

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-287677

(P2007-287677A)

(43) 公開日 平成19年11月1日(2007.11.1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/36 (2006.01)	HO 1 M 10/00 1 1 4	5 HO 2 1
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2	5 HO 2 9
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 2/16 P	5 HO 5 0
	HO 1 M 2/16 L	
	HO 1 M 4/02 1 0 1	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 23 頁)		

(21) 出願番号	特願2007-74430 (P2007-74430)	(71) 出願人	000005821
(22) 出願日	平成19年3月22日 (2007.3.22)		松下電器産業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2006-83297 (P2006-83297)		大阪府門真市大字門真1006番地
(32) 優先日	平成18年3月24日 (2006.3.24)	(74) 代理人	100072431
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 石井 和郎
		(74) 代理人	100117972
			弁理士 河崎 真一
		(74) 代理人	100103344
			弁理士 齋藤 進
		(72) 発明者	出口 正樹
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
		(72) 発明者	松井 徹
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】保存時、特に高電圧かつ高温下で保存したときのレート特性の低下を低減できる非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】本発明の非水電解質二次電池は、リチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質として含む正極、負極、正極と負極との間に介在するセパレータ、および非水電解質を具備する。非水電解質は、非水溶媒とそれに溶解した溶質とを含み、非水溶媒は、電子吸引性の置換基を有する溶媒を含む。電子吸引性の置換基を有する溶媒は、スルホン系溶媒、ニトリル系溶媒、ケトン系溶媒、含フッ素溶媒、含塩素溶媒、カルボン酸エステル系溶媒よりなる群から選択される少なくとも1種である。セパレータは、電子吸引性の置換基または非共有電子対を有する原子を含む材料を含む。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質として含む正極、負極、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータ、および非水電解質を具備し、

前記非水電解質は、非水溶媒と前記非水溶媒に溶解した溶質とを含み、

前記非水溶媒は、電子吸引性の置換基を有する溶媒を含み、前記電子吸引性の置換基を有する溶媒が、スルホン系溶媒、ニトリル系溶媒、ケトン系溶媒、含フッ素溶媒、含塩素溶媒、およびカルボン酸エステル系溶媒よりなる群から選択される少なくとも 1 種であり、

前記セパレータが、電子吸引性の置換基または非共有電子対を有する原子を含む材料を含むことを特徴とする非水電解質二次電池。 10

【請求項 2】

前記電子吸引性の置換基を有する溶媒が、スルホン系溶媒、ニトリル系溶媒、および含フッ素溶媒よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】

前記含フッ素溶媒が、含フッ素エーテル、含フッ素炭酸エステル、含フッ素カルボン酸エステルよりなる群から選択される少なくとも 1 種であり、前記含塩素溶媒が、含塩素エーテル、含塩素炭酸エステル、含塩素カルボン酸エステルよりなる群から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。 20

【請求項 4】

前記含フッ素溶媒が、含フッ素エーテルであることを特徴とする請求項 2 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】

前記電子吸引性の置換基を有する溶媒が、スルホラン、3-メチルスルホラン、エチルメチルスルホン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、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、および2,2,3,3-テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテルよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 2 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】

前記電子吸引性の置換基または非共有電子対を有する原子を含む材料が、フッ素原子を含むことを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。 30

【請求項 7】

前記電子吸引性の置換基または非共有電子対を有する原子を含む材料が、ポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 8】

前記セパレータが、無機フィラーをさらに含むことを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。

【請求項 9】

前記セパレータが、前記正極に接していることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解質二次電池。 40

【請求項 10】

前記セパレータと前記負極との間に、耐還元性の膜または絶縁層が設けられていることを特徴とする請求項 9 記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解質二次電池に関し、具体的に非水電解質およびセパレータの改良に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、非水電解質二次電池の分野においては、高電圧、高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池の研究が盛んに行われている。リチウムイオン二次電池においては、一般的に、 LiCoO_2 などのリチウム含有遷移金属酸化物が正極活物質として用いられ、炭素材料が負極活物質として用いられ、ポリエチレンまたはポリプロピレンからなる多孔質膜がセパレータとして用いられている。非水電解質は、一般に、非水溶媒と、それに溶解した溶質を含む。非水溶媒としては、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステルなどが用いられ、溶質としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF_4) などが用いられている。

【0003】

従来より、電池特性を向上させる目的で、正極活物質、負極活物質、セパレータおよび非水電解質を改良することが試みられている。セパレータに関しては、例えば、以下のような改良が行われている。

【0004】

特許文献1には、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) などを含む多孔質フッ素樹脂膜と、ポリエチレン膜またはポリプロピレン膜との積層膜をセパレータとして用いることが提案されている。ポリエチレン膜またはポリプロピレン膜に、融点が高いフッ素樹脂膜を積層することにより、異常発熱時のセパレータの溶融を防ぐことができる。このため、短絡時または異常使用時における電池の安全性を向上させることができる。

【0005】

特許文献2には、金属リチウムを負極活物質とする電池の安全性を向上させるために、細孔径が異なる2つの層からなるセパレータを用いることが提案されている。細孔径の小さい方の層が金属リチウムの樹枝状成長を抑え、それにより、充放電時の内部短絡とそれに伴う発火を抑制することができる。なお、特許文献2においては、ポリテトラフルオロエチレン膜と、ポリプロピレンからなる細孔径の小さい膜とが積層されているセパレータが開示されている。

【0006】

非水電解質については、例えば、以下のような改良が行われている。

特許文献3には、ジオキシドチオフエンと非環状スルホンとの混合物を含む非水溶媒を用いることが提案されている。ジオキシドチオフエンが負極炭素上に保護皮膜を形成することにより、充放電サイクルに伴う負極炭素の破損が抑制される。非環状スルホンの添加により、非水電解質の粘度が低下するため、非水電解質のイオン導電率が向上する。これらにより、電池のサイクル特性を向上させることができる。

【0007】

特許文献4には、非水溶媒として、環状炭酸エステルとアセトニトリルとの混合物を用いることが提案されている。アセトニトリルにより、非水電解質の粘度が低下するために、非水電解質のイオン伝導性が向上する。さらに、アセトニトリルは耐酸化性が高いために、高電位の正極活物質を用いた場合でも、非水電解質の劣化が抑制される。これらにより、電池の高率放電特性およびサイクル特性を向上させることができる。

【0008】

特許文献5には、電池の安全性を向上させるために、不燃性の含フッ素エーテルを非水溶媒として用いることが提案されている。

【特許文献1】特許3048083号公報

【特許文献2】特開平5-258741号公報

【特許文献3】特許第3396990号公報

【特許文献4】特許第3239267号公報

【特許文献5】特開2005-340223号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

ところで、正極活物質であるリチウム含有遷移金属酸化物は、特に高電圧かつ高温下で保存する場合において、それを構成する金属の溶出が激しく起こることが知られている。しかし、特許文献 1 および 2 に提案されているような、ポリエチレン膜またはポリプロピレン膜と、ポリテトラフルオロエチレン膜とを重ねたセパレータとして用いた場合でも、リチウム含有遷移金属酸化物からの金属原子の溶出を抑制することはできない。このため、リチウム含有遷移金属酸化物から溶出した金属原子が負極上に析出して、負極のインピーダンスが上昇したり、セパレータが目詰まりを起こしたりする。よって、正極活物質としてリチウム含有遷移金属酸化物を含む電池は、保存後のレート特性が低下する。

【0010】

特許文献 3 ~ 5 に提案されているような非水溶媒を用いた場合でも、前述のようなりチウム含有遷移金属酸化物からの金属原子の溶出を抑制することはできない。このため、上記と同様に、保存後のレート特性が低下する。

【0011】

そこで、本発明は、保存時、特に高電圧かつ高温下で保存したときのレート特性の低下を低減できる非水電解質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】

【0012】

本発明の非水電解質二次電池は、リチウム含有遷移金属酸化物を正極活物質として含む正極、負極、前記正極と前記負極との間に介在するセパレータ、および非水電解質を具備する。非水電解質は、非水溶媒と前記非水溶媒に溶解した溶質とを含み、非水溶媒は、電子吸引性の置換基を有する溶媒を含む。電子吸引性の置換基を有する溶媒は、スルホン系溶媒、ニトリル系溶媒、ケトン系溶媒、含フッ素溶媒、含塩素溶媒、およびカルボン酸エステル系溶媒よりなる群から選択される少なくとも 1 種である。セパレータは、電子吸引性の置換基または非共有電子対を有する原子を含む材料を含む。

【0013】

前記電子吸引性の置換基を有する溶媒は、スルホン系溶媒、ニトリル系溶媒、および含フッ素溶媒よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含むことがさらに好ましい。含フッ素溶媒は、含フッ素エーテル、含フッ素炭酸エステル、含フッ素カルボン酸エステルよりなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましく、含フッ素エーテルであることが特に好まし。含塩素溶媒は、含塩素エーテル、含塩素炭酸エステル、含塩素カルボン酸エステルよりなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

【0014】

電子吸引性の置換基を有する溶媒は、スルホラン、3 - メチルスルホラン、エチルメチルスルホン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、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、および 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテルよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含むことがさらに好ましい。

【0015】

電子吸引性の置換基または非共有電子対を有する原子を含む材料は、フッ素原子を含むことが好ましい。また、前記材料は、ポリテトラフルオロエチレンであることが好ましい。

【0016】

セパレータは、無機フィラーをさらに含むことが好ましい。

セパレータは、正極に接していることが好ましく、このとき、セパレータと負極との間に、耐還元性の膜または絶縁層が設けられていることがさらに好ましい。

【発明の効果】

【0017】

本発明においては、非水電解質が、電子吸引性の置換基を有する溶媒を含み、セパレータが、電子吸引性の置換基または非共有電子対を有する原子を含む材料を含む。これにより、正極活物質から溶出した金属イオンが負極上に析出することを防止でき、保存後のレ

10

20

30

40

50

ート特性を低下することを回避することができる。よって、良好な保存特性を有する非水電解質二次電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明を実施するための最良の形態について詳述する。

本発明の非水電解質二次電池は、正極、負極、正極と負極との間の介在するセパレータ、および非水電解質を具備する。

非水電解質は、非水溶媒およびそれに溶解した溶質を含む。非水溶媒は、スルホン系溶媒、ニトリル系溶媒、ケトン系溶媒、含フッ素溶媒、含塩素溶媒、およびカルボン酸エステル系溶媒よりなる群から選択される少なくとも1種の第1溶媒を含む。

10

セパレータは、電子吸引性の置換基または非共有電子対を有する原子を含む材料を含む。

【0019】

正極は、例えば、正極集電体とその上に担持された正極活物質層を含む。正極活物質層は、正極活物質、結着剤、導電剤等を含んでいる。

正極活物質は、リチウム含有遷移金属酸化物を含む。リチウム含有遷移金属酸化物としては、例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$ 、 $Li_xCo_yM_{1-y}O_z$ 、 $Li_xNi_{1-y}M_yO_z$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、および $Li_xMn_{2-y}M_yO_4$ が挙げられる。ここで、Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、Bのうち少なくとも一種であり、 $x = 0 \sim 1.2$ 、 $y = 0 \sim 0.9$ 、 $z = 2.0 \sim 2.3$ である。リチウムのモル比を示すx値は、活物質の作製直後の値であり、充放電により増減する。

20

【0020】

負極は、例えば、負極集電体とその上に担持された負極活物質層を含む。負極活物質層は、負極活物質、結着剤、必要に応じて導電剤等を含んでいる。

負極活物質には、例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などの黒鉛類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランブブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維、合金、リチウム金属、錫化合物、珪化物、および窒化物を用いることができる。

【0021】

正極および負極に用いられる結着剤には、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、およびフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体が挙げられる。

30

【0022】

電極に含ませる導電剤には、例えば、黒鉛類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランブブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、および金属繊維が用いられる。

【0023】

正極集電体には、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、チタンなどからなるシート箔が用いられる。負極集電体には、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅などからなるシート箔が用いられる。これらの厚さは、特に限定されないが、一般に $1 \sim 500 \mu m$ である。

40

【0024】

非水電解質に含まれる非水溶媒は、上記のように、スルホン系溶媒、ニトリル系溶媒、ケトン系溶媒、含フッ素溶媒、含塩素溶媒、およびカルボン酸エステル系溶媒よりなる群から選択される少なくとも1種の第1溶媒を含む。これらの第1溶媒は、例えば、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-CN$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CF_3$ などの電子吸引性の官能基を有する。なお、含フッ素溶媒は、例えば、含フッ素エーテル、含フッ素炭酸エステル、および含フッ素カルボン酸エステルよりなる群から選択される少なくとも1種であること

50

が好ましい。含塩素溶媒は、含塩素エーテル、含塩素炭酸エステル、および含塩素カルボン酸エステルよりなる群から選択される少なくとも１種であることが好ましい。

【００２５】

セパレータは、電子吸引性の置換基または非共有電子対を有する原子を含む材料を含む。電子吸引性の置換基としては、例えば、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-CN$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CF_3$ などが挙げられる。非共有電子対を有する原子としては、例えば、 $-N<$ 、 $-O-$ 、 $-F$ 、 $-S-$ などが挙げられる。

【００２６】

前記材料において、電子吸引性の置換基または非共有電子対を有する原子は、電子密度が高い状態になっている。つまり、前記材料において、双極子モーメントが生じる。一方、電子吸引性の置換基を有する第１溶媒においても、その分子中に電荷の偏りが生じるため、電子密度の高い部分と低い部分が生じ、この場合にも、双極子モーメントが生じる。よって、セパレータを構成する材料の双極子モーメントと第１溶媒の双極子モーメントが相互作用し、つまりセパレータの材料に含まれる電子吸引性の置換基または非共有電子対を有する原子と、第１溶媒分子中の電子密度が低い原子（電子吸引性置換基に隣接した原子）とが互いに相互作用し、第１溶媒分子がセパレータ表面に引き寄せられて、吸着する。

10

保存時、特に高電圧かつ高温下での保存時には、リチウム含有遷移金属酸化物のような正極活物質から非水電解質に、正極活物質を構成する金属原子が溶出し、非水電解質中において、金属カチオンとして存在している。金属カチオンは、電子密度が低い。

20

セパレータに吸着した第１溶媒は、電子吸引性の置換基を有しており、この置換基は、電子密度が高い。セパレータに吸着された複数の第１溶媒分子（つまり、電子吸引性の置換基）が、正極活物質から溶出した金属カチオンを取り囲み、金属カチオンをトラップする。つまり、正極から溶出した金属カチオンが、セパレータに、溶媒和されたままトラップされる。よって、高電圧かつ高温下で保存した場合でも、金属カチオンが負極上に析出するのが抑制されるため、レート特性の低下を低減できる。

【００２７】

なお、特許文献１～２では、セパレータを構成する材料として、組成中に電子吸引性のフッ素原子（フッ素置換基）を含むポリテトラフルオロエチレンが用いられている。しかし、ポリテトラフルオロエチレンのみからなるセパレータを用いても、非水溶媒が、上記のような電子吸引性の置換基を有さない場合には、そのセパレータは、金属カチオンをトラップすることはできない。このため、保存時において正極から溶出した金属カチオンが負極上に析出し、保存後のレート特性が低下する。

30

【００２８】

また、特許文献３～５に提案される、ジオキシドチオフエンおよび非環状スルホンのようなスルホン系溶媒、アセトニトリルのようなニトリル系溶媒、含フッ素エーテルのような含フッ素溶媒を非水溶媒として用いても、電子吸引性の置換基または非共有電子対を有する原子が含む材料を含むセパレータを用いない場合には、セパレータは、金属カチオンをトラップすることはできない。よって、この場合にも、保存後のレート特性が低下する。

40

【００２９】

スルホン系溶媒としては、例えば、スルホラン、３－メチルスルホラン、およびエチルメチルスルホンが挙げられる。

【００３０】

ニトリル系溶媒としては、例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル、およびブチロニトリルが挙げられる。

【００３１】

カルボン酸エステル系溶媒は、カルボキシル基を有していれば、鎖状でも環状でもよい。カルボン酸エステル系溶媒としては、例えば、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、 γ -ブチロラクトン、および γ -バレロラクトンが挙げられる。

50

【0032】

ケトン系溶媒としては、例えば、ジメチルケトン、エチルメチルケトン、およびシクロヘキシルケトンが挙げられる。

【0033】

含フッ素エーテル系溶媒としては、例えば、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、および 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテルが挙げられる。

【0034】

含フッ素カルボン酸エステルとしては、例えば、ジフルオロ酢酸メチル、およびジフルオロ酢酸エチルが挙げられる。

10

【0035】

含フッ素炭酸エステルとしては、例えば、エチル - 2, 2, 2 - トリフルオロエチルカーボネート、およびジ - (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) カーボネートが挙げられる。

【0036】

含塩素溶媒としては、例えば、2 - クロロエチルメチルエーテル、2 - クロロエチルエチルエーテル、1 - クロロエチルジクロロメチルエーテル、ジクロロ酢酸メチル、ジクロロ酢酸エチル、エチル - 2, 2, 2 - トリクロロエチルカーボネート、およびジ - (2, 2, 2 - トリクロロエチル) カーボネートが挙げられる。

【0037】

これらの第1溶媒の中でも、組成中に $\text{—SO}_2\text{—}$ を含むスルホン系溶媒、 —CN を含むニトリル系溶媒、および —F （または —CF_3 ）を含む含フッ素溶媒が好ましい。これらの置換基は、電子吸引力が特に高いため、溶媒分子中の電荷の偏りが大きくなり、溶媒分子のセパレータへの吸着量が多くなる。よって、金属カチオンをさらにトラップし易くなる。

20

【0038】

含フッ素溶媒の中では、含フッ素エーテル系溶媒が好ましい。これは、エーテル結合のO原子上の電子密度が高いため、溶媒分子中のF原子だけではなく、エーテル結合のO原子も、正極から溶出した金属カチオンをトラップする機能を有しているからである。

【0039】

上記のような溶媒のうちでも、第1溶媒は、スルホラン、3 - メチルスルホラン、エチルメチルスルホン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、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、および 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテルよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことが好ましい。また、第1溶媒は、スルホラン、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、および 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテルよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことがさらに好ましい。さらには、第1溶媒は、スルホラン単独、または、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あるいは 2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテルと、スルホランとの混合物であることが特に好ましい。

30

40

【0040】

第1溶媒の量は、非水溶媒の20体積%以上であることが好ましく、50体積%以上であることがさらに好ましい。第1溶媒の量が20体積%より少なくなると、セパレータに吸着される第1溶媒分子の数も少なくなり、正極活物質から溶出した金属カチオンを、吸着した第1溶媒分子の電子吸引力置換基の構造中に十分トラップすることができなくなることがある。なお、非水溶媒は、第1溶媒のみから構成されてもよい。

【0041】

非水電解質は、第1溶媒以外の第2の溶媒を含んでいてもよい。第2の溶媒としては、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステルを用いることができる。ここで、環状炭酸

50

エステルとしては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートが挙げられる。鎖状炭酸エステルとしては、例えば、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネートが挙げられる。第2の溶媒の量は、非水溶媒の80体積%以下であることが好ましく、50体積%以下であることがさらに好ましい。なお、非水溶媒は、第2の溶媒を含んでいなくてもよい。

【0042】

非水溶媒に溶解される溶質は、特に限定されない。例えば、溶質としては、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、ビス(1,2-ベンゼンジオレート(2-)-O, O')ほう酸リチウム、ビス(2,3-ナフタレンジオレート(2-)-O, O')ほう酸リチウム、ビス(2,2'-ビフェニルジオレート(2-)-O, O')ほう酸リチウム、ビス(5-フルオロ-2-オレート-1-ベンゼンスルホン酸-O, O')ほう酸リチウム等のほう酸塩類、ならびにビストリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$)、トリフルオロメタンスルホン酸ノナフルオロブタンスルホン酸イミドリチウム($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$)、ビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウム($(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$)等のイミド塩類が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ

10

【0043】

非水電解質には、炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルを含有させることが好ましい。このような環状炭酸エステルは、負極上で分解してリチウムイオン伝導性の高い被膜を形成する。このため、充放電効率が高くなる。前記環状炭酸エステルの量は、非水溶媒の0.1体積%以上10体積%以下であることが好ましい。

20

【0044】

炭素-炭素不飽和結合を少なくとも1つ有する環状炭酸エステルとしては、例えば、ビニレンカーボネート、3-メチルビニレンカーボネート、3,4-ジメチルビニレンカーボネート、3-エチルビニレンカーボネート、3,4-ジエチルビニレンカーボネート、3-プロピルビニレンカーボネート、3,4-ジプロピルビニレンカーボネート、3-フェニルビニレンカーボネート、3,4-ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、およびジビニルエチレンカーボネートが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのうちでは、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、およびジビニルエチレンカーボネートよりなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

30

【0045】

さらに、非水電解質には、過充電時に分解して電極上に被膜を形成することにより電池を不活性化する公知のベンゼン誘導体を含含有させてもよい。前記ベンゼン誘導体は、フェニル基および前記フェニル基に隣接する環状化合物基を有することが好ましい。前記環状化合物基としては、例えば、フェニル基、環状エーテル基、環状エステル基、シクロアルキル基、およびフェノキシ基が好ましい。ベンゼン誘導体の具体例としては、例えば、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、およびジフェニルエーテルが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。ただし、ベンゼン誘導体の含有量は、非水溶媒の10体積%以下であることが好ましい。

40

【0046】

前記電子吸引性の置換基または非共有電子対を有する原子を含む材料としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエー

50

テルエーテルケトン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンエーテル、ポリオキシメチレン、ポリスチレン、アクリロニトリル - スチレン - アクリレート共重合体、およびアクリロニトリル単位を含むポリマーが挙げられる。

【0047】

セパレータは、特に組成中に—Fや—CF₃などのフッ素を含む置換基を有する材料から構成されることが好ましい。フッ素原子は電子吸引力が高いため、フッ素原子上の電子密度は非常に高い。よって、第1溶媒分子中の電子密度が低い原子（電子吸引力置換基に隣接した原子）と強く相互作用でき、セパレータに吸着する第1溶媒分子の数を増やすことができる。従って、セパレータにおける金属カチオンをトラップできるサイトを増加させることができる。

10

【0048】

さらに、前記材料がフッ素原子を含む場合、その材料は、ポリテトラフルオロエチレンであることが最も好ましい。ポリテトラフルオロエチレンは、その繰り返し単位中に、電子吸引力のフッ素原子を4つ含んでいる。このため、ポリテトラフルオロエチレンは、より多くの第1溶媒分子を吸着することができ、金属カチオンのトラップ効果を顕著に高めることができる。

【0049】

セパレータは、電子吸引力の置換基または非共有電子対を有する原子を含む材料と無機フィラーとを含む絶縁層であってもよい。このような絶縁層は、無機フィラーを含むために耐還元性が強い。よって、後述するようなセパレータの還元分解を防止することができる。なお、セパレータが無機フィラーを含む場合、電子吸引力の置換基または非共有電子対を有する原子を含む材料は、アクリロニトリル単位を含むポリマーであることが好ましい。前記ポリマーにおいて、アクリロニトリル単位の量は、20モル%以上であることが好ましい。アクリロニトリル単位を含むポリマーとしては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリル変性ゴム、アクリロニトリル - スチレン - アクリレート共重合体などが挙げられる。

20

【0050】

前記材料としてアクリロニトリル単位を含むポリマーを用いることにより、絶縁層における前記材料と無機フィラーとの分散性を向上させることができ、よって、金属カチオンのトラップ効果を向上させることができる。

30

【0051】

無機フィラーの量は、絶縁層の80～99重量%であることが好ましい。無機フィラーの量が80重量%より少ないと、絶縁層内部の空隙が減少してリチウムイオン伝導性が低下することがある。無機フィラーの量が、99重量%より多くなると、絶縁層自体の強度が低くなることがある。

【0052】

無機フィラーとしては、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、シリカなどが挙げられる。

【0053】

なお、セパレータが前記絶縁層を含む場合、セパレータは前記絶縁層のみから構成されてもよい。あるいは、セパレータは、前記絶縁層の他に、当該分野で公知の材料からなる多孔質膜を含んでいてもよい。

40

【0054】

セパレータの厚さは、0.5～300μmであることが好ましい。なお、このことは、セパレータが上記のような絶縁層から構成される場合でも同様である。

【0055】

本発明において、ポリテトラフルオロエチレンを含むセパレータまたは電子吸引力の置換基または非共有電子対を有する原子を含む材料と無機フィラーとを含むセパレータと、スルホランを含む非水電解質またはスルホランと含フッ素エーテルを含む非水電解質とを組み合わせ用いることが特に好ましい。

50

【 0 0 5 6 】

セパレータは、その構成材料が電子吸引性の官能基を有する場合、正極に直接接しており、負極には直接接していないことが好ましい。

例えば、セパレータがポリテトラフルオロエチレンから構成される場合、フッ素原子の強い電子吸引性により、ポリマー骨格を形成する炭素原子は、電子密度が低い状態になっている。負極電位が大きく低下すると、ポリマー骨格の電子密度が低い部分が還元され易くなり、その部分に負極から電子が入りこみ易くなる。電子が入り込むと、その部分の電子密度も高くなり、フッ素原子が、隣接する炭素原子から電子を引き付けなくなる。つまり、分子全体において、電子密度が高くなる。このため、例えば、C - F 結合における電子の偏りが低下し（つまり、双極子モーメントが小さくなり）、セパレータに第 1 溶媒分子が吸着しにくくなる。よって、金属カチオンのトラップ効果が多少低下すると考えられる。

【 0 0 5 7 】

このとき、負極とセパレータとの間には、耐還元性の膜または上記のような絶縁層を配置することが好ましい。これにより、セパレータの電子密度の低い部分に、負極から電子が移動することを抑制することができる。よって、セパレータの金属カチオンをトラップする効果が低下することを抑制できる。

【 0 0 5 8 】

耐還元性の膜としては、例えば、ポリエチレン膜またはポリプロピレン膜などが挙げられる。耐還元性の膜の厚さは、0 . 5 ~ 5 0 μm であることが好ましい。

【 0 0 5 9 】

セパレータと負極との間に、絶縁層を設ける場合、絶縁層の厚さは、0 . 5 ~ 5 0 μm であることが好ましい。絶縁層は、負極のセパレータと対向する面に形成してもよいし、セパレータの負極と対向する面に形成してもよい。

【 0 0 6 0 】

以下に、セパレータの作製方法の一例を示す。

電子吸引性の置換基または非共有電子対を有する原子を含む材料を、有機溶媒と混合し、前記材料を溶融および混練し、押出成形する。その後、成形体を、延伸、有機溶媒の除去、乾燥、熱セットに供することにより、セパレータを得ることができる。

【 0 0 6 1 】

例えば、以下のような方法でセパレータを得ることができる。

まず、電子吸引性の置換基または非共有電子対を有する原子を含む材料と、その材料の良溶媒とを混合して、材料溶液を調製する。

【 0 0 6 2 】

前記材料溶液は、例えば、前記材料を、所定の溶媒に、加熱しながら溶解することにより調製することができる。なお、溶媒は、前記材料を十分に溶解できれば、特に限定されない。溶媒としては、例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィンなどの脂肪族または環式の炭化水素、およびこれらの炭化水素の沸点と同程度の沸点を有する鉱油留分などが挙げられる。押出成形後に得られるゲル状成形物の安定性を向上させるためには、流動パラフィンのような不揮発性の溶媒を用いることが好ましい。

【 0 0 6 3 】

加熱溶解は、前記材料を、溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行ってもよいし、押出機中で均一に混合しながら行ってもよい。前記材料を溶媒中で攪拌しながら溶解する場合、その温度は、前記材料および溶媒の種類により異なるが、通常は 1 4 0 ~ 2 5 0 の範囲である。

【 0 0 6 4 】

押出機中で溶解する場合は、まず、押出機に前記材料を供給し、溶融する。溶融温度は、前記材料の種類によって異なるが、材料の融点 + 3 0 ~ 1 0 0 が好ましい。こののち、この溶融状態の材料に、所定の溶媒を押出機の所定の位置から供給する。このようにして、溶融した材料を含む溶液を得ることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

次に、この溶液を押出機のダイよりシート状に押し出した後、冷却してゲル状組成物を得る。なお、このとき、前記材料の溶液を押出機中で調製した場合、その溶液は、その押出機からダイを介して押し出してもよいし、その溶液を別の押出機に移動させ、ダイを介して押し出してよい。

【 0 0 6 6 】

次いで、得られたゲル状組成物を冷却することにより、ゲル状成形物が形成される。冷却は、ダイを冷却するか、またはゲル状シートを冷却することにより行われる。冷却は、少なくとも50 / 分の速度で90 以下まで行うことが好ましく、80 ~ 30 まで行うことがさらに好ましい。ゲル状組成物の冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、冷却媒体で冷却したロールに接触させる方法などを用いることができる。これらのなかでは、冷却ロールを用いる方法が好ましい。

【 0 0 6 7 】

次に、ゲル状成形物を、二軸延伸して、成形物を得る。延伸は、ゲル状成形物を加熱し、通常のテンター法、ロール法、圧延、またはこれらの方法の組み合わせによって、所定の倍率で行う。二軸延伸は、縦横同時延伸または逐次延伸のいずれでもよいが、特に同時二軸延伸が好ましい。

【 0 0 6 8 】

得られた成形物を、洗浄剤で洗浄し、残留する溶媒を除去する。洗浄剤としては、易揮発性の溶媒、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類等を用いることができる。これらは、単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせても用いてもよい。なお、これらの洗浄剤は、前記材料の溶解に用いた溶媒に応じて、適宜選択される。

【 0 0 6 9 】

成形物の洗浄方法は、例えば、成形物を所定の洗浄剤に浸漬して残留溶媒を抽出する方法、洗浄剤を成形物にシャワーする方法、またはこれらの組合せによる方法などが挙げられる。

成形物の洗浄は、成形物中の残留溶媒が1 重量% 未満になるまで行うことが好ましい。

【 0 0 7 0 】

その後、成形物を乾燥して、洗浄剤を除去する。乾燥は、例えば、加熱乾燥、風乾など方法を用いて行うことができる。

【 0 0 7 1 】

最後に、乾燥後の成形物に、100 以上の温度で、熱セットを行うことにより、高強度の微多孔膜であるセパレータを得ることができる。

【 0 0 7 2 】

以下、本発明を、実施例に基づいて説明する。

【 実施例 】

【 0 0 7 3 】

《 実施例 1 》

(電池 1 ~ 2 8 の作製)

(i) 非水電解質の調製

表 1 に示される非水溶媒に、 LiPF_6 を 1.0 mol/L の濃度で溶解して、非水電解質 1 ~ 2 8 を調製した。なお、以下の実施例および比較例においても、非水電解質における LiPF_6 の濃度は、 1.0 mol/L とした。

【 0 0 7 4 】

表 1 において、用いた第 1 溶媒の略号は、以下の通りである。

S L : スルホラン

3 M e S L : 3 - メチルスルホラン

E M S : エチルメチルスルホン

10

20

30

40

50

A N : アセトニトリル

P N : プロピオニトリル

B N : ブチロニトリル

T F E T F P E : 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

T F P D F M E : 2 , 2 , 3 , 3 - テトラフルオロプロピルジフルオロメチルエーテル

M D F A : ジフルオロ酢酸メチル

E D F A : ジフルオロ酢酸エチル

E T F E C : エチル 2 , 2 , 2 - トリフルオロエチルカーボネート

D T F E C : ジ - (2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) カーボネート

10

M A : 酢酸メチル

M P : プロピオン酸メチル

G B L : γ - ブチロラクトン

G V L : γ - バレロラクトン

D M K : ジメチルケトン

E M K : エチルメチルケトン

C H K : シクロヘキシルケトン

【 0 0 7 5 】

用いた第 2 の溶媒の略号は、以下の通りである。

E C : エチレンカーボネート

20

E M C : エチルメチルカーボネート

D E C : ジエチルカーボネート

【 0 0 7 6 】

(ii) セパレータ

その組成中にフッ素原子を含むポリテトラフルオロエチレン (P T F E) からなるセパレータを用いた。このセパレータの厚みは 5 4 μ m であり、多孔度は 6 1 % であった。

【 0 0 7 7 】

(iii) 正極板の作製

コバルト酸リチウム粉末 8 5 重量部と、導電剤であるアセチレンブラック 1 0 重量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン樹脂 5 重量部とを混合した。この混合物を、脱水 N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させて、スラリー状の正極合剤を調製した。この正極合剤を、アルミニウム箔からなる正極集電体 (厚さ : 1 5 μ m) の両面に塗布し、乾燥し、圧延して、正極板 (厚さ : 1 6 0 μ m) を得た。

30

【 0 0 7 8 】

(iv) 負極板の作製

人造黒鉛粉末 7 5 重量部と、導電剤であるアセチレンブラック 2 0 重量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン樹脂 5 重量部とを混合した。この混合物を、脱水 N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させて、スラリー状の負極合剤を調製した。この負極合剤を、銅箔からなる負極集電体 (厚さ : 1 0 μ m) の両面に塗布し、乾燥し、圧延して、負極板 (厚さ : 1 6 0 μ m) を得た。

40

【 0 0 7 9 】

(v) 円筒型電池の製造

図 1 に示すような円筒型電池を組み立てた。

正極板 1 1、負極板 1 2、および正極板 1 1 と負極板 1 2 との間に配置されたセパレータ 1 3 を渦巻状に捲回して、極板群を作製した。極板群はニッケルメッキした鉄製電池ケース 1 8 内に収容した。アルミニウム製正極リード 1 4 の一端を正極板 1 1 に接続し、正極リード 1 4 の他端を、正極端子 2 0 に導通した封口板 1 9 の裏面に接続した。ニッケル製負極リード 1 5 の一端を負極板 1 2 に接続し、負極リード 1 5 の他端を、電池ケース 1 8 の底部に接続した。極板群の上部には上部絶縁板 1 6 を、下部には下部絶縁板 1 7 をそれぞれ設けた。上記のようにして調製した所定量の非水電解質 1 (図示せず) を、電池ケ

50

ース 18 内に注液した。電池ケース 18 の開口端部を、ガスケット 21 を介して封口板 19 にかしめつけて、電池ケース 18 の開口部を密封して、電池 1 を完成した。

【0080】

非水電解質 1 の代わりに、非水電解質 2 ~ 28 を用いたこと以外、電池 1 と同様にして、電池 2 ~ 28 を得た。

【0081】

《比較例 1》

エチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) との混合溶媒 (体積比 1 : 1) と、それに溶解した LiPF₆ とを含む非水電解質 a を用い、ポリエチレン (PE) からなるセパレータ (旭化成ケミカルズ (株) 製のハイポア (商品名)、厚さ 20 μm) を用いたこと以外は、電池 1 と同様にして、比較電池 1 を得た。

【0082】

《比較例 2》

スルホラン (SL) とエチルメチルスルホン (EMS) との混合溶媒 (体積比 1 : 1) と、それに溶解した LiPF₆ とを含む非水電解質 b を用い、ポリプロピレン (PP) からなるセパレータ (旭化成ケミカルズ (株) 製のハイポア (商品名)、厚さ 20 μm) を用いたこと以外は、電池 1 と同様にして、比較電池 2 を得た。

【0083】

《比較例 3》

エチレンカーボネート (EC) とアセトニトリル (AN) との混合溶媒 (体積比 1 : 1) と、それに溶解した LiPF₆ とを含む非水電解質 c を用い、ポリプロピレン (PP) からなるセパレータ (旭化成ケミカルズ (株) 製のハイポア (商品名)、厚さ 20 μm) を用いたこと以外は、電池 1 と同様にして、比較電池 3 を得た。

【0084】

《比較例 4》

エチレンカーボネート (EC) と 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 (TFETFE) との混合溶媒 (体積比 1 : 1) と、それに溶解した LiPF₆ とを含む非水電解質 d を用い、ポリプロピレン (PP) からなるセパレータ (旭化成ケミカルズ (株) 製のハイポア (商品名)、厚さ 20 μm) を用いたこと以外は、電池 1 と同様にして、比較電池 4 を得た。

【0085】

《比較例 5》

エチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) との混合溶媒 (体積比 1 : 1) と、それに溶解した LiPF₆ とを含む非水電解質 e を用いたこと以外は、電池 1 と同様にして、比較電池 5 を得た。

【0086】

[評価]

(a) 保存後の負極上に析出した金属量の測定

以上のようにして製造した電池 1 ~ 28 および比較電池 1 ~ 5 を、4.3 V の定電圧で充電した。充電後の各電池を、85 °C で 72 時間保存した。

その後、保存後の電池を分解して、負極板の中央部を 2 cm × 2 cm のサイズに切断し、その断片をエチルメチルカーボネートで 3 回洗浄した。その断片に酸を添加し、加熱して、その断片を溶解させた。得られた溶液から不溶分を濾別した後、濾液を定容して、測定試料を得た。

【0087】

測定試料を、ICP 発光分光分析装置 (VARIAN 製の VISTA - RL) を用いて、正極から溶出し、負極上に析出した金属の量 (この場合は Co 量) を定量した。結果を表 1 に示す。表 1 において、析出した金属量 (金属析出量) は、負極単位重量あたりの量に換算している。

【0088】

10

20

30

40

50

(b) 容量回復率

まず、各電池を、20℃で、1050mAの定電流で、電池電圧が4.3Vとなるまで充電し、この後、4.3Vの定電圧で、2時間30分間充電する、定電流・定電圧充電に供した。次に、充電後の電池を、放電電流値1500mA(1C)で、電池電圧が3.0Vに低下するまで放電して、保存前の放電容量を求めた。

【0089】

次に、放電後の電池を、上記のようにして、充電した。充電後の電池を、85℃で72時間保存した。

保存後の電池を、20℃で、まず1Cの電流値で放電し、その後、0.2Cの電流値でさらに放電した。次いで、放電後の電池を4.3Vの定電圧で、2時間30分間充電した。充電後の電池を、1Cの電流値で、電池電圧が3.0Vに低下するまで放電した。このときの放電容量を、保存後の回復容量とした。

10

【0090】

保存前の放電容量に対する保存後の回復容量の割合を百分率値として求めた値を、保存後の容量回復率とした。結果を表1に示す。表1には、用いた非水溶媒およびセパレータの種類についても示す。

【0091】

【表 1】

	非水溶媒 (体積比)	セパレータ	保存後の 金属析出量 ($\mu\text{g/g}$)	保存後の 容量回復率 (%)
電池1	SL	PTFE	8.6	84.5
電池2	3MeSL	PTFE	8.7	84.3
電池3	EMS	PTFE	8.8	84.1
電池4	SL:EMS (1:1)	PTFE	8.6	84.4
電池5	SL:TFETFPE (1:1)	PTFE	8.3	84.7
電池6	SL:TFPDFME (1:1)	PTFE	8.7	84.3
電池7	SL:DMC (1:1)	PTFE	9.3	83.2
電池8	SL:EMC (1:1)	PTFE	9.1	83.5
電池9	SL:DEC (1:1)	PTFE	9.0	83.6
電池10	EC:SL (1:1)	PTFE	9.0	83.7
電池11	EC:3MeSL (1:1)	PTFE	9.0	83.6
電池12	EC:EMS (1:1)	PTFE	9.0	83.8
電池13	EC:AN (1:1)	PTFE	9.0	83.7
電池14	EC:PN (1:1)	PTFE	9.1	83.5
電池15	EC:BN (1:1)	PTFE	9.1	83.3
電池16	EC:TFETFPE (1:1)	PTFE	9.0	83.7
電池17	EC:TFPDFME (1:1)	PTFE	9.0	83.6
電池18	EC:MDFA (1:1)	PTFE	11	82.5
電池19	EC:EDFA (1:1)	PTFE	11	82.7
電池20	EC:ETFEC (1:1)	PTFE	11	82.8
電池21	EC:DTFEC (1:1)	PTFE	11	82.6
電池22	EC:MA (1:1)	PTFE	13	81.0
電池23	EC:MP (1:1)	PTFE	13	81.2
電池24	EC:GBL (1:1)	PTFE	13	80.9
電池25	EC:GVL (1:1)	PTFE	13	81.3
電池26	EC:DMK (1:1)	PTFE	14	80.1
電池27	EC:EMK (1:1)	PTFE	14	80.2
電池28	EC:CHK (1:1)	PTFE	14	80.1
比較電池1	EC:EMC (1:4)	PE	75	38.1
比較電池2	SL:EMS (1:1)	PE	65	41.0
比較電池3	EC:AN (1:1)	PE	69	42.1
比較電池4	EC:TFETFPE (1:1)	PE	68	42.0
比較電池5	EC:EMC (1:4)	PTFE	70	40.6

【0092】

表1より、非水溶媒が電子吸引性の置換基を有する第1溶媒を含み、電子吸引性の置換基を有するポリテトラフルオロエチレンから構成されるセパレータを用いることで、保存後の金属析出量が減少し、保存後の容量回復率が良好な電池を得ることができることがわかる。これは、セパレータ中の電子密度が高いフッ素原子に、第1溶媒分子中の電子密度が低い原子（電子吸引性置換基に隣接した原子）が引き寄せられて、第1溶媒分子がセパレータに吸着するとともに、第1溶媒分子中の電子密度が高い電子吸引性置換基が、正極

10

20

30

40

50

から溶出した金属カチオンをトラップしたためと推察される。

【 0 0 9 3 】

スルホン系溶媒、ニトリル系溶媒、または含フッ素溶媒を含む電池 1 ~ 2 1 は、他の電池と比較して、保存後の金属析出量が少なく、容量回復率が高いことがわかる。これらの電池に含まれる第 1 溶媒は、特に電子吸引力が高い置換基が有する。このため、第 1 溶媒のセパレータへの吸着量が多くなり、金属カチオンをさらにトラップし易くなったものと思われる。

【 0 0 9 4 】

含フッ素溶媒を含む電池の中では、含フッ素エーテル系溶媒を含む電池が、金属析出量が少なく、容量回復率が高かった。これは、含フッ素エーテル系溶媒においては、F 原子だけでなく、エーテル結合の O 原子上の電子密度も高い。このため、含フッ素エーテル系溶媒においては、F 原子だけでなく、エーテル結合の O 原子も、正極から溶出した金属カチオンのトラップに寄与するためと考えられる。

【 0 0 9 5 】

《 実施例 2 》

表 2 に示すような材料からなるセパレータを用いたこと以外は、電池 5 と同様にして、電池 2 9 ~ 5 1 を得た。上記と同様にして、電池 2 9 ~ 5 1 の、保存後の金属析出量および容量回復率を求めた。得られた結果を表 2 に示す。表 2 には、電池 5 の結果も示す。

【 0 0 9 6 】

表 2 において、用いたセパレータの材料の略号は、以下の通りである。

P F A : テトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体

F E P : テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体

E T F E : テトラフルオロエチレン - エチレン共重合体

P V D F : ポリフッ化ビニリデン

P C T F E : ポリクロロトリフルオロエチレン

P A : ポリアミド

P I : ポリイミド

P A I : ポリアミドイミド

P E I : ポリエーテルイミド

P A R : ポリアリレート

P S F : ポリスルホン

P E S : ポリエーテルスルホン

P P S : ポリフェニレンスルフィド

P E E K : ポリエーテルエーテルケトン

P E T : ポリエチレンテレフタレート

P B T : ポリブチレンテレフタレート

P P E : ポリフェニレンエーテル

P O M : ポリオキシメチレン

P S : ポリスチレン

A S A : アクリロニトリル - スチレン - アクリレート共重合体

P A N 含有絶縁層 : アクリロニトリル単位を含むポリマー (P A N) とアルミナとからなる絶縁層

P V D F 含有絶縁層 : ポリフッ化ビニリデン (P V D F) とアルミナとからなる絶縁層

P E S 含有絶縁層 : ポリエーテルスルホン (P E S) とアルミナとからなる絶縁層

【 0 0 9 7 】

ポリイミドからなるセパレータとしては、ポリイミド多孔質膜 (宇部興産 (株) 製のユービレックス P T (商品名)) を用いた。

【 0 0 9 8 】

他のセパレータについては、上記のようにして作製した。

各種ポリマーを、所定の有機溶媒に溶解し、ポリマーの溶液を調製した。この溶液を押

出機のダイよりシート状に押し出した。次いで、押し出されたシートを、50 / 分の冷却速度で、90 以下になるまで冷却して、ゲル状組成物を得た。

【0099】

次に、ゲル状組成物を、所定の倍率で、二軸延伸し、成形物を得た。次いで、得られた成形物は、残留溶媒が、成形物の1重量%未満となるまで洗浄剤で洗浄した。洗浄剤は、用いた溶媒の種類により、適宜変更した。この後、成形物を乾燥して、洗浄剤を除去した。

最後に、乾燥後の成形物に、100 以上の温度で熱セットを行い、セパレータを得た。

【0100】

セパレータが上記絶縁層から構成される場合、絶縁層は負極上に形成した。

上記PAN含有絶縁層、PVDF含有絶縁層、およびPEES含有絶縁層は、以下の手順で作製した。

メディアン径0.3 μmのアルミナ970 gと、ポリアクリロニトリル変性ゴム結着剤（日本ゼオン（株）のBM-720H（固形分8重量%））375 gと、適量のN-メチル-2-ピロリドンとを、双腕式練合機にて攪拌して、ペーストを調製した。このペーストを、両方の負極活物質層の上に、20 μmの厚さで塗布し、乾燥し、次いで、真空減圧下、120 で10時間さらに乾燥して、ポリアクリロニトリルとアルミナとからなる絶縁層を形成した。

【0101】

ポリアクリロニトリル変性ゴム結着剤の代わりに、ポリフッ化ビニリデン（固形分8重量%）、またはポリエーテルスルホン（固形分8重量%）を用いたこと以外、上記と同様にして、ポリフッ化ビニリデンとアルミナとからなる絶縁層およびポリエーテルスルホンとアルミナとからなる絶縁層を作製した。

用いた各セパレータの厚さは、50 μm程度であった。

【0102】

10

20

【表 2】

	セパレータ	保存後の 金属析出量 ($\mu\text{g/g}$)	保存後の 容量回復率 (%)
電池5	PTFE	8.3	84.7
電池29	PFA	11	82.6
電池30	FEP	11	82.7
電池31	ETFE	11	82.5
電池32	PVDF	11	82.5
電池33	PCTFE	10	82.3
電池34	PA	15	80.3
電池35	PI	14	80.6
電池36	PAI	15	80.2
電池37	PEI	16	80.0
電池38	PAR	16	80.1
電池39	PSF	12	81.6
電池40	PES	13	81.3
電池41	PPS	12	81.4
電池42	PEEK	13	81.0
電池43	PET	13	81.1
電池44	PBT	12	81.5
電池45	PPE	14	80.9
電池46	POM	14	80.8
電池47	PS	15	80.3
電池48	ASA	14	80.7
電池49	PAN含有 絶縁層	8.1	84.3
電池50	PVDF含有 絶縁層	8.8	83.1
電池51	PES含有 絶縁層	9.5	82.7

10

20

30

40

50

【0103】

表2より、セパレータを構成する材料に含まれる電子吸引性の置換基の種類または非共有電子対を有する原子の種類を変化させた場合でも、保存後に負極上に析出する金属量が減少し、保存後の容量回復率が良好な電池を得ることができることがわかる。

【0104】

これらの中でも、組成中にフッ素原子を含む材料からなるセパレータを含む電池5および29～33が、金属析出量が少なく、容量回復率が向上していた。これは、フッ素原子の強い電子吸引性により、セパレータと、第1溶媒中の電子密度が低い原子との相互作用が強まり、セパレータにおいて金属カチオンをトラップするサイトが増えたためと考えられる。

【0105】

組成中にフッ素原子を含むセパレータを備える電池の中でも、PTFEからなるセパレータを備える電池5は、他の電池と比較して、金属析出量が少なく、容量回復率が高い値を示した。PTFEは、繰り返し単位中に、電子吸引性の強いフッ素原子を4つ含んでい

る。このため、P T F E と第 1 溶媒との相互作用がより強まり、第 1 溶媒による金属カチオンのトラップ効果が向上したと考えられる。

【 0 1 0 6 】

電子吸引性の置換基または非共有電子対を有する原子を含む材料と無機フィラーとを含む絶縁層をセパレータとして用いた電池 4 9 ~ 5 1 は、金属析出量が少なく、容量回復率も高い値を示した。このような絶縁層は、無機フィラーを含むために、耐還元性が強い。よって、負極からセパレータの電子密度が低い部分への電子の移動が抑制されたと考えられる。

【 0 1 0 7 】

アクリロニトリル単位を含むポリマーが絶縁層に含まれる場合に、電池の保存特性が特に優れていた。これは、絶縁層におけるアクリロニトリル単位を含むポリマーと無機フィラーの分散性が優れるため、金属カチオンのトラップ効果が高まったからであると考えられる。

【 0 1 0 8 】

《 実施例 3 》

P T F E からなるセパレータに、耐還元性の膜であるポリエチレン (P E) 膜 (旭化成ケミカルズ (株) 製のハイポア (商品名) 、厚さ 2 0 μ m) またはポリプロピレン (P P) 膜 (旭化成ケミカルズ (株) 製のハイポア (商品名) 、厚さ 2 0 μ m) を積層したこと以外は、電池 5 と同様にして、電池 5 2 または 5 3 を得た。電池 5 2 において、P T F E 膜を正極側に配し、P E 膜を負極側に配した。電池 5 3 においても、P T F E 膜を正極側に配し、P P 膜を負極側に配した。

【 0 1 0 9 】

上記と同様にして、電池 5 2 および 5 3 の、保存後の金属析出量および容量回復率を求めた。得られた結果を表 3 に示す。表 3 には、電池 5 の結果も示す。

【 0 1 1 0 】

【 表 3 】

	セパレータ		保存後の 金属析出量 (μ g / g)	保存後の 容量回復率 (%)
	負極側	正極側		
電池 5	PTFE	PTFE	8.3	84.7
電池 52	PE	PTFE	5.1	89.0
電池 53	PP	PTFE	5.8	88.2

【 0 1 1 1 】

電池 5 の結果と比較して、セパレータと負極との間に P E 膜を設けた電池 5 2 およびセパレータと負極との間に P P 膜を設けた電池 5 3 では、保存後の金属析出量が顕著に減少するとともに、保存後の容量回復率が非常に良好な値を示した。セパレータの負極側に耐還元性が強い P E 膜または P P 膜を配置することで、負極から P T F E セパレータへの電子の移動が抑制される。このため、正極に隣接した P T F E セパレータと、第 1 溶媒分子中の電子密度が低い原子との強い相互作用を維持することができ、金属カチオンをトラップする効果がさらに高まったと考えられる。

【 0 1 1 2 】

《 実施例 4 》

負極上に絶縁層を設けたこと以外は、電池 5 と同様にして、電池 5 4 を得た。電池 5 4 の、保存後の金属析出量および容量回復率を、上記と同様にして求めた。結果を表 4 に示す。表 4 には、電池 5 の結果も示す。

10

20

30

40

50

【0113】

電池54において、負極上に設けられる絶縁層としては、実施例2のPAN含有絶縁層を用いた。電池54において、PAN含有絶縁層は、その厚さを5 μ mとしたこと以外は、実施例2と同様にして作製した。

【0114】

【表4】

	絶縁層	保存後の 金属析出量 (μ g/g)	保存後の 容量回復率 (%)
電池5	なし	8.3	84.7
電池54	あり	6.5	86.1

10

【0115】

電池5の結果と比較して、負極上に絶縁層をさらに設けた電池54では、保存後の金属析出量が顕著に減少するとともに、保存後の容量回復率が非常に良好な値を示した。絶縁層により、負極からセパレータの電子密度が低い部分への電子の移動が抑制され、PTFEセパレータ中のフッ素原子の電子吸引効果が弱まるのを防止できる。このため、PTFEセパレータと、第1溶媒分子中の電子密度が低い原子との強い相互作用を維持することができ、金属カチオンをトラップする効果がさらに高まったと考えられる。

20

【0116】

《実施例5》

正極活物質として、 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ を用いたこと以外は、電池8と同様にして、電池55を得た。

【0117】

《比較例6》

エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)との混合溶媒(体積比1:1)と、それに溶解した LiPF_6 を含む非水電解質fを用い、ポリエチレン(PE)からなるセパレータ(旭化成ケミカルズ(株)製のハイポア(商品名)、厚さ20 μ m)を用いたこと以外は、電池55と同様にして、比較電池6を得た。

30

【0118】

《比較例7》

ポリエチレン(PE)からなるセパレータ(旭化成ケミカルズ(株)製のハイポア(商品名)、厚さ20 μ m)を用いたこと以外は、電池55と同様にして、比較電池7を得た。

【0119】

《比較例8》

エチレンカーボネート(EC)とエチルメチルカーボネート(EMC)との混合溶媒(体積比1:1)と、それに溶解した LiPF_6 を含む非水電解質gを用いたこと以外は、電池55と同様にして、比較電池8を得た。

40

【0120】

電池55および比較電池6~8の、保存後の金属析出量および容量回復率を、上記と同様にして求めた。結果を表5に示す。表5には、用いた非水溶媒、セパレータおよび正極活物質についても示す。

【0121】

なお、正極活物質である $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ は、放電電圧がリチウム金属に対して4.6V~4.8Vと高い。このため、充電における上限電圧を4.9Vに設定した。負極上に析出した金属量の測定(ICP発光分光分析法)においては、Ni量とMn量を定量し、その総量を保存後の金属析出量とした。

50

【 0 1 2 2 】

【 表 5 】

	非水溶媒 (体積比)	セパレータ	正極活物質	保存後の 金属析出量 ($\mu\text{g/g}$)	保存後の 容量回復率 (%)
電池55	SL:EMC (1:1)	PTFE	$\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$	13	81.1
比較電池6	EC:EMC (1:1)	PE	$\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$	116	20.5
比較電池7	SL:EMC (1:1)	PE	$\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$	110	21.3
比較電池8	EC:EMC (1:1)	PTFE	$\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$	102	23.6

10

【 0 1 2 3 】

表5より、電池55は、比較電池6～8と比較して、保存後の金属析出量が顕著に少なく、容量回復率が顕著に向上していた。よって、正極活物質として $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ を用いた場合でも、非水電解質が電子吸引性の置換基を有する第1溶媒を含み、電子吸引性の置換基または非共有電子対を有する材料を含むセパレータを用いることで、保存後の金属析出量が少なく、保存後の容量回復率が良好な電池が得られることがわかる。

20

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 2 4 】

本発明によれば、保存後、特に高電圧かつ高温下での保存後のレート特性の低下を回避できる。よって、本発明により、保存特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

30

【 0 1 2 5 】

【 図 1 】 実施例で作製した円筒型非水電解質二次電池を概略的に示す縦断面図である。

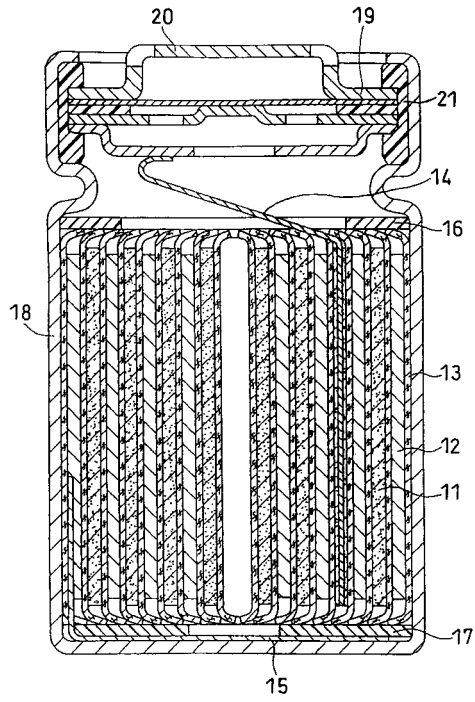
【 符号の説明 】

【 0 1 2 6 】

- 1 1 正極版
- 1 2 負極板
- 1 3 セパレータ
- 1 4 正極リード
- 1 5 負極リード
- 1 6 上部絶縁版
- 1 7 下部絶縁版
- 1 8 電池ケース
- 1 9 封口板
- 2 0 正極端子
- 2 1 ガスケット

40

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 芳澤 浩司

大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

F ターム(参考) 5H021 AA06 CC04 CC17 EE02 EE04 EE21

5H029 AJ02 AJ04 AK03 AL01 AL06 AL07 AL08 AL11 AM02 AM03

AM04 AM07 BJ02 BJ12 BJ14 DJ04 EJ01 EJ04 EJ12

5H050 AA02 AA09 AA10 BA17 CA07 CA08 CA09 CB01 CB07 CB08

CB09 CB11 CB12 DA03 DA09 DA19 EA10 EA23 EA24 FA04