

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-192596
(P2019-192596A)

(43) 公開日 令和1年10月31日(2019.10.31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585	5H029
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	5H030
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	5H050
HO 1 M 10/48 (2006.01)	HO 1 M 10/48 P	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2018-87073 (P2018-87073)
(22) 出願日 平成30年4月27日 (2018.4.27)

(71) 出願人 000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地
(74) 代理人 100117606
弁理士 安部 誠
(74) 代理人 100136423
弁理士 大井 道子
(74) 代理人 100121186
弁理士 山根 広昭
(72) 発明者 長瀬 浩
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
Fターム(参考) 5H029 AJ12 AK03 AL06 AL07 AL11
AM12 BJ12 HJ04 HJ18

最終頁に続く

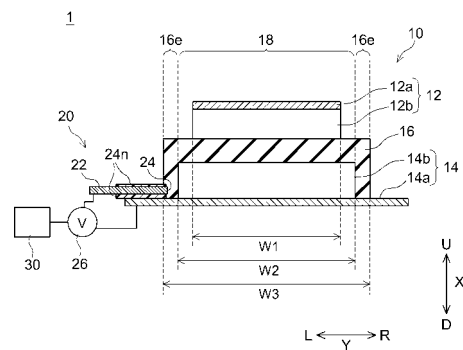
(54) 【発明の名称】 硫化物固体電池とこれを備えた硫化物固体電池システム

(57) 【要約】

【課題】 硫化物固体電解質層における導電性化合物の生成を早期に検出することのできる硫化物固体電池を提供する。

【解決手段】 本発明により、銅を含む負極集電体 14 a と、負極集電体 14 a の上に配置され、負極活性物質を含む負極合材層 14 b と、正極活性物質を含む正極合材層 12 b と、負極合材層 14 b と正極合材層 12 b との間に挟持され、かつ、負極合材層 14 b の周縁からはみ出して負極集電体 14 a と接するように延びたはみ出し部 16 e を有する硫化物固体電解質層 16 と、はみ出し部 16 e に配置された参照極 22 と、を備える、硫化物固体電池 10 が提供される。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅を含む負極集電体と、
 前記負極集電体の上に配置され、負極活物質を含む負極合材層と、
 正極活物質を含む正極合材層と、
 前記負極合材層と前記正極合材層との間に挟持され、かつ、前記負極合材層の周縁からはみ出して前記負極集電体と接するように延びたはみ出し部を有する硫化物固体電解質層と、
 前記はみ出し部に配置された参照極と、
 を備える、
 硫化物固体電池。

10

【請求項 2】

前記正極合材層と前記負極合材層との積層方向において、前記負極合材層の平均厚みを 100%としたときに、前記参照極が、前記はみ出し部であって、前記負極集電体の表面から前記負極合材層の平均厚みの 50%までの長さの範囲内に配置されている、
 請求項 1 に記載の硫化物固体電池。

【請求項 3】

前記参照極が、前記負極集電体と絶縁された状態で前記負極集電体の表面に固定されている、
 請求項 1 または 2 に記載の硫化物固体電池。

20

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 の何れか一つに記載の硫化物固体電池と、
 前記参照極と前記負極集電体とに電氣的に接続され、前記参照極と前記負極集電体との間の電圧を計測する電圧センサと、
 前記電圧センサに電氣的に接続された検知ユニットと、
 を備え、
 前記検知ユニットは、前記電圧センサを制御して電圧を計測する計測部を備える、
 硫化物固体電池システム。

【請求項 5】

前記検知ユニットは、
 予め設定された閾値を記憶する記憶部と、
 前記電圧センサで計測された電圧値と前記記憶部に記憶されている前記閾値とを比較して、前記電圧値が前記閾値に達したか否かを判定する判定部と、
 前記判定部によって前記電圧値が前記閾値に達したと判定されたことを通知する通知部と、
 をさらに備える、
 請求項 4 に記載の硫化物固体電池システム。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫化物固体電池とこれを備えた硫化物固体電池システムに関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、二次電池の信頼性向上や低コスト化等が求められるなか、固体電解質層を有する全固体電池の開発が加速している（特許文献 1，2 参照）。例えば、特許文献 1 には、正極と、負極と、上記正極と上記負極との間に介在する硫化物固体電解質層と、を備えた全固体電池が開示されている。特許文献 1 の全固体電池において、上記負極は、銅箔と、上記銅箔上に配置され、負極活物質と硫化物固体電解質とを含んだ負極合剤層と、を有する。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2017-054720号公報

【特許文献2】特開2016-157608号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明者の知見によれば、上記のような構成の全固体電池が、例えば高温環境下に曝されたり、あるいは過放電状態となって負極の電位が高くなったりすると、銅箔からCuが溶出し、硫化物固体電解質層にまで拡散することがある。これによって、Cuと硫化物固体電解質層の構成成分とが反応し、電子伝導性を有する導電性化合物が生成されることがある。例えば、Cuと硫化物固体電解質層のSとが反応し、CuSが生成されることがある。その結果、リーク電流が発生して全固体電池の容量が低下したり、ひいては正極と負極とが短絡したりする虞がある。このため、硫化物固体電解質層における導電性化合物の生成を、なるべく早い段階で検出したいニーズがあった。

10

【0005】

本発明はかかる点に鑑みてなされたものであり、その目的は、硫化物固体電解質層における導電性化合物の生成を早期に検出することのできる硫化物固体電池を提供することにある。また、関連する他の目的は、この硫化物固体電池を備えた硫化物固体電池システムを提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明により、銅を含む負極集電体と、上記負極集電体の上に配置され、負極活物質を含む負極合材層と、正極活物質を含む正極合材層と、上記負極合材層と上記正極合材層との間に挟持され、かつ、上記負極合材層の周縁からはみ出して上記負極集電体と接するように延びたはみ出し部を有する硫化物固体電解質層と、上記はみ出し部に配置された参照極と、を備える、硫化物固体電池が提供される。

【0007】

上記硫化物固体電池は、参照極と負極集電体との間の電圧を計測可能なように構成されている。負極集電体から、硫化物固体電解質層のはみ出し部にCuが溶出し、導電性化合物（例えばCuS）が生成されると、はみ出し部が電子伝導性を有する。そのため、参照極と負極集電体との間の電圧が低下する。上記硫化物固体電池では、この電圧の変化を計測することにより、導電性化合物の生成を早い段階で把握することができる。その結果、例えば硫化物固体電池の容量低下が進行する前に、新品と交換する等の対応をとることが可能となる。

30

【0008】

好適な一態様において、上記正極合材層と上記負極合材層との積層方向において、上記負極合材層の平均厚みを100%としたときに、上記参照極が、上記はみ出し部であって、上記負極集電体の表面から上記負極合材層の平均厚みの50%までの長さの範囲内に配置されている。これにより、例えば所定量以上の導電性化合物が生成されたことを、より早い段階で検知することができる。

40

【0009】

好適な一態様において、上記参照極が、上記負極集電体と絶縁された状態で上記負極集電体の表面に固定されている。これにより、ここに開示される硫化物固体電池を効率的に製造することができ、例えば、生産性の向上およびコスト削減のうちの少なくとも1つを実現することができる。

【0010】

また、本発明により、上記硫化物固体電池と、上記参照極と上記負極集電体とに電氣的に接続され、上記参照極と上記負極集電体との間の電圧を計測する電圧センサと、上記電圧センサに電氣的に接続された検知ユニットと、を備え、上記検知ユニットは、上記電圧

50

センサを制御して電圧を計測する計測部を備える、硫化物固体電池システムが提供される。これにより、電圧の計測作業を自動で行うことができる。そのため、ユーザは、例えば技術者に依頼することなく、硫化物固体電池の状態を簡便に把握することができる。

【0011】

好適な一態様において、上記検知ユニットは、予め設定された閾値を記憶する記憶部と、上記電圧センサで計測された電圧値と上記記憶部に記憶されている上記閾値とを比較して、上記電圧値が上記閾値に達したか否かを判定する判定部と、上記判定部によって上記電圧値が上記閾値に達したと判定されたことを通知する通知部と、をさらに備える。これにより、ユーザは、例えば所定量以上の導電性化合物が生成されたことを容易に把握することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】一実施形態に係る硫化物固体電池システムを模式的に表す断面図である。

【図2】一実施形態に係る検知ユニットの構成を示すブロック図である。

【図3】硫化物固体電池の負極側の断面のSEM観察画像である。

【図4】図3のSEM観察画像のマッピング画像である。

【図5】他の実施形態に係る硫化物固体電池システムを模式的に表す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、適宜図面を参照しながら、ここで開示される硫化物固体電池および硫化物固体電池システムの好適な実施形態を説明する。なお、ここで説明される実施形態は、当然ながら特に本発明を限定することを意図したものではない。本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄（例えば、本発明を特徴付けない電池構成要素や電池の一般的な製造プロセス等）は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。ここで開示される硫化物固体電池および硫化物固体電池システムは、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。また、本明細書において数値範囲をA～B（ここでA、Bは任意の数値）と記載している場合は、A以上B以下を意味するものとする。

20

【0014】

また、以下の図面において、同じ作用を奏する部材・部位には同じ符号を付し、重複する説明は省略または簡略化することがある。また、図面中の符号Xは、正極合材層と負極合材層との積層方向を意味するものとする。図面中の符号Yは、積層方向Xに直交し、正極合材層と負極合材層との幅方向を意味するものとする。図面中の符号U、D、L、Rは、それぞれ上、下、左、右を意味するものとする。ただし、これらは説明の便宜上の方向であり、硫化物固体電池および硫化物固体電池システムの設置態様を何ら限定するものではない。

30

【0015】

図1は、一実施形態に係る硫化物固体電池システム1を模式的に表す断面図である。本実施形態の硫化物固体電池システム1は、硫化物固体電池10と、電圧センサ26と、導電性化合物の検知ユニット30（以下、単に「検知ユニット30」ということがある。）と、を備えている。硫化物固体電池10は、正極12と、負極14と、硫化物固体電解質層16と、参照極22と、を備えている。参照極22と電圧センサ26とは、導電性化合物の検知機構20として把握され得る。以下、各構成要素について順に説明する。

40

【0016】

硫化物固体電池10は、電力を貯めることができる蓄電装置である。硫化物固体電池10は、典型的には充放電可能な二次電池、例えばリチウムイオン二次電池である。硫化物固体電池10は、正極12と負極14と硫化物固体電解質層16と参照極22とが、物理的に一体化されて構成されている。硫化物固体電解質層16は、正極12と負極14との間に配置され、正極12と負極14とを絶縁している。正極12と硫化物固体電解質層16とは界面接合されている。同様に、負極14と硫化物固体電解質層16とは界面接合さ

50

れている。硫化物固体電解質層16は、正極12と負極14との間に挟持されている。なお、本明細書において「接合」とは、上下を反転させたときに落下しない程度の一体性を有することをいう。

【0017】

正極12は、正極集電体12aと、正極集電体12aの一方の表面に固着された正極合材層12bと、を備えている。正極集電体12aは、導電性部材である。図示は省略するが、正極集電体12aは外部接続用の正極端子に電氣的に接続されている。特に限定されるものではないが、正極集電体12aは、典型的には、Al、Ti、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag、Pt、Au、ステンレス鋼(SUS)等の、導電性の良好な金属製である。正極集電体12aは、例えばアルミニウム製であってもよい。なお、本実施形態において、正極12は、正極集電体12aと、正極集電体12aの一方の表面に固着された正極合材層12bとで構成されているが、正極12は正極集電体12aを有していなくてもよい。また、正極合材層12bは正極集電体12aの両方の表面にそれぞれ固着されていてもよい。

10

【0018】

正極合材層12bは、少なくとも正極活物質を含んでいる。正極活物質は、電荷担体を可逆的に吸蔵および放出可能な材料である。特に限定されるものではないが、正極活物質としては、例えば、1種または2種以上の金属元素と酸素元素とを含有する金属酸化物が例示される。金属酸化物は、リチウム元素と、1種または2種以上の遷移金属元素と、酸素元素と、を含有する化合物であってもよい。金属酸化物の一好適例として、リチウムニッケル含有複合酸化物、リチウムコバルト含有複合酸化物、リチウムニッケルコバルト含有複合酸化物、リチウムマンガン含有複合酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン含有複合酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物が挙げられる。

20

【0019】

正極合材層12bは、正極活物質に加えて、必要に応じてそれ以外の成分、例えば、固体電解質材料、バインダ、導電材、各種添加剤等を含んでもよい。固体電解質材料としては、例えば、硫化物固体電解質材料、酸化物固体電解質材料、窒化物固体電解質材料、ハロゲン化物固体電解質材料等の無機固体電解質材料が例示される。より具体的には、後述する硫化物固体電解質材料が挙げられる。バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー(PVdF-HFP)等のハロゲン化ビニル樹脂が例示される。導電材としては、例えば、気相成長炭素繊維、カーボンブラック等の炭素材料が例示される。

30

【0020】

負極14は、負極集電体14aと、負極集電体14aの一方の表面に固着された負極合材層14bと、を備えている。負極集電体14aは、導電性部材である。図示は省略するが、負極集電体14aは外部接続用の負極端子に電氣的に接続されている。本実施形態において、負極集電体14aはまた、電圧センサ26に電氣的に接続されている。負極集電体14aは、銅(Cu)成分を含んでいる。負極集電体14aは、Cuを含む導電性の良好な金属製、例えば、銅製あるいは銅を含む銅合金製であってもよい。あるいは、負極集電体14aは、銅の表面に、Ni、Cr、カーボン等をメッキあるいは蒸着したものであってもよい。負極集電体14aにおける銅の含有割合が高い場合、例えばCu成分が負極集電体14a全体の50質量%以上、さらには80質量%以上を占める場合、上述したような導電性化合物生成の問題がとりわけ発生し易い。したがって、負極集電体14aにおける銅の含有割合が高い場合、例えば負極集電体14aが銅製である場合、ここに開示される技術の適用がより高い効果を奏する。

40

【0021】

負極合材層14bは、少なくとも負極活物質を含んでいる。負極活物質は、電荷担体を可逆的に吸蔵および放出可能な材料である。特に限定されるものではないが、負極活物質としては、例えば、ハードカーボン、黒鉛等の炭素材料や、In、Al、Si、Sn等の金属材料が例示される。負極活物質は、例えば黒鉛の占める割合が概ね50質量%以上、

50

例えば 80 質量% 以上の黒鉛系炭素材料であってもよい。

【0022】

負極合材層 14b は、負極活物質に加えて、必要に応じてそれ以外の成分、例えば、固体電解質材料、バインダ、増粘剤、導電材、各種添加剤等を含んでもよい。固体電解質材料としては、例えば、硫化物固体電解質材料、酸化物固体電解質材料、窒化物固体電解質材料、ハロゲン化物固体電解質材料等の無機固体電解質材料が例示される。より具体的には、後述する硫化物固体電解質材料が挙げられる。バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー (PVdF-HFP) 等のハロゲン化ビニル樹脂が例示される。

【0023】

硫化物固体電解質層 16 は、少なくとも硫化物固体電解質材料を含んでいる。特に限定されるものではないが、硫化物固体電解質材料としては、例えば、 $Li_2S - P_2S_5$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - LiI$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - Li_2O$ 、 $LiI - Li_2O - Li_2S - P_2S_5$ 等の $Li_2S - P_2S_5$ 系材料が例示される。硫化物固体電解質材料は、ガラス質 (非結晶質) であってもよく、結晶化ガラス質であってもよく、結晶質であってもよい。硫化物固体電解質材料は、イオン伝導性を有する。例えばリチウムイオン二次電池では、 Li イオン伝導性を有する。硫化物固体電解質材料の Li イオン伝導度は、室温 (25) において、例えば、 $1 \times 10^{-5} S/cm$ 以上、さらには、 $1 \times 10^{-4} S/cm$ 以上であるとよい。

【0024】

硫化物固体電解質層 16 は、硫化物固体電解質材料に加えて、必要に応じてそれ以外の成分、例えば、バインダ、各種添加剤等を含んでもよい。バインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー (PVdF-HFP) 等のハロゲン化ビニル樹脂；アクリレートブタジエンゴム (ABR)、スチレンブタジエンゴム (SBR)、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム (NBR) 等のゴム類；が例示される。バインダは、主鎖に二重結合を含むジエン系ゴム、例えばブタジエンが全体の 50 モル% 以上を占めるブタジエン系ゴムであってもよい。

【0025】

本実施形態において、硫化物固体電解質層 16 は、負極合材層 14b の周縁からはみ出し、負極合材層 14b の表面全体を覆うように配置されている。言い換えれば、硫化物固体電解質層 16 は、負極合材層 14b の負極集電体 14a に対向する面 (積層方向 X の上面) と、負極合材層 14b の側面 (幅方向 Y の左右の面) とを覆うように、コの字状に配置されている。ただし、硫化物固体電解質層 16 は、負極合材層 14b の全体を覆ってなくてもよい。例えば、側面視において、負極合材層 14b の一部の側面が露出してもよい。硫化物固体電解質層 16 は、負極集電体 14a と接している。言い換えれば、負極集電体 14a の上には、負極合材層 14b の形成された領域と、硫化物固体電解質層 16 の形成された領域と、が存在している。

【0026】

幅方向 Y において、負極合材層 14b の幅 W2 は、正極合材層 12b の幅 W1 よりも広い。硫化物固体電解質層 16 の幅 W3 は、負極合材層 14b の幅 W2 よりも広い。つまり、W1 と W2 と W3 とは、 $W1 < W2 < W3$ を満たしている。幅方向 Y において、負極合材層 14b の幅 W2 の範囲は、正極 12 と負極 14 との充放電反応に関与し得る反応部 18 である。反応部 18 では、正極合材層 12b と負極合材層 14b とが硫化物固体電解質層 16 を介して絶縁された状態で積層方向 X に対向されている。

【0027】

幅方向 Y において、反応部 18 の左右の側方には、それぞれ負極合材層 14b と接するように硫化物固体電解質層 16 が延びている。言い換えれば、硫化物固体電解質層 16 は、反応部 18 に含まれる部分と、反応部 18 から負極合材層 14b の側面に沿って負極集電体 14a に近づく方向に延びたはみ出し部 16e と、を有する。はみ出し部 16e は、

10

20

30

40

50

負極集電体 14 a に接している。このことにより、導電性化合物の生成をより早期に検出することができる。本実施形態において、はみ出し部 16 e は、負極合材層 14 b の幅方向 Y の側面に接している。ただし、幅方向 Y において、硫化物固体電解質層 16 は、負極合材層 14 b と接していなくてもよい。はみ出し部 16 e には、参照極 22 が配置されている。

【0028】

参照極 22 は、電圧計測用の回路の一部を構築する導電性部材である。参照極 22 は、負極集電体 14 a の電圧を計測する基準となる電極である。特に限定されるものではないが、参照極 22 は、典型的には、Al、Ti、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn、Ag、Pt、Au、ステンレス鋼 (SUS) 等の、導電性の良好な金属製であってもよい。なかでも、イオン化傾向が小さく化学的安定性の高い Ag、Pt、Au からなるものが好ましい。特に限定されるものではないが、参照極 22 の形状は、例えば、線状や長板状等であってもよい。

10

【0029】

本実施形態において、参照極 22 は線状であり、負極集電体 14 a の負極合材層 14 b が形成されている側の表面に沿って配置されている。参照極 22 は、負極集電体 14 a の表面に固定され、負極集電体 14 a と一体化されている。参照極 22 と負極集電体 14 a とは絶縁されている。すなわち、参照極 22 の一部の表面は、負極集電体 14 a と導通を防止するために、絶縁性の樹脂材料 24 n で覆われている。絶縁性の樹脂材料 24 n は、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 等のハロゲン化ビニル樹脂であってもよい。参照極 22 の一端 (幅方向 Y の右側の端部) には、導電部 24 が露出している。参照極 22 は、導電部 24 を介して、硫化物固体電解質層 16 のはみ出し部 16 e に接続されている。なお、本実施形態において、参照極 22 は 1 つである。ただし、1 つの硫化物固体電池 10 に、例えば負極集電体 14 a からの位置を異ならせて、2 つ以上の参照極 22 を配置することもできる。また、後述する変形例に示すように、参照極 22 と負極集電体 14 a とは一体化されていなくてもよい。

20

【0030】

好適な一態様において、参照極 22 の導電部 24 は、はみ出し部 16 e のなかで負極集電体 14 a に近い領域に配置されている。例えば、積層方向 X において、参照極 22 の導電部 24 が、負極合材層 14 b の上面 (正極合材層 12 b に近い側の面) よりも負極集電体 14 a に近い部分に配置されているとよい。なかでも、負極合材層 14 b の全体の平均厚み (積層方向 X の長さの平均値) を 100% としたときに、参照極 22 の導電部 24 が、負極集電体 14 a の表面から、負極合材層 14 b の全体の平均厚みの概ね 80% 以内、典型的には 50% 以内、さらには 30% 以内、例えば 20% 以内の長さの範囲内に配置されているとよい。このことにより、導電性化合物の生成をより早い段階で検出することができる。

30

【0031】

なお、図 1 に開示されるような参照極 22 を備えた硫化物固体電池 10 は、例えば、次の工程: (ステップ 1) 正極活物質と溶媒とを含んだ正極スラリーを正極集電体 12 a 上に塗工し、乾燥して、正極集電体 12 a 上に正極合材層 12 b を備えた正極 12 を作製する工程; (ステップ 2) 負極活物質と溶媒とを含んだ負極スラリーを負極集電体 14 a 上に塗工し、乾燥して、負極集電体 14 a 上に負極合材層 14 b を備えた負極 14 を作製する工程; (ステップ 3) 導電部 24 を有する参照極 22 を、負極集電体 14 a 上の負極合材層 14 b の近傍に、負極集電体 14 a と絶縁された状態で固定する工程; (ステップ 4) 参照極 22 付きの負極集電体 14 a の表面に、負極合材層 14 b よりも大きいサイズで、負極合材層 14 b と参照極 22 とを覆うように、固体電解質材料を含んだ固体電解質スラリーを塗工し、乾燥して、負極集電体 14 a 上に硫化物固体電解質層 16 を形成する工程; (ステップ 5) 正極 12 と負極 14 とを、硫化物固体電解質層 16 を介在させるように積層し、積層方向から押圧プレスする工程; を包含する製造方法によって、作製することができる。このように、ステップ 3 において負極集電体 14 a 上に参照極 22 を配置し

40

50

、ステップ4において硫化物固体電解質層16を形成することにより、例えば硫化物固体電解質層16を形成した後、参照極22を挿入する場合に比べて、より簡便に硫化物固体電池10を得ることができる。

【0032】

上記ステップ1, 2, 4において、スラリーの塗工や乾燥は従来公知の手法を適宜用いることができる。スラリーの塗工は、例えば、アプリケータ、ダイコータ、スリットコータ、スクリーンコータ等の従来公知の塗工装置を用いて行うことができる。スラリーの乾燥は、例えば、加熱乾燥装置、真空乾燥装置、ドライエアー等の乾燥装置を用いて、加熱、減圧、送風等の操作を単独または適宜組み合わせで行うことができる。加熱は、典型的には200以下、例えば80~150としてもよい。また、ステップ3において、参照極22を負極集電体14a上に固定する際は、例えば、接着テープ、粘着テープ、接着剤等の従来公知の固定部材を用いることができる。また、ステップ5において、押圧プレスは、例えば、ロールプレス装置、平板プレス装置等の従来公知のプレス装置を用いて行うことができる。

10

【0033】

電圧センサ26は、参照極22と負極集電体14aとに電氣的に接続されている。電圧センサ26は、参照極22と負極集電体14aとの間の電圧を計測する計測機である。電圧センサ26は、検知ユニット30に電氣的に接続されており、検知ユニット30によって制御される。電圧センサ26としては特に限定されず、従来公知のものを適宜利用することができる。電圧センサ26の個数は、典型的には参照極22と同数、例えば1つである。電圧センサ26で計測された電圧は、検知ユニット30に送られる。

20

【0034】

検知ユニット30は、電圧センサ26を制御する制御装置である。検知ユニット30は、典型的にはコンピュータである。検知ユニット30は、例えば、中央演算処理装置(CPU: central processing unit)等の電氣的な演算装置と、メモリー等の記憶装置と、を備えている。検知ユニット30は、例えば、導電性化合物の生成の状況をユーザ(硫化物固体電池10の使用者。以下同様。)に通知する表示パネルおよび/または音響装置をさらに備えていてもよい。検知ユニット30は、硫化物固体電池10の充放電動作を制御するコントロールユニット(図示せず)に組み込まれていてもよい。

30

【0035】

図2は、検知ユニット30の構成を示すブロック図である。本実施形態において、検知ユニット30は、計測部32と、記憶部34と、判定部36と、通知部38と、を備えている。検知ユニット30の各部は、相互に通信可能に構成されている。検知ユニット30の各部は、プロセッサによって行われるものであってもよいし、回路に組み込まれたものであってもよい。

【0036】

計測部32は、電圧センサ26と通信可能に接続されている。計測部32は、参照極22と負極集電体14aとの間の電圧を計測する「ON」の状態と、参照極22と負極集電体14aとの間の電圧を計測しない「OFF」の状態と、を切り替え可能なように構成されている。計測部32は、参照極22と負極集電体14aとの間の電圧を、連続的に計測するように構成されていてもよいし、非連続的に、例えば所定の時間間隔で定期的に計測するように構成されていてもよい。計測部32は、例えば、硫化物固体電池10の充放電動作の開始と終了とに同期して、電圧を計測する「ON」の状態と電圧を計測しない「OFF」の状態とに自動で切り替えられるように構成されていてもよい。

40

【0037】

記憶部34は、例えば、予め定められた初期状態での参照極22と負極集電体14aとの間の電圧(初期電圧)を記憶するように構成されている。記憶部34には、例えば硫化物固体電池システム1の出荷時に、電圧センサ26で計測された電圧値と比較するための予め定められた閾値が1つまたは2つ以上記憶されていてもよい。例えば、第1の閾値と、第1の閾値とは異なるレベルの第2の閾値と、が記憶されていてもよい。記憶部34に

50

は、例えば電圧の絶対値（例えば0V）が、閾値として記憶されていてもよい。記憶部34には、例えば上記初期電圧を基準として、上記初期電圧からの減衰率によって定められる相対的な状態が、閾値として記憶されていてもよい。一例として、上記初期電圧を100%としたときに、初期電圧からの減衰率が50%の状態が第1の閾値として、初期電圧からの減衰率が80%の状態が第2の閾値として、記憶部34に記憶されていてもよい。

【0038】

判定部36は、電圧センサ26と通信可能に接続されている。判定部36には、電圧センサ26で計測された電圧値が入力される。判定部36は、この計測された電圧値に基づいて、導電性化合物の生成の状況を判定するように構成されている。判定部36は、例えば、計測された電圧値が記憶部34に記憶されている閾値に達した場合に、所定量以上の導電性化合物が生成されたと判定する。例えば、計測された電圧が0Vに到達した場合に、所定量以上の導電性化合物が生成されたと判定する。あるいは、判定部36は、例えば、計測された電圧値を、記憶部34に記憶されている初期電圧と比較して、初期電圧を100%としたときの電圧の減衰率を算出する。そして、減衰率が小さな第1の状態と、第1の状態よりも電圧の減衰率が大きな第2の状態とを区別して、導電性化合物の生成状況を判定する。一例として、上記第1の閾値に到達していない場合（すなわち、初期電圧からの減衰率が50%未満の場合）を、導電性化合物の生成が少ない第1状態と判定し、上記第1の閾値に到達しかつ上記第2の閾値に到達していない場合（すなわち、初期電圧からの減衰率が50%以上80%未満の場合）を、導電性化合物の生成がやや多い第2状態と判定し、上記第2の閾値に到達した場合（すなわち、初期電圧からの減衰率が80%以上の場合）を、導電性化合物の生成が多い第3状態と判定してもよい。

10

20

【0039】

通知部38は、判定部36の判定結果をユーザに通知するように構成されている。通知部38は、例えば、警告音（アラーム）等の音響効果によって、所定量以上の導電性化合物が生成されたこと、および/または、導電性化合物の生成の度合いを通知するように構成されていてもよい。通知部38は、例えば、表示パネル（図示せず）に文字やイラスト等を表示して、所定量以上の導電性化合物が生成されたこと、および/または、導電性化合物の生成の度合いを段階的に通知するように構成されていてもよい。これにより、ユーザは、導電性化合物の生成の状況、例えば所定量以上の導電性化合物が生成されたこと、および/または、導電性化合物の生成の度合いを、オンボードで容易に把握することができる。したがって、ユーザの利便性を向上することができる。

30

【0040】

以上のように、硫化物固体電池10を備える硫化物固体電池システム1では、硫化物固体電解質層16で導電性化合物が生成されたこと、および/または、導電性化合物の生成の度合いを早期に検知することができる。すなわち、硫化物固体電池10が、例えば100以上、さらには150以上の高温環境下に曝されたり、過放電状態となったりすると、負極集電体14aの電位が高くなる。図3には、一例として、高温環境下に曝された硫化物固体電池10の負極14側の断面を走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope：SEM）で観察したSEM観察画像を示している。また、図4には、エネルギー分散型X線分光器（Energy Dispersive x-ray Spectroscopy：EDS）を用いて、図3のSEM観察画像をSi元素とCu元素とでマッピングしたマッピング画像を示している。図4では、Cuの濃度が高い部分が淡色で表されている。図3、4に示すように、負極集電体14aの電位が高くなり、例えばCuの酸化還元電位を超えると、負極集電体14aからCuが溶出し、硫化物固体電解質層16に拡散する。特に、負極集電体14aの表面から10μm以内の厚みの範囲や、負極合材層14bと硫化物固体電解質層16との界面付近では、Cuの拡散が顕著である。このように負極集電体14aから溶出したCu成分が、硫化物固体電解質層16の構成成分（例えばS成分）と反応すると、電子伝導性の化合物（例えばCuS）が生成されることがある。

40

【0041】

そこで、ここに開示される硫化物固体電池10は、硫化物固体電解質層16のはみ出し

50

部 1 6 e に参照極 2 2 を備え、負極集電体 1 4 a と参照極 2 2 との間の電圧を計測可能なように構成されている。また、ここに開示される硫化物固体電池システム 1 は、負極集電体 1 4 a と参照極 2 2 との間の電圧を自動で計測可能なように構成されている。はみ出し部 1 6 e で電子伝導性の化合物が生成されると、負極集電体 1 4 a と参照極 2 2 との間の電圧は低下する。硫化物固体電池 1 0 および硫化物固体電池システム 1 では、負極集電体 1 4 a と参照極 2 2 との間の電圧の変化（低下）から、導電性化合物の生成を把握することができる。このことにより、硫化物固体電池 1 0 および硫化物固体電池システム 1 では、反応部 1 8 を構成する硫化物固体電解質層 1 6 で導電性化合物が生成されるよりも前に、導電性化合物の生成を検知することができる。そのため、硫化物固体電池 1 0 および硫化物固体電池システム 1 では、導電性化合物の生成に起因する硫化物固体電池 1 0 の劣化を前もって予測することができる。したがって、例えば、硫化物固体電池 1 0 にリーク電流が発生して電池性能の低下（例えば、電圧低下）が顕著になったり、硫化物固体電池 1 0 が充放電不可能となったりする前に、適切なタイミングで、硫化物固体電池 1 0 を新品に交換することができる。

10

【 0 0 4 2 】

ここに開示される硫化物固体電池 1 0 および硫化物固体電池 1 0 を備えた硫化物固体電池システム 1 は、各種用途に利用可能である。例えば、車両に搭載されるモーター用の動力源（駆動用電源）として好適に用いることができる。車両の種類は特に限定されないが、典型的には自動車、例えばプラグインハイブリッド自動車（PHV）、ハイブリッド自動車（HV）、電気自動車（EV）等が挙げられる。

20

【 0 0 4 3 】

以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明をかかるとは限らない。

【 0 0 4 4 】

実施例 1

〔正極の作製〕

まず、正極活物質としてのリチウム遷移金属複合酸化物（日亜化学工業株式会社製の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ）と、硫化物固体電解質材料としての $\text{LiI-Li}_2\text{O-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ とを、質量比率が、正極活物質：硫化物固体電解質材料 = 75 : 25 となるように混合し、混合粉末を調製した。次に、バインダとしての PVdF-HFP（Solvay 社製の商品名「Solef（商標）21510」）を、正極活物質 100 質量部に対して 1.5 質量部となるように秤量した。次に、導電材としての気相成長炭素繊維（昭和電工株式会社製）を、正極活物質 100 質量部に対して 3.0 質量部となるように秤量した。そして、混合粉末とバインダと導電材とを、溶媒としての n-酪酸ブチルと混合して、超音波ホモジナイザー（株式会社エスエムテ製の「UH-50」）で 1 分間混練することにより、スラリー状の正極形成用組成物（固形分率 63%）を調製した。この正極形成用組成物を、アプリケーション（350 μm ギャップ、太佑機材株式会社製）を用いて、アルミニウム箔（正極集電体）の表面に塗工し、5 分間自然乾燥させた後、100 °C で 5 分間加熱乾燥させた。次いで、25 °C において、線圧 1 t/cm の条件で、アルミニウム箔と正極形成用組成物とを積層方向にプレスすることにより、正極集電体上に正極合材層が固着された正極を作製した。

30

40

【 0 0 4 5 】

〔負極の作製〕

まず、負極活物質としての黒鉛（三菱化学株式会社製の商品名「MF-6」）と、硫化物固体電解質材料としての $\text{LiI-Li}_2\text{O-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ とを、質量比率が、負極活物質：硫化物固体電解質材料 = 58 : 42 となるように混合し、混合粉末を調整した。次に、バインダとしての PVdF 系ポリマー（株式会社クレハ製の商品名「KF ポリマー」）を 5 質量% の濃度で含む n-酪酸ブチルの溶液を用意した。そして、混合粉末とバインダとを、溶媒としての n-酪酸ブチルと混合して、超音波ホモジナイザー（株式会社エスエムテ製の「UH-50」）で 1 分間混練することにより、スラリー状の負極形成

50

用組成物（固形分率63%）を調製した。なお、このとき、PVdF系ポリマーは負極形成用組成物全体の1.5質量%となるよう混合した。この負極形成用組成物を、アプリケーション（350 μ mギャップ、太佑機材株式会社製）を用いて、銅箔（負極集電体）の表面に塗工し、5分間自然乾燥させた後、100 $^{\circ}$ Cで5分間加熱乾燥させた。次いで、25

【0046】

〔参照極の配置〕

まず、線状のAuワイヤー（50 μ m）を用意した。次に、PVdFを含むN-メチル-2-ピロリドン（NMP）溶液を調製し、この溶液にAuワイヤーを浸漬させた後、乾燥させた。これにより、Auワイヤーの表面をPVdFで絶縁コートした。そして、絶縁コートの一部を剥がすことにより、Auワイヤーの先端を露出させた。これにより、先端に導電部を備えた参照極を作製した。上記参照極を、導電部が負極集電体上に形成された負極合材層の側方0.5mmの位置にくるように配置し、負極集電体上に接着テープで固定した。

【0047】

〔硫化物固体電解質層の形成〕

次に、不活性ガス雰囲気下で、硫化物固体電解質材料としての $Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI$ と、バインダとしてのABR系のゴム（5質量%濃度）とを混合した。さらに、溶媒としてのヘプタンを混合して、超音波ホモジナイザー（SMT社製の「UH-50」）で混練することにより、スラリー状の固体電解質形成用組成物（固形分率35%）を調製した。なお、このとき、ABR系のゴムは固体電解質形成用組成物全体の1.5質量%となるよう混合した。この固体電解質形成用組成物を、アプリケーション（350 μ mギャップ、太佑機材株式会社製）を用いて、負極合材層と参照極とを覆うように負極上に塗工し、5分間自然乾燥させた後、100 $^{\circ}$ Cで5分間加熱乾燥させた。これにより、負極集電体の表面と負極合材層の表面とにわたって硫化物固体電解質層を形成した。以上のようにして、負極集電体上に配置された参照極が硫化物固体電解質層に接続された硫化物固体電解質層を形成した。

【0048】

〔硫化物固体電池の構築〕

上記作製した正極と、硫化物固体電解質層付きの負極とを、硫化物固体電解質層を挟むように重ね合わせ、5tonの圧力でプレスすることにより、正極と負極と硫化物固体電解質層と参照極とを備えた硫化物固体電池（実施例1）を構築した。

【0049】

比較例1

比較例1は、実施例1の参照極の配置位置を変えた試験例である。具体的には、線状のAuワイヤー（50 μ m）を絶縁コートせずに参照極としてそのまま使い、積層方向において正極合材層と負極合材層との間の固体電解質層に配置した試験例である。具体的には、上記参照極の配置において、負極集電体上には参照極を配置しなかった。また、上記硫化物固体電解質層の形成の工程において、固体電解質形成用組成物を、アプリケーション（350 μ mギャップ、太佑機材株式会社製）を用いて、負極合材層上に塗工し、5分間自然乾燥させた後、100 $^{\circ}$ Cで5分間加熱乾燥させた。次に、負極合材層の上側に位置する固体電解質形成用組成物にAuワイヤーの先端を配置し、さらに、その上から固体電解質形成用組成物を塗工し、自然乾燥と加熱乾燥とをさせた。これにより、積層方向において、負極合材層の上側に位置する固体電解質層に参照極が配置されている硫化物固体電解質層を形成した。そして、上記硫化物固体電池の構築において、正極と負極との間に参照極を挟むようにして、硫化物固体電池（比較例1）を構築した。

【0050】

Cu拡散性の評価

25 $^{\circ}$ Cの環境下において、上記構築した硫化物固体電池（実施例1、比較例1）につい

10

20

30

40

50

て、正極と負極との間の電圧（第1初期電圧）を計測した。また、参照極と負極集電体との間の電圧（第2初期電圧）を計測した。その結果、2つの硫化物固体電池の第1初期電圧は同等だった。また、第2初期電圧は、いずれの硫化物固体電池においても、約1Vだった。次に、これらの硫化物固体電池を、温度200の恒温槽で1時間保持した後、再び、正極と負極との間の電圧、および、参照極と負極集電体との間の電圧を計測した。

【0051】

その結果、正極と負極との間の電圧については、いずれの硫化物固体電池においても、第1初期電圧からの変化は見られなかった。また、比較例1の硫化物固体電池では、参照極と負極集電体との間の電圧についても、第2初期電圧からの電圧の変化は見られなかった。これに対して、実施例1の硫化物固体電池では、参照極と負極集電体との間の電圧が第2初期電圧から大きく低下し、約0V（短絡状態）を示していた。この理由として、硫化物固体電池が200の高温環境に曝されたことで、負極集電体からCuが溶出し、導電性化合物（例えばCuS）が生成されたことが考えられる。以上の結果から、正極と負極との積層方向において、負極合材層の側方に参照極を配置することで、正極合材層と負極合材層との間に参照極を配置する場合に比べて、相対的に導電性化合物の生成をより早い段階で検知することができることがわかった。かかる結果は、ここに開示される技術の意義を示している。

10

【0052】

以上、本発明を詳細に説明したが、上記実施形態および実施例は例示にすぎず、ここに開示される発明には上述の具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

20

【0053】

例えば、上記した実施形態では、参照極22が負極集電体14aの表面に固定されていた。しかしこれには限定されない。図5は、他の実施形態に係る硫化物固体電池システム1Aを模式的に表す断面図である。硫化物固体電池システム1Aは、参照極22にかえて参照極22Aを有していること以外、上記した硫化物固体電池システム1と同じである。参照極22Aは、負極集電体14aの表面に固定されていない。参照極22Aは、絶縁コートされていない。参照極22Aは、負極集電体14aと接触しないように、負極集電体14aと平行に配置されている。積層方向Xにおいて、参照極22Aは、はみ出し部16eの、負極集電体14aの表面から負極合材層14bの平均厚みの50%に相当する長さの位置に配置されている。このような参照極22Aを備える硫化物固体電池システム1Aもまた、硫化物固体電池システム1と同様、好適に用いることができる。

30

【0054】

また、例えば、上記した実施形態では、硫化物固体電池システム1が、硫化物固体電池10に加えて、電圧センサ24と、検知ユニット30と、を備え、かつ、検知ユニット30が、計測部32と、記憶部34と、判定部36と、通知部38と、を備えていた。しかしこれには限定されない。例えば、定期点検等のタイミングで、ユーザ以外の技術者が負極集電体14aと参照極22との間の電圧を手動で計測する場合等には、電圧センサ24と検知ユニット30とを備えていなくてもよい。すなわち、硫化物固体電池10のみであってもよい。また、例えば計測部32における電圧の計測結果を実測値のままユーザに提供する場合等には、導電性化合物の検知ユニット30が、記憶部34、判定部36、および通知部38を有していなくてもよい。

40

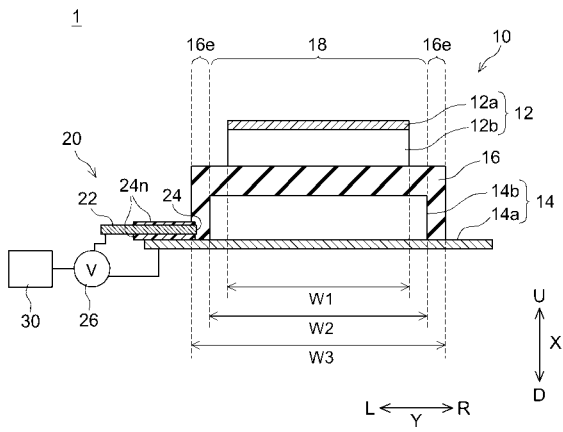
【符号の説明】

【0055】

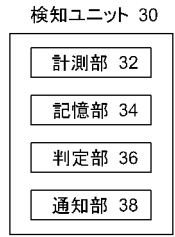
- 1, 1A 硫化物固体電池システム
- 10 硫化物固体電池
- 16 硫化物固体電解質層
- 16e はみ出し部
- 22, 22A 参照極
- 26 電圧センサ
- 30 検知ユニット

50

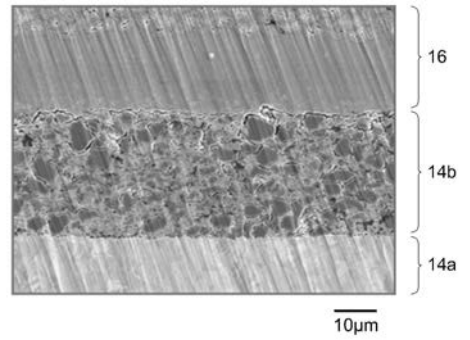
【 図 1 】



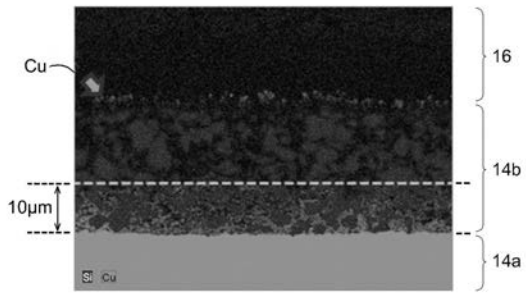
【 図 2 】



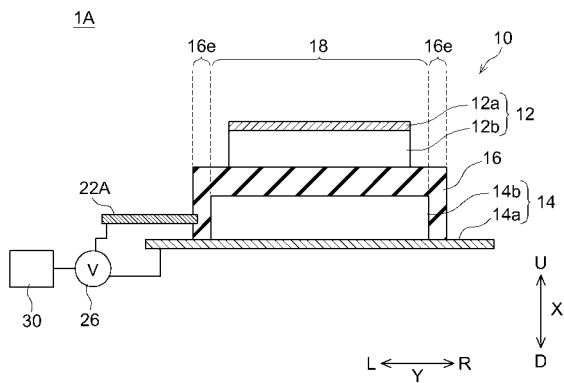
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H030 AA10 AS08 FF43 FF44 FF67 FF68
5H050 AA15 BA16 BA17 CA08 CA09 CB07 CB08 CB11 FA02 GA28
HA04 HA18