

(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2016-197589

(P2016-197589A)

(43) 公開日 平成28年11月24日(2016.11.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/052 (2010.01)	H O 1 M 10/052	5 H O 2 9
H O 1 M 10/0562 (2010.01)	H O 1 M 10/0562	5 H O 5 0
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36	C

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2016-26456 (P2016-26456)	(71) 出願人	314012076
(22) 出願日	平成28年2月16日 (2016. 2. 16)		パナソニック I P マネジメント株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2015-76044 (P2015-76044)		大阪府大阪市中央区域見2丁目1番61号
(32) 優先日	平成27年4月2日 (2015. 4. 2)	(74) 代理人	100101683
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 奥田 誠司
		(74) 代理人	100155000
			弁理士 喜多 修市
		(74) 代理人	100180529
			弁理士 梶谷 美道
		(74) 代理人	100125922
			弁理士 三宅 章子
		(74) 代理人	100135703
			弁理士 岡部 英隆
		(74) 代理人	100188813
			弁理士 川喜田 徹

最終頁に続く

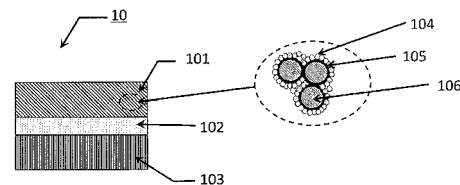
(54) 【発明の名称】 電池、および、電池用正極材料

(57) 【要約】

【課題】従来技術においては、さらなる充放電特性の向上が望まれる。

【解決手段】正極材料を含む正極と、負極と、固体電解質と、を備え、固体電解質は、正極と負極との間に設けられ、正極材料は、正極活物質粒子と、正極活物質粒子を被覆する被覆層と、を含み、正極活物質粒子は、リチウムイオンを吸蔵・放出する遷移金属酸化物を含み、被覆層は、実質的に、バナジウムと酸素のみからなる層であり、被覆層と固体電解質とは、接している、電池。

【選択図】図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極材料を含む正極と、
負極と、
固体電解質と、
を備え、
前記固体電解質は、前記正極と前記負極との間に設けられ、
前記正極材料は、正極活物質粒子と、前記正極活物質粒子を被覆する被覆層と、を含み、
前記正極活物質粒子は、リチウムイオンを吸蔵・放出する遷移金属酸化物を含み、
前記被覆層は、実質的に、バナジウムと酸素のみからなる層であり、
前記被覆層と前記固体電解質とは、接している、
電池。

10

【請求項 2】

前記被覆層は、実質的に、一般式 V_2O_5 で表される化合物のみからなる層である、
請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

前記固体電解質は、リチウムと硫黄とを含む、
請求項 1 または 2 に記載の電池。

【請求項 4】

前記固体電解質は、 Li_2S と、 P_2S_5 と、を含む、
請求項 3 に記載の電池。

20

【請求項 5】

正極活物質粒子と、
前記正極活物質粒子を被覆する被覆層と、
を含み、
前記正極活物質粒子は、リチウムイオンを吸蔵・放出する遷移金属酸化物を含み、
前記被覆層は、一般式 $Li_xV_2O_5$ (ここで、 x は、 $0 < x < 1$ を満たす値である) で
表される化合物を含む層である、
電池用正極材料。

30

【請求項 6】

前記被覆層は、一般式 $Li_1V_2O_5$ で表される化合物を含む層である、
請求項 5 に記載の電池用正極材料。

【請求項 7】

前記被覆層は、実質的に、一般式 $Li_xV_2O_5$ (ここで、 x は、 $0 < x < 1$ を満たす値
である) で表される化合物のみからなる層である、
請求項 5 に記載の電池用正極材料。

【請求項 8】

前記被覆層は、実質的に、一般式 $Li_1V_2O_5$ で表される化合物のみからなる層である、
請求項 7 に記載の電池用正極材料。

40

【請求項 9】

請求項 5 から 8 のいずれかに記載の電池用正極材料を含む正極と、
負極と、
固体電解質と、
を備え、
前記固体電解質は、前記正極と前記負極との間に設けられ、
前記被覆層と前記固体電解質とは、接している、
電池。

【請求項 10】

50

前記固体電解質は、リチウムと硫黄とを含む、
請求項 9 に記載の電池。

【請求項 11】

前記固体電解質は、 Li_2S と、 P_2S_5 と、を含む、
請求項 10 に記載の電池。

【請求項 12】

正極活物質粒子と、
前記正極活物質粒子を被覆する被覆層と、
を含み、

前記正極活物質粒子は、リチウムイオンを吸蔵・放出する遷移金属酸化物を含み、

前記被覆層は、一般式 $\text{Li}_y\text{V}_6\text{O}_{13}$ (ここで、 y は、 $0 < y < 3$ を満たす値である) で
表される化合物を含む層である、
電池用正極材料。

【請求項 13】

前記被覆層は、一般式 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{13}$ で表される化合物を含む層である、
請求項 12 に記載の電池用正極材料。

【請求項 14】

前記被覆層は、実質的に、一般式 $\text{Li}_y\text{V}_6\text{O}_{13}$ (ここで、 y は、 $0 < y < 3$ を満たす値
である) で表される化合物のみからなる層である、
請求項 12 に記載の電池用正極材料。

【請求項 15】

前記被覆層は、実質的に、一般式 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{13}$ で表される化合物のみからなる層である
、
請求項 14 に記載の電池用正極材料。

【請求項 16】

請求項 12 から 15 のいずれかに記載の電池用正極材料を含む正極と、
負極と、
固体電解質と、
を備え、

前記固体電解質は、前記正極と前記負極との間に設けられ、

前記被覆層と前記固体電解質とは、接している、
電池。

【請求項 17】

前記固体電解質は、リチウムと硫黄とを含む、
請求項 16 に記載の電池。

【請求項 18】

前記固体電解質は、 Li_2S と、 P_2S_5 と、を含む、
請求項 17 に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、電池、および、電池用正極材料に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、バナジウムと、リンまたはテルルの少なくともいずれかと、を含有す
るガラスよりなる被覆層で被覆された活物質を備えるリチウムイオン二次電池が、開示さ
れている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

10

20

30

40

50

【特許文献１】特開２０１４－２２２０４号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

従来技術においては、さらなる充放電特性の向上が望まれる。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

本開示の一例における電池は、正極材料を含む正極と、負極と、固体電解質と、を備え、前記固体電解質は、前記正極と前記負極との間に設けられ、前記正極材料は、正極活物質粒子と、前記正極活物質粒子を被覆する被覆層と、を含み、前記正極活物質粒子は、
10 リチウムイオンを吸蔵・放出する遷移金属酸化物を含み、前記被覆層は、実質的に、バナジウムと酸素のみからなる層であり、前記被覆層と前記固体電解質とは、接している。

【０００６】

本開示の一例における電池用正極材料は、正極活物質粒子と、前記正極活物質粒子を被覆する被覆層と、を含み、前記正極活物質粒子は、リチウムイオンを吸蔵・放出する遷移金属酸化物を含み、前記被覆層は、一般式 $Li_xV_2O_5$ （ここで、 x は、 $0 < x \leq 1$ を満たす値である）で表される化合物を含む層である。

【０００７】

本開示の一例における電池用正極材料は、正極活物質粒子と、前記正極活物質粒子を被覆する被覆層と、を含み、前記正極活物質粒子は、リチウムイオンを吸蔵・放出する遷移金属酸化物を含み、前記被覆層は、一般式 $Li_yV_6O_{13}$ （ここで、 y は、 $0 < y \leq 3$ を満たす値である）で表される化合物を含む層である。
20

【発明の効果】

【０００８】

本開示によれば、充放電特性を向上させた電池を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【０００９】

【図１】図１は、実施の形態１における電池用正極材料１０００の概略構成を示す図である。

【図２】図２は、実施の形態２における電池用正極材料２０００の概略構成を示す図である。
30

【図３】図３は、実施の形態３における電池用正極材料３０００の概略構成を示す図である。

【図４】図４は、実施の形態４における電池の一例である発電要素１０の概略構成を示す図である。

【図５】図５は、発電要素１０の製造工程を説明するための図である。

【発明を実施するための形態】

【００１０】

以下、本開示の実施の形態が、図面を参照しながら説明される。

【００１１】

（実施の形態１）

図１は、実施の形態１における電池用正極材料１０００の概略構成を示す図である。

【００１２】

実施の形態１における電池用正極材料１０００は、正極活物質粒子１０６と、被覆層１０５と、を含む。

【００１３】

被覆層１１０５は、正極活物質粒子１０６を被覆する層である。

【００１４】

正極活物質粒子１０６は、リチウムイオンを吸蔵・放出する遷移金属酸化物を含む。

【００１５】

10

20

30

40

50

被覆層 1 1 0 5 は、実質的に、バナジウムと酸素のみからなる層である。

【 0 0 1 6 】

以上の構成によれば、充放電特性を向上させた電池を実現できる。より具体的には、実施の形態 1 における電池用正極材料を用いることで、固体電解質と正極活物質との界面のインピーダンスを低減することができる。この結果、電池（例えば、全固体リチウム二次電池）の充放電効率または充電容量または放電容量を、高めることができる。

【 0 0 1 7 】

なお、「実質的に、バナジウムと酸素のみからなる」とは、「意図的でなく混合されてしまう不純物などを除いて、バナジウムと酸素のみを含む」という意味である。以下、同様の表現については、同様の意味であるものとする。

【 0 0 1 8 】

また、実施の形態 1 における電池用正極材料 1 0 0 0 においては、被覆層 1 1 0 5 は、実質的に、バナジウムと酸素とリチウムのみからなる層であってもよい。

【 0 0 1 9 】

以上の構成によれば、充電容量または放電容量を、より向上させた電池を実現できる。

【 0 0 2 0 】

また、実施の形態 1 における電池用正極材料 1 0 0 0 においては、被覆層 1 1 0 5 は、実質的に、一般式 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ で表される化合物のみからなる層であってもよい。ここで、 x は、 $0 < x < 1$ を満たす値である。

【 0 0 2 1 】

以上の構成によれば、充放電特性を、より向上させた電池を実現できる。

【 0 0 2 2 】

また、実施の形態 1 における電池用正極材料 1 0 0 0 においては、被覆層 1 1 0 5 は、実質的に、一般式 $\text{Li}_{i_1}\text{V}_2\text{O}_5$ で表される化合物のみからなる層であってもよい。

【 0 0 2 3 】

以上の構成によれば、充電容量または放電容量を、より向上させた電池を実現できる。

【 0 0 2 4 】

また、実施の形態 1 における電池用正極材料 1 0 0 0 においては、被覆層 1 1 0 5 は、実質的に、一般式 V_2O_5 で表される化合物のみからなる層であってもよい。

【 0 0 2 5 】

以上の構成によれば、充放電特性を、より向上させた電池を実現できる。

【 0 0 2 6 】

また、実施の形態 1 における電池用正極材料 1 0 0 0 においては、被覆層 1 1 0 5 は、実質的に、一般式 $\text{Li}_y\text{V}_6\text{O}_{13}$ で表される化合物のみからなる層であってもよい。ここで、 y は、 $0 < y < 3$ を満たす値である。

【 0 0 2 7 】

以上の構成によれば、充放電特性を、より向上させた電池を実現できる。

【 0 0 2 8 】

また、実施の形態 1 における電池用正極材料 1 0 0 0 においては、被覆層 1 1 0 5 は、実質的に、一般式 $\text{Li}_{i_3}\text{V}_6\text{O}_{13}$ で表される化合物のみからなる層であってもよい。

【 0 0 2 9 】

以上の構成によれば、充放電特性を、より向上させた電池を実現できる。

【 0 0 3 0 】

また、実施の形態 1 における電池用正極材料 1 0 0 0 において用いられる遷移金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 LiFePO_4 、 LiNiPO_4 、など、が挙げられる。もしくは、遷移金属酸化物としては、これらの化合物の遷移金属を、例えば 1 つまたは 2 つの異種元素で、置換することによって得られる化合物などが挙げられる。例えば、当該化合物としては、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ 、など、が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 1 】

< 電池用正極材料 1 0 0 0 の製造方法 >

電池用正極材料 1 0 0 0 は、例えば、下記の方法により、製造されうる。

【 0 0 3 2 】

まず、前駆体溶液が調製される。例えば、被覆層 1 1 0 5 の原料となる、バナジウムのアルコキシドの脱水アルコール溶液が用いられる。

【 0 0 3 3 】

バナジウムのアルコキシドとしては、バナジウムトリメトキシドオキシド、バナジウム(V)トリエトキシドオキシド、バナジウムトリ-*i*-プロポキシドオキシド、バナジウムトリ-*n*-プロポキシドオキシド、バナジウムトリ-*i*-ブトキシドオキシド、バナジウムトリ-*n*-ブトキシドオキシド、バナジウムトリ-*sec*-ブトキシドオキシド、バナジウムトリ-*tert*-ブトキシドオキシド、など、公知のアルコキシドが用いられうる。

【 0 0 3 4 】

なお、被覆層 1 1 0 5 にリチウムも含ませる場合には、リチウムとバナジウムのアルコキシドの脱水アルコール溶液が用いられる。

【 0 0 3 5 】

リチウムのアルコキシドとしては、メトキシリチウム、エトキシリチウム、*i*-プロポキシリチウム、*n*-プロポキシリチウム、*i*-ブトキシリチウム、*n*-ブトキシリチウム、*sec*-ブトキシリチウム、*tert*-ブトキシリチウム、など、公知のリチウムアルコキシドが用いられうる。

【 0 0 3 6 】

金属リチウムは、脱水のメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、など、公知のアルコールに溶解して用いられうる。

【 0 0 3 7 】

前駆体溶液には、被覆層 1 1 0 5 を所望の厚さとするために設定される量のアルコキシドが含まれる。すなわち、アルコキシドの量を調整することで、被覆層の厚みを調整することができる。

【 0 0 3 8 】

また、前駆体溶液には、過剰量の脱水アルコールが含まれる。

【 0 0 3 9 】

以下、一例として、リチウムとバナジウムのアルコキシドの脱水アルコール溶液が用いられる場合の製造方法が説明される。

【 0 0 4 0 】

前駆体溶液に過剰量の脱水アルコールが含まれる理由は、次の通りである。

【 0 0 4 1 】

すなわち、ナノメートルオーダーの厚さの被覆層 1 1 0 5 を形成するために必要なリチウムおよびバナジウムのアルコキシドの量は、極めて微量である。遷移金属酸化物を含む正極活物質の粉末の全体に、微量のアルコキシドを行き渡らせることは、容易ではない。このため、正極活物質の粉末の全体を濡らすことができる十分な量となるまで、アルコキシドを脱水アルコールで希釈する。これにより、正極活物質の粒子の表面に、均一に、前駆体を付着させることができる。これにより、均一な膜厚の被覆層 1 1 0 5 を、正極活物質の粒子の表面に形成できる。

【 0 0 4 2 】

また、脱水アルコールが用いられる理由は、次の通りである。

【 0 0 4 3 】

すなわち、リチウムとバナジウムのアルコキシドは、水と反応して、加水分解を始める。この結果、液相中に沈殿物を生じる可能性がある。このため、前駆体溶液を正極活物質と混合するまでは、水分を前駆体溶液に混入させないようにするため、脱水アルコールが用いられる。

【 0 0 4 4 】

次に、正極活物質の粒子に、前駆体溶液を、少量ずつ加えながら、これを攪拌・混合する。なお、BET法などによって、正極活物質の粒子の比表面積が、予め測定されていてもよい。正極活物質の粒子の全量を溶液に加える。

【0045】

次に、粒子が乾燥したことが目視により確認できるまで、ホットプレート上で当該溶液を攪拌しながら液体成分を蒸発させる。

【0046】

これにより、正極活物質の粒子の表面に、前駆体を付着させる。すなわち、正極活物質粒子を前駆体で被覆する。

【0047】

液体成分を蒸発させる際の溶液の温度（すなわち、ホットプレートの設定温度）は、溶媒に応じて適宜設定してもよい。ただし、溶媒の沸点以上で溶液を加熱すると、溶液が突沸し、飛散する可能性がある。その結果、原料の仕込み比率が変わる可能性がある。したがって、設定温度は、溶媒の沸点以下であることが望ましい。

【0048】

次に、粒子の凝集をほぐすために、乳鉢などで、粒子の塊を砕く。

【0049】

ここまでの操作は、低露点環境下（例えば、-40 以下の露点環境下）で、行われることが望ましい。露点が高い雰囲気では、リチウムとバナジウムのアルコキシドは水と反応して加水分解を始める。この結果、液相中に沈殿物が生じる可能性がある。露点が高い雰囲気において、前駆体をなるべくバナジウム系化合物に転化させずに、溶媒を蒸発および除去させることが望ましい。

【0050】

次に、正極活物質粒子の表面上で、リチウムとバナジウムのアルコキシドを含む前駆体を、バナジウム系化合物に転化させる。

【0051】

正極活物質の粒子を熱処理することによって、リチウムとバナジウムのアルコキシドを含む前駆体を、短時間で、バナジウム系化合物に転化させることができる。

【0052】

リチウムとバナジウムのアルコキシドを含む前駆体をバナジウム系化合物に転化させるためには、水と酸素が必要となる。このため、熱処理の際の雰囲気は、酸素と水とが存在する湿潤雰囲気である。湿潤雰囲気としては、例えば、大気雰囲気が挙げられる。

【0053】

一例としては、「大気雰囲気下、かつ、150～450 の雰囲気温度、かつ、0.5～2時間」の条件で、正極活物質の粒子を熱処理してもよい。

【0054】

次に、熱処理後の粒子の塊を、砕いて、ほぐす。

【0055】

以上の工程により、被覆層1105で被覆された正極活物質粒子が得られる。

【0056】

（実施の形態2）

以下、実施の形態2が説明される。上述の実施の形態1と重複する説明は、適宜、省略される。

【0057】

図2は、実施の形態2における電池用正極材料2000の概略構成を示す図である。

【0058】

実施の形態2における電池用正極材料2000は、正極活物質粒子106と、被覆層2105と、を含む。

【0059】

被覆層2105は、正極活物質粒子106を被覆する層である。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 0 】

正極活物質粒子 1 0 6 は、リチウムイオンを吸蔵・放出する遷移金属酸化物を含む。

【 0 0 6 1 】

被覆層 2 1 0 5 は、一般式 $Li_xV_2O_5$ で表される化合物を含む層である。

【 0 0 6 2 】

ここで、 x は、 $0 < x < 1$ を満たす値である。

【 0 0 6 3 】

以上の構成によれば、充放電特性を向上させた電池を実現できる。

【 0 0 6 4 】

また、実施の形態 2 における電池用正極材料 2 0 0 0 においては、被覆層 2 1 0 5 は、
一般式 $Li_{11}V_2O_5$ で表される化合物を含む層であってもよい。 10

【 0 0 6 5 】

以上の構成によれば、充放電特性を向上させた電池を実現できる。

【 0 0 6 6 】

実施の形態 2 においては、被覆層 2 1 0 5 は、バナジウムと酸素とリチウムに加えて、
所定の添加物質を、さらに含んでもよい。

【 0 0 6 7 】

添加物質としては、例えば、電子伝導性材料（例えば、黒鉛、など）が挙げられる。

【 0 0 6 8 】

また、実施の形態 2 の電池用正極材料 2 0 0 0 においては、1 つの正極活物質粒子 1 0
6 の被覆層 2 1 0 5 は、一般式 $Li_xV_2O_5$ で表される化合物を、1 つの正極活物質粒子
1 0 6 の被覆層 2 1 0 5 の全体に対する重量割合で、 $0.4 \text{ wt} \%$ 以上、含んでもよい。 20

【 0 0 6 9 】

以上の構成によれば、より充放電特性を向上させた電池を実現できる。

【 0 0 7 0 】

上述した実施の形態 1 における電池用正極材料 1 0 0 0 の製造方法と同様の製造方法に
より、実施の形態 2 における電池用正極材料 2 0 0 0 は製造されうる。すなわち、例えば
、上述した実施の形態 1 における電池用正極材料 1 0 0 0 の製造方法における前駆体溶液
に、所定の添加物質を含ませてもよい。これにより、所定の添加物質を含む被覆層 2 1 0
5 を、正極活物質粒子 1 0 6 の表面に形成することができる。 30

【 0 0 7 1 】

（実施の形態 3）

以下、実施の形態 3 が説明される。上述の実施の形態 1 と重複する説明は、適宜、省略
される。

【 0 0 7 2 】

図 3 は、実施の形態 3 における電池用正極材料 3 0 0 0 の概略構成を示す図である。

【 0 0 7 3 】

実施の形態 3 における電池用正極材料 3 0 0 0 は、正極活物質粒子 1 0 6 と、被覆層 3
1 0 5 と、を含む。

【 0 0 7 4 】

被覆層 3 1 0 5 は、正極活物質粒子 1 0 6 を被覆する層である。 40

【 0 0 7 5 】

正極活物質粒子 1 0 6 は、リチウムイオンを吸蔵・放出する遷移金属酸化物を含む。

【 0 0 7 6 】

被覆層 3 1 0 5 は、一般式 $Li_yV_6O_{13}$ で表される化合物を含む層である。

【 0 0 7 7 】

ここで、 y は、 $0 < y < 3$ を満たす値である。

【 0 0 7 8 】

以上の構成によれば、充放電特性を向上させた電池を実現できる。

【 0 0 7 9 】

また、実施の形態 3 における電池用正極材料 3 0 0 0 においては、被覆層 3 1 0 5 は、一般式 $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{13}$ で表される化合物を含む層であってもよい。

【0080】

以上の構成によれば、充放電特性を向上させた電池を実現できる。

【0081】

実施の形態 3 においては、被覆層 3 1 0 5 は、バナジウムと酸素とリチウムに加えて、所定の添加物質を、さらに含んでもよい。

【0082】

添加物質としては、例えば、電子伝導性材料（例えば、黒鉛、など）が挙げられる。

【0083】

また、実施の形態 3 の電池用正極材料 3 0 0 0 においては、1 つの正極活物質粒子 1 0 6 の被覆層 3 1 0 5 は、一般式 $\text{Li}_y\text{V}_6\text{O}_{13}$ で表される化合物を、1 つの正極活物質粒子 1 0 6 の被覆層 3 1 0 5 の全体に対する重量割合で、0.4 wt % 以上、含んでもよい。

【0084】

以上の構成によれば、より充放電特性を向上させた電池を実現できる。

【0085】

上述した実施の形態 1 における電池用正極材料 1 0 0 0 の製造方法と同様の製造方法により、実施の形態 3 における電池用正極材料 3 0 0 0 は製造されうる。すなわち、例えば、上述した実施の形態 1 における電池用正極材料 1 0 0 0 の製造方法における前駆体溶液に、所定の添加物質を含ませてもよい。これにより、所定の添加物質を含む被覆層 3 1 0 5 を、正極活物質粒子 1 0 6 の表面に形成することができる。

【0086】

なお、上述の実施の形態 1 ~ 3 においては、被覆層の厚みは、2 nm 以上であってもよい。被覆の平均厚みが、2 nm よりも小さい場合には、均一な被覆を施すことが困難となるため、被覆の効果が顕著に得られない可能性が高まる。

【0087】

また、上述の実施の形態 1 ~ 3 においては、被覆層の厚みは、20 nm 以下であってもよい。被覆の平均厚みが、20 nm よりも大きい場合には、抵抗が大きくなり、出力特性の低下の可能性が高まる。

【0088】

（実施の形態 4）

以下、実施の形態 4 が説明される。上述の実施の形態 1 ~ 3 と重複する説明は、適宜、省略される。

【0089】

実施の形態 4 における電池は、上述の実施の形態 1 ~ 3 で説明された電池用正極材料のいずれかを用いて構成される電池（例えば、全固体リチウム二次電池）である。

【0090】

実施の形態 4 における電池は、正極と、負極と、固体電解質と、を備える。

【0091】

正極は、上述の実施の形態 1 で説明された電池用正極材料 1 0 0 0、または、上述の実施の形態 2 で説明された電池用正極材料 2 0 0 0、または、上述の実施の形態 3 で説明された電池用正極材料 3 0 0 0、のうちのいずれかを含む。

【0092】

固体電解質は、正極と負極との間に設けられる。

【0093】

被覆層 1 0 5 と固体電解質とは、接している。

【0094】

以上の構成によれば、電池の充放電特性を向上させることができる。より具体的には、実施の形態 1 における電池用正極材料を用いることで、固体電解質と正極活物質との界面のインピーダンスを低減することができる。この結果、電池（例えば、全固体リチウム二

10

20

30

40

50

次電池)の充放電効率または充電容量もしくは放電容量を高めることができる。

【0095】

また、実施の形態4における電池においては、固体電解質は、リチウムと硫黄とを含んでもよい。

【0096】

以上の構成によれば、電池の充放電特性を向上させることができる。

【0097】

また、実施の形態4における電池においては、固体電解質は、 Li_2S と、 P_2S_5 と、を含んでもよい。

【0098】

以上の構成によれば、電池の充電容量または放電容量を、より向上させることができる。

【0099】

実施の形態4における電池においては、固体電解質として、リチウムと硫黄を含む硫化物系固体電解質が用いられうる。硫化物系固体電解質としては、 Li_2S - P_2S_5 系ガラス、 Li_2S - SiS_2 系ガラス、 Li_2S - B_2S_3 系ガラス、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、など、が挙げられる。また、これらに、 LiI 、 Li_xMO_y (M : P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al 、 Ga または In 、 x 、 y : 自然数)、など、を添加剤として加えたものを使用できる。

【0100】

実施の形態4における固体電解質の製造方法の一例として、 Li_2S - P_2S_5 ガラスセラミックス固体電解質の製造方法が、以下に説明される。

【0101】

まず、硫化リチウム(Li_2S)の粒子と五硫化二リン(P_2S_5)の粒子とを80:20~70:30の重量比で混合する。ただし、これらの粒子の混合比率は特に限定されない。

【0102】

その後、遊星型ボールミルを用いたメカニカルミリング法で、 Li_2S を含む硫化物系固体電解質を合成する。メカニカルミリング法は、200~600rpm、5~24時間の条件で行うことができる。

【0103】

これにより、 Li_2S - P_2S_5 ガラス固体電解質の粒子が得られる。

【0104】

メカニカルミリングの後、「不活性雰囲気下、かつ、200~300℃、かつ、1~10時間」の条件で、 Li_2S - P_2S_5 ガラス固体電解質の粒子を、アニールする。

【0105】

これにより、 Li_2S - P_2S_5 ガラスセラミックス固体電解質の粒子が得られる。

【0106】

硫化物系固体電解質を合成する方法は、メカニカルミリング法に限定されない。熔融超急冷法、封管法などの、他の方法によって、硫化物系固体電解質を合成することができる。熔融超急冷法は、原料を熔融させ、熔融物を双ロールに通すかまたは熔融物を液体窒素に接触させることによって熔融物を急冷する。封管法は、原料を入れた石英管の中を減圧して封じ、熱処理を行う。

【0107】

あるいは、実施の形態4における電池においては、固体電解質として、酸化物系固体電解質が用いられてもよい。酸化物系固体電解質としては、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ およびその元素置換体を代表とするNASICON型固体電解質、 $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$ 系のペロブスカイト型固体電解質、 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 Li_4SiO_4 、 LiGeO_4 およびその元素置換体を代表とするLISICON型固体電解質、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ およびその元素置換体を代表とするガーネット型固体電解質、 Li_3N およびそのH置換体、 Li_3P

O₄およびそのN置換体、など、が用いられうる。

【0108】

実施の形態4における電池においては、正極は、下記に説明される正極合剤を含んでいてもよい。

【0109】

正極合剤は、例えば、固体電解質の粒子と、正極活物質の粒子と、で構成されている。

【0110】

上述の実施の形態1～3で説明された電池用正極材料の粒子と、上述の固体電解質の粒子とを、それぞれ所定量秤量して、十分に混合する。これにより、正極合剤が得られる。なお、混合比率は、特に限定されない。混合比率は、例えば、重量比にて、電池用正極材料：固体電解質＝5：5～9：1であってもよい。

10

【0111】

混合方法には、公知の混合方法を使用できる。例えば、乳鉢で混合する方法、ボールミルまたはビーズミルで混合する方法、ジェットミルで混合する方法、などが用いられうる。混合方法は、乾式、湿式いずれの方法も採用可能である。湿式の混合方法では、バナジウム系化合物、リチウム含有遷移金属酸化物、およびリチウムと硫黄を含む硫化物系固体電解質のいずれとも反応しない液体を用いる必要がある。また、湿式の混合方法に使用される液体は、水分を十分に除去したものである必要がある。そのような液体の例としては、脱水トルエン、脱水キシレン、脱水ヘキサンが挙げられる。ただし、上記条件に沿えば、湿式の混合方法に使用される液体は脱水トルエン、脱水キシレン、脱水ヘキサンに限定

20

【0112】

図4は、実施の形態4における電池の一例である発電要素10の概略構成を示す図である。

【0113】

図4に示される例は、硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池として、説明される。

【0114】

図4に示されるように、発電要素10は、正極合剤層101（正極）と、固体電解質層102と、金属インジウム箔（負極層103）と、を備えている。

30

【0115】

固体電解質層102は、正極合剤層101と負極層103との間に、配置されている。固体電解質層102は、正極合剤層101および負極層103のそれぞれに接している。

【0116】

正極合剤層101は、硫化物系の固体電解質粒子104と、リチウム含有遷移金属酸化物の正極活物質粒子106と、で構成されている。

【0117】

それぞれの正極活物質粒子106の表面は、バナジウム系化合物膜（被覆層105）で被覆されている。

【0118】

なお、正極活物質粒子106の表面の一部が、バナジウム系化合物膜（被覆層105）で被覆されていてもよい。もしくは、正極活物質粒子106の表面の全部が、バナジウム系化合物膜（被覆層105）で被覆されていてもよい。

40

【0119】

図4に示される例では、バナジウム系化合物膜（被覆層105）で被覆された正極活物質粒子106は、相対的に、大きい粒径（平均粒径）を有する。固体電解質粒子104は、相対的に、小さい粒径（平均粒径）を有する。1つの正極活物質粒子106は、複数の固体電解質粒子104によって、囲まれている。つまり、正極活物質粒子106だけでなく、固体電解質粒子104も、バナジウム系化合物膜に、接している。固体電解質粒子104は、例えば、数十nm～1μmの平均粒径であってもよい。正極活物質粒子106は

50

、例えば、 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の平均粒径であってもよい。

【0120】

また、固体電解質粒子104および正極活物質粒子106の形状は、特に限定されない。典型的には、固体電解質粒子104および正極活物質粒子106の形状は、球状である。固体電解質粒子104および正極活物質粒子106は、鱗片状、繊維状などの他の形状を有していてもよい。

【0121】

なお、固体電解質粒子104および正極活物質粒子106の平均粒径は、レーザー回折式粒度計によって測定された粒度分布での体積累積50%に相当する粒径(D50)を意味する。また、平均粒径は、TEM像中の粒子(例えば任意の10個)の粒径(長径)を実測し、その平均を算出することによって求めることもできる。後者の方法によって得られた値は、前者の方法によって得られた値に概ね一致する。

10

【0122】

実施の形態4における電池においては、負極活物質として、金属インジウム、または、金属リチウムが使用されてもよい。もしくは、負極活物質として、炭素材料、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Si 、 SiO 、 Sn 、 SnO 、など、公知の負極活物質が使用されうる。炭素材料としては、黒鉛、ハードカーボン、など、が挙げられる。これらの負極活物質を用いる場合には、負極活物質と固体電解質とを混合することによって、負極合剤を得ることができる。また、成形時の圧力に関しては、これらの負極活物質を用いる場合には、インジウム箔またはリチウム箔を用いる場合よりも、大きい圧力を加える必要がある。

20

【0123】

図5は、発電要素10の製造工程を説明するための図である。

【0124】

図5では、下ダイ1と、上ダイ2と、絶縁管3と、絶縁チューブ4と、ボルト5と、ナット6とが、図示されている。

【0125】

図5に示されるように、絶縁管3に下ダイ1が挿入される。

【0126】

絶縁管3の中に、 Li_2S を含む硫化物系固体電解質の粒子が、入れられる。絶縁管3に上ダイ2が挿入される。硫化物系固体電解質の粒子を加圧して、固体電解質層102を形成する。

30

【0127】

次に、上ダイ2が外される。絶縁管3の中に、正極合剤が入れられる。絶縁管3に、上ダイ2が再度挿入される。正極合剤を加圧して、固体電解質層102の上に、正極合剤層101を形成する。

【0128】

正極合剤層101を形成するときに、正極合剤に加える圧力は、固体電解質層102を形成するときに固体電解質に加える圧力よりも、高いことが好ましい。例えば、固体電解質層102を形成するときは、 $0.2 \sim 5\text{ MPa}$ の圧力であってもよい。正極合剤層101を形成するときは、 $5 \sim 50\text{ MPa}$ の圧力を加えてもよい。

40

【0129】

正極合剤層101を形成した後、下ダイ1が外される。円盤状に打ち抜かれた負極層103である金属インジウム箔(または、金属リチウム箔)が、絶縁管3の中に入れられる。下ダイ1が再度挿入される。金属インジウム箔が加圧される。これにより、発電要素10が形成される。

【0130】

このときの加圧力は、特に限定されない。しかし、金属インジウムが絶縁管3と固体電解質層102との界面を這い上がらない程度の圧力を加えることが好ましい。これにより、短絡が生じることを抑制できる。

【0131】

50

全固体リチウム二次電池を作製する工程は、低露点環境下（例えば、 -40 以下の露点環境下）で、実施することが好ましい。

【実施例】

【0132】

以下、実施例および比較例を用いて、本開示の詳細が説明される。

【0133】

（実施例1）

市販のNCA粉末（戸田工業製 NAT-7050 BET比表面積 $0.41\text{ m}^2/\text{g}$ ） 2 g に対して、 V_2O_5 で被覆した。

【0134】

バナジウム源として、バナジウム（V）トリ-*i*-プロポキシドオキシド（ $\text{VO}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ ）を用いた。

【0135】

$\text{VO}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ から V_2O_5 を得る反応式は、 $2 \cdot \text{VO}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3 \rightarrow \text{V}_2\text{O}_5$ である。

【0136】

V_2O_5 の膜厚は、 3 nm 、 7 nm 、 15 nm を狙った。表1は、これらのゾルの組成を示す。

【0137】

V_2O_5 の密度は、 4.16 g/cc とした。

【0138】

ここで調製したゾルをメノウ乳鉢内に入れたNCA粉末上にシリンジでかけながら、混練し、乾燥させた。

【0139】

乾燥したNCA粉末をガラス製サンプル瓶に入れ、電気炉で大気中 300 まで1時間で昇温し、同温度で1時間熱処理を行った。

【0140】

その後、炉冷して、 V_2O_5 被覆層を有するNCAを得た。

【0141】

【表1】

狙い膜厚	nm	3	7	15
エタノール	mL	1	1	1
$\text{VO}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_3$	g	0.0265	0.0618	0.1324

【0142】

（固体電解質の合成）

硫化リチウム（ Li_2S ）と五硫化二リン（ P_2S_5 ）を、それぞれ 4.073 g 、 4.927 g （モル比 $80:20$ ）を秤量した。

【0143】

これらを、遊星型ボールミル（独Fritsch製P-7型）用ジルコニアポット（内容積 45 mL ）に入れ、 510 rpm で8時間ミリングを行った。

【0144】

ミリング後、不活性雰囲気下 270 で2時間アニールし、固体電解質を得た。

【0145】

得られた固体電解質のリチウムイオン伝導度は、 $8 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ であった。

【0146】

（全固体リチウム二次電池の作製）

実施例1のバナジウム化合物で被覆したNCA粉末と、上述の固体電解質粉末と、を重

10

20

30

40

50

量比で 7 : 3 になるように秤量した。これをメノウ乳鉢で十分に混合したものを、正極合剤とした。

【 0 1 4 7 】

固体電解質粉末 8 0 m g をセル容器内に投入した。これを、2 M P a で予備成形した。これに、上から正極合剤 1 0 m g を投入した。これを、1 8 M P a で成形した。

【 0 1 4 8 】

その後、固体電解質層を挟んで正極合剤層と対向する側に金属インジウム箔（直径 1 0 m m 、厚さ 2 0 0 μ m ）を挿入した。これを、2 M P a で加圧し、一体化した。

【 0 1 4 9 】

これにより、実施例 1 の全固体リチウム二次電池を作製した。

10

【 0 1 5 0 】

（実施例 2 ）

市販の N C A 粉末（戸田工業製 N A T - 7 0 5 0 B E T 比表面積 0 . 4 1 m² / g ）2 g に対して、L i V₂O₅ で被覆した。

【 0 1 5 1 】

バナジウム源として、バナジウム（V）トリエトキシドオキシド（V O （O C₂H₅）₃）を用いた。

【 0 1 5 2 】

L i O C₂H₅ と V O （O C₂H₅）₃ から L i V₂O₅ を得る反応式は、C₂H₅O L i + 2 ・ V O （O C₂H₅）₃ → L i V₂O₅ である。

20

【 0 1 5 3 】

L i V₂O₅ の膜厚は、3 n m , 7 n m , 1 5 n m を狙った。表 2 は、これらのゾルの組成を示す。

【 0 1 5 4 】

L i V₂O₅ の密度は、3 . 3 6 g / c c とした。

【 0 1 5 5 】

他の操作は、上述の実施例 1 と同様の操作を行った。

【 0 1 5 6 】

これにより、実施例 2 の全固体リチウム二次電池を作製した。

【 0 1 5 7 】

30

【表 2 】

狙い膜厚	nm	3	7	15
金属リチウム	g	0.0003	0.0007	0.0015
エタノール	mL	1	1	1
VO(OC ₂ H ₅) ₃	g	0.0177	0.0413	0.0885

【 0 1 5 8 】

（実施例 3 ）

市販の N C A 粉末（戸田工業製 N A T - 7 0 5 0 B E T 比表面積 0 . 4 1 m² / g ）2 g に対して、L i₃V₆O₁₃ で被覆した。

【 0 1 5 9 】

バナジウム源として、バナジウム（V）トリエトキシドオキシド（V O （O C₂H₅）₃）を用いた。

【 0 1 6 0 】

L i O C₂H₅ と V O （O C₂H₅）₃ から L i₃V₆O₁₃ を得る反応式は、3 ・ C₂H₅O L i + 6 ・ V O （O C₂H₅）₃ → L i₃V₆O₁₃ である。

【 0 1 6 1 】

L i₃V₆O₁₃ の膜厚は、3 n m , 7 n m , 1 5 n m を狙った。表 3 は、これらのゾルの

50

組成を示す。

【 0 1 6 2 】

$\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{13}$ の密度は、 3.83 g/cc とした。

【 0 1 6 3 】

他の操作は、上述の実施例 1 と同様の操作を行った。

【 0 1 6 4 】

これにより、実施例 3 の全固体リチウム二次電池を作製した。

【 0 1 6 5 】

【表 3】

狙い膜厚	nm	3	7	15
金属リチウム	g	0.0004	0.0009	0.0018
エタノール	mL	1	1	1
$\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	g	0.0214	0.0499	0.1069

10

【 0 1 6 6 】

(比較例 1)

市販の N C A 粉末 (戸田工業製 N A T - 7 0 5 0 B E T 比表面積 $0.41 \text{ m}^2/\text{g}$) を未被覆で用いた。

20

【 0 1 6 7 】

他の操作は、上述の実施例 1 と同様の操作を行った。

【 0 1 6 8 】

これにより、比較例 1 の全固体リチウム二次電池を作製した。

【 0 1 6 9 】

(電気化学特性の評価 1)

実施例 1 および実施例 2 および比較例 1 の全固体リチウム二次電池のそれぞれは、 $70 \mu\text{A}$ (0.05 C 相当) の定電流で 3.7 V まで充電した。その後、20 分間の休止の後、 $70 \mu\text{A}$ の定電流で 1.85 V まで放電を行った。これにより、初期充放電特性を評価した。

30

【 0 1 7 0 】

ただし、実施例 3 の全固体リチウム二次電池については、 0.3 C の定電流充電の後、 3.7 V 到達時点で定電圧充電に切り替え、 0.05 C 相当の電流を充電終了条件とした。

【 0 1 7 1 】

放電レート特性は、 $70 \mu\text{A}$ (0.05 C 相当) の定電流で 3.7 V まで充電し、20 分間の休止の後、 0.05 C 、 0.1 C 、 0.2 C 、 0.3 C 、 0.5 C 、 1 C 、および、 2.0 C 、での定電流で放電した。

【 0 1 7 2 】

表 4 は、実施例 1 ~ 実施例 3 および比較例 1 の初期充放電特性の評価結果を示す。

40

【 0 1 7 3 】

なお、充放電効率 (%) は、放電電気量を充電電気量で割ることによって算出された。

【 0 1 7 4 】

【表 4】

	被覆層 組成	被覆層厚さ nm	初期充電容量 mAh/g	初期放電容量 mAh/g	初期充放電効率 %
実施例 1	V ₂ O ₅	3	194.9	149.1	76.5
	V ₂ O ₅	7	171.2	124.5	72.8
	V ₂ O ₅	15	142.2	92.2	64.8
実施例 2	LiV ₂ O ₅	3	209.7	150.8	71.9
	LiV ₂ O ₅	7	195.4	139.0	71.1
	LiV ₂ O ₅	15	181.8	127.2	70.0
実施例 3	Li ₃ V ₆ O ₁₃	3	198.2	147.7	74.5
	Li ₃ V ₆ O ₁₃	7	158.6	108.4	68.3
	Li ₃ V ₆ O ₁₃	15	115.7	95.2	82.2
比較例 1	—	—	183.3	120.1	65.5

10

【0175】

実施例 1 における被覆層厚み 3 nm および被覆層厚み 7 nm は、比較例 1 に比べて、充電容量および放電容量ともに増大する傾向が認められた。

20

【0176】

実施例 2 における被覆層厚み 3 nm および被覆層厚み 7 nm は、比較例 1 に比べて、充電容量および放電容量ともに増大する傾向が認められた。

【0177】

実施例 3 における被覆層厚み 3 nm は、比較例 1 に比べて、充電容量および放電容量ともに増大する傾向が認められた。

【0178】

表 5 は、実施例 2 および実施例 3 のうち最も初期放電容量が大きかった被覆層厚み 3 nm のもの、および、比較例 1、についての放電レート特性の測定結果を示す。

30

【0179】

放電レート特性は、0.05 C 放電容量を 100 として、各放電レートの放電容量の割合で示した。

【0180】

【表 5】

	実施例 2 LiV ₂ O ₅ 被覆層厚み：3 nm	実施例 3 Li ₃ V ₆ O ₁₃ 被覆層厚み：3 nm	比較例 1 被覆層なし
0.05/0.05	100	100	100
0.1/0.05	94.6	96.4	89.5
0.2/0.05	88.6	90.5	79.9
0.3/0.05	83.5	85.7	71.8
0.5/0.05	76.1	78.6	57.3
1.0/0.05	62.4	64.2	11.9
2.0/0.05	11.8	19.7	0.004

40

【0181】

50

表 5 に示されるように、 LiV_2O_5 および $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{13}$ で被覆した NCA は、全放電レートにおいて、比較例 1 である未被覆の NCA に比べて、特性が向上することがわかった。

【0182】

特に、比較例 1 である未被覆の場合には、1C で、ほとんど放電できなくなる。これに対して、 LiV_2O_5 および $\text{Li}_3\text{V}_6\text{O}_{13}$ で被覆した場合には、2C でも、放電可能となることがわかった。

【0183】

(実施例 4)

固体電解質として、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 系の固体電解質を用いた。

10

【0184】

$\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 系固体電解質の合成は、下記の通りである。

【0185】

まず、硫化リチウム (Li_2S) と硫化ケイ素 (SiS_2) とを、それぞれ、3.849 g、5.151 g (モル比 60 : 40) を秤量した。

【0186】

これを遊星型ボールミル (独 Fritsch 製 P-7 型) 用ジルコニアボット (内容積 45 mL) に入れ、510 rpm で 8 時間ミリングを行った。

【0187】

$\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 系リチウムイオン伝導性固体電解質は、熱処理を行わずに、用いた。

20

【0188】

得られた固体電解質のリチウムイオン伝導度は、 $7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

【0189】

この固体電解質を用いた以外は、上述の実施例 2 と同様にして、全固体リチウム二次電池を作製した。

【0190】

(比較例 2)

実施例 4 と同じ $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 系の固体電解質を用いた以外は、上述の比較例 1 と同様にして、全固体リチウム二次電池を作製した。

【0191】

(電気化学特性の評価 2)

上述の実施例 4 および比較例 2 の全固体リチウム二次電池を用いて、上述の電気化学特性の評価 1 と同様の評価を行った。

【0192】

表 6 は、実施例 4 および比較例 2 の初期充放電特性の評価結果を示す。

【0193】

【表 6】

	被覆層	被覆層厚さ nm	初期充電容量 mAh/g	初期放電容量 mAh/g	初期充放電効率 %
実施例 4	LiV_2O_5	3	180	133	73.9
	LiV_2O_5	7	175	117	66.9
	LiV_2O_5	15	167	112	67.1
比較例 2	—	—	183	124	67.8

40

【0194】

LiV_2O_5 を 3 nm 被覆した場合には、未被覆のものに比べて、放電容量および充放電効率ともに増加することがわかった。

【0195】

50

したがって、固体電解質の種類に依存せずに被覆効果が発現することがわかった。

【0196】

なお、表4と表6の結果から、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 系の固体電解質よりも、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系の固体電解質を用いた場合のほうが、より顕著な被覆効果が生じることがわかった。

【0197】

(実施例5)

正極活物質として、 LCO (日亜化学 $\text{D50} = 16.7 \mu\text{m}$ $\text{BET} = 0.17 \text{m}^2/\text{g}$) を用いた。

【0198】

10

この正極活物質に対して、上述の実施例2と同様の操作で、 LiV_2O_5 被覆処理を行った。表7は、ゾルの組成を示す。

【0199】

この正極活物質を用いた以外は、上述の実施例2と同様にして、全固体リチウム二次電池を作製した。

【0200】

【表7】

狙い膜厚	nm	3	7	15
金属リチウム	g	0.00013	0.00029	0.00063
エタノール	mL	1	1	1
$\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	g	0.0073	0.0171	0.0367

20

【0201】

(比較例3)

上述の実施例5と同じ正極活物質を用いた以外は、上述の比較例1と同様にして、全固体リチウム二次電池を作製した。

【0202】

(電気化学特性の評価3)

30

上述の実施例5および比較例3の全固体リチウム二次電池を用いて、上述の電気化学特性の評価1と同様の評価を行った。

【0203】

表8は、実施例5および比較例3の初期充放電特性の評価結果を示す。

【0204】

【表8】

	被覆層	被覆層厚さ nm	初期充電容量 mAh/g	初期放電容量 mAh/g	初期充放電効率 %
実施例5	LiV_2O_5	3	127.5	105.5	83
	LiV_2O_5	7	125.2	101.7	81
	LiV_2O_5	15	126.4	100.1	79
比較例3	—	—	121.1	99.3	82

40

【0205】

実施例5であれば、 $3 \sim 15 \text{nm}$ の被覆層厚さにおいて、比較例3である未被覆の場合に比べて、充電容量および放電容量が増大することがわかった。

【0206】

また、バナジウム系化合物による被覆効果は、 NCA 以外の活物質でも得られることが

50

確認された。

【0207】

なお、実施例では、 V_2O_5 、 LiV_2O_5 を用いた場合を例示した。 V_2O_5 は、リチウム二次電池の活物質として用いられている材料である。 V_2O_5 を放電した場合には、 LiV_2O_5 が得られる。ここから、 $Li_xV_2O_5$ ($0 < x \leq 1$) でも、同様の効果が得られることが分かる。

【0208】

また、実施例では、 $Li_3V_6O_{13}$ を用いた場合を例示した。 V_6O_{13} は、リチウム二次電池の活物質として用いられている材料である。 V_6O_{13} を放電した場合には、 $Li_3V_6O_{13}$ が得られる。また、上述の V_2O_5 と LiV_2O_5 との関係から判断して、 $Li_yV_6O_{13}$ ($0 < y \leq 3$) でも、同様の効果が得られることが分かる。 10

【産業上の利用可能性】

【0209】

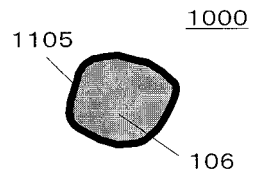
本開示の電池用正極材料は、全固体二次電池などの電池の正極材料として、好適に利用されうる。

【符号の説明】

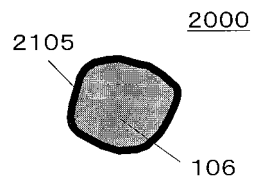
【0210】

- 10 発電要素
- 101 正極合剤層
- 102 固体電解質層
- 103 負極層
- 104 固体電解質粒子
- 105 被覆層
- 106 正極活物質粒子
- 1105 被覆層
- 2105 被覆層
- 3105 被覆層

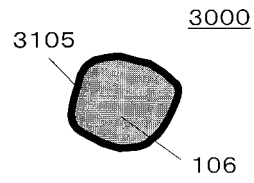
【図 1】



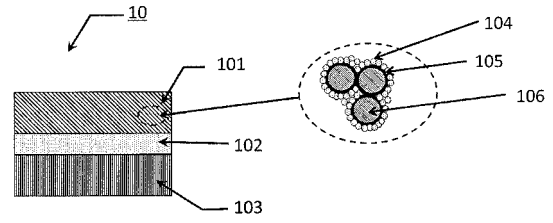
【図 2】



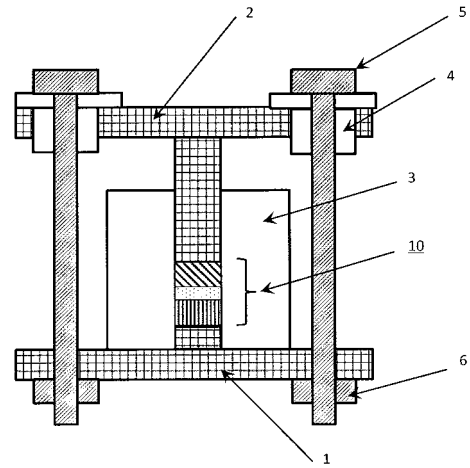
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(74)代理人 100184985

弁理士 田中 悠

(74)代理人 100202197

弁理士 村瀬 成康

(72)発明者 岩本 和也

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ06 AK01 AK03 AL02 AL03 AL07 AL08 AL11
AL12 AM12 BJ12 DJ08 EJ03 EJ05 HJ02
5H050 AA02 AA08 AA12 BA15 CA01 CA08 CA09 CB02 CB03 CB08
CB09 CB11 CB12 DA09 EA01 EA11 EA12 FA02 FA18 HA02