

(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
2012 年 12 月 6 日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/164760 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/068137
- (22) 国際出願日: 2011 年 8 月 9 日(09.08.2011)
- (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 2011-123037 2011 年 6 月 1 日(01.06.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 三木 成章 (MIKI, Nariaki) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi

(JP). 内山 貴之(UCHIYAMA, Takayuki) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 鈴木 知哉(SUZUKI, Tomoya) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 岸本 達人, 外(KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 1 0 号 オークビル京橋 3 階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

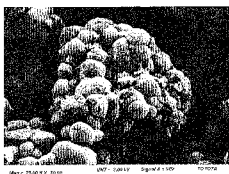
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: 電極活物質の製造方法及び電極活物質

[図2]



(A)実施例1 AA



(B)実施例2 BB



(C)比較例1 CC

AA First embodiment
BB Second embodiment
CC First comparative example

(57) Abstract: Provided are a method for manufacturing an electrode active material and an electrode active material, the method being capable of reducing battery resistance and increasing battery output power by preventing, for example, the generation of foreign particles, coating defects, and the degradation of the electrode active material when an ion-conductive oxide is coated on the surface of the electrode active material. The method for manufacturing an electrode active material, the surface of which is coated with an ion-conductive oxide, comprises: a preparation step of preparing an alkoxide solution prepared by mixing at least an alkoxide compound and a solute having liquid water or at least one of hydration water and surface absorption water; and a coating step of, under a dry atmosphere, applying the alkoxide solution to the surface of the electrode active material and drying the applied alkoxide solution. The electrode active material has a surface coated with the ion-conductive oxide, in which an area occupied by materials other than the ion-conductive oxide is 21 % or less.

(57) 要約: 電極活物質表面にイオン伝導性酸化物を被覆する際の異物の生成や被覆不良、電極活物質の劣化等を抑制し、電池抵抗の低減及び電池の高出力化を可能とする電極活物質の製造方法及び電極活物質を提供する。表面がイオン伝導性酸化物で被覆された電極活物質の製造方法であって、少なくとも、アルコキシド化合物と、液体水或いは水和水及び表面吸着水の少なくとも一方を有する溶液とを混合したアルコキシド溶液を準備する準備工程と、乾燥雰囲気下、前記アルコキシド溶液を、電極活物質表面に塗布及び乾燥する被覆工程と、を含む製造方法、並びに、表面がイオン伝導性酸化物で被覆された電極活物質であって、該電極活物質表面における、前記イオン伝導性酸化物以外の物質が占める面積が、21%以下である電極活物質。

WO 2012/164760 A1



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

- (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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：電極活物質の製造方法及び電極活物質

技術分野

[0001] 本発明は、電極活物質の製造方法及び電極活物質に関する。

背景技術

[0002] 近年、パソコン、ビデオカメラ、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、自動車産業界においても、電気自動車やハイブリッド自動車用の高出力且つ高容量の電池の開発が進められている。各種電池の中でも、エネルギー密度と出力が高いことから、リチウム電池が注目されている。

[0003] リチウム電池は、一般的に、正極活物質層を有する正極と、負極活物質層を有する負極と、これら電極の間に介在する電解質とを有し、さらに、必要に応じて、正極活物質層の集電を行う正極集電体や負極活物質層の集電を行う負極集電体とを有する。

正極活物質層と負極活物質層との間に配置される電解質として、可燃性の有機電解液を用いるリチウム電池は、液漏れその他、短絡や過充電などを想定した安全対策が欠かせない。特に、高出力、高容量の電池は、さらなる安全性の向上が求められる。そこで、電解質として、硫化物系固体電解質や酸化物系固体電解質等の固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池等、全固体電池の研究開発も進められている。

[0004] 全固体電池、特に全固体リチウム電池において、電極活物質、特に正極活物質の表面を他成分で被覆することによって、電極活物質の劣化を抑制したり、電極活物質の安定性を向上できることが知られている。

例えば、特許文献1には、硫化物を主体とするリチウムイオン伝導性固体電解質を用いた全固体リチウム電池であって、正極活物質の表面がリチウムイオン伝導性酸化物で被覆されていることを特徴とするものが記載されている。特許文献1において、正極活物質表面のリチウムイオン伝導性酸化物に

よる被覆は、正極活物質粉末を転動流動装置中にて流動層とし、リチウムとチタンを含有するアルコキシド溶液を噴霧し、さらに、空気中の湿度によりアルコキシドの加水分解を行った後、加熱することで行われている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開WO 2007 / 004590

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者が鋭意検討した結果、特許文献1に記載されているように、空気中の水分によりアルコキシドの加水分解を行う場合、被覆工程における電極活物質の劣化、加水分解の過進行による生成物（以下、異物ということがある）の生成、被覆工程における電極活物質粉体の流動性低下に起因する被覆不良等の問題が生じることが見出された。これは、空気中の水分を用いて加水分解する場合、水分の量や、水分供給の速度等の制御ができないためである。上記のような問題が生じた電極活物質を用いた電池は、電極活物質表面で生成された異物により伝導イオン及び電子の移動が阻害されたり、被覆層が形成されていない電極活物質表面において硫化物系固体電解質と副反応が進行して高抵抗層が形成されたりする。これらに起因して、電池の容量減少や出力低下が生じてしまう。

[0007] 本発明は上記実情を鑑みて成し遂げられたものであり、本発明の目的は、電極活物質表面にイオン伝導性酸化物を被覆する際の異物の生成や被覆不良、電極活物質の劣化等を抑制し、電池抵抗の低減及び電池の高出力化を可能とする電極活物質の製造方法及び電極活物質を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の第一の電極活物質の製造方法は、表面がイオン伝導性酸化物で被覆された電極活物質の製造方法であって、

少なくともアルコキシド化合物と液体水とを混合したアルコキシド溶液を

準備する準備工程と、

乾燥雰囲気下、前記アルコキシド溶液を、電極活物質表面に塗布及び乾燥する被覆工程と、

を含むことを特徴とする。

本発明の第一の製造方法によれば、アルコキシド化合物の加水分解に要する水の量を制御することができるため、電極活物質の劣化を抑制したり、電極活物質表面での異物生成及び表面被覆不良等が抑制された良好な被覆層を形成したりすることができる。

[0009] 第一の製造方法において、前記被覆工程における前記乾燥雰囲気は、露点温度 -30°C 以下であることが好ましい。

[0010] また、前記アルコキシド溶液において、前記液体水の量は、前記アルコキシド化合物の RO^- （Rは有機基）のユニット数に対して、水分子数が $1\sim 10$ 倍となる量であることが好ましい。

[0011] 第一の製造方法において、前記イオン伝導性酸化物がニオブ酸リチウムである場合、前記アルコキシド溶液を準備する準備工程において、（１）アルコール及び液体水を含むアルコール水溶液に、リチウムアルコキシド及びニオブアルコキシドを混合する、又は、（２）リチウムアルコキシド及びアルコールを含むリチウムアルコキシドアルコール溶液に液体水を混合した後、ニオブアルコキシドを混合することが好ましい。アルコキシド溶液において、ニオブ酸リチウムの原料であるリチウムアルコキシド及びニオブアルコキシドが沈殿するのを抑制することができ、活物質の表面に均一な被覆層を形成することができるからである。

特に、前記アルコキシド溶液において、前記液体水が、該液体水の量を Y [mol/kg]、及び、該アルコキシド溶液中で生成する前記ニオブ酸リチウムの濃度を X [mol/kg]としたとき、 $Y \leq 0.3676X + 0.2$ を満たす量であることが好ましい。アルコキシド溶液において、加水分解及び脱水縮合の過進行に起因する白濁沈殿の発生を抑制し、活物質表面への塗布性に優れたアルコキシド溶液を調製することができるからである。

[0012] 本発明の第二の電極活物質の製造方法は、表面がイオン伝導性酸化物で被覆された電極活物質の製造方法であって、

少なくともアルコキシド化合物と、水和水及び表面吸着水の少なくとも一方を有する溶質と、を混合したアルコキシド溶液を準備する準備工程と、

乾燥雰囲気下、前記アルコキシド溶液を、電極活物質表面に塗布及び乾燥する被覆工程と、

を含むことを特徴とする。

本発明の第二の製造方法によれば、第一の製造方法と同様、アルコキシド化合物の加水分解に要する水の量を制御することができるため、電極活物質の劣化を抑制したり、電極活物質表面での異物生成及び表面被覆不良等が抑制された良好な被覆層を形成したりすることができる。

[0013] 第二の製造方法において、前記被覆工程における前記乾燥雰囲気は露点温度 -30°C 以下であることが好ましい。

[0014] また、前記アルコキシド溶液において、前記水和水及び表面吸着水の合計量は、前記アルコキシド化合物の RO^- （Rは有機基）のユニット数に対して、水分子数が1～10倍となる量であることが好ましい。

[0015] 本発明の電極活物質は、表面がイオン伝導性酸化物で被覆された電極活物質であって、該電極活物質表面における、前記イオン伝導性酸化物以外の物質が占める面積が、21%以下であることを特徴とする。

本発明の電極活物質は、表面において、イオン伝導性酸化物以外の異物が少ないため、電池抵抗の低減や高出力化を可能とする。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、電極活物質表面におけるイオン伝導性酸化物以外の異物の生成やイオン伝導性酸化物の被覆不良を抑制したり、被覆処理時の電極活物質の劣化等を抑制することができるため、電池抵抗の低減や電池の高出力化を可能とする電極活物質を提供することが可能である。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]全固体電池の一形態例を示す断面図である。

[図2]実施例1、2及び比較例1の電極活物質のSEM写真である。

[図3]実施例3及び4の電極活物質の製造手順の概略を説明する図である。

[図4]実施例3、4及び比較例2のアルコキシド溶液から形成されたりチウムイオン伝導性酸化物被膜のりチウムイオン伝導度を示すグラフである。

[図5]実施例3及び比較例2の電極活物質を用いた全固体電池の製造手順の概略を説明する図である。

[図6]実施例3及び比較例2の電極活物質を用いて作製した全固体電池の概略断面図である。

[図7]実施例3及び比較例2の電極活物質の評価に用いたガラスセルの概略断面図である。

[図8]実施例3及び比較例2の電極活物質を用いて作製した全固体電池のセル抵抗値を示すグラフである。

[図9]参考実験の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明の第一の電極活物質の製造方法は、表面がイオン伝導性酸化物で被覆された電極活物質の製造方法であって、

少なくともアルコキシド化合物と液体水とを混合したアルコキシド溶液を準備する準備工程と、

乾燥雰囲気下、前記アルコキシド溶液を、電極活物質表面に塗布及び乾燥する被覆工程と、

を含むことを特徴とする。

[0019] また、本発明の第二の電極活物質の製造方法は、表面がイオン伝導性酸化物で被覆された電極活物質の製造方法であって、

少なくともアルコキシド化合物と、水和水及び表面吸着水の少なくとも一方を有する溶質と、を混合したアルコキシド溶液を準備する準備工程と、

乾燥雰囲気下、前記アルコキシド溶液を、電極活物質表面に塗布及び乾燥する被覆工程と、

を含むことを特徴とする。

[0020] 本発明の電極活物質の製造方法は、電極活物質の表面においてアルコキシドの加水分解物（水酸化物）を酸化することで、電極活物質表面をイオン伝導性酸化物で被覆するものである。典型的には、ゾルゲル法を利用して、電極活物質表面にイオン伝導性酸化物被膜を形成する。すなわち、電極活物質の表面において、アルコキシド加水分解物のゾルをゲル化し、ゲルを加熱して酸化物（イオン伝導性酸化物）の被膜を形成することができる。

[0021] 従来、電極活物質の表面におけるアルコキシドの加水分解は、空気中の水分（湿度）を利用して行われていたのに対して、本発明では、アルコキシド化合物を用いて調製されたアルコキシド溶液中に、該アルコキシド化合物の加水分解に利用する水分を含有させる点、及び、アルコキシド溶液を電極活物質表面に塗布、乾燥する際の雰囲気乾燥雰囲気とする点に、大きな特徴を有している。

このように、アルコキシド溶液を塗布・乾燥させる際の雰囲気乾燥雰囲気とし、アルコキシド溶液に水分を含有させることによって、アルコキシド化合物の加水分解時における水分量の制御が可能である。そのため、従来の空気中の湿度を利用する場合と比較して、過剰な加水分解の進行を抑制することができ、その結果、目的生成物であるイオン伝導性酸化物以外の異物が電極活物質表面に生成することを抑制することができる。さらには、電極活物質が接する水分量も従来と比較して低減することができるため、水との接触による電極活物質の劣化抑制や流動性の低下抑制が可能である。電極活物質の流動性の低下抑制により、イオン伝導性酸化物による電極活物質の表面への被覆不良を抑えることができる。被覆不良は、露出した電極活物質とその他の成分、例えば、硫化物系固体電解質との接触による副反応を招き、高抵抗物質の生成等を生じさせ、電池性能低下の原因となり得るものである。

[0022] 本発明においては、液体水の添加（第一の製造方法）、或いは、水和水及び表面吸着水の少なくとも一方を有する溶質の添加（第二の製造方法）、のいずれかによって、アルコキシド溶液に水を添加する。

[0023] 以下、本発明の製造方法の各工程について、第一の製造方法、第二の製造

方法の順に説明する。

[0024] [第一の製造方法]

(準備工程)

準備工程は、少なくともアルコキシド化合物と液体水とを混合して、アルコキシド溶液を準備する工程である。

アルコキシド化合物は、加水分解によって、イオン伝導性酸化物の前駆体である水酸化物になるものであり、電極活物質の表面に被覆させるイオン伝導性酸化物に応じて適宜選択することができる。

[0025] イオン伝導性酸化物としては、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。

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、ケイ酸リチウム、ホウ酸リチウム、リン酸リチウム、チタン酸リチウム、ニオブ酸リチウム、タングステン酸リチウム等の酸化物ガラス及びこれらの混合物等が挙げられる。

[0026] また、全固体電池に使用されるような固体電解質のうち、酸化物系固体電解質を、電極活物質を被覆するイオン伝導性酸化物として用いることも可能である。具体的には、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、及び $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 等の酸化物系非晶質固体電解質や、 $\text{LiI}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、等の結晶質酸化物等が挙げられる。

[0027] アルコキシド溶液は、イオン伝導性酸化物に含まれる原料元素（例えば、3～6族、13～15族の元素やリチウム元素等）を含有するアルコキシド

化合物を用いて調製される。アルコキシド溶液の調製において用いられ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原料元素の少なくとも1種を含有すればよく、全ての原料元素がアルコキシド化合物として添加されなくてもよい。つまり、本発明においては、原料元素化合物として、少なくとも1種のアルコキシド化合物が用いられる。

[0028] 具体的な原料元素化合物は、電極活物質表面に被覆させるイオン伝導性酸化物種によって、適宜選択することとなる。異なる原料元素を含む複数の溶液を混合したり、異なる原料元素イオンを添加することによって、多成分酸化物を生成させることもできる。

例えば、リチウム源として使用可能なリチウム化合物としては、酢酸リチウム、リチウムアルコキシド、水酸化リチウム等が挙げられる。リチウムアルコキシドのアルコキシド基は、例えば、炭素数1～4であることが好ましく、具体的には、メトキシリチウム、エトキシリチウム、及びプロポキシリチウム等が挙げられる。

また、ホウ素源として使用可能なホウ素化合物としては、ホウ酸、トリメトキシボロン、トリエトキシボロン、トリー・i・プロポキシボロン、トリー・n・プロポキシボロン等が挙げられる。

また、ケイ素源として使用可能なケイ素化合物としては、例えば、テトラエトキシシラン（TEOS）、テトラメトキシシラン、テトラ・i・プロポキシシラン、テトラ・n・プロポキシシラン、テトラ・i・ブトキシシラン、テトラ・n・ブトキシシラン、テトラ・t・ブトキシシラン等が挙げられる。

[0029] アルコキシド溶液の溶媒としては、原料元素化合物を溶解又は分散させることができればよく、例えば、エタノール、メタノール、プロパノール等のアルコール等を用いることができる。

[0030] 例えば、ホウ酸リチウムガラスとケイ酸リチウムガラスとの混合ガラスからなるイオン伝導性酸化物によって、電極活物質を被覆する場合には、各材料の反応性の観点から、ホウ素源としてホウ酸、ケイ素源としてTEOS、

リチウム源として無水酢酸リチウム、溶媒としてエタノールを用い、さらに液体水を含むアルコキシド溶液が好ましい。

[0031] 複数の原料元素を含むイオン伝導性酸化物で被覆する場合、アルコキシド溶液において、各原料元素の割合は、該イオン伝導性酸化物に応じて、適宜決定することとなる。

[0032] アルコキシド溶液に添加される液体水の量は、少なくとも、アルコキシド溶液に添加される全アルコキシド化合物の R O^- のユニット（Rは有機基）の数と同数の水分子となる量であればよいが、加水分解反応の過進行、電極活物質の劣化、電極活物質の流動性低下を十分に抑制するためには、アルコキシド溶液におけるアルコキシド化合物の R O^- のユニット数に対して、1～10倍、より好ましくは5～7倍の水分子となる量とすることが好ましい。

[0033] アルコキシド溶液における溶媒の量は、電極活物質表面への該溶液の塗布性、粘度、加水分解の反応速度等を考慮して適宜設定すればよく、例えば、アルコキシド溶液の固形分比率が3～9 wt %となるようにすることが好ましい。

[0034] アルコキシド溶液の調製方法は特に限定されないが、各原料の均一混合の観点から、原料化合物ごとに溶媒と混合して各原料化合物溶液を調製し、原料化合物溶液を混合することでアルコキシド溶液を調製することが好ましい。液体水の添加は、いずれの原料化合物溶液に添加してもよいし、複数の原料化合物溶液を混合した混合溶液に対して液体水を添加してもよい。

尚、アルコキシド溶液は、その調製中、或いは、後述の被覆工程中において、加水分解の速度を調整する（遅くする）ために、冷却してもよい。

[0035] 電極活物質の表面をニオブ酸リチウム（ LiNbO_3 、イオン伝導性酸化物）で被覆するべく、リチウムアルコキシド及びニオブアルコキシドを用いてアルコキシド溶液を調製する場合、準備工程においては、下記（1）又は（2）の手順でアルコキシド溶液を調整することが好ましい。すなわち、（1）アルコール及び液体水を含むアルコール水溶液に、リチウムアルコキシド及びニオブアルコキシドを混合する、又は、（2）リチウムアルコキシド及

びアルコールを含むリチウムアルコキシドアルコール溶液に液体水を混合した後、ニオブアルコキシドを混合することが好ましい。

[0036] 本発明者らの検討の結果、エトキシリチウム等のリチウムアルコキシドや、ペンタエトキシニオブ等のニオブアルコキシドは、直接、液体水そのものと混合した場合、沈殿することが見出された。これは、リチウムアルコキシド及びニオブアルコキシドが水と反応し、 LiOH 、 Nb_2O_5 が生成するためであると推察される。また、ニオブアルコキシドについては、ニオブアルコキシドとアルコールとを混合したニオブアルコキシドアルコール溶液に液体水を添加しても、沈殿することが見出された。このように原料であるリチウムアルコキシドやニオブアルコキシドがアルコキシド溶液中で沈殿すると、イオン伝導性酸化物であるニオブ酸リチウムの生成効率が低下すると共に、ニオブ酸リチウムを活物質表面に均一に被覆させることができないという問題もある。

[0037] そして、本発明者らは、リチウムアルコキシド及びニオブアルコキシドをアルコキシド溶液の原料として用い、ニオブ酸リチウムを活物質表面に被覆させる場合、リチウムアルコキシド及びニオブアルコキシドと液体水との混合順序や、液体水と混合する際のリチウムアルコキシド及びニオブアルコキシドの状態を調整することによって、上記沈殿の生成を抑制できることを見出した。

[0038] 上記（１）の手順としては、例えば、まず、アルコールと液体水とを混合してアルコール水溶液を調整し、該アルコール水溶液にリチウムアルコキシドを添加した後、ニオブアルコキシドを添加する手順、並びに、まず、アルコールと液体水とを混合してアルコール水溶液を調整し、該アルコール水溶液にニオブアルコキシドを添加した後、リチウムアルコキシドを添加する手順等が挙げられる。

上記（２）の手順としては、例えば、まず、アルコールにリチウムアルコキシドを添加し、該リチウムアルコキシドアルコール溶液に液体水を添加した後、ニオブアルコキシドを添加する手順が挙げられる。

上記（１）及び（２）の手順により、リチウムアルコキシドそのものを液体水そのものと混合すること、ニオブアルコキシドそのものを液体水そのものと混合すること、ニオブアルコキシドアルコール溶液と液体水とを混合することを回避することができる。

[0039] 以上のようなリチウムアルコキシドとニオブアルコキシドを用いたアルコキシド溶液の調製において、アルコキシド溶液中における液体水の量 Y [mol/kg] は、該アルコキシド溶液中で生成するニオブ酸リチウムの濃度を X [mol/kg] としたとき、 $Y \leq 0.3676X + 0.2$ を満たす量であることが好ましい。

[0040] 本発明者らの検討の結果、リチウムアルコキシドとニオブアルコキシドを用いたアルコキシド溶液の調製において、上記したような「アルコキシド溶液に添加される全アルコキシド化合物の RO^- のユニットの数と同数の水分子」の液体水ではなく、上記式を満たす液体水を添加することで、アルコキシド溶液中における加水分解や脱水縮合の過進行を抑制することができ、その結果、白濁沈殿の発生を抑制できることが見出された。これら沈殿が生じ、白濁したアルコキシド溶液は、活物質表面への塗布性が悪く、均一なイオン伝導性酸化物被覆層を活物質表面に形成することが難しい。これに対して、上記式を満たす量の液体水を用いることで、アルコキシド溶液の白濁沈殿を抑制し、イオン伝導性酸化物被覆層を活物質表面に均一に形成することができる。

[0041] ここで、アルコキシド溶液中で生成するニオブ酸リチウムの濃度 X は、該アルコキシド溶液の調製に用いるリチウムアルコキシドとニオブアルコキシドの量から算出されるニオブ酸リチウムの理論生成量 [mol] を、アルコキシド溶液の原料の合計重量 [kg] で割った値を指す。

[0042] 上記リチウムアルコキシドのアルコキシド基は、例えば、炭素数 1～4 であることが好ましく、具体的には、メトキシリチウム、エトキシリチウム、及びプロポキシリチウム等が挙げられる。

また、上記ニオブアルコキシドのアルコキシド基は、例えば、炭素数 1～

3であることが好ましく、具体的には、ペンタエトキシニオブ等が挙げられる。

アルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノール等が挙げられる。アルコールの量は、電極活物質表面への該溶液の塗布性、粘度、加水分解の反応速度等を考慮して適宜設定すればよく、例えば、アルコキシド溶液の固形分比率が3～9 w t %となるようにすることが好ましい。

[0043] (被覆工程)

被覆工程は、乾燥雰囲気下、アルコキシド溶液を、電極活物質表面に塗布及び乾燥する工程である。アルコキシド溶液の塗布及び乾燥により、電極活物質表面に、アルコキシド化合物の加水分解物である水酸化物が被覆される。この水酸化物を酸化することで、電極活物質表面がイオン伝導性酸化物により被覆される。

ここで、乾燥雰囲気とは、水分量が大气より少ない雰囲気を意味し、加水分解の進行制御の観点から、好ましくは、露点温度 -30°C 以下である。

被覆工程は、上記のような乾燥条件であればよく、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性雰囲気その他、酸素を含む酸素雰囲気下であってもよい。

[0044] アルコキシド溶液の塗布対象である電極活物質としては、特に限定されず適宜選択することができる。例えば、リチウム二次電池の電極活物質としては、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Al}$ 、 Mg 、 Co 、 Fe 、 Ni 、及び Zn から選ばれる少なくとも1種) で表わされる異種元素置換 $\text{Li}-\text{Mn}$ スピネル、チタン酸リチウム (Li_xTiO_y)、リン酸金属リチウム (LiMPO_4 、 $\text{M}=\text{Fe}$ 、 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 (例えば、酸化バナジウム V_2O_5 、酸化モリブデン MoO_3 等)、硫化チタン (TiS_2)、炭素材料 (例えば、グラファイト、ハードカーボンなど)、リチウムコバルト窒化物 (LiCoN)、リチウムシリコン酸化物 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$)、リチウム金属 (Li)、リチウム合金 (例えば、 Li

i M ; M = S n 、 S i 、 A l 、 G e 、 S b 、 P 等)、リチウム貯蔵性金属間化合物(例えば、 $M g_x M$; M = S n 、 G e 、 S b 等、及び、 $N_y S b$; N = I n 、 C u 、 M n 等)及びこれらの誘導体等が挙げられる。

電極活物質は、正極活物質でも負極活物質でもよい。なお、正極活物質と負極活物質には明確な区別はなく、2種類の化合物の充放電電位を比較して貴な電位を示すものを正極に、卑な電位を示すものを負極に用いて任意の電圧の電池を構成することができる。

[0045] 電極活物質の形状は特に限定されず、例えば、粒子状であっても、また、薄膜状であってもよい。

粒子状の電極活物質を用いる場合、電極活物質の粒径は特に限定されないが、後述の流動層方式により均一な被覆層を形成するためには、平均粒径が0.1～30 μm の範囲であることが好ましい。

[0046] アルコキシド溶液を電極活物質表面に塗布する方法及び塗布したアルコキシド溶液を乾燥する方法としては、それぞれ、特に限定されず、公知の方法を採用することができる。塗布方法としては、例えば、ディップコート法、スプレーコート法、含浸法等が挙げられる。粒子状の電極活物質表面に均一な被覆層を形成することができることから、電極活物質を流動状態にし、流動状態の電極活物質の表面にアルコキシド溶液を噴霧及び乾燥する流動層方式が好ましい。流動層方式では、典型的には、アルコキシド溶液の塗布と乾燥が同時に行われ、塗布と乾燥とが繰り返されることで、均一なコーティングが可能となる。このような流動層方式を採用した装置としては、いわゆる流動層造粒・コーティング装置を用いることができ、具体的には、例えば、パウレック製のマルチプレックス、フロイント産業製のフローコーター等の装置を用いることができる。

[0047] 流動層方式の塗布・乾燥において、電極活物質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が、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。通常、流動層容器内の気流によって、アルコキシド溶液

の乾燥が行われるため、アルコキシド溶液を効率的に乾燥させる観点から、容器内の気流温度（ガス流温度）は、40～100℃の範囲であることが好ましい。

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、適宜設定することができる。

[0048] アルコキシド溶液を塗布及び乾燥した電極活物質は、焼成することにより、電極活物質表面を被覆しているアルコキシド加水分解物を酸化し、イオン伝導性酸化物に転換することができる。焼成（酸化）条件は、適宜設定すればよく、例えば、300～500℃で、0.5時間以上、又は3～10時間加熱することができる。

[0049] [第二の製造方法]

第二の製造方法は、準備工程において、アルコキシド溶液を、少なくとも、アルコキシド化合物と、水和水及び表面吸着水の少なくとも一方を有する溶質と、を混合することによって調製すること以外は、第一の製造方法と同様である。ここでは、第二の方法について、第一の製造方法と異なる点、すなわち、アルコキシド溶液の調製に用いる材料についてのみ説明する。

第二の製造方法は、第一の製造方法における液体水の代わりに、水和水及び表面吸着水の少なくとも一方を有する溶質を用い、アルコキシド溶液に水を含むさせる。このような溶質としては、第一の製造方法において、原料元素化合物として示した化合物のうち、アルコキシド化合物以外の原料元素化合物の水合物又はアルコキシド化合物以外の表面吸着水を有する化合物が挙げられる。具体的には、酢酸リチウム・二水和物、水酸化リチウム・一水和物、硫酸リチウム・水合物等の水合物、ホウ酸、炭酸リチウム等の固体粉末で表面吸着水が安定して存在しやすい化合物などが挙げられる。

尚、原料元素化合物として、原料元素の少なくとも1種を含むアルコキシド化合物を必須とする点については、第一の製造方法と同様である。

[0050] 例えば、ホウ酸リチウムガラスとケイ酸リチウムガラスとの混合ガラスからなるイオン伝導性酸化物によって、電極活物質を被覆する場合には、各材

料の反応性や、水和水及び／又は表面吸着水を有する溶質（原料化合物）における水分子の安定性の観点から、ホウ素源としてホウ酸、ケイ素源としてTEOS、リチウム源として酢酸リチウム・二水和物、溶媒としてエタノールを混合したアルコキシド溶液が好ましい。

[0051] アルコキシド溶液において、水和水や表面吸着水に由来する水の量は、少なくとも、アルコキシド溶液に添加される全アルコキシド化合物の RO^- のユニット（Rは有機基）の数と同数の水分子となる量であればよいが、加水分解反応の過進行、電極活物質の劣化、電極活物質の流動性低下を十分に抑制するためには、アルコキシド溶液におけるアルコキシド化合物の RO^- のユニット数に対して、1～10倍、より好ましくは5～7倍の水分子となる量とすることが好ましい。

[0052] [電極活物質]

上記のような本発明の製造方法によれば、電極活物質の劣化を抑制すると共に、電極活物質表面に異物や被覆不良等が抑制された良好な被覆層を形成することができる。具体的には、本発明により提供される、表面がイオン伝導性酸化物で被覆された電極活物質では、電極活物質表面におけるイオン伝導性酸化物以外の物質（異物）の占める面積を、21%以下に抑えることができる。また、該異物の粒径も、従来の空気中の湿度を利用する場合と比較して、小さくすることができる。

[0053] 本発明により提供される電極活物質は、種々の電池の正極及び負極を構成する活物質として好適に用いることができる。中でも、リチウム電池の電極活物質として、さらには、リチウム電池の正極活物質として、本発明の電極活物質を用いることで優れた効果を奏する。

ここでは、全固体リチウム電池を中心に、本発明の電極活物質を用いた電池について説明する。

[0054] 全固体電池の一形態例を図1に示す。図1は全固体電池の断面図である。

図1において、全固体電池8は、正極1と負極2との間に固体電解質層3が介在するように配置されている。

正極 1 は、正極活物質層 4 と、正極活物質層 4 の集電を行う正極集電体 5 と、から構成されている。負極 2 は、負極活物質層 6 と、負極活物質層 6 の集電を行う負極集電体 7 と、から構成されている。

[0055] 負極は、伝導イオン（例えば、リチウムイオン）を放出・取り込み可能な負極活物質を含有する。負極は、通常、負極活物質を少なくとも含む負極活物質層を有し、必要に応じて、負極活物質層の集電を行う負極集電体をさらに備える。

負極活物質の種類は、電池の種類によって異なる。例えば、リチウム電池の負極活物質としては、本発明の電極活物質の他、上記にてアルコキシド溶液の塗布対象である電極活物質として例示した物質が挙げられる。

[0056] 負極活物質層は、負極活物質のみを含有するものであってもよいが、負極活物質の他に結着剤、導電性材料、電解質等を含有するものであってもよい。例えば、負極活物質が箔状である場合は、負極活物質のみを含有する負極層とすることができる。一方、負極活物質が粉末状である場合は、負極活物質に加えて結着剤を含有する負極層とすることができる。

結着剤としては、特に限定されず、例えば、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、スチレンブタジエンゴム（S B R）等が挙げられる。

[0057] 導電性材料としては、導電性を有するものであれば特に限定されず、例えば、炭素材料が挙げられる。炭素材料の具体例として、カーボンブラック、活性炭、カーボン炭素繊維（例えばカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等）、グラファイト等を挙げることができる。

電解質としては、例えば、後述する固体電解質と同様のものを用いることができる。

[0058] 負極集電体の材料としては、導電性を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば、銅、ステンレス、ニッケル、カーボン等を挙げることができる。負極集電体の形状としては、例えば箔状、板状およびメッシュ（グリッド）状等を挙げることができる。メッシュ状等の多孔質集電体を

用いる場合には、負極活物質層の内部に集電体を配置することができる。電池ケースが負極集電体の機能を兼ね備えていてもよい。

[0059] 正極は、伝導イオン（例えば、リチウムイオン。）を放出・取り込み可能な正極活物質を含有する。正極は、通常、正極活物質を少なくとも含む正極活物質層を有し、必要に応じて、正極活物質層の集電を行う正極集電体をさらに備える。

正極活物質の種類は、電池の種類によって異なる。例えば、リチウム電池の正極活物質としては、本発明の電極活物質の他、上記にてアルコキシド溶液の塗布対象である電極活物質として例示した物質が挙げられる。

[0060] 負極活物質層と同様、正極活物質層は、正極活物質のみを含有するものであってもよいが、正極活物質の他に導電性材料や、結着剤、電解質、電極触媒等を含有するものであってもよい。正極活物質における導電性材料、結着剤、電解質については、負極活物質層と同様の材料を用いることができるため、ここでの説明は省略する。

[0061] 正極集電体の材料としては、導電性を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えばステンレス、ニッケル、アルミニウム、鉄、チタン、カーボン等を挙げることができる。正極集電体の形状としては、例えば箔状、板状及びメッシュ状（グリッド）等を挙げることができる。メッシュ状等の多孔質集電体を用いる場合には、正極活物質層の内部に集電体を配置することもできる。電池ケースが正極集電体の機能を兼ね備えていてもよい。

[0062] 固体電解質層は、正極と負極との間の伝導イオンの伝導を可能とする固体電解質を少なくとも含有する。固体電解質は、伝導イオン種（例えば、リチウムイオン）に応じて適宜選択すればよく、例えば、酸化物系固体電解質や硫化物系固体電解質の非晶質体（ガラス体）、結晶体、及びガラスセラミックス等が挙げられる。

[0063] リチウム電池に使用できる具体的な固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、及び $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 等の酸化物系非晶質固体電解質； $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-$

$\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、
 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{Si}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、及び Li
 $\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{PO}_4$
 $-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 等の硫化物系非晶質固体電解質； LiI 、 LiI
 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Li_3N 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{A}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Al}$ 又は Ga
 $0 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 < y \leq 0.6$)、 $[(\text{B}_{1/2}\text{Li}_{1/2})_{1-z}\text{C}_z]\text{TiO}_3$ ($\text{B}=\text{La}$ 、 Pr 、 Nd 及び Sm から選ばれる少なくとも1種、 $\text{C}=\text{Sr}$ 又
 Ba 、 $0 \leq z \leq 0.5$)、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、
 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-3/2w)}\text{N}_w$ ($w < 1$)、及び $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 等の結晶質酸化物や結晶質酸窒化物等が挙げられる。

[0064] 固体電解質層は、固体電解質の他、必要に応じてその他の成分、例えば、結着剤、可塑剤等を含有していてもよい。

結着剤としては、例えば、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニル
 ブチラール（PVB）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフ
 ルオロエチレン（PTFE）、スチレンブタジエンゴム（SBR）等が挙げ
 られる。

固体電解質層における、固体電解質とその他成分との割合は特に限定され
 ず、適宜決定することができる。

[0065] 全固体電池の製造方法は特に限定されない。例えば、少なくとも負極活物質を含む負極材、少なくとも正極活物質を含む正極材、少なくとも固体電解質を含む電解質材を、それぞれ、加圧成形することで、負極活物質層、正極活物質層、固体電解質層を形成することができる。

或いは、負極材のスラリー、正極材のスラリー、電解質材スラリーをそれ
 ぞれ、基材上に塗布、乾燥し、さらに必要に応じて加熱処理等を行うことで、
 各層を形成することもできる。ここで、基材としては、キャリアシートの他、
 全固体電池において隣接する部材を用いることができる。ここで、隣接する
 部材例としては、例えば、各電極活物質層の場合、該電極活物質層の集

電体や固体電解質層等が挙げられ、固体電解質層の場合、正極活物質層や負極活物質層等が挙げられる。

各層を、適切な順序で積層することで、全固体電池を作製することができる。積層後、必要時応じて、加圧処理や加熱処理等を実施してもよい。

尚、ここでは電解質層が固体電解質からなる電池を例に説明したが、電解質層を構成する電解質として、水系電解液や非水系電解液等の電解液や、電解液をゲル化したゲル状電解質を用いることもできる。

[0066] 正極、負極、固体電解質層は、電池ケースに収納することができる。電池ケースとしては、コイン型、平板型、円筒型、ラミネート型等の一般的な形状を有するものを用いることができる。

電池が、正極、固体電解質層、負極の順番で配置されている積層体を、繰り返し何層も重ねる構造を取る場合には、安全性の観点から、正極および負極の間に、絶縁性材料からなるセパレータを備えることができる。セパレータとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等の多孔膜；および樹脂不織布、ガラス繊維不織布等の不織布等を挙げることができる。

また、各電極の集電体には、それぞれ、外部との接続部となる端子を設けることができる。

実施例

[0067] [実施例 1]

<アルコキシド溶液の準備>

ホウ酸とTEOSを、それぞれ、エタノールに溶解又は均一分散させ、ホウ酸エタノール溶液とTEOSエタノール溶液を得た。該ホウ酸エタノール溶液と該TEOSエタノール溶液とを、ホウ素とケイ素の元素比が1：1となるように混合し、さらに、ホウ酸と液体水の重量比が1：4（ホウ酸：液体水）となるように液体水を添加し、均一になるまで攪拌した。

その後、無水酢酸リチウムのエタノール溶液を調製し、ホウ酸と無水酢酸リチウムの重量比が2：15（ホウ酸：無水酢酸リチウム）となるように、上記ホウ素及びケイ素を含有する溶液に添加した。溶液の固形分比率が6、

4 w t %になるようにエタノールの量を調整した。

[0068] <アルコキシド溶液の電極活物質表面への塗布及び乾燥>

吸気ガスによる気流及びロータによって粉体を流動化させながら、粉体の造粒、コーティング等を行う流動層造粒・コーティング装置（パウレック社製MP-01）を用いて、上記にて得られたアルコキシド溶液1610gを、正極活物質（ LiNiMnCoO_2 、日亜化学製）1kgに対して噴霧及び乾燥し、該正極活物質表面を被覆した。噴霧及び乾燥の条件は、以下の通りである。

- ・流動層容器内の雰囲気ガス（吸気ガス）：乾燥窒素ガス（露点温度 -60°C ）

- ・吸気ガス温度： 80°C 、

- ・吸気ガス風量（吸気風量） $0.3\text{ m}^3/\text{h}$

- ・ロータ回転数 300 rpm

- ・アルコキシド溶液の噴霧速度 $4\text{ g}/\text{min}$

[0069] 噴霧・乾燥による被覆後、 350°C で5時間焼成を行い、リチウムイオン伝導性酸化物（ホウ酸リチウム／ケイ酸リチウムの混合ガラス）で被覆された正極活物質を得た。

[0070] [実施例2]

実施例1において、無水酢酸リチウムのエタノール溶液の代わりに酢酸リチウム・二水和物のエタノール溶液を調製し、該酢酸リチウム・二水和物エタノール溶液を、ホウ酸と酢酸リチウム・二水和物の重量比が2：23（ホウ酸：酢酸リチウム・二水和物）となるようにホウ素及びケイ素を含有する溶液に添加したこと、並びに、液体水を添加しなかったこと以外は、同様にして、アルコキシド溶液を調製した。

得られたアルコキシド溶液を用いて、実施例1と同様にして、リチウムイオン伝導性酸化物（ホウ酸リチウム／ケイ酸リチウムの混合ガラス）で被覆された正極活物質を得た。

[0071] [比較例1]

実施例 1 において、液体水を用いずにアルコキシド溶液を調製し、且つ、アルコキシド溶液の塗布・乾燥時、吸気ガスとして乾燥窒素ガスの代わりに大気（露点温度 5℃）を用いたこと以外は、同様にして、リチウムイオン伝導性酸化物（ホウ酸リチウム／ケイ酸リチウムの混合ガラス）で被覆された正極活物質を得た。

[0072] <正極活物質の評価>

（SEM観察）

実施例及び比較例で得られた正極活物質を、電界放射型走査電子顕微鏡（ZEISS製 ULTRA 55）で観察した。SEM写真を図 2（A：実施例 1、B：実施例 2、C：比較例 1）に示す。

上記SEMによる観察において、正極活物質の表面に形成された上記リチウムイオン伝導性酸化物以外の異物について、最大粒径と正極活物質表面における面積割合を算出した。結果を表 1 に示す。

尚、ここで異物の最大粒径は、Heywood径である。Heywood径とは、粒子の投影面積と同じ面積を持つ円の直径を意味し、投影面積円相当径とも呼ばれるものである。

また、面積割合は、異物の投影面積の総和を正極活物質の投影面積で除することにより算出した。

また、上記異物としては、アルコキシド溶液のみを上記条件で乾燥・焼成した後にエネルギー分散型X線分析装置（JEOL製JED-2300）により、ホウ酸リチウム／ケイ酸リチウムの混合ガラス以外の成分が、正極活物質表面に存在することを確認している。

[0073] （電池評価）

実施例及び比較例で得られた正極活物質を、硫化物系固体電解質（ Li_3PS_4 ）と、体積比 5：5 で混合し、試験管ミキサーで均一になるまで混合し、正極用混合粉体材を調製した。

一方、負極活物質（層状炭素材料）を、正極用混合粉体材と同じ硫化物系固体電解質（ Li_3PS_4 ）と、体積比 5：5 で混合し、均一になるまで乾式

混合し、負極用混合粉体材を調製した。

また、上記硫化物系固体電解質 (Li_3PS_4) を、プレス成形し、固体電解質層を形成した。

固体電解質層の一方の面に上記正極用混合粉体材、他方の面に上記負極用混合粉体材をそれぞれ配置し、プレス成形して、正極活物質層、固体電解質層及び負極活物質層が、この順序で積層した電池を作製した。

得られた電池をセル電圧 3.6 V まで充電し、周波数応答アナライザー (ソーラートロン製 1260 型) を用いて電気化学インピーダンス法によりセル抵抗を測定した。結果を表 1 に示す。

[0074] [表1]

表 1

		実施例 1	実施例 2	比較例 1
製造条件	被覆工程における雰囲気ガス	窒素 (乾燥)	窒素 (乾燥)	大気 (湿潤)
	アルコキシド溶液への液体水の添加	有	無	無
	アルコキシド溶液中の溶質の水和水	無	有	無
評価	表面異物面積割合 [%]	21	2	27
	異物最大粒径 [nm]	632	169	777
	直流抵抗 [Ω]	126.5	116.5	126.1
	反応抵抗 [Ω]	137.0	102.3	185.6

(評価結果)

表 1 及び図 2 に示すように、実施例 1 及び実施例 2 の正極活物質は、比較例 1 の正極活物質と比較して、表面に存在する異物の面積及び最大粒径が共に小さく、異物の生成が抑制されていた。特に、アルコキシド溶液への水の添加を溶質の水和水で行った実施例 2 は、アルコキシド溶液への水の添加を液体水で行った実施例 1 と比較して、異物の面積及び最大粒径が大幅に小さくなった。

また、表 1 に示すように、実施例 1 及び実施例 2 の正極活物質を用いた電池は、比較例 1 の正極活物質を用いた電池に比べて、同等以下の直流抵抗及び反応抵抗を示し、特に、反応抵抗については大幅な低下がみられた。このことより、本発明によれば、異物を減らすことで活物質表面でのイオン移動抵抗を下げ、内部抵抗の低減、すなわち、高出力化が可能であることがわか

る。

[0075] [実施例3]

<アルコキシド溶液の準備>

図3に示すように、まず、脱水エタノール（和光純薬製）に、エトキシリチウム（高純度化学製）を添加、攪拌し、次に、該エトキシリチウムエタノール溶液に液体水を添加、攪拌し、その後、該エトキシリチウムエタノール・水溶液に、ペンタエトキシニオブ（高純度化学製）を添加、攪拌し、アルコキシド溶液を調製した。エトキシリチウム、液体水、ペンタエトキシニオブの添加量は、それぞれ、アルコキシド溶液における各材料の濃度が、 0.47 mol/kg 、 0.282 mol/kg 、 0.47 mol/kg となる量とした。

[0076] <イオン伝導性酸化物の評価>

上記にて調製したアルコキシド溶液を、乾燥空気（露点 -50°C ）中、くし型電極（BSS製）の表面に、ディップコート法（ 10 mm/sec ）により塗布し、該塗布溶液を乾燥させた。乾燥後、大気中、 350°C で0.5時間熱処理を実施し、ニオブ酸リチウム被膜を形成した。

交流インピーダンス法により、ニオブ酸リチウム被膜のリチウムイオン伝導性を測定した。結果を図4に示す。

[0077] <アルコキシド溶液の電極活物質表面への塗布及び乾燥>

乾燥空気（露点 -50°C ）中、コバルト酸リチウム薄膜（Au基板上にスパッタで形成）に、上記アルコキシド溶液をスピンコータ（ミカサ社製、MS-A100）にて、 5000 rpm で10秒間塗布し、塗布溶液を乾燥させた。乾燥後、大気中、 350°C で0.5時間熱処理を実施し、コバルト酸リチウム薄膜の表面にニオブ酸リチウムを被覆させた。

[0078] <全固体電池の作製>

図5に示す手順で、上記ニオブ酸リチウム被覆コバルト酸リチウム薄膜（コバルト酸リチウム 0.1 mg 含有）を正極として用いて、図6に示す全固体電池を作製した。尚、全固体電池の作製は、アルゴン雰囲気、露点 -80

℃のグローブボックス内で行った。

[0079] すなわち、固体電解質（SE）として、硫化物固体電解質（ $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ； Li_2S と P_2S_5 とを75：25の重量比で含有）50mgを秤量し、シリンダー9内の上ピストン10と下ピストン11との間に配置し、 1 t/cm_2 で1分間プレスして固体電解質層を作製した。図6の全固体電池において、シリンダー9の上ピストン10と下ピストン11は、それぞれ、上台座12と下台座13により押圧され、シリンダー内に押し込むことができるようになっている。また、各台座12、13及び各ピストン10、11は、導電性を有している。

シリンダー内の固体電解質層上に、上記ニオブ酸リチウム被覆コバルト酸リチウム薄膜を配置し、 4 t/cm_2 で1分間プレスして、固体電解質層－正極接合体を作製した。ニオブ酸リチウム被覆コバルト酸リチウム薄膜は、ニオブ酸リチウム被覆層が、固体電解質層側となるように、固体電解質層と重ね合わせた。

得られた固体電解質層－正極接合体の固体電解質層の下に、負極活物質（ In-Li 合金；22mgのInと1mgのLiを混合したもの）を配置し、 1 t/cm_2 で1分間プレスして、負極－固体電解質層－正極接合体を作製した。

続いて、上台座12と下台座13とを固定するボルト14を締めた。さらに、図7に示すように、上台座12及び下台座13に、それぞれ、正極端子15、負極端子16を設けた。

得られた全固体電池を、図7に示すように、内部に乾燥剤17を配置したガラスセル内に配置し、Oリングを有するアルミ製蓋18で密閉した。

[0080] <全固体電池の評価>

上記にて作製した全固体電池の抵抗を測定した。結果を図8に示す。

[0081] [実施例4]

実施例3において、アルコキシド溶液における液体水の濃度が 0.141 mol/kg となる量の液体水を用いたこと以外は、同様にしてアルコキシ

ド溶液を調製した。

得られたアルコキシド溶液を用いて、実施例 3 と同様にしてニオブ酸リチウム被膜のリチウムイオン伝導性を測定した。結果を図 4 に示す。

[0082] [比較例 2]

実施例 3 において、液体水を用いなかったこと以外は、同様にしてアルコキシド溶液を調製した。

得られたアルコキシド溶液を用いて、実施例 3 と同様にしてニオブ酸リチウム被膜のリチウムイオン伝導性を測定した。結果を図 4 に示す。

また、得られたアルコキシド溶液を用いて、実施例 3 と同様にして、全固体電池を作製し、抵抗を測定した。結果を図 8 に示す。

[0083] 図 4 に示すように、液体水を用いずに調製した比較例 2 のアルコキシド溶液によって形成したニオブ酸リチウム被膜と比べて、実施例 3 及び実施例 4 のニオブ酸リチウム被膜は、リチウムイオン伝導性に優れていた。また、実施例 3 と実施例 4 との対比においては、アルコキシド溶液に添加した液体水量が多い実施例 4 のニオブ酸リチウム被膜の方が、より高いリチウムイオン伝導度を有していた。

また、図 8 に示すように、実施例 3 の全固体電池は、比較例 2 の全固体電池よりも大幅に低い抵抗値を有し、液体水の添加により、電池抵抗を低下させることが確認された。

[0084] [参考実験]

実施例 3 において、アルコキシド溶液における液体水の濃度が、 0.423 (mol/kg) 又は 0.504 (mol/kg) となるようにすること以外は、同様にして、アルコキシド溶液（ニオブ酸リチウム濃度 = 0.47 mol/kg ）を調製したところ、アルコキシド溶液に白濁沈殿が目視で確認された。アルコキシド溶液におけるニオブ酸リチウム濃度及び液体水濃度と、白濁沈殿の生成との関係を、図 9 に示す。図 9 において、○は沈殿生成なし、×は白濁沈殿生成ありを意味する。尚、図 9 には、実施例 3 及び実施例 4（共に、ニオブ酸リチウム濃度 = 0.47 mol/kg ）の結果（沈殿

生成なし)も示した。

また、実施例3において、エトキシリチウム、ペンタエトキシニオブの添加量を、それぞれ、アルコキシド溶液における各材料の濃度が、 0.1 mol/kg 、 0.1 mol/kg となる量とし、液体水の添加量をアルコキシド溶液における液体水の濃度が、 0.146 mol/kg 、 0.35 mol/kg 、 0.67 mol/kg となる量としたこと以外は同様にして、アルコキシド溶液を調製し、白濁沈殿の有無を目視で確認した。結果を図9に示す。

[0085] 図9から、アルコキシド溶液におけるニオブ酸リチウムの濃度 X に対して、アルコキシド溶液における液体水の濃度 Y が、 $Y \leq 0.3676X + 0.2$ を満たす場合、すなわち、図9中の直線上又は直線より下の領域において、白濁沈殿の生成を抑制できることがわかる。尚、図9中の直線、 $Y = 0.3676X + 0.2$ は、図9中、 $X = 0.1$ 、 $Y = 0.146$ の点と、 $X = 0.47$ 、 $Y = 0.282$ の点と、を結ぶ傾き 0.3676 の直線を、 $X = 0.1$ 、 $Y = 0.146$ の点と、 $X = 0.1$ 、 $Y = 0.35$ の点と、の間を通るように引いたものである。

符号の説明

- [0086] 1…正極
 2…負極
 3…固体電解質層
 4…正極活物質層
 5…正極集電体
 6…負極活物質層
 7…負極集電体
 8…全固体電池
 9…シリンダー
 10…上ピストン
 11…下ピストン

1 2 …上台座

1 3 …下台座

1 4 …ボルト

1 5 …正極端子

1 6 …負極端子

1 7 …乾燥剤

1 8 …蓋

請求の範囲

- [請求項1] 表面がイオン伝導性酸化物で被覆された電極活物質の製造方法であって、
- 少なくともアルコキシド化合物と液体水とを混合したアルコキシド溶液を準備する準備工程と、
- 乾燥雰囲気下、前記アルコキシド溶液を、電極活物質表面に塗布及び乾燥する被覆工程と、
- を含むことを特徴とする製造方法。
- [請求項2] 前記被覆工程における前記乾燥雰囲気が、露点温度 -30°C 以下である、請求の範囲第1項に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記アルコキシド溶液において、前記液体水の量は、前記アルコキシド化合物の RO- （Rは有機基）のユニット数に対して、水分子数が1～10倍となる量である、請求の範囲第1項又は第2項に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記イオン伝導性酸化物がニオブ酸リチウムであり、
- 前記アルコキシド溶液を準備する準備工程において、（1）アルコール及び液体水を含むアルコール水溶液に、リチウムアルコキシド及びニオブアルコキシドを混合する、又は、（2）リチウムアルコキシド及びアルコールを含むリチウムアルコキシドアルコール溶液に液体水を混合した後、ニオブアルコキシドを混合する、請求の範囲第1項又は第2項に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記アルコキシド溶液において、前記液体水は、該液体水の量を Y $[\text{mol/kg}]$ 、及び、該アルコキシド溶液中で生成する前記ニオブ酸リチウムの濃度を X $[\text{mol/kg}]$ としたとき、 $Y \leq 0.3676X + 0.2$ を満たす量である、請求の範囲第4項に記載の製造方法。
- [請求項6] 表面がイオン伝導性酸化物で被覆された電極活物質の製造方法であって、

少なくともアルコキシド化合物と、水和水及び表面吸着水の少なくとも一方を有する溶質と、を混合したアルコキシド溶液を準備する準備工程と、

乾燥雰囲気下、前記アルコキシド溶液を、電極活物質表面に塗布及び乾燥する被覆工程と、

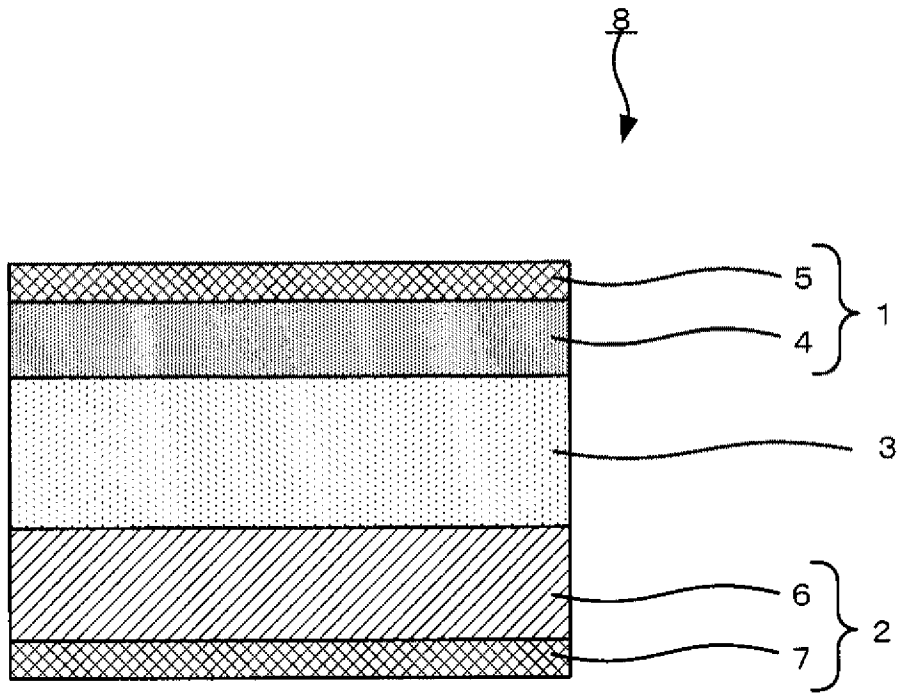
を含むことを特徴とする製造方法。

[請求項7] 前記被覆工程における前記乾燥雰囲気が、露点温度 -30°C 以下である、請求の範囲第6項に記載の製造方法。

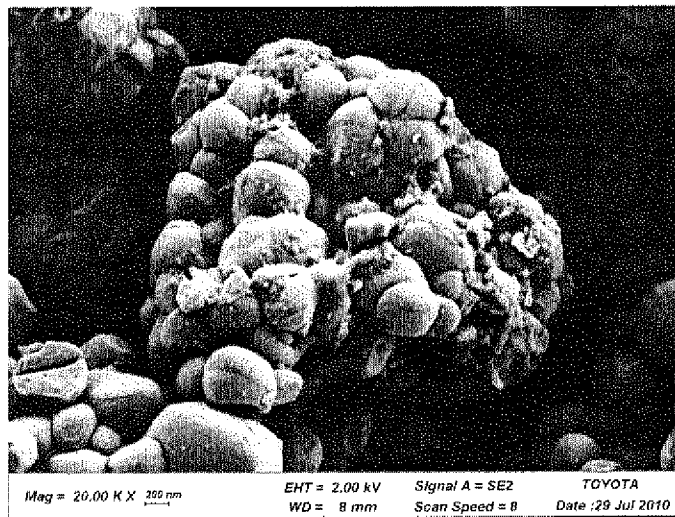
[請求項8] 前記アルコキシド溶液において、前記水和水及び表面吸着水の合計量は、前記アルコキシド化合物の RO^- （Rは有機基）のユニット数に対して、水分子数が1～10倍となる量である、請求の範囲第6項又は第7項に記載の製造方法。

[請求項9] 表面がイオン伝導性酸化物で被覆された電極活物質であって、
該電極活物質表面における、前記イオン伝導性酸化物以外の物質が占める面積が、21%以下であることを特徴とする電極活物質。

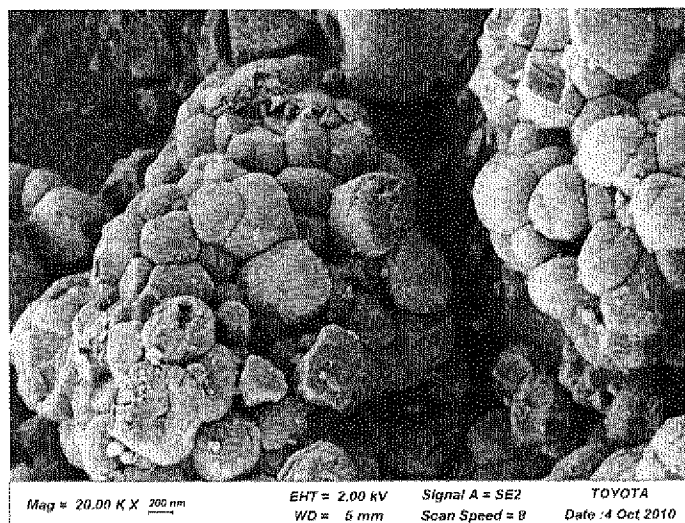
[図1]



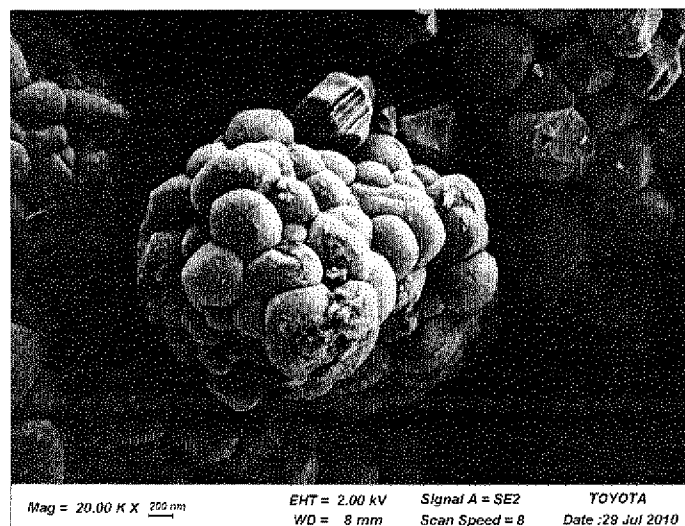
[図2]



(A)実施例1

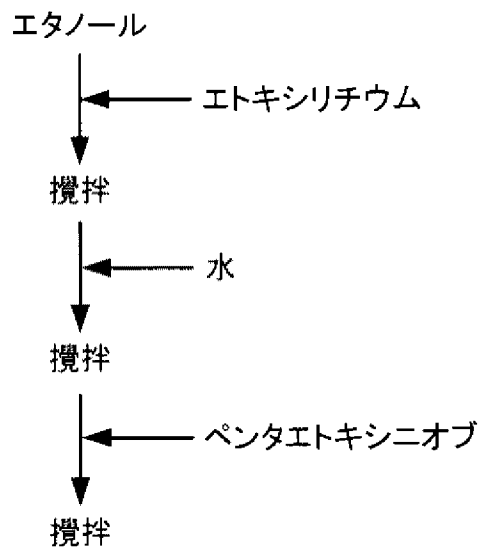


(B)実施例2

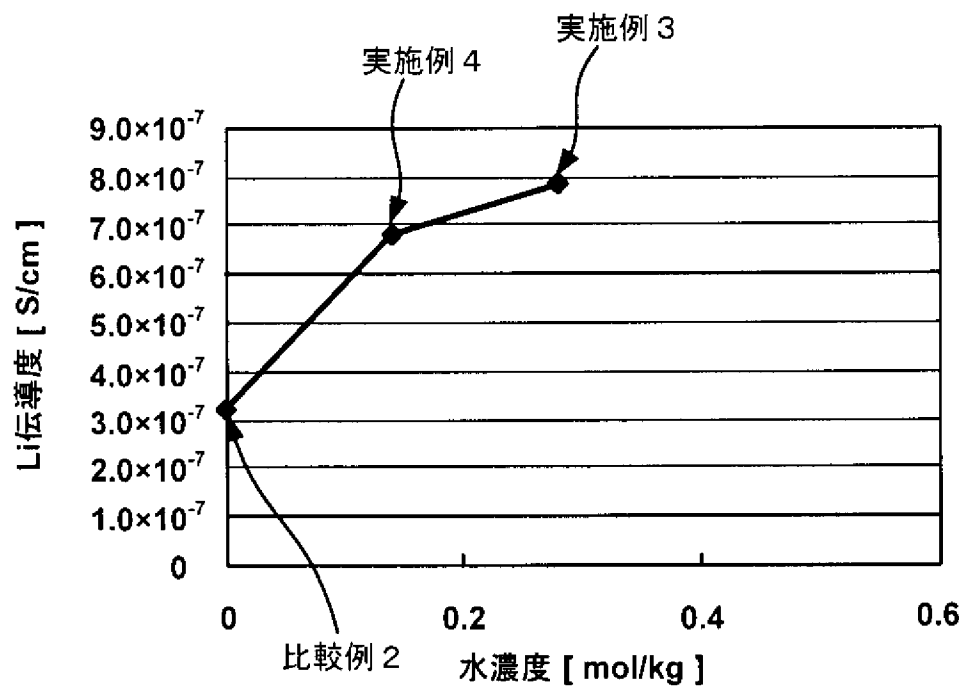


(C)比較例1

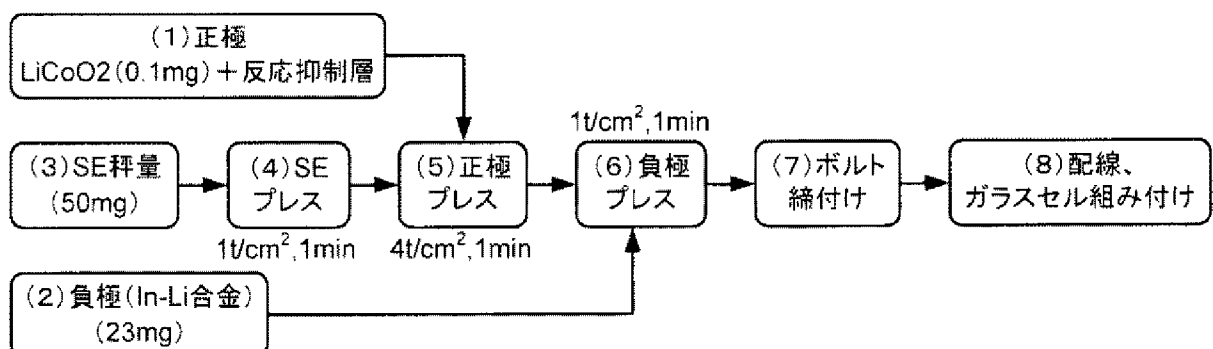
[図3]



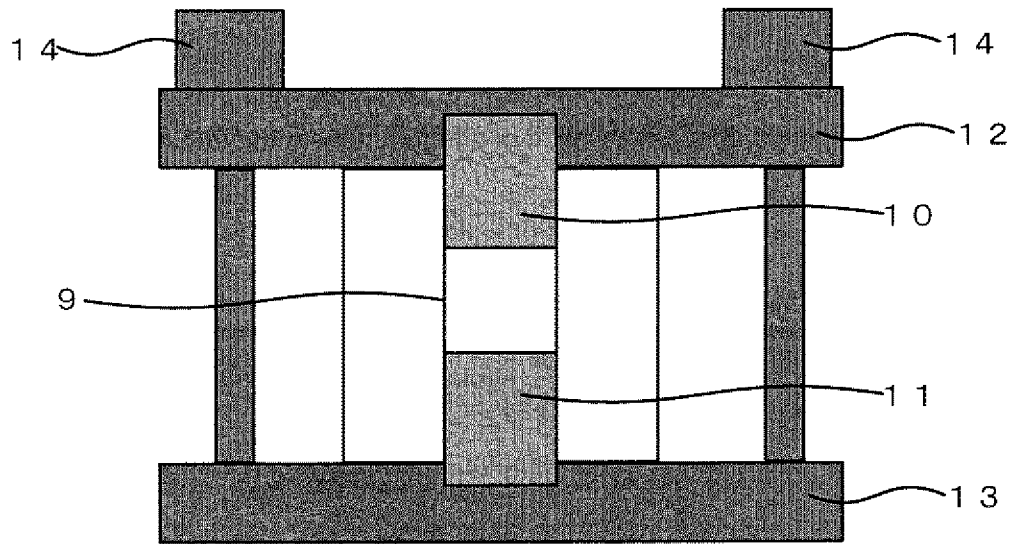
[図4]



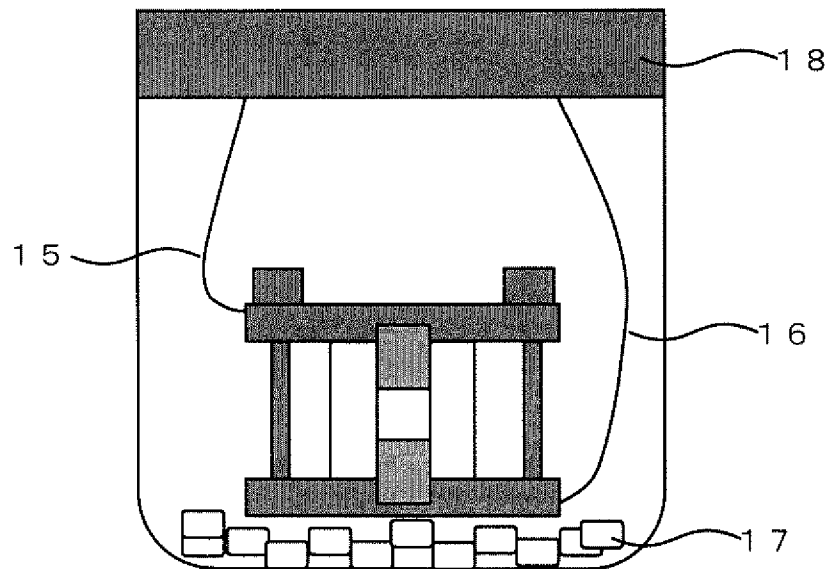
[図5]



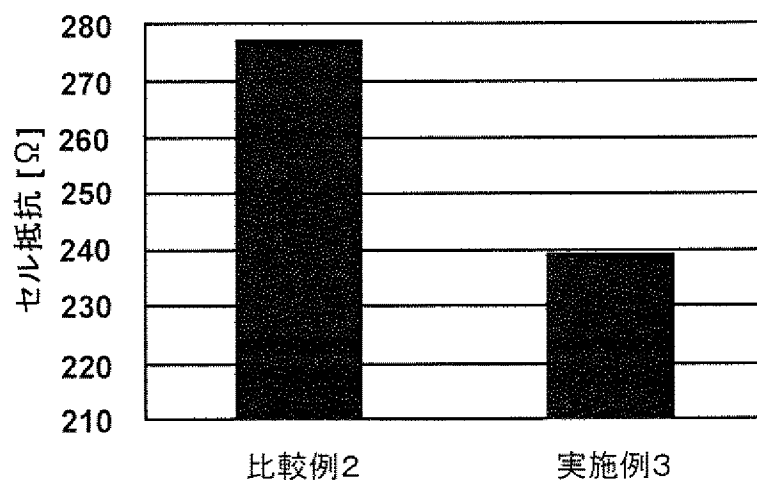
[図6]



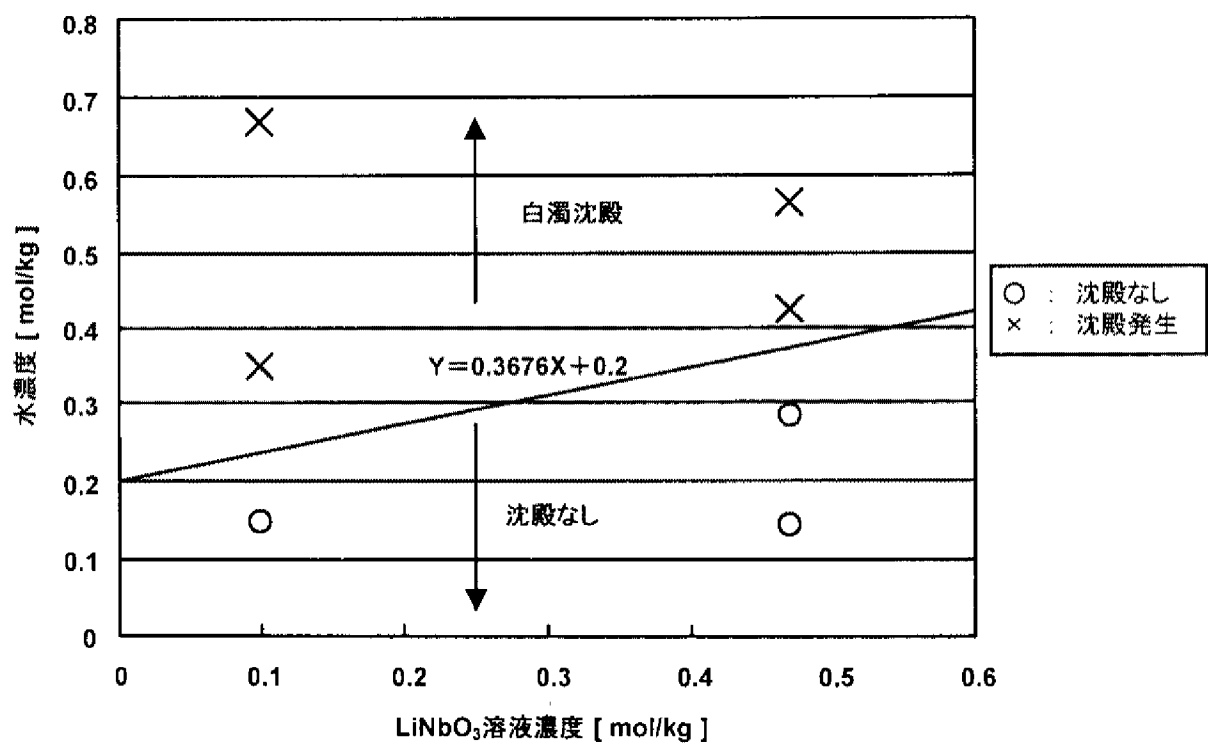
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/068137

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01) i, H01M4/36(2006.01) i, H01M4/505(2010.01) i

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)

H01M4/525, H01M4/36, H01M4/505

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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.
X Y A	JP 2010-170715 A (Toyota Motor Corp.), 05 August 2010 (05.08.2010), claims 1 to 7; paragraphs [0025], [0033] to [0037], [0070] (Family: none)	9 1-3, 6-8 4, 5
Y A	JP 2010-244847 A (Toyota Motor Corp.), 28 October 2010 (28.10.2010), claims 1 to 3; paragraphs [0025] to [0028], [0033] to [0039], [0043]; fig. 3 (Family: none)	1-3 4-9
X A	JP 2011-65887 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 31 March 2011 (31.03.2011), claim 1; paragraphs [0038] to [0042], [0048] (Family: none)	9 1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 November, 2011 (11.11.11)

Date of mailing of the international search report

22 November, 2011 (22.11.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/068137

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-233213 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 02 September 1998 (02.09.1998), paragraph [0010] (Family: none)	1-3, 6-8
Y	JP 10-316426 A (Tokuyama Corp.), 02 December 1998 (02.12.1998), paragraph [0048] (Family: none)	1-3, 6-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M4/525(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/505(2010.01)i			
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）） Int.Cl. H01M4/525, H01M4/36, H01M4/505			
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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6 年 1 9 7 1－2 0 1 1 年 1 9 9 6－2 0 1 1 年 1 9 9 4－2 0 1 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	
X Y A	JP 2010-170715 A（トヨタ自動車株式会社）2010.08.05, 【請求項1】－【請求項7】【0025】【0033】－【0037】【0070】 （ファミリーなし）	9 1-3, 6-8 4, 5	
Y A	JP 2010-244847 A（トヨタ自動車株式会社）2010.10.28, 【請求項1】－【請求項3】【0025】－【0028】【0033】－【0039】【0043】 【図3】 （ファミリーなし）	1-3 4-9	
☒ 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矛盾するものではなく、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 1 1 . 1 1 . 2 0 1 1		国際調査報告の発送日 2 2 . 1 1 . 2 0 1 1	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号1 0 0－8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 青木 千歌子 電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 4 7 7	

C (続き) . 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
X A	JP 2011-65887 A (出光興産株式会社) 2011.03.31, 【請求項1】【0038】 - 【0042】【0048】 (ファミリーなし)	9 1-8
Y	JP 10-233213 A (株式会社村田製作所) 1998.09.02, 【0010】 (ファミリーなし)	1-3, 6-8
Y	JP 10-316426 A (株式会社トクヤマ) 1998.12.02, 【0048】 (ファミリーなし)	1-3, 6-8