

(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
2018年11月1日(01.11.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/198969 A1

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/016298

(22) 国際出願日: 2018年4月20日(20.04.2018)

(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:
PCT/JP2017/016199 2017年4月24日(24.04.2017) 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: 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). 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). 児島 克典(KOJIMA Katsunori); 〒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).

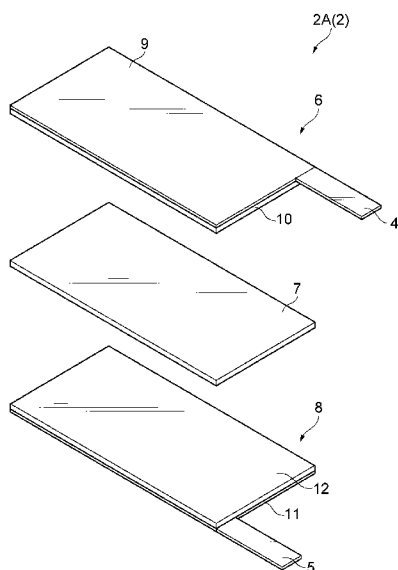
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: BATTERY MEMBER FOR SECONDARY BATTERY, SECONDARY BATTERY, AND PRODUCTION METHODS THEREFOR

(54) 発明の名称: 二次電池用電池部材及び二次電池、並びにそれらの製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a battery member for a secondary battery, said battery member having, provided in the following order, a collector, an electrode mixture layer provided on the collector, and an electrolyte layer provided on the electrode mixture layer. The electrode mixture layer includes an electrode active material and an ionic liquid. The porosity of the electrode mixture layer is not more than 10 vol% of the volume of the electrode mixture layer.

(57) 要約: 本発明は、集電体と、集電体上に設けられた電極合剤層と、電極合剤層上に設けられた電解質層と、をこの順に備え、電極合剤層は、電極活物質とイオン液体とを含有し、前記電極合剤層における空隙率は、前記電極合剤層の体積に対して10体積%以下である、二次電池用電池部材を提供する。



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：

二次電池用電池部材及び二次電池、並びにそれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用電池部材及び二次電池、並びにそれら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。

[0003] 例えば、１８６５０型のリチウム二次電池においては、円筒状の電池缶の内部に巻き取り電極体が収容されている。巻き取り電極体とは、正極と負極との間に微多孔性のセパレータを挟み込み、これらを渦巻き状に巻き取って構成されたものである。巻き取り電極体におけるセパレータには可燃性の電解液が含浸されているため、例えば異常事態の際に電池の温度が急上昇すると、電解液が気化して内圧が上昇することでリチウム二次電池が破裂する可能性、及び、電解液が発火する可能性がある。リチウム二次電池の破裂及び発火を防止することは、リチウム二次電池の設計において重要である。すなわち、リチウム二次電池においては、今後更に高エネルギー密度化及び大型化を図っていく上で、安全性をより一層向上させることが要求されている。

[0004] リチウム二次電池の安全性を向上させるための抜本的な解決手段として、全固体電池の開発が進められている。全固体電池においては、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が、電解液の代わりに、電極合剤層上に設けられている（例えば特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開２００６－２９４３２６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、固体電解質を用いた場合、電解液を用いた場合に比べて、電極合剤層との間の界面を良好に形成することが困難である。そのため、電極合剤層と固体電解質との接触面積が小さくなり、例えば二次電池の放電特性が著しく低下するおそれがある。

[0007] そこで、本発明の一側面は、二次電池の放電特性を向上させることができる電池部材及びその製造方法を提供することを目的とする。また、本発明の他の一側面は、放電特性に優れた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

[0008] 本発明の第1の側面は、集電体と、集電体上に設けられた電極合剤層と、電極合剤層上に設けられた電解質層と、をこの順に備え、電極合剤層は、電極活物質とイオン液体とを含有し、電極合剤層における空隙率は、電極合剤層の体積に対して10体積%以下である、二次電池用電池部材である。

[0009] 電極合剤層は、正極合剤層であってよく、負極合剤層であってもよい。電極活物質は、正極活物質であってよく、負極活物質であってもよい。

[0010] 本発明の第2の側面は、第1の集電体と、第1の集電体上に設けられ、正極活物質及びイオン液体を含有する正極合剤層と、を有する正極と、第2の集電体と、第2の集電体上に設けられ、負極活物質及びイオン液体を含有する負極合剤層と、を有する負極と、正極と負極との間に設けられた電解質層と、を備え、正極合剤層における空隙率は、正極合剤層の体積に対して10体積%以下であり、負極合剤層における空隙率は、正極合剤層又は負極合剤層の体積に対して10体積%以下である、二次電池である。

[0011] 第1及び第2の側面において、イオン液体は、好ましくは、アニオン成分として、 $\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、及び $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2^-$ からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する。

- [0012] 第1及び第2の側面において、イオン液体は、好ましくは、カチオン成分として、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種を含有する。
- [0013] 第1及び第2の側面において、電解質層は、好ましくは、ポリマと、酸化物粒子と、イオン液体と、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種の電解質塩と、を含有する。
- [0014] 第1及び第2の側面において、電解質塩は、好ましくはイミド系リチウム塩、イミド系ナトリウム塩、イミド系カルシウム塩、及びイミド系マグネシウム塩からなる群より選ばれる少なくとも1種である。
- [0015] 第1及び第2の側面において、酸化物粒子の含有量は、好ましくは、電解質層全量を基準として5～40質量%である。
- [0016] 第1及び第2の側面において、酸化物粒子の平均粒子径は、好ましくは0.005～5 μ mである。
- [0017] 第1及び第2の側面において、ポリマの含有量は、好ましくは、電解質層全量を基準として3～40質量%である。
- [0018] 第1及び第2の側面において、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。
- [0019] 第1及び第2の側面において、ポリマは、好ましくは1種又は2種以上のポリマを含有し、1種又は2種以上のポリマを構成する構造単位の中に、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る。
- [0020] 本発明の第3の側面は、集電体上に、電極活物質及びイオン液体を含有する電極合剤層を形成して電極を得る工程と、電極の集電体と反対側に電解質層を設ける工程と、を備え、電極合剤層における空隙率を、電極合剤層の体積に対して10体積%以下とする、二次電池用電池部材の製造方法である。

[0021] 本発明の第４の側面は、第１の集電体上に、正極活物質及びイオン液体を含有する正極合剤層を形成して正極を得る工程と、第２の集電体上に、負極活物質及びイオン液体を含有する負極合剤層を形成して負極を得る工程と、正極の正極合剤層側かつ負極の負極合剤層側に位置するように、正極と負極との間に電解質層を設ける工程と、を備え、正極合剤層における空隙率を、正極合剤層の体積に対して１０体積％以下とし、負極合剤層の空隙率を、負極合剤層の体積に対して１０体積％以下とする、二次電池の製造方法である。

発明の効果

[0022] 本発明の一側面によれば、二次電池の放電特性を向上させることができる電池部材及びその製造方法を提供することができる。また、本発明の他の一側面によれば、放電特性に優れた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

[0023] [図１]第１実施形態に係る二次電池を示す斜視図である。

[図２]図１に示した二次電池の電極群を示す分解斜視図である。

[図３]（ａ）は一実施形態に係る二次電池用電池部材（正極部材）を示す模式断面図、（ｂ）は他の実施形態に係る二次電池用電池部材（負極部材）を示す模式断面図である。

[図４]第２実施形態に係る二次電池の電極群を示す分解斜視図である。

[図５]他の実施形態に係る二次電池用電池部材（バイポーラ電極部材）を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] [第1実施形態]

図1は、第1実施形態に係る二次電池を示す斜視図である。図1に示すように、二次電池1は、正極、負極及び電解質層から構成される電極群2と、電極群2を収容する袋状の電池外装体3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4及び負極集電タブ5が設けられている。正極集電タブ4及び負極集電タブ5は、それぞれ正極及び負極が二次電池1の外部と電氣的に接続可能なように、電池外装体3の内部から外部へ突き出している。

[0027] 電池外装体3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）フィルム等の樹脂フィルムと、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。

[0028] 図2は、図1に示した二次電池1の電極群2の一実施形態を示す分解斜視図である。図2に示すように、電極群2Aは、正極6、電解質層7及び負極8をこの順に備える。正極6は、集電体9と、集電体9上に設けられた正極合剤層10とを備えている。正極6の集電体9には、正極集電タブ4が設けられている。負極8は、集電体11と、集電体11上に設けられた負極合剤層12とを備えている。負極8の集電体11には、負極集電タブ5が設けられている。なお、正極合剤層10及び負極合剤層12をまとめて電極合剤層と呼ぶ。同様に、後述する正極活物質及び負極活物質をまとめて電極活物質

と呼ぶ。

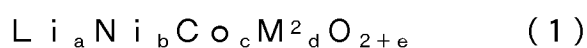
[0029] 一実施形態において、電極群 2 A には、第 1 の集電体 9 と、正極合剤層 10 と、電解質層 7 とをこの順に備える第 1 の電池部材（正極部材）が含まれていると見ることができる。図 3（a）は、第 1 の電池部材（正極部材）を示す模式断面図である。図 3（a）に示すように、第 1 の電池部材 13 は、第 1 の集電体 9 と、第 1 の集電体 9 上に設けられた正極合剤層 10 と、正極合剤層 10 上に設けられた電解質層 7 とをこの順に備える正極部材である。

[0030] 第 1 の集電体 9 は、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属、又はそれらの合金であってよい。第 1 の集電体 9 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又はその合金である。

[0031] 正極合剤層 10 は、一実施形態において、正極活物質とイオン液体とを含有する。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。

[0032] リチウム遷移金属酸化物は、例えば、マンガン酸リチウム、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、マンガン酸リチウム、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。

[0033] 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。]

[0034] リチウム遷移金属リン酸塩は、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiMn}_x\text{M}^{3-}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0.3 \leq x \leq 1$ 、 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。

[0035] 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。

[0036] 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、本明細書におけるイオン液体は、 -20°C 以上で液状の物質である。

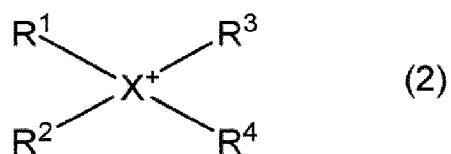
[0037] イオン液体のアニオン成分は、特に限定されないが、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のハロゲンのアニオン、 BF_4^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 等の無機アニオン、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2^-$ 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、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ 、 CH_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 及び $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2^-$ からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有し、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、 $\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、及び $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2^-$ 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。

[0038] イオン液体のカチオン成分は、特に限定されないが、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。

[0039] 鎖状四級オニウムカチオンは、例えば、下記一般式(2)で表される化合

物である。

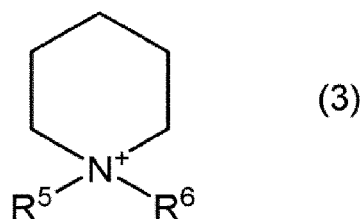
[化1]



[式(2)中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、炭素数が1～20の鎖状アルキル基、又は $R-O-(CH_2)_n-$ で表される鎖状アルコキシアリル基（ 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。 $R^1 \sim R^4$ 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] ピペリジニウムカチオンは、例えば、下記一般式(3)で表される、窒素を含有する六員環環状化合物である。

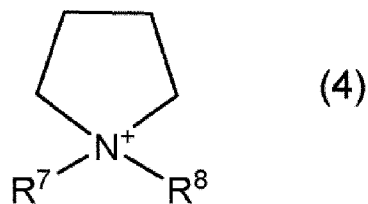
[化2]



[式(3)中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に、炭素数が1～20のアルキル基、又は $R-O-(CH_2)_n-$ で表されるアルコキシアリル基（ 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^5 及び R^6 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。]

[0041] ピロリジニウムカチオンは、例えば、下記一般式(4)で表される五員環環状化合物である。

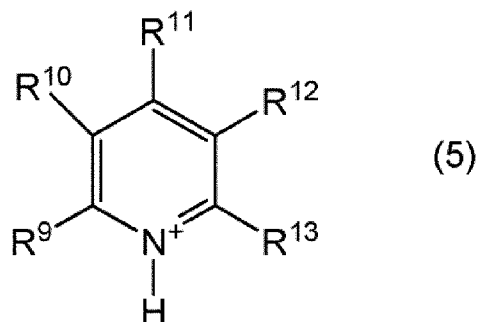
[化3]



[式(4)中、 R^7 及び R^8 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。 R^7 及び R^8 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。]

[0042] ピリジニウムカチオンは、例えば、下記一般式(5)で示される化合物である。

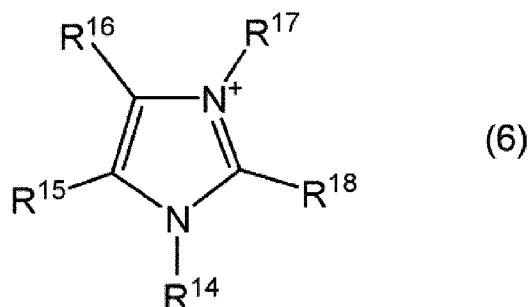
[化4]



[式(5)中、 $R^9 \sim R^{13}$ 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。 $R^9 \sim R^{13}$ 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。]

[0043] イミダゾリウムカチオンは、例えば、下記一般式(6)で示される化合物である。

[化5]



[式(6)中、 $R^{14} \sim R^{18}$ 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。

$R^{14} \sim R^{18}$ 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。]

[0044] 正極合剤層10に含まれ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3質量%以上であり、より好ましくは5質量%以上であり、更に好ましくは10質量%以上である。正極合剤層10に含まれ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%以下であり、より好ましくは25質量%以下であり、更に好ましくは20質量%以下である。

[0045] 正極合剤層10は、導電剤、結着剤等を更に含有してもよい。

[0046] 導電剤は、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、炭素繊維等の炭素材料などであってよい。導電剤は、上述した炭素材料の2種以上の混合物であってもよい。

[0047] 導電剤の含有量は、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。

[0048] 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、スチレンーブタジエンゴム、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である。

[0049] 正極合剤層 10 に含まれる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。

[0050] 電解質塩のアニオンは、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^- 、 $N(SO_2F)_2^-$ 、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 、 $N(SO_2C_2F_5)_2^-$ 、 BPh_4^- 、 $B(C_2H_4O_2)_2^-$ 、 $C(FSO_2)_3^-$ 、 $C(CF_3SO_2)_3^-$ 、 CF_3COO^- 、 $CF_3SO_2O^-$ 、 $C_6F_5SO_2O^-$ 、 $[B(C_2O_4)_2]^-$ 等であってよい。アニオンは、好ましくは、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $N(SO_2F)_2^-$ 、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 、 $[B(C_2O_4)_2]^-$ 、又は ClO_4^- である。

[0051] なお、以下では下記の略称を用いる場合がある。

$[FSI]^-$: $N(SO_2F)_2^-$ 、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン

$[TFSI]^-$: $N(SO_2CF_3)_2^-$ 、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン

$[BOB]^-$: $[B(C_2O_4)_2]^-$ 、ビスオキサレートボラートアニオン

$[f3C]^-$: $C(FSO_2)_3^-$ 、トリス(フルオロスルホニル)カルボアニオン

[0052] リチウム塩は、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $Li[FSI]$ 、 $Li[TFSI]$ 、 $Li[f3C]$ 、 $Li[BOB]$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3BF_3$ 、 $LiC_2F_5BF_3$ 、 $LiC_3F_7BF_3$ 、 $LiC_4F_9BF_3$ 、 $Li[C(SO_2CF_3)_3]$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3COO$ 、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。

[0053] ナトリウム塩は、 $NaPF_6$ 、 $NaBF_4$ 、 $Na[FSI]$ 、 $Na[TFSI]$

1]、 $\text{Na}[\text{f3C}]$ 、 $\text{Na}[\text{BOB}]$ 、 NaClO_4 、 NaCF_3BF_3 、 $\text{NaC}_2\text{F}_5\text{BF}_3$ 、 $\text{NaC}_3\text{F}_7\text{BF}_3$ 、 $\text{NaC}_4\text{F}_9\text{BF}_3$ 、 $\text{Na}[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]$ 、 NaCF_3SO_3 、 NaCF_3COO 、及び NaRCOO （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。

[0054] カルシウム塩は、 $\text{Ca}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Ca}[\text{FSI}]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{TFSI}]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{f3C}]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{BOB}]_2$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{BF}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{C}_3\text{F}_7\text{BF}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{C}_4\text{F}_9\text{BF}_3)_2$ 、 $\text{Ca}[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ 、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。

[0055] マグネシウム塩は、 $\text{Mg}(\text{PF}_6)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Mg}[\text{FSI}]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{TFSI}]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{f3C}]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{BOB}]_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{BF}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{C}_3\text{F}_7\text{BF}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{C}_4\text{F}_9\text{BF}_3)_2$ 、 $\text{Mg}[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ 、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。

[0056] 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 、 LiCF_3BF_3 、 $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{BF}_3$ 、 $\text{LiC}_3\text{F}_7\text{BF}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{BF}_3$ 、 $\text{Li}[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]$ 、 LiCF_3SO_3 、 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

L i [F S I] からなる群より選ばれる 1 種である。

[0057] 正極合剤層 10 の厚さは、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上、又は $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上であってよい。正極合剤層の厚さは、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下、又は $70\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってよい。

[0058] 正極合剤層 10 の空隙率は、正極合剤層の体積に対して、 10 体積% 以下であり、好ましくは 5 体積% 以下であり、より好ましくは 3 体積% 以下であり、更に好ましくは 1 体積% 以下である。正極合剤層の空隙率は、正極合剤層の体積に対して、好ましくは 0.1 体積% 以上である。正極合剤層における空隙の体積が上記範囲であると、イオン液体とその他の化合物との界面が良好に形成され、電池の内部抵抗が低下することにより、正極部材を二次電池に適用したときに優れた放電特性が得られる。

[0059] 空隙率は、水銀圧入法によって測定される。水銀圧入法における水銀ポロシメータ測定の条件は、以下に示すとおりである。

装置：オートポア I V 9500（株式会社島津製作所）

水銀の表面張力： 475 dynes/cm

水銀の密度： 13.534 g/mL

[0060] 電解質層 7 は、例えば、ポリマと、酸化物粒子と、イオン液体と、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 種の電解質塩とを含有する。

[0061] 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。

[0062] ポリマは、好ましくは、1 種又は 2 種以上のポリマを含有し、前記 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、前記第 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。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 酸化物粒子は、例えば、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及びBiからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物粒子である。酸化物粒子は、具体的には、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、酸化鉛等であってよい。

[0066] 酸化物粒子は、希土類金属の酸化物であってもよい。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。酸化物粒子は、イオン伝導性を更に向上させる観点から、好ましくは、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化タングステン、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化亜鉛、又は酸化アルミニウムである。

[0067] 酸化物粒子の平均粒子径は、好ましくは0.005 μm 以上であり、より好ましくは0.01 μm 以上であり、更に好ましくは0.05 μm 以上であ

る。酸化物粒子の平均粒子径は、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子径は、好ましくは $0.005\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.01\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 、又は $0.05\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ である。酸化物粒子の平均粒子径は、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。

[0068] 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%以上であり、より好ましくは10質量%以上であり、更に好ましくは15質量%以上であり、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%以下であり、より好ましくは50質量%以下であり、更に好ましくは40質量%以下である。酸化物粒子の含有量は、好ましくは5～60質量%、10～60質量%、15～60質量%、20～60質量%、5～50質量%、10～50質量%、15～50質量%、20～50質量%、5～40質量%、10～40質量%、15～40質量%、又は20～40質量%である。

[0069] 電解質層7に含まれるイオン液体は、上述した正極合剤層に含まれるイオン液体と同様のものであってよい。

[0070] 電解質層7に含まれるイオン液体の含有量は、電解質層全量を基準として、好ましくは25質量%以上であり、より好ましくは30質量%以上であり、更に好ましくは40質量%以上である。電解質層7に含まれるイオン液体の含有量は、電解質層全量を基準として、80質量%以下であってよく、好ましくは70質量%以下であり、より好ましくは65質量%以下であり、更に好ましくは60質量%以下である。

[0071] 電解質層7に含まれる電解質塩は、上述した電解質塩と同様のものであってよく、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、好ましくは、イミド系リチウム塩、イミド系ナトリウム塩、イミド系カルシウム塩、及びイミド系マグネシウム塩からなる群より選ばれる1種である。

- [0072] イミド系リチウム塩は、 $\text{Li}[\text{TFSI}]$ 、 $\text{Li}[\text{FSI}]$ 等であってよい。イミド系ナトリウム塩は、 $\text{Na}[\text{TFSI}]$ 、 $\text{Na}[\text{FSI}]$ 等であってよい。イミド系カルシウム塩は、 $\text{Ca}[\text{TFSI}]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{FSI}]_2$ 等であってよい。イミド系マグネシウム塩は、 $\text{Mg}[\text{TFSI}]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{FSI}]_2$ 等であってよい。
- [0073] 電解質層 7 における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 以上であり、より好ましくは 0.7 mol/L 以上であり、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 以下であり、より好ましくは 1.8 mol/L 以下であり、更に好ましくは 1.5 mol/L 以下である。
- [0074] 電解質層 7 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 $5 \mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以上である。電解質層 7 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 $200 \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $150 \mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $100 \mu\text{m}$ 以下である。
- [0075] 他の一実施形態において、電極群 2 A には、第 2 の集電体 11 と、負極合剤層 12 と、電解質層 7 とをこの順に備える第 2 の電池部材（負極部材）が含まれていると見ることもできる。図 3（b）は、第 2 の電池部材（負極部材）を示す模式断面図である。図 3（b）に示すように、第 2 の電池部材は、第 2 の集電体 11 と、第 2 の集電体 11 上に設けられた負極合剤層 12 と、負極合剤層 12 上に設けられた電解質層 7 とをこの順に備える負極部材である。電解質層 7 は、上述した第 1 の電池部材 13 における電解質層 7 と同様であるので、以下では説明を省略する。
- [0076] 第 2 の集電体 11 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。第 2 の集電体 11 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。第 2 の集電体 11 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。

- [0077] 負極合剤層 1 2 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。負極活物質は、黒鉛、非晶質炭素等の炭素材料、スズ、シリコン等を含む金属材料、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、金属リチウムなどであってよい。
- [0078] 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。
- [0079] 負極合剤層 1 2 に含まれるイオン液体は、上述した正極合剤層 1 0 に含まれるイオン液体と同様のものであってよい。
- [0080] 負極合剤層 1 2 に含まれ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3質量%以上であり、より好ましくは5質量%以上であり、更に好ましくは10質量%以上である。負極合剤層 1 2 に含まれ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%以下であり、より好ましくは25質量%以下であり、更に好ましくは20質量%以下である。
- [0081] 負極合剤層 1 2 は、上述した正極合剤層 1 0 に使用できる導電剤、結着剤等を更に含有してもよい。
- [0082] 負極合剤層 1 2 に含まれるイオン液体には、上述した正極合剤層 1 0 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。
- [0083] 負極合剤層 1 2 の厚さは、10 μm 以上、15 μm 以上、又は20 μm 以上であってよい。負極合剤層の厚さは、60 μm 以下、55 μm 以下、又は50 μm 以下であってよい。
- [0084] 負極合剤層 1 2 の空隙率は、負極合剤層の体積に対して、10体積%以下であり、好ましくは5体積%以下であり、より好ましくは3体積%以下であり、更に好ましくは1体積%以下である。負極合剤層 1 2 の空隙率は、負極合剤層の体積に対して、好ましくは0.1体積%以上である。負極合剤層に

おける空隙の体積が上記範囲であると、イオン液体とその他の化合物との界面が良好に形成され、電池の内部抵抗が低下することにより、負極部材を二次電池に適用したときに優れた放電特性が得られる。

[0085] 続いて、上述した二次電池 1 の製造方法について説明する。第 1 実施形態に係る二次電池 1 の製造方法は、第 1 の集電体 9 上に正極合剤層 10 を形成して正極 6 を得る第 1 の工程と、第 2 の集電体 11 上に負極合剤層 12 を形成して負極 8 を得る第 2 工程と、正極 6 と負極 8 との間に電解質層 7 を設ける第 3 の工程と、を有する。

[0086] 第 1 の工程では、正極は、例えば、正極合剤層に用いる材料を分散媒に分散させてスラリー状の正極合剤を得たのち、この正極合剤を第 1 の集電体 9 に塗布して乾燥させることにより得られる。分散媒は、好ましくは N-メチルー 2-ピロリドン等の有機溶剤である。正極合剤層 10 に電解質塩及びイオン液体を含有させる場合、電解質塩をイオン液体に溶解させてから、他の材料とともに分散媒に分散させることができる。正極合剤を第 1 の集電体 9 に塗布する方法は、例えば、アプリケーションタを用いて塗布する方法、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等、公知の塗布方法である。

[0087] 正極合剤層 10 における正極活物質、導電剤、結着剤、及び電解質塩を溶解したイオン液体の混合比は、例えば、正極活物質：導電剤：結着剤：電解質塩を溶解したイオン液体＝69～82：3～10：1～12：10～17（質量比）であってよい。ただし、必ずしもこの範囲に限定されない。

[0088] 第 1 の工程において、第 1 の集電体 9 上に塗布された正極合剤を乾燥させる方法は、赤外線ヒーター、熱風等による方法であってよく、これらの方法を単独又は組み合わせた方法であってよい。乾燥においては、赤外線ヒーター、熱風等による乾燥の後、正極を真空下に置くことによって更に乾燥させてもよい。乾燥後の正極は、平板プレス法、カレンダーロール法等によって加圧処理することにより、正極合剤層 10 の空隙率を 10 体積％以下とすることができる。より具体的には、例えば、ギャップ調整が可能なロールプレ

ス機等を用いて、所定のギャップでプレスして正極合剤層 10 の厚さを調整することにより、正極合剤層 10 の空隙率を 10 体積%以下とすることができる。加圧処理する際はプレス部が加熱されていてもよい。プレス部が加熱されることによって、例えば正極合剤内の結着材が軟化し、空隙率の調整が容易になる。

[0089] 第 2 の工程では、負極は、上述した第 1 の工程と同様の方法で得られる。すなわち、負極合剤層 12 に用いる材料を分散媒に分散させてスラリー状の負極合剤を得たのち、この負極合剤を第 2 の集電体 11 に塗布して乾燥させることにより得られる。

[0090] 負極合剤層 12 における負極活物質、導電剤、結着剤、及び電解質塩を溶解したイオン液体の混合比は、例えば、負極活物質：導電剤：結着剤：電解質塩を溶解したイオン液体＝69～82：3～10：1～12：10～17（質量比）であってよい。ただし、必ずしもこの範囲に限定されない。

[0091] 第 2 の工程でも、第 1 の工程と同様の方法により、負極合剤層 12 の空隙率を 10 体積%以下とすることができる。

[0092] 第 3 の工程では、一実施形態において、電解質層 7 は、電解質層 7 に用いる材料を混練したのち、ポリテトラフルオロエチレン等のシート状に形成された樹脂ではさみ、ロールによりプレスすることによってシート状の電解質層として得られる。この場合、第 3 の工程では、正極 6、電解質層 7 及び負極 8 を、例えばラミネートにより積層することで二次電池 1 が得られる。このとき、電解質層 7 が、正極 6 の正極合剤層 10 側かつ負極 8 の負極合剤層 12 側に位置するように、すなわち、第 1 の集電体 9、正極合剤層 10、電解質層 7、負極合剤層 12 及び第 2 の集電体 11 がこの順で配置されるように積層する。

[0093] 第 3 の工程では、他の実施形態において、電解質層 7 は、正極 6 の正極合剤層 10 側の面上、及び、負極 8 の負極合剤層 12 側の面上の少なくとも一方に形成される。

[0094] 電解質層 7 を正極 6 の正極合剤層 10 側の面上に形成する方法としては、

上述したシート状の電解質層を、正極 6 の正極合剤層 10 側にラミネートにより積層してよい。電解質層 7 と正極合剤層 10 の密着性を更に向上させるため、電解質層 7 を正極 6 の正極合剤層 10 側の面上に形成した後、加熱処理、又は、プレス処理等の加圧処理を実施してもよい。これにより、第 1 の集電体 9、正極合剤層 10 及び電解質層 7 をこの順に備える第 1 の電池部材 13（正極部材）が製造される。その後、第 1 の電池部材 13 の電解質層 7 と、負極 8 の負極合剤層 12 とが接するように積層することで、二次電池 1 が得られる。

[0095] 電解質層 7 を負極 8 の負極合剤層 12 側の面上に形成する方法としては、上述したシート状の電解質層を、負極 8 の負極合剤層 12 側にラミネートにより積層してよい。電解質層 7 と負極合剤層 12 の密着性を更に向上させるため、電解質層 7 を負極 8 の負極合剤層 12 側の面上に形成した後、加熱処理、又は、プレス処理等の加圧処理を実施してもよい。これにより、第 2 の集電体 9、負極合剤層 12 及び電解質層 7 をこの順に備える第 2 の電池部材 14（負極部材）が製造される。その後、第 2 の電池部材 14 の電解質層 7 と、正極 6 の正極合剤層 10 とが接するように積層することで、二次電池 1 が得られる。

[0096] 一実施形態では、電解質層 7 を、上述した方法によって正極 6 の正極合剤層 10 側の面上及び負極 8 の負極合剤層 12 側の面上の両方に形成させて、第 1 の電池部材 13 及び第 2 の電池部材 14 を得た後、両電池部材を、それぞれの電解質層 7 同士が接するように積層することで、二次電池 1 を得ることもできる。

[0097] [第 2 実施形態]

次に、第 2 実施形態に係る二次電池について説明する。図 4 は、第 2 実施形態に係る二次電池の電極群を示す分解斜視図である。図 4 では、第 1 実施形態と同一の符号を付し、重複する説明は省略する。図 4 に示すように、第 2 実施形態における二次電池が第 1 実施形態における二次電池と異なる点は、電極群 2B が、バイポーラ電極 15 を更に備えている点である。すなわち

、電極群 2 B は、正極 6 と、第 1 の電解質層 7 と、バイポーラ電極 1 5 と、第 2 の電解質層 7 と、負極 8 とをこの順に備えている。

[0098] バイポーラ電極 1 5 は、第 3 の集電体 1 6 と、第 3 の集電体 1 6 の負極 8 側の面に設けられた正極合剤層 1 0 と、第 3 の集電体 1 6 の正極 6 側の面に設けられた負極合剤層 1 2 とを備えている。

[0099] 第 2 実施形態の二次電池において、電極群 2 B には、第 1 の電解質層 7 と、バイポーラ電極 1 5 と、第 2 の電解質層 7 とをこの順に備える第 3 の電池部材（バイポーラ電極部材）が含まれていると見ることができる。図 5 は、第 3 の電池部材（バイポーラ電極部材）を示す模式断面図である。図 5 に示すように、第 3 の電池部材 1 7 は、第 3 の集電体 1 6 と、第 3 の集電体 1 6 の一方の面上に設けられた正極合剤層 1 0 と、正極合剤層 1 0 上における第 3 の集電体 1 6 と反対側に設けられた第 2 の電解質層 7 と、第 3 の集電体 1 6 の他方の面上に設けられた負極合剤層 1 2 と、負極合剤層 1 2 上における第 3 の集電体 1 6 と反対側に設けられた第 1 の電解質層 7 と、を備えている。

[0100] 第 3 の集電体 1 6 は、例えばアルミニウム、ステンレス鋼、チタン等の金属単体、アルミニウムと銅又はステンレス鋼と銅を圧延接合してなるクラッド材などで形成されている。

[0101] 第 1 の電解質層 7 と第 2 の電解質層 7 とは、互いに同種であっても異種であってもよく、好ましくは、互いに同種である。

実施例

[0102] 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。

[0103] [実施例 1]

<電解質層の作製>

乾燥アルゴン雰囲気下で乾燥したリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（Li[FSI]）を電解質塩として用い、イオン液体である 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（Py

13FSI)に、電解質塩を1mol/Lの濃度で溶解させた(以下、電解質塩を溶解させたイオン液体の組成を表す際に、「リチウム塩の濃度/リチウム塩の種類/イオン液体の種類」のように表記することがある)。上記のように電解質塩を溶解させたイオン液体とSiO₂粒子(平均粒子径0.1μm)とを、体積比(電解質塩を溶解させたイオン液体:SiO₂)80:20で、メタノール中で30分以上攪拌しながら混合した。その後、エバポレータを用いて60℃で蒸留した。蒸留により得られた組成物と、ポリ四フッ化エチレンを質量比(組成物:ポリ四フッ化エチレン)95:5で混合し、乳鉢を用いて30分以上混練し、電解質組成物を得た。得られた電解質組成物を2枚のポリ四フッ化エチレン(PTFE)シート間にはさみ、ロールプレス機でプレスすることにより、厚さ200μmの電解質シートを得た。この電解質シートをφ16mmに打ち抜き、電解質層とした。この電解質層におけるポリ四フッ化エチレンの含有量、SiO₂粒子の含有量及びイオン液体とリチウム塩の合計の含有量は、電解質層全量を基準として、それぞれ13質量%、25質量%、62質量%であった。

[0104] <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)70質量部、アセチレンブラック(導電剤、平均粒径48nm、製品名:HS-100、デンカ株式会社)7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溶液(固形分12質量%)9質量部、電解質塩を溶解させたイオン液体(1M/Li[FSI]/Py13FSI)14質量部を混合して正極合剤スラリーを調製した。この正極合剤スラリーを集電体(厚さ20μmのアルミニウム箔)上に塗工量160g/m²で塗工し、80℃で乾燥させた。この正極をギャップ調整が可能なロールプレス機でプレスすることにより、正極合剤層の厚さを調節して、合剤密度2.82g/cm³(空隙率0.22%)の正極合剤層を形成した。これをφ15mmに打ち抜き、正極とした。

[0105] <負極の作製>

黒鉛（負極活物質、日立化成株式会社製）74質量部、アセチレンブラック（導電剤、平均粒径48nm、製品名：HS-100、デンカ株式会社）2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溶液（固形分12質量%）10質量部、電解質塩を溶解させたイオン液体（1M/Li[FSI]/Py13FSI）14質量部を混合して負極合剤スラリーを調製した。この負極合剤スラリーを集電体（厚さ10 μ mの銅箔）上に塗工量90g/m²で塗工し、80℃で乾燥させた。この負極をギャップ調整が可能なロールプレス機でプレスすることにより、負極合剤層の厚さを調節して、合剤密度2.97g/cm³（空隙率0.64%）の負極合剤層を形成した。これを ϕ 16mmに打ち抜き、負極とした。

[0106] <評価用コイン電池の作製>

正極、電解質層、負極を用いて評価用コイン電池を作製した。正極、電解質層、負極をこの順に重ね、CR2032型のコインセル容器内に配置した後、絶縁性のガスケットを介して電池容器上部をかしめて密閉した。

[0107] [実施例2]

ギャップ調整が可能なロールプレス機でプレスすることにより、正極合剤層の厚さを調節して、正極合剤層の合剤密度を2.80g/cm³（空隙率0.93%）とした以外は、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

[0108] [実施例3]

ギャップ調整が可能なロールプレス機でプレスすることにより、正極合剤層の厚さを調節して、正極合剤層の合剤密度を2.75g/cm³（空隙率2.70%）とした以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

[0109] [実施例4]

ギャップ調整が可能なロールプレス機でプレスすることにより、正極合剤層の厚さを調節して、正極合剤層の合剤密度を2.70g/cm³（空隙率4.47%）とした以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

[0110] [実施例5]

ギャップ調整が可能なロールプレス機でプレスすることにより、正極合剤

層の厚さを調節して、正極合剤層の合剤密度を 2.65 g/cm^3 （空隙率 6.24%）とした以外は実施例 1 と同様にしてコイン型電池を作製した。

[0111] [実施例 6]

ギャップ調整が可能なロールプレス機でプレスすることにより、正極合剤層の厚さを調節して、正極合剤層の合剤密度を 2.55 g/cm^3 （空隙率 9.78%）とした以外は実施例 1 と同様にしてコイン型電池を作製した。

[0112] [実施例 7]

ギャップ調整が可能なロールプレス機でプレスすることにより、負極合剤層の厚さを調節して、負極合剤層の合剤密度を 1.94 g/cm^3 （空隙率 2.15%）とした以外は実施例 1 と同様にしてコイン型電池を作製した。

[0113] [実施例 8]

ギャップ調整が可能なロールプレス機でプレスすることにより、負極合剤層の厚さを調節して、負極合剤層の合剤密度を 1.90 g/cm^3 （空隙率 4.17%）とした以外は実施例 1 と同様にしてコイン型電池を作製した。

[0114] [実施例 9]

ギャップ調整が可能なロールプレス機でプレスすることにより、負極合剤層の厚さを調節して、負極合剤層の合剤密度を 1.80 g/cm^3 （空隙率 9.22%）とした以外は実施例 1 と同様にしてコイン型電池を作製した。

[0115] [実施例 10]

実施例 1 の電解質層の作製において、イオン液体として 1-エチル-3-メチル-イミダゾリウムビス（フルオロスルホニル）イミド（EMISFIS）を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてコイン型電池を作製した。

[0116] [実施例 11]

実施例 1 の電解質層の作製において、酸化物粒子として SiO_2 粒子（平均粒子径： $1.0 \mu\text{m}$ ）を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてコイン型電池を作製した。

[0117] [実施例 12]

実施例 1 の電解質層の作製において、酸化物粒子として SiO_2 粒子（平均

粒子径：3.0 μm ）を用いた以外は、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

[0118] [実施例13]

実施例1の電解質層の作製において、酸化物粒子として CeO_2 粒子（平均粒子径：0.02 μm ）を用いた以外は、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

[0119] [実施例14]

実施例1の電解質層の作製において、ポリマとして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を用いた以外は、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

[0120] [実施例15]

実施例14の電解質層の作製において、酸化物粒子として CeO_2 粒子（平均粒子径：0.02 μm ）を用いた以外は、実施例14と同様にしてコイン型電池を作製した。

[0121] [実施例16]

実施例1の電解質層の作製において、ポリマとしてポリフッ化ビニリデンを用いた以外は、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

[0122] [参考例1]

ギャップ調整が可能なロールプレス機でプレスすることにより、正極合剤層の厚さを調節して、正極合剤層の合剤密度を2.40 g/cm^3 （空隙率15.08%）とした以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

[参考例2]

ギャップ調整が可能なロールプレス機でプレスすることにより、負極合剤層の厚さを調節して、負極合剤層の合剤密度を1.65 g/cm^3 （空隙率16.78%）とした以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

[0123] <放電特性の評価>

得られた実施例1～13のコイン型電池について、25℃での放電容量を、充放電装置（東洋システム株式会社製）を用いて以下の充放電条件の下で

測定した。

(1) 終止電圧 4.2 V、0.05 C で定電流定電圧 (CCCV) 充電を行った後、0.05 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。なお、C とは「電流値 (A) / 電池容量 (Ah)」を意味する。

(2) 次に、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。放電特性は、その値が大きいほど優れているといえる。得られた結果を表 1 に示す。

放電特性 (%) = (2) で得られた放電容量 / (1) で得られた放電容量 × 100

[0124]

[表1]

	正極合剤層の 空隙率(体積%)	負極合剤層の 空隙率(体積%)	放電特性(%)
実施例 1	0.22	0.64	99
実施例 2	0.93	0.64	97
実施例 3	2.7	0.64	92
実施例 4	4.47	0.64	90
実施例 5	6.24	0.64	87
実施例 6	9.78	0.64	83
実施例 7	0.22	2.15	98
実施例 8	0.22	4.17	90
実施例 9	0.22	9.22	84
実施例 10	0.22	0.64	97
実施例 11	0.22	0.64	98
実施例 12	0.22	0.64	95
実施例 13	0.22	0.64	100
実施例 14	0.22	0.64	100
実施例 15	0.22	0.64	100
実施例 16	0.22	0.64	92
参考例 1	15.08	0.64	65
参考例 2	0.22	16.78	58

符号の説明

[0125] 1…二次電池、2, 2A, 2B…電極群、3…電池外装体、4…正極集電タブ、5…負極集電タブ、6…正極、7…電解質層、8…負極、9…第1の集電体、10…正極合剤層、11…第2の集電体、12…負極合剤層、13…第1の電池部材、14…第2の電池部材、15…バイポーラ電極、16…

第3の集電体、17…第3の電池部材。

請求の範囲

- [請求項1] 集電体と、前記集電体上に設けられた電極合剤層と、前記電極合剤層上に設けられた電解質層と、をこの順に備え、
前記電極合剤層は、電極活物質とイオン液体とを含有し、
前記電極合剤層における空隙率は、前記電極合剤層の体積に対して10体積%以下である、二次電池用電池部材。
- [請求項2] 前記電極合剤層は正極合剤層であり、前記電極活物質は正極活物質である、請求項1に記載の電池部材。
- [請求項3] 前記電極合剤層は負極合剤層であり、前記電極活物質は負極活物質である、請求項1に記載の電池部材。
- [請求項4] 前記イオン液体が、アニオン成分として、 $\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、及び $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2^-$ からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の電池部材。
- [請求項5] 前記イオン液体が、カチオン成分として、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種を含有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の電池部材。
- [請求項6] 前記電解質層が、
ポリマと、
酸化物粒子と、
イオン液体と、
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種の電解質塩と、
を含有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の電池部材。
- [請求項7] 前記電解質塩が、イミド系リチウム塩、イミド系ナトリウム塩、イミド系カルシウム塩、及びイミド系マグネシウム塩からなる群より選

ばれる少なくとも1種である、請求項6に記載の電池部材。

[請求項8] 前記酸化物粒子の含有量が、前記電解質層全量を基準として5～40質量%である、請求項6又は7に記載の電池部材。

[請求項9] 前記酸化物粒子の平均粒子径が0.005～5 μm である、請求項6～8のいずれか一項に記載の電池部材。

[請求項10] 前記ポリマの含有量が、前記電解質層全量を基準として3～40質量%である、請求項6～9のいずれか一項に記載の電池部材。

[請求項11] 前記ポリマが、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、請求項6～10のいずれか一項に記載の電池部材。

[請求項12] 前記ポリマとして、1種又は2種以上のポリマを含有し、
前記1種又は2種以上のポリマを構成する構造単位の中に、前記第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る、請求項11に記載の電池部材。

[請求項13] 第1の集電体と、前記第1の集電体上に設けられ、正極活物質及びイオン液体を含有する正極合剤層と、を有する正極と、
第2の集電体と、前記第2の集電体上に設けられ、負極活物質及びイオン液体を含有する負極合剤層と、を有する負極と、
前記正極と前記負極との間に設けられた電解質層と、を備え、
前記正極合剤層における空隙率は、前記正極合剤層の体積に対して10体積%以下であり、
前記負極合剤層における空隙率は、前記負極合剤層の体積に対して10体積%以下である、二次電池。

[請求項14] 前記イオン液体が、アニオン成分として、 $\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2^-$ 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、及び $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2^-$ からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有す

る、請求項 13 に記載の二次電池。

[請求項15] 前記イオン液体が、カチオン成分として、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 種を含有する、請求項 13 又は 14 に記載の二次電池。

[請求項16] 前記電解質層が、
ポリマと、
酸化物粒子と、
イオン液体と、
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 種の電解質塩と、
を含有する、請求項 13～15 のいずれか一項に記載の二次電池。

[請求項17] 前記電解質塩が、イミド系リチウム塩、イミド系ナトリウム塩、イミド系カルシウム塩、及びイミド系マグネシウム塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 16 に記載の二次電池。

[請求項18] 前記酸化物粒子の含有量が、前記電解質層全量を基準として 5～40 質量%である、請求項 16 又は 17 に記載の二次電池。

[請求項19] 前記酸化物粒子の平均粒子径が 0.005～5 μm である、請求項 16～18 のいずれか一項に記載の二次電池。

[請求項20] 前記ポリマの含有量が、前記電解質層全量を基準として 3～40 質量%である、請求項 16～19 のいずれか一項に記載の二次電池。

[請求項21] 前記ポリマが、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、請求項 16～20 のいずれか一項に記載の二次電池。

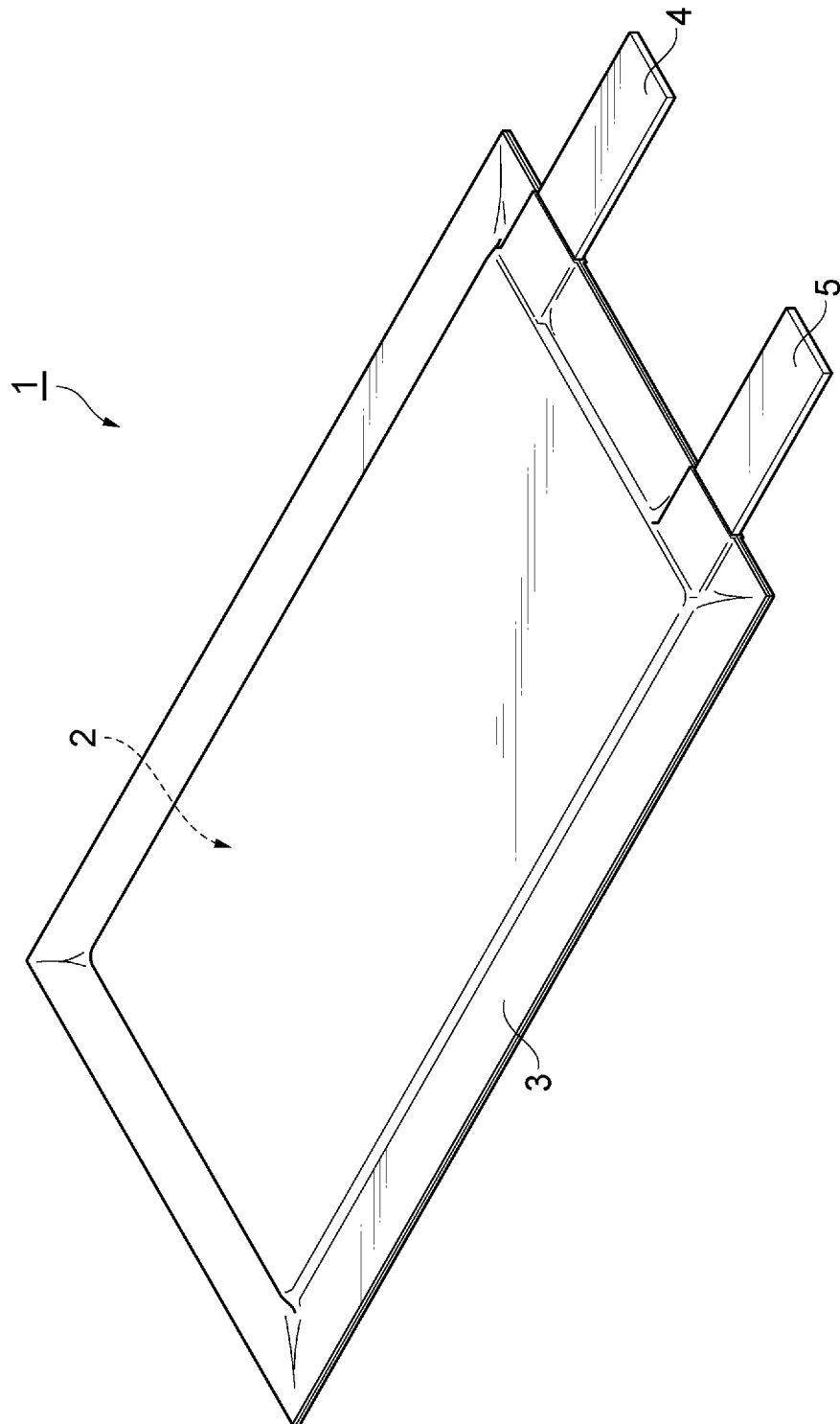
[請求項22] 前記ポリマとして、1 種又は 2 種以上のポリマを含有し、
前記 1 種又は 2 種以上のポリマを構成する構造単位の中に、前記第 1 の構造単位と、ヘキサフルオロプロピレン、アクリル酸、マレイン酸、エチルメタクリレート、及びメチルメタクリレートからなる群よ

り選ばれる第2の構造単位とが含まれる、請求項21に記載の二次電池。

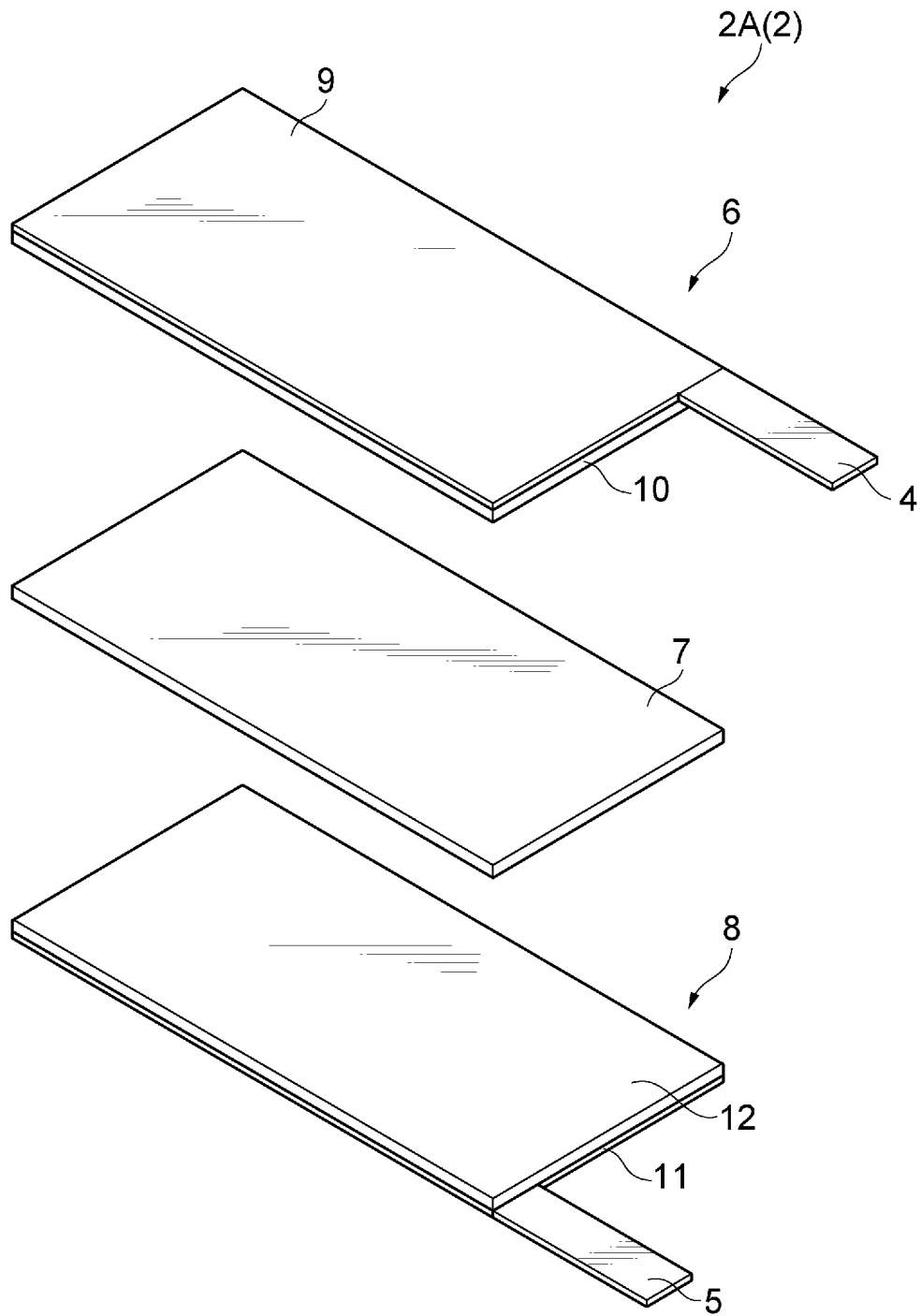
[請求項23] 集電体上に、電極活物質及びイオン液体を含有する電極合剤層を形成して電極を得る工程と、
前記電極の前記集電体と反対側に電解質層を設ける工程と、を備え、
前記電極合剤層における空隙率を、前記電極合剤層の体積に対して10体積%以下とする、二次電池用電池部材の製造方法。

[請求項24] 第1の集電体上に、正極活物質及びイオン液体を含有する正極合剤層を形成して正極を得る工程と、
第2の集電体上に、負極活物質及びイオン液体を含有する負極合剤層を形成して負極を得る工程と、
前記正極の前記正極合剤層側かつ前記負極の前記負極合剤層側に位置するように、前記正極と前記負極との間に電解質層を設ける工程と、を備え、
前記正極合剤層における空隙率を、前記正極合剤層の体積に対して10体積%以下とし、
前記負極合剤層における空隙率を、前記負極合剤層の体積に対して10体積%以下とする、二次電池の製造方法。

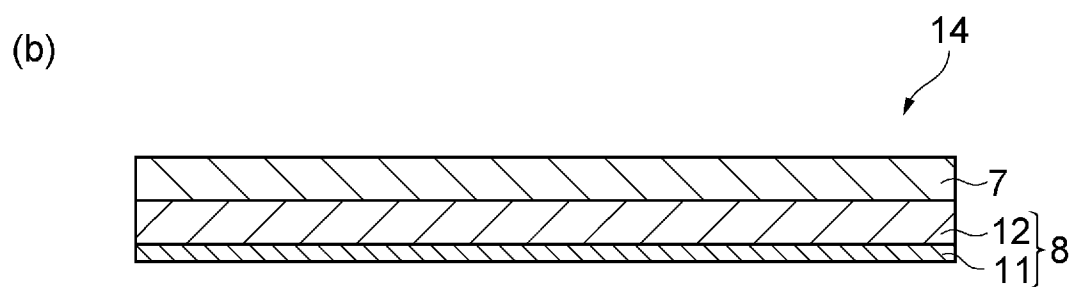
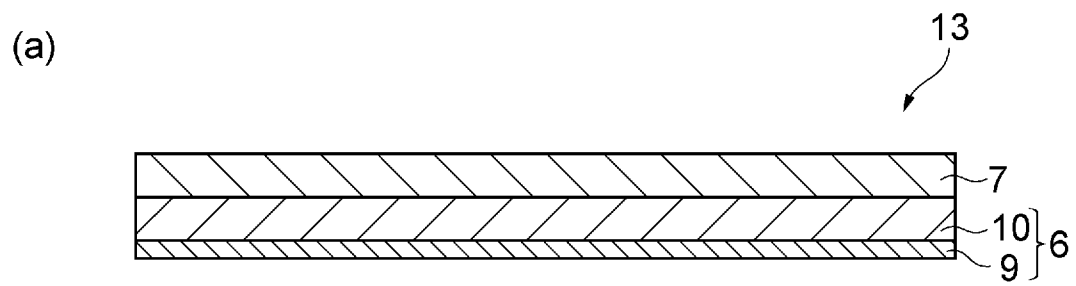
[図1]



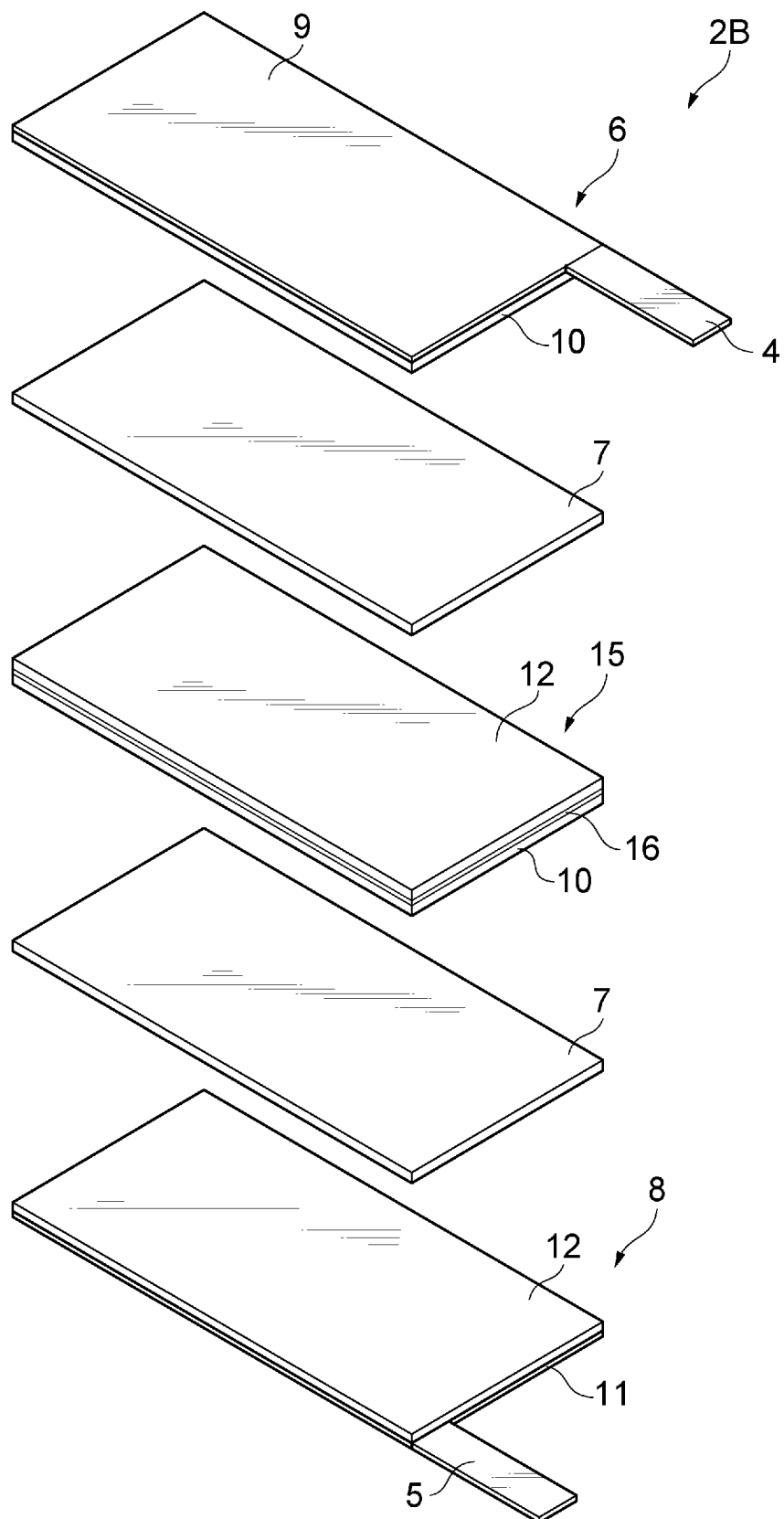
[図2]



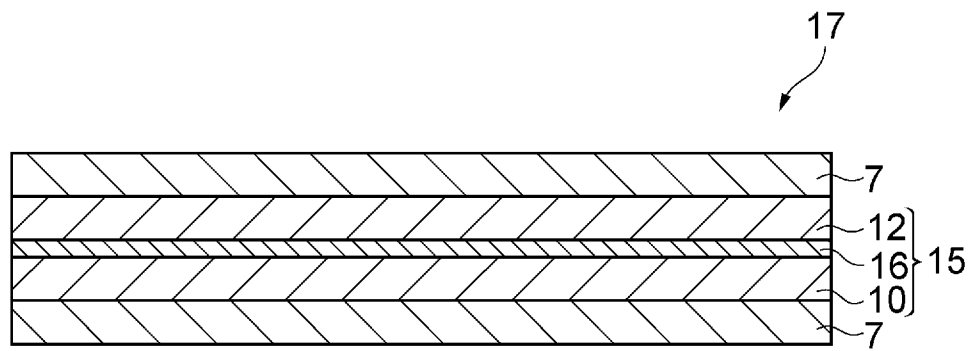
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/016298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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	JP 2011-129400 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) 30 June	1-24
Y	2011, claims 1-6, paragraphs [0023]-[0025], [0027]-[0034], [0037]-[0040], [0045]-[0047] (Family: none)	1-24
Y	JP 2006-120517 A (GS YUASA CORPORATION) 11 May 2006, claims 1-7, paragraphs [0006], [0017]-[0019] (Family: none)	1-24

☒ 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
06 July 2018 (06.07.2018)

Date of mailing of the international search report
17 July 2018 (17.07.2018)

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/JP2018/016298

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-518248 A (CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) 09 August 2012, claims 1-9, paragraphs [0010]-[0026] & US 2012/0021279 A1, claims 1-9, paragraphs [0023]-[0049] & WO 2010/092258 A1 & FR 2942235 A & CN 102405542 A	1-5, 13-15, 23, 24
Y	JP 2008-243736 A (ARISAWA MANUFACTURING CO., LTD.) 09 October 2008, claims 1-12, paragraphs [0034]-[0044], fig. 2, 3 (Family: none)	1-5, 13-15, 23, 24
Y	JP 2010-153375 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 08 July 2010, claims 1-3, paragraphs [0018]-[0027] & US 2011/0292568 A1, claims 1-3, paragraphs [0023]-[0033] & WO 2010/061965 A1 & EP 2362468 A1 & CN 102227837 A & KR 10-2011-0089870 A	1-5, 13-15, 23, 24

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

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

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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	JP 2011-129400 A（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2011.06.30, 請求項 1-6、段落 0023-0025, 0027-0034, 0037-0040, 0045-0047（ファミリーなし）	1-24 1-24
Y	JP 2006-120517 A（株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション） 2006.05.11, 請求項 1-7、段落 0006, 0017-0019（ファミリーなし）	1-24

☒ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

06.07.2018

国際調査報告の発送日

17.07.2018

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）

宮田 透

4 X

1148

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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	JP 2012-518248 A (サントル ナショナル ドゥ ラ ルシエルシ ュ シアンティフィク) 2012.08.09, 請求項 1-9、段落 0010-0026 & US 2012/0021279 A1, 請求項 1-9、段落 0023-0049 & WO 2010/092258 A1 & FR 2942235 A & CN 102405542 A	1-5, 13-15, 23 , 24
Y	JP 2008-243736 A (株式会社有沢製作所) 2008.10.09, 請求項 1-12、 段落 0034-0044、図 2, 3 (ファミリーなし)	1-5, 13-15, 23 , 24
Y	JP 2010-153375 A (住友化学株式会社) 2010.07.08, 請求項 1-3、段 落 0018-0027 & US 2011/0292568 A1, 請求項 1-3、段落 0023-0033 & WO 2010/061965 A1 & EP 2362468 A1 & CN 102227837 A & KR 10-2011-0089870 A	1-5, 13-15, 23 , 24