

(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
2017年8月31日(31.08.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/145849 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 2/02 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 2/04 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 2/34 (2006.01) H01M 10/0567 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/005217
- (22) 国際出願日: 2017年2月14日(14.02.2017)
- (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 2016-034954 2016年2月26日(26.02.2016) JP
- (71) 出願人: 三洋電機株式会社(SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5748534 大阪府大東市三洋町1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 崎田 孝文(SAKIDA Takafumi). 橋谷 早奈恵(HASHITANI Sanae). 長崎 顕(NAGASAKI Akira).
- (74) 代理人: 徳田 佳昭, 外(TOKUDA Yoshiaki et al.); 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内 Osaka (JP).

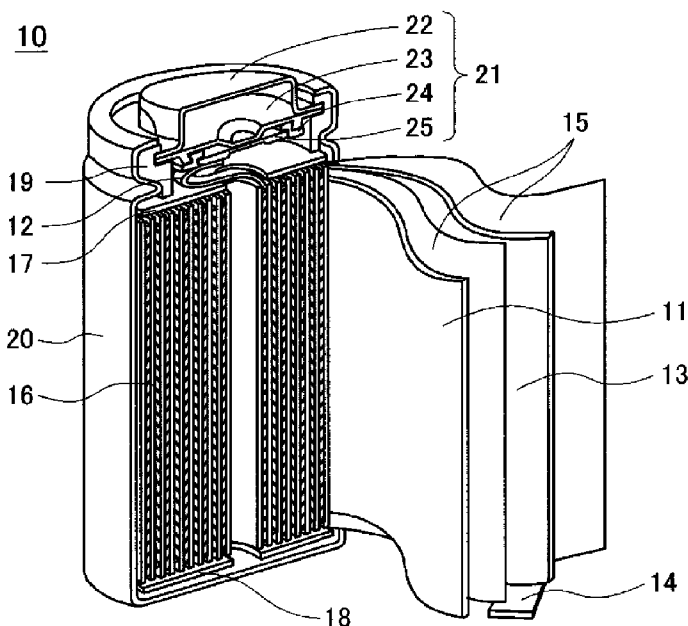
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to quickly actuate a current interrupting mechanism by means of a small amount of lithium carbonate at the time of overcharging. A nonaqueous electrolyte secondary battery according to one embodiment of the present invention is characterized by comprising: a positive electrode plate containing a positive electrode active material; a negative electrode plate containing a negative electrode active material; a separator interposed between the positive electrode plate and the negative electrode plate; a nonaqueous electrolyte; a bottomed cylindrical outer casing can; and a sealing body comprising a current interrupting mechanism that is actuated by a predetermined battery pressure. This nonaqueous electrolyte secondary battery is also characterized in that: the positive electrode active material is a lithium nickel composite oxide represented by general formula $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{(1-y)}\text{O}_2$ (wherein $0 < x \leq 1.2$, $0.85 \leq y \leq 0.99$, and M represents at least one element selected from among Co, Fe, Cu, Mg, Ti, Zr, Ce and W); and lithium carbonate is added to the positive electrode plate in an amount of from 0.01% by mass to 0.2% by mass (inclusive) relative to the mass of the positive electrode active material.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/145849 A1



本発明は、少量の炭酸リチウムで過充電時に電流遮断機構を速やかに作動させることを目的とする。本発明の一態様に係る非水電解質二次電池は、正極活物質を含む正極板と、負極活物質を含む負極板と、正極板及び負極板の間に介在するセパレータと、非水電解質と、有底筒状の外装缶と、所定の電池圧力で作動する電流遮断機構を有する封口体と、を含み、正極活物質は一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{(1-y)}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1.2$ 、 $0.85 \leq y \leq 0.99$ 、MはCo、Fe、Cu、Mg、Ti、Zr、Ce、及びWから選ばれる少なくとも1種の元素) で表されるリチウムニッケル複合酸化物であり、正極活物質の質量に対して0.01質量%以上0.2質量%以下の炭酸リチウムが正極板に添加されていることを特徴としている。

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は電流遮断機構が設けられた封口体を有する非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池は高エネルギー密度を有するため、スマートフォン、タブレット型コンピュータ、ノートパソコン及び携帯型音楽プレイヤーなどの携帯型電子機器の駆動電源として広く用いられている。近年は、非水電解質二次電池の用途は電動工具、電動アシスト自転車及び電気自動車などにも拡大しており、非水電解質二次電池には高い安全性が求められている。

[0003] 非水電解質二次電池は密閉構造を有しているため、非水電解質二次電池が誤使用や充電器の故障などによって過充電されると電池内部でガスが発生して電池内圧が上昇する。過充電が長時間に亘って継続すると電池の破裂や発火に至る可能性がある。そこで、非水電解質二次電池には電池内圧が所定値に達すると電池内部の電流経路を遮断する電流遮断機構が設けられている。電流遮断機構には電池内圧の上昇により変形する弁体を用いられており、弁体の変形を利用して電池内部の電流経路の一部が破断される。

[0004] 電流遮断機構を速やかに作動させるためには、熱暴走の原因となる化学反応を引き起こさないガスを電池内部で速やかに発生させる必要がある。特許文献1及び2には、正極板に炭酸リチウムを添加して、過充電時に炭酸ガスを発生させる技術が開示されている。

[0005] また、過充電時の非水電解質二次電池の安全性を高めるための手段として、非水電解質中に様々な置換基を有するベンゼン誘導体を添加する技術が特許文献3～7に開示されている。ベンゼン誘導体も過充電時に正極での重合反応又は酸化分解反応によりガス発生を促進すると考えられている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平04－328278号公報
特許文献2：特開2008－186792号公報
特許文献3：特開平05－036439号公報
特許文献4：特開平09－171840号公報
特許文献5：特開2001－015155号公報
特許文献6：特開2002－260725号公報
特許文献7：特開2014－102877号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 非水電解質二次電池の正極板に過剰の炭酸リチウムが添加されると、高温サイクル特性や高温保存特性といった高温環境下での電池特性に悪影響を及ぼす場合がある。そのため、正極板への炭酸リチウム添加量は少量であることが好ましい。少量の炭酸リチウムにより電流遮断機構を速やかに作動させるためには、過充電時に炭酸リチウムを効率的に分解させる手段が必要となる。
- [0008] 本発明は上記に鑑みてなされたものであり、少量の炭酸リチウムで過充電時に電流遮断機構を速やかに作動させることができる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

- [0009] 本発明の第一の態様に係る非水電解質二次電池は、正極活物質を含む正極板と、負極活物質を含む負極板と、正極板及び負極板の間に介在するセパレータと、非水電解質と、有底筒状の外装缶と、所定の電池内圧で作動する電流遮断機構を有する封口体と、を含み、
- 正極活物質は一般式 $Li_xNi_yM_{(1-y)}O_2$ ($0 < x \leq 1.2$ 、 $0.85 \leq y \leq 0.99$ 、 M はAl、Co、Fe、Cu、Mg、Ti、Zr、Ce、及びWから選ばれる少なくとも1種の元素) で表されるリチウムニッケル複合酸化

物であり、正極活物質の質量に対して0.01質量%以上0.2質量%以下の炭酸リチウムが正極板に添加されていることを特徴としている。

[0010] 本発明の第二の態様に係る非水電解質二次電池は、正極活物質を含む正極板と、負極活物質を含む負極板と、正極板及び負極板の間に介在するセパレータと、非水電解質と、有底筒状の外装缶と、所定の電池内圧で作動する電流遮断機構を有する封口体と、を含み、

正極活物質は一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{(1-y)}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1.2$ 、 $0.88 \leq y \leq 0.99$ 、MはAl、Co、Fe、Cu、Mg、Ti、Zr、Ce、及びWから選ばれる少なくとも1種の元素)で表されるリチウムニッケル複合酸化物であり、正極活物質の質量に対して0.01質量%以上0.2質量%以下の炭酸リチウムが正極板に添加されていることを特徴としている。

発明の効果

[0011] 本発明の一態様によれば、少量の炭酸リチウムで過充電時に電流遮断機構を速やかに作動させることができる。そのため、本発明の一態様によれば、高温環境下の電池特性と過充電時の安全性を両立する非水電解質二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]実験例に係る非水電解質二次電池の断面斜視図である。

発明を実施するための形態

[0013] 正極活物質には、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{(1-y)}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物が用いられる。正極活物質は、例えば、リチウム源となる水酸化リチウムをニッケルやその他の金属元素Mを含む複合酸化物とともに酸素雰囲気下で焼成して作製することができる。作製直後のリチウムニッケル複合酸化物におけるxは1以上、1.2以下であることが好ましい。なお、充電時にリチウムニッケル複合酸化物からリチウムが放出されるため、正極活物質として非水電解質二次電池に含まれるリチウムニッケル複合酸化物におけるxは $0 < x \leq 1.2$ と特定される。

[0014] リチウムニッケル複合酸化物は、ニッケルの含有量が大きいほど高い充電

深度（SOC）での電気抵抗が増加する。つまり、ニッケルの含有量が大きいほど過充電時の正極の分極が大きくなり、正極が速やかに炭酸リチウムの分解電位に到達する。上記一般式中の y は 0.85 以上であることが好ましく、0.88 以上であることがより好ましい。一方、リチウムニッケル複合酸化物の電池特性や安全性を向上させるために、Ni の一部を Al、Co、Fe、Cu、Mg、Ti、Zr、Ce、及び W から選ばれる少なくとも 1 種の元素で置換することが好ましい。 y は 0.99 以下であることが好ましい。

[0015] 正極板は、例えば、正極活物質を含む正極合剤スラリーを正極集電体上に塗布し、乾燥して作製することができる。正極合剤スラリーは、正極活物質と結着剤を分散媒中に投入し、混練して作製することができる。正極合剤スラリーには導電剤を添加してもよい。

[0016] 負極活物質として、リチウムイオンを吸蔵、放出することができる炭素材料やリチウムと合金化することができる金属材料を用いることができる。炭素材料としては、天然黒鉛及び人造黒鉛などの黒鉛が例示される。金属材料としては、ケイ素及びスズ、並びにこれらの酸化物が例示される。炭素材料及び金属材料は単独で、又は 2 種以上を混合して用いることができる。

[0017] 負極板は、例えば、負極活物質を含む負極合剤スラリーを負極集電体上に塗布し、乾燥して作製することができる。負極合剤スラリーは、負極活物質と結着剤を分散媒中に投入し、混練して作製することができる。負極合剤スラリーには増粘剤を添加してもよい。

[0018] セパレータとして、ポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）のようなポリオレフィンを主成分とする微多孔膜を用いることができる。微多孔膜は 1 層で、又は 2 層以上を積層して用いることができる。2 層以上の積層セパレータにおいては、融点が低いポリエチレン（PE）を主成分とする層を中間層に、耐酸化性に優れたポリプロピレン（PP）を表面層とすることが好ましい。さらに、セパレータには酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、酸化チタン（ TiO_2 ）及び酸化ケイ素（ SiO_2 ）のような無機粒子を添加すること

ができる。このような無機粒子はセパレータ中に担持させることができ、セパレータ表面に結着剤とともに塗布することもできる。

[0019] 正極板と負極板は、セパレータを介して巻回されて電極体を構成する。電極体は、非水電解質とともに有底筒状の外装缶へ収容される。有底筒状の外装缶の開口部にガスケットを介してかしめ固定することにより、電池内部が密閉される。封口体の内部には電池内圧が所定値に達したときに電流経路を遮断する電流遮断機構が設けられている。

[0020] 非水電解質は、例えば、非水溶媒中に電解質塩としてのリチウム塩を溶解することにより調製することができる。

[0021] 非水溶媒として、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、環状カルボン酸エステル及び鎖状カルボン酸エステルを用いることができ、これらは2種以上を混合して用いることが好ましい。環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）及びブチレンカーボネート（BC）が例示される。また、フルオロエチレンカーボネート（FEC）のように、水素の一部をフッ素で置換した環状炭酸エステルを用いることもできる。鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）及びメチルプロピルカーボネート（MPC）などが例示される。環状カルボン酸エステルとしてはγ-ブチロラクトン（γ-BL）及びγ-バレロラクトン（γ-VL）が例示され、鎖状カルボン酸エステルとしてはピバリン酸メチル、ピバリン酸エチル、メチルイソブチレート及びメチルプロピオネートが例示される。

[0022] リチウム塩として、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 及び $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ が例示される。これらの中でも LiPF_6 が特に好ましく、非水電解質中の濃度は0.5～2.0 mol/Lであることが好ましい。 LiPF_6 に LiBF_4 など他のリチウム塩を混合することもできる

。

[0023] 以下、本発明を実施するための形態を、図1に示す非水電解質二次電池の実験例を用いて詳細に説明する。なお、本発明は下記の実験例に限定されず、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。

[0024] (実験例1)

(正極板の作製)

複合酸化物中の金属元素の総モル数に対する水酸化リチウムのモル数の比が1.025となるように、水酸化リチウムと $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表される複合酸化物を混合した。その混合物を750℃の酸素雰囲気下で18時間焼成することにより、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物を作製した。

[0025] 上記のようにして作製したリチウムニッケル複合酸化物が100質量部、導電剤としてのアセチレンブラックが1質量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンが0.9質量部、炭酸リチウム(Li_2CO_3)が0.05質量部となるように混合した。その混合物を分散媒としてのN-メチル-2-ピロリドンへ投入し、混練して正極合剤スラリーを作製した。その正極活物質スラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成した。その正極合剤層を所定厚みになるように圧縮し、圧縮後の極板を所定寸法に切断した。最後に、正極合剤層が形成されていない正極集電体の露出部に正極タブ12を接合して正極板11を作製した。

[0026] (負極板の作製)

負極活物質としての黒鉛が97質量部、結着剤としてのスチレンブタジエンゴムが1.5質量部、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロースが1.5質量部となるように混合した。その混合物を分散媒としての水へ投入し、混練して負極合剤スラリーを作製した。その負極合剤スラリーを銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成した。その負極合剤層を所定厚みになるように圧縮し、圧縮後の極板を所定寸法に切断した。最後に、負極合剤層が形成されていない負極集電体の露出部に負極タブ14

を接合して負極板 1 3 を作製した。

[0027] (電極体の作製)

正極板 1 1 と負極板 1 3 をポリエチレン製微多孔膜からなるセパレータ 1 5 を介して巻回することにより、電極体 1 6 を作製した。電極体 1 6 の巻き終り部のセパレータの端部は粘着テープで固定した。

[0028] (非水電解質の調製)

エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) を 3 : 7 の体積比 (1 気圧、25℃) で混合して非水溶媒を調製した。その非水溶媒に電解質塩としてのヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) を 1.0 mol/L の濃度で溶解して非水電解質を調製した。

[0029] (封口体の作製)

端子キャップ 2 2、弁体 2 3、環状の絶縁板 2 4、及び端子板 2 5 を積層して封口体 2 1 を作製した。弁体 2 3 及び端子板 2 5 はアルミニウム板からなり、弁体 2 3 は電池内圧の増加に伴って変形することができる。弁体 2 3 が電池内圧を受けるように端子板 2 5 には複数の通気孔を設けた。電池内圧が所定値に達すると、弁体 2 3 と端子板 2 5 の接合部が破断して封口体内部の電流経路が遮断される。このように本実験例では、弁体 2 3、絶縁板 2 4、及び端子板 2 5 から電流遮断機構を構成した。

[0030] (非水電解質二次電池の作製)

電極体 1 6 の上部及び下部にそれぞれ上部絶縁板 1 7 及び下部絶縁板 1 8 を配置し、電極体 1 6 を外装缶 2 0 へ挿入した。負極タブ 1 4 を外装缶 2 0 の底部に接続し、正極タブ 1 2 を封口体 2 1 に接続した。非水電解質を外装缶 2 0 の内部へ注入した後、封口体 2 1 を外装缶 2 0 の開口部にガスケット 1 9 を介してかしめ固定して実験例 1 に係る非水電解質二次電池 1 0 を作製した。

[0031] (実験例 2～5)

炭酸リチウムの添加量を表 1 に記載された値としたこと以外は実験例 1 と同様にして実験例 2～5 に係る非水電解質二次電池 1 0 を作製した。なお、

表 1 に記載された炭酸リチウムの添加量は正極活物質の質量に対する百分率で表している。

[0032] (実験例 6)

非水電解質がシクロヘキシルベンゼンを含むこと以外は実験例 1 と同様にして実験例 6 に係る非水電解質二次電池 10 を作製した。シクロヘキシルベンゼンの含有量は非水溶媒の質量に対して 1 質量%とした。

[0033] (実験例 7)

非水電解質が *t e r t* -ブチルベンゼンを含むこと以外は実験例 1 と同様にして実験例 7 に係る非水電解質二次電池 10 を作製した。*t e r t* -ブチルベンゼンの含有量は非水溶媒の質量に対して 1 質量%とした。

[0034] (実験例 8 ~ 12)

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物を用い、炭酸リチウムの添加量を表 1 に記載された値としたこと以外は実験例 1 と同様にして実験例 8 ~ 12 に係る非水電解質二次電池 10 を作製した。

[0035] (実験例 13 ~ 17)

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物を用い、炭酸リチウムの添加量を表 1 に記載された値としたこと以外は実験例 1 と同様にして実験例 13 ~ 17 に係る非水電解質二次電池 10 を作製した。

[0036] (実験例 18 ~ 22)

正極活物質として $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ で表されるリチウムニッケル複合酸化物を用い、炭酸リチウムの添加量を表 1 に記載された値としたこと以外は実験例 1 と同様にして実験例 18 ~ 22 に係る非水電解質二次電池 10 を作製した。

[0037] (実験例 23)

炭酸リチウムの添加量を正極活物質の質量に対して 0.3 質量%としたこと以外は実験例 8 ~ 12 と同様にして実験例 23 に係る非水電解質二次電池

10を作製した。

[0038] (過充電試験)

実験例1～22の各電池を0.31tの定電流で充電し、電流遮断機構が作動したときの充電深度(SOC)と最高到達温度を測定した。表1に測定結果を示す。

[0039] [表1]

	正極活物質	Li ₂ CO ₃ の添加量	非水電解質への添加剤	電流遮断時のSOC	最高到達温度
実験例1	LiNi _{0.85} Co _{0.12} Al _{0.03} O ₂	0.05%	なし	121%	92℃
実験例2		0.1%		121%	85℃
実験例3		0.15%		120%	79℃
実験例4		0.2%		120%	76℃
実験例5		0%		124%	138℃
実験例6	LiNi _{0.88} Co _{0.09} Al _{0.03} O ₂	0.05%	シクロヘキシルベンゼン	118%	60℃
実験例7		0.05%	tert-ブチルベンゼン	119%	60℃
実験例8		0.05%	なし	118%	60℃
実験例9		0.1%		118%	58℃
実験例10		0.15%		117%	56℃
実験例11		0.2%		117%	55℃
実験例12		0%		123%	122℃
実験例13	LiNi _{0.91} Co _{0.06} Al _{0.03} O ₂	0.05%	なし	116%	55℃
実験例14		0.1%		116%	55℃
実験例15		0.15%		115%	54℃
実験例16		0.2%		115%	54℃
実験例17		0%		122%	105℃
実験例18	LiNi _{0.82} Co _{0.15} Al _{0.03} O ₂	0.05%	なし	123%	126℃
実験例19		0.1%		122%	107℃
実験例20		0.15%		121%	95℃
実験例21		0.2%		120%	82℃
実験例22		0%		125%	148℃

[0040] 一般式Li_xNi_yM_(1-y)O₂のyを0.82としたリチウムニッケル複合酸化物を用いた実験例18～22では、炭酸リチウムの添加量の増加に伴って、電流遮断機構が速やかに作動し、過充電時の電池の最高到達温度が低下している。しかし、炭酸リチウムの添加量が少ない実験例18及び19では電池の最高到達温度が100℃を超えている。そのため、過充電時の安全性を高めるためには炭酸リチウムの添加量を増やす必要がある。

[0041] 一方、一般式Li_xNi_yM_(1-y)O₂のyを0.85とした実験例1～5では、炭酸リチウムの正極板への添加により電池の最高到達温度はいずれも100℃未満と高い安全性を示している。また、実験例8～17においても実験例1～5と同様に、yの増加に伴って電池の最高到達温度が低下することが示

されている。つまり、リチウムニッケル複合酸化物中のニッケル含有量の増加により、正極板に添加された炭酸リチウムが過充電時に効率的に分解して炭酸ガスの発生が促進されている。以上の結果から、 y を0.85以上とすることで少量の炭酸リチウムでも過充電時の非水電解質二次電池の安全性を高めることができる。しかし、 y を0.88以上とすることで過充電時の電池の安全性はさらに高められるため、 y は0.88以上であることがより好ましい。

[0042] 炭酸リチウムは少量でも正極板に含まれていれば非水電解質二次電池の過充電時の安全性を高めることができる。炭酸リチウムの好ましい添加量は正極活物質の質量に対して0.01質量%以上であり、より好ましくは0.05質量%以上である。

[0043] 非水電解質がベンゼン誘導体としてシクロヘキシルベンゼンを含む実験例6の電池の最高到達温度は、非水電解質がシクロヘキシルベンゼンを含まない実験例1に比べて大きく低下している。また、非水電解質がベンゼン誘導体として*tert*-ブチルベンゼンを含む実験例7の最高到達温度も60℃と実験例6と同様の結果を示している。これらの結果から、非水電解質がベンゼン誘導体を含むことが好ましいことがわかる。本発明に係るリチウムニッケル複合酸化物は過充電時の分極が大きいため、正極上で炭酸リチウムだけでなくベンゼン誘導体も効率的に分解されてこれらが相乗的に過充電時の安全性を高めていると考えられる。

[0044] (高温サイクル試験)

実験例8～12及び23の各電池を0.31tの定電流で電池電圧が4.2Vになるまで充電し、次いで4.2Vの低電圧で電流が0.021tになるまで充電した。その後、各電池を0.51tの定電流で電池電圧が2.5Vになるまで放電した。この充放電サイクルを45℃の環境下で1000サイクル繰り返した。1サイクル目の放電容量に対する1000サイクル目の放電容量の百分率を容量維持率として算出した。その結果を表2に示す。

[0045]

[表2]

	正極活物質	Li ₂ CO ₃ の添加量	容量維持率
実験例8	LiNi _{0.88} Co _{0.09} Al _{0.03} O ₂	0.05%	73%
実験例9		0.1%	72%
実験例10		0.15%	72%
実験例11		0.2%	71%
実験例12		0%	73%
実験例23		0.3%	67%

[0046] 実験例12と実験例23を比べると、正極板へ0.3質量%の炭酸リチウムを添加することでサイクル特性が大きく低下している。しかし、実験例8～11の容量維持率はいずれも70%を超えていることから、正極板への炭酸リチウムの添加量が0.2質量%以下であれば、炭酸リチウムによるサイクル特性への影響が抑えられている。高温サイクル特性の観点から正極板への炭酸リチウムの添加量は0.2質量%以下であることが好ましい。表1に示された過充電試験の結果も考慮すると、過充電時の安全性と高温サイクル特性を両立させるために、正極板への炭酸リチウムの添加量は0.01質量%以上0.2質量%以下であることが好ましく、0.05質量%以上0.2質量%以下であることがより好ましい。

[0047] 本実験例では、異種元素としてコバルト（Co）及びアルミニウム（Al）を用いたが、これらの他に鉄（Fe）、銅（Cu）、マグネシウム（Mg）、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、セリウム（Ce）、及びタングステン（W）を用いることができる。これらの異種元素は単独で、又は複数を組み合わせ用いることができる。

[0048] 本実験例では、ベンゼン誘導体としてシクロヘキシルベンゼン及びtert-ブチルベンゼンを用いたが、これらの他にtert-ペンチルベンゼン、ビフェニル、フルオロベンゼン、トリフルオロベンゼン、ベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、フェニルラクトン、ジフェニルエーテル、ジフェニルカーボネート、及びメチルフェニルカーボネートを用いることができる。これらのベンゼン誘導体は単独で、又は複数を組み合わせ用いることができる。

る。非水電解質中のベンゼン誘導体の含有量は非水溶媒の質量に対して0.1質量%以上5質量%以下であることが好ましい。

産業上の利用可能性

[0049] 以上説明したように本発明によれば、少量の炭酸リチウムで過充電時に電流遮断機構を速やかに作動させることができる。本発明は、高温環境下の電池特性と過充電時の安全性を両立する非水電解質二次電池を提供することができるため、産業上の利用可能性は大きい。

符号の説明

- [0050] 1 0 非水電解質二次電池
1 1 正極板
1 3 負極板
1 5 セパレータ
2 0 外装缶
2 1 封口体

請求の範囲

[請求項1] 正極活物質を含む正極板と、負極活物質を含む負極板と、前記正極板及び前記負極板の間に介在するセパレータと、非水電解質と、有底筒状の外装缶と、所定の電池内圧で作動する電流遮断機構を有する封口体と、を備え、

前記正極活物質は一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{(1-y)}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1.2$ 、 $0.85 \leq y \leq 0.99$ 、MはAl、Co、Fe、Cu、Mg、Ti、Zr、Ce、及びWから選ばれる少なくとも1種の元素) で表されるリチウムニッケル複合酸化物であり、

前記正極活物質の質量に対して0.01質量%以上0.2質量%以下の炭酸リチウムが前記正極板に添加されている、

非水電解質二次電池。

[請求項2] 正極活物質を含む正極板と、負極活物質を含む負極板と、前記正極板及び前記負極板の間に介在するセパレータと、非水電解質と、有底筒状の外装缶と、所定の電池内圧で作動する電流遮断機構を有する封口体と、を備え、

前記正極活物質は一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{(1-y)}\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1.2$ 、 $0.88 \leq y \leq 0.99$ 、MはAl、Co、Fe、Cu、Mg、Ti、Zr、Ce、及びWから選ばれる少なくとも1種の元素) で表されるリチウムニッケル複合酸化物であり、

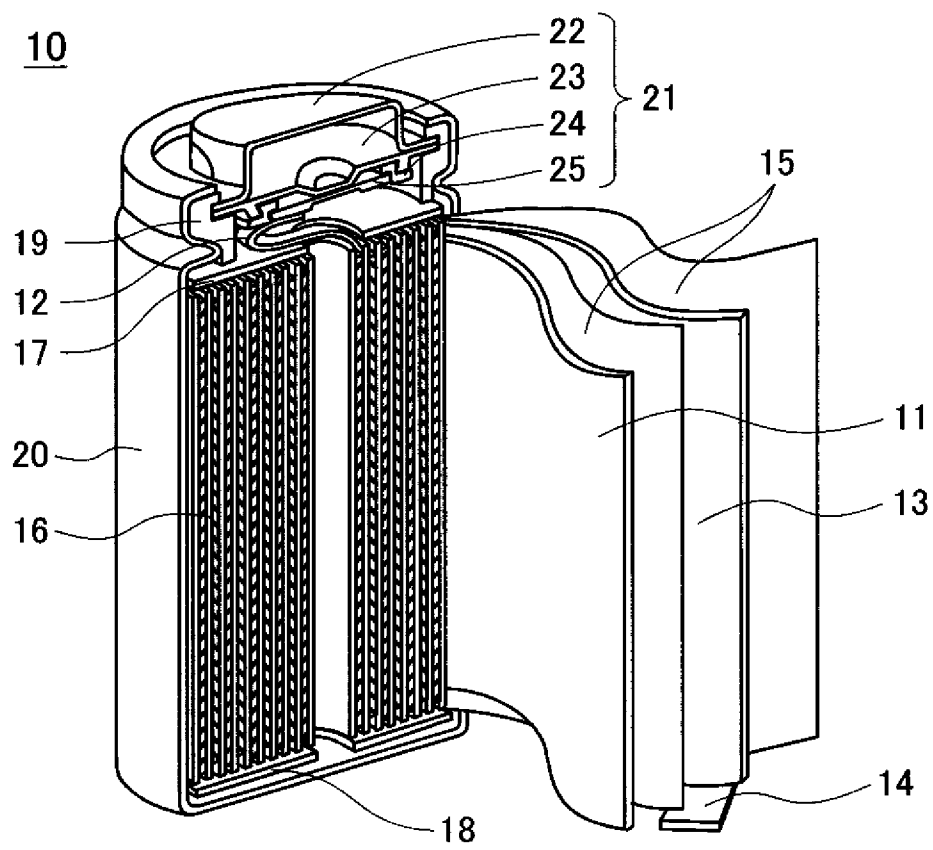
前記正極活物質の質量に対して0.01質量%以上0.2質量%以下の炭酸リチウムが前記正極板に添加されている、

非水電解質二次電池。

[請求項3] 前記非水電解質が、シクロヘキシルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、tert-ペンチルベンゼン、ビフェニル、フルオロベンゼン、トリフルオロベンゼン、ベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、フェニルラクトン、ジフェニルエーテル、ジフェニルカーボネート、及び、メチルフェニルカーボネートから選ばれる少なくとも1種のベン

ゼン誘導体を含む請求項 1 又は 2 に記載の非水電解質二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/005217

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/052(2010.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M2/04(2006.01)i, H01M2/34(2006.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0567(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)

H01M10/052, H01M2/02, H01M2/04, H01M2/34, H01M4/131, H01M4/525, H01M4/62, H01M10/0567

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 2008-277087 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 13 November 2008 (13.11.2008), & US 2008/0268340 A1 & CN 101295804 A & KR 10-2008-0096371 A	1-3
A	JP 2005-322616 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 17 November 2005 (17.11.2005), & US 2005/0227147 A1 & KR 10-2006-0045560 A & CN 1658414 A	1-3
A	JP 2002-117843 A (Sony Corp.), 19 April 2002 (19.04.2002), (Family: none)	1-3

☒ 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
16 March 2017 (16.03.17)

Date of mailing of the international search report
28 March 2017 (28.03.17)

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/JP2017/005217

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-84998 A (Sony Corp.), 30 March 2001 (30.03.2001), (Family: none)	1-3
A	JP 2008-186792 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 14 August 2008 (14.08.2008), & US 2008/0182175 A1 & KR 10-2008-0071889 A & CN 101237067 A	1-3
A	JP 5-36439 A (Sony Corp.), 12 February 1993 (12.02.1993), (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/052(2010.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M2/04(2006.01)i, H01M2/34(2006.01)i,
H01M4/131(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0567(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. H01M10/052, H01M2/02, H01M2/04, H01M2/34, H01M4/131, H01M4/525, H01M4/62, H01M10/0567

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 2008-277087 A（三洋電機株式会社）2008.11.13, & US 2008/0268340 A1 & CN 101295804 A & KR 10-2008-0096371 A	1-3
A	JP 2005-322616 A（松下電器産業株式会社）2005.11.17, & US 2005/0227147 A1 & KR 10-2006-0045560 A & CN 1658414 A	1-3
A	JP 2002-117843 A（ソニー株式会社）2002.04.19,（ファミリーなし）	1-3

☑ 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

16.03.2017

国際調査報告の発送日

28.03.2017

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）

結城 佐織

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

3132

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	JP 2001-84998 A (ソニー株式会社) 2001.03.30, (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2008-186792 A (三洋電機株式会社) 2008.08.14, & US 2008/0182175 A1 & KR 10-2008-0071889 A & CN 101237067 A	1-3
A	JP 5-36439 A (ソニー株式会社) 1993.02.12, (ファミリーなし)	1-3