

(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
2010年12月23日(23.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/147236 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/136 (2010.01)
C01G 51/00 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 2/02 (2006.01) H01M 4/58 (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0587 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/060791
- (22) 国際出願日: 2010年6月17日(17.06.2010)
- (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 2009-144360 2009年6月17日(17.06.2009) JP
特願 2009-144361 2009年6月17日(17.06.2009) JP
特願 2009-144362 2009年6月17日(17.06.2009) JP
特願 2009-228630 2009年9月30日(30.09.2009) JP
特願 2010-044808 2010年3月2日(02.03.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社(SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 Tokyo (JP).

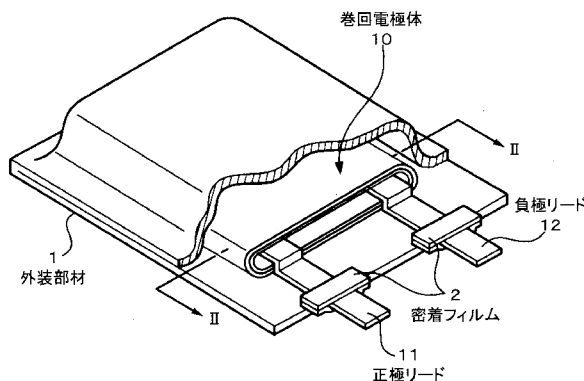
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 渡辺春夫(WATANABE, Haruo) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 大山有代(OOYAMA, Tomoyo) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 齊藤俊介(SAITO, Shunsuke) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 片山真一(KATAYAMA, Shinichi) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 加藤良和(KATO, Yoshikazu) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 安藤宗明(ANDO, Munekaki) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 山田一郎(YAMADA, Ichiro) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 岡野伸哉(OKANO, Nobuya) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 荒木紀歳(ARAKI, Noritoshi) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 杉田修平(SUGITA, Shuhei) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 森田耕

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY, POSITIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY, NEGATIVE ELECTRODE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY, SEPARATOR FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY, ELECTROLYTE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY, AND METHOD FOR PRODUCING SEPARATOR FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質電池、非電解質電池用正極、非水電解質電池用負極、非電解質電池用セパレータ、非水電解質用電解質および非電解質電池用セパレータの製造方法

図1



- 1 PACKAGING MEMBER
10 WOUND ELECTRODE BODY
11 POSITIVE ELECTRODE LEAD
2 ADHESIVE FILM
12 NEGATIVE ELECTRODE LEAD

(57) Abstract: High safety is achieved by suppressing the generation of a gas within a battery. Specifically disclosed is a nonaqueous electrolyte battery which comprises: a positive electrode wherein a positive electrode active material layer containing a positive electrode active material is formed on a positive electrode collector; a negative electrode wherein a negative electrode active material layer containing a negative electrode active material is formed on a negative electrode collector; a separator that is provided between the positive electrode and the negative electrode; and an electrolyte that is impregnated into the separator. In the nonaqueous electrolyte battery, a heteropoly acid and/or a heteropoly acid compound is contained as an additive in at least one of the positive electrode, the negative electrode, the separator or the electrolyte.

(57) 要約: 電池内部でのガス発生を抑制し、高い安全性を実現する。正極集電体上に正極活物質を含む正極活物質層が形成された正極と、負極集電体上に負極活物質を含む負極活物質層が形成された負極と、正極と負極との間に設けられたセパレータと、セパレータに含浸される電解質とからなり、正極、負極、セパレータおよび電解質の少なくとも1つに、添加剤としてヘテロポリ酸および/またはヘテロポリ酸化合物を含むようにする。



詩(MORITA, Koji) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 工藤喜弘(KUDO, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 中井秀樹(NAKAI, Hideki) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 林邦彦(HAYASHI, Kunihiko) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 細谷洋介(HOSOYA, Yosuke) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 窪田忠彦(KUBOTA, Tadahiko) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 藤田茂(FUJITA, Shigeru) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号ソニー株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉浦正知(SUGIURA, Masatomo); 〒1710022 東京都豊島区南池袋2丁目29番12号メトロシティ南池袋2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, 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, RO, RS, RU, 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, 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, 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))

明 細 書

発明の名称

非水電解質電池、非電解質電池用正極、非水電解質電池用負極、非電
5 解質電池用セパレータ、非水電解質用電解質および非電解質電池用セパ
レータの製造方法

技術分野

この発明は、ガス発生およびそれに伴う電池膨れを抑制することがで
10 きる非水電解質電池、非電解質電池用正極、非水電解質電池用負極、非
電解質電池用セパレータ、非水電解質用電解質および非電解質電池用セ
パレータの製造方法に関する。

背景技術

15 近年、ビデオカメラやノート型パーソナルコンピュータなどのポータ
ブル機器の普及に伴い、小型高容量の二次電池に対する需要が高まって
いる。現在使用されている二次電池にはアルカリ電解液を用いたニッケ
ルカドミウム電池、ニッケル-水素電池があるが、電池電圧が約 1 .
2 V と低く、エネルギー密度の向上は困難である。このため、比重が 0
20 . 5 3 4 と固体の単体中最も軽いうえ、電位が極めて低であり、単位重
量当たりの電流容量も金属負極材料中最大であるリチウム金属を使用す
るリチウム金属二次電池が検討された。

ところが、リチウム金属を負極に使用する二次電池では、充電時に負
極の表面に樹枝状のリチウム（デンドライト）が析出し、充放電サイク
25 ルによってこれが成長する。デンドライトの成長は、二次電池の充放電
サイクル特性を劣化させるばかりではなく、最悪の場合には、正極と負

極とが接触しないように配置された隔膜（セパレータ）を突き破ってしまう。その結果、内部短絡が生じてしまい、熱暴走して電池を破壊してしまうという問題がある。

従来、ヘテロポリ酸を含むようにした電極材料が提案されている。引用文献 1 に示すように、例えば酸化還元電位を制御するために電極表面にヘテロポリ酸を含むイオン会合体を設けた電極材料が提案されている。また、引用文献 2 には、炭素にヘテロポリ酸を吸着することにより漏れ電流を減少させ、充電容量を増加させることが記載されている。また、引用文献 3 には、炭素にヘテロポリ酸を吸着することにより可逆的な酸化還元反応が可能となり、炭素材料の充電能力を減少させず、充電容量を増加させることが記載されている。

引用文献 4 には、ヘテロポリ酸を含むポリマーを用いることで、特性を改善させることが記載されている。引用文献 5 には、固体電解質にヘテロポリ酸を含有させることにより、高い充電性、高エネルギー密度等を実現することが記載されている。引用文献 6 には、複合膜にヘテロポリ酸を含有させることで高温でも陽子伝導が可能とすることが記載されている。

一方、引用文献 7 のように、ヘテロポリ酸を凝集させた凝集体を活物質材料として用いる発明も提案されている。引用文献 8 は、水に不溶化させたヘテロポリ酸を活物質材料として用いることが記載されている。引用文献 7 および 8 では、ヘテロポリ酸を熱処理することにより、ヘテロポリ酸が高分子化された溶媒に不溶となっていると考えられる。

先行技術文献

25

特許文献

- 特許文献 1 : 特開昭 5 9 - 0 6 0 8 1 8 号公報
特許文献 2 : 米国特許第 4 6 3 0 1 7 6 号明細書
特許文献 3 : 米国特許第 4 6 3 3 3 7 2 号明細書
特許文献 4 : 米国特許第 5 5 0 1 9 2 2 号明細書
5 特許文献 5 : 特表 2 0 0 2 - 5 0 7 3 1 0 号公報
特許文献 6 : 特表 2 0 0 7 - 5 1 1 8 7 3 号公報
特許文献 7 : 特開 2 0 0 2 - 2 8 9 1 8 8 号公報
特許文献 8 : 特開 2 0 0 4 - 2 1 4 1 1 6 号公報

10 発明の概要

発明が解決しようとする課題

リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた二次電池においては、電池内部においてガス発生が生じ、電池内圧が上昇しやすい問題があった。特に、外装にラミネートフィルムを用いた電池においては、ガス発生によって、電池が膨張し易い問題があった。特に、ニッケルを主成分とするリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた二次電池では、上記の問題が生じやすい。

また、電池温度が上昇しすぎると、セパレータがさらに収縮してしまう。そして、セパレータが正極および負極の寸法よりも小さくなると正極と負極とが接触してしまうため、上述のような電池の発熱の問題を防ぐことができない。

しかしながら、引用文献 1 ないし 8 では、上述のような安全性の観点については検討されていない。引用文献 1 ないし 6 は、電池における活物質材料の改質や、電解質、セパレータの改質に着目するものである。また、引用文献 7 および 8 は、活物質材料自体にヘテロポリ酸を用いる

ものであり、ヘテロポリ酸を用いて安全性を向上させるものではない。

- したがって、この発明の目的は、上記問題点を解決し、高い電池特性と安全性とを兼ね備えた非水電解質電池、非電解質電池用正極、非水電解質電池用負極、非電解質電池用セパレータ、非水電解質用電解質および非電解質電池用セパレータの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- 上述した課題を解決するために、第1の発明は、正極集電体の少なくとも一方の表面に、正極活物質を含む正極活物質層が形成された正極と、負極集電体の少なくとも一方の表面に、負極活物質を含む負極活物質層が形成された負極と、正極と負極との間に設けられたセパレータと、電解質とを備え、添加剤としてポリ酸および／またはポリ酸化合物を含む非水電解質電池である。

- 第2の発明は、集電体と正極合剤層とを含み、正極合剤層が、正極活物質と、添加剤としてポリ酸および／またはポリ酸化合物とを含む非水電解質電池用正極である。

第3の発明は、集電体と負極合剤層とを含み、負極合剤層が、負極活物質と、添加剤としてポリ酸および／またはポリ酸化合物とを含む非水電解質電池用負極である。

- 第4の発明は、ポリ酸および／またはポリ酸化合物を含有する非水電解質電池用セパレータである。第4の発明では、ポリ酸および／またはポリ酸化合物が、多孔質フィルムの孔内の少なくとも一部、好ましくは充填されて存在することが好ましい。

- 第5の発明は、ポリ酸および／またはポリ酸化合物を含有する非水電解質電池用電解質である。

第6の発明は、ポリ酸および／またはポリ酸化合物を極性有機溶媒に

溶解する溶解工程と、ポリ酸および／またはポリ酸化合物が溶解した極性有機溶媒に、多孔質フィルムを含浸させる含浸工程と、ポリ酸および／またはポリ酸化合物が溶解した極性有機溶媒を含浸させた多孔質フィルムを乾燥させる乾燥工程とからなる非水電解質電池用セパレータの製造方法である。

第7の発明は、正極集電体の少なくとも一部表面に、正極活物質を含む正極活物質層が形成された正極と、負極集電体の少なくとも一部表面に、負極活物質を含む負極活物質層が形成された負極と、正極と負極との間に設けられたセパレータと、電解質とを備え、正極ならびに負極の少なくとも一部表面に、ポリ酸および／またはポリ酸化合物が存在している非水電解質電池である。

第8の発明は、正極集電体の少なくとも一部表面に、正極活物質を含む正極活物質層が形成された正極と、負極集電体の少なくとも一部表面に、負極活物質を含む負極活物質層が形成された負極と、正極と負極との間に設けられたセパレータと、電解質とを備え、負極の少なくとも一部表面に、一種以上のポリ元素を含む非晶質のポリ酸および／またはポリ酸化合物を含むゲル状の被膜が形成された非水電解質電池である。

第8の発明では、ゲル状の被膜が、3次元網目構造に析出した非晶質のポリ酸および／またはポリ酸化合物が電解質を吸収して構成される。そして、非晶質のポリ酸および／またはポリ酸化合物のポリ元素のK吸収端の広域X線吸収微細構造（EXAFS）スペクトルをフーリエ変換して得られる動径構造関数が、3.0 Å以下の範囲に実質的に単一ピークを与えることが好ましい。

第8の発明において、負極の少なくとも一部表面に形成されるゲル状の皮膜が、ポリ酸および／またはポリ酸化合物、好ましくはヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物に由来するものである。そして、

ポリ酸やヘテロポリ酸の化合物は、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、ならびに R_4N^+ 、 R_4P^+ （式中、RはHあるいは炭素数10以下の炭化水素基である）の陽イオンを有するものであることが好ましい。

また、第8の発明において、少なくとも負極にタングステンあるいはモリブデンの化合物を有してなる非水電解液二次電池において、充電状態の電池を解体し、正極、負極を取り出し、それぞれを、個別に加熱状態に保持した場合、正極でガスの発生があり、負極で前記発生ガスの吸収のあることを特徴とする。

なお、上述の各発明のポリ酸、ポリ酸化合物ならびにヘテロポリ酸、ヘテロポリ酸化合物のポリ酸イオンが、ケギン（Keggin）構造もしくはプレイスラー（Preyssler）構造を有することが好ましい。

この発明では、電池内部でのガス発生を抑制することができる。また、例えばセパレータが収縮しにくく、収縮しても正極と負極とが抵抗の高い層を挟み、直接接しないようにすることができる。

15

発明の効果

この発明によれば、非水電解質電池の膨張を抑制し、高い安全性を得ることができる。

20

図面の簡単な説明

図1は、この発明の実施の形態による非水電解質電池の一構成例を示す斜視図である。図2は、図1に示した巻回電極体10のII-II線に沿った断面図である。図3は、この発明の実施の形態による非水電解質電池の一構成例を示す断面図である。図4は、図3に示した巻回電極体30の一部を拡大して表す断面図である。図5は、この発明の実施の形態

による非水電解質電池の一構成例を示す断面図である。図6は、この発明の負極表面のSEM写真である。図7は、ケイタングステン酸を電池系内に添加することにより析出物が析出した負極表面における飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）による二次イオンスペクトルの一例である。図8は、ケイタングステン酸を電池系内に添加することにより析出物が析出した負極表面におけるX線吸収微細構造（XAFS）解析によるスペクトルをフーリエ変換して得られるW-O結合の動径構造関数の一例である。図9は、リンモリブデン酸を電池系内に添加することにより析出物が析出した負極表面におけるX線吸収微細構造（XAFS）解析によるスペクトルをフーリエ変換して得られるMo-O結合の動径構造関数の一例である。図10は、積層型の電極体の構成を示す略線図である。図11は、第11の実施の形態において解決する課題を示す断面図である。図12は、XPSを用いたサンプル15-3の負極表面のXPS分析結果を示すグラフである。図13は、XPSを用いたサンプル18-3の負極表面のXPS分析結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

以下、この発明の実施の形態について図面を参照して説明する。以下に説明する実施の形態は、この発明の具体的な例であり、技術的に好ましい種々の限定が付されているが、この発明の範囲は、以下の説明において、特にこの発明を限定する旨の記載がない限り、実施の形態に限定されないものとする。なお、説明は、以下の順序で行う。

1. 第1の実施の形態（正極活物質層中にヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を含有する非水電解質電池の例）
2. 第2の実施の形態（非水電解液を高分子に保持させずに用いた非水

電解質電池の例)

3. 第3の実施の形態 (円筒型を有する非水電解質電池の例)
4. 第4の実施の形態 (角型形状を有する非水電解質電池の例)
5. 第5の実施の形態 (負極表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元物を析出させる第1の例)
6. 第6の実施の形態 (負極表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元物を析出させる第2の例)
7. 第7の実施の形態 (正極表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物を析出させる例)
- 10 8. 第8の実施の形態 (電池外部から型押ししながら非水電解質電池の予備充電を行うことによりポリ酸および／またはポリ酸化合物、及びそれらの還元物を析出させる例)
9. 第9の実施の形態 (予めヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を担持させたセパレータを用いる例)
- 15 10. 第10の実施の形態 (添加するポリ酸および／またはポリ酸化合物と負極析出物の詳細)
11. 他の実施の形態 (変形例)
1. 第1の実施の形態
- (1-1) 非水電解質電池の構成
- 20 図1は、この発明の第1の実施形態による非水電解質電池の一構成例を示す斜視図である。この非水電解質電池は、例えば、非水電解質二次電池である。この非水電解質電池は、正極リード11および負極リード12が取り付けられた巻回電極体10をフィルム状の外装部材1の内部に収納した構成とされており、扁平型の形状を有するものである。
- 25 正極リード11および負極リード12は、それぞれ例えば短冊状であり、外装部材1の内部から外部に向かい例えば同一方向にそれぞれ導出

されている。正極リード 1 1 は、例えばアルミニウム (A 1) などの金属材料により構成されており、負極リード 1 2 は、例えばニッケル (N i) などの金属材料により構成されている。

5 外装部材 1 は、例えば、絶縁層、金属層および最外層をこの順に積層しラミネート加工などにより貼り合わせた構造を有するラミネートフィルムである。外装部材 1 は、例えば、絶縁層の側を内側として、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着されている。

絶縁層は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレン、変性ポリプロピレンあるいはこれらの共重合体などのポリオレフィン樹脂により構成されている。水分透過性を低くすることができ、気密性に優れているからである。金属層は、箔状あるいは板状のアルミニウム、ステンレス、ニッケルあるいは鉄などにより構成されている。最外層は、例えば絶縁層と同様の樹脂により構成されていてもよいし、ナイロンなどにより構成されていてもよい。破れや突き刺しなどに対する強度を高くすることができるからである。外装部材 1 は、絶縁層、金属層
15 および最外層以外の他の層を備えていてもよい。

外装部材 1 と正極リード 1 1 および負極リード 1 2 との間には、正極リード 1 1 および負極リード 1 2 と、外装部材 1 の内側との密着性を向上させ、外気の侵入を防止するための密着フィルム 2 が挿入されている
20 。密着フィルム 2 は、正極リード 1 1 および負極リード 1 2 に対して密着性を有する材料により構成されている。正極リード 1 1 および負極リード 1 2 が上述した金属材料により構成される場合には、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されることが好ましい。

25 図 2 は、図 1 に示した巻回電極体 1 0 の I I - I I 線に沿った断面図である。巻回電極体 1 0 は、正極 1 3 と負極 1 4 とをセパレータ 1 5 お

よび電解質 16 を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ 17 により保護されている。

[正極]

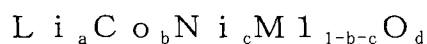
正極 13 は、例えば、正極集電体 13A と、この正極集電体 13A の両面に設けられた正極活物質層 13B とを有している。正極集電体 13A は、例えば、アルミニウム箔などの金属箔を用いることができる。

正極活物質層 13B は、正極活物質と、電解液に対して可溶なポリ酸および／またはポリ酸化合物の少なくとも一方を含む。また、正極活物質層 13B は、さらに炭素材料などの導電剤およびポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンなどの結着剤を含む。なお、正極活物質層 13B に含まれるポリ酸および／またはポリ酸化合物は、電池容量に寄与しない。

[正極活物質]

正極活物質は、ニッケルおよび／またはコバルトを含むリチウム複合酸化物粒子である。このリチウム複合酸化物粒子を用いることにより、高容量および高い放電電位を得ることができるからである。このリチウム複合酸化物粒子は、例えば、(化 1) で平均組成が表される層状岩塩型の構造を有するリチウム複合酸化物粒子である。このリチウム複合酸化物粒子は、一次粒子であってもよく、二次粒子であってもよい。

(化 1)



(式中、M1 は、ホウ素 (B)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、ケイ素 (Si)、リン (P)、硫黄 (S)、チタン (Ti)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ガリウム (Ga)、ゲルマニウム (Ge)、イットリウム (Y)、ジルコニウム (Zr)、モリブデン (Mo)、銀 (Ag)、バリ

ウム (B a)、タングステン (W)、インジウム (I n)、スズ (S n)、鉛 (P b) およびアンチモン (S b) から選ばれる 1 種以上の元素である。a、b、c および d はそれぞれ $0.2 \leq a \leq 1.4$ 、 $0 \leq b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c \leq 1.0$ 、 $1.8 \leq d \leq 2.2$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、a の値は完全放電状態における値を表している。)

ここで、(化 1) において、a の範囲は、例えば、 $0.2 \leq a \leq 1.4$ である。この値が小さくなると、リチウム複合酸化物の基本的な結晶構造の層状岩塩構造が崩れ、再充電が困難となり、容量が大幅に低下してしまう。この値が大きくなると、リチウムが上述の複合酸化物粒子外に拡散し、次の処理工程の塩基性度の制御の障害となると共に、最終的には、正極ペーストの混練中のゲル化促進の弊害の原因となる。

なお、(化 1) のリチウム複合酸化物は、従来よりリチウムを過剰に含むようにしてもよいものとなっている。すなわち、(化 1) のリチウム複合酸化物のリチウム組成を示す a は、1.2 より大きくてもよい。ここで、1.2 という値は従来のこの種のリチウム複合酸化物のリチウム組成として開示されているものであり、a=1 の場合と同様の結晶構造により、本願における同様の作用・効果を得られる (例えば本出願人の先願である特開 2008-251434 号公報参照)。

(化 1) のリチウム複合酸化物のリチウム組成を示す a が、1.2 より大きくても、リチウム複合酸化物の結晶構造は、a が 1.2 以下の場合と同様である。また、式 1 におけるリチウム組成を示す a が、1.2 より大きくても、1.4 以下であれば、充放電に伴う酸化還元反応におけるリチウム複合酸化物を構成する遷移金属の化学状態は、a が 1.2 以下の場合と比して、大幅には変わらない。

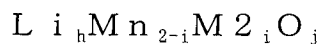
b および c の範囲は、例えば、 $0 \leq b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c \leq 1.0$ であ

る。この範囲外に値が小さくなると、正極活物質の放電容量が減少してしまう。この範囲外に値が大きくなると、複合酸化物粒子の結晶構造の安定性が低下し、正極活物質の充放電の繰返しの容量低下と、安全性の低下の原因となる。

- 5 d の範囲は、例えば、 $1.8 \leq d \leq 2.2$ である。この範囲外に値が小さくなる場合ならびにこの範囲外に値が大きくなる場合には、複合酸化物粒子の結晶構造の安定性が低下し、正極活物質の充放電の繰返しの容量低下と、安全性の低下の原因となって、正極活物質の放電容量が減少する。

- 10 また、(化2) で平均組成が表されるスピネル型の構造を有するリチウム複合酸化物粒子を用いることもできる。

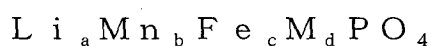
(化2)



- (式中、 M_2 は、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、ホウ素 (B)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、モリブデン (Mo)、スズ (Sn)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr) およびタングステン (W) からなる群のうちの少なくとも1種を表す。 h 、 i および j は、 $0.9 \leq h \leq 1.1$ 、 $0 \leq i \leq 0.6$ 、 $3.7 \leq j \leq 4.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、 h の値は完全放電状態における値を表している。)
- 15 (化2)
- 20 (化3)

さらに、この発明では、(化3) で示すオリビン型結晶構造を有する正極活物質材料を用いても良い。

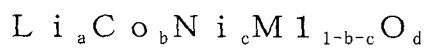
- 25 (化3)



(式中、 $0 \leq a \leq 2$ 、 $b + c + d \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ であり、マンガン (Mg)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、アルミニウム (Al)、タングステン (W)、ニオブ (Nb)、チタン (Ti)、シリコン (Si)、クロム (Cr)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn) から選択される少なくとも一種である。)

リチウム複合酸化物としては、ニッケルを主成分として含むリチウム複合酸化物が特に好ましい。ニッケルを主成分として含むとは、リチウム複合酸化物を構成する金属元素 (リチウムを除く) のうち、ニッケル成分を最も多く含むことをいう。ニッケルを主成分として含むリチウム複合酸化物は、例えば、(化1)においてニッケル成分がコバルト成分より多く含まれているものであり、 c の範囲が $0.5 < c \leq 1.0$ の範囲とされた以下の(化4)で平均組成が表されるものである。

(化4)



(式中、Mlは、ホウ素 (B)、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、ケイ素 (Si)、リン (P)、硫黄 (S)、チタン (Ti)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ガリウム (Ga)、ゲルマニウム (Ge)、イットリウム (Y)、ジルコニウム (Zr)、モリブデン (Mo)、銀 (Ag)、バリウム (Ba)、タングステン (W)、インジウム (In)、スズ (Sn)、鉛 (Pb) およびアンチモン (Sb) から選ばれる1種以上の元素である。 a 、 b 、 c および d はそれぞれ $0.2 \leq a \leq 1.4$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0.5 < c \leq 1.0$ 、 $1.8 \leq d \leq 2.2$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、 x の値は完全放電状態における値を表している。)

この(化4)で平均組成が表されるリチウム複合酸化物は、コバルト

を主成分として含むリチウム複合酸化物と、ほぼ同等の高電圧および高エネルギー密度を実現できるリチウム二次電池用のリチウム複合酸化物である。

5 ニッケルを主成分として含むリチウム複合酸化物は、コバルトを主成分として含むリチウム複合酸化物に比較して、資源的に不安定であり高価なコバルトの含有量が少なく経済性が高い。さらに、ニッケルを主成分として含むリチウム複合酸化物は、コバルトを主成分として含むリチウム複合酸化物と比較して電池容量が大きい利点があり、その利点をより増大させることが望まれる。

10 一方、正極活物質としてニッケルを主成分として含むリチウム複合酸化物を用いた二次電池においては、電池内部でのガス発生に伴う内圧上昇が生じるという課題がある。そして、二次電池の外装部材にラミネートフィルムを用いた場合には、電池内部でのガス発生に伴って電池膨れが発生しやすいという課題があり、これらの課題を解決することが要望

15 されている。

[ガス発生の抑制について]

ここで、この発明の理解を容易にするため、本願発明者等の鋭意検討の結果得られたガス発生、およびガス発生の抑制のメカニズムについて説明する。

20 非水電解質電池のガス発生に対する正極活物質の関与については、以下の（要因１）、および（要因２）が原因であることが通説となっている。

（要因１）正極活物質に含有されている炭酸根が、非水電解液由来の酸成分により炭酸ガスを生成する。

25 （要因２）充電状態の正極活物質の強い酸化力により、非水電解液等の有機分が酸化され、炭酸ガスまたは一酸化炭素を生成する。

そこで、正極活物質の炭酸根含有量を低下させる有効な処理とともに、正極活物質の表面処理により、正極活物質表面の酸化活性を抑制する有効な処理を得ることで達成できると考えられる。そして、従来では、上述の残留炭酸根の量と膨れの対応関係において、残留炭酸根の多い系では膨れが大きく、残留炭酸根の少ない系では膨れが小さい傾向が示唆される状況にあった。

これに対して、本願発明者等の鋭意検討の結果によれば、この発明においては、残留炭酸根が多少多くても、それが、直接膨れに反映されない傾向を得るに至った。これは、残留炭酸根は、必ずしも分解してCO₂を発生するものではなく、かつ非水電解液等の有機分の酸化を十分に抑制するものであれば、全体的に膨れを抑制できることが示唆された。なお、本願発明においても、膨れを抑制するには、正極の残留炭酸根の含有量が少ない方がより好ましいことは言うまでもない。

[粒径]

15 正極活物質の平均粒径は、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが
好ましい。平均粒径が $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、正極作製時に正極活物
質層をプレスする際に正極活物質層が剥離してしまう。また、正極活物
質の表面積が増えるために、導電剤や結着剤の添加量を増やす必要があ
り、単位重量あたりのエネルギー密度が小さくなってしまう傾向がある
20 。一方、この平均粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、粒子がセパレータを貫通
し、短絡を引き起こす傾向がある。

[ポリ酸、ポリ酸化合物]

ポリ酸およびポリ酸化合物は、電池系内に添加することにより、電極に被膜を形成する。

25 ポリ酸とは、オキソ酸の縮合物である。このポリ酸、ポリ酸化合物は、そのポリ酸イオンが、ケギン（Keggin）構造、アンダーソン（Anders

on) 構造、またはドーソン (Dawson) 構造、プレイスラー (Preyssler) 構造等の、電池の溶媒に溶解しやすいものが好ましい。

この発明のポリ酸および／またはポリ酸化合物は、元素群 (a) から選ばれるポリ原子を有するもの、または

- 5 元素群 (a) から選ばれるポリ原子を有し、ポリ原子の一部が元素群 (b) から選ばれる少なくとも何れかの元素で置換されたものである。

元素群 (a) : Mo、W、Nb、V

元素群 (b) : Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Tc、Rh、Cd、In、Sn、Ta、Re、Tl、Pbで

10 ある。

- この発明に用いるポリ酸としては、例えば、タングステン酸 (VI)、モリブデン酸 (VI) 等が挙げられる。具体的には、無水タングステン酸および無水モリブデン酸、ならびにその水和物が挙げられる。水和物の例としては、タングステン酸一水和物 ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) であるオルトタ
- 15 ングステン酸 (H_2WO_4)、モリブデン酸二水和物 (H_4MoO_5 , $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) から、モリブデン酸一水和物 ($\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) であるオルトモリブデン酸 (H_2MoO_4) を用いることができる。また、上記水和物のイソポリ酸であるメタタングステン酸、パラタングステン酸等より水素含量が少なく究極的に 0 である無水タング
- 20 ステン酸 (WO_3)、メタモリブデン酸、パラモリブデン酸等より水素含量が少なく究極的に零である無水モリブデン酸 (MoO_3) 等を用いることもできる。

また、ポリ酸およびポリ酸化合物としては、下記のヘテロポリ酸およびヘテロポリ酸化合物であることが好ましい。

- 25 [ヘテロポリ酸、ヘテロポリ酸化合物]

ヘテロポリ酸とは、ヘテロ原子を有する 2 種以上のオキシ酸の縮合物

である。このヘテロポリ酸、ヘテロポリ酸化合物は、そのヘテロポリ酸イオンが、ケギン (Keggin) 構造、アンダーソン (Anderson) 構造、またはドーソン (Dawson) 構造、プレイスラー (Preyssler) 構造等の、電池の溶媒に溶解しやすいものが好ましい。

- 5 ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物は、元素群 (a) から選ばれるポリ原子を有するもの、または

元素群 (a) から選ばれるポリ原子を有し、ポリ原子の一部が元素群 (b) から選ばれる少なくとも何れかの元素で置換されたものである。

元素群 (a) : Mo、W、Nb、V

- 10 元素群 (b) : Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Zr、Tc、Rh、Cd、In、Sn、Ta、Re、Tl、Pbである。

また、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物が、元素群 (c) から選ばれるヘテロ原子を有するもの、または

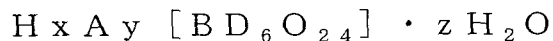
- 15 元素群 (c) から選ばれるヘテロ原子を有し、ヘテロ原子の一部が元素群 (d) から選ばれる少なくとも何れかの元素で置換されたものである。

元素群 (c) : B、Al、Si、P、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、As

- 20 元素群 (d) : H、Be、B、C、Na、Al、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Zr、Rh、Sn、Sb、Te、I、Re、Pt、Bi、Ce、Th、U、Np

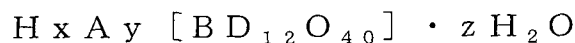
- 具体的には、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物として
25 は、下記の一般式 ((式A) ~ (式D)) で表されるヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物が挙げられる。

(式A) アンダーソン (Anderson) 構造



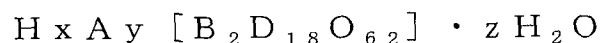
(式中、 x 、 y および z はそれぞれ $0 \leq x \leq 8$ 、 $0 \leq y \leq 8$ 、 $0 \leq z \leq 50$ の範囲内の値である。ただし、 x および y のうち少なくとも1つは0でない。)

(式B) ケギン (Keggin) 構造



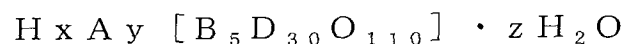
(式中、 x 、 y および z はそれぞれ $0 \leq x \leq 4$ 、 $0 \leq y \leq 4$ 、 $0 \leq z \leq 50$ の範囲内の値である。ただし、 x および y のうち少なくとも1つは0でない。)

(式C) ドーソン (Dawson) 構造



(式中、 x 、 y および z はそれぞれ $0 \leq x \leq 8$ 、 $0 \leq y \leq 8$ 、 $0 \leq z \leq 50$ の範囲内の値である。ただし、 x および y のうち少なくとも1つは0でない。)

(式D) プレイスラー (Preyssler) 構造



(式中、 x 、 y および z はそれぞれ $0 \leq x \leq 15$ 、 $0 \leq y \leq 15$ 、 $0 \leq z \leq 50$ の範囲内の値である。ただし、 x および y のうち少なくとも1つは0でない。)

なお、上述の(式A)～(式D)中、Aはリチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、アルミニウム(Al)、アンモニウム(NH₄)、アンモニウム塩、ホスホニウム塩を表す。Bはリン(P)、ケイ素(Si)、ヒ素(As)、ゲルマニウム(Ge)を表す。Dはチタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)

、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ガリウム (Ga)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、モリブデン (Mo)、テクネチウム (Tc)、ロジウム (Rh)、カドミウム (Cd)、インジウム (In)、スズ (Sn)、タンタル (Ta)、タングステン (W)、レニウム (Re)、タリウム (Tl) から選ばれる 1 種以上の元素である。

この発明に用いるヘテロポリ酸としては、例えば、リンタングステン酸、ケイタングステン酸などのようなヘテロポリタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸などのようなヘテロポリモリブデン酸が挙げられる。

また、複数のポリ元素を含む材料としては、リンバナドモリブデン酸、リンタングトモリブデン酸、ケイバナドモリブデン酸、ケイタングトモリブデン酸等の材料を用いることができる。

ヘテロポリ酸化合物は、例えば Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ および Cs^+ 、ならびに R_4N^+ 、 R_4P^+ (なお、式中、R は H あるいは炭素数 10 以下の炭化水素基である) 等の陽イオンを有することが好ましい。また、陽イオンとしては、 Li^+ 、テトラノールマルーブチルアンモニウムあるいはテトラノールマルーブチルホスホニウムであることがより好ましい。

このようなヘテロポリ酸化合物としては、例えば、ケイタングステン酸ナトリウム、リンタングステン酸ナトリウム、リンタングステン酸アンモニウム、ケイタングステン酸テトラノールマルーブチルホスホニウム塩などのようなヘテロポリタングステン酸化合物が挙げられる。また、ヘテロポリ酸化合物としては、リンモリブデン酸ナトリウム、リンモリブデン酸アンモニウム、リンモリブデン酸トリノールマルーブチルアンモニウム塩などのようなヘテロポリモリブデン酸化合物が挙げら

れる。さらに、複数のポリ酸を含む化合物として、リンタンクトモリブデン酸トリテトラ- n -アンモニウム塩などのような材料が挙げられる。これらのヘテロポリ酸およびヘテロポリ酸化合物は、2種類以上混合して用いてもよい。これらのヘテロポリ酸やヘテロポリ酸化合物は、
5 溶媒に溶解しやすく、また電池中において安定しており、他の材料と反応する等の悪影響を及ぼしにくい。

正極合剤・負極合剤調整時に用いる溶剤、ならびに電解質に用いる非水溶媒等に対して高い溶解度を示すことから、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を用いることが好ましい。また、ヘテロ原子を
10 有さないポリ酸および／またはポリ酸化合物は、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物と比較して添加重量あたりの効果はやや劣る傾向にある。しかしながら、極性溶媒への溶解性が低いため、正極および負極に適用する場合においては、塗料粘弾性とその経時変化等の塗料特性において優れた面があり、工業的観点から有用性がある。

15 なお、ポリ酸およびポリ酸化合物、またはヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物では、水素原子の数とポリ原子の数の比が、0以上4.0以下のポリ酸であることが好ましい。この水素原子／ポリ原子比が4.0を超えると、この発明の非水電解液二次電池系の含水量の上昇となり、電解質が劣化して各種の電池特性低下を引き起こす。

20 以下、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を用いるものとして説明する。なお、添加量や作用・効果等は、ポリ酸および／またはポリ酸化合物を用いても同様の効果を得ることができる。

ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物の混合量の最適範囲は、正極活物質の混合量100重量%に対して、0.01重量%以上5
25 .0重量%以下であることが好ましい。なお、ヘテロポリ酸の重量は、ヘテロポリ酸が有する結水の重量を除いた値とする。また、同様に、

ヘテロポリ酸化合物の重量は、ヘテロポリ酸化合物が有する結合水の重量を除いた値とする。

正極活物質が、上記のニッケル成分がコバルト成分より多いリチウム複合酸化物である場合には、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物の混合量の最適範囲は、正極活物質の混合量100重量%に対して、0.05重量%以上5.0重量%以下であることが好ましい。

ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物の混合量の最適範囲外に、過剰にヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を添加すると、放電容量が低下するとともに、膨れ低減の向上の効果が見出せない。一方、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物の混合量を、最適範囲外より小さくすると、膨れ量を低減する効果が見出されない。

このような正極13は、厚みが250 μm 以下であることが好ましい。

15 [負極]

負極14は、例えば、負極集電体14Aと、この負極集電体14Aの両面に設けられた負極活物質層14Bとを有している。負極集電体14Aは、例えば、銅箔などの金属箔により構成されている。

負極活物質層14Bは、例えば、負極活物質として、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料のいずれか1種または2種以上を含んで構成されており、必要に応じて導電剤および結着剤を含んでもよい。

リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、例えば、黒鉛（グラファイト）、難黒鉛化性炭素あるいは易黒鉛化炭素などの炭素材料が挙げられる。炭素材料には、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよく、また、平均粒子径の異なる

2種以上を混合して用いてもよい。

また、リチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料としては、リチウムと合金を形成可能な金属元素または半金属元素を構成元素として含む材料が挙げられる。具体的には、リチウムと合金を形成可能な
5 金属元素の単体、合金、あるいは化合物、またはリチウムと合金を形成可能な半金属元素の単体、合金、あるいは化合物、またはこれらの1種あるいは2種以上の相を少なくとも一部に有する材料が挙げられる。

このような金属元素あるいは半金属元素としては、例えば、スズ（S n）、鉛（P b）、アルミニウム、インジウム（I n）、ケイ素（S i）
10）、亜鉛（Z n）、アンチモン（S b）、ビスマス（B i）、カドミウム（C d）、マグネシウム（M g）、ホウ素（B）、ガリウム（G a）、ゲルマニウム（G e）、ヒ素（A s）、銀（A g）、ジルコニウム（Z r）、イットリウム（Y）またはハフニウム（H f）が挙げられる。中でも、長周期型周期表における14族の金属元素あるいは半金属元素
15 が好ましく、特に好ましいのはケイ素（S i）あるいはスズ（S n）である。ケイ素（S i）およびスズ（S n）はリチウムを吸蔵および放出する能力が大きく、高いエネルギー密度を得ることができるからである。

ケイ素（S i）の合金としては、例えば、ケイ素（S i）以外の第2
20 の構成元素として、スズ（S n）、ニッケル（N i）、銅（C u）、鉄（F e）、コバルト（C o）、マンガン（M n）、亜鉛（Z n）、インジウム（I n）、銀（A g）、チタン（T i）、ゲルマニウム（G e）、ビスマス（B i）、アンチモン（S b）およびクロム（C r）からなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。スズ（S n）の
25 合金としては、例えば、スズ（S n）以外の第2の構成元素として、ケイ素（S i）、ニッケル（N i）、銅（C u）、鉄（F e）、コバルト

(C o)、マンガン(M n)、亜鉛(Z n)、インジウム(I n)、銀(A g)、チタン(T i)、ゲルマニウム(G e)、ビスマス(B i)、アンチモン(S b)およびクロム(C r)からなる群のうちの少なくとも1種を含むものが挙げられる。

- 5 ケイ素(S i)の化合物あるいはスズ(S n)の化合物としては、例えば、酸素(O)あるいは炭素(C)を含むものが挙げられ、ケイ素(S i)またはスズ(S n)に加えて、上述した第2の構成元素を含んでいてもよい。

中でも、この負極材料としては、スズと、コバルトと、炭素とを構成
10 元素として含み、炭素の含有量が9.9質量%以上29.7質量%以下であり、かつスズとコバルトとの合計に対するコバルトの割合が30質量%以上70質量%以下であるC o S n C含有材料が好ましい。このような組成範囲において高いエネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるからである。

- 15 このC o S n C含有材料は、必要に応じて更に他の構成元素を含んでいてもよい。他の構成元素としては、例えば、ケイ素、鉄、ニッケル、クロム、インジウム、ニオブ(N b)、ゲルマニウム、チタン、モリブデン(M o)、アルミニウム、リン(P)、ガリウム(G a)またはビスマスが好ましく、2種以上を含んでいてもよい。容量またはサイクル
20 特性を更に向上させることができるからである。

なお、このC o S n C含有材料は、スズと、コバルトと、炭素とを含む相を有しており、この相は結晶性の低いまたは非晶質な構造を有していることが好ましい。また、このC o S n C含有材料では、構成元素である炭素の少なくとも一部が、他の構成元素である金属元素または半金
25 属元素と結合していることが好ましい。サイクル特性の低下はスズなどが凝集あるいは結晶化することによるものであると考えられるが、炭素

が他の元素と結合することにより、そのような凝集あるいは結晶化を抑制することができるからである。

元素の結合状態を調べる測定方法としては、例えばX線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy ; X P S) が挙げられる。X P S
5 では、炭素の1 s 軌道 (C 1 s) のピークは、グラファイトであれば、金原子の4 f 軌道 (A u 4 f) のピークが8 4 . 0 e Vに得られるようにエネルギー較正された装置において、2 8 4 . 5 e Vに現れる。また、表面汚染炭素であれば、2 8 4 . 8 e Vに現れる。これに対して、炭素元素の電荷密度が高くなる場合、例えば炭素が金属元素または半金属
10 元素と結合している場合には、C 1 s のピークは、2 8 4 . 5 e Vよりも低い領域に現れる。すなわち、C o S n C含有材料について得られるC 1 s の合成波のピークが2 8 4 . 5 e Vよりも低い領域に現れる場合には、C o S n C含有材料に含まれる炭素の少なくとも一部が他の構成元素である金属元素または半金属元素と結合している。

15 なお、X P S測定では、スペクトルのエネルギー軸の補正に、例えばC 1 s のピークを用いる。通常、表面には表面汚染炭素が存在しているので、表面汚染炭素のC 1 s のピークを2 8 4 . 8 e Vとし、これをエネルギー基準とする。X P S測定では、C 1 s のピークの波形は、表面汚染炭素のピークとC o S n C含有材料中の炭素のピークとを含んだ形
20 として得られるので、例えば市販のソフトウェアを用いて解析することにより、表面汚染炭素のピークと、C o S n C含有材料中の炭素のピークとを分離する。波形の解析では、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置をエネルギー基準 (2 8 4 . 8 e V) とする。

[セパレータ]

25 セパレータ 1 5 は、電氣的に安定であると共に、正極活物質、負極活物質あるいは溶媒に対して化学的に安定であり、かつ電気伝導性を有し

ていなければどのようなものを用いてもよい。例えば、高分子の不織布、多孔質フィルム、ガラスあるいはセラミックスの繊維を紙状にしたものを用いることができ、これらを複数積層して用いてもよい。特に、多孔質ポリオレフィンフィルムを用いることが好ましく、これをポリイミド、ガラスあるいはセラミックスの繊維などよりなる耐熱性の材料と複
5 合させたものを用いてもよい。

[電解質]

電解質 16 は、電解液と、この電解液を保持する高分子化合物を含む保持体とを含有しており、いわゆるゲル状となっている。電解液は、電
10 解質塩と、この電解質塩を溶解する溶媒とを含んでいる。電解質塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、あるいは LiAsF_6 などのリチウム塩が挙げられる。電解質塩にはいずれか 1 種を用いてもよいが、2 種以上を混合して用いてもよい。

15 溶媒としては、例えば、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトンあるいは ϵ -カプロラクトンなどのラクトン系溶媒、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ブチレン、炭酸ビニレン、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチルあるいは炭酸ジエチルなどの炭酸エステル系溶媒、1, 2-ジメトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタ
20 ン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフランあるいは2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、アセトニトリルなどのニトリル系溶媒、スルフォラン系溶媒、リン酸類、リン酸エステル溶媒、またはピロリドン類などの非水溶媒が挙げられる。溶媒は、いずれか 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。

25 また、溶媒として、環状エステルまたは鎖状エステルの水素の一部または全部がフッ素化された化合物を含むことが好ましい。このフッ素化

された化合物としては、ジフルオロエチレンカーボネート（4，5－ジフルオロ－1，3－ジオキソラン－2－オン）を用いることが好ましい。負極活物質としてケイ素（Si）、スズ（Sn）、ゲルマニウム（Ge）などの化合物を含む負極14を用いた場合であっても、充放電サイクル特性を向上させることができ、特にジフルオロエチレンカーボネートがサイクル特性改善効果に優れるからである。

高分子化合物は、溶媒を吸収してゲル化するものであればよく、例えば、ポリフッ化ビニリデンあるいはビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ素系高分子化合物、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレンオキサイドあるいはポリメチルメタクリレートを繰返し単位として含むものなどが挙げられる。高分子化合物には、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

特に、酸化還元安定性の点からは、フッ素系高分子化合物が望ましく、中でも、ビニリデンフルオライドとヘキサフルオロプロピレンとを成分として含む共重合体が好ましい。さらに、この共重合体は、モノメチルマレイン酸エステルなどの不飽和二塩基酸のモノエステル、三フッ化塩化エチレンなどのハロゲン化エチレン、炭酸ビニレンなどの不飽和化合物の環状炭酸エステル、またはエポキシ基含有アクリルビニルモノマーなどを成分とし

て含んでいてもよい。より高い特性を得ることができるからである。

（1－2）非水電解質電池の製造方法

次に、非水電解質電池の製造方法について説明する。

25 〔正極の製造方法〕

正極13を以下のように製造する。まず、正極活物質と、結着剤と、

炭素材料などの導電剤と、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散して正極合剤スラリーを調製する。結着剤は、ポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンなどを用いる。

より具体的には、例えば、まず、正極活物質と、結着剤と、導電剤とを混合する。また、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を、N-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に溶解して溶液を調製する。次に、この溶液と、上記の混合物とを混合して正極合剤を調製する。

10 次に、この正極合剤に対して、さらにN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤を添加し、正極活物質と、結着剤と、導電剤と、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物とを溶剤中に分散させる。これにより、正極合剤スラリーを得る。

このとき、オリビン型結晶構造を有する正極活物質材料を用いた場合

15 に特有の問題が、ヘテロポリ酸化合物の添加により解決される。オリビン型結晶構造を有する正極活物質材料は、材料自体の電子伝導性が低いことが難点であり、導電剤として粒子状もしくは繊維状のカーボンブラック等を配合することにより高い電池特性を得ている。一方、これら導電剤の混合により、正極合剤スラリーに空気が含まれた状態となりやすい。

20 このような正極合剤スラリー性状の場合、正極合剤スラリーを正極集電体に塗布しにくくなってしまう。正極合剤スラリーにヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を分散させることにより、正極合剤スラリーの流動性を高めて塗布を容易にすることができる。

正極活物質は一般的にアルカリ性を示す。ポリフッ化ビニリデン（P

25 V d F）を導電剤に用いた正極合剤スラリーは、この影響で時間経過とともに増粘してしまうため、スラリー保存性に課題が生じる。ヘテロポ

リ酸および／またはヘテロポリ酸化合物の添加により正極合剤スラリーを中和することによって、この影響は最小限に抑えられるため塗布性の向上に繋がる。また、添加量を最適化することによって、電位起因の分散性にも作用し、正極活物質－導電剤（カーボン）間の擬似凝集を形成
5 させることができる。導電性を維持しつつ見掛け粒子が大きくなることでスラリ－流動性を高め、分散に必要な溶媒を減らすことができる。

次に、この正極合剤スラリーを正極集電体 1 3 A に塗布し乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して正極活物質層 1 3 B を形成し、正極 1 3 を得る。なお、炭素材料などの導電剤は、正極合剤を調
10 製する際に必要に応じて混合する。

[負極の製造方法]

次に、負極 1 4 は、以下のようにして作製する。まず、負極活物質と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を N－メチルー 2－ピロリドンなどの溶剤に分散させて負極合剤スラリーとする。次に
15 、この負極合剤スラリーを負極集電体 1 4 A に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して負極活物質層 1 4 B を形成し、負極 1 4 を得る。

また、負極 1 4 は、次のように作製することもできる。即ち、負極活物質と、結着剤と、増粘剤とを混合して負極合剤を調整し、この負極合剤を水などの溶剤に分散させて負極合剤スラリーとする。次に、この負極合剤スラリーを負極集電体 1 4 A に塗布し、溶剤を乾燥させたのち、
20 ロールプレス機などにより圧縮成型して負極活物質層 1 4 B を形成し、負極 1 4 を得る。

[非水電解質電池の組み立て方法]

25 この非水電解質電池は、例えば、次のようにして製造することができる。まず、正極 1 3 および負極 1 4 のそれぞれに、電解液と、高分子化

合物と、混合溶剤とを含む前駆溶液を塗布し、混合溶剤を揮発させて電解質 1 6 を形成する。そののち、正極集電体 1 3 A の端部に正極リード 1 1 を溶接により取り付けると共に、負極集電体 1 4 A の端部に負極リード 1 2 を溶接により取り付け。

- 5 次に、電解質 1 6 が形成された正極 1 3 と負極 1 4 とをセパレータ 1 5 を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ 1 7 を接着して巻回電極体 1 0 を形成する。最後に、例えば、外装部材 1 の間に巻回電極体 1 0 を挟み込み、外装部材 1 の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、
- 10 正極リード 1 1 および負極リード 1 2 と外装部材 1 との間には密着フィルム 2 を挿入する。これにより、図 1 および図 2 に示した非水電解質電池が完成する。

- また、この非水電解質電池は、次のようにして作製してもよい。まず、上述のようにして正極 1 3 および負極 1 4 を作製し、正極 1 3 および
- 15 負極 1 4 に正極リード 1 1 および負極リード 1 2 を取り付け。そして、正極 1 3 と負極 1 4 とをセパレータ 1 5 を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ 1 7 を接着して、巻回電極体 1 0 の前駆体である巻回電極体を形成する。次に、この巻回電極体を外装部材 1 に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材 1 の内部に収納する。
- 20 続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を用意し、外装部材 1 の内部に注液する。

- 電解質用組成物を注入したのち、外装部材 1 の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封する。次に、熱を加えてモノマーを重合させて高分子
- 25 化合物とすることによりゲル状の電解質 1 6 を形成し、図 1 および図 2 に示した非水電解質電池を組み立てる。

〔効果〕

この発明の第 1 の実施の形態の非水電解質電池によれば、電池内部でのガス発生を低減できる。また、電池内部でのガス発生を低減できるため、電池の膨れを抑制できる。

5 2. 第 2 の実施の形態

この発明の第 2 の実施の形態について説明する。この発明の第 2 の実施の形態による非水電解質電池 20 は、第 2 の実施の形態の非水電解質電池 20 において、ゲル状の電解質 16 に代えて非水電解液を高分子に保持させずに用いるものである。この場合、電解液はセパレータ 15 に
10 含浸される。電解液としては、上述の第 1 の実施形態と同様のものを用いることができる。

このような構成を有する非水電解質電池 20 は、例えば以下のようにして作製することができる。まず、正極 13 および負極 14 を作製する。正極 13 および負極 14 の作製は、第 1 の実施の形態の説明と同様で
15 あるので、ここでは詳細な説明を省略する。

次に、正極 13 および負極 14 に、正極リード 11 および負極リード 12 を取り付け、正極 13 と負極 14 とをセパレータ 15 を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ 17 を接着する。

これにより、巻回電極体 10 の構成において、電解質 16 を省略した
20 構成の巻回電極体を得る。この巻回電極体を外装部材 1 の間に挟み込んだのち、電解液を注入して外装部材 1 を密閉する。以上により、この発明の第 2 の実施の形態による非水電解質電池 20 が得られる。

〔効果〕

この発明の第 2 の実施形態では、上述の第 1 の実施形態と同様の効果
25 を得ることができる。すなわち、この発明の第 2 の実施の形態では、電解液のガス発生を抑制し、電池の膨れを抑制できる。

3. 第3の実施の形態

次に、図3～図4を参照しながら、この発明の第3の実施の形態による非水電解質電池20の構成について説明する。図3は、この発明の第3の実施の形態による非水電解質電池20の構成を示す。

5 (3-1) 非水電解質電池の構成

この非水電解質電池20は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶21の内部に、帯状の正極31と帯状の負極32とがセパレータ33を介して巻回された巻回電極体30を有している。

- 10 セパレータ33には、液状の電解質である電解液が含浸されている。電池缶21は、例えばニッケル(Ni)のめっきがされた鉄(Fe)により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶21の内部には、巻回電極体30を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板22、23がそれぞれ配置されている。
- 15 電池缶21の開放端部には、電池蓋24と、この電池蓋24の内側に設けられた安全弁機構25および熱感抵抗(PTC: Positive Temperature Coefficient)素子26とが、ガスケット27を介してかしめられることにより取り付けられている。これにより、電池缶21の内部は密閉されている。
- 20 電池蓋24は、例えば、電池缶21と同様の材料により構成されている。安全弁機構25は、熱感抵抗素子26を介して電池蓋24と電氣的に接続されている。安全弁機構25は、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板25Aが反転して電池蓋24と巻回電極体30との電氣的接続を切断するように
- 25 なっている。

熱感抵抗素子26は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制

限し、大電流による異常な発熱を防止するものである。ガスケット 27 は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

巻回電極体 30 は、例えば、センターピン 34 を中心に巻回されている。巻回電極体 30 の正極 31 にはアルミニウム (Al) などよりなる正極リード 35 が接続されており、負極 32 にはニッケル (Ni) などよりなる負極リード 36 が接続されている。正極リード 35 は安全弁機構 25 に溶接されることにより電池蓋 24 と電氣的に接続されており、負極リード 36 は電池缶 21 に溶接され電氣的に接続されている。

図 4 は、図 3 に示した巻回電極体 30 の一部を拡大して表す断面図である。巻回電極体 30 は、正極 31 と負極 32 とをセパレータ 33 を介して積層し、巻回したものである。

正極 31 は、例えば、正極集電体 31A と、この正極集電体 31A の両面に設けられた正極活物質層 31B とを有している。負極 32 は、例えば、負極集電体 32A と、この負極集電体 32A の両面に設けられた負極活物質層 32B とを有している。正極集電体 31A、正極活物質層 31B、負極集電体 32A、負極活物質層 32B、セパレータ 33 および電解液の構成はそれぞれ、上述の第 1 の実施形態における正極集電体 13A、正極活物質層 13B、負極集電体 14A、負極活物質層 14B、セパレータ 15 および電解液と同様である。

(3-2) 非水電解質電池の製造方法

次に、この発明の第 3 の実施の形態による非水電解質電池 20 の製造方法について説明する。正極 31 は、以下のようにして作製する。まず、正極活物質と、結着剤と、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を N-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させて正極合剤スラリーを調製する。次に

、この正極合剤スラリーを正極集電体 3 1 A に塗布しを乾燥させたのち、
、ロールプレス機などにより圧縮成型して正極活物質層 3 1 B を形成し、
、正極 3 1 を得る。なお、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物の混合量等は、第 1 の実施の形態と同様であるので詳細な説明を省
5 略する。

負極 3 2 は、以下のようにして作製する。まず、負極活物質と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を N-メチルー 2-ピロリドンなどの溶剤に分散させて負極合剤スラリーとする。次に、この負極合剤スラリーを負極集電体 3 2 A に塗布し溶剤を乾燥させたのち、
10 ロールプレス機などにより圧縮成型して負極活物質層 3 2 B を形成し、負極 3 2 を得る。

次に、正極集電体 3 1 A に正極リード 3 5 を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体 3 2 A に負極リード 3 6 を溶接などにより取り付け。その後、正極 3 1 と負極 3 2 とをセパレータ 3 3 を介して巻回し
15 、正極リード 3 5 の先端部を安全弁機構 2 5 に溶接すると共に、負極リード 3 6 の先端部を電池缶 2 1 に溶接する。

そして、巻回した正極 3 1 および負極 3 2 を一対の絶縁板 2 2 、2 3 で挟み、電池缶 2 1 の内部に収納する。正極 3 1 および負極 3 2 を電池缶 2 1 の内部に収納したのち、電解質を電池缶 2 1 の内部に注入し、セ
20 パレータ 3 3 に含浸させる。

その後、電池缶 2 1 の開口端部に電池蓋 2 4 、安全弁機構 2 5 および熱感抵抗素子 2 6 を、ガスケット 2 7 を介してかしめることにより固定する。以上により、図 3 に示した非水電解質電池 2 0 が作製される。

〔効果〕

25 この発明の第 3 の実施の形態による非水電解質電池 2 0 では、ガス発生を抑制し、内圧の上昇による破損を防止できる。

4. 第4の実施の形態

この発明の第4の実施の形態による非水電解質電池20の構成例について説明する。この発明の第4の実施の形態による非水電解質電池20は、図5に示すように、角型の形状を有する。

- 5 この非水電解質電池20は、以下のようにして作製する。図5に示すように、まず、巻回電極体53を例えばアルミニウム（Al）、鉄（Fe）などの金属よりなる角型缶である外装缶51内に收容する。

そして、電池蓋52に設けられた電極ピン54と、巻回電極体53から導出された電極端子55とを接続した後、電池蓋52にて封口し、電
10 解液注入口56から電解液を注入して封止部材57にて封止する。以上によって、この非水電解質電池20を得ることができる。

なお、巻回電極体53は、正極および負極をセパレータを介して積層し、巻回することによって得られる。正極、負極、セパレータおよび電解液は、第1の実施の形態と同様であるので、詳細な説明を省略する。

15 [効果]

この発明の第4の実施の形態による非水電解質電池20では、電解液のガス発生を抑制し、ガス発生によって生じる内圧の上昇による破損を防止できる。

5. 第5の実施の形態

- 20 第5の実施の形態は、ポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元物が、負極14の表面に析出されたものである。第5の実施の形態では、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を電解質に含ませることにより、負極14の表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元物を析出させた非水電解質電池20について説明する。

25 (5-1) 非水電解質電池の構成

[正極]

正極 1 3 は、ヘテロポリ酸を含まない以外は、第 1 の実施の形態と同様とする。

[負極]

負極 1 4 は、例えば、負極集電体 1 4 A と、この負極集電体 1 4 A の
5 両面に設けられた負極活物質層 1 4 B とを有している。負極集電体 1 4 A は、例えば、銅箔などの金属箔により構成されている。そして、この発明では、負極 1 4 の表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元物を析出させている。ポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元物は、例えばヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を電解して析出
10 させたものである。ここで、ポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元物とは、ポリ酸および／またはポリ酸化合物が還元されたものである。

この発明においては、充電あるいは予備充電により、例えばヘテロポリ酸がヘテロポリ酸より溶解性の乏しいポリ酸化合物となって負極 1 4 の表面に存在する。そして、充電あるいは予備充電によりヘテロポリ酸
15 が還元され、ヘテロポリ酸より溶解性の乏しいポリ酸化合物となって負極 1 4 の表面に存在するものもある。さらに、充電あるいは予備充電により、ヘテロポリ酸より還元状態にあるポリ酸化合物であるポリ酸化合物の還元物となって負極 1 4 の表面に存在するものもある。また、負極活物質層 1 4 B 中、すなわち、負極活物質粒子間に上述のポリ酸および
20 ／またはポリ酸化合物が含まれていてもよい。

ここで、析出したポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元性は、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy ; X線光電子分光法) 分析により確認することができる。また、ポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元物の析出は、充電あるいは予備充電後の非水電解質電池 2 0 を分解して負極 1 4 を取り出すことで確認できる。例えば、負極集電体 1 4
25 A 上に析出した析出物の組成を確認し、ポリ酸および／またはポリ酸化

合物の還元物が析出していれば、同様に負極活物質層 1 4 B 上にもポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元物が析出していることが容易に推測できる。

負極 1 4 に析出させたポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元物の析出量は、負極集電体 1 4 A が銅 (Cu) であり、ポリ原子がモリブデン (Mo) である場合、XPS 分析において、Cu 2p_{3/2} (930 eV 近辺にピークを有する) のピークカウント数と、Mo 3d_{5/2} のピークカウント数の比率が、1000 : 1 から 10000 : 1 である部分を有するようにする。また、このとき、モリブデン化合物が析出した負極集電体 1 4 A 表面を XPS で分析する場合、Mo 3d_{5/2} のピーク位置が 232.0 ~ 233.6 eV であることが好ましい。

また、負極 1 4 に析出させたポリ酸および／またはポリ酸化合物の析出量は、負極集電体 1 3 A がアルミニウムであり、ポリ原子がタングステン (W) である場合、XPS 分析において、Cu 2p_{3/2} (930 eV 近辺にピークを有する) のピークカウント数と、W 4f_{7/2} のピークカウント数の比率が、1000 : 1 から 10000 : 1 である部分を有するようにする。また、このとき、タングステン化合物が析出した負極集電体 1 4 A 表面を XPS で分析する場合、W 4f_{7/2} のピーク位置が 32.0 ~ 35.4 eV であることが好ましい。

このようなポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元物を負極 1 4 の表面に析出させることにより、正極 1 3 と負極 1 4 とが接触して急激に大電流が流れることを防止し、二次電池の瞬間的な発熱を抑制することができる。これは、負極 1 4 の表面に析出したポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元物により、負極 1 4 と密着しているセパレータ 1 5 の強度が高められるためであると考えられる。

また、ポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元物が負極活物質中 1

4 Bに含まれるようにすることにより、電池内部のガス発生による非水電解質電池 20 の膨れを抑制することができる。これは、ポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元物が、電池内部で発生する二酸化炭素（ CO_2 ）等のガスを吸収して固定するためであると考えられる。

5 [電解質]

電解質は、電解質塩と、この電解質塩を溶解する溶媒とを含んだ電解液である。そして、この電解液には、非水電解質電池 20 の充電前の状態において、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物が添加されている。

10 さらに、負極 14 の表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物を析出させるために、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を予め電解質に加える。非水電解質電池 20 作製後に充電あるいは予備充電を行うことにより、ポリ酸化合物を負極 14 の表面に析出させることができる。

15 また、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物は、第 1 の実施の形態で記載された材料を用いることができる。なお、ヘテロポリ酸の重量は、ヘテロポリ酸が有する結水の重量を除いた値とする。また、同様に、ヘテロポリ酸化合物の重量は、ヘテロポリ酸化合物が有する結水の重量を除いた値とする。

20 電解質に含まれるヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物は、第 1 の実施の形態と同様に、NMR（Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy；核磁気共鳴分光法）により検出することができる。

(5-2) 非水電解質電池の製造方法

以下、この発明の非水電解質電池の製造方法について説明する。第 5
25 の実施の形態の製造方法では、電解液を用いる場合について説明する。

[正極の製造方法]

正極 1 3 の製造方法は、正極合剤の調整時にヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を混合しない以外は第 1 の実施の形態と同様とする。

[負極の製造方法]

- 5 負極 1 4 は、第 1 の実施の形態と同様にして作製する。

[電解質の作製]

- 電解質は、以下のようにして作製する。まず、非水溶媒と、電解質塩とを混合して電解液を作製し、この電解液に例えばヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を混合する。このとき、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物は、負極活物質 1 0 0 重量%に対して 0 . 0 1 重量%以上 5 . 0 重量%以下添加することが好ましい。この範囲外に過剰にヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を添加すると、非水電解質電池 2 0 の放電容量が低下してしまう。一方、この範囲外に微量にヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を添加すると、この発明の目的である非水電解質電池の安全性が得られない。
- 10
15

[非水電解質電池の製造方法]

- この非水電解質電池 2 0 は、第 1 の実施の形態と同様の方法により製造することができる。作製した電池を充電もしくは予備充電することにより、負極 1 4 の表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元物が析出した、この発明の第 5 の実施の形態の非水電解質電池 2 0 が完成する。なお、実施例にて詳細に説明するように、電解液にヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を添加しない場合には、析出物が確認されない。このため、負極上に析出する析出物は、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物に由来するものと考えられる。
- 20

- 25 [効果]

この発明の第 1 実施の形態では、正極 1 3 および負極 1 4 の接触を抑

制して、瞬間的に大電流が流れて電池温度が急激に上昇することを抑制する。

6. 第6の実施の形態

この発明の第6の実施の形態について説明する。この発明の第6の実施の形態では、第6の実施の形態の非水電解質電池20において、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を電解質ではなく負極活物質層14Bに混合させる例を説明する。なお、第6の実施の形態では、第5の実施の形態と異なる点のみ説明する。

(6-1) 非水電解質電池の構成

10 [負極]

負極活物質層14Bは、例えば、負極活物質としてリチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料のいずれか1種または2種以上と、上述のヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物とを含んで構成されており、必要に応じて導電剤および結着剤を含んでもよい。ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物は、電解によりポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元物として負極14の表面に析出する。また、ポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元物が負極活物質粒子間に含まれていてもよい。また、ポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元物の析出量の最適範囲は、正極活物質の100重量%に対して、0.01重量%以上5.0重量%以下であることが好ましい。ポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元物の析出量はNMRにより検出することができる。なお、ポリ酸の還元物の重量は、ポリ酸の還元物が有する結合水の重量を除いた値とする。また、同様に、ポリ酸化合物の還元物の重量は、ポリ酸化合物の還元物が有する結合水の重量を除いた値とする。

25 なお、負極14の表面に析出したポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元物は、第5の実施の形態と同様に、負極集電体14A上に析出し

た析出物の組成を検出することにより確認することができる。

[電解質]

電解質は、電解質塩と、この電解質塩を溶解する溶媒とを含んだ電解液である。第6の実施の形態では、電解質にヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を添加しないようにする。

(6-2) 非水電解質電池の製造方法

以下、この発明の非水電解質電池の製造方法について説明する。第6の実施形態の製造方法では、ゲル電解質を用いる場合について説明する。

10 [負極の製造方法]

負極14は、以下のようにして作製する。まず、負極活物質と、結着剤と、必要に応じて導電剤とを混合する。また、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を、N-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に溶解して溶液を調製する。このとき、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物は、負極活物質100重量%に対して0.01重量%以上5.0重量%以下添加することが好ましい。なお、ヘテロポリ酸の重量は、ヘテロポリ酸が有する結水の重量を除いた値とする。また、同様に、ヘテロポリ酸化合物の重量は、ヘテロポリ酸化合物が有する結水の重量を除いた値とする。この範囲外に過剰にヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を添加すると、非水電解質電池20の放電容量が低下してしまう。一方、この範囲外に微量にヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を添加すると、この発明の目的である非水電解質電池の安全性が得られない。

次に、この溶液と、上記の混合物とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させて負極合剤スラリーとする。次に、この負極合剤スラリーを負極集電体14A

に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して負極活物質層 1 4 B を形成し、負極 1 4 を得る。

〔電解質および非水電解質電池の製造方法〕

電解質は、以下のようにして作製する。まず、非水溶媒と、電解質塩
5 とを混合して電解液を作製する。そして、作製した電解液と高分子化合物と希釈溶剤とを混合してゾル状の前駆溶液を調製する。続いて、ゾル状の前駆溶液を正極活物質層 1 1 B および負極活物質層 1 2 B のそれぞれの表面に塗布し、その後、前駆溶液中の希釈溶剤を揮発させる。これにより、ゲル状の電解質層を形成する。

10 続いて、ゲル電解質層を形成した正極 1 3 および負極 1 4 のそれぞれについて、正極集電体 1 3 A の端部に正極リード 1 1 を溶接により取り付けると共に、負極集電体 1 4 A の端部に負極リード 1 2 を溶接により取り付ける。

次に、ゲル電解質層が形成された正極 1 3 と負極 1 4 とをセパレータ
15 1 5 を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して巻回電極体 1 0 を形成する。最後に、例えば、外装部材 1 の間に巻回電極体 1 0 を挟み込み、外装部材 1 の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、正極リード 1 1 および負極リード 1 2 と外装部材 1 との間には密着フィルム 2 を挿入する。さらに、作製した
20 電池を充電もしくは予備充電する。これにより、負極 1 4 の表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元物が析出した、この発明の第 2 の実施の形態の非水電解質電池 2 0 が完成する。なお、第 5 の実施の形態と同様に、負極上に析出する析出物は、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物に由来するものと考えられる。

25 また、ゲル電解質層は次のようにして作製してもよい。まず、上述のようにして正極 1 3 および負極 1 4 を作製し、正極 1 3 および負極 1 4

に正極リード 1 1 および負極リード 1 2 を取り付ける。そして、正極 1 3 と負極 1 4 とをセパレータ 1 5 を介して積層して巻回し、巻回電極体 1 0 を形成する。次に、この巻回電極体 1 0 を外装部材 1 に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材 1 の内部に収納する。

- 5 続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を用意し、外装部材 1 の内部に注液する。

電解質用組成物を注入したのち、外装部材 1 の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封する。次に、熱を加えてモノマーを重合させて高分子
10 化合物とすることによりゲル電解質を形成する。

〔効果〕

この発明の第 6 の実施の形態では、上述の第 5 の実施形態と同様の効果を得ることができる。すなわち、この発明の第 6 の実施の形態では、正極 1 3 および負極 1 4 の接触を抑制し、瞬間的に大電流が流れて電池
15 温度が急激に上昇することを抑制する。さらに、電解液の分解によるガス発生に伴う電池の膨れを抑制できる。

7. 第 7 の実施の形態

第 7 の実施の形態は、ポリ酸および／またはポリ酸化合物が、正極 1 3 の表面に析出されたものである。第 7 の実施の形態では、ヘテロポリ
20 酸および／またはヘテロポリ酸化合物を正極合剤に含ませることにより、正極 1 3 の表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物を析出させた非水電解質電池 2 0 について説明する。

(7-1) 非水電解質電池の構成

〔正極〕

- 25 正極活物質層 1 3 B は、例えば、正極活物質と、炭素材料などの導電剤と、ポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンなどの

結着剤と、上述のヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物とを含んで構成されている。ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物は、電解によりポリ酸および／またはポリ酸化合物として正極 1 3 の表面に析出する。また、ポリ酸および／またはポリ酸化合物が正極活物
5 質粒子間に含まれていてもよい。

正極 1 3 の表面におけるポリ酸および／またはポリ酸化合物の析出は、充電あるいは予備充電後の非水電解質電池 2 0 を分解して正極 1 3 を取り出すことで確認できる。例えば、充電あるいは予備充電後の非水電解質電池 2 0 を分解して正極 1 3 を取り出し、正極集電体 1 3 A 上に析出
10 した析出物の組成を測定することで、正極集電体 1 3 A 上に析出したポリ酸および／またはポリ酸化合物を確認することができる。

正極 1 3 に析出させたポリ酸および／またはポリ酸化合物の析出量は、X P S (X-ray Photoelectron Spectroscopy ; X線光電子分光法) 分析により確認することができる。ポリ酸および／またはポリ酸化合物の析出量は、正極集電体 1 3 A がアルミニウム (A l) であり、ポリ原子
15 がモリブデン (M o) である場合、X P S 分析において、A l 2 p (7 0 e V 近辺にピークを有する) のピークカウント数と、M o 3 d 5 / 2 のピークカウント数の比率が、1 : 1 から 1 0 0 0 0 : 1 である部分を有するようにする。また、このとき、モリブデン化合物が析出した
20 正極集電体 1 3 A 表面を X P S で分析する場合、M o 3 d 5 / 2 のピーク位置が 2 2 8 . 5 ~ 2 3 2 . 0 e V であることが好ましい。

また、正極 1 3 に析出させたポリ酸および／またはポリ酸化合物の析出量は、正極集電体 1 3 A がアルミニウムであり、ポリ原子がタングステン (W) である場合、X P S 分析において、A l 2 p (7 0 e V 近
25 辺にピークを有する) のピークカウント数と、W 4 f 7 / 2 のピークカウント数の比率が、1 : 1 から 1 0 0 0 0 : 1 である部分を有するよ

うにする。また、このとき、タングステン化合物が析出した正極集電体 1 3 A 表面を X P S で分析する場合、W 4 f 7 / 2 のピーク位置が 3 5 . 4 ~ 3 6 . 9 e V であることが好ましい。

[負極]

- 5 負極活物質層 1 4 B は、例えば、負極活物質としてリチウムを吸蔵および放出することが可能な負極材料のいずれか 1 種または 2 種以上とを含んで構成されており、必要に応じて導電剤および結着剤を含んでもよい。

[電解質]

- 10 電解質は、電解質塩と、この電解質塩を溶解する溶媒とを含んだ電解液である。また、電解液と高分子化合物とによりゲル電解質としてもよい。

(7 - 2) 非水電解質電池の製造方法

- 以下、この発明の非水電解質電池の製造方法について説明する。第 7
15 の実施形態の製造方法では、ゲル電解質を用いる場合について説明する。

[正極の製造方法]

- 正極 1 3 は、以下のようにして作製する。まず、正極活物質と、結着剤と、導電剤とを混合する。また、ヘテロポリ酸および／またはヘテロ
20 ポリ酸化合物を、N-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に溶解して溶液を調製する。このとき、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物は、正極活物質 1 0 0 重量%に対して 0 . 0 1 重量%以上 5 . 0 重量%以下添加することが好ましい。なお、ヘテロポリ酸の重量は、ヘテ
ロポリ酸が有する結水の重量を除いた値とする。また、同様に、ヘテ
25 ロポリ酸化合物の重量は、ヘテロポリ酸化合物が有する結水の重量を除いた値とする。この範囲外に過剰にヘテロポリ酸および／またはヘテ

ロポリ酸化合物を添加すると、非水電解質電池 20 の放電容量が低下してしまう。一方、この範囲外に微量にヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を添加すると、この発明の目的である非水電解質電池の安全性が得られない。

- 5 次に、この溶液と、上記の混合物とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチルー2-ピロリドンなどの溶剤に分散させて正極合剤スラリーとする。次に、この正極合剤スラリーを正極集電体 13A に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して正極活物質層 13B を形成し、正極 13 を得る。

10 [電解質および非水電解質電池の製造方法]

- 電解質は、以下のようにして作製する。まず、非水溶媒と、電解質塩とを混合して電解液を作製する。そして、作製した電解液と高分子化合物と希釈溶剤とを混合してゾル状の前駆溶液を調製する。続いて、ゾル状の前駆溶液を正極活物質層 11B および負極活物質層 12B のそれぞれ
15 の表面に塗布し、その後、前駆溶液中の希釈溶剤を揮発させる。これにより、ゲル状の電解質層を形成する。

- 続いて、ゲル電解質層を形成した正極 13 および負極 14 のそれぞれについて、正極集電体 13A の端部に正極リード 11 を溶接により取り付けると共に、負極集電体 14A の端部に負極リード 12 を溶接により
20 取り付ける。

- 次に、ゲル電解質層が形成された正極 13 と負極 14 とをセパレータ 15 を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して巻回電極体 10 を形成する。最後に、例えば、外装部材 1 の間に巻回電極体 10 を挟み込み、外装部材 1 の外縁部同士を熱融着などにより
25 密着させて封入する。その際、正極リード 11 および負極リード 12 と外装部材 1 との間には密着フィルム 2 を挿入する。さらに、作製した

電池を充電もしくは予備充電する。これにより、正極 1 3 の表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物が析出したこの発明の第 7 の実施の形態の非水電解質電池 2 0 が完成する。なお、第 5 の実施の形態と同様に、正極上に析出する析出物は、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物に由来するものと考えられる。

また、ゲル電解質層は次のようにして作製してもよい。まず、上述のようにして正極 1 3 および負極 1 4 を作製し、正極 1 3 および負極 1 4 に正極リード 1 1 および負極リード 1 2 を取り付ける。そして、正極 1 3 と負極 1 4 とをセパレータ 1 5 を介して積層して巻回し、巻回電極体 1 0 を形成する。次に、この巻回電極体 1 0 を外装部材 1 に挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とし、外装部材 1 の内部に収納する。続いて、電解液と、高分子化合物の原料であるモノマーと、重合開始剤と、必要に応じて重合禁止剤などの他の材料とを含む電解質用組成物を用意し、外装部材 1 の内部に注液する。

15 電解質用組成物を注入したのち、外装部材 1 の開口部を真空雰囲気下で熱融着して密封する。次に、熱を加えてモノマーを重合させて高分子化合物とすることによりゲル電解質を形成する。

〔効果〕

この発明の第 7 の実施の形態では、上述の第 5 の実施形態と同様の効果を得ることができる。すなわち、この発明の第 7 の実施の形態では、正極 1 3 および負極 1 4 の接触を抑制し、瞬間的に大電流が流れて電池温度が急激に上昇することを抑制する。さらに、電解液の分解によるガス発生に伴う電池の膨れを抑制できる。

8. 第 8 の実施の形態

25 第 8 の実施の形態は、ポリ酸および／またはポリ酸化合物の正極 1 3 および／または負極 1 4 への析出を、非水電解質電池 2 0 を外部から型

押しして充電時に膨張が生じないようにした状態で予備充電することにより行ったものである。なお、第 8 の実施の形態で用いるヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物は、第 1 の実施の形態で記載された材料を用いることができる。

5 (8-1) 非水電解質電池の構成

[正極]

正極 13 は、例えば、正極集電体 13A と、この正極集電体 13A の両面に設けられた正極活物質層 13B とを有しており、正極活物質、導電剤、結着剤等は第 1 の実施の形態と同様の材料を用いることができる。第 8 の実施の形態では、正極 13 の表面および／または正極活物質層 13B 中、すなわち正極活物質同士の間隙にポリ酸および／またはポリ酸化合物が析出される。ポリ酸および／またはポリ酸化合物は、第 5 の実施の形態と同様に、例えばヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を電解して析出させたものである。

15 [負極]

負極 14 は、例えば、負極集電体 14A と、この負極集電体 14A の両面に設けられた負極活物質層 14B とを有しており、負極活物質、結着剤等は第 1 の実施の形態と同様の材料を用いることができる。第 8 の実施の形態では、負極 14 の表面および／または負極活物質層 14B 中、すなわち負極活物質同士の間隙にポリ酸および／またはポリ酸化合物が析出される。ポリ酸および／またはポリ酸化合物は、第 5 の実施の形態と同様に、例えばヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を電解して析出させたものである。

[セパレータ]

25 セパレータ 15 は、第 1 の実施の形態と同様の多孔質フィルム等からなり、さらに、セパレータ 15 表面に形成された孔の孔内の少なくとも

一部に、ポリ酸および／またはポリ酸化合物を析出させたものである。

この発明においては、充電あるいは予備充電により、例えばヘテロポリ酸がヘテロポリ酸より溶解性の低いポリ酸化合物となって、正極 1 3 又は負極 1 4 とセパレータ 1 5 との間に介在するように析出している。

- 5 また、例えばセパレータ 1 5 の孔内の少なくとも一部にポリ酸化合物が析出することにより、正極 1 3 と負極 1 4 とに挟まれるセパレータ 1 5 の厚みを保つことができ、正極 1 3 と負極 1 4 とが接触しにくくなる。

- 10 なお、析出するポリ酸化合物は、充電あるいは予備充電によりヘテロポリ酸が還元され、ヘテロポリ酸より溶解性の低いポリ酸化合物となって析出するものもある。また、充電あるいは予備充電により、ヘテロポリ酸より還元状態にあるポリ酸化合物であるポリ酸化合物の還元物となって析出するものもある。

(8 - 2) 非水電解質電池の製造方法

- 15 上述のような非水電解質電池 2 0 は、第 1 の実施の形態と同様にして扁平型の巻回電極体 1 0 を作製し、外装部材 1 で外装する。この後、例えば巻回電極体 1 0 の上面及び底面から型押しして、充電時に非水電解質電池 2 0 が膨張しない状態で予備充電を行うことにより製造することができる。なお、外部から型押ししながら予備充電を行うことにより、正極 1 3 、負極 1 4 とセパレータ 1 5 とがより強く固定される。このため、セパレータ 1 5 の収縮がより起こりにくくなる。なお、第 5 の実施
20 の形態と同様に、正極上に析出する析出物は、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物に由来するものと考えられる。

- また、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を正極合剤ではなく、負極合剤もしくは電解質に添加し、型押ししながら予備充電
25 行うようにしてもよい。

〔効果〕

第 8 の実施の形態のように、ポリ酸および／またはポリ酸化合物を正極集電体 1 3 A もしくは負極集電体 1 4 A の露出部分の表面に析出させることにより、セパレータ 1 5 が正極 1 3 および負極 1 4 に固定される。これにより、セパレータ 1 5 の収縮を抑制することができ、電池が異常発熱した場合でも、正極 1 3 と負極 1 4 とが接触して急激に大電流が流れることを防止し、非水電解質電池 2 0 の瞬間的な発熱を抑制することができる。

9. 第 9 の実施の形態

第 9 の実施の形態は、多孔質フィルムにヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を担持させたセパレータ 1 5 を用いた非水電解質電池 2 0 である。ヘテロポリ酸およびヘテロポリ酸化合物は、第 1 の実施の形態に記載されたものと同様の材料を用いることができる。

(9-1) 非水電解質電池の構成

[正極]

正極 1 3 は、例えば、正極集電体 1 3 A と、この正極集電体 1 3 A の両面に設けられた正極活物質層 1 3 B とを有している。正極集電体 1 3 A は、例えば、アルミニウム箔などの金属箔を用いることができる。正極活物質層 1 3 B は、正極活物質と、炭素材料などの導電剤およびポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンなどの結着剤を含む。

[負極]

負極 1 4 は、例えば、負極集電体 1 4 A と、この負極集電体 1 4 A の両面に設けられた負極活物質層 1 4 B とを有している。負極集電体 1 4 A は、例えば、アルミニウム箔などの金属箔を用いることができる。負極活物質層 1 4 B は、負極活物質と、ポリフッ化ビニリデンまたはポリテトラフルオロエチレンなどの結着剤を含む。

[電解質]

電解質は、第 1 の実施の形態と同様の材料を用いることができる。

[セパレータ]

- セパレータ 1 5 は、予めヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を担持させた多孔質フィルムを用いる。セパレータ 1 5 は、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物が多孔質フィルムの孔内の少なくとも一部に、ポリ酸および／またはポリ酸化合物を析出させたものである。

(9-2) 非水電解質電池の製造方法

10 [正極の製造方法]

ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を正極合剤に混合しない以外は、第 1 の実施の形態と同様にして正極 1 3 を作製する。

[負極の製造方法]

- ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を負極合剤に混合しないようにした第 1 の実施の形態と同様にして負極 1 4 を作製する。

[セパレータの製造方法]

以下、第 9 の実施の形態におけるセパレータ 1 5 の製造方法の一例を説明する。

- まず、ヘテロポリ酸及び／又はヘテロポリ酸化合物を炭酸ジメチル等の極性有機溶媒に溶解した溶液に、多孔質ポリオレフィンフィルム等の多孔質フィルムを浸して含浸させた後、真空雰囲気下で乾燥させる。

[非水電解質電池の製造方法]

- ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物が析出したセパレータ 1 5 を用いた以外は、第 1 の実施の形態と同様にして非水電解質電池 20 2 0 を作製した。

第 9 の実施の形態のように、セパレータ 1 5 にヘテロポリ酸および／

またはヘテロポリ酸化合物を担持させたことにより、安全性向上効果を得るにあたっての弊害を少なくすることができる。すなわち、正極合材、負極合剤にヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を含有させる場合、合剤の粘弾性を変化させることがある。また、電解質にヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を含有させる場合には、電解質の変質を伴うことがある。これにより、製造工程において従来とは異なる問題点が生じるおそれがある。

また、巻回電極体作製工程において、セパレータ 15 が、正極 13 と負極 14 と共に積層され巻回されるために強い圧縮を受け、多孔質フィルムの孔が潰れるおそれがあった。多孔質フィルムの孔が潰れてしまうと、その後に電解質が含浸された状態においてイオンの透過が妨げられてしまい、電池反応性が低下してしまうという問題がある。

これに対して、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物が固体粒子あるいは固体皮膜となってセパレータ 15 の孔内に析出し、充填存在することで、孔の潰れを抑制することができる。孔内に析出したヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物は、例えば電池製造工程の後段で電解液を注入することで電解液に溶出する。このため、セパレータ 15 の孔は開孔し、イオンの透過性が損なわれない。セパレータ 15 の孔の閉塞あるいは狭窄に伴うイオンの透過性の低下を防止できるため、例えばサイクル維持率の低下を抑制することができる。

一方、非水電解質電池 20 においては、溶出したヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物が安全性向上効果を発揮する。

セパレータ 15 に担持させる材料としてヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を用いたことによる効果、すなわち、溶出したヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物による安全性向上効果としては、例えば以下のようなものが挙げられる。

〔効果〕

上述したように、正極 1 3 と負極 1 4 との間に存在するセパレータ 1 5 が大きな寸法規模で収縮すると、セパレータ 1 5 において大きな熱収縮孔が生成して正極 1 3 および負極 1 4 の間の内部短絡面積を拡大してしまう。しかしながら、第 9 の実施の形態では、例えば巻回電極体 1 0 を外装部材 1 で外装する際に電解液を注液することにより、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物が電解液に溶出する。溶出したヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物は、非水電解質電池 2 0 の充電または予備充電を行うことにより、ポリ酸および／またはポリ酸化合物として再度析出する。ポリ酸および／またはポリ酸化合物は、例えば正極 1 3、負極 1 4 の表面、正極活物質層 1 3 B、負極活物質層 1 4 B の層中、セパレータ 1 5 表面に形成された孔の少なくとも一部に析出する。これにより、電池温度がセパレータ 1 5 の融点以上になっても、セパレータ 1 5 の収縮を防止することができる。

15 10. 第 10 の実施の形態

第 10 の実施の形態では、第 1 の実施の形態～第 9 の実施の形態において記載された、負極の少なくとも一部の表面に形成される被膜のより詳細な一形態について説明する。

〔負極被膜〕

20 第 1 の実施の形態～第 9 の実施の形態のいずれかに記載された負極表面の析出物は、ポリ酸および／またはポリ酸化合物を含んでいる。このポリ酸および／またはポリ酸化合物は非晶質であり、例えば非水電解質を吸収してゲル状の負極被膜として負極表面に存在する。ポリ酸および／またはポリ酸化合物を含む析出物は、予備充電時または充電時において、例えば 3 次元網目構造状に成長して析出する。

また、析出したポリ酸および／またはポリ酸化合物は、その少なくと

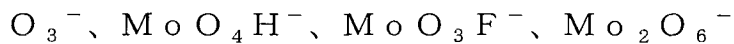
も一部が還元され、ポリ原子の価数が6価未満になっただけでもよい。一方で、還元されず、ポリ原子イオンの価数にして6価として存在するポリ酸およびポリ酸化合物の少なくとも一方も同時に存在していることが好ましい。

- 5 例えば負極表面のポリ酸およびポリ酸化合物のポリ原子がタングステンの場合に、価数が6価未満のタングステンイオンと、価数が6価のタングステンイオンとの双方を共に含んで存在することが好ましい。同様に、ポリ酸およびポリ酸化合物のポリ原子が例えばモリブデンの場合、価数が6価未満のモリブデンイオンと、価数が6価のモリブデンイオンとの双方を共に含んで存在することが好ましい。還元状態にあるポリ原子イオンと非還元状態のポリ原子イオンとが混合して存在することにより、ガス吸収効果のあるポリ酸およびポリ酸化合物の安定性が高くなり、電解質に対する耐性の向上が見込まれる。
- 10

- また、負極上に析出したポリ酸および／またはポリ酸化合物を含む層
- 15 を飛行時間型二次イオン質量分析法（Time-of-flight secondary ion mass spectrometer ; T o F - S I M S）により分析した際、以下の2次イオン群（A）に含まれる少なくとも1種のピークと、以下の2次イオン群（B）に含まれる少なくとも1種のピークが、共に検出されるものであってもよい。

- 20 2次イオン群（A）： Li_2OH^+ 、 Li_2F^+ 、 Li_3F_2^+ 、 Li_4F_3^+ 、 Li_5F_4^+ 、 Li_2PO_3^+ 、 Li_4PO_4^+ 、 $\text{Li}_5\text{PO}_4\text{F}^+$ 、 Li_3CO_3^+ 、 LiF_2^- 、 Li_2F_3^- 、 Li_3F_4^- 、 LiPO_2F^- 、 LiPO_3F^- 、 $\text{LiPO}_2\text{F}_3^-$ 、 LiPF_7^- 、 $\text{LiP}_2\text{F}_{12}^-$ 、 $\text{Li}_2\text{P}_2\text{F}_{13}^-$

- 25 2次イオン群（B）： Li_3WO_4^+ 、 $\text{Li}_4\text{WO}_5\text{F}^+$ 、 WO_3^- 、 WO_3H^- 、 WO_3F^- 、 WO_2F_3^- 、 W_2O_5^- 、 W_2O_6^- 、 $\text{W}_2\text{O}_6\text{F}^-$ 、 Mo



これは、負極表面における非水電解質との反応により、非水電解質成分と例えばリチウムとの反応により生成された化合物が負極表面に存在することがあるためである。このようなリチウム化合物が存在すること
5 により、負極表面の被膜がより緻密なものとなっていると考えられる。

また、負極上に析出したポリ酸および／またはポリ酸化合物を含む層は、ヘテロ原子とポリ原子とを含み、ヘテロ原子とポリ原子の原子比（ポリ原子数／ヘテロ原子数）が5～20の範囲であることが好ましい。ヘテロ原子とポリ原子の原子比は、例えばX線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy ; XPS）により分析することができる。
10

ヘテロ原子とポリ原子とを共に含むことで被膜を安定的に形成することができ、ガス発生抑制効果を高めることができる。

負極表面に形成された、一種以上のポリ元素を含む非晶質のポリ酸および／またはポリ酸化合物を含むこの発明のゲル状の被膜は、例えば図
15 6に示すように、SEM（Scanning Electron Microscope ; 走査型電子顕微鏡）で確認することができる。なお、図6は、充電後の負極表面のSEM像であり、電解液を洗浄し、乾燥して撮影したものである。

また、非晶質のポリ酸および／またはポリ酸化合物の析出は、負極表面に形成された被膜のX線吸収微細構造（X-ray absorption fine structure ; XAFS）解析による構造解析と、飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）による分子の化学情報とを基に確認することが
20 できる。

図7に、ケイタングステン酸を電池系内に添加し、充電することにより、この発明の負極被膜が形成された非水電解質電池の負極表面の飛行
25 時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）による二次イオンスペクトルの一例を示す。図7より、タングステン（W）と酸素（O）と

を構成元素とする分子が存在することが分かる。

また、図 8 に、ケイタングステン酸を電池系内に添加し、充電することにより、この発明の負極被膜が形成された非水電解質電池の負極表面の X 線吸収微細構造 (XAFS) 解析によるスペクトルをフーリエ変換して得られる W-O 結合の動径構造関数の一例を示す。また、図 8 では、負極被膜の解析結果と共に、この発明で用いることができるポリ酸であるタングステン酸 (WO_3 、 WO_2) およびヘテロポリ酸であるケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) の W-O 結合の動径構造関数の一例を示す。

図 8 より、負極表面の析出物のピーク L 1 と、ケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 26\text{H}_2\text{O}$)、二酸化タングステン (WO_2) および三酸化タングステン (WO_3) のそれぞれのピーク L 2、L 3 および L 4 とは異なった位置にピークを有し、異なる構造であることが分かる。典型的なタングステン酸化物の三酸化タングステン (WO_3)、二酸化タングステン (WO_2)、ならびに、この発明の出発物質であるけい
タングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) においては、前記動径構造関数より、1.0 ~ 2.0 Å の範囲内において、主要ピークが存在し、また、2.0 ~ 4.0 Å の範囲においてもピークを確認することができる

これに対して、この発明における正極、負極に析出したタングステン酸を主体とするポリ酸の W-O 結合距離の分布は、1.0 ~ 2.0 Å の範囲内においてピークが確認されるものの、この範囲外では、ピーク L 1 と同等の明確なピークが見られない。すなわち、3.0 Å を超える範囲において、実質的にピークが観測されない。このような状況において、負極表面の析出物が非晶質であることが確認される。

また、図 9 は、リンモリブデン酸を用いて形成した負極被膜の解析結

果と共に、この発明で用いることができる典型的なモリブデン酸化物である三酸化モリブデン (MoO_3) およびリンモリブデン酸 ($\text{H}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$) の $\text{Mo}-\text{O}$ 結合の動径構造関数の一例を示す。

- 5 図 9 に示すように、例えばリンモリブデン酸を用いた場合でも、ケイタングステン酸を用いた場合とほぼ同様の結果が得られる。すなわち、負極表面の析出物のピーク L 1 は、モリブデン酸化物の三酸化モリブデン (MoO_3) のピーク L 2、リンモリブデン酸 ($\text{H}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$) のピーク L 3 とは異なった位置にピークを有し、異なる
- 10 構造であることが分かる。また、負極表面の析出物のピーク L 1 は 1.5 ~ 3.0 Å の範囲内にピークを有し、この範囲外では、ピーク L 1 と同等の明確なピークが見られない。すなわち、3.0 Å を超える範囲において、実質的にピークが観測されない。このような状況において、負極表面の析出物が非晶質であることが確認される。

15 [効果]

第 10 の実施の形態における負極表面における被膜が形成されることにより、より緻密な被膜を形成し、ガス発生を抑制することができる。

11. 第 11 の実施の形態

- 第 11 の実施の形態では、ビニリデンフルオライド (VdF) と、ヘキサフルオロプロピレン (HFP) と、テトラフルオロエチレン (TFE) もしくはクロロトリフルオロエチレン (CTFE) とからなる含フッ素モノマーに基づく繰り返し単位にて構成される含フッ素共重合体を含有する結着剤を用いた正極と共に、電池系内にヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物が含まれる非水電解質電池 20 について説明
- 25 する。

第 11 の発明では、第 10 の実施の形態で詳細に説明したゲル状の被

膜が、負極表面に形成されている。

近年の非水電解質電池は高容量化、高出力化が進んでおり、薄型・軽
量化された電池において高容量化、高出力化を実現するために、結着剤
の減量が進んでいる。一方、電池の高容量化、高出力化には、正極およ
5 び負極の界面における高い密着性が必要とされ、電極界面の密着性を得
るために、高い柔軟性を有する電極が求められている。

柔軟性の低い電極を用いる場合、巻回型の電池素子を作製する工程に
おいて活物質層の割れが生じるおそれがある。また、非水電解質電池を
使用中に、充放電に伴う電極体積の増大によって電極の切れが生じたり
10 、電極体積の変化によって電極が歪み、空隙が生じてリチウムの析出が生
じるおそれもある。特に、金属系負極活物質・合金系負極活物質を用い
た非水電解質電池では、充放電に伴う負極の体積変化が大きいためこ
のような問題が生じやすくなる。

図 1 1 A は、ラミネートフィルム型の非水電解質電池 2 0 の充電前の
15 断面図である。柔軟性の低い電極を用いる場合、図 1 1 B に示すよう
に、初回充電後に初回充電による電極の体積変化で非水電解質電池 2 0 が
歪んでしまう。そして、充放電を繰り返していくことにより、非水電解
質電池 2 0 が歪み、正負極間での界面が密接に形成されない状態となる
。正負極間に生じた空隙にはリチウムが析出しやすくなり、図 1 1 C に
20 示すように結果非水電解質電池の厚みが大幅に増加してしまう。これに
伴い、サイクル特性および安全性が劣化してしまう。

上述の問題点を解決するために、高い柔軟性を有する正極を電極を得
ることを目的として、正極に用いる結着剤について様々な検討がなされ
ている。例えば、一般的に結着剤として用いるモノマーであるフッ化ビ
25 ニリデン (V d F) と、柔軟性を発現できる他のモノマーとを共重合さ
せることが検討された。しかしながら、上述のような組成を変更した結

着剤は、非水電解質に対する安定性が低下し、結着剤が膨潤して正極活物質層における抵抗が増大し、電池特性を低下させてしまう。また、結着剤が非水電解質に対して膨潤、溶解し、結着剤としての機能が低下する場合もある。結着剤としての機能が低下した正極では、正極活物質層

5 の剥離・剥落が生じ、安全性の低下にもつながる。

したがって、第 11 の実施の形態では、負極表面に被膜を形成してセパレータと負極との密着性を高めるとともに、正極の柔軟性を向上させて、電池の充放電に伴う電極歪みを抑制し、電池特性を向上させた非水電解質電池を提案する。

10 (11-1) 非水電解質電池の構成

[正極]

正極活物質層 13B は、例えば、正極活物質と、炭素材料などの導電助剤と、ビニリデンフルオライド (VdF) と、ヘキサフルオロプロピレン (HFP) と、テトラフルオロエチレン (TFE) もしくはクロロ

15 トリフルオロエチレン (CTFE) とからなる含フッ素モノマーに基づく繰り返し単位にて構成される含フッ素共重合体を含有する結着剤と、上述のヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物とを含んで構成されている。

なお、結着剤以外については、上述の各実施の形態と同様の材料を用

20 いることができるため、説明を省略する。

第 11 の実施の形態では、ヘキサフルオロプロピレン (HFP) と、テトラフルオロエチレン (TFE) もしくはクロロトリフルオロエチレン (CTFE) は、正極活物質層に柔軟性を与えるために共重合される。

25 ここで、ビニリデンフルオライド (VdF) と、ヘキサフルオロプロピレン (HFP) と、テトラフルオロエチレン (TFE) とからなる含

フッ素モノマーに基づく繰り返し単位にて構成される含フッ素共重合体を含有する結着剤において、ビニリデンフルオライド（VDF）55mol%以上85mol%以下、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）1mol%以上10mol%以下、テトラフルオロエチレン（TFE）150mol%以上40mol%以下の範囲で共重合されたものであることが好ましい。

また、ビニリデンフルオライド（VdF）と、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）およびクロロトリフルオロエチレン（CTFE）の少なくとも一方からなる含フッ素モノマーに基づく繰り返し単位にて構成される含フッ素共重合体を含有する結着剤において、ビニリデンフルオライド（VDF）85mol%以上99mol%以下、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）およびテトラフルオロエチレン（TFE）が合計で1mol%以上15mol%以下の範囲で共重合されたものであることが好ましい。

15 ビニリデンフルオライド（VdF）の共重合割合が上述の範囲外に大きい場合、正極13の柔軟性が得られず、電池素子作製時における正極活物質層13Bの割れや充放電時の電池素子の歪みや正極13の切れの原因となる。また、ビニリデンフルオライド（VdF）の共重合割合が上述の範囲外に小さい場合、結着剤が膨潤して結着剤としての機能を失い、正極活物質層13Bが正極集電体13Aから剥離して電池反応に寄与する正極活物質量が減少する。

なお、含フッ素共重合体は、他のモノマーを繰り返し単位として含んでいても良い。また、含フッ素共重合体と共に、他の結着剤を用いても良い。第11の実施の形態における結着剤は、含フッ素共重合体を含め、1重量%以上10重量%以下等の一般的な添加量であればよい。

[負極]

負極 1 4 は、例えば、負極集電体 1 4 A と、この負極集電体 1 4 A の
両面に設けられた負極活物質層 1 4 B とを有しており、負極活物質、結
着剤等は第 1 の実施の形態と同様の材料を用いることができる。第 1 1
の実施の形態では、少なくとも負極 1 4 の表面にポリ酸および／または
5 ポリ酸化合物が析出される。ポリ酸および／またはポリ酸化合物は、第
5 の実施の形態と同様に、例えばヘテロポリ酸および／またはヘテロポ
リ酸化合物を電解して析出させたものである。

なお、負極活物質としては、炭素系材料、金属・合金系材料を用いる
ことができるが、特に金属・合金系材料を負極活物質として用いた場合
10 により顕著な効果を得ることができる。金属・合金系材料としては、第
1 の実施の形態と同様の材料を用いることができる。

[セパレータ]

セパレータ 1 5 は、第 1 の実施の形態と同様の多孔質フィルム等から
なり、さらに、セパレータ 1 5 表面に形成された孔の孔内の少なくとも
15 一部に、負極 1 4 の表面に析出したポリ酸および／またはポリ酸化合物
が入り込むことにより、負極 1 4 との密着性が保たれている。

第 1 1 の実施の形態において負極 1 4 とセパレータ 1 5 との間に析出
するポリ酸および／またはポリ酸化合物は、第 8 の実施の形態と同様の
ものである。

20 [電解質]

電解質は、電解質塩と、この電解質塩を溶解する溶媒とを含んだ電解
液である。また、電解液と高分子化合物とによりゲル電解質としてもよ
い。

(1 1 - 2) 非水電解質電池の製造方法

25 第 1 1 の実施の形態における非水電解質電池 2 0 は、上述の結着剤を
用いる以外はだの実施の形態と同様の方法により作製することができる

- ため、説明を省略する。なお、負極 14 の表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物を析出させるため、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物が電池系内に含有されている。ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物は、正極合剤、負極合剤、もしくは非水電解質のいずれかに添加されていれば良い。

なお、ラミネートフィルム 26 を用いた薄型の非水電解質電池を作製する場合には、第 8 の実施の形態のように、電池外部から型押ししながら非水電解質電池の予備充電を行うことによって、より好ましい電池構成とすることができる。

- 10 また、円筒型電池についても同様の効果を得ることができる。

〔効果〕

- この発明の第 11 の実施の形態では、非水電解質電池の生産性および電池特性の向上効果等を得ることができる。すなわち、負極 14 とセパレータ 15 とが密着して電池特性の低下を抑制すると共に、物理的な圧力をかけることとなるため、正極 13 の体積変化を抑制することができる。また、正極 13 の柔軟性が高いため、正極 13 と負極 14 との間の密着性を保ち、変形による空隙が生じにくくなる。また、製造工程での割れをなくすことができるため、生産コストの向上効果を得ることもできる。これらの効果は、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物との組み合わせにより顕著に効果を発現することができる。

12. 第 12 の実施の形態

- 第 12 の実施の形態では、セパレータに予めポリフッ化ビニリデン等の高分子材料を被着させて、ゲル電解質層を形成したラミネートフィルム型の非水電解質電池 20 について説明する。なお、この実施の形態において、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物は、正極合剤、負極合剤および非水電解質のいずれに添加してもよい。以下では、非

水電解液にヘテロポリ酸を添加する例について説明する。

(12-1) 非水電解質電池の構成

[セパレータ]

- セパレータ 15 は、電氣的に安定であると共に、正極活物質、負極活物質あるいは溶媒に対して化学的に安定な多孔質フィルム等の表面に、高分子化合物を被着させたものである。高分子化合物は、非水溶媒を吸収してゲル化するものであればよく、例えば、ポリフッ化ビニリデンあるいはビニリデンフルオロライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ素系高分子化合物、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレンオキサイドあるいはポリメチルメタクリレートを繰返し単位として含むものなどが挙げられる。高分子化合物には、いずれか 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。
- 15 多孔質フィルム等の表面に被着された高分子化合物は非水電解液を吸収し、加熱によりゲル化してゲル電解質層が形成される。このため、電極表面へのゲル電解質形成工程が不要となる。

[正極]

- 正極 13 は、例えば、正極集電体 13A と、この正極集電体 13A の両面に設けられた正極活物質層 13B とを有しており、正極活物質、導電剤、結着剤等は第 1 の実施の形態と同様の材料を用いることができる。第 12 の実施の形態では、正極 13 の表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物が析出される。ポリ酸および／またはポリ酸化合物は、第 5 の実施の形態と同様に、例えばヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を電解して析出させたものである。

なお、セパレータ 15 との密着性を高めるために、正極 15 の両端部

の少なくとも一方に、正極活物質層 1 5 B が形成されない正極集電体 1 5 A の露出部が設けられることが好ましい。正極集電体 1 5 A の露出部は、例えば 5 mm 以上とされることが好ましい。正極集電体 1 5 A の露出部を設け、正極集電体 1 5 A の露出部に析出したポリ酸および／またはポリ酸化合物と、ゲル電解質層とがより強固に接着される。

[負極]

負極 1 4 は、例えば、負極集電体 1 4 A と、この負極集電体 1 4 A の両面に設けられた負極活物質層 1 4 B とを有しており、負極活物質、結着剤等は第 1 の実施の形態と同様の材料を用いることができる。第 8 の実施の形態では、負極 1 4 の表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物が析出される。ポリ酸および／またはポリ酸化合物は、第 5 の実施の形態と同様に、例えばヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を電解して析出させたものである。

なお、セパレータ 1 5 との密着性を高めるために、負極 1 4 の両端部の少なくとも一方に、負極活物質層 1 4 B が形成されない負極集電体 1 4 A の露出部が設けられることが好ましい。負極集電体 1 4 A の露出部は、例えば 5 mm 以上とされることが好ましい。負極集電体 1 4 A の露出部を設け、負極集電体 1 4 A の露出部に析出したポリ酸および／またはポリ酸化合物と、ゲル電解質層とがより強固に接着される。

ここで、ポリ酸および／またはポリ酸化合物は、特に負極 1 4 の表面において顕著に析出する。このため、集電体露出部は、少なくとも負極 1 4 の端部に設けられることが好ましい。

また、正極もしくは負極とセパレータとが、10 [mN/mm] 以上の剥離強度で接着されることが好ましい。

25 (1 2 - 2) 非水電解質電池の製造方法

この実施の形態において、セパレータ 1 5 は、非水電解液をゲル化さ

せる高分子化合物が表面に塗布された多孔質フィルムを用いる。

このセパレータ 15 は、基材である多孔質フィルムに対して、高分子化合物を有機溶剤に溶解させた高分子溶液を塗布し、上記溶媒に対して相溶性があり、高分子化合物に対して貧溶媒である溶媒中に浸漬させ、

5 乾燥させることで得られる。

高分子化合物を溶解する有機溶媒としては、例えば N-メチル-2-ピロリドンや γ-ブチロラクトン、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルスルホキシド等の極性溶媒を用いることができる。また、上述の有機溶媒に対して相溶性があり、高分子化合物に対して貧溶

10 媒である溶媒としては、例えば水、エチルアルコール、プロピルアルコールを用いることができる。

そして、正極 13 と負極 14 とを、上述のようなセパレータ 15 を介して積層し、巻回電極体を作製する。次に、この巻回電極体を袋状の外装部材に収容し、外装部材の開口から、ヘテロポリ酸を添加した非水電

15 解液を注入する。そして、その外装部材の開口部を熱融着などで密封する。最後に、外装部材に加重をかけながら加熱し、高分子化合物を介してセパレータ 15 を正極 13 および負極 14 に密着させる。これにより、非水電解液が高分子化合物に含浸し、その高分子化合物がゲル化してゲル電解質層が形成され、非水電解質電池が完成する。

20 作製された非水電解質電池を予備充電もしくは充電することにより、負極表面にはヘテロポリ酸塩化合物に由来する析出物が析出し、被膜が形成される。また、この析出物は、ゲル電解質層と強固に接着し、特に負極とセパレータとの界面の密着性を高める。

<効果>

25 このようにして作製した非水電解質電池 20 では、正極 13 および負極 14 と、セパレータ 15 の表面に形成されたゲル電解質層との密着性

およびゲル電解質層とセパレータ 15 との密着性が向上し、電池特性の向上につながる。ゲル電解質は非水電解液の漏液を防止することができるが、ゲル電解質と電極との界面の密着性が低下すると、電池特性が低下してしまうため、この実施の形態のような方法で界面の密着性を向上させることが重要である。

また、電池系内にヘテロポリ酸／ヘテロポリ酸化合物を添加した本願の非水電解質電池 20 では、電極表面に析出するポリ酸および／またはポリ酸化合物と、ゲル電解質層とが強固に接着され、より電極とゲル電解質層およびセパレータ 15 との密着性が高められる。これにより、充放電サイクルに伴う電極の膨張収縮に起因する電極の変形や電池素子の歪みを防止する効果をさらに得ることができる。

したがって、この構成を第 11 の実施の形態に適用することも好ましい。この実施の形態の構成により、負極 14 とセパレータ 15 とが強固に接着されるとともに、第 11 の実施の形態により、柔軟性の高い正極 13 を得ることができる。これにより、さらに電池素子の変形を抑制することができる。

13. 他の実施の形態（変形例）

この発明は、上述した。この発明の実施形態に限定されるものではなく、この発明の要旨を逸脱しない範囲内で様々な変形や応用が可能である。例えば、非水電解質電池の形状は、上述のものに限定されるものではない。例えば、コイン型などであってもよい。

また、例えば、イオン伝導性高分子材料から構成される高分子固体電解質、またはイオン伝導性を有する無機材料から構成される無機固体電解質などを、電解質として用いてもよい。イオン伝導性高分子材料としては、例えば、ポリエーテル、ポリエステル、ポリフォスファゼン、あるいはポリシロキサンなどを挙げることができる。また、無機固体電解

質としては、例えばイオン伝導性セラミックス、イオン伝導性結晶あるいはイオン伝導性ガラスなどを挙げることができる。

ポリ酸および／またはポリ酸化合物が存在している非水電解質電池において、天然黒鉛を負極に用いた場合には、さらなる効果を得ることができる。天然黒鉛を負極活物質として使用した非水電解質電池では、天然黒鉛は人造黒鉛よりも比表面積が大きいために、高温保存膨れにより発生した二酸化炭素が活物質表面に吸着され、見掛け上電池のガス膨れは小さい一方、高温保存後の回復容量やサイクル特性は著しく低下する。しかし、電池内部にポリ酸および／またはポリ酸化合物が存在している非水電解質電池では、ガス膨れを抑えつつも、高温保存後の回復容量はサイクル特性の低下を低減することができる。

この理由は定かではないが、ポリ酸および／またはポリ酸化合物由来の被膜においては、 CO_2 は固定化され、これにより、ガスによる膨れが抑えられる一方、天然黒鉛表面に CO_2 が吸着された際のような、リチウムイオンの脱挿入阻害が起こらないためと考えられる。

他の電池構成として、例えば、帯状の正極および負極をセパレータを介して積層した状態で巻回した、巻回電極体を用いた電池のみならず、図10のように、板状の正極61と負極62とをセパレータ63を介して積層したいわゆるスタック型の積層電極体60を用いた非水電解質電池とすることもできる。この非水電解質電池は、電極体が正極および負極が積層されてラミネートフィルムで外装されたラミネートフィルム型非水電解質電池であり、電極体の構成以外は第1の実施の形態と同様である。このため、以下では、第6の実施の形態の電極体についてのみ説明する。

25 [正極および負極]

図6に示すように、正極61は、矩形状の正極集電体の両面に正極活

物質層を形成することにより得られる。正極 6 1 の正極集電体は、正極端子と一体に形成されていることが好ましい。また負極 6 2 も同様に、矩形状の負極集電体上に負極活物質層が形成されてなる。

正極 6 1 および負極 6 2 は、正極 6 1、セパレータ 6 3、負極 6 2 およびセパレータ 6 3 の順に積層され、積層電極体 6 0 とされる。積層電極体 6 0 は、絶縁テープ等を貼着することにより電極の積層状態を維持するようにしても良い。積層電極体 6 0 は、ラミネートフィルム等に外装され、非水電解液と共に電池内に密封される。また、非水電解液の代わりにゲル電解質を用いてもよい。

10 さらに、電池電圧は一般的なりチウムイオン電池の満充電電圧である 4.20V でもよく、従来のリチウムイオン二次電池よりも高い 4.25V 以上 4.80V 以下の範囲としてもよい。特に、電池電圧を 4.25V 以上 4.80V 以下の範囲とした場合、高い効果を発揮する。

すなわち、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) やニッケル酸リチウム (LiNiO_2) をはじめとするリチウム含有遷移金属酸化物を主体とする正極活物質を用いて、適切に正極負極比を設計した状態で最高充電電圧が 4.20V 以上、好ましくは 4.30V 以上、より好ましくは 4.40V 以上になるように充電を行うことで電池のエネルギー密度を向上させることが可能である。また、高温環境下での連続充電時におけるガス発生を抑制することもできる。しかしながら、充電電圧が高くなると正極と電解液の反応性が高くなり、二酸化炭素 (CO_2) を始めとするガスの発生量が増加する。

これに対して、正極ならびに負極の少なくとも一部表面に、ポリ酸および／またはポリ酸化合物が存在している非水電解質電池では、正極上でのガス発生が抑制されたり、二酸化炭素 (CO_2) が発生するものの、電池膨れ等につながらないことが確認されている。これは、ポリ酸お

よび／またはポリ酸化合物に二酸化炭素（ CO_2 ）が固定化されるためであると考えられる。したがって、充電電圧が高くなった場合にもセルの膨れや内圧の上昇が抑制されるため、高いエネルギー密度を実現することができる。

5

実施例 1

[ヘテロポリ酸としてケイモリブデン酸を用いる場合]

以下、実施例によりこの発明を具体的に説明するが、この発明はこれ
10 らの実施例のみに限定されるものではない。なお、ヘテロポリ酸の重量は、ヘテロポリ酸が有する結合水の重量を除いた値とする。また、同様に、ヘテロポリ酸化合物の重量は、ヘテロポリ酸化合物が有する結合水の重量を除いた値とする。

< サンプル 1 - 1 >

15 まず、平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.80}\text{O}_2$ であり、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質 90 質量部と、導電剤であるグラファイト 5 質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 5 質量部とを混合した。

続いて、ケイモリブデン酸（ $\text{H}_4(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})$ ）を N-メチル
20 ルー 2-ピロリドンに溶解し、10 重量% ケイモリブデン酸溶液を作製した。そして、ケイモリブデン酸の添加量が上記正極活物質の 0.05 重量% に対応するケイモリブデン酸溶液を、上述の混合物に添加した。さらに、この混合物に分散媒である N-メチルー 2-ピロリドンを所望量添加し、分散させてスラリー状の正極合剤を作製した。

25 この正極合剤スラリーを、厚み $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔よりなる正極集電体の両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型

して正極活物質層を形成し、正極を作製した。続いて、正極の正極集電体露出部分に正極リードを取り付けた。

次に、負極活物質として粉碎した黒鉛粉末 95 質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 5 質量部とを混合して負極合剤を調製し、さらにこれを分散媒である N-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとした。次に、この負極合剤スラリーを、厚み $15\ \mu\text{m}$ の銅箔よりなる負極集電体の両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して負極活物質層を形成し、負極を作製した。続いて、負極の負極集電体露出部分に負極リードを取り付けた。

10 次に、作製した正極および負極を、厚み $25\ \mu\text{m}$ の微孔性ポリエチレンフィルムよりなるセパレータを介して密着させ、長手方向に巻回して、最外周部に保護テープを貼り付けることにより、巻回電極体を作製した。続いて、この巻回電極体を外装部材の間に装填し、外装部材の 3 辺を熱融着し、一辺は熱融着せずに開口を有するようにした。外装部材には、最外層から順に $25\ \mu\text{m}$ 厚のナイロンフィルムと、 $40\ \mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔と、 $30\ \mu\text{m}$ 厚のポリプロピレンフィルムとが積層されてなる防湿性のアルミラミネートフィルムを用いた。

20 続いて、質量比がエチレンカーボネート (EC) : エチルメチルカーボネート (EMC) = 5 : 5 となるようにして混合した溶媒に、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を $1\ \text{mol/l}$ となるように溶解させて電解液を作製した。この電解液を外装部材の開口から注入し、外装部材の残りの 1 辺を減圧下において熱融着し、密封して二次電池を作製した。

<サンプル 1-2>

25 ケイモリブデン酸の添加量を正極活物質の 0.10 重量%とした。これ以外は、サンプル 1-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 1 - 3 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイモリブデン酸の添加を行わなかった以外は、サンプル 1 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 1 - 4 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイモリブデン酸の添加量を正極活物質の 0.005 重量%とした。これ以外は、サンプル 1 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 1 - 5 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイモリブデン酸の添加量を正極活物質の 0.20 重量%とした。これ以外は、サンプル 1 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 1 - 6 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイモリブデン酸の添加量を正極活物質の 0.50 重量%とした。これ以外は、サンプル 1 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 1 - 7 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極

活物質を用い、ケイモリブデン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 1-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 1-8 >

- 5 平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイモリブデン酸の添加量を正極活物質の 3.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 1-1 と同様にして二次電池を作製した。

10 < サンプル 1-9 >

- 平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイモリブデン酸の添加量を正極活物質の 5.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 1-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 1-10 >

- 平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイモリブデン酸の添加量を正極活物質の 7.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 1-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 1-11 >

- 平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイモリブデン酸の添加を行わなかった以外は、サンプル 1-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 1 - 1 2 >

平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイモリブデン酸の添加量を正極活物質の 0.005 重量%とした。これ以外は、サンプル 1 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 1 - 1 3 >

平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイモリブデン酸の添加量を正極活物質の 0.01 重量%とした。これ以外は、サンプル 1 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 1 - 1 4 >

平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイモリブデン酸の添加量を正極活物質の 0.10 重量%とした。これ以外は、サンプル 1 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 1 - 1 5 >

平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイモリブデン酸の添加量を正極活物質の 0.50 重量%とした。これ以外は、サンプル 1 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 1 - 1 6 >

平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散

乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイモリブデン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 1-1 と同様にして二次電池を作製した。

5 <サンプル 1-17>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.77}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイモリブデン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%

10 た。

<サンプル 1-18>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイモリブデン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%

15 %とした。これ以外は、サンプル 1-1 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 1-19>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.04}\text{Ba}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイモリブデン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 1-1 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 1-20>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.04}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイモリブデン酸の添加量を正極活物質の 1

25

． 0 重量%とした。これ以外は、サンプル 1 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 1 - 2 1 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.28}\text{Ni}_{0.70}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ でレーザー散
5 乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイモリブデン酸の添加量を正極活物質の 1. 0 重量%とした。これ以外は、サンプル 1 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 1 - 2 2 >

10 平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.40}\text{Ni}_{0.60}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイモリブデン酸の添加量を正極活物質の 1. 0 重量%とした。これ以外は、サンプル 1 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

[二次電池の評価：電池の膨れ量]

15 各サンプルの二次電池を、 23°C の環境下において $880\ \text{mA}$ の定電流で電池電圧が $4.2\ \text{V}$ に達するまで定電流充電を行ったのち、 $4.2\ \text{V}$ の定電圧で電流値が $1\ \text{mA}$ に達するまで定電圧充電を行った。この後、満充電状態の二次電池を 80°C の環境下で 4 日間保存した。このときの二次電池の厚みの変化量を高温保存時の電池の膨れ量として測定した
20 。

[二次電池の評価：放電容量]

正極活物質として $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を用いたサンプル 1 - 3 ないし 1 - 10 の二次電池について、放電容量の測定を行った。まず、 23°C の環境下において $880\ \text{mA}$ の定電流で各二次
25 電池の電池電圧が $4.2\ \text{V}$ に達するまで定電流充電を行ったのち、 $4.2\ \text{V}$ の定電圧で電流値が $1\ \text{mA}$ に達するまで定電圧充電を行った。続い

て、0.2 Cでの放電を行い、電池電圧が3.0 Vに達するまでの放電容量を測定した。

以下の表1に、評価の結果を示す。

5 [表1]

	正極活物質	平均粒子径 [μm]	ヘテロポリ酸	添加量 [重量%]	膨れ量 [mm]	放電容量 [mAh/g]
サンプル1-1	Li _{0.98} CoO ₂ 0.20NiO _{0.80} O ₂	12	ケイモリブデン酸	0.05	5.82	—
サンプル1-2			ケイモリブデン酸	0.10	4.87	—
サンプル1-3	Li _{0.98} CoO ₂ 0.15NiO _{0.80} AlO _{0.05} O ₂	14	—	—	13.3	185.7
サンプル1-4			ケイモリブデン酸	0.005	11.1	185.3
サンプル1-5			ケイモリブデン酸	0.20	4.41	184.0
サンプル1-6			ケイモリブデン酸	0.50	3.72	183.2
サンプル1-7			ケイモリブデン酸	1.0	2.45	181.1
サンプル1-8			ケイモリブデン酸	3.0	2.31	173.8
サンプル1-9			ケイモリブデン酸	5.0	2.40	165.2
サンプル1-10			ケイモリブデン酸	7.0	2.32	155.7
サンプル1-11	Li _{1.02} CoO ₂ 0.98MgO _{0.01} AlO _{0.01} O ₂	12	—	—	7.82	—
サンプル1-12			ケイモリブデン酸	0.005	6.98	—
サンプル1-13			ケイモリブデン酸	0.01	5.47	—
サンプル1-14			ケイモリブデン酸	0.10	4.02	—
サンプル1-15			ケイモリブデン酸	0.50	3.21	—
サンプル1-16			ケイモリブデン酸	1.0	2.25	—
サンプル1-17			ケイモリブデン酸	1.0	3.11	—
サンプル1-18			ケイモリブデン酸	1.0	3.63	—
サンプル1-19	Li _{0.98} CoO ₂ 0.15NiO _{0.80} AlO _{0.04} BaO _{0.01} O ₂	12	ケイモリブデン酸	1.0	3.26	—
サンプル1-20	Li _{0.98} CoO ₂ 0.15NiO _{0.80} AlO _{0.04} SnO _{0.01} O ₂	12	ケイモリブデン酸	1.0	2.53	—
サンプル1-21	Li _{0.98} CoO ₂ 0.28NiO _{0.70} AlO _{0.02} O ₂	12	ケイモリブデン酸	1.0	3.21	—
サンプル1-22	Li _{0.98} CoO ₂ 0.40NiO _{0.60} O ₂	12	ケイモリブデン酸	1.0	3.58	—

表 1 に示すように、正極中にケイモリブデン酸が含有された二次電池は、ケイモリブデン酸を含有しないサンプル 1-3 および 1-11 の二次電池と比較して電池膨れが抑制できることが分かった。

例えばサンプル 1-3 ないし 1-10 は、正極活物質として $\text{Li}_{0.95}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を用いたものである。表 1 に示すように、ケイモリブデン酸を添加することにより、ケイモリブデン酸を添加しないサンプル 1-3 と比較して、電池の膨れ量が小さくなることが分かった。そして、ケイモリブデン酸の添加量が多くなるほど電池膨れを抑制する効果が高くなり、添加量が 1.0 重量%以上の場合は略同等の効果を維持することが分かった。さらに、ケイモリブデン酸の添加量が増えるにつれて放電容量が低下し、例えば添加量 7.0 重量%以下では放電容量が急激に低下した。

ケイモリブデン酸の添加量が 0.005 重量%のサンプル 1-4 に対して、ケイモリブデン酸の添加量が 0.20 重量%以上のサンプル 1-5 ないし 1-10 は、電池膨れの抑制効果が顕著に高いことが分かった。一方、表 1 に示すように、ケイモリブデン酸の添加量が増えるほど、放電容量が低下してしまい、ケイモリブデン酸の添加量が 7.0 重量%のサンプル 1-10 では、放電容量が 160 mAh/g 未満となった。

サンプル 1-11 ないし 1-16 は、正極活物質として $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ を用いたものであり、サンプル 1-3 ないし 1-10 と同様に、ケイモリブデン酸を添加量が増えるほど、電池膨れを抑制することができた。また、サンプル 1-17 ないし 1-22 のように、ケイモリブデン酸の添加量を 1.0 重量%とした場合、複合酸化物の構成に関わらず電池膨れ量を小さくすることができた。

サンプル 1-3 および 1-11 を比較して分かるように、ニッケル (Ni) の含有量が多い正極活物質 (サンプル 1-3) を用いた場合、ガ

ス発生量が多く電池膨れが大きくなる。しかしながら、同量のケイモリブデン酸を添加したサンプル 1-7 および 1-16 では、電池膨れ量は略同等であり、ニッケル (Ni) 含有量が多い正極活物質を用いた二次電池に対して特に顕著な電池膨れ抑制効果があることが分かった。

5

実施例 2

[ヘテロポリ酸としてリンモリブデン酸を用いる場合]

< サンプル 2-1 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.80}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リンモリブデン酸 ($\text{H}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$) の添加量を正極活物質の 0.05 重量%とした。これ以外は、サンプル 1-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 2-2 >

リンモリブデン酸の添加量を正極活物質の 0.10 重量%とした以外は、サンプル 2-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 2-3 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リンモリブデン酸の添加を行わなかった以外は、サンプル 2-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 2-4 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リンモリブデン酸の添加量を正極活物質の 0.005 重量%とした。これ以外は、サンプル 2-1 と同様にして二次電池を作

製した。

<サンプル 2-5>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リンモリブデン酸の添加量を正極活物質の 0.20 重量%とした。これ以外は、サンプル 2-1 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 2-6>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リンモリブデン酸の添加量を正極活物質の 0.50 重量%とした。これ以外は、サンプル 2-1 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 2-7>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リンモリブデン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 2-1 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 2-8>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リンモリブデン酸の添加量を正極活物質の 3.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 2-1 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 2-9>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リンモリブデン酸の添加量を正極活物質の 5.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 2-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 2-10 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リンモリブデン酸の添加量を正極活物質の 6.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 2-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 2-11 >

平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リンモリブデン酸の添加を行わなかった以外は、サンプル 2-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 2-12 >

平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リンモリブデン酸の添加量を正極活物質の 0.005 重量%とした。これ以外は、サンプル 2-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 2-13 >

平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リンモリブデン酸の添加量を正極活物質の 0.01 重

量%とした。これ以外は、サンプル 2-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 2-14 >

平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リンモリブデン酸の添加量を正極活物質の 0.10 重量%とした。これ以外は、サンプル 2-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 2-15 >

10 平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リンモリブデン酸の添加量を正極活物質の 0.50 重量%とした。これ以外は、サンプル 2-1 と同様にして二次電池を作製した。

15 < サンプル 2-16 >

平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リンモリブデン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 2-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 2-17 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.77}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リンモリブデン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 2-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 2 - 1 8 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リンモリブデン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量 % とした。これ以外は、サンプル 2 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 2 - 1 9 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.04}\text{Ba}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リンモリブデン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量 % とした。これ以外は、サンプル 2 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 2 - 2 0 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.04}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リンモリブデン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量 % とした。これ以外は、サンプル 2 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 2 - 2 1 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.28}\text{Ni}_{0.70}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リンモリブデン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量 % とした。これ以外は、サンプル 2 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 2 - 2 2 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.40}\text{Ni}_{0.60}\text{O}_2$ でレーザー散乱法によ

り測定した平均粒子径が $1.2 \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リンモリブデン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 2-1 と同様にして二次電池を作製した。

[二次電池の評価：電池の膨れ量]

- 5 実施例 1 と同様の方法により、各サンプルの二次電池の膨れ量（厚みの変化量）を高温保存時の膨れ量として測定した。

以下の表 2 に、評価の結果を示す。

[表 2]

	正極活物質	平均粒子径 [μm]	ヘテロポリ酸	添加量 [重量%]	膨れ量 [mm]
サンプル2-1	Li _{0.98} Co _{0.20} Ni _{0.80} O ₂	12	リンモリブデン酸	0.05	5.25
サンプル2-2			リンモリブデン酸	0.10	4.94
サンプル2-3			—	—	13.3
サンプル2-4	Li _{0.98} Co _{0.15} Ni _{0.80} Al _{0.05} O ₂	14	リンモリブデン酸	0.005	10.81
サンプル2-5			リンモリブデン酸	0.20	4.38
サンプル2-6			リンモリブデン酸	0.50	3.62
サンプル2-7			リンモリブデン酸	1.0	2.37
サンプル2-8			リンモリブデン酸	3.0	2.42
サンプル2-9			リンモリブデン酸	5.0	2.33
サンプル2-10			リンモリブデン酸	6.0	2.21
サンプル2-11			—	—	7.82
サンプル2-12			リンモリブデン酸	0.005	7.11
サンプル2-13			リンモリブデン酸	0.01	5.88
サンプル2-14	Li _{1.02} Co _{0.98} Mg _{0.01} Al _{0.01} O ₂	12	リンモリブデン酸	0.10	3.95
サンプル2-15			リンモリブデン酸	0.50	3.14
サンプル2-16			リンモリブデン酸	1.0	2.08
サンプル2-17			リンモリブデン酸	1.0	2.98
サンプル2-18			リンモリブデン酸	1.0	3.14
サンプル2-19	Li _{0.98} Co _{0.15} Ni _{0.80} Al _{0.04} Ba _{0.01} O ₂	12	リンモリブデン酸	1.0	2.97
サンプル2-20	Li _{0.98} Co _{0.15} Ni _{0.80} Al _{0.04} Sn _{0.01} O ₂	12	リンモリブデン酸	1.0	2.76
サンプル2-21	Li _{0.98} Co _{0.28} Ni _{0.70} Al _{0.02} O ₂	12	リンモリブデン酸	1.0	3.23
サンプル2-22	Li _{0.98} Co _{0.40} Ni _{0.60} O ₂	12	リンモリブデン酸	1.0	3.55

表2に示すように、正極中にリンモリブデン酸が含有された二次電池は、リンモリブデン酸を含有しないサンプル2-3および2-11の二次電池と比較して電池膨れが抑制できることが分かった。

例えばサンプル 2-3 ないし 2-10 は、正極活物質として $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を用いたものである。実施例 1 と同様に、リンモリブデン酸を添加することにより、リンモリブデン酸を添加しないサンプル 2-3 と比較して、電池の膨れ量が小さくなることが分かった。そして、リンモリブデン酸の添加量が多くなるほど電池膨れを抑制する効果が高くなり、添加量が 1.0 重量% 以上の場合は略同等の効果を維持することが分かった。

また、正極活物質として $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ を用いたサンプル 2-11 ないし 2-16 についても同様に、リンモリブデン酸の添加量が多くなるほど電池膨れを抑制する効果が高くなることが分かった。特に、リンモリブデン酸を 0.01 重量% 以上添加したサンプル 2-13 ないし 3-16 は、顕著な電池膨れ抑制効果を得ることができた。

また、サンプル 2-17 ないし 2-22 のように、リンモリブデン酸の添加量を 1.0 重量% とした場合、複合酸化物の構成に関わらず電池膨れ量を小さくすることができた。さらに、ニッケル (Ni) の含有量が多い正極活物質を用いた二次電池に対して特に顕著な電池膨れ抑制効果があることが分かった。

20 実施例 3

[ヘテロポリ酸としてリンタングステン酸を用いる場合]

< サンプル 3-1 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.80}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リンタングステン酸 ($\text{H}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$) の添加量を正極活物質の 0.05 重量% とした。これ以外は、サンプル 1-1 と同様にして

二次電池を作製した。

<サンプル 3-2>

リタングステン酸の添加量を正極活物質の 0.10 重量%とした。

これ以外は、サンプル 3-1 と同様にして二次電池を作製した。

5 <サンプル 3-3>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リタングステン酸の添加を行わなかった以外は、サンプル 3-1 と同様にして二次電池を作製した。

10 <サンプル 3-4>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リタングステン酸の添加量を正極活物質の 0.005 重量%とした。これ以外は、サンプル 3-1 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 3-5>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リタングステン酸の添加量を正極活物質の 0.20 重量%とした。これ以外は、サンプル 3-1 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 3-6>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リタングステン酸の添加量を正極活物質の 0.50 重量%とした。これ以外は、サンプル 3-1 と同様にして二次電池を作

製した。

< サンプル 3 - 7 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $1.4\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リタングステン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 3 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 3 - 8 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $1.4\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リタングステン酸の添加量を正極活物質の 3.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 3 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 3 - 9 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $1.4\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リタングステン酸の添加量を正極活物質の 5.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 3 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 3 - 10 >

平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $1.4\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リタングステン酸の添加を行わなかった以外は、サンプル 3 - 1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 3 - 11 >

平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散

乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リタングステン酸の添加量を正極活物質の 0.005 重量%とした。これ以外は、サンプル3-1と同様にして二次電池を作製した。

5 <サンプル3-12>

平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リタングステン酸の添加量を正極活物質の 0.01 重量%とした。これ以外は、サンプル3-1と同様にして二次電池を作

10 製した。

<サンプル3-13>

平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リタングステン酸の添加量を正極活物質の 0.10 重量%とした。これ以外は、サンプル3-1と同様にして二次電池を作

15 <サンプル3-14>

平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リタングステン酸の添加量を正極活物質の 0.50 重量%とした。これ以外は、サンプル3-1と同様にして二次電池を作

20 <サンプル3-15>

平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リタングステン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重

量%とした。これ以外は、サンプル 3-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 3-16 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.77}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リタングステン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 3-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 3-17 >

10 平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リタングステン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 3-1 と同様にして二次電池を作製した。

15 < サンプル 3-18 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.04}\text{Ba}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リタングステン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 3-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 3-19 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.04}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リタングステン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 3-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 3-20 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.28}\text{Ni}_{0.70}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リタングステン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 3-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 3-21 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.40}\text{Ni}_{0.60}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、リタングステン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 3-1 と同様にして二次電池を作製した。

[二次電池の評価：電池の膨れ量]

実施例 1 と同様の方法により、各サンプルの二次電池の膨れ量（厚みの変化量）を高温保存時の膨れ量として測定した。

以下の表 3 に、評価の結果を示す。

[表 3]

	正極活物質	平均粒子径 [μ m]	ヘテロポリ酸	添加量 [重量%]	膨れ量 [mm]
サンプル3-1	Li _{0.98} Co _{0.20} Ni _{0.80} O ₂	12	リンタングステン酸	0.05	4.98
サンプル3-2			リンタングステン酸	0.10	4.95
サンプル3-3	Li _{0.98} Co _{0.15} Ni _{0.80} Al _{0.05} O ₂	14	—	—	13.3
サンプル3-4			リンタングステン酸	0.005	11.2
サンプル3-5			リンタングステン酸	0.20	4.48
サンプル3-6			リンタングステン酸	0.50	3.59
サンプル3-7			リンタングステン酸	1.0	2.20
サンプル3-8			リンタングステン酸	3.0	2.23
サンプル3-9			リンタングステン酸	5.0	2.31
サンプル3-10			—	—	7.82
サンプル3-11	Li _{1.02} Co _{0.98} Mg _{0.01} Al _{0.01} O ₂	12	リンタングステン酸	0.005	7.02
サンプル3-12			リンタングステン酸	0.01	5.16
サンプル3-13			リンタングステン酸	0.10	4.32
サンプル3-14			リンタングステン酸	0.50	3.03
サンプル3-15			リンタングステン酸	1.0	2.01
サンプル3-16			リンタングステン酸	1.0	2.83
サンプル3-17			リンタングステン酸	1.0	3.82
サンプル3-18			リンタングステン酸	1.0	2.71
サンプル3-19	Li _{0.98} Co _{0.15} Ni _{0.80} Al _{0.04} Sn _{0.01} O ₂	12	リンタングステン酸	1.0	2.62
サンプル3-20	Li _{0.98} Co _{0.28} Ni _{0.70} Al _{0.02} O ₂	12	リンタングステン酸	1.0	3.43
サンプル3-21	Li _{0.98} Co _{0.40} Ni _{0.60} O ₂	12	リンタングステン酸	1.0	3.62

表3に示すように、正極中にリンタングステン酸が含有された各サンプルの二次電池は、リンタングステン酸を含有しないサンプル3-3およびサンプル3-10の二次電池と比較して電池膨れが抑制できること

が分かった。そして、複合酸化物粒子の構成に関わらず、電池膨れ、すなわち電池内部でのガス発生を抑制することができることが分かった。各サンプルでは、リンタングステン酸の添加量を0.01重量%以上とすることにより、リンタングステン酸の添加量を0.005重量%としたサンプル3-4およびサンプル3-11の二次電池と比較して顕著に電池膨れを抑制することが分かった。

また、リンタングステン酸の添加量が多くなるほど電池膨れを抑制する効果が高くなり、添加量が1.0重量%以上の場合は略同等の効果を維持することが分かった。そして、例えばリンタングステン酸の添加量を1.0重量%としたサンプル3-7およびサンプル3-15ないし3-21のように、複合酸化物の構成に関わらず電池膨れ量を小さくすることができた。

さらに、ニッケル(Ni)の含有量が多い正極活物質を用いた場合、リンタングステン酸を添加しない二次電池(サンプル3-3)では電池膨れが大きくなる。しかしながら、リンタングステン酸を添加することにより、例えば同量のリンタングステン酸を添加したサンプル3-7および3-15の電池膨れが略同等であり、正極活物質のニッケル(Ni)含有量に関わらず、電池膨れを抑制することができることが分かった。すなわち、ニッケル(Ni)の含有量が多い正極活物質を用いた場合、リンタングステン酸を添加することによって顕著な電池膨れ抑制効果が得られることが分かった。

実施例4

[ヘテロポリ酸としてケイタングステン酸を用いる場合]

25 <サンプル4-1>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.80}\text{O}_2$ でレーザー散乱法によ

り測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) の添加量を正極活物質の 0.05 重量%とした。これ以外は、サンプル 1-1 と同様にして二次電池を作製した。

5 <サンプル 4-2>

ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 0.10 重量%とした。これ以外は、サンプル 4-1 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 4-3>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイタングステン酸の添加を行わなかった以外は、サンプル 4-1 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 4-4>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 0.005 重量%とした。これ以外は、サンプル 4-1 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 4-5>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 0.20 重量%とした。これ以外は、サンプル 4-1 と同様にして二次電池を作製した。

25 <サンプル 4-6>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散

乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 0.50 重量%とした。これ以外は、サンプル 4-1 と同様にして二次電池を作製した。

5 <サンプル 4-7>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 4-1 と同様にして二次電池を作製

10 した。

<サンプル 4-8>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 3.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 4-1 と同様にして二次電池を作製

15 した。

<サンプル 4-9>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 5.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 4-1 と同様にして二次電池を作製

20 した。

<サンプル 4-10>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用いた。そして、ケイタングステン酸の添加量を正極活物質

25

の0.3重量%とするとともに、正極活物質の0.2重量%のリンモリブデン酸を添加した。これ以外は、サンプル4-1と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル4-1 1>

- 5 平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\text{ }\mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイタングステン酸の添加を行わなかった以外は、サンプル4-1と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル4-1 2>

- 10 平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\text{ }\mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の0.005重量%とした。これ以外は、サンプル4-1と同様にして二次電池を作製した。

- 15 <サンプル4-1 3>

平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\text{ }\mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の0.01重量%とした。これ以外は、サンプル4-1と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル4-1 4>

- 20 平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\text{ }\mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の0.10重量%とした。これ以外は、サンプル4-1と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 4-15 >

平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 0.50 重量%とした。これ以外は、サンプル 4-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 4-16 >

平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 4-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 4-17 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.77}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 4-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 4-18 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 4-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 4-19 >

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.04}\text{Ba}_{0.01}\text{O}_2$ でレ

レーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 4-1 と同様にして二次電池を作製した。

5 <サンプル 4-20>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.04}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 4-1 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 4-21>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.28}\text{Ni}_{0.70}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 4-1 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 4-22>

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.40}\text{Ni}_{0.60}\text{O}_2$ でレーザー散乱法により測定した平均粒子径が $12\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を用い、ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 4-1 と同様にして二次電池を作製した。

[二次電池の評価：電池の膨れ量]

実施例 1 と同様の方法により、各サンプルの二次電池の膨れ量（厚みの変化量）を高温保存時の膨れ量として測定した。

25 以下の表 4 に、評価の結果を示す。

[表 4]

	正極活物質	平均粒子径 [μm]	ヘテロポリ酸	添加量 [重量%]	膨れ量 [mm]
サンプル4-1	Li _{0.98} Co _{0.20} Ni _{0.80} O ₂	12	ケイタングステン酸	0.05	6.96
サンプル4-2			ケイタングステン酸	0.10	5.51
サンプル4-3			—	—	13.3
サンプル4-4	Li _{0.98} Co _{0.15} Ni _{0.80} Al _{0.05} O ₂	14	ケイタングステン酸	0.005	11.9
サンプル4-5			ケイタングステン酸	0.20	5.04
サンプル4-6			ケイタングステン酸	0.50	4.12
サンプル4-7			ケイタングステン酸	1.0	3.95
サンプル4-8			ケイタングステン酸	3.0	3.56
サンプル4-9			ケイタングステン酸	5.0	2.92
サンプル4-10			ケイタングステン酸 リンモリブデン酸	0.3 0.2	2.91
サンプル4-11			—	—	7.82
サンプル4-12			ケイタングステン酸	0.005	7.01
サンプル4-13			ケイタングステン酸	0.01	6.33
サンプル4-14	Li _{1.02} Co _{0.98} Mg _{0.01} Al _{0.01} O ₂	12	ケイタングステン酸	0.10	4.54
サンプル4-15			ケイタングステン酸	0.50	3.24
サンプル4-16			ケイタングステン酸	1.0	3.26
サンプル4-17			ケイタングステン酸	1.0	3.54
サンプル4-18			ケイタングステン酸	1.0	3.91
サンプル4-19			ケイタングステン酸	1.0	3.88
サンプル4-20			ケイタングステン酸	1.0	3.21
サンプル4-21			ケイタングステン酸	1.0	3.38
サンプル4-22			ケイタングステン酸	1.0	3.78

表4に示すように、正極中にケイタングステン酸が含有された各サンプルの二次電池は、ケイタングステン酸を含有しないサンプル4-3およびサンプル4-11の二次電池と比較して電池膨れが抑制できること

が分かった。そして、複合酸化物粒子の構成に関わらず、電池膨れ、すなわち電池内部でのガス発生を抑制することができることが分かった。各サンプルでは、ケイタングステン酸の添加量を 0.01 重量%以上とすることにより、添加量の少ないサンプル 4-4 およびサンプル 4-15 2 の二次電池と比較して顕著に電池膨れを抑制することが分かった。

また、ケイタングステン酸の添加量が多くなるほど電池膨れを抑制する効果が高くなり、添加量が 1.0 重量%以上の場合は略同等の効果を維持することが分かった。そして、例えばサンプル 4-7 およびサンプル 4-16 ないし 4-22 のように、ケイタングステン酸の添加量を 1.0 重量%とした場合、複合酸化物の構成に関わらず電池膨れ量を小さくすることができた。

さらに、サンプル 4-3 およびサンプル 4-11 から分かるように、ケイタングステン酸を添加せずにニッケル (Ni) の含有量が多い正極活物質を用いた場合、電池膨れが大きくなる。しかしながら、例えば同量のケイタングステン酸を添加したサンプル 4-7 と 4-16 とでは、電池膨れが略同等となった。このため、ニッケル (Ni) 含有量が多い正極活物質では特に顕著な効果が得られることが分かった。

実施例 5

20 [電解液にヘテロポリ酸を添加して負極表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元物を析出させる実施例]

<サンプル 5-1>

[正極の作製]

まず、平均組成が $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ である正極活物質としてのコバルト酸リチウム 92 重量%と、結着剤である粉状ポリフッ化ビニリデン 3 重量%と、導電剤である粉状黒鉛 5 重量%とを乾

式混合した。続いて、この混合物にN-メチルー2-ピロリドン进行调整添加してスラリー状の正極合剤を調製した。次に、この正極合剤スラリーを、正極集電体となるアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、100℃で24時間減圧乾燥することにより正極活物質層を形成した。そして、これをロールプレス機で加圧成形することにより正極シートとし、当該正極シートを48mm×300mmの帯状に切り出して正極とした。最後に、正極端部の正極集電体露出部分にアルミニウムリボンからなる正極リードを溶接した。

[負極の作製]

10 負極活物質としての人造黒鉛91重量%と、結着剤としての粉状ポリフッ化ビニリデン9重量%とを、N-メチルー2-ピロリドンに分散させてスラリー状の負極合剤を調製した。次に、この負極合剤スラリーを負極集電体となる銅箔の両面に均一に塗布し、120℃で24時間減圧乾燥することにより負極活物質層を形成した。そして、これをロールプレス機で加圧成形することにより負極シートとし、当該負極シートを50mm×310mmの帯状に切り出して負極とした。最後に、負極端部の負極集電体露出部分にニッケルリボンからなる負極リードを溶接した。

[電解液の作製]

20 電解液は、次のようにして作製した。まず、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)を重量比4:6で混合して混合溶媒とした。続いて、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1.0mol/kgの割合で混合溶媒に溶解させて調製し、さらにケイタングステン酸(H₄(SiW₁₂O₄₀))を1.0重量%溶解させた。

25 [巻回電極体の作製]

次に、上述のようにして作製された帯状の正極と帯状の負極とを、厚

さ $20\ \mu\text{m}$ の多孔質ポリエチレンセパレータを介して積層し、その長手方向に巻回して扁平型の巻回電極体を得た。正極、負極およびセパレータは、正極の端部から負極の端部がはみ出し、負極端部の外側にセパレータの端部がはみ出す構造となっている。はみ出し幅は両側に均等にはみ出すように組み立てた。この巻回電極体を、アルミニウム箔の両面に樹脂層が形成されたラミネートフィルムで挟み、ラミネートフィルムの外周縁部を一辺を残し熱融着した。

続いて、ラミネートフィルムの開口部から電解液を注入し、残りの一辺を減圧下で封止し、巻回電極体をラミネートフィルム中に密閉した。

- 10 なお、正極リードおよび負極リードの一部に樹脂辺を配置し、この部分にラミネートフィルムが対向して封止されるようにした。

次に、作製された電池を 100mA で 3.2V まで予備充電し、ケイタングステン酸の電解還元を行なった。なお、この段階における正極の容量変化は無視できる微量である。続いて、予備充電状態の電池を解体し、負極上にタングステン化合物が析出し、セパレータが負極表面に接着していることを確認した。なお、析出したタングステン化合物は、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy; X線光電子分光法) 分析により、タングステン化合物 (W^{5+}) が還元析出していることが見いだされた。

- 20 そして、セパレータが接着された負極をセパレータごと取り出し、上述の方法で作製した新しい正極と積層および巻回して巻回電極体を組み立てた。新たに組み立てた巻回電極体はラミネートフィルム内に収納し、ラミネートフィルムの一辺を残して熱融着した。

一方、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) とを重量比 $4:6$ で混合した混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1.0mol/kg の割合で溶解させて、ケイタング

ステン酸を含有しない非水電解液を調整した。この電解液を、巻回電極体を収容したラミネートフィルムの開口から注入し、ラミネートフィルムの残りの一辺を熱融着して密閉した。これにより、負極上に、タングステン化合物が析出した試験用二次電池を作製した。

5 <サンプル 5-2>

ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) の代わりに、リンタングステン酸 ($H_3(PW_{12}O_{40})$) を用いた以外はサンプル 5-1 と同様にして試験用電池を作製した。なお、試験用電池に用いた負極は、予備充電状態の電池を解体することにより、負極上にタングステン化合物が析出し、セパレータが負極表面に接着していることを確認した。なお、析出したタングステン化合物は、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy; X線光電子分光法) 分析により、タングステン化合物 (W^{5+}) が還元析出していることが見いだされた。

<サンプル 5-3>

15 ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) の代わりに、ケイモリブデン酸 ($H_4(SiMo_{12}O_{40})$) を用いた以外はサンプル 5-1 と同様にして試験用電池を作製した。なお、試験用電池に用いた負極は、予備充電状態の電池を解体することにより、負極上にモリブデン化合物が析出し、セパレータが負極表面に接着していることを確認した。20 なお、析出したタングステン化合物は、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy; X線光電子分光法) 分析により、タングステン化合物 (W^{4+}) が還元析出していることが見いだされた。

<サンプル 5-4>

ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) の代わりに、リンモリブデン酸 ($H_3(PMo_{12}O_{40})$) を用いた以外はサンプル 5-1 と同様にして試験用電池を作製した。なお、試験用電池に用いた負極は、予

備充電状態の電池を解体することにより、負極上にモリブデン化合物が析出し、セパレータが負極表面に接着していることを確認した。なお、析出したタングステン化合物は、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy; X線光電子分光法) 分析により、タングステン化合物 (W^{4+}) が還元析出していることが見いだされた。

< サンプル 5-5 >

予備充電前に用いた電解液にケイタングステン酸を添加せずに電池を作製し、予備充電を行った後解体した。ここで、解体後の負極上の析出物ならびにセパレータの負極表面への接着は確認出来なかった。したがって、サンプル 5-1 で確認された負極上の析出物は、電解液に添加したケイタングステン酸に由来するものであると考えることができた。この析出物のない負極およびセパレータを用いた以外は、サンプル 5-1 と同様にして試験用電池を作製した。

[試験用電池の評価]

15 上述の各実施例および比較例の試験用電池について、次のような評価試験を行った。

(a) 加熱試験

試験用電池を室温環境下に配置し、1Cで定電流充電を行った後、電池電圧が4.5Vに達した時点で定電圧充電に切り替え、過充電状態となるように充電した。その後、試験用電池を室温の恒温槽に入れて5℃/分で昇温し、150℃に到達した時点で定温を保ち、その時点から1時間保持した。

(b) 釘差し試験

試験用電池を60℃環境下に配置し、1Cで定電流充電を行った後、電池電圧が4.5Vに達した時点で定電圧充電に切り替え、過充電状態となるように充電した。この後、60℃環境下において試験用電池に直

径 2.5 mm の釘を貫通させた。

(c) 過充電試験

放電状態の試験用電池を室温環境下に配置し、試験用電池を放電状態から 5 C の大電流で上限 24 V で過充電した。

- 5 上述の各試験の結果を表 1 に示す。なお、加熱試験、釘差し試験、過充電試験において何も起こらないのを「0」とした。一方、発熱によってラミネートフィルムが膨らんだものを「1」、穏やかな発煙が生じたものを「2」、ガス噴出が生じたものを「3」とした。

[表 5]

	負極活物質	電解液への添加材料	添加量 [重量%]	加熱試験	釘刺し試験	過充電試験
サンプル5-1	人造黒鉛	ケイタングステン酸	1.0	○	○	1
サンプル5-2	人造黒鉛	リンタングステン酸	1.0	1	○	1
サンプル5-3	人造黒鉛	ケイモリブデン酸	1.0	1	1	○
サンプル5-4	人造黒鉛	リンモリブデン酸	1.0	○	1	○
10 サンプル5-5	人造黒鉛	—	0	2	3	2

- 試験結果から分かるように、ヘテロポリ酸を電解液に添加したサンプル5-1ないし1-4は、各試験において問題が生じないか、もしくはラミネートフィルムが膨らむ程度であった。これに対し、ヘテロポリ酸を添加せず、負極にタングステン酸化合物しなかったサンプル5-5で
- 15 は、試験用電池の緩やかな発煙もしくはガス噴出が生じてしまった。

したがって、表面にタングステン化合物もしくはモリブデン化合物を析出させた負極を用いることにより、安全性が向上することが確認された。

20 実施例 6

[負極活物質層にヘテロポリ酸を添加して負極表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物の還元物を析出させる実施例]

< サンプル 6 - 1 >

[正極の作製]

実施例 1 - 1 と同様にして正極を作製した。

[負極の作製]

- 5 負極活物質としての人造黒鉛 9 1 重量%と、結着剤としての粉状ポリフッ化ビニリデン 9 重量%とを乾式混合した。続いて、この混合物に N - メチルー 2 - ピロリドン进行调整添加してスラリー状の負極合剤を調製した。一方、ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) を N - メチルー 2 - ピロリドンに溶解し、濃度が 5. 0 質量%のケイタングステン酸溶液を作製した。そして、ケイタングステン酸の添加量が負極活物質に対して 0. 0 1 質量%に対応するケイタングステン酸溶液を、負極合剤スラリーに添加した。これ以外は実施例 1 - 1 と同様にして負極を作製した。

[電解液の作製]

- 15 電解液は、次のようにして作製した。まず、エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) を重量比 4 : 6 で混合して混合溶媒とした。続いて、六フッ化リン酸リチウム ($LiPF_6$) を 1. 0 mol / kg の割合で混合溶媒に溶解させて調製した。

[巻回電極体の作製]

- 20 上述の正極、負極および電解質を用いて、実施例 1 - 1 と同様にして試験用電池を作製した。なお、サンプル 6 - 1 では、予備充電、予備充電後の解体、タングステン化合物の析出の確認、およびタングステン化合物が析出した負極を用いた試験用電池の作製は行わず、評価試験時の充電によってタングステン化合物を析出させるようにした。

25 < サンプル 6 - 2 >

ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) の添加量が負極活物

質に対して1.0質量%となるようにした以外はサンプル6-1と同様にして負極を作製した。

<サンプル6-3>

ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) の添加量が負極活物質に対して3.0質量%となるようにした以外はサンプル6-1と同様にして負極を作製した。

<サンプル6-4>

ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) の添加量が負極活物質に対して5.0質量%となるようにした以外はサンプル6-1と同様にして負極を作製した。

<サンプル6-5>

ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) の代わりに、リンタングステン酸 ($H_3(PW_{12}O_{40})$) を用い、添加量を1.0重量%とした以外はサンプル6-1と同様にして試験用電池を作製した。

15 <サンプル6-6>

ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) の代わりに、リンタングステン酸 ($H_3(PW_{12}O_{40})$) を用い、添加量を3.0重量%とした以外はサンプル6-1と同様にして試験用電池を作製した。

<サンプル6-7>

20 ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) の代わりに、リンタングステン酸 ($H_3(PW_{12}O_{40})$) を用い、添加量を5.0重量%とした以外はサンプル6-1と同様にして試験用電池を作製した。

<サンプル6-8>

ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) の代わりに、ケイモリブデン酸 ($H_4(SiMo_{12}O_{40})$) を用い、添加量を1.0重量%とした以外はサンプル6-1と同様にして試験用電池を作製した。

< サンプル 6 - 9 >

ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) の代わりに、ケイモリブデン酸 ($H_4(SiMo_{12}O_{40})$) を用い、添加量を 3.0 重量%とした以外はサンプル 6 - 1 と同様にして試験用電池を作製した。

5 < サンプル 6 - 10 >

ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) の代わりに、ケイモリブデン酸 ($H_4(SiMo_{12}O_{40})$) を用い、添加量を 5.0 重量%とした以外はサンプル 6 - 1 と同様にして試験用電池を作製した。

< サンプル 6 - 11 >

- 10 ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) の代わりに、リンモリブデン酸 ($H_3(PMo_{12}O_{40})$) を用い、添加量を 1.0 重量%とした以外はサンプル 6 - 1 と同様にして試験用電池を作製した。

< サンプル 6 - 12 >

- 15 ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) の代わりに、リンモリブデン酸 ($H_3(PMo_{12}O_{40})$) を用い、添加量を 3.0 重量%とした以外はサンプル 6 - 1 と同様にして試験用電池を作製した。

< サンプル 6 - 13 >

- 20 ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) の代わりに、リンモリブデン酸 ($H_3(PMo_{12}O_{40})$) を用い、添加量を 5.0 重量%とした以外はサンプル 6 - 1 と同様にして試験用電池を作製した。

< サンプル 6 - 14 >

ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) を添加しない以外はサンプル 6 - 1 と同様にして試験用電池を作製した。

< サンプル 6 - 15 >

- 25 ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) の添加量が負極活物質に対して 0.005 質量%となるようにした以外はサンプル 6 - 1 と

同様にして負極を作製した。

[試験用電池の評価]

(d) 電池膨れ量の測定

各サンプルの二次電池を、23℃の環境下において880mAの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで定電流充電を行ったのち、4.2Vの定電圧で電流値が1mAに達するまで定電圧充電を行った。この後、満充電状態の二次電池を80℃の環境下で4日間保存した。このときの二次電池の厚みの変化量を高温保存時の電池の膨れ量として測定した。

10 以下の表6に、評価の結果を示す。

[表6]

	負極活物質	負極への添加材料	添加量 [重量%]	電池厚み変化量 [mm]
サンプル6-1	人造黒鉛	ケイタングステン酸	0.01	3.96
サンプル6-2	人造黒鉛	ケイタングステン酸	1.0	3.46
サンプル6-3	人造黒鉛	ケイタングステン酸	3.0	3.13
サンプル6-4	人造黒鉛	ケイタングステン酸	5.0	2.92
サンプル6-5	人造黒鉛	リンタングステン酸	1.0	3.67
サンプル6-6	人造黒鉛	リンタングステン酸	3.0	3.15
サンプル6-7	人造黒鉛	リンタングステン酸	5.0	3.05
サンプル6-8	人造黒鉛	ケイモリブデン酸	1.0	3.76
サンプル6-9	人造黒鉛	ケイモリブデン酸	3.0	3.51
サンプル6-10	人造黒鉛	ケイモリブデン酸	5.0	3.15
サンプル6-11	人造黒鉛	リンモリブデン酸	1.0	3.22
サンプル6-12	人造黒鉛	リンモリブデン酸	3.0	3.36
サンプル6-13	人造黒鉛	リンモリブデン酸	5.0	2.87
サンプル6-14	人造黒鉛	—	—	13.3
サンプル6-15	人造黒鉛	ケイタングステン酸	0.005	6.95

試験結果から分かるように、ヘテロポリ酸を負極合剤に添加して非水電解質電池を作製することにより、ケイモリブデン酸を添加しないサンプル6-14と比較して、電池膨れが大きく抑制できることが分かった

。

実施例 7

[正極表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物を析出させる場合]

5 <サンプル 7-1>

[正極の作製]

まず、平均組成が $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ の複合酸化物粒子（コバルト酸リチウム）からなる正極活物質 92 質量部と、導電剤である粉状黒鉛 5 質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 3 質量部とを混合した。

続いて、リンモリブデン酸（ $\text{H}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ ）を N-メチルー 2-ピロリドンに溶解し、リンモリブデン酸の添加量が上記正極活物質の 0.5 重量%に対応するリンモリブデン酸溶液を、上述の混合物に添加した。さらに、この混合物に分散媒である N-メチルー 2-ピロリドンを所望量添加し、分散させてスラリー状の正極合剤を作製した。

この正極合剤スラリーを、厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔よりなる正極集電体の両面に均一に塗布し、 100°C で 24 時間減圧乾燥させて正極活物質層を形成した。そして、正極活物質層をロールプレス機で圧縮成型して正極シートとした。この正極シートを $48\text{ mm} \times 300\text{ mm}$ の带状に切り出して正極を作製した。続いて、正極の正極集電体露出部分に正極リードを取り付けた。

[負極の作製]

負極活物質として人造黒鉛 91 質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 9 質量部とを混合して負極合剤を調製し、さらにこれを分散媒である N-メチルー 2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとした。次に、この負極合剤スラリーを、厚み $15\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔よりなる負極

集電体の両面に均一に塗布し、 120°C で24時間減圧乾燥させて負極活物質層を形成した。そして、負極活物質層をロールプレス機で圧縮成型して負極シートとした。この負極シートを $50\text{ mm} \times 310\text{ mm}$ の帯状に切り出して負極を作製した。続いて、負極の負極集電体露出部分に

5 負極リードを取り付けた。

[非水電解質電池の組み立て]

次に、作製した正極および負極を、厚み $20\text{ }\mu\text{ m}$ の多孔性ポリエチレンフィルムよりなるセパレータを介して密着させ、長手方向に巻回して、最外周部に保護テープを貼り付けることにより、扁平型の巻回電極体を

10 作製した。このとき、正極の外側に負極がはみだし、負極の外側にセパレータがはみ出す構造とした。

続いて、この巻回電極体を外装部材の間に装填し、外装部材の3辺を熱融着し、一辺は熱融着せずに開口を有するようにした。外装部材には、最外層から順に $25\text{ }\mu\text{ m}$ 厚のナイロンフィルムと、 $40\text{ }\mu\text{ m}$ 厚のアルミニウム箔と、 $30\text{ }\mu\text{ m}$ 厚のポリプロピレンフィルムとが積層されてなる防湿性のアルミラミネートフィルムを用いた。

15

続いて、質量比がエチレンカーボネート（EC）：プロピレンカーボネート（PC）＝4：6となるようにして混合した溶媒に、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を 1 mol/l となるように

20 に溶解させて電解液を作製した。この電解液を外装部材の開口から注入し、外装部材の残りの1辺を減圧下において熱融着し、密封して二次電池を作製した。なお、このとき、正極リードおよび負極リードと、外装部材との間には密着フィルムを挟み込んだ。

なお、この二次電池を室温で 1 C で 4.2 V まで定電流定電圧で充電

25 した。このあと、この二次電池を低温下で解体し、電極を巻き広げたところ、正極表面に析出物が見られた。この析出物は、XPS分析により

測定したところ、モリブデン酸化合物であり、このモリブデン酸化合物の主要部は Mo^{6+} であった。

<サンプル 7-2>

正極活物質として、平均組成が $\text{LiNi}_{0.77}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ の複合
5 酸化物粒子（ニッケル酸リチウム）を用いた。また、正極合剤に添加するリンモリブデン酸の添加量を1.0重量%とした。これ以外はサンプル7-1と同様にして二次電池を作製した。なお、この二次電池を上述の充電条件で充電した後解体して確認したところ、正極表面にモリブデン酸化合物が析出し、このモリブデン酸化合物の主要部が Mo^{6+} である
10 ことを確認した。

<サンプル 7-3>

正極活物質として、平均組成が LiMn_2O_4 の複合酸化物粒子（スピ
ネル型マンガン酸リチウム）を用いた。また、正極合剤に添加するリン
モリブデン酸の添加量を0.5重量%とした。これ以外はサンプル7-
15 1と同様にして二次電池を作製した。なお、この二次電池を上述の充電
条件で充電した後解体して確認したところ、正極表面にモリブデン酸化
合物が析出し、このモリブデン酸化合物の主要部が Mo^{6+} であることを
確認した。

<サンプル 7-4>

20 正極合剤に添加するヘテロポリ酸を、リンモリブデン酸からリンタン
グステン酸（ $\text{H}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$ ）に変更した。これ以外はサンプル7-
1と同様にして二次電池を作製した。なお、この二次電池を上述の充電
条件で充電した後解体して確認したところ、正極表面にタングステン酸
化合物が析出し、このタングステン酸化合物の主要部が W^{6+} であること
25 を確認した。

<サンプル 7-5>

正極合剤に添加するヘテロポリ酸を、リンモリブデン酸からリンタン
グステン酸に変更した。これ以外はサンプル 7-2 と同様にして二次電
池を作製した。なお、この二次電池を上述の充電条件で充電した後解体
して確認したところ、正極表面にタングステン酸化合物が析出し、この
5 タングステン酸化合物の主要部が W^{6+} であることを確認した。

< サンプル 7-6 >

正極合剤に添加するヘテロポリ酸を、リンモリブデン酸からリンタン
グステン酸に変更した。これ以外はサンプル 7-3 と同様にして二次電
池を作製した。なお、この二次電池を上述の充電条件で充電した後解体
10 して確認したところ、正極表面にタングステン酸化合物が析出し、この
タングステン酸化合物の主要部が W^{6+} であることを確認した。

< サンプル 7-7 >

正極合剤に添加するヘテロポリ酸を、リンモリブデン酸からケイモリ
ブデン酸 ($H_4(SiMo_{12}O_{40})$) に変更した。これ以外はサンプ
15 ル 7-1 と同様にして二次電池を作製した。なお、この二次電池を上述
の充電条件で充電した後解体して確認したところ、正極表面にモリブデ
ン酸化合物が析出し、このモリブデン酸化合物の主要部が Mo^{6+} である
ことを確認した。

< サンプル 7-8 >

20 正極合剤に添加するヘテロポリ酸を、リンモリブデン酸からケイモリ
ブデン酸に変更した。これ以外はサンプル 7-2 と同様にして二次電池
を作製した。なお、この二次電池を上述の充電条件で充電した後解体し
て確認したところ、正極表面にモリブデン酸化合物が析出し、このモリ
ブデン酸化合物の主要部が Mo^{6+} であることを確認した。

25 < サンプル 7-9 >

正極合剤に添加するヘテロポリ酸を、リンモリブデン酸からケイモリ

ブデン酸に変更した。これ以外はサンプル 7-3 と同様にして二次電池を作製した。なお、この二次電池を上述の充電条件で充電した後解体して確認したところ、正極表面にモリブデン酸化合物が析出し、このモリブデン酸化合物の主要部が Mo^{6+} であることを確認した。

5 < サンプル 7-10 >

正極合剤に添加するヘテロポリ酸を、リンモリブデン酸からケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) に変更した。これ以外はサンプル 7-1 と同様にして二次電池を作製した。なお、この二次電池を上述の充電条件で充電した後解体して確認したところ、正極表面にタングス
10 テン酸化合物が析出し、このタングステン酸化合物の主要部が W^{6+} であることを確認した。

< サンプル 7-11 >

正極合剤に添加するヘテロポリ酸を、リンモリブデン酸からケイタングステン酸に変更した。これ以外はサンプル 7-2 と同様にして二次電池を作製した。なお、この二次電池を上述の充電条件で充電した後解体して確認したところ、正極表面にタングステン酸化合物が析出し、この
15 タングステン酸化合物の主要部が W^{6+} であることを確認した。

< サンプル 7-12 >

正極合剤に添加するヘテロポリ酸を、リンモリブデン酸からケイタングステン酸に変更した。これ以外はサンプル 7-3 と同様にして二次電池を作製した。なお、この二次電池を上述の充電条件で充電した後解体して確認したところ、正極表面にタングステン酸化合物が析出し、この
20 タングステン酸化合物の主要部が W^{6+} であることを確認した。

< サンプル 7-13 >

25 正極合剤にリンモリブデン酸を添加しない以外はサンプル 7-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 7-14 >

正極合剤にリンモリブデン酸を添加しない以外はサンプル 7-2 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 7-15 >

- 5 正極合剤にリンモリブデン酸を添加しない以外はサンプル 7-3 と同様にして二次電池を作製した。

[二次電池の評価：加熱試験]

- 各サンプルの二次電池を、室温下において 1 C で 4.5 V まで定電流定電圧で過充電した後、室温の高温槽に入れて 5℃/分で昇温し、15
10 0℃に達した時点で定温を保ち、1 時間保持した。

[二次電池の評価：釘刺し試験]

各サンプルの二次電池を、60℃の環境下において 1 C で 4.5 V まで低電流定電圧で過充電した後、60℃環境下において直径 5.0 mm の釘を貫通させたときの二次電池の様子を確認した。

- 15 [二次電池の評価：過充電試験]

各サンプルの放電状態の二次電池を、室温環境下において 5 C の大電流で電池電圧が 2.4 V となるまで過充電を行い、総充電時間が 1 時間となった時点で充電を終了した。このときの二次電池の様子を確認した。

以下の表 7 に、評価の結果を示す。

- 20 [表 7]

	正極活物質	正極活物質層添加 ヘテロポリ酸	ヘテロポリ酸 添加量 [重量%]	加熱試験	釘刺し試験	過充電試験
サンプル7-1	LiCoO ₂ . 98AlO ₂ . 01MgO. 01O ₂	リンモリブデン酸	0.5	○	○	○
サンプル7-2	LiNiO ₂ . 77CoO ₂ . 20AlO ₂ . 03O ₂	リンモリブデン酸	1.0	○	電池膨張	電池膨張
サンプル7-3	LiMn ₂ O ₄	リンモリブデン酸	0.5	○	○	○
サンプル7-4	LiCoO ₂ . 98AlO ₂ . 01MgO. 01O ₂	リンタングステン酸	0.5	○	○	○
サンプル7-5	LiNiO ₂ . 77CoO ₂ . 20AlO ₂ . 03O ₂	リンタングステン酸	1.0	電池膨張	電池膨張	○
サンプル7-6	LiMn ₂ O ₄	リンタングステン酸	0.5	○	○	○
サンプル7-7	LiCoO ₂ . 98AlO ₂ . 01MgO. 01O ₂	ケイモリブデン酸	0.5	○	電池膨張	○
サンプル7-8	LiNiO ₂ . 77CoO ₂ . 20AlO ₂ . 03O ₂	ケイモリブデン酸	1.0	電池膨張	電池膨張	○
サンプル7-9	LiMn ₂ O ₄	ケイモリブデン酸	0.5	○	○	○
サンプル7-10	LiCoO ₂ . 98AlO ₂ . 01MgO. 01O ₂	ケイタングステン酸	0.5	電池膨張	○	○
サンプル7-11	LiNiO ₂ . 77CoO ₂ . 20AlO ₂ . 03O ₂	ケイタングステン酸	1.0	○	電池膨張	○
サンプル7-12	LiMn ₂ O ₄	ケイタングステン酸	0.5	○	電池膨張	○
サンプル7-13	LiCoO ₂ . 98AlO ₂ . 01MgO. 01O ₂	—	—	ガス噴出	ガス噴出	ガス噴出
サンプル7-14	LiNiO ₂ . 77CoO ₂ . 20AlO ₂ . 03O ₂	—	—	ガス噴出	ガス噴出	ガス噴出
サンプル7-15	LiMn ₂ O ₄	—	—	穏やかな発煙	穏やかな発煙	穏やかな発煙

なお、表7中、釘刺し試験および加熱試験において何も起こらないも

のを「○」とした。

表 7 から分かるように、正極にヘテロポリ酸もしくはヘテロポリ酸化合物を混合しなかったサンプル 7-13 ないし 7-15 は、正極表面にポリ酸もしくはポリ酸化合物の析出物が析出しなかった。そして、各評価試験において、ガスの噴出や穏やかな発煙が生じた。これに対して、正極にポリ酸またはポリ酸化合物の析出物を析出させたサンプル 7-1 ないし 7-12 では、電池に変化が生じないか、電池に膨張が起こる程度であり、高い安全性を有することが分かった。

これは、正極表面に析出したポリ酸またはポリ酸化合物により、正極と負極とが接触しても、短絡が生じにくくなったためであると考えられる。

実施例 8

[型押ししながら予備充電を行うことによりヘテロポリ酸を析出させる場合]

< サンプル 8-1 >

[正極の作製]

まず、平均組成が $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ の複合酸化物粒子（コバルト酸リチウム）からなる正極活物質 92 質量部と、導電剤である粉状黒鉛 5 質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 3 質量部とを混合した。

続いて、ケイモリブデン酸 ($\text{H}_4(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})$) を N-メチルー 2-ピロリドンに溶解し、ケイモリブデン酸の添加量が上記正極活物質の 0.3 重量%に対応するリンモリブデン酸溶液を、上述の混合物に添加した。さらに、この混合物に分散媒である N-メチルー 2-ピロリドンを所望量添加し、分散させてスラリー状の正極合剤を作製した。

この正極合剤スラリーを、厚み $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔よりなる正極集電体の両面に均一に塗布し、 100°C で 24 時間減圧乾燥させて正極活物質層を形成した。そして、正極活物質層をロールプレス機で圧縮成型して正極シートとした。この正極シートを $48\text{mm} \times 300\text{mm}$ の
5 帯状に切り出して正極を作製した。続いて、正極の正極集電体露出部分に正極リードを取り付けた。

[負極の作製]

負極活物質として人造黒鉛 91 質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 9 質量部とを混合して負極合剤を調製し、さらにこれを分散媒
10 である N-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとした。次に、この負極合剤スラリーを、厚み $15\ \mu\text{m}$ の銅箔よりなる負極集電体の両面に均一に塗布し、 120°C で 24 時間減圧乾燥させて負極活物質層を形成した。そして、負極活物質層をロールプレス機で圧縮成型して負極シートとした。この負極シートを $50\text{mm} \times 310\text{mm}$ の帯
15 状に切り出して負極を作製した。続いて、負極の負極集電体露出部分に負極リードを取り付けた。

[非水電解質電池の組み立て]

次に、作製した正極および負極を、厚み $20\ \mu\text{m}$ の多孔性ポリエチレンフィルムよりなるセパレータを介して密着させ、長手方向に巻回して
20 、最外周部に保護テープを貼り付けることにより、扁平型の巻回電極体を作製した。このとき、正極の外側に負極がはみだし、負極の外側にセパレータがはみ出す構造とした。

続いて、この巻回電極体を外装部材の間に装填し、外装部材の 3 辺を熱融着し、一边は熱融着せずに開口を有するようにした。外装部材には
25 、最外層から順に $25\ \mu\text{m}$ 厚のナイロンフィルムと、 $40\ \mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔と、 $30\ \mu\text{m}$ 厚のポリプロピレンフィルムとが積層されてな

る防湿性のアルミラミネートフィルムを用いた。

続いて、質量比がエチレンカーボネート（EC）：プロピレンカーボネート（PC）＝4：6となるようにして混合した溶媒に、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を 1mol/l となるよう

- 5 に溶解させて電解液を作製した。この電解液を外装部材の開口から注入し、外装部材の残りの1辺を減圧下において熱融着し、密封して二次電池を作製した。なお、このとき、正極リードおよび負極リードと、外装部材との間には密着フィルムを挟み込んだ。

- この後、上下方向から扁平型の二次電池を挟持し、外部から型押しして充電時に二次電池の膨張が生じないようにする。この状態で、二次電池を室温で 0.2C で 4.2V まで定電流定電圧で予備充電した。このあと、 0.2C で 2.5V まで定電流放電し、二次電池を作製した。

<サンプル8-2>

- 正極活物質として、平均組成が $\text{LiNi}_{0.77}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ の複合酸化物粒子（ニッケル酸リチウム）を用いた。また、正極合剤に添加するケイモリブデン酸の添加量を 0.5 重量%とした。これ以外はサンプル8-1と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル8-3>

- 正極活物質として、平均組成が LiMn_2O_4 の複合酸化物粒子（スピネル型マンガン酸リチウム）を用い以外はサンプル8-1と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル8-4>

- 正極合剤に添加するヘテロポリ酸をケイモリブデン酸からリンモリブデン酸（ $\text{H}_4(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})$ ）に変更した以外はサンプル8-1と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル8-5>

正極合剤に添加するヘテロポリ酸をケイモリブデン酸からリンモリブデン酸に変更し、添加量を0.5重量%とした以外はサンプル8-2と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル8-6>

- 5 正極合剤に添加するヘテロポリ酸をケイモリブデン酸からリンモリブデン酸に変更した以外はサンプル8-3と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル8-7>

- 10 正極合剤に添加するヘテロポリ酸をケイモリブデン酸からケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) に変更した以外はサンプル8-1と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル8-8>

- 15 正極合剤に添加するヘテロポリ酸をケイモリブデン酸からケイタングステン酸に変更し、添加量を0.5重量%とした以外はサンプル8-2と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル8-9>

正極合剤に添加するヘテロポリ酸をケイモリブデン酸からケイタングステン酸に変更した以外はサンプル8-3と同様にして二次電池を作製した。

- 20 <サンプル8-10>

正極合剤に添加するヘテロポリ酸をケイモリブデン酸からリンタングステン酸 ($H_3(PW_{12}O_{40})$) に変更した以外はサンプル8-1と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル8-11>

- 25 正極合剤に添加するヘテロポリ酸をケイモリブデン酸からリンタングステン酸に変更し、添加量を0.5重量%とした以外はサンプル8-2

と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 8-12>

正極合剤に添加するヘテロポリ酸をケイモリブデン酸からリンタンゲ
ステン酸に変更した以外はサンプル 8-3 と同様にして二次電池を作製
5 した。

<サンプル 8-13>

型押し状態での予備充電および放電を行わない以外は、サンプル 8-
1 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 8-14>

10 型押し状態での予備充電および放電を行わない以外は、サンプル 8-
2 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 8-15>

型押し状態での予備充電および放電を行わない以外は、サンプル 8-
3 と同様にして二次電池を作製した。

15 <サンプル 8-16>

型押し状態での予備充電および放電を行わない以外は、サンプル 8-
4 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 8-17>

型押し状態での予備充電および放電を行わない以外は、サンプル 8-
20 5 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 8-18>

型押し状態での予備充電および放電を行わない以外は、サンプル 8-
6 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 8-19>

25 型押し状態での予備充電および放電を行わない以外は、サンプル 8-
7 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 8 - 2 0 >

型押し状態での予備充電および放電を行わない以外は、サンプル 8 - 8 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 8 - 2 1 >

- 5 型押し状態での予備充電および放電を行わない以外は、サンプル 8 - 9 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 8 - 2 2 >

型押し状態での予備充電および放電を行わない以外は、サンプル 8 - 1 0 と同様にして二次電池を作製した。

10 < サンプル 8 - 2 3 >

型押し状態での予備充電および放電を行わない以外は、サンプル 8 - 1 1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 8 - 2 4 >

- 15 型押し状態での予備充電および放電を行わない以外は、サンプル 8 - 1 2 と同様にして二次電池を作製した。

[二次電池の評価：加熱試験]

各サンプルの二次電池を、室温下において 1 C で 4 . 5 V まで定電流定電圧で過充電した後、室温の高温槽に入れて 5 °C / 分で昇温し、1 5 0 °C に達した時点で定温を保ち、1 時間保持した。

20 [二次電池の評価：釘刺し試験]

各サンプルの二次電池を、6 0 °C の環境下において 1 C で 4 . 5 V まで低電流定電圧で過充電した後、6 0 °C 環境下において直径 2 . 5 m m の釘を貫通させたときの二次電池の様子を確認した。

[二次電池の評価：過充電試験]

- 25 各サンプルの放電状態の二次電池を、室温環境下において 5 C の大電流で電池電圧が 2 4 V となるまで過充電を行い、総充電時間が 1 時間と

なった時点で充電を終了した。このときの二次電池の様子を確認した。

以下の表 8 に、評価の結果を示す。

[表 8]

	正極活物質	正極活物質層添加 ヘテロポリ酸	ヘテロポリ酸 添加量 [重量%]	加圧状態での 予備充電/放電	加熱試験	釘刺し試験	過充電試験
サンプル8-1	LiCoO ₂ ・98Al ₂ O ₃ ・01MgO・01O ₂	ケイモリブデン酸	0.3	あり	○	○	電池膨張
サンプル8-2	LiNiO ₂ ・77CoO ₂ ・20Al ₂ O ₃ ・03O ₂	ケイモリブデン酸	0.5	あり	電池膨張	電池膨張	○
サンプル8-3	LiMn ₂ O ₄	ケイモリブデン酸	0.3	あり	電池膨張	電池膨張	○
サンプル8-4	LiCoO ₂ ・98Al ₂ O ₃ ・01MgO・01O ₂	ケイモリブデン酸	0.3	なし	穏やかな発煙	電池膨張	電池膨張
サンプル8-5	LiNiO ₂ ・77CoO ₂ ・20Al ₂ O ₃ ・03O ₂	ケイモリブデン酸	0.5	なし	穏やかな発煙	穏やかな発煙	電池膨張
サンプル8-6	LiMn ₂ O ₄	ケイモリブデン酸	0.3	なし	電池膨張	電池膨張	電池膨張
サンプル8-7	LiCoO ₂ ・98Al ₂ O ₃ ・01MgO・01O ₂	リンモリブデン酸	0.3	あり	○	○	電池膨張
サンプル8-8	LiNiO ₂ ・77CoO ₂ ・20Al ₂ O ₃ ・03O ₂	リンモリブデン酸	0.5	あり	電池膨張	電池膨張	○
サンプル8-9	LiMn ₂ O ₄	リンモリブデン酸	0.3	あり	電池膨張	○	○
サンプル8-10	LiCoO ₂ ・98Al ₂ O ₃ ・01MgO・01O ₂	リンモリブデン酸	0.3	なし	穏やかな発煙	電池膨張	電池膨張
サンプル8-11	LiNiO ₂ ・77CoO ₂ ・20Al ₂ O ₃ ・03O ₂	リンモリブデン酸	0.5	なし	穏やかな発煙	穏やかな発煙	電池膨張
サンプル8-12	LiMn ₂ O ₄	リンモリブデン酸	0.3	なし	電池膨張	電池膨張	○
サンプル8-13	LiCoO ₂ ・98Al ₂ O ₃ ・01MgO・01O ₂	ケイタングステン酸	0.3	あり	○	○	電池膨張
サンプル8-14	LiNiO ₂ ・77CoO ₂ ・20Al ₂ O ₃ ・03O ₂	ケイタングステン酸	0.5	あり	電池膨張	電池膨張	電池膨張
サンプル8-15	LiMn ₂ O ₄	ケイタングステン酸	0.3	あり	電池膨張	電池膨張	○
サンプル8-16	LiCoO ₂ ・98Al ₂ O ₃ ・01MgO・01O ₂	ケイタングステン酸	0.3	なし	穏やかな発煙	電池膨張	電池膨張
サンプル8-17	LiNiO ₂ ・77CoO ₂ ・20Al ₂ O ₃ ・03O ₂	ケイタングステン酸	0.5	なし	穏やかな発煙	電池膨張	電池膨張
サンプル8-18	LiMn ₂ O ₄	ケイタングステン酸	0.3	なし	電池膨張	電池膨張	○
サンプル8-19	LiCoO ₂ ・98Al ₂ O ₃ ・01MgO・01O ₂	リンタングステン酸	0.3	あり	○	電池膨張	電池膨張
サンプル8-20	LiNiO ₂ ・77CoO ₂ ・20Al ₂ O ₃ ・03O ₂	リンタングステン酸	0.5	あり	電池膨張	電池膨張	電池膨張
サンプル8-21	LiMn ₂ O ₄	リンタングステン酸	0.3	あり	電池膨張	電池膨張	○
サンプル8-22	LiCoO ₂ ・98Al ₂ O ₃ ・01MgO・01O ₂	リンタングステン酸	0.3	なし	穏やかな発煙	電池膨張	電池膨張
サンプル8-23	LiNiO ₂ ・77CoO ₂ ・20Al ₂ O ₃ ・03O ₂	リンタングステン酸	0.5	なし	穏やかな発煙	電池膨張	電池膨張
サンプル8-24	LiMn ₂ O ₄	リンタングステン酸	0.3	なし	電池膨張	電池膨張	○

なお、表8中、釘刺し試験および加熱試験において何も起こらないも

のを「○」とした。

表 8 から分かるように、型押しを行いながらの予備充電を行わなかったサンプル 8-13 ないし 8-24 は、電池膨張や、試験によっては穏やかな発煙が生じてしまった。これに対して、型押しを行いながらの予備充電を行ったサンプル 8-1 ないし 8-12 は、電池に変化生じないか、電池に膨張が起こる程度であり、高い安全性を有することが分かった。なお、この実施例では、型押しを行いながらの予備充電を行わなかったサンプル 8-13 ないし 8-24 について各試験の充電後に解体調査を行った。すると、予備充電を行った二次電池と比較して、ヘテロポリ酸の析出形態は略同様であったものの、予備充電を行わなかった二次電池は負極とセパレータとの接着性が低かった。型押しを行いながら二次電池の予備充電を行うことにより、電極とセパレータ間の接着性を向上させ、高い安全性が得られたものと考えられる。

15 実施例 9

[予めヘテロポリ酸を担持させたセパレータを用いる場合]

< サンプル 9-1 >

[正極の作製]

まず、平均組成が $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ の複合酸化物粒子（コバルト酸リチウム）からなる正極活物質 92 質量部と、導電剤である粉状黒鉛 5 質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 3 質量部とを混合して正極合剤を調製し、さらにこれを分散媒である N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状の正極合剤スラリーを作製した。

25 この正極合剤スラリーを、厚み $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔よりなる正極集電体の両面に均一に塗布し、 100°C で 24 時間減圧乾燥させて正

極活物質層を形成した。そして、正極活物質層をロールプレス機で圧縮成型して正極シートとした。この正極シートを48mm×300mmの帯状に切り出して正極を作製した。続いて、正極の正極集電体露出部分に正極リードを取り付けた。

5 〔負極の作製〕

負極活物質として人造黒鉛91質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン9質量部とを混合して負極合剤を調製し、さらにこれを分散媒であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとした。次に、この負極合剤スラリーを、厚み15μmの銅箔よりなる負極集電体の両面に均一に塗布し、120℃で24時間減圧乾燥させて負極活物質層を形成した。そして、負極活物質層をロールプレス機で圧縮成型して負極シートとした。この負極シートを50mm×310mmの帯状に切り出して負極を作製した。続いて、負極の負極集電体露出部分に負極リードを取り付けた。

15 〔セパレータの作製〕

ケイモリブデン酸 ($\text{H}_4(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})$) を炭酸ジメチルに溶解した溶液に、厚さ20μm、幅52mmの多孔質ポリエチレンフィルムを浸して含浸させ、真空雰囲気下で乾燥させた。このとき、多孔質ポリエチレンフィルムを巻き出すリールと、多孔質ポリエチレンフィルムを巻き取るリールとの間に、ケイモリブデン酸が溶解された炭酸ジメチルの溶液槽を設置する。そして、多孔質ポリエチレンフィルムを溶液槽に等速で導入浸漬して引き出し、乾燥して巻き取った。さらに、この多孔質ポリエチレンフィルムを室温下で真空乾燥し、セパレータとした。なお、このセパレータにおけるケイモリブデン酸の含浸量（面積密度）は、正極の塗布密度（面積密度）の1.0重量%であった。

〔非水電解質電池の組み立て〕

次に、作製した正極、負極およびセパレータを用い、正極、セパレータ、負極、セパレータの順に積層してを密着させ、長手方向に巻回して、最外周部に保護テープを貼り付けることにより、扁平型の巻回電極体を作製した。このとき、正極の外側に負極がはみだし、負極の外側にセパレータがはみ出す構造とした。

続いて、この巻回電極体を外装部材の間に装填し、外装部材の3辺を熱融着し、一辺は熱融着せずに開口を有するようにした。外装部材には、最外層から順に25 μm 厚のナイロンフィルムと、40 μm 厚のアルミニウム箔と、30 μm 厚のポリプロピレンフィルムとが積層されてなる防湿性のアルミラミネートフィルムを用いた。

続いて、質量比がエチレンカーボネート(EC)：プロピレンカーボネート(PC)＝4：6となるようにして混合した溶媒に、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)を1 mol/lとなるように溶解させて電解液を作製した。この電解液を外装部材の開口から注入し、外装部材の残りの1辺を減圧下において熱融着し、密封して二次電池を作製した。なお、このとき、正極リードおよび負極リードと、外装部材との間には密着フィルムを挟み込んだ。

[二次電池の評価：加熱試験]

各サンプルの二次電池を、室温下において1 Cで4.5 Vまで定電流定電圧で過充電した後、室温の高温槽に入れて5 $^{\circ}\text{C}$ /分で昇温し、150 $^{\circ}\text{C}$ に達した時点で定温を保ち、1時間保持した。

[二次電池の評価：釘刺し試験]

各サンプルの二次電池を、60 $^{\circ}\text{C}$ の環境下において1 Cで4.5 Vまで低電流定電圧で過充電した後、60 $^{\circ}\text{C}$ 環境下において直径2.5 mmの釘を貫通させたときの二次電池の様子を確認した。

[二次電池の評価：過充電試験]

各サンプルの放電状態の二次電池を、室温環境下において 5 C の大電流で電池電圧が 2.4 V となるまで過充電を行い、総充電時間が 1 時間となった時点で充電を終了した。このときの二次電池の様子を確認した。

[二次電池の評価：サイクル試験]

- 5 各サンプルの放電状態の二次電池を、室温環境下において 1 C で 4.2 V まで定電流定電圧で充電したあと、1 C で 2.5 V まで定電流放電した。このときの放電容量を初期容量として求めた。この後、同様の条件で充放電を 100 サイクル行い、100 サイクル目の放電容量を測定した。{(100 サイクル目の放電容量 / 初期容量) × 100} より、
- 10 サイクル維持率を算出した。

< サンプル 9 - 2 >

正極活物質として、平均組成が $\text{LiNi}_{0.77}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ の複合酸化物粒子（ニッケル酸リチウム）を用いた以外はサンプル 9 - 1 と同様にして二次電池を作製し、各評価を行った。

- 15 < サンプル 9 - 3 >

正極活物質として、平均組成が LiMn_2O_4 の複合酸化物粒子（スピネル型マンガン酸リチウム）を用いた以外はサンプル 9 - 1 と同様にして二次電池を作製した。また、サイクル試験は、室温環境下において 1 C で 4.3 V まで定電流定電圧で充電したあと、1 C で 3.0 V まで定電流放電する充放電サイクルを 100 サイクル行った後のサイクル維持率を測定した。加熱試験、釘刺し試験、過充電試験は、サンプル 9 - 1 と同様の条件で行った。

< サンプル 9 - 4 >

- 25 ケイモリブデン酸の代わりに、リンモリブデン酸 ($\text{H}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$) を溶解した溶液を多孔質ポリエチレンフィルムに含浸させ、真空雰囲気下で乾燥させたセパレータを用いた以外はサンプル 9 - 1 と同様に

して二次電池を作製し、各評価を行った。

< サンプル 9-5 >

- ケイモリブデン酸の代わりに、リンモリブデン酸 ($H_3(PMo_{12}O_{40})$) を溶解した溶液を多孔質ポリエチレンフィルムに含浸させ、真空雰囲気下で乾燥させたセパレータを用いた以外はサンプル 9-2 と同様にして二次電池を作製し、各評価を行った。

< サンプル 9-6 >

- ケイモリブデン酸の代わりに、リンモリブデン酸 ($H_3(PMo_{12}O_{40})$) を溶解した溶液を多孔質ポリエチレンフィルムに含浸させ、真空雰囲気下で乾燥させたセパレータを用いた以外はサンプル 9-3 と同様にして二次電池を作製し、各評価を行った。

< サンプル 9-7 >

- ケイモリブデン酸の代わりに、ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) を溶解した溶液を多孔質ポリエチレンフィルムに含浸させ、真空雰囲気下で乾燥させたセパレータを用いた以外はサンプル 9-1 と同様にして二次電池を作製し、各評価を行った。

< サンプル 9-8 >

- ケイモリブデン酸の代わりに、ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) を溶解した溶液を多孔質ポリエチレンフィルムに含浸させ、真空雰囲気下で乾燥させたセパレータを用いた以外はサンプル 9-2 と同様にして二次電池を作製し、各評価を行った。

< サンプル 9-9 >

- ケイモリブデン酸の代わりに、ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) を溶解した溶液を多孔質ポリエチレンフィルムに含浸させ、真空雰囲気下で乾燥させたセパレータを用いた以外はサンプル 9-3 と同様にして二次電池を作製し、各評価を行った。

<サンプル 9-10>

ケイモリブデン酸の替わりに、リンタングステン酸 ($H_3(PW_{12}O_{40})$) を溶解した溶液を多孔質ポリエチレンフィルムに含浸させ、真空雰囲気下で乾燥させたセパレータを用いた以外はサンプル 9-1 と同様に
5 して二次電池を作製し、各評価を行った。

<サンプル 9-11>

ケイモリブデン酸の替わりに、リンタングステン酸 ($H_3(PW_{12}O_{40})$) を溶解した溶液を多孔質ポリエチレンフィルムに含浸させ、真空雰囲気下で乾燥させたセパレータを用いた以外はサンプル 9-2 と同様に
10 して二次電池を作製し、各評価を行った。

<サンプル 9-12>

ケイモリブデン酸の替わりに、リンタングステン酸 ($H_3(PW_{12}O_{40})$) を溶解した溶液を多孔質ポリエチレンフィルムに含浸させ、真空雰囲気下で乾燥させたセパレータを用いた以外はサンプル 9-3 と同様に
15 して二次電池を作製し、各評価を行った。

<サンプル 9-13>

予めヘテロポリ酸を担持させない多孔質ポリエチレンフィルムからなるセパレータを用いた以外はサンプル 9-1 と同様にして二次電池を作製し、各評価を行った。

20 <サンプル 9-14>

予めヘテロポリ酸を担持させない多孔質ポリエチレンフィルムからなるセパレータを用いた以外はサンプル 9-2 と同様にして二次電池を作製し、各評価を行った。

<サンプル 9-15>

25 予めヘテロポリ酸を担持させない多孔質ポリエチレンフィルムからなるセパレータを用いた以外はサンプル 9-3 と同様にして二次電池を作

製し、各評価を行った。

以下の表 9 に、評価の結果を示す。

[表 9]

	正極活物質	セパレータ含浸 ヘテロポリ酸	ヘテロポリ酸 添加量 [重量%]	充電時 上限電圧 [V]	充電時 下限電圧 [V]	加熱試験	釘刺し試験	過充電試験	サイクル 維持率 [%]
サンプル9-1	LiCo _{0.98} Al _{0.01} Mg _{0.01} O ₂	ケイモリブデン酸	0.3	4.2	2.5	○	○	○	95.8
サンプル9-2	LiNi _{0.77} Co _{0.20} Al _{0.03} O ₂	ケイモリブデン酸	0.5	4.2	2.5	○	電池膨張	○	95.9
サンプル9-3	LiMn ₂ O ₄	ケイモリブデン酸	0.3	4.3	3.0	○	○	○	96.9
サンプル9-4	LiCo _{0.98} Al _{0.01} Mg _{0.01} O ₂	リンモリブデン酸	0.3	4.2	2.5	○	○	○	95.2
サンプル9-5	LiNi _{0.77} Co _{0.20} Al _{0.03} O ₂	リンモリブデン酸	0.5	4.2	2.5	○	電池膨張	電池膨張	96.2
サンプル9-6	LiMn ₂ O ₄	リンモリブデン酸	0.3	4.3	3.0	○	○	○	96.8
サンプル9-7	LiCo _{0.98} Al _{0.01} Mg _{0.01} O ₂	ケイタングステン酸	0.3	4.2	2.5	○	電池膨張	○	94.8
サンプル9-8	LiNi _{0.77} Co _{0.20} Al _{0.03} O ₂	ケイタングステン酸	0.5	4.2	2.5	○	電池膨張	電池膨張	95.2
サンプル9-9	LiMn ₂ O ₄	ケイタングステン酸	0.3	4.3	3.0	○	○	○	96.2
サンプル9-10	LiCo _{0.98} Al _{0.01} Mg _{0.01} O ₂	リンタングステン酸	0.3	4.2	2.5	○	○	○	95.8
サンプル9-11	LiNi _{0.77} Co _{0.20} Al _{0.03} O ₂	リンタングステン酸	0.5	4.2	2.5	○	電池膨張	○	95.9
サンプル9-12	LiMn ₂ O ₄	リンタングステン酸	0.3	4.3	3.0	○	○	○	96.9
サンプル9-13	LiCo _{0.98} Al _{0.01} Mg _{0.01} O ₂	—	0.3	4.2	2.5	○	電池膨張	○	94.5
サンプル9-14	LiNi _{0.77} Co _{0.20} Al _{0.03} O ₂	—	0.5	4.2	2.5	電池膨張	電池膨張	電池膨張	95.1
サンプル9-15	LiMn ₂ O ₄	—	0.3	4.3	3.0	○	○	○	95.8

なお、表 9 中、釘刺し試験および加熱試験において何も起こらないものを「○」とした。

表 9 から分かるように、同じ正極活物質を用いた場合、例えばサンプル 9-1、9-4、9-7、9-10 及び 9-13 を比較すると、あらかじめヘテロポリ酸を担持させたセパレータを用いた方が安全性が高くなる傾向にあることが分かった。また、あらかじめヘテロポリ酸を担持させたセパレータを用いることにより、安全性が略同等であっても、サイクル維持率が向上することが分かった。また、正極活物質としてニッケル酸リチウム、スピネル型マンガン酸リチウムを用いた他のサンプル
5
10 においても、同様の傾向が見られた。

これは、あらかじめヘテロポリ酸を担持させたセパレータを用いることにより、巻回電極体製造時においてセパレータが圧縮され、多孔質フィルム
15 10 の孔が潰されることを防止できたためであると考えられる。また、電池組み立て時にセパレータに担持されたヘテロポリ酸が電解液に溶解することにより、後の充電時にヘテロポリ酸が析出して安全性を高めることができたと考えられる。

実施例 10

[複数のポリ原素を含むヘテロポリ酸を添加する場合]

20 <サンプル 10-1>

[正極の作製]

正極活物質としてコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$) 90 重量%と、導電剤として粉状黒鉛 5 重量%と、結着剤として粉状ポリフッ化ビニリデン 5 重量%とを、乾式混合し、N-メチル
25 ルピロリドン
を添加して正極合剤を調整した。

次に、この正極合剤を、正極集電体となる厚み $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウ

ム箔の両面に均一に塗布し、100℃で24時間減圧乾燥することにより正極活物質層を形成した。そして、これをロールプレス機で加圧成形することにより正極シートとし、当該正極シートを48mm×300mmの帯状に切り出して正極とした。最後に、電極端部にアルミニウムリボンのリードを溶接した。

[負極の作製]

負極活物質として人造黒鉛95重量%と、結着剤として粉状ポリフッ化ビニリデン5重量%とを、N-メチルピロリドンに分散させてスラリー状の負極合剤を調製した。次に、この負極合剤を、厚み15μmの負極集電体となる銅箔の両面に均一に塗布し、120℃で24時間減圧乾燥することにより負極活物質層を形成した。そして、これをロールプレス機で加圧成形することにより負極シートとし、当該負極シートを50mm×310mmの帯状に切り出して負極とした。最後に、負極合剤の不塗布部分にニッケルリボンのリードを溶接した。

15 [電池の組み立て]

上述のようにして作製した帯状の正極と帯状の負極とを、厚さ25μmの多孔質ポリエチレンセパレータを介して積層し、長手方向に巻回することにより電極巻回体を得た。正極の外側に負極がはみ出し、その外側にセパレータがはみ出す構造となっている。はみ出し幅は両側に均等にはみ出すように組み立てた。

この巻回電極体を、アルミニウム箔が一对の樹脂フィルムで挟まれる外装フィルムで挟み、外装フィルムの外周縁部を一辺を残し熱融着することによって封ロした。これに、エチレンカーボネート(EC)とプロピレンカーボネート(PC)を重量比4:6で混合した混合溶媒に、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)1.0mol/kgおよびヘテロポリ酸としてリンバナドモリブデン酸(H₄(PV

$\text{Mo}_{11}\text{O}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 1.5 重量%とを溶解させた非水電解液を注入し、この巻回体を外装フィルム中に密閉した。なお、このとき、正極端子と負極端子に樹脂片をあてがった部分を外装フィルムの封口部に挟み込み、熱融着により封止して非水電解液二次電池を作製した。

- 5 このような非水電解質二次電池において、 23°C の環境下で880 mAの定電流で電池電圧が4.2 Vに達するまで定電流充電を行ったのち、4.2 Vの定電圧で電流値が1 mAに達するまで定電圧充電を行った。この後、電池を解体したところ、負極表面にゲル状の被膜が形成されていることを確認した。

10 <サンプル10-2>

正極活物質として複合酸化物 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$) を用い、非水電解液に添加するヘテロポリ酸としてリンバナドモリブデン酸 ($\text{H}_4(\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O})$ 1.0 重量%を用いた以外は、サンプル10-1と同様にして非水電解質電池を作製した。この後、サンプル10-1と同様の方法により電池を充電、解体したところ、負極表面にゲル状の被膜が形成されていることを確認した。

<サンプル10-3>

- 正極活物質として複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.77}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$) を用い非水電解液に添加する、ヘテロポリ酸としてリントングトモリブデン酸トリテトラ- n -アンモニウム塩 ($((n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_3(\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40})$) 1.5 重量%を用いた以外は、サンプル10-1と同様にして非水電解質電池を作製した。この後、サンプル10-1と同様の方法により電池を充電、解体したところ、負極表面にゲル状の被膜が形成されていることを確認した。

25 <サンプル10-4>

非水電解液にリンバナドモリブデン酸 ($\text{H}_4(\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}) \cdot$

$n \text{H}_2\text{O}$) を添加しない以外はサンプル 10-1 と同様にして非水電解質電池を作製した。この後、サンプル 10-1 と同様の方法により電池を充電、解体したところ、負極表面にはゲル状の被膜は形成されていなかった。

5 <サンプル 10-5>

非水電解液にリンバナドモリブデン酸 ($\text{H}_4(\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}) \cdot n \text{H}_2\text{O}$) を添加しない以外はサンプル 10-2 と同様にして非水電解質電池を作製した。この後、サンプル 10-1 と同様の方法により電池を充電、解体したところ、負極表面にはゲル状の被膜は形成されていなかった。

10

<サンプル 10-6>

非水電解液にリントングトモリブデン酸トリテトラ- n -ブチルアンモニウム塩 ($((n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_3(\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40})$) を添加しない以外はサンプル 10-3 と同様にして非水電解質電池を作製した。この後、サンプル 10-1 と同様の方法により電池を充電、解体したところ、負極表面にはゲル状の被膜は形成されていなかった。

15

(b) 電池膨れの評価

電池厚みを測定した後、 23°C の環境下で 880 mA の定電流で電池電圧が 4.2 V に達するまで定電流充電を行ったのち、 4.2 V の定電圧で電流値が 1 mA に達するまで定電圧充電を行い、 80°C の環境下で 4 日間保存した。この後、高温保存後の電池厚みを測定し、充電前の電池厚みとの差を高温保存時の膨れ量とした。

20

結果は下記の表に示す。

[表 10]

	正極活物質	ヘテロポリ酸		電池膨れ量 [mm]
		材料	添加量 [重量%]	
サンプル10-1	LiCoO ₂ 20NiO ₂ 50MnO ₂ 30O ₂	リンバナドモリブデン酸	0.5	3.52
サンプル10-2	LiMn _{1.9} AlO ₄	リンタングトモリブデン酸	1.0	2.33
サンプル10-3	LiNiO ₂ 77CoO ₂ 20AlO ₃ O ₂	リンタングトモリブデン酸トリ-テトラ- <i>n</i> -アンモニウム塩	1.5	2.95
サンプル10-4	LiCoO ₂ 20NiO ₂ 50MnO ₂ 30O ₂	—	—	10.7
サンプル10-5	LiMn _{1.9} AlO ₄	—	—	6.35
サンプル10-6	LiNiO ₂ 77CoO ₂ 20AlO ₃ O ₂	—	—	13.8

表10から分かるように、複数のポリ原子を有するリンタングステン酸を添加した電池では、高温保存時の電池膨れが抑制されることが分かった。また、正極活物質材料に関わらず効果を得ることができると共に

、サンプル 10-3 のように、遷移元素として Ni を多く含み、ガス発生量の多い複合酸化物粒子では特に顕著な電池膨れ抑制効果を得ることができた。

5 実施例 11

[ヘテロポリ酸塩を添加する場合]

<サンプル 11-1>

[正極の作製]

正極活物質としてコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.20}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$) 90 重量%と、導電剤として粉状黒鉛 5 重量%と、結着剤として粉状ポリフッ化ビニリデン 5 重量%とを、乾式混合し、N-メチルピロリドン

15 次に、この正極合剤を、正極集電体となる厚み $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、 100°C で 24 時間減圧乾燥することにより正極活物質層を形成した。そして、これをロールプレス機で加圧成形することにより正極シートとし、当該正極シートを $48\text{mm} \times 300\text{mm}$ の帯状に切り出して正極とした。最後に、電極端部にアルミニウムリボンのリードを溶接した。

[負極の作製]

20 負極活物質として人造黒鉛 95 重量%と、結着剤として粉状ポリフッ化ビニリデン 5 重量%とを、N-メチルピロリドンに分散させてスラリー状の負極合剤を調製した。次に、この負極合剤を、厚み $15\ \mu\text{m}$ の負極集電体となる銅箔の両面に均一に塗布し、 120°C で 24 時間減圧乾燥することにより負極活物質層を形成した。そして、これをロールプレス機で加圧成形することにより負極シートとし、当該負極シートを $50\text{mm} \times 310\text{mm}$ の帯状に切り出して負極とした。最後に、負極合剤の

不塗布部分にニッケルリボンのリードを溶接した。

[電池の組み立て]

上述のようにして作製した帯状の正極と帯状の負極とを、厚さ $25\ \mu\text{m}$ の多孔質ポリエチレンセパレータを介して積層し、長手方向に巻回することにより電極巻回体を得た。正極の外側に負極がはみ出し、その外側にセパレータがはみ出す構造となっている。はみ出し幅は両側に均等にはみ出すように組み立てた。

この巻回電極体を、アルミニウム箔が一对の樹脂フィルムで挟まれる外装フィルムで挟み、外装フィルムの外周縁部を一辺を残し熱融着することによって封口した。これに、エチレンカーボネート (EC) とプロピレンカーボネート (PC) を重量比 4 : 6 で混合した混合溶媒に、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) $1.0\ \text{mol/kg}$ およびヘテロポリ酸としてリンモリブデン酸トリテトラ-n-ブチルアンモニウム塩 ($((n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$) 1.5 重量%とを溶解させた非水電解液を注入し、この巻回体を外装フィルム中に密閉した。なお、このとき、正極端子と負極端子に樹脂片をあてがった部分を外装フィルムの封口部に挟み込み、熱融着により封止して非水電解液二次電池を作製した。

< サンプル 11-2 >

正極活物質として複合酸化物 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$) を用い、非水電解液に添加するヘテロポリ酸としてリントングステン酸リチウム ($\text{Li}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$) 1.0 重量%を用いた以外は、サンプル 11-1 と同様にして非水電解質電池を作製した。

< サンプル 11-3 >

正極活物質として複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.77}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$) を用い非水電解液に添加する、ヘテロポリ酸としてケイタングステ

ン酸テトラテトラ- n -ブチルホスホニウム塩 ($((n-C_4H_9)_4P)_4(SiW_{12}O_{40}))$) 1.5重量%を用いた以外は、サンプル 11-1と同様にして非水電解質電池を作製した。

<サンプル 11-4>

- 5 非水電解液にリンモリブデン酸トリテトラ- n -ブチルアンモニウム塩 ($((n-C_4H_9)_4N)_3(PMo_{12}O_{40}))$) を添加しない以外はサンプル 11-2と同様にして非水電解質電池を作製した。

<サンプル 11-5>

- 非水電解液にリンタングステン酸リチウム ($Li_3(PW_{12}O_{40})$)
10) を添加しない以外はサンプル 11-2と同様にして非水電解質電池を作製した。

<サンプル 11-6>

- 非水電解液にケイタングステン酸テトラテトラ- n -ブチルホスホニウム塩 ($((n-C_4H_9)_4P)_4(SiW_{12}O_{40}))$) を添加しない
15 い以外はサンプル 11-3と同様にして非水電解質電池を作製した。

[電池の評価]

(a) 電池膨れの評価

- 電池厚みを測定した後、23℃の環境下で880mAの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで定電流充電を行ったのち、4.2Vの定電
20 圧で電流値が1mAに達するまで定電圧充電を行い、80℃の環境下で4日間保存した。この後、高温保存後の電池厚みを測定し、充電前の電池厚みとの差を高温保存時の膨れ量とした。

結果は下記の表に示す。

[表 11]

	正極活物質	ヘテロポリ酸		電池膨れ量 [mm]
		材料	添加量 [重量%]	
サンプル11-1	LiCoO ₂ . 20NiO. 50MnO. 30O ₂	リンモリブデン酸トリ-テトラ- <i>n</i> -ブチルアンモニウム塩	1.5	3.52
サンプル11-2	LiMn1.9AlO.1O ₄	リンタングステン酸リチウム	1.0	2.33
サンプル11-3	LiNiO.77CoO.20AlO.03O ₂	ケイタングステン酸テトラ- <i>n</i> -ブチルホスホニウム塩	1.5	2.95
サンプル11-4	LiCoO ₂ . 20NiO. 50MnO. 30O ₂	—	—	10.7
サンプル11-5	LiMn1.9AlO.1O ₄	—	—	6.35
サンプル11-6	LiNiO.77CoO.20AlO.03O ₂	—	—	13.8

表11から分かるように、ヘテロポリ酸化合物を添加した電池では、高温保存時の電池膨れが抑制されることが分かった。また、正極活物質

材料に関わらず効果を得ることができると共に、サンプル 1 1 - 3 のように、遷移元素として Ni を多く含み、ガス発生量の多い複合酸化物粒子では特に顕著な電池膨れ抑制効果を得ることができた。

5 実施例 1 2

[ヘテロポリ酸として、オルトポリ酸もしくは無水ポリ酸を添加する場合]

<サンプル 1 2 - 1 >

[正極の作製]

10 正極活物質として平均粒径 $12\ \mu\text{m}$ のリチウム複合酸化物 ($\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_{2.0}$) 90 重量%と、導電剤として粉状黒鉛 5 重量%と、結着剤として粉状ポリフッ化ビニリデン 5 重量%とを、乾式混合した。続いて、オルトタングステン酸 (H_2WO_4) を N-メチルピロリドンに溶解して作製したケイタングステン酸溶液を、正極活物質に
15 対して 0.05 重量%となるように上述の混合物に添加すると共に、さらに N-メチルピロリドンを添加して正極合剤を調整した。

次に、この正極合剤を、正極集電体となる厚み $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、 100°C で 24 時間減圧乾燥することにより正極活物質層を形成した。そして、これをロールプレス機で加圧成形
20 することにより正極シートとし、当該正極シートを $48\text{mm} \times 300\text{mm}$ の帯状に切り出して正極とした。最後に、電極端部にアルミニウムリボンのリードを溶接した。

[負極の作製]

負極活物質として人造黒鉛 95 重量%と、結着剤として粉状ポリフッ化ビニリデン 5 重量%とを、N-メチルピロリドンに分散させてスラリー
25 状の負極合剤を調製した。次に、この負極合剤を、厚み $15\ \mu\text{m}$ の負

極集電体となる銅箔の両面に均一に塗布し、120℃で24時間減圧乾燥することにより負極活物質層を形成した。そして、これをロールプレス機で加圧成形することにより負極シートとし、当該負極シートを50 mm×310 mmの帯状に切り出して負極とした。最後に、負極合剤の
5 不塗布部分にニッケルリボンのリードを溶接した。

[電池の組み立て]

上述のようにして作製した帯状の正極と帯状の負極とを、厚さ20 μmの多孔質ポリエチレンセパレータを介して積層し、長手方向に巻回することにより電極巻回体を得た。正極の外側に負極がはみ出し、その外
10 側にセパレータがはみ出す構造となっている。はみ出し幅は両側に均等にはみ出すように組み立てた。

この巻回電極体を、アルミニウム箔が一对の樹脂フィルムで挟まれてなる外装フィルムで挟み、外装フィルムの外周縁部を一辺を残し熱融着することによって封ロした。これに、エチレンカーボネート（EC）と
15 プロピレンカーボネート（PC）を重量比4：6で混合した混合溶媒に、LiPF₆を1.0 mol/kgの割合で溶解させて調製した非水電解液を注入し、この巻回体を外装フィルム中に密閉した。なお、このとき、正極端子と負極端子に樹脂片をあてがった部分を外装フィルムの封口部に挟み込み、熱融着により封止して非水電解液二次電池を作製した
20 。

<サンプル12-2>

オルトタングステン酸（H₂WO₄）の添加量を正極活物質に対して0.10重量%とした以外は、サンプル12-1と同様にして非水電解質電池を作製した。

25 <サンプル12-3>

正極活物質として平均粒径14 μmのリチウム複合酸化物（LiCo

$0.98\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{2.1}$) を用い、ヘテロポリ酸としてオルトタングステン酸 (H_2WO_4) 0.01 重量% を添加した以外は、サンプル 12-1 と同様にして非水電解質電池を作製した。

< サンプル 12-4 >

- 5 ヘテロポリ酸としてオルトタングステン酸 (H_2WO_4) 0.20 重量% を添加した以外は、サンプル 12-3 と同様にして非水電解質電池を作製した。

< サンプル 12-5 >

- 10 ヘテロポリ酸としてオルトタングステン酸 (H_2WO_4) 0.50 重量% を添加した以外は、サンプル 12-3 と同様にして非水電解質電池を作製した。

< サンプル 12-6 >

- 15 ヘテロポリ酸として無水タングステン酸 (WO_3) 1.0 重量% を添加した以外は、サンプル 12-3 と同様にして非水電解質電池を作製した。

< サンプル 12-7 >

ヘテロポリ酸として無水タングステン酸 (WO_3) 3.0 重量% を添加した以外は、サンプル 12-3 と同様にして非水電解質電池を作製した。

- 20 < サンプル 12-8 >

ヘテロポリ酸として無水タングステン酸 (WO_3) 5.0 重量% を添加した以外は、サンプル 12-3 と同様にして非水電解質電池を作製した。

< サンプル 12-9 >

- 25 正極活物質として平均粒径 $12\ \mu\text{m}$ のリチウム複合酸化物 ($\text{Li}_{1.0}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$) を用い、ヘテロポリ酸としてオル

トタングステン酸 (H_2WO_4) 0.05 重量%を添加した以外は、サンプル 12-1 と同様にして非水電解質電池を作製した。

<サンプル 12-10>

ヘテロポリ酸としてオルトタングステン酸 (H_2WO_4) 0.10 重量%を添加した以外は、サンプル 12-9 と同様にして非水電解質電池を作製した。

<サンプル 12-11>

ヘテロポリ酸としてオルトタングステン酸 (H_2WO_4) 0.50 重量%を添加した以外は、サンプル 12-9 と同様にして非水電解質電池を作製した。

<サンプル 12-12>

ヘテロポリ酸として無水タングステン酸 (WO_3) 1.0 重量%を添加した以外は、サンプル 12-9 と同様にして非水電解質電池を作製した。

15 <サンプル 12-13>

正極活物質として平均粒径 $1.4\ \mu\text{m}$ のリチウム複合酸化物 ($\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$) を用い、ヘテロポリ酸としてオルトタングステン酸 (H_2WO_4) 0.20 重量%を添加した以外は、サンプル 12-1 と同様にして非水電解質電池を作製した。

20 <サンプル 12-14>

ヘテロポリ酸として無水タングステン酸 (WO_3) 1.0 重量%を添加した以外は、サンプル 12-13 と同様にして非水電解質電池を作製した。

<サンプル 12-15>~<サンプル 12-19>

25 オルトタングステン酸をオルトモリブデン酸とした以外は、サンプル 12-1~サンプル 12-5 と同様にして非水電解質電池を作製した。

<サンプル 12-20>~<サンプル 12-21>

無水タングステン酸を無水モリブデン酸とした以外は、サンプル 12-6~サンプル 12-8と同様にして非水電解質電池を作製した。

<サンプル 12-23>~<サンプル 12-25>

- 5 オルトタングステン酸をオルトモリブデン酸とした以外は、サンプル 12-9~サンプル 12-11と同様にして非水電解質電池を作製した。

<サンプル 12-26>

- 10 無水タングステン酸を無水モリブデン酸とした以外は、サンプル 12-12と同様にして非水電解質電池を作製した。

<サンプル 12-27>

オルトタングステン酸をオルトモリブデン酸とした以外は、サンプル 12-13と同様にして非水電解質電池を作製した。

<サンプル 12-28>

- 15 無水タングステン酸を無水モリブデン酸とした以外は、サンプル 12-14と同様にして非水電解質電池を作製した。

<サンプル 12-29>

- 20 ヘテロポリ酸としてオルトタングステン酸 (H_2WO_4) 0.10重量%を負極に添加した以外は、サンプル 12-3と同様にして非水電解質電池を作製した。

<サンプル 12-30>

ヘテロポリ酸としてオルトタングステン酸 (H_2WO_4) 1.0重量%を添加した以外は、サンプル 12-29と同様にして非水電解質電池を作製した。

- 25 <サンプル 12-31>

ヘテロポリ酸としてオルトタングステン酸 (H_2WO_4) 5.0重量

%を添加した以外は、サンプル 1 2 - 2 9 と同様にして非水電解質電池を作製した。

< サンプル 1 2 - 3 2 >

ヘテロポリ酸としてオルトモリブデン酸 (H_2MoO_4) 0. 1 0 重量
5 %を添加した以外は、サンプル 1 2 - 2 9 と同様にして非水電解質電池を作製した。

< サンプル 1 2 - 3 3 >

ヘテロポリ酸としてオルトモリブデン酸 (H_2MoO_4) 1. 0 重量
10 %を添加した以外は、サンプル 1 2 - 2 9 と同様にして非水電解質電池を作製した。

< サンプル 1 2 - 3 4 >

ヘテロポリ酸としてオルトモリブデン酸 (H_2MoO_4) 5. 0 重量
%を添加した以外は、サンプル 1 2 - 2 9 と同様にして非水電解質電池を作製した。

15 < サンプル 1 2 - 3 5 >

ヘテロポリ酸を添加しなかった以外はサンプル 1 2 - 3 と同様にして非水電解質電池を作製した。

< サンプル 1 2 - 3 6 >

ヘテロポリ酸を添加しなかった以外はサンプル 1 2 - 8 と同様にして
20 非水電解質電池を作製した。

< サンプル 1 2 - 3 7 >

ヘテロポリ酸を添加しなかった以外はサンプル 1 2 - 1 2 と同様にして非水電解質電池を作製した。

[電池評価]

25 (a) 電池膨れの評価

電池厚みを測定した後、23℃の環境下で880mAの定電流で電池

電圧が 4.2 V に達するまで定電流充電を行ったのち、4.2 V の定電圧で電流値が 1 mA に達するまで定電圧充電を行い、80 °C の環境下で 4 日間保存した。この後、高温保存後の電池厚みを測定し、充電前の電池厚みとの差を高温保存時の膨れ量とした。

- 5 結果は下記の表に示す。

[表 1 2]

	正極活物質	ヘテロポリ酸		加熱試験	釘刺し試験	過充電試験
		材料	添加量 [重量%]			
サンプル12-1	LiCo _{0.98} Al _{0.01} Mg _{0.01} O ₂	ケイタングステン酸	0.5	1	○	○
サンプル12-2	LiNi _{0.77} Co _{0.20} Al _{0.03} O ₂	ケイタングステン酸	1.0	○	1	○
サンプル12-3	LiMn ₂ O ₄	ケイタングステン酸	0.5	○	1	○
サンプル12-4	LiCo _{0.98} Al _{0.01} Mg _{0.01} O ₂	リンモリブデン酸	0.5	○	○	○
サンプル12-5	LiNi _{0.77} Co _{0.20} Al _{0.03} O ₂	リンモリブデン酸	1.0	○	1	1
サンプル12-6	LiMn ₂ O ₄	リンモリブデン酸	0.5	○	○	○
サンプル12-7	LiCo _{0.98} Al _{0.01} Mg _{0.01} O ₂	—	—	3	3	3
サンプル12-8	LiNi _{0.77} Co _{0.20} Al _{0.03} O ₂	—	—	3	3	3
サンプル12-9	LiMn ₂ O ₄	—	—	2	2	2

表12から分かるように、ヘテロポリ酸を添加したサンプル12-1～サンプル12-34では、電池膨れが抑制されることが分かった。電池膨れの抑制効果は正極活物質の材料に限られないことが分かった。また、正極および負極のいずれに添加しても、同様に電池膨れ抑制効果が

得られることが分かった。

また、ヘテロポリ酸を添加しないサンプル 12-35～サンプル 12-37 は、電池膨れ量が増加していることが分かった。

5 実施例 13

[正極表面および負極表面の還元状態と電池特性との関連性について]

<サンプル 13-1>

[正極の作製]

正極活物質としてコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$) 92 重量%と、導電剤として粉状黒鉛 5 重量%と、結着剤として粉状ポリフッ化ビニリデン 3 重量%とを、乾式混合した。続いて、ケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) を N-メチルピロリドンに溶解して作製したケイタングステン酸溶液を、正極活物質に対して 0.5 重量%となるように上述の混合物に添加すると共に、さらに N-
10 ーメチルピロリドンを追加して正極合剤を調整した。
15

次に、この正極合剤を、正極集電体となるアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、100℃で24時間減圧乾燥することにより正極活物質層を形成した。そして、これをロールプレス機で加圧成形することにより正極シートとし、当該正極シートを48mm×300mmの帯状に切り
20 出して正極とした。最後に、電極端部にアルミニウムリボンのリードを溶接した。

[負極の作製]

負極活物質として人造黒鉛 91 重量%と、結着剤として粉状ポリフッ化ビニリデン 9 重量%とを、N-メチルピロリドンに分散させてスラリー状の負極合剤を調製した。次に、この負極合剤を、負極集電体となる銅箔の両面に均一に塗布し、120℃で24時間減圧乾燥することによ
25

り負極活物質層を形成した。そして、これをロールプレス機で加圧成形することにより負極シートとし、当該負極シートを $50\text{ mm} \times 310\text{ mm}$ の帯状に切り出して負極とした。最後に、負極合剤の不塗布部分にニッケルリボンのリードを溶接した。

5 [電池の組み立て]

上述のようにして作製した帯状の正極と帯状の負極とを、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の多孔質ポリエチレンセパレータを介して積層し、長手方向に巻回することにより電極巻回体を得た。正極の外側に負極がはみ出し、その外側にセパレータがはみ出す構造となっている。はみ出し幅は両側に均等
10 にはみ出すように組み立てた。

この巻回電極体を、アルミニウム箔が一对の樹脂フィルムで挟まれてなる外装フィルムで挟み、外装フィルムの外周縁部を一辺を残し熱融着することによって封ロした。これに、エチレンカーボネート (EC) とプロピレンカーボネート (PC) を重量比 4 : 6 で混合した混合溶媒に
15 、 LiPF_6 を 1.0 mol/kg の割合で溶解させて調製した非水電解液を注入し、この巻回体を外装フィルム中に密閉した。なお、このとき、正極端子と負極端子に樹脂片をあてがった部分を外装フィルムの封口部に挟み込み、熱融着により封止して非水電解液二次電池を作製した。

20 [析出物の確認]

室温で 1 C で 4.2 V まで定電流定電圧で充電した電池を解体し調査したところ、負極とセパレータ間に析出物が見られ、この析出物の投錨による接着が見られた。この析出物は、XPS 分析により、 $\text{W } 4\text{ d } 5/2$ 、ならびに、 $\text{W } 4\text{ f } 7/2$ のケミカルシフトより、W の主要部は W^{2+}
25 あるいは W^{4+} に還元析出していることが見いだされた。

さらに、負極に析出している析出物の主要部は W^{6+} であった。さら

にこの析出物を、EXAFSにて検討したところ、動径構造関数において、動径1.0～2.0 Åの範囲内に強度同等の2ピークが存在した。また、動径3.0 Å以降には動径1.0～2.0 Åの範囲内に存在するピークのような明確なピークは見られなかった。また、XANESの検討は、XPS分析の結果と同様に、正極は還元されておらず、負極は還元されていることが確認された。

図8から分かるように負極に析出した析出物は、正極合剤層に添加したケイタングステン酸とは異なるピーク形状を有し、また、 $W O_3$ 、 $W O_2$ とも異なるピーク形状を有していた。この結果から、負極に析出した析出物は、添加したケイタングステン酸と異なる物質であり、また、結晶質を有する $W O_3$ 、 $W O_2$ とも異なることから、非晶質のタングステン酸が析出していると考えられる。

<サンプル13-2>

正極活物質としてコバルト酸リチウム ($LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$) の代わりにニッケル酸リチウム ($LiNi_{0.77}Co_{0.20}Al_{0.03}O_2$) を用い、ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) の添加量を1.0重量%とした以外は、サンプル13-1と同様にして非水電解質電池を作製した。

なお、充電電池の解体調査での析出形態は、実施例1と同様であった。さらに、負極析出物は、XPS分析により、 $W 4d_{5/2}$ 、ならびに、 $W 4f_{7/2}$ のケミカルシフトより、Wの主要部は W^{2+} あるいは W^{4+} に還元析出していることが見いだされた。

さらに、正極に析出しているWの主要部は W^{6+} であった。さらに同析出物をEXAFSにて検討したところ、サンプル13-1とほぼ同様のピークが得られ、XANESの検討においても正極は還元されておらず、負極は還元されていることが確認された。

< サンプル 1 3 - 3 >

正極活物質としてコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$) の代わりにスピネル型マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) を用いた以外は、サンプル 1 3 - 1 と同様に非水電解質電池を作製した。

なお、充電電池の解体調査での析出形態は、実施例 1 と同様であった。さらに、負極析出物は、XPS 分析により、 $\text{W} 4d_{5/2}$ 、ならびに、 $\text{W} 4f_{7/2}$ のケミカルシフトより、W の主要部は W^{2+} あるいは W^{4+} に還元析出していることが見いだされた。

10 さらに、正極に析出している W の主要部は W^{6+} であった。さらに同析出物を EXAFS にて検討したところ、サンプル 1 3 - 1 とほぼ同様のピークが得られ、XANES の検討においても正極は還元されておらず、負極は還元されていることが確認された。

< サンプル 1 3 - 4 >

15 ケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) の代わりリンモリブデン酸 ($\text{H}_4(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$) を用いた以外はサンプル 1 3 - 1 と同様に非水電解質電池を作製した。

20 なお、充電電池の解体調査での析出形態は、実施例 1 と同様であった。さらに、負極析出物は、XPS 分析により、 $\text{W} 4d_{5/2}$ 、ならびに、 $\text{W} 4f_{7/2}$ のケミカルシフトより、W の主要部は W^{2+} あるいは W^{4+} に還元析出していることが見いだされた。

さらに、正極に析出している W の主要部は W^{6+} であった。さらに同析出物を EXAFS にて検討したところ、サンプル 1 3 - 1 とほぼ同様のピークが得られ、XANES の検討においても正極は還元されておらず、負極は還元されていることが確認された。

< サンプル 1 3 - 5 >

正極活物質としてコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$) の代わりにニッケル酸リチウム ($\text{LiNi}_{0.77}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$) を用いた。また、ケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) の代わりリンモリブデン酸 ($\text{H}_4(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$) を用い

5、添加量を 1.0 重量%とした以外は、サンプル 13-1 と同様にして非水電解質電池を作製した。

なお、充電電池の解体調査での析出形態は、実施例 1 と同様であった。さらに、負極析出物は、XPS 分析により、 $\text{W} 4d_{5/2}$ 、ならびに、 $\text{W} 4f_{7/2}$ のケミカルシフトより、W の主要部は W^{2+} あるいは W^{4+}

10 に還元析出していることが見いだされた。

さらに、正極に析出している W の主要部は W^{6+} であった。さらに同析出物を EXAFS にて検討したところ、サンプル 13-1 とほぼ同様のピークが得ら、XANES の検討においても正極は還元されておらず、負極は還元されていることが確認された。

15 < サンプル 13-6 >

正極活物質としてコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$) の代わりにスピネル型マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) を用い、ケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) の代わりリンモリブデン酸 ($\text{H}_4(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$) を用いた以外は、サンプル

20 13-1 と同様にして非水電解質電池を作製した。

なお、充電電池の解体調査での析出形態は、実施例 1 と同様であった。さらに、負極析出物は、XPS 分析により、 $\text{W} 4d_{5/2}$ 、ならびに、 $\text{W} 4f_{7/2}$ のケミカルシフトより、W の主要部は W^{2+} あるいは W^{4+} に還元析出していることが見いだされた。

25 さらに、正極に析出している W の主要部は W^{6+} であった。さらに同析出物を EXAFS にて検討したところ、サンプル 13-1 とほぼ同様

のピークが得られ、XANESの検討においても正極は還元されておらず、負極は還元されていることが確認された。

<サンプル13-7>

- ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) を添加しない以外は
- 5 サンプル13-1と同様にして非水電解質電池を作製した。なお、充電電池の解体調査では、サンプル13-1のような析出形態は見られなかった。

<サンプル13-8>

- ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) を添加しない以外は
- 10 サンプル13-2と同様にして非水電解質電池を作製した。なお、充電電池の解体調査では、サンプル13-1のような析出形態は見られなかった。

<サンプル13-9>

- ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) を添加しない以外は
- 15 サンプル13-3と同様にして非水電解質電池を作製した。なお、充電電池の解体調査では、サンプル13-1のような析出形態は見られなかった。

次のようにして加熱試験、釘差し試験、過充電試験を行い、安全性を評価した。

20 [電池評価]

(a) 加熱試験

室温で1C（電池を1時間で放電しきる電流値）で4.5Vまで定電流定電圧で過充電した後、室温の恒温槽に入れて5℃/分で昇温し、150℃に到達した時点で定温を保ち、その時点から1時間保持した。

25 (b) 釘刺し試験

60℃環境下で1Cで4.5Vまで定電流定電圧で過充電した後、取

り出して60℃環境下で直径2.5mmの釘を貫通させて行った。

(c) 過充電試験

室温環境下、放電状態の電池を5Cの大電流で上限24Vで過充電し、1時間行った。

- 5 上記の加熱試験、釘差し試験、過充電試験の結果で、何も起こらないのを「0」とし、発熱によって外装フィルムが膨らむのを「1」、穏やかな発煙を「2」、ガス噴出を「3」として判定した。結果は下記の表に示す。

[表13]

	正極活物質	ヘテロポリ酸		負極-セパレータ の付着	電池膨れ量 [mm]	二酸化炭素発生量	
		材料	添加量 [重量%]			正極 [mm ³ /cm ²]	負極 [mm ³ /cm ²]
サンプル13-1	LiCo _{0.98} Al _{0.01} Mg _{0.01} O ₂	ケイタンクスステン酸	0.5	あり	2.11	23.1	21.0
サンプル13-2	LiNi _{0.77} Co _{0.20} Al _{0.03} O ₂	リンタンクスステン酸	0.5	あり	2.62	41.2	32.4
サンプル13-3	LiMn ₂ O ₄	リンモリブデン酸	1.5	あり	2.88	22.9	21.2
サンプル13-4	LiCo _{0.98} Al _{0.01} Mg _{0.01} O ₂	—	—	なし	8.51	30.1	-2.1
サンプル13-5	LiNi _{0.77} Co _{0.20} Al _{0.03} O ₂	—	—	なし	14.2	48.3	-1.9
サンプル13-6	LiMn ₂ O ₄	—	—	なし	7.93	27.2	-1.8

表 1 3 から分かるように、ケイタングステン酸およびリンモリブデン酸を添加したサンプル 1 3 - 1 ~ サンプル 1 3 - 6 では、加熱試験、釘刺し試験および過充電試験のそれぞれにおいて高い安全性を示した。

これに対して、ケイタングステン酸およびリンモリブデン酸を添加したサンプル 1 3 - 7 ~ サンプル 1 3 - 9 では、加熱試験、釘刺し試験および過充電試験において穏やかな発煙もしくはガス噴出が生じた。

実施例 1 4

[正極および負極それぞれのガス発生および吸収の確認]

10 < サンプル 1 4 - 1 >

[正極の作製]

正極活物質としてコバルト酸リチウム ($\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$) 92 重量%と、導電剤として粉状黒鉛 5 重量%と、結着剤として粉状ポリフッ化ビニリデン 3 重量%とを、乾式混合した。続いて、ケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) を N-メチルピロリ
15 ドンに溶解して作製したケイタングステン酸溶液を、正極活物質に対して 0.5 重量%となるように上述の混合物に添加すると共に、さらに N-メチルピロリドンを追加して正極合剤を調整した。

次に、この正極合剤を、正極集電体となるアルミニウム箔の両面に均
20 一に塗布し、100℃で24時間減圧乾燥することにより正極活物質層を形成した。そして、これをロールプレス機で加圧成形することにより正極シートとし、当該正極シートを 48 mm × 300 mm の帯状に切り出して正極とした。最後に、電極端部にアルミニウムリボンのリードを溶接した。

25 [負極の作製]

負極活物質として人造黒鉛 91 重量%と、結着剤として粉状ポリフッ

化ビニリデン 9 重量%とを、N-メチルピロリドンに分散させてスラリー状の負極合剤を調製した。次に、この負極合剤を、負極集電体となる銅箔の両面に均一に塗布し、120℃で24時間減圧乾燥することにより負極活物質層を形成した。そして、これをロールプレス機で加圧成形
5 することにより負極シートとし、当該負極シートを50mm×310mmの帯状に切り出して負極とした。最後に、負極合剤の不塗布部分にニッケルリボンのリードを溶接した。

[電池の組み立て]

上述のようにして作製した帯状の正極と帯状の負極とを、厚さ20μ
10 mの多孔質ポリエチレンセパレータを介して積層し、長手方向に巻回することにより電極巻回体を得た。正極の外側に負極がはみ出し、その外側にセパレータがはみ出す構造となっている。はみ出し幅は両側に均等にはみ出すように組み立てた。

この巻回電極体を、アルミニウム箔が一对の樹脂フィルムで挟まれて
15 なる外装フィルムで挟み、外装フィルムの外周縁部を一辺を残し熱融着することによって封口した。これに、エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）を重量比4：6で混合した混合溶媒に、LiPF₆を1.0mol/kgの割合で溶解させて調製した非水電解液を注入し、この巻回体を外装フィルム中に密閉した。なお、このと
20 き、正極端子と負極端子に樹脂片をあてがった部分を外装フィルムの封口部に挟み込み、熱融着により封止して非水電解液二次電池を作製した。

<サンプル14-2>

正極活物質としてニッケル酸リチウム（LiNi_{0.77}Co_{0.20}Al
25 0.03O₂）を用い、ヘテロポリ酸としてリンタングステン酸（H₃（PW₁₂O₄₀））0.5重量%を添加した以外は、サンプル14-1と同

様にして非水電解質電池を作製した。

< サンプル 1 4 - 3 >

正極活物質としてスピネル型マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) を用い、ヘテロポリ酸としてリンモリブデン酸 ($\text{H}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$) 0.5 重量% を添加した以外は、サンプル 1 4 - 1 と同様にして非水電解質電池を作製した。

< サンプル 1 4 - 4 >

ケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) を添加しない以外はサンプル 1 4 - 1 と同様にして非水電解質電池を作製した。なお、充電電池の解体調査では、サンプル 1 4 - 1 のような析出形態は見られなかった。

< サンプル 1 4 - 5 >

リンタングステン酸 ($\text{H}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$) を添加しない以外はサンプル 1 4 - 2 と同様にして非水電解質電池を作製した。なお、充電電池の解体調査では、サンプル 1 4 - 1 のような析出形態は見られなかった。

< サンプル 1 4 - 6 >

リンモリブデン酸 ($\text{H}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$) を添加しない以外はサンプル 1 4 - 3 と同様にして非水電解質電池を作製した。なお、充電電池の解体調査では、サンプル 1 4 - 1 のような析出形態は見られなかった。

[電池評価]

(a) 電池膨れの評価

各サンプルの電池の電池厚みを測定した後、室温で 0.2 C で 4.2 V まで定電流定電圧で予備充電した後、2.5 V まで 0.2 C で定電流放電し、再度、0.2 C で 4.2 V (対金属リチウム 4.25 V) まで

定電流定電圧充電した。なお、1 Cは電池を1時間で放電しきる電流値である。

続いて85℃の環境下にて100時間で保存した。この後、高温保存後の電池厚みを測定し、充電前の電池厚みとの差を高温保存時の膨れ量とした。

(b) 電極のガス発生・吸収の評価

各サンプルの電池の電池厚みを測定した後、室温で0.2 Cで4.2 Vまで定電流定電圧で予備充電した後、2.5 Vまで0.2 Cで定電流放電し、再度、0.2 Cで4.2 V (対金属リチウム4.25 V) まで定電流定電圧充電した。

続いて、電池をアルゴングローブボックス内で解体し、電極を巻き広げ、正極と負極を巻き離した。この時、負極とセパレータとの間に析出物があるかを確認した。巻き離した正極と負極はそれぞれ正極のみ、負極のみで巻回体を作製した。

正極巻回体を、電池作製時に用いた外装フィルムと同質のフィルムで作製した熱融着性袋状体に収納した。正極巻回体が収容された袋状体Aを85℃の環境下にて100時間保存し、室温に冷却した状態における袋状体の体積変化を測定した。この場合、体積は、水等の液体容器に袋状体Aを沈め、その水面から袋状体Aの体積を求めた。さらに、この発生ガスを採取し、ガスクロマトグラフを用により二酸化炭素量を測定し、発生ガス中の二酸化炭素の分率を決め、これと袋状体の体積変化量より、正極からの二酸化炭素の発生量とした。

負極巻回体を、正極と同様に袋状体に収納し、二酸化炭素を導入し、熱シール封止し、袋状体Bを作製した。二酸化炭素を導入し膨らませた袋状体Bを、85℃の環境下にて100時間保存し、室温における前記袋状体の体積変化を測定し、二酸化炭素吸収量とした。なお、負極にお

いては、体積の減少により算出される二酸化炭素吸収量を正の値、体積の増加により算出される二酸化炭素吸収量を負の値とした。

結果は下記の表に示す。

[表 1 4]

	正極活物質	平均粒子径 [μm]	ヘテロポリ酸			電池膨れ量 [mm]
			添加位置	材料	添加量 [重量%]	
サンプル14-1	$\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.20}\text{Ni}_{0.80}\text{O}_{2.1}$	12	正極	オルトタングステン酸	0.05	6.84
サンプル14-2			正極	オルトタングステン酸	0.10	6.35
サンプル14-3			正極	オルトタングステン酸	0.20	5.66
サンプル14-4			正極	オルトタングステン酸	0.50	5.59
サンプル14-5	$\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{2.1}$	14	正極	無水タングステン酸	1.0	6.02
サンプル14-6			正極	無水タングステン酸	3.0	5.11
サンプル14-7			正極	無水タングステン酸	5.0	4.89
サンプル14-8			正極	オルトタングステン酸	0.05	6.86
サンプル14-9	$\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{2.1}$	12	正極	オルトタングステン酸	0.10	5.33
サンプル14-10			正極	オルトタングステン酸	0.50	5.24
サンプル14-11			正極	無水タングステン酸	1.0	6.35
サンプル14-12			正極	オルトタングステン酸	1.0	4.05
サンプル14-13	$\text{LiMn}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$	14	正極	無水タングステン酸	1.0	5.97
サンプル14-14			正極	オルトタングステン酸	0.01	10.4

[表 15]

	正極活物質	平均粒子径 [μm]	ヘテロポリ酸			電池膨れ量 [mm]
			添加位置	材料	添加量 [重量%]	
サンプル14-15	Li _{0.98} Co _{0.20} Ni _{0.80} O _{2.1}	12	正極	オルトモリブデン酸	0.05	5.92
サンプル14-16			正極	オルトモリブデン酸	0.10	5.20
サンプル14-17			正極	オルトモリブデン酸	0.20	4.82
サンプル14-18	Li _{0.98} Co _{0.15} Ni _{0.80} Al _{0.05} O _{2.1}	14	正極	オルトモリブデン酸	0.50	4.15
サンプル14-19			正極	無水モリブデン酸	1.0	4.10
サンプル14-20			正極	無水モリブデン酸	3.0	3.62
サンプル14-21			正極	無水モリブデン酸	5.0	3.04
サンプル14-22	Li _{1.02} Co _{0.98} Mg _{0.01} Al _{0.01} O _{2.1}	12	正極	オルトモリブデン酸	0.05	5.77
サンプル14-23			正極	オルトモリブデン酸	0.10	4.38
サンプル14-24			正極	オルトモリブデン酸	0.50	4.11
サンプル14-25			正極	無水モリブデン酸	1.0	4.88
サンプル14-26	LiMn _{1.9} Al _{0.1} O ₄	14	正極	オルトモリブデン酸	1.0	2.95
サンプル14-27			正極	無水モリブデン酸	1.0	4.33
サンプル14-28			正極	オルトモリブデン酸	0.01	9.47
サンプル14-29	Li _{0.98} Co _{0.15} Ni _{0.80} Al _{0.05} O _{2.1}	14	負極	オルトタングステン酸	0.10	6.24
サンプル14-30				オルトタングステン酸	1.0	5.72
サンプル14-31				オルトタングステン酸	5.0	6.07
サンプル14-32				オルトモリブデン酸	0.10	3.67
サンプル14-33				オルトモリブデン酸	1.0	4.82
サンプル14-34				オルトモリブデン酸	5.0	4.97
サンプル14-35	Li _{0.98} Co _{0.15} Ni _{0.80} Al _{0.05} O _{2.1}	14	正極	—	—	13.3
サンプル14-36	Li _{1.02} Co _{0.98} Mg _{0.01} Al _{0.01} O _{2.1}	12	正極	—	—	7.82
サンプル14-37	LiMn _{1.9} Al _{0.1} O ₄	14	正極	—	—	7.02

表14および表15から分かるように、ヘテロポリ酸を添加したサンプル14-1～サンプル14-3では、負極とセパレータとの間に析出物が確認され、この析出物の投錨効果によって負極とセパレータとが付

着していることが分かった。また、ヘテロポリ酸を添加しないサンプル 14-4～サンプル 14-6 は、電池膨れ量が増加している。そして、ヘテロポリ酸を比べた場合に比べて正極からのガス発生が多く、また、負極はガス吸収がなくややガスの発生が生じていることが分かった。

5

実施例 15

[正極にケイタングステン酸を添加して負極表面にケイ素およびタングステンを含む層を析出させる場合]

<サンプル 15-1>

- 10 まず、平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ である複合酸化物粒子からなる正極活物質 90 質量部と、導電剤であるグラファイト 5 質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 5 質量部とを混合した。

- 15 続いて、ケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) を N-メチル-2-ピロリドンに溶解し、10 重量%ケイタングステン酸溶液を作製した。そして、ケイタングステン酸の添加量が上記正極活物質の 0.005 重量%に対応するケイタングステン酸溶液を、上述の混合物に添加した。さらに、この混合物に分散媒である N-メチル-2-ピロリドンを所望量添加し、分散させてスラリー状の正極合剤を作製した。

- 20 この正極合剤スラリーを、厚み $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔よりなる正極集電体の両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して正極活物質層を形成し、正極を作製した。続いて、正極の正極集電体露出部分に正極リードを取り付けた。

- 25 次に、負極活物質として粉碎した黒鉛粉末 95 質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 5 質量部とを混合して負極合剤を調製し、さらにこれを分散媒である N-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合

剤スラリーとした。次に、この負極合剤スラリーを、厚み $15\ \mu\text{m}$ の銅箔よりなる負極集電体の両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して負極活物質層を形成し、負極を作製した。続いて、負極の負極集電体露出部分に負極リードを取り付けた。

- 5 次に、作製した正極および負極を、厚み $25\ \mu\text{m}$ の微孔性ポリエチレンフィルムよりなるセパレータを介して密着させ、長手方向に巻回して、最外周部に保護テープを貼り付けることにより、巻回電極体を作製した。続いて、この巻回電極体を外装部材の間に装填し、外装部材の3辺を熱融着し、一边は熱融着せずに開口を有するようにした。外装部材には、最外層から順に $25\ \mu\text{m}$ 厚のナイロンフィルムと、 $40\ \mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔と、 $30\ \mu\text{m}$ 厚のポリプロピレンフィルムとが積層されてなる防湿性のアルミラミネートフィルムを用いた。
- 10

- 続いて、質量比がエチレンカーボネート (EC) : エチルメチルカーボネート (EMC) = 5 : 5 となるようにして混合した溶媒に、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を $1\ \text{mol/l}$ となるように溶解させて電解液を作製した。この電解液を外装部材の開口から注入し、外装部材の残りの1辺を減圧下において熱融着し、密封して二次電池を作製した。
- 15

- 次に、作製された電池を $100\ \text{mA}$ で $3.2\ \text{V}$ まで予備充電し、タングステン化合物を析出させた。なお、この段階における正極の容量変化は無視できる微量である。これにより、負極上に、ケイ素とタングステンを含む層が析出した試験用二次電池を作製した。
- 20

< サンプル 15-2 >

- ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 0.20 重量%とした。これ以外は、サンプル 15-1 と同様にして二次電池を作製した。
- 25

< サンプル 15-3 >

ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の0.50重量%とした。
これ以外は、サンプル15-1と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル15-4>

ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の1.0重量%とした。こ
5 れ以外は、サンプル15-1と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル15-5>

ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の3.0重量%とした。こ
れ以外は、サンプル15-1と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル15-6>

10 ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の5.0重量%とした。こ
れ以外は、サンプル15-1と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル15-7>

ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の7.0重量%とした。こ
れ以外は、サンプル15-1と同様にして二次電池を作製した。

15 <サンプル15-8>

ケイタングステン酸の添加を行わなかった以外は、サンプル15-1
と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル15-9>

平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ である正極活
20 物質を用い、ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の0.005重
量%とした。これ以外は、サンプル15-1と同様にして二次電池を作
製した。

<サンプル15-10>

ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の0.1重量%とした。こ
25 れ以外は、サンプル15-9と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル15-11>

ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 0.5 重量%とした。これ以外は、サンプル 15-9 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 15-12>

ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 15-9 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 15-13>

ケイタングステン酸の添加を行わなかった以外は、サンプル 15-9 と同様にして二次電池を作製した。

[二次電池の評価：電池の膨れ量]

10 各サンプルの二次電池を、23℃の環境下において880mAの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで定電流充電を行ったのち、4.2Vの定電圧で電流値が1mAに達するまで定電圧充電を行った。この後、満充電状態の二次電池を80℃の環境下で4日間保存した。このときの二次電池の厚みの変化量を高温保存時の電池の膨れ量として測定した

15 。

[二次電池の評価：放電容量]

正極活物質として $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を用いたサンプル 15-1 ないし 1-8 の二次電池について、放電容量の測定を行った。まず、23℃の環境下において880mAの定電流で各二次

20 電池の電池電圧が4.2Vに達するまで定電流充電を行ったのち、4.2Vの定電圧で電流値が1mAに達するまで定電圧充電を行った。続いて、0.2Cでの放電を行い、電池電圧が3.0Vに達するまでの放電容量を測定した。

[二次電池の評価：ケイ素とタングステンの原子比の評価]

25 各サンプルの二次電池を、23℃の環境下において880mAの定電流で各二次電池の電池電圧が4.2Vに達するまで定電流充電を行った

のち、4.2 Vの定電圧で電流値が1 mAに達するまで定電圧充電を行った。続いて、電池電圧が3.0 Vに達するまで0.2 Cでの放電を行ったのち、不活性雰囲気中で電池を解体し、取り出した負極をジメチルカーボネートで30秒間洗浄した。その後、負極表面のXPS (X-ray
5 Photoelectron Spectroscopy ; X線光電子分光法) 分析を行い、ケイ素とタングステンの原子比を調査した。具体的には、測定したスペクトルにおいて検出された各元素のピーク強度を、測定系固有のものとして既知の相対感度係数の値を使用することにより原子組成に換算した。必要に応じ、市販のソフトウェアを用いた波形解析を行うことで異種元素に
10 起因するピークを分離した後の強度値を換算に用いた。

この際、XPS分析装置として、アルバックファイ社製のQUANT
ERA SXMを用いた。また、分析条件としては、モノクロ化したA
1-k α 線 (1486.6 eV, ビームサイズ約100 μ m Φ) を照射
し、光電子スペクトルを測定した。帯電中和処理は行っていない。スペ
15 クトルのエネルギー補正にはフッ素1sピークを用いた。具体的には、
サンプルのF1sスペクトルを測定し、波形解析を行い、最低束縛エネ
ルギー側に存在する主ピークの位置を685.1 eVとした。波形解析
には市販のソフトウェアを用いた。

参考までに、図12に、XPSを用いたサンプル15-3の負極表面
20 のXPS分析結果を示した。

以下の表16に、評価の結果を示す。

[表16]

	正極活物質	ヘテロポリ酸			膨れ量 [mm]	放電容量 [mAh/g]	ケイ素に対する タンゲステンの 原子比
		添加位置	材料	添加量 [重量%]			
サンプル15-1	Li _{0.98} Co _{0.15} Ni _{0.80} Al _{0.05} O ₂	正極	ケイタンゲステン酸	0.005	13.2	185.2	ケイ素非検出
サンプル15-2				0.20	3.41	184.3	16.5
サンプル15-3				0.50	3.20	183.5	10.2
サンプル15-4				1.0	2.85	182.9	12.5
サンプル15-5				3.0	2.46	177.2	9.41
サンプル15-6				5.0	2.35	170.2	10.2
サンプル15-7				7.0	2.25	156.0	8.64
サンプル15-8		—	—	—	14.9	185.4	SiおよびW非検出
サンプル15-9	Li _{1.02} Co _{0.98} Mg _{0.01} Al _{0.01} O ₂	正極	ケイタンゲステン酸	0.005	7.39	—	ケイ素非検出
サンプル15-10				0.01	3.15	—	12.8
サンプル15-11				0.50	2.91	—	12.2
サンプル15-12				1.0	2.60	—	7.33
サンプル15-13		—	—	—	8.21	—	SiおよびW非検出

サンプル15-2ないし15-7、およびサンプル15-10ないし15-12は、正極にケイタンゲステン酸を添加して作成された二次電

池である。表 1 6 に示す X P S 分析の結果から、これらの二次電池においては、負極の表面にケイ素およびタングステンを含む層が存在していることが確認された。従って、正極に添加したケイタングステン酸の一部が溶出し、負極表面にケイ素およびタングステンを含む層が析出して存在することが確認された。

表 1 6 に示すように、正極にケイタングステン酸を添加し、負極表面にケイ素およびタングステンを含む層が析出するように構成された二次電池は、ケイ素およびタングステンを含む層が存在しないサンプル 1 5 - 1、1 5 - 8、およびサンプル 1 5 - 9、1 5 - 1 3 の二次電池と比較して電池膨れが抑制できることが分かった。

サンプル 1 5 - 1、1 5 - 9 は正極にケイタングステン酸を添加した二次電池であるが、負極表面においてタングステンを検出されたものの、ケイ素が検出されず、膨れ抑制効果もわずかにとどまっていた。正極より微量溶出したケイタングステン酸が電位が卑である負極表面において還元分解を受け、ケイタングステン酸の構造が崩れた、ケイ素を含まないタングステン化合物として析出したものと考えられる。サンプル 1 5 - 2 ないし 1 5 - 7、およびサンプル 1 5 - 1 0 ないし 1 5 - 1 2 のように、ケイ素およびタングステンを共に含みケイタングステン酸の構造を安定に保った層を形成させることが、電池内でのガス発生反応を抑制するうえで重要であることがわかった。

サンプル 1 5 - 1 ないし 1 5 - 8 は、正極活物質として $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を用いたものである。表 1 6 に示すように、負極表面にケイ素およびタングステンを含む層を析出させることにより、ケイタングステン酸を添加しないサンプル 1 5 - 8 および、ケイ素が検出されないサンプル 1 5 - 1 と比べ、電池の膨れ量が小さくなることが分かった。そして、ケイタングステン酸の添加量が多くなるほ

ど電池膨れを抑制する効果が高くなり、添加量が1.0重量%以上の場合は略同等の効果を維持することが分かった。さらに、ケイタングステン酸の添加量が増えるにつれて放電容量が低下し、例えば添加量7.0重量%では放電容量が急激に低下した。

- 5 サンプル15-9ないし15-13は、正極活物質として $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ を用いたものであり、サンプル15-1ないし15-8と同様に、ケイ素およびタングステンを含む層を析出させた場合において、電池膨れを抑制することができた。

- 10 サンプル15-8および15-13を比較して分かるように、ニッケル(Ni)の含有量が多い正極活物質を用いた場合、ガス発生量が多く電池膨れが大きくなる。しかしながら、同量のケイモリブデン酸を添加したサンプル15-4および15-12では、電池膨れ量は略同等であり、ニッケル(Ni)含有量が多い正極活物質を用いた二次電池に対し、特に顕著な電池膨れ抑制効果があることが分かった。

15

実施例16

[電解液にケイタングステン酸を添加して負極表面にケイ素およびタングステンを含む層を析出させる場合]

<サンプル16-1>

- 20 [正極の作製]

ケイタングステン酸の添加を行わなかった以外は、サンプル15-1と同様にして正極を作製した。

[負極の作製]

- 25 負極活物質としての人造黒鉛9.1重量%と、結着剤としての粉状ポリフッ化ビニリデン9重量%とを、N-メチルー2-ピロリドンに分散させてスラリー状の負極合剤を調製した。次に、この負極合剤スラリーを

負極集電体となる銅箔の両面に均一に塗布し、 120°C で24時間減圧乾燥することにより負極活物質層を形成した。そして、これをロールプレス機で加圧成形することにより負極シートとし、当該負極シートを50mm×310mmの帯状に切り出して負極とした。最後に、負極端部
5 の負極集電体露出部分にニッケルリボンからなる負極リードを溶接した。

[電解液の作製]

電解液は、次のようにして作製した。まず、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）を重量比4：6で混合して混合溶媒とした。続いて、六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を1.0mol/kgの割合で混合溶媒に溶解させて調製し、さらにケイタン
10 グステン酸（ $\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$ ）を0.005重量%溶解させた。

[巻回電極体の作製]

次に、上述のようにして作製された帯状の正極と帯状の負極とを、厚さ $20\mu\text{m}$ の多孔質ポリエチレンセパレータを介して積層し、その長手方向に巻回して扁平型の巻回電極体を得た。正極、負極およびセパレータは、正極の端部から負極の端部がはみ出し、負極端部の外側にセパレータの端部がはみ出す構造となっている。はみ出し幅は両側に均等には
20 み出すように組み立てた。この巻回電極体を、アルミニウム箔の両面に樹脂層が形成されたラミネートフィルムで挟み、ラミネートフィルムの外周縁部を一辺を残し熱融着した。

続いて、ラミネートフィルムの開口部から電解液を注入し、残りの一辺を減圧下で封止し、巻回電極体をラミネートフィルム中に密閉した。
25 なお、正極リードおよび負極リードの一部に樹脂辺を配置し、この部分にラミネートフィルムが対向して封止されるようにした。

次に、作製された電池を100 mAで3.2 Vまで予備充電し、タングステン化合物を析出させた。なお、この段階における正極の容量変化は無視できる微量である。これにより、負極上に、タングステン化合物層が析出した試験用二次電池を作製した。

5 <サンプル16-2>

ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の0.20重量%とした。これ以外は、サンプル16-1と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル16-3>

ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の0.50重量%とした。
10 これ以外は、サンプル16-1と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル16-4>

ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の1.0重量%とした。これ以外は、サンプル16-1と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル16-5>

15 ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の3.0重量%とした。これ以外は、サンプル16-1と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル16-6>

ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の5.0重量%とした。これ以外は、サンプル16-1と同様にして二次電池を作製した。

20 <サンプル16-7>

ケイタングステン酸の添加を行わなかった以外は、サンプル16-1と同様にして二次電池を作製した。

[試験用電池の評価]

上述の各試験用電池について、実施例15でと同様の電池の膨れ量評価試験を行った。また、実施例15と同様のXPS分析を負極について行った。また、次のような安全性評価試験を行った。
25

(a) 加熱試験

試験用電池を室温環境下に配置し、1 Cで定電流充電を行った後、電池電圧が4.5 Vに達した時点で定電圧充電に切り替え、過充電状態となるように充電した。その後、試験用電池を室温の恒温槽に入れて5℃
5 /分で昇温し、150℃に到達した時点で定温を保ち、その時点から1時間保持した。

(b) 釘差し試験

試験用電池を60℃環境下に配置し、1 Cで定電流充電を行った後、電池電圧が4.5 Vに達した時点で定電圧充電に切り替え、過充電状態
10 となるように充電した。この後、60℃環境下において試験用電池に直径2.5 mmの釘を貫通させた。

(c) 過充電試験

放電状態の試験用電池を室温環境下に配置し、試験用電池を放電状態から5 Cの大電流で上限24 Vで過充電した。

15 上述の各試験の結果を表2に示す。なお、加熱試験、釘差し試験、過充電試験において何も起こらないのを「0」とした。一方、発熱によってラミネートフィルムが膨らんだものを「1」、穏やかな発煙が生じたものを「2」、ガス噴出が生じたものを「3」とした。

以下の表17に、評価の結果を示す。

20 [表17]

	ヘテロポリ酸			膨れ量 [mm]	過充電試験	過充電試験	過充電試験	ケイ素に対する タングステンの 原子比
	添加位置	材料	添加量 [重量%]					
サンプル16-1	電解液	ケイタングステン酸	0.005	11.8	2	3	2	ケイ素非検出
サンプル16-2			0.20	3.51	○	1	1	14.4
サンプル16-3			0.50	3.30	○	○	1	13.2
サンプル16-4			1.0	3.15	1	○	○	10.2
サンプル16-5			3.0	2.91	○	1	○	8.90
サンプル16-6			5.0	2.85	○	1	○	6.54
サンプル16-7	—	—	—	14.0	3	3	2	SiおよびW非検出

サンプル16-1は電解液にケイタングステン酸を添加した二次電池であるが、負極表面においてタングステンが検出されたものの、ケイ素が検出されず、膨れ抑制効果もわずかにとどまっていた。ケイタングス

テン酸の添加量が微量であったため、電位が卑である負極表面において添加したケイタングステン酸の大部分が還元分解を受けてケイタングステン酸の構造が崩れ、ケイ素を含まないタングステン化合物のみが残存していると考えられる。サンプル 16-2 ないし 16-7 のように、ケイ素およびタングステンを共に含みケイタングステン酸の構造を安定に保った層を形成させることが、電池内でのガス発生反応を抑制するうえで重要であることがわかった。

表 17 に示すように、負極表面にケイ素およびタングステンを含む層が析出するように構成された二次電池は、ケイタングステン酸を含有しないサンプル 16-7 および、ケイ素を含まない層が析出したサンプル 16-1 の二次電池と比較して電池膨れが抑制できることが分かった。

また、ケイタングステンを電解液に添加し、ケイ素およびタングステンを含む層を析出させたサンプル 16-2 ないし 16-6 は、各試験において問題が生じないか、もしくはラミネートフィルムが膨らむ程度であった。これに対し、ケイタングステンを電解液に添加しなかったもしくはケイ素を含まない層が析出したサンプル 16-1 および 16-7 では、試験用電池の緩やかな発煙もしくはガス噴出が生じてしまった。

したがって、ケイ素およびタングステンを含む層を析出させる構成の二次電池において、電池膨れの抑制および安全性の向上が確認された。

20 実施例 17

[負極活物質層にケイタングステン酸を添加して負極表面にケイ素およびタングステンを含む層を析出させる場合]

<サンプル 17-1>

[正極の作製]

25 サンプル 15-1 と同様にして正極を作製した。

[負極の作製]

負極活物質としての人造黒鉛 9.1 重量%と、結着剤としての粉状ポリフッ化ビニリデン 9 重量%とを乾式混合した。続いて、この混合物に N-メチル-2-ピロリドン进行调整添加してスラリー状の負極合剤を調製した。一方、ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) を N-メチル-2-ピロリドンに溶解し、濃度が 5.0 質量%のケイタングステン酸溶液を作製した。そして、ケイタングステン酸の添加量が負極活物質に対して 0.005 質量%に対応するケイタングステン酸溶液を、負極合剤スラリーに添加した。これ以外は実施例 17-1 と同様にして負極を作製した。

10 [電解液の作製]

ケイタングステン酸を添加しなかった以外は、実施例 17-1 と同様にして電解液を作製した。

[巻回電極体の作製]

上述の正極、負極および電解質を用いて、実施例 16-1 と同様にして試験用電池を作製した。次に、作製された電池を 100 mA で 3.2 V まで予備充電し、タングステン化合物を析出させた。なお、この段階における正極の容量変化は無視できる微量である。これにより、負極上に、タングステン化合物層が析出した試験用二次電池を作製した。

<サンプル 17-2>

20 ケイタングステン酸の添加量が負極活物質に対して 0.2 質量%となるようにした以外はサンプル 17-1 と同様にして負極を作製した。

<サンプル 17-3>

ケイタングステン酸の添加量が負極活物質に対して 0.5 質量%となるようにした以外はサンプル 17-1 と同様にして負極を作製した。

25 <サンプル 17-4>

ケイタングステン酸の添加量が負極活物質に対して 1.0 質量%とな

るようにした以外はサンプル 17-1 と同様にして負極を作製した。

< サンプル 17-5 >

ケイタングステン酸の添加量が負極活物質に対して 3.0 質量%となるようにした以外はサンプル 17-1 と同様にして負極を作製した。

5 < サンプル 17-6 >

ケイタングステン酸の添加量が負極活物質に対して 5.0 質量%となるようにした以外はサンプル 17-1 と同様にして負極を作製した。

< サンプル 17-7 >

ケイタングステン酸の添加量を添加しなかった以外はサンプル 17-1 と同様にして負極を作製した。

[試験用電池の評価]

上述の各試験用電池について、実施例 16 と同様の電池の膨れ量評価試験、負極表面の XPS 分析、安全性評価試験を行った。

以下の表 18 に、評価の結果を示す。

15 [表 18]

	ヘテロポリ酸			膨れ量 [mm]	過充電試験	過充電試験	過充電試験	ケイ素に対する タングステンの 原子比
	添加位置	材料	添加量 [重量%]					
サンプル17-1	負極	ケイタングステン酸	0.005	13.1	2	3	2	ケイ素非検出
サンプル17-2			0.20	3.21	○	1	1	12.5
サンプル17-3			0.50	3.05	1	○	1	14.1
サンプル17-4			1.0	2.86	1	○	○	9.85
サンプル17-5			3.0	2.44	○	○	○	10.0
サンプル17-6			5.0	2.53	○	1	○	7.89
サンプル17-7			—	15.8	3	3	2	SiおよびW非検出

サンプル17-1は電解液にケイタングステン酸を添加した二次電池であるが、負極表面においてタングステンが検出されたものの、ケイ素が検出されず、膨れ抑制効果もわずかにとどまっていた。ケイタングス

テン酸の添加量が微量であったため、電位が卑である負極表面において添加したケイタングステン酸の大部分が還元分解を受けてケイタングステン酸の構造が崩れ、ケイ素を含まないタングステン化合物のみが残存していると考えられる。サンプル 17-2 ないし 17-7 のように、ケイ素およびタングステンを共に含みケイタングステン酸の構造を安定に保った層を形成させることが、電池内でのガス発生反応を抑制するうえで重要であることがわかった。

表 18 に示すように、負極表面にケイ素およびタングステンを含む層が析出するように構成された二次電池は、ケイタングステン酸を含有しないサンプル 17-7 および、ケイ素を含まない層が析出したサンプル 17-1 の二次電池と比較して電池膨れが抑制できることが分かった。

また、ケイタングステンを電解液に添加し、ケイ素およびタングステンを含む層を析出させたサンプル 17-2 ないし 17-6 は、各試験において問題が生じないか、もしくはラミネートフィルムが膨らむ程度であった。これに対し、ケイタングステンを電解液に添加しなかったもしくはケイ素を含まない層が析出したサンプル 17-1 および 17-7 では、試験用電池の緩やかな発煙もしくはガス噴出が生じてしまった。

したがって、ケイ素およびタングステンを含む層を析出させる構成の二次電池において、電池膨れの抑制および安全性の向上が確認された。

以上説明したように、ケイタングステン酸の添加により、ケイ素およびタングステンを含む層を負極表面に析出させた非水電解質電池では、ガス発生や正極と負極との短絡を抑制して、電池膨れが小さく、安全性が高い非水電解質電池を得ることができる。このような効果は、どのような電池構成であっても得ることができる。

実施例 18

〔正極中にヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を含ませることにより、負極表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物とリチウムおよび／またはリチウム化合物が共存する層を析出させる場合〕

<サンプル 18-1>

- 5 まず、平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ である複合酸化物粒子からなる正極活物質 90 質量部と、導電剤であるグラファイト 5 質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 5 質量部とを混合した。

- 10 続いて、ケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) を N-メチル-2-ピロリドンに溶解し、10 重量%ケイタングステン酸溶液を作製した。そして、ケイタングステン酸の添加量が上記正極活物質の 0.005 重量%に対応するケイタングステン酸溶液を、上述の混合物に添加した。さらに、この混合物に分散媒である N-メチル-2-ピロリドンを所望量添加し、分散させてスラリー状の正極合剤を作製した。

- 15 この正極合剤スラリーを、厚み $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔よりなる正極集電体の両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して正極活物質層を形成し、正極を作製した。続いて、正極の正極集電体露出部分に正極リードを取り付けた。

- 20 次に、負極活物質として粉碎した黒鉛粉末 95 質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 5 質量部とを混合して負極合剤を調製し、さらにこれを分散媒である N-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとした。次に、この負極合剤スラリーを、厚み $15\ \mu\text{m}$ の銅箔よりなる負極集電体の両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して負極活物質層を形成し、負極を作製した。続いて、負極の負極集電体露出部分に負極リードを取り付けた。

次に、作製した正極および負極を、厚み $25\ \mu\text{m}$ の微孔性ポリエチレ

ンフィルムよりなるセパレータを介して密着させ、長手方向に巻回して、最外周部に保護テープを貼り付けることにより、巻回電極体を作製した。続いて、この巻回電極体を外装部材の間に装填し、外装部材の3辺を熱融着し、一辺は熱融着せずに開口を有するようにした。外装部材には、最外層から順に25 μm 厚のナイロンフィルムと、40 μm 厚のアルミニウム箔と、30 μm 厚のポリプロピレンフィルムとが積層されてなる防湿性のアルミラミネートフィルムを用いた。

続いて、質量比がエチレンカーボネート（EC）：エチルメチルカーボネート（EMC）＝5：5となるようにして混合した溶媒に、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を1 mol / lとなるように溶解させて電解液を作製した。この電解液を外装部材の開口から注入し、外装部材の残りの1辺を減圧下において熱融着し、密封して二次電池を作製した。

次に、作製された電池を100 mAで3.2 Vまで予備充電し、タングステン化合物を析出させた。なお、この段階における正極の容量変化は無視できる微量である。これにより、負極上に、ポリ酸および／またはポリ酸化合物とリチウムおよび／またはリチウム化合物が共存する層が析出した試験用二次電池を作製した。

<サンプル18-2>

ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の0.20重量%とした。これ以外は、サンプル18-1と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル18-3>

ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の0.50重量%とした。これ以外は、サンプル18-1と同様にして二次電池を作製した。

25 <サンプル18-4>

ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の1.0重量%とした。こ

れ以外は、サンプル 18-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 18-5 >

ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 3.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 18-1 と同様にして二次電池を作製した。

5 < サンプル 18-6 >

ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 5.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 18-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 18-7 >

10 ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 7.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 18-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 18-8 >

添加するヘテロポリ酸をリンタングステン酸 ($H_3(PW_{12}O_{40})$) とした。これ以外は、サンプル 18-4 と同様にして二次電池を作製した。

15 < サンプル 18-9 >

添加するヘテロポリ酸をケイモリブデン酸 ($H_4(SiMo_{12}O_{40})$) とした。これ以外は、サンプル 18-4 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 18-10 >

20 添加するヘテロポリ酸をリンモリブデン酸 ($H_3(PMo_{12}O_{40})$) とした。これ以外は、サンプル 18-4 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 18-11 >

ヘテロポリ酸の添加を行わなかった以外は、サンプル 18-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 18-12 >

平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ である正極活物質を用い、ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 0.005 重量%とした。これ以外は、サンプル 18-1 と同様にして二次電池を作製した。

5 <サンプル 18-13>

ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 0.1 重量%とした。これ以外は、サンプル 18-9 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 18-14>

ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 0.5 重量%とした。これ
10 れ以外は、サンプル 18-9 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 18-15>

ケイタングステン酸の添加量を正極活物質の 1.0 重量%とした。これ
れ以外は、サンプル 18-9 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 18-16>

15 添加するヘテロポリ酸をリンタングステン酸 ($\text{H}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$)
とした。これ以外は、サンプル 18-15 と同様にして二次電池を作
製した。

<サンプル 18-17>

添加するヘテロポリ酸をケイモリブデン酸 ($\text{H}_4(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})$
20))とした。これ以外は、サンプル 18-15 と同様にして二次電池を
作製した。

<サンプル 18-18>

添加するヘテロポリ酸をリンモリブデン酸 ($\text{H}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$)
とした。これ以外は、サンプル 18-15 と同様にして二次電池を作
25 製した。

<サンプル 18-19>

ヘテロポリ酸の添加を行わなかった以外は、サンプル 18-2 と同様にして二次電池を作製した。

[二次電池の評価：電池の膨れ量]

各サンプルの二次電池を、23℃の環境下において880mAの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで定電流充電を行ったのち、4.2Vの定電圧で電流値が1mAに達するまで定電圧充電を行った。この後、満充電状態の二次電池を80℃の環境下で4日間保存した。このときの二次電池の厚みの変化量を高温保存時の電池の膨れ量として測定した。

10 [二次電池の評価：放電容量]

正極活物質として $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を用いたサンプル18-1ないし1-11の二次電池について、放電容量の測定を行った。まず、23℃の環境下において880mAの定電流で各二次電池の電池電圧が4.2Vに達するまで定電流充電を行ったのち、4.2Vの定電圧で電流値が1mAに達するまで定電圧充電を行った。続いて、

0.2Cでの放電を行い、電池電圧が3.0Vに達するまでの放電容量を測定した。

[二次電池の評価：XPSによる表面分析]

20 各サンプルの二次電池を、23℃の環境下において880mAの定電流で各二次電池の電池電圧が4.2Vに達するまで定電流充電を行ったのち、4.2Vの定電圧で電流値が1mAに達するまで定電圧充電を行った。続いて、電池電圧が3.0Vに達するまで0.2Cでの放電を行ったのち、不活性雰囲気中で電池を解体し、取り出した負極をジメチルカーボネートで30秒間洗浄した。その後、負極表面のXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy; X線光電子分光法) 分析を行い、リチウ

ムおよび、添加したヘテロポリ酸中に含まれるポリ原子（タングステンないしモリブデン）の存在を調査した。具体的には、測定したスペクトルにおいて検出された各元素のピークが現れる場合には、各元素が存在するものとした。

- 5 この際、XPS分析装置として、アルバックファイ社製のQUANTERA SXMを用いた。また、分析条件としては、モノクロ化したAl-K α 線（1486.6 eV、ビームサイズ約100 μ m Φ ）を照射し、光電子スペクトルを測定した。帯電中和処理は行っていない。スペクトルのエネルギー補正にはフッ素1sピークを用いた。具体的には、
- 10 サンプルのF1sスペクトルを測定し、波形解析を行い、最低束縛エネルギー側に存在する主ピークの位置を685.1 eVとした。波形解析には市販のソフトウェアを用いた。

参考までに、図14に、XPSを用いたサンプル18-3の負極表面のXPS分析結果を示した。

- 15 [二次電池の評価：ToF-SIMSによる表面分析]

- 各サンプルの二次電池を、23℃の環境下において880mAの定電流で各二次電池の電池電圧が4.2Vに達するまで定電流充電を行ったのち、4.2Vの定電圧で電流値が1mAに達するまで定電圧充電を行った。続いて、電池電圧が3.0Vに達するまで0.2Cでの放電を行ったのち、不活性雰囲気中で電池を解体し、取り出した負極をジメチルカーボネートで30秒間洗浄した。その後、負極表面のToF-SIMS（Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy；飛行時間型二次イオン質量分析法）分析を行い、リチウム化合物および、添加したヘテロポリ酸に由来するポリ酸またはポリ酸化合物の存在を調査した。
- 20 具体的には、測定したスペクトルにおいて、以下に示す2次イオン群（A）のピークが存在する場合にはリチウムまたはリチウム化合物が、2

次イオン群 (B) のピークが存在する場合にはポリ酸またはポリ酸化合物が存在するものとした。

2 次イオン群 (A) Li_2OH^+ 、 Li_2F^+ 、 Li_3F_2^+ 、 Li_4F_3^+ 、 Li_5F_4^+ 、 Li_2PO_3^+ 、 Li_4PO_4^+ 、 $\text{Li}_5\text{PO}_4\text{F}^+$ 、 Li_3CO_3^+ 、 LiF_2^- 、 Li_2F_3^- 、 Li_3F_4^- 、 LiPO_2F^- 、 LiPO_3F^- 、 $\text{LiPO}_2\text{F}_3^-$ 、 LiPF_7^- 、 $\text{LiP}_2\text{F}_{12}^-$ 、 $\text{Li}_2\text{P}_2\text{F}_{13}^-$

2 次イオン群 (B) Li_3WO_4^+ 、 $\text{Li}_4\text{WO}_5\text{F}^+$ 、 WO_3^- 、 WO_3H^- 、 WO_3F^- 、 WO_2F_3^- 、 W_2O_5^- 、 W_2O_6^- 、 $\text{W}_2\text{O}_6\text{F}^-$ 、 MoO_3^- 、 MoO_4H^- 、 MoO_3F^- 、 Mo_2O_6^-

この際、TOF-SIMS 分析装置として、ION-TOF 社製の TOF-SIMS V を用いた。また、分析条件としては、一次イオン = Bi_3^+ 、イオン銃の加速電圧 = 25 keV、分析モード = バンチングモード、照射イオンの電流 (パルスビームでの計測) = 0.3 pA、パルス幅 = 11.7 ns、質量範囲 = 1 amu ~ 800 amu、走査範囲 = 200 μm × 200 μm とした。

参考までに、図 7 に、サンプル 18-3 の負極表面の TOF-SIMS 分析結果を示した。

以下の表 19 に、評価の結果を示す。

[表 19]

	正極活物質	ヘテロポリ酸			膨れ量 [mm]	放電容量 [mAh/g]	XPS測定		ToF-SIMS	
		添加位置	材料	添加量 [重量%]			リチウム の存在	ポリ原子 の存在	リチウム の存在	ポリ原子 の存在
サンプル18-1	Li _{0.98} Co _{0.15} Ni _{0.80} Al _{0.05} O ₂	正極	ケイタングステン酸	0.005	12.8	185.3		x	○	x
サンプル18-2				0.20	4.01	184.1	○	W	○	W
サンプル18-3				0.50	3.57	183.3	○	W	○	W
サンプル18-4				1.0	3.09	182.6	○	W	○	W
サンプル18-5				3.0	2.91	177.2	○	W	○	W
サンプル18-6				5.0	2.46	170.2	○	W	○	W
サンプル18-7				7.0	2.40	156.0	○	W	○	W
サンプル18-8		正極	リンタングステン酸	1.0	3.34	183.0	○	W	○	W
サンプル18-9		正極	ケイモリブデン酸	1.0	3.43	183.1	○	Mo	○	Mo
サンプル18-10		正極	リンモリブデン酸	1.0	3.18	182.4	○	Mo	○	Mo
サンプル18-11		—	—	—	13.9	185.6	○	x	○	x
サンプル18-12	Li _{1.02} Co _{0.98} Mg _{0.01} Al _{0.01} O ₂	正極	ケイタングステン酸	0.005	6.82	—	○	x	○	x
サンプル18-13				0.20	3.40	—	○	W	○	W
サンプル18-14				0.50	2.82	—	○	W	○	W
サンプル18-15				1.0	2.76	—	○	W	○	W
サンプル18-16		正極	リンタングステン酸	1.0	2.89	—	○	W	○	W
サンプル18-17		正極	ケイモリブデン酸	1.0	2.80	—	○	Mo	○	Mo
サンプル18-18		正極	リンモリブデン酸	1.0	2.67	—	○	Mo	○	Mo
サンプル18-19		—	—	—	8.36	—	○	x	○	x

- 正極にヘテロポリ酸を添加して作成された二次電池であるサンプル 18-2 ないし 1-10、およびサンプル 18-13 ないし 18-18 においては、表 1 に示すようにリチウムおよびポリ原子の存在が確認された。あわせて行った、XPS による C 1 s の内殻電子に帰属されるピーク 5 の解析においては、負極活物質である黒鉛およびリチウムが挿入された黒鉛化合物に含まれる炭素のピークは認められなかった。したがって、正極に添加したヘテロポリ酸の一部が溶出し、負極の表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物とリチウムおよび／またはリチウム化合物が共存する層が析出していることが確認された。
- 10 表 1 に示すように、正極にヘテロポリ酸を添加し、負極表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物とリチウムおよび／またはリチウム化合物が共存する層が析出するように構成された二次電池は、ポリ酸および／またはポリ酸化合物とリチウムおよび／またはリチウム化合物が共存する層が存在しないサンプル 18-1、18-11、およびサンプル 18-12、18-19 の二次電池と比較して電池膨れが抑制できることが分かった。

- サンプル 18-1 および 18-12 は、正極にケイタングステン酸を添加した二次電池であるが、負極表面の XPS・ToF-SIMS 分析においてタングステン・タングステン化合物の存在が確認されず、電池 20 膨れの抑制効果もわずかにとどまっていた。ケイタングステン酸の添加量が微量であったため、正極から溶出したケイタングステン酸が負極表面に析出物層を形成するに至らない量にとどまったためと考えられる。よって、負極の表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物を含む層が析出することが、電池内でのガス発生反応を抑制するうえで重要であること 25 とがわかった。

サンプル 18-1 ないし 18-11 は、正極活物質として $\text{Li}_{0.98}$

$\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を用いたものである。表1に示すように、負極表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物とリチウムおよび／またはリチウム化合物が共存する層を析出させることにより、ヘテロポリ酸を添加しないサンプル18-11および、ポリ原子が検出されないサンプル18-1と比べ、電池の膨れ量が小さくなることが分かった。そして、ヘテロポリ酸の添加量が多くなるほど電池膨れを抑制する効果が高くなり、添加量が1.0重量%以上の場合は略同等の効果を維持することが分かった。さらに、ヘテロポリ酸の添加量が増えるにつれて放電容量が低下し、例えば添加量7.0重量%では放電容量が急激に低下した。

サンプル18-2ないし18-19は、正極活物質として $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ を用いたものであり、サンプル18-1ないし18-11と同様に、ポリ酸および／またはポリ酸化合物とリチウムおよび／またはリチウム化合物が共存する層を析出させた場合において、電池膨れを抑制することができた。

サンプル18-11および18-19を比較して分かるように、ニッケル(Ni)の含有量が多い正極活物質を用いた場合、ガス発生量が多く電池膨れが大きくなる。しかしながら、同量のケイタングステン酸を添加したサンプル18-4および18-15では、電池膨れ量は略同等であり、ニッケル(Ni)含有量が多い正極活物質を用いた二次電池に対して特に顕著な電池膨れ抑制効果があることがわかった。

サンプル18-4およびサンプル18-8ないし18-10、あるいはサンプル18-15ないし18-18は、異なる種類のヘテロポリ酸を同量添加した二次電池である。電池膨れ量はヘテロポリ酸の種類によらず略同等であり、いずれのヘテロポリ酸を使用した場合でも電池膨れ抑制効果があることがわかった。

実施例 19

- [電解液にヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を含ませることにより、負極表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物とリチウム
5 および／またはリチウム化合物が共存する層を析出させる場合]

<サンプル 19-1>

[正極の作製]

ヘテロポリ酸の添加を行わなかった以外は、サンプル 18-1 と同様に
様にして正極を作製した。

10 [負極の作製]

- 負極活物質としての人造黒鉛 91 重量%と、結着剤としての粉状ポリフッ化ビニリデン 9 重量%とを、N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状の負極合剤を調製した。次に、この負極合剤スラリーを負極集電体となる銅箔の両面に均一に塗布し、120℃で24時間減圧
15 乾燥することにより負極活物質層を形成した。そして、これをロールプレス機で加圧成形することにより負極シートとし、当該負極シートを50mm×310mmの帯状に切り出して負極とした。最後に、負極端部の負極集電体露出部分にニッケルリボンからなる負極リードを溶接した。

20 [電解液の作製]

- 電解液は、次のようにして作製した。まず、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）を重量比4：6で混合して混合溶媒とした。続いて、六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を1.0mol/kgの割合で混合溶媒に溶解させて調製し、さらにケイタン
25 グステン酸（H₄（SiW₁₂O₄₀））を0.2重量%溶解させた。

[巻回電極体の作製]

次に、上述のようにして作製された帯状の正極と帯状の負極とを、厚さ $20\ \mu\text{m}$ の多孔質ポリエチレンセパレータを介して積層し、その長手方向に巻回して扁平型の巻回電極体を得た。正極、負極およびセパレータは、正極の端部から負極の端部がはみ出し、負極端部の外側にセパレータの端部がはみ出す構造となっている。はみ出し幅は両側に均等にはみ出すように組み立てた。この巻回電極体を、アルミニウム箔の両面に樹脂層が形成されたラミネートフィルムで挟み、ラミネートフィルムの外周縁部を一边を残し熱融着した。

続いて、ラミネートフィルムの開口部から電解液を注入し、残りの一边を減圧下で封止し、巻回電極体をラミネートフィルム中に密閉した。なお、正極リードおよび負極リードの一部に樹脂辺を配置し、この部分にラミネートフィルムが対向して封止されるようにした。

次に、作製された電池を $100\ \text{mA}$ で $3.2\ \text{V}$ まで予備充電し、タングステン化合物を析出させた。なお、この段階における正極の容量変化は無視できる微量である。これにより、負極上に、タングステン化合物層が析出した試験用二次電池を作製した。

< サンプル 19-2 >

ケイタングステン酸の添加量を負極活物質の 0.50 重量%とした。これ以外は、サンプル 19-1 と同様にして二次電池を作製した。

20 < サンプル 19-3 >

ケイタングステン酸の添加量を負極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 19-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 19-4 >

ケイタングステン酸の添加量を負極活物質の 3.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 19-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 19-5 >

ケイタングステン酸の添加量を負極活物質の 5.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 19-1 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 19-6>

添加するヘテロポリ酸をリンタングステン酸 ($H_3(PW_{12}O_{40})$) 5) とした。これ以外は、サンプル 19-3 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 19-7>

添加するヘテロポリ酸をケイモリブデン酸 ($H_4(SiMo_{12}O_{40})$) 10) とした。これ以外は、サンプル 19-3 と同様にして二次電池を作製した。

<サンプル 19-8>

添加するヘテロポリ酸をリンモリブデン酸 ($H_3(PMo_{12}O_{40})$) とした。これ以外は、サンプル 19-3 と同様にして二次電池を作製した。

15 <サンプル 19-9>

ヘテロポリ酸の添加を行わなかった以外は、サンプル 19-1 と同様にして二次電池を作製した。

[試験用電池の評価]

20 上述の各試験用電池について、実施例 1 でと同様の電池の膨れ量評価試験を行った。また、実施例 1 と同様の XPS・ToF-SIMS 分析を負極について行った。また、次のような安全性評価試験を行った。

(a) 加熱試験

25 試験用電池を室温環境下に配置し、1C で定電流充電を行った後、電池電圧が 4.5 V に達した時点で定電圧充電に切り替え、過充電状態となるように充電した。その後、試験用電池を室温の恒温槽に入れて 5℃/分で昇温し、150℃に到達した時点で定温を保ち、その時点から 1

時間保持した。

(b) 釘差し試験

試験用電池を 60℃環境下に配置し、1Cで定電流充電を行った後、電池電圧が 4.5Vに達した時点で定電圧充電に切り替え、過充電状態となるように充電した。この後、60℃環境下において試験用電池に直径 2.5mmの釘を貫通させた。

(c) 過充電試験

放電状態の試験用電池を室温環境下に配置し、試験用電池を放電状態から 5Cの大電流で上限 24Vで過充電した。

- 10 上述の各試験の結果を表 2 に示す。なお、加熱試験、釘差し試験、過充電試験において何も起こらないのを「0」とした。一方、発熱によってラミネートフィルムが膨らんだものを「1」、穏やかな発煙が生じたものを「2」、ガス噴出が生じたものを「3」とした。

以下の表 20 に、評価の結果を示す。

- 15 [表 20]

	ヘテロポリ酸			膨れ量 [mm]	過充電試験	過充電試験	過充電試験	XPS測定		ToF-SIMS	
	添加位置	材料	添加量 [重量%]					リチウム の存在	ポリ原子 の存在	リチウム の存在	ポリ原子 の存在
サンプル19-1	電解液	ケイタンクスステン酸	0.20	1	1	1	○	○	W	○	W
サンプル19-2			0.50	1	○	1	○	○	W	○	W
サンプル19-3			1.0	1	○	○	○	○	W	○	W
サンプル19-4			3.0	○	○	1	○	○	W	○	W
サンプル19-5			5.0	○	○	○	○	○	W	○	W
サンプル19-6	電解液	リンタンクスステン酸	1.0	1	○	1	○	○	W	○	W
サンプル19-7	電解液	ケイモリブデン酸	1.0	1	○	○	○	○	Mo	○	Mo
サンプル19-8	電解液	リンモリブデン酸	1.0	1	○	○	○	○	Mo	○	Mo
サンプル19-9	—	—	—	3	2	3	○	○	x	○	x

正極にヘテロポリ酸を添加して作成された二次電池であるサンプル 19-1 ないし 19-8 においては、表 20 に示すようにリチウムおよびポリ原子の存在が確認された。あわせて行った、XPS による C 1 s の内殻電子に帰属されるピークの解析においては、負極活物質である黒鉛
5 およびリチウムが挿入された黒鉛化合物に含まれる炭素のピークは認められなかった。したがって、負極の表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物とリチウムおよび／またはリチウム化合物が共存する層が析出していることが確認された。

表 20 に示すように、正極にヘテロポリ酸を添加し、負極表面にポリ
10 酸および／またはポリ酸化合物とリチウムおよび／またはリチウム化合物が共存する層が析出するように構成された二次電池は、ポリ酸および／またはポリ酸化合物とリチウムおよび／またはリチウム化合物が共存する層が存在しないサンプル 19-1、19-11、およびサンプル 19-12、19-19 の二次電池と比較して電池膨れが抑制できることが
15 が分かった。

表 20 に示すように、負極表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物とリチウムおよび／またはリチウム化合物が共存する層が析出するように構成された二次電池は、ケイタングステン酸を含有しないサンプル 19-9 の二次電池と比較して電池膨れが抑制できることが分かった。

20 また、ヘテロポリ酸を電解液に添加し、ポリ酸および／またはポリ酸化合物とリチウムおよび／またはリチウム化合物が共存する層を析出させたサンプル 19-1 ないし 19-8 は、各試験において問題が生じないか、もしくはラミネートフィルムが膨らむ程度であった。これに対し、ヘテロポリ酸を電解液に添加しなかったサンプル 19-9 では、試験
25 用電池の緩やかな発煙もしくはガス噴出が生じてしまった。

サンプル 19-3 およびサンプル 19-6 ないし 19-8 は、異なる

種類のヘテロポリ酸を同量添加した二次電池である。電池膨れ量および安全性試験の結果はヘテロポリ酸の種類によらず略同等であり、いずれのヘテロポリ酸を使用した場合でも電池膨れ抑制および安全性向上効果があることがわかった

- 5 したがって、ポリ酸および／またはポリ酸化合物とリチウムおよび／またはリチウム化合物が共存する層を負極上析出させる構成の二次電池において、電池膨れの抑制および安全性の向上が確認された。

実施例 20

- 10 [負極活物質層にケイタングステン酸を添加して負極表面にケイ素およびタングステンを含む層を析出させる場合]

＜サンプル 20-1＞

[正極の作製]

サンプル 19-1 と同様にして正極を作製した。

- 15 [負極の作製]

負極活物質としての人造黒鉛 91 重量％と、結着剤としての粉状ポリフッ化ビニリデン 9 重量％とを乾式混合した。続いて、この混合物に N-メチルー 2-ピロリドン进行调整添加してスラリー状の負極合剤を調製した。一方、ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) を N-メ

- 20 チルー 2-ピロリドンに溶解し、濃度が 5.0 質量％のケイタングステン酸溶液を作製した。そして、ケイタングステン酸の添加量が負極活物質に対して 0.2 質量％に対応するケイタングステン酸溶液を、負極合剤スラリーに添加した。これ以外は実施例 2-1 と同様にして負極を作製した。

- 25 [電解液の作製]

ケイタングステン酸を添加しなかった以外は、実施例 2-1 と同様に

して電解液を作製した。

[巻回電極体の作製]

上述の正極、負極および電解質を用いて、実施例 2-1 と同様にして試験用電池を作製した。次に、作製された電池を 100 mA で 3.2 V

5 まで予備充電し、タングステン化合物を析出させた。なお、この段階における正極の容量変化は無視できる微量である。これにより、負極上に、タングステン化合物層が析出した試験用二次電池を作製した。

< サンプル 20-2 >

ケイタングステン酸の添加量を負極活物質の 0.50 重量%とした。

10 これ以外は、サンプル 20-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 20-3 >

ケイタングステン酸の添加量を負極活物質の 1.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 20-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 20-4 >

15 ケイタングステン酸の添加量を負極活物質の 3.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 20-1 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 20-5 >

ケイタングステン酸の添加量を負極活物質の 5.0 重量%とした。これ以外は、サンプル 20-1 と同様にして二次電池を作製した。

20 < サンプル 20-6 >

添加するヘテロポリ酸をリンタングステン酸 ($H_3(PW_{12}O_{40})$) とした。これ以外は、サンプル 20-3 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 20-7 >

25 添加するヘテロポリ酸をケイモリブデン酸 ($H_4(SiMo_{12}O_{40})$) とした。これ以外は、サンプル 20-3 と同様にして二次電池を作

製した。

< サンプル 20-8 >

添加するヘテロポリ酸をリンモリブデン酸 ($H_3(PMo_{12}O_{40})$) とした。これ以外は、サンプル 20-3 と同様にして二次電池を作製した。

< サンプル 20-9 >

ヘテロポリ酸の添加を行わなかった以外は、サンプル 20-1 と同様にして二次電池を作製した。

[試験用電池の評価]

10 上述の各試験用電池について、実施例 19 と同様の電池の膨れ量評価試験、負極表面の XPS・ToF-SIMS 分析、安全性評価試験を行った。

以下の表 21 に、評価の結果を示す。

[表 21]

	ヘテロポリ酸			膨れ量 [mm]	過充電試験	過充電試験	過充電試験	XPS測定		ToF-SIMS	
	添加位置	材料	添加量 [重量%]					リチウム の存在	ポリ原子 の存在	リチウム の存在	ポリ原子 の存在
サンプル20-1	負極	ケイタングステン酸	0.20	3.85	1	1	1	○	W	○	W
サンプル20-2			0.50	3.12	1	○	1	○	W	○	W
サンプル20-3			1.0	2.96	1	○	○	○	W	○	W
サンプル20-4			3.0	2.66	○	○	1	○	W	○	W
サンプル20-5			5.0	2.38	○	○	○	○	W	○	W
サンプル20-6	負極	リンタングステン酸	1.0	3.22	1	○	1	○	W	○	W
サンプル20-7	負極	ケイモリブデン酸	1.0	3.43	1	○	○	○	Mo	○	Mo
サンプル20-8	負極	リンモリブデン酸	1.0	3.20	1	○	○	○	Mo	○	Mo
サンプル20-9	—	—	—	14.0	3	2	3	○	x	○	x

表 2 1 に示すように、負極表面にポリ酸および／またはポリ酸化合物とリチウムおよび／またはリチウム化合物が共存する層が析出するように構成された二次電池は、ケイタングステン酸を含有しないサンプル 20-9 の二次電池と比較して電池膨れが抑制できることが分かった。

- 5 また、ヘテロポリ酸を負極に添加し、ポリ酸および／またはポリ酸化合物とリチウムおよび／またはリチウム化合物が共存する層を析出させたサンプル 20-1 ないし 20-8 は、各試験において問題が生じないか、もしくはラミネートフィルムが膨らむ程度であった。これに対し、ヘテロポリ酸を負極に添加しなかったサンプル 20-9 では、試験用電池の緩やかな発煙もしくはガス噴出が生じてしまった。

- 10 サンプル 20-3 およびサンプル 20-6 ないし 20-8 は、異なる種類のヘテロポリ酸を同量添加した二次電池である。電池膨れ量および安全性試験の結果はヘテロポリ酸の種類によらず略同等であり、いずれのヘテロポリ酸を使用した場合でも電池膨れ抑制および安全性向上効果があることがわかった

したがって、ポリ酸および／またはポリ酸化合物とリチウムおよび／またはリチウム化合物が共存する層を負極上析出させる構成の二次電池において、電池膨れの抑制および安全性の向上が確認され

20 実施例 2 1

[金属・合金系負極活物質を用いる場合]

< サンプル 21-1 > ~ < サンプル 21-5 >

- 25 平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ であり、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が $14\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子からなる正極活物質を 90 質量部と、導電剤であるグラファイト 5 質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 5 質量部とを混合した。

続いて、ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) をN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、10重量%ケイタングステン酸溶液を作製した。そして、ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) の添加量が正極活物質に対して表22のように変化させて添加した。さらに、この混合物に分散媒であるN-メチル-2-ピロリドンを所望量添加し、分散させてスラリー状の正極合剤を作製した。

この正極合剤スラリーを、厚み20 μm の帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体の両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して正極活物質層を形成し、正極を作製した。続いて、正極の正極集電体露出部分に正極リードを取り付けた。

次に、負極活物質として平均粒径2 μm のシリコン粉末を用い、このシリコン粉末90質量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン10質量部とを、溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状の負極合剤を作製した。続いて、この負極合剤スラリーを厚み15 μm の帯状銅箔よりなる負極集電体に均一に塗布し乾燥させて、ロールプレス機で圧縮成型して負極活物質層を形成し、負極を作製した。続いて、負極の負極集電体露出部分に負極リードを取り付けた。

電解液は、次のようにして作製した。まず、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) を重量比4 : 6で混合して混合溶媒とした。続いて、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム ($LiPF_6$) を1.0 mol/kgの割合で混合溶媒に溶解させて調製した。

次に、作製した正極および負極を、厚み25 μm の微孔性ポリエチレンフィルムよりなるセパレータを介して密着させ、長手方向に巻回して、最外周部に保護テープを貼り付けることにより、巻回電極体を作製した。続いて、巻回電極体の中心にセンターピンを挿入し、正極リードを

電池蓋と接合された安全弁に接合すると共に、負極リードを電池缶に接合し、巻回電極体を一對の絶縁板で挟んで電池缶の内部に収納した。

続いて、電池缶の内部に絶縁板の上から電解液を注入した。最後に、電池缶の開放部に安全弁、ディスクホルダ、遮断ディスクからなる安全弁機構、PTC素子ならびに電池蓋を絶縁封口ガasketを介してか
5 めることにより固定していわゆる18650サイズの円筒型電池を作製した。

最後に、作製された電池を0.2Cで4.25Vまで定電流充電したあと、4.25Vで定電圧充電を行い予備充電し、タングステン化合物
10 を析出させた。なお、この段階における正極の容量変化は無視できる微量である。続いて、0.2Cで2.50Vまで放電を行った。これにより、負極上に、ポリ酸および／またはポリ酸化合物とリチウムおよび／またはリチウム化合物が共存する層が析出した試験用二次電池を作製した。

15 <サンプル21-6>～<サンプル21-8>

正極合剤に添加するヘテロポリ酸として、ケイタングステン酸の代わりに、リンタングステン酸($H_3(PW_{12}O_{40})$)、ケイモリブデン酸($H_4(SiMo_{12}O_{40})$)およびリンモリブデン酸($H_3(PMo_{12}O_{40})$)をそれぞれ用いた以外は、サンプル21-3と同様にして
20 試験用二次電池を作製した。

<サンプル21-9>～<サンプル21-16>

負極活物質にCoSnC含有材料粉末を用いた。CoSnC含有材料粉末80質量部と、負極活物質であり導電材でもあるグラファイト12質量部と、アセチレンブラック1質量部と、結着材としてポリフッ化ビ
25 ニリデン8質量部とを、溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状の負極合剤を作製した。続いて、この負極合剤スラ

リーを厚み $15 \mu\text{m}$ の銅箔よりなる負極集電体に均一に塗布し乾燥させて、ロールプレス機で圧縮成型して負極活物質層を形成した。これ以外はサンプル 21-1 ~ サンプル 21-5 と同様にして試験用二次電池を作製した。

5 < サンプル 21-17 > および < サンプル 21-18 >

負極活物質としてケイ素を用い、厚み $15 \mu\text{m}$ の帯状銅箔よりなる負極集電体の上に、電子ビーム蒸着法によりケイ素よりなる負極活物質層を形成した。これ以外はサンプル 21-1 およびサンプル 21-3 と同様にして試験用二次電池を作製した。

10 < サンプル 21-19 > および < サンプル 21-20 >

負極活物質としてリチウム金属を用い、厚み $15 \mu\text{m}$ の帯状銅箔よりなる負極集電体の上に、厚み $30 \mu\text{m}$ のリチウム金属を圧着して負極活物質層を形成した。これ以外はサンプル 21-1 およびサンプル 21-3 と同様にして試験用二次電池を作製した。

15 < サンプル 21-21 > および < サンプル 21-22 >

負極活物質として人造黒鉛を用い、この人造黒鉛 92 質量部と、導電材として V G C F 2 質量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン 6 質量部とを、溶剤としての N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状の負極合剤を作製した。続いて、この負極合剤スラリーを厚み $15 \mu\text{m}$ の帯状銅箔よりなる負極集電体に均一に塗布し乾燥させて、ロールプレス機で圧縮成型して負極活物質層を形成し、負極を作製した。これ以外はサンプル 21-1 およびサンプル 21-3 と同様にして試験用二次電池を作製した。

< サンプル 21-23 > ~ < サンプル 21-26 >

25 正極合剤に対して 10 重量% ケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) 溶液の添加を行わなかった。また、エチレンカーボネート (E

C) とジエチルカーボネート (DEC) を重量比 4 : 6 で混合して混合溶媒とした。続いて、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1.0 mol/kg の割合で混合溶媒に溶解させて調製し、さらに表 23 に示す添加量のケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) を溶解させた電解液を用いた。これ以外はサンプル 21-1 と同様にして試験用二次電池を作製した。

< サンプル 21-27 > ~ < サンプル 21-29 >

電解液に添加するヘテロポリ酸として、ケイタングステン酸の代わりに、リンタングステン酸 ($\text{H}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$)、ケイモリブデン酸 ($\text{H}_4(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})$) およびリンモリブデン酸 ($\text{H}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$) をそれぞれ用いた以外は、サンプル 21-24 と同様にして試験用二次電池を作製した。

< サンプル 21-30 >

負極活物質として CoSnC 含有材料粉末を用い、 CoSnC 含有材料粉末 80 質量部と、負極活物質であり導電材でもあるグラファイト 12 質量部と、アセチレンブラック 1 質量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン 8 質量部とを、溶剤としての N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状の負極合剤を作製した。続いて、この負極合剤スラリーを厚み $15 \mu\text{m}$ の銅箔よりなる負極集電体に均一に塗布し乾燥させて、ロールプレス機で圧縮成型して負極活物質層を形成した。これ以外はサンプル 21-24 と同様にして試験用二次電池を作製した。

< サンプル 21-31 >

負極活物質としてケイ素を用い、厚み $15 \mu\text{m}$ の帯状銅箔よりなる負極集電体の上に、電子ビーム蒸着法によりケイ素よりなる負極活物質層を形成した。これ以外はサンプル 21-24 と同様にして試験用二次電池を作製した。

< サンプル 2 1 - 3 2 >

負極活物質としてリチウム金属を用い、厚み $15\ \mu\text{m}$ の帯状銅箔よりなる負極集電体の上に、厚み $30\ \mu\text{m}$ のリチウム金属を圧着して負極活物質層を形成した。これ以外はサンプル 2 1 - 2 4 と同様にして試験用

5 二次電池を作製した。

< サンプル 2 1 - 3 3 >

負極活物質として人造黒鉛を用い、この人造黒鉛 9 2 質量部と、導電材として V G C F 2 質量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン 6 質量部とを、溶剤としての N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させてスラリー状の負極合剤を作製した。続いて、この負極合剤スラリーを厚み $15\ \mu\text{m}$ の帯状銅箔よりなる負極集電体に均一に塗布し乾燥させて、ロールプレス機で圧縮成型して負極活物質層を形成し、負極を作製した。これ以外はサンプル 2 1 - 2 4 と同様にして試験用二次電池を作製した。

10

< サンプル 2 1 - 3 4 > ~ < サンプル 2 1 - 3 5 >

15 ケイタングステン酸を N - メチル - 2 - ピロリドンに溶解した 1 0 重量% ケイタングステン酸溶液を負極合剤に添加した以外はサンプル 2 1 - 2 およびサンプル 2 1 - 3 と同様にして試験用二次電池を作製した。

[二次電池の評価 : 放電容量の測定]

サンプル 2 1 - 1 ~ サンプル 2 1 - 5 の二次電池を、 $23\ ^\circ\text{C}$ の環境下において設計定格容量の 1 C に相当する定電流で電池電圧が 4 . 2 V に達するまで定電流充電を行ったのち、4 . 2 V の定電圧で電流値が 0 . 0 5 C に達するまで定電圧充電を行った。続いて、0 . 2 C の定電流で終止電圧 2 . 5 V まで放電を行い、正極活物質 1 g あたりの放電容量を測定した。

20

25 [二次電池の評価 : 釘刺し試験]

各サンプルの二次電池を、 $23\ ^\circ\text{C}$ の環境下において設計定格容量の 1

Cに相当する定電流で電池電圧が4.5 Vの過充電状態に達するまで定電流充電を行ったのち、23℃環境下において直径2.5 mmの釘を二次電池中央に貫通させたときの二次電池の様子を確認した。

5 なお、釘刺し試験では、試験後の電池状態を3段階（レベル0～レベル2）に分類評価した。レベル0は発煙・熱暴走なし、レベル1は穏やかな発煙が確認されたが熱暴走に至らない、レベル2は熱暴走に至ったものを表している。このうち、レベル0とレベル1が、短絡時の安全性が高い電池とした。

〔二次電池の評価：遮断弁作動テスト〕

10 各サンプルの二次電池を、23℃の環境下において設計定格容量の1Cに相当する定電流で電池電圧が4.2 Vに達するまで定電流充電を行ったのち、4.2 Vの定電圧で電流値が0.05 Cに達するまで定電圧充電を行った。次いで、100℃の恒温槽内に二次電池を裁置し、二次電池の電圧をモニターしながら12時間静置した。12時間経過しても
15 遮断弁が作動しない場合をOKとし、遮断弁が作動して使用不能となった場合をNGとした。サンプルは5セルとし、OK数にて信頼性を判断する。

以下の表2.2および表2.3に、評価の結果を示す。

〔表2.2〕

	負極活物質	ヘテロポリ酸			針刺試験	遮断弁作動テスト [5サンプル中OK個数]	正極容量 [mAh/g]
		材料	添加箇所	添加量 [質量%]			
サンプル21-1	シリコン粉末	なし	—	0	レベル2	0	189.0
サンプル21-2	シリコン粉末	ケイタングステン酸	正極	0.1	レベル1	2	189.0
サンプル21-3	シリコン粉末	ケイタングステン酸	正極	0.5	レベル1	4	188.0
サンプル21-4	シリコン粉末	ケイタングステン酸	正極	2	レベル0	5	182.0
サンプル21-5	シリコン粉末	ケイタングステン酸	正極	5	レベル0	5	171.0
サンプル21-6	シリコン粉末	リンタングステン酸	正極	0.5	レベル1	4	—
サンプル21-7	シリコン粉末	ケイモリブデン酸	正極	0.5	レベル1	4	—
サンプル21-8	シリコン粉末	リンモリブデン酸	正極	0.5	レベル1	4	—
サンプル21-9	Co-Sn-C化合物	なし	—	0	レベル2	3	—
サンプル21-10	Co-Sn-C化合物	ケイタングステン酸	正極	0.1	レベル1	4	—
サンプル21-11	Co-Sn-C化合物	ケイタングステン酸	正極	0.5	レベル0	5	—
サンプル21-12	Co-Sn-C化合物	ケイタングステン酸	正極	2	レベル0	5	—
サンプル21-13	Co-Sn-C化合物	ケイタングステン酸	正極	5	レベル0	5	—
サンプル21-14	Co-Sn-C化合物	リンタングステン酸	正極	0.5	レベル0	5	—
サンプル21-15	Co-Sn-C化合物	ケイモリブデン酸	正極	0.5	レベル0	5	—
サンプル21-16	Co-Sn-C化合物	リンモリブデン酸	正極	0.5	レベル0	5	—
サンプル21-17	蒸着Si	なし	—	0	レベル2	1	—
サンプル21-18	蒸着Si	ケイタングステン酸	正極	0.5	レベル0	4	—
サンプル21-19	Li金属	なし	—	0	レベル2	0	—
サンプル21-20	Li金属	ケイタングステン酸	正極	0.5	レベル1	3	—

[表 2 3]

	負極活物質	ヘテロポリ酸			釘刺試験	遮断弁作動テスト [5サンプル中OK個数]	正極容量 [mAh/g]
		材料	添加箇所	添加量 [質量%]			
サンプル21-21	黒鉛	なし	—	0	レベル1	2	—
サンプル21-22	黒鉛	ケイタングステン酸	正極	0.5	レベル0	5	—
サンプル21-23	シリコン粉末	ケイタングステン酸	電解液	0.1	レベル1	2	—
サンプル21-24	シリコン粉末	ケイタングステン酸	電解液	1	レベル0	5	—
サンプル21-25	シリコン粉末	ケイタングステン酸	電解液	3	レベル0	5	—
サンプル21-26	シリコン粉末	ケイタングステン酸	電解液	5	レベル0	5	—
サンプル21-27	シリコン粉末	リンタングステン酸	電解液	1	レベル0	5	—
サンプル21-28	シリコン粉末	ケイモリブデン酸	電解液	1	レベル0	5	—
サンプル21-29	シリコン粉末	リンモリブデン酸	電解液	1	レベル0	5	—
サンプル21-30	Co-Sn-C化合物	ケイタングステン酸	電解液	1	レベル0	5	—
サンプル21-31	蒸着シリコン	ケイタングステン酸	電解液	1	レベル0	5	—
サンプル21-32	Li金属	ケイタングステン酸	電解液	1	レベル1	4	—
サンプル21-33	黒鉛	ケイタングステン酸	電解液	1	レベル0	5	—
サンプル21-34	シリコン粉末	ケイタングステン酸	負極	0.1	レベル1	2	—
サンプル21-35	シリコン粉末	ケイタングステン酸	負極	0.5	レベル1	4	—
サンプル21-36	シリコン粉末	ケイタングステン酸	負極	2	レベル0	5	—
サンプル21-37	シリコン粉末	ケイタングステン酸	負極	5	レベル0	5	—
サンプル21-38	Co-Sn-C化合物	ケイタングステン酸	負極	0.1	レベル1	4	—
サンプル21-39	Co-Sn-C化合物	ケイタングステン酸	負極	0.5	レベル1	4	—
サンプル21-40	Co-Sn-C化合物	ケイタングステン酸	負極	2	レベル0	5	—
サンプル21-41	Co-Sn-C化合物	ケイタングステン酸	負極	5	レベル0	5	—

表22および表23から分かるように、ヘテロポリ酸を添加しない試験用二次電池においては、負極活物質としてどのような材料を用いた場合でも熱暴走に至った。また、遮断弁が12時間以内に作動する電池個

数が多くなってしまう。

これに対して、ケイタングステン酸、リンタングステン酸、ケイモリブデン酸、およびリンモリブデン酸のいずれかのヘテロポリ酸を添加した各サンプルの二次電池では、釘刺し試験についてはレベル0もしくは
5 レベル1、遮断弁作動テストにおいてもOK個数が2個以上となった。また、ヘテロポリ酸の添加量を0.5質量%以上となった場合には、OK個数が4個以上となり、さらに高温環境下でのガス発生抑制効果が高くなることが分かった。

ヘテロポリ酸を添加した各サンプルの二次電池において、釘刺し試験
10 の結果が良好なのは、負極に形成されたヘテロポリ酸由来の被膜が差し込まれた釘と活物質との間で抵抗体の役割を果たし、短絡による急激な電流の発生を抑制するためであると考えられる。

一方、サンプル21-1～サンプル21-5から分かるように、ヘテロポリ酸の添加量が多くなると放電容量の低下が見られた。これは、負
15 極に形成されたヘテロポリ酸に由来する被膜によって、負極表面での抵抗が高くなったためであると考えられる。

以上から、ヘテロポリ酸の添加は少量でも安全性向上効果を得ることができ、特に、添加量が0.5質量%以上2.0質量%以下の範囲でより好ましい効果を得ることができた。

20

実施例22

[オリビン型結晶構造を有する正極活物質を用いる場合]

<サンプル22-1>

正極活物質として LiFePO_4 90質量部と、結着剤としてポリフ
25 ッ化ビニリデン(PVdF) 8質量部と、導電剤としてカーボンブラック 2質量部とを混合した。

続いて、この混合物に分散媒であるN-メチル-2-ピロリドン在所
望量添加し、分散させてスラリー状の正極合剤を作製した。

この正極合剤スラリーを、厚み15 μm の帯状アルミニウム箔よりな
る正極集電体の両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮
5 成型して正極活物質層を形成し、正極を作製した。続いて、正極の正極
集電体露出部分に正極リードを取り付けた。

次に、負極活物質として平均粒径15 μm のメソカーボンマイクロビ
ーズ(MCMB)を用い、このメソカーボンマイクロビーズ(MCMB
10) 100質量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン4質量部と、導
電剤として気相成長炭素繊維(VGCF)2質量部とを混合した。続いて
、この混合物を溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドンに分散させて
スラリー状の負極合剤を作製した。この負極合剤スラリーを厚み10 μ
mの帯状銅箔よりなる負極集電体に均一に塗布し乾燥させて、ロールプ
15 レス機で圧縮成型して負極活物質層を形成し、負極を作製した。続いて
、負極の負極集電体露出部分に負極リードを取り付けた。

電解液は、次のようにして作製した。まず、エチレンカーボネート(E
C)とジエチルカーボネート(DEC)を重量比4:6で混合して混
合溶媒とした。続いて、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1.
20 0mol/kgの割合で混合溶媒に溶解させて調製した。

次に、作製した正極および負極を、厚み25 μm の微孔性ポリエチレ
ンフィルムよりなるセパレータを介して密着させ、長手方向に巻回して
、最外周部に保護テープを貼り付けることにより、巻回電極体を作製し
た。続いて、巻回電極体の中心にセンターピンを挿入し、正極リードを
25 電池蓋と接合された安全弁に接合すると共に、負極リードを電池缶に接
合し、巻回電極体を一對の絶縁板で挟んで電池缶の内部に収納した。

続いて、電池缶の内部に絶縁板の上から電解液を注入した。最後に、電池缶の開放部に安全弁、ディスクホルダ、遮断ディスクからなる安全弁機構、PTC素子ならびに電池蓋を絶縁封口ガasketを介してかしめることにより固定していわゆる18650サイズの円筒型電池を作製した。

最後に、作製された電池を0.2Cで4.25Vまで定電流充電したあと、4.25Vで定電圧充電を行い予備充電し、タングステン化合物を析出させた。なお、この段階における正極の容量変化は無視できる微量である。続いて、0.2Cで2.50Vまで放電を行い、試験用二次電池を作製した。

<サンプル22-2>～<サンプル22-6>

正極活物質、結着剤および導電剤の混合物に、ケイタングステン酸($H_4(SiW_{12}O_{40})$)をN-メチル-2-ピロリドンに溶解して作製した10重量%ケイタングステン酸溶液を、ケイタングステン酸($H_4(SiW_{12}O_{40})$)の添加量が正極活物質に対して表24のように変化させて添加した。さらに、この混合物に分散媒であるN-メチル-2-ピロリドンを所望量添加し、分散させてスラリー状の正極合剤を作製した以外は、サンプル22-1と同様にして円筒型電池を作製した。

続いて、0.2Cで2.50Vまで放電を行った。これにより、負極上に、ポリ酸および／またはポリ酸化合物とリチウムおよび／またはリチウム化合物が共存する層が析出した試験用二次電池を作製した。

<サンプル22-7>～<サンプル22-9>

正極合剤に添加するヘテロポリ酸として、ケイタングステン酸の代わりに、リンタングステン酸($H_3(PW_{12}O_{40})$)、ケイモリブデン酸($H_4(SiMo_{12}O_{40})$)およびリンモリブデン酸($H_3(PMo_{12}O_{40})$)をそれぞれ用いた以外は、サンプル22-3と同様にして

試験用二次電池を作製した。

<サンプル 22-10>および<サンプル 22-11>

正極合剤に対して 10 重量%ケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) 溶液の添加を行わなかった。また、エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) を重量比 4 : 6 で混合して混合溶媒とした。続いて、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム ($LiPF_6$) を 1.0 mol/kg の割合で混合溶媒に溶解させて調製し、さらに表 2.4 に示す添加量のケイタングステン酸 ($H_4(SiW_{12}O_{40})$) を溶解させた電解液を用いた。これ以外はサンプル 22-2 と同様にして試験用二次電池を作製した。

<サンプル 22-12>~<サンプル 22-15>

正極活物質として、平均組成 $LiFe_{0.8}Co_{0.2}PO_4$ の複合酸化物粒子を用いた以外は、サンプル 22-3、サンプル 22-7、サンプル 22-8 およびサンプル 22-9 のそれぞれと同様にして試験用二次電池を作製した。

<サンプル 22-12>~<サンプル 22-15>

正極活物質として、平均組成 $LiFe_{0.8}Co_{0.2}PO_4$ の複合酸化物粒子を用いた以外は、サンプル 22-3、サンプル 22-7、サンプル 22-8 およびサンプル 22-9 のそれぞれと同様にして試験用二次電池を作製した。

<サンプル 22-12>~<サンプル 22-15>

正極活物質として、平均組成 $LiMnPO_4$ の複合酸化物粒子を用いた以外は、サンプル 22-3、サンプル 22-7、サンプル 22-8 およびサンプル 22-9 のそれぞれと同様にして試験用二次電池を作製した。

[二次電池の評価：出力特性試験]

各サンプルの二次電池を、23℃の環境下において設計定格容量の1Cに相当する定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで定電流充電を行ったのち、4.2Vの定電圧で電流値が0.05Cに達するまで定電圧充電を行った。この後、1Cにて2.0Vまで放電して1C放電容量を求めた。次に、再度同様の条件で充電したのち、20Cにて2.0Vまで放電して20C放電容量を求めた。求めた放電容量から、下記の式を用いて高レート放電特性を算出した。

$$\text{高レート放電特性} [\%] = (20\text{C放電容量} / 1\text{C放電容量}) \times 100$$

10 [二次電池の評価：遮断弁作動テスト]

各サンプルの二次電池を、23℃の環境下において設計定格容量の1Cに相当する定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで定電流充電を行ったのち、4.2Vの定電圧で電流値が0.05Cに達するまで定電圧充電を行った。次いで、100℃の恒温槽内に二次電池を裁置し、二次電池の電圧をモニターしながら12時間静置した。12時間経過しても遮断弁が作動しない場合をOKとし、遮断弁が作動して使用不能となった場合をNGとした。サンプルは5セルとし、OK数にて信頼性を判断する。

以下の表24に、評価の結果を示す。

20 [表24]

	正極活物質	ヘテロポリ酸			出力特性	遮断弁作動テスト [5サンプル中OK個数]
		材料	添加箇所	添加量 [重量%]		
サンプル22-1	LiFePO ₄	—	—	—	90	0
サンプル22-2	LiFePO ₄	ケイタングステン酸	正極合剤	0.1	90	4
サンプル22-3	LiFePO ₄	ケイタングステン酸	正極合剤	0.5	90	5
サンプル22-4	LiFePO ₄	ケイタングステン酸	正極合剤	1	90	5
サンプル22-5	LiFePO ₄	ケイタングステン酸	正極合剤	3	90	5
サンプル22-6	LiFePO ₄	ケイタングステン酸	正極合剤	5	80	5
サンプル22-7	LiFePO ₄	リンタングステン酸	正極合剤	0.5	90	5
サンプル22-8	LiFePO ₄	ケイモリブデン酸	正極合剤	0.5	90	5
サンプル22-9	LiFePO ₄	リンモリブデン酸	正極合剤	0.5	90	5
サンプル22-10	LiFePO ₄	ケイタングステン酸	電解液	0.2	90	3
サンプル22-11	LiFePO ₄	ケイタングステン酸	電解液	1	90	5
サンプル22-12	LiFe _{0.8} Co _{0.2} PO ₄	ケイタングステン酸	正極合剤	0.5	90	5
サンプル22-13	LiFe _{0.8} Co _{0.2} PO ₄	リンタングステン酸	正極合剤	0.5	90	5
サンプル22-14	LiFe _{0.8} Co _{0.2} PO ₄	ケイモリブデン酸	正極合剤	0.5	90	5
サンプル22-15	LiFe _{0.8} Co _{0.2} PO ₄	リンモリブデン酸	正極合剤	0.5	90	5
サンプル22-16	LiMnPO ₄	ケイタングステン酸	正極合剤	0.5	90	5
サンプル22-17	LiMnPO ₄	リンタングステン酸	正極合剤	0.5	90	5
サンプル22-18	LiMnPO ₄	ケイモリブデン酸	正極合剤	0.5	90	5
サンプル22-19	LiMnPO ₄	リンモリブデン酸	正極合剤	0.5	90	5

なお、出力特性について、高レート放電特性が90%台のものについては90、80%台のものについては80・・・のように表記する。

表24から分かるように、ヘテロポリ酸を添加しないサンプル22-5 1は、高温に晒された際に遮断弁が作動して、電池が使用できなくなった。

これに対して、ヘテロポリ酸を添加したサンプル 22-2～サンプル 22-19 の各電池では、高い出力特性と共に、高温環境下においても遮断弁の作動個数が少なく、高い安全性を得ることができた。

5 実施例 23

[オリビン型結晶構造を有する正極活物質を用いた場合の正極合剤の塗布性]

＜サンプル 23-1＞～＜サンプル 23-3＞

正極活物質として LiFePO_4 90 質量部と、結着剤としてポリフ
10 ッ化ビニリデン (PVdF) 8 質量部と、導電剤としてカーボンブラックを表 23 に示す量混合した。

続いて、ケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) を N-メチル
ル-2-ピロリドンに溶解し、10 重量%ケイタングステン酸溶液を作
15 製した。そして、ケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) の添加量が正極活物質に対して表 25 のように変化させて添加した。さらに、この混合物に分散媒である N-メチル-2-ピロリドンを所望量添加し、分散させてスラリー状の正極合剤を作製した。

＜サンプル 23-4＞および＜サンプル 23-5＞

20 正極合剤に対して 10 重量%ケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) 溶液の添加を行わなかった以外はサンプル 23-1 およびサンプル 23-2 と同様にして正極合剤を作製した。

＜サンプル 23-6＞～＜サンプル 23-10＞

正極活物質として平均組成 LiMnPO_4 の複合酸化物粒子を用いた
25 以外は、サンプル 23-1～サンプル 23-5 のそれぞれと同様にして正極合剤を作製した。

[二次電池の評価：正極合剤スラリー性状の確認]

各サンプルの正極合剤スラリーについて、正極集電体への塗布を行い、性状を確認した。

以下の表 2 5 に、評価の結果を示す。

5 [表 2 5]

	正極活物質	ヘテロポリ酸			導電剤量 [質量部]	正極合剤 スラリー性状
		材料	添加箇所	添加量 [重量%]		
サンプル 23-1	LiFePO ₄	ケイタングスチレン酸	正極合剤	0.5	2	良好
サンプル 23-2	LiFePO ₄	ケイタングスチレン酸	正極合剤	0.5	3.5	良好
サンプル 23-3	LiFePO ₄	ケイタングスチレン酸	正極合剤	0.5	5	良好
サンプル 23-4	LiFePO ₄	—	—	—	2	良好
サンプル 23-5	LiFePO ₄	—	—	—	3.5	流動せず
サンプル 23-6	LiMnPO ₄	ケイタングスチレン酸	正極合剤	0.5	2	良好
サンプル 23-7	LiMnPO ₄	ケイタングスチレン酸	正極合剤	0.5	3.5	良好
サンプル 23-8	LiMnPO ₄	ケイタングスチレン酸	正極合剤	0.5	5	良好
サンプル 23-9	LiMnPO ₄	—	—	—	2	良好
サンプル 23-10	LiMnPO ₄	—	—	—	3.5	流動せず

表 2 5 のサンプル 2 3 - 1 ~ サンプル 2 3 - 5 から分かるように、ヘテロポリ酸を添加しない場合には、導電剤の添加量が 2 質量%の場合に

は良好に塗布できるものの、導電剤の添加量が 3.5 質量%の場合には正極合剤スラリーが流動せず、正極活物質層を形成できなかった。

これに対して、ヘテロポリ酸を添加した場合には、導電剤の添加量が 3.5 質量部を超えても正極合剤スラリー性状が良好であった。導電剤 5 の添加量が 5 質量部の場合には、正極合剤スラリーの流動性がやや低下するが、ヘテロポリ酸の添加により正極活物質層を形成可能の程度に良好な性状であった。

また、サンプル 23-6 からサンプル 23-10 から分かるように、正極活物質を変えた場合でも、ヘテロポリ酸を添加することにより同様の 10 効果を得ることができた。

実施例 24

[高充電電圧の場合]

<サンプル 24-1>

15 炭酸リチウム (Li_2CO_3) と炭酸コバルト (CoCO_3)、水酸化アルミニウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$)、炭酸マグネシウム (MgCO_3) とを 0.5 : 0.98 : 0.01 : 0.01 のモル比で混合したのち、空气中において 900℃で 5 時間焼成することにより、リチウム・コバルト複合酸化物 ($\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$) を得た。この 20 リチウム・コバルト複合酸化物のレーザー散乱法により測定した平均粒子径は 13 μm であった。

上述のリチウム・コバルト複合酸化物からなる正極活物質を 90 質量部と、導電剤であるグラファイト 5 質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 5 質量部とを混合した。続いて、この混合物に分散媒である 25 N-メチル-2-ピロリドンを所望量添加し、分散させてスラリー状の正極合剤を作製した。

この正極合剤スラリーを、厚み $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔よりなる正極集電体の両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して正極活物質層を形成し、正極を作製した。続いて、正極の正極集電体露出部分に正極リードを取り付けた。

- 5 また、電解液の非水溶媒は、エチレンカーボネート (EC) : ジエチルカーボネート (DEC) = 4 : 6 となるようにした。これ以外はサンプル 1-1 と同様にして、試験用二次電池を作製した。続いて、 23°C の環境下において $880\ \text{mA}$ の定電流で電池電圧が $4.2\ \text{V}$ に達するまで定電流充電を行ったのち、 $4.3\ \text{V}$ の定電圧で電流値が $1\ \text{mA}$ に達するまで定電圧充電を行った。
- 10

< サンプル 24-2 >

- 正極合剤スラリーの作製時に、ケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiTa}_{12}\text{O}_{40})$) を N-メチル-2-ピロリドンに溶解し、 10 重量% ケイタングステン溶液を作製した。そして、ケイタングステン酸の添加量が
- 15 上記正極活物質の 0.50 重量% に対応するケイタングステン酸溶液を添加した。これ以外は、サンプル 24-1 と同様にして試験用二次電池を作製した。

< サンプル 24-3 >

- 上述のリチウム・コバルト複合酸化物 ($\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$) に対して炭酸リチウム (Li_2CO_3) とリン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) が原子比で $\text{Co} : \text{Li} : \text{P} = 98 : 1 : 1$ となるように秤量・混合し、引き続きメカノケミカル装置によって 1 時間処理を行った。これにより、リチウム・コバルト複合酸化物を中心材
- 20 として、その表面に炭酸リチウムとリン酸二水素アンモニウムを被着させた。この焼成前駆体を毎分 3°C の速度で昇温し、 900°C で 3 時間保持した後に徐冷し、正極活物質を得た。
- 25

この正極活物質は、マグネシウム (Mg) が粒子表面に均一に分布し、かつマグネシウム (Mg) の表面濃度が粒子内部に比べて高く、さらにリン酸リチウム (Li_3PO_4) が粒子表面に点在して存在していた。

- 5 上述のリチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた以外は
サンプル 24-1 と同様にして上限充電電圧を 4.3 V で充電された試験用二次電池を作製した。

< サンプル 24-4 >

- 正極合剤スラリーの作製時に、ケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiTa}_{12}\text{O}_{40})$) を N-メチル-2-ピロリドンに溶解し、10 重量% ケイ
10 タングステン溶液を作製した。そして、ケイタングステン酸の添加量が
上記正極活物質の 0.50 重量% に対応するケイタングステン酸溶液を
添加した。これ以外は、サンプル 24-3 と同様にして試験用二次電池
を作製した。

< サンプル 24-5 >

- 15 充電時の上限電圧を 4.4 V とした以外は、サンプル 24-3 と同様
にして試験用二次電池を作製した。

< サンプル 24-5 >

充電時の上限電圧を 4.4 V とした以外は、サンプル 24-4 と同様
にして試験用二次電池を作製した。

- 20 [二次電池の評価：電池の膨れ量]

所定の上限電圧で充電されて満充電状態とされた各サンプルの二次電池の厚みを測定した後、80℃の環境下で4日間保存し、保存後の二次電池の厚みを測定した。このときの二次電池の厚みの変化量を高温保存時の電池の膨れ量として測定した。

- 25 以下の表 26 に、評価の結果を示す。

[表 26]

	正極活物質				ヘテロポリ酸			充電電圧 [V]	電池膨れ [mm]
	複合酸化物粒子	平均粒子径 [mm]	活物質表面 マグネシウム	活物質表面 リン酸リチウム	添加	材料	添加量 [重量%]		
サンプル24-1	Li _{1.02} CoO ₂ .98MgO.01Al _{0.01} O ₂	13	—	—	—	—	—	4.3	パック開裂
サンプル24-2	Li _{1.02} CoO ₂ .98MgO.01Al _{0.01} O ₂	13	—	—	正極合剤	ケイタングステン酸	0.50	4.3	5.8
サンプル24-3	Li _{1.02} CoO ₂ .98MgO.01Al _{0.01} O ₂	13	表面リッチ	点在	—	—	—	4.3	5.5
サンプル24-4	Li _{1.02} CoO ₂ .98MgO.01Al _{0.01} O ₂	13	表面リッチ	点在	正極合剤	ケイタングステン酸	0.50	4.3	2.5
サンプル24-5	Li _{1.02} CoO ₂ .98MgO.01Al _{0.01} O ₂	13	表面リッチ	点在	—	—	—	4.4	パック開裂
サンプル24-6	Li _{1.02} CoO ₂ .98MgO.01Al _{0.01} O ₂	13	表面リッチ	点在	正極合剤	ケイタングステン酸	0.50	4.4	4.7

表 2 6 から分かるように、表面処理を行わない正極活物質を用いたサンプル 2 4 - 1 およびサンプル 2 4 - 2 では、正極合剤にケイタングステン酸を添加しない場合、ガス発生が多く電池が開裂した。一方、正極合剤にケイタングステン酸を添加した二次電池では、電池膨れが顕著に
5 小さくなった。

同様に、表面処理を行った正極活物質を用い、充電電圧をサンプル 2 4 - 1 および 2 4 - 2 と同じく 4 . 3 V としたサンプル 2 4 - 3 およびサンプル 2 4 - 4 を用いた場合でも、正極合剤にケイタングステン酸を添加したサンプル 2 4 - 4 の二次電池の電池膨れが顕著に小さくなった
10 。

さらに、表面処理を行った正極活物質を用い、充電電圧を 4 . 4 V とした場合には、サンプル 2 4 - 5 のように表面改質を行っても、充電電圧が 4 . 4 V となったことでガス発生が増加し、二次電池が開裂した。これに対して、サンプル 2 4 - 6 のようにケイタングステン酸を添加す
15 ることで、充電電圧が 4 . 4 V となった場合でも顕著な膨れ抑制効果が確認できた。

実施例 2 5

[フロート特性の確認]

20 < サンプル 2 5 - 1 >

[正極の作製]

平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.978}\text{Mn}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.002}\text{O}_2$ で示され、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が $16.5 \mu\text{m}$ のリチウム複合酸化物と、平均組成が $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.98}\text{Mn}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ で示され、レーザー散乱法により測定した平均粒子径が 5 .
25 $2 \mu\text{m}$ のリチウム複合酸化物とを質量比 8 5 : 1 5 で混合して正極活物

質とした。

上述の正極活物質を 90 質量部と、導電剤であるグラファイト 5 質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 5 質量部とを混合した。続いて、この混合物に分散媒である N-メチル-2-ピロリドン を所望量添加し、分散させてスラリー状の正極合剤を作製した。

この正極合剤スラリーを、厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔よりなる正極集電体の両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して正極活物質層を形成し、正極を作製した。続いて、正極の正極集電体露出部分に正極リードを取り付けた。

10 [負極の作製]

負極活物質として粉砕した黒鉛粉末 95 質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 5 質量部とを混合して負極合剤を調製し、さらにこれを分散媒である N-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとした。次に、この負極合剤スラリーを、厚み $15\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔よりなる負極集電体の両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して負極活物質層を形成し、負極を作製した。続いて、負極の負極集電体露出部分に負極リードを取り付けた。

[非水電解液の調整]

質量比がエチレンカーボネート (EC) : プロピレンカーボネート (PC) = 5 : 5 となるようにして混合した溶媒に、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1.0 mol/l となるように溶解させた。さらに、0.05 重量%のケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) を溶解させて電解液とした。

[電池の組み立て]

25 作製した正極および負極を、厚み $25\text{ }\mu\text{m}$ の微孔性ポリエチレンフィルムよりなるセパレータを介して密着させ、長手方向に巻回して、最外

周部に保護テープを貼り付けることにより、巻回電極体を作製した。続いて、この巻回電極体を外装部材の間に装填し、外装部材の3辺を熱融着し、一辺は熱融着せずに開口を有するようにした。外装部材には、最外層から順に25 μm 厚のナイロンフィルムと、40 μm 厚のアルミニウム箔と、30 μm 厚のポリプロピレンフィルムとが積層されてなる防湿性のアルミラミネートフィルムを用いた。続いて、電解液を外装部材の開口から注入し、外装部材の残りの1辺を減圧下において熱融着し、密封して試験用二次電池を作製した。

<サンプル25-2>

- 10 非水電解液にケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) を溶解しない以外はサンプルp-1と同様にして試験用二次電池を作製した。

[二次電池の評価：フロート特性（電池膨れ）]

- 各サンプルの電池の高温保存前の電池厚みを測定した。このあと、80℃の環境下において1Cの定電流で電池電圧4.38Vの状態に達するまで定電流充電を行ったのち、4.38Vの定電圧で96時間充電を継続した。このとき、フロート充電開始後18時間、66時間、96時間の時点で、電池厚みを測定し、二次電池の厚みの変化量を算出した。

以下の表27に、評価の結果を示す。

[表27]

	正極活物質	ヘテロポリ酸			電池膨れ量[mm]		
		材料	添加箇所	添加量 [質量%]	18時間後	66時間後	96時間後
サンプル25-1	2種混合活物質	ケイタングステン酸	電解液	0.50	0.010	0.104	0.837
サンプル25-2		—	—	—	0	0.140	0.934

表27から分かるように、高温環境下で充電を継続した場合でも、ケイタングステン酸を添加したサンプル25-1はケイタングステン酸を添加しないサンプル25-2と比較して電池膨れが少なくなった。

5

実施例26

[負極結着剤として含フッ素共重合体を用いる場合]

<サンプル 26-1>～<サンプル 26-12>

[正極の作製]

平均組成が $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.80}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ であり、レー
 5 ザー散乱法により測定した平均粒子径が $15\ \mu\text{m}$ の複合酸化物粒子から
 なる正極活物質を 100 質量部と、導電剤であるカーボンブラック 1 質
 量部と、結着剤であるフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-
 テトラフルオロエチレン共重合体 4 質量部とを混合した。なお、各サン
 プルにおける結着剤の組成比は、表 28 に示す。

10 続いて、この混合物に分散媒である N-メチル-2-ピロリドン在所
 望量添加し、分散させてスラリー状の正極合剤を作製した。

この正極合剤スラリーを、厚み $15\ \mu\text{m}$ の帯状アルミニウム箔よりな
 る正極集電体の両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮
 成型して正極活物質層を形成し、正極を作製した。続いて、正極の正極
 15 集電体露出部分に正極リードを取り付けた。

[負極の作製]

負極活物質として平均粒径 $15\ \mu\text{m}$ のメソカーボンマイクロビーズ (MCMCMB) 100 質量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン 4 質量
 部と、導電剤として気相成長炭素繊維 (VGCF) を混合した。この混
 20 合物を、溶剤としての N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリ
 ー状の負極合剤を作製した。続いて、この負極合剤スラリーを厚み $10\ \mu\text{m}$ の帯状銅箔よりなる負極集電体に均一に塗布し乾燥させて、ロール
 プレス機で圧縮成型して負極活物質層を形成し、負極を作製した。続い
 て、負極の負極集電体露出部分に負極リードを取り付けた。

25 [非水電解液の調整]

エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) を

重量比 4 : 6 で混合して混合溶媒とした。続いて、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1.0 mol/kg の割合で混合溶媒に溶解させるとともに、ケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) を 0.5 重量% の割合で添加して溶解させて非水電解液を調製した。

[電池の組み立て]

作製した正極および負極を、厚み $15 \mu\text{m}$ の微孔性ポリエチレンフィルムよりなるセパレータを介して密着させ、長手方向に巻回して、最外周部に保護テープを貼り付けることにより、巻回電極体を作製した。続いて、巻回電極体の中心にセンターピンを挿入し、正極リードを電池蓋と接合された安全弁に接合すると共に、負極リードを電池缶に接合し、巻回電極体を一對の絶縁板で挟んで電池缶の内部に収納した。

続いて、電池缶の内部に絶縁板の上から電解液を注入した。最後に、電池缶の開放部に安全弁、ディスクホルダ、遮断ディスクからなる安全弁機構、PTC 素子ならびに電池蓋を絶縁封口ガasket を介してかしめることにより固定していわゆる 18650 サイズの円筒型電池を作製し、試験用二次電池とした。

< サンプル 26-13 > ~ < サンプル 26-15 >

非水電解質に添加するヘテロポリ酸の添加量を、表 28 に示すように変化させた以外はサンプル 26-1 と同様にして試験用二次電池を作製した。

< サンプル 26-16 > ~ < サンプル 26-18 >

非水電解液に添加するヘテロポリ酸として、ケイタングステン酸の代わりに、リンタングステン酸 ($\text{H}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$)、ケイモリブデン酸 ($\text{H}_4(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})$) およびリンモリブデン酸 ($\text{H}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$) をそれぞれ用いた以外は、サンプル 26-1 と同様にし

て試験用二次電池を作製した。

<サンプル 26-19>

- 負極活物質にシリコン粉末を用いた。平均粒径 $2\ \mu\text{m}$ のシリコン含有材料粉末 90 質量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン 10 質量部とを、溶剤としての N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状の負極合剤を作製した。続いて、この負極合剤スラリーを厚み $15\ \mu\text{m}$ の銅箔よりなる負極集電体に均一に塗布し乾燥させて、ロールプレス機で圧縮成型して負極活物質層を形成した。これ以外はサンプル 26-1 と同様にして試験用二次電池を作製した。

10 <サンプル 26-20>

- 負極活物質に CoSnC 含有材料粉末を用いた。CoSnC 含有材料粉末 80 質量部と、負極活物質であり導電材でもあるグラファイト 12 質量部と、アセチレンブラック 1 質量部と、結着材としてポリフッ化ビニリデン 8 質量部とを、溶剤としての N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状の負極合剤を作製した。続いて、この負極合剤スラリーを厚み $15\ \mu\text{m}$ の銅箔よりなる負極集電体に均一に塗布し乾燥させて、ロールプレス機で圧縮成型して負極活物質層を形成した。これ以外はサンプル 26-1 と同様にして試験用二次電池を作製した。

<サンプル 26-21>

- 20 負極活物質としてケイ素を用い、厚み $15\ \mu\text{m}$ の帯状銅箔よりなる負極集電体の上に、電子ビーム蒸着法によりケイ素よりなる負極活物質層を形成した。これ以外はサンプル 26-1 と同様にして試験用二次電池を作製した。

<サンプル 26-22>~<サンプル 26-33>

- 25 負極に用いる結着剤の組成比を表 29 に示す用にした以外は、サンプル 26-1 と同様にして試験用二次電池を作製した。

<サンプル 26-34>~<サンプル 26-35>

非水電解質に対してケイタングステン酸を添加しなかった以外は、サンプル 26-1 およびサンプル 26-2 と同様にして試験用二次電池を作製した。

5 <サンプル 26-36>~<サンプル 26-66>

負極に用いる結着剤として、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-クロロテトラフルオロエチレン共重合体を用い、表 30 および表 31 に示すように組成比を変えた。また、ヘテロポリ酸の材料および添加量、負極活物質を表 30 および表 31 に示すように変えた。これ以外は、サンプル 26-1 と同様にして試験用二次電池を作製した。

[二次電池の評価：正極の柔軟性の確認]

各サンプルの二次電池で用いた正極合剤を、厚み $15\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面に塗布して正極活物質層を設け、ロールプレス機で圧縮成型して、活物質層密度 $3.8\ \text{g/cc}$ 、活物質層厚み $80\ \mu\text{m}$ の電極とした。この電極について、各サンプルにつき 5 個ずつ JIS K 5400「塗膜屈曲試験方法」に則った試験を行い、 $\Phi 2\ \text{mm}$ をクリアした電極数をカウントした。

[二次電池の評価：容量維持率の測定]

各サンプルの二次電池を $0.2\ \text{C}$ で $4.25\ \text{V}$ まで定電流充電したあと、 $4.25\ \text{V}$ で定電圧充電を行い予備充電し、タングステン化合物を析出させた。なお、この段階における正極の容量変化は無視できる微量である。続いて、 $0.2\ \text{C}$ で $2.50\ \text{V}$ まで放電を行った。これにより、負極上に、ポリ酸および／またはポリ酸化合物とリチウムおよび／またはリチウム化合物が共存する層が析出した試験用二次電池を作製した。

続いて、 $23\ ^\circ\text{C}$ の環境下において設計定格容量の $0.5\ \text{C}$ に相当する

- 定電流で電池電圧が 4.2 V に達するまで定電流充電を行ったのち、0.5 C の低電流放電を終止電圧 2.5 V まで行い、初回充放電時の放電容量を測定した。続いて上述の充放電条件で 50 サイクルまで充放電を行い、50 サイクル目の放電容量を測定した。下記の式から、容量維持率を算出した。

$$\text{容量維持率} [\%] = (\text{50 サイクル目の放電容量} / \text{1 サイクル目の放電容量}) \times 100$$

なお、容量維持率が 90 % 台のものについては 90、80 % 台のものについては 80・・・のように表記した。

10 [二次電池の評価：二次電池の変形の確認]

上述の容量維持率の測定時において、1 サイクル目の放電時における電池厚みと、50 サイクル目の放電時における電池厚みとを測定し、下記の式から電池厚みの増加率を算出した。これにより、リチウム析出に起因する厚み増加やガス発生を検知した。

$$15 \quad \text{電池厚み増加率} [\%] = \{ (\text{50 サイクル目の素子厚み} - \text{1 サイクル目の素子厚み}) / \text{1 サイクル目の素子厚み} \} \times 100$$

なお、電池厚みの増加率は 5 % を OK / NG 判断の基準とし、電池厚み増加率が 5 % 以下の場合は「OK」5 % を超える場合には「NG」のように表記した。

- 20 以下の表 28 ～ 表 31 に、評価の結果を示す。

[表 28]

	結着剤	負極活物質	組成[mol%]			添加剤		正極柔軟性	容量維持率[%]	素子変形	電極状態
			VDF	HFP	TFE	材料	添加量[重量%]				
サンプル26-1	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	85	1	14	ケイタングステン酸	0.5	4	90	OK	—
サンプル26-2	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	85	5	10	ケイタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンプル26-3	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	85	10	5	ケイタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンプル26-4	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	80	10	10	ケイタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンプル26-5	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	79	1	20	ケイタングステン酸	0.5	4	90	OK	—
サンプル26-6	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	75	5	20	ケイタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンプル26-7	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	70	10	20	ケイタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンプル26-8	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	69	1	30	ケイタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンプル26-9	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	60	10	30	ケイタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンプル26-10	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	59	1	40	ケイタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンプル26-11	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	55	5	40	ケイタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンプル26-12	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	55	10	35	ケイタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンプル26-13	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	85	1	14	ケイタングステン酸	0.1	5	90	OK	—
サンプル26-14	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	85	1	14	ケイタングステン酸	1	5	90	OK	—
サンプル26-15	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	85	1	14	ケイタングステン酸	2	5	90	OK	—
サンプル26-16	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	85	1	14	リンタングステン酸	0.5	4	90	OK	—
サンプル26-17	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	85	1	14	ケイモリブデン酸	0.5	4	90	OK	—
サンプル26-18	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	85	1	14	リンモリブデン酸	0.5	4	90	OK	—
サンプル26-19	P(VDF-HFP-TFE)	シリコン粉末	85	1	14	ケイタングステン酸	0.5	4	90	OK	—
サンプル26-20	P(VDF-HFP-TFE)	Co-Sn-C化合物	85	1	14	ケイタングステン酸	0.5	4	90	OK	—
サンプル26-21	P(VDF-HFP-TFE)	蒸着Si	85	1	14	ケイタングステン酸	0.5	4	90	OK	—

[表 29]

	結着剤	負極活物質	組成[mol%]			添加剤		正極柔軟性	容量維持率[%]	素子変形	電極状態
			VDF	HFP	TFE	材料	添加量[重量%]				
サンプル26-22	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	100	0	0	ケイタングスチン酸	0.5	0	80	OK	電極切れ
サンプル26-23	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	89	1	10	ケイタングスチン酸	0.5	3	80	OK	電極切れ
サンプル26-24	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	85	0	15	ケイタングスチン酸	0.5	2	80	OK	電極切れ
サンプル26-25	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	83	17	0	ケイタングスチン酸	0.5	5	50	NG	バインダ溶解-剥離
サンプル26-26	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	80	0	20	ケイタングスチン酸	0.5	3	80	OK	電極切れ
サンプル26-27	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	78	12	10	ケイタングスチン酸	0.5	5	70	NG	バインダ溶解-剥離
サンプル26-28	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	70	0	30	ケイタングスチン酸	0.5	4	80	NG	素子歪み
サンプル26-29	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	68	12	20	ケイタングスチン酸	0.5	5	60	NG	バインダ溶解-剥離
サンプル26-30	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	60	0	40	ケイタングスチン酸	0.5	5	70	NG	素子歪み
サンプル26-31	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	58	12	30	ケイタングスチン酸	0.5	5	60	NG	バインダ溶解-剥離
サンプル26-32	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	55	1	44	ケイタングスチン酸	0.5	5	70	NG	バインダ溶解-剥離
サンプル26-33	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	50	10	40	ケイタングスチン酸	0.5	5	60	NG	バインダ溶解-剥離
サンプル26-34	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	85	1	14	なし	—	4	60	NG	素子歪み
サンプル26-35	P(VDF-HFP-TFE)	MCMB	85	5	10	なし	—	5	60	NG	素子歪み

[表 30]

	結着剤	負極活物質	組成[mol%]			添加剤		正極柔軟性	容量維持率[%]	素子変形	電極状態
			VDF	HFP	CTFE	材料	添加量[重量%]				
サンプル26-36	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	85	0	15	ケイタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンプル26-37	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	93	0	7	ケイタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンプル26-38	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	99	0	1	ケイタングステン酸	0.5	4	90	OK	—
サンプル26-39	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	93	0	7	ケイタングステン酸	0.1	5	90	OK	—
サンプル26-40	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	93	0	7	ケイタングステン酸	1	5	90	OK	—
サンプル26-41	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	93	0	7	ケイタングステン酸	2	5	90	OK	—
サンプル26-42	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	93	0	7	リンタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンプル26-43	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	93	0	7	ケイモリブデン酸	0.5	5	90	OK	—
サンプル26-44	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	93	0	7	リンモリブデン酸	0.5	5	90	OK	—
サンプル26-45	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	85	15	0	ケイタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンプル26-46	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	96	4	0	ケイタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンプル26-47	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	99	1	0	ケイタングステン酸	0.5	4	90	OK	—
サンプル26-48	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	96	4	0	ケイタングステン酸	0.1	5	90	OK	—
サンプル26-49	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	96	4	0	ケイタングステン酸	1	5	90	OK	—
サンプル26-50	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	96	4	0	ケイタングステン酸	2	5	90	OK	—
サンプル26-51	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	96	4	0	リンタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンプル26-52	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	96	4	0	ケイモリブデン酸	0.5	5	90	OK	—
サンプル26-53	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	96	4	0	リンモリブデン酸	0.5	5	90	OK	—
サンプル26-54	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	95	4	1	ケイタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンプル26-55	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	90	3	7	ケイタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンプル26-56	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	85	5	10	ケイタングステン酸	0.5	5	90	OK	—

[表 3 1]

	結着剤	負極活物質	組成[mol%]			添加剤		正極柔軟性	容量維持率[%]	素子変形	電極状態
			VDF	HFP	CTFE	材料	添加量[重量%]				
サンブル26-57	P(VDF-HFP-CTFE)	シリコン粉末	93	0	7	ケイタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンブル26-58	P(VDF-HFP-CTFE)	シリコン粉末	96	4	0	ケイタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンブル26-59	P(VDF-HFP-CTFE)	Co-Sn-C化合物	93	0	7	ケイタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンブル26-60	P(VDF-HFP-CTFE)	Co-Sn-C化合物	96	4	0	ケイタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンブル26-61	P(VDF-HFP-CTFE)	蒸着Si	93	0	7	ケイタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンブル26-62	P(VDF-HFP-CTFE)	蒸着Si	96	4	0	ケイタングステン酸	0.5	5	90	OK	—
サンブル26-63	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	83	0	17	ケイタングステン酸	0.5	5	50	NG	ハインダ溶解-剥離
サンブル26-65	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	83	17	0	ケイタングステン酸	0.5	5	50	NG	ハインダ溶解-剥離
サンブル26-64	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	93	0	7	なし	—	5	60	NG	素子歪み
サンブル26-66	P(VDF-HFP-CTFE)	MCMB	96	4	0	なし	—	5	60	NG	素子歪み

表 28 および表 29 から分かるように、ヘテロポリ酸を添加した試験用二次電池において、負極結着剤の組成比がビニリデンフルオライド 5 mol % 以上 8.5 mol % 以下、ヘキサフルオロプロピレン 1 mol % 以上 1.0 mol % 以下、テトラフルオロエチレン 5 mol % 以上 4.0 mol % 以下の組み合わせとなっている場合、高い電池特性を得ると共に、電池の変形を抑制することが分かった。そして、通常充放電に伴う体積変化が大きく、電池の変形が大きい金属・合金系負極活物質を用いたサンプル 26-19～サンプル 26-21 についても、高い電池特性と変形の抑制を両立することができた。

- 10 一方、サンプル 26-22～サンプル 26-33 のように、結着剤の組成比が上述の範囲外である場合、ケイタングステン酸を添加しても電池の変形が生じるか、もしくは変形が小さくても、電極の切れが生じてしまった。また、サンプル 26-34 およびサンプル 26-35 のように、ヘテロポリ酸を添加しない場合には、電池素子に歪みが生じると共に、容量維持率が低下してしまった。

また、結着剤の組成としてフッ化ビニリデンと、ヘキサフルオロプロピレンもしくはテトラフルオロエチレンの少なくとも一方を用いた場合でも同様に、適切な組成比とし、かつヘテロポリ酸と併用することで、高い電池特性と変形の抑制効果を得ることができた。

20

実施例 27

[予めポリフッ化ビニリデンを被着させたセパレータを用いる場合]
 <サンプル 27-1>～<サンプル 27-8>

[正極の作製]

- 25 正極活物質として、平均組成が $\text{LiNi}_{0.77}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ の複合酸化物粒子（ニッケル酸リチウム）97.2 質量部と、導電剤

として粉状黒鉛 0.8 質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 2 質量部とを混合した。続いて、この混合物に分散媒である N-メチルー 2-ピロリドン を所望量添加し、分散させてスラリー状の正極合剤を作製した。

- 5 この正極合剤スラリーを、厚み $12\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔よりなる正極集電体の両面に均一に所定の面積塗布し、 100°C で 24 時間減圧乾燥させて正極活物質層を形成した。そして、正極活物質層をロールプレス機で圧縮成型して正極シートとした。さらに、この正極シートを $30\text{ mm} \times 600\text{ mm}$ の帯状に切り出して正極を作製した。続いて、正極の
- 10 正極集電体露出部分に正極リードを取り付けた。

[負極の作製]

- 負極活物質として人造黒鉛 9.5 質量部と、導電剤として針状黒鉛 1.5 質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 3.5 質量部し、N-メチルー 2-ピロリドン を所望量添加し、分散させてスラリー状の負極
- 15 合剤を作製した。この負極合剤スラリーを、厚み $8\ \mu\text{m}$ の銅箔よりなる負極集電体の両面に均一に所定の面積塗布し、 100°C で 24 時間減圧乾燥させて負極活物質層を形成した。このとき、負極の巻回内周側端部および巻回外周側端部には、負極合剤スラリーの未塗布部を表 z に示す幅で設けた。なお、サンプル 27-6 については、巻回両端部に加えて
- 20 、巻回外周側端部から 100 mm の位置に、 1 mm 幅の未塗布部を設けた。

- そして、負極活物質層をロールプレス機で圧縮成型して負極シートとした。さらにこの負極シートを $31.5\text{ mm} \times 610\text{ mm}$ の帯状に切り出して負極を作製した。続いて、負極の負極集電体露出部分に負極リー
- 25 ドを取り付けた。

[非水電解液の調整]

- 質量比がエチレンカーボネート（EC）：プロピレンカーボネート（PC）＝3：7となるようにして混合した溶媒に、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を1.5重量%添加して溶解させ、ケイタングステン酸（H₄（SiW₁₂O₄₀））を加えて電解液を作製した。

[セパレータの作製]

厚み9 μmのポリプロピレン（PP）製フィルムの表面に、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）を被着させた。ポリフッ化ビニリデン（PVdF）の被着は、例えば以下の方法により行う。

- 10 ポリフッ化ビニリデン（PVdF）をN-メチル-2-ピロリドンに15重量%の濃度で溶解させた溶液を、ポリプロピレンフィルムの両面に塗布した。この後、ポリフッ化ビニリデン溶液が塗布されたポリプロピレンフィルムを水中に浸漬させた後、乾燥させて作製した。

[電池の組み立て]

- 15 上述の正極および負極を、ポリフッ化ビニリデンが表面に被着したセパレータを介して積層し、長手方向に巻回して、最外周部に保護テープを貼り付けることにより、扁平型の巻回電極体を作製した。

- 次に、この巻回電極体を外装部材の間に装填し、外装部材の3辺を熱融着し、一辺は熱融着せずに開口を有するようにした。外装部材には、
20 最外層から順に25 μm厚のナイロンフィルムと、40 μm厚のアルミニウム箔と、30 μm厚のポリプロピレンフィルムとが積層されてなる防湿性のアルミラミネートフィルムを用いた。

- 続いて、外装部材の開口から、ケイタングステン酸を添加した非水電解液を注入し、外装部材の残りの1辺を減圧下において熱融着して密封
25 した。なお、このとき、正極リードおよび負極リードと、外装部材との間には密着フィルムを挟み込んだ。続いて、アルミラミネートフィルム

で外装された巻回電極体を、外部から押圧しながら加熱することにより、ポリフッ化ビニリデンと非水電解液とが反応させてゲル電解質を形成した。

- 最後に、作製された電池を 0.2C で 4.25V まで定電流充電した
 5 あと、 4.25V で定電圧充電を行い予備充電し、ケイタングステン酸に由来するタングステン化合物を析出させた。なお、この段階における正極の容量変化は無視できる微量である。続いて、 0.2C で 2.50V まで放電を行った。これにより、負極表面に、ポリ酸および／またはポリ酸化合物とリチウムおよび／またはリチウム化合物が共存する層が
 10 析出した試験用二次電池を作製した。

<サンプル 27-9>～<サンプル 27-11>

非水電解液へのケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) の添加量を、表 32 のように変化させた以外は、サンプル 27-1 と同様にして試験用二次電池を作製した。

- 15 <サンプル 27-12>～<サンプル 27-14>

非水電解液に添加するヘテロポリ酸として、ケイタングステン酸の代わりに、リンタングステン酸 ($\text{H}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})$)、ケイモリブデン酸 ($\text{H}_4(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})$) およびリンモリブデン酸 ($\text{H}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$) をそれぞれ用いた以外は、サンプル 27-1 と同様にし
 20 て試験用二次電池を作製した。

<サンプル 27-15>

負極の巻回内周側端部の負極合剤スラリー未塗布幅を 3mm とした以外は、サンプル 27-1 と同様にして試験用二次電池を作製した。

<サンプル 27-16>

- 25 非水電解液に対するケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) の添加量を、 0.005 重量%とした以外は、サンプル 27-1 と同様

にして試験用二次電池を作製した。

<サンプル 27-17>

セパレータ表面にポリフッ化ビニリデンの被着を行わなかった以外は、サンプル 27-1 と同様にして試験用二次電池を作製した。

5 <サンプル 27-18>

非水電解液に対してケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) を添加しない以外は、サンプル 27-1 と同様にして試験用二次電池を作製した。

[二次電池の評価：セパレータおよび負極集電体間の剥離強度の測定]

10 各サンプルの試験用二次電池を解体し、セパレーター負極集電体間の剥離強度を、JIS K 6854-2 に準拠した 180 度剥離試験により測定した。

[二次電池の評価：容量維持率の測定]

15 各サンプルの試験用二次電池を、23℃の環境下において設計定格容量の 1C に相当する定電流で電池電圧が 4.2V に達するまで定電流充電を行ったのち、4.2V の定電圧で電流値が 0.05C に達するまで定電圧充電を行った。続いて、0.2C の定電流で終止電圧 2.5V まで放電を行い、初回サイクル時の放電容量を測定した。

20 続いて、上述の充放電条件で充放電サイクルを繰り返し、300 サイクル目の放電容量を測定した。下記の式から、300 サイクル時における容量維持率を算出した。

$$\text{容量維持率} [\%] = (\text{300 サイクル目の放電容量} / \text{初回放電容量}) \times 100$$

[二次電池の評価：電池膨れの変化量の測定]

25 各サンプルの試験用二次電池を、容量維持率の測定と同じ条件で充放電させ、初回放電後の電池厚みを測定した。続いて、上述の充放電条件

で充放電サイクルを繰り返し、300サイクル目の放電後の電池厚みを測定した。下記の式から、300サイクル時における電池厚み増加量を算出した。

電池厚み増加量 [mm] = 300サイクル後の電池厚み - 初回放電後

5 の電池厚み

以下の表32に、評価の結果を示す。

[表32]

	活物質層未塗布幅[mm]			ヘテロポリ酸		セパレータ PVdF塗布	平均剥離強度 [mN/mm]	容量維持率 [%]	電池厚み 増加量 [mm]
	巻回内側	巻回外側	電極中間部	材料	添加量 [重量%]				
サンプル27-1	40	1	-	ケイタングステン酸	1.50	有り	70	85	0.4
サンプル27-2	40	0	-	ケイタングステン酸	1.50	有り	74	77	0.9
サンプル27-3	40	5	-	ケイタングステン酸	1.50	有り	76	91	0.3
サンプル27-4	40	10	-	ケイタングステン酸	1.50	有り	77	90	0.4
サンプル27-5	0	40	-	ケイタングステン酸	1.50	有り	72	77	0.9
サンプル27-6	40	1	1	ケイタングステン酸	1.50	有り	76	92	0.3
サンプル27-7	40	1(両面)	-	ケイタングステン酸	1.50	有り	68	91	0.2
サンプル27-8	5	1	-	ケイタングステン酸	1.50	有り	69	76	0.8
サンプル27-9	40	1	-	ケイタングステン酸	0.10	有り	14	70	0.8
サンプル27-10	40	1	-	ケイタングステン酸	0.75	有り	40	80	0.6
サンプル27-11	40	1	-	ケイタングステン酸	5.0	有り	70	85	0.4
サンプル27-12	40	1	-	ケイモリブチン酸	1.50	有り	69	87	0.5
サンプル27-13	40	1	-	リンタングステン酸	1.50	有り	71	86	0.6
サンプル27-14	40	1	-	リンポリブチン酸	1.50	有り	74	86	0.4
サンプル27-15	3	1	-	ケイタングステン酸	1.50	有り	67	65	1.4
サンプル27-16	40	1	-	ケイタングステン酸	0.05	有り	5	64	1.6
サンプル27-17	40	1	-	ケイタングステン酸	1.50	無し	0	60	1.8
サンプル27-18	40	1	-	-	-	有り	0	55	2.1

表32のサンプル27-1～サンプル27-17と、サンプル27-18との比較から分かるように、非水電解液にヘテロポリ酸を添加した

電池において、負極端部の少なくとも一方に活物質層未形成部（負極合剤スラリー未塗布部）を設けることで、容量維持率の向上や電池膨れの抑制効果が得られた。

また、サンプル 27-1～サンプル 27-16 と、サンプル 27-15 との比較から分かるように、ポリフッ化ビニリデンが表面に被着されたセパレータを用いた場合、接着強度および容量維持率が向上し、電池膨れの抑制効果が得られた。

また、サンプル 27-1～サンプル 27-15 と、サンプル 27-16 との比較から分かるように、非水電解液に対するケイタングステン酸の添加量が 0.1 重量%以上の場合には、接着強度が向上し、添加量が 0.75 重量%以上の場合には接着強度の向上が顕著に表れた。そして、接着強度の向上により、さらに高い容量維持率と少ない電池膨れを実現することができた。

さらに、サンプル 27-1～サンプル 27-14 と、サンプル 27-15 との比較から分かるように、負極端部の少なくとも一方に 5 mm 以上の活物質層未形成部（負極合剤スラリー未塗布部）を設けることで、さらに容量維持率の向上や電池膨れの抑制効果が得られた。

実施例 28

20 [ケギン構造およびプレイスラー構造のヘテロポリ酸の効果の確認]

以下のサンプルで用いるヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸化合物は、下記の通りである。

化 A：プレイスラー構造リンタングステン酸リチウム

化 B：プレイスラー構造リンタングステン酸カリウム

25 化 C：プレイスラー構造リンタングステン酸 44 水和物

化 D：ケギン構造リンタングステン酸 30 水和物

なお、以下の説明において、ヘテロポリ酸の質量はヘテロポリ酸が有する結合水の質量を除いた値とする。ヘテロポリ酸塩化合物の質量は、ヘテロポリ酸塩化合物が有する結合水の質量を除いた値とする。

<サンプル 28-1>

5 [正極の作製]

正極活物質としてコバルト酸リチウム (LiCoO_2) 94 質量部と、導電剤としてグラファイト 3 質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) 3 質量部とを混合して、N-メチルピロリドンを添加し正極合剤スラリーを得た。次に、この正極合剤スラリーを、厚み 10 μm のアルミニウム箔上の両面に均一に塗布し、乾燥させたのち、ロールプレス機で圧縮成型し、体積密度 3.40 g/cc の正極活物質層を形成した正極シートとした。最後に、正極シートを幅 50 mm、長さ 300 mm の形状に切断し、正極集電体の一端にアルミニウム (Al) 製の正極リードを溶接して取り付けて正極とした。

15 [負極の作製]

負極活物質としてメソカーボンマイクロビーズ (MCMB) 97 質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVdF) 3 質量部とを混合して、N-メチルピロリドンを添加し負極合剤スラリーを得た。次に、この負極合剤スラリーを、負極集電体となる厚み 10 μm の銅箔上の両面に均一に塗布し、乾燥させたのち、ロールプレス機で圧縮成型し、体積密度 1.80 g/cc の負極活物質層を形成した正極シートとした。最後に、負極シートを幅 50 mm、長さ 300 mm の形状に切断し、負極集電体の一端にニッケル (Ni) 製の正極リードを溶接して取り付けて正極とした。

25 [非水電解液の調整]

エチレンカーボネート (EC) : ジエチルカーボネート (DEC) =

5 : 5 (質量比) の混合溶液に、電解質塩として六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 0.8 mol/kg と、化Aのヘテロポリ酸塩化合物を $1.0 \text{ 重量}\%$ 溶解させた。

[電池の組み立て]

- 5 厚さ $7 \mu\text{m}$ の微多孔性ポリプロピレンフィルムの両表面にポリフッ化ビニリデンを $2 \mu\text{m}$ ずつ塗布したセパレータを用いた。正極と負極とをセパレータを介して積層し、積層体の長手方向に多数回巻回させたのち、巻き終わり部分を粘着テープで固定することにより扁平型の巻回電極体を形成した。続いて、アルミラミネートフィルムからなる袋状の外装
- 10 部材に巻回電極体を収納し、電解液 2 g を注液した。続いて、減圧雰囲気下においてアルミラミネートフィルムの開口部を熱有着により封止したあと、外部から圧力をかけて加熱することにより、ゲル電解質層が形成されたラミネートフィルム型の試験用二次電池を作製した。

- 15 なお、この電池を予備充電後解体したところ、負極表面にゲル状の被膜が形成されていることを確認した。

< サンプル 28-2 > ~ < サンプル 28-4 >

ヘテロポリ酸化合物もしくはヘテロポリ酸として、化Aの代わりに化B、化Cおよび化Dを用いた以外はサンプル 28-1 と同様にして試験用二次電池を作製した。

- 20 < サンプル 28-5 > ~ < サンプル 28-8 >

非水電解液に対するヘテロポリ酸化合物もしくはヘテロポリ酸の添加量を $2.0 \text{ 重量}\%$ とした以外は、サンプル 28-1 ~ サンプル 28-4 と同様にして試験用二次電池を作製した。

< サンプル 28-9 >

- 25 非水電解液に対してヘテロポリ酸化合物もしくはヘテロポリ酸を添加しない以外はサンプル 28-1 と同様にして試験用二次電池を作製した

。

[二次電池の評価：高温保存後の電池膨れ変化の測定]

各サンプルの試験用二次電池を、23℃の環境下において800mAの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで定電流充電を行ったのち、
5 4.2Vの定電圧で総充電時間が3時間となるまで定電圧充電を行った。
。続いて、800mAで終止電圧3.0Vまで定電流放電を行った。

続いて、上述の充電条件で充電を行った後、電池厚さを測定した。電池電圧4.2Vの状態において85℃の恒温層中に12時間保存し、保存後の電池厚さを測定した。保存前後の電池厚さの差を電池厚み増加量
10 として算出した。

以下の表33に、評価の結果を示す。

[表33]

	電解液組成		ヘテロポリ酸化合物		高温保存時 電池厚み増加量 [mm]
	非水溶媒	電解質塩	種類	添加量 [重量%]	
サンプル28-1	EC+DEC	LiPF ₆ 0.8mol/kg	化A	1	0.53
サンプル28-2			化B		0.62
サンプル28-3			化C		1.24
サンプル28-4			化D		1.43
サンプル28-5			化A	2	0.35
サンプル28-6			化B		0.46
サンプル28-7			化C		0.64
サンプル28-8			化D		0.71
サンプル28-9	EC+DEC	LiPF ₆ 0.8mol/kg	—	—	1.76

表33から分かるように、プレイスラー構造ヘテロポリ酸化合物である化Aおよび化Bと、プレイスラー構造ヘテロポリ酸である化Cと、ケギン構造ヘテロポリ酸である化Dとは、同じ添加量で高い電池膨れ抑制
15 効果を得ることができた。特に、ヘテロポリ酸の場合にはケギン構造に対してプレイスラー構造の方がやや高い効果を得ることができた。また

、プレイスラー構造ヘテロポリ酸化合物を用いたサンプル 28-1 およびサンプル 28-2 場合は、プレイスラー構造、ケギン構造に関わらず、ヘテロポリ酸を用いるよりも高い膨れ抑制効果を得ることができた。

また、ヘテロポリ酸化合物としては、ヘテロポリ酸のリチウム塩が好ましい。リチウム塩はカリウム塩と比較してポリ酸アニオンの含有量が相対的に上がり、効果が高い。

また、ヘテロポリ酸もしくはヘテロポリ酸化合物の添加量を 2.0 重量%とすることで、より高い膨れ抑制効果を得ることができた。

10 実施例 29

[ケギン構造およびプレイスラー構造のヘテロポリ酸の効果の確認]

以下のサンプルで用いるヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸化合物は、実施例 28 と同様である。

<サンプル 29-1>~<サンプル 29-8>

15 ヘテロポリ酸である化 A の添加量を表 34 に示す添加量とした以外は、サンプル 28-1 と同様にして試験用二次電池を作製した。

<サンプル 29-9>~<サンプル 29-16>

ヘテロポリ酸として化 B を用い、化 B の添加量を表 34 に示す添加量とした以外は、サンプル 28-1 と同様にして試験用二次電池を作製した。

20

<サンプル 29-17>~<サンプル 29-20>

非水電解液に対して、フルオロエチレンカーボネート (FEC) を 1 重量%添加した以外は、サンプル 28-1 ~ サンプル 28-4 と同様にして試験用二次電池を作製した。

25 <サンプル 29-21>~<サンプル 29-24>

非水電解液に対して、ビニレンカーボネート (VC) を 1 重量%添加

した以外は、サンプル 28-1 ～ サンプル 28-4 と同様にして試験用二次電池を作製した。

[二次電池の評価：初回放電容量の測定]

各サンプルの試験用二次電池を、23℃の環境下において800mAの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで定電流充電を行ったのち、4.2Vの定電圧で総充電時間が3時間となるまで定電圧充電を行った。続いて、800mAで終止電圧3.0Vまで定電流放電を行い、初回充放電時の放電容量を測定した。

[二次電池の評価：高温保存後の電池膨れ変化の測定]

10 続いて、上述の充電条件で充電を行った後、電池厚さを測定した。電池電圧4.2Vの状態において85℃の恒温層中に12時間保存し、保存後の電池厚さを測定した。保存前後の電池厚さの差を電池厚み増加量として算出した。

以下の表34に、評価の結果を示す。

15 [表34]

	電解液組成		ヘテロポリ酸化合物		初回放電容量 [mAh/g]	高温保存時 電池厚み増加量 [mm]
	非水溶媒	電解質塩	種類	添加量 [重量%]		
サンプル29-1	EC+DEC	LiPF ₆ 0.8mol/kg	化A	0.01	154.3	1.09
サンプル29-2				0.05	154.1	0.98
サンプル29-3				0.1	153.6	0.78
サンプル29-4				0.5	152.5	0.70
サンプル29-5				1	151.1	0.53
サンプル29-6				2	150.4	0.35
サンプル29-7				3	146.1	0.35
サンプル29-8				5	137.5	0.35
サンプル29-9			化B	0.01	154.4	1.13
サンプル29-10				0.05	154.2	1.01
サンプル29-11				0.1	153.4	0.82
サンプル29-12				0.5	152.1	0.77
サンプル29-13				1	150.8	0.62
サンプル29-14				2	148.9	0.46
サンプル29-15				3	142.5	0.37
サンプル29-16				5	136.2	0.36
サンプル29-17	EC+DEC +FEC	LiPF ₆ 0.8mol/kg	化A	1	—	0.54
サンプル29-18			化B		—	0.61
サンプル29-19			化C		—	0.54
サンプル29-20			化D		—	0.57
サンプル29-21	EC+DEC +VC		化A		—	1.23
サンプル29-22			化B		—	1.40
サンプル29-23			化C		—	1.26
サンプル29-24			化D		—	1.47

表34から分かるように、化A～化Dのヘテロポリ酸およびヘテロポリ酸化合物は、幅広い添加範囲で電池膨れ抑制効果を得ることができた。

- 5 また、ヘテロポリ酸化合物としては、ヘテロポリ酸のリチウム塩が好ましいが、高い添加量範囲においてカリウム塩の電池膨れ抑制効果も高く、好ましい。

実施例30

- 10 [負極活物質として天然黒鉛を用いる場合]

<サンプル 30-1>

[正極の作製]

まず、平均組成が $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ の複合酸化物粒子（コバルト酸リチウム）からなる正極活物質 92 質量部と、導電剤である粉状黒鉛 5 質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 3 質量部とを混合して正極合剤を調製し、さらにこれを分散媒である N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状の正極合剤スラリーを作製した。

この正極合剤スラリーを、厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔よりなる正極集電体の両面に均一に塗布し、 100°C で 24 時間減圧乾燥させて正極活物質層を形成した。そして、正極活物質層をロールプレス機で圧縮成型して正極シートとした。この正極シートを $48\text{ mm} \times 300\text{ mm}$ の帯状に切り出して正極を作製した。続いて、正極の正極集電体露出部分に正極リードを取り付けた。

15 [負極の作製]

負極活物質として天然黒鉛 97 質量部と、結着剤としてスチレンーブタジエンーゴム 1.5 質量部、増粘剤としてカルボキシルメチルセルローズとを混合して負極合剤を調製し、さらにこれを分散媒である蒸留水に分散させて負極合剤スラリーとした。次に、この負極合剤スラリーを、厚み $15\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔よりなる負極集電体の両面に均一に塗布し、 120°C で 2.4 時間減圧乾燥させて負極活物質層を形成した。そして、負極活物質層をロールプレス機で圧縮成型して負極シートとした。この負極シートを $50\text{ mm} \times 310\text{ mm}$ の帯状に切り出して負極を作製した。続いて、負極の負極集電体露出部分に負極リードを取り付けた。

25 [電解液の作製]

エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）を

重量比 4 : 6 で混合して混合溶媒とした。続いて、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1.0 mol/kg の割合で混合溶媒に溶解させて調製し、さらにケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) を 1.5 重量% 溶解させた。

5 [非水電解質電池の組み立て]

次に、作製した正極、負極およびセパレータを用い、正極、セパレータ、負極、セパレータの順に積層してを密着させ、長手方向に巻回して、最外周部に保護テープを貼り付けることにより、扁平型の巻回電極体を作製した。このとき、正極の外側に負極がはみだし、負極の外側にセパレータがはみ出す構造とした。

続いて、この巻回電極体を外装部材の間に装填し、外装部材の 3 辺を熱融着し、一辺は熱融着せずに開口を有するようにした。外装部材には、最外層から順に $25 \mu\text{m}$ 厚のナイロンフィルムと、 $40 \mu\text{m}$ 厚のアルミニウム箔と、 $30 \mu\text{m}$ 厚のポリプロピレンフィルムとが積層されてなる防湿性のアルミラミネートフィルムを用いた。

続いて、電解液を外装部材の開口から注入し、外装部材の残りの 1 辺を減圧下において熱融着し、密封して試験用二次電池を作製した。なお、このとき、正極リードおよび負極リードと、外装部材との間には密着フィルムを挟み込んだ。

20 <サンプル 30-2>

ケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) を 0.8 重量% 溶解させた電解液を用いた以外はサンプル 30-1 と同様にして試験用二次電池を作製した。

<サンプル 30-3>

25 ケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) を含まない電解液を用いた以外はサンプル 30-1 と同様にして試験用二次電池を作製した

。

< サンプル 30-4 >

ケイタングステン酸 ($\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$) を含まない電解液を用いて、かつ、負極活物質として人造黒鉛を用いた以外はサンプル 30-1 と同様にして試験用二次電池を作製した。

[二次電池の評価：電池の膨れ量]

実施例 1 と同様の方法により、各サンプルの二次電池の膨れ量（厚みの変化量）を高温保存時の膨れ量として測定した。

[二次電池の評価：回復試験]

10 上述の、高温で 24 時間保存した二次電池を、室温環境下において 0.2 C で 2.5 V まで定電流放電した。その後、室温環境下において 1 C で 4.2 V まで定電流定電圧で充電したあと、0.2 C で 2.5 V まで定電流放電した。このときの放電容量を回復容量として測定した。下記の式より、回復率を算出した。

15 回復率 [%] = (回復容量 / 定格容量) × 100

[二次電池の評価：回復サイクル試験]

高温保存時の膨れ量を測定した後、各サンプルの二次電池を、室温環境下において 1 C で 4.2 V まで定電流定電圧で充電したあと、1 C で 2.5 V まで定電流放電した。このときの放電容量を初期容量として求めた。この後、同様の条件で充放電を 50 サイクル行い、50 サイクル目の放電容量を測定した。下記の式より、容量維持率を算出した。

回復率 [%] = (50 サイクル目の放電容量 / 初期容量) × 100

以下の表 35 に、評価の結果を示す。

[表 35]

	負極活物質	ヘテロポリ酸		電池膨れ量 [mm]	回復率 [%]	容量維持率 [%]
		材料	添加量 [質量%]			
サンプル30-1	天然黒鉛	ケイタングステン酸	1.5	0.14	93.8	89.2
サンプル30-2	天然黒鉛	ケイタングステン酸	0.8	0.25	95.1	91.6
サンプル30-3	天然黒鉛	—	—	0.87	83.5	58
サンプル30-4	人造黒鉛	—	—	2.27	99.8	93.1

表 3 5 から分かるように、天然黒鉛を用いることで電池膨れは抑制されるものの、電池特性が低減し、人造黒鉛を用いることで高電池特性を維持できるものの、電池膨れが極端に大きくなる。天然黒鉛を負極活物質として用いた電池において、ヘテロポリ酸またはヘテロポリ酸化合物を電池系内に添加した場合、天然黒鉛の問題点を解消して高い電池特性と電池膨れ抑制効果を両立することができる。

以上説明したように、ヘテロポリ酸の添加により、ポリ酸および／またはポリ酸化合物とリチウムおよび／またはリチウム化合物が共存する層を負極表面に析出させた非水電解質電池では、ガス発生や正極と負極との短絡を抑制して、電池膨れが小さく、安全性が高い非水電解質電池を得ることができる。このような効果は、どのような電池構成であっても得ることができる。

以上説明したように、ポリ酸およびヘテロポリ酸もしくはその化合物が電池系内に含まれる非水電解質電池では、ガス発生や正極と負極との短絡を抑制して、電池膨れが小さい、安全性が高い非水電解質電池を得ることができる。このような効果は、どのような電池構成であっても得ることができる。また、各実施の形態の構成は、組み合わせて用いることができる。

20

符号の説明

1 外装部材

2	密着フィルム	
10、30、53	巻回電極体	
11、35	正極リード	
12、36	負極リード	
5	13、31	正極
	13A、31A	正極集電体
	13B、31B	正極活物質層
	14、32	負極
	14A、32A	負極集電体
10	14B、32B	負極活物質層
	15、33	セパレータ
	16	電解質
	17	保護テープ
	21	電池缶
15	22、23	絶縁板
	24	電池蓋
	25	安全弁機構
	25A	ディスク板
	26	熱感抵抗素子
20	27	ガスケット
	34	センターピン
	60	積層電極体
	61	正極
	62	負極
25	63	セパレータ

請 求 の 範 囲

〔請求項 1〕

- 正極集電体の少なくとも一方の表面に、正極活物質を含む正極活物質層が形成された正極と、
- 負極集電体の少なくとも一方の表面に、負極活物質を含む負極活物質層が形成された負極と、
- 上記正極と上記負極との間に設けられたセパレータと、
- 電解質とを備え、
- 10 添加剤として一種以上のポリ元素を含むポリ酸および／またはポリ酸化合物を含む非水電解質電池。

〔請求項 2〕

- 上記ポリ酸および／またはポリ酸化合物が、下記の元素群（a）から
- 15 選ばれるポリ原子を有するもの、または
- 下記の元素群（a）から選ばれるポリ原子を有し、該ポリ原子の一部が下記の元素群（b）から選ばれる少なくとも何れかの元素で置換されたものである
- 請求項 1 に記載の非水電解質電池。

- 20 元素群（a）：M o、W、N b、V

元素群（b）：T i、C r、M n、F e、C o、N i、C u、Z n、G a、Z r、T c、R h、C d、I n、S n、T a、R e、T l、P b

〔請求項 3〕

- 上記ポリ酸および／またはポリ酸化合物が、ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を含み、
- 25 上記ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物が、下記の元素

群 (c) から選ばれるヘテロ原子を有するもの、または

下記の元素群 (c) から選ばれるヘテロ原子を有し、該ヘテロ原子の一部が下記の元素群 (d) から選ばれる少なくとも何れかの元素で置換されたものである

5 請求項 2 に記載の非水電解質電池。

元素群 (c) : B、Al、Si、P、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、As

元素群 (d) : H、Be、B、C、Na、Al、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、
10 Se、Zr、Rh、Sn、Sb、Te、I、Re、Pt、Bi、Ce、Th、U、Np

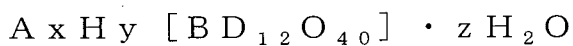
[請求項 4]

上記ポリ酸、上記ポリ酸化合物、上記ヘテロポリ酸および上記ヘテロポリ酸化合物のポリ酸イオンが、下記 (式 1) で示すケギン (Keggin)

15 構造もしくは下記 (式 2) で示すプレイスラー (Preyssler) 構造を有する

請求項 2 または 3 に記載の非水電解質電池。

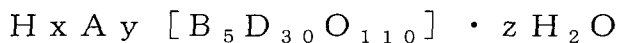
(式 1)



20 (式中、A はリチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、アルミニウム (Al)、アンモニウム (NH₄)、アンモニウム塩、ホスホニウム塩を表す。B はリン (P)、ケイ素 (Si)、ヒ素 (As)、ゲルマニウム (Ge) を表す。D はチタン (Ti)
25)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)

、ガリウム (G a)、ジルコニウム (Z r)、ニオブ (N b)、モリブデン (M o)、テクネチウム (T c)、ロジウム (R h)、カドミウム (C d)、インジウム (I n)、スズ (S n)、タンタル (T a)、タングステン (W)、レニウム (R e)、タリウム (T l) から選ばれる
 5 1 種以上の元素である。x、y および z はそれぞれ $0 \leq x \leq 4$ 、 $0 \leq y \leq 4$ 、 $0 \leq z \leq 50$ の範囲内の値である。ただし、x および y のうち少なくとも 1 つは 0 でない。)

(式 2)

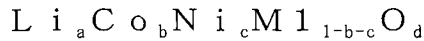


10 (式中、A はリチウム (L i)、ナトリウム (N a)、カリウム (K)、ルビジウム (R b)、セシウム (C s)、マグネシウム (M g)、カルシウム (C a)、アルミニウム (A l)、アンモニウム (N H₄)、アンモニウム塩、ホスホニウム塩を表す。B はリン (P)、ケイ素 (S i)、ヒ素 (A s)、ゲルマニウム (G e) を表す。D はチタン (T i)
 15)、バナジウム (V)、クロム (C r)、マンガン (M n)、鉄 (F e)、コバルト (C o)、ニッケル (N i)、銅 (C u)、亜鉛 (Z n)、ガリウム (G a)、ジルコニウム (Z r)、ニオブ (N b)、モリブデン (M o)、テクネチウム (T c)、ロジウム (R h)、カドミウム (C d)、インジウム (I n)、スズ (S n)、タンタル (T a)、タ
 20 ングステン (W)、レニウム (R e)、タリウム (T l) から選ばれる 1 種以上の元素である。x、y および z はそれぞれ $0 \leq x \leq 15$ 、 $0 \leq y \leq 15$ 、 $0 \leq z \leq 50$ の範囲内の値である。ただし、x および y のうち少なくとも 1 つは 0 でない。)

[請求項 5]

25 上記正極活物質の平均組成が、化 1、化 2 または化 3 で表される請求項 1 に記載の非水電解質電池。

(化1)



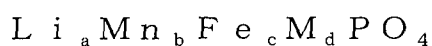
(式中、M1は、ホウ素(B)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ケイ素(Si)、リン(P)、硫黄(S)、チタン(Ti)、
5 クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム(Ge)、イットリウム(Y)、ジルコニウム(Zr)、モリブデン(Mo)、銀(Ag)、バリウム(Ba)、タングステン(W)、インジウム(In)、スズ(Sn)、鉛(Pb)およびアンチモン(Sb)から選ばれる1種以上の元素
10 である。a、b、cおよびdはそれぞれ $0.2 \leq a \leq 1.4$ 、 $0 \leq b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c \leq 1.0$ 、 $1.8 \leq d \leq 2.2$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、aの値は完全放電状態における値を表している。)

(化2)



(式中、M2は、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)、スズ(Sn)、カルシウム(Ca)、スト
20 ロンチウム(Sr)およびタングステン(W)からなる群のうちの少なくとも1種を表す。h、iおよびjは、 $0.9 \leq h \leq 1.1$ 、 $0 \leq i \leq 0.6$ 、 $3.7 \leq j \leq 4.1$ の範囲内の値である。なお、リチウムの組成は充放電の状態によって異なり、hの値は完全放電状態における値を表している。)

25 (化3)



- (式中、 $0 \leq a \leq 2$ 、 $b + c + d \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、 $0 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 1$ であり、マンガン (Mg)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、アルミニウム (Al)、タングステン (W)、ニオブ (Nb)、チタン (Ti)、シリコン (Si)、クロム (Cr)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn) から選択される少なくとも一種である。)

[請求項 6]

集電体と正極合剤層とを含み、

上記正極合剤層が、正極活物質と、添加剤として一種以上のポリ元素を含むポリ酸および／またはポリ酸化合物とを含む

- 10 非水電解質電池用正極。

[請求項 7]

集電体と負極合剤層とを含み、

上記負極合剤層が、負極活物質と、添加剤としてポリ酸および／またはポリ酸化合物とを含む

- 15 非水電解質電池用負極。

[請求項 8]

ポリ酸および／またはポリ酸化合物を含有する
非水電解質電池用電解質。

[請求項 9]

- 20 ヘテロポリ酸および／またはヘテロポリ酸化合物を含有する
非水電解質電池用セパレータ。

[請求項 10]

多孔質フィルムからなり、

ポリ酸および／またはポリ酸化合物が、上記多孔質フィルムの孔内の

- 25 少なくとも一部に存在する

請求項 9 に記載の非水電解質電池用セパレータ。

[請求項 1 1]

ポリ酸および／またはポリ酸化合物を極性有機溶媒に溶解する溶解工程と、

- 上記ポリ酸および／またはポリ酸化合物が溶解した上記極性有機溶媒
5 に、多孔質フィルムを含浸させる含浸工程と、

上記ポリ酸および／またはポリ酸化合物が溶解した上記極性有機溶媒
を含浸させた上記多孔質フィルムを乾燥させる乾燥工程と
からなる非水電解質電池用セパレータの製造方法。

[請求項 1 2]

- 10 正極集電体の少なくとも一部表面に、正極活物質を含む正極活物質層
が形成された正極と、

負極集電体の少なくとも一部表面に、負極活物質を含む負極活物質層
が形成された負極と、

上記正極と上記負極との間に設けられたセパレータと、

- 15 電解質と

を備え、

上記正極ならびに上記負極の少なくとも一部表面に、ポリ酸および／
またはポリ酸化合物が存在している非水電解質電池。

[請求項 1 3]

- 20 正負極両極表面それぞれの少なくとも一部にポリ酸／ポリ酸化合物が
析出しており、

上記負極に析出したポリ酸および／またはポリ酸化合物が、上記正極
に析出したポリ酸および／またはポリ酸化合物に比較して、平均的に還
元状態である

- 25 請求項 1 2 に記載の非水電解質電池。

[請求項 1 4]

正負極両極表面それぞれの少なくとも一部にポリ酸／ポリ酸化合物が析出しており、

- 上記正極ならびに上記負極の少なくとも一部表面に析出したポリ酸および／またはポリ酸化合物が、上記正極および／または上記負極と対向する上記セパレータの間に介在して、上記正極および／または上記負極と上記セパレータとを相互に固定している

請求項 1 2 に記載の非水電解質電池。

[請求項 1 5]

- 上記正極および上記負極の少なくとも一方において、上記正極もしくは上記負極の端部の少なくとも一方に、上記正極集電体もしくは上記負極集電体が露出する集電体露出部が形成され、

上記集電体露出部に析出したポリ酸および／またはポリ酸化合物が、上記集電体露出部と対向する上記セパレータの間に介在して、上記集電体露出部と上記セパレータとを相互に固定している

- 15 請求項 1 2 に記載の非水電解質電池。

[請求項 1 6]

上記集電体露出部と上記セパレータとの間に介在して、ゲル電解質が形成され、

- 上記集電体露出部に析出した上記ポリ酸および／またはポリ酸化合物と上記ゲル電解質とが対向して接着されることにより上記集電体露出部と上記セパレータとを相互に固定している

請求項 1 5 に記載の非水電解質電池。

[請求項 1 7]

- 上記正極活物質が結着剤を含有し、

- 25 上記結着剤が、

ビニリデンフルオライド (V d F) と、ヘキサフルオロプロピレン (

HFP) と、テトラフルオロエチレン (TFE) とからなる含フッ素モノマーに基づく繰り返し単位にて構成され、ビニリデンフルオライド (VDF) 55mol%以上85mol%以下、ヘキサフルオロプロピレン (HFP) 1mol%以上10mol%以下、テトラフルオロエチレン (TFE) 10mol%以上40mol%以下の範囲で共重合された含フッ素共重合体、もしくは

上ビニリデンフルオライド (VdF) と、ヘキサフルオロプロピレン (HFP) およびクロロトリフルオロエチレン (CTFE) の少なくとも一方とからなる含フッ素モノマーに基づく繰り返し単位にて構成され、ビニリデンフルオライド (VDF) 85mol%以上99mol%以下、ヘキサフルオロプロピレン (HFP) およびテトラフルオロエチレン (TFE) が合計で1mol%以上15mol%以下の範囲で共重合された含フッ素共重合体である

請求項12に記載の非水電解質電池。

15 [請求項18]

正極集電体の少なくとも一部表面に、正極活物質を含む正極活物質層が形成された正極と、

負極集電体の少なくとも一部表面に、負極活物質を含む負極活物質層が形成された負極と、

20 上記正極と上記負極との間に設けられたセパレータと、

電解質と

を備え、

上記負極の少なくとも一部表面に、一種以上のポリ元素を含む非晶質のポリ酸および／またはポリ酸化合物を含むゲル状の被膜が形成された

25 非水電解質電池。

[請求項19]

上記ゲル状の被膜が、3次元網目構造となるように析出した上記非晶質のポリ酸および／またはポリ酸化合物が上記電解質を吸収して構成される

請求項18に記載の非水電解質電池。

5 〔請求項20〕

上記非晶質のポリ酸および／またはポリ酸化合物の上記ポリ元素のK吸収端の広域X線吸収微細構造（EXAFS）スペクトルをフーリエ変換して得られる動径構造関数が、3.0 Åを超える範囲において実質的にピークが観察されない

10 請求項18に記載の非水電解質電池。

図1

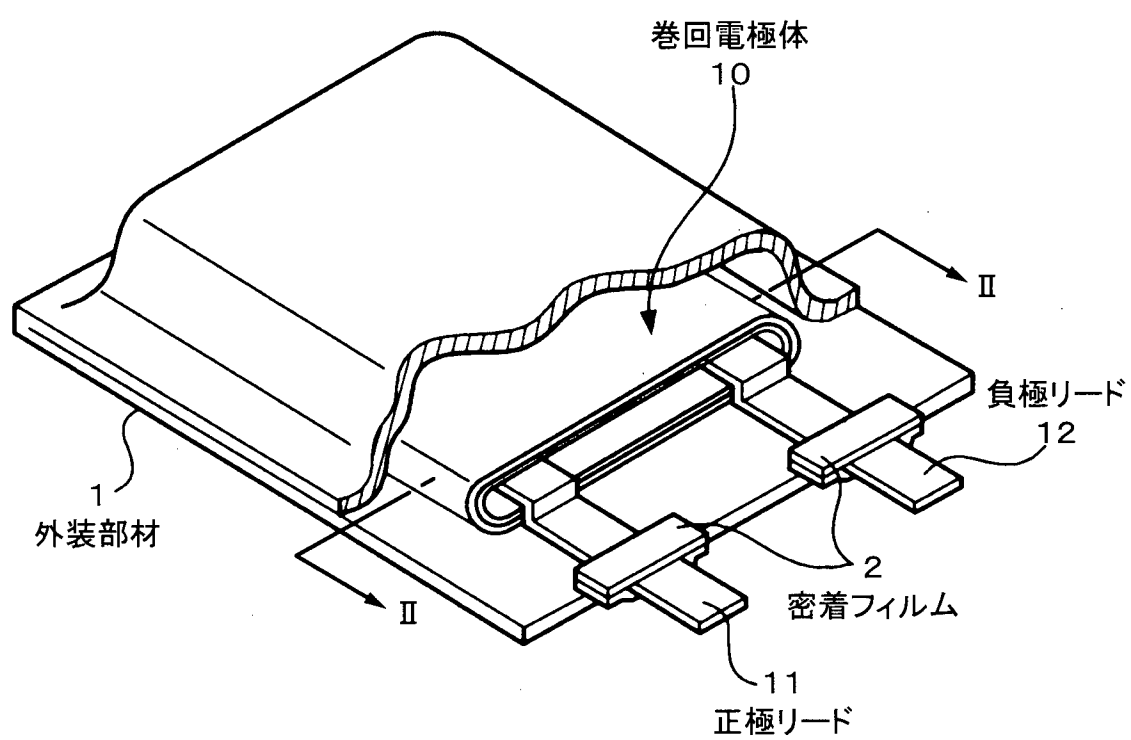


図2

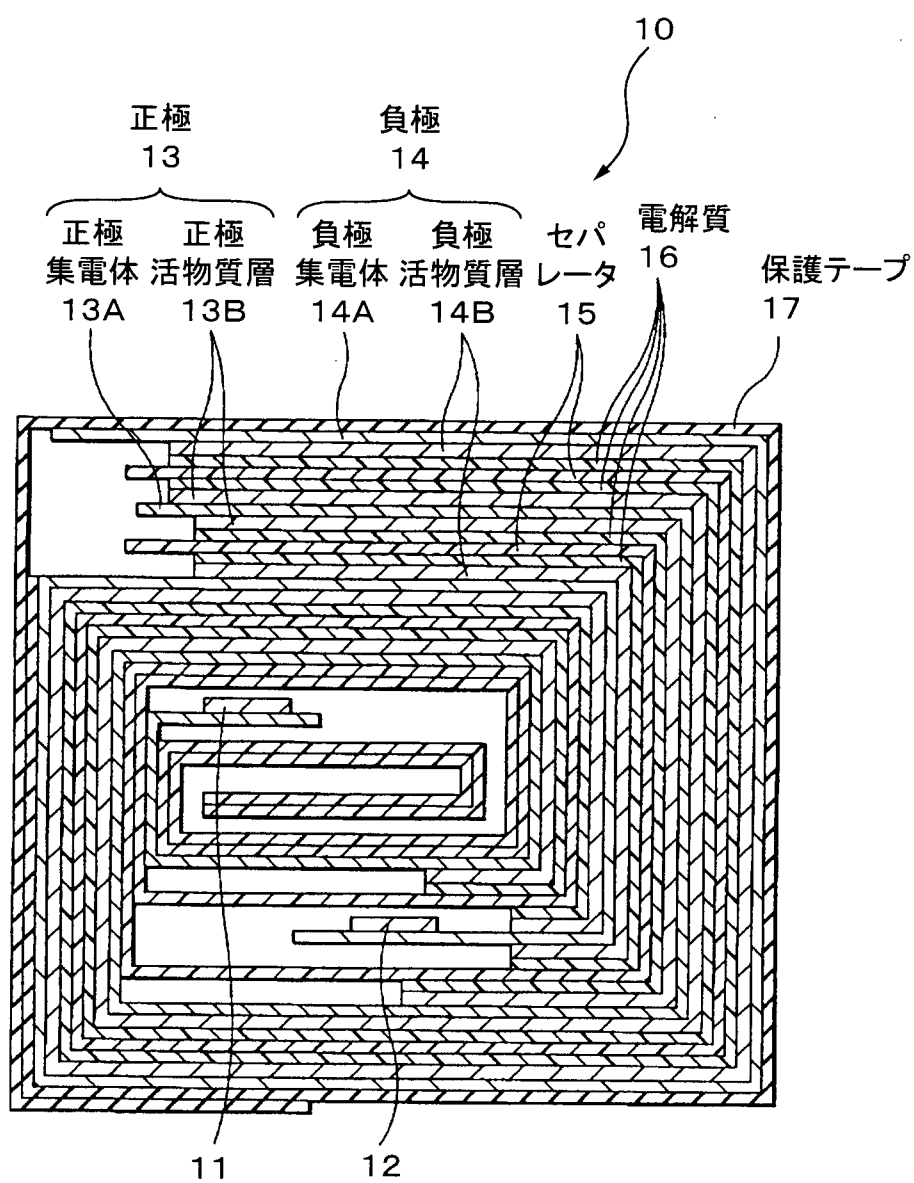


図3

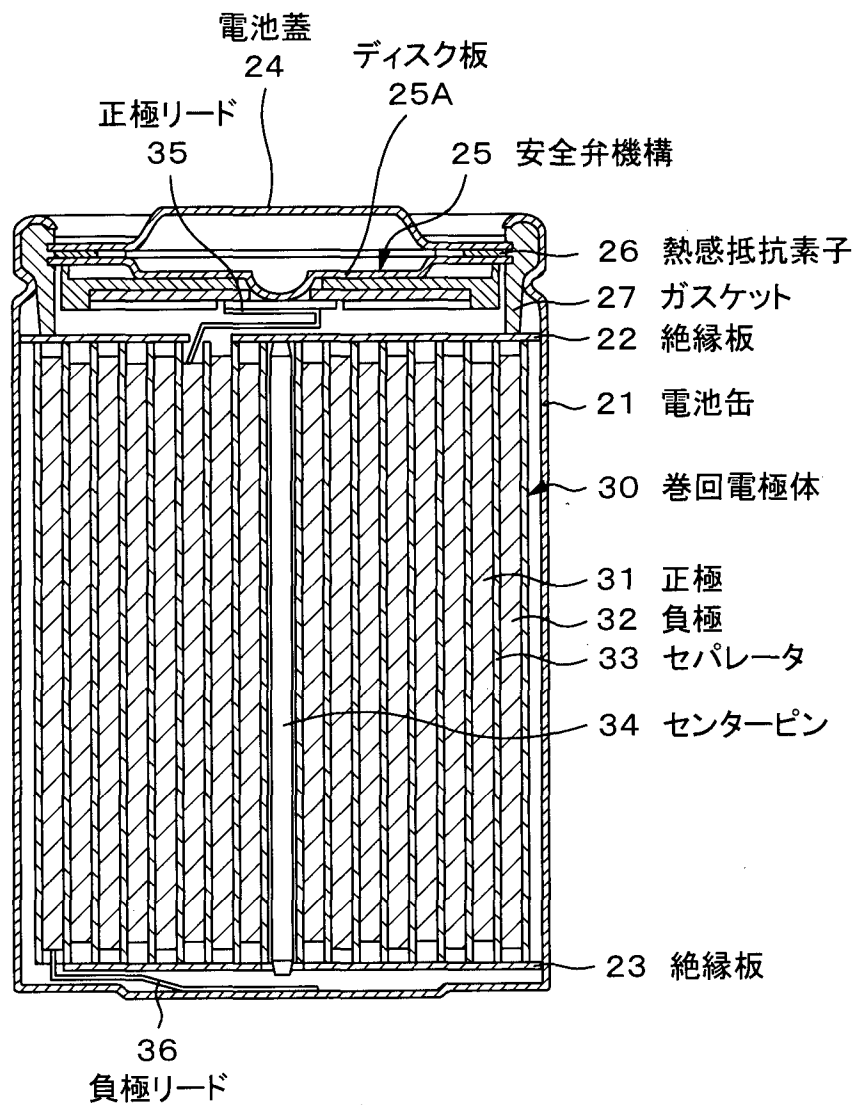


図4

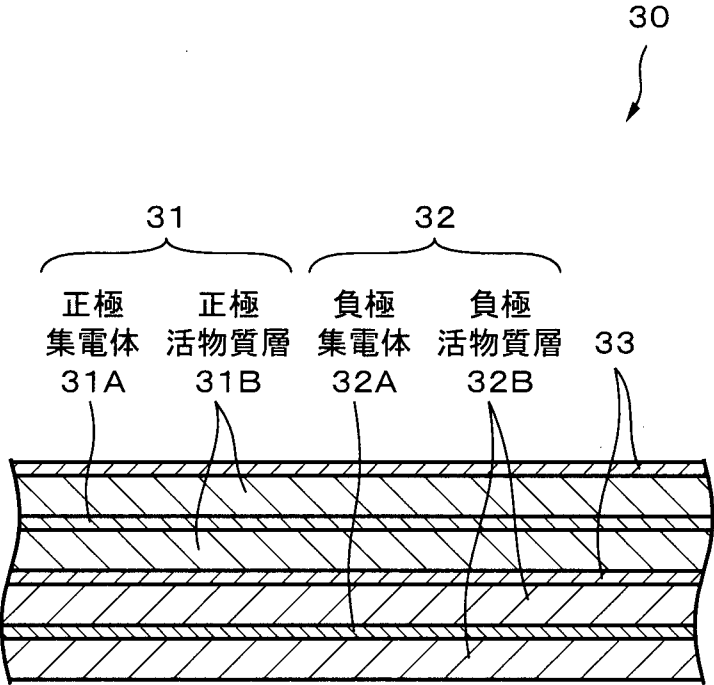


図5

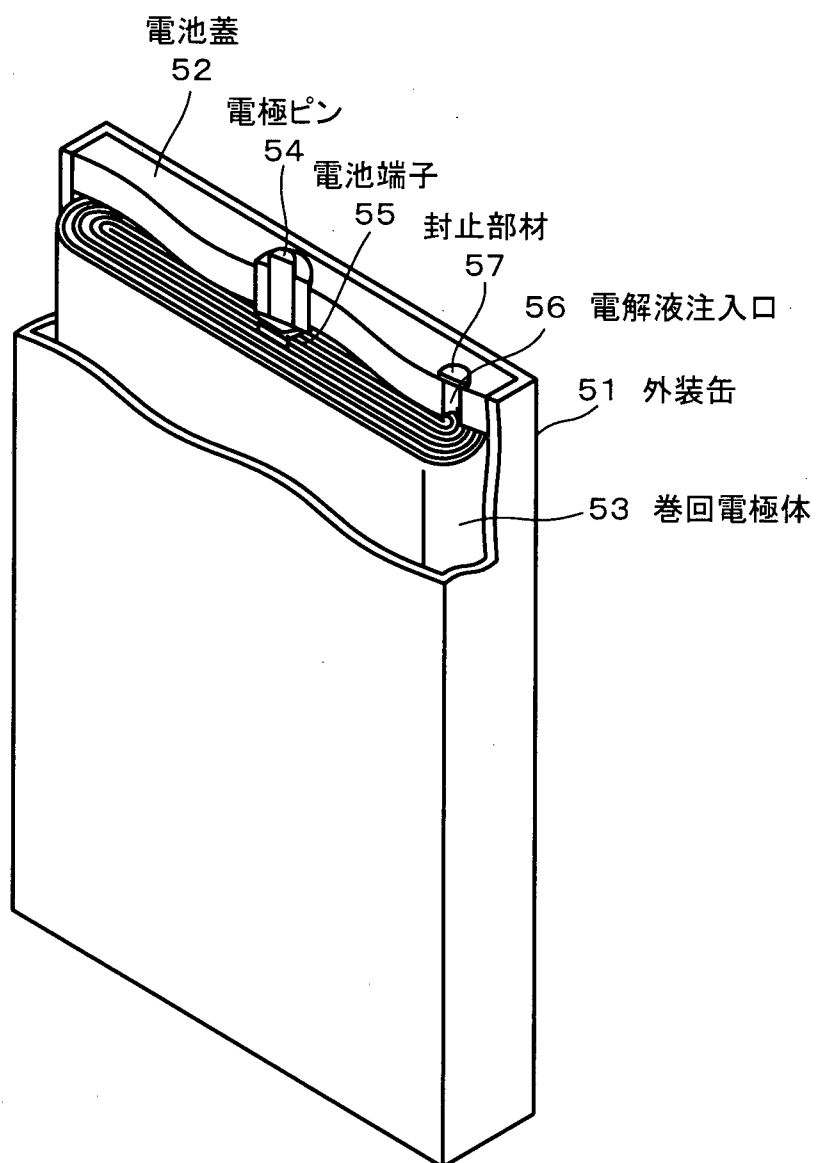


図6

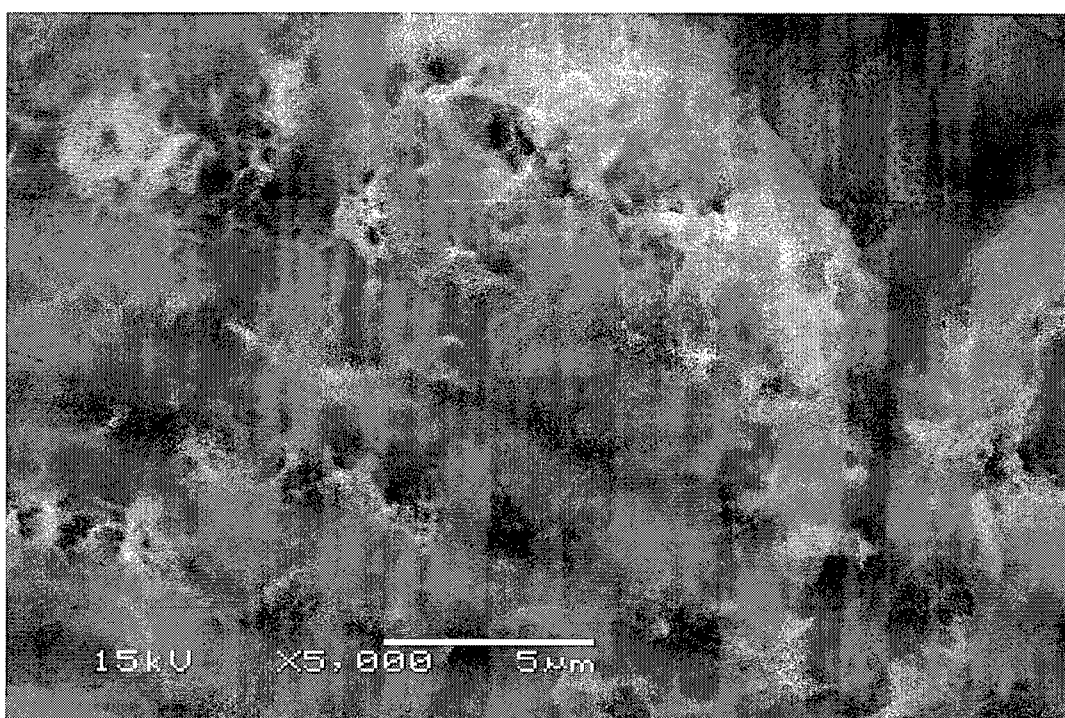


図 7

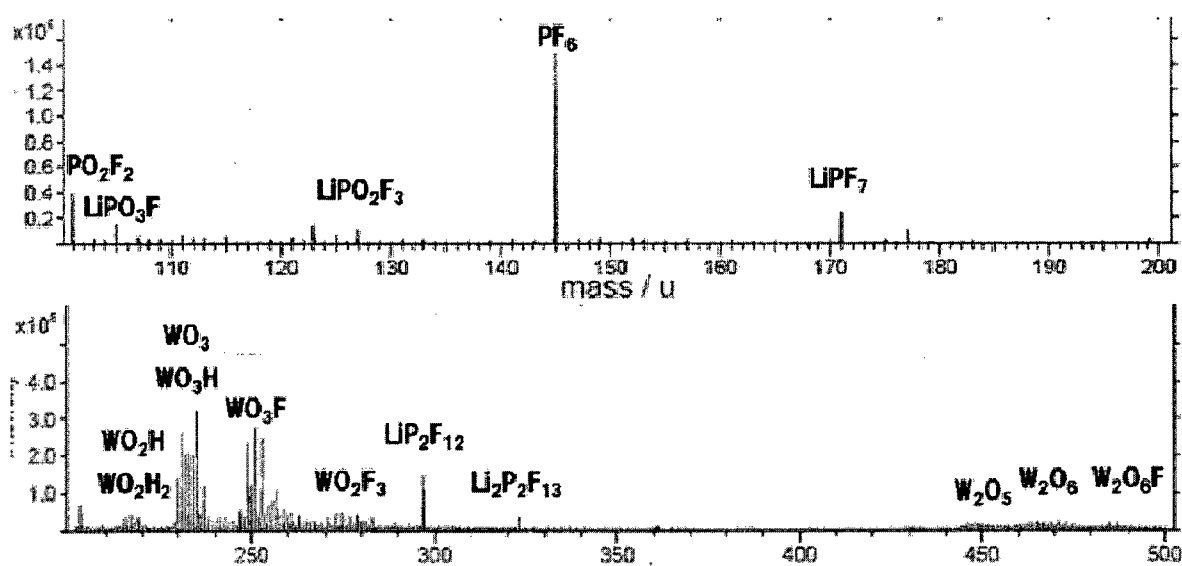


図8

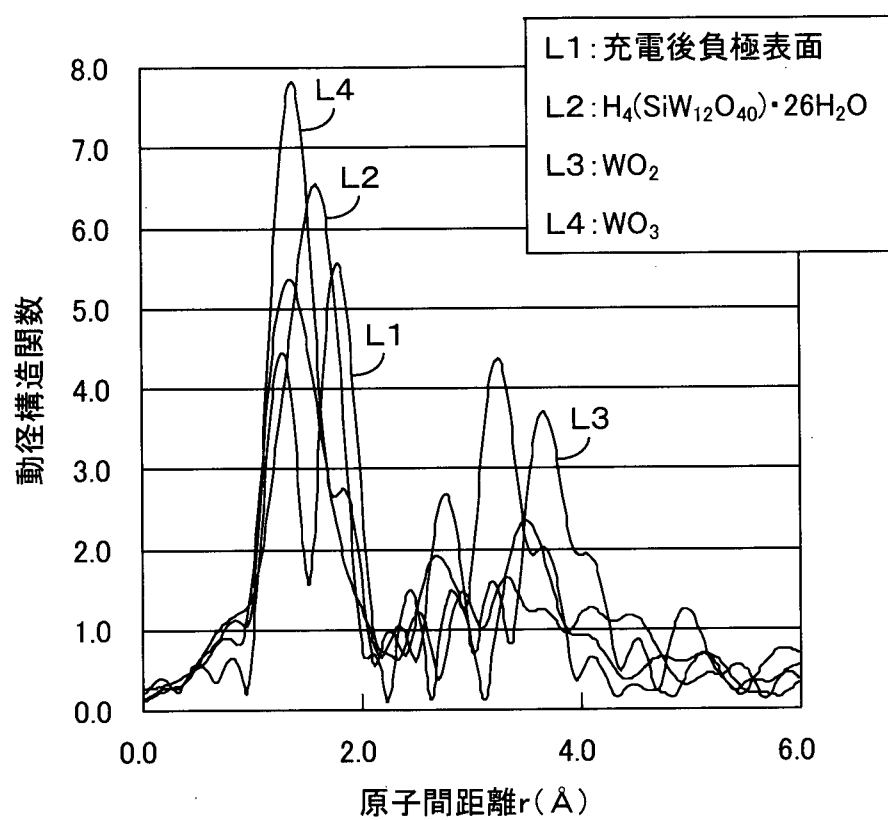


図9

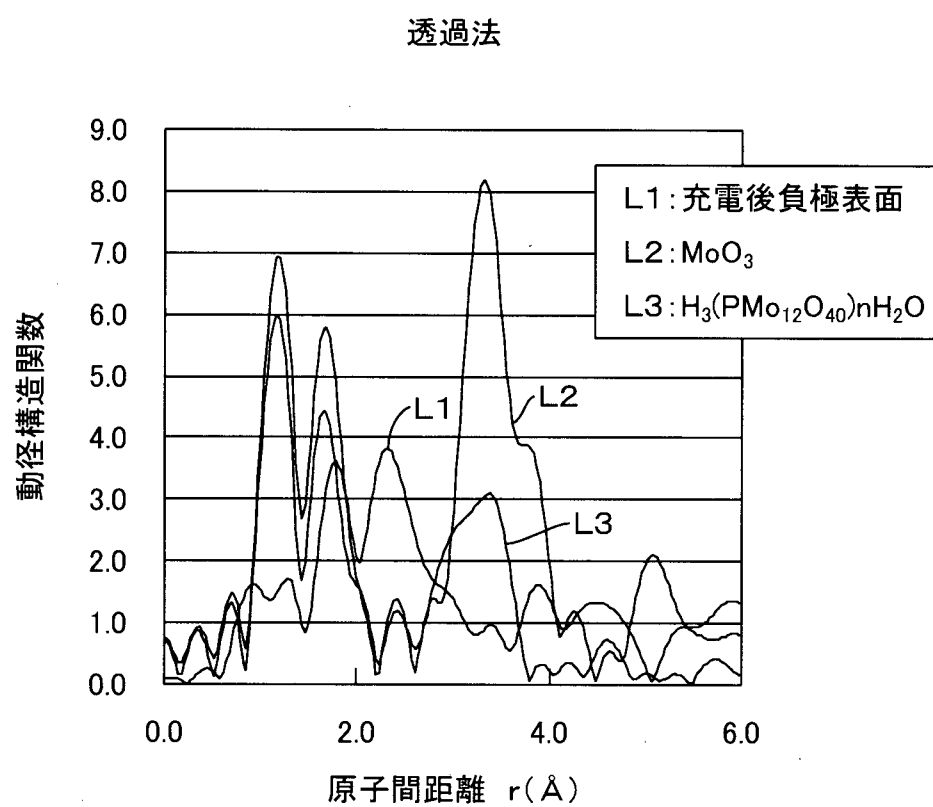


図10

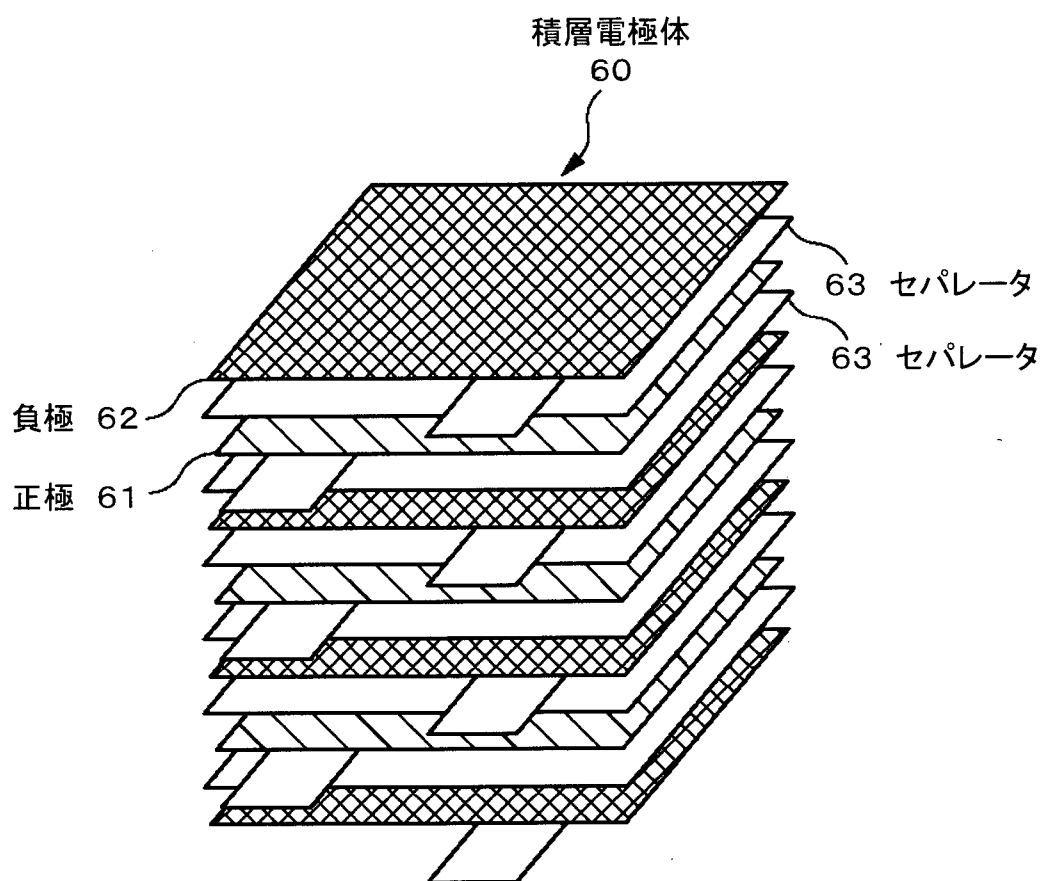


図 11

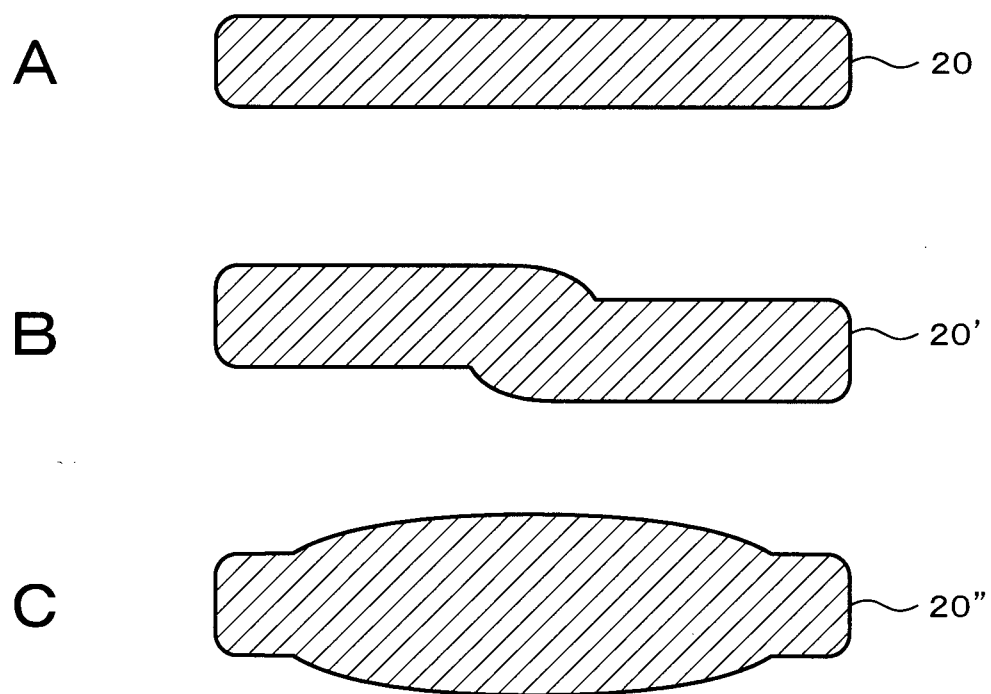


図12

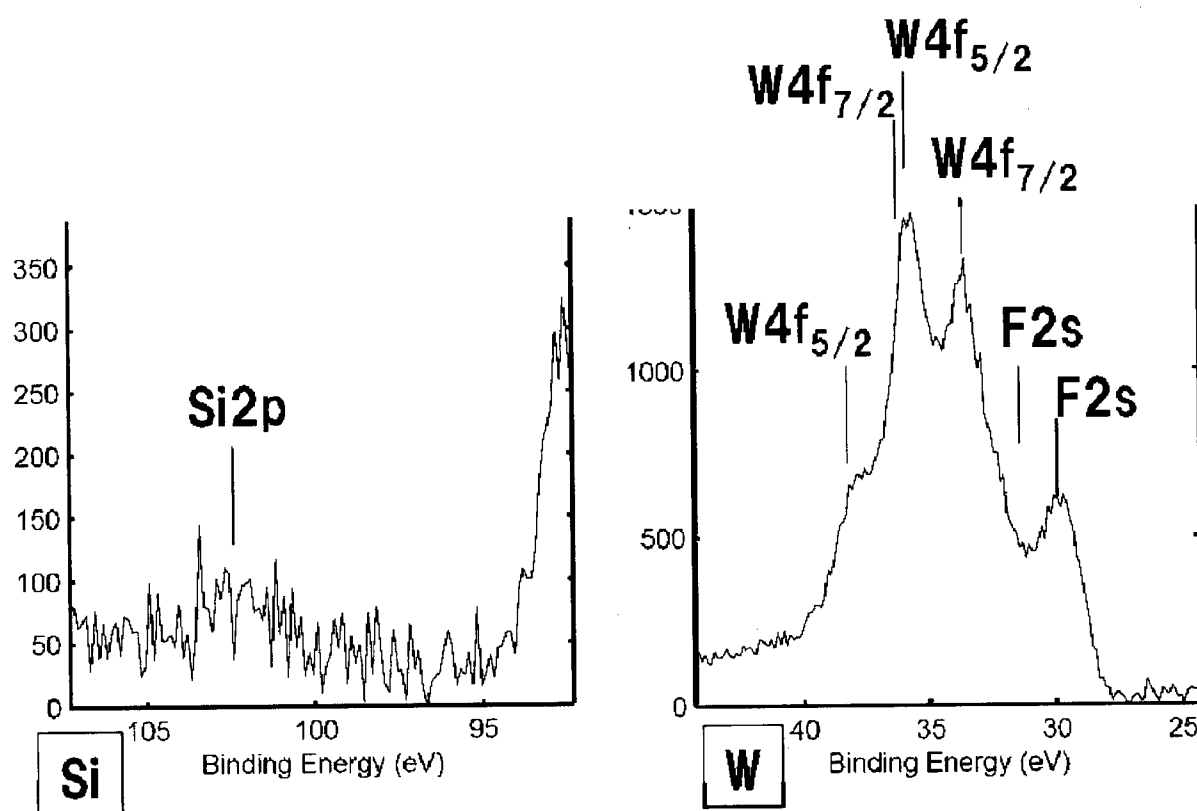
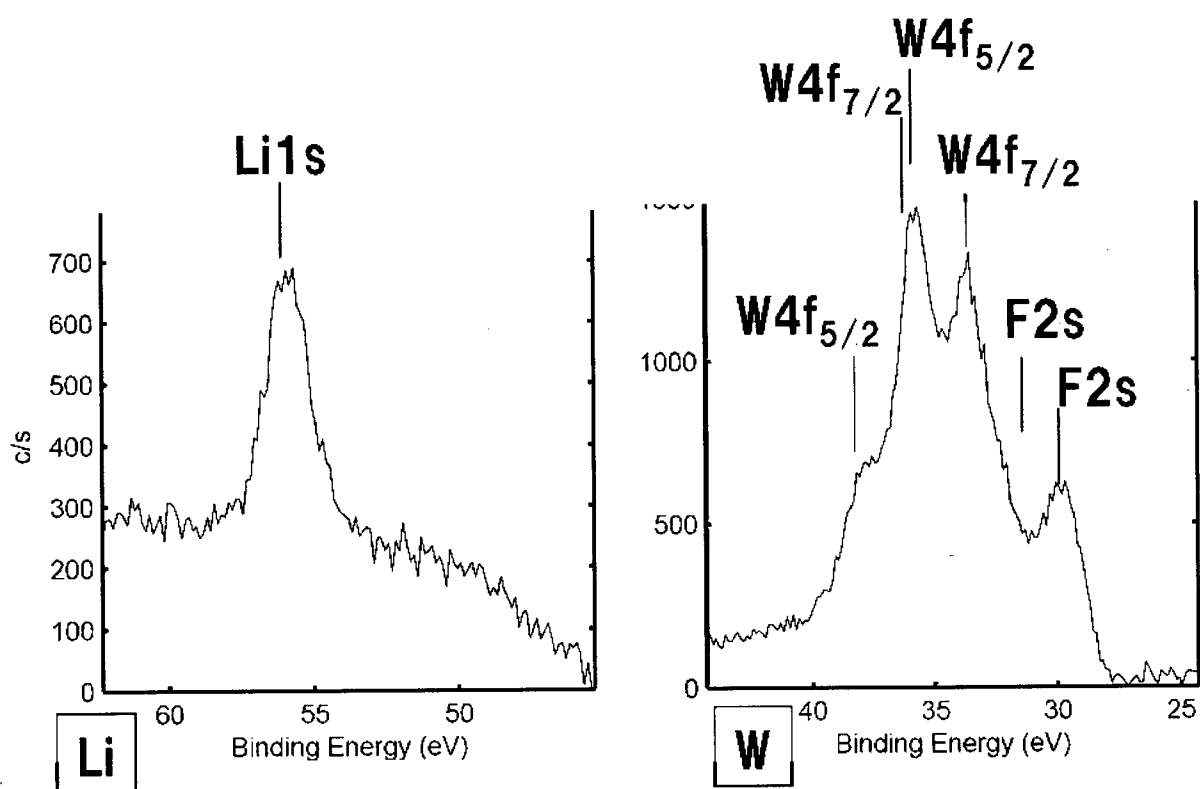


図 13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

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)

H01M4/62, C01G51/00, C01G53/00, H01M2/02, H01M2/16, H01M4/13, H01M4/131, H01M4/136, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/58, H01M10/0567, H01M10/0587

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 2009-107990 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 21 May 2009 (21.05.2009), paragraphs [0053], [0058], [0059], [0063]; claims 1 to 7 (Family: none)	1, 2, 4 3
A	JP 2004-214116 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 29 July 2004 (29.07.2004), 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:

“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 September, 2010 (03.09.10)

Date of mailing of the international search report
14 September, 2010 (14.09.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060791

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*H01M4/62(2006.01)i, C01G51/00(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)i,
H01M2/02(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i,
H01M4/131(2010.01)i, H01M4/136(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i,
H01M4/525(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i,
H01M10/0587(2010.01)i*

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060791

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Examination has been made with respect to such a point that whether this international application complies with the requirement of unity of invention, namely, whether there is a technical relationship involving a "special technical feature" among the inventions in claims 1 - 20 of this international application.

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1 - 4

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060791

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

The technical matter common to the inventions in claims 1 - 20 pertains to "non-aqueous electrolytic cell including a polyacid and/or a compound of polyacid". However, the invention such as a lithium secondary cell including a heteropoly acid is described in the prior art documents, for example, JP 2009-107990 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 21 May 2009 (21.05.2009), [0053], [0058] - [0063], the above-said technical matter cannot be a special technical feature that clearly indicate contribution over the prior art.

Consequently, there is no technical relationship involving a "special technical feature" among the inventions in claims 1 - 20 of this international application, and this international application does not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. 特別ページ参照

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. H01M4/62, C01G51/00, C01G53/00, H01M2/02, H01M2/16, H01M4/13, H01M4/131, H01M4/136, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/58, H01M10/0567, H01M10/0587

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 2009-107990 A（株式会社日本触媒）2009.05.21, 【0053】，【0058】，【0059】，【0063】，【請求項1】－【請求項7】 （ファミリーなし）	1, 2, 4 3
A	JP 2004-214116 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2004.07.29, 全文 （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

0 3 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 9 . 2 0 1 0

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）

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

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

この国際出願が発明の単一性の要件を満たすか、すなわち、この国際出願の請求の範囲の請求項1～20に係る発明の間に、「特別な技術的特徴」を含む技術的な関係があるか、について以下に検討する。

請求項1～20に係る発明の間に共通する技術的事項は、「ポリ酸および／またはポリ酸化合物を含む非水電解質電池」であるが、この技術的事項は、例えば、先行技術文献であるJP2009-107990A（株式会社日本触媒）2009.05.21【0053】、【0058】－【0063】に、ヘテロポリ酸を含むリチウム二次電池などの発明が記載されているため、先行技術に対して行う貢献を明示する技術的特徴である「特別な技術的特徴」とはなり得ない。

そうすると、この国際出願の請求の範囲の請求項1～20に係る発明の間に、「特別な技術的特徴」を含む技術的な関係はなく、この国際出願は発明の単一性の要件を満足しない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項1～4

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

発明の属する分野の分類

H01M4/62(2006.01)i, C01G51/00(2006.01)i, C01G53/00(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/131(2010.01)i, H01M4/136(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/58(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0587(2010.01)i