

(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2018-26200

(P2018-26200A)

(43) 公開日 平成30年2月15日(2018.2.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	5 H O 5 0
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139	
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-155370 (P2016-155370)
 (22) 出願日 平成28年8月8日 (2016.8.8)

(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 100129838
 弁理士 山本 典輝
 (74) 代理人 100101203
 弁理士 山下 昭彦
 (74) 代理人 100104499
 弁理士 岸本 達人
 (72) 発明者 穂積 正人
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社社内

最終頁に続く

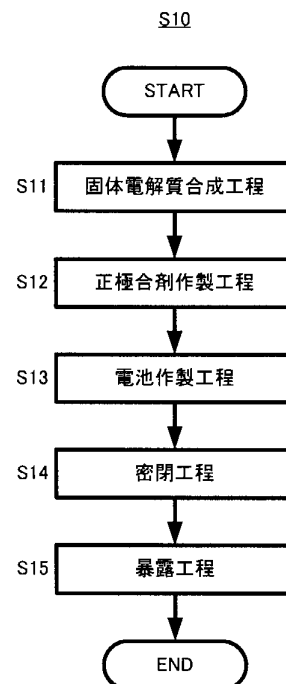
(54) 【発明の名称】 全固体リチウム硫黄電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】放電容量を増大させた全固体リチウム硫黄電池を得ることが可能な製造方法を提供する。

【解決手段】不活性ガス雰囲気下で固体電解質を合成する工程S11と、硫黄と導電助剤と固体電解質とを用いて不活性ガス雰囲気下で正極合剤を作製する工程S12と、負極と、正極合剤を用いて作製した正極と、これらに挟まれた、固体電解質を用いて作製した固体電解質層と、を備える電池を不活性ガス雰囲気下で作製する工程S13と、酸素濃度が1vol%以上である酸素含有ガス雰囲気下で、電池を酸素含有ガス雰囲気に暴露する工程S15と、を有する、全固体リチウム硫黄電池の製造方法とする。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

不活性ガス雰囲気下で、固体電解質を合成する、固体電解質合成工程と、
不活性ガス雰囲気下で、硫黄と導電助剤と前記固体電解質とを用いて正極合剤を作製する、正極合剤作製工程と、
不活性ガス雰囲気下で、負極と、前記正極合剤を用いて作製した正極と、これらに挟まれた、前記固体電解質を用いて作製した固体電解質層と、を備える電池を作製する、電池作製工程と、
酸素濃度が 1 v o l % 以上である酸素含有ガス雰囲気下で、前記電池を前記酸素含有ガス雰囲気に暴露する、暴露工程と、
を有する、全固体リチウム硫黄電池の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、全固体リチウム硫黄電池の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

リチウムイオン電池の正極に硫黄を用いるリチウム硫黄電池は、活物質として用いる硫黄が高い理論電気化学容量を有するため、次世代型の蓄電池として注目を集めている。また、リチウム多硫化物が電解液に溶出することに伴う容量劣化を解決し得る形態として、電解液を固体電解質に置き換えた全固体リチウム硫黄電池が開発されてきている。

20

【0003】

このような全固体リチウム硫黄電池に関する技術として、例えば特許文献 1 の明細書段落 0026 には、正極に含有させる電解質を合成するためのメカニカルミリング処理を、乾燥窒素グローブボックス内で行ったことが記載されている。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特開 2011 - 181260 号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】**【0005】**

例えば特許文献 1 に開示されているように、全固体リチウム硫黄電池を製造する際には、窒素ガス雰囲気やアルゴンガス雰囲気等の不活性ガス雰囲気下で、固体電解質層の作製、電極層（正極層及び負極層）の作製、及び、電池の作製が行われていた。しかしながら、このような方法で製造された全固体リチウム硫黄電池は放電容量が小さいため、放電容量を増加させた全固体リチウム硫黄電池を得ることが可能な製造方法を開発することが求められていた。

【0006】

そこで本発明は、放電容量を増加させた全固体リチウム硫黄電池を得ることが可能な製造方法を提供することを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】**【0007】**

リチウム硫黄電池では、硫黄の放電時に、放電反応に酸素が寄与する反応が存在する。本発明者は、不活性ガス雰囲気下で作製された全固体リチウム硫黄電池の放電容量が小さいのは、セル内に十分な量の酸素が存在していないことが一因であると考えた。そこで、全固体リチウム硫黄電池を酸素含有ガス雰囲気に暴露することにより、セル内に酸素を導入した。その結果、セル内に酸素を導入する過程を経て作製した全固体リチウム硫黄電池は、セル内に酸素を導入する過程を経ない従来の全固体リチウム硫黄電池よりも、放電容量が増加することを知見した。本発明は、当該知見に基づいて完成させた。

50

【0008】

上記課題を解決するために、本発明は以下の手段をとる。すなわち、

本発明は、不活性ガス雰囲気下で、固体電解質を合成する、固体電解質合成工程と、不活性ガス雰囲気下で、硫黄と導電助剤と固体電解質合成工程で合成した固体電解質とを用いて正極合剤を作製する、正極合剤作製工程と、不活性ガス雰囲気下で、負極と、正極合剤作製工程で作製した正極合剤を用いて作製した正極と、これらに挟まれた、固体電解質合成工程で合成した固体電解質を用いて作製した固体電解質層と、を備える電池を作製する、電池作製工程と、酸素濃度が1 vol %以上である酸素含有ガス雰囲気下で、電池を酸素含有ガス雰囲気に暴露する、暴露工程と、を有する、全固体リチウム硫黄電池の製造方法である。

10

【0009】

本発明において、固体電解質の合成、正極合剤の作製、及び、電池の作製を行う不活性ガス雰囲気は、アルゴンガス雰囲気や窒素ガス雰囲気とすることができる。また、正極合剤を作製する際に硫黄及び固体電解質と共に用いられる導電助剤は、硫黄及び固体電解質のみを用いて作製したものよりも電子伝導性を向上させた正極合剤を得る目的で使用される。導電助剤としては、炭素材料や金属材料を用いることができる。

【0010】

固体電解質の合成から電池の作製までを不活性ガス雰囲気下で行うことにより、固体電解質が不必要に酸素含有ガス雰囲気に暴露されることによる Li イオン伝導度の低下を防ぐことが可能になる。また、電池を酸素含有ガス雰囲気に暴露することにより、放電反応で使用される酸素をセル内に導入することができる。これにより、充放電時に、硫黄(S)が反応中間体(SO_x)を経由しやすくなるので、反応の活性化エネルギーを低減することができ、その結果、充放電反応を容易に進めることが可能になる。このような工程を経て製造した全固体リチウム硫黄電池は、反応抵抗が小さく、従来の全固体リチウム硫黄電池では使用されていなかった硫黄まで反応に関与させることができるので、放電容量を増加させることができる。

20

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、放電容量を増加させた全固体リチウム硫黄電池を得ることが可能な製造方法を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の形態例を説明するフロー図である。

【図2】実験結果を説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、図面を参照しつつ、本発明について説明する。なお、以下に示す形態は本発明の例であり、本発明は以下に示す形態に限定されない。

【0014】

図1は、本発明を説明するフロー図である。図1に示した全固体リチウム硫黄電池の製造方法S10は、固体電解質合成工程S11と、正極合剤作製工程S12と、電池作製工程S13と、密閉工程S14と、暴露工程S15と、を有している。

40

【0015】

1. 固体電解質合成工程S11

S11は、不活性ガス雰囲気(例えば、アルゴンガス雰囲気。以下において同じ。)下で、固体電解質を合成する工程である。S11は、不活性ガス雰囲気下で、全固体リチウム硫黄電池で使用可能な固体電解質を合成する工程であれば、その形態は特に限定されない。例えば、 Li_2S 及び P_2S_5 を出発原料とする、 $Li_2S-P_2S_5$ を含む硫化物固体電解質を合成する工程である場合、S11では、 Li_2S 及び P_2S_5 をそれぞれ秤量し、これらを乳鉢で混合することにより混合物を得た後、得られた混合物と、ヘプタン

50

等の溶媒とを容器へ入れ、この容器を遊星型ボールミル装置にセットし、所定の時間に亘ってメカニカルミリングすることにより、固体電解質を合成することができる。このとき、S 1 1では、 Li_2S 及び P_2S_5 の秤量からメカニカルミリングにより固体電解質を合成するまでを、不活性ガス雰囲気下で行う。不活性ガス雰囲気下で固体電解質を合成することにより、固体電解質の Li イオン伝導度の低下を抑制することが可能になる。

【0016】

S 1 1で、不活性ガス雰囲気下で合成される固体電解質は、全固体リチウム硫黄電池で使用可能な固体電解質であれば特に限定されない。ただし、有機ポリマー電解質と比較してイオン伝導度が高い等の観点から、無機固体電解質が好ましい。好ましい固体電解質としては、 Li_3PO_4 等の酸化物固体電解質や $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 等の硫化物固体電解質のほか、 LiBH_4 等の水素化物固体電解質を例示することができる。イオン伝導度が高い等の観点から、これらの中でも、特に、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ を含む硫化物固体電解質が好ましい。

10

【0017】

2. 正極合剤作製工程 S 1 2

S 1 2は、不活性ガス雰囲気下で、硫黄と導電助剤とS 1 1で合成した固体電解質とを用いて、正極合剤を作製する工程である。S 1 2は、不活性ガス雰囲気下で、硫黄と導電助剤とS 1 1で合成した固体電解質とを用いて、正極合剤を作製する工程であれば、その形態は特に限定されない。例えば、導電助剤としてアセチレンブラックを使用する場合、S 1 2では、硫黄、アセチレンブラック、及び、S 1 1で合成した固体電解質をそれぞれ秤量し、これらをボールミルポットに入れ、さらにこのボールミルポットにボールを入れてからボールミル装置にセットし、所定の時間に亘ってボールミルすることにより、正極合剤を作製することができる。このとき、S 1 2では、硫黄、アセチレンブラック（導電助剤）、及び、S 1 1で合成した固体電解質の秤量からボールミルにより正極合剤を作製するまでを、不活性ガス雰囲気下で行う。不活性ガス雰囲気下で正極合剤を作製することにより、正極合剤中の固体電解質の Li イオン伝導度の低下を抑制することが可能になる。

20

【0018】

S 1 2で正極合剤を作製する際に使用される導電助剤は、全固体リチウム硫黄電池の正極で使用可能な導電助剤であれば、特に限定されない。S 1 2で使用可能な導電助剤としては、アセチレンブラックやケッチェンブラック等の炭素材料や、ニッケル、アルミニウム、ステンレス鋼等の金属材料等を例示することができる。

30

【0019】

3. 電池作製工程 S 1 3

S 1 3は、不活性ガス雰囲気下で、負極と、S 1 2で作製した正極合剤を用いて作製した正極と、これらに挟まれた、S 1 1で合成した固体電解質を用いて作製した固体電解質層と、を備える電池を作製する工程である。

【0020】

S 1 3における、固体電解質層の作製方法は、S 1 1で合成した固体電解質を用いて不活性ガス雰囲気下で固体電解質層を作製するものであれば、その形態は特に限定されない。S 1 3では、例えば、S 1 1で合成した固体電解質を秤量し、これを型に入れた後、所定のプレス圧力でプレスすることにより、固体電解質層を作製することができる。このような形態で固体電解質層を作製する際には、固体電解質の秤量からプレスまでを、不活性ガス雰囲気下で行う。

40

【0021】

S 1 3における、正極の作製方法は、S 1 3で作製した正極合剤を用いて不活性ガス雰囲気下で正極を作製するものであれば、その形態は特に限定されない。S 1 3では、例えば、秤量した正極合剤を、不活性ガス雰囲気下で作製された固体電解質層の上に配置した後、これを所定のプレス圧力でプレスすることにより、固体電解質層の表面に正極を作製することができる。このような形態で固体電解質層に接触した正極を作製する際には、正

50

極合剤の秤量からプレスまでを、不活性ガス雰囲気下で行う。

【0022】

S13で用いる負極の作製方法は、全固体リチウム硫黄電池で使用可能な負極を作製できるものであれば、その形態は特に限定されない。S13では、例えば、上述の方法により作製された固体電解質層の、正極が形成されていない側へ、In箔を配置し、さらに固体電解質層とIn箔との間にLi箔を配置した後、所定のプレス圧力でプレスすることにより、固体電解質層の表面（正極が配置されている側とは反対側の固体電解質層の表面）に、負極を作製することができる。このような形態で固体電解質層に接触した負極を作製する場合には、In箔の配置からプレスまでを、不活性ガス雰囲気下で行う。例えばこのようにして、不活性ガス雰囲気下で、負極（Li箔及びIn箔）と、S12で作製した正極合剤を用いて作製した正極と、これらに挟まれた、S11で合成した固体電解質を用いて作製した固体電解質層と、を備える電池を作製することができる。不活性ガス雰囲気下で電池を作製することにより、Li箔への皮膜生成を抑制することが可能なので、皮膜生成による抵抗増加を抑制することが可能になる。

10

【0023】

ここでは、負極がLi箔及びIn箔である形態を例示したが、本発明は当該形態に限定されない。本発明で使用可能な負極としては、Li箔及びIn箔のほか、Li-In合金、カーボン、Si、Sn等を例示することができる。

【0024】

4．密閉工程S14

S14は、不活性ガスで満たされた容器内に、不活性ガス雰囲気下で、S13で作製した電池を入れ、その後、電池を収容した容器を密閉する工程である。S14で使用される容器（S13で作製した電池を入れる容器）は、気体を透過させない物質によって構成されていれば良く、例えばガラス製の容器等を用いることができる。すなわち、ガラス製の容器を用いる場合、S14は、不活性ガスで満たされたガラス製の容器内に、S13で作製した電池を、不活性ガス雰囲気下で入れ、その後、電池を入れた容器を、不活性ガス雰囲気下で密閉する工程、とすることができる。不活性ガス雰囲気下で、電池を入れた容器を密閉することにより、電池が大気暴露されないようにすることができるので、電池内の固体電解質のLiイオン伝導度の低下を抑制することが可能になる。

20

【0025】

5．暴露工程S15

S15は、酸素濃度が1vol%以上である酸素含有ガス雰囲気下で、S14で密閉した容器の密閉を解除することにより、酸素濃度が1vol%以上である酸素含有ガス雰囲気に電池を暴露する工程である。S15で酸素濃度が1vol%以上である酸素含有ガス雰囲気に電池を暴露することにより、充放電時に、硫黄（S）が反応中間体（SO_x）を経由しやすくなる。SO_xを経由する反応の活性化エネルギーは低いので、従来の不活性ガス雰囲気での反応と比べて、充放電反応を容易に進めることができる。このような形態にすることにより、反応抵抗を従来よりも小さくすることができるので、これまで使用されていなかった硫黄（S）まで充放電に関与させることが可能になる。その結果、放電容量を増加させることができる。

30

40

【0026】

S15では、放電反応に寄与する酸素が不足しないようにすることによって放電容量を増加させる、という効果が得られるようにするため、電池を暴露する酸素含有ガス雰囲気の酸素濃度は、1vol%以上にする。酸素不足を解消するための酸素を、より短時間でセル内へと導入しやすくなる等の観点からは、酸素含有ガスの酸素濃度は15vol%以上であることが好ましい。本発明において、酸素含有ガスの酸素濃度の上限値は特に限定されない。酸素含有ガスの酸素濃度は、100vol%であっても良い。

【0027】

S15で、酸素含有ガス雰囲気に電池を暴露する時間は、特に限定されない。正極内の不活性ガスの一部と酸素含有ガスとを入れ替えて、放電反応に寄与する酸素不足を解消す

50

ることによって、全固体リチウム硫黄電池の放電容量を増加させる、という効果が得られれば良い。この効果が得られやすい形態にする観点から、酸素含有ガス雰囲気中に電池を暴露する時間は10秒間以上であることが好ましく、3分間以上であることがより好ましい。また、酸素含有ガス雰囲気中に電池を暴露する時間をあまりに長くすると、固体電解質のLiイオン伝導度が低下し、放電容量が減少する。したがって、S15で電池を酸素含有ガス雰囲気中に暴露する時間は、600分間以下にすることが好ましい。

【0028】

S15で、電池を暴露する酸素含有ガスの露点は、特に限定されない。ただし、固体電解質が劣化し難い形態にすることによって、放電容量を増加させやすくする等の観点からは、酸素含有ガスの露点は低いことが好ましい。S15で電池を暴露する酸素含有ガスの露点は、例えば-60以下にすることができる。S15では、酸素濃度が1vol%以上である酸素含有ガスとして、酸素濃度が15vol%であり、且つ、露点が-60以下である乾燥空気(Dry Air)を用いることができる。

10

【0029】

上記説明では、密閉工程S14を有する形態を例示したが、本発明は当該形態に限定されない。本発明は、不活性ガス雰囲気下で行う固体電解質合成工程、正極合剤作製工程、及び、電池作製工程を経て作製した電池を、酸素濃度が1vol%以上である酸素含有ガス雰囲気中に暴露する暴露工程を有していれば良い。

【0030】

上記説明では、正極集電体や負極集電体について特に言及していないが、本発明では、正極集電体及び負極集電体の有無、並びに、これらの集電体が備えられる場合におけるその具体的な形態は、特に限定されない。本発明における全固体リチウム硫黄電池は、正極集電体及び負極集電体を用いる形態であっても良く、正極集電体及び負極集電体の一方を用いない形態であっても良く、正極集電体及び負極集電体を両方とも用いない形態であっても良い。本発明で使用可能な正極集電体としては、SUS箔等を例示することができ、本発明で使用可能な負極集電体としては、Cu箔のほか、SUS箔、Al箔等を例示することができる。

20

【0031】

また、本発明において、固体電解質は、結晶であっても良く、非晶質であっても良く、ガラスセラミックスであっても良い。

30

【実施例】

【0032】

以下、実施例と比較例に基づいて本発明についてさらに説明する。

【0033】

< 実施例 >

1. 試料の作製

1.1. 固体電解質合成工程

Li₂S(日本化学工業社製)及びP₂S₅(アルドリッチ社製)を出発原料とした。それぞれを秤量し、メノウ乳鉢で混合した。その後、得られた混合物及びヘプタンを容器へ入れ、遊星型ボールミル装置で40時間に亘ってメカニカルミリングすることにより、固体電解質を得た。固体電解質合成工程では、出発原料の秤量からメカニカルミリングまでを、アルゴンガス雰囲気(酸素濃度10ppm以下、露点-80以下。以下において同じ。)下で行った。

40

【0034】

1.2. 正極合剤作製工程

硫黄(0.25g)、アセチレンブラック(0.25g)、上記工程により合成した固体電解質(0.50g)をそれぞれ秤量し、これらを45mLのボールミルポット(ZrO₂製)に入れた。さらに、ZrO₂ボール(5mm)160個を上記ボールミルポットに入れた。このボールミルポットをボールミル装置にセットし、毎分370回転で5時間に亘って混合した。ボールミルの終了後に、作製した正極合剤を回収した。正極合剤作

50

製工程では、硫黄等の秤量からボールミリングまでを、アルゴンガス雰囲気下で行った。

【0035】

1.3. 電池作製工程

上記「1.1. 固体電解質合成工程」の方法で合成した固体電解質130mgを秤量し、これを1cm²のセラミックス製の型に入れた後、4ton/cm²のプレス圧力でプレスすることにより、固体電解質層を作製した。このようにして作製した固体電解質層の片側に、上記「1.2. 正極合剤作製工程」の方法で作製した正極合剤10mgを入れた後、3ton/cm²のプレス圧力でプレスすることにより、固体電解質層の片側に、固体電解質層に接触した正極を作製した。その後、正極を作製した側とは反対側の、固体電解質層の片側に、In箔を入れ、さらに固体電解質層とIn箔との間にLi箔を入れた後、1ton/cm²のプレス圧力でプレスして、固体電解質層の片側に固体電解質層に接触した負極を作製することにより、電池を作製した。電池作製工程では、固体電解質層の作製から負極の作製までを、アルゴンガス雰囲気下で行った。

10

【0036】

1.4. 密閉工程

上記「1.3. 電池作製工程」の方法で作製した電池を大気暴露しないように、アルゴンガスで満たされたガラス容器内に、アルゴンガス雰囲気下で、電池を入れ、その後、電池を入れたガラス容器を、アルゴンガス雰囲気下で密閉した。

【0037】

1.5. 暴露工程

上記「1.4. 密閉工程」で密閉したガラス容器の蓋を、乾燥空気(Dry Air)雰囲気(酸素濃度15vol%以上、露点-60以下。以下において同じ。)下で開け、3分間に亘って放置することにより、ガラス容器内のアルゴンガスを、乾燥空気に置換した。これにより、ガラス容器内の電池を、乾燥空気に暴露した。以上の工程を経ることにより、実施例の全固体リチウム硫黄電池を得た。

20

【0038】

< 比較例 >

上記1.1.から1.4.までを実施例と同様に実施した一方、上記1.5.を実施しないことにより、比較例の全固体リチウム硫黄電池を得た。

【0039】

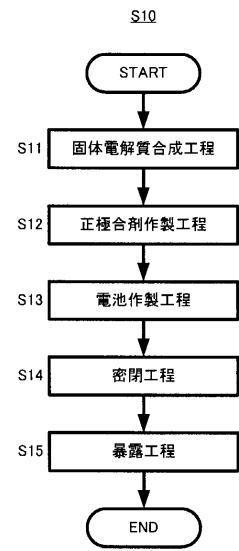
2. 試料の評価

得られた実施例の全固体リチウム硫黄電池、及び、比較例の全固体リチウム硫黄電池を、同様の条件で充電した後、25の温度環境下で、0.0836mAで0.5Vまで放電したときの放電容量を、図2に示す。図2の縦軸は、硫黄1g当たりの放電容量(mAh/g(Sあたり))の相対値であり、実施例の全固体リチウム硫黄電池の値を100とした場合の相対値で示した。

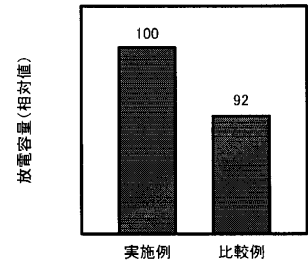
図2に示したように、酸素含有ガス雰囲気に暴露した実施例の全固体リチウム硫黄電池の放電容量を100とするとき、酸素含有ガス雰囲気に暴露しなかった比較例の全固体リチウム硫黄電池の放電容量は92であった。実施例の全固体リチウム硫黄電池は比較例の全固体リチウム硫黄電池よりも放電容量が多かったので、本発明によれば、放電容量を増加させた全固体リチウム硫黄電池が得られることが確認された。

40

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)		
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z			
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z			

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ06 AK05 AL06 AL11 AL12 AM12 AM16 CJ06 CJ14
CJ28 DJ08 DJ09 EJ04 EJ07 HJ07 HJ12
5H050 AA08 AA12 BA16 BA17 CA11 CB07 CB11 CB12 DA02 DA10
DA13 EA10 EA15 GA08 GA15 GA27 HA07 HA12