

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-183046

(P2017-183046A)

(43) 公開日 平成29年10月5日(2017.10.5)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
HO 1 M 4/13 (2010.01)		HO 1 M 4/13		5H050
HO 1 M 4/62 (2006.01)		HO 1 M 4/62	Z	
HO 1 M 4/58 (2010.01)		HO 1 M 4/58		
HO 1 M 4/525 (2010.01)		HO 1 M 4/525		
HO 1 M 4/36 (2006.01)		HO 1 M 4/36	E	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)				

(21) 出願番号 特願2016-67807 (P2016-67807)
 (22) 出願日 平成28年3月30日 (2016. 3. 30)

(71) 出願人 000003067
 TDK株式会社
 東京都港区芝浦三丁目9番1号
 (72) 発明者 関 秀明
 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内
 (72) 発明者 官原 裕之
 東京都港区芝浦三丁目9番1号 TDK株式会社内
 Fターム(参考) 5H050 AA07 BA17 CA01 CA08 CA29
 CB08 EA10 EA23 EA24 EA28
 FA02 HA01 HA02 HA08

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

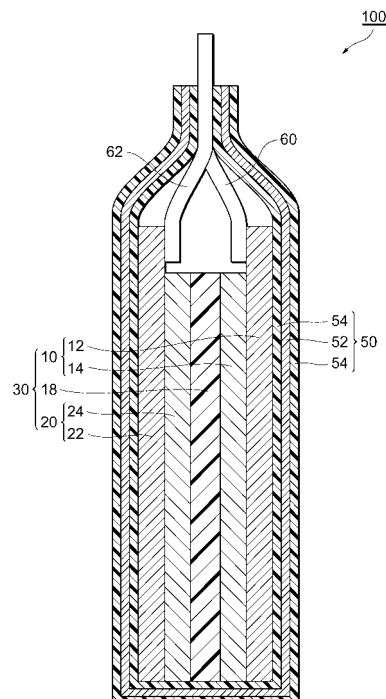
(57) 【要約】

【課題】 サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供すること。

【解決手段】

正極、負極および電解質を有し、前記正極は化学式 $LiVOPO_4$ で表される正極活物質とNメチル-2-ピロリドン(NMP)を0.3wt%~1.5wt%含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極、負極および電解質を有し、前記正極は化学式 LiVOPO_4 で表される正極活物質と Nメチル - 2 - ピロリドン (NMP) を 0.3 wt% ~ 1.5 wt% 含む正極活物質層を備えることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

前記正極活物質層の電極密度は 2.1 g/cm^3 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記正極は、正極活物質層に $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y})\text{O}_2$ ($0.95 \leq a \leq 1.05$, $0 \leq x \leq 0.9$, $0 \leq y \leq 0.2$ である。) をさらに含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン二次電池。 10

【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に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、リチウムイオン二次電池の正極材料の活物質として LiCoO_2 や $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 等の層状化合物や LiMn_2O_4 等のスピネル化合物が用いられてきた。近年では、 LiFePO_4 に代表されるオリビン型構造の化合物が注目されている。オリビン構造を有する正極材料は高温での熱安定性が高く、安全性が高いことが知られている。しかし、 LiFePO_4 を用いたリチウムイオン二次電池は、その充放電電圧が 3.5 V 程度と低く、エネルギー密度が低くなるという欠点を有する。そのため、高い充放電電圧を実現し得るリン酸系正極材料として、 LiCoPO_4 や LiNiPO_4 等が提案されている。しかし、これらの正極材料を用いたリチウムイオン二次電池においても、十分な容量が得られていないのが現状である。そこで、リン酸系正極材料の中でも 4 V 級の充放電電圧を実現し得る化合物として、 LiVOPO_4 が提案されている (特許文献 1)。 20 30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特許 4314859 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

それでもなお、特許文献 1 に記載されているような技術だけでは十分なサイクル特性が得られないという課題がある。本発明は上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。 40

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記目的を達成するために、本発明に係るリチウムイオン二次電池は、正極、負極および電解質を有し、前記正極は化学式 LiVOPO_4 で表される正極活物質と Nメチル - 2 - ピロリドン (NMP) を 0.3 wt% ~ 1.5 wt% 含む正極活物質層を備えることを特徴とする。

【0006】

上記本発明にかかるリチウムイオン二次電池を用いることにより、従来の LiVOPO_4 を用いた場合に比べて、サイクル特性に優れたものとする事ができる。

【0007】

本発明のリチウムイオン二次電池の構成によればサイクル特性が向上する。これは鋭意研究の結果、負極表面に生成されるSEI中に正極を構成する成分が検出され、その量が本発明において比較的減していることから充放電に伴う正極成分の負極への付着をNメチル-2-ピロリドンにより低減していると推測している。

【0008】

上記本発明にかかる正極活物質層の電極密度は 2.1 g/cm^3 以上であることが好ましい。

【0009】

上記正極を用いることによって、正極を構成する成分が移動するパスを小さくし、負極活物質表面への移動をより抑制することができる。

10

【0010】

上記本発明にかかる正極は、正極活物質層に $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y})\text{O}_2$ ($0.95 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.5 \leq x \leq 0.9$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.2$ である。)をさらに含むことが好ましい。

【0011】

上記正極を用いることによって放電容量に優れたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、サイクル特性に優れたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の一実施形態に係る正極及び負極を備えるリチウムイオン二次電池の模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。また以下に記載した構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、実質的に同一のものが含まれる。さらに以下に記載した構成要素は、適宜組み合わせることができる。

30

【0015】

(リチウムイオン二次電池)

図1は、本実施形態とするリチウムイオン二次電池を示す模式断面図である。図1に示すように、リチウムイオン二次電池100は、主として、積層体30、積層体30を密閉した状態で収容するケース50、及び積層体30に接続された一対のリード60、62を備えている。

【0016】

積層体30は、一対の正極10、負極20が、セパレータ18を挟んで対向配置されたものである。正極10は、板状(膜状)の正極集電体12上に正極活物質層14が設けられたものである。負極20は、板状(膜状)の負極集電体22上に負極活物質層24が設けられたものである。正極活物質層14の主面及び負極活物質層24の主面が、セパレータ18の主面にそれぞれ接触している。正極集電体12及び負極集電体22の端部には、それぞれリード62、60が接続されており、リード60、62の端部はケース50の外部にまで延びている。

40

【0017】

(正極集電体)

正極集電体12は、導電性の板材であればよく、例えば、アルミニウム又はそれらの合金、ステンレス等の金属薄板(金属箔)を用いることができる。

【0018】

50

(正極活物質層)

正極活物質層 14 は、正極活物質、バインダー、及び、必要に応じた量の導電助剤から主に構成されるものである。

【0019】

本実施形態の正極は Nメチル - 2 - ピロリドン (NMP) を 0.3 wt% ~ 1.5 wt% 含むことを特徴とする。

【0020】

上記正極を用いることでサイクル特性が向上する。これは鋭意研究の結果、負極表面に生成される SEI 中に正極を構成する成分が検出され、その量が本発明においては比較的削減していることから充放電に伴う正極成分の負極への付着を Nメチル - 2 - ピロリドンにより低減していると推測している。

10

【0021】

なお、電極中の Nメチル - 2 - ピロリドンの量はガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) にて測定することができる。

【0022】

本実施形態の正極活物質層の電極密度は 2.1 g/cm^3 以上であることが好ましい。

【0023】

上記正極を用いることによって、正極を構成する成分が移動するパスを小さくし、負極活物質表面への移動をより抑制することができる。

20

【0024】

なお、正極活物質層の電極密度は、 2.4 g/cm^3 を超えるとリチウムイオンが移動するパスを狭くしてしまう可能性があるため、充放電レート特性の向上が小さくなる可能性がある。

【0025】

電極密度は電極の重量と塗膜 (正極活物質層) の厚みから計算することができる。この場合の電極は活物質、導電助剤、結着剤からなる塗膜であり、電極密度を計算する場合の電極重量は揮発成分が除かれた状態の活物質、導電助剤、結着剤からなる塗膜の重量である。

【0026】

(正極活物質)

30

本実施形態の正極活物質は LiVOPO_4 を用いることを特徴とする。

【0027】

上記正極活物質を用いると従来のリン酸系正極材料よりも高い放電容量を得られる。

【0028】

本実施形態の正極活物質は、 $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y})\text{O}_2$ ($0.95 \leq a \leq 1.05$ 、 $0 \leq x \leq 0.9$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ である。) をさらに含むことが好ましい。

【0029】

上記正極活物質はエネルギー密度が高いため LiVOPO_4 を単独で使用するよりも高い放電容量が得られる。

40

【0030】

なお、 LiVOPO_4 と $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y})\text{O}_2$ は二次粒子を形成していることが好ましく、その二次粒子径としては平均値で $5 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0031】

正極活物質が二次粒子を形成することで Nメチル - 2 - ピロリドンが活物質内部、すなわち、一次粒子間に取り込まれ、流出しにくくなるため、正極を構成する成分の負極側への移動をより、抑制することができる。

【0032】

本実施形態における Nメチル - 2 - ピロリドンの効果は、上記正極活物質をあらかじめ N

50

メチル - 2 - ピロリドン溶媒に浸漬することによって付与することができる。この際、その浸漬時間や濃度、その後の乾燥条件を変化させることによって正極中のNメチル - 2 - ピロリドンの含有量を調整することができる。

【0033】

(正極バインダー)

バインダーは、上記の正極活物質と導電材とを集電体12に結着することができれば特に限定されず、公知の結着剤を使用できる。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)、フッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ素樹脂が挙げられる。

【0034】

(正極導電助剤)

導電助剤も、正極活物質層14の導電性を良好にするものであれば特に限定されず、公知の導電助剤を使用できる。例えば、黒鉛、カーボンブラック等の炭素系材料や、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属微粉、炭素材料及び金属微粉の混合物、ITO等の導電性酸化物が挙げられる。

【0035】

(負極集電体)

負極集電体22は、導電性の板材であればよく、例えば、銅、ニッケル、ステンレス又はそれらの合金の金属薄板(金属箔)を用いることができる。

【0036】

(負極活物質層)

負極活物質層24は、負極活物質としての黒鉛、バインダー、及び、必要に応じた量の導電助剤から主に構成されるものである。

【0037】

(負極活物質)

負極活物質としては、例えば、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な黒鉛、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、低温度焼成炭素等の炭素材料、Al、Si、Sn等のリチウムと化合することのできる金属、SiO、SiO₂、SnO₂、Fe₂O₃等の酸化物を主体とする非晶質の化合物、Li₄Ti₅O₁₂等を含む粒子が挙げられる。

【0038】

(負極バインダー)

バインダーには、正極バインダーとして例示した上述の材料に加え、セルロース、スチレン・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアクリル酸等を用いても良い。

【0039】

(負極導電助剤)

導電助剤は特に限定されず、公知の導電助剤を使用できる。例えば、カーボンブラックのような熱分解炭素、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成材料、炭素繊維、あるいは活性炭などの炭素材が挙げられる。また、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素、黒鉛などの負極活物質材料を、形状を変えて添加してもよい。

【0040】

上述した構成要素により、電極10、20は、通常用いられる方法により作製できる。例えば、活物質(正極活物質または負極活物質)、バインダー(正極バインダーまたは負極バインダー)、溶媒、及び、導電助剤(正極導電助剤または負極導電助剤)を含む塗料を集電体上に塗布し、集電体上に塗布された塗料中の溶媒を除去することにより製造することができる。

【0041】

溶媒としては、例えば、Nメチル - 2 - ピロリドン、N,N - ジメチルホルムアミド、水等を用いることができる。本実施形態の正極中のNメチル - 2 - ピロリドン含有量は上記塗料作製時に添加量を調整することで制御することができる。

10

20

30

40

50

【0042】

塗布方法としては、特に制限はなく、通常電極を作製する場合に採用される方法を用いることができる。例えば、スリットダイコート法、ドクターブレード法が挙げられる。

【0043】

集電体12、22上に塗布された塗料中の溶媒を除去する方法は特に限定されず、塗料が塗布された集電体12、22を、例えば80～150の雰囲気下で乾燥させればよい。本実施形態の正極中のNメチル-2-ピロリドン含有量は上記乾燥時の乾燥温度や時間、風量等によっても制御することができる。

【0044】

そして、このようにして活物質層14、24が形成された電極を、その後、必要に応じて例えば、ロールプレス装置等によりプレス処理すればよい。ロールプレスの線圧は例えば、100～2,000kgf/cmとすることができる。

【0045】

次に、リチウムイオン二次電池100の他の構成要素を説明する。

【0046】

(セパレータ)

セパレータ18は、電気絶縁性の多孔質構造から形成されていればよく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリオレフィンからなるフィルムの単層体、積層体や上記樹脂の混合物の延伸膜、或いは、セルロース、ポリエステル及びポリプロピレンからなる群より選択される少なくとも1種の構成材料からなる繊維不織布が挙げられる。

【0047】

(電解質)

電解質は、正極活物質層14、負極活物質層24、及び、セパレータ18の内部に含有させるものである。電解質としては、特に限定されず、例えば、本実施形態では、リチウム塩を含む電解質を使用することができる。ただし、電解質水溶液は電気化学的に分解電圧が低いことにより、充電時の耐用電圧が低く制限されるので、有機溶媒を使用する電解質であることが好ましい。電解質としては、リチウム塩を有機溶媒に溶解したものが好適に使用される。リチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3 、 CF_2SO_3 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CO})_2$ 、 LiBOB 等の塩が使用できる。なお、これらの塩は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0048】

また、有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、及び、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等が好ましく挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を任意の割合で混合して使用してもよい。

【0049】

なお、本実施形態において、電解質の例を挙げて説明したが、ゲル化剤を添加されたゲル状電解質を用いてもよい。また、これら電解質に代えて、固体電解質を用いることもできる。

【0050】

(ケース)

ケース50は、その内部に積層体30及び電解質を密封するものである。ケース50は、電解質の外部への漏出や、外部からのリチウムイオン二次電池100内部への水分等の侵入等を抑止できる物であれば特に限定されない。例えば、ケース50として、図1に示すように、金属箔52を高分子膜54で両側からコーティングした金属ラミネートフィルムを利用できる。金属箔52としては例えばアルミニウム箔を、合成樹脂膜54としてはポリプロピレン等の膜を利用できる。例えば、外側の高分子膜54の材料としては融点の高い高分子例えばポリエチレンテレフタレート(PE T)、ポリアミド等が好ましく、内

10

20

30

40

50

側の高分子膜 5 4 の材料としてはポリエチレン、ポリプロピレン等が好ましい。

【0051】

(リード)

リード 6 0、6 2 は、アルミ等の導電材料から形成されている。そして、公知の方法により、リード 6 0、6 2 を正極集電体 1 2、負極集電体 2 2 にそれぞれ溶接し、正極 1 0 の正極活物質層 1 4 と負極 2 0 の負極活物質層 2 4 との間にセパレータ 1 8 を挟んだ状態で、電解液と共にケース 5 0 内に挿入し、ケース 5 0 の入り口をシールすればよい。

【0052】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、リチウムイオン二次電池は図 1 に示した形状のものに限定されず、コイン形状に打ち抜いた電極とセパレータとを積層したコイントイプや、電極シートとセパレータとをスパイラル状に巻回したシリンダタイプ等であってもよい。

10

【実施例】

【0053】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0054】

(実施例 1)

(正極活物質の N メチル - 2 - ピロリドン量の調整)

正極活物質として LiVOPO_4 100 g を秤量した後、300 g の N メチル - 2 - ピロリドン中に 1 時間分散させ、スラリーを調整した。このスラリーを薄く引き伸ばした後に、100 の条件で乾燥し、N メチル - 2 - ピロリドンを含む正極活物質を得た。

20

(正極の作製)

正極活物質として LiVOPO_4 と、バインダーであるポリフッ化ビニリデン (PVDF) とアセチレンブラックを混合したものを、溶媒である N メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 中に分散させてスラリーを調製した。なお、スラリーにおいて正極活物質とアセチレンブラックと PVDF との重量比は 8 4 : 8 : 8 となるように、スラリーを調製した。このスラリーを正極集電体であるアルミニウム箔上に塗布し、乾燥させた後、1,000 kgf/cm の条件にて圧延を行い、正極活物質を含む活物質層 (正極活物質層) が形成された正極を得た。

30

【0055】

(正極中の N メチル - 2 - ピロリドン量の測定)

10 cm × 10 cm に切断した正極を N, N - ジメチルホルムアミド (DMF) に浸漬し、溶解した後、フィルターにて濾過したものを測定溶液とした。この測定溶液にてガスクロマトグラフ質量分析 (GC - MS、島津製作所製) を行い、負極中の N メチル - 2 - ピロリドン量を測定した。実施例 1 の正極の N メチル - 2 - ピロリドン量は 0.75 wt % であった。

【0056】

(正極電極密度の測定)

電極密度は正極活物質層の重量と塗膜の厚みから計算した。この場合の正極活物質層は活物質、バインダー、導電助剤からなる塗膜であり、電極密度を計算する場合の電極重量は揮発成分が除かれた状態の活物質、導電助剤、結着剤からなる塗膜 (正極活物質層) の重量である。実施例 1 の正極の電極密度は 2.17 g/cm^3 であった。

40

【0057】

(負極の作製)

負極活物質として黒鉛と、バインダーとしてスチレン・ブタジエンゴム及びセルロースと、導電助剤としてカーボンブラックを混合したものを、溶媒である純水中に分散させてスラリーを調整した。このスラリーを負極集電体である銅箔上に塗布し、乾燥させた後、圧延を行い、負極活物質を含む活物質層 (負極活物質層) が形成された負極を得た。

【0058】

50

(評価用セルの作製)

上述したとおり準備した正極、及び負極と、ポリエチレン多孔膜からなるセパレータとを所定の寸法に切断し、負極、セパレータ、正極、セパレータ、負極の順序で、負極4層、正極3層となるよう積層した。この積層体を、アルミラミネートパックに入れ、電解質溶液を注入した後、真空シールし、実施例1の正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池を作製した。なお、電解質溶液としては、エチレンカーボンネート(EC)とジエチルカーボンネート(DEC)の混合溶媒に LiPF_6 を濃度1M(1mol/L)で溶解させたものを用いた。混合溶媒におけるECとDECとの体積比は、EC:DEC=30:70とした。

【0059】

10

(実施例2)

正極に含まれるNメチル-2-ピロリドン量を0.30wt%となるよう調整したこと以外は、実施例1と同様の方法で評価用セルを作製した。

【0060】

(実施例3)

正極に含まれるNメチル-2-ピロリドン量を1.10wt%となるよう調整したこと以外は、実施例1と同様の方法で評価用セルを作製した。

【0061】

(実施例4)

正極に含まれるNメチル-2-ピロリドン量を1.50wt%となるよう調整したこと以外は、実施例1と同様の方法で評価用セルを作製した。

20

【0062】

(実施例5)

正極に含まれるNメチル-2-ピロリドン量を0.70wt%となるよう調整し、正極圧延条件を500kgf/cmに変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で評価用セルを作製した。

【0063】

(実施例6)

正極に含まれるNメチル-2-ピロリドン量を0.70wt%となるよう調整し、正極圧延条件を1,500kgf/cmに変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で評価用セルを作製した。

30

【0064】

(実施例7)

正極に含まれるNメチル-2-ピロリドン量を0.75wt%となるよう調整し、正極圧延条件を2,000kgf/cmに変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で評価用セルを作製した。

【0065】

(実施例8)

正極に含まれるNメチル-2-ピロリドン量を0.80wt%となるよう調整し、正極活物質を LiVOPO_4 100wt%から LiVOPO_4 30wt%と $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 70wt%に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で評価用セルを作製した。

40

【0066】

(実施例9)

正極に含まれるNメチル-2-ピロリドン量を0.75wt%となるよう調整し、正極活物質を LiVOPO_4 100wt%から LiVOPO_4 30wt%と $\text{Li}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 70wt%に変更したこと以外は、実施例1と同様の方法で評価用セルを作製した。

【0067】

(比較例1)

50

正極に含まれるNメチル-2-ピロリドン量を0.05wt%となるよう調整したこと以外は、実施例1と同様の方法で評価用セルを作製した。

【0068】

(比較例2)

正極に含まれるNメチル-2-ピロリドン量を1.80wt%となるよう調整したこと以外は、実施例1と同様の方法で評価用セルを作製した。

【0069】

(サイクル特性の評価方法)

実施例及び比較例で作製した評価用リチウムイオン二次電池について、二次電池充放電試験装置(北斗電工株式会社製)を用い、25℃の環境下でサイクル特性の測定を行った。0.5Cで4.2Vまで定電流定電圧充電し、1Cで2.8Vまで定電流放電する充放電サイクルを500サイクル繰り返し、500サイクル後の容量維持率を測定し、サイクル特性を評価した。

【0070】

(0.1C放電容量の測定)

実施例及び比較例で作製した評価用リチウムイオン二次電池について、二次電池充放電試験装置(北斗電工株式会社製)を用い、放電レートを0.1C(25℃で定電流放電を行ったときに10時間で放電終了となる電流値)とした場合の放電容量(単位:mAh/g)を測定した。

【0071】

(結果の判定)

500サイクル後容量維持率が90%以上のものを『良好』とし、90%未満のものを『不良』と判定した。

【0072】

表1に正極中に含まれるNメチル-2-ピロリドン量、正極の電極密度、正極活物質の種類、サイクル維持率及び0.1C放電容量を示す。

【表1】

	正極 NMP量 [wt%]	正極 電極密度 [g/cm ³]	正極活物質	サイクル 維持率 [%]	0.1C 放電容量 [mAh/g]
実施例1	0.75	2.17	LiVOPO ₄	95	139
実施例2	0.30	2.15	LiVOPO ₄	95	138
実施例3	1.10	2.17	LiVOPO ₄	94	141
実施例4	1.50	2.14	LiVOPO ₄	94	140
実施例5	0.70	1.91	LiVOPO ₄	92	139
実施例6	0.70	2.22	LiVOPO ₄	97	139
実施例7	0.75	2.27	LiVOPO ₄	98	137
実施例8	0.80	2.14	LiVOPO ₄ ⁺ Li(Ni _{0.80} Co _{0.15} Al _{0.05})O ₂	94	163
実施例9	0.75	2.17	LiVOPO ₄ ⁺ Li(Ni _{0.85} Co _{0.10} Al _{0.05})O ₂	95	170
比較例1	0.05	2.13	LiVOPO ₄	87	138
比較例2	1.80	2.14	LiVOPO ₄	87	140

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

表 1 に示す通り、実施例 1 ~ 9 のリチウムイオン二次電池は正極に含まれる N メチル - 2 - ピロリドンの量を好適に調整したため、サイクル特性に優れるといった本発明の効果が確認された。一方、比較例 1 と 2 は正極に含まれる N メチル - 2 - ピロリドンの量が本発明の範囲外であったために所望の特性を得ることができなかった。

【 符号の説明 】

【 0 0 7 4 】

1 0 . . . 正極、1 2 . . . 正極集電体、1 4 . . . 正極活物質層、1 8 . . . セパレータ、2 0 . . . 負極、2 2 . . . 負極集電体、2 4 . . . 負極活物質層、3 0 . . . 積層体、5 0 . . . ケース、5 2 . . . 金属箔、5 4 . . . 高分子膜、6 0 , 6 2 . . . リード、1 0 0 . . . リチウムイオン二次電池。

10

【 図 1 】

