

(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  
2015年8月20日(20.08.2015)



(10) 国際公開番号  
WO 2015/121997 A1

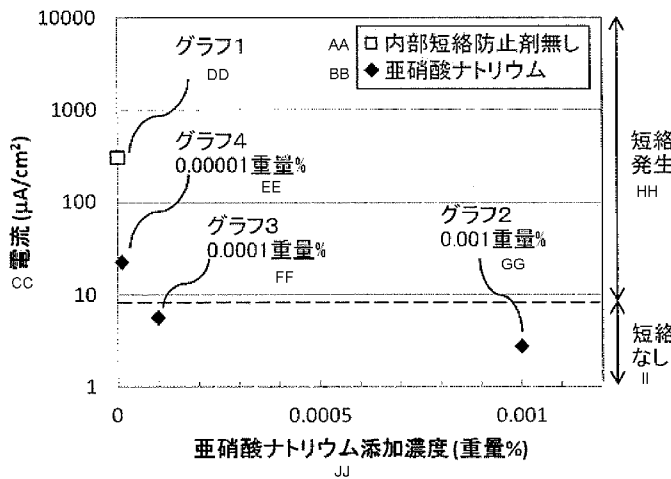
- (51) 国際特許分類:  
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053574
- (22) 国際出願日: 2014年2月17日(17.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社日立製作所 (HITACHI, LTD.)  
[JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目  
6番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 尼崎 新平 (AMASAKI, Shimpei); 〒  
1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号  
株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 加賀 祐介  
(KAGA, Yusuke); 〒1008280 東京都千代田区丸の  
内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内  
Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 井上 学, 外 (INOUE, Manabu et al.); 〒  
1008220 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号  
株式会社日立製作所内 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, 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, 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, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM ION BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン電池

図6



- AA Without internal short inhibitor
- BB Sodium nitride
- CC Current ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
- DD Graph 1
- EE Graph 4, 0.00001wt%
- FF Graph 3, 0.0001wt%
- GG Graph 2, 0.001wt%
- HH Shorting occurs
- II No shorting
- JJ Sodium nitride additive concentration (wt%)

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a lithium ion battery that can suppress internal short failure without impacting battery performance, and that can improve reliability. The present invention provides a lithium ion battery that is characterized by including the following: a positive electrode and a negative electrode; a separator for insulating the positive electrode and the negative electrode from each other; and an electrolytic solution in which a charging and discharging reaction is carried out between the positive electrode and the negative electrode; and 0.0001-0.001wt% of an internal short inhibitor for suppressing internal short failure in the electrolytic solution.

(57) 要約: 本発明は、電池性能への影響を及ぼすことなく内部短絡不良を抑制し、信頼性向上を図ることができるリチウムイオン電池を提供することを目的とする。本発明は、正極および負極と、前記正極と前記負極とを絶縁するセパレータと前記正極と前記負極との間での充放電反応が行われる電解液と、前記電解液中に内部短絡不良を抑制する内部短絡防止剤を0.0001重量%~0.001重量%含有することを特徴とするリチウムイオン電池を提供する。



WO 2015/121997 A1

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： リチウムイオン電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン電池に関する。

### 背景技術

[0002] 本技術分野の背景技術として、特開 2007-59201 (特許文献 1)、特開 2001-273927 号公報 (特許文献 2) がある。特許文献 1 には、特定の構造を有するアミド化合物を添加した電解液を用いることにより、金属異物の混入が起きても電池性能が低下しない非水電解液二次電池を提供する例が記載されている。

[0003] また、特許文献 2 には、正極板、負極板、セパレータ、非水電解液の少なくともいずれかに、有機系、及び／又は、無機系 Cu 腐食抑制剤、あるいは有機系、及び／又は、無機系 Cu トラップ剤であるインヒビターを添加することで、負極集電体として用いられる銅箔の腐食を抑制し、電池反応の阻害を抑制して、自己放電特性及びサイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供する例が記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献 1：特開 2007-59201 号公報

特許文献 2：特開 2001-273927 号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 金属異物が混入しても初期充放電を可能にする方法として、特許文献 1 には特定の構造を有するアミド化合物を 0.01 重量%～2 重量%の範囲で添加した電解液を用いる方法が記載されている。ところが特許文献 1 の方法では、特定の構造を有するアミド化合物が正極や負極における酸化還元反応によって副反応を引き起こし、電池性能を劣化させる恐れがある。

[0006] また、負極集電体として用いられる銅箔の腐食を抑制する方法として、特許文献2には、有機系、及び／又は、無機系Cu腐食抑制剤、あるいは有機系、及び／又は、無機系Cuトラップ剤であるインヒビターを0.01重量%～10重量%添加する方法が記載されている。ところが、特許文献2の添加方法では無機系腐食抑制剤を用いた場合、非水電解液中への溶解度が小さいため、溶け残った微粉末が非水電解液中で懸濁分散し、正極・セパレータ及び負極・セパレータ界面のセパレータ孔を塞いでしまい、Liイオンの移動を阻害する恐れがある。それにより、内部抵抗が増大する可能性がある。

[0007] そこで、本発明は、電池性能への影響を及ぼすことなく内部短絡不良を抑制し、信頼性向上を図ることができるリチウムイオン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

[0008] 上記課題を解決するため本発明は、正極および負極と、前記正極と前記負極とを絶縁するセパレータと前記正極と前記負極との間での充放電反応が行われる電解液と、前記電解液中に内部短絡不良を抑制する内部短絡防止剤を0.0001重量%～0.001重量%含有することを特徴とするリチウムイオン電池を提供する。

#### 発明の効果

[0009] 本発明によれば、電池性能への影響を及ぼすことなく内部短絡不良を抑制し、信頼性向上を図ることができるリチウムイオン電池を提供することができる。

#### 図面の簡単な説明

[0010] [図1]リチウムイオン電池の模式的な構成を示す図である。

[図2]円筒形のリチウムイオン電池の内部構造を示す断面図である。

[図3]電極捲回体を構成する前段階の構成要素を示す図である。

[図4]正極、セパレータ、負極、および、セパレータを軸芯の回りに捲回して電極捲回体を形成する様子を示す模式図である。

[図5]内部短絡が発生していない場合と、内部短絡が発生した場合の、定電圧

充電時にリチウムイオン電池に流れる電流を示すグラフである。

[図6]電解液に内部短絡防止剤を添加していない場合と、電解液に内部短絡防止剤である亜硝酸ナトリウムを0.00001重量%~0.001重量%添加した場合の、リチウムイオン電池に流れる電流値を示すグラフである。

[図7]電解液に内部短絡防止剤を添加していない場合と、電解液に内部短絡防止剤である亜硝酸ナトリウムを0.001重量%添加した場合の電池容量を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0011] 以下の実施の形態においては便宜上その必要があるときは、複数のセクションまたは実施の形態に分割して説明するが、特に明示した場合を除き、それらはお互いに無関係なものではなく、一方は他方の一部または全部の変形例、詳細、補足説明等の関係にある。

[0012] また、以下の実施の形態において、要素の数等（個数、数値、量、範囲等を含む）に言及する場合、特に明示した場合および原理的に明らかに特定の数に限定される場合等を除き、その特定の数に限定されるものではなく、特定の数以上でも以下でもよい。

[0013] さらに、以下の実施の形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合および原理的に明らかに必須であると考えられる場合等を除き、必ずしも必須のものではないことは言うまでもない。

[0014] 同様に、以下の実施の形態において、構成要素等の形状、位置関係等に言及するときは、特に明示した場合および原理的に明らかにそうではないと考えられる場合等を除き、実質的にその形状等に近似または類似するもの等を含むものとする。このことは、上記数値および範囲についても同様である。

[0015] また、実施の形態を説明するための全図において、同一の部材には原則として同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。なお、図面をわかりやすくするために平面図であってもハッチングを付す場合がある。

### 実施例

[0016] （実施の形態）

<リチウムイオン電池の模式的な構成>

以下に、リチウムイオン電池の模式的な構成について図面を参照しながら説明する。図1は、リチウムイオン電池の模式的な構成を示す図である。図1において、リチウムイオン電池は、例えば、鉄（Fe）やステンレスを主材料とする外装缶CSを有しており、この外装缶CSの内部に電解液ELが充填されている。この電解液ELが充填されている外装缶CSには、正極板PEPと負極板NEPが対向して設けられており、対向して設けられた正極板PEPと負極板NEPの間にセパレータSPが配置されている。

[0017] そして、正極板PEPには、正極活物質が塗着されており、負極板NEPには負極活物質が塗着されている。例えば、正極活物質は、リチウムイオンを挿入・脱離可能なリチウム含有遷移金属酸化物から形成されている。正極活物質としては、リチウム含有遷移金属酸化物が挙げられる。例えば、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムなどが代表的な正極活物質として挙げられるが、これらに限定されるものではない。具体的に、正極活物質としては、リチウムを挿入・脱離可能な材料であり、予め充分な量のリチウムを挿入したリチウム含有遷移金属酸化物であればよく、遷移金属として、マンガン（Mn）、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、鉄（Fe）などの単体、または、2種類以上の遷移金属を主成分とする材料であってもよい。また、スピネル結晶構造や層状結晶構造などの結晶構造についても、上述したサイトとチャンネルが確保されるものであれば特に限定されない。さらに、結晶中の遷移金属やリチウムの一部をFe、Co、Ni、Cr、Al、Mgなどの元素で置換した材料や、結晶中にFe、Co、Ni、Cr、Al、Mgなどの元素をドーブした材料を正極活物質として使用してもよい。図1では、このリチウム含有遷移金属酸化物が正極板PEPに塗着されている様子を模式的に示している。つまり、図1には、正極板PEPに塗着されているリチウム含有遷移金属酸化物として、酸素と金属原子とリチウムが配置されている模式的な結晶構造が示されている。この正極板PEPと正極活物質により正極が構成されている。

[0018] 一方、例えば、負極活物質は、リチウムイオンを挿入・脱離可能な炭素材料から形成されている。負極活物質として、結晶質の炭素材料や非晶質の炭素材料を使用することができる。ただし、負極活物質はこれらの物質に限定されるものではなく、例えば、天然黒鉛や、人造の各種黒鉛剤、コークスなどの炭素材料などを使用してもよい。そして、その粒子形状においても、鱗片状、球状、繊維状、塊状など様々な粒子形状のものが適用可能である。

[0019] 図1では、この炭素材料が負極板NEPに塗着されている様子を模式的に示している。つまり、図1には、負極板NEPに塗布されている炭素材料として、炭素が配置されている模式的な結晶構造が示されている。この負極板NEPと負極活物質により負極が構成されている。

[0020] セパレータSPは、正極と負極との間を絶縁し、電気的な接触を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるスペーサとしての機能を有している。近年では、このセパレータSPとして、高強度で薄い微多孔質膜が使用されている。この微多孔質膜は、電池短絡による異常電流、急激な内圧や温度の上昇および発火を防ぐという機能も合わせもっている。つまり、現在のセパレータSPは、正極と負極の電気的接触を防止し、かつ、リチウムイオンを通過させる機能の他に、短絡と過充電防止のための熱ヒューズとしての機能を有していることになる。この微多孔質膜の持つシャットダウン機能によって、リチウムイオン電池の安全性を保つことができる。例えば、リチウムイオン電池が何らかの原因で外部短絡を引き起こした場合、瞬時ではあるが大電流が流れ、ジュール熱により異常に温度が上昇する危険性がある。このとき、セパレータSPとして微多孔質膜を使用すれば、微多孔質膜は、膜材料の融点近傍で空孔（微多孔）が閉塞するため、正極と負極との間のリチウムイオンの透過を阻止することができる。言い換えれば、セパレータSPとして微多孔質膜を使用することにより、外部短絡時に電流を遮断し、リチウムイオン電池の内部の温度上昇をストップさせることができる。この微多孔質膜から構成されるセパレータSPとしては、例えば、従来技術として、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、あるいは、これらの材料の組み合

わせから構成されている。

[0021] 正極と負極との間で充放電反応が行われる電解液E Lは、非水電解液が使用される。リチウムイオン電池は、活物質でのリチウムイオンの挿入・脱離を利用して充放電を行う電池であり、電解液E L中をリチウムイオンが移動する。リチウムは、強い還元剤であり、水と激しく反応して水素ガスを発生する。したがって、リチウムイオンが電解液E L中を移動するリチウムイオン電池では、従来の電池のように水溶液を電解液E Lに使用することができない。このことから、リチウムイオン電池では、電解液E Lとして非水電解液が使用される。具体的に、非水電解液の電解質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ などやこれらの混合物を使用することができる。また、有機溶媒としては、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリルなどや、これらの混合液を使用することができる。

[0022] <充放電のメカニズム>

リチウムイオン電池は上記のように構成されており、以下に充放電のメカニズムについて説明する。まず、充電のメカニズムについて説明する。図1に示すように、リチウムイオン電池を充電する際、正極と負極との間に充電器CUを接続する。この場合、リチウムイオン電池では、正極活物質内に挿入されているリチウムイオンが脱離し、電解液E L中に放出される。このとき、正極活物質からリチウムイオンが脱離することにより、正極から充電器へ電子が流れる。そして、電解液E L中に放出されたリチウムイオンは、電解液E L中を移動し、微多孔質膜からなるセパレータSPを通過して、負極に到達する。この負極に到達したリチウムイオンは、負極を構成する負極活物質内に挿入される。このとき、負極活物質にリチウムイオンが挿入するこ

とにより、負極に電子が流れ込む。このようにして、充電器CUを介して正極から負極に電子が移動することにより充電が完了する。

[0023] 続いて、放電のメカニズムについて説明する。図1に示すように、正極と負極の間に外部負荷を接続する。すると、負極活物質内に挿入されていたリチウムイオンが脱離して電解液EL中に放出される。このとき、負極から電子が放出される。そして、電解液EL中に放出されたリチウムイオンは、電解液EL中を移動し、微多孔質膜からなるセパレータSPを通過して、正極に到達する。この正極に到達したリチウムイオンは、正極を構成する正極活物質内に挿入される。このとき、正極活物質にリチウムイオンが挿入することにより、正極に電子が流れ込む。このようにして、負極から正極に電子が移動することにより放電が行われる。言い換えれば、正極から負極に電流が流れて負荷を駆動することができる。以上のようにして、リチウムイオン電池においては、リチウムイオンを正極活物質と負極活物質との間で挿入・脱離することにより、充放電することができる。

[0024] <リチウムイオン電池の構成>

次に、実際のリチウムイオン電池LIBの構成例について説明する。図2は、円筒形のリチウムイオン電池LIBの内部構造を示す断面図である。図2に示すように、底部を有する円筒形の外装缶CSの内部には、正極PELとセパレータSP1、SP2と負極NELからなる電極捲回体WRFが形成されている。具体的に、電極捲回体WRFは、正極PELと負極NELの間にセパレータSP1（SP2）を挟むように積層され、外装缶CSの中心部にある軸芯CRの回りに捲回されている。そして、負極NELは外装缶CSの底部に設けられている負極リード板NTと電氣的に接続されており、正極PELは外装缶CSの上部に設けられている正極リード板PTと電氣的に接続されている。外装缶CSの内部に形成されている電極捲回体の内部には電解液が注入されている。そして、外装缶CSは、電池蓋CAPにより密閉されている。

[0025] 正極PELは、正極活物質PASと結着剤（バインダ）を含有する塗液を

正極板（正極集電体）PEPに塗布して乾燥させた後、加圧することにより形成されている。この正極PELの上端部には複数の矩形状の正極集電タブPTABが形成されており、この複数の正極集電タブPTABが正極集電リングPRと接続されている。そして、この正極集電リングPRが正極リード板PTと電氣的に接続されている。したがって、正極PELは、正極集電タブPTABおよび正極集電リングPRを介して正極リード板PTと電氣的に接続されていることになる。複数の正極集電タブPTABは、正極PELの低抵抗化および電流の取り出しを迅速にするために設けられている。

[0026] 正極PELを構成する正極活物質PASは、例えば、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムなどに代表される上述した材料を使用することができる。また、結着剤は、例えば、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどを使用することができる。さらに、正極板には、例えば、アルミニウムなどの導電性金属からなる金属箔や網状金属などが使用される。

[0027] 負極NELは、負極活物質NASと結着剤（バインダ）を含有する塗液を負極板（負極集電体）NEPに塗布して乾燥させた後、加圧することにより形成されている。この負極NELの下端部には複数の矩形状の負極集電タブNTABが形成されており、この複数の負極集電タブNTABが負極集電リングNRと接続されている。そして、この負極集電リングNRが負極リード板NTと電氣的に接続されている。したがって、負極NELは、負極集電タブNTABおよび負極集電リングNRを介して負極リード板NTと電氣的に接続されていることになる。

[0028] 負極NELを構成する負極活物質NASは、例えば、炭素材料などに代表される上述した材料を使用することができる。また、結着剤は、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどを使用することができる。さらに、負極板には、例えば、銅などの導電性金属からなる金属箔や網状金属などが使用される。

[0029] <電極捲回体の構成>

次に、電極捲回体の詳細な構成について説明する。図3は、電極捲回体を構成する前段階の構成要素を示す図である。図3において、電極捲回体を構成する構成要素は、正極PEL、セパレータSP1、負極NEL、および、セパレータSP2である。このとき、正極PELは、正極板PEPの両面に正極活物質PASが塗布された構造をしており、負極NELは、負極板NEPの両面に負極活物質NASが塗布された構造をしている。そして、正極PELの上辺側には矩形状の正極集電タブPTABが複数形成されている。同様に、負極NELの下辺側には矩形状の負極集電タブNTABが複数形成されている。

[0030] 具体的に、本実施の形態における電極捲回体WRFの構成について説明する。図4は、正極PEL、セパレータSP1、負極NEL、および、セパレータSP2を軸芯CRの回りに捲回して電極捲回体WRFを形成する様子を示す模式図である。図4に示すように、正極PELと負極NELの間にセパレータSP1を挟み、かつ、セパレータSP1とセパレータSP2で負極NELを挟むようにして、正極PEL、セパレータSP1、負極NEL、および、セパレータSP2が捲回される。このとき、正極PELに形成されている正極集電タブPTABは電極捲回体WRFの上部側に配置される一方、負極NELに形成されている負極集電タブ（図示せず）は電極捲回体WRFの下部側に配置される。以上のようにして、電極捲回体WRFが構成されている。

[0031] <実施の形態における特徴>

上述したように構成されているリチウムイオン電池において、本実施の形態における特徴は、電解液ELに内部短絡防止剤が添加されている点にある。これにより、本実施の形態におけるリチウムイオン電池によれば、金属異物が混入しても内部短絡を防止することが出来る。したがって、本実施の形態によれば、金属異物に起因する内部短絡の可能性がなくなる点で、さらなるリチウムイオン電池の信頼性を向上することができる。

[0032] また、本実施の形態における内部短絡防止剤には、例えば、亜硝酸塩、硝

酸塩、リン酸塩、クロム酸塩といった電解液E L（非水電解液）に対して難溶性（電解液に対する内部短絡防止剤の溶解度が0.001重量%（10ppm）以下）で、かつ、金属イオンを捕集（金属イオンと配位結合し、錯体を形成）する物質が使用されている。内部短絡防止剤の添加濃度は、0.0001重量%（1ppm）～0.001重量%（10ppm）である。なお、内部短絡防止剤の添加濃度の上限については内部短絡防止剤の電解液に対する溶解度とすることが好ましい。

[0033] ここで、例えば、内部短絡防止剤の添加濃度の下限値を0.0001重量%以上とした理由は、内部短絡防止剤の添加濃度が0.0001重量%未満になると、内部短絡を抑制する機能が十分発揮できなくなるからである。すなわち、内部短絡防止剤を添加することにより金属異物が混入しても内部短絡が抑制される理由は、電解液E Lに添加される内部短絡防止剤によって、金属異物から溶出した金属イオンが捕集されるためと考えられる。

[0034] したがって、定性的には、内部短絡防止剤の添加濃度が極めて低くなると、内部短絡防止剤の効果が薄くなり、金属異物から溶出する金属イオンを捕集出来なくなると考えられる。このため、内部短絡を防止する機能を十分に発揮するには、内部短絡防止剤の添加濃度に下限値が存在し、例えば、本発明者の実験によると、内部短絡防止剤の添加濃度が0.0001重量%以上であれば、金属異物が混入しても内部短絡を防止出来ることを確認している。

[0035] 一方、内部短絡防止剤の添加濃度の上限値を0.001重量%以下（好ましくは内部短絡防止剤の電解液に対する溶解度以下）とした理由は、内部短絡防止剤を構成する固体粒子が電解液E L中に懸濁分散することなく存在可能な濃度であるからである。つまり、内部短絡防止剤の添加濃度が0.001重量%よりも大きくなると、内部短絡防止剤が電解液E Lへの溶解度が小さいため、溶け残った微粒子（微粉末）が電解液E L中で懸濁分散し、セパレータSP1やセパレータSP2に設けられている微細孔を塞いでしまうからである。この場合、正極と負極との間でのリチウムイオンの移動が阻害さ

れ、これによって、リチウムイオン電池の内部抵抗が大きくなり、性能低下を招くことになる。

[0036] したがって、本実施の形態において、電解液E Lに添加する内部短絡防止剤の添加濃度を0.0001重量%~0.001重量%としている。

[0037] また、本実施の形態では、内部短絡防止剤により内部短絡を防止できる金属異物種は、鉄、ニッケルなどの遷移金属、及びステンレス鋼などの遷移金属を主成分とする合金である。

[0038] <実施の形態における実験結果>

実施の形態における実験結果の一例について説明する。

[0039] まず、内部短絡発生の判別方法について説明する。具体的には、リチウムイオン電池を所定の電圧まで定電流(1C)で充電した後、定電圧充電を行い、定電圧充電時にリチウムイオン電池に流れる電流を測定する。(1Cは電池容量を1時間で放電する電流値であり、放電時間の逆数で表記する。例えば、1時間かけて放電する場合は1C、0.5時間かけて放電する場合には2Cとなる。)内部短絡が発生していない場合においては、定電圧充電時の電流は減衰し、最終的には数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流が流れるのみとなる。一方、内部短絡が発生した場合においては、正極と負極との間に導通パスが形成されるため、短絡電流が流れる。そのため、内部短絡が発生していない場合の電流と比較すると、内部短絡が発生した場合は、定電圧充電時の電流が増大する。つまり、定電圧充電時にリチウムイオン電池に流れる電流の値から、内部短絡の発生を判別することが可能である。

[0040] 更に、内部短絡発生の判別方法について、図5を用いて具体的に説明する。図5は内部短絡が発生していない場合と、内部短絡が発生した場合の定電圧充電時の電流を示すグラフである。図5において、グラフ1は内部短絡が発生していない場合の実験結果を示している。このグラフ1では、電流は減衰し、ある一定の値に集束することがわかる。例えば、充電時間501分~600分における電流の平均値は、 $7.4\mu\text{A}/\text{cm}^2$ である。一方、図5において、グラフ2は、正極とセパレータの間に金属異物として直径100 $\mu$

mの鉄粒子を一つ配置し、内部短絡を発生させた場合の実験結果を示している。このグラフ2では、例えば、充電時間501分～600分における電流の平均値は、 $311.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ である。これは短絡電流であり、内部短絡が発生したことを示している。

[0041] このように、内部短絡の発生は、定電圧充電時にリチウムイオン電池に流れる電流の値から判別可能であり、本実験においては、充電時間501分～600分における電流の平均値が $7.4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上であった場合に内部短絡が発生したと判別した。

[0042] 続いて、電解液に内部短絡防止剤を添加しない場合と、内部短絡防止剤である亜硝酸ナトリウムを0.00001重量%～0.001重量%添加した場合の実験結果について説明する。

[0043] 本実験では、活物質（リチウム遷移金属複合酸化物： $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ）、導電助剤（アセチレンブラック）、バインダ（ポリフッ化ビニリデン）からなる正極と、炭素粉末、導電助剤（グラファイト）、バインダ（ポリフッ化ビニリデン）からなる負極と、厚さ $20 \mu\text{m}$ の多孔質ポリプロピレンからなるセパレータと、有機溶媒（炭酸エチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル）、電解塩（ヘキサフルオロリン酸リチウム）からなる電解液を用いて、リチウムイオン電池を作製した。このとき、正極とセパレータの間に金属異物として直径 $100 \mu\text{m}$ の鉄粒子を一つ配置した。電解液には、内部短絡防止剤を添加しない場合と、内部短絡防止剤である亜硝酸ナトリウムを0.00001重量%～0.001重量%添加した場合のものを用意した。

[0044] 作製したリチウムイオン電池を所定の電圧まで定電流（1C）で充電した後、定電圧充電を行い、この定電圧充電時にリチウムイオン電池に流れる電流の値から、内部短絡の発生を判別した。

[0045] 図6は、電解液に内部短絡防止剤を添加しない場合と、内部短絡防止剤である亜硝酸ナトリウムを0.00001重量%～0.001重量%添加した場合の実験結果を示すグラフである。

[0046] 図6において、グラフ1は電解液に内部短絡防止剤を添加しない場合の実

験結果を示している。このグラフ1では、電流は $311.2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、短絡電流が流れた、すなわち、内部短絡が発生したことを示している。このことから、電解液に内部短絡防止剤を添加しない場合には、正極とセパレータの間に配置した鉄粒子によって、内部短絡が発生することがわかる。

[0047] 図6において、グラフ2は電解液に内部短絡防止剤である亜硝酸ナトリウムを0.001重量%添加した場合の実験結果を示している。このグラフ2では、電流は $2.8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、短絡電流は流れていない、すなわち、内部短絡の発生を防止したことを示している。また、実験後、実験に用いたリチウムイオン電池を解体し、正極とセパレータの間に金属異物として配置した直径 $100 \mu\text{m}$ の鉄粒子がすべて溶解していることを確認した。内部短絡を引き起こす原因である金属異物はすべて溶解したため、時間が経過しても内部短絡が発生しないことを示している。このことから、電解液に内部短絡防止剤である亜硝酸ナトリウムを0.001重量%添加する場合には、内部短絡を防止する効果が得られることがわかる。

[0048] 図6において、グラフ3は電解液に内部短絡防止剤である亜硝酸ナトリウムを0.0001重量%添加した場合の実験結果を示している。このグラフ3では、電流は $5.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、短絡電流は流れていない、すなわち、内部短絡の発生を防止したことを示している。また、実験後、実験に用いたリチウムイオン電池を解体し、正極とセパレータの間に金属異物として配置した直径 $100 \mu\text{m}$ の鉄粒子がすべて溶解していることを確認した。内部短絡を引き起こす原因である金属異物はすべて溶解したため、時間が経過しても内部短絡が発生しないことを示している。このことから、電解液に内部短絡防止剤である亜硝酸ナトリウムを0.0001重量%添加する場合には、内部短絡を防止する効果が得られることがわかる。

[0049] 図6において、グラフ4は電解液に内部短絡防止剤である亜硝酸ナトリウムを0.00001重量%添加した場合の実験結果を示している。このグラフ4では、電流は $22.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、短絡電流が流れた、すなわち、内部短絡が発生したことを示している。このことから、電解液に内部短絡

防止剤である亜硝酸ナトリウムを0.00001重量%添加する場合には、内部短絡の発生は防止されないことがわかる。

[0050] 以上の実験結果から、電解液に内部短絡防止剤である亜硝酸ナトリウムを0.0001重量%~0.001重量%添加する場合には、内部短絡を防止する効果が得られることがわかる。

[0051] なお、本実験では、内部短絡防止剤の一例として亜硝酸ナトリウムを使用する例について説明したが、内部短絡防止剤として、亜硝酸塩、硝酸塩、リン酸塩、クロム酸塩のいずれかを含むように構成される場合も、内部短絡を防止することができる。

[0052] 次に、電解液に内部短絡防止剤を添加しない場合と、内部短絡防止剤である亜硝酸ナトリウムを0.001重量%添加した場合の電池容量を測定した結果について説明する。

[0053] 本実験では、活物質（リチウム遷移金属複合酸化物： $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ）、導電助剤（アセチレンブラック）、バインダ（ポリフッ化ビニリデン）からなる正極と、炭素粉末、導電助剤（グラファイト）、バインダ（ポリフッ化ビニリデン）からなる負極と、厚さ20 $\mu\text{m}$ の多孔質ポリプロピレンからなるセパレータと、有機溶媒（炭酸エチル、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル）、電解塩（ヘキサフルオロリン酸リチウム）からなる電解液を用いて、リチウムイオン電池を作製した。電解液には、内部短絡防止剤を添加しない場合と、内部短絡防止剤である亜硝酸ナトリウムを0.001重量%添加した場合のものを用意した。

[0054] 図7は、電解液に内部短絡防止剤を添加しない場合と、内部短絡防止剤である亜硝酸ナトリウムを0.001重量%添加した場合の電池容量の放電特性を示すグラフである。なお、図7では、電解液に内部短絡防止剤を添加しない場合の0.2C放電時の容量を1とし、相対値で放電容量を示している。

[0055] 図7において、グラフ1は電解液に内部短絡防止剤を添加しない場合の実験結果を示している。また、図7において、グラフ2は電解液に内部短絡防

止剤である亜硝酸ナトリウムを0.001重量%添加した場合の実験結果を示している。このグラフ1とグラフ2を比較すると、放電レート0.2C～5.0Cにおいて、内部短絡防止剤である亜硝酸ナトリウムを0.001重量%添加した場合の放電容量は、電解液に内部短絡防止剤を添加しない場合の放電容量と同等であることが確認された。

[0056] 以上の結果から、電解液に内部短絡防止剤である亜硝酸ナトリウムを0.001重量%添加する場合においても、電解液に内部短絡防止剤を添加しない場合と比べて電池容量が劣化しないことがわかる。

[0057] このことは、内部短絡防止剤である亜硝酸ナトリウムの添加量が0.001重量%より少ない場合においても同様である。

[0058] 以上、本実施の形態における実験結果から、本発明により、電池容量を劣化させずに鉄粒子が原因となる内部短絡を防止可能であるとわかる。

なお、本実施の形態における実験結果では、内部短絡防止剤として亜硝酸ナトリウム、金属異物として鉄粒子を例に説明したが、内部短絡防止剤としては亜硝酸塩、硝酸塩、リン酸塩、クロム酸塩、金属異物としては、鉄、ニッケルなどの遷移金属、及びステンレス鋼などの遷移金属を主成分とする合金などでも同様である。

[0059] 以上、本発明者によってなされた発明をその実施の形態に基づき具体的に説明したが、本発明は前記実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能であることは言うまでもない。

[0060] 前記実施の形態では、リチウムイオン電池を例に挙げて、本発明の技術的思想について説明したが、本発明の技術的思想は、リチウムイオン電池に限定されるものではなく、正極、負極、および、正極と負極とを電気的に分離するセパレータとを備える蓄電デバイス（例えば、電池やキャパシタなど）に幅広く適用することができる。

[0061] 本発明は、例えば、リチウムイオン電池に代表される電池を製造する製造業に幅広く利用することができる。

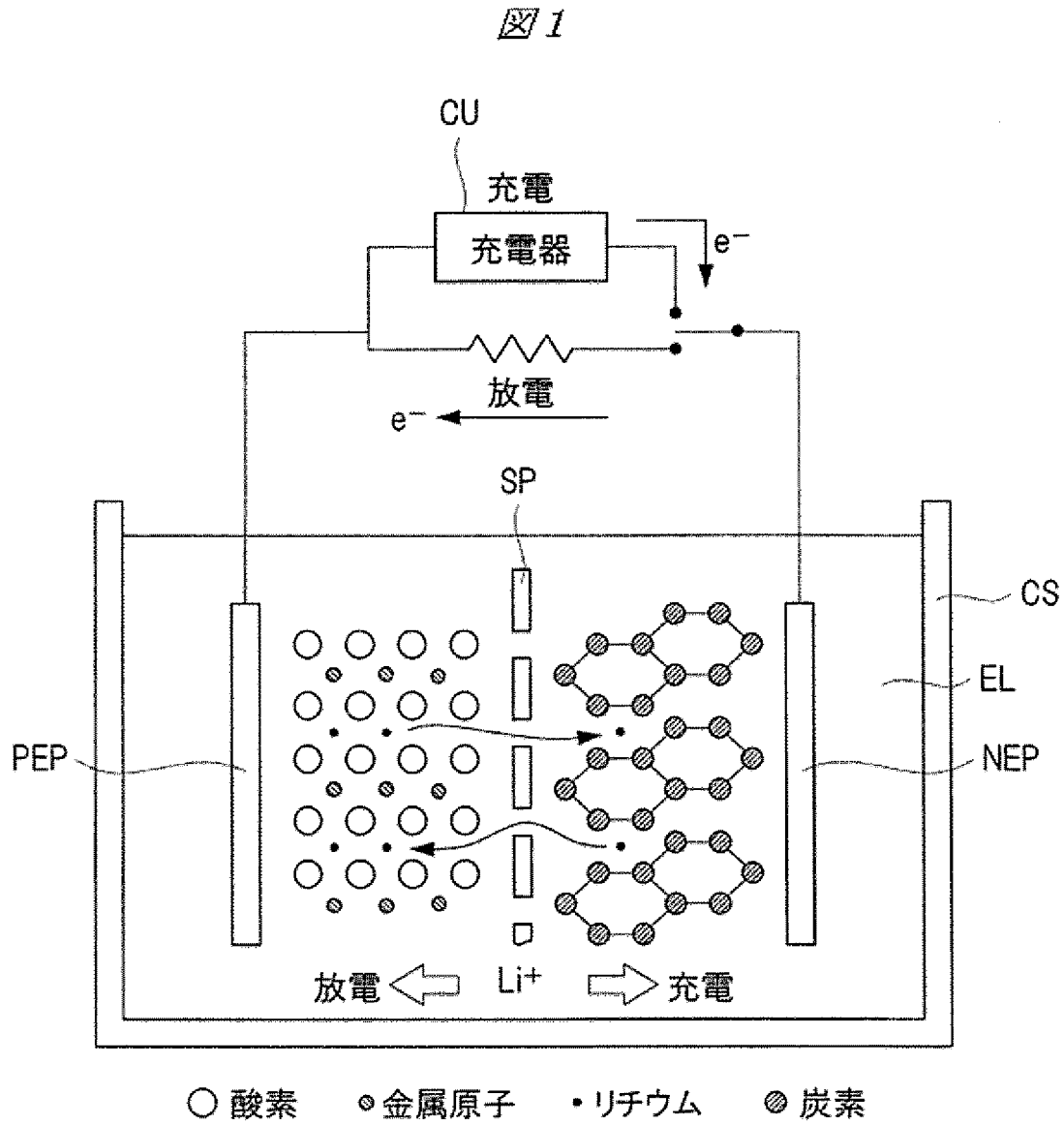
## 符号の説明

[0062] C R 軸芯  
C S 外装缶  
E L 電解液  
N A S 負極活物質  
N E L 負極  
N E P 負極板  
N R 負極リング  
N T A B 負極集電タブ  
P A S 正極活物質  
P E L 正極  
P E P 正極板  
P R 正極リング  
P T A B 正極集電タブ  
S P 1 セパレータ  
S P 2 セパレータ  
W R F 電極捲回体

## 請求の範囲

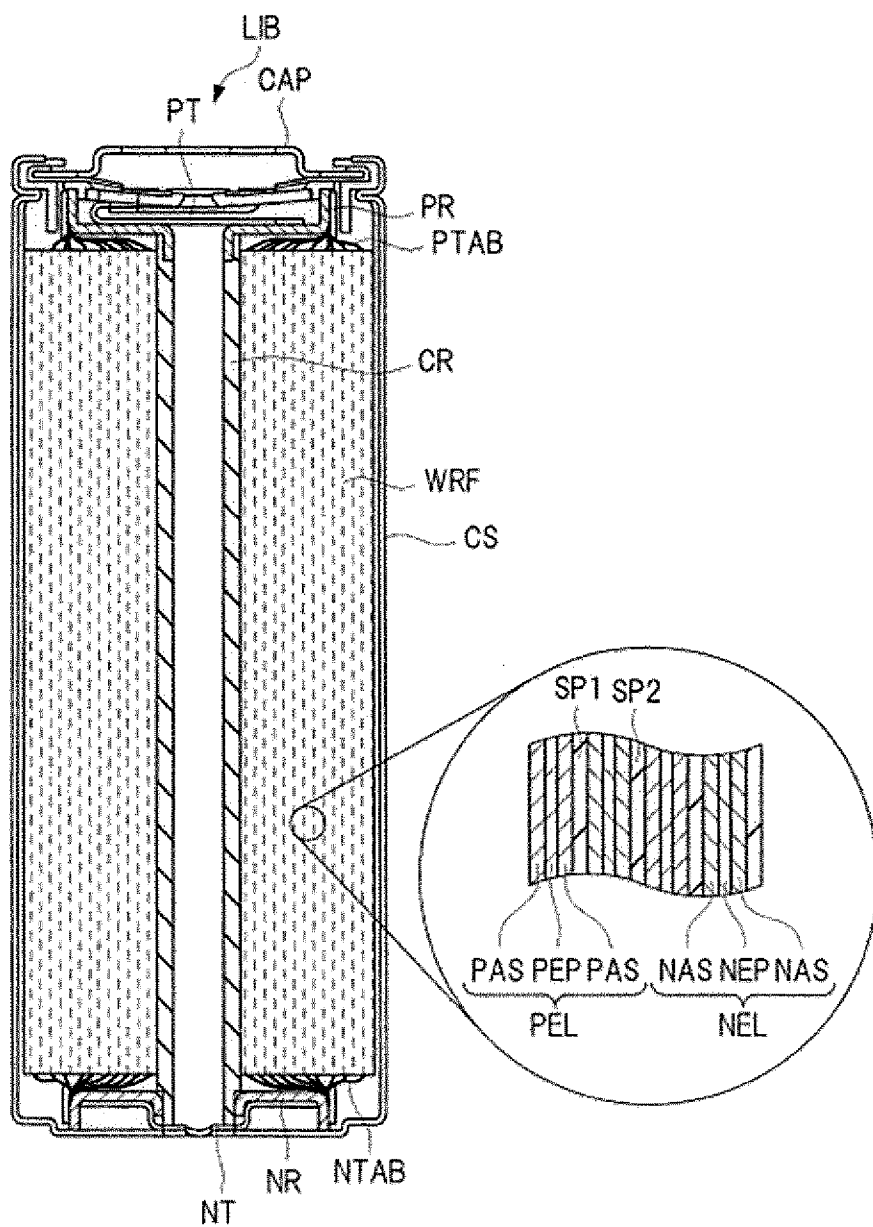
- [請求項1] 正極および負極と、  
前記正極と前記負極とを絶縁するセパレータと  
前記正極と前記負極との間での充放電反応が行われる電解液とを有し、  
前記電解液中に内部短絡防止剤が0.0001重量%～0.001重量%の範囲で添加されていることを特徴とするリチウムイオン電池。
- [請求項2] 前記内部短絡防止剤は、前記電解液に対して難溶性で金属イオンを捕集する物質であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン電池。
- [請求項3] 前記内部短絡防止剤を前記電解液に対する溶解度以下の範囲で添加することを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン電池。
- [請求項4] 前記内部短絡防止剤は、亜硝酸塩、硝酸塩、リン酸塩、クロム酸塩のいずれかを含む、請求項1に記載のリチウムイオン電池。

[図1]



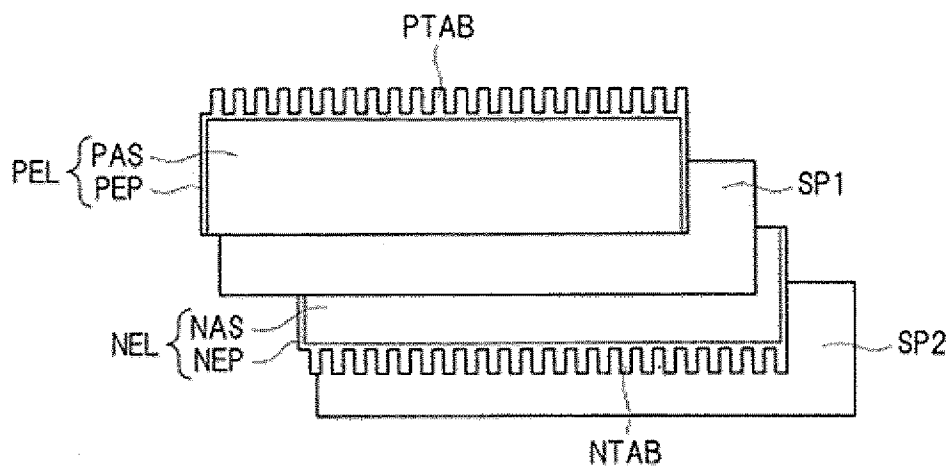
[図2]

図 2



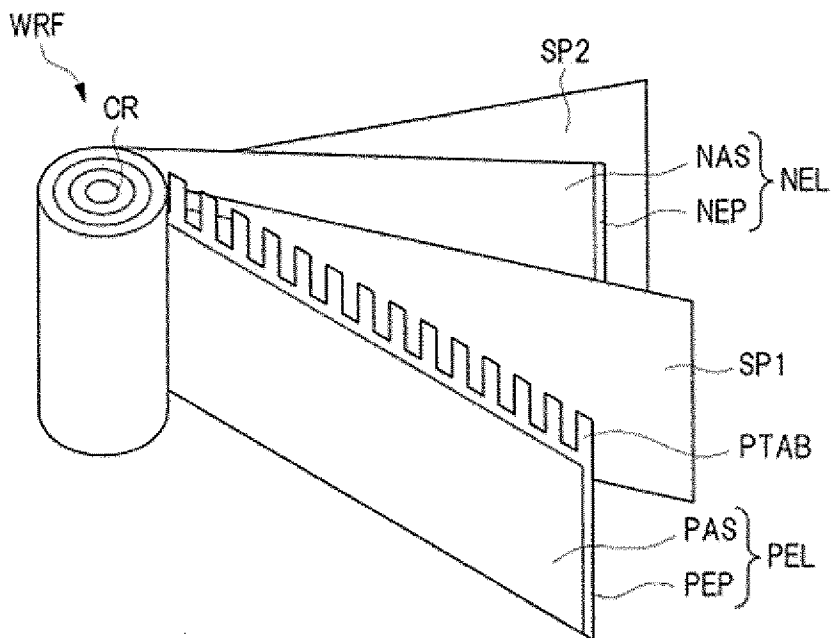
[図3]

図 3



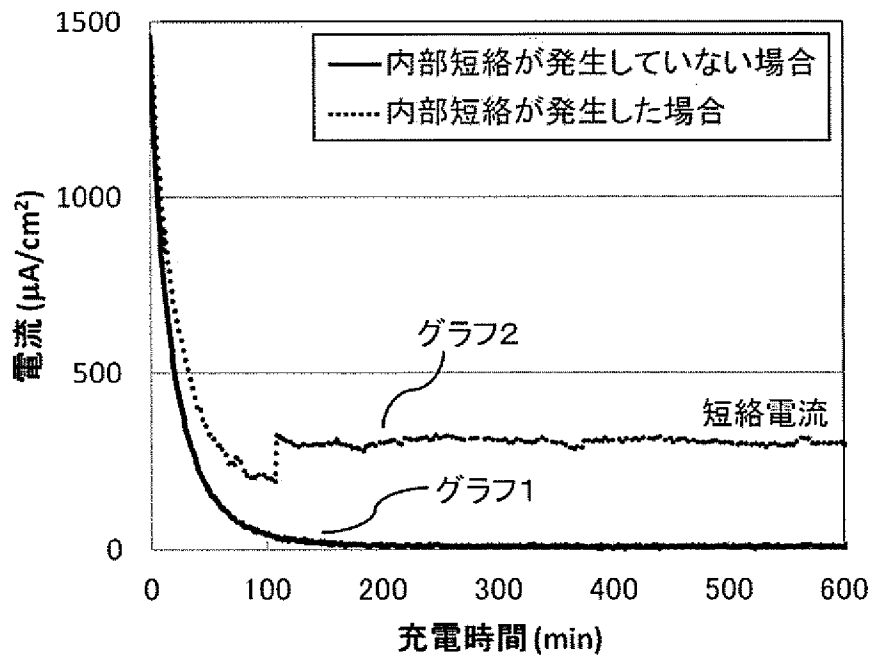
[図4]

図 4



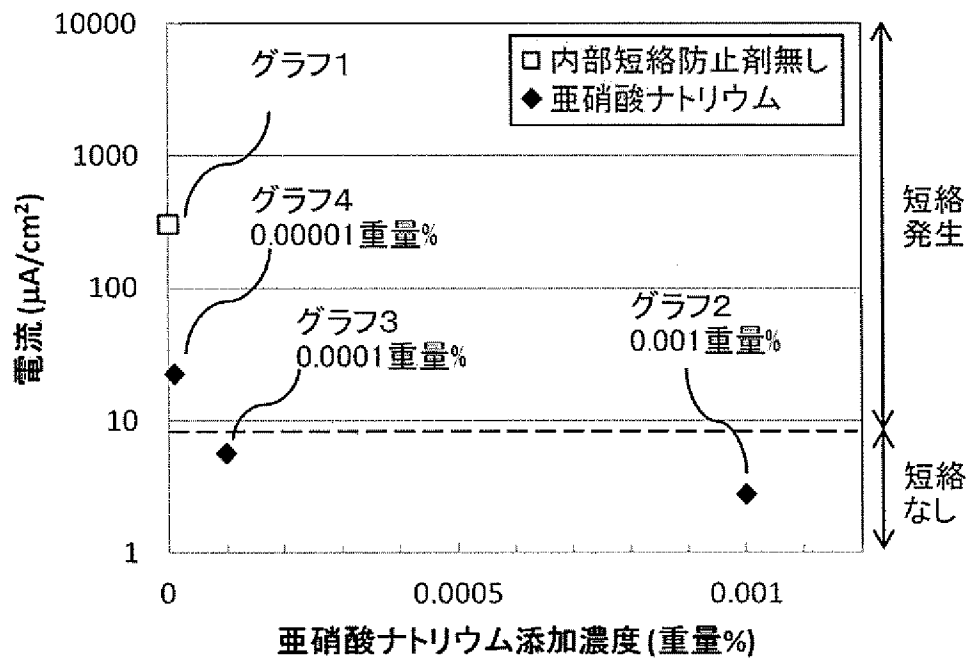
[図5]

図5



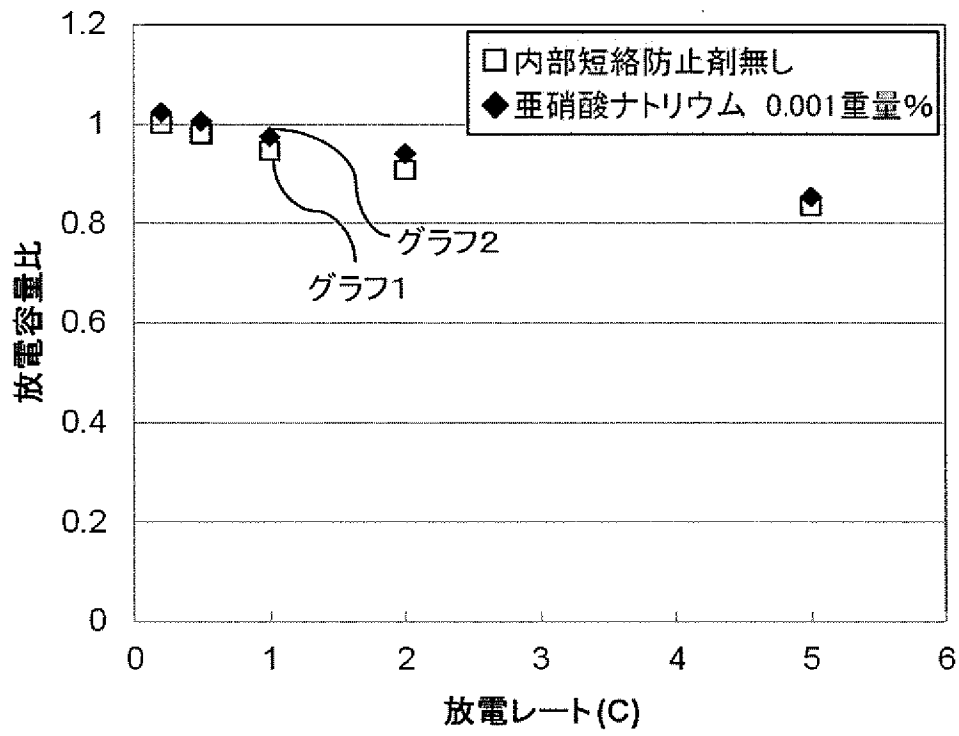
[図6]

図6



[図7]

図7



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2014/053574

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
H01M10/0567(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, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 A	JP 2009-117081 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 28 May 2009 (28.05.2009), claims; paragraphs [0004] to [0036] (Family: none)	1-3 4
X A	JP 2007-59201 A (Denso Corp.), 08 March 2007 (08.03.2007), claims; paragraphs [0015], [0036], [0063], [0066] to [0067] (Family: none)	1-3 4
A	JP 2007-258080 A (Denso Corp.), 04 October 2007 (04.10.2007), entire text (Family: none)	1-4

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

* Special categories of cited documents:	"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
"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 02 April, 2014 (02.04.14)	Date of mailing of the international search report 15 April, 2014 (15.04.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/053574

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 2006-172726 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 June 2006 (29.06.2006), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2005-190953 A (NGK Insulators, Ltd.), 14 July 2005 (14.07.2005), entire text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M10/0567(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 (IPC)) Int.Cl. H01M10/0567, 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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 A	JP 2009-117081 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2009.05.28, 特許 請求の範囲、段落 0004-0036 (ファミリーなし)	1-3 4
X A	JP 2007-59201 A (株式会社デンソー) 2007.03.08, 特許請求の範囲、 段落 0015, 0036, 0063, 0066-0067 (ファミリーなし)	1-3 4
A	JP 2007-258080 A (株式会社デンソー) 2007.10.04, 全文 (ファミ リーなし)	1-4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 02.04.2014	国際調査報告の発送日 15.04.2014	
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) 小森 利永子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 4491

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 2006-172726 A (松下電器産業株式会社) 2006.06.29, 全文 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2005-190953 A (日本碍子株式会社) 2005.07.14, 全文 (ファミリーなし)	1 - 4