

(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2016-170942

(P2016-170942A)

(43) 公開日 平成28年9月23日(2016.9.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/525 (2010.01)	H O 1 M 4/525	5 H O 5 0
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36	C
H O 1 M 4/505 (2010.01)	H O 1 M 4/505	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-49231 (P2015-49231)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成27年3月12日 (2015.3.12)		トヨタ自動車株式会社
			愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(74) 代理人	100101203
			弁理士 山下 昭彦
		(74) 代理人	100104499
			弁理士 岸本 達人
		(74) 代理人	100129838
			弁理士 山本 典輝
		(72) 発明者	川上 真世
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	大友 崇智
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

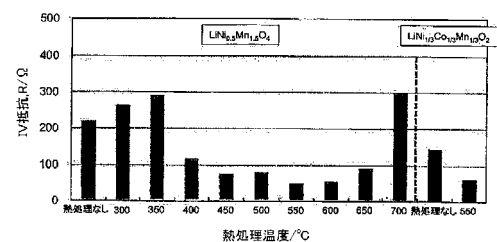
(54) 【発明の名称】 固体電池用正極活物質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、抵抗を低減することができる固体電池用正極活物質の製造方法を提供することを主目的とする。

【解決手段】本発明は、Ni元素を含み、酸化物である正極活物質の表面に、 Li_xPO_y ($2 \leq x \leq 4$ 、 $3 \leq y \leq 5$) で表わされる被覆材をスパッタリング法を用いて被覆する被覆工程と、上記被覆材が被覆された正極活物質を $400^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ の範囲内で熱処理をして、上記被覆材中に上記Ni元素を拡散させ、被覆部を形成する熱処理工程と、を有することを特徴とする固体電池用正極活物質の製造方法を提供することにより、上記課題を解決する。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Ni 元素を含み、酸化物である正極活物質の表面に、 Li_xPO_y ($2 \leq x \leq 4$ 、 $3 \leq y \leq 5$) で表わされる被覆材をスパッタリング法を用いて被覆する被覆工程と、

前記被覆材が被覆された正極活物質を $400^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ の範囲内で熱処理をして、前記被覆材中に前記 Ni 元素を拡散させ、被覆部を形成する熱処理工程と、

を有することを特徴とする固体電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 2】

前記被覆部が非晶質であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 3】

前記正極活物質が、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ または $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の固体電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、抵抗を低減することができる固体電池用正極活物質の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年におけるパソコン、ビデオカメラおよび携帯電話等の情報関連機器や通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。また、自動車産業界等においても、電気自動車用あるいはハイブリッド自動車用の高出力かつ高容量の電池の開発が進められている。現在、種々の電池の中でも、エネルギー密度が高いという観点から、リチウム電池が注目を浴びている。

【0003】

このようなリチウム電池の分野において、従来から、電極活物質の界面に着目し、リチウム電池の性能向上を図る試みがなされている。例えば、非特許文献 1 および特許文献 1 ～ 3 には、リチウム電池の正極活物質の表面に被覆層を形成する技術が開示されている。

【0004】

具体的に、非特許文献 1 には、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ から構成された正極活物質の表面に、 Li_3PO_4 を、静電噴霧法を用いて被覆させる技術が開示されている。また、非特許文献 1 には、静電噴霧法により被覆された Li_3PO_4 を 400°C で 20 分間、熱処理をすることにより、結晶化することが開示されている。

【0005】

また、特許文献 1 には、リチウムマンガン複合酸化物の正極活物質の表面に液相法により Al_2O_3 等および Li_3PO_4 等を被覆し熱処理をして被覆層を形成する技術が開示されている。さらに、特許文献 2 には、 $LiNiCoMnO_2$ から構成された正極活物質の表面に、 ZrO_2 、 Al_2O_3 または TiO_2 等を、パルスレーザ堆積法等により被覆し 400°C 以下で熱処理をして被覆層を形成する技術が開示されている。さらにまた、特許文献 3 には、 $LiCoO_2$ から構成された正極活物質の表面に、 Li_3PO_4 および Li_4SiO_4 を、PLD 法を用いて被覆させる技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2011-187193 号公報

【特許文献 2】特開 2007-005073 号公報

【特許文献 3】特開 2010-135090 号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献 1】 Journal of The Electrochemical Society, 150(12) A1577-A1582(2003), “ 5V Class All-Solid-State Composite Lithium Battery with Li_3PO_4 Coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ”

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ところで、固体電池の分野においては、さらなる抵抗の低減が求められている。

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、抵抗を低減することができる固体電池用正極活物質の製造方法を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的を達成するために、本発明においては、 Ni 元素を含み、酸化物である正極活物質の表面に、 Li_xPO_y ($2 \leq x \leq 4$ 、 $3 \leq y \leq 5$) で表わされる被覆材をスパッタリング法を用いて被覆する被覆工程と、上記被覆材が被覆された正極活物質を $400^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ の範囲内で熱処理をして、上記被覆材中に上記 Ni 元素を拡散させ、被覆部を形成する熱処理工程と、を有することを特徴とする固体電池用正極活物質の製造方法を提供する。

【0010】

本発明によれば、被覆工程および熱処理工程を有することにより、被覆材中に Ni 元素を拡散させ、被覆部を形成することができる。よって、抵抗を低減できる固体電池用正極活物質を得ることができる。

【0011】

本発明においては、被覆部が非晶質であることが好ましい。被覆部の抵抗をより低くすることができ、抵抗を効果的に低減できるからである。

【0012】

本発明においては、上記正極活物質が、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ または $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ であることが好ましい。

【発明の効果】

【0013】

本発明においては、抵抗を低減することができる固体電池用正極活物質を得ることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図 1】 本発明の固体電池用正極活物質の製造方法の一例を示す工程図である。

【図 2】 本発明の固体電池用正極活物質の製造方法の他の例を示す工程図である。

【図 3】 本発明の固体電池用正極活物質を説明するための組成分析結果を示したイメージグラフである。

【図 4】 実施例 1～6 および比較例 1～5 における抵抗値を示すグラフである。

【図 5】 実施例 4 の組成分析の結果を示したグラフである。

【図 6】 比較例 1 の組成分析の結果を示したグラフである。

【図 7】 実施例 4 の固体電池用正極活物質の STEM 観察像である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の固体電池用正極活物質の製造方法について、詳細に説明する。

本発明の固体電池用正極活物質の製造方法は、 Ni 元素を含み、酸化物である正極活物質の表面に、 Li_xPO_y ($2 \leq x \leq 4$ 、 $3 \leq y \leq 5$) で表わされる被覆材をスパッタリング法を用いて被覆する被覆工程と、上記被覆材が被覆された正極活物質を $400^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ の範囲内で熱処理をして、上記被覆材中に上記 Ni 元素を拡散させ、被覆部を形成する熱処理工程と、を有することを特徴とする。

【0016】

図1は本発明の固体電池用正極活物質の製造方法の一例を示す工程図である。本発明においては、図1(a)、(b)に例示するように、Ni元素を含み、酸化物である正極活物質1を準備し、正極活物質1の表面に Li_3PO_4 等の被覆材をスパッタリング法を用いて被覆する。次に、図1(c)、(d)に例示するように、被覆材が被覆された正極活物質1を所定の温度で熱処理をして、被覆材中にNi元素を拡散させ、図1(e)、(f)に例示するように、被覆部2を形成する。以上により、固体電池用正極活物質10を得ることができる。図1に例示する製造方法では粒子状の正極活物質1と、粒子状の正極活物質1上に形成され、所定の構成を有する被覆部2とを有する固体電池用正極活物質10を得ることができる。

【0017】

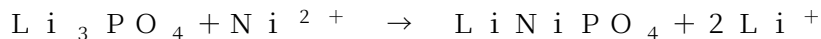
本発明においては、図2に例示するように、薄膜状の正極活物質1と、薄膜状の正極活物質1上に形成され、所定の構成を有する被覆部2とを有する固体電池用正極活物質を得ることもできる。なお、図2(a)～(c)の工程については、図1(a)、(c)、(e)で説明した工程と同様である。

【0018】

本発明によれば、被覆工程および熱処理工程を有することにより、被覆材中にNi元素を拡散させ、被覆部を形成することができる。よって、抵抗を低減できる固体電池用正極活物質を得ることができる。

【0019】

本発明では、被覆材中にNi元素を拡散させることで抵抗を低減することができる。この理由については、必ずしも明らかではないが、以下のように推測される。すなわち、上述の熱処理温度で熱処理をすることにより、正極活物質と被覆材との間で、例えば下記化学式で表わされるような反応が起きていると推測される。



このように、熱処理により得られる被覆部は、 LiNiPO_4 のようなオリビン型のニッケル化合物が生成されていると推測される。また、被覆部が LiNiPO_4 を含有していることにより、正極活物質および被覆部の間の抵抗が小さくなっていると推測される。

【0020】

被覆部中にNi元素が拡散される現象は、例えばSTEM-EDX(JEOL)を用いた組成分析により確認することができる。図3は、本発明の固体電池用正極活物質を説明するための組成分析結果を示したイメージグラフである。本発明により得られる固体電池用正極活物質は、P元素の原子数(%)によって、被覆材(例えば、 Li_3PO_4)を用いて形成された被覆部を確認することができる。

また、被覆部に含まれるNi元素が正極活物質由来のものであることは、例えば、上記組成分析結果において、正極活物質と被覆部との界面から被覆部の最表面までのNi元素の原子数(%)について、界面から最表面に向かうにつれてNi元素の原子数(%)が低減していることにより確認することができる。例えば、図3に示すように、正極活物質と被覆部との界面Aから被覆部の最表面CまでのNi元素の原子数(%)について、AからCに向かうにつれてNi元素の原子数(%)が低減していることにより確認できる。

【0021】

本発明においては、正極活物質由来のNi元素を含むものであるため、高い安定性を有する被覆部とすることができる。したがって、正極活物質と固体電解質層との反応または正極活物質と接触する固体電解質層の分解を抑制して抵抗を低減することができる。さらに、本発明の固体電池用正極活物質を、正極活物質層および固体電解質層の少なくともいずれか一方が硫化物固体電解質材料を含むリチウム電池に用いた場合には、酸化物である正極活物質と硫化物固体電解質材料との接触を抑制することができるため、抵抗を低減することができるという本発明の効果は顕著となる。さらにまた、正極活物質が高電圧正極活物質である場合、固体電池とした際に、被覆部および硫化物固体電解質が反応して高抵抗層が生成されることを抑制することができる。

以下、本発明の固体電池用正極活物質の製造方法の各工程について説明する。

10

20

30

40

50

【0022】

1. 被覆工程

本発明における被覆工程は、Ni元素を含み、酸化物である正極活物質の表面に、 Li_xPO_y ($2 \leq x \leq 4$ 、 $3 \leq y \leq 5$) で表わされる被覆材をスパッタリング法を用いて被覆する工程である。

【0023】

(1) 正極活物質

本発明における正極活物質としては、Ni元素を含み、酸化物であり、さらに固体電池用の正極活物質として機能するものであれば特に限定されない。また、正極活物質は、Mn元素およびCo元素の少なくともいずれか一方をさらに含んでもよい。具体的には、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 等の岩塩層状型活物質、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等のスピネル型活物質等が挙げられる。中でも、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ または $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ が好ましい。

【0024】

本発明における正極活物質は、高電圧正極活物質であることが好ましい。抵抗を低減することができるという本発明の効果が顕著になるからである。本発明における正極活物質の充電電位としては、Li金属電位に対して4.5V以上であることが好ましく、中でも、4.55V以上であることが好ましく、特に、4.6V以上であることが好ましい。

【0025】

正極活物質の形状の一例としては、図1(a)のような粒子状を挙げることができる。粒子の平均粒径(D_{50})は、例えば、 $0.1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。正極活物質の形状の他の例としては、図2(a)のような薄膜を挙げることができる。薄膜の厚さは、例えば、 $10\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

【0026】

(2) 被覆材

本工程で用いられる被覆材は、 Li_xPO_y ($2 \leq x \leq 4$ 、 $3 \leq y \leq 5$) で表わされる。本発明においては、被覆材が Li_3PO_4 であることがより好ましい。被覆材として Li_3PO_4 を選択し、正極活物質に含まれるNiと反応させることにより、高電圧で高い安定性を有する被覆部とすることができるからである。

【0027】

正極活物質の表面上に被覆される被覆材の平均厚みおよび被覆率については、後述する被覆部を得られることができればよく、被覆部の平均厚みおよび被覆率と同様とすることができる。

【0028】

(3) スパッタリング法

本工程におけるスパッタリング法としては、正極活物質の表面に被覆材を被覆させることができれば特に限定されない。例えば、バレルスパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法、反応性スパッタリング法、2極法およびイオンビームスパッタリング法等が挙げられるが、本工程においては、バレルスパッタリング法を用いることが好ましい。粒子状または薄膜状の正極活物質を均一に被覆することができるからである。

【0029】

2. 熱処理工程

本発明における熱処理工程は、上記被覆材が被覆された正極活物質を $400^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ の範囲内で熱処理をして、上記被覆材中に上記Ni元素を拡散させ、被覆部を形成する工程である。

【0030】

(1) 熱処理

熱処理工程における温度としては、通常、 400°C 以上であり、 450°C 以上であることがより好ましく、さらに 550°C 以上であることが特に好ましい。熱処理温度が低すぎ

る場合は正極活物質に含まれるN i 元素を被覆材中に十分に拡散させることが困難となる可能性があるからである。一方、熱処理温度としては、通常、650℃以下であり、600℃以下であることがより好ましい。熱処理温度が高すぎる場合は被覆部からリチウムが脱離して抵抗が増加する可能性があるからである。

【0031】

熱処理時間は、所望の被覆部を得ることができれば特に限定されないが、例えば、1時間～20時間の範囲内であることが好ましく、3時間～8時間の範囲内であることがより好ましい。熱処理時間が短すぎる場合は正極活物質に含まれるN i 元素を被覆材中に十分に拡散させることが困難となる可能性があるからである。一方、熱処理時間が長すぎる場合は正極活物質が劣化する可能性があるからである。

10

【0032】

熱処理は、大気雰囲気、不活性ガス雰囲気（例えばArガス雰囲気）、減圧雰囲気、真空中で行うことができる。本発明においては、大気雰囲気がより好ましい。熱処理の方法としては特に限定されず、例えば、焼成炉を用いて行なうことができる。

【0033】

（2）被覆部

本発明における被覆部は、正極活物質の表面に形成される。被覆部は、被覆材中にN i 元素を拡散させて形成されたものである。言い換えると、被覆部は、L i 元素、P 元素、O 元素および正極活物質由来のN i 元素を含む。

【0034】

また、本発明においては、被覆部が非晶質であることが好ましい。被覆部の抵抗をより低くすることができ、抵抗を効果的に低減できるからである。

20

ところで、上述したように、従来から Li_3PO_4 は400℃以上で熱処理をすることにより結晶化して抵抗が高くなることが一般的である。また、非特許文献1では、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ から構成された正極活物質の表面に、 Li_3PO_4 を、静電噴霧法を用いて被覆させる技術において400℃で加熱することにより Li_3PO_4 が結晶化することが開示されている。

これに対して、本発明においては被覆材が被覆された正極活物質を400℃～650℃の範囲内で熱処理を行なった場合も結晶化せず、非晶質性を維持することができる。この理由については必ずしも明らかではないが、被覆材をスパッタリング法を用いて被覆する際に、正極活物質の表面に堆積される被覆材の組成が変化して上述の温度範囲で熱処理を行なった場合も結晶化しなくなることが推測される。また、被覆材中にN i 元素を拡散させることにより被覆材の組成が変化して上述の温度範囲で熱処理を行なった場合も結晶化しなくなることが推測される。

30

上述の被覆条件および高温の上記熱処理温度により抵抗が低減された正極活物質を得ることができることは、従来の正極活物質の製造方法からは予期せぬ効果である。

【0035】

被覆部が非晶質であることは、例えば走査電子顕微鏡（STEM）による観察像により、確認できる。

【0036】

また、本発明においては被覆部が Li_3PO_4 相を有しないことが好ましい。被覆部が Li_3PO_4 の結晶相を有しないことは、X線回折（XRD）測定等により Li_3PO_4 相のピークを有しないことにより確認することができる。具体的には、Cu K α 線を用いたX線回折測定により、 Li_3PO_4 の結晶相の2 θ のピーク位置を有しないことにより確認できる。

40

【0037】

ここで、本発明における「被覆部」とは、正極活物質の表面に形成されたものをいい、上述したように、固体電池用正極活物質を組成分析した際の、P元素の原子数（%）から確認することができる。具体的には、図3に示すように、STEM-EDX（JEOL）を用いた組成分析を行った際に、P元素の原子数（%）が最大値となる位置（nm）を特

50

定し、次に、当該 P 元素の原子数 (%) が最大値となる位置 (nm) を含み、上記原子数 (%) が最大値の $1/2$ の値以上となる領域 (距離 (nm)) を被覆部と特定することができる。したがって、例えば図 3 に示す固体電池用正極活物質では、P 元素の原子数の最大値は 12 % であるため、原子数が 12 % である位置 (22 nm ~ 28 nm) を含み、原子数 12 % の $1/2$ の値、すなわち原子数 6 % 以上となる 20 nm ~ 30 nm の領域を、被覆部と特定することができる。

【0038】

また、本発明における「正極活物質および被覆部の界面」とは、例えば図 3 に示すように、P 元素の原子数 (%) が、最大値 (12 %) の $1/2$ の値 (6 %) 以上となる領域 (20 nm ~ 30 nm) において、Ni 元素の原子数 (%) が多い側の位置 A (20 nm) を指す。また、本発明における「被覆部の最表面」とは、上述の領域において、位置 A とは反対側の位置 C (30 nm) を指す。

10

【0039】

本発明における被覆部は、Li 元素、P 元素、O 元素および正極活物質由来の Ni 元素を含むものであれば特に限定されないが、例えば、 PO_4^{3-} 構造を有することが好ましい。具体的には、 LiNiPO_4 を含むことが好ましい。高電圧で高い安定性を有する被覆部とすることができるからである。

【0040】

本発明の固体電池用正極活物質は、正極活物質および被覆部の界面において、P 元素に対する Ni 元素の割合 (Ni/P) が 1 以上であることが好ましく、 Ni/P の値が 1.1 以上であることがより好ましく、1.2 以上であることが特に好ましい。また、上記界面において、 Ni/P の値は、2 以下であることが好ましい。 Ni/P の値が大きすぎると、正極活物質の構造変化が大きくなり、抵抗が増加してしまう可能性がある。

20

なお、 Ni/P の値は、例えば、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) により Ni 元素および P 元素の原子数 (%) を測定し、当該原子数 (%) から算出することができる。

【0041】

さらに、本発明の固体電池用正極活物質は、被覆部の厚さ方向において、P 元素の原子数 (%) が最大値となる位置 (距離 (nm)) における Ni/P の値が、0.3 以上であることが好ましく、0.4 以上であることがより好ましい。また、上記位置における Ni/P の値が、0.6 以下であることが好ましく、0.5 以下であることがより好ましい。上記位置の Ni/P の値が上記範囲であることにより、正極活物質由来の Ni 元素を被覆部内に十分に拡散させ、抵抗を低減することができる。

30

【0042】

さらにまた、本発明の固体電池用正極活物質は、被覆部の最表面における Ni/P の値が、0.2 以上であることが好ましい。また、上記被覆部の最表面における Ni/P の値が、0.3 以下であることが好ましい。上記位置の Ni/P の値が上記範囲であることにより、正極活物質由来の Ni 元素を被覆部内に十分に拡散させ、抵抗を低減することができるからである。

【0043】

被覆部の平均厚みは、抵抗を低減することができるという本発明の効果が得られれば、特に限定されないが、例えば、1 nm ~ 50 nm の範囲内であることが好ましく、中でも 3 nm ~ 40 nm の範囲内であることが好ましく、特に 5 nm ~ 30 nm の範囲内であることが好ましい。被覆部の平均厚みが薄すぎる場合には、正極活物質と固体電解質層とが反応してしまう可能性があり、一方、被覆部の平均厚みが厚すぎる場合には、イオン伝導性が低下してしまう可能性がある。なお、被覆部の平均厚みは、例えば、透過型電子顕微鏡 (TEM) 等を用いて測定することができる。

40

【0044】

また、正極活物質の表面における被覆部の被覆率は高いことが好ましい。具体的には、50 % 以上であることが好ましく、中でも、80 % 以上であることが好ましい。また、被覆部は、正極活物質の表面全てを被覆していても良い。なお、被覆部の被覆率は、例えば

50

、透過型電子顕微鏡（TEM）およびX線光電子分光法（XPS）等を用いて測定することができる。

【0045】

2. その他の工程

本発明の固体電池用正極活物質の製造方法は、上述した被覆工程および熱処理工程以外にも必要な工程を適宜選択して追加することができる。例えば、被覆部が形成された正極活物質を乾燥させる乾燥工程等を有することができる。

【0046】

3. 固体電池用正極活物質

本発明により製造される固体電池用正極活物質は、上述した正極活物質と、被覆部とを有するものである。

固体電池用正極活物質は、固体電池に用いられるものである。固体電池は、通常、正極活物質層と、負極活物質層と、正極活物質および負極活物質層の間に形成された固体電解質層とを有する。本発明においては、固体電池がリチウム電池であることが好ましい。また、リチウム電池としては、正極活物質層および固体電解質層の少なくともいずれか一方が硫化物固体電解質を含有することが好ましい。固体電池用正極活物質と接触する正極活物質層および固体電解質層の分解を抑制することができ、抵抗の増加を抑制することができるからである。

【0047】

正極活物質層は、固体電池用正極活物質を含有する層であり、必要に応じて、少なくとも固体電池用正極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材および結着材の少なくとも一つをさらに含有していても良い。

【0048】

固体電解質材料としては、例えば、硫化物固体電解質材料、酸化物固体電解質材料、窒化物固体電解質材料、ハロゲン化物固体電解質材料等を挙げることができ、中でも、硫化物固体電解質材料が好ましい。Liイオン伝導性が高いからである。なお、硫化物固体電解質材料は、酸化物固体電解質材料よりも反応性が高いため、正極活物質と反応しやすく、正極活物質との間に高抵抗層を形成しやすい。

【0049】

硫化物固体電解質材料としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Z}_m\text{S}_n$ （ただし、 m 、 n は正の数。 Z は、 Ge 、 Zn 、 Ga のいずれか。）、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_x\text{MO}_y$ （ただし、 x 、 y は正の数。 M は、 P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al 、 Ga 、 In のいずれか。）等を挙げることができる。なお、上記「 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 」の記載は、 Li_2S および P_2S_5 を含む原料組成物を用いてなる硫化物固体電解質材料を意味し、他の記載についても同様である。

【0050】

本発明における正極活物質層は、さらに導電化材を含有していても良い。導電化材の添加により、正極活物質層の導電性を向上させることができる。導電化材としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンファイバー等の炭素材料、および、金属材料を挙げることができる。また、正極活物質層は、さらに結着材を含有していても良い。結着材としては、例えば、PTFE、PVDF等のフッ素含有結着材等を挙げることができる。また、正極活物質層の厚さは、目的とするリチウム電池の構成によって異なるものであるが、例えば、 $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

【0051】

負極活物質層は、少なくとも負極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材および結着材の少なくとも一つをさらに含有していても良い。負極活物

10

20

30

40

50

質としては、例えば、金属活物質およびカーボン活物質を挙げることができる。金属活物質としては、例えば、Li合金、In、Al、SiおよびSn等を挙げることができる。一方、カーボン活物質としては、例えば、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、高配向性グラファイト(HOPG)等の黒鉛、ハードカーボンおよびソフトカーボン等の非晶質炭素等を挙げることができる。なお、負極活物質として、SiC等を用いることもできる。固体電解質材料、導電化材および結着材は、上述した内容と同様である。負極活物質層の厚さは、例えば、 $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

【0052】

本発明における固体電解質層は、正極活物質層および負極活物質層の間に形成される層であり、少なくとも固体電解質材料を含有する層である。固体電解質材料は上述した内容と同様である。本発明においては、中でも固体電解質層が硫化物固体電解質材料を含有していることが好ましい。固体電解質層の厚さは、例えば、 $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。

10

【0053】

固体電池は、通常、正極活物質層の集電を行う正極集電体、および負極活物質層の集電を行う負極集電体を有する。さらに、電池ケースを有する。

固体電池は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、中でも、二次電池であることが好ましい。繰り返し充放電でき、例えば、車載用電池として有用だからである。

20

【0054】

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

【実施例】

【0055】

以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

【0056】

[実施例1]

(固体電池用正極活物質の作製)

30

粉末状の正極活物質(LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄、日亜化学工業)を準備し、被覆材(Li₃PO₄ターゲット(豊島製作所))を用いて、粉末バレルスパッタリング法により、正極活物質の表面に、平均厚み10nmとなるように被覆材を被覆した。

被覆材が被覆された正極活物質を大気雰囲気中で、400℃、5時間熱処理をして被覆部を形成し固体電池用正極活物質を得た。

その後、十分に排気した雰囲気下で、上述で得られた固体電池用正極活物質を10時間乾燥させた。なお、このときの温度は120℃であった。

【0057】

(正極合材の作製)

40

上述した固体電池用正極活物質の作製により得られたLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄とLiI-Li₂S-P₂S₅(固体電解質)とカーボンナノチューブ(VGCF-H、導電化材、昭和電工)とを、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄:LiI-Li₂S-P₂S₅:カーボンナノチューブ=50:50:5(体積比)の割合で混合し、粉末の正極合材を得た。

【0058】

(負極合材の作製)

黒鉛(負極活物質、三菱化学)およびLiI-Li₂S-P₂S₅(固体電解質)を、黒鉛:LiI-Li₂S-P₂S₅=50:50(体積比)の割合で混合し、負極合材を得た。

【0059】

50

(固体電解質層の作製)

$\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ から構成された固体電解質層を作製した。

【0060】

(集電体の作製)

ステンレススチールを用いて、集電体を作製した。

【0061】

(評価電池の作製)

下記の手順により、セル方式として圧粉方式プレスセル ($\phi 11.28\text{ mm}$ の評価電池) を作製した。マコール製のシリンダに電解質粉末 65.0 mg を入れて 1 ton/cm^2 でプレスし、その上に正極合材粉末 19.4 mg を入れて 1 ton/cm^2 でプレスし、
反対側に負極合材粉末 11.9 mg を入れて 4.3 ton/cm^2 でプレスした後、ボルト 3 本でトルク $6\text{ N}\cdot\text{m}$ で締結し、密閉容器に入れて電池を作製し、充放電評価を行った。

10

【0062】

[実施例 2~6]

熱処理温度をそれぞれ 450°C (実施例 2)、 500°C (実施例 3)、 550°C (実施例 4)、 600°C (実施例 5)、 650°C (実施例 6) としたこと以外は実施例 1 と同様にして評価電池を作製した。

【0063】

[実施例 7]

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を用いたこと以外は実施例 4 と同様にして評価用電池を作製した。

20

【0064】

[比較例 1~4]

熱処理を行なわなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして比較例 1 の評価電池を作製した。また、熱処理温度をそれぞれ 300°C (比較例 2)、 350°C (比較例 3)、 700°C (比較例 4) としたこと以外は、実施例 1 と同様にして評価用電池を作製した。

【0065】

[比較例 5]

正極活物質として、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を用いたこと以外は比較例 1 と同様にして評価用電池を作製した。

30

【0066】

[評価 1]

(充放電サイクル時の抵抗の評価)

実施例 1~7 および比較例 1~5 で得られた評価用電池を用いて充放電サイクル時の抵抗の評価を行なった。具体的には、まず、電流 0.1 C (0.1836 mA/cm^2) で正極の対リチウム金属電位が 5.0 V となる状態まで充電し、電流が 0.01 C となったところで充電を終了した。次に、電流 0.1 C で正極の対リチウム金属電位が実施例 1~6、および比較例 1~4 では 3.6 V 、実施例 7 および比較例 5 では 3.1 V となる状態まで放電し、電流が 0.01 C となったところで放電を終了した。このようなサイクルを 25°C で 1 回行った。実施例 1~7 および比較例 1~5 で得られた評価用電池に対し、 25°C で容量の 20% まで充電した状態から定電流で放電し、そのときの電圧降下から抵抗を算出した。

40

【0067】

実施例 1~7 および比較例 1~5 の 1 サイクル後の抵抗値を、表 1 および図 4 に示した。表 1 および図 4 に示すように、固体電池用正極活物質に対して熱処理を行なわない場合に比べて、 400°C ~ 650°C の範囲内で熱処理をしたものは電池抵抗が低減されることが確認できた。また、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ を用いた実施例 1~6 の中でも、特に 550°C で熱処理がされた実施例 4 は最も充放電サイクル後の電池の抵抗を小さくできることが確認できた。

50

【 0 0 6 8 】

【 表 1 】

	正極活物質	熱処理温度 (°C)	抵抗 (Ω)
実施例1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	400	117
実施例2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	450	75
実施例3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	500	81
実施例4	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	550	50
実施例5	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	600	56
実施例6	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	650	92
実施例7	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	550	62
比較例1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	-	221
比較例2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	300	265
比較例3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	350	292
比較例4	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	700	300
比較例5	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	-	145

10

【 0 0 6 9 】

また、比較例 2、3 では、被覆材が被覆された正極活物質を 3 0 0 °C、または 3 5 0 °C で熱処理をした場合は熱処理を行わない場合に比べて抵抗が大きくなるのに対し、実施例 1 では、4 0 0 °C で熱処理をした場合には熱処理を行わない場合に比べて抵抗が小さくなることが確認できた。この結果から、4 0 0 °C 未満で ss 熱処理をした場合と 4 0 0 °C 以上で熱処理をした場合とで抵抗の増減の傾向に劇的な変化がみられる。このような傾向の変化が生じる理由については、必ずしも明らかではないが、以下のように推測される。3 5 0 °C ~ 4 0 0 °C の範囲内で、被覆材中への N i 元素の拡散が開始することが推測される。

20

【 0 0 7 0 】

[評価 2]

(組成の評価)

30

S T E M - E D X (J E O L) を用いて、固体電池用正極活物質の組成分析を行った。

【 0 0 7 1 】

実施例 4 の組成分析結果を、図 5 および表 2 に示した。図 5 および表 2 に示すように、正極活物質に含まれる M n 元素、N i 元素の原子数、および被覆材に含まれる P 元素の原子数より、正極活物質の表面に、被覆部が形成されていることが確認された。また、熱処理がされた被覆部は、正極活物質由来の N i 元素を含んでいることが分かった。

【 0 0 7 2 】

【 表 2 】

	A	B	C	A~C
距離(nm)	20	24	28	8
P元素の 原子数(%)	5.3	10.6	6.9	$5.3 \leq P \leq 10.6$
Ni/P 原子数比	1.3	0.4	0.3	$0.3 \leq \text{Ni/P} \leq 1.3$

40

【 0 0 7 3 】

比較例 1 の組成分析結果を、図 6 および表 3 に示した。図 6 および表 3 に示すように、正極活物質に含まれる M n 元素、N i 元素の原子数、および被覆材に含まれる P 元素の原子数より、正極活物質の表面に、被覆部が形成されていることが確認された。

【 0 0 7 4 】

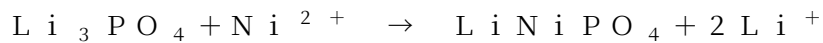
50

【表 3】

	A	B	C	A~C
距離 (nm)	20	24	30	10
P元素の 原子数(%)	5.6	11.0	5.3	$5.3 \leq P \leq 11.0$
Ni/P 原子数比	0.8	0.2	0.4	$0.2 \leq \text{Ni/P} \leq 0.8$

【0075】

STEM-EDX (JEOL) の結果から、比較例 1 に比べて実施例 4 においては、被覆部における B の位置の Ni / P の値が大きくなることを確認することができた。これは、熱処理により正極活物質および被覆材が下記の反応を起こすことによるものと考えられる。



【0076】

[評価 3]

(組成の評価)

実施例 4 の固体電池用正極活物質について、正極活物質および被覆部の界面の BT-STEM 観察像および HAADF-STEM 観察像を撮影した。得られた STEM 観察像から、正極活物質においてはパターンが観察されることから結晶構造を有していることが確認でき、被覆部においてはパターンが観察されないことから非晶質であることが確認できた (図 7)。

【0077】

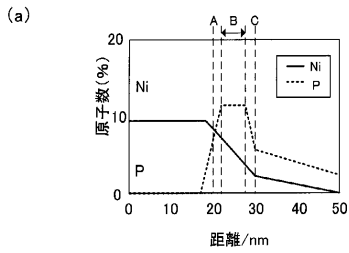
また、実施例 4 の固体電池用正極活物質に X 線回折 (XRD) 測定を行なったところ、 Li_3PO_4 相のピークは確認されなかった。

【符号の説明】

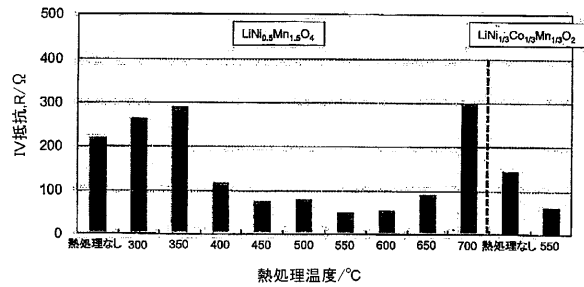
【0078】

- 1 … 正極活物質
- 2 … 被覆部
- 10 … 固体電池用正極活物質

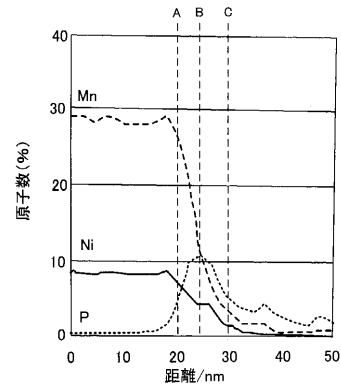
【図 3】



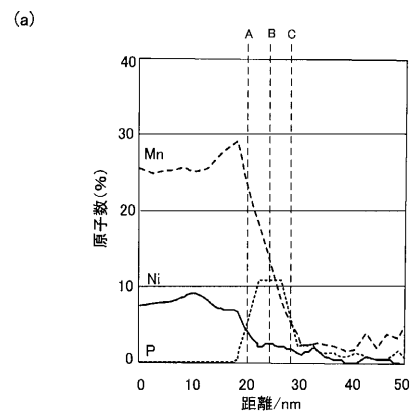
【図 4】



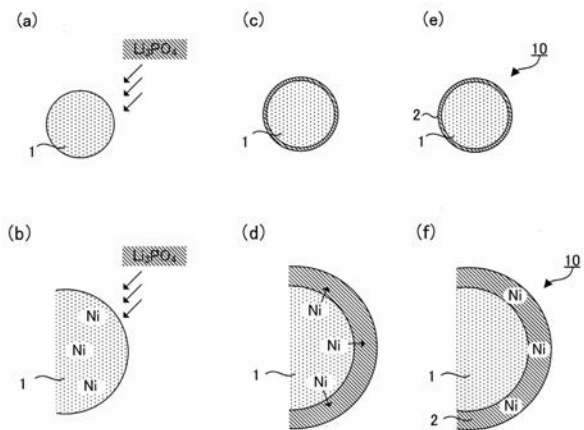
【図 5】



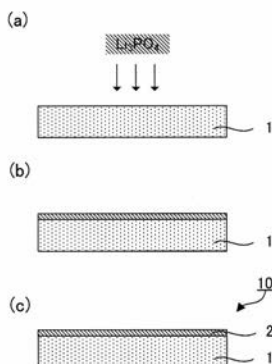
【図 6】



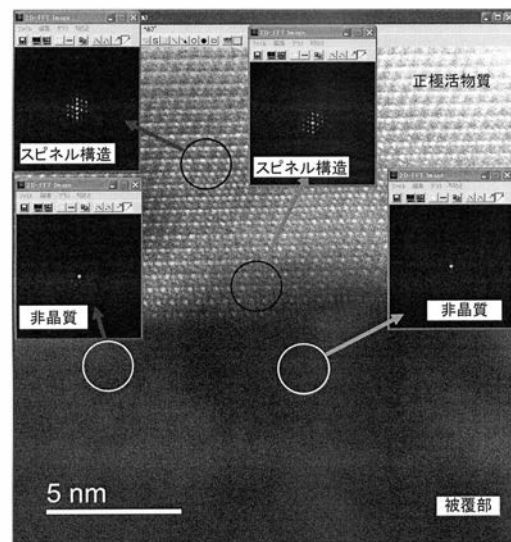
【図 1】



【図 2】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 加藤 祐樹

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 山崎 久嗣

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 5H050 AA12 AA19 BA16 BA17 CA08 CA09 CB01 CB07 CB08 CB11
CB12 DA09 EA01 EA11 FA18 FA20 GA02 GA22 GA24 HA02
HA14