

(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
2020年1月2日(02.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/004343 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/058 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 2/10 (2006.01) H01M 10/0565 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/024991

(22) 国際出願日: 2019年6月24日(24.06.2019)

(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 2018-121166 2018年6月26日(26.06.2018) JP

(71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 高岡 謙次 (TAKAOKA Kenji); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 五行 由磨(GOGYO Yuma); 〒1006606 東京都千

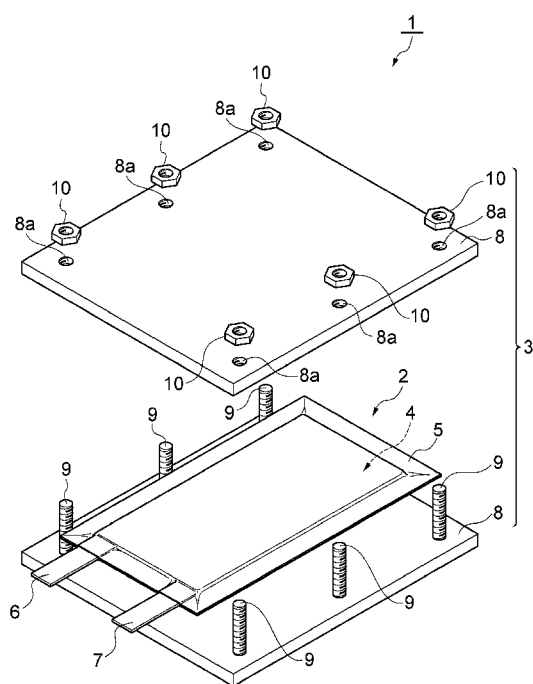
代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 濱上 弘行(HAMAGAMI Hiroyuki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 西村 拓也(NISHIMURA Takuya); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, 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, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 二次電池及びその製造方法



(57) Abstract: One aspect of the present invention is a secondary battery provided with a positive electrode, an electrolyte layer, and a negative electrode, wherein: the positive electrode, the electrolyte layer, and the negative electrode are stacked in this order and are in a pressure application state in which pressure is applied in the stacked direction; and the secondary battery is further provided with a holding means for holding the pressure application state.

(57) 要約: 本発明の一側面は、正極と、電解質層と、負極とを備える二次電池であって、正極、電解質層及び負極は、この順に積層され、かつ積層方向に加圧された加圧状態にあり、加圧状態を保持する保持手段を更に備える、二次電池である。



WO 2020/004343 A1

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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))

明 細 書

発明の名称：二次電池及びその製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、二次電池及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯型電子機器、電気自動車等の普及により、高性能な二次電池が必要とされている。中でもリチウム二次電池は、高いエネルギー密度を有するため、携帯型電子機器、電気自動車等の電源として利用されている。リチウム二次電池には高い安全性が求められており、その手段として、全固体電池の開発が進められている。

[0003] 全固体電池においては、電解液の代わりに、ポリマ電解質又は無機固体電解質といった固体電解質の層（電解質層）が電極合剤層上に設けられている（例えば特許文献1）。このような全固体電池においては、電解質層に溶媒が添加される場合がある。例えば、特許文献2には、ポリマ電解質等の電解質層にイオン液体が含まれた二次電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-294326号公報
特許文献2：国際公開第2011/037060号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述したような二次電池においては、より高い性能が求められており、初期の放電容量（初期容量）が設計容量にできる限り近い、いわゆる初期特性に優れるリチウム二次電池の開発が望まれている。そこで、本発明は、初期特性に優れる二次電池及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一側面は、正極と、電解質層と、負極とを備える二次電池であつ

て、正極、電解質層及び負極は、この順に積層され、かつ積層方向に加圧された加圧状態にあり、加圧状態を保持する保持手段を更に備える、二次電池である。

[0007] 正極、電解質層及び負極は、積層方向に0.7 MPa以上で加圧されていてよい。

[0008] 本発明の他の一側面は、正極、電解質層及び負極をこの順に備える積層体を積層方向に加圧する加圧工程と、加圧された積層体の加圧状態を保持する保持手段を設ける保持工程と、を備える、二次電池の製造方法である。

[0009] 加圧工程において、積層体を積層方向に0.7 MPa以上で加圧してよい。上記製造方法は、保持工程の後に、積層体を50℃以上で加熱する工程を更に備えてよい。

[0010] 上記各側面において、電解質層は、ポリマと、酸化物粒子と、電解質塩と、イオン液体とを含有してよい。正極は、正極集電体と、正極集電体上に設けられた正極合剤層とを備え、正極合剤層は、正極活物質と、イオン液体とを含有してよい。負極は、負極集電体と、負極集電体上に設けられた負極合剤層とを備え、負極合剤層は、負極活物質と、イオン液体とを含有してよい。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、初期特性に優れる二次電池及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]一実施形態に係る二次電池を示す分解斜視図である。

[図2]一実施形態に係る二次電池を示す模式断面図である。

[図3]他の一実施形態に係る二次電池の全体構成及び内部構造を示す斜視図である。

[図4] (a)は一実施形態に係る電極群を示す斜視図であり、(b)は電極群の要部を示す模式断面図である。

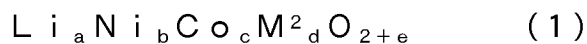
発明を実施するための形態

- [0013] 以下、図面を適宜参照しながら、本発明の実施形態について説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。各図における構成要素の大きさは概念的なものであり、構成要素間の大きさの相対的な関係は各図に示されたものに限定されない。また、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。
- [0014] 本明細書における数値及びその範囲は、本発明を制限するものではない。本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書において段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載される数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。
- [0015] 図1は、一実施形態に係る二次電池を示す分解斜視図である。図1に示すように、一実施形態に係る二次電池1は、ラミネート型電池2と、ラミネート型電池2を挟持する挟持部材3とを備えている。
- [0016] ラミネート型電池2は、正極、負極及び電解質層から構成される電極群4と、電極群4を収容する袋状の電池外装体5とを備えている。正極及び負極には、それぞれ正極集電タブ6及び負極集電タブ7が設けられている。正極集電タブ6及び負極集電タブ7は、それぞれ正極及び負極がラミネート型電池2の外部と電氣的に接続可能なように、電池外装体5の内部から外部へ突き出している。
- [0017] 電池外装体5は、例えばラミネートフィルムで形成されてよい。ラミネートフィルムは、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム等のポリマフィルムと、アルミニウム、銅、ステンレス鋼等の金属箔と、ポリプロピレン等のシーラント層とがこの順で積層された積層フィルムであってよい。

- [0018] 挟持部材3は、一对の基板8, 8と、基板8, 8同士を締め付けるネジ（ボルト）9及びナット10とで構成されている。例えば、一方の基板8に複数のネジ9が取り付けられており、他方の基板8には、複数のネジ9をそれぞれ挿入可能な複数の穴8aが形成されている。ナット10は、穴8aに挿入されたネジ9に螺合され、これにより基板8, 8同士が締め付けられる。
- [0019] 図2は、二次電池1を示す模式断面図である。図2に示すように、ラミネート型電池2における電極群4は、正極41と、電解質層42と、負極43とをこの順に備えている。正極41は、正極集電体44と、正極集電体44上に設けられた正極合剤層45とを備えている。負極43は、負極集電体46と、負極集電体46上に設けられた負極合剤層47とを備えている。
- [0020] 正極集電体44は、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン等で形成されていてよい。正極集電体44は、具体的には、例えば孔径0.1~10mmの孔を有するアルミニウム製穿孔箔、エキスパンドメタル、発泡金属板等であってよい。正極集電体44は、上記以外にも、電池の使用中に溶解、酸化等の変化を生じないものであれば、任意の材料で形成されていてよく、また、その形状、製造方法等も制限されない。
- [0021] 正極集電体44の厚さは、10 μ m以上であってよく、100 μ m以下であってよい。正極集電体44の厚さは、正極41全体の体積を小さくする観点から、好ましくは10 μ m以上50 μ m以下であり、電池を形成する際に小さな曲率で正極を巻回する観点から、より好ましくは10 μ m以上20 μ m以下である。
- [0022] 正極合剤層45は、一実施形態において、正極活物質及びイオン液体を含有する。正極活物質は、リチウム遷移金属酸化物、リチウム遷移金属リン酸塩等のリチウム遷移金属化合物であってよい。
- [0023] リチウム遷移金属酸化物は、例えば、マンガ酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム等であってよい。リチウム遷移金属酸化物は、マンガ酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム等に含有されるMn、Ni、Co等の遷移金属の一部を、1種若しくは2種以上の他の

遷移金属、又はMg、Al等の金属元素（典型元素）で置換したリチウム遷移金属酸化物であってもよい。すなわち、リチウム遷移金属酸化物は、 LiM^1O_2 又は LiM^1O_4 （ M^1 は少なくとも1種の遷移金属を含む）で表される化合物であってよい。リチウム遷移金属酸化物は、具体的には、 $Li(Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3})O_2$ 、 $LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ 、 $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ 等であってよい。

[0024] リチウム遷移金属酸化物は、エネルギー密度を更に向上させる観点から、好ましくは下記式（1）で表される化合物である。



式（1）中、 M^2 は、Al、Mn、Mg及びCaからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、 a 、 b 、 c 、 d 及び e は、それぞれ $0.2 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.5 \leq b \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.4$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、 $-0.2 \leq e \leq 0.2$ 、かつ $b + c + d = 1$ を満たす数である。

[0025] リチウム遷移金属リン酸塩は、 $LiFePO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 、 $LiMn_xM^3_{1-x}PO_4$ （ $0.3 \leq x \leq 1$ 、 M^3 はFe、Ni、Co、Ti、Cu、Zn、Mg及びZrからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である）等であってよい。

[0026] 正極活物質は、造粒されていない一次粒子であってもよく、造粒された二次粒子であってもよい。

[0027] 正極活物質の粒径は、正極合剤層45の厚さ以下になるように調整される。正極活物質中に正極合剤層45の厚さ以上の粒径を有する粗粒子がある場合、ふるい分級、風流分級等により粗粒子を予め除去し、正極合剤層45の厚さ以下の粒径を有する正極活物質を選別する。

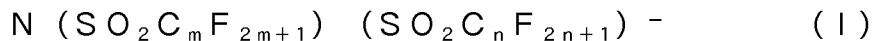
[0028] 正極活物質の平均粒径は、好ましくは $0.1 \mu m$ 以上であり、より好ましくは $1 \mu m$ 以上である。正極活物質の平均粒径は、好ましくは $30 \mu m$ 以下であり、より好ましくは $25 \mu m$ 以下である。正極活物質の平均粒径は、正極活物質全体の体積に対する比率（体積分率）が50%のときの粒径（ D_{50} ）である。正極活物質の平均粒径（ D_{50} ）は、レーザー散乱型粒径測定装置

(例えば、マイクロトラック)を用いて、レーザー散乱法により水中に正極活物質を懸濁させた懸濁液を測定することで得られる。

[0029] 正極活物質の含有量は、正極合剤層全量を基準として、70質量%以上、80質量%以上、又は90質量%以上であってよい。正極活物質の含有量は、正極合剤層全量を基準として、99質量%以下であってよい。

[0030] イオン液体は、以下のアニオン成分及びカチオン成分を含有する。なお、本実施形態におけるイオン液体は、 -20°C 以上で液状の物質である。

[0031] イオン液体のアニオン成分は、特に限定されないが、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のハロゲンのアニオン、 BF_4^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 等の無機アニオン、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 等の有機アニオンなどであってよい。イオン液体のアニオン成分は、好ましくは、下記式(1)で表されるアニオン成分の少なくとも1種を含有する。



m 及び n は、それぞれ独立に0~5の整数を表す。 m 及び n は、互いに同一でも異なってもよく、好ましくは互いに同一である。

[0032] 式(1)で表されるアニオン成分は、例えば、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 及び $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ である。イオン液体のアニオン成分は、比較的低粘度でイオン伝導度を更に向上させるとともに、充放電特性も更に向上させる観点から、より好ましくは、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、及び $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有し、更に好ましくは $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ を含有する。

[0033] なお、以下では下記の略称を用いる場合がある。

[FSI] $^-$: $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン

[TFSI] $^-$: $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン

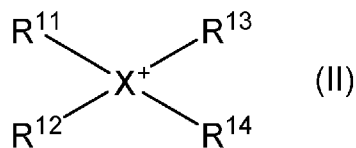
[BOB]⁻ : B(O₂C₂O₂)₂⁻、ビスオキサレートボラートアニオン

[f3C]⁻ : C(SO₂F)₃⁻、トリス(フルオロスルホニル)カルボアニオン

[0034] イオン液体のカチオン成分は、好ましくは、鎖状四級オニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、ピリジニウムカチオン及びイミダゾリウムカチオンからなる群より選ばれる少なくとも1種である。

[0035] 鎖状四級オニウムカチオンは、例えば、下記式(II)で表される化合物である。

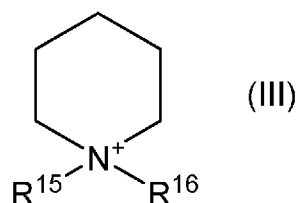
[化1]



式(II)中、R¹¹~R¹⁴は、それぞれ独立に、炭素数が1~20の鎖状アルキル基、又はR-O-(CH₂)_n-で表される鎖状アルコキシアルキル基(Rはメチル基又はエチル基を表し、nは1~4の整数を表す)を表し、Xは、窒素原子又はリン原子を表す。R¹¹~R¹⁴で表されるアルキル基の炭素数は、好ましくは1~20、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~5である。

[0036] ピペリジニウムカチオンは、例えば、下記式(III)で表される、窒素を含有する六員環環状化合物である。

[化2]

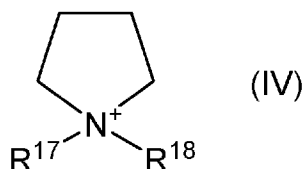


式(III)中、R¹⁵及びR¹⁶は、それぞれ独立に、炭素数が1~20のアルキル基、又はR-O-(CH₂)_n-で表されるアルコキシアルキル基(Rはメチル基又はエチル基を表し、nは1~4の整数を表す)を表す。R¹⁵及

び R^{16} で表されるアルキル基の炭素数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～10、更に好ましくは1～5である。

[0037] ピロリジニウムカチオンは、例えば、下記式(IV)で表される五員環環状化合物である。

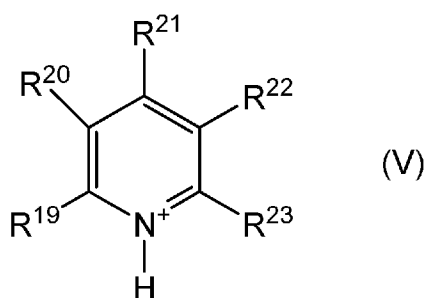
[化3]



式(IV)中、 R^{17} 及び R^{18} は、それぞれ独立に、炭素数が1～20のアルキル基、又は $R-O-(CH_2)_n-$ で表されるアルコシアルキル基(R はメチル基又はエチル基を表し、 n は1～4の整数を表す)を表す。 R^{17} 及び R^{18} で表されるアルキル基の炭素数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～10、更に好ましくは1～5である。

[0038] ピリジニウムカチオンは、例えば、下記式(V)で示される化合物である。

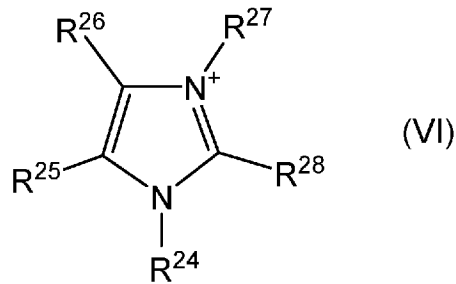
[化4]



式(V)中、 $R^{19} \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に、炭素数が1～20のアルキル基、 $R-O-(CH_2)_n-$ で表されるアルコシアルキル基(R はメチル基又はエチル基を表し、 n は1～4の整数を表す)、又は水素原子を表す。 $R^{19} \sim R^{23}$ で表されるアルキル基の炭素数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～10、更に好ましくは1～5である。

[0039] イミダゾリウムカチオンは、例えば、下記式(VI)で示される化合物である。

[化5]



式 (VI) 中、 $R^{24} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に、炭素数が1～20のアルキル基、 $R-O-(CH_2)_n-$ で表されるアルコキシアルキル基 (R はメチル基又はエチル基を表し、 n は1～4の整数を表す)、又は水素原子を表す。

$R^{24} \sim R^{28}$ で表されるアルキル基の炭素数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～10、更に好ましくは1～5である。

[0040] イオン液体の含有量は、正極合剤層全量を基準として、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上である。イオン液体の含有量は、正極合剤層全量を基準として、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。

[0041] 正極合剤層45は、導電材、結着剤等を更に含有してもよい。

[0042] 導電材は、特に限定されないが、黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、炭素繊維、カーボンナノチューブ等の炭素材料などであってよい。導電材は、上述した炭素材料の2種以上の混合物であってよい。導電材の含有量は、正極合剤層全量を基準として、0.1質量%以上、1質量%以上、又は3質量%以上であってよく、15質量%以下、10質量%以下、又は8質量%以下であってよい。

[0043] 結着剤は、特に限定されないが、四フッ化エチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、アクリル酸、マレイン酸、エチルメタクリレート、及びメチルメタクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種をモノマ単位として含有するポリマ、スチレン-ブタジエンゴム、イソプレングム、アクリルゴム等のゴムなどであってよい。結着剤は、好ましくは四フッ

化エチレンとフッ化ビニリデンとを構造単位として含有するコポリマ、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとを構造単位として含有するコポリマである。

- [0044] 結着剤の含有量は、正極合剤層全量を基準として、0.5質量%以上、1質量%以上、又は3質量%以上であってよい。結着剤の含有量は、正極合剤層全量を基準として、20質量%以下、15質量%以下、又は10質量%以下であってよい。
- [0045] イオン液体には、電解質塩が溶解されていてもよい。電解質塩は、リチウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩及びマグネシウム塩からなる群より選ばれる少なくとも1種であってよい。
- [0046] 電解質塩のアニオン成分は、ハロゲン化物イオン (I^- 、 Cl^- 、 Br^- 等)、 SCN^- 、 BF_4^- 、 $BF_3(CF_3)^-$ 、 $BF_3(C_2F_5)^-$ 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- 、 $N(SO_2F)_2^-$ 、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 、 $N(SO_2C_2F_5)_2^-$ 、 $B(C_6H_5)_4^-$ 、 $B(O_2C_2H_4)_2^-$ 、 $C(SO_2F)_3^-$ 、 $C(SO_2CF_3)_3^-$ 、 CF_3COO^- 、 $CF_3SO_2O^-$ 、 $C_6F_5SO_2O^-$ 、 $B(O_2C_2O_2)_2^-$ 等であってよい。電解質塩のアニオン成分は、好ましくは、 $N(SO_2F)_2^-$ 、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 等の上述した式(1)で表されるアニオン成分、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $B(O_2C_2O_2)_2^-$ 、又は ClO_4^- である。
- [0047] リチウム塩は、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $Li[FSI]$ 、 $Li[TFSI]$ 、 $Li[f3C]$ 、 $Li[BOB]$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_3(CF_3)$ 、 $LiBF_3(C_2F_5)$ 、 $LiBF_3(C_3F_7)$ 、 $LiBF_3(C_4F_9)$ 、 $LiC(SO_2CF_3)_3$ 、 $LiCF_3SO_2O$ 、 $LiCF_3COO$ 、及び $LiRCOO$ (Rは、炭素数1~4のアルキル基、フェニル基、又はナフチル基である。)からなる群より選ばれる少なくとも1種であってよい。
- [0048] ナトリウム塩は、 $NaPF_6$ 、 $NaBF_4$ 、 $Na[FSI]$ 、 $Na[TFSI]$ 、 $Na[f3C]$ 、 $Na[BOB]$ 、 $NaClO_4$ 、 $NaBF_3(CF_3)$ 、 $NaBF_3(C_2F_5)$ 、 $NaBF_3(C_3F_7)$ 、 $NaBF_3(C_4F_9)$ 、 $NaC(SO_2CF_3)_3$ 、 $NaCF_3SO_2O$ 、 $NaCF_3COO$ 、及び $NaRC$

OO (Rは、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、又はナフチル基である。) からなる群より選ばれる少なくとも1種であってよい。

[0049] カルシウム塩は、 $\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Ca}[\text{FSI}]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{TFSI}]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{f3C}]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{BOB}]_2$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}[\text{BF}_3(\text{CF}_3)]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{BF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{BF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ 、及び $\text{Ca}(\text{RCOO})_2$ (Rは、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、又はナフチル基である。) からなる群より選ばれる少なくとも1種であってよい。

[0050] マグネシウム塩は、 $\text{Mg}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Mg}[\text{FSI}]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{TFSI}]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{f3C}]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{BOB}]_2$ 、 $\text{Na}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}[\text{BF}_3(\text{CF}_3)]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{BF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{BF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ 、及び $\text{Mg}(\text{RCOO})_2$ (Rは、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、又はナフチル基である。) からなる群より選ばれる少なくとも1種であってよい。

[0051] これらのうち、解離性及び電気化学的安定性の観点から、電解質塩は、好ましくは LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{Li}[\text{FSI}]$ 、 $\text{Li}[\text{TFSI}]$ 、 $\text{Li}[\text{f3C}]$ 、 $\text{Li}[\text{BOB}]$ 、 LiClO_4 、 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_2\text{O}$ 、 LiCF_3COO 、及び LiRCOO (Rは、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、又はナフチル基である。) からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは $\text{Li}[\text{TFSI}]$ 、 $\text{Li}[\text{FSI}]$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{Li}[\text{BOB}]$ 、及び LiClO_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、更に好ましくは $\text{Li}[\text{TFSI}]$ 、及び $\text{Li}[\text{FSI}]$ からなる群より選ばれる1種である。

[0052] 正極合剤層45の厚さは、 $10\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以上、又は $20\mu\text{m}$ 以上であってよい。正極合剤層45の厚さは、 $100\mu\text{m}$ 以下、 $80\mu\text{m}$ 以下

、又は70 μm 以下であってよい。正極合剤層の厚さを100 μm 以下とすることにより、正極合剤層45の表面近傍及び正極集電体44の表面近傍の正極活物質の充電レベルのばらつきに起因する充放電の偏りを抑制できる。

[0053] 負極集電体46は、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス等の金属、それらの合金などであってよい。負極集電体46は、軽量で高い重量エネルギー密度を有するため、好ましくはアルミニウム及びその合金である。負極集電体46は、薄膜への加工のしやすさ及びコストの観点から、好ましくは銅である。

[0054] 負極集電体46の厚さは、10 μm 以上であってよく、100 μm 以下であってよい。負極集電体46の厚さは、負極全体の体積を小さくする観点から、好ましくは10 μm 以上50 μm 以下であり、電池を形成する際に小さな曲率で負極を巻回する観点から、より好ましくは10 μm 以上20 μm 以下である。

[0055] 負極合剤層47は、一実施形態において、負極活物質とイオン液体とを含有する。

[0056] 負極活物質は、エネルギーデバイスの分野で常用されるものを使用できる。負極活物質としては、具体的には、例えば、金属リチウム、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、リチウム合金又はその他の金属化合物、炭素材料、金属錯体、及び有機高分子化合物が挙げられる。負極活物質は、これらの1種単独、又は2種以上の混合物であってよい。炭素材料としては、天然黒鉛（鱗片状黒鉛等）、人造黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、非晶質炭素、炭素繊維、及びアセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラックなどが挙げられる。負極活物質は、より大きな理論容量（例えば500~1500Ah/kg）を得る観点から、シリコン、スズ又はこれらの元素を含む化合物（酸化物、窒化物、他の金属との合金）であってもよい。

[0057] 負極活物質の平均粒径 (D_{50}) は、粒径減少に伴う不可逆容量の増加を抑制しつつ、かつ、電解質塩の保持能力を高めたバランスの良い負極を得る観

点から、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上であり、更に好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以上であり、また、好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $40\ \mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $30\ \mu\text{m}$ 以下である。負極活物質の平均粒径 (D_{50}) は、上述した正極活物質の平均粒径 (D_{50}) と同様の方法により測定される。

[0058] 負極活物質の含有量は、負極合剤層全量を基準として、 60 質量%以上、 65 質量%以上、又は 70 質量%以上であってよい。負極活物質の含有量は、負極合剤層全量を基準として、 99 質量%以下、 95 質量%以下、又は 90 質量%以下であってよい。

[0059] イオン液体は、正極合剤層45に含まれるイオン液体として説明した上記のイオン液体であってよい。イオン液体の含有量は、負極合剤層全量を基準として、好ましくは 3 質量%以上、より好ましくは 5 質量%以上、更に好ましくは 10 質量%以上である。イオン液体の含有量は、負極合剤層全量を基準として、好ましくは 30 質量%以下、より好ましくは 25 質量%以下、更に好ましくは 20 質量%以下である。イオン液体には、上述した正極合剤層45に使用できる電解質塩と同様の電解質塩が溶解されていてもよい。

[0060] 負極合剤層47は、上述した正極合剤層45に使用できる導電材、結着剤等を更に含有してもよい。負極合剤層47に含まれる導電材、結着剤の含有量は、それぞれ上述した正極合剤層45における導電材又は結着剤の含有量と同様であってよい。

[0061] 負極合剤層47の厚さは、 $10\ \mu\text{m}$ 以上、 $15\ \mu\text{m}$ 以上、又は $20\ \mu\text{m}$ 以上であってよい。負極合剤層47の厚さは、 $100\ \mu\text{m}$ 以下、 $80\ \mu\text{m}$ 以下、又は $70\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。

[0062] 電解質層42は、一実施形態において、ポリマと、酸化物粒子と、電解質塩と、イオン液体と、を含有する。

[0063] ポリマは、好ましくは、四フッ化エチレン及びフッ化ビニリデンからなる群より選ばれる第1の構造単位を有する。

[0064] ポリマは、好ましくは、1種又は2種以上のポリマであり、1種又は2種

以上のポリマを構成する構造単位の中には、第1の構造単位と、ヘキサフルオロプロピレン、アクリル酸、マレイン酸、エチルメタクリレート、及びメチルメタクリレートからなる群より選ばれる第2の構造単位とが含まれていてもよい。すなわち、第1の構造単位及び第2の構造単位は、1種のポリマに含まれてコポリマを構成していてもよく、それぞれ別のポリマに含まれて、第1の構造単位を有する第1のポリマと、第2の構造単位を有する第2のポリマとの少なくとも2種のポリマを構成していてもよい。

[0065] ポリマは、具体的には、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマなどであってよい。

[0066] ポリマの含有量は、電解質層全量を基準として、好ましくは3質量%以上である。ポリマの含有量は、電解質層全量を基準として、好ましくは50質量%以下であり、より好ましくは40質量%以下である。ポリマの含有量は、電解質層全量を基準として、好ましくは3~50質量%、又は3~40質量%である。

[0067] ポリマは、電解質層42に含まれるイオン液体との親和性に優れるため、イオン液体を好適に保持でき、その結果、イオン液体中の電解質塩も保持できる。これにより、電解質層42に荷重が加えられた際のイオン液体の液漏れが抑制される。

[0068] 酸化物粒子は、例えば無機酸化物の粒子である。無機酸化物は、例えば、Li、Mg、Al、Si、Ca、Ti、Zr、La、Na、K、Ba、Sr、V、Nb、B、Ge等を構成元素として含む無機酸化物であってよい。酸化物粒子は、好ましくは、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 AlOOH 、 MgO 、 CaO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、及び BaTiO_3 からなる群より選ばれる少なくとも1種の粒子である。酸化物粒子は極性を有するため、電解質層42中の電解質塩の解離を促進し、電池特性を高めることができる。

[0069] 酸化物粒子は、希土類金属の酸化物であってよい。酸化物粒子は、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、酸化プラセオジム、酸化ネオジム、酸化サマリウム、酸化ユウロビウム、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、酸化ルテチウム等であってよい。

- [0070] 酸化物粒子の比表面積は、二次電池の放電特性に優れる観点から、好ましくは、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、又は $15\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、好ましくは、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、又は $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。酸化物粒子の比表面積は、一次粒子及び二次粒子を含む酸化物粒子全体の比表面積を意味し、BET法によって測定される。
- [0071] 酸化物粒子の平均粒径は、好ましくは $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、更に好ましくは $0.03\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。酸化物粒子の平均粒径は、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。酸化物粒子の平均粒径は、レーザー回折法により測定され、体積累積粒度分布曲線を小粒径側から描いた場合に、体積累積が50%となる粒子径に対応する。
- [0072] 酸化物粒子の含有量は、電解質層全量を基準として、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上、特に好ましくは20質量%以上であり、また、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは40質量%以下である。
- [0073] 電解質塩は、リチウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩及びマグネシウム塩からなる群より選ばれる少なくとも1種であってよい。電解質塩は、正極合剤層45及び負極合剤層47に使用できる電解質塩と同様であってよい。
- [0074] イオン液体は、正極合剤層45に含まれるイオン液体として説明した上記のイオン液体であってよい。イオン液体には、電解質塩が溶解されていてよい。イオン液体の単位体積あたりの電解質塩の濃度は、充放電特性を更に向上させる観点から、好ましくは 0.5 mol/L 以上、より好ましくは 0.7 mol/L 以上、更に好ましくは 0.8 mol/L 以上であり、また、好

ましくは2.0 mol/L以下、より好ましくは1.8 mol/L以下、更に好ましくは1.5 mol/L以下である。

[0075] イオン液体の含有量は、電解質層42を好適に作製する観点から、電解質層全量を基準として、10質量%以上であってよく、80質量%以下であってよい。電解質塩とイオン液体との合計の含有量は、導電率を更に向上させ、二次電池の容量低下を抑制する観点から、電解質層全量を基準として、好ましくは10質量%以上であり、より好ましくは25質量%以上であり、更に好ましくは40質量%以上である。電解質塩とイオン液体との合計の含有量は、電解質層の強度低下を抑制する観点から、電解質層全量を基準として、好ましくは80質量%以下である。

[0076] 電解質層42の厚さは、強度を高め安全性を向上させる観点から、好ましくは5 μm以上であり、より好ましくは10 μm以上である。電解質層42の厚さは、二次電池の内部抵抗を更に低減させる観点及び大電流特性を更に向上させる観点から、好ましくは200 μm以下、より好ましくは150 μm以下、更に好ましくは100 μm以下である。

[0077] 以上説明した二次電池1では、ネジ9及びナット10により基板8、8同士が締め付けられることによって、挟持部材3がラミネート型電池2を挟持する。これにより、ラミネート型電池2における正極41、電解質層42及び負極43は、積層方向D1に加圧された加圧状態になると共に、挟持部材3は、その加圧状態を保持する保持手段として機能する。

[0078] 正極41、電解質層42及び負極43には、例えば、0.1 MPa以上の圧力が加えられていればよく、初期特性を更に向上させる観点から、好ましくは、0.2 MPa以上、0.4 MPa以上、又は0.5 MPa以上、より好ましくは、0.7 MPa以上、0.8 MPa以上、0.9 MPa以上、又は1.0 MPa以上の圧力が加えられている。

[0079] この二次電池1では、正極41、電解質層42及び負極43の加圧状態が挟持部材3（保持手段）によって保持されているため、正極41（正極合剤層45）と電解質層42との界面、及び、負極43（負極合剤層47）と電

解質層 4 2 との界面が良好に形成される（界面における密着性が向上する）結果、初期特性に優れる二次電池 1（ラミネート型電池 2）が得られるものと考えられる。

[0080] 上記実施形態では、ラミネート型電池 2 を備える二次電池 1 において、挟持部材 3 が保持手段として機能しているが、他の一実施形態に係る保持手段として、例えば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等の樹脂材料を用いることができる。具体的には、例えば、正極 4 1、電解質層 4 2 及び負極 4 3 の端部に樹脂材料を配置して固化させることにより、正極 4 1、電解質層 4 2 及び負極 4 3 の加圧状態を保持してもよい。あるいは、例えば、ラミネート型電池 2 全体を覆うように樹脂材料を配置して固化させることにより、正極 4 1、電解質層 4 2 及び負極 4 3 の加圧状態を保持してもよい。

[0081] 他の一実施形態では、ラミネート型電池以外の電池を用いてもよい。図 3 は、他の一実施形態に係る二次電池の全体構成及び内部構造を示す斜視図である。図 3 に示すように、二次電池 1 1 は、電極群 1 4 と、電極群 1 4 を収容する円筒状で上面が開口した電池容器 1 5 と、電池容器 1 5 の開口を閉じる蓋 1 6 とを備える、巻回型（1 8 6 5 0 型、円筒型ともいう）の二次電池である。

[0082] 電極群 1 4 は、長尺状の正極 4 1、電解質層 4 2 及び負極 4 3 をこの順に備えている。電極群 1 4 の外周面全周には、図示されない絶縁被覆が施されている。電池容器 1 5 は、例えばニッケルメッキが施されたスチール製の容器であってよい。蓋 1 6 は、例えば、絶縁性の樹脂製ガスケットを介して電池容器 1 5 の上部にカシメ固定されている。

[0083] 正極 4 1 及び負極 4 3 には、正極 4 1 及び負極 4 3 がそれぞれ二次電池 1 1 の外部と電氣的に接続可能なように、図示されない正極集電タブ及び負極集電タブが設けられている。正極集電タブの一端は、二次電池 1 1 の蓋 1 6 の下面に、例えば超音波溶接で接合されている。負極集電タブの一端は、電池容器 1 5 の内底部 1 5 a に、例えば抵抗溶接で接合されている。一実施形態において、正極集電タブはアルミニウムで形成されており、負極集電タブ

は銅で形成されている。

[0084] 図4(a)は図3に示される電極群14を示す斜視図であり、図4(b)は電極群14の要部を示す模式断面図である。図4に示すように、電極群14は、長尺状の積層体17が渦巻状に巻回されることにより構成されている。積層体17は、例えば、渦巻状の内側から、電解質層42と、正極41と、電解質層42と、負極43とをこの順に備えている。電極群14の最表面には、積層体17の先端部をその直下に位置する積層体17に固定する固定部材13が設けられている。固定部材13は、例えば接着テープ等の貼付可能な部材であってよく、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等の樹脂材料を固化させた部材であってもよい。

[0085] この二次電池11では、例えば、積層体17を巻回する際に、巻回張力を加えることにより、得られる電極群14における積層体17（電解質層42、正極41、電解質層42及び負極43）が積層方向D2に加圧された加圧状態となる。そして、固定部材13が、積層体17の先端を固定することにより、積層体17の加圧状態を保持する保持手段として機能する。

[0086] この二次電池11においても、正極41、電解質層42及び負極43の加圧状態が固定部材13（保持手段）によって保持されているため、正極41（正極合剤層45）と電解質層42との界面、及び、負極43（負極合剤層47）と電解質層42との界面が良好に形成される（界面における密着性が向上する）結果、初期特性に優れる二次電池（巻回型電池）11が得られるものと考えられる。

[0087] 続いて、二次電池の製造方法について説明する。一実施形態に係る製造方法は、正極41、電解質層42及び負極43をこの順に備える積層体を積層方向に加圧する加圧工程と、加圧された積層体の加圧状態を保持する保持手段を設ける保持工程と、を備えている。

[0088] 加圧工程では、まず、積層体を準備する。二次電池がラミネート型電池である場合は、積層体は、例えば、正極集電体44上に正極合剤層45を形成して得られた正極41と、負極集電体46上に負極合剤層47を形成して得

られた負極43との間に、電解質層42を設けることにより作製される。二次電池が巻回型電池である場合は、積層体は、例えば、上記と同様にして得られた正極41に電解質層42を積層した第1の積層体と、上記と同様にして得られた負極43に電解質層42を積層した第2の積層体とを、第1の積層体における正極41と第2の積層体における電解質層42とが互いに接するように更に積層することにより作製される。

[0089] 具体的には、正極合剤層45は、例えば、上述した正極合剤層45に用いる材料が分散媒に分散されたスラリー状の正極合剤を、正極集電体44の一面上に塗布した後、分散媒を揮発させることにより得られる（負極合剤層47も同様）。分散媒は、例えば、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤であってよい。

[0090] 電解質層42は、一実施形態において、シート状の電解質層に予め形成された上で、正極41上、負極43上、又は正極41と負極43との間に設けられる。具体的には、まず、上述した電解質層に用いる材料が分散媒に分散された電解質スラリーを基材上に塗布した後、分散媒を揮発させることによってシート状の電解質層として得られる。分散媒は、例えば、水、NMP、トルエン等であってよい。この電解質層を正極合剤層45及び／又は負極合剤層47に接するように重ねた状態でプレス加工することにより、正極41上、負極43上、又は正極41と負極43との間に電解質層42を設けることができる。

[0091] 電解質層42は、他の一実施形態において、正極合剤層45及び／又は負極合剤層47上に、上述した電解質層に用いる材料が分散媒に分散された電解質スラリーを塗布し、乾燥させることによって得られる。

[0092] 電解質スラリー中のポリマの含有量は、電解質スラリー中の不揮発分（電解質スラリーから分散媒を除いた成分）全量を基準として、3質量%以上であってよく、また、50質量%以下又は40質量%以下であってよい。

[0093] 電解質スラリー中の酸化物粒子の含有量は、電解質スラリー中の不揮発分全量を基準として、5質量%以上、10質量%以上、15質量%以上、又は20

質量%以上であってよく、また、60質量%以下、50質量%以下、又は40質量%以下であってよい。

[0094] 電解質スラリー中のイオン液体及び電解質塩の含有量の合計は、電解質スラリー中の不揮発分全量を基準として、90質量%以下、85質量%以下、又は80質量%以下であってよい。

[0095] 電解質スラリー中の分散媒の含有量は、電解質スラリー中の不揮発分100質量部に対して、例えば、5質量部以上であってよく、1000質量部以下であってよい。

[0096] 続いて、加圧工程では、積層体の積層方向に加圧する。例えば、図1, 2に示される二次電池1においては、ネジ9及びナット10により基板8, 8同士を締め付けることによって、挟持部材3でラミネート型電池2を挟持して、積層体（正極41、電解質層42及び負極43）を積層方向D1に加圧する。例えば、図3, 4に示される二次電池11においては、積層体17を巻回して渦巻状にする際に、巻回張力を加えることにより、積層体17（電解質層42、正極41、電解質層42及び負極43）を積層方向D2に加圧する。

[0097] 加圧工程における圧力は、例えば、0.1MPa以上であってよく、二次電池の初期特性を更に向上させる観点から、好ましくは、0.2MPa以上、0.4MPa以上、又は0.5MPa以上、より好ましくは、0.7MPa以上、0.8MPa以上、0.9MPa以上、又は1.0MPa以上である。

[0098] 加圧工程に続く保持工程では、加圧工程で加えられた圧力を保持する保持手段を設ける。例えば、図1, 2に示される二次電池1においては、積層体（正極41、電解質層42及び負極43）に所定の圧力が加えられるように、ネジ9及びナット10による基板8, 8同士を締め付け、その状態を保持することによって、積層体の加圧状態を保持する。つまり、図1, 2に示される二次電池1の製造では、加圧工程と保持工程とが略連続的に（略同時に）実施される。また、図3, 4に示される二次電池11においては、積層体

17に所定の圧力が加えられた時点で、積層体17の先端を固定部材13で固定することにより、積層体17の加圧状態を保持する。

[0099] 一実施形態において、二次電池の製造方法は、二次電池の初期特性を更に向上させる観点から、好ましくは、保持工程の後に、積層体を加熱する工程を更に備えている。加熱工程において、積層体の加圧状態を保持しつつ加熱することにより、正極41（正極合剤層45）と電解質層42との界面、及び、負極43（負極合剤層47）と電解質層42との界面が更に良好に形成される（界面における密着性が更に向上する）と考えられる。

[0100] 加熱工程における加熱温度は、二次電池の放電特性を向上させる観点から、好ましくは25℃以上、より好ましくは40℃以上、更に好ましくは50℃以上、特に好ましくは60℃以上である。加熱工程における加熱温度は、例えば100℃以下であってよく、二次電池の放電特性を向上させる観点から、好ましくは90℃以下、より好ましくは80℃以下である。

実施例

[0101] 以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0102] [実施例1]

<正極の作製>

層状型リチウム・ニッケル・マンガン・コバルト複合酸化物（正極活物質）7.9質量部、アセチレンブラック（導電材、平均粒径48nm、比表面積39m²/g、デンカ（株）製、商品名：HS-100）3.87質量部、アセチレンブラック（導電材、平均粒径23nm、比表面積133m²/g、デンカ（株）製）0.43質量部、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマ（結着剤）2.1質量部、及び、リチウム塩（リチウムビス（フルオロメタンスルホニル）イミド（LiFSI））を1mol/Lで溶解させたイオン液体（N-メチル-N-プロピルピロリジニウムビス（フルオロスルホニル）イミド（Py13-FSI））14質量部を混合した。次に、分散媒であるN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を添加し、

混練することによりスラリー状の正極合剤を調製した。この正極合剤を、正極集電体（厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔）上に塗工量 $135\text{g}/\text{m}^2$ で塗工し、 80°C で加熱して分散媒を揮発させた。次いで、プレスにより合剤密度 $3.00\text{g}/\text{cm}^3$ まで圧密化し、正極合剤層（厚さ $52\mu\text{m}$ ）を形成した。得られた積層体を $3.0\text{cm}\times 4.5\text{cm}$ の角型に打ち抜き、正極とした。

[0103] <負極の作製>

黒鉛（負極活物質、日立化成（株）製） 76.9 質量部、炭素繊維（導電材、平均繊維径 150nm 、商品名：VGCF-H、昭和電工（株）製） 0.49 質量部、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンのコポリマ（結着剤） 4.11 質量部、及び、リチウム塩（LiFSI）を $1\text{mol}/\text{L}$ で溶解させたイオン液体（Py13-FSI） 18.5 質量部を混合した。次に、分散媒であるNMPを添加し、混練することによりスラリー状の負極合剤を調製した。この負極合剤を、負極集電体（厚さ $10\mu\text{m}$ の銅箔）上に塗工量 $73\text{g}/\text{m}^2$ で塗工し、 80°C で加熱して分散媒を揮発させた。次いで、プレスにより合剤密度 $1.90\text{g}/\text{cm}^3$ まで圧密化し、負極合剤層（厚さ $38\mu\text{m}$ ）を形成した。得られた積層体を $3.1\text{cm}\times 4.6\text{cm}$ の角型に打ち抜き、負極とした。

[0104] <電解質層の作製>

SiO_2 粒子（平均粒径 $0.04\mu\text{m}$ 、比表面積 $50\text{m}^2/\text{g}$ ） 40 質量部、及び、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマ 60 質量部を混合し、その後、分散媒であるNMPを添加し、混練することにより SiO_2 粒子及びコポリマの混合物を得た。また、乾燥アルゴン雰囲気下で乾燥したLiFSI（電解質塩）を、Py13-FSI（イオン液体）に $1.5\text{mol}/\text{L}$ の濃度で溶解させた。

次に、 SiO_2 粒子及びコポリマの混合物と、電解質塩を溶解させたイオン液体とを混合し、電解質スラリーを調製した。このとき、 SiO_2 粒子と、電解質塩を溶解させたイオン液体との体積比は、 SiO_2 粒子：電解質塩を溶解させたイオン液体 $=20:80$ であった。得られたスラリーを、ポリエチレンテ

レフタレート製の基材（厚さ40 μm ）に塗布し、加熱して分散媒を揮発させることにより電解質層（電解質シート）を得た。得られた電解質層の厚さは、20 \pm 5 μm であった。

[0105] <ラミネート型電池の作製>

上記で作製した正極と、電解質層と、負極とをこの順に重ね合わせた積層体を作製した。この積層体をアルミニウム製のラミネート容器（製品名：アルミラミネートフィルム、大日本印刷株式会社製）に入れ、ラミネート容器を真空引きし、熱溶着させて、評価用のラミネート型電池を作製した。

[0106] <ラミネート型電池の加圧>

上記で作製したラミネート型電池を図1に示すような挟持部材（SUS製）で挟持し、25 $^{\circ}\text{C}$ で積層体の積層方向に0.14MPaの圧力を加え、ネジとナットで締め付けて、加圧状態が保持された二次電池を得た。このとき、二次電池の短絡を防ぐため、集電タブが挟持部材と直接接触しないようにした。なお、挟持部材の基板とナットの間にはバネを配置し、圧力の大きさを調整可能とした。

[0107] <実施例2～9>

加圧時の圧力を表1に示す圧力に変更した以外は、実施例1と同様にして二次電池を作製した。

[0108] <実施例10～13>

ラミネート型電池を挟持部材で挟持して加圧状態を保持した状態で、二次電池を表1に示す温度で30分間加熱した以外は、実施例5と同様にして二次電池を作製した。

[0109] <比較例1>

積層体を加圧しなかった以外は、実施例1と同様にして二次電池を作製した。

[0110] <初期特性の評価>

実施例及び比較例の各二次電池を、充放電装置（BATTERY TEST UNIT、株式会社IEM製）を用いて、25 $^{\circ}\text{C}$ において電流値0.1

C、充電終止電圧4.2Vで定電流充電を行った。15分間休止後、電流値0.1C、放電終止電圧2.7Vで定電流放電した。上記の充放電条件で充放電を3回繰り返し、3回目の放電容量（初期容量）を測定した。以下の式からリチウムイオン二次電池の初期特性を算出した。

$$\text{初期特性 (\%)} = (\text{初期容量} / \text{設計容量}) \times 100$$

結果を表1に示す。なお、評価は、以下の基準に従って行った。

- A：初期特性が95%以上。
- B：初期特性が80%以上95%未満。
- C：初期特性が70%以上80%未満。
- D：初期特性が70%未満。

[0111] [表1]

	圧力(MPa)	加熱温度(°C)	初期特性
実施例 1	0.14	-	C
実施例 2	0.28	-	C
実施例 3	0.42	-	B
実施例 4	0.56	-	B
実施例 5	0.70	-	A
実施例 6	0.84	-	A
実施例 7	0.98	-	A
実施例 8	1.12	-	A
実施例 9	1.50	-	A
実施例 10	0.70	40	A
実施例 11	0.70	60	A
実施例 12	0.70	80	A
実施例 13	0.70	100	A
比較例 1	-	-	D

[0112] <放電特性の評価>

実施例5及び実施例10～13の二次電池については、充放電装置（BATTERY TEST UNIT、株式会社IEM製）を用いて、以下の充放電条件の下で25°Cでの放電容量を測定した。

(1) 終止電圧4.2V、0.1Cで定電流定電圧（CCCV）充電を行った後、0.1Cで終止電圧2.7Vまで定電流（CC）放電するサイクルを1サイクル行い、放電容量を求めた。なお、Cとは「電流値（A）／電池容

量 (A h) 」を意味する。

(2) 次いで、終止電圧 4.2 V、0.1 C で定電流定電圧 (CCCV) 充電を行った後、0.5 C で終止電圧 2.7 V まで定電流 (CC) 放電するサイクルを 1 サイクル行い、放電容量を求めた。

得られた放電容量から、下記式を用いて放電特性を算出した。

放電特性 = (2) で得られた放電容量 / (1) で得られた放電容量
結果を表 2 に示す。なお、評価は、以下の基準に従って行った。

A : 放電特性が 0.9 以上。

B : 放電特性が 0.8 以上 0.9 未満。

C : 放電特性が 0.8 未満。

[0113] [表2]

	圧力(MPa)	加熱温度(°C)	放電特性
実施例 5	0.70	25	B
実施例 10	0.70	40	B
実施例 11	0.70	60	A
実施例 12	0.70	80	A
実施例 13	0.70	100	B

符号の説明

[0114] 1, 11…二次電池、3, 13…保持手段、41…正極、42…電解質層、43…負極、44…正極集電体、45…正極合剤層、46…負極集電体、47…負極合剤層。

請求の範囲

- [請求項1] 正極と、電解質層と、負極とを備える二次電池であって、
前記正極、前記電解質層及び前記負極は、この順に積層され、かつ積層方向に加圧された加圧状態にあり、
前記加圧状態を保持する保持手段を更に備える、二次電池。
- [請求項2] 前記正極、前記電解質層及び前記負極は、前記積層方向に0.7 MPa以上で加圧されている、請求項1に記載の二次電池。
- [請求項3] 前記電解質層が、ポリマと、酸化物粒子と、電解質塩と、イオン液体とを含有する、請求項1又は2に記載の二次電池。
- [請求項4] 前記正極が、正極集電体と、前記正極集電体上に設けられた正極合剤層とを備え、
前記正極合剤層が、正極活物質と、イオン液体とを含有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の二次電池。
- [請求項5] 前記負極が、負極集電体と、前記負極集電体上に設けられた負極合剤層とを備え、
前記負極合剤層が、負極活物質と、イオン液体とを含有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の二次電池。
- [請求項6] 正極、電解質層及び負極をこの順に備える積層体を積層方向に加圧する加圧工程と、
加圧された前記積層体の加圧状態を保持する保持手段を設ける保持工程と、を備える、二次電池の製造方法。
- [請求項7] 前記加圧工程において、前記積層体を前記積層方向に0.7 MPa以上で加圧する、請求項6に記載の二次電池の製造方法。
- [請求項8] 前記保持工程の後に、前記積層体を50℃以上で加熱する加熱工程を更に備える、請求項6又は7に記載の二次電池の製造方法。
- [請求項9] 前記電解質層が、ポリマと、酸化物粒子と、電解質塩と、イオン液体とを含有する、請求項6～8のいずれか一項に記載の二次電池の製造方法。

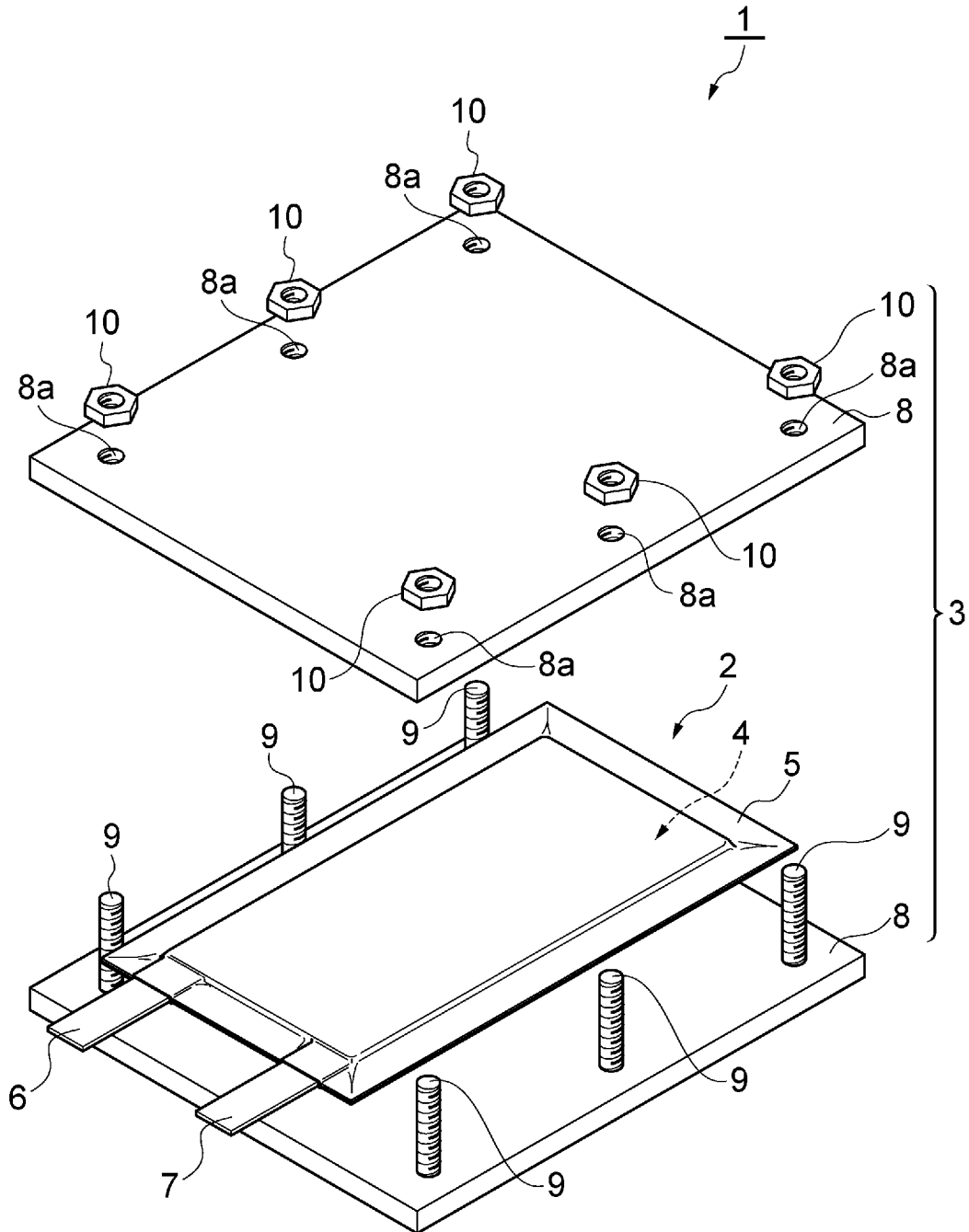
[請求項10] 前記正極が、正極集電体と、前記正極集電体上に設けられた正極合剤層とを備え、

前記正極合剤層が、正極活物質と、イオン液体とを含有する、請求項6～9のいずれか一項に記載の二次電池の製造方法。

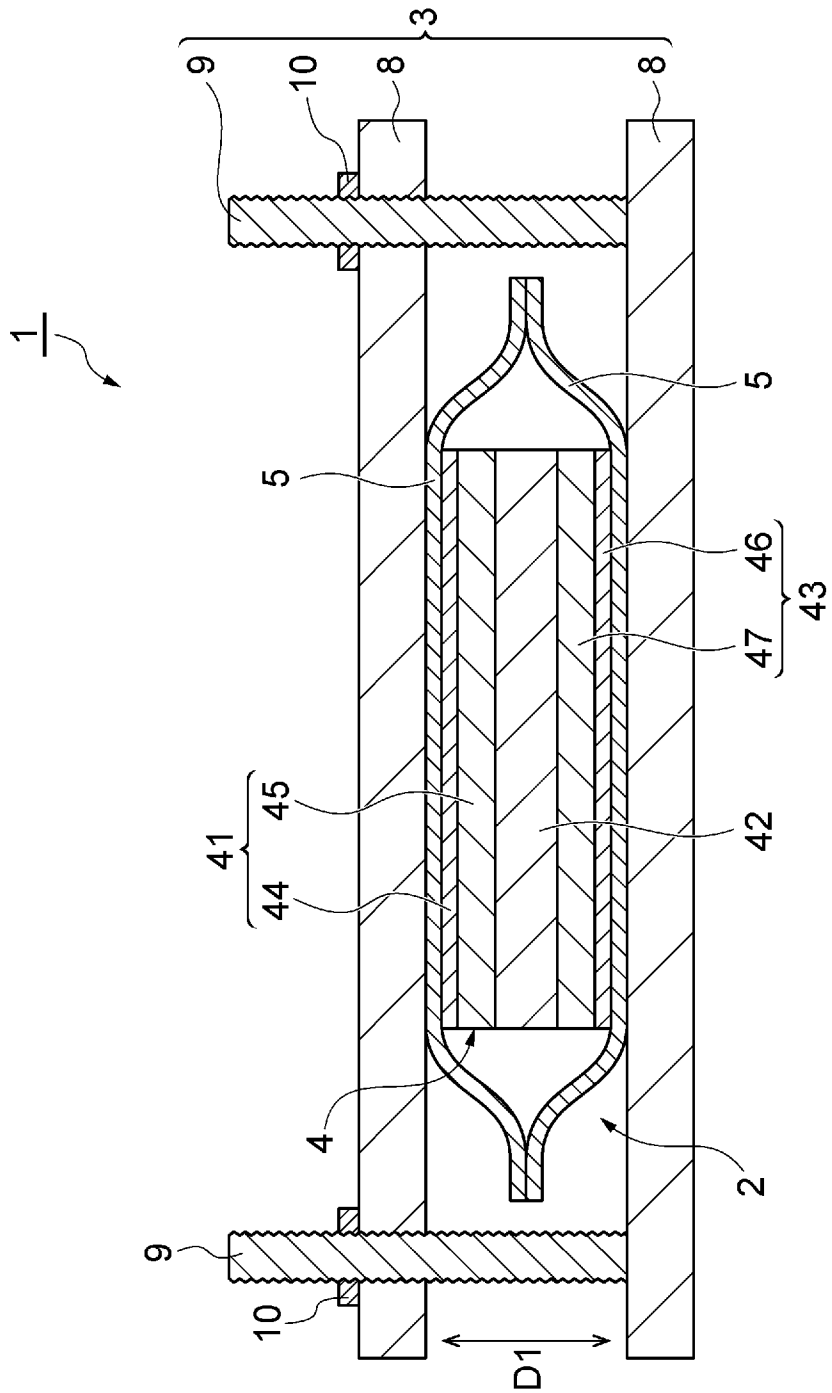
[請求項11] 前記負極が、負極集電体と、前記負極集電体上に設けられた負極合剤層とを備え、

前記負極合剤層が、負極活物質と、イオン液体とを含有する、請求項6～10のいずれか一項に記載の二次電池の製造方法。

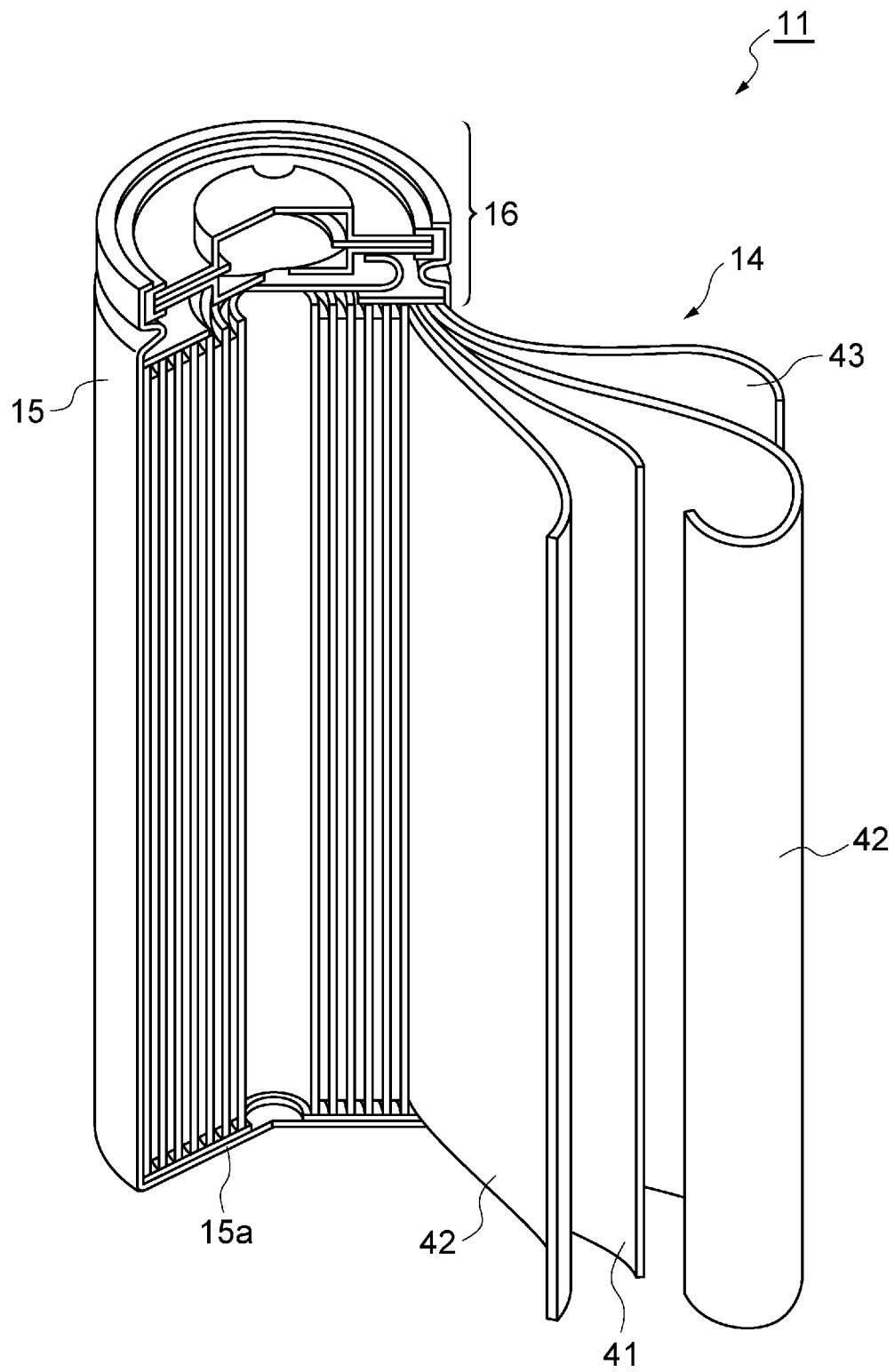
[図1]



[図2]

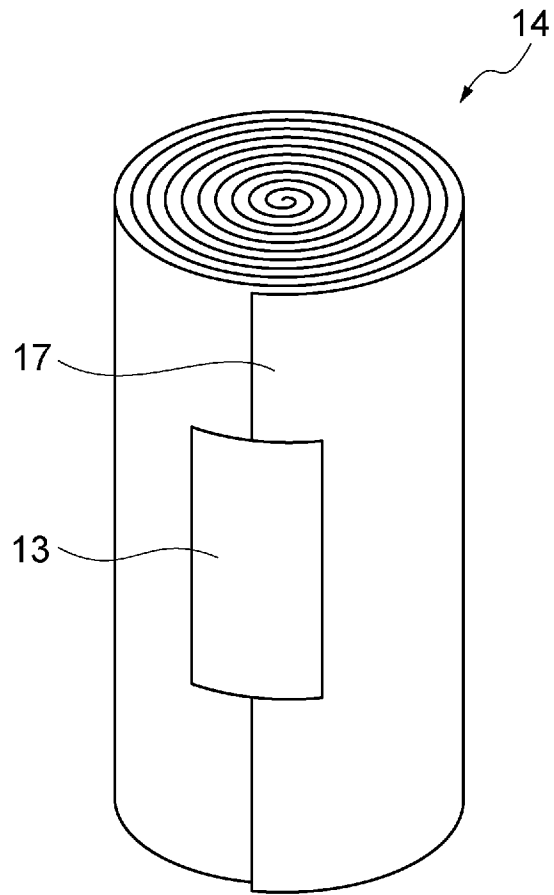


[図3]

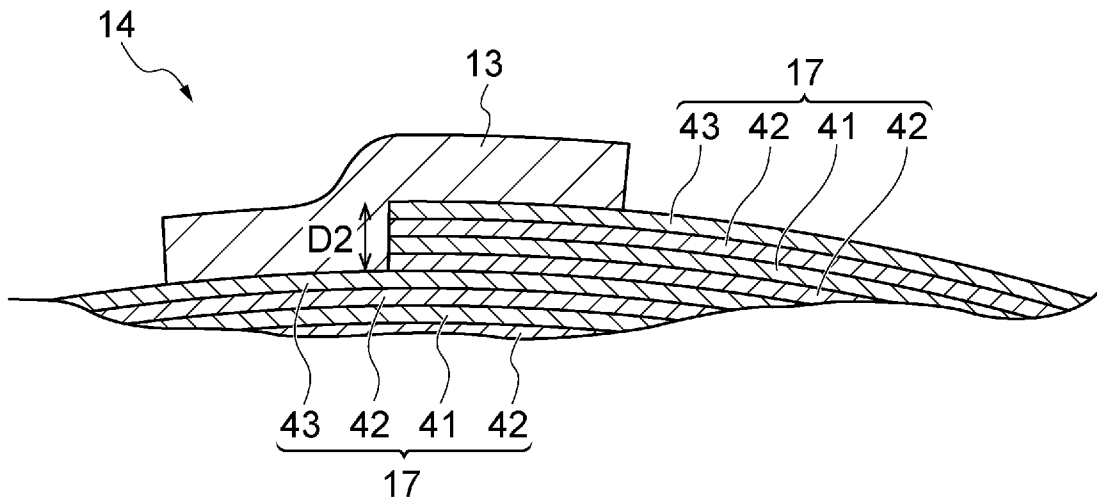


[図4]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/024991

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M10/058(2010.01)i, H01M2/10(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i,
H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0565(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)

Int.Cl. H01M10/058, H01M2/10, H01M4/13, H01M4/62, H01M10/0565,
H01M10/0568

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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	WO 2014/007232 A1 (KANEKA CORP.) 09 January 2014, paragraphs [0027]-[0112], fig. 1 & TW 201409801 A	1, 2, 6, 7 3-5, 8-11
X Y	JP 2008-103284 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 01 May 2008, paragraphs [0013]-[0061], fig. 1-9 (Family: none)	1, 2, 6, 7 8
Y	JP 2003-257476 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 12 September 2003, paragraphs [0004]-[0005], [0015]- [0042], [0092]-[0097] (Family: none)	3-5, 9-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 13 August 2019 (13.08.2019)	Date of mailing of the international search report 27 August 2019 (27.08.2019)
--	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/024991

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 2010/090253 A1 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 12 August 2010, paragraphs [0023]-[0042] (Family: none)	3-5, 9-11
Y	WO 2018/025582 A1 (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 08 December 2018, paragraph [0220] & US 2019/0088995 A1 paragraph [0231] & EP 3496202 A1 & CN 108701860 A	4, 5, 10, 11
Y	JP 2001-210370 A (SONY CORP.) 03 August 2001, claims 1-3, paragraphs [0005]-[0008], [0046]-[0055] & US 2002/0023339 A1 claims 1-3, paragraphs [0056]-[0071] & EP 1120849 A2 & CN 1307377 A	8
Y	WO 2011/052094 A1 (TOYOTA MOTOR CORP.) 05 May 2011, claims 1-3, paragraphs [0051]-[0054] & US 2012/0216394 A1 claims 1-3, paragraphs [0073]-[0080] & CN 102598391 A	8
P, A	WO 2018/221668 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 06 December 2018 (Family: none)	1-11
P, A	WO 2018/221669 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 06 December 2018 (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M10/058(2010.01)i, H01M2/10(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0565(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（IPC）） Int.Cl. H01M10/058, H01M2/10, H01M4/13, H01M4/62, H01M10/0565, H01M10/0568			
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 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019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 Y	WO 2014/007232 A1（株式会社カネカ）2014.01.09, [0027]-[0112], 図1 & TW 201409801 A	1, 2, 6, 7 3-5, 8-11	
X Y	JP 2008-103284 A（出光興産株式会社）2008.05.01, [0013]-[0061], 図1-9（ファミリーなし）	1, 2, 6, 7 8	
Y	JP 2003-257476 A（富士写真フイルム株式会社）2003.09.12, [0004]-[0005], [0015]-[0042], [0092]-[0097]（ファミリーなし）	3-5, 9-11	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		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 13.08.2019		国際調査報告の発送日 27.08.2019	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 井原 純	4 X 9 3 5 4
		電話番号 03-3581-1101 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
Y	WO 2010/090253 A1 (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010.08.12, [0023]-[0042] (ファミリーなし)	3-5, 9-11
Y	WO 2018/025582 A1 (パナソニック I P マネジメント株式会社) 2018.02.08, [0220] & US 2019/0088995 A1 [0231] & EP 3496202 A1 & CN 108701860 A	4, 5, 10, 11
Y	JP 2001-210370 A (ソニー株式会社) 2001.08.03, [請求項 1]-[請求項 3], [0005]-[0008], [0046]-[0055] & US 2002/0023339 A1 Claims1-3, [0056]-[0071] & EP 1120849 A2 & CN 1307377 A	8
Y	WO 2011/052094 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2011.05.05, [請求項 1]-[請求項 3], [0051]-[0054] & US 2012/0216394 A1 Claims1-3, [0073]-[0080] & CN 102598391 A	8
P, A	WO 2018/221668 A1 (日立化成株式会社) 2018.12.06, (ファミリーなし)	1-11
P, A	WO 2018/221669 A1 (日立化成株式会社) 2018.12.06, (ファミリーなし)	1-11