

(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2017-103207

(P2017-103207A)

(43) 公開日 平成29年6月8日 (2017. 6. 8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	5 H O 5 O
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	C

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2016-170528 (P2016-170528)	(71) 出願人	000003067
(22) 出願日	平成28年9月1日 (2016. 9. 1)		T D K 株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2015-226173 (P2015-226173)		東京都港区芝浦三丁目9番1号
(32) 優先日	平成27年11月19日 (2015. 11. 19)	(72) 発明者	藤田 慎
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D K 株式会社内
		(72) 発明者	関 秀明
			東京都港区芝浦三丁目9番1号 T D K 株式会社内
		F ターム (参考)	5H050 AA07 CA08 CA09 CA29 CB02
			CB03 CB07 CB08 CB11 DA09
			EA01 EA08 FA18 HA01 HA02
			HA04 HA05

(54) 【発明の名称】 正極活物質、正極、及びリチウムイオン二次電池

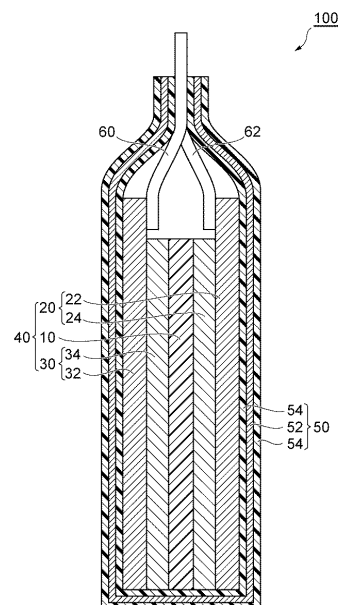
(57) 【要約】

【課題】 高いサイクル特性を有する正極活物質、正極およびそれを用いたリチウムイオン電池を提供すること。

【解決手段】

リチウム複合酸化物と、高熱伝導化合物と、グラフェンまたは多層グラフェンとを含む正極活物質。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式（１）で表されるリチウム複合酸化物と、
高熱伝導化合物と、
グラフェンまたは多層グラフェンと、
を含む正極活物質。



〔上記化学式 1 において、M1 は Ni、Co、Mn から選ばれる少なくとも一種の金属であり、M2 は Al、Fe、Ti、Cr、Mg、Cu、Ga、Zn、Sn、B、V、Ca 及び Sr からなる群より選ばれる少なくとも 1 種類の金属であり、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.3 \leq y \leq 1$ を満たす〕

10

【請求項 2】

前記高熱伝導化合物は AlN、BN、Si₃N₄、TiN、ZrN、VN、Cr₂N、SiC、WC、TiC、TaC、ZrC、NbC、Mo₂C、Cr₃C₂、TiB₂、ZrB₂、VB₂、NbB₂ から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 に記載の正極活物質。

【請求項 3】

前記高熱伝導化合物は、前記リチウム複合酸化物に対して 0.05～10 重量％含有されている請求項 1 または 2 に記載の正極活物質。

【請求項 4】

20

前記リチウム複合酸化物は被覆層により被覆され、前記被覆層は前記高熱伝導化合物、前記グラフェン及び多層グラフェンのうちいずれか 1 種以上を含むことを特徴とする請求項 1～3 のうちいずれか一項に記載の正極活物質。

【請求項 5】

前記被覆層は前記高熱伝導化合物を含み、さらに前記被覆層上にはその一部を前記グラフェンまたは多層グラフェンが被覆していることを特徴とする請求項 4 に記載の正極活物質。

【請求項 6】

前記高熱伝導化合物の平均膜厚が 30～300 nm であり、前記グラフェンまたは多層グラフェンの膜厚が 50～500 nm である請求項 1～5 のうちいずれか一項に記載の正極活物質。

30

【請求項 7】

前記高熱伝導化合物の平均一次粒子径が 10～500 nm である請求項 1～6 のうちいずれか一項に記載の正極活物質。

【請求項 8】

請求項 1～7 のうちいずれか一項に記載の正極活物質を用いた正極。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の正極と、負極と電解質とを有するリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、正極活物質、それを用いた正極及びリチウムイオン二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、リチウムイオン二次電池用の正極活物質としてコバルト酸リチウムやニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム等が、4 V を越える起電力が得られることから広く研究が行われている。

【0003】

リチウムイオン二次電池用の正極活物質は、放電容量を向上する目的で充電電圧を上昇

50

させる傾向にある。しかしながら、充電電圧を上げて放電容量を向上させると、それに伴って電池の発熱量が大きくなり、発熱により電池のサイクル特性が低下してしまう。

【0004】

特にコバルト酸リチウムやニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム等を正極活物質とした電池系は、充電電圧を上昇させた際の発熱により、十分なサイクル特性が得られておらず、特に高温環境においては顕著である。

【0005】

コバルト酸リチウムのサイクル特性についての先行文献として、例えば特許文献1のようにコバルト酸リチウムのコバルト及び／又はリチウムの一部を他の金属元素で置換してサイクル特性が向上することが報告されているが、充電時の熱不安定性の改善は十分ではなく、更なるサイクル特性の向上が求められている。なお、以下では、場合により、リチウムイオン二次電池を「電池」と記す。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2006-164758号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記従来技術の有する課題を鑑みてなされたものであり、高いサイクル特性を有する正極活物質、正極、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。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目標を達成するために、本発明に係る正極活物質は、下記化学式(1)で表されるリチウム複合酸化物と、
高熱伝導化合物と、
グラフェンまたは多層グラフェンと、
を含む正極活物質。



[上記化学式1において、M1はNi、Co、Mnから選ばれる少なくとも一種の金属であり、M2はAl、Fe、Ti、Cr、Mg、Cu、Ga、Zn、Sn、B、V、Ca及びSrからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属であり、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.3 \leq y \leq 1$ を満たす]

30

【0009】

かかる構成によれば、高熱伝導化合物と、グラフェンまたは多層グラフェンとを含むことにより、充電の際に発生する熱を効率的に逃がすことが出来、正極の蓄熱を抑制する為正極活物質の劣化を防ぎ、サイクル特性が向上する。特に、充電電圧を4.2V付近まで上昇すると、正極活物質の結晶の転移、あるいは正極活物質の分解が起こり、それに伴って大きな発熱が起こる。かかる構成にすることで、この正極活物質の熱安定性の低下を抑制することが出来る。

40

【0010】

本発明に係る正極活物質は、AlN、BN、Si₃N₄、TiN、ZrN、VN、Cr₂N、SiC、WC、TiC、TaC、ZrC、NbC、Mo₂C、Cr₃C₂、TiB₂、ZrB₂、VB₂、NbB₂から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

【0011】

かかる構成によれば、特に高熱伝導化合物を含むことにより、充電の際に発生する熱を効率的に逃がすことが出来、正極の蓄熱を抑制する為正極活物質の劣化を防ぎ、サイクル特性が向上する。

【0012】

本発明に係る正極活物質に用いられる高熱伝導化合物は、リチウム複合酸化物に対して

50

0.05～10重量%含有されていることが好ましい。

【0013】

高熱伝導化合物の重量が0.05重量%より大きい場合、充電の際に発生する熱をより効率的に逃がすことが出来る為、サイクル特性が向上する。また、10重量%以下であれば、エネルギー密度の低下を防ぐことが出来る。

【0014】

本発明に係る正極活物質に用いられるリチウム複合酸化物は、被覆層により被覆され、被覆層は高熱伝導化合物及びグラフェン及び多層グラフェンのうちいずれか1種以上を含むことが好ましい。

【0015】

高熱伝導化合物がリチウム複合酸化物の少なくとも一部を被覆することにより、発熱源からの熱をより効率的に伝導して逃がすことが出来、発熱を抑制する為劣化を防ぎ、サイクル特性が向上する。

【0016】

被覆層は高熱伝導化合物を含み、さらに被覆層上にはその一部をグラフェンまたは多層グラフェンが被覆していることが好ましい。

【0017】

被覆層がリチウム複合酸化物により強固に密着し、さらにグラフェンまたは多層グラフェンのもつ熱伝導率の異方性の影響を緩和出来る為、リチウム複合酸化物からの発熱をより速やかに伝導して逃がすことが出来、発熱を抑制する為劣化を防ぎ、サイクル特性が向上する。

【0018】

高熱伝導化合物の平均膜厚が30～300nmであり、グラフェンまたは多層グラフェンの膜厚が50～500nmであることが好ましい。

【0019】

高熱伝導化合物の平均膜厚が30nm以上であれば、熱伝導のネットワークパスを形成しやすくなり、効率的に熱を逃がすことが出来る為、サイクル特性が向上する。また、300nm以下であれば、イオン伝導率の低下を防ぐことが出来る為、レート特性の低下を防ぐことが出来る。

【0020】

グラフェンまたは多層グラフェンの膜厚が50nm以上であれば、熱伝導のネットワークパスを形成しやすくなり、効率的に熱を逃がすことが出来る為、サイクル特性が向上する。また、500nm以下であれば、イオン伝導率の低下を防ぐことが出来る為、レート特性の低下を防ぐことが出来る。

【0021】

本発明に係る正極活物質に用いられる高熱伝導化合物は平均一次粒子径が10～500nmであることが好ましい。

【0022】

高熱伝導化合物の平均一次粒子径が10nm以上であれば、熱伝導のネットワークパスを形成しやすくなり、効率的に熱を逃がすことが出来る。また、500nm以下であれば、粒子間の接触点を多くすることが出来る為、効率的に熱を逃がし、サイクル特性が向上する。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、高いサイクル特性を有する正極活物質、正極およびそれを用いたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本実施形態のリチウムイオン二次電池の模式断面図である。

【図2】本第二実施形態の正極活物質の模式断面図である。

10

20

30

40

50

【図 3】本第三実施形態の正極活物質の模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

本発明に係るリチウムイオン二次電池の好適な実施の一例を、図面を参照しつつ詳細に説明する。ただし、本発明のリチウムイオン二次電池は、以下の実施形態に限定されるものではない。なお図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

【0026】

(リチウムイオン二次電池)

本実施形態に係る電極、及びリチウムイオン二次電池について図 1 を参照して簡単に説明する。リチウムイオン二次電池 100 は、主として積層体 40、積層体 40 を密閉した状態

10

【0027】

で収容するケース 50、及び積層体 40 に接続された一対のリード 60、62 を備えている。また図示されていないが、積層体 40 とともに電解液をケース 50 に収容している。

20

【0028】

積層体 40 は、正極 20、負極 30 が、非水電解液を含んだセパレータ 10 を挟んで対向配置されたものである。正極 20 は、板状（膜状）の正極集電体 22 上に正極活物質層 24 が設けられたものである。負極 30 は、板状（膜状）の負極集電体 32 条に負極活物質層 34 が設けられたものである。正極活物質層 24 及び負極活物質層 34 がセパレータ 10 の両側にそれぞれ接触している。正極集電体 22 及び負極集電体 32 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。

【0029】

以下、正極 20 及び負極 30 を総称して電極 20、30 といい、正極集電体 22 及び負極集電体 32 を総称して集電体 22、32 といい、正極活物質層 24 及び負極活物質層 34 を総称して活物質層 24、34 という。

【0030】

(正極活物質)

本実施形態に係る正極活物質は、下記化学式 (1) で表されるリチウム複合酸化物と、高熱伝導化合物と、グラフェンまたは多層グラフェンと、を含むことを特徴とする。

30



〔上記化学式 1 において、M1 は Ni、Co、Mn から選ばれる少なくとも一種の金属であり、M2 は Al、Fe、Ti、Cr、Mg、Cu、Ga、Zn、Sn、B、V、Ca 及び Sr からなる群より選ばれる少なくとも 1 種類の金属であり、 $0.05 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.3 \leq y \leq 1$ を満たす〕

【0031】

かかる構成によれば、高熱伝導化合物と、グラフェンまたは多層グラフェンとを含むことにより、充電の際に発生する熱を効率的に逃がすことが出来、正極の蓄熱を抑制する為正極活物質の劣化を防ぎ、サイクル特性が向上する。

40

【0032】

高熱伝導化合物の熱伝導率は、少なくとも正極活物質に含まれるリチウム複合酸化物よりも熱伝導率が高いことが好ましく、 $10 W/m \cdot K$ 以上であることがより好ましい。熱伝導率が $10 W/m \cdot K$ 以上であれば、充電の際に発生する熱を効率的に逃がすことが出来る為、正極の蓄熱を抑制する為正極活物質の劣化を防ぎ、サイクル特性が向上する。

【0033】

本実施形態に係るリチウム複合酸化物は、 $0.5 \leq y \leq 1$ を満たすことが好ましく、 $0.8 \leq y \leq 1$ を満たすことがより好ましい。これにより、高いサイクル特性を有すると共に、高い放電容量を得ることができる。

50

【0034】

本実施形態に係るリチウム複合酸化物としては、具体的には $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ 、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{2.0}$ 等のニッケル・コバルト・アルミの三元系材料（NCA）、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2.0}$ 、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{2.0}$ 、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{2.0}$ 、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.333}\text{Co}_{0.333}\text{Mn}_{0.333}\text{O}_{2.0}$ 等のニッケル・コバルト・マンガンの三元系材料（NCM）、 LiCoO_2 等のコバルト酸リチウム（LCO）、などが挙げられ、中でもNCAは高いエネルギー密度を有するため好ましい。

【0035】

また、本実施形態に係るリチウム複合酸化物は、上記2種類以上の混合物からなっても良い。

【0036】

高熱伝導化合物は、 AlN 、 BN 、 Si_3N_4 、 TiN 、 ZrN 、 VN 、 Cr_2N 、 SiC 、 WC 、 TiC 、 TaC 、 ZrC 、 NbC 、 Mo_2C 、 Cr_3C_2 、 TiB_2 、 ZrB_2 、 VB_2 、 NbB_2 から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。特に高い熱伝導性を持つ化合物を含むことにより、充電の際に発生する熱をより効率的に逃がすことが出来、正極の蓄熱を抑制する為正極活物質の劣化を防ぎ、サイクル特性が向上する。

【0037】

高熱伝導化合物は、 AlN 、 BN 、 Si_3N_4 、 TiN 、 ZrN 、 VN 、 NbN 、 Cr_2N から選ばれる少なくとも一種であることがより好ましい。窒化物は非常に安定であり、リチウム複合酸化物と窒化物との反応が起こりにくいため、サイクル特性が向上する。

【0038】

高熱伝導化合物の重量は、リチウム複合酸化物に対して0.05～10重量%であることが好ましい。高熱伝導化合物の重量が0.05重量%より大きい場合、充電の際に発生する熱を更に効率的に逃がすことが出来る為、サイクル特性が向上する。また、10重量%以下であれば、エネルギー密度の低下を防ぐことが出来る。

【0039】

更に、高熱伝導化合物の重量は、0.1～5重量%であることがより好ましい。高熱伝導化合物の重量が0.1～5重量%である場合、上述した効果をより高めることが出来る。

【0040】

<第一実施形態>

上述してきた通り、本実施形態に係る正極活物質は、特定のリチウム複合酸化物と、高熱伝導化合物と、グラフェンまたは多層グラフェンのうちいずれか1種以上から構成される。その形態は、特に限定されないが、上記リチウム複合酸化物と上記高熱伝導化合物が正極活物質層24内で混合されていればよい。また、この時の混合状態は正極活物質層24内で均一に分散されていてもよいし、上記リチウム複合酸化物と上記高熱伝導化合物とが互いに凝集し2次粒子を形成してもよい。

【0041】

<第二実施形態>

本実施形態に係る正極活物質について図2を参照して説明する。サイクル特性を向上させる目的で、リチウム複合酸化物110は被覆層120により被覆され、被覆層120は高熱伝導化合物、またはグラフェンまたは多層グラフェンのうちいずれか1種以上を含むことが好ましい。言うまでもないが、リチウム複合酸化物110は被覆層120によって完全に覆われていなくても良く、リチウム複合酸化物が、高熱伝導化合物またはグラフェンや、多層グラフェンを含む被覆層により少なくとも一部が被覆されることにより、発熱源からの熱を効率的に伝導して逃がすことが出来る。具体的には、例えば上記高熱伝導化合物またはグラフェン、多層グラフェンの被覆率が50%以上であることが好ましい。なお、被覆率は、図2に示すような正極活物質の断面から上記リチウム複合酸化物の表面が

10

20

30

40

50

上記高熱伝導化合物でどの程度覆われているかを100分率で計算し、例えば50個の正極活物質の平均値を取ればよい。特に、高熱伝導化合物を含む被覆層120がリチウム複合酸化物の少なくとも一部を被覆することがより好ましく、発熱源からの熱をより効率的に伝導して逃がすことが出来、発熱を抑制する為劣化を防ぎ、サイクル特性が向上する。

【0042】

<第三実施形態>

本実施形態に係る正極活物質について図3を参照して説明する。被覆層140における被覆層120は高熱伝導化合物を含み、さらに被覆層上にはその一部をグラフェンまたは多層グラフェンを含む被覆層130が被覆していることがより好ましい。被覆層120がリチウム複合酸化物により強固に密着し、さらに被覆層130に含まれるグラフェンまたは多層グラフェンのもつ熱伝導率の異方性の影響を緩和出来る為、リチウム複合酸化物からの発熱をより速やかに伝導して逃がすことが出来、発熱を抑制する為劣化を防ぎ、サイクル特性が向上する。

【0043】

このような形態をとるとき、高熱伝導化合物の平均膜厚は30～300nmであり、グラフェンまたは多層グラフェンの膜厚は50～500nmであることが好ましい。高熱伝導化合物の平均膜厚が30nm以上であれば、熱伝導のネットワークパスを形成しやすくなり、効率的に熱を逃がすことが出来る為、サイクル特性が向上する。また、300nm以下であれば、イオン伝導率の低下を防ぐことが出来る為、レート特性の低下を防ぐことが出来る。グラフェンまたは多層グラフェンの膜厚が50nm以上であれば、熱伝導のネットワークパスを形成しやすくなり、効率的に熱を逃がすことが出来る為、サイクル特性が向上する。また、500nm以下であれば、イオン伝導率の低下を防ぐことが出来る為、レート特性の低下を防ぐことが出来る。

【0044】

また、高熱伝導化合物の平均膜厚をAとし、グラフェンまたは多層グラフェンの膜厚をBとすると、膜厚の比である A/B の比率は、 $0.1 \leq A/B \leq 1.2$ であることが好ましい。

【0045】

上述した通り、第一から第三までの形態を説明してきたが、含有する高熱伝導化合物の平均一次粒子径は10～500nmであることが好ましい。高熱伝導化合物の平均一次粒子径が10nm以上であれば、熱伝導のネットワークパスを形成しやすくなり、効率的に熱を逃がすことが出来る。また、500nm以下であれば、粒子間の接触点を多くすることが出来る為、効率的に熱を逃がし、サイクル特性が向上する。なお、この時の平均一次粒子径は、正極活物質層の断面から走査型電子顕微鏡（SEM）にて、例えば50個サンプリングした粒子の平均値を計算すればよい。

【0046】

本実施形態に係る正極活物質に含まれるリチウム複合酸化物の種類、及び高熱伝導化合物の種類は、X線回折、X線光電子分光、エネルギー分散型X線分光法の分析などによって同定できる。またその混合比率は誘導結合プラズマ発光分光分析などによって同定できる。その中でもX線回折が好ましい。

【0047】

本実施形態に係るリチウム複合酸化物粒子表面の高熱伝導化合物の被覆の状態等を観察するには、正極を切断し、断面をクロスセクションポリッシャやイオンミリング装置などで研磨した面を、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡などを用いることで観察・測定できる。

【0048】

(正極集電体)

正極集電体22は、導電性の板材であればよく、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル箔の金属薄板を用いることができる。

【0049】

(正極バインダー)

バインダーは、活物質同士を結合すると共に、活物質と集電体22とを結合している。バインダーは、上述の結合が可能なものであればよく、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)、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ポリクロロトリフルオロエチレン(ECTFE)、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、ポリフッ化ビニル(PVF)等のフッ素樹脂が挙げられる。

【0050】

また、上記の他に、バインダーとして、例えば、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム(VDF-HFP系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライドーヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-HFPTFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライドーペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム(VDF-PFP系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライドーペンタフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-PFP-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライドーパーフルオロメチルビニルエーテルーテトラフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-PFMVE-TFE系フッ素ゴム)、ビニリデンフルオライドークロロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム(VDF-CTFE系フッ素ゴム)等のビニリデンフルオライド系フッ素ゴムを用いてもよい。

【0051】

また、バインダーとして電子伝導性の導電性高分子やイオン伝導性の導電性高分子を用いてもよい。電子伝導性の導電性高分子としては、例えば、ポリアセチレン等が挙げられる。この場合は、バインダーが導電材の機能も発揮するので導電材を添加しなくてもよい。イオン伝導性の導電性高分子としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等の高分子化合物にリチウム塩又はリチウムを主体とするアルカリ金属塩と、を複合化させたもの等が挙げられる。

【0052】

(導電材)

導電材としては、例えば、カーボンブラック類等のカーボン粉末、カーボンナノチューブ、炭素材料、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。

【0053】

(負極活物質層)

本実施形態に係る負極活物質層は、負極活物質と負極バインダーと導電材から構成されている。

【0054】

(負極活物質)

負極活物質はリチウムイオンを吸蔵・放出可能な化合物であればよく、公知のリチウムイオン電池用の負極活物質を使用できる。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(天然黒鉛、人造黒鉛)、カーボンナノチューブ、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、アルミニウム、シリコン、スズ等のリチウムと化合することのできる金属、二酸化シリコン、二酸化スズ等の酸化物を主体とする非晶質の化合物、チタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)等を含む粒子が挙げられる。単位重量あたりの容量の高く、比較的安定な黒鉛を用いることが好ましい。

【0055】

(負極集電体)

負極集電体32は、導電性の板材であればよく、例えば、アルミニウム、銅、ニッケル箔の金属薄板を用いることができる。

【0056】

(負極導電材)

導電材としては、例えば、カーボンブラック類等のカーボン粉末、カーボンナノチューブ、炭素材料、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。

【0057】

(負極バインダー)

負極に用いるバインダーは正極と同様のものを使用できる。

【0058】

(負極導電材)

同様に負極に用いる導電材も正極と同様のものを使用できる。

10

【0059】

(セパレータ)

セパレータ10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。

【0060】

(非水電解液)

非水電解液は、非水溶媒に電解質が溶解されており、非水溶媒として環状カーボネートと、鎖状カーボネートと、を含有してもよい。

20

【0061】

環状カーボネートとしては、電解質を溶媒和することができるものであれば特に限定されず、公知の環状カーボネートを使用できる。例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びブチレンカーボネートなどを用いることができる。

【0062】

鎖状カーボネートとしては、環状カーボネートの粘性を低下させることができるものであれば特に限定されず、公知の鎖状カーボネートを使用できる。例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが挙げられる。その他、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタンなどを混合して使用してもよい。

30

【0063】

非水溶媒中の環状カーボネートと鎖状カーボネートの割合は体積にして1:9~1:1にすることが好ましい。

【0064】

電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 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 等のリチウム塩が使用できる。なお、これらのリチウム塩は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。特に、導電性の観点から、 LiPF_6 を含むことが好ましい。

40

【0065】

LiPF_6 を非水溶媒に溶解する際は、非水電解液中の電解質の濃度を、0.5~2.0mol/Lに調整することが好ましい。電解質の濃度が0.5mol/L以上であると、非水電解液の導電性を十分に確保することができ、充放電時に十分な容量が得られやすい。また、電解質の濃度が2.0mol/L以内に抑えることで、非水電解液の粘度上昇を抑え、リチウムイオンの移動度を十分に確保することができ、充放電時に十分な容量が得られやすくなる。

【0066】

LiPF_6 をその他の電解質と混合する場合にも、非水電解液中のリチウムイオン濃度が0.5~2.0mol/Lに調整することが好ましく、 LiPF_6 からのリチウムイオ

50

ン濃度がその 50 mol % 以上含まれることがさらに好ましい。

【0067】

(正極活物質の製造方法)

本実施形態に係る正極活物質は、以下の混合工程、被覆工程により製造することができる。

【0068】

(混合工程)

混合工程では、リチウム複合酸化物と高熱伝導化合物とグラフェンまたは多層グラフェンを混合することにより正極活物質を得ることができる。混合の方法としては、特に限定されないが、タービュラーミキサーやヘンシェルミキサーなど既存の装置を用いて行うことができる。

10

【0069】

(被覆工程)

被覆工程では、リチウム複合酸化物の表面に高熱伝導化合物およびグラフェンまたは多層グラフェンを被覆し、被覆層を形成することができる。被覆層を形成する方法として、特に限定されないが、摩擦や圧縮といった機械エネルギーを利用したメカノケミカル法、粒子に被覆液を吹きかけるスプレードライ法など、粒子表面に被覆層を形成する既存の方法を用いることができる。中でも、メカノケミカル法は均一で密着性の良い被覆層を形成できるため好ましい。

20

【0070】

(電極 20、30 の製造方法)

次に、本実施形態に係る電極 20、30 の製造方法について説明する。

【0071】

上記活物質、バインダー及び溶媒を混合する。必要に応じ導電材を更に加えても良い。溶媒としては例えば、水、N-メチル-2-ピロリドン等を用いることができる。塗料を構成する成分の混合方法は特に制限されず、混合順序もまた特に制限されない。上記塗料を、集電体 22、32 に塗布する。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。

30

【0072】

続いて、集電体 22、32 上に塗布された塗料中の溶媒を除去する。除去法は特に限定されず、塗料が塗布された集電体 22、32 を、例えば 80℃～150℃の雰囲気下で乾燥させればよい。

【0073】

そして、このようにして正極活物質層 24、負極活物質層 34 が形成された電極を必要に応じ、ロールプレス装置等によりプレス処理を行う。ロールプレスの線圧は例えば、100～2500 kgf/cm とすることができる。

【0074】

以上の工程を経て、集電体 22、32 上に電極活物質層 24、34 が形成された電極が得られる。

40

【0075】

(リチウムイオン二次電池の製造方法)

続いて、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の製造方法について説明する。本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の製造方法は、上述した活物質を含む正極 20 と、負極 30 と、正極と負極との間に介在するセパレータ 10 と、リチウム塩を含む非水電解液と、を外装体 50 内に封入する工程を備える。

【0076】

例えば、上述した活物質を含む正極 20 と、上記負極 30 と、上記セパレータ 10 とを積層し、正極 20 及び負極 30 を、積層方向に対して垂直な方向から、プレス器具で加熱加圧し、正極 20、セパレータ 10、及び負極 30 を密着させる。そして、例えば、予め

50

作製した袋状の外装体 50 に、上記積層体 40 を入れ、上記リチウム塩を含む非水電解液を注入することにより、リチウムイオン二次電池を作製することができる。なお、外装体に上記リチウム塩を含む非水電解液を注入するのではなく、積層体 40 を予め上記リチウム塩を含む非水電解液に含浸させてもよい。

【0077】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0078】

10

(実施例 1)

(正極の作製)

リチウム複合酸化物として $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ (以下 NCA と記す) と、平均粒子径 50 nm の AlN (イオリテック社製) とを 100 : 0.1 質量比率で秤量し、メカノケミカル法により NCA 表面に AlN を被覆した。AlN を被覆した NCA と、平均厚さ 8 nm のグラフェンとを 100.1 : 2 質量比率で秤量し、メカノケミカル法によりグラフェンを被覆し、正極活物質を得た。得られた活物質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 との重量比が 93 : 3 : 4 となるように、スラリーを調製した。このスラリーを集電体である厚さ 20 μm のアルミニウム箔上に塗布し、乾燥させた後、線圧 1000 kgf/cm で圧延を行い、実施例 1 の正極を得た。

20

【0079】

(正極内部の高熱伝導化合物の測定)

リチウム複合酸化物粒子表面の AlN およびグラフェンによる被覆の状態の観察は、透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX)、クロスセクションポリッシャ、イオンミリング装置を用いて観察した。測定用の試料は、正極を切断し、切断面をクロスセクションポリッシャおよびイオンミリング装置で研磨することで作製した。

30

【0080】

SEM、EDX および TEM による正極表面および正極断面の観察により、リチウム複合酸化物粒子表面に均一な AlN の被覆がされており、AlN の被覆層の表面に均一なグラフェンが被覆されていることを確認した。

【0081】

(負極の作製)

負極活物質として天然黒鉛粉末 90 重量%と、PVDF 10 重量%を NMP 中に分散させてスラリーを調製した。得られたスラリーを厚さ 15 μm の銅箔上に塗工し、温度 140 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間減圧乾燥した後に、ロールプレス装置を用いてプレス処理することにより、負極を得た。

40

【0082】

(非水電解液)

エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) の混合溶媒に、 LiPF_6 を 1.0 mol/L となるように溶解させた非水電解液を用意した。混合溶媒における EC と DEC との体積比は、EC : DEC = 30 : 70 とした。

【0083】

(セパレータ)

膜厚 16 μm のポリエチレン微多孔膜 (空孔率 : 40%、シャットダウン温度 : 134 $^{\circ}\text{C}$) を用意した。

【0084】

50

(電池の作製)

上記正極、負極、及びセパレータを積層させて発電要素を構成し、これと上記非水電解液とを用いて、実施例 1 の電池セルを作製した。

【0085】

(Cレート)

電池セルの容量を、25℃の環境下において1時間で定電流放電する電流密度を1Cと呼び、以下では充電もしくは放電時の電流密度をCレートの定数倍を用いて表す(例えば1Cの10分の1の電流密度は0.1Cと表す。)

【0086】

(放電容量の測定)

作製した実施例 1 の電池セルを用いて、0.1Cの電流密度で電圧が4.2V (vs. Li/Li⁺) に到達するまで定電流充電を行い、さらに電流密度が0.05Cに低下するまで4.2V (vs. Li/Li⁺) において定電圧充電を行い、充電容量を測定した。その結果を0.1C放電容量として表1に示す。

【0087】

続いて、5分間の休止後に0.1Cの電流密度で電圧が2.5V (vs. Li/Li⁺) となるまで定電流放電を行い、放電容量を測定した。なお、電流密度は1Cを正極活物質質量に対して、186mAh/gとして計算し、放電容量は大きいほど好ましい。

【0088】

(サイクル特性の測定)

レート測定後の電池セルを用いて、上記充放電の手順により0.5C充電/1C放電を500サイクル繰り返した。また充放電は45℃の恒温槽の中で行った。初回の放電容量を100%とし、500サイクル後の放電容量の値を容量維持率とした。なお、容量維持率は大きいほど好ましい。結果を500サイクル後容量維持率として表1に示す。

【0089】

(実施例 2)

正極の作製において、リチウム複合酸化物とAlNの質量比率を100:0.03としたこと以外は、実施例 1 と同様にして実施例 2 の電池を作製し、評価を行った。

【0090】

(実施例 3)

正極の作製において、リチウム複合酸化物とAlNの質量比率を100:0.05としたこと以外は、実施例 1 と同様にして実施例 3 の電池を作製し、評価を行った。

【0091】

(実施例 4)

正極の作製において、リチウム複合酸化物とAlNの質量比率を100:1としたこと以外は、実施例 1 と同様にして実施例 4 の電池を作製し、評価を行った。

【0092】

(実施例 5)

正極の作製において、リチウム複合酸化物とAlNの質量比率を100:5としたこと以外は、実施例 1 と同様にして実施例 5 の電池を作製し、評価を行った。

【0093】

(実施例 6)

正極の作製において、リチウム複合酸化物とAlNの質量比率を100:10としたこと以外は、実施例 1 と同様にして実施例 6 の電池を作製し、評価を行った。

【0094】

(実施例 7)

正極の作製において、リチウム複合酸化物とAlNの質量比率を100:11としたこと以外は、実施例 1 と同様にして実施例 7 の電池を作製し、評価を行った。

【0095】

(実施例 8)

10

20

30

40

50

正極の作製において、AlNの代わりにBNを用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例8の電池を作製し、評価を行った。

【0096】

(実施例9)

正極の作製において、AlNの代わりにBNを用い、リチウム複合酸化物とBNの重量比率を100:5としたこと以外は、実施例1と同様にして実施例9の電池を作製し、評価を行った。

【0097】

(実施例10)

正極の作製において、AlNの代わりにSi₃N₄を用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例10の電池を作製し、評価を行った。

【0098】

(実施例11)

正極の作製において、AlNの代わりにSi₃N₄を用い、リチウム複合酸化物とSi₃N₄の重量比率を100:5としたこと以外は、実施例1と同様にして実施例11の電池を作製し、評価を行った。

【0099】

(実施例12)

正極の作製において、AlNの代わりにTiNを用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例12の電池を作製し、評価を行った。

【0100】

(実施例13)

正極の作製において、AlNの代わりにZrNを用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例13の電池を作製し、評価を行った。

【0101】

(実施例14)

正極の作製において、AlNの代わりにVNを用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例14の電池を作製し、評価を行った。

【0102】

(実施例15)

正極の作製において、AlNの代わりにCr₂Nを用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例15の電池を作製し、評価を行った。

【0103】

(実施例16)

正極の作製において、AlNの代わりにSiCを用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例16の電池を作製し、評価を行った。

【0104】

(実施例17)

正極の作製において、AlNの代わりにWCを用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例17の電池を作製し、評価を行った。

【0105】

(実施例18)

正極の作製において、AlNの代わりにTiCを用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例18の電池を作製し、評価を行った。

【0106】

(実施例19)

正極の作製において、AlNの代わりにTaCを用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例19の電池を作製し、評価を行った。

【0107】

(実施例20)

10

20

30

40

50

正極の作製において、AlNの代わりにZrCを用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例20の電池を作製し、評価を行った。

【0108】

(実施例21)

正極の作製において、AlNの代わりにNbCを用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例21の電池を作製し、評価を行った。

【0109】

(実施例22)

正極の作製において、AlNの代わりにCr₃C₂を用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例22の電池を作製し、評価を行った。

10

【0110】

(実施例23)

正極の作製において、AlNの代わりにMo₂Cを用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例23の電池を作製し、評価を行った。

【0111】

(実施例24)

正極の作製において、AlNの代わりにTiB₂を用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例24の電池を作製し、評価を行った。

【0112】

(実施例25)

正極の作製において、AlNの代わりにZrB₂を用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例25の電池を作製し、評価を行った。

20

【0113】

(実施例26)

正極の作製において、AlNの代わりにVB₂を用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例26の電池を作製し、評価を行った。

【0114】

(実施例27)

正極の作製において、AlNの代わりにNbB₂を用いたこと以外は、実施例1と同様にして実施例27の電池を作製し、評価を行った。

30

【0115】

(実施例28)

正極の作製において、リチウム複合酸化物とグラフェンの質量比率を100:0.27としたこと以外は、実施例1と同様にして実施例28の電池を作製し、評価を行った。

【0116】

(実施例29)

正極の作製において、リチウム複合酸化物とグラフェンの質量比率を100:0.33としたこと以外は、実施例1と同様にして実施例29の電池を作製し、評価を行った。

【0117】

(実施例30)

正極の作製において、リチウム複合酸化物とグラフェンの質量比率を100:3.33としたこと以外は、実施例1と同様にして実施例30の電池を作製し、評価を行った。

40

【0118】

(実施例31)

正極の作製において、リチウム複合酸化物とグラフェンの質量比率を100:3.67としたこと以外は、実施例1と同様にして実施例31の電池を作製し、評価を行った。

【0119】

(実施例32)

正極の作製において、AlNのリチウム複合酸化物への被覆工程を行わずに、グラフェンの被覆工程を行い、その後タービュラーミキサーを用いてリチウム複合酸化物とAlN

50

を混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして実施例 3 2 の電池を作製し、評価を行った。

【0120】

(実施例 3 3)

正極の作製において、グラフェンのリチウム複合酸化物への被覆工程を行わずに、タービュラーミキサーを用いてリチウム複合酸化物とグラフェンを混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして実施例 3 3 の電池を作製し、評価を行った。

【0121】

(実施例 3 4)

正極の作製において、AlN およびグラフェンのリチウム複合酸化物への被覆工程を行わずに、タービュラーミキサーを用いてリチウム複合酸化物と AlN 及びグラフェンを混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして実施例 3 4 の電池を作製し、評価を行った。

10

【0122】

(実施例 3 5)

正極の作製において、AlN の代わりに BN を用い、リチウム複合酸化物への被覆工程を行わずに、タービュラーミキサーを用いてリチウム複合酸化物と BN およびグラフェンを混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 5 の電池を作製し、評価を行った。

【0123】

(実施例 3 6)

正極の作製において、AlN の代わりに Si_3N_4 を用い、リチウム複合酸化物への被覆工程を行わずに、タービュラーミキサーを用いてリチウム複合酸化物と Si_3N_4 およびグラフェンを混合したこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 6 の電池を作製し、評価を行った。

20

【0124】

(実施例 3 7)

正極の作製において、平均一次粒子径 50 nm の AlN の代わりに、平均一次粒子径 100 nm の AlN を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 7 の電池を作製し、評価を行った。

【0125】

(実施例 3 8)

正極の作製において、平均一次粒子径 50 nm の AlN の代わりに、平均一次粒子径 100 nm の AlN を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 8 の電池を作製し、評価を行った。

30

【0126】

(実施例 3 9)

正極の作製において、平均一次粒子径 50 nm の AlN の代わりに、平均一次粒子径 500 nm の AlN を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 9 の電池を作製し、評価を行った。

【0127】

(実施例 4 0)

正極の作製において、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物の代わりに $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 4 0 の電池を作製し、評価を行った。

40

【0128】

(実施例 4 1)

正極の作製において、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物の代わりに $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物を用い、放電容量の測定時に電流密度の 1 C を正極活物質質量に対して、1

50

60mAh/gとして計算したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例41の電池を作製し、評価を行った。

【0129】

(実施例42)

正極の作製において、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物の代わりに $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物を用い、放電容量の測定時に電流密度の1Cを正極活物質質量に対して、160mAh/gとして計算したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例42の電池を作製し、評価を行った。

【0130】

(実施例43)

正極の作製において、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物の代わりに $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物を用い、放電容量の測定時に電流密度の1Cを正極活物質質量に対して、160mAh/gとして計算したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例43の電池を作製し、評価を行った。

【0131】

(実施例44)

正極の作製において、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物の代わりに $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物を用い、放電容量の測定時に電流密度の1Cを正極活物質質量に対して、160mAh/gとして計算したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例44の電池を作製し、評価を行った。

【0132】

(実施例45)

正極の作製において、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物の代わりに LiCoO_2 のリチウム複合酸化物を用い、放電容量の測定時に電流密度の1Cを正極活物質質量に対して、160mAh/gとして計算したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例45の電池を作製し、評価を行った。

【0133】

(実施例46)

正極の作製において、AlNの代わりにBNを用い、リチウム複合酸化物とBNの重量比率を100:0.03としたこと以外は、実施例1と同様にして実施例46の電池を作製し、評価を行った。

【0134】

(実施例47)

正極の作製において、AlNの代わりにBNを用い、リチウム複合酸化物とBNの重量比率を100:0.05としたこと以外は、実施例1と同様にして実施例47の電池を作製し、評価を行った。

【0135】

(実施例48)

正極の作製において、AlNの代わりにBNを用い、リチウム複合酸化物とBNの重量比率を100:10としたこと以外は、実施例1と同様にして実施例48の電池を作製し、評価を行った。

【0136】

(実施例49)

正極の作製において、AlNの代わりにBNを用い、リチウム複合酸化物とBNの重量比率を100:11としたこと以外は、実施例1と同様にして実施例49の電池を作製し、評価を行った。

【0137】

10

20

30

40

50

(実施例 50)

正極の作製において、AlNの代わりに Si_3N_4 を用い、リチウム複合酸化物と Si_3N_4 の重量比率を100:0.03としたこと以外は、実施例1と同様にして実施例50の電池を作製し、評価を行った。

【0138】

(実施例 51)

正極の作製において、AlNの代わりに Si_3N_4 を用い、リチウム複合酸化物と Si_3N_4 の重量比率を100:0.05としたこと以外は、実施例1と同様にして実施例51の電池を作製し、評価を行った。

【0139】

(実施例 52)

正極の作製において、AlNの代わりに Si_3N_4 を用い、リチウム複合酸化物と Si_3N_4 の重量比率を100:10としたこと以外は、実施例1と同様にして実施例52の電池を作製し、評価を行った。

【0140】

(実施例 53)

正極の作製において、AlNの代わりに Si_3N_4 を用い、リチウム複合酸化物と Si_3N_4 の重量比率を100:11としたこと以外は、実施例1と同様にして実施例53の電池を作製し、評価を行った。

【0141】

(実施例 54)

正極の作製において、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物の代わりに $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物を用い、リチウム複合酸化物とAlNの重量比率を100:0.03としたこと以外は、実施例1と同様にして、実施例54の電池を作製し、評価を行った。

【0142】

(実施例 55)

正極の作製において、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物の代わりに $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物を用い、リチウム複合酸化物とAlNの重量比率を100:0.05としたこと以外は、実施例1と同様にして、実施例55の電池を作製し、評価を行った。

【0143】

(実施例 56)

正極の作製において、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物の代わりに $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物を用い、リチウム複合酸化物とAlNの重量比率を100:1としたこと以外は、実施例1と同様にして、実施例56の電池を作製し、評価を行った。

【0144】

(実施例 57)

正極の作製において、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物の代わりに $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物を用い、リチウム複合酸化物とAlNの重量比率を100:5としたこと以外は、実施例1と同様にして、実施例57の電池を作製し、評価を行った。

【0145】

(実施例 58)

正極の作製において、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物の代わりに $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物を用い、リチウム複合酸化物とAlNの重量比率を100:10としたこと以外は、実施例1と同様にして、実施例56の電池を作製し、評価を行った。

【0146】

10

20

30

40

50

(実施例 59)

正極の作製において、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物の代わりに $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物を用い、リチウム複合酸化物と AlN の重量比率を 100 : 11 としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 59 の電池を作製し、評価を行った。

【0147】

(実施例 60)

正極の作製において、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物の代わりに $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物を用い、 AlN の代わりに BN を用い、リチウム複合酸化物と BN の重量比率を 100 : 0.1 としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 60 の電池を作製し、評価を行った。

【0148】

(実施例 61)

正極の作製において、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物の代わりに $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物を用い、 AlN の代わりに BN を用い、リチウム複合酸化物と BN の重量比率を 100 : 5 としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 61 の電池を作製し、評価を行った。

【0149】

(実施例 62)

正極の作製において、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物の代わりに $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物を用い、 AlN の代わりに Si_3N_4 を用い、リチウム複合酸化物と Si_3N_4 の重量比率を 100 : 0.1 としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 62 の電池を作製し、評価を行った。

【0150】

(実施例 63)

正極の作製において、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物の代わりに $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物を用い、 AlN の代わりに Si_3N_4 を用い、リチウム複合酸化物と Si_3N_4 の重量比率を 100 : 5 としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 63 の電池を作製し、評価を行った。

【0151】

(比較例 1)

正極の作製において、 AlN 及びグラフェンを用いなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 の電池を作製し、評価を行った。

【0152】

(比較例 2)

正極の作製において、 AlN 及びグラフェンを用いず、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物の代わりに $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 2 の電池を作製し、評価を行った。

【0153】

(比較例 3)

正極の作製において、 AlN 及びグラフェンを用いず、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物の代わりに $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物を用い、放電容量の測定時に電流密度の 1 C を正極活物質質量に対して、160 mA h / g として計算したこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 3 の電池を作製し、評価を行った。

【0154】

(比較例4)

正極の作製において、 AlN 及びグラフェンを用いず、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物の代わりに $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物を用い、放電容量の測定時に電流密度の1Cを正極活物質質量に対して、 160mAh/g として計算したこと以外は、実施例1と同様にして、比較例4の電池を作製し、評価を行った。

【0155】

(比較例5)

正極の作製において、 AlN 及びグラフェンを用いず、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物の代わりに $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.34}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物を用い、放電容量の測定時に電流密度の1Cを正極活物質質量に対して、 160mAh/g として計算したこと以外は、実施例1と同様にして、比較例5の電池を作製し、評価を行った。

10

【0156】

(比較例6)

正極の作製において、 AlN 及びグラフェンを用いず、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物の代わりに $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物を用い、放電容量の測定時に電流密度の1Cを正極活物質質量に対して、 160mAh/g として計算したこと以外は、実施例1と同様にして、比較例6の電池を作製し、評価を行った。

20

【0157】

(比較例7)

正極の作製において、 AlN 及びグラフェンを用いず、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{2.0}$ のリチウム複合酸化物の代わりに LiCoO_2 のリチウム複合酸化物を用い、放電容量の測定時に電流密度の1Cを正極活物質質量に対して、 160mAh/g として計算したこと以外は、実施例1と同様にして、比較例7の電池を作製し、評価を行った。

【0158】

(比較例8)

正極の作製において、 AlN の代わりに SiO_2 を用い、グラフェンを用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして、比較例8の電池を作製し、評価を行った。

30

【0159】

(比較例9)

正極の作製において、 AlN を用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして、比較例9の電池を作製し、評価を行った。

【0160】

(比較例10)

正極の作製において、グラフェンを用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして、比較例10の電池を作製し、評価を行った。

40

【0161】

【表 1】

	リチウムニッケル複合酸化物	高熱伝導化合物	リチウムニッケル複合酸化物に対する高熱伝導化合物の重量比率 [重量%]	高熱伝導化合物の被覆処理	グラフェンまたは多層グラフェンの被覆処理	高熱伝導化合物の平均膜厚 [nm]	グラフェンまたは多層グラフェンの平均膜厚 [nm]	高熱伝導化合物の平均一次粒径 [nm]	0.1C放電容量 [mAh/g]	500サイクル後容量維持率 [%]
実施例1	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	AIN	0.1	有り	有り	30	300	50	186	98
実施例2	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	AIN	0.03	有り	有り	10	300	50	186	94
実施例3	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	AIN	0.05	有り	有り	15	300	50	186	98
実施例4	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	AIN	1	有り	有り	150	300	50	185	98
実施例5	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	AIN	5	有り	有り	300	300	50	185	98
実施例6	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	AIN	10	有り	有り	400	300	50	184	97
実施例7	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	AIN	11	有り	有り	450	300	50	180	95
実施例8	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	BN	0.1	有り	有り	30	300	50	185	96
実施例9	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	BN	5	有り	有り	300	300	50	184	97
実施例10	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	Si_3N_4	0.1	有り	有り	30	300	50	185	94
実施例11	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	Si_3N_4	5	有り	有り	300	300	50	183	95
実施例12	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	TiN	0.1	有り	有り	30	300	200	184	95
実施例13	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	ZrN	0.1	有り	有り	30	300	250	184	96
実施例14	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	VN	0.1	有り	有り	30	300	200	184	95
実施例15	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	Cr_3N	0.1	有り	有り	30	300	400	185	96
実施例16	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	SiC	0.1	有り	有り	30	300	300	184	91
実施例17	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	WC	0.1	有り	有り	30	300	200	182	91
実施例18	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	TiC	0.1	有り	有り	30	300	600	183	87
実施例19	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	TaC	0.1	有り	有り	30	300	350	183	91
実施例20	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	ZrC	0.1	有り	有り	30	300	300	182	90
実施例21	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	NbC	0.1	有り	有り	30	300	150	183	90
実施例22	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	Cr_3C_2	0.1	有り	有り	30	300	8	184	86
実施例23	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	Mo_2C	0.1	有り	有り	30	300	300	183	90
実施例24	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	TiB ₃	0.1	有り	有り	30	300	200	182	91
実施例25	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	ZrB_2	0.1	有り	有り	30	300	200	183	91
実施例26	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	YB_2	0.1	有り	有り	30	300	350	184	91
実施例27	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	NbB_2	0.1	有り	有り	30	300	400	185	90
実施例28	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	AIN	0.1	有り	有り	30	40	400	183	93
実施例29	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	AIN	0.1	有り	有り	30	50	50	186	96
実施例30	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	AIN	0.1	有り	有り	30	500	50	186	96
実施例31	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	AIN	0.1	有り	有り	30	550	50	186	93
実施例32	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	AIN	0.1	無し	有り	30	300	50	186	94
実施例33	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	AIN	0.1	有り	無し	30	300	50	186	96
実施例34	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	AIN	0.1	無し	無し	30	300	50	184	95
実施例35	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	BN	0.1	無し	無し	30	300	50	183	93
実施例36	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	Si_3N_4	0.1	無し	無し	30	300	50	183	92
実施例37	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	AIN	0.1	有り	有り	30	300	10	185	98
実施例38	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	AIN	0.1	有り	有り	30	300	100	186	98
実施例39	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	AIN	0.1	有り	有り	30	300	500	185	97
実施例40	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	AIN	0.1	有り	有り	30	300	50	180	94
実施例41	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_{2.2}$	AIN	0.1	有り	有り	30	300	50	185	95
実施例42	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_{2.2}$	AIN	0.1	有り	有り	30	300	50	165	96
実施例43	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_{2.2}$	AIN	0.1	有り	有り	30	300	50	158	96
実施例44	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_{2.2}$	AIN	0.1	有り	有り	30	300	50	174	96
実施例45	LiCoO_2	AIN	0.1	有り	有り	30	300	50	160	96
実施例46	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	BN	0.03	有り	有り	30	300	50	186	93
実施例47	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	BN	0.05	有り	有り	30	300	50	186	97
実施例48	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	BN	10	有り	有り	30	300	50	183	96
実施例49	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	BN	11	有り	有り	30	300	50	180	94
実施例50	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	Si_3N_4	0.03	有り	有り	30	300	50	186	94
実施例51	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	Si_3N_4	0.05	有り	有り	30	300	50	186	97
実施例52	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	Si_3N_4	10	有り	有り	30	300	50	183	96
実施例53	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	Si_3N_4	11	有り	有り	30	300	50	180	93
実施例54	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_{2.2}$	AIN	0.03	有り	有り	10	300	50	184	94
実施例55	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_{2.2}$	AIN	0.05	有り	有り	15	300	50	184	98
実施例56	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_{2.2}$	AIN	1	有り	有り	150	300	50	183	98
実施例57	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_{2.2}$	AIN	5	有り	有り	300	300	50	183	98
実施例58	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_{2.2}$	AIN	10	有り	有り	400	300	50	182	97
実施例59	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_{2.2}$	AIN	11	有り	有り	450	300	50	178	95
実施例60	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_{2.2}$	BN	0.1	有り	有り	30	300	50	182	96
実施例61	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_{2.2}$	BN	5	有り	有り	300	300	50	182	97
実施例62	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_{2.2}$	Si_3N_4	0.1	有り	有り	30	300	50	183	94
実施例63	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_{2.2}$	Si_3N_4	5	有り	有り	300	300	50	181	95
比較例1	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	無し	-	-	-	-	-	-	186	76
比較例2	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	無し	-	-	-	-	-	-	184	78
比較例3	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_{2.2}$	無し	-	-	-	-	-	-	159	77
比較例4	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_{2.2}$	無し	-	-	-	-	-	-	158	78
比較例5	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_{2.2}$	無し	-	-	-	-	-	-	157	79
比較例6	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_{2.2}$	無し	-	-	-	-	-	-	158	78
比較例7	LiCoO_2	無し	-	-	-	-	-	-	157	79
比較例8	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	SiO_2	0.1	有り	-	-	-	50	186	81
比較例9	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	無し	-	-	有り	-	-	-	186	79
比較例10	$\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.075}\text{O}_{2.0}$	AIN	0.1	有り	-	300	300	50	186	80

【0162】

表1の結果から分かる通り、リチウム複合酸化物及び、高熱伝導化合物が含まれることにより、500サイクル後の容量維持率が高くなり、サイクル特性が向上している。

【0163】

(符号の説明)

10・・・セパレータ、20・・・正極、22・・・正極集電体、24・・・正極活物質層、30・・・負極、32・・・負極集電体、34・・・負極活物質層、40・・・発電要素、50・・・外装体、52・・・金属箔、54・・・高分子膜、60、62・・・リード、100・・・リチウムイオン二次電池、110・・・リチウム複合酸化物、120・・・高熱伝導化合物含有被覆層、130・・・グラフェンまたは多層グラフェン含有被覆層、140・・・被覆層

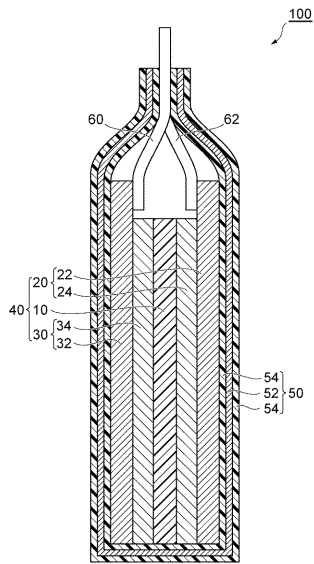
10

20

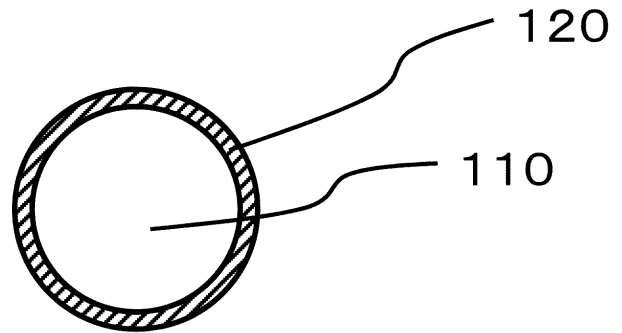
30

40

【図 1】



【図 2】



【図 3】

