(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
2021年6月24日(24.06.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/124651 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/40 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01G 11/06 (2013.01)
H01G 11/30 (2013.01)
H01G 11/62 (2013.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/037933

(22) 国際出願日： 2020年10月7日(07.10.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-227631 2019年12月17日(17.12.2019) JP
特願 2019-227638 2019年12月17日(17.12.2019) JP

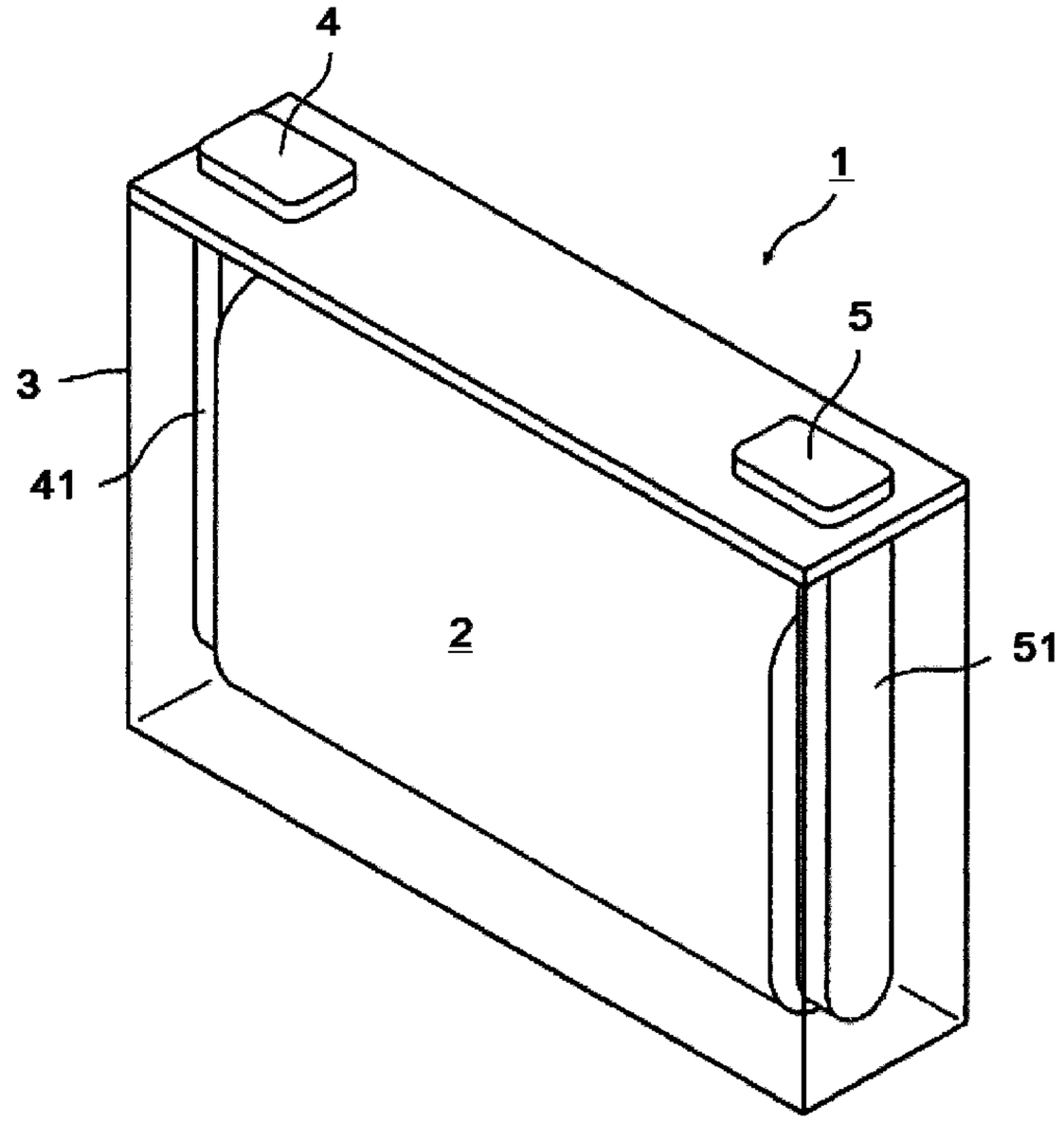
(71) 出願人: 株式会社ＧＳユアサ (**GS YUASA INTERNATIONAL LTD.**) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 山梶　正樹 (**YAMAKAJI, Masaki**); 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地 株式会社ＧＳユアサ内 Kyoto (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) **Title:** NON-AQUEOUS ELECTROLYTE POWER STORAGE ELEMENT AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称： 非水電解質蓄電素子及びその製造方法



(57) **Abstract:** One aspect of the present invention is a non-aqueous electrolyte power storage element comprising: a negative electrode having a lithium alloy; and a non-aqueous electrolyte including a fluorinated solvent, wherein the lithium alloy contains silver, and the content of the silver is 3-20 mass% with respect to the total content of lithium and the silver in the lithium alloy. Another aspect of the present invention is a non-aqueous electrolyte power storage element comprising: a negative electrode having a lithium alloy; and a non-aqueous electrolyte including a fluorine-containing

［続葉有］

WO 2021/124651 A1

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

lithium salt, wherein the lithium alloy contains silver, and the content of the silver is 3-20 mass% with respect to the total content of lithium and the silver in the lithium alloy.

(57) 要約：本発明の一態様は、リチウム合金を有する負極、及びフッ素化溶媒を含む非水電解質を備え、上記リチウム合金が銀を含有し、上記リチウム合金におけるリチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量が３質量％以上２０質量％以下である非水電解質蓄電素子である。本発明の他の一態様は、リチウム合金を有する負極、及びフッ素を含有するリチウム塩を含む非水電解質を備え、上記リチウム合金が銀を含有し、上記リチウム合金におけるリチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量が３質量％以上２０質量％以下である非水電解質蓄電素子である。

明　細　書

発明の名称 ： 非水電解質蓄電素子及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質蓄電素子及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池は、エネルギー密度の高さから、パーソナルコンピュータ、通信端末等の電子機器、自動車等に多用されている。上記非水電解質二次電池は、一般的には、セパレータで電気的に隔離された一対の電極と、この電極間に介在する非水電解質とを有し、両電極間でイオンの受け渡しを行うことで充放電するよう構成される。また、非水電解質二次電池以外の非水電解質蓄電素子として、リチウムイオンキャパシタや電気二重層キャパシタ等のキャパシタも広く普及している。

[0003] 非水電解質蓄電素子に用いられる高エネルギー密度を有する負極活物質として、金属リチウムが知られている。しかし、負極活物質に金属リチウムが用いられた非水電解質蓄電素子においては、充電の際に負極表面で金属リチウムが樹枝状に析出することがある（以下、樹枝状の形態をした金属リチウムを「デンドライト」という。）。このデンドライトが成長しセパレータを貫通して正極と接触すると、短絡を引き起こす。このため、負極活物質として金属リチウムを有する非水電解質蓄電素子は、充放電の繰り返しによって短絡が発生しやすいという不都合を有する。このデンドライトの成長を抑制する技術として、リチウム合金を負極活物質に用いることが提案されている（特許文献１から３参照）。

[0004] 具体的に特許文献１には、負極がリチウムとリチウムに固溶可能な金属との固溶体の合金であることを特徴とする非水電解液二次電池の発明が記載されている。特許文献１の実施例においては、リチウムに固溶可能な金属として亜鉛、マグネシウム及び銀が使用されており、いずれのリチウム合金を用

いた場合も、同様に充放電サイクル特性が改善された結果が示されている。この特許文献１の実施例では、非水溶媒としてプロピレンカーボネートと１，２－ジメトキシエタンとの等体積混合溶媒が用いられている。また、この特許文献１の実施例では、非水電解質として、プロピレンカーボネートと１，２－ジメトキシエタンとの等体積混合溶媒に過塩素酸リチウムを溶解した非水電解液が用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平５－４７３８１号公報

特許文献2：特開平７－２２０１７号公報

特許文献3：特開昭６１－７４２５８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 非水電解質蓄電素子においては、高電位下で生じる非水電解質の酸化分解の抑制などのため、フッ素化カーボネート等のフッ素化溶媒を用いることが検討されている。しかし、フッ素化溶媒を含む非水電解質が用いられた非水電解質蓄電素子の場合、上記特許文献１のように単にリチウムに固溶可能な金属と金属リチウムとのリチウム合金を負極活物質として用いても、短絡の発生は十分に抑制することができない場合があることを発明者らは知見した。

[0007] 非水電解質蓄電素子においては、一般に、電解質塩として、耐酸化性、溶解性、リチウムイオンの解離性等が良好である、フッ素を含有するリチウム塩が用いられることが多い。しかし、フッ素を含有するリチウム塩を含む非水電解質が用いられた非水電解質蓄電素子の場合、上記特許文献１のように単にリチウムに固溶可能な金属と金属リチウムとのリチウム合金を負極活物質として用いても、短絡の発生は十分に抑制することができない場合があることを発明者らは知見した。

[0008] 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものである。

[0009] 本発明の目的の一つは、フッ素化溶媒を含む非水電解質を備える非水電解質蓄電素子において、短絡の発生が抑制された非水電解質蓄電素子、及びこのような非水電解質蓄電素子の製造方法を提供することである。

[0010] 本発明の他の目的の一つは、フッ素を含有するリチウム塩を含む非水電解質を備える非水電解質蓄電素子において、短絡の発生が抑制された非水電解質蓄電素子、及びこのような非水電解質蓄電素子の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の一態様は、リチウム合金を有する負極、及びフッ素化溶媒を含む非水電解質を備え、上記リチウム合金が銀を含有し、上記リチウム合金におけるリチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量が３質量％以上２０質量％以下である非水電解質蓄電素子である。

[0012] 本発明の他の一態様は、リチウム合金を有する負極、及びフッ素を含有するリチウム塩を含む非水電解質を備え、上記リチウム合金が銀を含有し、上記リチウム合金におけるリチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量が３質量％以上２０質量％以下である非水電解質蓄電素子である。

[0013] 本発明の他の一態様は、リチウム合金を有する負極を準備すること、及びフッ素化溶媒を含む非水電解質を準備することを備え、上記リチウム合金が銀を含有し、上記リチウム合金におけるリチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量が３質量％以上２０質量％以下である非水電解質蓄電素子の製造方法である。

[0014] 本発明の他の一態様は、リチウム合金を有する負極を準備すること、及びフッ素を含有するリチウム塩を含む非水電解質を準備することを備え、上記リチウム合金が銀を含有し、上記リチウム合金におけるリチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量が３質量％以上２０質量％以下である非水電解質蓄電素子の製造方法である。

発明の効果

[0015] 本発明の一態様によれば、フッ素化溶媒を含む非水電解質を備える非水電解質蓄電素子において、短絡の発生が抑制された非水電解質蓄電素子、及びこのような非水電解質蓄電素子の製造方法を提供することができる。

[0016] 本発明の他の一態様によれば、フッ素を含有するリチウム塩を含む非水電解質を備える非水電解質蓄電素子において、短絡の発生が抑制された非水電解質蓄電素子、及びこのような非水電解質蓄電素子の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図１は、本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子を示す外観斜視図である。

[図2]図２は、本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子を複数個集合して構成した蓄電装置を示す概略図である。

[図3]図３は、実施例及び比較例の非水電解質蓄電素子における短絡が生じるまでのサイクル数を示すグラフである。

[図4]図４は、実施例１の非水電解質蓄電素子の充放電サイクル試験におけるサイクル毎の充電電気量を示すグラフである。

[図5]図５は、実施例１及び比較例１１の非水電解質蓄電素子の１サイクル目の充放電曲線である。

発明を実施するための形態

[0018] 初めに、本明細書によって開示される非水電解質蓄電素子及び非水電解質蓄電素子の製造方法の概要について説明する。

[0019] 本発明の一態様に係る非水電解質蓄電素子は、リチウム合金を有する負極、及びフッ素化溶媒を含む非水電解質を備え、上記リチウム合金が銀を含有し、上記リチウム合金におけるリチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量が３質量％以上２０質量％以下である非水電解質蓄電素子である。

[0020] 当該非水電解質蓄電素子は、フッ素化溶媒を含む非水電解質を備えているにも拘らず、デンドライトの成長による短絡の発生が抑制されている。この理由は定かではないが、以下の理由が推測される。特許文献１の段落［００

０８］、［００２０］等には、リチウム中に金属を固溶させることによりリチウムの結晶組織が変化して、析出が起こる活性点が多く存在するようになり、これにより充電時においてリチウムは緻密に析出し、樹枝状の成長が抑制されると記載されている。このような理論に基づけば、リチウム中に固溶させた金属の種類及び非水溶媒の種類には影響せず、同様の効果が生じるとも考えられる。実際に特許文献１の実施例においては、固溶させた金属種による効果の差異は見受けられない。一方、デンドライトの成長に影響を与える他の要因の一つに、負極表面に形成されるＬｉＦを含む皮膜の存在が挙げられる。この皮膜はフッ素化溶媒等に由来するものであり、デンドライトの成長を抑制させる方向に働くが、負極にリチウム合金を用いた場合、リチウム合金の種類によっては、負極表面に形成される上記皮膜が不均質になりやすい場合があると考えられる。このような場合、皮膜の不均質な部分への金属リチウムの析出が生じやすいため、充放電の条件等によってはデンドライトの成長が十分には抑制され難いと推測される。これに対し、負極に用いられるリチウム合金が銀を含有し、リチウム合金におけるリチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量が３質量％以上２０質量％以下である場合、充放電時に銀の酸化還元反応が実質的に生じないためか、負極表面に形成されるフッ素化溶媒等由来の皮膜が均質性の高いものになりやすく、デンドライトの成長が十分に抑制され、短絡が生じ難くなると推測される。また、本発明の一態様に係る非水電解質蓄電素子は、リチウム合金におけるリチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量が２０質量％以下であり、リチウムの含有量が多いため、十分に高いエネルギー密度を有する。さらに、当該非水電解質蓄電素子においては、デンドライトの成長が抑制されるため、充放電効率の低下が小さく十分な放電が可能である。

[0021] 本発明の他の一態様に係る非水電解質蓄電素子は、リチウム合金を有する負極、及びフッ素を含有するリチウム塩を含む非水電解質を備え、上記リチウム合金が銀を含有し、上記リチウム合金におけるリチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量が３質量％以上２０質量％以下である非水電解質蓄

電素子である。

[0022] 当該非水電解質蓄電素子は、フッ素を含有するリチウム塩を含む非水電解質を備えているにも拘らず、デンドライトの成長による短絡の発生が抑制されている。この理由は定かではないが、以下の理由が推測される。特許文献１の段落［０００８］、［００２０］等には、リチウム中に金属を固溶させることによりリチウムの結晶組織が変化して、析出が起こる活性点が多く存在するようになり、これにより充電時においてリチウムは緻密に析出し、樹枝状の成長が抑制されると記載されている。このような理論に基づけば、リチウム中に固溶させた金属の種類及び電解質塩の種類には影響せず、同様の効果が生じるとも考えられる。実際に特許文献１の実施例においては、固溶させた金属種による効果の差異は見受けられない。一方、デンドライトの成長に影響を与える他の要因の一つに、負極表面に形成されるＬｉＦを含む皮膜の存在が挙げられる。この皮膜はフッ素を含有するリチウム塩等に由来するものであり、デンドライトの成長を抑制させる方向に働くが、負極にリチウム合金を用いた場合、リチウム合金の種類によっては、負極表面に形成される上記皮膜が不均質になりやすい場合があると考えられる。このような場合、皮膜の不均質な部分への金属リチウムの析出が生じやすいため、充放電の条件等によってはデンドライトの成長が十分には抑制され難いと推測される。これに対し、負極に用いられるリチウム合金が銀を含有し、リチウム合金における銀の含有量が３質量％以上２０質量％以下である場合、充放電時に銀の酸化還元反応が実質的に生じないためか、負極表面に形成されるフッ素を含有するリチウム塩等由来の皮膜が均質性の高いものになりやすく、デンドライトの成長が十分に抑制され、短絡が生じ難くなると推測される。また、本発明の一態様に係る非水電解質蓄電素子は、リチウム合金における銀の含有量が２０質量％以下であり、リチウムの含有量が多いため、十分に高いエネルギー密度を有する。さらに、当該非水電解質蓄電素子においては、デンドライトの成長が抑制されるため、充放電効率の低下が小さく十分な放電が可能である。

[0023] 負極中のリチウム合金（負極活物質）を構成する原子の組成比は、次の方法により放電状態としたリチウム合金における組成比をいう。まず、非水電解質蓄電素子を、０．０５Ｃの電流で通常使用時の充電終止電圧となるまで定電流充電し、満充電状態とする。３０分の休止後、０．０５Ｃの電流で通常使用時の下限電圧まで定電流放電する。非水電解質蓄電素子を解体し、負極を取り出す。取り出した負極からリチウム合金を採取する。

[0024] なお、「通常使用時」とは、当該非水電解質蓄電素子について推奨され、又は指定される充電条件を採用して当該非水電解質蓄電素子を使用する場合をいう。例えば、当該非水電解質蓄電素子のための充電器が用意されている場合は、その充電器を適用して当該非水電解質蓄電素子を使用する場合をいう。

[0025] 本発明の一態様に係る非水電解質蓄電素子においては、通常使用時の充電終止電圧における正極電位が４．３０Ｖ　ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$以上であることが好ましい。通常使用時の充電終止電圧における正極電位が４．３０Ｖ　ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$以上である場合、非水電解質の酸化分解が生じやすくなる傾向があり、フッ素化溶媒及び／又はフッ素を含有するリチウム塩を用いる必要性が高まるため、本発明の有用性が高まる。また、通常使用時の充電終止電圧における正極電位が４．３０Ｖ　ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$以上である場合、負極活物質としてリチウム合金を用いたことと相まって、高いエネルギー密度を有する非水電解質蓄電素子を提供することができる。

[0026] 本発明の一態様に係る非水電解質蓄電素子は、リチウム遷移金属複合酸化物を有する正極を備え、上記リチウム遷移金属複合酸化物が、α－ＮａＦｅＯ$_2$型の結晶構造を有し、遷移金属としてニッケル又はマンガンを含み、遷移金属（Ｍｅ）に対するリチウム（Ｌｉ）のモル比（Ｌｉ／Ｍｅ）が１超であることが好ましい。このようなリチウム遷移金属複合酸化物は、電気容量の大きい正極活物質であり、これを有する正極を備えた非水電解質蓄電素子は高い電流密度で使用されることが多い。通常、非水電解質蓄電素子の通常使用時における電流密度が高い場合、デンドライトは成長しやすい。従って、

上記リチウム遷移金属複合酸化物を有する正極を備える非水電解質蓄電素子の場合、短絡の発生を抑制するという効果がより顕著に享受できる。

[0027] なお、正極活物質を構成する原子の組成比は、充放電を行っていない正極活物質、あるいは次の方法により完全放電状態とした正極活物質における組成比をいう。まず、非水電解質蓄電素子を、０．０５Ｃの電流で通常使用時の充電終止電圧となるまで定電流充電し、満充電状態とする。３０分の休止後、０．０５Ｃの電流で通常使用時の下限電圧まで定電流放電する。非水電解質蓄電素子を解体し、正極を取り出し、金属リチウム電極を対極とした試験電池を組み立て、正極合剤１ｇあたり１０ｍＡの電流値で、正極電位が２．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）となるまで定電流放電を行い、正極を完全放電状態に調整する。試験電池を解体し、正極を取り出す。取り出した正極から、正極活物質の酸化物を採取する。

[0028] 上記リチウム合金が実質的にリチウム及び銀からなることが好ましい。金属リチウムに対して銀以外の元素が実質的に含有されていないことにより、金属リチウムと同等程度の低い負極電位での放電が可能となり、高いエネルギー密度を発揮することができる。また、リチウム合金が実質的にリチウム及び銀からなる場合、リチウムの含有割合を高めることができ、電気容量を大きくすることができる。

[0029] 本発明の一態様に係る非水電解質蓄電素子の製造方法は、リチウム合金を有する負極を準備すること、及びフッ素化溶媒を含む非水電解質を準備することを備え、上記リチウム合金が銀を含有し、上記リチウム合金におけるリチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量が３質量％以上２０質量％以下である非水電解質蓄電素子の製造方法である。

[0030] 当該製造方法によれば、フッ素化溶媒を含む非水電解質を備え、短絡の発生が抑制された非水電解質蓄電素子を製造することができる。

[0031] 本発明の他の一態様に係る非水電解質蓄電素子の製造方法は、リチウム合金を有する負極を準備すること、及びフッ素を含有するリチウム塩を含む非水電解質を準備することを備え、上記リチウム合金が銀を含有し、上記リチ

ウム合金におけるリチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量が３質量％以上２０質量％以下である非水電解質蓄電素子の製造方法である。

[0032] 当該製造方法によれば、フッ素を含有するリチウム塩を含む非水電解質を備え、短絡の発生が抑制された非水電解質蓄電素子を製造することができる。

[0033] 以下、本発明の一実施形態に係非水電解質蓄電素子、及び非水電解質蓄電素子の製造方法について、順に説明する。

[0034] ＜非水電解質蓄電素子＞

本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子は、正極、負極及び非水電解質を有する。以下、非水電解質蓄電素子の一例として、非水電解質二次電池（以下、単に「二次電池」ともいう。）について説明する。上記正極及び負極は、通常、セパレータを介して積層又は巻回により交互に重畳された電極体を形成する。この電極体は容器に収納され、この容器内に非水電解質が充填される。上記非水電解質は、正極と負極との間に介在する。また、上記容器としては、二次電池の容器として通常用いられる公知の金属容器、樹脂容器等を用いることができる。

[0035] （正極）

正極は、正極基材、及びこの正極基材に直接又は中間層を介して配される正極活物質層を有する。

[0036] 正極基材は、導電性を有する。「導電性」を有するとは、ＪＩＳ－Ｈ－０５０５（１９７５年）に準拠して測定される体積抵抗率が10^{7}Ω・ｃｍ以下であることを意味し、「非導電性」とは、上記体積抵抗率が10^{7}Ω・ｃｍ超であることを意味する。正極基材の材質としては、アルミニウム、チタン、タンタル、ステンレス鋼等の金属又はそれらの合金が用いられる。これらの中でも、耐電位性、導電性の高さ及びコストのバランスからアルミニウム及びアルミニウム合金が好ましい。また、正極基材の形成形態としては、箔、蒸着膜等が挙げられ、コストの面から箔が好ましい。つまり、正極基材としてはアルミニウム箔が好ましい。なお、アルミニウム又はアルミニウム合金

としては、ＪＩＳ－Ｈ－４０００（２０１４年）に規定されるＡ１０８５、Ａ３００３等が例示できる。

[0037] 正極基材の平均厚さは、３μｍ以上５０μｍ以下が好ましく、５μｍ以上４０μｍ以下がより好ましく、８μｍ以上３０μｍ以下がさらに好ましく、１０μｍ以上２５μｍ以下が特に好ましい。正極基材の平均厚さを上記の範囲とすることで、正極基材の強度を高めつつ、二次電池の体積当たりのエネルギー密度を高めることができる。「平均厚さ」とは、所定の面積の基材を打ち抜いた際の打ち抜き質量を、基材の真密度及び打ち抜き面積で除した値をいう。以下、「平均厚さ」について同様である。

[0038] 中間層は、正極基材の表面の被覆層であり、炭素粒子等の導電性粒子を含むことで正極基材と正極活物質層との接触抵抗を低減する。中間層の構成は特に限定されず、例えば樹脂バインダー及び導電性粒子を含有する組成物により形成できる。

[0039] 正極活物質層は、正極活物質を含むいわゆる正極合剤から形成される層である。正極活物質層を形成する正極合剤は、必要に応じて導電剤、バインダー、増粘剤、フィラー等の任意成分を含んでいてよい。

[0040] 正極活物質としては、公知の正極活物質の中から適宜選択できる。リチウム二次電池用の正極活物質としては、通常、リチウムイオンを吸蔵及び放出することができる材料が用いられる。正極活物質としては、例えば、α－ＮａＦｅO_2型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物、スピネル型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物、ポリアニオン化合物、カルコゲン化合物、硫黄等が挙げられる。α－ＮａＦｅO_2型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物として、例えば、Ｌｉ［Li_xNi_{1-x}］O_2（$0 \leqq x < 0.5$）、Ｌｉ［$Li_xNi_\gamma Co_{1-x-\gamma}$］$O_2$（$0 \leqq x < 0.5$、$0 < \gamma < 1$）、Ｌｉ［$Li_xCo_{1-x}$］$O_2$（$0 \leqq x < 0.5$）、Ｌｉ［$Li_xNi_\gamma Mn_{1-x-\gamma}$］$O_2$（$0 \leqq x < 0.5$、$0 < \gamma < 1$）、Ｌｉ［$Li_xNi_\gamma Mn_\beta Co_{1-x-\gamma-\beta}$］$O_2$（$0 \leqq x < 0.5$、$0 < \gamma$、$0 < \beta$、$0.5 < \gamma + \beta < 1$）、Ｌｉ［$Li_xNi_\gamma Co_\beta Al_{1-x-\gamma-\beta}$］$O_2$（$0 \leqq x < 0.5$、$0 < \gamma$、$0 < \beta$

、０．５＜γ＋β＜１）等が挙げられる。スピネル型結晶構造を有するリチウム遷移金複合属酸化物として、$Li_xMn_2O_4$、$Li_xNi_\gamma Mn_{2-\gamma}O_4$等が挙げられる。ポリアニオン化合物として、$LiFePO_4$、$LiMnPO_4$、$LiNiPO_4$、$LiCoPO_4$、$Li_3V_2(PO_4)_3$、$Li_2MnSiO_4$、$Li_2CoPO_4F$等が挙げられる。カルコゲン化合物として、二硫化チタン、二硫化モリブデン、二酸化モリブデン等が挙げられる。これらの材料中の原子又はポリアニオンは、他の元素からなる原子又はアニオン種で一部が置換されていてもよい。これらの材料は表面が他の材料で被覆されていてもよい。正極活物質層においては、これら材料の１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0041] 正極活物質としては、リチウム遷移金属複合酸化物が好ましく、α－$NaFeO_2$型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物がより好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物は、遷移金属としてニッケル又はマンガンを含むことが好ましく、ニッケル及びマンガンの双方を含むことがより好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物は、コバルト等の他の遷移金属をさらに含んでいてよい。α－$NaFeO_2$型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物においては、遷移金属（Ｍｅ）に対するリチウム（Ｌｉ）のモル比（Ｌｉ／Ｍｅ）が１超であることが好ましく、１．１以上さらには１．２以上であることがより好ましい。このようなリチウム遷移金属複合酸化物を用いることで、電気容量を大きくすることができる。また、このような正極活物質を用いた非水電解質蓄電素子の場合、高い電流密度で使用される傾向にあり、通常、デンドライトは成長しやすい。従って、上記リチウム遷移金属複合酸化物を有する正極を備える非水電解質蓄電素子の場合、短絡の発生を抑制するという効果がより顕著に享受できる。なお、遷移金属に対するリチウムのモル比（Ｌｉ／Ｍｅ）の上限としては、１．６が好ましく、１．５がより好ましい。

[0042] α－$NaFeO_2$型結晶構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物としては、下記式（１）で表される化合物が好ましい。

$Li_{1+\alpha}Me_{1-\alpha}O_2$ ・・・（１）

式（１）中、ＭｅはＮｉ又はＭｎを含む遷移金属である。０＜α＜１である。

[0043] 式（１）中のＭｅは、Ｎｉ及びＭｎを含むことが好ましい。Ｍｅは、実質的にＮｉ及びＭｎの二元素、又はＮｉ、Ｍｎ及びＣｏの三元素から構成されていることが好ましい。Ｍｅは、その他の遷移金属が含有されていてもよい。

[0044] 式（１）中、Ｍｅに対するＮｉのモル比（Ｎｉ／Ｍｅ）の下限としては、０．１が好ましく、０．２がより好ましい。一方、このモル比（Ｎｉ／Ｍｅ）の上限としては、０．５が好ましく、０．４５がより好ましい。モル比（Ｎｉ／Ｍｅ）を上記範囲とすることにより、エネルギー密度が向上する。

[0045] 式（１）中、Ｍｅに対するＭｎのモル比（Ｍｎ／Ｍｅ）の下限としては、０．５が好ましく、０．５５がより好ましい。一方、このモル比（Ｍｎ／Ｍｅ）の上限としては、０．７５が好ましく、０．７がより好ましい。モル比（Ｍｎ／Ｍｅ）を上記範囲とすることにより、エネルギー密度が向上する。

[0046] 式（１）中、Ｍｅに対するＣｏのモル比（Ｃｏ／Ｍｅ）の上限としては、０．３が好ましく、０．２がより好ましい。このモル比（Ｃｏ／Ｍｅ）又はこのモル比（Ｃｏ／Ｍｅ）の下限は０であってよい。

[0047] 式（１）中、Ｍｅに対するＬｉのモル比（Ｌｉ／Ｍｅ）、即ち、（１＋α）／（１－α）は、１．０超（α＞０）が好ましく、１．１以上がより好ましく、１．２以上がさらに好ましい。一方、このモル比（Ｌｉ／Ｍｅ）の上限としては、１．６が好ましく、１．５がより好ましい。モル比（Ｌｉ／Ｍｅ）を上記範囲とすることで、放電容量が大きくなる。

[0048] 全ての正極活物質に対する上記リチウム遷移金属複合酸化物の含有量の下限は、５０質量％が好ましく、８０質量％がより好ましく、９５質量％がさらに好ましい。全ての正極活物質に対する上記リチウム遷移金属複合酸化物の含有量は、１００質量％であってよい。

[0049] 正極活物質の平均粒径は、例えば、０．１μｍ以上２０μｍ以下とするこ

とが好ましい。正極活物質の平均粒径を上記下限以上とすることで、正極活物質の製造又は取り扱いが容易になる。正極活物質の平均粒径を上記上限以下とすることで、正極活物質層の電子伝導性が向上する。ここで、「平均粒径」とは、ＪＩＳ－Ｚ－８８２５（２０１３年）に準拠し、粒子を溶媒で希釈した希釈液に対しレーザ回折・散乱法により測定した粒径分布に基づき、ＪＩＳ－Ｚ－８８１９－２（２００１年）に準拠し計算される体積基準積算分布が５０％となる値を意味する。

[0050] 正極活物質の粒子を所定の形状で得るためには粉砕機や分級機等が用いられる。粉砕方法として、例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミル又は篩等を用いる方法が挙げられる。粉砕時には水、あるいはヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉砕を用いることもできる。分級方法としては、篩や風力分級機等が、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

[0051] 正極活物質層における正極活物質の含有量としては、７０質量％以上９８質量％以下が好ましく、８０質量％以上９７質量％以下がより好ましく、９０質量％以上９６質量％以下がさらに好ましい。正極活物質の含有量を上記範囲とすることで、二次電池の電気容量を大きくすることができる。

[0052] 導電剤としては、導電性を有する材料であれば特に限定されない。このような導電剤としては、例えば、炭素質材料；金属；導電性セラミックス等が挙げられる。炭素質材料としては、黒鉛やカーボンブラックが挙げられる。カーボンブラックの種類としては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等が挙げられる。これらの中でも、導電性及び塗工性の観点より、炭素質材料が好ましい。なかでも、アセチレンブラックやケッチェンブラックが好ましい。導電剤の形状としては、粉状、シート状、繊維状等が挙げられる。

[0053] 正極活物質層における導電剤の含有量は、１質量％以上４０質量％以下が好ましく、２質量％以上１０質量％以下がより好ましい。導電剤の含有量を

上記の範囲とすることで、二次電池のエネルギー密度を高めることができる。

[0054] バインダーとしては、フッ素樹脂（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）等）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド等の熱可塑性樹脂；エチレン－プロピレン－ジエンゴム（ＥＰＤＭ）、スルホン化ＥＰＤＭ、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、フッ素ゴム等のエラストマー；多糖類高分子などが挙げられる。

[0055] 正極活物質層におけるバインダーの含有量は、０．５質量％以上１０質量％以下が好ましく、１質量％以上６質量％以下がより好ましい。バインダーの含有量を上記の範囲とすることで、活物質を安定して保持することができる。

[0056] 増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、メチルセルロース等の多糖類高分子が挙げられる。また、増粘剤がリチウムと反応する官能基を有する場合、予めメチル化等によりこの官能基を失活させておくことが好ましい。本発明の一態様においては、増粘剤は正極活物質層に含有されていないことが好ましい場合もある。

[0057] フィラーは、特に限定されない。フィラーとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、アルミノケイ酸塩等の無機酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物、炭酸カルシウム等の炭酸塩、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、硫酸バリウム等の難溶性のイオン結晶、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等の窒化物、タルク、モンモリロナイト、ベーマイト、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、セリサイト、ベントナイト、マイカ等の鉱物資源由来物質又はこれらの人造物等が挙げられる。本発明の一態様においては、フィラーは正極活物質層に含有されていないことが好ましい場合もある。

[0058] 正極活物質層は、Ｂ、Ｎ、Ｐ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ等の典型非金属元素、

Ｌｉ、Ｎａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｋ、Ｃａ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｓｒ、Ｂａ等の典型金属元素、Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｍｏ、Ｚｒ、Ｎｂ、W等の遷移金属元素を正極活物質、導電剤、バインダー、増粘剤、フィラー以外の成分として含有してもよい。

[0059] （負極）

負極は、負極基材、及びこの負極基材に直接又は中間層を介して配される負極活物質層を有する。負極の中間層は正極の中間層と同様の構成とすることができる。

[0060] 負極基材は、正極基材と同様の構成とすることができるが、材質としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属又はそれらの合金が用いられ、銅又は銅合金が好ましい。つまり、負極基材としては銅箔が好ましい。銅箔としては、圧延銅箔、電解銅箔等が例示される。

[0061] 負極基材の平均厚さは、２μｍ以上３５μｍ以下が好ましく、３μｍ以上３０μｍ以下がより好ましく、４μｍ以上２５μｍ以下がさらに好ましく、５μｍ以上２０μｍ以下が特に好ましい。負極基材の平均厚さを上記の範囲とすることで、負極基材の強度を高めつつ、二次電池の体積当たりのエネルギー密度を高めることができる。

[0062] 負極活物質層は、リチウム合金を有する。リチウム合金は、負極活物質として機能する成分である。

[0063] リチウム合金は銀を含有する。リチウム合金におけるリチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量の下限は、３質量％であり、５質量％が好ましく、７質量％がより好ましい。リチウム合金におけるリチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量を上記下限以上とすることにより、デンドライトの成長がより抑制され、短絡の発生をさらに抑制することができる。一方、リチウム合金におけるリチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量の上限は、２０質量％であり、１５質量％が好ましく、１０質量％がより好ましい。リチウム合金におけるリチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量を上記上限以下とすることで、エネルギー密度を高めることなどができる。

[0064] リチウム合金は、リチウム及び銀以外の他の成分を含有していてもよいが、実質的にリチウム及び銀からなることが好ましい。なお、リチウム合金が実質的にリチウム及び銀からなるとは、リチウム及び銀以外の成分を実質的に含有していないことをいい、リチウム及び銀以外の成分の含有量としては、１質量％未満が好ましく、０．１質量％未満がより好ましく、０．０１質量未満がさらに好ましい。リチウム及び銀以外の成分の含有量を上記範囲とすることで、金属リチウムと同等程度の低い負極電位での放電が可能となり、高いエネルギー密度を発揮することができる。また、リチウム及び銀以外の成分の含有量を上記範囲とすることで、結果的にリチウムの含有割合を高めることができ、電気容量を大きくすることができる。

[0065] 負極活物質層は、実質的にリチウム合金のみからなる層であってよい。例えば、負極活物質層におけるリチウム合金の含有量は、９９質量％以上であってよく、１００質量％であってよい。また、リチウム合金から形成されている負極活物質層の部分毎において、リチウムと銀との組成比は不均一であってもよい。例えば負極活物質層は、リチウムと銀との組成比が異なる複数の層から形成されていてもよく、この場合、リチウム及び銀の一方が含有されていない層があってもよい。負極活物質層は、リチウムと銀との組成比が実質的に均一なリチウム合金から形成される単層であってもよい。

[0066] 負極活物質層は、リチウム合金箔であってよい。負極活物質層の平均厚さは、５μｍ以上１，０００μｍ以下が好ましく、１０μｍ以上５００μｍ以下がより好ましく、３０μｍ以上３００μｍ以下がさらに好ましい。

[0067] （セパレータ）

セパレータは、公知のセパレータの中から適宜選択できる。セパレータとして、例えば、基材層のみからなるセパレータ、基材層の一方の面又は双方の面に耐熱粒子とバインダーとを含む耐熱層が形成されたセパレータ等を使用することができる。セパレータの基材層の形状としては、例えば、織布、不織布、多孔質樹脂フィルム等が挙げられる。これらの形状の中でも、強度の観点から多孔質樹脂フィルムが好ましく、非水電解質の保液性の観点から

不織布が好ましい。セパレータの基材層の材料としては、シャットダウン機能の観点から例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンが好ましく、耐酸化分解性の観点から例えばポリイミドやアラミド等が好ましい。セパレータの基材層として、これらの樹脂を複合した材料を用いてもよい。

[0068] 耐熱層に含まれる耐熱粒子は、大気下で室温から５００℃に加熱したときの質量減少が５％以下であるものが好ましく、大気下で室温から８００℃に加熱したときの質量減少が５％以下であるものがさらに好ましい。加熱したときの質量減少が所定以下である材料として無機化合物が挙げられる。無機化合物として、例えば、酸化鉄、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、チタン酸バリウム、酸化ジルコニウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化マグネシウム、アルミノケイ酸塩等の酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物；窒化アルミニウム、窒化ケイ素等の窒化物；炭酸カルシウム等の炭酸塩；硫酸バリウム等の硫酸塩；フッ化カルシウム、フッ化バリウム等の難溶性のイオン結晶；シリコン、ダイヤモンド等の共有結合性結晶；タルク、モンモリロナイト、ベーマイト、ゼオライト、アパタイト、カオリン、ムライト、スピネル、オリビン、セリサイト、ベントナイト、マイカ等の鉱物資源由来物質又はこれらの人造物等が挙げられる。無機化合物として、これらの物質の単体又は複合体を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。これらの無機化合物の中でも、蓄電素子の安全性の観点から、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、又はアルミノケイ酸塩が好ましい。

[0069] セパレータの空孔率は、強度の観点から８０体積％以下が好ましく、放電性能の観点から２０体積％以上が好ましい。ここで、「空孔率」とは、体積基準の値であり、水銀ポロシメータでの測定値を意味する。

[0070] セパレータとして、ポリマーと非水電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。ポリマーとして、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリメチルメタアクリレート、ポ

リビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。ポリマーゲルを用いると、漏液を抑制する効果がある。セパレータとして、上述したような多孔質樹脂フィルム又は不織布等とポリマーゲルを併用してもよい。

[0071] （非水電解質）

非水電解質は、フッ素化溶媒及び／又は電解質塩としてフッ素を含有するリチウム塩を含む。非水電解質は、フッ素化溶媒を含む非水溶媒と、この非水溶媒に溶解されている電解質塩とを含む非水電解液であってよい。非水電解質は、非水溶媒と、この非水溶媒に溶解されているフッ素を含有するリチウム塩を含む電解質塩とを含む非水電解液であってよい。

[0072] フッ素化溶媒とは、フッ素原子を有する溶媒である。フッ素化溶媒は、炭化水素基を有する非水溶媒における上記炭化水素基中の水素原子の一部又は全部がフッ素原子に置換されたものであってよい。フッ素化溶媒を用いることで、デンドライトの成長を抑制可能な、ＬｉＦを含む皮膜を負極表面に形成することができる。また、フッ素化溶媒を用いることで、耐酸化性が高まり、通常使用時の正極電位が高電位に至る充電においても良好な充放電サイクル性能を維持することができる。フッ素化溶媒としては、フッ素化カーボネート、フッ素化カルボン酸エステル、フッ素化リン酸エステル、フッ素化エーテル等が挙げられる。フッ素化溶媒は、１種又は２種以上を用いることができる。

[0073] フッ素化溶媒の中でも、フッ素化カーボネートが好ましく、フッ素化環状カーボネートとフッ素化鎖状カーボネートとを併用することがより好ましい。フッ素化環状カーボネートを用いることで、電解質塩の解離を促進して非水電解質のイオン伝導度を向上させることができる。フッ素化鎖状カーボネートを用いることで、非水電解質の粘度を低く抑えることができる。フッ素化環状カーボネートとフッ素化鎖状カーボネートとを併用する場合、フッ素化環状カーボネートとフッ素化鎖状カーボネートとの体積比率（フッ素化環状カーボネート：フッ素化鎖状カーボネート）としては、例えば、５：９５

から５０：５０の範囲とすることが好ましい。

[0074] フッ素化溶媒に占めるフッ素化カーボネートの含有割合の下限としては、５０体積％が好ましく、７０体積％がより好ましく、９０体積％がさらに好ましい。フッ素化溶媒に占めるフッ素化カーボネートの含有割合の上限は１００体積％であってよい。

[0075] フッ素化環状カーボネートとしては、フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）、ジフルオロエチレンカーボネート等のフッ素化エチレンカーボネート、フッ素化プロピレンカーボネート、フッ素化ブチレンカーボネート等を挙げることができる。これらの中でも、フッ素化エチレンカーボネートが好ましく、ＦＥＣがより好ましい。ＦＥＣは耐酸化性が高く、二次電池の充放電時に生じうる副反応（非水溶媒等の酸化分解等）の抑制効果が高い。

[0076] フッ素化鎖状カーボネートとしては、２，２，２－トリフルオロエチルメチルカーボネート、ビス（２，２，２－トリフルオロエチル）カーボネート等が挙げられる。

[0077] フッ素化カルボン酸エステルとしては、３，３，３－トリフルオロプロピオン酸メチル、酢酸－２，２，２－トリフルオロエチル等が挙げられる。

[0078] フッ素化リン酸エステルとしては、リン酸トリス（２，２－ジフルオロエチル）、リン酸トリス（２，２，２－トリフルオロエチル）等が挙げられる。

[0079] フッ素化エーテルとしては、１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，２－トリフルオロエチルエーテル、メチルヘプタフルオロプロピルエーテル、メチルノナフルオロブチルエーテル等が挙げられる。

[0080] 非水溶媒には、フッ素化溶媒以外の非水溶媒が含有されていてもよい。このような非水溶媒としては、フッ素化溶媒以外のカーボネート、カルボン酸エステル、リン酸エステル、エーテル、アミド、ニトリル等が挙げられる。

[0081] 全非水溶媒に対するフッ素化溶媒の含有割合の下限としては、５０体積％が好ましく、７０体積％がより好ましく、９０体積％がさらに好ましく、９９体積％がさらに好ましい。全非水溶媒に対するフッ素化溶媒の含有割合は

１００体積％であることが特に好ましい。非水溶媒を実質的にフッ素化溶媒のみから構成することで、耐酸化性をより高めることなどができる。

[0082] フッ素を含有するリチウム塩としては、$LiPF_6$、$LiPO_2F_2$、$LiBF_4$、$LiN(SO_2F)_2$等のフッ素を含有する無機リチウム塩、$LiSO_3CF_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2C_2F_5)_2$、$LiN(SO_2CF_3)(SO_2C_4F_9)$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、$LiC(SO_2C_2F_5)_3$等のフッ素化炭化水素基を有するリチウム塩等が挙げられる。これらの中でも、フッ素を含有する無機リチウム塩が好ましく、$LiPF_6$がより好ましい。

[0083] 非水電解質におけるフッ素を含有するリチウム塩の含有量は、０．１ｍｏｌ／ｄｍ^{3}以上２．５ｍｏｌ／ｄｍ^{3}以下であると好ましく、０．３ｍｏｌ／ｄｍ^{3}以上２．０ｍｏｌ／ｄｍ^{3}以下であるとより好ましく、０．５ｍｏｌ／ｄｍ^{3}以上１．７ｍｏｌ／ｄｍ^{3}以下であるとさらに好ましく、０．７ｍｏｌ／ｄｍ^{3}以上１．５ｍｏｌ／ｄｍ^{3}以下であると特に好ましい。フッ素を含有するリチウム塩の含有量を上記の範囲とすることで、非水電解質のイオン伝導度を高めることができる。

[0084] 電解質塩としては、フッ素を含有するリチウム塩と共に他の電解質塩を併用してもよい。但し、全電解質塩に対するフッ素を含有するリチウム塩の含有量は、９０ｍｏｌ％以上が好ましく、９９ｍｏｌ％以上が好ましく、実質的に１００ｍｏｌ％がさらに好ましい。

[0085] フッ素を含有するリチウム塩と共に他の電解質塩を併用する場合、非水電解質における全電解質塩の含有量は、０．１ｍｏｌ／ｄｍ^{3}以上２．５ｍｏｌ／ｄｍ^{3}以下であると好ましく、０．３ｍｏｌ／ｄｍ^{3}以上２．０ｍｏｌ／ｄｍ^{3}以下であるとより好ましく、０．５ｍｏｌ／ｄｍ^{3}以上１．７ｍｏｌ／ｄｍ^{3}以下であるとさらに好ましく、０．７ｍｏｌ／ｄｍ^{3}以上１．５ｍｏｌ／ｄｍ^{3}以下であると特に好ましい。全電解質塩の含有量を上記の範囲とすることで、非水電解質のイオン伝導度を高めることができる。

[0086] 非水電解質は、添加剤を含んでもよい。添加剤としては、例えばビフェニ

ル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、ｔ－ブチルベンゼン、ｔ－アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物；２－フルオロビフェニル、ｏ－シクロヘキシルフルオロベンゼン、ｐ－シクロヘキシルフルオロベンゼン等の上記芳香族化合物の部分ハロゲン化物；２，４－ジフルオロアニソール、２，５－ジフルオロアニソール、２，６－ジフルオロアニソール、３，５－ジフルオロアニソール等のハロゲン化アニソール化合物；無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物；亜硫酸エチレン、亜硫酸プロピレン、亜硫酸ジメチル、硫酸ジメチル、硫酸エチレン、スルホラン、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド、ジフェニルスルフィド、４，４’－ビス（２，２－ジオキソ－１，３，２－ジオキサチオラン）、４－メチルスルホニルオキシメチル－２，２－ジオキソ－１，３，２－ジオキサチオラン、チオアニソール、ジフェニルジスルフィド、ジピリジニウムジスルフィド、パーフルオロオクタン、ホウ酸トリストリメチルシリル、リン酸トリストリメチルシリル、チタン酸テトラキストリメチルシリル等が挙げられる。これら添加剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0087] 非水電解質に含まれる添加剤の含有量は、非水電解質全体に対して０．０１質量％以上１０質量％以下が好ましく、０．１質量％以上７質量％以下がより好ましく、０．２質量％以上５質量％以下がさらに好ましく、０．３質量％以上３質量％以下が特に好ましい。添加剤の含有量を上記の範囲とすることで、高温保存後の容量維持性能又は充放電サイクル性能を向上させたり、安全性をより向上させたりすることができる。

[0088] 当該二次電池（非水電解質蓄電素子）においては、通常使用時の充電終止電圧における正極電位が４．３０Ｖ　ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$以上であることが好ましく、４．３５Ｖ　ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$以上であることがより好ましく、４

．４０Ｖ　ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$以上であることがさらに好ましい場合もある。通常使用時の充電終止電圧における正極電位を上記下限以上とすることで、放電容量を大きくし、エネルギー密度を高めることができる。

[0089] 当該二次電池の通常使用時の充電終止電圧における正極電位の上限としては、例えば５．０Ｖ　ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$であり、４．８Ｖ　ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$であってよく、４．７Ｖ　ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$であってよい。

[0090] デンドライトは、充電の際の電流密度が高い場合に成長しやすい傾向にある。従って、本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子は、電流密度が高い充電が行われる用途に好適に適用できる。このような用途としては、電気自動車（ＥＶ）、ハイブリッド自動車（ＨＥＶ）、プラグインハイブリッド自動車（ＰＨＥＶ）等の自動車用電源、回生電力充電用電源などが挙げられる。

[0091] 本実施形態の非水電解質蓄電素子の形状については特に限定されるものではなく、例えば、円筒型電池、パウチ型電池、角型電池、扁平型電池、コイン型電池、ボタン型電池等が挙げられる。

[0092] 図１に角型電池の一例としての非水電解質蓄電素子１を示す。なお、同図は、容器内部を透視した図としている。セパレータを挟んで巻回された正極及び負極を有する電極体２が角型の容器３に収納される。正極は正極リード４１を介して正極端子４と電気的に接続されている。負極は負極リード５１を介して負極端子５と電気的に接続されている。

[0093] ＜非水電解質蓄電装置の構成＞

本実施形態の非水電解質蓄電素子は、電気自動車（ＥＶ）、ハイブリッド自動車（ＨＥＶ）、プラグインハイブリッド自動車（ＰＨＥＶ）等の自動車用電源、パーソナルコンピュータ、通信端末等の電子機器用電源、又は電力貯蔵用電源等に、複数の非水電解質蓄電素子１を集合して構成した蓄電ユニット（バッテリーモジュール）として搭載することができる。この場合、蓄電ユニットに含まれる少なくとも一つの非水電解質蓄電素子に対して、本発明の一実施形態に係る技術が適用されていればよい。

[0094] 図２に、電気的に接続された二以上の非水電解質蓄電素子１が集合した蓄電ユニット２０をさらに集合した蓄電装置３０の一例を示す。蓄電装置３０は、二以上の非水電解質蓄電素子１を電気的に接続するバスバ（図示せず）、二以上の蓄電ユニット２０を電気的に接続するバスバ（図示せず）等を備えていてもよい。蓄電ユニット２０又は蓄電装置３０は、一以上の非水電解質蓄電素子の状態を監視する状態監視装置（図示せず）を備えていてもよい。

[0095] ＜非水電解質蓄電素子の製造方法＞

本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子の製造方法は、リチウム合金を有する負極を準備すること、及びフッ素化溶媒を含む非水電解質を準備することを備え、上記リチウム合金が銀を含有し、上記リチウム合金におけるリチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量が３質量％以上２０質量％以下である。

[0096] 本発明の他の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子の製造方法は、リチウム合金を有する負極を準備すること、及びフッ素を含有するリチウム塩を含む非水電解質を準備することを備え、上記リチウム合金が銀を含有し、上記リチウム合金におけるリチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量が３質量％以上２０質量％以下である。

[0097] リチウム合金を有する負極を準備することは、リチウム合金を有する負極を作製することであってよい。負極の作製は、負極基材に直接又は中間層を介してリチウム合金を含む負極活物質層を積層し、プレス等することなどにより行うことができる。リチウム合金を含む負極活物質層は、リチウム合金箔であってよい。準備される負極の具体的形態及び好適形態は、本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子が備える負極の具体的形態及び好適形態と同様である。

[0098] フッ素化溶媒を含む非水電解質を準備することは、フッ素化溶媒を含む非水電解質を調製することであってよい。非水電解質の調製は、フッ素化溶媒及びその他の成分等、非水電解質を構成する各成分を混合することなどによ

って行うことができる。準備される非水電解質の具体的形態及び好適形態は、本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子が備える非水電解質の具体的形態及び好適形態と同様である。

[0099] フッ素を含有するリチウム塩を含む非水電解質を準備することは、フッ素を含有するリチウム塩を含む非水電解質を調製することであってよい。非水電解質の調製は、フッ素を含有するリチウム塩及び非水溶媒等、非水電解質を構成する各成分を混合することなどによって行うことができる。準備される非水電解質の具体的形態及び好適形態は、本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子が備える非水電解質の具体的形態及び好適形態と同様である。

[0100] 例えば、当該非水電解質蓄電素子の製造方法は、正極を準備又は作製すること、負極を準備又は作製すること、非水電解質を準備又は調製すること、正極及び負極をセパレータを介して積層又は巻回することにより交互に重畳された電極体を形成すること、正極及び負極（電極体）を容器に収容すること、並びに上記容器に上記非水電解質を注入することを備える。注入後、注入口を封止することにより当該非水電解質蓄電素子を得ることができる。

[0101] その他、本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子は、初期の充電時に正極から不可逆的にリチウムを供給して、負極のリチウム合金におけるリチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量が３質量％以上２０質量％以下となるように調整することにより製造することもできる。

[0102] ＜その他の実施形態＞

本発明は、上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々変更を加えてもよい。例えば、ある実施形態の構成に他の実施形態の構成を追加することができ、また、ある実施形態の構成の一部を他の実施形態の構成又は周知技術に置き換えることができる。さらに、ある実施形態の構成の一部を削除することができる。また、ある実施形態の構成に対して周知技術を付加することができる。

[0103] 上記実施形態では、蓄電素子が充放電可能な非水電解質二次電池（例えば

リチウム二次電池）として用いられる場合について説明したが、蓄電素子の種類、形状、寸法、容量等は任意である。本発明の非水電解質蓄電素子は、種々の非水電解質二次電池、電気二重層キャパシタ又はリチウムイオンキャパシタ等のキャパシタにも適用できる。

実施例

[0104] 以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0105] ［実施例１］

（正極の作製）

正極活物質として、α－ＮａＦｅＯ$_2$型結晶構造を有し、Ｌｉ$_{1+\alpha}$Ｍｅ$_{1-\alpha}$Ｏ$_2$（Ｍｅは遷移金属）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を用いた。ここで、ＬｉとＭｅのモル比Ｌｉ／Ｍｅは１．３３であり、Ｍｅは、Ｎｉ及びＭｎからなり、Ｎｉ：Ｍｎ＝１：２のモル比で含んでいるものであった。

[0106] Ｎ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）を分散媒とし、上記正極活物質、導電剤であるアセチレンブラック（ＡＢ）、及びバインダーであるポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）を９４：４．５：１．５の質量比率で含有する正極ペーストを作製した。正極基材である平均厚さ１５μｍのアルミニウム箔の片面に、上記正極ペーストを塗布し、乾燥し、プレス後、切断し、幅３０ｍｍ、長さ４０ｍｍの矩形状に正極活物質層が配置された正極を作製した。

[0107] （負極の作製）

負極基材である平均厚さ１０μｍの銅箔の片面に、負極活物質層として負極活物質である平均厚さ１００μｍのリチウム－銀合金箔（リチウムと銀との合計含有量に対する銀含有量１０質量％）を積層し、プレス後、切断し、幅３２ｍｍ、長さ４２ｍｍの矩形状に負極活物質層が配置された負極を作製した。

[0108] （非水電解質の調製）

フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）及び２，２，２－トリフルオロエチルメチルカーボネート（ＴＦＥＭＣ）がＦＥＣ：ＴＦＥＭＣ＝３０：７

０の体積比で混合された混合溶媒にＬｉＰＦ$_6$を１ｍｏｌ／ｄｍ^{3}の濃度で溶解させ、非水電解質とした。

[0109] （非水電解質蓄電素子の作製）

セパレータを介して、上記正極と上記負極とを積層することにより電極体を作製した。この電極体を容器に収納し、内部に上記非水電解質を注入した後、熱溶着により封口し、パウチセルである実施例１の非水電解質蓄電素子（二次電池）を得た。なお、非水電解質蓄電素子は、治具により圧迫した状態とした。治具の固定ねじは、非水電解質蓄電素子にかかる圧力が約０．３ＭＰａとなるように、１５ｃＮｍの締め付けトルクで締め付けた。

[0110] ［実施例２及び比較例１から１１］

負極活物質の種類（組成）を表１に示すとおりとしたこと以外は、実施例１と同様にして、実施例２及び比較例１から１１の非水電解質蓄電素子を得た。

[0111] なお、各実施例及び各比較例の非水電解質蓄電素子においては、負極の作製に用いた充放電されていないリチウム合金の組成比（リチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量）が、放電状態としたリチウム合金の組成比と実質的に同じである。

[0112] （初期充放電）

得られた各非水電解質蓄電素子について、以下の条件にて初期充放電を行った。２５℃において、充電電量０．１Ｃ、充電終止電圧４．６０Ｖとして定電流定電圧充電した。充電の終了条件は、充電電流が０．０２Ｃとなるまでとした。その後、１０分間の休止期間を設けた。その後、放電電流０．１Ｃ、放電終止電圧２．００Ｖとして定電流放電を行い、その後、１０分間の休止期間を設けた。この充放電サイクルを２サイクル行った。

[0113] （充放電サイクル試験）

次いで、以下の充放電サイクル試験を行った。２５℃において、充電電流０．２Ｃ、充電終止電圧４．６０Ｖとして定電流定電圧充電した。充電の終了条件は、充電電流が０．０５Ｃとなるまでとした。その後、１０分間の休

止期間を設けた。その後、放電電流０．１Ｃ、放電終止電圧２．００Ｖとして定電流放電を行い、その後、１０分間の休止期間を設けた。この充放電のサイクルを繰り返し、短絡が生じるまでのサイクル数を記録した。結果を表１及び図３に示す。各実施例及び比較例において、３サンプルずつ非水電解質蓄電素子を作製し、充放電サイクル試験を行った。表１及び図３に示した短絡が生じるまでのサイクル数は、３サンプルの平均値とした。

[0114] また、実施例１の非水電解質蓄電素子の充放電サイクル試験におけるサイクル毎の充電電気量を示すグラフを図４に示す。実施例１及び比較例１１の非水電解質蓄電素子の１サイクル目の充放電曲線を図５に示す。

[0115] [表1]

	負極活物質 （リチウム合金又はリチウム）		サイクル数
	－	含有量	－
実施例1	Li-Ag	Ag 10mass%	32.3
実施例2		Ag 5mass%	28.7
比較例1		Ag 1mass%	24.7
比較例2	Li-In	In 10mass%	26.0
比較例3		In 5mass%	26.3
比較例4		In 1mass%	27.0
比較例5	Li-Zn	Zn 10mass%	26.3
比較例6		Zn 5mass%	27.3
比較例7		Zn 1mass%	26.3
比較例8	Li-Al	Al 10mass%	26.3
比較例9		Al 5mass%	26.0
比較例10		Al 1mass%	25.7
比較例11	Li	（Li 100mass%）	25.7

[0116] 表１及び図３に示されるように、リチウム－インジウム合金、リチウム－亜鉛合金及びリチウム－アルミニウム合金の場合は、いずれも合金成分及びその含有量によらず、金属リチウム１００質量％の場合と同程度のサイクル数で短絡が発生しており、短絡抑制効果が生じなかった。これに対し、リチウム－銀合金の場合は、銀の含有量を増やすことで顕著な短絡抑制効果が生じることが確認できた。この効果は、リチウム－銀合金の場合にのみ生じるものであり、上述した固溶した金属種によらず同様の効果が生じている特許文献１の発明とは異なる、フッ素化溶媒及び／又はフッ素を含有するリチウム塩が何らかの影響を及ぼしたメカニズムによって生じていると考えられる。

[0117] なお、特許文献１においては、初期の放電容量に対して放電容量が半分になったサイクル数に基づいた充放電サイクル特性が評価されている。一方、本実施例においては、充電電気量が明らかに増加したサイクルにおいて最初の短絡が生じたとして、この最初の短絡が生じるまでのサイクル数に基づいて評価している。放電容量の低下には、短絡の発生以外の様々な要因が関係することから、特許文献１においては、短絡の発生が抑制されているか否かを直接的には評価できていないといえる。このような点からも、特許文献１の結果と本実施例の結果とは傾向が異なるものとなったと考えられる。すなわち、短絡の発生を抑制し、充電電気量が増加するまでのサイクル数を増やすためには、（１）フッ素化溶媒を用いた非水電解質蓄電素子において負極としてリチウム－銀合金を適用すること、及び／又は（２）フッ素を含有するリチウム塩を用いた非水電解質蓄電素子において負極としてリチウム－銀合金を適用することが必要であるといえる。

[0118] また、図４に示されるように、実施例１の非水電解質蓄電素子において、３１から３３サイクル目に短絡が生じた後も、充電電気量の増加は小さかった。このことから、短絡後も、この短絡部のデンドライトの成長が抑制されていると推測される。

[0119] 図５の実施例１（リチウム－銀合金：銀含有量１０質量％）及び比較例１

１（金属リチウム１００質量％）の非水電解質蓄電素子の１サイクル目の充放電曲線を比較すると、２つの充放電曲線はほぼ一致している。すなわち、実施例１の非水電解質蓄電素子において、合金化による負極電位の変化による電圧の低下、及び電気容量の低下は非常に小さく、金属リチウムを用いた場合とほぼ同様の高いエネルギー密度を有することが確認できた。なお、一般的にリチウム－銀合金を負極に用いた場合、放電に伴いリチウムの含有量が減ると、Li_9Ag、Li_4Ag等の合金自体の酸化還元電位が、金属リチウムの酸化還元電位よりも高い電位に表われる。しかし、実施例１の非水電解質蓄電素子のようにリチウム－銀合金中の銀含有量が少ない場合、多量の金属リチウム中にLi_9Ag合金等が混ざっているような状態であると考えられ、実際には主として金属リチウムのみが反応し、金属リチウム単体が負極である場合とほぼ変わらない電圧となったと考えられる。また、負極の金属リチウム中に銀が含有される場合、電気容量は金属リチウム単体の場合よりも低下するが、実施例１の非水電解質蓄電素子においては、銀の含有量が少ないため電気容量の低下も小さいといえる。

産業上の利用可能性

[0120] 本発明は、パーソナルコンピュータ、通信端末等の電子機器、自動車などの電源として使用される非水電解質蓄電素子などに適用できる。

符号の説明

[0121] １ 非水電解質蓄電素子

２ 電極体

３ 容器

４ 正極端子

４１ 正極リード

５ 負極端子

５１ 負極リード

２０ 蓄電ユニット

３０ 蓄電装置

請求の範囲

[請求項1] リチウム合金を有する負極、及び
フッ素化溶媒を含む非水電解質
を備え、
上記リチウム合金が銀を含有し、上記リチウム合金におけるリチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量が３質量％以上２０質量％以下である非水電解質蓄電素子。

[請求項2] リチウム合金を有する負極、及び
フッ素を含有するリチウム塩を含む非水電解質
を備え、
上記リチウム合金が銀を含有し、上記リチウム合金におけるリチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量が３質量％以上２０質量％以下である非水電解質蓄電素子。

[請求項3] 通常使用時の充電終止電圧における正極電位が４．３０Ｖ　ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$以上である請求項１又は請求項２に記載の非水電解質蓄電素子。

[請求項4] リチウム遷移金属複合酸化物を有する正極を備え、
上記リチウム遷移金属複合酸化物が、α－ＮａＦｅＯ$_{2}$型の結晶構造を有し、遷移金属としてニッケル又はマンガンを含み、遷移金属に対するリチウムのモル比が１超である請求項１、請求項２又は請求項３に記載の非水電解質蓄電素子。

[請求項5] 上記リチウム合金が実質的にリチウム及び銀からなる請求項１、請求項２、請求項３又は請求項４に記載の非水電解質蓄電素子。

[請求項6] リチウム合金を有する負極を準備すること、及び
フッ素化溶媒を含む非水電解質を準備すること
を備え、
上記リチウム合金が銀を含有し、上記リチウム合金におけるリチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量が３質量％以上２０質量％

以下である非水電解質蓄電素子の製造方法。

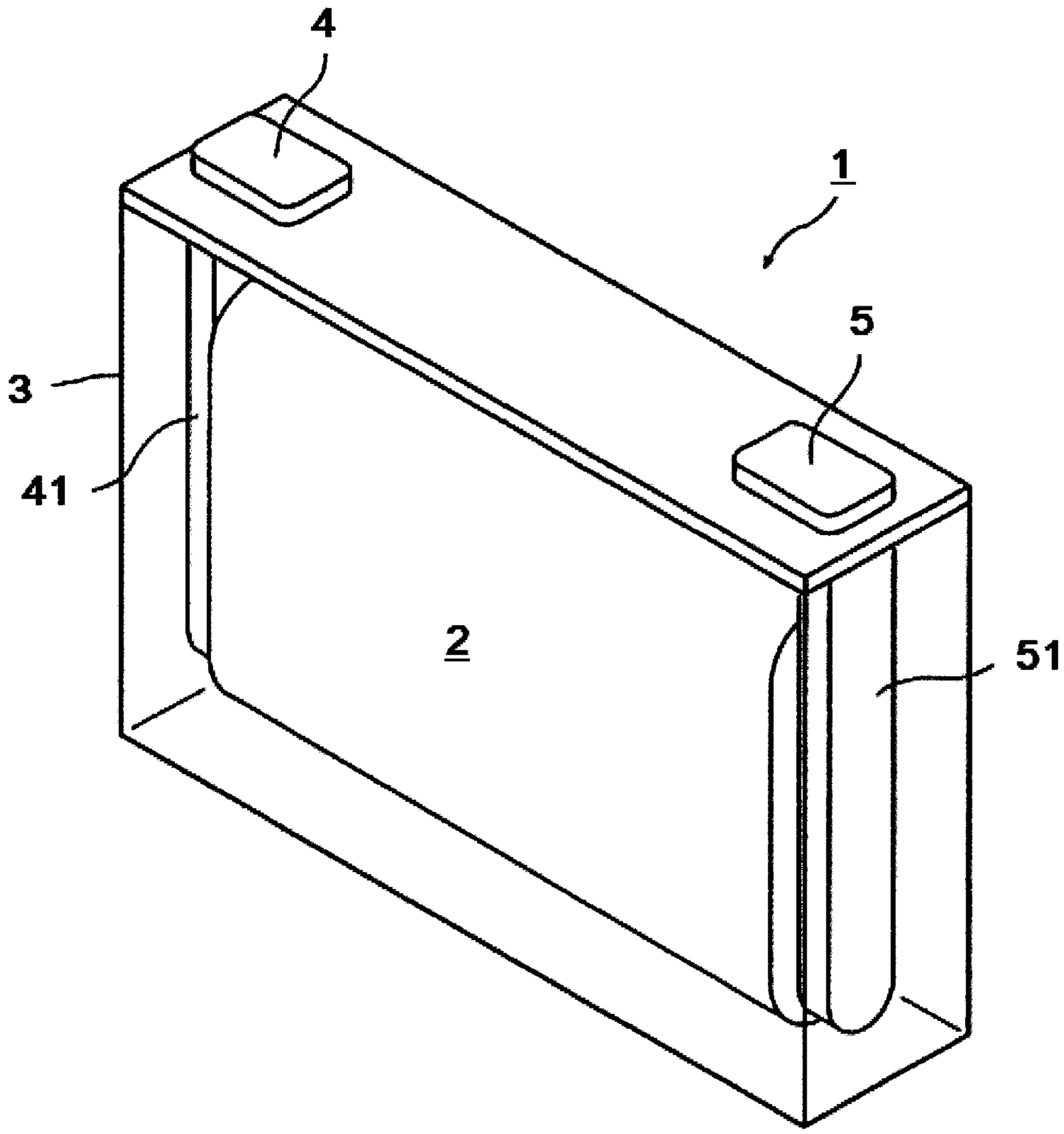
[請求項7] リチウム合金を有する負極を準備すること、及び

フッ素を含有するリチウム塩を含む非水電解質を準備すること

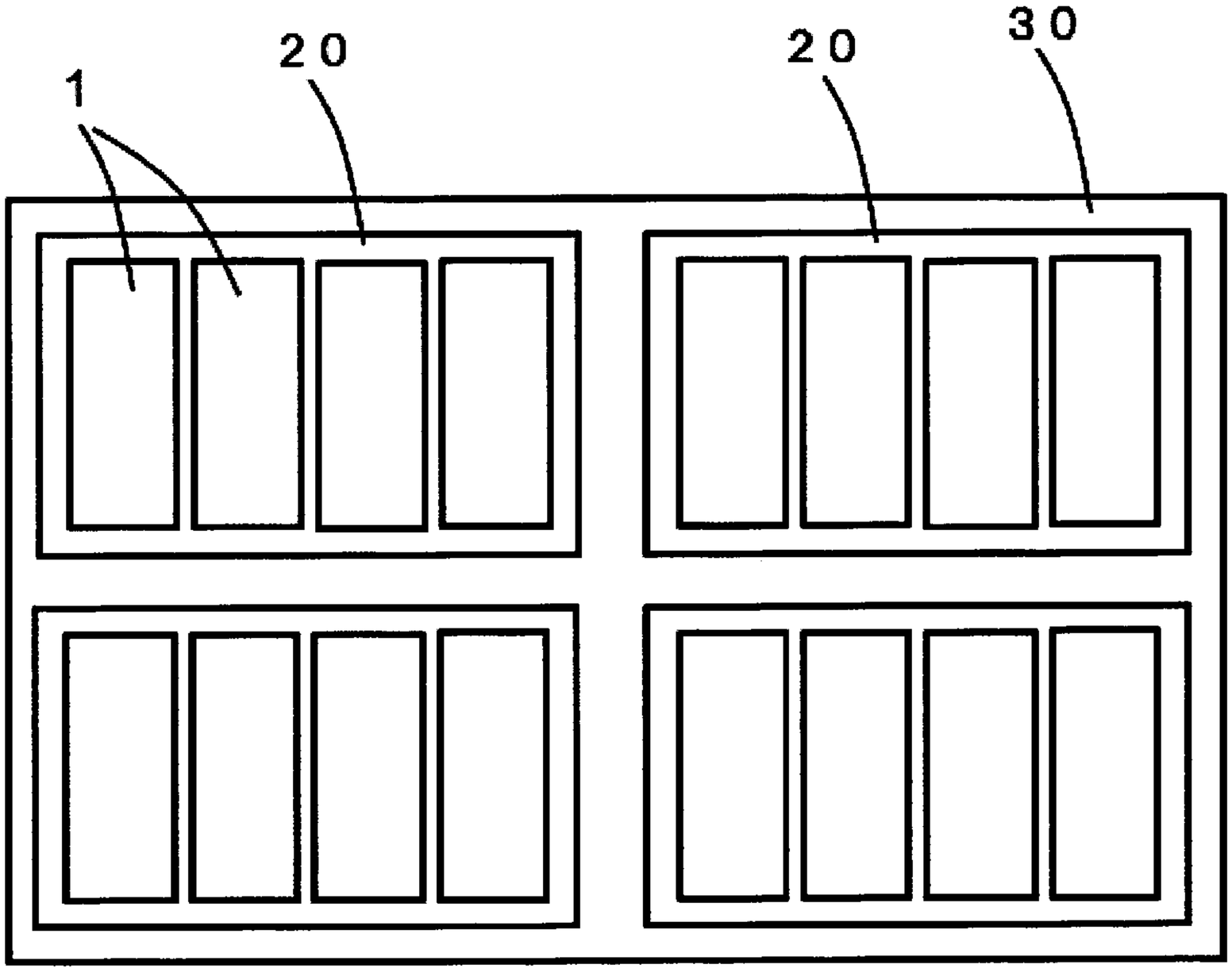
を備え、

上記リチウム合金が銀を含有し、上記リチウム合金におけるリチウムと銀との合計含有量に対する銀の含有量が３質量％以上２０質量％以下である非水電解質蓄電素子の製造方法。

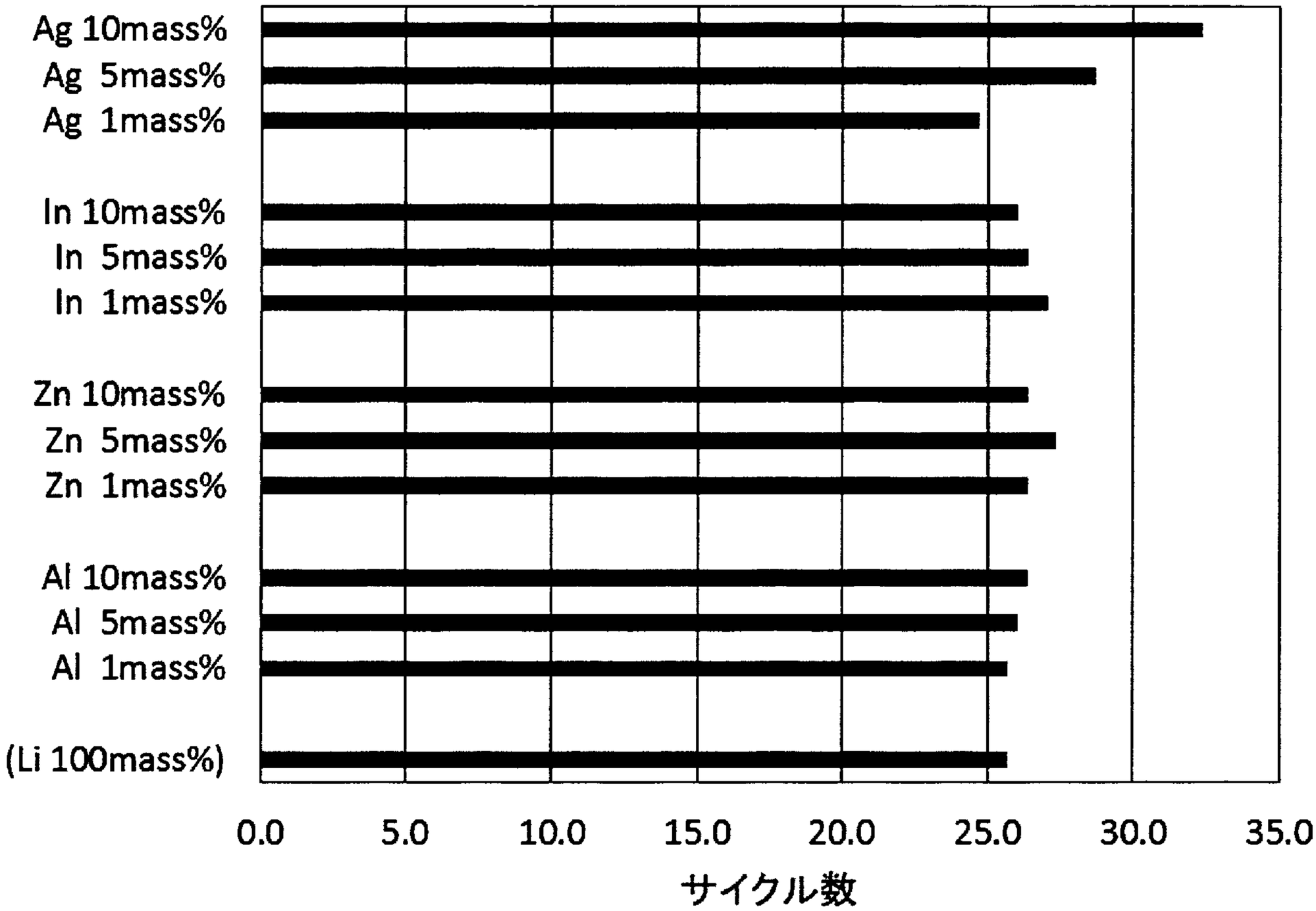
[図1]



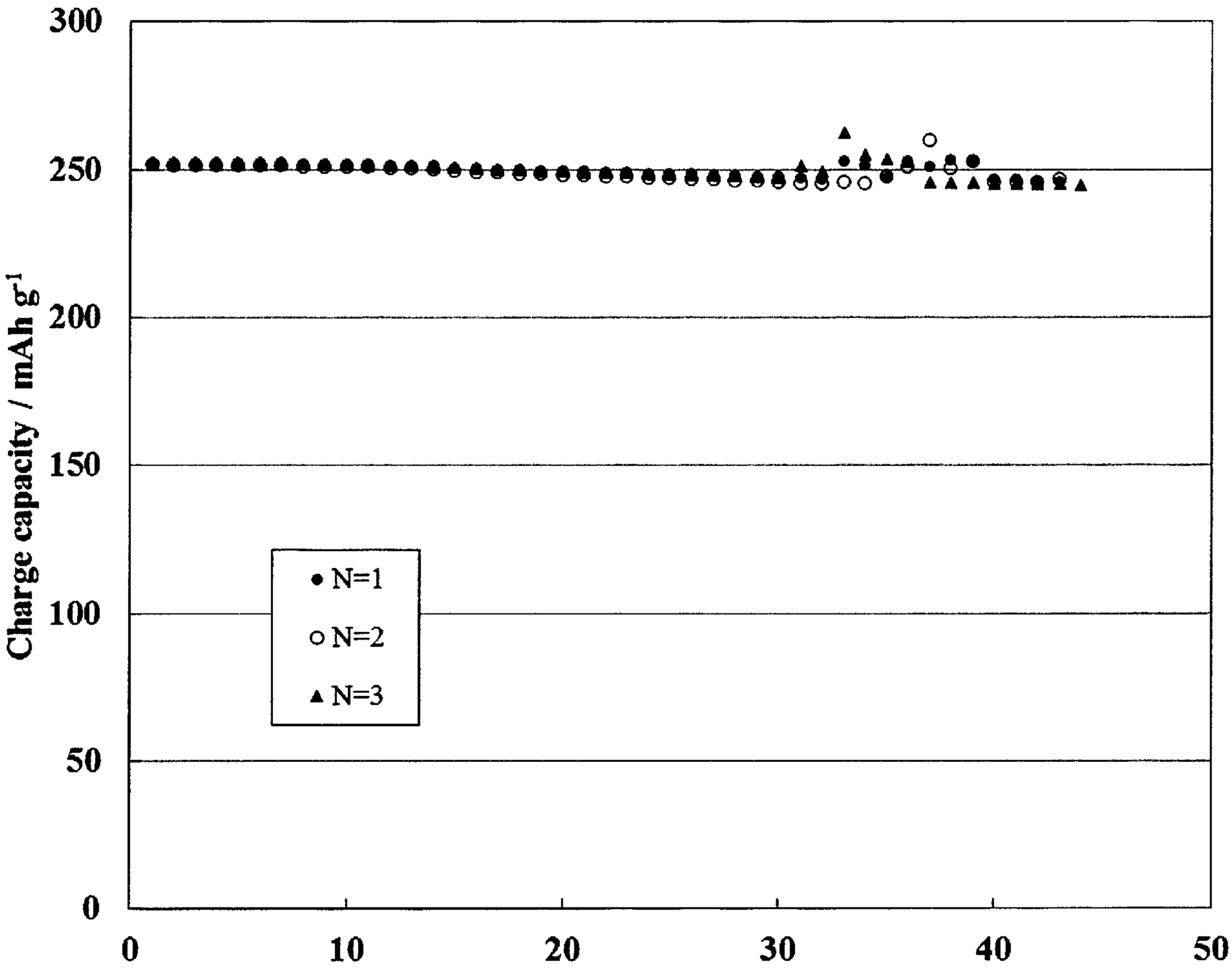
[図2]



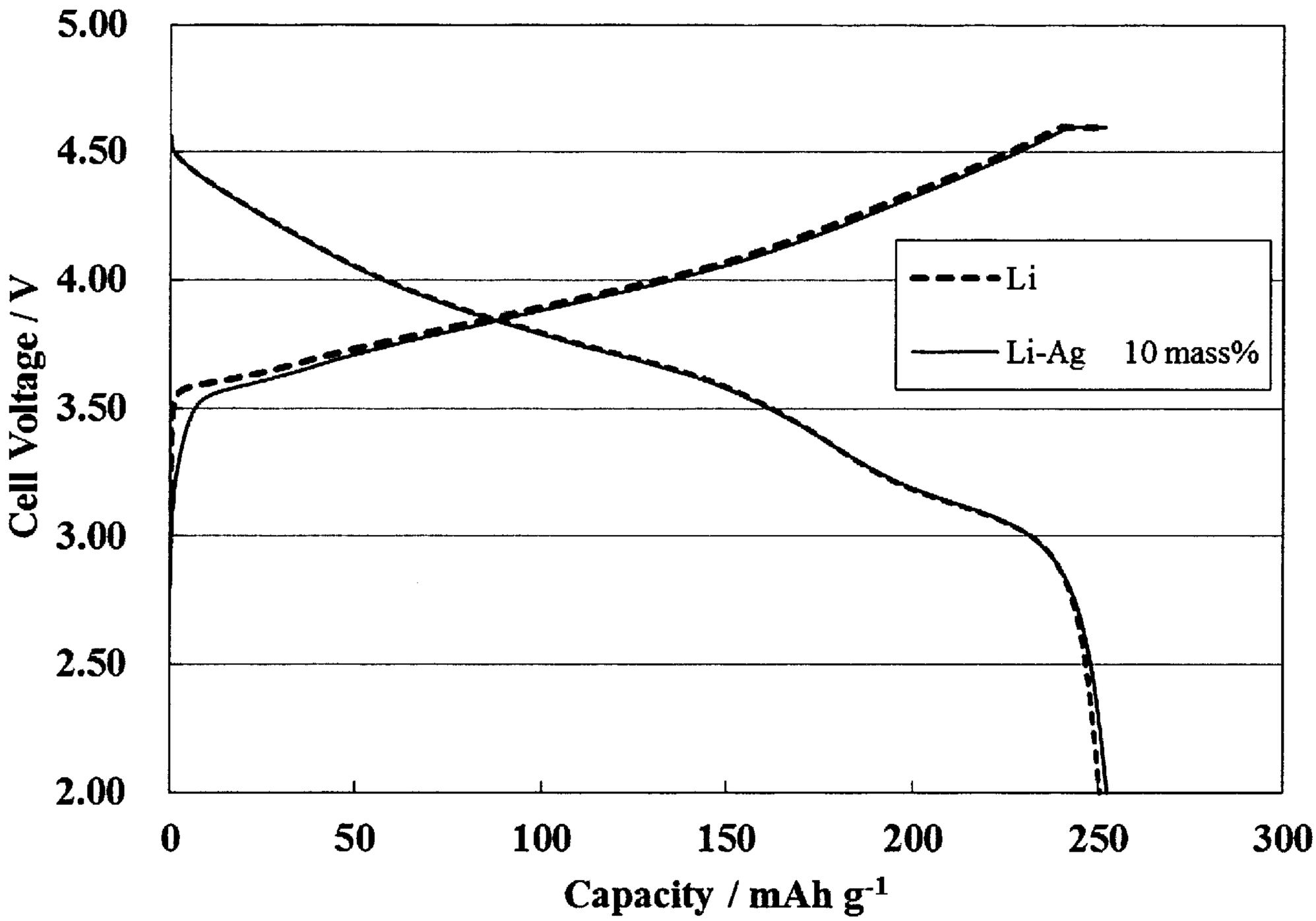
[図3]


Ag 10mass%
Ag 5mass%
Ag 1mass%
In 10mass%
In 5mass%
In 1mass%
Zn 10mass%
Zn 5mass%
Zn 1mass%
Al 10mass%
Al 5mass%
Al 1mass%
(Li 100mass%)
0.0
5.0
10.0
15.0
20.0
25.0
30.0
35.0
サイクル数

[図4]


300
250
200
150
100
50
0
Charge capacity / mAh g-1
● N=1
○ N=2
▲ N=3
0
10
20
30
40
50
Cycle number / -

[図5]


5.00
4.50
4.00
3.50
3.00
2.50
2.00
Cell Voltage / V
0
50
100
150
200
250
300
Capacity / mAh g-1
Li
Li-Ag 10 mass%

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/037933

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. H01M4/40(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/30(2013.01)i, H01G11/62(2013.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i
FI: H01M10/052, H01M10/0569, H01M4/40, H01M4/505, H01M4/525, H01G11/06, H01G11/30, H01G11/62, H01M10/0568
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. H01M4/40, H01M4/505, H01M4/525, H01G11/06, H01G11/30, H01G11/62, H01M10/052, H01M10/0568, H01M10/0569

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

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

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

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 8-153541 A (MITSUBISHI CABLE INDUSTRIES, LTD.) 11 June 1996, paragraphs [0003]-[0006], [0014], [0024]-[0030], [0033], [0034], table 1	2, 7 1, 3-6
Y	JP 2019-009112 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 17 January 2019, paragraph [0022]	1, 3-6
Y	JP 2006-286571 A (BRIDGESTONE CORP.) 19 October 2006, paragraph [0018]	1, 3-6
Y	JP 8-298134 A (SONY CORP.) 12 November 1996, paragraphs [0005], [0007]	1, 3-6

☒ 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
08.12.2020	22.12.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/037933

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2016/031316 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 03 March 2016, paragraph [0198]	3
Y	WO 2018/012384 A1 (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 18 January 2018, paragraph [0027]	4
Y	JP 2017-103057 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 08 June 2017, paragraph [0008]	4
Y	JP 5-047381 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 26 February 1993, paragraph [0023], table 1	5
A	JP 63-308868 A (HITACHI, LTD.) 16 December 1988, p. 2, upper left column, lines 6-19, p. 3, lower left column, lines 14-20	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/037933

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 8-153541 A	11.06.1996	US 5804335 A description, column 1, line 21 to column 2, line 34, column 8, line 53 to column 10, line 51, table 1 US 5989745 A WO 1996/017392 A1 EP 794585 A1	
JP 2019-009112 A	17.01.2019	US 2019/0006664 A1 paragraph [0022] CN 109148961 A	
JP 2006-286571 A	19.10.2006	US 2008/0153005 A1 paragraph [0018] WO 2006/038614 A1 EP 1798792 A1	
JP 8-298134 A	12.11.1996	(Family: none)	
WO 2016/031316 A1	03.03.2016	US 2017/0275311 A1 paragraph [0193] JP 2016-66404 A JP 5704277 B1	
WO 2018/012384 A1	18.01.2018	US 2019/0341609 A1 paragraph [0053] EP 3486219 A1 CN 109618555 A	
JP 2017-103057 A	08.06.2017	(Family: none)	
JP 5-047381 A	26.02.1993	(Family: none)	
JP 63-308868 A	16.12.1988	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2020/037933

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/40(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01G 11/06(2013.01)i; H01G 11/30(2013.01)i; H01G 11/62(2013.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i

FI: H01M10/052; H01M10/0569; H01M4/40; H01M4/505; H01M4/525; H01G11/06; H01G11/30; H01G11/62; H01M10/0568

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））

H01M4/40; H01M4/505; H01M4/525; H01G11/06; H01G11/30; H01G11/62; H01M10/052; H01M10/0568; H01M10/0569

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０年

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 8-153541 A（三菱電線工業株式会社）11.06.1996（1996-06-11） 段落0003-0006,0014,0024-0030,0033,0034,表1	2,7
Y		1,3-6
Y	JP 2019-009112 A（パナソニックＩＰマネジメント株式会社）17.01.2019（2019-01-17） 段落0022	1,3-6
Y	JP 2006-286571 A（株式会社ブリヂストン）19.10.2006（2006-10-19） 段落0018	1,3-6
Y	JP 8-298134 A（ソニー株式会社）12.11.1996（1996-11-12） 段落0005,0007	1,3-6
Y	WO 2016/031316 A1（宇部興産株式会社）03.03.2016（2016-03-03） 段落0198	3

☑ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

“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	国際調査報告の発送日
08.12.2020	22.12.2020

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

森　透 4X 8394

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/037933

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
Y	WO 2018/012384 A1 (株式会社ＧＳユアサ) 18.01.2018 (2018-01-18) 段落0027	4
Y	JP 2017-103057 A (旭硝子株式会社) 08.06.2017 (2017-06-08) 段落0008	4
Y	JP 5-047381 A (三洋電機株式会社) 26.02.1993 (1993-02-26) 段落0023,表1	5
A	JP 63-308868 A (株式会社日立製作所) 16.12.1988 (1988-12-16) 第2頁左上欄第6-19行、第3頁左下欄第14-20行	1-7

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/037933

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 8-153541 A	11.06.1996	US 5804335 A 明細書第1欄第21行-第2欄第34行,第8欄第53行-第10欄第51行,表1 US 5989745 A WO 1996/017392 A1 EP 794585 A1	
JP 2019-009112 A	17.01.2019	US 2019/0006664 A1 段落0022 CN 109148961 A	
JP 2006-286571 A	19.10.2006	US 2008/0153005 A1 段落0018 WO 2006/038614 A1 EP 1798792 A1	
JP 8-298134 A	12.11.1996	（ファミリーなし）	
WO 2016/031316 A1	03.03.2016	US 2017/0275311 A1 段落0193 JP 2016-66404 A JP 5704277 B1	
WO 2018/012384 A1	18.01.2018	US 2019/0341609 A1 段落0053 EP 3486219 A1 CN 109618555 A	
JP 2017-103057 A	08.06.2017	（ファミリーなし）	
JP 5-047381 A	26.02.1993	（ファミリーなし）	
JP 63-308868 A	16.12.1988	（ファミリーなし）	