

(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
2012 年 7 月 5 日(05.07.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/090727 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/079162
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 16 日(16.12.2011)
- (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 2010-294551 2010 年 12 月 29 日(29.12.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社(SANYO Electric Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前川 正憲(MAEKAWA Masanori) [JP/JP]; 〒5708677 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 Osaka (JP). 池田 大輔(IKEDA Daisuke) [JP/JP]; 〒5708677 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 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 大橋 雅昭(OHASHI Masaaki); 〒5708677 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 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池

(57) Abstract: [Problem] To provide a non-aqueous electrolyte secondary battery which can have excellent charge-discharge cycle properties and is rarely swollen even when a lithium-nickel composite oxide is used as a positive electrode active material. [Solution] This non-aqueous electrolyte secondary battery comprises a positive electrode comprising a positive electrode active material, a negative electrode comprising a negative electrode active material and a non-aqueous electrolyte comprising an electrolyte salt dissolved in a non-aqueous solvent, and which is characterized in that the positive electrode active material comprises a lithium-nickel composite oxide, the lithium nickel composite oxide contains 13 to 40 $\mu\text{mol/g}$ inclusive of a thermally degradable carbonate compound, and the non-aqueous electrolyte contains 0.5 to 2.0 mass% inclusive of 1,4-butanediol.

(57) 要約: 【課題】リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質としても、充放電サイクル特性に優れ、電池の膨化が抑制された非水電解質二次電池を提供すること。【解決手段】本発明の非水電解質二次電池は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、非水溶媒中に電解質塩を含む非水電解質を備える非水電解質二次電池であって、前記正極活物質はリチウムニッケル複合酸化物を含み、前記リチウムニッケル複合酸化物は、 $13 \mu\text{mol/g}$ 以上 $40 \mu\text{mol/g}$ 以下の熱分解性炭酸化合物を含み、前記非水電解質が0.5質量%以上2.0質量%以下の1,4-ブタンスルホンを含むことを特徴とする。



WO 2012/090727 A1

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、正極活物質にリチウムニッケル複合酸化物を用いた非水電解質二次電池に関し、さらに詳しくはサイクル特性に優れ、高温充電保存時の電池の膨化が抑制された非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話機、携帯型音楽プレイヤーやノートパソコンといった携帯型の電子機器の駆動電源として、軽量で、高エネルギー密度を有する非水電解質二次電池が広く利用されている。これら電子機器の普及に伴い、非水電解質二次電池のさらなる高容量化が強く望まれている。

[0003] 非水電解質二次電池の負極活物質としては、 Li イオンを層間に吸蔵、放出する炭素質材料や、 Li と合金化する Si や Sn 又はこれらを含む合金が用いられている。また、正極活物質としては、 Li イオンを可逆的に吸蔵、放出することが可能な Li 含有遷移金属複合酸化物が用いられており、特に、リチウムコバルト複合酸化物が、電池特性のバランスに優れていることから広く利用されている。

[0004] 近年の高容量化の要求に応えるために、リチウムコバルト複合酸化物に代替する正極活物質材料として、リチウムニッケル複合酸化物の技術開発が活発になっている。リチウムニッケル複合酸化物はリチウムコバルト複合酸化物に比べて高容量であるとともに、資源的な制約の多いコバルト量を削減することができるメリットもあり、正極活物質としては有望な材料である。

[0005] しかし、リチウムニッケル複合酸化物を正極活物質とする非水電解質二次電池は、高温充電保存時のガス発生に起因して電池が膨化するという課題を有している。これは、リチウムニッケル複合酸化物の表面に付着している炭酸リチウム等の炭酸化合物が分解して、炭酸ガスを発生することが原因であると考えられている。また、リチウムニッケル複合酸化物は、リチウムコバ

ルト複合酸化物に比べてサイクル特性が劣るとの課題も有している。

[0006] 特許文献1には、一般式 $Li_xNi_yM_{1-y}O_2$ （Mは遷移金属、B、Al、Co、Cr、Ga、Inの内の少なくとも1種を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.7 \leq y \leq 1.0$ ）で表されるリチウムニッケル複合酸化物を、当該リチウムニッケル複合酸化物100gに対し500ml以上の水で水洗する正極活物質の製造方法が開示されている。この製造方法によれば、リチウムニッケル複合酸化物の合成時に生成する炭酸リチウム等が除去されるため、高温環境下におけるガス発生が抑えられた非水電解質二次電池が得られることが示されている。

[0007] 特許文献2には、リチウム二次電池において、非水溶媒が環状カーボネート及び鎖状カーボネートを主成分とし、かつ非水溶媒中に0.1重量%以上4重量%以下の1,4-ブタンスルトンを含むリチウム二次電池が開示されている。1,4-ブタンスルトンを非水溶媒に添加することによりサイクル特性が向上することが示されている。

[0008] 特許文献3には、非水電解質として、炭酸エチレン、炭酸ビニレン等の環状炭酸エステルの群から選ばれる少なくとも一つと、炭酸ジブチル、炭酸ジプロピルのうちの一つと、1,4-ブタンスルトンを含む非水電解質二次電池が開示されている。この構成によれば、サイクル特性に優れ、高温保存時の電池の膨化が抑えられた非水電解質二次電池が得られることが示されている。

[0009] 特許文献4には、非水溶媒として1,2-ジエトキシエタン及び1,4-ブタンスルトンを含む非水電解質二次電池が開示されている。この構成によれば、高温保存時の電池の膨化を抑えられることが示されている。

[0010] 特許文献5には、リチウムニッケル複合酸化物を200～1500℃に加熱したときに発生する炭酸ガス量を測定し、加熱温度と、正極活物質1gあたりの炭酸ガス発生量が所定の関係を満たすものを正極活物質に適合するものと判定する非水電解質二次電池用正極の評価方法が開示されている。同文献によれば、リチウムニッケル複合酸化物中のリチウムと大気中の水が反応

すると、水酸化リチウムが生成し、さらに水酸化リチウムが大気中の炭酸ガスと反応して、炭酸化合物を生成する。そして、この炭酸化合物は、不活性ガス雰囲気中で200～1500℃で分解して、炭酸ガスを発生することとなる。同文献では、そのような炭酸化合物を「熱分解性炭酸化合物」と称し、その含有量を正極活物質の品質判定の指標に用いることが示されている。

[0011] 特許文献1：特開2003-17054号公報

特許文献2：特開2000-3724号公報

特許文献3：特開2002-33117号公報

特許文献4：特開2003-17119号公報

特許文献5：特開2009-123448号公報

[0012] 特許文献1に開示された正極活物質の製造方法によれば、リチウムニッケル複合酸化物粒子表面に残存する炭酸リチウム等を除去できるため、高温保存時の電池の膨化を抑えることができる。しかし、水洗が過剰であると、活物質粒子からLiイオンが溶出して電池性能を低下させてしまうため、この製造方法では電池の膨化を十分に抑えることができない。

[0013] 特許文献2には、1,4-ブタンスルTONの添加によりサイクル特性が向上することが示されているが、これは1,4-ブタンスルTONが負極上で不働態被膜を形成することに着目したものであり、従来のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いた場合には、十分なサイクル特性を得ることができない。

[0014] 特許文献3及び4には、非水電解質に1,4-ブタンスルTONを添加することにより電池の膨化を抑制しうることが示されている。しかし、これらは特定の溶媒に起因する電池の膨化を抑制するものであり、従来のリチウムニッケル複合酸化物を正極活物質として用いた場合に、電池の膨化を十分に抑制することはできない。

[0015] 特許文献5には、熱分解性炭酸化合物量を規定することで電池の膨化を抑えうることが記載されている。しかし、それ以外の特性を改善するための手段を示唆するものではない。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0016] 本発明は、上記に鑑みなされたもので、正極活物質としてリチウムニッケル複合酸化物を用いた場合でも、サイクル特性に優れ、高温充電保存時の電池の膨化が抑制さ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

[0017] 正極活物質を含む正極合剤層を備える正極極板と、負極活物質を含む負極合剤層を備える負極極板と、非水溶媒中に電解質塩を含む非水電解質を備える非水電解質二次電池であって、前記正極活物質はリチウムニッケル複合酸化物を含み、前記リチウムニッケル複合酸化物は、 $13 \mu\text{mol/g}$ 以上 $40 \mu\text{mol/g}$ 以下の熱分解性炭酸化合物を含み、前記非水電解質が0.5質量%以上2.0質量%以下の1,4-ブタンスルホンを含むことを特徴とする、非水電解質二次電池である。

[0018] 本発明で使用するリチウムニッケル複合酸化物として、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ ($0.9 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.8$ 、 $1.9 < z \leq 2.1$ 、MはCo、Mnの少なくとも1種)で表されるものを使用することができる。Niの一部をCoやMnで置換することで、結晶構造を安定化させ、サイクル特性や安全性を向上させることができる。さらに、同じ目的でAl、Mgの少なくとも1種を少量添加することもできる。

[0019] 本発明のリチウムニッケル複合酸化物に含まれる熱分解性炭酸化合物とは、特許文献5に記載されているものと同じ意義で使用している。即ち、熱分解性炭酸化合物とは、リチウムニッケル複合酸化物を $300 \sim 500^\circ\text{C}$ に加熱したときに炭酸ガスを発生する炭酸化合物を意味するものである。熱分解性炭酸化合物が分解すると、等モルの炭酸ガスが発生すると考えられるため、熱分解ガスクロマトグラフィーによって測定された炭酸ガス量から、リチウムニッケル複合酸化物に含まれる熱分解性炭酸化合物量を算出することができる。

[0020] 本発明で規定される熱分解性炭酸化合物量は、正極極板から剥がしとった

正極合剤を300℃まで加熱したときに発生する炭酸ガス量から算出したものである。熱分解性炭酸化合物が、 $13\mu\text{mol/g}$ 以上 $40\mu\text{mol/g}$ 以下であれば、電解質に含まれる1,4-ブタンスルトンとの相互作用により、予測の範囲を超えて電池の膨化を抑えつつ、サイクル特性も向上させることができる。

[0021] 非水電解質に含まれる1,4-ブタンスルтонは0.5質量%未満だと、その効果は発揮されず、2.0質量%を超えるとサイクル特性が低下するため、0.5質量%以上2.0質量%以下であることが好ましい。

[0022] 本発明の負極活物質としては、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵、放出できるものなら特に限定されず使用することができ、具体的には天然黒鉛、人造黒鉛などの炭素質材料や、ケイ素、スズ又はこれらを含む合金を使用することができる。

[0023] 本発明の非水電解質に用いる非水溶媒としては、環状カーボネート、鎖状カーボネートを含む非水溶媒を使用することが好ましい。環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、フルオロエチレンカーボネート(FEC)などが挙げられ、鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、メチルブチルカーボネート(MBC)などが挙げられる。溶媒の粘度、イオン伝導度の観点から、環状カーボネートと鎖状カーボネートを体積比5:95~40:60の範囲で使用するが好ましい。さらに非水溶媒として、 γ -ブチロラクトン(BL)、 γ -バレロラクトン(VL)などの環状カルボン酸エステルやピバリン酸メチル、ピバリン酸エチル、メチルイソブチレート、メチルプロピオネートなどの鎖状カルボン酸エステルを使用することもできる。

[0024] 本発明の非水電解質に用いる電解質塩としては LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等を使用することができる。特に、 Li

PF_6 又は LiBF_4 の少なくとも一方を電解質塩とし、その濃度が0.5～2 mol/Lであることが好ましい。

[0025] さらに、本発明の非水電解質には、電極保護剤として、ビニレンカーボネート（VC）、ビニルエチルカーボネート（VEC）などを添加することもできる。

発明を実施するための最良の形態

[0026] 以下、本発明を実施するための最良の形態を実施例及び比較例を用いて詳細に説明する。ただし、以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具体化するための非水電解質二次電池の製造方法の一例を例示するものであって、本発明をこの実施例に限定することを意図するものではなく、本発明は特許請求の範囲に示した技術思想を逸脱することなく種々の変更を行ったものにも均しく適用し得るものである。

[0027] （実施例）

（実施例1）

（正極の作製）

ニッケル、コバルト及びマンガンのそれぞれの硫酸塩を用いて、これらを共沈させることで、ニッケルコバルトマンガン水酸化物を得た。これに、リチウム源としての水酸化リチウムを添加し、700℃で焼成して、コバルト、マンガン含有リチウムニッケル複合酸化物を作製した。当該リチウムニッケル複合酸化物の組成式は、ICP-AES（誘導結合プラズマ発光分析）により、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ であることを確認した。

[0028] 次に、露点が−40℃以下のドライエアー雰囲気下で、リチウムニッケル複合酸化物95質量部と、導電剤としての炭素粉末2.5質量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVdF）2.5質量部とを、分散媒としてのN-メチル-2-ピロリドン（NMP）と混合して正極活物質スラリーとした。この正極活物質スラリーを、相対湿度43%、温度25℃の大気雰囲気中で、アルミニウム製の集電体の両面に塗布して正極合剤層を形成して、乾燥させた。その後、露点が−40℃以下であるドライエアー雰囲気下で

、圧延ローラーを用いて圧延し、切断して正極極板とした。

[0029] 上記正極極板から、所定量の正極合剤を剥がしとり、300℃まで加熱したときに発生する炭酸ガス量を熱分解性ガスクロマトグラフィーで測定して、熱分解性炭酸化合物量が $24 \mu\text{mol/g}$ であることを確認した。なお、熱分解性炭酸化合物量は、大気中の水分や炭酸ガスとリチウムニッケル複合酸化物が反応して熱分解性炭酸化合物が生成することを利用して、制御することができる。実施例及び比較例においては、リチウムニッケル複合酸化物を -40°C 以下のドライエアー雰囲気中に放置した時間と、熱分解性炭酸化合物量との相関を予め調べておき、その放置時間を調整することで、熱分解性炭酸化合物量を制御した。ドライエアー雰囲気中に放置したのは、大気中に比べて熱分解性炭酸化合物の生成反応が緩やかに進行するため、その生成量を制御するのが容易であるためである。

[0030] (負極の作製)

負極活物質としての黒鉛97.5質量部と、結着剤としてのスチレンブタジエンゴム(SBR)1.5質量部と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース(CMC)1質量部とを、分散媒としての水と混合して負極活物質スラリーとした。この負極活物質スラリーを銅製の集電体の両面に塗布して負極合剤層を形成して、乾燥させた。その後、圧延ローラーを用いて圧延し、切断して負極極板とした。

[0031] (電極体の作製)

上記正極極板及び負極極板を、露点 -40°C 以下のドライエアー雰囲気下で、ポリプロピレン製微多孔膜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、扁平巻回電極体を作製した。

[0032] (非水電解質の調製)

非水溶媒としてのエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジメチルカーボネートを体積比2:5:3(25°C)で混合し、電解質塩としての LiPF_6 を 1.2 mol/L となるように溶解した。さらに当該溶解物に対して、1.5質量%に相当する量の1,4-ブタンスルトンを添加して

、非水電解質とした。

[0033] (電池の作製)

上記のようにして作製した電極体を、ラミネートフィルムを予めカップ状(凹形状)に成形したアルミニウムラミネート外装体に挿入し、ラミネートフィルムを折り返して底部を形成し、底部と交わる両側辺を熱溶着して封止部を形成した。次いで、開口部から上記非水電解質を注液し、開口部を封止して、高さ62mm、幅35mm、厚み3.6mmの非水電解質二次電池を得た。なお、設計容量は800mAhである。

[0034] (実施例2)

リチウムニッケル複合酸化物に含まれる熱分解性炭酸化合物を13μmol/gとしたこと以外は実施例1と同様にして、実施例2にかかる非水電解質二次電池を作製した。

[0035] (実施例3)

リチウムニッケル複合酸化物に含まれる熱分解性炭酸化合物を40μmol/gとしたこと以外は実施例1と同様にして、実施例3にかかる非水電解質二次電池を作製した。

[0036] (実施例4)

非水電解質に含まれる1,4-ブタンスルトンを0.5質量%としたこと以外は実施例1と同様にして、実施例4にかかる非水電解質二次電池を作製した。

[0037] (実施例5)

非水電解質に含まれる1,4-ブタンスルトンを2.0質量%としたこと以外は実施例1と同様にして、実施例5にかかる非水電解質二次電池を作製した。

[0038] (比較例1)

非水電解質に1,4-ブタンスルトンを混合しなかったこと以外は実施例1と同様にして、比較例1にかかる非水電解質二次電池を作製した。

[0039] (比較例2)

リチウムニッケル複合酸化物に含まれる熱分解性炭酸化合物を $45 \mu\text{mol/g}$ としたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較例 2 にかかる非水電解質二次電池を作製した。

[0040] (比較例 3)

リチウムニッケル複合酸化物に含まれる熱分解性炭酸化合物を $10 \mu\text{mol/g}$ としたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較例 3 にかかる非水電解質二次電池を作製した。

[0041] (比較例 4)

非水電解質に含まれる 1, 4-ブタンスルトンを 3.0 質量% としたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較例 4 にかかる非水電解質二次電池を作製した。

[0042] (高温充電保存試験)

実施例 1～5 及び比較例 1～4 の各電池について、定電流 1 It (800 mA) で電圧が 4.2 V に達した後は、 4.2 V の定電圧で、電流が 0.05 It (40 mA) になるまで充電した。この充電状態の電池を 85°C の恒温槽に投入して、3 時間保存した。保存後の電池を室温 (25°C) になるまで放置した後、プロピレンカーボネート中で電池の外装体の一部を開口して電池内部のガスを捕集し、その量を測定した。

[0043] (サイクル特性試験)

実施例 1～5 及び比較例 1～4 の各電池について、 45°C で、 1 It (800 mA) の定電流で充電し、電圧が 4.2 V に達した後は、 4.2 V の定電圧で、電流が 0.05 It (40 mA) になるまで充電した。その後、 1 It (800 mA) の定電流で、電圧が 2.75 V になるまで放電し、1 サイクル目の放電容量を求めた。さらに、この充放電サイクルを 500 回繰り返し、500 サイクル目の放電容量を求め、以下の計算式によりサイクル特性を算出した。

サイクル特性 (%) = (500 サイクル目の放電容量) ÷ (1 サイクル目の放電容量)

× 100

[0044] 上記の方法で得られた高温充電保存時のガス量及びサイクル特性について、比較例1の結果を100とした相対的な指数として表1にまとめて示す。また、図1には、1,4-ブタンスルトンの添加量を1.5質量%と固定し、熱分解性炭酸化合物量を変化させたときのガス発生量及びサイクル特性を示す。図2には、熱分解性炭酸化合物量を $24\ \mu\text{mol/g}$ と固定し、1,4-ブタンスルトン添加量を変化させたときのガス発生量及びサイクル特性を示す。

[0045] [表1]

	1,4-ブタンスルトン 添加量(質量%)	熱分解性炭酸化合物量 ($\mu\text{mol/g}$)	ガス発生量	サイクル特性
実施例1	1.5	24	80	110
実施例2	1.5	13	80	110
実施例3	1.5	40	80	110
実施例4	0.5	24	95	110
実施例5	2.0	24	70	110
比較例1	0	24	100	100
比較例2	1.5	45	85	80
比較例3	1.5	10	100	100
比較例4	3.0	24	60	90

[0046] 表1から、実施例1～5は比較例1に比べてガス発生量が抑えられており、サイクル特性も優れていることがわかる。また図1から、リチウムニッケル複合酸化物に含まれる熱分解性炭酸化合物量が、 $13\ \mu\text{mol/g}$ 以上 $40\ \mu\text{mol/g}$ 以下の範囲では、特異的にガス発生量が抑えられ、サイクル特性も向上していることがわかる。原因は定かではないが、リチウムニッケル複合酸化物に含まれる熱分解性炭酸化合物と1,4-ブタンスルトンが相互に作用して、正極表面を保護する機能を発揮していることが推察される。一方、比較例3のように熱分解性炭酸化合物量が $13\ \mu\text{mol/g}$ 未満では、上述の相互作用を発揮するには熱分解性炭酸化合物量が不足しているものと考えられる。また、比較例2のように熱分解性炭酸化合物量が $40\ \mu\text{mol/g}$ を超えると、サイクル特性が大きく低下している。これは、正極への

保護作用が過剰なために反応性が阻害されたためではないかと考えられる。

[0047] 図2からは、サイクル特性の改善効果を得るためには、1, 4-ブタンスルトンの添加量は、0.5質量%以上2.0質量%以下が好ましいことがわかる。

図面の簡単な説明

[0048] [図1] 1, 4-ブタンスルトン添加量を固定し、熱分解性炭酸化合物量を変化させたときのガス発生量及びサイクル特性をプロットしたものである。

[図2] 熱分解性炭酸化合物量を固定し、1, 4-ブタンスルトン添加量を変化させたときのガス発生量及びサイクル特性をプロットしたものである。

請求の範囲

[請求項1] 正極活物質を含む正極合剤層を備える正極極板と、負極活物質を含む負極合剤層を備える負極極板と、非水溶媒中に電解質塩を含む非水電解質を備える非水電解質二次電池であって、前記正極活物質はリチウムニッケル複合酸化物を含み、

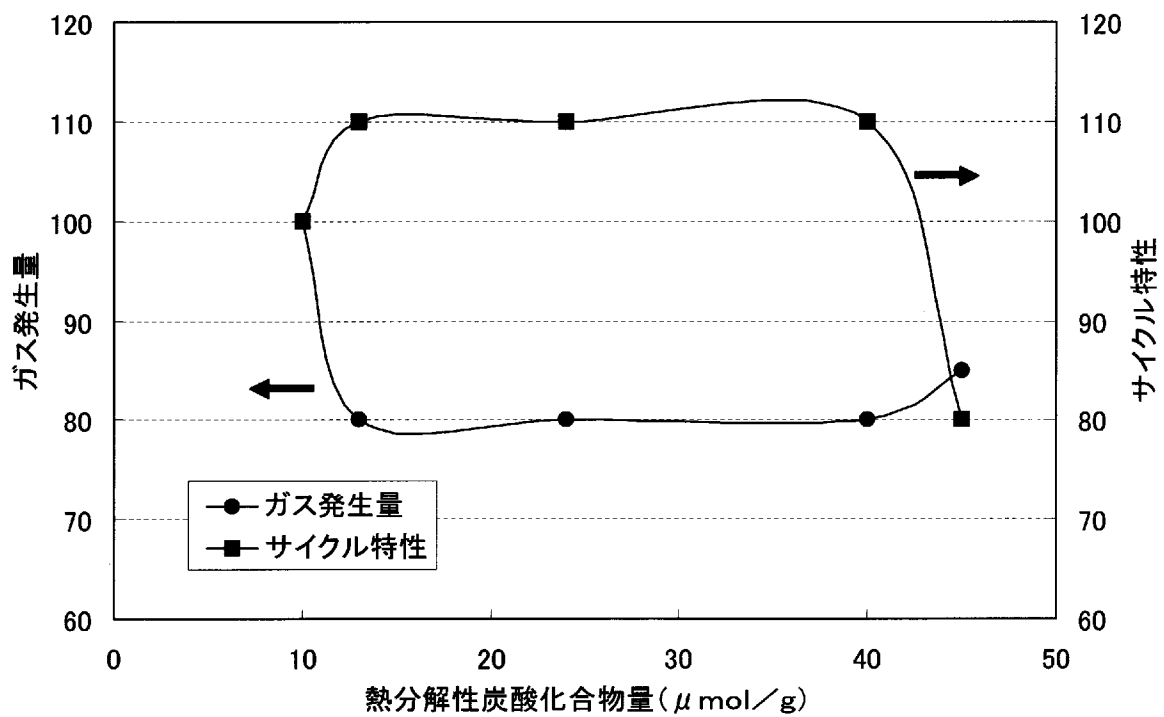
前記リチウムニッケル複合酸化物は、 $13 \mu\text{mol/g}$ 以上 $40 \mu\text{mol/g}$ 以下の熱分解性炭酸化合物を含み、

前記非水電解質が0.5質量%以上2.0質量%以下の1,4-ブタンスルホンを含むことを特徴とする、

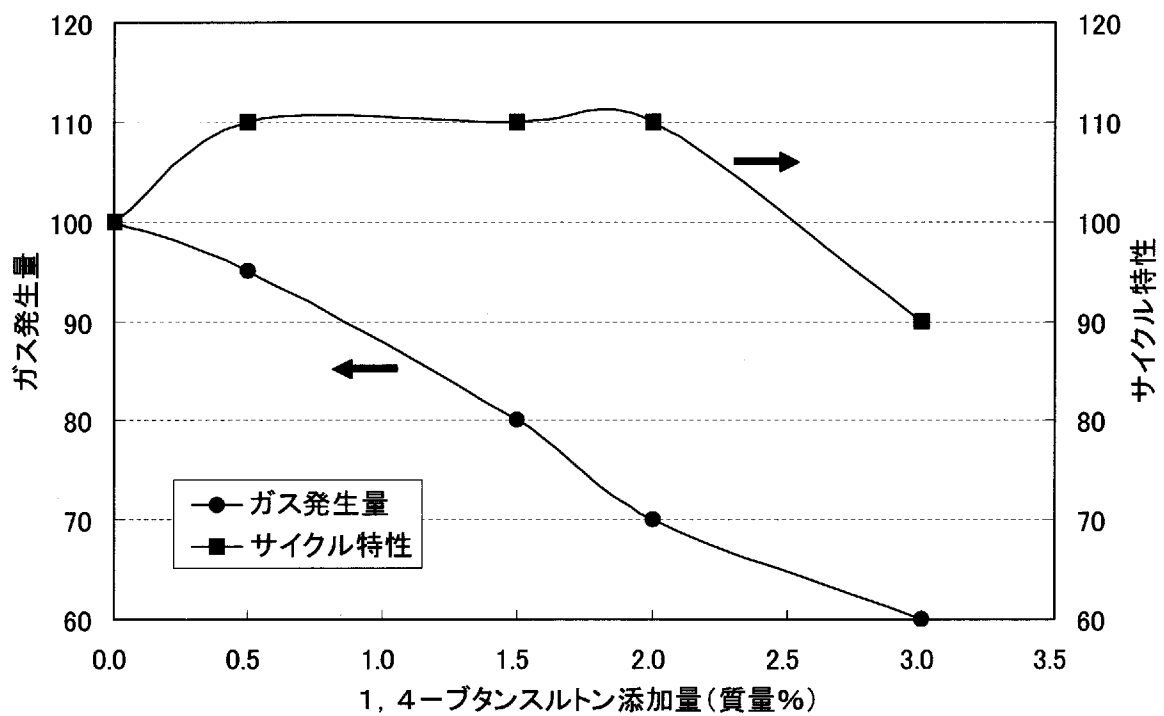
非水電解質二次電池。

[請求項2] 請求項1記載のリチウムニッケル複合酸化物は、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ ($0.9 < x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.8$ 、 $1.9 < z \leq 2.1$ 、MはCo、Mnの少なくとも1種)で表される非水電解質二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i,
H01M10/052(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0567, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/052

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 2009-140909 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 25 June 2009 (25.06.2009), entire text & US 2009/0119908 A1 & KR 10-2009-0049554 A & CN 101436660 A	1, 2
A	JP 2006-344390 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 21 December 2006 (21.12.2006), entire text & US 2006/0286459 A1 & US 2010/0221615 A1 & KR 10-2006-0127756 A & CN 1877897 A	1, 2

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 March, 2012 (03.03.12)

Date of mailing of the international search report
13 March, 2012 (13.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M10/0567 (2010.01)i, H01M4/505 (2010.01)i, H01M4/525 (2010.01)i, H01M10/052 (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 (I P C))

Int.Cl. H01M10/0567, H01M4/505, H01M4/525, H01M10/052

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
A	JP 2009-140909 A (三洋電機株式会社) 2009.06.25, 全文 & US 2009/0119908 A1 & KR 10-2009-0049554 A & CN 101436660 A	1, 2
A	JP 2006-344390 A (日立マクセル株式会社) 2006.12.21, 全文 & US 2006/0286459 A1 & US 2010/0221615 A1 & KR 10-2006-0127756 A & CN 1877897 A	1, 2

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

0 3 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木 千歌子

4 X

9 3 5 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7