(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7月16日(16.07.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/145338 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0569 (2010.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
H01M 10/056 (2010.01) *H01M 10/0568* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/000426

(22) 国際出願日： 2020年1月9日(09.01.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-001694 2019年1月9日(09.01.2019) JP

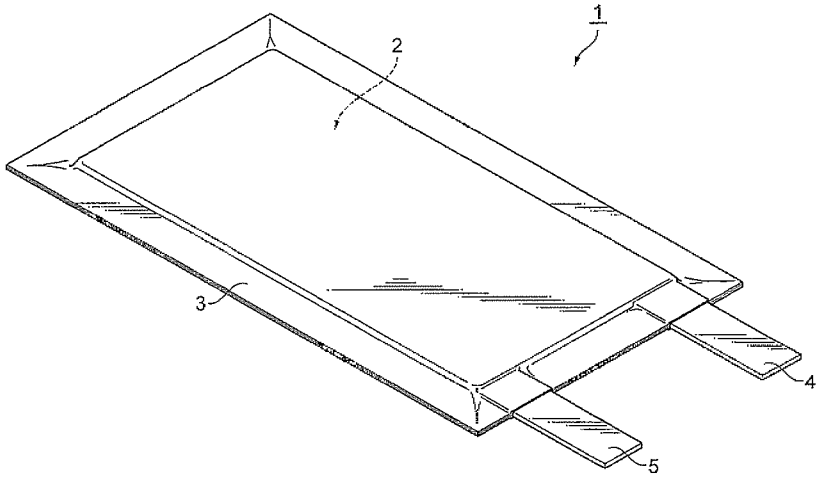
(71) 出願人: 日立化成株式会社(**HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.**) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 西村 悦子 (**NISHIMURA Etsuko**); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目６番６号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 西村 勝憲(**NISHIMURA Katsunori**); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目６番６号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 三國 紘揮(**MIKUNI Hiroki**); 〒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). 堀川 真代(**HORIKAWA Masayo**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 日立化成株

(54) **Title:** ELECTROLYTIC SOLUTION, ELECTROLYTE SLURRY COMPOSITION, AND SECONDARY CELL

(54) 発明の名称： 電解液、電解質スラリ組成物及び二次電池

図１



(57) **Abstract:** This electrolytic solution contains: an electrolyte salt; an ionic liquid or a glyme compound represented by general formula (1): R^AO-(CH_2CH_2O)$_y$-R^B [where R^A and R^B each independently are an alkyl group that has 1-4 carbon atoms (and that may have a carbonyl group in the chain of the alkyl group), and y is an integer from 1 to 4 inclusive]; and a low-viscosity solvent represented by general formula (2): R^CO-(CH_2CH_2O)$_z$-R^D [where R^C and R^D either each independently are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, or a butyl group, or one is

WO 2020/145338 A1

［続葉有］

式会社内 Tokyo (JP). 上田 克(**UEDA Suguru**); 〒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: 特許業務法人平木国際特許事務所 (**HIRAKI & ASSOCIATES**); 〒1056232 東京都港区愛宕二丁目５－１ 愛宕グリーンヒルズＭＯＲＩタワー３２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, 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, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

an acetyl group and the other is a methyl group, an ethyl group, a propyl group, or a butyl group; and z is an integer from 5 to 8 inclusive. Alternatively, R^C and R^D are both acetyl groups and z is an integer from 3 to 8 inclusive], the low-viscosity solvent having a molecular weight of 200-400 inclusive and a vapor pressure of 1 Pa (20°C) or lower.

(57) 要約：本発明の電解液は、電解質塩と、一般式（１）$R^AO-(CH_2CH_2O)_y-R^B$［式（１）中、R^A及びR^Bはそれぞれ独立に炭素数１以上４以下のアルキル基（前記アルキル基の鎖中にカルボニル基を有していても良い）であり、ｙは１以上４以下の整数である。］で表されるグライム化合物又はイオン液体と、一般式（２）$R^CO-(CH_2CH_2O)_z-R^D$［式（２）中、R^C及びR^Dはそれぞれ独立にメチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基であるか、又は、いずれか一方がアセチル基であり且つ他方がメチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基であり、ｚは５以上８以下の整数である。あるいは、R^C及びR^Dの両方がアセチル基であり、ｚは３以上８以下の整数である。］で表され、分子量が２００以上４００以下であり、蒸気圧が１Ｐａ（２０℃）以下である低粘度化溶媒とを含む。

明　細　書

発明の名称 ： 電解液、電解質スラリ組成物及び二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、電解液、電解質スラリ組成物及び二次電池に関する。

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、電気自動車用電池、電力貯蔵用電池等の電源として注目されている。具体的には、電気自動車用電池としてのリチウム二次電池は、エンジンを搭載しないゼロエミッション電気自動車、エンジン及び二次電池の両方を搭載したハイブリッド電気自動車、電力系統から直接充電させるプラグイン・ハイブリッド電気自動車等の電気自動車に採用されている。また、電力貯蔵用電池としてのリチウム二次電池は、電力系統が遮断された非常時に、予め貯蔵しておいた電力を供給する定置式電力貯蔵システム等に用いられている。

[0003] このような広範な用途に使用するために、より高いエネルギー密度のリチウム二次電池が求められており、その開発がなされている。特に、電気自動車用のリチウム二次電池には、高い入出力特性及び高いエネルギー密度と、高い安全性が要求され、それらの諸特性を高めるためのより高度な技術が求められ、電解液の改良がなされている。その一つの方法として、固体電解質層の表面に酸化物粒子を含有させ、電極と固体電解質層の界面抵抗を低減させ、電池の出力特性を向上させる技術が開示されている（例えば、特許文献１参照）。さらに、電解液中に複数の溶媒を混合して、サイクル寿命やレート特性等の電池特性を高める方法が開示されている（特許文献２、３参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１１－１０８４９９号公報

特許文献2：特開２０１６－０７６３４８号公報

特許文献3：特開２０１７－１３９０６８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、従来技術では、電解液中の溶媒が揮発し易いため、電池容器に電極を挿入し、容器を封口する直前に電解液を注入する必要があった。また、注入した電解液が電極細孔に浸透するまでに時間がかかるため、封口までの間に溶媒が気化し、電解液組成が変化する問題があった。さらに、溶媒の揮発があるために、事前に正極、負極、及びそれらの間に配置する電解質層に予め電解液を保持させ、その後に電池を組み立てることによって前述の注液工程を省略することも困難であった。

[0006] そこで本発明は、電極や電解質層に保持させるための、不揮発な電解液を提供することを目的とする。また、保持された電解液が揮発し難く、電解液組成が変化しない電解質層を作製するための電解質スラリ組成物、並びに、当該電解質スラリ組成物から形成される電解質層を有する二次電池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

[0007] 本発明者らは、グライム錯体（例えば、テトラエチレングリコールジメチルエーテル等のグライム化合物と電解質塩とから構成される錯体）、あるいは電解質塩を含むイオン液体を主たる電解液とし、これらに、特定構造を有する溶媒を混合することによって、不揮発な電解液が得られることを見い出し、発明を完成した。この溶媒は、電解液の粘度を低下させ、電解液の導電率やイオンの挿入脱離反応を促進する。その結果、電解液が保持された二次電池のサイクル寿命やレート特性が向上する。このような、不揮発で低粘度な電解液をもたらす溶媒を、以下「低粘度化溶媒」と称する。

[0008] すなわち、本発明の電解液は、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択される少なくとも１種の電解質塩と

、一般式（１）

$R^A O-(CH_2CH_2O)_y-R^B$　（１）

［式（１）中、R^A及びR^Bはそれぞれ独立に炭素数１以上４以下のアルキル基（前記アルキル基の鎖中にカルボニル基を有していても良い）であり、ｙは１以上４以下の整数である。］で表されるグライム化合物又はイオン液体と、一般式（２）

$R^C O-(CH_2CH_2O)_z-R^D$　（２）

［式（２）中、R^C及びR^Dはそれぞれ独立にメチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基であるか、又は、いずれか一方がアセチル基であり且つ他方がメチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基であり、ｚは５以上８以下の整数である。あるいは、R^C及びR^Dの両方がアセチル基であり、ｚは３以上８以下の整数である。］で表され、分子量が２００以上４００以下であり、蒸気圧が１Ｐａ（２０℃）以下である低粘度化溶媒とを含むことを特徴とする。

[0009] また、本発明の電解質スラリ組成物は、ポリマーと、酸化物粒子と、バインダ溶媒と、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択される少なくとも１種の電解質塩と、一般式（１）

$R^A O-(CH_2CH_2O)_y-R^B$　（１）

［式（１）中、R^A及びR^Bはそれぞれ独立に炭素数１以上４以下のアルキル基（前記アルキル基の鎖中にカルボニル基を有していても良い）であり、ｙは１以上４以下の整数である。］で表されるグライム化合物又はイオン液体と、一般式（２）

$R^C O-(CH_2CH_2O)_z-R^D$　（２）

［式（２）中、R^C及びR^Dはそれぞれ独立にメチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基であるか、又は、いずれか一方がアセチル基であり且つ他方がメチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基であり、ｚは５以上８以下の整数である。あるいは、R^C及びR^Dの両方がアセチル基であり、ｚは３以上８以下の整数である。］で表され、分子量が２００以上４００以

下であり、蒸気圧が１Ｐａ（２０℃）以下である低粘度化溶媒とを含むことを特徴とする。

[0010] さらに、本発明の二次電池は、正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置される電解質層とを備える二次電池であって、前記電解質層が、ポリマーと、酸化物粒子と、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択される少なくとも１種の電解質塩と、一般式（１）

$R^{A}O-(CH_2CH_2O)_y-R^{B}$ （１）

［式（１）中、R^{A}及びR^{B}はそれぞれ独立に炭素数１以上４以下のアルキル基（前記アルキル基の鎖中にカルボニル基を有していても良い）であり、ｙは１以上４以下の整数である。］で表されるグライム化合物又はイオン液体と、一般式（２）

$R^{C}O-(CH_2CH_2O)_z-R^{D}$ （２）

［式（２）中、R^{C}及びR^{D}はそれぞれ独立にメチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基であるか、又は、いずれか一方がアセチル基であり且つ他方がメチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基であり、ｚは５以上８以下の整数である。あるいは、R^{C}及びR^{D}の両方がアセチル基であり、ｚは３以上８以下の整数である。］で表され、分子量が２００以上４００以下であり、蒸気圧が１Ｐａ（２０℃）以下である低粘度化溶媒とを含むことを特徴とする。

本明細書は本願の優先権の基礎となる日本国特許出願番号２０１９－００１６９４号の開示内容を包含する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、特定の低粘度化溶媒を含むことにより、不揮発な電解液を得ることができる。したがって、この電解液を保持させた電極又は電解質層を単に積層させることにより二次電池を製造することができ、その際に電解液の注液工程を省略することが可能である。また、低粘度化溶媒が電解液の導電率を増大させ、電池性能を向上させることが可能となる。上記した以

外の課題、構成及び効果は以下の実施形態の説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の第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に示した二次電池における電極群の一実施形態を示す分解斜視図である。

[図3]図１に示した二次電池における電極群の一実施形態を模式的に示す断面図である。

[図4]（ａ）は一実施形態に係る電解質シートを模式的に示す断面図であり、（ｂ）は他の実施形態に係る電解質シートを模式的に示す断面図である。

[図5]本発明の第２実施形態に係る二次電池における電極群の一実施形態を模式的に示す断面図である。

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。

[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良い。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、実施例中に示されている値に置き換えても良い。

[0015] ［第１実施形態］

図１は、本発明の第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の外部と電気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。

[0016] 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いて良い。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良い。

[0017] 図２は、図１に示した二次電池１における電極群２の一実施形態を示す分解斜視図である。図３は、図１に示した二次電池１における電極群２の一実施形態を模式的に示す断面図である。図２及び図３に示すように、本実施形態に係る電極群２Ａは、正極６と、電解質層７と、負極８とをこの順に備えている。正極６は、正極集電体９と、正極集電体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、負極集電体１１と、負極集電体１１上に設けられた負極合剤層１２とを備えている。負極集電体１１には、負極集電タブ５が設けられている。

[0018] 正極集電体９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良い。正極集電体９は、具体的には、例えば孔径０．１ｍｍ以上１０ｍｍ以下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良い。正極集電体９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良く、また、その形状、製造方法等も制限されない。

[0019] 正極集電体９の厚さは、１０μｍ以上１００μｍ以下であって良く、正極全体の体積を小さくする観点から、好ましくは１０μｍ以上５０μｍ以下であり、電池を形成する際に小さな曲率で正極を捲回する観点から、より好ましくは１０μｍ以上２０μｍ以下である。

[0020] 正極合剤層１０は、一実施形態において、正極活物質と、導電剤と、結着

剤とを含有する。

[0021] 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良い。

[0022] 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良い。また、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種もしくは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良い。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良い。具体的には、$Li(Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3})O_2$、$LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$、$LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$等であって良い。

[0023] リチウム遷移金属酸化物は、エネルギー密度をさらに向上させる観点から、好ましくは下記式（１０）で表される化合物である。

$$Li_aNi_bCo_cM^2_dO_{2+e} \quad (10)$$

［式（１）中、M^2は、Ａｌ、Ｍｎ、Ｍｇ及びＣａからなる群より選択される少なくとも１種であり、ａ、ｂ、ｃ、ｄ及びｅは、それぞれ０．２≦ａ≦１．２、０．５≦ｂ≦０．９、０．１≦ｃ≦０．４、０≦ｄ≦０．２、－０．２≦ｅ≦０．２、かつｂ＋ｃ＋ｄ＝１を満たす数である。］

[0024] リチウム遷移金属リン酸塩は、$LiFePO_4$、$LiMnPO_4$、$LiMn_xM^3_{1-x}PO_4$（式中、ｘは、０．３≦ｘ≦１を満たす数であり、M^3はＦｅ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｔｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｍｇ及びＺｒからなる群より選択される少なくとも１種の元素である）等であって良い。

[0025] 正極活物質は、造粒されていない一次粒子であっても良く、造粒された二次粒子であっても良い。

[0026] 正極活物質の粒径は、正極合剤層１０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１０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１０の

厚さ以下の粒径を有する正極活物質を選別する。

[0027] 正極活物質の平均粒径は、０．１μｍ以上であり、より好ましくは１μｍ以上である。また、好ましくは３０μｍ以下であり、より好ましくは２５μｍ以下である。本明細書において、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、水中に正極活物質を懸濁させた懸濁液をレーザー散乱法により測定することで得られる。

[0028] 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８５質量％以上であって良い。正極活物質の含有量は、正極合剤層全量を基準として、９５質量％以下、９２質量％以下、又は９０質量％以下であって良い。

[0029] 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、カーボンナノチューブ等の炭素材料等であって良い。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良い。

[0030] 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％以上であって良い。導電剤の含有量は、正極６の体積の増加及びそれに伴う二次電池１のエネルギー密度の低下を抑制する観点から、正極合剤層全量を基準として、好ましくは１５質量％以下、より好ましくは１０質量％以下、さらに好ましくは８質量％以下である。

[0031] 結着剤は、正極６の表面で分解しないものであれば制限されないが、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択される少なくとも１種をモノマー単位として含むポリマー、スチレン－ブタジエンゴム、イソプレンゴム、アクリルゴム等のゴム等であって良い。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むコポリマーである。

[0032] 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％以上であって良い。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％以下であって良い。

[0033] 正極合剤層１０には、本発明の電解液を含有させることができる。本発明の電解液は、グライム錯体、又はリチウム塩等の電解質塩を含むイオン液体を主たる電解液とし、これに低粘度化溶媒を添加した構成である。

[0034] 本発明におけるグライム錯体は、リチウム塩等の電解質塩と一般式（１）で表されるグライム化合物からなる。

$R^AO-(CH_2CH_2O)_y-R^B$ （１）

［式（１）中、R^A及びR^Bはそれぞれ独立に炭素数１以上４以下のアルキル基であり、ｙは１以上４以下の整数である。］

[0035] 式（１）で表されるグライム化合物としては、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル（以上、「モノグライム」又は「Ｇ１」という場合がある）、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル（以上、「ジグライム」又は「Ｇ２」という場合がある）、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジプロピルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル（以上、「トリグライム」又は「Ｇ３」という場合がある）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジプロピルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル（以上、「テトラグライム」又は「Ｇ４」という場合がある）が例示される。これらの化合物の末端にあるエーテル結合基はメチル、エチル、プロピル及びブチルの中から選択され、両端で異なったものであっても良い。さらに、これらのアルキル基の中にカルボニル基（＞Ｃ＝Ｏ）を有していても良い。カルボニル基があることにより、電解質塩から生成す

るイオンと溶媒和を形成し、電解質塩の溶解性を高めるからである。

[0036] 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択される少なくとも１種である。上記の電解質塩は、低温では解離度が低く、グライム化合物中で拡散し易いことに加え、高温により熱分解しないため、二次電池が使用可能な環境温度が広範となる点で好ましい。電解質塩は、フッ素イオン電池において用いられる電解質塩であっても良い。

[0037] 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^-、$CF_3SO_2O^-$、$C_6F_5SO_2O^-$、$B(O_2C_2O_2)_2^-$等であって良い。電解質塩のアニオン成分は、好ましくは、$N(SO_2F)_2^-$、$N(SO_2CF_3)_2^-$等のアニオン成分、PF_6^-、BF_4^-、$B(O_2C_2O_2)_2^-$、又はClO_4^-である。

[0038] 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］$^-$：$B(O_2C_2O_2)_2^-$、ビスオキサレートボラートアニオン

［ｆ３Ｃ］$^-$：$C(SO_2F)_3^-$、トリス（フルオロスルホニル）カルボアニオン

[0039] リチウム塩は、$LiPF_6$、$LiBF_4$、Ｌｉ［ＦＳＩ］、Ｌｉ［ＴＦＳＩ］、Ｌｉ［ｆ３Ｃ］、Ｌｉ［ＢＯＢ］、$LiClO_4$、$LiBF_3(CF_3)$、$LiBF_3(C_2F_5)$、$LiBF_3(C_3F_7)$、$LiBF_3(C_4F_9)$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、CF_3SO_2OLi、CF_3COOLi、及びR’ＣＯＯＬｉ（R’は、炭素数１以上４以下のアルキル基、フェニル基、又はナフチ

ル基である。）からなる群より選択される少なくとも１種であって良い。

[0040] ナトリウム塩は、$NaPF_6$、$NaBF_4$、Ｎａ［ＦＳＩ］、Ｎａ［ＴＦＳＩ］、Ｎａ［ｆ３Ｃ］、Ｎａ［ＢＯＢ］、$NaClO_4$、$NaBF_3(CF_3)$、$NaBF_3(C_2F_5)$、$NaBF_3(C_3F_7)$、$NaBF_3(C_4F_9)$、$NaC(SO_2CF_3)_3$、CF_3SO_2ONa、CF_3COONa、及びR’ＣＯＯＮａ（R’は、炭素数１以上４以下のアルキル基、フェニル基、又はナフチル基である。）からなる群より選択される少なくとも１種であって良い。

[0041] カルシウム塩は、$Ca(PF_6)_2$、$Ca(BF_4)_2$、Ｃａ［ＦＳＩ］$_2$、Ｃａ［ＴＦＳＩ］$_2$、Ｃａ［ｆ３Ｃ］$_2$、Ｃａ［ＢＯＢ］$_2$、$Ca(ClO_4)_2$、Ｃａ［$BF_3(CF_3)$］$_2$、Ｃａ［$BF_3(C_2F_5)$］$_2$、Ｃａ［$BF_3(C_3F_7)$］$_2$、Ｃａ［$BF_3(C_4F_9)$］$_2$、Ｃａ［$C(SO_2CF_3)_3$］$_2$、$(CF_3SO_2O)_2Ca$、$(CF_3COO)_2Ca$、及び$(R'COO)_2Ca$（R’は、炭素数１以上４以下のアルキル基、フェニル基、又はナフチル基である。）からなる群より選択される少なくとも１種であって良い。

[0042] マグネシウム塩は、$Mg(PF_6)_2$、$Mg(BF_4)_2$、Ｍｇ［ＦＳＩ］$_2$、Ｍｇ［ＴＦＳＩ］$_2$、Ｍｇ［ｆ３Ｃ］$_2$、Ｍｇ［ＢＯＢ］$_2$、$Mg(ClO_4)_2$、Ｍｇ［$BF_3(CF_3)$］$_2$、Ｍｇ［$BF_3(C_2F_5)$］$_2$、Ｍｇ［$BF_3(C_3F_7)$］$_2$、Ｍｇ［$BF_3(C_4F_9)$］$_2$、Ｍｇ［$C(SO_2CF_3)_3$］$_2$、$(CF_3SO_3)_2Mg$、$(CF_3COO)_2Mg$、及び$(R'COO)_2Mg$（R’は、炭素数１以上４以下のアルキル基、フェニル基、又はナフチル基である。）からなる群より選択される少なくとも１種であって良い。

[0043] 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択される１種であり、より好ましくは、イミド系リチウム塩である。

[0044] イミド系リチウム塩は、Ｌｉ［ＴＦＳＩ］、Ｌｉ［ＦＳＩ］等であって良い。イミド系ナトリウム塩は、Ｎａ［ＴＦＳＩ］、Ｎａ［ＦＳＩ］等であって良い。イミド系カルシウム塩は、Ｃａ［ＴＦＳＩ］$_2$、Ｃａ［ＦＳＩ］$_2$等であって良い。イミド系マグネシウム塩は、Ｍｇ［ＴＦＳＩ］$_2$、Ｍｇ［ＦＳ

Ｉ］$_2$等であって良い。

[0045] 電解質塩及び一般式（１）で表されるグライム化合物の総量の含有量は、電解液の全量を基準として、１０質量％以上であって良く、９０質量％以下であって良い。電解質塩及び一般式（１）で表されるグライム化合物の総量の含有量は、二次電池を高い負荷率で充放電することを可能にする観点から、電解液の全量を基準として、好ましくは２０質量％以上、より好ましくは３０質量％以上である。

[0046] 電解質塩に対する一般式（１）で表されるグライム化合物のモル比（一般式（１）で表されるグライム化合物の物質量／電解質塩の物質量）は、０．１以上１０以下であって良い。当該モル比は、充放電特性をさらに向上させる観点から、１以上、２以上、又は３以上であっても良く、５以下、４以下、又は３以下であっても良い。さらに好ましくは、当該モル比を０．９以上１．１以下にすると、電解質塩と一般式（１）のグライム化合物が強く結合した錯体を形成し、錯体とならないで揮発し易いグライム化合物がほぼ完全に消失し、揮発抑制の効果が格段に向上する。

[0047] 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む。なお、本実施形態におけるイオン液体は、－２０℃以上で液状の物質である。イオン液体は、構成するカチオンとアニオンの間に働く強い静電的な相互作用により、水、溶媒等の分子性液体とは異なり、蒸気圧がほとんどないことが知られている。

[0048] 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^-、$N(SO_2F)_2^-$等の無機アニオン、$B(C_6H_5)_4^-$、$CH_3SO_2O^-$、$CF_3SO_2O^-$、$N(SO_2C_4F_9)_2^-$、$N(SO_2CF_3)_2^-$、$N(SO_2C_2F_5)_2^-$等の有機アニオン等であって良い。

[0049] イオン液体のアニオン成分は、好ましくは、下記一般式（１１）で表されるアニオン成分の少なくとも１種を含む。

$N(SO_2C_mF_{2m+1})(SO_2C_nF_{2n+1})^-$ （１１）

［式（１１）中、ｍ及びｎは、それぞれ独立に０以上５以下の整数を表す。

ｍ及びｎは、互いに同一でも異なっていても良く、好ましくは互いに同一である。］

[0050] 式（１１）で表されるアニオン成分は、例えば、Ｎ（ＳＯ$_2$Ｃ$_4$Ｆ$_9$）$_2^-$、Ｎ（ＳＯ$_2$Ｆ）$_2^-$、Ｎ（ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$）$_2^-$、及びＮ（ＳＯ$_2$Ｃ$_2$Ｆ$_5$）$_2^-$等である。

[0051] 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さらに向上させるとともに、充放電特性もさらに向上させる観点から、より好ましくは、Ｎ（ＳＯ$_2$Ｃ$_4$Ｆ$_9$）$_2^-$、ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$Ｏ$^-$、Ｎ（ＳＯ$_2$Ｆ）$_2^-$、Ｎ（ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$）$_2^-$、及びＮ（ＳＯ$_2$Ｃ$_2$Ｆ$_5$）$_2^-$からなる群より選択される少なくとも１種を含み、さらに好ましくはＮ（ＳＯ$_2$Ｆ）$_2^-$を含む。

[0052] 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択される少なくとも１種である。

[0053] 電解質塩及びイオン液体の総量の含有量は、電解液の全量を基準として、１０質量％以上とすることが好ましく、９０質量％以下とすることが好ましい。

[0054] 電解質塩に対するイオン液体のモル比（イオン液体の物質量／電解質塩の物質量）は、０．１以上１０以下であって良い。当該モル比は、充放電特性をさらに向上させる観点から、０．５以上５以下、また０℃以下の低温特性の向上には、０．５以上２以下であることがより好ましい。

[0055] 低粘度化溶媒は、前述のグライム錯体、又は電解質塩を含むイオン液体に添加する。本発明における低粘度化溶媒は、一般式（２）で表され、分子量２００以上、４００以下のエーテル化合物である。低粘度化溶媒の蒸気圧は、テトラグライムの蒸気圧より小さく、１Ｐａ（２０℃）以下であることを特徴とする。

$R^C O-(CH_2CH_2O)_z-R^D$ （２）

［式（２）中、R^C及びR^Dはそれぞれ独立にメチル基、エチル基、プロピル

基もしくはブチル基であるか、又は、いずれか一方がアセチル基であり且つ他方がメチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基であり、ｚは５以上８以下の整数である。あるいは、R^C及びR^Dの両方がアセチル基であり、ｚは３以上８以下の整数である。]

[0056] R^CとR^Dの両方が、それぞれメチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基である場合、あるいは、いずれか一方がアセチル基であり、且つ他方がメチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基である場合は、式（２）の分子の極性が小さいので、ｚを大きくして、直鎖状部位の化学式量を大きくする。これによって、低粘度化溶媒の揮発性を低減することが可能になる。また、R^CとR^Dの両方がアセチル基である場合は、式（２）の分子の極性が増大し、ｚが小さくても、十分な不揮発性の効果が得られる。すなわち、この場合のｚは３以上であれば良い。

[0057] 上記の低粘度化溶媒の具体例として、ペンタエチレングリコールジメチルエーテル、ペンタエチレングリコールジエチルエーテル、ヘキサエチレングリコールジエチルエーテル、ヘプタエチレングリコールジメチルエーテル、ヘプタエチレングリコールジエチルエーテル、オクタエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジアセタート、テトラエチレングリコールジアセタート等を挙げることができる。

[0058] 電解液がグライム化合物を含む場合は、低粘度化溶媒を、グライム化合物１モルに対して０．５モル以上４モル以下にすることが好ましく、導電率を高めるためには、１モル以上２モル以下とすることがより好ましい。

[0059] 電解液がイオン液体を含む場合は、低粘度化溶媒を、イオン液体１モルに対して０．０１モル以上４モル以下含むことができる。イオン液体自身の導電率が１０ｍＳ／ｃｍ以上と高い場合には、低粘度化溶媒は、導電率の向上よりも、二次電池の電池特性、特に充放電効率の向上に有効である。この場合には、低粘度化溶媒を０．１モル以上２モル以下含むことが好ましい。

[0060] さらに、正極の表面に保護被膜を形成させ、一般式（１）で表されるグライム化合物、一般式（２）で表される低粘度化溶媒、及び電解質塩の分解を

抑制することが望ましい。その目的のために、以下の添加剤を電解液に０．１質量％以上、２０質量％以下の範囲で添加しても良い。

[0061] 上記の添加剤として、炭酸ビニレン、炭酸ビニルエチレン、炭酸アリルエチレン、酢酸ビニル、アジピン酸ジビニル、アクリル酸ニトリル、２－ビニルピリジン、無水マレイン酸、ケイ皮酸メチル、ビニルホスホン酸ジエチル、ビニルトリメトキシシラン、ポリスルフィド、シクロアクリルスルフィド、エチレンスルフィド、プロピレンスルフィド、クロロギ酸メチル、炭酸フルオロエチレン、ジエチルピロカーボネート、酢酸フェニル、安息香酸メチル、無水フタル酸、コハク酸イミド、トリメトキシボロキシン、トリメチルボロキシン、リン酸トリス（２，２，２－トリフロオロエチル）、１，３－プロパンスルトン、１－プロペン１，３－スルトンリチウムビス（オキサラト）ボレート、リチウムジフルオロ（オキサラト）ボレート等が挙げられる。添加剤自身も低揮発性であることが望ましく、リチウムビス（オキサラト）ボレート、及びリチウムジフルオロ（オキサラト）ボレートが、本発明に特に好適である。

[0062] 正極合剤層１０の厚さは、導電率をさらに向上させる観点から、正極活物質の平均粒径以上の厚さであり、具体的には、１０μｍ以上、１５μｍ以上、又は２０μｍ以上であって良い。正極合剤層１０の厚さは、１００μｍ以下、８０μｍ以下、又は７０μｍ以下であって良い。正極合剤層の厚さを１００μｍ以下とすることにより、正極合剤層１０の表面近傍及び正極集電体９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。

[0063] 負極集電体１１は、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス等の金属、それらの合金等であって良い。負極集電体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。また、薄膜への加工のし易さ及びコストの観点からは、銅も好ましく用いられる。

[0064] 負極集電体１１の厚さは、１０μｍ以上１００μｍ以下であって良く、負極全体の体積を小さくする観点から、好ましくは１０μｍ以上５０μｍ以下

であり、電池を形成する際に小さな曲率で負極を捲回する観点から、より好ましくは１０μｍ以上２０μｍ以下である。

[0065] 負極合剤層１２は、一実施形態において、負極活物質と、結着剤とを含有する。

[0066] 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することができる。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（$Li_4Ti_5O_{12}$）、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、有機高分子化合物等が挙げられ、これらのいずれか１種を単独で、もしくは２種以上の活物質を混合して用いることができる。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等が挙げられる。負極活物質は、より大きな理論容量（例えば５００Ａｈ／ｋｇ以上１５００Ａｈ／ｋｇ以下）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）であっても良い。

[0067] 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１μｍ以上、より好ましくは５μｍ以上、さらに好ましくは１０μｍ以上であり、また、好ましくは５０μｍ以下、より好ましくは４０μｍ以下、さらに好ましくは３０μｍ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。

[0068] 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％以上であって良い。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％以下であって良い。

[0069] 結着剤及びその含有量は、上述した正極合剤層１０における結着剤及びそ

の含有量と同様であって良い。

[0070] 負極合剤層１２は、負極８の抵抗をさらに低くする観点から、導電剤をさらに含有しても良い。導電剤及びその含有量は、上述した正極合剤層１０における導電剤及びその含有量と同様であって良い。

[0071] そして、負極合剤層１２には、本発明の電解液を含有させることができる。負極合剤層１２に含有させる電解液の構成は、上述の正極合剤層１０に含有させる電解液と同様である。

[0072] また、負極合剤層１２に含有させる電解液には、必要に応じて負極被膜形成剤を添加することができる。負極被膜形成剤を添加すると、負極の不可逆容量を低減し、電池容量を増加させることが可能になる。負極被膜形成剤としては、リチウムビスオキサレートボラート（ＬｉＢＯＢ）及びリチウムジフルオロオキサラトボレート（ＬｉＤＦＯＢ）から選択される少なくとも１種が挙げられる。負極被膜形成剤の添加量は、電解液全質量に対して０．０１質量％以上１５質量％以下とすることが好ましい。

[0073] 負極合剤層１２の厚さは、１０μｍ以上、１５μｍ以上、又は２０μｍ以上であって良い。負極合剤層１２の厚さは、１００μｍ以下、８０μｍ以下、又は７０μｍ以下であって良い。

[0074] 電解質層７は、正極６及び負極８の間に配置されるものであり、基材上に電解質スラリ組成物を塗布・乾燥することによって基材及び電解質層の積層体である電解質シートを作製し、その電解質シートから基材を取り除くことで得ることができる。電解質スラリ組成物は、ポリマー、酸化物粒子及びバインダ溶媒を混合してバインダスラリを得る工程（バインダスラリ調製工程）と、バインダスラリ、電解液、並びに必要に応じてセルロース繊維及び溶媒を含む分散液を混合して電解質スラリ組成物を得る工程（電解質スラリ組成物調製工程）と、を備える製造方法によって得ることができる。

[0075] バインダスラリ調製工程は、ポリマー、酸化物粒子及びバインダ溶媒を混合してバインダスラリを得る工程である。

[0076] ポリマーは、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

る群より選択される第１の構造単位を有する。

[0077] ポリマー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択される第２の構造単位とが含まれていても良い。すなわち、第１の構造単位及び第２の構造単位は、１種のポリマーに含まれてコポリマーを構成していても良く、それぞれ別のポリマーに含まれて、第１の構造単位を有する第１のポリマーと、第２の構造単位を有する第２のポリマーとの少なくとも２種のポリマーを構成していても良い。

[0078] ポリマーは、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ー等であって良い。

[0079] ポリマーの含有量は、電解質スラリ組成物からバインダ溶媒を除いた固形分（すなわち、電解質層の全量）を基準として、好ましくは３質量％以上である。ポリマーの含有量は、電解質スラリ組成物バインダ溶媒を除いた固形分を基準として、好ましくは５０質量％以下、より好ましくは４０質量％以下である。ポリマーの含有量は、電解質スラリ組成物からバインダ溶媒を除いた固形分を基準として、好ましくは３質量％以上５０質量％以下、より好ましくは３質量％以上４０質量％以下である。

[0080] 本実施形態に係るポリマーは、電解質スラリ組成物に含まれるグライム化合物との親和性に優れるため、電解質層７を形成したときにグライム化合物中の電解質塩を保持する。これにより、電解質層７に荷重が加えられた際のグライム化合物の液漏れが抑制される。

[0081] 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良い。酸化物粒子は、好ましくは、SiO_2、Al_2O_3、ＡｌＯＯＨ、ＭｇＯ、ＣａＯ、ZrO_2、TiO_2、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$、及び$BaTiO_3$からなる群より選択される少なくとも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７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。

[0082] 酸化物粒子は、一般に、見かけ上の幾何学的形態から判断して、一体的に単一の粒子を形成している一次粒子（二次粒子を構成していない粒子）と、複数の一次粒子が集合することで形成される二次粒子とを含んでいても良い。

[0083] 酸化物粒子の比表面積は、２ｍ^2／ｇ以上３８０ｍ^2／ｇ以下であり、５ｍ^2／ｇ以上１００ｍ^2／ｇ以下、１０ｍ^2／ｇ以上８０ｍ^2／ｇ以下、又は１５ｍ^2／ｇ以上６０ｍ^2／ｇ以下であっても良い。比表面積が２ｍ^2／ｇ以上３８０ｍ^2／ｇ以下であると、二次電池の放電特性がより優れる傾向にある。同様の観点から、酸化物粒子の比表面積は、５ｍ^2／ｇ以上、１０ｍ^2／ｇ以上、又は１５ｍ^2／ｇ以上であっても良く、１００ｍ^2／ｇ以下、８０ｍ^2／ｇ以下、又は６０ｍ^2／ｇ以下であっても良い。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。

[0084] 酸化物粒子の平均一次粒径（一次粒子の平均粒径）は、導電率をさらに向上させる観点から、好ましくは０．００５μｍ（５ｎｍ）以上、より好ましくは０．０１μｍ（１０ｎｍ）以上、さらに好ましくは０．０１５μｍ（１５ｎｍ）以上である。酸化物粒子の平均一次粒径は、電解質層７を薄くする観点から、好ましくは１μｍ以下であり、より好ましくは０．１μｍ以下、さらに好ましくは０．０５μｍ以下である。酸化物粒子の平均一次粒径は、電解質層７を薄層化する観点及び電解質層７の表面からの酸化物粒子の突出を抑制する観点から、好ましくは０．００５μｍ以上１μｍ以下、０．０１μｍ以上０．１μｍ以下、又は０．０１５μｍ以上０．０５μｍ以下である。酸化物粒子の平均一次粒径は、酸化物粒子を透過型電子顕微鏡等によって観察することによって測定できる。

[0085] 酸化物粒子の平均粒径は、０．０１μｍ以上１０μｍ以下であって良い。酸化物粒子の平均粒径は、好ましくは０．０５μｍ以上、より好ましくは０

．１μｍ以上、さらに好ましくは０．２μｍ以上である。酸化物粒子の平均粒径は、好ましくは５μｍ以下、より好ましくは１μｍ以下、さらに好ましくは０．５μｍ以下である。特に、０．２μｍ以上１μｍ以下、又は０．２μｍ以上０．５μｍ以下の平均粒径の範囲が、リチウムイオンを電解質層中で均一に透過させ、リチウムデンドライトの析出を抑制することができるので、特に好適である。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％となる粒径に対応する。

[0086] 酸化物粒子の形状は、例えば、塊状又は略球状であって良い。酸化物粒子のアスペクト比は、電解質層７の薄層化を容易にする観点から、好ましくは１０以下、より好ましくは５以下、さらに好ましくは２以下である。アスペクト比は、酸化物粒子の走査型電子顕微鏡写真から算出した、粒子の長軸方向の長さ（粒子の最大長さ）と、粒子の短軸方向の長さ（粒子の最小長さ）との比として定義される。粒子の長さは、前記写真を、市販の画像処理ソフト（例えば、旭化成エンジニアリング株式会社製の画像解析ソフト、Ａ像くん（登録商標））を用いて、統計的に計算して求めることができる。

[0087] 酸化物粒子は、表面処理剤で表面処理されていても良い。表面処理剤としては、例えば、ケイ素含有化合物等が挙げられる。ケイ素含有化合物は、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ｎ－プロピルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ｎ－プロピルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチ

ル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シラン、ヘキサメチルジシラザン等のシラザン、ジメチルシリコーンオイル等のシロキサン等であっても良い。

[0088] 表面処理剤で表面処理された酸化物粒子は、公知の方法によって製造したものを用いても良く、市販品をそのまま用いても良い。

[0089] 酸化物粒子の含有量は、電解質スラリ組成物からバインダ溶媒を除いた固形分（すなわち、電解質層の全量）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、さらに好ましくは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、さらに好ましくは４０質量％以下である。

[0090] バインダ溶媒は、上述のポリマー及び酸化物粒子を分散できるものであれば特に制限されず、例えば、１－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルエチレンウレア、γ－ブチロラクトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、ブチルカルビトールアセテート、トルエン、シクロヘキサン、スルホラン、水等であって良い。

[0091] バインダスラリにおけるバインダ溶媒の含有量は、ポリマー及び酸化物粒子の総量１００質量部に対して、１０質量部以上９０質量部以下であって良い。バインダ溶媒の含有量は、ポリマー及び酸化物粒子の総量１００質量部に対して、２０質量部以上、３０質量部以上、又は４０質量部以上であっても良く、また、７０質量部以下、６０質量部以下、又は５０質量部以下であっても良い。

[0092] バインダスラリ調製工程において、ポリマー、酸化物粒子、及びバインダ溶媒の各成分の添加方法等は特に制限されないが、ダマの発生をより抑制する観点から、バインダスラリ調製工程は、例えば、ポリマー及び酸化物粒子を乾式混合して混合物を得る第１の工程と、当該混合物にバインダ溶媒を添加して混合物分散液を得る第２の工程と、当該混合物分散液を混合してバインダスラリを得る第３の工程と、を備えていても良い。第２の工程において

、混合物へのバインダ溶媒の添加は、所定量のバインダ溶媒を一度に添加するものであって良いが、ダマの発生をより抑制する観点から、所定量となるように複数回に分けて添加するものであって良い。バインダ溶媒を複数回に分けて添加する場合は、第２の工程及び第３の工程を繰り返し行っても良い。

[0093] バインダスラリ調製工程における各成分の混合（混練）は、通常の撹拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミル、ビーズミル等の分散機を適宜組み合わせて行うことができる。混合条件（混練条件）は特に制限されず、各成分の種類及び含有量に合わせて適宜設定することができる。

[0094] バインダスラリ調製工程において、ポリマー、酸化物粒子、及びバインダ溶媒の各成分の混合は、固練りによる混合であることが好ましい。ここで、固練りとは、最終的に得られる電解質スラリ組成物よりもバインダ溶媒の割合が低い（すなわち、固形分の割合が高い）状態で混練することを意味する。このようなバインダ溶媒の割合が低い状態で混練することによって、各成分が均一に分散された混合物を得ることができる傾向にある。このときのバインダスラリにおけるバインダ溶媒の含有量は、ポリマー及び酸化物粒子の総量１００質量部に対して、４０質量部以上である。このように固形分を大きくすることにより、材料に強い剪断力を加えることが可能となり、ポリマーや酸化物粒子等の凝集を解消し、分散させることが可能になる。

[0095] バインダスラリ調製工程における完了の判断は、例えば、固練り後のスラリより少量のサンプルを採取し、それに溶媒を添加したものを、粒ゲージ（グラインドメータ）に滴下し、スクレーパでサンプルを掻き取ったときの粗粒のサイズを測定して、各成分が均一に分散されていることを確認することが１つの目安となり得る。上で測定した粗粒のサイズは、電解質層の厚さ以下であることが必要であり、好ましくは、電解質層の厚さの１／２以下であると、凹凸の少ない平滑な電解質シート得ることができて、好適である。

[0096] 電解質スラリ組成物調製工程は、得られたバインダスラリに対して、セルロース繊維と溶媒とを含む分散液、並びに、電解液を添加し、バインダスラ

リ、分散液、及び電解液を混合して電解質スラリ組成物を得る工程である。セルロース繊維の添加は省略しても良いが、添加することにより電解質層の機械的強度が増し、自立膜として取り扱うことができるため、添加することが望ましい。

[0097] 分散液に含まれるセルロース繊維は、例えば、針葉樹木材パルプ、広葉樹木材パルプ、エスパルトパルプ、マニラ麻パルプ、サイザル麻パルプ、コットンパルプ等の天然セルロース繊維；これらの天然セルロース繊維を有機溶剤で紡糸して得られるリヨセル等の再生セルロース繊維等であって良い。電解質層７がセルロース繊維を含有することによって、電解質層７に強度を付与することができる。

[0098] セルロース繊維の形状は、ある程度の長さをもった細長形状であれば良い。セルロース繊維のアスペクト比は、電解質層７の熱収縮を抑制し易くする観点から、１０以上であって良く、好ましくは１０を超え、より好ましくは２０以上、さらに好ましくは５０以上、特に好ましくは１００以上である。セルロース繊維のアスペクト比は、上述した酸化物粒子のアスペクト比の算出方法と同様の方法によって求めることができる。すなわち、セルロース繊維の走査型電子顕微鏡写真から、セルロース繊維の長さと繊維径とを求め、統計的に計算することができる。

[0099] セルロース繊維の平均長さは、電解質層７の熱収縮を抑制し易くする観点から、好ましくは酸化物粒子の平均粒径以上であり、より好ましくは、酸化物粒子の平均粒径の２倍以上、５倍以上、１０倍以上、２０倍以上、５０倍以上、又は１００倍以上である。セルロース繊維の平均長さは、好ましくは１μｍ以上、より好ましくは５μｍ以上、さらに好ましくは１０μｍ以上である。また、セルロース繊維の平均長さは、二次電池を形成した場合の電解質層７からの突出を抑制し、電解質層７を平滑にする観点から、好ましくは、１００００μｍ以下、５０００μｍ以下、３０００μｍ以下、２０００μｍ以下、１５００μｍ以下、１０００μｍ以下、５００μｍ以下、１００μｍ以下、又は５０μｍ以下である。本明細書におけるセルロース繊維の平均

長さは、走査型電子顕微鏡写真において、計測の重複を避けられるようにセルロース繊維全体が写真に写っているものを３枚選択して、各写真について繊維の長さの積算値を繊維の総数で割り付け、得られた値の平均値である。

[0100] セルロース繊維の平均繊維径は、好ましくは電解質層７の厚さ以下であり、より好ましくは電解質層７の厚さの１／３以下である。セルロース繊維の平均繊維径は、好ましくは１０μｍ以下、より好ましくは５μｍ以下、さらに好ましくは１μｍ以下である。平均繊維径を電解質層７の厚さ以下とすることによって、電解質層７を薄くすることが可能となり、また、少量のセルロース繊維の添加量であっても、酸化物粒子の移動を抑止することができる。セルロース繊維の平均繊維径は、例えば０．０１μｍ以上であって良い。本明細書におけるセルロース繊維の平均繊維径は、走査型電子顕微鏡写真において、計測の重複を避けられるようにセルロース繊維全体が写真に写っているものを３枚選択して、各写真についてセルロース繊維の直径の積算値を繊維の総数で割り付け、得られた値の平均値である。

[0101] セルロース繊維の含有量は、電解質スラリ組成物からバインダ溶媒を除いた固形分（すなわち、電解質層の全量）を基準として、０．１質量％以上１０質量％以下であって良い。セルロース繊維の含有量が０．１質量％以上であると、電解質層７中にセルロース繊維が均一に配合され、酸化物粒子の移動を効果的に抑止することができる。セルロース繊維の含有量が１０質量％以下であると、耐熱性の高い酸化物粒子をより多く電解質層７に配合することができ、また、最終的に得られる電解質スラリ組成物の流動性が良好となり、電解質層７を薄くすることが可能となり得る。セルロース繊維の含有量は、２質量％以上、３質量％以上、又は４質量％以上であっても良く、８質量％以下、６質量％以下、又は５質量％以下であっても良い。

[0102] 分散液における溶媒は、バインダスラリ調製工程で例示したバインダ溶媒と同様のものを例示することができる。分散液で使用される溶媒は、バインダスラリ調製工程で使用されるバインダ溶媒と同一であることが好ましい。

[0103] 分散液における溶媒の含有量は、セルロース繊維１００質量部に対して、

３０質量部以上２０００質量部以下であって良い。溶媒の含有量は、セルロース繊維１００質量部に対して、５０質量部以上、１００質量部以上、又は１５０質量部以上であっても良く、また、１０００質量部以下、５００質量部以下、又は３００質量部以下であっても良い。

[0104] 電解液は、正極合剤層に含有させる電解液と同様であり、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択される少なくとも１種の電解質塩と、一般式（１）で表されるグライム化合物又はイオン液体と、一般式（２）で表される低粘度化溶媒とを含む。

[0105] 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択される少なくとも１種である。電解質塩は、正極６と負極８との間でカチオンを授受させるために用いられる化合物である。上記の電解質塩は、低温では解離度が低く、グライム化合物中で拡散し易いことに加え、高温により熱分解しないため、二次電池が使用可能な環境温度が広範となる点で好ましい。電解質塩は、フッ素イオン電池において用いられる電解質塩であっても良い。

[0106] 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^-、$CF_3SO_2O^-$、$C_6F_5SO_2O^-$、$B(O_2C_2O_2)_2^-$等であって良い。電解質塩のアニオン成分は、好ましくは、$N(SO_2F)_2^-$、$N(SO_2CF_3)_2^-$等のアニオン成分、PF_6^-、BF_4^-、$B(O_2C_2O_2)_2^-$、又はClO_4^-である。

[0107] リチウム塩は、$LiPF_6$、$LiBF_4$、Li［FSI］、Li［TFSI］、Li［f3C］、Li［BOB］、$LiClO_4$、$LiBF_3(CF_3)$、$LiBF_3(C_2F_5)$、$LiBF_3(C_3F_7)$、$LiBF_3(C_4F_9)$、$LiC(SO_2CF_3)_3$、CF_3SO_2OLi、CF_3COOLi、及びR’COOLi（R’は、炭素数１以上４以下のアルキル基、フェニル基、又はナフチ

ル基である。）からなる群より選択される少なくとも１種であって良い。

[0108] ナトリウム塩は、$NaPF_6$、$NaBF_4$、Ｎａ［ＦＳＩ］、Ｎａ［ＴＦＳＩ］、Ｎａ［ｆ３Ｃ］、Ｎａ［ＢＯＢ］、$NaClO_4$、$NaBF_3(CF_3)$、$NaBF_3(C_2F_5)$、$NaBF_3(C_3F_7)$、$NaBF_3(C_4F_9)$、$NaC(SO_2CF_3)_3$、CF_3SO_2ONa、CF_3COONa、及びR’ＣＯＯＮａ（R’は、炭素数１以上４以下のアルキル基、フェニル基、又はナフチル基である。）からなる群より選択される少なくとも１種であって良い。

[0109] カルシウム塩は、$Ca(PF_6)_2$、$Ca(BF_4)_2$、$Ca[FSI]_2$、$Ca[TFSI]_2$、$Ca[f3C]_2$、$Ca[BOB]_2$、$Ca(ClO_4)_2$、$Ca[BF_3(CF_3)]_2$、$Ca[BF_3(C_2F_5)]_2$、$Ca[BF_3(C_3F_7)]_2$、$Ca[BF_3(C_4F_9)]_2$、$Ca[C(SO_2CF_3)_3]_2$、$(CF_3SO_2O)_2Ca$、$(CF_3COO)_2Ca$、及び$(R'COO)_2Ca$（R’は、炭素数１以上４以下のアルキル基、フェニル基、又はナフチル基である。）からなる群より選択される少なくとも１種であって良い。

[0110] マグネシウム塩は、$Mg(PF_6)_2$、$Mg(BF_4)_2$、$Mg[FSI]_2$、$Mg[TFSI]_2$、$Mg[f3C]_2$、$Mg[BOB]_2$、$Mg(ClO_4)_2$、$Mg[BF_3(CF_3)]_2$、$Mg[BF_3(C_2F_5)]_2$、$Mg[BF_3(C_3F_7)]_2$、$Mg[BF_3(C_4F_9)]_2$、$Mg[C(SO_2CF_3)_3]_2$、$(CF_3SO_3)_2Mg$、$(CF_3COO)_2Mg$、及び$(R'COO)_2Mg$（R’は、炭素数１以上４以下のアルキル基、フェニル基、又はナフチル基である。）からなる群より選択される少なくとも１種であって良い。

[0111] 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択される１種であり、より好ましくは、イミド系リチウム塩である。

[0112] イミド系リチウム塩は、Ｌｉ［ＴＦＳＩ］、Ｌｉ［ＦＳＩ］等であって良い。イミド系ナトリウム塩は、Ｎａ［ＴＦＳＩ］、Ｎａ［ＦＳＩ］等であって良い。イミド系カルシウム塩は、$Ca[TFSI]_2$、$Ca[FSI]_2$等であって良い。イミド系マグネシウム塩は、$Mg[TFSI]_2$、Ｍｇ［ＦＳ

Ｉ］$_2$等であって良い。

[0113] 電解液は、下記一般式（１）で表されるグライム化合物を含むことができる。

$R^AO-(CH_2CH_2O)_y-R^B$ （１）

［式（１）中、R^A及びR^Bはそれぞれ独立に炭素数１以上４以下のアルキル基であり、ｙは１以上４以下の整数である。］

[0114] R^A及びR^Bとしてのアルキル基は、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基等であって良い。これらの中でも、メチル基又はエチル基であることが好ましい。

[0115] 一般式（１）で表されるグライム化合物としては、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル（以上、「モノグライム」又は「Ｇ１」という場合がある）、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル（以上、「ジグライム」又は「Ｇ２」という場合がある）、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジプロピルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル（以上、「トリグライム」又は「Ｇ３」という場合がある）、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジプロピルエーテル、テトラエチレングリコールジブチルエーテル（以上、「テトラグライム」又は「Ｇ４」という場合がある）が例示される。これらの化合物の末端にあるエーテル結合基はメチル、エチル、プロピル及びブチルの中から選択され、両端で異なったものであっても良い。さらに、これらのアルキル基の中にカルボニル基（＞Ｃ＝Ｏ）を有していても良い。カルボニル基があることにより、電解質塩から生成するイオンと溶媒和を形成し、電解質塩の溶解性を高めるからである。

[0116] 電解液中の一般式（１）で表されるグライム化合物の一部又は全部は、電

解質塩と錯体を形成していて良い。

[0117] 電解質塩及び一般式（１）で表されるグライム化合物の総量の含有量は、電解質層７を好適に作製する観点から、電解質スラリ組成物からバインダ溶媒を除いた固形分（すなわち、電解質層の全量）を基準として、１０質量％以上であって良く、９０質量％以下であって良い。電解質塩及び一般式（１）で表されるグライム化合物の総量の含有量は、二次電池を高い負荷率で充放電することを可能にする観点から、電解質スラリ組成物からバインダ溶媒を除いた固形分（すなわち、電解質層の全量）を基準として、好ましくは２０質量％以上、より好ましくは３０質量％以上である。

[0118] 電解質塩に対する一般式（１）で表されるグライム化合物のモル比（一般式（１）で表されるグライム化合物の物質量／電解質塩の物質量）は、０．１以上１０以下であって良い。当該モル比は、充放電特性をさらに向上させる観点から、１以上、２以上、又は３以上であっても良く、５以下、４以下、又は３以下であっても良い。さらに好ましくは、当該モル比を０．９以上１．１以下にすると、電解質塩と一般式（１）のグライム化合物が強く結合した錯体を形成し、錯体とならないで揮発し易いグライム化合物がほぼ完全に消失し、揮発抑制の効果が格段に向上する。

[0119] イオン液体は、正極合剤層に含有させる電解液におけるイオン液体と同様であり、以下のアニオン成分及びカチオン成分を含む。

[0120] すなわち、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^-、$N(SO_2F)_2^-$等の無機アニオン、$B(C_6H_5)_4^-$、$CH_3SO_2O^-$、$CF_3SO_2O^-$、$N(SO_2C_4F_9)_2^-$、$N(SO_2CF_3)_2^-$、$N(SO_2C_2F_5)_2^-$等の有機アニオン等であって良い。

[0121] イオン液体のアニオン成分は、好ましくは、下記一般式（１１）で表されるアニオン成分の少なくとも１種を含む。

$$N(SO_2C_mF_{2m+1})(SO_2C_nF_{2n+1})^- \quad (11)$$

［式（１１）中、ｍ及びｎは、それぞれ独立に０以上５以下の整数を表す。

ｍ及びｎは、互いに同一でも異なっていても良く、好ましくは互いに同一である。］

[0122] 式（１１）で表されるアニオン成分は、例えば、Ｎ（ＳＯ$_2$Ｃ$_4$Ｆ$_9$）$_2^-$、Ｎ（ＳＯ$_2$Ｆ）$_2^-$、Ｎ（ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$）$_2^-$、及びＮ（ＳＯ$_2$Ｃ$_2$Ｆ$_5$）$_2^-$等である。

[0123] 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さらに向上させるとともに、充放電特性もさらに向上させる観点から、より好ましくは、Ｎ（ＳＯ$_2$Ｃ$_4$Ｆ$_9$）$_2^-$、ＣＦ$_3$ＳＯ$_2$Ｏ$^-$、Ｎ（ＳＯ$_2$Ｆ）$_2^-$、Ｎ（ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$）$_2^-$、及びＮ（ＳＯ$_2$Ｃ$_2$Ｆ$_5$）$_2^-$からなる群より選択される少なくとも１種を含み、さらに好ましくはＮ（ＳＯ$_2$Ｆ）$_2^-$を含む。

[0124] 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択される少なくとも１種である。

[0125] 電解質塩及びイオン液体の総量の含有量は、電解質スラリ組成物からバインダ溶媒を除いた固形分（すなわち、電解質層の全量）を基準として、１０質量％以上とすることが好ましく、９０質量％以下とすることが好ましい。

[0126] 電解質塩に対するイオン液体のモル比（イオン液体の物質量／電解質塩の物質量）は、０．１以上１０以下であって良い。当該モル比は、充放電特性をさらに向上させる観点から、０．５以上５以下、また０℃以下の低温特性の向上には、０．５以上２以下であることがより好ましい。

[0127] さらに、上述の主たる電解液（電解質塩、及び、グライム化合物又はイオン液体）の導電率を高めるために、低粘度化溶媒を添加する。低粘度化溶媒は、一般式（２）で表され、分子量２００以上、４００以下のエーテル化合物である。低粘度化溶媒の蒸気圧は、テトラグライムの蒸気圧より小さく、１Ｐａ（２０℃）以下であることを特徴とする。

$$R^C O-(CH_2CH_2O)_z-R^D \quad (2)$$

［式（２）中、Ｒ^{C}及びＲ^{D}はそれぞれ独立にメチル基、エチル基、プロピル

基もしくはブチル基であるか、又は、いずれか一方がアセチル基であり且つ他方がメチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基であり、ｚは５以上８以下の整数である。あるいは、R^C及びR^Dの両方がアセチル基であり、ｚは３以上８以下の整数である。]

[0128] 低粘度化溶媒の具体例として、ペンタエチレングリコールジメチルエーテル、ペンタエチレングリコールジエチルエーテル、ヘキサエチレングリコールジエチルエーテル、ヘプタエチレングリコールジメチルエーテル、ヘプタエチレングリコールジエチルエーテル、オクタエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジアセタート、テトラエチレングリコールジアセタート等を挙げることができる。

[0129] 電解液がグライム化合物を含む場合は、低粘度化溶媒を、グライム化合物１モルに対して０．５モル以上４モル以下にすることが好ましく、導電率を高めるためには、１モル以上２モル以下とすることがより好ましい。

[0130] 電解液がイオン液体を含む場合は、低粘度化溶媒を、イオン液体１モルに対して０．０１モル以上４モル以下含むことができる。イオン液体自身の導電率が１０ｍＳ／ｃｍ以上と高い場合には、低粘度化溶媒は、導電率の向上よりも、二次電池の電池特性、特に充放電効率の向上に有効である。この場合には、低粘度化溶媒を０．１モル以上２モル以下含むことが好ましい。

[0131] さらに、負極の不可逆容量を低減するために、前記電解液に負極被膜形成剤を添加することが可能である。負極被膜形成剤としては、リチウムビスオキサレートボラート（ＬｉＢＯＢ）及びリチウムジフルオロオキサラトボレート（ＬｉＤＦＯＢ）から選択される少なくとも１種が挙げられる。その添加量は、負極被膜形成剤自身は除いた電解液の全質量に対して０．０１質量％以上１５質量％以下とすることが好ましい。

[0132] 電解質スラリ組成物調製工程において、分散液及び電解液をバインダスラリに添加する順序は、特に制限されず、分散液、電解液の順であっても、電解液、分散液の順であっても良く、分散液及び電解液を同時に添加しても良いが、ダマの発生をより抑制する観点から、分散液、電解液の順であること

が好ましい。

[0133] 電解質スラリ組成物調製工程における各成分の混合（混練）は、バインダスラリ調製工程と同様に、通常の撹拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミル、ビーズミル等の分散機を適宜組み合わせて行うことができる。混合条件（混練条件）は特に制限されず、各成分の種類及び含有量に合わせて適宜設定することができる。

[0134] 電解質スラリ組成物調製工程は、粘度調整の観点から、バインダスラリ、バインダスラリ及び分散液、並びにバインダスラリ及び電解液、あるいは、バインダスラリ、分散液、及び電解液に対して、バインダ溶媒を添加し混合する工程をさらに備えていて良い。このような工程は、複数回備えられていても良い。

[0135] 最終的に得られる電解質スラリ組成物における電解液含有成分の濃度は、電解液の組成等に応じて適宜設定することができる。好ましくは、電解質スラリ組成物からバインダ溶媒を除いた固形分に対する、電解質塩、グライム化合物又はイオン液体、及び低粘度化溶媒の含有量の合計が、６０質量％以上９０質量％以下である。特に、含有量の合計を７０質量％以上、さらには８０質量％以上にすると、電解質シートの圧縮量を小さくしても、電極細孔を充填させるために必要な電解液を供給することができる。

[0136] 電解質スラリ組成物はその他の成分を含有していても良い。その他の成分としては、例えば、樹脂繊維、ガラス繊維、フレーク状無機酸化物等が挙げられる。その他の成分の含有量は、電解質スラリ組成物からバインダ溶媒を除いた成分全量（固形分）を基準として、０．１質量％以上２０質量％以下であって良い。

[0137] 上記の電解質スラリ組成物の製造方法では、ダマの発生を抑制することができる。そのため、電解質層の厚さを薄くすること（例えば、５μｍ以上２５μｍ以下）が可能であり、その場合においても、セルロース繊維を含有させることにより、電解質層は充分な強度を有し得る。

[0138] 電解質層７を得るための電解質シートは、上述の電解質スラリ組成物を基

材上に配置する工程と、配置された電解質スラリ組成物からバインダ溶媒を除去して基材上に電解質層を形成する工程と、を備える製造方法によって作製することができる。図４（ａ）は、一実施形態に係る電解質シートを模式的に示す断面図である。図４（ａ）に示すように、電解質シート１３Ａは、基材１４と、基材１４上に設けられた電解質層７とを有する。電解質層７は、電解質スラリ組成物からバインダ溶媒を除いた成分で構成され得る。

[0139] 電解質スラリ組成物を基材上に配置する方法としては、特に制限されないが、例えば、ドクターブレード法、ディッピング法、スプレー法等による塗布等が挙げられる。

[0140] 電解質スラリ組成物からバインダ溶媒を除去する方法としては、特に制限されないが、例えば、電解質スラリ組成物を加熱してバインダ溶媒を揮発させる方法等が挙げられる。加熱温度は、使用されるバインダ溶媒に合わせて適宜設定することができる。加熱温度として、好ましくは５０℃以上、より好ましくは１００℃以上、さらに好ましくは１２０℃以上が必要となるが、本発明の電解液を用いることにより、電解液を揮発させることなく高温加熱できるため、電解液の組成変動による性能低下が起こらず、バインダ溶媒を選択的に除去することが容易となる。

[0141] 基材１４は、バインダ溶媒を揮発させる際の加熱に耐え得る耐熱性を有するものであって、電解質スラリ組成物と反応せず、電解質スラリ組成物により膨潤しないものであれば特に制限されることなく適用可能であり、例えば、樹脂で形成されている。基材１４は、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリ四フッ化エチレン、ポリイミド、ポリエーテルサルフォン、ポリエーテルケトン等の樹脂（汎用のエンジニアリングプラスチック）からなるフィルムであって良い。

[0142] 基材１４は、電解質層を製造する過程においてバインダ溶媒を揮発させる処理温度に耐えられる耐熱温度を有していれば良い。耐熱温度は、基材１４が樹脂で形成されている場合、基材１４の軟化点（塑性変形し始める温度）又は融点のうち、より低い温度である。基材１４の耐熱温度は、電解質層７

に用いられるグライム化合物との適応性の観点から、好ましくは５０℃以上、より好ましくは１００℃以上、さらに好ましくは１５０℃以上であり、また、例えば４００℃以下であって良い。上記の耐熱温度を有する基材を使用すれば、上述したようなバインダ溶媒を好適に使用できる。

[0143] 基材１４の厚さは、塗布装置での引張り力に耐え得る強度を維持しつつ、可能な限り薄いことが好ましい。基材１４の厚さは、電解質シート１３Ａ全体の体積を小さくしつつ、電解質スラリ組成物を基材１４に塗布する際に強度を確保する観点から、好ましくは５μｍ以上、より好ましくは１０μｍ以上、さらに好ましくは２５μｍ以上であり、また、好ましくは１００μｍ以下、より好ましくは５０μｍ以下、さらに好ましくは４０μｍ以下である。

[0144] 電解質シートは、ロール状に巻き取りながら連続的に製造することもできる。その場合には、電解質層７の表面が基材１４の背面に接触して電解質層７の一部が基材１４に貼り付くことによって、電解質層７が破損することがある。このような事態を防ぐために、電解質シートは他の実施形態として、電解質層７の基材１４と反対側に保護材を設けたものであっても良い。図４（ｂ）は、他の実施形態に係る電解質シートを模式的に示す断面図である。図４（ｂ）に示すように、電解質シート１３Ｂは、電解質層７の基材１４と反対側に保護材１５をさらに備えている。

[0145] 保護材１５は、電解質層７から容易に剥離可能なものであれば良く、好ましくはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ四フッ化エチレン等の無極性の樹脂フィルムである。無極性の樹脂フィルムを用いると、電解質層７と保護材１５とが互いに貼り付かず、保護材１５を容易に剥離することができる。

[0146] 保護材１５の厚さは、電解質シート１３Ｂ全体の体積を小さくしつつ、強度を確保する観点から、好ましくは５μｍ以上、より好ましくは１０μｍ以上であり、また、好ましくは１００μｍ以下、より好ましくは５０μｍ以下、さらに好ましくは３０μｍ以下である。

[0147] 保護材１５の耐熱温度は、低温環境での劣化を抑制するとともに、高温環境下での軟化を抑制する観点から、好ましくは－３０℃以上、より好ましく

は０℃以上であり、また、好ましくは１００℃以下、より好ましくは５０℃以下である。保護材１５を設ける場合、上述したバインダ溶媒の揮発工程を必須としないため、耐熱温度を高くする必要がない。

[0148] 電解質層７の厚さは、５μｍ以上１００μｍ以下であって良い。電解質層７の厚さは、５μｍ以上、１０μｍ以上、又は１５μｍ以上であっても良く、５０μｍ以下、４０μｍ以下、又は３０μｍ以下であっても良い。

[0149] 続いて、二次電池１の製造方法について説明する。本実施形態に係る二次電池１の製造方法は、正極集電体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、負極集電体１１上に負極合剤層１２を形成して負極８を得る第２の工程と、上述の製造方法によって得られた電解質シートの電解質層７を正極６と負極８との間に配置する第３の工程と、を備える。

[0150] 第１の工程では、正極６は、例えば、正極合剤層に用いる材料を混合機、分散機等を用いて分散媒に分散させてスラリ状の正極合剤を得た後、この正極合剤をドクターブレード法、ディッピング法、スプレー法等により正極集電体９上に塗布し、その後分散媒を揮発させることにより得られる。加熱温度として、好ましくは５０℃以上、より好ましくは１００℃以上、さらに好ましくは１２０℃以上が必要となるが、正極合剤に予め電解液を含有させることにより、電池を組み立てた後の電解液の注液工程を省略することができ、また、電解液を揮発させることなく高温加熱できるため、電解液の組成変動による性能低下が起こることなく分散媒を選択的に除去することが容易となる。分散媒を揮発させた後、必要に応じて、ロールプレスによる圧縮成型工程が設けられても良い。正極合剤層１０は、上述した正極合剤の塗布から分散媒の揮発までの工程を複数回行うことにより、多層構造の正極合剤層として形成されても良い。

[0151] 第１の工程において用いられる分散媒は、水、１－メチル－２－ピロリドン（以下、ＮＭＰともいう）等であって良い。

[0152] 第２の工程における、負極集電体１１に負極合剤層１２を形成する方法は、上述した第１の工程と同様の方法であって良い。

[0153] 第３の工程において、電解質シート１３Ａを用いて正極６と負極８との間に電解質層７を配置する方法は、例えば、電解質シート１３Ａから基材１４を剥離し、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によって行われる。これにより、二次電池１を得ることができる。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、正極集電体９、正極合剤層１０、電解質層７、負極合剤層１２及び負極集電体１１がこの順で配置されるように積層する。

[0154] ［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５は、第２実施形態に係る二次電池における電極群の一実施形態を模式的に示す断面図である。図５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１６を備えている点である。すなわち、電極群２Ｂは、正極６と、第１の電解質層７と、バイポーラ電極１６と、第２の電解質層７と、負極８とをこの順に備えている。

[0155] バイポーラ電極１６は、バイポーラ電極集電体１７と、バイポーラ電極集電体１７の負極８側の面（正極面）に設けられた正極合剤層１０と、バイポーラ電極集電体１７の正極６側の面（負極面）に設けられた負極合剤層１２とを備えている。

[0156] バイポーラ電極集電体１７において、正極面は、好ましくは耐酸化性に優れた材料で形成されていて良く、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン等で形成されていて良い。負極活物質として黒鉛又は合金を用いたバイポーラ電極集電体１７における負極面は、リチウムと合金を形成しない材料で形成されていて良く、具体的には、ステンレス鋼、ニッケル、鉄、チタン等で形成されていて良い。正極面と負極面に異種の金属を用いる場合、バイポーラ電極集電体１７は、異種金属箔を積層させたクラッド材であって良い。ただし、チタン酸リチウムのように、リチウムと合金を形成しない電位で動作する

負極８を用いる場合、上述の制限はなくなり、負極面は、正極集電体９と同様の材料であって良い。その場合、バイポーラ電極集電体１７は、単一の金属箔であって良い。単一の金属箔としてのバイポーラ電極集電体１７は、孔径０．１ｍｍ以上１０ｍｍ以下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良い。バイポーラ電極集電体１７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良く、また、その形状、製造方法等も制限されない。

[0157] バイポーラ電極集電体１７の厚さは、１０μｍ以上１００μｍ以下であって良く、電極群全体の体積を小さくする観点から、好ましくは１０μｍ以上５０μｍ以下であり、電池を形成する際に小さな曲率でバイポーラ電極を捲回する観点から、より好ましくは１０μｍ以上２０μｍ以下である。

[0158] 続いて、第２実施形態に係る二次電池の製造方法について説明する。本実施形態に係る二次電池の製造方法は、正極集電体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、負極集電体１１上に負極合剤層１２を形成して負極８を得る第２の工程と、バイポーラ電極集電体１７の一方の面に正極合剤層１０を形成し、他方の面に負極合剤層１２を形成してバイポーラ電極１６を得る第３の工程と、正極６とバイポーラ電極１６との間及び負極８とバイポーラ電極１６との間に上述の製造方法によって得られた電解質シートの電解質層７を配置する第４の工程と、を有する。

[0159] 第１の工程及び第２の工程は、第１実施形態における第１の工程及び第２の工程と同様の方法であって良い。

[0160] 第３の工程において、バイポーラ電極集電体１７の一方の面に正極合剤層１０を形成する方法は、第１実施形態における第１の工程と同様の方法であって良い。バイポーラ電極集電体１７の他方の面に負極合剤層１２を形成する方法は、第１実施形態における第２の工程と同様の方法であって良い。

[0161] 第４の工程における正極６とバイポーラ電極１６との間に上述の製造方法によって得られた電解質シートの電解質層７を配置する方法及び負極８とバ

イポーラ電極１６との間に上述の製造方法によって得られた電解質シートの電解質層７を配置する方法は、第１実施形態における第３の工程と同様の方法であって良い。

実施例

[0162] 以下、本発明について実施例を挙げてより具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0163] （実施例１）

＜電解液の調製＞

本実施例で用いた電解液の組成を、表１の「主電解液」と「低粘度化溶媒」の欄に記載した。表１中の「主電解液」とは、電解質塩、並びにグライム化合物又はイオン液体から構成される電解液を指す。実施例１で用いた主電解液は、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム（ＬｉＴＦＳＩ）とテトラグライム（Ｇ４）の等モル溶液であり、ＬｉＴＦＳＩ／Ｇ４と表記した。低粘度化溶媒は、ペンタエチレングリコールジメチルエーテル（５ＥＧＤＭＥと表記した。）を用いた。この溶媒の分子量は２６６で、２０℃における蒸気圧は１Ｐａであった。５ＥＧＤＭＥの混合比は、モル単位で、テトラグライム（Ｇ４）に対して２倍量とした。表１中の「添加量（モル比）」は、グライム化合物又はイオン液体に対するモル比をいう。

[0164] ＜電解液の揮発試験＞

調製した電解液を、セルロース繊維からなるセパレータ（厚さ２５μｍ）に含浸させ、室温（２３±３℃）の大気下で放置し、２４時間経過後に重量を測定した。試験前にセパレータに添加した電解液の重量を１００％とし、それに対する重量減少の割合を計算し、表１の「重量変化」の欄に記入した。実施例１の電解液の重量変化は、わずか７％であり、十分な不揮発性を有していることがわかった。

[0165] また、本発明の電解液を保持した電解質層、電極を形成する際には、電解質層スラリ組成物及び電極スラリ組成物（正極もしくは負極合剤に電解液を加えたスラリ組成物）塗布後の加熱工程で、スラリに添加した電解液に対し

て、バインダ溶媒及び分散媒を選択的に除去する必要がある。加熱温度として、好ましくは５０℃以上、より好ましくは１００℃以上、さらに好ましくは１２０℃以上が必要となる。実施例１で調製した電解液は８０℃の大気加熱時の重量変化は１％以下であり、さらに１００℃、１ｈ加熱後の重量変化を５％に抑制できることがわかった。

[0166] ＜電解質スラリ組成物の調製＞

電解質スラリ組成物は、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロピレンとのコポリマー（ポリマー、ＰＶＤＦ－ＨＦＰ、フッ化ビニリデン：ヘキサフルオロピレン＝９５質量％：６質量％）６０質量部及びSiO_2粒子（酸化物粒子、デンカ社製、商品名：溶融シリカＳＦＰ－２０Ｍ、平均粒径０．４μｍ）４０質量部を、混合機を用いて１０回転／分で１０分間混合した。これにさらに１－メチル－２－ピロリドン（バインダ溶媒）をポリマー及び酸化物粒子の総量１００質量部に対して１５０質量部加え、混合機を用いて１５回転／分で２０分間混合することによってバインダスラリを得た。バインダスラリにおいて、各成分が分散されていることは、粒ゲージ（グラインドメータ）を用いた粗粒の有無を観測することによって確認した。

[0167] ＜電解質スラリ組成物の調製＞

上記バインダスラリに、セルロース繊維（ダイセルファインケム社製、商品名：セリッシュ、平均長さ５０μｍ、平均繊維径０．１μｍ）０．４質量部及び１－メチル－２－ピロリドン（溶媒）１００質量部を混合して調製した分散液を添加し、混合機を用いて２５回転／分で４０分間混合した。次いで、実施例１の電解液８０質量部を添加し、混合機を用いて４０回転／分で２０分間混合することによって電解質スラリ組成物を得た。

[0168] ＜電解質シートの作製＞

得られた電解質スラリ組成物に対して、電解質スラリ組成物中の固形分濃度が、電解質スラリ組成物の全量を基準として、３０質量％となるように、１－メチル－２－ピロリドン（溶媒）を加えて、粘度を調整した。電解質スラリ組成物をポリエチレンテレフタレート製の基材（製品名：テオネックス

Ｒ－Ｑ５１、帝人デュポンフィルム株式会社製、厚さ３８μｍ）上にアプリケータを用いて塗布した。塗布された電解質スラリ組成物を８０℃で１時間加熱乾燥することによって、溶媒を揮発させ、基材上に電解質層を備える電解質シートを得た。電解質層の厚さは４５μｍ±５μｍの範囲であった。

[0169] ＜自立膜の合否判定＞

得られた電解質シートを幅１０ｍｍにカットした上で、端部から電解質層を基材より剥がすことができ、かつ電解質層が破断しなければ、自立膜として合格と判定した。逆に、電解質層が破断した場合は、自立膜として不合格とした。その結果、本実施例の電解質シートは破断することなく、合格品であった。

[0170] ＜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）７５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）５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ー溶液（結着剤、固形分１２質量％）１０質量部、及び実施例１の電解液１０質量部を混合して、正極合剤スラリを調製した。粘度を調整するために、１－メチル－２－ピロリドンを添加した。この正極合剤スラリを集電体（厚さ２０μｍのアルミニウム箔）上に塗工量１４７ｇ／ｍ^{2}で塗工し、８０℃で乾燥させることにより、合剤密度２．９ｇ／ｃｍ^{3}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。

[0171] ＜負極の作製＞

黒鉛Ａ（負極活物質、日立化成株式会社製）７５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ー溶液（結着剤、固形分１２質量％）１０質量部、及び実施例１の電解液１０質量部を混合して、負極合剤スラリを調製した。粘度を調整するために、１－メチル－２－ピロリドンを添加した。この負極合剤スラリを集電体（厚さ１０μｍの銅箔）上に塗工量６８ｇ／ｍ^{2}で塗工し、８０℃で乾燥させることにより、合剤密度１．９ｇ／ｃｍ^{3}の負極合剤層を形成した。これをφ１６ｍｍに打ち抜き、負極とした。

[0172] ＜評価用コイン型二次電池の作製＞

得られた電解質シートをφ１６ｍｍに打ち抜き、基材を剥がして電解質層を得た。正極、電解質層、及び負極を用いて評価用コイン型二次電池を作製した。

まず、正極、電解質層、負極の順に積層し、油圧プレスを用いて、この積層体をプレスした。プレス圧力は、積層体の断面積に対して、０．１ＭＰａから０．５ＭＰａの範囲で選択することができ、本実施例では、０．２ＭＰａとした。プレス前後で積層体の重量変化がないことから、積層体から電解液が外部へ漏洩していないことが確認された。このプレス過程において、圧縮された電解質層から、電解液の一部が電極界面を経て電極細孔に充填される。電解質層の厚さは、４５μｍ±５μｍから３０μｍ±５μｍに圧縮された。　ＣＲ２０１６型のコインセル容器内に、電解液を加え、正極、電解質層、及び負極をこの順に重ねて配置した後、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。

[0173] ＜充放電特性の測定＞

評価用コイン型二次電池について、室温（２５℃）にて初回の充放電サイクル試験を実施した。設計容量は４ｍＡｈである。

初回の充放電サイクル試験の条件は、以下の通りとした。充電は、０．２ｍＡの定電流にて電池電圧が４．２Ｖになるまで通電し、４．２Ｖに達した後、その電圧にて０．０２ｍＡになるまで電流を流し、このときの電気量を充電容量として測定した。次いで、０．２ｍＡの定電流にて、電池電圧が２．７Ｖになるまで放電し、このときの電気量を放電容量として測定した。また、充電容量に対する放電容量の比率を充放電効率として算出した。充放電効率を、表１中の放電容量比の０．０５Ｃの欄に記載した。結果は、９８％の高い値になり、ほぼ設計容量通りの放電容量が得られた。

次いで、充電条件を変更せずに、充電した後、電流値を２ｍＡに増大させて放電容量を測定した。設計容量に対する放電容量の比を、０．５Ｃの欄に記載した。結果は８６％の高い値になった。

[0174] （実施例２～１２）

主電解液は実施例１と共通として、低粘度化溶媒を変更し、電解液を調製した。実施例２の低粘度化溶媒は、ヘキサエチレングリコールジメチルエーテル（６ＥＧＤＭＥと表記した。）である。

[0175] 同様に、実施例３では、ヘプタエチレングリコールジメチルエーテル（７ＥＧＤＭＥと表記した。）、実施例４では、オクタエチレングリコールジメチルエーテル（８ＥＧＤＭＥと表記した。）、実施例５では、ペンタエチレングリコールジエチルエーテル（５ＥＧＤＥＥと表記した。）、実施例６では、ヘキサエチレングリコールジエチルエーテル（６ＥＧＤＥＥと表記した。）、実施例７では、ヘプタエチレングリコールジエチルエーテル（７ＥＧＤＥＥと表記した。）、実施例８から実施例１０では、トリエチレングリコールジアセタート（３ＥＧＤＡと表記した。）、実施例１１では、テトラエチレングリコールジアセタート（４ＥＧＤＡと表記した。）を用いた。

[0176] なお、実施例８から実施例１０に用いた低粘度化溶媒は、グライム化合物に対するモル比を１から３の間で、変化させた。

[0177] 各実施例で用いた低粘度化溶媒の分子量、２０℃における蒸気圧、及びグライム化合物に対する混合比率を、表１の４列目、５列目、及び６列目にそれぞれ記載した。

[0178] また、実施例１と同様の方法で電解液の揮発試験を実施し、主電解液と低粘度化溶媒からなる電解液の重量変化を計測し、表１の「重量変化」の欄に記載した。試験の結果、いずれの電解液においても、重量変化は１０％以下と小さく、十分な不揮発性を有していることがわかった。

[0179] さらに、実施例１と同様の手順で、電解質シートをそれぞれ作製した。電解質シートの自立膜試験を実施したところ、全て合格した。

次に、実施例１と共通の正極と負極を用いて、コイン型二次電池を作製した。これらの電池の０．０５Ｃ放電容量比と０．５Ｃ放電容量比を測定し、結果を表１に記載した。０．０５Ｃの放電容量比は、設計値に対して９７％の高い値を得た。また、０．５Ｃ放電容量比も８３％以上の高い結果を得た

。特に、実施例８～１０の結果から、グライム化合物に対する低粘度化溶媒の添加量（モル比）を２倍にすると、０．５Ｃの放電容量比が最大値になる傾向があった。これは、電解液の導電率が最大値になることと一致している。

[0180] （実施例１２～１４）

実施例１２～１４の主電解液は、リチウム塩であるビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウム（ＬｉＴＦＳＩ）又はビス（フルオロスルホニル）イミドリチウム（ＬｉＦＳＩ）とイオン液体の混合液である。ＰＰ１３－ＴＦＳＩは、Ｎ－メチル－Ｎ－プロピルピペリジウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドの略号である。ＥＭＩｍ－ＴＦＳＩは、１－エチル－３－メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドの略号である。ＭＰＰｙｒ－ＴＦＳＩは、１－メチル－１－プロピルピロリジニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドの略号である。

[0181] これらのイオン液体に１モル濃度のＬｉＴＦＳＩ又はＬｉＦＳＩを添加し、主電解液を調製した。それぞれに、イオン液体に対するモル比が１になるように、低粘度化溶媒を混合し、電解液を調製した。低粘度化溶媒は、３ＥＧＤＡである。

[0182] 実施例１２～１４で得られた電解液について、揮発試験を行った結果、いずれの実施例においても、重量変化が１％以下であった。

また、実施例１と同様に、電解液のみを変更して、厚さ２５±５μｍの電解質シートを作製した。いずれの電解質シートも、自立膜試験において合格であった。

さらに、実施例１で作製した正極と負極を用い、コイン型二次電池を作製し、０．０５Ｃ及び０．５Ｃの放電容量比を測定した。結果を表１に示した。いずれの電解液を用いても、０．０５Ｃ放電容量比は設計値の９９％、０．５Ｃ放電容量比は９２％以上９３％以下の高い値であった。

[0183]

[表1]

表1 電解液の組成と揮発試験時の重量変化、及び二次電池の放電容量比

実施例	主電解液	低粘度化溶媒				重量変化(%)	放電容量比(%)	
		名称	分子量	蒸気圧(Pa)	添加量(モル比)		0.05C	0.5C
実施例1	LiTFSI/G4(1:1)	5EGDME	266	1	2	7	98	86
実施例2	LiTFSI/G4(1:1)	6EGDME	310	<1	2	5	98	85
実施例3	LiTFSI/G4(1:1)	7EGDME	354	<1	2	3	98	84
実施例4	LiTFSI/G4(1:1)	8EGDME	398	<1	2	2	98	83
実施例5	LiTFSI/G4(1:1)	5EGDEE	294	<1	2	6	97	86
実施例6	LiTFSI/G4(1:1)	6EGDEE	338	<1	2	4	97	85
実施例7	LiTFSI/G4(1:1)	7EGDEE	382	<1	2	3	97	83
実施例8	LiTFSI/G4(1:1)	3EGDA	234	<1	1	2	99	88
実施例9	LiTFSI/G4(1:1)	3EGDA	234	<1	2	1	99	90
実施例10	LiTFSI/G4(1:1)	3EGDA	234	<1	3	<1	99	87
実施例11	LiTFSI/G4(1:1)	4EGDA	278	<1	2	<1	99	87
実施例12	LiTFSI/PP13-TFSI	3EGDA	234	<1	1	1	99	93
実施例13	LiFSI/EMIm-TFSI	3EGDA	234	<1	1	1	99	92
実施例14	LiFSI/MPPyr-TFSI	3EGDA	234	<1	1	1	99	92

[0184] （実施例１５～１８）

実施例１５～１８は、負極被膜形成剤として、リチウムジフルオロオキサラトボレート（ＬｉＤＦＯＢ）を電解液に添加した結果である（表２）。低粘度化溶媒の種類及び添加量は表２に記載した通りであり、他の実施例と同じ計算方法による。ＬｉＤＦＯＢが解離してＬｉイオンを放出するので、その添加量にて最高の導電率になるように、３ＥＧＤＡの添加量を調整した。また、ＬｉＤＦＯＢの添加量は、主電解液と低粘度化溶媒の混合液の質量を１００とし、それに対する質量％である。添加量は１質量％から７質量％まで変化させた。その他の条件は、表１の実施例９と同様である。

[0185] 実施例１５～１８で得られた電解液の揮発試験では、重量変化が１％と非常に小さかった。

[0186] 次に、実施例９と同じ条件で、電解液だけ変更して、二次電池を作製し、放電容量比を測定した。いずれの実施例においても、０．０５Ｃの条件では９９％の高い値を得た。また、０．５Ｃの条件でも９０％以上の優れた性能

が得られた。この結果は、ＬｉＤＦＯＢによって電極に安定な保護被膜が形成され、電解液の導電率が高くなったためと推定される。

[0187] [表2]

表2 電解液組成と揮発試験の結果、及び二次電池の放電容量比

実施例	主電解液	低粘度化溶媒				負極被膜形成剤		重量変化(%)	放電容量比(%)	
		名称	分子量	蒸気圧(Pa)	添加量(モル比)	名称	添加量(wt%)		0.05C	0.5C
実施例 15	LiTFSI/G4(1:1)	3EGDA	234	<1	2.02	LiDFOB	1	1	99	94
実施例 16	LiTFSI/G4(1:1)	3EGDA	234	<1	2.56	LiDFOB	3	1	99	93
実施例 17	LiTFSI/G4(1:1)	3EGDA	234	<1	3.28	LiDFOB	5	1	99	93
実施例 18	LiTFSI/G4(1:1)	3EGDA	234	<1	4.24	LiDFOB	7	1	99	92

[0188] （比較例１）

実施例１と同じ主電解液を用い、これにジグライム（Ｇ２と表示した。）を混合し、電解液を調製した。条件を表３に示した。Ｇ２の蒸気圧は高いため、揮発試験で測定した重量変化が４５％と大きな値になった（表３参照）。

[0189] 実施例１と同じ手順で、電解液のみを変更して、電解質シートを作製した。実施例１と同じ正極と負極を用いて、コイン型二次電池を作製し、放電容量比を計測した（表３）。０．０５Ｃの放電容量比はほぼ設計値通りであったが、０．５Ｃの放電容量比が低下した。電池性能の低下は、Ｇ２の気化により、導電率が低下したためと考えられる。

[0190] （比較例２）

実施例１と同じ主電解液を用い、これにトリグライム（Ｇ３と表示した。）を混合し、電解液を調製した。条件を表３に示した。Ｇ３の蒸気圧が高いため、揮発試験で測定した重量変化が３０％と大きな値になった（表３参照）。

[0191] 実施例１と同じ手順で、電解液のみを変更して、電解質シートを作製した。実施例１と同じ正極と負極を用いて、コイン型二次電池を製作し、放電容量比を計測した（表３）。０．０５Ｃの放電容量比はほぼ設計値通りであったが、０．５Ｃの放電容量比が低下した。電池性能の低下は、Ｇ３の気化に

より、導電率が低下したためと考えられる。

[0192] （比較例３）

実施例１と同じ主電解液を用い、これにテトラグライム（Ｇ４と表示した。）を混合し、電解液を調製した。条件を表３に示した。揮発試験で測定した重量変化が２０％と大きな値になった（表３参照）。Ｇ４の組成が多くなると、Ｌｉイオンへ配位することのできないＧ４の比率が増大する。その結果、溶媒和しないで遊離したＧ４分子が電解液中に生じる。Ｇ４自体の蒸気圧は１Ｐａあるので、揮発し易くなったものと考えられる。

[0193] 実施例１と同じ手順で、電解液のみを変更して、電解質シートを作製した。実施例１と同じ正極と負極を用いて、コイン型二次電池を作製し、放電容量比を計測した（表３）。０．０５Ｃの放電容量比はほぼ設計値通りであったが、０．５Ｃの放電容量比が低下した。電池性能の低下は、Ｇ４の気化により、導電率が低下したためと考えられる。

[0194] [表3]

表3 比較例における電解液組成と揮発試験の結果、及び二次電池の放電容量比

比較例	主電解液	低粘度化溶媒				重量変化 (%)	放電容量比(%)	
		名称	分子量	蒸気圧 (Pa)	添加量 (モル比)		0.05C	0.5C
比較例 1	LiTFSI/G4(1:1)	G2	134	330	1	45	97	77
比較例 2	LiTFSI/G4(1:1)	G3	178	120	1	30	97	78
比較例 3	LiTFSI/G4(1:1)	G4	222	1	1	20	97	78

[0195] 本発明の不揮発な電解液を用いることにより、電解液の揮発を効果的に抑制することができるようになった。これによって、電極や電解質シートに電解液を予め保持させ、電池を組み立てることが可能になる。すなわち、注液をしないプロセスでリチウム二次電池を製造することができる。また、本発明の電解液を用いることにより、初期容量が大きくなり、高レートの放電特性も改善された。

他方、比較例の電解液では、揮発性が高く、電解液中の成分が気化し易かった。その結果、電解液の組成が変化し、導電率が減少し、電池性能へ悪影

響を及ぼした。

符号の説明

[0196] 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　　正極集電体

１０　正極合剤層

１１　負極集電体

１２　負極合剤層

１３Ａ、１３Ｂ　　電解質シート

１４　基材

１５　保護材

１６　バイポーラ電極

１７　バイポーラ電極集電体

本明細書で引用した全ての刊行物、特許及び特許出願はそのまま引用により本明細書に組み入れられるものとする。

請求の範囲

[請求項1] 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択される少なくとも１種の電解質塩と、

一般式（１）

$R^AO-(CH_2CH_2O)_y-R^B$ （１）

［式（１）中、R^A及びR^Bはそれぞれ独立に炭素数１以上４以下のアルキル基（前記アルキル基の鎖中にカルボニル基を有していても良い）であり、ｙは１以上４以下の整数である。］

で表されるグライム化合物又はイオン液体と、

一般式（２）

$R^CO-(CH_2CH_2O)_z-R^D$ （２）

［式（２）中、R^C及びR^Dはそれぞれ独立にメチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基であるか、又は、いずれか一方がアセチル基であり且つ他方がメチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基であり、ｚは５以上８以下の整数である。あるいは、R^C及びR^Dの両方がアセチル基であり、ｚは３以上８以下の整数である。］

で表され、分子量が２００以上４００以下であり、蒸気圧が１Ｐａ（２０℃）以下である低粘度化溶媒と

を含む電解液。

[請求項2] グライム化合物を含み、低粘度化溶媒を、前記グライム化合物１モルに対して０．５モル以上４モル以下含む、請求項１に記載の電解液。

[請求項3] イオン液体を含み、低粘度化溶媒を、前記イオン液体１モルに対して０．１モル以上２モル以下含む、請求項１に記載の電解液。

[請求項4] リチウムビスオキサレートボラート及びリチウムジフルオロオキサラトボレートから選択される少なくとも１種の負極被膜形成剤をさらに含む、請求項１に記載の電解液。

[請求項5] ポリマーと、

酸化物粒子と、

バインダ溶媒と、

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択される少なくとも１種の電解質塩と、

一般式（１）

$R^AO-(CH_2CH_2O)_y-R^B$　（１）

［式（１）中、R^A及びR^Bはそれぞれ独立に炭素数１以上４以下のアルキル基（前記アルキル基の鎖中にカルボニル基を有していても良い）であり、ｙは１以上４以下の整数である。］

で表されるグライム化合物又はイオン液体と、

一般式（２）

$R^CO-(CH_2CH_2O)_z-R^D$　（２）

［式（２）中、R^C及びR^Dはそれぞれ独立にメチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基であるか、又は、いずれか一方がアセチル基であり且つ他方がメチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基であり、ｚは５以上８以下の整数である。あるいは、R^C及びR^Dの両方がアセチル基であり、ｚは３以上８以下の整数である。］

で表され、分子量が２００以上４００以下であり、蒸気圧が１Ｐａ（２０℃）以下である低粘度化溶媒と

を含む電解質スラリ組成物。

［請求項6］　ポリマーが、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ーを含む、請求項５に記載の電解質スラリ組成物。

［請求項7］　酸化物粒子が、SiO_2、Al_2O_3、ＡｌＯＯＨ、ＭｇＯ、ＣａＯ、ZrO_2、TiO_2、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$及び$BaTiO_3$からなる群より選択される少なくとも１種の粒子である、請求項５に記載の電解質スラリ組成物。

［請求項8］　酸化物粒子の平均粒径が、０．０１μｍ以上１０μｍ以下である、請求項５に記載の電解質スラリ組成物。

[請求項9] 電解質スラリ組成物からバインダ溶媒を除いた固形分に対する、電解質塩、グライム化合物又はイオン液体、及び低粘度化溶媒の含有量の合計が、６０質量％以上９０質量％以下である、請求項５に記載の電解質スラリ組成物。

[請求項10] グライム化合物を含み、低粘度化溶媒を、前記グライム化合物１モルに対して０．５モル以上４モル以下含む、請求項５に記載の電解質スラリ組成物。

[請求項11] イオン液体を含み、低粘度化溶媒を、前記イオン液体１モルに対して０．１モル以上２モル以下含む、請求項５に記載の電解質スラリ組成物。

[請求項12] リチウムビスオキサレートボラート及びリチウムジフルオロオキサラトボレートから選択される少なくとも１種の負極被膜形成剤をさらに含む、請求項５に記載の電解質スラリ組成物。

[請求項13] 正極と、負極と、前記正極及び前記負極の間に配置される電解質層とを備える二次電池であって、前記電解質層が、

ポリマーと、

酸化物粒子と、

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択される少なくとも１種の電解質塩と、

一般式（１）

$R^AO-(CH_2CH_2O)_y-R^B$ （１）

［式（１）中、R^A及びR^Bはそれぞれ独立に炭素数１以上４以下のアルキル基（前記アルキル基の鎖中にカルボニル基を有していても良い）であり、ｙは１以上４以下の整数である。］

で表されるグライム化合物又はイオン液体と、

一般式（２）

$R^CO-(CH_2CH_2O)_z-R^D$ （２）

［式（２）中、R^C及びR^Dはそれぞれ独立にメチル基、エチル基、

プロピル基もしくはブチル基であるか、又は、いずれか一方がアセチル基であり且つ他方がメチル基、エチル基、プロピル基もしくはブチル基であり、ｚは５以上８以下の整数である。あるいは、R^C及びR^Dの両方がアセチル基であり、ｚは３以上８以下の整数である。］

で表され、分子量が２００以上４００以下であり、蒸気圧が１Ｐａ（２０℃）以下である低粘度化溶媒と

を含む、前記二次電池。

[請求項14] 電解質層の厚さが、５μｍ以上１００μｍ以下である、請求項１３に記載の二次電池。

[請求項15] ポリマーが、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ーを含む、請求項１３に記載の二次電池。

[請求項16] 酸化物粒子が、SiO_2、Al_2O_3、ＡｌＯＯＨ、ＭｇＯ、ＣａＯ、ZrO_2、TiO_2、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$及び$BaTiO_3$からなる群より選択される少なくとも１種の粒子である、請求項１３に記載の二次電池。

[請求項17] 酸化物粒子の平均粒径が、０．０１μｍ以上１０μｍ以下である、請求項１３に記載の二次電池。

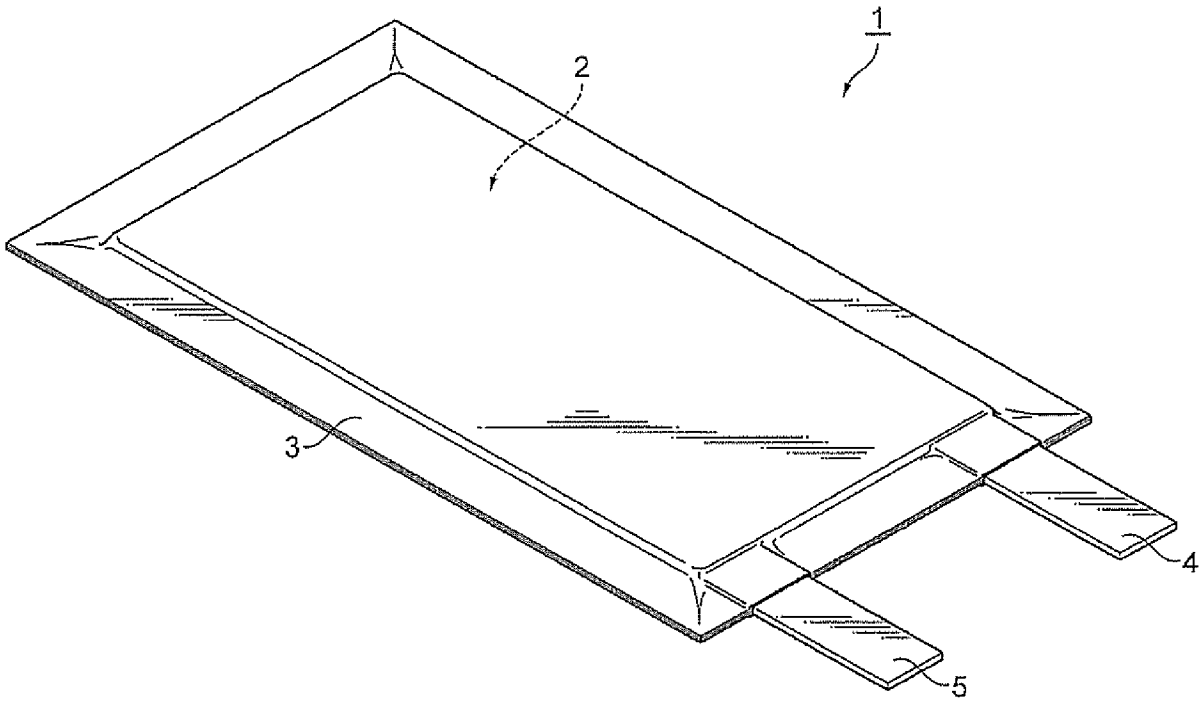
[請求項18] 電解質層における、電解質塩、グライム化合物又はイオン液体、及び低粘度化溶媒の含有量の合計が、６０質量％以上９０質量％以下である、請求項１３に記載の二次電池。

[請求項19] 電解質層がグライム化合物を含み、低粘度化溶媒を、前記グライム化合物１モルに対して０．５モル以上４モル以下含む、請求項１３に記載の二次電池。

[請求項20] 電解質層がイオン液体を含み、低粘度化溶媒を、前記イオン液体１モルに対して０．１モル以上２モル以下含む、請求項１３に記載の二次電池。

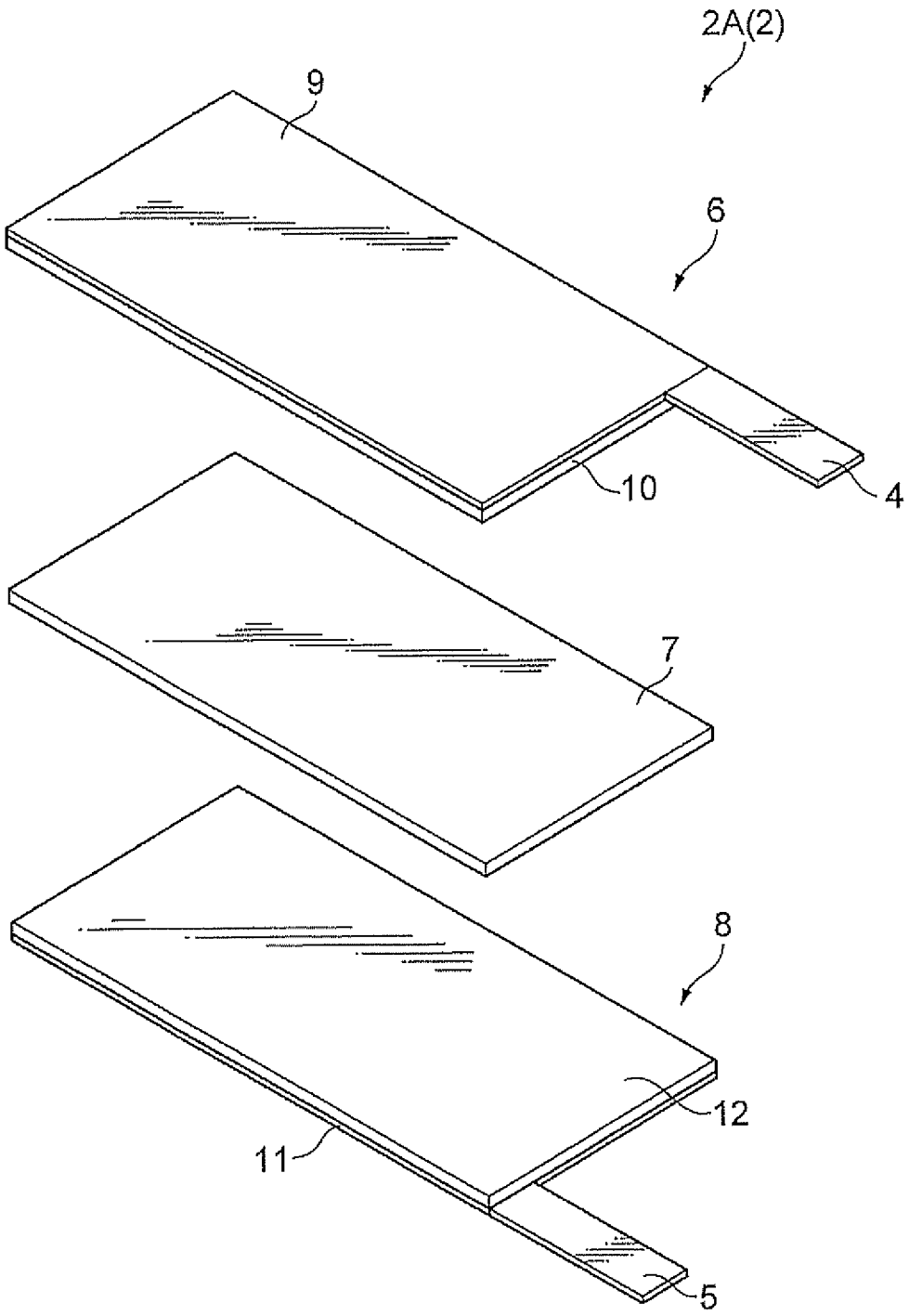
[図1]

図 1



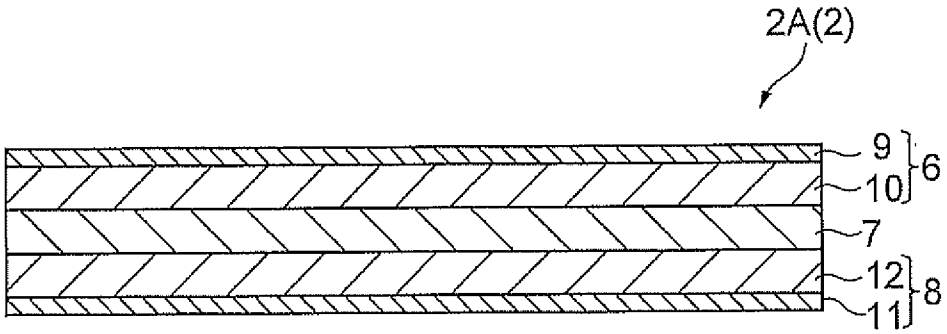
[図2]

図 2



[図3]

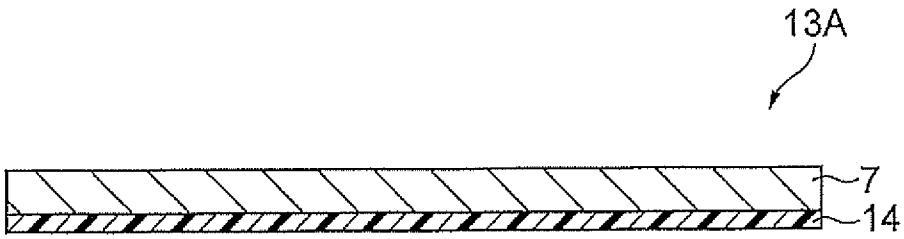
図 3



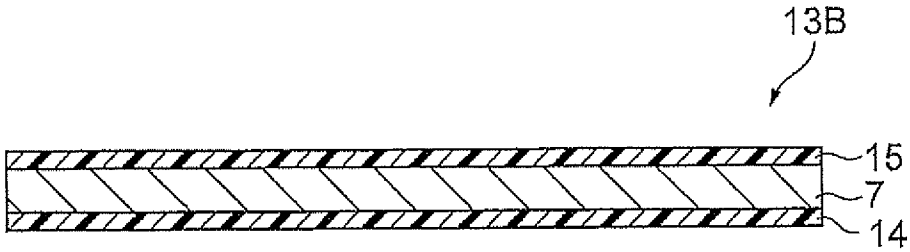
[図4]

図 4

(a)

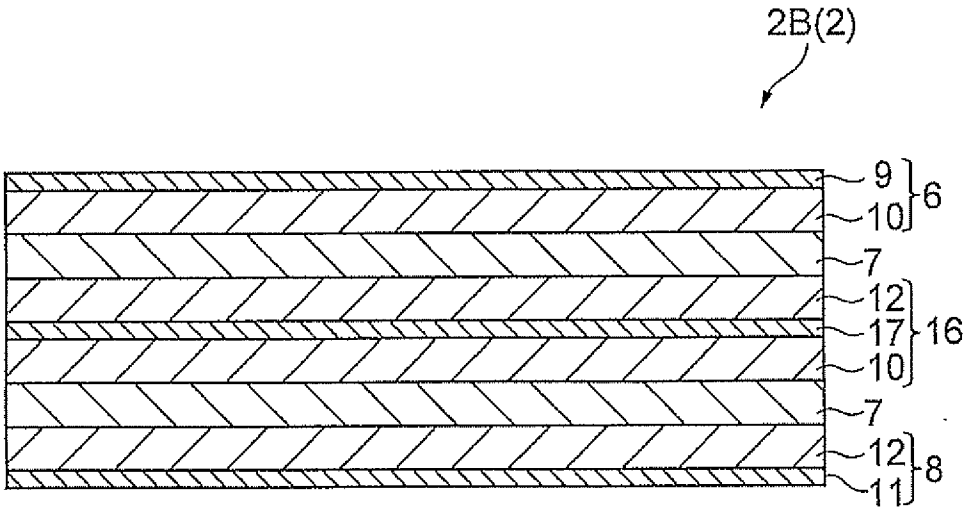


(b)



[図5]

図５



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/000426

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M 10/0569(2010.01)i; H01M10/056(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i; H01M1/0568(2010.01)i
FI: H01M10/0569; H01M10/0568; H01M10/0567; H01M10/056
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M10/05-10/0587

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2016-91926 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 23.05.2016 (2016-05-23) claim 1	1, 3 4-9, 11-18, 20 2, 10, 19
Y	JP 2016-197559 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 24.11.2016 (2016-11-24) paragraph [0036]	4, 12
Y	WO 2018/220800 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 06.12.2018 (2018-12-06) claims, paragraphs [0024], [0056], [0094]	5-9, 11-18, 20
A	JP 2017-139068 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 10.08.2017 (2017-08-10) claims	1-20
A	JP 2010-277960 A (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 09.12.2010 (2010-12-09) claims	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 February 2020 (25.02.2020)	10 March 2020 (10.03.2020)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/000426

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-91926 A	23 May 2016	(Family: none)	
JP 2016-197559 A	24 Nov. 2016	US 2016/0293940 A1 paragraph [0048] DE 102016106136 A1 KR 10-2016-0119699 A CN 106058260 A	
WO 2018/220800 A1	06 Dec. 2018	CN 108735972 A TW 201904121 A	
JP 2017-139068 A	10 Aug. 2017	(Family: none)	
JP 2010-277960 A	09 Dec. 2010	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/000426

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 10/0569(2010.01)i; H01M 10/056(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i
FI: H01M10/0569; H01M10/0568; H01M10/0567; H01M10/056

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））

H01M10/05-10/0587

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2016-91926 A (日立化成株式会社) 23.05.2016 (2016-05-23) 請求項１	1, 3
Y		4-9, 11-18, 20
A		2, 10, 19
Y	JP 2016-197559 A (トヨタ自動車株式会社) 24.11.2016 (2016-11-24) 段落0036	4, 12
Y	WO 2018/220800 A1 (日立化成株式会社) 06.12.2018 (2018-12-06) 請求の範囲、段落0024, 0056, 0094	5-9, 11-18, 20
A	JP 2017-139068 A (日産自動車株式会社) 10.08.2017 (2017-08-10) 特許請求の範囲	1-20
A	JP 2010-277960 A (日立化成工業株式会社) 09.12.2010 (2010-12-09) 特許請求の範囲	1-20

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
25.02.2020	10.03.2020

名称及びあて先

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

権限のある職員（特許庁審査官）

▲辻▼　弘輔 4X 3239

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/000426

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-91926 A	23.05.2016	（ファミリーなし）	
JP 2016-197559 A	24.11.2016	US 2016/0293940 A1 段落0048 DE 102016106136 A1 KR 10-2016-0119699 A CN 106058260 A	
WO 2018/220800 A1	06.12.2018	CN 108735972 A TW 201904121 A	
JP 2017-139068 A	10.08.2017	（ファミリーなし）	
JP 2010-277960 A	09.12.2010	（ファミリーなし）	