

(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
2019年9月26日(26.09.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/181703 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/137 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
H01M 4/60 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/010400

(22) 国際出願日: 2019年3月13日(13.03.2019)

(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 2018-056968 2018年3月23日(23.03.2018) JP

(71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 攪上 健二 (KAKIAGE, Kenji); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35

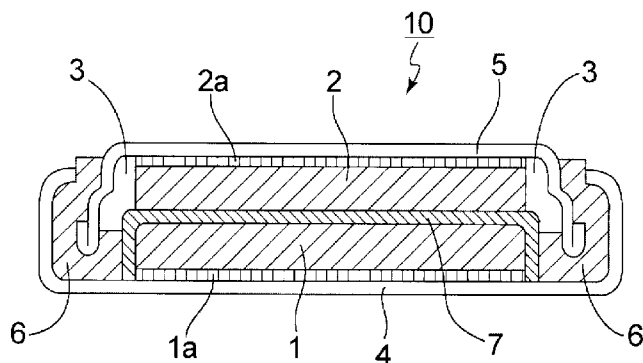
号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 本間 正敏 (HOMMA, Masatoshi); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 青山 洋平(AOYAMA, Yohei); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 翔和 国際 特許 事務所 (SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目5番7号 N I K K E N 赤坂ビル7階 Tokyo (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, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: METHOD FOR SUPPRESSING THERMAL RUNAWAY CAUSED BY INTERNAL SHORT CIRCUIT

(54) 発明の名称: 内部短絡による熱暴走の抑制方法



(57) Abstract: The present invention addresses the issue of providing a non-aqueous electrolyte secondary battery that, without increase in size or great increase in cost, is small and light-weight, has high capacity, does not have thermal runaway if internal short-circuits occur, and has no risk of fire or explosion. This method for suppressing thermal runaway caused by internal short-circuits has sulfur-modified polyacrylonitrile contained in an electrode mixture layer of a negative electrode in a non-aqueous electrolyte secondary battery having a positive electrode including a positive electrode active substance, a negative electrode including a negative electrode active substance, and a non-aqueous electrolyte. The sulfur-modified polyacrylonitrile content can be at least 30% by mass.

(57) 要約: 本発明の課題は、大型化や大幅なコストアップをすることなく、小型で軽量、高容量であり、内部短絡が起きても熱暴走が起りにくく、発火や破裂の危険性がない非水電解質二次電池を提供することにある。本発明は、正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、及び非水電解質を有する非水電解質二次電池において、負極の電極合剤層に硫黄変性ポリアクリロニトリルを含有させる、内部短絡による熱暴走の抑制方法である。硫黄変性ポリアクリロニトリルの含有量は30質量%以上とすることができる。

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, 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))

明 細 書

発明の名称： 内部短絡による熱暴走の抑制方法

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池の内部短絡による熱暴走の抑制方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池などの非水電解質二次電池は、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、高容量で、繰り返し充放電が可能であることから、携帯用パソコン、ハンディビデオカメラ、情報端末等の携帯電子機器の電源として広く用いられている。また、環境問題の観点から、非水電解質二次電池を使用した電気自動車や、動力の一部に電力を利用したハイブリッド車の実用化が行われている。

[0003] 非水電解質二次電池は、電極、セパレータ、電解質等の部材から構成される。電解質の主溶媒には、引火性の有機溶媒が用いられており、内部短絡等により大きなエネルギーが放出された場合には、熱暴走が起これ、発火や破裂の危険性があることから、種々の対策が検討されている。このような対策としては、セパレータとしてポリオレフィンの主成分とする多孔質フィルムを使用する方法（例えば、特許文献 1、2 を参照）、セパレータに加えて、正極と負極の間に多孔質耐熱層を設ける方法（例えば、特許文献 3 を参照）、電極活物質の表面を金属酸化物で被覆する方法（例えば、特許文献 4 を参照）、リチウム含有ニッケル酸化物を正極活物質とする方法（例えば、特許文献 5 を参照）、オリビン型リン酸リチウム化合物を正極活物質とする方法（例えば、特許文献 6 を参照）、スピネル構造のチタン酸リチウム化合物を負極活物質とする方法（例えば、特許文献 7 を参照）、電解質の主溶媒として不燃性のフッ素系溶媒を使用する方法（例えば、特許文献 8、9 を参照）、電解質として有機溶媒を使用しない固体電解質を使用する方法（例えば、特許文献 10 を参照）等が知られている。

[0004] ポリオレフィンの主成分とする多孔質フィルムのセパレータで内部短絡を防止するにはセパレータを厚くする必要があり、多孔質耐熱層を設ける方法では、多孔質耐熱層の分だけ電池が大きくなり、電極活物質の表面を金属酸化物で被覆する方法では、電極の電極合剤層に含まれる電極活物質の含量が相対的に減少し、電池の容量が小さくなり、いずれも、小型で軽量、高容量であるという非水電解質二次電池の利点が失われてしまう。リチウム含有ニッケル酸化物又はオリビン型リン酸リチウム化合物を正極活物質とする方法やスピネル構造のチタン酸リチウム化合物を負極活物質とする方法では、いずれも高い充放電容量は得られない。また、フッ素系溶媒を使用する方法では、フッ素系溶媒は非常に高価であることから、大幅なコストアップを招く。固体電解質を使用する方法では、流動性のない固体電解質材料を用いるため、内部抵抗が高くなり、有機溶媒を使用する電解質よりも性能が低下してしまう。

[0005] 一方、硫黄変性ポリアクリロニトリルは、大きな充放電容量を有し、充放電の繰返しに伴う充放電容量の低下（以下、サイクル特性ということがある）が少ない電極活物質として知られている（例えば、特許文献11～13を参照）が、電極合剤層に硫黄変性ポリアクリロニトリルを含む負極を用いた非水電解質二次電池では、内部短絡が起きても、熱暴走が起こりにくく、発火や破裂の危険性がないことは知られていない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：US2018097256

特許文献2：US9923181

特許文献3：US7759004

特許文献4：特開2011-216300号公報

特許文献5：特開2002-015736号公報

特許文献6：US7572548

特許文献7：特開2008-159280号公報

特許文献8：US 2009 253044

特許文献9：US 8163422

特許文献10：US 2016 315324

特許文献11：US 8940436

特許文献12：WO 2012 / 114651

特許文献13：US 2014 134485

発明の概要

[0007] 本発明の課題は、大型化や大幅なコストアップをすることなく、小型で軽量、高容量であり、内部短絡が起きても熱暴走が起こりにくく、発火や破裂の危険性がない非水電解質二次電池を提供することにある。

[0008] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討を行なった結果、硫黄変性ポリアクリロニトリルを含有させた負極を使用することにより、有機溶媒を溶媒とする電解質を有する非水電解質二次電池であっても、熱暴走が起こりにくく、内部短絡による発火又は破裂が防止できることを見出し、本発明を完成させた。

即ち、本発明は、正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、及び非水電解質を有する非水電解質二次電池における負極の電極合剤層に、硫黄変性ポリアクリロニトリルを含有させる、内部短絡による熱暴走の抑制方法である。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、非水電解質二次電池のコイン型電池の構造の一例を概略的に示す縦断面図である。

[図2]図2は、非水電解質二次電池の円筒型電池の基本構成を示す概略図である。

[図3]図3は、非水電解質二次電池の円筒型電池の内部構造を断面として示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の、内部短絡による熱暴走の抑制方法では、負極の電極合剤層に硫

黄変性ポリアクリロニトリルを含有させることに特徴の一つがある。これにより、内部短絡が起きても、熱暴走が起こりにくく、発火や破裂の危険性を低減させることができる。なお、硫黄変性ポリアクリロニトリルは負極活物質として作用する。

硫黄変性ポリアクリロニトリルは、ポリアクリロニトリルと単体硫黄を非酸化性雰囲気中で加熱処理して得られる化合物である。ポリアクリロニトリルは、アクリロニトリルとほかのモノマー、例えば、アクリル酸、酢酸ビニル、N-ビニルホルムアミド、N, N'-メチレンビス（アクリルアミド）とのコポリマーでも問題ないが、アクリロニトリルの含量が低くなると電池性能が低くなることからアクリロニトリルとほかのモノマーとのコポリマーのアクリロニトリルの含量は少なくとも90質量部以上であることが好ましい。

[0011] 加熱処理におけるポリアクリロニトリルと単体硫黄の割合は、ポリアクリロニトリル100質量部に対して単体硫黄100質量部～1500質量部が好ましく、150質量部～1000質量部が更に好ましい。加熱処理の温度は250℃～550℃が好ましく、350℃～450℃が更に好ましい。未反応の単体硫黄は二次電池のサイクル特性を低下させる要因となるため、例えば、加熱、溶媒洗浄等により除去することが好ましい。硫黄変性ポリアクリロニトリルの硫黄含量は、大きな充放電容量が得られることから、25質量%～60質量%が好ましく、30質量%～55質量%が更に好ましい。

[0012] 硫黄変性ポリアクリロニトリルの粒径は、平均粒子径で0.5 μm ～100 μm であることが好ましい。平均粒子径とは、レーザー回折光散乱法により測定された50%粒子径（D50）を言う。粒子径は体積基準の直径であり、レーザー回折光散乱法では、二次粒子の直径が測定される。硫黄変性ポリアクリロニトリルの平均粒子径を0.5 μm よりも小さくするには、多大な労力を要するが電池性能の更なる向上は望めず、100 μm よりも大きい場合は、平滑な電極合剤層が得られない場合がある。硫黄変性ポリアクリロニトリルの粒径は、1 μm ～50 μm がより好ましく、1 μm ～30 μm が

さらに好ましい。硫黄変性ポリアクリロニトリルは、粉碎等の方法により所望の粒径とすることができる。粉碎は、気体中で行う乾式粉碎でも、水等の液体中で行う湿式粉碎でも構わない。工業的な粉碎方法としては、例えば、ボールミル、ローラーミル、ターボミル、ジェットミル、サイクロンミル、ハンマーミル、ピンミル、回転ミル、振動ミル、遊星ミル、アトライター、ビーズミルが挙げられる。

[0013] 負極は、集電体上に、硫黄変性ポリアクリロニトリルを含む電極合剤層が形成されたものである。電極合剤層は、硫黄変性ポリアクリロニトリル、バインダ、導電助剤、及び必要に応じて他の負極活物質を溶媒に添加して調製したスラリーを集電体上に塗布し、乾燥して形成される。

[0014] 負極の電極合剤層における硫黄変性ポリアクリロニトリルの含量は、30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることが更に好ましい。硫黄変性ポリアクリロニトリルの含量が30質量%よりも少ない場合には、熱暴走の抑制効果が十分に得られない場合がある。硫黄変性ポリアクリロニトリルの含量の上限は、特に制限はないが、電極合剤層の物理的強度が低下する場合があることから、99.5質量%以下であることが好ましく、99質量%以下であることがより好ましく、98質量%以下であることが更に好ましい。

[0015] 負極の電極活物質は、硫黄変性ポリアクリロニトリルのみとすることができ、硫黄変性ポリアクリロニトリルの含量が30質量%以上であれば、他の負極活物質と組み合わせることもできる。特に、負極の電極合剤層における硫黄変性ポリアクリロニトリルの含量が少ない場合には、充放電容量が小さくなることから、硫黄変性ポリアクリロニトリルと他の負極活物質とを組み合わせ用いることが好ましい。負極の電極合剤層における負極活物質の含量は、充放電容量が大きくなることから多いほうが好ましいが、多すぎると電極合剤層の導電性や物理的強度が低下することから、99.5質量%以下であることが好ましく、99質量%以下であることがより好ましく、98質量%以下であることが更に好ましい。

- [0016] 他の負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、リチウム、リチウム合金、珪素、珪素合金、酸化珪素、スズ、スズ合金、酸化スズ、リン、ゲルマニウム、インジウム、酸化銅、硫化アンチモン、酸化チタン、酸化鉄、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化鉛、酸化ルテニウム、酸化タングステン、酸化亜鉛の他、 LiVO_2 、 Li_2VO_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等の複合酸化物が挙げられる。なお、天然黒鉛、人造黒鉛は、電気伝導性が高く、導電助剤の機能も有する。
- [0017] 導電助剤としては、電極の導電助剤として公知のものを用いることができ、具体的には、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、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、カーボンナノチューブ、気相法炭素繊維（Vapor Grown Carbon Fiber: VGCF）、グラフェン、フラーレン、ニードルコークス等の炭素材料；アルミニウム粉、ニッケル粉、チタン粉等の金属粉末；酸化亜鉛、酸化チタン等の導電性金属酸化物； La_2S_3 、 Sm_2S_3 、 Ce_2S_3 、 TiS_2 等の硫化物が挙げられる。導電助剤の粒子径は、平均粒子径が $0.0001\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ がより好ましい。
- [0018] 電極合剤層が、天然黒鉛、人造黒鉛等の電気伝導性の高い負極活物質を含有する場合には、導電助剤は不要である場合もあるが、十分な導電性を有する電極合剤層を得るためには、電極合剤層は導電助剤を含有することが好ましい。電極合剤層中の導電助剤の含有量が少なすぎる場合には、十分な導電性が得られない場合があり、多すぎる場合には、負極活物質の含有量が少なくなつて充放電容量が低下することから、電極合剤層における導電助剤の含有量は、 $0.1\text{質量}\%\sim 30\text{質量}\%$ が好ましく、 $1\text{質量}\%\sim 20\text{質量}\%$ がより好ましく、 $2\text{質量}\%\sim 15\text{質量}\%$ が更に好ましい。
- [0019] バインダは、電極のバインダとして公知のものを用いることができ、例えば、スチレンーブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリアクリロニトリ

ル、ポリウレタン、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、エチレンープロピレンージエンゴム、フッ素ゴム、スチレンーアクリル酸エステル共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体、アクリロニトリルブタジエンゴム、スチレンーイソプレングム、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、メチルセルロース、セルロースナノファイバー、ポリエチレンオキサイド、デンプン、ポリビニルピロリドン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸等が挙げられる。

[0020] バインダとしては、環境負荷が低いため、水系バインダが好ましく、スチレンーブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ポリアクリル酸がさらに好ましい。バインダは1種のみ使用することができ、2種以上を組み合わせ使用することもできる。電極合剤層におけるバインダの含有量は、0.5質量%～30質量%であることが好ましく、1質量%～20質量%であることが更に好ましい。

[0021] スラリーを調製するための溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、1,3-ジオキソラン、ニトロメタン、N-メチルピロリドン、N,N-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、ポリエチレンオキシド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、水、アルコール等が挙げられる。溶媒の使用量は、スラリーの塗布方法にあわせて調整することができ、例えば、ドクターブレード法の場合は、スラリーの10質量%～80質量%であることが好ましく、20質量%～70質量%であることが更に好ましい。

[0022] スラリーは、電極活物質、バインダ、導電助剤に加えて、他の成分を含ん

でいても構わない。他の成分としては、例えば、粘度調整剤、補強材、酸化防止剤、分散剤等が挙げられる。

[0023] スラリーを調製する方法は特に制限されないが、例えば、通常のボールミル、サンドミル、ビーズミル、顔料分散機、らい漬機、超音波分散機、ホモジナイザー、自転・公転ミキサー、プラネタリーミキサー、フィルミックス、ジェットペースタ等を使用することができる。

[0024] 集電体としては、チタン、チタン合金、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼等の導電材料が用いられる。これらの導電材料は、表面がカーボンでコートされている場合がある。これらの中でも、導電性や価格の観点からアルミニウム、銅が好ましい。集電体の形状としては、箔状、板状、メッシュ状等が挙げられ、箔状が好ましい。箔状の場合の箔の厚さは、通常 $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ である。

[0025] スラリーを集電体に塗布する方法は、特に限定されず、ダイコーター法、コンマコーター法、カーテンコーター法、スプレーコーター法、グラビアコーター法、フレキシココーター法、ナイフコーター法、ドクターブレード法、リバーズロール法、ハケ塗り法、ディップ法等の各手法を用いることができる。スラリーの粘性等の物性及び乾燥性に合わせて、良好な塗布層の表面状態を得ることが可能となることから、ダイコーター法、ドクターブレード法、ナイフコーター法が好ましい。スラリーは、集電体の片面に塗布することができ、両面に塗布することもできる。集電体の両面に塗布する場合は、片面ずつ逐次でも、両面同時に塗布しても構わない。また、集電体の表面に連続、又は間欠して塗布することができ、ストライプ状で塗布することもできる。塗布層の厚さ、長さや幅は、電池の大きさに応じて、適宜、決定することができる。

[0026] 集電体上に塗布されたスラリーを乾燥する方法は特に限定されず、温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、加熱炉などに静置する、遠赤外線、赤外線、電子線などの照射等の各手法を用いることができる。この乾燥により、スラリーの塗膜から溶媒等の揮発成分が揮発し、集電体上に電極合剤層が

形成される。この後、必要に応じて電極をプレス処理することもできる。プレス処理の方法としては、例えば、金型プレス法、ロールプレス法が挙げられる。

[0027] 本発明が適用できる非水電解質二次電池の正極の正極活物質は、公知の正極活物質が使用できる。公知の正極活物質としては、例えば、リチウム遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物、リチウム含有ケイ酸塩化合物、リチウム含有遷移金属硫酸化合物等が挙げられる。前記リチウム遷移金属複合酸化物の遷移金属としてはバナジウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅等が好ましい。リチウム遷移金属複合酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 等のリチウムコバルト複合酸化物、 LiNiO_2 等のリチウムニッケル複合酸化物、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 等のリチウムマンガン複合酸化物、これらのリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部をアルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、リチウム、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ガリウム、ジルコニウム等の他の金属で置換したもの等が挙げられる。主体となる遷移金属原子の一部を他の金属で置換したリチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.17}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) 等が挙げられる。前記リチウム含有遷移金属リン酸化合物の遷移金属としては、バナジウム、チタン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル等が好ましく、具体例としては、例えば、 LiFePO_4 、 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ ($0 < x < 1$) 等のリン酸鉄化合物類、 LiCoPO_4 等のリン酸コバルト化合物類、これらのリチウム遷移金属リン酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部をアルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、リチウム、ニッケル、銅、亜鉛、マグネシウム、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ等の他の

金属で置換したもの、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等のリン酸バナジウム化合物類等が挙げられる。リチウム含有ケイ酸塩化合物としては、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 等が挙げられる。リチウム含有遷移金属硫酸化合物としては、 LiFeSO_4 、 LiFeSO_4F 等が挙げられる。これらは1種のみを使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0028] 本発明の熱暴走の抑制方法に用いる正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$ 、 $0\leq x\leq 1$ 、 $0\leq y\leq 1$ 、 $0\leq z\leq 1$)、 LiNiO_2 、 Li_2MnO_3 — LiMO_2 ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Mn) が好ましい。これらの正極活物質は、大きな充放電容量を有し、内部短絡により熱暴走が起こりやすいが、硫黄変性ポリアクリロニトリルを含有させた負極を使用することにより、非水電解質二次電池の内部短絡による熱暴走が抑制できる。

[0029] 本発明が適用できる非水電解質二次電池の正極は、前述した負極の製造方法の、負極活物質を前述した公知の正極活物質に置き換えることにより製造することができる。ただし、正極活物質は、水溶液では酸性を示す化合物が多いことから、スラリーの溶媒として有機溶媒を用いることが好ましく、バインダも溶剤系バインダを用いることが好ましい。

[0030] 本発明が適用できる非水電解質二次電池の非水電解質としては、例えば、電解質を有機溶媒に溶解して得られる液体電解質、電解質を有機溶媒に溶解し高分子でゲル化した高分子ゲル電解質、有機溶媒を含まず、電解質が高分子に分散させた純正高分子電解質、無機固体電解質等が挙げられる。

[0031] 液体電解質及び高分子ゲル電解質に用いる電解質としては、例えば、従来公知のリチウム塩が用いられ、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 LiSbF_6 、 LiSiF_5 、 LiSCN 、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI 、 LiAlF_4 、 Li

AlCl_4 、 LiPO_2F_2 及びこれらの誘導体等が挙げられる。これらの中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 並びに LiCF_3SO_3 の誘導体、及び $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ の誘導体からなる群から選ばれる1種以上を用いることが好ましい。液体電解質及び高分子ゲル電解質における、電解質の含有量は、好ましくは $0.5\text{ mol/L} \sim 7\text{ mol/L}$ 、より好ましくは $0.8\text{ mol/L} \sim 1.8\text{ mol/L}$ である。

[0032] 純正高分子電解質に用いる電解質としては、例えば、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ が挙げられる。

[0033] 無機固体電解質としては、 $\text{Li}_{1+x}\text{A}_x\text{B}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A}=\text{Al}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Hf}, \text{Zr}, \text{Sc}, \text{Y}$ 、 $\text{B}=\text{Ti}, \text{Ge}, \text{Zn}$ 、 $0 < x < 0.5$)、 LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)、 Li_3PO_4 等のリン酸系材料； Li_3XO_4 ($\text{X}=\text{As}, \text{V}$)、 $\text{Li}_{3+x}\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_4$ ($\text{A}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$ 、 $\text{B}=\text{P}, \text{As}, \text{V}$ 、 $0 < x < 0.6$)、 $\text{Li}_{4+x}\text{A}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_4$ ($\text{A}=\text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Fe}$ 、 $0 < x < 0.4$) ($\text{A}=\text{Ni}, \text{Co}$ 、 $0 < x < 0.1$) $\text{Li}_{4-3y}\text{Al}_y\text{SiO}_4$ ($0 < y < 0.06$)、 $\text{Li}_{4-2y}\text{Zn}_y\text{GeO}_4$ ($0 < y < 0.25$)、 LiAlO_2 、 Li_2BO_4 、 Li_4XO_4 ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$)、リチウムチタネート (LiTiO_2 、 LiTi_2O_4 、 Li_4TiO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 等のリチウム複合酸化物； LiBr 、 LiF 、 LiCl 、 LiPF_6 、 LiBF_4 等のリチウムとハロゲンを含む化合物； LiPO_4N 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 Li_3N 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)_2$ 等のリチウムと窒素を含む化合物； $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ 等のリチウムイオン伝導性を有するペロブスカイト構造を有する結晶； $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{13}$ 等のガーネット型構造を有する結晶； $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$ 等のガラス； $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 等のリチウム・リン硫化物系の結晶、 $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{Si}$

$S_2 \cdot 1 Li_3 PO_4$ 、 $57 Li_2 S \cdot 38 SiS_2 \cdot 5 Li_4 SiO_4$ 、 $70 Li_2 S \cdot 30 GeS_2$ 、 $50 Li_2 S \cdot 50 GeS_2$ 等のリチウム・リン硫化物系のガラス； $Li_7 P_3 S_{11}$ 、 $Li_{3.25} P_{0.95} S_4$ 、 $Li_{10} Ge P_2 S_{12}$ 、 $Li_{9.6} P_3 S_{12}$ 、 $Li_{9.54} Si_{1.74} P_{1.44} S_{11.7} Cl_{0.3}$ 等のガラスセラミック等が挙げられる。なお、無機固体電解質は、高分子ゲル電解質で被覆されていてもよい。また、無機固体電解質を使用する場合は、無機固体電解質の層と電極との間に、高分子ゲル電解質の層を設けてもよい。

[0034] 本発明に用いられる、非水電解質の調製に用いる有機溶媒としては、非水電解質に通常用いられているものを1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。具体的には、例えば、飽和環状カーボネート化合物、飽和環状エステル化合物、スルホキシド化合物、スルホン化合物、アミド化合物、飽和鎖状カーボネート化合物、鎖状エーテル化合物、環状エーテル化合物、飽和鎖状エステル化合物等が挙げられる。

[0035] 前記有機溶媒のうち、飽和環状カーボネート化合物、飽和環状エステル化合物、スルホキシド化合物、スルホン化合物及びアミド化合物は、比誘電率が高いため、非水電解質の誘電率を上げる役割を果たすため好ましく、特に飽和環状カーボネート化合物が好ましい。飽和環状カーボネート化合物としては、例えば、エチレンカーボネート、1, 2-プロピレンカーボネート、1, 3-プロピレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート、1, 3-ブチレンカーボネート、1, 1-ジメチルエチレンカーボネート等が挙げられる。前記飽和環状エステル化合物としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 δ -ヘキサノラクトン、 δ -オクタノラクトン等が挙げられる。前記スルホキシド化合物としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド、ジプロピルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド、チオフェン等が挙げられる。前記スルホン化合物としては、例えば、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジプロピルスルホン、ジフェニルスルホン、スルホラン（テトラメチレンスルホンともいう）、3-メチルスルホラン、3, 4-ジメチルスルホラン、3, 4-

ージフェニメチルスルホラン、スルホレン、3-メチルスルホレン、3-エチルスルホレン、3-ブロモメチルスルホレン等が挙げられ、スルホラン、テトラメチルスルホランが好ましい。前記アמיד化合物としては、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等が挙げられる。

[0036] 前記有機溶媒のうち、飽和鎖状カーボネート化合物、鎖状エーテル化合物、環状エーテル化合物及び飽和鎖状エステル化合物は、非水電解質の粘度を低くすることができ、電解質イオンの移動性を高くすることができる等、出力密度等の電池特性を優れたものにすることができる。また、低粘度であるため、低温での非水電解質の性能を高くすることができることから、特に飽和鎖状カーボネート化合物が好ましい。飽和鎖状カーボネート化合物としては、例えば、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、エチルブチルカーボネート、メチルー t -ブチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、 t -ブチルプロピルカーボネート等が挙げられる。前記の鎖状エーテル化合物又は環状エーテル化合物としては、例えば、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、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、1,2-ビス(メトキシカルボニルオキシ)エタン、1,2-ビス(エトキシカルボニルオキシ)エタン、1,2-ビス(エトキシカルボニルオキシ)プロパン、エチレングリコールビス(トリフルオロエチル)エーテル、プロピレングリコールビス(トリフルオロエチル)エーテル、エチレングリコールビス(トリフルオロメチル)エーテル、ジエチレングリコールビス(トリフルオロエチル)エーテル等が挙げられ、これらの中でも、ジオキソランが好ましい。

[0037] 前記飽和鎖状エステル化合物としては、分子中の炭素数の合計が2～8であるモノエステル化合物及びジエステル化合物が好ましく、具体的な化合物としては、例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、トリメチル酢酸メチル、トリメ

チル酢酸エチル、マロン酸メチル、マロン酸エチル、コハク酸メチル、コハク酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールジアセチル、プロピレングリコールジアセチル等が挙げられ、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、及びプロピオン酸エチルが好ましい。

[0038] その他、非水電解質の調製に用いる有機溶媒として、例えば、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、各種イオン液体を用いることもできる。

[0039] 高分子ゲル電解質に用いる高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリビニルクロライド、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレン等が挙げられる。純正高分子電解質に用いる高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリスチレンスルホン酸が挙げられる。ゲル電解質中の配合比率、複合化の方法については特に制限はなく、本技術分野で公知の配合比率、公知の複合化方法を採用することができる。

[0040] 非水電解質は、電池寿命の向上、安全性向上等のため、例えば、電極被膜形成剤、酸化防止剤、難燃剤、過充電防止剤等、公知の他の添加剤を含んでも構わない。他の添加剤を用いる場合、非水電解質全体に対し、通常0.01質量部～10質量部であり、好ましくは、0.1質量部～5質量部である。

[0041] 本発明が適用できる非水電解質二次電池は、正極と負極との間にセパレータを有する場合がある。セパレータとしては、非水電解質二次電池に、通常用いられる高分子の微多孔性のフィルムを特に限定なく使用できる。フィルムとしては、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、これらのフィルムは、アルミナやシリカなどのセラミック材料や、酸化マグネシウム、アラミド樹脂、ポリフッ化ビニリデンでコートされている場合がある。

[0042] これらのフィルムは、単独で用いることができ、これら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構わない。更に、これらのフィルムには、種々の添加剤を用いることができ、その種類や含有量は特に制限されない。これらのフィルムの中でも、二次電池の製造方法で製造される二次電池には、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホンからなるフィルムが好ましく用いられる。なお非水溶媒電解質が純性高分子電解質や無機固体電解質の場合には、セパレータを含まない場合がある。

[0043] 本発明が適用できる非水電解質二次電池の外装部材としては、ラミネートフィルム又は金属製容器を用いることができる。外装部材の厚さは、通常0.5 mm以下であり、好ましくは0.3 mm以下である。外装部材の形状としては、扁平型（薄型）、角型、円筒型、コイン型、ボタン型等が挙げられる。

[0044] ラミネートフィルムは、樹脂フィルム間に金属層を有する多層フィルムを用いることもできる。金属層は、軽量化のためにアルミニウム箔もしくはアルミニウム合金箔が好ましい。樹脂フィルムは、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート等の高分子材料を用いることができる。ラミネートフィルムは、熱融着によりシールを行って外装部材の形状に形成することができる。

[0045] 金属製容器は、例えば、ステンレス、アルミニウム又はアルミニウム合金等から形成することができる。アルミニウム合金としては、マグネシウム、亜鉛、ケイ素などの元素を含む合金が好ましい。アルミニウム又はアルミニ

ウム合金において、鉄、銅、ニッケル、クロム等の遷移金属の含有量を1%以下にすることで、高温環境下での長期信頼性及び放熱性を飛躍的に向上させることができる。

[0046] 本発明が適用される非水電解質二次電池は、単電池であっても、正極と負極とがセパレータを介して多層に積層された積層式電池や、長尺シート状のセパレータ、正極及び負極を捲回した捲回式電池であっても構わないが、電池の充放電容量が高く、内部短絡による熱暴走が起こりやすいことから、本発明は、積層式の非水電解質二次電池や捲回式の非水電解質二次電池に適用することが好ましい。

実施例

[0047] 以下に、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明する。ただし、以下の実施例等により本発明は何等制限されるものではない。尚、実施例中の「部」や「%」は、特にことわらない限り質量によるものである。

[0048] [製造例1]

硫黄変性ポリアクリロニトリルの合成

開口径30 μ mのふるいで分級したポリアクリロニトリル粉末(シグマアルドリッチ製)10質量部及び硫黄粉末(シグマアルドリッチ製、平均粒子径200 μ m)30質量部を、乳鉢を用いて混合した。特開2013-054957号公報の実施例に準じて、この混合物を有底円筒状ガラス管に収容したのち、ガラス管の下部をルツボ型電気炉に入れ、窒素気流下で発生する硫化水素を除去しながら400℃で1時間加熱した。冷却後、生成物をガラスチューブオープンに入れ、真空吸引しつつ250℃で3時間加熱することにより単体硫黄を除去した。得られた硫黄変性生成物を、ボールミルを用いて粉碎し、ふるいで分級して平均粒子径が10 μ mの硫黄変性ポリアクリロニトリルを得た。得られた硫黄変性ポリアクリロニトリルの硫黄含量は38.4質量%であった。なお、硫黄含量は、硫黄及び酸素が分析可能なCHN分析装置を用いた分析結果から算出した。

[0049] [正極1の製造]

正極活物質として 90.0 質量部の $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (日本化学工業製、商品名: NCM111)、導電助剤として 5.0 質量部のアセチレンブラック (電気化学工業製)、バインダとして 5.0 質量部のポリフッ化ビニリデン (クレハ製) を、100 質量部の N-メチルピロリドンに混合し、自転・公転ミキサーを用いて分散しスラリーを調製した。このスラリー組成物を、コンマコーター法によりロール状のアルミニウム箔 (厚さ $20\ \mu\text{m}$) の集電体の両面に連続的に塗布し、 90°C で 3 時間乾燥した。このロールを縦 50 mm、横 90 mm にカットし、横辺 (短辺) の一方の両面の電極合剤層を端から 10 mm 除去し、集電体を露出させた後、 150°C で 2 時間真空乾燥を行い、 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ を正極活物質とする正極 1 を作製した。

[0050] [正極 2 の製造]

正極活物質として $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ の代わりに $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ を用いた以外は、正極 1 の製造と同様の手順により、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ を正極活物質とする正極 2 を作製した。

[0051] [負極 1 の製造]

電極活物質として 92.0 質量部の硫黄変性ポリアクリロニトリル、導電助剤として 3.5 質量部のアセチレンブラック (電気化学工業製)、1.5 質量部のカーボンナノチューブ (VGC F: 昭和電工製)、バインダとして 1.5 質量部のスチレンーブタジエンゴム (水分散液、日本ゼオン製)、及び 1.5 質量部のカルボキシメチルセルロースナトリウム (ダイセルファイナケム製) を、120 質量部の水に混合し、自転・公転ミキサーを用いて分散しスラリーを調製した。このスラリー組成物を、コンマコーター法によりロール状のカーボンコートアルミニウム箔 (厚さ $22\ \mu\text{m}$) の集電体の両面に連続的に塗布し、 90°C で 3 時間乾燥した。このロールを縦 55 mm、横 95 mm にカットし、横辺 (短辺) の一方の両面の電極合剤層を端から 10 mm 除去し、集電体を露出させた後、 150°C で 2 時間真空乾燥を行い、硫黄変性ポリアクリロニトリルを負極活物質とする負極 1 を作製した。

[0052] [負極 2 の製造]

電極活物質の硫黄変性ポリアクリロニトリルの量を 92.0 質量部から 87.0 質量部に変更し、導電助剤のアセチレンブラックの量を 3.5 質量部から 8.5 質量部に変更した以外は負極 1 と同様の手順により、硫黄変性ポリアクリロニトリルを負極活物質とする負極 2 を作製した。

[0053] [負極 3 の製造]

電極活物質として硫黄変性ポリアクリロニトリルの代わりに人造黒鉛を用い、集電体としてロール状のカーボンコートアルミニウム箔（厚さ $22\ \mu\text{m}$ ）の代わりにロール状の銅箔（厚さ $10\ \mu\text{m}$ ）を用いた以外は負極 1 と同様の手順により、人造黒鉛を負極活物質とする負極 3 を作製した。

[0054] [非水電解質の調製]

エチレンカーボネート 50 体積%、ジエチルカーボネート 50 体積% となる混合溶媒に、 LiPF_6 を $1.0\ \text{mol/L}$ の濃度で溶解し電解質溶液を調製した。

[0055] <積層型ラミネート電池の作製>

表 1 に示す正極と負極の組合せ及び電池容量になるように、正極と負極をセパレータ（セルガード社製、商品名：セルガード 2325）を介して積層し、正極と負極にそれぞれ正極端子と負極端子を設け、積層体を得た。得られた積層体と非水電解質を可撓性フィルムに収容して実施例 1～4 及び比較例 1～2 の積層型のラミネート電池を得た。

[0056] [表 1]

	正極	負極	電池容量
実施例 1	正極 1	負極 1	1Ah
実施例 2	正極 1	負極 2	1Ah
実施例 3	正極 2	負極 1	3Ah
実施例 4	正極 2	負極 2	3Ah
比較例 1	正極 1	負極 3	1Ah
比較例 2	正極 2	負極 3	3Ah

[0057] 〔充電方法〕

実施例 1 ～ 4 の電池は、30℃の恒温槽中で、充電終止電圧を3.2V、放電終止電圧を0.8Vとし、充電レート0.1C、放電レート0.1Cで1回充放電し、ガス抜き処理を行った。さらに同様の条件での充放電サイクルを3回行った後、充電レート0.1Cで3.2Vまで充電してから試験に用いた。比較例 1 ～ 2 の電池は、30℃の恒温槽中で、充電終止電圧を4.2V、放電終止電圧を3.0Vとし、充電レート0.1C、放電レート0.1Cで1回充放電し、ガス抜き処理を行った。さらに同様の条件での充放電サイクルを3回行った後、充電レート0.1Cで4.2Vまで充電してから試験に用いた。

[0058] 〔クギ刺し試験方法〕

電池を直径10mmの穴のあいたフェノール樹脂板上に固定し、穴の中央部に、直径3mm、長さ65mmの鉄製のクギを1mm/sの速度で電池表面に対して垂直に突き刺し、電池から10mm貫通させて10分間保持した後、クギを引き抜いた。電池にクギを刺してから、30秒後、5分後及びクギを引き抜いた直後の電池の表面温度(℃)を、表2に示す。なお、電池の表面温度は、熱電対を用いクギ刺し部から10mm離れた電池表面の温度を測定した。

[0059] [表2]

	表面温度(℃)					
	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
試験前	23	23	24	23	24	26
クギ刺し30秒後	23	23	24	23	63	407
クギ刺し5分後	23	23	24	23	72	192
クギ引き抜き直後	23	23	25	26	61	107

産業上の利用可能性

[0060] 本発明によれば、大型化や大幅なコストアップをすることなく、小型で軽量、高容量であり、内部短絡が起きても熱暴走が起こりにくく、発火や破裂の危険性がない非水電解質二次電池を提供することができる。

符号の説明

- [0061] 1 正極
- 1 a 正極集電体
- 2 負極
- 2 a 負極集電体
- 3 非水電解質
- 4 正極ケース
- 5 負極ケース
- 6 ガスケット
- 7 セパレータ
- 10 コイン型の非水電解質二次電池
- 10' 円筒型の非水電解質二次電池
- 11 負極
- 12 負極集電体
- 13 正極
- 14 正極集電体
- 15 非水電解質
- 16 セパレータ
- 17 正極端子
- 18 負極端子
- 19 負極板
- 20 負極リード
- 21 正極板
- 22 正極リード
- 23 ケース

2 4 絶縁板

2 5 ガスケット

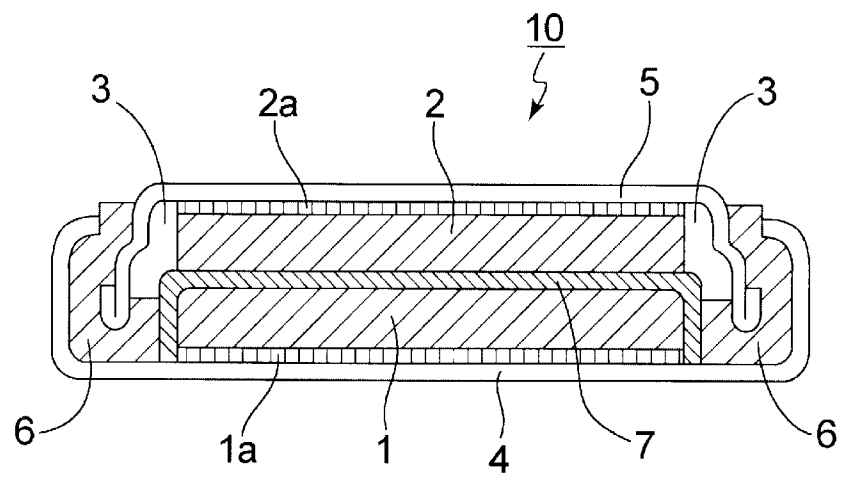
2 6 安全弁

2 7 P T C素子

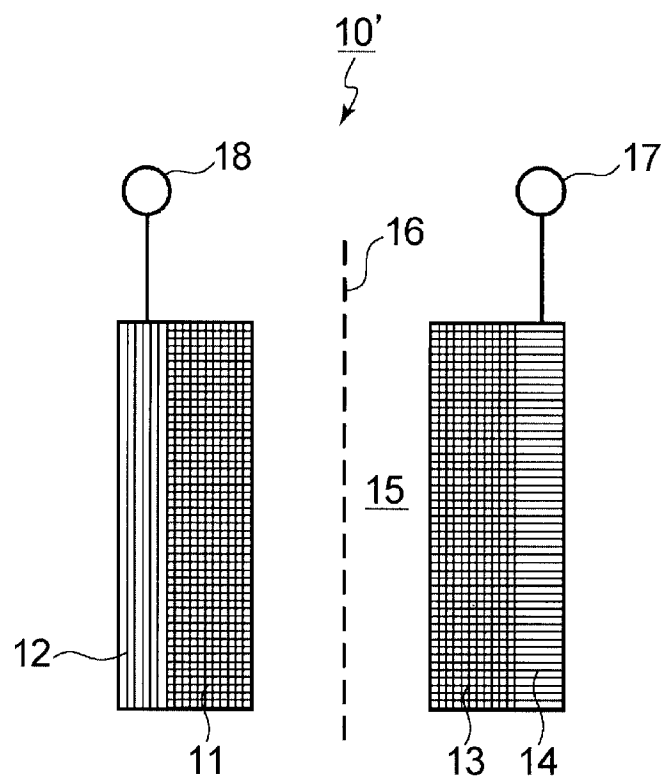
請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、及び非水電解質を有する非水電解質二次電池における負極の電極合剤層に、硫黄変性ポリアクリロニトリルを含有させる、内部短絡による熱暴走の抑制方法。
- [請求項2] 負極の電極合剤層における硫黄変性ポリアクリロニトリルの含有量が30質量%以上である、請求項1に記載の内部短絡による熱暴走の抑制方法。
- [請求項3] 非水電解質が、有機溶媒を溶媒とする非水電解質である、請求項1又は2に記載の内部短絡による熱暴走の抑制方法。
- [請求項4] 正極活物質が、リチウム遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物、リチウム含有ケイ酸塩化合物からなる群から選択される少なくとも1つである、請求項1～3のいずれか1項に記載の内部短絡による熱暴走の抑制方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/010400

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/137 (2010.01) i, H01M4/58 (2010.01) i, H01M4/60 (2006.01) i,
H01M10/052 (2010.01) i, H01M10/0566 (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)

Int.Cl. H01M4/137, H01M4/58, H01M4/60, H01M10/052, H01M10/0566

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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.
X	JP 2014-96326 A (TOYOTA INDUSTRIES CORPORATION) 22 May 2014, claims, paragraphs [0068]-[0115] & US 2014/0134485 A1, claims, paragraphs [0084]-[0130]	1-4
X	JP 2017-218584 A (ADEKA CORPORATION) 14 December 2017, paragraphs [0052], [0072], [0073], [0099]-[0108] (Family: none)	1-4



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

"I" 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
30 May 2019 (30.05.2019)

Date of mailing of the international search report
11 June 2019 (11.06.2019)

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/JP2019/010400

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/030053 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 05 March 2015 & US 2016/0204466 A1 & EP 3043412 A1 & CA 2921210 A1 & CN 105580185 A & KR 10-2016-0048894 A	1-4
A	WO 2012/114651 A1 (TOYOTA INDUSTRIES CORPORATION) 30 August 2012 (Family: none)	1-4
A	WO 2010/044437 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 22 April 2010 & US 2011/0200875 A1 & EP 2337126 A1 & CN 102160217 A & KR 10-2011-0070868 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/137(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M4/60(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i,
H01M10/0566(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. H01M4/137, H01M4/58, H01M4/60, H01M10/052, H01M10/0566

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
X	JP 2014-96326 A（株式会社豊田自動織機）2014.05.22, 特許請求の 範囲, 段落0068～0115 & US 2014/0134485 A1, claims, [0084]-[0130]	1-4
X	JP 2017-218584 A（株式会社ADEKA）2017.12.14, 段落005 2, 0072, 0073, 0099～0108（ファミリーなし）	1-4

☒ 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
「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
「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）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.05.2019

国際調査報告の発送日

11.06.2019

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）

渡部 朋也

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3641

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	WO 2015/030053 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2015. 03. 05, & US 2016/0204466 A1 & EP 3043412 A1 & CA 2921210 A1 & CN 105580185 A & KR 10-2016-0048894 A	1-4
A	WO 2012/114651 A1 (株式会社豊田自動織機) 2012. 08. 30, (ファミ リーなし)	1-4
A	WO 2010/044437 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2010. 04. 22, & US 2011/0200875 A1 & EP 2337126 A1 & CN 102160217 A & KR 10-2011-0070868 A	1-4