

(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2012-109052

(P2012-109052A)

(43) 公開日 平成24年6月7日 (2012. 6. 7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 2	5 H O 2 9
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52 1 O 2	5 H O 5 0
HO 1 M 4/1391 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 9	
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 7	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 2	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2010-255227 (P2010-255227)
 (22) 出願日 平成22年11月15日 (2010. 11. 15)

(71) 出願人 301021533
 独立行政法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (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 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 明渡 純
 茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法
 人産業技術総合研究所つくばセンター内
 最終頁に続く

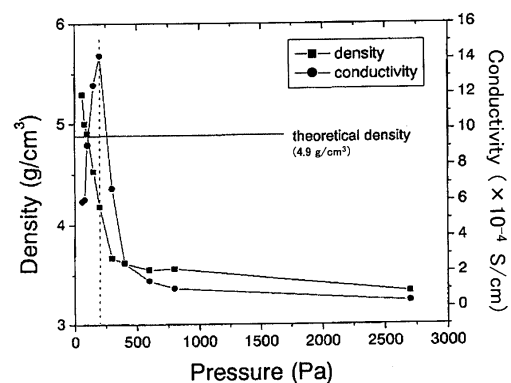
(54) 【発明の名称】 電極用薄膜、全固体リチウム電池、および電極用薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、L i イオン伝導性が良好な電極用薄膜を提供することを主目的とする。

【解決手段】 本発明は、全固体リチウム電池に用いられる電極用薄膜であって、コバルト酸リチウムから構成され、密度が 3.6 g/cm^3 以上 4.9 g/cm^3 以下であることを特徴とする電極用薄膜を提供することにより、上記課題を解決する。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

全固体リチウム電池に用いられる電極用薄膜であって、
コバルト酸リチウムから構成され、密度が 3.6 g/cm^3 以上 4.9 g/cm^3 以下であることを特徴とする電極用薄膜。

【請求項 2】

エアロゾルデポジション法を用いてなることを特徴とする請求項 1 に記載の電極用薄膜。

【請求項 3】

成膜時の圧力 P が、 $100 \text{ Pa} < P \leq 400 \text{ Pa}$ の範囲内であることを特徴とする請求項 2 に記載の電極用薄膜。 10

【請求項 4】

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、前記正極活物質層および前記負極活物質層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であって、

前記正極活物質層が、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電極用薄膜であることを特徴とする全固体リチウム電池。

【請求項 5】

全固体リチウム電池に用いられる電極用薄膜の製造方法であって、
コバルト酸リチウムから構成され、密度が 3.6 g/cm^3 以上 4.9 g/cm^3 以下である電極用薄膜を成膜する成膜工程を有することを特徴とする電極用薄膜の製造方法。 20

【請求項 6】

前記成膜工程において、エアロゾルデポジション法により、前記電極用薄膜を成膜することを特徴とする請求項 5 に記載の電極用薄膜の製造方法。

【請求項 7】

成膜時の圧力 P が、 $100 \text{ Pa} < P \leq 400 \text{ Pa}$ の範囲内であることを特徴とする請求項 5 または請求項 6 に記載の電極用薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、全固体リチウム電池に用いられる電極用薄膜に関し、より詳しくは Li イオン伝導性が良好な電極用薄膜に関する。 30

【背景技術】

【0002】

近年におけるパソコン、ビデオカメラおよ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。また、自動車産業界等においても、電気自動車用あるいはハイブリッド自動車用の高出力かつ高容量の電池の開発が進められている。現在、種々の電池の中でも、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。

【0003】

現在市販されているリチウム電池は、可燃性の有機溶媒を含む電解液が使用されているため、短絡時の温度上昇を抑える安全装置の取り付けや短絡防止のための構造・材料面での改善が必要となる。これに対し、電解液を固体電解質層に変えて、電池を全固体化したリチウム電池は、電池内に可燃性の有機溶媒を用いないので、安全装置の簡素化が図れ、製造コストや生産性に優れると考えられている。 40

【0004】

一方、全固体リチウム電池に用いられる電極を、エアロゾルデポジション法により形成する方法が知られている。例えば、特許文献 1 においては、エアロゾルデポジション法（チャンバー内圧力 100 Pa ）により、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）およびリン酸塩固体電解質（ $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}(\text{PO}_4)_3$ ）が混在した第 2 被膜を 50

成膜することが開示されている。一方、特許文献2には、全固体リチウム電池ではなく、電解液を用いたリチウム電池の電極の形成方法であるが、エアロゾルデポジション法により、活物質層（電極）を形成する方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2009-293107号公報

【特許文献2】特開2008-166142号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

電池の高出力化の観点から、Liイオン伝導性が良好な電極用薄膜（活物質層）が求められている。本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、Liイオン伝導性が良好な電極用薄膜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】

【0007】

上記課題を解決するために、本発明者等が鋭意研究を重ねた結果、コバルト酸リチウムから構成される薄膜は、特定の密度の範囲において、Liイオン伝導性が良好になることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】

20

すなわち、本発明においては、全固体リチウム電池に用いられる電極用薄膜であって、コバルト酸リチウムから構成され、密度が 3.6 g/cm^3 以上 4.9 g/cm^3 以下であることを特徴とする電極用薄膜を提供する。

【0009】

本発明によれば、密度が特定の範囲にあることにより、Liイオン伝導性が良好な電極用薄膜とすることができる。さらに、本発明によれば、密度が特定の範囲にあることにより、機械的強度が良好な電極用薄膜とすることができる。

【0010】

上記発明においては、上記電極用薄膜が、エアロゾルデポジション法を用いてなることが好ましい。常温で成膜でき、密度を制御しやすいからである。

30

【0011】

上記発明においては、成膜時の圧力Pが、 $100 \text{ Pa} < P \leq 400 \text{ Pa}$ の範囲内であることが好ましい。

【0012】

また、本発明においては、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であって、上記正極活物質層が、上述した電極用薄膜であることを特徴とする全固体リチウム電池を提供する。

【0013】

本発明によれば、正極活物質層として、上述した電極用薄膜を用いることで、高出力な電池とすることができる。

40

【0014】

また、本発明においては、全固体リチウム電池に用いられる電極用薄膜の製造方法であって、コバルト酸リチウムから構成され、密度が 3.6 g/cm^3 以上 4.9 g/cm^3 以下である電極用薄膜を成膜する成膜工程を有することを特徴とする電極用薄膜の製造方法を提供する。

【0015】

本発明によれば、特定の密度が得られるように成膜を行うことで、Liイオン伝導度が良好な電極用薄膜を得ることができる。さらに、本発明によれば、特定の密度が得られるように成膜を行うことで、機械的強度が良好な電極用薄膜を得ることができる。

50

【0016】

上記発明においては、上記成膜工程において、エアロゾルデポジション法により、上記電極用薄膜を成膜することが好ましい。常温で成膜でき、密度を制御しやすいからである。

【0017】

上記発明においては、成膜時の圧力 P が、 $100\text{ Pa} < P \leq 400\text{ Pa}$ の範囲内であることが好ましい。

【発明の効果】

【0018】

本発明においては、 Li イオン伝導性が良好な電極用薄膜を得ることができるという効果を奏する。 10

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の全固体リチウム電池の一例を示す概略断面図である。

【図2】エアロゾルデポジション法を説明する模式図である。

【図3】実験例で得られた薄膜に対する、密度測定および Li イオン伝導度測定の結果である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明の電極用薄膜、全固体リチウム電池および電極用薄膜の製造方法について、詳細に説明する。 20

【0021】

A. 電極用薄膜

まず、本発明の電極用薄膜について説明する。本発明の電極用薄膜は、全固体リチウム電池に用いられる電極用薄膜であって、コバルト酸リチウムから構成され、密度が 3.6 g/cm^3 以上 4.9 g/cm^3 以下であることを特徴とするものである。

【0022】

本発明によれば、密度が特定の範囲にあることにより、 Li イオン伝導性が良好な電極用薄膜とすることができる。さらに、本発明によれば、密度が特定の範囲にあることにより、機械的強度が良好な電極用薄膜とすることができる。また、本発明の電極用薄膜は、例えばエアロゾルデポジション法により作製することができる。ここで、特許文献1においては、エアロゾルデポジション法（チャンバー内圧力 100 Pa ）により、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）およびリン酸塩固体電解質（ $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}(\text{PO}_4)_3$ ）が混在した第2被膜を成膜することが開示されている。しかしながら、後述する実施例に記載するように、チャンバー内の圧力を 100 Pa とした場合、コバルト酸リチウムの薄膜の密度は、真密度を超えた。なお、この場合のデメリットについては後述することとする。 30

【0023】

本発明の電極用薄膜は、コバルト酸リチウムから構成されることを一つの特徴とする。「コバルト酸リチウムから構成される」とは、コバルト酸リチウムを主体とすることをいい、電極用薄膜におけるコバルト酸リチウムの割合は、 $90\text{ mol}\%$ 以上であることが好ましく、 $95\text{ mol}\%$ 以上であることがより好ましい。また、電極用薄膜に含まれるコバルト酸リチウムの割合は、例えば蛍光X線回折法、ICP（発光分光分析）により確認することができる。なお、本発明におけるコバルト酸リチウムは、通常、結晶質である。また、本発明の電極用薄膜は、少量であれば、導電化材および固体電解質材料の少なくとも一方を含有していても良い。 40

【0024】

さらに、本発明の電極用薄膜は、密度が 3.6 g/cm^3 以上であることを一つの特徴とする。後述する実施例に記載するように、密度が特定の値以上になることで、 Li イオン伝導性が顕著に増加する。さらに、密度（緻密性）自体も、密度が特定の値以上になる 50

ことで、顕著に増加する。また、本発明の電極用薄膜は、理論密度 (4.9 g/cm^3) を有するコバルト酸リチウムの薄膜よりも高い Li イオン伝導度が発現される密度以上の密度を有することが好ましい。

【0025】

また、本発明の電極用薄膜は、密度が 4.9 g/cm^3 以下であることを一つの特徴とする。ここで、コバルト酸リチウムの理論密度は 4.9 g/cm^3 である。そのため、本発明の電極用薄膜が 4.9 g/cm^3 より大きい密度を有する場合、薄膜は歪みを有することになる。この薄膜の歪みは結晶性低下の要因であると考えられ、結晶性の低下が Li イオンの動き (Li イオンの挿入脱離や Li イオン伝導) を阻害している可能性が考えられる。さらに、薄膜に歪みが生じると、薄膜が剥離しやすくなるという問題、薄膜が割れやすくなるという問題、反応面積の減少に伴う容量低下が生じるという問題等がある。このような観点から、本発明の電極用薄膜は、コバルト酸リチウムの理論密度の値以下であることが好ましい。さらに、本発明の電極用薄膜の密度は、 4.85 g/cm^3 (相対密度 99%) 以下であることが好ましく、 4.66 g/cm^3 (相対密度 95%) 以下であることがより好ましい。 Li イオンの挿入脱離による膨潤収縮の応力を緩和でき、さらに良好な Li イオン伝導性を有する電極用薄膜とすることができからである。

【0026】

本発明の電極用薄膜の密度は、以下の方法で求めることができる。すなわち、電極用薄膜の面積および膜厚から、電極用薄膜の体積を求める。電極用薄膜の厚さは、例えば市販の膜厚測定機を用いれば良い。その後、電極用薄膜の重量を測定し、その重量を電極用薄膜の体積で除することにより、電極用薄膜の密度 (g/cm^3) を求めることができる。

【0027】

本発明の電極用薄膜は、常温での Li イオン伝導度が高いことが好ましい。高出力な全固体リチウム電池を得ることができるからである。上記 Li イオン伝導度は、例えば、 $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましい。また、本発明の電極用薄膜は、理論密度 (4.9 g/cm^3) を有するコバルト酸リチウムの薄膜よりも高い Li イオン伝導度を有することが好ましい。具体的には、上記 Li イオン伝導度が、 $9.2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましい。

【0028】

本発明の電極用薄膜の Li イオン伝導度は、以下の方法で求めることができる。すなわち、電極用薄膜の両面に導電性金属膜を配置し、交流インピーダンス測定法により、 Li イオン伝導度を測定することができる。また、本発明の電極用薄膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、例えば $0.1 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

【0029】

本発明の電極用薄膜は、通常、全固体リチウム電池に用いられるものである。また、本発明の電極用薄膜は、正極および負極のいずれの電極にも用いることができるが、コバルト酸リチウムは酸化還元電位が高いことから、正極活物質層として用いることが好ましい。また、本発明の電極用薄膜を得る方法については、後述する「C. 電極用薄膜の製造方法」で詳細に説明する。特に、本発明の電極用薄膜は、エアロゾルデポジション法を用いてなるものであることが好ましい。

【0030】

B. 全固体リチウム電池

次に、本発明の全固体リチウム電池について説明する。本発明の全固体リチウム電池は、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であって、上記正極活物質層が、上述した電極用薄膜であることを特徴とするものである。

【0031】

本発明によれば、正極活物質層として、上述した電極用薄膜を用いることで、高出力な

10

20

30

40

50

電池とすることができる。

【0032】

図1は、本発明の全固体リチウム電池の一例を示す概略断面図である。図1における全固体リチウム電池10は、正極活物質を含有する正極活物質層1と、負極活物質を含有する負極活物質層2と、正極活物質層1および負極活物質層2の間に形成された固体電解質層3と、正極活物質層1の集電を行う正極集電体4と、負極活物質層2の集電を行う負極集電体5と、これらの部材を収納する電池ケース6とを有するものである。本発明においては、正極活物質層1が、上記「A. 電極用薄膜」に記載した電極用薄膜であることを大きな特徴とする。

以下、本発明の電池について、構成ごとに説明する。

10

【0033】

1. 正極活物質層

本発明における正極活物質層については、上記「A. 電極用薄膜」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。

【0034】

2. 負極活物質層

本発明における負極活物質層は、少なくとも負極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材および結着材の少なくとも一つを含有していても良い。負極活物質としては、例えば金属活物質およびカーボン活物質を挙げることができる。金属活物質としては、例えばLi、Al、SiおよびSn等を挙げることができる。一方、カーボン活物質としては、例えばメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、高配向性グラファイト(HOPG)、ハードカーボン、ソフトカーボン等を挙げることができる。また、負極活物質として、酸化物活物質を用いても良い。酸化物活物質としては、Li、TiおよびOを含有する化合物(例えば $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)等を挙げることができる。

20

【0035】

本発明における負極活物質層は、固体電解質材料を含有していても良い。固体電解質材料の添加により、負極活物質層のLiイオン伝導性を向上させることができる。なお、固体電解質材料としては、後述する固体電解質層に用いられる固体電解質材料と同様の材料を挙げることができる。また、負極活物質層は、導電化材を含有していても良い。導電化材の添加により、負極活物質層の導電性を向上させることができる。導電化材としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンファイバー等を挙げることができる。また、負極活物質層は、結着材を含有していても良い。結着材の種類としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素含有結着材等を挙げることができる。負極活物質層の厚さは、例えば $0.1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

30

【0036】

3. 固体電解質層

本発明における電解質層は、正極活物質層および負極活物質層の間に形成される層である。固体電解質層を構成する固体電解質材料としては、Liイオン伝導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、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 等の酸化物非晶質固体電解質材料、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 等の硫化物非晶質固体電解質材料、 LiI 、 $\text{LiI}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Li_3N 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0\leq x\leq 2$)、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{A}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Al}$ または Ga 、 $0\leq x\leq 0.4$ 、 $0<y\leq 0.6$)、 $[(\text{A}_{1/2}\text{Li}_{1/2})_{1-x}\text{B}_x]\text{TiO}_3$ ($\text{A}=\text{La}$ 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 $\text{B}=\text{Sr}$ または Ba 、 $0\leq x\leq 0.5$)、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 Li_6

40

50

$\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-3/2x)}\text{N}_x$ ($x < 1$)、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 等の結晶質酸化物・酸窒化物等を挙げることができる。固体電解質層の厚さは、例えば $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内、中でも $0.1\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

【0037】

4. その他の構成

本発明の全固体リチウム電池は、上述した正極活物質層、負極活物質層および固体電解質層を少なくとも有するものである。さらに通常は、正極活物質層の集電を行う正極集電体、および負極活物質の集電を行う負極集電体を有する。正極集電体の材料としては、例えばSUS、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタンおよびカーボン等を挙げることができ、中でもSUSが好ましい。一方、負極集電体の材料としては、例えばSUS、銅、ニッケルおよびカーボン等を挙げることができ、中でもSUSが好ましい。また、正極集電体および負極集電体の厚さや形状等については、電池の用途等に応じて適宜選択することが好ましい。また、本発明に用いられる電池ケースには、一般的な電池の電池ケースを用いることができる。電池ケースとしては、例えばSUS製電池ケース等を挙げることができる。

【0038】

5. 全固体リチウム電池

本発明の全固体リチウム電池は、通常、二次電池であり、例えば車載用電池として有用である。本発明の全固体リチウム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。また、本発明の全固体リチウム電池の製造方法は、上述した全固体リチウム電池を得ることができる方法であれば特に限定されるものではなく、一般的な電池の製造方法と同様の方法を用いることができる。本発明の全固体リチウム電池の製造方法の一例としては、正極活物質層（電極用薄膜）に対して、固体電解質層を構成する材料、および負極活物質層を構成する材料を順次配置してプレスすることにより、発電要素を作製し、この発電要素を電池ケースの内部に収納し、電池ケースをかしめる方法等を挙げることができる。また、正極活物質層は、例えば、後述する成膜法（エアロゾルデポジション法等）で成膜されるものであるが、同様に、固体電解質層および負極活物質層の少なくとも一つも、後述する成膜法（エアロゾルデポジション法等）で成膜されたものであっても良い。

【0039】

C. 電極用薄膜の製造方法

次に、本発明の電極用薄膜の製造方法について説明する。本発明の電極用薄膜の製造方法は、全固体リチウム電池に用いられる電極用薄膜の製造方法であって、コバルト酸リチウムから構成され、密度が $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上 $4.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である電極用薄膜を成膜する成膜工程を有することを特徴とするものである。

【0040】

本発明によれば、特定の密度が得られるように成膜を行うことで、 Li イオン伝導度が良好な電極用薄膜を得ることができる。さらに、本発明によれば、特定の密度が得られるように成膜を行うことで、機械的強度が良好な電極用薄膜を得ることができる。従来、全固体リチウム電池の電極を作製する方法として、スラリーによるウェット塗工法が一般的に採用されている。しかしながら、ウェット塗工法には、緻密な電極を得ることが難しいという欠点があった。なお、緻密性の向上を目的として、電極をプレスすることも従来から行われているが、緻密性の向上には限界があった。これに対して、本発明においては、成膜法を用いることにより緻密性の高い電極用薄膜を容易に得ることができる。

【0041】

本発明における成膜方法は、特定の密度の薄膜が得られる方法であれば特に限定されるものではないが、例えば、エアロゾルデポジション法、ガスデポジション法、溶射法、コールドスプレー法等を挙げることができ、中でもエアロゾルデポジション法およびガスデポジション法が好ましい。ここで、エアロゾルデポジション法は、原料となる微粒子を、

例えばガスの供給、振動、超音波振動等によって気相中に巻き上げ、搬送ガス中に分散（混合）してエアロゾル化し、これを基板に衝突させて、微粒子を起源とする膜を得る手法である。一方、ガスデポジション法は、原料を気化蒸発させた後、気相中でナノ粒子として再析出させ、それを搬送ガス中に分散（混合）して、これを基板に衝突させて、ナノ粒子を起源とする膜を得る手法である。エアロゾルデポジション法およびガスデポジション法は、溶射法およびコールドスプレー法に比べて、基板に対するエアロゾルまたはナノ粒子の衝突スピードが低く、密度を制御しやすいという利点を有する。さらに、エアロゾルデポジション法は、常温環境で成膜可能であるという利点を有し、常温環境で成膜可能であることから、緻密膜の形成が容易であるという利点も有する。このような観点から、本発明においては、エアロゾルデポジション法により成膜することが好ましい。

10

【0042】

図2は、エアロゾルデポジション法（AD法）を説明する模式図である。図2において、チャンバー11の内部には、台座12が設置され、その台座12上には基板13が配置されている。基板13としては、例えば、薄膜状の集電体を用いることができる。また、チャンバー11の内部の圧力は、ロータリーポンプ14により任意の減圧状態に制御可能である。一方、原料16は、エアロゾル発生器17の内部で、ガスボンベ15から供給される搬入ガスによってエアロゾル化される。さらに、エアロゾル化した原料は、チャンバー11の内部に配置されたノズル18から基板13に向かって噴射される。基板13の表面上では、粒子の破壊変形とともに堆積が生じ、薄膜が成膜される。

【0043】

AD法においては、少なくともコバルト酸リチウムを含有する原料粉末を用いる。原料粉末の平均粒子径（ d_{50} ）は特に限定されるものではないが、例えば $0.1\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $0.5\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。なお、原料粉末の平均粒径は、例えば粒度分布径により求めることができる。また、原料粉末の平均粒径を調整するために、メカニカルミリング（例えばボールミル）による微細化や、所定の分級等を行うことが好ましい。

20

【0044】

AD法による成膜時の圧力Pは、所望の密度を得ることができる圧力であれば特に限定されるものではないが、例えば 100Pa より高いことが好ましく、 120Pa 以上であることがより好ましく、 150Pa 以上であることがさらに好ましい。成膜時の圧力が低すぎると、電極用薄膜の密度が大きくなりすぎる可能性があるからである。一方、上記圧力Pは、例えば 400Pa 以下であることが好ましく、 350Pa 以下であることがより好ましい。成膜時の圧力が高すぎると、緻密な電極用薄膜を得ることが困難になる可能性があるからである。また、上記圧力Pは、理論密度（ $4.9\text{g}/\text{cm}^3$ ）を有するコバルト酸リチウムの薄膜よりも高いLiイオン伝導度を有する薄膜が得られる圧力以下の圧力であることが好ましい。

30

【0045】

AD法における搬送ガスの種類としては、特に限定されるものではないが、ヘリウム（He）、アルゴン（Ar）、窒素（ N_2 ）等の不活性ガス、および、ドライエア等を挙げることができる。また、搬送ガスのガス流量は、所望のエアロゾルを維持できる流量であれば特に限定されるものではないが、例えば $3\text{L}/\text{min.}\sim 8\text{L}/\text{min.}$ の範囲内であることが好ましい。

40

【0046】

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。

【実施例】

【0047】

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。

【0048】

50

〔実験例〕

まず、市販のコバルト酸リチウム (LiCoO_2 、戸田工業製) を用意した。次に、コバルト酸リチウム 150 g を、ジルコニアボール (10 mm ϕ 、10 個) とともに、ジルコニア製のポット (45 ml) に入れ、ポットを完全に密閉した。このポットを遊星型ボールミル機 (フリッチュ製 P7) に取り付け、台盤回転数 250 rpm で、4 時間メカニカルミリングを行い、原料の微細化を行った。その後、所定の分級により、平均粒径 1.0 μm の粉末状のコバルト酸リチウムを得た。次に、エアロゾルデポジション法により、Al 基板上にコバルト酸リチウムからなる薄膜を成膜した。成膜条件は、以下の通りであり、チャンバー内の圧力のみ変化させて複数の薄膜を成膜した。なお、得られた複数の薄膜の膜厚を測定したところ、いずれも 5 μm ~ 12 μm の範囲内であった。

10

＜成膜条件＞

- ・温度 常温
- ・ガス He
- ・ガス流量 4 L/min.
- ・チャンバー内の圧力 60 Pa ~ 2700 Pa

【0049】

〔評価〕

実験例で得られた薄膜に対して、密度および Li イオン伝導度の測定を行った。なお、密度および Li イオン伝導度の測定方法については、上述した内容と同様である。その測定結果を表 1 および図 3 に示す。

20

【0050】

【表 1】

チャンバー内の圧力 (Pa)	密度 (g/cm^3)	Liイオン伝導度 (S/cm)
60	5.30	5.9×10^{-4}
80	5.00	6.0×10^{-4}
100	4.92	9.1×10^{-4}
150	4.54	12.4×10^{-4}
200	4.18	14.1×10^{-4}
300	3.68	6.6×10^{-4}
400	3.62	2.4×10^{-4}
600	3.55	1.4×10^{-4}
800	3.56	1.0×10^{-4}
2700	3.33	0.3×10^{-4}

30

【0051】

表 1 および図 3 に示されるように、チャンバー内の圧力を 400 Pa 以下とした場合に、Li イオン伝導度および緻密性が顕著に増加することが確認された。一方、チャンバー内の圧力を低く設定すると、コバルト酸リチウムの理論密度 ($4.9 \text{ g}/\text{cm}^3$) より大きい密度を有する薄膜が成膜された。成膜された薄膜の密度が理論密度より大きいと、薄膜は歪みを有することになる。この薄膜の歪みは結晶性低下の要因であると考えられ、結晶性の低下が Li イオンの動き (Li イオンの挿入脱離や Li イオン伝導) を阻害している可能性が考えられる。

40

【符号の説明】

【0052】

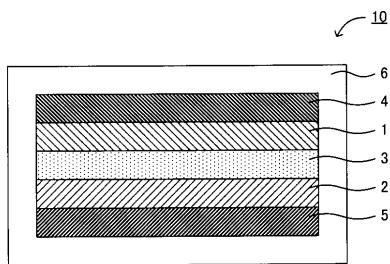
- 1 … 正極活物質層
- 2 … 負極活物質層
- 3 … 固体電解質層
- 4 … 正極集電体
- 5 … 負極集電体

50

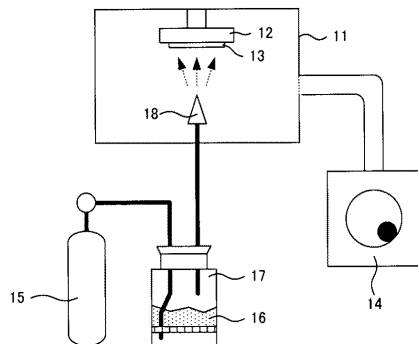
- 6 … 電池ケース
- 10 … 電池
- 11 … チャンバー
- 12 … 台座
- 13 … 基板
- 14 … ロータリーポンプ
- 15 … ガスボンベ
- 16 … 原料
- 17 … エアロゾル発生器
- 18 … ノズル

10

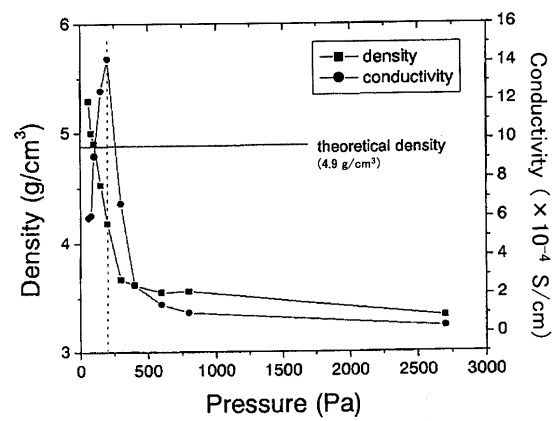
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 ダニエル ポポビッチ

茨城県つくば市東 1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72)発明者 永井 秀幸

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 AJ06 AK03 AL06 AL11 AM12 BJ03 BJ12 CJ24 HJ08 HJ15

5H050 AA12 BA16 BA17 CA08 CB07 CB12 FA02 GA24 HA08 HA15