

(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  
2024年10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/202644 A1

(51) 国際特許分類:  
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)  
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 4/131 (2010.01) H01M 10/0566 (2010.01)  
H01M 4/505 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/005190

(22) 国際出願日: 2024年2月15日(15.02.2024)

(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 2023-058476 2023年3月31日(31.03.2023) JP  
特願 2023-063099 2023年4月7日(07.04.2023) 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 ▲ 崎 ▼ 充康 (IMAZAKI Mitsuyasu); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-

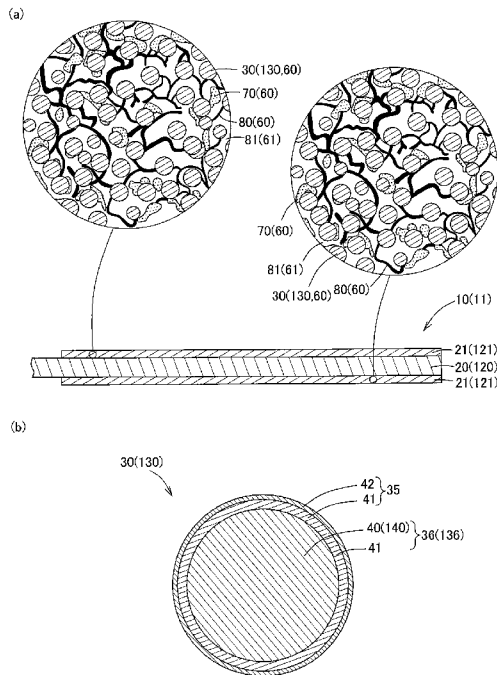
1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 今泉 純一 (IMAIZUMI Junichi); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 時實 昌史 (TOKIZANE Masashi); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP). 菊池 剛 (KIKUCHI Takashi); 〒5660072 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会社カネカ内 Osaka (JP).

(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, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) Title: COATED ACTIVE MATERIAL PARTICLES, ACTIVE MATERIAL LAYER, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 被覆活物質粒子、活物質層、及びリチウムイオン二次電池



(57) Abstract: The present invention provides: coated active material particles with which it is possible to suppress the generation of a gas due to decomposition of an electrolyte solution; an active material layer; and a lithium ion secondary battery. The coated active material particles are obtained by covering active material particles with a coating film, the coating film comprising a phosphate ion-containing lithium compound that contains lithium ions, a metal species, and phosphate ions.

(57) 要約: 本発明は、電解液の分解によるガスの発生を抑制できる被覆活物質粒子、活物質層、及びリチウムイオン二次電池を提供する。活物質粒子が被膜で被覆された被覆活物質粒子であり、被膜は、リチウムイオン、金属種、及びリン酸イオンを含むリン酸イオン含有リチウム化合物を含む構成とする。



WO 2024/202644 A1

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.

(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, SC, 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))

## 明 細 書

発明の名称：

被覆活物質粒子、活物質層、及びリチウムイオン二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、被覆活物質粒子、活物質層、及びリチウムイオン二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] 従来から、リチウムイオン二次電池の正極活物質として、リチウムニッケルマンガン酸化物（L i t h i u m N i c k e l M a n g a n e s e O x i d e）（以下、LNMOともいう）が知られている（例えば、特許文献1）。

[0003] LNMOは、作動電圧がリチウム金属の析出電位基準で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

[0004] 特許文献1：特開2021-051987号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、リチウムイオン二次電池では、L i イオンの挿入・脱離時において、活物質の結晶構造が変化し、結晶構造内で歪みが発生することで不安定化する場合がある。

[0006] このような場合、正極活物質において結晶構造を構成する遷移金属イオンが溶出し、正極近傍では、当該遷移金属と酸素の結合が切れて酸素が脱離し、酸素ガスを発生したり、電解媒体と反応して二酸化炭素ガスが発生したりする問題がある。

特に、電解媒体として非水電解液を用い、正極活物質としてL N M Oを使用したリチウムイオン二次電池では、作動電圧が高く正極近傍は酸化雰囲気下で反応が進行するため、上記したガス発生が顕著になる問題がある。

[0007] また、負極近傍においても、負極活物質のL i イオンの挿入・脱離に伴う結晶構造の変化にともなって電解媒体が還元され水素ガス等が発生する問題がある。

[0008] このように、リチウムイオン二次電池では、これらのガスの発生を抑制することが求められている。

[0009] そこで、本発明は、従来に比べて、電解媒体の分解によるガスの発生を抑制できる被覆活物質粒子、活物質層、及びリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0010] 上記した課題を解決するための本発明の一つの様相は、活物質粒子が被膜で被覆された被覆活物質粒子であって、前記被膜は、リチウムイオン、金属種、及びリン酸イオンを含むリン酸イオン含有リチウム化合物を含む、被覆活物質粒子である。

[0011] ここでいう「金属種」には、金属の化学種をいい、イオン、原子、原子団、元素、及び化合物を含む概念である。

また、ここでいう「金属」には、珪素も含む。

[0012] 本様相によれば、電解液を電解媒体とするリチウムイオン二次電池の電極として使用したときに、活物質粒子を被覆する被膜がリン酸イオン含有リチウム化合物を有するので、電解液の分解によるガスの発生を抑制できる。

[0013] 好ましい様相は、前記リン酸イオン含有リチウム化合物は、マンガン元素を含む。

[0014] 好ましい様相は、前記リン酸イオン含有リチウム化合物は、珪素元素を含む。

[0015] 好ましい様相は、前記被膜の両面は、前記リン酸イオンの濃度、前記金属種の濃度、及び組成の少なくとも1つが異なる。

- [0016] ここでいう「組成が異なる」とは、構成元素の組成比が異なる場合だけではなく、構成元素の種類が異なる場合も含む。以下、同様とする。
- [0017] 好ましい様相は、前記活物質粒子がコアを構成し、連続するシェル膜がシェルを構成するコアシェル構造を有するコアシェル粒子を含み、前記シェル膜は、前記コアシェル粒子の外表面を構成しており、前記被膜は、前記活物質粒子側から、前記シェル膜及び緩衝部をこの順に有し、前記緩衝部は、前記シェル膜の外側面に分布して形成されており、前記被膜は、前記シェル膜の両面で、前記リン酸イオンの濃度、前記金属種の濃度、及び組成の少なくとも1つが異なる。
- [0018] 好ましい様相は、前記被膜は、前記緩衝部の両面でも前記リン酸イオンの濃度、前記金属種の濃度、及び組成の少なくとも1つが異なる。
- [0019] 好ましい様相は、前記活物質粒子1個当たりの前記シェル膜の外側面に対する前記緩衝部の占有率の平均は、0.1%以上30%以下である。
- [0020] 好ましい様相は、前記リン酸イオン含有リチウム化合物は、オリビン型の結晶構造を有する。
- [0021] 本発明の一つの様相は、上記した被覆活物質粒子を含む活物質層であって、前記被膜は、前記活物質粒子に接するシェル膜を有し、前記シェル膜は、前記リン酸イオン含有リチウム化合物を含んでおり、前記リン酸イオン含有リチウム化合物は、Fe、Mn、Si、及びAlからなる群から選ばれる1以上の金属を含んでおり、断面形状が海島構造であって、島状部と、海状部を有し、前記島状部は、浸透性細孔ネットワークを含んでおり、前記海状部は、前記活物質粒子、バインダー、及び導電ネットワークを含む、活物質層である。
- [0022] 本様相によれば、シェル膜がFe、Mn、Si、及びAlからなる群から選ばれる1以上の金属を含んだリン酸イオン含有リチウム化合物を含んでいるので、電解液を電解媒体とするリチウムイオン二次電池の電極として使用したときに、活物質粒子が直接電解液に晒されることに起因する電解液の分解によるガスの発生を抑制できる。

本様相によれば、導電ネットワークと浸透性細孔ネットワークを有するので、リチウムイオン二次電池の電極として使用したときに、電解液と活物質粒子との電荷及びリチウムイオンの授受が円滑となり、電極反応が起こりやすい。

[0023] 好ましい様相は、前記導電ネットワークは、少なくとも一部が前記活物質粒子又は前記シェル膜と接しており、前記浸透性細孔ネットワークは、細孔を有するものであって、かつ少なくとも一部が前記活物質粒子又は前記シェル膜と接しており、前記浸透性細孔ネットワークは、前記活物質粒子又は前記シェル膜との接触部分から前記細孔に向かってリチウムイオン伝導体が設けられている。

[0024] 好ましい様相は、前記活物質粒子は、リチウムイオン二次電池の負極活物質粒子であって、かつチタン酸リチウムを含む。

[0025] 好ましい様相は、前記活物質粒子は、リチウムイオン二次電池の正極活物質粒子であって、かつリチウムニッケルマンガン酸化物を含む。

[0026] 本発明の一つの様相は、リチウムイオン二次電池用の活物質粒子を含む活物質層であって、断面形状が海島構造であって、島状部と、海状部を有し、前記島状部は、浸透性細孔ネットワークを含んでおり、前記海状部は、前記活物質粒子、バインダー、及び導電ネットワークを含む、活物質層である。

[0027] 本様相によれば、電解液を電解媒体とするリチウムイオン二次電池の電極として使用したときに、電解液の分解によるガスの発生の抑制ができる。

本様相によれば、電子及び $\text{Li}^+$ イオンの伝導性に優れ、電位の均一化が図られた高容量リチウムイオン二次電池用の活物質層となる。

[0028] 好ましい様相は、前記活物質粒子は、被膜で被覆された被覆活物質粒子であり、前記被膜は、前記活物質粒子側からシェル膜と緩衝部の2層を少なくとも含む多層膜であり、前記導電ネットワークは、導電性材料で構成され、前記シェル膜に接触する導電ネットワークセル接触部を有し、前記浸透性細孔ネットワークは、前記緩衝部を介して前記シェル膜と接触する細孔シェル接触部を備える。

- [0029] 好ましい様相は、前記緩衝部は、前記細孔シェル接触部から、前記導電ネットワークに亘って形成されており、前記導電ネットワークセル接触部は、前記活物質粒子の表面上で、互いに隣接する2つの前記細孔シェル接触部の間に保持されている。
- [0030] 好ましい様相は、珪素元素を含む珪素含有化合物膜を有する。
- [0031] 好ましい様相は、前記緩衝部は、固体電解質界面（SEI）構造を有する非液体状のリチウムイオン伝導体を有し、前記リチウムイオン伝導体は、前記細孔シェル接触部に配されている。
- [0032] 好ましい様相は、前記シェル膜は、Fe、Mn、Si、及びAlからなる群から選ばれる1以上の金属を含んだリン酸イオン含有リチウム化合物である。
- [0033] 本発明の一つの様相は、外装体内に、電解液を挟んで互いに対向する正極と負極を有した電極積層体が封入された、リチウムイオン二次電池であって、前記正極又は前記負極は、上記した被覆活物質粒子を含む、リチウムイオン二次電池である。
- [0034] 本様相によれば、電解媒体たる電解液の分解によるガスの発生を抑制できる。
- [0035] 本発明の一つの様相は、活物質粒子が被膜で被覆された被覆活物質粒子であって、前記被膜は、金属成分（但し、珪素元素を金属として含む。）、及びリン酸イオンを含むリン酸イオン含有リチウム化合物を含み、かつ、その両面で前記リン酸イオンの濃度が異なる、被覆活物質粒子である。
- [0036] 本発明の一つの様相は、活物質粒子が被膜で被覆された被覆活物質粒子であって、前記被膜は、金属成分（但し、珪素元素を金属として含む。）、及びリン酸イオンを含むリン酸イオン含有リチウム化合物を含み、かつ、その両面で前記金属の成分及び／又は組成が異なる、被覆活物質粒子である。
- [0037] 上記した様相は、本発明の技術的範囲に含まれる限り、各様相間で、相互に従属させたり、一部の構成を引用したり、一部の構成を置換することができる。

## 発明の効果

[0038] 本発明の被覆活物質粒子、活物質層、及びリチウムイオン二次電池によれば、従来に比べて、電解媒体の分解によるガスの発生を抑制できる。

## 図面の簡単な説明

[0039] [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説明図であり、(a)はリチウムイオン二次電池の斜視図であり、(b)は(a)のA-A断面図であり、(c)は(a)のB-B断面図である。

[図2]図1の正極部及び負極部の電極部の説明図であり、(a)は電極部の断面図であり、(b)は被覆活物質粒子の断面図である。

## 発明を実施するための形態

[0040] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

[0041] 本発明の第1実施形態のリチウムイオン二次電池（単にL1Bともいう）1は、図1のように、外装体3内に電極積層体5が収容された電池組立体2を有し、電池組立体2の外装体3内に電解媒体6を満たして封止したものである。

リチウムイオン二次電池1は、電解媒体6が非水電解液の非水電解液L1Bであってもよいし、電解媒体6が固体電解質の全固体L1Bであってもよいし、電解媒体6がポリマー電解質のポリマーL1Bであってもよく、非水電解液L1Bであることが好ましい。

以下の説明では、リチウムイオン二次電池1が非水電解液L1Bである場合について説明する。

[0042] <外装体3>

外装体3は、内部空間を有し、内部空間に電極積層体5や電解媒体6を収容して封止でき、電解媒体6に対して化学的に安定でかつ水蒸気バリア性をもつものであれば特に限定されるものではない。例えば、外装体3は、アルミニウムや、鉄、ステンレスを主材とした缶や、ラミネート樹脂を含むラミネートフィルムなどを用いることができる。

[0043] <電極積層体5>

電極積層体5は、図1のように、正極部10と、負極部11と、セパレータ12と、正極用取出部材13と、負極用取出部材14を有している。

[0044] (正極部10)

正極部10は、図1(b)のように、正極集電体20の少なくとも一方の主面上に正極活物質層21が積層されたものであり、Li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。

本実施形態の正極部10は、図2(a)のように、正極集電体20の両主面上に正極活物質層21が積層されている。

[0045] (負極部11)

負極部11は、図1(c)のように、負極集電体120の少なくとも一方の主面上に負極活物質層121が積層されたものであり、負極集電体120上に負極活物質層121が積層されたものであり、Li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。

負極部11は、図2(a)に示される正極部10と同様、負極集電体120の両主面上に負極活物質層121が積層されている。

[0046] (集電体20, 120)

集電体20, 120は、導電性を有する板状体又はフィルム状体であり、導電性を有するものであれば特に限定されるものではない。

集電体20, 120は、例えば、アルミニウムやアルミニウム合金が使用できるが、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、金属の表面に正極又は負極の電位で反応しない金属を被覆した被覆体が使用できる。

[0047] (活物質層21, 121)

活物質層21, 121は、Liイオン伝導性活物質であり、図2(a)の拡大図のように、複数の被覆活物質粒子30, 130と、バインダー70, 70と、導電ネットワーク80, 80と、浸透性細孔ネットワーク81, 81を有する。

活物質層21, 121は、SEI (Solid Electrolyte Interphase) 構

造を含むことが好ましい。

活物質層 21, 121 は、図 2 (a) の拡大図のように、海島構造を有した海島構成膜であり、断面形状が島状部 60 と海状部 61 とを備えたバルクの膜である。

[0048] 活物質層 21, 121 は、重量比率では被覆活物質粒子 30, 130 が多く占めるが、体積比率ではバインダー 70 と導電ネットワーク 80 が電子顕微鏡でも確認できる程度を占める。

[0049] (被覆活物質粒子 30, 130)

被覆活物質粒子 30 は、図 2 (b) のように、正極活物質粒子 40 をコアとし、シェル膜 41 をシェルとするコアシェル構造を有するコアシェル粒子 36 を備えている。

すなわち、コアシェル粒子 36 は、正極活物質粒子 40 の外面をシェル膜 41 が覆っている。

[0050] また、本実施形態の被覆活物質粒子 30 は、シェル膜 41 の外表面の一部又は全部に緩衝部 42 をさらに備えている。すなわち、本実施形態の被覆活物質粒子 30 は、正極活物質粒子 40 の表面を被膜 35 が覆っており、被膜 35 は、シェル膜 41 と緩衝部 42 の多層膜となっている。

[0051] 被覆活物質粒子 130 は、負極活物質粒子 140 をコアとし、シェル膜 41 をシェルとするコアシェル構造を有するコアシェル粒子 136 を備えている。すなわち、コアシェル粒子 136 は、負極活物質粒子 140 の外面をシェル膜 41 が覆っている。

本実施形態の被覆活物質粒子 130 は、シェル膜 41 の外表面の一部又は全部に緩衝部 42 をさらに備えている。

被覆活物質粒子 130 は、シェル膜 41 及び緩衝部 42 が被覆活物質粒子 30 のシェル膜 41 及び緩衝部 42 と同様であり、コアとなる負極活物質粒子 140 が被覆活物質粒子 30 と異なる。すなわち、本実施形態の被覆活物質粒子 130 は、負極活物質粒子 140 の表面を被膜 35 が覆っており、被膜 35 は、シェル膜 41 と緩衝部 42 の多層膜となっている。

[0052] ここで、負極活物質層121を構成する被覆活物質粒子130のシェル膜41は、Liイオンの相対含量が、正極活物質層21を構成する被覆活物質粒子30のシェル膜41のLiイオン相対含量と異なっていることが好ましい。

[0053] 被覆活物質粒子30のシェル膜41に含まれるLiイオンの濃度である正極シェル膜Liイオン濃度は、負極活物質粒子140のシェル膜41に含まれるLiイオンの濃度である負極シェル膜Liイオン濃度と異なっていることが好ましい。

なお、正極シェル膜Liイオン濃度と負極シェル膜Liイオン濃度は、膜中の平均濃度である。

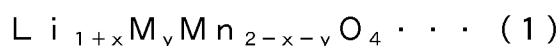
[0054] (活物質粒子40, 140)

正極活物質粒子40は、リチウム遷移金属複合酸化物粒子であり、Liイオンを挿入及び脱離が可能となっている。

正極活物質粒子40は、Liイオンの脱離及び挿入の平均電位がリチウム金属の析出電位に対して(v s. Li<sup>+</sup>/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、正極活物質粒子40は、単体のリチウム金属基準での作動電位が4.5V以上5.0V以下であることが好ましい。

Liイオン挿入・脱離反応の電位(以下、電圧ともいう)(v s. Li<sup>+</sup>/Li)は、例えば、正極活物質粒子40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4.5V(v s. Li<sup>+</sup>/Li)以上であればよく、もっとも高い電圧値のプラトーが5.0V(v s. Li<sup>+</sup>/Li)以下であればよい。

[0055] 正極活物質粒子40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。

[0056] 上記式(1)の中でも、 $M$ がNiであるリチウムニッケルマンガン酸化物(LNMO)が好ましい。

[0057] 負極活物質粒子140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。

負極活物質粒子140は、チタン酸リチウムの中でも、Li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観点から、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。

[0058] 活物質粒子40、140の粒径は、特に限定されないが、メジアン径 $d_{50}$ が $5 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。

正極活物質粒子40、140は、メジアン径 $d_{50}$ が $100 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $80 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $50 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $30 \mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

[0059] (シェル膜41)

シェル膜41は、活物質粒子40、140の表面形状を緻密に覆った連続した層構造を有する膜であり、元素としてリンを含有したLiイオン伝導性酸化物で構成された被膜である。

被覆活物質粒子30を構成するシェル膜41は、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。

[0060] シェル膜41は、リン酸イオンを含み、さらにFe、Mn、Si、及びAlからなる群から選ばれる1種以上の金属(金属種)を含むリン酸イオン含有リチウム化合物を有している。

リン酸イオン含有リチウム化合物としては、オリビン型の結晶構造をもつ

リン酸マンガンリチウム（以下、LMPともいう）やリン酸鉄リチウム（以下、LFPともいう）、NASICON型の結晶構造をもつリン酸チタンアルミリチウム（以下、LATPともいう）、リン酸リチウム（以下、LPともいう）などのリチウムリン酸化合物であることが好ましく、LMP、LFP、LATPなどのリチウム遷移金属リン酸塩が好ましい。

[0061] シェル膜41は、これらの中でも、マンガン（Mn）元素を含むリン酸イオン含有リチウム化合物膜であるLMPであることがより好ましい。

[0062] シェル膜41は、その両面で金属及び／又は組成が異なり、活物質粒子40、140の中心から外側に向かい、LFP／LMPの2層構造のシェル膜41とすることが好ましい。

シェル膜41は、構成する遷移金属を、FeからMnに緩やかに変化させることがより好ましい。

シェル膜41は、緩衝部42とともに、Li系ポリアニオンの金属の組成及び／又は比率を変化させることがさらに好ましい。

[0063] シェル膜41の厚みは、Liイオン伝導性酸化物の粒径よりも薄く、5nm以上20nm以下であることが好ましく、5nm以上15nm以下であることがより好ましい。

この範囲であれば、シェル膜41での抵抗損失を抑制しつつ、ガスの発生量を抑制できる。

[0064] シェル膜41は、活物質粒子40、140の表面の少なくとも一部を覆っており、95%以上を覆っていることがより好ましく、完全に覆っていることが好ましい。

シェル膜41は、後述する緩衝部42のSEI構造に消費された活物質粒子40、140のLiイオンを補充する観点から、非晶質であることが好ましい。

[0065] （緩衝部42）

緩衝部42は、リチウム元素を含み、さらに珪素元素を含む珪素含有化合物膜である。

緩衝部42は、コアシェル粒子36と界面用電解液との間での電気化学反応で生じる固体電解質界面（以下、SEIともいう）構造を有するものであり、珪素元素を含んだシロキサン改質被覆層である。

緩衝部42は、Liイオンのみを通過させ、電子を通過させない選択的透過膜である。

緩衝部42は、電解媒体6中でLiイオンとともに移動する分子量の大きい有機溶媒分子等がコアシェル粒子36に、特に活物質粒子40、140のLiイオン挿入脱離可能部位に、挿入され、そのコアシェル粒子36、136の構造が破壊されることを防止する挿入破壊防止層である。

緩衝部42は、コアシェル粒子36、136との界面近傍の表面、特に浸透性細孔ネットワーク81との接触部においてSEI構造と一体不可分な改質領域を含んでいることが好ましい。

緩衝部42は、リチウム元素と珪素元素に加えて、金属酸化物及び／又は金属リン酸化物を含んでいてもよい。

[0066] シェル膜41／緩衝部42の多層膜は、その両面で金属種（金属イオン）の濃度及び／又は組成が異なると共に、そのリン酸イオンの濃度が異なることが好ましい。

シェル膜41／緩衝部42の多層膜は、活物質粒子40、140の中心から外側に向かい、リン酸イオンの濃度を低下させ、酸化物の濃度を上昇させることが好ましい。

シェル膜41／緩衝部42の多層膜は、シェル膜41がLMPを含むことが好ましい。

シェル膜41／緩衝部42の多層膜は、徐々にこれら組成及び／又は濃度を変化させることが好ましい。

[0067] 緩衝部42は、コアシェル粒子36、136の表面の少なくとも一部を覆っている。

緩衝部42は、シェル膜41の外側面に分布して形成されており、被膜35は、シェル膜41の両面で、リン酸イオンの濃度、金属種の濃度、及び組

成の少なくとも1つが異なることが好ましい。

緩衝部42は、活物質粒子40、140の1個当たりのシェル膜41の外側面に対する占有率の平均が0.1%以上30%以下であることが好ましい。

[0068] (バインダー70)

バインダー70は、特に限定されないが、例えば、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリアクリロニトリル(PAN)、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70は、分散剤、増粘剤、バインダー材料に溶解する導電補助剤が含まれていてもよい。

バインダー70の量は、コアシェル粒子36、136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。

この範囲であれば、コアシェル粒子36、136が十分な接着強度で接着された活物質層21、121を形成でき、また、安定的に低抵抗な導電ネットワーク80を構成できる。さらに、集電体20、120に対しても十分な接着強度を得ることができる。

また、活物質粒子40、140やコアシェル粒子36、136を一体の層として支持可能な強度を活物質層21、121に付与でき、また、安定的に低抵抗の導電ネットワーク80を構成でき、さらに、集電体20、120との接着強度を十分なものとできる。

[0069] (導電ネットワーク80)

導電ネットワーク80は、導電助剤等の導電性材料で構成されるものであり、導電性炭素材料で構成されていることが好ましく、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種であることがより好ましい。

活物質層 21, 121 に含まれる導電ネットワーク 80 を構成する導電性材料の量は、コアシェル粒子 36, 136 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。

この範囲であれば、電極部 10, 11 の導電性を確保しつつ、バインダー 70 との接着性が維持できる。また、集電体 20, 120 との接着性を十分に得つつ、当該集電体 20, 120 との導電性を十分なものにできる。

導電ネットワーク 80 は、少なくとも一部がコアシェル粒子 36, 136 に接触しており、コアシェル粒子 36, 136 との接触部分から外側に向かって延びている。

すなわち、導電ネットワーク 80 は、シェル膜 41 に接触する導電ネットワークセル接触部を有している。

#### [0070] (島状部 60)

島状部 60 は、図 2 (a) の拡大図のように、被覆活物質粒子 30 (130) と、バインダー 70 と、導電ネットワーク 80 で構成されている。

島状部 60 は、隣接する被覆活物質粒子 30, 30 (130, 130) 同士の導電経路よりも長く、鎖のような導電ネットワーク 80 が主骨格となっており、この導電ネットワーク 80 に複数の被覆活物質粒子 30 (130) が接触している状態を、バインダー 70 が支持している。

活物質層 21 (121) における電位均一化は、被覆活物質粒子 30, 30 (130, 130) 同士の導電経路よりも、主に導電材料により構成される長い鎖のような導電ネットワーク 80 が担っているものと推察され、少なくとも、導電ネットワーク 80 は、その一部が、活物質層 21 (121) の表面に露出している。

このような導電ネットワーク 80 に複数の被覆活物質粒子 30 (130) が接触している状態をバインダー 70 が支持する構造が形成される理由は、後述する製法で作製すると、ペースト塗布工程で形成されるスラリーにおいて、導電性材料 (導電助剤)、バインダー 70、及び溶媒を含めた疎水性媒体に親水性表面の被覆活物質粒子 30 (130) が並んでいる状態から、溶

媒を乾燥除去することにより、バインダー70が支持した状態になると考えられる。

[0071] (海状部61)

海状部61は、図2(a)のように、浸透性細孔ネットワーク81で構成されている。

浸透性細孔ネットワーク81は、複数の細孔を有しており、これらの細孔が互いに連通することで、電解媒体6が浸透可能となっている。

浸透性細孔ネットワーク81は、細孔の一部がコアシェル粒子36(136)に至って接触していることが好ましい。

浸透性細孔ネットワーク81は、緩衝部42を介してシェル膜41と接触する細孔シェル接触部を備えることが好ましい。

浸透性細孔ネットワーク81は、少なくとも当該接触部分(細孔シェル接触部)に、SEI構造を有する非液体状のLiイオン伝導体が配されている。

当該Liイオン伝導体は、Mn、Fe、Al、Siから選ばれる1種以上の金属元素を含むことが好ましい。

また、緩衝部42は、細孔シェル接触部から導電ネットワーク80に亘って形成されていることが好ましい。

導電ネットワーク80とシェル膜41との接触部分たる導電ネットワークセル接触部は、活物質粒子40、140の表面上で、互いに隣接する2つの細孔シェル接触部の間に保持されていることが好ましい。

[0072] 別の観点からみると、浸透性細孔ネットワーク81は、被覆活物質粒子30と、バインダー70と、導電ネットワーク80のそれぞれの輪郭によって構成された空洞であり、集電体20(120)側(内側)から外側に向かって三次元的に連続している。

活物質粒子40(140)又はシェル膜41の表面において、当該表面の面積に対する細孔の面積の合計面積の比率は、0.1%以上30%以下であることが好ましく、1%以上10%以下であることがより好ましい。

[0073] 浸透性細孔ネットワーク81は、活物質粒子40（140）又はシェル膜41に接触しており、少なくともリチウムイオン二次電池1の充放電時には、電解媒体6の一部が浸透しており、そして、浸透性細孔ネットワーク81の当該接触部分にはSEI構造を含む非液体Liイオン伝導体が形成されていることが好ましい。

このSEI構造を含む非液体Liイオン伝導体は、Mn、Si、Fe、及びAlからなる群から選ばれる1種以上の金属元素を含むことが好ましく、Mn及びSiを含むことがより好ましい。

[0074] （セパレータ12）

セパレータ12は、図1のように、正極部10と負極部11との間に設置され、絶縁性かつ電解媒体6を含むことができる構造となっている。

セパレータ12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。

セパレータ12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。

[0075] （正極用取出部材13）

正極用取出部材13は、一又は複数の正極部10と接続され、外部負荷に対して接続可能な正極端子であり、外装体3の内外に亘って設けられるものである。

[0076] （負極用取出部材14）

負極用取出部材14は、一又は複数の負極部11と接続され、外部負荷に対して接続可能な負極端子であり、外装体3の内外に亘って設けられるものである。

[0077] <電解媒体6>

電解媒体6は、電解液、ポリマー電解質、又は固体電解質であり、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ポリマー電解質であることが好ましく、非水電解液であることがより好ましい。

[0078] 電解媒体6に使用される非水溶媒としては、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、高品質のSEI構造を形成する観点からは、不飽和結合を含んだり、ハロゲン原子を含んだりする環状カーボネート系化合物を用いてもよい。

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く、高品質のSEI構造を形成する観点からは、不飽和結合を含んだり、ハロゲン原子を含んだりする鎖状カーボネート系化合物を用いてもよい。

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、ビニレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチラクトン、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ジオキサラン、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、Li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。

[0079] 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 $\gamma$ -ブチ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。

[0080] 電解媒体6に使用される溶質は、特に限定されないが、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiBOB}$  (Lithium Bis (Oxalato) Borate)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ などのリチウム塩が使用できる。

[0081] 電解媒体6は、さらに珪素含有化合物を添加剤として含んでもよい。

珪素含有化合物としては、例えば、一つ以上の不飽和基を含むシロキサン系化合物、シラザン系化合物、シリルアミド系化合物などがあり、その中でも、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)等のビニル基を有する環状シロキサンであることが好ましい。

[0082] 一つ以上の不飽和基を含むシロキサン系化合物は、シロキサン結合及び炭素の二重結合を少なくとも一つ以上含んでおり、シロキサン結合部位はLiイオンを伝導可能であり、炭素の二重結合部位は架橋結合によりSEI構造の形成に寄与可能であると考えられる。

[0083] 電解媒体6は、あらかじめ正極部10及び負極部11に含ませてもよいし、さらにセパレータ12に含ませてもよい。

電解媒体6は、正極部10側と負極部11側との間にセパレータ12を配置したものを巻回又は積層した後に添加してもよい。

[0084] 電解媒体6がポリマー電解質の場合、電解媒体6は、PEG、PEO、PAN、PVDF、フッ素系重合体、これに(メタ)アクリル重合体をグラフトした高分子等が使用できる。

[0085] 電解媒体6が固体電解質の場合、電解媒体6は、リチウム元素を含むセラミック電解質が好ましく、例えば、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS)、 $\text{Li}_7$

$P_3S_{11}$ 、 $70Li_2S-30P_2S_5$ などの硫化物系固体電解質、(Li, La)  $TiO_3$ などのペロブスカイト型の固体電解質、LATPなどのNASICON型の固体電解質等が使用できる。

[0086] 電解媒体6は、電極保護剤、ガス発生抑制剤、SEI形成剤、SEI形成促進剤、SEI特性向上剤、安定剤、金属溶出抑制剤、難燃剤などの添加剤をさらに添加することもできる。

[0087] 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。

[0088] 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、被覆活物質形成工程と、ペースト塗布集電体焼成工程と、電極積層体形成工程と、電池組立体作成工程と、界面用電解液注入工程と、電圧印加工程と、電解媒体注入工程と、エージング工程で構成されている。

[0089] <被覆活物質形成工程>

被覆活物質形成工程は、被覆活物質粒子30, 130を形成する工程である。

被覆活物質形成工程は、主に、活物質粒子準備工程と、シェル膜形成工程と、ペースト塗布工程で構成されている。

[0090] (活物質粒子準備工程)

活物質粒子準備工程では、活物質粒子40, 140を準備する工程である。

[0091] (シェル膜形成工程)

シェル膜形成工程は、活物質粒子40, 140の表面にリン酸イオン含有リチウム化合物膜であるシェル膜41, 41を形成する工程である。

[0092] 具体的には、正極活物質粒子40にシェル膜41を形成するシェル膜形成工程は、まずボールミル等の粉砕装置によって、リン酸イオン含有リチウム化合物を粉砕し、リン酸イオン含有リチウム化合物の粒子を形成する(粉砕工程)。

[0093] ここで、この粉砕工程前のリン酸イオン含有リチウム化合物は、リンを含

むしろイオン伝導性酸化物であることが好ましく、オリビン型の結晶構造を有したリン酸塩系化合物であることがより好ましい。

粉碎工程後のリン酸イオン含有リチウム化合物の粒子は、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）となっていることが好ましい。

粉碎工程後のリン酸イオン含有リチウム化合物の粒子の全部が非晶質となっている場合には、リン酸イオン含有リチウム化合物粒子をX線回折（XRD）法で測定したときに、粉碎前には表れていたリン酸イオン含有リチウム化合物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る。

[0094] また、粉碎工程後のリン酸イオン含有リチウム化合物の粒子は、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。

粉碎工程後のリン酸イオン含有リチウム化合物の粒子は、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。

粉碎工程後のリン酸イオン含有リチウム化合物の粒子は、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、活物質粒子40，140の表面を均一に被覆することができ、緻密なシェル膜41を形成できる。

なお、BET比表面積換算径（ $d_{\text{BET}}$ ）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、 $d_{\text{BET}} = 6 / (\text{密度} \times \text{BET比表面積})$ の式により求められる粒径である。

[0095] 続いて、粉碎工程で粉碎し、微粒子化したリン酸イオン含有リチウム化合物の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）。

[0096] 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、流動性を有している。

[0097] 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種のエネルギーを活物質粒子40及び/又はシェル膜41を構成するリン酸イオン含有リチウム化合物の粒子に付与しつつ、活物質粒子40と微粒子流動体内のリン酸イオン含有リチウム化合物の粒子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、活物質粒子40の表面にシェル膜41をそれぞれ形成する。

本実施形態では、摩砕式ミル等の摩砕装置によって、微粒子流動体を活物質粒子40に摩砕させ、摩砕物を形成する（摩砕物形成工程）。

[0098] このときの摩砕装置に入れるリン酸イオン含有リチウム化合物の粒子は、0.5wt%以上であることが好ましい。

このときの摩砕装置に入れるリン酸イオン含有リチウム化合物の粒子は、2.5wt%以下であることが好ましく、1.6wt%以下であることがより好ましく、1wt%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温度は、5℃以上100℃以下であることが好ましく、8以上80℃以下であることがより好ましく、10℃以上50℃以下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時間は、5分以上90分以下であることが好ましく、10分以上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。

[0099] 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、シェル膜41を形成し、コアシェル粒子36を形成する（除去工程）。

[0100] このときの熱処理温度は、300℃以上であることが好ましく、350℃以上であることがより好ましい。

熱処理温度が300℃を下回ると、活物質粒子40とシェル膜41の密着性が不十分であるため、電池の充放電時にシェル膜41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、シェル膜41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850℃以下であることが好ましく、シェル膜41の非晶質部分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、45分以上であることがより好ましい。熱処理時間は、180分以下であることが好ましく、150分以下であることがより好ましい。

[0101] 以上が、正極活物質粒子40の表面にリン酸イオン含有リチウム化合物膜であるシェル膜41を形成するシェル膜形成工程の説明である。

負極活物質粒子140の表面にリン酸イオン含有リチウム化合物膜であるシェル膜41を形成するシェル膜形成工程については、正極活物質粒子40の代わりに負極活物質粒子140を使用したこと以外、同様であるため説明を省略する。すなわち、正極活物質粒子40にシェル膜41を形成するシェル膜形成工程と、負極活物質粒子140にシェル膜41を形成するシェル膜形成工程は、コアとなるのが正極活物質粒子40であるか、負極活物質粒子140であるかの違いであり、基本的には同様である。

[0102] (ペースト塗布工程)

ペースト塗布工程は、シェル膜41、41が形成された活物質粒子40、140(コアシェル粒子36、136)を導電性材料とバインダー70と必要に応じて珪素含有化合物とともに混合し、溶媒に分散させてペースト状にしてスラリーを形成し、集電体20、120にスラリーを塗布したペースト塗布集電体を形成する工程である。

[0103] この工程に使用される溶媒は、コアシェル粒子36、136と導電ネットワーク80を構成する導電性材料とバインダー70を、溶解又は分散できる

ものであれば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が使用できる。これらに分散剤、増粘剤を加えてもよい。

[0104] <ペースト塗布集電体焼成工程>

ペースト塗布集電体焼成工程は、所定の焼成時間、所定の焼成温度でペースト塗布集電体を焼成し、正極活物質粒子40を含む仕掛正極部と負極活物質粒子140を含む仕掛負極部をそれぞれ形成する工程である。

焼成温度は、ペースト塗布集電体が焼成してスラリーが固化する温度であれば特に限定されるものではないが、例えば、80℃以上200℃以下であることが好ましい。

[0105] このとき、ペースト塗布集電体内の溶媒が気化して除去されて細孔が形成され、仕掛正極部と仕掛負極部に浸透性細孔ネットワーク81が形成される。

[0106] <電極積層体形成工程>

電極積層体形成工程は、仕掛正極部と仕掛負極部を、セパレータ12を挟んで仕掛電極積層体を形成する工程である。

[0107] <電池組立体作製工程>

電池組立体作製工程は、仕掛電極積層体を外装体3の内部に入れて仕掛電池組立体を作製する工程である。

[0108] <界面用電解液注入工程>

界面用電解液注入工程は、例えば、真空包装機を用いて、内部を0.1気圧以下まで減圧しつつ、内部に仕掛電極積層体を入れた外装体3の注入口以外を封止した後、仕掛電池組立体の外装体3内に界面用電解液を注入する工程である。

界面用電解液は、Liイオン伝導性を有し、緩衝部42の材料となる珪素含有化合物を含むものである。

界面用電解液は、リチウム元素と珪素元素を含んでいる。

界面用電解液は、例えば、上記した電解媒体6に加えて、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たものが使用できる。

[0109] <電圧印加工程>

電圧印加工程は、仕掛電極積層体の正極用取出部材13と負極用取出部材14の間に電圧を印加する工程である。

電圧印加工程によって界面用電解液中の珪素含有化合物が仕掛電極積層体のコアシェル粒子36, 136のシェル膜41上に積層され、SEI構造がシロキサン結合によって改質された改質領域を含む緩衝部42が形成され、正極部10と負極部11を備えた電極積層体5が形成される。

この工程において正極用取出部材13と負極用取出部材14の間に印加する電圧は、界面用電解液中の珪素含有化合物がシェル膜41の表面に析出する電圧であり、4.5V以上5V以下(v.s.  $Li^+/Li$ )であることが好ましい。

[0110] <電解媒体注入工程>

電解媒体注入工程は、必要に応じて界面用電解液を外装体3内から排出し、電解媒体6を電池組立体2の外装体3内に注入する工程である。

[0111] <エージング工程>

エージング工程は、電池組立体2の初期の劣化を確認する工程であり、初期充電操作工程と、養生操作工程で構成されている。

初期充電操作工程は、電極積層体5の正極用取出部材13と負極用取出部材14の間に電圧を印加して充電する工程である。

養生操作工程は、外装体3を養生して電極積層体5と電解媒体6を封止する工程である。

[0112] 本実施形態のリチウムイオン二次電池1によれば、活物質粒子40, 140を被覆する被膜35がリン酸イオン含有リチウム化合物を有するので、電解媒体6の分解によるガスの発生を抑制できる。

本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 は、シェル膜 4 1 が Fe、Mn、Si、及び Al からなる群から選ばれる 1 以上の金属を含むことが好ましく、活物質粒子 4 0、1 4 0 をシェル膜 4 1 が均一に被覆していることがより好ましい。このようにすることで、活物質粒子 4 0、1 4 0 が、電解媒体 6 と接する面積が小さくなり、電解媒体 6 の分解によるガスの発生を抑制できる。

本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 は、正極活物質粒子 4 0 が Li Mn 系酸化物で構成され、正極活物質としても使用可能なリン酸塩系化合物のシェル膜 4 1 で被覆されていることが好ましい。こうすることで、Li イオンの挿入・脱離反応がスムーズに起こりやすくなる。

本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 は、正極活物質粒子 4 0 がニッケルを含む Li Mn 系酸化物、例えばスピネル型の結晶構造を有する Li Mn 系酸化物で構成されることが好ましい。こうすることで、高電圧を発生可能な大容量の二次電池を構成できる。

本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 は、正極活物質粒子 4 0 が層状岩塩型の酸化物で構成されることが好ましく、Li 過剰層状岩塩型構造の Li Mn 系酸化物で構成されることがより好ましい。こうすることで、さらに大容量の二次電池を構成できる。

本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 は、負極活物質粒子 1 4 0 が Li チタン系酸化物で構成されることが好ましい。こうすることで、安全性、信頼性に優れた二次電池を構成できる。

本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 は、負極活物質粒子 1 4 0 が正極活物質としても使用可能なリン酸塩系化合物のシェル膜 4 1 で被覆されていることが好ましい。こうすることで、Li イオンの挿入・脱離反応がスムーズに起こりやすく、特性に優れた二次電池を構成できる。

[0113] 本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 によれば、シェル膜 4 1 と活物質粒子 4 0、1 4 0 との界面近傍が非晶質となっているので、充放電の進行に伴う活物質粒子 4 0、1 4 0 の体積変化が生じてもシェル膜 4 1 の非晶質部

分が緩衝体として機能する。そのため、シェル膜41、ひいては被膜35の割れ、剥がれが生じにくい。

本実施形態のリチウムイオン二次電池1によれば、シェル膜41の原料である微粒子を分散溶媒に分散させた微粒子流動体を活物質粒子40、140に摩砕させ、100℃以上500℃以下の温度で熱処理を加えるので、非晶質を維持した状態で活物質粒子40の表面に良質で薄いシェル膜41を形成できる。

[0114] 本実施形態のリチウムイオン二次電池1によれば、活物質粒子40、140を被覆する被膜35の一部であるシェル膜41、41がリン酸イオン含有リチウム化合物を有するので、電解媒体6の分解によるガスの発生をより抑制できる。

[0115] 本実施形態のリチウムイオン二次電池1によれば、シェル膜41がFe、Mn、Si、及びAlからなる群から選ばれる1以上の金属を含んだリン酸イオン含有リチウム化合物を含んでいるので、電解媒体6の分解によるガスの発生を抑制できる。

本実施形態のリチウムイオン二次電池1によれば、活物質層21、121が導電ネットワーク80と浸透性細孔ネットワーク81を有するので、電解媒体6と活物質粒子40、140との電荷及びリチウムイオンの授受が円滑となり、電極反応が起こりやすい。

[0116] 本実施形態のリチウムイオン二次電池1によれば、浸透性細孔ネットワーク81は、活物質粒子40、140又はシェル膜41、41との接触部分から細孔に向かってリチウムイオン伝導体が設けられているので、電解媒体6と活物質粒子40、140との電荷及びリチウムイオンの授受がより円滑となり、より電極反応が起こりやすい。

[0117] 本実施形態のリチウムイオン二次電池1によれば、緩衝部42は、珪素元素を含む珪素含有化合物膜を有するので、より緩衝部42の結着性が良好となり、クラック等が生じにくい。

[0118] 本実施形態のリチウムイオン二次電池1によれば、シェル膜41がリチウ

ム元素をもち、シェル膜41のリチウムが何等かの要因により消費されたりリチウムの補充に使用できるので、性能が低下しにくい。

[0119] 本実施形態のリチウムイオン二次電池1によれば、シェル膜41によって正極活物質粒子40のマンガン元素の電解媒体6への溶出を抑制できるので、性能が低下しにくい。

[0120] 上記した実施形態では、界面用電解液注入工程において界面用電解液を注入し、電圧印加工程において正極用取出部材13と負極用取出部材14の間に電圧を印加することで緩衝部42を形成していたが、本発明はこれに限定されるものではない。

例えば、ペースト塗布工程においてスラリーに珪素元素を含む珪素含有化合物を添加してペースト塗布集電体焼成工程で緩衝部42を形成してもよい。

また、ペースト塗布集電体焼成工程の後に仕掛正極部と仕掛負極部に、珪素含有化合物を含むペーストを塗布し、加熱や紫外線等によって固化することで緩衝部42を形成してもよい。

電極積層体形成工程の後に、仕掛電極積層体に珪素含有化合物を含むペーストを塗布し、加熱や紫外線等によって固化することで緩衝部42を形成してもよい。

[0121] 上記した実施形態では、緩衝部42を形成したが、本発明はこれに限定されるものではなく、緩衝部42を形成しなくてもよい。この場合、電池組立体作成工程、界面用電解液注入工程、及び電圧印加工程が省略され、電池組立体作製工程の後に電解媒体注入工程が実施される。

[0122] 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

[0123] 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。

[0124] (実験例1)

(i) 正極の作製

まず、オリビン型の結晶構造をもつリン酸マンガンリチウム（以下、LMP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℃で乾燥してエタノールを除去してLMP微粉末を得た。次に、前記LMP微粉末とエタノールを混合し、エタノールにLMP微粉末が分散した固形分が16.4wt%のスラリーを得た。

[0125] 正極の活物質として、メジアン径が5μmのスピネ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、LMP微粉末のエタノール分散スラリーをLMP微粉末の添加量が0.6wt%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、LMPで表面を被覆したLNMOを得た。得られた表面被覆LNMOを350℃で1時間熱処理し、正極複合活物質を得た。

[0126] 得られた正極複合活物質、導電性材料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、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。

[0127] 前記スラリーを20μm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正極を作製した。

[0128] (ii) 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、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5wt%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。

[0129] 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。

[0130] (iii) 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。

[0131] 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 $1\text{ mol/L}$ 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 $180^\circ\text{C}\times 7$ 秒でヒートシールした。

得られた電池を $0.2\text{ C}$ 相当の電流値で電池電圧が終止電圧 $3.4\text{ V}$ 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、 $60^\circ\text{C}$ の環境で $24$ 時間静置した後、 $0.2\text{ C}$ 相当の電流値で定電流放電を行い、電池電圧が $2.5\text{ V}$ 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。

[0132] (実験例2)

(i) 正極の作製において、LMP微粉末の被覆量が $0.9\text{ wt}\%$ になるように調整したこと以外は実験例1と同様にして、これを実験例2とした。

[0133] (実験例3)

(i) 正極の作製において、LMP微粉末の被覆量が $1.5\text{ wt}\%$ になるように調整したこと以外は実験例1と同様にして、これを実験例3とした。

[0134] (実験例4)

(i) 正極の作製において、LMP微粉末の代わりに、オリビン型の結晶構造をもつ $\text{LiFePO}_4$  (以下、LFPともいう) を使用し、LFP微粉末の被覆量が $1.2\text{ wt}\%$ になるように調整したこと以外は実験例1と同様にして、これを実験例4とした。

[0135] (実験例5)

(i) 正極の作製において、LFP微粉末の被覆量が $2.4\text{ wt}\%$ になるように調整したこと以外は実験例4と同様にして、これを実験例5とした。

[0136] (実験例6)

(i) 正極の作製において、LMPの代わりに、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (以下、LATPともいう) を使用し、LATP微粉末の被覆量が $1.2\text{ wt}\%$ になるように調整したこと以外は、実施例4と同様にしてこれを実施例6とした。

なお、LATP微粉末は、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微粉末を得た。

[0137] (実験例7)

(i) 正極の作製において、LATP微粉末の被覆量が2.4wt%になるように調整したこと以外は実験例4と同様にして、これを実験例7とした。

[0138] (実験例8)

(i) 正極の作製において、表面被覆LNMOを450℃で1時間熱処理し、正極複合活物質を得たこと以外は実験例1と同様にして、これを実験例8とした。

[0139] (実験例9)

(i) 正極の作製において、表面被覆LNMOを800℃で1時間熱処理し、正極複合活物質を得たこと以外は実験例1と同様にして、これを実験例9とした。

[0140] (実験例10)

(i) 正極の作製において、表面被覆LNMOを450℃で1時間熱処理し、正極複合活物質を得たこと以外は実験例2と同様にして、これを実験例10とした。

[0141] (実験例11)

(i) 正極の作製において、表面被覆LNMOを800℃で1時間熱処理し、正極複合活物質を得たこと以外は実験例2と同様にして、これを実験例11とした。

[0142] (実験例12)

(i) 正極の作製において、表面被覆LNMOを350℃で2時間熱処理

し、正極複合活物質を得たこと以外は実験例1と同様にして、これを実験例12とした。

[0143] (実験例13)

(i) 正極の作製において、表面被覆LNMOを350℃で2時間熱処理し、正極複合活物質を得たこと以外は実験例2と同様にして、これを実験例13とした。

[0144] (実験例14)

(i) 正極の作製において、LATP微粉末の被覆量が1.2wt%になるように調整し、表面被覆LNMOを400℃で1時間熱処理し、正極複合活物質を得た。

(ii) 負極の作製において、(i)正極の作製にならって、負極の活物質としてLTOを用い、LTO30gを摩砕式ミルに投入し、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、LMP微粉末のエタノール分散スラリーをLMP微粉末の添加量が2.4wt%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、LMPで表面を被覆したLTOを得た。得られた表面被覆LTOを350℃で1時間熱処理し、負極複合活物質を得た。

[0145] 得られた負極複合活物質、導電性材料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、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。

[0146] 前記スラリーを20μm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。

以上のこと以外は、実験例6と同様にして、これを実験例14とした。

[0147] (実験例15)

(ii) 負極の作製において、表面被覆LTOを600℃で1時間熱処理し、負極複合活物質を得たこと以外は実験例14と同様にして、これを実験例15とした。

[0148] (実験例16)

(ii) 負極の作製において、LMPの代わりに、LFPを使用し、LFP微粉末の被覆量が2.4wt%になるように調整したこと以外は実験例14と同様にして、これを実験例16とした。

[0149] (実験例17)

(ii) 負極の作製において、表面被覆LTOを600℃で1時間熱処理し、負極複合活物質を得たこと以外は実験例16と同様にして、これを実験例17とした。

[0150] (実験例18)

(i) 正極の作製において、被膜を形成せずにLNMOをそのまま使用する以外は実験例1と同様にして、これを実験例18とした。

すなわち、実験例18は、正極にLNMOを用い、負極にLTOを用いた。

[0151] (ガス発生量測定)

各実験例1～18におけるサイクル特性評価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。評価は下記の通りに行った。

[0152] 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：MDS-3000）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（1.0g/cm<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

[0153] (リチウムイオン二次電池のサイクル特性評価)

各実験例1～18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。

また、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、容量維持率（%）として評価した。

[0154] (レート特性評価)

各実験例1～18で作製したリチウムイオン二次電池に対して、25℃、0.2Cで充放電を行い、続けて2.0Cで充放電を行うことでレート特性の評価を行った。

このときの充電終止電圧及び放電終止電圧は、それぞれ2.5V及び3.4Vとした。0.2Cでの放電容量に対する2.0Cでの放電容量の割合を放電レート特性とした。

[0155] まず、各実験例1～7の評価結果を表1に示す。

[0156] [表1]

表1

	被膜	添加量 (wt%)	処理温度 (°C)	100サイクル後のガス発生量(cc/Ah)	初期容量 (mAh/g)	2C (mAh/g)	レート特性 (%)
実験例1	LMP	0.6	350	7.4	105	101	96.2
実験例2	LMP	0.9	350	7.4	106	101	95.3
実験例3	LMP	1.5	350	9.2	108	102	94.4
実験例4	LFP	1.2	350	9.5	107	99	92.5
実験例5	LFP	2.4	350	7.5	95	86	90.5
実験例6	LATP	1.2	350	8	114	106	93.0
実験例7	LATP	2.4	350	7.9	107	99	92.5

[0157] 被膜を形成した実験例1～7では、表1のように、いずれも100サイクル後のガス発生量が10cc/Ah以下に抑えられていた。

このことから、被膜を形成することでガス発生を抑制する効果（以下、ガス発生抑制効果ともいう）を奏することが示唆された。

[0158] 被膜としてLMPを使用した実験例1～3では、表1のように、被膜としてLFPを使用した実験例4、5やLATPを使用した実験例6、7に比べて、レート特性が向上した。

被膜としてLFPを使用した実験例4、5やLATPを使用した実験例6、7では、添加量が大きくなるにつれて初期容量が小さくなるとともに2Cの値も小さくなり、ガス発生量が小さくなっていた。一方、被膜としてLMPを使用した実験例1～3では、被膜の添加量が増えるにつれて初期容量が大きくなるとともに2Cの値がほぼ一定となり、ガス発生量が大きくなっていた。

このことから、被膜としてLMPを使用する場合には、被膜の添加量を少量にしても容量が維持されるとともに、ガス発生を抑制する効果が高いことが示唆された。

[0159] 続いて、各実験例1、2、8～11の評価結果を表2に示す。

[0160] [表2]

表2

	被膜	添加量 (wt%)	処理温度 (°C)	100サイクル後の ガス発生量(cc/Ah)	初期容量 (mAh/g)	2C (mAh/g)	レート特性 (%)
実験例1	LMP	0.6	350	7.4	105	101	96.2
実験例8	LMP	0.6	450	9.5	123	117	95.1
実験例9	LMP	0.6	800	8	128	121	94.5
実験例2	LMP	0.9	350	7.4	106	101	95.3
実験例10	LMP	0.9	450	8.3	119	110	92.4
実験例11	LMP	0.9	800	8.3	126	115	91.3

[0161] 各実験例1、2、8～11では、表2のように、いずれも100サイクル後のガス発生量が10cc/Ah以下に抑えられており、処理温度が高くなるにつれてクラックの発生が懸念されたが、800度で熱処理しても明確なガス発生量の増加がみられなかった。

また、添加量が0.6wt%の実験例1、8、9を比較すると、処理温度が大きくなるにつれて初期容量及び2Cの値が大きくなっていた。

同様に、添加量が0.9 wt %の実験例2, 10, 11を比較しても、処理温度が高くなるにつれて初期容量及び2 Cの値が大きくなっていた。

これらのことから、処理温度を高くすることで、ガス発生抑制効果を奏しつつ、初期容量及び2 Cの値が上昇することが示唆された。

[0162] 続いて、各実験例1, 2, 12, 13の評価結果を表3に示す。

[0163]

[表3]

表3

	被膜	添加量 (wt%)	処理温度 (°C)	処理時間 (h)	100サイクル後の ガス発生量(cc/Ah)	300サイクル後の ガス発生量(cc/Ah)	初期容量 (mAh/g)	2C (mAh/g)	レート特性 (%)
実験例1	LMP	0.6	350	1	7.4	19.8	105	101	96.2
実験例12	LMP	0.6	350	2	8.2	19.2	111	105	94.6
実験例2	LMP	0.9	350	1	7.4	29.9	106	101	95.3
実験例13	LMP	0.9	350	2	8.4	20.7	113	107	94.7

[0164] 各実験例 1, 2, 12, 13 では、表 3 のように、いずれも 100 サイクル後のガス発生量が 10 cc/Ah 以下に抑えられていた。

被膜の添加量が 0.6 wt% の実験例 1, 12 では、処理時間の増加に伴い、100 サイクル後のガス発生量及び 300 サイクル後のガス発生量がほとんど変化なかった。

被膜の添加量が 0.6 wt% の実験例 1, 12 では、被膜の添加量が 0.9 wt% の実験例 2, 13 に比べて、300 サイクル後のガス発生量が少なくなった。

また、実験例 1, 2, 12, 13 では、処理時間の増加に伴い、初期容量及び 2C の値が増加した。

[0165] これらのことから、処理時間を長くすることで被覆の均一性が向上してガス抑制効果が向上することが示唆された。また、処理時間を長くすることで初期容量も回復し、添加量を少量にして薄く被覆することで、被覆による効果が高くなることが示唆された。

[0166] 続いて、各実験例 14 ~ 18 の評価結果を表 4 に示す。

[0167] [表 4]

表 4

	被膜	添加量 (wt%)	処理温度 (°C)	500 サイクル後の ガス発生量(cc/Ah)	容量維持率 (%)	レート特性 (%)
実験例 14	LMP	2.4	350	30	72	93.8
実験例 15	LMP	2.4	600	28	66	95.5
実験例 16	LFP	2.4	350	32	69	91.5
実験例 17	LFP	2.4	600	32	68	93.5
実験例 18	なし	—	—	40	60	93.5

[0168] 被膜を形成した各実験例 14 ~ 17 では、被膜を形成していない実験例 18 に比べて、レート特性がほとんど変わらないものの、500 サイクル後のガス発生量が 35 cc/Ah 以下に低減され、容量維持率も向上した。

このことから、負極においても被膜を形成することでガス発生抑制効果が得られることが示唆された。

また、実験例 14, 15 を比較すると、処理温度が上昇するにつれてレー

ト特性が向上した。同様に実験例 1 6, 1 7 を比較すると、処理温度が上昇するにつれてレート特性が向上した。

このことから、処理温度を高くすることでレート特性が向上することが示唆された。

LMP を被覆した実験例 1 4, 1 5 では、LFP を被覆した実験例 1 6, 1 7 に比べてガス発生量が低減し、レート特性が向上した。

[0169] 以上のことから、活物質粒子の表面にリン酸イオン含有リチウム化合物を含む被膜を被覆することで、ガス発生量を抑制できることがわかった。

特に、活物質粒子の表面にLMPを被覆することで、ガス発生量を抑制でき、レート特性が向上することが分かった。

## 符号の説明

- [0170]
- 1 リチウムイオン二次電池
  - 3 外装体
  - 5 電極積層体
  - 6 電解媒体（電解液）
  - 10 正極部
  - 11 負極部
  - 21 正極活物質層
  - 30, 130 被覆活物質粒子
  - 35 被膜
  - 36, 136 コアシェル粒子
  - 40 正極活物質粒子
  - 41 シェル膜
  - 42 緩衝部
  - 60 島状部
  - 61 海状部
  - 70 バインダー
  - 80 導電ネットワーク

- 8 1 浸透性細孔ネットワーク
- 1 2 1 負極活物質層
- 1 4 0 負極活物質粒子

## 請求の範囲

- [請求項1] 活物質粒子が被膜で被覆された被覆活物質粒子であって、  
前記被膜は、リチウムイオン、金属種、及びリン酸イオンを含むリン酸イオン含有リチウム化合物を含む、被覆活物質粒子。
- [請求項2] 前記リン酸イオン含有リチウム化合物は、マンガン元素を含む、請求項1に記載の被覆活物質粒子。
- [請求項3] 前記リン酸イオン含有リチウム化合物は、珪素元素を含む、請求項1に記載の被覆活物質粒子。
- [請求項4] 前記被膜の両面は、前記リン酸イオンの濃度、前記金属種の濃度、及び組成の少なくとも1つが異なる、請求項1に記載の被覆活物質粒子。
- [請求項5] 前記活物質粒子がコアを構成し、連続するシェル膜がシェルを構成するコアシェル構造を有するコアシェル粒子を含み、  
前記シェル膜は、前記コアシェル粒子の外表面を構成しており、  
前記被膜は、前記活物質粒子側から、前記シェル膜及び緩衝部をこの順に有し、  
前記緩衝部は、前記シェル膜の外側面に分布して形成されており、  
前記被膜は、前記シェル膜の両面で、前記リン酸イオンの濃度、前記金属種の濃度、及び組成の少なくとも1つが異なる、請求項1に記載の被覆活物質粒子。
- [請求項6] 前記被膜は、前記緩衝部の両面でも前記リン酸イオンの濃度、前記金属種の濃度、及び組成の少なくとも1つが異なる、請求項5に記載の被覆活物質粒子。
- [請求項7] 前記活物質粒子1個当たりの前記シェル膜の外側面に対する前記緩衝部の占有率の平均は、0.1%以上30%以下である、請求項5に記載の被覆活物質粒子。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の被覆活物質粒子を含む活物質層であって、

前記被膜は、前記活物質粒子に接するシェル膜を有し、  
前記シェル膜は、前記リン酸イオン含有リチウム化合物を含んでおり、

前記リン酸イオン含有リチウム化合物は、Fe、Mn、Si、及びAlからなる群から選ばれる1以上の金属を含んでおり、  
断面形状が海島構造であって、島状部と、海状部を有し、  
前記島状部は、浸透性細孔ネットワークを含んでおり、  
前記海状部は、前記活物質粒子、バインダー、及び導電ネットワークを含む、活物質層。

[請求項9] 前記導電ネットワークは、少なくとも一部が前記活物質粒子又は前記シェル膜と接しており、

前記浸透性細孔ネットワークは、細孔を有するものであって、かつ少なくとも一部が前記活物質粒子又は前記シェル膜と接しており、

前記浸透性細孔ネットワークは、前記活物質粒子又は前記シェル膜との接触部分から前記細孔に向かってリチウムイオン伝導体が設けられている、請求項8に記載の活物質層。

[請求項10] 前記活物質粒子は、リチウムイオン二次電池の負極活物質粒子であって、かつチタン酸リチウムを含む、請求項8に記載の活物質層。

[請求項11] 前記活物質粒子は、リチウムイオン二次電池の正極活物質粒子であって、かつリチウムニッケルマンガン酸化物を含む、請求項8に記載の活物質層。

[請求項12] リチウムイオン二次電池用の活物質粒子を含む活物質層であって、  
断面形状が海島構造であって、島状部と、海状部を有し、  
前記島状部は、浸透性細孔ネットワークを含んでおり、  
前記海状部は、前記活物質粒子、バインダー、及び導電ネットワークを含む、活物質層。

[請求項13] 前記活物質粒子は、被膜で被覆された被覆活物質粒子であり、  
前記被膜は、前記活物質粒子側からシェル膜と緩衝部の2層を少な

くとも含む多層膜であり、

前記導電ネットワークは、導電性材料で構成され、前記シェル膜に接触する導電ネットワークセル接触部を有し、

前記浸透性細孔ネットワークは、前記緩衝部を介して前記シェル膜と接触する細孔シェル接触部を備える、請求項12に記載の活物質層。

[請求項14]

前記緩衝部は、前記細孔シェル接触部から、前記導電ネットワークに亘って形成されており、

前記導電ネットワークセル接触部は、前記活物質粒子の表面上で、互いに隣接する2つの前記細孔シェル接触部の間に保持されている、請求項13に記載の活物質層。

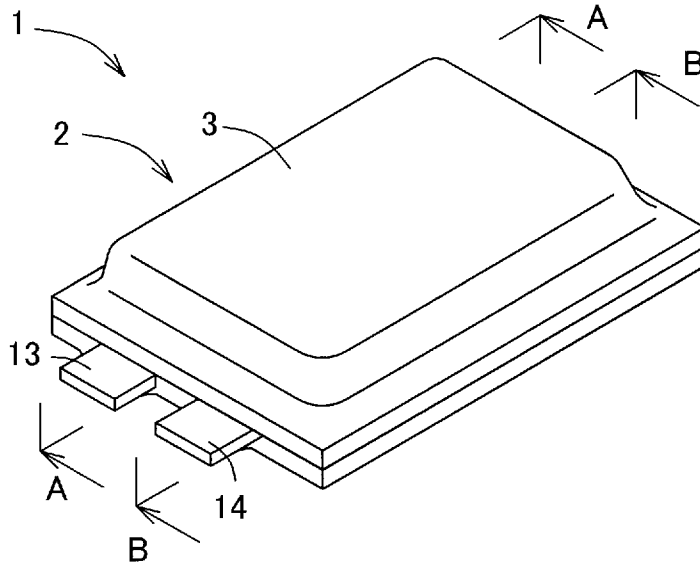
[請求項15]

外装体内に、電解液を挟んで互いに対向する正極と負極を有した電極積層体が封入された、リチウムイオン二次電池であって、

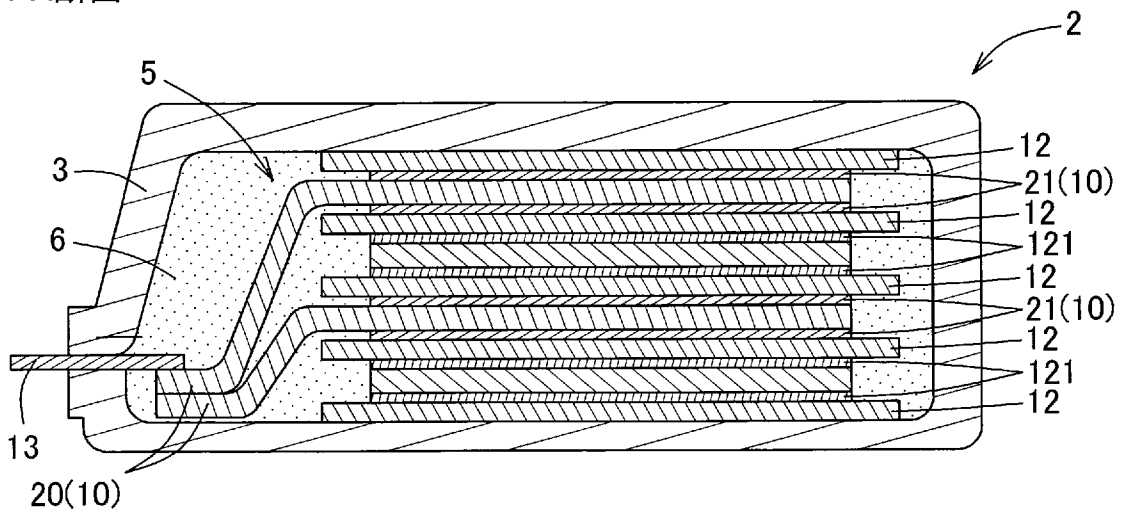
前記正極又は前記負極は、請求項1～7のいずれか1項に記載の被覆活物質粒子を含む、リチウムイオン二次電池。

[図1]

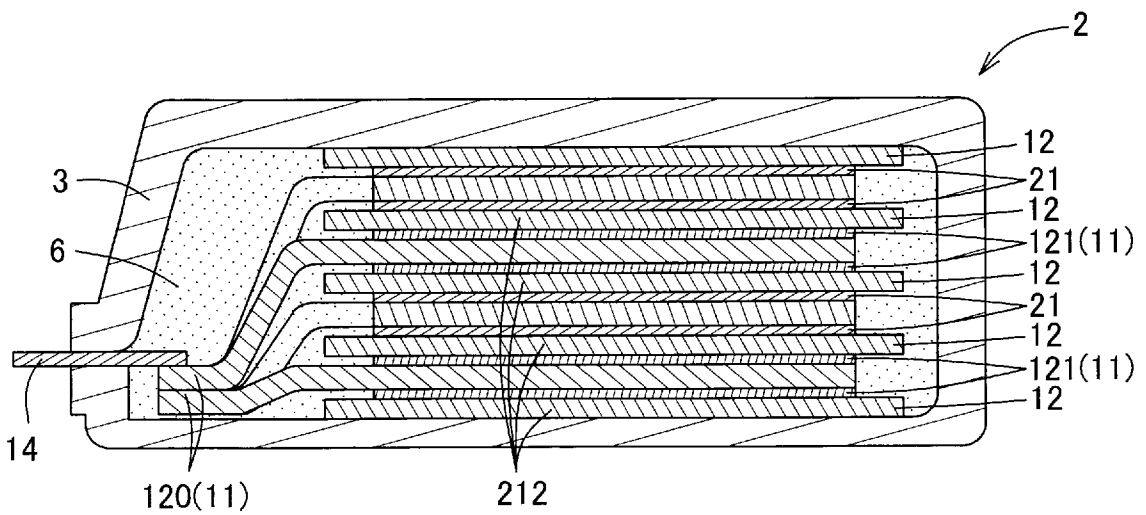
(a)



(b) A-A断面

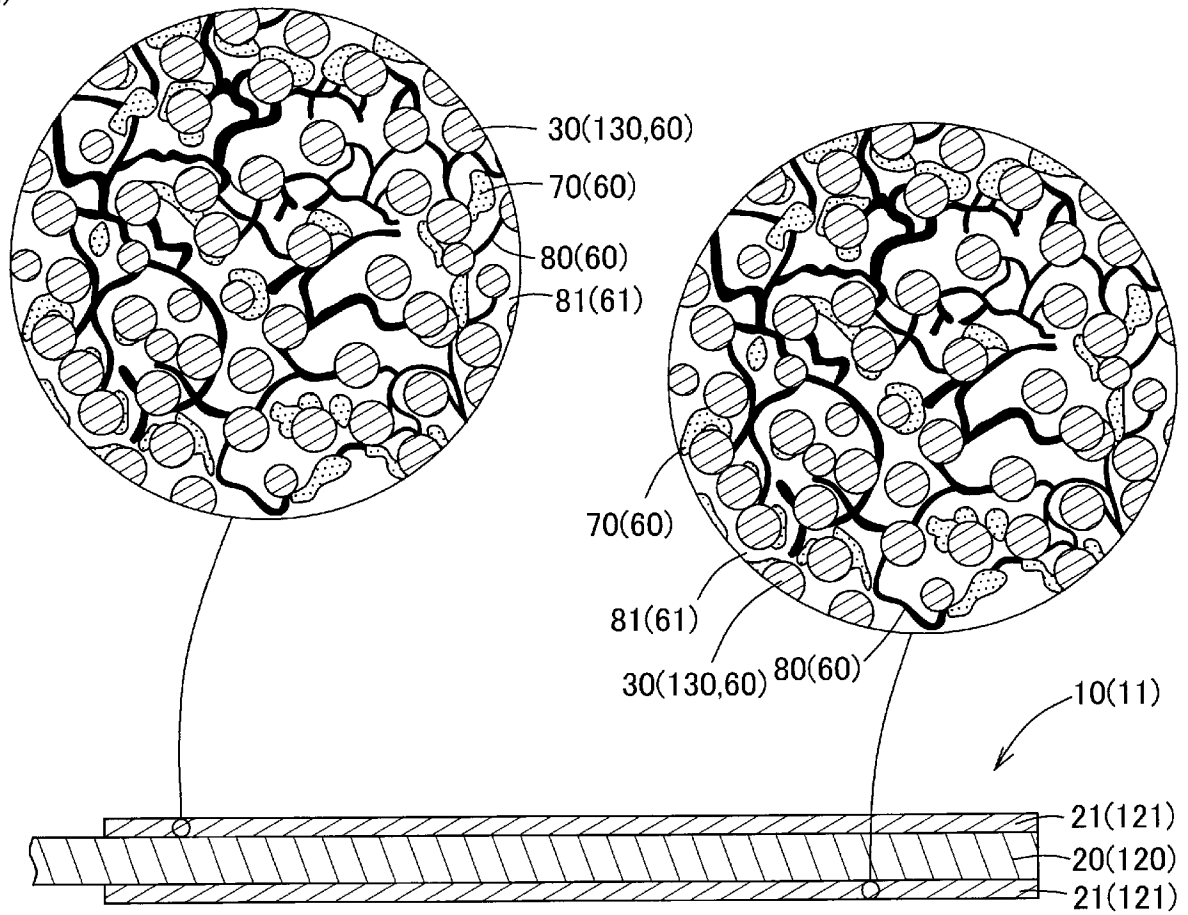


(c) B-B断面

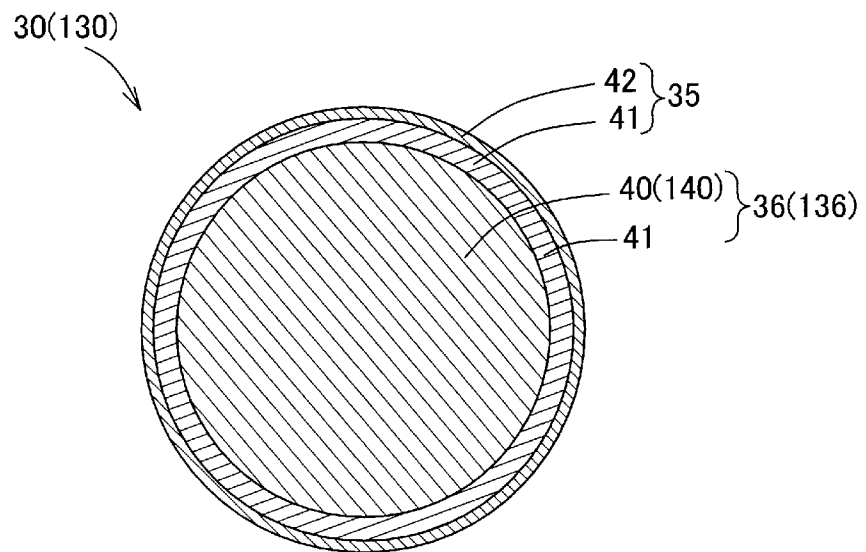


[図2]

(a)



(b)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/005190

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>H01M 4/485</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/131</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/505</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0525</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0566</i> (2010.01)i FI: H01M4/485; H01M4/131; H01M4/36 C; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M10/0525; H01M10/0566		
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) H01M4/485; H01M4/36; H01M4/62; H01M4/131; H01M4/505; H01M4/525; H01M10/052; H01M10/0525; H01M10/0566		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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 2022-154600 A (KANEKA CORP.) 13 October 2022 (2022-10-13) paragraphs [0033], [0054]-[0082]	1, 3, 8-10, 12, 15
A	entire text	2, 4-7, 11, 13-14
X	WO 2020/049843 A1 (KANEKA CORP.) 12 March 2020 (2020-03-12) paragraphs [0047]-[0073]	1, 8-9, 11-12, 15
A	entire text	2-7, 10, 13-14
X	JP 2018-116856 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 26 July 2018 (2018-07-26) paragraphs [0032]-[0040]	1-2, 8-9, 11-12, 15
A	entire text, all drawings	3-7, 10, 13-14
X	JP 2021-48037 A (TAIHEIYO CEMENT CORPORATION) 25 March 2021 (2021-03-25) paragraphs [0015]-[0051], [0113]-[0156]	1-5, 8-9, 11-15
A	entire text	6-7, 10
<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 "D" document cited by the applicant in the international application "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>30 April 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>14 May 2024</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/JP2024/005190

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2022-141208 A (PRIME PLANET ENERGY & SOLUTIONS INC.) 29 September 2022 (2022-09-29) paragraphs [0024], [0075]-[0080], [0086]-[0112]	1-2, 8-9, 11-12, 15
A	entire text, all drawings	3-7, 10, 13-14
X	JP 2022-22256 A (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.) 03 February 2022 (2022-02-03) paragraphs [0011], [0016]-[0059]	1-2, 4-6, 8-9, 11-15
A	entire text, all drawings	3, 7, 10
X	JP 2022-130217 A (KANEKA CORP.) 06 September 2022 (2022-09-06) paragraphs [0014]-[0019], [0056]-[0075]	1, 3, 8-9, 11-12, 15
A	entire text, all drawings	2, 4-7, 10, 13-14

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

International application No.

**PCT/JP2024/005190**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2022-154600 A	13 October 2022	US 2024/0014451 A1 paragraphs [0072]-[0073], [0228]-[0238] WO 2022/097366 A1 EP 4234488 A1 CN 116419907 A	
WO 2020/049843 A1	12 March 2020	US 2021/0202947 A1 paragraphs [0051]-[0077]	
JP 2018-116856 A	26 July 2018	(Family: none)	
JP 2021-48037 A	25 March 2021	(Family: none)	
JP 2022-141208 A	29 September 2022	US 2022/0293937 A1 paragraphs [0026], [0077]- [0082], [0088]-[0118] CN 115084432 A	
JP 2022-22256 A	03 February 2022	(Family: none)	
JP 2022-130217 A	06 September 2022	US 2024/0014451 A1 paragraphs [0062]-[0073], [0182]-[0226] WO 2022/097366 A1 EP 4234488 A1 CN 116419907 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/485(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/131(2010.01)i;                  H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i;                  H01M 10/0566(2010.01)i                  FI: H01M4/485; H01M4/131; H01M4/36 C; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M10/0525;                  H01M10/0566</p>																													
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M4/485; H01M4/36; H01M4/62; H01M4/131; H01M4/505; H01M4/525; H01M10/052; H01M10/0525; H01M10/0566</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2024年	日本国実用新案登録公報	1996-2024年	日本国登録実用新案公報	1994-2024年																			
日本国実用新案公報	1922-1996年																												
日本国公開実用新案公報	1971-2024年																												
日本国実用新案登録公報	1996-2024年																												
日本国登録実用新案公報	1994-2024年																												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2022-154600 A（株式会社カネカ）13.10.2022（2022-10-13） 段落0033, 0054-0082</td> <td>1, 3, 8-10, 12, 15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>全文</td> <td>2, 4-7, 11, 13-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2020/049843 A1（株式会社カネカ）12.03.2020（2020-03-12） 段落0047-0073</td> <td>1, 8-9, 11-12, 15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>全文</td> <td>2-7, 10, 13-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2018-116856 A（トヨタ自動車株式会社）26.07.2018（2018-07-26） 段落0032-0040</td> <td>1-2, 8-9, 11-12, 15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>全文、全図</td> <td>3-7, 10, 13-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2021-48037 A（太平洋セメント株式会社）25.03.2021（2021-03-25） 段落0015-0051, 0113-0156</td> <td>1-5, 8-9, 11-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>全文</td> <td>6-7, 10</td> </tr> </tbody> </table> <p><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。</p> <p>* 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                  “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献                  “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                  “&amp;” 同一パテントファミリー文献</p>			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 2022-154600 A（株式会社カネカ）13.10.2022（2022-10-13） 段落0033, 0054-0082	1, 3, 8-10, 12, 15	A	全文	2, 4-7, 11, 13-14	X	WO 2020/049843 A1（株式会社カネカ）12.03.2020（2020-03-12） 段落0047-0073	1, 8-9, 11-12, 15	A	全文	2-7, 10, 13-14	X	JP 2018-116856 A（トヨタ自動車株式会社）26.07.2018（2018-07-26） 段落0032-0040	1-2, 8-9, 11-12, 15	A	全文、全図	3-7, 10, 13-14	X	JP 2021-48037 A（太平洋セメント株式会社）25.03.2021（2021-03-25） 段落0015-0051, 0113-0156	1-5, 8-9, 11-15	A	全文	6-7, 10
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 2022-154600 A（株式会社カネカ）13.10.2022（2022-10-13） 段落0033, 0054-0082	1, 3, 8-10, 12, 15																											
A	全文	2, 4-7, 11, 13-14																											
X	WO 2020/049843 A1（株式会社カネカ）12.03.2020（2020-03-12） 段落0047-0073	1, 8-9, 11-12, 15																											
A	全文	2-7, 10, 13-14																											
X	JP 2018-116856 A（トヨタ自動車株式会社）26.07.2018（2018-07-26） 段落0032-0040	1-2, 8-9, 11-12, 15																											
A	全文、全図	3-7, 10, 13-14																											
X	JP 2021-48037 A（太平洋セメント株式会社）25.03.2021（2021-03-25） 段落0015-0051, 0113-0156	1-5, 8-9, 11-15																											
A	全文	6-7, 10																											
<p>国際調査を完了した日</p> <p>30.04.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.05.2024</p>																												
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>川村 裕二 4M 3349</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>																												

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2022-141208 A (プライムプラネットエナジー&ソリューションズ株式会社) 29.09.2022 (2022 - 09 - 29) 段落0024, 0075-0080, 0086-0112	1-2, 8-9, 11-12, 15
A	全文、全図	3-7, 10, 13-14
X	JP 2022-22256 A (DOWAエレクトロニクス株式会社) 03.02.2022 (2022 - 02 - 03) 段落0011, 0016-0059	1-2, 4-6, 8-9, 11-15
A	全文、全図	3, 7, 10
X	JP 2022-130217 A (株式会社カネカ) 06.09.2022 (2022 - 09 - 06) 段落0014-0019, 0056-0075	1, 3, 8-9, 11-12, 15
A	全文、全図	2, 4-7, 10, 13-14

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/JP2024/005190

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2022-154600	A	13.10.2022	US	2024/0014451	A1	
				段落0072-0073, 0228-0238			
				WO	2022/097366	A1	
				EP	4234488	A1	
				CN	116419907	A	
-----							
WO	2020/049843	A1	12.03.2020	US	2021/0202947	A1	
				段落0051-0077			
-----							
JP	2018-116856	A	26.07.2018	(ファミリーなし)			
-----							
JP	2021-48037	A	25.03.2021	(ファミリーなし)			
-----							
JP	2022-141208	A	29.09.2022	US	2022/0293937	A1	
				段落0026, 0077-0082, 0088-0118			
				CN	115084432	A	
-----							
JP	2022-22256	A	03.02.2022	(ファミリーなし)			
-----							
JP	2022-130217	A	06.09.2022	US	2024/0014451	A1	
				段落0062-0073, 0182-0226			
				WO	2022/097366	A1	
				EP	4234488	A1	
				CN	116419907	A	
-----							