

(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
2020年9月17日(17.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/183612 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/010028

(22) 国際出願日: 2019年3月12日(12.03.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 本田技研工業株式会社 (HONDA MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1078556 東京都港区南青山二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 荒木一浩 (ARAKI Kazuhiro); 〒3510193 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 松坂拓 (MATSUZAKA Taku); 〒3510193 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 田 ▲ 崎 ▼ 聡, 外 (TAZAKI Akira et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

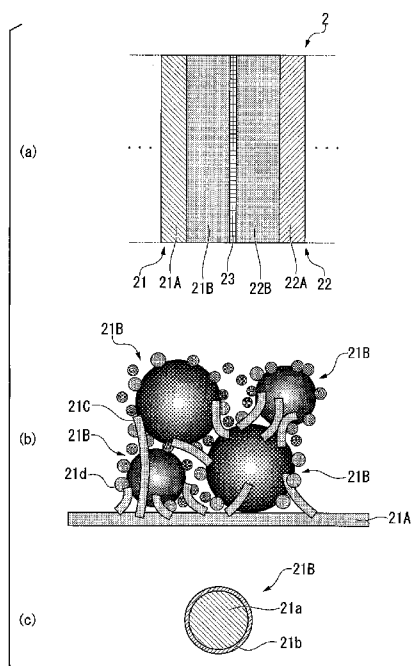
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, 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,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION BATTERIES, AND LITHIUM ION BATTERY

(54) 発明の名称: リチウムイオン電池用正極およびリチウムイオン電池

[図2]



(57) Abstract: The present invention provides a positive electrode for lithium ion batteries, which is capable of improving the durability, while enabling the achievement of high energy density. A positive electrode (21) for lithium ion batteries according to the present invention comprises a positive electrode collector (21A) and a positive electrode mixture layer (21B) that is formed on the positive electrode collector (21A). The positive electrode mixture layer (21B) contains a lithium nickel composite oxide, and a metal phosphate salt that covers the lithium nickel composite oxide. The lithium nickel composite oxide is represented by chemical formula $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (wherein M represents one or more elements that are selected from among Mn, Al, Mg and W; $(x + y + z) = 1$; and $0.6 \leq x < 1.0$). The metal phosphate salt is composed of one or more materials that are selected from the group consisting of VPO_4 , VP_2O_7 and VPO_4F . The mass ratio of the metal phosphate salt to the lithium nickel composite oxide is from 0.01% by mass to 20% by mass (inclusive).

[続葉有]

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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：高エネルギー密度化を実現すると共に、耐久性を向上することができるリチウムイオン電池用正極を提供する。リチウムイオン電池用正極（21）は、正極集電体（21A）と、正極集電体（21A）に形成された正極合材層（21B）とを有する。正極合材層（21B）は、リチウムニッケル複合酸化物と、該リチウムニッケル複合酸化物を被覆した金属リン酸塩とを含む。リチウムニッケル複合酸化物は、化学式 $LiNi_xCo_yM_zO_2$ （式中のMは、Mn、Al、MgおよびWからなる群から選択される1以上の元素であり、 $x + y + z = 1$ 、 $0.6 \leq x < 1.0$ ）で表される。金属リン酸塩は、 $VOPO_4$ 、 VP_2O_7 および $VOPO_4F$ からなる群から選択される1以上の材料である。リチウムニッケル複合酸化物に対する金属リン酸塩の質量比は、0.01質量%以上20質量%以下である。

明 細 書

発明の名称：

リチウムイオン電池用正極およびリチウムイオン電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウムイオン電池用正極およびリチウムイオン電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、電気・電子機器の高性能化、多機能化に伴い、各種機器に電力を供給するリチウムイオン電池の高エネルギー密度化、高容量化、高出力化、耐久性の向上等が求められている。これを実現する方法の一つとして、正極の構成部材である正極活物質の研究が行われている。

[0003] 従来の正極活物質として、例えば、金属リン酸塩及びリチウム複合酸化物を含む複合正極活物質が提案されている（特許文献1）。

上記金属リン酸塩は、化学式（a）： $M_xP_yO_z$ （式中、Mは、バナジウム（V）、ニオブ（Nb）及びタンタル（Ta）のうちから選択された1以上の元素であり、 $1 \leq y/x \leq 1.33$ であり、 $4 \leq z/y \leq 5$ の範囲を有する）で表される。

また、上記リチウム複合酸化物は、以下の化学式（b）～（e）のいずれかで表される化合物である。

化学式（b）： LiM_2O_4 （式中、Mは、ニッケル（Ni）、マンガン（Mn）及びコバルト（Co）からなる群から選択された1以上である）

化学式（c）： $Li_{1+x}M_{1-x}O_2$ （式中、Mは、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、マンガン（Mn）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、鉄（Fe）、ニオブ（Nb）及びモリブデン（Mo）からなる群から選択された1以上であり、 $0 < x \leq 0.3$ である）

化学式（d）： $Li_aNi_bCo_cMn_dMeO_2$ （式中、Mは、チタン（Ti）、バナジウム（V）、鉄（Fe）、ニオブ（Nb）及びモリブデン（Mo）

) からなる群から選択された 1 以上であり、 $1.1 \leq a < 1.5$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 \leq c < 1$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 \leq e < 1$ 及び $0 < b + c + d + e < 1$ である)

化学式 (e) : $Li_{1+x}M_{1-x}O_2$ (式中、M は、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、鉄 (Fe)、ニオブ (Nb) 及びモリブデン (Mo) からなる群から選択された 1 以上であり、 $0.1 \leq x \leq 0.3$ である)

[0004] また、従来の他の正極活物質として、下記化学式 (f) で表されるリチウムニッケル複合酸化物の粒子を含む非水系電解質二次電池用正極活物質が提案されている (特許文献 2)。この正極活物質では、リチウムニッケル複合酸化物の粒子の表面にタングステン (W) およびリチウム (Li) を含む 1 ~ 200 nm の厚さの被膜を有しており、また、X 線回折のリートベルト解析から得られるリチウムニッケル複合酸化物の結晶における c 軸の長さが 14.183 オングストローム以上、14.205 オングストローム以下である。

化学式 (f) : $Li_bNi_{1-x-y}Co_xM_yO_2$

(式中、M は、マグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、カルシウム (Ca)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、ニオブ (Nb)、ジルコニウム (Zr) およびモリブデン (Mo) から選ばれる少なくとも 1 種である。b は $0.95 \leq b \leq 1.03$ 、x は $0 < x \leq 0.15$ 、y は $0 < y \leq 0.07$ 、 $x + y$ は $x + y \leq 0.16$ を満たす数値である。)

[0005] 更に、従来の他の正極活物質の構成として、リチウムニッケル複合酸化物の粒子と、そのリチウムニッケル複合酸化物の粒子表面を被覆したリン酸バナジウムリチウムの粒子とを含む正極活物質が提案されている (特許文献 3)。この正極活物質では、リチウムニッケル複合酸化物粒子に対するリン酸バナジウムリチウム粒子の質量比が 5 : 85 ~ 60 : 30 の範囲となっている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開 2 0 1 6 － 1 2 7 0 2 4 号公報

特許文献2：国際公開 2 0 1 7 － 0 7 3 2 4 6 号

特許文献3：特開 2 0 1 3 ／ 7 7 4 2 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献 1 は、リチウム複合酸化物がリチウム過剰の層状構造（OLO：overlithiated layered oxide）であることを前提として、OLOに所定の金属リン酸塩をコーティングする構成であり、耐久性の改善はある程度見込めるものの、正極活物質の結晶構造の変化に因って開回路電圧（OCV：Open Circuit Voltage）が低下し、リチウムイオン電池の耐久性が低下するという問題がある。

[0008] 特許文献 2 は、ニッケル比率を高めたリチウムニッケル複合酸化物における結晶構造を制御すると共に、リチウムニッケル複合酸化物の粒子に、タングステン（W）を含む所定厚さの被膜を形成する構成であり、タングステン（W）を含む被膜がリチウムイオン電池の高容量、高出力および低抵抗化には寄与するものの、耐久性の向上には寄与し難い。

[0009] また、特許文献 3 は、リチウムニッケル複合酸化物粒子に対するリン酸バナジウムリチウム粒子を 3 0 質量％以上 8 5 質量％以下とすることで、リチウムニッケル複合酸化物粒子の表面を殆ど露出させず、リチウムニッケル複合酸化物粒子の酸化分解を抑制できる構成としている。しかし、リン酸バナジウムリチウムも正極活物質として機能することから、リン酸バナジウムリチウムの放電容量が正極活物質全体の放電容量に大きく影響し、正極活物質全体としての放電容量が低下し、エネルギー密度の低下をもたらす。

[0010] 本発明の目的は、高エネルギー密度化を実現すると共に、耐久性を向上することができるリチウムイオン電池用正極およびリチウムイオン電池を提供

することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、ニッケル比率を特定の範囲まで高めたリチウムニッケル複合酸化物を金属リン酸塩で被覆し、更に、リチウムニッケル複合酸化物に対する金属リン酸塩の質量比を特定の範囲とすることで、高いニッケル比率によってリチウムイオン電池の高エネルギー密度化が実現されると共に、従来よりも低い特定の質量比の金属リン酸塩によってリチウムニッケル複合酸化物の表面からの酸素脱離が十分に抑制され、リチウムニッケル複合酸化物の表面に不活性なニッケル酸化物が生成し難くなり、これによりリチウムイオン電池の耐久性を向上できることを見出した。

[0012] すなわち、本発明の要旨構成は、以下の通りである。

[1] 正極集電体と、前記正極集電体に形成された正極合材層とを有し、

前記正極合材層が、リチウムニッケル複合酸化物と、前記リチウムニッケル複合酸化物を被覆した金属リン酸塩とを含み、

前記リチウムニッケル複合酸化物は、化学式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （式中のMは、Mn、Al、MgおよびWからなる群から選択される1以上の元素であり、 $x + y + z = 1$ 、 $0.6 \leq x < 1$ 、 $0 < y \leq 0.2$ ）で表され、

前記金属リン酸塩は、 VPO_4 、 VP_2O_7 および VPO_4F からなる群から選択される1以上の材料であり、

前記リチウムニッケル複合酸化物に対する前記金属リン酸塩の質量比が、0.01質量%以上20質量%以下である、リチウムイオン電池用正極。

[2] 前記化学式において、 $0 < y \leq 0.2$ である、上記[1]に記載のリチウムイオン電池用正極。

[3] 前記金属リン酸塩が、前記リチウムニッケル複合酸化物の表面の全体を被覆している、上記[1]に記載のリチウムイオン電池用正極。

[4] 前記リチウムニッケル複合酸化物に対する前記金属リン酸塩の質量比が、0.1質量%以上10質量%以下である、上記[1]に記載のリチウムイオン電池用正極。

〔５〕前記リチウムニッケル複合酸化物は、化学式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$ 、 $0.6 \leq x < 1$ 、 0)である、上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のリチウムイオン電池用正極。

〔６〕前記金属リン酸塩は VP_2O_7 である、上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のリチウムイオン電池用正極。

〔７〕上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載のリチウムイオン電池用正極を備える、リチウムイオン電池。

発明の効果

〔００１３〕 本発明によれば、リチウムイオン電池の高エネルギー密度化を実現しつつ耐久性を向上することができる。

図面の簡単な説明

〔００１４〕〔図１〕図１は、本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池の全体構成を示す斜視図である。

〔図２〕図２（ａ）は、図１のリチウムイオン電池の内部構成を概略的に示す部分断面図であり、図２（ｂ）は、図２（ａ）におけるリチウムイオン電池用正極の構成を概略的に示す部分拡大断面図、図２（ｃ）は、正極活物質の構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態

〔００１５〕 以下、本発明の実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。

〔００１６〕〔リチウムイオン電池用正極およびリチウムイオン電池の構成〕

図１は、本発明の実施形態に係るリチウムイオン電池の全体構成を示す斜視図であり、図２（ａ）は、図１のリチウムイオン電池の内部構成を概略的に示す部分断面図、図２（ｂ）は、図２（ｂ）は、図２（ａ）におけるリチウムイオン電池用正極の構成を概略的に示す部分拡大断面図である。なお、以下の説明で用いる図面は、特徴をわかりやすくするために、便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の形状、寸法比率等は図示するものに限らないものとする。

〔００１７〕 図１に示すように、リチウムイオン電池１は、電極を含む積層体２と、積

層体を収容する外装体4と、外装体4を封止する蓋体5とを備える。リチウムイオン電池1は、例えば角型のリチウムイオン二次電池である。外装体4は、例えば金属製の筐体で構成されている。

[0018] 積層体2は、図2(a)及び図2(b)に示すように、リチウムイオン電池用正極21(以下、単に正極ともいう)と、リチウムイオン電池用負極22(以下、単に負極ともいう)と、正極21および負極22の間に介装されたセパレータ23とを備える。正極21、負極22およびセパレータには電解液が含浸されている。正極集電体21Aは、不図示の正極集電部に接続されており、負極集電体22Aは、不図示の負極集電部に接続されている。

[0019] 正極21は、正極集電体21Aと、正極集電体21A上に形成され、正極活物質を含む正極合材層21Bとを有する。

[0020] 正極集電体21Aは、例えば導電性の材料で形成された板状体あるいは膜状体である。導電性の材料としては、例えばアルミニウム(Al)またはニッケル(Ni)等の金属を用いることができる。上記導電性の材料がアルミニウム(Al)の場合、JIS A8021等のAl-Fe系合金や、JIS A1085等の純アルミニウムを用いることができる。正極集電体21Aの厚みは、例えば8 μ m以上15 μ m以下である。

[0021] 正極合材層21Bは、図2(c)に示すように、リチウムニッケル複合酸化物21aと、リチウムニッケル複合酸化物21aを被覆した金属リン酸塩21bとを含む。また、正極合材層21Bは、バインダー21cと、導電助剤21dとを含むのが好ましい。

[0022] リチウムニッケル複合酸化物21aは、化学式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (式中のMは、Mn、Al、MgおよびWからなる群から選択される1以上の元素であり、 $x+y+z=1$ 、 $0.6 \leq x < 1.0$)で表される。このように、リチウムニッケル複合酸化物21aにおけるニッケル比率を高めることで、高エネルギー密度化を実現することができる。また、リチウムニッケル複合酸化物21aは、化学式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$ 、 $0.6 \leq x < 1.0$)で表されるのが好ましい。

[0023] ここで、Ni濃度に因らず、正極合材層と電解液との接触エリアにおける正極活物質の表面近傍の結晶構造が変質し、リチウムの挿入脱離の反応を妨げていることは良く知られている。そこで、安定的な材料である、後述する特定の金属リン酸塩で正極活物質の表面を被覆することにより、正極活物質と電解液との直接接触を効果的に防ぐことができる。このため、例えば、リチウムニッケル複合酸化物がリチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（三元系活物質）であるNCM811、NCM622、NCM523のいずれの材料であっても、上記特定の金属リン酸塩を用いることで、複合酸化物と電解液との直接接触を防ぐことが可能となる。

[0024] また、リチウムニッケル複合酸化物21aは、上記化学式において、例えば、 $0.6 \leq x \leq 0.95$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $0 \leq z \leq 0.4$ で表される化合物を用いることができる。

[0025] リチウムニッケル複合酸化物21aは、例えば粒子形状を有している。リチウムニッケル複合酸化物21aは、一次粒子であってもよいし、一次粒子同士が凝集した二次粒子であってもよい。

[0026] 金属リン酸塩21bは、 VPO_4 、 VP_2O_7 および VPO_4F からなる群から選択される1以上の材料であり、耐久性をより向上させる観点から、好ましくは VPO_4F である。また、金属リン酸塩21bは、リチウムニッケル複合酸化物21aの表面の必ずしも全体を被覆している必要はない。例えば、リチウムニッケル複合酸化物21aが粒子形状を有する場合、金属リン酸塩21bは、リチウムニッケル複合酸化物21aの粒子の表面を被覆しているのが好ましい。図2(c)の例示では、金属リン酸塩21bは、リチウムニッケル複合酸化物21aの表面の全体を被覆しているが、リチウムニッケル複合酸化物21aの表面の必ずしも全体を被覆している必要はない。金属リン酸塩21bは、リチウムニッケル複合酸化物21aの表面の少なくとも一部を被覆していればよい。

[0027] また、リチウムニッケル複合酸化物21aに対する金属リン酸塩21bの質量比は、0.01質量%以上20質量%以下である。これにより、リチウ

ムニッケル複合酸化物 2 1 a におけるニッケル比率が高く、高いニッケル比率によってリチウムイオン電池の高エネルギー密度化が実現される。また、従来よりも低い上記質量比の範囲の金属リン酸塩 2 1 b をリチウムニッケル複合酸化物 2 1 a に被覆させた場合でも、充放電サイクル時に、リチウムニッケル複合酸化物 2 1 a の表面からの酸素脱離を十分に抑制することができ、リチウムニッケル複合酸化物 2 1 a の表面に不活性な酸化ニッケル (NiO) が生成し難くなり、これによりリチウムイオン電池の耐久性が向上する。

[0028] リチウムニッケル複合酸化物 2 1 a に対する金属リン酸塩 2 1 b の質量比が 0.01 質量%未満であると、リチウムニッケル複合酸化物 2 1 a の表面からの酸素脱離を抑制することができず、ヤーンテラー効果（エネルギー状態の安定化）により結晶歪が生じ、リチウムニッケル複合酸化物 2 1 a の表面に不活性な酸化ニッケルが生成し、正極活物質の表面近傍の結晶構造がスピネル構造に変化し易くなる。一方、上記質量比が 20 質量%を超えると、リン酸バナジウムリチウムの放電容量がリチウムニッケル複合酸化物の放電容量よりも小さいため、正極活物質全体の放電容量が低下し、リチウムイオン電池のエネルギー密度が低下する。また、被覆物による抵抗増加を生じ、リチウムイオン電池の出力密度が低下してしまう。

[0029] リチウムニッケル複合酸化物 2 1 a に対する金属リン酸塩 2 1 b の質量比は、は 0.1 質量%以上 10 質量%以下であるのが好ましい。これにより、リチウムイオン電池高エネルギー密度化を実現しつつ、耐久性を更に向上することができる。

[0030] また、リチウムニッケル複合酸化物 2 1 a は、上記化学式 $LiNi_xCo_yM_zO_2$ において、 $0 < y \leq 0.2$ であるのが好ましい。コバルトイオン (Co^{3+}) には、ニッケルイオン (Ni^{3+}) とは異なり、ヤーンテラー効果に伴う結晶歪が生じないため、コバルトイオン (Co^{3+}) の増大によって、リチウムニッケル複合酸化物 2 1 a の表面に不活性な酸化ニッケルが生成するのを抑制することができる。よって、リチウムニッケル複合酸化物 2 1 a にお

けるコバルト (C o) の比率を上記範囲とすることで、酸素脱離が更に抑制され、正極活物質の層状構造をより安定化することができる。上記化学式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ において、 $0.2 < y$ であるトリチウムニッケル複合酸化物の放電容量が低下する。

[0031] バインダー 2 1 c としては、例えばポリフッ化ビニリデン (P V D F) を用いることができる。また、導電助剤 2 1 d としては、例えば炭素材料を用いることができる。炭素材料としては、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェンおよび黒鉛粒子からなる群から選択される 1 または 2 以上を用いることができる。カーボンナノチューブとしては、例えば気相法 (C V D) で合成された V G C F を用いることができる。

[0032] 正極合材層 2 1 B における合剤の配合比は、例えば (正極活物質) : (導電助剤) : (バインダー) = 9 0 ~ 9 5 : 3 ~ 5 : 2 ~ 5 とすることができる。

[0033] 負極 2 2 は、負極集電体 2 2 A と、負極集電体 2 2 A 上に形成され、負極活物質を含む負極合材層 2 2 B とを有する。負極合材層 2 2 B は、不図示のバインダー、導電助剤、増粘剤等を含んでいてもよい。

[0034] 負極集電体 2 2 A は、正極集電体 2 1 A と同様、例えば導電性の材料で形成された板状体あるいは膜状体である。導電性の材料としては、例えば銅 (C u) またはニッケル (N i) 等の金属を用いることができる。上記導電性の材料が銅の場合、例えば J I S C 1 1 0 0 等のタフピッチ銅を用いることができる。負極集電体 2 2 A の厚みは、例えば $5 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下である。

[0035] 負極活物質は、特に制限は無いが、例えば天然黒鉛、人造黒鉛、ハードカーボン、活性炭、ケイ素 (S i) 、酸化ケイ素 (S i O x) 、錫 (S n) および酸化錫 (S n O x) からなる群から選択される 1 または複数を含むことができる。

[0036] 負極合材層 2 2 B のバインダーとしては、例えばポリフッ化ビニリデン (P V D F) 、スチレンブタジエンゴム (S B R) およびカルボキシメチルセ

ルロース（CMC）からなる群から選択される1または2以上を用いることができる。また、負極合材層22Bの導電助剤としては、例えばアセチレンブラックおよびカーボンナノチューブのうちのいずれかまたは双方を用いることができる。カーボンナノチューブとしては、例えば気相法（CVD）で合成されたVGCFを用いることができる。

[0037] 負極合材層22Bにおける合剤の配合比は、例えば（負極活物質）：（導電助剤）：（バインダー）：（増粘剤）＝96～98：0～1：1～2：0.5～1とすることができる。

[0038] 正極集電部は、複数の正極集電体21Aと正極端子6とを電氣的に接続している。正極集電部は、例えばアルミニウム（Al）又はアルミニウム合金で構成されている。

[0039] 負極集電部は、複数の負極集電体22Aと不図示の負極端子とを電氣的に接続している。負極集電部は、例えば銅（Cu）又は銅合金で構成されている。

[0040] リチウムイオン電池1は角型であるが、これに限らず、ラミネートセル型であってもよいし、円筒型であってもよい。また、リチウムイオン電池1の外装体4は、例えば金属製の筐体であるが、これに限らず、外装体がラミネートフィルムであってもよい。

[0041] リチウムイオン電池1の外装体がラミネートフィルムである場合、ラミネートフィルムは、基材と、保護層と、接着層とを有することができる。

基材は、例えばアルミニウム（Al）、あるいはSUSなどのステンレスで構成される。保護層は、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエーテルスルホン（PES）およびナイロンからなる群から選択される1または2以上で構成される。接着層は、例えばポリオレフィン樹脂で構成される。ポリオレフィン樹脂としては、例えば、無水マレイン酸変性ポリエチレンおよびポリプロピレン（PP）のいずれかを用いることができる。

[0042] セパレータ23は、絶縁性の薄膜であり、例えばポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂あるいはアラミド樹脂等の材料で形成された多孔質体である

。また、セパレータ23は、多孔質体と、該多孔質体の表面に形成されたコーティング層とを有していてもよい。コーティング層としては、例えば酸化ケイ素(SiO_x)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)等で構成されるセラミック、あるいはアラミド樹脂などを用いることができる。

[0043] 電解液は、例えば溶媒と、リチウム塩と、添加剤とを含むことができる。

[0044] 溶媒としては、例えば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)およびγブチロラクトン(γBL)からなる群から選択される1又は2以上を用いることができる。

[0045] リチウム塩としては、例えば LiPF_6 、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI)、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)、リチウムビス(オキサレート)ボレート(LiBOB)、リチウムジフルオロホスフェート(LiDFP)およびリチウムジフルオロ(オキサレート)ボレート(LiDFOB)からなる群から選択される1または2以上を用いることができる。

[0046] 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)、PS(プロパンスルトン)およびPRS(プロペンスルトン)からなる群から選択される1又は2以上を用いることができる。

[0047] 以上、本発明の実施形態について詳述したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲内に記載された本発明の要旨の範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

実施例

[0048] 以下、本発明の実施例を説明する。但し、本発明は、以下の実施例のみに限定されるものではない。

(実施例1-1)

所定量の四酢酸バナジウムを蒸留水に溶かし、30分間攪拌して溶液Aを得た。また、四酢酸バナジウムに、同じモル数の $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を溶かして溶

液B1を得た。溶液Aにニッケル複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) を分散させた溶液Cに、溶液B1を滴下して3時間攪拌し、溶液D1を得た。溶液D1を60℃のオイルバスにて乾燥後、300℃×5時間の熱処理を行い、リチウムニッケル複合酸化物の表面に VPO_4 を被覆した正極活物質を得た。得られた正極活物質における、リチウムニッケル複合酸化物に対する金属リン酸塩の質量比を、表1に示す。

[0049] 次に、得られた正極活物質94質量%と、導電助剤である炭素材料3質量%と、結着剤であるPVDFバインダー3質量%とを混合して正極合剤スラリーを調整し、厚み15 μm のアルミニウム箔上に塗布した。正極合剤スラリーの塗工量は21.2 mg/cm^2 とした。その後、乾燥、圧延して正極を得た。正極の寸法は、40 $\text{mm} \times 40 \text{mm}$ であった。

[0050] また、天然黒鉛97質量%と、導電助剤である炭素材料1質量%と、バインダーであるSBR1質量%と、増粘剤であるCMC1質量%とを混合して、負極合剤スラリーを調整し、膜厚8 μm の圧延銅箔上に塗布した。負極合剤スラリーの塗工量は12.5 mg/cm^2 とした。その後、乾燥、圧延して負極を得た。負極の寸法は、44 $\text{mm} \times 44 \text{mm}$ であった。

[0051] 次に、上記で得られた正極および負極と、ポリオレフィン製の多孔質セパレータとを準備し、正極、多孔質セパレータおよび負極をこの順に積層し、これらを巻回して積層体を形成した。次いで、外装体に積層体を収容し、正極集電部、負極集電部をそれぞれ正極端子、負極端子に接続した。その後、EC:30wt%、EMC:40wt%、DMC:30wt%に1.2Mの LiPF_6 を混合して電解液を調整し、電解液を外装体に充填し、外装体を蓋体で密封して、リチウムイオン電池を得た。

[0052] (実施例1-2)

正極活物質における、リチウムニッケル複合酸化物に対する金属リン酸塩の質量比を変えたこと以外は、実施例1-1と同様にして、正極およびリチウムイオン電池を得た。

[0053] (実施例2-1)

所定量の四酢酸バナジウムを蒸留水に溶かし、30分間攪拌して溶液Aを得た。また、四酢酸バナジウムに、同じモル数の $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を溶かして溶液B2を得た。溶液Aにニッケル複合酸化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)を分散させた溶液Cに、溶液B2を滴下して3時間攪拌し、溶液D2を得た。溶液D2を60℃のオイルバスにて乾燥後、300℃×5時間の熱処理を行い、ニッケル複合酸化物正極の表面に VP_2O_7 を被覆した正極活物質を得た。その後、実施例1-1と同様にして、正極およびリチウムイオン電池を得た。

[0054] (実施例2-2)

正極活物質における、リチウムニッケル複合酸化物に対する金属リン酸塩の質量比を変えたこと以外は、実施例2-1と同様にして、正極およびリチウムイオン電池を得た。

[0055] (実施例3-1)

所定量の四酢酸バナジウムを蒸留水に溶かし、30分間攪拌して溶液Aを得た。また、四酢酸バナジウムに、同じモル数の $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を溶かし、更にPTFEを分散させて溶液B3を得た。溶液Aにニッケル複合酸化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)を分散させた溶液Cに、溶液B3を滴下して3時間攪拌し、溶液D3を得た。溶液D3を60℃のオイルバスにて乾燥後、450℃×5時間の熱処理を行い、ニッケル複合酸化物の表面に VPO_4F を被覆した正極活物質を得た。その後、実施例1-1と同様にして、正極およびリチウムイオン電池を得た。

[0056] (実施例3-2)

正極活物質における、リチウムニッケル複合酸化物に対する金属リン酸塩の質量比を変えたこと以外は、実施例3-1と同様にして、正極およびリチウムイオン電池を得た。

[0057] (比較例1)

リチウムニッケル複合酸化物の表面に金属リン酸塩を被覆しなかったこと以外は、実施例1-1と同様にして、正極およびリチウムイオン電池を得た。

。

[0058] 次に、得られたリチウムイオン電池を、以下の方法で測定、評価した。

[0059] [初期抵抗]

初期抵抗は、環境温度 25℃にて、SOC 50%に調整し、3C放電を 10 秒間実施した。その際の電圧および電流の測定値を測定し、以下の式 (1) から抵抗値を算出することにより求めた。

$$\text{初期抵抗 (R)} = (\text{OCV} - 10 \text{ 秒目電圧}) / \text{放電電流} \quad \dots (1)$$

[0060] [容量維持率]

環境温度 45℃、充電条件 0.6C、4.2V カットオフ、放電条件 1.2C、2.7V カットオフとし、当該サイクルを 600 回実施した。容量維持率 (%) は、以下の式 (2) から求めた。

$$\text{容量維持率 (\%)} = (600 \text{ サイクル目放電容量} / 1 \text{ サイクル目放電容量}) \times 100 \quad \dots (2)$$

[0061] [抵抗増加率]

抵抗増加率 (%) は、初期抵抗を R_0 、600 サイクルに掛かった時間 (t) が経過した後の抵抗を R_t とし、以下の式 (3) から求めた。

$$\text{抵抗増加率 (\%)} = R_t / R_0 \times 100 \quad \dots (3)$$

測定結果を表 1 に示す。

[0062] [表1]

		実施例1-1	実施例1-2	実施例2-1	実施例2-2	実施例3-1	実施例3-2	比較例 1
被覆物		VPO ₄	VPO ₄	VP ₂ O ₇	VP ₂ O ₇	VPO ₄ F	VPO ₄ F	なし
被覆量	(質量%)	0.5	5	0.5	5	0.5	5	0
正極サイズ		40mm × 40mm						
初期抵抗	[Ω]	1.05	1.3	1.06	1.38	1.04	1.29	1
容量維持率	(%)	82%	85%	81%	84%	83%	86%	73%
抵抗増加率	(%)	121%	117%	128%	124%	115%	123%	137%

[0063] 表 1 の結果から、実施例 1-1 では、リチウムニッケル複合酸化物が $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ であり ($x=0.8$)、且つリチウムニッケル複合酸化物に対する VPO₄ の質量比が 0.5 質量%であると、初期抵抗が 1.

0.5 Ωとなり、高いニッケル比率によって高エネルギー密度化が実現できていることが分かった。また、容量維持率が比較例1の容量維持率よりも高く、また、抵抗増加率が比較例1の容量維持率よりも低く、耐久性が向上していることが分かった。

[0064] 実施例1-2では、リチウムニッケル複合酸化物に対する VP_2O_7 の質量比が5.0質量%であり、初期抵抗が実施例1-1の初期抵抗よりも大きいものの、容量維持率が実施例1-1の容量維持率よりも高く、また、抵抗増加率が実施例1-1の抵抗増加率よりも低く、耐久性がより向上していることが分かった。

[0065] 実施例2-1では、リチウムニッケル複合酸化物が $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ であり($x=0.8$)、且つリチウムニッケル複合酸化物に対する VP_2O_7 の質量比が0.5質量%であると、初期抵抗が1.06 Ωとなり、高いニッケル比率によって高エネルギー密度化が実現できていることが分かった。また、容量維持率が比較例1の容量維持率よりも高く、また、抵抗増加率が比較例1の容量維持率よりも低く、耐久性が向上していることが分かった。

[0066] 実施例2-2では、リチウムニッケル複合酸化物に対する VP_2O_7 の質量比が5.0質量%であり、初期抵抗が実施例2-1の初期抵抗よりも大きいものの、容量維持率が実施例2-1の容量維持率よりも高く、また、抵抗増加率が実施例2-1の抵抗増加率よりも低く、耐久性がより向上していることが分かった。

[0067] 実施例3-1では、リチウムニッケル複合酸化物が $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ であり($x=0.8$)、且つリチウムニッケル複合酸化物に対する VP_2O_7 の質量比が0.5質量%であると、初期抵抗が1.04 Ωとなり、高いニッケル比率によって高エネルギー密度化が実現できていることが分かった。また、容量維持率が比較例1の容量維持率よりも高く、また、抵抗増加率が比較例1の容量維持率よりも低く、耐久性が向上していることが分かった。

[0068] 実施例 3-2 では、リチウムニッケル複合酸化物に対する VPO_4F の質量比が 5.0 質量%であり、初期抵抗および抵抗増加率が、それぞれ実施例 3-1 の初期抵抗および抵抗増加率よりも大きいものの、容量維持率が実施例 1-1 の容量維持率よりも高く、耐久性が向上していることが分かった。

[0069] 一方、比較例 1 では、リチウムニッケル複合酸化物が $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ であるものの ($x=0.8$)、リチウムニッケル複合酸化物が金属リン酸塩によって被覆されておらず、容量維持率が低く、また、抵抗増加率が高く、耐久性が劣った。

産業上の利用可能性

[0070] 本発明のリチウムイオン電池用正極は、一次電池や二次電池などのリチウムイオン電池に適用することができる。また、本発明のリチウムイオン電池は、二輪車、四輪車などの電気車両 (EV) に適用することができ、特に電気自動車やハイブリッド車に好適である。

符号の説明

- [0071] 1 リチウムイオン電池
- 2 積層体
 - 4 外装体
 - 5 蓋体
 - 6 正極端子
 - 21 正極
 - 21A 正極集電体
 - 21B 正極合材層
 - 21a リチウムニッケル複合酸化物
 - 21b 金属リン酸塩
 - 21c バインダー
 - 21d 導電助剤
 - 22 負極
 - 22A 負極集電体

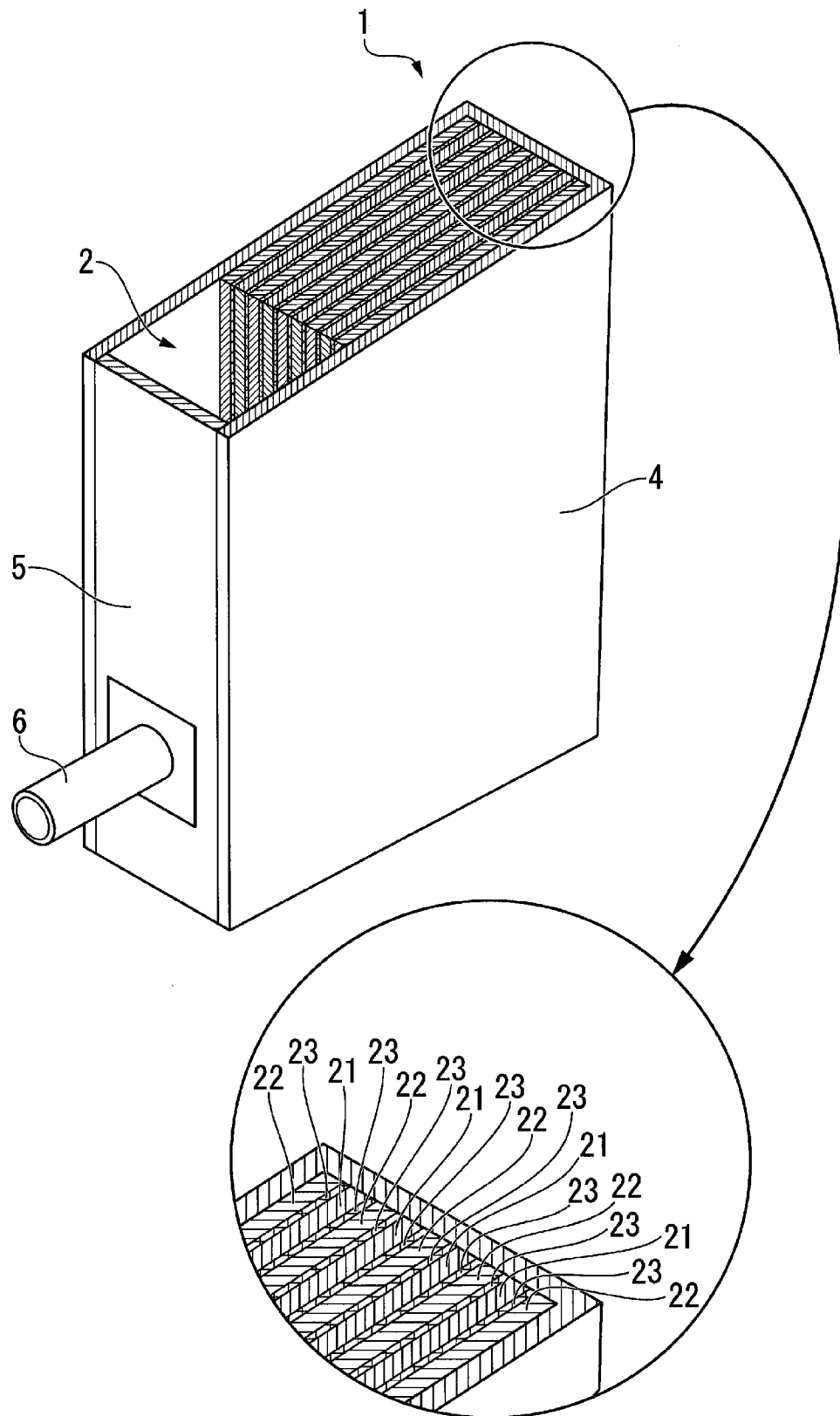
2 2 B 負極合材層

2 3 セパレータ

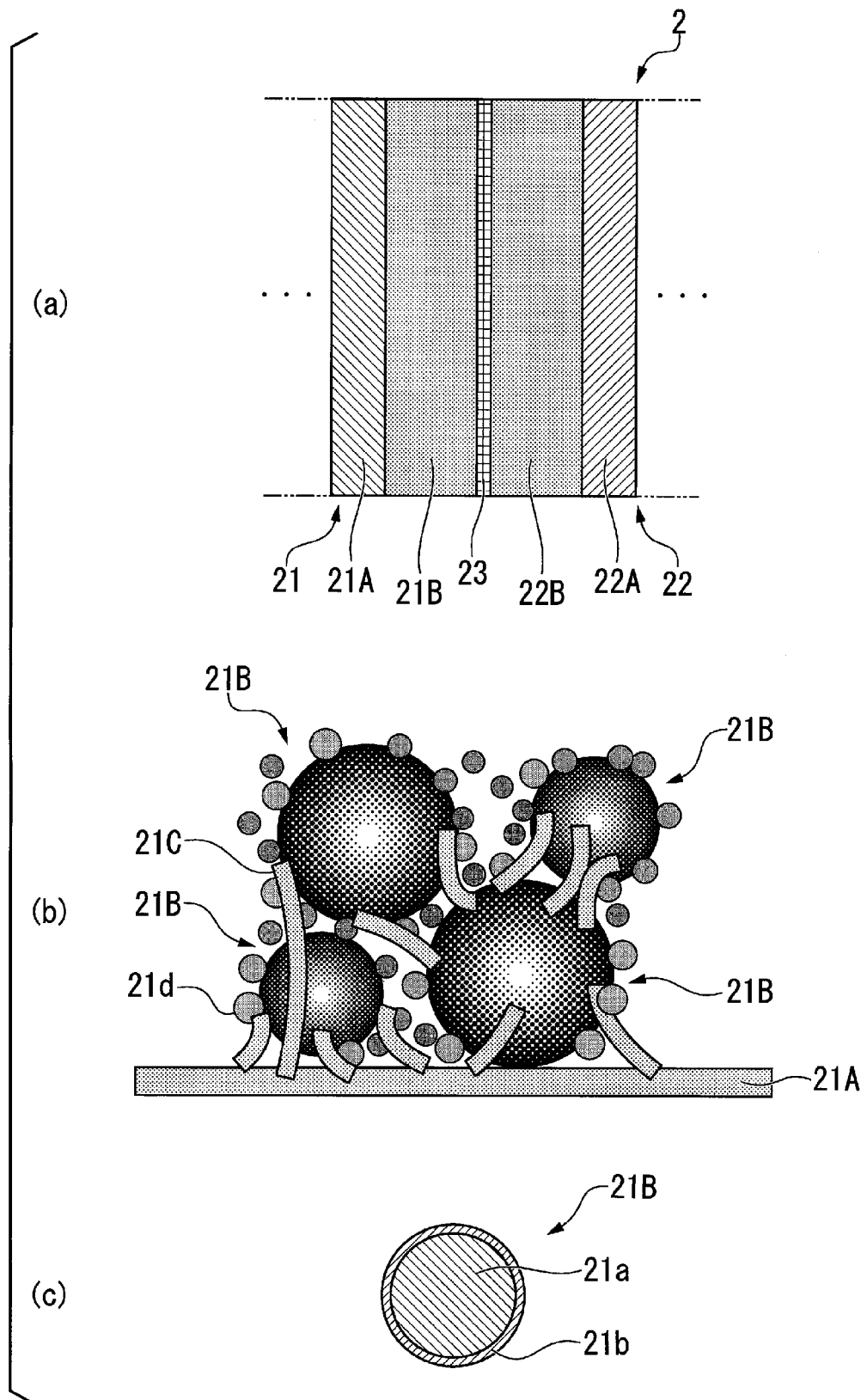
請求の範囲

- [請求項1] 正極集電体と、前記正極集電体に形成された正極合材層とを有し、
前記正極合材層が、リチウムニッケル複合酸化物と、前記リチウムニッケル複合酸化物を被覆した金属リン酸塩とを含み、
前記リチウムニッケル複合酸化物は、化学式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (式中のMは、Mn、Al、MgおよびWからなる群から選択される1以上の元素であり、 $x + y + z = 1$ 、 $0.6 \leq x < 1.0$) で表され、
前記金属リン酸塩は、 VPO_4 、 VP_2O_7 および VPO_4F からなる群から選択される1以上の材料であり、
前記リチウムニッケル複合酸化物に対する前記金属リン酸塩の質量比が、0.01質量%以上20質量%以下である、リチウムイオン電池用正極。
- [請求項2] 前記化学式において、 $0 < y \leq 0.2$ である、請求項1に記載のリチウムイオン電池用正極。
- [請求項3] 前記金属リン酸塩が、前記リチウムニッケル複合酸化物の表面の全体を被覆している、請求項1に記載のリチウムイオン電池用正極。
- [請求項4] 前記リチウムニッケル複合酸化物に対する前記金属リン酸塩の質量比が、0.1質量%以上10質量%以下である、請求項1に記載のリチウムイオン電池用正極。
- [請求項5] 前記リチウムニッケル複合酸化物は、化学式 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$ 、 $0.6 \leq x < 1.0$) である、請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウムイオン電池用正極。
- [請求項6] 前記金属リン酸塩は VP_2O_7 である、請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウムイオン電池用正極。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載のリチウムイオン電池用正極を備える、リチウムイオン電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/010028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M4/525(2010.01) i, H01M4/36(2006.01) i, H01M4/505(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)

Int. Cl. H01M4/525, H01M4/36, H01M4/505

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 1971-2019
Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-127024 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 11 July 2016, entire text & US 2016/0190585 A1 & EP 3038192 A1 & KR 10-2016-0079575 A & CN 105742581 A	1-7
A	JP 2017-188424 A (TDK CORP.) 12 October 2017, entire text & US 2017/0288214 A1 & CN 107275584 A	1-7
A	JP 2010-27482 A (SONY CORP.) 04 February 2010, entire text (Family: none)	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04.06.2019

Date of mailing of the international search report
18.06.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(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. H01M4/525, H01M4/36, H01M4/505

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-127024 A（三星電子株式会社）2016.07.11, 全文 & US 2016/0190585 A1 & EP 3038192 A1 & KR 10-2016-0079575 A & CN 105742581 A	1-7
A	JP 2017-188424 A（TDK株式会社）2017.10.12, 全文 & US 2017/0288214 A1 & CN 107275584 A	1-7
A	JP 2010-27482 A（ソニー株式会社）2010.02.04, 全文 (ファミリーなし)	1-7

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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

04.06.2019

国際調査報告の発送日

18.06.2019

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）

福井 晃三

4 X

1192

電話番号 03-3581-1101 内線 3477