

(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7月5日(05.07.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/123085 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/009360

(22) 国際出願日: 2017年3月9日(09.03.2017)

(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 2016-250864 2016年12月26日(26.12.2016) JP

(71) 出願人: マクセルホールディングス株式会社 (MAXELL HOLDINGS, LTD.) [JP/JP];
〒6188525 京都府乙訓郡大山崎町大山崎
小泉1番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 阿部 敏浩 (ABE, Toshihiro); 〒5678567
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内 Osaka (JP). 山田
将之 (YAMADA, Masayuki); 〒5678567 大阪府

茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内 Osaka (JP).

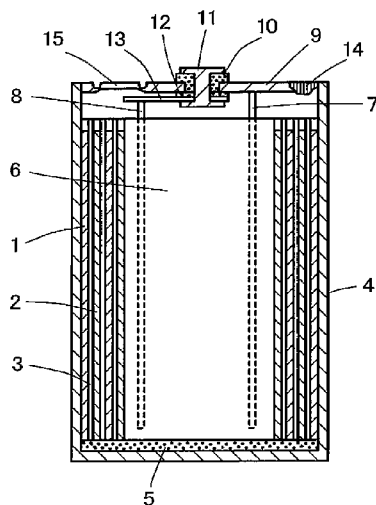
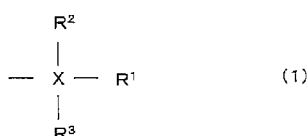
(74) 代理人: 三輪 鐵雄, 外 (MIWA, Tetsuo et al.);
〒5320002 大阪府大阪市淀川区東三国2丁目3
4番4号 コーケンビル501号室 Osaka (JP).

(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, 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, 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,

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池



(57) Abstract: A nonaqueous electrolyte secondary battery is provided which can be used in high temperature conditions and which can maintain excellent reliability even when held at a high temperature over a long period of time. This nonaqueous electrolyte secondary battery is characterized by being provided with a negative electrode, a positive electrode, a separator, and a nonaqueous electrolyte. The negative electrode contains Li or a Li alloy, and, as the separator, has a porous film made from a resin with a melting point or thermal decomposition temperature greater than or equal to 200 °C. The nonaqueous electrolyte contains a boric acid compound or a phosphoric acid compound having a group represented in general formula (1). (In general formula (1), X is Si, Ge or Sn, R¹, R² and R³ each independently represents an alkyl group of 1-10 carbons, an alkenyl group of 2-10 carbons, or an aryl group of 6-10 carbons, and all or part of the hydrogen atoms may be substituted with fluorine.)

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)）

(57) 要約：高温環境下での使用が可能であり、高温で長時間保持された場合にも優れた信頼性を維持できる非水電解液二次電池を提供する。本発明の非水電解液二次電池は、負極、正極、セパレータおよび非水電解液を備え、前記負極は、LiまたはLi合金を含有しており、前記セパレータとして、融点または熱分解温度が200℃以上である樹脂により構成された多孔質フィルムを有しており、前記非水電解液は、下記一般式（1）で表される基を分子内に有するリン酸化合物またはホウ酸化合物を含有していることを特徴とするものである。〔前記一般式（1）中、XはSi、GeまたはSnであり、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基または炭素数6～10のアリール基を表し、水素原子の一部または全部がフッ素で置換されていてもよい。〕

明 細 書

発明の名称：非水電解液二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、高温貯蔵特性に優れた非水電解液二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 非水電解液電池は、高容量、高電圧などの特性を生かして、種々の用途に利用されている。そして、その適用分野の広がりと共に、非水電解液電池には、各種の特性向上が求められている。

[0003] 特に、近年では電気自動車の実用化などに伴い、車載用の非水電解液電池（二次電池）の需要が伸びており、電気自動車のモーターの駆動電源への適用が主である一方で、それ以外への適用も進められている。例えば、現在、車両が事故などに遭遇した際に、それを関係各所へ通報するための緊急通報システムの開発が進行中であるが、その電源として、非水電解液電池（一次電池または二次電池）の適用が検討されている。

[0004] そのようなシステムは、実際に作動する機会が限られているものの、緊急時に確実に作動することが必要とされる。そのため、電源となる電池には、長期にわたって貯蔵しても、その特性を良好に維持できる信頼性が要求される。

[0005] また、車両の走行中にタイヤがパンクして重大事故につながるケースが散見されるようになったことに鑑み、車両走行中の安全性を確保するために、タイヤ空気圧監視システム〔Tire Pressure Monitoring System (TPMS)〕を装着した車両が普及しつつある。前記システムの電源として、非水電解液電池（一次電池）が利用されているが、高温多湿環境となるタイヤ内にシステムが設置されることから、その電源となる電池に対しても、長期間特性を維持することのできる信頼性が要求される。

[0006] 更に、加熱滅菌などを必要とする医療用途や、150℃以上の高温環境が想定される宇宙用途など、電池の更なる高温耐性が要求される用途もあり、高温環境下で長時間耐え得るように、非水電解液電池の耐熱性を向上させる技術の検討が進められている。

[0007] そのような特性向上を図る技術の一つとして、非水電解液の改良が検討されており、電池の安全性を向上させるためや、電池の耐久性や耐電圧性能を向上させるために、特定構造のリン酸エステル化合物などを非水電解液に添加することが提案されている（特許文献1および2）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2001-319685号公報

特許文献2：特開2015-72864号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

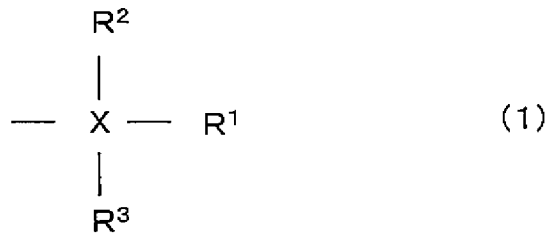
[0009] しかしながら、車載用途などにおいては、高温環境下での耐久性のより一層の向上が要求されるようになってきており、電池構成の更なる改良が必要とされている。

[0010] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、高温環境下での使用が可能であり、高温で長時間保持された場合にも優れた信頼性を維持できる非水電解液二次電池を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の非水電解液二次電池は、負極、正極、セパレータおよび非水電解液を備え、前記負極は、LiまたはLi合金を含有しており、前記セパレータとして、融点または熱分解温度が200℃以上である樹脂により構成された多孔質フィルムを有しており、前記非水電解液は、下記一般式（1）で表される基を分子内に有するリン酸化合物またはホウ酸化合物を含有していることを特徴とするものである。

[0012] [化1]



[0013] 前記一般式（１）中、XはSi、GeまたはSnであり、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立に、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数２～１０のアルケニル基または炭素数６～１０のアリール基を表し、水素原子の一部または全部がフッ素で置換されていてもよい。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、高温環境下での使用が可能であり、高温で長時間保持された場合にも優れた信頼性を維持できる非水電解液二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の非水電解液二次電池の一例を模式的に表す部分縦断面図である。

[図2]図１の斜視図である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の非水電解液二次電池は、負極、正極、セパレータおよび非水電解液を備え、前記負極は、Li（リチウム）またはLi合金を含有しており、前記セパレータとして、融点または熱分解温度が２００℃以上である樹脂により構成された多孔質フィルムを有し、前記非水電解液は、前記一般式（１）で表される基を分子内に有するリン酸化合物またはホウ酸化合物を含有している。

[0017] 前記一般式（１）で表される基を分子内に有するリン酸化合物は、炭素材

料を負極活物質に使用した非水電解液二次電池において、非水電解液に添加されることで、その安全性を高める作用を有していることが知られている。

[0018] 一方、LiまたはLi合金を有する負極を用いた非水電解液電池において、前記一般式(1)で表される基を分子内に有するリン酸化合物またはホウ酸化合物を添加した非水電解液を使用した場合には、高温での貯蔵を経た後の電池の特性劣化を抑制することが可能となる。

[0019] 非水電解液に前記リン酸化合物または前記ホウ酸化合物が添加されている場合、負極のLiまたはLi合金の表面に、薄くかつ良質な被膜を形成すると考えられる。従って、高温貯蔵での負極の劣化が抑制されると共に、形成される被膜が薄いため、その被膜による負荷特性の低下を抑制できることが可能となり、高温環境下での充放電において、ガス発生による電池の膨れなどの問題が生じ難く、また高温貯蔵後においても、負荷特性に優れた電池を構成することができるものと推測される。

[0020] 一方、非水電解液二次電池において通常使用されているポリオレフィン製の微多孔フィルムを用いた場合には、例えば、100℃以上の厳しい温度環境下で充放電を行うと、樹脂の軟化などが原因で、充電時の電極の体積膨張による押圧にセパレータが耐えられなくなり、微短絡が生じる可能性が高くなる。また、150℃程度の温度に曝されると、短時間であっても微多孔フィルムが収縮し、やはり微短絡が生じる可能性が高くなる。

[0021] 以上の観点から、本発明においては、セパレータとして、融点または熱分解温度が200℃以上である樹脂により構成された多孔質フィルムが用いられる。前記多孔質フィルムをセパレータとすることにより、前記添加剤(リン酸化合物およびホウ酸化合物)を有効に作用させながら、高温環境下で電池を使用する際の特性低下を防ぎ、電池の信頼性を高めることが可能となる。

[0022] 非水電解液二次電池に係るセパレータは、前記の通り、融点または熱分解温度が200℃以上である樹脂により構成された多孔質フィルムである。

[0023] 前記多孔質フィルムを構成する、融点または熱分解温度が200℃以上で

ある樹脂としては、ポリエステル（全芳香族ポリエステルに代表される芳香族ポリエステル、ポリブチレンテレフタレートなど）、ポリアセタール、ポリアミド〔全芳香族ポリアミド（アラミド）に代表される芳香族ポリアミド、ナイロンなど〕、ポリエーテル（全芳香族ポリエーテルに代表される芳香族ポリエーテルなど）、ポリケトン（全芳香族ポリケトンに代表される芳香族ポリケトンなど）、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリベンゾイミダゾール、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリ（パラフェニレンベンゾビスチアゾール）、ポリ（パラフェニレン-2,6-ベンゾビスオキサゾール）、ポリウレタン、セルロース、ポリビニルアルコールなどを用いることができる。

[0024] 一方、吸湿性が高い材料（例えば、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、セルロース、ポリビニルアルコールなど）により構成された多孔質フィルムをセパレータに使用する場合は、通常は、電池内に持ち込まれる水分量が多くなり、非水電解液との反応に伴うガス発生により、電池の膨れなどの問題を生じやすくなる。しかし、本発明においては、前記添加剤（リン酸化合物およびホウ酸化合物）が負極の表面に被膜を形成する反応に、電池内の水分が関与しており、良好な被膜の形成に一定量の水分が必要になると推測されるため、吸湿性が高い材料により構成された多孔質膜を用いることにより、却って前記添加剤の効果が生じやすくなるものと考えられる。

[0025] ただし、セパレータの吸湿量が多すぎる場合は逆効果となり、電池の高温耐久性を著しく損なう虞が生じるため、例えば100℃以上の温度で乾燥させ、含有水分量を調整した後に電池の組み立てに用いることが好ましい。

[0026] ポリオレフィン製の微多孔フィルムの場合は、100℃以上の温度で乾燥させようとする、フィルムが収縮する虞があるが、前記耐熱性の高い樹脂により構成された多孔質フィルムを用いる場合には、比較的高温で短時間での乾燥処理が可能となり、含有水分量を調整しやすくなるので好ましい。

[0027] セパレータの厚みは、短絡の発生をより良好に抑制する観点から、5 μm 以上であることが好ましく、10 μm 以上であることがより好ましい。一方

、セパレータを薄くして、内部抵抗の増大および体積エネルギー密度の低下を抑制したり、負荷特性を向上させたりする観点からは、セパレータの厚みは、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0028] また、セパレータの空孔率（セパレータに使用する多孔質フィルムの空孔率）は、 $40\sim 70\%$ であることが好ましい。

[0029] 前記セパレータの平均細孔径は、セパレータ内の Li イオンの透過性を高めて、電池の高出力特性を向上させる観点から、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。また、セパレータの Li デンドライトの防止性を高めて、電池の微短絡の発生を抑える観点から、前記平均細孔径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。本明細書でいうセパレータの平均細孔径は、日本工業規格（JIS）K 3832に規定のバブルポイント法に基づいて測定される値であり、市販の貫通細孔分布測定装置などを用いて測定することができる。

[0030] セパレータの透気度（ガーレー値）は、負荷特性を高めるために、 $500\text{ sec}/100\text{ mL}$ 以下であることが好ましく、 $300\text{ sec}/100\text{ mL}$ 以下であることがより好ましい。一方、最大細孔径が大きくなりすぎることによる内部短絡を防ぐために、前記透気度は $50\text{ sec}/100\text{ mL}$ 以上であることが好ましく、 $100\text{ sec}/100\text{ mL}$ 以上であることがより好ましい。

[0031] 非水電解液二次電池に係る非水電解液には、下記の非水系溶媒中に、リチウム塩を溶解させることで調製した溶液が使用できる。そして、非水電解液には、前記一般式（1）で表される基を分子内に有するリン酸化合物またはホウ酸化合物を含有させて使用する。

[0032] 前記リン酸化合物は、リン酸が有する水素原子のうちの少なくとも1つが、前記一般式（1）で表される基で置換された構造を有している。

[0033] また、前記ホウ酸化合物は、ホウ酸が有する水素原子のうちの少なくとも

1つが、前記一般式（1）で表される基で置換された構造を有している。

[0034] 前記一般式（1）において、XはSi、GeまたはSnであるが、前記リン酸化合物としては、XがSiであるリン酸シリルエステルが好ましく用いられ、前記ホウ酸化合物としては、XがSiであるホウ酸シリルエステルが好ましく用いられる。

[0035] また、前記一般式（1）において、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基または炭素数6～10のアリール基であるが、メチル基またはエチル基がより好ましい。また、R¹、R²およびR³は、その水素原子の一部または全部がフッ素で置換されていてもよい。そして、前記一般式（1）で表される基としては、トリメチルシリル基が特に好ましい。

[0036] 前記リン酸化合物においては、リン酸が有する水素原子のうちの1つのみが前記一般式（1）で表される基で置換されていてもよく、リン酸が有する水素原子のうちの2つが前記一般式（1）で表される基で置換されていてもよく、リン酸が有する水素原子の3つ全てが前記一般式（1）で表される基で置換されていてもよいが、リン酸が有する水素原子の3つ全てが前記一般式（1）で表される基で置換されていることが、より好ましい。

[0037] このような前記リン酸化合物としては、例えば、リン酸モノ（トリメチルシリル）、リン酸ジ（トリメチルシリル）、リン酸トリス（トリメチルシリル）、リン酸ジメチルトリメチルシリル、リン酸メチルビス（トリメチルシリル）、リン酸ジエチルトリメチルシリル、リン酸ジフェニル（トリメチルシリル）、リン酸トリス（トリエチルシリル）、リン酸トリス（ビニルジメチルシリル）、リン酸トリス（トリイソプロピルシリル）、リン酸トリス（ジメチルエチルシリル）、リン酸トリス（メチルジエチルシリル）、リン酸トリス（ブチルジメチルシリル）、リン酸トリス（ビニルジメチルシリル）、リン酸トリス（トリフェニルシリル）などを挙げることができ、リン酸モノ（トリメチルシリル）、リン酸ジ（トリメチルシリル）、リン酸トリス（トリメチルシリル）、リン酸ジメチルトリメチルシリル、リン酸メチルビス

(トリメチルシリル)が好ましく、リン酸トリス(トリメチルシリル)が、特に好ましい。

[0038] また、前記ホウ酸化合物においては、ホウ酸が有する水素原子のうちの1つのみが前記一般式(1)で表される基で置換されていてもよく、ホウ酸が有する水素原子のうちの2つが前記一般式(1)で表される基で置換されていてもよく、ホウ酸が有する水素原子の3つ全てが前記一般式(1)で表される基で置換されていてもよいが、ホウ酸が有する水素原子の3つ全てが前記一般式(1)で表される基で置換されていることが、より好ましい。

[0039] このような前記ホウ酸化合物としては、例えば、ホウ酸モノ(トリメチルシリル)、ホウ酸ジ(トリメチルシリル)、ホウ酸トリス(トリメチルシリル)、ホウ酸ジメチルトリメチルシリル、ホウ酸メチルビス(トリメチルシリル)、ホウ酸ジエチルトリメチルシリル、ホウ酸ジフェニル(トリメチルシリル)、ホウ酸トリス(トリエチルシリル)、ホウ酸トリス(ビニルジメチルシリル)ホウ酸トリス(トリイソプロピルシリル)、ホウ酸トリス(ジメチルエチルシリル)、ホウ酸トリス(メチルジエチルシリル)、ホウ酸トリス(ブチルジメチルシリル)、ホウ酸トリス(ビニルジメチルシリル)、ホウ酸トリス(トリフェニルシリル)などを挙げることができ、ホウ酸モノ(トリメチルシリル)、ホウ酸ジ(トリメチルシリル)、ホウ酸トリス(トリメチルシリル)、ホウ酸ジメチルトリメチルシリル、ホウ酸メチルビス(トリメチルシリル)が好ましく、ホウ酸トリス(トリメチルシリル)が、特に好ましい。

[0040] 非水電解液中の、前記一般式(1)で表される基を分子内に有するリン酸化合物またはホウ酸化合物の添加量は、その使用による前記の効果をより良好に確保する観点から、0.1質量%以上であることが好ましく、0.3質量%以上であることがより好ましく、0.5質量%以上であることが特に好ましく、0.7質量%以上であることが最も好ましい。また、その量が多くなりすぎると、負極表面に形成され得る被膜の厚みが増大し、これにより抵抗が大きくなり負荷特性が低下する虞があることから、非水電解液中の、前

記一般式（１）で表される基を分子内に有するリン酸化合物またはホウ酸化合物の添加量は、８質量％以下であることが好ましく、７質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることが特に好ましく、３質量％以下であることが最も好ましい。

[0041] 前記リン酸化合物と前記ホウ酸化合物とを共に含有する場合には、その添加量が前記範囲となるように調整すればよい。

[0042] 非水電解液に係る溶媒としては、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、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネート；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）などの鎖状カーボネート；１，２－ジメトキシエタン、ジグライム（ジエチレングリコールジメチルエーテル）、トリグライム（トリエチレングリコールジメチルエーテル）、テトラグライム（テトラエチレングリコールジメチルエーテル）、メトキシエトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、テトラヒドロフランなどのエーテル；γ－ブチロラクトンなどの環状エステル；ニトリル；などが挙げられ、これらのうちの１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。特に、前記の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好ましい。

[0043] また、前記リン酸化合物および前記ホウ酸化合物の効果をより生じやすくさせ、更に低温での負荷特性をより向上させるために、プロピレンカーボネートを全溶媒中で１０体積％以上含有させることが好ましく、２０体積％以上含有させることがより好ましい。

[0044] 非水電解液に係るリチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ （ $n \geq 2$ ）、 $\text{LiN}(\text{RfOSO}_2)_2$ 〔ここで Rf はフルオロアルキル基〕などから選ばれる少なくとも１種が挙げられる。これらのリチウム塩の非水電解液中の濃度としては、 $0.6 \sim 1.8 \text{ mol/l}$ とすることが好ましく、 $0.9 \sim 1.6 \text{ mol/l}$ ／

l とすることがより好ましい。

[0045] 更に、非水電解液には、必要に応じて、前記一般式(1)で表される基を分子内に有するリン酸化合物またはホウ酸化合物以外の添加剤を含有させることもできる。併用可能な添加剤としては、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトンなどの環内に不飽和結合を持たないスルトン化合物；1, 3-プロパンスルトンなどの環内に不飽和結合を有するスルトン化合物；無水マレイン酸、無水フタル酸などの酸無水物；スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリルなどのジニトリル； $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ；などが挙げられる。

[0046] 更に、非水電解液は、公知のポリマーなどのゲル化剤を用いてゲル状（ゲル状電解質）としてもよい。

[0047] 非水電解液二次電池に係る負極には、Li（金属Li）またはLi合金を負極活物質として使用する。

[0048] 負極活物質としてLiを含有する負極の場合、Liで構成された箔をそのまま用いた構造の負極や、Liで構成された箔を集電体の片面または両面に貼り付けた構造の負極などが使用できる。

[0049] Li合金を負極活物質として使用する負極の場合、前記Li合金としては、Liと合金化可能な元素（Al、Si、Snなど）とLiとの合金が挙げられる。これらの負極活物質の中でも、LiとAlとの合金が好ましい。

[0050] 前記の各種合金を負極活物質として用いるには、前記合金の粉末をバインダなどと共に合剤化し、これを集電体となる金属箔の表面に塗布して負極を構成する方法や、Liと合金化可能な元素からなる粉末をバインダなどと共に合剤化し、これを集電体となる金属箔の表面に塗布して負極を構成するための電極を作製し、電池を組み立てた後で充電することにより、前記電極の前記粉末をLiと合金化させる方法などが挙げられる。

[0051] また、例えば、Li-Al合金を負極活物質とする場合には、Li箔とAl箔とを貼り合わせて電池内に導入し、非水電解液の共存下でLiとAlとを反応させてLi-Al合金を形成する方法などを用いることも可能である。

。電池の組み立て後に、充電によりA lをL iと合金化させる工程を経て、目的とする負極のL i－A l合金を形成することにより、高温貯蔵後の負荷特性をより向上させることが可能となる。

[0052] 電池の組み立て後に、充電によりA lをL iと合金化させる場合は、前記のようにA lの粉末を用いて負極を作製したり、A l箔などを用いて負極を作製したりし、電池の組み立て後に電池を充電して電気化学的にA lをL iと反応させればよい。

[0053] なお、A l箔を用いる場合、集電体を用いるケースでは、集電体となる金属箔〔C u（銅）箔やC u合金箔など〕を、L i箔とA l箔との積層体に単に重ねただけで電池内に挿入すると、貯蔵後（特に高温環境下での貯蔵後）に電池の内部抵抗が増大して、十分な特性が得られない場合がある。

[0054] これは、電池内において、L i箔とA l箔との積層体でL i－A l合金が形成される際に体積変化が生じたり、L i－A l合金が形成されて微粉化が生じることで負極が非水電解液を吸収しやすくなって体積変化が生じたりして、L i－A l合金の層（A l箔）と集電体との密着性が確保できなくなるためである。

[0055] そこで、本発明においては、合金化の際の体積変化による負極の変形などを抑制するため、L i－A l合金を形成するためのA l金属層（A l箔など）と、集電体として作用するL iと合金化しない金属基材層（C u箔など）とをあらかじめ接合した積層体（積層金属箔）を電池の組み立てに用いることが好ましい。更に、前記A l金属層の少なくとも表面側をL iと合金化させることによりL i－A l合金とし、前記金属基材層とL i－A l合金層との積層体で構成された負極とすることを好ましい実施態様とする。

[0056] 前記負極を構成するにあたり、A l金属層の少なくとも表面側におけるL i－A l合金の形成は、前記積層体（積層金属箔）を用いて組み立てられた電池を化成処理する工程において行えばよい。まず、金属基材層の表面にA l金属層が接合された積層金属箔と、正極とを、セパレータを介して積層することなどより電極体を構成する。次いで、前記電極体を外装体内に装填し

、更に外装体内に非水電解液を注入した後、外装体の開口部を封止することにより、前記負極となる前の電極（負極前駆体）を有する電池が組み立てられる。組み立てられた電池は、充電を行う工程（充電工程）を有し、好ましくは更に放電を行う工程（放電工程）も有する化成処理の工程を経ることにより、負極前駆体を負極に変化させ、非水電解液二次電池として十分な機能を生じさせることができる。すなわち、前記充電工程において、前記A l金属層のA lが非水電解液中のL iイオンと電気化学的に反応し、正極と対向するA l金属層の少なくとも表面側にL i－A l合金が形成され、前記金属基材層とL i－A l合金層との積層体を有する負極が構成される。

[0057] 負極を形成するための好ましい実施態様として先に記載した前記金属基材層（以下、単に「基材層」という）は、C u、N i、T i、F eなどの金属、またはそれら元素と他の元素との合金（ただし、ステンレス鋼などの、L iと反応しない合金）により構成することができるが、基材層の厚みを薄くしても充電時の負極の膨張を十分に抑制するためには、基材層を、ニッケル、チタンおよび鉄より選択される金属またはその合金のように、引っ張り強さが高い材料で構成すればよく、室温での引っ張り強さが400N/mm²以上の材料で構成することが好ましい。

[0058] すなわち、電極の面積が比較的小さいコイン形電池などでは、C u（引っ張り強さ：220N/mm²）のように引っ張り強さが低い材料により基材層を構成しても、負極の膨張による影響が小さいため、例えば、基材層を封口板に抵抗溶接することにより、所定の特性の電池を構成することができるが、電極の面積が大きくなった場合、または複数の負極が積層された場合などでは、負極の膨張による特性低下が大きくなってしまう。一方、N i（490N/mm²）、T i（410N/mm²）、SUS304（600N/mm²）など、N i、T iおよびF eより選択される金属か、またはその合金で基材層を構成することにより、厚みが薄くても優れた膨張抑制の効果を得ることができ、特に、A l活性層の面積（複数ある場合は、総面積）が、10cm²以上となる場合には、前記材料とすることによる効果がより顕著となる。

- [0059] 一方、負極のインピーダンスを低くするためには、室温での体積固有抵抗が低い材料で基材層を構成するのがよく、体積固有抵抗が $80 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の材料であることが好ましく、体積固有抵抗が $30 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の材料であることがより好ましく、体積固有抵抗が $15 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の材料であることが特に好ましい。
- [0060] 前記材料の体積固有抵抗は、それぞれ $\text{Ni} : 6.8 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $\text{Ti} : 55 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $\text{SUS304} : 72 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、体積固有抵抗の点からは、 Ni またはその合金によって基材層を構成することが特に好ましい。
- [0061] 前記基材層は、具体的には、前記金属または合金の箔や蒸着膜、めっき膜などにより構成される。
- [0062] また、前記 Al 金属層は、 Al または Al 合金の箔や蒸着膜、めっき膜などにより構成され、基材層と Al 金属層とを接合して形成した積層金属箔としては、基材層を構成する金属の箔と Al または Al 合金の箔とのクラッド材や、基材層を構成する金属の箔の表面に Al または Al 合金を蒸着して Al 金属層を形成した積層膜などが好ましく用いられる。
- [0063] なお、 Al 金属層は、基材層の片面に設けることも、両面に設けることも可能であるが、基材層の両面に Al 金属層を接合し、それぞれの Al 金属層の少なくとも表面側に、 $\text{Li}-\text{Al}$ 合金を形成する場合には、基材層の片面のみに Al 金属層の接合および $\text{Li}-\text{Al}$ 合金の形成を行う場合に比べて、負極の変形（湾曲など）や、それに伴う電池の特性劣化をより一層抑制することが可能となることから、基材層の両面に Al 金属層がそれぞれ接合された積層金属箔を用いて電池を組み立てることが望ましい。
- [0064] 以下では、基材層が Cu （ Cu 箔）である場合、および基材層が Ni （ Ni 箔）である場合を例示して説明するが、基材層が Cu や Ni 以外の材料である場合も同様である。
- [0065] Cu 層と Al 金属層とを接合して形成した積層金属箔に係る Cu 層としては、 Cu （および不可避不純物）からなる層や、合金成分として Zr 、 Cr

、Zn、Ni、Si、Pなどを含み、残部がCuおよび不可避不純物であるCu合金（前記合金成分の含有量は、例えば、合計で10質量%以下、好ましくは1質量%以下）からなる層などが挙げられる。

[0066] Ni層とAl金属層とを接合して形成した積層金属箔に係るNi層としては、Ni（および不可避不純物）からなる層や、合金成分としてZr、Cr、Zn、Cu、Fe、Si、Pなどを含み、残部がNiおよび不可避不純物であるNi合金（前記合金成分の含有量は、例えば、合計で20質量%以下）からなる層などが挙げられる。

[0067] 更に、Cu層とAl金属層とを接合して形成した積層金属箔やNi層とAl金属層とを接合して形成した積層金属箔に係るAl金属層としては、Al（および不可避不純物）からなる層や、合金成分としてFe、Ni、Co、Mn、Cr、V、Ti、Zr、Nb、Moなどを含み、残部がAlおよび不可避不純物であるAl合金（前記合金成分の含有量は、例えば、合計で50質量%以下）からなる層などが挙げられる。

[0068] Cu層とAl金属層とを接合して形成した積層金属箔やNi層とAl金属層とを接合して形成した積層金属箔においては、負極活物質となるLi-Al合金の割合を一定以上とするために、基材層であるCu層やNi層の厚みを100としたときに、Al金属層の厚み（ただし、基材層であるCu層やNi層の両面にAl金属層を接合させた場合には、片面あたりの厚み。以下同じ。）は、10以上であることが好ましく、20以上であることがより好ましく、50以上であることが更に好ましく、70以上であることが特に好ましい。また、集電効果を高め、Li-Al合金を十分に保持するためには、Cu層とAl金属層とを接合して形成した積層金属箔やNi層とAl金属層とを接合して形成した積層金属箔において、基材層であるCu層やNi層の厚みを100としたときに、Al金属層の厚みは、180以下であることが好ましく、150以下であることがより好ましく、120以下であることが特に好ましく、100以下であることが最も好ましい。

[0069] なお、基材層であるCu層やNi層の厚みは、10～50 μm であること

が好ましく、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。また、 Al 金属層の厚み（ただし、基材層である Cu 層や Ni 層の両面に Al 金属層を接合させた場合には、片面あたりの厚み）は、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましく、また、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $70\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。

[0070] Cu 層と Al 金属層とを接合して形成した積層金属箔や Ni 層と Al 金属層とを接合して形成した積層金属箔の厚みは、負極の容量を一定以上とするために、 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $60\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、また、正極活物質との容量比を適切な範囲とするために、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $120\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

[0071] なお、正極活物質の種類に応じ、あるいは、 $\text{Li}-\text{Al}$ 合金の不可逆容量を調整するために、 Al 金属層の表面にあらかじめ Li 箔を貼り合わせておき、 Li 箔が更に積層された積層金属箔を用いて電池を組み立て、組み立て後の電池を充電して、目的とする組成の $\text{Li}-\text{Al}$ 合金層を形成することも可能である。

[0072] また、負極を形成するための負極前駆体として使用する前記積層体における Cu 層や Ni 層には、電池の組み立て前に、常法に従って負極リード体を設けることができる。

[0073] 非水電解液二次電池に係る正極には、例えば、正極活物質、導電助剤およびバインダなどを含有する正極合剤層を、集電体の片面または両面に有する構造のものが使用できる。正極活物質には、リチウム含有複合酸化物（ Li イオンを吸蔵および放出可能なリチウム含有複合酸化物）や、リチウム含有複合酸化物以外の正極活物質を使用することができる。

[0074] 正極活物質として使用されるリチウム含有複合酸化物としては、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}^1\text{O}_2$ （ $-0.1 < x < 0.1$ 、 $\text{M}^1: \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Mg}$ など）で

表される層状構造のリチウム含有複合酸化物、 LiMn_2O_4 やその元素の一部を他元素で置換したスピネル構造のリチウムマンガン酸化物、 LiM^2PO_4 ($\text{M}^2: \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Fe}$ など) で表されるオリビン型化合物などが挙げられる。前記層状構造のリチウム含有複合酸化物としては、 LiCoO_2 などのコバルト酸リチウムや $\text{LiNi}_{1-a}\text{Co}_{a-b}\text{Al}_b\text{O}_2$ ($0.1 \leq a \leq 0.3$, $0.01 \leq b \leq 0.2$) などの他、少なくとも Co 、 Ni および Mn を含む酸化物 ($\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{5/12}\text{Ni}_{5/12}\text{Co}_{1/6}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ など) などを例示することができる。

[0075] また、リチウム含有複合酸化物以外の正極活物質としては、二酸化マンガ、五酸化バナジウム、クロム酸化物などの金属酸化物や、二硫化チタン、二硫化モリブデンなどの金属硫化物を例示することができる。

[0076] 正極活物質には、前記例示の化合物のうちの1種のみを使用してもよく、2種以上を併用してもよいが、高容量で貯蔵安定性に優れていることから、リチウム含有複合酸化物を使用することが好ましく、コバルト酸リチウムを使用することがより好ましい。

[0077] 正極合剤層に係る導電助剤には、例えば、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、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類；炭素繊維；などの炭素材料の他、金属繊維などの導電性繊維類；フッ化カーボン；銅、ニッケルなどの金属粉末類；ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料；などを用いることができる。

[0078] 正極合剤層に係るバインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、スチレンブタジエンゴム (SBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、ポリビニルピロリドン (PVP) などが挙げられる。

[0079] 正極は、例えば、正極活物質、導電助剤およびバインダなどを含有する正極合剤を、溶剤 (NMP などの有機溶剤や水) に分散させて正極合剤含有組

成物（ペースト、スラリーなど）を調製し、この正極合剤含有組成物を集電体の片面または両面などに塗布して乾燥し、必要に応じてプレス処理を施す工程を経て製造することができる。

[0080] また、前記正極合剤を用いて成形体を形成し、この成形体の片面の一部または全部を正極集電体と貼り合わせて正極としてもよい。正極合剤成形体と正極集電体との貼り合わせは、プレス処理などにより行うことができる。

[0081] 正極の集電体としては、A l や A l 合金などの金属の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタルなどを用い得るが、通常、A l 箔が好適に用いられる。正極集電体の厚みは、10～30 μm であることが好ましい。

[0082] 正極合剤層の組成としては、例えば、正極活物質を80.0～99.8質量%とし、導電助剤を0.1～10質量%とし、バインダを0.1～10質量%とすることが好ましい。また、正極合剤層の厚みは、集電体の片面あたり、30～300 μm であることが好ましい。

[0083] 正極の集電体には、常法に従って正極リード体を設けることができる。

[0084] 非水電解液二次電池において、正極と負極（負極前駆体を含む）とは、例えば、セパレータを介して重ねて構成した電極体、前記電極体を更に渦巻状に巻回して形成された巻回電極体、または複数の正極と複数の負極とを交互に積層した積層電極体の形態で使用される。

[0085] 非水電解液二次電池は、例えば、電極体を外装体内に装填し、更に外装体内に非水電解液を注入して非水電解液中に電極体を浸漬させた後、外装体の開口部を封止することで製造される。

[0086] 非水電解液二次電池の外装体には、スチール製やアルミニウム製、アルミニウム合金製の外装缶や、金属を蒸着したラミネートフィルムで構成される外装体などを用いることができる。

[0087] 本発明の非水電解液二次電池を構成するにあたり、前記負極前駆体を用いた場合において、L i と合金化可能な元素と L i との合金を形成するために、組み立て後の電池に少なくとも1回の充電工程を有するか、または充電工程に加えて放電工程も有する化成処理を施すことが好ましい。

[0088] 前記充電工程において、負極前駆体が含有するLiと合金化可能な元素が、非水電解液中のLiイオンと電気化学的に反応してLiと合金化可能な元素とLiとの合金が形成されることで、負極前駆体が負極に変化する。

[0089] なお、前記化成処理においては、Li-AI合金が形成されるときにAI金属層が大きな体積膨張を生じるため、Li-AI合金層に多数のクラックを生じ、化成処理を行わない場合と比較して、高温貯蔵後の負荷特性をより向上させることができる。充電条件などの化成処理の条件は、必要とされる特性に応じて適宜設定することができる。

実施例

[0090] 以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は、本発明を制限するものではない。

[0091] (実施例1)

<正極の作製>

正極活物質である $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ：97質量部と、導電助剤であるアセチレンブラック：1.5質量部と、バインダであるPVDF：1.5質量部とを、NMPに分散させたスラリーを調製し、これを厚さ $12\mu\text{m}$ のAI箔の両面に塗布し、乾燥し、プレス処理を行うことにより、AI箔集電体の片面におよそ $12.7\text{mg}/\text{cm}^2$ の質量の正極合剤層を形成した。更に、正極合剤層のプレス処理を行うと共に、アルミニウム製のリード体を取り付けることにより、長さ974mm、幅43mmの帯状の正極を作製した。

[0092] <負極の作製>

厚さ $35\mu\text{m}$ のCu箔の両面に、それぞれ、厚さ $20\mu\text{m}$ のAI箔を積層した $988\text{mm}\times 44.5\text{mm}$ の大きさのクラッド材（積層金属箔）を負極の作製に用いた。前記クラッド材には、電池外部との導電接続のためのニッケル製のリード体を取り付けて負極（負極前駆体）とした。

[0093] <セパレータの作製>

3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物：22.03

1 重量部と、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル：15.018 重量部とを、N, N-ジメチルアセトアミドを用いて重合させ、更に3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸：0.263 重量部を加えて攪拌してポリアミック酸溶液を得た。

[0094] 前記ポリアミック酸溶液を、研磨したステンレス基板上に均一な厚みで塗布し、塗液の表面をポリオレフィン製の多孔質フィルムで覆った後、メタノールとイソプロピルアルコールの体積比が1：1となる混合溶媒中に、前記塗液全体を浸漬させて5分間静置し、ポリイミド前駆体を析出させた。次に、析出物を有するステンレス板を水中に10分間浸漬した後、析出物の膜を基板から剥離させ、室温で乾燥させた後、ピンテナーに固定した状態で400℃で熱処理を行い、厚み：23 μm、ガーレー値：197秒／100 ml、平均細孔径：0.2 μm、空孔率が48%のポリイミド多孔質フィルムを得た。

[0095] <電池の組み立て>

前記正極と前記負極とを、前記ポリイミド多孔質フィルムを介して積層し、渦巻状に巻回した後、押しつぶして扁平状の電極体を形成した。

[0096] また、プロピレンカーボネート（PC）とエチルメチルカーボネート（EMC）とジメチルカーボネート（DEC）との体積比17：63：20の混合溶媒に、LiBF₄を1.2 mol/lの濃度で溶解させ、更にアジポニトリル：5質量%およびリン酸トリス（トリメチルシリル）（TMSP）：2質量%を添加することにより、非水電解液を調製した。

[0097] 前記電極体を、厚さ0.8 mmのアルミニウム合金製の角形電池容器に挿入し、前記非水電解液を注入した後、電池容器を封止することにより、規格容量が1200 mAhであり、図1および図2に示す構造で、103450サイズの角形非水電解液二次電池を組み立てた。

[0098] ここで図1および図2に示す電池について説明すると、図1はその部分断面図であって、正極1と負極2はセパレータ3を介して渦巻状に巻回した後、扁平状になるように加圧して扁平状の巻回電極体6として、角形（角筒形

）の電池容器４に非水電解液と共に収容されている。ただし、図１では、煩雑化を避けるため、正極１や負極２の各層や非水電解液などは図示していない。

[0099] 電池容器４はアルミニウム合金製で電池の外装体を構成するものであり、この電池容器４は正極端子を兼ねている。そして、電池容器４の底部にはＰＥシートからなる絶縁体５が配置され、正極１、負極２およびセパレータ３からなる扁平状巻回電極体６からは、正極１および負極２のそれぞれ一端に接続された正極リード体７と負極リード体８が引き出されている。また、電池容器４の開口部を封口するアルミニウム合金製の封口用蓋板９にはポリプロピレン製の絶縁パッキング１０を介してステンレス鋼製の端子１１が取り付けられ、この端子１１には絶縁体１２を介してステンレス鋼製のリード板１３が取り付けられている。

[0100] そして、この蓋板９は電池容器４の開口部に挿入され、両者の接合部を溶接することによって、電池容器４の開口部が封口され、電池内部が密閉されている。また、図１の電池では、蓋板９に非水電解液注入口１４が設けられており、この非水電解液注入口１４には、封止部材が挿入された状態で、例えばレーザー溶接などにより溶接封止されて、電池の密閉性が確保されている。更に、蓋板９には、電池の温度が上昇した際に内部のガスを外部に排出する機構として、開裂ベント１５が設けられている。

[0101] この実施例１の電池では、正極リード体７を蓋板９に直接溶接することによって電池容器４と蓋板９とが正極端子として機能し、負極リード体８をリード板１３に溶接し、そのリード板１３を介して負極リード体８と端子１１とを導通させることによって端子１１が負極端子として機能するようになっているが、電池容器４の材質などによっては、その正負が逆になる場合もある。

[0102] 図２は前記図１に示す電池の外観を模式的に示す斜視図であり、この図２は前記電池が角形電池であることを示すことを目的として図示されたものであって、この図１では電池を概略的に示しており、電池の構成部材のうち特

定のものしか図示していない。また、図 1 においても、電極体の内周側の部分は断面にしていない。

[0103] (比較例 1)

セパレータとして、厚み：20 μ m、ガーレー値：271 秒／100 ml、空孔率が45%のポリエチレン多孔質フィルムを用いた以外は、実施例 1 と同様にして角形非水電解液二次電池を組み立てた。

[0104] 実施例 1 および比較例 1 の電池に対して、3.8 V まで定電流一定電圧充電し、その後、2.0 V まで定電流で放電を続ける充放電を3回行うことにより、化成処理を行った。

[0105] 化成処理後の電池に対し、0.2 C (240 mA) の定電流で3.8 V まで充電し、その後、3.8 V の定電圧で0.01 C (12 mA) に電流値が減少するまで充電を続ける定電流一定電圧充電を行い、充電状態とした電池を100℃の恒温槽に入れ7日間保持した。

[0106] 保持後の電池を恒温槽から取り出してすぐに電池の厚みを測定し、恒温槽中で保持する前の充電状態での厚み：t との差： Δt を求め、その比： $\Delta t / t$ を電池の膨れの割合 (%) として評価した。

[0107] また、化成処理後の電池5個ずつを100℃の恒温槽に入れ、0.2 C (240 mA) の定電流で3.8 V まで充電し、その後、3.8 V の定電圧で0.01 C (12 mA) に電流値が減少するまで充電を続ける定電流一定電圧充電と、0.2 C (240 mA) の定電流で電池電圧が2.0 V に低下するまで放電させる定電流放電とからなる充放電サイクルを行った。そして、前記充放電サイクル中の電池電圧を測定し、電圧変化に異常が生じないかを確認して微短絡が認められる電池の個数を調べた。

[0108] また、化成処理後の電池5個ずつに対し、0.2 C (240 mA) の定電流で3.8 V まで充電し、その後、3.8 V の定電圧で0.01 C (12 mA) に電流値が減少するまで充電を続ける定電流一定電圧充電を行い、充電状態とした電池を恒温槽に入れ、5℃／分の割合で150℃に達するまで温度を上昇させ、150℃で3時間保持した後、電池を取り出して室温まで放

冷させた。そして、前記昇温開始から電池を取り出すまでの間の電池電圧を測定し、電圧変化に異常が生じないかを確認して微短絡が認められる電池の個数を調べた。

[0109] 前記の各評価結果を表 1 に示す。

[0110] [表1]

	電池の膨れの割合 (%)	高温充放電試験 微短絡電池の個数 (個)	昇温試験 微短絡電池の個数 (個)
実施例1	5	0	0
比較例1	10	1	5

[0111] 表 1 に示す通り、前記一般式 (1) で表される基を分子内に有するリン酸化合物を含有する非水電解液を用い、かつ熱分解温度が 200℃以上のポリイミドにより構成された多孔質フィルムからなるセパレータを有する実施例 1 の非水電解液二次電池は、通常の非水電解液二次電池に汎用されているポリエチレン製の多孔質フィルムからなるセパレータを用いた比較例 1 の電池に比べて、高温貯蔵後の膨れの割合が小さかった。また、比較例 1 の電池では、高温充放電試験時および昇温試験時に微短絡を起こすものが生じたのに対し、実施例 1 の電池では、いずれの試験時にも微短絡を起こしたものがなかった。

[0112] 本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で、前記以外の形態としても実施が可能である。本出願に開示された実施形態は一例であって、本発明は、これらの実施形態には限定されない。本発明の範囲は、前記の明細書の記載よりも、添付されている請求の範囲の記載を優先して解釈され、請求の範囲と均等の範囲内での全ての変更は、請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0113] 本発明の非水電解液二次電池は、高温環境下での使用が可能であり、高温で長時間保持された場合にも優れた信頼性を維持できるものであることから

、こうした特性を生かして、例えば車両緊急通報システムの電源用途のように、高温環境下に置かれた後にも良好に放電できることが求められる用途に好ましく適用することができる。

符号の説明

[0114]	1	正極
	2	負極
	3	セパレータ
	4	電池容器
	6	扁平状の巻回電極体
	9	封口用蓋体

請求の範囲

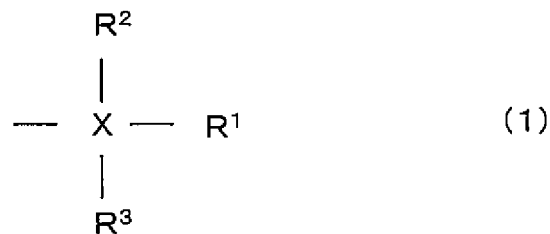
〔請求項1〕 負極、正極、セパレータおよび非水電解液を有する非水電解液二次電池であって、

前記負極は、Li またはLi 合金を含有しており、

前記セパレータとして、融点または熱分解温度が200℃以上である樹脂により構成された多孔質フィルムを有しており、

前記非水電解液は、下記一般式（1）で表される基を分子内に有するリン酸化合物またはホウ酸化合物を含有していることを特徴とする非水電解液二次電池。

〔化1〕



〔前記一般式（1）中、XはSi、GeまたはSnであり、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基または炭素数6～10のアリール基を表し、水素原子の一部または全部がフッ素で置換されていてもよい。〕

〔請求項2〕 前記リン酸化合物またはホウ酸化合物の非水電解液中での含有量が、8質量%以下である請求項1に記載の非水電解液二次電池。

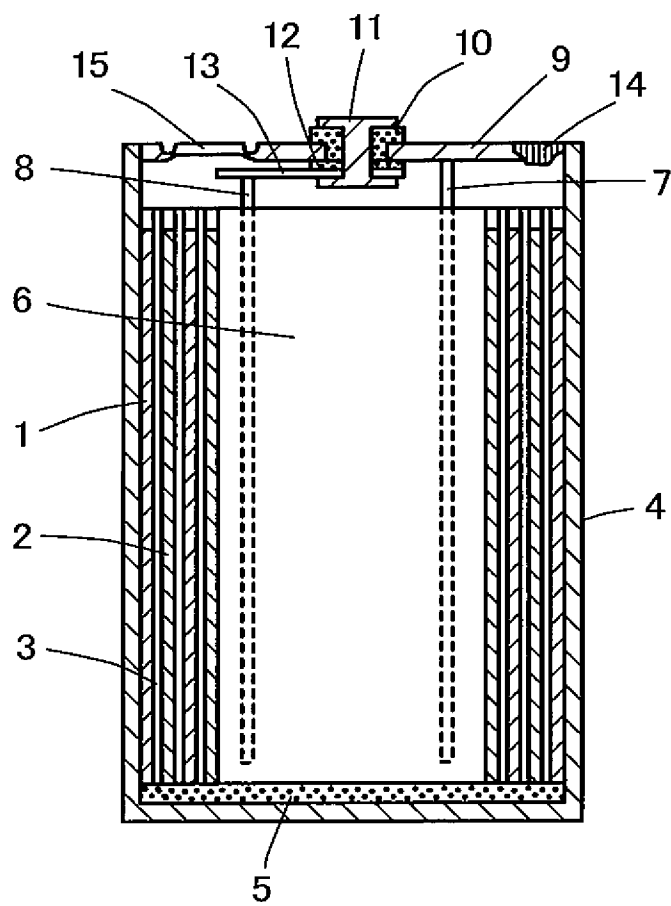
〔請求項3〕 前記多孔質フィルムを構成する樹脂が、ポリイミドまたはアラミドである請求項1または2に記載の非水電解液二次電池。

〔請求項4〕 前記非水電解液は、プロピレンカーボネートを全溶媒中で10体積%以上含有する請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

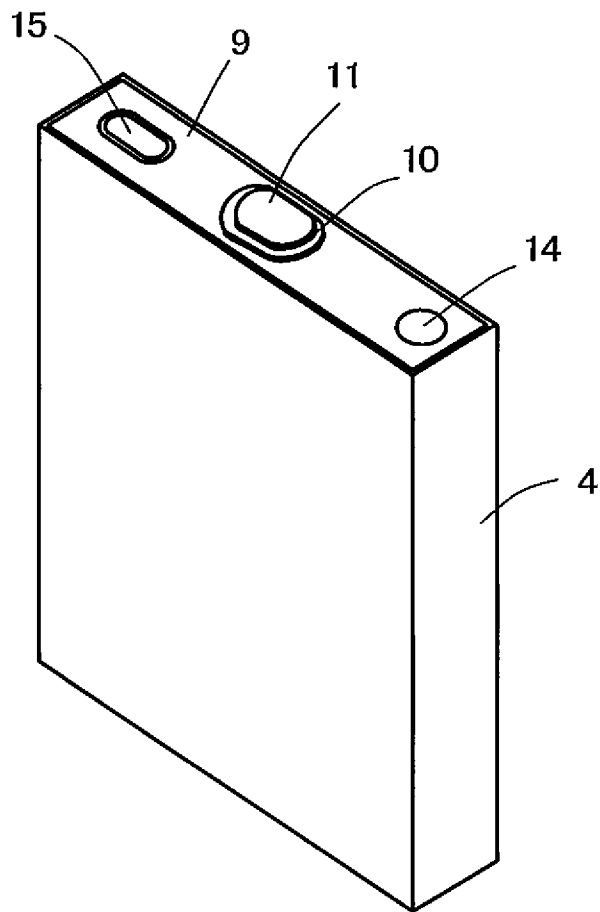
〔請求項5〕 前記非水電解液は、LiBF₄、LiCF₃SO₃、Li₂C₂F₄（

$\text{SO}_3)_2$ 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ および LiCF_3CO_2 より選択される少なくとも1種のリチウム塩を含有する請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/009360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/052(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M10/0567(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)

H01M10/052, H01M2/16, H01M10/0567, H01M10/0568, H01M10/0569

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
Y	JP 2007-173113 A (GS Yuasa Corp.), 05 July 2007 (05.07.2007), claims; paragraphs [0020], [0022], [0025], [0026], [0034], [0035] (Family: none)	1-5
Y	JP 2014-240189 A (Toray Industries, Inc.), 25 December 2014 (25.12.2014), claims; paragraphs [0009], [0015], [0072] (Family: none)	1-5
A	JP 2007-123097 A (Sony Corp.), 17 May 2007 (17.05.2007), entire text (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 June 2017 (02.06.17)

Date of mailing of the international search report
13 June 2017 (13.06.17)

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/JP2017/009360

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-137996 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 28 July 2014 (28.07.2014), entire text & US 2014/0199602 A1 whole documents & EP 2757626 A1 & CN 103928708 A & KR 10-2014-0092746 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/052(2010.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M10/0567(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 (IPC))

Int.Cl. H01M10/052, H01M2/16, H01M10/0567, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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
Y	JP 2007-173113 A (株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション) 2007.07.05, 【特許請求の範囲】【0020】【0022】【0025】【0026】【0034】【0035】 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 2014-240189 A (東レ株式会社) 2014.12.25, 【特許請求の範囲】【0009】【0015】【0072】 (ファミリーなし)	1-5

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

02.06.2017

国際調査報告の発送日

13.06.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木 千歌子

4 X

9351

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
A	JP 2007-123097 A (ソニー株式会社) 2007.05.17, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2014-137996 A (三星エスディアイ株式会社) 2014.07.28, 全文 & US 2014/0199602 A1, whole documents & EP 2757626 A1 & CN 103928708 A & KR 10-2014-0092746 A	1 - 5