

(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2012-243443

(P2012-243443A)

(43) 公開日 平成24年12月10日(2012.12.10)

(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 10/00 1 O 2	5 H O 2 9
H O 1 M 4/36 (2006.01)	H O 1 M 4/36 C	5 H O 5 0
H O 1 M 10/0562 (2010.01)	H O 1 M 10/00 1 O 7	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2011-110132 (P2011-110132)
 (22) 出願日 平成23年5月17日 (2011.5.17)

(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 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100123593
 弁理士 関根 宣夫
 (74) 代理人 100160543
 弁理士 河野上 正晴

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極活物質粒子及びその製造方法

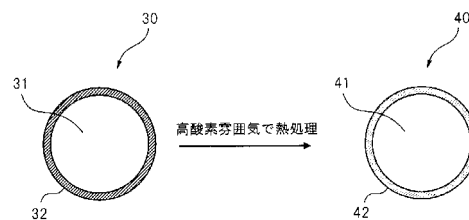
(57) 【要約】

【課題】硫化物系固体電解質を含む全固体電池において、活物質と固体電解質との界面抵抗の増加を抑制しつつ、電子伝導性に優れた正極を得ることができる正極活物質粒子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】硫化物系固体電解質を含む全固体電池用の正極活物質粒子であって、カーボンを含む反応抑制層によりコーティングされている正極活物質粒子。

【選択図】図2

図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

硫化物系固体電解質を含む全固体電池用の正極活物質粒子であって、前記硫化物系固体電解質との反応を抑制するための、カーボンを含む反応抑制層によりコーティングされている正極活物質粒子。

【請求項 2】

硫化物系固体電解質を含む全固体電池用の正極活物質粒子の製造方法であって、前記硫化物系固体電解質との反応を抑制するための、炭素源を含む反応抑制層の前駆体を調製する工程、

正極活物質本体の表面に、前記反応抑制層の前駆体をコーティングする工程、及び前記反応抑制層前駆体をコーティングした正極活物質を、50vol%以上の酸素濃度雰囲気中で熱処理して、カーボンを含む反応抑制層を正極活物質粒子の表面に形成する工程、

を含む、正極活物質粒子の製造方法。

【請求項 3】

前記炭素源を含む反応抑制層の前駆体を調製する工程が、ガラスネットワークを形成する溶液と有機酸リチウム塩とを混合すること、を含む、請求項 2 に記載の正極活物質粒子の製造方法。

【請求項 4】

前記炭素源を含む反応抑制層の前駆体を調製する工程が、ホウ酸、テトラエトキシシラン、及びアルコールを混合して、加水分解反応により B - Si のガラスネットワークを形成した溶液を調製すること、前記 B - Si のガラスネットワークを形成した溶液に、有機酸リチウム塩を混合すること、

を含む、請求項 2 に記載の正極活物質粒子の製造方法。

【請求項 5】

前記有機酸リチウム塩が、酢酸リチウムまたは乳酸リチウムである、請求項 3 または 4 に記載の正極活物質粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、硫化物系全固体電池に用いられる正極活物質粒子及びその製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、二次電池は、パソコン、ビデオカメラ、及び携帯電話等の電源として、あるいは自動車や電力貯蔵用の電源として、なくてはならない重要な構成要素となってきた。

【0003】

二次電池の中でも特にリチウムイオン二次電池は、他の二次電池よりもエネルギー密度が高く、高電圧での動作が可能という特徴を有している。そのため、小型軽量化を図りやすい二次電池として情報関連機器や通信機器に使用されており、近年、低公害車としての電気自動車やハイブリッド自動車用の高出力且つ高容量のリチウムイオン二次電池の開発が進められている。

【0004】

リチウムイオン二次電池またはリチウム二次電池には、正極層及び負極層と、これらの間に配置されるリチウム塩を含む電解質とが備えられ、電解質は、非水系の液体又は固体によって構成される。電解質に非水系の液体電解質が用いられる場合には、電解液が正極層の内部へと浸透するため、正極層を構成する正極活物質と電解質との界面が形成されやすく、性能を向上させやすい。ところが、広く用いられている電解液は可燃性であるため、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等の安全性を確保するための

10

20

30

40

50

システムを搭載する必要がある。これに対し、液体電解質を固体電解質に変えて、電池を全固体化した全固体電池は、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おり、開発が進められている。

【 0 0 0 5 】

固体電解質層が正極層と負極層との間に配設される全固体電池では、正極活物質及び電解質が固体であるため、電解質が正極活物質の内部へ浸透しにくく、正極活物質と電解質との界面が低減しやすい。それゆえ、全固体電池では、正極活物質の粉末と固体電解質の粉末とを混合した混合粉末を含有する合材を正極として用いることにより、界面の面積を増大させている。

【 0 0 0 6 】

ここで、特に全固体電池の固体電解質として、優れたリチウムイオン伝導性を有する硫化物系固体電解質が検討されているが、活物質と硫化物系固体電解質との界面をリチウムイオンが移動する際の界面抵抗が増大しやすいという問題点がある。これは、活物質と硫化物系固体電解質とが反応することにより、活物質の表面に高抵抗部位が形成されるためであると言われている。界面抵抗が増加すると全固体電池としての性能が低下するため、界面抵抗の増加を抑制するための技術がこれまでにいくつか開示されている。例えば、活物質の表面をニオブ酸リチウム等で被覆することにより、界面抵抗を低減させる技術が開示されている（特許文献１）。

【 0 0 0 7 】

また、全固体電池の正極においては、正極活物質が金属酸化物であるため電子導電性に乏しい。そのため、カーボン等の導電助材が正極活物質と併用され、導電助材を活物質粒子の表面に被覆することが検討されている。活物質粒子にカーボンを被覆するために、メカノケミカル法やパルスレーザーデポジション（ＰＬＤ）法等が用いられ得るが、圧縮、摩擦、衝撃等の機械的エネルギーを利用して被覆することが可能な生産性に優れたメカノフュージョン等のメカノケミカル法がよく用いられている（特許文献２）。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献１ 】 国際公開 2 0 0 7 / 0 0 4 5 9 0 号（Ａ１）号パンフレット

【 特許文献２ 】 特開 2 0 0 8 - 2 7 0 1 7 5 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

上記のように、活物質と硫化物系固体電解質との界面抵抗の低減及び電子導電性の向上のために、活物質粒子の表面に、活物質と硫化物系固体電解質との反応を抑制するための層（以下、反応抑制層という）及び導電助材をコーティングすることが望まれる。

【 0 0 1 0 】

しかしながら、反応抑制層をコーティングした活物質にメカノフュージョン等のメカノケミカル法によりカーボンをコーティングすると、その機械的応力によって、反応抑制層が活物質の表面から剥がれやすいという問題が判明した。図１に、従来技術における、反応抑制層を表面に形成した活物質にメカノフュージョンによってカーボンをコーティングさせた場合の、得られる活物質粒子の断面模式図を示す。

【 0 0 1 1 】

図１に示すように、活物質本体１１及びその表面に形成された反応抑制層１２を含む活物質粒子１０に、メカノフュージョンによってカーボンをコーティングすると、メカノフュージョン後の活物質粒子２０の活物質本体２１の表面にカーボン２３が形成されるものの、加えられる機械的応力によって、反応抑制層が部分的に剥がれやすく反応抑制層２２のように活物質表面に部分的に反応抑制層が存在するようになり、活物質表面に反応抑制層が存在しない箇所が発生し得る。反応抑制層が存在しない箇所において高抵抗部位が形成されて電池の性能が低下する恐れがあるため、その対策の必要性が生じた。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

本発明はかかる新たな課題に基づいてなされたものであり、硫化物系固体電解質を含む全固体電池において、活物質と固体電解質との界面抵抗の増加を抑制しつつ、電子伝導性を有する正極を得ることができる正極活物質粒子及びその製造方法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】

【 0 0 1 3 】

本発明者等は、活物質と固体電解質との反応の抑制しつつ、電子伝導性を有する正極を得ることができる活物質粒子及びその製造方法について鋭意研究を行い、電子導電性のカーボンを含む反応抑制層に存在させ、その反応抑制層がコーティングされた正極活物質粒子、及びその製造方法を見出した。

10

【 0 0 1 4 】

本発明は、硫化物系固体電解質を含む全固体電池用の正極活物質粒子であって、硫化物系固体電解質と正極活物質との反応を抑制するための、カーボンを含む反応抑制層によりコーティングされている正極活物質粒子である。

【 0 0 1 5 】

本発明はまた、硫化物系固体電解質を含む全固体電池用の正極活物質粒子の製造方法であって、

硫化物系固体電解質と正極活物質との反応を抑制するための、炭素源を含む反応抑制層の前駆体を調製する工程、

20

正極活物質本体の表面に、反応抑制層の前駆体をコーティングする工程、及び

反応抑制層前駆体をコーティングした正極活物質を、50 vol %以上の酸素濃度雰囲気中で熱処理して、カーボンを含む反応抑制層を表面に形成した正極活物質粒子を形成する工程、

を含む、正極活物質粒子の製造方法である。

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

本発明によれば、正極活物質粒子の表面から反応抑制層が剥がれることがなく且つ反応抑制層自体が電子導電性のカーボンを含む正極活物質粒子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

30

【 0 0 1 7 】

【図1】従来技術における、反応抑制層を表面に形成した正極活物質にメカノフュージョンによってカーボンをコーティングさせた場合の、得られる正極活物質粒子の断面模式図である。

【図2】本発明における、炭素源を含む反応抑制層前駆体を表面にコーティングした正極活物質を高酸素雰囲気中で熱処理した場合の、得られる正極活物質粒子の断面模式図である。

【図3】本発明の実施態様における、反応抑制層をコーティングした正極活物質粒子のラマンスペクトルである。

【図4】比較例における、反応抑制層をコーティングした正極活物質粒子のラマンスペクトルである。

40

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 8 】

本発明は、電解質としてリチウムイオン伝導性の硫化物系固体電解質を含む全固体電池用の正極活物質粒子であって、正極活物質と硫化物系固体電解質との反応を抑制するための反応抑制層が正極活物質にコーティングされており、反応抑制層がカーボンを含む正極活物質粒子を対象とする。

【 0 0 1 9 】

本発明において、カーボンを含む反応抑制層の反応抑制成分としては、正極活物質と硫化物系固体電解質との反応を抑制することが可能であり且つリチウム伝導性を有する

50

成分を用いることができ、例えば、 Li_4SiO_4 、 Li_3PO_4 、 Li_3BO_3 、 Li_2SiO_3 、 LiPO_3 、 LiBO_2 、 Li_2SO_4 、 Li_2WO_4 、 Li_2MoO_4 、 Li_2ZrO_3 、 LiAlO_2 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等のリチウム伝導性酸化物、及びこれらの複合酸化物、例えば $\text{Li}_3\text{BO}_3 - \text{Li}_4\text{SiO}_4$ 等が挙げられ、これらの反応抑制成分はガラス質であることができる。

【0020】

正極活物質表面をコーティングするカーボンを含む反応抑制層の厚みは、リチウム伝導性を確保しつつ、正極活物質と硫化物系固体電解質との反応を安定して抑制することができる厚みにすることができ、 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 程度が好ましく、 $1 \sim 20 \text{ nm}$ 程度がさらに好ましい。反応抑制層が厚すぎるとリチウム伝導性が低下する傾向があり、反応抑制層が薄すぎると正極活物質の表面においてコーティングされない箇所が部分的に発生して、正極活物質が硫化物系固体電解質と反応して高抵抗部位が形成される恐れがある。

10

【0021】

本発明において、反応抑制層によってコーティングされる正極活物質粒子の本体の活物質材料としては、負極活物質として用いる材料に対して充放電電位が貴な電位を示すものであって、硫化物系全固体電池の電極活物質材料として利用可能な材料を用いることができる。例えば、正極活物質粒子の本体の材料として、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)、マンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (Mは、Al、Mg、Co、Fe、Ni、及びZnから選ばれる1種以上の金属元素)で表される組成の異種元素置換Li-Mnスピネル、チタン酸リチウム(Li_xTiO_y)、リン酸金属リチウム(LiMPO_4 、MはFe、Mn、Co、またはNi)、酸化バナジウム(V_2O_5)及び酸化モリブデン(MoO_3)等の遷移金属酸化物、硫化チタン(TiS_2)、グラファイト及びハードカーボン等の炭素材料、リチウムコバルト窒化物(LiCoN)、リチウムシリコン酸化物($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$)、リチウム金属(Li)、リチウム合金(LiM、Mは、Sn、Si、Al、Ge、Sb、またはP)、リチウム貯蔵性金属間化合物(Mg_xM または NySb 、MはSn、Ge、またはSb、NはIn、Cu、またはMn)等、並びにこれらの誘導体が挙げられる。本発明において、正極活物質と負極活物質には明確な区別はなく、2種類の充放電電位を比較して、充放電電位が貴な電位を示すものを正極に、卑な電位を示すものを負極に用いて、任意の電圧の電池を構成することができる。

20

30

【0022】

本発明に使用される正極活物質粒子の本体の粒径は、一般に全固体電池の正極層に使用することができる大きさであることができ、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の直径を有することが好ましい。

【0023】

本発明のカーボンを含む反応抑制層によりコーティングされている正極活物質粒子を硫化物系固体電解質と混合することによって、全固体電池の正極合材を形成することができる。例えば、本発明の正極活物質粒子と硫化物系固体電解質を溶剤中で混合してペーストを作成し、アルミニウム箔等の集電体上に塗布、乾燥させた後、圧延を行って正極を得ることができる。

40

【0024】

本発明の活物質粒子と組み合わせて使用され得る固体電解質は、硫化物系固体電解質である。硫化物系固体電解質としては、硫黄及びリチウムを含みリチウムイオン伝導性を有する固体電解質を用いることができ、例えば、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiPO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 等の硫化物系非晶質固体電解質が挙げられる。

【0025】

また、固体電解質として、硫化物系固体電解質に、酸化物系非晶質固体電解質、結晶質

50

酸化物、及び／または結晶質酸窒化物等を組み合わせて用いてもよく、例えば、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 等の酸化物系非晶質固体電解質、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{A}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ （Aは、AlまたはGa、 $0 < x < 0.4$ 、 $0 < y < 0.6$ ）、 $[(\text{B}_{1/2}\text{Li}_{1/2})_{1-z}\text{C}_z]\text{TiO}_3$ （Bは、La、Pr、Nd、またはSm、CはSrまたはBa、 $0 < z < 0.5$ ）、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 等の結晶質酸化物、 $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-3/2w)}\text{N}_w$ （ $w < 1$ ）等の結晶質酸窒化物、 LiI 、 $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Li_3N 、 $\text{Li}_3\text{N} - \text{LiI} - \text{LiOH}$ 等を硫化物系固体電解質と組み合わせて用いてもよい。

【0026】

10

正極合材は、正極活物質粒子及び硫化物系固体電解質に加えて、所望により導電助材粒子やバインダー等の他の材料を含むことができる。導電助材粒子としては、特に制限されるものではなく、黒鉛、カーボンブラック等を用いることができる。バインダーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリエチレン、ニトリルゴム、ポリブタジエンゴム、ブチルゴム、ポリスチレン、スチレンブタジエンゴム、スチレンブタジエンラテックス、多硫化ゴム、ニトロセルロース、アクリロニトリルブタジエンゴム、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等が望ましいが、特に制限されない。

【0027】

本発明の正極活物質粒子は、その表面にコーティングされた反応抑制層中に電子導電性のカーボンが分散しているため、従来の導電助材を別個に添加していた場合よりも、正極合材に含まれる導電助材の量を減らしてもよい。

20

【0028】

正極の集電体としては、特に限定されるものではなく、例えば、Al、Cu、Ni、ステンレススチールなどの10～500μm程度の厚みの金属箔を用いることができる。

【0029】

本発明の正極活物質粒子を用いて、当技術分野で公知の方法により全固体電池を作製することができる。例えば、上記のようにして形成した正極、硫化物系固体電解質、及び銅箔等の集電体を含む負極を3層重ねて加圧成型し、全固体電池を作製することができる。

【0030】

30

本発明はまた、硫化物系固体電解質を含む全固体電池用の正極活物質粒子の製造方法であって、炭素源を含む反応抑制層の前駆体を調製する工程、正極活物質本体の表面に、反応抑制層前駆体をコーティングする工程、及び反応抑制層前駆体をコーティングした正極活物質を、50vol%以上の酸素濃度雰囲気中で熱処理して、カーボンを含有する反応抑制層を正極活物質粒子の表面に形成する工程、を含む、正極活物質粒子の製造方法を対象とする。

【0031】

本方法は、正極活物質の表面に反応抑制層を形成すると同時に反応抑制層中に化学的にカーボンを生成する方法であり、正極中において、活物質と硫化物系固体電解質との反応を抑制する機能を得つつ、電子導電性も得ることが可能となる。本方法によれば、反応抑制層の形成後にカーボンをコーティングする必要がなくなるので、コーティングの際の反応抑制層の剥がれを無くすることが可能となる。

40

【0032】

驚くべきことに、炭素源を含む反応抑制層前駆体をコーティングした活物質を高酸素雰囲気中で熱処理することによって、反応抑制層中にカーボンが単体として存在することが判明した。図2に、本発明における、炭素源を含有する反応抑制層前駆体を表面にコーティングした活物質を高酸素雰囲気中で熱処理した場合の、得られる活物質粒子の断面模式図を示す。

【0033】

図2に示すように、活物質本体31及びその表面に形成された炭素源を含む反応抑制層

50

前駆体 32 を含む活物質粒子 30 を高酸素雰囲気中で熱処理すると、熱処理後の活物質粒子 40 は、活物質本体 41 の表面に、カーボンを含む反応抑制層 42 を有することができる。反応抑制層 42 中には、カーボンが単体として分散して存在することから、電子導電性を有することができる。

【0034】

理論に束縛されるものではないが、高酸素濃度雰囲気中で熱処理することによってカーボンが単体で反応抑制層中に存在する理由は、高酸素濃度雰囲気中における熱処理が、反応抑制層前駆体を活物質にコーティングして乾燥した後の残存する溶媒及び水酸化物等の熱分解を促進し、それにより、反応抑制層の緻密化が進み、カーボンが単体で閉じこめられやすくなる、ということが考えられる。

10

【0035】

高酸素濃度雰囲気中における熱処理によって、反応抑制層中に単体で存在するカーボンは、反応抑制層前駆体に炭素源を含ませることによって、得ることができる。

【0036】

炭素源としては、単独で反応抑制層前駆体に添加してもよいが、好ましくはリチウム源と炭素源が化合物である材料が好ましく、酢酸リチウム、乳酸リチウム等の有機酸リチウム塩がさらに好ましい。

【0037】

反応抑制層中にカーボンが単体で存在するか否かは、反応抑制層をコーティングした正極活物質粒子についてラマン分光法で測定することによって分析することができる。反応抑制層中にカーボンが単体で存在するとき、 1340 cm^{-1} 及び 1590 cm^{-1} にピークがみられ、バックグラウンドにうずもれないで明確に認識できるピークとして検出され得る。

20

【0038】

反応抑制層中に単体で存在するカーボンの量は、炭素源の量に依存し得るため、電子導電性は、出発材料に含まれる炭素源の量に応じて調整することができる。酢酸リチウム $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ または乳酸リチウム $\text{C}_3\text{H}_5\text{LiO}_3$ を用いる場合、出発材料における Li 原子に対する炭素原子比は、それぞれ、 $\text{C} : \text{Li} = 2 : 1$ または $3 : 1$ であり、 $\text{C} : \text{Li} = 1 : 1 \sim 4 : 1$ が好ましい。また、所望により、発明に加えて、正極合材に別個に導電助材を添加してもよい。

30

【0039】

炭素源を含む反応抑制層前駆体は、ゾルゲル法により調製することができる。ゾルゲル法の特徴として、成分が均一分散されるため、最終的な反応抑制層中のカーボンはほぼ均一に分散され得る。本発明において、炭素源を含む反応抑制層前駆体は、ガラス化し得るものである。

【0040】

活物質本体にコーティングするための反応抑制層の前駆体溶液は、例えば、ホウ酸及びテトラエトキシシラン (TEOS) 等をエタノール中で混合して加水分解し、リチウム源及び炭素源として有機酸リチウム塩を加えることによって、生成され得る。

【0041】

ここで、ホウ酸及び TEOS は、加水分解し重合させて B-Si のガラスのネットワークを形成することができる。加水分解反応は、水分を加えるか、または大気中の水分と反応させて行ってもよい。このガラスのネットワーク中にリチウムイオンが入ることによってリチウム伝導性を得ることができる。

40

【0042】

調製した反応抑制層の前駆体溶液は、活物質本体にコーティングされ得る。反応抑制層前駆体溶液の活物質本体へのコーティングは、活物質の粉体に溶液をコーティングすることができる任意の方法で行うことができ、例えば転動流動コーティング装置を用いて行うことができる。

【0043】

50

活物質本体にコーティングする反応抑制層の厚みは、例えば転動流動コーティング装置を用いる場合、コーティング時間等の条件を変えることによって変更され得る。

【0044】

反応抑制層前駆体をコーティングした正極活物質を、高酸素濃度雰囲気中で熱処理することによって、本発明のカーボンを含んだ反応抑制層によりコーティングされている正極活物質粒子を得ることができる。高酸素濃度雰囲気中の熱処理によって、ガラスネットワーク中に含まれる残存溶媒等が除去され、反応抑制層の密度を高めつつ、反応抑制層中にカーボンを単体で存在させることができる。

【0045】

反応抑制層中にカーボンを単体で存在させるために、酸素濃度は、好ましくは50vol%以上、より好ましくは60vol%以上、さらに好ましくは70vol%以上、さらに好ましくは80vol%以上、さらに好ましくは90vol%以上、よりさらに好ましくは95vol%以上である。

【0046】

熱処理温度については、反応抑制層の緻密化を促進できる温度にすることができる。熱処理温度が高すぎると活物質と反応抑制層が反応しやすくなるため450以下が好ましく、400以下がさらに好ましい。また、反応抑制層の緻密化及び残留有機物の除去のため250以上が好ましく、300以上がさらに好ましい。

【実施例】

【0047】

以下に、本発明の正極活物質粒子及びその製造方法の具体的な実施例を示す。

【0048】

(実施例1)

まず、 $\text{Li}_3\text{BO}_3 - \text{Li}_4\text{SiO}_4$ 反応抑制層の前駆体溶液を調製した。エタノール中にホウ酸が0.066mol/L、TEOSが0.066mol/L、及び酢酸リチウムが0.463mol/L含まれるように、エタノール溶媒に、等モルのホウ酸及びTEOS、並びに酢酸リチウムを溶解させて、 $\text{Li}_3\text{BO}_3 - \text{Li}_4\text{SiO}_4$ 反応抑制層の前駆体溶液を調製した。調製方法について以下に具体的に示す。

【0049】

ビーカー中で、141.0gのエタノールに7.468gの H_3BO_3 を加えて溶解させた。別のビーカー中で25.170gのTEOSを141.0gのエタノールに加えて溶解させた。 H_3BO_3 及びTEOSを溶解させた溶液を混合して攪拌し、次いで、この混合溶液に13.05gの脱イオン水を加えて22時間攪拌した。

【0050】

ビーカー中で、1441.4gのエタノールに86.251gの $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を加えて2時間攪拌して溶解させ、これを上記で調製した H_3BO_3 及びTEOSを溶解させた溶液と混合して、20時間攪拌し、 $\text{Li}_3\text{BO}_3 - \text{Li}_4\text{SiO}_4$ 反応抑制層の前駆体溶液を生成した。

【0051】

調製した反応抑制層前駆体溶液の活物質本体へのコーティングは、転動流動コーティング装置（パウレック製、MP-01）を用いて行った。

【0052】

平均粒径4 μm の $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正極活物質粉体1250gを転動流動コーティング装置内に入れ、流動ガスとして、0.25m³/分、50の乾燥空気を導入した。正極活物質粉体を乾燥空気によって巻き上げて転動流動コーティング装置内部で循環させながら、調製した前駆体溶液をスプレーノズルから4g/分で噴霧した。転動流動コーティング装置を8時間動作させ、 $\text{Li}_3\text{BO}_3 - \text{Li}_4\text{SiO}_4$ 反応抑制層の前駆体をコーティングした正極活物質粉体を得た。

【0053】

$\text{Li}_3\text{BO}_3 - \text{Li}_4\text{SiO}_4$ 反応抑制層の前駆体をコーティングした正極活物質粉体を、

10

20

30

40

50

アルミナ製るつぼに入れて、電気炉にて、酸素濃度 95 vol % で、350 、5 時間、熱処理を行い、 $\text{Li}_3\text{BO}_3 - \text{Li}_4\text{SiO}_4$ の反応抑制層をコーティングした正極活物質粒子を得た。得られた正極活物質粒子の断面について、透過型電子顕微鏡 (TEM、日本電子製、JEM-2100F、200 kV) で観察を行い、 $\text{LiBO}_3 - \text{LiSiO}_4$ 反応抑制層は、平均 10 nm 厚で活物質本体にコーティングされていることが分かった。

【0054】

(比較例 1)

実施例 1 と同様の条件で反応抑制層の前駆体溶液を調製し、活物質へのコーティングを行った。次いで、電気炉にて、大気中 (酸素濃度 21 vol %) で、350 、5 時間、熱処理を行い、反応抑制層をコーティングした正極活物質粒子を得た。反応抑制層は、平均 10 nm 厚で活物質本体にコーティングされていた。

10

【0055】

実施例 1 及び比較例 1 で形成した正極活物質粒子の反応抑制層に含まれるカーボンについて、ラマン分光法で分析を行った。分析条件は次の通りである：励起波長 514.5 nm、レーザーパワー 20 mW、レーザー照射径 1 μm 、露光時間 30 秒、積算回数 8 回、回折格子 600 gr/mm、共焦点ホール径 30 μm 、室温、大気中。

【0056】

図 3 及び 4 に、実施例 1 及び比較例 1 でそれぞれ形成した正極活物質粉体の反応抑制層についてのラマンスペクトルを示す。実施例 1 で形成した反応抑制層についてのラマンスペクトルには、 1340 cm^{-1} 及び 1590 cm^{-1} にカーボンが単体で存在することを示すピークがみられた。一方で、比較例 1 で形成した反応抑制層についてのラマンスペクトルには、同様のピークはみられなかった。この分析結果から、実施例 1 で形成した反応抑制層中には、カーボンが単体で存在していることが分かった。

20

【0057】

以上の結果から、本発明により、活物質と固体電解質との界面抵抗の増加を抑制するための反応抑制層を正極活物質の表面に形成すると同時に、反応抑制層中に電子伝導性を有するカーボンを単体で存在させた活物質粒子を得ることができることが分かった。

【符号の説明】

【0058】

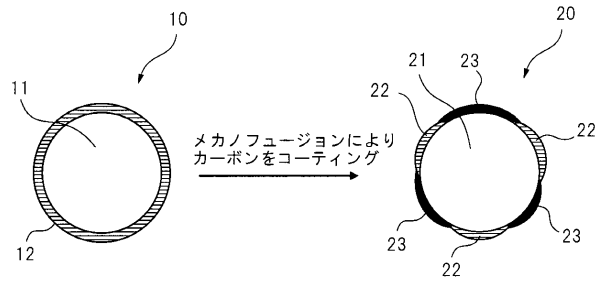
- 10 活物質粒子
- 11 活物質本体
- 12 反応抑制層
- 20 メカノフュージョン後の活物質粒子
- 21 活物質本体
- 22 反応抑制層
- 23 カーボン
- 30 活物質粒子
- 31 活物質本体
- 32 炭素源含有反応抑制層前駆体
- 40 高酸素雰囲気熱処理後の活物質粒子
- 41 活物質本体
- 42 カーボン含有反応抑制層

30

40

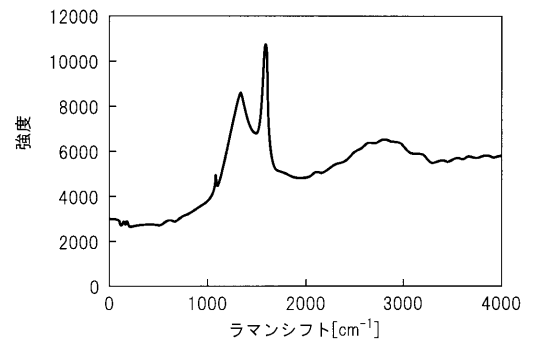
【図 1】

図1



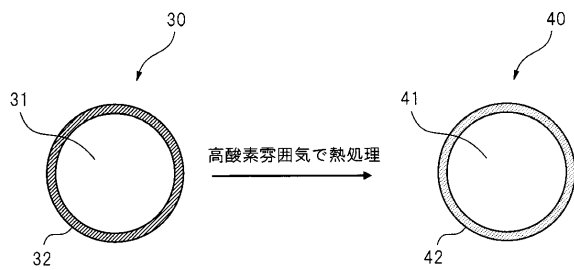
【図 3】

図3



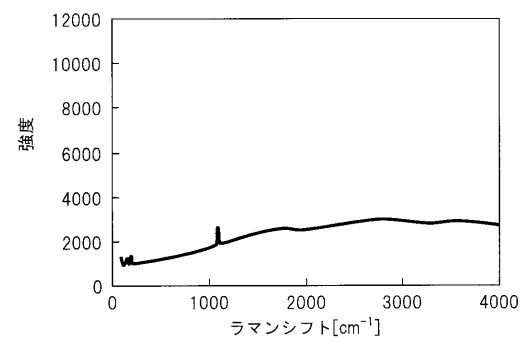
【図 2】

図2



【図 4】

図4



フロントページの続き

(72)発明者 内山 貴之

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 AJ14 AK01 AK02 AK03 AK05 AL01 AL07 AL11 AL12
AM12 CJ02 CJ08 CJ11 CJ22 CJ28 DJ16 EJ03 EJ04 HJ07
5H050 AA12 AA19 BA16 BA17 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11
CB01 CB08 CB09 CB11 CB12 FA17 FA18 GA02 GA10 GA11
GA22 GA27 HA07