

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7613402号
(P7613402)

(45)発行日 令和7年1月15日(2025.1.15)

(24)登録日 令和7年1月6日(2025.1.6)

(51)国際特許分類		F I		
H O 1 M	4/525(2010.01)	H O 1 M	4/525	
H O 1 M	4/505(2010.01)	H O 1 M	4/505	
H O 1 M	4/36 (2006.01)	H O 1 M	4/36	C
H O 1 M	4/1391(2010.01)	H O 1 M	4/1391	
H O 1 M	10/058(2010.01)	H O 1 M	10/058	
請求項の数 5 (全16頁) 最終頁に続く				
(21)出願番号	特願2022-49685(P2022-49685)	(73)特許権者	000003207	
(22)出願日	令和4年3月25日(2022.3.25)		トヨタ自動車株式会社	
(65)公開番号	特開2023-142669(P2023-142669 A)	(74)代理人	110001195	
			弁理士法人深見特許事務所	
(43)公開日	令和5年10月5日(2023.10.5)	(72)発明者	久保田 勝	
審査請求日	令和5年7月18日(2023.7.18)		愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内	
		審査官	前田 寛之	
最終頁に続く				

(54)【発明の名称】 全固体電池の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) コーティング液と、正極活物質粒子とを混合することにより、混合物を準備すること、

(b) 前記混合物を乾燥することにより、複合粒子を製造すること、

(c) 前記複合粒子と、硫化物固体電解質を含む正極を製造すること、および

(d) 前記正極を含む全固体電池を製造すること、

を含み、

前記コーティング液は、

溶質と

溶媒と

を含み、

前記溶質は、リン酸化合物とリチウム化合物とを含み、

2.5～10.7のpHを有する、

全固体電池の製造方法。

【請求項2】

リンに対する、リチウムのモル比は、0.45～1.09である、

請求項1に記載の全固体電池の製造方法。

【請求項3】

前記リチウム化合物は、水酸化リチウムを含む、

請求項 1 または請求項 2 に記載の全固体電池の製造方法。

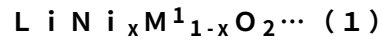
【請求項 4】

前記リン酸化合物は、メタリン酸およびポリリン酸からなる群より選択される少なくとも 1 種を含む、

請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の全固体電池の製造方法。

【請求項 5】

前記正極活物質粒子は、下記式 (1) :



により表される化学組成を有し、

上記式 (1) 中、

M^1 は、Co、Mn、および Al からなる群より選択される少なくとも 1 種を含み、

x は、 $0.5 \leq x \leq 1$ の関係を満たす、

請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の全固体電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、コーティング液、複合粒子の製造方法、および全固体電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

特開 2003-338321 号公報 (特許文献 1) は、硝酸リチウムとリン酸とを「 $\text{LiNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4 = 3/1$ 」となるようにエタノール中に溶解し、該溶液を正極活物質上に噴霧または滴下して析出させることを開示する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2003-338321 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

硫化物系全固体電池 (以下「全固体電池」と略記され得る。) が開発されている。全固体電池は、硫化物固体電解質を含む。硫化物固体電解質が正極活物質粒子と直接接触すると、硫化物固体電解質が劣化し得る。硫化物固体電解質 (イオン伝導パス) の劣化により、電池抵抗が増大し得る。そこで、正極活物質粒子の表面にコーティング膜を形成することが提案されている。コーティング膜が正極活物質粒子と硫化物固体電解質との直接接触を阻害することにより、硫化物固体電解質の劣化が軽減され得る。これにより電池抵抗の低減が期待される。

【0005】

従来、コーティング膜の原料として、リン酸化合物が検討されている。コーティング処理は、例えば、次の方法で実施され得る。すなわち、硝酸リチウムおよびリン酸が溶媒に溶解されることにより、コーティング液が準備される。コーティング液が正極活物質粒子の表面に付着する。粒子表面に付着したコーティング液が乾燥することにより、コーティング膜が形成され得る。

【0006】

本開示の目的は、電池抵抗の低減にある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

以下、本開示の技術的構成および作用効果が説明される。ただし本明細書の作用メカニズムは推定を含む。作用メカニズムは本開示の技術的範囲を限定しない。

【0008】

10

20

30

40

50

１．コーティング液は、溶質と溶媒とを含む。溶質は、リン酸化合物とリチウム化合物とを含む。コーティング液は、２．５～１０．７のｐＨを有する。

【０００９】

従来、コーティング液は、強い酸性を示す傾向がある。溶質にリン酸塩等が使用されているためと考えられる。従来、コーティング液は、２．５未満のｐＨを有し得る。

【００１０】

本開示の新知見によると、強い酸性を示すコーティング液が、正極活物質粒子の表面を侵すことにより、電池抵抗が増加する側面がある。そのため、コーティング膜によって、正極活物質粒子と硫化物固体電解質との直接接触が低減しても、電池抵抗が低減しない可能性がある。

【００１１】

本開示のコーティング液は、２．５以上のｐＨを有する。これにより、電池抵抗の低減が期待される。ただし、ｐＨが１０．７を超えると、リン酸化合物の沈殿物が生成しやすくなる。そのため、ｐＨは２．５～１０．７である。

【００１２】

２．上記「１．」に記載のコーティング液において、リンに対する、リチウムのモル比は、０．４５～１．０９であってもよい。

【００１３】

リン（Ｐ）に対する、リチウム（Ｌｉ）のモル比「 n_{Li}/n_P 」が、０．４５～１．０９である時、コーティング液中およびコーティング膜中において、リン酸骨格が維持されやすい傾向がある。コーティング膜がリン酸骨格を含むことにより、電池抵抗の低減が期待される。

【００１４】

３．上記「１．」または「２．」に記載のコーティング液において、リチウム化合物は、例えば、水酸化リチウムを含んでいてもよい。

【００１５】

コーティング液が、リン酸化合物に加えて、水酸化リチウムを含むことにより、コーティング液のｐＨが高くなりやすい傾向がある。

【００１６】

４．上記「１．」～「３．」のいずれか１項に記載のコーティング液において、リン酸化合物は、例えば、メタリン酸およびポリリン酸からなる群より選択される少なくとも１種を含んでいてもよい。

【００１７】

メタリン酸およびポリリン酸は、リン酸化合物である。メタリン酸およびポリリン酸は、その他のリン酸化合物に比して、長い分子鎖を有し得る。溶質がメタリン酸およびポリリン酸の少なくとも一方を含むことにより、例えば、連続性を有するコーティング膜が形成されやすくなることが期待される。これにより、例えば、被覆率の向上が期待される。

【００１８】

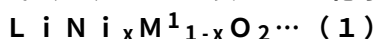
５．複合粒子の製造方法は、下記（ａ）および（ｂ）を含む。

（ａ）上記「１．」～「４．」のいずれか１項に記載のコーティング液と、正極活物質粒子とを混合することにより、混合物を準備する。

（ｂ）混合物を乾燥することにより、複合粒子を製造する。

【００１９】

６．上記「５．」に記載の複合粒子の製造方法において、正極活物質粒子は、例えば下記式（１）により表される化学組成を有していてもよい。



上記式（１）中、

M^1 は、Ｃｏ、Ｍｎ、およびＡｌからなる群より選択される少なくとも１種を含む。

x は、 $0.5 \leq x \leq 1$ の関係を満たす。

【００２０】

10

20

30

40

50

上記式(1)において、 x が0.5以上である材料は、ハイニッケル材料とも称されている。ハイニッケル材料は、高容量、高出力を有し得る。ハイニッケル材料は、酸に弱い傾向がある。ハイニッケル材料に対して、従来のコーティング液が使用されると、電池抵抗が増加しやすいと考えられる。上記「1.」のコーティング液は、ハイニッケル材料に好適であると考えられる。

【0021】

7. 全固体電池の製造方法は、下記(c)および(d)を含む。

(c) 上記「5.」または「6.」に記載の複合粒子の製造方法により製造された複合粒子と、硫化物固体電解質とを含む正極を製造する。

(d) 正極を含む全固体電池を製造する。

10

【0022】

上記「7.」の製造方法においては、電池抵抗の低減が期待される。コーティング液による正極活物質粒子の腐食が軽減され、なおかつ正極活物質粒子と硫化物固体電解質との直接接触が低減され得るためである。

【0023】

以下、本開示の実施形態(以下「本実施形態」と略記され得る。)、および本開示の実施例(以下「本実施例」と略記され得る。)が説明される。ただし、本実施形態および本実施例は、本開示の技術的範囲を限定しない。

【図面の簡単な説明】

【0024】

20

【図1】 図1は、本実施形態における製造方法の概略フローチャートである。

【図2】 図2は、本実施形態における複合粒子を示す概念図である。

【図3】 図3は、本実施形態における全固体電池を示す概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

<用語の定義等>

「備える」、「含む」、「有する」、および、これらの変形(例えば「から構成される」等)の記載は、オープンエンド形式である。オープンエンド形式は必須要素に加えて、追加要素をさらに含んでもよいし、含んでいなくてもよい。「からなる」との記載はクローズド形式である。ただしクローズド形式であっても、通常において付随する不純物であったり、本開示技術に無関係であったりする付加的な要素は排除されない。「実質的に…からなる」との記載はセミクローズド形式である。セミクローズド形式においては、本開示技術の基本的かつ新規な特性に実質的に影響しない要素の付加が許容される。

30

【0026】

「してもよい」、「し得る」等の表現は、義務的な意味「しなければならないという意味」ではなく、許容的な意味「する可能性を有するという意味」で使用されている。

【0027】

単数形で表現される要素は、特に断りの無い限り、複数形も含む。例えば「粒子」は「1つの粒子」のみならず、「粒子の集合体(粉体、粉末、粒子群)」も意味し得る。

【0028】

40

各種方法に含まれる複数のステップ、動作および操作等は、特に断りのない限り、その実行順序が記載順序に限定されない。例えば、複数のステップが同時進行してもよい。例えば複数のステップが相前後してもよい。

【0029】

例えば「 $m \sim n\%$ 」等の数値範囲は、特に断りのない限り、上限値および下限値を含む。すなわち「 $m \sim n\%$ 」は、「 $m\%$ 以上 $n\%$ 以下」の数値範囲を示す。また「 $m\%$ 以上 $n\%$ 以下」は「 $m\%$ 超 $n\%$ 未満」を含む。さらに数値範囲内から任意に選択された数値が、新たな上限値または下限値とされてもよい。例えば、数値範囲内の数値と、本明細書中の別の部分、表中、図中等に記載された数値とが任意に組み合わせられることにより、新たな数値範囲が設定されてもよい。

50

【0030】

全ての数値は用語「約」によって修飾されている。用語「約」は、例えば±5%、±3%、±1%等を意味し得る。全ての数値は、本開示技術の利用形態によって変化し得る近似値であり得る。全ての数値は有効数字で表示され得る。測定値は、複数回の測定における平均値であり得る。測定回数は、3回以上であってもよいし、5回以上であってもよいし、10回以上であってもよい。一般に測定回数が多い程、平均値の信頼性が向上することが期待される。測定値は有効数字の桁数に基づいて、四捨五入により端数処理され得る。測定値は、例えば測定装置の検出限界等に伴う誤差等を含み得る。

【0031】

幾何学的な用語（例えば「平行」、「垂直」、「直交」等）は、厳密な意味に解されるべきではない。例えば「平行」は、厳密な意味での「平行」から多少ずれていてもよい。幾何学的な用語は、例えば、設計上、作業上、製造上等の公差、誤差等を含み得る。各図中の寸法関係は、実際の寸法関係と一致しない場合がある。本開示技術の理解を助けるために、各図中の寸法関係（長さ、幅、厚さ等）が変更されている場合がある。さらに一部の構成が省略されている場合もある。

10

【0032】

化合物が化学量論的組成式（例えば「 LiCoO_2 」等）によって表現されている場合、該化学量論的組成式は該化合物の代表例に過ぎない。化合物は、非化学量論的組成を有していてもよい。例えば、コバルト酸リチウムが「 LiCoO_2 」と表現されている時、特に断りのない限り、コバルト酸リチウムは「 $\text{Li} / \text{Co} / \text{O} = 1 / 1 / 2$ 」の組成比に限定されず、任意の組成比でLi、CoおよびOを含み得る。さらに、微量元素によるドーピング、置換等も許容され得る。

20

【0033】

「D50」は、体積基準の粒子径分布において、粒子径が小さい側からの頻度の累積が50%に到達する粒子径を示す。D50は、レーザ回折法により測定され得る。

【0034】

《pH測定》

コーティング液のpHは、温度補償機能を有するpHメータにより測定される。例えば、堀場アドバンスドテクノ社製の卓上型pHメータ「製品名 F-71」（またはこれと同等品）が使用されてもよい。pH電極としては、例えば、堀場アドバンスドテクノ社製のGRT複合電極「製品名 スタンダード Tou pH 電極」（またはこれと同等品）が使用されてもよい。

30

【0035】

《ICP測定》

コーティング液中のモル比「 $n_{\text{Li}} / n_{\text{P}}$ 」は、次の手順で測定される。0.01gのコーティング液が純水で希釈されることにより、100mLの試料液が準備される。P、Liの水溶液（1000ppm、10000ppm）が準備される。0.01gの水溶液が純水で希釈されることにより、標準液が準備される。ICP-AES（Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy）装置が準備される。ICP-AES装置により、標準液の発光強度が測定される。標準液の発光強度から、検量線が作成される。ICP-AES装置により、試料液（コーティング液の希釈液）の発光強度が測定される。試料液の発光強度と、検量線とから、コーティング液におけるP、Liの質量濃度が求まる。さらにP、Liの質量濃度がモル濃度に変換される。Liのモル濃度（ n_{Li} ）がPのモル濃度（ n_{P} ）で除されることにより、モル比「 $n_{\text{Li}} / n_{\text{P}}$ 」が求まる。

40

【0036】

《XPS測定》

複合粒子の被覆率は、X線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS）により測定される。測定手順は次のとおりである。XPS装置が準備される。例えば、アルバック・ファイ社製のXPS装置「製品名 PHI X-tol」（またはこれと同等品）が使用されてもよい。複合粒子からなる試料粉末がXPS装置にセットされる

50

。224 eVのパスエネルギーにより、ナロースキャン分析が実施される。測定データが解析ソフトウェアにより処理される。例えば、アルバック・ファイ社製の解析ソフトウェア「製品名 M u l t i P a k」（またはこれと同等品）が使用されてもよい。

【0037】

測定データが解析されることにより、C 1 s、O 1 s、P 2 p、M 2 p（またはM 2 p_{3/2}）の各ピーク面積から、各元素の比率（元素濃度）が求まる。下記式（2）により、被覆率が求まる。

$$\theta = P / (P + M) \times 100 \cdots (2)$$

上記式（2）中、 θ は被覆率（%）を示す。P、Mは、各元素の比率を示す。

【0038】

「M 2 p（またはM 2 p_{3/2}）」および上記式（2）中のMは、正極活物質粒子の構成元素であって、LiおよびO以外の元素を示す。すなわち、正極活物質粒子は下記式（3）により表されてもよい。

$$L i M^3 O_2 \cdots (3)$$

M³は「M 2 p（またはM 2 p_{3/2}）」および上記式（2）中のMに相当する。M³は、1種の元素からなってもよいし、複数の元素からなってもよい。M³は、例えば、ニッケル（Ni）、コバルト（Co）、マンガン（Mn）およびアルミニウム（Al）からなる群より選択される少なくとも1種であってもよい。M³が複数の元素を含む時、各元素の組成比の合計は1であってもよい。

【0039】

例えば、正極活物質粒子が「L i N i_{1/3} C o_{1/3} M n_{1/3} O₂」である時、上記式（2）は、下記式（2'）に変形され得る。

$$\theta = P / (P + N i + C o + M n) \times 100 \cdots (2')$$

上記式（2'）中のNiは、Ni 2 p_{3/2}のピーク面積から求まるニッケルの元素比率を示す。Coは、Co 2 p_{3/2}のピーク面積から求まるコバルトの元素比率を示す。Mnは、Mn 2 p_{3/2}のピーク面積から求まるマンガンの元素比率を示す。

【0040】

《膜厚測定》

膜厚（コーティング膜の厚さ）は、次の手順で測定され得る。複合粒子が樹脂材料に包埋されることにより、試料が準備される。イオンミリング装置により、試料に断面出し加工が施される。例えば、日立ハイテクノロジーズ社製のイオンミリング装置「製品名 A r b l a d e（登録商標）5000」（またはこれと同等品）が使用されてもよい。試料の断面がSEM（Scanning Electron Microscope）により観察される。例えば、日立ハイテクノロジーズ社製のSEM装置「製品名 S U 8 0 3 0」（またはこれと同等品）が使用されてもよい。10個の複合粒子について、それぞれ、20個の視野で膜厚が測定される。合計で200箇所の膜厚の算術平均が、膜厚とみなされる。

【0041】

＜コーティング液＞

コーティング液は、正極活物質粒子の表面にコーティング膜を形成するために使用される。コーティング液は、溶質と溶媒とを含む。

【0042】

コーティング液は、2.5～10.7のpHを有する。コーティング液が2.5以上のpHを有することにより、電池抵抗の低減が期待される。コーティング液は、例えば、6以上のpHを有していてもよいし、8以上のpHを有していてもよいし、8.6以上のpHを有していてもよい。コーティング液が10.7以下のpHを有することにより、沈殿物の低減が期待される。コーティング液は、例えば8.6以下のpHを有していてもよいし、8以下のpHを有していてもよいし、6以下のpHを有していてもよい。

【0043】

《溶質》

溶質量は、100質量部の溶媒に対して、例えば、0.1～20質量部であってもよい

10

20

30

40

50

し、1～15質量部であってもよいし、5～10質量部であってもよい。

【0044】

溶質は、リン酸化合物を含む。リン酸化合物は、例えば、無水リン酸(P_2O_5)、オルトリン酸、ピロリン酸、メタリン酸、およびポリリン酸からなる群より選択される少なくとも1種を含んでいてもよい。リン酸化合物は、例えば、メタリン酸、およびポリリン酸からなる群より選択される少なくとも1種を含んでいてもよい。メタリン酸およびポリリン酸は、その他のリン酸化合物に比して、長い分子鎖を有し得る。溶質がメタリン酸およびポリリン酸の少なくとも一方を含むことにより、例えば、連続性を有するコーティング膜が形成されやすくなることが期待される。これにより、例えば、被覆率の向上が期待される。

10

【0045】

溶質は、リン酸化合物に加えて、リチウム化合物を含む。リチウム化合物は、塩基性であってもよいし、酸性であってもよいし、中性であってもよい。例えば、リチウム化合物の溶解量により、コーティング液のpHが調整されてもよい。すなわちリチウム化合物は、pH調整剤として機能してもよい。リチウム化合物は、例えば、水酸化リチウム(LiOH)等を含んでいてもよい。リチウム化合物は、例えば、硝酸リチウム、炭酸リチウム等を含んでいてもよい。

【0046】

コーティング液において、Pに対するLiのモル比「 n_{Li}/n_P 」は、例えば、0.45～1.09であってもよい。モル比「 n_{Li}/n_P 」が、0.45～1.09である時、コーティング液中およびコーティング膜中において、リン酸骨格が維持されやすい傾向がある。コーティング膜がリン酸骨格を含むことにより、電池抵抗の低減が期待される。モル比「 n_{Li}/n_P 」は、例えば、0.75以上であってもよいし、1.05以上であってもよいし、1.07以上であってもよい。モル比「 n_{Li}/n_P 」は、例えば、1.07以下であってもよいし、1.05以下であってもよいし、0.75以下であってもよい。

20

【0047】

《溶媒》

溶媒は、溶質が溶解する限り、任意の成分を含み得る。溶媒は、例えば、水、アルコール等を含んでいてもよい。溶媒は、例えば、イオン交換水、エタノール等を含んでいてもよい。

30

【0048】

<製造方法>

図1は、本実施形態における製造方法の概略フローチャートである。以下「本実施形態における製造方法」が「本製造方法」と略記され得る。本製造方法は、「複合粒子の製造方法」と、「全固体電池の製造方法」とを含み得る。複合粒子の製造方法は、「(a)混合物の準備」および「(b)複合粒子の製造」を含む。全固体電池の製造方法は、「(c)正極の製造」および「(d)全固体電池の製造」を含む。

【0049】

《複合粒子の製造方法》

図2は、本実施形態における複合粒子を示す概念図である。本製造方法においては、複合粒子5が製造される。複合粒子5は、例えば「被覆正極活物質」等と称され得る。複合粒子5は、正極活物質粒子1とコーティング膜2とを含む。複合粒子5は、例えば凝集体を形成していてもよい。

40

【0050】

《(a)混合物の準備》

本製造方法は、コーティング液と、正極活物質粒子1とを混合することにより、混合物を準備することを含む。コーティング液の詳細は、前述のとおりである。混合物は、例えば、懸濁液であってもよいし、湿粉であってもよい。例えば、コーティング液中に正極活物質粒子1(粉末)が分散されることにより、懸濁液が形成されてもよい。例えば、粉末中に、コーティング液が噴霧されることにより、湿粉が形成されてもよい。本製造方法に

50

おいては、任意の混合装置、造粒装置等が使用され得る。

【0051】

正極活物質粒子1は、複合粒子5のコアである。正極活物質粒子1は、二次粒子（一次粒子の集合体）であってもよい。正極活物質粒子1（二次粒子）は、例えば、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ のD50を有していてもよいし、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ のD50を有していてもよいし、 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ のD50を有していてもよい。一次粒子は、例えば、 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ の最大フェレ径を有していてもよい。

【0052】

正極活物質粒子1は、任意の成分を含み得る。正極活物質粒子1は、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、および LiFePO_4 からなる群より選択される少なくとも1種を含んでいてもよい。例えば「 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 」における「 (NiCoMn) 」は、括弧内の組成比の合計が1であることを示す。合計が1である限り、個々の成分量は任意である。 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ は、例えば $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 等を含んでいてもよい。 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ は、例えば、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 等を含んでいてもよい。

【0053】

正極活物質粒子1は、例えば、式(1)「 $\text{LiNi}_x\text{M}^{1-1-x}\text{O}_2$ ($0.5 \leq x \leq 1$ 、 M^1 はCo、MnおよびAlからなる群より選択される少なくとも1種を含む。)」で表される化学組成を有していてもよい。すなわち正極活物質粒子1は、ハイニッケル材料を含んでいてもよい。ハイニッケル材料は、酸に弱い傾向がある。本実施形態におけるコーティング液は、ハイニッケル材料に好適である。 x は、例えば、 0.6 以上であってもよいし、 0.7 以上であってもよいし、 0.8 以上であってもよいし、 0.9 以上であってもよい。 Ni の組成比(x)が大きくなる程、比容量が増加する傾向がある。その半面、耐酸性は低下する傾向がある。 Ni の組成比(x)が大きくなる程、本実施形態のコーティング液による抵抗低減効果が大きくなることが期待される。

【0054】

《(b) 複合粒子の製造》

本製造方法は、混合物を乾燥することにより、複合粒子5を製造することを含む。正極活物質粒子1の表面に付着したコーティング液が乾燥することにより、コーティング膜2が生成される。本製造方法においては、任意の乾燥方法が使用され得る。本製造方法においては、コーティング液が 2.5 以上のpHを有するため、正極活物質粒子1の腐食が軽減され得る。

【0055】

例えば、スプレードライ法により、複合粒子5が形成されてもよい。すなわち、懸濁液がノズルから噴霧されることにより、液滴が形成される。液滴は、正極活物質粒子1とコーティング液とを含む。例えば、熱風により、液滴が乾燥されることにより、複合粒子5が形成され得る。スプレードライ法の使用により、例えば、被覆率の向上が期待される。

【0056】

スプレードライ用の懸濁液の固形分率は、体積分率で、例えば、 $1 \sim 50\%$ であってもよいし、 $10 \sim 30\%$ であってもよい。ノズル径は、例えば、 $0.1 \sim 1.0 \text{mm}$ であってもよいし、 $0.1 \sim 1 \text{mm}$ であってもよい。熱風温度は、例えば、 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ であってもよい。

【0057】

例えば、転動流動層コーティング装置により、複合粒子5が製造されてもよい。転動流動層コーティング装置においては、「(a) 混合物の準備」および「(b) 複合粒子の製造」が同時に実施され得る。

【0058】

以上より、複合粒子5が製造され得る。コーティング膜2はリン化合物を含む。コーティング膜2は、リン酸化合物を含んでいてもよい。従来、コーティング膜2の材料として

10

20

30

40

50

、ニオブ酸化物 (LiNbO_3 等) も知られている。リン化合物は、ニオブ酸化物に比して、高電位下における耐久性に優れる傾向がある。

【0059】

本実施形態のコーティング液が使用されることにより、被覆率の向上も期待される。複合粒子5は、例えば、88%以上の被覆率を有するように形成されてもよい。被覆率が88%以上であることにより、電池抵抗の低減が期待される。被覆率は、例えば、91%以上であってもよいし、92%以上であってもよいし、95%以上であってもよいし、100%であってもよい。被覆率は、例えば、100%以下であってもよいし、95%以下であってもよい。

【0060】

コーティング膜2は、例えば、5~100nmの厚さを有するように形成されてもよいし、10~30nmの厚さを有するように形成されてもよいし、20~30nmの厚さを有するように形成されてもよい。

【0061】

本製造方法は、複合粒子5に熱処理を施すことを含んでもよい。熱処理によりコーティング膜2が定着し得る。熱処理は「焼成」とも称され得る。本製造方法においては、任意の熱処理装置が使用され得る。熱処理温度は、例えば、150~300℃であってもよい。熱処理時間は、例えば、1~10時間であってもよい。例えば、空气中で熱処理が実施されてもよいし、不活性雰囲気下で熱処理が実施されてもよい。

【0062】

《全固体電池の製造方法》

図3は、本実施形態における全固体電池を示す概念図である。本製造方法においては、全固体電池100が製造される。全固体電池100は、発電要素50を含む。発電要素50は、正極10とセパレータ層30と負極20とを含む。セパレータ層30は正極10と負極20との間に介在している。

【0063】

《(c) 正極の製造》

本製造方法は、複合粒子5と硫化物固体電解質とを含む正極10を製造することを含む。複合粒子5の詳細は、前述のとおりである。

【0064】

例えば、複合粒子5と、硫化物固体電解質と、導電材と、バインダと、分散媒とが混合されることにより、スラリーが準備されてもよい。分散媒は、例えば、ヘプタン、酪酸ブチル等を含んでもよい。スラリーが正極集電体の表面に塗布されることにより、正極活物質層が形成されてもよい。正極活物質層は、乾燥後に圧縮されてもよい。正極活物質層は、例えば、10~200 μm の厚さを有するように形成されてもよい。正極集電体は、例えば、Al箔等を含んでもよい。正極集電体は、例えば、5~50 μm の厚さを有していてもよい。

【0065】

硫化物固体電解質は、正極活物質層内にイオン伝導パスを形成し得る。硫化物固体電解質の配合量は、100体積部の複合粒子5（正極活物質）に対して、例えば、1~200体積部であってもよいし、50~150体積部であってもよいし、50~100体積部であってもよい。硫化物固体電解質は、硫黄(S)を含む。硫化物固体電解質は、例えば、Li、P、およびSを含んでもよい。硫化物固体電解質は、例えば、酸素(O)、珪素(Si)等をさらに含んでもよい。硫化物固体電解質は、例えばハロゲン等をさらに含んでもよい。硫化物固体電解質は、例えばヨウ素(I)、臭素(Br)等をさらに含んでもよい。硫化物固体電解質は、例えばガラスセラミックス型であってもよいし、アルジロナイト型であってもよい。硫化物固体電解質は、例えば、 $\text{LiI-LiBr-Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{O-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、および Li_3PS_4 からなる群より選択される少なくとも

10

20

30

40

50

1種を含んでいてもよい。

【0066】

例えば、「 $\text{LiI}-\text{LiBr}-\text{Li}_3\text{PS}_4$ 」は、 LiI と LiBr と Li_3PS_4 とが任意のモル比で混合されることにより生成された硫化物固体電解質を示す。例えば、メカノケミカル法により硫化物固体電解質が生成されてもよい。「 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 」は Li_3PS_4 を含む。 Li_3PS_4 は、例えば Li_2S と P_2S_5 とが「 $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5=75/25$ （モル比）」で混合されることにより生成され得る。

【0067】

導電材は、正極活物質層内に電子伝導パスを形成し得る。導電材の配合量は、100質量部の複合粒子5（正極活物質）に対して、例えば0.1～10質量部であってもよい。導電材は、任意の成分を含み得る。導電材は、例えば、カーボンブラック、気相成長炭素繊維（VGCF）、カーボンナノチューブ（CNT）およびグラフェンフレイクからなる群より選択される少なくとも1種を含んでいてもよい。

【0068】

バインダは固体材料を結合し得る。バインダの配合量は、100質量部の複合粒子5（正極活物質）に対して、例えば0.1～10質量部であってもよい。バインダは任意の成分を含み得る。バインダは、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（PVdF-HFP）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、およびポリテトラフルオロエチレン（PTFE）からなる群より選択される少なくとも1種を含んでいてもよい。

【0069】

《（d）全固体電池の製造》

本製造方法は、正極10を含む全固体電池100を製造することを含む。例えば、負極20、セパレータ層30がそれぞれ準備される。例えば、正極10、セパレータ層30および負極20がこの順序で積層されることにより、積層体が形成され得る。積層体にホットプレス加工が施されることにより、発電要素50が形成され得る。発電要素50に端子等が接続される。発電要素50が外装体に封入されることにより、全固体電池100が製造され得る。外装体は、例えば、金属箔ラミネートフィルム製のパウチ等であってもよい。全固体電池100は、1個の発電要素50を単独で含むように製造されてもよいし、複数個の発電要素50を含むように製造されてもよい。複数個の発電要素50は、直列回路を形成してもよいし、並列回路を形成してもよい。

【0070】

例えば、負極活物質粒子と、硫化物固体電解質と、導電材と、バインダと、分散媒とが混合されることにより、スラリーが準備されてもよい。分散媒は、例えば、酪酸ブチル等を含んでいてもよい。スラリーが負極集電体の表面に塗布されることにより、負極活物質層が形成されてもよい。負極活物質層は、乾燥後に圧縮されてもよい。負極活物質層は、例えば、10～200 μm の厚さを有するように形成されてもよい。負極活物質粒子は、任意の成分を含み得る。負極活物質粒子は、例えば、黒鉛、 Si 、 SiO_x （ $0 < x < 2$ ）、および $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ からなる群より選択される少なくとも1種を含んでいてもよい。負極集電体は、例えば、銅（Cu）箔等を含んでいてもよい。負極集電体は、例えば、5～50 μm の厚さを有していてもよい。

【0071】

例えば、硫化物固体電解質と、バインダと、分散媒とが混合されることにより、スラリーが準備されてもよい。例えば、スラリーが電極（正極10または負極20）の表面に塗布されることによりセパレータ層30が形成されてもよい。例えば、スラリーが仮支持体（例えば金属箔）の表面に塗布されることにより、セパレータ層30が形成されてもよい。セパレータ層30が仮支持体から電極の表面に転写されてもよい。正極10、セパレータ層30および負極20の間で、同種の硫化物固体電解質が使用されてもよいし、異種の硫化物固体電解質が使用されてもよい。

【0072】

以上より、全固体電池 100 が製造され得る。全固体電池 100 は、低い電池抵抗を有することが期待される。

【実施例】

【0073】

＜全固体電池の製造＞

以下のように、No. 1～14に係るコーティング液、複合粒子および全固体電池が製造された。以下、例えば「No. 1に係るコーティング液」等が「No. 1」と略記される。

【0074】

《No. 1》

166 g のイオン交換水に、10.8 g のメタリン酸（富士フイルム和光純薬社製）が溶解されることにより、コーティング液が製造された。コーティング液の pH が測定された。測定結果は、下記表 1 に示される。

【0075】

正極活物質粒子として、NCM ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) が準備された。正極活物質粒子の粉末がコーティング液に分散されることにより、懸濁液が準備された。BUCHI 社製のスプレードライヤー「製品名 Mini Spray Dryer B-290」が準備された。懸濁液がスプレードライヤーに供給されることにより、複合粒子の粉末が製造された。スプレードライヤーの給気温度は 200℃であり、給気風量は 0.45 m³/min であった。複合粒子が空气中で熱処理された。熱処理温度は 200℃であった。熱処理時間は 5 時間であった。

【0076】

下記材料が準備された。

硫化物固体電解質：10LiI-15LiBr-75Li₃PS₄

導電材：VGCF

バインダ：SBR

分散媒：ヘプタン

正極集電体：Al 箔

【0077】

複合粒子と、硫化物固体電解質と、導電材と、バインダと、分散媒とが混合されることにより、スラリーが準備された。複合粒子と硫化物固体電解質との混合比は「複合粒子／硫化物固体電解質＝6／4（体積比）」であった。導電材の配合量は、100 質量部の複合粒子に対して 3 質量部であった。バインダの配合量は、100 質量部の複合粒子に対して 3 質量部であった。超音波ホモジナイザーにより、スラリーが十分攪拌された。スラリーが正極集電体の表面に塗工されることにより、塗膜が形成された。ホットプレートにより、塗膜が 100℃で 30 分間乾燥された。これにより正極原反が製造された。正極原反から、円盤状の正極が切り出された。正極の面積は 1 cm²であった。

【0078】

負極およびセパレータ層が準備された。負極活物質粒子は黒鉛であった。正極、セパレータ層および負極の間で、同種の硫化物固体電解質が使用された。筒状治具内において、正極とセパレータ層と負極とが積層されることにより、積層体が形成された。積層体がプレスされることにより、発電要素が形成された。発電要素に端子が接続されることにより、全固体電池が製造された。

【0079】

《No. 2》

166 g のイオン交換水に、10.8 g のメタリン酸（富士フイルム和光純薬社製）が溶解されることにより、リン酸溶液が形成された。モル比「n_{Li}／n_P」が 0.45 となるように、リン酸溶液に水酸化リチウム・1水和物 (LiOH・H₂O) が溶解されることにより、コーティング液が製造された。コーティング液の pH が測定された。測定結果は、下記表 1 に示される。これ以降、No. 1 と同様に、複合粒子および全固体電池が製造さ

れた。

【0080】

《No. 3～6》

下記表1のモル比「 $n_{\text{Li}}/n_{\text{P}}$ 」となるように、水酸化リチウム・1水和物の溶解量が変わられることを除いては、No. 2と同様に、コーティング液、複合粒子および全固体電池がそれぞれ製造された。

【0081】

《No. 7～10》

下記表1のモル比「 $n_{\text{Li}}/n_{\text{P}}$ 」となるように、水酸化リチウム・1水和物の溶解量が変わられることを除いては、No. 2と同様に、コーティング液がそれぞれ製造された。No. 7～10においては、コーティング液中に沈殿物が生成した。そのため、No. 7～10においては、複合粒子、全固体電池が製造されなかった。

10

【0082】

《No. 11～13》

正極活物質粒子として、NCA ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) が使用されることを除いては、No. 1、2、6と同様に、コーティング液、複合粒子および全固体電池がそれぞれ製造された。

【0083】

＜評価＞

電池抵抗が測定された。測定結果は下記表1に示される。下記表1において、No. 1～6の電池抵抗は、No. 1の電池抵抗を100とする相対値である。No. 11～13の電池抵抗は、No. 11の電池抵抗を100とする相対値である。

20

【0084】

30

40

50

【表 1】

表 1

No.	コーティング液			複合粒子		評価
	ICP	pH	沈殿物	正極活物質粒子 ¹⁾	XPS 被覆率	
	モル比 (n _{Li} /n _P)					
	[-]	[-]			[%]	[-]
1	0	1.7	無	NCM	83	100
2	0.45	2.5	無	NCM	88	88
3	0.75	6	無	NCM	89	88
4	1.05	8	無	NCM	91	94
5	1.07	8.6	無	NCM	91	94
6	1.09	10.7	無	NCM	92	88
7	1.14	-	有	-	-	-
8	1.24	-	有	-	-	-
9	1.29	-	有	-	-	-
10	1.35	-	有	-	-	-
11	0	1.7	無	NCA	88	100
12	0.45	2.5	無	NCA	95	77
13	1.09	10.7	無	NCA	80	69

1) NCM は、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂を示す。NCA は、LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂を示す。

2) No. 1～6の電池抵抗は、No. 1の電池抵抗を100とする相対値である。No. 11～13の電池抵抗は、No. 11の電池抵抗を100とする相対値である。

1) NCM は、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を示す。NCA は、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を示す。

2) No. 1～6 の電池抵抗は、No. 1 の電池抵抗を 100 とする相対値である。No. 11～13 の電池抵抗は、No. 11 の電池抵抗を 100 とする相対値である。

【0085】

<結果>

上記表 1 に示されるように、コーティング液の pH が 2.5 以上であることにより、電池抵抗が低減する傾向がみられる (No. 1～6)。コーティング液の pH が 10.7 を超えると、沈殿物が生成する傾向がみられる (No. 6～10)。

【0086】

正極活物質粒子が NCA (ハイニッケル材料) を含む場合、正極活物質粒子が NCM を含む場合に比して、電池抵抗の低減幅が大きい傾向がみられる (No. 1、2、6、11～13)。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 7 】

本実施形態および本実施例は、全ての点で例示である。本実施形態および本実施例は、制限的ではない。本開示の技術的範囲は、特許請求の範囲の記載と均等の意味および範囲内における全ての変更を包含する。例えば、本実施形態および本実施例から、任意の構成が抽出され、それらが任意に組み合わせられることも当初から予定されている。

【 符号の説明 】

【 0 0 8 8 】

1 正極活物質粒子、2 コーティング膜、5 複合粒子、10 正極、20 負極、30 セパレータ層、50 発電要素、100 全固体電池。

10

20

30

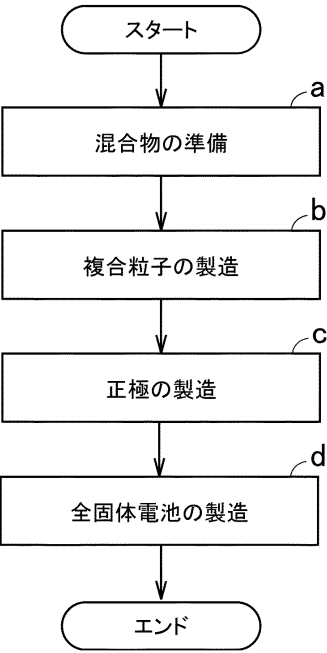
40

50

【図面】

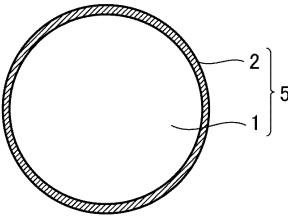
【図 1】

図1



【図 2】

図2

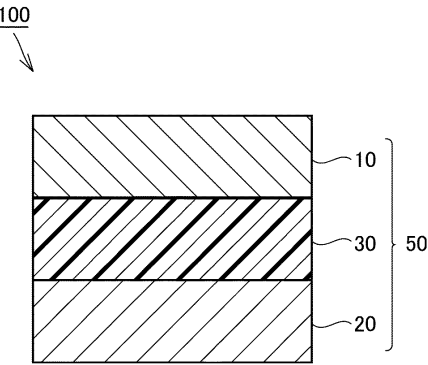


10

20

【図 3】

図3



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

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****H 0 1 M 4/62 (2006.01)****H 0 1 M 4/62****Z**

(56)参考文献

特開 2 0 1 9 - 0 5 0 0 8 3 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 3 / 1 3 2 6 6 3 (W O , A 1)

特開 2 0 2 1 - 0 4 8 0 3 7 (J P , A)

国際公開第 2 0 2 1 / 0 2 9 5 3 4 (W O , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 0 0 - 1 0 / 3 9**H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2****H 0 1 G 1 1 / 0 0 - 1 1 / 8 6**