

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7331641号
(P7331641)

(45)発行日 令和5年8月23日(2023.8.23)

(24)登録日 令和5年8月15日(2023.8.15)

(51)国際特許分類 F I
H 0 1 M 4/525(2010.01) H 0 1 M 4/525
H 0 1 M 4/36 (2006.01) H 0 1 M 4/36 C

請求項の数 9 (全42頁)

(21)出願番号	特願2019-201089(P2019-201089)	(73)特許権者	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区新宿四丁目1番6号
(22)出願日	令和1年11月5日(2019.11.5)	(74)代理人	100091292 弁理士 増田 達哉
(65)公開番号	特開2021-77462(P2021-77462A)	(74)代理人	100091627 弁理士 朝比 一夫
(43)公開日	令和3年5月20日(2021.5.20)	(72)発明者	横山 知史 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイ コーエプソン株式会社内
審査請求日	令和4年8月10日(2022.8.10)	(72)発明者	寺岡 努 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイ コーエプソン株式会社内
		(72)発明者	山本 均 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイ 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 正極活物質複合粒子および粉末

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

層状の結晶構造を有するリチウム複合酸化物を含む正極活物質で構成された母粒子と、前記正極活物質とは異なる複酸化物、リチウム化合物およびオキソ酸化合物を含む材料で構成され、前記母粒子の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層と、を有することを特徴とする正極活物質複合粒子。

【請求項2】

前記オキソ酸化合物は、オキソアニオンとして、硝酸イオン、硫酸イオンのうちの少なくとも一方を含んでいる請求項1に記載の正極活物質複合粒子。

【請求項3】

Mを、T a、S b、N bの中から選ばれる1種以上の金属元素としたとき、前記正極活物質とは異なる複酸化物中に含まれるL aとZ rとMとの物質量の比率が、3 : 2 - x : xであり、かつ、0 < x < 2 . 0 の関係を満たす請求項1または2に記載の正極活物質複合粒子。

【請求項4】

前記正極活物質とは異なる複酸化物の結晶相がパイロクロア型結晶である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の正極活物質複合粒子。

【請求項5】

前記母粒子の平均粒径は、1 . 0 μ m以上3 0 μ m以下である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の正極活物質複合粒子。

【請求項 6】

前記被覆層の平均厚さは、 $0.002\ \mu\text{m}$ 以上 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の正極活物質複合粒子。

【請求項 7】

前記被覆層は、前記母粒子の表面の 10% 以上の面積を被覆している請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の正極活物質複合粒子。

【請求項 8】

前記正極活物質は、 LiCoO_2 である請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の正極活物質複合粒子。

【請求項 9】

請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の正極活物質複合粒子を複数個含むことを特徴とする粉末。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極活物質複合粒子および粉末に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池は、幅広い産業において高エネルギーの電源として重要性を増しており、特に、電解質を固体電解質に置き換えた全固体電池が、安全性や急速充放電を実現する技術として注目されている。

【0003】

全固体電池は、材料や構造上の特性ゆえに内部抵抗が高くなりやすく、室温付近の温度、例えば、10 以上 35 以下では十分に動作しないものが多いが、近年では、室温付近の温度でも従来のリチウムイオン二次電池並みの充電特性が求められるようになってきており、室温付近の温度での動作において内部抵抗によって生じる充放電容量の劇的な低下が問題となっている。

【0004】

そのため、全固体電池の構成部材である活物質を含む材料で構成された部分の電気抵抗や、固体電解質を含む材料で構成された部分のイオン伝導抵抗等のいわゆる内部抵抗を低減する試みが行われており、特に、正極活物質および固体電解質を含む正極合材の部分が、全固体電池の内部抵抗のうち大きな割合を占めていることが明らかになっている。

【0005】

しかしながら、室温付近の温度において固体電解質と正極活物質の間における電荷移動抵抗を小さくできる界面形成技術が不足しているため、正極合材の内部抵抗を低減することが難しく、室温付近の温度における全固体電池の充放電特性は従来のリチウムイオン二次電池の水準には達していなかった。

【0006】

そこで、界面形成技術に頼らず正極合材の内部抵抗を低減するため、正極合材を薄く成形して抵抗値を低下させる手法や、導電助剤にカーボンナノチューブを採用する手法、正極活物質を構成する酸素の一部を窒素で置換し、正極活物質自身の電子伝導性を高める手法等が試みられている。

【0007】

しかしながら、正極活物質と固体電解質との間をリチウムイオンが出入りする際に生じる電荷移動過程において、界面形成が不十分であると界面近傍でリチウムイオンが欠乏し、電荷移動反応が進行しなくなるため、電氣的な設計手段によって内部抵抗を低減しても、実用に耐えうる全固体電池を形成するには限界があった。

【0008】

そこで近年では、正極活物質と固体電解質との電荷移動が生じる界面の電氣的状態に作用する材料を配置することで、電荷移動抵抗を低減し、また、高率充放電時のイオン欠乏

10

20

30

40

50

を回避する試みが注目されている。

【0009】

例えば、特許文献1には、固体電解質と活物質の密着性を向上するために、相互に結合したリチウムイオン伝導性無機固体電解質粒子と導電剤粒子とからなる層で活物質粒子を被覆する技術が開示されている。

【0010】

また、特許文献2には、イオン伝導体と正極活物質とを強固に接続するため、 SiO_2 のような低融点の物質や非晶質を混合して高温で焼結する試みが行われている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0011】

【文献】特開2003-59492号公報

特開2014-93260号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、特許文献1に記載の構成では、固体電解質内に無数の空隙が生じやすく、また界面が点接触となりやすいため、界面近傍でのリチウムイオンの欠乏が容易に生じてしまい室温付近の温度で十分に動作する全固体電池を実現する技術たりえなかった。

【0013】

20

また、特許文献2に記載の構成では、イオン伝導体とリチウムイオン濃度が異なる媒質を混合しており、充放電時に両者界面でキャパシター抵抗が形成されるため、正味の正極合材の内部抵抗がかえって増加してしまう問題があった。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、上述の課題を解決するためになされたものであり、以下の適用例として実現することができる。

【0015】

本発明の適用例に係る正極活物質複合粒子は、層状の結晶構造を有するリチウム複合酸化物を含む正極活物質で構成された母粒子と、

30

前記正極活物質とは異なる複酸化物、リチウム化合物およびオキシ酸化合物を含む材料で構成され、前記母粒子の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層と、を有することを特徴とする。

【0016】

また、本発明の他の適用例に係る正極活物質複合粒子では、前記オキシ酸化合物は、オキソアニオンとして、硝酸イオン、硫酸イオンのうちの少なくとも一方を含んでいる。

【0017】

また、本発明の他の適用例に係る正極活物質複合粒子では、Mを、Ta、Sb、Nbの中から選ばれる1種以上の金属元素としたとき、前記正極活物質とは異なる複酸化物中に含まれるLaとZrとMとの物質量の比率が、 $3:2-x:x$ であり、かつ、 $0 < x < 2.0$ の関係を満たす。

40

【0018】

また、本発明の他の適用例に係る正極活物質複合粒子では、前記正極活物質とは異なる複酸化物の結晶相がパイロクロア型結晶である。

【0019】

また、本発明の他の適用例に係る正極活物質複合粒子では、前記母粒子の平均粒径は、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下である。

【0020】

また、本発明の他の適用例に係る正極活物質複合粒子では、前記被覆層の平均厚さは、 $0.002\ \mu\text{m}$ 以上 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下である。

50

【 0 0 2 1 】

また、本発明の他の適用例に係る正極活物質複合粒子では、前記被覆層は、前記母粒子の表面の10%以上の面積を被覆している。

【 0 0 2 2 】

また、本発明の他の適用例に係る正極活物質複合粒子では、前記正極活物質は、 LiCoO_2 である。

【 0 0 2 3 】

本発明の適用例に係る粉末は、本発明の適用例に係る正極活物質複合粒子を複数個含むことを特徴とする。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 4 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明の正極活物質複合粒子を模式的に示す断面図である。

【 図 2 】 図 2 は、第 1 実施形態のリチウムイオン二次電池の構成を模式的に示す概略斜視図である。

【 図 3 】 図 3 は、第 1 実施形態のリチウムイオン二次電池の構造を模式的に示す概略断面図である。

【 図 4 】 図 4 は、第 2 実施形態のリチウムイオン二次電池の構成を模式的に示す概略斜視図である。

【 図 5 】 図 5 は、第 2 実施形態のリチウムイオン二次電池の構造を模式的に示す概略断面図である。

【 図 6 】 図 6 は、第 1 実施形態のリチウムイオン二次電池の製造方法を示すフローチャートである。

【 図 7 】 図 7 は、第 1 実施形態のリチウムイオン二次電池の製造方法を模式的に示す概略図である。

【 図 8 】 図 8 は、第 1 実施形態のリチウムイオン二次電池の製造方法を模式的に示す概略図である。

【 図 9 】 図 9 は、正極合材の他の形成方法を模式的に示す概略断面図である。

【 図 1 0 】 図 1 0 は、第 2 実施形態のリチウムイオン二次電池の製造方法を示すフローチャートである。

【 図 1 1 】 図 1 1 は、第 2 実施形態のリチウムイオン二次電池の製造方法を模式的に示す概略図である。

【 図 1 2 】 図 1 2 は、第 2 実施形態のリチウムイオン二次電池の製造方法を模式的に示す概略図である。

【 図 1 3 】 図 1 3 は、第 2 実施形態のリチウムイオン二次電池の製造方法を模式的に示す概略図である。

【 図 1 4 】 図 1 4 は、実施例 1 に係る焼成体についての透過型電子顕微鏡写真である。

【 図 1 5 】 図 1 5 は、比較例 3 に係る焼成体についての透過型電子顕微鏡写真である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 5 】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[1] 正極活物質複合粒子

まず、本発明の正極活物質複合粒子について説明する。

【 0 0 2 6 】

図 1 は、本発明の正極活物質複合粒子を模式的に示す断面図である。なお、図 1 では、便宜上、母粒子 P 1 1 の全表面が被覆層 P 1 2 で被覆されているように図示されているが、これに限らない。

【 0 0 2 7 】

本発明の正極活物質複合粒子 P 1 は、後に詳述するリチウムイオン二次電池の正極合材の形成に用いられるものである。特に、正極活物質複合粒子 P 1 は、通常、複数個の正極活物質複合粒子 P 1 の集合体である粉末 P 1 0 0 として用いられるものである。すなわち

10

20

30

40

50

、本発明の粉末 P 1 0 0 は、複数個の正極活物質複合粒子 P 1 を含むものである。図 1 に示すように、正極活物質複合粒子 P 1 は、母粒子 P 1 1 と、母粒子 P 1 1 の表面の少なくとも一部を被覆する被覆層 P 1 2 とを有する。母粒子 P 1 1 は、層状の結晶構造を有するリチウム複合酸化物を含む正極活物質で構成されている。被覆層 P 1 2 は、前記正極活物質とは異なる複酸化物、リチウム化合物およびオキソ酸化合物を含む材料で構成されている。

【 0 0 2 8 】

これにより、内部抵抗、特に、正極合材での内部抵抗が小さく、充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池の製造に好適に用いることができる正極活物質複合粒子を提供することができる。より具体的には、オキソ酸化合物が被覆層 P 1 2 に含まれることにより、被覆層 P 1 2 中に含まれる前記複酸化物の融点を低下させることができる。これにより、比較的低温、比較的短時間の熱処理である焼成処理で、結晶成長を促進しつつ被覆層 P 1 2 の構成材料を酸化物である固体電解質へと変換するとともに、母粒子 P 1 1 を構成する正極活物質との密着性、各正極活物質複合粒子 P 1 の被覆層 P 1 2 に対応する固体電解質同士の密着性等を優れたものとすることができる。その結果、形成される正極合材は、緻密度が高く、内部抵抗の低いものとなる。また、反応時に被覆層 P 1 2 に含まれる複酸化物にリチウムイオンを取り込ませる反応を生じることができる作用のため、低温でリチウム含有複酸化物である固体電解質を形成することができる。したがって、例えば、リチウムイオンの揮散によるイオン伝導率の低下を抑制でき、充放電特性、特に、高負荷での充放電特性に優れた全固体電池の製造に好適に適用することができる。

【 0 0 2 9 】

これに対し、上記のような条件を満たさない場合には、満足のいく結果が得られない。

例えば、正極活物質複合粒子の代わりに、被覆層を有さない正極活物質と正極活物質を含まない固体電解質粒子とを併用した組成物では、当該組成物を焼成した際に、粒子間に隙間が残りやすく、緻密度が十分に高い正極合材を得ることができない。その結果、得られる正極合材は、内部抵抗が大きいものとなり、当該正極合材を有するリチウムイオン二次電池は、充放電特性に劣ったものとなる。

【 0 0 3 0 】

また、前記母粒子を有さない、前記被覆層の構成材料で構成された粒子では、複数個の当該粒子を含む組成物を焼成した際に、緻密度を十分に高めることが困難となる。

【 0 0 3 1 】

また、母粒子の表面に被覆層が設けられた構造の粒子であっても、被覆層がオキソ酸化合物を含まない場合、前記複酸化物の融点を低下させる効果が得られず、複数個の当該粒子を含む組成物を焼成した際に、当該粒子間に隙間が残りやすく、緻密度が十分に高い正極合材を得ることができない。その結果、得られる正極合材は、内部抵抗が大きいものとなり、当該正極合材を有するリチウムイオン二次電池は、充放電特性に劣ったものとなる。

【 0 0 3 2 】

また、母粒子の表面に被覆層が設けられた構造の粒子であっても、被覆層が前記複酸化物を含まない場合、リチウム含有複酸化物である固体電解質を形成することができない。

【 0 0 3 3 】

また、母粒子の表面に被覆層が設けられた構造の粒子であっても、被覆層がリチウム化合物を含まない場合、リチウム含有複酸化物である固体電解質を形成することができない。

【 0 0 3 4 】

また、母粒子の表面に被覆層が設けられた構造の粒子であっても、母粒子が、層状の結晶構造を有するリチウム複合酸化物以外の正極活物質で構成されている場合、構成元素の溶解による粒子の微粉化等の望ましくない反応が発生するという問題を生じる。

【 0 0 3 5 】

上述したように、被覆層 P 1 2 は、前記正極活物質とは異なる複酸化物、リチウム化合物およびオキソ酸化合物を含む材料で構成されている。一方、後述するように、オキソ酸化合物が、オキソアニオンとともにリチウムイオンを含む化合物であってもよい。このよ

10

20

30

40

50

うな場合、当該化合物は、オキソ酸化合物であるとともに、リチウム化合物であると言える。したがって、例えば、被覆層 P 1 2 が、前記正極活物質とは異なる複酸化物と、オキソアニオンとともにリチウムイオンを含む化合物とのみからなるものである場合であっても、「被覆層 P 1 2 は、前記正極活物質とは異なる複酸化物、リチウム化合物およびオキソ酸化合物を含む材料で構成されている」として取り扱うものとする。

【 0 0 3 6 】

以下、母粒子 P 1 1 と、母粒子 P 1 1 を被覆する被覆層 P 1 2 とを有する正極活物質複合粒子 P 1 について、詳細に説明する。

【 0 0 3 7 】

[1 - 1] 母粒子

正極活物質複合粒子 P 1 を構成する母粒子 P 1 1 は、電気化学的なりチウムイオンの吸蔵・放出を繰り返すことが可能な正極活物質、より詳しくは、層状の結晶構造を有するリチウム複合酸化物を含む正極活物質で構成されたものである。正極活物質複合粒子 P 1 がコアシェル構造を有するものとする、母粒子 P 1 1 は、コアシェル構造におけるコアに相当するものである。

【 0 0 3 8 】

層状の結晶構造を有するリチウム複合酸化物としては、例えば、Li および遷移金属 T の複合酸化物等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

複合酸化物を構成する遷移金属 T は、周期表での第 3 族元素から第 1 1 族元素の間に存在する元素であればいかなるものであってもよいが、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケルおよび銅よりなる群から選択される少なくとも 1 種であるのが好ましい。

【 0 0 4 0 】

正極活物質を構成する複合酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 、 LiMnPO_4 、 LiFeBO_3 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 Li_2CuO_2 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 等が挙げられ、これらから選択される 1 種または 2 種以上を組み合わせ用いることができる。また、正極活物質を構成する複合酸化物としては、例えば、 LiFeF_3 等のフッ化物を用いてもよい。

【 0 0 4 1 】

中でも、正極活物質は、 LiCoO_2 であるのが好ましい。

これにより、正極活物質複合粒子 P 1 を適用したリチウムイオン二次電池の内部抵抗、特に、正極合材における内部抵抗をより小さくすることができ、リチウムイオン二次電池の充放電特性を特に優れたものとすることができる。

【 0 0 4 2 】

正極活物質複合粒子 P 1 を構成する母粒子 P 1 1 は、層状の結晶構造を有するリチウム複合酸化物に加えて、他の成分を含むものであってもよい。このような成分としては、例えば、 LiBH_4 や $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 等のホウ素化物錯体化合物、ポリビニルピリジン - ヨウ素錯体等のヨウ素錯体化合物、硫黄等の非金属化合物等が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

ただし、母粒子 P 1 1 中における、層状の結晶構造を有するリチウム複合酸化物以外の成分の含有率は、3.0 質量% 以下であるのが好ましく、1.0 質量% 以下であるのがより好ましく、0.3 質量% 以下であるのがさらに好ましい。

【 0 0 4 4 】

母粒子 P 1 1 の平均粒径は、特に限定されないが、1.0 μm 以上 30 μm 以下であるのが好ましく、2.0 μm 以上 25 μm 以下であるのがより好ましく、3.0 μm 以上 20 μm 以下であるのがさらに好ましい。

【 0 0 4 5 】

これにより、正極活物質複合粒子 P 1 を、好適な大きさに調整しやすくなり、正極活物

10

20

30

40

50

質複合粒子 P 1 の流動性、取り扱いのしやすさをより良好なものとする事ができる。また、正極活物質複合粒子 P 1 の大きさを好適なものとする上で、被覆層 P 1 2 の厚さや、母粒子 P 1 1 の平均粒径に対する被覆層 P 1 2 の平均厚さの比率を、好適な範囲内の数値に調整しやすくなる。その結果、正極活物質複合粒子 P 1 を適用したリチウムイオン二次電池の内部抵抗をより小さくすることができ、リチウムイオン二次電池の充放電特性を特に優れたものとする事ができる。また、正極活物質複合粒子 P 1 の生産性の向上、生産コストの低減の観点からも有利である。

【 0 0 4 6 】

なお、本明細書において、平均粒径とは、体積基準の平均粒径を言い、例えば、サンプルをメタノールに添加し、超音波分散器で 3 分間分散した分散液をコールターカウンター法粒度分布測定器 (COULTER ELECTRONICS INS 製 T A - I I 型) にて、50 μm のアパチャーを用いて測定することにより求めることができる。

10

【 0 0 4 7 】

図中、母粒子 P 1 1 は、真球状をなすものであるが、母粒子 P 1 1 の形状は、これに限定されない。

【 0 0 4 8 】

粉末 P 1 0 0 は、母粒子 P 1 1 の条件が互いに異なる正極活物質複合粒子 P 1 を含んでもよい。例えば、粉末 P 1 0 0 は、母粒子 P 1 1 の条件が異なる正極活物質複合粒子 P 1 として、母粒子 P 1 1 の粒径が異なる正極活物質複合粒子 P 1、母粒子 P 1 1 の組成が異なる正極活物質複合粒子 P 1 等を含んでもよい。

20

【 0 0 4 9 】

[1 - 2] 被覆層

母粒子 P 1 1 を被覆する被覆層 P 1 2 は、前記正極活物質とは異なる複酸化物、リチウム化合物およびオキソ酸化合物を含む材料で構成されたものである。正極活物質複合粒子 P 1 がコアシェル構造を有するものとする、被覆層 P 1 2 は、コアシェル構造におけるシェルに相当するものである。

【 0 0 5 0 】

[1 - 2 - 1] 複酸化物

被覆層 P 1 2 を構成する複酸化物は、母粒子 P 1 1 を構成する正極活物質とは異なるものである。

30

以下、被覆層 P 1 2 を構成する複酸化物を「前駆酸化物」ともいう。

【 0 0 5 1 】

前駆酸化物は、母粒子 P 1 1 を構成する正極活物質とは異なる複酸化物であればよいが、前駆酸化物の常温常圧における結晶相が、正極活物質複合粒子 P 1 を用いて正極合材を得る熱処理で形成される固体電解質の結晶相とは異なるものであるのが好ましい。

【 0 0 5 2 】

これにより、正極活物質複合粒子 P 1 に対する熱処理を、より低温、より短時間とした場合であっても、製造される正極合材での内部抵抗をより小さいものとする事ができ、充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池の製造に好適に用いることができる。

【 0 0 5 3 】

40

なお、本明細書において、常温常圧とは、25、1 気圧のことを言う。また、本明細書において、結晶相について「異なる」とは、結晶相の型が同一でないことその他、型が同じでも少なくとも 1 つの格子定数が異なるもの等をも含む広い概念である。

【 0 0 5 4 】

前駆酸化物の結晶相は、いかなるものであってもよいが、パイロクロア型結晶であるのが好ましい。

【 0 0 5 5 】

これにより、正極活物質複合粒子 P 1 に対する熱処理を、より低温、より短時間とした場合であっても、製造される正極合材での内部抵抗をより小さいものとする事ができ、充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池の製造に好適に用いることができる。

50

【 0 0 5 6 】

なお、前駆酸化物の結晶相としては、上記のパイロクロア型結晶以外の結晶相、例えば、ペロブスカイト構造、岩塩型構造、ダイヤモンド構造、蛍石型構造、スピネル型構造等の立方晶、ラムズデライト型等の斜方晶、コランダム型等の三方晶等であってもよい。

【 0 0 5 7 】

前駆酸化物の組成は、特に限定されないが、前駆酸化物は、Mを、Nb、TaおよびSbよりなる群から選択される少なくとも1種の元素としたとき、La、ZrおよびMを含む複酸化物であるのが好ましい。

【 0 0 5 8 】

これにより、正極活物質複合粒子P1に対する熱処理を、より低温、より短時間とした場合であっても、製造される正極合材での内部抵抗をより小さいものとすることができ、充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池の製造に好適に用いることができる。

10

【 0 0 5 9 】

前記Mは、Nb、TaおよびSbよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であればよいが、Nb、TaおよびSbよりなる群から選択される2種以上の元素であるのが好ましい。

これにより、前述した効果がより顕著に発揮される。

【 0 0 6 0 】

Mを、Ta、Sb、Nbの中から選ばれる1種以上の金属元素としたとき、前駆酸化物中に含まれるLaとZrとMとの物質量の比率は、 $3 : 2 - x : x$ であり、かつ、 $0 < x < 2.0$ の関係を満たすのが好ましい。

20

これにより、前述した効果がより顕著に発揮される。

【 0 0 6 1 】

前駆酸化物の結晶粒径は、特に限定されないが、10nm以上200nm以下であるのが好ましく、15nm以上180nm以下であるのがより好ましく、20nm以上160nm以下であるのがさらに好ましい。

【 0 0 6 2 】

これにより、表面エネルギーの増大に伴う融点降下現象である、いわゆる、Gibbs-Thomson効果によって、前駆酸化物の溶融温度や、正極活物質複合粒子P1の焼成温度をさらに低下させることができる。また、正極活物質複合粒子P1を用いて形成される正極合材と、異種材料との接合を向上させたり、欠陥密度を低減したりするうえでも有利である。

30

【 0 0 6 3 】

前駆酸化物は、実質的に単独の結晶相で構成されているものであるのが好ましい。

これにより、正極活物質複合粒子P1を用いて正極合材を製造する際、すなわち、高温結晶相が生成する際に経る結晶相遷移が実質的に1回になるため、結晶相転移にともなう元素の偏析や熱分解による夾雑結晶の生成が抑制され、製造される正極合材の各種特性がさらに向上する。

【 0 0 6 4 】

なお、正極活物質複合粒子P1について、TG-DTAで昇温レート10 /分で測定した際に、300 以上1,000 以下の範囲における発熱ピークが1つのみ観測される場合には、「実質的に単独の結晶相で構成されている」と判断することができる。

40

【 0 0 6 5 】

被覆層P12中における前駆酸化物の含有率は、特に限定されないが、35質量%以上75質量%以下であるのが好ましく、45質量%以上65質量%以下であるのがより好ましく、55質量%以上60質量%以下であるのがさらに好ましい。

【 0 0 6 6 】

これにより、正極活物質複合粒子P1に対する熱処理を、より低温、より短時間とした場合であっても、製造される正極合材での内部抵抗をより小さいものとすることができ、充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池の製造に好適に用いることができる。

50

【 0 0 6 7 】

正極活物質複合粒子 P 1 は、複数種の前駆酸化物を含有していてもよい。正極活物質複合粒子 P 1 が複数種の前駆酸化物を含有している場合、正極活物質複合粒子 P 1 における前駆酸化物の含有率の値としては、これらの含有率の和を採用するものとする。

【 0 0 6 8 】

[1 - 2 - 2] リチウム化合物

被覆層 P 1 2 は、リチウム化合物を含んでいる。

【 0 0 6 9 】

これにより、被覆層 P 1 2 により形成される固体電解質を、リチウム含有複酸化物で構成されたものとして、イオン伝導度等の特性に優れたものとして用いることができる。

10

【 0 0 7 0 】

被覆層 P 1 2 中に含まれるリチウム化合物としては、例えば、 LiH 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO 、 LiClO_4 、 LiNO_3 、 LiNO_2 、 Li_3N 、 LiN_3 、 LiNH_2 、 Li_2SO_4 、 Li_2S 、 LiOH 、 Li_2CO_3 等の無機塩、ギ酸リチウム、酢酸リチウム、プロピオン酸リチウム、2-エチルヘキサン酸リチウム、ステアリン酸リチウム等のカルボン酸塩、乳酸リチウム、リンゴ酸リチウム、クエン酸リチウム等のヒドロキシ酸塩、シュウ酸リチウム、マロン酸リチウム、マレイン酸リチウム等のジカルボン酸塩、メトキシリチウム、エトキシリチウム、イソプロポキシリチウム等のアルコキシド、メチルリチウム、 n -ブチルリチウム等のアルキル化リチウム、 n -ブチル硫酸リチウム、 n -ヘキシル硫酸リチウム、ドデシル硫酸リチウム等の硫酸エステル、2,4-ペンタンジオナトリチウム等のジケトン錯体、およびこれらの水和物、ハロゲン置換物等の誘導体等が挙げられ、これらから選択される1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

20

【 0 0 7 1 】

中でも、リチウム化合物としては、 Li_2CO_3 および LiNO_3 よりなる群から選択される1種または2種であるのが好ましい。

これにより、前述した効果がより顕著に発揮される。

【 0 0 7 2 】

被覆層 P 1 2 中におけるリチウム化合物の含有率は、特に限定されないが、10質量%以上20質量%以下であるのが好ましく、12質量%以上18質量%以下であるのがより好ましく、15質量%以上17質量%以下であるのがさらに好ましい。

30

【 0 0 7 3 】

これにより、正極活物質複合粒子 P 1 に対する熱処理を、より低温、より短時間とした場合であっても、製造される正極合材での内部抵抗をより小さいものとして用いることができ、充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池の製造に好適に用いることができる。

【 0 0 7 4 】

被覆層 P 1 2 中における前駆酸化物の含有率を X_P [質量%]、被覆層 P 1 2 中におけるリチウム化合物の含有率を X_L [質量%] としたとき、 $0.13 \leq X_L / X_P \leq 0.58$ の関係を満足するのが好ましく、 $0.18 \leq X_L / X_P \leq 0.4$ の関係を満足するのがより好ましく、 $0.25 \leq X_L / X_P \leq 0.3$ の関係を満足するのがさらに好ましい。

40

【 0 0 7 5 】

これにより、正極活物質複合粒子 P 1 に対する熱処理を、より低温、より短時間とした場合であっても、製造される正極合材での内部抵抗をより小さいものとして用いることができ、充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池の製造に好適に用いることができる。

【 0 0 7 6 】

被覆層 P 1 2 は、複数種のリチウム化合物を含有していてもよい。被覆層 P 1 2 が複数種のリチウム化合物を含有している場合、被覆層 P 1 2 中におけるリチウム化合物の含有率の値としては、これらの含有率の和を採用するものとする。

【 0 0 7 7 】

[1 - 2 - 3] オキシ酸化合物

50

被覆層 P 1 2 は、金属元素を含まないオキシ酸化合物を含んでいる。

このようにオキシ酸化合物を含むことにより、前駆酸化物の融点を好適に降下させ、リチウム含有複酸化物の結晶成長を促進することができ、正極活物質複合粒子 P 1 に対する熱処理を、低温、短時間とした場合であっても、製造される正極合材での内部抵抗を十分に小さいものとすることができ、充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池の製造に好適に用いることができる。

【 0 0 7 8 】

オキシ酸化合物は、オキソアニオンを含む化合物である。

オキシ酸化合物を構成するオキソアニオンとしては、例えば、ハロゲンオキシ酸；ホウ酸イオン；炭酸イオン；オルト炭酸イオン；カルボン酸イオン；ケイ酸イオン；亜硝酸イオン；硝酸イオン；亜リン酸イオン；リン酸イオン；ヒ酸イオン；亜硫酸イオン；硫酸イオン；スルホン酸イオン；スルフィン酸イオン等が挙げられる。ハロゲンオキシ酸としては、例えば、次亜塩素酸イオン、亜塩素酸イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオン、次亜臭素酸イオン、亜臭素酸イオン、臭素酸イオン、過臭素酸イオン、次亜ヨウ素酸イオン、亜ヨウ素酸イオン、ヨウ素酸イオン、過ヨウ素酸イオン等が挙げられる。

【 0 0 7 9 】

特に、オキシ酸化合物は、オキソアニオンとして、硝酸イオン、硫酸イオンのうちの少なくとも一方を含んでいるのが好ましく、硝酸イオンを含んでいるのがより好ましい。

【 0 0 8 0 】

このようにオキシ酸化合物を含むことにより、前駆酸化物の融点を好適に降下させ、リチウム含有複酸化物の結晶成長を促進することができ、正極活物質複合粒子 P 1 に対する熱処理を、より低温、より短時間とした場合であっても、製造される正極合材での内部抵抗をより小さいものとすることができ、充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池の製造に好適に用いることができる。

【 0 0 8 1 】

オキシ酸化合物を構成するカチオンとしては、特に限定されず、例えば、水素イオン、アンモニウムイオン、リチウムイオン、ランタンイオン、ジルコニウムイオン、ニオブイオン、タンタルイオン、アンチモンイオン等が挙げられ、これらから選択される 1 種または 2 種以上を組み合わせる用いることができるが、被覆層 P 1 2 により形成される固体電解質の構成金属元素のイオンであるのが好ましい。

【 0 0 8 2 】

これにより、形成される固体電解質中に、好ましくない不純物が残存することをより効果的に防止することができる。

【 0 0 8 3 】

なお、オキシ酸化合物が、オキソアニオンとともにリチウムイオンを含む化合物である場合には、当該化合物は、オキシ酸化合物であるとともに、リチウム化合物であると言える。

【 0 0 8 4 】

被覆層 P 1 2 中におけるオキシ酸化合物の含有率は、特に限定されないが、0.1 質量% 以上 20 質量% 以下であるのが好ましく、1.5 質量% 以上 15 質量% 以下であるのがより好ましく、2.0 質量% 以上 10 質量% 以下であるのがさらに好ましい。

【 0 0 8 5 】

これにより、被覆層 P 1 2 により形成される固体電解質中に、オキシ酸化合物が不本意に残存することをより確実に防止しつつ、正極活物質複合粒子 P 1 に対する熱処理を、より低温、より短時間とした場合であっても、製造される正極合材での内部抵抗をより小さいものとすることができ、充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池の製造に好適に用いることができる。

【 0 0 8 6 】

被覆層 P 1 2 中における前駆酸化物の含有率を X P [質量%]、被覆層 P 1 2 中におけるオキシ酸化合物の含有率を X O [質量%] としたとき、 $0.013 \leq X O / X P \leq 0.1$

10

20

30

40

50

58の関係を満足するのが好ましく、 $0.023 \leq X_O / X_P \leq 0.34$ の関係を満足するのがより好ましく、 $0.03 \leq X_O / X_P \leq 0.19$ の関係を満足するのがさらに好ましい。

【0087】

これにより、被覆層P12により形成される固体電解質中に、オキソ酸化合物が不本意に残存することをより確実に防止しつつ、正極活物質複合粒子P1に対する熱処理を、より低温、より短時間とした場合であっても、製造される正極合材での内部抵抗をより小さいものとすることができ、充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池の製造に好適に用いることができる。

【0088】

被覆層P12中におけるリチウム化合物の含有率を X_L [質量%]、被覆層P12中におけるオキソ酸化合物の含有率を X_O [質量%]としたとき、 $0.05 \leq X_O / X_L \leq 2$ の関係を満足するのが好ましく、 $0.08 \leq X_O / X_L \leq 1.25$ の関係を満足するのがより好ましく、 $0.11 \leq X_O / X_L \leq 0.67$ の関係を満足するのがさらに好ましい。

【0089】

これにより、被覆層P12により形成される固体電解質中に、オキソ酸化合物が不本意に残存することをより確実に防止しつつ、正極活物質複合粒子P1に対する熱処理を、より低温、より短時間とした場合であっても、製造される正極合材での内部抵抗をより小さいものとすることができ、充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池の製造に好適に用いることができる。

【0090】

被覆層P12は、複数種のオキソ酸化合物を含有していてもよい。被覆層P12が複数種のオキソ酸化合物を含有している場合、被覆層P12中におけるオキソ酸化合物の含有率の値としては、これらの含有率の和を採用するものとする。

【0091】

[1-2-4] その他の成分

被覆層P12は、前述したような、前駆酸化物、リチウム化合物およびオキソ酸化合物を含んでいるが、さらに、これら以外の成分を含んでいてもよい。以下、被覆層P12を構成する成分のうち、前駆酸化物、リチウム化合物、オキソ酸化合物以外の成分を「その他の成分」という。

【0092】

被覆層P12中に含まれるその他の成分としては、例えば、正極活物質、固体電解質、正極活物質複合粒子P1の製造過程で用いた溶媒成分等が挙げられる。

【0093】

被覆層P12中におけるその他の成分の含有率は、特に限定されないが、10質量%以下であるのが好ましく、5.0質量%以下であるのがより好ましく、0.5質量%以下であるのがさらに好ましい。

【0094】

被覆層P12は、その他の成分として複数種の成分を含有していてもよい。この場合、被覆層P12中におけるその他の成分の含有率の値としては、これらの含有率の和を採用するものとする。

【0095】

Mを、Nb、TaおよびSbよりなる群から選択される少なくとも1種の元素としたとき、被覆層P12は、LiとLaとZrとMを含むものであるのが好ましい。特に、被覆層P12中に含まれるLiとLaとZrとMとの物質量の比率は、 $7-x:3:2-x:x$ であり、かつ、 $0 < x < 2.0$ の関係を満たすのが好ましい。

【0096】

これにより、正極活物質複合粒子P1を用いて製造される正極合材での内部抵抗をより小さいものとすることができ、より優れた充放電特性を有するリチウムイオン二次電池を好適に製造することができる。

10

20

30

40

50

【0097】

ここで、 x は、 $0 < x < 2.0$ の条件を満足するものであるが、 $0.01 < x < 1.75$ の条件を満足するのが好ましく、 $0.1 < x < 1.25$ の条件を満足するのがより好ましく、 $0.2 < x < 1.0$ の条件を満足するのがさらに好ましい。

これにより、前述した効果がより顕著に発揮される。

【0098】

被覆層P12の平均厚さは、 $0.002\ \mu\text{m}$ 以上 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $0.03\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下であるのがさらに好ましい。

【0099】

これにより、正極活物質複合粒子P1の大きさ、および、母粒子P11の平均粒径に対する被覆層P12の平均厚さの比率をより好適な範囲に調整しやすくなる。その結果、例えば、正極活物質複合粒子P1の流動性、取り扱いのしやすさをより良好なものとし、また、正極活物質複合粒子P1を用いて製造される正極合材での内部抵抗をより小さいものとすることができ、より優れた充放電特性を有するリチウムイオン二次電池の製造に好適に適用することができる。

【0100】

なお、本明細書において、被覆層P12の平均厚さとは、粉末P100全体に含まれる母粒子P11と被覆層P12との比率から、各母粒子P11がその平均粒径と同一の直径を有する真球状をなすものであり、各母粒子P11の外表面全体に均一な厚さの被覆層P12が形成されているものと仮定した場合に求められる被覆層P12の厚さのことを言う。

【0101】

また、母粒子P11の平均粒径を $D\ [\mu\text{m}]$ 、被覆層P12の平均厚さを $T\ [\mu\text{m}]$ としたとき、 $0.0004 \leq T/D \leq 1.0$ の関係を満足するのが好ましく、 $0.0010 \leq T/D \leq 0.30$ の関係を満足するのがより好ましく、 $0.0020 \leq T/D \leq 0.15$ の関係を満足するのがさらに好ましい。

【0102】

これにより、正極活物質複合粒子P1の大きさ、および、母粒子P11の平均粒径に対する被覆層P12の平均厚さの比率をより好適な範囲に調整しやすくなる。その結果、例えば、正極活物質複合粒子P1の流動性、取り扱いのしやすさをより良好なものとし、また、正極活物質複合粒子P1を用いて製造される正極合材での内部抵抗をより小さいものとすることができ、より優れた充放電特性を有するリチウムイオン二次電池の製造に好適に適用することができる。

【0103】

被覆層P12は、母粒子P11の表面の少なくとも一部を覆うものであればよく、母粒子P11の外表面に対する被覆層P12の被覆率、すなわち、母粒子P11の外表面全面積に対する被覆層P12の被覆部分の面積の割合は、特に限定されないが、10%以上であるのが好ましく、20%以上であるのがより好ましく、30%以上であるのがさらに好ましい。また、被覆率の上限は、100%でも、100%未満でもよい。

【0104】

これにより、正極活物質複合粒子P1を用いて製造される正極合材での内部抵抗をより小さいものとすることができ、より優れた充放電特性を有するリチウムイオン二次電池を好適に製造することができる。

【0105】

正極活物質複合粒子P1の全質量に対する被覆層P12の質量の割合は、0.0001質量%以上150質量%以下であるのが好ましく、0.001質量%以上120質量%以下であるのがより好ましく、0.01質量%以上100質量%以下であるのがさらに好ましい。

【0106】

正極活物質複合粒子P1を構成する被覆層P12は、条件の異なる部位を有していても

10

20

30

40

50

よい。例えば、被覆層 P 1 2 は、母粒子 P 1 1 の一部の表面を被覆する第 1 の部分と、当該母粒子 P 1 1 の第 1 の部分で被覆されていない表面を被覆する第 2 の部分とを有するものであり、第 1 の部分と第 2 の部分とが異なる組成を有するものであってもよい。また、正極活物質複合粒子 P 1 を構成する被覆層 P 1 2 は、組成の異なる複数の層を備えた積層体であってもよい。また、母粒子 P 1 1 を被覆する被覆層 P 1 2 は、互いに厚さの異なる複数の領域を有するものであってもよい。

【 0 1 0 7 】

粉末 P 1 0 0 は、被覆層 P 1 2 の条件が互いに異なる正極活物質複合粒子 P 1 を含んでいてもよい。例えば、粉末 P 1 0 0 は、被覆層 P 1 2 の条件が異なる正極活物質複合粒子 P 1 として、被覆層 P 1 2 の厚さが異なる正極活物質複合粒子 P 1、被覆層 P 1 2 の組成が異なる正極活物質複合粒子 P 1 等を含んでいてもよい。

10

【 0 1 0 8 】

[1 - 3] その他の構成

正極活物質複合粒子 P 1 は、前述した母粒子 P 1 1 および被覆層 P 1 2 を有していればよく、さらに、他の構成を有していてもよい。このような構成としては、例えば、母粒子 P 1 1 と被覆層 P 1 2 との間に設けられた少なくとも 1 層の中間層、母粒子 P 1 1 の外表面のうち被覆層 P 1 2 で被覆されていない部位に設けられかつ被覆層 P 1 2 とは異なる材料で構成された他の被覆層等が挙げられる。

【 0 1 0 9 】

ただし、正極活物質複合粒子 P 1 中における、母粒子 P 1 1 および被覆層 P 1 2 以外の構成の占める割合は、3 . 0 質量 % 以下であるのが好ましく、1 . 0 質量 % 以下であるのがより好ましく、0 . 3 質量 % 以下であるのがさらに好ましい。

20

【 0 1 1 0 】

また、粉末 P 1 0 0 は、前述した正極活物質複合粒子 P 1 を複数個含むものであればよいが、正極活物質複合粒子 P 1 に加えて、さらに、他の構成を含むものであってもよい。

【 0 1 1 1 】

このような構成としては、例えば、母粒子 P 1 1 と同様の材料で構成され被覆層 P 1 2 で被覆されていない粒子、母粒子 P 1 1 と同様の材料で構成され被覆層 P 1 2 以外の材料で被覆された粒子、被覆層 P 1 2 と同様の材料で構成され母粒子 P 1 1 に付着していない粒子等が挙げられる。

30

【 0 1 1 2 】

ただし、粉末 P 1 0 0 中における、正極活物質複合粒子 P 1 以外の構成の占める割合は、2 0 質量 % 以下であるのが好ましく、1 0 質量 % 以下であるのがより好ましく、5 質量 % 以下であるのがさらに好ましい。

【 0 1 1 3 】

母粒子 P 1 1 と被覆層 P 1 2 との境界は、図 1 に示すように明確であってもよいが、境界部が必ずしも明確でなくてもよく、例えば、母粒子 P 1 1 と被覆層 P 1 2 とのうちの一方の構成成分の一部が、他方に移行していてもよい。

【 0 1 1 4 】

また、粉末 P 1 0 0 は、当該粉末 P 1 0 0 を構成する正極活物質複合粒子 P 1 のうち、半数以上の正極活物質複合粒子 P 1 が、前述した条件を満足するのが好ましい。また、前述した正極活物質複合粒子 P 1 についての好ましい条件のうち数値の条件は、各正極活物質複合粒子 P 1 についての平均値が満足しているのが好ましい。

40

【 0 1 1 5 】

[2] 正極活物質複合粒子の製造方法

次に、正極活物質複合粒子の製造方法について説明する。

【 0 1 1 6 】

正極活物質複合粒子は、例えば、混合液調製工程と、乾燥工程と、複酸化物形成工程とを有する方法を用いて、好適に製造することができる。

【 0 1 1 7 】

50

混合液調製工程は、リチウム化合物とリチウム以外の金属元素を含む金属化合物とが溶解しているとともに、正極活物質の粒子が分散している混合液を調製する工程である。

【0118】

乾燥工程は、前記混合液から液体成分を除去して、固体状の混合物を得る工程である。

複酸化物形成工程は、前記固体状の混合物に熱処理を施して、前記金属化合物を反応させて複酸化物を形成することにより、正極活物質の粒子を母粒子P11として、その表面に、正極活物質とは異なる複酸化物、リチウム化合物およびオキソ酸化合物を含む材料で構成された被覆層P12を形成する工程である。

【0119】

これにより、内部抵抗が小さく、充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池の製造に好適に用いることができる正極活物質複合粒子を効率よく製造することができる。

10

【0120】

以下、各工程について説明する。

[2-1] 混合液調製工程

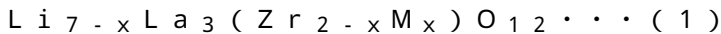
混合液調製工程では、リチウム化合物とリチウム以外の金属元素を含む金属化合物とが溶解しているとともに、正極活物質の粒子が分散している混合液を調製する。

【0121】

より具体的には、例えば、被覆層P12により形成される固体電解質が下記式(1)で表されるガーネット型の固体電解質である場合、混合液調製工程では、Mを、Nb、TaおよびSbよりなる群から選択される少なくとも1種の元素としたとき、金属元素Mを含む金属化合物、リチウム化合物、ランタン化合物およびジルコニウム化合物が溶解しているとともに、正極活物質の粒子が分散している混合液を調製する例が挙げられる。

20

【0122】



(ただし、式(1)中、Mは、Ta、Sb、Nbの中から選ばれる1種以上の金属元素であり、 $0.1 < x < 0.7$ を満たす。)

【0123】

以下の説明では、被覆層P12により形成される固体電解質が上記式(1)で表されるガーネット型の固体電解質であり、上記混合液を調製する場合について、中心的に説明する。

30

【0124】

当該混合液を構成する各成分の混合の順番は、特に限定されないが、例えば、リチウム化合物が溶解したリチウム原材料溶液と、ランタン化合物が溶解したランタン原材料溶液と、ジルコニウム化合物が溶解したジルコニウム原材料溶液と、金属元素Mを含む金属化合物が溶解した金属原材料溶液と、正極活物質の粒子とを混合して得ることができる。

【0125】

また、このような場合、例えば、リチウム原材料溶液、ランタン原材料溶液、ジルコニウム原材料溶液および金属原材料溶液は、正極活物質の粒子との混合に先立ち、予め、混合されていてもよい。言い換えると、例えば、正極活物質の粒子は、リチウム原材料溶液と、ランタン原材料溶液と、ジルコニウム原材料溶液と、金属原材料溶液との混合溶液に、混合されるものであってもよい。

40

【0126】

上記のような場合、正極活物質の粒子は、分散媒に分散された分散液の状態、前記の溶液との混合に供されるものであってもよい。

【0127】

上記のように、混合液調製工程において、複数種の液体を用いる場合、これらの溶液、分散液について、構成成分としての溶媒、分散媒は、共通の組成を有していてもよいし、異なる組成を有していてもよい。

【0128】

混合液調製工程では、混合液中におけるリチウムの含有率が、上記式(1)の化学量論

50

組成に対して、1.05倍以上1.2倍以下となるようにリチウム化合物を用いるのが好ましい。

【0129】

また、混合液調製工程では、混合液中におけるランタンの含有率が、上記式(1)の化学量論組成に対して、等倍となるようにランタン化合物を用いるのが好ましい。

【0130】

また、混合液調製工程では、混合液中におけるジルコニウムの含有率が、上記式(1)の化学量論組成に対して、等倍となるようにジルコニウム化合物を用いるのが好ましい。

【0131】

また、混合液調製工程では、混合液中におけるMの含有率が、上記式(1)の化学量論組成に対して、等倍となるように金属元素Mを含む金属化合物を用いるのが好ましい。

10

【0132】

リチウム化合物としては、例えば、リチウム金属塩、リチウムアルコキシド等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。リチウム金属塩としては、例えば、塩化リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、酢酸リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、(2,4-ペンタンジオナト)リチウム等が挙げられる。また、リチウムアルコキシドとしては、例えば、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムプロポキシド、リチウムイソプロポキシド、リチウムブトキシド、リチウムイソブトキシド、リチウムセカンダリーブトキシド、リチウムターシャリーブトキシド、ジピバロイルメタナトリチウム等が挙げられる。中でも、リチウム化合物としては、硝酸

20

【0133】

また、ランタン源としての金属化合物であるランタン化合物としては、例えば、ランタン金属塩、ランタンアルコキシド、水酸化ランタン等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。ランタン金属塩としては、例えば、塩化ランタン、硝酸ランタン、硫酸ランタン、酢酸ランタン、トリス(2,4-ペンタンジオナト)ランタン等が挙げられる。ランタンアルコキシドとしては、例えば、ランタントリメトキシド、ランタントリエトキシド、ランタントリプロポキシド、ランタントリイソプロポキシド、ランタントリブトキシド、ランタントリイソブトキシド、ランタントリセカンダリーブトキシド、ランタントリターシャリーブトキシド、ジピバロイルメタナトランタン等が挙げられる。中でも、ランタン化合物としては、硝酸ランタン、トリス(2,4-ペンタンジオナト)ランタンおよび水酸化ランタンよりなる群から選択される少なくとも1種であるのが好ましい。ランタン源としては、水和物を用いてもよい。

30

【0134】

また、ジルコニウム源としての金属化合物であるジルコニウム化合物としては、例えば、ジルコニウム金属塩、ジルコニウムアルコキシド等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。ジルコニウム金属塩としては、例えば、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、オキシ酢酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム等が挙げられる。また、ジルコニウムアルコキシドとしては、例えば、ジルコニウムテトラメトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラプロポキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、ジルコニウムテトライソブトキシド、ジルコニウムテトラセカンダリーブトキシド、ジルコニウムテトラターシャリーブトキシド、ジピバロイルメタナトジルコニウム等が挙げられる。中でも、ジルコニウム化合物としては、ジルコニウムテトラブトキシドが好ましい。ジルコニウム源としては、水和物を用いてもよい。

40

【0135】

また、金属元素Mのタンタル源としての金属化合物であるタンタル化合物としては、例えば、タンタル金属塩、タンタルアルコキシド等が挙げられ、これらのうち1種または2

50

種以上を組み合わせる用いることができる。タンタル金属塩としては、例えば、塩化タンタル、臭化タンタル等が挙げられる。また、タンタルアルコキシドとしては、例えば、タンタルペンタメトキシド、タンタルペンタエトキシド、タンタルペンタイソプロポキシド、タンタルペンタノルマルプロポキシド、タンタルペンタイソプトキシド、タンタルペンタノルマルプトキシド、タンタルペンタセカンダリープトキシド、タンタルペンタターシャリープトキシド等が挙げられる。中でも、タンタル化合物としては、タンタルペンタエトキシドが好ましい。タンタル源としては、水和物を用いてもよい。

【0136】

また、金属元素Mのアンチモン源としての金属化合物であるアンチモン化合物としては、例えば、アンチモン金属塩、アンチモンアルコキシド等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。アンチモン金属塩としては、例えば、臭化アンチモン、塩化アンチモン、フッ化アンチモン等が挙げられる。また、アンチモンアルコキシドとしては、例えば、アンチモントリメトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリソプロポキシド、アンチモントリノルマルプロポキシド、アンチモントリソプトキシド、アンチモントリノルマルプトキシド等が挙げられる。中でも、アンチモン化合物としては、アンチモントリソプトキシドが好ましい。アンチモン源としては、水和物を用いてもよい。

10

【0137】

また、金属元素Mのニオブ源としての金属化合物であるニオブ化合物としては、例えば、ニオブ金属塩、ニオブアルコキシド、ニオブアセチルアセトン等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。ニオブ金属塩としては、例えば、塩化ニオブ、オキシ塩化ニオブ、稼酸ニオブ等が挙げられる。また、ニオブアルコキシドとしては、例えば、ニオブペンタエトキシド等のニオブエトキシド、ニオブプロポキシド、ニオブイソプロポキシド、ニオブセカンダリープトキシド等が挙げられる。中でも、ニオブ化合物としては、ニオブペンタエトキシドが好ましい。ニオブ源としては、水和物を用いてもよい。

20

【0138】

混合液の調製に用いる正極活物質の粒子としては、例えば、前述した母粒子P11と同様の条件を満足する粒子を好適に用いることができる。

【0139】

なお、正極活物質の粒子としては、例えば、正極活物質複合粒子P1の製造過程における粉碎や凝集等を考慮して、母粒子P11の条件とは異なる条件、特に、粒径の条件が母粒子P11とは異なるものを用いてもよい。

30

【0140】

前記溶媒、前記分散媒としては、特に限定されず、例えば、各種の有機溶媒を用いることができるが、より具体的には、例えば、アルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、有機酸類、芳香族類、アミド類等が挙げられ、これらから選択される1種または2種以上の組み合わせである混合溶媒を用いることができる。アルコール類としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、アリルアルコール、2-n-ブトキシエタノール等が挙げられる。グリコール類としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、ジプロピレングリコール等が挙げられる。ケトン類としては、例えば、ジメチルケトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。エステル類としては、例えば、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、アセト酢酸メチル等が挙げられる。エーテル類としては、例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。有機酸類としては、例えば、ギ酸、酢酸、2-エチル酪酸、プロピオン酸等が挙げ

40

50

られる。芳香族類としては、例えば、トルエン、*o*-キシレン、*p*-キシレン等が挙げられる。アミド類としては、例えば、ホルムアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等が挙げられる。中でも、前記溶媒、前記分散媒としては、2-*n*-ブトキシエタノールおよびプロピオン酸のうちの少なくとも一方であるのが好ましい。

【0141】

また、本工程で調製する混合液は、オキソアニオンを含んでいるのが好ましい。

これにより、最終的に得られる正極活物質複合粒子P1中にオキソ酸化合物を好適に含有させることができ、前述した効果をより好適に発揮させることができる。また、本工程よりも後の工程で、オキソアニオンを含ませる場合に比べて、正極活物質複合粒子P1の生産性を優れたものとするができる。また、最終的に得られる正極活物質複合粒子P1中における不本意な組成のばらつきをより効果的に防止することができる。

10

【0142】

本工程において、混合液を、オキソアニオンを含むものとして調製する場合、前述した被覆層P12形成用の原料としての各種金属化合物として、オキソアニオンを含む金属塩を用いることが好ましいが、混合液の調製に、前記各種金属化合物とは異なる成分として、オキソアニオンを含むオキソ酸化合物をさらに用いてもよい。

【0143】

オキソアニオンとしては、例えば、ハロゲンオキソ酸；ホウ酸イオン；炭酸イオン；オルト炭酸イオン；カルボン酸イオン；ケイ酸イオン；亜硝酸イオン；硝酸イオン；亜リン酸イオン；リン酸イオン；ヒ酸イオン；亜硫酸イオン；硫酸イオン；スルホン酸イオン；スルフィン酸イオン等が挙げられる。ハロゲンオキソ酸としては、例えば、次亜塩素酸イオン、亜塩素酸イオン、塩素酸イオン、過塩素酸イオン、次亜臭素酸イオン、亜臭素酸イオン、臭素酸イオン、過臭素酸イオン、次亜ヨウ素酸イオン、亜ヨウ素酸イオン、ヨウ素酸イオン、過ヨウ素酸イオン等が挙げられる。

20

なお、オキソ酸化合物は、混合液調製工程よりも後のタイミングで添加してもよい。

【0144】

[2-2] 乾燥工程

乾燥工程では、混合液調製工程で得られた混合液から液体成分を除去して、固体状の混合物を得る工程である。なお、ここでの固体状の混合物には、その一部がゲル状となっている混合物も含むものとする。

30

【0145】

本工程で得られる固体状の混合物は、混合液中に含まれていた液体成分、すなわち前述した溶媒や分散媒の少なくとも一部が除去されたものであればよく、前記液体成分のすべてが除去されたものでなくてもよい。

【0146】

本工程は、例えば、混合液調製工程で得られた混合液に対して、遠心分離機による処理を施し、上澄液を除去することにより行うことができる。

【0147】

遠心分離により上澄液から分離された沈殿物に対して、さらに、前記混合液との混合、超音波分散および遠心分離の一連の処理を所定回数行ってもよい。これにより、被覆層P12の厚さを好適に調整することができる。

40

【0148】

また、本工程は、例えば、熱処理を施すことにより行ってもよい。

この場合、熱処理の条件は、溶媒、分散媒の沸点や蒸気圧等にもよるが、当該熱処理での加熱温度は、50 以上250 以下であるのが好ましく、60 以上230 以下であるのがより好ましく、80 以上200 以下であるのがさらに好ましい。

【0149】

また、当該熱処理での加熱時間は、10分間以上180分間以下であるのが好ましく、20分間以上120分間以下であるのがより好ましく、30分間以上60分間以下である

50

のがさらに好ましい。

【 0 1 5 0 】

前記熱処理は、いかなる雰囲気で行ってもよく、空気中や酸素ガス雰囲気中等の酸化性雰囲気中に行ってもよいし、窒素ガスや、ヘリウムガス、アルゴンガス等の不活性ガス等の非酸化性雰囲気中に行ってもよい。また、前記熱処理は、減圧または真空下、加圧下で行ってもよい。

【 0 1 5 1 】

また、前記熱処理中において、雰囲気は、実質的に同一の条件に保持してもよいし、異なる条件に変更してもよい。

また、本工程では、上記のような処理を組み合わせてもよい。

10

【 0 1 5 2 】

[2 - 3] 複酸化物形成工程

複酸化物形成工程は、乾燥工程で得られた固体状の混合物に熱処理を施して、前記金属化合物を反応させて複酸化物を形成することにより、正極活物質の粒子を母粒子 P 1 1 として、その表面に、正極活物質とは異なる複酸化物、リチウム化合物およびオキソ酸化合物を含む材料で構成された被覆層 P 1 2 を形成する。

【 0 1 5 3 】

本工程において形成される複酸化物は、母粒子 P 1 1 を構成する正極活物質とは異なるものである。

【 0 1 5 4 】

本工程での熱処理は、一定の条件で行ってもよいし、異なる条件を組み合わせてもよい。

20

【 0 1 5 5 】

本工程での熱処理の条件は、形成される前駆酸化物の組成等にもよるが、本工程での加熱温度は、400 以上600 以下であるのが好ましく、430 以上570 以下であるのがより好ましく、450 以上550 以下であるのがさらに好ましい。

【 0 1 5 6 】

また、本工程での加熱時間は、5分間以上180分間以下であるのが好ましく、10分間以上120分間以下であるのがより好ましく、15分間以上60分間以下であるのがさらに好ましい。

30

【 0 1 5 7 】

本工程での熱処理は、いかなる雰囲気で行ってもよく、空気中や酸素ガス雰囲気中等の酸化性雰囲気中に行ってもよいし、窒素ガスや、ヘリウムガス、アルゴンガス等の不活性ガス等の非酸化性雰囲気中に行ってもよい。また、本工程は、減圧または真空下、加圧下で行ってもよい。特に、本工程は、酸化性雰囲気中に行うのが好ましい。

【 0 1 5 8 】

[3] 正極合材の製造方法

次に、前述した正極活物質複合粒子を用いた正極合材の製造方法について説明する。

【 0 1 5 9 】

正極合材は、例えば、前述した本発明の正極活物質複合粒子 P 1 を複数個含む組成物を、成形して、成形体を得る成形工程と、前記成形体に対して熱処理を施すことにより、前記被覆層の構成材料を固体電解質へと変換し、正極活物質および固体電解質を含む正極合材を得る熱処理工程とを有する方法により好適に製造することができる。

40

【 0 1 6 0 】

これにより、内部抵抗が小さく、充放電特性に優れたリチウムイオン二次電池の製造に好適に用いることができる正極合材を効率よく得ることができる。

【 0 1 6 1 】

[3 - 1] 成形工程

成形工程では、前述した本発明の正極活物質複合粒子 P 1 を複数個含む組成物を、成形して、成形体を得る。

50

【 0 1 6 2 】

本工程では、前記組成物として、前述した粉末 P 1 0 0 そのものを用いることができる。また、粉末 P 1 0 0 を用いる場合、例えば、含まれる正極活物質複合粒子 P 1 の条件、より具体的には、正極活物質複合粒子 P 1 の平均粒径や、正極活物質複合粒子 P 1 を構成する母粒子 P 1 1 の大きさや組成、被覆層 P 1 2 の厚さや組成等の条件が異なる 2 種以上の粉末 P 1 0 0 を混合して用いてもよい。さらに、前記組成物として、粉末 P 1 0 0 に加えて、他の成分を含むものを用いてもよい。

【 0 1 6 3 】

このような成分としては、例えば、正極活物質複合粒子 P 1 を分散させる分散媒、被覆層が設けられていない正極活物質、固体電解質粒子、正極活物質複合粒子 P 1 の母粒子 P 1 1 を層状の結晶構造を有するリチウム複合酸化物以外の成分に置換した複合粒子、正極活物質複合粒子 P 1 の被覆層 P 1 2 を他の材料で置換した複合粒子、正極活物質複合粒子 P 1 の被覆層 P 1 2 の構成材料で例示した材料で構成された粒子、バインダー等が挙げられる。

10

【 0 1 6 4 】

特に、分散媒を用いることにより、例えば、前記組成物をペースト状等とすることができ、前記組成物の流動性、取り扱いのしやすさが向上する。

【 0 1 6 5 】

ただし、前記組成物中における前記他の成分の含有率は、20 質量%以下であるのが好ましく、10 質量%以下であるのがより好ましく、5 質量%以下であるのがさらに好ましい。

20

【 0 1 6 6 】

また、前記組成物を用いて成形体を得た後、当該成形体の形状の安定性や製造される正極合材の性能向上等の目的で、当該成形体に他の成分を付与してもよい。

【 0 1 6 7 】

成形体を得るための成形方法としては、各種成形方法を採用することができ、例えば、圧縮成形、押出成形、射出成形、各種印刷法、各種塗装法等が挙げられる。

【 0 1 6 8 】

本工程で得る成形体の形状は、特に限定されないが、通常、目的とする正極合材の形状に対応するものである。なお、本工程で得る成形体は、例えば、後の工程で除去される部位や熱処理工程での収縮分等を考慮して、目的とする正極合材とは異なる形状、大きさのものとしてもよい。

30

【 0 1 6 9 】

[3 - 2] 熱処理工程

熱処理工程では、成形工程で得られた前記成形体に対して熱処理を施す。これにより、被覆層 P 1 2 を固体電解質へと変換し、正極活物質および固体電解質を含む正極合材を得る。

【 0 1 7 0 】

このようにして得られる正極合材は、正極活物質と固体電解質との密着性に優れているだけでなく、複数個の正極活物質複合粒子 P 1 に対応する各領域での密着性にも優れており、これらの間に不本意な空隙が生じることが効果的に防止されている。したがって、得られる正極合材は、イオン伝導度に優れ、緻密度が高いものとなる。そして、このような正極合材により、リチウムイオン二次電池の充放電特性を優れたものとする事ができる。

40

【 0 1 7 1 】

熱処理工程での前記成形体の加熱温度は、特に限定されないが、700 以上1000 以下であるのが好ましく、730 以上980 以下であるのがより好ましく、750 以上950 以下であるのがさらに好ましい。

【 0 1 7 2 】

このような温度で加熱することにより、得られる正極合材の緻密度を十分に高いものとしつつ、加熱時に、正極活物質複合粒子 P 1、特に、Li のような比較的揮発性の高い成

50

分が不本意に揮発することをより確実に防止することができ、所望の組成を有する正極合材をより確実に得ることができる。また、比較的低温での加熱処理を行うことにより、省エネルギー、正極合材の生産性の向上等の観点からも有利である。

【0173】

本工程中において、加熱温度は変更してもよい。例えば、本工程は、比較的低温に保持して熱処理を行う第1の段階と、第1の段階後に昇温して比較的高温での熱処理を行う第2の段階とを有するものであってもよい。このような場合、本工程における最高温度が前述した範囲に含まれているのが好ましい。

【0174】

本工程における加熱時間は、特に限定されないが、5分間以上300分間以下であるのが好ましく、10分間以上120分間以下であるのがより好ましく、15分間以上60分間以下であるのがさらに好ましい。

10

これにより、前述した効果がより顕著に発揮される。

【0175】

本工程は、いかなる雰囲気で行ってもよく、空気中や酸素ガス雰囲気中等の酸化性雰囲気中に行ってもよいし、窒素ガスや、ヘリウムガス、アルゴンガス等の不活性ガス等の非酸化性雰囲気中に行ってもよい。また、本工程は、減圧または真空下、加圧下で行ってもよい。特に、本工程は、酸化性雰囲気中に行うのが好ましい。

【0176】

また、本工程中において、雰囲気は、実質的に同一の条件に保持してもよいし、異なる条件に変更してもよい。

20

【0177】

上記のようにして得られる正極合材は、通常、原料として用いる本発明の正極活物質複合粒子中に含まれていたオキシ酸化合物を実質的に含まないものである。より具体的には、正極合材中におけるオキシ酸化合物の含有率は、通常、100ppm以下であり、特に、50ppm以下であるのが好ましく、10ppm以下であるのがより好ましい。

【0178】

これにより、正極合材中における好ましくない不純物の含有率を抑制することができ、正極合材の特性、信頼性をより優れたものとすることができる。

【0179】

30

[4] リチウムイオン二次電池

次に、本発明を適用したリチウムイオン二次電池について説明する。

【0180】

本発明に係るリチウムイオン二次電池は、前述したような本発明の正極活物質複合粒子を用いて製造されたものであり、例えば、前述した正極合材の製造方法を適用して製造することができる。

【0181】

このようなりチウムイオン二次電池は、内部抵抗が小さく、充放電特性に優れたものである。

【0182】

40

[4-1] 第1実施形態のリチウムイオン二次電池

以下、第1実施形態に係るリチウムイオン二次電池について説明する。

【0183】

図2は、第1実施形態のリチウムイオン二次電池の構成を模式的に示す概略斜視図、図3は、第1実施形態のリチウムイオン二次電池の構造を模式的に示す概略断面図である。

【0184】

図2に示すように、本実施形態のリチウムイオン二次電池100は、正極として機能する正極合材210と、正極合材210に対して順に積層された、電解質層220と、負極30とを有している。また、正極合材210の電解質層220に対向する面とは反対の面側に正極合材210に接する集電体41を有し、負極30の電解質層220に対向する面

50

とは反対の面側に負極 30 に接する集電体 42 を有している。正極合材 210、電解質層 220、負極 30 は、いずれも固相で構成されていることから、リチウムイオン二次電池 100 は、充放電可能な全固体電池である。

【0185】

リチウムイオン二次電池 100 の形状は、特に限定されず、例えば、多角形の盤状等であってもよいが、図示の構成では、円盤状である。リチウムイオン二次電池 100 の大きさは、特に限定されないが、例えば、リチウムイオン二次電池 100 の直径は、例えば、10 mm 以上 20 mm 以下であり、リチウムイオン二次電池 100 の厚さは、例えば、0.1 mm 以上 1.0 mm 以下である。

【0186】

リチウムイオン二次電池 100 が、このように、小型、薄型であると、充放電可能であっても全固体であることと相まって、スマートフォン等の携帯情報端末の電源として好適に用いることができる。なお、後述するように、リチウムイオン二次電池 100 は、携帯情報端末の電源以外の用途のものであってもよい。

以下、リチウムイオン二次電池 100 の各構成について説明する。

【0187】

[4-1-1] 正極合材

図 3 に示すように、リチウムイオン二次電池 100 における正極合材 210 は、粒子状の正極活物質 211 と、固体電解質 212 とを含んでいる。このような正極合材 210 では、粒子状の正極活物質 211 と固体電解質 212 とが接する界面面積を大きくして、リチウムイオン二次電池 100 における電池反応速度をより高めることが可能となっている。このような正極合材 210 は、前述した本発明の正極活物質複合粒子を用いて形成されたものである。すなわち、主に、正極活物質 211 は、正極活物質複合粒子 P1 の母粒子 P11 に由来するものであり、固体電解質 212 は、正極活物質複合粒子 P1 の被覆層 P12 に由来するものである。

【0188】

正極活物質 211 の平均粒径は、通常、前述した母粒子 P11 と同様の平均粒径を有している。そして、正極活物質 211 の平均粒径の好ましい範囲も、母粒子 P11 の平均粒径の好ましい範囲と同様である。

【0189】

正極活物質 211 の平均粒径がこのような範囲内の値であると、正極活物質 211 の理論容量に近い実容量密度と高い充放電レートとを両立しやすくなる。

【0190】

正極活物質 211 の粒度分布は、特に限定されず、例えば、1つのピークを有する粒度分布において、当該ピークの半値幅が 0.15 μm 以上 19 μm 以下とすることができる。また、正極活物質 211 の粒度分布におけるピークは、2つ以上あってもよい。

【0191】

なお、図 3 では、粒子状の正極活物質 211 の形状を球状として示したが、正極活物質 211 の形状は、球状に限定されず、例えば、柱状、板状、鱗片状、中空状、不定形等の様々な形態をとることができ、また、これらのうちの 2 種以上が混合されていてもよい。

【0192】

正極合材 210 中における正極活物質 211 の含有率を X_A [質量%]、正極合材 210 中における固体電解質 212 の含有率を X_S [質量%] としたとき、 $0.1 < X_S / X_A < 8.3$ の関係を満足するのが好ましく、 $0.3 < X_S / X_A < 2.8$ の関係を満足するのがより好ましく、 $0.6 < X_S / X_A < 1.4$ の関係を満足するのがさらに好ましい。

【0193】

また、正極合材 210 は、正極活物質 211、固体電解質 212 のほかに、導電助剤、結着剤等を含んでもよい。

【0194】

導電助剤としては、正極反応電位において電気化学的な相互作用が無視できる導電体で

10

20

30

40

50

あれば、いかなるものを用いてもよく、より具体的には、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ等の炭素材料、パラジウム、プラチナ等の貴金属、 SnO_2 、 ZnO 、 RuO_2 や ReO_3 、 Ir_2O_3 等の導電性酸化物等を用いることができる。

【0195】

正極合材210の厚さは、特に限定されないが、 $1.1\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $2.5\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましい。

【0196】

正極合材210の形成方法としては、例えば、グリーンシート法、プレス焼成法、鑄込み焼成法等が挙げられる。正極合材210の形成方法の具体例については後に詳述する。なお、正極合材210と電解質層220との密着性の向上や、比表面積の増大によるリチウムイオン二次電池100の出力や電池容量の向上等を目的として、例えば、電解質層220と接触する正極合材210の表面に、ディンプル、トレンチ、ピラー等の三次元的なパターン構造を形成してもよい。

【0197】

[4-1-2] 電解質層

電解質層220は、正極合材210との界面インピーダンスの観点から、固体電解質212と同一または同種の材料で構成されることが好ましいが、固体電解質212とは異なる材料で構成されたものであってもよい。例えば、電解質層220は、前述した本発明の正極活物質複合粒子の被覆層と同様の材料で構成された粒子を用いて形成されたものであってもよい。また、電解質層220は、他の酸化物固体電解質、硫化物固体電解質、窒化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質、水素化物固体電解質、ドライポリマー電解質、擬固体電解質の結晶質または非晶質であってもよく、これらから選択される2種以上を組み合わせた材料で構成されていてもよい。

【0198】

結晶質の酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{0.2}\text{La}_{0.27}\text{NbO}_3$ 、および、これらの結晶を構成する元素の一部をN、F、Al、Sr、Sc、Nb、Ta、Sb、ランタノイド元素等で置換したペロブスカイト型結晶またはペロブスカイト類似型結晶、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_5\text{BaLa}_2\text{TaO}_{12}$ 、および、これらの結晶を構成する元素の一部をN、F、Al、Sr、Sc、Nb、Ta、Sb、ランタノイド元素等で置換したガーネット型結晶またはガーネット類似型結晶、 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.4}\text{Ge}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ 、および、これらの結晶を構成する元素の一部をN、F、Al、Sr、Sc、Nb、Ta、Sb、ランタノイド元素等で置換したNASICON型結晶、 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 等のLISICON型結晶、 $\text{Li}_{3.4}\text{V}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{3.6}\text{V}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{2+x}\text{C}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ 等のその他の結晶質等を挙げることができる。

【0199】

結晶質の硫化物としては、例えば、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{9.6}\text{P}_3\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 、 Li_3PS_4 等を挙げることができる。

【0200】

また、その他の非晶質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ 、 LiNbO_3 、 LiSO_4 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_4-\text{Zn}_2\text{GeO}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiMoO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_4\text{ZrO}_4$ 、 $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{LiCl}-\text{B}_2\text{O}_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiAlF_4 、 $\text{LiF}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LiBr}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_{2.88}\text{PO}_3.73\text{N}_{0.14}$ 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiCl}$ 、 Li_6NBr_3 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0201】

電解質層220が結晶質で構成されている場合、当該結晶質は、リチウムイオン伝導の方向の結晶面異方性が小さい立方晶等の結晶構造を有するものであるのが好ましい。また、電解質層220が非晶質で構成されている場合、リチウムイオン伝導の異方性が小さくなる。このため、上記のような結晶質、非晶質は、いずれも、電解質層220を構成する固体電解質として好ましい。

【0202】

電解質層220の厚さは、0.1 μm 以上100 μm 以下であるのが好ましく、0.2 μm 以上10 μm 以下であるのがより好ましい。電解質層220の厚さが前記範囲内の値であると、電解質層220の内部抵抗をさらに低くするとともに、正極合材210と負極30との間での短絡の発生をより効果的に防止することができる。

10

【0203】

電解質層220と負極30との密着性の向上や、比表面積の増大によるリチウムイオン二次電池100の出力や電池容量の向上等を目的として、例えば、電解質層220の負極30と接する表面には、例えば、ディンプル、トレンチ、ピラー等の三次元的なパターン構造を形成してもよい。

【0204】

電解質層220の形成方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法、PLD法、ALD法、エアロゾルデポジション法等の気相堆積法、ゾルゲル法やMOD法といった溶液を用いた化学堆積法等が挙げられる。この場合、必要に応じて、成膜後に熱処理を施し、形成された膜の構成材料の結晶相を変更してもよい。

20

【0205】

また、例えば、電解質またはその前駆体の微粒子を適当なバインダーとともにスラリー化して、スキージーやスクリーン印刷を行って塗膜を形成し、塗膜を乾燥および焼成して電解質層220の表面に焼き付けてもよい。この場合、例えば、電解質の前駆体としては、前述した本発明の正極活物質複合粒子の被覆層の構成材料と同様の条件を満足する材料を用いることができる。

【0206】

[4-1-3] 負極

負極30は、正極活物質211よりも低い電位において電気化学的なりチウムイオンの吸蔵・放出を繰り返すいわゆる負極活物質で構成されたものであればいかなるものであってもよい。

30

【0207】

具体的には、負極30を構成する負極活物質としては、例えば、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 、 TiO_2 、 In_2O_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 NiO 、ITO、AZO、GZO、ATO、FTO、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 等のリチウムの複酸化物等が挙げられる。また、例えば、Li、Al、Si、Si-Mn、Si-Co、Si-Ni、Sn、Zn、Sb、Bi、In、Au等の金属および合金、炭素材料、 LiC_2 、 LiC_6 等のような炭素材料の層間にリチウムイオンが挿入された物質等が挙げられる。

【0208】

負極30は、導電性やイオン拡散距離を鑑みると、電解質層220の一方の表面に薄膜として形成されているのが好ましい。

40

【0209】

当該薄膜による負極30の厚さは、特に限定されないが、0.1 μm 以上500 μm 以下であるのが好ましく、0.3 μm 以上100 μm 以下であるのがより好ましい。

【0210】

負極30の形成方法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法、PLD法、ALD法、エアロゾルデポジション法等の気相堆積法、ゾルゲル法やMOD法といった溶液を用いた化学堆積法等が挙げられる。また、例えば、負極活物質の微粒子を適当なバインダーとともにスラリー化して、スキージーやスクリーン印刷を行って塗膜を形

50

成し、塗膜を乾燥および焼成して電解質層 2 2 0 の表面に焼き付けてもよい。

【 0 2 1 1 】

[4 - 1 - 4] 集電体

集電体 4 1 , 4 2 は、正極合材 2 1 0 または負極 3 0 に対する電子の授受を担うよう設けられた導電体である。集電体としては、通常、十分に電気抵抗が小さく、また充放電によって電気伝導特性やその機械構造が実質的に変化しない材料で構成されたものが用いられる。具体的には、正極合材 2 1 0 の集電体 4 1 の構成材料としては、例えば、A l、T i、P t、A u等が用いられる。また、負極 3 0 の集電体 4 2 の構成材料としては、例えば、C u等が好適に用いられる。

【 0 2 1 2 】

集電体 4 1 , 4 2 は、通常、それぞれ、正極合材 2 1 0、負極 3 0 との接触抵抗が小さくなるように設けられている。集電体 4 1 , 4 2 の形状としては、例えば、板状、メッシュ状等が挙げられる。

【 0 2 1 3 】

集電体 4 1 , 4 2 の厚さは、特に限定されないが、7 μ m以上 8 5 μ m以下であるのが好ましく、1 0 μ m以上 6 0 μ m以下であるのがより好ましい。

【 0 2 1 4 】

図示の構成では、リチウムイオン二次電池 1 0 0 は、一对の集電体 4 1 , 4 2 を有しているが、例えば、複数のリチウムイオン二次電池 1 0 0 を積層し、電氣的に直列に接続して用いる場合、リチウムイオン二次電池 1 0 0 は、集電体 4 1 , 4 2 のうち集電体 4 1 だけを備える構成とすることもできる。

【 0 2 1 5 】

リチウムイオン二次電池 1 0 0 は、いかなる用途のものであってもよい。リチウムイオン二次電池 1 0 0 が電源として適用される電子機器としては、例えば、パーソナルコンピュータ、デジタルカメラ、携帯電話、スマートフォン、音楽プレイヤー、タブレット端末、時計、スマートウォッチ、インクジェットプリンター等の各種プリンター、テレビ、プロジェクター、ヘッドアップディスプレイ、ワイヤレスヘッドホン、ワイヤレスイヤホン、スマートグラス、ヘッドマウントディスプレイ等のウェアラブル端末、ビデオカメラ、ビデオテープレコーダー、カーナビゲーション装置、ドライブレコーダー、ページャー、電子手帳、電子辞書、電子翻訳機、電卓、電子ゲーム機器、玩具、ワードプロセッサ、ワークステーション、ロボット、テレビ電話、防犯用テレビモニター、電子双眼鏡、P O S 端末、医療機器、魚群探知機、各種測定機器、移動体端末基地局用機器、車両、鉄道車輛、航空機、ヘリコプター、船舶等の各種計器類、フライトシミュレーター、ネットワークサーバー等が挙げられる。また、リチウムイオン二次電池 1 0 0 は、例えば、自動車や船舶等の移動体に適用してもよい。より具体的には、例えば、電気自動車、プラグインハイブリッド自動車、ハイブリッド自動車、燃料電池自動車等の蓄電池として、好適に適用することができる。また、例えば、家庭用電源、工業用電源、太陽光発電の蓄電池等にも適用することができる。

【 0 2 1 6 】

[4 - 2] 第 2 実施形態のリチウムイオン二次電池

次に、第 2 実施形態に係るリチウムイオン二次電池について説明する。

【 0 2 1 7 】

図 4 は、第 2 実施形態のリチウムイオン二次電池の構成を模式的に示す概略斜視図、図 5 は、第 2 実施形態のリチウムイオン二次電池の構造を模式的に示す概略断面図である。

【 0 2 1 8 】

以下、これらの図を参照して第 2 実施形態に係るリチウムイオン二次電池について説明するが、前述した実施形態との相違点を中心に説明し、同様の事項はその説明を省略する。

【 0 2 1 9 】

図 4 に示すように、本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 0 0 は、正極合材 2 1 0 と、正極合材 2 1 0 に対して順に積層された、電解質層 2 2 0 と、負極合材 3 3 0 とを有し

10

20

30

40

50

ている。また、正極合材 2 1 0 の電解質層 2 2 0 に対向する面とは反対の面側に正極合材 2 1 0 に接する集電体 4 1 を有し、負極合材 3 3 0 の電解質層 2 2 0 に対向する面とは反対の面側に負極合材 3 3 0 に接する集電体 4 2 を有している。

【 0 2 2 0 】

以下、前述した実施形態に係るリチウムイオン二次電池 1 0 0 が有する構成と異なる負極合材 3 3 0 について説明する。

【 0 2 2 1 】

[4 - 2 - 1] 負極合材

図 5 に示すように、本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 0 0 における負極合材 3 3 0 は、粒子状の負極活物質 3 3 1 と、固体電解質 2 1 2 とを含んでいる。このような負極合材 3 3 0 では、粒子状の負極活物質 3 3 1 と固体電解質 2 1 2 とが接する界面面積を大きくして、リチウムイオン二次電池 1 0 0 における電池反応速度をより高めることが可能となっている。

10

【 0 2 2 2 】

負極活物質 3 3 1 の平均粒径は、特に限定されないが、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $150 \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $60 \mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましい。

【 0 2 2 3 】

これにより、負極活物質 3 3 1 の理論容量に近い実容量密度と高い充放電レートを両立しやすくなる。

【 0 2 2 4 】

負極活物質 3 3 1 の粒度分布は、特に限定されず、例えば、1 つのピークを有する粒度分布において、当該ピークの半値幅が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $18 \mu\text{m}$ 以下とすることができる。また、負極活物質 3 3 1 の粒度分布におけるピークは、2 つ以上あってもよい。

20

【 0 2 2 5 】

なお、図 5 では、粒子状の負極活物質 3 3 1 の形状を球状として示したが、負極活物質 3 3 1 の形状は、球状に限定されず、例えば、柱状、板状、鱗片状、中空状、不定形等の様々な形態をとることができ、また、これらのうちの 2 種以上が混合されていてもよい。

【 0 2 2 6 】

負極活物質 3 3 1 としては、前記第 1 実施形態で負極 3 0 の構成材料として挙げたものと同様のものを挙げるができる。

30

【 0 2 2 7 】

本実施形態において、負極合材 3 3 0 は、前述した負極活物質 3 3 1 に加えて、固体電解質 2 1 2 を含んでいる。固体電解質 2 1 2 は、負極活物質 3 3 1 の粒子間を埋めるように、または、負極活物質 3 3 1 の表面に接触、特に密着するように存在する。

【 0 2 2 8 】

これにより、当該固体電解質 2 1 2 についてのイオン伝導率は特に優れたものとなる。また、負極活物質 3 3 1 や電解質層 2 2 0 に対する固体電解質 2 1 2 の密着性を優れたものとすることができる。以上のようなことから、リチウムイオン二次電池 1 0 0 全体としての特性、信頼性を特に優れたものとすることができる。

【 0 2 2 9 】

負極合材 3 3 0 中における負極活物質 3 3 1 の含有率を X_B [質量%]、負極合材 3 3 0 中における固体電解質 2 1 2 の含有率を X_S [質量%] としたとき、 $0.14 \frac{X_S}{X_B} \geq 2.6$ の関係を満足するのが好ましく、 $0.44 \frac{X_S}{X_B} \geq 4.1$ の関係を満足するのがより好ましく、 $0.89 \frac{X_S}{X_B} \geq 2.1$ の関係を満足するのがさらに好ましい。

40

【 0 2 3 0 】

また、負極合材 3 3 0 は、負極活物質 3 3 1、固体電解質 2 1 2 のほかに、導電助剤、結着剤等を含んでいてもよい。

【 0 2 3 1 】

導電助剤としては、正極反応電位において電気化学的な相互作用が無視できる導電体で

50

あれば、いかなるものを用いてもよく、より具体的には、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ等の炭素材料、パラジウム、プラチナ等の貴金属、 SnO_2 、 ZnO 、 RuO_2 や ReO_3 、 Ir_2O_3 等の導電性酸化物等を用いることができる。

【0232】

負極合材330の厚さは、特に限定されないが、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましい。

【0233】

なお、前記第1、第2実施形態において、リチウムイオン二次電池100を構成する各層の層間または層の表面には、他の層が設けられていてもよい。このような層としては、例えば、接着層、絶縁層、保護層等が挙げられる。

10

【0234】

[5]リチウムイオン二次電池の製造方法

次に、前述したリチウムイオン二次電池についての製造方法について説明する。

【0235】

本発明に係るリチウムイオン二次電池の製造方法では、前述したような本発明の正極活物質複合粒子を用い、例えば、前述した正極合材の製造方法を適用することができる。

【0236】

[5-1]第1実施形態のリチウムイオン二次電池の製造方法

以下、第1実施形態に係るリチウムイオン二次電池の製造方法について説明する。

20

【0237】

図6は、第1実施形態のリチウムイオン二次電池の製造方法を示すフローチャート、図7および図8は、第1実施形態のリチウムイオン二次電池の製造方法を模式的に示す概略図、図9は、正極合材の他の形成方法を模式的に示す概略断面図である。

【0238】

図6に示すように、本実施形態のリチウムイオン二次電池100の製造方法は、ステップS11と、ステップS12と、ステップS13と、ステップS14とを備えている。

【0239】

ステップS11は、正極合材210の形成工程である。ステップS12は、電解質層220の形成工程である。ステップS13は、負極30の形成工程である。ステップS14は、集電体41、42の形成工程である。

30

【0240】

[5-1-1]ステップS11

ステップS11の正極合材210の形成工程では、本発明の正極活物質複合粒子を用いて、例えば、グリーンシート法により正極合材210を形成する。より具体的には、以下のようにして正極合材210を形成することができる。

【0241】

すなわち、まず、例えば、ポリプロピレンカーボネート等の結着剤を、1,4-ジオキサン等の溶媒に溶解した溶液を用意し、当該溶液と、本発明の正極活物質複合粒子とを混合することでスラリー210mを得る。スラリー210mの調製には、必要に応じて、さらに、分散剤や希釈剤、保湿剤等を用いてもよい。

40

【0242】

次に、スラリー210mを用いて正極合材形成用シート210sを形成する。より具体的には、図7に示すように、例えば、全自動フィルムアプリアケータ500を用いて、ポリエチレンテレフタレートフィルム等の基材506上に、スラリー210mを所定の厚さで塗布して正極合材形成用シート210sとする。全自動フィルムアプリアケータ500は、塗布ローラー501とドクターローラー502とを有している。ドクターローラー502に対して上方から接するようにスキージー503が設けられている。塗布ローラー501の下方において対向する位置に搬送ローラー504が設けられており、塗布ローラー501と搬送ローラー504との間に基材506が載置されたステージ505を挿入する

50

ことによりステージ505が一定の方向に搬送される。ステージ505の搬送方向に隙間を置いて配置された塗布ローラー501とドクターローラー502との間においてスキージ503が設けられた側にスラリー210mが投入される。上記隙間からスラリー210mを下方に押し出すように、塗布ローラー501とドクターローラー502とを回転させて、塗布ローラー501の表面に所定の厚さのスラリー210mを塗工する。そして、それとともに、搬送ローラー504を回転させ、スラリー210mが塗工された塗布ローラー501に基材506が接するようにステージ505を搬送する。これにより、塗布ローラー501に塗工されたスラリー210mは、基材506にシート状に転写され、正極合材形成用シート210sとなる。

【0243】

その後、基材506に形成された正極合材形成用シート210sから溶媒を除去し、当該正極合材形成用シート210sを基材506から剥離し、図8に示すように、抜き型を用いて所定の大きさに打ち抜き、成形物210fを形成する。本処理は、前述した正極合材の製造方法での成形工程に対応する。

【0244】

その後、成形物210fを加熱する加熱工程を行うことにより、正極活物質211および固体電解質212を含有する正極合材210を得る。本処理は、前述した正極合材の製造方法での熱処理工程に対応する。したがって、本処理は、前述した[3-2]熱処理工程で説明したのと同様の条件で行うのが好ましい。これにより、前述したのと同様の効果が得られる。

【0245】

なお、焼成後の正極合材210の焼結密度が90%以上となるように、塗布ローラー501とドクターローラー502とによってスラリー210mを加圧し押し出して所定の厚さの正極合材形成用シート210sとしてもよい。

【0246】

[5-1-2]ステップS12

ステップS11の後、ステップS12へ進む。

【0247】

ステップS12の電解質層220の形成工程では、正極合材210の一方の面210bに電解質層220を形成する。より具体的には、例えば、スパッタ装置を使用し、アルゴンガス等の不活性ガス中で、 LiCoO_2 をターゲットとしてスパッタリングを行うことにより、正極合材210の表面に LiCoO_2 層を形成する。その後、酸化雰囲気中で、正極合材210上に形成された LiCoO_2 層を焼成することにより、 LiCoO_2 層の結晶を高温相結晶に転化させ、 LiCoO_2 層を電解質層220とすることができる。 LiCoO_2 層の焼成条件は、特に限定されないが、加熱温度を400以上600以下とし、加熱時間を1時間以上3時間以下とすることができる。

【0248】

[5-1-3]ステップS13

ステップS12の後、ステップS13へ進む。

【0249】

ステップS13の負極30の形成工程では、電解質層220の正極合材210と対向する面とは反対の面側に負極30を形成する。より具体的には、例えば、真空蒸着装置等を使用して、電解質層220の正極合材210と対向する面とは反対の面側に、金属Liの薄膜を形成して負極30とすることができる。

【0250】

[5-1-4]ステップS14

ステップS13の後、ステップS14へ進む。

【0251】

ステップS14の集電体41, 42の形成工程では、正極合材210の他方の面、すなわち、電解質層220が形成された面210bとは反対側の面210aに接するように集

10

20

30

40

50

電体 4 1 を形成し、負極 3 0 に接するように集電体 4 2 を形成する。より具体的には、例えば、型抜き等により円形としたアルミニウム箔を正極合材 2 1 0 に押圧して接合し集電体 4 1 とすることができる。また、例えば、型抜き等により円形とした銅箔を負極 3 0 に押圧して接合し集電体 4 2 とすることができる。集電体 4 1 , 4 2 の厚さは、特に限定されないが、例えば、1 0 μ m 以上 6 0 μ m 以下とすることができる。なお、本工程では、集電体 4 1 , 4 2 のうち一方のみを形成してもよい。

【 0 2 5 2 】

なお、正極合材 2 1 0 の形成方法は、ステップ S 1 1 に示したグリーンシート法に限定されない。正極合材 2 1 0 の他の形成方法としては、例えば、以下のような方法を採用することができる。すなわち、図 9 に示すように、本発明の正極活物質複合粒子を、ペレットダイス 8 0 に充填し、蓋 8 1 を用いて閉塞し、蓋 8 1 を押圧することにより、一軸プレス成型を行うことにより、成形物 2 1 0 f を得てもよい。その後の成形物 2 1 0 f に対する処理は、前記と同様にして行うことができる。ペレットダイス 8 0 としては、図示しない排気ポートを備えたものを好適に用いることができる。

10

【 0 2 5 3 】

[5 - 2] 第 2 実施形態のリチウムイオン二次電池の製造方法

次に、第 2 実施形態に係るリチウムイオン二次電池の製造方法について説明する。

【 0 2 5 4 】

図 1 0 は、第 2 実施形態のリチウムイオン二次電池の製造方法を示すフローチャート、図 1 1、図 1 2 および図 1 3 は、第 2 実施形態のリチウムイオン二次電池の製造方法を模式的に示す概略図である。

20

【 0 2 5 5 】

以下、これらの図を参照して第 2 実施形態に係るリチウムイオン二次電池の製造方法について説明するが、前述した実施形態との相違点を中心に説明し、同様の事項はその説明を省略する。

【 0 2 5 6 】

図 1 0 に示すように、本実施形態のリチウムイオン二次電池 1 0 0 の製造方法は、ステップ S 3 1 と、ステップ S 3 2 と、ステップ S 3 3 と、ステップ S 3 4 と、ステップ S 3 5 と、ステップ S 3 6 とを備えている。

【 0 2 5 7 】

ステップ S 3 1 は、正極合材 2 1 0 形成用シート形成工程である。ステップ S 3 2 は、負極合材 3 3 0 形成用シート形成工程である。ステップ S 3 3 は、電解質層 2 2 0 形成用シート形成工程である。ステップ S 3 4 は、正極合材 2 1 0 形成用のシートと、負極合材 3 3 0 形成用のシートと、電解質層 2 2 0 形成用のシートとの積層体を所定の形状に成形する成形物 4 5 0 f の形成工程である。ステップ S 3 5 は、成形物 4 5 0 f の焼成工程である。ステップ S 3 6 は、集電体 4 1 , 4 2 の形成工程である。

30

【 0 2 5 8 】

以下の説明では、ステップ S 3 1 の後にステップ S 3 2 を行い、ステップ S 3 2 の後にステップ S 3 3 を行うものとして説明するが、ステップ S 3 1、ステップ S 3 2、ステップ S 3 3 の順番は、これに限定されず、これらの順番を入れ替えて行ってもよいし、同時進行的に行ってもよい。

40

【 0 2 5 9 】

[5 - 2 - 1] ステップ S 3 1

ステップ S 3 1 の正極合材 2 1 0 形成用シート形成工程では、正極合材 2 1 0 形成用のシートである正極合材形成用シート 2 1 0 s を形成する。

【 0 2 6 0 】

正極合材形成用シート 2 1 0 s は、例えば、前記第 1 実施形態で説明したのと同様の方法により形成することができる。

【 0 2 6 1 】

なお、本工程で得られる正極合材形成用シート 2 1 0 s は、当該正極合材形成用シート

50

2 1 0 s の形成に用いられたスラリー 2 1 0 m から溶媒を除去したものであるのが好ましい。

【 0 2 6 2 】

[5 - 2 - 2] ステップ S 3 2

ステップ S 3 1 の後、ステップ S 3 2 へ進む。

【 0 2 6 3 】

ステップ S 3 2 の負極合材 3 3 0 形成用シート形成工程では、スラリー 3 3 0 m を用いて負極合材 3 3 0 形成用のシートである負極合材形成用シート 3 3 0 s を形成する。

【 0 2 6 4 】

より具体的には、図 1 1 に示すように、例えば、全自動フィルムアプリーター 5 0 0 を用いて、ポリエチレンテレフタレートフィルム等の基材 5 0 6 上に、スラリー 3 3 0 m を所定の厚さで塗布して負極合材形成用シート 3 3 0 s とする。

10

【 0 2 6 5 】

その後、基材 5 0 6 に形成された負極合材形成用シート 3 3 0 s から溶媒を除去し、当該負極合材形成用シート 3 3 0 s を基材 5 0 6 から剥離する。

【 0 2 6 6 】

スラリー 3 3 0 m としては、例えば、ポリプロピレンカーボネート等の結着剤と、1, 4 - ジオキサン等の溶媒と、負極活物質粒子と、電解質または電解質の前駆体の微粒子とを含む組成物を用いることができる。電解質の前駆体の微粒子としては、例えば、前述した本発明の正極活物質複合粒子の被覆層の構成材料と同様の条件を満足する材料で構成された微粒子を用いることができる。スラリー 3 3 0 m は、必要に応じて、さらに、分散剤や希釈剤、保湿剤等を含んでいてもよい。

20

【 0 2 6 7 】

[5 - 2 - 3] ステップ S 3 3

ステップ S 3 2 の後、ステップ S 3 3 へ進む。

【 0 2 6 8 】

ステップ S 3 3 の電解質層 2 2 0 形成用シート形成工程では、電解質層 2 2 0 形成用のシートである電解質層形成用シート 2 2 0 s を形成する。

【 0 2 6 9 】

電解質層 2 2 0 形成用シート形成工程では、スラリー 2 2 0 m を用いて電解質層 2 2 0 形成用のシートである電解質層形成用シート 2 2 0 s を形成する。

30

【 0 2 7 0 】

より具体的には、図 1 2 に示すように、例えば、全自動フィルムアプリーター 5 0 0 を用いて、ポリエチレンテレフタレートフィルム等の基材 5 0 6 上に、スラリー 2 2 0 m を所定の厚さで塗布して電解質層形成用シート 2 2 0 s とする。

【 0 2 7 1 】

スラリー 2 2 0 m としては、例えば、ポリプロピレンカーボネート等の結着剤と、1, 4 - ジオキサン等の溶媒と、電解質または電解質の前駆体の微粒子とを含む組成物を用いることができる。電解質の前駆体の微粒子としては、例えば、前述した本発明の正極活物質複合粒子の被覆層の構成材料と同様の条件を満足する材料で構成された微粒子を用いることができる。スラリー 2 2 0 m は、必要に応じて、さらに、分散剤や希釈剤、保湿剤等を含んでいてもよい。

40

【 0 2 7 2 】

その後、基材 5 0 6 に形成された電解質層形成用シート 2 2 0 s から溶媒を除去し、当該電解質層形成用シート 2 2 0 s を基材 5 0 6 から剥離する。

【 0 2 7 3 】

[5 - 2 - 4] ステップ S 3 4

ステップ S 3 3 の後、ステップ S 3 4 へ進む。

【 0 2 7 4 】

ステップ S 3 4 の成形物 4 5 0 f の形成工程では、正極合材形成用シート 2 1 0 s、電

50

解質層形成用シート 220s、および、負極合材形成用シート 330s をこの順に重ねた状態で加圧し、これらを貼り合わせる。その後、図 13 に示すように、貼り合せて得られた積層シートを型抜きして成形物 450f を得る。本処理は、前述した正極合材の製造方法での成形工程に対応する。

【0275】

[5-2-5] ステップ S35

ステップ S34 の後、ステップ S35 へ進む。

【0276】

ステップ S35 の成形物 450f の焼成工程では、成形物 450f を加熱する加熱工程を行うことにより、正極合材形成用シート 210s で構成された部位は正極合材 210 となり、電解質層形成用シート 220s で構成された部位は電解質層 220 となり、負極合材形成用シート 330s で構成された部位は負極合材 330 となる。すなわち、成形物 450f の焼成体は、正極合材 210、電解質層 220、負極合材 330 の積層体である。本処理は、前述した正極合材の製造方法での熱処理工程に対応する。したがって、本処理は、前述した [3-2] 熱処理工程で説明したのと同様の条件で行うのが好ましい。これにより、前述したのと同様の効果が得られる。

10

【0277】

[5-2-6] ステップ S36

ステップ S35 の後、ステップ S36 へ進む。

【0278】

ステップ S36 の集電体 41, 42 の形成工程では、正極合材 210 の面 210a に接するように集電体 41 を形成し、負極合材 330 の面 330b に接するように集電体 42 を形成する。

20

【0279】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【0280】

例えば、本発明の正極活物質複合粒子は、前述した方法により製造されたものに限定されない。

【0281】

また、本発明をリチウムイオン二次電池に適用する場合、当該リチウムイオン二次電池の構成は、前述した実施形態のものに限定されない。

30

【0282】

また、本発明をリチウムイオン二次電池に適用する場合、その製造方法は、前述した実施形態のものに限定されない。例えば、リチウムイオン二次電池の製造における工程の順番は、前述した実施形態と異なるものとしてもよい。

【実施例】

【0283】

次に、本発明の具体的実施例について説明する。

[6] 粉末の製造

40

(実施例 1)

まず、ランタン源としての硝酸ランタン六水和物と、ジルコニウム源としてのテトラブトキシジルコニウムと、アンチモン源としてのトリ-n-ブトキシアンチモンと、タンタル源としてのペンタエトキシタンタルと、溶媒としての 2-n-ブトキシエタノールとを所定の割合で含む第 1 の溶液を調製し、リチウム化合物としての硝酸リチウムと、溶媒としての 2-n-ブトキシエタノールとを所定の割合で含む第 2 の溶液を調製した。

【0284】

次に、第 1 の溶液と第 2 の溶液とを所定の割合で混合し、Li と La と Zr と Ta と Sb との含有比率が、モル比で、6.3 : 3 : 1.3 : 0.5 : 0.2 の混合液を得た。

【0285】

50

次に、正極活物質として層状の結晶構造を有するリチウム複合酸化物である LiCoO_2 粒子：100質量部に対し、上記の混合液：500質量部を加え、アズワン社製の温調機能付超音波洗浄器US-1を用いて、55にて、発振周波数38kHz、出力80Wの条件で、2時間、超音波分散を行った。 LiCoO_2 粒子としては、平均粒径が7 μm のものをを用いた。

【0286】

その後、遠心分離機にて10000rpmで3分間の遠心分離を行い、上澄液を除去し、得られた沈殿物を、シャーレに入れて、Ar雰囲気中で、180 \times 60分間の乾燥処理を行い、液体成分を蒸発させた。その後、Ar雰囲気中で540 \times 60分間の加熱処理を施すことにより、正極活物質の表面に付着した混合液の固形分を仮焼成し、複酸化物を含む被膜を形成した。

10

【0287】

その後、仮焼成により得られた粉末について、前記と同様にして、前記混合液との混合、超音波分散、遠心分離、乾燥、仮焼成の処理を所定回数繰り返し行うことにより、正極活物質である LiCoO_2 で構成された母粒子と、その表面に設けられた被覆層とを有する正極活物質複合粒子の集合体である粉末が得られた。前記被覆層は、 LiCoO_2 とは異なる複酸化物であるパイロクロア型の結晶相で構成される前駆酸化物と、 LiCO_3 と LiNO_3 とを含む材料で構成されたものであった。

【0288】

(実施例2~9)

混合液の調製に用いる原料の種類・使用量を調整して混合液の組成が表1、表2に示すものとなるようにするとともに、正極活物質を表1、表2に示すものとし、さらに、正極活物質と混合液との混合、超音波分散、遠心分離、乾燥および仮焼成の一連の処理の繰り返し回数を調整した以外は、前記実施例1と同様にして複数個の正極活物質複合粒子で構成された粉末を製造した。

20

【0289】

(比較例1)

前記実施例1で用いた正極活物質の粒子に被覆層を形成することなく、当該粒子をそのまま用いた。言い換えると、本比較例では、正極活物質複合粒子の代わりに、被覆層で被覆されていない正極活物質を複数個備える粉末を用意した。

30

【0290】

(比較例2)

前記実施例1で得られた正極活物質複合粒子に対し、大気雰囲気において900の熱処理を施すことにより、被覆層を、ガーネット型の結晶相を有しオキソ酸化合物を含有しない固体電解質へと変換した。このようにして得られた、正極活物質で構成された母粒子の表面に、オキソ酸化合物を含有しない固体電解質で構成された被覆層が設けられた正極活物質複合粒子の集合体を、本比較例の粉末とした。

【0291】

(比較例3)

前記比較例1と同様にして用意した被覆層で被覆されていない正極活物質の粒子と、 $\text{Li}_{6.3}\text{La}_3\text{Zr}_{1.3}\text{Sb}_{0.5}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{12}$ で示される固体電解質粒子とを、混合することにより、本比較例の粉末を得た。

40

【0292】

前記各実施例に係る正極活物質複合粒子の試料を、FEI製FIB断面加工装置Helios600で薄片状に加工して、各種の分析手法により、元素分布や組成を調べた。日本電子製JEM-ARM200Fを用いた透過電子顕微鏡の観察と制限視野電子回折の結果から、正極活物質複合粒子の被覆層は、数100nm程度以上の比較的大きなアモルファス領域と、30nm以下のナノ結晶からなる集合体の領域から構成されていることが確認された。また、日本電子製の検出器JED-2300Tを用いたエネルギー分散型X

50

線分析とエネルギー損失分光分析により、前記各実施例に係る正極活物質複合粒子の被覆層のアモルファス領域からリチウム、炭素、酸素が検出され、ナノ結晶からなる集合体の領域からランタン、ジルコニウム、元素Mが検出された。

【0293】

前記各実施例および各比較例の粉末の製造に用いた混合液の組成、粉末の製造条件を表1、表2、表3にまとめて示し、前記各実施例および各比較例の粉末の構成粒子の条件を表4にまとめて示す。また、表4中において、比較例3については、母粒子の欄に、いずれも、被覆層が形成されていない正極活物質粒子および固体電解質粒子の条件を示した。また、表4中には、被覆層中におけるオキソ酸化合物の含有率をXO[質量%]、被覆層中における前駆酸化物の含有率をXP[質量%]、被覆層中におけるリチウム化合物の含有率をXL[質量%]としたときの、XO/XPの値、XL/XPの値、XO/XLの値も示した。また、前記各実施例および比較例2の粉末の構成粒子について、電界放射型表面走査型顕微鏡XL30(フィリップス社製)を用いた測定により、反射電子像を得たところ、いずれも、正極活物質で構成された母粒子の表面に被覆層が形成されていることが確認された。また、前記各実施例の粉末を構成する粒子の被覆層について、TG-DTAで昇温レート10 /分で測定したところ、300 以上1,000 以下の範囲における発熱ピークは、いずれも、1つのみ観測された。このことから、前記各実施例の粉末を構成する粒子の被覆層は、実質的に単独の結晶相で構成されていると言える。また、前記各実施例および各比較例では、正極活物質は、いずれも、層状の結晶構造を有するものであった。また、前記各実施例の粉末では、いずれも、母粒子中における、正極活物質以外の成分の含有率は、0.1質量%以下であり、被覆層中における、前記正極活物質とは異なる複酸化物、リチウム化合物およびオキソ酸化合物以外の成分の含有率は、0.1質量%以下であり、粉末の構成粒子は、母粒子および被覆層で構成されたものであり、母粒子、被覆層以外の構成は備えていなかった。また、前記各実施例の粉末中における前記正極活物質複合粒子以外の構成の含有率、すなわち、母粒子および被覆層を備える構成粒子以外の構成の含有率は、いずれも、5質量%以下であった。また、前記各実施例の粉末を構成する正極活物質複合粒子では、母粒子の外表面に対する被覆層の被覆率は、いずれも、10%以上であった。前記各実施例では、正極活物質複合粒子の被覆層を構成する前駆酸化物は、いずれも、パイロクロア型の結晶を有するものであった。また、前記各実施例では、正極活物質複合粒子の被覆層中に含まれる前駆酸化物の結晶粒径は、いずれも、20 nm以上160 nm以下であった。

【0294】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1

	混合液の組成				正極活物質		900°C以上での熱処理の有無	粉末の構成粒子
	原料化合物		溶媒		組成	粒径 [μm]		
	種類	含有量 [質量部]	種類	含有量 [質量部]				
実施例 1	テトラブトキシジメチルエーテル	5.87	2-n-ブトキシエタノール	304	LiCoO ₂	7	無	被覆粒子
	トリブトキシアンチモン	1.71						
	ペンタエチキサンタール	0.81						
	硝酸リチウム	4.34						
	硝酸リチウム六水和物	12.99						
実施例 2	テトラブトキシジメチルエーテル	7.90	2-n-ブトキシエタノール	246	LiCoO ₂	7	無	被覆粒子
	ペンタエチキシアゾアブ	0.80						
	硝酸リチウム	4.65						
	硝酸リチウム六水和物	12.99						
実施例 3	テトラブトキシジメチルエーテル	5.87	2-n-ブトキシエタノール	304	LiCoO ₂	7	無	被覆粒子
	トリブトキシアンチモン	1.71						
	ペンタエチキサンタール	0.81						
	硝酸リチウム	4.34						
	硝酸リチウム六水和物	12.99						
実施例 4	テトラブトキシジメチルエーテル	5.87	2-n-ブトキシエタノール	304	LiCoO ₂	7	無	被覆粒子
	トリブトキシアンチモン	1.71						
	ペンタエチキサンタール	0.81						
	硫酸リチウム	4.13						
	硫酸リチウム六水和物	13.30						

10

20

【 0 2 9 5 】

【表 2】

表 2

	混合液の組成				正極活物質		900°C以上での熱処理の有無	粉末の構成粒子
	原料化合物		溶媒		組成	粒径 [μm]		
	種類	含有量 [質量部]	種類	含有量 [質量部]				
実施例 5	テトラブトキシジメチルエーテル	5.87	2-n-ブトキシエタノール	304	LiCoO ₂	7	無	被覆粒子
	トリブトキシアンチモン	1.71						
	ペンタエチキサンタール	0.81						
	硝酸リチウム	4.34						
	硝酸リチウム六水和物	12.99						
実施例 6	テトラブトキシジメチルエーテル	5.87	2-n-ブトキシエタノール	304	LiCoO ₂	7	無	被覆粒子
	トリブトキシアンチモン	1.71						
	ペンタエチキサンタール	0.81						
	硝酸リチウム	4.34						
実施例 7	テトラブトキシジメチルエーテル	5.87	2-n-ブトキシエタノール	304	LiCoO ₂	15	無	被覆粒子
	トリブトキシアンチモン	1.71						
	ペンタエチキサンタール	0.81						
	硝酸リチウム	4.34						
	硝酸リチウム六水和物	12.99						
実施例 8	テトラブトキシジメチルエーテル	5.87	2-n-ブトキシエタノール	304	LiCoO ₂	15	無	被覆粒子
	トリブトキシアンチモン	1.71						
	ペンタエチキサンタール	0.81						
	硝酸リチウム	4.34						
	硝酸リチウム六水和物	12.99						

30

40

50

【 0 2 9 6 】

【 表 3 】

表 3

	混合液の組成				正極活物質		900℃以上の 熱処理の有無	粉末の 構成粒子
	原料化合物		溶媒		組成	粒径 [μm]		
	種類	含有量 [質量部]	種類	含有量 [質量部]				
実施例 9	テトラアトキシソルボコウム	5.87	2-n-アトキシ エタノール	304	LiCoO ₂	15	無	被覆粒子
	トリアトキシアンチモン	1.71						
	ペンタエトキシタンタル	0.81						
	硝酸リチウム	4.34						
	硝酸ランタン六水和物	12.99						
比較例 1	—	—	—	—	LiCoO ₂	7	無	正極活物質粒子
比較例 2	テトラアトキシソルボコウム	5.87	2-n-アトキシ エタノール	304	LiCoO ₂	7	有	被覆粒子 (オキシ酸化合物不含)
	トリアトキシアンチモン	1.71						
	ペンタエトキシタンタル	0.81						
	硝酸リチウム	4.34						
	硝酸ランタン六水和物	12.99						
比較例 3	—	—	—	—	LiCoO ₂	7	無	正極活物質粒子 固体電解質粒子

10

【 0 2 9 7 】

20

30

40

50

【表 4】

	母粒子		被覆層						XO/XP	XL/XP	XO/XL		
	組成	平均 粒径 [μm]	前駆酸化物		リチウム化合物		水酸化化合物						
			結晶相	結晶 粒径 [nm]	含有率 XP [質量%]	組成	含有率 XL [質量%]	組成				含有率 XO [質量%]	厚さ [μm]
実施例 1	LiCoO_2	7	h° イロロ型	40	55.8	Li_2CO_3	16.2	LiNO_3	2.68	0.20	0.0480	0.29	0.16
実施例 2	LiCoO_2	7	h° イロロ型	40	56.0	Li_2CO_3	16.2	LiNO_3	2.69	0.20	0.0480	0.29	0.16
実施例 3	LiCoO_2	7	h° イロロ型	40	55.7	Li_2CO_3	16.2	LiNO_3	2.67	0.20	0.0480	0.29	0.16
実施例 4	LiCoO_2	7	h° イロロ型	40	55.7	Li_2CO_3	16.2	Li_2SO_4	2.72	0.20	0.0490	0.29	0.17
実施例 5	LiCoO_2	7	h° イロロ型	40	55.7	Li_2CO_3	16.2	LiNO_3	2.67	0.12	0.0480	0.29	0.16
実施例 6	LiCoO_2	7	h° イロロ型	40	55.7	Li_2CO_3	16.2	LiNO_3	2.67	0.38	0.0480	0.29	0.16
実施例 7	LiCoO_2	15	h° イロロ型	40	55.7	Li_2CO_3	16.2	LiNO_3	2.67	0.19	0.0480	0.29	0.16
実施例 8	LiCoO_2	15	h° イロロ型	40	55.7	Li_2CO_3	16.2	LiNO_3	2.67	0.37	0.0480	0.29	0.16
実施例 9	LiCoO_2	15	h° イロロ型	40	55.6	Li_2CO_3	16.2	LiNO_3	2.67	0.12	0.0480	0.29	0.16
比較例 1	LiCoO_2	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例 2	LiCoO_2	7	カーボナート型	40	100	-	0	-	0	0.20	-	-	-
比較例 3	LiCoO_2 $\text{Li}_{1.3}\text{La}_3\text{Zr}_{1.3}\text{Sb}_{0.5}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{12}$	7 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

【0298】

[7] 評価

前記各実施例および各比較例について、以下の評価を行った。

【0299】

[7-1] 評価用の正極合材の製造

前記各実施例および各比較例で最終的に得られた粉末について、それぞれ、1 g のサンプルを取り出した。

【0300】

次に、これらの各サンプルを、それぞれ、Specac社製の内径13 mmの排気ポー

10

20

30

40

50

ト付きペレットダイスに充填し、6 kNの加重でプレス成型して成形物としてのペレットを得た。得られたペレットをアルミナ製の坩堝に納め、大気雰囲気において900で8時間焼成して焼成体としての正極合材を得た。このようにして得られた正極合材は、いずれも、液体成分の含有率が0.1質量%以下、オキソ酸化合物の含有率が10 ppm以下であった。また、前記各実施例では、被覆層の構成材料から生成した固体電解質は、いずれも、立方晶ガーネット型の結晶相を有するものであった。

【0301】

[7-2] 内部抵抗の評価

上記[7-1]で得られた各実施例および各比較例に係る正極合材について、それぞれ、両面に直径8mmのリチウム金属箔(本荘ケミカル社製)を貼り付けて活性化電極とし、交流インピーダンスアナライザーSolatron 1260(Solatron Analytical社製)を用いて交流インピーダンスを測定してリチウムイオン伝導率を求めた。当該測定は、交流振幅10mVにて、 10^7 Hzから 10^{-1} Hzの周波数領域にて行った。当該測定によって得られたリチウムイオン伝導率は、各焼成体におけるバルクのリチウムイオン伝導率と粒界のリチウムイオン伝導率とを含む総リチウムイオン伝導率を示すものである。この値が大きいほど、イオン伝導度に優れていると言え、内部抵抗が小さいと言える。

10

【0302】

[7-3] 充放電特性の評価

上記[7-1]で得られた各実施例および各比較例に係る正極合材について、それぞれ、高純度化学製 Li_3PO_4 をターゲットとし、窒素ガスを導入しながらスパッタリングを行うことで、正極合材の表面に、 $4.2 \mu m$ の薄膜状の $Li_3PO_4-xN_x$ で構成された電解質層を形成した。

20

【0303】

さらに、この電解質層の表面に、リチウム金属を厚み $3.7 \mu m$ の厚みで蒸着し、銅箔を集電体として取り付けて、評価用の全固体電池とした。

【0304】

これらの評価用の全固体電池を、それぞれ、北斗電工社製の電池充放電評価システムHJ1001SD8に接続し、25における充放電速度と電池容量の関係を分析し、0.1C放電容量を求めた。0.1C放電容量の値が大きいほど、充放電特性に優れているといえる。

30

【0305】

これらの結果を表5にまとめて示す。なお、表5には、上記[7-1]で得られた正極合材を構成する固体電解質の組成も併せて示す。

【0306】

40

50

【表 5】

表 5

	固体電解質の組成	内部抵抗	充放電特性
		イオン伝導率 [S/cm]	0.1C 放電容量 [mAh/g]
実施例 1	$\text{Li}_{6.3}\text{La}_3\text{Zr}_{1.3}\text{Sb}_{0.5}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{12}$	7.6×10^{-4}	136
実施例 2	$\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$	2.5×10^{-4}	136
実施例 3	$\text{Li}_{6.3}\text{La}_3\text{Zr}_{1.3}\text{Sb}_{0.5}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{12}$	7.6×10^{-4}	131
実施例 4	$\text{Li}_{6.3}\text{La}_3\text{Zr}_{1.3}\text{Sb}_{0.5}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{12}$	6.9×10^{-4}	109
実施例 5	$\text{Li}_{6.3}\text{La}_3\text{Zr}_{1.3}\text{Sb}_{0.5}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{12}$	7.6×10^{-4}	126
実施例 6	$\text{Li}_{6.3}\text{La}_3\text{Zr}_{1.3}\text{Sb}_{0.5}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{12}$	7.6×10^{-4}	129
実施例 7	$\text{Li}_{6.3}\text{La}_3\text{Zr}_{1.3}\text{Sb}_{0.5}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{12}$	7.6×10^{-4}	132
実施例 8	$\text{Li}_{6.3}\text{La}_3\text{Zr}_{1.3}\text{Sb}_{0.5}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{12}$	7.6×10^{-4}	132
実施例 9	$\text{Li}_{6.3}\text{La}_3\text{Zr}_{1.3}\text{Sb}_{0.5}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{12}$	7.6×10^{-4}	131
比較例 1	—	—	86
比較例 2	$\text{Li}_{6.3}\text{La}_3\text{Zr}_{1.3}\text{Sb}_{0.5}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{12}$	7.6×10^{-4}	43
比較例 3	$\text{Li}_{6.3}\text{La}_3\text{Zr}_{1.3}\text{Sb}_{0.5}\text{Ta}_{0.2}\text{O}_{12}$	7.6×10^{-4}	96

10

20

【0307】

表 5 から明らかなように、本発明では優れた結果が得られた。これに対し、比較例では、満足のいく結果が得られなかった。

【0308】

また、上記 [7-1] で得られた前記各実施例および各比較例に係る正極合材について、透過型電子顕微鏡（カルツァイス社製、電界放射型走査電子顕微鏡 ULTRA-55 による観察を行ったところ、前記各実施例では、正極活物質と固体電解質の界面が強く密着した構造であったのに対し、前記各比較例では、密着した界面がほとんど得られておらず、物質の偏析が生じている構造であった。図 14、図 15 に、前記実施例 1、比較例 3 に係る焼成体である正極合材についての透過型電子顕微鏡写真を示す。

30

【符号の説明】

【0309】

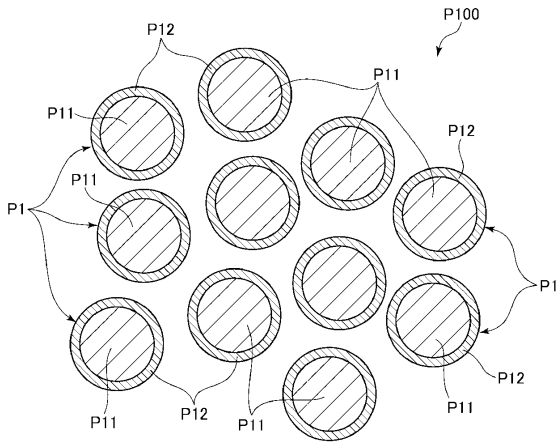
P100 ... 粉末、P1 ... 正極活物質複合粒子、P11 ... 母粒子、P12 ... 被覆層、100 ... リチウムイオン二次電池、30 ... 負極、41, 42 ... 集電体、210 ... 正極合材、210a ... 面、210b ... 面、211 ... 正極活物質、212 ... 固体電解質、220 ... 電解質層、330 ... 負極合材、330b ... 面、331 ... 負極活物質、500 ... 全自動フィルムアプリケーション、501 ... 塗布ローラー、502 ... ドクターローラー、503 ... スキージー、504 ... 搬送ローラー、505 ... ステージ、506 ... 基材、80 ... ペレットダイス、81 ... 蓋、220m ... スラリー、220s ... 電解質層形成用シート、210m ... スラリー、210s ... 正極合材形成用シート、210f ... 成形物、330m ... スラリー、330s ... 負極合材形成用シート、450f ... 成形物、S11 ~ S14 ... ステップ、S31 ~ S36 ... ステップ

40

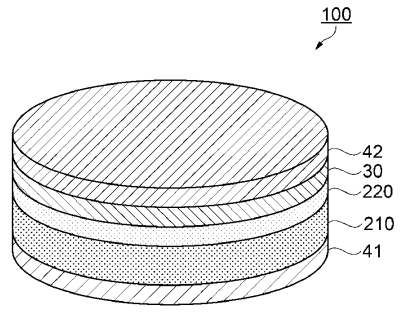
50

【図面】

【図 1】

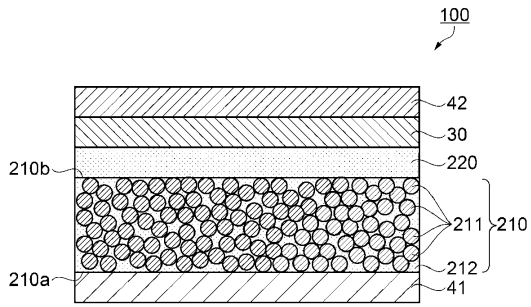


【図 2】

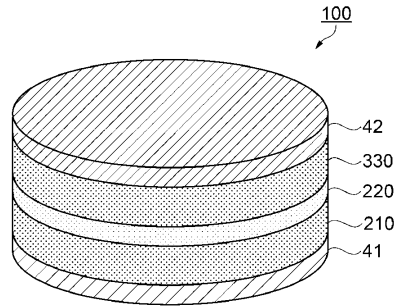


10

【図 3】



【図 4】



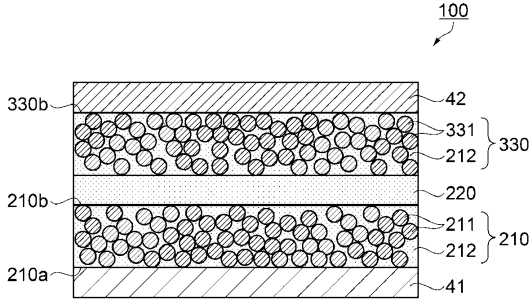
20

30

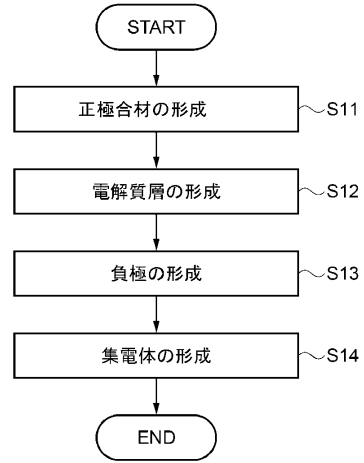
40

50

【図5】

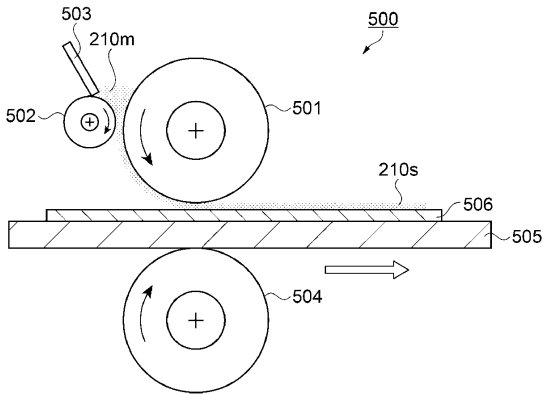


【図6】

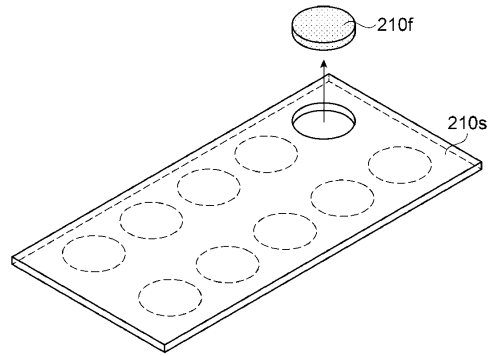


10

【図7】



【図8】



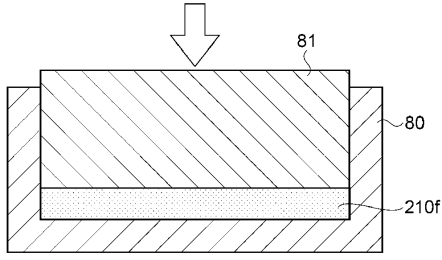
20

30

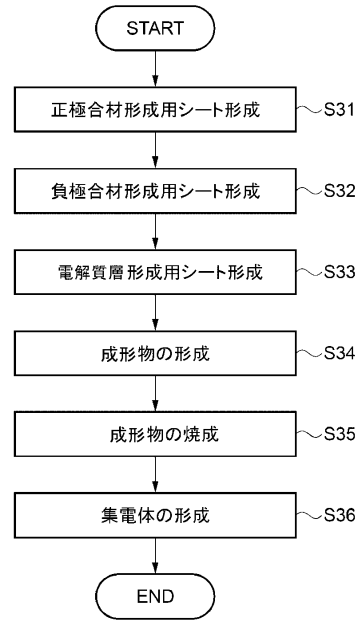
40

50

【図 9】



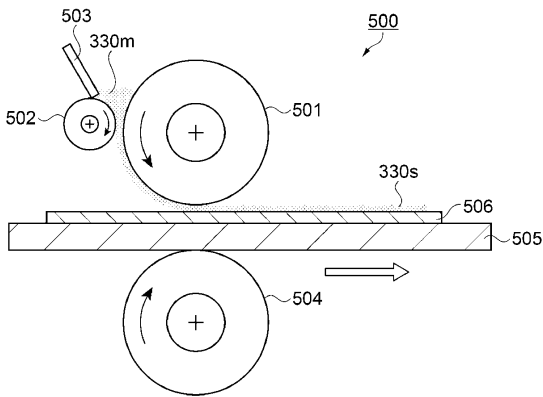
【図 10】



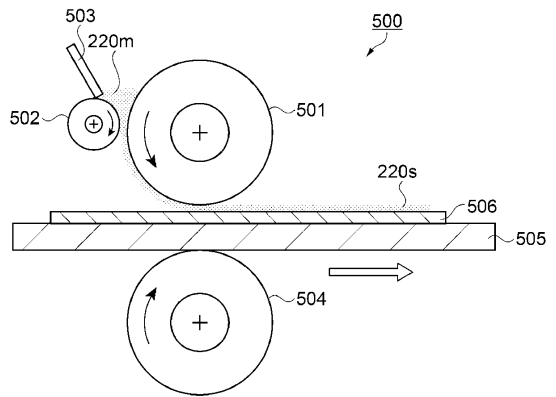
10

20

【図 11】



【図 12】

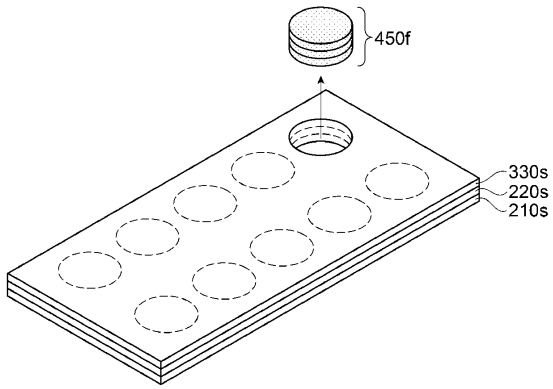


30

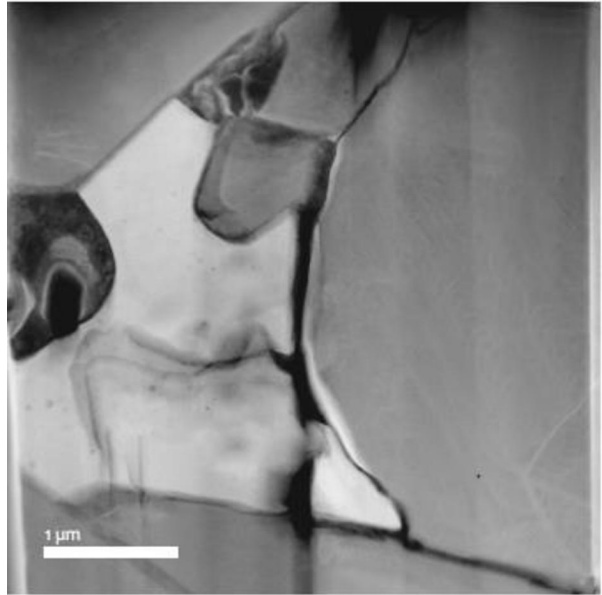
40

50

【 1 3 】

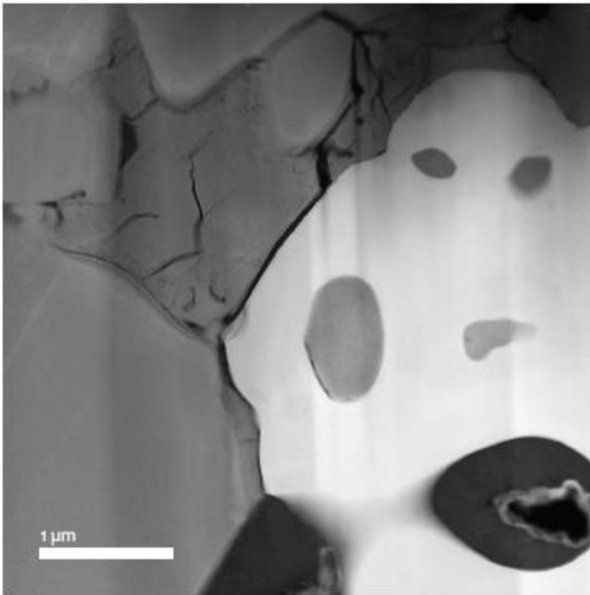


【 1 4 】



10

【 1 5 】



20

30

40

50

フロントページの続き

- コーエブソン株式会社内
- (72)発明者 古沢 昌宏
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエブソン株式会社内
- (72)発明者 豊田 直之
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエブソン株式会社内
- 審査官 結城 佐織
- (56)参考文献 国際公開第2011/067898(WO, A1)
特開平6-243870(JP, A)
特開2019-079615(JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 4/525
H01M 4/36