

(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11月17日(17.11.2016)



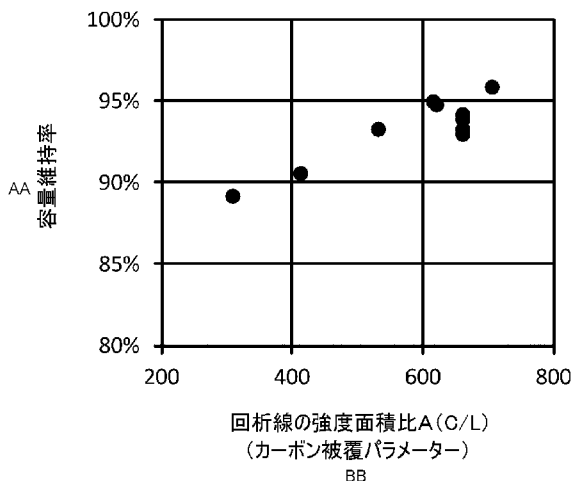
(10) 国際公開番号  
WO 2016/182044 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 4/58 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)  
H01M 4/136 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 4/36 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/064228
  - (22) 国際出願日: 2016年5月13日(13.05.2016)
  - (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 2015-099248 2015年5月14日(14.05.2015) JP
  - (71) 出願人: 株式会社村田製作所(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 Kyoto (JP).
  - (72) 発明者: 林剛司(HAYASHI, Takeshi); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
  - (74) 代理人: 西澤均(NISHIZAWA, Hitoshi); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目2番11号 大同生命南館5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, 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).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NONAQUEOUS-ELECTROLYTE SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池

【図1】



AA Capacity maintenance rate  
BB Diffraction line intensity area ratio A (C/L) (Carbon coating parameter)

bon (C) being 400 or more.

(57) 要約:

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a nonaqueous-electrolyte secondary cell having excellent input and output and exhibiting good cycle characteristics even at high temperatures. The present invention is a nonaqueous-electrolyte secondary cell provided with: a positive electrode in which a positive electrode active-material-containing layer is formed on the surface of a positive electrode collector, the positive electrode active-material-containing layer having a positive electrode active material that includes a conducting agent and lithium iron phosphate coated with amorphous carbon; a negative electrode in which a negative electrode active-material-containing layer is formed on the surface of a negative electrode collector; and a nonaqueous electrolyte, wherein the state of the coating of the lithium iron phosphate with the amorphous carbon is quantitatively represented with Raman spectroscopy, the intensity area ratio A (C/L) of the diffraction line that appears in a wave number range of 935 cm<sup>-1</sup> to 965 cm<sup>-1</sup> of the Raman spectrum of lithium iron phosphate (L) in relation to the diffraction line that appears in a wave number range of 965 cm<sup>-1</sup> to 1790 cm<sup>-1</sup> of the Raman spectrum of car-

[続葉有]

WO 2016/182044 A1



---

本発明の目的は、入出力に優れ、かつ、高温においても良好なサイクル特性を示す非水電解質二次電池を提供することにある。本発明は、非晶質炭素によって被覆されたリン酸鉄リチウムを含む正極活物質と導電剤とを有する正極活物質含有層が正極集電体表面に形成された正極と、負極活物質含有層が負極集電体表面に形成された負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、リン酸鉄リチウムの非晶質炭素による被覆状態が、ラマン分光法によって定量的に表され、炭素（以下C）のラマンスペクトルの波数 $965\text{ cm}^{-1}$ ～ $1790\text{ cm}^{-1}$ に出現する回折線に対する、リン酸鉄リチウム（以下L）のラマンスペクトルの波数 $935\text{ cm}^{-1}$ ～ $965\text{ cm}^{-1}$ に出現する回折線の強度面積比 $A(C/L)$ が、400以上である非水電解質二次電池である。

## 明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、二次電池に関し、詳しくは、正極活物質と正極集電箔とを備えた正極と、負極活物質と負極集電箔とを備えた負極と、非水電解質とを具備する非水電解質二次電池に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、携帯電話やノートパソコンなどの小型・軽量化が急速に進展しており、その駆動電源としての電池にはさらなる高容量化が要求されている。そしてこのような状況下において、リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池が電源として広く利用されている。

[0003] ところで、上述のような非水電解質二次電池として、例えば特許文献1には、ハイレート特性および高温でのサイクル特性に優れた非水電解質二次電池として、以下に説明するような非水電解質二次電池が開示されている。

[0004] すなわち、特許文献1には、リン酸鉄リチウムを含む正極活物質と導電剤とを有する正極活物質含有層が正極集電体表面に形成された正極と、炭素材料を含む負極と、非水電解質とを有する非水電解質二次電池であって、非水電解質として、ピニレンカーボネートおよびその誘導体の少なくとも一方を含む非水電解質を用いた非水電解質二次電池が開示されている（特許文献1、請求項1参照）。

[0005] また、特許文献1には、

正極活物質含有層の充填密度を $1.7 \text{ g/cm}^3$ 以上とすること（特許文献1、請求項4参照）、

正極活物質含有層の充填密度を $3.15 \text{ g/cm}^3$ 以下とすること（特許文献1、請求項5参照）、

リン酸鉄リチウムの表面を、炭素でコーティングし、かつ、リン酸鉄リチウムに対する炭素の量を $0.5 \sim 5$ 質量%とすること（特許文献1、請求項

6 参照)、

レーザー回折式粒度分布測定装置で測定したリン酸鉄リチウムのメディア  
ン径を 3.5  $\mu\text{m}$  以下とすること (特許文献 1、請求項 7 参照)、

リン酸鉄リチウムの BET 比表面積を 10  $\text{m}^2/\text{g}$  以上とすること (特許文  
献 1、請求項 8 参照)

などが開示されている。

[0006] さらに、特許文献 1 には、上述のように、非水電解質にビニレンカーボネ  
ートおよびその誘導体の少なくとも一方を含むことにより、高温 (55 $^{\circ}\text{C}$ )  
サイクル試験での 50 サイクル後の容量維持率が向上することが示されてい  
る。

[0007] また、ビニレンカーボネートが負極および正極を被覆する被膜となり、そ  
の結果として、正極からの鉄イオンの溶出および負極上への鉄の析出を抑制  
することが可能になるとされている。

[0008] しかしながら、ビニレンカーボネートによって形成された被膜は、サイク  
ルを重ねるごとに成長するため、電池内部では継続的なビニレンカーボネ  
ートの消費が起こることになる。そのため、ビニレンカーボネートが全て消費  
された時点で、急激なサイクル劣化が生じるという問題点がある。

[0009] また、ビニレンカーボネートからなる被膜が成長し続けることにより、被  
膜の厚みが増大し、抵抗の増加を生じるため、ハイレート特性が低下する  
という問題点がある。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0010] 特許文献 1：特開 2007-213961 号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、上記問題点を解決するものであり、リン酸鉄リチウムを正極活  
物質とする非水電解質二次電池において、入出力特性に優れ、かつ、高温に

においても良好なサイクル特性を有する非水電解質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

- [0012] 上記課題を解決するために、本発明の非水電解質二次電池は、非晶質炭素によって被覆されたリン酸鉄リチウムを含む正極活物質と、導電剤とを有する正極活物質含有層が、正極集電体表面に形成された正極と、リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極活物質を有する負極活物質含有層が、負極集電体表面に形成された負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池であって、上記リン酸鉄リチウムの非晶質炭素による被覆状態が、ラマン分光法によって定量的に表され、炭素(以下C)のラマンスペクトルの波数 $965\text{ cm}^{-1}$ ～ $1790\text{ cm}^{-1}$ に出現する回折線に対する、リン酸鉄リチウム(以下L)のラマンスペクトルの波数 $935\text{ cm}^{-1}$ ～ $965\text{ cm}^{-1}$ に出現する回折線の強度面積比 $A(C/L)$ が400以上であることを特徴としている。
- [0013] 本発明の非水電解質二次電池においては、前記正極活物質に含まれる前記非晶質炭素の量が、1.0重量%以上、2.0重量%以下であることが好ましい。
- [0014] 上記構成を備えるようにした場合、電極内に十分な電子伝導ネットワークが形成され、抵抗の大きいリン酸鉄リチウム内部のリチウム拡散距離を最小限にすることが可能になり、入出力特性に優れた非水電解質二次電池を提供することが可能になる。また、電極形成に必要な結着力を十分に確保することができるようになる。
- [0015] また、前記正極活物質のBET比表面積が、 $9.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。
- [0016] 上記構成を備えることにより、抵抗の高いリン酸鉄リチウム内部のリチウム拡散距離を最小限にすることが可能になり、入出力特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。また、正極活物質のBET比表面積を

10 m<sup>2</sup>/g ~ 15 m<sup>2</sup>/g とすることがより好ましく、その場合には、上記の効果を最大限に奏させることができる。

[0017] また、本発明の非水電解質二次電池においては、

前記正極活物質含有層が、

前記正極活物質を 70 重量部以上、94 重量部以下、

導電助剤となる粉末状炭素を 5 重量部以上、20 重量部以下、

結着剤を 1 重量部以上、10 重量部以下

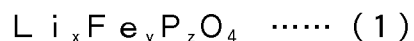
の割合で含有するものであることが好ましい。

[0018] 上記構成を備えることにより、電極内に十分な電子伝導ネットワークを形成し、かつ電極形成に必要な結着力を十分に確保することが可能になる。

さらに、正極活物質を 70 重量部以上、90 重量部以下、電助剤となる粉末状炭素を 8 重量部以上、20 重量部以下、結着剤を 2 重量部以上、10 重量部以下とすることがより好ましく、その場合には、上記の効果を最大限に奏させることができる。

[0019] また、本発明の非水電解質二次電池においては、

前記正極活物質に含まれるリン酸鉄リチウムが、下記の一般式 (1) :



(ただし、前記式 (1) における  $x$ ,  $y$ ,  $z$  は、 $0.5 < x/y < 1.5$ 、 $y/z > 1$  の関係を満たし、かつ、Fe サイトの一部が、Mn, Ni, Mg, Ca, Ti, Cr, Zr, Zn, Nb からなる群より選ばれる少なくとも 1 種により置換されてもよく、また、Li サイトの一部が、Na で置換されてもよく、また、P サイトの一部は、Si で置換されてもよい)

で表されるものであることが好ましい。

[0020] 正極活物質に含まれるリン酸鉄リチウムとして、上述の式 (1) で表されるものを用いることにより、抵抗の高いリン酸リチウム化合物が粒子表面に生じることを抑制して、入出力特性に優れた非水電解質二次電池を提供することが可能になる。

[0021] また、前記負極活物質が、炭素材料を主たる成分とするものであることが

好ましい。

[0022] 負極活物質が、炭素材料を主たる成分とするものを用いることにより、入出力特性に優れた非水電解質二次電池を提供することが可能になる。

### 発明の効果

[0023] 本発明の非水電解質二次電池は、非晶質炭素によって被覆されたリン酸鉄リチウムを含む正極活物質と、導電剤とを有する正極活物質含有層が、正極集電体表面に形成された正極と、リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極活物質を有する負極活物質含有層が負極集電体表面に形成された負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、リン酸鉄リチウムの非晶質炭素による被覆状態が、ラマン分光法によって定量的に表され、炭素(以下C)のラマンスペクトルの波数 $965\text{ cm}^{-1}\sim 1790\text{ cm}^{-1}$ に出現する回折線に対する、リン酸鉄リチウム(以下L)のラマンスペクトルの波数 $935\text{ cm}^{-1}\sim 965\text{ cm}^{-1}$ に出現する回折線の強度面積比 $A(C/L)$ が、400以上となるようにしているので、入出力特性に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

[0024] すなわち、ラマン分光において、炭素(C)のラマンスペクトルの波数 $965\text{ cm}^{-1}\sim 1790\text{ cm}^{-1}$ に出現する回折線に対するリン酸鉄リチウム(L)のラマンスペクトルの波数 $935\text{ cm}^{-1}\sim 965\text{ cm}^{-1}$ に出現する回折線の強度面積比 $A(C/L)$ が400以上である正極活物質は、非晶質炭素で被覆されたときの被覆率が高い。そのため、カーボン被覆パラメータである強度面積比 $A(C/L)$ が400以上となるように構成することにより、リン酸鉄リチウムからのFe溶出を抑制して、Fe溶出に起因する寿命の劣化を抑制することが可能になる。また、上記要件を満たすことにより、電子伝導性の低いリン酸鉄リチウム表面が、導電性を有する非晶質炭素によって広く覆われることになるため、抵抗の大きいリン酸鉄リチウム内部のリチウム拡散距離を最小限にすることが可能になり、優れた入出力特性を有する非水電解質二次電池を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0025] [図1]本発明の実施形態（実施形態1）にかかる非水電解質二次電池（電池素子）の、正極を構成するリン酸鉄リチウムの非晶質炭素による被覆状態を示す「強度面積比A（C/L）」（カーボン被覆パラメータ）と、容量維持率の関係を示す図である。

[図2]本発明の実施形態（実施形態1）にかかる非水電解質二次電池（電池素子）の、正極を構成するリン酸鉄リチウムの非晶質炭素による被覆状態を示す「強度面積比A（C/L）」と、負極に含まれるFe量の関係を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0026] 本発明の実施の形態を示す前に、まず、本発明の構成の概要について説明する。本発明の非水電解質二次電池においては、負極活物質として、非晶質炭素によって被覆されたリン酸鉄リチウムを含む正極活物質を用いる。リン酸鉄リチウムとしては、式： $Li_xFe_yP_zO_4$ （ただし、前記式におけるx, y, zは、 $0.5 < x/y < 1.5$ 、 $y/z > 1$ の関係を満たし、かつ、Feサイトの一部が、Mn, Ni, Mg, Ca, Ti, Cr, Zr, Zn, Nbからなる群より選ばれる少なくとも1種により置換されてもよく、また、Liサイトの一部が、Naで置換されてもよく、また、Pサイトの一部は、Siで置換されてもよい）で表されるものを用いることが望ましい。

[0027] また、本発明の非水電解質二次電池においては、負極活物質の構成材料として、炭素材料、シリコン、スズ、ゲルマニウム、アルミニウム、リチウムなどを用いることができる。いずれの材料を用いた場合においても本発明の効果を得ることができる。炭素材料としては、黒鉛、ソフトカーボン、ハードカーボン、コークスなどを用いることができる。

[0028] また、非水電解液の非水系溶媒としては、たとえば、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ブチレンカーボネート（BC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ガンマブチロラクトン（GBL）、1,2-ジメトキシエタン（DME）、メチルアセテート（MA）、メチ



ルプロピネート（MP）、エチルアセテート（EA）などを単独で、あるいは2種類以上を混合して使用することができる。

[0029] また、非水電解液の非水系溶媒に、ビニレンカーボネート（VC）、ビニルエチレンカーボネート（VEC）などを添加してもよい。なお、ビニレンカーボネート（VC）、ビニルエチレンカーボネート（VEC）などの添加量は、非水電解液に占める割合が0.1重量%以上、5重量%以下の範囲となるようにすることが好ましい。

[0030] 非水電解液において、非水系溶媒に溶解させる電解質としては、非水電解液2次電池において一般に使用されている種々の電解質を用いることができる。たとえば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_6\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ などを単独で、あるいは2種類以上混合して使用することができる。電解質の量は、溶媒量に対して、0.5mol%以上、1.5mol%以下の範囲とすることが好ましい。

[0031] また、正極と負極を電氣的に絶縁するセパレータとしては、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）などから選ばれる1種類以上から構成される微多孔膜を用いることができる。この微多孔膜には、アルミナ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）、シリカ（ $\text{SiO}_2$ ）、チタニア（ $\text{TiO}_2$ ）などのフィラーが含まれていてもよい。

[0032] また、正極に含まれる導電剤に用いる炭素材料としては、たとえば、アセチレンブラックのような塊状炭素や、VGCFのような繊維状炭素などを、単独で、あるいは2種類以上混合して用いることができる。

[0033] [実施形態]

次に、本発明の実施形態を示して、本発明の特徴とするところをさらに詳しく説明する。

[0034] （1）正極の作製

正極活物質に、非晶質炭素によって被覆されたリン酸鉄リチウム（以下L）を含む材料を使用した。

[0035] また、正極を構成する導電剤として、アセチレンブラック（AB）を使用した。また、同じく正極を構成する結着剤として、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）を使用した。

[0036] そして、

LiFePO<sub>4</sub>炭素複合体（L/C） : 80重量部

導電剤であるアセチレンブラック（AB） : 15重量部

結着剤であるポリフッ化ビニリデン（PVdF） : 5重量部

の割合で混合し、これをN-メチル-2-ピロリドンとφ2mmの玉石を混合してボールミル解砕を施し、正極合剤スラリーを作製した。

[0037] 次に、厚さ20μmの帯状のアルミニウム箔の両面に、上記正極合剤スラリーを均一に塗布して正極活物質層を形成し、乾燥後ロールプレス機で圧縮成型して帯状の正極（層）を作製した。なお、正極層の密度（設計値）は、2.0g/cm<sup>3</sup>とした。また、正極層の厚みは25μmとなるようにした。

[0038] 得られた正極について、ラマン分光装置（レーザー波長532nm）にて、ラマン分光測定を実施した。

詳しくは、炭素（以下C）のラマンスペクトルの、波数が965cm<sup>-1</sup>~1790cm<sup>-1</sup>の範囲に出現する回折線に対する、リン酸鉄リチウム（L）のラマンスペクトルの波数が、935cm<sup>-1</sup>~965cm<sup>-1</sup>の範囲に出現する回折線の強度面積比A（C/L）を算出し、リン酸鉄リチウムの非晶質炭素による被覆状態を定量的に評価した。その結果を、表1に示す。

[0039] なお、上述の「強度面積比A（C/L）」は、リン酸鉄リチウムの非晶質炭素による被覆状態を示すものであることから、以下では、「強度面積比A（C/L）」を、「カーボン被覆パラメータ」と呼ぶ場合がある。

また、表1には、各正極活物質に含まれるカーボン量（質量%）、各正極物質の比表面積（m<sup>2</sup>/g）を併せて示す。

[0040]

[表1]

	回折線の 強度面積比 A (カーボン被覆 パラメータ)	カーボン量 (重量%)	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	容量維持率 (2000 サイクル)	負極に含まれる Fe量 (mg)	DCR ( $\Omega$ )
実施例 1	660	1.27	10.5	93.3%	0.088	1.83
実施例 2	620	1.23	10.7	94.8%	0.104	1.82
実施例 3	615	1.25	10.9	95.0%	0.108	1.78
実施例 4	531	1.21	10.8	93.3%	0.141	1.77
実施例 5	412	1.15	10.7	90.6%	0.182	1.81
実施例 6	660	1.26	9.5	94.2%	0.087	1.88
実施例 7	660	1.23	12.9	93.9%	0.085	1.74
実施例 8	660	1.25	8.0	93.0%	0.090	2.32
実施例 9	705	3.15	14.0	95.9%	0.065	2.50
比較例 1	308	0.92	9.6	89.2%	0.201	1.93

## [0041] (2) 負極の作製

負極活物質として、グラファイト（天然黒鉛）（Gr）を用意し、結着剤

としてポリフッ化ビニリデン（P V d F）を用意した。

そして、上記のグラファイト（G r）と、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）を、G r（重量部）：P V d F（重量部）＝95：5の割合で混合し、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーを作製した。

[0042] 次に、厚さ20 $\mu$ mの、帯状の銅箔の両面に、上記負極合剤スラリーを均一に塗布して負極活物質層を形成し、乾燥後ロールプレス機で圧縮成型して帯状の負極（層）を作製した。

なお、負極層の密度（設計値）は1.3g/cm<sup>3</sup>とした。また、負極層を作製するにあたり、負極容量が正極容量の180%となるように負極合剤を塗布した。また、負極層の厚みは25 $\mu$ mとなるようにした。

[0043] （3）電解液の作製

エチレンカーボネート（E C）25容量%とエチルメチルカーボネート（E M C）を75容量%の混合溶媒に、1.0MのL i P F<sub>6</sub>を溶解させ、さらに電解液の全体に占める割合が1.0重量%となるようにビニレンカーボネート（V C）を加えて電解液を作製した。

[0044] （4）電池（電池素子）の作製

この実施形態では、上述のようにして作製した複数の短冊状の正極と、複数の短冊状の負極とが、複数の短冊状のセパレータを介して交互に積層された構造を有する積層型の電池素子を作製した。

[0045] 正極の寸法は、50mm×50mm、負極の寸法は52mm×52mmとした。

セパレータには、厚さ20 $\mu$ mの微孔性ポリプロピレンフィルムを使用した。

そして、上記正極、負極、およびセパレータを、正極と負極の間にセパレータが介在するように重ね合わせ、電池要素を作製した。

[0046] それから、このようにして作製した電池要素に、集電リードを超音波溶着し、三方を熱溶着して作製した、アルミラミネートからなる袋状の外装体に

収納した。

次いで、袋状の外装体内に、上述のようにして作製した電解液を60g注入した後、アルミラミネートを封止することにより、電池（電池素子）を作製した。

[0047] (5) 特性評価

(5-1) 充放電サイクル試験

上述のようにして作製した電池（電池素子）について、下記の充放電条件で、充放電を繰り返し、各電池（電池素子）の高温サイクル特性を調べた。

[0048] <充放電条件>

(a) 充電条件

各電池（電池素子）に対し、55℃の温度条件下において、1CAの定電流で電池電圧が3.5Vに達するまで充電し、さらに3.5Vの定電圧で、電流が1/50CAに減衰するまで充電を行う。

(b) 放電条件

各電池（電池素子）に対し、55℃において、1CAの定電流で電池電圧が2.5Vに達するまで放電を行う。

[0049] 上記の条件で、各電池（電池素子）について充放電を繰り返し、評価項目である、2000サイクル後の容量維持率（放電容量維持率）と、負極に含まれるFe量とを以下の測定方法により測定した。

[0050] (c) 容量維持率

2000サイクルの充放電を繰り返した後の放電容量を測定し、充放電開始時の放電容量に対する割合（容量維持率）を求めた。

その結果を表1に併せて示す。

[0051] また、正極を構成するリン酸鉄リチウムの非晶質炭素による被覆状態を示す「強度面積比A(C/L)」(カーボン被覆パラメータ)と、容量維持率の関係を図1に示す。

[0052] (d) 負極に含まれるFe量の測定

2000サイクルの充放電の終了後に、上記高温サイクル特性評価を行っ

た各電池を解体し、負極集電体から負極活物質含有層を剥離した後、ICP発光分光法を用いて負極活物質含有層上に存在するFe量（負極活物質含有層1gあたりに含まれるFe量）を測定した。その結果を表1に併せて示す。

また、正極を構成するリン酸鉄リチウムの非晶質炭素による被覆状態を示す「強度面積比A（C/L）」（カーボン被覆パラメータ）と、負極に含まれるFe量の関係を図2に示す。

[0053] 表1に示すように、実施例1～9の場合、正極を構成するリン酸鉄リチウムの非晶質炭素による被覆状態を示す「強度面積比A（C/L）」（カーボン被覆パラメータ）が400以上で、充放電2000サイクル後の容量維持率は90%以上と高いことが確認された。

一方、「強度面積比A（C/L）」（カーボン被覆パラメータ）が400未満の比較例1の場合、容量維持率は90%未満になることが確認された。

[0054] また、「強度面積比A（C/L）」（カーボン被覆パラメータ）が400以上である、実施例1～9の場合、2000サイクル後の負極上へのFeの析出が、抑制されており、リン酸鉄リチウムからのFe溶出に起因する寿命劣化を抑制することが可能になることが確認された。

[0055] 一方、「強度面積比A（C/L）」（カーボン被覆パラメータ）が400未満の比較例1の場合、負極に含まれるFe量が実施例1～9に比べて、多くなっており、リン酸鉄リチウムからのFe溶出に起因する寿命劣化が生じやすくなり、好ましくないことが確認された。

[0056] （5-2）入力特性試験

上記の充放電条件による、電池の放電容量の測定3サイクルを行った後、各電池を充電深度（SOC）が50%になるまで充電し、その後、1C～20Cの定電流で10秒間充電したときの到達電圧を電流値に対してプロットしたときの傾きから直流抵抗（DCR）を算出した。

その結果を表1に併せて示す。

[0057] 表1に示すように、用いられている正極活物質の「強度面積比A（C/L

）」（カーボン被覆パラメータ）が400以上で、比表面積が $9.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、表1の実施例1～7の場合、DCRが飛躍的に低下し、入出力特性の高い電池（リチウムイオン二次電池）が得られることが確認された。

[0058] また、正極活物質のBET比表面積が $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ である実施例8の場合、容量維持率および負極に含まれる鉄量に関しては、良好な結果が得られたが、直流抵抗（DCR）が大きくなる傾向が認められた。したがって、正極活物質のBET比表面積が $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きくすることが好ましく、さらに確実に直流抵抗（DCR）を低下させるためには、BET比表面積が $9.0 \text{ m}^2$ よりも大きくなるようにすることが望ましい。

[0059] また、表1に示すように、用いられている正極活物質の「強度面積比A（C/L）」（カーボン被覆パラメータ）が400以上で、カーボン量が2.0 wt %以下である、表1の実施例1～7の場合、DCRが飛躍的に低下し、入出力特性の高い電池（リチウムイオン二次電池）が得られることが確認された。

[0060] また、カーボン量が3.15 wt %である実施例9の場合、容量維持率および負極に含まれる鉄量に関しては、良好な結果が得られたが、直流抵抗（DCR）が大きくなる傾向が認められた。したがって、カーボン量を3.15 wt %よりも小さくすることが好ましく、さらに確実に直流抵抗（DCR）を低下させるためには、カーボン量を2.0 wt %よりも大きくなるようにすることが望ましい。

[0061] 上述の実施形態からわかるように、強度面積比A（C/L）が400以上である、非晶質炭素による被覆率が高い正極活物質を用いることにより、リン酸鉄リチウムからのFe溶出を抑制して、Fe溶出に起因する寿命の劣化を抑制することが可能になる。また、電子伝導性の低いリン酸鉄リチウム表面を、導電性を有する非晶質炭素で被覆することにより、抵抗の大きいリン酸鉄リチウム内部のリチウム拡散距離を最小限にして、入出力特性に優れた非水電解質二次電池を得ることが可能になる。

[0062] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではなく、負極の構成材

料や形成方法、セパレータを構成する材料や、セパレータの構成などに関し、発明の範囲内において、種々の応用、変形を加えることが可能である。



## 請求の範囲

- [請求項1] 非晶質炭素によって被覆されたリン酸鉄リチウムを含む正極活物質と、導電剤とを有する正極活物質含有層が、正極集電体表面に形成された正極と、
- リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極活物質を有する負極活物質含有層が、負極集電体表面に形成された負極と、
- 非水電解質とを備えた非水電解質二次電池であって、
- 上記リン酸鉄リチウムの非晶質炭素による被覆状態が、ラマン分光法によって定量的に表され、炭素(以下C)のラマンスペクトルの波数 $965\text{ cm}^{-1}$ ~ $1790\text{ cm}^{-1}$ に出現する回折線に対する、リン酸鉄リチウム(以下L)のラマンスペクトルの波数 $935\text{ cm}^{-1}$ ~ $965\text{ cm}^{-1}$ に出現する回折線の強度面積比 $A(C/L)$ が400以上であることを
- を特徴とする非水電解質二次電池。
- [請求項2] 前記正極活物質に含まれる前記非晶質炭素の量が、0.1重量%以上、5重量%以下であることを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。
- [請求項3] 前記正極活物質のBET比表面積が、 $9.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解質二次電池。
- [請求項4] 前記正極活物質含有層が、
- 前記正極活物質を70重量部以上、94重量部以下、
- 導電助剤となる粉末状炭素を5重量部以上、20重量部以下、
- 結着剤を1重量部以上、10重量部以下
- の割合で含有するものであることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の非水電解質二次電池。
- [請求項5] 前記正極活物質に含まれるリン酸鉄リチウムが、下記の一般式(1) :
- $$\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{P}_z\text{O}_4 \quad \cdots \cdots (1)$$

(ただし、前記式(1)における $x$ 、 $y$ 、 $z$ は、 $0.5 < x/y < 1.5$ 、 $y/z > 1$ の関係を満たし、かつ、Feサイトの一部が、Mn、Ni、Mg、Ca、Ti、Cr、Zr、Zn、Nbからなる群より選ばれる少なくとも1種により置換されてもよく、また、Liサイトの一部が、Naで置換されてもよく、また、Pサイトの一部は、Siで置換されてもよい)

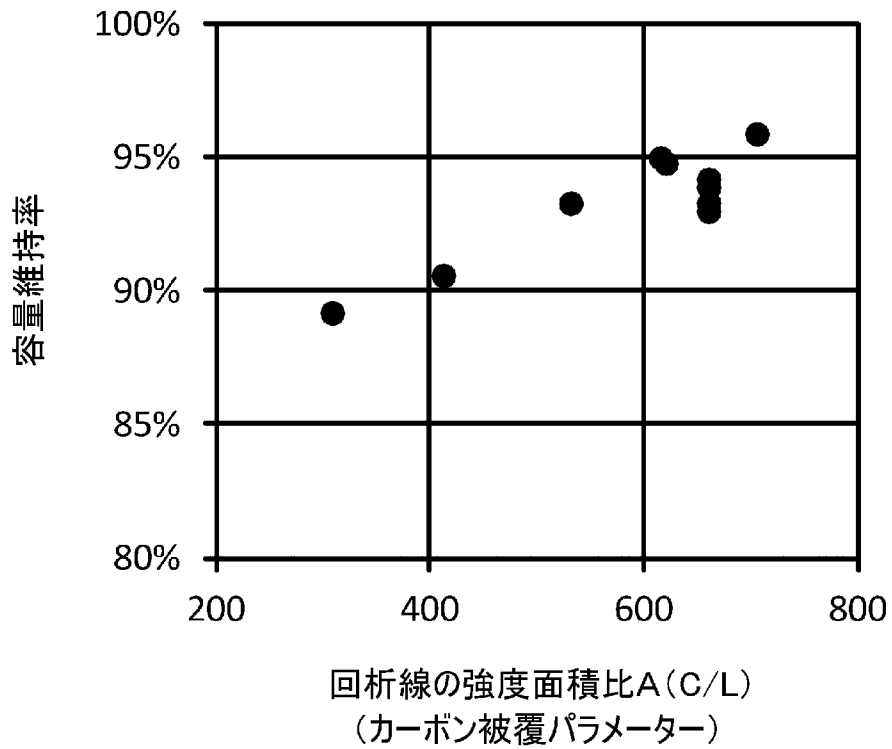
で表されるものであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

[請求項6]

前記負極活物質が、炭素材料を主たる成分とするものであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

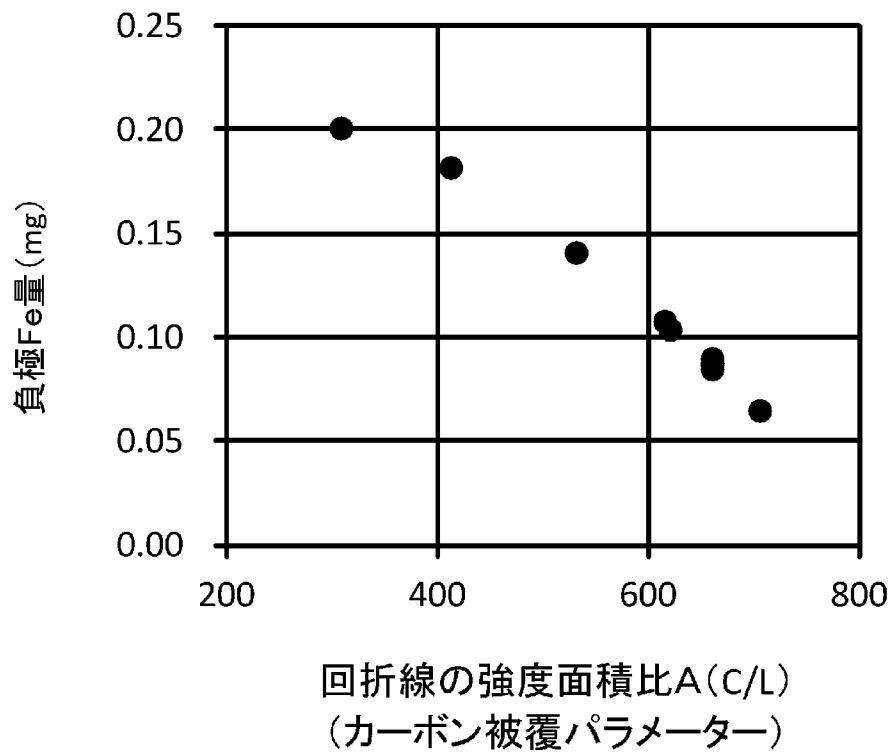
[図1]

【図1】



[図2]

図2



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2016/064228

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*H01M4/58(2010.01)i, H01M4/136(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0525(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, H01M4/136, H01M4/36, H01M4/62, H01M10/0525

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.
X Y A	JP 2013-541142 A (SK Innovation Co., Ltd.), 07 November 2013 (07.11.2013), paragraphs [0028] to [0032], [0053]; example 1 & US 2013/0244112 A1 paragraphs [0027] to [0031], [0054]; example 1 & WO 2012/033389 A2 & EP 2615673 A2 & KR 10-2012-0026466 A & CN 103098273 A	1, 2, 4, 6 3 5
Y	WO 2013/176067 A1 (Hitachi, Ltd.), 28 November 2013 (28.11.2013), paragraphs [0019], [0026] to [0028], [0032]; examples 1, 2; fig. 2 & JP 2013-246936 A	3

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 19 July 2016 (19.07.16)	Date of mailing of the international search report 26 July 2016 (26.07.16)
--------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------

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/JP2016/064228

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-295465 A (Iwate University), 17 December 2009 (17.12.2009), claims 1 to 3; paragraphs [0022] to [0027], [0058]; preparation example 1; tables 2, 3; fig. 1 (Family: none)	3
A	US 2009/0117020 A1 (BOARD OF REGENTS, THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM), 07 May 2009 (07.05.2009), claim 7; paragraphs [0015], [0036], [0037], [0046], [0099], [0114]; fig. 16, 25 & WO 2009/061845 A1	1-6
A	JP 2006-302671 A (Mitsui Mining Co., Ltd.), 02 November 2006 (02.11.2006), claims 1 to 4 (Family: none)	1-6
A	JP 2011-517053 A (Dow Global Technologies L.L.C.), 26 May 2011 (26.05.2011), & US 2011/0012067 A1 & WO 2009/127901 A1 & WO 2009/144600 A2 & EP 2276697 A2 & EP 2276698 A1 & CA 2719017 A1 & KR 10-2011-0005854 A & CN 102007070 A	1-6
A	JP 2013-110036 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 06 June 2013 (06.06.2013), (Family: none)	1-6
A	JP 2008-204702 A (Toyota Motor Corp.), 04 September 2008 (04.09.2008), & US 2010/0015525 A1 & WO 2008/102271 A2 & EP 2122721 A2 & CA 2678701 A1 & CN 101617422 A & KR 10-2009-0104109 A & AT 509381 T	1-6

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, H01M4/136(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/0525(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, H01M4/136, H01M4/36, H01M4/62, H01M10/0525

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
X Y A	JP 2013-541142 A (エスケー イノベーション カンパニー リミテッド) 2013.11.07, [0028]-[0032], [0053], 実施例 1 & US 2013/0244112 A1 [0027]-[0031], [0054], Example 1 & WO 2012/033389 A2 & EP 2615673 A2 & KR 10-2012-0026466 A & CN 103098273 A	1, 2, 4, 6 3 5
Y	WO 2013/176067 A1 (株式会社日立製作所) 2013.11.28, [0019], [0026]-[0028], [0032], 実施例 1, 実施例 2, [図 2] & JP 2013-246936 A	3

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.07.2016

国際調査報告の発送日

26.07.2016

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)

富士 美香

4 X

9 2 7 1

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
Y	JP 2009-295465 A (国立大学法人岩手大学) 2009. 12. 17, [請求項 1]-[請求項 3], [0022]-[0027], [0058], 製造例 1, [表 2], [表 3], [図 1] (ファミリーなし)	3
A	US 2009/0117020 A1 (BOARD OF REGENTS, THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM) 2009.05.07, Claims7, [0015], [0036], [0037], [0046], [0099], [0114], FIG. 16, FIG. 25 & WO 2009/061845 A1	1-6
A	JP 2006-302671 A (三井鉱山株式会社) 2006. 11. 02, [請求項 1]-[請求項 4] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2011-517053 A (ダウ グローバル テクノロジーズ リミテ ド ライアビリティ カンパニー) 2011. 05. 26, & US 2011/0012067 A1 & WO 2009/127901 A1 & WO 2009/144600 A2 & EP 2276697 A2 & EP 2276698 A1 & CA 2719017 A1 & KR 10-2011-0005854 A & CN 102007070 A	1-6
A	JP 2013-110036 A (株式会社半導体エネルギー研究所) 2013. 06. 06, (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2008-204702 A (トヨタ自動車株式会社) 2008. 09. 04, & US 2010/0015525 A1 & WO 2008/102271 A2 & EP 2122721 A2 & CA 2678701 A1 & CN 101617422 A & KR 10-2009-0104109 A & AT 509381 T	1-6