

(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
2021年7月22日(22.07.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/145438 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 10/0585* (2010.01)

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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/001296

(22) 国際出願日: 2021年1月15日(15.01.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2020-006335 2020年1月17日(17.01.2020) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社
(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).

(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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 門脇 拓也 (KADOWAKI Takuya); 〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内 Ehime (JP). 影浦 淳一 (KAGEURA Jun-ichi); 〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内 Ehime (JP). 村上力 (MURAKAMI Chikara); 〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内 Ehime (JP).

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI Sumio 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, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR ALL-SOLID LITHIUM-ION BATTERY, ELECTRODE AND ALL SOLID LITHIUM-ION BATTERY

(54) 発明の名称: 全固体リチウムイオン電池用正極活物質、電極及び全固体リチウムイオン電池

(57) Abstract: This positive electrode active material for an all-solid lithium-ion battery comprises particles containing crystals of a lithium metal composite oxide, wherein the lithium metal composite oxide has a layered structure and contains at least Li and a transition metal, and the positive electrode active material for an all-solid lithium-ion battery satisfies all of formulas (1) to (3).

(57) 要約: リチウム金属複合酸化物の結晶を含む粒子からなる全固体リチウムイオン電池用正極活物質であって、前記リチウム金属複合酸化物は、層状構造を有し、且つ少なくともLiと遷移金属とを含有し、前記全固体リチウムイオン電池用正極活物質は式(1)～(3)をすべて満たす、全固体リチウムイオン電池用正極活物質。

WO 2021/145438 A1

明 細 書

発明の名称：

全固体リチウムイオン電池用正極活物質、電極及び全固体リチウムイオン電池

技術分野

[0001] 本発明は、全固体リチウムイオン電池用正極活物質、電極及び全固体リチウムイオン電池に関するものである。

本願は、2020年1月17日に、日本に出願された特願2020-006335号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 電気自動車の駆動電源や、家庭用蓄電池などの用途に向けて、リチウムイオン二次電池の研究が活発である。なかでも、全固体リチウムイオン二次電池は、電解液を用いた従来のリチウムイオン二次電池と比べ、エネルギー密度が高い、作動温度範囲が広い、劣化しにくい、などの利点を有する。そのため、全固体リチウムイオン二次電池は、次世代のエネルギー貯蔵デバイスとして注目されている。

[0003] 「電解液を用いた従来のリチウムイオン二次電池」を、以下の説明では、全固体リチウムイオン二次電池と区別するため、「液系リチウムイオン二次電池」と称することがある。

[0004] 特許文献1には、正極活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ を用いた全固体リチウムイオン二次電池が記載されている。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ は、液系リチウムイオン二次電池の正極活物質として周知の材料である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：JP-A-2018-014317

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 全固体リチウムイオン二次電池の正極では、正極活物質と固体電解質との間で、リチウムイオンの授受が行われる。全固体リチウムイオン二次電池の検討においては、上述のリチウムイオンの授受をスムーズに行うことを可能とし、放電レート特性等の電池性能を向上させることが可能な正極活物質が求められていた。
- [0007] また、全固体リチウムイオン二次電池の検討においては、従来の液系リチウムイオン二次電池の検討や知見が活かさないことがある。そのため、全固体リチウムイオン二次電池に固有の検討が必要となっていた。
- [0008] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであって、正極において固体電解質との間でリチウムイオンの授受をスムーズに行うことができ、放電レート特性を向上させることができる全固体リチウムイオン電池用正極活物質を提供することを目的とする。また、このような全固体リチウムイオン電池用正極活物質を有する電極及び全固体リチウムイオン電池を提供することを併せて目的とする。
- [0009] ここで、「放電レート特性」とは、 0.05 C A での放電容量を 100% とした場合の 0.01 C A での放電容量の比率をいう。この比率が高ければ高いほど電池は高出力を示し、電池性能として好ましい。

課題を解決するための手段

- [0010] 上記の課題を解決するため、本発明は、以下の態様を包含する。
- [0011] [1] リチウム金属複合酸化物の結晶を含む粒子からなる全固体リチウムイオン電池用正極活物質であって、前記リチウム金属複合酸化物は、層状構造を有し、且つ少なくとも Li と遷移金属とを含有し、前記全固体リチウムイオン電池用正極活物質は下記式(1)～(3)をすべて満たす、全固体リチウムイオン電池用正極活物質。

$$4.5 \leq (D_{90}/D_{10}) \quad \cdots (1)$$

$$3.0\text{ }\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 15.0\text{ }\mu\text{m} \quad \cdots (2)$$

$$D_{\text{max}} \leq 40.0\text{ }\mu\text{m} \quad \cdots (3)$$

(式(1)～(3)中、レーザー回折式粒度分布測定によって得られる体積基準の累積粒度分布曲線において、小粒子側からの累積割合が10%、50%、90%となる粒子径をそれぞれ D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} とする。

D_{max} は前記累積粒度分布曲線における最大粒径(μm)である。)

[2] 酸化物系固体電解質を含む全固体リチウムイオン電池に用いられる[1]に記載の全固体リチウムイオン電池用正極活物質。

[3] 下記式(1)－1を満たす、[1]又は[2]に記載の全固体リチウムイオン電池用正極活物質。

$$4.5 \leq (D_{90}/D_{10}) < 14.0 \quad \dots (1) - 1$$

[4] 下記式(4)を満たす、[1]～[3]のいずれか1つに記載の全固体リチウムイオン電池用正極活物質。

$$8.0 \leq D_{max}/D_{min} \leq 40.0 \quad \dots (4)$$

(式(4)中、 D_{min} は前記累積粒度分布曲線における最小粒径(μm)である。)

[5] 前記遷移金属が、Ni、Co、Mn、Ti、Fe、V及びWからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である[1]～[4]のいずれか1つに記載の全固体リチウムイオン電池用正極活物質。

[6] 前記リチウム金属複合酸化物は、下記式(A)で表される[5]に記載の全固体リチウムイオン電池用正極活物質。



(ただし、MはFe、Cu、Ti、Mg、Al、W、B、Mo、Nb、Zn、Sn、Zr、Ga及びVからなる群より選択される1種以上の元素であり、 $-0.10 \leq x \leq 0.30$ 、 $0 \leq y \leq 0.40$ 、 $0 \leq z \leq 0.40$ 、 $0 \leq w \leq 0.10$ 、及び $0 < y + z + w$ を満たす。)

[7] 上記式(A)において $1 - y - z - w \geq 0.50$ 、かつ $y \leq 0.30$ を満たす[6]に記載の全固体リチウムイオン電池用正極活物質。

[8] 前記粒子は、一次粒子と、前記一次粒子の凝集体である二次粒子と、前記一次粒子及び前記二次粒子とは独立して存在する単粒子と、から構成さ

れ、前記粒子における前記単粒子の含有率は、20%以上である〔1〕～〔7〕のいずれか1つに記載の全固体リチウムイオン電池用正極活物質。

〔9〕〔1〕～〔8〕のいずれか1つに記載の全固体リチウムイオン電池用正極活物質を含む電極。

〔10〕固体電解質をさらに含む〔9〕に記載の電極。

〔11〕正極と、負極と、前記正極と前記負極とに挟持された固体電解質層と、を有し、前記固体電解質層は、第1の固体電解質を含み、前記正極は、前記固体電解質層に接する正極活物質層と、前記正極活物質層が積層された集電体と、を有し、前記正極活物質層は、〔1〕～〔8〕のいずれか1つに記載の全固体リチウムイオン電池用正極活物質を含む全固体リチウムイオン電池。

〔12〕前記正極活物質層は、前記全固体リチウムイオン電池用正極活物質と、第2の固体電解質とを含む〔11〕に記載の全固体リチウムイオン電池。

〔13〕前記第1の固体電解質と、前記第2の固体電解質とが同じ物質である〔12〕に記載の全固体リチウムイオン電池。

〔14〕前記第1の固体電解質は、非晶質構造を有する〔11〕～〔13〕のいずれか1つに記載の全固体リチウムイオン電池。

〔15〕前記第1の固体電解質は、酸化物系固体電解質である〔11〕～〔14〕のいずれか1つに記載の全固体リチウムイオン電池。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、正極において固体電解質との間でリチウムイオンの授受をスムーズに行うことができ、放電レート特性を向上させることができる全固体リチウムイオン電池用正極活物質を提供することができる。また、このような全固体リチウムイオン電池用正極活物質を有する電極及び全固体リチウムイオン電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、実施形態の全固体リチウムイオン電池が備える積層体を示す模

式図である。

[図2]図2は、実施形態の全固体リチウムイオン電池の全体構成を示す模式図である。

[図3]図3は、実施例1で製造した全固体リチウムイオン電池用正極活物質の累積粒度分布曲線である。

発明を実施するための形態

[0014] <全固体リチウムイオン電池用正極活物質>

粒子状のリチウム金属複合酸化物の表面に、後述する金属複合酸化物からなる被覆層を有する場合には、被覆層を有する粒子が本発明の一態様に係る「リチウム金属複合酸化物の結晶を含む粒子」に該当する。

[0015] また、粒子状のリチウム金属複合酸化物の表面に、金属複合酸化物からなる被覆層を有さない場合には、リチウム金属複合酸化物が本発明の一態様に係る「リチウム金属複合酸化物の結晶を含む粒子」に該当する。

[0016] 全固体リチウムイオン電池用正極活物質は、リチウム金属複合酸化物の結晶を含む粒子である。本実施形態の全固体リチウムイオン電池用正極活物質は、酸化物系固体電解質を含む全固体リチウムイオン電池に好適に用いられる。

以下、本実施形態の全固体リチウムイオン電池用正極活物質を、単に「正極活物質」と称することがある。

[0017] 正極活物質は、以下の要件を満たす。

(要件1) 正極活物質が含むリチウム金属複合酸化物は、層状構造を有し、且つ少なくともLiと遷移金属とを含む。なお、本明細書における遷移金属とは、遷移金属元素を指す。

[0018] (要件2) 粒度分布が下記式(1)～(3)をすべて満たす。

$$4.5 \leq (D_{90}/D_{10}) \quad \dots (1)$$

$$3.0 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 15.0 \mu\text{m} \quad \dots (2)$$

$$D_{\text{max}} \leq 40.0 \mu\text{m} \quad \dots (3)$$

(式(1)～(3)中、レーザー回折式粒度分布測定によって得られる体積

基準の累積粒度分布曲線において、小粒子側からの累積割合が10%、50%、90%となる粒子径をそれぞれ D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} とする。

D_{max} は前記累積粒度分布曲線における最大粒径 (μm) である。）

以下、順に説明する。

[0019] (要件1：リチウム金属複合酸化物)

リチウム金属複合酸化物は、遷移金属として、Ni、Co、Mn、Ti、Fe、V及びWからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む。

[0020] リチウム金属複合酸化物が、遷移金属としてNi、Co及びMnからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む場合には、得られるリチウム金属複合酸化物は、Liイオンが脱離可能又は挿入可能な安定した結晶構造を形成する。そのため、正極活物質を全固体リチウムイオン電池の正極に用いた場合、高い充電容量と高い放電容量が得られる。

[0021] また、リチウム金属複合酸化物が、Ti、Fe、V及びWからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む場合には、得られるリチウム金属複合酸化物は、結晶構造が強固となる。そのため、正極活物質は、高い熱的安定性を有する。また、このような正極活物質は、全固体リチウムイオン電池のサイクル特性を向上させることができる。

[0022] さらに詳しくは、リチウム金属複合酸化物は、下記組成式(A)で表される。



(ただし、MはFe、Cu、Ti、Mg、Al、W、B、Mo、Nb、Zn、Sn、Zr、Ga、La及びVからなる群より選択される1種以上の元素であり、 $-0.1 \leq x \leq 0.30$ 、 $0 \leq y \leq 0.40$ 、 $0 \leq z \leq 0.40$ 、 $0 \leq w \leq 0.10$ 、及び $0 < y + z + w$ を満たす。)

[0023] (xについて)

サイクル特性がよい全固体リチウムイオン電池を得る観点から、xは0を超えることが好ましく、0.01以上がより好ましく、0.02以上がさらに好ましい。また、初回クーロン効率がより高い全固体リチウムイオン電池

を得る観点から、 x は0.25以下が好ましく、0.10以下がより好ましい。

[0024] なお、本明細書において「サイクル特性が良い」とは、充電及び放電の繰り返しによる、電池容量の低下量が少ない特性を意味し、初期容量に対する再測定時の容量比が低下しにくいことを意味する。

[0025] また、本明細書において「初回クーロン効率」とは「(初回放電容量) / (初回充電容量) × 100 (%)」で求められる値である。初回クーロン効率が高い全固体リチウムイオン電池は、初回の充電時及び放電時の不可逆容量が小さく、体積及び重量あたりの容量が相対的に大きくなりやすい。

[0026] x の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。 x は、 -0.10 以上 0.25 以下であってもよく、 -0.10 以上 0.10 以下であってもよい。

[0027] x は、 0 を超え 0.30 以下であってもよく、 0 を超え 0.25 以下であってもよく、 0 を超え 0.10 以下であってもよい。

[0028] x は、 0.01 以上 0.30 以下であってもよく、 0.01 以上 0.25 以下であってもよく、 0.01 以上 0.10 以下であってもよい。

[0029] x は、 0.02 以上 0.3 以下であってもよく、 0.02 以上 0.25 以下であってもよく、 0.02 以上 0.10 以下であってもよい。

[0030] x は、 $0 < x \leq 0.30$ を満たすことが好ましい。

[0031] (y について)

電池の内部抵抗が低い全固体リチウムイオン電池を得る観点から、 y は 0 を超えることが好ましく、 0.005 以上がより好ましく、 0.01 以上がさらに好ましく、 0.05 以上が特に好ましい。また、熱的安定性が高い全固体リチウムイオン電池を得る観点から、 y は 0.35 以下がより好ましく、 0.33 以下がさらに好ましく、 0.30 以下がよりさらに好ましい。

[0032] y の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。 y は、 0 以上 0.35 以下であってもよく、 0 以上 0.33 以下であってもよく、 0 以上 0.30 以下であってもよい。

[0033] y は、 0 を超え 0.40 以下であってもよく、 0 を超え 0.35 以下であってもよく、 0 を超え 0.33 以下であってもよく、 0 を超え 0.30 以下であってもよい。

[0034] y は、 0.005 以上 0.40 以下であってもよく、 0.005 以上 0.35 以下であってもよく、 0.005 以上 0.33 以下であってもよく、 0.005 以上 0.30 以下であってもよい。

[0035] y は、 0.01 以上 0.40 以下であってもよく、 0.01 以上 0.35 以下であってもよく、 0.01 以上 0.33 以下であってもよく、 0.01 以上 0.30 以下であってもよい。

[0036] y は、 0.05 以上 0.40 以下であってもよく、 0.05 以上 0.35 以下であってもよく、 0.05 以上 0.33 以下であってもよく、 0.05 以上 0.30 以下であってもよい。

[0037] y は、 $0 < y \leq 0.40$ を満たすことが好ましい。

[0038] 組成式 (A) において、 $0 < x \leq 0.10$ であり、 $0 < y \leq 0.40$ であることがより好ましい。

[0039] (z について)

サイクル特性が高い全固体リチウムイオン電池を得る観点から、 z は 0 を超えることが好ましく、 z は 0.01 以上がより好ましく、 0.02 以上がよりいっそう好ましく、 0.1 以上がさらに好ましい。また、高温（例えば 60°C 環境下）での保存性が高い全固体リチウムイオン電池を得る観点から、 z は 0.39 以下が好ましく、 0.38 以下がより好ましく、 0.35 以下がさらに好ましい。

[0040] z の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。 z は、 0 以上 0.39 以下であってもよく、 0 以上 0.38 以下であってもよく、 0 以上 0.35 以下であってもよい。

[0041] z は、 0.01 以上 0.40 以下であってもよく、 0.01 以上 0.39 以下であってもよく、 0.01 以上 0.38 以下であってもよく、 0.01 以上 0.35 以下であってもよい。

[0042] z は、 0.02 以上 0.40 以下であってもよく、 0.02 以上 0.39 以下であってもよく、 0.02 以上 0.38 以下であってもよく、 0.02 以上 0.35 以下であってもよい。

[0043] z は、 0.10 以上 0.40 以下であってもよく、 0.10 以上 0.39 以下であってもよく、 0.10 以上 0.38 以下であってもよく、 0.10 以上 0.35 以下であってもよい。

[0044] z は、 $0.02 \leq z \leq 0.35$ を満たすことが好ましい。

[0045] (w について)

電池の内部抵抗が低い全固体リチウムイオン電池を得る観点から、 w は 0 を超えることが好ましく、 0.0005 以上がより好ましく、 0.001 以上がさらに好ましい。また、高い電流レートにおいて放電容量が多い全固体リチウムイオン電池を得る観点から、 w は 0.09 以下が好ましく、 0.08 以下がより好ましく、 0.07 以下がさらに好ましい。

[0046] w の上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。 w は、 0 以上 0.09 以下であってもよく、 0 以上 0.08 以下であってもよく、 0 以上 0.07 以下であってもよい。

[0047] w は、 0 を超え 0.10 以下であってもよく、 0 を超え 0.09 以下であってもよく、 0 を超え 0.08 以下であってもよく、 0 を超え 0.07 以下であってもよい。

[0048] w は、 0.0005 以上 0.10 以下であってもよく、 0.0005 以上 0.09 以下であってもよく、 0.0005 以上 0.08 以下であってもよく、 0.0005 以上 0.07 以下であってもよい。

[0049] w は、 0.001 以上 0.10 以下であってもよく、 0.001 以上 0.09 以下であってもよく、 0.001 以上 0.08 以下であってもよく、 0.001 以上 0.07 以下であってもよい。

[0050] w は、 $0 \leq w \leq 0.07$ を満たすことが好ましい。

[0051] ($y + z + w$ について)

電池容量が大きい全固体リチウムイオン電池を得る観点から、 $y + z + w$

は0.50以下が好ましく、0.48以下がより好ましく、0.46以下がさらに好ましい。

$y + z + w$ は0を超え、0.001以上が好ましく、0.002以上がより好ましい。

$y + z + w$ は0を超え0.50以下が好ましい。

[0052] 正極活物質に含まれるリチウム金属複合酸化物は、組成式(A)において $1 - y - z - w \geq 0.50$ 、かつ $y \leq 0.30$ を満たすと好ましい。すなわち、正極活物質に含まれるリチウム金属複合酸化物は、組成式(A)においてNiの含有モル比が0.50以上、かつCoの含有モル比が0.30以下であると好ましい。

[0053] (Mについて)

MはFe、Cu、Ti、Mg、Al、W、B、Mo、Nb、Zn、Sn、Zr、Ga、La及びVからなる群より選択される1種以上の元素を表す。

[0054] また、サイクル特性が高い全固体リチウムイオン電池を得る観点から、Mは、Ti、Mg、Al、W、B、及びZrからなる群より選択される1種以上の元素が好ましく、Al、及びZrからなる群より選択される1種以上の元素がより好ましい。また、熱的安定性が高い全固体リチウムイオン電池を得る観点から、Mは、Ti、Al、W、B、及びZrからなる群より選択される1種以上の元素であることが好ましい。

[0055] 上述したx、y、z、wについて好ましい組み合わせの一例は、xが0.02以上0.30以下であり、yが0.05以上0.30以下であり、zが0.02以上0.35以下であり、wが0以上0.07以下である。例えば、 $x = 0.05$ 、 $y = 0.20$ 、 $z = 0.30$ 、 $w = 0$ であるリチウム金属複合酸化物や、 $x = 0.05$ 、 $y = 0.08$ 、 $z = 0.04$ 、 $w = 0$ であるリチウム金属複合酸化物や、 $x = 0.25$ 、 $y = 0.07$ 、 $z = 0.02$ 、 $w = 0$ であるリチウム金属複合酸化物を挙げることができる。

[0056] <組成分析>

リチウム金属複合酸化物の組成は、リチウム金属複合酸化物を含む正極活

物質の粒子を塩酸に溶解させた後、誘導結合プラズマ発光分析装置を用いて組成分析することで確認できる。Liと遷移金属における分析結果は、リチウム金属複合酸化物の組成分析の結果とみなすことができる。誘導結合プラズマ発光分析装置としては、例えば、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製、SPS3000が使用できる。

[0057] なお、全固体リチウムイオン電池の充電は、外部電源により、正極に負の電位、負極に正の電位を印加して行う。

[0058] また、全固体リチウムイオン電池の放電は、充電された全固体リチウムイオン電池の正極及び負極に放電回路を接続し、放電回路に通電させて行う。放電回路は、全固体リチウムイオン電池の電力で駆動する電子機器、電気機器及び電気自動車を含む。

[0059] (層状構造)

リチウム金属複合酸化物の結晶構造は、層状構造である。リチウム金属複合酸化物の結晶構造は、六方晶型の結晶構造又は単斜晶型の結晶構造であることがより好ましい。

[0060] 六方晶型の結晶構造は、 $P3$ 、 $P3_1$ 、 $P3_2$ 、 $R3$ 、 $P-3$ 、 $R-3$ 、 $P312$ 、 $P321$ 、 $P3_112$ 、 $P3_121$ 、 $P3_212$ 、 $P3_221$ 、 $R32$ 、 $P3m1$ 、 $P31m$ 、 $P3c1$ 、 $P31c$ 、 $R3m$ 、 $R3c$ 、 $P-31m$ 、 $P-31c$ 、 $P-3m1$ 、 $P-3c1$ 、 $R-3m$ 、 $R-3c$ 、 $P6$ 、 $P6_1$ 、 $P6_5$ 、 $P6_2$ 、 $P6_4$ 、 $P6_3$ 、 $P-6$ 、 $P6/m$ 、 $P6_3/m$ 、 $P622$ 、 $P6_122$ 、 $P6_522$ 、 $P6_222$ 、 $P6_422$ 、 $P6_322$ 、 $P6mm$ 、 $P6cc$ 、 $P6_3cm$ 、 $P6_3mc$ 、 $P-6m2$ 、 $P-6c2$ 、 $P-62m$ 、 $P-62c$ 、 $P6/mmm$ 、 $P6/mcc$ 、 $P6_3/mcm$ 、及び $P6_3/mmc$ からなる群から選ばれるいずれか一つの空間群に帰属される。

[0061] また、単斜晶型の結晶構造は、 $P2$ 、 $P2_1$ 、 $C2$ 、 Pm 、 Pc 、 Cm 、 Cc 、 $P2/m$ 、 $P2_1/m$ 、 $C2/m$ 、 $P2/c$ 、 $P2_1/c$ 、及び $C2/c$ からなる群から選ばれるいずれか一つの空間群に帰属される。

[0062] これらのうち、放電容量が高い全固体リチウムイオン電池を得るため、結

晶構造は、空間群 $R\bar{3}m$ に帰属される六方晶型の結晶構造、又は $C2/m$ に帰属される単斜晶型の結晶構造であることが特に好ましい。

[0063] <層状構造の確認方法>

前記結晶構造は、粉末X線回折測定装置を用いて、正極活物質を観察することにより確認できる。正極活物質が被覆層を有する場合、周知の方法で該被覆層を除去して得られた物質を上記方法で観察することにより、確認できる。

粉末X線回折測定は、X線回折装置、例えば、株式会社リガク製 *Ultima IV* が使用できる。

[0064] (要件2：粒度分布)

上述の要件2について、「体積基準の累積粒度分布」は、レーザー回折散乱法を測定原理とする測定方法によって測定することができる。レーザー回折散乱法を測定原理とする粒度分布測定のことを「レーザー回折式粒度分布測定」と称する。

[0065] <体積基準の累積粒度分布の測定方法>

具体的には、前記累積粒度分布は、次の測定方法で測定する。

[0066] まず、正極活物質 0.1 g を、0.2 質量%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液 50 ml に投入し、正極活物質を分散させた分散液を得る。

[0067] 次に、得られた分散液についてレーザー回折散乱粒度分布測定装置を用いて、粒度分布を測定し、体積基準の累積粒度分布曲線を得る。粒度分布の測定範囲は、0.02 μm 以上 2000 μm 以下とする。

[0068] レーザー回折散乱粒度分布測定装置としては、例えばマイクロトラック・ベル株式会社製マイクロトラック *MT3300EXII* が使用できる。

[0069] 得られた累積粒度分布曲線において、全体を 100% としたときに、微小粒子側からの累積体積が 10% となる点の粒子径の値を 10% 累積体積粒度 D_{10} (μm)、50% となる点の粒子径の値を 50% 累積体積粒度 D_{50} (μm)、90% となる点の粒子径の値を 90% 累積体積粒度 D_{90} (μm)、とする。

[0070] また、得られた累積粒度分布曲線における粒度の最大値（すなわち、最大粒径）を D_{max} (μm) とし、累積粒度分布曲線における粒度の最小値（すなわち、最小粒径）を D_{min} (μm) とする。

[0071] [式 (1)]

正極活物質は、下記式 (1) を満たす。

$$4.5 \leq (D_{90}/D_{10}) \quad \cdots (1)$$

[0072] 式 (1) は下記式 (1) - 1 であることが好ましい。

$$4.5 \leq (D_{90}/D_{10}) < 14.0 \quad \cdots (1) - 1$$

[0073] D_{90}/D_{10} は、5.0 以上が好ましく、6.0 以上がより好ましく、7.0 以上が特に好ましい。

D_{90}/D_{10} は、14.0 未満が好ましく、13.5 以下がより好ましく、13.2 以下が特に好ましく、13.0 以下が殊更好ましい。

上記上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

組み合わせの例としては、 D_{90}/D_{10} が、5.0 以上 13.5 以下が好ましく、6.0 以上 13.2 以下がさらに好ましく、7.0 以上 13.0 以下が特に好ましい。

[0074] [式 (2)]

正極活物質は、下記式 (2) を満たす。

$$3.0 \mu m \leq D_{50} \leq 15.0 \mu m \quad \cdots (2)$$

[0075] D_{50} は、3.5 μm 以上が好ましく、4.0 μm 以上がより好ましく、4.5 μm 以上が特に好ましい。

D_{50} は、14.0 μm 以下が好ましく、13.0 μm 以下がより好ましく、12.0 μm 以下が特に好ましい。

上記上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

組み合わせの例としては、 D_{50} が、3.5 μm 以上 14.0 μm 以下、4.0 μm 以上 13.0 μm 以下、4.5 μm 以上 12.0 μm 以下が挙げられる。

[0076] [式 (3)]

正極活物質は、下記式（３）を満たす。

$$D_{\max} \leq 40.0 \mu\text{m} \quad \dots (3)$$

[0077] $D_{\max}$ は、 $39.5 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $39.0 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $38.5 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

$D_{\max}$ は、 $20.0 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $21.0 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $22.0 \mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。

上記上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

組み合わせの例としては、 $D_{\max}$ が、 $20.0 \mu\text{m}$ 以上 $40.0 \mu\text{m}$ 以下、 $20.0 \mu\text{m}$ 以上 $39.5 \mu\text{m}$ 以下、 $21.0 \mu\text{m}$ 以上 $39.0 \mu\text{m}$ 以下、 $2.02 \mu\text{m}$ 以上 $38.5 \mu\text{m}$ 以下が挙げられる。

[0078] （その他の要件）

正極活物質は、さらに下記式（４）を満たすことが好ましい。

$$8.0 \leq D_{\max} / D_{\min} \leq 40.0 \quad \dots (4)$$

[0079] $D_{\max} / D_{\min}$ は、 8.5 以上が好ましく、 9.0 以上がより好ましく、 $9.5 \mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。

$D_{\max} / D_{\min}$ は、 36.0 以下が好ましく、 34.0 以下がより好ましく、 $32.0 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

上記上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

組み合わせの例としては、 $D_{\max} / D_{\min}$ が、 8.5 以上 36.0 以下、 9.0 以上 34.0 以下、 9.5 以上 32.0 以下が挙げられる。

[0080] 粒度分布を所望の範囲とするために、正極活物質は、粒子径の異なる２種以上のリチウム金属複合酸化物が混合されたものであってもよい。

[0081] 発明者らの検討により、従来の液系リチウムイオン二次電池の正極に用いた場合には、良好な電池性能を示す正極活物質であっても、全固体リチウムイオン電池の正極に用いた場合には、性能が不十分であるものがあることが分かった。

[0082] このような全固体リチウムイオン電池に固有の知見に基づいて、発明者らが検討したところ、上述の要件１～要件２を満たす正極活物質は、全固体リ

チウムイオン電池の正極に用いた場合に、高い放電レート特性が測定されることが分かった。

[0083] まず、正極活物質は、要件1を満たすことで、リチウムイオンの挿入及び脱離を良好に行うことができる。

[0084] また、全固体リチウムイオン電池の正極において、正極活物質は、正極活物質と固体電解質との間で、リチウムイオンの授受を行う。このような全固体リチウムイオン電池においては、要件2を満たす粒度分布を有する正極活物質は、大粒子の隙間に小粒子が充填されやすく正極活物質同士又は正極活物質と固体電解質との接触面積が広がりやすい。これにより、正極活物質を全固体リチウムイオン電池の正極に用いた場合、正極活物質と固体電解質との間でリチウムイオンの授受が行われやすい。

[0085] そのため、要件1～2を満たす正極活物質は、全固体リチウムイオン電池の正極に用いた場合に、固体電解質との間でリチウムイオンの授受をスムーズに行うことができ、放電レート特性を向上させることができる。

[0086] 全固体リチウムイオン電池の放電レート特性は、以下の方法で求められる $0.05\text{CA}/0.01\text{CA}$ 放電容量比率により評価することができる。

[0087] <全固体リチウムイオン電池の製造>

(正極活物質シートの製造)

正極活物質と、 Li_3BO_3 とを正極活物質： $\text{Li}_3\text{BO}_3=80:20$ （モル比）の組成となる割合で混合し、混合粉を得る。得られた混合粉に、樹脂バインダー（エチルセルロース）と、可塑剤（フタル酸ジオクチル）と、溶媒（アセトン）とを、混合粉：樹脂バインダー：可塑剤：溶媒＝ $100:10:10:100$ （質量比）の組成となる割合で加え、遊星式攪拌・脱泡装置を用いて混合する。

[0088] 得られたスラリーを遊星式攪拌・脱泡装置を用いて脱泡し、正極合剤スラリーを得る。

[0089] ドクターブレードを用い、得られた正極合剤スラリーをPETフィルム上に塗布して、塗膜を乾燥させて、厚さ $50\mu\text{m}$ の正極膜を形成する。

[0090] 正極膜をPETフィルムから剥離して、直径14.5mmの円形に打ち抜き加工し、さらに、正極膜の厚さ方向に20MPa、1分間一軸プレスすることで、厚さ40μmの正極活物質シートを得る。

[0091] (全固体リチウムイオン電池の製造)

正極活物質シートと、 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ の固体電解質ペレット（例えば、株式会社豊島製作所製）とを積層し、積層方向と平行に一軸プレスして積層体を得る。

[0092] 得られた積層体の正極活物質シートに、さらに正極集電体（金箔、厚さ500μm）を重ね、100gfで加圧した状態で、300℃で1時間加熱して有機分を焼失させる。さらに5℃/分で800℃まで昇温した後、800℃で1時間焼結して、固体電解質層と正極との積層体を得る。

[0093] 次いで、以下の操作をアルゴン雰囲気グローブボックス内で行う。

[0094] 固体電解質層と正極との積層体における固体電解質層に、さらに、負極（Li箔、厚さ300μm）、負極集電体（ステンレス板、厚さ50μm）、ウェーブワッシャー（ステンレス製）を重ねる。

[0095] 正極からウェーブワッシャーまで重ねた積層体について、正極をコイン型電池R2032用のパーツ（宝泉株式会社製）の下蓋に置き、ウェーブワッシャーを重ねて上蓋をして、かしめ機でかしめることで、全固体リチウムイオン電池を作製する。

[0096] <0.05CA/0.01CA放電容量比率の測定>

上記の方法で作製した全固体リチウムイオン電池を用いて、以下に示す条件で初回充放電試験を行った後に、放電レート試験を実施し、0.05CA/0.01CA放電容量比率を算出する。

[0097] <初回充放電試験条件>

試験温度：60℃

充電最大電圧4.3V、充電電流0.01CA、カットオフ電流0.002CA、定電流定電圧充電

放電最小電圧2.5V、放電電流0.01CA、定電流放電

[0098] <放電レート試験>

試験温度 60℃

充電最大電圧 4.3 V、充電電流 0.01 C A 又は 0.05 C A、カットオフ電流 0.002 C A、定電流定電圧充電

放電最小電圧 2.5 V、放電電流 0.01 C A 又は 0.05 C A、定電流放電

[0099] 0.01 C A で定電流放電させたときの放電容量と 0.05 C A で定電流放電させたときの放電容量とを用い、以下の式で求められる $0.05 \text{ C A} / 0.01 \text{ C A}$ 放電容量比率を求め、放電レート特性の指標とする。0.05 C A / 0.01 C A 放電容量比率が高ければ高いほど、放電レート特性が高く、リチウム二次電池が高出力を示すことを意味する。

$0.05 \text{ C A} / 0.01 \text{ C A}$ 放電容量比率 (%)

$= 0.05 \text{ C A}$ における放電容量 / 0.01 C A における放電容量 $\times 100$

[0100] (その他の構成 1)

正極活物質は、正極活物質を構成する粒子が、一次粒子と、一次粒子の凝集体である二次粒子と、一次粒子及び二次粒子とは独立して存在する単粒子と、からなることが好ましい。

[0101] <粒子形状の確認方法>

「一次粒子」とは、走査型電子顕微鏡を用いて 20000 倍の視野にて観察した際に、外観上に粒界が存在しない粒子であって、粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 未満の粒子を意味する。

[0102] 「二次粒子」とは、一次粒子が凝集して形成された、一次粒子の凝集体を意味する。二次粒子は、走査型電子顕微鏡を用いて 20000 倍の視野にて観察した際に、外観上に粒界が存在する。

[0103] 「単粒子」とは、二次粒子とは独立して存在し、走査型電子顕微鏡を用いて 20000 倍の視野にて観察した際に、外観上に粒界が存在しない粒子であって、粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上の粒子を意味する。

- [0104] すなわち、本実施形態の正極活物質は、走査型電子顕微鏡を用いて20000倍の視野にて観察した際に、外観上に粒界が存在しない粒子と、外観上に粒界が存在する粒子とからなる。
- [0105] 外観上に粒界が存在しない粒子は、粒子径が $0.5\mu\text{m}$ を基準に小粒径の「一次粒子」と、大粒径の「単粒子」とからなる。
- [0106] 外観上に粒界が存在する粒子は、上記「一次粒子」の凝集体である「二次粒子」である。
- [0107] 正極活物質は、粒子全体における単粒子の含有率が、粒子の個数割合で20%以上であると好ましい。粒子全体における単粒子の含有率が20%以上である正極活物質は、全固体電池に用いた場合、正極層内で固体電解質との接触界面を担保しやすく、界面を通じたりチウムイオンの伝導がスムーズに行われる。
- [0108] また、粒子全体における単粒子の含有率が20%以上である正極活物質は、粒子全体における単粒子の粒子内に粒界が存在しないため、全固体リチウムイオン電池の正極に用い充電と放電を繰り返したとしても、粒子が割れにくく、導電経路を保持しやすい。
- [0109] 単粒子の平均粒子径は、 $0.5\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1.0\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。また、単粒子の平均粒子径は、 $10\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。
- [0110] 単粒子の平均粒子径の上限値と下限値とは、任意に組み合わせることができる。
- 単粒子の平均粒子径の上限値と下限値の組み合わせは、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下、 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下が挙げられる。
- [0111] 二次粒子の平均粒子径は、 $3.0\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $5.0\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。また、二次粒子の平均粒子径は、 $15\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。
- [0112] 二次粒子の平均粒子径の上限値と下限値とは、任意に組み合わせることができる。

二次粒子の平均粒子径の上限値と下限値の組み合わせとしては、 $3.0\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下が挙げられる。

[0113] 単粒子及び二次粒子の平均粒子径は、以下の方法で測定することができる。

[0114] まず、正極活物質を、サンプルステージ上に貼った導電性シート上に載せる。次いで、走査型電子顕微鏡を用い、正極活物質に加速電圧が $20\ \text{kV}$ の電子線を照射して、 20000 倍の視野にて観察を行う。

走査型電子顕微鏡としては、例えば日本電子株式会社製JSM-5510が使用できる。

[0115] 次いで、得られた電子顕微鏡画像（SEM写真）から下記方法で 50 個以上 98 個以下の単粒子又は二次粒子を抽出する。

[0116] （単粒子の抽出方法）

単粒子の平均粒子径を測定する場合、 20000 倍の拡大視野において、一視野に含まれる単粒子の全てを測定対象とする。一視野に含まれる単粒子が 50 個未満である場合には、測定数が 50 個以上となるまで複数視野の単粒子を測定対象とする。

[0117] （二次粒子の抽出方法）

二次粒子の平均粒子径を測定する場合、 20000 倍の拡大視野において、一視野に含まれる二次粒子の全てを測定対象とする。一視野に含まれる二次粒子が 50 個未満である場合には、測定数が 50 個以上となるまで複数視野の二次粒子を測定対象とする。

[0118] 抽出した単粒子又は二次粒子の像について、一定方向から引いた平行線ではさんだときの平行線間の距離（定方向径）を、単粒子又は二次粒子の粒子径として測定する。

[0119] 得られた単粒子又は二次粒子の粒子径の算術平均値が、正極活物質に含まれる単粒子の平均粒子径、又は正極活物質に含まれる二次粒子の平均粒子径である。

[0120] <単粒子の含有率の算出方法>

正極活物質の粉末を、走査型電子顕微鏡を用いて20000倍にて観察し、観察した視野内における単粒子と二次粒子の個数をそれぞれ数える。単粒子の個数を N_1 、二次粒子の個数を N_2 とし、単粒子の個数割合は $N_1 / (N_1 + N_2)$ [%] で計算する。なお、観測できる粒子数が50個に満たない場合は、50個の粒子が確認できるまで連続した複数視野を取得し観察する。

[0121] (その他の構成2)

正極活物質は、正極活物質を構成するリチウム金属複合酸化物の粒子の表面に、金属複合酸化物からなる被覆層を有することが好ましい。

[0122] 被覆層を構成する金属複合酸化物としては、リチウムイオン伝導性を有する酸化物が好適に用いられる。

[0123] 被覆層を構成する金属複合酸化物がリチウムイオン伝導性を有さない場合であっても、被覆層が非常に薄膜（例えば、0.1 nm以上1.0 nm以下）であれば、被覆層を有さない正極活物質と比べて電池性能が向上することが知られている。この場合、被覆層には、リチウムイオン伝導性が発現していると推測される。しかし、リチウム金属複合酸化物の粒子の表面に均一な被覆層を0.1 nm以上1.0 nm以下の厚さに制御して付着させ、正極活物質を製造する方法は量産性が乏しい製法に限定される。このような量産性が乏しい製造方法としては、例えばALD (Atomic Layer Deposition) 法を挙げることができる。

[0124] 対して、被覆層を構成する金属複合酸化物がリチウムイオン伝導性を有すると、被覆層の厚さが5 nm～20 nm程度であっても被覆層が好適にリチウムイオンを伝導し、電池性能を向上させることができるため好ましい。

[0125] なお、被覆層の厚さは、レーザー回折式粒度分布測定で得られた50%累積体積粒度 D_{50} (μm) $\pm 5\%$ の最大径を示す正極活物質を対象として測定することができる。10個の粒子について測定した値の算術平均値を、被覆層の厚さとする。

[0126] 測定対象である正極活物質の粒子について、被覆層の平均の厚さは、走査

型透過電子顕微鏡（Scanning Transmission Electron Microscope：STEM）－エネルギー分散型X線分光法（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy：EDX）を用いた分析結果により求める。被覆層に特有の元素のラインプロファイルを作成し、得られたラインプロファイルに基づいて、上記特有の元素が検出される範囲を被覆層の存在範囲として、被覆層の厚さを求めることができる。

[0127] このような金属複合酸化物としては、例えば、Liと、Nb、Ge、Si、P、Al、W、Ta、Ti、S、Zr、Zn、V及びBからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素との金属複合酸化物を挙げることができる。

[0128] 正極活物質が被覆層を有すると、正極活物質と固体電解質との界面において高抵抗層が形成されにくく、全固体リチウムイオン電池の高出力化が実現できる。このような効果は、固体電解質として硫化物系固体電解質を用いる硫化物系全固体電池において特に得られやすい。

[0129] ＜正極活物質の製造方法1＞

リチウム金属複合酸化物を製造するにあたって、まず、目的物であるリチウム金属複合酸化物を構成する金属元素のうちLi以外の金属元素を含む金属複合化合物を調製する。

[0130] その後、金属複合化合物とリチウム化合物と混合し、得られた混合物を焼成することが好ましい。

[0131] 本実施形態においては、金属複合化合物と、リチウム化合物とを不活性溶融剤と共に焼成することが好ましい。

[0132] 詳しくは、「金属複合化合物」は、必須金属元素であるNiと、Co、Mn、Fe、Cu、Ti、Mg、Al、W、B、Mo、Nb、Zn、Sn、Zr、Ga、La及びVのうちいずれか1種以上の任意元素と、を含む化合物である。

金属複合化合物としては、金属複合水酸化物又は金属複合酸化物が好ましい。

[0133] 以下に、リチウム金属複合酸化物の製造方法の一例を、金属複合化合物の製造工程と、リチウム金属複合酸化物の製造工程とに分けて説明する。

[0134] (金属複合化合物の製造工程)

金属複合化合物は、通常公知の共沈殿法により製造することが可能である。共沈殿法としては、通常公知のバッチ式共沈殿法又は連続式共沈殿法を用いることができる。以下、金属として、Ni、Co及びMnを含む金属複合水酸化物を例に、金属複合化合物の製造方法を詳述する。

[0135] まず共沈殿法、特にJP-A-2002-201028に記載された連続式共沈殿法により、ニッケル塩溶液、コバルト塩溶液、マンガン塩溶液、及び錯化剤を反応させ、 $Ni_{(1-y-z)}Co_yMn_z(OH)_2$ (式中、 $y+z<1$) で表される金属複合水酸化物を製造する。

[0136] 上記ニッケル塩溶液の溶質であるニッケル塩としては、特に限定されないが、例えば硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、塩化ニッケル及び酢酸ニッケルのうちの何れか1種又は2種以上を使用することができる。

[0137] 上記コバルト塩溶液の溶質であるコバルト塩としては、例えば硫酸コバルト、硝酸コバルト、塩化コバルト、及び酢酸コバルトのうちの何れか1種又は2種以上を使用することができる。

[0138] 上記マンガン塩溶液の溶質であるマンガン塩としては、例えば硫酸マンガン、硝酸マンガン、塩化マンガン、及び酢酸マンガンのうちの何れか1種又は2種以上を使用することができる。

[0139] 以上の金属塩は、上記 $Ni_{(1-y-z)}Co_yMn_z(OH)_2$ の組成比に対応する割合で用いる。すなわち、各金属塩は、ニッケル塩溶液の溶質におけるNi、コバルト塩溶液の溶質におけるCo、マンガン塩溶液の溶質におけるMnのモル比が、 $Ni_{(1-y-z)}Co_yMn_z(OH)_2$ の組成比に対応して $(1-y-y-z) : y : z$ となる量を用いる。

[0140] また、ニッケル塩溶液、コバルト塩溶液、マンガン塩溶液の溶媒は、水である。

[0141] 錯化剤は、水溶液中で、ニッケルイオン、コバルトイオン、及びマンガン

イオンと錯体を形成可能な化合物である。錯化剤は、例えば、アンモニウムイオン供給体、ヒドラジン、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ウラシル二酢酸、及びグリシンが挙げられる。アンモニウムイオン供給体としては、水酸化アンモニウム、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、弗化アンモニウム等のアンモニウム塩が挙げられる。

[0142] 金属複合水酸化物の製造工程において、錯化剤は、用いられてもよく、用いられなくてもよい。錯化剤が用いられる場合、ニッケル塩溶液、任意金属塩溶液及び錯化剤を含む混合液に含まれる錯化剤の量は、例えば金属塩のモル数の合計に対するモル比が0より大きく2.0以下である。

[0143] ニッケル塩溶液、コバルト塩溶液、マンガン塩溶液及び錯化剤を含む混合液に含まれる錯化剤の量は、例えば金属塩のモル数の合計に対するモル比が0より大きく2.0以下である。

[0144] 共沈殿法に際しては、ニッケル塩溶液、任意金属塩溶液及び錯化剤を含む混合液のpH値を調整するため、混合液のpHがアルカリ性から中性になる前に、混合液にアルカリ金属水酸化物を添加する。アルカリ金属水酸化物とは、例えば水酸化ナトリウム、又は水酸化カリウムである。

[0145] なお、本明細書におけるpHの値は、混合液の温度が40℃の時に測定された値であると定義する。混合液のpHは、反応槽からサンプリングした混合液の温度が、40℃になったときに測定する。

[0146] 上記ニッケル塩溶液、コバルト塩溶液、及びマンガン塩溶液のほか、錯化剤を反応槽に連続して供給すると、Ni、Co、及びMnが反応し、 $Ni_{(1-y-z)}Co_yMn_z(OH)_2$ が生成する。

[0147] 反応に際しては、反応槽の温度を、例えば20℃以上80℃以下、好ましくは30℃以上70℃以下の範囲内で制御する。

[0148] また、反応に際しては、反応槽内のpH値を、例えばpH9以上pH13以下、好ましくはpH11以上pH13以下の範囲内で制御する。

[0149] 反応槽内の物質は、適宜攪拌して混合する。

連続式共沈殿法で用いる反応槽は、形成された反応沈殿物を分離のためオ

ーバーフローさせるタイプの反応槽を用いることができる。

- [0150] 反応槽に供給する金属塩溶液の金属塩濃度、攪拌速度、反応温度、反応 pH、及び後述する焼成条件等を適宜制御することにより、最終的に得られるリチウム金属複合酸化物の二次粒子径、細孔半径等の各種物性を制御することが出来る。
- [0151] 上記の条件の制御に加えて、各種気体、例えば、窒素、アルゴン、二酸化炭素等の不活性ガス、空気、酸素等の酸化性ガス、又はそれらの混合ガスを反応槽内に供給し、得られる反応生成物の酸化状態を制御してもよい。
- [0152] 得られる反応生成物を酸化する化合物（酸化剤）として、過酸化水素などの過酸化物、過マンガン酸塩などの過酸化物塩、過塩素酸塩、次亜塩素酸塩、硝酸、ハロゲン、オゾンなどを使用することができる。
- [0153] 得られる反応生成物を還元する化合物として、シュウ酸、ギ酸などの有機酸、亜硫酸塩、ヒドラジンなどを使用する事ができる。
- [0154] 詳しくは、反応槽内は、不活性雰囲気であってもよい。反応槽内が不活性雰囲気であると、混合液に含まれる金属元素のうち、Niよりも酸化されやすい金属元素が、Niよりも先に凝集しにくくなる。そのため、均一な金属複合水酸化物が得られる。
- [0155] また、反応槽内は、適度な酸化性雰囲気であってもよい。酸化性雰囲気は、不活性ガスに、酸化性ガスを混合した酸素含有雰囲気であってもよく、不活性ガス雰囲気下で酸化剤を存在させてもよい反応槽内が適度な酸化性雰囲気であることにより、混合液に含まれる遷移金属が適度に酸化され、金属複合酸化物の形態を制御しやすくなる。
- [0156] 酸化性雰囲気中の酸素や酸化剤は、遷移金属を酸化させるために十分な酸素原子が存在すればよい。
- [0157] 酸化性雰囲気が酸素含有雰囲気である場合、反応槽内の雰囲気の制御は、反応槽内に酸化性ガスを通気させる、混合液に酸化性ガスをバブリングするなどの方法で行うことができる。
- [0158] 以上の反応後、得られた反応沈殿物を水で洗浄した後、乾燥することで、

金属複合化合物が得られる。本実施形態では、金属複合化合物としてニッケルコバルトマンガン水酸化物が得られる。

[0159] また、反応沈殿物に水で洗浄するだけでは混合液に由来する夾雑物が残存してしまう場合には、必要に応じて、反応沈殿物を、弱酸水や、アルカリ溶液で洗浄してもよい。アルカリ溶液としては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムを含む水溶液を挙げることができる。

[0160] 乾燥して得られた金属複合化合物に適正な外力を加えて粉碎し、粒子の分散状態を調整することにより、前記（要件2）を満たす正極活物質が得られやすい金属複合水酸化物を得ることができる。

[0161] 「適正な外力」とは、金属複合化合物の結晶子を破壊することなく、凝集状態を分散させる程度の外力を指す。上記粉碎の際、粉碎機として磨砕機を用いることが好ましく、石臼式磨砕機が特に好ましい。石臼式磨砕機を用いる場合、上臼と下臼のクリアランスは、金属複合水酸化物の凝集状態に応じて調整することが好ましい。上臼と下臼のクリアランスは、例えば、 $10\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下の範囲が好ましい。

[0162] なお、上記の例では、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を製造しているが、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物を調製してもよい。

[0163] 例えば、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を酸化することによりニッケルコバルトマンガン複合酸化物を調製することができる。

[0164] （リチウム金属複合酸化物の製造工程）

本工程では、上記金属複合酸化物又は金属複合水酸化物を乾燥させた後、金属複合酸化物又は金属複合水酸化物とリチウム化合物とを混合する。

[0165] また、金属複合酸化物又は金属複合水酸化物とリチウム化合物を混合する際に、同時に不活性溶融剤を混合することが好ましい。

[0166] 金属複合酸化物とリチウム化合物と不活性溶融剤とを含む混合物、又は金属複合水酸化物とリチウム化合物と不活性溶融剤とを含む混合物を焼成することにより、不活性溶融剤の存在下で、金属複合化合物とリチウム化合物との混合物を焼成することになる。

- [0167] 金属複合化合物とリチウム化合物との混合物を不活性溶融剤の存在下で焼成することにより、一次粒子同士が焼結した二次粒子が生成しにくくなる。また、単粒子の成長を促進できる。
- [0168] リチウム化合物としては、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウム、水酸化リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム、塩化リチウム、フッ化リチウムのうち何れか一つ、又は、二つ以上を混合して使用することができる。これらの中では、水酸化リチウム及び炭酸リチウムのいずれか一方又は両方が好ましい。
- [0169] 水酸化リチウムが不純物として炭酸リチウムを含む場合には、水酸化リチウム中の炭酸リチウムの含有率は、5質量%以下であることが好ましい。
- [0170] 金属複合酸化物と混合する前にリチウム化合物を粉砕することが好ましい。例えば原料であるリチウム化合物粉末の中に存在する粗粒は、リチウム金属複合酸化物の粒子が成長することを阻害し得る。ここで「粗粒」とは、例えば粒子径が $200\mu\text{m}$ 以上の粒子を意味する。
- [0171] 金属複合酸化物と混合する前に予めリチウム化合物を粉砕して微粒化すると、リチウム金属複合酸化物の粒子が成長しやすくなり、上記式(1)～(3)をすべて満たす正極活物質が得られやすくなる。
- [0172] 粉砕する方法としては、特に制限されず、公知の手法を適宜採用することができる。例えば、乳鉢、ボールミル、遊星ボールミル、ダイナミックミル、ビーズミル、ジェットミル、ハンマーミル、ディスクミル、ピンミルなどを使用できる。これらのなかではダイナミックミルが好ましい。
- [0173] リチウム化合物を粉砕する場合の粉砕機のスクリー回転数は、 500rpm 以上 2000rpm の範囲で適宜調整すればよい。
- [0174] リチウム化合物を粉砕する場合、粉砕機へのリチウム化合物の供給量は、 $10\text{kg}/\text{時間}$ 以上 $20\text{kg}/\text{時間}$ の範囲で適宜調整すればよい。
- [0175] リチウム化合物を粉砕する場合、リチウム化合物の最大粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下となるまで粉砕することが好ましい。
- [0176] 上記金属複合酸化物又は金属複合水酸化物の乾燥条件は特に制限されない

。乾燥条件は、例えば、下記 1) ～ 3) のいずれの条件でもよい。

1) 金属複合酸化物又は金属複合水酸化物が酸化又は還元されない条件。具体的には、酸化物が酸化物のまま維持される乾燥条件、水酸化物が水酸化物のまま維持される乾燥条件である。

2) 金属複合水酸化物が酸化される条件。具体的には、水酸化物が酸化物に酸化される乾燥条件である。

3) 金属複合酸化物が還元される条件。具体的には、酸化物が水酸化物に還元される乾燥条件である。

[0177] 酸化又は還元がされない条件にするためには、乾燥時の雰囲気窒素、ヘリウム及びアルゴン等の不活性ガスを使用すればよい。

水酸化物が酸化される条件にするためには、乾燥時の雰囲気酸素又は空気を

[0178] また、金属複合酸化物が還元される条件にするためには、乾燥時に、不活性ガス雰囲気下、ヒドラジン、亜硫酸ナトリウム等の還元剤を使用すればよい。

[0179] 金属複合酸化物又は金属複合水酸化物の乾燥後に、適宜分級を行ってもよい。

[0180] 以上のリチウム化合物と金属複合化合物とは、最終目的物の組成比を勘案して用いられる。例えば、ニッケルコバルトマンガン複合化合物を用いる場合、リチウム化合物と当該金属複合化合物は、 $\text{Li} [\text{Li}_x (\text{Ni}_{(1-y-z)} \text{Co}_y \text{Mn}_z)_{1-x}] \text{O}_2$ の組成比に対応する割合で用いられる。

[0181] また、最終目的物であるリチウム金属複合酸化物において、 Li が過剰（含有モル比が 1 超）である場合には、リチウム化合物に含まれる Li と、金属複合化合物に含まれる金属元素とのモル比が 1 を超える比率となる割合で混合する。

[0182] ニッケルコバルトマンガン複合化合物及びリチウム化合物の混合物を焼成することによって、リチウム－ニッケルコバルトマンガン複合酸化物が得られる。なお、焼成には、所望の組成に応じて乾燥空気、酸素雰囲気、不活性

雰囲気等が用いられ、必要ならば複数の焼成工程が実施される。

[0183] 本実施形態においては、不活性溶融剤の存在下で混合物の焼成を行ってもよい。不活性溶融剤の存在下で焼成を行うことにより、混合物の反応を促進させることができる。不活性溶融剤は、焼成後のリチウム金属複合酸化物に残留していてもよいし、焼成後に水やアルコールで洗浄すること等により除去されていてもよい。

[0184] 焼成における保持温度を調整することにより、前記単粒子の粒子径を本実施形態の好ましい範囲に制御できる。

[0185] 焼成工程は、1回のみの焼成であってもよく、複数回の焼成段階を有していてもよい。

複数回の焼成段階を有する場合、最も高い温度で焼成する工程を本焼成と記載する。本焼成の前には、本焼成よりも低い温度で焼成する仮焼成を行ってもよい。また、本焼成の後には本焼成よりも低い温度で焼成する後焼成を行ってもよい。

[0186] 本焼成の焼成温度（最高保持温度）は、粒子の成長を促進させる観点から、600℃以上が好ましく、700℃以上がより好ましく、800℃以上が特に好ましい。また、粒子にクラックが形成されることを防止し、粒子強度を維持する観点から、1200℃以下が好ましく、1100℃以下がより好ましく、1000℃以下が特に好ましい。

[0187] 本焼成の最高保持温度の上限値及び下限値は任意に組みわせることができる。

組み合わせの例としては、600℃以上1200℃以下、700℃以上1100℃以下、800℃以上1000℃以下が挙げられる。

[0188] 仮焼成又は後焼成の焼成温度は、本焼成の焼成温度よりも低ければよく、例えば350℃以上700℃以下の範囲が挙げられる。

[0189] 通常、保持温度が高くなればなるほど、単粒子の粒子径は大きくなり、BET比表面積は小さくなる傾向にある。焼成における保持温度は、用いる遷移金属元素の種類、沈殿剤、不活性溶融剤の種類、量に応じて適宜調整すれ

ばよい。

- [0190] 保持温度の設定は、後述する不活性溶融剤の融点を考慮すればよく、不活性溶融剤の融点マイナス200℃以上不活性溶融剤の融点プラス200℃以下の範囲で行うことが好ましい。
- [0191] また、保持温度で保持する時間は、0.1時間以上20時間以下が挙げられ、0.5時間以上10時間以下が好ましい。保持温度までの昇温速度は、通常50℃/時間以上400℃/時間以下であり、保持温度から室温までの降温速度は、通常10℃/時間以上400℃/時間以下である。また、焼成の雰囲気としては、大気、酸素、窒素、アルゴン又はこれらの混合ガスを用いることができる。
- [0192] 焼成によって得たりチウム金属複合酸化物は、粉碎後に適宜分級され、全固体リチウムイオン電池に適用可能な正極活物質とされる。
- [0193] 本実施形態において、焼成によって得たりチウム金属複合酸化物に適正な外力を加えて粉碎し、粒子の分散状態を調整することにより、前記（要件2）を満たす正極活物質を得ることができる。
- [0194] 「適正な外力」とは、リチウム金属複合酸化物の結晶子を破壊することなく、凝集状態を分散させる程度の外力を指す。粉碎の際、粉碎機として磨砕機を用いることが好ましく、石臼式磨砕機が特に好ましい。石臼式磨砕機を用いる場合、上臼と下臼のクリアランスは、リチウム金属複合酸化物の凝集状態に応じて調整することが好ましい。上臼と下臼とのクリアランスは、例えば、10μm以上200μm以下の範囲が好ましい。
- [0195] 不活性溶融剤は、焼成の際に混合物と反応し難いものであれば特に限定されない。本実施形態においては、Na、K、Rb、Cs、Ca、Mg、Sr及びBaからなる群より選ばれる1種以上の元素（以下、「A」と称する。）のフッ化物、Aの塩化物、Aの炭酸塩、Aの硫酸塩、Aの硝酸塩、Aのリン酸塩、Aの水酸化物、Aのモリブデン酸塩及びAのタングステン酸塩からなる群より選ばれる1種以上が挙げられる。
- [0196] Aのフッ化物としては、NaF（融点：993℃）、KF（融点：858

℃)、 RbF (融点: 795°C)、 CsF (融点: 682°C)、 CaF_2 (融点: 1402°C)、 MgF_2 (融点: 1263°C)、 SrF_2 (融点: 1473°C) 及び BaF_2 (融点: 1355°C) を挙げることができる。

[0197] Aの塩化物としては、 NaCl (融点: 801°C)、 KCl (融点: 770°C)、 RbCl (融点: 718°C)、 CsCl (融点: 645°C)、 CaCl_2 (融点: 782°C)、 MgCl_2 (融点: 714°C)、 SrCl_2 (融点: 857°C) 及び BaCl_2 (融点: 963°C) を挙げることができる。

[0198] Aの炭酸塩としては、 Na_2CO_3 (融点: 854°C)、 K_2CO_3 (融点: 899°C)、 Rb_2CO_3 (融点: 837°C)、 Cs_2CO_3 (融点: 793°C)、 CaCO_3 (融点: 825°C)、 MgCO_3 (融点: 990°C)、 SrCO_3 (融点: 1497°C) 及び BaCO_3 (融点: 1380°C) を挙げることができる。

[0199] Aの硫酸塩としては、 Na_2SO_4 (融点: 884°C)、 K_2SO_4 (融点: 1069°C)、 Rb_2SO_4 (融点: 1066°C)、 Cs_2SO_4 (融点: 1005°C)、 CaSO_4 (融点: 1460°C)、 MgSO_4 (融点: 1137°C)、 SrSO_4 (融点: 1605°C) 及び BaSO_4 (融点: 1580°C) を挙げることができる。

[0200] Aの硝酸塩、Aのリン酸塩、Aの水酸化物、Aのモリブデン酸塩及びAのタングステン酸塩としては、JP 6734491 Bに記載の化合物が挙げられる。

[0201] 本実施形態においては、これらの不活性溶融剤を2種以上用いることもできる。2種以上用いる場合は、不活性溶融剤全体の融点が下がることもある。

[0202] また、これらの不活性溶融剤の中でも、より結晶性が高いリチウム金属複合酸化物を得るための不活性溶融剤としては、Aの炭酸塩、Aの硫酸塩及びAの塩化物からなる群から選ばれる1種以上の塩が好ましい。

[0203] また、Aは、Na及びKのいずれか一方又は両方であることが好ましい。

[0204] すなわち、上記の不活性溶融剤の中で、とりわけ好ましい不活性溶融剤は

、 NaCl 、 KCl 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Na_2SO_4 、及び K_2SO_4 からなる群より選ばれる１種以上が好ましく、 K_2SO_4 及び Na_2SO_4 のいずれか一方又は両方を用いることがより好ましい。

[0205] 本実施形態において、焼成時の不活性溶融剤の存在量は適宜選択すればよい。一例を挙げると、焼成時の不活性溶融剤の存在量はリチウム化合物１００質量部に対して０．１質量部以上であることが好ましく、１質量部以上であることがより好ましい。

[0206] また、粒子成長を促進させる必要がある場合、上記に挙げた不活性溶融剤以外の不活性溶融剤を併せて用いてもよい。この場合に用いる不活性溶融剤としては、 NH_4Cl 、 NH_4F などのアンモニウム塩等を挙げることができる。

[0207] （被覆層の形成工程）

リチウム金属複合酸化物の表面に被覆層を形成する場合、まずは被覆材原料及びリチウム金属複合酸化物を混合する。次に必要に応じて熱処理することにより、粒子状のリチウム金属複合酸化物の表面に被覆層を形成できる。

[0208] 被覆材原料の種類によっては、上述したリチウム金属複合酸化物の製造工程において、金属複合化合物とリチウム化合物とを混合する際に、さらに被覆材原料を添加し混合することができる。

[0209] 本実施形態における被覆層の形成方法や被覆材原料としては、JP 6734491 Bに記載の方法または被覆材原料を適用できる。

[0210] 被覆材原料に Al を含む化合物を用いる場合、 600°C 以上 800°C 以下の温度範囲で、４時間以上１０時間以下焼成することが好ましい。この高温且つ長時間の焼成条件で焼成することにより、前記（要件２）を満たす正極活物質が得られやすい。

[0211] リチウム金属複合酸化物の一次粒子又は二次粒子の表面に、被覆層を形成した粒子は、適宜解砕、分級され、正極活物質となる。

[0212] ＜正極活物質の製造方法２＞

本実施形態の正極活物質が単粒子及び二次粒子を含む場合、上述した正極

活物質の製造方法 1 から、以下の変更を行うことで、正極活物質を製造することができる。

[0213] (金属複合化合物の製造工程)

正極活物質の製造方法 2 においては、金属複合化合物の製造工程において、最終的に単粒子を形成する金属複合化合物と、二次粒子を形成する金属複合化合物をそれぞれ製造する。

[0214] 以下において、最終的に単粒子を形成する金属複合化合物を「単粒子前駆体」と記載することがある。また、最終的に二次粒子を形成する金属複合化合物を「二次粒子前駆体」と記載することがある。

[0215] 正極活物質の製造方法 2 においては、上述の共沈殿法により金属複合化合物を製造する際、単粒子前駆体を製造する第 1 の共沈槽と、二次粒子前駆体を形成する第 2 の共沈槽を用いる。

[0216] 第 1 の共沈槽に供給する金属塩の濃度、攪拌速度、反応温度、反応 pH、及び後述する焼成条件等を適宜制御することにより、単粒子前駆体を製造できる。

[0217] 具体的には、反応槽の温度は、例えば 30℃以上 80℃以下が好ましく、40℃以上 70℃以下の範囲内で制御されることがより好ましく、後述する第 2 の反応槽に対し ±20℃の範囲であることがさらに好ましい。

[0218] また、反応槽内の pH 値は例えば pH 10 以上 pH 13 以下が好ましく、pH 11 以上 pH 12.5 以下の範囲内で制御されることがより好ましい。また、後述する第 2 の反応槽に対し ±pH 2 以内の範囲であることがさらに好ましく、第 2 の反応槽よりも高い pH であることが特に好ましい。

[0219] また、第 2 の共沈槽に供給する金属塩の濃度、攪拌速度、反応温度、反応 pH、及び後述する焼成条件等を適宜制御することにより、二次粒子前駆体を製造できる。

[0220] 具体的には、反応槽の温度は、例えば 20℃以上 80℃以下が好ましく、30℃以上 70℃以下の範囲内で制御されることがより好ましく、後述する第 2 の反応槽に対し ±20℃の範囲であることがさらに好ましい。

- [0221] また、反応槽内のpH値は例えばpH10以上pH13以下が好ましく、pH11以上pH12.5以下の範囲内で制御されることがより好ましい。また、後述する第2の反応槽に対し±pH2以内の範囲であることがさらに好ましく、第2の反応槽よりも低いpHであることが特に好ましい。
- [0222] このようにして得られる反応生成物をそれぞれ水で洗浄した後、乾燥させることで、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を単離する。単離するニッケルコバルトマンガン複合水酸化物は、単粒子前駆体と二次粒子前駆体とを含む。
- [0223] なお、上記の例では、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を製造しているが、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物を調製してもよい。例えば、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物を酸化することによりニッケルコバルトマンガン複合酸化物を調製できる。
- [0224] (リチウム金属複合酸化物の製造工程)
- リチウム金属複合酸化物の製造工程においては、上述の工程で得られた単粒子前駆体、二次粒子前駆体としての上記金属複合酸化物又は金属複合水酸化物を乾燥した後、リチウム化合物と混合する。単粒子前駆体、二次粒子前駆体は、乾燥後に、適宜分級を行ってもよい。
- [0225] 単粒子前駆体及び二次粒子前駆体を混合時に所定の質量比で混合することで、得られる単粒子と二次粒子の存在比率をおおよそ制御できる。
- [0226] なお、混合以降の工程において、単粒子前駆体及び二次粒子前駆体がそれぞれ凝集又は分離し、単粒子前駆体が凝集して生じる二次粒子、及び二次粒子前駆体が分離して生じる単粒子もそれぞれ存在し得る。
- [0227] 単粒子前駆体と二次粒子前駆体との混合比率及び混合以降の工程の条件を調整することで、最終的に得られる正極活物質における単粒子と二次粒子の存在比率は制御することができる。
- [0228] 焼成における保持温度を調整することにより、得られる正極活物質の単粒子の平均粒子径と二次粒子の平均粒子径を、本実施形態の好ましい範囲に制御できる。

[0229] ＜正極活物質の製造方法 3＞

また、本実施形態の正極活物質が単粒子及び二次粒子を含む場合、上述した正極活物質の製造方法 1 により、単粒子から構成される第 1 のリチウム金属複合酸化物と、二次粒子から構成される第 2 のリチウム金属複合酸化物とを、それぞれ製造し、第 1 のリチウム金属複合酸化物及び第 2 のリチウム金属複合酸化物を混合することにより製造できる。

[0230] 正極活物質の製造方法 3 においては、リチウム金属複合酸化物の製造工程において、第 1 のリチウム金属複合酸化物を焼成する際の保持温度を、第 2 のリチウム金属複合酸化物を焼成する際の保持温度よりも高くするとよい。詳しくは、第 1 のリチウム金属複合酸化物を製造する場合には第 2 のリチウム金属複合酸化物の保持温度よりも、30℃以上高いことが好ましく、50℃以上高いことがより好ましく、80℃以上高いことがさらに好ましい。

[0231] 得られた第 1 のリチウム金属複合酸化物及び第 2 のリチウム金属複合酸化物を所定の割合で混合することにより、単粒子及び二次粒子を含むリチウム金属複合酸化物を得ることができる。

[0232] ＜全固体リチウムイオン電池＞

次いで、全固体リチウムイオン電池の構成を説明しながら、本発明の一態様に係る全固体リチウムイオン電池正極活物質を全固体リチウムイオン電池の正極活物質として用いた正極、及びこの正極を有する全固体リチウムイオン電池について説明する。本実施形態の全固体リチウムイオン電池は二次電池である。

[0233] 図 1、2 は、本実施形態の全固体リチウムイオン電池の一例を示す模式図である。図 1 は、本実施形態の全固体リチウムイオン電池が備える積層体を示す模式図である。図 2 は、本実施形態の全固体リチウムイオン電池の全体構成を示す模式図である。

[0234] 全固体リチウムイオン電池 1000 は、正極 110 と、負極 120 と、固体電解質層 130 とを有する積層体 100 と、積層体 100 を収容する外装体 200 と、を有する。

各部材を構成する材料については、後述する。

[0235] 積層体 100 は、正極集電体 112 に接続される外部端子 113 と、負極集電体 122 に接続される外部端子 123 と、を有していてもよい。

[0236] 積層体 100 において、正極 110 と負極 120 とは、互いに短絡しないように固体電解質層 130 を挟持している。その他、全固体リチウムイオン電池 1000 は、正極 110 と負極 120 との間に、従来の液系リチウムイオン二次電池で用いられるようなセパレータを有し、正極 110 と負極 120 との短絡を防止していてもよい。

[0237] 全固体リチウムイオン電池 1000 は、積層体 100 と外装体 200 とを絶縁する不図示のインシュレーターや、外装体 200 の開口部 200a を封止する不図示の封止体を有する。

[0238] 外装体 200 は、アルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼などの耐食性の高い金属材料を成形した容器を用いることができる。また、少なくとも一方の面に耐食加工を施したラミネートフィルムを袋状に加工した容器を用いることもできる。

[0239] 全固体リチウムイオン電池 1000 の形状としては、例えば、コイン型、ボタン型、ペーパー型（又はシート型）、円筒型、角型などの形状を挙げることができる。

[0240] 全固体リチウムイオン電池 1000 は、積層体 100 を 1 つ有することとして図示しているが、これに限らない。全固体リチウムイオン電池 1000 は、積層体 100 を単位セルとし、外装体 200 の内部に複数の単位セル（積層体 100）を封じた構成であってもよい。

[0241] 以下、各構成について順に説明する。

[0242] （正極）

正極 110 は、正極活物質層 111 と正極集電体 112 とを有している。

[0243] 正極活物質層 111 は、上述した本発明の一態様である正極活物質を含む。また、正極活物質層 111 は、固体電解質（第 2 の固体電解質）、導電材、バインダーを含むこととしてもよい。

[0244] 正極活物質層 1 1 1 に含まれる正極活物質は、正極活物質層 1 1 1 に含まれる第 2 の固体電解質と接触している。詳しくは、正極活物質層 1 1 1 は、リチウム金属複合酸化物の結晶を含む複数の粒子（正極活物質）と、複数の粒子（正極活物質）の間に充填され粒子（正極活物質）と接触する固体電解質とを含む。

[0245] （固体電解質）

正極活物質層 1 1 1 が有してもよい固体電解質としては、リチウムイオン伝導性を有し、公知の全固体電池に用いられる固体電解質を採用することができる。このような固体電解質としては、無機電解質、有機電解質を挙げることができる。無機電解質としては、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質、水素化物系固体電解質を挙げることができる。有機電解質としては、ポリマー系固体電解質を挙げることができる。

[0246] 本実施形態において固体電解質は、酸化物系固体電解質、又は硫化物系固体電解質を用いることが好ましく、酸化物系固体電解質を用いることがより好ましい。

[0247] （酸化物系固体電解質）

酸化物系固体電解質としては、例えば、ペロブスカイト型酸化物、NASICON型酸化物、LISICON型酸化物、ガーネット型酸化物などが挙げられる。

[0248] ペロブスカイト型酸化物としては、 $Li_aLa_{1-a}TiO_3$ ($0 < a < 1$) などの $Li-La-Ti$ 系酸化物、 $Li_bLa_{1-b}TaO_3$ ($0 < b < 1$) などの $Li-La-Ta$ 系酸化物、 $Li_cLa_{1-c}NbO_3$ ($0 < c < 1$) などの $Li-La-Nb$ 系酸化物などが挙げられる。

[0249] NASICON型酸化物としては、 $Li_{1+d}Al_dTi_{2-d}(PO_4)_3$ ($0 \leq d \leq 1$) などが挙げられる。NASICON型酸化物は、 $Li_mM^1_nM^2_pO_q$ で表される酸化物である。

式中、 M^1 は、B、Al、Ga、In、C、Si、Ge、Sn、Sb 及び Se からなる群から選ばれる 1 種以上の元素である。

式中、 M^2 は、 Ti 、 Zr 、 Ge 、 In 、 Ga 、 Sn 及び Al からなる群から選ばれる1種以上の元素である。

式中、 m 、 n 、 o 、 p 及び q は、任意の正数である。

[0250] $LiSiCON$ 型酸化物としては、 $Li_4M^3O_4-Li_3M^4O_4$ で表される酸化物などが挙げられる。

式中、 M^3 は、 Si 、 Ge 、及び Ti からなる群から選ばれる1種以上の元素である。

式中、 M^4 は、 P 、 As 及び V からなる群から選ばれる1種以上の元素である。

[0251] ガーネット型酸化物としては、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ) などの $Li-La-Zr$ 系酸化物などが挙げられる。

[0252] 酸化物系固体電解質は、結晶性材料であってもよく、非晶質（アモルファス）材料であってもよい。非晶質（アモルファス）固体電解質として、例えば Li_3BO_3 、 $Li_2B_4O_7$ 、 $LiBO_2$ などの $Li-B-O$ 化合物が挙げられる。酸化物系固体電解質は、非晶質材料が含まれることが好ましい。

[0253] （硫化物系固体電解質）

硫化物系固体電解質としては、 $Li_2S-P_2S_5$ 系化合物、 Li_2S-SiS_2 系化合物、 Li_2S-GeS_2 系化合物、 $Li_2S-B_2S_3$ 系化合物、 $Li_2S-P_2S_3$ 系化合物、 $LiI-Si_2S-P_2S_5$ 系化合物、 $LiI-Li_2S-P_2O_5$ 系化合物、 $LiI-Li_3PO_4-P_2S_5$ 系化合物、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ などを挙げることができる。

[0254] なお、本明細書において、硫化物系固体電解質を指す「系化合物」という表現は、「系化合物」の前に記載した「 Li_2S 」「 P_2S_5 」などの原料を主として含む固体電解質の総称として用いる。例えば、 $Li_2S-P_2S_5$ 系化合物には、 Li_2S と P_2S_5 とを含み、さらに他の原料を含む固体電解質が含まれる。また、 $Li_2S-P_2S_5$ 系化合物には、 Li_2S と P_2S_5 との混合比を異ならせた固体電解質も含まれる。

[0255] $Li_2S-P_2S_5$ 系化合物としては、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5$

$-LiI$ 、 $Li_2S-P_2S_5-LiCl$ 、 $Li_2S-P_2S_5-LiBr$ 、 $Li_2S-P_2S_5-Li_2O$ 、 $Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI$ 、 $Li_2S-P_2S_5-Z_mS_n$ (m 、 n は正の数。 Z は、 Ge 、 Zn 又は Ga)などを挙げるることができる。

[0256] Li_2S-SiS_2 系化合物としては、 Li_2S-SiS_2 、 Li_2S-SiS_2-LiI 、 Li_2S-SiS_2-LiBr 、 Li_2S-SiS_2-LiCl 、 $Li_2S-SiS_2-B_2S_3-LiI$ 、 $Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI$ 、 $Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$ 、 $Li_2S-SiS_2-Li_2SO_4$ 、 $Li_2S-SiS_2-Li_xMO_y$ (x 、 y は正の数。 M は、 P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al 、 Ga 又は In)などを挙げるることができる。

[0257] Li_2S-GeS_2 系化合物としては、 Li_2S-GeS_2 、 $Li_2S-GeS_2-P_2S_5$ などを挙げるることができる。

[0258] 硫化物系固体電解質は、結晶性材料であってもよく、非晶質（アモルファス）材料であってもよい。硫化物系固体電解質は、非晶質材料が含まれることが好ましい。

[0259] （水素化物系固体電解質）

水素化物系固体電解質材料としては、 $LiBH_4$ 、 $LiBH_4-3KI$ 、 $LiBH_4-PI_2$ 、 $LiBH_4-P_2S_5$ 、 $LiBH_4-LiNH_2$ 、 $3LiBH_4-LiI$ 、 $LiNH_2$ 、 Li_2AlH_6 、 $Li(NH_2)_2I$ 、 Li_2NH 、 $LiGd(BH_4)_3Cl$ 、 $Li_2(BH_4)(NH_2)$ 、 $Li_3(NH_2)I$ 、 $Li_4(BH_4)(NH_2)_3$ などを挙げるることができる。

[0260] ポリマー系固体電解質として、例えばポリエチレンオキサイド系の高分子化合物、ポリオルガノシロキサン鎖及びポリオキシアルキレン鎖からなる群から選ばれる1種以上を含む高分子化合物などの有機系高分子電解質を挙げるることができる。

[0261] 固体電解質は、発明の効果を損なわない範囲において、2種以上を併用することができる。

[0262] （導電材）

正極活物質層 1 1 1 が有してもよい導電材としては、炭素材料や金属化合物を用いることができる。炭素材料として黒鉛粉末、カーボンブラック（例えばアセチレンブラック）、繊維状炭素材料などを挙げることができる。カーボンブラックは、微粒で表面積が大きいため、適切な量を正極活物質層 1 1 1 に添加することにより正極 1 1 0 の内部の導電性を高め、充電効率、放電効率及び出力特性を向上させることができる。

[0263] 一方、カーボンブラックの添加量が多すぎると、正極活物質層 1 1 1 と正極集電体 1 1 2 との結着力、及び正極活物質層 1 1 1 内部の結着力がいずれも低下し、かえって内部抵抗を増加させる原因となる。

[0264] 金属化合物としては電気導電性を有する金属、金属合金や金属酸化物が挙げられる。

[0265] 正極活物質層 1 1 1 中の導電材の割合は、炭素材料の場合は正極活物質 1 0 0 質量部に対して 5 質量部以上 2 0 質量部以下であると好ましい。導電材として黒鉛化炭素繊維、カーボンナノチューブなどの繊維状炭素材料を用いる場合には、この割合を下げることも可能である。

[0266] (バインダー)

正極活物質層 1 1 1 がバインダーを有する場合、バインダーとしては、熱可塑性樹脂を用いることができる。この熱可塑性樹脂としては、ポリイミド系樹脂、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂、エチルセルロース等が挙げられる。

[0267] フッ素樹脂としては、例えばポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、六フッ化プロピレン・フッ化ビニリデン系共重合体、四フッ化エチレン・パーフルオロビニルエーテル系共重合体などが挙げられる。

以下、ポリフッ化ビニリデンのことを、P V d F と称することがある。また、ポリテトラフルオロエチレンのことを、P T F E と称することがある。

[0268] ポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが挙げられる。

- [0269] これらの熱可塑性樹脂は、2種以上を混合して用いてもよい。バインダーとしてフッ素樹脂及びポリオレフィン樹脂を用いる場合、例えば、正極活物質層111全体に対するフッ素樹脂の割合を1質量%以上10質量%以下、ポリオレフィン樹脂の割合を0.1質量%以上2質量%以下とすればよい。この場合、正極活物質層111と正極集電体112との密着力、及び正極活物質層111内部の結合力がいずれも高い正極活物質層111となる。
- [0270] 正極活物質層111は、予め正極活物質を含むシート状の成型体として加工し、本発明における「電極」として使用してもよい。また、以下の説明において、このようなシート状の成型体を「正極活物質シート」と称することがある。正極活物質シートに集電体を積層した積層体を、電極としてもよい。
- [0271] 正極活物質シートは、上述の固体電解質、導電材及びバインダーからなる群から選ばれるいずれか1つ以上を含むこととしてもよい。
- [0272] 正極活物質シートは、例えば、正極活物質と、焼結助剤と、上述の導電材と、上述のバインダーと、可塑剤と、溶媒とを混合してスラリーを調製し、得られたスラリーをキャリアフィルム上に塗布して乾燥させることで得られる。
- [0273] 焼結助剤としては、例えば Li_3BO_3 や Al_2O_3 を用いることができる。
- [0274] 可塑剤としては、例えばフタル酸ジオクチルを用いることができる。
- [0275] 溶媒としては、例えばアセトン、エタノール、N-メチル-2-ピロリドンを用いることができる。
- [0276] スラリーの調製時において、混合はボールミルを用いることができる。得られた混合物には、混合時に混入した気泡が含まれることが多いため、減圧して脱泡するとよい。脱泡すると、一部の溶媒が揮発し濃縮することで、スラリーが高粘度化する。
- [0277] スラリーの塗布は、公知のドクターブレードを用いて行うことができる。
- [0278] キャリアフィルムとしては、PETフィルムを用いることができる。
- [0279] 乾燥後に得られる正極活物質シートは、キャリアフィルムから剥離され、

適宜打ち抜き加工により必要な形状に加工されて用いられる。また、正極活物質シートは、適宜厚み方向に一軸プレスしてもよい。

[0280] (正極集電体)

正極 1 1 0 が有する正極集電体 1 1 2 としては、Al、Ni、ステンレス、Cuなどの金属材料を形成材料とするシート状の部材を用いることができる。なかでも、加工しやすく、安価であるという点でAlを形成材料とし、薄膜状に加工したものが好ましい。

[0281] 正極集電体 1 1 2 に正極活物質層 1 1 1 を担持させる方法としては、正極集電体 1 1 2 上で正極活物質層 1 1 1 を加圧成型する方法が挙げられる。加圧成型には、冷間プレスや熱間プレスを用いることができる。

[0282] また、有機溶媒を用いて正極活物質、固体電解質、導電材、バインダーの混合物をペースト化して正極合剤とし、得られる正極合剤を正極集電体 1 1 2 の少なくとも一面側に塗布して乾燥させ、プレスし固着することで、正極集電体 1 1 2 に正極活物質層 1 1 1 を担持させてもよい。

[0283] また、有機溶媒を用いて正極活物質、固体電解質、導電材の混合物をペースト化して正極合剤とし、得られる正極合剤を正極集電体 1 1 2 の少なくとも一面側に塗布して乾燥させ、焼結することで、正極集電体 1 1 2 に正極活物質層 1 1 1 を担持させてもよい。

[0284] 正極合剤に用いることができる有機溶媒としては、アミン系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アミド系溶媒が挙げられる。

[0285] アミン系溶媒としては、N，N-ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチレントリアミンなどが挙げられる。

[0286] エーテル系溶媒としては、テトラヒドロフランが挙げられる。

[0287] ケトン系溶媒としては、メチルエチルケトンが挙げられる。

[0288] エステル系溶媒としては、酢酸メチルが挙げられる。

[0289] アミド系溶媒としては、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどが挙げられる。以下、N-メチル-2-ピロリドンのことを、NMPということがある。

[0290] 正極合剤を正極集電体 1 1 2 へ塗布する方法としては、例えば、スリットダイ塗工法、スクリーン塗工法、カーテン塗工法、ナイフ塗工法、グラビア塗工法及び静電スプレー法が挙げられる。

[0291] 以上に挙げられた方法により、正極 1 1 0 を製造することができる。

[0292] (負極)

負極 1 2 0 は、負極活物質層 1 2 1 と負極集電体 1 2 2 とを有している。負極活物質層 1 2 1 は、負極活物質を含む。また、負極活物質層 1 2 1 は、固体電解質、導電材を含むこととしてもよい。固体電解質、導電材、バインダーは、上述したものをを用いることができる。

[0293] (負極活物質)

負極活物質層 1 2 1 が有する負極活物質としては、炭素材料、カルコゲン化合物（酸化物、硫化物など）、窒化物、金属又は合金で、正極 1 1 0 よりも低い電位でリチウムイオンのドーピングかつ脱ドーピングが可能な材料が挙げられる。

[0294] 負極活物質として使用可能な炭素材料としては、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛、コークス類、カーボンブラック、熱分解炭素類、炭素繊維及び有機高分子化合物焼成体を挙げることができる。

[0295] 負極活物質として使用可能な酸化物としては、以下が挙げられる。

・ SiO_2 、 SiO など式 SiO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるケイ素の酸化物。

・ TiO_2 、 TiO など式 TiO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるチタンの酸化物。

・ V_2O_5 、 VO_2 など式 VO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるバナジウムの酸化物。

[0296] ・ Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 FeO など式 FeO_x （ここで、 x は正の実数）で表される鉄の酸化物。

・ SnO_2 、 SnO など式 SnO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるスズの酸化物。

・ WO_3 、 WO_2 など一般式 WO_x （ここで、 x は正の実数）で表されるタングステンの酸化物。

・ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiVO_2 などのリチウムとチタン又はバナジウムとを含有する金属複合酸化物。

[0297] 負極活物質として使用可能な硫化物としては、以下が挙げられる。

・ Ti_2S_3 、 TiS_2 、 TiS など式 TiS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるチタンの硫化物。

・ V_3S_4 、 VS_2 、 VS など式 VS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるバナジウムの硫化物。

・ Fe_3S_4 、 FeS_2 、 FeS など式 FeS_x （ここで、 x は正の実数）で表される鉄の硫化物。

[0298] ・ Mo_2S_3 、 MoS_2 など式 MoS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるモリブデンの硫化物。

・ SnS_2 、 SnS など式 SnS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるスズの硫化物。

・ WS_2 など式 WS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるタングステンの硫化物。

・ Sb_2S_3 など式 SbS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるアンチモンの硫化物。

・ Se_5S_3 、 SeS_2 、 SeS など式 SeS_x （ここで、 x は正の実数）で表されるセレンの硫化物。

[0299] 負極活物質として使用可能な窒化物としては、 Li_3N 、 $\text{Li}_{3-x}\text{A}_x\text{N}$ （ここで、 A は Ni 及び Co のいずれか一方又は両方であり、 $0 < x < 3$ である。）などのリチウム含有窒化物を挙げることができる。

[0300] これらの炭素材料、酸化物、硫化物、窒化物は、1 種のみ用いてもよく 2 種以上を併用して用いてもよい。また、これらの炭素材料、酸化物、硫化物、窒化物は、結晶質又は非晶質のいずれでもよい。

[0301] また、負極活物質として使用可能な金属としては、リチウム金属、シリコ

ン金属及びスズ金属などを挙げることができる。

[0302] 負極活物質として使用可能な合金としては、リチウム合金、シリコン合金、スズ合金、 Cu_2Sb 、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{Sn}_7$ などの合金を挙げることができる。

[0303] リチウム合金としては、 $\text{Li}-\text{Al}$ 、 $\text{Li}-\text{Ni}$ 、 $\text{Li}-\text{Si}$ 、 $\text{Li}-\text{Sn}$ 、 $\text{Li}-\text{Sn}-\text{Ni}$ などが挙げられる。

[0304] シリコン合金としては、 $\text{Si}-\text{Zn}$ が挙げられる。

[0305] スズ合金としては、 $\text{Sn}-\text{Mn}$ 、 $\text{Sn}-\text{Co}$ 、 $\text{Sn}-\text{Ni}$ 、 $\text{Sn}-\text{Cu}$ 、 $\text{Sn}-\text{La}$ などが挙げられる。

[0306] これらの金属や合金は、例えば箔状に加工された後、主に単独で電極として用いられる。

[0307] 上記負極活物質の中では、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛を主成分とする炭素材料が好ましく用いられる。これは、充電時に未充電状態から満充電状態にかけて負極120の電位がほとんど変化しない（電位平坦性がよい）、平均放電電位が低い、繰り返し充電及び放電させたときの容量維持率が高い（サイクル特性がよい）などの理由からである。

[0308] 炭素材料の形状としては、例えば天然黒鉛のような薄片状、メソカーボンマイクロビーズのような球状、黒鉛化炭素繊維のような繊維状、又は微粉末の凝集体などのいずれでもよい。

[0309] また、上記負極活物質の中では、熱的安定性が高い、 Li 金属によるデンドライト（樹枝状晶）が生成しにくいなどの理由から、酸化物が好ましく用いられる。酸化物の形状としては、繊維状、又は微粉末の凝集体などが好ましく用いられる。

[0310] （負極集電体）

負極120が有する負極集電体122としては、 Cu 、 Ni 、ステンレスなどの金属材料を形成材料とする帯状の部材を挙げることができる。なかでも、リチウムと合金を作り難く、加工しやすいという点で、 Cu を形成材料とし、薄膜状に加工したものが好ましい。

[0311] 負極集電体 1 2 2 に負極活物質層 1 2 1 を担持させる方法としては、正極 1 1 0 の場合と同様に、加圧成型による方法、負極活物質を含むペースト状の負極合剤を負極集電体 1 2 2 上に塗布、乾燥後プレスし圧着する方法、負極活物質を含むペースト状の負極合剤を負極集電体 1 2 2 上に塗布、乾燥後、焼結する方法が挙げられる。

[0312] (固体電解質層)

固体電解質層 1 3 0 は、上述の固体電解質（第 1 の固体電解質）を有している。正極活物質層 1 1 1 に固体電解質が含まれる場合、固体電解質層 1 3 0 を構成する固体電解質（第 1 の固体電解質）と、正極活物質層 1 1 1 に含まれる固体電解質（第 2 の固体電解質）とが同じ物質であってもよい。固体電解質層 1 3 0 は、リチウムイオンを伝達する媒質として機能するとともに、正極 1 1 0 と負極 1 2 0 とを分け短絡を防止するセパレータとしても機能する。

[0313] 固体電解質層 1 3 0 は、上述の正極 1 1 0 が有する正極活物質層 1 1 1 の表面に、無機物の固体電解質をスパッタリング法により堆積させることで形成することができる。

[0314] また、固体電解質層 1 3 0 は、上述の正極 1 1 0 が有する正極活物質層 1 1 1 の表面に、固体電解質を含むペースト状の合剤を塗布し、乾燥させることで形成することができる。乾燥後、プレス成型し、さらに冷間等方圧加圧法（CIP）により加圧して固体電解質層 1 3 0 を形成してもよい。

[0315] さらに、固体電解質層 1 3 0 は、固体電解質を予めペレット状に形成し、固体電解質のペレットと、上述の正極活物質シートとを重ねて積層方向に一軸プレスすることで形成することができる。正極活物質シートは、正極活物質層 1 1 1 になる。

[0316] 得られた正極活物質層 1 1 1 と固体電解質層 1 3 0 との積層体に対し、さらに正極活物質層 1 1 1 に正極集電体 1 1 2 を配置する。積層方向に一軸プレスして、さらに焼結することで、固体電解質層 1 3 0 と正極 1 1 0 とを形成することができる。

- [0317] このような正極 1 1 0 は、固体電解質層 1 3 0 と接触している。固体電解質層 1 3 0 は、第 1 の固体電解質を有する。
- [0318] 正極 1 1 0 は、固体電解質層 1 3 0 に接する正極活物質層 1 1 1 と、正極活物質層 1 1 1 が積層された正極集電体 1 1 2 と、を有する。正極活物質層 1 1 1 は、リチウム金属複合酸化物の結晶を含む複数の粒子（すなわち、本発明の一態様である正極活物質）と、複数の粒子の間に充填され粒子と接触する固体電解質（第 2 の固体電解質）とを含む。
- [0319] 正極活物質層 1 1 1 に含まれる固体電解質及び粒子は、それぞれ固体電解質層 1 3 0 に接触している。すなわち、正極活物質層 1 1 1 に含まれる粒子は、正極活物質層 1 1 1 に含まれる固体電解質及び固体電解質層 1 3 0 に接触している。
- [0320] なお、正極活物質層 1 1 1 に含まれる粒子（正極活物質）の全てが正極活物質層 1 1 1 に含まれる固体電解質及び固体電解質層 1 3 0 に接触している必要は無い。
- [0321] 正極活物質層 1 1 1 に含まれる正極活物質は、正極活物質層 1 1 1 に含まれる固体電解質と接触することで、正極活物質層 1 1 1 に含まれる固体電解質と導通する。また、正極活物質層 1 1 1 に含まれる正極活物質は、固体電解質層 1 3 0 と接触することで、固体電解質層 1 3 0 と導通する。さらに、正極活物質層 1 1 1 に含まれる固体電解質は、固体電解質層 1 3 0 と接触することで、固体電解質層 1 3 0 と導通する。
- [0322] これらにより、正極活物質層 1 1 1 に含まれる正極活物質は、直接又は間接的に固体電解質層 1 3 0 と導通する。
- [0323] 積層体 1 0 0 は、上述のように正極 1 1 0 上に設けられた固体電解質層 1 3 0 に対し、公知の方法を用いて、固体電解質層 1 3 0 の表面に負極電解質層 1 2 1 が接する態様で負極 1 2 0 を積層させることで製造することができる。これにより、固体電解質層 1 3 0 は、負極活物質層 1 2 1 と接触し、導通する。
- [0324] 上述のように、得られた全固体リチウムイオン電池 1 0 0 は、正極 1 1 0

と負極 120 とが短絡しないように、固体電解質層 130 を正極 110 と負極 120 とを接触させて提供される。提供された全固体リチウムイオン電池 100 は、外部電源に接続し、正極 110 に負の電位、負極 120 に正の電位を印加することで充電される。

[0325] さらに、充電された全固体リチウムイオン電池 100 は、正極 110 及び負極 120 に放電回路を接続し、放電回路に通電させることで放電する。

[0326] 以上のような構成の全固体リチウムイオン電池用正極活物質によれば、正極において固体電解質との間でリチウムイオンの授受をスムーズに行うことができ、放電レート特性等の電池性能を向上させることができる。

[0327] 以上のような構成の電極によれば、上述の全固体リチウムイオン電池用正極活物質を有するため、全固体リチウムイオン電池の放電レート特性等の電池性能を向上させることができる。

[0328] 以上のような構成の全固体リチウムイオン電池によれば、上述の全固体リチウムイオン電池用正極活物質を有するため、優れた放電レート特性等の電池性能を示す。

[0329] 以上、添付図面を参照しながら本発明に係る好適な実施の形態例について説明したが、本発明は係る例に限定されない。上述した例において示した各構成部材の諸形状や組み合わせ等は一例であって、本発明の主旨から逸脱しない範囲において設計要求等に基づき種々変更可能である。

[0330] 一つの側面として、本発明は以下の態様も包含する。以下、「正極活物質 T」とは、上記式 (1) ~ (3) をすべて満たし、リチウム金属複合酸化物の結晶を含む粒子からなり、前記リチウム金属複合酸化物は、層状構造を有し、且つ少なくとも Li と遷移金属とを含有する正極活物質である。

[0331] (2-1) 全固体リチウムイオン電池のための、正極活物質 T の使用。

[0332] (2-2) 全固体リチウムイオン電池の正極のための正極活物質 T の使用。

[0333] (2-3) 全固体リチウムイオン電池を製造するための正極活物質 T の使用。

[0334] (2-4) 全固体リチウムイオン電池の正極を製造するための正極活物質

Tの使用。

[0335] (2-A) 前記全固体リチウムイオン電池は、固体電解質として酸化物系固体電解質を含む、(2-1)～(2-4)のいずれか1つに記載の使用。

[0336] (3-1) 固体電解質層と接触している正極活物質T。

[0337] (3-1-1) 固体電解質層が酸化物系固体電解質を含む、(3-1)に記載の正極活物質T。

[0338] (3-2) 固体電解質層と接触している正極であって、前記正極は、前記固体電解質層に接する正極活物質層と、前記正極活物質層が積層された集電体と、を有し、前記正極活物質層は正極活物質Tを含む、正極。

[0339] (3-3) 固体電解質層と接触している正極であって、前記正極は、前記固体電解質層に接する正極活物質層と、前記正極活物質層が積層された集電体と、を有し、前記正極活物質層は正極活物質Tと固体電解質とを含み、前記正極活物質Tは複数の粒子を含み、前記固体電解質は複数の前記粒子の間に充填され前記粒子と接触する、正極。

[0340] (3-4) 前記正極活物質層に含まれる前記固体電解質及び前記粒子は、それぞれ前記固体電解質層に接触している、(3-3)に記載の正極。

[0341] (3-A) 前記固体電解質層が酸化物系固体電解質を含む、(3-2)、(3-3)又は(3-4)に記載の正極。

[0342] (3-B) 前記正極活物質層が有する固体電解質が酸化物系固体電解質である、(3-2)、(3-3)、(3-4)又は(3-A)に記載の正極。

[0343] (3-5)

(3-1)又は(3-1-1)に記載の正極活物質T、又は(3-2)(3-3)(3-4)(3-A)及び(3-B)のいずれか1つに記載の正極を含む全固体リチウムイオン電池。

[0344] (4-1)

正極と負極とが短絡しないように、固体電解質層を正極と負極とを接触させて提供すること、及び、外部電源により、前記正極に負の電位、前記負極に正の電位を印加することを含み、前記正極は正極活物質Tを含む、全固体

リチウムイオン電池の充電方法。

[0345] (4 - 2)

正極と負極とが短絡しないように、固体電解質層を正極と負極とを接触させて提供すること、外部電源により、前記正極に負の電位、前記負極に正の電位を印加して全固体リチウムイオン電池を充電すること、及び、充電された前記全固体リチウムイオン電池の前記正極及び前記負極に放電回路を接続することを含み、前記正極は正極活物質Tを含む、全固体リチウムイオン電池の放電方法。

[0346] (4 - A) 前記固体電解質層が酸化物系固体電解質を含む、(4 - 1)に記載の全固体リチウムイオン電池の放電方法、又は(4 - 2)に記載の全固体リチウムイオン電池の放電方法。

実施例

[0347] 以下に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0348] <正極活物質の組成分析>

後述の方法で製造される正極活物質の組成分析は、上記<組成分析>に記載の方法により実施した。なお、リチウム金属複合酸化物の組成は、正極活物質の組成分析を行い、得られた分析結果を組成式(A)に対応させた組成である。すなわち、後述の正極活物質より得られたx、y、z、及びwの値は、リチウム金属複合酸化物のx、y、z、及びwの値とみなされる。

[0349] <層状構造の確認方法>

正極活物質が含むリチウム金属複合酸化物が層状構造を有するか否かは、上記<層状構造の確認方法>により確認した。

[0350] <粒子形状の確認方法>

正極活物質に含まれる粒子の形状は、上記<粒子形状の確認方法>に記載の方法により行った。正極活物質が単粒子を含む場合、その含有率は、上記<単粒子の含有率の算出方法>により行った。

[0351] <粒度分布の測定>

正極活物質の累積粒度分布の測定は、上記＜体積基準の累積粒度分布の測定方法＞に記載の方法により実施し、 D_{10} (μm)、 D_{50} (μm)、 D_{90} (μm)、 D_{max} (μm)、 D_{min} (μm) の値をそれぞれ得た。

得られた値から、 D_{90}/D_{10} 、 $D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$ を算出した。

[0352] ＜実施例 1＞

(正極活物質 1 の製造)

攪拌器及びオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を 50°C に保持した。

[0353] 硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液とを、 Ni と Co と Mn との原子比が $0.88 : 0.08 : 0.04$ となる割合で混合して、混合原料液 1 を調製した。

[0354] 次に、反応槽内に、攪拌下、混合原料液 1 と硫酸アンモニウム水溶液を錯化剤として連続的に添加し、窒素ガスを反応槽内に連続通気させた。反応槽内の溶液の pH が水溶液の温度が 40°C の時に $\text{pH} 12.4$ になるよう水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得た。ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を洗浄した後、遠心分離機で脱水した。その後、単離して 120°C で乾燥することにより、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物 1 を得た。

[0355] 次に、水酸化リチウムを、日本コークス工業の乾式連続微粒粉碎機、ダイナミックミル（型式 MYD5 型）を用いて粉碎し、水酸化リチウムの粉碎物 1 を得た。

[0356] 粉碎条件は、スクリー回転数 1000 rpm とし、水酸化リチウムの供給量 12 kg/時間 とし、 $\phi 5 \text{ mm}$ のアルミナボールを 5.1 kg 仕込んで粉碎した。

[0357] ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物 1 と、水酸化リチウムの粉碎物 1 と、硫酸カリウム粉末とを、モル比が、 $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) = 1.05$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4/(\text{LiOH} + \text{K}_2\text{SO}_4) = 0.1$ となる割合で秤量して混合した後、酸素雰囲気下 800°C で 10 時間焼成して、リチウム金属複合酸

化物を含む混合物 1 を得た。

[0358] 混合物 1 と純水（水温 5℃）とを、混合物 1 と純水との合計量に対する混合物 1 の割合が 30 質量%となる割合で混合し、得られたスラリーを 10 分間攪拌した。

[0359] スラリーを脱水し、得られた固形物を、上記スラリーの調整に用いた混合物 1 の 2 倍の質量の純水（液温 5℃）ですすいだ（リンス工程）。固形物を再度脱水し、80℃で 15 時間真空乾燥させた後、150℃で 8 時間真空乾燥させることで、正極活物質 1 を得た。

[0360] （正極活物質 1 の評価）

正極活物質 1 の組成分析を行い、組成式（A）に対応させたところ、 $x = 0.05$ 、 $y = 0.08$ 、 $z = 0.04$ 、 $w = 0$ であった。また、正極活物質 1 に含まれるリチウム金属複合酸化物の結晶構造は、空間群 $R\bar{3}m$ に帰属される六方晶型の結晶構造であった。

[0361] 正極活物質 1 の SEM 観察の結果、単粒子が含まれていた（含有率：90%以上）。

[0362] 正極活物質 1 の粒度分布を測定したところ、 (D_{90}/D_{10}) は 10.32 であり、 D_{50} は $5.79\ \mu\text{m}$ であり、 D_{max} は $29.95\ \mu\text{m}$ であり、 $D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$ は 28.17 であった。

[0363] 図 3 に、正極活物質 1 の累積粒度分布曲線を示す。

[0364] <実施例 2>

（正極活物質 2 の製造）

攪拌器及びオーバーフローパイプを備えた反応槽内に水を入れた後、水酸化ナトリウム水溶液を添加し、液温を 50℃に保持した。

[0365] 硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液とを、Ni と Co と Mn との原子比が 0.50 : 0.20 : 0.30 となる割合で混合して、混合原料液 2 を調製した。

[0366] 次に、反応槽内に、攪拌下、混合原料液 2 と硫酸アンモニウム水溶液を錯化剤として連続的に添加し、窒素ガスを反応槽内に連続通気させた。反応槽

内の溶液のpHが水溶液の温度が40℃の時にpH11.1となる条件で水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下し、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を得た。ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子を洗浄した後、遠心分離機で脱水した。その後、単離して120℃で乾燥することにより、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物2を得た。

[0367] 次に、水酸化リチウムを、日本コークス工業の乾式連続微粒粉碎機、ダイナミックミル（型式MYD5型）を用いて粉碎し、水酸化リチウムの粉碎物2を得た。

[0368] 粉碎条件は、スクリー回転数1000rpmとし、水酸化リチウムの供給量を12kg/時間とし、内部にφ5mmのアルミナボールを5.1kg仕込んで粉碎した。

[0369] ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物粒子2と、水酸化リチウムの粉碎物2とを、モル比で $Li / (Ni + Co + Mn) = 1.05$ となる割合で秤量して混合した後、大気雰囲気下970℃で4時間焼成し、正極活物質2を得た。

[0370] （正極活物質2の評価）

正極活物質2の組成分析を行い、組成式（A）に対応させたところ、 $x = 0.05$ 、 $y = 0.20$ 、 $z = 0.30$ 、 $w = 0$ であった。また正極活物質2に含まれるリチウム金属複合酸化物の結晶構造は、空間群 $R-3m$ に帰属される六方晶型の結晶構造であった。正極活物質の組成比は、正極活物質1の結果の通り仕込み比である $Ni : Co : Mn = 0.50 : 0.20 : 0.30$ と同じ割合となる。これは正極活物質2についても同様であり、仕込み比である $Ni : Co : Mn = 0.50 : 0.20 : 0.30$ と同じ割合となる。このため、理論的にも正極活物質2の組成は $x = 0.05$ 、 $y = 0.20$ 、 $z = 0.30$ 、 $w = 0$ となる。

[0371] 正極活物質2のSEM観察の結果、一次粒子と二次粒子とが含まれ、単粒子は含まれていなかった。

[0372] 正極活物質2の粒度分布を測定したところ、 (D_{90} / D_{10}) は12.57

であり、 D_{50} は $10.86\mu\text{m}$ であり、 D_{max} は $37.74\mu\text{m}$ であり、 $D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$ は 12.59 であった。

[0373] <比較例 1>

(正極活物質 E 1 の製造)

LiCoO_2 の市販品（日本化学工業株式会社製セルシード C-5H）を正極活物質 E 1 として評価した。正極活物質 E 1 として、 $D_{50}=5\mu\text{m}\pm 2\mu\text{m}$ の範囲内の粒度分布を有する LiCoO_2 の市販品を用いた。

[0374] (正極活物質 E 1 の評価)

正極活物質 E 1 のSEM観察の結果、単粒子が含まれていた（含有率：100%）。

[0375] 正極活物質 E 1 の粒度分布を測定したところ、 (D_{90}/D_{10}) は 4.32 であり、 D_{50} は $5.00\mu\text{m}$ であり、 D_{max} は $13.39\mu\text{m}$ であり、 $D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$ は 7.94 であった。

[0376] <比較例 2>

(正極活物質 E 2 の製造)

硫酸ニッケル水溶液と硫酸コバルト水溶液と硫酸マンガン水溶液とを、NiとCoとMnとの原子比が $0.91:0.07:0.02$ となる割合で混合して、混合原料液を調製したこと、及び反応槽内の溶液のpHを水溶液の温度が 40°C の時にpH 12.3 となる条件で水酸化ナトリウム水溶液を適時滴下したこと以外は、実施例 1 と同様にして、ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物 4 を得た。

[0377] ニッケルコバルトマンガン複合水酸化物 4 と、水酸化リチウム粉末とを、モル比が $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.26$ となる割合で秤量して混合した後、酸素雰囲気下 760°C で6時間焼成し、正極活物質 E 2 を得た。

[0378] (正極活物質 E 2 の評価)

正極活物質 E 2 の組成分析を行い、組成式 (A) に対応させたところ、 $x=0.02$ 、 $y=0.07$ 、 $z=0.02$ 、 $w=0$ であった。

[0379] 正極活物質 E 2 のSEM観察の結果、単粒子が含まれていた（含有率：9

0%以上)。

[0380] 正極活物質 E 2 の粒度分布を測定したところ、(D_{90}/D_{10}) は 14.01 であり、 D_{50} は $7.68\ \mu\text{m}$ であり、 D_{max} は $59.81\ \mu\text{m}$ であり、 $D_{\text{max}}/D_{\text{min}}$ は 44.66 であった。

[0381] <全固体リチウムイオン電池の製造>

実施例 1～2、比較例 1～2 の正極活物質をそれぞれ用い、上記<全固体リチウムイオン電池の製造>に記載の方法により、全固体リチウムイオン電池を製造した。

[0382] <0.05 CA/0.01 CA 放電容量比率の測定>

上記<0.05 CA/0.01 CA 放電容量比率の測定>に記載の方法により、全固体リチウムイオン電池の 0.05 CA/0.01 CA 放電容量比率を測定した。

[0383] <液系リチウム二次電池の製造>

(リチウム二次電池用正極の作製)

上述した製造方法で得られる正極活物質と導電材 (アセチレンブラック) とバインダー (PVdF) とを、正極活物質 : 導電材 : バインダー = 92 : 5 : 3 (質量比) の組成となる割合で加えて混練することにより、ペースト状の正極合剤を調製した。正極合剤の調製時には、NMP を有機溶媒として用いた。

[0384] 得られた正極合剤を、集電体となる厚さ $40\ \mu\text{m}$ の Al 箔に塗布して 150°C で 8 時間真空乾燥を行い、リチウム二次電池用正極を得た。このリチウム二次電池用正極の電極面積は $1.65\ \text{cm}^2$ とした。

[0385] (リチウム二次電池 (コイン型ハーフセル) の作製)

以下の操作を、アルゴン雰囲気グローブボックス内で行った。

[0386] (リチウム二次電池用正極の作製) で作製したリチウム二次電池用正極を、コイン型電池 R2032 用のパーツ (宝泉株式会社製) の下蓋にアルミ箔面を下に向けて置き、その上にセパレータ (ポリエチレン製多孔質フィルム) を置いた。

[0387] ここに電解液を $300\mu\text{l}$ 注入した。電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとエチルメチルカーボネートの $30:35:35$ （体積比）混合液に、 LiPF_6 を 1.0mol/l となる割合で溶解したものをを用いた。

[0388] 次に、負極として金属リチウムを用いて、前記負極を積層フィルムセパレータの上側に置き、ガスケットを介して上蓋をし、かしめ機でかしめてリチウム二次電池（コイン型ハーフセル R2032。以下、「ハーフセル」と称することがある。）を作製した。

[0389] < $0.05\text{CA}/0.01\text{CA}$ 放電容量比率の測定 >

作製したハーフセルを用いて、以下に示す条件で初回充放電試験を実施した後に放電レート試験を実施した。

[0390] < 初回充放電試験条件 >

試験温度： 25°C

充電最大電圧 4.3V 、充電電流 0.2CA 、カットオフ電流 0.05CA 、定電流定電圧充電

放電最小電圧 2.5V 、放電電流 0.2CA 、定電流放電

[0391] < 放電レート試験 >

試験温度 25°C

充電最大電圧 4.3V 、充電電流 1CA 、定電流定電圧充電

放電最小電圧 2.5V 、放電電流 0.2CA 又は 10CA 、定電流放電

[0392] 0.2CA で定電流放電させたときの放電容量と 10CA で定電流放電させたときの放電容量とを用い、以下の式で求められる $10\text{CA}/0.2\text{CA}$ 放電容量比率を求め、放電レート特性の指標とする。 $10\text{CA}/0.2\text{CA}$ 放電容量比率が高ければ高いほど、放電レート特性が高く、リチウム二次電池が高出力を示すことを意味する。

$10\text{CA}/0.2\text{CA}$ 放電容量比率 (%)

$= 10\text{CA}$ における放電容量 $/ 0.2\text{CA}$ における放電容量 $\times 100$

0

[0393] <評価結果>

評価結果を表 1 ～ 2 に示す。

[0394] [表1]

	D ₉₀ /D ₁₀	D ₅₀	D _{max}	D _{max} /D _{min}
実施例 1	10.32	5.79 μm	29.95 μm	28.17
実施例 2	12.57	10.86 μm	37.74 μm	12.59
比較例 1	4.32	5.00 μm	13.39 μm	7.94
比較例 2	14.01	7.68 μm	59.81 μm	44.66

[0395] [表2]

	全固体	液 LIB
	0.05C/0.01C	10C/0.2C
実施例 1	73.27%	60.60%
実施例 2	67.08%	58.49%
比較例 1	3.70%	69.29%
比較例 2	1.86%	60.82%

[0396] 評価の結果、実施例 1 ～ 2 の正極活物質を用いた全固体リチウムイオン電池は、いずれも優れた放電レート特性を示したのに対し、比較例 1、2 の正極活物質は、放電レート特性が劣っていた。

実施例、比較例の正極活物質について、液系リチウムイオン二次電池を作製し、評価したところ、表 2 に示すように、いずれの正極活物質も良好に使用可能と評価できた。

[0397] このように、液系リチウムイオン二次電池においてはいずれも良好に動作する正極活物質であっても、全固体リチウムイオン電池とすると、放電レート特性に大きな差が生じ、本発明に係る全固体リチウムイオン電池用正極活物質は良好な放電レート特性を示すことが分かった。

[0398] 以上より、本発明が有用であることが分かった。

符号の説明

[0399] 1 0 0 …積層体、1 1 0 …正極、1 1 1 …正極活物質層、1 1 2 …正極集電体、1 1 3 …外部端子、1 2 0 …負極、1 2 1 …負極電解質層、1 2 2 …

負極集電体、123…外部端子、130…固体電解質層、200…外装体、
200a…開口部、1000…全固体リチウムイオン電池

請求の範囲

[請求項1] リチウム金属複合酸化物の結晶を含む粒子からなる全固体リチウムイオン電池用正極活物質であって、

前記リチウム金属複合酸化物は、層状構造を有し、且つ少なくともLiと遷移金属とを含有し、前記全固体リチウムイオン電池用正極活物質は下記式(1)～(3)をすべて満たす、全固体リチウムイオン電池用正極活物質。

$$4.5 \leq (D_{90}/D_{10}) \quad \dots (1)$$

$$3.0 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 15.0 \mu\text{m} \quad \dots (2)$$

$$D_{\text{max}} \leq 40.0 \mu\text{m} \quad \dots (3)$$

(式(1)～(3)中、レーザー回折式粒度分布測定によって得られる体積基準の累積粒度分布曲線において、小粒子側からの累積割合が10%、50%、90%となる粒子径をそれぞれ D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} とする。

D_{max} は前記累積粒度分布曲線における最大粒径(μm)である。)

[請求項2] 酸化物系固体電解質を含む全固体リチウムイオン電池に用いられる請求項1の全固体リチウムイオン電池用正極活物質。

[請求項3] 固体電解質層と接触している、請求項1又は2に記載の全固体リチウムイオン電池用正極活物質。

[請求項4] 下記式(1)－1を満たす、請求項1～3のいずれか1項に記載の全固体リチウムイオン電池用正極活物質。

$$4.5 \leq (D_{90}/D_{10}) < 14.0 \quad \dots (1) - 1$$

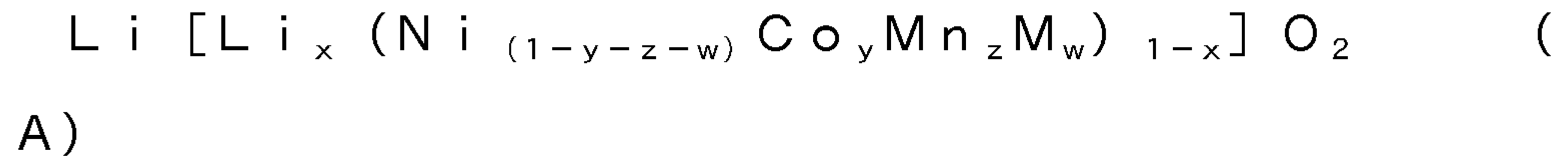
[請求項5] 下記式(4)を満たす、請求項1～4のいずれか1項に記載の全固体リチウムイオン電池用正極活物質。

$$8.0 \leq D_{\text{max}}/D_{\text{min}} \leq 40.0 \quad \dots (4)$$

(式(4)中、 D_{min} は前記累積粒度分布曲線における最小粒径(μm)である。)

[請求項6] 前記遷移金属が、Ni、Co、Mn、Ti、Fe、V及びWからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である請求項1～5のいずれか1項に記載の全固体リチウムイオン電池用正極活物質。

[請求項7] 前記リチウム金属複合酸化物は、下記式（A）で表される請求項6に記載の全固体リチウムイオン電池用正極活物質。



（ただし、MはFe、Cu、Ti、Mg、Al、W、B、Mo、Nb、Zn、Sn、Zr、Ga及びVからなる群より選択される1種以上の元素であり、 $-0.10 \leq x \leq 0.30$ 、 $0 \leq y \leq 0.40$ 、 $0 \leq z \leq 0.40$ 、 $0 \leq w \leq 0.10$ 、 $0 < y + z + w$ を満たす。）

[請求項8] 上記式（A）において $1 - y - z - w \geq 0.50$ 、かつ $y \leq 0.30$ を満たす請求項7に記載の全固体リチウムイオン電池用正極活物質。

[請求項9] 前記粒子は、一次粒子と、前記一次粒子の凝集体である二次粒子と、前記一次粒子及び前記二次粒子とは独立して存在する単粒子と、から構成され、

前記粒子における前記単粒子の含有率は、20%以上である請求項1～8のいずれか1項に記載の全固体リチウムイオン電池用正極活物質。

[請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の全固体リチウムイオン電池用正極活物質を含む電極。

[請求項11] 固体電解質をさらに含む請求項10に記載の電極。

[請求項12] 正極と、負極と、前記正極と前記負極とに挟持された固体電解質層と、を有し、

前記固体電解質層は、第1の固体電解質を含み、

前記正極は、前記固体電解質層に接する正極活物質層と、前記正極活物質層が積層された集電体と、を有し、

前記正極活物質層は、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の全固体リチウムイオン電池用正極活物質を含む全固体リチウムイオン電池。

[請求項13] 前記正極活物質層は、前記全固体リチウムイオン電池用正極活物質と、第 2 の固体電解質とを含む請求項 1 2 に記載の全固体リチウムイオン電池。

[請求項14] 前記第 1 の固体電解質と、前記第 2 の固体電解質とが同じ物質である請求項 1 3 に記載の全固体リチウムイオン電池。

[請求項15] 前記第 1 の固体電解質は、非晶質構造を有する請求項 1 2 ～ 1 4 のいずれか 1 項に記載の全固体リチウムイオン電池。

[請求項16] 前記第 1 の固体電解質は、酸化物系固体電解質である請求項 1 2 ～ 1 5 のいずれか 1 項に記載の全固体リチウムイオン電池。

[請求項17] 固体電解質層と接触している正極であって、前記正極は、前記固体電解質層に接する正極活物質層と、前記正極活物質層が積層された集電体と、を有し、前記正極活物質層は、リチウム金属複合酸化物の結晶を含む粒子からなる正極活物質を含み、

前記リチウム金属複合酸化物は、層状構造を有し、且つ少なくとも Li と遷移金属とを含有し、前記正極活物質は下記式 (1) ～ (3) をすべて満たす、正極。

$$4.5 \leq (D_{90}/D_{10}) \quad \dots (1)$$

$$3.0 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 15.0 \mu\text{m} \quad \dots (2)$$

$$D_{\text{max}} \leq 40.0 \mu\text{m} \quad \dots (3)$$

(式 (1) ～ (3) 中、レーザー回折式粒度分布測定によって得られる体積基準の累積粒度分布曲線において、小粒子側からの累積割合が 10%、50%、90%となる粒子径をそれぞれ D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} とする。

D_{max} は前記累積粒度分布曲線における最大粒径 (μm) である。
)

[請求項18] 全固体リチウムイオン電池のための、リチウム金属複合酸化物の結

晶を含む粒子からなる正極活物質の使用であって、

前記リチウム金属複合酸化物は、層状構造を有し、且つ少なくともLiと遷移金属とを含有し、前記正極活物質は下記式(1)～(3)をすべて満たす、使用。

$$4.5 \leq (D_{90}/D_{10}) \quad \dots (1)$$

$$3.0 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 15.0 \mu\text{m} \quad \dots (2)$$

$$D_{\text{max}} \leq 40.0 \mu\text{m} \quad \dots (3)$$

(式(1)～(3)中、レーザー回折式粒度分布測定によって得られる体積基準の累積粒度分布曲線において、小粒子側からの累積割合が10%、50%、90%となる粒子径をそれぞれ D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} とする。

D_{max} は前記累積粒度分布曲線における最大粒径(μm)である。

)

[請求項19]

全固体リチウムイオン電池の正極のための、リチウム金属複合酸化物の結晶を含む粒子からなる正極活物質の使用であって、

前記リチウム金属複合酸化物は、層状構造を有し、且つ少なくともLiと遷移金属とを含有し、前記正極活物質は下記式(1)～(3)をすべて満たす、使用。

$$4.5 \leq (D_{90}/D_{10}) \quad \dots (1)$$

$$3.0 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 15.0 \mu\text{m} \quad \dots (2)$$

$$D_{\text{max}} \leq 40.0 \mu\text{m} \quad \dots (3)$$

(式(1)～(3)中、レーザー回折式粒度分布測定によって得られる体積基準の累積粒度分布曲線において、小粒子側からの累積割合が10%、50%、90%となる粒子径をそれぞれ D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} とする。

D_{max} は前記累積粒度分布曲線における最大粒径(μm)である。

)

[請求項20]

正極と負極とが短絡しないように、固体電解質層を正極と負極とを

接触させて提供すること、及び、外部電源により、前記正極に負の電位、前記負極に正の電位を印加することを含み、前記正極は、リチウム金属複合酸化物の結晶を含む粒子からなる正極活物質を含み、

前記リチウム金属複合酸化物は、層状構造を有し、且つ少なくともLiと遷移金属とを含有し、前記正極活物質は下記式(1)～(3)をすべて満たす、全固体リチウムイオン電池の充電方法。

$$4.5 \leq (D_{90}/D_{10}) \quad \dots (1)$$

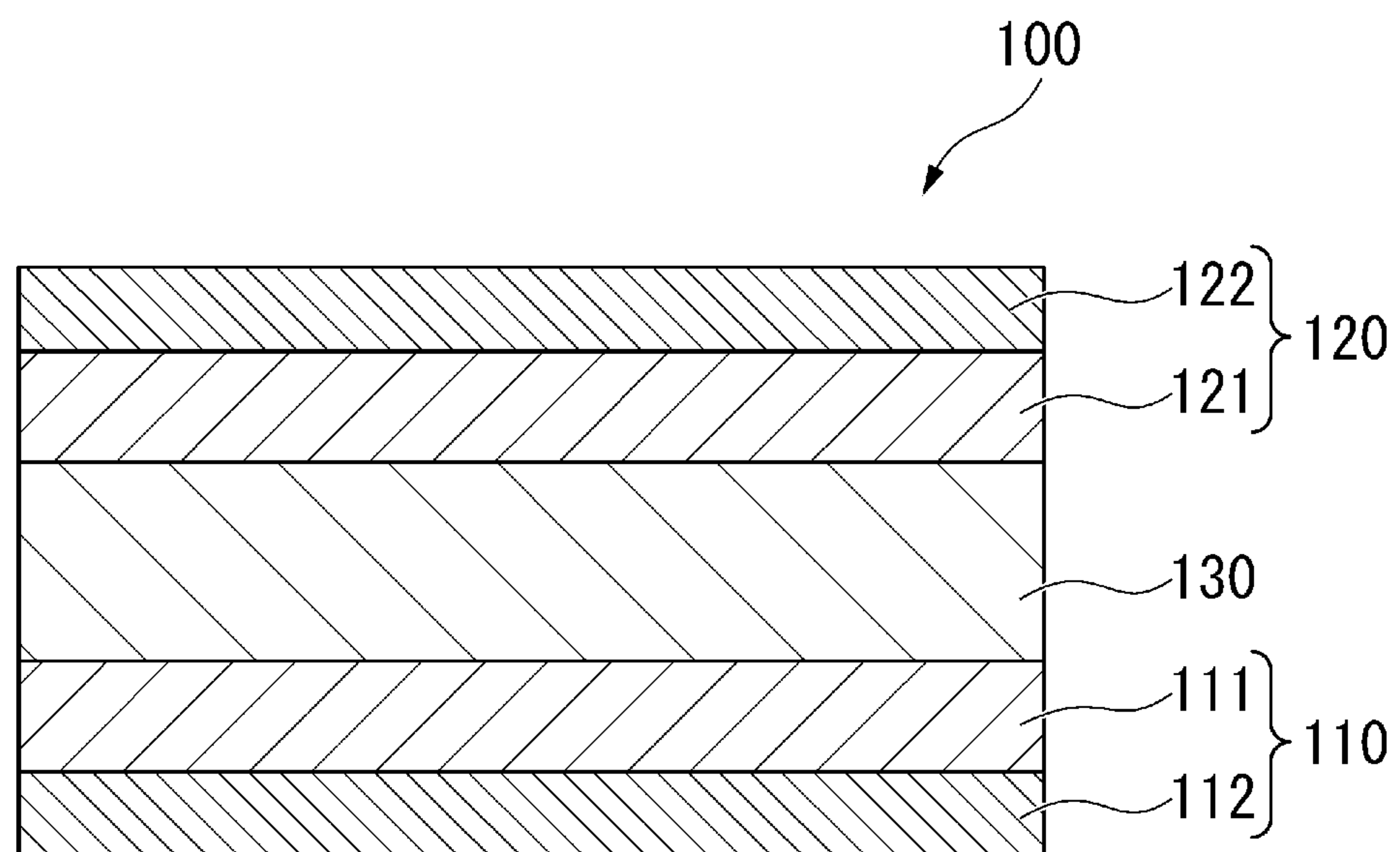
$$3.0 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 15.0 \mu\text{m} \quad \dots (2)$$

$$D_{\text{max}} \leq 40.0 \mu\text{m} \quad \dots (3)$$

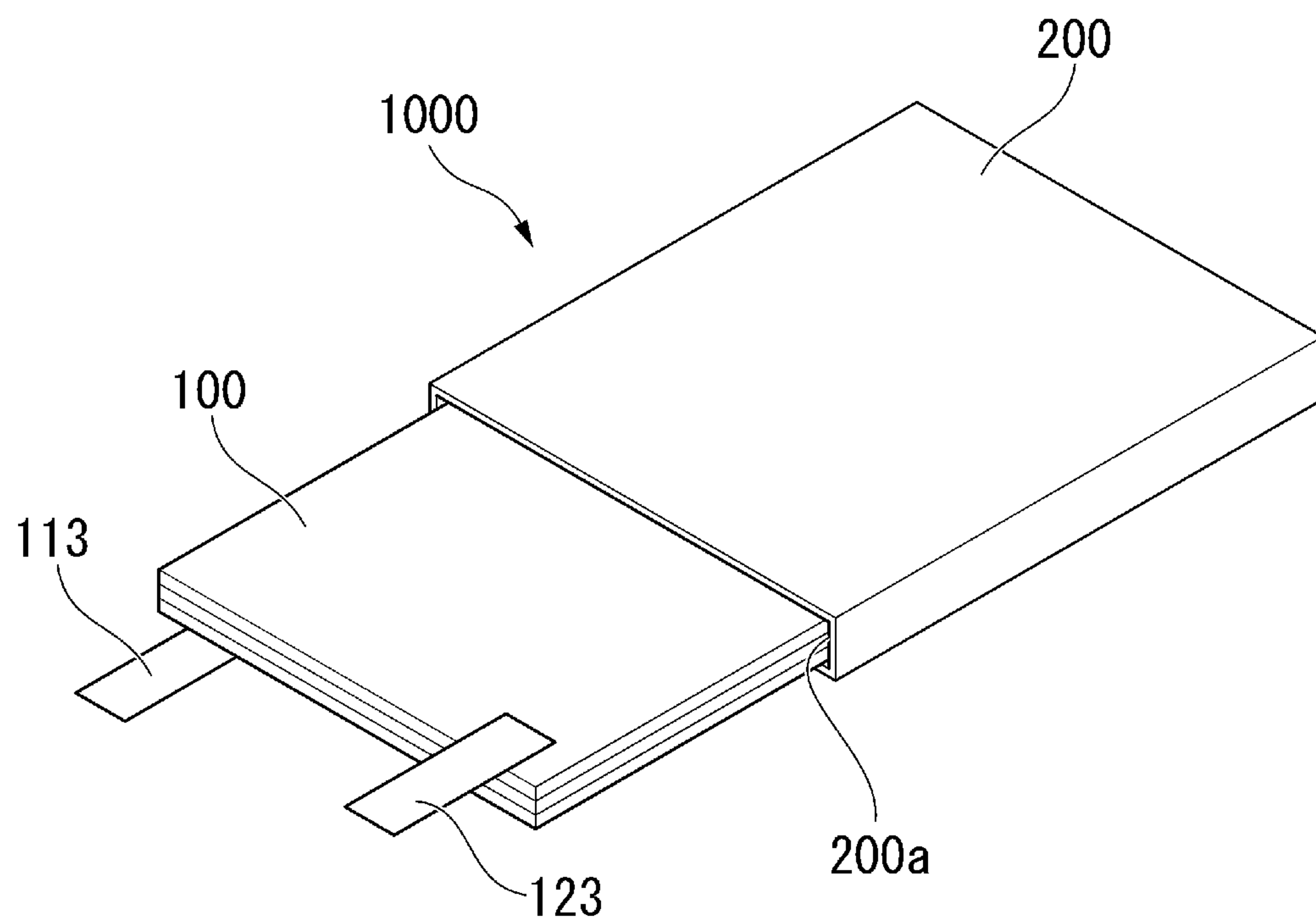
(式(1)～(3)中、レーザー回折式粒度分布測定によって得られる体積基準の累積粒度分布曲線において、小粒子側からの累積割合が10%、50%、90%となる粒子径をそれぞれ D_{10} 、 D_{50} 、 D_{90} とする。

D_{max} は前記累積粒度分布曲線における最大粒径(μm)である。
)

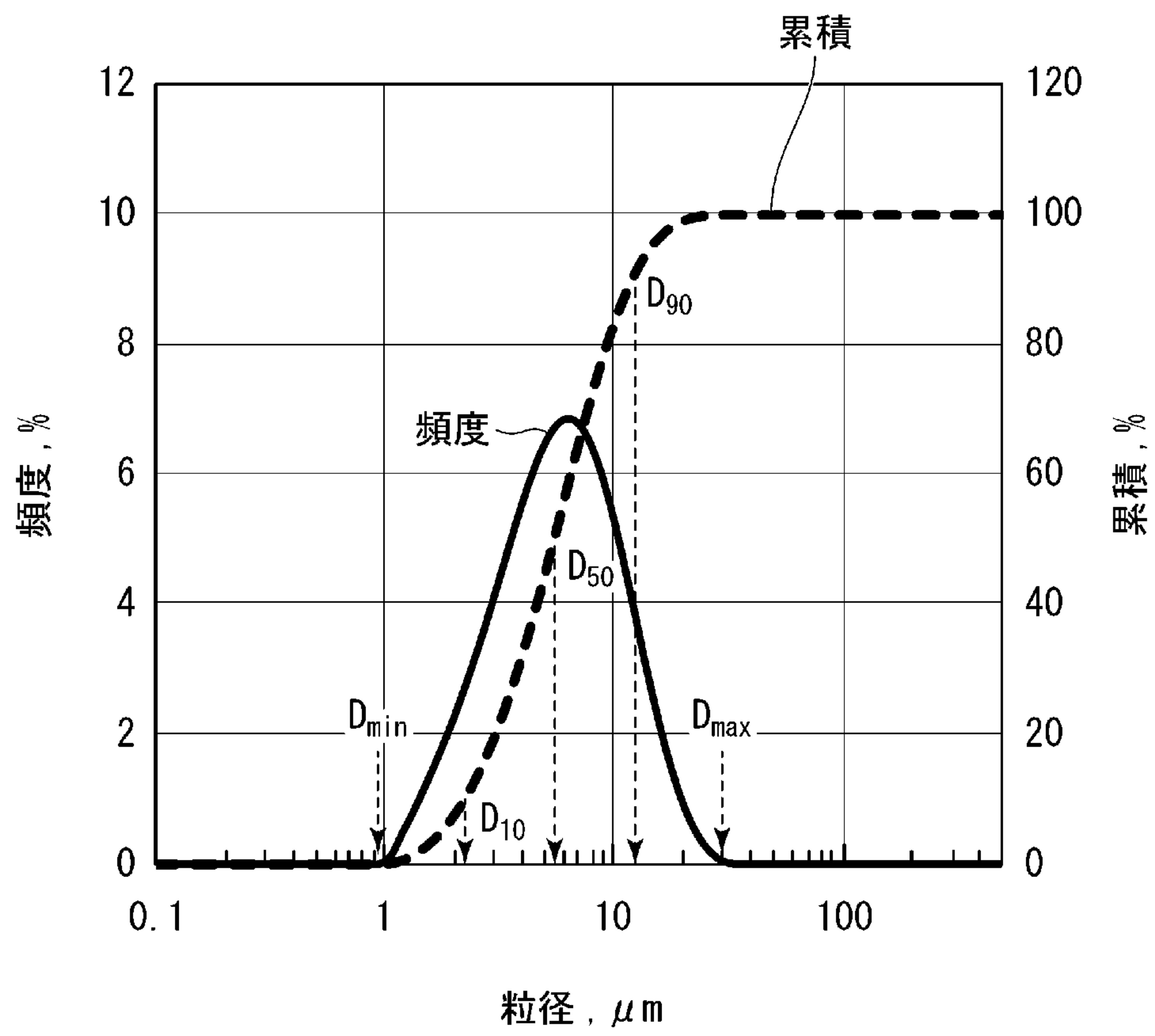
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/001296

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER														
H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i														
FI: H01M4/525; H01M4/505; H01M4/36 C; H01M4/62 Z; H01M4/131; H01M10/052; H01M10/0585; H01M10/0562														
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) H01M4/131; H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585														
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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021														
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT														
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	WO 2013/069454 A1 (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 16 May 2013 (2013-05-16) claims	1-20												
A	JP 2018-106892 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 05 July 2018 (2018-07-05) claims	1-20												
A	WO 2013/076854 A1 (TOYOTA MOTOR CORP.) 30 May 2013 (2013-05-30) claims	1-20												
P, A	JP 6650064 B1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 19 February 2020 (2020-02-19) claims	1-20												
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.														
<table><tr><td>* Special categories of cited documents:</td><td></td></tr><tr><td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td><td>“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</td></tr><tr><td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td><td>“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</td></tr><tr><td>“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)</td><td>“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</td></tr><tr><td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td><td>“&” document member of the same patent family</td></tr><tr><td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td><td></td></tr></table>			* Special categories of cited documents:		“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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	“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)	“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	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
* Special categories of cited documents:														
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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													
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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													
“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)	“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													
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family													
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
Date of the actual completion of the international search 17 March 2021 (17.03.2021)		Date of mailing of the international search report 30 March 2021 (30.03.2021)												
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application no.
PCT/JP2021/001296

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2013/069454 A1	16 May 2013	US 2014/0308584 A1 claims EP 2779285 A1 CN 103748711 A KR 10-2014-0090591 A US 2019/0334170 A1 claims EP 3561923 A1 KR 10-2019-0095927 A CN 110192297 A (Family: none)	
JP 2018-106892 A	05 Jul. 2018		
WO 2013/076854 A1	30 May 2013		
JP 6650064 B1	19 Feb. 2020	(Family: none)	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2021/001296
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i FI: H01M4/525; H01M4/505; H01M4/36 C; H01M4/62 Z; H01M4/131; H01M10/052; H01M10/0585; H01M10/0562		
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（I P C）） H01M4/131; H01M4/36; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585		
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 2 1 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 2 1 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 2 1 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）		
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	W0 2013/069454 A1（株式会社G S ユアサ）16.05.2013（2013 - 05 - 16） 特許請求の範囲	1-20
A	JP 2018-106892 A（住友化学株式会社）05.07.2018（2018 - 07 - 05） 特許請求の範囲	1-20
A	W0 2013/076854 A1（トヨタ自動車株式会社）30.05.2013（2013 - 05 - 30） 特許請求の範囲	1-20
P, A	JP 6650064 B1（住友化学株式会社）19.02.2020（2020 - 02 - 19） 特許請求の範囲	1-20
☐ 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 “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 “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） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 “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 “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 17.03.2021	国際調査報告の発送日 30.03.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 富士 美香 4X 9271 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2013/069454	A1	16.05.2013	US	2014/0308584	A1	
				特許請求の範囲			
				EP	2779285	A1	
				CN	103748711	A	
				KR	10-2014-0090591	A	

JP	2018-106892	A	05.07.2018	US	2019/0334170	A1	
				特許請求の範囲			
				EP	3561923	A1	
				KR	10-2019-0095927	A	
				CN	110192297	A	

WO	2013/076854	A1	30.05.2013	(ファミリーなし)			

JP	6650064	B1	19.02.2020	(ファミリーなし)			
