

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5394610号
(P5394610)

(45) 発行日 平成26年1月22日 (2014. 1. 22)

(24) 登録日 平成25年10月25日 (2013. 10. 25)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 M 10/0525 (2010. 01)	HO 1 M 10/0525	
HO 1 M 2/16 (2006. 01)	HO 1 M 2/16	M
HO 1 M 4/13 (2010. 01)	HO 1 M 2/16	P
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/13	
	HO 1 M 4/62	Z

請求項の数 6 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2007-39326 (P2007-39326)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成19年2月20日 (2007. 2. 20)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2008-204788 (P2008-204788A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成20年9月4日 (2008. 9. 4)	(74) 代理人	100067828
審査請求日	平成22年1月20日 (2010. 1. 20)		弁理士 小谷 悦司
審判番号	不服2012-21314 (P2012-21314/J1)	(74) 代理人	100115381
審判請求日	平成24年10月29日 (2012. 10. 29)		弁理士 小谷 昌崇
		(74) 代理人	100174827
			弁理士 治下 正志
		(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) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオンを可逆的に吸蔵放出可能な正極活物質層を正極集電体上に有する正極と、リチウムイオンを可逆的に吸蔵放出可能な負極活物質層を負極集電体上に有する負極と、非水電解液とを備える非水電解質二次電池であって、

前記正極又は負極は、表面に被膜を有し、

前記被膜が、無機酸化物を含む膜、又はポリアミド膜であり、

前記正極又は負極は、窒素含有環式化合物を含み、

前記窒素含有環式化合物を含ませる電極が、前記被膜を設ける電極と同じであることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】

前記無機酸化物が、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア及びシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】

前記ポリアミド膜のポリアミドが、アラミドである請求項1に記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】

前記窒素含有環式化合物が、不飽和結合を有する窒素含有環式化合物である請求項1～3のいずれか1項に記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】

前記窒素含有環式化合物が、ピロールである請求項4に記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】

前記非水電解液は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及びスルホランから選ばれる少なくとも1種の非水溶媒を含む請求項1～5のいずれか1項に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、特に、高温保存性の向上に関する。

【背景技術】

10

【0002】

携帯電話機、ノート型パーソナルコンピュータ、及びPDA(Personal Digital Assistants)等の携帯用電子機器の発展により、その主電源やバックアップ電源として用いられる電池として、高エネルギー密度を有する二次電池が求められている。リチウムイオン二次電池は、高電圧、及び高エネルギー密度を有している点からこのような用途に適した二次電池として注目を集めている。

【0003】

また、携帯用電子機器の電源として用いられているリチウムイオン二次電池は、非水電解質二次電池が主流となっている。このような非水電解質二次電池は、一般に、正極活物質としてコバルト酸リチウム(LiCoO_2)等のリチウム原子含有遷移金属複合酸化物を含む正極と、負極活物質として炭素材料等を含む負極とを、セパレータを介して対向させ、渦巻状に捲回または積層する等して電極群を構成し、これを非水電解液とともに電池ケース内に封入して、作製される。セパレータとしては、例えば、ポリエチレン及びポリプロピレン等からなる多孔質フィルム等が用いられている。また、非水電解液は、非水溶媒に溶質を溶解させたものが一般的である。非水溶媒としては、例えば、環状炭酸エステル及び鎖状炭酸エステル等が用いられている。また、溶質としては、例えば、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)及び四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF_4)等が用いられている。

20

【0004】

さらに、電池特性を向上させるために、非水電解質二次電池を構成する正極、負極、セパレータ及び非水電解液等の改良が試みられている。正極及び負極が改良された非水電解質二次電池としては、例えば、正極又は負極の活物質層の表面に、樹脂結着剤と固体微粒子(無機酸化物)とを含有するコーティング膜を多孔性保護膜として形成させている非水電解質二次電池が知られている(例えば、特許文献1)。

30

【0005】

また、セパレータが改良された非水電解質二次電池としては、例えば、アラミド等の耐熱性含窒素芳香族重合体及びセラミック粉末を含む層と、熱可塑性樹脂等からなる多孔質フィルムとを積層したセパレータを備えた非水電解質二次電池が知られている(例えば、特許文献2)。

【0006】

40

電解液が改良された非水電解質二次電池としては、例えば、ピロール等の芳香族化合物を含有する非水電解液を用いた非水電解質二次電池が知られている(例えば、特許文献3)。

【特許文献1】特許第3371301号公報

【特許文献2】特許第3175730号公報

【特許文献3】特開2002-270226号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1によれば、正極または負極の活物質層の表面に多孔性保護膜を形成させるこ

50

とにより、電池製作時における活物質の脱落及び再付着を防止できるので、再付着した活物質によって誘発される内部短絡を防止できることが提案されている。

【0008】

また、特許文献2によれば、過充電等のトラブルによって電池温度が上昇した場合に、多孔質フィルムが溶融することによって電流が遮断されるシャットダウンが起こり、電池温度がさらに上昇した場合であっても、耐熱性含窒素芳香族重合体及びセラミック粉末を含む層は溶融しにくく、セパレータに大きな穴が開きにくいので、メルトダウンが発生しにくい旨が記載されている。特許文献2に記載の非水電解質二次電池によれば、シャットダウン性と耐メルトダウン性とが両立し、安全性が高い旨が開示されている。

【0009】

特許文献3によれば、活物質粒子の表面に被覆層が形成され、充放電の際の電極活物質と電解液との直接的接触を抑制でき、Liと電解液との反応を抑制できるので、優れたサイクル特性を発揮できると記載されている。

【0010】

しかしながら、特許文献1～3に記載の非水電解質二次電池では、高温保存下において、遷移金属酸化物を含む正極活物質層からの遷移金属が金属カチオンとして溶出される。この溶出された金属カチオンは、負極上で金属として析出することによって負極のインピーダンスを上昇させたり、セパレータに目詰まりを起こさせたりする。上記非水電解質二次電池は、これらの不具合によって、高温保存後の放電レート特性が低下し、高温保存性が優れているとは言えなかった。

【0011】

本発明は、かかる従来の問題点を解消するためになされたものであり、高温保存後であっても放電レート特性を維持できる高温保存性の優れた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】

本発明の一局面は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵放出可能な正極活物質層を正極集電体上に有する正極と、リチウムイオンを可逆的に吸蔵放出可能な負極活物質層を負極集電体上に有する負極と、非水電解液とを備える非水電解質二次電池であって、前記正極及び負極の少なくとも一方は、表面に被膜を有し、前記正極、負極及び非水電解液の少なくとも一つは、窒素含有環式化合物を含むことを特徴とする非水電解質二次電池である。

【0013】

上記構成によれば、電極上に形成された被膜と、窒素含有環式化合物に由来するポリマー性被膜との協働作用により、正極の表面に形成されている被膜は、正極活物質層からの金属カチオンの溶出を抑制でき、負極の表面に形成されている被膜は、負極の表面に該金属カチオンが金属として析出することを抑制できる。これによって、本発明の非水電解質二次電池は、高温保存後であっても放電レート特性を維持できる高温保存性の優れたものとなる。

【0014】

前記被膜は、無機酸化物を含む膜、又はポリアミド膜であることが好ましい。このような被膜は、非水電解液中のリチウムイオンと正極及び負極との電極反応を妨げることなく、正極活物質層からの金属カチオンの溶出、及び負極の表面での金属析出をより抑制することができる。

【0015】

前記被膜が無機酸化物を含む膜である場合、前記無機酸化物が、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア及びシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。また、前記被膜がポリアミド膜である場合、前記ポリアミド膜のポリアミドが、アラミドであることが好ましい。これらの被膜を電極上に有することによって、正極活物質層からの金属カチオンの溶出、及び負極の表面での金属析出をより抑制することができる。さらに、前記無機酸化物及び前記ポリアミド膜のポリアミドは、電池使用環境にお

10

20

30

40

50

ける化学的安定性が高いという点で好ましい。

【0016】

また、本発明の他の局面は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵放出可能な正極活物質層を正極集電体上に有する正極と、リチウムイオンを可逆的に吸蔵放出可能な負極活物質層を負極集電体上に有する負極と、前記正極と前記負極との間に設けるセパレータと、非水電解液とを備える非水電解質二次電池であって、前記セパレータは、電気陰性度が高い元素または電子吸引力置換基を有する材料を含むセパレータであり、前記正極、負極及び非水電解液の少なくとも一つは、窒素含有環式化合物を含むことを特徴とする非水電解質二次電池である。

【0017】

上記構成によれば、電気陰性度が高い元素または電子吸引力置換基を有する材料を含むセパレータと、窒素含有環式化合物に由来するポリマー性被膜との協働作用により、セパレータの正極表面に接している側は、正極活物質層からの金属カチオンの溶出を抑制でき、セパレータの負極表面に接している側は、負極の表面に該金属カチオンが金属として析出することを抑制できる。これによって、本発明の非水電解質二次電池は、高温保存後であっても放電レート特性を維持できる高温保存性の優れたものとなる。

【0018】

前記セパレータは、無機酸化物を含むセパレータ、又はポリアミドセパレータであることが好ましい。このようなセパレータは、正極活物質層からの金属カチオンの溶出、及び負極の表面での金属析出をより抑制することができる。さらに、前記無機酸化物及び前記ポリアミドセパレータのポリアミドは、電池使用環境における化学的安定性が高いという点で好ましい。

【0019】

前記窒素含有環式化合物は、不飽和結合を有する窒素含有環式化合物であることが好ましく、ピロールであることがより好ましい。このような窒素含有環式化合物は、重合反応性に富むため、電極表面上で重合度の高いポリマー性被膜を形成することができる。このようなポリマー性被膜は、電極からはがれにくいので、ポリマー性被膜が形成された電極は、正極活物質層からの金属カチオンの溶出、及び負極の表面での金属析出を、より長時間抑制できる。これにより、高温保存性のより優れた非水電解質二次電池が得られる。

【0020】

前記非水電解液は、非水溶媒100質量部に対して、0.1～10質量部の前記窒素含有環式化合物を含有することが好ましい。上記構成により、電極反応を阻害することなく、リチウムイオンの吸蔵放出が促進される。

【0021】

前記非水電解液は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及びスルホランから選ばれる少なくとも1種の非水溶媒を含むことが好ましい。上記構成により、高温保存性の良好な非水電解質二次電池が得られる。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、高温保存後であっても放電レート特性の良好な高温保存性の優れた非水電解質二次電池が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0024】

本発明の非水電解質二次電池は、後述の正極と負極と非水電解液とを備え、正極及び負極の少なくとも一方は、表面に被膜を有し、正極、負極及び非水電解液の少なくとも一つは、窒素含有環式化合物を含む。

【0025】

本発明者等の検討によれば、電極上の被膜と、窒素含有環式化合物に由来するポリマー

10

20

30

40

50

性被膜との協働作用により、正極の表面に形成されている被膜は、正極活物質層からの金属カチオンの溶出を抑制でき、負極の表面に形成されている被膜は、負極の表面に該金属カチオンが金属として析出することを抑制できることが見出された。このことは、窒素含有環式化合物は、正極又は負極表面上でポリマー性被膜を形成し、このポリマー性被膜中の窒素原子は電子密度が高く、この電子密度の高い窒素原子を含有するポリマー性被膜とこれに接触する電極上の被膜との間に電子密度の低い金属カチオンを捕捉でき、金属カチオンのトラップ効果が発揮されることによると考えられる。これによって、本発明の非水電解質二次電池は、高温保存後であっても放電レート特性を維持できる高温保存性の優れたものとなる。

【 0 0 2 6 】

前記被膜は、無機酸化物を含む膜、又はポリアミド膜であることが好ましい。このような被膜は、正極活物質層からの金属カチオンの析出、及び負極の表面での金属析出をより抑制することができる。このことは、無機酸化物中の酸素原子、及びポリアミド膜中のアミド結合中の酸素原子も、ポリマー性被膜中の窒素原子同様、電気陰性度が高い、すなわち電子密度が高いことによると考えられる。窒素原子による金属カチオンの捕捉だけではなく、酸素原子によっても金属カチオンを捕捉できるので、電極上の被膜とポリマー性被膜との両者は、協働して相補的に金属カチオン捕捉効果を発揮すると考えられる。すなわち、無機酸化物を含む膜中又はポリアミド膜中の酸素原子と、ポリマー性被膜中の窒素原子との間の領域に、金属カチオンを囲みこむように捕捉することができると考えられる。

【 0 0 2 7 】

また、無機酸化物を含む膜は多孔性であり、ポリアミド膜も多孔性であることが好ましい。非水電解質が被膜内を流動でき、非水電解液中のリチウムイオンと正極及び負極との電極反応を妨げることなく、正極活物質層からの金属カチオンの溶出、及び負極の表面での金属析出を抑制する保護膜として機能することができる。

【 0 0 2 8 】

前記無機酸化物としては、公知の無機酸化物を用いることができるが、好ましい無機酸化物の具体例としては、例えば、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、シリカ等が挙げられる。上記無機酸化物を含む被膜を電極上に有することによって、正極活物質層からの金属カチオンの溶出、及び負極の表面での金属析出をより抑制することができる。このことは、上記無機酸化物が、酸素原子の電気陰性度が高い、すなわち電子密度が高い無機酸化物であるので、金属カチオンのトラップ効果をより発揮できるためであると考えられる。さらに、上記無機酸化物は、電池使用環境における化学的安定性が高いという点で好ましい。

【 0 0 2 9 】

無機酸化物を含む膜（多孔性保護膜）は、上記各無機酸化物を1種のみを含んでいてもよいし、2種以上を組み合わせて含んでいてもよい。無機酸化物を含む膜は、単層であってもよいし、複数層を積層した多層であってもよい。また、多層は、同一組成の無機酸化物を含む膜を複数積層して多層化させたものであってもよいし、異なる組成の無機酸化物を含む膜を積層して多層化させたものであってもよい。

【 0 0 3 0 】

前記無機酸化物を含む膜は、必要により少量の結着剤を含んで構成されることが好ましい。この無機酸化物を結着させる結着剤としては、公知の樹脂結着剤を用いることができるが、好ましい結着剤の具体例としては、例えば、P V D F、P T F E、変性アクリロニトリルゴム粒子（日本ゼオン株式会社製、B M - 5 0 0 B）等が挙げられる。P T F E や B M - 5 0 0 B を採用する場合、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース（C M C）、ポリエチレンオキシド（P E O）、変性アクリロニトリルゴム（日本ゼオン株式会社製、B M - 7 2 0 H）等と組み合わせて用いることが好ましい。

【 0 0 3 1 】

無機酸化物を含む膜は、例えば、無機酸化物と結着剤とを、双腕式練合機等の攪拌機で攪拌してペースト化した後、このペーストをドクターブレードやダイコート等で、電極の

10

20

30

40

50

上に塗布することにより形成される。

【0032】

無機酸化物を含む膜の厚みは、0.5～50 μmであることが好ましい。無機酸化物を含む膜が薄すぎる場合、被膜中に含まれる無機酸化物の量が少なすぎ、金属カチオンのトラップ効果が発揮できない傾向がある。また、無機酸化物を含む膜が厚すぎる場合、正負極間が過剰に広がるため、出力特性が低下する傾向がある。

【0033】

前記ポリアミド膜は、ポリアミドを含んで構成される。このポリアミドは、アラミドであることが、電池使用環境における化学的安定性が高いという点で好ましい。このポリアミド膜は、例えば、ポリアミドに溶媒等を添加し、上記無機酸化物を含む膜の製造方法と同様の方法で、ペースト化した後、電極の上に塗布することにより作成される。

10

【0034】

ポリアミド膜の厚みは、0.5～50 μmであることが好ましい。ポリアミド膜が薄すぎる場合、金属カチオンのトラップ効果が発揮できない傾向がある。また、ポリアミド膜が厚すぎる場合、正負極間が過剰に広がるため、出力特性が低下する傾向がある。

【0035】

本発明の上記一局面に係る実施形態においては、正極及び負極の少なくとも一方の表面に無機酸化物を含む膜、又はポリアミド膜が形成されているので、正極と負極との間に、セパレータを備えていなくても、内部短絡を防止することができる。本発明の他の局面に係る実施形態は、正極及び負極の少なくとも一方の表面に被膜を形成させる代わりに、正極と負極との間に、セパレータを備えた非水電解質二次電池であってもよい。前記セパレータは、電気陰性度が高い元素または電子吸引力置換基を有する材料を含むセパレータである。

20

【0036】

本発明者等の検討によれば、電気陰性度が高い元素または電子吸引力置換基を有する材料を含むセパレータと、窒素含有環式化合物に由来するポリマー性被膜との協働作用により、セパレータの正極表面に接する側は、正極活物質層からの金属カチオンの溶出を抑制でき、セパレータの負極表面に接する側は、負極の表面に該金属カチオンが金属として析出することを抑制できることが見出された。このことは、電気陰性度が高い元素または電子吸引力置換基を有する材料を含むセパレータ中には、電子密度が高い部分（元素または置換基）が存在するため、電子密度の高い窒素原子を含有するポリマー性被膜との間に電子密度の低い金属カチオンを捕捉でき、金属カチオンのトラップ効果が発揮されることによると考えられる。これによって、本発明の非水電解質二次電池は、高温保存後であっても放電レート特性を維持できる高温保存性の優れたものとなる。

30

【0037】

前記セパレータ中に含まれる、電気陰性度が高い元素としては、例えば、N、O、F、S、Cl等が挙げられる。電子吸引力置換基としては、例えば、-CN、-SO₂-、-CO-、-COO-、-CF₃等が挙げられる。

【0038】

前記セパレータは、無機酸化物を含むセパレータ、又はポリアミドセパレータであることが好ましい。このようなセパレータは、正極活物質層からの金属カチオンの析出、及び負極の表面での金属析出をより抑制することができる。このことは、無機酸化物中の酸素原子、及びポリアミドセパレータ中のアミド結合中の酸素原子も、ポリマー性被膜中の窒素原子同様、電気陰性度が高い、すなわち電子密度が高いことによると考えられる。窒素原子による金属カチオンの捕捉だけではなく、酸素原子によっても金属カチオンを捕捉できるので、このようなセパレータとポリマー性被膜との両者は、協働して相補的に金属カチオン捕捉効果を発揮すると考えられる。すなわち、無機酸化物を含むセパレータ中又はポリアミドセパレータ中の酸素原子と、ポリマー性被膜中の窒素原子との間の領域に、金属カチオンを囲みこむように捕捉することができると考えられる。

40

【0039】

50

なお、電極上に上記被膜が形成されている場合であっても、さらに、セパレータを備えてもよい。本発明は、正極活物質層からの金属カチオンの溶出が抑制されているので、セパレータに目詰まりが発生しにくい。したがって、セパレータの目詰まりによってリチウムイオンの移動が妨げられるという不具合が発生することなく、正極と負極との内部短絡をより防止することができるという利点を有する。さらに、セパレータが有する機能であって、内部短絡を防止すること以外の機能、例えば、シャットダウン性及び耐メルトダウン性等を発揮させることができるという利点を有する。セパレータとしては、大きなイオン透過度、及び所定の機械的強度を有する絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。

【0040】

電極上に被膜を形成されている場合に用いるセパレータの好ましい具体例として、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等が単独又は組み合わせられたオレフィン系ポリマー、ガラス繊維等からなるシート、不織布、及び織布等が挙げられる。上記のようなセパレータを備えても、正極活物質層からの金属カチオンの溶出、及び負極の表面での金属析出を抑制するという効果を発揮することができる。

10

【0041】

また、前記被膜としてポリアミド膜を形成させた場合は、ポリアミドセパレータが好ましく、無機酸化物を含む膜を形成させた場合は、オレフィン系ポリマー又はガラス繊維等からなるシート、不織布、及び織布が好ましい。セパレータは、一定温度、例えば、120以上で孔が閉塞し、抵抗を上げるシャットダウン性を有するものや、さらに高温、例えば、200以上になっても、融解して大きな穴が形成されない耐メルトダウン性を有するものが好ましい。セパレータの厚さは、特に制限されず、10～300 μm であることが好ましい。

20

【0042】

以下に、電気陰性度が高い元素または電子吸引性置換基を有する材料を含むセパレータの作製方法の一例を示す。電気陰性度が高い元素または電子吸引性置換基を有する材料(ポリマー)を、有機溶媒と混合し、前記ポリマーを溶解、熔融及び混練し、押出成形する。その後、成形体を、延伸、有機溶媒の除去、乾燥、熱セットを施すことにより、セパレータを得ることができる。

【0043】

電気陰性度が高い元素または電子吸引性置換基を有する材料を含むセパレータの具体的な作製方法は、例えば、以下のような方法である。

30

【0044】

まず、電気陰性度が高い元素または電子吸引性置換基を有する材料と、その材料の良溶媒とを混合して、材料溶液を調製する。この材料は、電気陰性度が高い元素または電子吸引性置換基を有する材料であれば、特に限定されず、例えば、上記の電気陰性度が高い元素、及び電子吸引性置換基から選ばれる1種以上を含む材料等が挙げられる。この材料の好ましい具体例は、例えば、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア及びシリカ等の無機酸化物を含む樹脂やポリアミド樹脂等が挙げられる。

【0045】

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(加熱溶解)することにより調製することができる。なお、この溶媒は、前記材料を十分に溶解できれば、特に限定されない。この溶媒の好ましい具体例としては、例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィン等の脂肪族または環式の炭化水素、及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等が挙げられる。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。

40

【0046】

前記加熱溶解は、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、前記材料及び溶媒の種類により異なるが、通常は140～25

50

0 の範囲である。

【0047】

押出機中で溶解する場合は、まず、押出機にポリマーを供給し、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 + 30 ~ 100 が好ましい。この後、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。

【0048】

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。

10

【0049】

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、冷媒で冷却したロールに接触させる方法等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。

【0050】

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。

20

【0051】

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。前記洗浄剤としては、易揮発性の溶媒、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、三フッ化エタン等のフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン等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。

30

【0052】

成形物の洗浄方法は、例えば、成形物を所定の溶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等が挙げられる。

【0053】

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。

【0054】

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、風乾等の方法を用いて行うことができる。

【0055】

最後に、乾燥後の成形物に、100 以上の温度で、熱セット (heat setting) 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。

40

【0056】

本発明においては、前記正極、負極及び非水電解液の少なくとも一つは、窒素含有環式化合物を含む。前記窒素含有環式化合物は、窒素原子を含有する環式化合物であれば、公知の環式化合物を用いることができるが、好ましい環式化合物の具体例としては、例えば、ピロール、イミダゾール、チアゾール、オキサゾール、フラザン、シドノン、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、ピラジン、ピリジン、ピリミジン、ピリダジン等の不飽和結合を有する窒素含有環式化合物、ピペラジン、ピペリジン、ピララジン、モルホリン等の不飽和結合を有しない窒素含有環式化合物等が挙げられる。窒素含有環式化

50

合物は、上記各窒素含有環式化合物を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせで使用してもよい。これらの中でも、不飽和結合を有する窒素含有環式化合物が好ましい。このような窒素含有環式化合物は、重合反応性に富むため、電極表面上で重合度の高いポリマー性被膜を形成することができる。このようなポリマー性被膜は、電極からはがれにくいので、ポリマー性被膜が形成された電極は、正極活物質層からの金属カチオンの溶出、及び負極の表面での金属析出を、より長時間抑制できる。よって、高温保存性のより優れたものとなる。また、ピロールは、重合性に非常に富むので、ピロールから得られたポリマー性被膜は、電極から特にはがれにくく、特に好ましい。

【0057】

窒素含有環式化合物は、正極または負極に含有させてもよく、非水電解液に含有させてもよい。窒素含有環式化合物を正極または負極中に含有させる場合には、正極または負極活物質層の表面に付着させてもよいし、極板作製時に、正極合剤または負極合剤に添加してもよい。一方の電極に含ませた窒素含有環式化合物は、非水電解質中にある程度溶け出し、対向した他方の電極まで到達することができるので、重合等を起こすことができ、金属析出を抑制する効果を発揮することができる。よって、窒素含有環式化合物を含ませる電極と無機酸化物を含む膜を設ける電極は、同じでもあってもよいし異なってもよいが、同じであるほうがより好ましい。

【0058】

非水電解液に窒素含有環式化合物を含有させる場合、後述する非水溶媒100質量部に対して、0.1~10質量部の前記窒素含有環式化合物を含有することが好ましい。窒素含有環式化合物の含有量が少なすぎる場合、窒素含有環式化合物を添加した効果が少なく、窒素含有環式化合物の含有量が多すぎる場合、電極表面に形成されるポリマー性被膜が厚くなる等の理由により、非水電解液中のリチウムイオンと電極との電極反応が阻害され、電極からのリチウムイオンの吸蔵放出しにくくなる傾向がある。

【0059】

正極は、正極活物質層を正極集電体上に有するものである。正極活物質層は、例えば、正極活物質、必要により結着剤、及び導電剤を混合して得られる正極合剤を正極集電体に塗着させて得られる。正極合剤は、例えば、溶剤を含むペースト状、及びスラリー状等の状態である。

【0060】

前記正極活物質は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵放出可能な遷移金属複合酸化物であれば、公知の遷移金属複合酸化物を用いることができるが、好ましい正極活物質の具体例としては、例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$ 、 $Li_xCo_yM_{1-y}O_z$ 、 $Li_xNi_{1-y}MyO_z$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}MyO_4$ （式中、Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb及びBのうち少なくとも一種であることを示し、 $x=0\sim1.2$ 、 $y=0\sim0.9$ 、 $z=2.0\sim2.3$ であることを示す。）等のリチウム含有遷移金属複合酸化物が挙げられる。上記x値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。正極活物質は、上記各正極活物質を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせで使用してもよい。

【0061】

前記結着剤は、公知の樹脂結着剤を用いることができるが、好ましい結着剤の具体例としては、例えば、ポリエチレン(PE)及びポリプロピレン(PP)等のポリオレフィン、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)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、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(FEP)、フッ化ビニリデン-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-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、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-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、フッ化ビニリデン-ペンタ

10

20

30

40

50

フルオロプロピレン共重合体、プロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン - クロロトリフルオロエチレン共重合体 (E C T F E)、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体及びフッ化ビニリデン - パーフルオロメチルビニルエーテル - テトラフルオロエチレン共重合体等の含フッ素樹脂、カルボキシメチルセルロース (C M C) 等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性及び耐薬品性が高いので、含フッ素樹脂が好ましく、P V D F、P T F E が特に好ましい。結着剤は、上記各結着剤を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【 0 0 6 2 】

前記導電剤は、構成された電池において化学変化を起こさない導電剤であれば、公知の導電剤を用いることができるが、好ましい導電剤の具体例としては、例えば、天然黒鉛 (鱗片状黒鉛等) 及び人造黒鉛等の黒鉛類、アセチレンブラック (A B)、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、ランプブラック及びサーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維及び金属繊維等の導電性繊維類、フッ化カーボン、銅、ニッケル、アルミニウム及び銀等の導電性粉末類、酸化亜鉛及びチタン酸カリウム等の導電性ウイスキー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物類、ポリフェニレン誘導体等の有機導電性材料等が挙げられる。これらの中でも、人造黒鉛及びアセチレンブラックが特に好ましい。導電剤は、上記各導電剤を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。また、導電剤を含むことは、非水電解液中のリチウムイオンと正極との電極反応を促進できる点で好ましい。

10

【 0 0 6 3 】

前記正極合剤の溶剤は、実質的に水を含んでいなければ、公知の溶剤を用いることができるが、好ましい溶剤の具体例としては、例えば、脱水した N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 等が挙げられる。実質的に水を含まない溶媒を用いる理由は、正極活物質が、水分に弱く、水によって分解されてフッ化水素等が発生するためである。

20

【 0 0 6 4 】

前記正極集電体は、公知の正極集電体を用いることができるが、好ましい正極集電体の具体例としては、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム及びチタン等からなるシート箔等が挙げられる。正極集電体の厚みは、特に限定されないが、1 ~ 5 0 0 μm であることが好ましい。

【 0 0 6 5 】

前記負極は、負極活物質層を負極集電体上に有するものである。負極活物質層は、例えば、負極活物質、必要により結着剤、及び導電剤を混合して得られる負極合剤を負極集電体に塗着させて得られる。負極合剤は、例えば、溶剤を含むペースト状、及びスラリー状等の状態である。

30

【 0 0 6 6 】

前記負極活物質は、リチウムイオンを可逆的に吸蔵放出可能であれば、公知の負極活物質を用いることができるが、好ましい負極活物質の具体例としては、例えば、炭素材料、リチウム金属、リチウム含有複合酸化物、及びリチウムとの合金、金属繊維、窒化リチウム等が挙げられる。炭素材料としては、例えば、天然黒鉛 (鱗片状黒鉛等) 及び人造黒鉛等の黒鉛類、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、ランプブラック及びサーマルブラック等のカーボンブラック類、コークス、熱分解炭素類、メソカーボンマイクロビーズ、黒鉛化メソフェーズ小球体、気相成長炭素、ガラス状炭素類、炭素繊維 (ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、セルロース系、気相成長炭素系)、不定形炭素、有機物の焼成された炭素材料等が挙げられる。また、リチウムと合金可能な材料としては、ケイ素単体、ケイ素酸化物 (SiO_x)、及び錫等が挙げられる。負極活物質は、上記各負極活物質を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

40

【 0 0 6 7 】

前記負極合剤の結着剤は、前記正極合剤の結着剤と同様のものを用いることができる。また、前記負極合剤の導電剤は、前記正極合剤の導電剤と同様のものを用いることができ

50

る。

【0068】

前記負極集電体は、公知の負極集電体を用いることができ、好ましい負極集電体の具体例としては、例えば、ステンレス鋼、ニッケル及び銅等からなるシート箔等が挙げられる。負極集電体の厚みは、特に限定されないが、1～500 μmであることが好ましい。

【0069】

前記非水電解液は、リチウムイオン伝導性を有する非水電解液であれば、公知の非水電解液を用いることができ、例えば、非水溶媒とリチウム塩とを含む。好ましい非水溶媒の具体例としては、例えば、環状炭酸エステル（環状カーボネート類）、鎖状炭酸エステル（非環状カーボネート類）、環状カルボン酸エステル及び環状スルホン等が挙げられる。環状炭酸エステルの具体例としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）及びブチレンカーボネート（BC）等が挙げられる。鎖状炭酸エステルの具体例としては、例えば、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）及びジプロピルカーボネート（DPC）等が挙げられる。環状カルボン酸エステルの具体例としては、例えば、 γ -ブチロラクトン（GBL）及び γ -バレロラクトン（GVL）等が挙げられる。環状スルホンの具体例としては、例えば、スルホラン（SL）及び3-メチルスルホラン（3MeSL）等が挙げられる。これらの中でも、EC、PC、及びSLから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。そうすることによって、高温保存性のより優れた非水電解質二次電池が得られる。非水溶媒は、上記各非水溶媒を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0070】

前記リチウム塩としては、公知のリチウム塩を用いることができるが、好ましいリチウム塩の具体例としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_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 、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'-ピフェニルジオレート（2-）-O，O'）ほう酸リチウム及びビス（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、ピステトラフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム（ $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ）、テトラ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（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ ）及びビスペンタフルオロエタンスルホン酸イミドリチウム（ $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ）等のイミド塩類等を挙げることができる。これらの中でも、 LiPF_6 がより好ましい。リチウム塩は、上記各リチウム塩を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。リチウム塩の添加量は、特に限定されるものではないが、0.2～2 mol/Lが好ましく、0.5～1.5 mol/Lがより好ましい。

【0071】

上記非水溶媒とリチウム塩との組み合わせは、特に限定されるものではないが、非水溶媒としてECを少なくとも含み、リチウム塩として LiPF_6 を少なくとも含む非水電解液が好ましい。

【0072】

また、前記非水電解質には、炭素-炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する環状炭酸エステルを含有させてもよい。炭素-炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する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皮膜を形成し、充放電効率が高くなる。

【0073】

炭素-炭素不飽和結合を少なくとも一つ有する環状炭酸エステルは、炭素-炭素不飽和結合を少なくとも一つ有していれば、公知の環状炭酸エステルを用いることができるが、

10

20

30

40

50

好ましい環状炭酸エステル具体例としては、例えば、ビニレンカーボネート（VC）、4-メチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4-エチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート、4-プロピルビニレンカーボネート、4,5-ジプロピルビニレンカーボネート、4-フェニルビニレンカーボネート、4,5-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（VEC）、ジビニルエチレンカーボネート等が挙げられる。これらの中でも、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、及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。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。なお、上記各環状炭酸エステルは、その水素原子の一部がフッ素原子で置換されていてもよい。

10

【0074】

さらに、前記非水電解質には、過充電時に分解して電極上に皮膜を形成し、電池を不活性化する従来からよく知られているベンゼン誘導体を含有してもよい。前記ベンゼン誘導体は、フェニル基と、前記フェニル基に隣接する環状化合物基とからなることが好ましい。環状化合物基の具体例としては、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、フェノキシ基等が挙げられる。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、ジフェニルエーテル等が挙げられる。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率は、非水溶媒100体積部に対して10体積部以下であることが好ましい。

20

【0075】

本発明の非水電解質二次電池は、前述の正極及び負極とその間に必要により設けられるセパレータとを捲回又は積層された電極群を電池ケースに挿入し、これに後述の非水電解液を注液して封口して組み立てられる。具体的には、例えば、以下のような構成になっている。

【0076】

図1は、本発明の実施形態である非水電解質二次電池の一例を示す概略断面図である。非水電解質二次電池は、電極群12及び図示しない非水電解液が入れられた電池ケース8を封口板10で封口されて構成されている。電極群12は、正極リード2を備えたシート状の正極（正極板）1と、負極リード4を備えたシート状の負極（負極板）3との電極（電極板）が、セパレータ5を介して渦巻き状に捲回された構造を有している。電極群12の上部には上部絶縁板6が、下部には下部絶縁板7が取り付けられている。封口板10は、ガスケット9と正極端子11とが備えられている。

30

【0077】

本発明の非水電解質二次電池は、コイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型の電池あるいは電気自動車等に用いる大型電池等いずれの形状、大きさにも適用できる。

【0078】

また、本発明の非水電解質二次電池は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、自動二輪車、電気自動車及びハイブリッド電気自動車等に用いられるが、特にこれらに限定されない。

40

【0079】

以上、本発明を詳細に説明したが、上記説明は、全ての局面において、例示であって、本発明がそれらに限定されるものではない。例示されていない無数の変形例が、この発明の範囲から外れることなく想定され得るものと解される。

【0080】

以下に、本発明に関する実施例が示されるが、本発明はこれら実施例に限定されるものでない。

【実施例】**【0081】**

50

以下に、上記本発明の実施形態（非水電解質二次電池）について実施例を挙げて説明する。

【0082】

[実施例1]

(正極)

コバルト酸リチウム (LiCoO_2) 粉末 85 質量部に対し、導電剤としてアセチレンブラック 10 質量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン樹脂 5 質量部を混合し、この混合物を脱水 N - メチル - 2 - ピロリドン (脱水 NMP) 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箔からなる正極集電体上に塗布し、乾燥後、圧延することによって、正極活物質層が積層されたシート状の正極を得た。

10

(負極)

人造黒鉛粉末 100 質量部に対し、結着剤としてポリエチレン樹脂 1 質量部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース 1 質量部を混合し、この混合物を水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上に塗布し、乾燥後、圧延することによって、負極活物質層が積層されたシート状の負極を得た。

(非水電解液)

EC と EMC との混合溶媒 (体積比 1 : 4) (電解液溶媒) に、 1 mol/L となるように LiPF_6 を溶解した。得られた溶液に、表 1 に記載した各窒素含有環式化合物を、電解液溶媒 100 質量部に対して 2 質量部となるように添加して、非水電解液を調製した。

20

(セパレータ)

セパレータとして、ポリエチレンセパレータを用いた。

(多孔性保護膜)

アルミナ (メディア径 $0.3 \mu\text{m}$) 970 g を、ポリアクリロニトリル変性ゴム結着剤 (日本ゼオン株式会社製、BM - 720H) を含む溶液 (固形分 8 質量部) 375 g 及び適量の NMP とともに双腕式練合機にて攪拌してペーストを調製した。このペーストを負極活物質層の上に片面ずつ厚み $5 \mu\text{m}$ となるように塗布乾燥し、120 真空減圧下で 10 時間乾燥させて、多孔性保護膜を形成させた。

(非水電解質二次電池)

上記正極、多孔性保護膜が形成された負極、非水電解液、セパレータを用いて、以下のようにして非水電解質二次電池を製造した。

30

【0083】

正極は、正極活物質層を一部剥離後、アルミニウム製の正極リードを取り付けた。負極は、負極活物質層を一部剥離後、ニッケル製の負極リードを取り付けた。この正極及び負極が、セパレータを介して渦巻き状に捲回され、電極群が作製された。電極群の上部には PP 製の上部絶縁板 6 が、電極群の下部には PP 製の下部絶縁板が取り付けられ、鉄にニッケルメッキを施した直径 18 mm、高さ 65 mm の円筒型の電池ケースに挿入された。上記各非水電解液が電池ケースに注液された後、ガスカートと正極端子とを備える封口板により開口部が封口されて、各非水電解質二次電池 (実施例 1 - 1 ~ 実施例 1 - 17) が作製された。

40

【0084】

[比較例1]

(比較例1-1)

比較例 1 - 1 は、非水電解液に窒素含有環式化合物を含有させていないこと、及び多孔性保護膜を形成させていないこと以外、実施例 1 と同様である。

(比較例1-2)

比較例 1 - 2 は、非水電解液に窒素含有環式化合物を含有させていないこと以外、実施例 1 と同様である。

(比較例1-3)

比較例 1 - 3 は、多孔性保護膜を形成させていないこと以外、実施例 1 と同様である。

50

【 0 0 8 5 】

< 評価 >

上記の実施例 1 及び比較例 1 に係る各非水電解質二次電池を用いて、以下に示す方法により評価を行った。

(金属溶出量)

上記各非水電解質二次電池を 4 . 2 V の定電圧で充電し、それから高温環境 (8 5 環境) 下で 7 2 時間、開回路状態で保存した。保存後電池を分解して負極の中央部 2 c m × 2 c m を切り出し、E M C で 3 回洗浄した。この切り出した試料負極に酸を添加して加熱溶解、不溶分を濾別後、定容して測定試料とし、V A R I A N 製 V I S T A - R L を用いて I C P 発光分光分析法により金属溶出量 (この場合は C o 量) を定量した。金属溶出量は、測定値を試料負極重量あたりの量に換算して求めた。結果を表 1 に示す。

(容量回復率)

上記各非水電解質二次電池を高温保存 (8 5 の環境下で 7 2 時間の保存) する前後の 2 0 における 1 C 放電容量を測定し、保存前の放電容量に対する保存後の放電容量の割合を百分率で求め、高温保存後の容量回復率とした。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 6 】

なお、充電では、最大電流 1 0 5 0 m A 、上限電圧 4 . 2 V で、2 時間 3 0 分の定電流・定電圧充電を行った。また、放電では、放電電流 1 C = 1 5 0 0 m A 、放電終止電圧 3 . 0 V で、定電流放電を行った。

【 0 0 8 7 】

【表 1】

	窒素含有環式化合物		多孔性 保護膜	金属溶出量 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	容量回復率 (%)
	化合物名	不飽和結合			
実施例 1-1	ピロール	あり	あり	6.2	86.8
実施例 1-2	イミダゾール			8.4	84.5
実施例 1-3	チアゾール			9.2	83.0
実施例 1-4	オキサゾール			9.0	83.3
実施例 1-5	フラザン			8.8	83.2
実施例 1-6	シドノン			9.1	83.1
実施例 1-7	ピラゾール			8.5	84.4
実施例 1-8	イソチアゾール			9.6	82.5
実施例 1-9	イソオキサゾール			9.5	82.8
実施例 1-10	ピラジン			9.3	83.0
実施例 1-11	ピリジン			9.6	82.6
実施例 1-12	ピリミジン			9.4	82.8
実施例 1-13	ピリダジン			9.5	82.6
実施例 1-14	ピペラジン	なし	なし	12	80.9
実施例 1-15	ピペリジン			12	80.8
実施例 1-16	ピララジン			13	80.4
実施例 1-17	モルホリン			14	80.3
比較例 1-1	—	—	なし	35	52.1
比較例 1-2	—	—	あり	25	63.0
比較例 1-3	ピロール	あり	なし	33	54.5

【 0 0 8 8 】

表 1 からわかるように、非水電解液に窒素含有環式化合物を含有し、負極の表面に多孔質保護膜を形成させる（実施例 1）と、高温保存しても、負極上に正極活物質層に含まれる金属の析出が少なく、容量回復率が良好であり、放電特性を維持できる高温保存性が高いものが得られる。このことは、実施例 1 と、窒素含有環式化合物を含有していない場合（比較例 1 - 1 及び比較例 1 - 2）及び多孔質保護膜が形成されていない場合（比較例 1 - 1 及び比較例 1 - 3）との比較により、明らかである。

【 0 0 8 9 】

また、実施例 1 - 1 と比較例 1 - 3 との比較から、非水電解液にピロールを含有させ、さらに、電極の表面に多孔質保護膜を形成させなければ、優れた高温保存性が得られないことがわかる。よって、電極の表面に多孔質保護膜を形成させていない特許文献 3 記載の発明では、高温保存性の優れた非水電解質二次電池を得ることはできず、高温安定性の向上という点で不十分であることがわかる。

10

【 0 0 9 0 】

さらに、実施例 1 - 1 ~ 実施例 1 - 1 3 と、窒素含有環式化合物が不飽和結合を有しないこと以外は変わらない実施例 1 - 1 4 ~ 実施例 1 - 1 7 とを比較することによって、窒素含有環式化合物は、不飽和結合を有する窒素含有環式化合物がより好ましいことがわかる。

【 0 0 9 1 】

[実施例 2]

実施例 2 は、負極活物質層の表面に多孔質保護膜を形成させる代わりに、ポリアミドセパレータを用いたこと以外、実施例 1 と同様である。

20

【 0 0 9 2 】

[比較例 2]

比較例 2 は、非水電解液に窒素含有環式化合物を含有させていないこと以外、実施例 2 と同様である。

【 0 0 9 3 】

実施例 2 及び比較例 2 についても、上記評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 9 4 】

30

【表 2】

	窒素含有環式化合物		ポリアミド セパレータ	金属溶出量 ($\mu\text{g/g}$)	容量回復率 (%)
	化合物名	不飽和結合			
実施例2-1	ピロール	あり	あり	7.0	85.7
実施例2-2	イミダゾール			8.8	83.4
実施例2-3	チアゾール			9.9	82.0
実施例2-4	オキサゾール			9.6	82.3
実施例2-5	フラザン			9.3	82.5
実施例2-6	シドノン			9.8	82.2
実施例2-7	ピラゾール			9.2	83.1
実施例2-8	イソチアゾール			11	81.9
実施例2-9	イソオキサゾール			10	82.2
実施例2-10	ピラジン			10	82.3
実施例2-11	ピリジン	なし	あり	11	81.6
実施例2-12	ピリミジン			11	81.7
実施例2-13	ピリダジン			11	81.5
実施例2-14	ピペラジン			13	80.4
実施例2-15	ピペリジン			13	80.5
実施例2-16	ピララジン			14	80.1
実施例2-17	モルホリン			15	80.0
比較例2	—	—		31	58.1

【0095】

表2からわかるように、非水電解液に窒素含有環式化合物を含有し、負極の表面にポリアミド膜を形成させる（実施例2）と、高温保存しても、負極上に正極活物質層に含まれる金属の析出が少なく、容量回復率が良好であり、放電特性を維持できる高温保存性が高いものが得られる。このことは、実施例2と、窒素含有環式化合物を含有していない場合（比較例2）との比較から、明らかである。

【0096】

さらに、このポリアミド膜を形成させた場合でも、実施例1と同様、実施例2-1～実施例2-13と、窒素含有環式化合物が不飽和結合を有しないこと以外は変わらない実施例2-14～実施例2-17とを比較することによって、窒素含有環式化合物は、不飽和結合を有する窒素含有環式化合物がより好ましいことがわかる。

【0097】

また、実施例2-1と比較例2との比較から、非水電解液にピロールを含有させ、さらに、電極の表面にポリアミド膜を形成させなければ、優れた高温保存性が得られないことがわかる。よって、特許文献2に記載されているセパレータを、電極表面に担持させるように用いたとしても、高温保存性の優れた非水電解質二次電池を得ることはできず、高温安定性の向上という点で不十分であることがわかる。

【0098】

〔実施例3〕

実施例3は、負極活物質層の表面に多孔性保護膜を形成させる代わりに、表3に記載したセパレータを用いたこと以外、実施例1-1と同様である。なお、実施例3-7は、実

施例 2 - 1 と同じである。実施例 3 についても、上記評価を行った。その結果を表 3 に示す。

【 0 0 9 9 】

なお、表 3 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 T F E :	ポリテトラフルオロエチレン	
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	10
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	20
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	
アルミナ含有 P A N :	アルミナを含んだポリアクリロニトリル (P A N)	
アルミナ含有 P V D F :	アルミナを含んだポリフッ化ビニリデン (P V D F)	
アルミナ含有 P E S :	アルミナを含んだポリエーテルスルホン (P E S)	

ポリイミド (P I) 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) 製のユープレックス P T (商品名)) を用いた。 30

【 0 1 0 0 】

他のセパレータについては、下記のようにして作製した。

【 0 1 0 1 】

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。この溶液を押し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。

【 0 1 0 2 】

次に、ゲル状成形物を、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。 40

【 0 1 0 3 】

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。

【 0 1 0 4 】

アルミナ含有 P A N、アルミナ含有 P V D F、及びアルミナ含有 P E S は、各種ポリマー溶液調製時に、メディアン径 0 . 3 μ m のアルミナを加えて分散させたこと以外、上記と同様にして作製した。

【 0 1 0 5 】

【表 3】

	セパレータ	ピロール	金属溶出量 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	容量回復率 (%)
実施例3-1	PTFE	あり	8.0	84.8
実施例3-2	PFA		9.4	82.7
実施例3-3	FEP		9.5	82.5
実施例3-4	ETFE		9.5	82.6
実施例3-5	PVDF		9.0	83.1
実施例3-6	PCTFE		9.8	82.0
実施例3-7	PA		7.0	85.7
実施例3-8	PI		9.2	83.2
実施例3-9	PAI		9.4	83.0
実施例3-10	PEI		12	81.1
実施例3-11	PAR		12	80.9
実施例3-12	PSF		13	80.6
実施例3-13	PES		13	80.6
実施例3-14	PPS		14	80.2
実施例3-15	PEEK		13	80.5
実施例3-16	PET		15	80.1
実施例3-17	PBT		12	81.2
実施例3-18	PPE		13	80.0
実施例3-19	POM		14	80.3
実施例3-20	PS		15	80.2
実施例3-21	ASA		14	80.4
実施例3-22	アルミナ含有PAN		6.5	86.2
実施例3-23	アルミナ含有PVDF		6.7	86.0
実施例3-24	アルミナ含有PES		6.9	85.8

10

20

30

【0106】

表3からわかるように、非水電解液に窒素含有環式化合物を含有し、電気陰性度が高い元素または電子吸引性置換基を有する材料を含むセパレータを正極と負極との間に設ける（実施例3）と、高温保存しても、負極上に正極活物質層に含まれる金属の析出が少なく、容量回復率が良好であり、放電特性を維持できる高温保存性が高いものが得られる。さらに、セパレータを構成する材料に含まれる電気陰性度が高い元素または電子吸引性置換基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。

40

【0107】

さらに、実施例3-7及び実施例3-22～24と、それ以外の実施例とを比較することによって、無機酸化物を含むセパレータ（アルミナ含有PAN、アルミナ含有PVDF、アルミナ含有PES）、又はポリアミド（PA）セパレータを用いると、高温保存しても、負極上に正極活物質層に含まれる金属の析出が特に少なく、容量回復率が特に良好であり、放電特性を維持できる高温保存性が特に高いものが得られることがわかる。

50

【0108】

〔実施例4〕

窒素含有環式化合物であるピロールの添加箇所、及び多孔性保護膜の形成箇所を、表4に記載の箇所に変えたこと以外、実施例1-1と同様である。なお、実施例4-4は、実施例1-1と同じである。実施例4についても、上記評価を行った。その結果を表4に示す。

【0109】

なお、ピロールの添加箇所として、正極活物質層の場合、非水電解液に添加する量と同程度の量のピロールを正極合剤に含有させて、正極を製造した。また、ピロールの添加箇所として、負極活物質層の場合、正極活物質層の場合と同様、非水電解液に添加する量と同程度の量のピロールを負極合剤に含有させて、負極を製造した。

【0110】

【表4】

	ピロール添加箇所	多孔性保護膜形成箇所	セパレータ	金属溶出量 ($\mu\text{g/g}$)	容量回復率 (%)
実施例4-1	非水電解液	正極表面	あり	6.4	86.5
実施例4-2	正極活物質層			6.1	86.9
実施例4-3	負極活物質層			8.2	84.0
実施例4-4	非水電解液	負極表面		6.2	86.8
実施例4-5	正極活物質層			8.0	83.7
実施例4-6	負極活物質層			5.8	87.5
実施例4-7	非水電解液	正極表面	なし	6.3	86.8
実施例4-8	正極活物質層			6.0	87.1
実施例4-9	負極活物質層			8.0	84.3
実施例4-10	非水電解液	負極表面		6.0	87.0
実施例4-11	正極活物質層			7.7	84.6
実施例4-12	負極活物質層			5.6	87.8

【0111】

表4からわかるように、非水電解液、正極活物質層及び負極活物質層のいずれかにピロールが含有されており、正極表面または負極表面に多孔質保護膜が形成されている（実施例4）と、高温保存しても、負極上に正極活物質層に含まれる金属の析出が少なく、容量回復率が良好である。よって、ピロールの添加箇所は、非水電解液であってもよいし、電極であってもよい。また、多孔性保護膜の形成箇所は、正極表面であってもよいし、負極表面であってもよい。

【0112】

さらに、ピロール添加箇所と多孔性保護膜が、同一の電極側である場合（実施例4-2、実施例4-6、実施例4-8、実施例4-12）は、他の場合と比較して良好であることから、同一の電極側であることが好ましいことがわかる。

【0113】

〔実施例5〕

実施例5は、非水溶媒として、表5に記載の各非水溶媒に変えたこと以外、実施例1と同様である。なお、実施例5-1は、実施例1-1と同様である。

【0114】

〔比較例5〕

比較例 5 は、非水電解液に窒素含有環式化合物を含有させていないこと以外、実施例 5 と同様である。

【 0 1 1 5 】

実施例 5 及び比較例 5 についても、上記評価を行った。その結果を表 5 に示す。

【 0 1 1 6 】

【表 5】

	電解液溶媒	ピロール (質量部)	多孔性 保護膜	金属溶出量 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	容量回復率 (%)
実施例 5-1	EC:EMC=1:4	2	あり	6.2	86.8
実施例 5-2	EC:DMC=1:4			6.1	86.8
実施例 5-3	EC:DEC=1:4			6.4	86.2
実施例 5-4	EC:EMC:DMC=1:1:3			6.1	86.8
実施例 5-5	EC:PC:DMC=1:1:3			5.9	87.4
実施例 5-6	EC:EMC:DEC=3:5:2			6.7	85.5
実施例 5-7	EC:EMC=2:3			6.6	86.1
実施例 5-8	EC:PC=2:3			5.2	88.0
実施例 5-9	EC:GBL=2:3			8.4	84.1
実施例 5-10	EC:GVL=2:3			8.6	83.9
実施例 5-11	EC:SL=2:3			5.8	87.5
実施例 5-12	EC:3MeSL=2:3			6.0	86.5
比較例 5-1	EC:EMC=1:4	0		25	63.0
比較例 5-2	EC:DMC=1:4			23	63.4
比較例 5-3	EC:DEC=1:4			28	61.1
比較例 5-4	EC:EMC:DMC=1:1:3			24	63.2
比較例 5-5	EC:PC:DMC=1:1:3			21	64.7
比較例 5-6	EC:EMC:DEC=3:5:2			30	58.8
比較例 5-7	EC:EMC=2:3			26	62.9
比較例 5-8	EC:PC=2:3			20	64.2
比較例 5-9	EC:GBL=2:3			29	59.0
比較例 5-10	EC:GVL=2:3			31	57.5
比較例 5-11	EC:SL=2:3			27	61.8
比較例 5-12	EC:3MeSL=2:3			30	59.1

【 0 1 1 7 】

表 5 からわかるように、窒素含有環式化合物を含有されていれば、非水溶媒としては種々の非水溶媒を用いた場合（実施例 5）であっても、高温保存性の良好な非水電解質二次電池が得られる。このことは、実施例 5 と、窒素含有環式化合物を含有していない場合（比較例 5）との比較より、明らかである。

【 0 1 1 8 】

〔実施例 6〕

ピロールの添加量が表 6 に示す量であること以外、実施例 1 と同様である。なお、実施例 6-5 は、実施例 1-1 と同様である。実施例 6 についても、上記評価を行った。その結果を表 6 に示す。

【0119】

【表6】

	ピロール (質量部)	多孔性 保護膜	金属溶出量 ($\mu\text{g}/\text{g}$)	容量回復率 (%)
実施例6-1	0.05	あり	18	75.6
実施例6-2	0.1		14	80.3
実施例6-3	0.5		10	82.2
実施例6-4	1		9.2	83.1
実施例6-5	2		6.2	86.8
実施例6-6	3		5.6	85.1
実施例6-7	5		5.3	82.9
実施例6-8	10		5.0	80.6
実施例6-9	20		4.7	71.1

10

【0120】

表6より、ピロールの添加量は、0.1～10質量部であることが好ましいことがわかる。

20

【0121】

以上より、正極及び負極のいずれか一方の表面に被膜が形成されており、正極、負極及び非水電解液の少なくとも一つに、窒素含有環式化合物が含有されていると、高温保存性の優れた非水電解質二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0122】

【図1】本発明の実施形態である非水電解質二次電池の一例を示す概略断面図である。

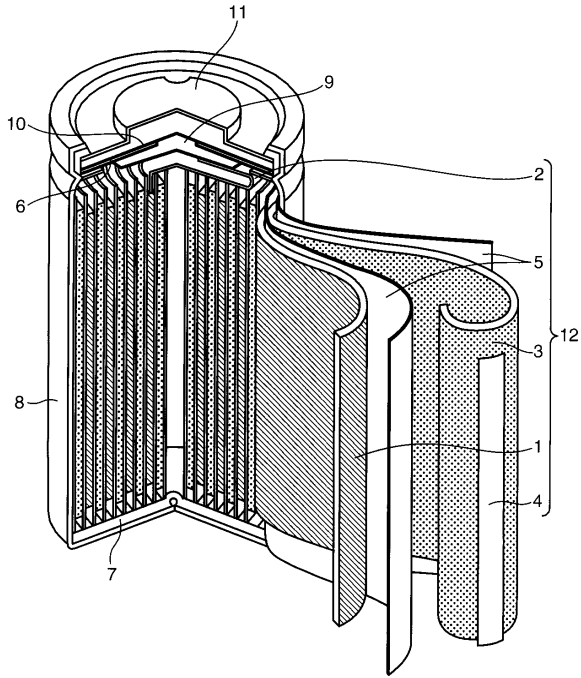
【符号の説明】

【0123】

- | | |
|---------|---------|
| 1 正極 | 2 正極リード |
| 3 負極 | 4 負極リード |
| 5 セパレータ | 6 上部絶縁板 |
| 7 下部絶縁板 | 8 電池ケース |
| 9 ガスケット | 10 封口板 |
| 11 正極端子 | 12 電極群 |

30

【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

合議体

審判長 小柳 健悟

審判官 小川 進

審判官 吉水 純子

(56)参考文献 特開2006-12788(JP,A)
特開2006-318893(JP,A)
特開2006-120604(JP,A)
特開2006-164873(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/13-1399

H01M 4/36-62

H01M10/05-0587