

(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
2013年3月14日(14.03.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/035361 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056194
- (22) 国際出願日: 2012年3月9日(09.03.2012)
- (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 2011-197207 2011年9月9日(09.09.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社リコー(Ricoh Company, Ltd.) [JP/JP]; 〒1438555 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 Tokyo (JP). 国立大学法人九州大学(Kyushu University) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小名木 伸晃(ONAGI, Nobuaki) [JP/JP]; 〒1438555 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内 Tokyo (JP). 日比野 栄子(HIBINO, Eiko) [JP/JP]; 〒1438555 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

株式会社リコー内 Tokyo (JP). 岡田 進(OKADA, Susumu) [JP/JP]; 〒1438555 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内 Tokyo (JP). 石原 達己(ISHIHARA, Tatsumi) [JP/JP]; 〒8128581 福岡県福岡市東区箱崎六丁目10番1号 国立大学法人九州大学内 Fukuoka (JP).

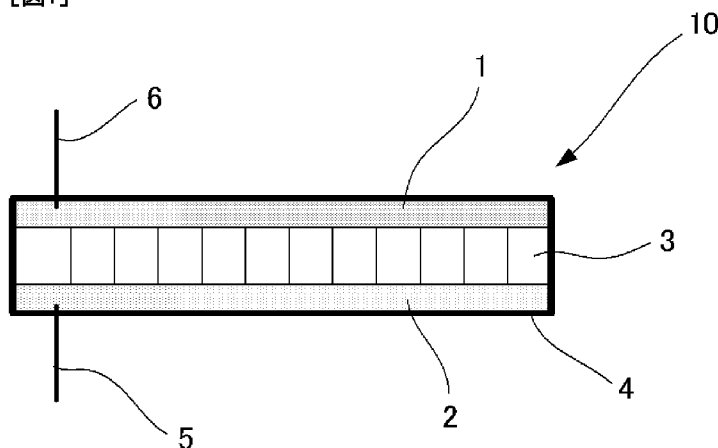
- (74) 代理人: 廣田 浩一(HIROTA, Koichi); 〒1510053 東京都渋谷区代々木2-2-13 新宿TRビル4階 山の手合同国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池

[図1]



(57) Abstract: Provided is a nonaqueous electrolyte secondary battery which comprises: a positive electrode that contains a positive electrode active material that is capable of intercalating or deintercalating anions; a negative electrode that contains a negative electrode active material that is capable of absorbing or desorbing metal ions and/or lithium ions; and a nonaqueous electrolyte solution that is obtained by dissolving a lithium salt in a nonaqueous solvent. This nonaqueous electrolyte secondary battery contains a lithium salt in a solid state at 25°C at a discharge voltage of 4.0 V.

(57) 要約: アニオンを挿入乃至脱離可能な正極活物質を含む正極と、金属リチウム及びリチウムイオンの少なくともいずれかを吸蔵乃至放出可能な負極活物質を含む負極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる非水電解液とを有してなり、25°C、放電電圧4.0Vにおいて固体状のリチウム塩を含む非水電解液二次電池を提供する。

WO 2013/035361 A1



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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- 発明者の特定に関する申立て (規則 4.17(i))
- 出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て (規則 4.17(ii))

規則 4.17 に規定する申立て:

添付公開書類:

- 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則 4.17(v))
- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：非水電解液二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、正極にアニオン、負極にリチウムイオンが挿入乃至脱離をする非水電解液二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯機器の小型化、高性能化に伴い高いエネルギー密度を持つ非水電解液二次電池の特性が向上し、普及している。また、電気自動車への応用展開を目指して非水電解液二次電池の重量エネルギー密度向上の試みが進められている。

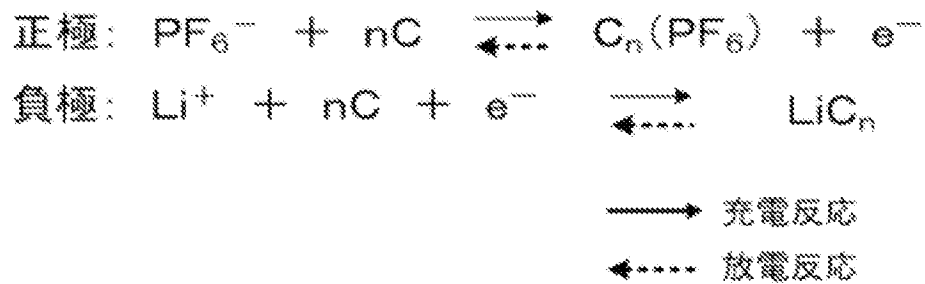
従来より、非水電解液二次電池としては、リチウムコバルト複合酸化物等の正極と、炭素の負極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる非水電解液とを有するリチウムイオン二次電池が多く使用されている。

一方、正極に導電性高分子、炭素材料等の材料を用い、非水電解液中のアニオンが正極へ挿入乃至脱離し、非水電解液中のリチウムイオンが炭素材料からなる負極へ挿入乃至脱離して充放電が行われる非水電解液二次電池（以下、このタイプの電池を「デュアルカーボン電池」と称することがある）が存在する（特許文献1参照）。

このデュアルカーボン電池においては、下記反応式に示すように、非水電解液中から正極に、例えば、 PF_6^- 等のアニオンが挿入され、非水電解液中から負極に Li^+ が挿入されることにより充電が行われ、正極から PF_6^- 等のアニオン、負極から Li^+ が非水電解液へ脱離することにより放電が行われる。

。

[化1]



[0003] 前記デュアルカーボン電池の放電容量は、正極のアニオン吸蔵量、正極のアニオン放出可能量、負極のカチオン吸蔵量、負極のカチオン放出可能量、非水電解液中のアニオン量及びカチオン量で決まる。このため、デュアルカーボン電池において放電容量を向上させるためには正極活物質と負極活物質のほか、リチウム塩を含む非水電解液の量も増やす必要がある（非特許文献1参照）。

[0004] このようにデュアルカーボン電池においては、電池の持つ電気量は非水電解液中のアニオン及びカチオンの総量に比例する。したがって、電池の蓄えるエネルギーは正負極活物質に加え、非水電解液の質量の合計に比例する。このため、電池の重量エネルギー密度を高めることが難しい。リチウムイオン二次電池に通常使用される1mol/L程度のリチウム塩濃度の非水電解液を用いると、リチウムイオン二次電池に比べて大量の非水電解液が必要になる。一方、リチウム塩濃度が5mol/L程度の濃い非水電解液を用いると、電解液の粘度が高くなり、電池の組み立てが困難になるという課題がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-251472号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Journal of The Electrochemical Society, 147(3)899-901 (2000)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、高い放電容量を有し、重量エネルギー密度を向上させることができる非水電解液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

[0008] 前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、
本発明の非水電解液二次電池は、アニオンを挿入乃至脱離可能な正極活物質を含む正極と、金属リチウム及びリチウムイオンの少なくともいずれかを吸蔵乃至放出可能な負極活物質を含む負極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる非水電解液とを有してなり、

25℃、放電電圧4.0Vにおいて固体状のリチウム塩を含むことを特徴とする。

[0009] 本発明の非水電解液二次電池においては、電池内部に固体状態で過剰に添加したリチウム塩は電池の充電に伴ってアニオンとカチオンが正負電極に吸蔵されると、非水電解液中からアニオンとカチオンが正負電極に移動していくため、リチウム塩濃度が低下する。すると、電池内部に固体状態で過剰に添加されていたリチウム塩が非水電解液に溶け込んで、非水電解液の濃度低下を補償する。そして、正負電極が充電された後、電池を放電すると正負電極からアニオンとカチオンが非水電解液中に放出される。非水電解液のリチウム塩濃度が飽和するとリチウム塩は析出し、固体状のリチウム塩が電池内部に保持される。

このように充放電の電荷を担うアニオンとカチオンを固体状のリチウム塩として電池内部に保持することにより、非水電解液の量を少なくすることができ、高い放電容量を有し、電池の重量エネルギー密度を向上させることができる。更に、高濃度の非水電解液を用いる必要がないために、電池の組み立てが容易である。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、高い放電容量を有し、重量エネルギー密度を向上させることができる非水電解液二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、本発明の非水電解液二次電池の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0012] (非水電解液二次電池)

本発明の非水電解液二次電池は、正極と、負極と、非水電解液とを有してなり、セパレータ、更に必要に応じてその他の部材を有してなる。

[0013] 本発明においては、前記非水電解液二次電池が、25℃、放電電圧4.0Vにおいて固体状のリチウム塩を含むことを特徴とする。前記非水電解液二次電池は、非水電解液の種類によらず放電電圧3.0V～5.4Vで使用されるが、25℃、放電電圧が4.0Vにおいて、電池内部に固体状のリチウム塩が必ず存在している。

前記固体状のリチウム塩は、前記非水電解液二次電池の内部であれば特に制限はなく、いかなる場所に存在していてもよく、例えば、非水電解液中に析出した状態であってもよく、前記正極、前記負極、前記セパレータ、電池外装缶の内側、又はこれらの組み合わせなどに含まれていることが好ましい。

具体的には、前記固体状のリチウム塩は、前記正極、前記負極、前記セパレータ、前記電池外装缶の内側の少なくともいずれかの表面上乃至近傍に含まれていることが好ましく、(1)前記正極、前記負極、前記セパレータ、及び前記電池外装缶の内側の少なくともいずれかの表面に直接接して存在している場合、(2)前記正極、前記負極、前記セパレータ、及び前記電池外装缶の内側の少なくともいずれかの表面に他の物質を介して存在している場合、(3)前記正極及び前記負極の少なくともいずれかの表面からリチウム塩が溶出して形成された空孔内に存在している場合などが含まれる。

[0014] ここで、前記25℃、放電電圧4.0Vにおいて固体状のリチウム塩を含むことは、25℃、放電電圧4.0Vで放電終了時に非水電解液二次電池を分解し、正極、負極、セパレータ、及び電池外装缶の内側の少なくともいずれかの表面上乃至近傍を、例えば、(1)顕微鏡観察して LiPF_6 の結晶を測定する方法、(2)赤外分光法(IR)分析により LiPF_6 固有のスペクトルを測定する方法、(3)X線回折で LiPF_6 固有のスペクトルを測定する方法、(4)誘導結合プラズマ(ICP)発光分析による元素の発光スペクトルを測定する方法、又は(5)ラマン分光分析で LiPF_6 固有のラマンスペクトルを測定する方法などにより、確認することができる。

前記(4)では、 LiPF_6 の構成元素の分析になる。同じ固体物質から同時に LiPF_6 が見つければ、 LiPF_6 結晶が存在するといえる。電極にインターカレーションされるのはアニオン又はカチオンであり、アニオンとカチオンが同時には存在しないからである。

[0015] ここで、前記「25℃、放電電圧4.0Vにおいて固体状のリチウム塩を含む」ことは、電池内部に「過剰のリチウム塩を含有する」ことを意味し、以下に示す(1)～(4)のように換言することもできる。

[0016] (1)非水電解液が電池の放電時にリチウム塩が析出する過剰のリチウム塩を含み、電池の放電が進むとリチウム塩の一部が固体状態に析出し、電池を充電すると、固体状のリチウム塩が非水電解液に溶解し、電極に挿入される動作をする。これにより、非水電解液が含むことのできるリチウム塩の量より多くのリチウム塩を電池内部に含むことができ、電池の容量を増すことができる。

[0017] (2)使用条件(冷温～室温～高温)において非水電解液に対するリチウム塩の溶解度が過飽和である。ここで、非水電解液に対するリチウム塩の過飽和の溶解度は、温度、非水溶媒の種類、リチウム塩の種類などに応じて異なるが、溶媒としてエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)が1:2(体積比)の溶媒を用い、リチウム塩として LiPF_6 を用いた場合には、25℃では、 LiPF_6 の過飽和の溶解度は $5\text{ mol/L} \sim 7$

mol/Lである。−30℃では、LiPF₆の過飽和の溶解度は0.5 mol/L以下ではほとんど溶けない。80℃では、LiPF₆の過飽和の溶解度は7 mol/L~8 mol/Lである。なお、−30℃では非水電解液は高粘度になり、固体状態に近くなりイオン伝導度が小さくなって、電池の充放電がスムーズに行われぬ。

[0018] (3) 電池の放電時に、電池内部で固体状のリチウム塩が存在している。充電時には、過飽和でない状態も有りうるが、放電時には、過飽和となって電池内部のどこかで固体状のリチウム塩が析出している。

[0019] (4) 電池の放電が進めば、電池内部のどこかに必ず固体状のリチウム塩が析出するので、電池の放電開始から1Cの電流で30分間後においては、電池内部のどこかに固体状のリチウム塩を含有する。ここで、1Cは電池容量を1時間で使い切る電流量をいう。

[0020] ここで、前記過剰なりチウム塩（例えば、LiPF₆）の存在は、放電終了時に非水電解液二次電池を分解し、正極、負極、セパレータ、及び電池外装缶の内側の少なくともいずれかの表面上乃至近傍を、例えば、(1)顕微鏡観察してLiPF₆の結晶を測定する方法、(2)赤外分光法(IR)分析によりLiPF₆固有のスペクトルを測定する方法、(3)X線回折でLiPF₆固有のスペクトルを測定する方法、(4)誘導結合プラズマ(ICP)発光分析による元素の発光スペクトルを測定する方法、又は(5)ラマン分光分析でLiPF₆固有のラマンスペクトルを測定する方法により、確認することができる。

[0021] ここで、過剰なりチウム塩の添加について説明する。

過剰なりチウム塩の添加量は、正極活物質又は負極活物質の電気量のうちの少ない方の電極の充電電気量を基準とし、非水電解液由来のリチウム塩と固体状態で添加するリチウム塩の総量が前記電極の充電電気量と同等となるような量とする。具体的には、Li金属が充電時に負極表面へ析出することを防ぐため、負極電気量のほうが正極電気量より大きい。正極電気量が100 mAh/gの活物質特性でLiPF₆の添加量が10 mgである場合には正

極電気量は3.6クーロンである。1molのLiPF₆が持つアニオンの電気量は、1F（ファラデー）即ち、9.64×10⁴クーロンである。したがって、3.6クーロン相当の電気容量を持つLiPF₆は、3.6/9.64×10⁴=3.7×10⁻⁵molである。これは5.6mgとなる。このことは、非水電解液由来のLiPF₆と固体添加由来のLiPF₆の両方の和として5.6mg以上のLiPF₆が必要であることを意味する。実際には、非水電解液由来のLiPF₆と固体添加由来のLiPF₆の合計が5.6mg以上となるように添加する。

非水電解液の溶媒の量が不足する場合、電極からイオンが出てくると、非水電解液中にリチウム塩を溶解した状態でリチウム塩をすべて保持できない。非水電解液はリチウム塩で飽和する。

なおも放電が進んでイオンが電極から出てくると、リチウム塩は電解液から析出して固体になる。

充電時はイオンが非水電解液に溶けている分が電極に取り込まれても電極にはまだ取り込む余裕がある。

非水電解液に溶けていたリチウム塩が電極に入り、非水電解液のリチウム塩濃度が飽和濃度から低下すると、析出していたリチウム塩が非水電解液に溶け、これが再び電極に取り込まれる。

この作用が正極の内部がPF₆イオン、負極の内部がLiイオンで満たされるまで続く。こうして非水電解液中に析出した状態で存在した過剰な、溶けきれなかったリチウム塩が電極に取り込まれて充放電に寄与する。

なお、正負極の蓄電量は必ずしもバランスしているわけではないので、充電時に両極ともイオンで完全に満たされるとは限らない。

[0022] 本発明においては、非水電解液とは別に、電池内部に固体状のリチウム塩を添加する。このとき、固体状のリチウム塩の添加は、非水電解液中への単純な添加ではなく、（1）正極に固体状のリチウム塩を添加する場合には、正極活物質と混合して添加する方法、（2）負極に固体状のリチウム塩を添加する場合には、負極活物質と混合して添加する方法、及び（3）セパレー

タに固体状のリチウム塩を添加する場合には、セパレータに付着させて添加する方法、の少なくともいずれかを行うことが好ましい。前記（１）～（３）の具体的な添加方法については、以下に示すとおりである。なお、前記正極活物質、前記負極活物質、前記セパレータ、前記リチウム塩などの詳細については、後述する。

[0023] （１）正極に固体状のリチウム塩を添加する場合には、例えば、正極活物質としての黒鉛粉末と、固体状のリチウム塩としての LiPF_6 粉末を混練した後、結着剤としてのブタジエンゴム、増粘剤としてのポリビニルアルコール、溶媒としてのアルコールを添加し、混練して、正極集電体としてのアルミニウム箔に塗布し、これを乾燥して正極とする。

前記正極における固体状のリチウム塩の添加量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記正極活物質１００質量部に対して１０質量部～８０質量部が好ましい。

前記正極に固体状のリチウム塩が練り込まれていることは、誘導結合プラズマ（ICP）による元素分析にて Li 、 P 、 F がすべて同時に見つかることで同定できる。正極にインターカレーションするのはアニオンの PF_6^- のみであり、結晶の LiPF_6 が存在する場合以外は Li 、 P 、 F がすべて同時に存在することはないからである。

[0024] （２）負極に固体状のリチウム塩を添加する場合には、例えば、負極活物質としての黒鉛粉末と、固体状のリチウム塩としての LiPF_6 粉末を混練した後、結着剤としてのブタジエンゴム、増粘剤としてのポリビニルアルコール、溶媒としてのアルコールを添加し、混練し、負極集電体としての銅箔に塗布し、これを乾燥して負極とする。

前記負極における固体状のリチウム塩の添加量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記負極活物質１００質量部に対して１０質量部～８０質量部が好ましい。

前記負極に固体状のリチウム塩が練り込まれていることは、誘導結合プラズマ（ICP）による元素分析にて Li 、 P 、 F がすべて同時に見つかるこ

とで同定できる。

[0025] (3) セパレータに固体状のリチウム塩を添加する場合には、例えば、少量の結着剤と、固体状のリチウム塩としての LiPF_6 粉末を混合し、ガラス繊維性ろ紙のような多孔性シートに付着し、乾燥してセパレータとする。

前記セパレータにおける固体状のリチウム塩の添加量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記セパレータ 100 質量部に対して 10 質量部～300 質量部が好ましい。

[0026] 本発明の非水電解液二次電池としては、25℃、放電電圧 4.0V において固体状のリチウム塩を含んでいれば（即ち、電池内部に過剰なりチウム塩を含んでいれば）特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、上述したように、正極と、負極と、非水電解液とを有してなり、セパレータ、更に必要に応じてその他の部材を有してなる。

本発明の非水電解液二次電池は、電池内部に過剰なりチウム塩を含めるため、上述した方法により、正極、負極、及びセパレータの少なくともいずれかに固体状のリチウム塩を含有させている以外は、以下に説明するように、従来の非水電解液二次電池と共通する構造を備えている。

[0027] <正極>

前記正極は、正極活物質を含んでいれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、正極集電体上に正極活物質を有する正極材を備えた正極などが挙げられる。

前記正極の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、平板状などが挙げられる。

[0028] <<正極材>>

前記正極材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、正極活物質を少なくとも含み、必要に応じて導電剤と、バインダ、増粘剤などを含んでなる。

[0029] - 正極活物質 -

前記正極活物質としては、アニオンを挿入乃至脱離可能な物質であれば特

に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、炭素質材料、導電性高分子などが挙げられる。これらの中でも、エネルギー密度が高い点から炭素質材料が特に好ましい。

前記導電性高分子としては、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリパラフェニレンなどが挙げられる。

前記炭素質材料としては、例えば、コークス、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物などが挙げられる。これらの中でも、人造黒鉛、天然黒鉛が特に好ましい。

前記炭素質材料としては、結晶性が高い炭素質材料であることが好ましい。この結晶性はX線回折、ラマン分析などで評価することができ、例えば、Cu K α 線を用いた粉末X線回折パターンにおいて、 $2\theta = 22.3^\circ$ における回折ピーク強度 $I_{2\theta=22.3^\circ}$ と、 $2\theta = 26.4^\circ$ における回折ピーク強度 $I_{2\theta=26.4^\circ}$ の強度比 $I_{2\theta=22.3^\circ} / I_{2\theta=26.4^\circ}$ は、0.4以下が好ましい。

前記炭素質材料の窒素吸着によるBET比表面積は、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、レーザー回折・散乱法により求めた平均粒径（メジアン径）は、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

[0030] バインダー

前記バインダとしては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素系バインダ、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、イソプレンゴムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0031] 増粘剤

前記増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸スターチ、カゼインなどが挙げられる。これ

らは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0032] ー導電剤ー

前記導電剤としては、例えば、銅、アルミニウム等の金属材料、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質材料などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0033] <<正極集電体>>

前記正極集電体の材質、形状、大きさ、構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記正極集電体の材質としては、導電性材料で形成されたものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ステンレススチール、ニッケル、アルミニウム、銅、チタン、タンタルなどが挙げられる。これらの中でも、ステンレススチール、アルミニウムが特に好ましい。

前記正極集電体の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、網状、メッシュ状などの多孔体であることが好ましい。

前記正極集電体の大きさとしては、非水電解液二次電池に使用可能な大きさであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0034] ー正極の作製方法ー

前記正極は、前記正極活物質に、必要に応じて結着剤、増粘剤、導電剤、溶媒等を加えてスラリー状とした正極材を、正極集電体上に塗布し、乾燥することで製造することができる。前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、水系溶剤でも有機系溶媒でも構わない。前記水系溶媒としては、例えば、水、アルコールなどが挙げられる。前記有機系溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン（NMP）、トルエンなどが挙げられる。

なお、前記正極活物質をそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極とすることもできる。

[0035] <負極>

前記負極は、負極活物質を含んでいれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、負極集電体上に負極活物質を有する負極材を備えた負極などが挙げられる。

前記負極の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、平板状などが挙げられる。

[0036] <<負極材>>

前記負極材は、負極活物質のみを含有するものであってもよく、負極活物質の他に、必要に応じてバインダ、導電剤等を含んでいてもよい。

[0037] -負極活物質-

前記負極活物質としては、金属リチウム及びリチウムイオンの少なくともいずれかを吸蔵乃至放出可能な物質であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、炭素質材料、酸化アンチモン錫、一酸化珪素等のリチウムを吸蔵、放出可能な金属酸化物、アルミニウム、錫、珪素、亜鉛等のリチウムと合金化可能な金属又は金属合金、リチウムと合金化可能な金属と該金属を含む合金とリチウムとの複合合金化合物、チッ化コバルトリチウム等のチッ化金属リチウムなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、安全性とコストの点から、炭素質材料が特に好ましい。

前記炭素質材料としては、例えば、コークス、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物などが挙げられる。これらの中でも、人造黒鉛、天然黒鉛が特に好ましい。

[0038] -バインダー

前記バインダとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素系バインダ、エチレン-プロピレン-ブタジエンゴム（EPBR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、イソプレングム、カルボキシメチルセルロース（CMC）などが挙げられる。これら

は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素系バインダが特に好ましい。

[0039] ー導電剤ー

前記導電剤としては、例えば、銅、アルミニウム等の金属材料、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質材料などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0040] <<負極集電体>>

前記負極集電体の材質、形状、大きさ、構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記負極集電体の材質としては、導電性材料で形成されたものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ステンレススチール、ニッケル、アルミニウム、銅などが挙げられる。これらの中でも、ステンレススチール、銅が特に好ましい。

前記集電体の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、網状、メッシュ状などの多孔体であることが好ましい。

前記集電体の大きさとしては、非水電解液二次電池に使用可能な大きさであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0041] ー負極の作製方法ー

前記負極は、前記負極活物質に、必要に応じてバインダ、導電剤、溶媒等を加えてスラリー状とした負極材を、負極集電体上に塗布し、乾燥することで製造することができる。前記溶媒としては、前記正極の作製方法と同様の溶媒を用いることができる。

また、前記負極活物質にバインダ、導電剤等を加えたものをそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極としたり、蒸着、スパッタ、メッキ等の手法で負極集電体上に負極活物質の薄膜を形成することもできる。

[0042] <非水電解液>

前記非水電解液は、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液である。

[0043] ー非水溶媒ー

前記非水溶媒としては、非プロトン性有機溶媒であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、環状カーボネート、鎖状カーボネート等のカーボネート系有機溶媒、環状エステル、鎖状エステル等のエステル系有機溶媒、環状エーテル、鎖状エーテル等のエーテル系有機溶媒などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、カーボネート系有機溶媒が、リチウム塩の溶解力が高い点で好ましい。

[0044] 前記環状カーボネートとしては、例えば、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）などが挙げられる。

前記鎖状カーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネートなどが挙げられる。

前記環状エステルとしては、例えば、 γ -ブチロラクトン（ γ BL）、2-メチル- γ -ブチロラクトン、アセチル- γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトンなどが挙げられる。

前記鎖状エステルとしては、例えば、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステルなどが挙げられる。

前記環状エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、アルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、アルキル-1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキソランなどが挙げられる。

前記鎖状エーテルとしては、例えば、1,2-ジメトシキエタン（DME）、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテルなどが挙げられる。

これらの中でも、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）を混合したものが好ましく、エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）の混合割合は、体積比で、EC : DMC = 1 : 1 ~ 1 : 10 が好ましく、1 : 2 が特に好ましい。

[0045] リチウム塩

前記リチウム塩としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）、過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）、塩化リチウム（ LiCl ）、ホウ弗化リチウム（ LiBF_4 ）、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、六弗化砒素リチウム（ LiAsF_6 ）、トリフルオロメタスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）、リチウムビストリフルオロメチルスルホニルイミド（ $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ）、リチウムビスファーフルオロエチルスルホニルイミド（ $\text{LiN}(\text{CF}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ）などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、炭素電極中へのアニオンの吸蔵量の大きさの観点から、 LiPF_6 が特に好ましい。

[0046] 前記リチウム塩の濃度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記有機溶媒中に、 $0.5\text{ mol/L} \sim 3\text{ mol/L}$ が好ましく、 1 mol/L 定後が粘度の点から特に好ましい。

[0047] <セパレータ>

前記セパレータは、正極と負極の短絡を防ぐために正極と負極の間に設けられる。

前記セパレータの材質、形状、大きさ、構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記セパレータの材質としては、例えば、クラフト紙、ビニロン混抄紙、合成パルプ混抄紙等の紙、セロハン、ポリエチレングラフト膜、ポリプロピレンメルトブロー不織布等のポリオレフィン不織布、ポリアミド不織布、ガラス繊維不織布などが挙げられる。

前記セパレータの形状としては、例えば、シート状が挙げられる。

前記セパレータの大きさとしては、非水電解液二次電池に使用可能な大きさであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記セパレータの構造は、単層構造であってもよく、積層構造であってもよい。

[0048] <非水電解液二次電池の製造方法>

本発明の非水電解液二次電池は、前記正極、前記負極、及び前記非水電解液と、必要に応じて用いられるセパレータとを、適切な形状に組み立てることにより製造される。更に、必要に応じて電池外装缶等の他の構成部材を用いることも可能である。電池を組み立てる方法としては、特に制限はなく、通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。

[0049] ここで、図1は、本発明の非水電解液二次電池の一例を示す概略図である。この非水電解液二次電池10は、電池外装缶4内に、アニオンを挿入乃至脱離可能な正極活物質を含む正極1と、金属リチウム及びリチウムイオンの少なくともいずれかを吸蔵乃至放出可能な負極活物質を含む負極2と、正極1と負極2の間にセパレータ3とを収容してなり、これら正極1、負極2、及びセパレータ3は、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる非水電解液（不図示）に浸っている。なお、5は負極引き出し線、6は正極引き出し線である。

[0050] -形状-

本発明の非水電解液二次電池の形状は、特に制限はなく、一般的に採用されている各種形状の中から、その用途に応じて適宜選択することができる。前記形状としては、例えば、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプなどが挙げられる。

[0051] <用途>

本発明の非水電解液二次電池の用途としては、特に制限はなく、各種用途に用いることができ、例えば、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイ

ルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、ストロボ、カメラなどが挙げられる。

実施例

[0052] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0053] (比較例1)

<正極の作製>

正極活物質として炭素粉末(TIMCAL社製、KS-6)を用いた。この炭素粉末は窒素吸着によるBET比表面積 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 、レーザー回折粒度分布計(島津製作所製、SALD-2200)により測定した平均粒径(メジアン径)は $3.4\ \mu\text{m}$ であった。

炭素粉末(TIMCAL社製、KS-6)10mg、バインダ(PVDF、株式会社クレハ製)2.5mg、及び導電剤(内訳:アセチレンブラック95質量%、ポリテトラフルオロエチレン5質量%)30mgにエタノールを5mL加えて混練し、ステンレスメッシュに圧着して 200°C で4時間真空乾燥させ、正極とした。このとき、ステンレスメッシュに圧着した正極中の炭素粉末(黒鉛)の質量は10mgであった。

[0054] <負極の作製>

負極活物質として炭素粉末(日立化成工業株式会社製、MAGD)を用いた。この炭素粉末は、窒素吸着によるBET比表面積 $4,600\text{ m}^2/\text{g}$ 、レーザー回折粒度分布計(島津製作所製、SALD-2200)により測定した平均粒径(メジアン径)は $20\ \mu\text{m}$ 、タップ密度 $630\text{ kg}/\text{m}^3$ であった。

炭素粉末(日立化成工業株式会社製、MAGD)10mg、及びバインダ

(ポリフッ化ビニリデン (PVDF) の 20 質量% N-メチルピロリドン (NMP) 溶液、商品名 KF ポリマー、株式会社クレハ製) 4 mg にエタノールを 5 mL 加えて混練し、ステンレスメッシュに圧着して 200°C で 4 時間真空乾燥させ、負極とした。このとき、ステンレスメッシュに圧着した負極中の炭素粉末 (黒鉛) の質量は 10 mg であった。

[0055] <非水電解液>

非水電解液として 1 mol/L の LiPF₆ を溶解させた溶媒 [エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) = 1 : 2 (体積比)] を 0.3 mL 用意した。

[0056] <セパレータ>

セパレータとして実験用ろ紙 (ADVANTEC GA-100 GLASS FIBER FILTER) を用意した。

[0057] <電池の作製>

アルゴンドライボックス中で、図 1 に示すように、作製した正極と負極の間にセパレータを挟んで隣接配置して、比較例 1 の半開放型セル型の非水電解液二次電池を作製した。

[0058] (比較例 2)

比較例 1 において、以下の非水電解液を用いた以外は、比較例 1 と同様にして、比較例 2 の半開放型セル型の非水電解液二次電池を作製した。

<非水電解液>

非水電解液として 5 mol/L の LiPF₆ を溶解させた溶媒 [エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) = 1 : 2 (体積比)] を 0.3 mL 用意した。

[0059] (実施例 1)

比較例 1 において、以下のようにして作製した正極を用いた以外は、比較例 1 と同様にして、実施例 1 の半開放型セル型の非水電解液二次電池を作製した。

<正極の作製>

比較例1と同じ炭素粉末（TIMCAL社製、KS-6）10mg、固体LiPF₆粉末200mg、バインダ（PVDF、株式会社クレハ製）2.5mg、及び導電剤（内訳：アセチレンブラック95質量%、ポリテトラフルオロエチレン5質量%）30mgにエタノールを5mL加えて混練し、ステンレスメッシュに圧着して200℃で4時間真空乾燥させ、正極とした。このとき、ステンレスメッシュに圧着した正極中の炭素粉末（黒鉛）の質量は10mgであった。

[0060]（実施例2）

比較例1において、以下のようにして作製した負極を用いた以外は、比較例1と同様にして、実施例2の半開放型セル型の非水電解液二次電池を作製した。

<負極の作製>

比較例1と同じ炭素粉末（日立化成工業株式会社製、MAGD）10mg、バインダ（ポリフッ化ビニリデン（PVDF）の20質量%N-メチルピロリドン（NMP）溶液、商品名KFポリマー、株式会社クレハ製）4mg、及び固体LiPF₆粉末200mgにエタノールを5mL加えて混練し、ステンレスメッシュに圧着して200℃で4時間真空乾燥させ、負極とした。このとき、ステンレスメッシュに圧着した負極中の炭素粉末（黒鉛）の質量は10mgであった。

[0061]（実施例3）

比較例1において、以下のようにして作製したセパレータを用いた以外は、比較例1と同様にして、実施例3の半開放型セル型の非水電解液二次電池を作製した。

<セパレータ>

比較例1と同じ実験用ろ紙（ADVANTEC GA-100 GLASS FIBER FILTER）上に固体LiPF₆粉末200mgを塗布し、圧着した。これをセパレータとした。

[0062]（実施例4）

実施例1において、正極における固体LiPF₆粉末の添加量を150mgとし、以下のようにして作製した負極を用いた以外は、実施例1と同様にして、実施例4の半開放型セル型の非水電解液二次電池を作製した。

<負極の作製>

比較例1と同じ炭素粉末（日立化成工業株式会社製、MAGD）10mg、バインダ（ポリフッ化ビニリデン（PVDF）の20質量%N-メチルピロリドン（NMP）溶液、商品名KFポリマー、株式会社クレハ製）4mg、及び固体LiPF₆粉末50mgにエタノールを5mL加えて混練し、ステンレスメッシュに圧着して200℃で4時間真空乾燥させ、負極とした。このとき、ステンレスメッシュに圧着した負極中の炭素粉末（黒鉛）の質量は10mgであった。

[0063]（実施例5）

実施例1において、正極における固体LiPF₆粉末の添加量を50mgとし、以下のようにして作製したセパレータを用いた以外は、実施例1と同様にして、実施例5の半開放型セル型の非水電解液二次電池を作製した。

<セパレータ>

実施例1と同じ実験用ろ紙（ADVANTEC GA-100 GLASS FIBER FILTER）上に固体LiPF₆粉末150mgを塗布し、圧着した。これをセパレータとした。

[0064]（実施例6）

実施例2において、負極における固体LiPF₆粉末の添加量を50mgとし、以下のようにして作製したセパレータを用いた以外は、実施例2と同様にして、実施例6の半開放型セル型の非水電解液二次電池を作製した。

<セパレータ>

実施例2と同じ実験用ろ紙（ADVANTEC GA-100 GLASS FIBER FILTER）上に固体LiPF₆粉末150mgを塗布し、圧着した。これをセパレータとした。

[0065]（実施例7）

実施例4において、正極における固体LiPF₆粉末の添加量を30mg、負極における固体LiPF₆粉末の添加量を50mgとし、以下のようにして作製したセパレータを用いた以外は、実施例4と同様にして、実施例7の半開放型セル型の非水電解液二次電池を作製した。

<セパレータ>

実施例4と同じ実験用ろ紙（ADVANTEC GA-100 GLASS FIBER FILTER）上に固体LiPF₆粉末120mgを塗布し、圧着した。これをセパレータとした。

[0066]（実施例8）

比較例1において、以下のようにして作製した正極を用いた以外は、比較例1と同様にして、実施例8の半開放型セル型の非水電解液二次電池を作製した。

<正極の作製>

比較例1と同じ炭素粉末（TIMCAL社製、KS-6）10mg、固体LiClF₆粉末200mg、バインダ（PVDF、株式会社クレハ製）2.5mg、及び導電剤（内訳：アセチレンブラック95質量%、ポリテトラフルオロエチレン5質量%）30mgにエタノールを5mL加えて混練し、ステンレスメッシュに圧着して200℃で4時間真空乾燥させ、正極とした。このとき、ステンレスメッシュに圧着した正極中の炭素粉末（黒鉛）の質量は10mgであった。

[0067] 次に、作製した各非水電解液二次電池について、以下のようにして、諸特性を評価した。結果を表1-2に示す。

[0068] <10回後の放電容量の測定方法>

作製した各非水電解液二次電池を室温（25℃）において1mA（1C）の定電流で充電終止電圧5.4Vまで充電した。1回目の充電の後、1mAの定電流で3.0Vまで放電した。この充放電を10回繰り返した。10回後の放電容量を充放電試験装置（北斗電工株式会社製、HJ-SD8システム）により測定した。なお、放電容量は正極活物質10mg当たりの質量換

算値である。

[0069] <放電電圧の測定方法>

作製した各非水電解液二次電池の放電電圧を充放電試験装置（北斗電工株式会社製、HJ-S D 8システム）により測定した。

[0070] <25℃、放電電圧4.0Vにおける電池内部での固体状のリチウム塩の有無の評価>

作製した各非水電解液二次電池を25℃、放電電圧4.0Vで放電終了後、各非水電解液二次電池を分解し、正極表面、負極表面、セパレータ表面、及び電池外装缶の内側表面を、顕微鏡（SMZ-1500、NIKON社製）で観察して、黒色に見える活物質の黒鉛以外に多少明るい結晶が見えていれば、LiPF₆の結晶なので、これにより電池内部での固体状のLiPF₆の有無を評価した。

[0071] [表1-1]

	正極	負極	セパレータ
実施例1	炭素粉末+LiPF ₆ 粉末+導電剤+バインダ	炭素粉末+バインダ	実験用ろ紙
実施例2	炭素粉末+導電剤+バインダ	炭素粉末+LiPF ₆ 粉末+バインダ	実験用ろ紙
実施例3	炭素粉末+導電剤+バインダ	炭素粉末+バインダ	実験用ろ紙+LiPF ₆ 粉末
実施例4	炭素粉末+LiPF ₆ 粉末+導電剤+バインダ	炭素粉末+LiPF ₆ 粉末+バインダ	実験用ろ紙
実施例5	炭素粉末+LiPF ₆ 粉末+導電剤+バインダ	炭素粉末+バインダ	実験用ろ紙+LiPF ₆ 粉末
実施例6	炭素粉末+導電剤+バインダ	炭素粉末+LiPF ₆ 粉末+バインダ	実験用ろ紙+LiPF ₆ 粉末
実施例7	炭素粉末+LiPF ₆ 粉末+導電剤+バインダ	炭素粉末+LiPF ₆ 粉末+バインダ	実験用ろ紙+LiPF ₆ 粉末
実施例8	炭素粉末+LiClF ₆ 粉末+導電剤+バインダ	炭素粉末+バインダ	実験用ろ紙
比較例1	炭素粉末+導電剤+バインダ	炭素粉末+バインダ	実験用ろ紙
比較例2	炭素粉末+導電剤+バインダ	炭素粉末+バインダ	実験用ろ紙

[表1-2]

	非水電解液	10回後の放電容量 (mAh/g)	放電電圧 (V)	25°C、放電電圧4.0Vにおける固体状のリチウム塩の有無
実施例1	1 mol/LのLiPF ₆ を含む非水溶媒	100	3.0~5.4	有り
実施例2	1 mol/LのLiPF ₆ を含む非水溶媒	110	3.0~5.4	有り
実施例3	1 mol/LのLiPF ₆ を含む非水溶媒	90	3.0~5.4	有り
実施例4	1 mol/LのLiPF ₆ を含む非水溶媒	100	3.0~5.4	有り
実施例5	1 mol/LのLiPF ₆ を含む非水溶媒	110	3.0~5.4	有り
実施例6	1 mol/LのLiPF ₆ を含む非水溶媒	100	3.0~5.4	有り
実施例7	1 mol/LのLiPF ₆ を含む非水溶媒	100	3.0~5.4	有り
実施例8	1 mol/LのLiPF ₆ を含む非水溶媒	80	3.0~5.4	有り
比較例1	1 mol/LのLiPF ₆ を含む非水溶媒	30	3.0~5.4	無し
比較例2	5 mol/LのLiPF ₆ を含む非水溶媒	50	3.0~5.4	無し

表1-2の結果から、実施例1~8の固体状のリチウム塩を含む非水電解液二次電池は、高い放電容量が得られることが分かった。なお、実施例1~8は、リチウム塩の過剰量が多いため、放電電圧4.0Vを含むすべての放電電圧(3.0V~5.4V)で電池内部に固体状のリチウム塩が析出していた。

比較例1では、非水電解液中のリチウム塩の量が少ないため、充電によりリチウム塩の量が足りなくなり10回後の放電容量が極めて小さくなった。

比較例2においては、非水電解液中のリチウム塩の量を確保するために濃い非水電解液を用いたが、濃い電解液は電極炭素表面の初期膜形成がうまく行われず、わずかに数回の充放電で電池特性が劣化して10回後の放電容量が小さくなった。

[0072] (実施例9)

表2に示すように正極に添加する固体LiPF₆粉末の量を変え、以下のようにして表2に示すNo. 1~5の非水電解液二次電池を作製し、初回放電容量を評価した。

<正極の作製>

比較例1と同じ炭素粉末（TIMCAL社製、KS-6）100mg、固体LiPF₆粉末Xmg（添加量は表2参照）、バインダ（PVDF、株式会社クレハ製）2.5mg、及び導電剤（内訳：アセチレンブラック95質量%、ポリテトラフルオロエチレン5質量%）300mgにエタノールを5mL加えて混練し、ステンレスメッシュに圧着して200℃で4時間真空乾燥させ、正極とした。

[0073] <負極の作製>

比較例1と同じ炭素粉末（日立化成工業株式会社製、MAGD）100mg、及びバインダ（ポリフッ化ビニリデン（PVDF）の20質量%N-メチルピロリドン（NMP）溶液、商品名KFポリマー、株式会社クレハ製）40mgにエタノールを5mL加えて混練し、ステンレスメッシュに圧着して200℃で4時間真空乾燥させ、負極とした。

[0074] <非水電解液>

非水電解液として1mol/LのLiPF₆を溶解させた溶媒〔エチレンカーボネート（EC）とジメチルカーボネート（DMC）=1：2（体積比）〕を0.3mL用意した。

[0075] <セパレータ>

セパレータとして実験用ろ紙（ADVANTEC GA-100 GLASS FIBER FILTER）を用意した。

[0076] <電池の作製>

アルゴンドライボックス中で、図1に示すように、作製した正極と負極の間にセパレータを挟んで隣接配置して、表2に示すNo. 1～5の各半開放型セル型の非水電解液二次電池を作製した。

[0077] <初回放電容量の測定>

作製した各非水電解液二次電池を室温（25℃）において1mA（1C）の定電流で充電終止電圧5.4Vまで充電した。1回目の充電の後、1mAの定電流で3.0Vまで放電した。この初回充放電後の放電容量を充放電試験装置（北斗電工株式会社製、HJ-SD8システム）により測定した。な

お、放電容量は正極活物質 10mg 当たりの質量換算値である。結果を表 2 に示す。

[0078] [表2]

No.	正極	LiPF ₆ 粉末添加量:X	初回放電容量(mAh/g)
1	炭素粉末+LiPF ₆ 粉末+導電剤+バインダ	0mg	40
2	炭素粉末+LiPF ₆ 粉末+導電剤+バインダ	20mg	70
3	炭素粉末+LiPF ₆ 粉末+導電剤+バインダ	50mg	80
4	炭素粉末+LiPF ₆ 粉末+導電剤+バインダ	100mg	100
5	炭素粉末+LiPF ₆ 粉末+導電剤+バインダ	200mg	100

なお、負極に添加する固体 LiPF₆粉末の量を変えた場合、及びセパレータに添加する固体 LiPF₆粉末の量を変えた場合のいずれも、実施例 9 の正極に添加する固体 LiPF₆粉末の量を変えた場合と同様な結果が得られた。

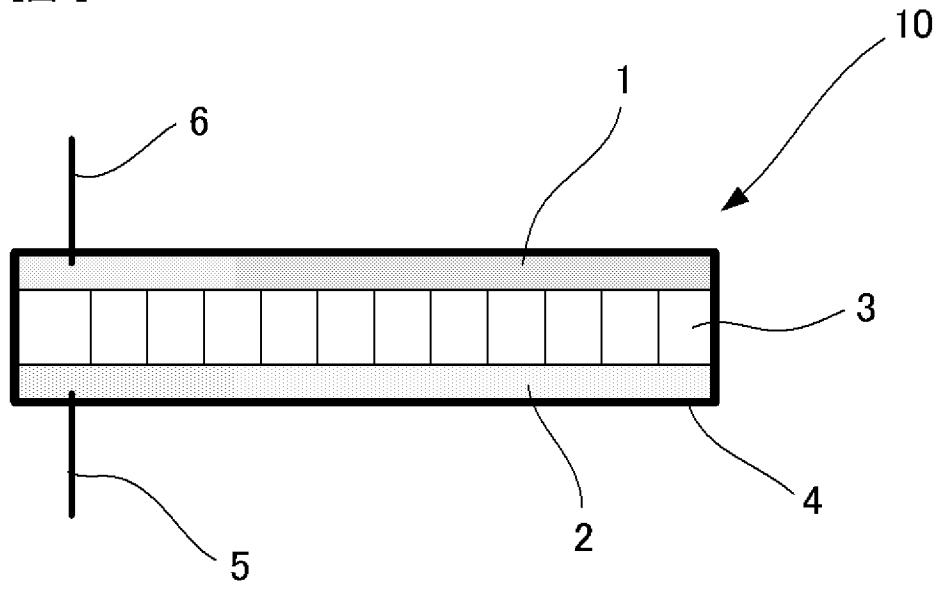
符号の説明

- [0079]
- 1 正極
 - 2 負極
 - 3 セパレータ
 - 4 電池外装缶
 - 5 負極引き出し線
 - 6 正極引き出し線
 - 10 非水電解液二次電池

請求の範囲

- [請求項1] アニオンを挿入乃至脱離可能な正極活物質を含む正極と、金属リチウム及びリチウムイオンの少なくともいずれかを吸蔵乃至放出可能な負極活物質を含む負極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる非水電解液とを有してなり、
 25℃、放電電圧4.0Vにおいて固体状のリチウム塩を含むことを特徴とする非水電解液二次電池。
- [請求項2] 正極と負極の間にセパレータを有し、前記正極、前記負極、及び前記セパレータの少なくともいずれかに、固体状のリチウム塩を含む請求項1に記載の非水電解液二次電池。
- [請求項3] 正極活物質が、炭素質材料である請求項1から2のいずれかに記載の非水電解液二次電池。
- [請求項4] 負極活物質が、炭素質材料である請求項1から3のいずれかに記載の非水電解液二次電池。
- [請求項5] リチウム塩が、 $LiPF_6$ である請求項1から4のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056194

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/052(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/052, H01M2/16, H01M4/133, H01M4/587, H01M10/0568

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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	JP 10-255845 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 September 1998 (25.09.1998), claims 1, 2; examples (Family: none)	1, 2, 5 3, 4
X Y	JP 3-263769 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 25 November 1991 (25.11.1991), claims 1 to 7; page 3, upper right column, lines 2 to 9; examples (Family: none)	1, 2, 5 3, 4
X Y	JP 2001-143746 A (Denso Corp.), 25 May 2001 (25.05.2001), claims 1 to 5; paragraph [0024]; examples (Family: none)	1, 2, 4 3, 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
01 June, 2012 (01.06.12)

Date of mailing of the international search report
19 June, 2012 (19.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/056194

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 2005-259378 A (Tatsumi ISHIHARA), 22 September 2005 (22.09.2005), claims 1 to 4; full specification (Family: none)	3-5
Y	Tatsumi ISHIHARA, Tomotsugu YOKOYAMA, Nobuaki SHIMOSAKA, Hiroshige MATSUMOTO, Masayuki YOSHIO, "Seifukyoku tomo ni Denki Kagakuteki Intercalation o Riyo shita Koyoryo Niji Denchi (3)", Dai 48 Kai Abstracts, Battery Symposium in Japan, The committee of Battery Technology, The Electrochemical Society of Japan, 13 November 2007 (13.11.2007), pages 190 to 191 (lecture no.1B26)	3-5
A	JP 2003-303618 A (NEC Corp.), 24 October 2003 (24.10.2003), the entire specification & WO 2003/085756 A1 & US 2005/0089757 A1 & CN 1630956 A	1-5
A	JP 59-173968 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 02 October 1984 (02.10.1984), the entire specification (Family: none)	1-5

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, H01M4/133(2010.01)i, H01M4/587(2010.01)i, H01M10/0568(2010.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M10/052, H01M2/16, H01M4/133, H01M4/587, H01M10/0568

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012年

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

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 10-255845 A (松下電器産業株式会社) 1998.09.25, 請求項 1,2、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 5 3, 4
X Y	JP 3-263769 A (昭和電工株式会社) 1991.11.25, 請求項 1-7、第3頁右上欄第2-9行、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 5 3, 4
X Y	JP 2001-143746 A (株式会社デンソー) 2001.05.25, 請求項 1-5、【0024】、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4 3, 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。

<p>* 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</p>	<p>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</p>
---	---

国際調査を完了した日 01.06.2012	国際調査報告の発送日 19.06.2012
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 植前 充司	4 X	9 4 4 5
	電話番号 03-3581-1101 内線 3477		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2005-259378 A (石原 達己) 2005. 09. 22, 請求項 1-4、明細書全文 (ファミリーなし)	3-5
Y	石原達己、横山友嗣、下坂暢明、松本広重、芳尾真幸、正負極ともに電気化学的インターカレーションを利用した高容量二次電池(3), 第48回電池討論会 講演要旨集, 社団法人電気化学会電池技術委員会, 2007. 11. 13, p. 190-191 (講演番号 1B26)	3-5
A	JP 2003-303618 A (日本電気株式会社) 2003. 10. 24, 明細書全体 & WO 2003/085756 A1 & US 2005/0089757 A1 & CN 1630956 A	1-5
A	JP 59-173968 A (日立マクセル株式会社) 1984. 10. 02, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-5