

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7036701号

(P7036701)

(45)発行日 令和4年3月15日(2022.3.15)

(24)登録日 令和4年3月7日(2022.3.7)

(51)国際特許分類

F I

H O 1 M 4/525(2010.01)

H O 1 M 4/525

H O 1 M 4/505(2010.01)

H O 1 M 4/505

H O 1 M 4/58 (2010.01)

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/36 (2006.01)

H O 1 M 4/36

E

H O 1 M 4/131(2010.01)

H O 1 M 4/131

請求項の数 3 (全13頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-197573(P2018-197573)

(22)出願日 平成30年10月19日(2018.10.19)

(65)公開番号 特開2020-64821(P2020-64821A)

(43)公開日 令和2年4月23日(2020.4.23)

審査請求日 令和2年11月30日(2020.11.30)

(73)特許権者 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(74)代理人 100106002

弁理士 正林 真之

(74)代理人 100120891

弁理士 林 一好

(74)代理人 100160794

弁理士 星野 寛明

(72)発明者 荒木 一浩

埼玉県和光市中央1-4-1 株式会社

本田技術研究所内

(72)発明者 松坂 拓

埼玉県和光市中央1-4-1 株式会社

本田技術研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用正極材料、リチウムイオン二次電池用正極、およびリチウムイオン二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオン二次電池の正極を構成する正極材料であって、
 前記正極材料は、第1の正極活物質と第2の正極活物質とを含み、
 前記第1の正極活物質は、ニッケルを含むリチウム遷移金属複合酸化物であり、
 前記第2の正極活物質は、対極をリチウムとする場合に、4.2～4.1Vの電位域に全容量の50%以上を持つオリビン型活物質である LiVP_2O_7 であり、
 前記第1の正極活物質と前記第2の正極活物質との合計に対する前記第1の正極活物質の割合は、50質量%以上80質量%以下である、リチウムイオン二次電池用正極材料。

【請求項2】

請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料を備えるリチウムイオン二次電池用正極。

【請求項3】

請求項1に記載のリチウムイオン二次電池用正極材料を備えるリチウムイオン二次電池用正極と、負極と、電解質と、を備えるリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池用正極材料、リチウムイオン二次電池用正極、および当該リチウムイオン二次電池用正極材料を備えるリチウムイオン二次電池用正極を用いた

リチウムイオン二次電池に関する発明である。

【背景技術】

【0002】

従来、高エネルギー密度を有する二次電池として、リチウムイオン二次電池が幅広く普及している。液体を電解質として用いているリチウムイオン二次電池は、正極と負極との間にセパレータを存在させ、液体の電解質（電解液）が充填された構造を有する。

【0003】

リチウムイオン二次電池の電解液は、通常、可燃性の有機溶媒であるため、特に、熱に対する安全性が問題となる場合があった。そこで、有機系の液体の電解質に代えて、難燃性の固体の電解質を用いた固体電池も提案されている（特許文献1参照）。 10

【0004】

固体二次電池は、正極および負極の間に、電解質層として無機系の固体電解質や有機系の固体電解質やゲル状の固体電解質を備えている。固体電解質による固体電池は、電解液を用いる電池と比較して、熱の問題を解消するとともに、高容量化および／または高電圧化することができ、さらに、コンパクト化の要請にも対応することができる。

【0005】

このようなリチウムイオン二次電池は、正極の活物質として、コバルトが使用されている。しかしながらコバルトは、資源として埋蔵量の少ない貴重な物質である。そして、コバルトの含有量を減少させて正極を形成した場合には、得られるリチウムイオン二次電池は、放電容量が低下したり、耐久性が悪化したりしていた。 20

【0006】

ここで、コバルトの使用量を削減しても、放電容量の低下や耐久性の悪化を抑制できる方法として、高容量な正極材料と高電位な正極材料の2種類の正極材料を、混合して使用する方法が考えられる。

【0007】

例えば、特許文献1には、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ とリン酸マンガン鉄リチウムとを含む正極が記載されている（特許文献1参照）。特許文献1に記載された正極を用いた電池は、安全性を比較的高く保ちつつ、初期クーロン効率を向上させることでエネルギー密度が向上した電池となる。

【0008】

また、非特許文献1には、NCM523とLMFPとの混合正極が記載されている（非特許文献1参照）。非特許文献1には、混合比により、サイクル特性やレート特性などがNCM523単独よりも向上することが記載されている。

【0009】

また、NCA系またはNCM系とオリビン鉄活物質を混ぜて使用することも提案されている（特許文献2参照）。特許文献2には、オリビン鉄の質量比率が0.05～0.40である正極が記載されており、発熱時にバインダーが架橋して、正極と導電材とを隔離することで、安全性が担保された正極となっている。

【0010】

また、NCM系とオリビン鉄Mn系との混合も提案されている（特許文献3参照）。特許文献3には、オリビンの割合が25～60%である正極が記載されており、高容量を保ちながら高温耐久性が改善された正極となっている。

【0011】

しかしながら、上記の先行技術による正極はいずれも、高容量の正極材料と作動電圧の低い正極材料（オリビン）を混ぜているため、得られる電池のエネルギー密度が低くなってしまいう状態であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【文献】国際公開2010／053174号 50

特開 2018-006129 号公報

特開 2007-317534 号公報

【非特許文献】

【0013】

【文献】 Journal of The Electrochemical Society, 165 (2) A142-A148 (2018)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は上記の背景技術に鑑みてなされたものであり、その目的は、コバルトの使用量を削減しても、高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池を実現できる、リチウムイオン二次電池用正極材料、リチウムイオン二次電池用正極、および当該リチウムイオン二次電池用正極材料を備えるリチウムイオン二次電池用正極を用いたリチウムイオン二次電池を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を行った。そして、高容量のリチウム含有遷移金属酸化物と高電位のオリビン型活物質とを配合して正極材料とすれば、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0016】

20

すなわち本発明は、リチウムイオン二次電池の正極を構成する正極材料であって、前記正極材料は、第1の正極活物質と第2の正極活物質とを含み、前記第1の正極活物質は、ニッケルを含むリチウム遷移金属複合酸化物であり、前記第2の正極活物質は、対極をリチウムとする場合に、4.2~4.1Vの電位域に全容量の50%以上を持つオリビン型活物質であり、前記第1の正極活物質と前記第2の正極活物質との合計に対する前記第1の正極活物質の割合は、50質量%以上80質量%以下である、リチウムイオン二次電池用正極材料である。

【0017】

前記第2の正極活物質は、リチウムバナジウムリン酸化合物であってもよい。

【0018】

30

前記第2の正極活物質は、 LiVP_2O_7 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、および LiVPO_4F からなる群より選ばれる少なくとも1種であってもよい。

【0019】

また別の本発明は、上記のリチウムイオン二次電池用正極材料を備えるリチウムイオン二次電池用正極である。

【0020】

また別の本発明は、上記のリチウムイオン二次電池用正極材料を備えるリチウムイオン二次電池用正極と、負極と、電解質と、を備えるリチウムイオン二次電池である。

【0021】

前記リチウムイオン二次電池は、平坦部放電容量が全体の1/2以下であってもよい。

40

【発明の効果】

【0022】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料によれば、コバルトの使用量を削減しつつ、高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】 参考例1のリチウムイオン二次電池の放電曲線である。

【図2】 参考例2のリチウムイオン二次電池の放電曲線である。

【図3】 参考例3のリチウムイオン二次電池の放電曲線である。

【図4】 参考例4のリチウムイオン二次電池の放電曲線である。

50

【図５】比較例１のリチウムイオン二次電池の放電曲線である。

【図６】比較例２のリチウムイオン二次電池の放電曲線である。

【図７】ＬＶＰとＬＶＰＦ単独使用の場合のリチウムイオン二次電池の放電曲線である。

【発明を実施するための形態】

【００２４】

以下、本発明について説明する。ただし、以下の説明は、本発明を例示するものであって、本発明は下記に限定されるものではない。

【００２５】

<リチウムイオン二次電池用正極材料>

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料は、第１の正極活物質と第２の正極活物質とを含む。第１の正極活物質は、ニッケルを含むリチウム遷移金属複合酸化物であり、第２の正極活物質は、対極をリチウムとする場合に、４．２～４．１Ｖの電位域に全容量の５０％以上を持つオリビン型活物質である。

【００２６】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料が適用できる電池は、特に限定されるものではない。液体の電解質を備える液系のリチウムイオン二次電池であっても、固体またはゲル状の電解質を備える固体電池であってもよい。また、固体またはゲル状の電解質を備える電池に適用する場合には、電解質は、有機系であっても無機系であってもよい。

【００２７】

〔第１の正極活物質〕

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料の構成成分である第１の正極活物質は、ニッケルを含むリチウム遷移金属複合酸化物である。本発明においては、ニッケルとリチウムとを構成金属元素として含有していれば、特に限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池の正極活物質として公知の物質を用いることができる。

【００２８】

したがって、本発明に用いられる第１の正極活物質は、リチウムとニッケルとを構成金属元素とする酸化物、リチウムとニッケル以外に他の少なくとも一種の金属元素を構成金属元素として含む酸化物等が挙げられる。

【００２９】

リチウムとニッケル以外の金属元素としては、例えば、Ｃｏ、Ｍｎ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｖ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｎａ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｗ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｓｎ、Ｌａ、およびＣｅ等が挙げられ、これらは、一種のみならず二種以上が含まれていてもよい。

【００３０】

本発明に用いられる第１の正極活物質としては、例えば、以下の一般式（１）で表されるリチウムニッケルコバルトアルミニウム系酸化物（ＮＣＡ）が挙げられる。



（式中、 $0.95 \leq t \leq 1.15$ 、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq y \leq 0.2$ 、 $x + y < 0.5$ である。）

【００３１】

また別の本発明に用いられる第１の正極活物質としては、例えば、以下の一般式（２）で表されるリチウムニッケルコバルトマンガン系酸化物（ＮＣＭ）が挙げられる。ＮＣＭは、体積当たりのエネルギー密度が高く、熱安定性にも優れている点で、本発明に用いられる第１の正極活物質として好ましい。



（式中、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ であり、 $a + b + c = 1$ を満たす。）

【００３２】

なお、本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料によれば、コバルトの使用量を削減しても、高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池を実現できるため、第１の正極活物質としては、コバルトの含有率が低い物質を用いるほうが、本発明の効果をより享受

10

20

30

40

50

することができる。

【0033】

〔第2の正極活物質〕

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料の構成成分である第2の正極活物質は、対極をリチウムとする場合に、4.2～4.1Vの電位域に全容量の50%以上を持つオリビン型活物質である。

【0034】

対極をリチウムとする場合に、4.2～4.1Vの電位域に全容量の50%以上を持つオリビン型活物質は、すなわち、高電位のオリビン型活物質となる。本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料は、高電位のオリビン型活物質を第2の正極活物質として用いて、これを、高容量のリチウム含有遷移金属酸化物である第1の正極活物質に混合することで、コバルトの使用量を削減しても、高エネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池を実現することができる。

【0035】

本発明に用いられる第2の正極活物質は、リチウムバナジウムリン酸化合物であることが好ましい。リチウムバナジウムリン酸化合物であれば、4.2～4.1Vの電位域に全容量の50%以上を持つオリビン型活物質となりえ、すなわち、高電位のオリビン型活物質となりうる。

【0036】

リチウムバナジウムリン酸化合物は、酸素がリンと共有結合を形成しているため、高温環境下でも酸素が発生しない。このため、第2の正極活物質としてリチウムバナジウムリン酸化合物を含有させることで、高い安全性を得ることができる。

【0037】

また、中心金属にバナジウムを有するリチウムバナジウムリン酸化合物は、多電子反応系の正極としての可能性も有する。

【0038】

第2の正極活物質として好ましく用いられるリチウムバナジウムリン酸化合物としては、例えば、LVPと称される LiVP_2O_7 、または $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ や、LVPFと称される LiVPO_4F が挙げられる。本発明において、第2の正極活物質は、1種のみならず2種以上を混合して用いてもよい。

【0039】

なお、上記のLVPおよびLVPFの一般式におけるVおよび／またはLiは、一部が、Fe、Al、Cr、Mg、Mn、Ni、Ti等の金属元素で置換されていてもよい。また、リン酸(PO_4)部分は、微量の(BO_3)、(WO_4)、(MoO_4)、(SiO_4)等、他のアニオンが固溶していてもよい。

【0040】

図7に、LVPおよびLVPFを、それぞれ単独で正極活物質として用いた場合のリチウムイオン二次電池の放電曲線を示す。図7に示されるように、LVPFはLVPと比較して、電圧が高く、かつ容量も大きい。したがって本発明において、第2の正極活物質としてLVPFを用いた場合には、よりエネルギー密度の高い電池を実現することができる。なお、LVPFは、大きな理論容量(156mAh/g)を持ち、また、フッ素のインダクティブ効果についても、大きく期待できる材料である。

【0041】

本発明に用いられる第2の正極活物質としては、LVPのなかでは LiVP_2O_7 、または $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ が特に好ましく、LVPFのなかでは LiVPO_4F が好ましい。上記に示すように、LVPと比較した場合にはLVPFのほうが好ましいため、本発明における第2の正極活物質としては、 LiVPO_4F の構造式を有する物質が、最も好ましい。

【0042】

〔第1の正極活物質と第2の正極活物質の組成〕

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料においては、第1の正極活物質と第2の正極活物質との合計に対する第1の正極活物質の割合は、50質量%以上80質量%以下であることが好ましい。さらに好ましくは、50質量%以上70質量%以下であり、特に好ましくは50質量%以上60質量%以下である。

【0043】

第1の正極活物質と第2の正極活物質との合計に対する第1の正極活物質の割合が、50質量%以上80質量%以下であれば、得られるリチウムイオン二次電池の低温出力性能が向上するとともに、高い熱的安全性を備えさせることが可能となる。

【0044】

【その他の成分】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料は、必須成分となる第1の正極活物質と第2の正極活物質以外に、リチウムイオン二次電池の正極の構成成分として公知の任意の成分を含んでいてもよい。

【0045】

任意の他の成分としては、例えば、導電助剤やバインダー、固体電解質等が挙げられる。導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン、黒鉛粒子等を挙げることができる。バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)、ポリエチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体(PEO-PPO)等が挙げられる。

【0046】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料が、任意の他の成分を含む場合には、その配合量は特に限定されるものではない。リチウムイオン二次電池用の正極材料を構成する通常の範囲であればよい。

【0047】

【リチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を採用することができる。例えば、第1の正極活物質と第2の正極活物質と、その他の任意の成分と、溶媒とを、公知の方法で混合する方法が挙げられる。混合して得られるペーストは、電極合剤ペーストとして、正極の製造にそのまま用いることも可能である。

【0048】

溶媒としては、特に限定されず、例えば、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、トルエン、またはアルコール等の有機溶媒や、水等を挙げることができる。

【0049】

<リチウムイオン二次電池用正極>

本発明のリチウムイオン二次電池用正極は、上記の本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料を備える。本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料を備えていれば、構成部品や形状等は、特に限定されるものではない。例えば、集電体上に、本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料を含む電極層が積層された構成が挙げられる。

【0050】

【集電体】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極を構成する集電体は、特に限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池に用いられる公知の集電体を用いることができる。正極集電体としては、例えば、アルミニウム(Al)箔、ニッケル(Ni)箔、鉄(Fe)箔、ステンレス(SUS)箔、チタン(Ti)箔、銅(Cu)箔等が挙げられる。その厚みとしては、例えば、1~20 μmが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0051】

【リチウムイオン二次電池用正極の製造方法】

本発明のリチウムイオン二次電池用正極の製造方法は、特に限定されるものではなく、リ

10

20

30

40

50

チウムイオン二次電池の正極を製造する公知の方法を適用することができる。例えば、集電体上に、本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料を含む電極ペーストを塗布し、乾燥させた後に圧延する方法が挙げられる。

【0052】

集電体に電極ペーストを塗布する方法としては、公知の方法を適用することができる。例えば、アプリケーションロール等のローラーコーティング、スクリーンコーティング、ブレードコーティング、スピンコーティング、バーコーティング等の方法が挙げられる。

【0053】

なお、本発明のリチウムイオン二次電池用正極においては、正極層は、集電体の少なくとも片面に形成されていればよく、両面に形成されていてもよい。目的とするリチウムイオン二次電池の種類や構造によって、適宜選択することができる。

10

【0054】

（正極層の厚み）

集電体上に形成される正極層の厚みは、特に限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池の要求性能に応じて適宜設計することができる。例えば、 $20\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ の範囲内とすることが好ましい。

【0055】

<リチウムイオン二次電池>

本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料を備えるリチウムイオン二次電池用正極と、負極と、電解質と、を備える。

20

【0056】

〔負極〕

本発明のリチウムイオン二次電池に適用する負極は、特に限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池の負極として機能するものであればよい。電極を構成できる公知の材料から、本発明のリチウムイオン二次電池用正極と比較して、卑な電位を示すものを選択し、任意の電池を構成することができる。

【0057】

負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、ハードカーボン、活性炭、 Si 、 SiO_x 、 Sn 、 SnO_x 等を挙げることができる。

【0058】

また、負極を構成する構成部品や形状等は、特に限定されるものではない。例えば、集電体上に、負極活物質を含む電極層が積層された構成が挙げられる。負極層は、集電体の少なくとも片面に形成されていればよく、両面に形成されていてもよい。目的とするリチウムイオン二次電池の種類や構造によって、適宜選択することができる。

30

【0059】

また、負極となる電極層には、負極活物質以外の任意の成分が配合されていてもよく、任意の成分としては、例えば、導電助剤やバインダー、固体電解質等が挙げられる。

【0060】

導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック、 VGCF 、カーボンナノチューブ等を挙げることができる。バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（ PVDF ）、スチレンブタジエンゴム（ SBR ）、メチルセルロースナトリウム（ CMC ）等が挙げられる。

40

【0061】

〔電解質〕

本発明のリチウムイオン二次電池を構成する電解質は、液体状の電解液であっても、固体状やゲル状の電解質であってもよい。リチウムイオン二次電池を構成できる電解質であれば、特に問題なく適用することができる。

【0062】

本発明のリチウムイオン二次電池を構成する電解質が電解液の場合には、用いられるリチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiFSI 、 LiTFSI 、 LiBOB 、 LiD

50

FP、LiDFOB等が挙げられる。また、溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジメチルカーボネート（DMC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、 γ -ブチロラクトン（ γ BL）等が挙げられる。さらに、任意に添加剤を添加することもでき、添加剤としては、例えば、ビニレンカーボネート（VC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）、プロパンスルトン（PS）、プロペンスルトン（PRS）等が挙げられる。

【0063】

〔電池の形態〕

本発明のリチウムイオン二次電池の形態は、特に限定されるものではなく、例えば、パウチセル、円筒型、角形等、必要な形状を適宜選択することができる。また、積層タイプ、捲回タイプのいずれの形態も可能である。

【0064】

〔その他の構成〕

本発明のリチウムイオン二次電池は、本発明のリチウムイオン二次電池用正極材料を備えるリチウムイオン二次電池用正極と、負極と、電解質と、を必須の構成として備えていればよく、その他の構成を任意に備えることができる。

【0065】

その他の構成としては、例えば、セパレータ、正極タブリード、負極タブリード、ラミネートフィルム等が挙げられる。これらの任意の構成部材は、リチウムイオン二次電池に適用できる公知の部材を適用することができる。

【0066】

〔平坦部放電容量〕

本発明のリチウムイオン二次電池は、平坦部放電容量が全体の1/2以下であることが好ましい。平坦部放電容量が全体の1/2以下であることにより、比較的高い電位を保つ電池となり、より高エネルギーな電池となる。

【0067】

〔リチウムイオン二次電池の製造方法〕

本発明のリチウムイオン二次電池の製造方法は、特に限定されるものではなく、リチウムイオン二次電池を製造する公知の方法を適用することができる。

〔実施例〕

【0068】

本発明の実施例等について以下に説明するが、本発明はこれら実施例等に限定されるものではない。

<参考例1>

〔リチウムイオン二次電池用正極の作製〕

第1の正極活物質として、NCM811（ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ）、第2の正極活物質としてLVPF（ LiVPO_4F ）を準備した。正極材料としては、全体の80質量%を第1の正極活物質、20質量%を第2の正極活物質とし、正極材料95質量%、導電剤として炭素材料3質量%、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVDF）2質量%とを混合し、得られた混合物を適量のN-メチル-2-ピロリドンに分散させて、スラリーを作製した。集電体として厚み12 μm のアルミ箔を準備し、作製したスラリーを集電体の両面に塗工量21.2 mg/cm^2 となるよう塗布し、100℃で10分乾燥させることにより、集電体の両面に正極活物質層を形成し、所定厚みにプレスすることで、リチウムイオン二次電池用正極とした。

【0069】

〔リチウムイオン二次電池用負極の作製〕

天然黒鉛97質量%、導電剤として炭素材料1質量%、バインダーとしてスチレンブタジエンゴム（SBR）1質量%、増粘剤としてメチルセルロースナトリウム（CMC）1質量%を混合し、得られた混合物を適量の蒸留水に分散させて、スラリーを作製した。集電体として厚み8 μm の銅箔を準備し、作製したスラリーを集電体の両面に塗工量12.3

10

20

30

40

50

mg/cm²となるよう塗布し、100℃で10分乾燥させることにより、集電体の両面に負極活物質層を形成し、所定厚みにプレスすることで、リチウムイオン二次電池用負極とした。

【0070】

〔リチウムイオン二次電池の作製〕

上記で得られたリチウムイオン二次電池用正極、負極、および、電解液として、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートを、体積比3：4：3で混合した溶媒に、1.2モルのLiPF₆を溶解した溶液を用いて、リチウムイオン二次電池を作製した。

【0071】

〔リチウムイオン二次電池の評価〕

（正極当たりのエネルギー密度）

作製したリチウムイオン二次電池につき、環境温度25℃にて下限電圧2.7V、上限電圧4.2Vとして、0.2Cレートで充放電試験を3回繰り返し、3回目の放電容量を初期容量とした。正極当たりのエネルギー密度は、得られた初期容量と平均作動電圧から算出した。結果を表1に示す。

【0072】

（放電曲線）

上記の充放電試験における3回目の放電曲線を、図1に示す。

【0073】

【表1】

	第1の 正極活物質	第2の 正極活物質	その他の 正極活物質	正極当たりの エネルギー密度 (mWh/cm ²)
	NCM811 (質量%)	LVPF (質量%)	LMFP (質量%)	
参考例1	80	20	0	520
参考例2	70	30	0	514
参考例3	60	40	0	508
参考例4	50	50	0	503
比較例1	35	35	30	441
比較例2	70	0	30	440

【0074】

＜参考例2～4＞

〔リチウムイオン二次電池の作製〕

第1の正極活物質であるNCM811(LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂)と、第2の正極活物質であるLVPF(LiVPO₄F)を、表1に示す組成に変更した以外は、参考例1と同様にしてリチウムイオン二次電池用正極を作製し、リチウムイオン二次電池を作製した。

【0075】

〔リチウムイオン二次電池の評価〕

（正極当たりのエネルギー密度）

得られたリチウムイオン二次電池について、参考例 1 と同様にして初期容量を測定し、正極当たりのエネルギー密度を算出した。結果を表 1 に示す。

【0076】

（放電曲線）

得られたリチウムイオン二次電池について、参考例 1 と同様にして放電曲線を得た。参考例 2 の結果を図 2 に、参考例 3 の結果を図 3 に、参考例 4 の結果を図 4 に示す。

【0077】

<比較例 1～2>

〔リチウムイオン二次電池の作製〕

正極活物質として、LMFP ($\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$) を、表 1 に示す組成で用いた以外は、参考例 1 と同様にしてリチウムイオン二次電池用正極を作製し、リチウムイオン二次電池を作製した。

【0078】

〔リチウムイオン二次電池の評価〕

（正極当たりのエネルギー密度）

得られたリチウムイオン二次電池について、参考例 1 と同様にして初期容量を測定し、正極当たりのエネルギー密度を算出した。結果を表 1 に示す。

【0079】

（放電曲線）

得られたリチウムイオン二次電池について、参考例 1 と同様にして放電曲線を得た。比較例 1 の結果を図 5 に、比較例 2 の結果を図 6 に示す。

10

20

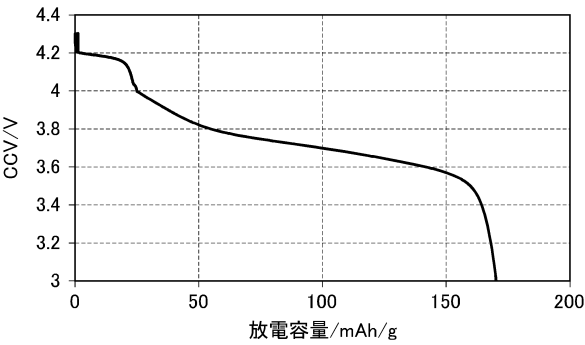
30

40

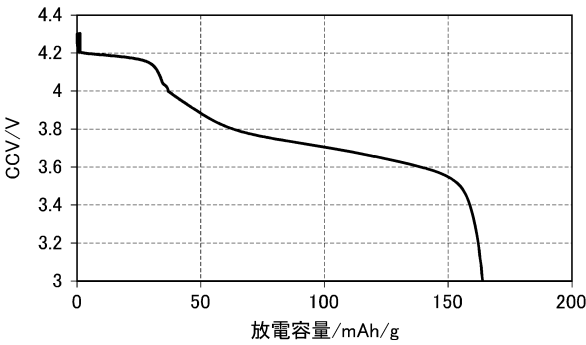
50

【図面】

【図 1】

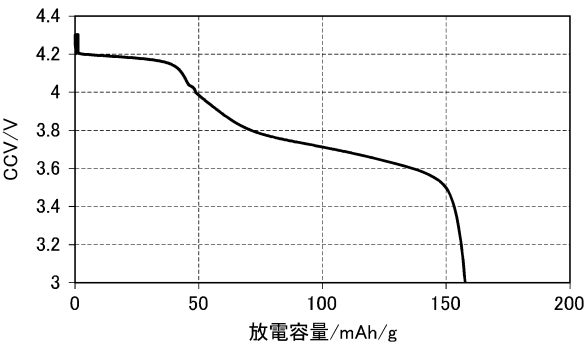


【図 2】

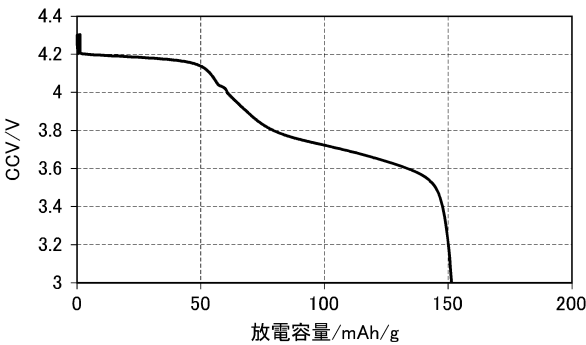


10

【図 3】



【図 4】



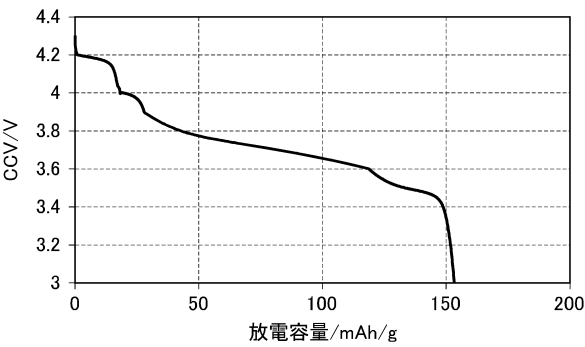
20

30

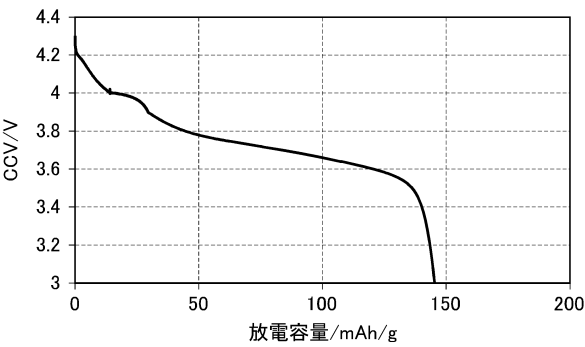
40

50

【図 5】

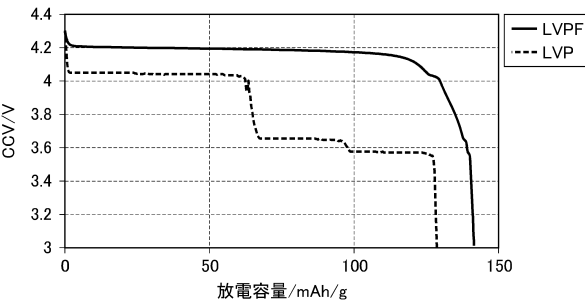


【図 6】



10

【図 7】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 10/052 (2010.01)

H 0 1 M 10/052

C 0 1 G 53/00 (2006.01)

C 0 1 G 53/00

A

審査官 宮田 透

(56)参考文献

特開 2012-174485 (JP, A)

特開 2012-256591 (JP, A)

特開 2013-077420 (JP, A)

特開 2013-077421 (JP, A)

特開 2013-084566 (JP, A)

特開 2013-084565 (JP, A)

特開 2013-089519 (JP, A)

国際公開第 2014/006948 (WO, A1)

特開 2011-198657 (JP, A)

特開 2011-198629 (JP, A)

中国特許出願公開第 105702927 (CN, A)

特開 2014-123559 (JP, A)

特開 2015-011943 (JP, A)

特開 2013-095613 (JP, A)

特開 2002-246025 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 4/13- 4/1399

H 0 1 M 4/36- 4/62

H 0 1 M 10/05-10/0587

C 0 1 G 53/00-53/12