

(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2018-106974

(P2018-106974A)

(43) 公開日 平成30年7月5日(2018.7.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/13 (2010.01)	HO 1M 4/13	5G301
HO 1M 4/36 (2006.01)	HO 1M 4/36 C	5H029
HO 1M 10/0562 (2010.01)	HO 1M 10/0562	5H050
HO 1M 10/052 (2010.01)	HO 1M 10/052	
HO 1M 4/62 (2006.01)	HO 1M 4/62 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 22 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-253413 (P2016-253413)

(22) 出願日 平成28年12月27日 (2016.12.27)

(71) 出願人 390019839

三星電子株式会社

Samsung Electronics
Co., Ltd.大韓民国京畿道水原市靈通区三星路129
129, Samsung-ro, Yeon
gtong-gu, Suwon-si, G
yeonggi-do, Republic
of Korea

(74) 代理人 110000981

アイ・ピー・ディー国際特許業務法人

(72) 発明者 伊藤 清太郎

神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式
会社サムスン日本研究所内

最終頁に続く

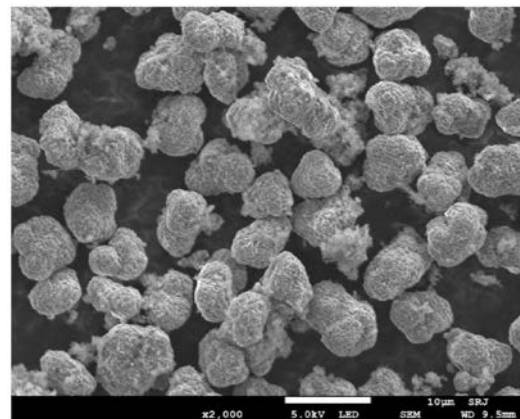
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池、電極活物質粒子の製造方法およびリチウムイオン二次電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 負荷特性が向上したリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 表面に第1の硫化物系固体電解質の針状結晶が被覆した電極活物質粒子と、前記電極活物質粒子と接触する第2の硫化物系固体電解質と、を含む。電極活物質粒子は、好ましくは正極活物質粒子である。リチウムイオン二次電池。リチウムイオン二次電池は、さらに、前記正極活物質粒子と前記第1の硫化物系固体電解質と間にリチウム含有化合物層を有してもよい。前記リチウム含有化合物層は、 Li_2ZrO_3 、 LiNbO_3 、 LiGeO 、 $\text{LiZr}(\text{PO}_4)_3$ からなる群から選択される1種以上を含んでもよい。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面に第 1 の硫化物系固体電解質の針状結晶が被覆した電極活物質粒子と、前記電極活物質粒子と接触する第 2 の硫化物系固体電解質と、を含む、リチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

前記針状結晶の平均のアスペクト比は、2 以上 1000 以下である、請求項 1 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

前記針状結晶の平均の長径は、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $1000 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 または 2 に記載のリチウムイオン二次電池。

10

【請求項 4】

前記針状結晶の平均の短径は、 5nm 以上 500nm 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】

前記針状結晶が、前記電極活物質粒子に対し 0.1 質量% 以上、15 質量% 以下被覆している、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 6】

前記電極活物質粒子が、正極活物質粒子である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

20

【請求項 7】

さらに、前記電極活物質粒子と前記第 1 の硫化物系固体電解質と間にリチウム含有化合物層を有し、

前記リチウム含有化合物層が、リチウムとリチウム以外の金属元素とを含む合金酸化物を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 8】

前記リチウム含有化合物層が、 Li_2ZrO_3 、 LiNbO_3 、 LiGeO 、 $\text{LiZr}(\text{PO}_4)_3$ からなる群から選択される 1 種以上を含む、請求項 7 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 9】

30

固体状の硫化物系電解質を第 1 の溶媒に溶解させた溶液と、前記硫化物系電解質に対する溶解度が前記第 1 の溶媒よりも低い第 2 の溶媒とを加熱および加圧環境下で混合して混合液を得る工程と、

前記混合液を冷却し、前記硫化物系電解質の針状結晶を前記混合液中において析出させる工程と、

電極活物質粒子の表面に前記針状結晶を付着させる工程と、を有する、電極活物質粒子の製造方法。

【請求項 10】

前記第 1 の溶媒が、メタノールを除くアルコール系溶媒、アミド系溶媒およびエーテル系溶媒からなる群から選択される 1 種以上を含む、請求項 9 に記載の電極活物質粒子の製造方法。

40

【請求項 11】

前記第 2 の溶媒が、炭化水素系溶媒および非極性芳香族系溶媒からなる群から選択される 1 種以上を含む、請求項 9 または 10 に記載の電極活物質粒子の製造方法。

【請求項 12】

前記溶液と前記第 2 の溶媒との混合は、50 以上 300 以下の加熱環境下で行われる、請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の電極活物質粒子の製造方法。

【請求項 13】

前記溶液と前記第 2 の溶媒との混合は、前記第 1 の溶媒および前記第 2 の溶媒が超臨界流体となる環境下で行われる、請求項 9 ~ 12 のいずれか一項に記載の電極活物質粒子の

50

製造方法。

【請求項 1 4】

固体状の硫化物系電解質を第 1 の溶媒に溶解させた溶液と、前記硫化物系電解質に対する溶解度が前記第 1 の溶媒よりも低い第 2 の溶媒とを加熱および加圧環境下で混合して混合液を得る工程と、

前記混合液を冷却し、前記硫化物系電解質の針状結晶を前記混合液中において析出させる工程と、

電極活物質粒子の表面に前記針状結晶を付着させる工程と、
を有する、リチウムイオン二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池、電極活物質粒子の製造方法およびリチウムイオン二次電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、リチウムイオン (l i t h i u m i o n) 伝導性を有する固体電解質を用いた全固体リチウムイオン二次電池が注目されている。全固体リチウムイオン二次電池は、従来の電解液を用いるリチウムイオン二次電池と比較して、高いエネルギー密度および優れた安全性が期待されている。

20

【0003】

このような全固体リチウムイオン二次電池では、負荷特性を優れたものとするために、電極活物質と電解質との界面における優れたリチウムイオン伝導性が求められている。このようなリチウムイオン伝導性の向上を目的として、特許文献 1 には、非硫化物系固体電解質として知られる $L i T i _ 2 (P O _ 4) _ 3$ で正極活物質の表面を被覆する技術が開示されている。また、特許文献 2 には、固体電解質溶液を正極活物質に接触させて固体電解質が被覆した活物質複合体が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

30

【特許文献 1】特許 4 9 8 2 8 6 6 号

【特許文献 2】特開 2 0 1 5 - 2 0 1 3 7 2 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、特許文献 1 および 2 に開示された技術では、負荷特性を十分には優れたものとする事ができなかった。

【0006】

そこで、本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的とするところは、負荷特性を向上させることが可能な、新規かつ改良されたリチウムイオン二次電池、電極活物質粒子の製造方法およびリチウムイオン二次電池の製造方法を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、表面に第 1 の硫化物系固体電解質の針状結晶が被覆した電極活物質粒子と、前記電極活物質粒子と接触する第 2 の硫化物系固体電解質と、を含む、リチウムイオン二次電池が提供される。

【0008】

この観点によれば、リチウムイオン二次電池の負荷特性を改善することができる。

50

- 【0009】
前記針状結晶の平均のアスペクト比は、2以上1000以下であってもよい。
- 【0010】
この観点によれば、リチウムイオン二次電池の負荷特性をさらに改善することができる。
- 【0011】
前記針状結晶の平均の長径は、0.5 μm以上1000 μm以下であってもよい。
- 【0012】
この観点によれば、リチウムイオン二次電池の負荷特性をさらに改善することができる。
- 【0013】
前記針状結晶の平均の短径は、5 nm以上500 nm以下であってもよい。
- 【0014】
この観点によれば、リチウムイオン二次電池の負荷特性をさらに改善することができる。
- 【0015】
前記針状結晶が、前記電極活物質粒子に対し0.1質量%以上、15質量%以下被覆していてもよい。
- 【0016】
この観点によれば、リチウムイオン二次電池の負荷特性をさらに改善することができる。
- 【0017】
前記電極活物質粒子は、正極活物質粒子であってもよい。
- 【0018】
この観点によれば、リチウムイオン二次電池の負荷特性を改善することができる。
- 【0019】
リチウムイオン二次電池は、さらに、前記電極活物質粒子と前記第1の硫化物系固体電解質と間にリチウム含有化合物層を有し、前記リチウム含有化合物層が、リチウムとリチウム以外の金属元素とを含む合金酸化物を含んでいてもよい。
- 【0020】
この観点によれば、リチウムイオン二次電池の放電容量および負荷特性をさらに改善することができる。
- 【0021】
前記リチウム含有化合物層は、 Li_2ZrO_3 、 LiNbO_3 、 LiGeO 、 $\text{LiZr}(\text{PO}_4)_3$ からなる群から選択される1種以上を含んでもよい。
- 【0022】
この観点によれば、リチウムイオン二次電池の放電容量および負荷特性をさらに改善することができる。
- 【0023】
また、上記課題を解決するために、本発明の別の観点によれば、固体状の硫化物系電解質を第1の溶媒に溶解させた溶液と、前記硫化物系電解質に対する溶解度が前記第1の溶媒よりも低い第2の溶媒とを加熱および加圧環境下で混合して混合液を得る工程と、前記混合液を冷却し、前記硫化物系電解質の針状結晶を前記混合液中において析出させる工程と、電極活物質粒子の表面に前記針状結晶を付着させる工程と、を有する電極活物質粒子の製造方法が提供される。
- 【0024】
この観点によれば、リチウムイオン二次電池の負荷特性を改善することができる。
- 【0025】
前記第1の溶媒は、メタノールを除くアルコール系溶媒、アミド系溶媒およびエーテル系溶媒からなる群から選択される1種以上を含んでもよい。

10

20

30

40

50

【0026】

この観点によれば、より確実に硫化物系電解質の針状結晶を得ることができる。

【0027】

前記第2の溶媒は、炭化水素系溶媒および非極性芳香族系溶媒からなる群から選択される1種以上を含んでもよい。

【0028】

この観点によれば、より確実に硫化物系電解質の針状結晶を得ることができる。

【0029】

前記溶液と前記第2の溶媒との混合は、50以上300以下の加熱環境下で行われてもよい。

【0030】

この観点によれば、より確実に硫化物系電解質の針状結晶を得ることができる。

【0031】

前記溶液と前記第2の溶媒との混合は、前記第1の溶媒および前記第2の溶媒が超臨界流体となる環境下で行われてもよい。

【0032】

この観点によれば、より確実に硫化物系電解質の針状結晶を得ることができる。

【0033】

また、上記課題を解決するために、本発明の別の観点によれば、固体状の硫化物系電解質を第1の溶媒に溶解させた溶液と、前記硫化物系電解質に対する溶解度が前記第1の溶媒よりも低い第2の溶媒とを加熱および加圧環境下で混合して混合液を得る工程と、前記混合液を冷却し、前記硫化物系電解質の針状結晶を前記混合液中において析出させる工程と、電極活物質粒子の表面に前記針状結晶を付着させる工程と、を有する、リチウムイオン二次電池の製造方法が提供される。

【0034】

この観点によれば、リチウムイオン二次電池の負荷特性を改善することができる。

【発明の効果】

【0035】

以上説明したように本発明によれば、リチウムイオン二次電池の負荷特性を向上させることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0036】

【図1】本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池の層構成を模式的に示す断面図である。

【図2】本発明の一実施形態に係る正極活物質粒子の製造方法を説明するための模式図である。

【図3】実施例1において得られた Li_3PS_4 結晶の走査型電子顕微鏡写真像である。

【図4】実施例1において得られた正極活物質粒子の走査型電子顕微鏡写真像である。

【図5】実施例1において得られた正極活物質粒子のエネルギー分散型X線分析像である。

【図6】比較例2において得られた正極活物質粒子の走査型電子顕微鏡写真像である。

【図7】比較例2において得られた正極活物質粒子の走査型電子顕微鏡写真像である。

【発明を実施するための形態】

【0037】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

【0038】

< 1. リチウムイオン二次電池の概要 >

本発明の一実施形態に係るリチウムイオン二次電池は、電解質として固体電解質を用い

10

20

30

40

50

た全固体リチウムイオン二次電池である。

【0039】

ここで、固体電解質を用いた全固体リチウムイオン二次電池は、電極活物質および電解質が固体であるため、有機溶媒を電解質に用いたリチウムイオン二次電池と比較して、電極活物質の内部へ電解質が浸透しにくい。そのため、全固体リチウムイオン二次電池では、電極活物質と電解質との界面の面積が小さくなりやすく、電極活物質と固体電解質との間でリチウムイオンおよび電子の移動経路を十分に確保する必要がある。

【0040】

そこで、例えば、正極層を正極活物質と固体電解質との混合層として形成することで、正極活物質と固体電解質との界面の面積を増大させる技術が提案されている。また、特許文献1、2等において、固体電解質を正極活物質の表面に被覆する技術も提案されている。

10

【0041】

ここで、固体電解質を正極活物質の表面に被覆させた場合には、リチウムイオンについての伝導性を優れたものとすることができる。一方で、本発明者らは、正極活物質に被覆した固体電解質が電子の移動を制限している可能性に着目した。特許文献1、2等においては、固体電解質は、液相法により正極活物質表面に析出することにより、正極活物質表面に連続的かつ均一に被覆する。この場合において、正極活物質は、電子の移動経路を十分に確保することができない。

【0042】

本発明者らは、上記の問題点等を鋭意検討し、電極活物質粒子を特定の形状を有する固体電解質で覆うことにより、電極活物質粒子表面に非連続に固体電解質を被覆させて電極活物質粒子の表面を露出させ、リチウムイオンの伝導性ととも電子の伝導性を十分に向上させることを見出した。

20

【0043】

すなわち、本発明に係るリチウムイオン電池は、表面に第1の硫化物系固体電解質の針状結晶が被覆した電極活物質粒子と、前記電極活物質粒子と接触する第2の硫化物系固体電解質と、を含む。

【0044】

なお、上記の電極活物質粒子は、正極活物質粒子であってもよいし、負極活物質粒子であってもよい。本実施形態においては、電極活物質粒子が正極活物質粒子であるとして説明する。

30

【0045】

したがって、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池1は、表面に第1の硫化物系固体電解質の針状結晶が被覆した正極活物質粒子100と、正極活物質粒子100と接触する第2の硫化物系固体電解質300とを含む。これにより、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池1は、正極活物質粒子100においてリチウムイオンの伝導性ととも電子の伝導性が十分に向上し、負荷特性が向上している。

【0046】

< 2 . リチウムイオン二次電池の構成 >

40

以下では、図1および図2を参照して、上述した本実施形態に係るリチウムイオン二次電池の具体的な構成について説明する。図1は、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池1の層構成を模式的に示す断面図である。

【0047】

図1に示すように、リチウムイオン二次電池1は、正極層10と、負極層20と、正極層10および負極層20の間に位置する固体電解質層30とが積層された構造を備える。

【0048】

[正極層]

正極層10は、正極活物質粒子100と、固体電解質(第2の硫化物系固体電解質)300とを含む。また、正極層10は、電子伝導性を補うために、導電助剤をさらに含んで

50

もよい。なお、固体電解質 300 については、固体電解質層 30 において後述する。

【0049】

ここで、正極活物質粒子 100 には、その表面にリチウム含有化合物層と第 1 の硫化物系固体電解質の針状結晶の層とがこの順序で被覆している。

【0050】

(正極活物質粒子)

正極活物質粒子 100 は、後述する負極層 20 に含まれる負極活物質と比較して充放電電位が高く、リチウムイオンを可逆的に吸蔵および放出することが可能な正極活物質で形成される。

【0051】

例えば、正極活物質粒子 100 は、コバルト酸リチウム(以下、「LCO」と称する)、ニッケル酸リチウム、ニッケルコバルト酸リチウム、ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム(以下、「NCA」と称する)、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム(以下、「NCM」と称する)、マンガン酸リチウム、リン酸鉄リチウム等のリチウム塩、硫化ニッケル、硫化銅、硫黄、酸化鉄、または酸化バナジウム等を用いて形成することができる。これらの正極活物質は、それぞれ単独で用いられてもよく、また 2 種以上を組み合わせ用いられてもよい。

【0052】

また、正極活物質粒子 100 は、上述したリチウム塩のうち、層状岩塩型構造を有する遷移酸化物のリチウム塩を含んで形成されることが好ましい。ここで、「層状」とは、薄いシート状の形状を表す。また、「岩塩型構造」とは、結晶構造の 1 種である塩化ナトリウム型構造のことを表し、具体的には、陽イオンおよび陰イオンの各々が形成する面心立方格子が互いに単位格子の稜の $1/2$ だけずれて配置された構造を表す。

【0053】

このような層状岩塩型構造を有する遷移酸化物のリチウム塩としては、例えば、 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ (NCA)、または $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ (NCM) (ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、かつ $x + y + z = 1$) などの三元系遷移酸化物のリチウム塩が挙げられる。

【0054】

正極活物質粒子 100 が、上記の層状岩塩型構造を有する三元系遷移酸化物のリチウム塩を含む場合、リチウムイオン二次電池 1 のエネルギー (energy) 密度および熱安定性を向上させることができる。

【0055】

また、正極活物質粒子 100 が、NCA または NCM などの三元系遷移酸化物のリチウム塩にて形成されており、正極活物質としてニッケル (Ni) を含む場合、リチウムイオン二次電池 1 の容量密度を上昇させ、充電状態での正極活物質からの金属溶出を少なくすることができる。これにより、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池 1 は、充電状態での長期信頼性およびサイクル (cycle) 特性を向上させることができる。

【0056】

ここで、正極活物質粒子 100 の形状としては、例えば、真球状、楕円球状等の粒子形状を挙げることができる。また、正極活物質粒子 100 の平均粒子径は、例えば、 $0.1 \mu m$ 以上 $50 \mu m$ 以下であることが好ましい。なお、「平均粒子径」とは、散乱法等によって求められた粒子の粒度分布における個数平均径を表し、粒度分布計等により測定することができる。

【0057】

なお、正極層 10 における正極活物質粒子 100 の含有量は、例えば、10 質量% 以上 99 質量% 以下であることが好ましく、20 質量% 以上 90 質量% 以下であることがより好ましい。

【0058】

(リチウム含有化合物層)

10

20

30

40

50

正極活物質粒子100の表面には、リチウムイオン伝導性の高いリチウム含有化合物によるリチウム含有化合物層が形成されている。これにより、正極活物質粒子100と固体電解質300との反応を抑制しつつ、リチウムイオン伝導性を維持することができる。

【0059】

このようなリチウム含有化合物層は、特に限定されないが、例えば、リチウム含有化合物として、リチウムとリチウム以外の金属元素とを含む合金化合物を含むことができる。リチウム以外の金属元素としては、特に限定されないが、例えば、Al、Zr、Ti、Nb、Ge、In、Y、Ga、B、Bi等が挙げられる。

【0060】

このようなリチウム含有化合物としては、リチウム含有酸化物、またはリチウム含有リン酸化物が好ましい。リチウム含有酸化物としては、例えば、リチウムジルコニウム酸化物(Li-Zr-O)、リチウムニオブ酸化物(Li-Nb-O)、リチウムチタン酸化物(Li-Ti-O)、リチウムアルミニウム酸化物(Li-Al-O)などが挙げられる。また、リチウム含有リン酸化物としては、例えば、リチウムチタンリン酸化物(Li-Ti-PO₄)、リチウムジルコニウムリン酸化物(Li-Zr-PO₄)などが挙げられる。このようなリチウム含有化合物層によれば、正極活物質粒子100と固体電解質300との界面での高抵抗層の形成を抑制することができるため、正極活物質粒子100と固体電解質300との間のリチウムイオン伝導性をより向上させることができる。

10

【0061】

より具体的には、リチウム含有化合物層は、 $a\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ (ただし、 $0.1 < a < 2.0$) にて形成されていてもよい。 $a\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ (以下、「LZO」とも称する) は、化学的に安定であるため、このような $a\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ にてリチウム含有化合物層を形成することにより、正極活物質粒子100と固体電解質300との間の反応をさらに抑制することができる。

20

【0062】

ここで、 $a\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ は、 Li_2O と ZrO_2 との複合酸化物であり、 a の範囲は、 $0.1 < a < 2.0$ であることが好ましい。 a を上述の範囲とすることにより、リチウムイオン二次電池1の電池特性をより向上させることが可能である。

【0063】

また、リチウム含有化合物層は、正極活物質粒子に対する $a\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ の割合が例えば $0.1\text{mol}\%$ 以上 $2.0\text{mol}\%$ 以下となるように、正極活物質粒子100を被覆することが好ましい。リチウム含有化合物層の被覆量が上述の範囲である場合、放電容量および負荷特性をさらに向上させることができる。

30

【0064】

また、リチウム含有化合物層の厚みは、特に限定されず、例えば 0.5nm 以上 30nm 以下、好ましくは 1nm 以上、 15nm 以下であることができる。リチウム含有化合物層の厚みが上述の範囲に含まれる場合、リチウムイオンの伝導性を低下させることなく、正極活物質粒子100と固体電解質300との反応をさらに抑制することができる。

【0065】

なお、上記において、リチウム含有化合物層は、正極活物質粒子100の少なくとも一部を被覆していればよい。すなわち、正極活物質粒子100の表面全体が、リチウム含有化合物層で被覆されていてもよく、正極活物質粒子100の表面の一部が、リチウム含有化合物層で被覆されていてもよい。なお、リチウム含有化合物層は、必要に応じて省略することができる。

40

【0066】

(第1の硫化物系固体電解質)

また、正極活物質粒子100の表面には、リチウム含有化合物層を介して第1の硫化物系固体電解質の針状結晶が被覆して層を形成している。正極活物質粒子100は、このように正極活物質粒子の表面に第1の硫化物系固体電解質の針状結晶が被覆することにより

50

、その表面が非連続に第1の硫化物系固体電解質によって覆われる。すなわち、正極活物質粒子100の表面には、第1の硫化物系固体電解質に覆われた部位と覆われていない部位とが生じる。そして、正極活物質粒子100の表面のうち第1の硫化物系固体電解質に覆われた部位においては、リチウムイオンの伝導性が向上している。一方で、正極活物質粒子100の表面のうち第1の硫化物系固体電解質に覆われていない部位においては、電子伝導性が十分に担保されている。これにより、正極活物質粒子100のリチウムイオンおよび電子の伝導性が同時に優れたものとなる。

【0067】

第1の硫化物系固体電解質の針状結晶の平均の長径は、特に限定されないが、例えば0.5 μm以上1000 μm以下、好ましくは1 μm以上800 μm以下、より好ましくは2 μm以上500 μm以下である。これにより、正極活物質粒子100の表面に第1の硫化物系固体電解質に覆われた部位と覆われていない部位とをより適切に配置することができ、正極活物質粒子100のリチウムイオンおよび電子の伝導性を特に優れたものとすることができる。

10

【0068】

第1の硫化物系固体電解質の針状結晶の平均の短径は、特に限定されないが、例えば5 nm以上500 nm以下、好ましくは10 nm以上400 nm以下、より好ましくは20 nm以上200 nm以下である。これにより、正極活物質粒子100の表面に第1の硫化物系固体電解質に覆われた部位と覆われていない部位とをより適切に配置することができ、正極活物質粒子100のリチウムイオンおよび電子の伝導性を特に優れたものとする

20

【0069】

第1の硫化物系固体電解質の針状結晶の平均のアスペクト比（長径/短径）は、例えば2以上1000以下、好ましくは3以上800以下、より好ましくは3以上500以下である。これにより、正極活物質粒子100の表面に第1の硫化物系固体電解質に覆われた部位と覆われていない部位とをより適切に配置することができ、正極活物質粒子100のリチウムイオンおよび電子の伝導性を特に優れたものとする

30

【0070】

なお、針状結晶の長径および短径は、リチウムイオン二次電池1内の正極活物質粒子100を例えば走査型電子顕微鏡等により観察することにより得ることができる。また、後述する方法により針状結晶が製造された場合には、正極層10内に針状結晶の凝集体が存在し得る。この場合において針状結晶の凝集体では、針状結晶の長径および短径の測定がより容易であり、針状結晶の凝集体についての針状結晶の長径および短径を、正極活物質粒子100における第1の硫化物系固体電解質の針状結晶の長径および短径とすることができる。また、針状結晶を製造した際に得られた針状結晶の懸濁液を採取し、正極活物質粒子100に付着する前の針状結晶について長径および短径を測定し、この測定値を正極活物質粒子100における第1の硫化物系固体電解質の針状結晶の長径および短径としてもよい。

【0071】

第1の硫化物系固体電解質は、硫化物固体電解質材料により構成されている。硫化物固体電解質材料としては、例えば、 Li_3PS_4 、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5-LiX$ （Xはハロゲン元素）、 $Li_2S-P_2S_5-Li_2O$ 、 $Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI$ 、 Li_2S-SiS_2 、 Li_2S-SiS_2-LiI 、 Li_2S-SiS_2-LiBr 、 Li_2S-SiS_2-LiCl 、 $Li_2S-SiS_2-B_2S_3-LiI$ 、 $Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI$ 、 $Li_2S-B_2S_3$ 、 $Li_2S-P_2S_5-Z_mS_n$ （m、nは正の数、ZはGe、ZnまたはGaのいずれか）、 Li_2S-GeS_2 、 $Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$ 、 $Li_2S-SiS_2-Li_pMO_q$ （p、qは正の数、MはP、Si、Ge、B、Al、GaまたはInのいずれか）等を挙げることができ、これらのうち1種を単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

40

50

【0072】

また、第1の硫化物系固体電解質では、上記の硫化物固体電解質材料のうち、少なくとも構成元素として硫黄(S)、リン(P)およびリチウム(Li)を含むものを用いることが好ましく、少なくとも $Li_2S - P_2S_5$ を含むものを用いることがより好ましい。

【0073】

ここで、第1の硫化物系固体電解質を構成する硫化物固体電解質材料として $Li_2S - P_2S_5$ を含むものを用いる場合、 Li_2S と P_2S_5 との混合モル比は、例えば、 $Li_2S : P_2S_5 = 50 : 50 \sim 90 : 10$ の範囲で選択される。

【0074】

また正極活物質粒子100において第1の硫化物系固体電解質の針状結晶は、正極活物質粒子100に対し、例えば0.1質量%以上15質量%以下、好ましくは0.5質量%以上10質量%以下、より好ましくは1質量%以上8.5質量%以下被覆することができる。これにより、正極活物質粒子100の表面に第1の硫化物系固体電解質に覆われた部位と覆われていない部位とをより適切に配置することができ、正極活物質粒子100のリチウムイオンおよび電子の伝導性を特に優れたものとすることができる。

10

【0075】

また、正極層10には、上述した正極活物質粒子100および固体電解質300に加えて、例えば、導電剤、結着材、フィラー(filler)、分散剤、イオン導電剤等の添加物が適宜配合されていてもよい。

【0076】

正極層10に配合可能な導電剤としては、例えば、黒鉛、カーボンブラック(carbon black)、アセチレンブラック(acetylene black)、ケッチェンブラック(ketjen black)、炭素繊維、金属粉等を挙げることができる。また、正極層10に配合可能な結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(polytetrafluoroethylene)、ポリフッ化ビニリデン(polyvinylidene fluoride)、ポリエチレン(polyethylene)等を挙げることができる。さらに、正極層10に配合可能なフィラー、分散剤、イオン導電剤等としては、一般にリチウムイオン二次電池の電極に用いられる公知の材料を用いることができる。

20

【0077】

[負極層]

負極層20は、例えば負極活物質粒子200と、固体電解質300とを含む層であってもよい。なお、固体電解質300については、固体電解質層30において後述する。

30

【0078】

負極活物質粒子200は、正極活物質粒子100に含まれる正極活物質と比較して充電電位が低く、リチウムとの合金化、またはリチウムの可逆的な吸蔵および放出が可能な負極活物質材料にて構成される。

【0079】

例えば、負極活物質として、金属活物質またはカーボン(carbon)活物質等を挙げることができる。金属活物質としては、例えば、リチウム(Li)、インジウム(In)、アルミニウム(Al)、スズ(Sn)、ケイ素(Si)等の金属やこれらの合金等を挙げることができる。また、カーボン活物質としては、例えば、人造黒鉛、黒鉛炭素繊維、樹脂焼成炭素、熱分解気相成長炭素、コークス(coke)、メソカーボンマイクロピーズ(MCMB)、フルフリルアルコール(furfuryl alcohol)樹脂焼成炭素、ポリアセン(polyacene)、ピッチ(pitch)系炭素繊維、気相成長炭素繊維、天然黒鉛、難黒鉛化性炭素等を挙げることができる。これらの負極活物質は、単独で用いられてもよく、また2種以上を組み合わせ用いられてもよい。

40

【0080】

また、負極活物質粒子200の表面には、上述したような硫化物系固体電解質の針状結晶が被覆してもよい。この場合、硫化物系固体電解質は、上述した第1の硫化物系固体電

50

解質や、後述する固体電解質 300 と同一であってもよいし、異なってもよい。なお、被覆の条件は、上記の正極活物質粒子と同様とすることができる。

【0081】

また、負極層 20 には、上述した負極活物質粒子 200 および固体電解質 300 に加えて、例えば、導電剤、結着材、フィラー、分散剤、イオン導電剤等の添加物が適宜配合されていてもよい。

【0082】

なお、負極層 20 に配合する添加剤としては、上述した正極層 10 に配合される添加剤と同様のものを用いることができる。

【0083】

また、負極層 20 は、上述した態様に限定されず例えば金属リチウム層であることもできる。

【0084】

[固体電解質層]

固体電解質層 30 は、正極層 10 および負極層 20 の間に形成され、固体電解質（第 2 の硫化物系固体電解質）300 を含む。

【0085】

固体電解質 300 は、硫化物固体電解質材料にて形成される。硫化物固体電解質材料としては、特に限定されないが、上述した第 1 の硫化物系固体電解質と同様であることができる。なお、固体電解質 300 と第 1 の硫化物系固体電解質とは、その構成材料が同一であってよいし異なってもよい。また、正極層 10、固体電解質層 30 および負極層 20 に含まれる固体電解質 300 は、それぞれ同じであってもよいし、異なってもよい。

【0086】

また、固体電解質 300 の形状としては、例えば、真球状、楕円球状等の粒子形状を挙げることができる。また、固体電解質 300 の粒子径は、特に限定されないが、固体電解質 300 の平均粒子径は、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。なお、平均粒子径とは、上述したように、散乱法等によって求められた粒子の粒度分布における個数平均径のことを表す。

【0087】

以上、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池 1 の構成について詳細に説明した。なお、リチウムイオン二次電池 1 は、正極層 10 および負極層 20 について、これらと接するように集電体が配置される（図示せず）。

【0088】

< 3 . 正極粒子の製造方法 >

続いて、本実施形態に係る電極活物質粒子の製造方法について説明する。図 2 は、本実施形態に係る電極活物質粒子の製造方法を説明するための模式図である。なお、本実施形態においては、一例として電極活物質粒子として正極活物質粒子を製造するものとして説明するが、本発明はこれに限定されず、負極活物質粒子の製造にも同様に適用可能である。

【0089】

本発明に係る電極活物質粒子の製造方法は、固体状の第 1 の硫化物系電解質を第 1 の溶媒に溶解させた溶液と、第 1 の硫化物電解質に対する溶解度が第 1 の溶媒よりも低い第 2 の溶媒とを加熱および加圧環境下で混合して混合液を得る工程（混合工程）と、

前記混合液を冷却し、前記硫化物系電解質の針状結晶を前記混合液中において析出させる工程（析出工程）と、

電極活物質粒子の表面に前記針状結晶を付着させる工程（被覆工程）と、を有する。以下、詳細に説明する。

【0090】

まず、混合工程に先立ち、固体状の第 1 の硫化物系電解質を第 1 の溶媒に溶解させた溶

10

20

30

40

50

液 4 2 0 を調製する。

第 1 の硫化物系電解質を溶解させるための第 1 の溶媒としては、特に限定されないが、第 1 の硫化物系電解質に対する溶解度の高い溶媒、すなわち良溶媒が好ましい。第 1 の硫化物系電解質についての良溶媒としては、若干の極性を有する溶媒が挙げられ、具体的には、第 1 の溶媒は、メタノールを除くアルコール系溶媒、アミド系溶媒およびエーテル系溶媒からなる群から選択される 1 種以上を含むことができる。

【 0 0 9 1 】

メタノールを除くアルコール系溶媒としては、例えば炭素数 2 ~ 8、好ましくは 2 ~ 4 の直鎖または分岐状鎖を有するアルコールが挙げられ、具体的には、エタノール (ethanol)、n-プロピルアルコール (n-propyl alcohol)、n-ブチルアルコール (n-butyl alcohol)、n-ペンチルアルコール (n-pentyl alcohol)、n-ヘキシルアルコール (n-hexyl alcohol)、n-ヘプチルアルコール (n-heptyl alcohol)、n-オクチルアルコール (n-octyl alcohol) 等の直鎖状のアルコールや、イソプロピルアルコール (isopropyl alcohol)、イソブチルアルコール (isobutyl alcohol)、sec-ブチルアルコール (sec-butyl alcohol)、tert-ブチルアルコール (tert-butyl alcohol) 等の分岐状鎖を有するアルコールが挙げられる。

10

【 0 0 9 2 】

アミド系溶媒としては、例えば、ジメチルホルムアミド (dimethyl formamide)、ジエチルホルムアミド (diethyl formamide)、ジメチルアセトアミド (dimethyl acetamide)、N-メチルホルムアミド (N-methyl formamide) N-メチルピロリドン (N-methyl pyrrolidone)、1, 1, 3-トリメチル尿素 (1, 1, 3-trimethyl urea) 等が挙げられる。

20

【 0 0 9 3 】

エーテル系溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン (tetrahydrofuran)、ジメチルエーテル (dimethyl ether)、エチルメチルエーテル (ethylmethyl ether)、ジエチルエーテル (diethyl ether) 等が挙げられる。

30

【 0 0 9 4 】

なお、第 1 の溶媒は、2 0 における第 1 の硫化物系電解質の溶解度が 1 mg / ml 以上であることが好ましい。

【 0 0 9 5 】

第 1 の硫化物系電解質の第 1 の溶媒への溶解は、例えば 0 以上 2 0 0 以下、好ましくは 2 0 以上 1 0 0 以下にて行うことができる。

また、得られた溶液における第 1 の硫化物系電解質の濃度は、例えば、1 g / L 以上 1 0 0 0 g / L 以下、好ましくは 3 g / L 以上 5 0 0 g / L 以下であることができる。

【 0 0 9 6 】

次に混合工程においては、溶液 4 2 0 と、第 2 の溶媒 4 1 0 とを加熱および加圧環境下で混合して混合液を得る。ここで、第 2 の溶媒 4 1 0 は、第 1 の硫化物系電解質についての溶解度が低い。しかしながら、加熱および加圧環境下で溶液 4 2 0 と第 2 の溶媒 4 1 0 との混合が行われることにより、混合液における第 1 の硫化物系電解質の析出が防止される。

40

【 0 0 9 7 】

具体的には、図 2 に示すように、加熱装置 4 5 0 に対し、ポンプ 4 3 0 により第 2 の溶媒 4 1 0 を、ポンプ 4 4 0 により溶液 4 2 0 を供給し、加熱装置 4 5 0 内で第 2 の溶媒 4 1 0 および溶液 4 2 0 を加熱しつつ、混合を行う。なお、この場合において、ポンプ 4 3 0 およびポンプ 4 4 0 により、加熱装置 4 5 0 内における各液が加圧された状態となる。

【 0 0 9 8 】

50

混合工程における混合時の温度は、例えば50 以上300 以下、好ましくは100 以上250 以下であることができる。これにより、より確実に混合液中における第1の硫化物系電解質の析出が防止される。

【0099】

また、混合工程における混合時の圧力は、例えば1MPa以上50MPa以下、好ましくは10MPa以上40MPa以下であることができる。これにより、溶液420、第2の溶媒410および混合液の気化、具体的には蒸発または沸騰を防止し、混合液を液体として維持することができる。この結果、第1の硫化物系電解質の不本意な析出が防止される。

【0100】

また、本工程は、溶液420中の第1の溶媒と第2の溶媒410とが超臨界流体となる環境下で行われることが好ましい。これにより、本工程において、第1の硫化物系電解質が不本意に析出することが防止され、混合液中に確実に溶解した状態となる。

【0101】

第2の溶媒としては、20 における第1の硫化物系電解質に対する溶解度が第1の溶媒よりも低いものであれば特に限定されないが、第1の硫化物系電解質に対する溶解度の低い溶媒、すなわち貧溶媒が好ましい。第1の硫化物系電解質についての貧溶媒としては、極性の低い溶媒、すなわち非極性溶媒が挙げられる。具体的には、第2の溶媒は、炭化水素系溶媒および非極性芳香族系溶媒からなる群から選択される1種以上を含むことができる。

【0102】

炭化水素系溶媒としては、例えば、ペンタン(pentane)、ヘキサン(cyclohexane)、ヘプタン(heptane)、オクタン(octane)等の炭素数5~10の直鎖または分岐飽和炭化水素や、シクロヘキサン(cyclohexane)、シクロペンタン(cyclopentane)、シクロヘプタン(cycloheptane)、シクロオクタン(cyclooctane)等の炭素数5~10の環状炭化水素が挙げられる。

また、非極性芳香族系溶媒としては、例えば、ベンゼン(benzene)、トルエン(toluenes)、キシレン(xylene)等の炭素数6~10の芳香族炭化水素が挙げられる。

【0103】

なお、第2の溶媒は、20 における第1の硫化物系電解質の溶解度が10mg/ml以下であることが好ましい。

【0104】

また、混合工程における第2の溶媒410の溶液420に対する混合比(体積比)は、特に限定されないが、1:1以上1:30以下、好ましくは1:2以上1:20以下とすることができる。

【0105】

次に析出工程では、混合液を冷却し、第1の硫化物系電解質の針状結晶を混合液中において析出させる。具体的には混合液を冷却装置460を通過し、急冷される。ここで、混合液は、第2の溶媒410が添加されたことにより、第1の硫化物系電解質の溶解度が溶液420と比較して低くなっている。したがって、冷却処理により第1の硫化物系電解質が針状結晶として急速に析出し、析出後の混合液470が得られる。

【0106】

本工程における混合液の冷却速度は、例えば、10 /秒以上、好ましくは50 /秒以上500 /秒以下、より好ましくは100 /秒以上300 /秒以下であることができる。このような冷却速度であることにより、針状結晶の大きさおよび形状がより均一となる。

【0107】

本工程における混合液の冷却終了温度は、例えば、0 以上100 以下、好ましくは

10

20

30

40

50

10 以上50 以下であることができる。

【0108】

次に被覆工程においては、得られた混合液470と正極活物質粒子100とを混合し、正極活物質粒子100の表面に針状結晶を付着させる。図示の態様においては、混合液470に対し正極活物質粒子100を添加することにより、混合液470と正極活物質粒子100とを混合する。なお、図示の態様に限定されず、例えば、予め第1の硫化物系電解質を第1の溶媒に溶解させた溶液420にと正極活物質粒子を混合しておき、溶液420について混合工程および析出工程を経ることにより、高温加圧状態から急冷すると同時に正極活物質粒子表面に針状結晶を付着させてもよい。

【0109】

正極活物質粒子100の混合量は特に限定されず、所望の針状結晶の被覆量に合わせて適宜変更することができる。

【0110】

また、正極活物質粒子100は、別途本工程の前に作成され、公知の方法で作成可能である。また上述した実施形態においては、正極活物質粒子100の表面には、リチウム含有化合物層が被覆している。以下、リチウム含有化合物層が被覆した正極活物質粒子100の調製方法について説明する。

【0111】

例えば、正極活物質粒子100としてNCAを用いる場合、まず、生成するNCAと組成比が等しくなるように、Ni(OH)₂粉末、Co(OH)₂粉末、Al₂O₃・H₂O粉末およびLiOH・H₂O粉末を混合し、ボールミル(ball mill)等により粉砕する。次に、混合および粉砕した原料粉末を所定の分散剤、バインダ(binder)等と混合し、粘度等を調整した後、シート(sheet)上に成形する。さらに、シート状の成形体を所定の温度で焼成し、焼成後の成形体をふるい等で粉砕することで、正極活物質粒子を作製することができる。ここで、成形体の粉砕に用いるふるいの細かさを変更することで、正極活物質粒子100の粒子径を調整することができる。

【0112】

続いて、上記で作製した正極活物質粒子100に対して、リチウム含有化合物層を形成する。リチウム含有化合物層は、例えば、以下の方法により形成することができる。

【0113】

具体的には、まず、リチウムアルコキシド(lithium alkoxide)とリチウム含有化合物に含まれる他の元素のアルコキシド(alkoxide)とをアルコール(alcohol)およびアセト酢酸エチル(ethyl acetate)等の有機溶媒と水とからなる溶媒中で攪拌混合し、混合溶液を調整する。なお、攪拌混合の時間は特に制限されないが、例えば、30分程度とすればよい。

【0114】

また、アセト酢酸エチルは、CH₃-CO-CH₂-CO-O-R(Rは、例えばアルキル(alkyl)基)構造を有し、該構造中の2つのカルボニル(carbonyl)基のキレート(chelate)効果により、不安定な金属を安定化させる機能を奏する。すなわち、アセト酢酸エチル等は、リチウム含有化合物に含まれる他の元素のアルコキシドに対する安定化剤として機能する。ただし、当該他の元素が安定に存在する元素であれば、特に加えなくともよい。

【0115】

続いて、調整した混合溶液に、正極活物質粒子100を添加して攪拌混合する。その後、混合溶液に超音波を照射しつつ、加熱または減圧により溶媒を留去する。溶媒留去後の正極活物質粒子100を所定の焼成温度で、所定時間焼成することにより、リチウム含有化合物からなるリチウム含有化合物層を形成することができる。

【0116】

なお、溶媒留去後の正極活物質粒子100の焼成温度は、例えば、750 以下であってもよく、焼成時間は、0.5時間~3時間程度であってもよい。

10

20

30

40

50

【0117】

以上により、表面に第1の硫化物系固体電解質の針状結晶が被覆した正極活物質粒子100を製造することができる。

【0118】

< 3. 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1の製造方法について説明する。本発明に係るリチウムイオン二次電池の製造方法は、上述した本発明に係る電極活物質粒子の製造方法を含む。したがって、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池1の製造方法は、上述した本実施形態に係る正極活物質粒子100の製造方法を含む。また、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池1は、正極層10、負極層20、および固体電解質層30をそれぞれ製造した後、上記の各層を積層することにより製造することができる。

10

【0119】

[正極層の作製]

まず、上記で作製した正極活物質粒子100と、後述する方法で作製した固体電解質300と、各種添加材とを混合し、水や有機溶媒などの溶媒に添加してスラリー(slurry)またはペースト(paste)を形成する。さらに、得られたスラリーまたはペーストを集電体に塗布し、乾燥した後に、圧延することで、正極層10を得ることができる。なお、上述した態様に限定されず、正極活物質粒子100、固体電解質300や各種添加剤を乾式混合し、加圧整形によってペレットとして正極層10を形成してもよい。

【0120】

[負極層の作製]

負極層20は、例えば固体電解質300および負極活物質粒子200を混合して製造した場合、負極活物質粒子200と、後述する方法で作製した固体電解質300と、各種添加剤とを混合し、水や有機溶媒などの溶媒に添加してスラリーまたはペーストを形成する。さらに、得られたスラリーまたはペーストを集電体に塗布し、乾燥した後に、圧延することで、負極層20を得ることができる。なお、負極活物質粒子200は、負極活物質を用いて公知の方法により作製することができる。また、負極活物質粒子200に、上述した正極活物質粒子100の製造方法に準じて、硫化物系固体電解質の針状結晶を被覆させてもよい。また、負極層20として、リチウム金属箔を使用することもできる。

20

【0121】

ここで、正極層10および負極層20にて用いる集電体としては、例えば、インジウム(In)、銅(Cu)、マグネシウム(Mg)、ステンレス鋼、チタン(Ti)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)、ゲルマニウム(Ge)、リチウム(Li)またはこれらの合金からなる板状体または箔状体を用いることができる。なお、集電材を用いずに、正極活物質粒子100または負極活物質粒子200と、各種添加剤との混合物をペレット(pellet)状に圧密化成形することで正極層10または負極層20を形成してもよい。

30

【0122】

[固体電解質層の作製]

固体電解質層30は、硫化物系固体電解質材料にて形成された固体電解質300により作製することができる。

40

【0123】

まず、熔融急冷法やメカニカルミリング(mechanical milling)法により硫化物系固体電解質材料を作製する。

【0124】

例えば、熔融急冷法を用いる場合、 Li_2S と P_2S_5 とを所定量混合し、ペレット状にしたものを真空中で所定の反応温度で反応させた後、急冷することによって硫化物系固体電解質材料を作製することができる。なお、 Li_2S および P_2S_5 の混合物の反応温度は、好ましくは400 ~ 1000 であり、より好ましくは800 ~ 900 である。また、反応時間は、好ましくは0.1時間 ~ 12時間であり、より好ましくは1時間

50

～12時間である。さらに、反応物の急冷温度は、通常10以下であり、好ましくは0以下であり、急冷速度は、通常1/sec～10000/sec程度であり、好ましくは1/sec～1000/sec程度である。

【0125】

また、メカニカルミリング法を用いる場合、 Li_2S と P_2S_5 とを所定量混合し、ボールミルなどを用いて攪拌させて反応させることで、硫化物系固体電解質材料を作製することができる。なお、メカニカルミリング法における攪拌速度および攪拌時間は特に限定されないが、攪拌速度が速いほど硫化物系固体電解質材料の生成速度を速くことができ、攪拌時間が長いほど硫化物系固体電解質材料への原料の転化率を高くすることができる。

10

【0126】

その後、熔融急冷法またはメカニカルミリング法により得られた硫化物系固体電解質材料を所定温度で熱処理した後、粉碎することにより粒子状の固体電解質300を作製することができる。

【0127】

続いて、上記の方法で得られた固体電解質300を、例えば、ブラスト(blast)法、エアロゾルデポジション(aerosol deposition)法、コールドスプレー(cold spray)法、スパッタ法、CVD(Chemical Vapor Deposition)法、溶射法等の公知の成膜法を用いて成膜することにより、固体電解質層30を作製することができる。なお、固体電解質層30は、固体電解質300単体を加圧することにより作製されてもよい。また、固体電解質層30は、固体電解質300と、溶媒、バインダまたは支持体とを混合し、加圧することにより固体電解質層30を作製してもよい。ここで、バインダまたは支持体は、固体電解質層30の強度を補強したり、固体電解質300の短絡を防止したりする目的で添加されるものである。

20

【0128】

[リチウムイオン二次電池の製造]

さらに、上記の方法で作製した正極層10、負極層20、および固体電解質層30を、正極層10と負極層20とで固体電解質層30を挟持するように積層し、加圧することにより、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池1を製造することができる。

【実施例】

30

【0129】

以下では、実施例および比較例を参照しながら、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池について具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は、あくまでも一例であって、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池が下記の例に限定されるものではない。

【0130】

(実施例1)

まず、0.5%リチウムメトキシド(lithium methoxide)およびジルコニウムプロポキシド(zirconium propoxide)をイソプロパノール(isopropanol)中で混合し、混合溶液320gを得た。ここで、混合溶液中の Li_2ZrO_3 (LZO)の割合が、正極活物質粒子に対して0.5mol%となるように、転動流動層被覆装置を用いて正極活物質粒子:1000gにLZO前駆体を被覆する。攪拌しながら15分間混合した。正極活物質粒子としては $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ (NCM)の組成式を有する活物質粒子を用いた。

40

【0131】

さらに、得られた正極活物質粒子を大気雰囲気下で350にて1時間焼成し、正極活物質粒子の表面にLZOからなるリチウム含有化合物層を形成した。

【0132】

次いで、 Li_3PS_4 :500mgをイソプロパノール(第1の溶媒)100mLに溶解させて溶液を得た。この溶液を30MPa、200に加熱した状態で、同様に加熱・加圧したシクロヘキサン(第2の溶媒)と1vol:10volの割合で混合した。その

50

後、ウォーターバスを通過させて150 /秒の速度で20 まで急冷することにより針状の Li_3PS_4 結晶を析出させた。針状の Li_3PS_4 結晶が析出した回収溶液中にLZO被覆NCM5gを添加することにより、NCM表面に針状の Li_3PS_4 結晶を被覆させた。 Li_3PS_4 結晶の被覆量は、正極活物質粒子に対し6.5質量%であった。以上の方法により正極活物質粒子100を作製した。

【0133】

続いて、固体電解質300としての Li_3PS_4 ：100mgを内径13mmのセル容器内に積層し、成形機で表面を整え、固体電解質層30とした。次に、上記で作製した正極活物質粒子100と、上記固体電解質300と、カーボンナノファイバ（導電材）とを60：35：5の質量比で混合したものを固体電解質層30上に15mg積層し、成形機で表面を整え、正極層10とした。

10

【0134】

次いで、次に正極層10とは反対側に厚さ30 μm のリチウム金属箔を貼り付け、負極層20とした。次いでセル容器内に積層した負極層20、固体電解質層30、正極層10を3t/cm²の圧力で加圧してペレットを作製し、実施例1に係る試験用セル（cell）を作製した。

【0135】

（実施例2）

Li_3PS_4 結晶の被覆量が正極活物質粒子に対し3.2質量%となるように正極活物質粒子100を調製した以外は、実施例1と同様にして、実施例2に係る試験用セルを作製した。

20

【0136】

（実施例3）

Li_3PS_4 結晶の被覆量が正極活物質粒子に対し1.3質量%となるように正極活物質粒子100を調製した以外は、実施例1と同様にして、実施例3に係る試験用セルを作製した。

【0137】

（比較例1）

正極活物質粒子の表面を Li_3PS_4 結晶で被覆しなかったこと以外は、実施例1と同様にして、比較例1に係る試験用セルを作製した。

30

【0138】

（比較例2）

正極活物質粒子の表面を以下のようにして、6.5質量%となるように Li_3PS_4 で被覆した以外は、実施例1と同様にして、比較例2に係る試験用セルを作製した。

実施例1と同様にしてLZOを被覆した正極活物質粒子を Li_3PS_4 のイソプロパノール溶液に添加し、ロータリーエバポレータにて溶媒を蒸発させて、残留物を乾固した。そのと、乾燥物を70 の温度下で真空乾燥し、正極活物質粒子を得た。

【0139】

（評価）

まず、実施例1～3、比較例1および2に係る試験用セルに対して、アルゴン雰囲気下25 において、以下のようにして電気化学評価を行った。まず、理論容量に対して0.05Cの定電流で上限電圧4.0Vまで充電した後、0.05C、0.33C、1Cとなる定電流で下限電圧3.0Vまで放電し、平均放電電圧を評価した。結果を表1に示す。

40

【0140】

また、実施例1において得られた Li_3PS_4 結晶について、走査型電子顕微鏡において、製造した Li_3PS_4 結晶の回収溶液からの Li_3PS_4 結晶を観察し、100個の針状結晶について長径、短径およびアスペクト比を測定し、平均の長径、短径およびアスペクト比を得た。得られた平均の長径は、2 μm 、短径は100nm、およびアスペクト比は、20であった。なお、実施例2、3および後述する実施例4～7についても、同様の Li_3PS_4 結晶の回収溶液を使用しているため、針状結晶の長径、短径、アスペクト

50

比は実施例 1 におけるものと同様であると考えられる。

【 0 1 4 1 】

【 表 1 】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
Li ₃ PS ₄ 結晶	結晶の形状	針状	針状	針状	-	-
	被覆量(質量%)	6.5	3.2	1.3	-	6.5
平均放電電圧 (V)	0.05C	3.70	3.69	3.69	3.70	3.68
	0.33C	3.69	3.67	3.67	3.66	3.61
	1.0C	3.66	3.58	3.62	3.57	3.47

10

【 0 1 4 2 】

表 1 の結果を参照すると、実施例 1 ~ 3 は、比較例 1 および 2 に対して、放電電流が 0 . 0 5 C の際には平均放電電圧に違いがみられない一方で、放電電流が 1 . 0 C の際には平均放電電圧が高くなり、負荷特性に優れていることがわかる。

【 0 1 4 3 】

また、図 3 に、実施例 1 において得られた Li₃PS₄ 結晶の走査型電子顕微鏡写真像を示す。図 3 に示すように、得られた Li₃PS₄ 結晶は、針状をなしていた。さらに、図 4 に実施例 1 において得られた正極活物質粒子の走査型電子顕微鏡写真像を、図 5 に当該正極活物質粒子のエネルギー分散型 X 線分析 (Energy dispersive X-ray spectrometry、EDX) 像を示す。図 4 においては、正極活物質粒子は、凹凸を有しつつ Li₃PS₄ 結晶により被覆されていることが観察される。一方で、図 5 においては、正極活物質粒子の表面に P および S が一様に観察されている。したがって、針状の Li₃PS₄ 結晶が比較的均一に正極活物質粒子を覆っているものの、連続的に膜を形成しているものではないことが示唆され、針状の Li₃PS₄ 結晶が非連続に正極活物質粒子覆っていることが示唆される。

20

【 0 1 4 4 】

また、図 6、図 7 に比較例 2 において得られた正極活物質粒子の走査型電子顕微鏡写真像を、示す。図 6、図 7 に示すように、比較例 2 において得られた正極活物質粒子は、比較的均一かつ連続的に Li₃PS₄ が正極活物質粒子の表面を覆っていた。

30

【 0 1 4 5 】

(実施例 4)

Li₃PS₄ 結晶の被覆量が正極活物質粒子に対し 8 . 1 質量%となるように正極活物質粒子 100 を調製し、正極層 10 における成分の混合比 (正極活物質粒子 100 : 上記固体電解質 300 : カーボンナノファイバ (導電材)) を 80 : 13 . 3 : 6 . 7 の質量比に変更し、正極層 10 の積層量を 11 . 3 mg とした以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 4 に係る試験用セルを作製した。

【 0 1 4 6 】

(実施例 5)

Li₃PS₄ 結晶の被覆量が正極活物質粒子に対し 6 . 5 質量%となるように正極活物質粒子 100 を調製した以外は、実施例 4 と同様にして、実施例 5 に係る試験用セルを作製した。

40

【 0 1 4 7 】

(実施例 6)

Li₃PS₄ 結晶の被覆量が正極活物質粒子に対し 3 . 1 質量%となるように正極活物質粒子 100 を調製した以外は、実施例 4 と同様にして、実施例 6 に係る試験用セルを作製した。

【 0 1 4 8 】

(実施例 7)

Li₃PS₄ 結晶の被覆量が正極活物質粒子に対し 1 . 3 質量%となるように正極活物

50

質粒子 100 を調製した以外は、実施例 4 と同様にして、実施例 7 に係る試験用セルを作製した。

【0149】

(比較例 3)

正極層 10 における成分の混合比(正極活物質粒子 100 : 上記固体電解質 300 : カーボンナノファイバ(導電材))を 80 : 13.3 : 6.7 の質量比に変更し、正極層 10 の積層量を 11.3 mg とした以外は、比較例 1 と同様にして、比較例 3 に係る試験用セルを作製した。

【0150】

(評価)

まず、実施例 4 ~ 7、比較例 3 に係る試験用セルに対して、アルゴン雰囲気下 25 °C において、以下のようにして電気化学評価を行った。まず、理論容量に対して 0.05 C の定電流で上限電圧 4.0 V まで充電した後、0.05 C となる定電流で下限電圧 3.0 V まで放電し、放電容量を評価した。結果を表 2 に示す。

【0151】

【表 2】

		実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例3
Li ₃ PS ₄ 結晶	結晶の形状	針状	針状	針状	針状	-
	被覆量(質量%)	8.5	6.5	3.1	1.3	6.5
放電容量(mAh/g) (0.05C 時)		81.0	67.5	50.1	57.0	45.4

【0152】

表 2 の結果を参照すると、実施例 4 ~ 7 は、比較例 3 に対して、放電電流が 0.05 C の際に放電容量に大きな違いがみられ、電池特性に優れていることがわかる。

【0153】

以上の評価結果からわかるように、本実施形態に係るリチウムイオン二次電池 1 は、正極活物質粒子の表面を硫化物系固体電解質の針状結晶で覆うことにより、負荷特性が向上していることがわかった。

【0154】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【符号の説明】

【0155】

- 1 リチウムイオン二次電池
- 10 正極層
- 20 負極層
- 30 固体電解質層
- 100 正極活物質粒子
- 200 負極活物質粒子
- 300 固体電解質
- 410 第 2 の溶媒
- 420 溶液
- 430 ポンプ
- 440 ポンプ
- 450 加熱装置
- 460 冷却装置

10

20

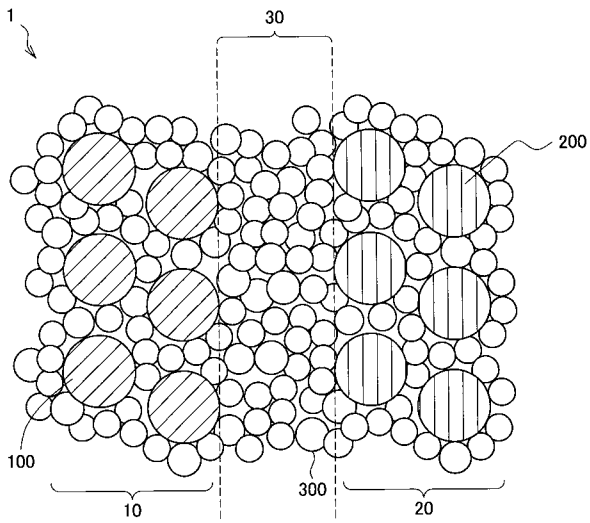
30

40

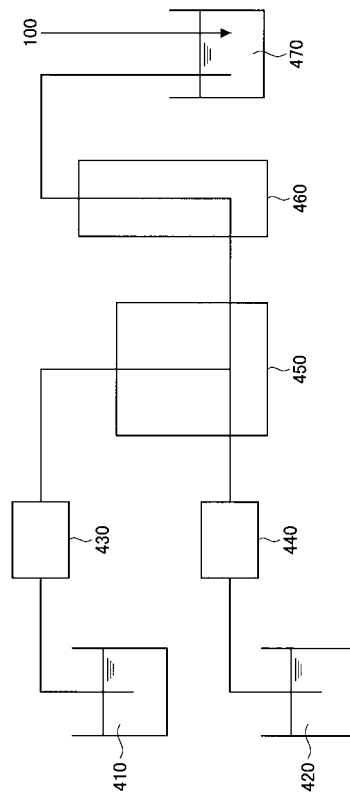
50

4 7 0 混合液

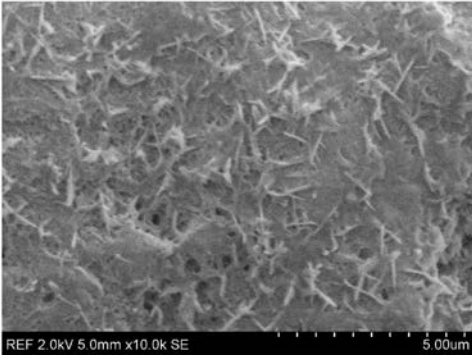
【 図 1 】



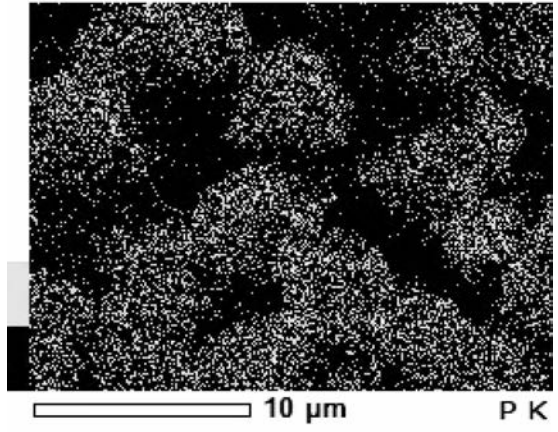
【 図 2 】



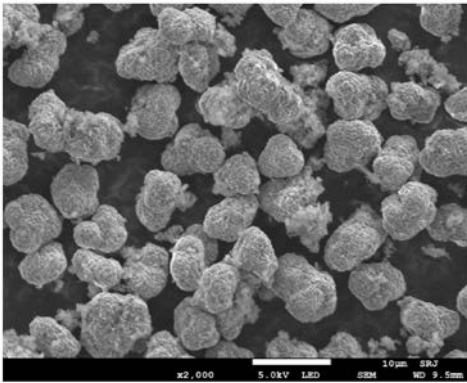
【 図 3 】



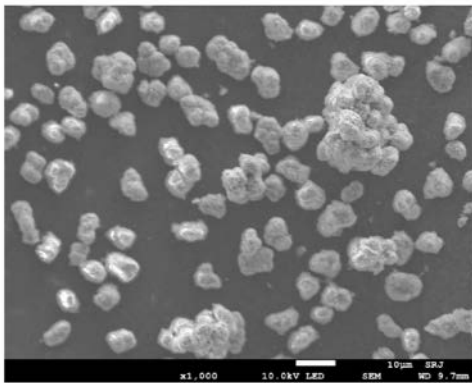
【 図 5 】



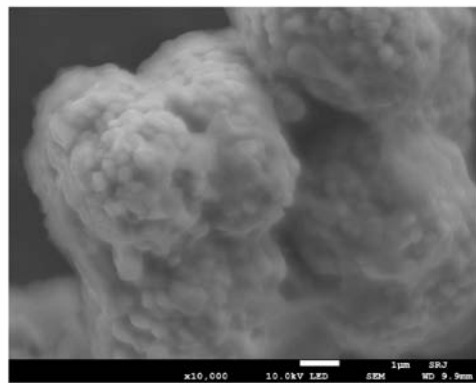
【 図 4 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
H 0 1 B	1/06	(2006.01)	H 0 1 B	1/06	A	
H 0 1 B	1/10	(2006.01)	H 0 1 B	1/10		

(72)発明者 相原 雄一

神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2 - 7 株式会社サムスン日本研究所内

Fターム(参考) 5G301 CA05 CA16 CD01
 5H029 AJ02 AJ14 AK01 AK02 AK03 AK05 AL06 AL07 AL11 AL12
 AM12 CJ02 CJ08 CJ22 CJ28 DJ09 DJ12 DJ16 DJ17 EJ05
 EJ07 EJ08 HJ01 HJ02 HJ05 HJ14
 5H050 AA02 AA19 BA15 CA01 CA02 CA08 CA09 CA11 CB07 CB08
 CB11 CB12 DA09 DA13 EA01 EA08 EA12 EA14 EA15 FA12
 FA17 FA18 FA19 GA02 GA10 GA22 GA27 HA01 HA02 HA05
 HA14