

(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
2016 年 9 月 9 日(09.09.2016)



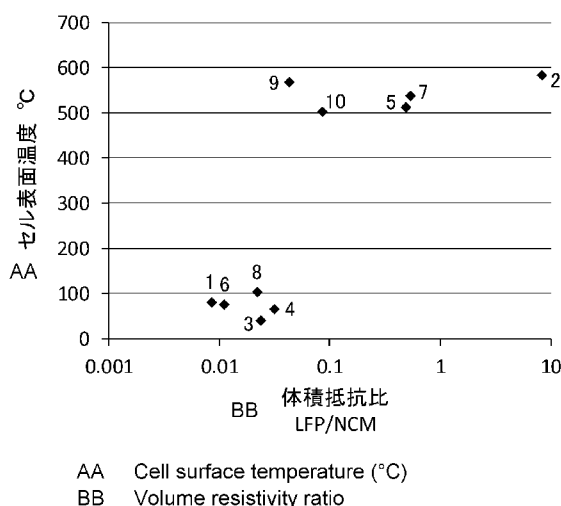
(10) 国際公開番号
WO 2016/139957 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/001184
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 4 日(04.03.2016)
- (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 2015-042747 2015 年 3 月 4 日(04.03.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社豊田自動織機 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHKKI) [JP/JP]; 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 雄飛(SATO, Yuuhi); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 三好 学(MIYOSHI, Manabu); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 江口 達哉(EGUCHI, Tatsuya); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP). 斉藤 淳志(SAITO, Atsushi); 〒4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動織機内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 共立(KYORITSU INTERNATIONAL); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅 3 丁目 2 番 5 号 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERIES, METHOD FOR PRODUCING SAME AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン二次電池用正極及びその製造方法並びにリチウムイオン二次電池



(57) Abstract: This positive electrode for lithium ion secondary batteries comprises: a lithium metal oxide having a layered rock salt structure and containing nickel, cobalt and manganese; and a phosphate carbon composite which is composed of an olivine-type phosphate compound that is at least partially covered by carbon. The ratio of the volume resistivity of the phosphate carbon composite to the volume resistivity of the lithium metal oxide is 0.034 or less. The olivine-type phosphate compound is represented by general formula LiM_hPO_4 (wherein M represents at least one element selected from among Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B, Te and Mo, and $0 < h < 2$). The content of the phosphate carbon composite is from 15% by mass to 35% by mass (inclusive) when the total mass of the lithium metal oxide and the phosphate carbon composite is taken as 100% by mass.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/139957 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明のリチウムイオン二次電池用正極は、ニッケルとコバルトとマンガンとを含む層状岩塩構造のリチウム金属酸化物と、少なくとも一部が炭素で被覆されたオリビン型リン酸化合物からなるリン酸炭素複合体とを有し、前記リチウム金属酸化物の体積抵抗率に対するリン酸炭素複合体の体積抵抗率の比率が0.034以下であり、前記オリビン型リン酸化合物は、一般式： LiM_hPO_4 (MはMn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B, Te及びMoから選ばれる少なくとも1の元素、 $0 < h < 2$)で表され、前記リチウム金属酸化物と前記リン酸炭素複合体の合計質量を100質量%としたとき、前記リン酸炭素複合体の含有量は、15質量%以上35質量%以下である。

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン二次電池用正極及びその製造方法並びにリチウムイオン二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、正極活物質を有するリチウムイオン二次電池用正極及びその製造方法並びにリチウムイオン二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、ノート型パソコンなどのポータブル電子機器の発達や、電気自動車の実用化に伴い、小型軽量でかつ高容量の二次電池が必要とされている。この要望に応える高容量二次電池として、リチウムイオン二次電池が開発されている。

[0003] リチウムイオン二次電池の正極活物質として、例えば、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 等のリチウム金属酸化物が挙げられる。リチウム金属酸化物は、エネルギー密度が高い反面、熱安定性が低い。

[0004] 一方、リチウムイオン二次電池の正極活物質として、 LiFePO_4 などのオリビン型リン酸化合物が挙げられる。オリビン型リン酸化合物は、高温になっても酸素を放出し難く、熱安定性に優れている（特許文献1～4）。

[0005] そこで、特許文献5には、正極活物質としてリチウム金属酸化物とオリビン型リン酸化合物とを適度な質量比で混合して用いることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開2013／018758号

特許文献2：特開2012－216473号公報

特許文献3：特開2003－292309号公報

特許文献4：特開2003－203628号公報

特許文献5：特開2012-190786号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、リチウム金属酸化物とオリビン型リン酸化合物とを適度な配合比で混合したとしても、両者の性状などにより、正極の熱安定性が大きく変わってくる。本願発明者は、電池の熱安定性を更に高めるべく、正極の熱安定性に大きな影響をもたらす要因について、鋭意探求した。

[0008] 本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであり、熱安定性に優れたリチウムイオン二次電池用正極及びその製造方法並びにリチウムイオン二次電池を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明のリチウムイオン二次電池用正極は、ニッケルとコバルトとマンガンとを含む層状岩塩構造のリチウム金属酸化物と、少なくとも一部が炭素で被覆されたオリビン型リン酸化合物からなるリン酸炭素複合体とを有し、

前記オリビン型リン酸化合物は、一般式： LiM_hPO_4 （MはMn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B, Te及びMoから選ばれる少なくとも1の元素、 $0 < h < 2$ ）で表され、

前記リチウム金属酸化物の体積抵抗率に対する前記リン酸炭素複合体の体積抵抗率の比率が0.034以下であり、

前記リチウム金属酸化物と前記リン酸炭素複合体の合計質量を100質量%としたとき、前記リン酸炭素複合体の含有量は、15質量%以上35質量%以下であることを特徴とする。

[0010] 本発明のリチウムイオン二次電池用正極の製造方法は、上記に記載のリチウムイオン二次電池用正極を製造する方法であって、

前記リチウム金属酸化物の体積抵抗率に対する前記リン酸炭素複合体の体積抵抗率の比率が0.034以下であることを確認する確認工程を有することを特徴とする。

[0011] 本発明のリチウムイオン二次電池は、上記に記載のリチウムイオン二次電池用正極と、負極と、非水電解液とを備えたことを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明は上記構成を具備するため、熱安定性に優れたリチウムイオン二次電池用正極及びその製造方法並びにリチウムイオン二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]リチウムイオン二次電池用正極の断面説明図である。

[図2]電池1～10のLP/LO体積抵抗比と電池表面温度の関係を示す図である。

[図3]電池11～17のLP/LO体積抵抗比と電池表面温度の関係を示す図である。

[図4]電池18～20のLP/LO体積抵抗比と電池表面温度の関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の実施形態に係るリチウムイオン二次電池用正極及びその製造方法並びにリチウムイオン二次電池について詳細に説明する。

[0015] (リチウムイオン二次電池用正極)

本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極は、リチウム金属酸化物と、リン酸炭素複合体とを有する。リン酸炭素複合体は、少なくとも一部が炭素で被覆されたオリビン型リン酸化合物からなる。リチウム金属酸化物の体積抵抗率に対するリン酸炭素複合体の体積抵抗率の比率が0.034以下である。体積抵抗率とは、各成分の単位体積当たりの電気抵抗をいう。以下、リチウム金属酸化物の体積抵抗率に対するリン酸炭素複合体の体積抵抗率の比率を、LP/LO体積抵抗比ともいう。リチウム金属酸化物の体積抵抗率は、200以上3000以下の範囲がよく、247以上1000以下の範囲であることが更に好ましい。リチウム金属酸化物の体積抵抗率が3000より大きくなるとリチウム金属酸化物の抵抗が高くなり出力を必要する電池とし

て十分な出力がでにくくなるおそれがある。リチウム金属酸化物の体積抵抗率が247より小さくなるとリチウム金属酸化物の体積抵抗率に対するリン酸炭素複合体の体積抵抗率の比率を0.034以下にすることができないおそれがある。リン酸炭素複合体の体積抵抗率は100以下がよく、更に50以下が好ましい。リン酸炭素複合体の体積抵抗率が100より大きくなると正極の熱安定性が十分でなくなるおそれがある。

[0016] 図1に示すように、集電体2を通じて正極活物質層1に電流が流れるとき、電流はリチウム金属酸化物11とリン酸炭素複合体12の双方に流れる。正極活物質層1に導電助剤15が含まれている場合には、電流は導電助剤15を介してリチウム金属酸化物11とリン酸炭素複合体12の双方を流れる。リチウム金属酸化物11とリン酸炭素複合体12を含む混合電極は、リチウム金属酸化物11とリン酸炭素複合体12の並列回路で表わすことができる。

[0017] 電流は低抵抗回路に多く流れる。並列回路では電流量は体積抵抗率に反比例する。ここで、リチウム金属酸化物11は熱安定性が低い一方、リン酸炭素複合体12は熱安定性が高い。

[0018] そこで、リチウム金属酸化物11に比べてリン酸炭素複合体12を低い体積抵抗率とする。具体的にはリチウム金属酸化物の体積抵抗率に対するリン酸炭素複合体の体積抵抗率の比率（ $L P / L O$ 体積抵抗比）を0.034以下とする。これにより、短絡時に、熱安定性の高いリン酸炭素複合体12に多くの電流が流れ、熱安定性の低いリチウム金属酸化物11への大電流の流れを抑制して、リチウム金属酸化物11の熱分解を抑える。ゆえに、正極の熱安定性が向上する。

[0019] 本実施形態において、リチウム金属酸化物とリン酸炭素複合体との配合比を問わず、上記 $L P / L O$ 体積抵抗比を0.034以下とすることにより、熱安定性のよいリチウムイオン二次電池用正極が得られる。

[0020] $L P / L O$ 体積抵抗比は、0.032以下がよく、更に、0.029以下が好ましく、0.027以下が望ましい。この場合には、正極の熱安定性を

更に高めることができる。

[0021] 一方、 LP/LO 体積抵抗比が0.034を超える場合には、正極の熱安定性が低下するおそれがある。

[0022] LP/LO 体積抵抗比を0.034以下に調整するために、公知の方法で行うことができる。例えば、リチウム金属酸化物の種類を選択、オリビン型リン酸化合物の種類を選択、オリビン型リン酸化合物を被覆する炭素の被覆状態及び被覆量を変えるとよい。例えば、特開2014-194879号には、炭素の被覆量を増加させると、リン酸炭素複合体の体積抵抗率が低減することが示されている。

[0023] 様々な体積抵抗率をもつリン酸炭素複合体が、従来から開発されている。その一例を以下に示す。特開2014-179176号公報の段落0043には、 $1 \sim 1000 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲で任意な体積抵抗率をもつリン酸炭素複合体が開示されている。特開2014-029863号公報の段落0187には、種々の圧縮強度毎に10,000 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の様々な体積抵抗率をもつリン酸炭素複合体が開示されている。特開2012-204079号公報の段落0057には、体積抵抗率が $2.3 \times 10^2 \sim 4.6 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ のリン酸炭素複合体が開示されている。

[0024] 本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極は、リチウム金属酸化物と、リン酸炭素複合体とを有する。

[0025] リチウム金属酸化物は、層状岩塩構造をもち、ニッケルとコバルトとマンガンとを含むリチウム－ニッケル－コバルト－マンガン系の複合酸化物である。リチウム金属酸化物としては、高容量である点から、層状岩塩構造の一般式： $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{D}_e\text{O}_f$ ($0.2 \leq a \leq 1.7$ 、 $b+c+d+e=1$ 、 $0 \leq e < 1$ 、DはLi、Fe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、Zr、S、Si、Na、K、Alから選ばれる少なくとも1の元素、 $1.7 \leq f \leq 2.1$)で表される化合物（以下、「NCM」ということがある。）が好ましい。

[0026] 上記一般式： $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{D}_e\text{O}_f$ ($0.2 \leq a \leq 1.7$ 、 $b+c$

$+d+e=1$ 、 $0 \leq e < 1$ 、DはLi、Fe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、Zr、S、Si、Na、K、Alから選ばれる少なくとも1の元素、 $1 \leq f \leq 2$ 。1)において、b、c及びdの値は、上記条件を満足するものであれば特に制限はないが、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $0 < d < 1$ であるものが良く、また、b、c、dの少なくともいずれか一つが $0 < b < 80/100$ 、 $0 < c < 70/100$ 、 $10/100 < d < 1$ の範囲であることが好ましく、 $10/100 < b < 68/100$ 、 $12/100 < c < 60/100$ 、 $20/100 < d < 68/100$ の範囲であることがより好ましく、 $25/100 < b < 60/100$ 、 $15/100 < c < 50/100$ 、 $20/100 < d < 60/100$ の範囲であることがさらに好ましく、 $1/3 \leq b \leq 50/100$ 、 $20/100 \leq c \leq 1/3$ 、 $20/100 \leq d \leq 1/3$ の範囲であることが特に好ましい。

[0027] aは、 $0.5 \leq a \leq 1.5$ の範囲内が好ましく、 $0.7 \leq a \leq 1.3$ の範囲内がより好ましく、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ の範囲内がさらに好ましい。e、fについては一般式で規定する範囲内の数値であればよく、 $e=0$ 、 $f=2$ を例示することができる。

[0028] 層状岩塩構造をもつリチウム金属酸化物の具体例としては、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、及び LiCoO_2 から選ばれる少なくとも一種であることがよい。

[0029] リチウム金属酸化物としては、層状岩塩構造をもつものとスピネル構造をもつものの混合物で構成される固溶体を用いることもできる。層状岩塩構造のリチウム金属複合酸化物に混合されるスピネル構造をもつリチウム金属酸化物として、一般式： $\text{Li}_x(\text{A}_y\text{Mn}_{2-y})\text{O}_4$ (Aは、Ca、Mg、S、Si、Na、K、Al、P、Ga、Geから選ばれる少なくとも1の元素、及び遷移金属元素から選ばれる少なくとも1種の金属元素、 $0 < x \leq 2.2$ 、 $0 < y \leq 1$)で表されると良い。一般式の中のAを構成し得る遷移金属元素は、

例えば、Fe、Cr、Cu、Zn、Zr、Ti、V、Mo、Nb、W、La、Ni、Coから選ばれる少なくとも1の元素であるとして、例えば、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiMn_2O_4 が挙げられる。

[0030] リチウム金属酸化物はその形状が特に制限されるものではないが、平均粒子径でいうと、 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。 $0.1\mu\text{m}$ 未満では、電極を製造した際に集電体との密着性が損なわれやすいなどの不具合を生じることがある。 $100\mu\text{m}$ を超えると電極の大きさに影響を与えたり、二次電池を構成するセパレータを損傷したりするなどの不具合を生じることがある。なお、本明細書における平均粒子径は、一般的なレーザー回折式粒度分布測定装置で計測した場合のD50の値を意味する。

[0031] リン酸炭素複合体は、少なくとも一部が炭素で被覆されたオリビン型リン酸化合物からなる。オリビン型リン酸化合物は、オリビン構造を有し、一般式： LiM_hPO_4 （MはMn、Fe、Co、Ni、Cu、Mg、Zn、V、Ca、Sr、Ba、Ti、Al、Si、B、Te及びMoから選ばれる少なくとも1の元素、 $0 < h < 2$ ）で表される。オリビン型リン酸化合物としては、例えば、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 が挙げられる。この中、 LiFePO_4 が熱安定性の点から好ましい。その理由は次のとおりである。 LiFePO_4 は放電時に比較的平坦な放電曲線を示す。そうすると、仮に、リチウムイオン二次電池の正極と負極が短絡して急激な放電が生じたとしても、 LiFePO_4 の存在箇所では放電に伴う急激な電位差が生じにくい。そのため、電極内の他の箇所からの電荷移動を誘起しにくく、過電流の発生を抑制することができる。その結果、二次電池の発熱を好適に抑制することができる。

[0032] リン酸炭素複合体の平均粒径は、 $0.8\sim 18\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.8\sim 4.0\mu\text{m}$ が更に好ましく、 $1.5\sim 3.5\mu\text{m}$ が最も好ましい。リン酸炭素複合体の平均粒径が過小の場合には、粒子が凝集しやすくリチウム金属酸化物との混合が困難という問題が生じるおそれがある。またリン酸炭素複合

体の平均粒径が過大の場合には、リチウム金属酸化物と混合した際に電極内の LiFePO_4 の存在箇所が少なく発熱抑制効果が得られないという問題が生じるおそれがある。本明細書において、リン酸炭素複合体の平均粒径は、リン酸炭素複合体の D_{50} をいう。

[0033] オリビン型リン酸化合物は、正極において、一次粒子のままで存在していてもよく、また一次粒子が凝集して二次粒子として存在していてもよい。

[0034] オリビン型リン酸化合物はその形状が特に制限されるものではない。オリビン型リン酸化合物の平均粒子径は、 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。オリビン型リン酸化合物の平均粒子径は、炭素で被覆されていないオリビン型リン酸化合物の二次粒子の平均粒径 D_{50} をいう。

また、オリビン型リン酸化合物の平均粒子径は、リチウム金属酸化物の平均粒子径よりも小さいほうが好ましい。

[0035] オリビン型リン酸化合物は、上記のように少なくとも一部において炭素で被覆されている。炭素は、オリビン型リン酸化合物の表面の一部を被覆していればよく、全表面を被覆していてもよく、また一部が粒子内部に進入していてもよい。

[0036] リン酸炭素複合体を得る方法としては、従来の炭素被覆方法を用いてオリビン型リン酸化合物を炭素で被覆することができる。従来の炭素被覆方法を適宜選択して用いることで、任意な体積抵抗率をもつリン酸炭素複合体を得ることができる。例えば、以下の炭素被覆方法が開示されている。

[0037] 特開2014-194879号には、 $\text{Li}_x\text{A}_y\text{PO}_4$ （但し、AはMn、Coの群から選択される1種または2種、 $0 \leq x \leq 4$ 、 $0 < y \leq 1.5$ ）からなる粒子の表面を、リン含有化合物及びイオウ含有化合物の群から選択される1種または2種を含む被覆層により被覆し、被覆層の表面を、炭素質の電子伝導性物質を含む第2の被覆層により被覆することが開示されている。

[0038] 特開2012-204079号公報に記載の方法は、組成が $\text{Li}_x(\text{Mn}_{1-y}\text{M}^1)_y\text{M}^2\text{PO}_4$ （ただし、式中 x 、 y 、 z は、 $0.9 < x < 1.3$ 、

$0 \leq y < 1$ 、 $0 < z < 0.3$ であり、 M^1 は、Fe、CoおよびNiからなる群より選択された少なくとも1種の金属元素であり、 M^2 は、Zn、Mo、およびAlからなる群より選択された少なくとも1種の金属元素である。)であるオリビン型リン酸化合物の製造方法である。この製造方法では、リン酸化合物と、リチウム源と、炭素源と、金属元素 M^2 の酸化物、リン酸化合物または水酸化合物と、溶媒とを含有するスラリーを調整する工程と、スラリーに含まれる粒子を粉碎処理する工程と、粉碎処理したスラリーを噴霧乾燥して前駆体とする工程と、前駆体を不活性雰囲気のもとで $500 \sim 800^\circ\text{C}$ で熱処理する工程と、を行う。原料の炭素源としては、グルコース、ショ糖、ラクトースなどの糖類、グリセリン、アスコルビン酸、ラウリン酸、ステアリン酸などの有機化合物が使用できる。オリビン型リン酸化合物の炭素含有量は、 0.2 重量%以上 10 重量%以下であるとしてよく、炭素は二次粒子の内部や表面に存在することが好ましい。炭素含有量が 0.2 重量%未満の場合、オリビン型リン酸化合物の電気抵抗が大きくなる。また、炭素含有量が 10 重量%を超える場合、オリビン型リン酸化合物の重量当たりの放電容量が小さくなる。

[0039] 特開2014-179176号公報に記載の方法では、水を 50 質量%以上含む溶媒に、Li源、Fe源、 PO_4 源からなる LiFePO_4 の原料溶液、および炭素源として酸化グラフェン水分散液を混合した反応溶液を、耐圧容器内で温度 $150 \sim 400^\circ\text{C}$ 、圧力 $22 \sim 40 \text{ MPa}$ の条件で加熱して水熱反応させる。これにより、平均粒子径 100 nm 以上及び平均厚み $0.4 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ の酸化グラフェンを還元して得られた薄膜状の黒鉛粒子上に、平均粒子径 $5 \sim 50 \text{ nm}$ のオリビン形 LiFePO_4 が配した電極材料であり、 LiFePO_4 100 質量部に対して黒鉛粒子が $0.01 \sim 1$ 質量部含有されたリン酸炭素複合体が得られる。

[0040] 特開2014-029863号公報に記載の方法では、非機能化繊維状炭素材料（例えば、カーボンナノチューブ）、表面機能化繊維状炭素材料及びオリビン型リン酸化合物粒子が分散され、表面機能化繊維状炭素材料の重量

が非機能化繊維状炭素材料の重量よりも大きい混合物を製造するステップと、混合物を乾燥させて顆粒化するステップとを行う。これにより、オリビン型リン酸化合物の一次粒子の凝集体と繊維状炭素材料とを含有し、且つ、繊維状炭素材料が、凝集体の内部よりも凝集体の表面部において、より密に存在するリン酸炭素複合体が得られる。

[0041] 国際公開2013/018758号には、オリビン型リン酸化合物の一種である LiFePO_4 にスクロース等のカーボン源を添加し、 LiFePO_4 表面を炭素で被覆することが開示されている。

[0042] 特開2012-216473号公報に記載の方法では、 LiFePO_4 粒子と、熱分解により導電性炭素被覆層を形成する炭素前駆体を混合し、炭素前駆体の熱分解が進行する温度及び雰囲気で焼成する焼成工程を含み、分子量が160以上の芳香族化合物を20～99wt%含み、20℃における粘度が500～1000mPa・secである炭素前駆体と、 LiFePO_4 粒子とを混合する混合工程を行い、混合工程で得た混合物を焼成工程に供する。焼成工程は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気での焼成炉において、550～750℃まで炉内温度を上げることにより行う。これにより、 LiFePO_4 粒子表面に、2nm以上の厚みの層厚部と、2nm未満の層薄部とが形成され、少ない炭素量で電子伝導性のよいリン酸炭素複合体が得られる。

[0043] 渡辺春夫著「リチウムイオン二次電池」第278～第280頁にも、種々の炭素被覆法が開示されている。

[0044] 正極活物質層におけるリチウム金属酸化物とリン酸炭素複合体の合計質量を100質量%としたとき、リン酸炭素複合体の含有量は、15質量%以上35質量%以下であり、更に、15質量%以上30質量%以下が好ましく、15質量%以上25質量%以下が特に好ましい。リン酸炭素複合体の含有量が過大の場合には、相対的にリチウム金属酸化物の含有量が低減して、電池容量が低下するおそれがある。リン酸炭素複合体の含有量が過少の場合には、相対的にリチウム金属酸化物の含有量が多すぎて、正極の熱安定性が低下するおそれがある。

- [0045] 本実施形態のリチウムイオン二次電池用正極は、集電体と、集電体の表面を被覆する正極活物質層とを有する。正極活物質層は、上記のリチウム金属酸化物とリン酸炭素複合体とからなる正極活物質を含む。
- [0046] 正極活物質層全体を100質量%としたとき、上記のリチウム金属酸化物とリン酸炭素複合体とからなる正極活物質の配合比は、50～99質量%の範囲内が好ましく、60～98質量%の範囲内がより好ましく、70～97質量%の範囲内が特に好ましい。
- [0047] 本実施形態において、正極活物質層は、上記の正極活物質の他に、更に、以下の添加剤を含むことがある。
- [0048] 添加剤としては、導電助剤、結着剤、分散剤などを挙げることができる。
- [0049] 導電助剤は、電極の導電性を高めるために添加される。そのため、導電助剤は、電極の導電性が不足する場合に任意に加えればよく、電極の導電性が十分に優れている場合には加えなくても良い。正極に導電助剤が添加されていると、リチウム金属酸化物とリン酸炭素複合体の双方に電流が流れやすくなる。このため、熱安定性のよくないリチウム金属酸化物にも短絡時に過剰電流が流れやすくなる。
- [0050] しかしながら、かかる場合にも、リン酸炭素複合体の体積抵抗率がリチウム金属酸化物よりも低いため、短絡時の過剰電流が熱安定性のよいリン酸炭素複合体に流れ、リチウム金属酸化物への過剰電流の供給は抑制される。ゆえに、本実施形態の正極は、導電助剤が含まれていたとしても、熱安定性に優れる。
- [0051] 導電助剤としては化学的に不活性な電子高伝導体であれば良く、炭素質微粒子であるカーボンプラック、黒鉛、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、気相法炭素繊維（Vapor Grown Carbon Fiber：VGCF）、および各種金属粒子などが例示される。これらの導電助剤を単独または二種以上組み合わせて正極活物質層に添加することができる。
- [0052] 導電助剤はその形状が特に制限されるものではないが、その役割からみて、平均粒子径は小さいほうが好ましい。導電助剤の好ましい平均粒子径を挙

げると、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が良く、 $0.01\sim1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内がさらに好ましい。

[0053] 導電助剤の配合量は特に限定されるものではないが、あえて正極活物質層における導電助剤の配合量を挙げると、 $0.5\sim10$ 質量%の範囲内がよく、 $1\sim7$ 質量%の範囲内が好ましく、 $2\sim5$ 質量%の範囲内が特に好ましい。

[0054] 結着剤は、正極活物質や導電助剤を集電体の表面に繋ぎ止める役割を果たすものである。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド等のイミド系樹脂、アルコキシシリル基含有樹脂を例示することができる。また、結着剤として、親水基を有するポリマーを採用してもよい。親水基を有するポリマーの親水基としては、カルボキシル基、スルホ基、シラノール基、アミノ基、水酸基、リン酸基が例示される。親水基を有するポリマーの具体例として、ポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、ポリメタクリル酸、ポリ（ p -スチレンスルホン酸）を挙げることができる。

[0055] 結着剤の配合量は特に限定されないが、あえて正極活物質層における結着剤の配合量を挙げると、 $0.5\sim10$ 質量%の範囲内が好ましく、 $1\sim7$ 質量%の範囲内がより好ましく、 $2\sim5$ 質量%の範囲内が特に好ましい。結着剤の配合量が少なすぎると正極活物質層の成形性が低下するおそれがある。また、結着剤の配合量が多すぎると、正極活物質層における正極活物質の量が相対的に減少するため、好ましくない。

[0056] 導電助剤及び結着剤以外の分散剤などの添加剤は、公知のものを採用することができる。

[0057] 集電体は、リチウムイオン二次電池の放電又は充電の間、電極に電流を流し続けるための化学的に不活性な電子高伝導体をいう。集電体としては、銀、銅、金、アルミニウム、マグネシウム、タングステン、コバルト、亜鉛、ニッケル、鉄、白金、錫、インジウム、チタン、ルテニウム、タンタル、ク

ロム、モリブデンから選ばれる少なくとも一種、並びにステンレス鋼などの金属材料を例示することができる。集電体は公知の保護層で被覆されていても良い。

[0058] 集電体は箔、シート、フィルム、線状、棒状などの形態をとることができる。そのため、集電体として、例えば銅箔、ニッケル箔、アルミニウム箔、ステンレス箔などの金属箔を好適に用いることができる。集電体が箔、シート、フィルム形態の場合は、その厚みが $10\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

[0059] (リチウムイオン二次電池用正極の製造方法)

上記のリチウムイオン二次電池用正極を製造する方法は、リチウム金属酸化物の体積抵抗率に対する、リン酸炭素複合体の体積抵抗率の比率 (LP/LO 体積抵抗比) が 0.034 以下であることを確認する確認工程を有する。

[0060] LP/LO 体積抵抗比が 0.034 以下であることを確認するために、リチウム金属酸化物の体積抵抗率と、リン酸炭素複合体の体積抵抗率を測定する。体積抵抗率の測定は、例えば、実施例に記載した方法で行うことができる。

[0061] 上記確認工程において、 LP/LO 体積抵抗比が 0.034 以下でない場合には、 0.034 以下となるように、リチウム金属酸化物の体積抵抗率と、リン酸炭素複合体の体積抵抗率を調整する。

[0062] その後、以下の a)、b)、及び c) 工程を行う。

[0063] a) 工程では、リチウム金属酸化物、リン酸炭素複合体、添加剤及び溶剤を混合し、分散液を製造する。

溶剤としては、具体的に N-メチル-2-ピロリドン (以下、「NMP」と略す場合がある。)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、及びテトラヒドロフランを例示できる。これらの溶剤は、1 種類を単独で用いてもよく、2 種類以上を併用し

てもよい。a) 工程の分散液は、溶剤及び溶剤以外の固形分からなる。溶剤以外の固形分とは、リチウム金属酸化物、リン酸炭素複合体、並びに、必要に応じて用いられる結着剤、導電助剤及び分散剤等の添加剤をいう。a) 工程の分散液において、溶剤以外の固形分の配合量は、30～90質量%の範囲内が好ましく、50～80質量%の範囲内がより好ましく、60～70質量%の範囲が特に好ましい。

[0064] b) 工程は、a) 工程で製造された分散液を集電体に塗布し、該分散液に含まれる前記溶剤を除去して、正極活物質層を形成する。

分散液を集電体に塗布する具体的な方法としては、ロールコート法、ディップコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法などの従来から公知の方法を挙げることができる。

そして、分散液に含まれる溶剤を除去する具体的な方法としては、加温条件及び／又は減圧条件で分散液の乾燥を行い、分散液に含まれる溶剤を気体として除去する方法を挙げることができる。

[0065] c) 前記b) 工程で得られた正極活物質層を前記圧縮装置で圧縮する。圧縮装置としては、従来から公知のものを採用すればよい。

[0066] なお、本発明の製造方法は、不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

[0067] (リチウムイオン二次電池)

本発明のリチウムイオン二次電池用正極を採用して、リチウムイオン二次電池を製造できる。リチウムイオン二次電池は、電池構成要素として、正極、負極、セパレータ及び電解液を含む。

[0068] 負極は、集電体と、集電体の表面に結着させた負極活物質層を有する。負極活物質層は負極活物質、並びに必要に応じて結着剤及び／又は導電助剤を含む。集電体、結着剤及び導電助剤は、正極で説明したものを採用すればよい。また、負極活物質層用の結着剤としてスチレンブタジエンゴムを採用しても良い。

[0069] 負極活物質としては、リチウムを吸蔵及び放出可能な炭素系材料、リチウムと合金化可能な元素、リチウムと合金化可能な元素を有する化合物、ある

いは高分子材料などを例示することができる。

[0070] 炭素系材料としては、難黒鉛化性炭素、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭あるいはカーボンブラック類が例示できる。ここで、有機高分子化合物焼成体とは、フェノール類やフラン類などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。高分子材料としては、具体的にポリアセチレン、ポリピロールを例示できる。

[0071] リチウムと合金化可能な元素としては、具体的に Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Ti、Ag、Zn、Cd、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi が例示でき、特に、Si 又は Sn が好ましい。

[0072] リチウムと合金化可能な元素を有する化合物としては、具体的に $ZnLi$ 、 Al 、 $AlSb$ 、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Ni_2Si 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 Cu_5Si 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 VSi_2 、 WSi_2 、 $ZnSi_2$ 、 SiC 、 Si_3N_4 、 Si_2N_2O 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 $SnSiO_3$ 、 $LiSiO$ あるいは $LiSnO$ を例示でき、特に、 SiO_x ($0.3 \leq x \leq 1.6$) が好ましい。また、リチウムと合金化反応可能な元素を有する化合物として、スズ合金 ($Cu-Sn$ 合金、 $Co-Sn$ 合金等) などの錫化合物を例示できる。

[0073] 上記の SiO_v ($0 < v \leq 2$) からなる珪素酸化物は、二酸化珪素 (SiO_2) と単体珪素 (Si) とを原料として得られる非晶質の珪素酸化物である SiO を、熱処理等により不均化することにより得られる。不均化反応は、 SiO が Si 相と SiO_2 相とに分解する反応である。一般に、酸素を断った状態であれば 800°C 以上で、ほぼすべての SiO が不均化して二相に分離すると言われている。具体的には、非結晶性の SiO 粉に対して、真空中または不活性ガス中などの不活性雰囲気中で $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ で $1 \sim 5$ 時間の熱処理をすることで、非結晶性の SiO_2 相および結晶性の Si 相の二相を含

む珪素酸化物粉が得られる。

[0074] この珪素酸化物粉の平均粒子径は、 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。平均粒子径とは、メジアン径であり、レーザー回析法による体積基準の粒度分布に基づいて得ることができる。珪素酸化物粉の平均粒子径は、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。平均粒子径が小さすぎると、活性点が多いため、SEI (Solid Electrolyte Interphase) の生成が多くサイクル特性が低下する場合がある。一方、平均粒子径が大きすぎると、珪素酸化物は導電率が悪いいため、電極全体の導電性が不均一になり、抵抗の上昇や、出力の低下が起こる場合がある。

[0075] また、負極活物質として、国際公開第2014/080608号には、シリコン材料が掲載されている。シリコン材料は、 CaSi_2 と酸とを反応させてCaを除去した層状ポリシランを主成分とする層状シリコン化合物を合成し、当該層状シリコン化合物を 300°C 以上で加熱して水素を離脱させて製造される。

[0076] CaSi_2 は、一般にCa層とSi層が積層した構造からなる。 CaSi_2 は、公知の製造方法で合成してもよく、市販されているものを採用してもよい。層状シリコン化合物の製造方法に用いる CaSi_2 は、あらかじめ粉碎しておくことが好ましい。そして、本発明で使用する CaSi_2 には、不純物として結晶性シリコンが含まれる。

[0077] 酸としては、フッ化水素、塩化水素、臭化水素、ヨウ化水素、硫酸、硝酸、リン酸、蟻酸、酢酸、メタンスルホン酸、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロヒ素酸、フルオロアンチモン酸、ヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロゲルマン酸、ヘキサフルオロスズ(IV)酸、トリフルオロ酢酸、ヘキサフルオロチタン酸、ヘキサフルオロジルコニウム酸、トリフルオロメタンスルホン酸、フルオロスルホン酸が例示される。これらの酸を単独又は併用して使用すれば良い。

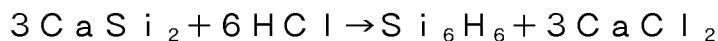
[0078] また、酸は水溶液として用いられるのが、作業の簡便性及び安全性の観点

、並びに、副生物の除去の観点から好ましい。

[0079] 反応工程に用いる酸は、 CaSi_2 に対して2当量以上のプロトンを供給できる量で用いればよい。したがって、1価の酸であれば、 CaSi_2 1モルに対して2モル以上で用いればよい。

[0080] 反応工程の反応条件は、真空などの減圧条件又は不活性ガス雰囲気下とすることが好ましく、また、氷浴などの室温以下の温度条件とするのが好ましい。同工程の反応時間は適宜設定すれば良い。

[0081] さて、反応工程において、酸として塩化水素を用いた場合の反応式で示すと、以下のとおりとなる。



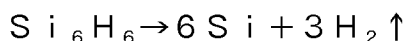
[0082] ポリシランである Si_6H_6 が理想的な層状シリコン化合物に該当する。この反応は、層状の CaSi_2 の Ca が2Hで置換されつつ、 $\text{Si}-\text{H}$ 結合を形成すると考えることもできる。層状シリコン化合物は、原料の CaSi_2 における Si 層の基本骨格が維持されているため、層状をなす。

[0083] 反応工程において、酸は水溶液として用いられるのが好ましいことは、前述した。ここで、 Si_6H_6 は水と反応し得るため、通常は、層状シリコン化合物が Si_6H_6 なる化合物のみで得られることはほとんどなく、酸素や酸由来の元素を含有する。

[0084] また、層状シリコン化合物を加熱することで水素などを離脱させ、シリコン材料としてもよい。

[0085] シリコン材料の製造方法は、層状シリコン化合物を 300°C 以上で加熱する工程（以下、シリコン材料製造工程ということがある。）を含む。

[0086] シリコン材料製造工程を理想的な反応式で示すと以下のとおりとなる。



[0087] ただし、シリコン材料製造工程に実際に用いられる層状シリコン化合物は酸素や酸由来の元素を含有し、さらに不可避不純物も含有するため、実際に得られるシリコン材料も酸素や酸由来の元素を含有し、さらに不可避不純物も含有するものとなる。シリコン材料は、ケイ素のモル量を100としたと

き酸素元素のモル量が50以下であることが好ましく、40以下の量となるのが特に好ましい。また、ケイ素のモル量を100としたとき酸由来の元素のモル量が8以下の量であることが好ましく、5以下の量となるのが特に好ましい。

[0088] シリコン材料製造工程は、通常の大気下よりも酸素含有量の少ない非酸化性雰囲気下で行われるのが好ましい。非酸化性雰囲気としては、真空を含む減圧雰囲気、不活性ガス雰囲気を例示できる。加熱温度は、350℃～1200℃の範囲内が好ましく、400℃～1200℃の範囲内がより好ましい。加熱温度が低すぎると水素の離脱が十分でない場合があり、他方、加熱温度が高すぎるとエネルギーの無駄になる。加熱時間は加熱温度に応じて適宜設定すれば良く、また、反応系外に抜けていく水素などの量を測定しながら加熱時間を決定するのも好ましい。加熱温度及び加熱時間を適宜選択することにより、製造されるシリコン材料に含まれるアモルファスシリコン及びシリコン結晶子の割合、並びに、シリコン結晶子の大きさを調整することもでき、さらには、製造されるシリコン材料に含まれる、アモルファスシリコン及びシリコン結晶子を含むナノ水準の厚みの層の形状や大きさを調整することもできる。

[0089] シリコン結晶子のサイズとしては、ナノサイズのものが好ましい。具体的には、シリコン結晶子サイズは、0.5nm～300nmの範囲内が好ましく、1nm～100nmの範囲内がより好ましく、1nm～50nmの範囲内がさらに好ましく、1nm～10nmの範囲内が特に好ましい。なお、シリコン結晶子サイズは、シリコン材料に対してX線回折測定（XRD測定）を行い、得られたXRDチャートのSi（111）面の回折ピークの半値幅を用いたシェラーの式から算出される。

[0090] 上記シリコン材料製造工程により、複数枚の板状シリコン体が厚さ方向に積層されてなる構造を有するシリコン材料を得ることができる。この構造は、走査型電子顕微鏡などによる観察で確認できる。シリコン材料をリチウムイオン二次電池の活物質として使用することを考慮すると、リチウムイオン

の効率的な挿入及び脱離反応のためには、板状シリコン体は厚さが10 nm～100 nmの範囲内のものが好ましく、20 nm～50 nmの範囲内のものがより好ましい。また、板状シリコン体の長軸方向の長さは、0.1 μm～50 μmの範囲内のものが好ましい。また、板状シリコン体は、（長軸方向の長さ）／（厚さ）が2～1000の範囲内であるのが好ましい。

[0091] シリコン材料は、粉碎や分級を経て、一定の粒度分布の粒子としてもよい。シリコン材料の好ましい粒度分布としては、一般的なレーザー回折式粒度分布測定装置で測定した場合に、D50が1～30 μmの範囲内を例示できる。

[0092] シリコン材料は、リチウムイオン二次電池などの二次電池の負極活物質として使用することができる。その際には、シリコン材料を炭素で被覆して用いるのが好ましい。

[0093] セパレータは、正極と負極とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。セパレータとしては、例えばポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン若しくはポリエチレンなどの合成樹脂を1種又は複数用いた多孔質膜、又はセラミックス製の多孔質膜が例示できる。

[0094] 電解液は、非水溶媒とこの非水溶媒に溶解された電解質とを含んでいる。

[0095] 非水溶媒としては、環状エステル類、鎖状エステル類、エーテル類等が使用できる。環状エステル類としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ガンマブチロラクトン、ビニレンカーボネート、2-メチルガンマブチロラクトン、アセチルガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトンを例示できる。鎖状エステル類としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル等を例示できる。エーテル類としては、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキ

シエタン、1, 2-ジブトキシエタンを例示できる。電解液には、これらの非水溶媒を単独で用いてもよいし、又は、複数を併用してもよい。

[0096] 電解質としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を例示できる。

[0097] 電解液としては、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートなどの非水溶媒に、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 などのリチウム塩を 0.5 mol/L から 1.7 mol/L 程度の濃度で溶解させた溶液を例示できる。

[0098] リチウムイオン二次電池を製造するために、例えば、正極および負極にセパレータを挟装させ電極体とする。電極体は、正極、セパレータ及び負極を重ねた積層型、又は、正極、セパレータ及び負極を捲いた捲回型のいずれの型にしても良い。正極の集電体および負極の集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を、集電用リード等を用いて接続した後に、電極体に電解液を加えてリチウムイオン二次電池とするとよい。

[0099] リチウムイオン二次電池は車両に搭載することができる。リチウムイオン二次電池は、大きな充放電容量を維持し、かつ優れたサイクル性能を有するため、これを搭載した車両は、高性能の車両となる。

[0100] 車両としては、電池による電気エネルギーを動力源の全部または一部に使用する車両であればよく、例えば、電気自動車、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車、ハイブリッド鉄道車両、電動フォークリフト、電気車椅子、電動アシスト自転車、電動二輪車が挙げられる。

[0101] 以上、本発明の実施形態を説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

実施例

[0102] 以下に、各種電池を作製し、試験に供した。電池1、3、4、6、8、11～14、17、19～23は本発明の実施例に相当し、電池2、5、7、9、10、15、16、18は本発明の参考例に相当する。本発明は、これ

らによって限定されるものではない。以下において、特に断らない限り、「部」とは質量部を意味し、「%」とは質量%を意味する。

[0103] (正極活物質の準備)

リチウム金属酸化物として、平均粒子径 $5\ \mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{5/10}\text{Co}_{3/10}\text{Mn}_{2/10}\text{O}_2$ 、平均粒子径 $5\ \mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{5/10}\text{Co}_{2/10}\text{Mn}_{3/10}\text{O}_2$ 及び平均粒子径 $5\ \mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を準備した。 $\text{LiNi}_{5/10}\text{Co}_{3/10}\text{Mn}_{2/10}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{5/10}\text{Co}_{2/10}\text{Mn}_{3/10}\text{O}_2$ 及び $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を、それぞれ NCM-1、NCM-2、NCM-3 とした。

[0104] リン酸炭素複合体として、炭素で表面を被覆した LiFePO_4 を 8 種類準備した。各リン酸炭素複合体は公知の方法で作製された。8 種類のリン酸炭素複合体の平均粒子径は $0.4 \sim 25\ \mu\text{m}$ であった。8 種類のリン酸炭素複合体を、順に、LFP-1、LFP-2、LFP-3、LFP-4、LFP-5、LFP-6、LFP-7、LFP-8 とした。8 種類のリン酸炭素複合体の炭素被覆量は $1 \sim 3.5$ 質量% であった。この中、LFP-1 の炭素被覆量は 2 質量% であり、LFP-5 の炭素被覆量は 1.6 質量% であった。

[0105] 上記のリチウム金属酸化物及びリン酸炭素複合体の体積抵抗率を測定した。各成分の体積抵抗率の測定のために、各成分 2 g を直径 2 cm の円筒管に入れた。20 kN の荷重で各成分を圧縮した。三菱化学アナリテック製抵抗測定装置（商品名 MCP-PD51）を用いて各成分の体積抵抗率を求めた。測定結果を表 1 に示した。

[0106] <電池 1>

(正極 1 の作製)

確認工程

リチウム金属酸化物として NCM-2 を用いた。リン酸炭素複合体として LFP-1 を用いた。NCM-2 の体積抵抗率に対する LFP-1 の体積抵抗率の比率 (LP/LO 体積抵抗比) は、 0.0085 であった。

[0107] a) 工程

遊星式攪拌脱泡装置を用いて、リチウム金属酸化物としてNCM-2を71部、リン酸炭素複合体としてLFP-1を23部、導電助剤として平均粒子径0.05~0.1 μm のアセチレンブラックを3部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3部、溶剤としてNMPを全量で約54部混合し、分散液とした。

[0108] ここで、リチウム金属酸化物とリン酸炭素複合体の合計質量を100%としたときに、リチウム金属酸化物の含有量は76%、リン酸炭素複合体の含有量は24%であった。

[0109] b) 工程

集電体として厚み20 μm のアルミニウム箔を準備した。該アルミニウム箔の表面に、a) 工程で製造した分散液をのせ、ドクターブレードを用いて該分散液が膜状になるように塗布した。分散液を塗布したアルミニウム箔を80℃で20分間乾燥することで、NMPを揮発により除去し、アルミニウム箔表面に正極活物質層を形成させた。

[0110] c) 工程

圧縮装置として、ロールプレス機（大野ロール株式会社）を用いた。圧縮装置にb) 工程の正極活物質層が形成されたアルミニウム箔を配置した。圧縮装置を起動させ、正極活物質層を圧縮した。得られた正極を120℃で6時間、真空乾燥機で加熱し、所定の形状（40mm×80mmの矩形状）に切り取り、正極1とした。

[0111] （負極1の作製）

負極1は以下のように作製した。

[0112] 負極活物質として SiO_x （ $0.3 \leq x \leq 1.6$ ）及び天然黒鉛を用いた。 SiO_x （ $0.3 \leq x \leq 1.6$ ）は SiO に不均化処理を行ったものである。結着剤としてポリイミド及びポリアミドイミドを用いた。導電助剤としてアセチレンブラックを用いた。 SiO_x （ $0.3 \leq x \leq 1.6$ ）：天然黒鉛：アセチレンブラック：ポリアミドイミドが質量比で32：50：8：10とな

るように混合し、NMPを加えて、スラリー状の負極合材調製液を得た。負極合材調製液を負極集電体としての厚み $20\mu\text{m}$ の銅箔表面に塗布し、次いで、上記の正極1と同様に、b)工程の乾燥及びc)工程を経て、負極1を得た。

[0113] (リチウムイオン二次電池の作製)

上記の正極1及び負極1を用いて、ラミネート型リチウムイオン二次電池を以下のとおり作製した。

[0114] 正極および負極の間に、セパレータとしてポリプロピレン／ポリエチレン／ポリプロピレンの3層構造の樹脂膜からなる矩形状シート ($50\times 90\text{mm}$ 、厚さ $25\mu\text{m}$)を挟装して極板群とした。この極板群を二枚一組のラミネートフィルムで覆い、三辺をシールした後、袋状となったラミネートフィルムに電解液を注入した。電解液としては、エチレンカーボネート、メチルエチルカーボネート及びジメチルカーボネートを体積比3:3:4で混合した溶媒に LiPF_6 を1モル/Lとなるよう溶解した溶液を用いた。その後、残りの一辺をシールすることで、四辺が気密にシールされ、極板群および電解液が密閉されたラミネート型リチウムイオン二次電池を得た。なお、正極および負極は外部と電氣的に接続可能なタブを備え、このタブの一部はラミネート型リチウムイオン二次電池の外側に延出している。得られたリチウムイオン二次電池を電池1とした。

[0115] <電池2>

電池2で用いる正極2は、リン酸炭素複合体としてLFP-8を用いた以外は、正極1と同様である。NCM-2の体積抵抗率に対するLFP-8の体積抵抗率の比率は、8.3838であった。正極2を用いて、電池1と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。得られたリチウムイオン二次電池を電池2とした。

[0116] <電池3>

電池3で用いる正極3は、リン酸炭素複合体としてLFP-4を用いた以外は、正極1と同様である。NCM-2の体積抵抗率に対するLFP-4の

体積抵抗率の比率は、0.0240であった。正極3を用いて、電池1と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。得られたリチウムイオン二次電池を電池3とした。

[0117] <電池4>

電池4で用いる正極4は、リン酸炭素複合体としてLFP-5を用いた以外は、正極1と同様である。NCM-2の体積抵抗率に対するLFP-5の体積抵抗率の比率は、0.0315であった。正極4を用いて、電池1と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。得られたリチウムイオン二次電池を電池4とした。

[0118] <電池5>

電池5で用いる正極5は、リン酸炭素複合体としてLFP-6を用いた以外は、正極1と同様である。NCM-2の体積抵抗率に対するLFP-6の体積抵抗率の比率は、0.4893であった。正極5を用いて、電池1と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。得られたリチウムイオン二次電池を電池5とした。

[0119] <電池6>

電池6で用いる正極6は、リン酸炭素複合体としてLFP-2を用いた以外は、正極1と同様である。NCM-2の体積抵抗率に対するLFP-2の体積抵抗率の比率は、0.0110であった。正極6を用いて、電池1と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。得られたリチウムイオン二次電池を電池6とした。

[0120] <電池7>

電池7で用いる正極7は、リン酸炭素複合体としてLFP-7を用いた以外は、正極1と同様である。NCM-2の体積抵抗率に対するLFP-7の体積抵抗率の比率は、0.5438であった。正極7を用いて、電池1と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。得られたリチウムイオン二次電池を電池7とした。

[0121] <電池8>

電池 8 で用いる正極 8 は、リン酸炭素複合体として L F P - 3 を用いた以外は、正極 1 と同様である。N C M - 2 の体積抵抗率に対する L F P - 3 の体積抵抗率の比率は、0. 0 2 2 0 であった。正極 8 を用いて、電池 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。得られたリチウムイオン二次電池を電池 8 とした。

[0122] <電池 9>

電池 9 で用いる正極 9 は、リチウム金属酸化物として N C M - 1 を用い、リン酸炭素複合体として L F P - 2 を用いた以外は、正極 1 と同様である。N C M - 1 の体積抵抗率に対する L F P - 2 の体積抵抗率の比率は、0. 0 4 3 0 であった。正極 9 を用いて、電池 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。得られたリチウムイオン二次電池を電池 9 とした。

[0123] <電池 1 0>

電池 1 0 で用いる正極 1 0 は、リチウム金属酸化物として N C M - 1 を用い、リン酸炭素複合体として L F P - 3 を用いた以外は、正極 1 と同様である。N C M - 1 の体積抵抗率に対する L F P - 3 の体積抵抗率の比率は、0. 0 8 6 0 であった。正極 1 0 を用いて、電池 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。得られたリチウムイオン二次電池を電池 1 0 とした。

[0124] (釘刺し試験 1)

作製した各種電池 1 ~ 1 0 について釘刺し試験を行い、内部短絡時の電池表面温度を測定した。

[0125] 各電池に対し、4. 5 V の電位で安定するまで定電圧充電を行った。充電後の電池（放電容量は 4 A h 程度と見込まれる。）を、径 2 0 m m の孔を有する拘束板上に配置した。上部に釘が取り付けられたプレス機に拘束板を配置した。釘が拘束板上の電池を貫通して、釘の先端部が拘束板の孔内部に位置するまで、釘を上部から下部に 2 0 m m / s e c. の速度で移動させた。釘貫通後の電池の表面温度を測定した。表 1 には、観測された表面温度のうち、最高温度を記載した。なお、使用した釘の形状は径 8 m m、先端角度 6

0°であり、釘の材質はJ I S G 4 0 5 1で規定するS 4 5 Cであった。

[0126] 各種正極のL P / L O体積抵抗比と、電池表面温度を図2に示した。

[0127] 図2及び表2に示すように、L P / L O体積抵抗比が0. 0 3 1 5以下の場合に、電池表面温度は1 5 0℃以下と低かった。これに対して、L P / L O体積抵抗比が0. 0 4 3 0以上の場合には、電池表面温度が4 0 0℃以上と格段に高くなった。このことから、リチウム金属酸化物の体積抵抗率に対するリン酸炭素複合体の体積抵抗率の比率が0. 0 3 1 5以下の場合に、正極の熱安定性が高くなることがわかった。

[0128] [表1]

正極活物質		体積抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$	D50 (μm)
NCM-1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	253	5
NCM-2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	991	5
NCM-3	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	2831	5
LFP-1	LiFePO_4	8.4	3.2
LFP-2	LiFePO_4	10.9	2.5
LFP-3	LiFePO_4	21.8	18
LFP-4	LiFePO_4	23.8	1.2
LFP-5	LiFePO_4	31.2	4
LFP-6	LiFePO_4	485	7.6
LFP-7	LiFePO_4	539	0.8
LFP-8	LiFePO_4	8310	15

[0129]

[表2]

電池 No.	正極			負極	釘刺しセル表面 温度(°C)
	成分	LP/LO 体 積抵抗比	LFP 含有量 (質量%)*	成分	
電池 1	正極 1 (NCM-2 ,LFP-1)	0.0085	24	負極 1 (SiO _x)	80.8
電池 2	正極 2 (NCM-2 ,LFP-8)	8.3838	↑	↑	583
電池 3	正極 3 (NCM-2 ,LFP-4)	0.0240	↑	↑	39.2
電池 4	正極 4 (NCM-2 ,LFP-5)	0.0315	↑	↑	64.3
電池 5	正極 5 (NCM-2 ,LFP-6)	0.4893	↑	↑	512
電池 6	正極 6 (NCM-2 ,LFP-2)	0.0110	↑	↑	75.7
電池 7	正極 7 (NCM-2 ,LFP-7)	0.5438	↑	↑	537
電池 8	正極 8 (NCM-2 ,LFP-3)	0.0220	↑	↑	101.7
電池 9	正極 9 (NCM-1 ,LFP-2)	0.0430	↑	↑	567
電池 10	正極 10 (NCM- 1,LFP-3)	0.0860	↑	↑	502

*リン酸炭素複合体及びリチウム金属酸化物の合計質量を100質量%としたときのリン酸炭素複合体の含有量(質量%)

[0130] <電池 1 1>

電池 1 1 の正極を作製するにあたって、リチウム金属酸化物としてNCM

ー 2 を 6 7 部、リン酸炭素複合体として L F P - 2 を 2 7 部、導電助剤として平均粒子径 0. 0 5 ~ 0. 1 μ m のアセチレンブラックを 3 部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを 3 部、溶剤として N M P を全量で約 5 4 部混合し、分散液とした。ここで、リチウム金属酸化物とリン酸炭素複合体の合計質量を 1 0 0 % としたときに、リチウム金属酸化物の含有量は 7 1 %、リン酸炭素複合体の含有量は 2 9 % であった。この分散液を用いて、正極 1 と同様に b) 工程及び c) 工程を行い、正極を得た。得られた正極を正極 1 1 とした。

[0131] 正極 1 1 を用いて、電池 1 の製造方法と同様に、リチウムイオン二次電池を作製した。得られたリチウムイオン二次電池を電池 1 1 とした。

[0132] <電池 1 2>

負極としてシリコン材料を用いたこと以外は、電池 1 1 と同様にして、リチウムイオン二次電池を作製した。

[0133] 以下にシリコン材料の製造方法を説明する。

[0134] ・反応工程

アルゴン雰囲気下、1 0 ° C とした濃度 3 5 重量 % の H C l 水溶液 5 0 0 g に、5 0 g の C a S i ₂ を加え、攪拌した。反応液から発泡が無くなったのを確認した後、さらに同条件下、4 時間攪拌した。その後、室温まで昇温し、濾過を行った。残渣を 3 0 0 m L の蒸留水で 3 回洗浄した後、3 0 0 m L のエタノールで洗浄し、減圧乾燥して 3 9. 4 g の固形の層状ポリシラン化合物を含む層状シリコン化合物を得た。

[0135] ・シリコン材料製造工程

上記の層状シリコン化合物を、O₂ を 1 体積 % 以下の量で含むアルゴン雰囲気下にて 9 0 0 ° C で 1 時間加熱し、シリコン材料を得た。シリコン材料は、複数枚の板状シリコン体が厚さ方向に積層されてなる構造を有していた。

[0136] 上記のシリコン材料：天然黒鉛：アセチレンブラック：ポリアミドイミドが質量比で 7 0 : 1 5 : 8 : 1 0 となるように混合し、N M P を加えて、スラリー状の負極合材調製液を得た。負極合材調製液を用いて、電池 1 1 と同

様に負極を作製した。得られた負極を負極 2 とした。負極 2 及び正極 1 1 を用いて、電池 1 1 と同様にして、リチウムイオン二次電池を作製した。得られたリチウムイオン二次電池を電池 1 2 とした。

[0137] (初期放電容量の測定 1)

電池 1 1、1 2 の初期放電容量について測定した。初期放電容量測定は以下のように行った。室温で 0.33 C レート、電圧 4.5 V まで CC 充電（定電流充電）をした後、電圧 4.5 V で 1.5 時間 CV 充電（定電圧充電）をした。そして電圧 2.5 V まで、0.33 C レートで CC 放電（定電流放電）を行い初期放電容量とした。

[0138] 電池 1 1 の初期放電容量は 4.1 A h / g であり、電池 1 2 の初期放電容量は 3.8 A h / g であった。

[0139] (釘刺し試験 2)

電池 1 1、1 2 について釘刺し試験を行い、内部短絡時の電池の表面温度を測定した。試験方法は（釘刺し試験 1）と同様である。結果を表 3 に示した。

[0140] 電池 1 1 の電池表面温度は 28℃であり、電池 1 2 の電池表面温度は 56.7℃であった。負極活物質が SiO_x である場合（負極 1）と上記のシリコン材料である場合（負極 2）では、上記のシリコン材料である場合の方が、釘刺しセル表面温度が低かった。

[0141] [表3]

電池 No.	正 極			負 極	初期放電容量 (Ah/g)	釘刺し電池 表面温度 (℃)
	成分	LP/LO 体積抵抗比	LFP 含有量 (質量%) *	成分		
電池 11	正極 11 (NCM-2/ LFP-2)	0.0110	29	負極 1 SiO _x	4.1	56.7
電池 12	↑	↑	↑	負極 2 シリコン材料	3.8	28.0

* リン酸炭素複合体及びリチウム金属酸化物の合計質量を 100 質量%としたときのリン酸炭素複合体の含有量（質量%）

[0142] <電池 1 3>

電池 1 3 で用いる正極 1 3 は、NCM-2 及び LFP-1 の合計質量を 100 質量%としたときの LFP-1 の含有量を 27 質量%とした以外は、正極 1 と同様である。NCM-2 の体積抵抗率に対する LFP-1 の体積抵抗率の比率は、0.0085 であった。正極 1 3 を用いて、電池 1 と同様にリチウムイオン二次電池を製造した。得られたリチウムイオン二次電池を電池 1 3 とした。

[0143] <電池 1 4>

電池 1 4 で用いる正極 1 4 は、リン酸炭素複合体として LFP-2 を用いた以外は、正極 1 3 と同様である。NCM-2 の体積抵抗率に対する LFP-2 の体積抵抗率の比率は、0.0110 であった。正極 1 4 を用いて、電池 1 と同様にリチウムイオン二次電池を製造した。得られたリチウムイオン二次電池を電池 1 4 とした。

[0144] <電池 1 5>

電池 1 5 で用いる正極 1 5 は、リチウム金属酸化物として NCM-1 を用い、リン酸炭素複合体として LFP-2 を用いた以外は、正極 1 3 と同様である。NCM-1 の体積抵抗率に対する LFP-2 の体積抵抗率の比率は、0.0430 であった。正極 1 5 を用いて、電池 1 と同様にリチウムイオン二次電池を製造した。得られたリチウムイオン二次電池を電池 1 5 とした。

[0145] <電池 1 6>

電池 1 6 で用いる正極 1 6 は、リチウム金属酸化物として NCM-1 を用い、リン酸炭素複合体として LFP-3 を用いた以外は、正極 1 3 と同様である。NCM-1 の体積抵抗率に対する LFP-3 の体積抵抗率の比率は、0.0860 であった。正極 1 6 を用いて、電池 1 と同様にリチウムイオン二次電池を製造した。得られたリチウムイオン二次電池を電池 1 6 とした。

[0146] <電池 1 7>

電池 1 7 で用いる正極 1 7 は、リチウム金属酸化物として NCM-1 を用

いた以外は、正極 13 と同様である。NCM-1 の体積抵抗率に対する LFP-1 の体積抵抗率の比率は、0.0331 であった。正極 17 を用いて、電池 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。得られたリチウムイオン二次電池を電池 17 とした。

[0147] (釘刺し試験 3)

電池 13 ~ 17 について釘刺し試験を行い、内部短絡時の電池の表面温度を測定した。試験方法は(釘刺し試験 1)と同様である。結果を表 4 に示した。また、各種正極の LP/LO 体積抵抗比と、電池表面温度を図 3 に示した。

[0148] 図 3 及び表 4 に示すように、リチウム金属酸化物及びリン酸炭素複合体の合計質量を 100 質量%としたときのリン酸炭素複合体の含有量を 27 質量%とした場合にも、LP/LO 体積抵抗比が 0.0331 以下の場合に、電池表面温度は 150℃以下と低かった。これに対して、LP/LO 体積抵抗比が 0.0430 以上の場合には、電池表面温度が 400℃以上と格段に高くなった。

[0149] [表4]

電池 No.	正極			負極	釘刺しセル表面温度(℃)
	成分	LP/LO 体積抵抗比	LFP 含有量(質量%)*	成分	
電池 13	正極 13 (NCM-2, LFP-1)	0.0085	27	負極 1 (SiO _x)	79
電池 14	正極 14 (NCM-2, LFP-2)	0.0110	↑	↑	57
電池 15	正極 15 (NCM-1, LFP-2)	0.0430	↑	↑	510
電池 16	正極 16 (NCM-1, LFP-3)	0.0860	↑	↑	437
電池 17	正極 17 (NCM-1, LFP-1)	0.0331	↑	↑	39

* リン酸炭素複合体及びリチウム金属酸化物の合計質量を 100 質量%としたときのリン酸炭素複合体の含有量(質量%)

[0150] <電池 18>

電池 18 で用いる正極 18 は、NCM-2 及び LFP-1 の合計質量を 100 質量%としたときの LFP-1 の含有量を 9.4 質量%とした以外は、正極 1 と同様である。NCM-2 の体積抵抗率に対する LFP-1 の体積抵抗率の比率は、0.0085 であった。正極 18 を用いて、電池 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。得られたリチウムイオン二次電池を電池 18 とした。

[0151] <電池 19>

電池 19 で用いる正極 19 は、リン酸炭素複合体として LFP-2 を用い、NCM-2 及び LFP-2 の合計質量を 100 質量%としたときの LFP-2 の含有量を 18.8 質量%とした以外は、正極 18 と同様である。NCM-2 の体積抵抗率に対する LFP-2 の体積抵抗率の比率は、0.0110 であった。正極 19 を用いて、電池 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。得られたリチウムイオン二次電池を電池 19 とした。

[0152] <電池 20>

電池 20 で用いる正極 20 は、リン酸炭素複合体として LFP-4 を用いた以外は、正極 19 と同様である。NCM-2 の体積抵抗率に対する LFP-4 の体積抵抗率の比率は、0.0240 であった。正極 20 を用いて、電池 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。得られたリチウムイオン二次電池を電池 20 とした。

[0153] <電池 21>

電池 21 で用いる正極 21 は、リチウム金属酸化物として NCM-3 を用い、リン酸炭素複合体として LFP-1 を用いた以外は、正極 19 と同様である。NCM-3 の体積抵抗率に対する LFP-1 の体積抵抗率の比率は、0.0029 であった。正極 21 を用いて、電池 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池を製造した。得られたリチウムイオン二次電池を電池 21 とした。

[0154] (釘刺し試験 4)

電池 18～21 について釘刺し試験を行い、内部短絡時の電池の表面温度を測定した。試験方法は（釘刺し試験 1）と同様である。結果を表 5 に示した。また、電池 18～20 の正極の LP/LO 体積抵抗比と、電池表面温度を図 4 に示した。

[0155] 図 4 及び表 5 に示すように、リチウム金属酸化物及びリン酸炭素複合体の合計質量を 100 質量%としたときのリン酸炭素複合体の含有量を 18 質量%とした場合には、LP/LO 体積抵抗比が 0.0240 以下の場合に、電池表面温度は 150℃以下と低かった。しかし、リチウム金属酸化物及びリン酸炭素複合体の合計質量を 100 質量%としたときのリン酸炭素複合体の含有量を 9.4 質量%とした場合には、LP/LO 体積抵抗比が 0.0085 であっても、電池表面温度が 400℃以上と格段に高くなった。

[0156] 上記の釘刺し試験 1～4 の結果から、リチウム金属酸化物及びリン酸炭素複合体の合計質量を 100 質量%としたときのリン酸炭素複合体の含有量が 9.4 質量%を超えて高い場合、好ましくは 15 質量%以上の場合に、LP/LO 体積抵抗比が 0.034 以下であれば、釘刺し試験を行ったときの電池表面温度が 400℃未満に抑えられることがわかった。

[0157] [表5]

電池 No.	正極			負極	釘刺しセル表面 温度(℃)
	成分	LP/LO 体積 抵抗比	LFP 含有量 (質量%)*	成分	
電池 18	正極 18 (NCM-2 ,LFP-1)	0.0085	9.4	負極 1 (SiO _x)	545
電池 19	正極 19 (NCM-2 ,LFP-2)	0.0110	18.8	↑	90
電池 20	正極 20 (NCM-2 ,LFP-4)	0.0240	↑	↑	107
電池 21	正極 21 (NCM-3 ,LFP-1)	0.0029	↑	↑	56

*リン酸炭素複合体及びリチウム金属酸化物の合計質量を 100 質量%としたときのリン酸炭素複合体の含有量（質量%）

[0158] <電池 2 2>

電池 2 2 で用いる正極は、電池 1 1 で用いた正極 1 1 と同様である。電池 2 2 で用いる負極は、以下のように製造した。

負極活物質として球状黒鉛 9 8 質量部、並びに結着剤であるスチレンブタジエンゴム 1 質量部及びカルボキシメチルセルロース 1 質量部を混合した。この混合物を適量のイオン交換水に分散させて、スラリーを作製した。負極用集電体として厚み 1 0 μ m の銅箔を準備した。この銅箔の表面に、ドクターブレードを用いて、上記スラリーを膜状に塗布した。スラリーが塗布された銅箔を乾燥して水を除去し、その後、銅箔をプレスし、接合物を得た。得られた接合物を真空乾燥機で 1 0 0 $^{\circ}$ C、6 時間加熱乾燥して、負極活物質層が形成された銅箔を得た。これを負極 3 とした。

負極 3 及び正極 1 1 を用いて、電池 1 1 と同様にして、リチウムイオン二次電池を作製した。得られたリチウムイオン二次電池を電池 2 2 とした。

[0159] <電池 2 3>

電池 2 3 で用いる正極は、リチウム金属複合酸化物として NCM-3 を用いた以外は、電池 2 2 で用いた正極 1 1 と同様である。電池 2 3 で用いる負極は、電池 2 2 の負極 3 と同様である。

[0160] (釘刺し試験、初期放電容量の測定)

電池 2 2 ~ 2 3 の初期放電容量及び釘刺し電池表面温度を測定した。初期放電容量及び釘刺し電池表面温度の測定は、上記 (初期放電容量の測定 1) 及び (釘刺し試験 1) と同様に行い、測定結果を表 6 に示した。

[0161]

[表6]

電池 No.	正 極			負 極	初期放電 容量 (Ah/g)	釘刺しセル表面温 度(°C)
	成 分	LP/LO 体積 抵抗比	LFP 含有 量 (質量%) *	成 分		
電池 22	正極 11 (NCM-2 ,LFP-2)	0.011	29	負極 3 (球状黒 鉛)	2.4	98
電池 23	正極 12 (NCM-3 ,LFP-2)	0.0039	29	↑	2.4	152

*リン酸炭素複合体及びリチウム金属酸化物の合計質量を100質量%としたときのリン酸炭素複合体の含有量(質量%)

[0162] 上記の測定結果より、負極活物質が球状黒鉛のような炭素系材料である場合(負極3)であっても、正極に含まれるリン酸炭素複合体とリチウム金属酸化物の体積抵抗比(LP/LO体積抵抗比)が0.034以下であり、またLFP含有量が15質量%以上35質量%以下の場合には、釘刺しセル表面温度が比較的低かった。

また、表3と表6の結果を比べると、負極活物質がSiを有する場合(負極1, 2)には、負極活物質が炭素系材料である場合(負極3)よりも、釘刺しセル表面温度が低かった。

請求の範囲

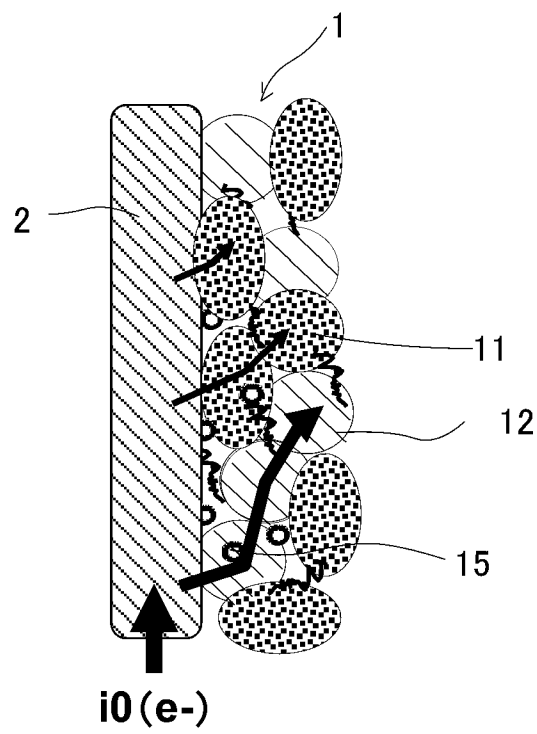
- [請求項1] ニッケルとコバルトとマンガンとを含む層状岩塩構造のリチウム金属酸化物と、少なくとも一部が炭素で被覆されたオリビン型リン酸化合物からなるリン酸炭素複合体とを有し、
- 前記オリビン型リン酸化合物は、一般式： LiM_hPO_4 （MはMn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B, Te及びMoから選ばれる少なくとも1の元素、 $0 < h < 2$ ）で表され、
- 前記リチウム金属酸化物の体積抵抗率に対する前記リン酸炭素複合体の体積抵抗率の比率が0.034以下であり、
- 前記リチウム金属酸化物と前記リン酸炭素複合体の合計質量を100質量%としたとき、前記リン酸炭素複合体の含有量は、15質量%以上35質量%以下であることを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極。
- [請求項2] 更に、導電助剤を含む請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極。
- [請求項3] 前記リン酸炭素複合体の平均粒径は、 $0.8\mu\text{m}$ 以上 $18\mu\text{m}$ 以下である請求項1又は2に記載のリチウムイオン二次電池用正極。
- [請求項4] 前記前記リン酸炭素複合体の炭素被覆量は、1質量%以上3.5質量%以下である請求項1～3のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極と、負極と、非水電解液とを備えたことを特徴とするリチウムイオン二次電池。
- [請求項6] 前記負極は、Siを有する請求項5に記載のリチウムイオン二次電池。
- [請求項7] 前記負極は、複数枚の板状シリコン体が厚さ方向に積層されてなる構造を有するシリコン材料を有する請求項6に記載のリチウムイオン

二次電池。

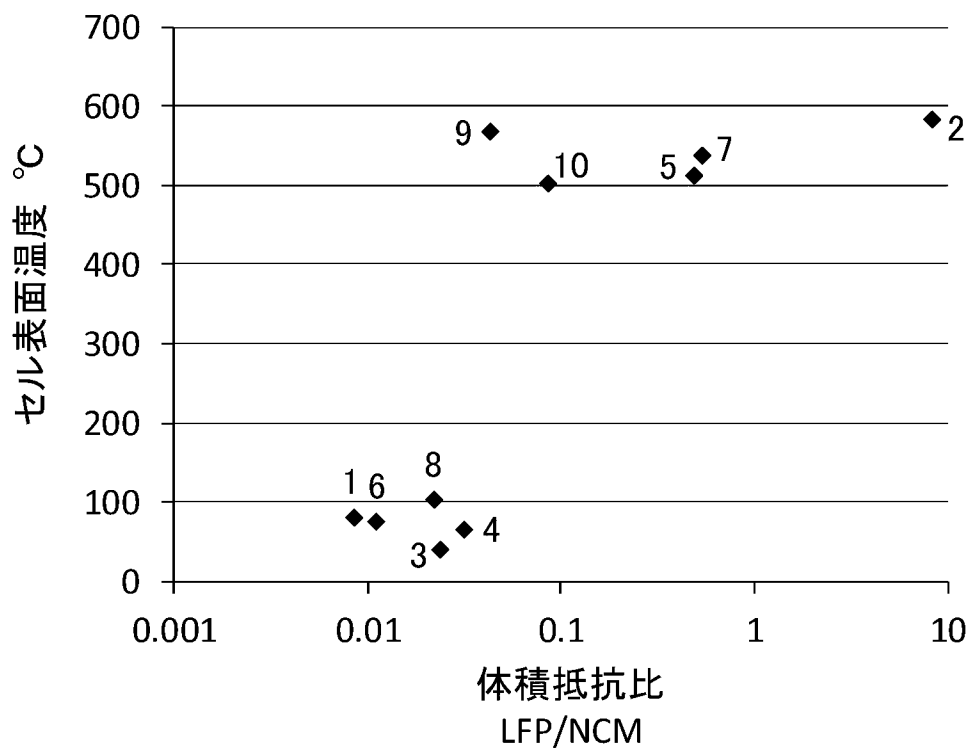
[請求項8] 請求項1～4のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池用正極を製造する方法であって、

前記リチウム金属酸化物の体積抵抗率に対する、前記リン酸炭素複合体の体積抵抗率の比率が0.034以下であることを確認する確認工程を有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極の製造方法。

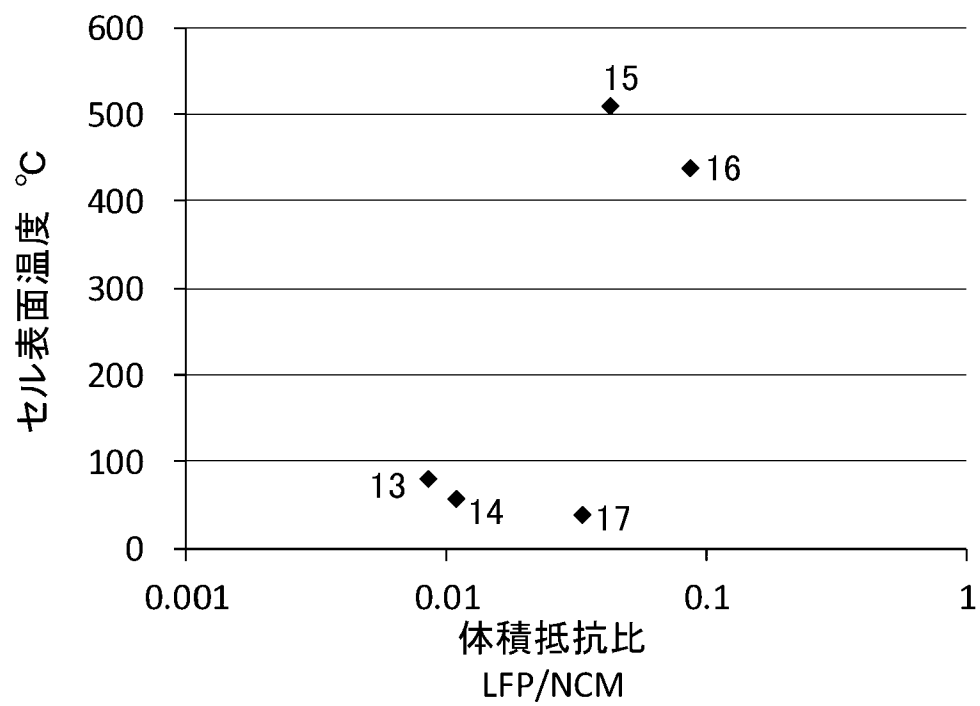
[図1]



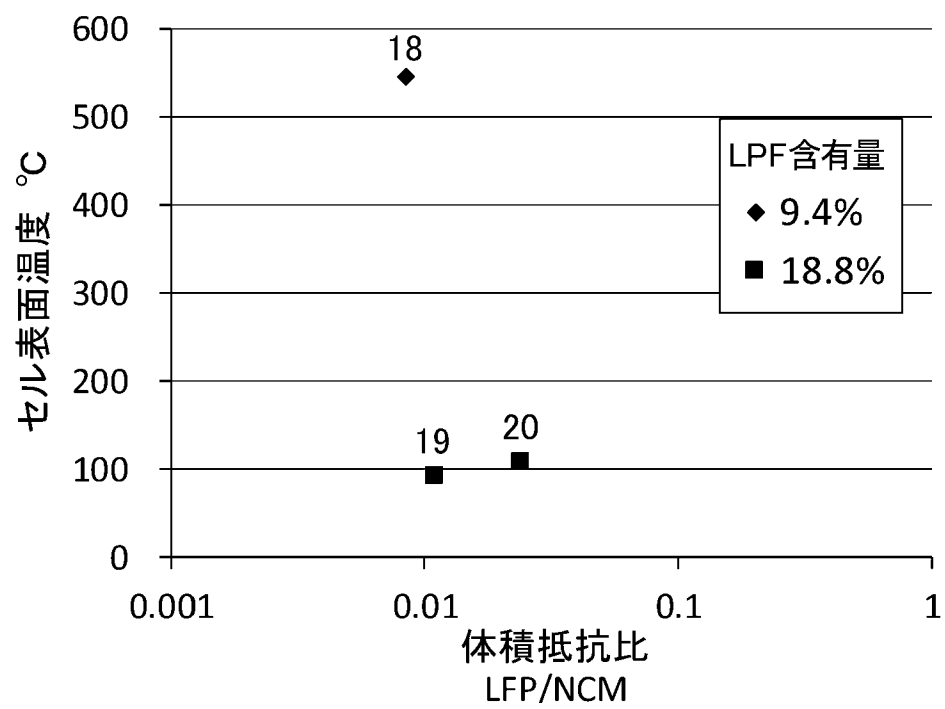
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/001184

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/58, H01M4/36, H01M10/052, H01M10/0566

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-228293 A (GS Yuasa International Ltd.), 10 November 2011 (10.11.2011), paragraphs [0053], [0078] (Family: none)	1-8
A	WO 2010/053174 A1 (GS Yuasa Corp.), 14 May 2010 (14.05.2010), paragraphs [0064] to [0068] & JP 2011-159388 A & US 2011/0223482 A1 paragraphs [0093] to [0109] & EP 2357693 A1 & CN 102210047 A & KR 10-2011-0083680 A	1-8

☒ 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
23 May 2016 (23.05.16)

Date of mailing of the international search report
31 May 2016 (31.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/001184

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-517238 A (LG Chem, Ltd.), 20 May 2010 (20.05.2010), claim 1; paragraphs [0004], [0016] to [0032], [0055] & US 2010/0112445 A1 & WO 2008/091074 A1 claim 1; 0004, 0017 to 0033, 0066 & EP 2108202 A1 & KR 10-2008-0069930 A & CN 101578724 A & TW 200843163 A	1-8
A	JP 2000-323143 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 24 November 2000 (24.11.2000), paragraphs [0012] to [0013], [0030] to [0033] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/58(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/58, H01M4/36, H01M10/052, H01M10/0566

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-228293 A（株式会社GSユアサ）2011.11.10, 段落0053、0078（ファミリーなし）	1-8
A	WO 2010/053174 A1（株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション）2010.05.14, 段落0064-0068 & JP 2011-159388 A & US 2011/0223482 A1, 段落0093-0109 & EP 2357693 A1 & CN 102210047 A & KR 10-2011-0083680 A	1-8

☒ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

23.05.2016

国際調査報告の発送日

31.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松嶋 秀忠

4 X

9836

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-517238 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2010.05.20, 請求項1、段落0004、0016-0032、0055 & US 2010/0112445 A1 & WO 2008/091074 A1, claim 1, 0004, 0017-0033, 0066 & EP 2108202 A1 & KR 10-2008-0069930 A & CN 101578724 A & TW 200843163 A	1-8
A	JP 2000-323143 A (同和鉱業株式会社) 2000.11.24, 段落0012-0013、0030-0033 (ファミリーなし)	1-8