

(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
2024年5月10日(10.05.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/095972 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
C08L 101/12 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 10/058 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/039134

(22) 国際出願日: 2023年10月30日(30.10.2023)

(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 2022-175036 2022年10月31日(31.10.2022) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).

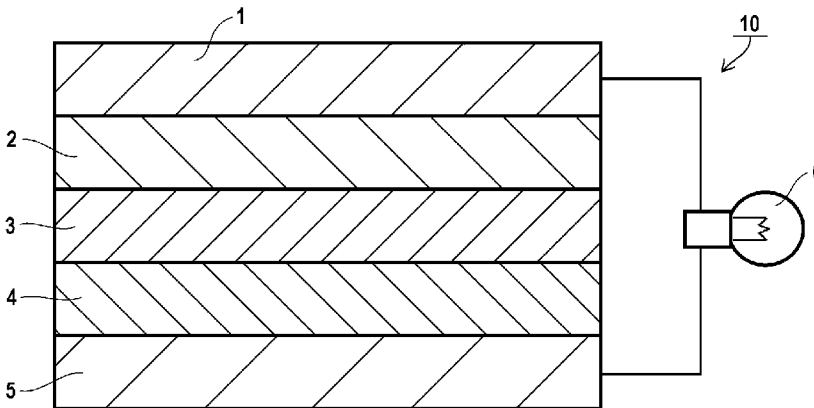
(72) 発明者: 小川 泰輝 (OGAWA, Taiki); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人イイダアンドパートナーズ, 外 (IIDA & PARTNERS et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,

(54) Title: ELECTROLYTE FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY, AND METHOD FOR MANUFACTURING NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池用電解液、非水電解液二次電池、及び非水電解液二次電池の製造方法



(57) Abstract: Provided are: an electrolyte for a non-aqueous electrolyte secondary battery obtained by dissolving a lithium salt and a polymer (I) in a non-aqueous solvent, the polymer (I) having an adsorption rate of 15% or higher with respect to acetylene black and a weight-average molecular weight of 1,000-150,000, and the polymer (I) content of the electrolyte being 0.1-5.0 mass%; a non-aqueous electrolyte secondary battery in which the aforementioned electrolyte is used; and a method for producing the non-aqueous electrolyte secondary battery.

(57) 要約: 非水溶媒中にリチウム塩とポリマー(1)とを溶解してなる非水電解液二次電池用電解液であって、上記ポリマー(1)は、アセチレンブラックに対する吸着率が15%以上、重量平均分子量が1000~150000であり、上記電解液中の上記ポリマー(1)の含有量が0.1~5.0質量%である、非水電解液二次電池用電解液、ならびに、この電解液を用いた非水電解液二次電池及びその製造方法。

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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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：

非水電解液二次電池用電解液、非水電解液二次電池、及び非水電解液二次電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解液二次電池用電解液、非水電解液二次電池、及び非水電解液二次電池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液二次電池は、高エネルギー密度であり、貯蔵性能、低温動作性等にも優れ、携帯電話、ノートパソコン等のポータブル電子機器に広く利用されている。また、電池を大型化して、自動車をはじめとした輸送機器にも使用されるようになり、また夜間電力、自然エネルギー発電による電力等の貯蔵装置としての利用も進められている。

[0003] 非水電解液二次電池の一般的な製造方法を説明する。まず、正極集電体と正極活物質層との積層構造からなる正極と、負極集電体と負極活物質層との積層構造からなる負極とを、正極活物質層と負極活物質層がセパレータを挟んで向き合うように配して電極積層体を得る。通常は、この電極積層体をさらに捲回して捲回電極体を得て、この捲回電極体を電池ケース等に格納する。次いで、電解液を電池ケース内に注液し、この電解液を、正極活物質層、セパレータ及び負極活物質層の全体に浸透させる。その後、得られた電池を充放電（初期化）して負極上にSEI（Solid Electrolyte Interface）を形成することにより、非水電解液二次電池が得られる。電解液を注液後、この電解液が正極活物質層、セパレータ及び負極活物質層に素早く浸透すれば、注液後から電池の初期化処理までの時間の短縮でき、製造効率の向上に繋がる。

[0004] 正極活物質層、セパレータ及び負極活物質層への電解液の浸透性を高める

技術が提案されている。セパレータへの電解液の浸透性向上を目的として、例えば特許文献1には、電解液吸液開始30分後のフィルム長手方向又は幅方向の少なくとも一方向の電解液吸液高さが10～60mmであり、長手方向の破断強度が65MPaである多孔性フィルムをセパレータとして用いることが記載されている。特許文献1には、この多孔性フィルムが電解液の吸液性に優れ、セパレータとして用いた場合に、電池製造時の巻取り加工性に優れ、また、優れた電池特性（出力特性、容量特性、サイクル特性）を達成できることが記載されている。

また、正極活物質層ないし負極活物質層への電解液の浸透性向上を目的として、例えば特許文献2には、電極体表面に親水性を付与することにより、電解液に対する電極体の濡れ性を良好にすることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2011-055596号

特許文献2：特開2009-211952号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 近年、電子機器及び通信機器等の多機能化に伴って、非水電解液二次電池には、さらなる高エネルギー密度化（高容量化）が求められている。この要求に応える手段として、例えば、電池要素部材全体に占める正極活物質層と負極活物質層（正極活物質層と負極活物質層とを合わせて電極活物質層ともいう。また、正極と負極とを合わせて電極ともいう。）の体積占有率を高めたり、電極活物質層をプレス等により圧縮して、電極活物質層内に電極活物質、導電助剤等の固体粒子を高密度に充填したりすることが考えられる。ところが、後者のように電極活物質層中の固体粒子の充填密度を物理的に高度に高めると、電池製造において、電解液が電極活物質層に浸透しにくくなる。すなわち、電解液を注液してから電池の初期化处理までに長時間を確保す

ることが必要となり、電池製造効率の点で問題となる。

[0007] 本発明は、電極活物質層への浸透性に優れた非水電解液二次電池用電解液、ならびに、この電解液を用いた非水電解液二次電池及びその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題に鑑み鋭意検討を重ねた結果、リチウム塩を非水溶媒中に溶解してなる溶液中に、負極活物質、導電助剤等として用いられる炭素質材料に対して所定の高い吸着率を示し、分子量が特定範囲にあるポリマーを特定量溶解して得られる電解液が、炭素質材料を含む電極活物質層への電解液の濡れ性が効果的に高められ、固体粒子の充填密度を高めた電極活物質層であっても、粒子間への電解液の浸透性が十分に高められることを見出した。本発明は、かかる知見に基づきさらに検討を重ねて完成されるに至ったものである。

[0009] 本発明の上記の課題は以下の手段により解決された。

[1]

非水溶媒中にリチウム塩とポリマー(1)とを溶解してなる非水電解液二次電池用電解液であって、

上記ポリマー(1)は、アセチレンブラックに対する吸着率が15%以上、重量平均分子量が1000～150000であり、上記電解液中の上記ポリマー(1)の含有量が0.1～5.0質量%である、非水電解液二次電池用電解液。

[2]

上記ポリマー(1)が下記(a)～(d)の少なくとも1つを満たす、[1]に記載の非水電解液二次電池用電解液。

(a) 芳香環含有率：40質量%以上

(b) 酸価：30mg KOH/g以上

(c) アミン価：30mg KOH/g以上

(d) 水酸基価：30mg KOH/g以上

〔3〕

上記ポリマー（1）が、アミノ基、カルボキシ基、リン酸基、ホスホン酸基、スルホ基、ヒドロキシ基、カルバモイル基、及び芳香族基の少なくとも1種を含む、〔1〕又は〔2〕に記載の非水電解液二次電池用電解液。

〔4〕

正極とセパレータと負極とをこの順に有し、電解液として〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の非水電解液二次電池用電解液を用いた、非水電解液二次電池。

〔5〕

正極活物質層及び負極活物質層の少なくとも一方が炭素質材料を含む、〔4〕に記載の非水電解液二次電池。

〔6〕

正極とセパレータと負極とをこの順に有する電極積層体の、少なくとも正極活物質層とセパレータと負極活物質層とに対して〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の非水電解液二次電池用電解液を浸透させることを含む、非水電解液二次電池の製造方法。

〔7〕

正極活物質層及び負極活物質層の少なくとも一方が炭素質材料を含む、〔6〕に記載の非水電解液二次電池の製造方法。

[0010] 本発明の説明において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本発明において「非水電解液」とは、水を実質的に含まない電解液を意味する。すなわち、「非水電解液」は本発明の効果を妨げない範囲で微量の水を含んでいてもよい。本発明において「非水電解液」は、水の濃度が200 ppm（質量基準）以下であり、100 ppm以下が好ましく20 ppm以下がより好ましい。なお、非水電解液を完全に無水とすることは現実的に困難であり、通常は水が1 ppm以上含まれる。

本発明において「非水溶媒」もまた、水を実質的に含まない溶媒を意味す

る。すなわち、「非水溶媒」は本発明の効果を妨げない範囲で微量の水を含んでいてもよい。本発明において「非水溶媒」は、水の濃度が200ppm（質量基準）以下であり、100ppm以下が好ましく20ppm以下がより好ましい。なお、非水溶媒を完全に無水とすることは現実的に困難であり、通常は水が1ppm以上含まれる。

発明の効果

[0011] 本発明の非水電解液二次電池用電解液は、電極活物質層への浸透性に優れる。本発明の非水電解液二次電池は、その製造における電解液の注液工程において、電解液を電極活物質層に素早く浸透させることができ、製造効率に優れる。本発明の非水電解液二次電池の製造方法によれば、電解液の注液工程において、電解液を電極活物質層に素早く浸透させることができ、その結果、電池製造効率を高めることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明に係る二次電池の一実施形態について、基本的な積層構成を模式化して示す縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の好ましい実施形態を説明するが、本発明は、本発明で規定すること以外は、これらの形態に限定されるものではない。

[0014] [非水電解液二次電池用電解液]

本発明の非水電解液二次電池用電解液（「本発明の電解液」ともいう。）は、非水溶媒中にリチウム塩と特定のポリマーとを溶解してなる電解液である。本発明の電解液は、リチウム塩に加え、リチウム塩以外の金属塩（例えば、カリウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩等）を含有してもよい。本発明の電解液に含まれる金属塩は、典型的にはリチウム塩であり、この場合、本発明の電解液は、いわゆるリチウムイオン二次電池用電解液として用いられる。本発明の電解液は、必要に応じて各種添加剤を溶解していてもよい。本発明において「非水電解液二次電池用電解液」又は単に「電解液」という場合、非水溶媒と、この非水媒体に溶解したすべての成分

とを含む溶液を意味する。

本発明の電解液を構成する各成分について説明する。

[0015] <非水溶媒>

本発明の電解液を構成する媒体は非水溶媒である。

非水溶媒としては、非プロトン性有機溶媒が好ましく、中でも炭素数が2～10の非プロトン性有機溶媒がより好ましい。

このような非水溶媒としては、鎖状若しくは環状のカーボネート化合物、ラクトン化合物、鎖状若しくは環状のエーテル化合物、エステル化合物、ニトリル化合物、アミド化合物、オキサゾリジノン化合物、ニトロ化合物、鎖状又は環状のスルホン若しくはスルホキシド化合物、リン酸エステル化合物が挙げられる。

なお、エーテル結合、カルボニル結合、エステル結合又はカーボネート結合を有する化合物が好ましい。これらの化合物は置換基を有していてもよい。

[0016] 非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、フッ化エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、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、メチルプロピルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキサン、1,4-ジオキサン、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチル、トリメチル酢酸エチル、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N,N'-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、リン酸トリメチル、ジメチルスルホキシドあるいはジメチルスルホキシドリン酸等が挙

げられる。これらは、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びγ-ブチロラクトンのうちの少なくとも1種が好ましく、エチレンカーボネート又はプロピレンカーボネート等の高粘度（高誘電率）溶媒（例えば、比誘電率 $\epsilon \geq 30$ ）と、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート又はジエチルカーボネート等の低粘度溶媒（例えば、粘度 $\leq 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ）との組み合わせがより好ましい。このような組み合わせの混合溶媒とすることで、電解質塩の解離性及びイオンの移動度が向上する。上記非水溶媒は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートとの組み合わせが特に好ましい。

なお、本発明に用いられる非水溶媒は、これらに限定されるものではない。

[0017] 本発明の電解液中、非水溶媒の含有量は、リチウム塩の含有量、ポリマー（I）の含有量及び非水溶媒の含有量の合計が100質量%となる量であればよい。

本発明の電解液中、非水溶媒の含有量は、49.9～89.9質量%が好ましく、60.0～89.9質量%がより好ましく、70.0～88.0質量%がさらに好ましく、70.0～85.0質量%がさらに好ましい。

[0018] <リチウム塩>

リチウム塩としては、リチウムイオン二次電池の電解質に通常用いられるリチウム塩が好ましく、例えば、以下のリチウム塩が挙げられる。

[0019] (L-1) 無機リチウム塩： LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 等の無機フッ化物塩、 LiClO_4 、 LiBrO_4 、 LiIO_4 等の過ハロゲン酸塩、 LiAlCl_4 等の無機塩化物塩等

[0020] (L-2) 含フッ素有機リチウム塩： LiCF_3SO_3 等のパーフルオロアルカンスルホン酸塩、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等のパーフ

ルオロアルカンスルホニルイミド塩、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等のパーフルオロアルカンスルホニルメチド塩、 $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_5(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_4(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_3]$ 等のパーフルオロアルキルフッ化リン酸塩等

[0021] (L-3) オキサトボレート塩：リチウムビス(オキサト)ボレート、リチウムジフルオロオキサトボレート等

[0022] これらのなかで、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}(\text{R}^{\text{f}1}\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiN}(\text{R}^{\text{f}1}\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、又は、 $\text{LiN}(\text{R}^{\text{f}1}\text{SO}_2)(\text{R}^{\text{f}2}\text{SO}_2)$ が好ましく、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{R}^{\text{f}1}\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、又は、 $\text{LiN}(\text{R}^{\text{f}1}\text{SO}_2)(\text{R}^{\text{f}2}\text{SO}_2)$ がより好ましく、 LiPF_6 が特に好ましい。ここで、 $\text{R}^{\text{f}1}$ 及び $\text{R}^{\text{f}2}$ はそれぞれパーフルオロアルキル基を示し、炭素数は1～6であることが好ましい。

なお、本発明の電解液に用いるリチウム塩は、1種を単独で使用しても、2種以上を任意に組み合わせてもよい。

[0023] 本発明の電解液中、リチウム塩の濃度は、通常は10.0～50.0質量％であり、好ましくは15.0～30.0質量％である。本発明の電解液中、リチウム塩の濃度は、11.0～30.0質量％ともでき、12.0～20.0質量％ともできる。濃度としては0.5～1.5Mが好ましい。

[0024] <ポリマー(1)>

本発明の電解液はポリマー(1)を含有する。このポリマー(1)は、重量平均分子量が1000～150000であり、アセチレンブラックに対する吸着率が15％以上であり、上記非水溶媒に溶解するポリマーであれば特に限定されない。

ポリマー(1)は重量平均分子量が1000～150000であり、1000～120000が好ましく、1000～100000がより好ましく、

1000～70000がさらに好ましく、1000～50000が特に好ましい。

[0025] (重量平均分子量の測定方法)

本発明において、ポリマーの重量平均分子量については、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定する。重量平均分子量は、ポリエチレンオキシド換算の重量平均分子量である。重量平均分子量の測定法としては、原則として下記方法により測定した値とする。ただし、ポリマーの種類によっては適宜適切な溶離液を選定して用いればよい。

測定器：HLC-8320GPC（商品名、東ソー社製）

カラム：TOSOH TSKgel guardcolumn SuperHZ-L、Super HZM-H、Super HZ4000、Super HZ2000（商品名、東ソー社製）

キャリア：THF（テトラヒドロフラン）溶液

測定温度：40℃

キャリア流量：0.35ml/min

試料濃度：0.2質量%

検出器：RI（屈折率）検出器

[0026] ポリマー（I）は、アセチレンブラックに対する吸着率が15%以上である。この吸着率は16%以上が好ましく、18%以上がより好ましく、20%以上がさらに好ましく、22%以上がさらに好ましく、24%以上が特に好ましい。また、この吸着率は通常は90%以下であり、80%以下とするのが实际的である。したがって、ポリマー（I）の、アセチレンブラックに対する吸着率は、15～90%が好ましく、16～80%がより好ましく、18～80%がさらに好ましく、20～80%がさらに好ましく、22～80%がさらに好ましく、24～80%がさらに好ましい。ポリマー（I）の、アセチレンブラックに対する吸着率は、以下の方法により測定することができる。

[0027] (アセチレンブラックに対する吸着率の決定方法)

エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とエチルメチルカーボネート（EMC）とを、EC：DMC：EMC＝3：4：3の質量比で混合した混合溶媒中に、リチウム塩としてLiPF₆を1 M濃度となるように、また、ポリマー（I）を3質量％濃度となるように混合して、電解液（i）を作製する。この電解液（i）とアセチレンブラック（平均一次粒径（体積基準のメジアン径D₅₀）35 nm、比表面積68 m²/g、粉末状）とを、アセチレンブラックと電解液との質量比が5：95となるように25℃で混合して10 gの混合物を得て、1時間静置後、電解液（電解液（i i）と称す）を取り出す。電解液（i i）中に残留するポリマー（I）の量をH-NMR測定により決定する。下記式により、アセチレンブラックに対するポリマー（I）の吸着率を算出する。この吸着率の算出においては、アセチレンブラックと電解液との混合の前後において、電解液の量は9.5 gで同じとして、混合前後における電解液9.5 g中のポリマー（I）の量を算出し、下記式に当てはめる。したがって、下記式中、電解液（i）と電解液（i i）の量は同じである。

$$\text{ポリマー（I）の吸着率（％）} = 100 - \{ [\text{電解液（i i）中のポリマー（I）の量（g）}] / [\text{電解液（i）中のポリマー（I）の量（g）}] \} \times 100$$

上記アセチレンブラックとして、例えば、デンカ社製のデンカブラック（商品名）を用いることができる。

また、上記「アセチレンブラックに対する吸着率決定方法」で用いるアセチレンブラックにおける「粉末状」とは、粉末（一次粒子、及び／又は一次粒子が凝集した凝集体（二次粒子）を含む粉）の形状であることを表し、例えば、粉末をプレスしたもの、顆粒状のもの等は含まない。

[0028] 市販品のアセチレンブラックを用いる場合、アセチレンブラックの平均粒径は製造元のカタログ記載の値を採用する。

製造元の平均粒径の情報が入手できない場合又は合成したアセチレンブラックを用いる場合は、アセチレンブラックを水中で分散させ、レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（例えば、HORIBA製Particle LA-960V2）で測定して得られる平均粒径の値（水中での体積基準のメジアン径D50）を採用する。

[0029] 非水電解液二次電池では、アセチレンブラックのような炭素質材料（単体炭素質材料）は、しばしば負極活物質層の負極活物質として用いられ、また、負極活物質層の導電助剤として用いられる。また、正極活物質層においても導電助剤として炭素質材料が用いられるのが一般的である。例えば、カーボンブラック、黒鉛、活性炭、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、コークス、ソフトカーボン、ハードカーボン等の炭素質材料は負極活物質として用いられ、また、導電助剤として用いられている。

ポリマー（１）がアセチレンブラックに対して吸着率１５％以上という高い吸着率を示すことは、ポリマー（１）が負極活物質ないし導電助剤に対して親和性が高いことを意味する。したがって、このポリマー（１）を溶解してなる電解液を、電極活物質層に対する浸透が高い物性へと改質することができる。

他方、アセチレンブラックに対して吸着率１５％以上のポリマーを溶解した電解液を用いた場合でも、ポリマーの分子量が大きすぎると電極活物質層に対する浸透性を高めることができない。これは、高分子量ポリマーの添加により電解液の粘度が上昇することが一因と考えられる。それゆえ、本発明ではポリマー（１）の分子量の上限を１５００００に限定している。

[0030] 上記ポリマー（１）は、下記（a）～（d）の少なくとも１つを満たすことが好ましい。

- （a）芳香環含有率：４０質量％以上
- （b）酸価：３０mg KOH／g 以上
- （c）アミン価：３０mg KOH／g 以上
- （d）水酸基価：３０mg KOH／g 以上

[0031] 上記（a）～（d）の少なくとも1つを満たすことは、ポリマー（I）が炭素質材料に対して親和性の基を所定のレベルで高含有していることを意味する。

[0032] 上記（a）の芳香環含有率は、40質量%以上が好ましく、45質量%以上がより好ましく、50質量%以上がさらに好ましい。上限は特に限定されないが、70質量%以下が实际的である。したがって、上記（a）の芳香環含有率は、40～70質量%が好ましく、45～70質量%がより好ましく、50～70質量%がさらに好ましい。

芳香環含有率は、下記式で算出される。

$$\text{芳香環含有率} = [\text{ポリマー（I）を構成する芳香環の総質量} / \text{ポリマー（I）の総質量}] \times 100$$

上記式における各芳香環の質量は、芳香環が置換基を有する場合、置換基を水素原子に置き換えた場合の芳香環の質量を意味する。すなわち、各芳香環の質量は、芳香環の環構成原子と、この環構成原子に結合した水素原子からなる構造の質量である。

[0033] 上記（b）の酸価は、30 mg KOH/g 以上がより好ましく、45 mg KOH/g 以上がさらに好ましい。上限は特に限定されないが、60 mg KOH/g 以下が实际的である。したがって、上記（b）の酸価は、30～60 mg KOH/g が好ましく、45～60 mg KOH/g がより好ましい。

上記（c）のアミン価は、30 mg KOH/g 以上がより好ましく、45 mg KOH/g 以上がさらに好ましい。上限は特に限定されないが、60 mg KOH/g 以下が实际的である。したがって、上記（c）のアミン価は、30～60 mg KOH/g が好ましく、45～60 mg KOH/g がより好ましい。

上記（d）の水酸基価は、30 mg KOH/g 以上がより好ましく、45 mg KOH/g 以上がさらに好ましい。上限は特に限定されないが、60 mg

g KOH/g 以下が实际的である。したがって、上記 (d) の水酸基価は、30~60 mg KOH/g が好ましく、45~60 mg KOH/g がより好ましい。

上記 (b) の酸価は、JIS K 0070 : 1992 の中和滴定法に準拠して決定することができる。

上記 (c) のアミン価は、ASTM D2074-07 (total amine value) に準拠して決定することができる。

上記 (d) の水酸基価は、JIS K 0070 : 1992 の中和滴定法に準拠して決定することができる。

[0034] 上記ポリマー (I) は、アミノ基、カルボキシ基、リン酸基、ホスホン酸基、スルホ基、ヒドロキシ基、カルバモイル基、及び芳香族基の少なくとも1種 (以下、吸着性基とも称す) を含むことが好ましい。このような基は炭素質材料への吸着性を示し、負極活物質、導電助剤等との親和性向上に寄与するものである。なお、上記 (a) ~ (d) の値は、上記各基の含有量 (ポリマー中への導入量) の制御により調整することができる。

[0035] 上記アミノ基は、無置換アミノ基、1置換アミノ基、2置換アミノ基のいずれでもよい。アミノ基が置換アミノ基の場合、アミノ基が有する置換基はアルキル基 (好ましくは炭素数1~10、より好ましくは炭素数1~6、さらに好ましくは炭素数1~4、さらに好ましくはメチル又はエチル) が好ましい。

[0036] 上記のカルボキシ基、リン酸基 ($-\text{OP}(=\text{O})(-\text{OH})\text{OH}$)、ホスホン酸基 ($-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})\text{OH}$)、及びスルホ基は、塩の構造であってもよい。また、酸無水物の構造であってもよい。すなわち、本発明において単に「カルボキシ基」という場合、カルボキシ基 ($-\text{COOH}$) に加え、カルボキシ基の塩、及びカルボキシ基が脱水縮合した基を含む意味である。このことは、リン酸基、ホスホン酸基、及びスルホ基についても同様である。

[0037] 上記カルバモイル基 (アミノカルボニル基) が有するアミノ基は、無置換

アミノ基、1置換アミノ基、2置換アミノ基のいずれでもよい。カルバモイル基が有するアミノ基が置換アミノ基の場合、このアミノ基が有する置換基はアルキル基（好ましくは炭素数1～10、より好ましくは炭素数1～6、さらに好ましくは炭素数1～4、さらに好ましくはメチル又はエチル）が好ましい。

上記芳香族基は、芳香環から水素原子を1個除いた1価の基を意味する。芳香族基は芳香族炭化水素基でもよく、芳香族複素環基でもよく、芳香族炭化水素基がより好ましい。芳香族基の炭素数は、5～20が好ましい。なお、上記芳香族基は置換基を有してもよい。したがって、上記芳香族炭化水素基及び上記芳香族複素環基も置換基を有していてもよい。芳香族基を構成する芳香環は単環でもよく縮合環でもよく、単環が好ましい。上記芳香族基はフェニル基であることが特に好ましい。

[0038] ポリマー（1）は、本発明の規定を満たす限りホモポリマーでもよく、コポリマーでもよく、通常はコポリマーである。コポリマーの重合形態はランダム及びブロックのいずれでもよい。

ポリマー（1）は、付加重合による重合体でもよく、縮合重合による重合体でもよく、付加重合による重合体（主鎖が炭素－炭素結合で構成されたポリマー）が好ましい。これらの重合体に上記吸着性基を導入することにより、目的のポリマー（1）を得ることができる。上記吸着性基を導入するためのモノマーとして、例えば、（メタ）アクリル酸；無水マレイン酸；（メタ）アクリルアミド；スチレン；アミノ基、リン酸基、ホスホン酸基、スルホ基、ヒドロキシ基、もしくはカルバモイル基を有するビニル化合物又はアクリル化合物等が挙げられる。また、ポリマー（1）は構成成分として（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸アリアルエステル等に由来する構成成分を有することも好ましい。

[0039] 本発明に用いられるポリマー（1）は、アセチレンブラックに対する吸着率を15%以上に制御すること以外は、重合形態に応じた通常のポリマーの合成方法により得ることができる。

[0040] 本発明の電解液中、ポリマー（１）の含有量は、０．１～５．０質量％である。本発明の電解液中のポリマー（１）の含有量が０．１質量％未満であると、電極活物質層への十分な浸透性向上作用が得られない。また、本発明の電解液中のポリマー（１）の含有量が５．０質量％を超える場合もまた、電極活物質層への浸透性向上作用が低下してしまう。本発明の電解液中、ポリマー（１）の含有量は、好ましくは０．３～５．０質量％、より好ましくは０．４～４．０質量％、さらに好ましくは０．５～３．０質量％である。

[0041] 本発明の電解液は、非水溶媒と、リチウム塩と、ポリマー（１）とを混合して非水溶媒中にリチウム塩とポリマー（１）とを溶解することにより得ることができる。

[0042] [非水電解液二次電池及び非水電解液二次電池の製造方法]

本発明の非水電解液二次電池（以下、「本発明の二次電池」とも称す。）は、正極とセパレータと負極とをこの順に有し、電解液として本発明の電解液を含有する。

正極は、正極集電体と、この正極集電体に接する正極活物質層とを有し、負極は、負極集電体と、この負極集電体に接する負極活物質層とを有する。本発明の二次電池は、正極活物質層とセパレータと負極活物質層に本発明の電解液を浸透させ、次いで初期化処理を行うことにより得ることができる。本発明の二次電池は、電解液として本発明の電解液を用いること以外は、常法により得られるものである。

[0043] 図１は、一般的な非水電解液二次電池１０の積層構造を、電池として作動させる際の作動電極も含めて、模式化して示す断面図である。非水電解液二次電池１０は、負極側からみて、負極集電体１、負極活物質層２、セパレータ３、正極活物質層４、正極集電体５を、この順に有する積層構造（以下、電極積層体とも称す）を有している。負極活物質層２と正極活物質層４とこれらの間は非水電解液（図示せず）で満たされ、かつセパレータ３で分断されている。セパレータ３は空孔を有し、通常の電池の使用状態では電解液及びイオンをこの空孔により透過しながら正負極間を絶縁する正負極分離膜と

して機能する。このような構造により、例えばリチウムイオン二次電池であれば、充電時には外部回路を通して負極側に電子 (e^-) が供給され、同時に電解液を介して正極からリチウムイオン (Li^+) が移動してきて負極に蓄積される。一方、放電時には、負極に蓄積されたりチウムイオン (Li^+) が電解液を介して正極側に戻され、作動部位 6 には電子が供給される。図示した例では、作動部位 6 に電球を採用しており、放電によりこれが点灯するようにされている。

[0044] 本発明の二次電池は、電解液として本発明の電解液を用いること以外は、正極集電体、正極活物質層、負極集電体、負極活物質層、セパレータ等の各部材等は、特に制限されない。これらの材料及び部材等は、通常の二次電池に用いられるものを適宜に適用することができる。これらの二次電池に通常使用される部材及び作製方法については、例えば、特開 2016-201308 号公報、特開 2005-108835 号公報、特開 2012-185938 号公報、国際公開第 2018/135395 号等を適宜に参照することができる。

すなわち、本発明の二次電池の製造方法は、正極とセパレータと負極とをこの順に有する電極積層体の、少なくとも正極活物質層とセパレータと負極活物質層とに対して本発明の電解液を浸透させることを含む。なお、本発明において単に「電極積層体」という場合、電極積層体を捲回して捲回電極体の形状としたものも包含する意味である。

本発明の二次電池は、正極活物質層及び負極活物質層の少なくとも一方に、電極活物質及び／又は導電助剤として炭素質材料を含有することが好ましい。通常は、正極活物質層には導電助剤として炭素質材料が用いられ、また、負極活物質層には負極活物質及び／又は導電助剤として炭素質材料が用いられる。

[0045] 本発明の二次電池において、正極活物質層の厚さは特に制限されず、例えば、 $5 \sim 500 \mu m$ とすることができ、 $20 \sim 200 \mu m$ が好ましい。

本発明の二次電池において、負極活物質層の厚さは特に制限されず、例え

ば、 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ とすることができ、 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましい。

[0046] 本発明の二次電池において、電極活物質層の固体粒子（電極活物質、導電助剤等）の充填密度は特に制限されない。本発明の二次電池は、電極活物質層内の固体粒子の充填密度にかかわらず、その製造において、電極活物質層内への電解液の浸透性をより高めることができる。本発明の二次電池は、電極活物質層をプレス等によって高度に圧縮し、電極活物質層内に電極活物質粒子を高密度に充填した場合であっても、その製造において電解液を電極活物質層内へと素早く浸透させることができ、製造効率をより高めることができる。電極活物質層の空隙率は、例えば、 $15 \sim 50\%$ とすることができ、本発明の効果をより顕在化させる観点からは、負極活物質層と正極活物質層の少なくともいずれかの空隙率を $20 \sim 45\%$ とすることが好ましく、 $25 \sim 40\%$ とすることがより好ましい。空隙率は、活物質層の厚み（ cm ）、単位面積当たりの活物質層重量（ g/cm^2 ）、活物質の密度（ g/cm^3 ）から以下のように算出できる。

$$(\text{空隙率}) = 100 - (\text{単位面積当たりの活物質層重量}) \times 100 / \{ (\text{活物質層の厚み}) \times (\text{活物質の密度}) \}$$

[0047] 本発明の非水電解液二次電池は、例えば、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、ヘッドフォンステレオ、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の電子機器に搭載することができる。また、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）などに搭載することができる。さらに、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。

[0048] 以下に、実施例に基づき本発明についてさらに詳細に説明する。なお、本発明がこれにより限定して解釈されるものではない。

実施例

[0049] [ポリマー (1) の調製]

<ポリマー 1 a の調製>

後記表 1 に示す構成成分からなるポリマー 1 a を、下記の通り調製した。

スチレン 10 g、無水マレイン酸 6 g、メタクリル酸メチル 4 g、アゾビスイソブチロニトリル 1.5 g 及びメチルエチルケトン 40 g を室温で混合し、溶液 A を調製した。

攪拌装置、温度計、還流冷却器、サーモスタット及び滴下用ポンプを備えた三口フラスコに、窒素パージを施しながら、メチルエチルケトン 100 g を加え、攪拌しながら 85℃ まで昇温した。この三口フラスコに、上記で調製した溶液 A を、滴下用ポンプを利用して 1 時間かけて一定速度で滴下した。滴下終了後、同温度で攪拌し、5 時間経過後反応を終了した。反応終了後、溶液を濃縮することでポリマー 1 a を得た。

<ポリマー 1 b ~ 1 f の調製>

上記ポリマー 1 a の調製において、アゾビスイソブチロニトリルの添加量を得られるポリマーが表 3 に示す重量平均分子量となるように変えたこと以外はポリマー 1 a の調製と同様にして、ポリマー 1 b ~ 1 f を調製した。

[0050] <ポリマー 2 及び 3 の調製>

上記ポリマー 1 a の調製において、モノマーの種類及び配合量（質量部）を、後記表 1 に記載の通りとしたこと以外は、ポリマー 1 a の調製と同様にして、ポリマー 2 及び 3 を調製した。

[0051]

[表1]

表1:＜ポリマー組成＞

ポリマー種	モノマー				
	St	MA	DM	HEMA	MMA
1a～1f	50	30			20
2	50		30		20
3	50			30	20

[0052] 上記表1中の略称は次の通りである。

St：スチレン

MA：無水マレイン酸

DM：メタクリル酸ジメチルアミノエチル

HEMA：メタクリル酸2-ヒドロキシエチル

MMA：メタクリル酸メチル

空欄はその成分が含まれていないことを示す。各成分の配合量の単位は質量部である。

[0053] ＜ポリマー4の調製＞

特開2018-52955号公報に記載の方法に従い、プロピオラク톤の開環重合を行い、ポリマー4（ポリプロピオラクトン）を調製した。

[0054] ＜ポリマー5の調製＞

市販品のポリ塩化ビニル（アルドリッチ社製）をポリマー5として使用した。

ポリマー4及び5の繰り返し構造を表2に示す。nは繰り返し数である

[0055] [表2]

表2

ポリマー種	構造
4	
5	

[0056] 上記各ポリマーについて、上述の通り重量平均分子量（Mw）を測定した。結果を表3に示す。

[0057] [アセチレンブラックに対する吸着率]

上記で調製した各ポリマーのアセチレンブラックに対する吸着率を、上述の方法により求めた。結果を表3に示す。

[0058] [表3]

表 3

ポリマー種	Mw	アセチレンブラックに対する吸着率(%)
1a	10000	25
1b	1000	25
1c	50000	25
1d	100000	25
1e	150000	25
1f	200000	25
2	10000	20
3	10000	15
4	10000	5
5	10000	5

[0059] ポリマー 1 a ～ 1 f、2 及び 3 は、いずれも芳香環含有率が 40 質量%以上であった。ポリマー 1 a ～ 1 f は、さらに酸価が 30 mg KOH / g 以上であった。ポリマー 2 は、アミン価が 30 mg KOH / g 以上であった。ポリマー 3 は、水酸基価が 30 mg KOH / g 以上であった。芳香環含有率、酸価、アミン価及び水酸基価の測定は、いずれも上述の方法により行った。

[0060] [非水電解液の調製]

エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）とエチルメチルカーボネート（EMC）とを、EC : DMC : EMC = 3 : 4 : 3 の質量比で混合した混合溶媒に、リチウム塩として LiPF₆ を 1 M になるように配合し、さらに表 4 に示す各ポリマーを電解液中のポリマー濃度が表 4 の「ポリマー含有量」欄に示す濃度となるように加えて、実施例 1 ～ 11 及

び比較例 1、2、4、5 の電解液をそれぞれ調製した。

これらの電解液において、各ポリマーは溶解していた。

比較例 3 の電解液は、実施例 1 の電解液の調製において、ポリマーを配合しなかった以外は、実施例 1 の電解液の調製と同様にして調製した。

[0061] 上記で得られた各電解液について、以下のようにして、電極活物質層への浸透性評価を行った。また、各電解液を用いて得られる二次電池について、以下のようにして初期放電容量を評価した。得られた結果を表 4 に示す。

[0062] [非水二次電池の作製]

上記で得られた各電解液を用いて以下のようにして非水二次電池を作製した。

[0063] <電極作製>

(正極)

正極活物質として LiFePO_4 (LFP) と、炭素質材料の導電助剤としてアセチレンブラック (AB) (商品名: デンカブラック、デンカ社製、平均一次粒径: 35 nm 、比表面積: $68 \text{ m}^2/\text{g}$) と、バインダとしてポリフッ化ビニリデン (PVdF) と、溶媒として N-メチルピロリドン (NMP) とを混合し、遠心プラネタリミキサー (シンキー社製: あわとり練太郎) を用いて 1000 rpm で 120 秒間攪拌することで、正極用スラリーを得た。この正極スラリー中の各成分含有量は、LFP: $47 \text{ 質量}\%$ 、AB: $2 \text{ 質量}\%$ 、PVdF: $2 \text{ 質量}\%$ 、NMP: $49 \text{ 質量}\%$ とした。

上記正極用スラリーを、 $12 \mu\text{m}$ 厚の正極集電体 (アルミニウム箔) の片面に、厚み $100 \mu\text{m}$ で塗工し、さらにプレスを施し、 120°C 真空で 6 時間乾燥させて、正極集電体と正極活物質層とからなる、シート状の正極を得た。この正極の正極活物質層は、厚み約 $80 \mu\text{m}$ 、空隙率約 35% であった。

[0064] (負極)

炭素質材料の負極活物質として人造黒鉛と、バインダとしてスチレンーブタジエン共重合体 (SBR) と、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース

(CMC)と、溶媒としてNMPとを混合し、遠心プラネタリミキサー（シンキー社製：あわとり練太郎）を用いて1000rpmで120秒間攪拌することで、負極用スラリーを得た。この負極スラリー中の各成分含有量は、人造黒鉛：57質量%、SBR：2質量%、CMC：1質量%、NMP：40質量%とした。

上記負極用スラリーを、12 μ m厚の負極集電体（銅箔）の片面に、厚み100 μ mで塗工し、さらにプレスを施し、120℃真空で6時間乾燥させて、負極集電体と負極活物質層とからなる、シート状の負極を得た。この負極の負極活物質層は、厚み約80 μ m、空隙率約35%であった。

[0065] <非水二次電池の作製>

得られた正極と負極とをポリプロピレン製セパレータ（厚み25 μ m）を介して積層し、正極集電体－正極活物質層－セパレーター－負極活物質層－負極集電体からなる電極積層体を得た。正極集電体の端部にアルミタブを、負極集電体の端部にニッケルタブをそれぞれ超音波溶接にてタブ付けした。この電極積層体をラミネート容器内に収容し、上記ラミネート容器の注液口から上記で調製した電解液0.40mlを注入した。その後、注液口を封止してラミネート容器を密閉することにより、試験用の非水電解液二次電池を得た。

[0066] [電池作製15分後の初期電池特性評価]

上記の電池作製完了15分後、下記初期化条件に従い3.6Vまで充電後2.0Vまで放電して、初期化を行った際の放電容量を評価した。この時の初期時の放電容量を初期放電容量として下記評価基準に当てはめ評価した。

初期化条件：

充電：定電流（CC）定電圧（CV）充電、CC 電流3mA、カットオフ電圧3.6V、CV カットオフ電流0.5mA

放電：定電流（CC）放電、CC 電流3mA、カットオフ電圧2.0V

温度：室温（25℃）

－初期放電容量の評価基準－

A : 150 mAh / g 以上

B : 120 mAh / g 以上、150 mAh / g 未満

C : 100 mAh / g 以上、120 mAh / g 未満

D : 100 mAh / g 未満

[0067] [電極活物質層に対する電解液の浸透性評価]

上記で得られた各電解液の電極活物質層に対する浸透性を下記の通り評価した。

上記で作製した正極の正極活物質層及び負極の負極活物質層の表面に対して、それぞれ電解液 100 μ L を滴下し、電解液の液滴が活物質層内に浸透するまでの時間を評価した。液滴の浸透の様子は接触角計を用いて観察した。液滴が表面液滴に付着してから消失する（接触角が 0° となる）までの時間を測定し、下記の評価基準に当てはめて評価した。

－浸透性の評価基準－

A : 1 秒未満

B : 1 秒以上 5 秒未満

C : 5 秒以上 10 秒未満

D : 10 秒以上

[0068]

[表4]

表4

	電解液			初期放電容量	負極に対する浸透性	正極に対する浸透性
	ポリマー	ポリマーの分子量	ポリマー含有量(質量%)			
実施例1	1a	10000	0.1	B	B	B
実施例2	1a	10000	0.5	A	A	A
実施例3	1a	10000	1.0	A	A	A
実施例4	1a	10000	3.0	A	A	A
実施例5	1a	10000	5.0	B	B	B
実施例6	1b	1000	1.0	A	A	A
実施例7	1c	50000	1.0	A	A	A
実施例8	1d	100000	1.0	B	B	B
実施例9	1e	150000	1.0	C	C	C
実施例10	2	10000	1.0	B	B	B
実施例11	3	10000	1.0	C	C	C
比較例1	4	10000	1.0	D	D	D
比較例2	5	10000	1.0	D	D	D
比較例3	—	—	—	D	D	D
比較例4	1a	10000	7.5	D	D	D
比較例5	1f	200000	3.0	D	D	D

[0069] アセチレンブラックに対する吸着率が15%未満のポリマー4及び5を含有する比較例1及び2の電解液、ポリマーを含有しない比較例3の電解液、ポリマーの含有量が多すぎる比較例4の電解液、及びポリマーの重量平均分子量が大きすぎるポリマーを含有する比較例5の電解液は、いずれも、二次電池に用いた際に初期放電容量が100mAh/g未満であり、十分な初期放電容量の二次電池を得ることができなかった。これらの電解液を用いた場合、電極活物質層全体へ電解液が浸透して馴染むのに、15分では不十分であったと考えられる。実際、比較例1～5の電解液は、上記の電極に対する浸透性試験において、電極活物質層表面から消失するのに10秒以上を要した。

これに対し、アセチレンブラックへの吸着率が15%以上であり、重量平

均分子量が1000～150000であるポリマー1a～1e、2及び3を0.1～5.0質量%含有する電解液を用いた実施例1～11はいずれも、二次電池とした際には初期放電容量に優れ、また、電極への浸透性に優れていた。

[0070] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであるとする。

[0071] 本願は、2022年10月31日に日本国で特許出願された特願2022-175036に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

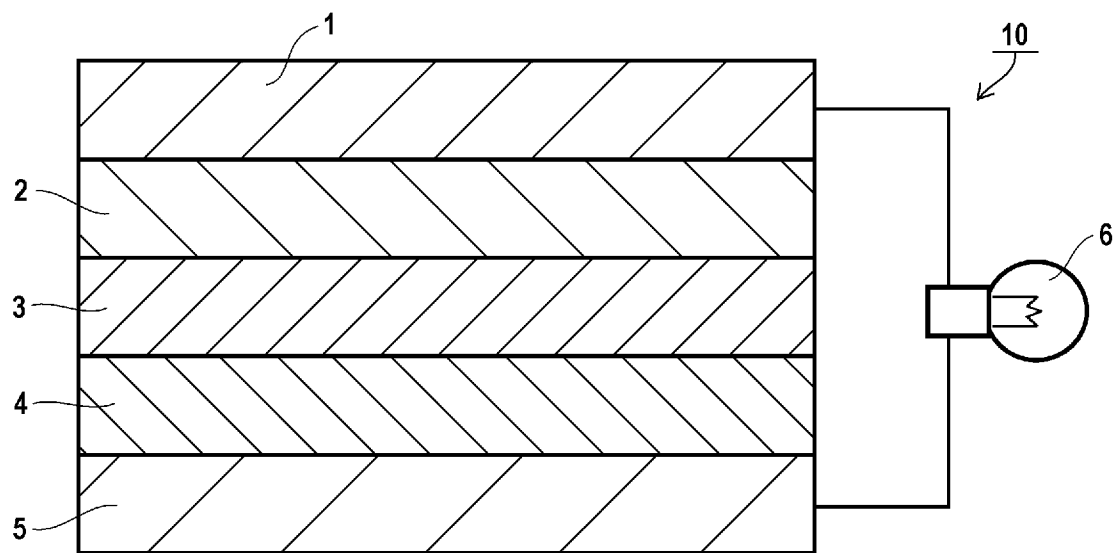
符号の説明

- [0072] 10 非水電解液二次電池
- 1 負極集電体
 - 2 負極活物質層
 - 3 セパレータ
 - 4 正極活物質層
 - 5 正極集電体
 - 6 作動部位（電球）

請求の範囲

- [請求項1] 非水溶媒中にリチウム塩とポリマー（１）とを溶解してなる非水電解液二次電池用電解液であって、
- 前記ポリマー（１）は、アセチレンブラックに対する吸着率が１５％以上、重量平均分子量が１０００～１５００００であり、前記電解液中の前記ポリマー（１）の含有量が０．１～５．０質量％である、非水電解液二次電池用電解液。
- [請求項2] 前記ポリマー（１）が下記（ａ）～（ｄ）の少なくとも１つを満たす、請求項１に記載の非水電解液二次電池用電解液。
- （ａ）芳香環含有率：４０質量％以上
- （ｂ）酸価：３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上
- （ｃ）アミン価：３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上
- （ｄ）水酸基価：３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上
- [請求項3] 前記ポリマー（１）が、アミノ基、カルボキシ基、リン酸基、ホスホン酸基、スルホ基、ヒドロキシ基、カルバモイル基、及び芳香族基の少なくとも１種を含む、請求項２に記載の非水電解液二次電池用電解液。
- [請求項4] 正極とセパレータと負極とをこの順に有し、電解液として請求項１～３のいずれか１項に記載の非水電解液二次電池用電解液を用いた、非水電解液二次電池。
- [請求項5] 正極活物質層及び負極活物質層の少なくとも一方が炭素質材料を含む、請求項４に記載の非水電解液二次電池。
- [請求項6] 正極とセパレータと負極とをこの順に有する電極積層体の、少なくとも正極活物質層とセパレータと負極活物質層とに対して請求項１～３のいずれか１項に記載の非水電解液二次電池用電解液を浸透させることを含む、非水電解液二次電池の製造方法。
- [請求項7] 正極活物質層及び負極活物質層の少なくとも一方が炭素質材料を含む、請求項６に記載の非水電解液二次電池の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/039134

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/0567 (2010.01)i; C08L 101/12 (2006.01)i; H01M 4/133 (2010.01)i; H01M 4/62 (2006.01)i; H01M 10/052 (2010.01)i; H01M 10/058 (2010.01)i FI: H01M10/0567; C08L101/12; H01M4/133; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M10/058 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) H01M10/0567; C08L101/12; H01M4/133; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/058 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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 2020/0227784 A1 (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 16 July 2020 (2020-07-16) paragraphs [0052]-[0057], example 3, table 1</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-517720 A (WILDCAT DISCOVERY TECHNOLOGIES, INC.) 24 June 2019 (2019-06-24) paragraphs [0069]-[0072], table 1</td> <td>1, 4-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2015/016189 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 05 February 2015 (2015-02-05) entire text, all drawings</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011-233351 A (HITACHI LTD) 17 November 2011 (2011-11-17) entire text, all drawings</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2005-050808 A (MITSUI CHEMICALS INC) 24 February 2005 (2005-02-24) entire text, all drawings</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2020/0227784 A1 (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 16 July 2020 (2020-07-16) paragraphs [0052]-[0057], example 3, table 1	1-7	X	JP 2019-517720 A (WILDCAT DISCOVERY TECHNOLOGIES, INC.) 24 June 2019 (2019-06-24) paragraphs [0069]-[0072], table 1	1, 4-5	A	WO 2015/016189 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 05 February 2015 (2015-02-05) entire text, all drawings	1-7	A	JP 2011-233351 A (HITACHI LTD) 17 November 2011 (2011-11-17) entire text, all drawings	1-7	A	JP 2005-050808 A (MITSUI CHEMICALS INC) 24 February 2005 (2005-02-24) entire text, all drawings	1-7
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	US 2020/0227784 A1 (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 16 July 2020 (2020-07-16) paragraphs [0052]-[0057], example 3, table 1	1-7																		
X	JP 2019-517720 A (WILDCAT DISCOVERY TECHNOLOGIES, INC.) 24 June 2019 (2019-06-24) paragraphs [0069]-[0072], table 1	1, 4-5																		
A	WO 2015/016189 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 05 February 2015 (2015-02-05) entire text, all drawings	1-7																		
A	JP 2011-233351 A (HITACHI LTD) 17 November 2011 (2011-11-17) entire text, all drawings	1-7																		
A	JP 2005-050808 A (MITSUI CHEMICALS INC) 24 February 2005 (2005-02-24) entire text, all drawings	1-7																		
☒ 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 25 December 2023		Date of mailing of the international search report 09 January 2024																		
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/039134

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 110661028 A (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 January 2020 (2020-01-07) entire text, all drawings	1-7
A	CN 108258311 A (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 06 July 2018 (2018-07-06) entire text, all drawings	1-7
A	US 2015/0017552 A1 (GREATBATCH LTD.) 15 January 2015 (2015-01-15) entire text, all drawings	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/039134

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2020/0227784	A1	16 July 2020	EP	3678248	A1	
				WO	2019/041696	A1	
JP	2019-517720	A	24 June 2019	WO	2017/210573	A1	
				paragraphs [0075]-[0078], table 1			
				KR	10-2018-0137611	A	
				CN	109417198	A	
WO	2015/016189	A1	05 February 2015	JP	2015-26589	A	
JP	2011-233351	A	17 November 2011	US	2011/0269026	A1	
				entire text, all drawings			
				CN	102237552	A	
				KR	10-2011-0119569	A	
JP	2005-050808	A	24 February 2005	JP	2010-3698	A	
CN	110661028	A	07 January 2020	(Family: none)			
CN	108258311	A	06 July 2018	(Family: none)			
US	2015/0017552	A1	15 January 2015	US	2010/0040956	A1	
				EP	2161776	A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/0567(2010.01)i; C08L 101/12(2006.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/058(2010.01)i FI: H01M10/0567; C08L101/12; H01M4/133; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M10/058		
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）） H01M10/0567; C08L101/12; H01M4/133; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/058 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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	US 2020/0227784 A1 (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 16.07.2020 (2020-07-16) 段落 0052-0057, 実施例3, 表1	1-7
X	JP 2019-517720 A (ワイルドキャット・ディスカバリー・テクノロジーズ・インコー ポレイテッド) 24.06.2019 (2019-06-24) 段落0069-0072, 表1	1,4-5
A	WO 2015/016189 A1 (富士フイルム株式会社) 05.02.2015 (2015-02-05) 全文全文	1-7
A	JP 2011-233351 A (株式会社日立製作所) 17.11.2011 (2011-11-17) 全文全文	1-7
A	JP 2005-050808 A (三井化学株式会社) 24.02.2005 (2005-02-24) 全文全文	1-7
A	CN 110661028 A (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 07.01.2020 (2020- 01-07) 全文全文	1-7
☒ 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 25.12.2023	国際調査報告の発送日 09.01.2024	
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） 鈴木 雅雄 4X 3493 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	CN 108258311 A (SHENZHEN CAPCHEM TECHNOLOGY CO., LTD.) 06.07.2018 (2018 - 07 - 06) 全文全図	1-7
A	US 2015/0017552 A1 (GREATBATCH LTD.) 15.01.2015 (2015 - 01 - 15) 全文全図	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/JP2023/039134

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
US	2020/0227784	A1	16.07.2020	EP	3678248	A1	
				WO	2019/041696	A1	
JP	2019-517720	A	24.06.2019	WO	2017/210573	A1	
				段落0075-0078, 表1			
				KR	10-2018-0137611	A	
				CN	109417198	A	
WO	2015/016189	A1	05.02.2015	JP	2015-26589	A	
JP	2011-233351	A	17.11.2011	US	2011/0269026	A1	
				全文全図			
				CN	102237552	A	
				KR	10-2011-0119569	A	
JP	2005-050808	A	24.02.2005	JP	2010-3698	A	
CN	110661028	A	07.01.2020	(ファミリーなし)			
CN	108258311	A	06.07.2018	(ファミリーなし)			
US	2015/0017552	A1	15.01.2015	US	2010/0040956	A1	
				EP	2161776	A1	