(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5541319号
(P5541319)

(45)発行日　平成26年7月9日(2014.7.9)　(24)登録日　平成26年5月16日(2014.5.16)

(51)Int.Cl.			F I		
H01M	***4/36***	***(2006.01)***	H01M	4/36	C
H01M	***4/62***	***(2006.01)***	H01M	4/62	Z
H01M	*10/0562*	*(2010.01)*	H01M	10/0562	

請求項の数 4　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願2012-156848(P2012-156848)
(22)出願日　平成24年7月12日(2012.7.12)
(65)公開番号　特開2014-22074(P2014-22074A)
(43)公開日　平成26年2月3日(2014.2.3)
審査請求日　平成25年5月6日(2013.5.6)

(73)特許権者　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　100101203
弁理士　山下　昭彦
(74)代理人　100104499
弁理士　岸本　達人
(74)代理人　100129838
弁理士　山本　典輝
(72)発明者　岩崎　正博
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内
(72)発明者　鈴木　知哉
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】被覆活物質の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
活物質と、硫化物固体電解質を含有する被覆層とを備える被覆活物質の製造方法であって、
前記活物質と前記硫化物固体電解質とを含有する原料組成物を調製する調製工程と、
前記原料組成物に破砕メディアを用いることなく自公転混練処理を行い、前記活物質の表面に前記被覆層を形成する混練工程と、
を有することを特徴とする被覆活物質の製造方法。
【請求項２】
前記硫化物固体電解質の平均粒径が０．７μｍ～２．４μｍの範囲内であることを特徴とする請求項１に記載の被覆活物質の製造方法。
【請求項３】
前記活物質の平均粒径に対する前記硫化物固体電解質の平均粒径の比が０．２１以下であることを特徴とする請求項１または請求項２に記載の被覆活物質の製造方法。
【請求項４】
前記自転公転混練処理が、前記原料組成物を有し、かつ、前記破砕メディアを有しない密閉容器を自転させつつ、公転させる処理であることを特徴とする請求項１から請求項３までのいずれかの請求項に記載の被覆活物質の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】

【０００１】
本発明は、活物質表面のダメージを抑制しながら被覆層を形成することが可能な被覆活物質の製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
例えばリチウム電池は、高い起電力および高エネルギー密度を有するため、情報関連機器、通信機器の分野で広く実用化されている。一方、自動車の分野においても、環境問題、資源問題から電気自動車やハイブリッド自動車の開発が急がれており、これらの電源としても、リチウム電池が検討されている。
【０００３】
現在市販されているリチウム電池は、可燃性の有機溶媒を含む電解液が使用されているため、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のための構造・材料面での改善が必要となる。これに対し、電解液を固体電解質層に代えて、全固体化したリチウム電池は、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いる。
【０００４】
このような全固体電池の分野において、活物質および固体電解質の界面に着目し、全固体電池の性能向上を図る試みがある。例えば、特許文献１では、活物質の表面がリチウムイオン伝導性ポリマーにより部分的に被覆されているリチウム二次電池が開示されている。また特許文献２では、ニオブ酸リチウム（$LiNbO_3$）を含有する被覆層が表面の少なくとも一部に形成されたコバルト酸リチウム（$LiCoO_3$）を含む活物質が開示されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【特許文献１】特開２００２－３７３６４３号公報
【特許文献２】特開２０１０－０７３５３９号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
特許文献１には、活物質の表面を被覆する方法として、例えばハイブリダイゼーション法、メカノフュージョン法、およびメカニカルミリング法（例えば遊星ボールミルやボールミル）等の機械的被覆処理が挙げられている。しかしながら、このような機械的被覆処理を行う場合、ボールやブレード等の破砕メディアと活物質とが直接衝突することが不可避であるため、活物質表面にダメージを与えるという問題がある。具体的には、活物質上に一度形成した被覆層に傷、割れ等の劣化が生じるという問題、また被覆層が活物質の表面から剥離するという問題、また活物質自体も傷、割れ等の劣化が生じ性能が低下するという問題がある。本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、活物質表面のダメージを抑制しながら被覆層を形成することが可能な被覆活物質の製造方法を提供することを主目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
上記目的を達成するために、本発明においては、活物質と、硫化物固体電解質を含有する被覆層とを備える被覆活物質の製造方法であって、上記活物質と上記硫化物固体電解質とを含有する原料組成物を調製する調製工程と、上記原料組成物に破砕メディアを用いることなく自公転混練処理を行い、上記活物質の表面に上記被覆層を形成する混練工程と、を有することを特徴とする被覆活物質の製造方法を提供する。
【０００８】
本発明によれば、原料組成物に破砕メディアを用いることなく自公転混練処理を行うことにより、活物質表面のダメージを抑制しながら被覆層を形成することができる。具体的

には、被覆層に割れ等の劣化が発生することを抑制することができ、被覆層が活物質の表面から剥離することを抑制することができる。また活物質自体の表面のダメージを抑制することができる。得られる被覆活物質は、活物質と硫化物固体電解質を含有する被覆層とが密に接触した構造であるため、優れたイオン伝導性を示すことができる。

【０００９】

上記発明においては、上記硫化物固体電解質の平均粒径が０．７μｍ～２．４μｍの範囲内であることが好ましい。

【００１０】

上記発明においては、上記活物質の平均粒径に対する上記硫化物固体電解質の平均粒径の比が０．２１以下であることが好ましい。

【発明の効果】

【００１１】

本発明においては、活物質表面のダメージを抑制しながら、硫化物固体電解質を含有する被覆層が形成された被覆活物質を得られるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【００１２】

【図１】本発明の被覆活物質の製造方法の一例を示すフローチャートである。

【図２】本発明における混練工程を説明する説明図である。

【図３】本発明で得られる被覆活物質の一例を示す概略断面図である。

【図４】実施例１～４および比較例で得られる被覆活物質のＳＥＭ画像である。

【図５】実施例５および６で得られる被覆活物質のＳＥＭ画像である。

【図６】実施例４で得られる被覆活物質の断面のＳＥＭ画像である。

【図７】実施例４および比較例で得られる被覆活物質を用いた評価用電池における１／３Ｃ－ＣＣ放電容量測定結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

以下、本発明の被覆活物質の製造方法について、詳細に説明する。

【００１４】

本発明の被覆活物質の製造方法は、活物質と、硫化物固体電解質を含有する被覆層とを備える被覆活物質の製造方法であって、上記活物質と上記硫化物固体電解質とを含有する原料組成物を調製する調製工程と、上記原料組成物に破砕メディアを用いることなく自公転混練処理を行い、上記活物質の表面に上記被覆層を形成する混練工程と、を有することを特徴とするものである。

【００１５】

図１は、本発明の被覆活物質の製造方法の一例を示すフローチャートである。図１に示される被覆活物質の製造方法においては、活物質および硫化物固体電解質を含有する原料組成物を調製する調製工程と、上記原料組成物に破砕メディアを用いることなく自公転混練処理を行い、上記活物質の表面に上記被覆層を形成する混練工程と、を備えるものである。

【００１６】

本発明によれば、原料組成物に破砕メディアを用いることなく自公転混練処理、すなわち図２に示すように、例えば原料組成物（活物質１および硫化物固体電解質２）のみを封入した密閉容器を自転させながら公転させて混練することで、活物質表面のダメージを抑制しながら、被覆層を形成することが可能な被覆活物質を得ることができる。具体的には、被覆層の割れ等の劣化や、被覆層の活物質表面からの剥離を抑制することができる。また活物質自体の表面の劣化を抑制することができる。なお、図２は本発明における混練工程（自公転混練処理）を説明する説明図である。

【００１７】

例えば特許文献１に記載される機械的被覆処理では、ボールやブレード等の破砕メディアを用いるため、活物質の表面に被覆層が形成されたとしても、活物質表面にダメージが

生じる可能性が高くなる。すなわち、被覆層と破砕メディアとが衝突することで、被覆層に割れ等の劣化が生じる可能性や、被覆層が活物質の表面から剥離する可能性が高くなる。また活物質自体も破砕メディアと直接衝突することで、表面が割れる等の劣化を生じる可能性が高くなる。

【００１８】

これに対して、本発明では、原料組成物に破砕メディアを用いることなく自公転混練処理することで、被覆層と破砕メディアとが直接衝突することがない。そのため、被覆層に傷、割れ等の劣化が生じる可能性や、被覆層が活物質の表面から剥離する可能性が極めて低くなる。また活物質自体も破砕メディアとの直接衝突により割れ等の劣化を抑制することができる。したがって、活物質表面のダメージを抑制しながら被覆層を形成することが可能となる。

【００１９】

本発明における被覆層形成のメカニズムは次のように推測される。すなわち、本発明では、自公転混練処理を行うことで、破砕メディアを用いなくても十分な衝突エネルギーおよび摩擦エネルギーを原料組成物に付与することができると考えられる。そのため、原料組成物同士が擦れ合い、活物質の表面に硫化物固体電解質が付着し、活物質表面のダメージを抑制しながら被覆層を形成することができると推測される。具体的には、原料組成物を封入した密閉容器を公転させることで、遠心力が生じて密閉容器内の外周へと原料組成物が押し当てられる。しかしながら、公転による遠心力のみでは、原料組成物に含まれる活物質および硫化物固体電解質自体の質量等の違いに応じて分離してしまう。そこで、密閉容器を公転させながら自転させることで、密閉容器内の原料組成物が十分に撹拌・混合される。その結果、活物質表面のダメージを抑制しながら、硫化物固体電解質を含有する被覆層を形成する被覆活物質が得られると考えられる。なお、本発明においては、上述した自公転混練処理が乾式で行われるものであっても良く、湿式で行われるものであっても良いが、中でも乾式で行われるものであることが好ましい。また本発明においては、原料組成物における原料の組成比を維持したまま被覆層を形成することができ、リチウムイオン伝導度の低下を抑制することができる。また、本発明は、ＰＬＤ等の気相法に比べて、被覆速度を速くすることができるという利点を有する。

【００２０】

ここで、本発明における「破砕メディアを用いることなく」とは、原料組成物を自公転混練処理する際に、破砕メディアを用いないことをいう。なお、破砕メディアとは、原料組成物とともに混練することで原料組成物を破砕しながら混練する一般的なメディアをいう。その形状としては、原料組成物の種類等に応じて適宜選択されるものであり、例えばビーズ、ボールおよびブレード等を挙げることができる。また破砕メディアの材質としては、不純物の混入を防止する観点から、硬質材料が用いられる。具体的には、ガラス、アルミナ、ジルコニア等が挙げられる。

以下、本発明の被覆活物質の製造方法について、構成ごとに説明する。

【００２１】

１．調製工程

まず、本発明における調製工程について説明する。本発明における調製工程は、活物質と硫化物固体電解質とを含有する原料組成物を調製する工程である。

【００２２】

（１）硫化物固体電解質

本発明に用いられる硫化物固体電解質としては、硫黄を含有し、かつ、イオン伝導性を有するものであれば特に限定されるものではない。硫化物固体電解質は、例えば酸化物固体電解質に比べて、軟らかく脆い性質を有する。そのため、後述する混練工程において、メディアによる大きな衝突エネルギーおよび摩擦エネルギーを必要とすることなく、活物質の表面に付着して被覆層を形成することができる。また、硫化物固体電解質は、弾性力が小さく、塑性変形しやすい性質を有するため、硫化物固体電解質の粒子径を一般的な子粒子に必要なナノサイズとする必要がない。

【００２３】
本発明における硫化物固体電解質としては、例えば、$Li_2S-P_2S_5$、$Li_2S-P_2S_5-LiI$、$Li_2S-P_2S_5-Li_2O$、$Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI$、Li_2S-SiS_2、Li_2S-SIS_2-LiI、Li_2S-SiS_2-LiBr、Li_2S-SiS_2-LiCl、$Li_2S-SiS_2-B_2S_3-LiI$、$Li_2S-SiS_2-P_2S_5-LiI$、$Li_2S-B_2S_3$、$Li_2S-P_2S_5-Z_mS_n$（ただし、m、nは正の数。Zは、Ge、Zn、Gaのいずれか。）、Li_2S-GeS_2、$Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$、$Li_2S-SiS_2-Li_xMO_y$（ただし、x、yは正の数。Mは、P、Si、Ge、B、Al、Ga、Inのいずれか。）等を挙げることができる。中でも、$Li_2S-P_2S_5$を好適に用いることができる。なお、上記「$Li_2S-P_2S_5$」の記載は、Li_2SおよびP_2S_5を用いてなる硫化物固体電解質を意味し、他の記載についても同様である。
【００２４】
また、硫化物固体電解質が、Li_2SおよびP_2S_5を用いてなるものである場合、Li_2SおよびP_2S_5の合計に対するLi_2Sの割合は、例えば７０ｍｏｌ％～８０ｍｏｌ％の範囲内であることが好ましく、７２ｍｏｌ％～７８ｍｏｌ％の範囲内であることがより好ましく、７４ｍｏｌ％～７６ｍｏｌ％の範囲内であることがさらに好ましい。オルト組成またはその近傍の組成を有する硫化物固体電解質とすることができ、化学的安定性の高い硫化物固体電解質とすることができるからである。ここで、オルトとは、一般的に、同じ酸化物を水和して得られるオキソ酸の中で、最も水和度の高いものをいう。本発明においては、硫化物で最もLi_2Sが付加している結晶組成をオルト組成という。$Li_2S-P_2S_5$系ではLi_3PS_4がオルト組成に該当する。$Li_2S-P_2S_5$系の硫化物固体電解質の場合、オルト組成を得るLi_2SおよびP_2S_5の割合は、モル基準で、$Li_2S:P_2S_5=75:25$である。なお、上記硫化物固体電解質におけるP_2S_5の代わりに、Al_2S_3またはB_2S_3を用いる場合も、好ましい範囲は同様である。$Li_2S-Al_2S_3$系ではLi_3AlS_3がオルト組成に該当し、$Li_2S-B_2S_3$系ではLi_3BS_3がオルト組成に該当する。
【００２５】
また、硫化物固体電解質が、Li_2SおよびSiS_2を用いてなるものである場合、Li_2SおよびSiS_2の合計に対するLi_2Sの割合は、例えば６０ｍｏｌ％～７２ｍｏｌ％の範囲内であることが好ましく、６２ｍｏｌ％～７０ｍｏｌ％の範囲内であることがより好ましく、６４ｍｏｌ％～６８ｍｏｌ％の範囲内であることがさらに好ましい。オルト組成またはその近傍の組成を有する硫化物固体電解質とすることができ、化学的安定性の高い硫化物固体電解質とすることができるからである。Li_2S-SiS_2系ではLi_4SiS_4がオルト組成に該当する。Li_2S-SiS_2系の硫化物固体電解質の場合、オルト組成を得るLi_2SおよびSiS_2の割合は、モル基準で、$Li_2S:SiS_2=66.7:33.3$である。なお、上記硫化物固体電解質におけるSiS_2の代わりに、GeS_2を用いる場合も、好ましい範囲は同様である。Li_2S-GeS_2系ではLi_4GeS_4がオルト組成に該当する。
【００２６】
また、硫化物固体電解質が、ＬｉＸ（Ｘ＝Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ）を用いてなるものである場合、ＬｉＸの割合は、例えば１ｍｏｌ％～６０ｍｏｌ％の範囲内であることが好ましく、５ｍｏｌ％～５０ｍｏｌ％の範囲内であることがより好ましく、１０ｍｏｌ％～４０ｍｏｌ％の範囲内であることがさらに好ましい。また、硫化物固体電解質が、Li_2Oを用いてなるものである場合、Li_2Oの割合は、例えば、１ｍｏｌ％～２５ｍｏｌ％の範囲内であることが好ましく、３ｍｏｌ％～１５ｍｏｌ％の範囲内であることがより好ましい。
【００２７】
本発明における硫化物固体電解質は、硫化物ガラスであっても良く、その硫化物ガラスを熱処理して得られる結晶化硫化物ガラスであっても良い。硫化物ガラスは、例えばメカニカルミリング法および溶融急冷法等の非晶質化処理により得ることができる。一方、結

晶化硫化物ガラスは、例えば硫化物ガラスを熱処理することにより得ることができる。

【００２８】

本発明における硫化物固体電解質としては、その平均粒径（D_1）が例えば１０μｍ以下であることが好ましく、５．０μｍ以下であることがより好ましく、２．４μｍ以下であることが特に好ましい。また一方、上記平均粒径D_1は、例えば０．１μｍ以上であることが好ましく、０．２μｍ以上であることがより好ましく、０．７μｍ以上であることが特に好ましい。上記平均粒径D_1が上記範囲外となる場合、後述する混練工程において、活物質の表面に十分に付着することができない可能性があり、被覆層が形成されにくくなるからである。また、活物質上に被覆層が形成されたとしても、十分な被覆率を有する被覆層が得られない可能性があるからである。ここで、硫化物固体電解質の平均粒径（D_{50}）は、例えば粒度分布計により測定することができる。

【００２９】

また本発明における硫化物固体電解質の形状としては、例えば、粒子形状を挙げることができ、中でも、真球状または楕円球状であることが好ましい。また、硫化物固体電解質は、イオン伝導性が高いことが好ましい。例えば、常温におけるＬｉイオン伝導度が、１．０×１０$^{-5}$Ｓ／ｃｍ以上であることが好ましく、１．０×１０$^{-4}$Ｓ／ｃｍ以上であることがより好ましく、１．０×１０$^{-3}$Ｓ／ｃｍ以上であることがさらに好ましい。

【００３０】

（２）活物質

本発明に用いられる活物質は、目的とする被覆活物質が用いられる電池の伝導イオンの種類に応じて適宜選択されるものである。例えば、本発明により得られる被覆活物質がリチウム電池に用いられる場合、活物質はリチウムイオンを吸蔵・放出するものである。また本発明における活物質は、正極活物質であっても良く、負極活物質であっても良い。

【００３１】

本発明における活物質としては、例えば酸化物活物質、硫化物活物質を用いることができ、中でも酸化物活物質を用いることが好ましい。エネルギー密度の高い被覆活物質とすることができるからである。また、酸化物活物質は、硫化物活物質と比較して、十分に硬く、後述する混練工程において、硫化物固体電解質と衝突した際に表面に劣化が起きる可能性が低いからである。

【００３２】

本発明に用いられる酸化物活物質としては、例えば、一般式$Li_xM_yO_z$（Ｍは遷移金属元素であり、ｘ＝０．０２～２．２、ｙ＝１～２、ｚ＝１．４～４）で表される酸化物活物質を挙げることができる。上記一般式において、Ｍは、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｎｉ、ＶおよびＦｅからなる群から選択される少なくとも一種であることが好ましく、Ｃｏ、ＮｉおよびＭｎからなる群から選択される少なくとも一種であることがより好ましい。また、酸化物活物質としては、一般式$Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_4$（ＭはＡｌ、Ｍｇ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｎｉ、およびＺｎからなる群から選択される少なくとも一種であり、０≦ｘ≦１、０≦ｙ≦２、０≦ｘ＋ｙ≦２）で表わされる活物質を用いることもできる。具体的には、$LiCoO_2$、$LiMnO_2$、$LiNiO_2$、$LiVO_2$、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$等の岩塩層状活物質、$LiMn_2O_4$、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$等のスピネル型活物質等を挙げることができる。また、上記一般式$Li_xM_yO_z$以外の酸化物活物質としては、$LiFePO_4$、$LiMnPO_4$等のオリビン型活物質や、$Li_4Ti_5O_{12}$、Nb_2O_5、Fe_2O_3等の酸化物を挙げることができる。また、Ｓｉ含有酸化物（Li_2FeSiO_4、Li_2MnSiO_4等）およびＳｎ含有酸化物を酸化物活物質として用いても良い。また本発明に用いられる硫化物活物質としては、例えば、硫化チタン等を挙げることができる。さらに、本発明における活物質としては、例えば、グラファイトカーボン、アモルファスカーボン等のカーボン系活物質、シリコン、Ｓｎ等の金属系活物質を用いても良い。

【００３３】

本発明における活物質としては、その平均粒径（D_2）が１０μｍ以下であることが好

ましく、１μｍ～６μｍの範囲内であることがより好ましく、４μｍ～５μｍの範囲内の範囲内であることが特に好ましい。ここで、活物質の平均粒径（D_{50}）は、例えば粒度分布計により測定することができる。

【００３４】

本発明においては、活物質の平均粒径（D_2）に対する硫化物固体電解質の平均粒径（D_1）の比（D_1/D_2）が、例えば１．００以下であることが好ましく、０．２１以下であることがより好ましく、０．０１～０．２０の範囲内であることが特に好ましい。

【００３５】

また本発明においては、上述した硫化物固体電解質の平均粒径（D_1）および平均粒径比（D_1/D_2）が所定の範囲内となるものであれば特に限定されるものではないが、具体的には、D_1が２．４μｍ以下であり、D_1/D_2が０．２１以下であることが好ましい。活物質上に被覆層が良好に形成できるからである。

【００３６】

また本発明における活物質は、活物質および硫化物固体電解質の反応を抑制する抵抗層形成抑制コート層が表面に形成されていることが好ましい。硫化物固体電解質は、活物質と反応しやすく、硫化物固体電解質を活物質の表面に直接被覆させると、活物質との間に高抵抗層を形成し、界面抵抗を生じると考えられる。これに対して、上記抵抗層形成抑制コート層を形成することで、活物質および硫化物固体電解質の界面における高抵抗層の形成を抑制し、界面抵抗を低減することができる。そのため、本発明で得られる被覆活物質を用いて電池を作製する場合、電池の出力低下を抑制することができる。なお、高抵抗層の形成は、透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）やエネルギー分散型Ｘ線分光法（ＥＤＸ）により確認することができる。

【００３７】

上記抵抗層形成抑制コート層としては、例えば、酸化物からなる層を挙げることができる。上記酸化物は、イオン伝導性を有し、活物質および硫化物固体電解質の界面抵抗の増加を抑制できるものであれば特に限定されるものではない。本発明により得られる被覆活物質をリチウム電池に用いる場合、上記酸化物は、リチウムイオン伝導性を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えばＬｉ元素と、Ａ元素と、Ｏ元素とを有することが好ましい。上記Ａ元素は、特に限定されるものではなく、例えば、Ｎｂ、Ｐ、Ｂ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｔｉ、Ｚｒ等を挙げることができる。このような酸化物の具体例としては、$LiNbO_3$、Li_3PO_4、Li_3BO_3、Li_4SiO_4、Li_4GeO_4、$LiTiO_3$、Li_2ZrO_3等を挙げることができる。また、抵抗層形成抑制コート層は、上述した酸化物の複合化合物からなるものであっても良く、このような複合化合物としては、例えば、Li_3BO_3－Li_4SiO_4、Li_3PO_4－Li_4SiO_4、Li_3PO_4－Li_4GeO_4等を挙げることができる。

【００３８】

抵抗層形成抑制コート層の平均層厚は、活物質および硫化物固体電解質が反応して界面抵抗を生じない程度であれば特に限定されるものではなく、例えば１ｎｍ～５００ｎｍの範囲内であることが好ましく、２ｎｍ～１００ｎｍの範囲内であることがより好ましい。上記平均層厚が上記範囲に満たない場合、活物質および硫化物固体電解質が反応して界面抵抗を生じる可能性があるからである。一方、上記平均層厚が上記範囲を超える場合、イオン伝導性が低下する可能性があるからである。また、本発明で得られる被覆活物質を電池に用いる際に、活物質の粒子間距離が大きくなり、活物質の充填密度が低下するため、高い放電容量が得られなくなる可能性があるからである。なお、抵抗層形成抑制コート層の平均層厚は、例えば透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）等を用いて測定することができる。

【００３９】

また抵抗層形成抑制コート層は、活物質の表面の、より多くの面積を被覆していることが好ましく、具体的な被覆率としては、例えば４０％以上であることが好ましく、７０％以上であることがより好ましく、９０％以上であることがさらに好ましく、活物質の表面を全て被覆していることが特に好ましい。なお、抵抗層形成抑制コート層の被覆率の測定

方法としては、例えば透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）およびＸ線光電子分光法（ＸＰＳ）等を挙げることができる。

【００４０】

活物質の表面に抵抗層形成抑制コート層を形成する方法としては、例えば、転動流動コーティング法（ゾルゲル法）、メカノフュージョン法、ＣＶＤ法およびＰＶＤ法等を挙げることができる。また、例えば転動流動コーティング法を用いて抵抗層形成抑制コート層を形成する場合、具体的には該コート層形成用塗工液を調製し、活物質表面に塗布して乾燥させる。この際、吸気温度は例えば、５０℃以上であることが好ましい。吸気温度が上記範囲を下回ると、該コート層形成用塗工液中の溶媒の揮発速度が遅くなるからである。

【００４１】

（３）原料組成物

本発明における原料組成物は、少なくとも活物質および硫化物固体電解質を含有するものであれば特に限定されるものではない。原料組成物における活物質の含有量は、目的とする被覆活物質の組成に応じて異なるものであるが、活物質および硫化物固体電解質の合計に対する活物質の割合が、例えば、１０質量％～９９質量％の範囲内であることが好ましく、２０質量％～９０質量％の範囲内であることがより好ましい。上記含有量が上記範囲に満たない場合、エネルギー密度の向上を十分に図れない可能性があるからである。一方、上記含有量を超える場合、イオン伝導パスを十分に確保出来ない可能性があるからである。

【００４２】

本発明における原料組成物は、活物質および硫化物固体電解質の他に導電助剤を含有していても良い。得られる被覆活物質の電子伝導性を向上させることができるからである。導電助剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、多層カーボンナノチューブ、メソカーボンマイクロビーズ（ＭＣＭＢ）、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック、コークス、気相成長カーボン、黒鉛等の炭素材料や、Ｔｉ、Ａｌ、ＳＵＳ等の硫化物固体電解質との反応性が小さい金属材料を挙げることができる。

【００４３】

２．混練工程

次に、本発明における混練工程について説明する。本発明における混練工程は、上述した原料組成物に破砕メディアを用いることなく自公転混練処理を行い、上記活物質の表面に上記被覆層を形成する工程である。

【００４４】

（１）自公転混練処理

本発明における自公転混練処理は、原料組成物を封入した密閉容器を、破砕メディアを用いることなく自転させながら公転させることで混練する処理である。そのため、破砕メディアを用いた従来の混練処理と比べて、衝突エネルギーおよび摩擦エネルギーは小さくなり、活物質表面のダメージを抑制しながら、被覆層を形成することができる。具体的には、被覆層で生じる割れ等の劣化や、活物質表面からの剥離を抑制することができる。また活物質自体の表面における割れ等の劣化も抑制することができる。

【００４５】

自公転混練処理における衝突エネルギーおよび摩擦エネルギーとしては、活物質表面にダメージを与えない程度であり、かつ、破砕メディアを用いることなく活物質の表面に硫化物固体電解質を含む被覆層を形成させることができる程度であることが好ましい。また、上記自公転混錬処理においては、自転させながら公転させることで遠心加速度が発生している。上記遠心加速度は、例えば３００Ｇ以上であることが好ましく、３５０Ｇ～５００Ｇの範囲内であることがより好ましく、４００Ｇ～４５０Ｇの範囲内であることが特に好ましい。遠心加速度が上記範囲に満たない場合、原料組成物に十分な衝突エネルギーおよび摩擦エネルギーが付与されない可能性があるからである。具体的には、原料組成物同士が十分に擦れ合わず、活物質表面に硫化物固体電解質が付着しにくくなる可能性があり、被覆層が形成されにくくなる。また一方、遠心加速度が上記範囲を超える場合、原料組

成物に付与される衝突エネルギーおよび摩擦エネルギーが大きくなり過ぎる可能性があるからである。具体的には、活物質の表面に形成される被覆層に割れ等の劣化を生じる可能性や、被覆層が活物質表面から剥離する可能性があり、また活物質自体の表面にも劣化が生じる可能性があるからである。なお、遠心加速度（Ｇ）は、回転半径ｒ（ｃｍ）、回転数Ｎ（ｒｐｍ）を用いて、下記式から求めることができる。

遠心加速度＝ｒ×（２πＮ／６０）^{2}／９８０．６６５

【００４６】

自公転混練処理における自転および公転回転数としては、原料組成物に付与する衝突エネルギーおよび摩擦エネルギーの大きさに応じて適宜設定されるものであり、活物質の表面を劣化させることなく、被覆層を形成できる程度の衝突エネルギーおよび摩擦エネルギーを付与できるものであれば特に限定されるものではない。具体的に、本発明における自転回転数は、例えば、５００ｒｐｍ以上であることが好ましく、６００ｒｐｍ以上であることがより好ましく、８００ｒｐｍ～２０００ｒｐｍの範囲内であることがさらに好ましい。自転回転数が上記範囲に満たない場合、原料組成物が十分に混練されず、活物質の表面に被覆層が形成されない可能性があるからである。また一方、自転回転数が上記範囲を超える場合、原料組成物に付与される衝突エネルギーおよび摩擦エネルギーが大きくなり過ぎる可能性があり、被覆層が割れ等の劣化や、活物質からの剥離を生じるからである。また活物質自体の表面の劣化が生じるからである。

【００４７】

また本発明における公転回転数は、例えば、１０００ｒｐｍ以上であることが好ましく、１５００ｒｐｍ以上であることがより好ましく、１６００ｒｐｍ～３０００ｒｐｍの範囲内であることがさらに好ましい。公転回転数が上記範囲に満たない場合、原料組成物が十分に混練されず、活物質の表面に被覆層が形成されない可能性があるからである。また一方、公転回転数が上記範囲を超える場合、原料組成物に付与される衝突エネルギーおよび摩擦エネルギーが大きくなり過ぎる可能性があり、被覆層が割れ等の劣化や、活物質からの剥離を生じるからである。また活物質自体の表面の劣化が生じるからである。

【００４８】

自公転混練処理においては、公転回転数に対する自転回転数の比（自転回転数／公転回転数）が、例えば、０．２以上となることが好ましく、０．３以上となることがより好ましく、０．４～１．０の範囲内となることがさらに好ましい。このような回転数比となるようにすることで、活物質の表面に良好な被覆層を形成することができる。

【００４９】

本発明における自公転混練処理を行う時間については、特に限定されるものではないが、例えば５分以上であることが好ましく、１０分以上であることがより好ましく、１５分～１２０分の範囲内であることがさらに好ましい。自公転混練処理を行う時間が短すぎると、原料組成物が十分に混練されず、活物質の表面に被覆層が十分に形成されない可能性があるからである。また一方、自公転混練処理を行う時間が長すぎると、形成された被覆層に割れ等の劣化が生じる可能性や、被覆層が活物質の表面から剥離する可能性があるからである。また活物質自体の表面が割れ等の劣化を生じる可能性があるからである。

【００５０】

本発明における自公転混練処理は、乾式で行われるものであっても良く、湿式で行われるものであっても良いが、中でも乾式で行われるものであることが好ましい。原料組成物における原料の組成比を維持したまま被覆層を形成することができ、リチウムイオン伝導度の低下を抑制することができる。また、ＰＬＤ等の気相法に比べて、被覆速度を速くすることができる。

【００５１】

（２）被覆活物質

本発明で得られる被覆活物質は、活物質表面に、硫化物固体電解質を含有する被覆層が形成されたものである。本発明においては、活物質表面のダメージを抑制しながら被覆層を形成することができる。そのため、活物質と、硫化物固体電解質を含有する被覆層とが

密に接触する構造となり、優れたイオン伝導性を有する被覆活物質となる。また、本発明で得られる被覆活物質を用いて固体電池を作製する場合、高出力・高容量の電池とすることができる。ここで、活物質および硫化物固体電解質については、上記「１．調製工程」と同様であるため、ここでの記載は省略する。

【００５２】

本発明における被覆層は、上述した硫化物固体電解質を含有するものであり、硫化物固体電解質のみから構成されるものであっても良く、その他の構成（例えば導電助剤）を含有していても良い。なお、導電助剤は、上記「１．調製工程」と同様であるため、ここでの記載は省略する。

【００５３】

本発明における被覆層の被覆率としては、例えば、３０％以上であることが好ましく、５０％以上であることがより好ましく、７０％以上であることがさらに好ましく、活物質の表面を全て被覆していることが特に好ましい。上記被覆率が上記範囲に満たない場合、活物質の表面に被覆層が形成されない部分が多くなり、被覆されない部分ではイオン伝導による抵抗が高くなる可能性があるからである。なお、被覆率の測定方法としては、例えば、被覆活物質の表面の元素分析を行うことによって決定できる。具体的には、各元素の比を測定し、被覆層に含まれる元素の和を、被覆層および活物質に含有される元素の和で除することで決定できる。上記元素分析法としては、例えば、Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）、オージェ電子分光法、グロー放電発光分光法（ＧＤ－ＯＥＳ）等を挙げることができる。

【００５４】

本発明における被覆層の平均層厚は、例えば、１０００ｎｍ以下であることが好ましく、５０ｎｍ～１０００ｎｍの範囲内であることがより好ましく、１００ｎｍ～９００ｎｍの範囲内であることがさらに好ましく、２００ｎｍ～８００ｎｍの範囲内であることが特に好ましい。上記平均層厚が上記範囲よりも大きすぎると、得られる被覆活物質を用いて固体電池を作製する場合、被覆層を介して接する活物質同士を、適切な粒子間距離で精度良く均一に配置させることができず、活物質の充填密度が低くなるため、高い放電容量が得られない可能性があるからである。また一方、上記平均層厚が上記範囲よりも小さすぎると、イオン伝導性が低下するからである。

【００５５】

本発明においては、上述した被覆活物質を用いた固体電池の製造方法を提供することもできる。具体的には、正極活物質を含有する正極層と、負極活物質を含有する負極層と、上記正極層および上記負極層との間に形成される固体電解質層と、を一体化させる固体電池の製造方法であって、上記正極層および上記負極層の少なくとも一方が、上述した被覆活物質を含有することを特徴とするものである。また上述した被覆活物質は、正極層に含有されるものであっても良く、負極層に含有されるものであっても良いが、中でも正極層に含有されるものであることが好ましい。より優れた電池特性を示す固体電池を得ることができるからである。

【００５６】

上記固体電池における正極層としては、正極活物質を含有するものであれば特に限定されるものではないが、上述した被覆活物質を含有するものであることが好ましい。上記正極層は正極活物質のみから構成されていても良く、必要に応じて導電助剤および結着材の少なくとも一つをさらに含有していても良い。結着材としては、例えばＰＴＦＥ、ＰＶＤＦ等のフッ素含有結着材を挙げることができる。導電助剤としては、例えば例えば、多層カーボンナノチューブ、メソカーボンマイクロビーズ（ＭＣＭＢ）、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック、コークス、気相成長カーボン、黒鉛等の炭素材料や、Ｔｉ、Ａｌ、ＳＵＳ等の硫化物固体電解質との反応性が小さい金属材料を挙げることができる。また上記正極層は、固体電解質を含有しても良いが、上記「１．調製工程」の項に記載した硫化物固体電解質であることが好ましい。

【００５７】

正極層の厚さとしては、例えば０．１μｍ～１０００μｍの範囲内であることが好ましく、１μｍ～１００μｍの範囲内であることがより好ましい。このような正極層の形成方法としては、例えば正極活物質を含有する正極層形成用材料を圧縮形成する方法等を挙げることができる。

【００５８】

また、上述した被覆活物質を用いた固体電池における固体電解質層としては、少なくとも固体電解質を含有するものであれば特に限定されるものではないが、上記「１．調製工程」に記載した硫化物固体電解質を含有するものであることが好ましい。固体電解質層は、固体電解質のみから構成されていても良く、必要に応じて、その他の構成（例えば結着材）を含有していても良い。なお、結着材については、上記正極層と同様のものを用いることができる。また固体電解質層の厚さは、目的とする電池に応じて適宜設定できるものであるが、例えば２μｍ～１０００μｍの範囲内であることが好ましい。このような固体電解質層の形成方法としては、例えば固体電解質を含有する固体電解質層形成用材料を圧縮形成する方法等を挙げることができる。

【００５９】

また上述した被覆活物質を用いた固体電池における負極層としては、負極活物質を含有するものであれば特に限定されるものではないが、上述した被覆活物質を含有するものであることが好ましい。上記負極層は負極活物質のみから構成されていても良く、必要に応じて固体電解質、導電助剤および結着材の少なくとも一つをさらに含有していても良い。上記固体電解質としては、上記「１．調製工程」に記載した硫化物固体電解質であることが好ましい。また導電助剤および結着材については、正極層と同様のものを用いることができる。

【００６０】

負極層の厚さとしては、例えば、０．１μｍ～１０００μｍの範囲内であることが好ましく、１μｍ～１００μｍの範囲内であることがより好ましい。このような負極層の形成方法としては、例えば負極活物質を含有する負極層形成用材料を圧縮形成する方法等を挙げることができる。

【００６１】

また上記固体電池の製造方法としては、正極層の集電を行う正極集電体を形成する正極集電体形成工程を有していても良く、負極層の集電を行う負極集電体を形成する負極集電体形成工程を有していても良い。正極集電体の材料としては、例えばＳＵＳ、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタンおよびカーボン等を挙げることができる。また、負極集電体の材料としては、例えば、ＳＵＳ、銅、ニッケル、およびカーボン等を挙げることができる。正極集電体および負極集電体の厚さや形状等については、電池の用途等に応じて適宜選択することが好ましい。また、上記固体電池の製造方法としては、上述した正極層、固体電解質層および負極層から構成される発電要素を電池ケースに封止する封止工程を有していても良い。電池ケースには、一般的な電池ケースを用いることができる。また、上記固体電池の製造方法としては、例えば、発電要素を絶縁リングの内部に形成しても良い。

【００６２】

また得られる固体電池の種類としては、リチウム固体電池、ナトリウム固体電池、マグネシウム固体電池およびカルシウム固体電池等を挙げることができ、中でもリチウム固体電池が好ましい。また上記固体電池は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、中でも二次電池であることが好ましい。繰り返し充放電でき、例えば、車載用電池として有用だからである。また電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型、および角型等を挙げることができる。

【００６３】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【００６４】
以下に実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明する。
【００６５】
［実施例１］
（活物質の調製）
まず５００ｇのエタノール（和光純薬社製）中で、１０．８３ｇのエトキシリチウム（高純度化学社製）および６６．２７ｇのペンタエトキシニオブ（高純度化学社製）を、モル比でＬｉ：Ｎｂ＝１：１となるように混合し、抵抗層形成抑制コート層形成用塗工液を調製した。次に、転動流動層を用いたコート装置（パウレック社製）にて、５００ｇの正極活物質（$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$）上に、上記抵抗層形成抑制コート層形成用塗工液を塗布し、吸気温度５０℃で乾燥させることで、平均層厚が７ｎｍの$LiNbO_3$を含有する抵抗層形成抑制コート層を形成した。これにより、上記抵抗層形成抑制コート層が表面に形成された活物質を得た。
【００６６】
（硫化物固体電解質の調製）
まず出発原料として、硫化リチウム（Li_2S）および五硫化二リン（P_2S_5）を用いた。これらの粉末をＡｒ雰囲気下（露点温度－７０℃）のグローブボックス内で、Li_2S：P_2S_5＝７５：２５のモル比となるように秤量し、メノウ乳鉢で混合した。次に得られた混合物を４５ｍｌのジルコニアポットに投入し、さらにジルコニアボール（φ１０ｍｍ、１０個）を投入し、ポットを完全に密閉した（Ａｒ雰囲気）。このポットを遊星型ボールミル機（フリッチュ製Ｐ７）に取り付け、台盤回転数３７０ｒｐｍで４０時間メカニカルミリングを行い、$75Li_2S-25P_2S_5$を得た。
【００６７】
（被覆活物質の作製）
まず密閉容器内に、抵抗層形成抑制コート層を形成した活物質（平均粒径１１．５μｍ）と、硫化物固体電解質（平均粒径０．８μｍ）とを封入した。この際、破砕メディアは封入しなかった。次に、自公転式混練装置を用いて、１分間、密閉容器を自転（自転回転数８００ｒｐｍ）させつつ、公転（公転回数２０００ｒｐｍ）させた。これにより、活物質の表面に、硫化物固体電解質を含有する被覆層が形成された被覆活物質を得た。
【００６８】
［実施例２～６および比較例］
硫化物固体電解質の平均粒径および自公転混練処理工程を行う時間をそれぞれ、表１に示すようにしたこと以外は、実施例１と同様にして被覆活物質を得た。
【００６９】
【表１】

	硫化物固体電解質の平均粒径(D_1)	活物質の平均粒径(D_2)	平均粒径比(D_1/D_2)	自公転混練処理時間
実施例1	0.8μm	11.5μm	0.07	1分
実施例2	0.8μm		0.07	5分
実施例3	0.8μm		0.07	10分
実施例4	0.8μm		0.07	20分
実施例5	1.5μm		0.13	20分
実施例6	2.5μm		0.22	20分
比較例	0.8μm		0.07	—

【００７０】
［評価１］
（被覆活物質表面の形態観察）
実施例１～４および比較例で得られた被覆活物質表面の形態について、被覆活物質の粉

体を粉末散布したサンプルを走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察した。その結果を、図４に示す。また実施例５および６についても同様に観察した。その結果を図５に示す。

【００７１】

表１および図４に示されるように、自公転混練処理を行う時間を長くすると、活物質の表面において被覆層の形成が促進され、被覆率が高くなることが確認できる。また、表１、図４および図５に示されるように、実施例４～６ではそれぞれ被覆層の形成が確認できる。中でも、硫化物固体電解質の平均粒径が例えば０．７μｍ～２．４μｍの範囲内である実施例４および５では、上記平均粒径が２．５μｍである実施例６と比べて、より被覆層が密着形成されやすく、被覆率が高くなることが確認できる。

【００７２】

（被覆活物質断面の形態観察）

実施例４で得られた被覆活物質断面の形態について、被覆活物質の粉体に断面加工を行ったサンプルを走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察した。その結果を図６に示す。

【００７３】

図６に示されるように、被覆層は、活物質の表面全体に形成されていることが確認できる。また、形成された被覆層は粒界がないことが確認できる。これにより、本発明によれば、硫化物固体電解質同士が結合し、粒界のない被覆層が形成できることが示唆された。

【００７４】

（被覆率）

実施例４で得られた被覆活物質粒子の表面を元素分析した。各元素の比を測定し、被覆層に含まれる元素の和を、被覆層および活物質に含まれる元素の和で除することで被覆率を算出した。その結果、実施例４で得られた被覆活物質の被覆率は、９９．２％であった。

【００７５】

［評価２］

（評価用電池の作製）

正極層／固体電解質層／負極層からなる評価用電池の発電要素を作製した。正極層は、実施例４および比較例で得られた被覆活物質と、硫化物固体電解質とを、被覆活物質：硫化物固体電解質＝６：４（体積比）となるように含有し、導電助剤（ＶＧＣＦ）を、被覆活物質に対して３質量％となるように含有するものである。また固体電解質層は、硫化物固体電解質からなる層（厚み２０μｍ）である。さらに負極層は、負極活物質および硫化物固体電解質を、負極活物質：硫化物固体電解質＝５：５（体積比）となるように含有するものである。この発電要素を用いて、評価用電池を得た。

【００７６】

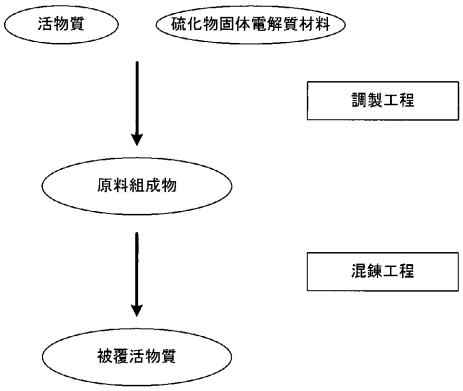
上記構成の評価用電池を用いて、含まれる被覆活物質の質量から算出される容量を３時間で充放電可能な電流値を１／３と定義して、充放電容量を測定した。その結果を図７に示す。図７に示されるように、実施例４の評価用電池では、比較例の評価用電池に比べて、放電容量が増加することが確認できた。

【符号の説明】

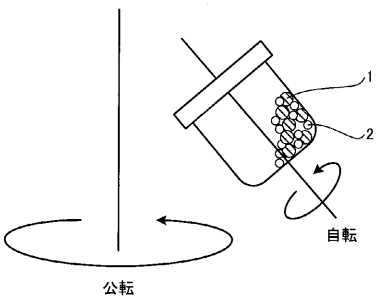
【００７７】

１　…　活物質
２　…　硫化物固体電解質
３　…　被覆層
４　…　抵抗層形成抑制コート層
１０　…　被覆活物質

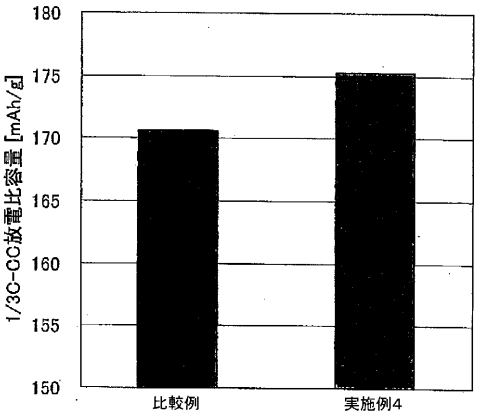
【図１】


活物質
硫化物固体電解質材料
調製工程
原料組成物
混錬工程
被覆活物質

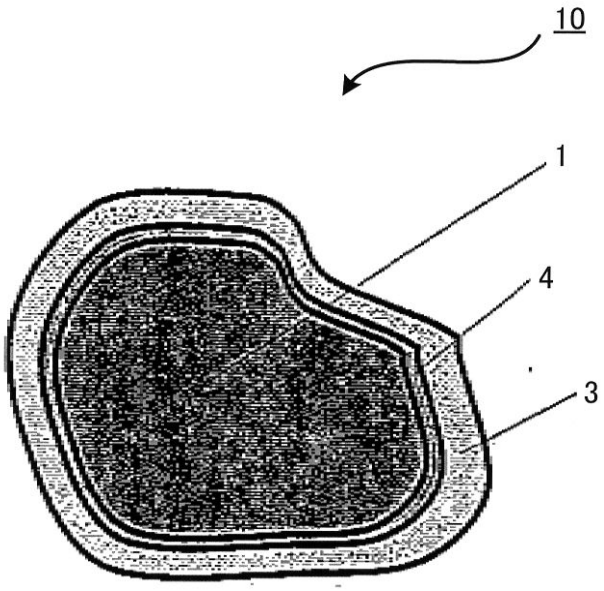
【図２】


1
2
自転
公転

【図７】

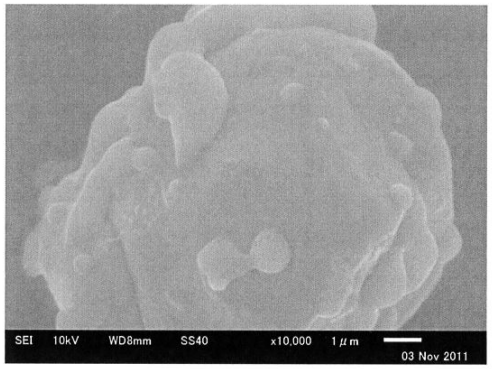

180
175
170
165
160
155
150
1/3C-CC放電比容量[mAh/g]
比較例
実施例4

【図３】

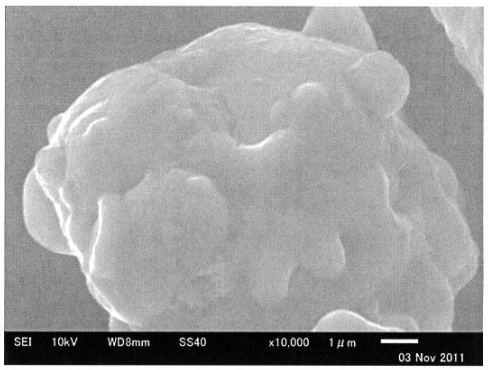

10
1
4
3

【図４】

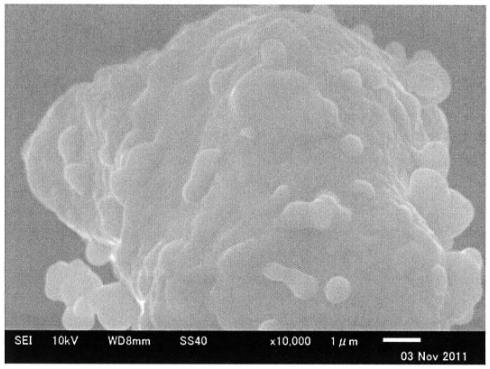
（a） 実施例1



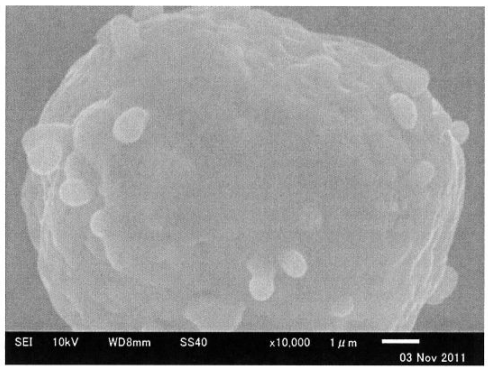
（b） 実施例2



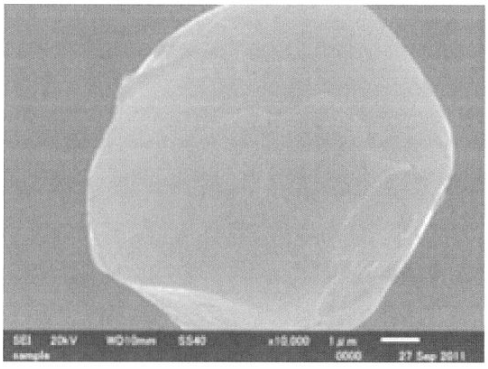
（c） 実施例3



（d） 実施例4

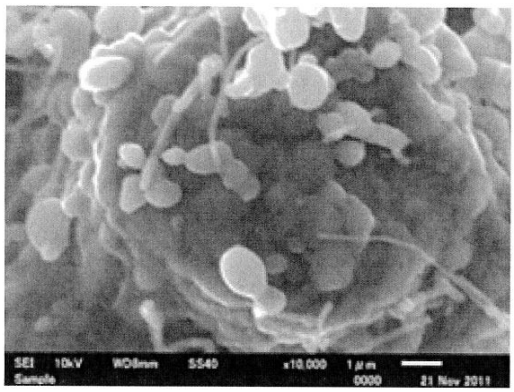


（e） 比較例

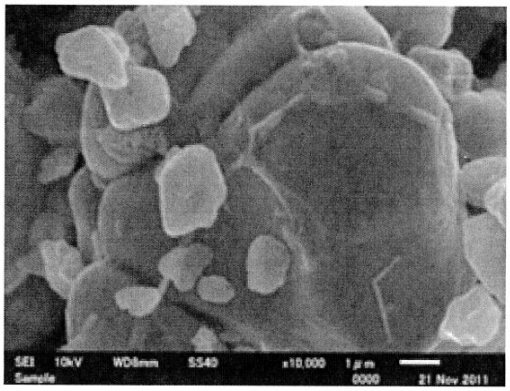


【図５】

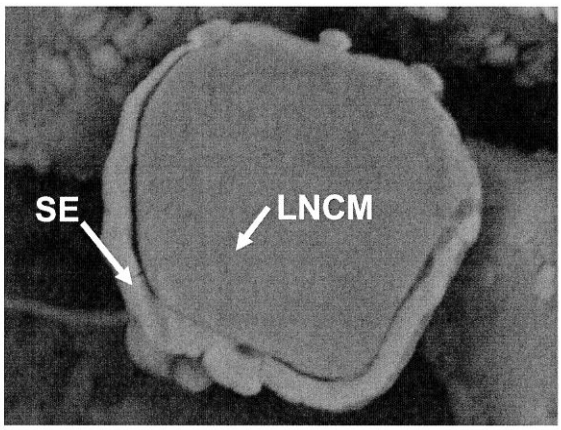
（a） 実施例5



（b） 実施例6



【図６】



フロントページの続き

(72)発明者　加藤　和仁
愛知県豊田市トヨタ町１番地　トヨタ自動車株式会社内

審査官　小森　重樹

(56)参考文献　国際公開第２０１１／１０５５７４（WO，Ａ１）
特開２０１３－１２５７０７（ＪＰ，Ａ）
特許第５００２８２４（ＪＰ，Ｂ１）
特開２０１０－０４０２１８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ　　４／３６
Ｈ０１Ｍ　　４／６２
Ｈ０１Ｍ　１０／０５６２