(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
2019年4月25日(25.04.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/077919 A1

(51) 国際特許分類:
*H01M 10/0568* (2010.01) *H01M 4/139* (2010.01)
*H01G 11/06* (2013.01) *H01M 4/62* (2006.01)
*H01G 11/30* (2013.01) *H01M 4/66* (2006.01)
*H01G 11/62* (2013.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
*H01M 4/13* (2010.01) *H01M 10/058* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/034206

(22) 国際出願日： 2018年9月14日(14.09.2018)

(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 2017-203397 2017年10月20日(20.10.2017) JP

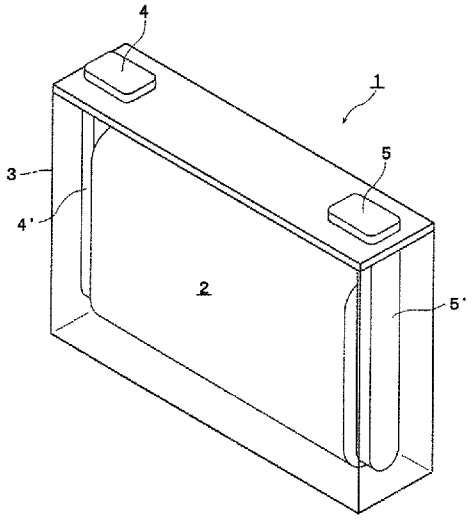
(71) 出願人: 株式会社ＧＳユアサ (**GS YUASA INTERNATIONAL LTD.**) [JP/JP]; 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: ▲高▼橋 克行 (**TAKAHASHI, Katsuyuki**); 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地 株式会社ＧＳユアサ内 Kyoto (JP). 菊池 彰文 (**KIKUCHI, Akifumi**); 〒6018520 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町１番地 株式会社ＧＳユアサ内 Kyoto (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,

(54) **Title:** NONAQUEOUS ELECTROLYTE STORAGE ELEMENT AND METHOD FOR PRODUCING NON-AQUEOUS ELECTROLYTE STORAGE ELEMENT

(54) 発明の名称： 非水電解質蓄電素子及び非水電解質蓄電素子の製造方法




(57) **Abstract:** One embodiment of the present invention is a nonaqueous electrolyte storage element which is provided with a positive electrode that comprises a positive electrode mixture containing phosphorus atoms and a nonaqueous electrolyte that contains an imide salt, and which is configured such that in an X-ray photoelectron spectrum of the positive electrode mixture, a peak ascribed to P2p is present at 135 eV or less. Another embodiment of the present invention is a method for producing a nonaqueous electrolyte storage element, which uses a positive electrode that comprises a positive electrode mixture which is produced using a positive electrode mixture paste containing an oxo acid of phosphorus and a nonaqueous electrolyte that contains an imide salt.

(57) 要約：本発明の一態様は、リン原子を含む正極合材を備える正極と、イミド塩を含む非水電解質とを備え、上記正極合材のＸ線光電子分光スペクトルにおいて、Ｐ２ｐに帰属されるピークが１３５ｅＶ以下の位置に存在する非水電解質蓄電素子である。本発明の他の一態様は、リンのオキソ酸を含む正極合材ペーストを用いて作製される正極合材を有する正極と、イミド塩を含む非水電解質とを用いる非水電解質蓄電素子の製造方法である。

WO 2019/077919 A1

[続葉有]

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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# 非水電解質蓄電素子及び非水電解質蓄電素子の製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質蓄電素子及び非水電解質蓄電素子の製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池は、エネルギー密度の高さから、パーソナルコンピュータ、通信端末等の電子機器、自動車等に多用されている。上記非水電解質二次電池は、一般的には、セパレータで電気的に隔離された一対の電極と、この電極間に介在する非水電解質とを有し、両電極間でイオンの受け渡しを行うことで充放電するよう構成される。また、非水電解質二次電池以外の非水電解質蓄電素子として、リチウムイオンキャパシタや電気二重層キャパシタ等のキャパシタも広く普及している。

[0003] 非水電解質に用いられる電解質塩の一種として、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ＬｉＦＳＩ）等のイミド塩が知られている。イミド塩は、電解質塩として広く用いられている$LiPF_6$等と比べてカチオンとアニオンとの解離性が高い。このため、これを適用した非水電解質蓄電素子は、低温下での良好な高率放電性能等が期待される。しかし、電解質塩としてイミド塩を用いた場合、正極の作動電位が４．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）以上となる充放電により、非水電解質蓄電素子の正極基材等として用いられているアルミニウムの酸化腐食が生じ、充放電性能が低下することが知られている。これに対し、イミド塩を高濃度で用いることで、正極の作動電位が４．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）以上となる充放電の際のアルミニウムの酸化腐食が抑制できることが報告されている（特許文献１、非特許文献１アブストラクト参照）。この抑制効果が得られる具体的なイミド塩の濃度に関して、例

えば特許文献１の段落［００１２］には、「電圧が４．５Ｖの場合は、ＬｉＦＳＩが１．５ｍｏｌ／Ｌ以上で腐食が確認されず、電圧が４．９Ｖと高い場合は、ＬｉＦＳＩが４ｍｏｌ／Ｌであれば腐食が確認されないことがわかった。」との記載がある。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１５－７９６３６号公報

### 非特許文献

[0005] 非特許文献1：Ｊｉａｎｈｕｉ Ｗａｎｇ他、「Ｓｕｐｅｒｃｏｎｃｅｎｔｒａｔｅｄ ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅｓ ｆｏｒ ａ ｈｉｇｈ－ｖｏｌｔａｇｅ ｌｉｔｈｉｕｍ－ｉｏｎ ｂａｔｔｅｒｙ」、Ｎａｔｕｒｅ Ｃｏｍｍｕｎｉｃａｔｉｏｎｓ、２０１６年、７：１２０３２ ｄｏｉ：１０．１０３８／ｎｃｏｍｍｓ１２０３２

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 非水電解質蓄電素子において、上記のように電解質塩としてＬｉＮ（$SO_2F$）$_2$（ＬｉＦＳＩ）、ＬｉＮ（$C_2F_5SO_2$）$_2$（ＬｉＢＥＴＩ）、ＬｉＮ（$CF_3SO_2$）$_2$（ＬｉＴＦＳＩ）等のイミド塩を１ｍｏｌ／ｋｇ前後の一般的な濃度で用いた場合は、正極が４．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）以上の作動電位を発現したときにアルミニウムの酸化腐食が生じやすくなる。アルミニウムの酸化腐食が生じた場合、充放電サイクルに伴って内部抵抗が大きく上昇するため好ましくない。一方、高濃度のイミド塩を含む非水電解質を用いることにより、アルミニウムの酸化腐食を抑制できるが、この場合、非水電解質の粘度が増加し、内部抵抗も大きくなる。非水電解質の粘度の増加は、イミド塩を用いる利点の一つであるこれを適用した非水電解質蓄電素子の低温下での良好な高率放電性能等を低下させうるため好ましくない。

[0007] 本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は

、電解質塩として高濃度ではない濃度範囲でイミド塩を用いると充放電サイクル後の内部抵抗が大きく上昇するという問題点が解決された非水電解質蓄電素子、及びこのような非水電解質蓄電素子の製造方法を提供することである。

## 課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するためになされた本発明の一態様は、リン原子を含む正極合材を有する正極と、イミド塩を含む非水電解質とを備え、上記正極合材のＸ線光電子分光スペクトルにおいて、Ｐ２ｐに帰属されるピークが１３５ｅＶ以下の位置に存在する非水電解質蓄電素子である。

[0009] 本発明の他の一態様は、リンのオキソ酸を含む正極合材ペーストを用いて作製される正極合材を有する正極と、イミド塩を含む非水電解質とを用いる非水電解質蓄電素子の製造方法である。

## 発明の効果

[0010] 本発明によれば、電解質塩として高濃度ではない濃度範囲でイミド塩を用いると充放電サイクル後の内部抵抗が大きく上昇するという問題点が解決された非水電解質蓄電素子、及びこのような非水電解質蓄電素子の製造方法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、本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子を示す外観斜視図である。

[図2]図２は、本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子を複数個集合して構成した蓄電装置を示す概略図である。

## 発明を実施するための形態

[0012] 本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子は、リン原子を含む正極合材を有する正極と、イミド塩を含む非水電解質とを備え、上記正極合材のＸ線光電子分光スペクトルにおいて、Ｐ２ｐに帰属されるピークが１３５ｅＶ以下の位置に存在する非水電解質蓄電素子である。

[0013] 当該非水電解質蓄電素子によれば、非水電解質中のイミド塩を高濃度としなくとも、アルミニウムの酸化腐食を抑制でき、充放電サイクル後の内部抵抗の上昇を抑制することができる。当該非水電解質蓄電素子において上記効果が生じる理由は定かでは無いが以下の理由が推測される。リンのオキソ酸を含有する正極合材ペーストによって正極合材を形成した場合、このリンのオキソ酸に由来した、Ｘ線光電子分光スペクトルにおいて、Ｐ２ｐに帰属されるピークが１３５ｅＶ以下の位置に存在する成分を含有する被膜が形成される。この被膜が正極基材等としてのアルミニウムの酸化腐食を抑制するため、内部抵抗が大きくならず、充放電サイクル後の内部抵抗の上昇が抑制されるものと推測される。なお、理由は定かでは無いが、このように充放電サイクル後の内部抵抗の上昇が抑制される効果は、電解質塩としてイミド塩を用い、かつＸ線光電子分光スペクトルにおいて、Ｐ２ｐに帰属されるピークが１３５ｅＶ以下の位置に存在する正極合材を用いる場合のみに生じる特異な効果である。また、当該非水電解質蓄電素子によれば、充放電サイクル後の容量維持率も高めることができる。容量維持率が高まる理由も定かでは無いが、同様にＸ線光電子分光スペクトルにおいて、Ｐ２ｐに帰属されるピークが１３５ｅＶ以下の位置に存在する成分を含有する被膜がアルミニウムの酸化腐食を抑制することによるものと推測される。また、当該非水電解質蓄電素子によれば、上述のようにイミド塩を高濃度にしなくとも充放電サイクル後の内部抵抗の上昇を抑制することなどができる。このため、当該非水電解質蓄電素子は、従来の粘度や内部抵抗が高いといった高濃度のイミド塩を用いた非水電解質蓄電素子の好ましくない点が改善可能な、イミド塩を高濃度ではない濃度範囲とする設計としても好適に使用することができる。

[0014] なお、Ｘ線光電子分光スペクトルの測定に用いる試料（正極合材）は、次の方法により準備する。非水電解質蓄電素子を、０．１Ｃの電流で、通常使用時の放電終止電圧まで放電し、完全放電状態とする。完全放電状態の蓄電素子を解体して正極を取り出し、ジメチルカーボネートを用いて正極を充分に洗浄した後、室温にて減圧乾燥を行う。乾燥後の正極を、所定サイズ（例

えば２×２ｃｍ）に切り出し、これをＸ線光電子分光スペクトルの測定における試料とする。非水電解質蓄電素子の解体からＸ線光電子分光スペクトルの測定における試料の作製までの作業は、露点－６０℃以下のアルゴン雰囲気中で行い、作製した試料は、トランスファーベッセルに封入して露点－６０℃以下のアルゴン雰囲気中に保持し、Ｘ線光電子分光スペクトルの測定装置の試料室に導入する。Ｘ線光電子分光スペクトルの測定における使用装置及び測定条件は以下のとおりである。

装置：ＫＲＡＴＯＳ　ＡＮＡＬＹＴＩＣＡＬ社の「ＡＸＩＳ　ＮＯＶＡ」

Ｘ線源：単色化ＡｌＫα

加速電圧：１５ｋＶ

分析面積：７００μｍ×３００μｍ

測定範囲：Ｐ２ｐ＝１４５～１２８ｅＶ、Ｃ１ｓ＝３００～２７２ｅＶ

測定間隔：０．１ｅＶ

測定時間：Ｐ２ｐ＝７２．３秒／回、Ｃ１ｓ＝７０．０秒／回

積算回数：Ｐ２ｐ＝１５回、Ｃ１ｓ＝８回

[0015] また、上記スペクトルにおけるピークの位置は、次のようにして求められる値とする。まず、ｓｐ２炭素に帰属されるＣ１ｓのピークの位置を２８４．８ｅＶとし、得られたすべてのスペクトルの結合エネルギーを補正する。次に、補正されたスペクトルに対して、直線法を用いてバックグラウンドを除去することにより、水平化処理を行う。水平化処理後のスペクトルにおいて、Ｐ２ｐに帰属されるピークの強度が最も高い値を示す結合エネルギーをＰ２ｐに帰属されるピークの位置とする。

[0016] 当該非水電解質蓄電素子においては、上記非水電解質における上記イミド塩の含有量が、０．５ｍｏｌ／ｋｇ以上２ｍｏｌ／ｋｇ以下であることが好ましい。当該非水電解質蓄電素子によれば、イミド塩をこのような高濃度ではない濃度範囲で用いてもアルミニウムの酸化腐食は抑制される。従って、当該非水電解質蓄電素子においては、イミド塩を高濃度で用いる必要がなくなる。また、通常、イミド塩を高濃度で用いた場合、粘度が高まり、内部抵

抗が大きくなる。これに対し、当該非水電解質蓄電素子においては、非水電解質におけるイミド塩の濃度を上記範囲のように高濃度ではない濃度範囲とすることで、内部抵抗が大きくならず、かつ充放電サイクル後の内部抵抗の上昇を抑制することができる。さらに、このように高濃度ではない濃度範囲のイミド塩を含む非水電解質の粘度が小さいため、低温下での高率放電性能等を高めることが期待される。

[0017] 当該非水電解質蓄電素子においては、正極の最大到達電位が、４．４Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）以上であることが好ましく、４．５Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）以上であることがより好ましく、４．６Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）以上であることがさらに好ましい。当該非水電解質蓄電素子によれば、通常、イミド塩を用いたときにアルミニウムの酸化腐食が顕著に生じやすい正極の最大到達電位が４．４Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）以上となる充放電においても、充放電サイクル後の内部抵抗を小さくすることができる。従って、正極の最大到達電位を４．４Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）以上とすることで、充放電サイクル後の内部抵抗の上昇を抑制しつつ、正極を４．４Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）以上の作動電位で充放電することによる高容量化を図ることができる。

[0018] 本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子の製造方法は、リンのオキソ酸を含む正極合材ペーストを用いて作製される正極合材を有する正極と、イミド塩を含む非水電解質とを用いる非水電解質蓄電素子の製造方法である。

[0019] リンのオキソ酸を含む正極合材ペーストを用いることで、Ｘ線光電子分光スペクトルにおいて、Ｐ２ｐに帰属されるピークが１３５ｅＶ以下の位置に存在する正極合材が得られる。従って、当該製造方法によれば、高濃度ではない濃度範囲のイミド塩を用いていても、充放電サイクル後の内部抵抗の上昇を抑制することができる非水電解質蓄電素子を製造することができる。

[0020] 以下、本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子、及び非水電解質蓄電素子の製造方法について詳説する。

[0021] ＜非水電解質蓄電素子＞

本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子は、正極、負極及び非水電解質を有する。以下、非水電解質蓄電素子の一例として、非水電解質二次電池について説明する。上記正極及び負極は、通常、セパレータを介して積層又は巻回により交互に重畳された電極体を形成する。この電極体は容器に収納され、この容器内に上記非水電解質が充填される。上記非水電解質は、正極と負極との間に介在する。また、上記容器としては、非水電解質二次電池の容器として通常用いられる公知の金属容器、樹脂容器等を用いることができる。

[0022] （正極）

上記正極は、正極基材、及びこの正極基材に直接又は中間層を介して配される正極合材層を有する。

[0023] 上記正極基材は、導電性を有する。基材の材質としては、アルミニウム、チタン、タンタル、ステンレス鋼等の金属又はそれらの合金が用いられる。これらの中でも、導電性の高さ及びコストのバランスからアルミニウム及びアルミニウム合金が好ましい。また、上記正極基材がアルミニウム又はアルミニウム合金である場合、アルミニウムの酸化腐食を主たる原因とすると推測される、非水電解質蓄電素子の充放電サイクル後の内部抵抗上昇を抑制するという効果をより十分に享受することができる。正極基材の形成形態としては、箔、蒸着膜等が挙げられ、コストの面から箔が好ましい。つまり、正極基材としてはアルミニウム箔が好ましい。なお、アルミニウム又はアルミニウム合金としては、ＪＩＳ－Ｈ－４０００（２０１４年）に規定されるＡ１０８５Ｐ、Ａ３００３Ｐ等が例示できる。

[0024] 上記中間層は、正極基材の表面の被覆層であり、炭素粒子等の導電性粒子を含むことで正極基材と正極合材層との接触抵抗を低減する。中間層の構成は特に限定されず、例えば樹脂バインダ及び導電性粒子を含有する組成物により形成できる。なお、「導電性」を有するとは、ＪＩＳ－Ｈ－０５０５（１９７５年）に準拠して測定される体積抵抗率が$10^7$Ω・ｃｍ以下であることを意味し、「非導電性」とは、上記体積抵抗率が$10^7$Ω・ｃｍ超であるこ

とを意味する。

[0025] 上記正極合材層は、正極合材から形成されている層である。この正極合材は、正極活物質及びリン原子を含み、さらにその他必要に応じて導電剤、バインダ、増粘剤、フィラー、分散剤等の任意成分を含む。上記正極合材のＸ線光電子分光スペクトルにおいて、Ｐ２ｐに帰属されるピークは１３５ｅＶ以下の位置に存在する。正極合材層は、通常、正極活物質及びリンのオキソ酸等を含む正極合材ペーストの塗工及び乾燥により正極基材表面に形成される。但し、当該非水電解質蓄電素子中において、リンのオキソ酸の一部又は全部は変性していてもよい。また、上記リン原子は、正極合材表面に形成される被膜中に存在すると推測される。すなわち、リンのオキソ酸に由来するリン原子が、正極合材表面に形成される被膜中に存在することによって、正極合材のＸ線光電子分光スペクトルにおいて、Ｐ２ｐに帰属されるピークが１３５ｅＶ以下の位置に存在することとなると推測される。

[0026] 上記正極活物質としては、リチウム遷移金属複合酸化物や、ポリアニオン化合物が挙げられる。リチウム遷移金属複合酸化物としては、例えば$Li_xMO_y$（Mは少なくとも一種の遷移金属を表す）で表される複合酸化物（層状のα－$NaFeO_2$型結晶構造を有する$Li_xCoO_2$，$Li_xNiO_2$，$Li_xMnO_3$，$Li_xNi_\alpha Co_{(1-\alpha)}O_2$，$Li_xNi_\alpha Co_\beta Al_{(1-\alpha-\beta)}O_2$、$Li_xNi_\alpha Mn_\beta Co_{(1-\alpha-\beta)}O_2$，$Li_{1+x}(Ni_\alpha Mn_\beta Co_{(1-\alpha-\beta)})_{1-x}O_2$等、スピネル型結晶構造を有する$Li_xMn_2O_4$，$Li_xNi_\alpha Mn_{(2-\alpha)}O_4$等）が挙げられる。また、ポリアニオン化合物としては、$Li_wMe_x(XO_y)_z$（Ｍｅは少なくとも一種の遷移金属を表し、Ｘは例えばＰ、Ｓｉ、Ｂ、Ｖ等を表す）で表されるポリアニオン化合物（$LiFePO_4$，$LiMnPO_4$，$LiNiPO_4$，$LiCoPO_4$，$Li_3V_2(PO_4)_3$，$Li_2MnSiO_4$，$Li_2CoPO_4F$等）が挙げられる。これらの化合物中の元素又はポリアニオンは、他の元素又はアニオン種で一部が置換されていてもよい。正極合材層においては、これら化合物の１種を単独で用いてもよく、２種以上を混合して用いてもよい。

[0027] 上記正極活物質は、非水電解質蓄電素子の通常使用時の充電終止電圧にお

ける正極電位が４．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）より貴となり得る正極活物質を含むことが好ましい。このような正極活物質としては、リチウム遷移金属複合酸化物が好ましい。当該非水電解質蓄電素子は、正極の最大到達電位が４．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）より貴となる使用においても、充放電サイクル後の内部抵抗の上昇が抑制される。従って、正極作動電位が４．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）以上となり得る正極活物質を用いることで、エネルギー密度が高まり、かつ充放電サイクル後の内部抵抗の上昇が抑制された非水電解質蓄電素子とすることができる。ここで、通常使用時とは、当該非水電解質蓄電素子において推奨され、又は指定される充放電条件を採用して当該非水電解質蓄電素子を使用する場合をいう。充電条件に関しては、当該非水電解質蓄電素子のための充電器が用意されている場合は、その充電器を適用して当該非水電解質蓄電素子を使用する場合を通常使用時という。

[0028] 全正極活物質に占めるリチウム遷移金属複合酸化物の含有割合の下限としては、５０質量％が好ましく、９０質量％がより好ましく、９９質量％がさらに好ましい。正極活物質は、実質的にリチウム遷移金属複合酸化物のみから構成されていてもよい。このようにリチウム遷移金属複合酸化物の含有割合を高めることで、充放電サイクル後の内部抵抗の上昇を抑制しつつ、よりエネルギー密度を高めることができる。

[0029] 上記正極活物質は、非水電解質蓄電素子の通常使用時の充電終止電圧における正極作動電位が４．４Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）以上となり得る正極活物質を含むことがより好ましい。通常使用時の充電終止電圧における正極作動電位が４．４Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）以上となり得る正極活物質とは、４．４Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）以上の電位において可逆的なリチウムイオンの挿入脱離が可能な正極活物質であってよい。このような正極活物質としては、例えば、層状のα－ＮａＦｅ$O_2$型結晶構造を有する$Li_{1+x}(Ni_\alpha Mn_\beta Co_{(1-\alpha-\beta)})_{1-x}O_2$（０＜ｘ＜１、０≦α＜０．５、０．５＜β≦１、０≦１－α－β＜０．５）や、スピネル型結晶構造を有する$Li_xNi_\alpha Mn_{(2-\alpha)}O_4$の一例である$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$、ポリアニオン化合物の一例であるＬｉＮｉ

$PO_4$、ＬｉＣｏ$PO_4$、$Li_2CoPO_4F$、$Li_2MnSiO_4$等を挙げることができる。

[0030] 上記正極合材層における正極活物質の含有量としては、例えば８０質量％以上９８質量％以下とすることができ、９０質量％以上であることが好ましい。

[0031] 正極合材のＸ線光電子分光スペクトルにおいて、Ｐ２ｐに帰属されるピークの位置の上限は、１３４ｅＶであることが好ましい。一方、このピークの位置の下限は、１３０ｅＶであってよく、１３２ｅＶであってもよい。

[0032] 上記導電剤としては、蓄電素子性能に悪影響を与えない導電性材料であれば特に限定されない。このような導電剤としては、天然又は人造の黒鉛、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、金属、導電性セラミックス等が挙げられ、アセチレンブラックが好ましい。導電剤の形状としては、粉状、繊維状等が挙げられる。

[0033] 上記バインダとしては、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）等）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド等の熱可塑性樹脂；エチレン－プロピレン－ジエンゴム（ＥＰＤＭ）、スルホン化ＥＰＤＭ、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、フッ素ゴム等のエラストマー；多糖類高分子等が挙げられる。

[0034] 上記増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）、メチルセルロース等の多糖類高分子が挙げられる。また、増粘剤がリチウムと反応する官能基を有する場合、予めメチル化等によりこの官能基を失活させておくことが好ましい。

[0035] 上記フィラーとしては、蓄電素子性能に悪影響を与えないものであれば特に限定されない。フィラーの主成分としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、シリカ、アルミナ、ゼオライト、ガラス等が挙げられる。

[0036] （負極）

上記負極は、負極基材、及びこの負極基材に直接又は中間層を介して配さ

れる負極合材層を有する。上記中間層は正極の中間層と同様の構成とすることができる。

[0037] 上記負極基材は、正極基材と同様の構成とすることができるが、材質としては、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の金属又はそれらの合金が用いられ、銅又は銅合金が好ましい。つまり、負極基材としては銅箔が好ましい。銅箔としては、圧延銅箔、電解銅箔等が例示される。

[0038] 上記負極合材層は、負極活物質を含む負極合材から形成される。また、負極合材層を形成する負極合材は、必要に応じて導電剤、バインダ、増粘剤、フィラー、分散剤等の任意成分を含む。導電剤、結着剤、増粘剤、フィラー、分散剤等の任意成分は、正極合材層と同様のものを用いることができる。

[0039] 上記負極活物質としては、通常、リチウムイオン等を吸蔵及び放出することができる材質が用いられる。具体的な負極活物質としては、例えばＳｉ、Ｓｎ等の金属又は半金属；Ｓｉ酸化物、Ｓｎ酸化物等の金属酸化物又は半金属酸化物；ポリリン酸化合物；黒鉛（グラファイト）、非黒鉛質炭素（易黒鉛化性炭素又は難黒鉛化性炭素）等の炭素材料等が挙げられる。

[0040] さらに、負極合材（負極合材層）は、Ｂ、Ｎ、Ｐ、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ等の典型非金属元素、Ｌｉ、Ｎａ、Ｍｇ、Ａｌ、Ｋ、Ｃａ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｇｅ等の典型金属元素、Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｍｏ、Ｚｒ、Ｔａ、Ｈｆ、Ｎｂ、W等の遷移金属元素を含有してもよい。

[0041] （セパレータ）

上記セパレータの材質としては、例えば織布、不織布、多孔質樹脂フィルム等が用いられる。これらの中でも、強度の観点から多孔質樹脂フィルムが好ましく、非水電解質の保液性の観点から不織布が好ましい。上記セパレータの主成分としては、強度の観点から例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンが好ましく、耐酸化分解性の観点から例えばポリイミドやアラミド等が好ましい。また、これらの樹脂を複合してもよい。

[0042] なお、セパレータと電極（通常、正極）との間に、無機絶縁物層が配設されていてもよい。この無機絶縁物層は、耐熱層等とも呼ばれる多孔質の層で

ある。また、多孔質樹脂フィルムの一方又は両方の面に無機絶縁物層が形成されたセパレータを用いることもできる。上記無機絶縁物層は、通常、無機絶縁物粒子及びバインダとで構成され、その他の成分が含有されていてもよい。無機絶縁物粒子としては、$Al_2O_3$、$SiO_2$、アルミノシリケート等が好ましい。

[0043] （非水電解質）

上記非水電解質は、イミド塩と、このイミド塩を溶解している非水溶媒を含む。なお、上記非水電解質は、液体状のものに限定されるものではない。すなわち、上記非水電解質は、固体状やゲル状のもの等も含まれる。

[0044] （イミド塩）

イミド塩としては、リチウムイミド塩、ナトリウムイミド塩、カリウムイミド塩等を挙げることができるが、リチウムイミド塩が好ましい。

[0045] 上記リチウムイミド塩としては、

$LiN(SO_2F)_2$（リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド：LiFSI）、$LiN(CF_3SO_2)_2$（リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド：LiTFSI）、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$（リチウムビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミド：LiBETI）、$LiN(C_4F_9SO_2)_2$（リチウムビス（ノナフルオロブタンスルホニル）イミド）、$CF_3-SO_2-N-SO_2-N-SO_2CF_3Li$、$FSO_2-N-SO_2-C_4F_9Li$、$CF_3-SO_2-N-SO_2-C_4F_9Li$、$CF_3-SO_2-N-SO_2-CF_2-SO_2-N-SO_2-CF_3Li_2$、$CF_3-SO_2-N-SO_2-CF_2-SO_3Li_2$、$CF_3-SO_2-N-SO_2-CF_2-SO_2-C(-SO_2CF_3)_2Li_2$等のリチウムスルホニルイミド塩；

$LiN(POF_2)_2$（リチウムビス（ジフルオロホスホニル）イミド：LiDFPI）等のリチウムホスホニルイミド塩等を挙げることができる。リチウムイミド塩は、１種又は２種以上を用いることができる。

[0046] リチウムイミド塩は、フッ素原子を有することが好ましく、具体的には例えばフルオロスルホニル基、ジフルオロホスホニル基、フルオロアルキル基

等を有することが好ましい。リチウムイミド塩の中でも、リチウムスルホニルイミド塩が好ましく、ＬｉＦＳＩ、ＬｉＴＦＳＩ及びＬｉＢＥＴＩがより好ましく、ＬｉＦＳＩがさらに好ましい。これらのイミド塩は、正極の作動電位が４．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Ｌｉ^+$）以上となる充放電の際にアルミニウムの酸化腐食を比較的生じさせやすいイミド塩である。従って、このようなイミド塩を用いた場合、正極の作動電位が４．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Ｌｉ^+$）以上となる充放電におけるアルミニウムの酸化腐食を抑制し、非水電解質蓄電素子の充放電サイクル後の内部抵抗の上昇を抑制するという本発明の利点が、特に効果的に得られる。

[0047] 上記非水電解質における上記イミド塩の含有量の下限は、例えば０．５ｍｏｌ／ｋｇが好ましく、０．８ｍｏｌ／ｋｇがより好ましい。イミド塩の含有量を上記下限以上とすることで、充放電性能を高めることができる。一方、この含有量の上限は、２ｍｏｌ／ｋｇが好ましく、１．４ｍｏｌ／ｋｇがより好ましく、１．２ｍｏｌ／ｋｇがさらに好ましく、１．１ｍｏｌ／ｋｇがよりさらに好ましい。イミド塩の含有量を上記上限以下とすることで、高粘度化を抑制し、非水電解質蓄電素子の低温下での高率放電性能等を高めることが期待される。

[0048] （他の電解質塩）

上記非水電解質には、上記イミド塩以外の電解質塩がさらに含有されていてもよいし、含有されていなくてもよい。このような電解質塩としては、イミド塩以外のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、オニウム塩等を挙げることができる。イミド塩以外の電解質塩が含有されている場合、上記非水電解質におけるイミド塩以外の電解質塩の含有量の上限としては、１ｍｏｌ／ｋｇが好ましいことがあり、０．１ｍｏｌ／ｋｇがより好ましいことがあり、０．０１ｍｏｌ／ｋｇがさらに好ましいことがある。イミド塩以外の電解質塩の含有量を上記上限以下とすることで、充放電サイクル後の内部抵抗の上昇を効果的に抑制でき、容量維持率をより高めることができる。上記非水電解質におけるイミド塩以外の電解質塩の含有量の上限

が０．０１ｍｏｌ／ｋｇである場合、上記非水電解質はイミド塩以外の電解質塩を実質的に含有しないに等しい。上記イミド塩以外の電解質塩は、ＬｉＰＦ$_6$等のＰＦ$_6$アニオンを有する電解質塩であってよい。

[0049] なお、他の電解質塩としてＬｉＰＦ$_6$が用いられている場合、正極合材のＸ線光電子分光スペクトルにおいて、ＬｉＰＦ$_6$に由来するＰ２ｐに帰属されるピークは１３５ｅＶを超える位置（通常、１３５ｅＶ超１３８ｅＶ以下の範囲）に存在する。従って、ピーク位置の違いにより、ＬｉＰＦ$_6$に由来するＰ２ｐに帰属するピークは、リンのオキソ酸に由来するＰ２ｐに帰属するピークと区別することができる。

[0050] （非水溶媒）

上記非水溶媒としては、一般的な蓄電素子用非水電解質の非水溶媒として通常用いられる公知の非水溶媒を用いることができる。上記非水溶媒としては、カーボネート（環状カーボネート及び鎖状カーボネート）、エステル、エーテル、アミド、スルホン、ラクトン、ニトリル等を挙げることができる。これらの中でも、カーボネートを少なくとも用いることが好ましく、環状カーボネートと鎖状カーボネートとを併用することがより好ましい。なお、カーボネートは、置換基を有さないカーボネートであってもよく、置換基を有するカーボネートであってもよい。この置換基としては、ヒドロキシ基、ハロゲン原子等を挙げることができる。

[0051] 環状カーボネートと鎖状カーボネートとを併用する場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートとの体積比（環状カーボネート：鎖状カーボネート）としては、特に限定されないが、例えば５：９５以上５０：５０以下とすることが好ましい。また、上記非水溶媒に占める環状カーボネートの含有量の下限としては、１体積％が好ましく、５体積％がより好ましい。一方、環状カーボネートの含有量の上限としては、５０体積％が好ましく、４０体積％がより好ましい。上記非水溶媒に占める鎖状カーボネートの含有量の下限としては、２０体積％が好ましく、５０体積％がより好ましい。一方、鎖状カーボネートの含有量の上限としては、９５体積％が好ましく、９０体積％が

より好ましい。

[0052] 上記環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）、ビニレンカーボネート（ＶＣ）、ビニルエチレンカーボネート（ＶＥＣ）、クロロエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）、ジフルオロエチレンカーボネート（ＤＦＥＣ）、フルオロメチルエチレンカーボネート、トリフルオロエチルエチレンカーボネート、スチレンカーボネート、カテコールカーボネート、１－フェニルビニレンカーボネート、１，２－ジフェニルビニレンカーボネート等を挙げることができる。

[0053] 上記鎖状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、ジフェニルカーボネート、メチルトリフルオロエチルカーボネート（ＭＦＥＣ）、ビス（トリフルオロエチル）カーボネート（ＦＤＥＣ）等を挙げることができる。

[0054] 上記非水溶媒は、フッ素化カーボネートを含むことが好ましい。すなわち、上記環状カーボネートは、フルオロエチレンカーボネート、ジフルオロエチレンカーボネート、フルオロメチルエチレンカーボネート、トリフルオロエチルエチレンカーボネート等のフッ素化環状カーボネートであることが好ましい。また、上記鎖状カーボネートは、メチルトリフルオロエチルカーボネート、ビス（トリフルオロエチル）カーボネート等のフッ素化鎖状カーボネートであることが好ましい。フッ素化カーボネートは、特に４．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）以上の電位での副反応を抑制し、充放電サイクル後の内部抵抗の上昇の抑制や容量維持率の向上等、充放電サイクル性能をより改善することができる。

[0055] また、上記非水溶媒においては、フッ素化カーボネート以外のフッ素化溶媒を用いることができる。このようなフッ素化溶媒としては、１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，３，３－テトラフルオロプロピルエーテル、１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，２－トリフルオロ

エチルエーテル（ＴＦＥＥ）等のフッ素化エーテル等を挙げることができる。

[0056] 上記非水溶媒におけるフッ素化カーボネートを含むフッ素化溶媒の合計含有量の下限は、２０体積％が好ましく、５０体積％がより好ましく、８０体積％がさらに好ましく、９０体積％がよりさらに好ましく、９９体積％がよりさらに好ましい。このようにフッ素化カーボネートを含むフッ素化溶媒の合計含有量を上記下限以上とすることで、特に４．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）以上の電位での充放電サイクル後の内部抵抗の上昇を効果的に抑制でき、容量維持率をより高めることができる。

[0057] 上記非水電解質には、その他の添加剤が添加されていてもよい。但し、上記非水電解質における上記イミド塩を含む電解質塩、及び非水溶媒以外の成分の含有量の上限としては、５質量％が好ましい場合があり、１質量％がより好ましい場合があり、０．１質量％がさらに好ましい場合がある。

[0058] 当該非水電解質蓄電素子は、正極の最大到達電位が４．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）以上となる充放電サイクル後の内部抵抗の上昇が抑制され、また容量維持率も高いため、正極を４．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）以上の作動電位で用いることができる。当該非水電解質蓄電素子の正極の最大到達電位の下限は、例えば４．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）又は４．２Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）であってもよいが、４．４Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）が好ましく、４．５Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）がより好ましく、４．６Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）がさらに好ましく、４．７Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）がよりさらに好ましい。このように正極の最大到達電位が高いことにより、高エネルギー密度化を図ることができる。なお、この正極の最大到達電位の上限は、例えば５．４Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）であり、５．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）であってもよい。

[0059] 上記正極の最大到達電位は、通常使用時における非水電解質蓄電素子の充電終止電圧における正極電位であることが好ましい。一般的に、充放電の繰り返しによって頻繁に正極が高電位となる場合、内部抵抗の上昇や容量の低

下が生じやすい。そのため、充放電の繰り返しによって頻繁に正極の最大到達電位が例えば４．４Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）以上となる場合に、当該非水電解質蓄電素子の充放電サイクル後の内部抵抗の上昇の抑制効果や容量維持率の向上効果がより顕著に発現される。

[0060] ＜非水電解質蓄電素子の製造方法＞

当該非水電解質蓄電素子は、以下の方法により製造することが好ましい。すなわち、本発明の一実施形態に係る非水電解質蓄電素子の製造方法は、リンのオキソ酸を含む正極合材ペーストを用いて作製される正極合材を有する正極と、イミド塩を含む非水電解質とを用いる非水電解質蓄電素子の製造方法である。

[0061] 例えば、上記非水電解質蓄電素子の製造方法の一例においては、

リンのオキソ酸を含む正極合材ペーストを用いて正極を作製すること（正極作製工程）と、

イミド塩を含む非水電解質を容器に注入すること（非水電解質注入工程）と

を備える。

[0062] （正極作製工程）

上記正極合材ペーストは、通常、リンのオキソ酸以外に、正極活物質及びバインダを含み、必要に応じさらにその他の成分を含む。正極合材ペーストは、これらの成分を混合することにより得ることができる。この正極合材ペーストを正極基材表面に塗布し、乾燥させることにより、正極合材のＸ線光電子分光スペクトルにおいて、Ｐ２ｐに帰属されるピークが１３５ｅＶ以下の位置に存在する正極が得られる。

[0063] 上記リンのオキソ酸とは、リン原子にヒドロキシ基（－ＯＨ）とオキシ基（＝Ｏ）とが結合した構造を有する化合物を指す。上記リンのオキソ酸としては、リン酸（$H_3PO_4$）、ホスホン酸（$H_3PO_3$）、ホスフィン酸（$H_3PO_2$）、ピロリン酸（$H_4P_2O_7$）、ポリリン酸等が挙げられる。これらの中でも、リン酸及びホスホン酸が好ましく、ホスホン酸がより好ましい。このリンの

オキソ酸により、正極にリン原子を含む被膜が形成され、正極合材のＸ線光電子分光スペクトルにおいて、Ｐ２ｐに帰属されるピークが１３５ｅＶ以下の位置に存在する正極が得られる。リンのオキソ酸に代えてリンのオキソ酸の金属塩（リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩等）やリンのオキソ酸のエステル（リン酸エステル、ホスホン酸エステル等）を用いると、正極合材のＸ線光電子分光スペクトルにおいて、Ｐ２ｐに帰属されるピークが１３５ｅＶ以下の位置に存在する正極が得られず、本発明の効果が奏されない。

[0064] 上記正極合材ペーストにおけるリンのオキソ酸の含有量（添加量）の下限としては、正極活物質１００質量部に対して、０．０５質量部が好ましく、０．１質量部がより好ましく、０．３質量部がさらに好ましい。一方、この含有量の上限としては、５質量部が好ましく、３質量部がより好ましく、２質量部がさらに好ましい。リンのオキソ酸の含有量を上記範囲とすることで、充放電サイクル後の内部抵抗の上昇をより効果的に抑制でき、容量維持率をより高めることもできる。

[0065] 上記正極合材ペーストには、通常、分散媒として、有機溶媒が用いられる。この有機溶媒としては、例えばＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、アセトン、エタノール等の極性溶媒や、キシレン、トルエン、シクロヘキサン等の無極性溶媒を挙げることができる。

[0066] 上記正極合材ペーストの塗布方法としては特に限定されず、ローラーコーティング、スクリーンコーティング、スピンコーティング等の公知の方法により行うことができる。

[0067] （非水電解質注入工程）

上記非水電解質注入工程は、公知の方法により行うことができる。すなわち、所望する組成の非水電解質を調製し、調製した非水電解質を容器に注入すればよい。

[0068] 当該製造方法は、上記正極作製工程及び非水電解質注入工程の他、以下の工程等を有していてもよい。すなわち、当該製造方法は、例えば、負極を作

製する工程、正極及び負極を、セパレータを介して積層又は巻回することにより交互に重畳された電極体を形成する工程、並びに正極及び負極（電極体）を容器に収容する工程を備えることができる。通常、電極体を容器に収容した後、非水電解質を容器に注入するが、この順番は逆であってもよい。これらの工程の後、注入口を封止することにより非水電解質蓄電素子を得ることができる。

[0069] ＜その他の実施形態＞

本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、上記態様の他、種々の変更、改良を施した態様で実施することができる。例えば、上記正極又は負極において、中間層を設けなくてもよい。また、当該非水電解質蓄電素子の正極において、正極合材は明確な層を形成していなくてもよい。例えば上記正極は、メッシュ状の正極基材に正極合材が担持された構造等であってもよい。

[0070] また、上記実施の形態においては、非水電解質蓄電素子が非水電解質二次電池である形態を中心に説明したが、その他の非水電解質蓄電素子であってもよい。その他の非水電解質蓄電素子としては、キャパシタ（電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ）等が挙げられる。

[0071] 図１に、本発明に係る非水電解質蓄電素子の一実施形態である矩形状の非水電解質蓄電素子１の概略図を示す。なお、同図は、容器内部を透視した図としている。図１に示す非水電解質蓄電素子１は、電極体２が容器３に収納されている。電極体２は、正極合材を備える正極と、負極合材を備える負極とが、セパレータを介して捲回されることにより形成されている。正極は、正極リード４’を介して正極端子４と電気的に接続され、負極は、負極リード５’を介して負極端子５と電気的に接続されている。また、容器３には、非水電解質が注入されている。

[0072] 本発明に係る非水電解質蓄電素子の構成については特に限定されるものではなく、円筒型電池、角型電池（矩形状の電池）、扁平型電池等が一例として挙げられる。本発明は、上記の非水電解質蓄電素子を複数備える蓄電装置

としても実現することができる。蓄電装置の一実施形態を図２に示す。図２において、蓄電装置３０は、複数の蓄電ユニット２０を備えている。それぞれの蓄電ユニット２０は、複数の非水電解質蓄電素子１を備えている。上記蓄電装置３０は、電気自動車（ＥＶ）、ハイブリッド自動車（ＨＥＶ）、プラグインハイブリッド自動車（ＰＨＥＶ）等の自動車用電源として搭載することができる。

## 実施例

[0073] 以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0074] （正極Ｐ１の作製）

正極活物質として、α－ＮａＦｅ$O_2$構造を有し、$Li_{1+\alpha}Me_{1-\alpha}O_2$で表されるリチウム遷移金属複合酸化物（ＭｅはＭｎを含む遷移金属、０．１＜α＜０．２、Ｍｅに対するＭｎのモル比Ｍｎ／Ｍｅが０．５＜Ｍｎ／Ｍｅ）を用いた。分散媒としてＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）を用い、上記正極活物質、導電剤としてのアセチレンブラック（ＡＢ）、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、及びホスホン酸（$H_3PO_3$）を固形分換算で９４－Ｘ：４．５：１．５：Ｘの質量比で混合し、正極合材ペーストを得た。なお、Ｘ（ホスホン酸の混合比）は、０．２又は１としたが、後述するいずれの評価においても、Ｘが０．２の場合と１の場合とで差は見られなかった。この正極合材ペーストを、正極基材であるアルミニウム箔の片面に塗布し、１００℃で加熱乾燥することにより、正極基材上に正極合材層を形成した。また、アルミニウム箔の反対側の面にも同様に正極合材ペーストを塗布し、１００℃で加熱乾燥した。この反対側の面に形成した正極合材層は、乾燥後剥離した。このようにして正極Ｐ１を得た。

[0075] （正極Ｒ１の作製）

正極合材ペーストにホスホン酸を混合しなかったこと以外は、上記「正極Ｐ１の作製」と同様にして、正極Ｒ１を得た。

[0076] （正極Ｐ２の作製）

正極活物質として、α－ＮａＦｅ$O_2$構造を有し、ＬｉＮｉ$_{1/3}$Ｃｏ$_{1/3}$Ｍｎ$_{1/3}$Ｏ$_2$で表されるリチウム遷移金属複合酸化物を用いた。分散媒としてＮ－メチルピロリドン（ＮＭＰ）を用い、上記正極活物質、導電剤としてのアセチレンブラック（ＡＢ）、バインダとしてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、及びホスホン酸（$H_3PO_3$）を固形分換算で９５．５：２：２：０．５の質量比で混合し、正極合材ペーストを得た。この正極合材ペーストを、正極基材であるアルミニウム箔の片面に塗布し、１００℃で加熱乾燥することにより、正極基材上に正極合材層を形成した。また、アルミニウム箔の反対側の面にも同様に正極合材ペーストを塗布し、１００℃で加熱乾燥した。この反対側の面に形成した正極合材層は、乾燥後剥離した。このようにして正極Ｐ２を得た。

[0077] （正極Ｒ２の作製）

正極合材ペーストにホスホン酸を混合しなかったこと以外は、上記「正極Ｐ２の作製」と同様にして、正極Ｒ２を得た。

[0078] （正極Ｐ３の作製）

上記正極Ｐ２の作製に用いたものと同じ正極合材ペーストを、正極基材であるアルミニウム箔の片面に塗布し、１００℃で加熱乾燥することにより、正極基材上に正極合材層を形成した。また、アルミニウム箔の反対側の面にも同様に正極合材ペーストを塗布し、１００℃で加熱乾燥した。この反対側の面に形成した正極合材層は、乾燥後剥離した。このようにして正極Ｐ３を得た。

[0079] （正極Ｒ３の作製）

正極合材ペーストにホスホン酸を混合しなかったこと以外は、上記「正極Ｐ３の作製」と同様にして、正極Ｒ３を得た。

[0080] （負極の作製）

負極活物質としてグラファイトを用いた負極を作製した。

[0081] ［実施例１］

（非水電解質の調製）

フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）とメチルトリフルオロエチルカーボネート（ＭＦＥＣ）とを体積比３：７の割合で混合した混合溶媒に、電解質塩としてリチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（ＬｉＦＳＩ）を１．０ｍｏｌ／ｋｇの濃度で溶解させ、非水電解質を調製した。

[0082]（非水電解質蓄電素子の作製）

ポリオレフィン製微多孔膜であるセパレータを介して、上記正極Ｐ１と上記負極とを積層することにより電極体を作製した。この電極体を金属樹脂複合フィルム製の容器に収納し、内部に上記非水電解質を注入した後、熱溶着により封口し、実施例１の非水電解質蓄電素子（ラミネート型の非水電解質二次電池）を得た。

[0083]［実施例２～６、比較例１～６、参考例１～２］

正極及び電解質塩の種類、並びに溶媒の種類及び混合体積比を表１～３に示すとおりとしたこと以外は、実施例１と同様にして、実施例２～６、比較例１～６及び参考例１～２の各非水電解質蓄電素子を得た。

[0084] なお、表中の溶媒は、以下の化合物を示す。

ＦＥＣ：フルオロエチレンカーボネート

ＭＦＥＣ：メチルトリフルオロエチルカーボネート

ＴＦＥＥ：１，１，２，２－テトラフルオロエチル－２，２，２－トリフルオロエチルエーテル

ＥＭＣ：エチルメチルカーボネート

ＥＣ：エチレンカーボネート

[0085]［評価１］充放電電圧範囲４．６－２．０Ｖ

（初期充放電）

得られた実施例１～４、比較例１～４及び参考例１～２の各非水電解質蓄電素子について、以下の条件にて初期充放電を行った。２５℃で４．６Ｖまで充電電流０．１Ｃの定電流にて充電したのちに、４．６Ｖの定電圧にて充電した。充電の終了条件は、充電電流が０．０５Ｃとなるまでとした。充電後に１０分間の休止を設けた後に、２５℃で２．０Ｖまで０．１Ｃの定電流

にて放電した。

[0086]（Ｘ線光電子分光測定）

初期充放電後の完全放電状態の各非水電解質蓄電素子を露点－６０℃以下のアルゴン雰囲気中にて解体して正極を取り出し、ジメチルカーボネートを用いて正極を洗浄したのち、室温にて減圧乾燥した。得られた正極をアルゴン雰囲気中にてトランスファーベッセルに封入し、Ｘ線光電子分光スペクトルの測定装置の試料室に導入し、上記した条件にて正極の正極合材表面のＸ線光電子分光測定を行った。得られたスペクトルから、上記した方法により、Ｐ２ｐに帰属されるピーク位置を求めた。ホスホン酸を用いた実施例１～４及び参考例１の正極合材（Ｐ１）においては、Ｐ２ｐに帰属されるピークは１３３から１３４ｅＶの間に存在した。ホスホン酸を用いていない比較例１～４及び参考例２の正極合材（Ｒ１）においては、１３５ｅＶ以下の範囲にはＰ２ｐに帰属されるピークが確認できなかった。なお、電解質塩として$LiPF_6$を用いた参考例１、２の正極合材においては、１３６ｅＶに$LiPF_6$に由来するＰ２ｐに帰属されるピークが確認できた。

[0087]（充放電サイクル試験）

初期充放電後の各非水電解質蓄電素子を、４５℃の恒温槽内に２時間保管した後、４．６Ｖまで充電電流１．０Ｃの定電流にて充電したのちに、４．６Ｖの定電圧にて充電した。充電の終了条件は、充電電流が０．０５Ｃとなるまでとした。充電終止時の正極電位（＝正極の最大到達電位）は、４．７Ｖ（ｖｓ．$Li/Li^+$）であった。充電後に１０分間の休止を設けた後に、２．０Ｖまで１．０Ｃの定電流にて放電した。放電後に１０分間の休止を設けた。これら充電、放電及び休止の工程を１サイクルとして、このサイクルを５０サイクル繰り返した。充電、放電及び休止ともに、４５℃の恒温槽内で行った。

[0088]（内部抵抗）

上記充放電サイクル試験前後の各非水電解質蓄電素子について、交流（１ｋＨｚ）法により内部抵抗（ＡＣＲ）を測定した。上記充放電サイクル試験

前の内部抵抗（ＡＣＲ）に対する充放電サイクル試験後の内部抵抗（ＡＣＲ）の比をＡＣＲ比として表１に示す。

[0089]（容量維持率）

各非水電解質蓄電素子について、上記充放電サイクル試験の１サイクル目の放電容量に対する５０サイクル目の放電容量を容量維持率（％）として表１に示す。

[0090][表1]

| | 正極 (Li-rich) | 電解質塩 | 溶媒(体積比) | 正極 最大到達電位 | ACR比 | 容量維持率 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | V(vs.L/$Li^+$) | - | % |
| 実施例1 | P1 | 1.0mol/kg LiFSI | FEC:MFEC(3:7) | 4.7 | 1.15 | 95.1 |
| 比較例1 | R1 | 1.0mol/kg LiFSI | FEC:MFEC(3:7) | 4.7 | 9.57 | 72.7 |
| 参考例1 | P1 | 1.0mol/kg $LiPF_6$ | FEC:MFEC(3:7) | 4.7 | 1.23 | 92.6 |
| 参考例2 | R1 | 1.0mol/kg $LiPF_6$ | FEC:MFEC(3:7) | 4.7 | 1.22 | 91.4 |
| 実施例2 | P1 | 1.0mol/kg LiFSI | FEC:MFEC(1:9) | 4.7 | - | 95.0 |
| 比較例2 | R1 | 1.0mol/kg LiFSI | FEC:MFEC(1:9) | 4.7 | - | 84.5 |
| 実施例3 | P1 | 1.0mol/kg LiFSI | FEC:MFEC:TFEE(1:5:4) | 4.7 | - | 93.2 |
| 比較例3 | R1 | 1.0mol/kg LiFSI | FEC:MFEC:TFEE(1:5:4) | 4.7 | - | 89.2 |
| 実施例4 | P1 | 1.0mol/kg LiFSI | FEC:EMC(3:7) | 4.7 | 2.62 | 74.5 |
| 比較例4 | R1 | 1.0mol/kg LiFSI | FEC:EMC(3:7) | 4.7 | $2x10^8$ | 4.9 |

[0091]［評価２］充放電電圧範囲４．３５－２．７５Ｖ

得られた実施例５及び比較例５の各非水電解質蓄電素子について、充電終止電圧を４．３５Ｖ（正極の最大到達電位：４．４５Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$））、放電終止電圧を２．７５Ｖとしたこと以外は、上記「評価１」と同様にして初期充放電及び充放電サイクル試験を行った。初期充放電後、上記「評価１」と同様にして、正極合材表面のＸ線光電子分光測定を行った。ホスホン酸を用いた実施例５の正極合材（Ｐ２）においては、Ｐ２ｐに帰属されるピークは１３３から１３４ｅＶの間に存在した。ホスホン酸を用いていな

い比較例５の正極合材（Ｒ２）においては、１３５ｅＶ以下の範囲にはＰ２ｐに帰属されるピークが確認できなかった。また、上記「評価１」と同様にして、内部抵抗及び容量維持率を測定した。測定結果を表２に示す。

[0092] [表2]

| | 正極 (NCM) | 電解質塩 | 溶媒(体積比) | 正極 最大到達電位 | ACR比 | 容量維持率 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | V(vs.L/Li$^+$) | - | % |
| 実施例5 | P2 | 1.0mol/kg LiFSI | EC:EMC(3:7) | 4.45 | 1.14 | 94.8 |
| 比較例5 | R2 | 1.0mol/kg LiFSI | EC:EMC(3:7) | 4.45 | 2.86 | 51.6 |

[0093] ［評価３］充放電電圧範囲４．２－２．７５Ｖ

得られた実施例６及び比較例６の各非水電解質蓄電素子について、充電終止電圧を４．２Ｖ（正極の最大到達電位：４．３Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$））、放電終止電圧を２．７５Ｖとしたこと以外は、上記「評価１」と同様にして初期充放電及び充放電サイクル試験を行った。初期充放電後、上記「評価１」と同様にして、正極合材表面のＸ線光電子分光測定を行った。ホスホン酸を用いた実施例６の正極合材（Ｐ３）においては、Ｐ２ｐに帰属されるピークは１３３から１３４ｅＶの間に存在した。ホスホン酸を用いていない比較例６の正極合材（Ｒ３）においては、１３５ｅＶ以下の範囲にはＰ２ｐに帰属されるピークが確認できなかった。また、上記「評価１」と同様にして、内部抵抗及び容量維持率を測定した。測定結果を表３に示す。

[0094] [表3]

| | 正極 (NCM) | 電解質塩 | 溶媒(体積比) | 正極 最大到達電位 | ACR比 | 容量維持率 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | V(vs.L/Li$^+$) | - | % |
| 実施例6 | P3 | 1.0mol/kg LiFSI | EC:EMC(3:7) | 4.3 | 1.03 | 97.6 |
| 比較例6 | R3 | 1.0mol/kg LiFSI | EC:EMC(3:7) | 4.3 | 3.12 | 97.1 |

[0095] ［考察］

（内部抵抗）

上記表１の実施例１と比較例１との対比からわかるように、非水電解質が

電解質塩としてイミド塩を含有する非水電解質蓄電素子においては、正極合材のＸ線光電子分光スペクトルにおいてＰ２ｐに帰属されるピークが１３５ｅＶ以下の位置に存在する正極Ｐ１を用いることで、ＡＣＲ比が小さく、充放電サイクル後の内部抵抗の上昇が抑制されることがわかる。同様の傾向は、表１の実施例４と比較例４との対比、表２の実施例５と比較例５との対比、及び表３の実施例６と比較例６との対比からも確認できる。なお、実施例１等は、充放電サイクル前と比べて充放電サイクル後に内部抵抗が小さくなっているものではなく、充放電サイクルに伴う内部抵抗の上昇が抑制されたものである。なかでも、実施例１、４のように、正極の最大到達電位が４．６Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）以上となる充放電サイクルを行った場合に、正極合材のＸ線光電子分光スペクトルにおいてＰ２ｐに帰属されるピークが１３５ｅＶ以下の位置に存在する正極Ｐ１を用いることで、ＡＣＲ比が小さく、充放電サイクル後の内部抵抗の上昇が抑制されるという効果が顕著に発揮されることがわかる（表１参照）。これは、電解質塩としてイミド塩を用いた場合の正極の作動電位が４．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）以上となる充放電の際に生じやすいアルミニウムの酸化腐食は、正極の最大到達電位が貴であるほど顕著に生じるが、上記正極合材に形成されたリンのオキソ酸に由来する被膜による効果は、正極の最大到達電位にかかわらず発揮されたためと考えられる。

[0096] 一方、上記表１の参考例１と参考例２との対比からわかるように、電解質塩としてＬｉＰ$F_6$を用いた場合は、正極合材のＸ線光電子分光スペクトルにおいてＰ２ｐに帰属されるピークが１３５ｅＶ以下の位置に存在する正極Ｐ１を用いても充放電サイクル後の内部抵抗の上昇は抑制されず、逆に従来の正極Ｒ１を用いた場合よりＡＣＲ比（充放電サイクル後の内部抵抗の上昇率）が大きくなっている。すなわち、充放電サイクル後の内部抵抗の上昇を抑制する効果は、電解質塩としてのイミド塩と、正極合材のＸ線光電子分光スペクトルにおいてＰ２ｐに帰属されるピークが１３５ｅＶ以下の位置に存在する正極Ｐ１～Ｐ３とを組み合わせたときに初めて生じる特異な効果である

といえる。

[0097] さらに、比較例１と参考例２との対比からわかるように、従来の正極Ｒ１が用いられている場合、電解質塩をＬｉＰＦ$_6$（参考例２）からイミド塩（比較例１）に換えると、ＡＣＲ比（充放電サイクル後の内部抵抗の上昇率）が大幅に上昇している。この結果は、イミド塩は正極の作動電位が４．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^+$）以上となる充放電の際にアルミニウムの酸化腐食を生じさせやすいという従来の知見と一致するものである。このように、従来の知見に基づけば、電解質塩をＬｉＰＦ$_6$からイミド塩に換えると、アルミニウムの酸化腐食が進行するため、充放電サイクル後の内部抵抗の上昇率は、少なからず高くなると考えられていた。しかし、実施例１と参考例１との対比からわかるように、正極合材のＸ線光電子分光スペクトルにおいてＰ２ｐに帰属されるピークが１３５ｅＶ以下の位置に存在する正極Ｐ１の場合、電解質塩をＬｉＰＦ$_6$（参考例１）からイミド塩（実施例１）に換えると、ＡＣＲ比が小さくなり、充放電サイクル後の内部抵抗の上昇は逆に抑制される結果となった。このように、正極合材のＸ線光電子分光スペクトルにおいてＰ２ｐに帰属されるピークが１３５ｅＶ以下の位置に存在する正極が用いられている場合、電解質塩として、アルミニウムの酸化腐食を生じさせやすいとされていたイミド塩を用いることで、充放電サイクル後の内部抵抗の上昇が逆に抑制されるという効果は、従来の知見からは全く予測できなかった特異な効果であるといえる。

[0098]（容量維持率）

充放電サイクル後の容量維持率に着目すると、上記表１の実施例１と参考例１との対比からわかるように、正極合材のＸ線光電子分光スペクトルにおいてＰ２ｐに帰属されるピークが１３５ｅＶ以下の位置に存在する正極Ｐ１を用いた場合は、電解質塩としてイミド塩を用いることで充放電サイクル後の容量維持率が向上している。一方、比較例１と参考例２との対比で示されるように、従来の正極Ｒ１を用いた場合は、従来の知見どおり、電解質塩をＬｉＰＦ$_6$（参考例１）からイミド塩（実施例１）に換えると、充放電サイク

ル後の容量維持率が低下している。すなわち、正極合材のＸ線光電子分光スペクトルにおいてＰ２ｐに帰属されるピークが１３５ｅＶ以下の位置に存在する正極Ｐ１が用いられている場合、電解質塩として、アルミニウムの酸化腐食を生じさせやすいとされていたイミド塩を用いることで、充放電サイクル後の容量維持率が向上するという効果は、従来の知見からは予測できない特異な効果であるといえる。

[0099] また、その他の実施例２～６からも示されるように、イミド塩が用いられた非水電解質蓄電素子において、正極合材のＸ線光電子分光スペクトルにおいてＰ２ｐに帰属されるピークが１３５ｅＶ以下の位置に存在する正極Ｐ１～Ｐ３を用いることで、充放電サイクル後の容量維持率が向上する。これは、溶媒組成によらず、正極Ｐ１～Ｐ３を用いることで、イミド塩によるアルミニウムの酸化腐食が抑制されるためと考えられ、電解質塩としてのイミド塩と、正極合材のＸ線光電子分光スペクトルにおいてＰ２ｐに帰属されるピークが１３５ｅＶ以下の位置に存在すある正極Ｐ１～Ｐ３とを組み合わせたときに初めて生じる効果であるといえる。

## 産業上の利用可能性

[0100] 本発明は、パーソナルコンピュータ、通信端末等の電子機器、自動車等の電源として使用される非水電解質蓄電素子等に適用できる。

## 符号の説明

[0101] １ 非水電解質蓄電素子

２ 電極体

３ 容器

４ 正極端子

４’ 正極リード

５ 負極端子

５’ 負極リード

２０ 蓄電ユニット

３０ 蓄電装置

# 請求の範囲

[請求項1] リン原子を含む正極合材を有する正極と、
イミド塩を含む非水電解質と
を備え、
上記正極合材のＸ線光電子分光スペクトルにおいて、Ｐ２ｐに帰属されるピークが１３５ｅＶ以下の位置に存在する非水電解質蓄電素子。

[請求項2] 上記正極合材のＸ線光電子分光スペクトルにおいて、Ｐ２ｐに帰属されるピークが１３４ｅＶ以下の位置に存在する請求項１の非水電解質蓄電素子。

[請求項3] 上記非水電解質における上記イミド塩の含有量が、０．５ｍｏｌ／ｋｇ以上２ｍｏｌ／ｋｇ以下である請求項１又は２の非水電解質蓄電素子。

[請求項4] 上記非水電解質における上記イミド塩の含有量が、０．８ｍｏｌ／ｋｇ以上である請求項３の非水電解質蓄電素子。

[請求項5] 上記非水電解質における上記イミド塩の含有量が、１．４ｍｏｌ／ｋｇ以下である請求項３又は４の非水電解質蓄電素子。

[請求項6] 上記非水電解質における上記イミド塩の含有量が、１．２ｍｏｌ／ｋｇ以下である請求項３又は４の非水電解質蓄電素子。

[請求項7] 上記非水電解質における上記イミド塩の含有量が、１．１ｍｏｌ／ｋｇ以下である請求項３又は４の非水電解質蓄電素子。

[請求項8] 上記イミド塩は、リチウムイミド塩を含む請求項１～７のいずれかの非水電解質蓄電素子。

[請求項9] 上記リチウムイミド塩は、フルオロスルホニル基、ジフルオロホスホニル基、及びフルオロアルキル基のうちのいずれかを含む請求項８の非水電解質蓄電素子。

[請求項10] 上記リチウムイミド塩は、リチウムスルホニルイミド塩を含む請求項８又は９の非水電解質蓄電素子。

[請求項11] 上記リチウムイミド塩は、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミドを含む請求項１～７のいずれかの非水電解質蓄電素子。

[請求項12] 上記非水電解質は、$PF_6$アニオンを有する電解質塩を実質的に含有しない請求項１～１１のいずれかの非水電解質蓄電素子。

[請求項13] 上記非水電解質は、フッ素化カーボネートを含む請求項１～１２のいずれかの非水電解質蓄電素子。

[請求項14] 正極の最大到達電位が、４．４Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）以上である請求項１～１３のいずれかの非水電解質蓄電素子。

[請求項15] 正極の最大到達電位が、４．５Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）以上である請求項１～１３のいずれかの非水電解質蓄電素子。

[請求項16] 正極の最大到達電位が、４．６Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）以上である請求項１～１３のいずれかの非水電解質蓄電素子。

[請求項17] 上記正極は、正極基材、及び正極合材層を有し、上記正極基材は、アルミニウム又はアルミニウム合金を含む請求項１～１６のいずれかの非水電解質蓄電素子。

[請求項18] 正極合材は、正極活物質及びリン原子を含み、上記正極活物質は、非水電解質蓄電素子の通常使用時の充電終止電圧における正極電位が４．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／$Li^+$）より貴となり得る正極活物質を含む請求項１～１７のいずれかの非水電解質蓄電素子。

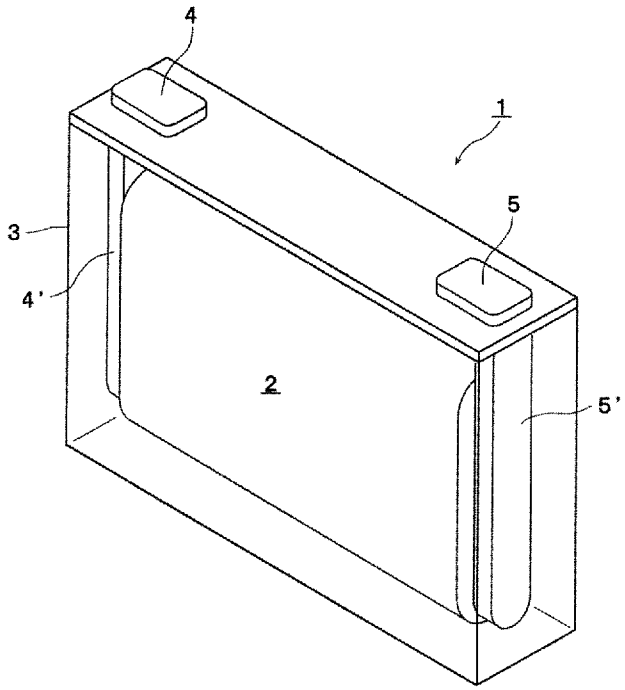
[請求項19] リンのオキソ酸を含む正極合材ペーストを用いて作製される正極合材を有する正極と、

イミド塩を含む非水電解質と

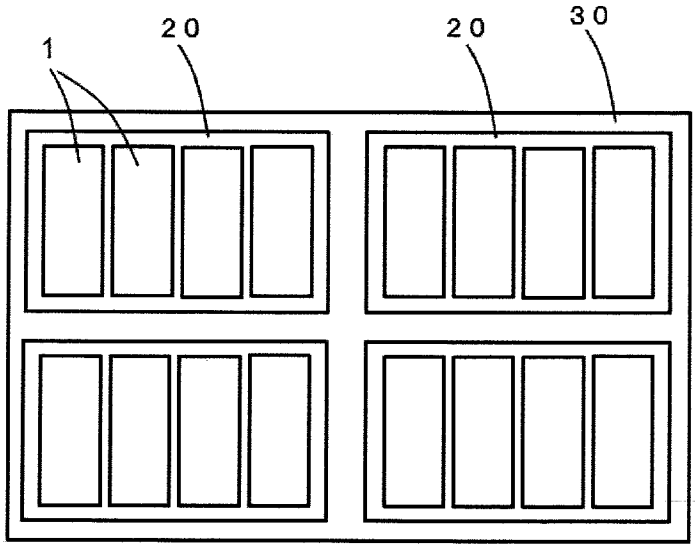
を用いる非水電解質蓄電素子の製造方法。

[請求項20] 上記リンのオキソ酸は、リン酸又はホスホン酸を含む請求項１９の非水電解質蓄電素子の製造方法。

[図1]




[図2]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/034206

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. H01M10/0568(2010.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/30(2013.01)i, H01G11/62(2013.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/0569(2010.01)i, H01M10/058(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. H01M10/0568, H01G11/06, H01G11/30, H01G11/62, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/62, H01M4/66, H01M10/0569, H01M10/058

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 | WO 2017/099201 A1 (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 15 June 2017, claims 1, 7, paragraphs [0006], [0007], [0013], [0014], [0031]-[0039], [0058]-[0066], [0083]-[0091], [0100]-[0114], [0124] (Family: none) | 1-20 |
| X | JP 2013-152825 A (SONY CORP.) 08 August 2013, claims 1-4, 9, paragraphs [0017]-[0102], [0194]-[0202], [0223], [0230]-[0233], [0240], [0243], [0248] (Family: none) | 1-20 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

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

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 09.10.2018 | 23.10.2018 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2018/034206

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | JP 2009-87885 A (SONY CORP.) 23 April 2009, claims, paragraphs [0025]-[0036], [0058]-[0060], [0109] & US 2008/0254368 A1, claims 25-32, paragraphs [0193]-[0203], [0228]-[0231], [0301] & US 2012/0189891 A1 & CN 101276911 A & CN 102290573 A | 1-13, 17-20 |
| A | JP 2014-22291 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 03 February 2014, claims, paragraphs [0007]-[0018], [0055], [0061]-[0077], [0105]-[0116] (Family: none) | 1-20 |
| A | JP 2017-91993 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 25 May 2017, claims, paragraphs [0006]-[0079] (Family: none) | 1-20 |
| A | JP 2007-220335 A (UNIVERSITY NAGOYA) 30 August 2007 (Family: none) | 1-20 |
| A | WO 2007/139130 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 06 December 2007, & US 2009/0181311 A1 & CN 101461088 A & KR 10-2009-0017535 A | 1-20 |
| A | JP 2015-79636 A (UNIVERSITY KANSAI, NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 23 April 2015 (Family: none) | 1-20 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０３４２０６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0568(2010.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/30(2013.01)i, H01G11/62(2013.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/139(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/0569(2010.01)i, H01M10/058(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.　H01M10/0568, H01G11/06, H01G11/30, H01G11/62, H01M4/13, H01M4/139, H01M4/62, H01M4/66, H01M10/0569, H01M10/058

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 | WO 2017/099201 A1（株式会社ＧＳユアサ）2017.06.15, 請求項 1,7、段落 0006-0007,0013-0014,0031-0039,0058-0066,0083-0091,0100-0114,0124（ファミリーなし） | 1-20 |
| X | JP 2013-152825 A（ソニー株式会社）2013.08.08, 請求項 1-4,9、段落 0017-0102,0194-0202,02230230-0233,0240,0243,0248（ファミリーなし） | 1-20 |
| X | JP 2009-87885 A（ソニー株式会社）2009.04.23, 特許請求の範囲、 | 1-13,17-20 |

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ０９．１０．２０１８ | ２３．１０．２０１８ |


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　４４９１
小森　利永子
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 |
|---|---|---|
| | 段落 0025-0036,0058-0060,0109 & US 2008/0254368 A1,請求項 25-32,[0193]-[0203],[0228]-[0231], [0301]& US 2012/0189891 A1 & CN 101276911 A & CN 102290573 A | |
| A | JP 2014-22291 A（株式会社日本触媒）2014.02.03, 特許請求の範囲、段落 0007-0018,0055,0061-0077,0105-0116（ファミリーなし） | 1-20 |
| A | JP 2017-91993 A（株式会社日本触媒）2017.05.25, 特許請求の範囲、段落 0006-0079（ファミリーなし） | 1-20 |
| A | JP 2007-220335 A（国立大学名古屋大学）2007.08.30,（ファミリーなし） | 1-20 |
| A | WO 2007/139130 A1（三洋電機株式会社）2007.12.06, & US 2009/0181311 A1 & CN 101461088 A & KR 10-2009-0017535 A | 1-20 |
| A | JP 2015-79636 A（学校法人関西大学、株式会社日本触媒）2015.04.23,（ファミリーなし） | 1-20 |