

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4537726号
(P4537726)

(45) 発行日 平成22年9月8日 (2010.9.8)

(24) 登録日 平成22年6月25日 (2010.6.25)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 10/0567 (2010.01)

HO 1 M 10/00 1 1 2

HO 1 M 6/16 (2006.01)

HO 1 M 6/16 A

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2004-38255 (P2004-38255)
 (22) 出願日 平成16年2月16日 (2004.2.16)
 (65) 公開番号 特開2005-228683 (P2005-228683A)
 (43) 公開日 平成17年8月25日 (2005.8.25)
 審査請求日 平成18年10月19日 (2006.10.19)

(73) 特許権者 507151526
 株式会社 G S ユアサ
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1 番地
 (72) 発明者 中川 裕江
 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
 株式会社 ユアサ コーポレーション 内
 (72) 発明者 稲益 徳雄
 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
 株式会社 ユアサ コーポレーション 内
 (72) 発明者 温田 敏之
 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
 株式会社 ユアサ コーポレーション 内

審査官 結城 佐織

最終頁に続く

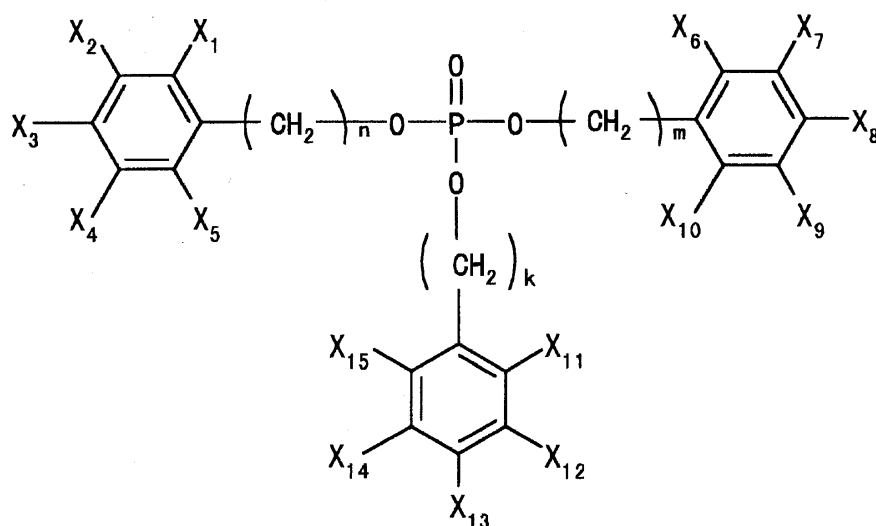
(54) 【発明の名称】 非水電解質用難燃性付与剤、非水電解質及び非水電解質電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の（化学式 1）で表されるリン酸エステルを含有する非水電解質用難燃性付与剤。

【化 1】



(化学式 1)

10

(ただし、n、m、k はそれぞれ 0 ～ 2 の整数、X1 ～ X15 はそれぞれ、水素原子、フッ

20

素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のフルオロアルキル基のいずれかで、かつ、少なくとも 1 つがフッ素原子または炭素数 1～6 のフルオロアルキル基である。)

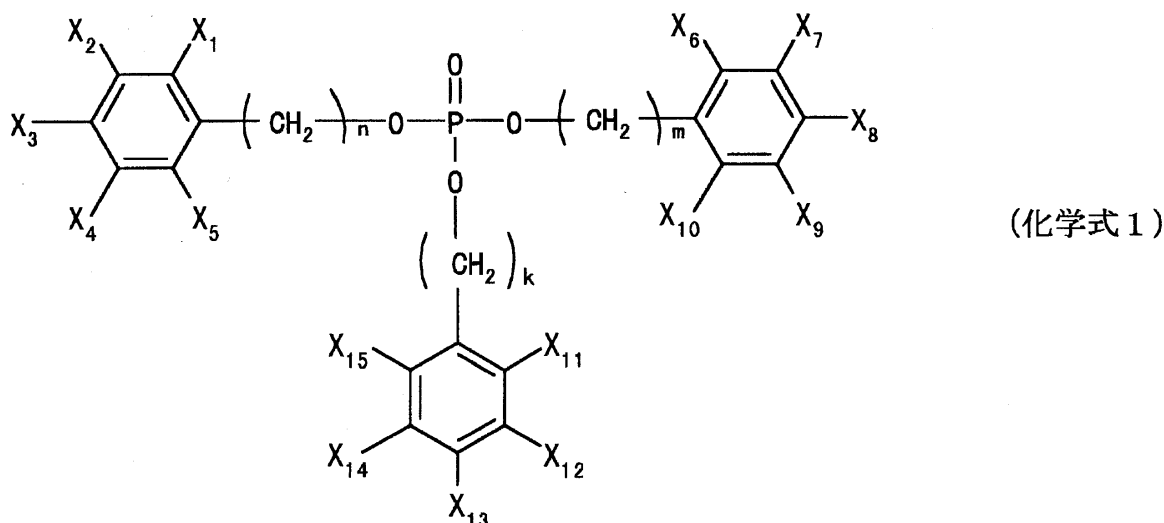
【請求項 2】

リン酸トリ（フルオロフェニル）、リン酸トリ（ジフルオロフェニル）及びリン酸トリ（トリフルオロトリル）からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上のリン酸エステルを含む非水電解質用難燃性付与剤。

【請求項 3】

次の（化学式 1）で表されるリン酸エステルを非水電解質の全体積に対して 0.1 体積%以上 20 体積%以下含有していることを特徴とする非水電解質。

【化 2】



（ただし、n、m、k はそれぞれ 0～2 の整数、X1～X15 はそれぞれ、水素原子、フッ素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 1～6 のフルオロアルキル基のいずれかで、かつ、少なくとも 1 つがフッ素原子または炭素数 1～6 のフルオロアルキル基である。)

【請求項 4】

リン酸トリ（フルオロフェニル）、リン酸トリ（ジフルオロフェニル）及びリン酸トリ（トリフルオロトリル）からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上のリン酸エステルを非水電解質の全体積に対して 0.1 体積%以上 20 体積%以下含有していることを特徴とする非水電解質。

【請求項 5】

請求項 3 及び 4 のいずれかに記載の非水電解質と、正極と、負極とを具備する非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は非水電解質に難燃性を付与することのできる非水電解質用難燃性付与剤、非水電解質及び非水電解質電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、非水電解質電池、特にリチウム二次電池は、携帯電話、PHS（簡易携帯電話）、小型コンピューター等の携帯機器類用電源、電力貯蔵用電源、電気自動車用電源として注目されている。リチウム二次電池は、一般に、正極活物質を主要構成成分とする正極と、負極活物質を主要構成成分とする負極と、非水電解質とから構成される。リチウム二次電池を構成する正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物が、負極活物質としては、グラファイトに代表される炭素質材料が、非水電解質としては、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）等の電解質がエチレンカーボネートを主構成成分とする非水溶媒に溶

解されたものが広く知られている。これらの非水溶媒は一般に揮発しやすく、引火性を有するため、可燃性物質に分類されるものである。

【0003】

特に電力貯蔵用電源や電気自動車用電源等の比較的大型のリチウム二次電池の用途には、電池の安全性向上のため、難燃性もしくは自己消火性を有する非水電解質の適用が望まれている。

【0004】

非水電解質に難燃性を付与するため、リン酸エステル類を添加する技術が提案されている（例えば特許文献1～3参照）が、高度な難燃性の効果を得るには充分ではなかった。例えば特許文献3の実施例（表2）に示されているように、十分な難燃性を確保するにはリン酸エステル類を20体積%を超えて適用する必要があるが、この場合、高率放電特性が低下する等、電池性能が低下する結果となっていた。

【特許文献1】特開平8-88023号公報

【特許文献2】特開平11-40193号公報

【特許文献3】特開2001-307768号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、前記問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、少量の添加でも難燃性に優れた非水電解質とすることのできる非水電解質用難燃性付与剤及び難燃性に優れた非水電解質並びにそれを用いた非水電解質電池を提供することを一の目的とする。

【課題を解決するための手段】

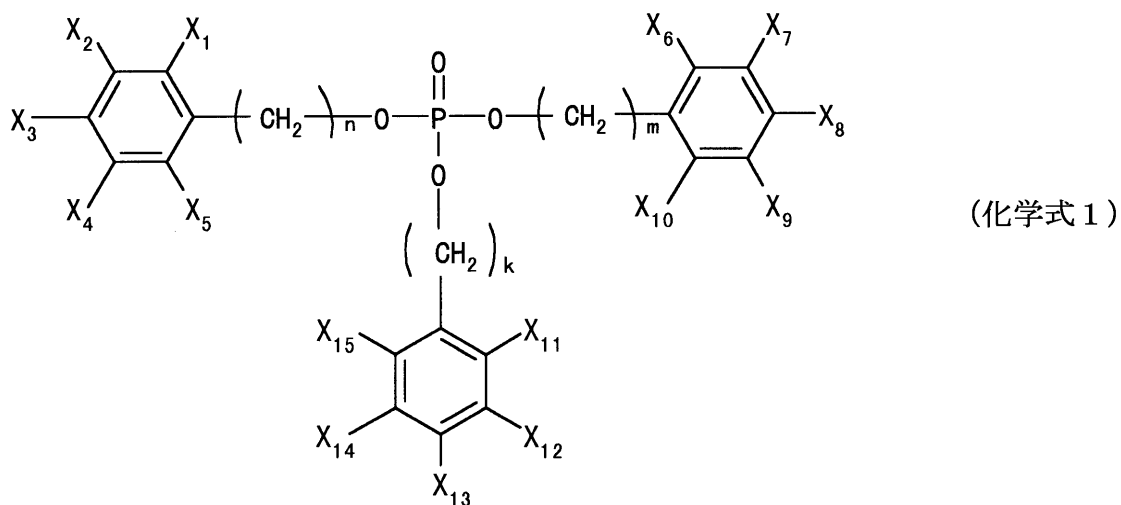
【0006】

本発明の技術的構成及びその作用効果は以下の通りである。ただし、作用機構については推定を含んでおり、その正否は、本発明を制限するものではない。

【0007】

本発明は、次の（化学式1）で表されるリン酸エステルを含有する非水電解質用難燃性付与剤である。

【化3】



（ただし、 n 、 m 、 k はそれぞれ0～2の整数、 $X_1 \sim X_{15}$ はそれぞれ、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のフルオロアルキル基のいずれかで、かつ、少なくとも1つがフッ素原子または炭素数1～6のフルオロアルキル基である。）

【0008】

このような構造を有するリン酸エステルは、少量を非水電解質中に含有させるだけで、非水電解質に難燃性あるいは自己消化性を付与することができるので、非水電解質用難燃

性付与剤として用いることができる。

【0009】

また、本発明は、リン酸トリ（フルオロフェニル）、リン酸トリ（ジフルオロフェニル）及びリン酸トリ（トリフルオロトリル）からなる群から選択される1種又は2種以上のリン酸エステルを含有する非水電解質用難燃性付与剤である。

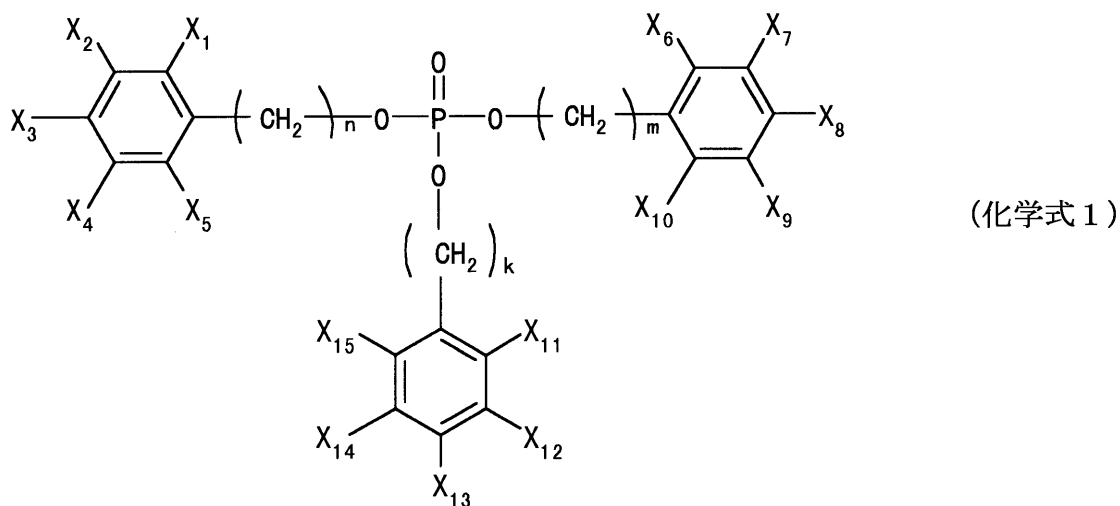
【0010】

これらのリン酸エステルは、少量を非水電解質中に含有させるだけで、非水電解質に難燃性あるいは自己消化性を付与することができるので、非水電解質用難燃性付与剤として用いることができる。

【0011】

また、本発明は、次の（化学式1）で表されるリン酸エステルを含有していることを特徴とする非水電解質である。

【化4】



（ただし、 n 、 m 、 k はそれぞれ0～2の整数、 $X_1 \sim X_{15}$ はそれぞれ、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のフルオロアルキル基のいずれかで、かつ、少なくとも1つがフッ素原子または炭素数1～6のフルオロアルキル基である。）

【0012】

前記（化学式1）で表されるリン酸エステルは、少量を非水電解質中に含有させるだけで、非水電解質に難燃性あるいは自己消化性を付与することができる性質を有しているので、このような構成により、難燃性あるいは自己消化性を有する非水電解質とすることができる。

【0013】

また、本発明は、リン酸トリ（フルオロフェニル）、リン酸トリ（ジフルオロフェニル）及びリン酸トリ（トリフルオロトリル）からなる群から選択される1種又は2種以上のリン酸エステルを含む非水電解質である。

【0014】

これらのリン酸エステルは、少量を非水電解質中に含有させるだけで、非水電解質に難燃性あるいは自己消化性を付与することができる性質を有しているので、このような構成により、難燃性あるいは自己消化性を有する非水電解質とすることができる。

【0017】

また、本発明は、前記非水電解質と、正極と、負極とを具備する非水電解質電池である。

【0018】

このような構成によれば、難燃性あるいは自己消化性を確実に有する非水電解質を備えた非水電解質電池を提供することができる。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、少量の添加でも難燃性に優れた非水電解質とすることのできる非水電解質用難燃性付与剤及び難燃性に優れた非水電解質並びにそれを用いた非水電解質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】

【0020】

(化学式1)に示されるリン酸エステルとしては、例えば、リン酸トリ(フルオロフェニル)、リン酸トリ(ジフルオロフェニル)、リン酸トリ(トリフルオロトリル)、リン酸トリ(トリフルオロエチルフェニル)等の単独またはそれら2種以上の混合物を挙げる10
ことができるが、これらに限定されるものではない。なかでも本発明においては、リン酸トリ(フルオロフェニル)、リン酸トリ(ジフルオロフェニル)及びリン酸トリ(トリフルオロトリル)からなる群から選択される1種又は2種以上であることが特に好ましい。

【0021】

非水電解液を構成する有機溶媒は、一般に非水電解質電池用非水電解質に使用される有機溶媒が使用できる。例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート等の環状カーボネート； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、プロピオラクトン等の環状エステル；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジフェニルカーボネート等の鎖状カーボネート；酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル；テトラヒドロフランまたはその誘導体、1,3-ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタン、メチルジグリム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキサランまたはその誘導体；スルホラン、スルトンまたはその誘導体等の単独またはそれら2種以上の混合物等を挙げる20
ことができるが、これらに限定されるものではない。

【0022】

なお、本発明においては、非水電解質中に高誘電率を有する π 結合を有さない環状カーボネートを含有することにより、本発明の効果が充分に発揮できるため好ましく、なかでも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートから選ばれる少なくとも1種を含有することが、特に好ましい。30

【0023】

電解質塩としては、例えば、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaSCN 、 NaBr 、 KClO_4 、 KSCN 等のリチウム(Li)、ナトリウム(Na)またはカリウム(K)の1種を含む無機イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})_x\text{F}_{6-x}$ ($n=1\sim 4$, $x=1\sim 6$)、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ 、 $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-maleate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benzoate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-phthalate}$ 等の四級アンモニウム塩、ステアシルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩が挙げられ、これらのイオン性化合物を単独、あるいは2種類以上混合して用いることが可能である。なかでも、 LiPF_6 等の含リン電解質塩を選択して用いると、難燃性をより確実に有する非水電解質とすることができる。40

【0024】

非水電解質における電解質塩の濃度としては、高い電池特性を有する非水電解質電池を確実に得るために、 $0.1\text{mol/l}\sim 5\text{mol/l}$ が好ましく、さらに好ましくは、 $1\text{mol/l}\sim 2.5\text{mol/l}$ である。

【0025】

非水電解質電池を構成する正極、負極、その他の構成要素は、自明の材料を自明の処方で用いることができる。50

【0026】

正極の主要構成成分である正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物、リチウム含有リン酸塩、リチウム含有硫酸塩などを単独あるいは混合して用いることが望ましい。リチウム含有遷移金属酸化物としては、一般式 $\text{Li}_y\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (Mは、IからVIII族の金属(例えば、Li, Ca, Cr, Ni, Mn, Fe, Coの1種類以上の元素)であり、異種元素置換量を示すx値については置換できる最大量まで有効であるが、好ましくは放電容量の点から $0 \leq x \leq 1$ である。また、リチウム量を示すy値についてはリチウムを可逆的に利用しうる最大量が有効であり、好ましくは放電容量の点から $0 \leq y \leq 2$ である。)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0027】

また、前記リチウム含有化合物に他の正極活物質を混合して用いてもよく、他の正極活物質としては、 CuO 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 CuS 、 CuSO_4 等のI族金属化合物、 TiS_2 、 SiO_2 、 SnO 等のIV族金属化合物、 V_2O_5 、 V_6O_{12} 、 VO_x 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 等のV族金属化合物、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 MoS_2 、 WO_3 、 SeO_2 等のVI族金属化合物、 MnO_2 、 Mn_2O_3 等のVII族金属化合物、 Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Ni_2O_3 、 NiO 、 CoO_3 、 CoO 等のVIII族金属化合物、または、一般式 Li_xMX_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{X}_2$ (M、NはIからVIII族の金属、Xは酸素、硫黄などのカルコゲン化合物を示す。)等で表される、例えばリチウム-コバルト系複合酸化物やリチウム-マンガン系複合酸化物等の金属化合物、さらに、ジスルフィド、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン系材料等の導電性高分子化合物、擬グラファイト構造炭素質材料等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0028】

負極の主要構成成分である負極活物質としては、炭素質材料、スズ酸化物、珪素酸化物等の金属酸化物、さらにこれらの物質に負極特性を向上させる目的でリンやホウ素を添加し改質を行った材料等が挙げられる。炭素質材料の中でもグラファイトは、金属リチウムに極めて近い作動電位を有するので電解質塩としてリチウム塩を採用した場合に自己放電を少なくでき、かつ充放電における不可逆容量を少なくできるので、負極活物質として好ましい。さらに本発明においては、環状カーボネートまたは鎖状カーボネートのフッ化物を含有する非水電解質が使用されるので、充電時にグラファイトを主成分とする負極上で非水電解液を構成するその他の有機溶媒の分解を確実に抑制でき、グラファイトの上記有利な特性を確実に発現させることができる。

【0029】

以下に、好適に用いることのできるグラファイトのX線回折等による分析結果を示す；

格子面間隔 (d 002)	0.333から0.350ナノメートル
a軸方向の結晶子の大きさL a	20ナノメートル以上
c軸方向の結晶子の大きさL c	20ナノメートル以上
真密度	2.00から2.25 g/cm ³

【0030】

また、グラファイトに、スズ酸化物、ケイ素酸化物等の金属酸化物、リン、ホウ素、アモルファスカーボン等を添加して改質を行うことも可能である。特に、グラファイトの表面を上記の方法によって改質することで、電解液の分解を抑制し電池特性を高めることが可能であり望ましい。さらに、グラファイトに対して、リチウム金属、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム及びウッド合金等のリチウム金属含有合金等を併用することや、あらかじめ電気化学的に還元することによってリチウムが挿入されたグラファイト等も負極活物質として使用可能である。

【0031】

また、正極活物質の粉体及び負極活物質の粉体の少なくとも表面層部分を電子伝導性やイオン伝導性の良いもの、あるいは疎水基を有する化合物で修飾することも可能である。

例えば、金、銀、カーボン、ニッケル、銅等の電子伝導性のよい物質や、炭酸リチウム、ホウ素ガラス、固体電解質等のイオン伝導性のよい物質、あるいはシリコンオイル等の疎水基を有する物質をメッキ、焼結、メカノフュージョン、蒸着、焼き付け等の技術を用いて被覆することが挙げられる。

【0032】

正極活物質の粉体及び負極活物質の粉体は、平均粒子サイズ100 μm以下であることが望ましい。特に、正極活物質の粉体は、非水電解質電池の高出力特性を向上する目的で10 μm以下であることが望ましい。粉体を所定の形状で得るためには粉碎機や分級機が用いられる。例えば乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉碎時には水、あるいはヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉碎を用いることもできる。分級方法としては、特に限定はなく、篩や風力分級機などが、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

10

【0033】

以上、正極活物質及び負極活物質について詳述したが、正極及び負極には、主要構成成分である前記活物質の他に、導電剤、結着剤及びフィラーが、他の構成成分として含有されてもよい。

【0034】

導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等）、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等）粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種またはそれらの混合物として含ませることができる。

20

【0035】

これらの中で、導電剤としては、導電性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが望ましい。導電剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して1重量%～50重量%が好ましく、特に2重量%～30重量%が好ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V型混合機、S型混合機、掻き機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

30

【0036】

結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレンジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマー、カルボキシメチルセルロース等の多糖類等を1種または2種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類の様にリチウムと反応する官能基を有する結着剤は、例えばメチル化するなどしてその官能基を失活させておくことが望ましい。結着剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。

【0037】

フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば何でも良い。通常、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄などの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの金属炭酸塩、ガラス、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は、正極または負極の総重量に対して添加量は30重量%以下が好ましい。

40

【0038】

正極及び負極は、前記活物質、導電剤及び結着剤をN-メチルピロリドン、トルエン等の有機溶媒に混合させた後、得られた混合液を下記に詳述する集電体の上に塗布し、乾燥することによって、好適に作製される。前記塗布方法については、例えば、アプリケーション

50

ーロールなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコーター等の手段を用いて任意の厚さ及び任意の形状に塗布することが望ましいが、これらに限定されるものではない。

【0039】

集電体としては、構成された電池において悪影響を及ぼさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性及び耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。負極用集電体としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金等の他に、
10 接着性、導電性、耐酸化性向上の目的で、銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。これらの材料については表面を酸化処理することも可能である。

【0040】

集電体の形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされた物、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の形成体等が用いられる。厚みの限定は特にないが、1~500 μm のものが用いられる。これらの集電体の中で、正極としては、耐酸化性に優れているアルミニウム箔が、負極としては、還元場において安定であり、且つ電導性に優れ、安価な銅箔、ニッケル箔、鉄箔及びそれらの一部を含む合金箔を使用することが好ましい。さらに、粗面表面粗さが0.2 μmRa 以上の箔で
20 あることが好ましく、これにより正極活物質または負極活物質と集電体との密着性は優れたものとなる。よって、このような粗面を有することから、電解箔を使用するのが好ましい。特に、ハナ付き処理を施した電解箔は最も好ましい。

【0041】

非水電解質電池用セパレータとしては、優れたレート特性を示す微多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。非水電解質電池用セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、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等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフル
30 ルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-フルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロプロピレン共重合体、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、フッ化ビニリデン-エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。

【0042】

非水電解質電池用セパレータの空孔率は強度の観点から98体積%以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は20体積%以上が好ましい。

【0043】

また、非水電解質電池用セパレータは、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解液とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。
40

【0044】

さらに、非水電解質電池用セパレータは、上述したような多孔膜や不織布等とポリマーゲルを併用して用いると、電解液の保液性が向上するため望ましい。即ち、ポリエチレン微孔膜の表面及び微孔壁面に厚さ数 μm 以下の親溶媒性ポリマーを被覆したフィルムを形成し、該フィルムの微孔内に電解液を保持させることで、前記親溶媒性ポリマーがゲル化する。
50

【0045】

該親溶媒性ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンの他、エチレンオキシド基やエステル基等を有するアクリレートモノマー、エポキシモノマー、イソシアネート基を有するモノマー等が架橋したポリマー等が挙げられる。架橋にあたっては、熱、紫外線（UV）や電子線（EB）等の活性光線等を用いることができる。

【0046】

本発明に係る非水電解質電池は、電解液を、例えば、非水電解質電池用セパレータと正極と負極とを積層する前または積層した後に注液し、最終的に、外装材で封止することによって好適に作製される。また、正極と負極とが非水電解質電池用セパレータを介して積層された発電要素を巻回してなる非水電解質電池においては、電解液は、前記巻回の前後に発電要素に注液されるのが好ましい。注液法としては、常圧で注液することも可能であるが、真空含浸方法や加圧含浸方法も使用可能である。

10

【0047】

外装体としては、非水電解質電池の軽量化の観点から、薄い材料が好ましく、例えば、金属箔を樹脂フィルムで挟み込んだ構成の金属樹脂複合材料が好ましい。金属箔の具体例としては、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅、ステンレス鋼、チタン、金、銀等、ピンホールのない箔であれば限定されないが、好ましくは軽量且つ安価なアルミニウム箔が好ましい。また、電池外部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ナイロンフィルム等の突き刺し強度に優れた樹脂フィルムを、電池内部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ナイロンフィルム等の、熱融着可能であり、かつ耐溶剤性を有するフィルムが好ましい。

20

【実施例】

【0048】

以下、本発明のさらなる詳細を実施例により説明するが、本発明はこれらの記述に限定されるものではない。

【0049】

（本発明非水電解質1）

エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の混合溶媒に1モルのLiPF₆を溶解させ、さらにリン酸トリ（フルオロフェニル）（TFPP）を混合することにより、EC：DEC：TFPP＝45.5：45.5：9（体積比）としたものを本発明非水電解質1とした。

30

【0050】

（本発明非水電解質2）

TFPPに代えてリン酸トリ（トリフルオロトリル）の異性体混合物（TFTP）を用いたことを除いては本発明非水電解質1と同様に調整したものを本発明非水電解質2とした。

【0051】

（本発明非水電解質3）

TFPPに代えてリン酸トリ（3,5-ジフルオロフェニル）（TDFPP）を用いたことを除いては本発明非水電解質1と同様に調整したものを本発明非水電解質3とした。

40

【0052】

（比較非水電解質1）

TFPPに代えてリン酸トリフェニル（TPP）を用いたことを除いては本発明非水電解質1と同様に調整したものを比較非水電解質1とした。

【0053】

（比較非水電解質2）

TFPPに代えてリン酸トリエチル（TEP）を用いたことを除いては本発明非水電解質1と同様に調整したものを比較非水電解質2とした。

【0054】

（比較非水電解質3）

50

エチレンカーボネート、ジエチルカーボネートを体積比 1 : 1 の割合で混合した混合溶媒 1 リットルに、1 モルの LiPF_6 を溶解させたものを比較非水電解質 3 とした。

【0055】

(非水電解質電池の作製)

本実施例に係る非水電解質電池の断面図を図 1 に示す。本実施例に係る非水電解質電池は、正極 1、負極 2 及びセパレータ 3 からなる極群 4 と、非水電解質と、金属樹脂複合フィルム 5 から構成されている。正極 1 は、正極合剤 11 が正極集電体 12 上に塗布されてなる。また、負極 2 は、負極合剤 21 が負極集電体 22 上に塗布されてなる。非水電解質は極群 4 に含浸されている。金属樹脂複合フィルム 5 は、極群 4 を覆い、その四方を熱溶着により封止されている。次に、上記構成の電池の製造方法を説明する。

10

【0056】

正極 1 は次のようにして得た。まず、 LiCoO_2 と、導電剤であるアセチレンブラックを混合し、さらに結着剤としてポリフッ化ビニリデンの N-メチルー 2-ピロリドン溶液を混合し、この混合物をアルミ箔からなる正極集電体 12 の片面に塗布した後、乾燥し、正極合剤 11 の厚さが 0.1 mm となるようにプレスした。以上の工程により正極 1 を得た。

【0057】

また、負極 2 は、次のようにして得た。まず、負極活物質であるグラファイトと、結着剤であるポリフッ化ビニリデンの N-メチルー 2-ピロリドン溶液を混合し、この混合物を銅箔からなる負極集電体 22 の片面に塗布した後、乾燥し、負極合剤 21 厚さが 0.1 mm となるようにプレスした。以上の工程により負極 2 を得た。

20

【0058】

一方、セパレータ 3 にはポリエチレン製微多孔膜（厚さ 25 μm 、開孔率 50 %）を用いた。

【0059】

極群 4 は、正極合剤 11 と負極合剤 21 とを対向させ、その間にセパレータ 3 を配し、正極 1、セパレータ 3、負極 2 の順に積層することにより、構成した。

【0060】

非水電解質中に極群 4 を浸漬させることにより、極群 4 に非水電解質を含浸させ、た。さらに、金属樹脂複合フィルム 5 で極群 4 を覆い、その四方を熱溶着により封止した。

30

【0061】

以上の製法により、設計容量 10 mAh の非水電解質電池を作製した。ここで、非水電解質として、上記した本発明非水電解質 1 ~ 3 及び比較非水電解質 1 ~ 3 をそれぞれ用い、それぞれ本発明電池 1 ~ 3 及び比較電池 1 ~ 3 とした。

【0062】

(非水電解質の燃焼性試験)

時計皿に、前記本発明非水電解質 1 ~ 3 及び比較非水電解質 1 ~ 3 をそれぞれ 5 ml づつ取り、アルコールランプの火を 10 秒間近づけて着火・燃焼の有無を確認した。この結果について、難燃性が確認されたもの（○印）、自己消化性を示したもの（△印）、若干の燃焼性を示したもの（×印）及び燃焼性が認められたもの（××印）に分類した。

40

【0063】

(電池性能試験)

本発明電池 1 ~ 3 及び比較電池 1 ~ 3 について、10 サイクルの初期充放電を行った。充放電は周囲温度 20 °C にて行い、充電は、電流 2 mA、電圧 4.2 V の定電流定電圧充電とし、放電は、電流 2 mA、終止電圧 2.7 V の定電流放電とした。10 サイクル目の放電容量を「初期放電容量 (mAh)」とした。次に、同じく 20 °C において、電流 2 mA、電圧 4.2 V の定電流定電圧充電を行った後、20 °C において、電流 10 mA、終止電圧 2.7 V の定電流放電を行い、このときの放電容量を「高率放電容量 (mAh)」とした。以上の結果をまとめて表 1 に示す。

【0064】

50

【表 1】

電池の種類	リン酸エステルの種類	燃焼性	初期放電容量 (mAh)	高率放電容量 (mAh)
本発明電池1	TFPP	○	9.8	8.8
本発明電池2	TFTP	○	9.8	8.5
本発明電池3	TDFPP	○	9.7	8.5
比較電池1	TPP	△	9.8	7.8
比較電池2	TEP	×	9.9	9.3
比較電池3	使用せず	×	10.0	9.8

10

【0065】

表1に示すように、リン酸エステルを含有していない比較電解質3は燃焼性を示した。TEPを9体積%含有する比較電解質2は若干の燃焼性を有し、難燃性の点では充分ではない。TPPを9体積%含有する比較電解質1は自己消化性を示したが、これを用いた比較電池1は、高率放電容量が劣るものとなった。これに対し、本発明非水電解質1～3は、10体積%に満たない量の本発明非水電解質用難燃性付与剤を含有するだけで難燃性を示すことが確認された。また、これを用いた本発明電池1～3の初期放電容量及び高率放電容量の低下は小さいことから、本発明の非水電解質用難燃性付与剤は十分な難燃性付与することができ、且つ、電池性能の低下を招きにくいことが確認された。

20

【0066】

本発明非水電解質1におけるTFPPの含有量が9体積%であるのに対し、同含有量を0.05, 0.1, 1, 13, 20, 30体積%とした非水電解質をそれぞれ調整し、上記燃焼性試験を行ったところ、TFPPの含有量が0.1体積%のものでは自己消化性を示し、同含有量が1体積%以上ものでは難燃性を示した。また、これを用いた非水電解質電池の高率放電容量は、TFPPの含有量が30体積%のものではかなり低下する傾向がみられたが、同含有量が20体積%のものでは高率放電容量の低下は比較的小さいものであった。このことから、本発明の非水電解質が含有するリン酸エステル（非水電解質用難燃性付与剤）の量は、0.1体積%以上が好ましく、1体積%以上がより好ましい。また、20体積%以下が好ましく、10体積%未満がより好ましい。

30

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図1】本発明の非水電解質電池の断面図である。

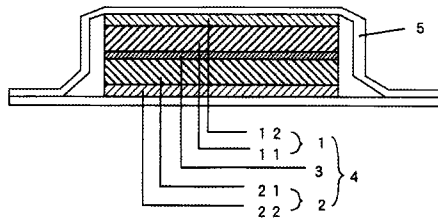
【符号の説明】

【0068】

- 1 正極
- 11 正極合剤
- 12 正極集電体
- 2 負極
- 21 負極合剤
- 22 負極集電体
- 3 セパレータ
- 4 極群
- 5 金属樹脂複合フィルム

40

【図 1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平11-040193 (JP, A)
特開平10-189051 (JP, A)
特開平08-088023 (JP, A)
特開2001-015156 (JP, A)
特開平11-233141 (JP, A)
特開2001-307768 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 10/05