



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106960980 B

(45)授权公告日 2019.12.17

(21)申请号 201710013976.6

(22)申请日 2017.01.10

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106960980 A

(43)申请公布日 2017.07.18

(30)优先权数据

2016-003603 2016.01.12 JP

2016-202880 2016.10.14 JP

(73)专利权人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

(72)发明人 长谷川元 尾濑德洋 芳贺健吾

大泷光俊 大森敬介 当寺盛健志

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 何杨

(51)Int.Cl.

H01M 10/058(2010.01)

H01M 10/0562(2010.01)

(56)对比文件

JP 2003217671 A, 2003.07.31,

CN 103904311 A, 2014.07.02,

JP H1079263 A, 1998.03.24,

JP 2004139961 A, 2004.05.13,

JP H1064502 A, 1998.03.06,

审查员 谭剑权

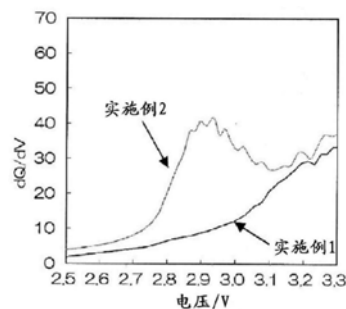
权利要求书1页 说明书12页 附图4页

(54)发明名称

硫化物全固体电池的制造方法及硫化物全  
固体电池

(57)摘要

本发明涉及硫化物全固体电池的制造方法及硫化物全固体电池。提供容量维持率高的硫化物全固体电池的制造方法及硫化物全固体电池。硫化物全固体电池的制造方法,其特征在于,具有:形成硫化物全固体电池的电池形成工序,和在所述电池形成工序后对所述硫化物全固体电池进行初次充电的工序;在所述初次充电工序时及所述初次充电工序后的至少任一者中将所述硫化物全固体电池暴露在含氧气体气氛下。



1. 硫化物全固体电池的制造方法,其特征在于,具有:

形成具备正极、负极以及配置在该正极和该负极之间并含有固体电解质的固体电解质层、且至少负极活性物质层或所述固体电解质层中的任一者含有硫化物系固体电解质的硫化物全固体电池的电池形成工序,该正极具有含有正极活性物质的正极活性物质层,该负极具有含有负极活性物质的负极活性物质层,和

在所述电池形成工序后,对所述硫化物全固体电池进行初次充电的工序,

在所述初次充电工序时及所述初次充电工序后的至少任一者中将所述硫化物全固体电池的所述负极活性物质与所述硫化物系固体电解质的接触面暴露在含氧气体气氛下。

2. 根据权利要求1所述的硫化物全固体电池的制造方法,其中,在所述初次充电工序中,在含氧气体气氛下对所述硫化物全固体电池进行初次充电,

在所述初次充电工序后,将所述硫化物全固体电池暴露在含氧气体气氛下。

3. 根据权利要求1或2所述的硫化物全固体电池的制造方法,其特征在于,在所述初次充电工序中,在含氧气体气氛下对所述硫化物全固体电池进行所述硫化物全固体电池具备的负极的电位成为 $0.85\text{V vs. Li/Li}^+$ 以下的初次充电。

4. 硫化物全固体电池,其特征在于,

具备正极、负极以及配置在该正极和该负极之间并含有固体电解质的固体电解质层,该正极具有含有正极活性物质的正极活性物质层,该负极具有含有负极活性物质的负极活性物质层,

至少所述负极活性物质层或所述固体电解质层中的任一者含有硫化物系固体电解质,

所述硫化物系固体电解质在其与所述负极活性物质的接触面具有氧浓度高于该接触面以外的部分的氧浓化层。

## 硫化物全固体电池的制造方法及硫化物全固体电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及硫化物全固体电池的制造方法及硫化物全固体电池。

### 背景技术

[0002] 在全固体电池的领域中,迄今为止,存在关注于电池的充放电、实现全固体电池的性能提高的尝试。

[0003] 例如,在专利文献1中,公开了一种在氩气气氛下实施充放电的硫化物全固体电池。

[0004] 另一方面,存在关注于硫化物系固体电解质的表面、实现硫化物全固体电池的性能提高的尝试。

[0005] 例如,在专利文献3中,公开了一种具备硫化物系固体电解质的全固体电池,该硫化物系固体电解质在表面具有自身被氧化而成的氧化物层。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2014-143133号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2014-086209号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2012-094445号公报

### 发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 但是,在如专利文献1所公开的那样的以往的硫化物全固体电池中,存在容量维持率因负极处的锂失活等而会下降这样的问题。

[0013] 本发明是鉴于上述实际情况而完成的,本发明的目的在于,提供容量维持率高的硫化物全固体电池的制造方法及硫化物全固体电池。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本发明的硫化物全固体电池的制造方法的特征在于,具有:

[0016] 形成硫化物全固体电池的电池形成工序,和

[0017] 在所述电池形成工序后,对所述硫化物全固体电池进行初次充电的工序,

[0018] 在所述初次充电工序时及所述初次充电工序后的至少任一者中将所述硫化物全固体电池暴露在含氧气体气氛下。

[0019] 本发明的硫化物全固体电池的制造方法优选在所述初次充电工序中,在含氧气体气氛下对所述硫化物全固体电池进行初次充电,在所述初次充电工序后,将所述硫化物全固体电池暴露在含氧气体气氛下。

[0020] 本发明的硫化物全固体电池的制造方法优选在所述初次充电工序中,在含氧气体气氛下对所述硫化物全固体电池进行初次充电以使所述硫化物全固体电池具备的负极的电位成为0.85V(相对于Li/Li<sup>+</sup>)以下。

[0021] 本发明的硫化物全固体电池的特征在于，

[0022] 具备正极、负极以及配置在该正极和该负极之间的固体电解质层，该正极具有含有正极活性物质的正极活性物质层，该负极具有含有负极活性物质的负极活性物质层，该固体电解质层含有固体电解质，

[0023] 至少所述负极活性物质层或所述固体电解质层中的任一者含有硫化物系固体电解质，

[0024] 所述硫化物系固体电解质在其与所述负极活性物质的接触面具有氧浓度高于该接触面以外的部分的氧浓化层。

[0025] 发明效果

[0026] 根据本发明，能够提供容量维持率高的硫化物全固体电池的制造方法及硫化物全固体电池。

## 附图说明

[0027] 图1是示出在电池形成工序中形成的硫化物全固体电池的一例的截面示意图。

[0028] 图2是示出硫化物全固体电池的一例的截面示意图。

[0029] 图3是示出硫化物全固体电池的其它例子的截面示意图。

[0030] 图4是实施例1~2中的初次充电时的dQ/dV曲线。

[0031] 图5A是示出实施例4中得到的负极的TEM图像。

[0032] 图5B是示出实施例4中得到的负极的氧成分的EDX图像。

[0033] 图6是示出实施例4、比较例2中的电池电阻的测定结果。

[0034] 图7是示出参考例1~4中的固体电解质中的氧含有比例的测定结果。

[0035] 附图标记说明

[0036] 11 固体电解质层

[0037] 12 正极活性物质层

[0038] 13 负极活性物质层

[0039] 14 正极集电体

[0040] 15 负极集电体

[0041] 16 正极

[0042] 17 负极

[0043] 18 氧浓化层

[0044] 21 负极活性物质

[0045] 22 硫化物系固体电解质

[0046] 100 硫化物全固体电池

[0047] 200 硫化物全固体电池

[0048] 300 硫化物全固体电池

## 具体实施方式

[0049] 以下，对本发明的硫化物全固体电池的制造方法及硫化物全固体电池进行详细说明。

[0050] A. 硫化物全固体电池的制造方法

[0051] 本发明的硫化物全固体电池的制造方法的特征在于,具有:

[0052] 形成硫化物全固体电池的电池形成工序,和

[0053] 在所述电池形成工序后,对所述硫化物全固体电池进行初次充电的工序,

[0054] 在所述初次充电工序时及所述初次充电工序后的至少任一者中将所述硫化物全固体电池暴露在含氧气体气氛下。

[0055] 本发明人发现,通过在含氧气体气氛下对硫化物全固体电池进行初次充电和/或通过在初次充电后将硫化物全固体电池暴露在含氧气体气氛下,硫化物全固体电池的容量维持率显著提高。

[0056] 推定这是由于通过从氩气等非活性气体气氛变为含氧气体气氛,硫化物全固体电池的负极所包含的固体电解质变性,其后固体电解质变得不易变化(劣化)。作为其根据,本发明人确认了:在将初次充电后的电压调整为3.65V、将硫化物全固体电池暴露在含氧气体气氛下时,硫化物全固体电池的电压从3.65V变成了3.55V左右。

[0057] 本发明的全固体电池的制造方法至少具有(1)电池形成工序、(2)初次充电工序。

[0058] (1) 电池形成工序

[0059] 电池形成工序为形成硫化物全固体电池的工序。

[0060] 硫化物全固体电池至少具备正极、负极、以及配置在正极和负极之间的固体电解质层。

[0061] 予以说明,在电池形成工序中形成的硫化物全固体电池为可充放电状态的电池。

[0062] 图1是示出在本发明的电池形成工序中形成的硫化物全固体电池的一例的截面示意图。

[0063] 硫化物全固体电池100具备包含正极活性物质层12和正极集电体14的正极16、包含负极活性物质层13和负极集电体15的负极17、以及配置在正极16和负极17之间的固体电解质层11。

[0064] 正极至少具有正极活性物质层,根据需要还具备正极集电体。

[0065] 正极活性物质层至少含有正极活性物质,根据需要含有导电材料、粘结剂以及后述的固体电解质。

[0066] 作为正极活性物质,可使用以往公知的材料。在硫化物全固体电池为锂电池的情况下,可举出例如钴酸锂( $\text{LiCoO}_2$ )、镍酸锂( $\text{LiNiO}_2$ )、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ( $0 \leq x < 0.3$ )、锰酸锂( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、由 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$  (M为选自Al、Mg、Co、Fe、Ni、Zn中的至少一种元素,  $0 \leq x < 0.5$ ,  $0 \leq y < 2$ ) 表示的组成的异种元素置换的Li-Mn尖晶石、钛酸锂、磷酸金属锂( $\text{LiMPO}_4$ , M=Fe、Mn、Co、Ni)等。

[0067] 正极活性物质的形状不特别限定,可举出粒子状、板状等。

[0068] 正极活性物质优选具有用固体电解质被覆了该正极活性物质的表面的被覆层。

[0069] 用固体电解质被覆正极活性物质的表面的方法不特别限定,例如可举出如下方法等:使用翻转流动式涂覆装置(株式会社パウレック制)在大气环境下将 $\text{LiNbO}_3$ 等固体电解质涂覆于正极活性物质、在大气环境下进行烧成。另外,可举出例如溅射法、溶胶凝胶法、静电喷雾法、球磨法等。

[0070] 作为形成被覆层的固体电解质,只要具有锂离子传导性且即使与活性物质或固体

电解质接触也不流动、能维持被覆层的形态的物质即可,可举出例如 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 等。

[0071] 另外,可用于正极活性物质层的固体电解质可使用与在后述的固体电解质层中使用的固体电解质同样的固体电解质。

[0072] 作为粘结剂,不特别限定,可举出丁二烯橡胶(BR)、聚偏二氟乙烯(PVdF)、丁苯橡胶(SBR)等。

[0073] 作为导电材料,不特别限定,可举出例如乙炔黑、科琴黑、碳纤维等碳材料、和金属材料。

[0074] 正极活性物质层的厚度不特别限定,例如为 $10\sim 250\mu\text{m}$ ,其中优选为 $20\sim 200\mu\text{m}$ 。

[0075] 正极活性物质层中的正极活性物质的含量不特别限定,优选为例如 $50\text{体积}\%\sim 90\text{体积}\%$ 。

[0076] 正极集电体具有进行正极活性物质层的集电的功能。作为正极集电体的材料,可举出例如SUS、Ni、Cr、Au、Pt、Al、Fe、Ti、Zn等金属材料等。另外,作为正极集电体的形状,可举出例如箔状、板状、网状等。

[0077] 正极还可以具备与正极集电体连接的正极引线。

[0078] 通过常规方法计算出本发明中的粒子的平均粒径。粒子的平均粒径的计算方法的例子如下所述。首先,在合适倍率(例如 $5\text{万}\sim 100\text{万倍}$ )的透射型电子显微镜(Transmission Electron Microscope;以下称作TEM)图像或扫描型电子显微镜(Scanning Electron Microscope;以下称作SEM)图像中,对于某一个粒子,计算出将该粒子视作球状时的粒径。对同种类的 $200\sim 300$ 个粒子进行这样的基于TEM观察或SEM观察的粒径的计算,将这些粒子的平均值作为平均粒径。

[0079] 负极至少含有负极活性物质层,根据需要具备进行负极活性物质层的集电的负极集电体。

[0080] 负极活性物质层至少含有负极活性物质,根据需要含有导电材料、粘结剂和后述的固体电解质。

[0081] 作为负极活性物质,可举出石墨、硬碳等碳材料、Si及Si合金、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等。

[0082] 负极活性物质的形状不特别限定,可举出粒子状、板状等。

[0083] 可用于负极活性物质层的导电材料和粘结剂可使用与在上述的正极活性物质层中使用的导电材料和粘结剂同样的导电材料和粘结剂。可用于负极活性物质层的固体电解质可使用与后述的固体电解质层中使用的固体电解质同样的固体电解质。

[0084] 负极活性物质层的厚度不特别限定,例如为 $10\sim 100\mu\text{m}$ ,其中优选为 $10\sim 50\mu\text{m}$ 。

[0085] 负极活性物质层中的负极活性物质的含量不特别限定,优选为例如 $20\text{体积}\%\sim 90\text{体积}\%$ 。

[0086] 作为负极集电体的材料,可举出例如SUS、Cu、Ni、Fe、Ti、Co、Zn等金属材料等。作为负极集电体的形状,可采用与上述的正极集电体的形状同样的形状。

[0087] 固体电解质层至少含有固体电解质,根据需要也可以含有粘结剂等。

[0088] 固体电解质优选为硫化物系固体电解质。作为硫化物系固体电解质,可举出例如: $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiBr}-\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 等。具体可举出 $15\text{LiBr}\cdot 10\text{LiI}\cdot 75(0.75\text{Li}_2\text{S}\cdot$

0.25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>)、70(0.06Li<sub>2</sub>O • 0.69Li<sub>2</sub>S • 0.25P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>) • 30LiI等。

[0089] 固体电解质的形状不特别限定,可举出粒子状、板状等。

[0090] 可用于固体电解质层的粘结剂可使用与上述的正极活性物质层中使用的粘结剂同样的粘结剂。

[0091] 硫化物全固体电池根据需要具备收容正极、负极、固体电解质层的外装体。

[0092] 作为外装体的形状,不特别限定,可举出层压型等。

[0093] 外装体的材质只要对电解质是稳定的就不特别限定,可举出聚丙烯、聚乙烯及丙烯酸类树脂等的树脂。

[0094] 予以说明,在外装体为层压型的硫化物全固体电池的情况下,该硫化物全固体电池可以是:在后述的含氧气体气氛下的初次充电后,一边抽真空一边被层压化;或者在含氧气体气氛下的初次充电后,变成氩气气氛后被层压化。

[0095] (2) 初次充电工序

[0096] 初次充电工序是在所述电池形成工序后,对所述硫化物全固体电池进行初次充电的工序。

[0097] 在本发明中,在初次充电工序时及初次充电工序后的至少任一者中将硫化物全固体电池暴露在含氧气体气氛下。

[0098] 而且,从硫化物全固体电池的容量维持率提高的观点考虑,优选在初次充电工序时及初次充电工序后都将硫化物全固体电池暴露在含氧气体气氛下。

[0099] 初次充电的条件不特别限定,可举出恒电流恒电压充电等。电流值不特别限定,优选例如为0.1mAh~10mAh。这是由于如果电流值过小则充电需要较长时间,如果电流值过大则过电压变大。

[0100] 作为含氧气体,可举出纯氧、空气等。空气优选为干燥空气。

[0101] 在含氧气体气氛下进行初次充电工序的情况下,优选进行充电至负极的电位成为0.85V(相对于Li/Li<sup>+</sup>)以下,更优选进行充电至负极的电位成为0.70V(相对于Li/Li<sup>+</sup>)以下。这是由于通过进行充电使负极的电位为上述的范围,能使容量维持率进一步提高。

[0102] (3) 初次充电工序后

[0103] 初次充电工序后的硫化物全固体电池的开路电压不特别限定,优选维持为2.80V以上、3.8V以下。

[0104] 初次充电工序后暴露在含氧气体气氛下的时间不特别限定,优选为24小时~30天。

[0105] 暴露温度不特别限定,优选为0~60℃。

[0106] 作为含氧气体,可使用与上述初次充电工序中使用的含氧气体同样的含氧气体。

[0107] 作为通过本发明的制造方法得到的硫化物全固体电池,可举出锂电池、钠电池、镁电池和钙电池等,其中优选锂电池。

[0108] B. 硫化物全固体电池

[0109] 本发明的硫化物全固体电池的特征在于,具备正极、负极以及配置在该正极和该负极之间的固体电解质层,该正极具有含有正极活性物质的正极活性物质层,该负极具有含有负极活性物质的负极活性物质层,该固体电解质层含有固体电解质,

[0110] 至少所述负极活性物质层或所述固体电解质层中的任一者含有硫化物系固体电

解质,

[0111] 所述硫化物系固体电解质在其与所述负极活性物质的接触面具有氧浓度高于该接触面以外的部分的氧浓化层。

[0112] 本发明人发现,通过在含氧气体气氛下对硫化物全固体电池进行初次充电,由此在硫化物系固体电解质与负极活性物质的接触面形成与接触面以外的部分相比氧浓度高的氧浓化层,从而硫化物全固体电池的容量维持率显著提高。

[0113] 推定这是由于形成的氧浓化层抑制负极活性物质与硫化物系固体电解质的接触,硫化物系固体电解质变得不易变化(劣化)。

[0114] 图2是示出本发明的硫化物全固体电池的一例的截面示意图。

[0115] 硫化物全固体电池200具备包含正极活性物质层12和正极集电体14的正极16、包含负极活性物质层13和负极集电体15的负极17、以及配置在正极16和负极17之间的固体电解质层11。进一步地,负极活性物质层13具备负极活性物质21和硫化物系固体电解质22,在负极活性物质21与硫化物系固体电解质22的接触面具备氧浓化层18。

[0116] 图3是示出本发明的硫化物全固体电池的其它例子的截面示意图。

[0117] 硫化物全固体电池300具备包含正极活性物质层12和正极集电体14的正极16、包含负极活性物质层13和负极集电体15的负极17、以及配置在正极16和负极17之间的固体电解质层11。进一步地,在固体电解质层11与负极活性物质层13的接触面具备氧浓化层18。

[0118] 以下,对硫化物全固体电池按各构成进行说明。

[0119] (1) 正极

[0120] 正极至少具有正极活性物质层,根据需要具备进行正极活性物质层的集电的正极集电体。

[0121] 正极活性物质层至少含有正极活性物质,根据需要含有导电材料、粘结剂和固体电解质。

[0122] 正极集电体、正极活性物质、导电材料、粘结剂和固体电解质与上述“A.硫化物全固体电池的制造方法”中记载的内容同样。

[0123] (2) 负极

[0124] 负极至少具有负极活性物质层,根据需要具备进行负极活性物质层的集电的负极集电体。

[0125] 负极活性物质层至少含有负极活性物质,根据需要含有导电材料、粘结剂和固体电解质。

[0126] 另外,至少负极活性物质层或后述的固体电解质层中的任一者含有硫化物系固体电解质。

[0127] 负极集电体、负极活性物质、导电材料、粘结剂和固体电解质与上述“A.硫化物全固体电池的制造方法”中记载的内容同样。

[0128] (3) 固体电解质层

[0129] 固体电解质层至少含有固体电解质,根据需要也可以含有粘结剂等。

[0130] 另外,至少上述的负极活性物质层或固体电解质层的任一者含有硫化物系固体电解质。

[0131] 固体电解质和粘结剂与上述“A.硫化物全固体电池的制造方法”中记载的内容同

样。

[0132] (4) 氧浓化层

[0133] 氧浓化层为在硫化物系固体电解质中、在与负极活性物质的接触面形成的氧浓度高于该接触面以外的部分的层。氧浓化层可以形成于负极活性物质层中的负极活性物质与硫化物系固体电解质的接触面,也可以形成于负极活性物质层与含有硫化物系固体电解质的固体电解质层的接触面。氧浓化层的形成方法可举出例如:在初次充电工序时和初次充电工序后的至少任一者中将硫化物全固体电池暴露在含氧气体气氛下。其中,优选在初次充电工序时和初次充电工序后都将硫化物全固体电池暴露在含氧气体气氛下。这是由于能更有效地形成氧浓化层。

[0134] 另外,氧浓化层优选仅形成于硫化物系固体电解质与负极活性物质的接触面。这是由于如果在与负极活性物质的接触面以外过多地形成氧浓化层,则有可能硫化物系固体电解质的离子传导率会下降。

[0135] 氧浓化层的平均厚度不特别限定,例如优选为0.1nm以上,更优选为1nm以上,另外优选为100nm以下,更优选为10nm以下。氧浓化层的平均厚度可通过利用例如扫描型电子显微镜(SEM)或透射型电子显微镜(TEM)的观察来求得。

[0136] 另外,氧浓化层的形成状态可通过例如X射线衍射(XRD)测定、TEM-EDX(Transmission Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)、STEM-EDX(Scanning Transmission Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)、RBS(Rutherford Backscattering Spectrometry)、PIXE(Particle Induced X-ray Emission)、HFS(Hydrogen Forward Scattering)、NRA(Nuclear Reaction Analysis)分析等来确认。

[0137] (5) 其它部件

[0138] 硫化物全固体电池根据需要具备收容正极、负极、固体电解质层的外装体。

[0139] 作为外装体的形状,不特别限定,可举出例如硬币型、层压型、圆筒型和矩形等。

[0140] 外装体的材质只要对电解质是稳定的就不特别限定,可举出聚丙烯、聚乙烯及丙烯酸类树脂等的树脂。

[0141] (6) 硫化物全固体电池

[0142] 作为硫化物全固体电池,可举出锂电池、钠电池、镁电池和钙电池等,其中优选锂电池。

[0143] 另外,作为硫化物全固体电池的形状,可举出例如硬币型、层压型、圆筒型和矩形等。

[0144] 实施例

[0145] (实施例1)

[0146] [电池形成工序]

[0147] [正极的制作]

[0148] 使用翻转流动式涂覆装置(株式会社パウレック制),在大气环境下向正极活性物质涂覆作为固体电解质的 $\text{LiNbO}_3$ ,在大气环境下进行烧成,用固体电解质被覆正极活性物质的表面。

[0149] 向聚丙烯(PP)制容器中加入丁酸丁酯、PVdF系粘结剂(株式会社クレハ制)的5质

量%丁酸丁酯溶液、上述涂覆了固体电解质的正极活性物质和硫化物系固体电解质(含LiBr、LiI的Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>系玻璃陶瓷),加入作为导电材料的VGCF(注册商标)(昭和电工株式会社制),用超声波分散装置(株式会社エスエムテー制,UH-50)搅拌30秒。

[0150] 接着,用振荡器(柴田科学株式会社制,TTM-1)使容器振荡3分钟,进而用超声波分散装置搅拌30秒。

[0151] 在用振荡器振荡3分钟后,使用施涂器通过刮刀法在Al箔(日本制箔株式会社制)上进行涂敷。

[0152] 然后,使涂敷了的电极自然干燥。

[0153] 其后,在100℃的热板上使其干燥30分钟,由此得到正极。

[0154] [负极的制作]

[0155] 向PP制容器中加入丁酸丁酯、PVdF系粘结剂(株式会社クレハ制)的5质量%丁酸丁酯溶液、作为负极活性物质的平均粒径10μm的天然石墨系碳(日本カーボン株式会社制)、作为硫化物系固体电解质的含LiBr、LiI的Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>系玻璃陶瓷,用超声波分散装置(株式会社エスエムテー制,UH-50)搅拌30秒。

[0156] 接着,用振荡器(柴田科学株式会社制,TTM-1)使容器振荡30分钟。

[0157] 使用施涂器通过刮刀法在Cu箔(古河电气工业株式会社制)上进行涂敷。

[0158] 然后,使涂敷了的电极自然干燥。

[0159] 其后,在100℃的热板上使其干燥30分钟,由此得到负极。

[0160] [固体电解质层的制作]

[0161] 向PP制容器中加入庚烷、丁二烯橡胶(BR)系粘结剂(JSR株式会社制)的5质量%庚烷溶液、作为硫化物系固体电解质的平均粒径2.5μm的含LiBr及LiI的Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>系玻璃陶瓷,用超声波分散装置(株式会社エスエムテー制,UH-50)搅拌30秒。

[0162] 接着,用振荡器(柴田科学株式会社制,TTM-1)使容器振荡30分钟。

[0163] 其后,使用施涂器通过刮刀法在Al箔上进行涂敷。

[0164] 涂敷后,进行自然干燥。

[0165] 其后,在100℃的热板上使其干燥30分钟,由此得到固体电解质层。

[0166] [硫化物全固体电池的制作]

[0167] 在1cm<sup>2</sup>的模具中放入固体电解质层后以1吨/cm<sup>2</sup>(≒98MPa)进行压制,在其一侧放入正极,以1吨/cm<sup>2</sup>(≒98MPa)进行压制,进而在另一侧放入负极,以6吨/cm<sup>2</sup>(≒588MPa)进行压制,由此得到硫化物全固体电池。

[0168] [初次充电工序]

[0169] 将得到的硫化物全固体电池放入充满了氩气的玻璃制容器中,在25℃的环境下以1/3C进行恒电流恒电压(CCCV)充电至4.37V,以1/3C进行CCCV放电直至3V,求出初始容量。

[0170] 在图4中示出实施例1中的初次充电时的dQ/dV曲线。

[0171] [初次充电工序后]

[0172] 其后,将硫化物全固体电池的开路电压调整为3.65V,将玻璃制容器的气氛从氩气气氛变为干燥空气气氛。其后,作为耐久试验,将硫化物全固体电池的开路电压再调整为4.25V,在60℃下保存28天。

[0173] (实施例2)

[0174] 在初次充电工序中,使玻璃制容器的气氛为干燥空气气氛,除此以外,与实施例1同样地制造硫化物全固体电池。

[0175] 在图4中示出实施例2中的初次充电时的dQ/dV曲线。

[0176] 如图4所示,在实施例1中,在初次充电时没有出现dQ/dV曲线的峰。另一方面,可知在实施例2中,在初次充电时在2.9V附近(2.8-3.0V)出现了dQ/dV曲线的峰。推测这是由于通过在含氧气体气氛下进行初次充电,2.9V附近的反应量变多。

[0177] 因此推测,通过在维持了2.8~3.0V以上的电压的状态下将硫化物全固体电池暴露在含氧气体气氛下,可得到与初次充电时同样的效果。

[0178] (实施例3)

[0179] 在初次充电工序中,使玻璃制容器的气氛为干燥空气气氛的状态,在初次充电工序后,使玻璃制容器的气氛为氩气气氛,除此以外,与实施例1同样地制造硫化物全固体电池。

[0180] (比较例1)

[0181] 在初次充电工序后,将玻璃制容器的气氛保持为氩气气氛,除此以外,与实施例1同样地制造硫化物全固体电池。

[0182] [容量维持率]

[0183] 对实施例1~3、比较例1中得到的硫化物全固体电池,在25℃下进行CCCV放电至3V后,进行CCCV充电至4.37V,进行CCCV放电至3V,求出各电池的耐久后容量。

[0184] 然后,从耐久后容量/初始容量求出容量维持率。然后,计算出以比较例1的容量维持率为100%时的实施例1~3相对于比较例1的容量维持率的比(容量维持比)。将结果示于表1。

[0185] 表1

[0186]

|      | 初次充电工序时气氛 | 初次充电工序后气氛 | 相对于比较例1的容量维持比 |
|------|-----------|-----------|---------------|
| 实施例1 | 氩         | 干燥空气      | 1.10          |
| 实施例2 | 干燥空气      | 干燥空气      | 1.13          |
| 实施例3 | 干燥空气      | 氩         | 1.11          |
| 比较例1 | 氩         | 氩         | 1.00          |

[0187] 如表1所示,实施例1~3相对于比较例1的容量维持率的比为:实施例1为1.10,实施例2为1.13,实施例3为1.11。

[0188] 如表1所示,相对于比较例1,实施例1的容量维持率提高至1.10倍,由此可知,通过在初次充电后将电池电压(开路电压)调整为3.65V、从氩气气氛变为含氧气体气氛,容量维持率大幅度提高。

[0189] 推测由于在初次充电前得不到容量维持率的提高效果,因此在初次充电后维持了的电压产生了影响。

[0190] 另外,如表1所示,可知实施例2与实施例1相比,容量维持率高。因此可知,通过在形成硫化物全固体电池后,马上将该硫化物全固体电池放在含氧气体气氛下,在该状态下实施初次充电,由此与在氩气气氛下进行了初次充电的实施例1相比,容量维持率提高。

[0191] 进而,如表1所示,可知实施例2与实施例3相比,容量维持率高。因此可知,通过不

仅在初次充电时、而且在初次充电后也暴露于含氧气体，容量维持率提高。

[0192] (实施例4)

[0193] 在初次充电工序中，将得到的硫化物全固体电池放入干燥空气气氛(露点 $-75^{\circ}\text{C}$ )的玻璃制容器中，进行充电至负极的电位成为 $0.08\text{V}$ (相对于 $\text{Li}/\text{Li}^{+}$ )，其后进行放电直至电池电压成为 $3\text{V}$ ，求出初始容量并且其后将玻璃制容器内的气氛置换成为氩气，进行之后的电池评价，除此以外，与实施例1同样地制作电池，进行评价。

[0194] (实施例5)

[0195] 在初次充电工序中，进行充电至负极的电位成为 $0.7\text{V}$ (相对于 $\text{Li}/\text{Li}^{+}$ )，除此以外，与实施例4同样地制作电池，进行评价。

[0196] (实施例6)

[0197] 在初次充电工序中，进行充电至负极的电位成为 $0.85\text{V}$ (相对于 $\text{Li}/\text{Li}^{+}$ )，除此以外，与实施例4同样地制作电池，进行评价。

[0198] (实施例7)

[0199] 在初次充电工序中，进行充电至负极的电位成为 $1.0\text{V}$ (相对于 $\text{Li}/\text{Li}^{+}$ )，除此以外，与实施例4同样地制作电池，进行评价。

[0200] [容量维持率]

[0201] 对实施例4~7中得到的硫化物全固体电池以 $0.8\text{mA}$ (终止电流条件: $0.016\text{mAh}$ )进行充电至 $4.1\text{V}$ ，以 $0.5\text{mA}$ (终止电流条件: $0.16\text{mAh}$ )进行放电至 $3\text{V}$ 。其后，充电至 $3.9\text{V}$ ，在 $60^{\circ}\text{C}$ 下保存28天，求出各电池的耐久后容量。

[0202] 然后，根据耐久后容量/初始容量求出容量维持率。然后，计算出将实施例7的容量维持率设为100%时的实施例4~6相对于实施例7的容量维持率的比(容量维持比)。将结果示于表2。

[0203] 表2

[0204]

|      | 初次充电结束时负极电位[V(相对于 $\text{Li}/\text{Li}^{+}$ )] | 相对于实施例7的容量维持比 |
|------|------------------------------------------------|---------------|
| 实施例4 | 0.08                                           | 1.19          |
| 实施例5 | 0.7                                            | 1.15          |
| 实施例6 | 0.85                                           | 1.09          |
| 实施例7 | 1.0                                            | 1.00          |

[0205] 如表2所示，实施例4~6相对于实施例7的容量维持比为：实施例4为1.19，实施例5为1.15，实施例6为1.09。由以上结果可知，通过使初次充电结束时的负极电位为 $0.85\text{V}$ (相对于 $\text{Li}/\text{Li}^{+}$ )以下，容量维持率进一步提高。推测这是由于通过充电直至使负极电位为 $0.85\text{V}$ (相对于 $\text{Li}/\text{Li}^{+}$ )以下，与负极活性物质相接的硫化物系固体电解质同氧气进行反应，有效地形成了氧浓化层。

[0206] [界面的TEM观察]

[0207] 使用TEM(透射型电子显微镜)观察上述[初次充电工序]中的初次充放电结束了的实施例4的负极的、负极活性物质与硫化物系固体电解质的界面。图5A中示出负极的TEM图像，图5B中示出表示氧成分的TEM-EDX图像。如图5B所示，确认了在硫化物系固体电解质与负极活性物质的接触面形成了氧浓度高于该接触面以外的部分的氧浓化层。另外，确认了

在硫化物系固体电解质的内部、不与负极活性物质接触的面没有形成氧浓化层。推测这是由于通过在含氧气体气氛下进行初次充电工序,仅硫化物系固体电解质与负极活性物质的接触面与氧气进行反应,从而选择性地形成氧浓化层。

[0208] (比较例2)

[0209] 不进行初次充电工序,除此以外,与实施例4同样地制作电池,进行评价。

[0210] [电池评价]

[0211] 对实施例4、比较例2中得到的硫化物全固体电池,以0.8mA(终止电流条件:0.016mAh)进行充电至4.1V,以0.5mA(终止电流条件:0.16mAh)进行放电至3V。其后,充电至3.9V以调整电压,根据以4.8mA放电时的5秒后的电压降低量求出电池电阻。将结果示于图6。

[0212] 如图6所示,确认了实施例4的电池电阻与没有进行干燥空气气氛下的初次充电工序的比较例2的电池电阻相比,显示几乎同等的值。通常,如果使硫化物系固体电解质中的氧含量增加,则存在电池电阻增加的倾向,但推测通过在含氧气体气氛下进行初次充电,在硫化物系固体电解质与负极活性物质的界面层选择性地形成了氧浓化层,因此硫化物系固体电解质中的氧含量成为必要最小限度,抑制电池电阻的增加,同时能使容量维持率提高。

[0213] (参考例1)

[0214] 在1cm<sup>2</sup>的模具中放入作为硫化物系固体电解质的含LiBr及LiI的Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>系玻璃陶瓷后以1吨/cm<sup>2</sup>(≒98MPa)进行压制,制作固体电解质片(pellet)。

[0215] 将SUS集电体、上述制作的固体电解质片、Li金属箔和SUS集电体以该顺序层叠,制作评价用电池。

[0216] (参考例2)

[0217] 将参考例1中制作的评价用电池放入干燥空气气氛(露点-75℃)的玻璃制容器中,充电至负极的电位成为0.08V(相对于Li/Li<sup>+</sup>),其后进行放电至电池电压成为3V。

[0218] 其后,将玻璃制容器内的气氛置换为氩气,进行之后的分析评价。

[0219] (参考例3)

[0220] 将制作的评价用电池放入干燥空气气氛(露点-75℃)的玻璃制容器中,不进行充放电,除此以外,与参考例2同样地制作评价用电池,进行评价。

[0221] (参考例4)

[0222] 将制作的评价用电池放入充满了氩气的玻璃制容器中,充电至负极的电位成为0.08V(相对于Li/Li<sup>+</sup>),其后进行放电至电池电压成为3V,除此以外,与参考例2同样地制作评价用电池,进行评价。

[0223] [电解质的分析]

[0224] 对于参考例1~4中得到的评价用电池的固体电解质与SUS集电体相接的表面部分,进行RBS、PIXE、HFS、NRA分析,计算出硫化物系固体电解质中的相对于硫元素的氧含有比例(O/S)。将结果示于图7。

[0225] 如图7所示,在参考例2中,与参考例1相比,确认了硫化物系固体电解质中的氧含有比例大幅地增加。另一方面,在参考例3和参考例4中,与参考例1相比,确认了硫化物系固体电解质中的氧含有比例仅稍微地增加。从这些结果可知,通过在含氧气体气氛下进行初次充电,硫化物系固体电解质中的氧含有比例大幅地增加。推测这是由于通过在含氧气体

气氛下使硫化物系固体电解质处于某个一定的电位以下的状态,硫化物系固体电解质与氧气反应,从而有效地形成了氧浓化层。

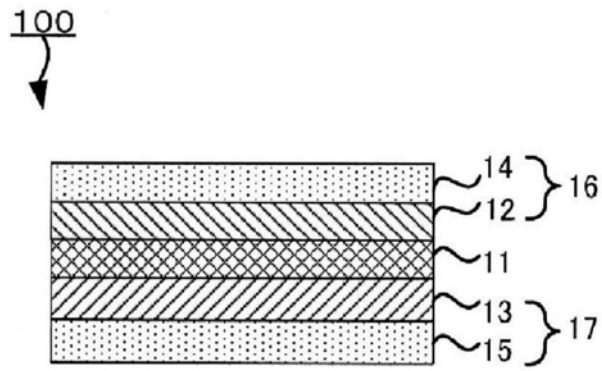


图1

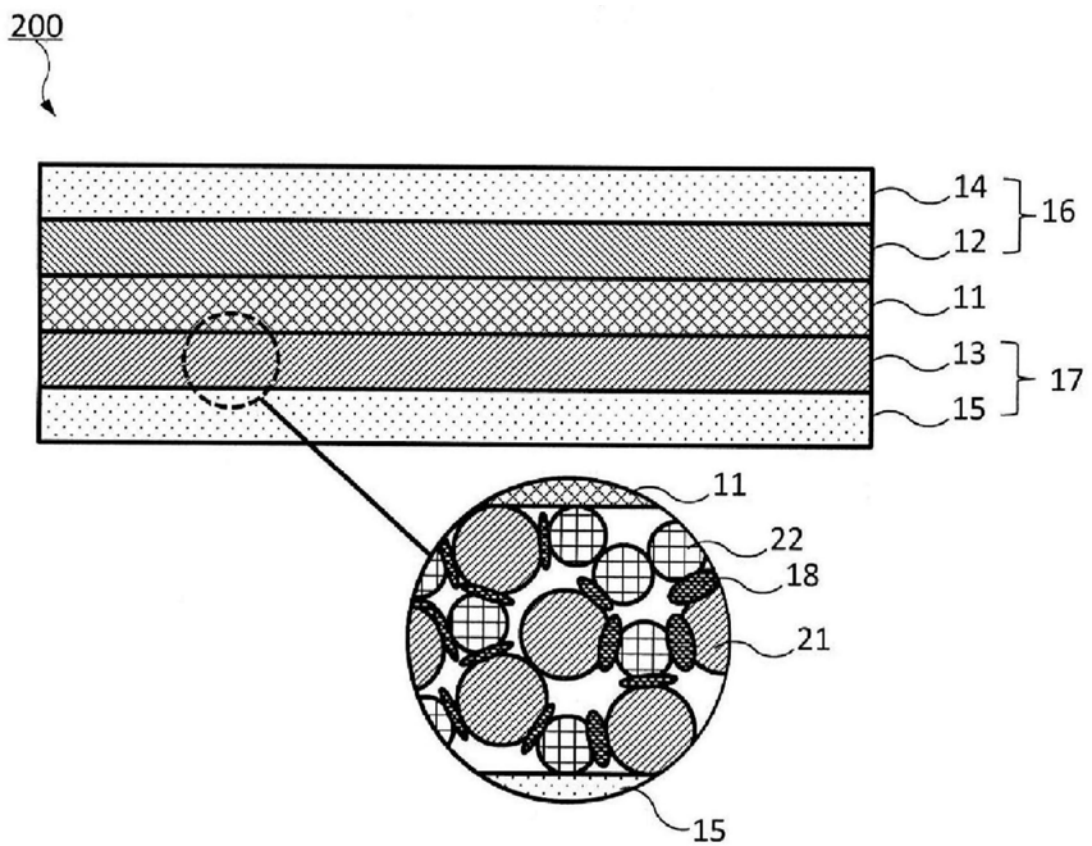


图2

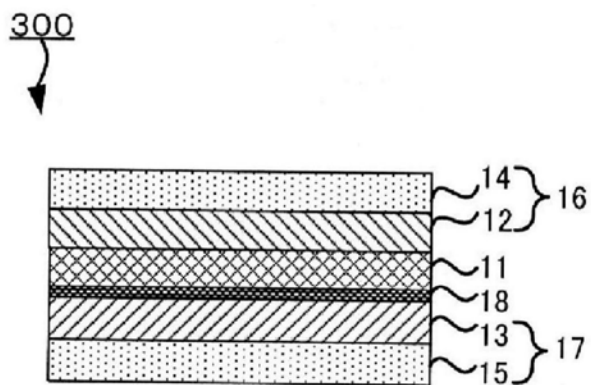


图3

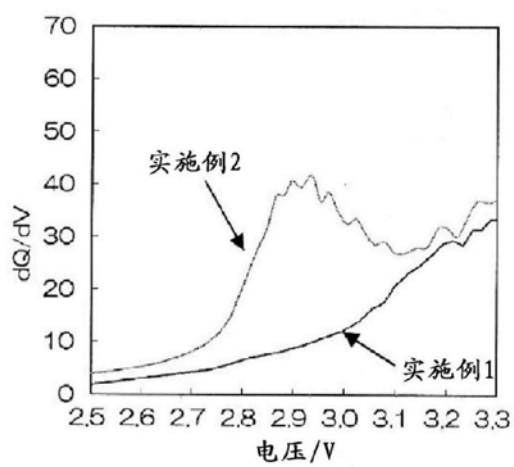


图4

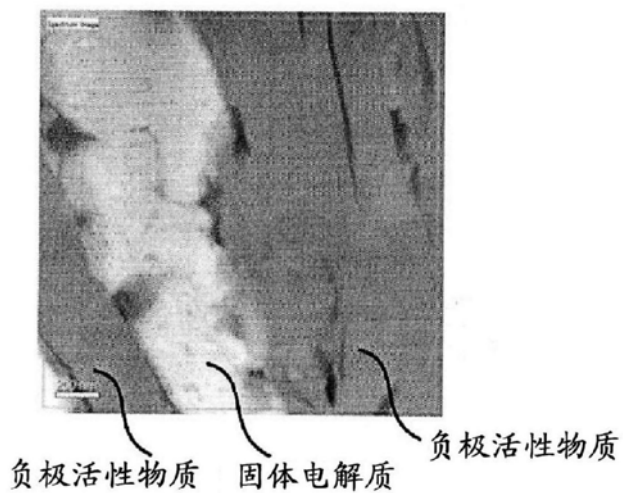
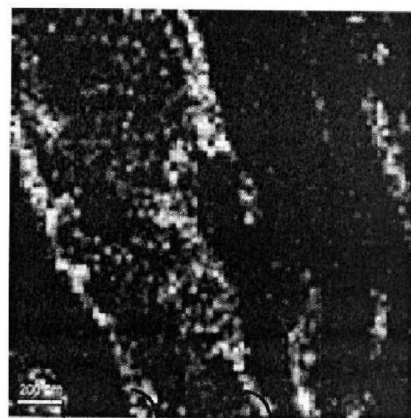


图5A



氧浓化层 氧浓化层

图5B

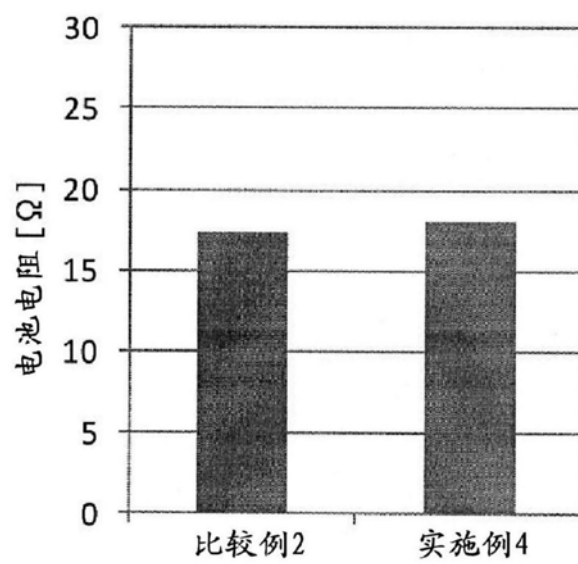


图6

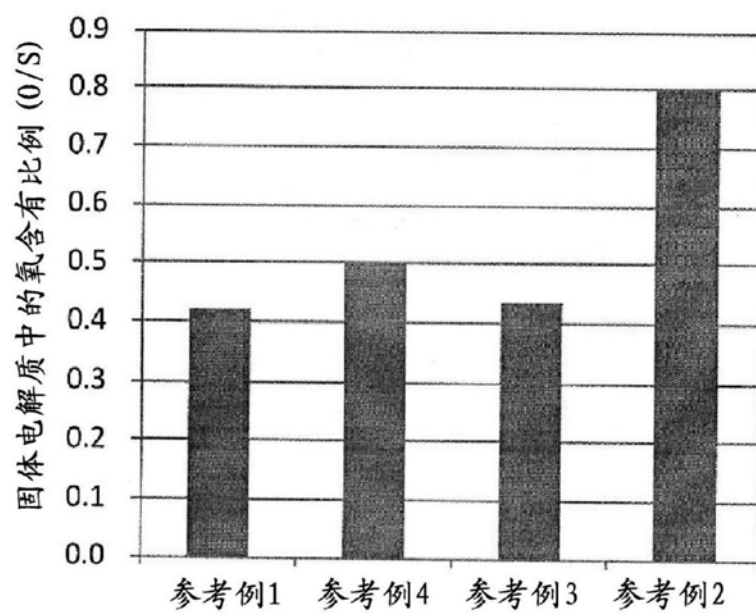


图7