

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6421809号  
(P6421809)

(45) 発行日 平成30年11月14日(2018.11.14)

(24) 登録日 平成30年10月26日(2018.10.26)

(51) Int.Cl. F I  
 HO 1 M 10/058 (2010.01) HO 1 M 10/058  
 HO 1 M 10/0562 (2010.01) HO 1 M 10/0562

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2016-202880 (P2016-202880)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成28年10月14日(2016.10.14)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2017-126552 (P2017-126552A)	(74) 代理人	100104499 弁理士 岸本 達人
(43) 公開日	平成29年7月20日(2017.7.20)		
審査請求日	平成29年5月18日(2017.5.18)	(74) 代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
(31) 優先権主張番号	特願2016-3603 (P2016-3603)	(74) 代理人	100129838 弁理士 山本 典輝
(32) 優先日	平成28年1月12日(2016.1.12)	(72) 発明者	長谷川 元 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	尾瀬 徳洋 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】 硫化物全固体電池の製造方法および硫化物全固体電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫化物全固体電池を形成する電池形成工程と、  
 前記電池形成工程後、前記硫化物全固体電池を初回充電する工程と、を有し、  
 前記初回充電工程時、及び、前記初回充電工程後の少なくともいずれか一方において、  
 前記硫化物全固体電池を酸素含有ガス雰囲気下に曝露することを特徴とする、硫化物全固体電池の製造方法。

【請求項2】

前記初回充電工程において、前記硫化物全固体電池を酸素含有ガス雰囲気下、初回充電し、

前記初回充電工程後に、前記硫化物全固体電池を酸素含有ガス雰囲気下に曝露する、請求項1に記載の硫化物全固体電池の製造方法。

【請求項3】

前記初回充電工程において、前記硫化物全固体電池を酸素含有ガス雰囲気下、かつ、前記硫化物全固体電池が備える負極の電位が0.85V(vs.Li/Li+)以下となる初回充電を行うことを特徴とする、請求項1又は2に記載の硫化物全固体電池の製造方法。

【請求項4】

正極活物質を含有する正極活物質層を有する正極と、負極活物質を含有する負極活物質層を有する負極と、当該正極及び当該負極の間に配置され、固体電解質を含有する固体電

解質層とを備え、

少なくとも前記負極活物質層または前記固体電解質層のいずれか一方は、硫化物系固体電解質を含有し、

前記硫化物系固体電解質は、前記負極活物質との接触面に、当該接触面以外の部分よりも酸素濃度の高い酸素濃化層を有することを特徴とする硫化物全固体電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硫化物全固体電池の製造方法および硫化物全固体電池に関する。

【背景技術】

10

【0002】

全固体電池の分野において、従来から、電池の充放電に着目し、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には、アルゴンガス雰囲気下で充放電を実施する硫化物全固体電池が開示されている。

【0003】

一方で、硫化物系固体電解質の表面に着目し、硫化物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3には、表面に自らが酸化されてなる酸化物層を有した硫化物系固体電解質を備えた全固体電池が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2014-143133号公報

【特許文献2】特開2014-086209号公報

【特許文献3】特開2012-094445号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、特許文献1に開示されているような従来の硫化物全固体電池では、負極でのリチウム失活等により、容量維持率が低下してしまうという問題がある。

30

本発明は上記実情を鑑みて成し遂げられたものであり、本発明の目的は、容量維持率の高い硫化物全固体電池の製造方法および硫化物全固体電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の硫化物全固体電池の製造方法は、硫化物全固体電池を形成する電池形成工程と、

前記電池形成工程後、前記硫化物全固体電池を初回充電する工程と、を有し、

前記初回充電工程時、及び、前記初回充電工程後の少なくともいずれか一方において、前記硫化物全固体電池を酸素含有ガス雰囲気下に曝露することを特徴とする。

40

【0007】

本発明の硫化物全固体電池の製造方法は、前記初回充電工程において、前記硫化物全固体電池を酸素含有ガス雰囲気下、初回充電し、前記初回充電工程後に、前記硫化物全固体電池を酸素含有ガス雰囲気下に曝露することが好ましい。

【0008】

本発明の硫化物全固体電池の製造方法は、前記初回充電工程において、前記硫化物全固体電池を酸素含有ガス雰囲気下、かつ、前記硫化物全固体電池が備える負極の電位が0.85V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)以下となる初回充電を行うことが好ましい。

【0009】

本発明の硫化物全固体電池は、正極活物質を含有する正極活物質層を有する正極と、負

50

極活物質を含有する負極活物質層を有する負極と、当該正極及び当該負極の間に配置され、固体電解質を含有する固体電解質層とを備え、

少なくとも前記負極活物質層または前記固体電解質層のいずれか一方は、硫化物系固体電解質を含有し、

前記硫化物系固体電解質は、前記負極活物質との接触面に、当該接触面以外の部分よりも酸素濃度の高い酸素濃化層を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、容量維持率の高い硫化物全固体電池の製造方法および硫化物全固体電池を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】電池形成工程で形成する硫化物全固体電池の一例を示す断面模式図である。

【図2】硫化物全固体電池の一例を示す断面模式図である。

【図3】硫化物全固体電池の他の一例を示す断面模式図である。

【図4】実施例1～2における初回充電時の  $dQ/dV$  曲線である。

【図5A】実施例4で得られた負極を示すTEM画像である。

【図5B】実施例4で得られた負極の酸素成分を示すEDX画像である。

【図6】実施例4、比較例2における電池抵抗を示す測定結果である。

【図7】参考例1～4における固体電解質中の酸素含有割合を示す測定結果である。

20

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明における硫化物全固体電池の製造方法および硫化物全固体電池について、詳細に説明する。

【0013】

A. 硫化物全固体電池の製造方法

本発明の硫化物全固体電池の製造方法は、硫化物全固体電池を形成する電池形成工程と、

前記電池形成工程後、前記硫化物全固体電池を初回充電する工程と、を有し、

前記初回充電工程時、及び、前記初回充電工程後の少なくともいずれか一方において、前記硫化物全固体電池を酸素含有ガス雰囲気下に曝露することを特徴とする。

30

【0014】

本発明者らは、酸素含有ガス雰囲気下で硫化物全固体電池を初回充電すること、及び/又は、初回充電後、硫化物全固体電池を酸素含有ガス雰囲気下に曝すことにより、硫化物全固体電池の容量維持率が著しく向上することを見出した。

これは、アルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気から酸素含有ガス雰囲気になることで、硫化物全固体電池の負極に含まれる固体電解質が変質し、その後、固体電解質が変化(劣化)し難くなるためであると推定される。その根拠として、初回充電後の電圧を3.65Vに調整し、硫化物全固体電池を酸素含有ガス雰囲気下に曝した際に、硫化物全固体電池の電圧が3.65Vから3.55V程度に変化したことが本発明者らにより確認されている。

40

【0015】

本発明の全固体電池の製造方法は、少なくとも、(1)電池形成工程、(2)初回充電工程を有する。

【0016】

(1)電池形成工程

電池形成工程は、硫化物全固体電池を形成する工程である。

硫化物全固体電池は、少なくとも、正極と、負極と、正極及び負極の間に配置される固体電解質層を備える。

なお、電池形成工程で形成される硫化物全固体電池は、充放電が可能な状態の電池であ

50

る。

【0017】

図1は、本発明の電池形成工程で形成する硫化物全固体電池の一例を示す断面模式図である。

硫化物全固体電池100は、正極活物質層12及び正極集電体14を含む正極16と、負極活物質層13及び負極集電体15を含む負極17と、正極16と負極17の間に配置される固体電解質層11を備える。

【0018】

正極は、少なくとも正極活物質層を有し、必要に応じ、さらに正極集電体を備える。

正極活物質層は少なくとも正極活物質を含有し、必要に応じ、導電材、結着剤、及び、後述する固体電解質を含有する。

正極活物質としては、従来公知の材料を用いることができる。硫化物全固体電池がリチウム電池の場合は、例えば、コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム( $\text{LiNiO}_2$ )、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ( $0 < x < 0.3$ )、マンガン酸リチウム( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$  (Mは、Al、Mg、Co、Fe、Ni、Znからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 2$ )で表わされる組成の異種元素置換Li-Mnスピネル、チタン酸リチウム、リン酸金属リチウム( $\text{LiMPO}_4$ 、 $\text{M} = \text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ )等が挙げられる。

正極活物質の形状は特に限定されず、粒子状、板状等が挙げられる。

正極活物質は、当該正極活物質の表面を固体電解質で被覆した被覆層を有していることが好ましい。

正極活物質の表面を固体電解質で被覆する方法は特に限定されず、例えば、転動流動式コーティング装置(株式会社パウレック製)を用いて、大気環境において正極活物質に $\text{LiNbO}_3$ 等の固体電解質をコーティングし、大気環境において焼成を行う方法等が挙げられる。また、例えば、スパッタリング法、ゾルゲル法、静電噴霧法、ボールミリング法等が挙げられる。

被覆層を形成する固体電解質としては、リチウムイオン伝導性を有し、且つ、活物質や固体電解質と接触しても流動せず、被覆層の形態を維持し得る物質であればよく、例えば、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 等が挙げられる。

その他、正極活物質層に用いられる固体電解質は、後述する固体電解質層に用いるものと同様のものを用いることができる。

結着剤としては、特に限定されず、ブタジエンゴム(BR)、ポリビニリデンフロライド(PVdF)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)等が挙げられる。

導電材としては、特に限定されず、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンファイバー等の炭素材料や金属材料を挙げることができる。

正極活物質層の厚さは、特に限定されないが、例えば、 $10 \sim 250 \mu\text{m}$ 、中でも $20 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

正極活物質層における正極活物質の含有量は、特に限定されないが、例えば、 $50$ 体積% $\sim 90$ 体積%であることが好ましい。

正極集電体は、正極活物質層の集電を行う機能を有するものである。正極集電体の材料としては、例えば、SUS、Ni、Cr、Au、Pt、Al、Fe、Ti、Zn等の金属材料等が挙げられる。また、正極集電体の形状としては、例えば、箔状、板状、メッシュ状等を挙げることができる。

正極は、さらに、正極集電体に接続された正極リードを備えていてもよい。

【0019】

本発明における粒子の平均粒径は、常法により算出される。粒子の平均粒径の算出方法の例は以下の通りである。まず、適切な倍率(例えば、 $5$ 万 $\sim 100$ 万倍)の透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope; 以下、TEMと称する。)画像又は走査型電子顕微鏡(Scanning Electron

10

20

30

40

50

Microscope ; 以下、SEMと称する。)画像において、ある1つの粒子について、当該粒子を球状と見なした際の粒径を算出する。このようなTEM観察又はSEM観察による粒径の算出を、同じ種類の200~300個の粒子について行い、これらの粒子の平均を平均粒径とする。

#### 【0020】

負極は、少なくとも負極活物質層を有し、必要に応じ、負極活物質層の集電を行う負極集電体を備える。

負極活物質層は、少なくとも負極活物質を含有し、必要に応じ、導電材、結着剤、及び、後述する固体電解質を含有する。

負極活物質としては、グラファイト、ハードカーボン等の炭素材料、SiおよびSi合金、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 等が挙げられる。

負極活物質の形状は特に限定されず、粒子状、板状等が挙げられる。

負極活物質層に用いられる導電材、及び、結着剤は、上述した正極活物質層に用いるものと同様のものをを用いることができる。負極活物質層に用いられる固体電解質は、後述する固体電解質層に用いるものと同様のものをを用いることができる。

負極活物質層の厚さは、特に限定されないが、例えば、10~100 $\mu m$ 、中でも10~50 $\mu m$ であることが好ましい。

負極活物質層における負極活物質の含有量は、特に限定されないが、例えば、20体積%~90体積%であることが好ましい。

負極集電体の材料としては、例えば、SUS、Cu、Ni、Fe、Ti、Co、Zn等の金属材料等が挙げられる。負極集電体の形状としては、上述した正極集電体の形状と同様のものを採用することができる。

#### 【0021】

固体電解質層は、少なくとも固体電解質を含有し、必要に応じて結着剤等を含有していても良い。

固体電解質は、硫化物系固体電解質であることが好ましい。硫化物系固体電解質としては、例えば、 $Li_2S-SiS_2$ 、 $LiI-Li_2S-SiS_2$ 、 $LiI-Li_2S-P_2S_5$ 、 $LiI-Li_2S-P_2O_5$ 、 $LiI-Li_3PO_4-P_2S_5$ 、 $LiI-Li_2O-Li_2S-P_2S_5$ 、 $LiBr-LiI-Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5$ 等が挙げられる。具体的には、 $15LiBr \cdot 10LiI \cdot 75(0.75Li_2S \cdot 0.25P_2S_5)$ 、 $70(0.06Li_2O \cdot 0.69Li_2S \cdot 0.25P_2S_5) \cdot 30LiI$ 等が挙げられる。

固体電解質の形状は特に限定されず、粒子状、板状等が挙げられる。

固体電解質層に用いられる結着剤は、上述した正極活物質層に用いるものと同様のものをを用いることができる。

#### 【0022】

硫化物全固体電池は、必要に応じ、正極、負極、固体電解質層を収容する外装体を備える。

外装体の形状としては、特に限定されないが、ラミネート型等を挙げることができる。

外装体の材質は、電解質に安定なものであれば特に限定されないが、ポリプロピレン、ポリエチレン、及び、アクリル樹脂等の樹脂が挙げられる。

なお、外装体がラミネート型の硫化物全固体電池の場合、当該硫化物全固体電池は、後述する酸素含有ガス雰囲気下における初回充電後に、真空吸引しながらラミネート化されるものや、酸素含有ガス雰囲気下における初回充電後に、アルゴンガス雰囲気に変え、ラミネート化されるものであってもよい。

#### 【0023】

##### (2) 初回充電工程

初回充電工程は、前記電池形成工程後、前記硫化物全固体電池を初回充電する工程である。

本発明においては、初回充電工程時、及び、初回充電工程後の少なくともいずれか一方

10

20

30

40

50

において、硫化物全固体電池を酸素含有ガス雰囲気下に曝露する。

そして、硫化物全固体電池の容量維持率向上の観点から、初回充電工程時、及び、初回充電工程後のいずれにおいても、硫化物全固体電池を酸素含有ガス雰囲気下に曝露することが好ましい。

初回充電の条件は特に限定されず、定電流定電圧充電等が挙げられる。電流値は、特に限定されないが、例えば、 $0.1\text{ mA h} \sim 10\text{ mA h}$ であることが好ましい。電流値が小さすぎると充電に時間がかかり、電流値が大きすぎると過電圧が大きくなるからである。

酸素含有ガスとしては、純酸素、空気等が挙げられる。空気は乾燥空気であることが好ましい。

#### 【0024】

10

酸素含有ガス雰囲気下において初回充電工程を行う場合、負極の電位が $0.85\text{ V}$  ( $v\text{ s. Li/Li}^+$ )以下となるまで充電を行うことが好ましく、 $0.70\text{ V}$  ( $v\text{ s. Li/Li}^+$ )以下となるまで充電を行うことがより好ましい。負極の電位を、前述した範囲となるまで充電を行うことで、さらに容量維持率を向上させることができるからである。

#### 【0025】

##### (3) 初回充電工程後

初回充電工程後の硫化物全固体電池の開回路電圧は、特に限定されないが、 $2.80\text{ V}$ 以上、 $3.8\text{ V}$ 以下に維持することが好ましい。

初回充電工程後における、酸素含有ガス雰囲気下に曝露する時間は特に限定されず、 $24\text{ 時間} \sim 30\text{ 日}$ が好ましい。

20

曝露温度は特に限定されず、 $0 \sim 60$  が好ましい。

酸素含有ガスとしては、上記初回充電工程で用いるものと同様のものを用いることができる。

#### 【0026】

本発明の製造方法で得られる硫化物全固体電池としては、リチウム電池、ナトリウム電池、マグネシウム電池及びカルシウム電池等を挙げることができ、中でも、リチウム電池が好ましい。

#### 【0027】

##### B. 硫化物全固体電池

本発明の硫化物全固体電池は、正極活物質を含有する正極活物質層を有する正極と、負極活物質を含有する負極活物質層を有する負極と、当該正極及び当該負極の間に配置され、固体電解質を含有する固体電解質層とを備え、

30

少なくとも前記負極活物質層または前記固体電解質層のいずれか一方は、硫化物系固体電解質を含有し、

前記硫化物系固体電解質は、前記負極活物質との接触面に、当該接触面以外の部分よりも酸素濃度の高い酸素濃化層を有することを特徴とする。

#### 【0028】

本発明者らは、酸素含有ガス雰囲気下で硫化物全固体電池を初回充電することにより、硫化物系固体電解質の負極活物質との接触面に、接触面以外の部分よりも酸素濃度の高い酸素濃化層を形成することで、硫化物全固体電池の容量維持率が著しく向上することを見出した。

40

これは、形成された酸素濃化層が、負極活物質と硫化物系固体電解質との接触を抑制し、硫化物系固体電解質が変化(劣化)し難くなるためであると推定される。

#### 【0029】

図2は、本発明の硫化物全固体電池の一例を示す断面模式図である。

硫化物全固体電池200は、正極活物質層12及び正極集電体14を含む正極16と、負極活物質層13及び負極集電体15を含む負極17と、正極16と負極17の間に配置される固体電解質層11を備える。さらに、負極活物質層13は、負極活物質21と硫化物系固体電解質22とを備え、負極活物質21と硫化物系固体電解質22との接触面に酸素濃化層18を備える。

50

## 【 0 0 3 0 】

図 3 は、本発明の硫化物全固体電池の他の一例を示す断面模式図である。

硫化物全固体電池 3 0 0 は、正極活物質層 1 2 及び正極集電体 1 4 を含む正極 1 6 と、負極活物質層 1 3 及び負極集電体 1 5 を含む負極 1 7 と、正極 1 6 と負極 1 7 の間に配置される固体電解質層 1 1 を備える。さらに、固体電解質層 1 1 の負極活物質層 1 3 との接触面に酸素濃化層 1 8 を備える。

以下、硫化物全固体電池について、構成ごとに説明する。

## 【 0 0 3 1 】

## ( 1 ) 正極

正極は、少なくとも正極活物質層を有し、必要に応じ、正極活物質層の集電を行う正極集電体を備える。 10

正極活物質層は少なくとも正極活物質を含有し、必要に応じ、導電材、結着剤、及び、固体電解質を含有する。

正極集電体、正極活物質、導電材、結着剤、及び、固体電解質は、上記「A . 硫化物全固体電池の製造方法」に記載した内容と同様である。

## 【 0 0 3 2 】

## ( 2 ) 負極

負極は、少なくとも負極活物質層を有し、必要に応じ、負極活物質層の集電を行う負極集電体を備える。

負極活物質層は、少なくとも負極活物質を含有し、必要に応じ、導電材、結着剤、及び、固体電解質を含有する。 20

また、少なくとも負極活物質層または後述する固体電解質層のいずれか一方は、硫化物系固体電解質を含有する。

負極集電体、負極活物質、導電材、結着剤、及び、固体電解質は、上記「A . 硫化物全固体電池の製造方法」に記載した内容と同様である。

## 【 0 0 3 3 】

## ( 3 ) 固体電解質層

固体電解質層は、少なくとも固体電解質を含有し、必要に応じて結着剤等を含有していても良い。

また、少なくとも上述した負極活物質層または固体電解質層のいずれか一方は、硫化物系固体電解質を含有する。 30

固体電解質、及び、結着剤は、上記「A . 硫化物全固体電池の製造方法」に記載した内容と同様である。

## 【 0 0 3 4 】

## ( 4 ) 酸素濃化層

酸素濃化層は、硫化物系固体電解質において、負極活物質との接触面に形成され、当該接触面以外の部分よりも酸素濃度の高い層である。酸素濃化層は、負極活物質層中の負極活物質と硫化物系固体電解質との接触面に形成されていてもよく、負極活物質層と硫化物系固体電解質を含有する固体電解質層との接触面に形成されていてもよい。酸素濃化層の形成方法は、例えば、初回充電工程時、及び、初回充電工程後の少なくともいずれか一方において、硫化物全固体電池を酸素含有ガス雰囲気下に曝露することが挙げられる。その中でも、初回充電工程時、及び、初回充電工程後のいずれにおいても、硫化物全固体電池を酸素含有ガス雰囲気下に曝露することが好ましい。より効率的に酸素濃化層を形成することができるからである。 40

また、酸素濃化層は、硫化物系固体電解質の負極活物質との接触面にのみ形成されることが好ましい。酸素濃化層が、負極活物質との接触面以外に多く形成されると、硫化物系固体電解質のイオン伝導度が低下してしまう可能性があるからである。

## 【 0 0 3 5 】

酸素濃化層の平均厚さは特に限定されるものではないが、例えば 0 . 1 n m 以上であることが好ましく、1 n m 以上であることがより好ましく、また、1 0 0 n m 以下であるこ 50

とが好ましく、10 nm以下であることがより好ましい。酸素濃化層の平均厚さは、例えば走査型電子顕微鏡 (SEM) または透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察で求めることができる。

#### 【0036】

また、酸素濃化層の形成状態は、例えば、X線回折 (XRD) 測定や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) 分析等により確認することができる。

10

#### 【0037】

##### (5) その他の部材

硫化物全固体電池は、必要に応じ、正極、負極、固体電解質層を収容する外装体を備える。

外装体の形状としては、特に限定されないが、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。

20

外装体の材質は、電解質に安定なものであれば特に限定されないが、ポリプロピレン、ポリエチレン、及び、アクリル樹脂等の樹脂が挙げられる。

#### 【0038】

##### (6) 硫化物全固体電池

硫化物全固体電池としては、リチウム電池、ナトリウム電池、マグネシウム電池及びカルシウム電池等を挙げることができ、中でも、リチウム電池が好ましい。

また、硫化物全固体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。

#### 【実施例】

#### 【0039】

30

##### (実施例1)

##### [電池形成工程]

##### [正極の作製]

転動流動式コーティング装置 (株式会社パウレック製) を用いて、大気環境において正極活物質に固体電解質として  $\text{LiNbO}_3$  をコーティングし、大気環境において焼成を行い、正極活物質の表面を固体電解質で被覆した。

ポリプロピレン (PP) 製容器に酪酸ブチル、PVdF系バインダー (株式会社クレハ製) の5質量%酪酸ブチル溶液、上記固体電解質をコーティングした正極活物質と硫化物系固体電解質 ( $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$  を含む  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  系ガラスセラミックス) を容器に加え、導電材としてVGC F (商標) (昭和電工株式会社製) を加え、超音波分散装置 (株式会社エスエムテ製 UH-50) で30秒間攪拌した。

40

次に、容器を振盪器 (柴田科学株式会社製、TTM-1) で3分間振盪させ、さらに超音波分散装置で30秒間攪拌した。

振盪器で3分間振盪した後、アプリケーションを使用してブレード法によりAl箔 (日本製箔株式会社製) 上に塗工した。

そして、塗工した電極を自然乾燥させた。

その後、100 のホットプレート上で30分間乾燥させることにより正極を得た。

#### 【0040】

##### [負極の作製]

PP製容器に酪酸ブチル、PVdF系バインダー (株式会社クレハ製) の5質量%酪酸

50

ブチル溶液、負極活物質として平均粒径  $10 \mu\text{m}$  の天然黒鉛系カーボン（日本カーボン株式会社製）、硫化物系固体電解質として  $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$  を含む  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  系ガラスセラミックスを容器に加え、超音波分散装置（株式会社エスエムテ製 UH-50）で30秒間攪拌した。

次に、容器を振盪器（柴田科学株式会社製、TTM-1）で30分間振盪させた。

アプリケーションを使用してブレード法にてCu箔（古河電気工業株式会社製）上に塗工した。

そして、塗工した電極を、自然乾燥させた。

その後、100のホットプレート上で30分間乾燥させることにより負極を得た。

#### 【0041】

[固体電解質層の作製]

PP製容器にヘプタン、ブタジエンゴム（BR）系バインダー（JSR株式会社製）の5質量%ヘプタン溶液、平均粒径  $2.5 \mu\text{m}$  の硫化物系固体電解質として  $\text{LiBr}$  及び  $\text{LiI}$  を含む  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  系ガラスセラミックスを加え、超音波分散装置（エスエムテ製 UH-50）で30秒間攪拌した。

次に、容器を振盪器（柴田科学株式会社製、TTM-1）で30分間振盪させた。

その後、アプリケーションを使用してブレード法にてAl箔上に塗工した。

塗工後、自然乾燥した。

その後、100のホットプレート上で30分間乾燥させることにより固体電解質層を得た。

#### 【0042】

[硫化物全固体電池の作製]

$1 \text{ cm}^2$  の金型に固体電解質層を入れて  $1 \text{ ton/cm}^2$  ( $98 \text{ MPa}$ ) でプレスし、その片側に正極を入れ、 $1 \text{ ton/cm}^2$  ( $98 \text{ MPa}$ ) でプレスし、さらにもう片側に負極を入れ、 $6 \text{ ton/cm}^2$  ( $588 \text{ MPa}$ ) でプレスすることにより硫化物全固体電池を得た。

#### 【0043】

[初回充電工程]

得られた硫化物全固体電池をアルゴンガスで満たされたガラス製容器の中に入れ、25の環境下において、 $1/3 \text{ C}$  で  $4.37 \text{ V}$  まで定電流定電圧（CCCV）充電を行い、 $1/3 \text{ C}$  で  $3 \text{ V}$  までCCCV放電を行い、初期容量を求めた。

実施例1における初回充電時の  $dQ/dV$  曲線を図4に示す。

[初回充電工程後]

その後、硫化物全固体電池の開回路電圧を  $3.65 \text{ V}$  に調整し、ガラス製容器の雰囲気アルゴンガス雰囲気から乾燥空気雰囲気に変更した。その後、耐久試験として、硫化物全固体電池の開回路電圧を  $4.25 \text{ V}$  に再調整し、60で28日間保存した。

#### 【0044】

(実施例2)

初回充電工程において、ガラス製容器の雰囲気乾燥空気雰囲気にしたこと以外は、実施例1と同様に硫化物全固体電池を製造した。

実施例2における初回充電時の  $dQ/dV$  曲線を図4に示す。

図4に示すように、実施例1では、初回充電時に  $dQ/dV$  曲線のピークが現れていない。一方、実施例2では、初回充電時に  $2.9 \text{ V}$  付近 ( $2.8 - 3.0 \text{ V}$ ) に  $dQ/dV$  曲線のピークが現れていることがわかる。これは、酸素含有ガス雰囲気下で初回充電を行うことによって、 $2.9 \text{ V}$  付近での反応量が多くなったためであると推察される。

したがって、 $2.8 - 3.0 \text{ V}$  以上の電圧を維持したまま、硫化物全固体電池を酸素含有ガス雰囲気下に曝すことにより、初回充電時と同様の効果が得られると推察される。

#### 【0045】

(実施例3)

初回充電工程において、ガラス製容器の雰囲気乾燥空気雰囲気にし、初回充電工程後

10

20

30

40

50

において、ガラス製容器の雰囲気アルゴンガス雰囲気にしたこと以外は、実施例 1 と同様に硫化物全固体電池を製造した。

【 0 0 4 6 】

( 比較例 1 )

初回充電工程後において、ガラス製容器の雰囲気アルゴンガス雰囲気にしたこと以外は、実施例 1 と同様に硫化物全固体電池を製造した。

【 0 0 4 7 】

[ 容量維持率 ]

実施例 1 ~ 3、比較例 1 で得られた硫化物全固体電池について、2.5 V で 3 V まで C C C V 放電後、4.37 V まで C C C V 充電し、3 V まで C C C V 放電を行い、各電池の耐久後容量を求めた。

そして、耐久後容量 / 初期容量から容量維持率を求めた。そして、比較例 1 の容量維持率を 100 % としたときの、比較例 1 に対する実施例 1 ~ 3 の容量維持率の比 ( 容量維持比 ) を算出した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 8 】

【 表 1 】

	初回充電工程時雰囲気	初回充電工程後雰囲気	比較例 1 に対する容量維持比
実施例 1	アルゴン	乾燥空気	1.10
実施例 2	乾燥空気	乾燥空気	1.13
実施例 3	乾燥空気	アルゴン	1.11
比較例 1	アルゴン	アルゴン	1.00

【 0 0 4 9 】

表 1 に示すように、比較例 1 に対する実施例 1 ~ 3 の容量維持率の比は、実施例 1 が 1.10、実施例 2 が 1.13、実施例 3 が 1.11 であった。

表 1 に示すように、実施例 1 は、比較例 1 に対して 1.10 倍容量維持率が向上していることから、初回充電後、電池電圧 ( 開回路電圧 ) を 3.65 V に調整し、アルゴンガス雰囲気から酸素含有ガス雰囲気に変更することにより、容量維持率が大幅に向上することがわかる。

これは、初回充電前には容量維持率の向上効果が得られなかったことから、初回充電後に維持した電圧が影響していると推測される。

また、表 1 に示すように、実施例 2 は実施例 1 よりも、容量維持率が高いことがわかる。そのため、硫化物全固体電池を形成後すぐに、当該硫化物全固体電池を酸素含有ガス雰囲気に入れ、その状態で初回充電を実施することにより、アルゴンガス雰囲気で初回充電した実施例 1 よりも容量維持率が向上することがわかる。

さらに、表 1 に示すように、実施例 2 は実施例 3 よりも、容量維持率が高いことがわかる。そのため、初回充電時だけでなく、初回充電後においても酸素含有ガスにさらすことにより、容量維持率が向上することがわかる。

【 0 0 5 0 】

( 実施例 4 )

初回充電工程において、得られた硫化物全固体電池を、乾燥空気雰囲気 ( 露点 - 7.5 ) のガラス製容器の中に入れ、負極の電位が 0.08 V ( v s . L i / L i + ) となるまで充電し、その後電池電圧が 3 V となるまで放電を行い、初期容量を求めたこと、および、その後、ガラス製容器内の雰囲気をアルゴンガスに置換し、その後の電池評価を行ったこと以外は、実施例 1 と同様に電池を作製し、評価を行なった。

【 0 0 5 1 】

( 実施例 5 )

初回充電工程において、負極の電位が 0.7 V ( v s . L i / L i + ) となるまで充電したこと以外は、実施例 4 と同様に電池を作製し、評価を行った。

【 0 0 5 2 】

(実施例6)

初回充電工程において、負極の電位が  $0.85 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$  となるまで充電したこと以外は、実施例4と同様に電池を作製し、評価を行った。

【0053】

(実施例7)

初回充電工程において、負極の電位が  $1.0 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$  となるまで充電したこと以外は、実施例4と同様に電池を作製し、評価を行った。

【0054】

[容量維持率]

実施例4～7で得られた硫化物全固体電池について、 $0.8 \text{ mA}$  (終止電流条件： $0.016 \text{ mAh}$ ) で  $4.1 \text{ V}$  まで充電し、 $0.5 \text{ mA}$  (終止電流条件： $0.016 \text{ mAh}$ ) で  $3 \text{ V}$  まで放電を行った。その後、 $3.9 \text{ V}$  まで充電し、 $60$  で  $28$  日間保存して、各電池の耐久後容量を求めた。

そして、耐久後容量/初期容量から容量維持率を求めた。そして、実施例7の容量維持率を  $100\%$  としたときの、実施例7に対する実施例4～6の容量維持率の比(容量維持比)を算出した。結果を表2に示す。

【0055】

【表2】

	初回充電終了時負極電位[V(vs.Li/Li <sup>+</sup> )]	実施例7に対する容量維持比
実施例4	0.08	1.19
実施例5	0.7	1.15
実施例6	0.85	1.09
実施例7	1.0	1.00

【0056】

表2に示すように、実施例7に対する実施例4～6の容量維持比は、実施例4が  $1.19$ 、実施例5が  $1.15$ 、実施例6が  $1.09$  であった。以上の結果から、初回充電の終了時の負極電位を  $0.85 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$  以下にすることで、容量維持率がさらに向上することがわかる。これは、負極の電位を  $0.85 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$  以下にまで充電することで、負極活物質に接している硫化物系固体電解質が酸素ガスと反応して、酸素濃化層が効率よく形成されるためであると推測される。

【0057】

[界面のTEM観察]

上記の[初回充電工程]における初回充放電が終了した実施例4の負極の、負極活物質と硫化物系固体電解質との界面を、TEM(透過型電子顕微鏡)を用いて観察した。図5Aに負極のTEM画像、図5Bに酸素成分を示すTEM-EDX画像を示す。図5Bに示すように、硫化物系固体電解質の負極活物質との接触面において、当該接触面以外の部分よりも酸素濃度の高い酸素濃化層が形成されていることが確認された。また、硫化物系固体電解質の内部や負極活物質と接触していない面には酸素濃化層が形成していないことが確認された。これは、酸素含有ガス雰囲気下で初回充電工程を行うことで、硫化物系固体電解質の負極活物質との接触面のみが酸素ガスと反応して、酸素濃化層を選択的に形成するためであると推測される。

【0058】

(比較例2)

初回充電工程を行わなかったこと以外は、実施例4と同様に電池を作製し、評価を行った。

【0059】

[電池評価]

実施例4、比較例2で得られた硫化物全固体電池について、 $0.8 \text{ mA}$  (終止電流条件： $0.016 \text{ mAh}$ ) で  $4.1 \text{ V}$  まで充電し、 $0.5 \text{ mA}$  (終止電流条件： $0.016 \text{ mA}$

h) で3 Vまで放電を行った。その後、3.9 Vに充電して電圧を調整し、4.8 mAで放電した際の5秒後の電圧降下量から電池抵抗を求めた。結果を図6に示す。

図6に示すように、実施例4の電池抵抗は、乾燥空気雰囲気下での初回充電工程を行っていない比較例2の電池抵抗とほぼ同等の値を示すことが確認された。一般的に、硫化物系固体電解質における酸素含有量を増加させると、電池抵抗が増加する傾向にあるが、酸素含有ガス雰囲気下において、初回充電を行うことにより、酸素濃化層が硫化物系固体電解質の負極活物質との接触面に選択的に形成されるため、硫化物系固体電解質中の酸素含有量が必要最小限となり、電池抵抗の増加を抑制しつつ、容量維持率を向上させることができていると推測される。

【0060】

(参考例1)

硫化物系固体電解質としてLiBr及びLiIを含む $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックスを $1\text{ cm}^2$ の金型に入れて $1\text{ ton/cm}^2$  (98 MPa)でプレスし、固体電解質ペレットを作製した。

SUS集電体と、上記作製した固体電解質ペレットと、Li金属箔と、SUS集電体とをこの順に積層し、評価用電池を作製した。

【0061】

(参考例2)

参考例1で作成した評価用電池を乾燥空気雰囲気(露点-75)のガラス製容器の中に入れ、負極の電位が0.08 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)となるまで充電し、その後電池電圧が3 Vとなるまで放電を行った。

その後、ガラス製容器内の雰囲気をアルゴンガスに置換し、その後の分析評価を行った。

【0062】

(参考例3)

作成した評価用電池を乾燥空気雰囲気(露点-75)のガラス製容器の中に入れ、充放電を行わなかったこと以外は、参考例2と同様に評価用電池を作製し、評価を行った。

【0063】

(参考例4)

作成した評価用電池をアルゴンガスで満たされたガラス製容器の中に入れ、負極の電位が0.08 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)となるまで充電し、その後電池電圧が3 Vとなるまで放電を行ったこと以外は、参考例2と同様に評価用電池を作製し、評価を行った。

【0064】

[電解質の分析]

参考例1~4で得られた評価用電池の固体電解質のSUS集電体と接していた表面部分について、RBS、PIXE、HFS、NRA分析を行い、硫化物系固体電解質中の硫黄元素に対する酸素含有割合(O/P)を算出した。結果を図7に示す。

図7に示すように、参考例2では参考例1と比較して、硫化物系固体電解質中の酸素含有割合が大幅に増加していることが確認された。一方、参考例3や参考例4では参考例1と比較して、硫化物系固体電解質中の酸素含有割合はわずかしか増加していないことが確認された。これらの結果から、酸素含有ガス雰囲気下において、初回充電を行うことで、硫化物系固体電解質中の酸素含有割合が大幅に増加することが分かった。これは、硫化物系固体電解質を酸素含有ガス雰囲気下で、ある一定の電位以下の状態にすることで、硫化物系固体電解質が酸素ガスと反応して酸素濃化層が効率的に形成されるためであると推測される。

【符号の説明】

【0065】

- 11 固体電解質層
- 12 正極活物質層
- 13 負極活物質層

10

20

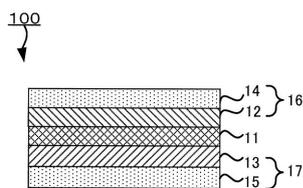
30

40

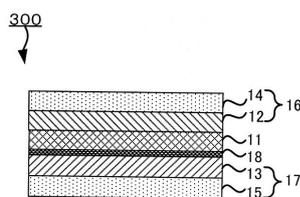
50

- 1 4 正極集電体
- 1 5 負極集電体
- 1 6 正極
- 1 7 負極
- 1 8 酸素濃化層
- 2 1 負極活物質
- 2 2 硫化物系固体電解質
- 1 0 0 硫化物全固体電池
- 2 0 0 硫化物全固体電池
- 3 0 0 硫化物全固体電池

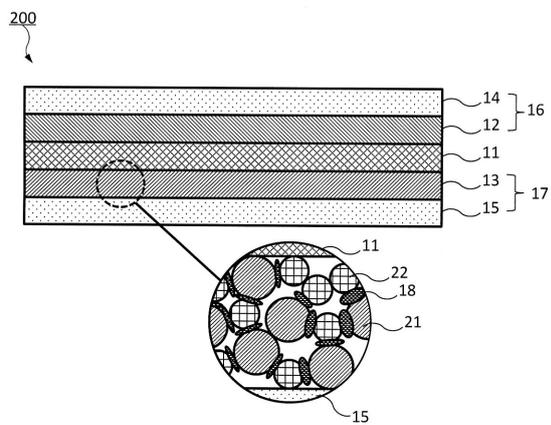
【図1】



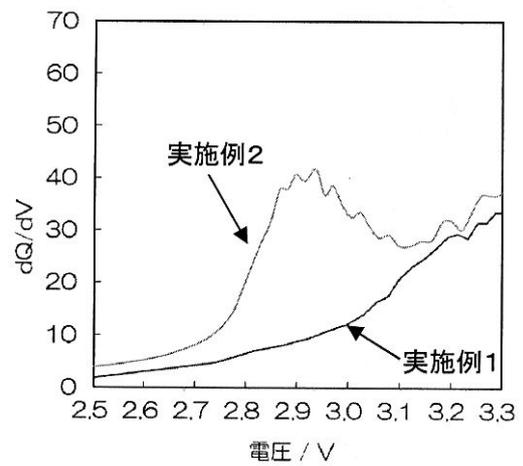
【図3】



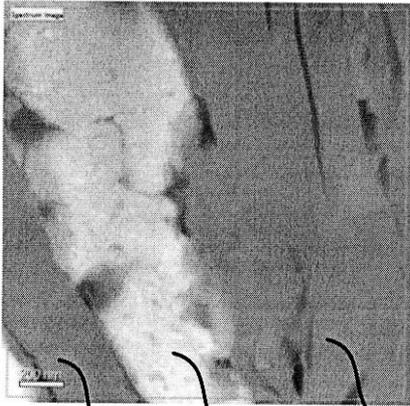
【図2】



【図4】

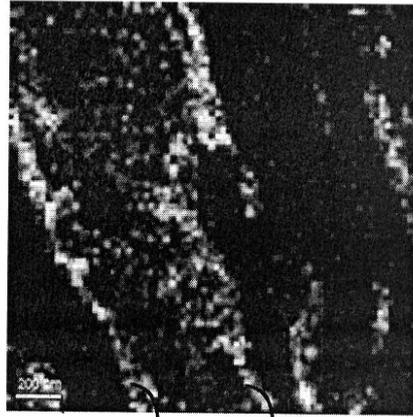


【図 5 A】



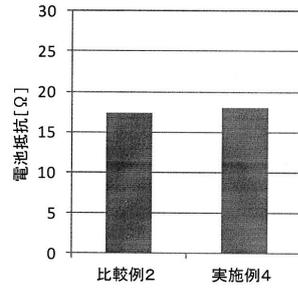
負極活物質 固体電解質 負極活物質

【図 5 B】

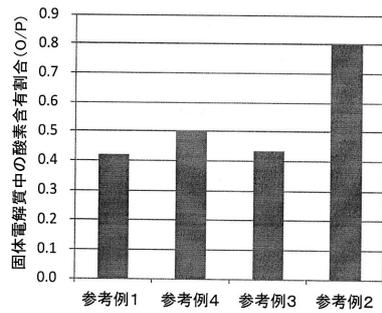


酸素濃化層 酸素濃化層

【図 6】



【図 7】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 芳賀 健吾  
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 大瀧 光俊  
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 大森 敬介  
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 當寺ヶ盛 健志  
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 立木 林

- (56)参考文献 特開2013-098024(JP,A)  
特開2011-086555(JP,A)  
特開2012-094445(JP,A)  
特開2013-161646(JP,A)  
特開2012-160379(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M10/05-10/0587  
H01M 4/00-4/62  
JSTPlus/JST7580(JDreamIII)