(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5235404号
(P5235404)
(45)発行日　平成25年7月10日(2013.7.10)　(24)登録日　平成25年4月5日(2013.4.5)

(51)Int.Cl.　F I
H01M 10/0565 (2010.01)　H01M 10/0565

請求項の数 7　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願2007-340513 (P2007-340513)
(22)出願日　平成19年12月28日 (2007.12.28)
(65)公開番号　特開2009-163936 (P2009-163936A)
(43)公開日　平成21年7月23日 (2009.7.23)
審査請求日　平成22年11月30日 (2010.11.30)

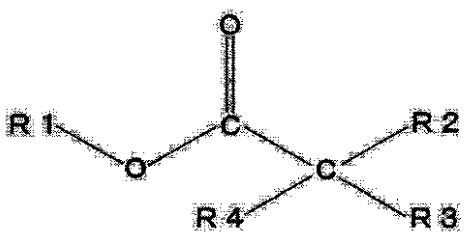
(73)特許権者　000001889
三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号
(74)代理人　100101823
弁理士　大前　要
(72)発明者　高橋　健太郎
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号　三洋電機株式会社内

審査官　吉田　安子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリマー電解質二次電池

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水溶媒と電解質塩とポリマーとを含むポリマー電解質と、を備えるポリマー電解質二次電池において、
前記非水溶媒は、下記化１で示される３級カルボン酸エステルを含み、
前記ポリマーの原材料であるモノマーは、アルキレングリコールアクリレート及び／又はＮ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミドを含む、
ことを特徴とするポリマー電解質二次電池。
【化１】



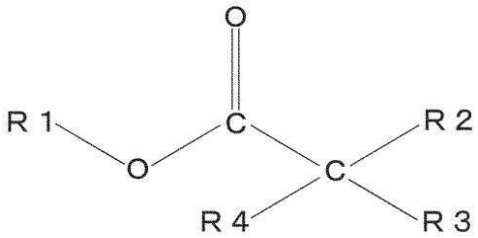
（Ｒ１～Ｒ４は、それぞれ独立して、炭素数４以下のアルキル基（分枝していてもよい）

を示す。）
【請求項２】
請求項１に記載のポリマー電解質二次電池において、
前記３級カルボン酸エステルが、メチルトリメチルアセテート及び／又はエチルトリメチルアセテートである、
ことを特徴とするポリマー電解質二次電池。
【請求項３】
請求項１または２に記載のポリマー電解質二次電池において、
前記アルキレングリコールアクリレートは、ポリプロピレングリコールジアクリレートである、
ことを特徴とするポリマー電解質二次電池。
【請求項４】
請求項３に記載のポリマー電解質二次電池において、
前記非水溶媒と前記電解質塩との合計質量を１００質量部としたとき、前記ポリプロピレングリコールジアクリレートの含有量が２．０～８．０質量部である、
ことを特徴とするポリマー電解質二次電池。
【請求項５】
請求項１、２または３に記載のポリマー電解質二次電池において、
前記Ｎ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミドが、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミドである、
ことを特徴とするポリマー電解質二次電池。
【請求項６】
請求項５に記載のポリマー電解質二次電池において、
前記非水溶媒と前記電解質塩との合計質量を１００質量部としたとき、前記Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミドの含有量が１．７～４．０質量部である、
ことを特徴とするポリマー電解質二次電池。
【請求項７】
請求項１ないし６いずれかに記載のポリマー電解質二次電池において、
前記非水溶媒全体積に占める前記３級カルボン酸エステルの含有量が、１０～９０体積％である（２５℃、１気圧条件）、
ことを特徴とするポリマー電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリマー電解質二次電池の安全性の向上に関する。
【背景技術】
【０００２】
非水電解質二次電池は、高いエネルギー密度を有し、高容量であるため、携帯機器の駆動電源として広く利用されている。なかでも、外装体としてアルミラミネートフィルムのようなフィルムを用い、非水電解質としてポリマー電解質を用いた電池は、小型・軽量化が可能で、且つ液漏れのおそれがないため、上記用途に広く使用されている。
【０００３】
ところで、ポリマー電解質は、モノマーを重合してなるポリマーマトリクス内に、電解質塩が有機溶媒に溶解された非水電解液が保持された構造であるが、この有機溶媒は可燃性であるため、電池が万が一過充電となった場合には、電池が発煙・発火にいたる可能性がある。このため、ポリマー電解質を用いた電池においては、過充電となった場合の安全性を更に高める技術が求められている。
【０００４】
ここで、ポリマー電解質二次電池に関する技術としては、下記特許文献１～５が挙げられる。

【０００５】
【特許文献１】特開2002-151150号公報
【特許文献２】特開2002-324577号公報
【特許文献３】特開2003-151633号公報
【特許文献４】特開2003-197264号公報
【特許文献５】特開2003-223932号公報
【０００６】
しかし、これらの技術によっても、電池が過充電された場合の安全性が未だ十分ではない。
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
本発明は、上記問題を解決するためになされたものであって、電池が過充電された場合においても安全な（発煙・発火に至らない）ポリマー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】
【０００８】
上記課題を解決するための本発明は、正極活物質を有する正極と、負極活物質を有する負極と、非水溶媒と電解質塩とポリマーとを含むポリマー電解質と、を備えるポリマー電解質二次電池において、前記非水溶媒は、下記化１で示される３級カルボン酸エステルを含み、前記ポリマーの原材料であるモノマーは、アルキレングリコールアクリレート及び／又はＮ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミドを含むことを特徴とする。

【０００９】
【化１】



（Ｒ１～Ｒ４は、それぞれ独立して、炭素数４以下のアルキル基（分枝していてもよい）を示す。）
【００１０】
この構成によると、非水溶媒に含まれる３級カルボン酸エステルと、アルキレングリコールアクリレート及び／又はＮ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミドを含むモノマーを重合してなるポリマーと、が協働的に作用して、ハイレートで電池を過充電した場合において発煙・発火が抑制されるので、過充電時の安全性が高まる。

【００１１】
上記構成において、前記３級カルボン酸エステルが、メチルトリメチルアセテート及び／又はエチルトリメチルアセテートであるとすることができる。
【００１２】
単位質量あたりの効果が大きいことから、３級カルボン酸エステルとしてメチルトリメチルアセテート及び／又はエチルトリメチルアセテートを用いることが好ましい。
【００１３】
上記構成において、前記アルキレングリコールアクリレートは、ポリプロピレングリコールジアクリレートであるとすることができる。

【００１４】
アルキレングリコールアクリレートの中でも、特に効果が大きいことから、ポリプロピレングリコールジアクリレートを用いることが好ましい。

【００１５】
上記構成において、前記非水溶媒と前記電解質塩との合計質量を１００質量部としたとき、前記ポリプロピレングリコールジアクリレートの含有量が２．０～８．０質量部であるとすることができる。
【００１６】
アルキレングリコールアクリレートの含有量が過少であると、十分な効果が得られないおそれがあり、他方、過大であると、ポリマー量が多くなりすぎるため、充放電反応のスムースな進行が阻害されるおそれがある。よって、上記範囲内に規制することが好ましい。

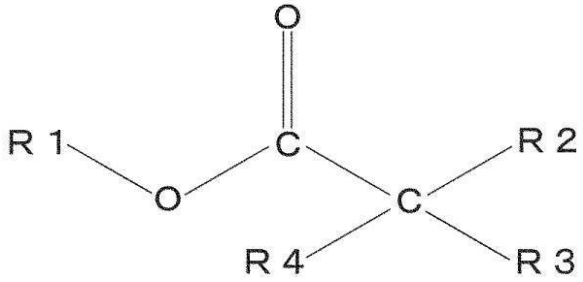
【００１７】
上記構成において、前記Ｎ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミドが、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミドであるとすることができる。

【００１８】
Ｎ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミドの中でも、特に効果が大きいことから、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミドを用いることが好ましい。

【００１９】
上記構成において、前記非水溶媒と前記電解質塩との合計質量を１００質量部としたとき、前記Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミドの含有量が１．７～４．０質量部であるとすることができる。
【００２０】
Ｎ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミドの含有量が過少であると、十分な効果が得られないおそれがあり、他方、過大であると、ポリマー量が多くなりすぎるため、充放電反応のスムースな進行が阻害されるおそれがある。よって、上記範囲内に規制することが好ましい。

【００２１】
上記構成において、前記非水溶媒全体積に占める前記３級カルボン酸エステルの含有量が、１０～９０体積％（２５℃、１気圧条件）である構成とすることができる。
【００２２】
３級カルボン酸エステルの含有量が過少であると、十分な効果が得られないおそれがあり、他方、過大であると、３級カルボン酸エステルが電極と反応して分解し、過充電時の安全性を低下させるおそれがある。よって、上記範囲内に規制することが好ましい。
【発明の効果】
【００２３】
上記に説明したように、本発明によると、万が一過充電となった場合の安全性に優れたポリマー電解質二次電池を提供できるという顕著な効果を奏する。
【発明を実施するための最良の形態】
【００２４】
本発明を実施するための最良の形態を、詳細に説明する。なお、本発明は下記の形態に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することができる。
【００２５】

（実施の形態）
〈正極の作製〉
コバルト酸リチウム９５質量部と、導電剤としてのアセチレンブラック２質量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）３質量部と、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）と、を混合して正極活物質スラリーとする。この正極活物質スラリーを、ドクターブレード法を用いて、アルミニウム製の正極集電体（厚み１２μｍ）の両面に塗布し、乾燥してスラリー調整時に必要であった溶剤（ＮＭＰ）を除去する。この後、乾燥極板を、厚み１２０μｍとなるように圧延して、正極を完成させる。
【００２６】
〈負極の作製〉
負極活物質としての表面を非晶質化した人造黒鉛（ｄ（００２）値＝０．３３６ｎｍ）９５質量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）５質量部と、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）と、を混合して負極活物質スラリーとする。この負極活物質スラリーを銅製の負極集電体（厚み８μｍ）の両面に塗布し、乾燥してスラリー調整時に必要であった溶剤（ＮＭＰ）を除去する。この後、厚み１３０μｍとなるように圧延して、負極を完成させる。
【００２７】
〈電極体の作製〉
上記正極及び負極を、ポリオレフィン製微多孔膜（厚み１６μｍ）からなるセパレータを介して巻回し、その後プレスすることにより、扁平渦巻電極体を作製する。
【００２８】
〈プレゲル電解質の調整１〉
非水溶媒としての下記化２で示されるメチルトリメチルアセテート（ＭＴＭＡ）と、エチレンカーボネート（ＥＣ）と、を体積比９０：１０（２５℃、１気圧）で混合し、電解質塩としての$LiPF_6$を１．０Ｍ（モル／リットル）となるように溶解して、非水電解液となす。この非水電解液１００質量部に、モノマーとしてのアクリレートモノマーを５．０質量部加え、重合開始剤としてのｔ－ブチルパーオキシピバレートを５０００ｐｐｍ添加し、プレゲル電解質ａとなす。
【００２９】
【化２】



（Ｒ１～Ｒ４は、全てメチル基である。）
【００３０】
〈プレゲル電解質の調整２〉
非水溶媒としての上記化２で示されるメチルトリメチルアセテート（ＭＴＭＡ）と、エチレンカーボネート（ＥＣ）と、プロピレンカーボネート（ＰＣ）と、を体積比５０：３０：２０（２５℃、１気圧）で混合し、電解質塩としての$LiPF_6$を１．０Ｍ（モル／リットル）となるように溶解して、非水電解液となす。この非水電解液１００質量部に、モノマーとしてのポリビニルホルマール（ＰＶＦ）を２．５質量部加え、重合開始剤としてのイソフタルアルデヒドを３０００ｐｐｍ添加し、プレゲル電解質ｂとなす。
【００３１】
〈電池の組み立て〉

市販のアルミラミネート材を用意する。この後、このアルミラミネート材を折り返して底部を形成し、カップ状の電極体収納空間を形成する。その後、上記扁平渦巻電極体を、上記収容空間に挿入する。

上記プレゲル電解質ａ又は上記プレゲル電解質ｂを、上記収容空間に挿入し、この後、外装体内部を減圧してセパレータ内部にプレゲル電解質を含浸させ、外装体の開口部を封止し、６０℃の恒温槽内で３時間保持し、モノマーを重合させて、ポリマー電解質二次電池を作製する。

【００３２】

（実施例１～３９、比較例１～２４）

下記表１～３に示すように、非水溶媒の種類・混合比、モノマーの種類・添加量を変化させたこと以外は、上記実施の形態と同様にして、電池を作製した。

【００３３】

［初期容量の測定］

上記各電池について、定電流０．５Ｉｔ（３８５ｍＡ）で電圧が４．２Ｖとなるまで充電し、その後、定電圧４．２Ｖで合計５時間充電した（２３℃）。この後、定電流０．５Ｉｔ（３８５ｍＡ）で電圧が２．７５Ｖとなるまで放電し、放電容量を測定し、これを初期容量とした（２３℃）。この結果を下記表１～３に示す。

【００３４】

［サイクル特性の測定］

上記各電池について、定電流１．０Ｉｔ（７７０ｍＡ）で電圧が４．２Ｖとなるまで充電し、その後、定電圧４．２Ｖで合計３時間充電し、この後、定電流１．０Ｉｔ（７７０ｍＡ）で電圧が２．７５Ｖとなるまで放電する充放電サイクルを５００回行い、下記式によりサイクル特性を算出した（すべて２３℃条件）。この結果を下記表１～３に示す。

サイクル特性（％）＝５００サイクル目放電容量÷１サイクル目放電容量×１００

【００３５】

［過充電安全性試験］

上記各電池について、定電流０．６Ｉｔ（４６２ｍＡ）で電圧が１２．０Ｖとなるまで充電し、その後、定電圧１２．０Ｖで合計１５時間過充電した（２３℃）。発煙が確認されたものに対してはさらなる試験を行わず、発煙が確認されなかったものに関しては、０．１Ｉｔ（７７ｍＡ）刻みで定電流値を上げて同様の試験を行い、発煙が確認されない最大電流レートを限界電流値として確認した。この結果を下記表１～３に示す。

【００３６】

【表１】

	非水溶媒		ポリマー		初期容量 (mAh)	サイクル特性 (%)	限界電流値 (It)
	種類	体積比	種類	質量%			
実施例 1	EC/MTMA	10/90	PAG2	5.0	783	78	1.6
実施例 2	EC/MTMA	20/80	PAG2	5.0	781	80	2.3
実施例 3	EC/MTMA	20/80	DMAA	2.3	784	76	2.3
実施例 4	EC/MTMA	20/80	PAG2/DMAA	3.0/1.5	784	78	2.4
実施例 5	EC/MTMA	30/70	PAG2	5.0	783	81	2.3
実施例 6	EC/MTMA	40/60	PAG2	5.0	783	82	2.3
実施例 7	EC/PC/MTMA	30/10/60	PAG2	5.0	785	80	2.3
実施例 8	EC/PC/MTMA	30/20/50	PAG2	5.0	784	80	2.5
実施例 9	EC/PC/MTMA	30/20/50	PAG2/DMAA	3.0/1.5	782	79	2.6
実施例 10	EC/PC/MTMA	30/20/50	PAG2/PAG6	4.5/0.5	782	81	2.4
実施例 11	EC/PC/MTMA	30/20/50	PAG1	5.0	786	76	2.4
実施例 12	EC/PC/MTMA	30/20/50	DMAA	2.3	785	79	2.5
実施例 13	EC/PC/MTMA	30/20/50	DEAA	2.3	785	77	2.5
実施例 14	EC/GBL/MTMA	30/20/50	PAG2	5.0	783	75	2.2
実施例 15	EC/DEC/MTMA	30/20/50	PAG2	5.0	781	80	1.9
実施例 16	EC/EMC/MTMA	30/20/50	PAG2	5.0	783	79	2.2
実施例 17	EC/DMC/MTMA	30/20/50	PAG2	5.0	785	76	2.4
実施例 18	EC/PC/MTMA	40/20/40	PAG2	5.0	785	82	2.5
実施例 19	EC/PC/MTMA	40/30/30	PAG2	5.0	783	80	2.5
実施例 20	EC/PC/MTMA	50/30/20	PAG2	5.0	784	76	2.1
実施例 21	EC/PC/MTMA	50/40/10	PAG2	5.0	784	77	1.7
比較例 1	EC/PC	50/50	PAG2	5.0	782	77	1.2
比較例 2	EC/GBL	40/60	PAG2	5.0	782	61	1.1
比較例 3	EC/DEC	30/70	PAG2	5.0	782	80	0.6
比較例 4	EC/EMC	30/70	PAG2	5.0	786	78	0.6
比較例 5	EC/DMC	30/70	PAG2	5.0	785	71	0.7
比較例 6	EC/PC/DEC	30/20/50	PAG2	5.0	786	80	0.6
比較例 7	EC/PC/EMC	30/20/50	PAG2	5.0	784	80	0.6
比較例 8	EC/PC/DMC	30/20/50	PAG2	5.0	783	76	0.7
比較例 9	EC/PC/MP	30/20/50	PAG2	5.0	786	64	0.9
比較例 10	EC/PC/MIBT	30/20/50	PAG2	5.0	784	58	0.8

【００３７】

【表２】

	非水溶媒		ポリマー		初期容量 (mAh)	サイクル特性 (%)	限界電流値 (It)
	種類	体積比	種類	質量%			
実施例 22	EC/PC/MTMA	30/20/50	PAG2/PAG6	2.0/0.5	785	76	1.8
実施例 23	EC/PC/MTMA	30/20/50	PAG2/PAG6	2.0/0.5	786	77	1.9
実施例 24	EC/PC/MTMA	30/20/50	PAG2	3.5	782	80	2.1
実施例 25	EC/PC/MTMA	30/20/50	PAG2	4.5	782	81	2.3
実施例 8	EC/PC/MTMA	30/20/50	PAG2	5.0	784	80	2.5
実施例 26	EC/PC/MTMA	30/20/50	PAG2	6.0	782	82	2.5
実施例 27	EC/PC/MTMA	30/20/50	PAG3	7.0	780	80	2.4
実施例 28	EC/PC/MTMA	30/20/50	PAG4	8.0	773	76	2.8
実施例 29	EC/PC/MTMA	30/20/50	DMAA	1.7	788	75	1.9
実施例 30	EC/PC/MTMA	30/20/50	DMAA	2.0	785	79	2.1
実施例 12	EC/PC/MTMA	30/20/50	DMAA	2.3	785	79	2.5
実施例 31	EC/PC/MTMA	30/20/50	DMAA	3.0	783	81	2.8
実施例 32	EC/PC/MTMA	30/20/50	DMAA	3.5	775	76	2.7
実施例 33	EC/PC/MTMA	30/20/50	DEAA	3.5	773	74	3.0
実施例 34	EC/PC/MTMA	30/20/50	DMAA	4.0	772	74	2.9

【００３８】

【表３】

	非水溶媒		ポリマー		初期容量	サイクル特性	限界電流値
	種類	体積比	種類	質量%	(mAh)	(%)	(It)
実施例 11	EC/PC/MTMA	30/20/50	PAG1	5.0	786	76	2.4
実施例 8	EC/PC/MTMA	30/20/50	PAG2	5.0	784	80	2.5
実施例 35	EC/PC/MTMA	30/20/50	PAG3	5.0	784	80	2.3
実施例 36	EC/PC/MTMA	30/20/50	PAG4	5.0	783	78	2.4
実施例 37	EC/PC/MTMA	30/20/50	PAG5	5.0	785	75	2.2
実施例 12	EC/PC/MTMA	30/20/50	DMAA	2.3	785	79	2.5
実施例 13	EC/PC/MTMA	30/20/50	DEAA	2.3	785	77	2.5
実施例 4	EC/MTMA	20/80	PAG2/DMAA	3.0/1.5	784	78	2.4
比較例 11	EC/PC/MTMA	30/20/50	PES1	4.5	788	76	1.1
比較例 12	EC/PC/MTMA	30/20/50	PES1	5.0	782	77	1.2
比較例 13	EC/PC/MTMA	30/20/50	PES2	5.0	783	76	1.2
比較例 14	EC/PC/MTMA	30/20/50	PES3	4.5	784	78	1.0
比較例 15	EC/PC/MTMA	30/20/50	PES1/PES3	2.5/2.0	787	79	1.1
比較例 16	EC/PC/MTMA	30/20/50	PVF	2.5	784	74	0.9
比較例 17	EC/PC/MTMA	30/20/50	PVF	3.0	783	70	0.8
比較例 18	EC/PC/MTMA	30/20/50	PVF	4.0	775	61	1.0
比較例 19	EC/PC/DEC	30/20/50	PES2	5.0	784	79	0.7
比較例 20	EC/PC/DEC	30/20/50	PES3	4.5	784	80	0.7
比較例 21	EC/PC/DEC	30/20/50	PES1/PES3	2.5/2.0	787	81	0.7
比較例 22	EC/PC/DEC	30/20/50	PVF	2.5	782	77	0.7
比較例 23	EC/PC	50/50	PES3	4.5	781	78	1.1
比較例 24	EC/PC	50/50	PVF	2.5	782	75	1.2
実施例 38	EC/PC/MTMA	30/20/50	PES3/PAG2	2.0/2.5	782	78	2.3
実施例 39	EC/PC/MTMA	30/20/50	PVF/PAG2	2.5/2.0	785	75	2.4

【００３９】

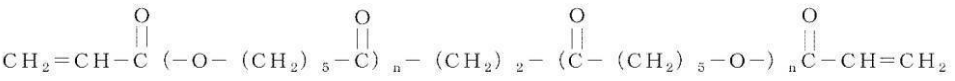
上記表において、ＥＣはエチレンカーボネート、ＰＣはプロピレンカーボネート、ＧＢＬはγ－ブチロラクトン、ＤＥＣはジエチルカーボネート、ＥＭＣはエチルメチルカーボネート、ＤＭＣはジメチルカーボネート、ＭＴＭＡはメチルトリメチルアセテート、ＥＴＭＡはエチルトリメチルアセテート、ＭＰはメチルプロピオネート（１級カルボン酸エステル）、ＭＩＢＴはメチルイソブチレート（２級カルボン酸エステル）を意味する。

【００４０】

また、ＰＡＧ１はジプロピレングリコールジアクリレート、ＰＡＧ２はトリプロピレングリコールジアクリレート、ＰＡＧ３はヘプタプロピレングリコールジアクリレート、ＰＡＧ４はテトラエチレングリコールジアクリレート、ＰＡＧ５はノナエチレングリコールジアクリレート、ＰＡＧ６はプロポキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ＤＭＡＡはＮ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、ＤＥＡＡは、Ｎ，Ｎ－ジエチルアクリルアミド、ＰＶＦはポリビニルホルマール、ＰＥＳ１は下記化３で示される化合物、ＰＥＳ２は下記化４で示される化合物、ＰＥＳ３は下記化５で示される化合物（ＰＥＳ１～３いずれも、ポリエステル系のモノマー）を意味する。

【００４１】

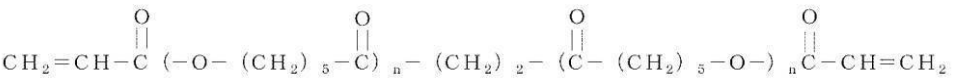
【化３】



（ｎ＝２）

【００４２】

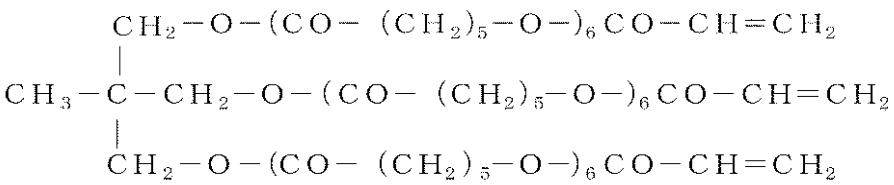
【化４】



（ｎ＝４）

【００４３】

【化５】



【００４４】

上記表１～３から、非水溶媒にメチルトリメチルアセテート（ＭＴＭＡ）を含み、モノマーとしてトリプロピレングリコールジアクリレート（ＰＡＧ２）を用いた実施例１、２、５～８は、限界電流値が１．６～２．５Ｉｔと、非水溶媒にメチルトリメチルアセテートを含まない比較例１～１０の０．６～１．２Ｉｔ、モノマーにアルキレングリコールジアクリレートを含まない比較例１１～２４の０．７～１．２Ｉｔよりも優れていることがわかる。

【００４５】

また、非水溶媒にメチルトリメチルアセテート（ＭＴＭＡ）を含み、モノマーとしてＮ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド（ＤＭＡＡ）又はＮ，Ｎ－ジエチルアクリルアミド（ＤＥＡＡ）を用いた実施例３、１２、１３は、限界電流値が２．３～２．５Ｉｔと、非水溶媒にメチルトリメチルアセテートを含まない比較例１～１０の０．６～１．２Ｉｔ、モノマーにＮ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミドを含まない比較例１１～２４の０．７～１．２Ｉｔよりも優れていることがわかる。

【００４６】

この理由は定かではないが、次のように推察される。非水溶媒に含まれるメチルトリメチルアセテート（３級カルボン酸エステル）と、ポリマーの原材料であるアルキレングリコールアクリレート又はＮ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミドとが、協働的に作用して、ハイレートで過充電を行った場合において発煙・発火を抑制するので、電池が万が一過充電となった場合の安全性が向上する。この要件のうちいずれか一方でも欠けていると、過充電時の安全性が向上しない。

【００４７】

また、非水溶媒にメチルトリメチルアセテート（ＭＴＭＡ）を含み、アルキレングリコールジアクリレート及び／又はＮ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミドを用いた実施例１～３、５、６、１２、１３は、サイクル特性が７６～８２％と、非水溶媒にメチルトリメチルアセテートを含まない比較例１～１０の６１～８０％、モノマーにＮ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミドを含まない比較例１１～２４の６１～８１％とほぼ同等であることがわかる。このことから、アルキレングリコールジアクリレート及び／又はＮ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミドを重合してなるポリマーは、電池性能に悪影響を及ぼさないことがわかる。

【００４８】

また、モノマーとしてアルキレングリコールジアクリレートとＮ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミドを共存させた場合においても、アルキレングリコールジアクリレート、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミドを単独で用いたものと同等の結果が得られていることがわかる（実施例４、９参照）。

【００４９】

また、モノマーとしてアルキレングリコールジアクリレートを複数種混合して用いた場合においても、アルキレングリコールジアクリレート、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミドを単独で用いたものと同等の結果が得られていることがわかる（実施例１０、２２、２３参照）。

【００５０】

また、実施例１～２１から、メチルトリメチルアセテートの含有量が１０～９０体積％の範囲で優れた効果が得られ、特に２０～８０体積％の場合により優れた効果が得られることがわかる。

【００５１】

このことは、次のように考えられる。メチルトリメチルアセテートの含有量が過少であると、アルキレングリコールジアクリレートと３級カルボン酸エステルとの協働作用が十分に得られず、他方、過大であると、アルキレングリコールジアクリレートを含ませていてもメチルトリメチルアセテートが電極と反応して分解し、過充電時の安全性を低下させる。

【００５２】

また、実施例８、２２～２８から、アルキレングリコールジアクリレートの含有量が２．５～８．０質量％の範囲で優れた効果が得られ、特に３．５～７．０質量％の場合により優れた効果が得られることがわかる。

【００５３】

また、実施例１２、２９～３４から、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミドの含有量が１．７～４．０質量％の範囲で優れた効果が得られ、特に２．３～３．５質量％の場合により優れた効果が得られることがわかる。

【００５４】

これらのことから、モノマーにアルキレングリコールジアクリレートを含ませる場合には、アルキレングリコールジアクリレートの含有量を好ましくは２．５～８．０質量％とし、より好ましくは３．５～７．０質量％とする。また、モノマーにＮ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミドを含ませる場合には、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミドの含有量を好ましくは１．７～４．０質量％とし、より好ましくは２．３～３．５質量％とする。

【００５５】

また、実施例８、１１、３５～３７から、アルキレングリコールジアクリレート構造を有していれば、アルキレングリコール構造の繰り返し数やアルキレンの構造（ポリエチレン、ポリプロピレン）にかかわらず優れた効果が得られることがわかる。

【００５６】

また、実施例３８、３９から、アルキレングリコールジアクリレートにポリエステル構造を有するモノマーやポリビニルホルマールを共存させても、良好な結果が得られることがわかる。また、この場合には、アルキレングリコールジアクリレートの含有量は、２．０質量％で十分な効果が得られることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【００５８】

以上に説明したように、本発明によれば、過充電時の安全性に優れた非水電解質二次電池を実現することができる。よって、産業上の利用可能性は大きい。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第０２／０１５３１９（WO，Ａ１）
特開平０７－０３７６１３（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－０３２６３５（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－２０７６１７（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－０６３３８５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　１０／０５６５
Ｈ０１Ｍ　１０／０５６７
Ｈ０１Ｍ　１０／０５６９