

(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2016-170884

(P2016-170884A)

(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 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	5 H O 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2015-48236 (P2015-48236)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成27年3月11日 (2015.3.11)		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	内山 貴之
			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	岩崎 正博
			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

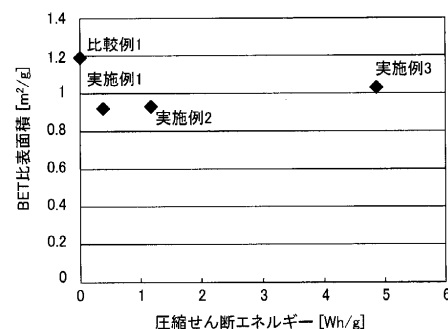
(54) 【発明の名称】 活物質複合粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、緻密なコート層を有する活物質複合粒子の製造方法を提供することを課題とする。

【解決手段】本発明においては、活物質の表面に、Liイオン伝導性酸化物の前駆体溶液を塗工し、前駆体層を形成する塗工工程と、上記前駆体層を熱処理し、上記Liイオン伝導性酸化物から構成されるコート層を形成する熱処理工程と、上記コート層に圧縮せん断処理を行う圧縮せん断処理工程と、を有することを特徴とする活物質複合粒子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】

活物質の表面に、 Li イオン伝導性酸化物の前駆体溶液を塗工し、前駆体層を形成する塗工工程と、

前記前駆体層を熱処理し、前記 Li イオン伝導性酸化物から構成されるコート層を形成する熱処理工程と、

前記コート層に圧縮せん断処理を行う圧縮せん断処理工程と、

を有することを特徴とする活物質複合粒子の製造方法。

【請求項 2】

前記前駆体溶液が、金属アルコキシド、または、金属のペルオキシ錯体を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の活物質複合粒子の製造方法。

10

【請求項 3】

前記 Li イオン伝導性酸化物が、ニオブ酸リチウムであり、

前記圧縮せん断処理により付与する圧縮せん断エネルギーが、 $0.38 \text{ Wh/g} \sim 4.86 \text{ Wh/g}$ の範囲内であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の活物質複合粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記前駆体溶液の溶媒の主成分が水であり、

前記熱処理工程における熱処理温度が、 200 以上であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれかの請求項に記載の活物質複合粒子の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、緻密なコート層を有する活物質複合粒子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

全固体電池の分野において、活物質および固体電解質材料の界面に着目し、電池の性能向上を図る試みがある。例えば、特許文献 1 においては、硫化物を主体とするリチウムイオン伝導性固体電解質と、表面がリチウムイオン伝導性酸化物で被覆された正極活物質とを含有する全固体リチウム電池が開示されている。さらに、リチウムイオン伝導性酸化物の一例として、 LiNbO_3 が開示されている。また、リチウムイオン伝導性酸化物の形成方法の一例として、金属アルコキシドを含有する溶液を用いる方法が開示されている。

30

【0003】

また、特許文献 2 においては、ニオブ酸リチウムを含有する被覆層によって表面が被覆されたリチウム - 遷移金属酸化物粉体であって、炭素含有量が 0.03 質量% 以下であるリチウム - 遷移金属酸化物粉体が開示されている。また、ニオブ酸リチウムの形成方法の一例として、ニオブ酸のペルオキシ錯体を含有する溶液を用いる方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

40

【特許文献 1】国際公開 2007/004590 号

【特許文献 2】特開 2012-074240 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献 1、2 には、 Li イオン伝導性酸化物の前駆体溶液を用いて、活物質の表面に、 Li イオン伝導性酸化物から構成されるコート層を形成することが記載されている。通常、コート層の厚さは非常に薄いため、その評価方法が限られており、コート層の状態については不明な点が多い。本発明者等が、前駆体溶液を用いて作製したコート層を精査したところ、十分に緻密なコート層が形成されていないとの知見を得た。

50

【 0 0 0 6 】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、緻密なコート層を有する活物質複合粒子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】

【 0 0 0 7 】

上記課題を解決するために、本発明においては、活物質の表面に、 Li イオン伝導性酸化物の前駆体溶液を塗工し、前駆体層を形成する塗工工程と、上記前駆体層を熱処理し、上記 Li イオン伝導性酸化物から構成されるコート層を形成する熱処理工程と、上記コート層に圧縮せん断処理を行う圧縮せん断処理工程と、を有することを特徴とする活物質複合粒子の製造方法を提供する。

10

【 0 0 0 8 】

本発明によれば、熱処理工程後に、圧縮せん断処理を行うことにより、緻密なコート層を有する活物質複合粒子を得ることができる。

【 0 0 0 9 】

上記発明においては、上記前駆体溶液が、金属アルコキシド、または、金属のペルオキソ錯体を含むことが好ましい。

【 0 0 1 0 】

上記発明においては、上記 Li イオン伝導性酸化物が、ニオブ酸リチウムであり、上記圧縮せん断処理工程における圧縮せん断エネルギーが、 $0.38 \text{ Wh/g} \sim 4.86 \text{ Wh/g}$ の範囲内であることが好ましい。

20

【 0 0 1 1 】

上記発明においては、上記前駆体溶液の溶媒の主成分が水であり、上記熱処理工程における熱処理温度が、 200 以上であることが好ましい。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明においては、緻密なコート層を有する活物質複合粒子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】

【 0 0 1 3 】

【図 1】本発明の活物質複合粒子の製造方法の一例を示す概略断面図である。

30

【図 2】本発明における圧縮せん断処理の一例を示す概略断面図である。

【図 3】実施例 1 ～ 3 および比較例 1 で得られた活物質複合粒子の粒度分布測定の結果である。

【図 4】実施例 1 ～ 3 および比較例 1 で得られた活物質複合粒子の BET 比表面積測定の結果である。

【図 5】参考例 1 ～ 3 で得られた評価用電池の反応抵抗測定の結果である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明の活物質複合粒子の製造方法について、詳細に説明する。

【 0 0 1 5 】

40

図 1 は、本発明の活物質複合粒子の製造方法の一例を示す概略断面図である。図 1 においては、まず、活物質 1 の表面に、 Li イオン伝導性酸化物の前駆体溶液を塗工し、前駆体層 2 を形成する（図 1（a））。次に、前駆体層 2 を熱処理し、 Li イオン伝導性酸化物から構成されるコート層 3 を形成する（図 1（b））。次に、コート層 3 に圧縮せん断処理を行い、活物質複合粒子 10 を得る（図 1（c））。また、図 2 は、本発明における圧縮せん断処理の一例を示す概略断面図である。図 2 においては、ブレード 11 が回転することで、ブレード 11 および容器 12 との間に存在する粒子 4 に圧縮せん断エネルギーが付与される。具体的には、ブレード 11 の回転の法線方向に圧縮エネルギー a が付与され、ブレード 11 の回転の接線方向にせん断エネルギー b が付与される。

【 0 0 1 6 】

50

本発明によれば、熱処理工程後に、圧縮せん断処理を行うことにより、緻密なコート層を有する活物質複合粒子を得ることができる。上述したように、前駆体溶液を用いて作製したコート層は緻密性が低かった。その理由は、熱処理工程において、前駆体溶液の溶媒が蒸発し、コート層内に気孔（空隙）が生じるためであると推測される。前駆体溶液の材料を選択によって、気孔（ガス発生量）をある程度低減できる可能性はあるが、コート層の緻密性を十分に向上させることには限界がある。これに対して、本発明においては、熱処理工程後に圧縮せん断処理を行うため、コート層の緻密性を十分に向上させることができる。コート層が緻密化されると、コート層内におけるLiイオン伝導がスムーズになり、反応抵抗が低下するという利点がある。

以下、本発明の活物質複合粒子の製造方法について、工程ごとに説明する。

10

【0017】

1. 塗工工程

本発明における塗工工程は、活物質の表面に、Liイオン伝導性酸化物の前駆体溶液を塗工し、前駆体層を形成する工程である。

【0018】

(1) 前駆体溶液

本発明における前駆体溶液は、通常、Liイオン伝導性酸化物の原料と、溶媒とを含有する。Liイオン伝導性酸化物の種類は、特に限定されるものではないが、例えば、 LiNbO_3 、 LiAlO_2 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 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 、 Li_2WO_4 等を挙げることができる。

20

【0019】

Liイオン伝導性酸化物の原料としては、例えば、金属アルコキシド、金属無機塩、金属水酸化物、金属錯体等を挙げることができる。金属無機塩としては、例えば、金属硝酸塩、金属硫酸塩、金属酢酸塩等を挙げることができる。金属錯体としては、例えば、金属酸錯体を挙げることができ、具体的には、金属のペルオキシ錯体、金属のオキサト錯体等を挙げることができる。

【0020】

前駆体溶液は、通常、Liイオン伝導性酸化物のLi源を含有する。Li源としては、例えば、Liアルコキシド、Li無機塩、Li水酸化物を挙げることができる。Liアルコキシドとしては、例えば、エトキシリチウム、メトキシリチウムを挙げることができる。Li無機塩としては、例えば、硝酸リチウム、硫酸リチウム、酢酸リチウムを挙げることができる。Li水酸化物としては、例えば、水酸化リチウムを挙げることができる。

30

【0021】

前駆体溶液は、Li以外の金属源を含有していても良い。Li以外の金属源の一例としてNbを例示する。Nb源としては、例えば、Nbアルコキシド、Nb無機塩、Nb水酸化物、Nb錯体を挙げることができる。Nbアルコキシドとしては、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-ブトキシニオブを挙げることができる。Nb無機塩としては、例えば、酢酸リチウム等を挙げることができる。Nb水酸化物としては、例えば、水酸化ニオブを挙げることができる。Nb錯体としては、例えば、Nbのペルオキシ錯体（ペルオキシニオブ酸錯体、 $[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]^{3-}$ ）を挙げることができる。

40

【0022】

前駆体溶液が金属アルコキシドを含有する場合、通常は、ゾルゲル法により前駆体層を形成する。この場合、金属アルコキシドは、加水分解反応および重縮合反応によってゾル状態となり、さらに重縮合反応および凝集によってゲル状態となる。

【0023】

金属のペルオキシ錯体を含有する前駆体溶液は、金属アルコキシドを含有する前駆体溶液に比べて、ガス発生量が少ないという利点がある。金属のペルオキシ錯体を含有する前

50

駆体溶液の調製方法としては、例えば、金属酸化物に、過酸化水素水およびアンモニア水を添加する方法を挙げることができる。過酸化水素水およびアンモニア水の添加量は、透明溶液（均一な溶液）が得られるように適宜調整すれば良い。

【0024】

前駆体溶液の溶媒の種類は、特に限定されるものではなく、アルコール、水等を挙げることができる。アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等を挙げることができる。前駆体溶液の溶媒は、主成分がアルコールであっても良い。溶媒におけるアルコールの割合は50mol%以上であることが好ましく、70mol%以上であっても良く、90mol%以上であっても良い。前駆体溶液の溶媒は、主成分が水であっても良い。溶媒における水の割合は50mol%以上であることが好ましく、70mol%以上であっても良く、90mol%以上であっても良い。

10

【0025】

例えば、前駆体溶液が金属アルコキシドを含有する場合、溶媒は、無水または脱水アルコールであることが好ましい。一方、例えば、前駆体溶液が、金属のペルオキソ錯体を含有する場合、溶媒は水であることが好ましい。

【0026】

(2) 活物質

本発明における活物質としては、例えば、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、マンガ酸リチウム (LiMn_2O_4)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ ($x+y=2$ 、 $M=\text{Al}$ 、 Mg 、 Co 、 Fe 、 Ni 、及び Zn から選ばれる少なくとも1種)で表わされる異種元素置換 Li-Mn スピネル、チタン酸リチウム (Li および Ti を含む酸化物)、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 (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 (Li および Si を含む酸化物)、リチウム金属 (Li)、リチウム合金 (例えば、 LiM ； $M=\text{Sn}$ 、 Si 、 Al 、 Ge 、 Sb 、 P 等)、リチウム貯蔵性金属間化合物 (例えば、 Mg および M を含む貯蔵性金属間化合物； $M=\text{Sn}$ 、 Ge 、 Sb 等、及び、 N および Sb を含む貯蔵性金属間化合物； $N=\text{In}$ 、 Cu 、 Mn 等)、および、これらの誘導体等が挙げられる。

20

30

【0027】

中でも、本発明における活物質は、酸化物活物質であることが好ましい。一般的に高容量だからである。また、酸化物活物質は、硫化物固体電解質材料と反応しやすいことから、コート層を設けることで、両者の反応を効果的に抑制できる。

【0028】

活物質の形状は特に限定されるものではないが、例えば球状を挙げることができる。活物質の平均粒径 (D_{50}) は、例えば、1nm以上であり、10nm以上であっても良く、100nm以上であっても良い。一方、活物質の平均粒径 (D_{50}) は、例えば、50 μm 以下であり、20 μm 以下であっても良い。また、活物質は、正極活物質として用いても良く、負極活物質として用いても良い。

40

【0029】

(3) 塗工方法

活物質の表面に前駆体溶液を塗工する方法は、所望の前駆体層が得られる方法であれば特に限定されるものではない。塗工方法の一例としては、活物質への前駆体溶液の塗工、および、塗工された前駆体溶液の乾燥を同時に行う方法を挙げることができる。このような塗工方法としては、例えば、流動層コーティング法、スプレードライヤー法を挙げることができる。

【0030】

流動層コーティング法では、活物質への前駆体溶液の塗工、および、塗工された前駆体

50

溶液の乾燥を同時に行う（ミクロな視点では、塗工および乾燥を繰り返す）ことで、均一な前駆体層を形成することができる。具体的には、前駆体溶液の塗工を行うと同時に、流動層容器内の気流によって、塗工された前駆体溶液の乾燥が行われる。気流温度（ガス流温度）は、例えば40～100の範囲内である。流動層コーティング装置としては、例えば、パウレックス製マルチプレックス、フロイント産業製フローコーター等を挙げることでできる。

【0031】

特に、前駆体溶液が過酸化水素を含有する場合、流動層コーティング法が有効である。過酸化水素は強力な酸化作用を有するため、前駆体溶液を活物質に長時間接触させると、活物質が劣化する可能性がある。塗工および乾燥を同時に行うことで、過酸化水素により活物質が劣化することを抑制することができる。

10

【0032】

塗工方法の他の方法としては、前駆体溶液中に活物質を浸漬し、その後、溶媒を乾燥する方法を挙げることでできる。

【0033】

2．熱処理工程

本発明における熱処理工程は、上記前駆体層を熱処理し、上記Liイオン伝導性酸化物から構成されるコート層を形成する工程である。

【0034】

熱処理温度は、目的とするコート層を形成可能な温度であれば特に限定されるものではないが、例えば100以上であり、150以上であることが好ましく、200以上であることがより好ましい。一方、熱処理温度は、例えば、500以下であり、400以下であることが好ましい。前駆体溶液の溶媒の主成分として水である場合、熱処理温度は、200以上であることが好ましい。反応抵抗を大幅に小さくすることができるからである。

20

【0035】

熱処理時間は、目的とするコート層を形成できるように適宜設定する。熱処理時間は、例えば、30分間～48時間の範囲内であり、1時間～20時間の範囲内であることが好ましい。また、熱処理雰囲気は、例えば、酸素を含有する雰囲気であることが好ましい。酸素が存在することで、Liイオン伝導性酸化物が形成されやすくなるからである。酸素を含有する雰囲気としては、例えば、大気雰囲気を挙げることができる。また、熱処理方法としては、例えば焼成炉を用いた方法等を挙げることができる。焼成炉としては、例えば、マッフル炉を挙げることができる。

30

【0036】

3．圧縮せん断処理工程

本発明における圧縮せん断処理工程は、上記コート層に圧縮せん断処理を行う工程である。圧縮せん断処理を行うことで、コート層を緻密化する。

【0037】

本発明においては、圧縮せん断処理により、活物質複合粒子のBET比表面積を低下させることが好ましい。圧縮せん断処理後の粒子のBET比表面積を S_1 とし、圧縮せん断処理前の粒子のBET比表面積を S_2 とした場合、 S_1/S_2 は、例えば、0.95以下であり、0.90以下であることが好ましい。一方、 S_1/S_2 の下限は特に限定されるものではない。また、Liイオン伝導性酸化物がニオブ酸リチウムである場合、活物質複合粒子のBET比表面積は、例えば、 $0.9\text{ m}^2/\text{g} \sim 1.1\text{ m}^2/\text{g}$ 以下の範囲内であることが好ましい。

40

【0038】

また、圧縮せん断処理は、活物質複合粒子の平均粒径を変化させない処理であることが好ましい。活物質複合粒子を粉碎したり、凝集したりすることなく、コート層に圧縮せん断エネルギーを付与できるからである。「活物質複合粒子の平均粒径を変化させない処理」とは、圧縮せん断処理後の粒子の平均粒径 $\times(D_{50})$ が、圧縮せん断処理前の粒子の

50

平均粒径 y (D_{50}) の $\pm 10\%$ の範囲内にあることをいう。例えば、平均粒径 y が $5\ \mu\text{m}$ である場合、平均粒径 x が $5 \pm 0.5\ \mu\text{m}$ の範囲内にある場合に、「活物質複合粒子の平均粒径を変化させない処理」であるといえる。平均粒径 x は、平均粒径 y の $\pm 5\%$ の範囲内であることが好ましく、平均粒径 y の $\pm 3\%$ の範囲内であることがより好ましい。なお、これらの事項は、 D_{10} および D_{90} についても同様である。

【0039】

また、圧縮せん断処理により付与する圧縮せん断エネルギーを、次のように規定する。

圧縮せん断エネルギー (Wh/g)

= モーター負荷 (W) $\times$ 処理時間 (h) / 活物質複合粒子の量 (g)

圧縮せん断エネルギーは、例えば、 $0.1 Wh/g$ 以上であり、 $0.3 Wh/g$ 以上であることが好ましい。圧縮せん断エネルギーが小さすぎると、コート層を十分に緻密化できない可能性がある。一方、圧縮せん断エネルギーは、例えば、 $10 Wh/g$ 以下であり、 $5 Wh/g$ 以下であることが好ましい。圧縮せん断エネルギーが大きすぎると、コート層が剥離し、粒子の表面が粗面化する可能性がある。また、 Li イオン伝導性酸化物がニオブ酸リチウムである場合、圧縮せん断エネルギーが、 $0.38 Wh/g \sim 4.86 Wh/g$ の範囲内であることが好ましい。

10

【0040】

圧縮せん断処理としては、例えば、機械的混練処理を挙げることができる。機械的混練処理とは、機械的手段により圧縮せん断エネルギーを付与する処理をいう。機械的混練処理の一例としては、破碎メディアにより圧縮せん断エネルギーを付与する処理を挙げることができる。破碎メディアとしては、例えば、ブレード、ビーズ、ボール等を挙げることができる。この場合、破碎メディアを能動的に移動させても良く、破碎メディアを受動的に移動させても良い。前者の具体例としては、図2に示すように、ローター等によりブレード11を回転させる処理を挙げることができる。後者の具体例としては、破碎用ボールを容器に入れ、容器を自公転させる方法を挙げることができる。機械的混練処理の他の例としては、破碎メディアを用いず容器を自公転させる方法、高速気流中に粒子を分散させる方法等を挙げることができる。

20

【0041】

圧縮せん断処理装置としては、例えば、メカノフュージョンシステム、ハイブリダイゼーションシステム等を挙げることができる。圧縮せん断処理装置としては、具体的には、ノビルタ (ホソカワミクロン社製)、COMPOSI (日本コークス工業社製) 等を挙げることができる。

30

【0042】

4. 活物質複合粒子

本発明により得られる活物質複合粒子は、活物質と、上記活物質上に形成され、 Li イオン伝導性酸化物から構成されるコート層とを有する。コート層は、圧縮せん断処理により緻密化している。

【0043】

コート層の平均厚さは、例えば、 $1\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の範囲内であり、 $1\text{ nm} \sim 50\text{ nm}$ の範囲内であることが好ましい。コート層の平均厚さは、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。また、コート層の被覆率は、より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、コート層の被覆率は 100% であっても良い。コート層の被覆率は、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。

40

【0044】

活物質複合粒子の平均粒径 (D_{50}) は、例えば、 1 nm 以上であり、 10 nm 以上であっても良く、 100 nm 以上であっても良い。一方、活物質複合粒子の平均粒径 (D_{50}) は、例えば、 $50\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $20\ \mu\text{m}$ 以下であっても良い。

【0045】

50

活物質複合粒子は、例えば全固体リチウム電池に用いられる。また、活物質複合粒子は硫化物固体電解質材料と接する形態で用いられることが好ましい。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。硫化物固体電解質材料は、非晶質であっても良く、結晶質であっても良い。

10

【0046】

また、本発明においては、活物質複合粒子を用いた全固体リチウム電池の製造方法を提供することもできる。すなわち、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層との間に形成された固体電解質層とを有する全固体リチウム電池の製造方法であって、上述した各工程により活物質複合粒子を作製する活物質作製工程を有し、上記活物質複合粒子を上記正極活物質または上記負極活物質として用いることを特徴とする全固体リチウム電池の製造方法を提供

20

【0047】

中でも、上記活物質複合粒子を上記正極活物質として用いることが好ましい。また、上記活物質複合粒子は、正極活物質層または固体電解質層に含まれる硫化物固体電解質材料と接していることが好ましい。また、全固体リチウム電池は、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。

【0048】

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。

30

【実施例】

【0049】

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。

【0050】

[実施例1]

(前駆体溶液の調製)

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、ニオブ酸（水酸化ニオブ、 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ （ Nb_2O_5 含有率72%））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およびリチウムを含有する前駆体溶液を得た。得られた前駆体溶液における Li および Nb のモル濃度は、それぞれ0.12mol/kgであった。

40

【0051】

(塗工および熱処理)

上記で調製した前駆体溶液2000gを、転動流動層コーティング装置（MP-01、パウレック社製）を用いて、正極活物質 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 1kgに対して噴霧乾燥した。運転条件は、吸気ガス：窒素、吸気温度：120、吸気風量：

50

0.4 m³/h、ローター回転数：400 rpm、噴霧速度：4.5 g/minとした。これにより、活物質の表面に前駆体層を形成した。その後、大気中にて200、5時間の条件で熱処理を行うことにより、ニオブ酸リチウム (LiNbO₃) から構成されるコート層を形成した。

【0052】

(圧縮せん断処理)

得られた粒子40gに対して、粒子複合化装置 (NOB-MINI、ホソカワミクロン社製) を用いて圧縮せん断処理を行った。運転条件は、ブレード-壁間隔：1mm、ブレード周速：8.4 m/sec、処理時間：10minとした。圧縮せん断エネルギーは0.38 Wh/gであった。これにより、活物質複合粒子を得た。

10

【0053】

[実施例2]

圧縮せん断処理におけるブレード周速を16.8 m/secに変更したこと以外は、実施例1と同様にして活物質複合粒子を得た。圧縮せん断エネルギーは1.17 Wh/gであった。

【0054】

[実施例3]

圧縮せん断処理におけるブレード周速を30.3 m/secに変更したこと以外は、実施例1と同様にして活物質複合粒子を得た。圧縮せん断エネルギーは4.86 Wh/gであった。

20

【0055】

[比較例1]

圧縮せん断処理を行わなかったこと以外は、実施例1と同様にして活物質複合粒子を得た。

【0056】

[評価]

(粒度分布測定)

実施例1～3および比較例1で得られた活物質複合粒子の平均粒径を求めた。具体的には、粒度分布測定装置 (エアロトラックSPR7340、日機装社製) を用いて、平均粒径を求めた。その結果を表1および図3に示す。

30

【0057】

(BET比表面積測定)

実施例1～3および比較例1で得られた活物質複合粒子のBET比表面積を測定した。具体的には、比表面積測定装置 (トライスター3000、株式会社島津製作所製) を用いて、BET比表面積を測定した。その結果を表1および図3に示す。

【0058】

【表1】

	圧縮せん断エネルギー [Wh/g]	平均粒径 [μ m]			BET比表面積 [m ² /g]
		D10	D50	D90	
実施例1	0.38	3.31	5.23	7.66	0.924
実施例2	1.17	3.30	5.24	7.70	0.929
実施例3	4.86	3.26	5.10	7.47	1.039
比較例1	0	3.38	5.32	7.70	1.170

40

【0059】

表1および図3に示すように、実施例1～3における圧縮せん断処理では、活物質複合粒子の粉碎および凝集は生じていないことが確認された。また、表1および図4に示すように、実施例1～3において圧縮せん断処理を行うことにより、比較例1よりもBET比表面積は低下し、緻密化できた。

【0060】

50

[参考例 1]

実施例 1 と同様にして前駆体層を形成した。その後、大気中にて 200 、 5 時間の条件で熱処理を行うことにより、ニオブ酸リチウムから構成されるコート層を形成した。これにより、活物質複合粒子を得た。

【 0061 】

得られた活物質複合粒子を用いて評価用電池を作製した。まず、活物質複合粒子および硫化物固体電解質材料 (Li_3PS_4) を、体積比で活物質複合粒子：硫化物固体電解質材料 = 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) および 3 質量 % となる量のバインダー (プチレンラバー、JSR 株式会社製) を投入することにより、正極スラリーを作製した。次いで、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、アルミニウム箔上に塗工し、100 30 分で乾燥させた。その後、 1cm^2 の大きさに打ち抜くことにより、正極を得た。

10

【 0062 】

次に、負極活物質 (層状炭素) と硫化物固体電解質材料 (Li_3PS_4) とを、体積比で負極活物質：硫化物固体電解質材料 = 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 (プチレンラバー、JSR 株式会社製) を投入することにより、負極スラリーを作製した。次いで、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、銅箔上に塗工し、100 30 分で乾燥させた。その後、 1cm^2 の大きさに打ち抜くことにより、負極電極を得た。

20

【 0063 】

次に、内径断面積 1cm^2 の筒状セラミックスに、硫化物固体電解質材料 (Li_3PS_4) 64.8 mg を入れ、表面を平滑にしてから 98 MPa でプレスすることにより、固体電解質層を形成した。この固体電解質層を挟むように、正極および負極を配置し、421.4 MPa でプレスした。その後、正極側および負極側に、それぞれステンレス棒を入れ、98 MPa で拘束することにより、評価用電池を得た。

【 0064 】

[参考例 2、3]

熱処理温度を 200 から 250 、 300 に変更したこと以外は、参考例 1 と同様にして活物質複合粒子を得た。得られた活物質複合粒子を用いたこと以外は、参考例 1 と同様にして評価用電池を得た。

30

【 0065 】

[評価]

(BET 比表面積)

参考例 1 ~ 3 で得られた活物質複合粒子の BET 比表面積を測定した。測定方法は、上述した通りである。

【 0066 】

(反応抵抗測定)

参考例 1 ~ 3 で得られた評価用電池の反応抵抗を測定した。まず、評価用電池を電圧 4.5 V まで充電し、次いで 2.5 V まで放電した。その後、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反応抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] を特定した。その結果を表 2 および図 5 に示す。

40

【 0067 】

【表 2】

	BET比表面積 [m^2/g]	反応抵抗 [$\Omega \cdot \text{m}^2$]
参考例1	1.17	2.64
参考例2	1.18	2.84
参考例3	1.34	4.06

【0068】

表2および図5に示すように、BET比表面積および反応抵抗は相関しており、BET比表面積が低下すると、反応抵抗も低下する傾向が確認できた。なお、図示しないが、熱処理温度を200 から150 に変更した場合、反応抵抗が $6.48 \Omega \cdot \text{cm}^2$ となり、参考例1よりも大幅に増加した。その理由は、熱処理温度が低く、溶媒および不純物が多く残存していたためであると考えられる。

10

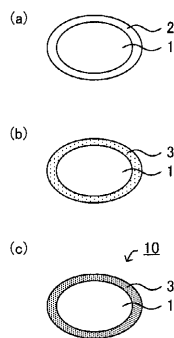
【符号の説明】

【0069】

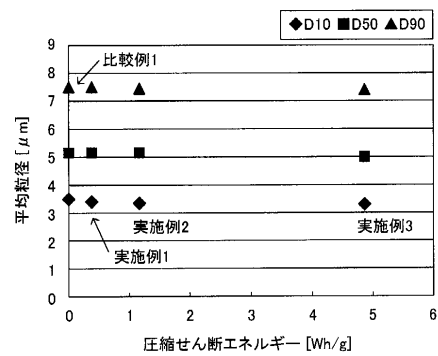
- 1 ... 活物質
- 2 ... 前駆体層
- 3 ... コート層
- 10 ... 活物質複合粒子
- 11 ... ブレード
- 12 ... 容器

20

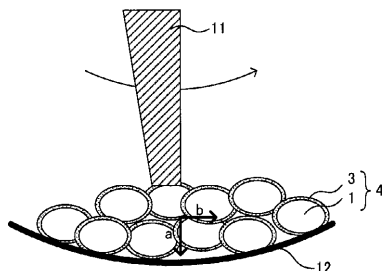
【図 1】



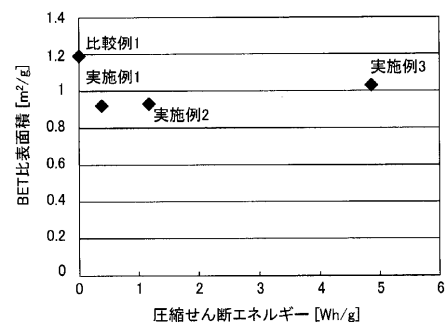
【図 3】



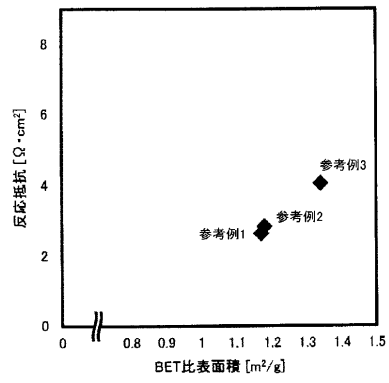
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 川岡 広和

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) 5H029 AJ14 AK01 AK02 AK03 AK05 AK06 AK07 AK11 AL01 AL02
AL03 AL04 AL06 AL07 AL11 AL12 AM12 CJ02 CJ03 CJ22
DJ09 EJ05 HJ14
5H050 AA19 BA16 BA17 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CA14
CA15 CA17 CB01 CB02 CB03 CB05 CB07 CB08 CB11 CB12
DA09 EA12 FA18 GA02 GA03 GA22 HA00 HA14