

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7415452号
(P7415452)

(45)発行日 令和6年1月17日(2024.1.17)

(24)登録日 令和6年1月9日(2024.1.9)

(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
C 0 1 G 30/00 (2006.01)	C 0 1 G	30/00	
C 0 1 G 35/00 (2006.01)	C 0 1 G	35/00	C
C 0 1 G 33/00 (2006.01)	C 0 1 G	33/00	A
請求項の数 8 (全23頁) 最終頁に続く			

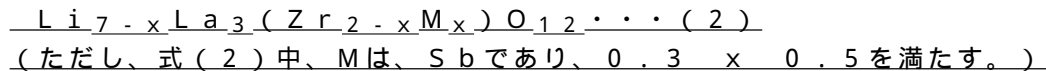
(21)出願番号	特願2019-201091(P2019-201091)	(73)特許権者	000002369 セイコーエプソン株式会社 東京都新宿区新宿四丁目1番6号
(22)出願日	令和1年11月5日(2019.11.5)	(74)代理人	100091292 弁理士 増田 達哉
(65)公開番号	特開2021-77464(P2021-77464A)	(74)代理人	100091627 弁理士 朝比 一夫
(43)公開日	令和3年5月20日(2021.5.20)	(72)発明者	寺岡 努 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内
審査請求日	令和4年8月10日(2022.8.10)	(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
		(72)発明者	山本 均 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 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解質被覆正極活物質粉末および固体電解質被覆正極活物質粉末の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

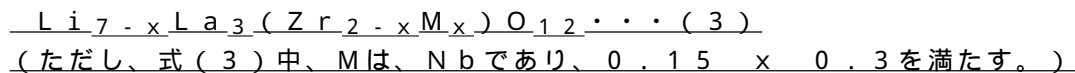
【請求項1】

Liおよび遷移金属Tの複合酸化物を含むリチウムイオン二次電池用正極活物質で構成された母粒子と、下記式(2)で表されるガーネット型の固体電解質で構成され、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粒子を、複数個備えることを特徴とする固体電解質被覆正極活物質粉末。



【請求項2】

Liおよび遷移金属Tの複合酸化物を含むリチウムイオン二次電池用正極活物質で構成された母粒子と、下記式(3)で表されるガーネット型の固体電解質で構成され、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粒子を、複数個備えることを特徴とする固体電解質被覆正極活物質粉末。



【請求項3】

Liおよび遷移金属Tの複合酸化物を含むリチウムイオン二次電池用正極活物質で構成された母粒子と、下記式(4)で表されるガーネット型の固体電解質で構成され、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粒子を、複数個備えることを特徴とする固体電解質被覆正極活物質粉末。

$Li_{7-x}La_3(Zr_{2-x}M_x)O_{12} \cdots (4)$
 (ただし、式(4)中、Mは、TaおよびSbの2種であり、 $0.1 < x < 0.7$ を満たす。)

【請求項4】

前記被覆層の平均厚さは、 $0.002 \mu m$ 以上 $0.300 \mu m$ 以下である請求項1ないし3のいずれか1項に記載の固体電解質被覆正極活物質粉末。

【請求項5】

Liおよび遷移金属Tの複合酸化物を含むリチウムイオン二次電池用正極活物質で構成された母粒子と、下記式(1)で表されるガーネット型の固体電解質で構成され、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粒子を、複数個備え、

10

前記被覆層の平均厚さが、 $0.004 \mu m$ 以上 $0.080 \mu m$ 以下であることを特徴とする固体電解質被覆正極活物質粉末。

$Li_{7-x}La_3(Zr_{2-x}M_x)O_{12} \cdots (1)$

(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。)

【請求項6】

前記母粒子の平均粒径は、 $1.0 \mu m$ 以上 $30 \mu m$ 以下である請求項1ないし5のいずれか1項に記載の固体電解質被覆正極活物質粉末。

【請求項7】

前記リチウムイオン二次電池用正極活物質は、 $LiCoO_2$ である請求項1ないし6のいずれか1項に記載の固体電解質被覆正極活物質粉末。

20

【請求項8】

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、Liおよび遷移金属Tの複合酸化物で構成されるリチウムイオン二次電池用正極活物質の粒子が分散している混合液を調製する混合液調製工程と、

前記混合液に熱処理を施し、固体状の混合物を得る第1の加熱工程と、

前記固体状の混合物に熱処理を施し、前記リチウムイオン二次電池用正極活物質の粒子を母粒子として、その表面に、下記式(1)で表わされるガーネット型の固体電解質で構成された被覆層を形成する第2の加熱工程とを有することを特徴とする固体電解質被覆正極活物質粉末の製造方法。

30

$Li_{7-x}La_3(Zr_{2-x}M_x)O_{12} \cdots (1)$

(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。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体電解質被覆正極活物質粉末および固体電解質被覆正極活物質粉末の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

40

リチウムイオン二次電池に求められる特性として、近年では急速充放電特性が求められるようになってきており、急速充放電時に生じる充放電容量の劇的な低下が問題となっている。そのため電池の構成部材である活物質層の電気抵抗や、セパレーター層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、電池の内部抵抗のうち大きな割合を占める正極活物質層の内部抵抗低減技術が注目されている。正極活物質層の内部抵抗を低減するため、活物質合材を薄く成形して抵抗値を低下させる例や、導電助剤にカーボンナノチューブを採用する例、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例等が既に実用化されている。

【0003】

しかしながら、正極活物質から有機電解液へとリチウムイオンが出入りする際に生じる

50

電荷移動抵抗は、正極活物質と有機電解液のそれぞれの材料に固有な電気特性によって生じるものであるが故に、設計的手段によって低下する手段は実質的に見出されていない。また、高率充放電時には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、急速充放電速度には限界があった。

【0004】

そこで近年では、正極活物質と有機電解液との電荷移動が生じる界面の電気的狀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を回避する試みが注目されている。

【0005】

例えば、特許文献1には、正極活物質の表面に強誘電体が配置された構造の正極材料が開示されており、これにより、局所的にリチウムイオン濃度が高い、いわゆるホットスポットを作り出し電荷移動頻度を高めることで高率充放電時の電荷移動抵抗の低減を図っている。

10

【0006】

また、特許文献2には、特定の活物質粒子を特定の被覆層で被覆した構造の正極活物質が開示されており、これにより、上記と同様の効果を図っている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開2018-147726号公報

20

【文献】特開2019-3786号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献1に記載の構成では、強誘電体自身はイオン伝導性が欠落しているため、常用的に使用される低負荷充放電ではかえって内部抵抗が上昇してしまい、容量が低下してしまう問題があった。

【0009】

また、特許文献2に記載の構成では、イオン伝導体がポラスになりやすく、低負荷での充放電容量維持率改善効果はみられるものの、高負荷での充放電性能を抜本的に改善する技術たりえなかった。

30

【課題を解決するための手段】

【0010】

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。

【0011】

本発明の適用例に係る固体電解質被覆正極活物質粉末は、Liおよび遷移金属Tの複合酸化物を含むリチウムイオン二次電池用正極活物質で構成された母粒子と、下記式(2)で表されるガーネット型の固体電解質で構成され、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粒子を、複数個備えることを特徴とする。

40

$$Li_{7-x}La_3(Zr_{2-x}M_x)O_{12} \cdots (2)$$

(ただし、式(2)中、Mは、Sbであり、0.3 < x < 0.5を満たす。)

また、本発明の他の適用例に係る固体電解質被覆正極活物質粉末は、Liおよび遷移金属Tの複合酸化物を含むリチウムイオン二次電池用正極活物質で構成された母粒子と、下記式(3)で表されるガーネット型の固体電解質で構成され、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粒子を、複数個備えることを特徴とする。

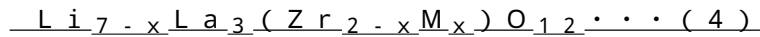
$$Li_{7-x}La_3(Zr_{2-x}M_x)O_{12} \cdots (3)$$

(ただし、式(3)中、Mは、Nbであり、0.15 < x < 0.3を満たす。)

また、本発明の他の適用例に係る固体電解質被覆正極活物質粉末は、Liおよび遷移金属Tの複合酸化物を含むリチウムイオン二次電池用正極活物質で構成された母粒子と、下

50

記式(4)で表されるガーネット型の固体電解質で構成され、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粒子を、複数個備えることを特徴とする。

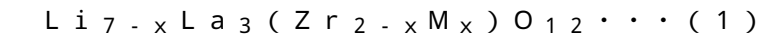


(ただし、式(4)中、Mは、TaおよびSbの2種であり、 $0.1 < x < 0.7$ を満たす。)

また、本発明の他の適用例に係る固体電解質被覆正極活物質粉末では、前記被覆層の平均厚さは、 $0.002 \mu m$ 以上 $0.300 \mu m$ 以下である。

また、本発明の他の適用例に係る固体電解質被覆正極活物質粉末は、Liおよび遷移金属Tの複合酸化物を含むリチウムイオン二次電池用正極活物質で構成された母粒子と、下記式(1)で表されるガーネット型の固体電解質で構成され、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粒子を、複数個備え、

前記被覆層の平均厚さが、 $0.004 \mu m$ 以上 $0.080 \mu m$ 以下であることを特徴とする。



(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。)

【0012】

また、本発明の他の適用例に係る固体電解質被覆正極活物質粉末では、前記母粒子の平均粒径は、 $1.0 \mu m$ 以上 $30 \mu m$ 以下である。

【0018】

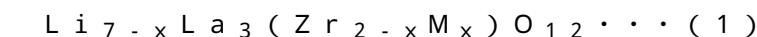
また、本発明の他の適用例に係る固体電解質被覆正極活物質粉末では、前記リチウムイオン二次電池用正極活物質は、 $LiCoO_2$ である。

【0019】

また、本発明の適用例に係る固体電解質被覆正極活物質粉末の製造方法は、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、Liおよび遷移金属Tの複合酸化物で構成されるリチウムイオン二次電池用正極活物質の粒子が分散している混合液を調製する混合液調製工程と、

前記混合液に熱処理を施し、固体状の混合物を得る第1の加熱工程と、

前記固体状の混合物に熱処理を施し、前記リチウムイオン二次電池用正極活物質の粒子を母粒子として、その表面に、下記式(1)で表わされるガーネット型の固体電解質で構成された被覆層を形成する第2の加熱工程とを有することを特徴とする。



(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。)

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】図1は、本発明の固体電解質被覆正極活物質粉末を模式的に示す断面図である。

【図2】図2は、リチウムイオン二次電池の構成を模式的に示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

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] 固体電解質被覆正極活物質粉末

まず、本発明の固体電解質被覆正極活物質粉末について説明する。

【0022】

図1は、本発明の固体電解質被覆正極活物質粉末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P11の全表面が被覆層P12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。

【0023】

図1に示すように、本発明の固体電解質被覆正極活物質粉末P100は、複数個の構成粒子P1を含んでいる。構成粒子P1は、母粒子P11と、母粒子P11の表面の少なく

10

20

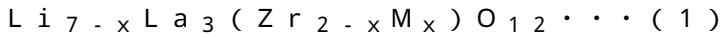
30

40

50

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、Li および遷移金属 T の複合酸化物を含むリチウムイオン二次電池用正極活物質で構成されている。被覆層 P 1 2 は、下記式 (1) で表されるガーネット型の固体電解質で構成されている。

【 0 0 2 4 】



(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。)

【 0 0 2 5 】

これにより、高負荷での充放電性能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のできる固体電解質被覆正極活物質粉末を提供することができる。

10

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。

【 0 0 2 6 】

例えば、リチウムイオン二次電池用正極活物質で構成された粒子が、被覆層で被覆されていないと、高負荷での充放電性能を低下という問題を生じる。

【 0 0 2 7 】

また、リチウムイオン二次電池用正極活物質で構成された母粒子が、被覆層で被覆されていても、被覆層が上記式 (1) で表されるガーネット型の固体電解質で構成されたものでない場合は、Li の伝導性が低下し、常用的に使用される低負荷充放電では内部抵抗が上昇してしまい、容量が低下してしまう。

【 0 0 2 8 】

20

より具体的には、例えば、被覆層を構成する固体電解質が、金属元素 M を含まないものである場合や、金属元素 M を含んでいても、その含有率が少なすぎると、Li 伝導性が低下し、酸化物なので誘電体近くなり、常用的に使用される低負荷充放電では内部抵抗が上昇してしまい、容量が低下してしまう。また、被覆層を構成する固体電解質中における金属元素 M の含有率が多すぎても、Li 伝導性が低下し、酸化物なので誘電体近くなり、常用的に使用される低負荷充放電では内部抵抗が上昇してしまい、容量が低下してしまう。

【 0 0 2 9 】

[1 - 1] 母粒子

構成粒子 P 1 を構成する母粒子 P 1 1 は、電気化学的なリ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で構成されたものである。特に、当該正極活物質は、Li および遷移金属 T の複合酸化物で構成されるリチウムイオン二次電池用正極活物質である。

30

【 0 0 3 0 】

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、母粒子 P 1 1 を構成するリチウムイオン二次電池用正極活物質は、リチウムとともに、遷移金属 T として、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 種を含む複酸化物であるのが好ましい。

【 0 0 3 1 】

このような複酸化物としては、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、リチウムイオン二次電池用正極活物質としては、例えば、 LiFeF_3 等のフッ化物を用いてもよい。

40

【 0 0 3 2 】

中でも、母粒子 P 1 1 を構成するリチウムイオン二次電池用正極活物質としては、 LiCoO_2 が好ましい。

【 0 0 3 3 】

これにより、固体電解質被覆正極活物質粉末 P 1 0 0 を適用したリチウムイオン二次電

50

池についての高負荷での充放電性能をより優れたものとすることができる。

【0034】

構成粒子P1を構成する母粒子P11は、Liおよび遷移金属Tの複合酸化物で構成されるリチウムイオン二次電池用正極活物質に加えて、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、他の正極活物質である、 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。

【0035】

ただし、母粒子P11中における、Liおよび遷移金属Tの複合酸化物で構成されるリチウムイオン二次電池用正極活物質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。

10

【0036】

母粒子P11の平均粒径は、特に限定されないが、 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $2.0\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、 $3.0\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であるのがさらに好ましい。

【0037】

これにより、固体電解質被覆正極活物質粉末P100を適用したリチウムイオン二次電池についての高負荷での充放電性能をより優れたものとするすることができる。

【0038】

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TA-II型)にて、 $50\mu\text{m}$ 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。

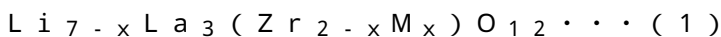
20

【0039】

[1-2]被覆層

母粒子P11を被覆する被覆層P12は、固体電解質、特に、下記式(1)で表されるガーネット型の固体電解質で構成されたものである。

【0040】



(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。)

30

【0041】

Mは、Ta、Sb、Nbの中から選ばれる1種以上の金属元素であればよいが、MがTaである場合、 $0.1 < x < 0.2$ の関係を満たすのが好ましく、 $0.12 < x < 0.18$ の関係を満たすのがより好ましい。

【0042】

これにより、固体電解質被覆正極活物質粉末P100を適用したリチウムイオン二次電池についての高負荷での充放電性能をより優れたものとするすることができる。

【0043】

また、MがSbである場合、 $0.3 < x < 0.5$ の関係を満たすのが好ましく、 $0.35 < x < 0.45$ の関係を満たすのがより好ましい。

40

【0044】

これにより、固体電解質被覆正極活物質粉末P100を適用したリチウムイオン二次電池についての高負荷での充放電性能をより優れたものとするすることができる。

【0045】

また、MがNbである場合、 $0.15 < x < 0.3$ の関係を満たすのが好ましく、 $0.18 < x < 0.25$ の関係を満たすのがより好ましい。

【0046】

これにより、固体電解質被覆正極活物質粉末P100を適用したリチウムイオン二次電

50

池についての高負荷での充放電性能をより優れたものとする事ができる。

【0047】

また、Mが、Ta、Sb、Nbの中から選ばれる2種以上の金属元素であると、固体電解質被覆正極活物質粉末P100を適用したリチウムイオン二次電池についての高負荷での充放電性能をさらに優れたものとする事ができる。

【0048】

MがTa、Sb、Nbの中から選ばれる2種以上の金属元素を含む場合、その好ましい組み合わせは、TaとSbとの組み合わせである。

【0049】

これにより、固体電解質被覆正極活物質粉末P100を適用したリチウムイオン二次電池についての高負荷での充放電性能を特に優れたものとする事ができる。

10

【0050】

MがTa、Sb、Nbの中から選ばれる2種以上の金属元素を含む場合、 0.3×0.9 の関係を満たすのが好ましく、 0.4×0.8 の関係を満たすのがより好ましい。

これにより、前述した効果がさらに顕著に発揮される。

【0051】

被覆層P12は、上記式(1)で表されるガーネット型の固体電解質以外の成分を含んでいてもよい。このような成分としては、例えば、他の結晶相を有する固体電解質・金属化合物等が挙げられる。

20

【0052】

ただし、被覆層P12中における、上記式(1)で表されるガーネット型の固体電解質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。

【0053】

被覆層P12の平均厚さは、 $0.002 \mu\text{m}$ 以上 $0.300 \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、 $0.003 \mu\text{m}$ 以上 $0.150 \mu\text{m}$ 以下であるのがより好ましく、 $0.004 \mu\text{m}$ 以上 $0.080 \mu\text{m}$ 以下であるのがさらに好ましい。

【0054】

これにより、固体電解質被覆正極活物質粉末P100を適用したリチウムイオン二次電池についての高負荷での充放電性能をより優れたものとする事ができる。

30

【0055】

なお、本明細書において、被覆層P12の平均厚さとは、固体電解質被覆正極活物質粉末P100全体に含まれる母粒子P11と被覆層P12との質量から、各母粒子P11が平均粒径と同一の直径を有する真球状と仮定し、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して、比重から算出した場合に求められる被覆層P12の厚さのことを言う。

【0056】

また、母粒子P11の平均粒径をD [μm]、被覆層P12の平均厚さをT [μm]としたとき、 $0.0005 \leq T/D \leq 0.2500$ の関係を満足するのが好ましく、 $0.0005 \leq T/D \leq 0.0700$ の関係を満足するのがより好ましく、 $0.0010 \leq T/D \leq 0.0200$ の関係を満足するのがさらに好ましい。

40

【0057】

これにより、固体電解質被覆正極活物質粉末P100を適用したリチウムイオン二次電池についての高負荷での充放電性能をより優れたものとする事ができる。

【0058】

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、2%以上であるのが好ましく、5%以上であるのがより好ましく、10%以上であるのがさらに好まし

50

い。また、被覆率の上限は、100%でも、100%未満でもよい。

【0059】

これにより、固体電解質被覆正極活物質粉末P100を適用したリチウムイオン二次電池についての高負荷での充放電性能をより優れたものとするができる。

【0060】

[1-3] その他の構成

構成粒子P1は、前述した母粒子P11および被覆層P12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P11と被覆層P12との間に設けられた少なくとも1層の中間層、母粒子P11の外表面のうち被覆層P12で被覆されていない部位に設けられかつ被覆層P12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。

10

【0061】

ただし、構成粒子P1中における、母粒子P11および被覆層P12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。

【0062】

また、固体電解質被覆正極活物質粉末P100は、前述した構成粒子P1を複数個含むものであればよいが、構成粒子P1に加えて、さらに、他の構成を含むものであってもよい。

【0063】

このような構成としては、例えば、母粒子P11と同様の材料で構成され被覆層P12で被覆されていない粒子、母粒子P11と同様の材料で構成され被覆層P12以外の材料で被覆された粒子、被覆層P12と同様の材料で構成され母粒子P11に付着していない粒子等が挙げられる。

20

【0064】

ただし、固体電解質被覆正極活物質粉末P100中における、構成粒子P1以外の構成の占める割合は、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。

【0065】

母粒子P11と被覆層P12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P11と被覆層P12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。

30

【0066】

[2] 固体電解質被覆正極活物質粉末の製造方法

次に、本発明の固体電解質被覆正極活物質粉末の製造方法について説明する。

【0067】

本発明の固体電解質被覆正極活物質粉末の製造方法は、混合液調製工程と、第1の加熱工程と、第2の加熱工程とを有している。

【0068】

混合液調製工程は、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、Liおよび遷移金属Tの複合酸化物で構成されるリチウムイオン二次電池用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。

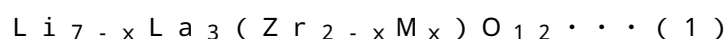
40

【0069】

第1の加熱工程は、前記混合液に熱処理を施し、固体状の混合物を得る工程である。

第2の加熱工程は、前記固体状の混合物に熱処理を施し、前記リチウムイオン二次電池用正極活物質の粒子を母粒子として、その表面に、下記式(1)で表わされるガーネット型の固体電解質で構成された被覆層を形成する工程である。

【0070】



50

(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。)

【0071】

これにより、高負荷での充放電性能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のできる固体電解質被覆正極活物質粉末を効率よく製造することができる固体電解質被覆正極活物質粉末の製造方法を提供することができる。

【0072】

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、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、Liおよび遷移金属Tの複合酸化物で構成されるリチウムイオン二次電池用正極活物質の粒子が分散している混合液を調製する。

10

【0073】

混合液の調製において、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、リチウムイオン二次電池用正極活物質の粒子とを混合して得ることができる。

【0074】

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、リチウムイオン二次電池用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、リチウムイオン二次電池用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。

20

【0075】

上記のような場合、リチウムイオン二次電池用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。

【0076】

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。

30

【0077】

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。

【0078】

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。

【0079】

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。

40

【0080】

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。

【0081】

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。

50

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、硝酸リチウム、硫酸リチウムおよび(2, 4-ペンタンジオナト)リチウムよりなる群から選択される1種または2種以上であるのが好ましい。リチウム源としては、水和物を用いてもよい。

【0082】

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て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)ランタンのうちの少なくとも一方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。

【0083】

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て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。

【0084】

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種以上を組み合わせて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ブトキシド、タンタルペンタノルマルブトキシド、タンタルペンタセカンダリーブトキシド、タンタルペンタターシャリーブ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。

【0085】

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て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、アンチモントリイソプロポキシド、アンチモントリノルマルプロポキシド、アンチモントリイソブトキシド、アンチモントリノルマルブ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、アンチモントリイソブトキシドが好ましい。アンチモン源と

10

20

30

40

50

しては、水和物を用いてもよい。

【0086】

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、蔞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ブ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。

10

【0087】

混合液の調製に用いるリチウムイオン二次電池用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。

【0088】

なお、リチウムイオン二次電池用正極活物質の粒子としては、例えば、固体電解質被覆正極活物質粉末P100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。

【0089】

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。

20

30

【0090】

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、熱処理、特に、第1の加熱工程での熱処理および第2の加熱工程での熱処理を比較的低温で行った場合でも、母粒子P11に対する密着性に優れた被覆層P12を好適に形成することができる。その結果、最終的に得られる固体電解質被覆正極活物質粉末P100の信頼性をより優れたものとすることができる。

40

【0091】

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、金属元素を含まず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。

50

【 0 0 9 2 】

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。

【 0 0 9 3 】

なお、オキソ酸化合物は、後述する第 1 の加熱工程の工程中やその後に添加してもよい。

10

【 0 0 9 4 】

[2 - 2] 第 1 の加熱工程

第 1 の加熱工程では、混合液調製工程で得られた混合液に、熱処理を施し、固体状の混合物を得る。

【 0 0 9 5 】

このようにして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る。

【 0 0 9 6 】

前述した混合液がオキソアニオンを含むものである場合、本工程において、被覆層 P 1 2 を構成する固体電解質とは異なる酸化物を含む固体状の混合物を得ることができる。

20

【 0 0 9 7 】

これにより、第 2 の加熱工程で、高品質な固体電解質で構成された被覆層 P 1 2 を形成することができるとともに、形成される被覆層 P 1 2 と母粒子 P 1 1 との密着性をより優れたものとすることができる。

【 0 0 9 8 】

なお、以下の説明では、前述した混合液がオキソアニオンを含むものである場合に、本工程において形成される、被覆層 P 1 2 を構成する固体電解質とは異なる酸化物を「前駆酸化物」とも言う。

【 0 0 9 9 】

本工程での加熱は、混合液中に含まれていた液体成分の含有率が十分に低くなるような条件で行うのが好ましい。

30

【 0 1 0 0 】

より具体的には、本工程で得られる固体状の混合物中に含まれる液体成分の含有率、すなわち、前述した溶媒および分散媒の含有率は、1.0 質量% 以下であるのが好ましく、0.1 質量% 以下であるのがより好ましい。

【 0 1 0 1 】

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。

【 0 1 0 2 】

例えば、前述した溶媒および分散媒の除去を主目的とした熱処理 A と、前述した金属元素 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の反応を主目的とした熱処理 B とを組み合わせてもよい。

40

【 0 1 0 3 】

この場合、例えば、熱処理 A により、リチウムイオン二次電池用正極活物質の粒子以外の部位が、ゲル化した組成物を得ることができ、その後の熱処理 B により、上記のように液体成分をほとんど含まない状態にすることができる。特に、前述した混合液がオキソアニオンを含むものである場合、熱処理 B により、前駆酸化物を効率よく形成することができる。

【 0 1 0 4 】

熱処理 A の条件は、溶媒、分散媒の沸点や蒸気圧等にもよるが、熱処理 A での加熱温度

50

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。

【0105】

また、熱処理A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分間以下であるのがさらに好ましい。

【0106】

熱処理A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、熱処理Aは、減圧または真空下、加圧下で行ってもよい。

10

【0107】

また、熱処理A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。

【0108】

熱処理Bの条件は、形成される前駆酸化物の組成等にもよるが、熱処理B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。

【0109】

また、熱処理B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。

20

【0110】

熱処理B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、熱処理Bは、減圧または真空下、加圧下で行ってもよい。特に、熱処理Bは、酸化性雰囲気中で行うのが好ましい。

【0111】

なお、熱処理Aおよび熱処理Bは、連続的に行ってもよく、例えば、熱処理Aにおいて温度を所定の範囲に保持する時間を設けることなく、一定の昇温速度で昇温させてもよい。

30

【0112】

本工程で得られる固体状の混合物が前駆酸化物を含むものである場合、当該前駆酸化物は、被覆層P12を構成する固体電解質の結晶相とは、異なる結晶相を有しているのが好ましい。本発明において、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。

【0113】

特に、被覆層P12がガーネット型の結晶相を有する固体電解質で構成されるものに対して、前駆酸化物の結晶相は、パイロクロア型結晶であるのが好ましい。

【0114】

これにより、第2の加熱工程での熱処理を、より低温、より短時間とした場合であっても、母粒子P11との密着性に優れ、かつ、イオン伝導性等の特性が特に優れた固体電解質で構成された被覆層P12を好適に形成することができる。

40

【0115】

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。

【0116】

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。

50

【 0 1 1 7 】

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、前駆酸化物の熔融温度や、第2の加熱工程での加熱条件をさらに緩和させることができる。また、最終的に得られる固体電解質被覆正極活物質粉末P100において、母粒子P11と被覆層P12との密着性をより優れたものとすることができる。

【 0 1 1 8 】

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、第2の加熱工程で、ガーネット型の結晶相を有する固体電解質を形成する際に経る結晶相転移が実質的に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、被覆層P12を構成する固体電解質の各種特性がさらに向上する。

10

【 0 1 1 9 】

なお、前駆酸化物について、TG-DTAで昇温レート10 /分で測定した際に、300 以上1000 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。

【 0 1 2 0 】

[2 - 3] 第2の加熱工程

第2の加熱工程では、前述した第1の加熱工程で得られた固体状の混合物に熱処理を施し、リチウムイオン二次電池用正極活物質の粒子を母粒子P11として、その表面に、上記式(1)で表わされるガーネット型の固体電解質で構成された被覆層P12を形成する。これにより、固体電解質被覆正極活物質粉末P100が得られる。

20

【 0 1 2 1 】

本工程は、通常、前述した第1の加熱工程での熱処理よりも高い温度で熱処理を行う。

特に、第1の加熱工程で得られる固体状の混合物が、オキソアニオンを含むものである場合、第2の加熱工程での加熱温度は、例えば、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 2 2 】

これにより、比較的低温でかつ比較的短時間での熱処理により、母粒子P11との密着性に優れるとともに、優れた特性を有する固体電解質で構成された被覆層P12をより確実に形成することができる。より具体的には、第1の加熱工程で得られる固体状の混合物がオキソアニオンを含むことにより、前駆酸化物の融点を効果的に低下させ、比較的低温、比較的短時間の熱処理で結晶成長を促進しつつ、母粒子P11との密着性に優れた被覆層P12を好適に形成することができる。また、反応時に前駆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、上記式(1)で表わされる組成のガーネット型の固体電解質を好適に形成することができる。

30

【 0 1 2 3 】

第2の加熱工程において、加熱温度は変更してもよい。例えば、第2の加熱工程は、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、加熱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。

40

【 0 1 2 4 】

第2の加熱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。

これにより、前述した効果がより顕著に発揮される。

【 0 1 2 5 】

第2の加熱工程は、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

50

ス等の非酸化性雰囲気中で行ってもよい。また、第2の加熱工程は、減圧または真空下、加圧下で行ってもよい。特に、第2の加熱工程は、酸化性雰囲気中で行うのが好ましい。

【0126】

また、第2の加熱工程中において、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。

【0127】

上記のようにして得られる固体電解質被覆正極活物質粉末P100が、オキソアニオンを含む混合液を用いて製造したものであっても、通常、第2の加熱工程で、オキソアニオンは十分に除去されるため、最終的に得られる固体電解質被覆正極活物質粉末P100中に含まれるオキソアニオンの含有率は、十分に低いものである。より具体的には、固体電解質被覆正極活物質粉末P100中におけるオキソアニオンの含有率は、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。

10

【0128】

[3] 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。

【0129】

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に係る固体電解質被覆正極活物質粉末を用いて製造されたものである。

このようなリチウムイオン二次電池は、高負荷での充放電性能に優れている。

20

【0130】

以下、リチウムイオン二次電池の具体的な構成について説明する。

図2は、リチウムイオン二次電池の構成を模式的に示す概略断面図である。特に、図2では、リチウムイオン二次電池の一例としてのコイン型電池を示している。

【0131】

図2に示すように、リチウムイオン二次電池10は、開口を有する有底の電池ケース1と、電池ケース1の開口を塞ぐ封口板6と、電池ケース1の側部1bの端部1tと封口板6の周縁部6bとの間に介在するガスケット5とを有する外装体7を有している。

【0132】

この外装体7の内部には、正極2と、負極3と、これらに介在するセパレーター4と、図示しない電解液とが収容されている。

30

【0133】

正極2は、電池ケース1の底板部1aに対向するように外装体7内に収容され、負極3は、封口板6の天板部6aに対向するように外装体7内に収容されている。これにより、電池ケース1は、正極端子として機能し、封口板6は、負極端子として機能する。

【0134】

電池ケース1の端部1tを、ガスケット5を介して封口板6の周縁部6bにかしめることで、正極2、負極3、セパレーター4および電解液は、外装体7の内部に密閉収容された状態になっている。

【0135】

正極2は、少なくとも固体電解質被覆正極活物質粉末P100を含む正極合剤で構成されたものである。

40

【0136】

正極合剤は、固体電解質被覆正極活物質粉末P100に加えて、好ましくは、さらに、導電助剤およびバインダーを含む。

【0137】

導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、人造黒鉛等の黒鉛類等が挙げられ、これらから選択される1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0138】

50

バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂、スチレンブタジエンゴム、変性アクリロニトリルゴム、エチレン - アクリル酸共重合体等が挙げられ、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る用いることができる。

【 0 1 3 9 】

正極 2 中における固体電解質被覆正極活物質粉末 P 1 0 0 の含有率は、6 0 質量 % 以上であるのが好ましく、7 0 質量 % 以上 9 9 質量 % 以下であるのがより好ましく、8 0 質量 % 以上 9 8 質量 % 以下であるのがさらに好ましい。

【 0 1 4 0 】

負極 3 は、例えば、リチウム金属またはリチウム合金で構成されている。リチウム合金としては、例えば、Li - Al 合金、Li - Sn 合金、Li - Si 合金、Li - Pb 合金等が挙げられる。

10

【 0 1 4 1 】

また、負極 3 は、負極活物質およびバインダーを含む負極合剤で構成されたものでもあってもよい。

【 0 1 4 2 】

負極活物質としては、特に限定されないが、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛化性炭素等の炭素材料、酸化珪素、チタン酸リチウム、五酸化ニオブ、二酸化モリブデン等の金属酸化物等が挙げられ、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。

【 0 1 4 3 】

20

バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂、スチレンブタジエンゴム、変性アクリロニトリルゴム、エチレン - アクリル酸共重合体等が挙げられ、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る用いることができる。

【 0 1 4 4 】

負極合剤は、さらに、導電助剤を含んでいてもよい。導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、人造黒鉛等の黒鉛類等が挙げられ、これらから選択される１種または２種以上を組み合わせる用いることができる。

【 0 1 4 5 】

電解液は、通常、非水溶媒と、これに溶解する溶質である塩とを含んでいる。電解液中の溶質濃度は、0 . 3 mol / L 以上 2 . 0 mol / L 以下であるのが好ましい。

30

【 0 1 4 6 】

非水溶媒としては、例えば、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステル、鎖状エーテル、環状エーテル、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート化合物等が挙げられ、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。

【 0 1 4 7 】

溶質としては、例えば、LiBF₄、LiPF₆、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂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。

【 0 1 4 8 】

セパレーター 4 は、正極 2 と負極 3 との短絡を防止できる材料であればよい。

40

セパレーター 4 としては、例えば、ポリオレフィン、ポリエステル等で形成された織布、不織布、微多孔フィルム等が挙げられる。

【 0 1 4 9 】

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。

【 0 1 5 0 】

例えば、本発明の固体電解質被覆正極活物質粉末の製造方法は、上述したような工程に加え、さらに他の工程を有する方法に適用されるものであってもよい。

【 0 1 5 1 】

また、本発明の固体電解質被覆正極活物質粉末は、Li および遷移金属 T の複合酸化物

50

で構成されるリチウムイオン二次電池用正極活物質で構成された母粒子と、上記式(1)で表されるガーネット型の固体電解質で構成された被覆層とを有する粒子を、複数個備えるものであればよく、前述した製造方法を用いて製造されたものに限定されない。

【0152】

また、本発明を適用したリチウムイオン二次電池は、前述した実施形態のものに限定されない。例えば、本発明は、コイン型以外の形状のリチウムイオン二次電池に適用されるものであってもよい。また、本発明は、全固体型のリチウムイオン二次電池に適用されるものであってもよい。

【実施例】

【0153】

次に、本発明の具体的実施例について説明する。

[4] 固体電解質被覆正極活物質粉末の製造

(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。

【0154】

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。

【0155】

次に、リチウムイオン二次電池用正極活物質としての 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。

【0156】

その後、遠心分離機にて10000rpmで3分間の遠心分離を行い、上澄液を除去した。

【0157】

得られた沈殿物をMgO製のルツボに移し、蓋をして雰囲気制御炉を用いて1L/分間の流量で乾燥空気を供給しつつ、900℃、3時間焼成し、室温まで徐冷した。これにより、母粒子である LiCoO_2 粒子が $\text{Li}_{6.3}\text{La}_3(\text{Zr}_{1.3}\text{Ta}_{0.5}\text{Sb}_{0.2})\text{O}_{12}$ で表されるガーネット型の固体電解質で構成された被覆層で被覆された構成粒子を多数子含む固体電解質被覆正極活物質粉末が得られた。

【0158】

(実施例2~12)

混合液の調製に用いる原料の種類・使用量、リチウムイオン二次電池用正極活物質の種類・使用量を調整して、固体電解質被覆正極活物質粉末の構成が表1に示すものとなるようにした以外は、前記実施例1と同様にして固体電解質被覆正極活物質粉末を製造した。

【0159】

(比較例1)

本比較例では、リチウムイオン二次電池用正極活物質としての LiCoO_2 粒子に被覆層を形成することなく、当該 LiCoO_2 粒子の集合体をそのまま、正極活物質粉末とした。言い換えると、本比較例では、固体電解質被覆正極活物質粉末の代わりに、固体電解質で被覆されていない正極活物質粉末を用意した。

【0160】

(比較例2)

スパッタ装置を用いて、リチウムイオン二次電池用正極活物質としての LiCoO_2 粒子の表面に、 LiNbO_3 で構成された被覆層を3nm成膜して固体電解質被覆正極活物

10

20

30

40

50

質粉末を製造した。

【0161】

(比較例3)

本比較例では、リチウムイオン二次電池用正極活物質としての $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 粒子に被覆層を形成することなく、当該 LiCoO_2 粒子の集合体をそのまま、正極活物質粉末とした。言い換えると、本比較例では、固体電解質被覆正極活物質粉末の代わりに、固体電解質で被覆されていない正極活物質粉末を用意した。

【0162】

前記各実施例および各比較例の固体電解質被覆正極活物質粉末の条件を表1にまとめて示す。ただし、比較例1、3については、固体電解質被覆正極活物質粉末ではなく、固体電解質で被覆されていない正極活物質粉末の条件を示す。なお、前記各実施例および各比較例で得られた固体電解質被覆正極活物質粉末は、いずれも、溶媒の含有率が0.1質量%以下、オキソアニオンの含有率が100ppm以下であった。また、前記各実施例および比較例2、3の固体電解質被覆正極活物質粉末の粒子表面について、EDS付フィールドエミッション型走査電子顕微鏡(日本電子社製)を用いた測定により、反射電子像を得たところ、被覆層が形成されていないリチウムイオン二次電池用正極活物質では、表面に何も観察されなかった。 LiCoO_2 粒子の表面に、 $\text{Li}_{6.3}\text{La}_3(\text{Zr}_{1.3}\text{Ta}_{0.5}\text{Sb}_{0.2})\text{O}_{12}$ の被覆層が形成された固体電解質被覆正極活物質粉末の構成粒子では、表面に、白いコントラストが観察された。濃度が増加するにつれて白いコントラストは増加していた。これは、前駆体から生成した $\text{Li}_{6.3}\text{La}_3(\text{Zr}_{1.3}\text{Ta}_{0.5}\text{Sb}_{0.2})\text{O}_{12}$ の可能性が高い。X線回折装置からは、何れも LiCoO_2 に帰属される回折線のみ確認されたことから、 $\text{Li}_{6.3}\text{La}_3(\text{Zr}_{1.3}\text{Ta}_{0.5}\text{Sb}_{0.2})\text{O}_{12}$ 由来の回折線強度は検出下限を下回るほど、膜厚が薄いと考えられる。上述のEDS付フィールドエミッション型走査電子顕微鏡(日本電子社製)のEDSによると、被覆層が薄く、元素%の低いTaとSbが検出されなかったが、 LiCoO_2 粒子の表面にLa、Zrが検出された。 $\text{Li}_{6.3}\text{La}_3(\text{Zr}_{1.3}\text{Ta}_{0.5}\text{Sb}_{0.2})\text{O}_{12}$ の組成比からLaとZrの組成比は3:1.3であり、この測定により検出されたLaとZrの元素%の比は3.5:1であったことから、おおよそ組成比が一致しており、 $\text{Li}_{6.3}\text{La}_3(\text{Zr}_{1.3}\text{Ta}_{0.5}\text{Sb}_{0.2})\text{O}_{12}$ が生成されていると考えられる。また、前記各実施例の固体電解質被覆正極活物質粉末の製造過程の第1の加熱工程後の被覆層について、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、前記各実施例では第1の加熱工程後の被覆層は、実質的に単独の結晶相で構成されていると言える。前記各実施例では、最終的に得られた固体電解質被覆正極活物質粉末の構成粒子の被覆層がガーネット型の結晶相を有する固体電解質で構成されたものであったのに対し、第1の加熱工程後の被覆層を構成する前駆酸化物は、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、第1の加熱工程後の組成物中に含まれる液体成分の含有率は、いずれも、0.1質量%以下であった。また、前記各実施例では、いずれも、第1の加熱工程後の被覆層中に含まれる酸化物の結晶粒径は、20nm以上160nm以下であった。

【0163】

10

20

30

40

50

【表 1】

	母粒子		被覆層			T/D
	組成	平均粒径 D [μm]	組成	結晶相	厚さ T [μm]	
実施例 1	LiCoO ₂	7.0	Li _{6.3} La ₃ (Zr _{1.3} Ta _{0.5} Sb _{0.2})O ₁₂	カ-ネット型	0.0047	0.0007
実施例 2	LiCoO ₂	7.0	Li _{6.3} La ₃ (Zr _{1.3} Ta _{0.5} Sb _{0.2})O ₁₂	カ-ネット型	0.0225	0.0031
実施例 3	LiCoO ₂	7.0	Li _{6.3} La ₃ (Zr _{1.3} Ta _{0.5} Sb _{0.2})O ₁₂	カ-ネット型	0.0361	0.0052
実施例 4	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₃	7.0	Li _{6.3} La ₃ (Zr _{1.3} Ta _{0.5} Sb _{0.2})O ₁₂	カ-ネット型	0.0300	0.0043
実施例 5	LiCoO ₂	7.0	Li _{6.9} La ₃ (Zr _{1.9} Ta _{0.1})O ₁₂	カ-ネット型	0.0232	0.0033
実施例 6	LiCoO ₂	7.0	Li _{6.8} La ₃ (Zr _{1.8} Ta _{0.2})O ₁₂	カ-ネット型	0.0228	0.0033
実施例 7	LiCoO ₂	7.0	Li _{6.7} La ₃ (Zr _{1.7} Sb _{0.3})O ₁₂	カ-ネット型	0.0227	0.0032
実施例 8	LiCoO ₂	7.0	Li _{6.5} La ₃ (Zr _{1.5} Sb _{0.5})O ₁₂	カ-ネット型	0.0231	0.0033
実施例 9	LiCoO ₂	7.0	Li _{6.85} La ₃ (Zr _{1.85} Nb _{0.15})O ₁₂	カ-ネット型	0.0240	0.0034
実施例 10	LiCoO ₂	7.0	Li _{6.7} La ₃ (Zr _{1.7} Nb _{0.3})O ₁₂	カ-ネット型	0.0233	0.0033
実施例 11	LiCoO ₂	1.2	Li _{6.3} La ₃ (Zr _{1.3} Ta _{0.5} Sb _{0.2})O ₁₂	カ-ネット型	0.0212	0.0018
実施例 12	LiCoO ₂	28.0	Li _{6.3} La ₃ (Zr _{1.3} Ta _{0.5} Sb _{0.2})O ₁₂	カ-ネット型	0.0231	0.0001
比較例 1	LiCoO ₂	7.0	—	—	—	—
比較例 2	LiCoO ₂	7.0	LiNbO ₃	三方晶系	0.0030	0.0004
比較例 3	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₃	7.0	—	—	—	—

表 1

【0164】

【5】評価

まず、以下のようにして、前記各実施例および比較例 2、3 の固体電解質被覆正極活物質粉末を用いて、電気測定セルを製造した。また、比較例 1、4 については、固体電解質被覆正極活物質粉末の代わりに、固体電解質で被覆されていない正極活物質粉末を用いた以外は、各実施例および比較例 2、3 と同様にして、電気測定セルを製造した。

【0165】

まず、固体電解質被覆正極活物質粉末を、導電助剤のアセチレンブラック(デンカ社製、デンカブラック)と粉体混合した後に、10質量%のポリフッ化ビニリデン(シグマアルド

10

20

30

40

50

リッチジャパン社製)のn-メチルピロリジノン溶液を加えて、スラリーを得た。得られたスラリー中における固体電解質被覆正極活物質粉末、アセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンの含有量比は、90:5:5であった。

【0166】

次に、A1箔上に前記スラリーを塗布し真空乾燥し、正極を形成した。

形成された正極を直径13mmに打ち抜き、セパレーターとしてのセルガード#2400(旭化成社製)を重ねて、溶質としてLiPF₆を含み、かつ、非水溶媒としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを含むキシダ化学社製の有機電解液(LBG-96533; 1mol/L LiPF₆ EC:DEC(1:1v/v%))を注液し、本荘ケミカル社製のリチウム金属箔を負極として、CR2032型コインセルに封入して電気測定セルを得た。

10

【0167】

その後、得られた電気測定用セルを北斗電工社製の電池充放電評価システムHJ1001SD8に接続し、制限電圧を4.2V、2.8Vに設定し、母粒子の質量から充電電流を設定し、CCCV充電、CC放電として0.2C:8回、0.5C:5回、1C:5回、2C:5回、3C:5回、5C:5回、8C:5回、10C:5回、16C:5回および0.2C:5回行った。同じCレートでサイクルを繰り返した後、Cレートを増やす方法により、充放電特性を評価した。この時の充電・放電電流は、各セルの正極活物質重量から、LiCoO₂は実用容量として137mAh/g、NCM523は160mAh/gとして算出して設定した。

20

【0168】

5サイクル目の16C放電時の放電容量を表2にまとめて示す。この数値が大きいほど、高負荷での充放電性能に優れていると言える。

【0169】

30

40

50

【表 2】

表 2

	5 サイクル目の 16C 放電時の 放電容量 [mAh]
実施例 1	108
実施例 2	110
実施例 3	101
実施例 4	40
実施例 5	84
実施例 6	80
実施例 7	82
実施例 8	80
実施例 9	82
実施例 10	83
実施例 11	100
実施例 12	73
比較例 1	62
比較例 2	80(ただし低負荷側容量減少)
比較例 3	19

【0170】

表 2 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 of いく結果が得られなかった。

【符号の説明】

【0171】

P 1 0 0 ... 固体電解質被覆正極活物質粉末、P 1 ... 構成粒子、P 1 1 ... 母粒子、P 1 2 ... 被覆層、1 ... 電池ケース、1 a ... 底板部、1 b ... 側部、1 t ... 端部、2 ... 正極、3 ... 負極、4 ... セパレーター、5 ... ガスケット、6 ... 封口板、6 a ... 天板部、6 b ... 周縁部、7 ... 外装体、1 0 ... リチウムイオン二次電池

10

20

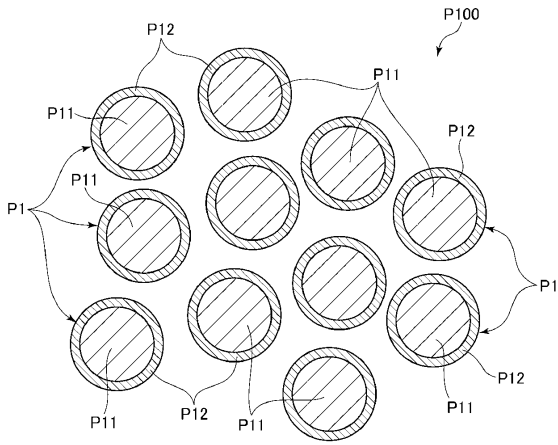
30

40

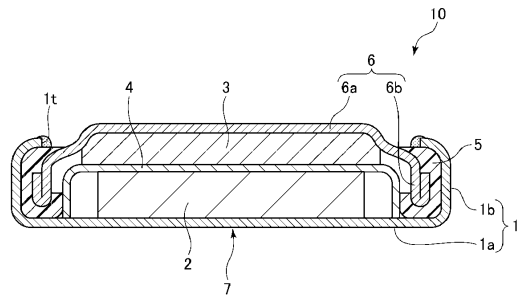
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
C 0 1 G 51/00 (2006.01) C 0 1 G 51/00 A

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 特開2015-149275(JP, A)
国際公開第2017/130622(WO, A1)
特開2019-003786(JP, A)
特開2010-272344(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 4 / 5 2 5
H 0 1 M 4 / 3 6
C 0 1 G 3 0 / 0 0
C 0 1 G 3 5 / 0 0
C 0 1 G 3 3 / 0 0
C 0 1 G 5 1 / 0 0