

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関

国際事務局

(43) 国際公開日

2018年12月6日(06.12.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/221669 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/056 (2010.01) *H01M 10/0568* (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2018/021007

(22) 国際出願日:

2018年5月31日(31.05.2018)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2017-109371 2017年6月1日(01.06.2017) JP

(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), ヨーラシア (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).

(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).

添付公開書類:

— 國際調査報告 (条約第21条(3))

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

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9階 創英國際特許法律事務所 Tokyo (JP).

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

(54) Title: ELECTROLYTE COMPOSITION AND RECHARGEABLE BATTERY

(54) 発明の名称: 電解質組成物及び二次電池

(57) Abstract: Provided is an electrolyte composition comprising: one or type types of polymer; oxide particles having a hydrophobic surface; at least one electrolyte salt selected from a group consisting of lithium salts, sodium salts, calcium salts and magnesium salts; and an ionic liquid.

(57) 要約: 1種又は2種以上のポリマーと、疎水性表面を有する酸化物粒子と、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ばれる少なくとも1種の電解質塩と、イオン液体と、を含有する、電解質組成物が開示される。

明 細 書

発明の名称：電解質組成物及び二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、電解質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に加えて、高い安全性が要求されるため、安全性を確保するためのより高度な技術が求められる。

[0004] 従来、リチウム二次電池の安全性を向上させる方法として、難燃剤の添加により電解液を難燃化する方法、電解液をポリマ電解質又はゲル電解質へ変更する方法等が知られている。特に、ゲル電解質は、従来のリチウム二次電池に使用されている電解液と同等のイオン導電率を有するため、電解液をゲル電解質へ変更する方法により、電池性能を悪化させずに、遊離する電解液量を減少させることで電解液の燃焼を抑制し得る。

[0005] 特許文献1は、リチウム塩を含有する可塑剤と、可塑剤を分散するマトリ

クス高分子と、纖維状不溶物と、を含有したゲル状電解質層を開示している。ゲル状電解質中に0.1重量%以上50重量%以下含有されている纖維状不溶物は、纖維長と纖維径との比を10以上3000以下、纖維長を10μm以上1cm以下、纖維径を0.05μm以上50μm以下とすることにより、電池のサイクル特性及び高温保存特性を向上させている。

[0006] 特許文献2は、ゲル電解質及びゲル電解質電池を開示している。ゲル電解質層は、マトリクス高分子を電解液により膨潤させて形成され、低沸点の低粘度溶媒を多く含有する。低沸点の低粘度溶媒を多く含有したゲル電解質を用いることにより、温度特性、電流特性、容量、及び低温での充放電特性に優れたゲル電解質電池が提供される。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2000-164254号公報

特許文献2：特開2007-141467号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上述したような従来のゲル電解質の導電率は不十分であり、例えば、これらを電解質として二次電池に適用した場合、二次電池の放電特性が著しく低下するおそれがある。

[0009] そこで、本発明は、放電特性に優れる二次電池を作製することが可能な電解質組成物を提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の第1の態様は、1種又は2種以上のポリマーと、疎水性表面を有する酸化物粒子と、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ばれる少なくとも1種の電解質塩と、イオン液体と、を含有する、電解質組成物である。

[0011] 酸化物粒子は、好ましくはケイ素含有化合物で表面処理されている。ケイ

素含有化合物は、好ましくはアルコキシシラン、エポキシ基含有シラン、アミノ基含有シラン、(メタ)アクリロイル基含有シラン、シラザン、及びシリカ基からなる群より選ばれる少なくとも1種である。

[0012] 酸化物粒子は、好ましくは、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 AlOOH 、 MgO 、 CaO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、及び BaTiO_3 からなる群より選ばれる少なくとも1種の粒子である。

[0013] イオン液体は、好ましくは、カチオン成分として、鎖状四級オニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、ピリジニウムカチオン、及びイミダゾリウムカチオンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する。

[0014] イオン液体は、好ましくは、アニオン成分として、下記一般式(A)で表されるアニオン成分の少なくとも1種を含有する。



[m及びnは、それぞれ独立に0～5の整数を表す。]

[0015] ポリマは、好ましくは四フッ化エチレン及びフッ化ビニリデンからなる群より選ばれる第1の構造単位を有する。

[0016] ポリマは、好ましくはポリマを構成する構造単位の中に、第1の構造単位と、ヘキサフルオロプロピレン、アクリル酸、マレイン酸、エチルメタクリレート、及びメチルメタクリレートからなる群より選ばれる第2の構造単位と、が含まれる。

[0017] 電解質塩は、好ましくはイミド系リチウム塩である。

[0018] 本発明の第2の態様は、正極と、負極と、正極及び負極の間に設けられた電解質組成物からなる電解質層と、を備える二次電池である。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、放電特性に優れる二次電池を作製することが可能な電解質組成物を提供することができる。また、本発明によれば、このような電解質組成物を用いた二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]第1実施形態に係る二次電池を示す斜視図である。

[図2]図1に示した二次電池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示す模式断面図である。

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

[図5]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示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0021] 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。

[0022] 本明細書における数値及びその範囲は、本発明を制限するものではない。本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書において段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の上限値又は下限値に置き換えてよい。また、本明細書中に記載される数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例中に示されている値に置き換えてよい。

[0023] [第1実施形態]

図1は、第1実施形態に係る二次電池を示す斜視図である。図1に示すように、二次電池1は、正極、負極、及び電解質層から構成される電極群2と、電極群2を収容する袋状の電池外装体3と、を備えている。正極及び負極には、それぞれ正極集電タブ4及び負極集電タブ5が設けられている。正極集電タブ4及び負極集電タブ5は、それぞれ正極及び負極が二次電池1の外

部と電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。

[0024] 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よい。ラミネートフィルムは、例えば、ポリエチレンテレフタレート（P E T）フィルム等の樹脂フィルムと、アルミニウム、銅、ステンレス鋼等の金属箔と、ポリプロピレン等のシーラント層と、がこの順で積層された積層フィルムであってよい。

[0025] 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の一実施形態を示す模式断面図である。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。

[0026] 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よい。正極集電体9は、具体的には、例えば、孔径0.1～10mmの孔を有するアルミニウム製穿孔箔、エキスパンドメタル、発泡金属板等であつてよい。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よく、また、その形状、製造方法等も制限されない。

[0027] 正極集電体9の厚さは、10μm以上100μm以下であつてよく、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。

[0028] 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。

[0029] 正極活物質は、正極活物質は、リチウム遷移金属酸化物、リチウム遷移金属リン酸塩等のリチウム遷移金属化合物であってよい。

[0030] リチウム遷移金属酸化物は、例えば、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム等であってよい。リチウム遷移金属酸化物は、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルト酸リチウム等に含有されるMn、Ni、Co等の遷移金属の一部を、1種若しくは2種以上の他の遷移金属又はMg、Al等の金属元素（典型元素）で置換したリチウム遷移金属酸化物であってもよい。すなわち、リチウム遷移金属酸化物は、 $L_i M^{1+} O_2$ 又は $L_i M^{1+} O_4$ (M^{1+} は少なくとも1種の遷移金属を含む) で表される化合物であってよい。リチウム遷移金属酸化物は、具体的には、 $L_i (Co_{1/3} Ni_{1/3} Mn_{1/3}) O_2$ 、 $L_i Ni_{1/2} Mn_{1/2} O_2$ 、 $L_i Ni_{1/2} Mn_{3/2} O_4$ 等であってよい。

[0031] リチウム遷移金属酸化物は、エネルギー密度を更に向上させる観点から、好ましくは下記式(1)で表される化合物である。



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

[0032] リチウム遷移金属リン酸塩は、 $L_i FePO_4$ 、 $L_i MnPO_4$ 、 $L_i Mn_x M^{3+}_{1-x} PO_4$ ($0.3 \leq x \leq 1$ 、 M^{3+} はFe、Ni、Co、Ti、Cu、Zn、Mg、及びZrからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である) 等であってよい。

[0033] 正極活物質は、造粒されていない一次粒子であってもよく、造粒された二次粒子であってよい。

[0034] 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。

- [0035] 正極活物質の平均粒径は、好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、また、好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。正極活物質の平均粒径は、正極活物質全体の体積に対する比率（体積分率）が50%のときの粒径（D50）である。正極活物質の平均粒径（D50）は、レーザー散乱型粒径測定装置（例えば、マイクロトラック）を用いて、レーザー散乱法により水中に正極活物質を懸濁させた懸濁液を測定することで得られる。
- [0036] 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%以上であってよい。正極活物質の含有量は、正極合剤層全量を基準として、95質量%以下、92質量%以下、又は90質量%以下であってよい。
- [0037] 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、炭素纖維、カーボンナノチューブ等の炭素材料などであってよい。導電剤は、上述した炭素材料の2種以上の混合物であってもよい。
- [0038] 導電剤の含有量は、正極合剤層全量を基準として、0.1質量%以上、1質量%以上、又は3質量%以上であってよい。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、更に好ましくは8質量%以下である。
- [0039] 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ばれる少なくとも1種をモノマ単位として含有するポリマ、スチレン一ブタジエンゴム、イソプレンゴム、アクリルゴム等のゴムなどであってよい。結着剤は、好ましくは四フッ化エチレンとフッ化ビニリデンとを構造単位として含有するコポリマである。
- [0040] 結着剤の含有量は、正極合剤層全量を基準として、0.5質量%以上、1

質量%以上、又は3質量%以上であってよい。結着剤の含有量は、正極合剤層全量を基準として、20質量%以下、15質量%以下、又は10質量%以下であってよい。

- [0041] 正極合剤層10は、イオン液体を更に含有していてもよい。
- [0042] イオン液体は、後述の電解質組成物で使用されるイオン液体を用いることができる。正極合剤層10に含まれるイオン液体の含有量は、正極合剤層全量を基準として、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上である。正極合剤層10に含まれるイオン液体の含有量は、正極合剤層全量を基準として、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。
- [0043] 正極合剤層10に含まれるイオン液体には電解質塩が溶解されていてもよい。電解質塩は、後述の電解質組成物で使用される電解質塩を用いることができる。
- [0044] 正極合剤層10の厚さは、導電率を更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以上であってよい。正極合剤層10の厚さは、100μm以下、80μm以下、又は70μm以下であってよい。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。
- [0045] 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、それらの合金などであってよい。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。負極集電体11は、薄膜への加工のし易さ及びコストの観点から、好ましくは銅である。
- [0046] 負極集電体11の厚さは、10μm以上100μm以下であってよく、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 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0047] 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。

[0048] 負極活物質は、エネルギーデバイスの分野で常用されるものを使用できる。負極活物質としては、具体的には、例えば、金属リチウム、チタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、リチウム合金又はその他の金属化合物、炭素材料、金属錯体、有機高分子化合物等が挙げられる。負極活物質はこれらの1種単独、若しくは2種以上の混合物であってよい。炭素材料としては、天然黒鉛(鱗片状黒鉛等)、人造黒鉛等の黒鉛(グラファイト)、非晶質炭素、炭素繊維、及びアセチレンブラック、ケッテンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラックなどが挙げられる。負極活物質は、より大きな理論容量(例えば、 $500\sim1500\text{ A h/kg}$)を得る観点から、シリコン、スズ、又はこれらの元素を含む化合物(酸化物、窒化物、他の金属との合金)であってよい。

[0049] 負極活物質の平均粒径(D_{50})は、粒径減少に伴う不可逆容量の増加を抑制しつつ、かつ、電解質塩の保持能力を高めたバランスの良い負極を得る観点から、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、また、好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。負極活物質の平均粒径(D_{50})は、上述した正極活物質の平均粒径(D_{50})と同様の方法により測定される。

[0050] 負極活物質の含有量は、負極合剤層全量を基準として、60質量%以上、65質量%以上、又は70質量%以上であってよい。負極活物質の含有量は、負極合剤層全量を基準として、99質量%以下、95質量%以下、又は90質量%以下であってよい。

[0051] 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よい。

- [0052] 負極合剤層12は、負極8の抵抗を更に低くする観点から、導電剤を更に含有してもよい。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よい。
- [0053] 負極合剤層12は、イオン液体を更に含有していてもよい。
- [0054] イオン液体は、後述の電解質組成物で使用されるイオン液体を用いることができる。負極合剤層12に含まれるイオン液体の含有量は、負極合剤層全量を基準として、好ましくは3質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上である。負極合剤層12に含まれるイオン液体の含有量は、負極合剤層全量を基準として、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。
- [0055] 負極合剤層12に含まれるイオン液体には、上述した正極合剤層10に使用できる電解質塩と同様の電解質塩が溶解されていてもよい。
- [0056] 負極合剤層12の厚さは、10μm以上、15μm以上、又は20μm以上であってよい。負極合剤層12の厚さは、100μm以下、80μm以下、又は70μm以下であってよい。
- [0057] 電解質層7は、例えば、電解質組成物を用いて電解質シートを作製することによって形成される。電解質組成物は、1種又は2種以上のポリマと、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ばれる少なくとも1種の電解質塩と、イオン液体と、を含有する。
- [0058] ポリマは、好ましくは、四フッ化エチレン及びフッ化ビニリデンからなる群より選ばれる第1の構造単位を有する。
- [0059] ポリマを構成する構造単位の中には、前記第1の構造単位と、ヘキサフルオロプロピレン、アクリル酸、マレイン酸、エチルメタクリレート、及びメチルメタクリレートからなる群より選ばれる第2の構造単位と、が含まれていてもよい。すなわち、第1の構造単位及び第2の構造単位は、1種のポリマに含まれてコポリマを構成していてもよく、それぞれ別のポリマに含まれて、第1の構造単位を有する第1のポリマと、第2の構造単位を有する第2

のポリマとの少なくとも2種のポリマを構成していくてもよい。

- [0060] ポリマは、具体的には、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマ等であってよい。
- [0061] ポリマの含有量は、電解質組成物（電解質層）全量を基準として、好ましくは3質量%以上である。ポリマの含有量は、電解質組成物全量を基準として、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。ポリマの含有量は、電解質組成物全量を基準として、好ましくは3～50質量%又は3～40質量%である。
- [0062] 本実施形態に係るポリマは、電解質組成物に含まれるイオン液体との親和性に優れるため、イオン液体中の電解質を保持する。これにより、電解質組成物に荷重が加えられた際のイオン液体の液漏れが抑制される。
- [0063] 酸化物粒子は、例えば、無機酸化物の粒子であってよい。無機酸化物は、例えば、Li、Mg、Al、Si、Ca、Ti、Zr、La、Na、K、Ba、Sr、Nb、B、Ge等を構成元素として含む無機酸化物であってよい。酸化物粒子は、好ましくは、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 AlOOH 、 MgO 、 CaO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、及び BaTiO_3 からなる群より選ばれる少なくとも1種の粒子である。酸化物粒子は極性を有するため、電解質層7中の電解質の解離を促進し、電池特性を高めることができる。
- [0064] 酸化物粒子は、疎水性表面を有する。酸化物粒子は、通常、その表面に水酸基を有し、親水性を示す傾向にある。疎水性表面を有する酸化物粒子は、疎水性表面を有しない酸化物粒子に比べて、表面の水酸基が減少している。そのため、疎水性表面を有する酸化物粒子を用いると、電解質組成物に含まれるイオン液体（例えば、アニオン成分が $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 等を有するイオン液体）が疎水性であることから、これら酸化物粒子とイオン液体との親和性が向上することが予想される。そのため、電解質層中のイオン液体の保液性がより一層向上し、その結果として、イオン伝導率が

更に向上すると考えられる。

- [0065] 疎水性表面を有する酸化物粒子は、例えば、親水性を示す酸化物粒子を、疎水性表面を付与することが可能な表面処理剤で処理することによって、得ることができる。すなわち、疎水性表面を有する酸化物粒子は、疎水性表面を付与することが可能な表面処理剤で表面処理された酸化物粒子であってよい。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。
- [0066] 疎水性表面を有する酸化物粒子は、ケイ素含有化合物で表面処理された酸化物粒子であってよい。すなわち、疎水性表面を有する酸化物粒子は、酸化物粒子の表面とケイ素含有化合物のケイ素原子とが酸素原子を介して結合しているものであってよい。表面処理剤としてのケイ素含有化合物は、好ましくはアルコキシシラン、エポキシ基含有シラン、アミノ基含有シラン、(メタ)アクリロイル基含有シラン、シラザン、及びシロキサンからなる群より選ばれる少なくとも1種である。
- [0067] アルコキシシランは、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であってよい。
- [0068] エポキシ基含有シランは、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トリエトキシシラン、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であってよい。
- [0069] アミノ基含有シランは、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であってよい。
- [0070] (メタ)アクリロイル基含有シランは、3-メタクリロイルオキシプロピ

ルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等であってよい。なお、本明細書において、(メタ)アクリロイル基は、アクリロイル基又はそれに対応するメタクリロイル基を意味する。

[0071] シラザンは、ヘキサメチルジシラザン等であってよい。

[0072] シロキサンは、ジメチルシロキサン等のシリコーンオイルなどであってよい。これらの片末端又は両末端に、反応性官能基（例えば、カルボキシル基等）を有するものであってよい。

[0073] 疎水性表面を有する酸化物粒子（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よく、市販品をそのまま用いてよい。

[0074] 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、を含んでいてよい。

[0075] 酸化物粒子の比表面積は、例えば、 $2 \sim 380 \text{ m}^2/\text{g}$ であってよい。比表面積が $2 \sim 380 \text{ m}^2/\text{g}$ であると、得られる二次電池は、放電特性に優れる傾向にある。同様の観点から、酸化物粒子の比表面積は、 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、又は $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよい。また、電解質シートにおける電解質層の基材からの剥離のし易さの観点から、酸化物粒子の比表面積は、 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $250 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $130 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、又は $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であってもよい。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。

- [0076] 酸化物粒子の平均一次粒径（一次粒子の平均粒径）は、導電率を更に向上去せる観点から、好ましくは $0.005\text{ }\mu\text{m}$ (5 nm) 以上、より好ましくは $0.01\text{ }\mu\text{m}$ (10 nm) 以上、更に好ましくは $0.015\text{ }\mu\text{m}$ (15 nm) 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 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。酸化物粒子の平均一次粒径は、電解質組成物を薄層化する観点及び電解質組成物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 $0.005\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.01\sim 0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、又は $0.015\sim 0.05\text{ }\mu\text{m}$ 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。
- [0077] 酸化物粒子の平均粒径は、好ましくは $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $0.03\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。酸化物粒子の平均粒径は、好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。酸化物粒子の平均粒径は、レーザー回折法により測定され、体積累積粒度分布曲線を小粒径側から描いた場合に、体積累積が50%となる粒径に対応する。
- [0078] 酸化物粒子の形状は、例えば、塊状又は略球状であってよい。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、更に好ましくは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られる。
- [0079] 酸化物粒子の含有量は、電解質組成物（電解質層）全量を基準として、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、更に好ましくは15質量%以上、特に好ましくは20質量%以上であり、また、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、更に好ましくは40質量%

以下である。

[0080] 電解質塩は、リチウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、及びマグネシウム塩からなる群より選ばれる少なくとも1種である。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、イオン液体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よい。

[0081] 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^- 、 $\text{BF}_3(\text{CF}_3)^-$ 、 $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)^-$ 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ 、 $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{F})_3^-$ 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ 、 CF_3COO^- 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{O}^-$ 、 $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2^-$ 等であってよい。電解質塩のアニオン成分は、好ましくは、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 等の後述のイオン液体のアニオン成分で例示される式(A)で表されるアニオン成分、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2^-$ 、又は ClO_4^- である。

[0082] なお、以下では下記の略称を用いる場合がある。

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

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

$[\text{BOB}]^-$: $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2^-$ 、ビスオキサレートボラートアニオン

$[\text{f3C}]^-$: $\text{C}(\text{SO}_2\text{F})_3^-$ 、トリス(フルオロスルホニル)カルボアニオン

[0083] リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{Li}[\text{FSI}]$ 、 $\text{Li}[\text{TFSI}]$ 、 $\text{Li}[\text{f3C}]$ 、 $\text{Li}[\text{BOB}]$ 、 LiClO_4 、 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 Li

$C(SO_2CF_3)_3$ 、 CF_3SO_2OLi 、 CF_3COOLi 、及び $R'COOLi$ （ R' は、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、又はナフチル基である。）からなる群より選ばれる少なくとも1種であってよい。

[0084] ナトリウム塩は、 $NaPF_6$ 、 $NaBF_4$ 、 $Na[FSI]$ 、 $Na[TFSI]$ 、 $Na[f3C]$ 、 $Na[B0B]$ 、 $NaClO_4$ 、 $NaBF_3(CF_3)$ 、 $NaBF_3(C_2F_5)$ 、 $NaBF_3(C_3F_7)$ 、 $NaBF_3(C_4F_9)$ 、 $NaC(SO_2CF_3)_3$ 、 CF_3SO_2ONa 、 CF_3COONa 、及び $R'COONa$ （ R' は、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、又はナフチル基である。）からなる群より選ばれる少なくとも1種であってよい。

[0085] カルシウム塩は、 $Ca(PF_6)_2$ 、 $Ca(BF_4)_2$ 、 $Ca[FSI]_2$ 、 $Ca[TFSI]_2$ 、 $Ca[f3C]_2$ 、 $Ca[B0B]_2$ 、 $Ca(ClO_4)_2$ 、 $Ca[BF_3(CF_3)]_2$ 、 $Ca[BF_3(C_2F_5)]_2$ 、 $Ca[BF_3(C_3F_7)]_2$ 、 $Ca[BF_3(C_4F_9)]_2$ 、 $Ca[C(SO_2CF_3)_3]_2$ 、 $(CF_3SO_2O)_2Ca$ 、 $(CF_3COO)_2Ca$ 、及び $(R'COO)_2Ca$ （ R' は、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、又はナフチル基である。）からなる群より選ばれる少なくとも1種であってよい。

[0086] マグネシウム塩は、 $Mg(PF_6)_2$ 、 $Mg(BF_4)_2$ 、 $Mg[FSI]_2$ 、 $Mg[TFSI]_2$ 、 $Mg[f3C]_2$ 、 $Mg[B0B]_2$ 、 $Na(ClO_4)_2$ 、 $Mg[BF_3(CF_3)]_2$ 、 $Mg[BF_3(C_2F_5)]_2$ 、 $Mg[BF_3(C_3F_7)]_2$ 、 $Mg[BF_3(C_4F_9)]_2$ 、 $Mg[C(SO_2CF_3)_3]_2$ 、 $(CF_3SO_3)_2Mg$ 、 $(CF_3COO)_2Mg$ 、及び $(R'COO)_2Mg$ （ R' は、炭素数1～4のアルキル基、フェニル基、又はナフチル基である。）からなる群より選ばれる少なくとも1種であってよい。

[0087] 電解質塩は、好ましくは、イミド系リチウム塩、イミド系ナトリウム塩、イミド系カルシウム塩、及びイミド系マグネシウム塩からなる群より選ばれる1種であり、より好ましくは、イミド系リチウム塩である。

[0088] イミド系リチウム塩は、 $Li[TFSI]$ 、 $Li[FSI]$ 等であってよい。イミド系ナトリウム塩は、 $Na[TFSI]$ 、 $Na[FSI]$ 等であつ

てよい。イミド系カルシウム塩は、 $\text{Ca}[\text{TFSI}]_2$ 、 $\text{Ca}[\text{FSI}]_2$ 等であってよい。イミド系マグネシウム塩は、 $\text{Mg}[\text{TFSI}]_2$ 、 $\text{Mg}[\text{FSI}]_2$ 等であってよい。

[0089] イオン液体は、以下のアニオン成分及びカチオン成分を含有する。なお、本実施形態におけるイオン液体は、 -20°C 以上で液状の物質である。

[0090] イオン液体のアニオン成分は、特に限定されないが、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等のハロゲンのアニオン、 BF_4^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 等の無機アニオン、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 等の有機アニオンなどであってよい。

[0091] イオン液体のアニオン成分は、好ましくは、下記一般式（A）で表されるアニオン成分の少なくとも1種を含有する。



[0092] m 及び n は、それぞれ独立に0～5の整数を表す。 m 及び n は、互いに同一でも異なっていてもよく、好ましくは互いに同一である。

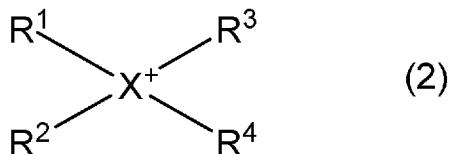
[0093] 式（A）で表されるアニオン成分は、例えば、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 等であってよい。

[0094] イオン液体のアニオン成分は、比較的低粘度でイオン伝導度を更に向上させるとともに、充放電特性も更に向上させる観点から、より好ましくは、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、及び $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ からなる群より選ばれる少なくとも1種を含有し、更に好ましくは $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ を含有する。

[0095] イオン液体のカチオン成分は、特に限定されないが、好ましくは鎖状四級オニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、ピリジニウムカチオン、及びイミダゾリウムカチオンからなる群より選ばれる少なくとも1種である。

[0096] 鎖状四級オニウムカチオンは、例えば、下記一般式（2）で表される化合物である。

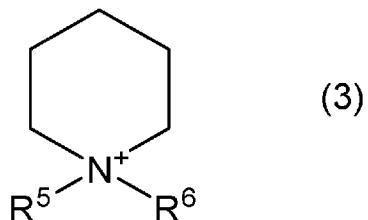
[化1]



[式（2）中、R¹～R⁴は、それぞれ独立に、炭素数が1～20の鎖状アルキル基、又はR—O—(CH₂)_n—で表される鎖状アルコキシアルキル基（Rはメチル基又はエチル基を表し、nは1～4の整数を表す）を表し、Xは、窒素原子又はリン原子を表す。R¹～R⁴で表されるアルキル基の炭素数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～10、更に好ましくは1～5である。]

[0097] ピペリジニウムカチオンは、例えば、下記一般式（3）で表される、窒素を含有する六員環環状化合物である。

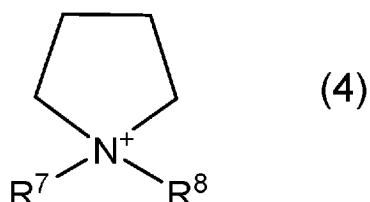
[化2]



[式（3）中、R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に、炭素数が1～20のアルキル基、又はR—O—(CH₂)_n—で表されるアルコキシアルキル基（Rはメチル基又はエチル基を表し、nは1～4の整数を表す）を表す。R⁵及びR⁶で表されるアルキル基の炭素数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～10、更に好ましくは1～5である。]

[0098] ピロリジニウムカチオンは、例えば、下記一般式（4）で表される五員環環状化合物である。

[化3]

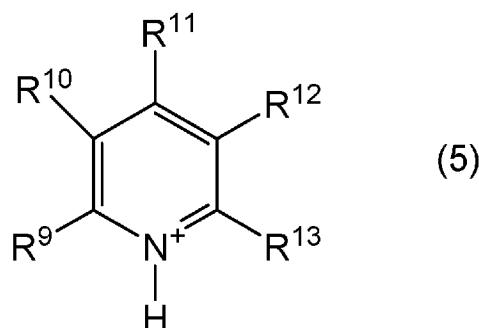


[式(4)中、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立に、炭素数が1～20のアルキル基、又はR—O—(CH₂)_n—で表されるアルコキシアルキル基(Rはメチル基又はエチル基を表し、nは1～4の整数を表す)を表す。R⁷及びR⁸で表されるアルキル基の炭素数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～10、更に好ましくは1～5である。]

[0099] ピリジニウムカチオンは、例えば、一般式(5)で示される化合物である。

。

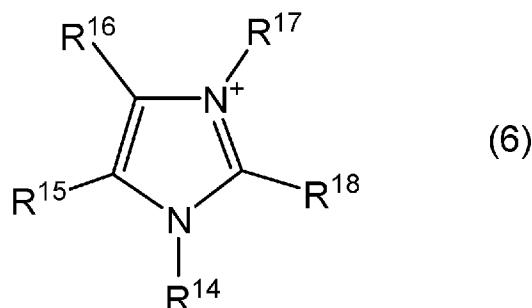
[化4]



[式(5)中、R⁹～R¹³は、それぞれ独立に、炭素数が1～20のアルキル基、R—O—(CH₂)_n—で表されるアルコキシアルキル基(Rはメチル基又はエチル基を表し、nは1～4の整数を表す)、又は水素原子を表す。R⁹～R¹³で表されるアルキル基の炭素数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～10、更に好ましくは1～5である。]

[0100] イミダゾリウムカチオンは、例えば、一般式(6)で示される化合物である。

[化5]



[式(6)中、R¹⁴～R¹⁸は、それぞれ独立に、炭素数が1～20のアルキ

ル基、R—O—(CH₂)_n—で表されるアルコキシアルキル基（Rはメチル基又はエチル基を表し、nは1～4の整数を表す）、又は水素原子を表す。R¹⁴～R¹⁸で表されるアルキル基の炭素数は、好ましくは1～20、より好ましくは1～10、更に好ましくは1～5である。】

- [0101] 電解質塩及びイオン液体の合計（電解質塩を溶解させたイオン液体）の含有量は、電解質層を好適に作製する観点から、電解質組成物（電解質層）全量を基準として、10質量%以上であってよく、80質量%以下であってよい。イオン液体の含有量は、リチウム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、電解質組成物全量を基準として、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。
- [0102] 電解質塩を溶解させたイオン液体のモル濃度（イオン液体の単位体積あたりの電解質塩の物質量）は、充放電特性を更に向上させる観点から、好ましくは0.5mol/L以上、より好ましくは0.7mol/L以上、更に好ましくは1.0mol/L以上であり、好ましくは2.0mol/L以下、より好ましくは1.8mol/L以下、更に好ましくは1.6mol/L以下である。
- [0103] 電解質層7の厚さは、導電率を高め、強度を向上させる観点から、好ましくは5μm以上であり、より好ましくは10μm以上である。電解質層7の厚さは、電解質層7の抵抗を抑制する観点から、好ましくは200μm以下、より好ましくは150μm以下、更に好ましくは100μm以下、特に好ましくは50μm以下である。
- [0104] 続いて、上述した二次電池1の製造方法について説明する。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、正極6と負極8との間に電解質層7を設ける第3の工程と、を備える。
- [0105] 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練機、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。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よい。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よい。

- [0106] 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。）等であってよい。なお、分散媒は、上述のイオン液体以外の化合物である。
- [0107] 第2の工程において、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よい。
- [0108] 第3の工程では、一実施形態において、電解質層7は、電解質組成物を用いて電解質シートを作製することによって形成される。図4（a）は、一実施形態に係る電解質シートを示す模式断面図である。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。
- [0109] 電解質シート13Aは、例えば、電解質層7に用いる材料を分散媒に分散させてスラリを得た後、これを基材14上に塗布してから分散媒を揮発させることにより作製される。分散媒は、好ましくは水、NMP、トルエン等である。
- [0110] 基材14は、分散媒を揮発させる際の加熱に耐えうる耐熱性を有するものであって、電解質組成物と反応せず、電解質組成物により膨潤しないものであれば制限されないが、例えば、樹脂で形成されていてよい。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ァン、ポリエーテルケトン等の樹脂（汎用のエンジニアプラスチック）からなるフィルムであってよい。
- [0111] 基材14は、電解質層を製造する過程において分散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よい。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に用いられるイオン液体との適応性の観点から、好ましくは50°C以上、より好ましくは100°C以上、更に好ましくは150°C以上であり、また、例えば、400°C以下であってよい。上記の耐熱温度を有する基材を使用すれば、上述したような分散媒（NMP、トルエン等）を好適に使用できる。

- [0112] 基材14の厚さは、塗布装置での引張り力に耐えう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、更に好ましくは25μm以上、また、好ましくは100μm以下、より好ましくは50μm以下、更に好ましくは40μm以下である。
- [0113] 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に貼りつくことにより、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よい。図4（b）は、他の実施形態に係る電解質シートを示す模式断面図である。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を更に備えている。
- [0114] 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よく、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とが互いに貼りつかず、保護材15を容易に剥離することができる。
- [0115] 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、また、好ましくは100μm以下、より好ましくは50μm以下、更に好ましくは30μm以下である。

[0116] 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、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、上述した分散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。

[0117] 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を設ける方法は、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、ラミネートにより積層することで二次電池1が得られる。このとき、電解質層7が、正極6の正極合剤層10側かつ負極8の負極合剤層12側に位置するように、すなわち、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。

[0118] 第3の工程では、他の実施形態において、電解質層7は、電解質層7に用いる材料を混練し、得られた混練物をポリ四フッ化エチレン（PTEF）等の樹脂シートで挟み、ロールプレス機等によりプレスして電解質シートを作製することによって形成される。

[0119] [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示す模式断面図である。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。

[0120] 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。

[0121] 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よく、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン等で形成されていてよい。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よく、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よい。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よい。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よい。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よい。単一の金属箔としてのバイポーラ電極集電体17は、孔径0.1～10mmの孔を有するアルミニウム製穿孔箔、エキスパンドメタル、発泡金属板等であってよい。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よく、また、その形状、製造方法等も制限されない。

- [0122] バイポーラ電極集電体17の厚さは、10μm以上100μm以下であつてよく、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。
- [0123] 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との間に電解質層7を設ける第4の工程と、を有する。
- [0124] 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よい。

- [0125] 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よい。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よい。
- [0126] 第4の工程のうち正極6とバイポーラ電極16との間に電解質層7を設ける方法としては、一実施形態において、電解質層7は、電解質組成物を用いて電解質シートを作製することによって形成される。電解質シートの製造方法は、第1実施形態における電解質シート13A, 13Bの製造方法と同様の方法であってよい。
- [0127] 第4の工程において、負極8とバイポーラ電極16との間に電解質層7を設ける方法は、上述した正極6とバイポーラ電極16との間に電解質層7を設ける方法と同様の方法であってよい。

実施例

[0128] 以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0129] [実施例1-1]

<電解質層の作製>

乾燥アルゴン雰囲気下で乾燥したリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（Li[TFSI]）を電解質塩として用い、イオン液体であるN,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（[DEME][TFSI]）に、電解質塩を1.5mol/Lの濃度で溶解させた（以下、電解質塩を溶解させたイオン液体の組成を表す際に、「電解質塩の濃度／電解質塩の種類／イオン液体の種類」と表記することがある。）。次に、ポリマとしての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（PVDF-HFP）と、疎水性表面を有する酸化物粒子としてのシラザン（ヘキサメチルジシラザン）で表面処理されたSiO₂粒子「RX50」（製品名：AEROSIL RX50、日本アエロジル株式会社製、比表面積：35m²/

g、平均一次粒径：約40nm）と、を混合した後、分散媒としてのN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を添加し、スラリを作製した。このスラリに、上述の電解質塩を溶解させたイオン液体（1.5mol/L/Li[TFSI]／[DEME][TFSI]）を更に添加し、混合することによって、電解質組成物のスラリを得た。このとき、電解質組成物におけるポリマと酸化物粒子と電解質塩を溶解させたイオン液体との質量比は、ポリマ：酸化物粒子：電解質塩を溶解させたイオン液体=34：23：43であった。その後、NMPを更に加えて粘度を調節し、このスラリ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。塗布したスラリを80℃で1時間加熱乾燥することにより、分散媒を揮発させて、電解質シートを得た。得られた電解質シートをφ16mmに打ち抜き、電解質層とした。

[0130] <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）78.5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溶液（結着剤、固形分12質量%）2.5質量部、及び電解質塩を溶解させたイオン液体（1.5mol/L/Li[FSI]／[Py13][FSI]（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））14質量部を混合して正極合剤スラリを調製した。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/m²で塗工し、80℃で乾燥させることにより、合剤密度2.9g/cm³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。

[0131] <負極の作製>

黒鉛1（負極活物質、日立化成株式会社製）78質量部、黒鉛2（負極活物質、日本黒鉛工業株式会社製）2.4質量部、炭素繊維（導電剤、製品名

: V G C F - H、昭和電工株式会社) 0. 6 質量部、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマ溶液（結着剤、固形分 12 質量%）5 質量部、及び電解質塩を溶解させたイオン液体（1. 5 mol/L/Li[FSI] / [Py13][FSI]）14 質量部を混合して負極合剤スラリを作製した。この負極合剤スラリを集電体（厚さ 10 μm の銅箔）上に塗工量 68 g/m²で塗工し、80°Cで乾燥させることにより、合剤密度 1. 9 g/cm³の負極合剤層を形成した。これを φ 16 mm に打ち抜き、負極とした。

[0132] <評価用コイン型電池の作製>

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

[0133] [実施例 1-2]

電解質層の作製において、疎水性表面を有する酸化物粒子として、実施例 1-1 で用いた SiO₂ 粒子に代えて、シロキサン（ジメチルシリコーンオイル）で表面処理された SiO₂ 粒子「RY50」（製品名：AEROSIL RY50、日本エロジル株式会社製、比表面積：30 m²/g、平均一次粒径：約 40 nm）を用いた以外は、実施例 1-1 と同様にして、コイン型電池を作製した。

[0134] [実施例 1-3]

電解質層の作製において、疎水性表面を有する酸化物粒子として、実施例 1-1 で用いた SiO₂ 粒子に代えて、（メタ）アクリロイル基含有シランで表面処理された SiO₂ 粒子「RM50」（製品名：AEROSIL RM50、日本エロジル株式会社製、比表面積：50 m²/g、平均一次粒径：約 40 nm）を用いた以外は、実施例 1-1 と同様にして、コイン型電池を作製した。

[0135] [実施例 1-4]

電解質層の作製において、電解質塩を溶解させたイオン液体として、実施

例1－1で用いた1.5 mol/L/Li[TFSI]／[DEME] [TFSI]に代えて、1.5 mol/L/Li[FSI]／[Py13] [FSI]を用いた以外は、実施例1－1と同様にして、コイン型電池を作製した。

[0136] [実施例1－5]

電解質層の作製において、電解質組成物におけるポリマと酸化物粒子と電解質塩を溶解させたイオン液体との質量比を、ポリマ：酸化物粒子：電解質塩を溶解させたイオン液体=30：20：50に変更した以外は、実施例1－4と同様にして、コイン型電池を作製した。

[0137] [実施例1－6]

電解質層の作製において、疎水性表面を有する酸化物粒子として、実施例1－1で用いたSiO₂粒子に代えて、シラザン（ヘキサメチルジシラザン）で表面処理されたSiO₂粒子「RX200」（製品名：AEROSIL RX200、日本エアロジル株式会社製、比表面積：140 m²/g、平均一次粒径：約12 nm）を用いた以外は、実施例1－1と同様にして、コイン型電池を作製した。

[0138] [実施例1－7]

電解質層の作製において、電解質組成物におけるポリマと酸化物粒子と電解質塩を溶解させたイオン液体との質量比を、ポリマ：酸化物粒子：電解質塩を溶解させたイオン液体=30：20：50に変更した以外は、実施例1－6と同様にして、コイン型電池を作製した。

[0139] [比較例1－1]

電解質層の作製において、実施例1－1で用いたSiO₂粒子に代えて、表面処理されていない親水性SiO₂粒子「S5130」（製品名：S5130、SIGMA-ALDRICH社製、比表面積：395 m²/g、平均一次粒径：約7 nm）を用い、ポリマと酸化物粒子と電解質塩を溶解させたイオン液体との質量比を22：22：56に変更した以外は、実施例1－1と同様にして、コイン型電池を作製した。

[0140] <放電特性の評価>

得られた実施例 1-1～1-7 及び比較例 1-1 のコイン型電池の 25°C での放電容量を、充放電装置（東洋システム株式会社製）を用いて、以下の充放電条件に基づき測定した。

(1) 終止電圧 4.2 V、0.05 C で定電流定電圧 (C C C V) 充電を行った後、0.05 C で終止電圧 2.7 V まで定電流 (C C) 放電するサイクルを 3 サイクルを行い、放電容量を求めた。なお、C とは「電流値 (A) / 電池容量 (A h)」を意味する。

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

[0141] 得られた放電容量から、下記式を用いて放電特性 (%) を算出した。放電特性は、その値が大きいほど優れているといえる。放電特性が 90% 以上である場合を「A」、放電特性が 90% 未満である場合を「B」と評価した。結果を表 1 に示す。

放電特性 (%) = (2) で得られた放電容量 / (1) の 3 サイクル目で得られた放電容量 × 100

[0142] [表1]

	ポリマ	酸化物粒子			電解質塩を溶解させたイオン液体			放電特性
		含有量 (質量%)	名称 (種類)	表面処理 の有無	含有量 (質量%)	電解質塩 の種類	イオン液体 の種類	
実施例 1-1	34	RX50 (SiO ₂)	有	23	Li[TFSI]	[DEME][TFSI]	43	A
実施例 1-2	34	RY50 (SiO ₂)	有	23	Li[TFSI]	[DEME][TFSI]	43	A
実施例 1-3	34	RM50 (SiO ₂)	有	23	Li[TFSI]	[DEME][TFSI]	43	A
実施例 1-4	34	RX50 (SiO ₂)	有	23	Li[FSI]	[Py13][FSI]	43	A
実施例 1-5	30	RX50 (SiO ₂)	有	20	Li[FSI]	[Py13][FSI]	50	A
実施例 1-6	34	RX200 (SiO ₂)	有	23	Li[TFSI]	[DEME][TFSI]	43	A
実施例 1-7	30	RX200 (SiO ₂)	有	20	Li[TFSI]	[DEME][TFSI]	50	A
比較例 1-1	22	S5130 (SiO ₂)	無	22	Li[TFSI]	[DEME][TFSI]	56	B

[0143] [実施例 2-1]

<フェニルトリエトキシシランで表面処理された S i O₂ 粒子の作製>

フェニルトリエトキシシランで表面処理された S i O₂ 粒子を湿式法にて作製した。pH 4 に調整した酢酸水溶液とエタノールとを質量比 9 : 1 で混合し、混合溶液を調製した。この混合溶液に、比較例 1-1 で用いた表面処理されていない親水性 S i O₂ 粒子を加えて、10 分間攪拌した。次いで、フェニルトリエトキシシラン（製品名：KBE-103、信越化学株式会社製）を親水性 S i O₂ 粒子に対して 1 質量%となるように添加し、更に 10 分間攪拌した。混合溶液を減圧濾過し、得られた粉末（固体）を 100 °C で乾燥し、粉碎することによって、フェニルトリエトキシシランで表面処理された S i O₂ 粒子を得た。得られた S i O₂ 粒子の比表面積は 395 m²/g、平均一次粒径は約 7 nm であった。

[0144] <電解質層の作製>

乾燥アルゴン雰囲気下で乾燥した Li [TFSI] を電解質塩として用い、イオン液体である [DEME] [TFSI] に、電解質塩を 1.5 mol/L の濃度で溶解させた。得られた電解質塩を溶解させたイオン液体と上述で作製したフェニルトリエトキシシランで表面処理された S i O₂ 粒子とを、体積比（電解質塩を溶解させたイオン液体 : S i O₂）80 : 20 で、メタノール中で 30 分以上攪拌しながら混合した。その後、エバポレータを用いて 60 °C で蒸留した。蒸留により得られた混合物と、ポリ四フッ化エチレンを質量比（混合物 : ポリ四フッ化エチレン）95 : 5 で混合し、乳鉢を用いて 30 分以上混練し、電解質組成物を得た。このとき、電解質組成物におけるポリマと酸化物粒子と電解質塩を溶解させたイオン液体との質量比は、ポリマ : 酸化物粒子 : 電解質塩を溶解させたイオン液体 = 5 : 40 : 55 であった。得られた電解質組成物を 2 枚のポリ四フッ化エチレン（PTFE）シート間に挟み、ロールプレス機でプレスすることにより、厚さ 50 μm の電解質シートを得た。この電解質シートを φ 16 mm に打ち抜き、電解質層とした。

[0145] <評価用コイン型電池の作製及び放電特性の評価>

得られた電解質層を用いた以外は、実施例1－1と同様にして、コイン型電池を作製し、実施例1－1と同様の評価を行った。結果を表2に示す。

[0146] [比較例2－1]

電解質層の作製において、実施例2－1で用いたフェニルトリエトキシランで表面処理されたSiO₂粒子に代えて、比較例1－1で用いた表面処理されていない親水性SiO₂粒子を用いた以外は、実施例2－1と同様にして、比較例2－1のコイン型電池を作製し、実施例1－1と同様の評価を行った。結果を表2に示す。

[0147] [表2]

	ポリマ 含有量 (質量%)	酸化物粒子			電解質塩を溶解させたイオン液体			放電 特性
		種類	表面処理	含有量 (質量%)	電解質塩 の種類	イオン液体 の種類	含有量 (質量%)	
実施例 2-1	5	SiO ₂	有	40	Li[TFSI]	[DEME][TFSI]	55	A
比較例 2-1	5	SiO ₂	無	40	Li[TFSI]	[DEME][TFSI]	55	B

[0148] 表1に示すとおり、疎水性表面を有する酸化物粒子を含有する実施例1－1～1－7の電解質組成物を用いた二次電池は、疎水性表面を有しない酸化物粒子を含有する比較例1－1の電解質組成物を用いた二次電池に比べて、放電特性に優れていた。また、表2に示すとおり、実施例2－1と比較例2－1との対比においても、同様に、実施例2－1の電解質組成物を用いた二次電池は、比較例2－1の電解質組成物を用いた二次電池に比べて、放電特性に優れていた。これらから、本発明の電解質組成物が、放電特性に優れる二次電池を作製することが可能であることが確認された。

符号の説明

[0149] 1…二次電池、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。

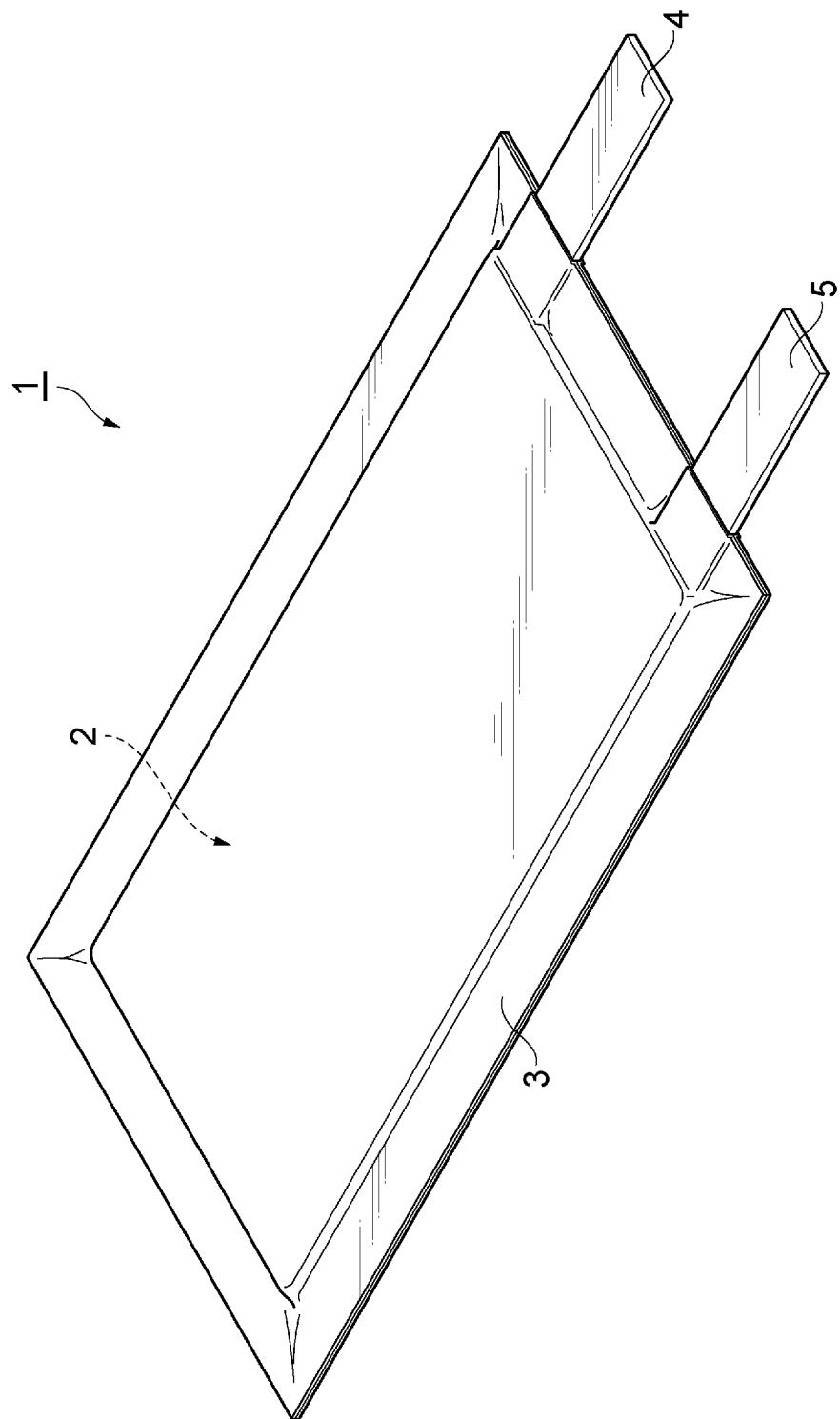
請求の範囲

- [請求項1] 1種又は2種以上のポリマと、
疎水性表面を有する酸化物粒子と、
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ばれる少なくとも1種の電解質塩と、
イオン液体と、
を含有する、電解質組成物。
- [請求項2] 前記酸化物粒子がケイ素含有化合物で表面処理されている、請求項1に記載の電解質組成物。
- [請求項3] 前記ケイ素含有化合物が、アルコキシシラン、エポキシ基含有シリコン、アミノ基含有シリコン、(メタ)アクリロイル基含有シリコン、シリザン、及びシロキサンからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項2に記載の電解質組成物。
- [請求項4] 前記酸化物粒子が、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 AlOOH 、 MgO 、 CaO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、及び BaTiO_3 からなる群より選ばれる少なくとも1種の粒子である、請求項1～3のいずれか一項に記載の電解質組成物。
- [請求項5] 前記イオン液体が、カチオン成分として、鎖状四級オニウムカチオン、ピペリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、ピリジニウムカチオン、及びイミダゾリウムカチオンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の電解質組成物。
- [請求項6] 前記イオン液体が、アニオン成分として、下記一般式(A)で表されるアニオン成分の少なくとも1種を含有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の電解質組成物。
- $$\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})(\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1})^- \quad (\text{A})$$
- [m 及び n は、それぞれ独立に0～5の整数を表す。]
- [請求項7] 前記ポリマが、四フッ化エチレン及びフッ化ビニリデンからなる群

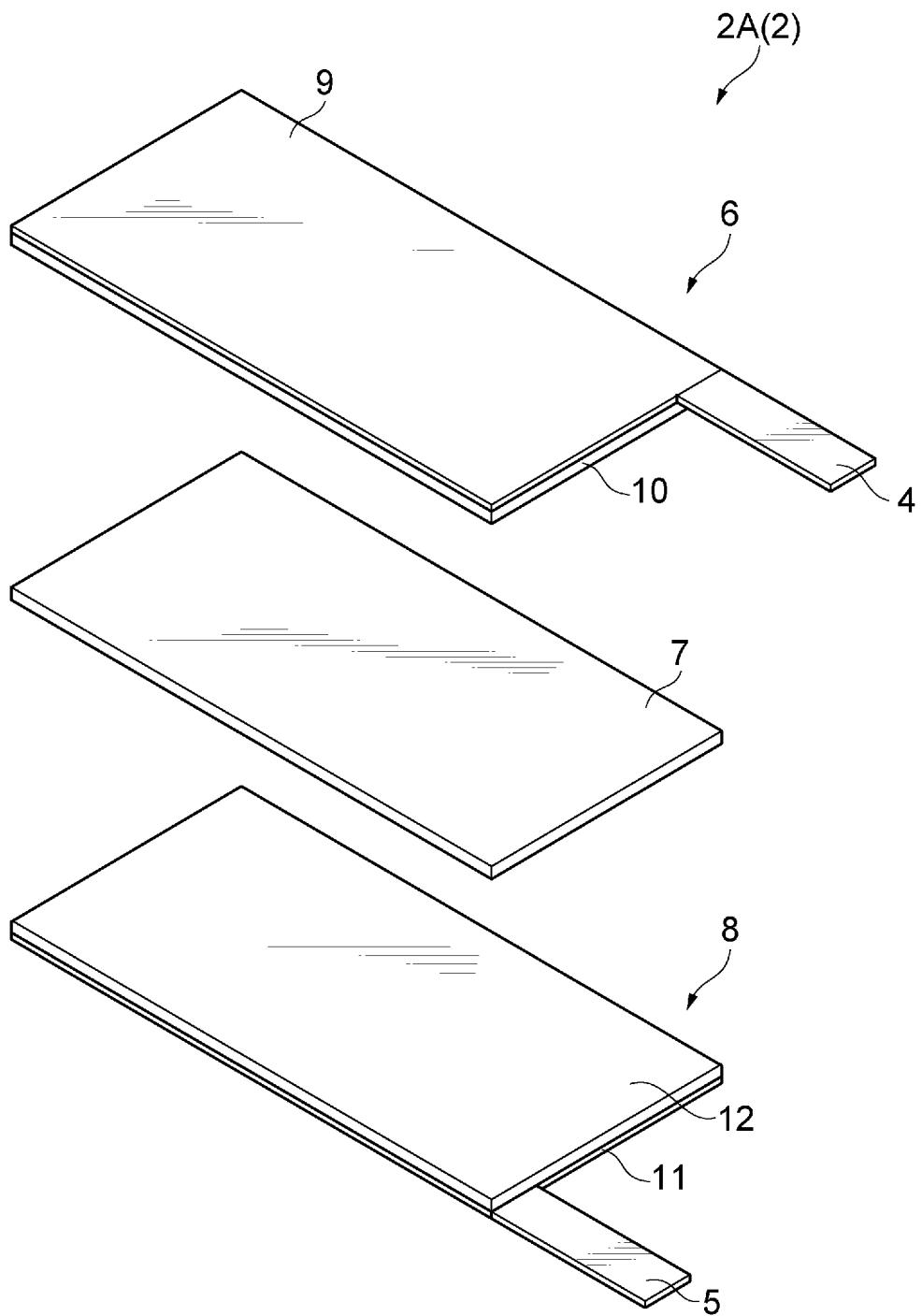
より選ばれる第1の構造単位を有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の電解質組成物。

- [請求項8] 前記ポリマを構成する構造単位の中に、前記第1の構造単位と、ヘキサフルオロプロピレン、アクリル酸、マレイン酸、エチルメタクリレート、及びメチルメタクリレートからなる群より選ばれる第2の構造単位と、が含まれる、請求項7に記載の電解質組成物。
- [請求項9] 前記電解質塩が、イミド系リチウム塩である、請求項1～8のいずれか一項に記載の電解質組成物。
- [請求項10] 正極と、
負極と、
前記正極及び前記負極の間に設けられた、請求項1～9のいずれか一項に記載の電解質組成物からなる電解質層と、
を備える、二次電池。

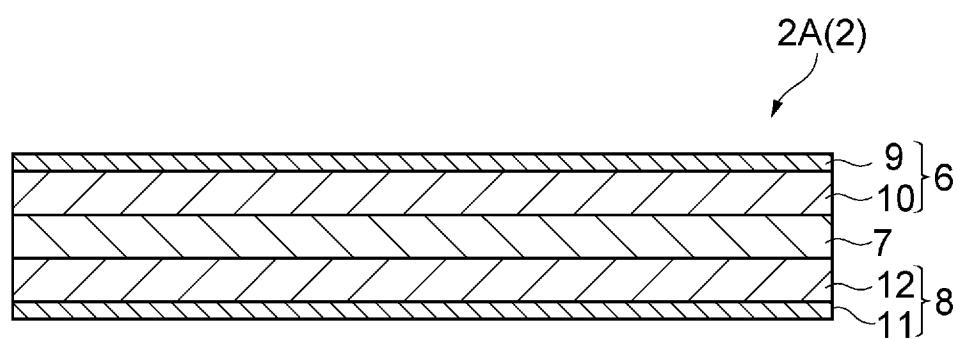
[図1]



[図2]

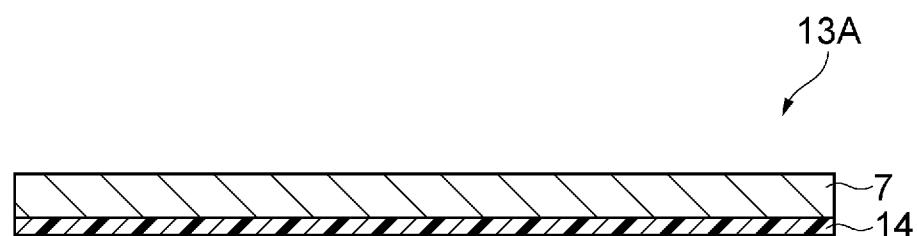


[図3]

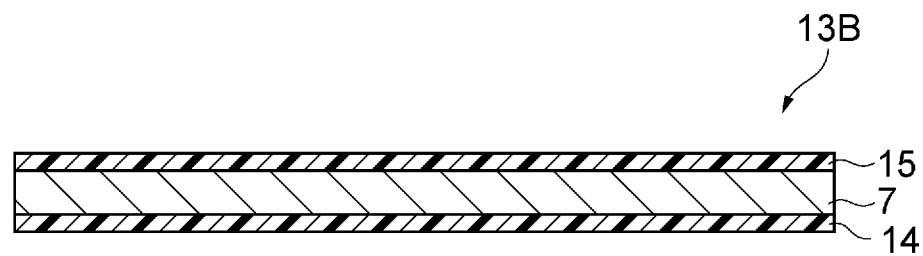


[図4]

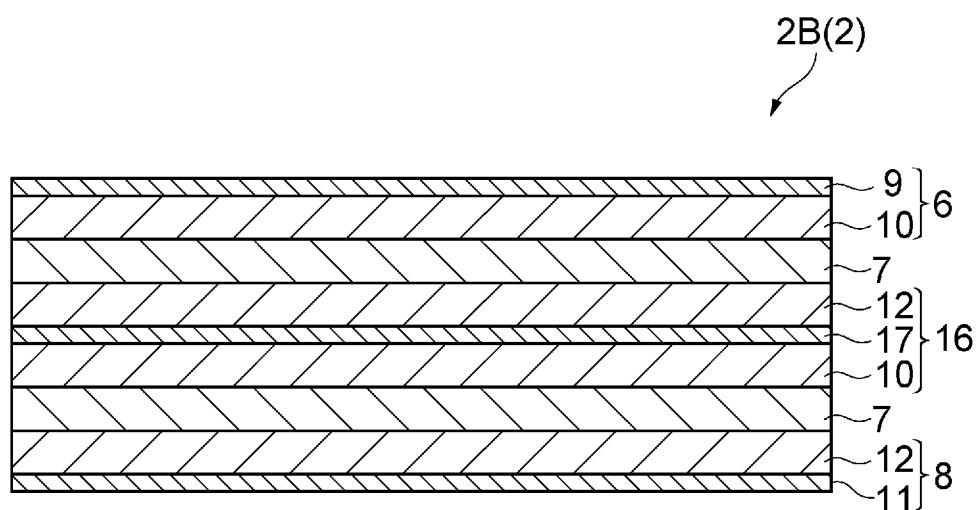
(a)



(b)



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/021007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M10/056(2010.01)i, H01M10/052(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)

Int.Cl. H01M10/056, H01M10/052, H01M10/0568, H01M10/0569

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

Published examined utility model applications of Japan	1922–1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971–2018
Registered utility model specifications of Japan	1996–2018
Published registered utility model applications of Japan	1994–2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-130229 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) 05 June 2008, claims 1–8, paragraphs [0010]–[0032], [0049], examples 1, 2 (Family: none)	1–7, 9–10 1–10
X Y	JP 2007-280948 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND) 25 October 2007, claims 1–11, paragraphs [0011]–[0029], [0046], examples 1–12 (Family: none)	1–7, 9–10 1–10



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
14.06.2018

Date of mailing of the international search report
26.06.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/021007

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 2010-198757 A (SONY CORPORATION) 09 September 2010, claims 1-10, paragraphs [0019]-[0027], examples 1-35 & US 2010/0216031 A1, claims 1-16, paragraphs [0041]-[0049], examples 1-1 to 1-35 & CN 101814631 A & KR 10-2010-0096008 A	1-10
Y	JP 2017-059432 A (HITACHI, LTD.) 23 March 2017, claims 1-12, paragraphs [0019]-[0039], examples 19-21 & US 2017/0084949 A1, claims 1-12, paragraphs [0026]-[0047], examples 19-21 & KR 10-2017-0033772 A	1-10
Y	JP 2003-157719 A (HITACHI MAXELL LTD.) 30 May 2003, claims 1-7, paragraphs [0010]-[0017], examples 1-5 (Family: none)	1-10
Y	JP 2001-229966 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 24 August 2001, claims 1-17, paragraphs [0001]-[0018], [0046]-[0059], examples (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/056(2010.01)i, H01M10/052(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（I P C））

Int.Cl. H01M10/056, H01M10/052, 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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-130229 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2008.06.05,	1-7, 9-10
Y	請求項 1-8, 段落[0010]-[0032], [0049], 実施例 1-2 (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2007-280948 A (日本合成化学工業株式会社) 2007.10.25,	1-7, 9-10
Y	請求項 1-11, 段落[0011]-[0029], [0046], 実施例 1-12 (ファミリーなし)	1-10

※ 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

14. 06. 2018

国際調査報告の発送日

26. 06. 2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

宮田 透

4 X

4 8 6 3

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 2010-198757 A (ソニー株式会社) 2010.09.09, 請求項 1-10, 段落[0019]-[0027], 実施例 1-35 & US 2010/0216031 A1, 請求項 1-16, 段落[0041]-[0049], 実施例 1-1~1-35 & CN 101814631 A & KR 10-2010-0096008 A	1-10
Y	JP 2017-059432 A (株式会社日立製作所) 2017.03.23, 請求項 1-12, 段落[0019]-[0039], 実施例 19-21 & US 2017/0084949 A1, 請求項 1-12, 段落[0026]-[0047], 実施例 19-21 & KR 10-2017-0033772 A	1-10
Y	JP 2003-157719 A (日立マクセル株式会社) 2003.05.30, 請求項 1-7, 段落[0010]-[0017], 実施例 1-5 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2001-229966 A (三井化学株式会社) 2001.08.24, 請求項 1-17, 段落[0001]-[0018], [0046]-[0059], 実施例 (ファミリーなし)	1-10