

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7264792号
(P7264792)

(45)発行日 令和5年4月25日(2023.4.25)

(24)登録日 令和5年4月17日(2023.4.17)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 M	4/525(2010.01)	H 0 1 M	4/525
H 0 1 M	4/505(2010.01)	H 0 1 M	4/505
H 0 1 M	4/36 (2006.01)	H 0 1 M	4/36 D
H 0 1 M	10/0562(2010.01)	H 0 1 M	10/0562
H 0 1 M	10/052(2010.01)	H 0 1 M	10/052
請求項の数 6 (全11頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2019-204937(P2019-204937)	(73)特許権者	502362758
(22)出願日	令和1年11月12日(2019.11.12)		J X金属株式会社
(65)公開番号	特開2021-77565(P2021-77565A)		東京都港区虎ノ門二丁目10番4号
(43)公開日	令和3年5月20日(2021.5.20)	(74)代理人	110000523
審査請求日	令和4年8月29日(2022.8.29)		アクシス国際弁理士法人
		(72)発明者	櫻村 利英
			茨城県北茨城市華川町白場187番地4
			J X金属株式会社磯原工場内
		審査官	松嶋 秀忠
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 全固体リチウムイオン電池用正極活物質、全固体リチウムイオン電池用正極、全固体リチウムイオン電池及び全固体リチウムイオン電池用正極活物質の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成式が $Li_aNi_bCo_cMn_dAl_eO_2$
(式中、 $1.00 \leq a \leq 1.02$ 、 $0.8 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 < c \leq 0.2$ 、 $0 < d \leq 0.2$ 、 $b + c + d = 1.02 - e$ 、 $0.15 \leq e \leq 0.15$ である)
で表され、

粒子断面において、粒子中心部のAlの濃度 C_c 、及び、粒子表面から深さ10nmの位置におけるAlの濃度 C_s について、 $C_s / C_c = 2 \sim 10$ であり、

粒子内空隙率が30%未満であり、

平均粒子径 (D_{50}) が $6 \sim 15 \mu m$ である正極活物質 (1) と、平均粒子径 (D_{50}) が $1 \sim 5 \mu m$ である正極活物質 (2) とを混合してなり、

質量比で、前記正極活物質 (1) : 前記正極活物質 (2) = $5 : 5 \sim 2 : 8$ である全固体リチウムイオン電池用正極活物質。

【請求項2】

前記正極活物質 (2) の平均粒子径 (D_{50}) に対する前記正極活物質 (1) の平均粒子径 (D_{50}) の比が $2 \sim 6$ である請求項1に記載の全固体リチウムイオン電池用正極活物質。

【請求項3】

請求項1または2に記載の全固体リチウムイオン電池用正極活物質を備えた全固体リチウムイオン電池用正極。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の全固体リチウムイオン電池用正極を備えた全固体リチウムイオン電池。

【請求項 5】

Al_2O_3 を純水に分散して添加物スラリーを作製する工程と、

ニッケルコバルトマンガン水酸化物を純水に投入した媒体中に、前記添加物スラリーを加え、攪拌分散することで、表面処理したスラリーを作製する工程と、

前記表面処理したスラリーを乾燥して表面処理前駆体を得る工程と、

前記表面処理前駆体にリチウム源を加え、 $650 \sim 800$ で焼成する工程と、を含む請求項 1 または 2 に記載の全固体リチウムイオン電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 6】

前記 Al_2O_3 を粉体として見たときの体積基準の平均粒子径 D_{50} が、 $0.05 \sim 0.7 \mu\text{m}$ である請求項 5 に記載の全固体リチウムイオン電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、全固体リチウムイオン電池用正極活物質、全固体リチウムイオン電池用正極、全固体リチウムイオン電池及び全固体リチウムイオン電池用正極活物質の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年におけるパソコン、ビデオカメラ、及び携帯電話等の情報関連機器や通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。該電池の中でも、エネルギー密度が高いという観点から、リチウム電池が注目を浴びている。また、車載用等の動力源やロードレベリング用といった大型用途におけるリチウム二次電池についても、高エネルギー密度、電池特性向上が求められている。

【0003】

ただ、リチウムイオン電池の場合は、電解液は有機化合物が大半であり、たとえ難燃性の化合物を用いたとしても火災に至る危険性が全くなるとは言いきれない。こうした液系リチウムイオン電池の代替候補として、電解質を固体とした全固体リチウムイオン電池が近年注目を集めている。

【0004】

また、非水系電解質二次電池の正極活物質としては、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) で代表されるリチウムコバルト複合酸化物とともに、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) で代表されるリチウムニッケル複合酸化物、マンガン酸リチウム (LiMnO_2) で代表されるリチウムマンガン複合酸化物等が広く用いられている。

【0005】

ところで、コバルト酸リチウムは、コバルトの埋蔵量が少ないため高価であり、かつ供給不安定で価格の変動も大きいコバルトを主成分として含有しているという問題点があった。このため、比較的安価なニッケルまたはマンガンをも主成分として含有するリチウムニッケル複合酸化物またはリチウムマンガン複合酸化物がコストの観点から注目されている。しかしながら、マンガン酸リチウムについては、熱安定性ではコバルト酸リチウムに比べて優れているものの、充放電容量が他の材料に比べ非常に小さく、かつ寿命を示す充放電サイクル特性も非常に短いことから、電池としての実用上の課題が多い。一方、ニッケル酸リチウムは、コバルト酸リチウムよりも大きな充放電容量を示すことから、安価で高エネルギー密度の電池を製造することができる正極活物質として期待されている。

【0006】

発火、漏えい、爆発の恐れのある非水系電解液を使用しない全固体電池は、安全性は向上するものの、正極層での固体電解質と正極活物質との界面に高抵抗層が生成することがあり、電池性能が低下する場合がある。

【0007】

10

20

30

40

50

このような問題に対し、例えば、全固体リチウムイオン電池用正極活物質と硫化物系固体電解質との界面に高抵抗層が生成することを抑制するために、正極活物質表面を被覆する技術が知られている。

【0008】

正極活物質表面を被覆する技術として、特許文献1には、正極活物質粒子において、Alの濃度に関し、粒子内部よりも粒子外部を高くしたものが記載されている。そして、このような構成によれば、全固体リチウムイオン電池用正極活物質と硫化物系固体電解質との界面の高抵抗層が生成することを抑制し、全固体リチウムイオン電池の内部インピーダンスを低減することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特許第5395258号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、特許文献1に記載のように、正極活物質粒子において、Alの濃度に関し、粒子内部よりも粒子外部を高くするだけでは、全固体リチウムイオン電池の電極密度が十分に得られず、体積エネルギー密度が十分に得られない。

【0011】

また、特許文献1には、一次粒子タイプのLCO（リチウムコバルト複合酸化物）について、Al表面偏析層（自己形成緩衝層）が形成されることが記載されているが、二次粒子タイプのNCM（リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物）について記載されていない。NCMでは、特許文献1に記載の実施例のように、前駆体作製段階でAlを添加すると、粒子内に均一にAlが存在し、表面偏析層は形成されない。また、高体積エネルギー密度を得るにはHigh-Ni組成NCMの使用が有利となるが、特許文献1に記載の技術では、High-Ni組成NCMを用いた実施例もない。なお、特許文献1には、NCA（リチウムニッケルコバルトアルミニウム複合酸化物）の実施例はあるが、Al表面偏析層については記載されていない。

【0012】

そこで、本発明の実施形態は、全固体リチウムイオン電池に用いたとき、正極の電極密度が向上し、優れた体積エネルギー密度及び出力特性が得られる全固体リチウムイオン電池用正極活物質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】

【0013】

本発明は一側面において、組成式が $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{Al}_e\text{O}_2$ （式中、 $1.00 < a < 1.02$ 、 $0.8 < b < 0.9$ 、 $0 < c < 0.2$ 、 $0 < d < 0.2$ 、 $b + c + d = 1$ 、 $0.02 < e < 0.15$ である）で表され、粒子断面において、粒子中心部のAlの濃度 C_c 、及び、粒子表面から深さ10nmの位置におけるAlの濃度 C_s について、 $C_s / C_c = 2 \sim 10$ であり、粒子内空隙率が30%未満であり、平均粒子径（D50）が $6 \sim 15 \mu\text{m}$ である正極活物質（1）と、平均粒子径（D50）が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ である正極活物質（2）とを混合してなり、質量比で、前記正極活物質（1）：前記正極活物質（2）= 5：5～2：8である全固体リチウムイオン電池用正極活物質である。

【0015】

本発明の別の実施形態に係る全固体リチウムイオン電池用正極活物質は、前記正極活物質（2）の平均粒子径（D50）に対する前記正極活物質（1）の平均粒子径（D50）の比が2～6である。

【0016】

本発明は、別の側面において、本発明の全固体リチウムイオン電池用正極活物質を備えた全固体リチウムイオン電池用正極である。

10

20

30

40

50

【0017】

本発明は、更に別の一側面において、本発明の全固体リチウムイオン電池用正極を備えた全固体リチウムイオン電池である。

【0018】

本発明は、更に別の一側面において、 Al_2O_3 を純水に分散して添加物スラリーを作製する工程と、ニッケルコバルトマンガン水酸化物を純水に投入した媒体中に、前記添加物スラリーを加え、攪拌分散することで、表面処理したスラリーを作製する工程と、前記表面処理したスラリーを乾燥して表面処理前駆体を得る工程と、前記表面処理前駆体にリチウム源を加え、 $650 \sim 800$ で焼成する工程とを含む本発明の全固体リチウムイオン電池用正極活物質の製造方法である。

10

【0019】

本発明の一実施形態に係る全固体リチウムイオン電池用正極活物質の製造方法は、前記 Al_2O_3 を粉体として見たときの体積基準の平均粒子径 D_{50} が、 $0.05 \sim 0.7 \mu m$ である。

【発明の効果】

【0020】

本発明の実施形態によれば、全固体リチウムイオン電池に用いたとき、正極の電極密度が向上し、優れた体積エネルギー密度及び出力特性が得られる全固体リチウムイオン電池用正極活物質を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

20

【0021】

(全固体リチウムイオン電池用正極活物質の構成)

本発明の実施形態に係る全固体リチウムイオン電池用正極活物質は、組成式が $Li_aNi_bCo_cMn_dAl_eO_2$ (式中、 $1.00 \leq a \leq 1.02$ 、 $0.8 \leq b \leq 0.9$ 、 $0 < c \leq 0.2$ 、 $0 < d \leq 0.2$ 、 $b + c + d = 1$ 、 $0.02 \leq e \leq 0.15$ である)で表される。

【0022】

本発明の実施形態に係る全固体リチウムイオン電池用正極活物質において、 Li の組成が 1.00 未満では、リチウム量が不足して安定した結晶構造を保持しにくく、 1.02 を超えると当該正極活物質を用いて作製した全固体リチウムイオン電池の放電容量が低くなるおそれがある。

30

【0023】

本発明の実施形態に係る全固体リチウムイオン電池用正極活物質は、粒子断面において、粒子中心部の Al の濃度 C_c 、及び、粒子表面から深さ $10 nm$ の位置における Al の濃度 C_s について、 $C_s / C_c = 2 \sim 10$ である。本発明の実施形態に係る全固体リチウムイオン電池用正極活物質は、このように粒子断面において、粒子表面から深さ $10 nm$ の位置における Al の濃度 C_s が、粒子中心部の Al の濃度 C_c より大きい。これは、後述するように、 $NiCoMn$ 前駆体作製後に Al_2O_3 を表面処理し、その後、リチウム源と一緒に焼成することで、2次粒子タイプの $NiCoMn$ において Al 表面偏析層(自己形成緩衝層)が形成されるためである。

【0024】

40

本発明の実施形態に係る全固体リチウムイオン電池用正極活物質は、粒子断面において、粒子中心部の Al の濃度 C_c 、及び、粒子表面から深さ $10 nm$ の位置における Al の濃度 C_s について、 $C_s / C_c = 2$ 以上であるため、全固体リチウムイオン電池用正極活物質と硫化物系固体電解質との界面に高抵抗層が生成することを良好に抑制することができる。また、 $C_s / C_c = 10$ 以下であるため、正極活物質自体の抵抗値を抑制することができる。 C_s / C_c は 2.5 以上、 3.0 以上、 3.5 以上に制御してもよい。また、 C_s / C_c は 9 以下、 8 以下、 7 以下、 6 以下に制御してもよい。

【0025】

本発明の実施形態に係る全固体リチウムイオン電池用正極活物質は、粒子内空隙率が 30% 未満である。このような構成によれば、全固体リチウムイオン電池用正極に用いたと

50

きに、正極活物質の充填量が向上するため、電極密度が向上する。本発明の実施形態に係る全固体リチウムイオン電池用正極活物質は、粒子内空隙率を25%未満、または、20%未満に制御してもよい。

【0026】

本発明の実施形態に係る全固体リチウムイオン電池用正極活物質は、平均粒子径(D50)が6~15 μ mである正極活物質(1)と、平均粒子径(D50)が1~5 μ mである正極活物質(2)とを混合してなる。このような構成によれば、平均粒子径(D50)が小さい粒子と大きい粒子とを混合することで、粒子間空隙が小さくなり、正極活物質の充填量が向上する。

【0027】

上述のように、本発明の実施形態に係る全固体リチウムイオン電池用正極活物質は、粒子内空隙が小さく、Al表面偏析層を有するHigh-Ni組成NCMで、平均粒子径(D50)が小さい粒子と大きい粒子とを混合することで、体積エネルギー密度及び出力特性に優れた全固体電池が得られる。

【0028】

本発明の実施形態に係る全固体リチウムイオン電池用正極活物質は、質量比で、正極活物質(1)：正極活物質(2)=5：5~2：8であるのが好ましい。質量比で、正極活物質(1)：正極活物質(2)=5：5以上であるため、正極活物質の中で小粒径である正極活物質(2)の比率が5割以上となり、正極活物質と固体電解質の接触面積を必要最低限確保することができる。また、質量比で、正極活物質(1)：正極活物質(2)=2：8以下であるため、小粒径である正極活物質(2)の増加による電極密度低下を防止することができる。本発明の実施形態に係る全固体リチウムイオン電池用正極活物質は、質量比で、正極活物質(1)：正極活物質(2)=4：6~3：7であるのがより好ましい。

【0029】

本発明の実施形態に係る全固体リチウムイオン電池用正極活物質は、正極活物質(2)の平均粒子径(D50)に対する正極活物質(1)の平均粒子径(D50)の比が2~6であるのが好ましい。正極活物質(2)の平均粒子径(D50)に対する正極活物質(1)の平均粒子径(D50)の比が2以上であるため、正極活物質間の空隙が埋まりやすくなり、電極密度が向上する。正極活物質(2)の平均粒子径(D50)に対する正極活物質(1)の平均粒子径(D50)の比が6以下であるため、正極活物質間の空隙を埋めるのに必要な小粒径正極活物質(2)の割合を小さくでき、電極密度低下を防止することができる。本発明の実施形態に係る全固体リチウムイオン電池用正極活物質は、正極活物質(2)の平均粒子径(D50)に対する正極活物質(1)の平均粒子径(D50)の比が3~5であるのがより好ましい。

【0030】

(全固体リチウムイオン電池用正極活物質の製造方法)

次に、本発明の実施形態に係る全固体リチウムイオン電池用正極活物質の製造方法について詳述する。まず、Al₂O₃を純水に10~204g/Lとなるように分散して添加物スラリーを作製する。

【0031】

添加物スラリーの作製において、Al₂O₃を粉体として見たときの体積基準の平均粒子径D50が、0.05~0.7 μ mであるのが好ましい。Al₂O₃を粉体として見たときの体積基準の平均粒子径D50が、0.05 μ m以上であると、純水に分散したときに凝集の発生を抑制することができる。Al₂O₃を粉体として見たときの体積基準の平均粒子径D50が、0.7 μ m以下であると、前駆体表面に均一に分散処理することができる。Al₂O₃を粉体として見たときの体積基準の平均粒子径D50は、0.1~0.7 μ mであるのが好ましく、0.1~0.5 μ mであるのがより好ましく、0.1~0.3 μ mであるのがさらに好ましい。

【0032】

次に、組成式：Ni_bCo_cMn_d(OH)₂(式中、0.8 b 0.9、0<c 0.

10

20

30

40

50

2、 $0 < d \leq 0.2$ 、 $b + c + d = 1$ である)で表されるニッケルコバルトマンガン水酸化物を純水に投入した媒体中に、上述の添加物スラリーを加え、攪拌分散することで、ニッケルコバルトマンガン水酸化物の表面を処理する。このようにして、表面処理したスラリーを作製する。

【0033】

上述の表面処理では、表面処理したスラリーにおいて、 $Al / (Ni + Mn + Co)$ が2～15 mol %となるように、 Al_2O_3 を純水に分散した添加物スラリーによって表面処理を行う。

【0034】

次に、上述の表面処理したスラリーを乾燥して表面処理前駆体を得る。次に、表面処理前駆体に水酸化リチウム等のリチウム源を加え、650～800℃で焼成する。焼成雰囲気は、酸素雰囲気が好ましい。

10

【0035】

平均粒子径(D50)が6～15 μmである正極活物質(1)と、平均粒子径(D50)が1～5 μmである正極活物質(2)は、前駆体の平均粒子径(D50)をそれぞれ6～15 μm、1～5 μmとすることで作製することができる。その後、これらを混合することで、本発明の実施形態に係る全固体リチウムイオン電池用正極活物質を製造することができる。

例えば、前駆体の作製は、硫酸ニッケル・硫酸コバルト・硫酸マンガンが溶解している遷移金属水溶液、苛性ソーダ水溶液、アンモニア水溶液を用意し、これらを一つの反応容器または反応装置内の反応槽に投入し、ニッケルコバルトマンガン水酸化物(前駆体)粒子を含むスラリーとする。この際、クロスフローろ過装置との間で循環させながら反応してもよい。

20

このときに、前駆体作製条件を調整し、前駆体の平均粒子径(D50)が6～15 μm、1～5 μmの2種類を作製する。前駆体の粒径がほぼそのまま焼成後の正極活物質の粒径となる。なお、これらの前駆体粉体を得る方法は特に決められたものではなく、既知の晶析法の中から上記に見合う製造条件を選定することで達成することができる。

【0036】

上述のように、ニッケルコバルトマンガン水酸化物に対して Al_2O_3 で表面処理し、その後、リチウム源と一緒に焼成することで、2次粒子タイプのニッケルコバルトマンガン複合酸化物においてAl表面偏析層(自己形成緩衝層)を形成することができる。

30

【0037】

ここで、全固体リチウムイオン電池用正極活物質は粒子断面において、粒子中心部のAlの濃度 C_c 、及び、粒子表面から深さ10 nmの位置におけるAlの濃度 C_s について、 $C_s / C_c = 2 \sim 10$ であり、粒子内空隙率が30%未満であり、平均粒子径(D50)が6～15 μmである正極活物質(1)と、平均粒子径(D50)が1～5 μmである正極活物質(2)とを混合してなる。

このうち、 $C_s / C_c = 2 \sim 10$ の制御は、正極活物質の焼成温度、Al添加量を調製することで行うことができる。

また、粒子内空隙率の30%未満への制御は、前駆体作製条件、例えば、反応時のpH、アンモニア添加量、反応時間を調製することで行うことができる。

40

【0038】

(全固体リチウムイオン電池用正極活物質を備えた全固体リチウムイオン電池)

本発明の実施形態に係る全固体リチウムイオン電池用正極活物質を用いて正極層(全固体リチウムイオン電池用正極)を形成し、固体電解質層、当該正極層及び負極層を備えた全固体リチウムイオン電池を作製することができる。

【実施例】

【0039】

以下、本発明及びその利点をより良く理解するための実施例を提供するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。

50

【 0 0 4 0 】

(実施例 1)

< 大粒子 (大粒径) の正極活物質の作製 >

Al_2O_3 を純水に 102 g/L となるように分散して添加物スラリーを作製した。添加物スラリーの作製において、 Al_2O_3 を粉体として見たときの体積基準の平均粒子径 D_{50} は $0.3\text{ }\mu\text{m}$ であった。

次に、組成式： $\text{Ni}_{82}\text{Co}_{15}\text{Mn}_3(\text{OH})_2$ で表され、平均粒子径 (D_{50}) が約 $10\text{ }\mu\text{m}$ のニッケルコバルトマンガン水酸化物を純水に投入した媒体中に、上述の添加物スラリーを加え、攪拌分散することで、ニッケルコバルトマンガン水酸化物の表面を処理した。このようにして、表面処理したスラリーを作製した。上述の表面処理では、表面処理したスラリーにおいて、 $\text{Al}/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ が $5\text{ mol}\%$ となるように、 Al_2O_3 を純水に分散した添加物スラリーによって表面処理を行った。

10

次に、上述の表面処理したスラリーを乾燥して表面処理前駆体を得た。次に、表面処理前駆体に水酸化リチウムを加え、酸素雰囲気下、 740°C で 12 時間の焼成を行い、正極活物質 (1) を得た。

【 0 0 4 1 】

< 小粒子 (小粒径) の正極活物質の作製 >

組成式： $\text{Ni}_{82}\text{Co}_{15}\text{Mn}_3(\text{OH})_2$ で表され、平均粒子径 (D_{50}) が約 $3\text{ }\mu\text{m}$ のニッケルコバルトマンガン水酸化物を純水に投入した媒体中に、上述の添加物スラリーを加え、攪拌分散することで、ニッケルコバルトマンガン水酸化物の表面を処理した。このようにして、表面処理したスラリーを作製した。上述の表面処理では、表面処理したスラリーにおいて、 $\text{Al}/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ が $5\text{ mol}\%$ となるように、 Al_2O_3 を純水に分散した添加物スラリーによって表面処理を行った。その後、上述の表面処理したスラリーを乾燥して表面処理前駆体を得た。

20

次に、上述の表面処理前駆体に水酸化リチウムを加え、酸素雰囲気下、 720°C で 12 時間の焼成を行い、正極活物質 (2) を得た。

【 0 0 4 2 】

こうして作製した正極活物質 (1) と正極活物質 (2) とを、表 2 に記載の質量比となるように混合し、実施例 1 に係る正極活物質を得た。

【 0 0 4 3 】

30

(実施例 2)

表面処理したスラリーにおいて、 $\text{Al}/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ が $2\text{ mol}\%$ となるように、 Al_2O_3 を純水に分散した添加物スラリーによって表面処理を行った以外は実施例 1 と同様にして正極活物質を作製した。

【 0 0 4 4 】

(実施例 3)

表面処理したスラリーにおいて、 $\text{Al}/(\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co})$ が $15\text{ mol}\%$ となるように、 Al_2O_3 を純水に分散した添加物スラリーによって表面処理を行った以外は実施例 1 と同様にして正極活物質を作製した。

【 0 0 4 5 】

40

(実施例 4、5)

正極活物質 (1) に、前駆体の平均粒子径 (D_{50}) が約 $13\text{ }\mu\text{m}$ と約 $6\text{ }\mu\text{m}$ のものを使用し、正極活物質 (1) と (2) の混合重量比を表 2 に記載の質量比となるように混合した以外は実施例 1 と同様にして正極活物質を作製した。

【 0 0 4 6 】

(実施例 6)

正極活物質 (2) に、前駆体の平均粒子径 (D_{50}) が約 $5\text{ }\mu\text{m}$ のものを使用し、正極活物質 (1) と (2) の粒径比を表 2 に記載の値となるようにした以外は実施例 1 と同様にして正極活物質を作製した。

【 0 0 4 7 】

50

(実施例 7)

正極活物質(1)、(2)に、前駆体の平均粒子径(D50)がそれぞれ約6 μm、約1 μmのものを使用し、正極活物質(1)と(2)の粒径比が表2に記載の値となるようにした以外は実施例1と同様にして正極活物質を作製した。

【0048】

(実施例 8)

大粒子の正極活物質(1)の焼成温度、及び、小粒子の正極活物質(2)の焼成温度を、表1に記載の温度とした以外は実施例1と同様にして正極活物質を作製した。

【0049】

(実施例 9)

表面処理前駆体に加えた水酸化リチウムの量を減らした以外は実施例1と同様にして正極活物質を作製した。

【0050】

(実施例 10)

組成式： $\text{Ni}_{90}\text{Co}_7\text{Mn}_3(\text{OH})_2$ で表されるニッケルコバルトマンガン水酸化物を用い、大粒子の正極活物質(1)の焼成温度、及び、小粒子の正極活物質(2)の焼成温度を、表1に記載の温度とした以外は実施例1と同様にして正極活物質を作製した。

【0051】

(比較例 1)

大粒子の正極活物質(1)の焼成温度、及び、小粒子の正極活物質(2)の焼成温度を、表1に記載の温度とした以外は実施例1と同様にして正極活物質を作製した。

【0052】

(比較例 2)

正極活物質(1)、(2)に、前駆体の平均粒子径(D50)がそれぞれ約18 μm、約8 μmのものを使用し、正極活物質(1)と(2)の粒径比が表2に記載の値となるようにした以外は実施例1と同様にして正極活物質を作製した。

【0053】

(比較例 3)

正極活物質(1)、(2)に、前駆体の平均粒子径(D50)がそれぞれ約5 μm、約3 μmのものを使用し、正極活物質(1)と(2)の粒径比、混合重量比が表2に記載の値となるようにした以外は実施例1と同様にして正極活物質を作製した。

【0054】

(比較例 4)

正極活物質(1)、(2)に、前駆体の粒子内空隙率がそれぞれ約30%ものを使用する以外は実施例1と同様にして正極活物質を作製した。

なお、前駆体粒子内の空隙率を大きくするには、前駆体作製条件、例えば、反応時のpHを大きく、アンモニア添加量を少なく、反応時間を短くする調整を行うことで可能となる。

【0055】

(比較例 5)

正極活物質(1)と正極活物質(2)とを、表2に記載の質量比となるように混合した以外は実施例1と同様にして正極活物質を作製した。

【0056】

(比較例 6)

ニッケルコバルトマンガン水酸化物にAlでの表面処理を実施しないこと以外は実施例1と同様にして正極活物質を作製した。

【0057】

- 組成 -

誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-OES)及びイオンクロマトグラフ法により、正極活物質のLi、Ni、Co、Mn、Alの含有量を測定した。その分析結果が

10

20

30

40

50

ら、当該正極活物質を $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{Al}_e$ の金属組成で表した場合の a 、 b 、 c 、 d 、 e を求めた。

【0058】

- Al の濃度 C_c 、 C_s -

正極活物質の粒子断面において、粒子中心部の Al の濃度 C_c 、及び、粒子表面から深さ 10 nm の位置における Al の濃度 C_s を、それぞれ以下のようにして測定した。

まず、STEM-EDX 分析装置で粒子断面の線分析を行った。分析結果から Al の濃度 ($\text{atm}\%$) を出し、粒子断面において径中心部 (粒子表面から 100 nm 以上内側の任意の 1 点) と、粒子表面から深さ 10 nm の位置における Al の濃度差について、(粒子表面から深さ 10 nm の位置における Al の濃度) / (径中心部の Al の濃度) を算出した。

10

【0059】

- 平均粒子径 D_{50} -

正極活物質の平均粒子径 D_{50} は、Microtrac 製 MT3300EXII により測定した。

【0060】

- 粒子内空隙率 -

正極活物質を樹脂に埋め込んだ後、クロスセクションポリッシャ (CP) を用い、アルゴンスパッタリングによって、正極活物質の粒子を切断し、粒子断面を露出させた。露出した粒子断面を、走査型電子顕微鏡を用いて観察し、観察された粒子断面の画像を、画像解析ソフトによって、画像の空隙部を黒とし、且つ緻密部を白として解析し、任意の 20 個以上の粒子断面に対して、黒の部分 / (黒の部分 + 白の部分) の面積を計算することで、空隙率を求めた。

20

【0061】

- 電池特性 -

以下、全固体電池セルの作製はアルゴン雰囲気下のグローブボックス内にて行った。実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 ~ 6 でそれぞれ得られた正極活物質と、硫化物固体電解質材料 Li_3PS_4 と、アセチレンブラックとを 72 : 25 : 3 の質量比となるように、全量で約 3 g 秤量し、乳鉢で混合して合材を作製した。

次に、適量の電解質を治具に入れプレスし、さらに、上記合材を当該治具へ適量投入し、プレスした。

30

プレス後、上部を固定して反転させ、治具の下パンチを外した。

次に、負極の $\text{Li}-\text{In}$ 箔を治具に入れて下部を固定し、加圧ネジで最終固定してシール用袋ナットを締め、セルを作製した。

このセルを用いて、25 電池特性 (放電容量 1、放電容量 2、出力特性) を測定した。充放電条件を下記に示す。

放電容量 1 充電 : 3.7 V、0.1 C CCCV、放電 : 0.05 C、2.5 V 終止

放電容量 2 充電 : 3.7 V、0.1 C CCCV、放電 : 1 C、2.5 V 終止

出力特性は、放電容量 1 に対する放電容量 2 の比率 (維持率) とした。

【0062】

- 電極密度 (ペレット密度) -

上記で作製した正極合材約 2 g を $\phi 10\text{ mm}$ の SUS 製ペレット作製治具に入れ、330 MPa の圧力でプレスし、電極ペレットを作製した。作製したペレットの重量、径、厚さを測定し、電極密度を算出した。

なお、電極の体積エネルギー密度は、上記の放電容量 1、電極密度を使用し、下記により算出した。

体積エネルギー密度 = 放電容量 1 $\times$ 放電時平均電圧 $\times$ 電極密度 $\times 0.72$ (電極活物質比率)

【0063】

上記実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 ~ 6 に係る試験条件及び評価結果を表 1、2 に示す。

50

【 0 0 6 4 】

【 表 1 】

	正極活物質の組成: $\text{Li}_x\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{Al}_e\text{O}_2$					焼成温度		粒子径 (D50)	
	Li	Ni/ (Ni+Co+Mn)	Co/ (Ni+Co+Mn)	Mn/ (Ni+Co+Mn)	Al/ (Ni+Co+Mn)	大粒子	小粒子	大粒子	小粒子
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	℃	℃	μm	μm
実施例1	1.02	0.82	0.15	0.03	0.05	740	720	10.3	2.8
実施例2	1.02	0.82	0.15	0.03	0.02	740	720	10.1	3.2
実施例3	1.02	0.82	0.15	0.03	0.15	740	720	10.4	3.3
実施例4	1.02	0.82	0.15	0.03	0.05	740	720	13.3	2.8
実施例5	1.02	0.82	0.15	0.03	0.05	740	720	6.4	2.8
実施例6	1.02	0.82	0.15	0.03	0.05	740	720	10.3	4.6
実施例7	1.02	0.82	0.15	0.03	0.05	740	720	6.4	1.2
実施例8	1.02	0.82	0.15	0.03	0.05	780	760	10.5	2.9
実施例9	1.00	0.82	0.15	0.03	0.05	740	720	10.5	3.5
実施例10	1.02	0.90	0.07	0.03	0.05	720	700	10.1	2.7
比較例1	1.02	0.82	0.15	0.03	0.05	840	820	10.4	3.3
比較例2	1.02	0.82	0.15	0.03	0.05	740	720	18.5	8.1
比較例3	1.02	0.82	0.15	0.03	0.05	740	720	5.1	3.3
比較例4	1.02	0.82	0.15	0.03	0.05	740	720	10.4	3.2
比較例5	1.02	0.82	0.15	0.03	0.05	740	720	10.3	2.8
比較例6	1.02	0.82	0.15	0.03	0	740	720	10.3	2.8

【 0 0 6 5 】

【 表 2 】

	粒径比	混合質量比	粒子内空隙率		Al濃度勾配:Cs/Cc		電極密度 (ペレット密度)	放電容量1 0.05C 負荷	放電容量2 1C 負荷	体積エネルギー密度(電極)	出力特性
					大粒子	小粒子					維持率
	大粒子/ 小粒子	大粒子: 小粒子	大粒子	小粒子	粒子外側/ 粒子内側	粒子外側/ 粒子内側	g/cm ³	mAh/g	mAh/g	Wh/cm ³	%
実施例1	3:7	3:7	13	13	7.2	7.1	2.78	193	173	1.27	89.6
実施例2	3:2	3:7	13	12	4.3	3.2	2.78	196	176	1.29	89.8
実施例3	3:2	3:7	12	12	9.5	8.8	2.77	188	168	1.20	89.4
実施例4	4:8	2:8	11	13	8.1	7.1	2.96	192	170	1.31	88.5
実施例5	2:3	4:6	16	13	6.8	7.1	2.71	195	175	1.26	89.7
実施例6	2:2	3:7	13	12	7.2	8.2	2.74	192	172	1.21	89.6
実施例7	5:3	3:7	15	16	6.8	2.7	2.69	196	176	1.25	89.8
実施例8	3:6	3:7	11	12	2.6	2.2	2.80	189	169	1.22	89.4
実施例9	3:0	3:7	12	13	6.9	7.0	2.79	192	172	1.23	89.6
実施例10	3:7	3:7	14	14	6.8	6.8	2.76	199	178	1.27	89.4
比較例1	3:2	3:7	13	13	1.3	1.2	2.79	175	153	1.09	87.4
比較例2	2:3	3:7	12	13	7.8	7.4	2.84	149	129	0.88	86.6
比較例3	1:5	6:4	12	13	6.8	6.9	2.54	189	169	1.07	89.4
比較例4	3:3	3:7	33	31	7.2	7.1	2.58	187	167	1.08	89.3
比較例5	3:7	7:3	13	13	7.2	7.1	2.59	185	163	1.03	88.1
比較例6	3:7	3:7	13	13	-	-	2.78	181	160	1.09	88.4

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
C 0 1 G 53/00 (2006.01) C 0 1 G 53/00 A

(56)参考文献 特許第 5 3 9 5 2 5 8 (J P , B 2)
特表 2 0 1 9 - 5 0 9 6 0 5 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 1 2 2 6 2 6 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 5 / 1 9 8 5 2 1 (W O , A 1)
特開 2 0 1 6 - 2 2 5 3 0 0 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 4 / 1 3 - 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 - 0 5 8 7
C 0 1 G 5 3 / 0 0