

(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
2010 年 8 月 19 日(19.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/092897 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0561 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/051595
- (22) 国際出願日: 2010 年 2 月 4 日(04.02.2010)
- (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 2009-032453 2009 年 2 月 16 日(16.02.2009) JP
特願 2009-121792 2009 年 5 月 20 日(20.05.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社(Konica Minolta Holdings, Inc.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 御子柴 恵美子(MIKOSHIBA Emiko) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町 1 番地コニカミノルタテクノロジーズ株式会社内 Tokyo (JP). 木村晃純(KIMURA Akiyoshi) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町 1 番地コニカミノルタテクノロジーズ株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, 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 (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, 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: ELECTROLYTE COMPOSITION, AND SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 電解質組成物、および二次電池

(57) Abstract: Disclosed is a novel electrolyte which has high ion conductivity and has no concern about liquid leak. Also disclosed is a secondary battery which comprises the electrolyte and has excellent durability. Specifically disclosed is an electrolyte composition which is characterized by comprising an ionic liquid represented by general formula (1), an electrolyte salt, and inorganic microparticles. $Z^+-(Ra)_nX^-$ (1) [In the formula, Z represents N, S, P, or a nitrogenated aromatic hetero ring; Ra's independently represent an alkyl group which may have a substituent, are the same as for different from each other, and may form a ring in cooperation with Z; n is 4 when Z represents N or P, n is 3 when Z represents S, and n is 1 when Z represents a nitrogenated aromatic hetero ring; X represents $N(SO_2F)_2$, BF_3Y or $N(CN)_2$; and Y represents an alkyl group or a perfluoroalkyl group.]

(57) 要約: 本発明の目的は、高いイオン伝導性を示し、液漏れの懸念がない新規電解質を提供し、これを含み耐久性に優れた二次電池を提供することにある。本発明の電解質組成物は、一般式(1)で表されるイオン液体、電解質塩、および無機微粒子を含有することを特徴とする。一般式(1) $Z^+-(Ra)_nX^-$ [式中、ZはN、S、P、含窒素芳香族ヘテロ環を表し、Raは置換基を有してもよい同一、または異なるアルキル基を表し、Zと共に環を形成してもよく、ZがN、Pの場合、n=4、ZがSの時n=3、Zが含窒素芳香族ヘテロ環の時n=1を表し、XはN(SO₂F)₂、BF₃Y、N(CN)₂を表し、Yはアルキル基またはパーフルオロアルキル基を表す。]

WO 2010/092897 A1

明 細 書

発明の名称：電解質組成物、および二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、電解質組成物および電池に関し、さらに詳しくは、難燃性であり、導電性に優れた電解質および電池性能に優れた二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 非水二次電池などの電気化学電池に用いられる電解質は、目的に応じたイオンを含み、そのイオンを電極間に輸送する機能（イオン伝導という）を持つ媒体である。例えば、非水二次電池の代表であるリチウム二次電池では、リチウムイオンを電極間に輸送する機能を有する媒体を言う。二次電池においては、一般に、イオン伝導性が高い溶液系の電解質が多く用いられているが、溶液系の電解質は、電池に組み込んだ際の溶媒の揮発性が高いことに由来する枯渇や、流動性を有することによる漏れが電池の耐久性を低下させるなどの問題があった。また、溶液を密閉するため、金属容器を用いなければならず、電池質量が重くなり、電池形状にも自由度を持たせることが困難であった。

[0003] このような課題を解決すべく中、薄型、高エネルギー密度電解質として電解質にポリマー電解質を用いたシート型二次電池の開発が進められており、それらは、液漏れがなく、形状自由で、大面積で薄型に出来るなど、今までの円筒型、角型にはない特徴を持っている。

[0004] ポリマー電解質では、塩をポリエチレンオキシドなどのポリマーに溶解しているが、イオン伝導度は未だ十分ではない。また、イオン液体を電解質に用いることも提案されており、蒸気圧が極めて低く、実質的に揮発しない特徴を有し、イオン伝導度も比較的高いが、液状であるため液漏れの問題が残されていた。

[0005] また、イオン液体に無機微粒子を混合して、液を増粘、あるいはゲル化さ

せる方法が知られているが（例えば、特許文献 1、2 参照）、イオン伝導度が低く、電解質としてはまだまだ不十分であった。また、温度変動による粘度変動が不十分であったため、塗布による製造をすることが難しかった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開 2003-257476 号公報

特許文献2：特開 2006-310071 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

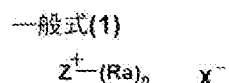
[0007] 本発明の目的は、高いイオン伝導性を示し、液漏れの懸念がない新規電解質を提供し、これを含み耐久性に優れた二次電池を提供することにある。また、加熱すると粘性が下がり、降温するとゲル化（固化）し、固体電解質として形状を保つことが出来る電解質を提供し、電極上に塗布により製造可能な二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、前記課題に鑑み、鋭意検討した結果、イオン液体、無機微粒子、および電解質塩を含む電解質組成物、およびこれら電解質組成物を用いた二次電池により、前記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の上記目的は、以下の構成により達成することができる。

[0009] 1. 下記一般式（1）で表されるイオン液体、電解質塩、および無機微粒子を含有することを特徴とする電解質組成物。

[0010] [化1]



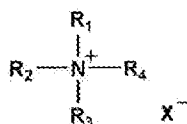
[0011] [式中、ZはN、S、P、含窒素芳香族ヘテロ環を表し、Raは置換基を有

してもよい同一、または異なるアルキル基を表し、Zと共に環を形成してもよく、ZがN、Pの場合、 $n = 4$ 、ZがSの時 $n = 3$ 、Zが含窒素芳香族ヘテロ環の時 $n = 1$ を表し、Xは $N(SO_2F)_2$ 、 BF_3Y 、 $N(CN)_2$ を表し、Yはアルキル基またはパーフルオロアルキル基を表す。]

2. 上記一般式(1)が下記一般式(2)であることを特徴とする前記1に記載の電解質組成物。

[0012] [化2]

一般式(2)

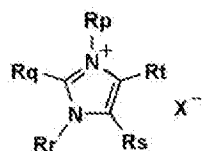


[0013] [式中、 $R_1 \sim R_4$ は置換基を有してもよいアルキル基を表し、 $R_1 \sim R_4$ のうちいずれか2個の基が窒素原子と共に環を形成していてもよく、Xは $N(SO_2F)_2$ 、 BF_3Y 、 $N(CN)_2$ を表し、Yはアルキル基またはパーフルオロアルキル基を表す。]

3. 上記一般式(1)が下記一般式(3)であることを特徴とする前記1に記載の電解質組成物。

[0014] [化3]

一般式(3)



[0015] [式中、 R_p 、 R_r はアルキル基を表し、 R_q 、 R_s 、 R_t は水素原子またはアルキル基を表し、Xは $N(SO_2F)_2$ 、 BF_3Y 、 $N(CN)_2$ を表し、Yはアルキル基またはパーフルオロアルキル基を表す。]

4. 重合性化合物を含有することを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の電解質組成物。

- [0016] 5. 上記重合性化合物がエチレン性不飽和モノマーであることを特徴とする前記4に記載の電解質組成物。
- [0017] 6. 上記無機微粒子が無機酸化物であることを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の電解質組成物。
- [0018] 7. 上記無機微粒子がメソポーラス無機微粒子であることを特徴とする前記1～6のいずれか1項に記載の電解質組成物。
- [0019] 8. 上記無機微粒子が2種以上の金属を含有する無機微粒子であることを特徴とする前記1～7のいずれか1項に記載の電解質組成物。
- [0020] 9. 前記1～8のいずれか1項に記載の電解質組成物を含有することを特徴とする二次電池。

発明の効果

- [0021] 本発明の上記方法により、難燃性であり、導電性に優れた電解質及び電池性能に優れた二次電池を提供することが可能となる。

発明を実施するための形態

- [0022] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態等について詳細な説明をする。
- [0023] 以下、本発明の電解質組成物の各構成成分について詳述する。
- [0024] 本発明の電解質中に含まれるイオン液体は、室温溶融塩であり、これら化合物は溶媒をほとんど用いず電解質として使用できることが多く、単独で電解質として使用できる場合も多い。
- [0025] 前記一般式(1)において、式中、ZはN、S、P、含窒素芳香族ヘテロ環を表し、R_aは置換基を有してもよい同一、または異なるアルキル基を表し、Zと共に環を形成してもよく、ZがN、Pの場合、n=4、ZがSの時n=3、Zが含窒素芳香族ヘテロ環の時n=1を表し、XはN(SO₂F)₂、BF₃Y、N(CN)₂を表し、Yはアルキル基またはパーフルオロアルキル基を表す。
- [0026] 一般式(1)において、Zで表される含窒素芳香族ヘテロ環としては、イミダゾール環、ピリジン環、ピラゾール環、ピリミジン環等が挙げられる。

[0027] 一般式(1)において、 R_a で表される基としては、メチル、エチル、 i -プロピル、ヒドロキシエチル、ステアリル、ドデシル、エイコシル、ドコシル、オレイル等が挙げられ、 Z と共に形成される環としては、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、テトラヒドロチオフェン環、1-メチルホスホラン環等が挙げられ、それらは置換基を有してもよく、置換基としては、特に限定はなく、例えば、アルキル基(メチル、エチル、 i -プロピル、ヒドロキシエチル、ステアリル、ドデシル、エイコシル、ドコシル、オレイル等)、シクロアルキル基(シクロプロピル、シクロヘキシル等)、アリール基(フェニル、 p -テトラデカニルオキシフェニル、 o -オクタデカニルアミノフェニル、ナフチル、ヒドロキシフェニル等)、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、アミド基(アセトアミド、ベンズアミド等)、カルバモイル基(メチルカルバモイル、ブチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等)、エステル基(エチルオキシカルボニル、 i -プロピルオキシカルボニル、フェニルオキシカルボニル等)、カルボニルオキシ基(メチルカルボニルオキシ、プロピルカルボニルオキシ、フェニルカルボニルオキシ等)、シアノ基、ハロゲン原子(塩素、臭素、沃素、フッ素)、アルコキシ基(メトキシ、エトキシ、ブトキシ等)、アリールオキシ基(フェノキシ、ナフチルオキシ等)、スルホニル基(メタンスルホニル、 p -トルエンスルホニル等)、アルキルチオ基(メチルチオ、エチルチオ、ブチルチオ等)、アリールチオ(フェニルチオ等)、スルホンアミド基(メタンスルホンアミド、ドデシルスルホンアミド、 p -トルエンスルホンアミド等)、スルファモイル基(メチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等)、アミノ基、アルキルアミノ基(エチルアミノ、ジメチルアミノ、ヒドロキシアミノ等)、アリールアミノ基(フェニルアミノ、ナフチルアミノ等)が挙げられる。 X としては、 $N(SO_2F)_2$ 、 BF_3Y 、 $N(CN)_2$ を表し、 Y はアルキル基またはパーフルオロアルキル基を表し、アルキル基としてはメチル、エチル、 i -プロピル、ヒドロキシエチル、ステアリル、ドデシル、エイコシル、ドコシル、オレイル等が挙げられ、パーフルオロ

アルキル基としては、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル、ノナフルオロブチル等を表す。好ましくは、 $N(SO_2F)_2$ である。

[0028] 前記一般式(2)において、式中、 $R_1 \sim R_4$ は置換基を有してもよいアルキル基を表し、 $R_1 \sim R_4$ のうちいずれか2個の基が窒素原子と共に環を形成していてもよく、 X は $N(SO_2F)_2$ 、 BF_3Y 、 $N(CN)_2$ を表し、 Y はアルキル基またはパーフルオロアルキル基を表す。

[0029] 一般式(2)において、 $R_1 \sim R_4$ で表されるアルキル基としては、メチル、エチル、*i*-プロピル、ヒドロキシエチル、ステアリル、ドデシル、エイコシル、ドコシル、オレイル等が挙げられ、 $R_1 \sim R_4$ のうちいずれか2個の基が窒素原子と共に形成される環としては、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環等が挙げられ、それらは置換基を有してもよい。置換基としては、特に限定はなく、例えば、アルキル基(メチル、エチル、*i*-プロピル、ヒドロキシエチル、ステアリル、ドデシル、エイコシル、ドコシル、オレイル等)、シクロアルキル基(シクロプロピル、シクロヘキシル等)、アリール基(フェニル、*p*-テトラデカニルオキシフェニル、*o*-オクタデカニルアミノフェニル、ナフチル、ヒドロキシフェニル等)、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、アミド基(アセトアミド、ベンズアミド等)、カルバモイル基(メチルカルバモイル、ブチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等)、エステル基(エチルオキシカルボニル、*i*-プロピルオキシカルボニル、フェニルオキシカルボニル等)、カルボニルオキシ基(メチルカルボニルオキシ、プロピルカルボニルオキシ、フェニルカルボニルオキシ等)、シアノ基、ハロゲン原子(塩素、臭素、碘素、フッ素)、アルコキシ基(メトキシ、エトキシ、ブトキシ等)、アリールオキシ基(フェノキシ、ナフチルオキシ等)、スルホニル基(メタンスルホニル、*p*-トルエンスルホニル等)、アルキルチオ基(メチルチオ、エチルチオ、ブチルチオ等)、アリールチオ(フェニルチオ等)、スルホンアミド基(メタンスルホンアミド、ドデシルスルホンアミド、*p*-トルエンスルホ

ンアミド等)、スルファモイル基(メチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等)、アミノ基、アルキルアミノ基(エチルアミノ、ジメチルアミノ、ヒドロキシアミノ等)、アリールアミノ基(フェニルアミノ、ナフチルアミノ等)が挙げられる。

[0030] Xとしては、 $N(SO_2F)_2$ 、 BF_3Y 、 $N(CN)_2$ を表し、Yはアルキル基またはパーフルオロアルキル基を表し、アルキル基としてはメチル、エチル、i-プロピル、ヒドロキシエチル、ステアリル、ドデシル、エイコシル、ドコシル、オレイル等が挙げられ、パーフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル、ノナフルオロブチル等を表す。好ましくは、 $N(SO_2F)_2$ である。

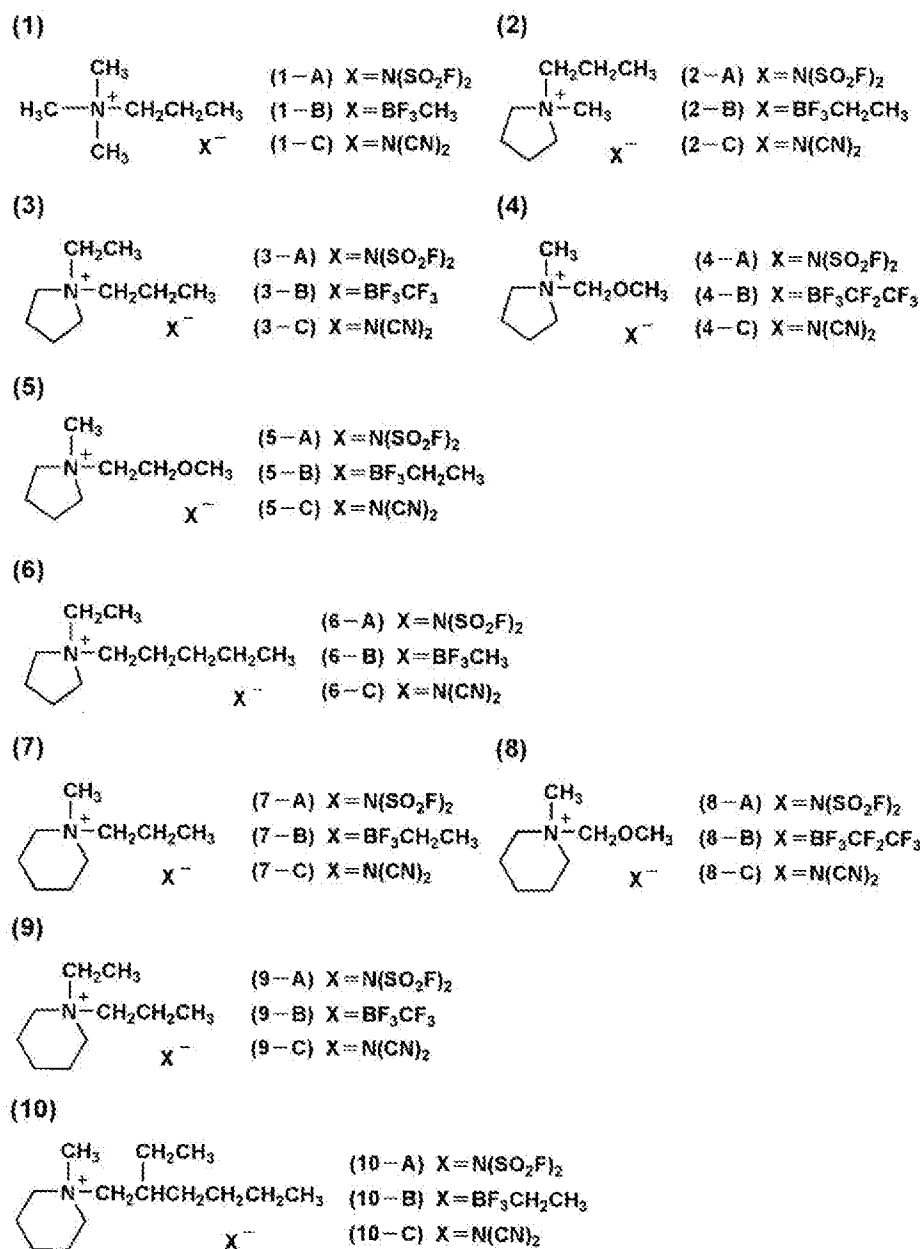
[0031] 前記一般式(3)において、式中、 R_p 、 R_r はアルキル基を表し、 R_q 、 R_s 、 R_t は水素原子またはアルキル基を表し、Xは $N(SO_2F)_2$ 、 BF_3Y 、 $N(CN)_2$ を表し、Yはアルキル基またはパーフルオロアルキル基を表す。

[0032] 一般式(3)において、 $R_p \sim R_t$ で表されるアルキル基としては、メチル、エチル、i-プロピル、ヒドロキシエチル、ステアリル、ドデシル、エイコシル、ドコシル、オレイル等が挙げられる。Xとしては、前記一般式(1)、一般式(2)のXと同義である。

[0033] 以下、本発明の一般式(1)により表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

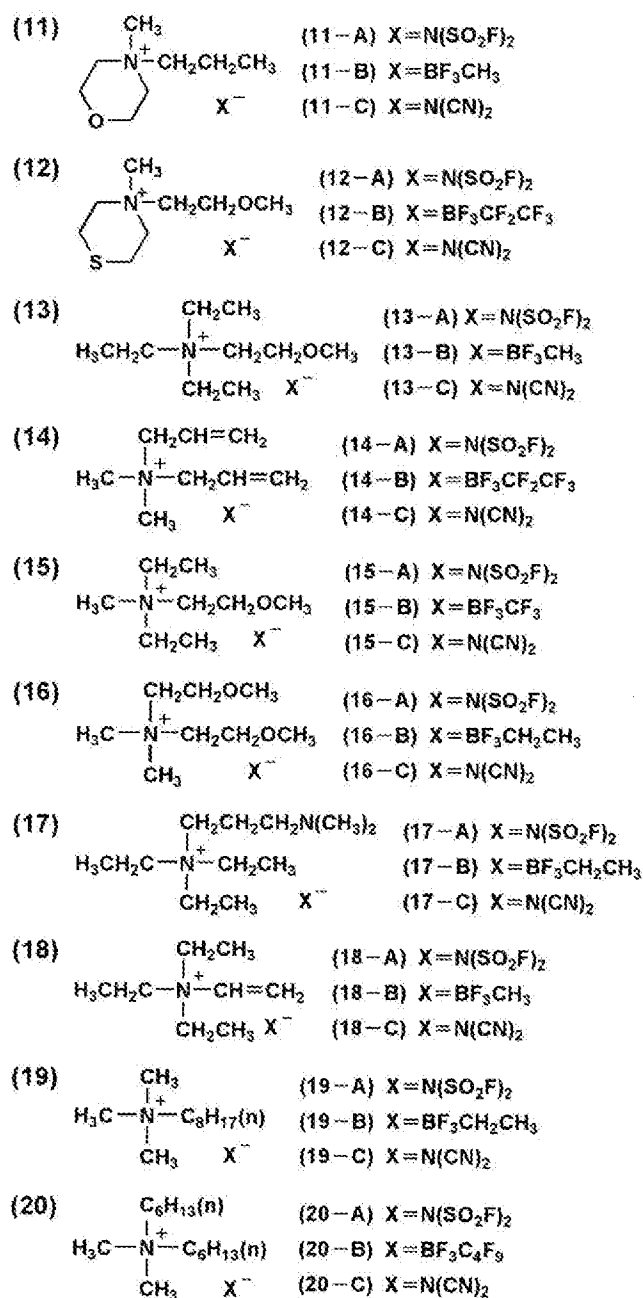
[0034]

[化4]



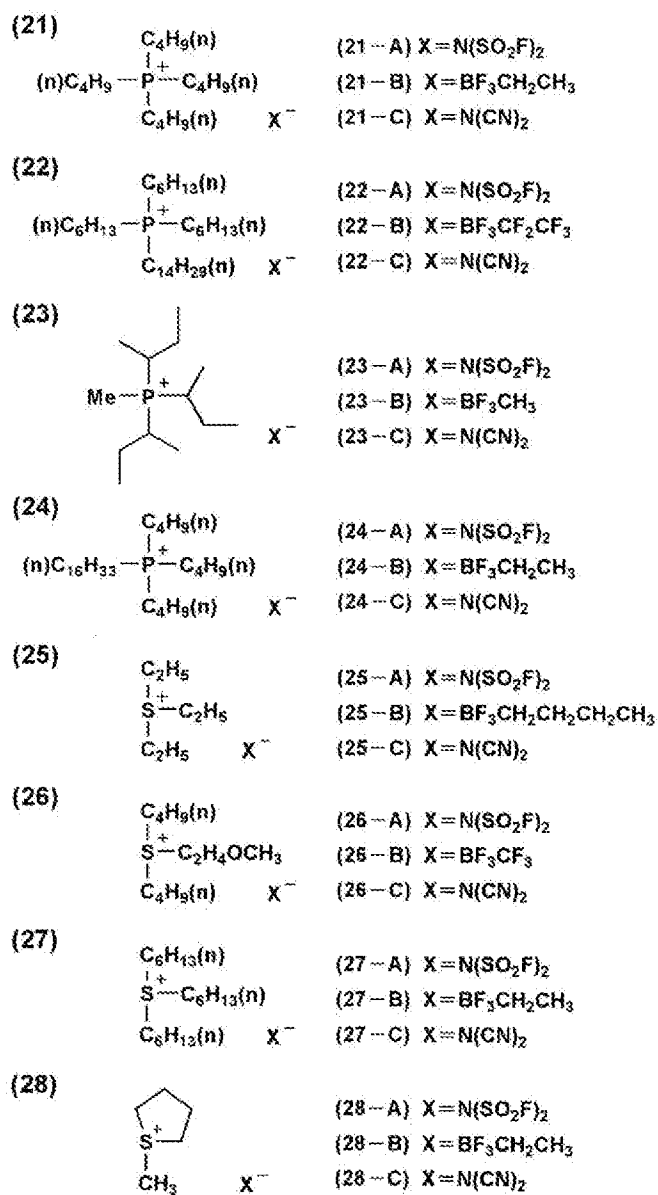
[0035]

[化5]



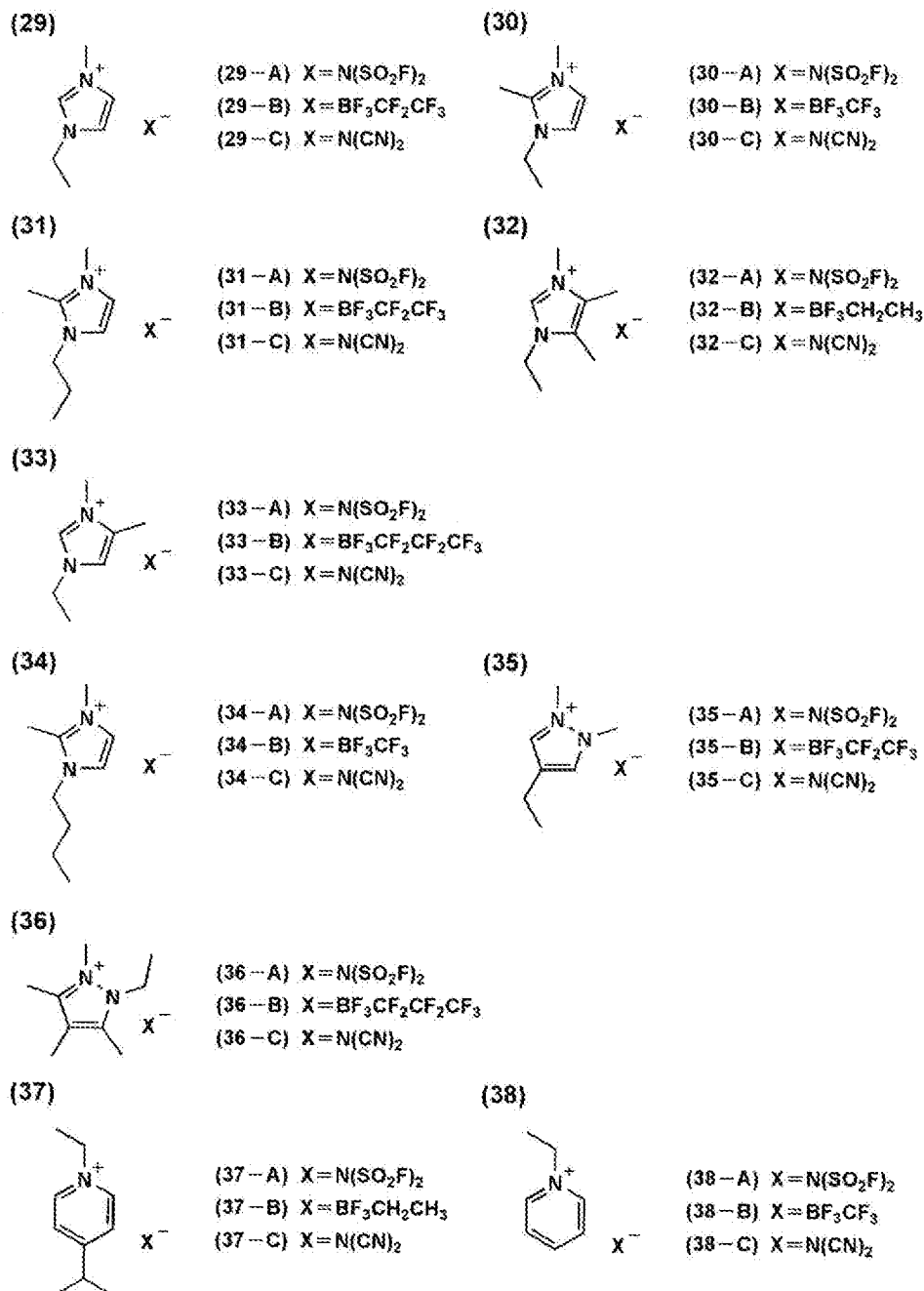
[0036]

[化6]



[0037]

[化7]



[0038] 本発明のイオン液体は、常温（25℃）付近で液体であることが好ましい。これらの化合物の融点は80℃以下であることが好ましく、より好ましくは60℃以下、さらに好ましくは30℃以下である。

[0039] 重合性化合物としては、重合性基として、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、スチリル基、エポキシ基、オキセタン基等を少なくとも一

つ分子内に持つ化合物であり、上記重合性化合物中に2個以上の重合性基を有していると、この化合物の反応により三次元網目構造が形成されるから、より一層電解質の形状保持能力を高めることができ、好適である。

[0040] ここで、分子内に重合性基を有する化合物としては、特に限定されるものではなく、例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、メタクリル酸メトキシジエチレングリコール、メタクリル酸メトキシトリエチレングリコール、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール（平均分子量200～1200）等のアクリル酸またはメタクリル酸エステル、メタクリロイルイソシアネート、2-ヒドロキシメチルメタクリル酸、N，N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸等の分子中にアクリル酸基またはメタクリル酸基を1つ有する化合物が挙げられる。

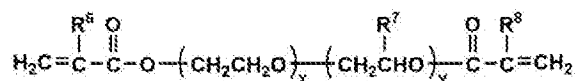
[0041] また、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルスルホン、メタクリル酸アリアル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ジエチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸ポリエチレングリコール（平均分子量200～1000）、ジメタクリル酸1，3-ブチレングリコール、ジメタクリル酸1，6-ヘキサジオール、ジメタクリル酸ネオペンチルグリコール、ジメタクリル酸ポリプロピレングリコール（平均分子量400）、2-ヒドロキシ-1，3-ジメタクリロキシプロパン、2，2-ビス-〔4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2，2-ビス-〔4-（メタクリロキシエトキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2，2-ビス-〔4-（メタクリロキシエトキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、ジアクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸ジエチレングリコール、ジアクリル酸トリエチレングリコール、ジアクリル酸ポリエチレングリコール（平均分子量200～1000）、ジアクリル酸1，3-ブチレングリコール、ジアクリル酸1，6-ヘキサジオール、ジアクリル酸ネオペンチルグリコール、ジアクリル酸ポリプロピレングリコール（平均分子量400）、2-ヒドロキシ-1，3-ジアクリロキシプロパン、2，2-ビス-〔4-（アクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、

2, 2-ビス- [4- (アクリロキシエトキシ・ジエトキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス- [4- (アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ) フェニル] プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、トリシクロデカンジメタノールアクリレート、水素添加ジシクロペンタジエンジアクリレート、ポリエステルジアクリレート、ポリエステルジメタクリレート等の分子中に重合性二重結合を2個以上有する化合物が好適に用いられる。

[0042] 上記重合性二重結合を含有する化合物の中でも特に好ましい重合性モノマーとしては、下記一般式(4)で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物が挙げられ、これと下記一般式(5)で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物、およびトリエステル化合物を組み合わせて用いることが推奨される。

[0043] [化8]

一般式(4)

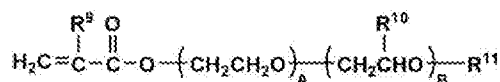


[0044] (但し、式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は、水素原子、またはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基等の炭素数1～6、特に1～4のアルキル基を示し、 $x \geq 1$ かつ $y \geq 0$ の条件を満足するものか、または $x \geq 0$ かつ $y \geq 1$ の条件を満足するものであり、好ましくは $\text{R}^6 \sim \text{R}^8$ は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基である。)

[0045]

[化9]

一般式(5)



[0046] (但し、式中、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ は、水素原子、またはメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基等の炭素数1～6、特に1～4のアルキル基を示し、 $A \geq 1$ かつ $B \geq 0$ の条件を満足するものか、または $A \geq 0$ かつ $B \geq 1$ の条件を満足するものであり、好ましくは $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基である。)

上記一般式(4)において、例えば、 $X=9$ 、 $Y=0$ 、 $\text{R}^6=\text{R}^8=\text{CH}_3$ である(M-1)が好ましく用いられる。一方、上記一般式(5)において、例えば $A=2$ または9、 $B=0$ 、 $\text{R}^9=\text{R}^{11}=\text{CH}_3$ である(M-2)が好ましく用いられる。

[0047] また、トリエステル化合物としては、トリメチロールプロパントリメタクリレートが好適である。

[0048] 上記重合性化合物は、上記イオン液体との混合物中で活性光線照射又は／及び熱で重合し、硬化することによりリチウムイオン電導性硬化被膜を形成することが出来る。本発明においては、取り扱い性や生産性の点から活性光線照射により重合し、硬化する方が好ましい。

[0049] また、硬化を促進するために活性光線照射後、加熱することも好ましい。

[0050] 活性光線は通常、光、紫外線、電子線、X線等により行われるが、中でも紫外線が好ましく、紫外線照射に際しては、光源として、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライドランプ、ケミカルランプ等が用いられる。照射量は特に限定はないが、好ましくは100～1000mJ/cm²、さらに好ましくは200～700mJ/cm²である

。

[0051] これらの活性光線照射により重合し、硬化させる場合は、光重合開始剤を電解質組成物の重合性成分 100 質量部に対して、0.3 質量部以上、好ましくは 0.5 ~ 5 質量部を含有させる。

[0052] 該光重合開始剤としては、特に限定されず、公知の光重合開始剤を用いることができるが、例えば、ベンゾフェノン、P, P' -ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、P, P' -ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、P, P' -ビス(ジブチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、ベンジルジフェニルジスルフィド、ベンジルジメチルケタール、ジベンジル、ジアセチル、アントラキノン、ナフトキノン、3, 3' -ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ジクロロアセトフェノン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、フェニルグリオキシレート、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、ジベンゾスパロン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパノン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノー1-プロパノン、トリブロモフェニルスルホン、トリブロモメチルフェニルスルホン、メチルベンゾイルホルメート、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルメタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、更には2, 4, 6-[トリス(トリクロロメチル)]-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-[ビス(トリクロロメチル)]-6-(4'-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-[ビス(トリクロロメチル)]-6-(4'-メトキシナフチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-[ビス(トリクロロメチル)]-6-(ピペ

ロニル) - 1, 3, 5-トリアジン、2, 4- [ビス (トリクロロメチル)] - 6 - (4' -メトキシスチリル) - 1, 3, 5-トリアジン等のトリアジン誘導体、アクリジン及び9-フェニルアクリジン等のアクリジン誘導体、2, 2' -ビス (o-クロロフェニル) - 4, 5, 4', 5' -テトラフェニル- 1, 2' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (o-クロロフェニル) - 4, 5, 4', 5' -テトラフェニル- 1, 1' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (o-フルオロフェニル) - 4, 5, 4', 5' -テトラフェニル- 1, 1' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (o-メトキシフェニル) - 4, 5, 4', 5' -テトラフェニル- 1, 1' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (p-メトキシフェニル) - 4, 5, 4', 5' -テトラフェニル- 1, 1' -ビイミダゾール、2, 4, 2', 4' -ビス [ビ (p-メトキシフェニル)] - 5, 5' -ジフェニル- 1, 1' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2, 4-ジメトキシフェニル) - 4, 5, 4', 5' -ジフェニル- 1, 1' -ビイミダゾール、2, 2' -ビス (p-メチルチオフェニル) - 4, 5, 4', 5' -ジフェニル- 1, 1' -ビイミダゾール、ビス (2, 4, 5-トリフェニル) - 1, 1' -ビイミダゾール等や特公昭45-37377号公報に開示される1, 2' -, 1, 4' -, 2, 4' -で共有結合している互変異性体等のヘキサアリールビイミダゾール誘導体、トリフェニルフォスフィン、そのほかにも2-ベンゾイル-2-ジメチルアミノ-1- [4-モルフォリノフェニル] -ブタン等が挙げられ、特に取り扱いの面で2-ヒドロキシー-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルメタン-1-オン、1-ヒドロキシーシクロヘキシル-フェニル-ケトンなどが特に好適である。

[0053] また、熱により重合し、硬化させる場合は、熱重合開始剤を電解質組成物の重合性成分100質量部に対して、0.1~5質量部、特には0.3~1質量部含有させることが好ましい。

[0054] 該熱重合開始剤としては、特に限定されないが、例えばアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、エチ

ルメチルケトンペルオキシド、ビスー（４－ｔ－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート等が挙げられる。又、光及び熱を併用して重合し、硬化させる場合は、上記の光重合開始剤と上記熱重合開始剤を併用することが好ましい。

[0055] 本発明の電解質組成物は、イオン液体を少なくとも１種含有するが、２種以上併用してもよく、また、さらに他の電解質塩、例えば、WO 95/18456号あるいは、J. Phys. Chem. B, 103, 4164 (1999)などに記載された低融点化合物（いわゆる室温溶融塩）などを添加してもよい。電解質組成物中のイオン液体の配合量は、１０～９０質量%とすることが好ましく、特に、３０～８０質量%とすることが好ましい。

[0056] 本発明の電解質塩としては、任意のものをを用いることができるが、好ましくは周期律表Ⅰa族またはⅡa族に属する金属イオンの塩が用いられる。周期律表Ⅰa族またはⅡa族に属する金属イオンとしては、リチウム、ナトリウム、カリウムのイオンが好ましい。金属イオンの塩のアニオンとしては、ハロゲン化物イオン（ I^- 、 Cl^- 、 Br^- 等）、 SCN^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 Ph_4B^- 、 $(C_2H_4O_2)_2B^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 CF_3COO^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_6F_5SO_3^-$ 等が挙げられる。アニオンとしては、 SCN^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ がより好ましい。

[0057] 代表的な電解質塩としては、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 LiI 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $LiSCN$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 NaI 、 $NaCF_3SO_3$ 、 $NaClO_4$ 、 $NaBF_4$ 、 $NaAsF_6$ 、 KCF_3SO_3 、 $KSCN$ 、 KPF_6 、 $KClO_4$ 、 $KAsF_6$ などが挙げられる。更に好ましくは、上記Li塩である。これらは一種または二種以上を混合してもよい。電解質組成物中の電解質塩の配合量は、５～４０質量%とすることが好ましく、特に、１０～３０質量%とすることが好ましい。

[0058] 本発明の無機微粒子としては、電解質に不活性な物質であれば任意のものをを用いることが出来る。これらの中でも無機酸化物が好ましく、無機酸化物粒子を構成する金属としては、Li、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Sr、Y、Nb、Zr、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Ta、Hf、W、Ir、Tl、Pb、Bi及び希土類金属からなる群より選ばれる。具体的には、例えば、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化インジウム、酸化錫、酸化鉛、等からなる無機酸化物微粒子が挙げられる。また、本発明において用いられる酸化物微粒子として、希土類酸化物を用いることもでき、具体的には、酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化プラセオジウム、酸化ネオジウム、酸化サマリウム、酸化ユウロピウム、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化ホルミウム、酸化エルビウム、酸化ツリウム、酸化イッテルビウム、酸化ルテチウム等を含む微粒子が挙げられる。なかでも、中性、もしくは、酸性の金属無機酸化物微粒子が、イオン伝導性の向上の点で効果的である。酸化鉄、酸化ジルコニウム、クレー、酸化スズ、酸化タングステン、酸化チタン、燐酸アルミニウム、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化アルミニウムなどがこれに相当する。無機酸化物の表面の水酸基は、イオン導電性化合物、または、二次電池の塩と相互作用し、高速でイオンを輸送するイオンパスを形成する。

[0059] 粉体の形状は球状でもよいがメソポーラス、平板状や針状の粒子であっても好ましく用いることができる。

[0060] メソポーラス無機粒子とは、ケルビンの毛管凝縮理論が適応できる領域である細孔径2～50nmの細孔（以下、メソ細孔と略記する）を複数有する多孔体無機粒子である。

[0061] 細孔径および細孔分布は、水銀圧入法やガス吸着法等により測定すること

ができる。本発明の細孔径は、細孔分布測定装置によりガス吸着法で得た吸脱着等温線の、ヒステリシスパターンを解析することで算出した細孔分布のメディアン径をいう。

- [0062] メソポーラス無機粒子の組成は、メソ細孔を有するものであれば特に制限はないが、金属酸化物を骨格とし、規則的に配置されたメソ細孔を有するメソポーラス無機粒子が好ましい。金属酸化物としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 や、これらの複合酸化物が好ましく使用できる。
- [0063] メソポーラス無機微粒子の製造方法としては、界面活性剤や有機化合物を鋳型とする熱水合成等の、従来より知られた方法を用いることができ、例えば、特開2005-53737号明細書に記載の方法が挙げられる。メソポーラス無機粒子は、メソ細孔の内部または多孔体の表面に溶媒を保持することができる。
- [0064] 本発明のメソポーラス無機粒子としては、特に比表面積が $300 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ のものが、安全性、充放電耐久性の面から好ましい。
- [0065] 本発明のメソポーラス無機粒子の比表面積は、比表面積計を用いて粒子紛体に窒素ガス等を吸着させて得た吸着等温線から、BET等温吸着式を用いてBET比表面積として算出したものをいう。
- [0066] メソポーラス無機粒子の電池組成物中の含有量としては、安全性、電圧特性の面から、含フッ素化合物に対して $5 \sim 40\%$ が好ましい。
- [0067] また、メソポーラス無機粒子の平均粒径は、安全性、電圧特性の面から、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが、好ましい。
- [0068] 平均粒径は、各粒子を同体積の球に換算した時の直径（球換算粒径）の体積平均値であり、この値は電子顕微鏡写真から評価することができる。すなわち、電池組成物または粒子紛体の透過型電子顕微鏡写真を撮影し、一定の視野範囲にある粒子を200個以上測定して各粒子の球換算粒径を求め、その平均値を求めることにより得られた値である。

- [0069] さらに、本発明のメソポーラス無機粒子は、含フッ素化合物との均一混合の面から、表面疎水化処理されていることが好ましい。
- [0070] また本発明の無機微粒子は、二種類以上の無機酸化物が均一に混ざっていても、コアシェル型のように内部で分離していてもよい。かかる無機酸化物としては、マグネシウム、珪素、ジルコニウム、チタン等のIIA～VA族をあげることができ、これらの無機酸化物の二種類以上が組み合わせられている。
- [0071] 例えば、イオン伝導性向上効果の高い無機酸化物と、分散剤との相性が良い無機酸化物の複合粒子はイオン導電性向上効果と分散性を合わせ持つことができる。これらの粒子は、複数のアルコキシドやクロライドを用いた火炎法やプラズマ法を用いることができる。また、アンモニアなどの触媒を用いて液中で造粒することもできる。さらに、これらの無機化合物の表面は、シランカップリング剤や分散剤を用いることで表面処理することが可能である。表面処理程度により、表面を親水性、疎水性に分けることができるが、いずれの場合でも用いることができる。
- [0072] 本発明の複合酸化物粒子は、シリカを含有することが好ましく、シリカの含有量は、10～90%が好ましく、15～85%がより好ましい。
- [0073] 本発明に係る無機微粒子は、表面が疎水化処理されているものが好ましい。
- [0074] 疎水化処理剤としては、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルシリルクロライドなどを好ましく用いることができる。表面処理方法としては、直接粉体に噴霧して、加熱定着させる乾式法、溶液中に粒子を分散させておき、表面処理剤を添加して表面処理する湿式法とあるが、より均一に粒子が分散する湿式法が望ましい。例を挙げると特許公開2007-264581号に記載されているように手法で、湿式で処理した粒子は、高い分散性を持ち好ましく用いることができる。
- [0075] 本発明に係る無機微粒子の含有量は特に限定はないが、イオン液体100

質量部に対して、5質量部以上100質量部以下が好ましく、さらに好ましくは、10質量部以上70質量部以下である。

[0076] 本発明では、上記の電解質構成要素とともに、最大で50質量%まで溶媒を使用することができる。しかし、保存安定性の観点からは、溶媒を用いないほうがより好ましい。

[0077] 本発明の電解質に使用する溶媒は、粘度が低くイオン易動度を向上したり、または誘電率が高く有効キャリアー濃度を向上したりして、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチルー2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、カルボン酸エステル、リン酸エステル、ホスホン酸エステル等のエステル類、ジメチルスルフォキシド、スルフォランなど非プロトン極性物質などが挙げられる。この中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチルー2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、エステル類が特に好ましい。これらは単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0078] 溶媒としては、耐揮発性による耐久性向上の観点から、常圧（1気圧）における沸点が200℃以上のものが好ましく、250℃以上のものがより好ましく、270℃以上のものがさらに好ましい。

[0079] 本発明では、電解質はポリマー、オイルゲル化剤等を添加させて使用することもできる。ポリマーを添加させる場合は、“Polymer Electrolyte Reviews-1および2”（J. R. MacCalli

umとC. A. Vincentの共編、ELSEVIER APPLIED SCIENCE)に記載された化合物を使用することができるが、特にポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデンが好ましく使用することができる。オイルゲル化剤を添加させる場合はJ. Chem Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 46, 779 (1943), J. Am. Chem. Soc., 111, 5542 (1989), J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 390, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 35, 1949 (1996), Chem. Lett., 1996, 885, J. Chm. Soc., Chem. Commun., 1997, 545・に記載されている化合物を使用することができるが、好ましい化合物は分子構造中にアミド構造を有する化合物である。

[0080] [2] 二次電池

ここでは、本発明の電解質二次電池について説明する。

<正極活物質>

正極活物質は特に限定されないが、具体例としては、二酸化マンガン (MnO_2)、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、リチウムマンガン複合酸化物（例えば $Li_xMn_2O_4$ 、 Li_xMnO_2 または Li_2MnO_3 ）、リチウムニッケル複合酸化物（例えば Li_xNiO_2 ）、リチウムコバルト複合酸化物 (Li_xCoO_2)、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（例えば $LiNi_{1-y}Co_yO_2$ ）、リチウムマンガンコバルト複合酸化物（例えば $LiMn_yCo_{1-y}O_2$ ）、リチウムマンガンニッケル複合酸化物（例えば $Li_xMn_{2-y}Ni_yO_4$ ）、リチウムコバルトマンガンニッケル複合酸化物（例えば $LiCo_zNi_wMn_{1-(z+w)}O_2$ ）、リチウム鉄マンガン複合酸化物（例えば $Li_{1+x}(Fe_yMn_{1-y})_{1-x}O_2$ ）、リチウムマンガンチタン複合酸化物（例えば $Li_xMn_yTi_{1-y}O_2$ ）、リチウム鉄マンガンチタン複合酸化物（例えば $Li_{1+x}(Fe_zMn_wTi_{1-(z+w)})_{1-x}O_2$ ）、リチウムリン酸化物 (Li_xFePO_4 、 $Li_xFe_{1-y}Mn_yPO_4$ 、 Li_xMnPO_4 、 Li_xCoPO_4 、 Li_2FePO_4F 、 Li_2MnPO_4F など）、リチウムケイ酸化物 (Li_2FeSiO_4)

、リチウムケイ酸リン酸複合酸化物（例えば $\text{Li}_{2-x}\text{FeSi}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{2-x}\text{MnSi}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ ）、硫酸鉄（ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ）、リチウム硫化鉄（ Li_2FeS_2 ）、バナジウム酸化物（例えば V_2O_5 ）、フッ化鉄（ FeF_3 ）、リチウムフッ化鉄（ Li_3FeF_6 ）、リチウムフッ化チタン（ Li_2TiF_6 ）などから選択される少なくとも一種が挙げられる。なお、これらの化学式中、 x 、 y 、 $z+w$ は0より大きく、1より小さい範囲であることが好ましい。

<負極活物質>

負極については、特に制限は無く、集電体に負極活物質を密着させたものが利用できる。黒鉛系やスズ合金系などの粉末を、スチレンブタジエンゴムやポリフッ化ビニリデンなどの結着材とともにペースト状として、集電体上に塗布して、乾燥後、プレス成形して作製したものが利用できる。物理蒸着（スパッタリング法や真空蒸着法など）によって3～5ミクロンのシリコン系薄膜を、集電体上に直接形成したシリコン系薄膜負極なども利用できる。リチウム金属負極の場合は、銅箔上に10～30ミクロンのリチウム箔を付着させたものが好適である。高容量化の観点からは、シリコン系薄膜負極やリチウム金属負極からなるものであることが好ましい。

<電極合剤>

本発明に用いる電極合剤としては、導電剤、結着剤やフィラーなどの他に、リチウム塩、非プロトン性有機溶媒等が添加されたものが挙げられる。

[0081] 前記導電剤は、構成された二次電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何を用いてもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属粉（銅、ニッケル、アルミニウム、銀（特開昭63-148,554号に記載）等）、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体（特開昭59-20,971号に記載）などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。その中でも、黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。前記導電剤の添加量として

は、1～50質量%が好ましく、2～30質量%がより好ましい。カーボンや黒鉛の場合は、2～15質量%が特に好ましい。

[0082] 本発明では電極合剤を保持するための結着剤を用いる。このような結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂およびゴム弾性を有するポリマーなどが挙げられ、その中でも、例えば、でんぷん、カルボキシメチルセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸ナトリウム、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリヒドロキシ（メタ）アクリレート、スチレンーマレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフロロエチレンーヘキサフロロプロピレン共重合体、ビニリデンフロライドーテトラフロロエチレンーヘキサフロロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレンジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の（メタ）アクリル酸エステルを含有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体、（メタ）アクリル酸エステルーアクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオプレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン（ラテックス）あるいはサスペンションが好ましく、ポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフロロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが、より好ましい。

[0083] 前記結着剤は、一種単独または二種以上を混合して用いることができる。

結着剤の添加量が少ないと、電極合剤の保持力・凝集力が弱くなる。多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位質量あたりの容量が減少する。このような理由で結着剤の添加量は1～30質量%が好ましく、2～10質量%がより好ましい。

- [0084] 前記フィラーは、本発明の二次電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30質量%が好ましい。

<セパレーター>

本発明の電解質組成物は、セパレーターを併用して使用することも可能である。安全性確保のため併用されるセパレーターは、80℃以上で隙間を閉塞して抵抗を上げ、電流を遮断する機能を持つことが必要であり、閉塞温度が90℃以上、180℃以下であることが好ましい。

- [0085] 前記セパレーターの孔の形状は、通常は円形や楕円形で、大きさは0.05～30μmであり、0.1～20μmが好ましい。さらに延伸法、相分離法で作った場合のように、棒状や不定形の孔であってもよい。これらの隙間の占める比率すなわち気孔率は、20～90%であり、35～80%が好ましい。

- [0086] 前記セパレーターは、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの単一の材料を用いたものでも、2種以上の複合化材料を用いたものであってもよい。孔径、気孔率や孔の閉塞温度などを変えた2種以上の微多孔フィルムを積層したものが好ましい。

<集電体>

正・負極の集電体としては、本発明の非水二次電池において化学変化を起こさない電子伝導体が用いられる。正極の集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタンなどの他にアルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが好ましく、その中でも、アルミニウム、アルミニウム合金がより好ましい。

[0087] 負極の集電体としては、銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタンが好ましく、銅あるいは銅合金がより好ましい。

[0088] 前記集電体の形状としては、通常フィルムシート状のものが使用されるが、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体なども用いることができる。前記集電体の厚みとしては、特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましい。また、集電体表面は、表面処理により凹凸を付けることも好ましい。

<非水電解質二次電池の作製>

ここでは、本発明の非水電解質二次電池の作製について説明する。本発明の非水二次電池の形状としては、シート、角、シリンダーなどいずれの形にも適用できる。正極活物質や負極活物質の合剤は、集電体の上に、塗布（コート）、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。

[0089] 前記合剤の塗布方法としては、例えば、リバーロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法およびスクイーズ法等が好適に挙げられる。その中でも、ブレード法、ナイフ法およびエクストルージョン法が好ましい。また、塗布は、 $0.1 \sim 100 \text{ m/分}$ の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は、片面ずつ逐時でも、両面同時に行ってもよい。

[0090] さらに、前記塗布は、連続でも間欠でもストライプでもよい。その塗布層の厚み、長さおよび巾は、電池の形状や大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、 $1 \sim 2000 \mu\text{m}$ が好ましい。

[0091] 前記電極シート塗布物の乾燥および脱水方法としては、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線および低湿風を、単独あるいは組み合わせた方法を用いることができる。乾燥温度は $80 \sim 350^\circ\text{C}$ が好ましく、 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ がより好ましい。含水量としては、電池全体で 2000 ppm 以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質では、それぞれ 500 ppm 以下にするこ

とが好ましい。シートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特にカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は特に限定されないが、 $0.2 \sim 3 \text{ t/cm}^2$ が好ましい。前記カレンダープレス法のプレス速度としては、 $0.1 \sim 50 \text{ m/分}$ が好ましく、プレス温度は室温 $\sim 200^\circ\text{C}$ が好ましい。正極シートに対する負極シート幅の比としては、 $0.9 \sim 1.1$ が好ましく、 $0.95 \sim 1.0$ が特に好ましい。正極活物質と負極活物質との含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なる。

[0092] 本発明の二次電池の形態は、特に限定されないが、コイン、シート、円筒等、種々の電池セルに封入することが出来る。

[0093] 本発明の二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、電子機器としては、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、コードレスフォン子機、ページャー、ハンディーターミナル、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドホンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、電気シェーバー、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、メモリーカードなどが挙げられる。その他民生用として、自動車、電動車両、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、ロードコンディショナー、時計、ストロボ、カメラ、医療機器（ペースメーカー、補聴器、肩もみ機など）などが挙げられる。更に、各種軍需用、宇宙用として用いることができる。また、太陽電池と組み合わせることもできる。

実施例

[0094] 以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって、何ら限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

(1) 無機微粒子の作製

(Mg-Si粒子の作製)

ホソカワミクロン（株）製のナノクリエータを用い、原料気体流としてポリジメチルシロキサンとマグネシウム化合物をMgOが表1記載の質量比になるように調製した溶液と、酸素ガスとを高温雰囲気下の反応空間に流入して反応させることにより、白色微粉末状の無機微粒子1、2を形成した。得られた粒子のTEM観察による粒径測定結果、およびIR測定によるシリカ由来の吸収ピークの有無、粒子断面のTEM/EDXによる組成分析結果、XRD測定による結晶構造解析結果を表1に示す。得られた粒子を表1に示す。この結果、無機微粒子1は、非晶質シリカ中に珪酸マグネシウム結晶が均一に分散した粒子であった。無機微粒子2は、非晶質シリカの存在が確認できず、酸化マグネシウム結晶と珪酸マグネシウム結晶が均一に混合した粒子であった。

[0095]

[表1]

	組成	粒径 (nm)	シリカ由来の IR吸収	XRDによる 結晶構造	シリカ以外の 金属酸化物含有率	備 考
無機微粒子 1	結晶MgSiO ₄ 非晶質 SiO ₂ 均一	15	あり	MgSiO ₄	40%	非晶質シリカ中に 珪酸マグネシウム結晶均一分散
無機微粒子 2	結晶MgSiO ₄ 非晶質 SiO ₂ 均一	28	なし	MgO, MgSiO ₄	70%	酸化マグネシウム結晶と 珪酸マグネシウム結晶均一混合

[0096] (メソポーラスシリカ粒子の作製)

臭化セチルトリメチルアンモニウム3.645 gを純水100mlに溶解

し、その中に1 N塩酸4. 4 1 m lを入れた。

[0097] 次いで、この溶液を室温で攪拌している中に、テトラエトキシシラン（TEOS）1 1 gを純水4 4 m lに溶解した溶液を5 m i nで添加した。

[0098] その後、高圧水銀灯ランプ（1 0 0 W）を約 $2. 5 \times 10^{16} / \text{sec} / \text{cm}^2$ の光量で照射下に、攪拌を2 4時間行った。

[0099] 得られた沈殿を濾過した後、イオン交換水で十分に洗浄し、減圧下に1 0 0℃で1 2時間乾燥して、3. 2 gの複合体を得た。

[0100] 得られた複合体を空气中で5 0 0℃にて8時間焼成した後、2 0 0℃にしてヘキサメチルジシラザンを0. 5 g添加して2時間表面処理を行い、メソ細孔を有するメソポーラス無機粒子MP-1を2 g得た。

[0101] メソポーラス無機粒子MP-1の細孔径は4 n mであり、比表面積は8 0 0 m²/g、平均粒径は7 μ mであった。

[0102] 尚、細孔径及び比表面積は、日本ベル（株）製の自動比表面積／細孔分布測定装置 BELSORP-mini IIを用いて測定した。

[0103] 平均粒径は、走査型電子顕微鏡により2 0 0個以上の粒子を測定し、各粒子の球換算粒径の平均値を求めることにより得た。

[0104] 同様にして、臭化セチルトリメチルアンモニウムの量とTEOSの量を変化して、細孔径、比表面積、平均粒径が異なるメソポーラス無機粒子MP-2～MP-4を作製した。

[0105] 各メソポーラス無機粒子の細孔径、比表面積、平均粒径を下記表2に示す。

[0106] [表2]

	細孔径 (nm)	比表面積 (m ² /g)	平均粒径 (μm)
MP-1	4	800	7
MP-2	2.5	1100	8
MP-3	9	400	7
MP-4	15	800	18

[0107] (2) 電解質組成物の調製

(i) 電解質組成物 1 の調製

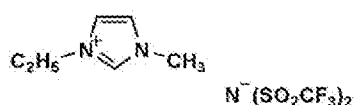
表 3 に示すイオン液体 (7-A) 3.2 g、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 0.29 g、をドライボックス中で混練して電解質組成物 (1) を調製した。

(ii) 電解質組成物 (2) ~ (21) の調製

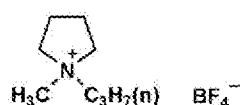
表 3 に示すイオン液体 3.2 g、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 0.29 g、表 3 に示す無機微粒子 0.96 g をドライボックス中で混練して、電解質組成物 (2) ~ (21) を調製した。尚、電解質組成物 (2) および (3) で使用のイオン液体 IL-1、IL-2 の構造を下記に示す。

[0108] [化10]

IL-1



IL-2



[0109] (iii) 電解質組成物 (22) ~ (26) の調製

表 3 に示すイオン液体 3.2 g、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 0.29 g、表 3 に示す無機微粒子 0.96 g、表 3 に記載のモノマー 0.16 g および重合開始剤 AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) 4.8 mg をドライボックス中で混練して電解質組成物 (22) ~ (26) を調製した。

(iv) 電解質組成物 (27) ~ (32)

表 3 に示すイオン液体 3.2 g、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 0.29 g、表 3 に示す無機微粒子 0.96 g、表 3 に記載のモノマー 0.16 g および重合開始剤イルガキュア 184 (チバ・ジャパン製) 4.8 mg をドライボックス中で混練して電解質組成物 (27) ~ (32) を調製した。

[0110]

[表3]

電解質組成物	イオン液体	無機微粒子	モノマー	重合開始剤	備 考
1	7-A	—	—	—	比較例
2	1L-1	RX300	—	—	比較例
3	1L-2	RX972	—	—	比較例
4	2-A	MP-1	—	—	本発明
5	2-A	MP-2	—	—	本発明
6	2-A	無機微粒子2	—	—	本発明
7	2-A	RX300	—	—	本発明
8	5-B	無機微粒子1	—	—	本発明
9	5-B	RX972	—	—	本発明
10	7-A	MP-2	—	—	本発明
11	7-A	MP-3	—	—	本発明
12	7-A	RX300	—	—	本発明
13	12-C	RX300	—	—	本発明
14	12-C	RX972	—	—	本発明
15	15-B	無機微粒子1	—	—	本発明
16	19-A	RX972	—	—	本発明
17	21-C	RX300	—	—	本発明
18	25-A	無機微粒子2	—	—	本発明
19	29-A	RX300	—	—	本発明
20	29-A	無機微粒子2	—	—	本発明
21	29-A	MP-3	—	—	本発明
22	2-A	MP-2	M-1	AIBN	本発明
23	2-A	MP-4	M-2	AIBN	本発明
24	12-C	RX300	M-3	AIBN	本発明
25	19-A	RX972	M-4	AIBN	本発明
26	31-B	MP-2	M-1	AIBN	本発明
27	2-A	無機微粒子1	M-1	イルガキュア184	本発明
28	5-B	MP-1	M-2	イルガキュア184	本発明
29	5-B	MP-3	M-1	イルガキュア184	本発明
30	13-B	RX300	M-3	イルガキュア184	本発明
31	21-C	無機微粒子2	M-4	イルガキュア184	本発明
32	35-B	MP-4	M-2	イルガキュア184	本発明

エチレン性不飽和モノマー

M-3 メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート

M-4 ポリエチレングリコールジアクリレート

無機微粒子

RX300(シリカ、日本アエロゾル製 平均粒径約7nm)

RX972(シリカ、日本アエロゾル製 平均粒径約16nm)

無機微粒子1

無機微粒子2

[0111] (3) 電解質組成物の性状

上記で得た電解質組成物の25℃、80℃における性状を表4に示した。

なお、電解質組成物(22)～(26)は、さらに80℃3時間加熱した後、電解質組成物(27)～(32)はさらに高圧水銀灯にて照射量500m

J/cm²で照射した後の状態を観察した。

(4) イオン伝導度の測定

(2) で作製した電解質組成物について、ドライボックス中で2枚の白金電極に挟み、複素インピーダンス測定法によりイオン伝導度を測定した。なお、電解質組成物(22)～(26)は、白金電極に挟んだまま、80℃3時間加熱した後に、電解質組成物(27)～(32)は高圧水銀灯にて照射量500mJ/cm²で照射した後にイオン伝導度を測定した。結果を表4に示す。

[0112]

[表4]

電解質組成物	性状		イオン伝導度 mS/cm
	25°C	80°C	
1	液状	液状	4.5
2	ゲル状	ゲル状	1.9
3	ゲル状	ゲル状	0.8
4	ゲル状	液状	7.5
5	ゲル状	液状	7.1
6	ゲル状	液状	6.9
7	ゲル状	液状	6.0
8	ゲル状	液状	7.0
9	ゲル状	液状	5.8
10	ゲル状	液状	6.7
11	ゲル状	液状	7.2
12	ゲル状	液状	5.8
13	ゲル状	液状	5.8
14	ゲル状	液状	5.7
15	ゲル状	液状	6.2
16	ゲル状	液状	5.9
17	ゲル状	液状	4.6
18	ゲル状	液状	4.3
19	ゲル状	液状	5.9
20	ゲル状	液状	6.3
21	ゲル状	液状	6.5
22	ゲル状	液状	7.3
23	ゲル状	液状	6.9
24	ゲル状	液状	5.9
25	ゲル状	液状	5.8
26	ゲル状	液状	6.2
27	ゲル状	液状	6.8
28	ゲル状	液状	7.3
29	ゲル状	液状	7.4
30	ゲル状	液状	6.2
31	ゲル状	液状	5.4
32	ゲル状	液状	5.9

[0113] (5) 2次電池の作製－1

(正極シートの作製)

正極活物質として、 LiCoO_2 を43質量部、鱗片状黒鉛2質量部、アセチレンブラック2質量部、さらに結着剤としてポリアクリロニトリル3質量部を加え、アクリロニトリル100質量部を媒体として混練して得られたスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔にエクストルージョン式塗布機を使って塗設し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形した後、端部にアル

ミニウム製のリード板を溶接し、厚さ $95\mu\text{m}$ 、幅 54mm ×長さ 49mm の正極シートを作製、露点 -40°C 以下の乾燥空气中、 230°C で30分脱水乾燥した。

(シート電池の作製)

ドライボックス中で、幅 54mm ×長さ 49mm の脱水乾燥済み正極シート、幅 60mm ×長さ 60mm に裁断した厚さ $30\mu\text{m}$ の東燃タピルス（株）性不織布TAPYRUS P22FW-OCSを重ね合わせ、電解質組成物（1）を不織布の上から正極に染み込ませた後、リード板を溶接した幅 55mm ×長さ 50mm の負極シート（リチウム張り合わせ銅箔（リチウム膜厚 $30\mu\text{m}$ 、銅箔の膜厚 $20\mu\text{m}$ ））を積層し、減圧下で 80°C に3時間加熱した。その後、ポリエチレン（ $50\mu\text{m}$ ）－ポリエチレンテレフタレート（ $50\mu\text{m}$ ）のラミネートフィルムよりなる外装材を使用し4縁を真空下で熱融着して密閉し、シート型電池（D-1）を作製した。不織布を使用することを除いては、シート電池（D-1）と同様にしてシート型電池（D-2～D-32）を作製した。

(6) 電池性能の評価

上記の方法で作製したシート型電池について、 0.2C 、充電終止電圧 4.2V 、放電終止電圧 2.6V 、の条件で充放電を10回繰り返し、10サイクル目における放電容量を求めた。これを同一処方の10個の電池について調べ、その平均をその電池の容量とした。このようにして各々の電池の容量を求め、電池D-1の容量を1とした時の、電池D-2～D-32の相対容量を求めた。また、それぞれの電池の 0.5C （充電終止電圧 4.2V 、放電終止電圧 2.6V ）、300サイクル目の放電容量を求め、10サイクル目の放電容量に対する比を計算しサイクル容量として表した。それぞれの値を表5に示した。

[0114]

[表5]

シート型電池	相対容量	サイクル容量
D-1	1.00	0.84
D-2	0.75	0.62
D-3	0.69	0.59
D-4	0.99	0.99
D-5	0.99	0.98
D-6	0.97	0.97
D-7	0.95	0.93
D-8	0.97	0.95
D-9	0.94	0.94
D-10	0.98	0.98
D-11	0.97	0.98
D-12	0.97	0.96
D-13	0.96	0.96
D-14	0.94	0.95
D-15	0.95	0.97
D-16	0.94	0.96
D-17	0.92	0.93
D-18	0.93	0.94
D-19	0.93	0.94
D-20	0.95	0.93
D-21	0.96	0.95
D-22	0.98	0.99
D-23	0.98	0.98
D-24	0.96	0.97
D-25	0.93	0.95
D-26	0.95	0.94
D-27	0.97	0.96
D-28	0.98	0.98
D-29	0.99	0.98
D-30	0.96	0.94
D-31	0.92	0.91
D-32	0.96	0.94

[0115] その結果、比較例電解質組成を有するシート型電池D-1～D-3は、特に300回充放電を繰り返したときに、放電量が低下し、繰り返し充放電特性が良くないことがわかる。一方、本発明に係る電解質組成を有するシート型電池D-4～D-32は充放電サイクルを繰り返しても、放電量の低下が少ないことがわかる。

(7) 2次電池の作製-2

正極シートの作製は2次電池の作製-1と同様に行った。上記で調整した

電解質組成物（４）を 80℃に加熱して、ワイヤーバーにて正極上に塗布し、室温まで冷却して、正極－電解質接合体を作製した。得られた正極－電解質接合体とリチウム張り合わせ銅箔とを熱圧着により貼り合わせ、上記と同様に外装材を使用してシート型電池を作製することが出来た。電解質組成物（４）を電解質組成物（２）に代えて、同様に試みたが、正極－電解質接合体を作製することが出来なかった。

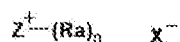
[0116] また、一般式（１）において $Z=N$ または含窒素ヘテロ環で表されるイオン液体を含有する電解質の方が、イオン伝導度、電池性能ともに良好で、特に $Z=N$ で表されるイオン液体を含有する電解質が良好である。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表されるイオン液体、電解質塩、および無機微粒子を含有することを特徴とする電解質組成物。

[化1]

一般式(1)

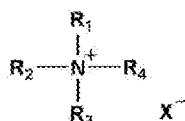


[式中、ZはN、S、P、含窒素芳香族ヘテロ環を表し、Raは置換基を有してもよい同一、または異なるアルキル基を表し、Zと共に環を形成してもよく、ZがN、Pの場合、 $n=4$ 、ZがSの時 $n=3$ 、Zが含窒素芳香族ヘテロ環の時 $n=1$ を表し、Xは $N(SO_2F)_2$ 、 BF_3Y 、 $N(CN)_2$ を表し、Yはアルキル基またはパーフルオロアルキル基を表す。]

[請求項2] 上記一般式（１）が下記一般式（２）であることを特徴とする請求項１に記載の電解質組成物。

[化2]

一般式(2)

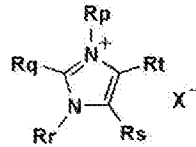


[式中、 $R_1 \sim R_4$ は置換基を有してもよいアルキル基を表し、 $R_1 \sim R_4$ のうちいずれか２個の基が窒素原子と共に環を形成していてもよく、Xは $N(SO_2F)_2$ 、 BF_3Y 、 $N(CN)_2$ を表し、Yはアルキル基またはパーフルオロアルキル基を表す。]

[請求項3] 上記一般式（１）が下記一般式（３）であることを特徴とする請求項１に記載の電解質組成物。

[化3]

一般式(3)



[式中、 R_p 、 R_r はアルキル基を表し、 R_q 、 R_s 、 R_t は水素原子またはアルキル基を表し、 X は $N(SO_2F)_2$ 、 BF_3Y 、 $N(CN)_2$ を表し、 Y はアルキル基またはパーフルオロアルキル基を表す。]

- [請求項4] 重合性化合物を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の電解質組成物。
- [請求項5] 上記重合性化合物がエチレン性不飽和モノマーであることを特徴とする請求項4に記載の電解質組成物。
- [請求項6] 上記無機微粒子が無機酸化物であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の電解質組成物。
- [請求項7] 上記無機微粒子がメソポーラス無機微粒子であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の電解質組成物。
- [請求項8] 上記無機微粒子が2種以上の金属を含有する無機微粒子であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の電解質組成物。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項に記載の電解質組成物を含有することを特徴とする二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0561(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/05-10/0587

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
Y	JP 2006-310071 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 09 November 2006 (09.11.2006), claims; paragraphs [0025], [0028], [0031], [0068] (Family: none)	1-9
Y	JP 2005-325052 A (Sanko Chemical Ind. Co., Ltd.), 24 November 2005 (24.11.2005), claims; paragraphs [0003], [0004] (Family: none)	1-9
Y	JP 2005-026023 A (Toshiba Corp.), 27 January 2005 (27.01.2005), claims; paragraphs [0006], [0007] (Family: none)	1-9

☒ 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
09 April, 2010 (09.04.10)

Date of mailing of the international search report
20 April, 2010 (20.04.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/051595

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 2008-251530 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), claims (Family: none)	1-9
P, A	JP 2009-070636 A (GS Yuasa Corp.), 02 April 2009 (02.04.2009), claims; paragraphs [0014], [0015] (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0561(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/05-10/0587

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
Y	JP 2006-310071 A（日本合成化学工業株式会社）2006.11.09, 特許請求の範囲、0025、0028、0031、0068段落（ファミリーなし）	1-9
Y	JP 2005-325052 A（三光化学工業株式会社）2005.11.24, 特許請求の範囲、0003、0004段落（ファミリーなし）	1-9
Y	JP 2005-026023 A（株式会社東芝）2005.01.27, 特許請求の範囲、0006、0007段落（ファミリーなし）	1-9

☒ 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

0 9 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

松岡 徹

4 X

3 3 4 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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 2008-251530 A (日本合成化学工業株式会社) 2008.10.16, 特許請求の範囲、(ファミリーなし)	1-9
P, A	JP 2009-070636 A (株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション) 2009.04.02, 特許請求の範囲、0 0 1 4、0 0 1 5 段落 (ファミリーなし)	1-9