

(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2016-170973

(P2016-170973A)

(43) 公開日 平成28年9月23日(2016.9.23)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1M 4/525 (2010.01)	HO 1M 4/525	5H050
HO 1M 4/36 (2006.01)	HO 1M 4/36	C
HO 1M 4/13 (2010.01)	HO 1M 4/13	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2015-49846 (P2015-49846)	(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	100129838
			弁理士 山本 典輝
		(74) 代理人	100101203
			弁理士 山下 昭彦
		(74) 代理人	100104499
			弁理士 岸本 達人
		(72) 発明者	三木 成章
			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

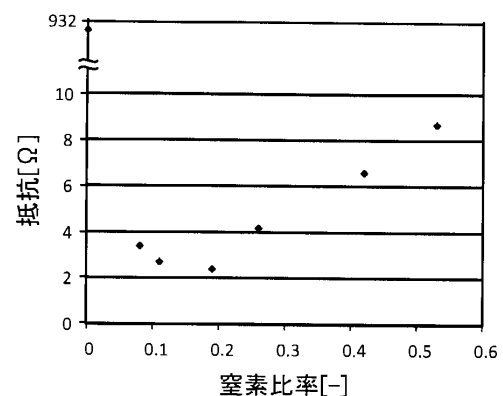
(54) 【発明の名称】 活物質複合粒子及びリチウム電池

(57) 【要約】

【課題】 電池の反応抵抗を低減することが可能な活物質複合粒子を提供する。

【解決手段】 活物質と、活物質の表面に形成されたニオブ酸リチウム層とを有し、ニオブ酸リチウム層には窒素が含まれている、活物質複合粒子とする。

【選択図】 図 5



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活物質と、該活物質の表面に形成されたニオブ酸リチウム層とを有し、
前記ニオブ酸リチウム層には窒素が含まれている、
活物質複合粒子。

【請求項 2】

前記ニオブ酸リチウム層の表面におけるニオブの元素濃度 (C_{Nb}) に対する前記窒素の
元素濃度 (C_N) の比 (C_N / C_{Nb}) が 0.08 以上 0.26 以下である、請求項 1 に
記載の活物質複合粒子。

【請求項 3】

正極と、負極と、前記正極及び前記負極に接触する電解質層と、を備え、
前記正極には、請求項 1 又は 2 に記載の活物質複合粒子と、該活物質複合粒子と接触する
固体電解質とが含まれている、
リチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活物質とその表面の少なくとも一部に形成されたニオブ酸リチウム層とを有
する活物質複合粒子、及び、これを用いたリチウム電池に関する。

【背景技術】

【0002】

安全性に優れる電池として全固体電池が知られている。全固体電池に関する技術として
、活物質の表面上にイオン伝導性酸化物を形成して複合粒子とする技術が知られている。
例えば特許文献 1 には、リチウム及びニオブを含有するアルコキシド溶液を $LiCoO_2$
粉末粒子表面で加水分解する過程を経て、 $LiCoO_2$ 粉末の表面に $LiNbO_3$ 被覆層
を形成する技術が開示されている。また、特許文献 2 には、ニオブ酸リチウムを含有する
被覆層によって表面の一部又は全部が被覆されたりチウム-遷移金属酸化物粒子からなる
、炭素含有量が 0.03 質量% 以下であるリチウム-遷移金属酸化物粒子が開示されてい
る。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】国際公開第 2007/004590 号

【特許文献 2】特開 2012-74240 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献 1 に開示されている技術では、正極活物質の表面に $LiNbO_3$ 被覆層を形成
している。そのため、固体電解質と正極活物質との界面にリチウムイオン伝導性酸化物層
を介在させることが可能になり、その結果、全固体電池の出力特性を向上させることが期
待される。しかしながら、アルコキシド溶液を用いて作製した $LiNbO_3$ 層にあっては
、 $LiNbO_3$ 被覆層のリチウムイオン伝導度が小さいため、全固体電池の抵抗が増大し
やすく、その結果、全固体電池の出力特性を向上させ難かった。この問題は、特許文献 1
に開示されている技術と、特許文献 2 に開示されている技術とを組み合わせても、解決す
ることは困難であった。

【0005】

そこで本発明は、電池の反応抵抗を低減することが可能な活物質複合粒子及びこれを用
いたリチウム電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

10

20

30

40

50

本発明者らは、鋭意検討の結果、活物質と該活物質の表面に形成されたニオブ酸リチウム層とを有する活物質複合粒子において、ニオブ酸リチウム層中に窒素を含有させることにより、リチウム電池の反応抵抗を低減することが可能となることを知見した。特に、ニオブ酸リチウム層中の窒素比率を所定範囲内とすることで、リチウム電池の反応抵抗をより一層低減することが可能となることを知見した。本発明は、当該知見に基づいて完成されたものである。

【０００７】

本発明の第１の態様は、活物質と、活物質の表面に形成されたニオブ酸リチウム層とを有し、ニオブ酸リチウム層には窒素が含まれている、活物質複合粒子である。

【０００８】

本発明の第１の態様において、ニオブ酸リチウム層の表面（複合粒子の外側となる面）におけるニオブの元素濃度 C_{Nb} (atm%) に対する窒素の元素濃度 C_N (atm%) の比 (C_N / C_{Nb}) が 0.08 以上 0.26 以下であることが好ましい。

【０００９】

本願において、「ニオブ酸リチウム層」とは、ニオブ酸リチウムを含む層を意味する。

また、本願において、活物質複合粒子のニオブ酸リチウム層の表面における各元素の「元素濃度」は、光電子分光分析装置 (PHI Quantera SXM、Physical Electronics社製) により、活物質複合粒子の表面を分析することにより特定できる。具体的には、 $C1s$ (248.7 eV) にてピークシフト補正を実施したうえで、 $Nb3d$ 、 $N1s$ の光電子スペクトルのピークから元素濃度を算出する。元素濃度の算出は、各元素のピーク強度（ピーク面積）とその相対感度係数に基づいて下記式（１）に基づいて算出する。

【００１０】

【数１】

$$C_i = \frac{\left(\frac{I_i}{S_i} \right)}{\sum_{j=1}^N \left(\frac{I_j}{S_j} \right)} \times 100 \quad \dots (1)$$

（式（１）において、 C は元素濃度 (atm%)、 I は光電子強度（ピーク面積）、 S は相対感度係数、添字 i 、 j は元素の種類を表す。）

【００１１】

すなわち、本願において、ニオブ酸リチウム層の表面のニオブの元素濃度 C_{Nb} (atm%) に対する窒素の元素濃度 C_N (atm%) の比 (C_N / C_{Nb}) は以下の式（２）から算出される。ここで、相対感度係数 S は、ニオブについては 3.127、窒素については 0.499 とする。

【００１２】

【数２】

$$\frac{C_N}{C_{Nb}} = \frac{\left(\frac{I_N}{S_N} \right)}{\left(\frac{I_{Nb}}{S_{Nb}} \right)} \quad \dots (2)$$

【００１３】

本発明の第２の態様は、正極と、負極と、正極及び負極に接触する電解質層と、を備え、正極には、本発明の第１の態様に係る活物質複合粒子と、当該活物質複合粒子と接触する固体電解質とが含まれている、リチウム電池である。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、電池の反応抵抗を低減することが可能な活物質複合粒子及びこれを用いたリチウム電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の活物質複合粒子10を説明する図である。

【図2】本発明のリチウム電池20を説明する図である。

【図3】本発明の活物質複合粒子の製造方法を説明する図である。

【図4】本発明のリチウム電池の製造方法を説明する図である。

10

【図5】ニオブ酸リチウム層中の窒素比率と、電池の反応抵抗との関係を示すデータである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、図面を参照しつつ、本発明について説明する。なお、以下に示す形態は本発明の例示であり、本発明は以下に示す形態に限定されない。

【0017】

1. 活物質複合粒子

図1は、本発明の活物質複合粒子を説明する図である。図1では、1粒の活物質複合粒子10を抽出し、且つ、この活物質複合粒子10を簡略化して示している。便宜上、図1には、1つの活物質の表面にニオブ酸リチウム層が形成されている形態を示したが、本発明の活物質複合粒子は当該形態に限定されない。本発明の活物質複合粒子は、複数の活物質が集合した二次粒子の形態である活物質の表面にニオブ酸リチウム層を形成させた形態であっても良い。

20

【0018】

図1に示すように、活物質複合粒子10は、活物質1と、活物質1の表面に形成されたニオブ酸リチウム層2とを有している。ここで、活物質複合粒子10はニオブ酸リチウム層2に窒素が含まれている点に特徴を有する。

【0019】

1. 1. 活物質1

30

本発明において、活物質1は、リチウムイオン二次電池の活物質材料として使用可能な材料であれば、特に限定されない。そのような物質としては、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMnO_2 、異種元素置換 Li-Mn スピネル ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_4$)、チタン酸リチウム (例えば $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、リン酸金属リチウム (LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4)、遷移金属酸化物 (V_2O_5 、 MoO_3)、 TiS_2 、グラファイトやハードカーボン等の炭素材料、 LiCoN 、 SiO_2 、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 、リチウム金属 (Li)、リチウム合金 (LiSn 、 LiSi 、 LiAl 、 LiGe 、 LiSb 、 LiP)、リチウム貯蔵性金属間化合物 (例えば Mg_2Sn 、 Mg_2Ge 、 Mg_2Sb 、 Cu_3Sb) 等を挙げることができる。ここで、本発明の活物質複合粒子を用いた全固体電池では、例示した上記物質の中から、リチウムイオンを吸蔵放出する電位 (充放電電位) の異なる2つの物質を選択し、貴な電位を示す物質を正極活物質に、卑な電位を示す物質を負極活物質に、それぞれ用いることができる。特に、活物質1は正極活物質であることが好ましい。このようにすることで、任意の電圧の全固体電池を構成することが可能になる。活物質1の形態は活物質複合粒子10を構成可能であれば特に限定されるものではないが、その一次粒子径が1nm以上100μm以下であることが好ましい。下限がより好ましくは10nm以上、さらに好ましくは100nm以上、特に好ましくは500nm以上であり、上限がより好ましくは30μm以下、さらに好ましく

40

50

は $3\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

【0020】

1. 2. ニオブ酸リチウム層 2

ニオブ酸リチウム層 2 は、ニオブ酸リチウムを含む層である。本発明では、ニオブ酸リチウム層 2 にニオブ酸リチウムが 90 質量%以上 99 質量%以下含まれることが好ましい。ニオブ酸リチウム層 2 は、反応抵抗を低減しやすい形態にする観点からは、水和水等の不純物の残存量が少ないことが好ましく、非晶質であることが好ましく、且つ、空隙の数が少ないことが好ましい。当該不純物の量は 10 質量%以下とすることが好ましい。

【0021】

本発明者は、鋭意研究により、活物質複合粒子 10 のコート層であるニオブ酸リチウム層 2 に窒素を含ませることで、当該コート層の反応抵抗を低下させることが可能であることを見出した。そのメカニズムは未解明であるが、ニオブ酸リチウム層 2 に窒素が導入された場合、ニオブ酸リチウムの結晶構造が歪み、これによりリチウムイオン伝導度が向上するものと考えられる。

【0022】

ニオブ酸リチウム層 2 における窒素の元素濃度は、本発明による効果が奏される限り、特に限定されるものではない。

ただし、本発明者は、鋭意研究により、ニオブ酸リチウム層の表面におけるニオブの元素濃度 (C_{Nb}) に対する窒素の元素濃度 (C_N) の比 (C_N/C_{Nb}) を 0.08 以上 0.53 以下とすることにより、ニオブ酸リチウム層 2 の反応抵抗が一層顕著に低減し、リチウムイオン伝導度が大きく増大することを見出した。 C_N/C_{Nb} の下限はより好ましくは 0.11 以上であり、上限はより好ましくは 0.42 以下、特に好ましくは 0.26 以下である。

特に C_N/C_{Nb} が 0.08 以上 0.26 以下の場合、窒素を含まない場合と比較して、ニオブ酸リチウム層 2 の反応抵抗が約 300 分の 1 にまで低減され、 C_N/C_{Nb} が 0.11 以上 0.19 以下の場合、当該反応抵抗が約 400 分の 1 にまで低減される。

【0023】

このような形態のニオブ酸リチウムは、例えば、後述するよう方法によって形成することができる。ニオブ酸リチウム層 2 の厚みは特に限定されるものではないが、反応抵抗を一層低減する観点から 3 nm 以上 100 nm 以下とすることが好ましい。

【0024】

以上の通り、活物質複合粒子 10 のようにニオブ酸リチウム層 2 に窒素を含ませることによって、電池の反応抵抗を低減することが可能な活物質複合粒子を提供することができる。

【0025】

2. リチウム電池

図 2 は、本発明のリチウム電池 20 を説明する図である。図 2 では、リチウム電池 20 を簡略化して示しており、外装体等の記載を省略している。図 2 に示すように、リチウム電池 20 は、正極 21 と、負極 22 と、正極 21 及び負極 22 に接触する電解質層 23 と、を備え、正極 21 には、活物質複合粒子 10 と、活物質複合粒子 10 と接触する固体電解質 23a とが含まれている。また、リチウム電池 20 において、正極 21 には正極集電体 24 が接続され、負極 22 には負極集電体 25 が接続されている。また、正極 21 には、活物質複合粒子 10 及び固体電解質 23a 以外に、導電助剤 21a と、バインダー 21b とが含まれており、負極 22 には、負極活物質 22a と、固体電解質 23a と、バインダー 22b とが含まれている。さらに、電解質層 23 は、固体電解質 23a を有している。

【0026】

2. 1. 正極 21

2. 1. 1. 活物質複合粒子 10

正極 21 には、正極活物質として活物質複合粒子 10 が含まれている。リチウム電池 2

10

20

30

40

50

0においては、活物質1の具体例として記載した上記物質の中から、リチウムイオンを吸蔵放出する電位（充放電電位）の異なる2つの物質を選択し、貴な電位を示す物質を活物質1とし、卑な電位を示す物質を後述の負極活物質22aとして、それぞれ用いることができる。正極21における活物質複合粒子10の含有量は、特に限定されないが、質量%で、例えば40%以上99%以下とすることが好ましい。

【0027】

2. 1. 2. 固体電解質23a

正極21には、公知の固体電解質を含有させることができる。正極21において、固体電解質は一部が活物質複合粒子10と接触している。正極21に含有させることが可能な固体電解質23aとしては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 Li_3PS_4 等の硫化物系固体電解質を挙げることができる。本発明のリチウム電池に使用可能な固体電解質23aの製造方法は特に限定されず、公知の製造方法で製造した固体電解質を適宜用いることができる。また、固体電解質23aは、非晶質であっても良く、結晶であっても良い。正極21における固体電解質23aの含有量は特に限定されるものではない。

【0028】

2. 1. 3. 導電助剤21a

正極21には、導電助剤21aを含有させることができる。正極21に含有させることが可能な導電助剤21aとしては、気相成長炭素繊維、アセチレンブラック（AB）、ケッチェンブラック（KB）、カーボンナノチューブ（CNT）、カーボンナノファイバー（CNF）等の炭素材料のほか、リチウム電池の使用時の環境に耐えることが可能な金属材料を例示することができる。正極21における導電助剤21aの含有量は特に限定されるものではない。

【0029】

2. 1. 4. バインダー21b

正極21には、活物質複合粒子10、固体電解質23a、導電助剤21aに加えて、これらを結着させるバインダー21bを含ませることができる。正極21に含有させることが可能なバインダー21bとしては、アクリロニトリルブタジエンゴム（ABR）、ブタジエンゴム（BR）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、スチレンブタジエンゴム（SBR）等を例示することができる。正極21におけるバインダー21bの含有量は特に限定されるものではない。

【0030】

2. 1. 5. 正極集電体24

正極21には正極集電体24が接続されている。正極集電体24は、リチウム電池の集電体として使用可能な公知の金属を用いることができる。そのような金属としては、Cu、Ni、Al、V、Au、Pt、Mg、Fe、Ti、Co、Cr、Zn、Ge、Inからなる群から選択される一又は二以上の元素を含む金属材料を例示することができる。正極集電体24の形態は特に限定されるものではない。箔状、メッシュ状等、種々の形態とすることができる。

【0031】

正極21は、例えば、活物質複合粒子10と、固体電解質23aと、導電助剤21aと、バインダー21bとを、溶媒に投入した後、これを、超音波ホモジナイザー等を用いて分散させることにより作製したスラリー状の正極組成物を、正極集電体24の表面に塗工し、その後、乾燥する過程を経て、作製することができる。この場合に用いられる溶媒としては、特に限定されるものではないが、無極性溶媒が好ましい。正極の厚さは、例えば0.1 μm 以上1mm以下であることが好ましく、1 μm 以上100 μm 以下であることがより好ましい。また、正極はプレスする過程を経て作製することができる。本発明において、正極をプレスする際の圧力は100MPa程度とすることができる。

【0032】

2. 2. 負極 2 2

2. 2. 1. 負極活物質 2 2 a

負極 2 2 に含有させる負極活物質 2 2 a については上述の通りである。負極活物質 2 2 a の形状については、特に限定されるものではないが、例えば粒子状、薄膜状とすることができる。負極活物質の平均粒径 (D_{50}) は、例えば 1 nm 以上 100 μ m 以下であることが好ましく、10 nm 以上 30 μ m 以下であることがより好ましい。また、負極 2 2 における負極活物質 2 2 a の含有量は、特に限定されないが、質量%で、例えば 40 % 以上 99 % 以下とすることが好ましい。

【0033】

2. 2. 2. 固体電解質 2 3 a

正極 2 1 と同様、負極 2 2 にも固体電解質 2 3 a を含ませることができる。負極 2 2 における固体電解質 2 3 a の含有量は特に限定されるものではない。

【0034】

2. 2. 3. バインダー 2 2 b

負極 2 2 には、負極活物質 2 2 a や固体電解質 2 3 a に加え、必要に応じて、これらを結着させるバインダー 2 2 b を含ませることができる。そのようなバインダーとしては、正極 2 1 に含有させることが可能な上記バインダー等を例示することができる。

【0035】

2. 2. 4. 導電助剤

図 2 には示していないが、負極 2 2 には、導電性を向上させる導電助剤が含有されていても良い。負極 2 2 に含有させることが可能な導電助剤としては、正極に含有させることが可能な上記導電助剤等を例示することができる。

【0036】

2. 2. 5. 負極集電体 2 5

負極 2 2 には負極集電体 2 5 が接続されている。負極集電体 2 5 は、リチウム電池の集電体として使用可能な公知の金属を用いることができる。そのような金属としては、Cu、Ni、Al、V、Au、Pt、Mg、Fe、Ti、Co、Cr、Zn、Ge、In となる群から選択される一又は二以上の元素を含む金属材料を例示することができる。負極集電体 2 5 の形態は特に限定されるものではない。箔状、メッシュ状等、種々の形態とすることができる。

【0037】

負極 2 2 は、負極活物質 2 2 a と、固体電解質 2 3 a と、バインダー 2 2 b とを、溶媒に投入した後、これを、超音波ホモジナイザー等を用いて分散させることにより作製したスラリー状の負極組成物を、負極集電体 2 5 の表面に塗工し、その後、乾燥する過程を経て、作製することができる。この場合に用いられる溶媒としては、特に限定されるものではないが、無極性溶媒が好ましい。負極 2 2 の厚さは、例えば 0.1 μ m 以上 1 mm 以下であることが好ましく、1 μ m 以上 100 μ m 以下であることがより好ましい。また、負極 2 2 はプレスする過程を経て作製することができる。本発明において、負極 2 2 をプレスする際の圧力は 200 MPa 以上とすることが好ましく、400 MPa 程度とすることがより好ましい。

【0038】

2. 3. 電解質層 2 3

電解質層 2 3 に含有させる固体電解質 2 3 a としては、全固体電池に使用可能な公知の固体電解質を適宜用いることができる。そのような固体電解質としては、正極 2 1 や負極 2 2 に含有させることが可能な上記固体電解質等を例示することができる。電解質層 2 3 における固体電解質 2 3 a の含有量は、質量%で、例えば 60 % 以上、中でも 70 % 以上、特に 80 % 以上であることが好ましい。

【0039】

図 2 には示していないが、電解質層 2 3 には、可塑性を発現させる等の観点から、固体電解質同士を結着させるバインダーを含有させることもできる。そのようなバインダーと

10

20

30

40

50

しては、正極 2 1 や負極 2 2 に含有させることが可能な上記バインダー等を例示することができる。ただし、高出力化を図りやすくするために、固体電解質の過度の凝集を防止し且つ均一に分散された固体電解質を有する固体電解質層を形成可能にする等の観点から、電解質層 2 3 に含有させるバインダーは 5 質量% 以下とすることが好ましい。

【0040】

電解質層 2 3 は、例えば、固体電解質 2 3 a をプレスする等の過程を経て作製することができる。或いは、溶媒に固体電解質 2 3 a 等を分散して調整したスラリー状の固体電解質組成物を基材に塗布する過程を経て固体電解質層 2 3 を作製することもできる。この場合に用いられる溶媒としては、特に限定されるものではないが、無極性溶媒が好ましい。固体電解質層の厚さは、電池の構成によって大きく異なるが、例えば、0.1 μm 以上 1 mm 以下であることが好ましく、1 μm 以上 100 μm 以下であることがより好ましい。

10

【0041】

尚、電解質層 2 3 は、固体電解質 2 3 a に替えて、非水電解液を含む層であってもよい。ただし、安全性に優れたリチウム電池とする観点から、電解質層 2 3 に固体電解質 2 3 a を含ませ、非水電解液は含ませないことが好ましい。

【0042】

2. 4. その他の部材

図 2 には示していないが、リチウム電池 2 0 は、リチウム電池に使用可能な公知の外装体に収容された状態で使用することができる。そのような外装体としては、公知のラミネートフィルムや金属製の筐体等を例示することができる。

20

【0043】

以上の通り、リチウム電池 2 0 は、本発明の活物質複合粒子 1 0 を含有した正極 2 1 を備えている。これにより、反応抵抗が低減されたりリチウム電池 2 0 とすることができる。

【0044】

3. 活物質複合粒子の製造方法

図 3 は、本発明の活物質複合粒子の製造方法を説明する図である。図 3 に示した本発明の活物質複合粒子の製造方法は、活物質準備工程 (S 1) と、噴霧乾燥工程 (S 2) と、熱処理工程 (S 3) と、を有している。

【0045】

3. 1. 活物質準備工程 (S 1)

S 1 は、後述する工程で表面にニオブ酸リチウムが付着される活物質を準備する工程である。S 1 は、活物質を準備することができれば、その形態は特に限定されない。S 1 は、活物質を作製することによって、活物質を準備する形態であっても良く、活物質を購入することによって、活物質を準備する形態であっても良い。

30

【0046】

3. 2. 噴霧乾燥工程 (S 2)

S 2 は、S 1 で準備された活物質へ、ニオブのペルオキシ錯体及びリチウムを含有する溶液を噴霧し、且つ、これと並行して、活物質へと噴霧した溶液を乾燥する工程である。ニオブのペルオキシ錯体の構造式は、以下に示す通りである。S 2 で活物質へと噴霧する溶液としては、例えば、過酸化水素水、ニオブ酸、及び、アンモニア水を用いることにより透明溶液を作製した後、作製した透明溶液へリチウム塩を添加することによって得られる水溶液（以下において、当該水溶液を「錯体溶液」ということがある。）等を挙げることができる。ここで、本発明者の推測によれば、ニオブ酸リチウム層中の窒素は、アンモニア由来の窒素ではなく、ニオブ酸由来の窒素（ニオブ酸原料に混入した窒素）と考えられる。すなわち、S 2 ではニオブ酸原料として窒素を含むものを用いる。例えば、ニオブ酸に窒素分を含んだものを用いることが好ましい。ニオブ酸原料に窒素を含ませる方法については特に限定されるものではない。例えば、原料鉱石を酸などで溶解、ニオブを溶媒抽出後析出させる際に窒素含有試薬を用いることで窒素を含ませることができる。尚、S 2 で使用するニオブ酸の含水率が変わっても、ニオブのペルオキシ錯体を合成可能なので、ニオブ酸の含水率は特に限定されない。また、ニオブのペルオキシ錯体を合成可能であ

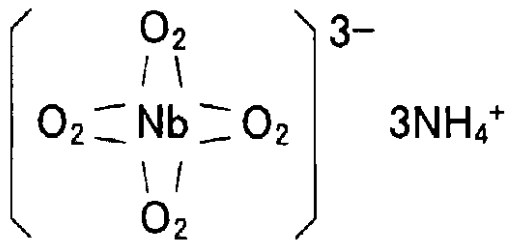
40

50

れば、ニオブ酸及びアンモニア水の混合比率は特に限定されない。また、S 2 で使用可能なリチウム塩としては、 LiOH 、 LiNO_3 、 Li_2SO_4 等を例示することができる。

【0047】

【化1】



10

【0048】

S 2 における噴霧により、ニオブ化合物及びリチウム化合物を含有する錯体溶液を活物質の表面に付着させる。そして、S 2 における乾燥により、活物質の表面に付着させた錯体溶液に含まれている溶媒や水和水等の揮発成分を除去する。以下において、錯体溶液を乾燥した後の形態を、「ニオブ酸リチウムの前駆体」ということがある。

【0049】

S 2 では、活物質へ錯体溶液を噴霧し、且つ、これと並行して、活物質へ向けて噴霧されて活物質の表面に付着した錯体溶液を乾燥させる。このようなS 2 は、例えば、転動流動コーティング装置やスプレードライヤー等を用いることにより、行うことができる。転動流動コーティング装置としては、パウレック社製のマルチプレックスや、フロイント産業株式会社製のフローコーター等を例示することができる。S 2 で転動流動コーティング装置を用いる場合、1つの活物質に着目すると、活物質へ錯体溶液が噴霧された直後に錯体溶液が乾燥され、その後、活物質の表面に付着しているニオブ酸リチウムの前駆体の層の厚さが目的の厚さになるまで、活物質へ向けた錯体溶液の噴霧、及び、活物質へと噴霧された錯体溶液の乾燥が繰り返される。また、S 2 で転動流動コーティング装置を用いる場合、装置内に存在している複数の活物質に着目すると、錯体溶液が噴霧されている活物質と、表面の錯体溶液が乾燥されている活物質とが混在している。それゆえ、S 2 は、活物質へ錯体溶液を噴霧し、且つ、これと並行して、活物質の表面に付着した錯体溶液を乾燥させる工程、とすることができる。

20

30

【0050】

錯体溶液に含まれている過酸化水素は、強力な酸化作用を有している。それゆえ、長時間に亘って錯体溶液を活物質に接触させると、過酸化水素によって活物質が浸食される虞があり、浸食された活物質は劣化する。そこで、本発明では、活物質が劣化し難い形態にするため、活物質へ錯体溶液を噴霧することにより錯体溶液を活物質の表面に付着させた直後に、活物質の表面に存在している錯体溶液を乾燥する。このような形態にすることにより、電池の反応抵抗を低減することが可能な活物質複合粒子を容易に製造することができる。

【0051】

また、活物質へ錯体溶液を噴霧し、且つ、これと並行して活物質表面の錯体溶液を乾燥させる形態のS 2 によって、ニオブ酸リチウムの前駆体を活物質の表面に付着させることにより、S 2 の後に行われる熱処理工程における熱処理温度を低減しても、活物質の表面にニオブ酸リチウムを形成することが可能になる。熱処理温度を低減することによって得られる効果については、後述する。

40

【0052】

本発明では、S 2 における活物質への錯体溶液の噴霧量及び噴霧速度や乾燥温度（吸気温度）を調整することで、ニオブ酸リチウム層に含まれる窒素の量をさらに調整することもできる。本発明者の知見によれば、錯体溶液の噴霧量を増大させ、噴霧速度を増大させ、乾燥温度を増大させることで、ニオブ酸リチウム層に含まれる窒素の量を増大させるこ

50

とができる。目標とする窒素比率を満たすように、各条件を調整すればよい。

【0053】

3. 3. 熱処理工程

S3は、S2の後に、123℃よりも高く、且つ、350℃未満の温度で、ニオブ酸リチウムの前駆体を表面に付着させた活物質を熱処理する工程である。S3により、活物質と、該活物質の表面に形成されたニオブ酸リチウム層とを有する活物質複合粒子を得ることができる。S3の熱処理は、大気雰囲気中で行うことができる。尚、大気中の窒素は不活性であり、S3において熱処理を施したとしても、ニオブ酸リチウム層中に大気中の窒素が取り込まれることはない。

【0054】

S3では、熱処理温度を123℃よりも高くする。このような温度で熱処理することにより、ニオブ酸リチウム層中に窒素を残存させつつ、錯体溶液の溶媒や水和水等の不純物（揮発成分）の残存量を低減することができる。水和水はリチウムイオン伝導の妨げとなるため、この残存量を低減することにより、反応抵抗を低減することが可能になる。また、本発明に係る活物質複合粒子は、例えば、固体電解質を用いたリチウム電池に使用される。固体電解質のうち、特に硫化物固体電解質は、水と反応することによって劣化し、その結果、全固体電池の反応抵抗が増大しやすい。それゆえ、錯体溶液の溶媒の残存量を低減することにより、電池の反応抵抗を低減することが可能になる。

【0055】

また、S3では、熱処理温度を350℃未満にする。S3はS2の後に行われるので、ニオブ酸リチウムの前駆体は、活物質へ錯体溶液を噴霧し、且つ、これと並行して活物質表面の錯体溶液を乾燥させる形態のS2によって、活物質の表面に付着されている。このような形態のS2によって、活物質の表面にニオブ酸リチウムの前駆体を付着させることにより、従来よりも熱処理温度を低温にしても、ニオブ酸リチウム層を形成することが可能になる。ここで、熱処理温度を高温にすると、ニオブ酸リチウム層に多数の空隙が形成されやすい。この空隙は、リチウムイオン伝導を阻害するため、電池の反応抵抗増加の一因になる。さらには、熱処理温度を過剰に高温とした場合、ニオブ酸リチウム層から窒素が離脱する（放出される）虞もあるため、この点からも熱処理温度は低温とすることが好ましい。

【0056】

加えて、S3において、熱処理温度を350℃以上にすると、結晶化したニオブ酸リチウムが活物質の表面に形成される。結晶化したニオブ酸リチウムは非晶質のニオブ酸リチウムよりもリチウムイオン伝導度が低いため、電池の反応抵抗増加の一因になる。

【0057】

従来技術で用いられていたアルコキシド溶液は炭素を多く含んでいるため、熱処理時にニオブ酸リチウムの前駆体から多量のガスが発生し、その結果、多数の空隙を有するニオブ酸リチウムが形成されやすかった。また、ニオブ酸リチウム層中に窒素を含ませることができず、反応抵抗を低減することができなかった。これに対し、ニオブのペルオキシ錯体を含む溶液を用いる製造方法によれば、熱処理時にニオブ酸リチウムの前駆体から発生するガスの量を低減することが可能である。さらに、ニオブ酸リチウム層中に窒素を導入することも可能である。その結果、ニオブ酸リチウム層の反応抵抗を低減することができる。加えて、本発明の活物質複合粒子の製造方法で使用する錯体溶液は、アルコキシド溶液よりも廉価なので、上記効果に加えて、製造コストを低減することも可能になる。

【0058】

本発明の活物質複合粒子の製造方法において、S3の熱処理温度の下限は好ましくは150℃以上であり、上限は好ましくは300℃以下、より好ましくは250℃以下である。これにより、反応抵抗の一層低減されたニオブ酸リチウム層を形成可能である。

【0059】

4. リチウム電池の製造方法

図4は、本発明のリチウム電池の製造方法を説明する図である。図4において、図3に

10

20

30

40

50

示した各工程と同様の工程には、図3で使用した符号と同一の符号を付し、その説明を適宜省略する。

【0060】

図5に示した本発明のリチウム電池の製造方法は、活物質準備工程(S1)と、噴霧乾燥工程(S2)と、熱処理工程(S3)と、電極作製工程(S4)と、を有している。S1乃至S3は、上述した通りであり、説明を省略する。

【0061】

4. 1. 電極作製工程(S4)

S4は、S1乃至S3によって作製された活物質複合粒子を含む電極を作製する工程である。例えば、図2に示したリチウム電池20を製造する場合には、活物質複合粒子10を含む正極21を作製する工程である。この場合、S4は、本発明の活物質複合粒子を含む正極を作製する工程であれば、その形態は特に限定されない。例えば、活物質複合粒子10と、固体電解質23aと、導電助剤21aと、バインダー21bとを、溶媒に投入した後、これを、超音波ホモジナイザー等を用いて分散させることによりスラリー状の正極組成物を得る。得られたスラリー状の正極組成物を正極集電体24の表面に塗工し、その後、乾燥する過程を経て、正極21を作製することができる。

10

【0062】

本発明の活物質複合粒子を含む電極(正極)を作製したら、当該電極(正極)と共に電解質層を挟持すべき電極(負極)を作製する。負極の作製方法は上述した通りである。このようにして一对の電極を作製したら、その後、正極及び負極の間に電解質層を配置する工程を経ることにより、本発明のリチウム電池を作製することができる。

20

【実施例】

【0063】

<実施例1>

(1) 活物質の準備

活物質として粒子状の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (日亜化学工業株式会社製)を用いた。

【0064】

(2) 錯体溶液の調製

濃度30質量%の過酸化水素水870.4gを入れた容器へ、イオン交換水987.4g、及び、窒素を含むニオブ酸(窒素含有率3.4質量%、Conghua Tantalum&Niobium Smeltery製)44.2gを添加した。次に、上記容器へ、濃度28質量%のアンモニア水87.9gを添加した。そして、アンモニア水を添加した後に十分に攪拌することにより、透明溶液を得た。さらに、得られた透明溶液に、水酸化リチウム・1水和物($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)10.1gを加えることにより、ニオブのペルオキシ錯体及びリチウムを含有する錯体溶液を得た。得られた錯体溶液における、Li及びNbのモル濃度は、何れも0.12mol/kgであった。

30

【0065】

(3) 噴霧乾燥

上述の手順により得られた錯体溶液19570gを、転動流動コーティング装置(MP-01、パウレック社製)を用いて、正極活物質1000gへと噴霧し、且つ、これと並行して錯体溶液を乾燥することにより、ニオブ酸リチウムの前駆体を含む層を正極活物質の表面に被覆した。なお、転動流動コーティング装置の運転条件は、吸気ガス：窒素、吸気温度：170℃、吸気風量：0.4m³/min、ロータ回転数：毎分400回転、噴霧速度：14.4g/minとした。

40

【0066】

(4) 熱処理

噴霧乾燥により得られた、正極活物質と、該正極活物質の表面に形成されたニオブ酸リチウムの前駆体を含む層とを有する粒子について、大気中にて200℃、5時間の条件で熱処理を行うことにより、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ と、その表面に付着

50

させたニオブ酸リチウムとを有する活物質複合粒子（実施例 1 の活物質複合粒子）を得た。

【0067】

（5）全固体電池の作製

（5-1）正極の作製

得られた実施例 1 の活物質複合粒子と硫化物系固体電解質（ Li_3PS_4 ）とを、体積比で活物質複合粒子：硫化物系固体電解質＝6：4となるように秤量し、これを、ヘプタンを入れた容器へと投入した。さらに、3質量％となる量の導電助剤（気相成長炭素繊維、昭和電工株式会社製）及び、3質量％となる量のバインダー（ブチレンラバー、JSR株式会社製）を、ヘプタン等を入れた容器へと投入することにより、正極スラリーを作製した。次いで、作製した正極スラリーを超音波ホモジナイザー（UH-50、株式会社エスエムテール製。以下において同じ。）で分散させることにより得た正極組成物を、アルミニウム箔の上面に塗工し、引き続き、100℃、30分で乾燥させることにより、アルミニウム箔の上面に正極を形成した。次に、上面に正極が形成されているアルミニウム箔を1cm²の大きさに打ち抜くことにより、正極を得た。

10

【0068】

（5-2）負極の作製

負極活物質（層状炭素）と硫化物系固体電解質（ Li_3PS_4 ）とを、体積比で負極活物質：硫化物系固体電解質＝6：4となるように秤量し、これを、ヘプタンを入れた容器へと投入した。さらに、1.2質量％となる量のバインダー（ブチレンラバー、JSR株式会社製）をヘプタンや負極活物質等を入れた容器へと投入することにより、負極スラリーを作製した。次いで、作製した負極スラリーを超音波ホモジナイザーで分散させることにより得た負極組成物を、銅箔の上面に塗工し、引き続き、100℃30分で乾燥させることにより、銅箔の上面に負極を形成した。次に、上面に負極が形成されている銅箔を1cm²の大きさに打ち抜くことにより、負極電極を得た。

20

【0069】

（5-3）固体電解質層の作製

内径断面積1cm²の筒状セラミックスに、硫化物系固体電解質（ Li_3PS_4 ）64.8mgを入れ、表面を平滑にしてから98MPaでプレスすることにより、固体電解質層を形成した。

30

【0070】

固体電解質層が正極と負極との間に配置されるように、正極及び負極を筒状セラミックスに入れ、421.4MPaでプレスした後、正極側、及び、負極側にステンレス棒を入れ、これを98MPaで拘束することにより、実施例 1 の全固体電池を作製した。

【0071】

<実施例 2>

錯体溶液の噴霧量を13050gとしたこと以外は、実施例 1 と同様にして活物質複合粒子を作製し、実施例 1 と同様にして全固体電池を作製した。

【0072】

<実施例 3>

錯体溶液の噴霧量を6525gとしたこと以外は、実施例 1 と同様にして活物質複合粒子を作製し、実施例 1 と同様にして全固体電池を作製した。

40

【0073】

<実施例 4>

錯体溶液の噴霧量を2350gとし、且つ、転動流動コーティング装置の運転条件のうち、吸気温度を120℃とし、噴霧速度を4.8g/minとしたこと以外は、実施例 1 と同様にして活物質複合粒子を作製し、実施例 1 と同様にして全固体電池を作製した。

【0074】

<実施例 5>

錯体溶液の噴霧量を1830gとし、且つ、転動流動コーティング装置の運転条件のう

50

ち、吸気温度を 150°C とし、噴霧速度を 9.6 g/min としたこと以外は、実施例1と同様にして活物質複合粒子を作製し、実施例1と同様にして全固体電池を作製した。

【0075】

<実施例6>

錯体溶液の噴霧量を 1830 g とし、且つ、転動流動コーティング装置の運転条件のうち、吸気温度を 120°C とし、吸気風量を $0.3\text{ m}^3/\text{min}$ とし、噴霧速度を 9.6 g/min としたこと以外は、実施例1と同様にして活物質複合粒子を作製し、実施例1と同様にして全固体電池を作製した。

【0076】

<比較例1>

ペルオキソ錯体溶液に替えて、アルコキシド溶液を用いて活物質複合粒子を作製した。

【0077】

(1) アルコキシド溶液の調製

アルコキシド溶液は、エトキシリチウム、ペンタエトキシニオブ、及び、脱水エタノールを用いて作製した。エトキシリチウムを、脱水エタノールを入れた容器へと投入することにより溶解させ、これを脱水エタノール中で均一に分散させた。その後、エトキシリチウム及び脱水エタノールを入れた上記容器へ、リチウム及びニオブが元素比（モル比）で $1:1$ になるように、ペンタエトキシニオブを入れた。そして、ペンタエトキシニオブが均一に混合されるまで攪拌することにより、アルコキシド溶液を得た。なお、エトキシリチウムの投入量は、アルコキシド溶液の固形分比率が $6.9\text{ 質量}\%$ になるように調整した。

【0078】

(2) 噴霧乾燥

上述の手順により得られたアルコキシド溶液 4660 g を、転動流動コーティング装置（MP-01、パウレック社製）を用いて、正極活物質 1000 g へ噴霧し、且つ、これと並行してアルコキシド溶液を乾燥することにより、ニオブ酸リチウムの前駆体を含む層を正極活物質の表面に被覆した。ここで、転動流動コーティング装置の運転条件は、吸気ガス：窒素、吸気温度： 80°C 、吸気風量： $0.3\text{ m}^3/\text{h}$ 、ロータ回転数：毎分 300 回転、噴霧速度： 1.5 g/min とした。

【0079】

(3) 熱処理

アルコキシド溶液を用いた噴霧乾燥により得られた、正極活物質と、該正極活物質の表面に形成されたニオブ酸リチウムの前駆体を含む層とを有する粒子について、大気中にて 350°C 、5時間の条件で熱処理を行うことにより、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ と、その表面に付着させたニオブ酸リチウムとを有する活物質複合粒子を得た。

【0080】

(4) 全固体電池の作製

実施例1の活物質複合粒子に代えて比較例1の活物質複合粒子を使用したほかは、実施例1と同じ条件で、全固体電池を作製した。

【0081】

<全固体電池の反応抵抗測定>

上述の方法で作製した各全固体電池を、電圧 4.5 V まで充電し、次いで 2.5 V まで放電した後に、 3.6 V において交流インピーダンス測定を行った。そして、ナイキストプロット（Nyquistプロット）により得られた円弧から、各全固体電池の反応抵抗 $[\Omega \cdot \text{cm}^2]$ を特定した。小数第3位を四捨五入することによって得られる反応抵抗の値を、下記表1に示す。

【0082】

<ニオブ酸リチウム層中の窒素比率の測定>

光電子分光分析装置（PHI Quantera SXM、Physical Electronics社製）により、活物質複合粒子の表面を分析することにより、活物質複合粒子のニオブ酸リチウム層表面に存在

10

20

30

40

50

する各元素の「元素濃度」を特定した。具体的には、C 1 s (2 4 8 . 7 e V) にてピークシフト補正を実施したうえで、N b 3 d、N 1 s の光電子スペクトルのピークから元素濃度を算出した。元素濃度の算出は、各元素のピーク強度（ピーク面積）とその相対感度係数に基づいて下記式（１）に基づいて算出した。

【 0 0 8 3 】

【数 3】

$$C_i = \frac{\left(\frac{I_i}{S_i} \right)}{\sum_{j=1}^N \left(\frac{I_j}{S_j} \right)} \times 100 \quad \dots (1) \quad 10$$

（式（１）において、C は元素濃度（atm%）、I は光電子強度（ピーク面積）、S は相対感度係数、添字 i、j は元素の種類を表す。）

【 0 0 8 4 】

すなわち、ニオブ酸リチウム層表面におけるニオブの元素濃度 C_{Nb} （atm%）に対する窒素の元素濃度 C_N （atm%）の比（ C_N / C_{Nb} ）を以下の式（２）から算出した。ここで、相対感度係数 S は、ニオブについては 3 . 1 2 7、窒素については 0 . 4 9 9 とした。結果を下記表 1 に示す。

20

【 0 0 8 5 】

【数 4】

$$\frac{C_N}{C_{Nb}} = \frac{\left(\frac{I_N}{S_N} \right)}{\left(\frac{I_{Nb}}{S_{Nb}} \right)} \quad \dots (2)$$

【 0 0 8 6 】

30

【表 1】

	窒素比率	抵抗
実施例 1	0.53	8.7
実施例 2	0.42	6.6
実施例 3	0.26	4.2
実施例 4	0.19	2.4
実施例 5	0.11	2.7
実施例 6	0.08	3.4
比較例 1	0	931.6

40

【 0 0 8 7 】

図 5 に、活物質複合粒子のニオブ酸リチウム層表面における窒素比率と、全固体電池の抵抗との関係を示す。

【 0 0 8 8 】

表 1 及び図 5 から明らかなように、実施例に係る活物質複合粒子（ニオブ酸リチウム層中に窒素を含む活物質複合粒子）を用いて電池を作製した場合、比較例に係る活物質複合粒子を用いて電池を作製した場合と比較して、電池の反応抵抗を飛躍的に低減することができ、リチウムイオン伝導度を飛躍的に増大させることができた。特に窒素比率 C_N / C_{Nb} が 0 . 0 8 以上 0 . 2 6 以下の場合、窒素を含まない場合と比較して、ニオブ酸リチウム層 2 の反応抵抗が約 3 0 0 分の 1 にまで低減され、 C_N / C_{Nb} が 0 . 1 1 以上 0 .

50

19以下の場合、当該反応抵抗が約400分の1にまで低減された。

【産業上の利用可能性】

【0089】

本発明に係る活物質複合粒子は、固体電解質を含むリチウム電池における活物質として好適に利用可能である。特に、硫化物系固体電解質を含む全固体リチウム電池の正極活物質として適用することが好ましい。

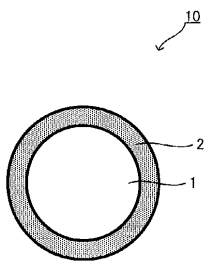
【符号の説明】

【0090】

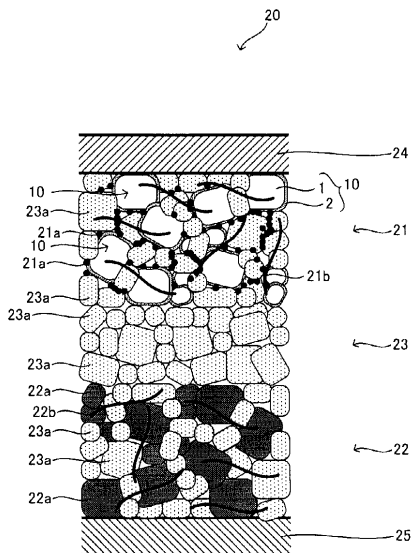
- 1…活物質
- 2…ニオブ酸リチウム層
- 10…活物質複合粒子
- 20…リチウム電池
- 21…正極
- 22…負極
- 23…固体電解質層

10

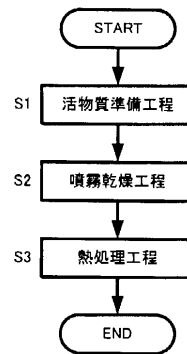
【図1】



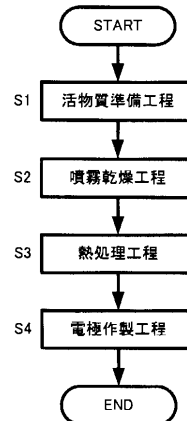
【図2】



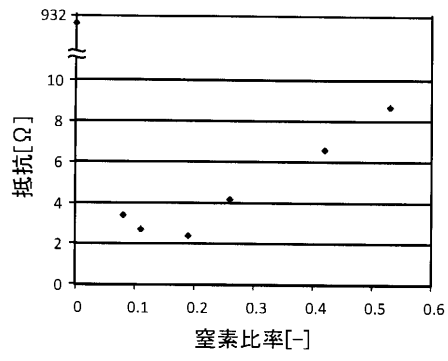
【図3】



【図4】



【図 5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA12 BA16 BA17 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CB01
CB02 CB07 CB08 CB11 CB12 DA02 DA09 EA01 FA17 FA18
HA02