にアニリンを加えた当初は、アニリンは、テトラフルオロホウ酸水溶液に油状の液滴として分散していたが、その後、数分以内に水に溶解し、均一で透明なアニリン水溶液になった。このようにして得られたアニリン水溶液を低温恒温槽を用いて -4°C 以下に冷却した。

[0085] つぎに、酸化剤として二酸化マンガン粉末 (和光純薬工業社製、試薬 1 級) 11.63 g (0.134 mol) を、上記アニリン水溶液中に少量ずつ加えて、ビーカー内の混合物の温度が -1°C を超えないようにした。このようにして、アニリン水溶液に酸化剤を加えることによって、アニリン水溶液は直ちに黒緑色に変化した。その後、しばらく攪拌を続けたとき、黒緑色の固体が生成し始めた。

[0086] このようにして、80 分間かけて酸化剤を加えた後、生成した反応生成物を含む反応混合物を冷却しながら、さらに 100 分間攪拌した。その後、ブフナー漏斗と吸引瓶を用いて、得られた固体を No. 2 濾紙 (ADVANT EC 社製) にて吸引濾過して、粉末を得た。この粉末を約 2 mol/L のテトラフルオロホウ酸水溶液中にて磁気スターラーを用いて攪拌洗浄した。ついで、アセトンにて数回、攪拌洗浄し、これを減圧濾過した。得られた粉末を室温 (25°C) で 10 時間真空乾燥することにより、テトラフルオロホウ

酸をドーパントとする導電性ポリアニリン（以下、単に「導電性ポリアニリン」という）12.5gを得た。この導電性ポリアニリンは鮮やかな緑色粉末であった。

[0087]（導電性ポリアニリン粉末の電導度）

上記導電性ポリアニリン粉末130mgを瑪瑙製乳鉢で粉碎した後、赤外スペクトル測定用KBr錠剤成形器を用い、75MPaの圧力下に10分間真空加圧成形して、厚み720 μ mの導電性ポリアニリンのディスクを得た。ファン・デル・ポー法による4端子法電導度測定にて測定した上記ディスクの電導度は、19.5S/cmであった。

[0088]（脱ドーパ状態の導電性ポリアニリン粉末の調製）

上記により得られたドーパ状態である導電性ポリアニリン粉末を、2mol/L水酸化ナトリウム水溶液中に入れ、3Lセパラブルフラスコ中にて30分間攪拌し、中和反応によりドーパントのテトラフルオロホウ酸を脱ドーパした。濾液が中性になるまで脱ドーパしたポリアニリンを水洗した後、アセトン中で攪拌洗浄し、ブフナー漏斗と吸引瓶を用いて減圧濾過し、No.2濾紙上に、脱ドーパしたポリアニリン粉末を得た。これを室温下、10時間真空乾燥して、茶色の脱ドーパ状態のポリアニリン粉末を得た。

[0089]（還元脱ドーパ状態のポリアニリン粉末の調製）

つぎに、フェニルヒドラジンのメタノール水溶液中に、この脱ドーパ状態のポリアニリン粉末を入れ、攪拌下30分間還元処理を行った。ポリアニリン粉末の色は、還元により、茶色から灰色に変化した。反応後、メタノール洗浄、アセトン洗浄し、濾別後、室温下真空乾燥し、還元脱ドーパ状態のポリアニリンを得た。

アセトンを溶媒として用いた、光散乱法による上記粒子のメディアン径は13 μ mであった。

[0090]（還元脱ドーパ状態のポリアニリン粉末の電導度）

上記還元脱ドーパ状態のポリアニリン粉末130mgを瑪瑙製乳鉢で粉碎した後、赤外スペクトル測定用KBr錠剤成形器を用い、75MPaの圧力

下に10分間真空加圧成形して、厚み720 μm の還元脱ドーブ状態のポリアニリンのディスクを得た。ファン・デル・ポア法による4端子法電導度測定にて測定した上記ディスクの電導度は、 $5.8 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ であった。これより、ポリアニリン化合物は、イオンの挿入・脱離により導電性の変化する活物質化合物であるといえる。

[0091] [アントラキノン類化合物 (B)]

1,5-ジアミノアントラキノン (東京化成工業社製、1,5-diaminoanthraquinone) を準備した。

[0092] [負極材料の準備]

厚み0.05mmの圧延リチウムホイル (本城金属社製) を準備した。

[0093] [電解液の準備]

1モル/ dm^3 濃度の六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) のエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート溶液 (体積比率1対1) (キシダ化学社製、LGB-00022) を準備した。

[0094] [セパレータの準備]

セパレータ不織布 (ニッポン高度紙工業社製、TF40-50) を準備した。

[0095] [集電体]

正極用集電体として、厚み30 μm のアルミ箔を準備し、負極用集電体として、厚み180 μm のステンレスメッシュを準備した。

[0096] [実施例1]

<上記(A)と(B)とを用いて正極を製造>

上記ポリアニリン粉末(A)と1,5-ジアミノアントラキノン(B)の重量比(A:B)を1:1で混合した複合活物質と、導電助剤であるアセチレンブラック (電気化学工業社製、デンカブラック) と、バインダーであるポリテトラフルオロエチレン (ダイキン工業社製、F-302) とを、重量比で、複合活物質:導電助剤:バインダーが10:80:10の割合で、メノウ乳鉢中で混合した後、圧縮成型(4kN)にてアルミメッシュ集電体上

に複合電極を形成した。この電極層の厚み（集電体を含まない）は、700～800 μmで重量は約50mgであった。

[0097] 上記正極、負極、セパレータは、すべて真空乾燥機で80℃2時間の乾燥処理を行った直後にグローブボックス内に入れた。そして、負極、セパレータ、正極の順に負極と正極とが接触しない様に組み合わせてアルミニウムラミネートフィルムで挟み、ヒートシールした。電解液を添加したのち、ヒートシールすることで密閉してラミネートセルリチウム二次電池を作製した。

[0098] <リチウム二次電池の特性>

（理論容量密度の算出方法）

電極の活物質の理論容量密度（mAh/g）は、次の式（5）で算出することができる。

[0099] [数1]

$$\text{理論容量密度 (mAh/g)} = 26950 \times \left(\frac{\text{反応関与電子数}}{\text{分子量}} \right) \quad \dots (5)$$

[0100] 例えば、ポリアニリンの理論容量密度を算出する場合、ポリアニリンの分子量（高分子の場合はモノマーユニットの分子量）は92g、ドーパ率は0.5が最大であることが知られているため、反応関与電子数はドーパ率を50%として0.5個である。これを上記式（5）にあてはめると、理論容量密度は144mAh/gである。

[0101] （容量密度・エネルギー密度の測定方法）

組み立てたリチウム二次電池の特性は、電池充放電装置（北斗電工社製、SD8）を用いて、定電流一定電圧充電／定電流放電モードにて行なった。特に断らない限りは4.0V定電圧で電流値が0.2C相当の20%に減衰するまで充電を行って、これを1充電とし、ついで0.2Cに相当する電流値で電圧が2.0Vに到達するまで放電を行って、これらを1充放電サイクルとした。これを繰り返し行い、充放電サイクル3回目の放電容量に対して、正極活物質あたりの実測容量密度（mAh/g）および実測エネルギー密

度 (mWh/g) を測定した。

ここで0.2Cとは、5時間率を示しており、5時間率とは、電池を充電あるいは放電するのに5時間を要する電流値という意味である。

[0102] また、実測容量密度／理論容量密度の値を後記の表1に併せて示した。この値が1を越えるものであると理論値よりも優れた容量密度が得られるものであり、この値が高くなればなるほど、活物質あたりの実測容量密度が上がるため、コンパクトな二次電池を作製することができるようになる。

[0103] 上記リチウム二次電池について、実測容量密度は269mAh/g、実測エネルギー密度は697mWh/gであった。

[0104] [実施例2および3]

つぎに、上記実施例1のポリアニリン粉末(A)と1,5-ジアミノアントラキノン(B)の重量比(A:B)を表1に示す割合で配合する以外は、実施例1と同様にして実施例2および3のリチウム二次電池を作製した。

[0105] [実施例4]

上記実施例1の(B)成分を1,4-ジアミノアントラキノンに代えた以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0106] [実施例5]

上記実施例1の(B)成分を2,6-ジアミノアントラキノンに代えた以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0107] [比較例1]

ポリアニリン粉末(A)を含まず、1,5-ジアミノアントラキノン(B)のみを含む以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0108] [比較例2]

ポリアニリン粉末(A)のみを含み、(B)成分を含まない以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0109] [比較例3]

ポリアニリン粉末(A)を含まず、アントラキノン(アミノ基なし)のみを含む以外は、実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0110] 〔比較例 4〕

上記実施例 1 の (B) 成分をアントラキノン (アミノ基なし) に代えた以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0111] 〔比較例 5〕

ポリアニリン粉末 (A) を含まず、1, 4-ジアミノアントラキノンのみを含む以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0112] 〔比較例 6〕

ポリアニリン粉末 (A) を含まず、2, 6-ジアミノアントラキノンのみを含む以外は、実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

[0113] このようにして得られた実施例・比較例のリチウム二次電池を用い、実施例 1 と同様に、そのリチウム二次電池の特性を測定・評価した。これらの結果を併せて下記の表 1 に示す。

[0114]

[表1]

	アントラキノン類	A:B (重量比)	理論容量密度 (mAh/g)	実測容量密度 (mAh/g)	実測 エネルギー密度 (mWh/g)	実測容量密度/ 理論容量密度
実施例 1	1,5-ジアミノ アントラキノン(B)	1:1	186.1	269	697	1.44
実施例 2	1,5-ジアミノ アントラキノン(B)	4:1	162.7	236	683	1.45
実施例 3	1,5-ジアミノ アントラキノン(B)	1:4	209.4	278	684	1.33
実施例 4	1,4-ジアミノ アントラキノン(B)	1:1	186.1	238	615	1.28
実施例 5	2,6-ジアミノ アントラキノン(B)	1:1	186.1	240	645	1.29
比較例 1	1,5-ジアミノ アントラキノン(B)	0:1	224.9	250	539	1.11
比較例 2	—	1:0	147.2	150	523	1.02
比較例 3	アントラキノン	0:1	257.3	248	544	0.96
比較例 4	アントラキノン	1:1	202.3	225	591	1.11
比較例 5	1,4-ジアミノ アントラキノン(B)	0:1	224.9	250	586	1.11
比較例 6	2,6-ジアミノ アントラキノン(B)	0:1	224.9	228	529	1.01

[0115] 上記の表1の結果より、いずれの実施例も、実測容量密度/理論容量密度の値が約1.3以上であり、理論容量よりも約1.3倍以上大きな放電容量を得ることができるものであった。また、アントラキノン骨格の重合反応により駆動電圧も上昇し、エネルギー密度もアントラキノンもしくはポリアニリンのみを活物質に用いた電極（比較例1～3, 5, 6）よりも大きい600 mWh/g以上の値が得られた。

そして、比較例3, 4においては、理論容量に従った特性を示すのみであった。これは、実施例がアントラキノン類化合物(B)のアミノ基での重合反応が生じるため、反応電子数が増大するとともにポリアニリンと優れた相

相互作用が得られるのに対し、比較例 3, 4 のアントラキノンにはアミノ基がないことから、重合反応が生じずポリアニリンとの相互作用も得られないためであると推測される。

[0116] 上記のアントラキノン類化合物 (B) のアミノ基での重合反応が生じる機構については、重合度を上げることで電池反応に関与する連結部分が増えることから反応部が多くなり、さらに容量密度、エネルギー密度が向上することになる。この点、実施例 1 および 3 の上記容量密度・エネルギー密度の測定において、充電電圧上限を 4.0 V から 4.3 V に上げ測定を行ったところ、図 3 に示すように、双方ともに 4.3 V に上げた系が容量密度・エネルギー密度ともに高くなることが確認された。このことから、(B) 成分のアミノ基での重合反応が生じているものと推定される。

[0117] なお、上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

産業上の利用可能性

[0118] 本発明の蓄電デバイスは、リチウム二次電池等の蓄電デバイスとして好適に使用できる。また、本発明の蓄電デバイスは、従来の二次電池と同様の用途に使用でき、例えば、携帯型 PC、携帯電話、携帯情報端末 (PDA) 等の携帯用電子機器や、ハイブリッド電気自動車、電気自動車、燃料電池自動車等の駆動用電源に広く用いられる。

符号の説明

- [0119] 1 正極用集電体
2 正極
3 電解質層
4 負極
5 負極用集電体

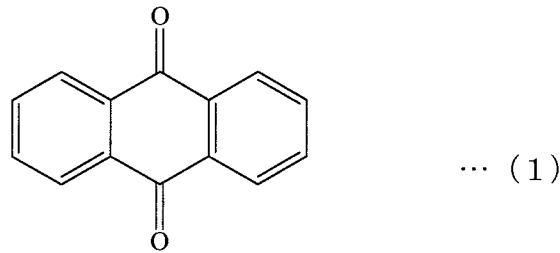
請求の範囲

[請求項1] 蓄電デバイスを構成する正極および負極の少なくとも一方の電極に、活物質として下記（A）成分と（B）成分とを含んでいることを特徴とする蓄電デバイス用電極。

（A）導電性ポリマー。

（B）少なくとも2つのアミノ基と下記式（1）で表される構造とを有するアントラキノン類化合物。

[化1]



[請求項2] 上記（A）成分の導電性ポリマーがポリアニリンおよびポリアニリン誘導体の少なくとも一方である請求項1記載の蓄電デバイス用電極。

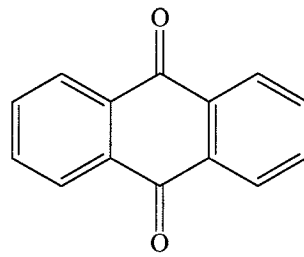
[請求項3] 上記導電性ポリマー（A）と上記アントラキノン類化合物（B）との重量比（A：B）が、50：50～1：99であることを特徴とする請求項1または2に記載の蓄電デバイス用電極。

[請求項4] 少なくとも下記（A）の粉末と下記（B）の粉末とを混合し、これを活物質として用いることを特徴とする蓄電デバイス用電極の製法。

（A）導電性ポリマー。

（B）少なくとも2つのアミノ基と下記式（1）で表される構造とを有するアントラキノン類化合物。

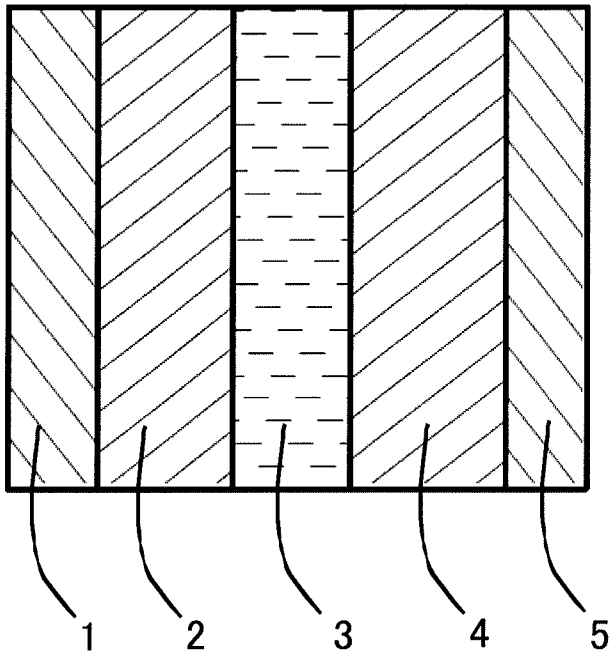
[化2]



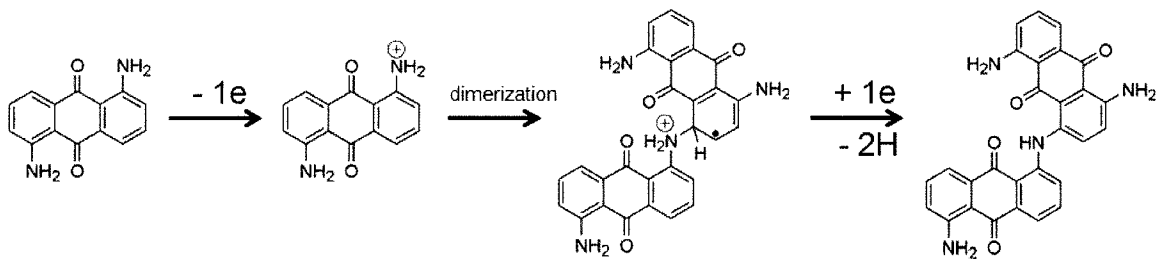
… (1)

[請求項5] 請求項1～3のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用電極を用いたことを特徴とする蓄電デバイス。

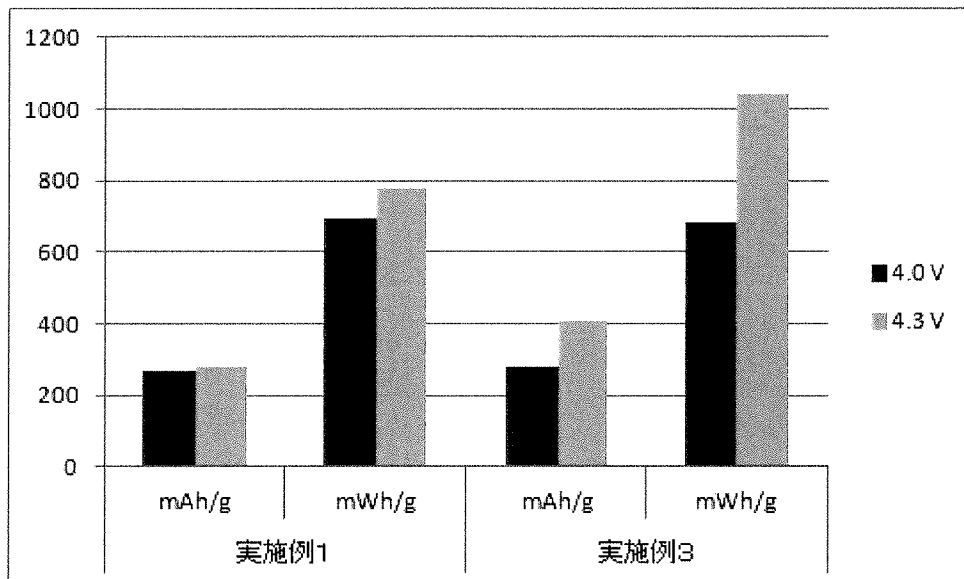
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/067096

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/60(2006.01)i, H01M4/1399(2010.01)i, H01M4/36(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, H01M4/1399, H01M4/36, H01G11/48

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-185759 A (NEC Corp.), 09 July 1999 (09.07.1999), claims 1 to 7; paragraphs [0044] to [0047], [0058], [0062] & US 6277518 B1 & EP 924782 A1 & DE 69837190 D	1-5 1-5
X Y	JP 2002-157995 A (Sanyo Electric Co., Ltd., Sanyo Electronic Components Co., Ltd.), 31 May 2002 (31.05.2002), paragraphs [0011] to [0019] (Family: none)	1, 3-5 2

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
24 July, 2014 (24.07.14)

Date of mailing of the international search report
05 August, 2014 (05.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/067096

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-126610 A (NEC Corp.), 11 May 1999 (11.05.1999), claims 1 to 7; paragraphs [0013] to [0061], [0091] to [0098] & EP 911893 A1 & DE 69811819 D	1-5

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, H01M4/1399(2010.01)i, H01M4/36(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, H01M4/1399, H01M4/36, H01G11/48		
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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 11-185759 A（日本電気株式会社）1999.07.09, 【請求項1】 -	1-5
Y	【請求項7】、【0044】 - 【0047】、【0058】、【0062】 & US 6277518 B1 & EP 924782 A1 & DE 69837190 D	1-5
X	JP 2002-157995 A（三洋電機株式会社、三洋電子部品株式会社）	1, 3-5
A	2002.05.31, 【0011】 - 【0019】（ファミリーなし）	2
Y	JP 11-126610 A（日本電気株式会社）1999.05.11, 【請求項1】 -	1-5
	【請求項7】、【0013】 - 【0061】、【0091】 - 【009	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 24.07.2014	国際調査報告の発送日 05.08.2014	
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） 瀧 恭子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 3 5 5 9

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
	<p>8】 & EP 911893 A1 & DE 69811819 D</p>	