

(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2015-201252

(P2015-201252A)

(43) 公開日 平成27年11月12日(2015.11.12)

(51) Int.Cl.
H01M 4/36 (2006.01)F I
H01M 4/36テーマコード (参考)
5H050

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2014-77426 (P2014-77426)
(22) 出願日 平成26年4月4日 (2014.4.4)(71) 出願人 000003207
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

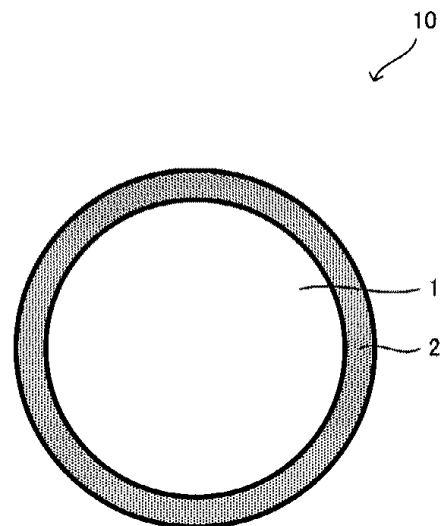
(54) 【発明の名称】 活物質粉体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】抵抗及び被覆層の厚みムラを低減することが可能な活物質粉体、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】活物質粒子及びその表面に付着した LiNbO_3 を含む被覆層を有し、直径 $2 \sim 200 \text{ nm}$ の細孔の容積の合計に占める直径 $2 \sim 7 \text{ nm}$ の細孔の容積の合計の割合が 18.5% 以下である活物質粉体とし、転動流動コーティング装置を用いて活物質粒子の表面にアルコキシド溶液を付着させ、アルコキシド溶液を並行して乾燥させることにより、活物質粒子とその表面に付着させた被覆層前駆体とを有する粉体を得、得られた粉体を加湿された不活性ガス雰囲気下に曝すことによりアルコキシド化合物の加水分解を促進した後、粉体を加熱することにより活物質粒子の表面に被覆層を形成する工程を有し、転動流動コーティング装置の吸気温度が 100 以上であり、且つ、加湿された不活性ガス雰囲気下に曝す時間が4時間以上である、活物質粉体の製造方法とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活物質粒子と、該活物質粒子の表面に付着した、 LiNbO_3 を含む被覆層と、を有する活物質粉体であって、

直径が 2 nm 以上 7 nm 以下である細孔の容積の合計を V_1 、直径が 2 nm 以上 200 nm 以下である細孔の容積の合計を V_2 とするとき、 V_1 / V_2 が 0.185 以下である、活物質粉体。

【請求項 2】

転動流動コーティング装置を用いて、活物質粒子の表面にアルコキシド溶液を付着させ、且つ、これと並行して活物質粒子の表面に付着させた前記アルコキシド溶液を乾燥させることにより、前記活物質粒子と該活物質粒子の表面に付着させた被覆層前駆体とを有する粉体を得る、付着工程と、

前記付着工程で得られた前記粉体を、加湿された不活性ガス雰囲気下に曝すことにより、前記アルコキシド溶液に含有されているアルコキシド化合物の加水分解を促進する、加水分解促進工程と、

前記加水分解促進工程後の粉体を加熱することにより、前記活物質粒子の表面に被覆層を形成する、加熱工程と、を有し、

前記転動流動コーティング装置の吸気温度が 100 以上であり、且つ、

前記加水分解促進工程で前記粉体を前記加湿された不活性ガス雰囲気下に曝す時間が 4 時間以上である、活物質粉体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活物質とその表面に付着した被覆層とを有する活物質粉体、及び、その製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

難燃性の固体電解質を用いた固体電解質層を有する金属イオン二次電池（例えば、リチウムイオン二次電池等。以下において「全固体電池」ということがある。）は、安全性を確保するためのシステムを簡素化しやすい等の長所を有している。

【0003】

このような全固体電池に関する技術として、例えば特許文献 1 には、表面がリチウムイオン伝導性酸化物で被覆されている正極活物質が開示されている。また、特許文献 1 には、 LiCoO_2 粉末を転動流動装置内で流動層とし、アルコキシド溶液を噴霧することにより LiCoO_2 粉末粒子の表面をアルコキシドで被覆し、空気中の湿度により加水分解を行った後、焼成することにより LiCoO_2 粉末粒子の表面に LiNbO_3 層を形成することが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】国際公開第 $2007/004590$ 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献 1 に開示されている技術によって作製した、活物質粒子とその表面を被覆する層（被覆層）とを有する活物質粉体は、活物質粒子の表面に形成された被覆層の厚さにムラがある。その結果、この活物質粉体を用いたリチウムイオン二次電池の反応抵抗を低減し難いという問題があった。

【0006】

そこで本発明は、抵抗及び被覆層の厚みムラを低減することが可能な活物質粉体、及び

10

20

30

40

50

その製造方法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】

【0007】

本発明者は、鋭意検討の結果、活物質粒子の表面に被覆層を形成する過程を経て作製した活物質粉体を観察することによって特定される、直径が2 nm以上7 nm以下である細孔の容量の合計を V_1 、直径が2 nm以上200 nm以下である細孔の容量の合計を V_2 とすると、 V_1/V_2 が所定値以下である活物質粉体は、この活物質粉体を用いたリチウムイオン二次電池の反応抵抗を低減可能であり、且つ、被覆層の厚みムラが小さいことを知見した。さらに、本発明者は、鋭意検討の結果、活物質粉体を製造する際に、被覆層を形成するために活物質粒子の表面に付着させた溶液を乾燥させる際の温度や、加水分解を促進させる時間を制御することにより、活物質粉体を用いたリチウムイオン二次電池の反応抵抗を低減可能であり、且つ、被覆層の厚みムラが低減された活物質粉体を製造可能であることを知見した。本発明は、これらの知見に基づいて完成させた。

10

【0008】

上記課題を解決するために、本発明は以下の手段をとる。すなわち、

本発明の第1の態様は、活物質粒子と、該活物質粒子の表面に付着した、 LiNbO_3 を含む被覆層と、を有する活物質粉体であって、直径が2 nm以上7 nm以下である細孔の容積の合計を V_1 、直径が2 nm以上200 nm以下である細孔の容積の合計を V_2 とすると、 V_1/V_2 が0.185以下である、活物質粉体である。

【0009】

20

ここに、本発明において、 V_1 及び V_2 は、例えば、活物質粉体にガスを吸着させた後、Barrett-Joyner-Halenda法（以下において、「BJH法」と称する。）、Cranston-Inkley法（CI法）、又はDollimore-Heal法（DH法）等を用いて解析することにより、特定することができる。 V_1 は、被覆層の中に存在する細孔の容積の合計に相当するので、 V_1/V_2 を0.185以下にすることは、被覆層の中に存在する細孔を少なくすることを意味する。被覆層の中に存在する細孔を少なくすることにより、リチウムイオンが被覆層を移動する際の抵抗を低減することが可能になるので、活物質粉体を用いたリチウムイオン二次電池の反応抵抗を低減することが可能になる。また、 V_1/V_2 を0.185以下にすることにより、被覆層の厚みムラを低減することも可能になる。したがって、本発明の第1の態様によれば、抵抗及び被覆層の厚みムラを低減することが可能な活物質粉体を提供することができる。なお、本発明において、「被覆層の厚みムラを低減する（被覆層の厚みムラが小さい）」とは、複数の活物質粉体粒子のそれぞれに対して複数箇所では被覆層の厚さを測定することによって得た、被覆層の厚さの平均値及び標準偏差を用いて特定される変動係数（＝標準偏差÷平均値）の値が、所定値以下であることをいう。

30

【0010】

本発明の第2の態様は、転動流動コーティング装置を用いて、活物質粒子の表面にアルコキシド溶液を付着させ、且つ、これと並行して活物質粒子の表面に付着させたアルコキシド溶液を乾燥させることにより、活物質粒子と該活物質粒子の表面に付着させた被覆層前駆体とを有する粉体を得る付着工程と、該付着工程で得られた粉体を、加湿された不活性ガス雰囲気下に曝すことにより、アルコキシド溶液に含有されているアルコキシド化合物の加水分解を促進する加水分解促進工程と、該加水分解促進工程後の粉体を加熱することにより活物質粒子の表面に被覆層を形成する加熱工程と、を有し、転動流動コーティング装置の吸気温度が100℃以上であり、且つ、加水分解促進工程で粉体を加湿された不活性ガス雰囲気下に曝す時間が4時間以上である、活物質粉体の製造方法である。

40

【0011】

吸気温度を100℃以上にするにより、活物質粒子の表面に付着させたアルコキシド溶液の乾燥速度を高めることが可能になるので、活物質粒子の表面に形成される被覆層の厚みムラを低減することが可能になる。また、付着工程で得られた粉体を加湿された不活性ガス雰囲気下に4時間以上に亘って曝すことにより、被覆層前駆体に含まれているア

50

ルコキシド化合物の純度を高めることが可能になる。これにより、被覆層のリチウムイオン伝導抵抗を低減することが可能になるので、活物質粉体を用いたリチウムイオン二次電池の反応抵抗を低減することが可能になる。したがって、本発明の第２の態様によれば、抵抗及び被覆層の厚みムラを低減し得る活物質粉体を製造することが可能な、活物質粉体の製造方法を提供することができる。

【発明の効果】

【００１２】

本発明によれば、抵抗及び被覆層の厚みムラを低減することが可能な活物質粉体、及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【００１３】

【図１】活物質粉体１０を説明する図である。

【図２】全固体電池２０を説明する図である。

【図３】活物質粉体の製造方法を説明する図である。

【図４】全固体電池の製造方法を説明する図である。

【図５】実施例１の活物質粉体の断面を示す図である。

【図６】比較例３の活物質粉体の断面を示す図である。

【図７】反応抵抗と V_1/V_2 との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【００１４】

20

従来の方法で作製した、活物質粒子と、該活物質粒子の表面に付着させた被覆層と、を有する活物質粉体を用いたリチウムイオン二次電池は、反応抵抗が高かった。その原因について調査した結果、活物質粒子の表面に形成した被覆層の厚みムラが一因であることが分かった。本発明者は、鋭意検討の結果、被覆層の厚みムラは、活物質粒子の表面に付着させたアルコキシド溶液の乾燥速度が遅いことが一因であると考え、アルコキシド溶液を乾燥させる際の温度を１００℃以上にすることにした。その結果、被覆層の厚みムラを低減することが可能になることを知見した。さらに、本発明者は、鋭意検討の結果、被覆層を構成するアルコキシド化合物の純度を高めることにより、活物質粉体を用いたリチウムイオン二次電池の反応抵抗を低減することが可能になると考え、加水分解促進処理の時間を４時間以上にすることにした。このようにして、被覆層の厚みムラを低減し、且つ、アルコキシド化合物の純度を高めた活物質粉体を製造し、これを用いたリチウムイオン二次電池の反応抵抗を測定した結果、従来よりも反応抵抗を低減できることを知見した。また、反応抵抗を低減することが可能であり、且つ、被覆層の厚みムラが低減された活物質粉体は、活物質粉体にガスを吸着させた後、ＢＪＨ法解析により、直径が２ｎｍ以上７ｎｍ以下である細孔の容積の合計 V_1 、及び、直径が２ｎｍ以上２００ｎｍ以下である細孔の容積の合計 V_2 を特定した結果、 V_1/V_2 が０．１８５以下であった。これに対し、従来の方法で作製した活物質粉体は、同様の手法により算出した V_1/V_2 が０．１８５よりも大きかった。したがって、 V_1/V_2 が０．１８５以下である活物質粉体とすることにより、抵抗及び被覆層の厚みムラを低減することが可能な活物質粉体を提供できると考えられる。本発明は、これらの知見を得て、完成させた。

30

40

【００１５】

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。

【００１６】

１．活物質粉体

図１は、本発明の活物質粉体１０を説明する図である。便宜上、図１には、１つの活物質粒子１の表面に $LiNbO_3$ を含む被覆層２を付着（被覆）させている形態を図示したが、本発明の活物質粉体は、当該形態に限定されない。本発明の活物質粉体は、複数の活物質粒子が集合した二次粒子の形態である活物質粒子の表面に $LiNbO_3$ を含む被覆層を付着（被覆）させた形態であっても良い。

50

【0017】

図1に示した活物質粉体10は、活物質粒子1と、当該活物質粒子1の表面に付着させた LiNbO_3 を含む被覆層2と、を有している。活物質粉体10は、その表面に窒素ガスを吸着させた後、BJH法解析により特定される、直径が2nm以上7nm以下である細孔の容積の合計 V_1 と、直径が2nm以上200nm以下である細孔の容積の合計 V_2 との比 V_1/V_2 が、0.185以下である。 V_1/V_2 が0.185以下である活物質粉体10は、被覆層2の厚みムラが小さく、且つ、この活物質粉体10を用いたリチウムイオン二次電池の反応抵抗を低減することができる。ここで、 V_1 は、厚みムラが小さい形態に形成された、厚さが薄い被覆層2の中に存在する細孔の容積の合計に相当すると考えられる。これに対し、 V_2 は、 V_1 で考慮された細孔に加えて、互いに接触している活物質粉体によって形成される表面の窪みに形成された、他の箇所よりも厚さが厚い被覆層2の中に存在する細孔の容積も考慮された値である。したがって、 V_1/V_2 が0.185以下であることは、厚みムラが小さくて薄い被覆層2の中に存在する細孔の数が少ないことを意味している。ここで、リチウムイオンが移動する被覆層2の中に細孔が存在すると、リチウムイオンはその細孔を避けて移動する必要があるため、リチウムイオンの伝導抵抗が増大しやすく、その結果、リチウムイオン二次電池の反応抵抗が増大しやすい。これに対し、本発明の活物質粉体10は、被覆層2の中に存在する細孔の数が、従来の活物質粉体よりも少ないので、リチウムイオンの伝導抵抗を低減しやすく、その結果、リチウムイオン二次電池の抵抗を低減することが可能になると考えられる。このような活物質粉体10は、後述する活物質粉体の製造方法によって製造することができる。

【0018】

本発明の活物質粉体10は、被覆層2の厚みムラを抑制し、且つ、被覆層2の中に存在する細孔を低減することにより、上記本発明の課題を解決している。したがって、被覆層2が表面に付着される活物質粒子1は、後述する実施例で効果を確認した材料に限定されず、リチウムイオン二次電池の電極活物質材料として使用可能な材料を適宜用いることができる。そのような物質としては、 LiCoO_2 、 NiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($0 < x+y < 2$ 、 $M = \text{Al}$ 、 Mg 、 Co 、 Fe 、 Ni 、及び Zn から選ばれる少なくとも1種)で表される異種元素置換 Li-Mn スピネル、チタン酸リチウム(Li 及び Ti を含む酸化物。例えば $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、リン酸金属リチウム(LiMPO_4 、 $M = \text{Fe}$ 、 Mn 、 Co 、及び Ni から選ばれる少なくとも1種)、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)及びこれらの誘導体等を挙げることができる。ここで、本発明の活物質粉体を用いたリチウムイオン二次電池では、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として、卑な電位を示す物質を負極活物質として、それぞれ用いることができる。このようにすることで、任意の電圧のリチウムイオン二次電池を構成することが可能になる。

【0019】

活物質粒子1の形状は、粒子形状等を例示することができ、中でも真球状又は楕円球状であることが好ましい。また、活物質粒子1の平均粒径は、例えば0.1 μm 以上50 μm 以下の範囲内であることが好ましい。

【0020】

また、本発明において、被覆層2は、 LiNbO_3 を含有し、且つ、 $V_1/V_2 < 0.185$ を満たせば、その形態は特に限定されない。被覆層2の平均厚さは、活物質粉体10を全固体電池に用いた際に、活物質粒子と、固体電解質材料との反応を抑制することができる厚さであれば特に限定されず、例えば、1nm以上500nm以下の範囲内であることが好ましく、2nm以上100nm以下の範囲内であることがより好ましい。被覆層

が厚過ぎると、イオン伝導性及び電子伝導性が低下する可能性がある一方、被覆層が薄すぎると、活物質粒子と固体電解質材料とが反応する可能性があるからである。なお、被覆層 2 の厚さは、例えば、透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察 (例えば $n = 100$) 等により測定することができる。

【0021】

また、活物質粒子 1 の表面における被覆層 2 の被覆率としては、界面抵抗の増加を抑制する目的から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、80%以上であることがより好ましい。また、被覆層 2 は、活物質粒子 1 の表面を全て被覆していても良い。なお、被覆層 2 の被覆率は、例えば、透過型電子顕微鏡 (TEM)、X線光電子分光法 (XPS) 等を用いて測定することができる。

10

【0022】

活物質粉体 10 は、全固体電池に用いることにより、活物質粉体 10 と固体電解質材料との界面抵抗の増加を抑制することができる。上記全固体電池としては、例えばリチウム全固体電池、ナトリウム全固体電池、マグネシウム全固体電池、及び、カルシウム全固体電池等を挙げることができ、中でも、リチウム全固体電池やナトリウム全固体電池が好ましく、特にリチウム全固体電池が好ましい。また、リチウム全固体電池のなかでも硫化物固体電解質材料を用いた全固体電池であることが好ましい。硫化物固体電解質材料はイオン伝導性に優れることからである。また、硫化物固体電解質材料は反応性が高く、上述した活物質粒子と反応して高抵抗層を形成しやすい。よって、本発明の活物質粉体 10 を硫化物固体電解質材料とともに用いることにより、高抵抗層の形成を好適に抑制することが可能となる。

20

また上記全固体電池は、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、車載用電池等として有用だからである。上記全固体電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型、および角型等を挙げることができる。

【0023】

2. リチウムイオン二次電池 (全固体電池)

次に、本発明の活物質粉体 10 を用いて構成される全固体電池 20 (本発明の全固体電池) について説明する。図 2 は、全固体電池 20 を説明する図である。図 2 では、全固体電池 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 1 に示した活物質粉体 10 と同様に、活物質粒子及び当該活物質粒子の表面に付着させた LiNbO_3 を含有する被覆層を有する物質には、図 2 で符号 10 を付して示し、その説明を適宜省略する。

30

【0024】

図 2 に示した全固体電池 20 は、正極 21 及び負極 22 と、これらの間に配置された固体電解質層 23 と、正極 21 に接続された正極集電体 24 と、負極 22 に接続された負極集電体 25 と、を備えている。正極 21 は、本発明の活物質粉体 10 と、硫化物固体電解質 23a と、導電助材 21a と、バインダー 21b と、を有し、活物質粉体 10 は、活物質粒子 1 (以下において、「正極活物質 1」ということがある。) と、当該正極活物質 1 の表面に付着させた LiNbO_3 を含有する被覆層 2 と、を有している。また、負極 22 は、負極活物質 22a と、硫化物固体電解質 23a と、バインダー 22b と、を有している。また、固体電解質層 23 は、硫化物固体電解質 23a を有している。全固体電池 20 において、正極活物質 1 は $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ であり、負極活物質 22a はグラファイトである。

40

【0025】

このように、全固体電池 20 は、本発明の活物質粉体 10 を含有した正極 21 を備えている。上述のように、本発明の活物質粉体 10 は、リチウムイオン二次電池の抵抗を低減することが可能である。したがって、この活物質粉体 10 を含有した正極 21 が備えられる形態とすることにより、抵抗を低減することが可能な全固体電池 20 を提供することができる。

50

【0026】

ここで、正極21は、例えば、活物質粉体10と、硫化物固体電解質23aと、導電助材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。また、負極22は、負極活物質22aと、硫化物固体電解質23aと、バインダー22b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25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。また、固体電解質層23は、例えば、硫化物固体電解質23aをプレスする等の過程を経て作製することができる。このようにして、正極21、負極22、及び、固体電解質層23を作製したら、図2に示したように、一方から他方へ向かって、負極集電体25、負極22、固体電解質層23、正極21、及び、正極集電体24がこの順で配置されるように、例えば、不活性ガス雰囲気（例えば、アルゴン雰囲気、窒素雰囲気、ヘリウム雰囲気等。以下において同じ。）でこれらを積層することにより積層体を形成する。その後、当該積層体をプレスする等の過程を経ることにより、全固体電池20を作製することができる。

10

【0027】

本発明の全固体電池において、正極活物質は、「1. 活物質粉体」で活物質粒子1の具体例として記載した上記物質から適宜選択することができる。また、負極活物質は、正極活物質と組み合わせることにより目的の電圧の全固体電池20を構成できるように、「1

20

【0028】

正極活物質の形状は、例えば粒子状や薄膜状等にすることができる。正極活物質の平均粒径(D_{50})は、例えば1nm以上100 μ m以下であることが好ましく、10nm以上30 μ m以下であることがより好ましい。また、正極における正極活物質の含有量は、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。

【0029】

また、上述したように、本発明の全固体電池は、必要に応じて、正極や負極にも、リチウムイオン二次電池に使用可能な公知の固体電解質を含有させることができる。正極や負極に含有させることが可能な固体電解質としては、例えば、 Li_2S-SiS_2 、 $LiI-Li_2S-SiS_2$ 、 $LiI-Li_2S-P_2S_5$ 、 $LiI-Li_2O-Li_2S-P_2S_5$ 、 $LiI-Li_2S-P_2O_5$ 、 $LiI-Li_3PO_4-P_2S_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 Li_3PS_4 等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、固体電解質は、非晶質であっても良く、結晶であっても良い。なお、「 $Li_2S-P_2S_5$ 」の記載は、 Li_2S 及び P_2S_5 を含む原料組成物を用いて作製した硫化物固体電解質であることを意味する。他の記載についても同様である。

30

【0030】

また、正極には、リチウム電池の正極に含有させることが可能な公知のバインダーを用いることができる。そのようなバインダーとしては、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。さらに、正極には、導電性を向上させる導電助剤を含有させることができる。正極に含有させることが可能な導電助剤としては、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。そして、例えば、上記正極活物質、固体電解質、導電助剤、及び、バインダー等を液体に分散して調整したスラリー状の正極組成物を用いて正極を作製する場合、使用可能な液体としてはヘプタン等を例示することができ、無極性溶媒を好ましく用いることができる。ま

40

50

た、正極の厚さは、例えば $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 1 mm 以下であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 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 100 MPa 程度とすることができる。

【0031】

また、負極に含有させる負極活物質の形状は、例えば粒子状、薄膜状等にすることができる。負極活物質の平均粒径 (D_{50}) は、例えば 1 nm 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 10 nm 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、負極における負極活物質の含有量は、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。

10

【0032】

また、負極には、負極活物質や固体電解質に加え、必要に応じて、負極活物質や固体電解質を結着させるバインダーを用いることができる。そのようなバインダーとしては、正極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。さらに、負極には、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。そして、例えば、負極活物質、固体電解質、導電助剤、及び、バインダー等を液体に分散して調整したスラリー状の負極組成物を用いて負極を作製する場合、使用可能な液体としてはヘプタン等を例示することができ、無極性溶媒を好ましく用いることができる。また、負極の厚さは、例えば $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 1 mm 以下であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、負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、負極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。

20

【0033】

また、固体電解質層に含有させる固体電解質としては、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、正極や負極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。このほか、固体電解質層には、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ができる。そのようなバインダーとしては、正極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、固体電解質層に含有させるバインダーは $5\text{ 質量}\%$ 以下とすることが好ましい。また、液体に固体電解質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を作製する場合、固体電解質等を分散させる液体としては、ヘプタン等を例示することができ、無極性溶媒を好ましく用いることができる。固体電解質層における固体電解質材料の含有量は、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。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、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 1 mm 以下であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

30

【0034】

また、負極集電体や正極集電体は、リチウムイオン二次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。

40

【0035】

また、図示は省略したが、本発明の全固体電池は、全固体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。

【0036】

上記説明では、本発明の活物質粉体 10 が正極 21 に用いられている全固体電池 20 を

50

例示したが、本発明の全固体電池は当該形態に限定されない。本発明の活物質粉体は、負極にのみ用いられていても良く、正極及び負極のそれぞれに用いられていても良い。

【0037】

3. 活物質粉体の製造方法

図3は、本発明の活物質粉体の製造方法を説明する図である。図3に示した活物質粉体の製造方法は、活物質準備工程(S1)と、アルコキシド溶液作製工程(S2)と、付着工程(S3)と、加水分解促進工程(S4)と、加熱工程(S5)と、を有している。

【0038】

3.1. 活物質準備工程(S1)

活物質準備工程(以下において、「S1」ということがある。)は、後述する付着工程で表面にアルコキシド溶液が付着される活物質粒子を準備する工程である。S1は、活物質粒子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。S1は、活物質粒子を作製することによって、活物質粒子を準備する形態であっても良く、活物質粒子を購入することによって、活物質粒子を準備する形態であっても良い。S1では、「1. 活物質粉体」の欄で例示した物質を準備することができる。S1で準備される活物質粉体の形状は、「1. 活物質粉体」の欄で説明した形状にすることができる。

10

【0039】

3.2. アルコキシド溶液作製工程(S2)

アルコキシド溶液作製工程(以下において、「S2」ということがある。)は、後述する付着工程で、S1で準備した活物質粒子の表面に付着させるアルコキシド溶液を作製する工程である。S2で作製するアルコキシド溶液は、活物質粒子の表面に形成される被覆層であるイオン伝導性酸化物層の原料となるアルコキシド化合物を含有する。S2で作製されるアルコキシド溶液は、ゾルゲル溶液、すなわち、上記アルコキシド化合物の加水分解及び重縮合反応によりゾル状態となり、さらに重縮合反応及び凝集することでゲル状態となる。

20

【0040】

本発明の活物質粉体の製造方法において、活物質粉体の表面に形成されるイオン伝導性酸化物は特に限定されず、原料元素として、例えば、少なくとも3~6族、13~15族の元素の少なくとも1種を含有する酸化物が好ましく、特にこれら元素の少なくとも1種及びリチウムを含有するリチウム複合酸化物が好ましい。

30

具体的には、3~6族、13~15族の元素のうち、B、Si、Ti、Zr、V、P、Al、Nb、Ta、Cr、Mo、及びWから選ばれる少なくとも1種を含有する酸化物が好ましく、さらに、これらの元素の少なくとも1種及びリチウムを含有するリチウム複合酸化物が好ましい。

より具体的なイオン伝導性酸化物としては、例えば、 LiNbO_3 、 Li_3BO_3 、 LiBO_2 、 Li_2CO_3 、 LiAlO_2 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 Li_3PO_4 、 Li_2SO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 Li_2ZrO_3 、 Li_2MoO_4 及び Li_2WO_4 等のLi含有酸化物が好ましく、中でも LiNbO_3 がより好ましい。

40

【0041】

また、上記イオン伝導性酸化物は、Li含有酸化物の複合化合物であっても良い。このような複合化合物としては、上述したLi含有酸化物の任意の組み合わせを採用することができ、例えば、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3 - \text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_4\text{GeO}_4$ 等を挙げることができる。

【0042】

よって、S2で作製されるアルコキシド溶液に含有される、上記イオン伝導性酸化物の原料になるアルコキシド化合物は、イオン伝導性酸化物を構成する元素を有するアルコキシド化合物であれば特に限定されない。

イオン伝導性酸化物が一般式 Li_xAO_y で表される場合、イオン伝導性酸化物の原料となるアルコキシド化合物としては、Li供給化合物及びA供給化合物を用いて得ること

50

ができる。Li 供給化合物としては、例えば、エトキシリチウム、メトキシリチウム等の Li アルコキシド、酢酸リチウム、水酸化リチウム等を挙げることができる。また、A 供給化合物としては、例えば、A を含有するアルコキシド、酢酸塩、水酸化物等を挙げることができる。具体的には、イオン伝導性酸化物が Nb を含有する場合、Nb 供給化合物としては、例えば、ペンタエトキシニオブ、ペンタメトキシニオブ、ペンタ - i - プロポキシニオブ、ペンタ - n - プロポキシニオブ、ペンタ - i - ブトキシニオブ、ペンタ - n - ブトキシニオブ、ペンタ - sec - ブトキシニオブ等の Nb アルコキシド、酢酸ニオブ、水酸化ニオブ等を挙げることができる。なお、イオン伝導性酸化物の原料となるアルコキシド化合物は、乾燥しているものが好ましい。

【0043】

S2 で作製するアルコキシド溶液には、上述したアルコキシド化合物とともに、溶媒を用いることができる。S2 で使用可能な溶媒としては、上述したアルコキシド化合物を溶解又は分散させることができれば特に限定されず、無水または脱水アルコールであることが好ましい。活物質の劣化をより効果的に抑制することができるからである。具体的には、無水または脱水エタノール、無水または脱水メタノール、無水または脱水プロパノール、無水または脱水ブタノール等のアルコール等を用いることができる。なお、無水または脱水アルコール溶媒における水分量は、特に限定されないが、0.005 質量% 以下であることが好ましく、0.0025 質量% 以下となることがより好ましく、0.00025 質量% 以下であることが特に好ましい。

【0044】

S2 で作製するアルコキシド溶液における、イオン伝導性酸化物の原料となるアルコキシド化合物の含有量は、活物質粒子の表面に形成する被覆層の組成に応じて適宜設定される。また、S2 におけるアルコキシド溶液の調製方法は、特に限定されない。また、S2 でアルコキシド溶液を調製する雰囲気は特に限定されず、例えば、不活性ガス雰囲気であることが好ましい。活物質粒子の表面に LiNbO_3 を含有する被覆層を形成する場合、S2 は、例えば、不活性ガス雰囲気化でエトキシリチウム粉末を脱水エタノールに溶解させた後、これを攪拌しながら、モル比でリチウム：ニオブ = 1：1 となる量のペンタエトキシニオブを加えることにより、リチウムイオン及びニオブイオンを含有するアルコキシド溶液を作製する工程、とすることができる。

【0045】

3.3. 付着工程 (S3)

付着工程 (以下において、「S3」ということがある。) は、転動流動コーティング装置を用いて、上記 S1 で準備した活物質粒子の表面に上記 S2 で作製したアルコキシド溶液を噴霧することにより付着させ、且つ、これと並行して活物質粒子の表面に付着させたアルコキシド溶液を乾燥させることにより、活物質粒子と該活物質粒子の表面に付着させた被覆層前駆体とを有する粉体を得る工程である。S3 における噴霧により、アルコキシド溶液を活物質粒子の表面に付着させる。そして、S3 における乾燥により、活物質粒子の表面に付着させたアルコキシド溶液に含まれている、溶媒等の揮発成分を除去する。以下において、S3 における乾燥を行った後に活物質粒子の表面に付着している物質を、「被覆層前駆体」ということがある。

【0046】

上述のように、被覆層の厚みムラを低減するためには、活物質粒子の表面に付着させたアルコキシド溶液を早く乾燥させることが有効である。このような観点から、S3 では、転動流動コーティング装置の吸気温度を 100 以上にする。これにより、アルコキシド溶液の乾燥速度を高めることが可能になるので、厚みムラが低減された被覆層前駆体を形成することが可能になり、その結果、後述する加熱工程で厚みムラが低減された被覆層を形成することが可能になる。

【0047】

S3 で使用可能な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ブレックスや、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。S3 で

10

20

30

40

50

は、１つの活物質粒子に着目すると、活物質粒子へアルコキシド溶液が噴霧された直後にアルコキシド溶液が乾燥され、その後、活物質粒子の表面に付着している被覆層前駆体の層の厚さが目的の厚さになるまで、活物質粒子へ向けたアルコキシド溶液の噴霧、及び、活物質粒子へと噴霧されたアルコキシド溶液の乾燥が繰り返される。また、転動流動コーティング装置内に存在している複数の活物質粒子に着目すると、アルコキシド溶液が噴霧されている活物質粒子と、表面のアルコキシド溶液が乾燥されている活物質粒子とが混在している。それゆえ、Ｓ３は、活物質粒子へアルコキシド溶液を付着させ、且つ、これと並行して、活物質粒子の表面に付着させたアルコキシド溶液を乾燥させることにより、被覆層前駆体を活物質粒子の表面に付着させた粉体を得る工程、とすることができる。Ｓ３において、上記噴霧・乾燥が行われる転動流動コーティング装置の容器内の露点温度は、活物質粒子の劣化を好適に抑制し得る形態にする観点から、－３０以下であることが好ましい。

10

【００４８】

転動流動コーティング装置における噴霧・乾燥においては、活物質粒子を流動状態にするため、通常、流動層容器内に気流を生じさせ、さらに必要に応じてロータ等を回転させる。Ｓ３では、これら気流の条件やロータの回転条件等は、適宜設定すればよく、特に限定されない。また、アルコキシド溶液の噴霧（塗布）の条件も特に限定されず、噴霧速度等は適宜設定することができる。

【００４９】

また、活物質粒子へアルコキシド溶液を噴霧し、且つ、これと並行して活物質粒子表面のアルコキシド溶液を乾燥させる形態のＳ３によって、被覆層前駆体を活物質粒子の表面に付着させることにより、後述する加熱工程における加熱温度を低減しても、活物質粒子の表面に被覆層（イオン伝導性酸化物層）を形成することが可能になる。

20

【００５０】

３．４．加水分解促進工程（Ｓ４）

加水分解促進工程（以下において、「Ｓ４」ということがある。）は、上記Ｓ３で得られた粉体を、加湿された不活性ガス雰囲気下に４時間以上に亘って曝すことにより、活物質粒子の表面に付着しているアルコキシド溶液に含有されているアルコキシド化合物の加水分解を促進する工程である。ここで、「加湿された不活性ガス雰囲気」とは、加水分解促進工程で粉体が曝される環境に充満させる不活性ガスの露点温度が、当該不活性ガスを充満させた環境の外側にある大気環境の露点温度よりも高い状態をいう。Ｓ４における、「加湿された不活性ガス雰囲気」は、加湿された不活性ガスを用いることで容易に形成することができる。

30

【００５１】

Ｓ４における不活性ガス雰囲気下の露点温度は、アルコキシド化合物の加水分解を十分に進行させることにより、被覆層前駆体に含まれているアルコキシド化合物の純度を十分に高められるようにする観点から、０以上とすることができる。なかでも、０以上５０以下であることが好ましく、５以上２０以下であることが特に好ましい。

【００５２】

Ｓ４で用いられる不活性ガスとしては、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等を例示することができる。不活性ガス雰囲気下に粉体を曝すことにより、酸素及び二酸化炭素により被覆層が劣化することを抑制することができる。Ｓ４で用いる不活性ガスの不純物（不活性ガス及び水分以外の気体成分）の割合は、例えば１００００ppm以下であることが好ましく、１０００ppm以下であることがより好ましい。

40

【００５３】

Ｓ４では、アルコキシド化合物の加水分解を十分に進行させることにより、被覆層前駆体に含まれているアルコキシド化合物の純度を十分に高められるようにする観点から、粉体を不活性ガス雰囲気下に曝す時間（曝露時間）を４時間以上にする。曝露時間の上限は特に限定されず、例えば３６時間以下とすることができる。

【００５４】

50

3.5. 加熱工程 (S5)

加熱工程 (以下において、「S5」ということがある。) は、上記 S4 を経た粉体を加熱することにより、活物質粒子の表面に被覆層を形成する工程である。換言すれば、S5 は、上記 S4 を経た粉体を加熱することにより、被覆層前駆体を被覆層にする工程である。

【0055】

S5 における加熱温度 (熱処理温度) は、目的とする被覆層を形成可能であれば、特に限定されない。目的とする被覆層を形成可能な温度にする観点から、加熱温度は 300 以上とすることが好ましく、350 以上であることがより好ましい。また、活物質の劣化を抑制する温度にする観点から、加熱温度は 500 以下とすることが好ましく、450 以下とすることがより好ましく、400 以下とすることが特に好ましい。すなわち、S5 における加熱温度は、例えば、300 以上 500 以下であることが好ましく、350 以上 450 以下であることがより好ましく、350 以上 400 以下であることが特に好ましい。

10

【0056】

S5 を行う際の雰囲気は、イオン伝導性酸化物を得ることができるよう、酸素を含有する雰囲気であれば特に限定されない。例えば、大気雰囲気下で行うことができる。

【0057】

S5 における熱処理時間は、目的とする被覆層を形成可能であれば特に限定されない。熱処理時間は、例えば、0.5 時間以上とすることが好ましく、中でも 0.5 時間以上 48 時間以下であることがより好ましく、1 時間以上 20 時間以下であることが特に好ましい。

20

【0058】

S5 における熱処理方法は、上記雰囲気下で熱処理を行うことができる方法であれば特に限定されず、例えば焼成炉を用いた方法等を挙げることができる。焼成炉は、目的とする雰囲気下で熱処理を行うことができれば特に限定されず、例えばマッフル炉を好適に用いることができる。

【0059】

4. 全固体電池の製造方法

図 4 は、本発明の全固体電池の製造方法を説明する図である。図 4 において、本発明の活物質粉体の製造方法について説明する図 3 に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。

30

【0060】

図 4 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、アルコキシド溶液作製工程 (S2) と、付着工程 (S3) と、加水分解促進工程 (S4) と、加熱工程 (S5) と、電極作製工程 (S6) と、を有している。S1 乃至 S5 は、「3. 活物質粉体の製造方法」で既に説明したため、ここではその説明を省略する。

【0061】

電極作製工程 (以下において、「S6」ということがある。) は、S1 乃至 S5 によって作製された活物質粉体を含む正極又は負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、活物質粉体 10 を含む正極 21 を作製する工程である。S6 は、本発明の活物質粉体を含む正極又は負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、S6 で正極 21 を作製する場合には、活物質粉体 10 と、硫化物固体電解質 23a と、導電助材 21a と、バインダー 21b とを、所定の体積比で混合した後、これを、所定の圧力でプレスする過程を経て、正極 21 を作製する工程、とすることができる。

40

【0062】

S6 により、本発明の活物質粉体を含む電極 (正極又は負極) を作製したら、当該電極と共に電解質を挟持すべきもう 1 つの電極 (負極又は正極) を作製する。当該もう 1 つの電極 (負極又は正極) を作製する際にも、必要に応じて、S1 乃至 S5 によって作製した

50

活物質粉体を用いることができる。このようにして一対の電極（正極及び負極）を作製したら、その後、正極及び負極の間に電解質を配置する過程を経ることにより、本発明の全固体電池を作製することができる。

【実施例】

【0063】

[試料の作製]

< 実施例 1 >

(1) 活物質の準備

ニオブ酸リチウムを含有する被覆層を表面に付着させる正極活物質粒子 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ （日亜化学工業株式会社製）を準備した。

10

【0064】

(2) アルコキシド溶液の調製

エトキシリチウム（株式会社高純度化学研究所製）を脱水エタノール（和光純薬工業株式会社製）に溶解させて均一分散させた後、これを攪拌しながら、モル比でリチウム：ニオブ = 1 : 1 となる量のペンタエトキシニオブ（株式会社高純度化学研究所製）を加え、均一に混合されるまで攪拌を続けることにより、リチウムイオン及びニオブイオンを含有するアルコキシド溶液を作製した。ここで、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 質量 % になるように調整した。

【0065】

(3) 付着

上記 (1) で準備した正極活物質粒子 1 k g に対し上記 (2) で調製したアルコキシド溶液 4 7 6 g と、転動流動コーティング装置（MP - 0 1、POWREX 社製）とを用いて、正極活物質粒子へアルコキシド溶液を噴霧し、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、正極活物質粒子とその表面に付着させた被覆層前駆体とを有する粉体を得た。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：1 0 0、吸気風量：0 . 3 m³ / h、ロータ回転数：毎分 3 0 0 回転、噴霧速度：1 . 5 g / min とした。

20

【0066】

(4) 加水分解促進

上記 (3) で作製した粉体を、加湿窒素ガス雰囲気下（露点温度：1 8、不純物濃度：5 9 p p m 以下の純窒素ガス）に 4 時間に亘って曝露させることにより、加水分解を促進させた。

30

【0067】

(5) 焼成

上記 (4) を経た粉体を、大気中にて 3 5 0、5 時間の条件で熱処理を行うことにより、正極活物質粒子（ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ）と、その表面に付着させた LiNbO_3 を含有する被覆層とを有する活物質粉体（実施例 1 の活物質粉体）を作製した。

【0068】

(6) 全固体電池の作製

得られた実施例 1 の活物質粉体と硫化物系固体電解質（ Li_3PS_4 ）とを、体積比で活物質粉体：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、作製するスラリー状の正極組成物の 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）と、同 0 . 7 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）とを、ヘプタン等を入れた容器へと投入することにより、スラリー状の正極組成物を作製した。このようにして作製したスラリー状の正極組成物を超音波ホモジナイザーで分散させた後、アルミニウム箔上に塗工し、1 0 0、3 0 分間の条件で乾燥させた。その後、1 c m² の大きさへ打ち抜くことにより、正極側電極を作製した。

40

一方、負極活物質（層状炭素）と上記硫化物固体電解質材料とを 6 : 4（体積比）とを

50

、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、作製するスラリー状の負極組成物の 1 . 2 質量 % となる量のバインダー（ブチレンラバー、J S R 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、スラリー状の負極組成物を作製した。このようにして作製したスラリー状の負極組成物を超音波ホモジナイザーで分散させた後、銅箔上に塗工し、1 0 0 、3 0 分間の条件で乾燥させた。その後、1 c m ² の大きさへ打ち抜くことにより、負極側電極を作製した。

次に、内径断面積 1 c m ² の筒状セラミックスに、硫化物系固体電解質（L i ₃ P S ₄）6 4 . 8 m g を入れ、表面を平滑にしてから 9 8 M P a でプレスすることにより、セパレータ層を形成した。その後、このセパレータ層が正極電極と負極電極との間に配置されるように、正極電極及び負極電極を筒状セラミックスに入れ、4 2 1 . 4 M P a で 1 分間に亘ってプレスした後、正極電極側、及び、負極電極側にステンレス棒を入れ、これを 9 8 M P a 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。

【0 0 6 9】

< 実施例 2 >

活物質粉体を作製する際に、加湿窒素ガス雰囲気下に 6 時間に亘って曝露させる加水分解促進処理を行ったほかは、実施例 1 と同じ条件で、L i N i _{1 / 3} M n _{1 / 3} C o _{1 / 3} O ₂ と、その表面に付着させた L i N b O ₃ を含有する被覆層とを有する活物質粉体（実施例 2 の活物質粉体）を作製した。さらに、実施例 1 の活物質粉体に代えて実施例 2 の活物質粉体を使用したほかは、実施例 1 と同じ条件で、全固体電池（実施例 2 の全固体電池）を作製した。

【0 0 7 0】

< 実施例 3 >

活物質粉体を作製する際に、加湿窒素ガス雰囲気下に 8 時間に亘って曝露させる加水分解促進処理を行ったほかは、実施例 1 と同じ条件で、L i N i _{1 / 3} M n _{1 / 3} C o _{1 / 3} O ₂ と、その表面に付着させた L i N b O ₃ を含有する被覆層とを有する活物質粉体（実施例 3 の活物質粉体）を作製した。さらに、実施例 1 の活物質粉体に代えて実施例 3 の活物質粉体を使用したほかは、実施例 1 と同じ条件で、全固体電池（実施例 3 の全固体電池）を作製した。

【0 0 7 1】

< 比較例 1 >

活物質粉体を作製する際に、加水分解促進処理を行うことなく、大気中にて 3 5 0 、5 時間の条件で熱処理を行ったほかは、実施例 1 と同じ条件で、L i N i _{1 / 3} M n _{1 / 3} C o _{1 / 3} O ₂ と、その表面に付着させた L i N b O ₃ を含有する被覆層とを有する活物質粉体（比較例 1 の活物質粉体）を作製した。さらに、実施例 1 の活物質粉体に代えて比較例 1 の活物質粉体を使用したほかは、実施例 1 と同じ条件で、全固体電池（比較例 1 の全固体電池）を作製した。

【0 0 7 2】

< 比較例 2 >

活物質粉体を作製する際に、加湿窒素ガス雰囲気下に 2 時間に亘って曝露させる加水分解促進処理を行ったほかは、実施例 1 と同じ条件で、L i N i _{1 / 3} M n _{1 / 3} C o _{1 / 3} O ₂ と、その表面に付着させた L i N b O ₃ を含有する被覆層とを有する活物質粉体（比較例 2 の活物質粉体）を作製した。さらに、実施例 1 の活物質粉体に代えて比較例 2 の活物質粉体を使用したほかは、実施例 1 と同じ条件で、全固体電池（比較例 2 の全固体電池）を作製した。

【0 0 7 3】

< 比較例 3 >

活物質粉体を作製する際に、転動流動コーティング装置の吸気温度を 8 0 にしたほかは、実施例 1 と同じ条件で、L i N i _{1 / 3} M n _{1 / 3} C o _{1 / 3} O ₂ と、その表面に付着させた L i N b O ₃ を含有する被覆層とを有する活物質粉体（比較例 3 の活物質粉体）

を作製した。さらに、実施例 1 の活物質粉体に代えて比較例 3 の活物質粉体を使用した場合は、実施例 1 と同じ条件で、全固体電池（比較例 3 の全固体電池）を作製した。

【0074】

〔細孔径分布測定〕

上述の方法で作製した実施例 1 乃至実施例 3 の活物質粉体、及び、比較例 1 乃至比較例 2 の活物質粉体のそれぞれを 5 g ずつ秤量した。そして、120、5 時間の条件で減圧脱気した後、窒素ガス吸着法で測定した。その後の B J H 法解析により、細孔の直径が 2 nm 以上 200 nm 以下の領域における細孔径分布を求めた。そこから、直径が 2 nm 以上 7 nm 以下である細孔の容積の合計 V_1 、及び、直径が 2 nm 以上 200 nm 以下である細孔の容積の合計 V_2 を求め、 V_1 / V_2 を算出した。小数第 4 位を四捨五入することによって得た、 V_1 / V_2 の値を表 1 に示す。

10

【0075】

〔被覆層の厚みばらつき測定〕

上述の方法で作製した実施例 1 の活物質粉体、及び、比較例 3 の活物質粉体のそれぞれをエポキシ樹脂で包埋し、クロスセクションポリシャーにて加工した後、電界放射型走査型電子顕微鏡（SU8000、日立ハイテク社製）にて被覆層の断面を観察することにより、被覆層の厚さを測定した。厚さの測定箇所は、活物質断面の円周を 8 等分し、活物質 1 粒に対し、その 8 点で被覆層の厚さを測定した。任意の 5 粒子（実施例 1 の活物質粉体（5 粒子）、及び、比較例 3 の活物質粉体（5 粒子））について同様の方法で測定し、合計 40 点の測定結果から、被覆層の厚さの平均値及び標準偏差を算出した。そして、算出した平均値及び標準偏差を用いて、厚みばらつきの指標である変動係数（＝標準偏差 ÷ 平均値）を算出した。実施例 1 の活物質粉体の結果を表 2 に、比較例 3 の活物質粉体の結果を表 3 に、それぞれ示す。表 2 及び表 3 に示した数値の単位は「nm」である。表 2 に示した結果から算出した被覆層の厚さの平均値は 26.44 nm であり、標準偏差は 6.26 nm であり、分散は 39.23 nm² であり、変動係数は 0.24 であった。また、表 3 に示した結果から算出した被覆層の厚さの平均値は 45.05 nm であり、標準偏差は 40.83 nm であり、分散は 1667.27 nm² であり、変動係数は 0.91 であった。

20

また、実施例 1 の活物質粉体の電界放射型走査型電子顕微鏡観察画像を図 5 に、比較例 3 の活物質の電界放射型走査型電子顕微鏡観察画像を図 6 に、それぞれ示す。

30

なお、ここでは、被覆層の厚みばらつき測定を行う試料を準備する際にクロスセクションポリシャーを用いたが、試料の断面を研磨する機能を有する他の装置（例えば、集束イオンビーム（FIB）装置等）を用いて包埋試料を加工しても良い。集束イオンビーム装置を用いる場合には、例えば、包埋試料を板に張り付けて FIB 加工を行い、その後、透過型電子顕微鏡（TEM）で観察することができる。

【0076】

〔全固体電池の反応抵抗測定〕

上述の方法で作製した実施例 1 乃至実施例 3 の全固体電池、及び、比較例 1 乃至比較例 3 の全固体電池のそれぞれを、電圧 4.55 V まで充電し、次いで 2.5 V まで放電した後に、交流インピーダンス法で 3.6 V での反応抵抗を測定した。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た、実施例 1 乃至実施例 3 の反応抵抗の値、及び、比較例 1 乃至比較例 2 の反応抵抗の値を、表 1 に示す。また、反応抵抗と V_1 / V_2 との関係を図 7 に示す。なお、比較例 3 の全固体電池の反応抵抗（小数第 2 位を四捨五入して得られる値）は、12.9 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。

40

【0077】

【表 1】

	加水分解促進時間 [h]	V1/V2	反応抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
実施例1	4	0.177	6.76
実施例2	6	0.184	6.80
実施例3	8	0.167	6.49
比較例1	0	0.370	9.96
比較例2	2	0.186	8.37

10

【0078】

【表 2】

	粒子1	粒子2	粒子3	粒子4	粒子5
測定箇所1	23.72	27.95	32.59	31.62	31.87
測定箇所2	35.57	21.29	24.04	41.27	35.57
測定箇所3	16.77	25.31	35.35	28.5	20.15
測定箇所4	32.59	23.05	21.28	34	23.05
測定箇所5	30.1	27.67	17.68	17.68	25
測定箇所6	33.54	25	19.76	15.81	25.31
測定箇所7	21.29	23.05	27.95	28.5	15.81
測定箇所8	20.15	31.87	28.77	25.31	31.87

20

【0079】

【表 3】

	粒子1	粒子2	粒子3	粒子4	粒子5
測定箇所1	51.2	99.71	14.81	46.4	18.88
測定箇所2	5.553	7.406	37.77	61.3	55.55
測定箇所3	44.77	39.36	43.35	16.56	35.13
測定箇所4	38.87	116.3	18.89	18.52	52.37
測定箇所5	47.45	8.28	51.59	71.13	226
測定箇所6	16.66	21.59	38.67	15.27	23.71
測定箇所7	45.79	85.89	15.27	55.05	13.35
測定箇所8	5.553	111.4	18.89	80.88	26.7

30

【0080】

表 1 及び図 7 に示したように、 $V1/V2$ が 0.185 以下である実施例 1 乃至実施例 3 の活物質粉体を用いた全固体電池（実施例 1 乃至実施例 3 の全固体電池）は、反応抵抗が $6.80 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であった。これに対し、 $V1/V2$ が 0.185 よりも大きかった比較例 1 乃至比較例 2 の活物質粉体を用いた全固体電池（比較例 1 乃至比較例 2 の全固体電池）は、反応抵抗が $8.37 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であった。 $6.80 \Omega \cdot \text{cm}^2$ は $8.37 \Omega \cdot \text{cm}^2$ よりも 2 割程度低いので、この結果から、本発明によれば、抵抗を低減することが可能な活物質粉体、及びその製造方法を提供できることが確認された。

40

【0081】

また、 $V1/V2$ が 0.185 以下である実施例 1 の活物質粉体は、変動係数が 0.180 であったのに対し、吸気温度を 80 にして作製した比較例 3 の活物質粉体は、変動係数が 0.930 であった。変動係数の値が小さいことは、被覆層の厚みムラが小さいこ

50

とを意味するので、この結果から、本発明によれば、被覆層の厚みムラを低減することが可能な活物質粉体、及びその製造方法を提供できることが確認された。なお、比較例 3 の活物質粉体を用いた比較例 3 の全固体電池は、反応抵抗が $12.9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であったので、吸気温度を 80 から 100 へと高めることにより、全固体電池の反応抵抗をほぼ半減することができた。

【符号の説明】

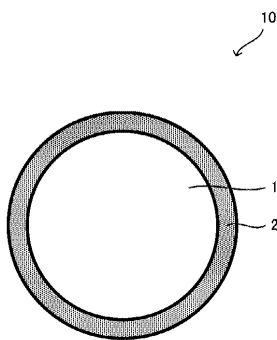
【0082】

- 1 ... 活物質粒子
- 2 ... 被覆層
- 10 ... 活物質粉体
- 20 ... 全固体電池
- 21 ... 正極
- 21 a ... 導電助剤
- 21 b、22 b ... バインダー
- 22 ... 負極
- 22 a ... 負極活物質
- 23 ... 固体電解質層
- 23 a ... 硫化物固体電解質
- 24 ... 正極集電体
- 25 ... 負極集電体

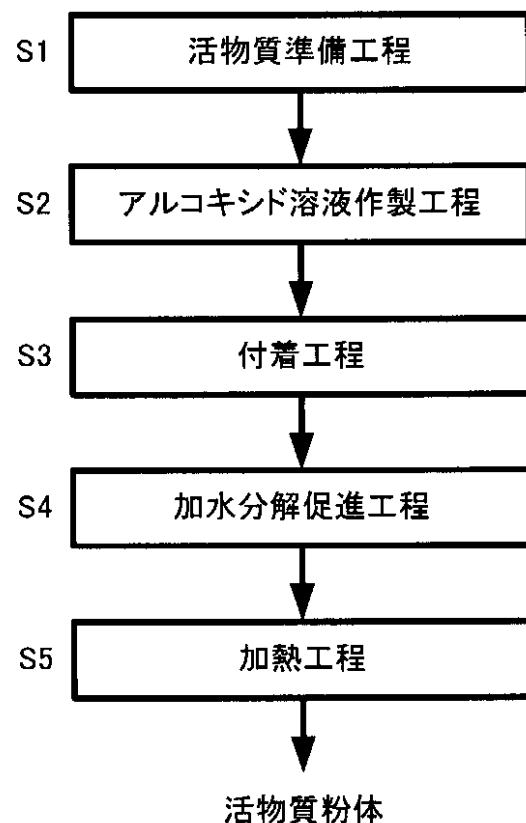
10

20

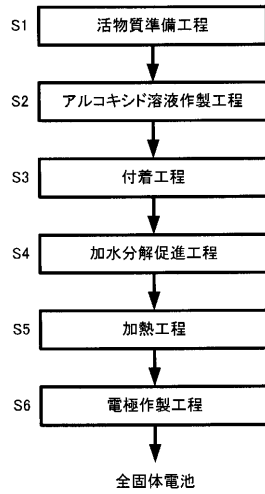
【図 1】



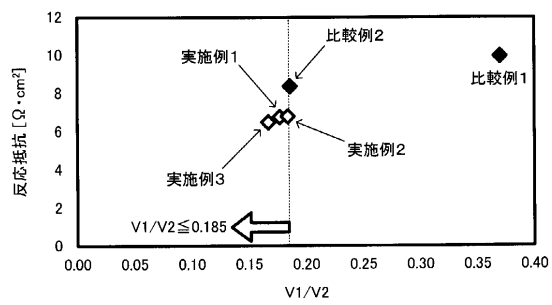
【図 3】



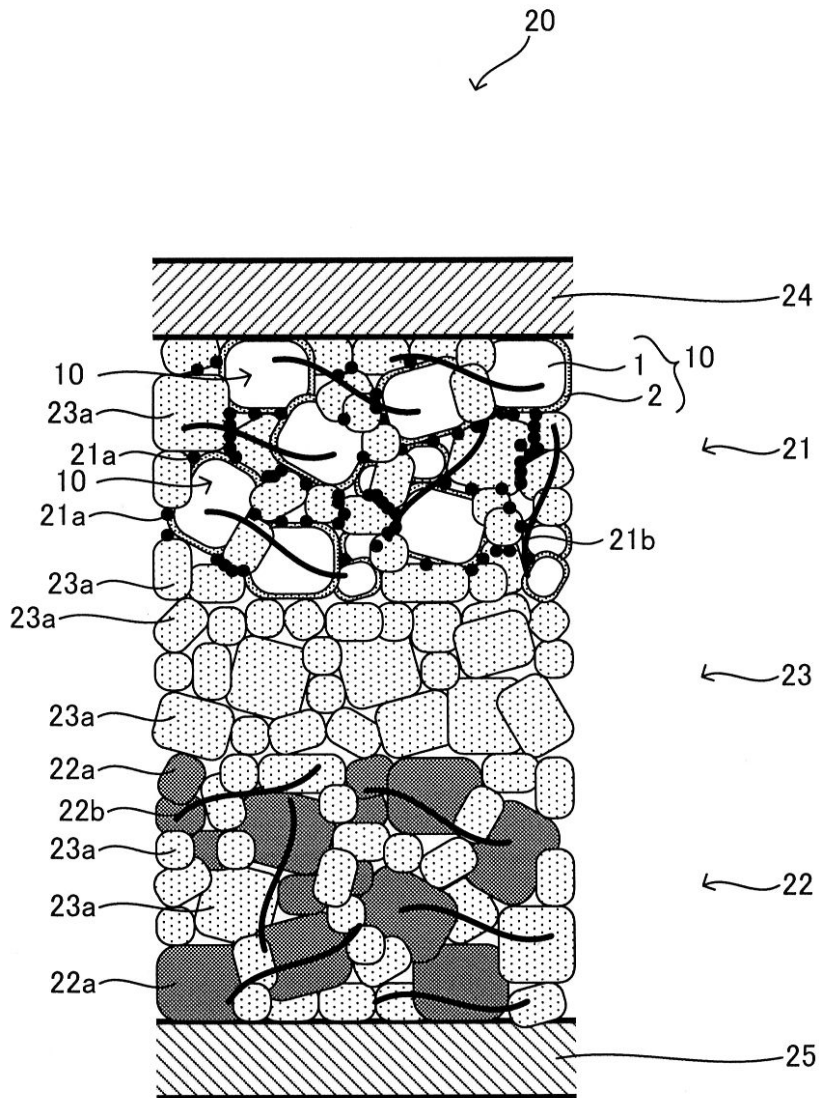
【 図 4 】



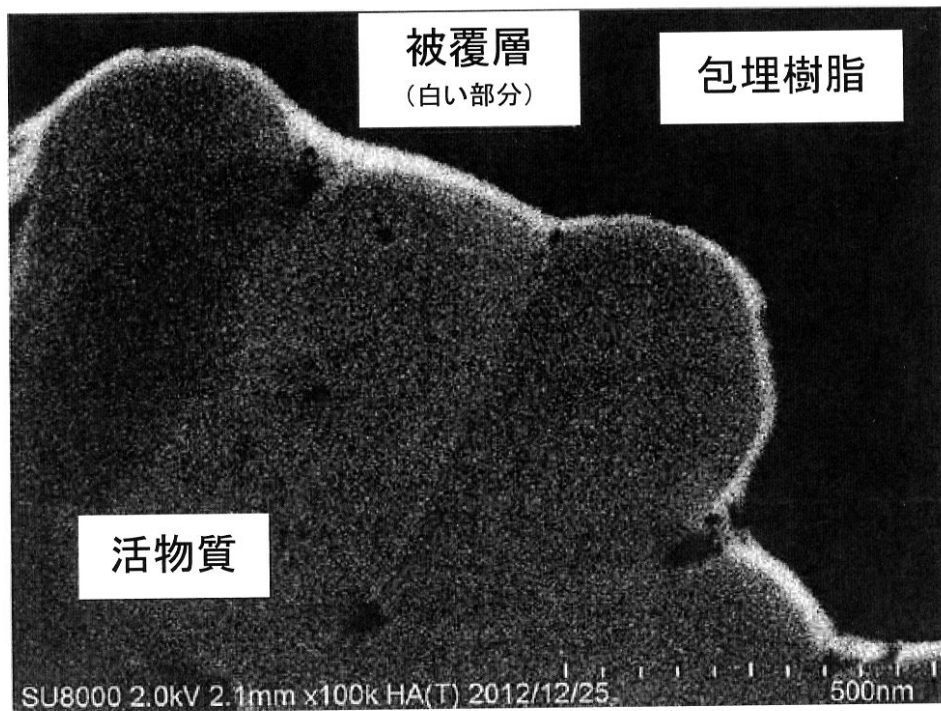
【 図 7 】



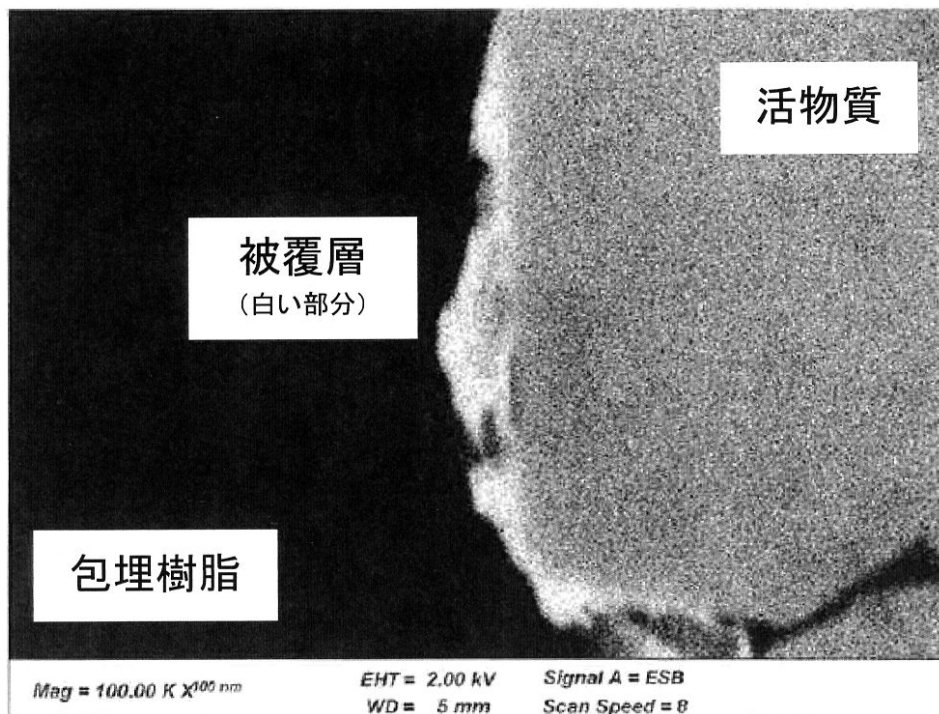
【図 2】



【図 5】



【図 6】



【手続補正書】

【提出日】平成27年5月15日(2015.5.15)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活物質粒子と、該活物質粒子の表面に付着した、 LiNbO_3 を含む被覆層と、を有する活物質粉体であって、

直径が 2 nm 以上 7 nm 以下である細孔の容積の合計を V_1 、直径が 2 nm 以上 200 nm 以下である細孔の容積の合計を V_2 とするとき、 V_1 / V_2 が 0.185 以下である、活物質粉体。

【請求項 2】

前記活物質粒子の表面における前記被覆層の被覆率が 80% 以上である、請求項 1 に記載の活物質粉体。

【請求項 3】

転動流動コーティング装置を用いて、活物質粒子の表面にアルコキシド溶液を付着させ、且つ、これと並行して活物質粒子の表面に付着させた前記アルコキシド溶液を乾燥させることにより、前記活物質粒子と該活物質粒子の表面に付着させた被覆層前駆体とを有する粉体を得る、付着工程と、

前記付着工程で得られた前記粉体を、加湿された不活性ガス雰囲気下に曝すことにより、前記アルコキシド溶液に含有されているアルコキシド化合物の加水分解を促進する、加水分解促進工程と、

前記加水分解促進工程後の粉体を加熱することにより、前記活物質粒子の表面に被覆層を形成する、加熱工程と、を有し、

前記転動流動コーティング装置の吸気温度が 100 以上であり、且つ、

前記加水分解促進工程で前記粉体を前記加湿された不活性ガス雰囲気下に曝す時間が 4 時間以上である、活物質粉体の製造方法。

【請求項 4】

前記アルコキシド溶液がゾルゲル溶液である、請求項 3 に記載の活物質粉体の製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0008

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0008 】

上記課題を解決するために、本発明は以下の手段をとる。すなわち、

本発明の第 1 の態様は、活物質粒子と、該活物質粒子の表面に付着した、 LiNbO_3 を含む被覆層と、を有する活物質粉体であって、直径が 2 nm 以上 7 nm 以下である細孔の容積の合計を V_1 、直径が 2 nm 以上 200 nm 以下である細孔の容積の合計を V_2 とするとき、 V_1 / V_2 が 0.185 以下である、活物質粉体である。

また、上記本発明の第 1 の態様において、活物質粒子の表面における被覆層の被覆率が 80% 以上であることが好ましい。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0010

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0010 】

本発明の第 2 の態様は、転動流動コーティング装置を用いて、活物質粒子の表面にアルコキシド溶液を付着させ、且つ、これと並行して活物質粒子の表面に付着させたアルコキシド溶液を乾燥させることにより、活物質粒子と該活物質粒子の表面に付着させた被覆層前駆体とを有する粉体を得る付着工程と、該付着工程で得られた粉体を、加湿された不活性ガス雰囲気下に曝すことにより、アルコキシド溶液に含有されているアルコキシド化合物の加水分解を促進する加水分解促進工程と、該加水分解促進工程後の粉体を加熱することにより活物質粒子の表面に被覆層を形成する加熱工程と、を有し、転動流動コーティン

グ装置の吸気温度が 100 以上であり、且つ、加水分解促進工程で粉体を加湿された不活性ガス雰囲気下に曝す時間が 4 時間以上である、活物質粉体の製造方法である。

また、上記本発明の第 2 の態様において、アルコキシド溶液がゾルゲル溶液であることが好ましい。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0081】

また、 $V1/V2$ が 0.185 以下である実施例 1 の活物質粉体は、変動係数が 0.24 であったのに対し、吸気温度を 80 にして作製した比較例 3 の活物質粉体は、変動係数が 0.91 であった。変動係数の値が小さいことは、被覆層の厚みムラが小さいことを意味するので、この結果から、本発明によれば、被覆層の厚みムラを低減することが可能な活物質粉体、及びその製造方法を提供できることが確認された。なお、比較例 3 の活物質粉体を用いた比較例 3 の全固体電池は、反応抵抗が $12.9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であったので、吸気温度を 80 から 100 へと高めることにより、全固体電池の反応抵抗をほぼ半減することができた。

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H050 AA12 AA19 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CB01 CB02
CB07 CB08 CB11 CB12 FA17 FA18 GA02 GA22 GA27 GA29
HA02 HA05 HA07 HA14 HA20