

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年8月2日(02.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/157812 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0585 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/000724

(22) 国際出願日: 2024年1月15日(15.01.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-008819 2023年1月24日(24.01.2023) JP

(71) 出願人: マクセル株式会社 (MAXELL, LTD.)
[JP/JP]; 〒6188525 京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉1番地 Kyoto (JP).

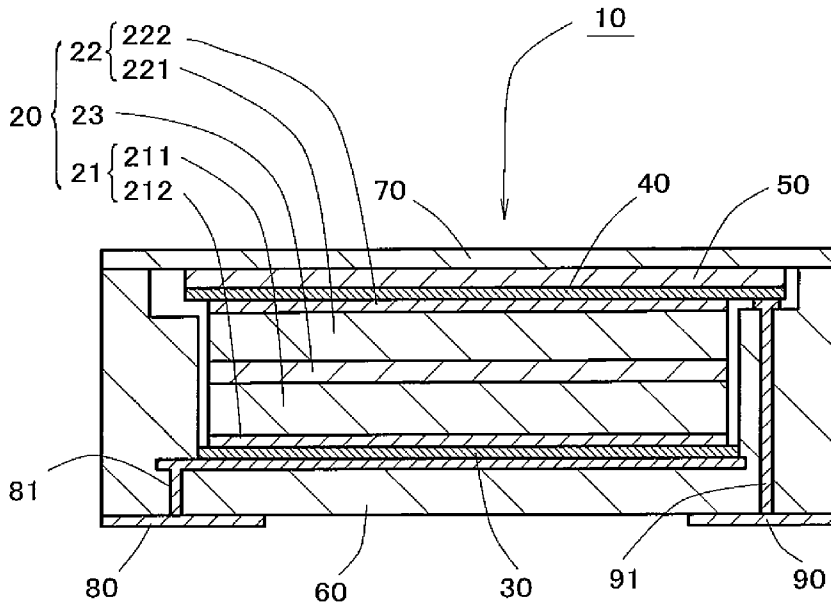
(72) 発明者: 上 剃 春 樹 (KAMIZORI, Haruki);
〒6188525 京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉1番地 マクセル株式会社内 Kyoto (JP).
石澤 政嗣 (ISHIZAWA, Seiji); 〒6188525 京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉1番地 マクセル株式会社内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 三 輪 英 樹, 外 (MIWA, Hideki et al.);
〒5320002 大阪府大阪市淀川区東三国2丁目34番4号 コーケンビル501号室 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

(54) Title: ELECTRODE FOR ALL-SOLID-STATE BATTERY, PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND ALL-SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称: 全固体電池用電極、その製造方法、および全固体電池



(57) Abstract: Provided are an electrode with which an all-solid-state battery having a low internal resistance can be configured, a method for producing the electrode, and an all-solid-state battery having a low internal resistance. This electrode for an all-solid-state battery is characterized by including a molded electrode-mix object comprising a solid electrolyte (B) and a composite obtained by press-molding a mix comprising an active material and a solid electrolyte (A), the solid electrolyte (B) being the same as or different from the solid

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

electrolyte (A), the molded electrode-mix object having a porosity of 10% or less and an area larger than 1.8 cm^2 . This all-solid-state battery includes a power generation element comprising a positive electrode, a negative electrode, and a solid electrolyte layer, and is characterized in that the positive electrode and/or the negative electrode is the aforementioned electrode for an all-solid-state battery.

(57) 要約: 内部抵抗の低い全固体電池を構成し得る電極およびその製造方法、並びに内部抵抗の低い全固体電池を提供する。本発明の全固体電池用電極は、活物質と固体電解質 (A) とを含む合剤が加圧成形されてなる複合体と、前記固体電解質 (A) と同じかまたは異なる固体電解質 (B) とを含む電極合剤の成形体を有し、前記電極合剤の成形体は、空隙率が 10% 以下であり、 1.8 cm^2 より大きな面積を有することを特徴とするものである。本発明の全固体電池は、正極と負極と固体電解質層とを有する発電素子を備えた全固体電池であって、正極および負極のうちの少なくとも一方が、本発明の全固体電池用電極であることを特徴とするものである。

明 細 書

発明の名称：

全固体電池用電極、その製造方法、および全固体電池

技術分野

[0001] 本発明は、内部抵抗の低い全固体電池を構成し得る電極およびその製造方法、並びに内部抵抗の低い全固体電池に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、ノート型パーソナルコンピュータなどのポータブル電子機器の発達や、電気自動車の実用化などに伴い、小型・軽量で、かつ高容量・高エネルギー密度の電池が必要とされるようになってきている。

[0003] 現在、この要求に応え得るリチウム電池、特にリチウムイオン電池では、正極活物質にコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) などのリチウム含有複合酸化物が用いられ、負極活物質に黒鉛などが用いられ、非水電解質として有機溶媒とリチウム塩とを含む有機電解液が用いられている。

[0004] そして、リチウムイオン電池の適用機器の更なる発達に伴って、リチウムイオン電池のさらなる長寿命化・高容量化・高エネルギー密度化が求められていると共に、長寿命化・高容量化・高エネルギー密度化したリチウムイオン電池の信頼性も高く求められている。

[0005] しかし、リチウムイオン電池に用いられている有機電解液は、可燃性物質である有機溶媒を含んでいるため、電池に短絡などの異常事態が発生した際に、有機電解液が異常発熱する可能性がある。また、近年のリチウムイオン電池の高エネルギー密度化および有機電解液中の有機溶媒量の増加傾向に伴い、より一層リチウムイオン電池の信頼性が求められている。

[0006] 以上のような状況において、有機溶媒を用いない全固体型のリチウム電池（全固体電池）も検討されている。全固体型のリチウム電池は、従来の有機溶媒系電解質に代えて、有機溶媒を用いない固体電解質の成形体を用いるも

のであり、固体電解質の異常発熱の虞がなく、高い信頼性を備えている。そのため、特に高容量の二次電池を必要とする製品分野での期待は大きい。

[0007] また、全固体電池は、高い安全性だけではなく、高い信頼性および高い耐環境性を有し、かつ長寿命であるため、社会の発展に寄与すると同時に安心、安全にも貢献し続けることができるメンテナンスフリーの電池として期待されている。全固体電池の社会への提供により、国際連合が制定する持続可能な開発目標（SDGs）の17の目標のうち、目標3（あらゆる年齢のすべての人々の健康的な生活を確保し、福祉を促進する）、目標7（すべての人々の、安価かつ信頼できる持続可能な近代的エネルギーへのアクセスを確保する）、目標11〔包摂的で安全かつ強靱（レジリエント）で持続可能な都市および人間居住を実現する〕、および目標12（持続可能な生産消費形態を確保する）の達成に貢献することができる。

[0008] ところで、全固体電池においては、通常、活物質（正極活物質または負極活物質）と固体電解質とを含有する粉体状の電極合剤を加圧成形した成形体を有する電極が使用されている。こうした全固体電池の高容量化を図るにあたっては、電極の面積を大きくし、かつ電極合剤の成形体を高密度化することが考えられるが、この場合、従来よりも高い圧力によって電極合剤の成形体を加圧成形する必要がある。

[0009] 例えば平面視での面積が 1.8 cm^2 程度までの電極合剤の成形体であれば、 $800\sim 2000\text{ MPa}$ 程度の圧力での成形によって、高密度のものを得ることが比較的容易である（特許文献1など）。しかし、電極合剤層の成形体の面積をより大きくしつつ、 1.8 cm^2 以下の小さな面積のものにできるだけ近い密度のものを得るためには、より高圧での押圧を可能とする特殊な装置を用いる必要があるなど、生産性に課題を生じることになり、また、そのような特殊な装置を用いても、電極合剤層を高密度で形成することのできる面積には限界がある。そして、電極合剤の成形体の密度が小さくなると、電極の内部抵抗、さらには、それを用いた全固体電池の内部抵抗が増大するといった問題がある。

[0010] なお、電極合剤の成形体の高密度化を目的とするものではないが、特許文献2には、硫化物系無機固体電解質の粉体と電極活物質の粉体とを加圧成形した後、粉砕して平均粒子径が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の造粒粉体を作製し、この造粒粉体をそのまま再度加圧成形して電極合剤の成形体を得る方法が提案されている。特許文献2によれば、硫化物系無機固体電解質の粒子形状が消失して海島構造を形成することで、硫化物系無機固体電解質と電極活物質とが結着して両物質界面のイオン伝導パスが良好になるとされていることから、電極合剤の成形体の密度も向上する可能性があるとも考えられる。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2021-163582号公報（段落[0078]、[0079]など）

特許文献2：特開2014-192061号公報（特許請求の範囲、段落[010]など）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] しかしながら、特許文献2に記載された方法において、造粒粉体を作製する際の成形圧力を高くし、高密度の造粒粉体を作製したとしても、前記造粒粉体の粒径が $50 \mu\text{m}$ 以下と小さい。このため、前記造粒粉体をそのまま単独で再加圧して大面積の電極合剤の成形体を成形する場合、形成される成形体の空隙率が高くなって密度を高め難い。このようなことから、特許文献2に記載された方法によっても、電極合剤の成形体の内部抵抗を一定以下に低減することが困難である。

[0013] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、内部抵抗の低い全固体電池を構成し得る電極およびその製造方法、並びに内部抵抗の低い全固体電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明の全固体電池用電極は、活物質と固体電解質（A）とを含む合剤が加圧成形されてなる複合体と、前記固体電解質（A）と同じかまたは異なる固体電解質（B）とを含む電極合剤の成形体を有し、前記電極合剤の成形体は、空隙率が10%以下であり、 1.8 cm^2 より大きな面積を有することを特徴とするものである。

[0015] また、本発明の全固体電池用電極の製造方法は、活物質と固体電解質（A）とを含む合剤1を800MPa以上の圧力で加圧して複合体を形成する工程（a）と、前記複合体と、前記固体電解質（A）と同じかまたは異なる固体電解質（B）とを混合して合剤2を調製する工程（b）と、所定の厚みで 1.8 cm^2 より大きな面積を有する前記合剤2の層状物を形成し、800MPa未満の所定の圧力で加圧して、電極合剤の成形体を形成する工程（c）とを有することを特徴とする。

[0016] さらに、本発明の全固体電池は、正極合剤の成形体を有する正極と、固体電解質層と、負極合剤の成形体を有する負極とが積層された発電素子が、外装体内に封入されてなり、前記正極および前記負極のうちの少なくとも一方が、本発明の全固体電池用電極であることを特徴とするものである。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、内部抵抗の低い全固体電池を構成し得る電極、その製造方法、並びに内部抵抗の低い全固体電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の全固体電池の一例を模式的に表す断面図である。

[図2]本発明の全固体電池の他の例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

[0019] <全固体電池用電極およびその製造方法>

本発明の全固体電池用電極は、活物質と固体電解質とを含有する電極合剤の成形体を有するものであり、全固体電池の正極または負極に使用されるものである。その形態としては、電極合剤の成形体のみで構成されたものや、電極合剤の成形体からなる層（電極合剤層）を集電体上に形成してなるもの

などが挙げられる。

[0020] 前記電極合剤の成形体は、活物質と固体電解質（A）とを含む合剤が加圧成形されてなる複合体〔前記合剤の成形体（加圧成形体）である複合体〕と、固体電解質（A）とは別に、前記複合体（例えばその粒状物）の間に存在し前記固体電解質（A）と同じかまたは異なる固体電解質（B）とを含んでおり、空隙率が10%以下であり、 1.8 cm^2 より大きな面積を有する。

[0021] 空隙率の下限値は限定されず、固体電解質（A）または／および固体電解質（B）に柔軟性の高い材料を用いることにより、空隙率を0%に近い値とすることも可能である。

[0022] 本発明の全固体電池用電極の製造方法は、活物質と固体電解質（A）とを含む合剤1を800MPa以上の圧力で加圧して複合体を形成する工程（a）と、前記複合体と、前記固体電解質（A）と同じかまたは異なる固体電解質（B）とを混合して合剤2を調製する工程（b）と、所定の厚みで 1.8 cm^2 より大きな面積を有する前記合剤2の層状物を形成し、800MPa未満の所定の圧力で加圧して、電極合剤の成形体を形成する工程（c）とを有している。この製造方法によって、本発明の全固体電池用電極を製造することができる。

[0023] 工程（a）では、電極合剤の成形体を構成する活物質と固体電解質を含む合剤1を800MPa以上の圧力で加圧して複合体とする。この場合、最終的に作製する電極合剤の成形体よりも小さいサイズ、例えば、 1.8 cm^2 以下の面積で加圧成形し、合剤1を複合体（成形体）にすることから、通常の装置を用いた加圧成形法によって、800MPa以上の圧力を加えて合剤1を高密度の成形体（例えば、空隙率が8%以下の成形体）とすることができる。

[0024] しかしながら、成形体とした合剤1の複合体を、そのまま、または粉碎して粒状物とした後に加圧して、 1.8 cm^2 より大きな面積を有する電極合剤の成形体を形成しようとしても、複合体の流動性が悪いため、それぞれの複合体の間に生じた空隙がある程度残ってしまい、加えることのできる力の上

限が100～200kN程度の通常の装置を用いた加圧成形法では電極合剤の成形体の密度を高めることができない。

[0025] そこで、本発明の全固体電池用電極の製造方法では、工程（b）において、工程（a）を経て複合体とした合剤1〔または工程（a）を経て複合体とした合剤1を、後記の粉砕工程において粉砕することで得られる粒状物〕と、合剤1の固体電解質（A）と同じかまたは異なる固体電解質（B）とを混合して合剤2とし、これを工程（c）において、所定の厚みで 1.8 cm^2 より大きな面積を有する層状物とした後、800MPa未満の所定の圧力で加圧して、電極合剤の成形体を形成することとした。この場合、工程（a）を経た合剤1と共に使用される固体電解質（B）の作用によって、電極合剤の成形体を高密度とするとともに、イオン伝導性を向上させて内部抵抗を低減することができる。このため、本発明の全固体電池用電極の製造方法では、平面視での面積が 1.8 cm^2 よりも大きな電極合剤の成形体を、特殊な装置を使用することなく高密度（例えば、電極合剤の成形体を構成する各材料の真密度および構成比と、成形体の質量および体積から算出される成形体の空隙率が10%以下）で形成し得る。よって、本発明の製造方法によれば、電極合剤の成形体における平面視での面積を前記のように大きくしつつ、内部抵抗の低い本発明の全固体電池用電極を製造することができる。

[0026] 以下には、まず全固体電池用電極について説明し、続いて全固体電池用電極の製造方法の各工程について説明する。

[0027] 全固体電池用電極で使用される活物質としては、例えば以下のものが挙げられる。

[0028] 全固体電池用電極が正極であって、全固体一次電池に使用される場合の活物質（正極活物質）には、従来から知られている非水電解質一次電池に用いられている正極活物質と同じものが使用できる。具体的には、例えば、二酸化マンガ、リチウム含有マンガ氧化物〔例えば、 LiMn_3O_6 や、二酸化マンガと同じ結晶構造（ β 型、 γ 型、または β 型と γ 型が混在する構造など）を有し、Liの含有量が3.5質量%以下、好ましくは2質量%以下

、より好ましくは1.5質量%以下、特に好ましくは1質量%以下である複合酸化物など)、 $\text{Li}_a\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ ($4/3 \leq a < 7/3$) などのリチウム含有複合酸化物；バナジウム酸化物；ニオブ酸化物；チタン酸化物；二硫化鉄などの硫化物；フッ化黒鉛； Ag_2S などの銀硫化物； NiO_2 などのニッケル酸化物：などが挙げられる。

[0029] 全固体電池用電極が正極であって、全固体二次電池に使用される場合の活物質（正極活物質）には、従来から知られている非水電解質二次電池に用いられている正極活物質、すなわち、 Li （リチウム）イオンを吸蔵・放出可能な活物質と同じものが使用できる。具体的には、 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_r\text{Mn}_{2-r}\text{O}_4$ （ただし、 M は、 Li 、 Na 、 K 、 B 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Zr 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Sn 、 Sb 、 In 、 Nb 、 Ta 、 Mo 、 W 、 Y 、 Ru および Rh よりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq r \leq 1$ ）で表されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物、 $\text{Li}_r\text{Mn}_{(1-s-t)}\text{Ni}_s\text{M}_t\text{O}_{(2-u)}\text{F}_v$ （ただし、 M は、 Co 、 Mg 、 Al 、 B 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Fe 、 Cu 、 Zn 、 Zr 、 Mo 、 Sn 、 Ca 、 Sr および W よりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq r \leq 1.2$ 、 $0 < s < 0.5$ 、 $0 \leq t \leq 0.5$ 、 $u + v < 1$ 、 $-0.1 \leq u \leq 0.2$ 、 $0 \leq v \leq 0.1$ ）で表される層状化合物、 $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1-r}\text{M}_r\text{O}_2$ （ただし、 M は、 Al 、 Mg 、 Ti 、 V 、 Cr 、 Zr 、 Fe 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ge 、 Nb 、 Mo 、 Sn 、 Sb 、 Ba 、 Mn 、 Bi 、 Ca 、 F 、 P 、 Sr 、 W 、 Si 、 Ta 、 K 、 S 、 Er および Na よりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq r \leq 0.5$ ）で表されるリチウムコバルト複合酸化物、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-r}\text{M}_r\text{O}_2$ （ただし、 M は、 Al 、 Mg 、 Ti 、 Zr 、 Fe 、 Co 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ge 、 Nb 、 Mo 、 Sn 、 Sb および Ba よりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq r \leq 0.5$ ）で表されるリチウムニッケル複合酸化物、 $\text{Li}_{1+s-x}\text{M}_{1-r}\text{N}_r\text{PO}_4\text{F}_s$ 。（ただし、 M は、 Fe 、 Mn および Co よりなる群から選択される少なくとも1種の元素で

、Nは、Al、Mg、Ti、Zr、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Nb、Mo、Sn、Sb、VおよびBaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq r \leq 0.5$ 、 $0 \leq s \leq 1$)で表されるオリビン型複合酸化物、 $Li_{2-x}M_{1-r}N_rP_2O_7$ (ただし、Mは、Fe、MnおよびCoよりなる群から選択される少なくとも1種の元素で、Nは、Al、Mg、Ti、Zr、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Nb、Mo、Sn、Sb、VおよびBaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 2$ 、 $0 \leq r \leq 0.5$)で表されるピロリン酸化合物などが例示でき、これらのうちの1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0030] 全固体電池用電極が全固体二次電池の正極に用いられる場合、そこに含有させる正極活物質の平均粒子径は、 $1 \mu m$ 以上であることが好ましく、 $2 \mu m$ 以上であることがより好ましく、また、 $10 \mu m$ 以下であることが好ましく、 $8 \mu m$ 以下であることがより好ましい。なお、正極活物質は一次粒子でも一次粒子が凝集した二次粒子であってもよい。平均粒子径が前記範囲の正極活物質を使用すると、正極に含まれる固体電解質との界面を多くとれるため、電池の出力特性がより向上する。

[0031] 本明細書でいう各種粒子（正極活物質、固体電解質など）の平均粒子径は、粒度分布測定装置（日機装株式会社製マイクロトラック粒度分布測定装置「HRA9320」など）を用いて、粒度の小さい粒子から積分体積を求める場合の体積基準の積算分率における50%径の値（ D_{50} ）を意味している。

[0032] 全固体電池用電極が負極であって、全固体一次電池に使用される場合の活物質（負極活物質）としては、金属リチウム、リチウム合金（リチウム－アルミニウム合金、リチウム－インジウム合金など）などが挙げられる。

[0033] 全固体電池用電極が負極であって、全固体二次電池に使用される場合の活物質（負極活物質）には、従来から知られているリチウム二次電池に用いられている、Liイオンを吸蔵・放出可能な活物質であれば特に制限はない。例えば、負極活物質として、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭

素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、炭素繊維などのリチウムを吸蔵・放出可能な炭素系材料の1種または2種以上の混合物が用いられる。負極活物質としては酸化物を用いてもよく、例えば、 $\text{Li}_x\text{Nb}_y\text{TiM}^6\text{aO}_{\{5y+4/2\}+\delta}$ （ただし、 M^6 は、V、Cr、Mo、Ta、Zr、Mn、Fe、Mg、B、Al、Cu、および、Siからなる群より選ばれる少なくとも1種であり、 $0 \leq x \leq 49$ 、 $0.5 \leq y < 24$ 、 $-5 \leq \delta \leq 5$ 、 $0 \leq a \leq 0.3$ ）で表される単斜晶系の結晶構造を有する複合酸化物、アナターゼ構造を有する二酸化チタン、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ で表されるラムスデライト構造を有するチタン酸リチウム、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表されるスピネル型のリチウムチタン複合酸化物、などが挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を使用することができる。Si、Sn、Ge、Bi、Sb、Inなどの元素を含む単体、化合物およびその合金；Co、Ni、Mn、Fe、Cr、Ti、および、Wなどの遷移金属とリチウムとを含有した窒化物またはリチウム含有酸化物などのリチウム金属に近い低電圧で充放電できる化合物；若しくは金属リチウムやリチウム合金（リチウム－アルミニウム合金、リチウム－インジウム合金など）も負極活物質として用いることができる。

[0034] 活物質は、その表面に、活物質と固体電解質との反応を抑制するための反応抑制層を有することができる。特に、全固体電池用電極が正極の場合には、活物質（正極活物質）の表面には反応抑制層が設けられていることが好ましい。

[0035] 反応抑制層は、イオン伝導性を有し、活物質と固体電解質との反応を抑制できる材料で構成されていればよい。反応抑制層を構成し得る材料としては、例えば、Liと、Nb、P、B、Si、Ge、Ti、Zr、TaおよびWよりなる群から選択される少なくとも1種の元素とを含む酸化物、より具体的には、 LiNbO_3 などのNb含有酸化物、 Li_3PO_4 、 Li_3BO_3 、 Li_4SiO_4 、 Li_4GeO_4 、 LiTiO_3 、 LiZrO_3 、 Li_2WO_4 などが挙げられる。反応抑制層は、これらの酸化物のうちの1種のみを含有して

もよく、また、2種以上を含有していてもよく、さらに、これらの酸化物のうちの複数種が複合化合物を形成していてもよい。これらの酸化物の中でも、Nb含有酸化物を使用することが好ましく、 LiNbO_3 を使用することがより好ましい。

[0036] 反応抑制層は、活物質（反応抑制層を形成する母材粒子）：100質量部に対して0.1～1.0質量部で表面に存在することが好ましい。この範囲であれば活物質と固体電解質との反応を良好に抑制することができる。

[0037] 活物質の表面に反応抑制層を形成する方法としては、ゾルゲル法、メカノフュージョン法、CVD法、PVD法、ALD法などが挙げられる。

[0038] 全固体電池用電極が全固体電池の正極に使用される場合、電極合剤の成形体における活物質の含有量は、全固体電池のエネルギー密度をより大きくする観点から、60～98質量%であることが好ましい。

[0039] 全固体電池用電極が全固体電池の負極に使用される場合、電極合剤の成形体における活物質の含有量は、全固体電池のエネルギー密度をより大きくする観点から、40～99質量%であることが好ましい。

[0040] 全固体電池用電極における固体電解質には、リチウムイオン伝導性を有していれば特に限定されず、例えば、硫化物系固体電解質、水素化物系固体電解質、ハロゲン化物系固体電解質、酸化物系固体電解質などが使用できる。

[0041] 硫化物系固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 系ガラスなどの粒子が挙げられる他、近年、Liイオン伝導性が高いものとして注目されているthio-LISICON型のもの〔 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ などの、 $\text{Li}_{12-12a-b+c+6d-e}\text{M}^1_{3+a-b-c-d}\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{M}^4_d\text{M}^5_{12-e}\text{X}_e$ （ただし、 M^1 はSi、GeまたはSn、 M^2 はPまたはV、 M^3 はAl、Ga、YまたはSb、 M^4 はZn、Ca、またはBa、 M^5 はSまたはSおよびOのいずれかであり、XはF、Cl、BrまたはI、 $0 \leq a < 3$ 、 $0 \leq b + c + d \leq 3$ 、 $0 \leq e \leq 3$ 〕や、アルジロナイト型結晶構造を有するものも使用することができる。

- [0042] 水素化物系固体電解質としては、例えば、 LiBH_4 、 LiB_4H_4 と下記のアルカリ金属化合物との固溶体（例えば、 LiBH_4 とアルカリ金属化合物とのモル比が1 : 1 ~ 20 : 1のもの）などが挙げられる。前記固溶体におけるアルカリ金属化合物としては、ハロゲン化リチウム（ LiI 、 LiBr 、 LiF 、 LiCl など）、ハロゲン化ルビジウム（ RbI 、 RbBr 、 RbF 、 RbCl など）、ハロゲン化セシウム（ CsI 、 CsBr 、 CsF 、 CsCl など）、リチウムアミド、ルビジウムアミドおよびセシウムアミドよりなる群から選択される少なくとも1種が挙げられる。
- [0043] ハロゲン化物系固体電解質としては、例えば、単斜晶型の LiAlCl_4 、欠陥スピネル型または層状構造の LiInBr_4 、単斜晶型の $\text{Li}_{6-3m}\text{Y}_m\text{X}_6$ （ただし、 $0 < m < 2$ かつ $\text{X} = \text{Cl}$ または Br ）などが挙げられ、その他にも例えば国際公開第2020/070958や国際公開第2020/070955に記載の公知のものを使用することができる。
- [0044] 酸化物系固体電解質としては、例えば、ガーネット型の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、NASICON型の $\text{Li}_{1+0}\text{Al}_{1+0}\text{Ti}_{2-0}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+p}\text{Al}_{1+p}\text{Ge}_{2-p}(\text{PO}_4)_3$ 、ペロブスカイト型の $\text{Li}_{3q}\text{La}_{2/3-q}\text{TiO}_3$ などが挙げられる。
- [0045] これらの固体電解質の中でも、リチウムイオン伝導性が高いことから、硫化物系固体電解質が好ましく、 Li および P を含む硫化物系固体電解質がより好ましく、アルジロダイト型結晶構造を有する硫化物系固体電解質が、リチウムイオン伝導性がより高く、化学的に安定性が高いことから、さらに好ましい。
- [0046] また、硫化物系固体電解質は、電極合剤の成形体の成形性向上に寄与する点からも好ましく使用される。なお、全固体電池用電極は、その電極合剤の成形体に、活物質と複合体を形成する固体電解質（A）と、この固体電解質（A）とは別に前記複合体同士の間には存在する固体電解質（B）とを含んでいるが、特に電極合剤の成形体の成形性に寄与する固体電解質（B）は、成形性に優れる硫化物系固体電解質であることが好ましく、固体電解質（A）

および固体電解質（B）のいずれもが硫化物系固体電解質であることがより好ましい。

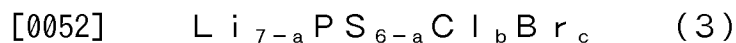
[0047] アルジロダイト型結晶構造を有する硫化物系固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ などの、下記一般組成式（1）、下記一般式（2）または下記一般組成式（3）で表されるものが、特に好ましい。



[0049] 前記一般組成式（1）中、Xは1種以上のハロゲン元素を示し、 $0.2 < k < 2.0$ または $0.2 < k < 1.8$ である。



[0051] 前記一般組成式（2）中、 $0.05 \leq y \leq 0.9$ 、 $-3.0 \leq x + 1.8 \leq y \leq -3.0 \leq x + 5.7$ である。



[0053] 前記一般組成式（3）中、 $a = b + c$ 、 $0 < a \leq 1.8$ 、 $0.1 \leq b/c \leq 10.0$ である。

[0054] 固体電解質の平均粒子径は、粒界抵抗軽減の観点から、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、一方、活物質と固体電解質との間での十分な接触界面形成の観点から、 $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0055] 全固体電池用電極が全固体電池の正極に使用される場合、電極合剤の成形体における固体電解質の含有量は、正極内でのイオン伝導性をより高めて、全固体電池の出力特性をより向上させる観点から、正極活物質の含有量を100質量部としたときに、10質量部以上であることが好ましく、30質量部以上であることがより好ましく、50質量部以上であることが特に好ましい。ただし、電極合剤の成形体中の固体電解質の量が多すぎると、他の成分の量が少なくなって、それらによる効果が小さくなる虞がある。よって、電極合剤の成形体における固体電解質の含有量は、正極活物質の含有量を100質量部としたときに、90質量部以下であることが好ましく、80質量部以下であることがより好ましく、70質量部以下であることが特に好ましい。

。

- [0056] 全固体電池用電極が全固体電池の負極に使用される場合、電極合剤の成形体における固体電解質の含有量は、負極内でのイオン伝導性をより高めて、全固体電池の出力特性をより向上させる観点から、負極活物質の含有量を100質量部としたときに、30質量部以上であることが好ましく、35質量部以上であることがより好ましい。ただし、電極合剤の成形体中の固体電解質の量が多すぎると、他の成分の量が少なくなると、それらによる効果が小さくなる虞がある。よって、電極合剤の成形体における固体電解質の含有量は、負極活物質の含有量を100質量部としたときに、130質量部以下であることが好ましく、110質量部以下であることがより好ましい。
- [0057] 全固体電池用電極が有する電極合剤の成形体には、導電助剤を含有させることができる。このような導電助剤としては、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛）、グラフェン（単層グラフェン、多層グラフェン）、カーボンナノチューブなどの高結晶性の炭素材料；カーボンブラックなどの低結晶性の炭素材料；などが挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を使用することができる。
- [0058] 全固体電池用電極が全固体電池の正極に使用される場合、電極合剤の成形体における導電助剤の含有量は、1～10質量%であることが好ましい。また、全固体電池用電極が全固体電池の負極に使用される場合、電極合剤の成形体における導電助剤の含有量は、5～15質量%であることが好ましい。
- [0059] 全固体電池用電極が有する電極合剤の成形体には、バインダを含有させることができる。その具体例としては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などのフッ素樹脂などが挙げられる。なお、例えば電極合剤の成形体に硫化物系固体電解質を含有させる場合のように、バインダを使用しなくても、電極合剤の成形体を形成する上で良好な成形性が確保できる場合には、電極合剤の成形体にはバインダを含有させなくてもよい。
- [0060] 電極合剤の成形体において、バインダを要する場合には、その含有量は、15質量%以下であることが好ましく、また、0.5質量%以上であること

が好ましい。他方、電極合剤の成形体において、バインダを要しなくても成形性が得られる場合には、その含有量が、0.5質量%以下であることが好ましく、0.3質量%以下であることがより好ましく、0質量%である（すなわち、バインダを含有させない）ことがさらに好ましい。

[0061] 電極合剤の成形体の厚みは、500～3000 μm であることが好ましい。

[0062] 電極合剤の成形体の形状については特に制限はなく、平面視で円形や多角形のペレット状（平板状）などとすることができる。

[0063] 全固体電池用電極には集電体を用いることができる。全固体電池用電極が全固体電池の正極に使用される場合の集電体としては、アルミニウムやステンレス鋼などの金属の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタル、発泡メタル；カーボンシート；などが挙げられる。また、全固体電池用電極が全固体電池の負極に使用される場合の集電体としては、銅製やニッケル製の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタル、発泡メタル；カーボンシート；などが挙げられる。集電体の厚みは、30～100 μm であることが好ましい。

[0064] 全固体電池用電極の製造方法の工程（a）では、活物質と固体電解質（A）とを含む合剤1を加圧して合剤1を複合体とする。

[0065] 合剤1の調製方法については特に制限はなく、活物質および固体電解質（A）などを公知の方法で混合すればよい。

[0066] 電極合剤の形成体に導電助剤やバインダを含有させる場合には、これらを合剤1の調製時に添加することができる。また、後述するように、工程（a）の後に、複合体とした合剤1を粉砕して大きさの調整された粒状物としてから工程（b）で合剤2を調製する場合には、導電助剤やバインダは合剤2の調製時に添加してもよい。

[0067] 合剤1を複合体とする際の加圧成形の手段については特に制限はなく、粉体を加圧成形可能な公知の装置を用いればよいが、加圧する圧力を、800 MPa以上、好ましくは1000 MPa以上、より好ましくは1200 MPa

a以上とする。これにより、合剤1の複合体の密度を高め、これによる作用と、その後の工程で使用する固体電解質による作用とが相まって、最終的に得られる電極合剤の成形体の密度を高め、内部抵抗を低減することが可能となる。なお、合剤1を複合体とする際に付加する圧力の上限値は、通常、2000MPa程度である。

[0068] 加圧により得られる合剤1の複合体の形状については特に制限はなく、平面視で円形や多角形のペレット状（平板状）、球状などとすることができる。また、合剤1の複合体のサイズとしては、加圧時の全圧が一般的な成形装置で印加できる範囲（例えば、200kN程度まで）となるよう、平面視での面積を、例えば、1.8cm²以下とすることが好ましく、1.5cm²以下とすることがより好ましく、1cm²以下とすることが特に好ましい。一方、生産性を向上させるためには、前記複合体の平面視での面積を、0.1cm²以上とすることが好ましく、0.2cm²以上とすることがより好ましく、0.5cm²以上とすることが特に好ましい。

[0069] また、複合体の厚みは、これを粉砕して大きさを調整して用いる場合には特に限定はされず、加圧成形時の形状のまま合剤2の形成に用いる場合には、作製しようとする電極合剤の成形体の厚みを考慮して調整すればよい。

[0070] 全固体電池用電極の製造方法の工程（b）では、工程（a）で得られた合剤1の複合体を固体電解質（B）と混合して合剤2を調製する。

[0071] 合剤2の調製に際しては、合剤1は、工程（a）によって得られた複合体のまま使用してもよく、また、工程（b）に先立って、合剤1の複合体を粉砕する工程を設け、この工程によって得られた粒状物の形態で使用してもよい。合剤1の複合体を粉砕して粒状物としてから調製した合剤2を使用することで、得られる電極合剤の成形体中の各成分の分布の均一性がより向上することから、全固体電池用電極、およびこの電極を用いて得られる全固体電池の特性が、より良好となる。

[0072] 合剤1の複合体を粉砕して粒状物とする場合、電極合剤の成形体をより高密度で成形しやすくするために、そのサイズとしては、例えば、平均粒径が

50 μm よりも大きいことが好ましく、100 μm よりも大きいことがより好ましい。一方、電極合剤の成形体の厚みを好適な範囲とするため、前記粒状物の平均粒径は1 mm以下とするのが適切である。ここでいう前記粒状物の平均粒径は、前記の正極活物質などの平均粒子径の測定方法と同じ方法で求められる D_{50} である。

[0073] 合剤2の調製に際しては、工程(a)で得られた複合体：100質量部に対して、固体電解質(B)の量を20～60質量部とすることが好ましい。よって、工程(a)で合剤1の調製に使用する固体電解質(A)の量は、この工程(b)で使用する量を考慮して決定すればよい。

[0074] また、前記の通り、工程(a)で得られた複合体を粉砕した粒状物を用いて合剤2を調製する場合には、導電助剤やバインダを合剤2に添加してもよい。

[0075] 合剤2の調製方法については特に制限はなく、合剤2に含有させる各種成分を公知の方法で混合すればよい。

[0076] 全固体電池用電極の製造方法の工程(c)では、合剤2を所定の厚みで1.8 cm^2 より大きな面積を有する層状物とした後加圧して、電極合剤の成形体を形成する。

[0077] 加圧成形の手段については特に制限はなく、帯状の膜や粉体やペレット状のものを加圧成形可能な公知の装置を用いればよいが、加圧する圧力を、全圧が一般的な成形装置で印加できる範囲（例えば、200 kN程度まで）となるよう、前記合剤2の層状物の面積に応じて調整すればよく、例えば、前記合剤2の層状物の面積が5 cm^2 の場合には最大で400 MPa程度とすることができる。これにより、電極合剤の成形体の密度を容易に高め得るため、全固体電池用電極の内部抵抗を低減することができる。

[0078] なお、電極合剤の成形体の密度を高めるために、前記層状物を加圧する圧力は、200 MPa以上であることが好ましく、300 MPa以上であることがより好ましい。

[0079] 電極合剤の成形体は、そのまま全固体電池用電極とすることができるが

、集電体も有する全固体電池用電極とする場合には、例えば、工程（c）において、集電体上で合剤2を加圧して電極合剤の成形体を形成することで得ることができる。

[0080] また、予め固体電解質層を用意しておき、この固体電解質層上で工程（c）によって電極合剤の成形体を形成することで、固体電解質層と全固体電池用電極とを接合することもできる。さらには、固体電解質層の片面に工程（c）によって正極合剤の成形体（または負極合剤の成形体）を形成し、さらに固体電解質層の他面に工程（c）によって負極合剤の成形体（または正極合剤の成形体）を形成することで、固体電解質層の両面に全固体電池用電極が形成された発電素子を得ることもできる。

[0081] 本発明の製造方法によって得られる全固体電池用電極における電極合剤の成形体では、平面視での面積については、 1.8 cm^2 より大きな値であれば特に制限はなく、一般的な油圧プレス機や金型を用いると、従来から採用されている電極と同程度の面積（例えば、コイン形電池の場合、 $\sim 3\text{ cm}^2$ 程度）で形成することができるが、ロールプレス機などを用いて加圧成形することにより、 10 cm^2 以上と大きくすることも可能であり、より広い電極面積を必要とする電池にも対応することができ、このような場合にも、内部抵抗が小さく良好な特性を有する全固体電池用電極とすることができる。

[0082] <全固体電池>

本発明の全固体電池は、正極合剤の成形体を有する正極と、固体電解質層と、負極合剤の成形体を有する負極とが積層された発電素子が、外装体内に封入されており、前記正極および前記負極のうちの少なくとも一方が、本発明の全固体電池用電極である。

[0083] すなわち、本発明の全固体電池では、内部抵抗が低い全固体電池用電極を正極および負極のうちの少なくとも一方に有することから、内部抵抗が低減されたものとなる。

[0084] 本発明の全固体電池は、正極および負極のうちの一方のみが本発明の全固体電池用電極であればよいが、正極および負極の両方が本発明の全固体電池

用電極であることが好ましい。

- [0085] 全固体電池において、正極のみを本発明の全固体電池用電極とする場合の負極としては、工程（a）および工程（b）を経ずに、負極活物質や固体電解質などの構成材料を混合した負極合剤を、工程（c）と同様の手法で成形して得られた負極合剤の成形体を有する負極；負極活物質として機能する各種合金（リチウム－アルミニウム合金、リチウム－インジウム合金などのリチウム合金など）や金属リチウムの箔のみからなる負極、若しくは前記箔を集電体上に活物質層として積層した負極；などを用いることができる。
- [0086] 全固体電池において、負極のみを本発明の全固体電池用電極とする場合の正極としては、工程（a）および工程（b）を経ずに、正極活物質や固体電解質などの構成材料を混合した正極合剤を、工程（c）と同様の手法で成形して得られた正極合剤の成形体を有する正極などを用いることができる。
- [0087] 全固体電池に係る発電素子における固体電解質層を構成する固体電解質の具体例としては、全固体電池用電極に使用し得るものとして先に例示した固体電解質と同じものなどが挙げられる。前記例示の固体電解質の中でも、リチウムイオン伝導性が高く、また、成形性を高める機能を有していることから、硫化物系固体電解質を用いることが好ましく、アルジロダイト型結晶構造を有する硫化物系固体電解質を用いることがより好ましく、前記一般組成式（1）、前記一般組成式（2）または前記一般組成式（3）で表されるものを用いることがさらに好ましい。
- [0088] 固体電解質層は、樹脂製の不織布などの多孔質体を支持体として有していてもよい。
- [0089] 固体電解質層の厚みは、10～200 μm であることが好ましい。
- [0090] 全固体電池は、正極および負極のうちの少なくとも一方を、本発明の全固体電池用電極の製造方法で製造して発電素子を形成し、これを外装体に封入して製造される。
- [0091] 図1に本発明の全固体電池の一例を模式的に表す縦断面図を示す。図1に示す全固体電池10は、正極21、負極22およびこれらの間に介在する固

体電解質層 23 を有する発電素子 20 を有しており、この発電素子 20 が、外装容器 60 と蓋体 70 とで形成された外装体内に封入されて構成されている。

[0092] 外装容器 60 の図中下面には、全固体電池 10 が適用される機器と電氣的に接続するための外部端子 80、90 が設けられている。また、外部端子 80 は、発電素子 20 における正極 21 と、導通経路 81 を通じて電氣的に接続されている。さらに、外部端子 90 は、発電素子 20 における負極 22 と、リード 40 および導通経路 91 を通じて電氣的に接続されている。

[0093] 発電素子 20 を構成する正極 21 は、正極合剤層（正極合剤の成形体）211 と集電体 212 とを有している。また、発電素子 20 を構成する負極 22 は、負極合剤層（負極合剤の成形体）221 と集電体 222 とを有している。

[0094] そして、正極 21 の集電体 212 の表面（正極合剤層 211 とは反対側の表面）に、導電シート（金属箔や、発泡状金属多孔質体など）30 が配置されており、正極 21 は、集電体 212 が接することで導電シート 30 と導通し、この導電シート 30 が導通経路 81 と導通している。

[0095] また、図 1 に示す全固体電池 10 においては、リード 40 と蓋体 70 との間に、発電素子 20 を導電シート 30 側に向けて押圧する作用を有するスペーサー 50 が配置されており、このスペーサー 50 の作用によって、リード 40 と負極 22 および導通経路 91 との間の電氣的接続、正極 21 と導電シート 30 との間の電氣的接続、並びに導電シート 30 と導通経路 81 との間の電氣的接続が、より良好となっている。

[0096] また、図 2 には、本発明の全固体電池の他の例を模式的に表す縦断面図を示す。図 2 に示す全固体電池 11 は、外装缶 100 と、封口缶 110 と、これらの間に介在する樹脂製のガスケット 120 で形成された外装体内に、正極 21、固体電解質層 23 および負極 22 が積層された発電素子 20 が封入されている。

[0097] 封口缶 110 は、外装缶 100 の開口部にガスケット 120 を介して嵌合

しており、外装缶１００の開口端部が内方に締め付けられ、これによりガasket １２０が封口缶１１０に当接することで、外装缶１００の開口部が封口されて電池内部が密閉構造となっている。

[0098] 正極２１と外装缶１００との間には集電体１３０が介在しており、外装缶１００は、その内面で集電体１３０を介して正極２１と電氣的に接続することで正極端子を兼ねている。また、負極２２と封口缶１１０との間には集電体１３１が介在しており、封口缶１１０は、その内面で集電体１３１を介して負極２２と電氣的に接続することで負極端子を兼ねている。なお、電池の用途などによっては、外装缶が負極端子を兼ね、封口缶が正極端子を兼ねることもできる。

[0099] この図２に示すように、全固体電池は、正極とは別体の正極用の集電体や、負極とは別体の負極用の集電体を使用することもできる。また、正極や負極は、外装缶の内面や封口缶の内面と、集電体を介さずに直接接していてもよい。

[0100] 発電素子は、例えば、正極と固体電解質層と負極とを貼り合わせることで製造できる。この場合、例えば、まず固体電解質を加圧成形して固体電解質層を形成し、その片面に本発明の全固体電池用電極（正極または負極）を設け、さらに固体電解質層の他面に本発明全固体電池用電極（負極または正極）を設けたり、本発明の全固体電池用電極以外の電極（負極または正極）を貼り合わせたりして、製造することができる。固体電解質層上に本発明の全固体電池用電極を設けるにあたっては、別途製造した全固体電池用電極と、固体電解質層とを貼り合わせるなどする方法を採用することができるが、前記の通り、固体電解質層上で、全固体電池用電極を直接製造することもできる。

[0101] そして、得られた発電素子を外装体内に封入して、全固体電池を得る。全固体電池の外装体としては、図１に示すような外装容器と蓋体とを有する電池容器；図２に示すような外装缶と封口缶とを有する扁平形（コイン形、ボタン形など）の電池容器；樹脂フィルムや樹脂－金属ラミネートフィルムで

構成されたシート状の電池容器；などを用いることができる。

[0102] 図1に示すような外装容器と蓋体とを有する電池容器の場合、外装容器は、セラミックスや樹脂で構成されるものを使用できる。また、蓋体は、セラミックスや樹脂、金属（鉄－ニッケル合金や、鉄－ニッケル－コバルト合金などの鉄基合金など）で構成されるものを使用できる。さらに、外装容器において、外部端子や、電極積層体に係る電極と外部端子とを接続する導通経路は、マンガン、コバルト、ニッケル、銅、モリブデン、銀、パラジウム、タングステン、白金、金などの金属や、これらを含む合金などで構成することができる。

[0103] 外装容器と蓋体とは、接着剤で貼り合わせて封止することができる他、金属製の蓋体を使用する場合には、外装容器の凹部の側壁の蓋体側を金属（鉄－ニッケル合金や、鉄－ニッケル－コバルト合金などの鉄基合金など）で構成しておき、これと蓋体とを溶接することで封止することもできる。

[0104] 図2に示すような外装缶および封口缶を有する電池容器の場合、外装缶および封口缶にはステンレス鋼製のものなどが使用できる。また、外装缶と封口缶との封口には、樹脂製の接着剤を使用したり、ガスケットを介在させてかしめる方法を使用したりできる。ガスケットの素材には、ポリプロピレン、ナイロンなどを使用できるほか、電池の用途との関係で耐熱性が要求される場合には、テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルコキシエチレン共重合体（PFA）などのフッ素樹脂、ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリスルフォン（PSF）、ポリアリレート（PAR）、ポリエーテルスルフォン（PES）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）などの融点が240℃を超える耐熱樹脂を使用することもできる。また、電池が耐熱性を要求される用途に適用される場合、その封口には、ガラスハーメチックシールを利用することもできる。

実施例

[0105] 以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は、本発明を制限するものではない。

[0106] (実施例1)

<正極の作製>

表面に LiNbO_3 の被覆層が形成された平均粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ （正極活物質）：83質量部と、平均粒子径が $0.7\text{ }\mu\text{m}$ の硫化物系固体電解質（ $\text{Li}_{5.8}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{1.2}$ ）：14質量部と、平均粒子径： $8\text{ }\mu\text{m}$ 、厚み： $10\sim 20\text{ nm}$ 、BET比表面積： $24\text{ m}^2/\text{g}$ のグラフェン（導電助剤）：3質量部とを混合して合剤1を得た。

[0107] 次に、前記合剤1を粉末成形金型に入れ、プレス機を用いて 1400 MPa の面圧（全圧は、使用したプレス機の上限值である 110 kN ）で加圧成形を行い、平面視が円形の複合体（直径： 1 cm 、面積： 0.79 cm^2 、空隙率：4%）を作製した。

[0108] さらに、前記複合体を粉砕して平均粒径が約 $300\text{ }\mu\text{m}$ の粒状物とした後、前記粒状物：65質量部と、前記と同じ硫化物系固体電解質：32質量部と、前記と同じグラフェン：3質量部とを混合して合剤2を得た。

[0109] この合剤2を粉末成形金型に入れ、前記と同じプレス機を用いて 350 MPa の面圧（全圧は、使用したプレス機の上限值である 110 kN ）で加圧成形を行い、平面視が円形の正極合剤の成形体（直径： 2 cm 、面積： 3.14 cm^2 、厚み： 0.96 mm 、空隙率：7%）よりなる正極を作製した。前記正極合剤全体に含有されている正極活物質と固体電解質と導電助剤の割合は、54：41：5（質量比）であった。

[0110] <電池の組み立て>

平均粒子径が $2\text{ }\mu\text{m}$ のチタン酸リチウム（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、負極活物質）と、前記正極で用いたものと同じ硫化物系固体電解質と、前記正極で用いたものと同じグラフェン（導電助剤）とを、質量比が50：41：9となる割合で混合して負極合剤を調製した。

[0111] 粉末成形金型内の前記正極となる成形体の上に、前記正極で用いたものと同じ硫化物系固体電解質を配置し、プレス機を用いて 70 MPa の面圧で加圧成形を行い、固体電解質層の仮成形層を形成した。さらに、前記固体電解

質層の仮成形層の上面に、前記負極合剤を配置して50MPaの面圧で加圧成形を行い、固体電解質層の仮成形層の上に、さらに負極の仮成形層を形成した後、全体を350MPaの面圧（全圧は、使用したプレス機の上限值である110kN）で加圧成形し、前記正極と、厚みが0.1mmの固体電解質層と、厚みが1.4mmの成形体よりなる負極とが積層された発電素子を作製した。

[0112] 東洋炭素株式会社製の可撓性黒鉛シート「PERMA-FOIL（製品名）」（厚み：0.1mm、見かけ密度：1.1g/cm³）を前記発電素子と同じ大きさに打ち抜いたものを2枚用意し、そのうちの1枚を、ポリフェニレンスルフィド製の環状ガスケットをはめ込んだステンレス鋼製の封口缶の内底面上に配置し、その上に、前記発電素子を、負極が黒鉛シート側となるようにして配置した。さらに、黒鉛シートの残りの1枚を前記成形体の正極上に配置し、ステンレス鋼製の外装缶をかぶせた後、外装缶の開口端部を内方にかしめて封止を行うことにより、図2に示される構造の全固体二次電池（コイン形全固体二次電池）を作製した。

[0113] （実施例2）

合剤1の複合体を粉砕して平均粒径が約30μmの粒状物とした以外は、実施例1と同様にして合剤2を作製し、さらに、前記合剤2を用いて正極合剤の成形体（直径：2cm、面積：3.14cm²、厚み：0.98mm、空隙率：9%）よりなる正極を作製した以外は、実施例1と同様にしてコイン形全固体二次電池を作製した。

[0114] 比較例1

実施例1で用いたものと同じ正極活物質と固体電解質と導電助剤を、54：41：5の割合（質量比）で混合して正極合剤を作製した。次に、前記正極合剤を粉末成形金型に入れ、プレス機を用いて350MPaの面圧（全圧は、使用したプレス機の上限值である110kN）で加圧成形を行い、平面視が円形の正極合剤の成形体（直径：2cm、面積：3.14cm²、厚み：0.96mm、空隙率：17%）よりなる正極を作製した。

[0115] そして、前記正極を用いて発電素子を作製した以外は、実施例 1 と同様に
してコイン形全固体二次電池を作製した。

[0116] 比較例 2

実施例 1 で用いたものと同じ正極活物質と固体電解質と導電助剤を、5 4
: 4 1 : 5 の割合（質量比）で混合して合剤 1 を作製した。

[0117] 次に、前記合剤 1 を粉末成形金型に入れ、プレス機を用いて 1 4 0 0 M P a
の面圧（全圧は、使用したプレス機の上限值である 1 1 0 k N）で加圧成
形を行い、平面視が円形の複合体（直径：1 c m、空隙率：5 %）を作製し
た。

[0118] さらに、前記複合体を粉砕して平均粒径が約 3 0 μ m の粒状物とした後、
前記粒状物を粉末成形金型に入れ、プレス機を用いて 3 5 0 M P a の面圧（
全圧は、使用したプレス機の上限值である 1 1 0 k N）で加圧成形を行い、
平面視が円形の正極合剤の成形体（直径：2 c m、面積：3. 1 4 c m²、厚
み：0. 9 6 m m、空隙率：1 2 %）よりなる正極を作製した。

[0119] そして、前記正極を用いて発電素子を作製した以外は、実施例 1 と同様に
してコイン形全固体二次電池を作製した。

[0120] 〔内部抵抗評価〕

実施例および比較例の全固体二次電池各 1 0 個について、0. 5 C の電流
値で電池電圧が 2. 6 V になるまで行う定電流充電と、2. 6 V の電圧で電
流値が 0. 0 1 C になるまで行う定電圧充電とを組み合わせた定電流一定電
圧充電を行い、さらに 0. 0 5 C の電流値で電池電圧が 1. 0 V になるまで
定電流放電を行う化成処理を行った。化成処理後の各電池に 1 k H z の交流
を印加して電池の内部抵抗を測定し、1 0 個の電池の平均値を求めた。その
結果を、実施例 1 の電池の内部抵抗を 1 0 0 とする相対値で表 1 に示した。

[0121] 実施例および比較例のそれぞれの電池において、負極および固体電解質層
は共通していることから、電池の内部抵抗の差異は、そのまま正極の内部抵
抗の差異を反映していると考えられる。従って、この測定によって得られる
電池の内部抵抗により、正極の内部抵抗を評価することができる。

[0122] [表1]

	電池の内部抵抗
実施例1	100
実施例2	118
比較例1	260
比較例2	176

[0123] 表1に示される結果から、活物質と固体電解質とを含む合剤を一旦800 MPa以上の圧力で加圧して高密度の複合体とした後、これを固体電解質と混合して正極合剤を構成した実施例1および2の全固体二次電池は、前記複合体を形成せずに正極合剤を構成した比較例1の全固体二次電池、および前記複合体を形成しても、これを固体電解質と混合せず前記複合体のみで正極合剤を構成した比較例2の全固体二次電池と比べ、電池の内部抵抗が低く、従って正極の内部抵抗を低減することができた。

[0124] 本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で、前記以外の形態としても実施が可能である。本出願に開示された実施形態は一例であって、本発明は、これらの実施形態には限定されない。本発明の範囲は、前記の明細書の記載よりも、添付されている請求の範囲の記載を優先して解釈され、請求の範囲と均等の範囲内での全ての変更は、請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0125] 本発明の全固体電池は、従来から知られている全固体電池（全固体一次電池または全固体二次電池）と同じ用途に適用することができる。また、本発明の全固体電池用電極は、本発明の全固体電池を構成できる。

符号の説明

- [0126] 10、11 全固体電池
 20 発電素子
 21 正極
 211 正極合剤層（正極合剤の成形体）

- 2 1 2 集電体
- 2 2 負極
- 2 2 1 負極合剤層（負極合剤の成形体）
- 2 2 2 集電体
- 2 3 固体電解質層
- 3 0 導電シート
- 4 0 リード
- 5 0 スペーサー
- 8 0、9 0 外部端子
- 8 1、9 1 導通経路
- 1 0 0 外装缶
- 1 1 0 封口缶
- 1 2 0 ガスケット
- 1 3 0、1 3 1 集電体

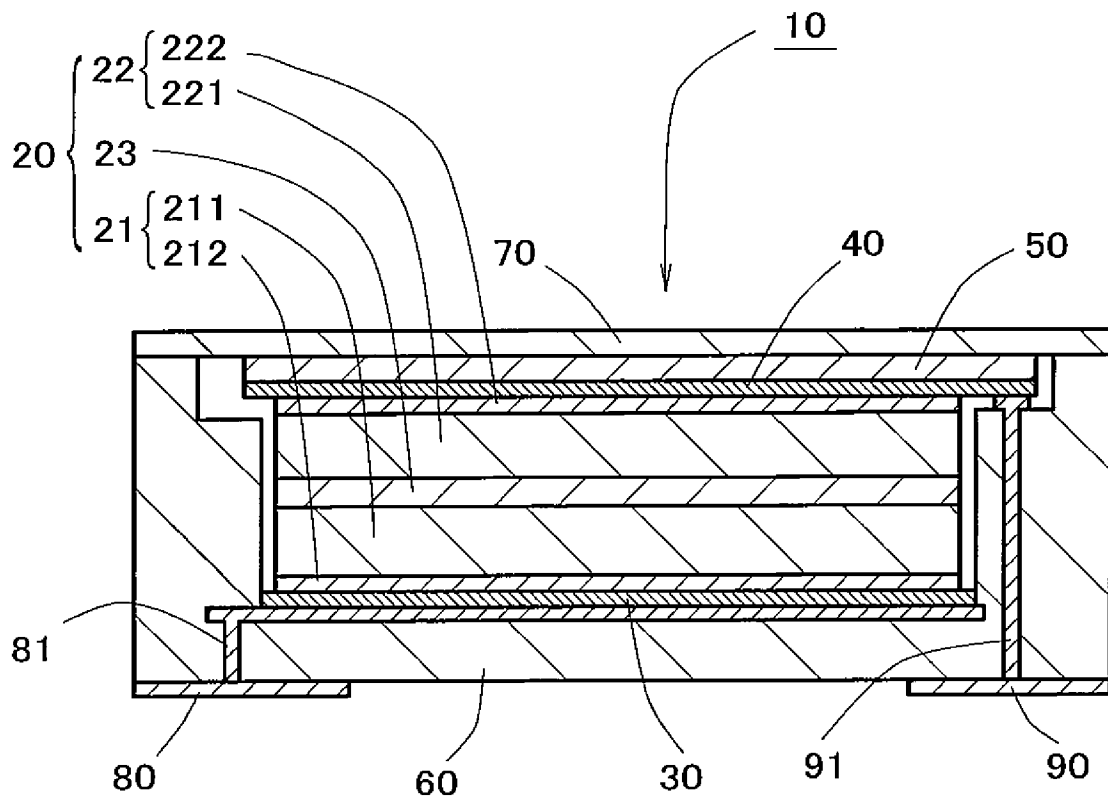
請求の範囲

- [請求項1] 活物質と固体電解質（A）とを含む合剤が加圧成形されてなる複合体と、前記固体電解質（A）と同じかまたは異なる固体電解質（B）とを含む電極合剤の成形体を有し、
前記電極合剤の成形体は、空隙率が10%以下であり、 1.8 cm^2 より大きな面積を有することを特徴とする全固体電池用電極。
- [請求項2] 前記複合体は、平均粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ よりも大きい粒状物である請求項1に記載の全固体電池用電極。
- [請求項3] 前記固体電解質（A）および前記固体電解質（B）が、硫化物系固体電解質である請求項1に記載の全固体電池用電極。
- [請求項4] 請求項1に記載された全固体電池用電極の製造方法であって、
活物質と固体電解質（A）とを含む合剤1を 800 MPa 以上の圧力で加圧して複合体を形成する工程（a）と、
前記複合体と、前記固体電解質（A）と同じかまたは異なる固体電解質（B）とを混合して合剤2を調製する工程（b）と、
所定の厚みで 1.8 cm^2 より大きな面積を有する前記合剤2の層状物を形成し、 800 MPa 未満の所定の圧力で加圧して、電極合剤の成形体を形成する工程（c）とを有することを特徴とする全固体電池用電極の製造方法。
- [請求項5] 前記工程（a）と前記工程（b）との間に、前記複合体を粉砕して大きさを調整する工程をさらに有する請求項4に記載の全固体電池用電極の製造方法。
- [請求項6] 前記固体電解質（A）および前記固体電解質（B）が、硫化物系固体電解質である請求項4または5に記載の全固体電池用電極の製造方法。
- [請求項7] 正極合剤の成形体を有する正極と、固体電解質層と、負極合剤の成形体を有する負極とが積層された発電素子が、外装体内に封入されてなる全固体電池であって、

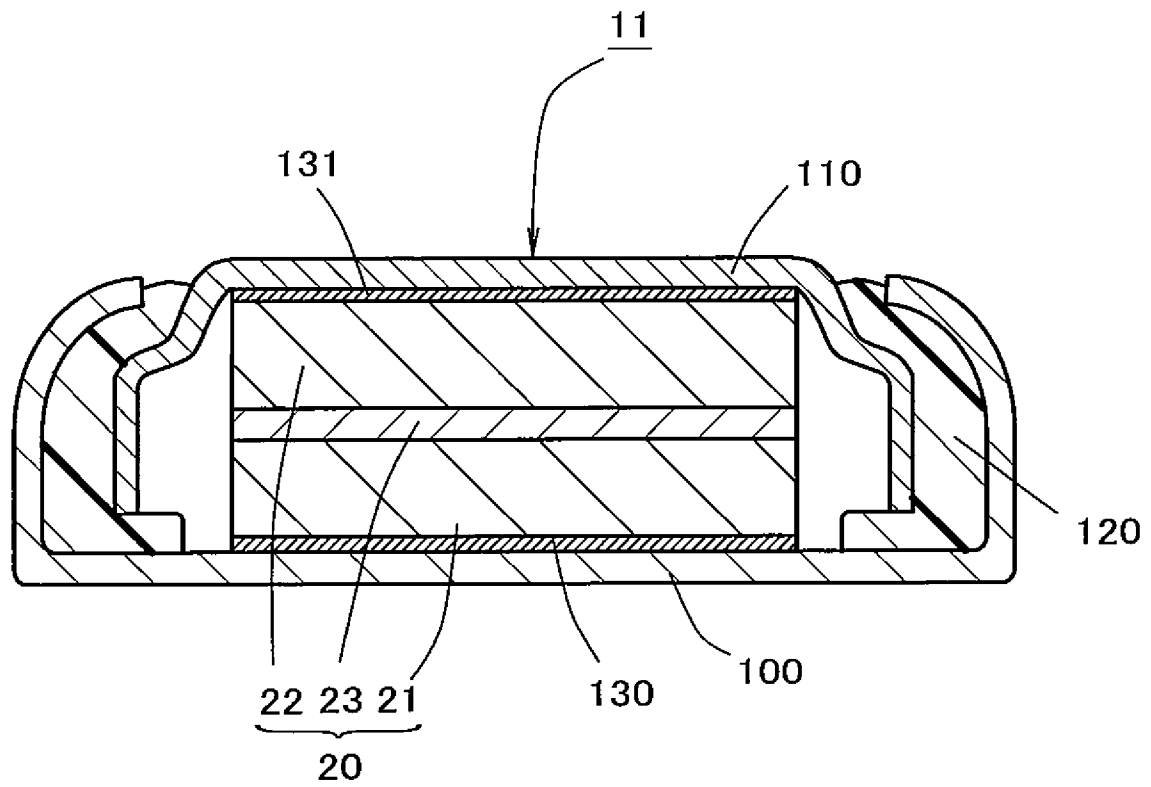
前記正極および前記負極のうちの少なくとも一方が、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の全固体電池用電極であることを特徴とする全固体電池。

[請求項8] 前記正極合剤の成形体、前記固体電解質層および前記負極合剤の成形体のうちの少なくとも 1 つが、硫化物系固体電解質を含有する請求項 7 に記載の全固体電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/000724

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/13 (2010.01)i; H01M 4/139 (2010.01)i; H01M 4/36 (2006.01)i; H01M 4/62 (2006.01)i; H01M 10/052 (2010.01)i; H01M 10/0562 (2010.01)i; H01M 10/0585 (2010.01)i FI: H01M4/13; H01M4/139; H01M4/36 A; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/13; H01M4/139; H01M4/36; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/121642 A1 (SONY CORPORATION) 22 August 2013 (2013-08-22) entire text, all drawings	1-8
A	JP 2017-111954 A (SEIKO EPSON CORP.) 22 June 2017 (2017-06-22) entire text, all drawings	1-8
A	JP 2018-163736 A (SEIKO EPSON CORP.) 18 October 2018 (2018-10-18) entire text, all drawings	1-8
P, X	JP 2023-145413 A (TDK CORP.) 11 October 2023 (2023-10-11) paragraphs [0034]-[0051], [0074]-[0122]	1, 3, 7-8
P, A	entire text, all drawings	2, 4-6
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 March 2024		Date of mailing of the international search report 02 April 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/000724

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2013/121642	A1	22 August 2013	US 2014/0377627 A1 entire text, all drawings CN 104106164 A	
JP	2017-111954	A	22 June 2017	(Family: none)	
JP	2018-163736	A	18 October 2018	(Family: none)	
JP	2023-145413	A	11 October 2023	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i;
H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i
FI: H01M4/13; H01M4/139; H01M4/36 A; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

H01M4/13; H01M4/139; H01M4/36; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2013/121642 A1（ソニー株式会社）22.08.2013（2013-08-22） 全文、全図	1-8
A	JP 2017-111954 A（セイコーエプソン株式会社）22.06.2017（2017-06-22） 全文、全図	1-8
A	JP 2018-163736 A（セイコーエプソン株式会社）18.10.2018（2018-10-18） 全文、全図	1-8
P, X	JP 2023-145413 A（TDK株式会社）11.10.2023（2023-10-11） 段落0034-0051, 0074-00122	1, 3, 7-8
P, A	全文、全図	2, 4-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 25.03.2024

国際調査報告の発送日 02.04.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

川村 裕二 4X 3349

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/000724

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2013/121642	A1	22.08.2013	US 2014/0377627 A1 全文、全図 CN 104106164 A	
JP	2017-111954	A	22.06.2017	(ファミリーなし)	
JP	2018-163736	A	18.10.2018	(ファミリーなし)	
JP	2023-145413	A	11.10.2023	(ファミリーなし)	