

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年1月11日(11.01.2007)

PCT

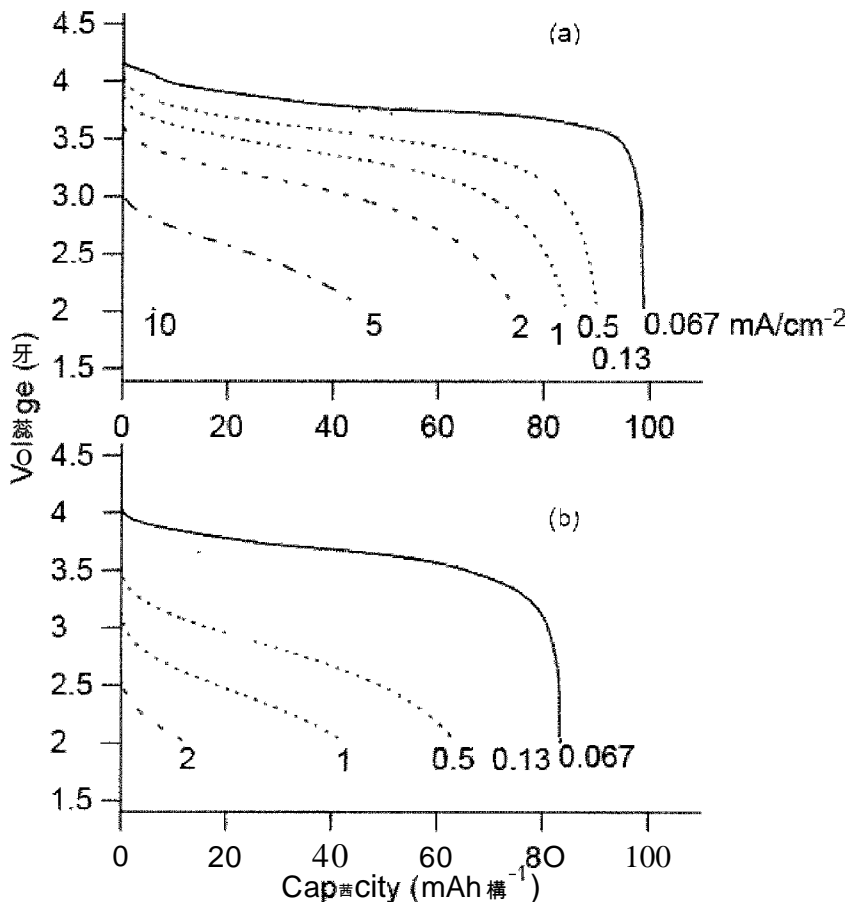
(10) 国
WO 2007/004590 A1

- (51) 国際特許分類:
HOIM 10/36 (2006.01) HOIM 4は6 (2006.01)
HOIM 4102 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/313150
- (22) 国際出願日: 2006年6月30日(30.06.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権子ータ:
特願2005-194363 2005年7月1日(01.07.2005) JP
特願2005-364830 2005年12月9日(09.12.2005) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構(NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現1丁目2-1 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 高田和典(TAKADA, Kazunori) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現1丁目2-1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 太田鳴海(OHTA, Narumi) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現1丁目2-1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 張聯齊(ZHANG, Lianqi) [CN/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現1丁目2-1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 佐々木高義(SASAKI, Takayoshi)

[続葉有]

(54) Title: ALL-SOLID LITHIUM BATTERY

(54) 発明の名称: 全固体リチウム電池



(57) Abstract: All-solid lithium secondary batteries have excellent reliability including safety, but they are generally low in energy density or output density when compared with liquid electrolyte batteries. Specifically disclosed is an all-solid lithium battery using a lithium ion conductive solid electrolyte as the electrolyte, which battery is characterized in that the lithium ion conductive solid electrolyte is mainly composed of a sulfide and the surface of a positive electrode active material is covered with a lithium ion conductive oxide. The effect of the present invention is particularly remarkable when the positive electrode active material has a potential of not less than 3V during operation of the all-solid lithium battery, namely when the positive electrode active material undergoes an oxidation-reduction reaction at a potential of not less than 3V.

(57) :
れた信
がら、
一般的にエネルギー密度ある
は出力密度は液体電解質系のも
の比べて低い。電解質としてリ

チウムイオン伝導性固体電解質を用いた全固体リチウム電池において、前記リチウムイオン伝導性固体電解質が硫化物を主体としたものであり、

[続葉有]

WO 2007/004590 A1



[JP/P]; 〒3050cm7 茨城県つくば市千現 1丁目2-1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒2350033 神奈川県横浜市磯子区杉田 1-17-1-704 西特許事務所 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, C ϕ , CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, I \int I, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, N ϕ , NZ, ϕ M, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), -x-ラシ T (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, E., FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, R ϕ , SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, G ϕ , GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

全 固 体 リチウム電池

技 術 分 野

[0001] 本発明は、不燃性の電解質、すなわち無機固体電解質を用いることにより、高い安全性を有するリチウム電池に関するものである。

背 景 技 術

[0002] 可燃性の有機溶媒電解質を用いるリチウム電池にとって、発火などのその安全性に対する懸念は本質的な問題である。この安全性に関する問題に対する抜本的な解決法は、可燃性の有機溶媒電解質に代えて不燃性の電解質を用いることであり、このような不燃性の電解質の代表的なものとしては、無機物のリチウムイオン伝導性固体電解質をあげることができる。無機の固体電解質を用いると、安全性を高めることができるのみならず、電池を薄膜¹とし電子回路と集積化することや、無機固体電解質がイオン選択性を有することから、サイクル寿命や、保存寿命など電池の信頼性をも向上させることができる。

[0003] 充放電サイクルに伴う容量低下や自己放電の原因の多くは、電池内で生じる副反応である。リチウム電池、特に、リチウムイオン電池の電極反応に寄与するイオンはリチウムイオンのみである。しかしながら、液体電解質中では、陰イオンあるいは溶媒分子、さらには不純物なども移動し、これらが高い酸化力を有する正極、あるいは高い還元力を有する負極表面に拡散すると、酸化あるいは還元されることがあり、このような副反応が電池特性の低下を引き起こす。

[0004] それに対して、無機固体電解質はイオン選択性を有する。すなわち、リチウムイオン伝導性の無機固体電解質中を移動するものは、リチウムイオンのみである。したがって、液体電解質中のように、リチウムイオン以外のものが電極表面に拡散することで副反応が継続することがない。そのため、無機固体電解質を用いた全固体電池は、長寿命、低自己放電のものとなる。

[0005] 発明者らは、全固体リチウム二次電池の負極材料として低い電位と高い容量密度を有する炭素材料を用いる方法(特許文献1)を発明し、全固体リチウム二次電池の

エネルギー密度を高めることに成功した(特許文献₂)。しかしながら、全固体リチウム二次電池において得られる出力密度は、平方センチメートルあたり数百マイクロアンペア程度であり、液体電解質系のものに比べ依然低いのであった。

- [000] 特許文献₁:特開₂ 00₃ - 68361号公報
 特許文献₂:特開₂ 00₃ - 217663号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [000] 全固体リチウム二次電池は、上記のように安全性を含めた優れた信頼性を有する。しかしながら、一般的にエネルギー密度あるいは出力密度は液体電解質系のものと比べて低く、特に、汎用電池として用いる際には、この課題を解決する必要がある。本発明は、上記の課題を解決し、高出力特性に優れた全固体リチウム二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [000] 全固体リチウム二次電池を高出力化するためには、固体電解質としてイオン伝導性の高いものを用いる必要がある。室温で 10^{-3} S/cm以上のイオン伝導性を有する固体電解質には、 NASiCON 型構造を有する $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ の類縁化合物、ペロブスカイト型構造を有する $(\text{Li}, \text{La})\text{TiO}_3$ などの酸化物、あるいは窒化リチウムなどが見出されて巧。

- [000] しかしながら、これら酸化物は電気化学的な還元を受けやすいチタンを含有する化合物であり、全固体リチウム電池の電解質として用いた場合、チタンが還元されることにより電子伝導性が現れ、電解質として機能しなくなる。一方、窒化リチウムは分解電圧が 0.45V と低く、この物質を電解質として高電圧のリチウム電池を構成することはできない。このような電気化学的な安定性の低い固体電解質に対し、硫物系固体電解質は高いイオン伝導性と電気化学的安定性を兼ね備えている。

- [000] しかしながら、本発明者らが、これら硫物系固体電解質の電気化学的安定性について再検討したところ、これら硫物系固体電解質は、高電位を印加した場合に継続的な分解反応を示さないとはいえ、高電位で電極反応を起こす正極活物質との接触界面において高抵抗層が形成されることが明らかとなり、この高抵抗層が、大出

力電流を発生することができない原因であることがわかった。

[0011] 本発明は、正極活物質と硫¹⁰物系固体電解質の界面に、リチウムイオン伝導性酸¹⁰物層を介在させることにより、上記の高抵抗層の形成を効果的に抑制することができることを見出したことに基づく。

[0012] これまで、硫¹⁰物系固体電解質、特にヨウ¹⁰ベリチウムを含有しないものは、耐酸¹⁰性に優れた電解質であると報告されてきた(下記の文献1～6)。

(1) K. Takada, N. Aotani, K. Iwamoto, S. Kondo, Solid State Ionics, 86-88, pp. 877-882 (1996)

(2) A. Hayashi, M. Tatsumisago, T. Minami, J. Electrochem. Soc., 146, pp. 3472-3475 (1999)

(3) T. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Solid State Ionics, 136-137, pp. 1015-1030 (2000)

(4) R. Kanno, M. Murayama, J. Electrochem. Soc., 148, pp. A742-A746 (2001)

(5) K. Iio, A. Hayashi, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, Chem. Mater., 14, pp. 2444-2449 (2002)

(6) N. Machida, H. Maeda, H. Peng, T. Shigematsu, J. Electrochem. Soc., 149, pp. A688-A693 (2002)

[0013] それに対して、本発明は、硫¹⁰物系固体電解質とリチウム電極基準で4V以上の正極活物質を接触させることにより接触界面で高抵抗層が形成されること、すなわち硫¹⁰物系固体電解質の耐酸¹⁰注がこれまで報告されてきたほど高くないことを見出したことに基づくものであり、従来の概念を覆してなされた新規なものであることは明らかである。

[0014] また、正極活物質表面の被覆に関しては、これまでもいくつかの報告において、リチウム電池の性能向上に効果的であるとされている。J. Cho, G. Kim, Electrochem. Solid-State Lett., 2, pp. 253-255 (1999)では、LiCoO₂粉末表面をLiMnO₂で被覆することにより、電解質とLiCoO₂の反応が抑えられ、また、LiCoO₂の構造が安定¹⁰される結果、サイクル特性が向上することが開示されている。

[0015] また、J. Cho, C.-S. Kim, S.-I. Yoo, Electrochem. Solid-State Lett., 3, pp. 362-365 (2000)

では、 LiCoO_2 粉末表面を SnO_2 で被覆することにより、六方品から単斜品への構造相転移が抑制され、やはりサイクル特性が向上することが開示されている。

[0016] さらに、J.Cho, Y.J.Kim, T.-J.Kim, B.Park, Angew. Chem. Int. Ed. 41, pp. 3367–3369 (2002) では、 LiCoO_2 粒子表面を ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , B_2O_3 で被覆することにより、リチウムイオンの挿入脱離に伴う LiCoO_2 の層間距離の変化を抑制することができ、サイクル特性が向上することが開示されている。

[0017] Electrochem. Solid-State Lett. 6, pp. A16–A18 (2003) では、 LiCoO_2 粉末表面を Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 で被覆することにより、化学的ならびに構造的不安定性が軽減され、サイクル特性が向上することが、Solid State Ionics, 176, 911 (2005) では、 LiCoO_2 粉末表面を LiAlO_2 で被覆すると、六方品から単斜品への構造相転移は抑制されないものの、放電容量、サイクル寿命が向上することが開示されている。

[0018] このように、正極活物質表面への被覆層の形成はいくつかの報告で開示されているが、被覆層の効果は主としてサイクル特性の向上にある。これら先行例に用いられている有機溶媒電解質は 10^{-2}S/cm の高いイオン伝導性を有するため、イオン伝導性に劣るリチウムイオン伝導性酸化物を被覆層としてこの界面に介在させると、出力特性が低下する。

[0019] 本発明においても、 10^{-3}S/cm のイオン伝導性を有する硫黄物系固体電解質に比べてイオン伝導性の低いリチウムイオン伝導性酸化物の被覆層を形成しており、正極活物質と硫黄物系固体電解質を直接接触させた場合に比べて出力特性が低下すると考えられるにもかかわらず、高率放電特性 (high-rate discharge performance) が顕著に改善されることを本発明者らが見出したことに本発明は基づくものであり、本発明は、これら先行例とは異なった効果を有することは明らかである。

[0020] 一方、S.Seki, Y.Kobayashi, H.Miyashiro, Y.Mita, T.Iwahori, Chem. Mater., 17, pp. 2041–2045 (2005) では、 LiCoO_2 粒子表面を Li_3PO_4 で被覆することにより、ポリマー電解質の酸分解を抑制することができ、その結果ポリマーリチウム電池の内部インピーダンスを低減することが可能であることが開示されている。

[0021] しかしながら、この報告において使用されているポリマー電解質はポリエチレンオキサイドを主成分とするものであり、このポリマー電解質の耐酸性注が低いことは公知

である。それに対して本発明は、先に述べたように、これまで耐酸¹⁶注に優れると考えられてきた硫¹⁰物系固体電解質の不安定性を見出したことに基づくものである。

[0022] すなわち、本発明の効果は、この新しい知見なしに達成することは不可能であり、これら従来技術の組み合わせのみでなされたものではないことも明白である。また、これら先行例においては、正極活物質を被覆する酸¹⁰物がイオン伝導性を有するかどうかについての制限はなく、この点においても本発明はこれら先行例と明らかな差異を有する。

[0023] 本発明では、正極活物質表面をリチウムイオン伝導性酸化物で被覆することにより、正極活物質と硫¹⁰物を主体とする固体電解質の間にリチウムイオン伝導性酸¹⁰物を介在させ、上記の高抵抗層の形成を抑制する。このように、正極活物質と硫化物を主体とする固体電解質の間にリチウムイオン伝導性酸¹⁰物を介在させた構成とするには、正極活物質粉末の表面をリチウムイオン伝導性酸¹⁰物で被覆し、さらに、硫¹⁶物を主体とする固体電解質粉末と混合した電極とする方法、あるいは正極活物質薄膜表面をリチウムイオン伝導性酸化物で被覆し、さらに硫¹⁰物を主体とする固体電解質を接触させる方法などをとることができる。

発明の効果

[0024] 硫化物を主体とするリチウムイオン伝導性固体電解質を用いた全固体リチウム電池において、正極活物質の表面をリチウムイオン伝導性酸¹⁰物により被覆することにより、出力特性に優れた全固体リチウム電池を構成することができた。さらに、硫¹⁰物系固体電解質の¹⁰学ポテンシャルが2.5V以下であるために、この高抵抗層の形成は正極活物質の電位が3V以上のときに特に顕著である。本発明の効果は、全固体リチウム電池の動作中に正極活物質が3V以上の電位を示す、すなわち3V以上の電位において酸¹⁰還元反応を示すときに、特に顕著である。

発明を実施するための最良の形態

[0025] 電極活物質と電解質が接触すると、これら材料の¹⁰学ポテンシャルの違いにより、接触界面で物質移動が起こる。硫¹⁰物系固体電解質の¹⁰学ポテンシャルはこれまでに決定されてはいないが、硫¹⁰物イオンの酸¹⁰電位であるリチウム電極基準で2.5V以下である。このような固体電解質を、リチウム電極基準で4V以上の正極活物質と接

触させると、化学ポテンシャルが大きく異なっていることから、その界面での物質移動の度合いが大きく、その結果、界面に高抵抗層が形成される。

[0026] 正極活物質表面をリチウムイオン伝導性酸化物で被覆し、この被覆層を正極活物質と固体電解質との界面に介在させることで、上記の物質移動を抑制することができる。また、リチウムイオン伝導性酸化物と正極活物質の化学ポテンシャルが近いいため、正極活物質とリチウムイオン伝導性酸化物の間での物質移動の度合いは小さく、その界面に高抵抗層は形成されにくい。

[0027] また、この被覆層に用いられるリチウムイオン伝導性酸化物が電子伝導性を有する場合、正極活物質の化学ポテンシャルが被覆層を通して硫黄系固体電解質に印加され、被覆層と硫黄系固体電解質の界面に高抵抗層が生じる。したがって、正極活物質表面の被覆に用いられるリチウムイオン伝導性酸化物としては、実質的に電子伝導性を持たないもの、より具体的には電子輸率が0.01以下のものが好ましく用いられる。

[0028] 本発明において、正極活物質としては、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-y}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1-y}[\text{Ni}_{1-y}\text{Li}_{y/3-2y/3}\text{Mn}_{2/3-y/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 < y < 1/2$) や、これらのリチウム遷移金属酸化物のリチウムあるいは遷移金属元素を他の元素で置換したリチウム遷移金属酸化物が用いられる。

[0029] 先に述べたように、本発明の効果は、正極活物質が3V以上の電位範囲で酸化還元反応を示す場合に顕著である。さらに、これら遷移金属酸化物は、電池反応によりリチウムイオンが部分的に脱離した $0 < x < 1$ の組成範囲において4V前後の電位を示すことから、本発明の効果がさらに顕著であり、また、これらリチウム遷移金属酸化物は高い酸化還元電位を示すことから、電池が高電圧、高エネルギー密度となるため、特に産業上の利用価値が高い。

[0030] 正極活物質表面を被覆するリチウムイオン伝導性酸化物としては、イオン伝導性に優れ、かつ電気化学的酸化物に対して安定な物質が選択される。このような物質としては、スピネル型構造を有する $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、NASICON型構造を有する $\text{LiTi}(\text{PO})_3$ 、ペロブスカイト型構造を有する $(\text{Li,L})\text{TiO}_3$ など、リチウムとチタンを含有する酸化物があげられる。

- [0031] これらリチウムとチタンを含有する酸化物は、高いイオン伝導性を有するのみならず、4価のチタンが電気化学的酸化に対して安定であり、高電位の正極活物質との接触により酸反応を生じないことから好ましく用いられる。また、チタンを含有せず同様に高いイオン伝導性と耐酸性を有するリチウムイオン伝導性酸化物としては、タンタルを含有する $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ をあげることができる。
- [0032] なお、これらリチウムイオン伝導性酸化物のうち、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ はリチウム電極基準で1.5Vでリチウムイオンの挿入・脱離反応を起こし、この電位領域では電子伝導性を有する電極活物質としても作用するが、高電位の正極活物質表面では電子伝導性を持たない。また、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $(\text{Li},\text{La})\text{TiO}_3$ も同様に、リチウム電極基準で1.5V以下の領域では電子伝導性を有するが、高電位正極活物質表面では、電子伝導性を示さないリチウムイオン伝導体として作用する。
- [0033] 硫黄化合物を主体とするリチウムイオン伝導性固体電解質は、出力電流を大きなものとするために、室温で 10^{-3}S/cm 以上のイオン伝導度を有するものが好ましく用いられる。なお、硫黄化合物を主体としたものとは、硫黄化合物イオンのみを含有する固体電解質、及び固体電解質中に含まれるアニオンのうち約 $3/4$ 以上が硫黄化合物イオンであることを言う。
- [0034] 硫黄化合物イオンは分極率の大きな陰イオンであり、硫黄化合物イオンの含有量が多いほど、一般的には高いイオン伝導性を示す。よって、約 $3/4$ 以上が硫黄化合物イオンであれば、他のイオンが含まれていてもイオン導電性が大きく損なわれることはない。例えば、硫黄化合物イオンは構造中において強固な結合を形成するため、少量を含有させることで構造を安定化することができる。そのため、高いイオン伝導性を顕著に低下させない範囲で固体電解質中に含有されていてもよく、その範囲としては、硫黄化合物イオンと硫黄化合物イオンの比が $3:1$ 以上である。
- [0035] このように硫黄化合物イオンと硫黄化合物イオンを含有する固体電解質としては、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ や $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ などの組成を有するオキシ硫黄化合物ガラス、硫黄化合物イオンのみを含有する固体電解質としては、LISICON型の結晶構造を有する $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 硫黄化合物ガラスを加熱処理することにより得られる結晶性ガラスなどが好ましく用いられる。

- [0036] 一方、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$ などのLiI含有硫¹⁰化物ガラスも、室温で 10^3S/cm 位のイオン伝導性を有する固体電解質であるが、ヨウ化物イオンが正極活物質表面で酸化されやすい。理想的には、リチウムイオン伝導性酸化物で正極活物質表面を被覆すると、正極活物質の¹⁰学ポテンシャルが硫¹⁰物系固体電解質に印加されることはなく、ヨウ化物イオンを含有する硫化物系固体電解質を用いることも可能である。
- [0037] しかしながら、現在までに見出されているリチウムイオン伝導性固体電解質のイオン伝導性は、硫¹⁰物系のものに比べて低いため、被覆層の厚みが厚くなると被覆層の抵抗が高くなり、かえって出力特性が低下する。一方で、被覆層の厚みを薄くすると正極活物質表面の被覆が不完全な部分が生じやすい。
- [0038] このような部位においてはヨウ¹⁰物イオンの酸化¹⁰反応が生じるため、リチウムイオン伝導性酸¹⁰物を被覆した正極活物質に接触する部分に用いられる固体電解質としてはヨウ¹⁰物イオンを含有しないものが好ましく用いられる。また、複数種の硫¹⁰物を主体としたリチウムイオン伝導性固体電解質を用いる場合も、リチウムイオン伝導性酸¹⁰物を被覆した正極活物質に接触する部分に用いられる硫¹⁰物を主体としたリチウムイオン伝導性固体電解質はヨウ化物イオンを含有しないものが好ましく用いられる。
- [0039] リチウムイオン伝導性酸¹⁰物で正極活物質を被覆する方法としては、正極活物質の形状により好適な方法を選択する。正極活物質が粉末の場合には、リチウムイオン伝導性酸¹⁰物の原材料を含む溶液に正極活物質を浸漬、あるいは正極活物質粉末を流動させた状態でリチウムイオン伝導性酸¹⁰物の原材料を含む溶液を噴霧するなどの方法で、正極活物質表面が溶液により塗布された状態とした後、溶媒を乾燥除去する方法などを採ることが可能である。また、リチウムイオン伝導性酸¹⁰物の原材料を含む溶液に代えて、リチウムイオン伝導性酸¹⁰物の微粒子を分散させた懸濁液を用いてもよい。
- [0040] 正極活物質が薄膜状である場合には、前記の溶液あるいは懸濁液を用い、スピニングやディップコーティングなどの方法で正極活物質薄膜表面にリチウムイオン伝導性酸¹⁰物の薄膜を形成してもよく、また、リチウムイオン伝導性酸¹⁰物を蒸

着源とした蒸着法などの物理的成膜法を用いることも可能である。また、正極活物質薄膜をパルスレーザー堆積法で作製し、その上にリチウムイオン伝導性酸化物の薄膜をパルスレーザー堆積法などの物理的成膜法で形成する方法を用いてもよい。

- [0041] 上記の被覆層形成において溶液や懸濁液を用いた場合には、正極活物質粒子表面がこれら液体で塗布された状態とした後に、溶媒や分散剤を除去し、被覆層の密着性を高めるため、また、原材料が炭酸塩やアルコキシドなどの場合には加熱分解するために加熱する必要がある。しかしながら、高い温度で加熱した場合には、被覆層と正極活物質粒子間で物質が相互に拡散し、被覆層がその機能を果たさなくなる可能性がある。
- [0042] 例えば、正極活物質として LiCoO_2 を用いた場合、高い温度で熱処理を行うと、コバルトが被覆層内に拡散し被覆層が電子伝導性をもつようになる。このように被覆層に電子伝導性が生じると、先に述べたように界面に高抵抗層が生じることから、出力特性を改善する本発明の効果を得ることができない。そのため、被覆層形成後の熱処理温度は、このような物質の相互拡散が起こらない 500°C 以下の範囲、さらに好ましくは 400°C 以下である。
- [0043] 被覆層はこのように低い温度で熱処理する必要があるため、通常非品質状態である。したがって、被覆層に用いられるリチウムイオン伝導性酸化物としては、非品質状態においても高いイオン伝導性を有するものが好ましい。例えば、先に述べた $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $(\text{Li},\text{La})\text{TiO}_3$ は、結晶状態では高いイオン伝導性を有するが、非品質状態ではイオン伝導性が低下する。このようにイオン伝導性の低い非品質状態のものを被覆層として用いても、被覆層の厚みを薄くすることで高率放電特性を改善することは可能である。
- [0044] しかしながら、 LiNbO_3 や LiTaO_3 は逆に非品質状態で結晶状態に比べ高いイオン伝導性を示すことから、被覆層に用いられるリチウムイオン伝導性酸化物としては、これらニオブあるいはタンタルまたはその両方、ならびにリチウムを含有する酸化物がより好ましく用いられる。また、ケイ酸リチウム、リン酸リチウム、ホウ酸リチウムなどを主体としたリチウム含有酸化物ガラスを用いることもできる。
- [0045] 正極活物質表面を被覆するリチウムイオン伝導性酸化物層の厚みは、上記の高抵

抗層の形成を抑制することのできる範囲でできるだけ薄いことが望ましい。これは、被覆層の厚みが厚くなると、被覆層の抵抗が高くなり出力特性が低下するからである。一方、被覆層の厚みが薄くなりすぎると、被覆されていない部分が生じやすく、この部分において高抵抗層が生じ、やはり出力特性が低下する。そのため、被覆層の厚みとして好ましい範囲は、1nm以上100nm以下である。

[0046] なお、ここで言う被覆層の厚みとは、正極活物質と被覆材料の重量比、被覆材料の密度、正極活物質粒子の比表面積より計算される被覆層の平均的な値であり、正極活物質に対する被覆材料の重量比が A 、被覆材料の密度が d 、正極活物質粒子の比表面積が S であるとき、 $A/(dS)$ で計算することができる。

[0047] 本発明の全固体リチウム二次電池の作製方法としては従来公知の手段を採用できる。すなわち、表面をリチウムイオン伝導性酸化物で被覆した正極活物質、硫黄物系リチウムイオン伝導性固体電解質粉末、負極金属箔の三層を加圧成型し、全固体リチウム電池を作製する。さらに、この三層成型体の両面にステンレス鋼板などを圧接して集電体とする。好ましい一つの態様としては、表面をリチウムイオン伝導性酸化物で被覆した正極活物質粉末と硫黄物系リチウムイオン伝導性固体電解質粉末を混合し、この混合物を正極とし、セパレータとしても硫黄物系リチウムイオン伝導性固体電解質粉末を用いる三層成型体の構造が挙げられる。

[0048] この混合物を正極とした三層成型体の場合、電極反応のほとんどは正極混合物の部分で行われる。セパレータ層は正極と負極の間でのイオン伝導を担い、かつ電子伝導を断ち切ることが主たる作用である。前記三層成型体のセパレータとしては、他の固体電解質を用いても構わないが、この部分に用いられる固体電解質も高いイオン伝導性を有することが必要であり、これまでに見出されている固体電解質のうち、硫黄物を主体とするもの以外はイオン伝導性が低いあるいは分解電圧が低いため、セパレータ層としての機能は充分ではない。したがって、セパレータとしても硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質を用いることが好ましい。

実施例 1

[0049] 本実施例においては、正極活物質として LiCoO_2 、リチウムイオン伝導性酸化物として $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、硫黄物系リチウムイオン伝導性固体電解質として $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ の組

成を有する固体電解質を用いて全固体リチウム電池を作製した。

[0050] LiCoO_2 は、平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ のものを用いた。 Li_2CO_3 と Co_3O_4 を出発物質として用い、 $[\text{Li}]/[\text{Co}]$ 司ハのモル比で混合した混合物を、 900°C で8時間焼成することにより合成した。この LiCoO_2 粉末粒子の表面に、下記の方法でリチウムイオン伝導性酸化物として $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ を形成した。

[0051] $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ は、リチウムとチタンを含有するアルコキシド溶液を LiCoO_2 粉末粒子表面で加水分解することにより形成した。まず、無水エタノール中に金属リチウムを溶解させ、リチウムエトキシドのエタノール溶液を調製した。さらに、この溶液にチタニウムテトライソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$) を $[\text{Li}]/[\text{Ti}]=4/5$ のモル比となるように加え、さらに無水エタノールにて希釈し、リチウムとチタンを含有するアルコキシド溶液とした。

[0052] 先に合成した LiCoO_2 粉末を転動流動装置中にて流動層とし、上記で得たアルコキシド溶液を噴霧することで、 LiCoO_2 粉末粒子表面をリチウムとチタンのアルコキシドで被覆し、さらに空気中の湿度により加水分解を行った。その後、この粉末を 400°C で30分間加熱することにより有機物成分を分解し、表面に $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ を形成した LiCoO_2 粉末とした。ただし、本実施例においては、 LiCoO_2 に対する $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ の重量比が 0.09%、0.18%、0.47%、0.66%、0.97%、2.08%、3.36% となるように被覆を行った。

[0053] 用いた LiCoO_2 の比表面積は $0.26\text{m}^2/9$ であり、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ の密度は格子定数などの結晶学的データから $3.469/\text{cm}^3$ と計算される。これらの値を用いて、正極活物質粒子表面に形成した被覆層の平均的な厚みを計算すると、各々 1nm、2nm、5nm、7nm、10nm、20nm、30nm となる。

[0054] 硫¹⁰物系リチウムイオン伝導性固体電解質の合成には、 Li_2S と GeS_2 、 P_2S_5 を出発物質として用いた。これらを式量比で 13:2:3 の比で混合し、この混合物を石英管中に真空封入した。この混合物を 500°C で10時間加熱することにより焼成物を形成し、メノウ乳鉢で粉碎して、粒径が数 μm ~ 数十 μm の範囲に分布する $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ で表される硫¹⁰物系リチウムイオン伝導性固体電解質粉末を得た。このようにして得た $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ で被覆した LiCoO_2 粉末と硫¹⁰物系リチウムイオン伝導性固体電解質粉末を用い、下記の方法で全固体リチウム二次電池を作製した。

[0055] 表面を $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ で被覆した LiCoO_2 粉末と硫¹⁰物系リチウムイオン伝導性固体電

解質粉末を重量比で7:3となるよう混合し、この混合物を正極とした。このように、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ で被覆した LiCoO_2 粉末と硫¹⁰物系リチウムイオン伝導性固体電解質粉末を混合することで、この正極内においては、硫¹⁰物系リチウムイオン伝導性固体電解質に接する正極活物質の表面がリチウムイオン伝導性酸¹⁰物で被覆された状態となる。

[0066] このようにして作製した正極12.7mg、セパレータ層として上記で得た固体電解質粉末150mg、さらに負極としてインジウム箔にリチウム箔の小片を圧接し、インジウム中にリチウムを拡散させることにより作製したインジウム-リチウム合金(インジウム60mg、リチウム2mg)を対極として三層に加圧成型し、全固体リチウム電池を作製した。このときの正極層、電解質層、負極層の厚みは、各々約50 μm 、1mm、0.1mmであり、断面積は0.785 cm^2 とした。なお、この三層成型体の両面にステンレス鋼板を圧接して集電体とした。また、比較のために、表面を $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ で被覆していない LiCoO_2 粉末を用いた以外は同様の方法により全固体リチウム電池を作製した。

[0067] このようにして作製した全固体リチウム電池の高率放電特性を、定電流充放電法により評価した。全固体リチウム電池を一定の電流で充電した後、さまざまな電流密度で放電した結果を図1に示す。図1において、(b)～(h)は被覆を行った LiCoO_2 を用いた全固体リチウム電池の放電曲線であり、被覆層の平均厚みが順に1nm、2nm、5nm、7nm、10nm、20nm、30nmのものである。また、(a)は比較のために被覆を行っていない LiCoO_2 を用いた全固体リチウム電池の放電曲線である。なお、図中の数字は放電電流密度を表し、単位は mA/cm^2 である。また、本実施例では負極としてインジウム-リチウム合金を用いており、この負極の電位は金属リチウム電極に対して0.62Vである。他の文献などでは、通常金属リチウムを負極とした電池の特性が報告されているため、比較が容易となるよう、縦軸には電池電圧に0.62Vを加え、正極の電圧をリチウム電極基準に換算した値を表す。

[0068] この結果から明らかなように、表面を被覆した LiCoO_2 を用いた全固体リチウム電池は放電電流密度を大きくした場合の容量低下が少なく、さらに被覆していない電極活物質を用いたもの場合には5 mA/cm^2 の電流密度以上ではほとんど放電容量が得られなかったのに対し、被覆を行ったものでは10 mA/cm^2 の電流密度においても放電を行うことが可能であった。

[0059] また、図2には、これら全固体リチウム電池を充電した後、交流インピーダンス法により調べた電池のインピーダンス特性を示した。図2において、a～hのインピーダンススペクトルは図1に示したa～hに示した全固体リチウム電池のものである。横軸は複素インピーダンスの実数成分、縦軸は複素インピーダンスの虚数成分である。この複素インピーダンスプロットに現れる半円は、正極のインピーダンスに相当しており、 LiCoO_2 粒子表面を $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ で被覆することにより、正極のインピーダンスが低減され、最もインピーダンスの低いものでは約1/20に低減されていることがわかる。

[0060] さらに、被覆層の熱処理温度が電池特性に及ぼす影響を調べるため、アルコキシドによる被覆後の加熱温度を600°Cとした以外は上記と同様の方法により表面が $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 層で被覆された LiCoO_2 粉末を作製し、この LiCoO_2 粉末を用いて全固体リチウム電池を作製した。

[0061] 被覆後の熱処理温度を400°Cとした LiCoO_2 粉末を用いた全固体リチウム電池と、熱処理温度を600°Cとした LiCoO_2 を用いたものを、50 μA の定電流で充放電した結果を図3に示す。なお、この図3における縦軸も正極の電圧をリチウム電極基準に換算した値を表す。熱処理温度を600°Cとした正極活物質を用いた全固体電池は400°Cのものより高い充電電圧を示した。この電圧の違いは600°Cのものの方が正極のインピーダンスが高く、その結果、充電時の過電圧が大きくなったものと考えられる。さらに、600°Cで熱処理を行ったものは、この高い過電圧のために充電終止電圧に早く到達し、放電容量も小さなものとなっていた。

[0062] 以上の実施例より明らかなように、正極活物質の表面をリチウムイオン伝導性酸化物で被覆することにより、さらに被覆後の熱処理温度を400°C以下とすることで、電池のインピーダンスを減じ、出力特性に優れた全固体リチウム電池を得ることができた。

実施例 2

[0063] 本実施例においては、正極活物質として LiMn_2O_4 、リチウムイオン伝導性酸化物として $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 、硫黄系リチウムイオン伝導性固体電解質として $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ ガラスを用いて全固体リチウム電池を作製した。 LiMn_2O_4 は、炭酸リチウムと酸化マンガン^{IV}を $[\text{Li}]/[\text{Mn}]=1/2$ のモル比で混合したものを、800°Cで8時間焼成することにより合成した。

- [0064] 金属リチウムを無水エタノール中に溶解させ、リチウムのアルコキシト溶液を調製した。また、五酸化トニリンを無水エタノール中に溶解させ、リンのアルコキシト溶液を調製した。これらのアルコキシト溶液に、チタニウムテトライソプロポキシド($\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$)を加え、さらに無水エタノールを加え、1L中の固形分($\text{LiTi}_2(\text{PO})_4$)が3gmgとなるようにコーティング液を調製した。
- [0065] 上記の方法で合成した LiMn_2O_4 粉末(100mg)に、コーティング液を42mL加え、攪拌しつつアルコールを蒸発させた。その後、400°Cならびに600°Cで12時間焼成し、表面に $\text{LiTi}_2(\text{PO})_4$ を修飾層として形成した LiMn_2O_4 粉末を得た。本実施例における $\text{LiTi}_2(\text{PO})_4$ 被覆層の平均的な厚みを、用いた LiMn_2O_4 粉末の比表面積、格子定数から計算した $\text{LiTi}_2(\text{PO})_4$ の密度から計算すると、約25nmとなった。このようにして得た修飾層を形成した LiMn_2O_4 の電極特性を下記の方法で合成した Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2 硫化合物ガラスを固体電解質とした全固体リチウム二次電池中で評価した。
- [0066] Li_3PO_4 、 Li_2S 、 SiS_2 を式量比で1:63:36の比で混合した。この混合物をグラッシカーボン製の甜蝸中に入れ、アルゴン気流中で900°Cに加熱し、熔融状態とした。この融液を双ローラーにより急冷し、 Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2 硫化合物ガラスを合成した。
- [0067] このようにして得た LiMn_2O_4 粉末と硫化合物ガラスを粉砕機を使って粉砕した粒径が数 μm の固体電解質粉末を重量比で6:4で混合し、正極とした。この正極を10mg、負極として金属インジウム箔を用い、セパレータ層として上記で得た固体電解質粉末を介して、これら正負極を一体に加圧成型し、全固体リチウム二次電池とした。このときの正極層、電解質層、負極層の厚みは、各々約40 μm 、1mm、0.1mmであった。なお、この三層成型体の両面にステンレス鋼板を圧接して集電体とした。また、比較のために、 $\text{LiTi}_2(\text{PO})_4$ 修飾層を形成する前の LiMn_2O_4 粉末を用いた全固体リチウム電池も、同様の方法で作製した。
- [0068] このようにして得た全固体リチウム電池を、正極組成が $\text{Li}_{0.9}\text{Mn}_2\text{O}_4$ となる電気量で充電し、この充電深度における正極の電極特性を交流インピーダンス法により評価した。その結果を図4に示す。図4において、○は600°Cの熱処理温度、□は400°Cの熱処理温度で被覆を行った LiMn_2O_4 を用いた全固体リチウム電池のインピーダンス、△は比較のために被覆を行っていない LiMn_2O_4 を用いた全固体リチウム電池のもので

ある。なお、横軸は複素インピーダンスの実数成分、縦軸は複素インピーダンスの虚数成分である。図4に示したように、 $\text{LiTi}_2(\text{PO})_{4.3}$ 修飾層を形成することにより正極のインピーダンスに対応する半円は極めて小さなものとなり、 LiMn_2O_4 粉末粒子表面を被覆することにより全固体電池の抵抗を大きく低減することが可能となった。

[0069] なお、本実施例においては、正極活物質の被覆後の熱処理を好ましいとした400°Cの熱処理温度よりも高い600°Cで行ったものの方がわずかに低いインピーダンスを示した。この原因としては、結晶化により被覆層のイオン伝導性が向上し、正極のインピーダンスが低減する効果が、マンガンの拡散によりインピーダンスが増加する効果に比べて大きなものであることが考えられる。しかしながら、これら熱処理温度の違いによるインピーダンスの違いは、被覆を行ったことによるインピーダンス低減の割合に比べてわずかであり、本発明が全固体リチウム電池の内部インピーダンス低減に効果的であることは明らかである。

実施例 3

[0070] 本実施例においては、正極活物質として LiCoO_2 薄膜を用い、その表面にリチウムイオン伝導性酸化物として $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 薄膜を形成した。また、硫黄系リチウムイオン伝導性固体電解質としては、実施例1と同様に $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ を用いた。

[0071] LiCoO_2 薄膜は、パルスレーザー堆積法により作製した。蒸着源としては、 $\text{Li}_{1.3}\text{CoO}_2$ の組成となるよう Li_2CO_3 と Co_3O_4 を混合し、900°Cで焼成した粉末を焼結したペレットを用いた。このようにして得られたペレットを蒸着源として、酸素雰囲気下において、白金板上に LiCoO_2 薄膜を約150nmの厚みに作製した。

[0072] 次に、このように作製した LiCoO_2 薄膜上に $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 薄膜を作製した。薄膜の作製には、 LiCoO_2 と同様にパルスレーザー堆積法を用いた。まず、 $[\text{Li}]/[\text{Ti}] = 1.03$ のモル比となるよう Li_2CO_3 と TiO_2 粉末を混合後、この混合物を600°Cで焼成することにより、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 薄膜作製の蒸着源となる $\text{Li}-\text{Ti}-\text{O}$ 粉末を得た。この粉末をペレット状に成型の後、600°Cで焼成することによりターゲットとした。このターゲットを用い、上記で得られた白金板上に形成した LiCoO_2 薄膜の上にさらに $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 薄膜を約40nmの厚みで形成した。

[0073] このようにして作製した、正極活物質/リチウムイオン伝導性酸化物積層体の電極

特性を実施例1で得た $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ であらわされる硫¹⁰化物系リチウムイオン伝導性固体電解質中で評価した。対極には、インジウム箔にリチウム箔の小片を圧接し、インジウム中にリチウムを拡散させることにより作製したインジウム-リチウム合金(インジウム60mg、リチウム2mg)を用いた。このときの正極層、電解質層、負極層の厚みは、各々約0.2 μm 、1mm、0.1mmであった。

[0074] 定電流充放電法により得られた充放電曲線を、図5(a)に示す。図5(a)において、横軸は時間、縦軸は、対極として用いたIn-Liの電位(金属リチウム電極基準で0.62V)を用い、得られたセル電圧から正極の電位を金属リチウム電極基準に換算したものを示した。この図5(a)から明らかなように、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 薄膜を修飾層として形成した LiCoO_2 薄膜は、4Vの電位で円滑なリチウムイオンの挿入脱離反応を示すことがわかる。比較のために、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 層を形成せずに同様の測定を行ったところ、図5(b)に示したように、4V領域での充放電反応はほとんど観測されなかった。

[0075] 薄膜電池においては、電極活物質層の厚みが薄いため、界面で生じる異常が電極特性に及ぼす影響が極めて大きく、本実施例で見られるように、正極活物質表面にリチウムイオン伝導性酸¹⁰化物層を形成した効果が極めて大きい。

実施例 4

[0076] 本実施例においては、リチウムイオン伝導性酸¹⁰化物として LiNbO_3 を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム電池を作製した。 LiCoO_2 粉末粒子表面上への LiNbO_3 被覆層の形成は、実施例1で用いたチタニウムテトライソプロポキシドに代えてニオブウムペンタエトキサイド($\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$)を用いた以外は実施例1と同様に行った。なお、 LiNbO_3 による被覆は、被覆量から計算される被覆層の平均厚みが1nm \sim 20nmの範囲で行った。

[0077] このようにして作製した電池の高率放電特性を実施例1と同様の方法で評価した結果を図6に示す。図6において、(b)～(h)は被覆を行った LiCoO_2 を用いた全固体リチウム電池の放電曲線であり、被覆層の平均厚みは順に1nm、2nm、5nm、7nm、10nm、15nm、20nmのものである。また、(a)は比較のために被覆を行っていない LiCoO_2 を用いた全固体リチウム電池の放電曲線である。なお図1と同様に、図中の数字は放電電流密度を表し単位は mA/cm^2 であり、縦軸には正極の電圧をリチウム電極基準に換

算した値を表す。

[0078] この図6から明らかなように、 LiNbO_3 により LiCoO_2 を被覆することで、大電流で放電した場合の放電容量が顕著に増加しており、本発明により高率放電特性が大きく改善されたことがわかる。また、図7には、本実施例で作製した全固体リチウム電池と実施例1で作製した全固体リチウム電池を $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で放電した際の放電容量を示した。なお、横軸は被覆量から計算された被覆層の平均厚みであり、○は本実施例による全固体リチウム電池の放電容量、△は実施例1で作製した全固体リチウム電池の放電容量である。

[0079] この図7より、本実施例における全固体リチウム電池は、実施例1におけるものに比べて高い放電容量を示し、より高率放電特性に優れた電池となっていることが明らかである。さらに、被覆層の厚みを変化させた場合も、広い範囲にわたって高い放電容量を維持しており、 LiNbO_3 を被覆材料として用いることがより好ましいことがわかる。

実施例 5

[0080] 本実施例においては、リチウムイオン伝導性酸化物として LiTaO_3 を用いた以外は実施例1と同様の方法で全固体リチウム電池を作製した。 LiCoO_2 粉末粒子表面上への LiTaO_3 被覆層の形成は、実施例1で用いたチタニウムテトライソプロポキシドに代えてタンタルペンタエトキサイド($\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$)を用いた以外は実施例1と同様に行った。なお、 LiTaO_3 による被覆は、被覆量から計算される被覆層の平均厚みが $1\text{nm} \sim 20\text{nm}$ の範囲で行った。

[0081] このようにして作製した電池の高率放電特性を実施例1と同様の方法で評価した結果を図8に示す。図8において、(b)～(h)は被覆を行った LiCoO_2 を用いた全固体リチウム電池の放電曲線であり、被覆層の平均厚みは順に 1nm 、 2nm 、 5nm 、 7nm 、 10nm 、 15nm 、 20nm のものである。また、(a)は比較のために被覆を行っていない LiCoO_2 を用いた全固体リチウム電池の放電曲線である。なお、図1と同様に、図中の数字は放電電流密度を表し単位は mA/cm^2 であり、縦軸には正極の電圧をリチウム電極基準に換算した値を表す。

[0082] この図8から明らかなように、 LiTaO_3 により LiCoO_2 を被覆することで、大電流で放電した場合の放電容量が顕著に増加しており、本発明により高率放電特性が大きく改

善されたことがわかる。

実施例 6

[0083] 本実施例においては、正極活物質として $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ を用いた以外は実施例4と同様の方法で全固体リチウム電池を作製した。 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ はBET表面積 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ のものを用いた。この $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 粉末表面に、実施例4と同様の方法で LiNbO_3 被覆層を形成した。なお、 LiNbO_3 による被覆は、被覆量から計算される被覆層の平均厚みが $1\text{nm} \sim 0\text{nm}$ の範囲で行った。

[0084] このようにして LiNbO_3 により表面を被覆した $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 粉末と実施例1で合成した $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ の組成を有する硫化物系固体電解質を重量比で1:1に混合した混合物 15mg を正極とした以外は実施例1と同様の方法で電池を作製し、その高率放電特注を評価した。その結果を図9に示す。図9において、(b)～(e)は被覆を行った $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ を用いた全固体リチウム電池の放電曲線であり、被覆層の平均厚みは別項に 5nm 、 7nm 、 10nm 、 20nm のものである。また、(a)は比較のために被覆を行っていない $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ を用いた全固体リチウム電池の放電曲線である。なお、図1と同様に、図中の数字は放電電流密度を表し単位は mA/cm^2 であり、縦軸には正極の電圧をリチウム電極基準に換算した値を表す。

[0085] この図9から明らかなように、 LiNbO_3 による被覆を施すことにより、大電流で放電した場合の放電容量が顕著に増加しており、本発明により高率放電特性が大きく改善されたことがわかる。

実施例 7

[0086] 上記実施例では、負極としてインジウム-リチウム合金を用いた全固体リチウム電池を作製した。正極のインピーダンスの変化を調べるためには、正極のインピーダンス変化が明瞭に電池特性の変化に現れるように、インピーダンスが電池の全インピーダンスに対して無視できるほど小さな負極を用いる必要がある。インジウム-リチウム合金は交換電流密度(exchange current density)が極めて大きく、低インピーダンスの負極として作用することから、上記の実施例ではこの負極を用いた電池構成とした。

[0087] しかしながら、本件発明者らのこれまでの検討の結果、硫化物固体電解質を用いた

全固体リチウム電池において出力特性が低い原因となる律速段階は、ほとんどの場合正極の反応抵抗であることがわかっている。したがって、正極のインピーダンスを低減し、全固体リチウム電池の高率放電特性を改善する本発明の効果は、負極としてインジウム-リチウム合金を用いた全固体リチウム電池に限るものではない。すなわち、本発明の効果は、負極として市販のリチウムイオン電池に用いられている黒鉛や、あるいは金属リチウムを用いた全固体リチウム電池の高出力レベルにも及ぶ。本実施例では、このような効果を具体的に示すために、負極活物質として黒鉛を用いた全固体リチウム電池を作製し、その出力特性を評価した。

[0088] 正極活物質としては実施例1で作製した $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 被覆層を5nmの平均厚みで形成した LiCoO_2 を用い、負極活物質としては人造黒鉛を用いた。硫化合物を主体とするリチウムイオン伝導性固体電解質としては、下記の方法で合成した $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックを用いた。出発物質としては Li_2S と P_2S_5 を用い、遊星型ボールミルを使用したメカニカルミリング法により $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスを合成した。粉碎にはアルミナのポットとボールを用い、37rpmの回転速度で20時間のメカニカルミリングを行った。引き続き、このようにして合成した $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ ガラスを290°Cで10時間加熱することにより結晶化し、ガラスセラミックとした。

[0089] 上記の材料を用い、全固体リチウム電池を作製した。この電池において、正極には $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 被覆層を5nmの平均厚みで形成した LiCoO_2 とガラスセラミック固体電解質を重量比で7:3に混合したものを12.7mg、負極には人造黒鉛とガラスセラミックを重量比で7:3に混合したものを5.1mg使用した。

[0090] また、比較のために正極活物質として $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 被覆層を形成していない LiCoO_2 を用い、上記と同様の方法で全固体リチウム電池を作製した。このようにして作製した全固体リチウム電池をさまざまな電流値で放電した結果を図10に示す。なお、図中(a)は被覆層を形成した LiCoO_2 を用いたもの、(b)は比較のために被覆層を形成していない LiCoO_2 を用いたものの放電曲線であり、図中の数字は放電電流密度、縦軸は電池電圧、横軸は放電容量を LiCoO_2 の単位重量あたりの値に換算したものである。 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 被覆層を形成した LiCoO_2 を用いた全固体リチウム電池では、出力電流密度を大きくした際の放電容量の低下が少なく、また、 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ の大電流放電におい

ても低電流放電時の容量の約50%の放電容量を維持していた。

- [0091] 以上の結果より、正極活物質表面をリチウムイオン伝導性酸化物により被覆する本発明は、インジウム-リチウム合金を負極とした全固体リチウム電池のみならず、さまざまな負極活物質を用いた全固体リチウム電池の高率放電特性の改善に効果があることがわかった。

産業上の利用可能性

- [0092] 現状のリチウム電池は電解質に可燃性の有機溶媒を使用することから、発火等の危険性を完全に回避することが困難である。特に、軽量、高エネルギー密度などの特長を生かして、車載用や据置用リチウム電池の開発が行われているが、このような用途に用いる場合には、電池が大型化することから、安全性に対する対策は、これまで以上に困難なものになる。
- [0093] 電解質に不燃性材料である無機固体電解質を用いた全固体リチウム電池は、このリチウム電池の問題点を抜本的に解決するものと期待されており、特に電池を大型化した際に大きな効果が期待されているが、このような用途で求められる高出力密度を達成することが困難であった。
- [0094] 本発明は、本質的に高い安全性を有する全固体リチウム電池を高出力化するものであり、これまでリチウム電池が用いられてきた分野で、さらには今後求められる多様なエネルギー源として利用することが可能である。

図面の簡単な説明

- [0095] [図1]本発明の実施例1における全固体リチウム電池の放電曲線(b-h)と比較例(a)を対比して示すグラフである。
- [図2]本発明の実施例1における全固体リチウム電池の交流インピーダンス測定の結果(b-h)を比較例(a)と対比して示すグラフである。
- [図3]本発明の実施例1における全固体リチウム電池の充放電曲線(点線)と比較例(実線)を対比して示すグラフである。
- [図4]本発明の実施例2における全固体リチウム電池の交流インピーダンス測定の結果(○、□)を比較例(△)と対比して示すグラフである。
- [図5]本発明の実施例3における全固体リチウム電池の充放電曲線(a)と比較例(b)

を対比して示すグラフである。

[図6]本発明の実施例4における全固体リチウム電池の放電曲線(b_h)と比較例(a)を対比して示すグラフである。

[図7]10mA/cm²の電流密度で放電した際の本発明の実施例4における全固体リチウム電池の放電容量(○)と実施例1における全固体リチウム電池の放電容量(△)を対比して示すグラフである。

[図8]本発明の実施例5における全固体リチウム電池の放電曲線(b_h)と比較例(a)を対比して示すグラフである。

[図9]本発明の実施例6における全固体リチウム電池の放電曲線(b_e)と比較例(a)を対比して示すグラフである。

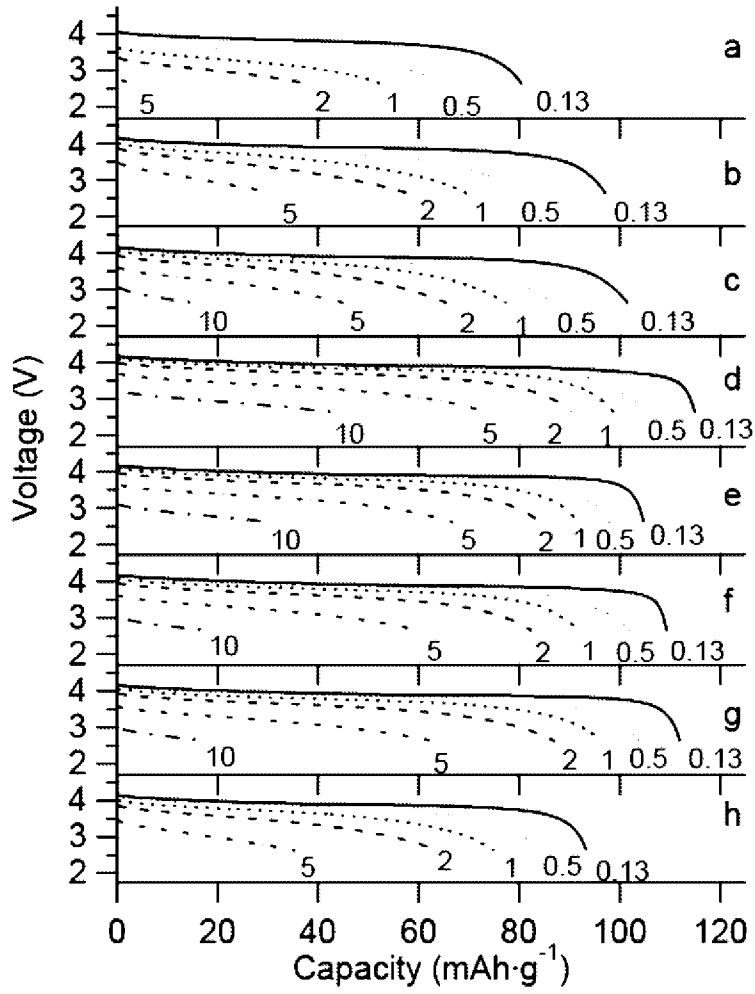
[図10]本発明の実施例7における全固体リチウム電池の放電曲線(a)と比較例(b)を対比して示すグラフである。

請求の範囲

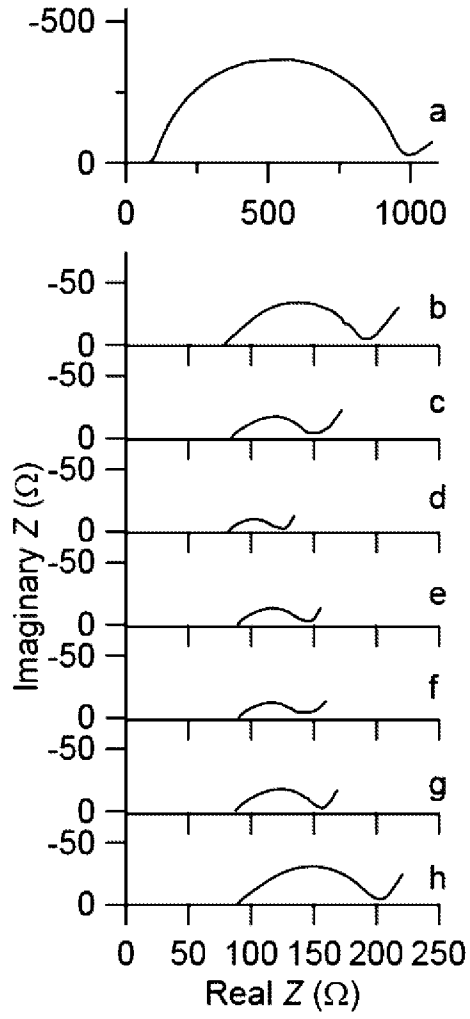
- [1] 電解質としてリチウムイオン伝導性固体電解質を用いた全固体リチウム電池において、前記リチウムイオン伝導性固体電解質が硫^酸化物を主体としたものであり、かつ正極活物質の表面がリチウムイオン伝導性酸^{化物}で被覆されていることを特徴とする全固体リチウム電池。
- [2] 正極活物質が、全固体リチウム電池の動作中にリチウム電極基準で3V以上の電位において酸^{化物}還元反応を示すことを特徴とする請求項1記載の全固体リチウム電池。
- [3] リチウムイオン伝導性酸^{化物}が、実質的に電子伝導性を示さず、リチウムとチタンを含有する酸^{化物}であることを特徴とする請求項1記載の全固体リチウム電池。
- [4] 硫^酸化物を主体としたリチウムイオン伝導性固体電解質は、室温におけるイオン伝導度が $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であることを特徴とする請求項1記載の全固体リチウム電池。
- [5] 硫^酸化物を主体としたリチウムイオン伝導性固体電解質は、ヨウ化物イオンを含有しないことを特徴とする請求項1記載の全固体リチウム電池。
- [6] 硫^酸化物を主体としたリチウムイオン伝導性固体電解質は、複数種の硫^酸化物を主体とする固体電解質からなり、リチウムイオン伝導性酸^{化物}を被覆した正極活物質に接触する部分に用いられる硫^酸化物を主体としたリチウムイオン伝導性固体電解質がヨウ化物イオンを含有しないことを特徴とする請求項1記載の全固体リチウム電池。
- [7] 正極活物質が粉末又は薄膜であることを特徴とする請求項1記載の全固体リチウム電池。
- [8] リチウムイオン伝導性酸^{化物}が、非品質であることを特徴とする請求項1記載の全固体リチウム電池。
- [9] リチウムイオン伝導性酸^{化物}が、ニオブあるいはタンタルまたはその両方、ならびにリチウムを含有することを特徴とする請求項1記載の全固体リチウム電池。
- [10] リチウムイオン伝導性酸^{化物}が、ケイ酸リチウム、リン酸リチウム、ホウ酸リチウムから選ばれるリチウム含有酸^{化物}ガラスであることを特徴とする請求項1記載の全固体リチウム電池。
- [11] 前記被覆の厚さが $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項1記載の全固体リチウム電池。

- [12] リチウムイオン伝導性酸化物で被覆されている正極活物質粉末と硫¹⁰物を主体としたリチウムイオン伝導性固体電解質粉末の混合物を正極とし、硫¹⁰物を主体としたリチウムイオン伝導性固体電解質粉末層をセパレータとする請求項1記載の全固体リチウム電池。
- [13] 正極活物質表面にリチウムイオン伝導性酸¹⁰物の被覆層を構成する元素を含有する溶液を塗布し、400°C以下の温度で加熱することを特徴とする請求項1記載の全固体リチウム電池に用いられる被覆層を設けた正極活物質の製造方法。
- [14] 正極活物質表面にリチウムイオン伝導性酸¹⁰物の被覆層を物理的成膜法で形成することを特徴とする請求項1記載の全固体リチウム電池に用いられる被覆層を設けた正極活物質の製造方法。

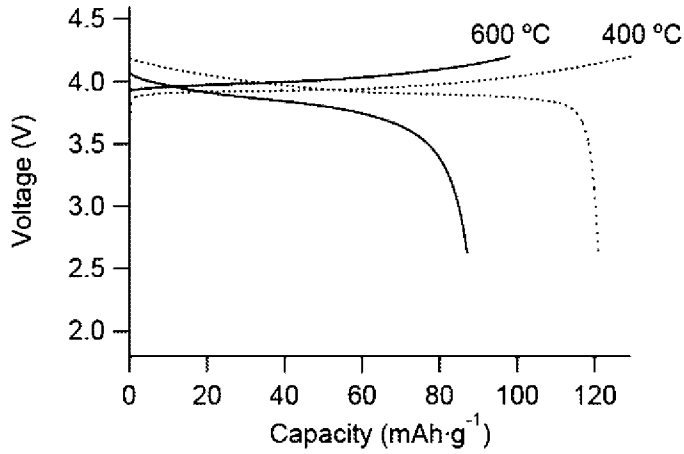
[図1]



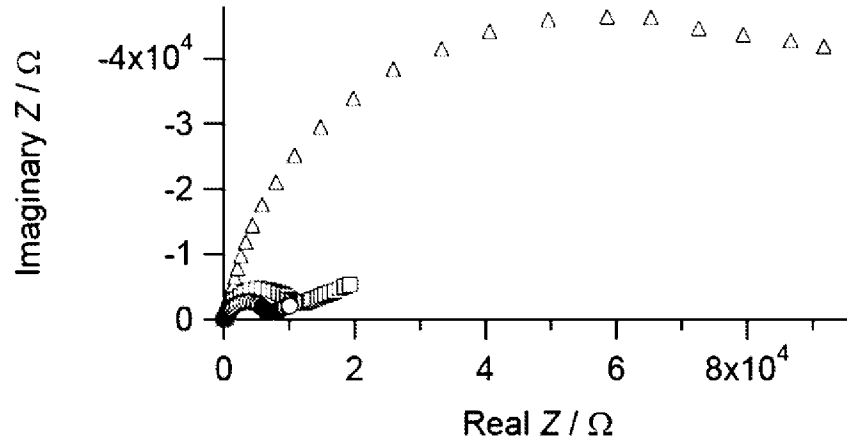
[図2]



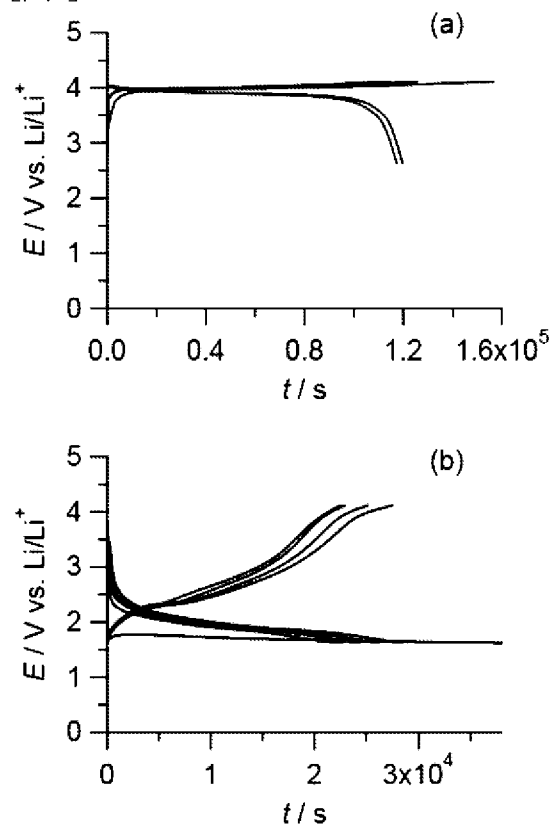
[図3]



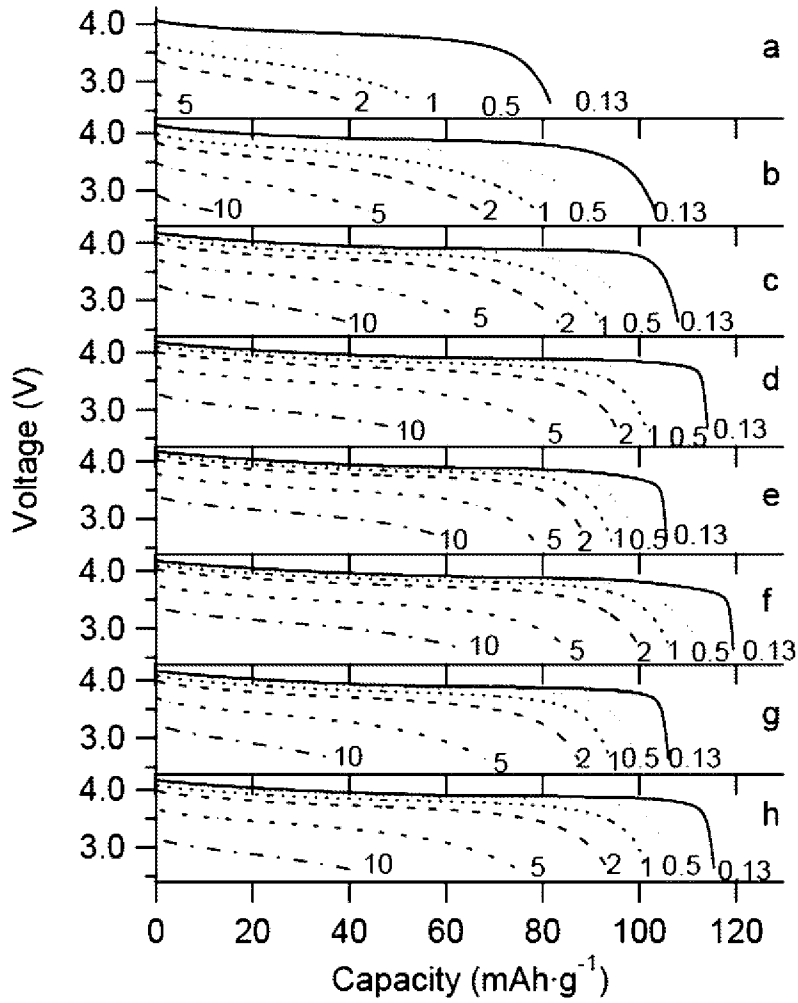
[図4]



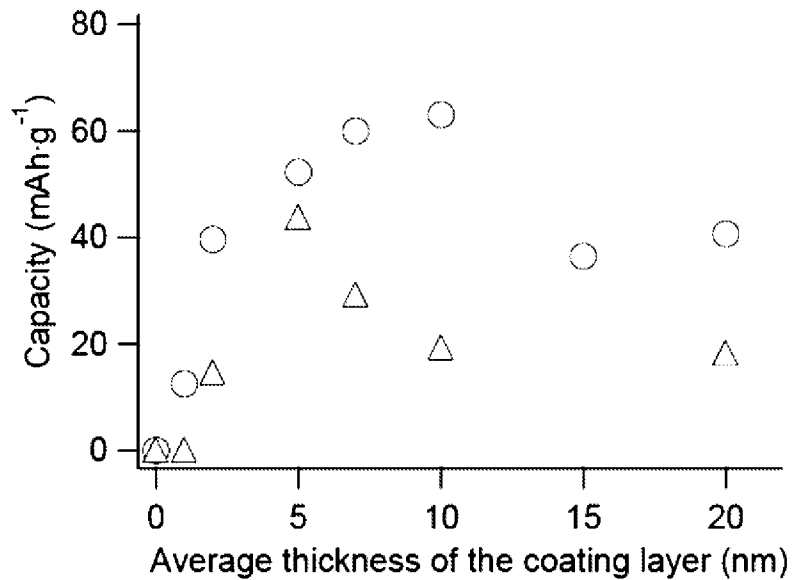
[図5]



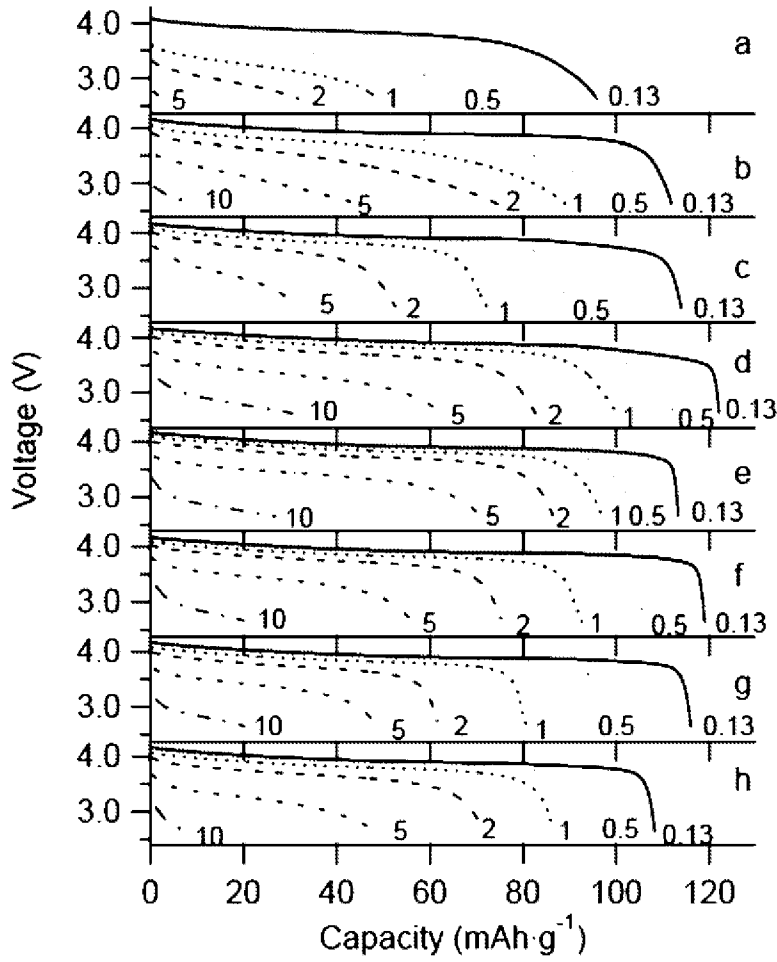
[図6]



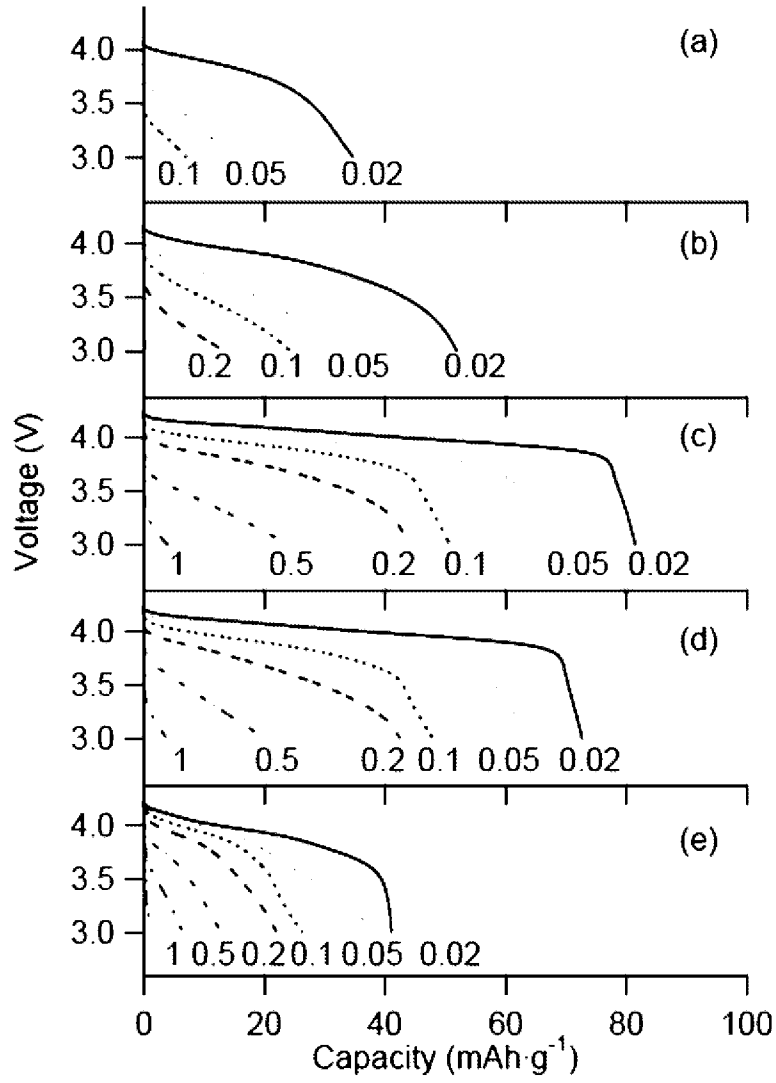
[図7]



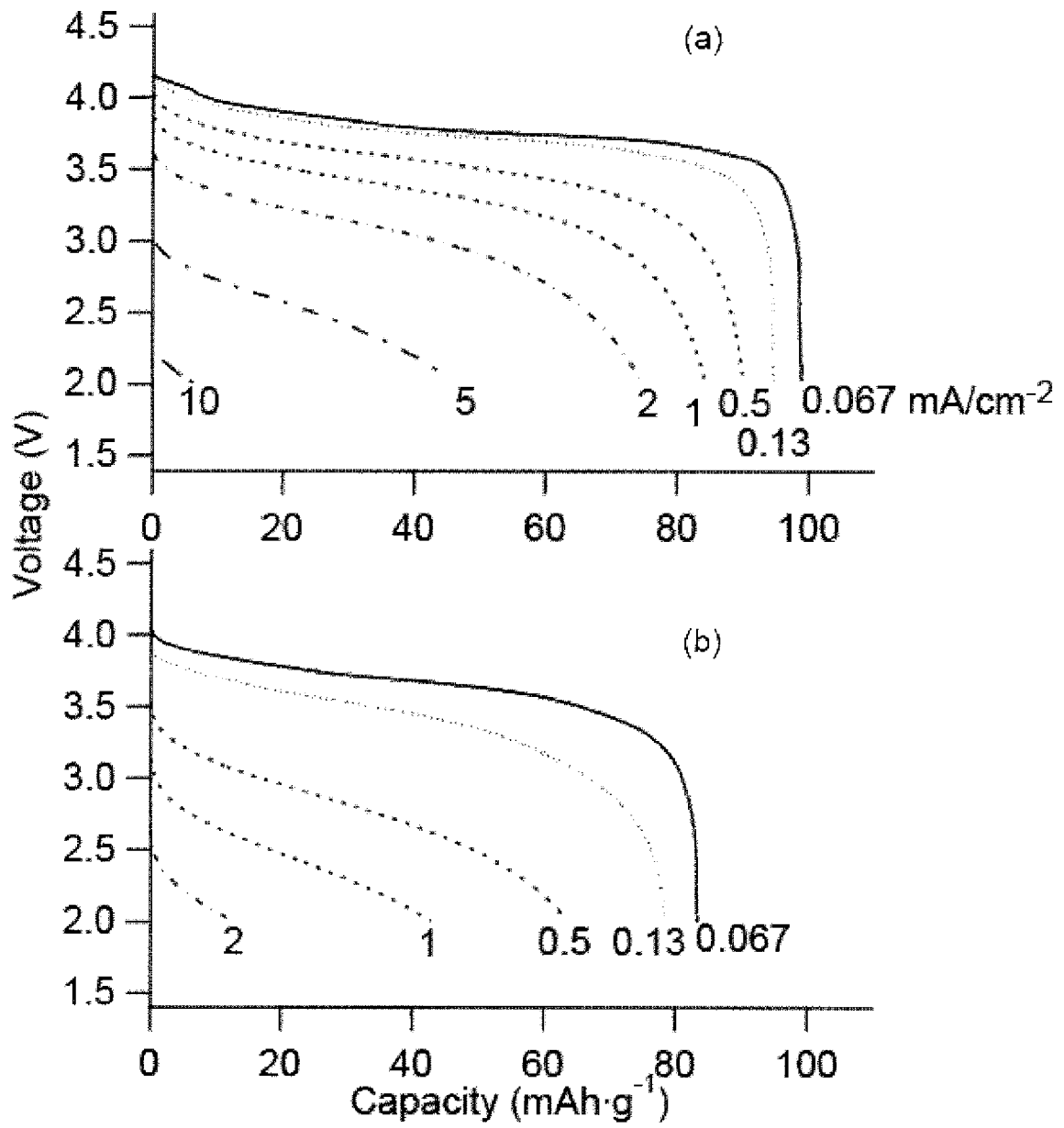
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/36 {2006 .01} i , H01M4/02 (2006 .01) i , H01M4/36 (2006 .01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/36-10/40, H01M4/00-4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-52733 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 23 February, 2001 (23.02.01), Full text (Family: none)	1 - 14
A	JP 6-111831 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 22 April, 1994 (22.04.94), Full text (Family: none)	1 - 14
A	JP 2001-210374 A (Kyocera Corp.), 03 August, 2001 (03.08.01), Full text (Family: none)	1 - 14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 September, 2006 (08.09.06)

Date of mailing of the international search report
19 September, 2006 (19.09.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-7942 A (Matsushita Electric Industrial Co. , Ltd.), 12 January, 1999 (12.01.99), Full text (Family: none)	1 - 14
A	JP 2004-103566 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 02 April, 2004 (02.04.04), Full text (Family: none)	3
P ,A	JP 2006-120437 A (Matsushita Electric Industrial Co. , Ltd.), 11 May, 2006 (11.05.06) , Full text (Family: none)	9
P ,A	JP 2005-235686 A (Sony Corp.), 02 September, 2005 (02.09.05), Full text (Family: none)	10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M10/36(2006.01) i, H01M4/02 (2006.01) i, H01M4/36(2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/36-10/40, H01M4/00-4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー ^ホ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-52733 A (松下電器産業株式会社) 2001. 02. 23, 全文 (ファミV一なし)	1-14
A	JP 6-111831 A (三洋電機株式会社) 1994. 04. 22, 全文 (7ファミリ一なし)	1-14
A	JP 2001-210374 A (京セラ株式会社) 2001. 08. 03, 全文 (7ファミリ一なし)	1-14

庄 C欄の続きにも文献が列挙されている。

r パテントファミV一に関する別紙を参照。

ホ 引用文献のカテゴリー

IA」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 IE」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 IL」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 IO」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 rp」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の役に公表された文献

IT」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 IX」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 IY」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 I&J 同一パテントファミV一文献

国際調査を完了した日
 08.09.2006

国際調査報告の発送日
 19.09.2006

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4X	3559
瀧 恭子		
電話番号 03-3581-1	101	内線 3477

c (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-7942 A (松下電器産業株式会社) 1999. 01. 12, 全文 (7 アミ リーなし)	1-14
A	JP 2004-103566 A (日面化学工業株式会社) 2004. 04. 02, 全文 (7 アミ yーなし)	3
PA	JP 2006-120437 A (松下電器産業株式会社) 2006. 05. 11, 全文 (7 アミ yーなし)	9
PA	JP 2005-235686 A (ソニー株式会社) 2005. 09. 02, 全文 (7 アミリ ーなし)	10