

(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2006-351316

(P2006-351316A)

(43) 公開日 平成18年12月28日(2006.12.28)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40 ZHVA	5HO21
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 P	5HO29
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 4/02 C	5HO50
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 4/02 D	
	HO 1 M 4/58	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2005-174796 (P2005-174796)	(71) 出願人	000004260 株式会社デンソー 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(22) 出願日	平成17年6月15日 (2005.6.15)	(71) 出願人	000000387 株式会社A D E K A 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
		(74) 代理人	100076532 弁理士 羽鳥 修
		(72) 発明者	深谷 淳 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会 社デンソー内
		(72) 発明者	山田 学 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会 社デンソー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電池性能を低下させることなく難燃性等の安全性を向上させた非水電解液二次電池を提供すること。

【解決手段】 正極、負極、セパレータ及び非水電解液を用いた非水電解液二次電池において、上記正極、上記負極又は上記セパレータに、アミド化合物又はイミド化合物を含有させてなり、該アミド化合物又は該イミド化合物は、無水マレイン酸及び - オレフィンと共重合した構造を有する高分子量体若しくは無水マレイン酸をポリオレフィンにグラフト重合した構造を有する高分子量体に、下記一般式(I)で表されるヒドロキシフェニル基を有するアミン化合物を反応させて得られるアミド化合物又はイミド化合物の構造を有することを特徴とする非水電解液二次電池。

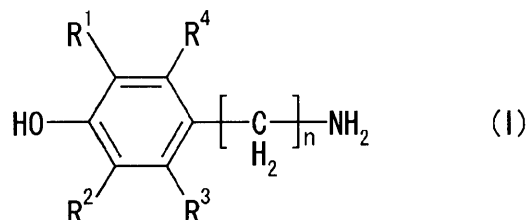
【化 1】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極、負極、セパレータ及び非水電解液を用いた非水電解液二次電池において、上記正極、上記負極又は上記セパレータに、アミド化合物又はイミド化合物を含有させてなり、該アミド化合物又は該イミド化合物は、無水マレイン酸及び α -オレフィンを共重合した構造を有する高分子量体若しくは無水マレイン酸をポリオレフィンにグラフト重合した構造を有する高分子量体に、下記一般式 (I) で表されるヒドロキシフェニル基を有するアミン化合物を反応させて得られるアミド化合物又はイミド化合物の構造を有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【化 1】



(式中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、炭素原子数 1～18 のアルキル基、チオエーテルで中断された炭素原子数 2～20 のアルキル基、炭素原子数 3～8 のシクロアルキル基又は炭素原子数 7～18 のアリールアルキル基を表し、 R^3 及び R^4 は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、 n は 1～8 の整数を表す。)

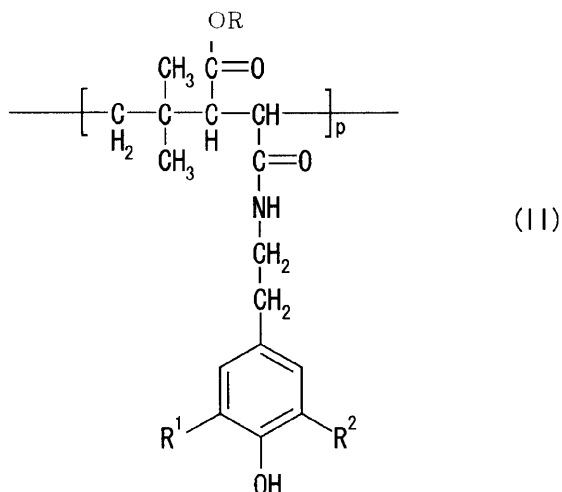
10

20

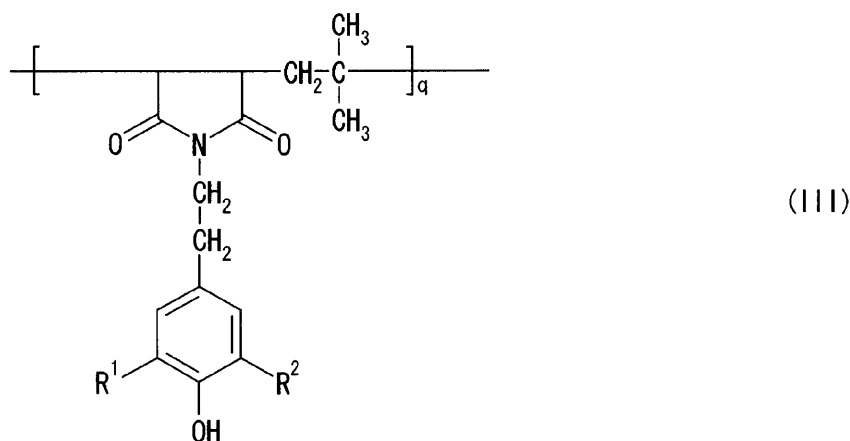
【請求項 2】

上記アミド化合物又は上記イミド化合物が、下記一般式 (II) 又は (III) で表される構成単位を有し、平均分子量 1000～1000000 の共重合体である請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【化 2】



10



20

(式中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、炭素原子数 1～18 のアルキル基、チオエーテルで中断された炭素原子数 2～20 のアルキル基、炭素原子数 3～8 のシクロアルキル基又は炭素原子数 7～18 のアリーールアルキル基を示し、 R は、水素原子又はアルカリ金属原子を表し、 p 及び q は 2～1000 の数を表す。)

30

【請求項 3】

上記平均分子量が、1000～500000である請求項 2 記載の非水電解液二次電池

【請求項 4】

上記正極に、上記アミド化合物又は上記イミド化合物を含有させてなる請求項 1～3 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 5】

上記正極が、リチウム含有の遷移金属化合物を活物質とするものである請求項 1～4 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

40

【請求項 6】

上記非水電解液において使用される有機溶媒が、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、スルホラン類及びジオキソラン類からなる非水溶媒の群から選ばれた一種以上を含む請求項 1～5 のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【請求項 7】

上記有機溶媒が、環状カーボネート化合物及び鎖状カーボネート化合物をそれぞれ少なくとも 1 種以上含有している請求項 6 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 8】

50

上記環状カーボネート化合物が、エチレンカーボネート及び1,2-ブチレンカーボネートからなる群から選択される1種以上であり、かつ、上記鎖状カーボネート化合物が、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートからなる群から選択される1種以上である請求項7記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ヒドロキシフェニル基含有アミン化合物と無水マレイン酸共重合体との反応物を、正極、負極又はセパレータに用いたことを特徴とする非水電解液二次電池に関するものであり、さらに詳しくは、特にN-(2-(4-ヒドロキシフェニル)エチル)マレイミドを単量体として得られる構造のヒドロキシフェニル基を有する共重合体を、正極、負極又はセパレータに添加することにより、過充電や短絡等による発熱、発火を抑制した非水電解液二次電池に関するものである。本発明の非水電解液二次電池は、携帯用パソコン、ハンディビデオカメラ等の携帯電子機器、電池自動車、ハイブリッド車等の電源として有用なものである。

10

【背景技術】

【0002】

近年の携帯用パソコン、ハンディビデオカメラ等の携帯電子機器の普及に伴い、高電圧、高エネルギー密度を有する非水電解液二次電池が電源として広く用いられるようになった。また、環境問題から、電池自動車や、電力を動力の一部に利用したハイブリッド車の

20

【0003】

しかし、非水電解液二次電池は、高電圧や高エネルギー密度であるために、過充電や短絡等により発熱・発火する問題があり、安全性の向上が望まれている。

【0004】

非水電解液二次電池の安全性向上のために種々の添加剤を用いることが提案されている。例えば、特許文献1及び2には、特定の構造を有するヒンダードアミン化合物を用いることが提案されており、特許文献3には、特定の構造を有するフェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤又はスルフィド系酸化防止剤を用いることが提案されている。しかし、これらの添加剤は、有機物の安定剤として公知の化合物から選択されたものであり、安定化効果は示すものの、非水電解液に溶出する等して電池性能を低下させるため、

30

【0005】

また、特許文献4には、ヒンダードアミン構造を(メタ)アクリル酸エステルに組み込んだポリマー型のヒンダードアミン化合物を、正極、負極又はセパレータに添加することが提案されている。しかし、このポリマー型のヒンダードアミン化合物は、安全性の向上には効果があるものの、非水電解液との親和性が高く、電気特性が低下するため実用的ではなかった。

【0006】

【特許文献1】特開平10-154531号公報(特に特許請求の範囲)

40

【特許文献2】特開2001-210365号公報(特に特許請求の範囲)

【特許文献3】特開平10-247517号公報(特に特許請求の範囲)

【特許文献4】特開2001-210314号公報(特に特許請求の範囲)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本発明の目的は、電池性能を低下させることなく難燃性等の安全性を向上させた非水電解液二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

50

本発明者らは、検討の結果、非水電解液二次電池を製造するに際して、特定の構造を有するヒドロキシフェニル基含有共重合体を添加した電極材料を用いることにより、安全性に優れた非水電解液二次電池が得られることを知見した。

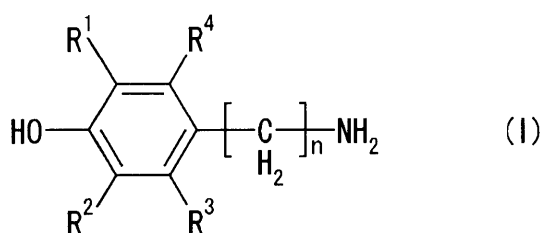
【0009】

即ち、本発明（請求項1記載の発明）は、正極、負極、セパレータ及び非水電解液を用いた非水電解液二次電池において、上記正極、上記負極又は上記セパレータに、アミド化合物又はイミド化合物を含有させてなり、該アミド化合物又は該イミド化合物は、無水マレイン酸及び - オレフィンを共重合した構造を有する高分子量体若しくは無水マレイン酸をポリオレフィンにグラフト重合した構造を有する高分子量体に、下記一般式（I）で表されるヒドロキシフェニル基を有するアミン化合物を反応させて得られるアミド化合物又はイミド化合物の構造を有することを特徴とする非水電解液二次電池を提供するものである。

10

【0010】

【化1】



20

（式中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基、チオエーテルで中断された炭素原子数2～20のアルキル基、炭素原子数3～8のシクロアルキル基又は炭素原子数7～18のアリールアルキル基を表し、 R^3 及び R^4 は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、 n は1～8の整数を表す。）

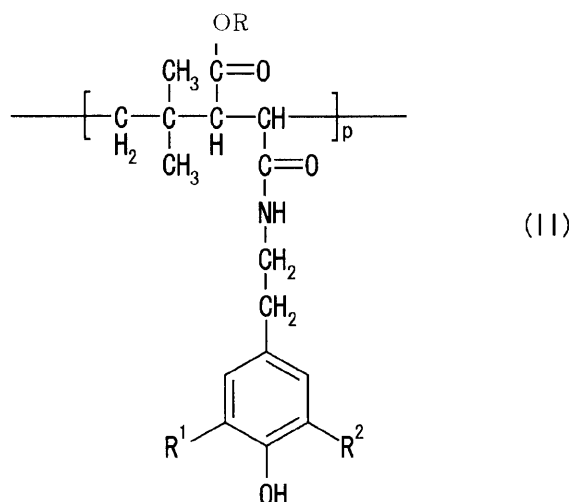
【0011】

また、本発明（請求項2記載の発明）は、上記アミド化合物又は上記イミド化合物が、下記一般式（II）又は（III）で表される構成単位を有し、平均分子量1000～1000000の共重合体である請求項1記載の非水電解液二次電池を提供するものである。

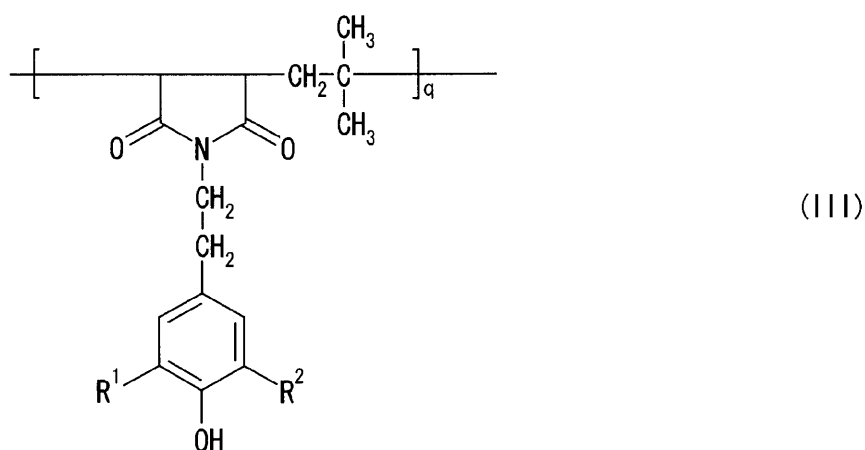
30

【0012】

【化 2】



10



20

(式中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基、チオエーテルで中断された炭素原子数2～20のアルキル基、炭素原子数3～8のシクロアルキル基又は炭素原子数7～18のアリールアルキル基を示し、Rは、水素原子又はアルカリ金属原子を表し、p及びqは2～1000の数を表す。)

30

【0013】

また、本発明（請求項3記載の発明）は、上記平均分子量が、1000～500000である請求項2記載の非水電解液二次電池を提供するものである。

【0014】

また、本発明（請求項4記載の発明）は、上記正極に、上記アミド化合物又は上記イミド化合物を含有させてなる請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液二次電池を提供するものである。

40

【0015】

また、本発明（請求項5記載の発明）は、上記正極が、リチウム含有の遷移金属化合物を活物質とするものである請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液二次電池を提供するものである。

【0016】

また、本発明（請求項6記載の発明）は、上記非水電解液において使用される有機溶媒が、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、スルホラン類及びジオキソラン類からなる非水溶媒の群から選ばれた一種以上を含む請求項1～5のいずれかに記載の非水電解液二次電池を提供するものである。

【0017】

50

また、本発明（請求項 7 記載の発明）は、上記有機溶媒が、環状カーボネート化合物及び鎖状カーボネート化合物をそれぞれ少なくとも 1 種以上含有している請求項 6 記載の非水電解液二次電池を提供するものである。

【0018】

また、本発明（請求項 8 記載の発明）は、上記環状カーボネート化合物が、エチレンカーボネート及び 1, 2 - ブチレンカーボネートからなる群から選択される 1 種以上であり、かつ、上記鎖状カーボネート化合物が、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートからなる群から選択される 1 種以上である請求項 7 記載の非水電解液二次電池を提供するものである。

【発明の効果】

10

【0019】

本発明によれば、正極、負極又はセパレータに、特定の構造を有するアミド化合物又はイミド化合物を含有させることにより、良好な電池性能を有し、しかも高度の安全性を有する非水電解液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】

【0020】

以下、上記要旨をもってなる本発明の非水電解液二次電池について、その好ましい実施形態に基づいて詳述する。

【0021】

上記一般式 (I) において、 R^1 及び R^2 で表される炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、 n -オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、ドデシル（ラウリル）、トリデシル、テトラデシル（ミリスチル）、ペンタデシル、ヘキサデシル（パルミチル）、ペプタデシル、オクタデシル（ステアリル）等が挙げられる。

20

【0022】

上記一般式 (I) において、 R^1 及び R^2 で表されるチオエーテルで中断された炭素原子数 2 ~ 20 のアルキル基としては、オクチルチオメチル、ドデシルチオメチル等が挙げられる。

30

【0023】

上記一般式 (I) において、 R^1 及び R^2 で表される炭素原子数 3 ~ 8 のシクロアルキル基としては、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル等が挙げられる。

【0024】

上記一般式 (I) において、 R^1 及び R^2 で表される炭素原子数 7 ~ 18 のアリールアルキル基としては、フェニルメチル、1-フェニルエチル、2-フェニルエチル、1-フェニル-1-メチルエチル等が挙げられる。

【0025】

R^1 及び R^2 は、これらの基の中でも、炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基、チオエーテルで中断された炭素原子数 4 ~ 10 のアルキル基、炭素原子数 5 ~ 8 のシクロアルキル基、炭素原子数 7 ~ 9 のアリールアルキル基であることが好ましい。

40

【0026】

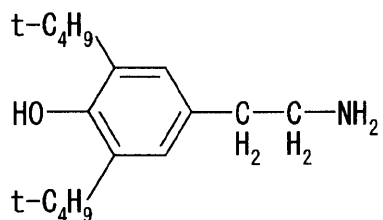
R で表されるアルカリ金属原子としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。

【0027】

上記一般式 (I) で表されるアミン化合物としては、より具体的には、以下の化合物 No. 1 ~ 11 等が挙げられる。

【0028】

【化3】

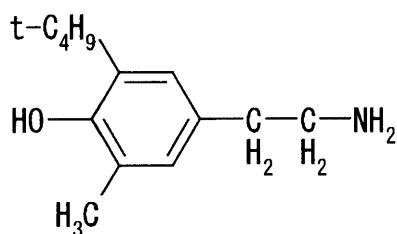


化合物No. 1

【0029】

10

【化4】

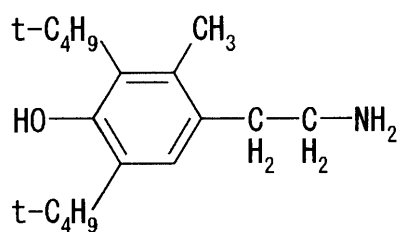


化合物No. 2

【0030】

20

【化5】

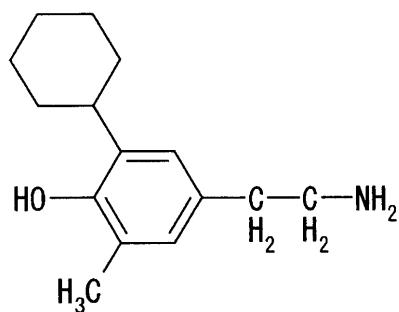


化合物No. 3

【0031】

30

【化6】

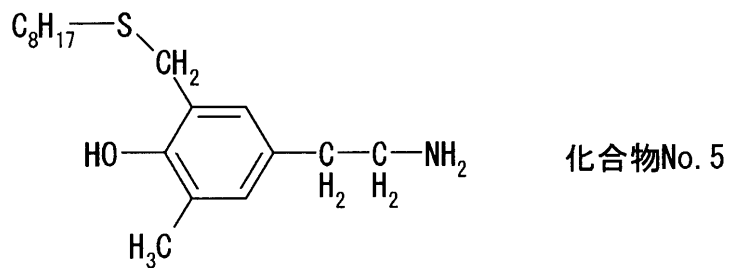


化合物No. 4

40

【0032】

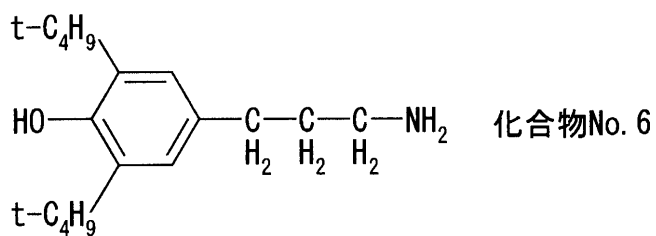
【化7】



【0033】

10

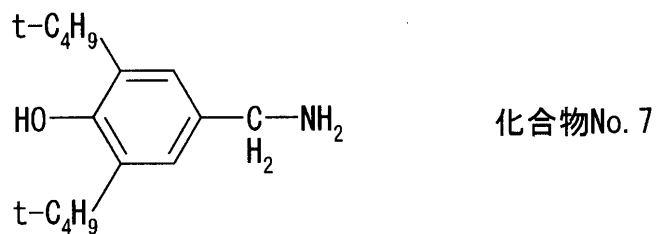
【化8】



【0034】

20

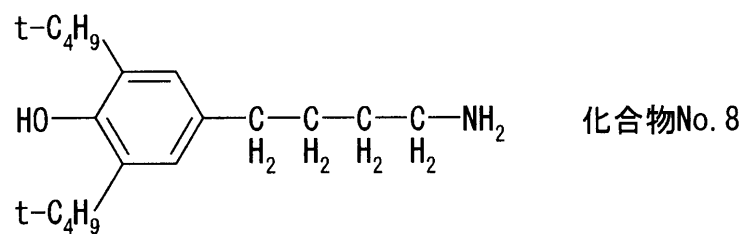
【化9】



【0035】

30

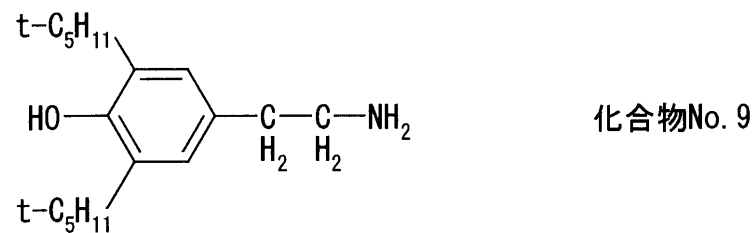
【化10】



【0036】

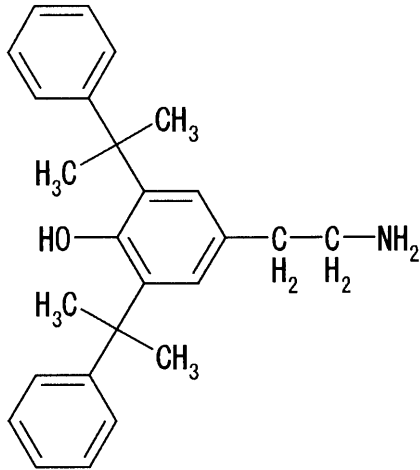
40

【化11】



【0037】

【化12】

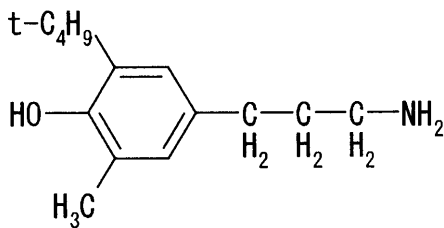


化合物No. 10

10

【0038】

【化13】



化合物No. 11

20

【0039】

本発明で用いられる前記アミド化合物又は前記イミド化合物としては、無水マレイン酸及び α -オレフィンを共重合した構造を有する高分子量体若しくは無水マレイン酸をポリオレフィンにグラフト重合した構造を有する高分子量体を、上記一般式(Ⅰ)で表されるアミン化合物と反応させてアミド化又はイミド化した共重合体を用いることができる。

30

無水マレイン酸及び α -オレフィンを共重合した構造を有する上記高分子量体、並びに無水マレイン酸をポリオレフィンにグラフト重合した構造を有する上記高分子量体としては、エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、メチルペンテン、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル(例えば(メタ)アクリル酸メチル)等の α -オレフィン、及び無水マレイン酸を、共重合又はグラフト重合したものをを用いることができ、各構成単位はブロック結合でもランダム結合でもブロック/ランダム結合でもよい。上記の共重合又はグラフト重合は、水中、有機溶媒中又は無溶媒で、従来周知の重合触媒を用いて容易に行うことができる。

また、これらの高分子量体に対する上記一般式(Ⅰ)で表されるアミン化合物によるアミド化又はイミド化は、常法に従って行うことができる。

40

【0040】

また、前記アミド化合物又は前記イミド化合物において、上記一般式(Ⅰ)で表されるアミン化合物によるアミド化又はイミド化に与らなかった無水マレイン酸構造は、開環されてマレイン酸構造になっていてもよく、該マレイン酸構造のカルボキシル基は、その一部又は全部がアルカリ金属塩とされてアニオン化されていてもよい。

また、前記アミド化合物において、上記一般式(Ⅰ)で表されるアミン化合物によるアミド化に与らなかった無水マレイン酸構造由来のカルボキシル基は、その一部又は全部がアルカリ金属塩とされてアニオン化されていてもよい。

【0041】

本発明で用いられる前記アミド化合物又は前記イミド化合物としては、上記一般式(Ⅰ)

50

)又は(III)で表される構成単位を有する共重合体が好ましい。上記一般式(II)又は(III)で表される構成単位を有する共重合体は、上記 - オレフィンとしてイソブチレンを用い、且つ、上記一般式(I)で表されるアミン化合物として、 R_3 及び R_4 が水素原子であり、 n が2であるアミン化合物を用いたアミド化合物又はイミド化合物である。

【0042】

上記一般式(II)に示される構成単位を有する共重合体は、無水マレイン酸 - ポリイソブチレン共重合体を、無水炭酸ナトリウム等と反応させてナトリウム塩等とした後、上記一般式(I)で表されるアミン化合物と反応させてアミド化することにより得ることができ、あるいは、無水マレイン酸 - ポリイソブチレン共重合体を、炭酸ナトリウム等と共に上記一般式(I)で表されるアミン化合物と反応させてアミド化することにより得ることもでき、さらに、アミド化に与らなかった無水マレイン酸構造由来のカルボキシル基の一部又は全部をアルカリ金属塩にしてアニオン化してもよい。

10

また、上記一般式(III)に示される構成単位を有する共重合体は、無水マレイン酸 - ポリイソブチレン共重合体を、上記一般式(I)で表されるアミン化合物と反応させ、イミド化することにより得ることができる。

【0043】

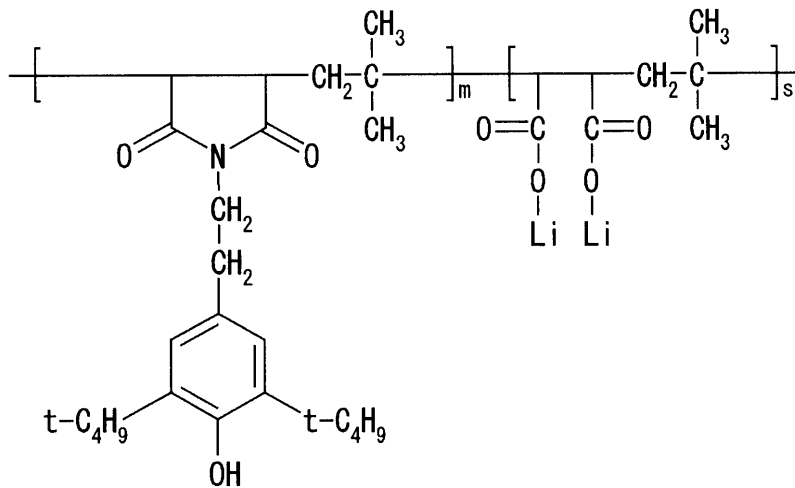
本発明で使用される一般式(II)又は(III)の構成単位を有する共重合体の具体例としては、下記化合物No. 12~20が挙げられる。尚、下記化合物において m 、 n 及び s はそれぞれ1~1000の数を表す。

【0044】

20

【化14】

化合物No. 12

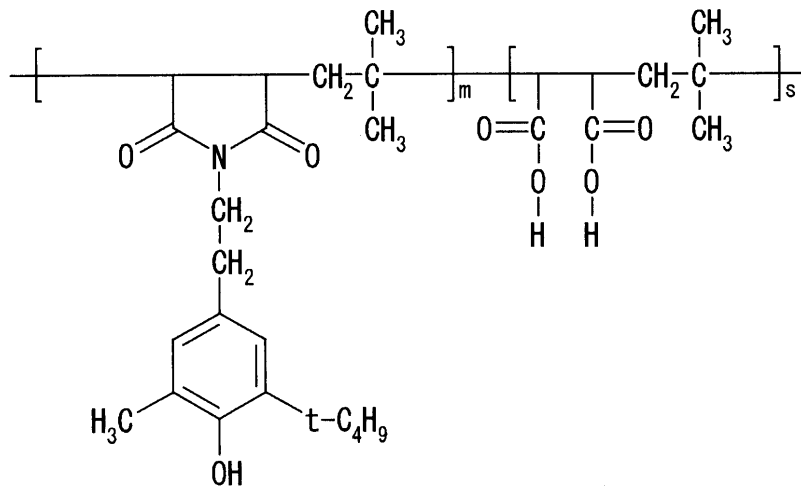


30

【0045】

【化 1 5】

化合物 No. 13

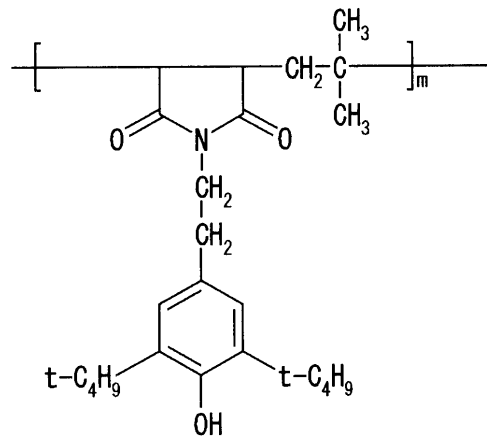


10

【 0 0 4 6】

【化 1 6】

化合物 No. 14



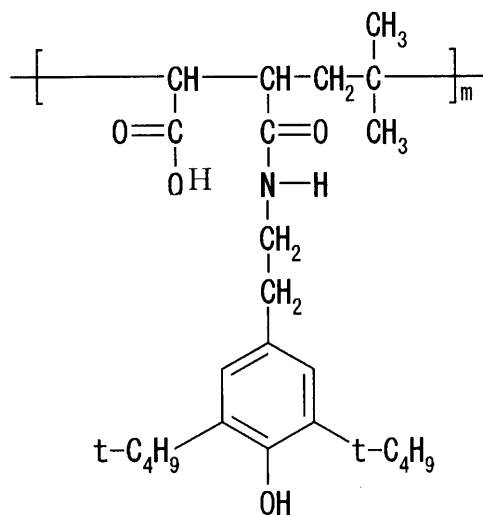
20

30

【 0 0 4 7】

【化 1 7】

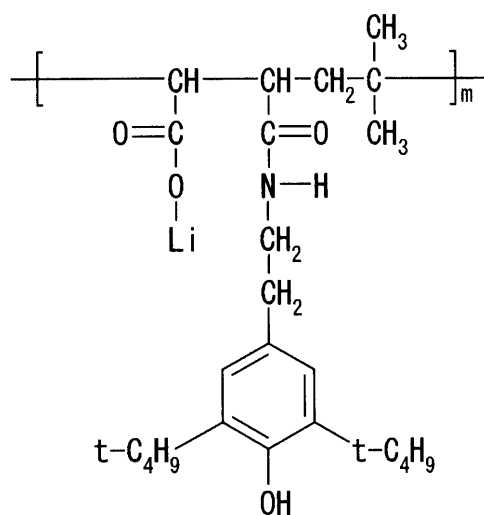
化合物No. 15



10

化合物No. 16 (化合物No. 15のLi塩)

20

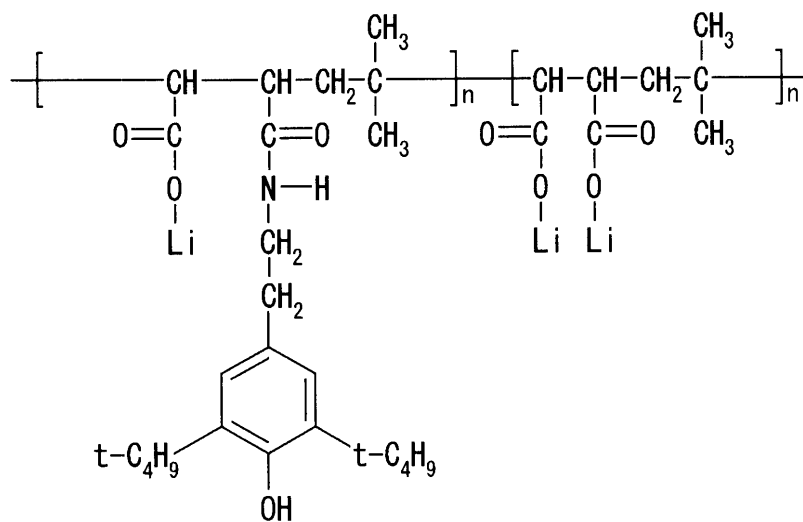


30

【 0 0 4 8 】

【化 1 8】

化合物 No. 17

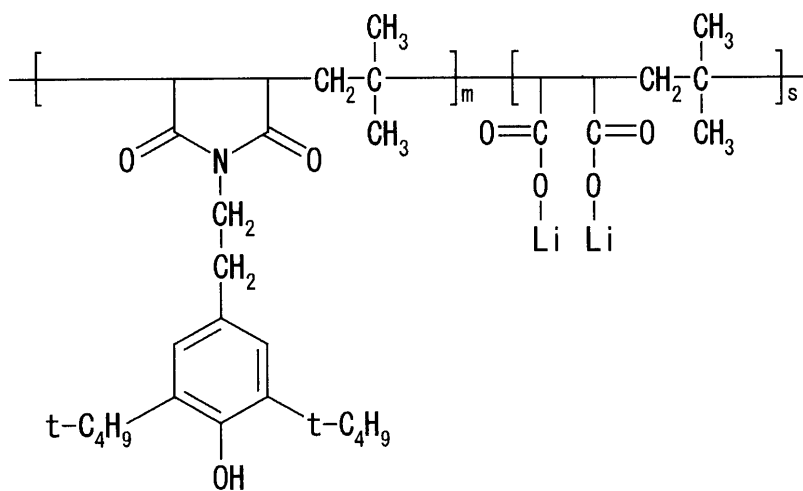


10

【0049】

【化 1 9】

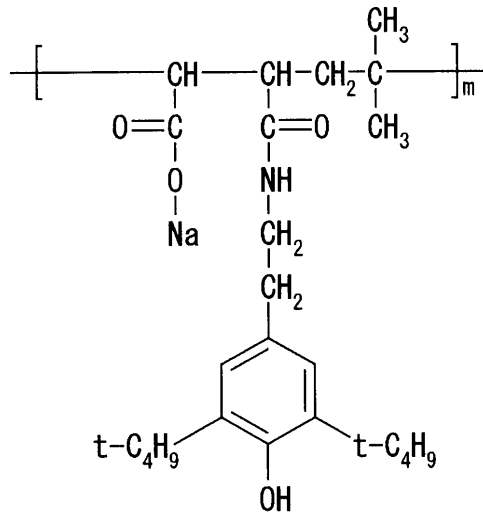
化合物 No. 18



30

【0050】

【化 2 0】



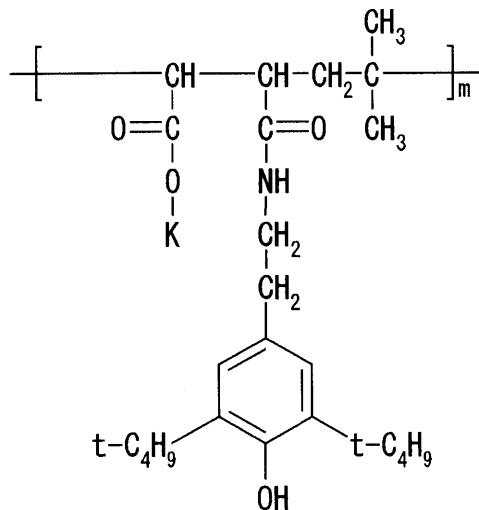
10

【 0 0 5 1】

【化 2 1】

化合物 No. 20

20



30

【 0 0 5 2】

本発明に用いられる前記アミド化合物又はイミド化合物において、各構成単位はブロック結合であってもランダム結合であってもブロック/ランダム結合であってもよい。

【 0 0 5 3】

また、前記アミド化合物及び前記イミド化合物は、非水電解液への溶解性をより低いものとするために、多価エポキシ化合物、多価イソシアネート化合物及び多価アミン化合物等の架橋剤による架橋構造を有することが好ましい。該架橋剤は、無水マレイン酸構造と直接反応させてもよく、また、無水マレイン酸をマレイン酸にしてから反応させてもよい。該架橋剤の使用量は、アミド化合物又はイミド化合物 100 重量部に対して 0.01 ~ 5 重量部が好ましい。

40

【 0 0 5 4】

上記多価エポキシ化合物としては、芳香族エポキシ化合物、脂環族エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物等が挙げられる。

上記芳香族エポキシ化合物としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノール A、ビスフェノール F、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ノボラック、テ

50

トラブロモビスフェノール A、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパン等の多価フェノールのグリシジルエーテル化合物が挙げられる。上記脂環族エポキシ化合物としては、少なくとも1個以上の脂環族環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル又はシクロヘキセンやシクロペンテン環含有化合物を酸化剤でエポキシ化することによって得られるシクロヘキセンオキサイドやシクロペンテンオキサイド含有化合物が挙げられる。その具体例としては、水素添加ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、2, 2 - ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキシル)プロパン、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、3, 4 - エポキシ - 1 - メチルシクロヘキシル - 3, 4 - エポキシ - 1 - メチルヘキサンカルボキシレート、6 - メチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 6 - メチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4 - エポキシ - 3 - メチルシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシ - 3 - メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4 - エポキシ - 5 - メチルシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシ - 5 - メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、メチレンビス(3, 4 - エポキシシクロヘキサン)、2, 2 - ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキシル)プロパン、ジシクロペンタジエンジエポキシサイド、エチレンビス(3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ - 2 - エチルヘキシル等が挙げられる。上記脂肪族エポキシ化合物としては、脂肪族多価アルコール又はそのアルキレンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖多塩基酸のポリグリシジルエステル、グリシジリアクリレート又はグリシジルメタクリレートのビニル重合により合成したホモポリマー、グリシジリアクリレート又はグリシジルメタクリレートとその他のビニルモノマーとのビニル重合により合成したコポリマー等が挙げられる。代表的な化合物としては、1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6 - ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ソルビトールのテトラグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル等の多価アルコールのグリシジルエーテル、またプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種又は2種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール等のポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステルが挙げられる。さらに、脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノール、また、これらにアルキレンオキサイドを付加することによって得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシ化ポリブタジエン等が挙げられる。

【0055】

上記多価イソシアネートとしては、脂肪族、脂環式および芳香族ポリイソシアネートが挙げられ、具体的には2, 4 - トリレンジイソシアネート、2, 6 - トリレンジイソシアネート、4, 4 - ジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートエステル、1, 4 - シクロヘキシレンジイソシアネート、4, 4 - ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3, 3' - ジメトキシ - 4, 4' - ビフェニレンジイソシアネート、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。

【0056】

上記多価アミン化合物としては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、フェニレンジアミン、イソホロンジアミン等が挙げられる。

【0057】

本発明に用いられる前記アミド化合物及び前記イミド化合物の分子量は、平均分子量で、1000以上、特に5000以上が好ましく、10000以下、特に5000以下が好ましい。平均分子量が1000未満では保留性に劣るという問題が生じる場合がある。また、平均分子量が10000超では粘度が高すぎて作業性に問題が生じるおそれがある。なお、上記平均分子量は数平均分子量であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで標準ポリスチレン換算した分子量を示す。

【0058】

本発明の非水電解液二次電池において、前記アミド化合物又は前記イミド化合物は、正極、負極又はセパレータの作製時に、後述する正極、負極又はセパレータの構成成分（活物質、結着剤等）と共に用いて、正極、負極又はセパレータに含有させる。本発明の非水電解液二次電池は、正極、負極又はセパレータに、前記アミド化合物又は前記イミド化合物を含有させること以外は、従来の非水電解液二次電池に準じて作製することができる。

正極、負極又はセパレータにおける前記アミド化合物又は前記イミド化合物の含有量は、前記アミド化合物又は前記イミド化合物以外の上記構成成分の合計量を基準として、0.1重量%～30重量%が好ましく、さらに好ましくは1重量%～20重量%である。アミド化合物又はイミド化合物の含有量が0.1重量%より少ない場合は難燃化効果が充分でない場合があり、30重量%を超えると、電池の充放電特性が不十分となる場合がある。

【0059】

本発明の非水電解液二次電池に用いられる電極材料としては、正極及び負極がある。

上記正極としては、正極活物質と結着剤と導電材とをスラリー化したものを集電体に塗布し、乾燥してシート状にしたものが使用される。前記アミド化合物又は前記イミド化合物を正極に含有させる場合は、スラリーに配合すればよい。

上記正極活物質としては、リチウムを含有する遷移金属化合物、特に複合酸化物が好ましく、具体的には、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 LiV_2O_3 等が使用可能である。

正極活物質の結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、EPDM、SBR、NBR、フッ素ゴム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0060】

上記正極の導電材としては、黒鉛の微粒子、アセチレンブラック等のカーボンブラック、ニードルコークス等の無定形炭素の微粒子等を使用することができるが、これらに限定されるものではない。

スラリー化に用いられる溶媒としては、通常は上記結着剤を溶解する有機溶剤が使用され、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N-N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、水に分散剤、増粘剤等を加えてPTFE等で上記正極活物質をスラリー化する場合もある。

上記正極の集電体には、通常、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用される。

【0061】

上記負極としては、通常、負極活物質と結着剤とを溶媒でスラリー化したものを集電体に塗布し、乾燥してシート状にしたものが使用される。前記アミド化合物又は前記イミド化合物を負極に含有させる場合は、スラリーに配合すればよい。

上記負極活物質としては、リチウム又はリチウム合金を用いることもできるが、より安全性の高いリチウムイオンを吸蔵、放出できる炭素材料が好ましい。該炭素材料としては、特に限定されるものではないが、黒鉛、石油系コークス、石炭系コークス、石油系ピッチの炭化物、石炭系ピッチの炭化物、フェノール樹脂・結晶セルロース等の樹脂の炭化物等及びこれらの樹脂を一部炭化した炭素材、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維、PAN系炭素繊維等が挙げられる。

10

20

30

40

50

上記結着剤としては、上記正極に用いられる結着剤として例示したものが挙げられる。

スラリー化に用いられる上記溶媒としては、通常は上記結着剤を溶解する有機溶剤が使用され、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフラン等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、水に分散剤、増粘剤等を加えてSBR等のラテックスで活物質をスラリー化する場合もある。

上記負極の集電体には、通常、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等が使用される。

【0062】

本発明の非水電解液二次電池に用いられる上記セパレータとしては、非水電解液二次電池に通常用いられる高分子化合物からなる微多孔フィルムを使用することができる。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド等のポリエーテル類、カルボキシメチルセルロースやヒドロキシプロピルセルロース等の種々のセルロース類、ポリ(メタ)アクリル酸及びその種々のエステル類等を主体とする高分子化合物やその誘導体、これらの共重合体や混合物からなるフィルム等が挙げられる。また、これらのフィルムは、単独で用いてもよいし、複数のフィルムを重ね合わせて複層フィルムとして用いてもよい。

前記アミド化合物又は前記イミド化合物をセパレータに含有させる場合は、これらのフィルムの作製時に、上記高分子化合物に前記アミド化合物又は前記イミド化合物を添加し、フィルムを作製すればよい。

さらにこれらのフィルムには種々の添加剤を用いてもよく、その種類や含有量は特に制限されない。これらの微多孔フィルムの中で、本発明の非水電解液二次電池には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン及びポリスルホンからなる群から選択される1種以上からなるフィルムが好ましく用いられる。

【0063】

上記セパレータとして用いられるこれらのフィルムは、非水電解液がしみ込んでイオンが透過し易いように、微多孔化がなされている。この微多孔化の方法としては、上記高分子化合物と溶剤との溶液をマイクロ相分離させながら製膜し、該溶剤を抽出除去して多孔化する「相分離法」、溶融した上記高分子化合物を高ドラフトで押し出し製膜した後に熱処理し、結晶を一方向に配列させ、さらに延伸によって該結晶間に間隙を形成して多孔化をはかる「延伸法」等が挙げられ、用いられる高分子化合物によって適宜選択される。特に、本発明に好ましく用いられるポリエチレンやポリフッ化ビニリデンに対しては、相分離法が好ましく用いられる。

【0064】

本発明の非水電解液二次電池において、上記非水電解液には有機溶媒が用いられる。

高誘電率溶媒としては、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、ビニ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 -バレロラクトン等の環状エステル、テトラメチルスルホラン、ジメチルスルフォキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドやこれらの誘導体等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0065】

低粘度溶媒としては、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート、ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジエトキシエタン等の鎖状エーテル、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン等の環状エーテル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等の鎖状エステル、アセトニトリル、プロピオニトリル、ニトロメタンやこれらの誘導体を用いられるが、特に限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【0066】

本発明の非水電解液二次電池においては、上記非水電解液が、上記の有機溶媒の中でも、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、スルホラン類及びジオキソラン類からなる非水溶媒の群から選ばれた一種以上を含有することが好ましく、これらの好ましい有機溶媒の量は、使用する全有機溶媒中50～100重量%であることが好ましい。上記非水電解液は、特に、上記環状カーボネートの少なくとも1種及び上記鎖状カーボネートの少なくとも1種を含有することが好ましい。上記環状カーボネート及び上記鎖状カーボネートは、重量比10～90：90～10で用いるのが好ましい。また、上記環状カーボネートが、エチレンカーボネート及び1,2-ブチレンカーボネートからなる群から選択される1種以上であり、かつ、上記鎖状カーボネートが、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートからなる群から選択される1種以上であることが最も好ましい。

10

【0067】

上記非水電解液に用いられる電解質としては、従来公知の電解質を用いることができ、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiSbF_6 、 LiSiF_5 、 LiAlF_4 、 LiSCN 、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiAlF_4 等が挙げられる。

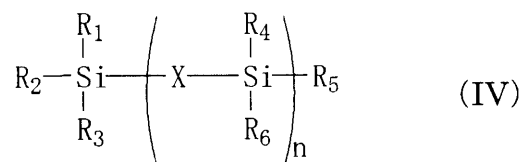
【0068】

また、上記非水電解液に、下記一般式(IV)で表される不飽和結合を有するケイ素化合物、下記一般式(V)で表されるケイ素化合物、下記一般式(VI)で表される有機錫化合物及び下記一般式(VII)で表される有機ゲルマニウム化合物の中から選ばれる少なくとも1種以上を含有させると、低温での出力を向上できるので好ましい。

20

【0069】

【化22】

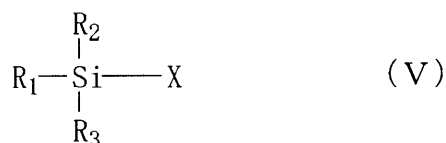


(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ はアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニル基、アルキニルオキシ基、アリール基又はアリールオキシ基を示し、これらの基は鎖中にエーテル結合を有していても良い。 n は0～5を示し、 n が1～5の時、 X は直接結合、酸素原子、アルキレン基、アルキレンジオキシ基、アルケニレン基、アルケニレンジオキシ基、アルキニレン基、アルキニレンジオキシ基、アリーレン基又はアリーレンジオキシ基を示す。但し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ 及び X の少なくとも1つは不飽和結合含有基を示す。)

30

【0070】

【化23】



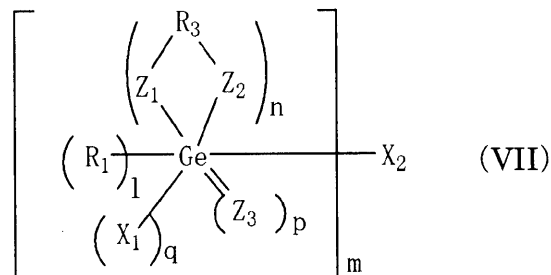
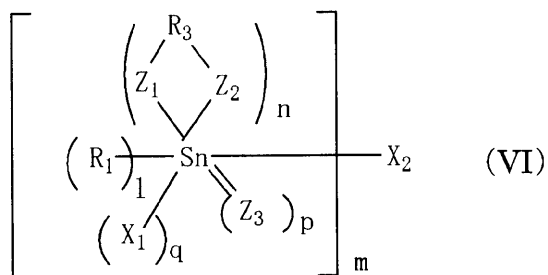
(式中、 R_1 は炭素原子数2～10アルケニル基、 R_2 及び R_3 は炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基又はハロゲンを示し、 X はハロゲンを示す。)

40

【0071】

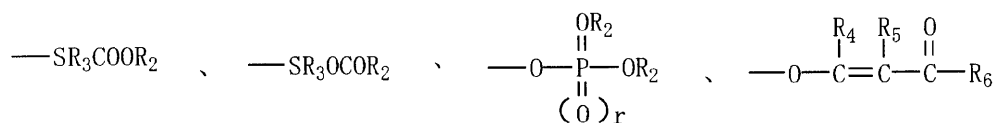
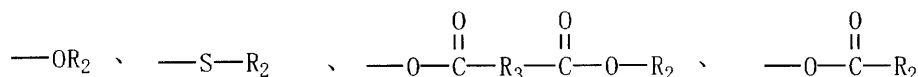
50

【化 2 4】



10

(式中、 R_1 はアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアルコキシカルボニルアルキル基を示し、 m が1のとき X_1 及び X_2 は



20



を示し、又は X_2 は存在しなくともよく、 m が2のとき X_2 はアルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、 $\text{—Z}_3\text{—}$ 又は $\text{—Z}_1\text{—R}_3\text{—Z}_2\text{—}$ を示し、 Z_1 及び Z_2 は酸素原子、硫黄原子又は —COO— を示し、 Z_3 は酸素原子又は硫黄原子を示す。 R_2 は置換されてもよいアルキル基、アルケニル基又はアリール基を示し、 R_3 は置換されていてもよい直鎖又は分岐のアルキレン基もしくはアルケニレン基又は置換されてもよいアリーレン基を示し、 R_4 はアルキル基又はアリール基を示し、 R_5 は水素原子、アルキル基又は $\text{R}_4\text{CO—}$ を示し、 R_6 はアルキル基、アリール基又は —O—R_2 を示す。 l は1~4を示し、 m は1又は2を示し、 n は0又は1を示し、 p は0又は1を示し、 q は0又は1を示し、 r は0又は1を示す。ただし X_2 が存在するときは $1 + 2p + 2n + q = 3$ であり X_2 が存在しないときは $1 + 2p + 2n + q = 4$ を示す。また、 m が2及び/又は1が2以上の場合、同一の記号で示される基は同一の基でも異なる基でもよい。)

30

【0072】

本発明の非水電解液二次電池における上記電極材料及び上記セパレータには、より安全性を向上する目的で、前記アミド化合物及び前記イミド化合物以外のフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤等を

40

【0073】

上記フェノール系酸化防止剤としては、例えば、1, 6 - ヘキサメチレンビス〔(3 - 第三ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アミド〕、4, 4' - チオビス(6 - 第三ブチル - m - クレゾール)、4, 4' - ブチリデンビス(6 - 第三ブチル - m - クレゾール)、1, 1, 3 - トリス(2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - 第三ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5 - トリス(2, 6 - ジメチル - 3 - ヒドロキシ - 4 - 第三ブチルベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5 - トリス(3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5 - トリス(3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 2, 4, 6 - トリメチルベンゼン、テトラキス〔3 -

50

(3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸メチル}メタン、チオジエチレングリコールビス〔(3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕、1, 6 - ヘキサメチレンビス〔(3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート〕、ビス〔3, 3 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3 - 第三ブチルフェニル) ブチリックアシッド〕グリコールエステル、ビス〔2 - 第三ブチル - 4 - メチル - 6 - (2 - ヒドロキシ - 3 - 第三ブチル - 5 - メチルベンジル) フェニル〕テレフタレート、1, 3, 5 - トリス〔(3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル〕イソシアヌレート、3, 9 - ビス〔1, 1 - ジメチル - 2 - {(3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ}エチル〕 - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン、トリエチレングリコールビス〔(3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオネート〕等が挙げられ、上記電極材料又は上記セパレータ100重量部に対して、好ましくは0.01 ~ 10重量部、より好ましくは0.05 ~ 5重量部が用いられる。

【0074】

上記リン系酸化防止剤としては、例えば、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス〔2 - 第三ブチル - 4 - (3 - 第三ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニルチオ) - 5 - メチルフェニル〕ホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチルジフェニルホスファイト、ジ(デシル)モノフェニルホスファイト、ジ(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4 - ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6 - ジ第三ブチル - 4 - メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4, 6 - トリ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4 - ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)イソプロピリデンジフェノールジホスファイト、テトラ(トリデシル) - 4, 4' - n - ブチリデンビス(2 - 第三ブチル - 5 - メチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル) - 1, 1, 3 - トリス(2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - 第三ブチルフェニル)ブタントリホスファイト、テトラキス(2, 4 - ジ第三ブチルフェニル)ビフェニレンジホスホナイト、9, 10 - ジハイドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナンスレン - 10 - オキサイド、2, 2' - メチレンビス(4, 6 - 第三ブチルフェニル) - 2 - エチルヘキシルホスファイト、2, 2' - メチレンビス(4, 6 - 第三ブチルフェニル) - オクタデシルホスファイト、2, 2' - エチリデンビス(4, 6 - ジ第三ブチルフェニル)フルオロホスファイト、トリス(2 - [(2, 4, 8, 10 - テトラキス第三ブチルジベンゾ〔d, f〕〔1, 3, 2〕ジオキサホスフェピン - 6 - イル)オキシ]エチル)アミン、2 - エチル - 2 - ブチルプロピレングリコールと2, 4, 6 - トリ第三ブチルフェノールのホスファイト等が挙げられる。

【0075】

上記チオエーテル系酸化防止剤としては、例えば、チオジプロピオン酸ジラウリル、チオジプロピオン酸ジミリスチル、チオジプロピオン酸ジステアリル等のジアルキルチオジプロピオネート類、及びペンタエリスリトールテトラ(- アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類が挙げられる。

【0076】

上記ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルステアレート、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)セバケート、テトラキス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)・ジ(トリデシル) - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)・ジ(トリデシル) - 1, 2, 3, 4 - ブ

タンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 4, 4 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - 2 - ブチル - 2 - (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) マロネート、1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジノ - ル / コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6 - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルアミノ)ヘキサノ / 2, 4 - ジクロロ - 6 - モルホリノ - s - トリアジン重縮合物、1, 6 - ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルアミノ)ヘキサノ / 2, 4 - ジクロロ - 6 - 第三オクチルアミノ - s - トリアジン重縮合物、1, 5, 8, 12 - テトラキス[2, 4 - ビス(N - ブチル - N - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)アミノ) - s - トリアジン - 6 - イル] - 1, 5, 8, 12 - テトラアザドデカン、1, 5, 8, 12 - テトラキス[2, 4 - ビス(N - ブチル - N - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)アミノ) - s - トリアジン - 6 - イル] - 1, 5, 8 - 12 - テトラアザドデカン、1, 6, 11 - トリス[2, 4 - ビス(N - ブチル - N - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)アミノ) - s - トリアジン - 6 - イル]アミノウンデカン、1, 6, 11 - トリス[2, 4 - ビス(N - ブチル - N - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)アミノ) - s - トリアジン - 6 - イル]アミノウンデカン等のヒンダードアミン化合物が挙げられる。

10

【実施例】

【0077】

以下、本発明を製造例、実施例、比較例によって具体的に説明するが、本発明は以下の実施例等により何等制限されるものではない。

20

【0078】

〔製造例1〕化合物No. 15の合成

攪拌装置、温度計、窒素導入管及びジムロート冷却管を付けた四つ口300mlフラスコに、アミン化合物である化合物No.1の3.28g(13ミリモル)、炭酸ナトリウム1.88g(18ミリモル)、エタノール80ml及び水40mlを入れ、50℃まで加熱し溶解した後、無水マレイン酸 - イソブチレン共重合体(株)クラレ製; イソバン06; 重量平均分子量8~9万)2.0g(カルボン酸無水物として13ミリモル)を加え、80℃で3時間反応させた。反応液に85重量%リン酸水溶液を滴下してpH3以下としてから反応液に徐々に水を加えた。生成した析出物を濾過、洗浄し減圧乾燥して薄黄色固体5.28g(収率100%)を得た。

30

得られた薄黄色固体は、IR分析により、目的物である化合物No. 15であることを確認した。IR分析結果を以下に示す。また、得られた化合物No. 15は、以下の測定条件による分子量測定を行ったところ、数平均分子量(Mn)87400、重量平均分子量(Mw)240000、分散比(Mw/Mn)2.75であった。

【0079】

(IR分析結果)

3642cm⁻¹, 3399cm⁻¹, 3078cm⁻¹, 2961cm⁻¹, 1778cm⁻¹, 1716cm⁻¹, 1586cm⁻¹, 1470cm⁻¹, 1436cm⁻¹, 1393cm⁻¹, 1374cm⁻¹, 1315cm⁻¹, 1235cm⁻¹

(分子量測定条件)

カラム: TSKgel GMH_{HR}-H 2本 + G2500H_{HR} 1本(各 7.8mm x 300mm)

40

溶離液: THF/DMF=1/1 with LiBr 10mM + H₃PO₄ 30mM

流量: 0.8 mL/min.

検出器: RI + LALLS

カラム温度: 40

試料濃度: 0.5% (w/v)

注入量: 200 μL

装置校正のための標準物質: 標準ポリスチレン (Mw = 52,200)

【0080】

〔製造例2〕化合物No. 16の合成

製造例1で得られた共重合体である化合物No. 15の2.0g及びリチウムメトキシ

50

ド 0.19 g をメタノールに均一に溶解した後、メタノールを減圧留去して、ポリマー 2.0 g を得た。得られたポリマーについて赤外吸収スペクトル分析を行ったところ、 1778 cm^{-1} の吸収が消失し、 1644 cm^{-1} に新たな吸収を検出したことから、該ポリマーは、酸である化合物 No. 15 がリチウム塩（化合物 No. 16）になったものであることが確認できた。

【0081】

〔製造例 3〕化合物 No. 14 の合成

攪拌装置、温度計、窒素導入管及びジムロート冷却管を付けた三口 100 ml フラスコに、製造例 1 で得られた共重合体である化合物 No. 15 の 5.00 g（13 ミリモル）、及びジエチレングリコールジメチルエーテル 50 ml を入れ、還流条件で 6 時間攪拌した。反応液に徐々にジエチルエーテルとノルマルヘキサンとの 1 : 1 混合溶液 50 ml を加えた。析出物を濾過、洗浄し減圧乾燥して薄黄色固体 3.92 g（収率 82%）を得た。得られた薄黄色固体は、IR 分析により、目的物である化合物 No. 14 であることを確認した。IR 分析結果を以下に示す。また、得られた化合物 No. 14 は、以下の測定条件による分子量測定を行ったところ、数平均分子量（ M_n ）136100、重量平均分子量（ M_w ）230400、分散比（ M_w/M_n ）1.69 であった。

【0082】

（IR 分析結果）

3644 cm^{-1} , 3444 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} , 1769 cm^{-1} , 1697 cm^{-1} , 1471 cm^{-1} , 1437 cm^{-1} , 1403 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} , 1315 cm^{-1} , 1279 cm^{-1} , 1235 cm^{-1}

（分子量測定条件）

カラム：KF-803 1本 + KF-805 1本（各 7.8mm × 300mm）

溶離液：THF

流量：1.0 mL/min.

検出器：RI + LALLS

カラム温度：40

資料濃度：0.5%（w/v）

注入量：200 μ L

装置校正のための標準物質：標準ポリスチレン（ $M_w = 52, 200$ ）

【0083】

〔実施例 1 - 1 及び 1 - 2〕

1. 正極の作製：

正極活物質としての LiNiO_2 80 質量部、導電材としてのアセチレンブラック 10 質量部、結着剤としての PVDF 10 質量部、及び表 1 に示される試料化合物 5 質量部の混合物に対して、N-メチルピロリドン を溶媒として加えてスラリーを調製した。該スラリーを $15\text{ }\mu\text{m}$ 集電体のアルミニウム箔の両面に塗布し、乾燥プレス後、幅 55 mm、長さ 800 mm にスリットし、次いで 120°C の真空乾燥を行ない、正極を作製した。

【0084】

2. 負極の作製：

カーボン 95 質量部及び結着剤 5 質量部の混合物に、N-メチルピロピドン を溶媒として加えてスラリーを調製した。該スラリーを $10\text{ }\mu\text{m}$ 集電体の銅箔に両面に塗布し、乾燥プレス後、幅 60 mm、長さ 900 mm にスリットし、次いで 120°C の真空乾燥を行ない、負極を作製した。

【0085】

3. 非水電解液の調製：

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比 1 : 1 の混合溶媒に、LiPF₆ を 1 モル/リットル溶かして非水電解液を調製した。

【0086】

4. 非水電解液二次電池の作製：

上記正極と上記負極との間に、微孔を有するポリエチレンフィルムからなるセパレータ

10

20

30

40

50

を介在させて、スパイラル状に巻回して極群を形成した。この極群をケースに収納した後、上記非水電解液を注入し、蓋をして密閉し、直径18mm、長さ650mmサイズの非水電解液二次電池を作製した。作製した非水電解液二次電池(円筒型のリチウム二次電池)の内部構造を示す断面図を図1に示す。同図において、1は正極、2は負極、3はセパレータ、4は電池容器、5は上蓋、6は端子をそれぞれ示す。

【0087】

(過充電試験)

得られた非水電解液二次電池について、4.1Vまで定電流-定電圧充電を行ない満充電状態とした後、定電流で連続的に電流を流し続けて、発煙に至らない場合の最大電流値(以下、許容過充電電流値という)を測定した。結果を表1に示す。

10

【0088】

(過充電による発熱量の測定)

上記の方法にて作製した正極及び負極を円形に打ち抜き、これらに、微孔を有するポリエチレンフィルムからなるセパレータを介在させ挟み込むことにより、簡易的なセルを作製した。このセルを4.5Vまで定電流-定電圧充電を行ない満充電状態とした後、集電箔から正極及び負極を剥がし取り、これに一定量のセパレータと非水電解液を加え、室温~300の発熱量を測定した。結果を表1に示す。尚、表1に示す結果は、下記比較例1における測定値を100とした相対値である。

【0089】

[実施例2]

正極に試料化合物を添加せず、負極に試料化合物(表1参照)を添加した以外は、実施例1と同様にして、正極、負極及び非水電解液を作製し、それらを用いて非水電解液二次電池を作製した。

20

得られた非水電解液二次電池について、上記過充電試験を行なった。また、作製した正極及び負極を用いて、上記の過充電による発熱量の測定を行なった。それらの結果を表1に示す。

【0090】

[実施例3]

正極に試料化合物を添加せず、ポリエチレン100重量部に対して表1に記載の試料化合物5重量部を配合して製造した微孔を有するフィルムをセパレータとして使用した以外は、実施例1と同様にして、正極、負極及び非水電解液を作製し、それらを用いて非水電解液二次電池を作製した。

30

得られた非水電解液二次電池について、上記過充電試験を行なった。また、作製した正極及び負極を用いて、上記の過充電による発熱量の測定を行なった。それらの結果を表1に示す。

【0091】

[比較例1]

正極に試料化合物を添加しない以外は、実施例1と同様にして、正極、負極及び非水電解液を作製し、それらを用いて非水電解液二次電池を作製した。

得られた非水電解液二次電池について、上記過充電試験を行なった。また、作製した正極及び負極を用いて、上記の過充電による発熱量の測定を行なった。それらの結果を表1に示す。

40

【0092】

[比較例2]

正極に試料化合物として比較化合物1を添加した以外は、実施例1と同様にして、正極、負極及び非水電解液を作製し、それらを用いて非水電解液二次電池を作製した。

得られた非水電解液二次電池について、上記過充電試験を行なった。また、作製した正極及び負極を用いて、上記の過充電による発熱量の測定を行なった。それらの結果を表1に示す。

【0093】

50

〔比較例 3〕

正極に試料化合物として比較化合物 2 を添加した以外は、実施例 1 と同様にして、正極、負極及び非水電解液を作製し、それらを用いて非水電解液二次電池を作製した。

得られた非水電解液二次電池について、上記過充電試験を行なった。また、作製した正極及び負極を用いて、上記の過充電による発熱量の測定を行なった。それらの結果を表 1 に示す。

【0094】

【表 1】

	試料化合物	配合量 (質量部)	許容過充電電流値 (A)	発熱量*1
実施例 1-1	化合物 No.15	5	5	74
実施例 1-2	化合物 No.14	5	5	73
実施例 2	化合物 No.15	5	4	78
実施例 3	化合物 No.15	5	5	81
比較例 1	なし	—	1	100
比較例 2	比較化合物 1*2	5	3	91
比較例 3	比較化合物 2*3	5	3	93

*1：発熱量は比較例 1 を 100 とした場合の相対値（測定範囲：室温～300℃）

*2：テトラキス（3-（3,5-ジ第ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシメチル）メタン

*3：メタクリル酸メチル/1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-メタクロイルオキシピペリジン=1/1 共重合体（数平均分子量=13000）

10

20

【0095】

〔試験例 1〕非水電解液との親和性試験

表 2 記載の試料化合物を用いて、実施例 1 と同様の方法で正極を作成した。得られた正極を、実施例 1 と同様にして調製した非水電解液に室温で 48 時間浸漬した後、アルミニウム箔からの剥がれの有無を目視観察し、以下の評価基準により、正極と非水電解液との親和性を評価した。結果を表 2 に示す。

（評価基準）

○：平滑な表面を維持して剥がれが認められない。

△：電極表面が若干凸凹して剥がれが発生した。

×：剥がれが著しく表面全体が凸凹になった。

【0096】

30

【表 2】

試料化合物	配合量 (質量部)	電解液親和性
化合物 No.15	3	○
化合物 No.15	5	△
なし	—	○
比較化合物 1	3	×
比較化合物 2	3	×

10

【0097】

表 1 及び表 2 の結果から明らかなように、正極、負極又はセパレータに、本発明に係るアミド化合物又はイミド化合物を添加することにより、過充電に伴う電池内部の異常反応を阻止し、急速な電池温度の上昇や電池の破損を防止することができる。

尚、実施例 1～3 において作製した非水電解液二次電池の電池性能に関し、初期電池容量を評価したところ、比較例 1 において作製した試料化合物無添加の非水電解液二次電池とほぼ同等であった。

20

【図面の簡単な説明】

【0098】

【図 1】図 1 は、本発明の非水電解液二次電池としての円筒型のリチウム二次電池の内部構造を示す断面図である。

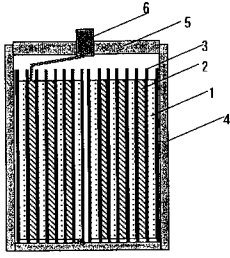
【符号の説明】

【0099】

- 1：正極
- 2：負極
- 3：セパレータ
- 4：電池容器
- 5：上蓋
- 6：端子

30

【 図 1 】

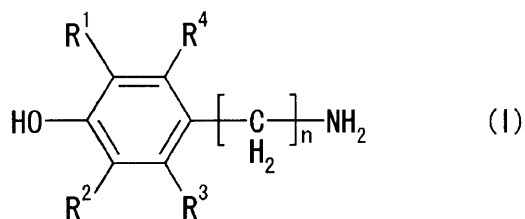


フロントページの続き

- (72)発明者 鈴木 覚
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内
- (72)発明者 滝 敬之
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内
- (72)発明者 立川 裕之
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内
- (72)発明者 南部 洋子
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内
- (72)発明者 浅野 洋人
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電化工業株式会社内

Fターム(参考) 5H021 AA06 BB12 EE02 EE31
5H029 AJ12 AK03 AL06 AL07 AM03 AM05 AM07 BJ02 BJ14 BJ27
DJ04 EJ04 EJ12 EJ14 HJ00 HJ02
5H050 AA15 BA17 CA07 CA08 CA09 CB07 CB08 DA19 EA09 EA10
EA24 EA28 FA05 HA00 HA02

【要約の続き】



(式中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、炭素原子数1～18のアルキル基、チオエーテルで中断された炭素原子数2～20のアルキル基、炭素原子数3～8のシクロアルキル基又は炭素原子数7～18のアリールアルキル基を表し、 R^3 及び R^4 は、各々独立に水素原子又はメチル基を表し、 n は1～8の整数を表す。)

【選択図】 なし