(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
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/046468 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 10/0568* (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/075731

(22) 国際出願日: 2014 年 9 月 26 日(26.09.2014)

(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 2013-205268 2013 年 9 月 30 日(30.09.2013) 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); 〒3690297 埼玉県深谷市岡２２００番地 Saitama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 特許業務法人太陽国際特許事務所 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: LITHIUM ION SECONDARY CELL

(54) 発明の名称 : リチウムイオン二次電池

(57) **Abstract**: The present invention is a lithium ion secondary cell having a separator porosity of 80%-98% and satisfying condition (1) and/or (2): (1) The cathode has a first current collector and a cathode composite formed on at least one surface of the first current collector, the amount of cathode composite formed on the one surface of the first current collector being 1 mg/cm^2-10 mg/cm^2, and the volume porosity of the cathode composite being 20-45 vol%. (2) The anode has a second current collector and an anode composite formed on at least one surface of the second current collector, the amount of anode composite formed on the one surface of the second current collector being 1 mg/cm^2-10 mg/cm^2, the volume porosity of the anode composite being 20-45 vol%.

(57) 要約: セパレータの空孔率が８０%～９８%であり、かつ（１）及び（２）の少なくとも一方の条件を満たすリチウムイオン二次電池。（１）正極は、第１集電体と第１集電体の少なくとも一方の面に付与された正極合剤とを有し、第１集電体の一方の面への正極合剤の付与量が１ｍｇ／ｃｍ^2～１０ｍｇ／ｃｍ^{2}であり、正極合剤の体積空隙率が２０体積%～４５体積%である。（２）負極は、第２集電体と第２集電体の少なくとも一方の面に付与された負極合剤とを有し、第２集電体の一方の面への負極合剤の付与量が１ｍｇ／ｃｍ^2～１０ｍｇ／ｃｍ^{2}であり、負極合剤の体積空隙率が２０体積%～４５体積%である。

WO 2015/046468 A1

明　細　書

発明の名称 ： リチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池等の非水電解液二次電池は、エネルギー密度が高く、かつ自己放電が少なく、サイクル性能が良いという利点がある。そのため近年では、非水電解液二次電池を大型化又は大容量化することにより、各種の産業用機械及び産業用器具の電源として使用することが期待されている。

このようなリチウムイオン二次電池の非水電解液に使用される非水溶媒としては、リチウム塩を溶解しやすく、かつ電気分解しにくいエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート溶媒が使用されている。

また、最近では、リチウムイオン二次電池の非水電解液として、安全性の観点から、イオン性液体を使用することが種々検討されている（例えば、特開２０１０－２８７３８０号公報参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0003] イオン性液体は、常温（約３０℃）でも液体状であるイオン性物質であり、高イオン伝導性を示すという特徴だけでなく、蒸気圧が低く、不揮発性及び難燃性というリチウムイオン二次電池の安全性にとって優れた特徴も有している。また、リチウムイオン二次電池の非水電解液は電気化学的に安定であることが求められており、イオン性液体はカーボネート系溶媒と同等以上の安定電位窓を有している。

一方、イオン性液体はカーボネート溶媒に比べて、粘性が高く導電性が低いため、大電流の充放電特性に劣るという問題がある。

このような問題を解決するために、特許文献１では、特定のセパレータを用いることで優れた大電流の充放電特性を達成している。

しかしながら、本発明者らが鋭意検討した結果、特許文献１に記載されているような特性のセパレータを使用するだけでは、大電流の負荷特性を達成できないことを本発明者らは見出した。

[0004] 本発明は、上記事情に鑑みて、これらの従来技術の問題点を解決するものであり、電解液としてイオン性液体を用いても、大電流特性に優れるリチウムイオン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

[0005] 前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

[0006] ＜１＞

正極と、負極と、セパレータと、イオン性液体及びリチウム塩を含む電解液とを有し、前記セパレータの空孔率が８０％～９８％であり、かつ下記（１）及び（２）の少なくとも一方の条件を満たすリチウムイオン二次電池。（１）前記正極は、第１集電体と前記第１集電体の少なくとも一方の面に付与された正極合剤とを有し、前記第１集電体の一方の面への前記正極合剤の付与量が１ｍｇ／ｃｍ^2～１０ｍｇ／ｃｍ^{2}であり、前記正極合剤の体積空隙率が２０体積％～４５体積％である。（２）前記負極は、第２集電体と前記第２集電体の少なくとも一方の面に付与された負極合剤とを有し、前記第２集電体の一方の面への前記負極合剤の付与量が１ｍｇ／ｃｍ^2～１０ｍｇ／ｃｍ^{2}であり、前記負極合剤の体積空隙率が２０体積％～４５体積％である。

[0007] ＜２＞

前記セパレータが、ポリオレフィン繊維、ガラス繊維、セルロース繊維、及びポリイミド繊維からなる群より選択される少なくとも一種を含む不織布である＜１＞に記載のリチウムイオン二次電池。

[0008] ＜３＞

前記イオン性液体のアニオン成分が、Ｎ（$C_4F_9SO_2$）$_2^-$、$CF_3SO_3^-$、Ｎ（SO_2F）$_2^-$、Ｎ（SO_2CF_3）$_2^-$、及びＮ（$SO_2CF_2CF_3$）$_2^-$からなる群より選択される少なくとも一種を含む＜１＞又は＜２＞に記載のリチウムイオン二次電池。

[0009] ＜４＞

前記イオン性液体のカチオン成分が、鎖状四級アンモニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、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一種を含む＜１＞～＜３＞のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池。

[0010] ＜５＞

前記正極合剤又は前記負極合剤は、レーザー回折法によって求められるメジアン径が０．３μｍ～３０μｍの活物質を含む＜１＞～＜４＞のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、電解液としてイオン性液体を用いても、大電流特性に優れるリチウムイオン二次電池を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明のリチウムイオン二次電池について詳細に説明する。

なお、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。また、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。また、正極とは、充電時にリチウムイオンを放出（脱離）し、放電時にリチウムイオン吸蔵（挿入）する側とし、負極とは、充電時にリチウムイオンを吸蔵（挿入）し、放電時にリチウムイオン放出（脱離）する側とする。

[0013] 本発明のリチウムイオン二次電池は、正極と、負極と、セパレータと、イオン性液体及びリチウム塩を含む電解液とを有する。

そして、発明者らは、鋭意検討の結果、セパレータの空孔率を８０％～９８％とし、かつ下記（１）及び（２）の少なくとも一方の条件を満たすことにより、電解液としてイオン性液体を用いても、大電流特性に優れるリチウムイオン二次電池を提供することができることを見出し、本発明を完成させ

るに至った。（１）正極は、第１集電体と第１集電体の少なくとも一方の面に付与された正極合剤とを有し、第１集電体の一方の面への正極合剤の付与量が１ｍｇ／ｃｍ^2～１０ｍｇ／ｃｍ^{2}であり、正極合剤の体積空隙率が２０体積％～４５体積％である。（２）負極は、第２集電体と第２集電体の少なくとも一方の面に付与された負極合剤とを有し、第２集電体の一方の面への負極合剤の付与量が１ｍｇ／ｃｍ^2～１０ｍｇ／ｃｍ^{2}であり、負極合剤の体積空隙率が２０体積％～４５体積％である。

[0014] 以下、本発明のリチウムイオン二次電池を構成する各要素について説明する。

[0015] －正極－

条件（１）を満たす正極について説明する。

正極は、第１集電体と、第１集電体の少なくとも一方の面に付与された正極合剤とを有する。具体的には、正極としては、例えば、第１集電体の少なくとも一方の面に、正極合剤を塗工した後、乾燥し、プレスして形成した正極板が用いられる。

[0016] 第１集電体（正極集電体とも称する）の材質には、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属、及びそれらの合金が用いられる。これらの中でも、第１集電体の材質は、重量エネルギー密度の観点から、軽量であるアルミニウム及びその合金が好ましい。

[0017] 正極合剤は、正極活物質を含む。正極合剤は、更に、導電剤、結着剤等を含んでもよい。

[0018] 正極活物質としては、リチウム遷移金属化合物等が用いられる。

リチウム遷移金属化合物としては、リチウム遷移金属酸化物、リチウム遷移金属リン酸塩等が挙げられる。

[0019] リチウム遷移金属酸化物としては、化学式ＬｉＭＯ$_2$（Ｍは少なくとも１種の遷移金属である）で表されるリチウム遷移金属酸化物が用いられる。

リチウム遷移金属酸化物としては、リチウム遷移金属酸化物の１種である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種又は２種以上の他の遷移金属で置換したリチウム遷移金属酸化物も用いられる。

リチウム遷移金属酸化物としては、リチウム遷移金属酸化物の遷移金属の一部をＭｇ、ＡＩ等の金属元素（典型元素）で置換したものも用いられる。なお、本発明においては、リチウム遷移金属酸化物の遷移金属の一部を金属元素（典型元素）で置換されたものもリチウム遷移金属酸化物に含まれる。

リチウム遷移金属酸化物の具体例としては、$Li(Co_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3})O_2$、$LiNi_{1/2}Mn_{1/2}O_2$、$LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$等が挙げられる。

[0020] リチウム遷移金属リン酸塩としては、$LiFePO_4$、$LiMnPO_4$、$LiMn_XM_{1-X}PO_4$（０．３≦ｘ≦１、Ｍ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）等が挙げられる。

[0021] 正極活物質は、レーザー回折法によって求められるメジアン径が０．３μｍ～３０μｍの範囲であるものが好ましく、０．５μｍ～２５μｍの範囲のものがより好ましく、０．５μｍ～１０μｍの範囲のものが更に好ましい。正極活物質としてメジアン径が０．３μｍ～３０μｍの範囲のものを用いることで、反応比表面積を増加させ、内部抵抗を低減させて、大電流特性の低下をより抑制できる。

[0022] ここで、正極活物質のメジアン径とは、以下の方法により求められる値をいう。

純水中に１質量％となるように正極活物質を投入し、超音波で１５分間分散し、その後、レーザー回折法により体積基準の累積分布が５０％となる粒子径を測定する。そして、この粒子径を正極活物質のメジアン径とする。

[0023] 正極合剤の導電剤としては、公知の導電剤が用いられる。具体的には、正極合剤の導電剤としては、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が用いられる。ただし、これらの材料に限定されない。

[0024] 正極合剤の結着剤としては、公知の結着剤が用いられる。具体的には、正

極合剤の結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、スチレンーブタジエンゴム、イソプレンゴム、アクリルゴム等が用いられる。ただし、これらの材料に限定されない。本発明では、正極の結着剤は、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。

[0025] 正極合剤は、第１集電体の一方の面に付与するとき、分散媒に分散させてスラリー状とすることがよい。分散媒としては、公知の分散媒を適宜選択して使用することができる。本発明では、分散媒は、Ｎ－メチル－２－ピロリドン等の有機溶剤が好ましい。

[0026] 正極合剤における正極活物質、導電剤及び結着剤の混合比は、例えば、正極活物質を１とした場合、質量比（正極活物質：導電剤：結着剤）で１：０．０５～０．２０：０．０２～０．１０とすることができる。ただし、この範囲に限定されない。

[0027] 正極合剤の付与量（第１集電体の一方の面への正極合剤の付与量：塗工量とも称する）は、１ｍｇ／ｃｍ^2～１０ｍｇ／ｃｍ^{2}であり、１ｍｇ／ｃｍ^2～７．５ｍｇ／ｃｍ^{2}が好ましく、１ｍｇ／ｃｍ^2～５．５ｍｇ／ｃｍ^{2}がより好ましい。正極合剤の付与量が１ｍｇ／ｃｍ^{2}以上の場合、プレスの際に正極合剤の厚みを均一化し易くなり、また、高エネルギー密度化が可能となるため有利である。正極合剤の付与量が１０ｍｇ／ｃｍ^{2}以下の場合、正極と負極と間の距離（イオン伝導拡散距離）が短くなるため有利である。

なお、正極合剤の付与量は、所定の面積に切り出した正極の質量から、第１集電体の質量を引くことで求めることができる。

[0028] 正極合剤の体積空隙率は、２０体積％～４５体積％であり、３０体積％～４５体積％が好ましく、３５体積％～４５体積％がより好ましい。正極合剤の体積空隙率が２０体積％以上の場合、イオン性液体の含浸性が向上するため有利である。正極合剤の体積空隙率が４５体積％以下の場合、正極集電体と合剤間の密着性が向上するため有利である。また、正極合剤の体積空隙率が４５体積％以下の場合、導電剤の電子ネットワークが形成され、電子抵抗を低減することができるため有利である。

[0029] 正極合剤の体積空隙率は、正極合剤に使用した材料の配合比、各材料の真比重、正極合剤の厚み、正極合剤の面積、正極合剤の密度等から計算される。具体的には、例えば、正極合剤の体積空隙率は、正極合剤が正極活物質、導電剤及び結着剤を含む場合、以下の式から算出することができる。

式： 正極合剤の体積空隙率（体積%）＝[１－｛（ｉ）＋（ii）＋（iii）／（正極合剤の幅×長さ×厚さ）｝] ×１００

[0030] ここで、（ｉ）は正極合剤中に占める正極活物質の体積を表し、（ii）は正極合剤中に占める導電剤の体積を表し、（iii）は正極合剤中に占める結着剤の体積を表す。（ｉ）、（ii）、及び（iii）は、各々、下記式から算出できる。

式： （ｉ）＝（正極合剤の全質量×正極活物質の正極合剤中に占める質量の割合）／正極活物質の真比重

式： （ii）＝（正極合剤の全質量×導電剤の正極合剤中に占める質量の割合）／導電剤の真比重

式： （iii）＝（正極合剤の全質量×結着剤の正極合剤中に占める質量の割合）／結着剤の真比重

なお、真比重は、ＪＩＳ Ｋ ００６１（２００１年）に記載の化学製品の密度及び比重測定方法により測定することができる。

[0031] 正極合剤の厚み（塗工厚とも称する）は、２０μｍ～８０μｍが好ましく、２０μｍ～５０μｍがより好ましい。正極合剤の厚みが２０μｍ以上の場合、プレスの際に正極合剤の厚みを均一化し易くなり、充放電に伴う正極内のLi^+濃度分布が発生しにくくなるため有利である。正極合剤の厚みが８０μｍ以下の場合、正極合剤内の空隙中におけるイオン性液体の導電性低下を抑制できるため有利である。

[0032] なお、正極は、負極が条件（２）を満たす場合、条件（１）を満たす必要はなく、例えば、正極活物質として金属リチウムを用いる周知の構成であればよい。ただし、電解液としてイオン性液体を用いたリチウムイオン二次電池において、大電流特性を高める点から、正極は、負極が条件（２）を満た

す場合でも、条件（１）を満たすことが好ましい。

[0033] －負極－

条件（２）を満たす負極について説明する。

負極は、第２集電体と、第２集電体の少なくとも一方の面に付与された負極合剤とを有する。具体的には、負極としては、例えば、第２集電体の少なくとも一方の面に、負極合剤を塗工した後、乾燥し、プレスして形成した負極板が用いられる。

[0034] 第２集電体（負極集電体とも称する）の材質には、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス等の金属、それらの合金などが用いられる。これらの中でも、第２集電体の材質は、重量エネルギー密度の観点では、軽量であるアルミニウム及びその合金が好ましい。また、第２集電体の材質は、薄膜に加工しやすいこと、及びコストの観点では、銅が好ましい。

[0035] 負極合剤は、負極活物質を含む。負極合剤は、更に、導電剤、結着剤等を含んでもよい。

[0036] 負極活物質としては、（１）チタン酸リチウム（$Li_4Ti_5O_{12}$）、（２）黒鉛、非晶質炭素等の炭素材料、（３）スズ、シリコン等を含む金属材料、（４）金属リチウムなどが挙げられる。

安全性、サイクル特性及び低温特性の観点からは、負極活物質としてチタン酸リチウムを用いることが好ましい。

[0037] 負極活物質は、レーザー回折法によって求められるメジアン径が０．１μｍ～５０μｍの範囲であるものが好ましく、０．３μｍ～３０μｍの範囲のものがより好ましく、０．３μｍ～２０μｍの範囲のものが更に好ましい。負極活物質としてメジアン径が０．１μｍ～５０μｍの範囲（特に０．３μｍ～３０μｍの範囲）のものを用いることで、反応比表面積を増加させ、内部抵抗を低減させて、大電流特性の低下をより抑制できる。

ここで、負極活物質のメジアン径とは、正極活物質と同様の方法で測定したメジアン径である。

[0038] 負極合剤の導電剤には、公知の導電剤を用いることができ、その具体例及

び好ましい材料は正極合剤に用いられる導電剤と同様である。

負極合剤の結着剤には、公知の結着剤を用いることができ、その具体例及び好ましい材料は正極合剤に用いられる結着剤と同様である。

[0039] 負極合剤は、第２集電体の一方の面に付与するとき、分散媒に分散させてスラリー状とすることがよい。分散媒の具体例及び好ましい材料は正極合剤に用いられる分散媒と同様である。

[0040] 負極合剤における負極活物質、導電剤及び結着剤の混合比は、例えば、負極活物質を１とした場合、質量比（負極活物質：導電剤：結着剤）で１：０．０１～０．２０：０．０２～０．１０とすることができる。ただし、この範囲に限定されない。

[0041] 負極合剤の付与量（第２集電体の一方の面への正極合剤の付与量：塗工量とも称する）は、１ｍｇ／ｃｍ^2～１０ｍｇ／ｃｍ^{2}であり、１ｍｇ／ｃｍ^2～８ｍｇ／ｃｍ^{2}が好ましく、１ｍｇ／ｃｍ^2～７ｍｇ／ｃｍ^{2}がより好ましい。負極合剤の付与量が１ｍｇ／ｃｍ^{2}以上の場合、プレスの際に正極合剤の厚みを均一化し易くなり、また、高エネルギー密度化が可能となるため有利である。負極合剤の付与量が１０ｍｇ／ｃｍ^{2}以下の場合、正極と負極と間の距離（イオン伝導拡散距離）が短くなるため有利である。

なお、負極合剤の付与量は、所定の面積に切り出した負極の質量から、第２集電体の質量を引くことで求めることができる。

[0042] 負極合剤の体積空隙率は、２０体積％～４５体積％であり、３０体積％～４５体積％が好ましく、３５体積％～４５体積％がより好ましい。これは、正極合剤と同様の理由のためである。

[0043] 負極合剤の体積空隙率は、負極合剤に使用した材料の配合比、各材料の真比重、負極合剤の厚み、負極合剤の面積、負極合剤の密度等から計算される。具体的には、例えば、負極合剤の体積空隙率は、負極合剤が負極活物質、導電剤及び結着剤を含む場合、以下の式から算出することができる。

式：負極合剤の体積空隙率（体積％）＝[１－｛（ｉ）＋（ii）＋（iii）／（負極合剤の幅×長さ×厚さ）｝]×１００

[0044] ここで、（ｉ）は負極合剤中に占める活物質の体積を表し、（ii）は負極合剤中に占める導電剤の体積を表し、（iii）は負極合剤中に占める結着剤の体積を表す。（ｉ）、（ii）、及び（iii）は、各々、下記式から算出できる。

式： （ｉ）＝（負極合剤の全質量×負極活物質の負極合剤中に占める質量の割合）／負極活物質の真比重

式： （ii）＝（負極合剤の全質量×導電剤の負極合剤中に占める質量の割合）／導電剤の真比重

式： （iii）＝（負極合剤の全質量×結着剤の負極合剤中に占める質量の割合）／結着剤の真比重

なお、真比重は、ＪＩＳ Ｋ ００６１（２００１年）に記載の化学製品の密度及び比重測定方法により測定することができる。

[0045] 負極合剤の厚み（塗工厚とも称する）は、２０μｍ～８０μｍが好ましく、２０μｍ～５０μｍがより好ましい。これは正極と同様の理由のためである。

[0046] なお、負極は、正極が条件（１）を満たす場合、条件（２）を満たす必要はなく、例えば、負極活物質として金属リチウムを用いる周知の構成であればよい。ただし、電解液としてイオン性液体を用いたリチウムイオン二次電池において、大電流特性を高める点から、負極は、正極が条件（１）を満たす場合でも、条件（２）を満たすことが好ましい。

[0047] －セパレーター－

セパレータの材質及び形状については、特に限定されない。ただし、セパレータの材料としては、電解液に対して安定であり、保液性に優れた材料を用いることが好ましい。具体的には、セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等を含むポリオレフィン多孔質膜；ポリオレフィン繊維（ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維等）、ガラス繊維、セルロース繊維、ポリイミド繊維等を含む不織布；などを用いるのが好ましい。これらの中でも、電解液に対して安定であり、保液性に優れる点から、セパレータとして

は、不織布が好ましく、ポリオレフィン繊維、ガラス繊維、セルロース繊維、及びポリイミド繊維からなる群より選択される少なくとも一種を含む不織布がより好ましい。

[0048] セパレータは、ガラス繊維、及び樹脂を含む多孔質基体であることが更に好ましい。

[0049] ＜ガラス繊維＞

ガラス繊維は、アルカリガラスであっても、無アルカリガラスであってもよい。ガラス繊維の繊維径に特に制限はなく、数平均繊維径は０．５μｍ～５．０μｍであることが好ましく、０．５μｍ～４．０μｍであることがより好ましく、０．５μｍ～２．０μｍであることが更に好ましい。ガラス繊維の繊維径が０．５μｍ以上であると均一な細孔径にし易くなる傾向にある。また、ガラス繊維の繊維径が５．０μｍ以下であると、充分に薄い（例えば、５０μｍ以下）電気化学セパレータを製造し易くなり、また後述する抄造時に良好な抄造性を得易い傾向にある。

[0050] また、ガラス繊維の繊維長に特に制限はなく、数平均繊維長は１．０μｍ～３０ｍｍであることが好ましく、１００μｍ～２０ｍｍであることがより好ましく、５００μｍ～１０ｍｍであることが更に好ましい。ガラス繊維の繊維長が１．０μｍ以上であると均一な細孔径にし易くなる傾向にある。また、ガラス繊維の繊維長が３０ｍｍ以下であると、充分に高い強度（例えば、５ＭＰａ以上）を有する電気化学セパレータを製造し易くなり、抄造時に良好な抄造性を得易い傾向にある。

[0051] なお、繊維の数平均繊維径及び数平均繊維長は、例えば、動的画像解析法、レーザースキャン法（例えば、ＪＩＳ　Ｌ１０８１に準拠）、走査型電子顕微鏡等による直接観察により求めることができる。具体的には、これらの方法を用いて５０本程度の繊維を観察し、その平均値をとることで、上記繊維径及び繊維長を求めることができる。

[0052] ＜樹脂＞

樹脂としては、無機材料の結着剤として作用する化合物であれば特に制限

はなく、融点が１００℃～３００℃である樹脂が好ましく、融点が１００℃～１８０℃である樹脂がより好ましく、融点が１００℃～１６０℃である樹脂が更に好ましい。樹脂の融点が１００℃以上であると、短絡時のシャットダウン性を得易い傾向がある。また、樹脂の融点が３００℃以下であると、製造工程（乾燥）を簡略にできる傾向がある。ここで、融点とは、ＪＩＳ－Ｋ７１２１に基づき測定される値である。

[0053] このような樹脂としては、有機繊維、ポリマー粒子等が挙げられる。

有機繊維としては、天然繊維、再生繊維、合成繊維等を例示することができる。有機繊維としては、例えばアラミド繊維、ポリアミド繊維、ポリエステル繊維、ポリウレタン繊維、ポリアクリル繊維、ポリエチレン繊維及びポリプロピレン繊維からなる群より選ばれる少なくとも一種を用いることが好ましい。これらの有機繊維は単独で用いてもよいし、二種以上を混合して使用してもよい。

[0054] ポリマー粒子としては、ポリオレフィン粒子、ポリブチルアクリレート粒子、架橋ポリメチルメタクリレート粒子、ポリテトラフルオロエチレン粒子、ベンゾグアナミン粒子、架橋ポリウレタン粒子、架橋ポリスチレン粒子及びメラミン粒子からなる群より選ばれる少なくとも一種を用いることが好ましい。これらのポリマー粒子は単独で用いてもよいし、二種以上を混合して使用してもよい。

[0055] ＜ガラス繊維とは異なる無機フィラー＞

多孔質基体は、ガラス繊維とは異なる無機フィラー（以下、単に「無機フィラー」という）を含んでいてもよい。無機フィラーはガラス繊維と樹脂との結着助剤として機能させることができる。また、無機フィラー自身がセパレータの耐熱性を高めたり、非水電解液中の不純物（フッ化水素ガス、重金属イオン等）をトラップしたり、孔径を微細化することもできる。

[0056] 無機フィラーとしては、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、酸化ケイ素等の電気絶縁性材料からなるフィラー；カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等からなるフィラーなどが挙げられる。これらのフィラーは

、単独で用いてもよいし、２種以上を混合して用いてもよい。上記金属酸化物としては、Al_2O_3、SiO_2（ただし、繊維状のものを除く）、セピオライト、アタパルジャイト、ワラストナイト、モンモリロナイト、雲母、ＺｎＯ、TiO_2、$BaTiO_3$、ZrO_2、ゼオライト、イモゴライト等が挙げられる。これらの中でも、セピオライトフィラーを好適に用いることができる。セピオライトフィラーを用いることで、電池作動時に電解液中に発生するフッ化水素をトラップすることができる。

なお、セピオライトは、含水マグネシウム珪酸塩を主成分とする粘土鉱物であり、一般的に以下の化学式（ｘ）で表される。

$$Mg_8Si_2O_{30}(OH_2)_4(OH)_4\cdot 6\sim 8H_2O \quad \cdots (x)$$

[0057] 無機フィラーの形状に特に制限はなく、無機フィラーは、例えば、破砕フィラー（無定型フィラー）、鱗片状フィラー（板状フィラー）、繊維状フィラー（針状フィラー）、及び球形フィラーのいずれであってもよい。無機フィラーは、セパレータ強度をより向上する観点から、繊維状フィラーが好ましい。

[0058] 繊維状フィラーを用いる場合、繊維状フィラーの数平均繊維径は０．０１μｍ～１．０μｍであることが好ましく、０．０１μｍ～０．５μｍであることがより好ましく、０．０１μｍ～０．１μｍであることが更に好ましい。繊維状フィラーの繊維径が０．０１μｍ以上であると均一な細孔径にし易くなる傾向にある。また、繊維状フィラーの繊維径が１．０μｍ以下であると、充分に薄い（例えば、５０μｍ以下）電気化学セパレータを製造し易くなる傾向にある。また、繊維状フィラーの数平均繊維長は０．１μｍ～５００μｍであることが好ましく、０．１μｍ～３００μｍであることがより好ましく、０．１μｍ～１００μｍであることが更に好ましい。繊維状フィラーの繊維長が０．１μｍ以上であると均一な細孔径にし易くなる傾向にある。また、繊維状フィラーの繊維長が５００μｍ以下であると、充分に薄い（例えば、５０μｍ以下）電気化学セパレータを製造し易くなる傾向にある。

[0059] ＜パルプ＞

多孔質基体は、更に微細化したパルプを含んでいてもよい。必要に応じ用いられるパルプとしては、木材パルプ、非木材パルプ、機械パルプ、及び化学パルプのいずれであってもよい。ただし、セパレータ強度をより良好にするために、パルプの叩解度（ＣＳＦ値）は、３００（「ＣＳＦ－３００ｍｌ」とも表記する）以下であることが好ましく、１５０以下であることがより好ましい。なお、パルプの叩解度の下限値は、０であることが好ましい。

[0060] ＜セパレータの各種物性＞

セパレータの透気度（ガーレー値）は、０．１秒／１００ｍｌ～１０秒／１００ｍｌであることが好ましい。透気度が０．１秒／１００ｍｌ以上であると、イオン伝導度を上げ易くすることができる。透気度が１０秒／１００ｍｌ以下であると、短絡不良をより低減することができる。このような観点から、セパレータの透気度は０．１秒／１００ｍｌ～５秒／１００ｍｌであることがより好ましい。なお、セパレータの透気度はＪＩＳ　Ｐ８１４２（２００５）に準拠して測定することができる。

[0061] また、セパレータの細孔径は、０．０１μｍ～２０μｍであることが好ましい。細孔径が０．０１μｍ以上であると、イオン伝導度を上げ易くすることができる。細孔径が２０μｍ以下であると、短絡不良を抑制することができる。このような観点から、セパレータの細孔径は、０．０１μｍ～１μｍであることがより好ましい。なお、セパレータの細孔径は、水銀圧入法、バブルポイント法（ＪＩＳ　Ｋ　３８３２（１９９０））等により測定することができる。

[0062] また、セパレータの空孔率は、８０％～９８％である。空孔率が８０％～９８％のセパレータを用いると、電解液としてイオン性液体を用いたリチウムイオン二次電池においてイオン導電性に優れ、大電流特性が向上する。このような観点から、セパレータの空隙率は、８５％～９８％が好ましく、９０～９８％がより好ましい。

[0063] また、セパレータの全細孔容積は、レート特性の観点から、２ｍｌ／ｇ以上が好ましい。セパレータの全細孔容積の上限は、特に限定されず、実用的

な観点から１０ｍｌ／ｇであることが好ましい。セパレータの全細孔容積は、レート特性の観点から、３ｍｌ／ｇ～１０ｍｌ／ｇがより好ましく、５ｍｌ／ｇ～１０ｍｌ／ｇが更に好ましい。

[0064] なお、セパレータの空孔率及び全細孔容積は、水銀ポロシメーター測定から得られる値である。水銀ポロシメーター測定の条件は以下に示すとおりである。・装置：島津製作所製　オートポアＩＶ　９５００・水銀圧入圧：０．５１ｐｓｉａ・各測定圧力での圧力保持時間：　１０ｓ・試料と水銀との接触角：　１４０°・水銀の表面張力：　４８５ｄｙｎｅｓ／ｃｍ・水銀の密度：　１３．５３３５ｇ／ｍＬ

[0065] また、セパレータの透気度は、レート特性の観点から、１０ｓ／１００ｍｌ以下が好ましい。セパレータの透気度の下限は、特に限定されず、実用的な観点から０．１ｓ／１００ｍｌであることが好ましい。セパレータの透気度は、レート特性の観点から、０．１ｓ／１００ｍｌ～１０ｓ／１００ｍｌがより好ましく、０．１ｓ／１００ｍｌ～５ｓ／１００ｍｌが更に好ましい。

[0066] なお、セパレータの透気度は、ガーレー試験機法から得られる値である。ガーレー試験機法の測定条件は、例えば、以下に示すとおりである。Ｂ型ガーレーデンソメーター（安田精機製作所製）を使用し、ＪＩＳ－Ｐ８１１７（１９９８）に規定された方法に従って測定する。セパレータを直径２８．６ｍｍ、面積６４５ｍｍ^{2}の円孔に締め付け、内筒（内筒重量５６７ｇ）により、筒内の空気を試験円孔部から筒外へ通過させ、空気１００ｍＬが通過する時間を測定することで透気度とする。

[0067] セパレータは、特にリチウムイオン二次電池用に好適に用いられるため、その厚みは５０μｍ以下であることが好ましく、３０μｍ以下であることがより好ましく、２０μｍ以下であることが更に好ましい。なお、厚みの下限としては、耐熱性、強度、電池特性等を充分に確保する観点から、１０μｍ以上であることが好ましい。

[0068] －電解液－

電解液は、非水電解液であり、イオン性液体、及びリチウム塩を含む。具体的には、例えば、電解液は、－２０℃以上で液体の性質を示すイオン性液体にリチウム塩を溶解したものを用いることが好ましい。

[0069] 電解液は、カーボネート構造を有する化合物を含んでもよい。カーボネート構造を有する化合物を含む場合、初回充電時に前記カーボネート構造を有する化合物の還元分解電位まで充電電圧を下げることによって、負極合剤上にカーボネート構造に由来する被膜を形成できる。カーボネート化合物としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート等が挙げられる。カーボネート化合物としてビニレンカーボネートを用いることが、充電電圧を大きくすることなく負極上にカーボネート構造に由来する被膜を形成できる観点からより好ましい。

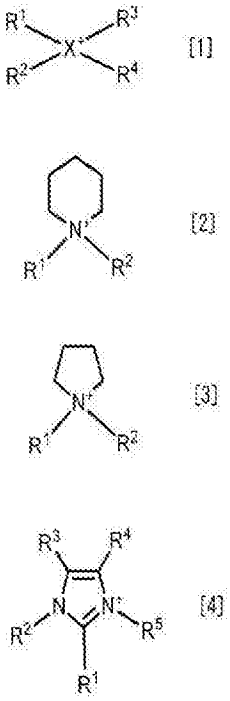
カーボネート構造を有する化合物を含む場合の含有率は、０．１質量％～１０質量％が好ましく、０．２質量％～５質量％がより好ましく、０．５質量％～３質量％が更に好ましい。

[0070] イオン性液体のカチオン成分は、特に限定されるものではなく、鎖状四級アンモニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、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種であることが好ましい。

[0071] 鎖状四級アンモニウムカチオンとしては、例えば、下記一般式［１］で表される鎖状の四級アンモニウムカチオン（Ｘは窒素原子又はリン原子である）が挙げられる。ピペリジニウムカチオンとしては、例えば、下記一般式［２］で表される窒素を含有する六員環環状化合物であるピペリジニウムカチオンが挙げられる。ピロリジニウムカチオンとしては、例えば、一般式［３］で表される五員環環状化合物であるピロリジニウムカチオンが挙げられる。イミダゾリウムカチオンとしては、例えば、一般式［４］で示されるイミダゾリウムカチオンが挙げられる。

[0072]

[化1]



[0073] ここで、一般式［１］～［３］のＲ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]及びＲ[4]は、各々独立に、炭素数が１～２０のアルキル基、又はＲ[6]－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_n$－で表されるアルコキシアルキル基（Ｒ[6]はメチル基又はエチル基を示し、ｎは１～４の整数を表す）である。ただし、一般式［１］の場合、アルキル基は鎖状アルキル基であり、アルコキシアルキル基は鎖状アルコキシアルキル基である。一般式［４］のＲ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｒ[4]及びＲ[5]は、各々独立に、炭素数が１～２０のアルキル基、Ｒ[6]－Ｏ－（ＣＨ$_2$）$_n$－で表されるアルコキシアルキル基（Ｒ[6]はメチル基又はエチル基を示し、ｎは１～４の整数を表す）、又は水素原子である。

[0074] イオン性液体のアニオン成分は、特に限定されるものではなく、Ｃｌ$^-$、Ｂｒ$^-$、Ｉ$^-$等のハロゲンのアニオン、ＢＦ$_4$$^-$、Ｎ（ＳＯ$_2$Ｆ）$_2$$^-$等の無機アニオン、Ｂ（Ｃ$_6$Ｈ$_5$）$_4$$^-$、ＣＨ$_3$ＳＯ$_3$$^-$、ＣＦ$_3$ＳＯ$_3$$^-$、Ｎ（Ｃ$_4$Ｆ$_9$ＳＯ$_2$）$_2$$^-$、Ｎ（ＳＯ$_2$ＣＦ$_3$）$_2$$^-$、Ｎ（ＳＯ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_3$）$_2$$^-$等の有機アニオンなどが挙げられる。

これらの中でも、イオン性液体のアニオン成分としては、Ｂ（Ｃ$_6$Ｈ$_5$）$_4$$^-$

、$CH_3SO_3^-$、$N(C_4F_9SO_2)_2^-$、$CF_3SO_3^-$、$N(SO_2F)_2^-$、$N(SO_2CF_3)_2^-$及び$N(SO_2CF_2CF_3)_2^-$からなる群より選択される少なくとも１種を含むことが好ましく、$N(C_4F_9SO_2)_2^-$、$CF_3SO_3^-$、$N(SO_2F)_2^-$、$N(SO_2CF_3)_2^-$、及び$N(SO_2CF_2CF_3)_2^-$からなる群より選択される少なくとも一種を含むことがより好ましく、$N(SO_2F)_2^-$を含むことが更に好ましい。

アニオン成分として、$N(C_4F_9SO_2)_2^-$、$CF_3SO_3^-$、$N(SO_2F)_2^-$、$N(SO_2CF_3)_2^-$、及び$N(SO_2CF_2CF_3)_2^-$からなる群より選択される少なくとも一種を含むイオン性液体、特に$N(SO_2F)_2^-$を含むイオン性液体は比較的低粘度であるため、これを用いることで、充放電特性がより向上する。

[0075] イオン性液体において、アニオン成分とカチオン成分との好ましい組合せとしては、Ｎ－メチル－Ｎ－プロピルピロリジニウムとビス(フルオロスルホニル)イミド（$N(SO_2F)_2^-$）との組合せ、Ｎ－メチル－Ｎ－プロピルピロリジニウムとビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド（$N(SO_2CF_3)_2^-$）との組合せ等が挙げられる。

[0076] イオン性液体は、１種を単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0077] リチウム塩としては、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiB(C_6H_5)_4$、$LiCH_3SO_3$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(SO_2F)_2$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、及び$LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$からなる群より選択される少なくとも１種が挙げられる。ただし、これらの材料に限定されない。

[0078] リチウム塩の濃度は、イオン性液体に対して０．５ｍｏｌ／Ｌ～１．５ｍｏｌ／Ｌであることが好ましく、０．７ｍｏｌ／Ｌ～１．３ｍｏｌ／Ｌであることがより好ましく、０．８ｍｏｌ／Ｌ～１．２ｍｏｌ／Ｌであることが更に好ましい。リチウム塩の濃度を０．５ｍｏｌ／Ｌ～１．５ｍｏｌ／Ｌとすることで、充放電特性をより向上することができる。

[0079] 正極、負極、セパレータ及び電解液を有する本発明のリチウムイオン二次

電池の製造方法は、特に限定されず、公知の方法を使用することができる。また、リチウムイオン二次電池の形状については特に限定されず、積層タイプ、捲回タイプ等が使用可能である。

実施例

[0080] 以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

[0081] ［実施例１］

正極活物質として、レーザー回折法により測定されたメジアン径が０．６μｍのリン酸鉄リチウム（ＬｉＦｅＰＯ$_4$）：　８５質量％に、導電剤としてアセチレンブラック（商品名：ＨＳ－１００、電気化学工業社）：　１０質量％、及び結着剤としてポリフッ化ビニリデン：　５質量％を加えて混合して、正極合剤を調製した。正極合剤を分散媒としてのＮ－メチル－２－ピロリドンに分散し、スラリー状としたものを厚さ２０μｍのアルミニウム箔上に、分散媒の乾燥後の塗工量が４．２５ｍｇ／ｃｍ^{2}になるように塗工して１２０℃で１時間乾燥した。乾燥後、プレスすることにより、正極合剤の密度が１．７ｇ/ｍｌ、正極合剤の塗工厚が２５μｍ、正極合剤の体積空隙率が４３体積％の正極を作製した。なお、正極合剤の密度は、式：正極合剤の密度＝（正極の質量－集電体［アルミニウム箔］の質量）／（正極合剤の厚み×正極合剤の面積）、から算出した。

正極は３．０ｃｍ×３．５ｃｍの長方形に切り出し、２．５ｃｍ×２．５ｃｍの正極合剤を残して、正極合剤をアルミ箔から削り取った。正極合剤を削り取った後のアルミニウム箔に、アルミニウムタブをスポット溶接で接続した。

[0082] 負極活物質として、レーザー回折法により測定されたメジアン径が７．０μｍのチタン酸リチウム（Ｌｉ$_4$Ｔｉ$_5$Ｏ$_{12}$）：　８５質量％に、導電剤としてアセチレンブラック（商品名：ＨＳ－１００、電気化学工業社）：　１０質量％、及び結着剤としてポリフッ化ビニリデン：　５質量％を加えて混合して、負極合剤を調製した。負極合剤を分散媒としてのＮ－メチル－２－ピ

ロリドンに分散し、スラリー状としたものを厚さ２０μｍのアルミニウム箔上に、分散媒の乾燥後の塗工量が４．９５ｍｇ／ｃｍ^{2}になるように塗工し、１２０℃で１時間乾燥した。乾燥後、プレスすることにより、負極合剤の密度１．６ｇ/ｍｌ、負極合剤の塗工厚３３μｍ、負極合剤の体積空隙率が４４体積%の負極を作製した。なお、負極合剤の密度は、式：負極合剤の密度＝（負極の質量－集電体［アルミニウム箔］の質量）／（負極合剤の厚み／負極合剤の面積）、から算出した。

負極は２．５ｃｍ×３．０ｃｍの長方形に切り出し、２．０ｃｍ×２．０ｃｍの負極合剤を残して、負極合剤をアルミ箔から削り取った。負極合剤を削り取った後のアルミニウム箔に、アルミニウムタブをスポット溶接で接続した。

[0083] 電解液として、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（以下、ＬｉＦＳＩ）を溶質（リチウム塩）として用い、イオン性液体としての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（Ｐｙ１３ＦＳＩ）に１ｍｏｌ／Ｌの割合で溶解したものを用いた。

[0084] これらの正極と負極を、セパレータとして表１に記載のガラス繊維不織布Ａ（ＧＥヘルスケア　ジャパン社、型番：ＧＦ/Ａ）を介してアルミラミネート袋に挿入し、一部の開口部を残して熱溶着により封止した。未封止の開口部より電解液を注液し、アルミラミネート袋内を真空にした後、未封止の開口部を熱溶着により封止し、ラミネートセルとした。

[0085] ［実施例２］

セパレータとして、表１に記載のガラス繊維不織布Ｂ（日本板硝子社）を用いたこと以外は実施例１と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0086] ［実施例３］

正極活物質として、レーザー回折法により測定されたメジアン径が９．６μｍのニッケルマンガン酸リチウム（$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$）：　８５質量%に、導電剤としてアセチレンブラック（商品名：ＨＳ－１００、電気化

学工業社）：　１０質量％、及び結着剤としてポリフッ化ビニリデン：　５質量％を加えて混合して、正極合剤を調製した。正極合剤を分散媒としてのＮ－メチル－２－ピロリドンに分散し、スラリー状としたものを厚さ２０μｍのアルミニウム箔上に、分散媒の乾燥後の塗工量が５．１０ｍｇ／ｃｍ^{2}になるように塗工して１２０℃で１時間乾燥した。乾燥後、プレスすることにより、正極合剤の密度が１．９ｇ/ｍｌ、正極合剤の塗工厚が２７μｍ、正極合剤の体積空隙率が４３体積％の正極を作製した。

[0087] 一方、負極活物質として、レーザー回折法により測定されたメジアン径が１．２μｍのチタン酸リチウム（$Li_4Ti_5O_{12}$）：　８５質量％に、導電剤としてアセチレンブラック（商品名：ＨＳ－１００、電気化学工業社）：　１０質量％、及び結着剤としてポリフッ化ビニリデン：　５質量％を加えて混合して、負極合剤を調製した。負極合剤を分散媒としてのＮ－メチル－２－ピロリドンに分散し、スラリー状としたものを厚さ２０μｍのアルミニウム箔上に、分散媒の乾燥後の塗工量が２．７０ｍｇ／ｃｍ^{2}になるように塗工し、１２０℃で１時間乾燥した。乾燥後、プレスすることにより、負極合剤の密度１．８ｇ/ｍｌ、負極合剤の塗工厚１７μｍ、負極合剤の体積空隙率が４４体積％の負極を作製した。

[0088] そして、上記作製した正極及び負極と共に、セパレータとして、表１に記載のガラス繊維不織布Ｂ（日本板硝子社）を用いたこと以外は実施例１と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0089] ［実施例４］

セパレータとして、表１に記載のガラス繊維不織布Ｃ（日本板硝子社）を用いたこと以外は実施例３と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0090] ［比較例１］

セパレータとして、表１に記載のセルロース繊維不織布を用いたこと以外は実施例１と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0091] ［比較例２］

セパレータとして、表１に記載のポリイミド繊維不織布を用いたこと以外

は実施例１と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0092] ［比較例３］

セパレータとして、表１に記載のセルロース繊維不織布を用いたこと以外は実施例３と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0093] ［実施例５］

正極活物質として、レーザー回折法により測定されたメジアン径が５．０μｍのマンガン酸リチウム（$LiMn_2O_4$）：　８９質量％に、導電剤としてアセチレンブラック（商品名：ＨＳ－１００、電気化学工業社）：　６質量％、及び結着剤としてポリフッ化ビニリデン：　５質量％を加えて混合して、正極合剤を調製した。正極合剤を分散媒としてのＮ－メチル－２－ピロリドンに分散し、スラリー状としたものを厚さ２０μｍのアルミニウム箔上に、分散媒の乾燥後の塗工量が５．５０ｍｇ／ｃｍ^{2}になるように塗工し、１２０℃で１時間乾燥した。乾燥後、プレスすることにより、正極合剤の密度２．２ｇ/ｍｌ、正極合剤の塗工厚２５μｍ、正極合剤の体積空隙率３８体積％の正極を作製した。

正極は２．５ｃｍ×３．０ｃｍの長方形に切り出し、２．０ｃｍ×２．０ｃｍの正極合剤を残して、正極合剤をアルミニウム箔から削り取った。正極合剤を削り取った後のアルミ箔に、アルミニウムタブをスポット溶接で接続した。

[0094] 負極は、タブ溶接部を残して３．０ｃｍ×３．５ｃｍの長方形に切り出した銅メッシュにニッケルタブをスポット溶接で接続し、メッシュ上に金属リチウムを貼り付けたものを用いた。

[0095] 電解液として、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（以下、ＬｉＦＳＩ）を溶質（リチウム塩）として用い、イオン性液体としての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（Ｐｙ１３ＦＳＩ）に１ｍｏｌ／Ｌの割合で溶解したものを用いた。

[0096] これらの正極と負極を、ガラス繊維不織布Ａを介してアルミラミネート袋

に挿入し、一部の開口部を残して熱溶着により封止した。残した開口部より電解液を注液し、アルミラミネート袋内を真空にした後、残した開口部を熱溶着により封止し、ラミネートセルとした。

[0097] ［実施例６］

正極活物質として、レーザー回折法により測定されたメジアン径が１０．０μｍのマンガン酸リチウム（ＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$）を用いたこと以外は実施例５と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0098] ［実施例７］

正極活物質として、レーザー回折法により測定されたメジアン径が２５．０μｍのマンガン酸リチウム（ＬｉＭｎ$_2$Ｏ$_4$）を用いたこと以外は実施例５と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0099] ［実施例８］

正極合剤の塗工量を６．００ｍｇ／ｃｍ^{2}とし、正極合剤の密度を２．４ｇ/ｍｌとし、正極合剤の体積空隙率３２体積％としたこと以外は実施例５と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0100] ［実施例９］

正極合剤の塗工量を６．５０ｍｇ／ｃｍ^{2}とし、正極合剤の密度を２．６ｇ/ｍｌとし、正極合剤の体積空隙率２６体積％としたこと以外は実施例５と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0101] ［実施例１０］

正極合剤の塗工量を８．１４ｍｇ／ｃｍ^2、正極合剤の塗工厚を３７μｍとしたこと以外は実施例５と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0102] ［実施例１１］

正極合剤の塗工量を９．９０ｍｇ／ｃｍ^2、正極合剤の塗工厚を４５μｍとしたこと以外は実施例５と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0103] ［実施例１２］

正極活物質として、レーザー回折法により測定されたメジアン径が０．６μｍのリン酸鉄リチウム（ＬｉＦｅＰＯ$_4$）：　８５質量％に、導電剤として

アセチレンブラック（商品名：ＨＳ－１００、電気化学工業社）：　１０質量％、及び結着剤としてポリフッ化ビニリデン：　５質量％を加えて混合し、正極合剤を調製した。正極合剤を分散媒としてのＮ－メチル－２－ピロリドンに分散し、スラリー状としたものを厚さ２０μｍのアルミニウム箔上に、分散媒の乾燥後の塗工量が７．６５ｍｇ／ｃｍ^{2}になるように塗工し、１２０℃で１時間乾燥した。乾燥後、プレスすることにより、正極合剤の密度が１．７ｇ/ｍｌ、正極合剤の塗工厚が４５μｍ、正極合剤の体積空隙率が４３体積％の正極を作製したこと以外は実施例５と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0104] ［実施例１３］

正極合剤の塗工量を８．５５ｍｇ／ｃｍ^2、正極合剤の密度を１．９ｇ/ｍｌとし、正極合剤の体積空隙率を３６体積％としたこと以外は実施例１２と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0105] ［実施例１４］

正極活物質として、レーザー回折法により測定されたメジアン径が９．６μｍのニッケルマンガン酸リチウム（$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$）：　８５質量％に、導電剤としてアセチレンブラック（商品名：ＨＳ－１００、電気化学工業社）：　１０質量％、及び結着剤としてポリフッ化ビニリデン：　５質量％を加えて混合し、正極合剤を調製した。正極合剤を分散媒としてのＮ－メチル－２－ピロリドンに分散し、スラリー状としたものを厚さ２０μｍのアルミニウム箔上に、分散媒の乾燥後の塗工量が５．１０ｍｇ／ｃｍ^{2}になるように塗工し、１２０℃で１時間乾燥した。乾燥後、プレスすることにより、正極合剤の密度が１．９ｇ/ｍｌ、正極合剤の塗工厚が２７μｍ、正極合剤の体積空隙率が４３体積％の正極を作製したこと以外は実施例５と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0106] ［実施例１５］

正極は、タブ溶接部を残して３．０ｃｍ×３．５ｃｍの長方形に切り出した銅メッシュにニッケルタブをスポット溶接で接続し、メッシュ上に、金属

リチウムを貼り付けたものを用いた。

[0107] 負極活物質として、レーザー回折法により測定されたメジアン径が７．０μｍのチタン酸リチウム（$Li_4Ti_5O_{12}$）：　８５質量％に、導電剤としてアセチレンブラック（商品名：ＨＳ－１００、電気化学工業社）：　１０質量％、及び結着剤としてポリフッ化ビニリデン：　５質量％を加えて混合し、負極合剤を調製した。負極合剤を分散媒としてのＮ－メチル－２－ピロリドンに分散し、スラリー状としたものを厚さ２０μｍのアルミニウム箔上に、分散媒の乾燥後の塗工量が４．８０ｍｇ／ｃｍ^{2}になるように塗工し、１２０℃で１時間乾燥した。乾燥後、プレスすることにより、負極合剤の密度が１．６ｇ/ｍｌ、負極合剤の塗工厚が３３μｍ、負極合剤の体積空隙率が４４体積％の負極を作製した。

負極は２．５ｃｍ×３．０ｃｍの長方形に切り出し、２．０ｃｍ×２．０ｃｍの負極合剤を残して、負極合剤をアルミニウム箔から削り取った。負極合剤を削り取った後のアルミニウム箔に、アルミニウムタブをスポット溶接で接続した。

[0108] 電解液として、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（以下、ＬｉＦＳＩ）を溶質（リチウム塩）として用い、イオン性液体としての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（Ｐｙ１３ＦＳＩ）に１ｍｏｌ／Ｌの割合で溶解したものを用いた。

[0109] これらの正極と負極を、ガラス繊維不織布Ａを介してアルミラミネート袋に挿入し、一部の開口部を残して熱溶着により封止した。残した開口部より電解液を注液し、アルミラミネート袋内を真空にした後、残した開口部を熱溶着により封止し、ラミネートセルとした。

[0110] ［実施例１６］

負極活物質として、レーザー回折法により測定されたメジアン径が１．２μｍのチタン酸リチウム（$Li_4Ti_5O_{12}$）を用いると共に、負極合剤の塗工量を２．７０ｍｇ／ｃｍ^{2}とし、負極合剤の密度を１．８ｇ/ｍｌとし、負

極合剤の塗工厚を１７μｍとし、負極合剤の体積空隙率を４４体積％としたこと以外は実施例１５と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0111] ［比較例４］

正極合剤の塗工量を１７．６０ｍｇ／ｃｍ^{2}とし、正極合剤の塗工厚を８５μｍとしたこと以外は実施例５と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0112] ［比較例５］

正極合剤の塗工量を６．５０ｍｇ／ｃｍ^{2}とし、正極合剤の密度を２．８５ｇ／ｍｌとし、正極合剤の塗工厚を２３μｍとし、正極合剤の体積空隙率を１９体積％としたこと以外は実施例５と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0113] ［比較例６］

正極合剤の塗工量を８．１４ｍｇ／ｃｍ^{2}とし、正極合剤の密度を１．９ｇ／ｍｌとし、正極合剤の塗工厚を４３μｍとし、正極合剤の体積空隙率を４６体積％としたこと以外は実施例５と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0114] ［比較例７］

正極合剤の塗工量を１４．４５ｍｇ／ｃｍ^{2}とし、正極合剤の塗工厚を８５μｍとしたこと以外は実施例１２と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0115] ［比較例８］

正極合剤の塗工量を７．２０ｍｇ／ｃｍ^2、正極合剤の密度を１．６ｇ／ｍｌとし、正極合剤の体積空隙率を４７体積％としたこと以外は実施例１２と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0116] ［比較例９］

正極合剤の塗工量を１１．００ｍｇ／ｃｍ^{2}とし、正極合剤の塗工厚を５８μｍとしたこと以外は実施例１４と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0117] ［比較例１０］

正極合剤の密度を１．６ｇ／ｍｌとし、正極合剤の塗工厚を３２μｍとし、正極合剤の体積空隙率を５５体積％としたこと以外は実施例１４と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0118] ［比較例１１］

負極合剤の塗工量を７．２０ｍｇ／ｃｍ^2、負極合剤の密度を２．２ｇ／ｍｌ、負極合剤の塗工厚を３３μｍ、負極合剤の体積空隙率１８体積％としたこと以外は実施例１６と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0119] ［比較例１２］

負極合剤の塗工量を５．００ｍｇ／ｃｍ^2、負極合剤の密度を１．５ｇ／ｍｌとし、負極合剤の体積空隙率４７体積％としたこと以外は実施例１５と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0120] ［比較例１３］

負極合剤の塗工量を１１．００ｍｇ／ｃｍ^2、負極合剤の塗工厚を６１μｍとし、負極合剤の体積空隙率４３体積％としたこと以外は実施例１６と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0121] ［比較例１４］

負極合剤の体積空隙率５０体積％としたこと以外は実施例１６と同様にしてラミネートセルを作製した。

[0122] ［評価等］（細孔分布測定）

各例で用いたセパレータの細孔分布を水銀ポロシメーター測定により求めた。水銀ポロシメーターの測定から得られた全細孔容積及び空孔率を表１に示す。また、ガーレー試験機法の測定から得られた透気度も表１に示す。

[0123] （特性評価）－実施例１～２及び比較例１～２の特性評価－

実施例１～２及び比較例１～２で作製した電池（ラミネートセル）を２５℃において０．２Ｃの定電流で充電終止電圧２．５Ｖまで定電流充電し、次いで充電終止電圧２．５Ｖで電流値が０．０１Ｃになるまで定電圧充電を行った。尚、電流値の単位として用いたＣとは、”電流値（Ａ）／電池容量（Ａｈ）”を意味する。１５分間休止後、電流値０．２Ｃ、放電終止電圧１．０Ｖで定電流放電を行った。前記の充放電条件で充放電を３回繰り返した。

その後、０．２Ｃの定電流で充電終止電圧２．５Ｖまで定電流充電し、次いで充電終止電圧２．５Ｖで電流値が０．０１Ｃになるまで定電圧充電を行

った。１５分間休止後、電流値０．１Ｃ、放電終止電圧１．０Ｖで定電流放電を行った。このときの放電容量を初回放電容量とした。

さらに、０．２Ｃの定電流で充電終止電圧２．５Ｖまで定電流充電し、次いで充電終止電圧２．５Ｖで電流値が０．０１Ｃになるまで定電圧充電を行った。１５分間休止後、電流値１Ｃ、放電終止電圧１．０Ｖで定電流放電を行った。

[0124] －実施例３～４と比較例３の特性評価－

実施例３～４と比較例３で作製した電池（ラミネートセル）を２５℃において

０．２Ｃの定電流で充電終止電圧３．８Ｖまで定電流充電し、次いで充電終止電圧３．８Ｖで電流値が０．０１Ｃになるまで定電圧充電を行った。１５分間休止後、電流値０．２Ｃ、放電終止電圧２．０Ｖで定電流放電を行った。前記の充放電条件で充放電を３回繰り返した。

その後、０．２Ｃの定電流で充電終止電圧３．８Ｖまで定電流充電し、次いで充電終止電圧３．８Ｖで電流値が０．０１Ｃになるまで定電圧充電を行った。１５分間休止後、電流値０．１Ｃ、放電終止電圧２．０Ｖで定電流放電を行った。このときの放電容量は初回放電容量とした。

さらに、０．２Ｃの定電流で充電終止電圧３．８Ｖまで定電流充電し、次いで充電終止電圧３．８Ｖで電流値が０．０１Ｃになるまで定電圧充電を行った。１５分間休止後、電流値１Ｃ、放電終止電圧２．０Ｖで定電流放電を行った。

[0125] 実施例１～４及び比較例１～３で作製した電池の初回放電容量、初回クーロン効率、及び１Ｃ／０．１Ｃ定電流放電容量比（レート特性）を表２に示す。

[0126] －実施例５～１１比較例４～６の特性評価－

実施例５～１１と比較例４～６で作製した電池（ラミネートセル）を２５℃において０．２Ｃの定電流で充電終止電圧４．３Ｖまで定電流充電し、次いで充電終止電圧４．３Ｖで電流値が０．０１Ｃになるまで定電圧充電を行

った。１５分間休止後、電流値０．２Ｃ、放電終止電圧３．０Ｖで定電流放電を行った。前記の充放電条件で充放電を３回繰り返した。

その後、０．２Ｃの定電流で充電終止電圧４．３Ｖまで定電流充電し、次いで充電終止電圧４．３Ｖで電流値が０．０１Ｃになるまで定電圧充電を行った。１５分間休止後、電流値０．１Ｃ、放電終止電圧３．０Ｖで定電流放電を行った。このときの放電容量を初回放電容量とした。尚、初回放電容量は、正極活物質の単位質量当たりで換算した。

さらに、０．２Ｃの定電流で充電終止電圧４．３Ｖまで定電流充電し、次いで充電終止電圧４．３Ｖで電流値が０．０１Ｃになるまで定電圧充電を行った。１５分間休止後、電流値１Ｃ、放電終止電圧３．０Ｖで定電流放電を行った。

[0127] －実施例１２～１３と比較例７～８の特性評価－

実施例１２～１３と比較例７～８で作製した電池（ラミネートセル）を２５℃において０．２Ｃの定電流で充電終止電圧４．０Ｖまで定電流充電し、次いで充電終止電圧４．０Ｖで電流値が０．０１Ｃになるまで定電圧充電を行った。１５分間休止後、電流値０．２Ｃ、放電終止電圧２．０Ｖで定電流放電を行った。前記の充放電条件で充放電を３回繰り返した。

その後、０．２Ｃの定電流で充電終止電圧４．０Ｖまで定電流充電し、次いで充電終止電圧４．０Ｖで電流値が０．０１Ｃになるまで定電圧充電を行った。１５分間休止後、電流値０．１Ｃ、放電終止電圧２．０Ｖで定電流放電を行った。このときの放電容量を初回放電容量とした。尚、初回放電容量は、正極活物質の単位質量当たりで換算した。

さらに、０．２Ｃの定電流で充電終止電圧４．０Ｖまで定電流充電し、次いで充電終止電圧４．０Ｖで電流値が０．０１Ｃになるまで定電圧充電を行った。１５分間休止後、電流値１Ｃ、放電終止電圧２．０Ｖで定電流放電を行った。

[0128] －実施例１４と比較例９～１０の特性評価－

実施例１４と比較例９～１０で作製した電池（ラミネートセル）を２５℃

において０．２Ｃの定電流で充電終止電圧４．９５Ｖまで定電流充電し、次いで充電終止電圧４．９５Ｖで電流値が０．０１Ｃになるまで定電圧充電を行った。１５分間休止後、電流値０．２Ｃ、放電終止電圧３．５Ｖで定電流放電を行った。前記の充放電条件で充放電を３回繰り返した。

その後、０．２Ｃの定電流で充電終止電圧４．９５Ｖまで定電流充電し、次いで充電終止電圧４．９５Ｖで電流値が０．０１Ｃになるまで定電圧充電を行った。１５分間休止後、電流値０．１Ｃ、放電終止電圧３．５Ｖで定電流放電を行った。このときの放電容量を初回放電容量とした。尚、初回放電容量は、正極活物質の単位質量当たりで換算した。

さらに、０．２Ｃの定電流で充電終止電圧４．９５Ｖまで定電流充電し、次いで充電終止電圧４．９５Ｖで電流値が０．０１Ｃになるまで定電圧充電を行った。１５分間休止後、電流値１Ｃ、放電終止電圧３．５Ｖで定電流放電を行った。

[0129] －実施例１５～１６と比較例１１～１４の特性評価－

実施例１５～１６と比較例１１～１４で作製した電池（ラミネートセル）を２５℃において０．２Ｃの定電流で充電終止電圧３．４Ｖまで定電流充電し、次いで充電終止電圧３．４Ｖで電流値が０．０１Ｃになるまで定電圧充電を行った。１５分間休止後、電流値０．２Ｃ、放電終止電圧２．０Ｖで定電流放電を行った。前記の充放電条件で充放電を３回繰り返した。

その後、０．２Ｃの定電流で充電終止電圧３．４Ｖまで定電流充電し、次いで充電終止電圧２．０Ｖで電流値が０．０１Ｃになるまで定電圧充電を行った。１５分間休止後、電流値０．１Ｃ、放電終止電圧２．０Ｖで定電流放電を行った。このときの放電容量を初回放電容量とした。尚、初回放電容量は、負極活物質の単位質量当たりで換算した。

さらに、０．２Ｃの定電流で充電終止電圧３．４Ｖまで定電流充電し、次いで充電終止電圧３．４Ｖで電流値が０．０１Ｃになるまで定電圧充電を行った。１５分間休止後、電流値１Ｃ、放電終止電圧２．０Ｖで定電流放電を行った。

[0130] 以下、実施例１～１６と比較例１～１４で作製した電池の初回放電容量、初回クーロン効率、１Ｃ／０．１Ｃ定電流放電容量比（レート特性）を表２～表４に示す。

[0131] [表1]

項目	単位	ｶﾞﾗｽ繊維不織布Ａ（構成材料）ｶﾞﾗｽ繊維、樹脂	ｶﾞﾗｽ繊維不織布Ｂ（構成材料）ｶﾞﾗｽ繊維、樹脂	ｶﾞﾗｽ繊維不織布Ｃ（構成材料）ｶﾞﾗｽ繊維、無機ﾌｨﾗｰ、樹脂	ｾﾙﾛｰｽ繊維不織布（構成材料）ﾊﾟﾙﾌﾟ、繊維	ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞ繊維不織布（構成材料）ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞ、樹脂
全細孔容積	ml/g	6.59	5.02	4.6	1.89	1.61
空孔率	%	92.94	92.25	90	76.55	69.82
透気度	s/100ml	1	1	9	12	5.3

[0132] [表2]

項目		実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
セパレータ	ガラス繊維不織布A	○	–	–	–	–	–	–
	ガラス繊維不織布B	–	○	○	–	–	–	–
	ガラス繊維不織布C	–	–	–	○	–	–	–
	セルロース繊維不織布	–	–	–	–	○	–	○
	ポリイミド繊維不織布	–	–	–	–	–	○	–
正極	$LiMn_2O_4$	–	–	–	–	–	–	–
	$LiFePO_4$	○	○	–	–	○	○	–
	$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	–	–	○	○	–	–	○
	正極活物質のメジアン径[μm]	0.6	0.6	9.6	9.6	0.6	0.6	9.6
	正極合剤の塗工量[mg/cm^2]	4.25	4.25	5.10	5.10	4.25	4.25	5.10
	正極合剤の密度[g/ml]	1.7	1.7	1.9	1.9	1.7	1.7	1.9
	正極合剤の塗工厚[μm]	25	25	27	27	25	25	27
	正極合剤の体積空隙率[体積%]	43	43	43	43	43	43	43
負極	$Li_4Ti_5O_{12}$	○	○	○	○	○	○	○
	負極活物質のメジアン径[μm]	7.0	7.0	1.2	1.2	7.0	7.0	1.2
	負極合剤の塗工量[mg/cm^2]	4.95	4.95	2.70	2.70	4.95	4.95	2.70
	負極合剤の密度[g/ml]	1.6	1.6	1.8	1.8	1.6	1.6	1.8
	負極合剤の塗工厚[μm]	33	33	17	17	33	33	17
	負極合剤の体積空隙率[体積%]	44	44	44	44	44	44	44
特性	レート特性[%]	85	83.5	90	81	27.1	50.9	40
	初回クーロン効率[%]	98.7	98.5	86.5	85.5	95.3	99.1	84.8
	初回放電容量[mAh]	2.7	2.7	1.5	1.4	2.6	2.7	1.4

[0133]

[表3]

項目		実施例															
		5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16				
セパレータ	ガラス繊維不織布A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
	ガラス繊維不織布B	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–				
	ガラス繊維不織布C	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–				
	セルロース繊維不織布	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–				
	ポリイミド繊維不織布	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–				
正極	$LiMn_2O_4$	○	○	○	○	○	○	○	–	–	–	–	–				
	$LiFePO_4$	–	–	–	–	–	–	–	○	○	–	–	–				
	$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	○	–	–				
	正極活物質のメジアン径[μm]	5.0	10.0	25.0	5.0	5.0	5.0	5.0	0.6	0.6	9.6	–	–				
	正極合剤の塗工量 [mg/cm^2]	5.50	5.50	5.50	6.00	6.50	8.14	9.90	7.65	8.55	5.10	–	–				
	正極合剤の密度 [g/ml]	2.2	2.2	2.2	2.4	2.6	2.2	2.2	1.7	1.9	1.9	–	–				
	正極合剤の塗工厚[μm]	25	25	25	25	25	37	45	45	45	27	–	–				
	正極合剤の体積空隙率[体積%]	38	38	38	32	26	38	38	43	36	43	–	–				
負極	$Li_4Ti_5O_{12}$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	○	○				
	負極活物質のメジアン径[μm]	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	7.0	1.2				
	負極合剤の塗工量[mg/cm^2]	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	4.80	2.70				
	負極合剤の密度[g/ml]	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	1.6	1.8				
	負極合剤の塗工厚[μm]	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	33	17				
	負極合剤の体積空隙率[体積%]	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	44	44				
特性	レート特性[%]	99.5	99.5	91.5	99.4	97.6	82.4	62.7	92.2	90.1	87	95.7	95				
	初回クーロン効率[%]	99.7	99.1	98.8	98.4	98.1	99.9	99.8	98.5	97.3	94.6	99.2	98.4				
	初回放電容量[mAh／g]	105	105	105	104	104	103	102	150	149	160	158	155				

[0134] [表4]

項目		比較例												
		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
セパレータ	ガラス繊維不織布A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ガラス繊維不織布B	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	ガラス繊維不織布C	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	セルロース繊維不織布	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
	ポリイミド繊維不織布	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−
正極	$LiMn_2O_4$	○	○	○	−	−	−	−	−	−	−	−
	$LiFePO_4$	−	−	−	○	○	−	−	−	−	−	−
	$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	−	−	−	−	−	○	○	−	−	−	−
	正極活物質のメジアン径[μm]	5.0	5.0	5.0	0.6	0.6	9.6	9.6	−	−	−	−
	正極合剤の塗工量 [mg/cm^2]	17.60	6.50	8.14	14.45	7.20	11.00	5.10	−	−	−	−
	正極合剤の密度 [g/ml]	2.2	2.85	1.9	1.7	1.6	1.9	1.6	−	−	−	−
	正極合剤の塗工厚[μm]	85	23	43	85	45	58	32	−	−	−	−
	正極合剤の体積空隙率[体積%]	38	19	46	43	47	43	55	−	−	−	−
負極	$Li_4Ti_5O_{12}$	−	−	−	−	−	−	−	○	○	○	○
	負極活物質のメジアン径[μm]	−	−	−	−	−	−	−	1.2	7.0	1.2	1.2
	負極合剤の塗工量[mg/cm^2]	−	−	−	−	−	−	−	7.20	5.00	11.00	2.70
	負極合剤の密度[g/ml]	−	−	−	−	−	−	−	2.2	1.5	1.8	1.8
	負極合剤の塗工厚[μm]	−	−	−	−	−	−	−	33	33	61	17
	負極合剤の体積空隙率[体積%]	−	−	−	−	−	−	−	18	47	43	50
特性	レート特性[%]	21.5	45.7	60.1	16.6	70.6	14	52	60.3	58.6	65	20
	初回クーロン効率[%]	77.7	97.8	98.6	97	98.2	93.4	94	98.7	98.7	98.2	98.4
	初回放電容量[mAh／g]	100	103	104	149	149	158	159	157	157	154	155

[0135] 表２に示すように、実施例１～４の電池はレート特性が８０％以上と、比

較例１～３の電池に比べて優れていることが判る。表２に示すように、実施例１～４の電池は、空孔率が８０％～９８％であるセパレータを備えることにより、レート特性が向上していることが判る。また、実施例１～４の電池は、全細孔容積が２ｍｌ／ｇ以上であるセパレータを備えることにより、レート特性が向上していることも判る。また、実施例１～４の電池は、透気度が１０ｓ／１００ｍｌ以下であるセパレータを備えることにより、レート特性が向上していることも判る。

[0136] 表３～表４に示すように、実施例の電池は、空孔率が８０％～９８％であるセパレータを備えた上で、（１）アルミニウム箔（正極集電体）の一方の面への正極合剤の付与量（塗工量）が１ｍｇ／ｃｍ^2～１０ｍｇ／ｃｍ^{2}であり、正極合剤の体積空隙率が２０体積％～４５体積％である正極、及び（２）アルミニウム箔（負極集電体）の一方の面への負極合剤の付与量（塗工量）が１ｍｇ／ｃｍ^2～１０ｍｇ／ｃｍ^{2}であり、負極合剤の体積空隙率が２０体積％～４５体積％である負極の少なくとも一方を用いることにより、大電流特性が向上していることが判る。

また、正極合剤及び負極合剤に、メジアン径０．３μｍ～３０μｍの活物質を用い、また、正極合剤及び負極合剤の厚み（塗工厚）を２０μｍ～８０μｍとすると、大電流特性が向上することもわかる。

[0137] なお、正極合剤及び負極合剤の体積空隙率は、真比重として下記数値を用いて算出した。・$LiFePO_4$：３．７０・$LiMn_2O_4$：４．２８・$Li_4Ti_5O_{12}$：３．４８・$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$：４．４６・アセチレンブラック：１．３１・ポリフッ化ビニリデン：１．７７

[0138] 日本国特許出願第２０１３－２０５２６８号の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 正極と、負極と、セパレータと、イオン性液体及びリチウム塩を含む電解液とを有し、前記セパレータの空孔率が８０％～９８％であり、かつ下記（１）及び（２）の少なくとも一方の条件を満たすリチウムイオン二次電池。（１）前記正極は、第１集電体と前記第１集電体の少なくとも一方の面に付与された正極合剤とを有し、前記第１集電体の一方の面への前記正極合剤の付与量が１ｍｇ／ｃｍ^2～１０ｍｇ／ｃｍ^{2}であり、前記正極合剤の体積空隙率が２０体積%～４５体積%である。（２）前記負極は、第２集電体と前記第２集電体の少なくとも一方の面に付与された負極合剤とを有し、前記第２集電体の一方の面への前記負極合剤の付与量が１ｍｇ／ｃｍ^2～１０ｍｇ／ｃｍ^{2}であり、前記負極合剤の体積空隙率が２０体積%～４５体積%である。

[請求項2] 前記セパレータが、ポリオレフィン繊維、ガラス繊維、セルロース繊維、及びポリイミド繊維からなる群より選択される少なくとも一種を含む不織布である請求項１に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項3] 前記イオン性液体のアニオン成分が、Ｎ（$C_4F_9SO_2$）$_2^-$、$CF_3SO_3^-$、Ｎ（SO_2F）$_2^-$、Ｎ（SO_2CF_3）$_2^-$、及びＮ（$SO_2CF_2CF_3$）$_2^-$からなる群より選択される少なくとも一種を含む請求項１又は請求項２に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項4] 前記イオン性液体のカチオン成分が、鎖状四級アンモニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、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一種を含む請求項１～請求項３のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池。

[請求項5] 前記正極合剤又は前記負極合剤は、レーザー回折法によって求められるメジアン径が０．３μｍ～３０μｍの活物質を含む請求項１～請求項４のいずれか１項に記載のリチウムイオン二次電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/075731

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/052(2010.01)i, *H01M2/16*(2006.01)i, *H01M4/13*(2010.01)i, *H01M10/0568*(2010.01)i, *H01M10/0569*(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M10/052, H01M2/16, H01M4/13, H01M10/0568, H01M10/0569

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-287380 A (Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), 24 December 2010 (24.12.2010), claim 1; paragraphs [0001] to [0012], [0025] to [0042]; examples & EP 2262037 A1 & KR 10-2010-0132927 A & CN 101924242 A & US 2011/0081583 A1	1-5
Y	JP 2006-092974 A (Toshiba Corp.), 06 April 2006 (06.04.2006), claims 1 to 3; paragraphs [0001] to [0010], [0022] to [0025]; examples & CN 1753233 A & US 2006/0068282 A1 & KR 10-2006-0051575 A	1-5

☒ 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
28 October, 2014 (28.10.14)	04 November, 2014 (04.11.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/075731

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 2001-223029 A (Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd.), 17 August 2001 (17.08.2001), claims 1, 2; paragraph [0026]; examples & EP 1126538 A1 & US 2001/0031391 A1 & TW 480763 B & DE 60105076 D & DE 60105076 T	1-5
Y	WO 2011/036759 A1 (Toyota Motor Corp.), 31 March 2011 (31.03.2011), claim 1; paragraphs [0001] to [0010], [0037]; test examples 1, 2 & CN 102484290 A & KR 10-2012-0079075 A & US 2012/0321947 A1	1-5
Y	JP 2002-100354 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 05 April 2002 (05.04.2002), paragraph [0022]; examples (Family: none)	5
Y	JP 11-121006 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 30 April 1999 (30.04.1999), claim 1; paragraph [0019]; carrying-out modes (Family: none)	5
Y	JP 2008-041465 A (Sony Corp.), 21 February 2008 (21.02.2008), claim 5; paragraphs [0016], [0035] to [0047] (Family: none)	5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７５７３１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/052(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i, H01M10/0569(2010.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/052, H01M2/16, H01M4/13, H01M10/0568, H01M10/0569

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2010-287380 A (第一工業製薬株式会社) 2010.12.24, 請求項1,段落【0001】-【0012】,【0025】-【0042】,実施例 & EP 2262037 A1 & KR 10-2010-0132927 A & CN 101924242 A & US 2011/0081583 A1	1-5
Y	JP 2006-092974 A (株式会社東芝) 2006.04.06, 請求項1-3,段落【0001】-【0010】,【0022】-【0025】,実施例 & CN 1753233 A & US 2006/0068282 A1 & KR 10-2006-0051575 A	1-5

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日 ２８．１０．２０１４	国際調査報告の発送日 ０４．１１．２０１４
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｘ　４８６３ 宮田　透 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００９年７月）

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 2001-223029 A（新神戸電機株式会社）2001.08.17, 請求項1,2,段落【0026】,実施例 & EP 1126538 A1 & US 2001/0031391 A1 & TW 480763 B & DE 60105076 D & DE 60105076 T	1-5
Y	WO 2011/036759 A1（トヨタ自動車株式会社）2011.03.31, 請求項1,段落[0001]-[0010],[0037],試験例1,2 & CN 102484290 A & KR 10-2012-0079075 A & US 2012/0321947 A1	1-5
Y	JP 2002-100354 A（東芝電池株式会社）2002.04.05, 段落【0022】,実施例（ファミリーなし）	5
Y	JP 11-121006 A（株式会社豊田中央研究所）1999.04.30, 請求項1,段落【0019】,実施形態例（ファミリーなし）	5
Y	JP 2008-041465 A（ソニー株式会社）2008.02.21, 請求項5,段落【0016】,【0035】-【0047】（ファミリーなし）	5