

(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  
2023年8月10日(10.08.2023)



(10) 国際公開番号

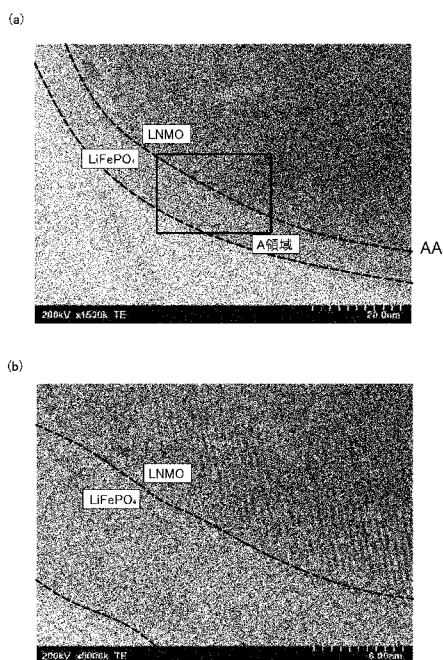
WO 2023/149363 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)  
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/002566
- (22) 国際出願日: 2023年1月27日(27.01.2023)
- (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 2022-017263 2022年2月7日(07.02.2022) JP
- (71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 今泉 純一 (IMAIZUMI Junichi); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 菊池 剛 (KIKUCHI Takashi); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 藤田 隆, 外 (FUJITA Takashi et al.); 〒5300044 大阪府大阪市北区東天満2丁目10番19号 マークベストビル3階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE COMPOSITE ACTIVE MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING POSITIVE ELECTRODE COMPOSITE ACTIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: 正極複合活物質及び正極複合活物質の製造方法

【図2】



AA Region A

(57) Abstract: The present invention provides: a positive electrode composite active material which comprises a cover layer that is uniform in comparison to conventional ones, and which is capable of suppressing the generation of a gas due to decomposition of a nonaqueous electrolyte solution; and a method for producing a positive electrode composite active material. A positive electrode composite active material according to the present invention comprises an oxide active material and a cover layer which covers the surface of the oxide active material; the oxide active material is configured from a lithium manganese oxide having a spinel crystal structure; the cover layer is configured from a phosphate compound that is represented by formula (1); and the cover layer has a thickness of 5 nm to 20 nm. (1):  $\text{Li}_a\text{A}_b\text{D}_c\text{PO}_4$  (In formula (1), a, b and c satisfy  $0.9 < a < 1.1$ ,  $0 < b \leq 1$  and  $0 \leq c < 1$ , and  $0.9 < b + c < 1.1$ ; A represents at least one element that is selected from the group consisting of Co, Mn, Ni, Fe, Cu and Cr; and D represents at least one element that is selected from the group consisting of Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zn, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sc and Y.)

WO 2023/149363 A1

(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, CV, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は、従来に比べて均一な被覆層を備え、非水電解液の分解によるガスの発生を抑制できる正極複合活物質及び正極複合活物質の製造方法を提供する。酸化物活物質と、酸化物活物質の表面を覆う被覆層を有し、酸化物活物質は、スピネル型の結晶構のリチウムマンガン系酸化物で構成されており、被覆層は、式(1)で表されるリン酸塩系化合物で構成されており、被覆層の厚みは、5nm以上20nm以下である構成とする。 $Li_a A_b D_c PO_4 \cdots (1)$  (式(1)は、 $a, b, c$ が $0.9 < a < 1.1, 0 < b \leq 1, 0 \leq c < 1, 0.9 < b + c < 1.1$ を満たし、 $A$ がCo、Mn、Ni、Fe、Cu及びCrからなる群から選択される少なくとも1種であり、 $D$ がMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、及びYからなる群から選択される少なくとも1種である。)

## 明 細 書

発明の名称：正極複合活物質及び正極複合活物質の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、正極複合活物質及び正極複合活物質の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 従来から、リチウムイオン二次電池は、電気自動車の車載用電源等の用途として注目されており、更なる高エネルギー密度化が求められている。

リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、例えば、リチウムニッケルマンガン酸化物（Lithium Nickel Manganese Oxide）（以下、LNMOともいう）がある（例えば、特許文献1）。

LNMOは、作動電圧がリチウムの析出電位基準で4.7Vであり、正極活物質材料として使用されている従来のリチウムインサージョン材料（例えば、コバルト酸リチウムは4V）に比べて高く、高エネルギー密度化に向けて期待されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2021-051987号公報

特許文献2：国際公開第2020/049843号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、LNMOは、作動電圧が高く、酸化雰囲気下で反応が進行するため、非水電解液の一部が分解してガスが発生してしまう問題がある。

そこで、特許文献2では、LNMOの表面にLATPを被覆することで、LNMOが直接非水電解液に晒されなくし、ガスの発生量を抑制することが可能とされている。

[0005] しかしながら、特許文献2の二次電池について検討したところ、被覆層が形成される際にLNMOの表面上にナノ粒子が凝集して被覆層が形成される

ため、局所的に厚みが異なる部分が生じ、安定して均一な被覆層が形成されにくい問題があった。

[0006] そこで、本発明は、従来に比べて均一な被覆層を備え、非水電解液の分解によるガスの発生を抑制できる正極複合活物質及び正極複合活物質の製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 上記した課題を解決するための本発明の一つの様相は、非水電解液を電解質とするリチウムイオン二次電池の正極の一部を構成する正極複合活物質であって、酸化物活物質と、前記酸化物活物質の表面を覆う被覆層を有し、前記酸化物活物質は、スピネル型の結晶構造を有するリチウムマンガン系酸化物で構成されており、前記被覆層は、下記の式(1)で表されるリン酸塩系化合物で構成されており、前記被覆層の厚みは、5 nm以上20 nm以下である、正極複合活物質である。



(前記式(1)は、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ が $0.9 < a < 1.1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 、 $0.9 < b + c < 1.1$ を満たし、 $A$ が $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 及び $\text{Cr}$ からなる群から選択される少なくとも1種であり、 $D$ が $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sc}$ 、及び $\text{Y}$ からなる群から選択される少なくとも1種である。)

[0008] ここで「被覆層の厚み」は、例えば、透過型電子顕微鏡(TEM)や走査型電子顕微鏡(SEM)などの顕微鏡によって直接観察し、10 nm以上離れた特定の3点以上の測定点における厚みを算術平均することで求めることができる。

[0009] 本様相によれば、スピネル型の結晶構造を有するリチウムマンガン系酸化物で構成された酸化物活物質の表面を上記の式(1)を満たすリン酸塩系化合物で構成された被覆層が覆う。その結果、従来に比べて、酸化物活物質が非水電解液に接することを抑制でき、表面での誘電分極も緩和できるので、非水電解液が分解されることによるガスの発生を抑制できる。

本様相によれば、上記の式（１）を満たすリン酸塩系化合物で構成された被覆層を備えるため、被覆層が従来に比べて均一な層となりやすい。

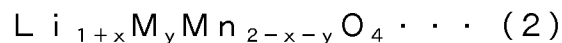
本様相によれば、被覆層の厚みが薄くてもガスの発生を抑制でき、リン酸塩系化合物による抵抗損失を抑制できる。

[0010] 好ましい様相は、前記被覆層は、前記酸化物活物質との界面から 2 nm の範囲において非晶質である。

[0011] ここでいう「非晶質」とは、透過型電子顕微鏡にて 50 万倍に拡大して観察したときに規則的に配列した格子縞が見えない状態をいう。

[0012] 本様相によれば、被覆層の酸化物活物質との界面近傍が非晶質となっているため、酸化物活物質と被覆層との間の界面抵抗を小さくできる。

[0013] 好ましい様相は、前記酸化物活物質は、下記の式（２）で表される化合物である。



前記式（２）は、 $x$ 、 $y$  がそれぞれ  $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.8$  を満たし、 $M$  が  $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Cu}$ 、及び  $\text{Cr}$  よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種である。

[0014] 本発明の一つの様相は、非水電解液を電解質とするリチウムイオン二次電池の正極の一部を構成し、酸化物活物質と、前記酸化物活物質の表面を覆う被覆層を有する正極複合活物質の製造方法であって、リン酸塩系化合物粒子を分散溶媒に分散させ、微粒子流動体を形成する微粒子流動体形成工程と、前記微粒子流動体を酸化物活物質に摩砕させて摩砕物を形成する摩砕物形成工程と、前記摩砕物を熱処理し、前記分散溶媒を除去し、前記被覆層を形成する除去工程と、を含み、前記リン酸塩系化合物粒子は、前記被覆層の厚み以上の平均粒径を有するものであって、かつ下記の式（１）で表されるリン酸塩系化合物で構成されている、正極複合活物質の製造方法である。



（前記式（１）は、 $a$ 、 $b$ 、 $c$  が  $0.9 < a < 1.1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 、 $0.9 < b + c < 1.1$  を満たし、 $A$  が  $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、

Cu及びCrからなる群から選択される少なくとも1種であり、DがMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、及びYからなる群から選択される少なくとも1種である。）

[0015] ここでいう「平均粒径」は、算術平均粒子径を表し、各種方法によって求めることができる。例えば、「平均粒径」は、透過型電子顕微鏡（TEM）や走査型電子顕微鏡（SEM）などの顕微鏡によって直接観察し、算術平均粒径によって求めてもよいし、比表面積計測法（BET法）によって比表面積から算出して求めてもよいし、X線回折法（XRD）や、動的光散乱法（DLS）、レーザー回折・散乱法（LD）などによって計測して求めてもよい。以下、同様とする。

[0016] 本様相によれば、酸化物活物質の表面に良質で薄い被覆層を形成でき、従来に比べて非水電解液の分解によるガスの発生を抑制できる正極複合活物質を製造できる。

[0017] 好ましい様相は、前記微粒子流動体形成工程よりも前にオリビン型の結晶構造を有するリン酸塩系化合物を粉砕し、前記リン酸塩系化合物粒子を形成する粉砕工程を含むことである。

[0018] 本様相によれば、リン酸塩系化合物粒子を非晶質にしやすい。

[0019] 好ましい様相は、前記リン酸塩系化合物粒子は、平均粒径が30nm以上500nm以下である。

[0020] 好ましい様相は、前記被覆層の厚みは、5nm以上20nm以下である。

[0021] 好ましい様相は、前記摩砕物を100℃以上500℃以下の温度で熱処理し、前記分散溶媒を除去することである。

## 発明の効果

[0022] 本発明の正極複合活物質によれば、従来に比べて均一な被覆層を備え、非水電解液の分解によるガスの発生を抑制できる。

本発明の正極複合活物質の製造方法によれば、酸化物活物質の表面に良質で薄い被覆層を形成でき、従来に比べて非水電解液の分解によるガスの発生を抑制できる正極複合活物質を製造できる。

## 図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の第1実施形態のリチウムイオン二次電池を概念的に示した断面図である。

[図2]本発明の実施例1の走査透過型電子顕微鏡画像であり、(a)は酸化物活物質と被覆層の界面付近を表し、(b)は(a)のA領域を拡大したものを表す。

[図3]本発明の比較例1の走査透過型電子顕微鏡画像である。

## 発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0025] 本発明の第1実施形態のリチウムイオン二次電池1は、図1のように、正極2と、負極3と、非水電解液5と、セパレータ6を備えており、正極2と負極3に外部負荷7が接続されている。

正極2は、正極集電体10上に正極複合活物質層11が積層されたものであり、リチウムイオンが挿入・脱離が可能なインターカレーション電極である。

正極複合活物質層11は、正極複合活物質20、導電助剤、及びバインダーを有している。

負極3は、負極集電体12上に負極活物質層13が積層されたものであり、リチウムイオンが挿入・脱離が可能なインターカレーション電極である。

負極活物質層13は、負極活物質21、導電助剤、及びバインダーを有している。

[0026] 正極複合活物質20は、酸化物活物質30の表面に被覆層31が被覆された被覆正極活物質である。

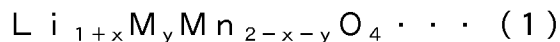
[0027] <酸化物活物質30>

酸化物活物質30は、リチウムイオン伝導性活物質であり、リチウムの脱離及び挿入の平均電位がLiの析出電位に対して( $v.s.$   $Li^+/Li$ とも示す)、4.5V以上5.0V以下であることが好ましい。すなわち、酸化物活物質30は、単体でのリチウム金属基準での作動電位が4.5V以上5.

0 V以下であることが好ましい。

リチウムイオン挿入・脱離反応の電位（以下、電圧ともいう）（ $v s. Li^+/Li$ ）は、例えば、酸化物活物質30を用いた動作極、リチウム金属を対極とした半電池の充放電特性を測定し、プラトー開始時、及び終了時の電圧値を読み取ることによって求めることができる。プラトーが2箇所以上あった場合は、もっとも低い電圧値のプラトーが4.5 V（ $v s. Li^+/Li$ ）以上であればよく、もっとも高い電圧値のプラトーが5.0 V（ $v s. Li^+/Li$ ）以下であればよい。

[0028] 酸化物活物質30は、特に限定されないが、下記式（1）で表されるスピネル型のリチウムマンガン系酸化物が好ましい。



前記式（1）中、 $x$ 、 $y$ はそれぞれ $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.8$ を満たし、 $M$ はAl、Mg、Zn、Ni、Co、Fe、Ti、Cu、及びCrよりなる群から選ばれる少なくとも1種である。

[0029] 上記式（1）の中でも、 $M$ がNiであるNi置換リチウムマンガン化合物（LNMO）が好ましく、特に $x=0$ 、 $y=0.5$ 、 $M=Ni$ である、すなわち $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ が充放電サイクルの安定性効果が高いことから特に好ましい。

[0030] 酸化物活物質30の粒径は、特に限定されないが、メジアン径 $d_{50}$ が $5 \mu m$ 以上であることが好ましく、 $10 \mu m$ 以上であることがより好ましく、 $20 \mu m$ 以上であることがさらに好ましい。

この範囲であれば、被覆層31の粒径との差を確保でき、被覆層31の被覆が容易となる。

また酸化物活物質30は、メジアン径 $d_{50}$ が $100 \mu m$ 以下であることが好ましく、 $80 \mu m$ 以下であることがより好ましく、 $50 \mu m$ 以下であることがさらに好ましく、 $30 \mu m$ 以下であることが特に好ましい。

[0031] <被覆層31>

被覆層31は、元素としてリンを含有したリチウムイオン伝導性酸化物で

構成されており、単独で正極活物質として機能するインターカレーション材料で構成されていることが好ましい。

本実施形態の被覆層31で使用されるリチウムイオン伝導性酸化物は、下記の式(1)で表されるリチウムリン酸系のリチウムイオン伝導性酸化物である。



(前記式(1)は、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ が $0.9 < a < 1.1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 、 $0.9 < b + c < 1.1$ を満たし、 $A$ が $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cu}$ 及び $\text{Cr}$ からなる群から選択される少なくとも1種であり、 $D$ が $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sc}$ 、及び $\text{Y}$ からなる群から選択される少なくとも1種である。)

[0032] 被覆層31を構成するリチウムイオン伝導性酸化物は、X線小角散乱法を用いて算出される平均粒径が30nm以上500nm以下であることが好ましい。

[0033] 酸化物活物質30のメジアン径 $d_{50}$ は、被覆層31を構成するリチウムイオン伝導性酸化物の平均粒径を1としたときに、100以上10000以下であることが好ましく、300以上5000以下であることがより好ましく、500以上2000以下であることがさらに好ましく、1000以下であることが特に好ましい。

この範囲であれば、リチウムイオン伝導性酸化物同士の凝集や酸化物活物質30とリチウムイオン伝導性酸化物の凝集体の生成よりも酸化物活物質30へのリチウムイオン伝導性酸化物の被覆が支配的となり、リチウムイオン伝導性酸化物が酸化物活物質30の表面を容易に被覆し、被覆層31を形成できる。

[0034] 100質量部の酸化物活物質30に対して被覆層31は、0.5質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、2質量部以上であることがさらに好ましい。

また、100質量部の酸化物活物質30に対して被覆層31は、10質量

部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましく、4質量部以下であることがさらに好ましい。

[0035] 被覆層31は、酸化物活物質30の表面形状を緻密に覆った連続した層を構成している。

被覆層31の厚みは、リチウムイオン伝導性酸化物の平均粒径よりも薄く、20nm以下であることが好ましく、15nm以下であることがより好ましい。

被覆層31の厚みは、5nm以上であることが好ましい。

この範囲であれば、被覆層31での抵抗損失を抑制しつつ、ガスの発生量を抑制できる。

[0036] 被覆層31は、酸化物活物質30と被覆層31との間の界面抵抗を小さくする観点から、酸化物活物質30との界面から2nmの範囲において非晶質であることが好ましい。

被覆層31は、90%以上の領域が非晶質であることが好ましく、95%以上の領域が非晶質であることが好ましい。

[0037] <負極活物質21>

負極活物質21は、リチウム析出が起きにくく安全性が向上する観点からチタン酸リチウムを使用することが好ましい。

負極活物質21は、チタン酸リチウムの中でも、リチウムイオンの挿入・脱離の反応における活物質の膨張収縮が小さい点から、スピネル構造のチタン酸リチウムが特に好ましい。

チタン酸リチウムには、例えば、Nbなどのリチウム、チタン以外の元素が微量含まれていてもよい。

[0038] <導電助剤>

導電助剤としては、特に限定されないが、炭素材料が好ましい。

炭素材料は、天然黒鉛、人造黒鉛、気相成長炭素繊維、カーボンナノチューブ、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、及びファーネスブラックから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

正極 2 に含まれる導電助剤の量は、正極複合活物質 20 を 100 重量部に対して 1 重量部以上 30 重量部以下であることが好ましい。

負極 3 に含まれる導電助剤の量は、負極活物質 21 を 100 重量部に対して 1 重量部以上 30 重量部以下であることが好ましい。

上記範囲であれば、電極 2, 3 の導電性を確保しつつ、バインダーとの接着性が維持され、集電体 10, 12 との接着性を十分に得ることができる。

[0039] <バインダー>

バインダーは、特に限定されないが、正極 2 及び負極 3 のいずれについても、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、スチレン-ブタジエンゴム、ポリイミド、及びそれらの誘導体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を用いることができる。

バインダーは、正極 2 及び負極 3 の作製しやすさから、非水溶媒又は水に溶解又は分散されていることが好ましい。

非水溶媒は、特に限定されないが、例えば、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、及びテトラヒドロフランなどを挙げることができる。これらに分散剤、増粘剤を加えてもよい。

正極 2 に含まれるバインダーの量は、正極複合活物質 20 を 100 重量部に対して 1 重量部以上 30 重量部以下であることが好ましい。

負極 3 に含まれるバインダーの量は、負極活物質 21 を 100 重量部に対して、好ましくは 1 重量部以上 30 重量部以下であることが好ましい。

上記範囲であれば、活物質 20, 21 と導電助材との接着性が維持され集電体 10, 12 との接着性を十分に得ることができる。

[0040] <集電体 10, 12>

集電体 10, 12 は、特に限定されないが、正極反応雰囲気下及び負極反応雰囲気下で安定であることから、アルミニウム又はアルミニウム合金であることが好ましく、JIS規格 1030、1050、1085、1N90、1N99 等に代表される高純度アルミニウムであることがより好ましい。

集電体 10, 12 は、アルミニウム以外の金属（銅、SUS、ニッケル、チタン、及びそれらの合金）の表面に正極 2 及び負極 3 の電位で反応しない金属を被覆したのもを用いることもできる。

[0041] <非水電解液 5>

非水電解液 5 は、特に限定されないが、非水溶媒に溶質を溶解させた非水電解液、非水溶媒に溶質を溶解させた非水電解液を高分子に含浸させたゲル電解質などを用いることができる。

[0042] 非水溶媒としては、環状の非プロトン性溶媒及び／又は鎖状の非プロトン性溶媒を含むことが好ましい。

環状の非プロトン性溶媒としては、環状カーボネート、環状エステル、環状スルホン及び環状エーテルなどが例示される。

鎖状の非プロトン性溶媒としては、鎖状カーボネート、鎖状カルボン酸エステル、鎖状エーテル、及びアセトニトリルなどの一般的に非水電解質の溶媒として用いられる溶媒を用いてもよい。

より具体的には、非プロトン性溶媒としては、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、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、 $\gamma$ -ブチラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、スルホラン、ジオキソラン、プロピオン酸メチルなどを用いることができる。

これら溶媒は、1 種類で用いてもよいし、2 種類以上混合して用いてもよいが、後述の溶質の溶解させやすさ、リチウムイオンの伝導性の高さから、2 種類以上混合した溶媒を用いることが好ましい。

[0043] 非プロトン性溶媒として 2 種類以上混合する場合、高温時の安定性が高く、且つ低温時のリチウム伝導性が高いことから、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、及びメチルプロピルカーボネートに例示される鎖状カーボネートのうち 1 種類以上と、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、及びγ-ブチルラクトンに例示される環状化合物のうち1種類以上との混合が好ましい。

ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、及びジエチルカーボネートに例示される鎖状カーボネートのうち1種類以上と、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に例示される環状カーボネートのうち1種類以上との混合が特に好ましい。

[0044] 非水電解液5に使用される溶質は、特に限定されないが、例えば、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiBOB (Lithium Bis (Oxalato) Borate)、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>などは溶媒に溶解しやすいことから好ましい。

[0045] 非水電解液5は、さらに2, 4, 6, 8-テトラビニル-2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン(4VC4S)等のビニル基含有環状シロキサンを添加剤として添加してもよい。

[0046] 非水電解液5は、あらかじめ正極2、負極3、及びセパレータ6に含ませてもよいし、正極2側と負極3側との間にセパレータ6を配置したものを巻回、あるいは積層した後に添加してもよい。

[0047] <セパレータ6>

セパレータ6は、正極2と負極3との間に設置され、絶縁性かつ非水電解液5を含むことができる構造であればよい。

セパレータ6は、例えば、ナイロン、セルロース、ポリスルホン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、及びそれらを2種類以上複合したものの織布、不織布、微多孔膜などが挙げられる。

[0048] セパレータ6には、各種可塑剤、酸化防止剤、難燃剤が含まれてもよいし、金属酸化物等が被覆されていてもよい。

[0049] 続いて、本実施形態のリチウムイオン二次電池1の製造方法について説明する。

[0050] 本実施形態のリチウムイオン二次電池1の製造方法は、主に、正極複合活

物質 20 を形成する活物質形成工程と、正極 2 を形成する正極形成工程と、負極 3 を形成する負極形成工程と、正極 2 と負極 3 と非水電解液 5 を組み立てる二次電池組立工程によって構成されており、負極形成工程と二次電池組立工程については、従来の工程と同様であるため、説明を省略する。

[0051] 活物質形成工程では、まずボールミル等の粉砕装置によって、リチウムイオン伝導性酸化物を粉砕し、リチウムイオン伝導性酸化物粒子を形成する（粉砕工程）。

[0052] このとき、リチウムイオン伝導性酸化物は、上記した被覆層 31 と同様のリンを含むリチウムイオン伝導性酸化物であり、上記した被覆層 31 と同様の材料から選択できる。

このとき、粉砕工程前のリチウムイオン伝導性酸化物は、オリビン型の結晶構造を有したリン酸塩系化合物粒子であり、粉砕後のリチウムイオン伝導性酸化物粒子は、部分的に結晶構造が破壊され、全部又は部分的にアモルファス（非晶質）となっている。

本実施形態では、リチウムイオン伝導性酸化物粒子を X 線回折（XRD）法で測定したときに、粉砕前には表れていたリチウムイオン伝導性酸化物粒子の固有の結晶ピークがハローパターンによって確認されない状態となっている。

このとき、リチウムイオン伝導性酸化物粒子は、BET 比表面積が  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  以上  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であることが好ましい。

リチウムイオン伝導性酸化物粒子は、BET 比表面積換算径（ $d_{\text{BET}}$ ）が  $30 \text{ nm}$  以上であることが好ましく、 $50 \text{ nm}$  以上であることがより好ましい。

また、リチウムイオン伝導性酸化物粒子は、BET 比表面積換算径（ $d_{\text{BET}}$ ）が  $500 \text{ nm}$  以下であることが好ましく、 $450 \text{ nm}$  以下であることがより好ましい。

これらの範囲であれば、酸化物活物質 30 の表面を均一に被覆することができ、緻密な被覆層 31 を形成できる。

なお、BET比表面積換算径（ $d_{BET}$ ）は、JIS Z8830（2013）に規定された方法に従って、窒素吸着法一点法により、窒素吸着BET比表面積を求め、 $d_{BET} = 6 / (\text{密度} \times \text{BET比表面積})$ の式により求められる粒径である。

[0053] 続いて、粉碎工程で粉碎し、微粒子化したリチウムイオン伝導性酸化物粒子（リン酸塩系化合物粒子）を分散溶媒に分散させ、微粒子流動体を形成する（微粒子流動体形成工程）。

[0054] このときに使用される分散溶媒は、一又は複数のアルコール溶液であることが好ましく、揮発性や安全性の点からエタノールであることがより好ましい。

このときに形成される微粒子流動体は、透明であってゾル状態の透明ゾルであり、流動性を有した電解質ゾルである。

[0055] 続いて、せん断力、圧縮力、衝突力、及び遠心力の少なくとも1種のエネルギーを酸化物活物質30及び／又は被覆層31を構成するリチウムイオン伝導性酸化物に付与しつつ、酸化物活物質30と微粒子流動体内のリチウムイオン伝導性酸化物を機械的に接触させるメカニカルコーティング法によって、酸化物活物質30の表面に被覆層31を形成する。

本実施形態では、摩砕式ミル等の摩砕装置によって、微粒子流動体を酸化物活物質30に摩砕させ、摩砕物を形成する（摩砕物形成工程）。

[0056] このときの摩砕装置での処理温度は、5℃以上であることが好ましく、8℃以上であることがより好ましく、10℃以上であることがさらに好ましい。

このときの摩砕装置での処理温度は、120℃以下であることが好ましく、100℃以下であることがより好ましく、80℃以下であることがさらに好ましく、70℃以下であることがよりさらに好ましく、50℃以下であることが特に好ましい。

このときの摩砕装置での処理時間は、5分以上であることが好ましく、10分以上であることがより好ましい。

このときの摩砕装置での処理時間は、90分以下であることが好ましく、60分以下であることがより好ましい。

このときの摩砕装置での雰囲気は、不活性ガス雰囲気下又は空気雰囲気下であることが好ましい。

[0057] 続いて、摩砕物に対して熱処理を行い、摩砕物から分散溶媒を除去し、正極複合活物質20を形成する（除去工程）。

[0058] このときの熱処理温度は、50℃超過であることが好ましく、100℃以上であることがより好ましく、300℃以上であることがさらに好ましく、350℃以上であることが特に好ましい。

熱処理温度が50℃を下回ると、酸化物活物質30と被覆層31の密着性が不十分となり、電池の充放電時に被覆層31が剥離し、電池の長期信頼性の低下に繋がるおそれがある。

一方、熱処理温度が高くなりすぎると、被覆層31の結晶構造が変化し、Liイオン伝導度が低下して電池の充放電が正常に行われなくなる場合がある。そのため、熱処理温度は600℃未満であることが好ましく、被覆層31の結晶化を抑制する観点から500℃以下であることがより好ましい。

熱処理時間は、30分以上であることが好ましく、1時間以上であることがより好ましい。熱処理時間の上限は、特に限定されないが、例えば3時間以下である。

以上が活物質形成工程である。

[0059] 活物質形成工程が終了すると、続いて正極形成工程に移行する。

正極形成工程では、まず、活物質形成工程によって得られた正極複合活物質20を導電助剤及びバインダーと混合して正極合剤を作成し、正極合剤を正極集電体10に塗布する（正極塗布工程）。

[0060] 続いて、正極合剤が塗布された正極集電体10を乾燥させて正極2が形成される（正極乾燥工程）。

以上が正極形成工程である。

[0061] 上記した正極形成工程によって形成された正極2が、従来と同様、負極形

成工程によって形成された負極3と非水電解液5とともに組み立てられて、リチウムイオン二次電池1が完成する。

[0062] 本実施形態の正極複合活物質20によれば、被覆層31が酸化物活物質30を均一に被覆しているため、非水電解液5と接する面積が小さくなりガス発生が抑制できる。また、非水電解液5や添加剤が一部分解する場合でも、分解物が被覆層31の被覆の隙間を埋め良好な被膜を形成できるため、さらなる非水電解液5の分解を抑制することが可能となる。

[0063] 本実施形態の正極複合活物質20によれば、酸化物活物質30としてスピネル型の結晶構造を有するリチウムマンガン系酸化物で構成され、被覆層31として正極活物質として使用可能なリン酸塩系化合物で構成されている。そのため、リチウムイオンの挿入・脱離反応がスムーズに起こりやすい。

[0064] 本実施形態の正極複合活物質20によれば、被覆層31の酸化物活物質30との界面近傍が非晶質となっているため、充放電の進行に伴う酸化物活物質30の体積変化が生じていても被覆層31の非晶質部分が緩衝体として機能する。そのため、被覆層31の割れ、剥がれが生じにくい。

[0065] 本実施形態の正極複合活物質20によれば、リチウムイオン伝導性酸化物粒子を分散溶媒に分散させた微粒子流動体を酸化物活物質30に摩砕させ、100℃以上500℃以下の温度で熱処理を加えるため、非晶質を維持した状態で酸化物活物質30の表面に良質で薄い被覆層31を形成できる。

[0066] 上記した実施形態は、本発明の技術的範囲に含まれる限り、各実施形態間で各構成部材を自由に置換や付加できる。

## 実施例

[0067] 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施できる。

[0068] (実施例1)

(i) 正極の作製

まず、表面積が $9.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、メジアン径が $1.5 \mu\text{m}$ のリン酸鉄リチウ

ム ( $\text{LiFePO}_4$ 、以下、LFPともいう) 粉末に溶剤となるエタノールを所定量混合し、直径0.5mmのジルコニア球を用いて3時間遊星ボールミル処理を行った。処理後の混合物からジルコニア球を篩で取り除いた後、120°Cで乾燥してエタノールを除去した。これにより、BET値 (BET表面積) が  $20\text{ m}^2/\text{g} \sim 80\text{ m}^2/\text{g}$  のLFP微粉末を得た。次に、前記LFP微粉末とエタノールを混合し、固形分が16.4重量%の、エタノールにLFP微粉末が分散したスラリー (微粒子流動体) を得た。

[0069] 正極の活物質として、メジアン径が5 $\mu\text{m}$ のスピンル型のニッケルマンガン酸リチウム ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、以下、LNMOともいう) を用いた。

LNMO30gを摩砕式ミル (ホソカワミクロン株式会社製、製品名: ノビルタ) に投入し、クリアランス0.6mm、ローター負荷動力1.5kW、2600rpmで回転させながら、LFP微粉末のエタノール分散スラリーをLFP微粉末の添加量が4.5g (2.4wt%相当) となるように二回に分けて投入した。その後、前記ローター回転数を2600rpm~3000rpmの範囲に保って空気雰囲気下、室温で10分間処理し、LFPで表面を被覆したLNMO (以下、表面被覆LNMOともいう) を得た。得られた表面被覆LNMOを350°Cで1時間熱処理し、正極複合活物質を得た。

[0070] 得られた正極複合活物質、導電助剤としてのアセチレンブラック、及びバインダーとしてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) を、それぞれ固形分濃度で90重量部、6重量部、及び4重量部含む混合物を作成し、当該混合物をN-メチル-2-ピロリドン (NMP) に分散させたスラリーを作製した。なお、前記バインダーは固形分濃度5重量%のN-メチル-2-ピロリドン (NMP) 溶液に調整したものを使用し、後述の塗工をしやすいように、さらにNMPを加えて粘度調整した。

[0071] 前記スラリーを20 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗工した後に、120°Cのオーブンで乾燥させた。この操作をアルミ箔の両面に対して実施した後、さら

に170℃で真空乾燥することによって正極を作製した。

[0072] (i i) 負極の作製

負極活物質として、スピネル型のチタン酸リチウム ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、以下、LTOともいう) を用いた。前記LTO、導電助材としてのアセチレンブラック、及びバインダーとしてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) を、それぞれ固形分濃度で100重量部、5重量部、及び5重量部を含む混合物を作製し、当該混合物をN-メチル-2-ピロリドン (NMP) に分散させたスラリーを作製した。なお、バインダーは固形分濃度5重量%のNMP溶液に調製したものを使用し、後述の塗工をしやすいように、さらにNMPを加えて粘度調整した。

[0073] 前記スラリーを20 $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔に塗工した後に、120℃のオーブンで乾燥させた。この操作をアルミ箔の両面に対して実施した後、さらに170℃で真空乾燥することによって負極を作製した。

[0074] (i i i) リチウムイオン二次電池の作製

上記(i)及び(ii)で作製した正極及び負極と、20 $\mu\text{m}$ のポリプロピレン製のセパレータを用いて、以下の手順で電池を作製した。

まず初めに、正極及び負極を80℃で12時間、減圧乾燥した。次に、負極/セパレータ/正極の順に正極を15枚、負極を16枚使用して積層した。最外層はどちらもセパレータとなるようにした。次に、両端の正極及び負極にアルミニウムタブを振動溶着させた。

[0075] 外装材となる二枚のアルミラミネートフィルムを準備し、プレスにより電池部となる窪みとガス捕集部となる窪みを形成後、前記電極積層体を入れた。

非水電解質注液用のスペースを残した外周部を180℃×7秒でヒートシールし、未シール箇所から、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、及びエチルメチルカーボネートを、体積基準でエチレンカーボネート/プロピレンカーボネート/エチルメチルカーボネート=15/15/70の割合で混合した溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1mol/Lとなる割合で溶解させ、非

水電解質を入れた後に、減圧しながら未シール箇所を180℃×7秒でヒートシールした。

得られた電池を0.2C相当の電流値で電池電圧が終止電圧3.4Vに到達するまで定電流充電を行い、充電を停止した。その後、60℃の環境で24時間静置した後、0.2C相当の電流値で定電流放電を行い、電池電圧が2.5Vに達した時点で放電を停止した。放電停止後、ガス捕集部に溜まったガスを抜き取り、再シールを行った。以上の操作により、評価用のリチウムイオン二次電池を作製した。

[0076] (実施例2)

(i) 正極の作製において、LFP微粉末の被覆量が6.9g(3.6wt%相当)になるように調整したこと以外は実施例1と同様にして、これを実施例2とした。

[0077] (比較例1)

(i) 正極の作製において、正極の活物質として、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (以下、LATPともいう)を以下の方法で調製した。

出発原料として、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、溶剤となるエタノールを所定量混合し、直径3mmのジルコニア球を用いて150Gで1時間遊星ボールミル処理を行った。処理後の混合物からジルコニア球を篩で取り除いた後、120℃で乾燥してエタノールを除去した。その後、800℃で2時間処理を行い、LATP粉末を得た。

上記したLATP粉末を使用したこと以外は、実施例1と同様にしてこれを比較例1とした。

[0078] (比較例2)

(i) 正極の作製において、LATP微粉末の被覆量が6.9g(3.6wt%相当)になるように調整したこと以外は比較例1と同様にして、これを比較例2とした。

[0079] (比較例3)

(i) 正極の作製において、表面被覆を行わないLNMOを使用する以外

は、実施例 1 と同様にして、これを比較例 3 とした。

[0080] (比較例 4)

(i) 正極の作製において、表面被覆 L N M O を 6 0 0 ° C 、 1 時間 の 条件 で 熱 処 理 し た こ と 以 外 は 実 施 例 1 と 同 様 に し て 、 こ れ を 比 較 例 4 と し た。

[0081] (比較例 5)

(i) 正極の作製において、表面被覆 L N M O を 5 0 ° C 、 1 時間 で 熱 処 理 し た こ と 以 外 は 実 施 例 1 と 同 様 に し て 、 こ れ を 比 較 例 5 と し た。

[0082] (比較例 6)

(i) 正極の作製において、リン酸鉄リチウム粉末に溶剤となるエタノールを所定量混合し、0.5 時間遊星ボールミル処理を行ったこと以外は実施例 1 と同様にして、これを比較例 6 とした。

[0083] (比較例 7)

(i) 正極の作製において、L F P 微粉末をエタノールに分散させ、攪拌しながら、L F P 微粉末の重量が 3 % となるように L N M O を 添 加 し 、 1 時間攪拌を続けた。その後、減圧によりエタノールを除去した後、1 2 0 ° C で加熱して更にエタノールを除去し、L F P で表面被覆した L N M O を 得 た。得られた表面被覆 L N M O を 3 5 0 ° C で 1 時間熱処理した。この表面被覆 L N M O を 使用 して 正 極 を 調 製 す る 以 外 は 実 施 例 1 と 同 様 に し て 、 こ れ を 比 較 例 7 と し た。

[0084] (ガス発生量測定)

各実施例 1, 2 及び比較例 1 ~ 7 におけるサイクル特性評価の前後のリチウムイオン二次電池のガス発生量の評価は、アルキメデス法、すなわちリチウムイオン二次電池の浮力を用いて評価した。ガス発生量の評価は下記の通りに行った。

[0085] 最初に、リチウムイオン二次電池の重量を電子天秤で測定した。次に、比重計（アルファミラージュ株式会社製、品番：M D S - 3 0 0 0）を用いて水中での重量を測定し、これら重量の差をとることによって浮力を算出した。この浮力を水の密度（1.0 g / c m <sup>3</sup>）で除算することによって、リチウ

ムイオン二次電池の体積を算出した。エージング後の体積（すなわち、電圧を印加して充電してから放電させた後の体積）と、下記のサイクル特性評価後の体積を比較することによって、発生したガス量を算出した。ガス発生量が5 ml以下のものを良好と判断した。

[0086] （リチウムイオン二次電池のサイクル特性評価）

各実施例1, 2及び比較例1～7で作製したリチウムイオン二次電池を、充放電装置（HJ1005SD8、北斗電工株式会社製）に接続し、サイクル運転を行った。60℃の環境下で、1.0C相当の電流値で電池電圧が終止電圧3.4Vに到達するまで定電流充電を行い、充電を停止した。続いて1.0C相当の電流値で定電流放電を行い、電池電圧が2.5Vに達した時点で放電を停止した。これを1サイクルとして充放電を繰り返した。サイクル特性の安定性は、1回目の放電容量を100としたときの500回目の放電容量を、放電容量維持率（%）として評価した。500回目の放電容量維持率が90%以上を良好、90%未満を不良とした。

[0087] （走査透過型電子顕微鏡観察）

正極複合活物質を樹脂包埋し、シリコンウェハに挟んだ後、イオンミリング加工装置（Gatan社製、Model 691）によって薄片加工し、薄くなった部分に対して走査透過型電子顕微鏡（株式会社日立ハイテク製、HD-2700）によって観察を行った。

[0088] 各実施例1, 2及び比較例1～3の評価結果を表1に示し、実施例1及び比較例4～7の評価結果を表2に示す。また、実施例1の走査透過型電子顕微鏡画像を図2に示し、比較例1の走査透過型電子顕微鏡画像を図3に示す。

[0089]

[表1]

表 1

	被覆層の種類	微粒子量 (w t %)	摩砕前の粒径 (n m)	被覆層の厚み (n m)	ガス発生量 (m l)	サイクル特性 (容量維持率) (%)
実施例 1	L F P	2.4	70	5 ~ 1 5	5	91
実施例 2	L F P	3.6	430	5 ~ 2 0	3	93
比較例 1	L A T P	2.4	3	5 ~ 1 5	8	91
比較例 2	L A T P	3.6	5	5 ~ 1 0	9	90
比較例 3	—	—	—	—	40	60

[0090] [表2]

表 2

	被覆方法	摩砕前の粒径 (n m)	熱処理温度 (°C)	ガス発生量 (m l)	サイクル特性 (容量維持率) (%)
実施例 1	メカニカルコーティング	70	350	5	91
比較例 4	メカニカルコーティング	220	600	35	71
比較例 5	メカニカルコーティング	260	50	25	87
比較例 6	メカニカルコーティング	510	350	28	85
比較例 7	蒸発乾固	210	350	34	75

[0091] 被覆層としてL F Pを使用した実施例 1, 2は、表 1のように、被覆層としてL A T Pを使用した比較例 1, 2に比べて、容量維持率が同程度であり、ガス発生量が小さくなった。

また、被覆層としてL A T Pを使用した比較例 1, 2では、摩砕前の粒径に比べて被覆層の厚みが厚くなったのに対して、被覆層としてL F Pを使用した実施例 1, 2では、摩砕前の粒径に比べて被覆層の厚みが薄くなった。

L N M OにL F Pを被覆した実施例 1, 2は、ガス発生量がL N M OにL F Pを被覆していない比較例 3に比べて少なく、容量維持率が高くなった。

[0092] 実施例 1, 2では、表 1, 表 2のように、ガス発生量が1 0 m l以下でかつ容量維持率が9 0 %以上となり、L F Pを被覆した他の比較例 4 ~ 7に比べてガス発生量が少なく、容量維持率が高い結果となった。

[0093] 熱処理温度が3 5 0 °Cの実施例 1では、熱処理温度が6 0 0 °Cの比較例 4

や熱処理温度が50℃の比較例5に比べて発生ガス量が少なく、容量維持率も高い結果となった。

この結果から、ガス発生量の抑制と容量維持率の向上の観点から、熱処理温度は50℃超過600℃未満の範囲であることが好ましく、100℃以上500℃以下であることがより好ましいことが示唆された。

[0094] 実施例1では、粉碎工程での粉碎時間が短く粒径が大きい比較例6に比べて、発生ガス量が少なく、容量維持率も高い結果となった。すなわち、BET表面積が大きい実施例1では、BET表面積が小さい比較例6に比べて、発生ガス量が少なく、容量維持率も高い結果となった。

この結果から、LFP微粉末の粒径の大きさを小さくし、表面積を大きくすることで発生ガス量が少なくでき、容量維持率も高くできることが示唆された。

[0095] メカニカルコーティングによってLFPを被覆した実施例1は、蒸発乾固によってLFPを被覆した比較例7に比べて発生ガス量が少なく、容量維持率も高い結果となった。

この結果から、メカニカルコーティングによってLFPを被覆することで発生ガス量が少なくでき、容量維持率を向上できると示唆された。

[0096] 実施例1では、図2(a)のように、LNMOの表面に連続した5nm～15nmのLFPの層が確認された。すなわち、実施例1の被覆層は、薄く均一な層となっており、最大厚みと最小厚みの差が15nm以内となっていた。

LNMOは、図2(b)のように規則的な格子縞が確認され、スピネル型の結晶構造が維持されていることが示唆された。一方、LFPは、全体にわたって格子縞が確認されず、少なくともLNMOとの界面から2nmの範囲において非晶質であることが示唆された。

また、比較例1の被覆層は、図3のように、位置によって厚さが異なるいびつな形状であるのに対して、実施例1の被覆層は、図2(a)のように薄く均一な層となっていた。

このことから、被覆層をLFPで形成することで薄く均一な層が形成できることが示唆された。

[0097] 上記の結果をまとめると以下の通りである。

(1) L N M Oの表面にLFPを被覆することでL A T Pを被覆する場合よりもガス発生量を抑制できることがわかった。

(2) LFPを摩砕することで、摩砕前のLFPの粒径に対して摩砕によって形成される被覆層の厚みが薄くなることがわかった。

(3) 熱処理温度を調整することで、ガス発生量の抑制と容量維持率の向上が期待できることがわかった。

(4) メカニカルコーティング法、特に摩砕を行うことでガス発生量の抑制と容量維持率の向上が期待できることがわかった。

(5) LFPのL N M Oとの界面近傍を非晶質とすることで、ガス発生量の抑制と容量維持率の向上が期待できることがわかった。

(6) LFPの厚みが5 nm～20 nm程度であっても、十分にガス発生量を抑制でき、十分な容量維持率を確保できることがわかった。

(7) 被覆層としてLFPを用いることで薄く均一な層が形成されることが示唆された。

## 符号の説明

- [0098]
- 1 リチウムイオン二次電池
  - 2 正極
  - 3 負極
  - 5 非水電解液
  - 10 正極集電体
  - 11 正極複合活物質層
  - 20 正極複合活物質
  - 21 負極活物質
  - 30 酸化物活物質
  - 31 被覆層

## 請求の範囲

[請求項1] 非水電解液を電解質とするリチウムイオン二次電池の正極の一部を構成する正極複合活物質であって、

酸化物活物質と、前記酸化物活物質の表面を覆う被覆層を有し、

前記酸化物活物質は、スピネル型の結晶構造を有するリチウムマンガ系酸化物で構成されており、

前記被覆層は、下記の式(1)で表されるリン酸塩系化合物で構成されており、

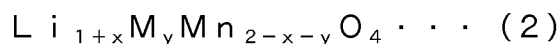
前記被覆層の厚みは、5nm以上20nm以下である、正極複合活物質。



(前記式(1)は、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ が $0.9 < a < 1.1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 、 $0.9 < b + c < 1.1$ を満たし、 $A$ がCo、Mn、Ni、Fe、Cu及びCrからなる群から選択される少なくとも1種であり、 $D$ がMg、Ca、Sr、Ba、Ti、Zn、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sc、及びYからなる群から選択される少なくとも1種である。)

[請求項2] 前記被覆層は、前記酸化物活物質との界面から2nmの範囲において非晶質である、請求項1に記載の正極複合活物質。

[請求項3] 前記酸化物活物質は、下記の式(2)で表される化合物である、請求項1又は2に記載の正極複合活物質。



前記式(2)は、 $x$ 、 $y$ がそれぞれ $0 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 < y \leq 0.8$ を満たし、 $M$ がAl、Mg、Zn、Ni、Co、Fe、Ti、Cu、及びCrよりなる群から選ばれる少なくとも1種である。

[請求項4] 非水電解液を電解質とするリチウムイオン二次電池の正極の一部を構成し、酸化物活物質と、前記酸化物活物質の表面を覆う被覆層を有する正極複合活物質の製造方法であって、

リン酸塩系化合物粒子を分散溶媒に分散させ、微粒子流動体を形成する微粒子流動体形成工程と、

前記微粒子流動体を酸化物活物質に摩砕させて摩砕物を形成する摩砕物形成工程と、

前記摩砕物を熱処理し、前記分散溶媒を除去し、前記被覆層を形成する除去工程と、を含み、

前記リン酸塩系化合物粒子は、前記被覆層の厚み以上の平均粒径を有するものであって、かつ下記の式（１）で表されるリン酸塩系化合物で構成されている、正極複合活物質の製造方法。



（前記式（１）は、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ が $0.9 < a < 1.1$ 、 $0 < b \leq 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 、 $0.9 < b + c < 1.1$ を満たし、 $A$ が $Co$ 、 $Mn$ 、 $Ni$ 、 $Fe$ 、 $Cu$ 及び $Cr$ からなる群から選択される少なくとも１種であり、 $D$ が $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Ba$ 、 $Ti$ 、 $Zn$ 、 $B$ 、 $Al$ 、 $Ga$ 、 $In$ 、 $Si$ 、 $Ge$ 、 $Sc$ 、及び $Y$ からなる群から選択される少なくとも１種である。）

[請求項5] 前記微粒子流動体形成工程よりも前にオリビン型の結晶構造を有するリン酸塩系化合物を粉砕し、前記リン酸塩系化合物粒子を形成する粉砕工程を含む、請求項４に記載の正極複合活物質の製造方法。

[請求項6] 前記リン酸塩系化合物粒子は、平均粒径が $30\text{nm}$ 以上 $500\text{nm}$ 以下である、請求項４又は５に記載の正極複合活物質の製造方法。

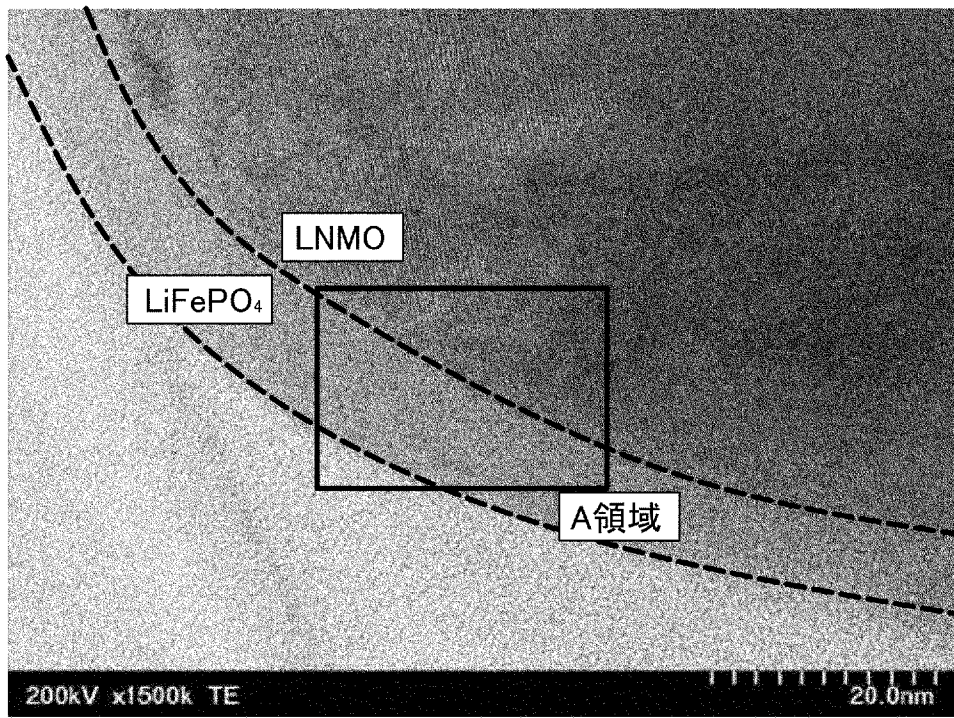
[請求項7] 前記被覆層の厚みは、 $5\text{nm}$ 以上 $20\text{nm}$ 以下である、請求項４～６のいずれか１項に記載の正極複合活物質の製造方法。

[請求項8] 前記除去工程では、前記摩砕物を $100^\circ\text{C}$ 以上 $500^\circ\text{C}$ 以下の温度で熱処理し、前記分散溶媒を除去する、請求項４～７のいずれか１項に記載の正極複合活物質の製造方法。

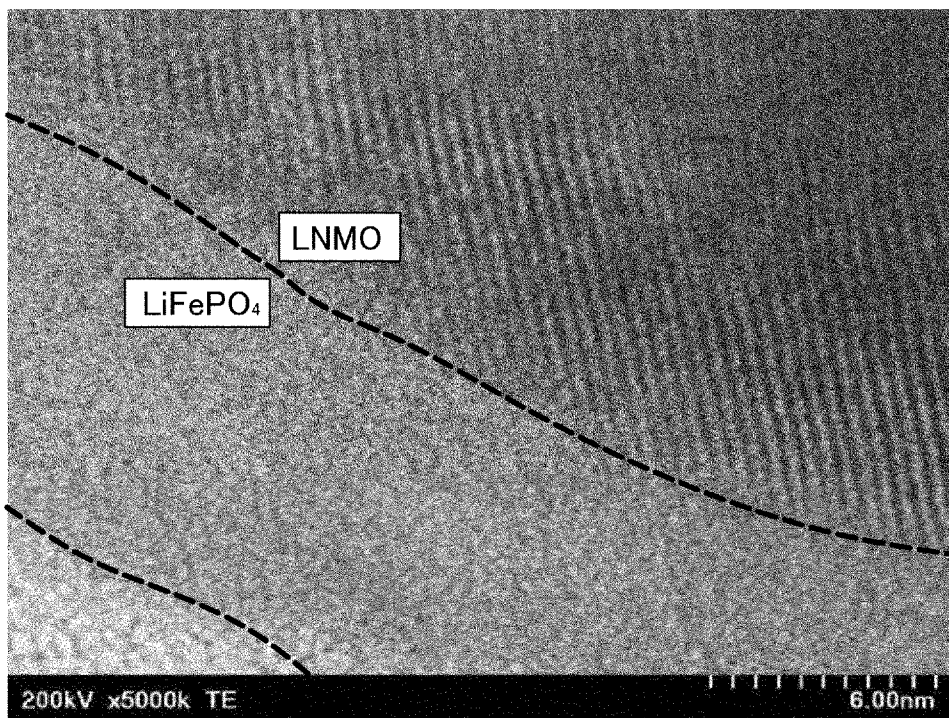


[図2]

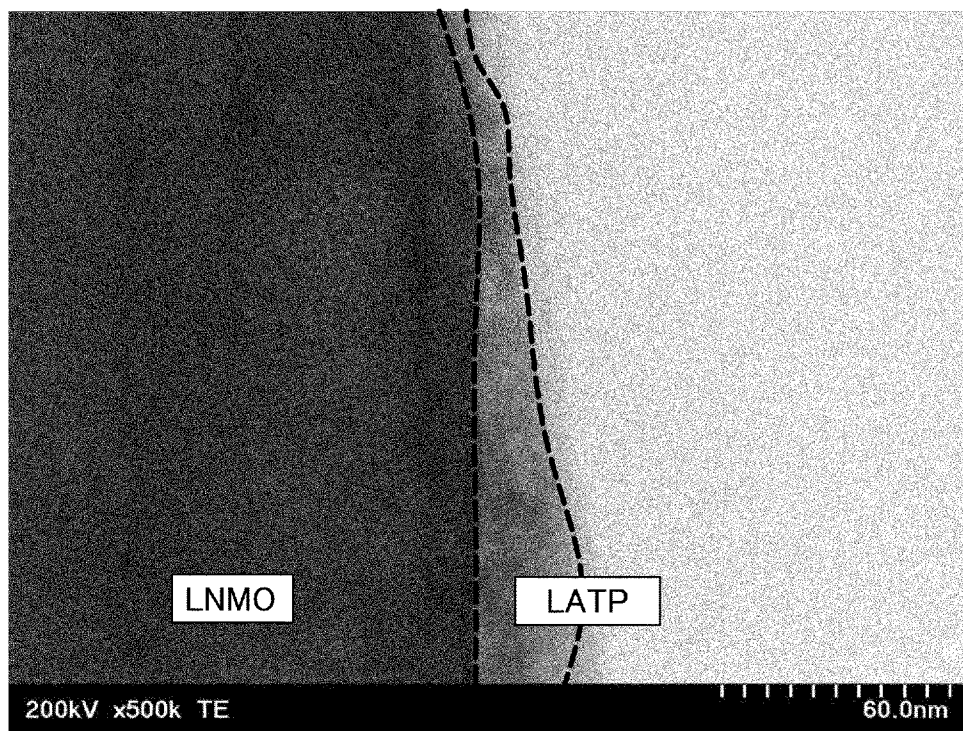
(a)



(b)



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/002566

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/505</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/525</i> (2010.01)i FI: H01M4/505; H01M4/36 C; H01M4/525		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/505; H01M4/36; H01M4/525		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-116856 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 26 July 2018 (2018-07-26) claim 1, paragraph [0032], table 1, no. 1, 5	1, 3
A	claim 1, paragraph [0032], table 1, no. 1, 5	2, 4-8
X	JP 2021-136206 A (TAIHEIYO CEMENT CORP.) 13 September 2021 (2021-09-13) paragraphs [0031], [0047]-[0048], [0053], [0055]-[0056], [0068]-[0070]	4, 8
A	paragraphs [0031], [0047]-[0048], [0053], [0055]-[0056], [0068]-[0070]	1-3, 5-7
A	JP 2007-103339 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 19 April 2007 (2007-04-19) claims 1, 9, example 4	1-8
A	JP 2016-170942 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 23 September 2016 (2016-09-23) claims 1-3, paragraph [0034]	1-8
A	JP 2011-502332 A (DAEJUNG EM CO., LTD.) 20 January 2011 (2011-01-20) claims 1, 5-6, paragraphs [0040], [0049]	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>15 March 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>04 April 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2023/002566**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-191540 A (SAMSUNG CORNING PRECISION MATERIALS CO., LTD.) 26 September 2013 (2013-09-26) claims 1, 6, example 5	1-8
A	CN 112514109 A (A123 SYSTEMS, LLC) 16 March 2021 (2021-03-16) claims 1, 12, paragraphs [0063]-[0064]	1-8

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2023/002566**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-116856	A	26 July 2018	(Family: none)	
JP	2021-136206	A	13 September 2021	(Family: none)	
JP	2007-103339	A	19 April 2007	(Family: none)	
JP	2016-170942	A	23 September 2016	US 2016/0268586 A1 claims 1-3, paragraphs [0054]-[0057]	
				CN 105977449 A	
JP	2011-502332	A	20 January 2011	US 2010/0203388 A1 claims 1, 5-6, paragraphs [0052], [0062]	
				WO 2009/057834 A1	
				EP 2206181 A1	
				KR 10-0889622 B1	
				CA 2678591 A	
				CN 101657920 A	
				AU 2007360837 A	
JP	2013-191540	A	26 September 2013	US 2013/0244111 A1 claims 1, 6, example 5	
				EP 2639865 A1	
				KR 10-2013-0104334 A	
				CN 103311530 A	
CN	112514109	A	16 March 2021	US 2021/0202940 A1 claims 1, 12, paragraphs [0061]-[0062]	
				WO 2019/204659 A1	
				EP 3782214 A1	
				KR 10-2020-0134334 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i FI: H01M4/505; H01M4/36 C; H01M4/525		
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）） H01M4/505; H01M4/36; H01M4/525 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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	JP 2018-116856 A (トヨタ自動車株式会社) 26.07.2018 (2018-07-26)	1,3
A	請求項1, 段落0032, 表1のNo. 1, No. 5	2,4-8
X	JP 2021-136206 A (太平洋セメント株式会社) 13.09.2021 (2021-09-13)	4,8
A	段落0031, 0047-0048, 0053, 0055-0056, 0068-0070	1-3,5-7
A	段落0031, 0047-0048, 0053, 0055-0056, 0068-0070	
A	JP 2007-103339 A (三洋電機株式会社) 19.04.2007 (2007-04-19)	1-8
A	請求項1, 9, 実施例4	
A	JP 2016-170942 A (トヨタ自動車株式会社) 23.09.2016 (2016-09-23)	1-8
A	請求項1-3, 段落0034	
A	JP 2011-502332 A (デジジョン イーエム カンパニー リミテッド) 20.01.2011 (2011-01-20)	1-8
A	請求項1, 5-6, 段落0040, 0049	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵触するものではなく、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 15.03.2023	国際調査報告の発送日 04.04.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 松嶋 秀忠 4X 9836 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

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 2013-191540 A (サムスンコーニング精密素材株式会社) 26.09.2013 (2013 - 09 - 26) 請求項 1, 6, 実施例 5	1-8
A	CN 112514109 A (A123 SYSTEMS, LLC) 16.03.2021 (2021 - 03 - 16) 請求項 1, 12, 段落 0063 - 0064	1-8

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/002566

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-116856 A	26.07.2018	(ファミリーなし)	
JP 2021-136206 A	13.09.2021	(ファミリーなし)	
JP 2007-103339 A	19.04.2007	(ファミリーなし)	
JP 2016-170942 A	23.09.2016	US 2016/0268586 A1 請求項 1-3, 段落 005 4-0057 CN 105977449 A	
JP 2011-502332 A	20.01.2011	US 2010/0203388 A1 請求項 1, 5-6, 段落 0 052, 0062 WO 2009/057834 A1 EP 2206181 A1 KR 10-0889622 B1 CA 2678591 A CN 101657920 A AU 2007360837 A	
JP 2013-191540 A	26.09.2013	US 2013/0244111 A1 請求項 1, 6, 実施例 5 EP 2639865 A1 KR 10-2013-0104334 A CN 103311530 A	
CN 112514109 A	16.03.2021	US 2021/0202940 A1 請求項 1, 12, 段落 00 61-0062 WO 2019/204659 A1 EP 3782214 A1 KR 10-2020-0134334 A	