

(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
2018年11月8日(08.11.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/203523 A1

(51) 国際特許分類:

H01G 11/20 (2013.01) H01G 11/46 (2013.01)
C01G 23/00 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01G 11/06 (2013.01)

阪市大正区船町1丁目3番47号 Osaka (JP).
日本ケミコン株式会社(NIPPON CHEMI-CON
CORPORATION) [JP/JP]; 〒1418605 東京都品
川区大崎五丁目6番4号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/017186

(22) 国際出願日: 2018年4月27日(27.04.2018)

(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:

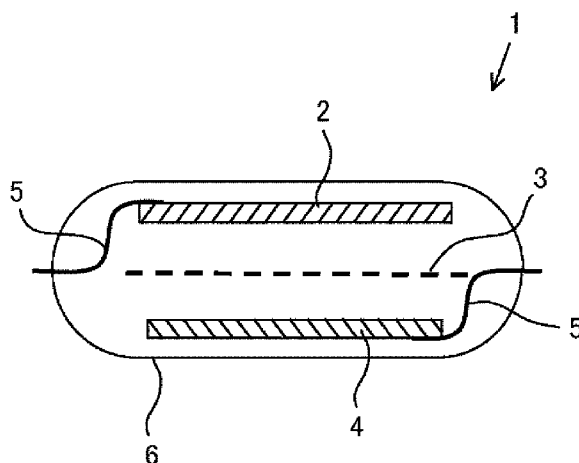
特願 2017-091481 2017年5月1日(01.05.2017) JP
特願 2017-135140 2017年7月11日(11.07.2017) JP

(71) 出願人: テイカ株式会社 (TAYCA
CORPORATION) [JP/JP]; 〒5510022 大阪府大

(72) 発明者: 杉原 良介 (SUGIHARA Ryosuke);
〒5510022 大阪府大阪市大正区船町1丁目3
番47号 テイカ株式会社内 Osaka (JP). 渡
邊 桂一(WATANABE Keiichi); 〒5510022 大阪
府大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイ
カ株式会社内 Osaka (JP). 爪田 覚(TSUMEDA
Satoru); 〒1418605 東京都品川区大崎五丁目6
番4号 日本ケミコン株式会社内 Tokyo (JP).
石本 修一(ISHIMOTO Shuichi); 〒1418605 東

(54) Title: POWER STORAGE DEVICE GAS-GENERATION INHIBITOR AND POWER STORAGE DEVICE
USING POWER STORAGE DEVICE GAS-GENERATION INHIBITOR

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス用ガス発生抑制剤およびこの蓄電デバイス用ガス
発生抑制剤を用いた蓄電デバイス



(57) Abstract: [Problem] There is demand for a power storage device gas-generation inhibitor that can inhibit the generation of gases, such as carbon dioxide gas, hydrogen gas, and fluoride gas, that has been a problem in past power storage devices during use and with aging. [Solution] This power storage device gas-generation inhibitor is characterized by containing at least one type of titanate selected from among titanates of sodium, titanates of potassium, and titanates of alkali earth metals.

(57) 要約: 【課題】従前の蓄電デバイスにおいて問題となっていた使用時や経時変化における炭酸ガス、水素ガス、フッ素ガスなどの各種のガスの発生を抑制することができる蓄電デバイス用ガス発生抑制剤が望まれていた。【解決手段】本発明の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤は、ナトリウムのチタン酸塩、カリウムのチタン酸塩、アルカリ土類金属のチタン酸塩から選ばれる1種以上のチタン酸塩を含有することを特徴とする。

[続葉有]



京都品川区大崎五丁目6番4号 日本ケ
ミコン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 岡 健 司, 外 (OKA Kenji et al.);
〒6408112 和歌山県和歌山市南材木丁 1
丁目 1 6 番 Wakayama (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,
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))

明 細 書

発明の名称：

蓄電デバイス用ガス発生抑制剤およびこの蓄電デバイス用ガス発生抑制剤を用いた蓄電デバイス

技術分野

[0001] 本発明はリチウムイオン電池や電気二重層キャパシタなどの蓄電デバイスに用いられるガス発生抑制剤に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン電池や電気二重層キャパシタなどの蓄電デバイスは、それぞれが持つ高エネルギー密度、高出力密度という特徴を活用し、近年急速に実用化が行われている。

[0003] しかしながら、このような蓄電デバイスにおいては、蓄電デバイスの内に存在する不純物（例えば活物質内に残存している未反応の炭酸リチウムなど）や水分の混入、あるいは使用によって電解液や電極を構成する材料が酸化分解することなどが原因となって、蓄電デバイス内に炭酸ガス、水素ガス、フッ素ガスなどのガスが発生してしまうという課題がある。係るガスは蓄電デバイスの性能を低下させる原因となるものであり、またこのようなガスの発生が継続することになると蓄電デバイスからの液漏れや形状変化（膨張）を招き、最終的には炎上、爆発という重大事象を引き起こすことになるものとなる。

ここで、このようなガスの中には、未反応の炭酸リチウムが経時劣化（分解）したり、充放電を繰り返すことによって電解液が酸化分解したりすることによって発生するガス（炭酸ガス）といったものもあるが、このようなガスとは別に、水素ガス、フッ素ガスの原因となるプロトン（ H^+ ）も発生する。具体的には、蓄電デバイス内に浸入した水分自体が電気分解することによって発生するプロトン（ H^+ ）や、電解液に電解質としてヘキサフルオロリン酸リチウム（ $LiPF_6$ ）やホウフッ化リチウム（ $LiBF_4$ ）などを用いて

いる場合に、係る電解質から分解した BF_4^- や PF_6^- などの陰イオンと蓄電デバイス内に浸入した水分とが反応して形成されたフッ化水素（ HF ）がさらに解離することによって発生するプロトン（ H^+ ）などがある。そして、係るプロトン同士が結合することで水素ガスが発生したり、フッ化水素（ HF ）から解離したフッ素イオン同士が結合することでフッ素ガスが発生したりするのである。

また、電解質から分解した BF_4^- や PF_6^- などの陰イオンと未反応の炭酸リチウムとが反応することによって発生する炭酸ガスもある。

[0004] そこで、従前から発生したガスを吸収するための様々なガス吸収材が開発されている（特許文献1～4）。具体的には、特許文献1には、炭酸ガスの吸収材として、リチウム複合酸化物やゼオライトを用いることが記載されている（特許文献1の請求項2、3および[0012]～[0014]参照）。特許文献2には、水酸化リチウムを炭酸ガスの吸収材として用いることが記載されている（特許文献2の請求項3および[0009]、[0010]参照）。特許文献3には、アルカリ金属の炭酸塩をフッ素ガスの吸収材として用いることが記載されている（特許文献3の請求項1、3、4および[0014]参照）。特許文献4には、 ZnO 、 NaAlO_2 、ケイ素をフッ素ガスの吸収材として用いることが記載されている（特許文献4の請求項15、16および[0063]参照）。

[0005] さらに、特許文献5には、炭酸リチウム粉末と酸化リチウム粉末と二酸化チタン粉末を特定の比率で混合した炭酸ガス吸収材が記載されており（特許文献5の請求項1および[0028]参照）、非特許文献1には、リチウム複合酸化物が炭酸ガスの吸収材料となり得ることが開示されている（非特許文献1の12頁の「新しい CO_2 吸収材料の特長」を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2003-297699号公報

特許文献2：特開2003-197487号公報

特許文献3：特許第5485741号公報

特許文献4：特表2013-541161号公報

特許文献5：特許第5231016号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：中川和明、加藤雅礼，「二酸化炭素を吸収する新セラミックス材料」，東芝レビュー、vol. 56, No. 8 (2001)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、これらの文献はいずれも発生したガスを吸収することを目的とするものであり、ガスの発生自体を抑制すること、すなわちガス発生の源となるプロトン (H^+) 自体を捕捉することを目的（技術的思想）とするものではない。

従って、これらの文献に記載されている各種の吸収材は、液漏れ、形状変化（膨張）、炎上、爆発という事象については防止することができるかもしれないが、ガスが発生している（電解液や電極を構成する材料の酸化分解などが発生している）ことには変わりがないことから、蓄電デバイス性能の低下を防止することはできないものとなっている。

[0009] また、従前のガス吸収材としては、蓄電デバイスにおいて使用実績の多い元素であることから、特許文献1、2に記載されているようなりチウム化合物を用いることが一般的となっている。

[0010] 今般、本願発明者らは鋭意検討を行った結果、一般的に用いられているリチウム化合物ではなく、ナトリウムのチタン酸塩、カリウムのチタン酸塩、アルカリ土類金属のチタン酸塩から選ばれる1種以上のチタン酸塩がガスの発生自体を抑制する効果を有する、具体的にはガス発生の源となるプロトン (H^+) 自体を捕捉するという知見を得るに至った。

[0011] 本発明は、上記した従来の問題点に鑑みてなされたものであって、蓄電デバイス用ガス発生抑制剤の提供を目的とするものである。また、この蓄電デバイス用ガス発生抑制剤を用いた蓄電デバイスの提供を目的とするものであ

る。

課題を解決するための手段

[0012] 上記目的を達成するために、本発明に係る蓄電デバイス用ガス発生抑制剤は、ナトリウムのチタン酸塩、カリウムのチタン酸塩、アルカリ土類金属のチタン酸塩から選ばれる１種以上のチタン酸塩を含有することを特徴とする。

[0013] 本発明に係る蓄電デバイス用ガス発生抑制剤は、アルカリ土類金属が、Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる１種以上のものであることを特徴とする。

[0014] 本発明に係る蓄電デバイスは、本発明の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤を含有することを特徴とする。

[0015] (基本構造)

本発明の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤は、ナトリウムのチタン酸塩、カリウムのチタン酸塩、アルカリ土類金属のチタン酸塩から選ばれる１種以上のチタン酸塩を含有することを基本構造とする。このように、本発明の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤は、特定のアルカリ金属のチタン酸塩または／および特定のアルカリ土類金属のチタン酸塩を含有することによって、従前の蓄電デバイスにおいて問題となっていた使用時や経時変化における炭酸ガス、水素ガス、フッ素ガスなどの各種のガスの発生を抑制することができるのである。

具体的には、以下に例示（チタン酸ナトリウムを使用）する反応式に示すように、本発明の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤のアルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンと、蓄電デバイス内において発生するプロトンとがイオン交換反応をすることによって、ガス発生の源となるプロトン（ H^+ ）自体を捕捉することができるのである。

また、本発明の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤のチタン酸イオンと炭酸イオンとがイオン交換反応をすることによって、炭酸ガスも捕捉することができるのである。

$$\text{Na}_2\text{TiO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{TiO}_3 + 2\text{Na}^+ \text{ (プロトン捕捉} \\ \text{=イオン交換反応)}$$
$$\text{Na}_2\text{TiO}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2 \text{ (CO}_2\text{吸収)}$$

[0016] (ナトリウムのチタン酸塩、カリウムのチタン酸塩)

本発明の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤に用いられるアルカリ金属のチタン酸塩は、チタン酸ナトリウム、チタン酸カリウムである。このように特定のアルカリ金属のチタン酸塩を含有することによって、従前の蓄電デバイスにおいて主に使用されていたチタン酸リチウムなどのリチウム化合物にはない、ガス発生の抑制効果を発現させることができるのである。なお、これらアルカリ金属のチタン酸塩については、単独で用いても良いし、併用することもできる。

[0017] (アルカリ土類金属のチタン酸塩)

本発明の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤に用いられるアルカリ土類金属のチタン酸塩は、具体的にはチタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、チタン酸ラジウムが挙げられるが、その中でもチタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムを用いることが好ましい。また、アルカリ土類金属のチタン酸塩についても、上記したアルカリ金属のチタン酸塩と同様に単独で用いても良いし、併用することもできる。

[0018] なお、これらチタン酸塩の配合量については特に限定されるものではないが、正極活物質に対して、5～70wt%とすることが好ましく、その中でも10～50wt%であることが好ましい。

[0019] また、本発明の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤は、ガス発生の抑制効果をより高めるために、後述する方法によって測定される粉体pHが10.5以上であることが好ましい。そしてその中でも11.0以上であることがより好ましく、11.5以上であることが更に好ましい。その理由としては、粉体pHが高いほど、本発明の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤（チタン酸塩）から、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アルカリ土類金属イオンなどの

カチオンが解離しやすくなり、それに伴って段落〔0015〕に示す反応式のイオン交換反応が促進され、その結果、プロトン（ H^+ ）を取り込みやすくなるためと考えられる。つまり、ガス発生の源となるプロトン（ H^+ ）をより捕捉しやすくなることで、ガス発生の抑制効果もより高くなるものと考えられる。

[0020] （蓄電デバイス）

本発明の蓄電デバイスは、本発明の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤を含有するものであるが、その中でも正極またはセパレータの材料に含有することが好ましい。

発明の効果

[0021] 本発明に係る蓄電デバイス用ガス発生抑制剤によれば、従前の蓄電デバイスにおいて問題となっていた使用時や経時変化における炭酸ガス、水素ガス、フッ素ガスなどの各種のガスの発生を抑制することができる。

[0022] 本発明に係る蓄電デバイス用ガス発生抑制剤によれば、特定のアルカリ土類金属を用いたチタン酸塩とすることによって、上記の効果をより向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]作製した蓄電デバイスの構造を示す模式図である。

[図2]蓄電デバイス用ガス発生抑制剤の粉体pHと蓄電デバイスの体積変化との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

実施例

[0024] 次に、本発明に係る蓄電デバイス用ガス発生抑制剤を実施例および比較例に基づいて詳しく説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0025] （実施例1）

アナタース型酸化チタン（テイカ社製AMT-100）300gと水酸化

ナトリウム（シグマアルドリッチ社製）399 gを湿式混合したのち、大気中において750℃で2hr焼成することによって、実施例1の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤（チタン酸ナトリウム（ Na_2TiO_3 ））を作製した。

[0026]（実施例2）

水酸化ナトリウムの量を133 gとした以外は実施例1と同様にして実施例2の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤（チタン酸ナトリウム（ $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ））を作製した。

[0027]（実施例3）

水酸化ナトリウムの量を111 gとした以外は実施例1と同様にして実施例3の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤（チタン酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ））を作製した。

[0028]（実施例4）

水酸化ナトリウムを水酸化カリウム（シグマアルドリッチ社製）249 gとした以外は実施例1と同様にして実施例4の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤（チタン酸カリウム（ $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ））を作製した。

[0029]（実施例5）

水酸化カリウムの量を108 gとした以外は実施例4と同様にして実施例5の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤（チタン酸カリウム（ $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ））を作製した。

[0030]（実施例6）

水酸化カリウムの量を144 gとした以外は実施例4と同様にして実施例6の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤（チタン酸カリウム（ $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ））を作製した。

[0031]（実施例7）

水酸化ナトリウムを水酸化マグネシウム（シグマアルドリッチ社製）438 gとした以外は実施例1と同様にして実施例7の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤（チタン酸マグネシウム（ MgTiO_3 ））を作製した。

[0032]（実施例8）

水酸化ナトリウムを水酸化カルシウム（シグマアルドリッチ社製）564 gとした以外は実施例1と同様にして実施例8の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤（チタン酸カルシウム（ CaTiO_3 ））を作製した。

[0033]（実施例9）

水酸化ナトリウムを水酸化ストロンチウム・8水和物（シグマアルドリッチ社製）997 gとした以外は実施例1と同様にして実施例9の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤（チタン酸ストロンチウム（ SrTiO_3 ））を作製した。

[0034]（実施例10）

水酸化ナトリウムを水酸化バリウム・8水和物（シグマアルドリッチ社製）1194 gとした以外は実施例1と同様にして実施例10の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤（チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ））を作製した。

[0035]（蓄電デバイス用ガス発生抑制剤の粉体pHの測定）

作製した各蓄電デバイス用ガス発生抑制剤10 gを純水100 ml中に加え、攪拌しながら加熱し、沸騰した状態で5分間保持したのちに室温まで冷却した。その後、得られた懸濁液のpHを、pHメーター（堀場製作所製）を用いて測定し、その値を蓄電デバイス用ガス発生抑制剤の粉体pHとした。

[0036] 次に、作製した各蓄電デバイス用ガス発生抑制剤を用いて蓄電デバイス用正極を作製するとともに、係る正極を用いた蓄電デバイスを作製し、ガス発生の抑制効果、蓄電デバイス性能（サイクル特性）の評価を行った。

[0037]（蓄電デバイス用正極の作製）

まず、実施例1～10の各蓄電デバイス用ガス発生抑制剤2.3 gを活性炭（ATエレクトロード社製ベルファインAP20-0001）4.9 gおよびアセチレンブラック（電気化学工業社製デンカブラック）0.9 gと乾式混合した。次に、ポリフッ化ビニリデン（クレハ社製KFポリマー）0.9 gを加え、プラネタリーミキサーを用いて混練した。次に、N-メチル-2-ピロリドン（キシダ化学社製）36 gを加えて粘度調整をすることによ

って各正極用塗料を作製した。

[0038] 次に、上記にて作製した各正極用塗料をアルミ箔に塗付、乾燥することによって、各蓄電デバイス用正極を作製した。なお、このときの蓄電デバイス内に存在する実施例の各蓄電デバイス用ガス発生抑制剤の重量は16.5mgであり、実施例の各蓄電デバイス用ガス発生抑制剤と活性炭の重量比は32:68であった。

[0039] また、実施例4の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤と活性炭の量をそれぞれ1.4gと5.8g、3.5gと3.7g、5.0gと2.2gに変更したもの（すなわち、後記する蓄電デバイス内に存在する蓄電デバイス用ガス発生抑制剤の重量を3.9mg、33.6mg、77.9mgとしたもの）も作製した。なお、このときの実施例3の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤と活性炭の重量比はそれぞれ19:81、49:51、69:31であった。

[0040] （蓄電デバイス用負極の作製）

まず、オルソチタン酸（テイカ社製）520gと水酸化リチウム・1水和物（FMC社製）218gを湿式混合したのち、大気中650℃で2hr焼成することによって、比表面積70m²/gの微粒子Li₄Ti₅O₁₂を得た。

次に、上記の微粒子Li₄Ti₅O₁₂、7.2gおよびアセチレンブラック（電気化学工業社製デンカブラック）0.9gを乾式混合した。次に、ポリフッ化ビニリデン（クレハ社製KFポリマー）0.9gを加え、プラネタリーミキサーを用いて混練した。次に、N-メチル-2-ピロリドン（キシダ化学社製）36gを加えて粘度調整をすることによって負極用塗料を作製した。

次に、上記にて作製した負極用塗料をアルミ箔に塗付、乾燥することによって、蓄電デバイス用負極を作製した。

[0041] （蓄電デバイスの作製）

次に、上記にて作製した各蓄電デバイス用正極、負極、セパレータ（日本高度紙工業社製）、タブリードを準備し、図1のように配置（積層）した後、ケースに納め、さらに電解液として1MのLiBF₄/PC（キシダ化学社

製)を注液した後、封止することによって、表1に記載の実施例11～23の各蓄電デバイスを作製した。なお、このときの電気容量は600 μ Ahであった。

また、比較例として、活性炭7.2g、アセチレンブラック0.9g、ポリフッ化ビニリデン0.9g、N-メチル-2-ピロリドン36gのみで作製した正極用塗料を用いた比較例1の蓄電デバイスと、実施例の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤2.3gの代わりにアナタース型酸化チタン(テイカ社製AMT-100)2.3gを用いた以外は上記と同様にして作製した正極用塗料を用いた比較例2の蓄電デバイスについても作製した。

[0042] (ガス発生量の測定)

まず、作製した実施例11～23および比較例1、2の各蓄電デバイスの初期体積を、アルキメデスの原理に基づいて測定した。具体的には、25℃の水を張った水槽に蓄電デバイスを沈め、そのときの重量変化から各蓄電デバイスの初期体積を算出した。

次に、各蓄電デバイスを60℃の条件下において、1.5～2.9Vの電圧範囲、1Cの充放電速度の条件の下で3サイクル充放電を行った。その後、上記測定方法と同様にして、充放電後の各蓄電デバイスの体積を算出し、初期体積との差から充放電前後の各蓄電デバイスの体積変化を求めることによって、各蓄電デバイスからのガス発生量を測定した。また、以下の計算式から、各蓄電デバイスの体積変化率も求めた。

$$\text{体積変化率 (\%)} = \text{体積変化 (ml)} \div \text{初期体積 (ml)} \times 100$$

[0043] (容量維持率(サイクル特性)の測定)

次に、作製した各蓄電デバイスを60℃の条件下において1.5～2.8Vの電圧範囲で、300Cの充放電速度で1000サイクル充放電を行った後、以下の計算式にて容量維持率(サイクル特性)の算出を行った。

$$1000\text{サイクル目の放電容量} \div 2\text{サイクル目の放電容量} \times 100 = \text{容量維持率 (\%)}$$

[0044] (IRドロップの測定)

次に、作製した各蓄電デバイスを60℃の条件下において2.9V（つまり、2900mV）の一定電圧で放電を開始し、1000時間保持した。その後、放電開始0.5秒後の電圧を測定し、以下の計算式からIRドロップを算出した。なお、IRドロップとは蓄電デバイスの内部抵抗を表す値であり、値が小さいほど好ましいものとなる。

$$\text{IRドロップ (mV)} = 2900 \text{ (mV)} - \text{放電開始0.5秒後の電圧 (mV)}$$

- [0045] 結果を表1および図2に示す。その結果、実施例11～23の蓄電デバイスについては正極にナトリウムのチタン酸塩、カリウムのチタン酸塩、アルカリ土類金属のチタン酸塩から選ばれる1種以上のチタン酸塩を含有した材料を用いていることから、比較例1、2の蓄電デバイスに比べてガスの発生量（絶対量）が少なく、体積変化率も小さい（より具体的には、体積変化率が10%以下）という結果となった。
- [0046] また、容量維持率（サイクル特性）についても、実施例11～23の蓄電デバイスは、比較例の蓄電デバイスに比べて高い容量維持率（サイクル特性）を発現するという結果となった。
- [0047] さらに、IRドロップについても、実施例11～23の蓄電デバイスは、比較例の蓄電デバイスに比べてIRドロップの値が小さく、良好な結果となった。
- [0048] なお、蓄電デバイス用ガス発生抑制剤の粉体pHと蓄電デバイスの体積変化（各蓄電デバイスからのガス発生量）との関係をグラフ化すると、図2に示すように線形の関係が成り立ち、相関関係（決定係数 R^2 ）も0.97という高いものとなった。そして、図2から、ガス発生の抑制効果をより高めるためには、粉体pHが10.5以上であることが好ましいという結果となった。そしてその中でも11.0以上であることがより好ましく、11.5以上であることが更に好ましいという結果となった。

[0049]

[表1]

	蓄電デバイス用 ガス発生抑制剤	蓄電デバイス用 ガス発生抑制剤の 粉体pH	蓄電デバイス内に存在する ガス発生抑制剤の重量(mg)	蓄電デバイスの 初期体積(ml)	蓄電デバイスの 体積変化(ml)	蓄電デバイスの 体積変化率(%)	容量維持率 (サイクル特性、%)	IRドロップ (mV)
実施例11	Na_2TiO_3 (実施例1)	11.8	16.5	2.63	0.08	3.0	95	24
実施例12	$\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{O}_7$ (実施例2)	11.5	16.5	2.63	0.08	3.0	96	25
実施例13	$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (実施例3)	11.3	16.5	2.62	0.11	4.2	93	30
実施例14	$\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (実施例4)	11.7	16.5	2.62	0.07	2.7	91	19
実施例15	$\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (実施例5)	11.2	16.5	2.62	0.12	4.6	91	32
実施例16	$\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (実施例6)	11.3	16.5	2.61	0.10	3.8	92	30
実施例17	MgTiO_3 (実施例7)	9.6	16.5	2.64	0.20	7.6	86	64
実施例18	CaTiO_3 (実施例8)	9.4	16.5	2.63	0.21	8.0	86	68
実施例19	SrTiO_3 (実施例9)	10.8	16.5	2.61	0.14	5.4	87	52
実施例20	BaTiO_3 (実施例10)	10.7	16.5	2.64	0.15	5.7	88	56
実施例21	$\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (実施例4)	11.7	3.9	2.31	0.17	7.4	90	32
実施例22	$\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (実施例4)	11.7	33.6	2.98	0.20	6.7	88	35
実施例23	$\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (実施例4)	11.7	77.9	3.11	0.23	7.4	88	38
比較例1	無	—	—	2.17	0.27	12.4	74	102
比較例2	TiO_2	6.6	16.5	2.58	0.31	12.0	62	119

[0050] 以上の結果から、本発明に係る蓄電デバイス用ガス発生抑制剤によれば、ナトリウムのチタン酸塩、カリウムのチタン酸塩、アルカリ土類金属のチタン酸塩から選ばれる１種以上のチタン酸塩を含有することによって、従前の蓄電デバイスにおいて問題となっていた使用時や経時変化における炭酸ガス、水素ガス、フッ素ガスなどの各種のガスの発生を抑制することができることがわかった。

また、各種のガスの発生を抑制しつつ、高い容量維持率（サイクル特性）を発現させることができる蓄電デバイスを得ることができることがわかった。

さらに、ガス発生が抑制されることにより、蓄電デバイスの内部抵抗の上昇が効果的に抑制され、結果としてＩＲドロップを低減できることもわかった。

そして、この効果は、蓄電デバイス用ガス発生抑制剤の粉体ｐＨが、１０．５以上（より好ましくは１１．０以上であり、さらに好ましくは１１．５以上）である場合に特に顕著であることがわかった。

産業上の利用可能性

[0051] 本発明の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤は、リチウムイオン電池や電気二重層キャパシタなどの蓄電デバイスに用いることができる。

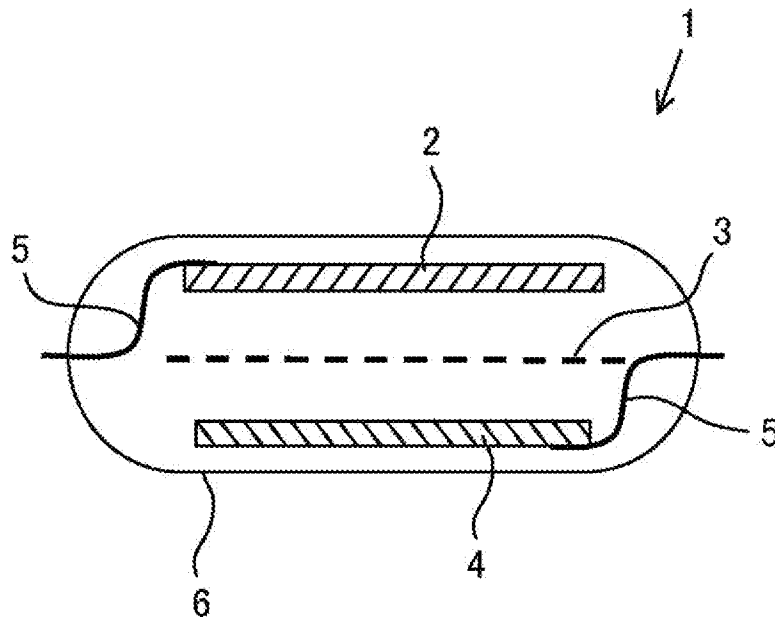
符号の説明

- [0052]
- １ 蓄電デバイス
 - ２ 正極（蓄電デバイス用ガス発生抑制剤を含有）
 - ３ セパレータ
 - ４ 負極
 - ５ タブリード
 - ６ ケース

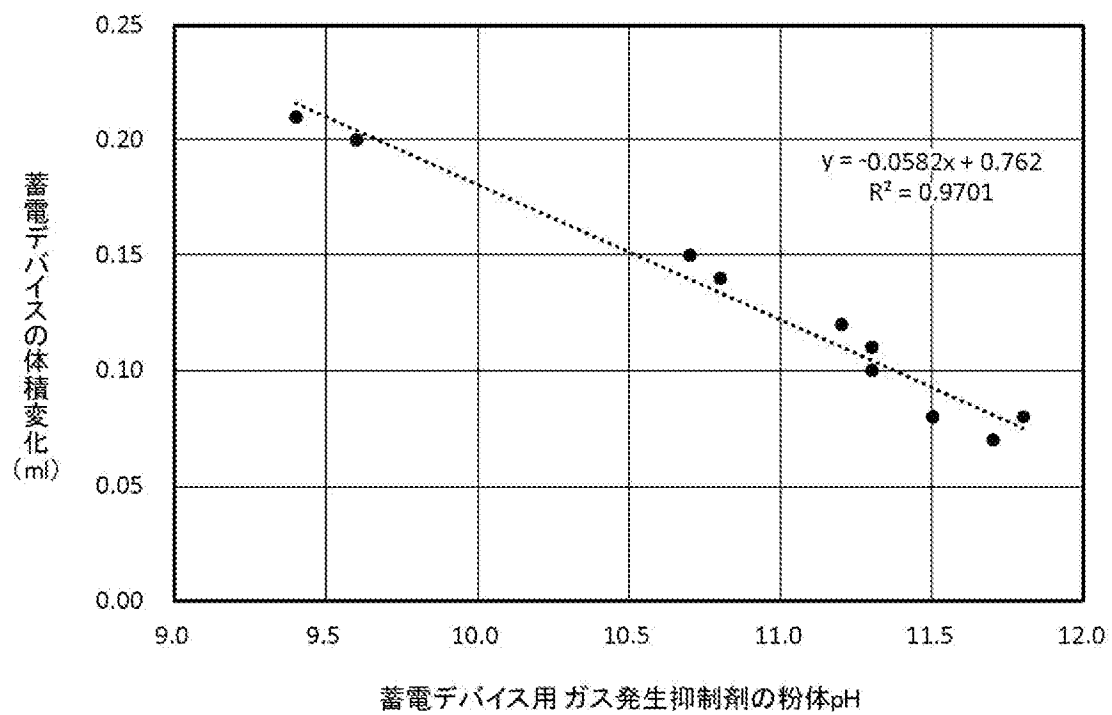
請求の範囲

- [請求項1] ナトリウムのチタン酸塩、カリウムのチタン酸塩、アルカリ土類金属のチタン酸塩から選ばれる1種以上のチタン酸塩を含有することを特徴とする蓄電デバイス用ガス発生抑制剤。
- [請求項2] 前記アルカリ土類金属が、
Mg、Ca、Sr、Baから選ばれる1種以上のものであることを特徴とする請求項1に記載の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤。
- [請求項3] 請求項1または請求項2に記載の蓄電デバイス用ガス発生抑制剤を用いることを特徴とする蓄電デバイス。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/017186

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01G11/20(2013.01)i, C01G23/00(2006.01)i, H01G11/06(2013.01)i,
H01G11/46(2013.01)i, H01M4/62(2006.01)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. H01G11/20, C01G23/00, H01G1106, H01G11/46, H01M4/62

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
Y	JP 2003-297699 A (NEC TOKIN CORPORATION) 17 October 2003, claims, paragraphs [0006], [0033] (Family: none)	1-3
Y	JP 2009-106812 A (TOSHIBA CORP.) 21 May 2009, paragraph [0033] (Family: none)	1-3
Y	JP 2007-229602 A (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 13 September 2007, paragraph [0025] & US 2009/0000476 A1, paragraph [0032] & WO 2007/099663 A1 & EP 1990091 A1	1-3
A	JP 2016-197647 A (NIPPON CHEMI-CON CORPORATION) 24 November 2016, paragraphs [0005], [0006], [0015]-[0039] (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.	☐ See patent family annex.
---	---

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 06 July 2018 (06.07.2018)	Date of mailing of the international search report 17 July 2018 (17.07.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01G11/20(2013.01)i, C01G23/00(2006.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/46(2013.01)i, H01M4/62(2006.01)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. H01G11/20, C01G23/00, H01G11/06, H01G11/46, H01M4/62

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
Y	JP 2003-297699 A (NEC トーキン株式会社) 2003.10.17, 特許請求の範囲, 段落 [0006], [0033] (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2009-106812 A (株式会社東芝) 2009.05.21, 段落 [0033] (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2007-229602 A (株式会社村田製作所) 2007.09.13, 段落 [0025] & US 2009/0000476 A1, 段落 [0032] & WO 2007/099663 A1 & EP 1990091 A1	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

06.07.2018

国際調査報告の発送日

17.07.2018

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)

田中 晃洋

5 D

3800

電話番号 03-3581-1101 内線 3551

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 2016-197647 A (日本ケミコン株式会社) 2016. 11. 24, 段落 [0005], [0006], [0015] - [0039] (ファミリーなし)	1-3