

(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
2025年1月30日(30.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/022624 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/027441

(22) 国際出願日: 2023年7月26日(26.07.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 日産自動車株式会社(NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 土井 将太郎(DOI, Shotaro); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 柴村 竜士(SHIBAMURA, Ryuji); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 吉

富 寛晃(YOSHITOMI, Hiroaki); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 上田 純史(UEDA, Junji); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP).

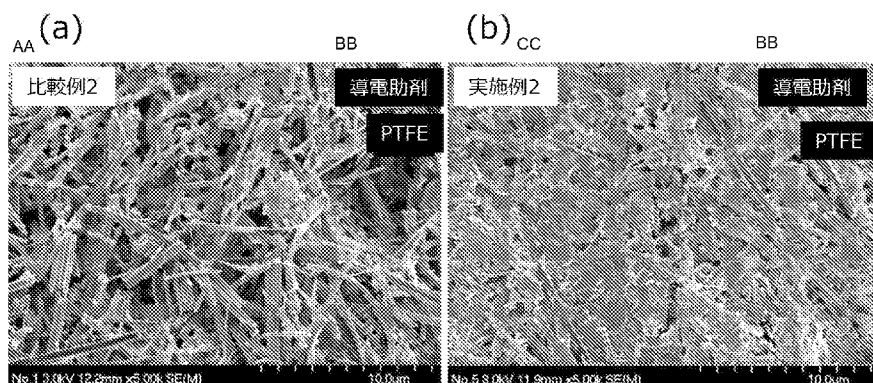
(74) 代理人: I B C 一番町弁理士法人(IBC); 〒1020082 東京都千代田区一番町10番地2 Tokyo (JP).

(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, 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,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE FOR ALL-SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称: 全固体電池用正極

[図3]



AA ... Comparison example 2
BB ... Conductive assistant
CC ... Embodiment 2

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a positive electrode for an all-solid battery which is excellent in strength and can improve cycle durability of a battery. According to the present invention, there is provided a positive electrode for an all-solid-state battery having a positive electrode active material layer containing a positive electrode active material, a solid electrolyte, a binder containing polytetrafluoroethylene, and a fibrous conductive assistant, wherein the positive electrode active material layer contains a composite of a film made of the polytetrafluoroethylene and the fibrous conductive assistant.

(57) 要約: 本発明は、強度に優れ、電池のサイクル耐久性を向上させうる、全固体電池用正極を提供することを目的とする。本発明によれば、正極活物質と、固体電解質と、ポリテトラフルオロエチレンを含むバインダと、繊維状導電助剤と、を含む正極活物質層を有する全固体電池用正極であって、前記正極活物質層は、前記ポリテトラフルオロエチレンからなる膜と前記繊維状導電助剤との複合体を含む、全固体電池用正極が提供される。

[続葉有]

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))

明 細 書

発明の名称：全固体電池用正極

技術分野

[0001] 本発明は、全固体電池用正極に関する。

背景技術

[0002] 近年、電解質に酸化物系や硫化物系の固体電解質を用いた全固体電池に関する研究開発が盛んに行われている。固体電解質は、固体中でイオン伝導が可能なイオン伝導体を主体として構成される材料である。このため、全固体電池においては、従来の非水電解質を用いた液系電池のように可燃性の有機電解液に起因する各種問題が原理的に発生しないという利点がある。また一般に、高電位・大容量の正極材料、大容量の負極材料を用いると電池の出力密度およびエネルギー密度の大幅な向上が図れる。

[0003] 一般的な全固体電池において、正極は正極集電体の表面に正極活物質層が配置された構成を有する。そして、正極活物質層は、正極活物質に加えて、正極活物質層中の導電性を向上させるための導電助剤と、正極活物質層中のリチウムイオン伝導性を向上させるための固体電解質と、正極活物質、導電助剤、および固体電解質の粒子同士や、これらの粒子を正極集電体に結着させるためのバインダとを含む。

[0004] ここで、国際公開第2022/050252号には、全固体電池用合剤に含まれるバインダとして、所定の微細な繊維構造を有するポリテトラフルオロエチレン樹脂を用いることが開示されている。

発明の概要

[0005] しかしながら、本発明者らの検討によれば、国際公開第2022/050252号に記載されたバインダを用いた場合であっても、耐久性が低く、強度が不十分であることが判明した。

[0006] そこで本発明は、強度に優れ、電池のサイクル耐久性を向上させうる、全固体電池用正極を提供することを目的とする。

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、繊維状導電助剤を用い、正極活物質層において繊維状導電助剤とポリテトラフルオロエチレンとを特定の複合体の構造とすることで、上記課題が解決されることを見出した。また、当該複合体を含む正極活物質層は、繊維状のポリテトラフルオロエチレンと繊維状導電助剤とを含む正極合剤を加熱しつつ圧延することにより得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち、本発明の一形態は、正極活物質と、固体電解質と、ポリテトラフルオロエチレンを含むバインダと、繊維状導電助剤と、を含む正極活物質層を有する全固体電池用正極であって、前記正極活物質層は、前記ポリテトラフルオロエチレンからなる膜と前記繊維状導電助剤との複合体を含む、全固体電池用正極である。

[0009] また、本発明の一形態は、正極活物質と、固体電解質と、ポリテトラフルオロエチレンを含むバインダと、繊維状導電助剤と、を含む正極活物質層を有する全固体電池用正極の製造方法であって、前記正極活物質、前記固体電解質、前記繊維状導電助剤および繊維状の前記ポリテトラフルオロエチレンを含む正極合剤を40℃以上に加熱しつつ圧延する工程を含む、全固体電池用正極の製造方法である。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図1は、本発明に係る全固体電池の一実施形態である扁平積層型の全固体リチウム二次電池の外観を表した斜視図である。

[図2]図2は、図1に示す2-2線に沿う断面図である。

[図3]図3(a)および図3(b)は、それぞれ、比較例2および実施例2で作製した正極活物質層の塩酸処理後の試料のSEM画像である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の一形態は、正極活物質と、固体電解質と、ポリテトラフルオロエチレンを含むバインダと、繊維状導電助剤と、を含む正極活物質層を有する全固体電池用正極であって、前記正極活物質層は、前記ポリテトラフルオロエチレンからなる膜と前記繊維状導電助剤との複合体を含む、全固体電池用

正極である。本形態によれば、強度に優れた正極が得られうる。また、本形態の全固体電池用正極を用いた全固体電池においてサイクル耐久性が向上しうる。

[0012] 以下、図面を参照しながら、本発明の実施形態を説明するが、本発明の技術的範囲は特許請求の範囲の記載に基づいて定められるべきであり、以下の形態のみに制限されない。なお、図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

[0013] 図1は、本発明の一実施形態である扁平積層型の全固体リチウム二次電池の外観を表した斜視図である。図2は、図1に示す2-2線に沿う断面図である。積層型とすることで、電池をコンパクトにかつ高容量化することができる。なお、本明細書においては、図1および図2に示す扁平積層型の双極型でない全固体リチウム二次電池（以下、単に「積層型二次電池」とも称する）を例に挙げて詳細に説明する。ただし、本形態に係る二次電池の内部における電氣的な接続形態（電極構造）で見た場合、非双極型（内部並列接続タイプ）電池および双極型（内部直列接続タイプ）電池のいずれにも適用しうるものである。

[0014] 図1に示すように、積層型二次電池10aは、扁平矩形形状を有しており、その両側部からは電力を取り出すための負極集電板25、正極集電板27が引き出されている。発電要素21は、積層型二次電池10aの電池外装材（ラミネートフィルム29）によって包まれ、その周囲は熱融着されており、発電要素21は、負極集電板25および正極集電板27を外部に引き出した状態で密封されている。なお、図1に示す集電板（25、27）の取り出しは、負極集電板25と正極集電板27とを同じ辺から引き出すようにしてもよいし、負極集電板25と正極集電板27をそれぞれ複数に分けて、各辺から取り出すようにしてもよいなど、図1に示すものに制限されるものではない。

[0015] 図2に示すように、本実施形態の積層型二次電池10aの発電要素21は、充電時においては、負極集電体11'の両面にリチウム金属を含む負極活

物質層 1 3 が配置された負極と、固体電解質層 1 7 と、正極集電体 1 1” の両面にリチウム遷移金属複合酸化物を含む正極活物質層 1 5 が配置された正極とを積層した構成を有している。具体的には、1 つの負極活物質層 1 3 とこれに隣接する正極活物質層 1 5 とが、固体電解質層 1 7 を介して対向するようにして、負極、固体電解質層および正極がこの順に積層されている。これにより、隣接する負極、固体電解質層、および正極は、1 つの単電池層 1 9 を構成する。したがって、図 2 に示す積層型二次電池 1 0 a は、単電池層 1 9 が複数積層されることで、電氣的に並列接続されてなる構成を有するともいえる。

[0016] 負極集電体 1 1’ および正極集電体 1 1” には、各電極（負極および正極）と導通される負極集電板 2 5 および正極集電板 2 7 がそれぞれ取り付けられ、ラミネートフィルム 2 9 の端部に挟まれるようにしてラミネートフィルム 2 9 の外部に導出される構成を有している。負極集電板 2 5 および正極集電板 2 7 は、それぞれ必要に応じて負極端子リードおよび正極端子リード（図示せず）を介して、各電極の負極集電体 1 1’ および正極集電体 1 1” に超音波溶接や抵抗溶接等により取り付けられていてもよい。

[0017] 本形態に係る積層型二次電池 1 0 a は、図 1 に示すラミネートフィルム 2 9 に封止された発電要素 2 1 と、ラミネートフィルム 2 9 に封止された発電要素 2 1 が 2 枚の板状部材によって挟持され、さらに締結部材を用いて締結されていることが好ましい。これにより、上記板状部材および締結部材は、発電要素 2 1 をその積層方向に加圧（拘束）する加圧部材として機能する。板状部材としては、金属板や樹脂板などが挙げられる。また、締結部材としてはボルトおよびナットなどが挙げられる。ただし、加圧部材は発電要素 2 1 をその積層方向に加圧することができる部材であれば特に制限されない。加圧部材として、典型的には、板状部材のように剛性を有する材料から形成された板と上述した締結部材との組み合わせが用いられる。また、締結部材についても、ボルトおよびナットのみならず、発電要素 2 1 をその積層方向に拘束するように板状部材の端部を固定するテンションプレートなどが用い

られてもよい。なお、発電要素21に印加される荷重（発電要素の積層方向における拘束圧力）の下限は、例えば0.1MPa以上であり、好ましくは1MPa以上であり、より好ましくは3MPa以上であり、さらに好ましくは5MPa以上である。発電要素の積層方向における拘束圧力の上限は、例えば100MPa以下であり、好ましくは70MPa以下であり、より好ましくは40MPa以下であり、さらに好ましくは10MPa以下である。

[0018] 以下、上述した積層型二次電池10aの主な構成要素について説明する。

[0019] [集電体]

集電体（負極集電体11'および正極集電体11''）は、電池反応（充放電反応）の進行に伴って正極から外部負荷に向かって放出され、または電源から正極に向かって流入する電子の流路として機能する導電性の部材である。集電体を構成する材料に特に制限はないが、例えば、金属や、導電性を有する樹脂が採用されうる。

[0020] 具体的には、金属としては、アルミニウム、ニッケル、鉄、ステンレス、チタン、銅などが挙げられる。これらのほか、ニッケルとアルミニウムとのクラッド材、銅とアルミニウムとのクラッド材などが用いられてもよい。また、金属表面にアルミニウムが被覆されてなる箔であってもよい。なかでも、電子伝導性や電池作動電位、活物質の密着性等の観点からは、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケルが好ましい。

[0021] また、後者の導電性を有する樹脂としては、導電性高分子材料や非導電性高分子材料に必要な応じて導電性フィラーが添加された樹脂が挙げられる。

[0022] なお、集電体は、単独の材料からなる単層構造であってもよいし、あるいは、これらの材料からなる層を適宜組み合わせた積層構造であっても構わない。集電体の軽量化の観点からは、少なくとも導電性を有する樹脂からなる導電性樹脂層を含むことが好ましい。また、単電池層間のリチウムイオンの移動を遮断する観点からは、集電体の一部に金属層を設けてもよい。さらに、前述した負極活物質層や正極活物質層がそれ自体で導電性を有し集電機能を発揮できるのであれば、これらの活物質層とは別の部材としての集電体を

用いなくともよい。このような形態においては、前述した負極活物質層がそのまま負極を構成し、前述した正極活物質層がそのまま正極を構成することとなる。

[0023] 集電体の厚さについて特に制限はないが、一例としては $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

[0024] [負極活物質層]

負極活物質層13は、負極活物質を含み、必要に応じて固体電解質、バインダ、導電助剤を含みうる。負極活物質の種類としては、特に制限されないが、炭素材料、金属酸化物および金属活物質が挙げられる。また、負極活物質として、リチウムを含有する活物質を用いてもよい。このような負極活物質は、リチウムを含有する活物質であれば特に限定されず、リチウム金属のほか、リチウム含有合金が挙げられる。リチウム含有合金としては、例えば、Liと、In、Al、Si、Sn、Mg、Au、AgおよびZnの少なくとも1種との合金が挙げられる。負極活物質は、リチウム金属もしくはリチウム含有合金、ケイ素系負極活物質またはスズ系負極活物質を含むことが好ましく、リチウム金属またはリチウム含有合金を含むことが特に好ましい。なお、負極活物質がリチウム金属またはリチウム含有合金を用いる場合、リチウム二次電池は、充電過程において負極集電体上に負極活物質としてのリチウム金属を析出させる、いわゆるリチウム析出型のものであることが好ましい。この場合、充電過程において負極集電体上に析出するリチウム金属からなる層が負極活物質層となることから、充電過程の進行に伴って負極活物質層の厚さは大きくなり、放電過程の進行に伴って負極活物質層の厚さは小さくなる。完全放電時には負極活物質層は存在していなくともよいが、場合によってはある程度リチウム金属からなる負極活物質層を完全放電時において配置しておいてもよい。また、完全充電時における負極活物質層（リチウム金属層）の厚さは特に制限されないが、通常は $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ である。

[0025] [固体電解質層]

固体電解質層 17 は、正極活物質層と負極活物質層との間に介在し、固体電解質を必須に含有する層である。

[0026] 固体電解質としては、例えば、硫化物固体電解質や酸化物固体電解質が挙げられるが、硫化物固体電解質であることが好ましい。なお、本明細書中、固体電解質は、固体中でイオン伝導が可能なイオン伝導体を主体として構成される材料を指し、特に、常温（25℃）におけるリチウムイオン伝導度が $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上である材料をいい、このリチウムイオン伝導度は好ましくは $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上である。ここで、イオン伝導度の値は交流インピーダンス法により測定することができる。

[0027] 硫化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI-Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{LiI-LiBr-Li}_3\text{PS}_4$ 、 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O-LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-B}_2\text{S}_3\text{-LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Z}_m\text{S}_n$ （ただし、 m 、 n は正の数であり、 Z は、 Ge 、 Zn 、 Ga のいずれかである）、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_x\text{MO}_y$ （ただし、 x 、 y は正の数であり、 M は、 P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al 、 Ga 、 In のいずれかである）等が挙げられる。なお、「 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 」の記載は、 Li_2S および P_2S_5 を含む原料組成物を用いてなる硫化物固体電解質を意味し、他の記載についても同様である。

[0028] 硫化物固体電解質は、例えば、 Li_3PS_4 骨格を有していてもよく、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ 骨格を有していてもよく、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 骨格を有していてもよい。 Li_3PS_4 骨格を有する硫化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LiI-Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{LiI-LiBr-Li}_3\text{PS}_4$ 、 Li_3PS_4 が挙げられる。また、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ 骨格を有する硫化物固体電解質としては、例えば、 LPs と称される Li-P-S 系固体電解質（例えば、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ）が挙げられる。また、

硫化物固体電解質として、例えば、 $\text{Li}_{(4-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{P}_x\text{S}_4$ (x は、 $0 < x < 1$ を満たす)で表されるLGPS等を用いてもよい。なかでも、硫化物固体電解質は、P元素を含む硫化物固体電解質であることが好ましく、硫化物固体電解質は、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ を主成分とする材料であることがより好ましい。さらに、硫化物固体電解質は、ハロゲン(F、Cl、Br、I)を含有していてもよい。好ましい一実施形態において、硫化物固体電解質は $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (ここで、XはCl、BrもしくはIであり、好ましくはClである)を含む。

[0029] 酸化物固体電解質としては、例えば、NASICON型構造を有する化合物等が挙げられる。NASICON型構造を有する化合物の一例としては、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$)で表される化合物(LAGP)、一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 2$)で表される化合物(LATP)等が挙げられる。また、酸化物固体電解質の他の例としては、 LiLaTiO (例えば、 $\text{Li}_{0.34}\text{La}_{0.51}\text{TiO}_3$)、 LiPON (例えば、 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$)、 LiLaZrO (例えば、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$)等が挙げられる。

[0030] 固体電解質の形状としては、例えば、真球状、楕円球状等の粒子状、薄膜状等が挙げられる。固体電解質が粒子状である場合、その平均粒子径(D50)は、特に限定されないが、 $40\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。一方、平均粒子径(D50)は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

[0031] 固体電解質層は、上述した固体電解質に加えて、バインダをさらに含有していてもよい。バインダとしては、特に限定されないが、例えば、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフッ化ビニリデン(PVDF) (水素原子が他のハロゲン元素にて置換された化合物を含む)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリブテン、ポリエーテルニトリル、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリアクリ

ロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物などの熱可塑性高分子、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）等のフッ素樹脂、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム（VDF-HFP系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-HFP-TFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム（VDF-PFP系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-PFP-TFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-PFMVE-TFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-クロロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-CTFE系フッ素ゴム）等のビニリデンフルオライド系フッ素ゴム、エポキシ樹脂、カルボキシメチルセルロース等が挙げられる。中でも、ポリイミド、スチレン・ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリアミドであることがより好ましい。

[0032] 固体電解質層の厚さは、目的とする全固体電池の構成によっても異なるが、例えば、0.1～1000 μm の範囲内であることが好ましく、より好ましくは10～40 μm である。

[0033] （正極活物質層）

正極活物質層は、正極活物質と、固体電解質と、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を含むバインダと、繊維状導電助剤と、を含む。そして、正極活物質層は、PTFEからなる膜と繊維状導電助剤との複合体を含む構造を有する。

[0034] （正極活物質）

正極活物質としては、全固体電池の充電過程においてリチウムイオンを放出し、放電過程においてリチウムイオンを吸蔵しうる物質であれば特に制限されない。このような正極活物質の一例として、M1元素およびO元素を含有し、前記M1元素はLi、Mn、Ni、Co、Cr、FeおよびPからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有するものが挙げられる。このような正極活物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Co})\text{O}_2$ 等の層状岩塩型活物質、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等のスピネル型活物質、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 等のオリビン型活物質、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 等のSi含有活物質等が挙げられる。また上記以外の酸化物活物質としては、例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiVO_2 が挙げられる。

[0035] さらに、正極活物質は硫黄元素を含むものであってもよい。硫黄元素を含む正極活物質としては、特に制限されないが、硫黄単体（S）のほか、有機硫黄化合物または無機硫黄化合物の粒子または薄膜が挙げられ、硫黄の酸化還元反応を利用して、充電時にリチウムイオンを放出し、放電時にリチウムイオンを吸蔵することができる物質であればよい。有機硫黄化合物としては、ジスルフィド化合物、硫黄変性ポリアクリロニトリル、硫黄変性ポリイソプレン、ルベアン酸（ジチオオキサミド）、ポリ硫化カーボン等が挙げられる。なかでも、ジスルフィド化合物および硫黄変性ポリアクリロニトリル、およびルベアン酸が好ましく、特に好ましくは硫黄変性ポリアクリロニトリルである。ジスルフィド化合物としては、ジチオビウレア誘導体、チオウレア基、チオイソシアネート、またはチオアミド基を有するものがより好ましい。一方、無機硫黄化合物は安定性に優れることから好ましく、具体的には

、硫黄単体（S）、S-カーボンコンポジット、 Li_2S 、 TiS_2 、 TiS_3 、 TiS_4 、 NiS 、 NiS_2 、 CuS 、 FeS_2 、 MoS_2 、 MoS_3 等が挙げられる。なかでも、S、 Li_2S 、S-カーボンコンポジット、 TiS_2 、 TiS_3 、 TiS_4 、 FeS_2 および MoS_2 が好ましく、硫黄単体（S）、 Li_2S 、 TiS_2 および FeS_2 がより好ましく、高容量であるという観点からは硫黄単体（S）または Li_2S が特に好ましい。なお、硫黄単体（S）としては、S₈構造を有する α 硫黄、 β 硫黄、または γ 硫黄が用いられうる。これらの硫黄単体（S）は、放電時においてはリチウムイオンを吸蔵してリチウムの（多）硫化物の形態で正極活物質層中に存在する。

[0036] 場合によっては、2種以上の正極活物質が併用されてもよい。なお、上記以外の正極活物質が用いられてもよいことは勿論である。

[0037] 正極活物質の形状は、粒子状であることが好ましい。正極活物質が粒子状である場合、その平均粒子径（D₅₀）は、1 nm～100 μm の範囲内であることが好ましく、より好ましくは10 nm～50 μm の範囲内であり、さらに好ましくは100 nm～20 μm の範囲内であり、特に好ましくは1～20 μm の範囲内である。なお、正極活物質の平均粒子径（D₅₀）は、正極活物質層の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）を用い、数～数十視野中に観察される正極活物質の粒子径の平均値として求められる。

[0038] 正極活物質層における正極活物質の含有量は、特に限定されるものではないが、30～99質量%の範囲内であることが好ましく、40～90質量%の範囲内であることがより好ましく、50～85質量%の範囲内であることがさらに好ましい。

[0039] （固体電解質）

正極活物質層に含有される固体電解質の具体的な形態について特に制限はなく、固体電解質層の欄において例示した固体電解質およびその好ましい形態が同様に採用されうる。場合によっては、上述した固体電解質以外の固体電解質が併用されてもよい。

[0040] 正極活物質層における固体電解質の含有量は、例えば、1～60質量%の

範囲内であることが好ましく、10～50質量%の範囲内であることがより好ましい。

[0041] (繊維状導電助剤)

繊維状導電助剤は、活物質層中の導電性向上（抵抗低減）に寄与しうる。本明細書において「繊維状導電助剤」とは、正極活物質層の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した際の観察画像において、アスペクト比が10以上であり、かつ、最小フェレー径が $0.2\mu\text{m}$ 以下である導電助剤を指す。なお、アスペクト比とは、最大フェレー径を最小フェレー径で除することにより算出される。最大フェレー径とは、導電助剤の輪郭を平行な2本の直線で挟んだ場合における当該直線間の最大距離であり、最小フェレー径とは、導電助剤の輪郭を平行な2本の直線で挟んだ場合における当該直線間の最小距離である。繊維状導電助剤の電子伝導率は、 $1\text{S}/\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1\times 10^2\text{S}/\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $1\times 10^4\text{S}/\text{m}$ 以上であることがさらに好ましく、 $1\times 10^5\text{S}/\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。繊維状導電助剤の電子伝導率の上限値は特に制限されないが、通常 $1\times 10^7\text{S}/\text{m}$ 以下である。

[0042] 繊維状導電助剤としては、軽量であり優れた導電性を有することから、繊維状カーボンであることが好ましい。繊維状カーボンの種類としては、上記の形状を有しているものであれば、特に制限されないが、カーボンファイバー（カーボンナノファイバー）、グラフェン、カーボンナノチューブ（単層カーボンナノチューブおよび多層カーボンナノチューブ）が挙げられる。中でも、カーボンファイバー（カーボンナノファイバー）、カーボンナノチューブが好ましい。繊維状カーボンは1種のみを単独で使用してもよいし、2種以上を併用しても構わない。

[0043] 正極活物質層に含まれる繊維状導電助剤の平均繊維長は特に制限されないが、例えば $5\mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $7\mu\text{m}$ 以上であり、さらに好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上である。上記範囲であると、より強靱な複合体が得られうる。また、電子伝導パスが十分に得られ、正極活物質の利用率が向上し

、容量維持率が向上しうるため好ましい。当該平均繊維長の上限值は特に制限されないが、例えば、 $100\mu\text{m}$ 以下である。なお、繊維状導電助剤の平均繊維長は、正極活物質層の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて10視野程度撮影を行って観察される繊維状導電助剤の繊維長の平均値として求めることができる。

[0044] なお、正極活物質層において、繊維状導電助剤の平均繊維長は、正極活物質の平均粒子径（D50）よりも大きいことが好ましい。これにより、より強靱な複合体が得られうる。また、充電時の正極活物質の膨張収縮に伴って正極活物質の電子伝導パスが切れることを防止でき、正極活物質間の電子的接点を維持することができる。そのため、本発明の効果がより顕著に得られうる。正極活物質の平均粒子径（D50）に対する繊維状導電助剤の平均繊維長の割合は、例えば、1.1以上であり、好ましくは2以上であり、より好ましくは3以上であり、さらにより好ましくは4以上である。正極活物質の平均粒子径（D50）に対する繊維状導電助剤の平均繊維長の割合の上限值は特に限定されないが、例えば、100以下である。

[0045] 正極活物質層における繊維状導電助剤の含有量は、1質量%以上10質量%以下であることが好ましく、2質量%以上5質量%以下であることがより好ましい。

[0046] 正極活物質層は、繊維状導電助剤以外の導電助剤（非繊維状導電助剤）をさらに含んでもよい。非繊維状導電助剤の粒子の形状は特に制限されず、粉末状、球状、棒状、針状、板状、柱状、不定形状、鱗片状、紡錘状等、いずれの形状であってもよい。このような導電助剤をさらに用いることで、電子伝導の接点数が増えるため正極の抵抗がより低減しうる。このような導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック等のカーボンブラックが挙げられる。

[0047] 非繊維状導電助剤を含む場合、非繊維状導電助剤の割合は、正極活物質層に含まれる導電助剤の総質量に対して、例えば0を超えて50質量%未満で

あり、好ましくは1～30質量%であり、より好ましくは1～10質量%である。

[0048] (バインダ)

正極活物質層は、バインダとしてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を含む。PTFEは、テトラフルオロエチレンの重合体であり、混練による剪断力が加わることで、フィブリル化 (繊維化) する。これにより正極活物質、固体電解質および繊維状導電助剤は、フィブリル化したPTFEの繊維状組織中に絡まり保持される。一方で、PTFEは、19℃付近で結晶相転移して結晶が柔らかくなり、この転移温度付近で成形品の寸法変化があり、力学的性質も変化することが報告されている (粉体成形ポリテトラフルオロエチレンフィルムの熱分析、高分子論文集 (Kobunshi Ronbunshu), Vol. 66, No. 12, pp. 585-590 (Dec., 2009))。

[0049] なお、ポリテトラフルオロエチレンは、末端または側鎖の一部が他の置換基により置換 (修飾) されたものを含みうる。末端または側鎖の一部が他の置換基により置換 (修飾) された形態である場合における全構成単位100モル%に占める、末端または側鎖が他の置換基により置換 (修飾) された構成単位の割合は、好ましくは10モル%以下であり、より好ましくは5モル%以下である。

[0050] 正極活物質層は、PTFE以外の他のバインダを含んでも構わない。他のバインダとしては、例えば、固体電解質層の欄に例示したバインダと同様の形態が採用されうる。しかしながら、正極活物質層の機械的強度をよりいっそう向上させる観点から、他のバインダの割合は、正極活物質層に含まれるバインダの総質量に対して、好ましくは10質量%以下であり、より好ましくは5質量%以下であり、さらに好ましくは3質量%以下であり、特に好ましくは1質量%以下であり、最も好ましくは0質量% (すなわち、他のバインダを含まない) である。

[0051] 正極活物質層におけるPTFEの含有量は、特に制限されないが、正極活物質層に含まれる全固形分に対して、例えば0.1～5質量%であり、好ま

しくは0.1～3質量%であり、より好ましくは0.2～2質量%であり、さらに好ましくは0.3～1.2質量%であり、さらにより好ましくは0.4～1質量%である。上記範囲であればエネルギー密度と強度とのバランスに優れる。

[0052] (ポリテトラフルオロエチレンからなる膜と繊維状導電助剤との複合体)

本形態の正極は、正極活物質層においてポリテトラフルオロエチレンからなる膜と繊維状導電助剤との複合体を有する。

[0053] 図3(a)に、従来の正極の正極活物質層のSEM画像を、図3(b)に本形態の正極における正極活物質層のSEM画像を示す。これらの画像は複合体の構造を観察するためにPTFEおよび繊維状導電助剤以外の成分を除去している。図3(a)に示すように、従来の正極活物質層においては、PTFEは主に繊維状の形状で存在している。そして、繊維状のPTFEと繊維状導電助剤は互いに絡まって存在しているが、PTFEに繊維状導電助剤が埋め込まれている状態ではなく、繊維状導電助剤の空間的な位置がPTFEによって固定化されている状態にはない。また、膜状の形状のPTFEはみられない。これに対して、図3(b)に示すように、本形態の正極活物質層においては、繊維状のPTFEの他に、膜状の形状のPTFEが観察されている。このPTFEの膜は、正極活物質層の面内方向に形成され、PTFEからなる膜と繊維状導電助剤とが複合体を形成している。好ましい形態において、PTFEからなる膜に繊維状導電助剤が埋め込まれている。好ましい形態において、上記複合体において、繊維状導電助剤はPTFEによってその空間的な位置が固定化されている。好ましい形態において、上記複合体は、軟化したPTFEに繊維状導電助剤が練りこまれた後に硬化されてなる。好ましい形態において、上記複合体は、軟化したPTFEが押しつぶされつつ繊維状導電助剤が絡まった一体構造を有する。なお、本形態の正極においては、正極活物質層中に含まれるPTFEの少なくとも一部が膜状となって繊維状導電助剤との複合体を構成していればよい。

[0054] 溶媒を用いずに、乾式で全固体二次電池の電極活物質層や固体電解質層を

作製する際に、フィブリル化したPTFEなどの繊維状バイндаが用いられている。リチウム二次電池などの二次電池においては、充放電反応に伴って正極活物質が膨張収縮する。一般に、正極活物質層中の正極活物質、固体電解質および導電助剤は、互いに接触した状態を維持されている。しかしながら、正極活物質の膨張収縮が大きいと、正極活物質と各成分との間に空隙が生じ、電子伝導パスおよび／またはイオン伝導パスから正極活物質が孤立しやすくなるため、正極活物質の利用率が低下してしまう。その結果、電池のサイクル耐久性が不十分になる場合がある。ここで、導電助剤として、繊維状導電助剤を用いると、粒子状などの形状の導電助剤を用いた場合と比較して、充電時に正極活物質が収縮した場合であっても正極活物質同士の接点を確保しやすく、電子伝導パスが維持されやすい。一方、全固体電池では液系の電池のような電解質の流動性がないことから、正極活物質が収縮した場合にイオン伝導パスを維持することは難しい。そのため、繊維状導電助剤を用いた場合であっても十分なサイクル耐久性の向上が得られない場合がある。また、繊維状のPTFEをバイндаに用いて乾式で作製した正極活物質層においては機械的強度が十分ではないことがわかった。

[0055] これに対して、本形態に係る全固体二次電池用正極は、正極活物質層においてPTFEからなる膜と繊維状導電助剤との複合体を有する。このような構成とすることで、繊維状導電助剤がPTFEの構造をより強靱にするフィラーとなり、強度の高い構造が得られうる。本形態に係る全固体二次電池用正極は、自立膜として存在しうる程度の高い機械的強度を有し、ハンドリング性に優れる。また、このような高強度化により、正極活物質層中のPTFEの量を低減させてエネルギー密度の増加を図ることができる。さらに、膜状のPTFEと繊維状導電助剤との複合体が形成されることにより、繊維状バイндаと繊維状導電助剤とが複合化していない状態で存在している場合と比較して、充電時に正極活物質が収縮した場合であっても正極活物質や固体電解質の粒子の間の接触を確保しやすい。そのため、PTFEからなる膜と繊維状導電助剤との複合体により、電子伝導パスだけでなく、充放電に伴う

正極活物質の膨張収縮に追従できる高強度なイオン伝導パスが形成できる。

その結果、サイクル耐久性がより一層向上しうるものと考えられる。

[0056] また、正極活物質または固体電解質の少なくとも一方が上記複合体に埋め込まれていることが好ましく、正極活物質および固体電解質の両方が上記複合体に埋め込まれていることがより好ましい。これにより、電子伝導パスおよびイオン伝導パスがより効果的に確保でき、本発明の効果がより一層顕著に得られうる。

[0057] <全固体電池用正極の製造方法>

本形態の全固体電池用正極の製造方法は、正極活物質層中に上記の特定の複合体を形成しうるものであれば特に制限されないが、例えば、正極活物質、固体電解質、繊維状導電助剤および繊維状のポリテトラフルオロエチレンを含む混合物を40℃以上に加熱しつつ圧延する工程を含むことが好ましい。当該工程において、40℃以上に加熱することで繊維状PTFEが軟化しうる。そして、加熱した状態で圧延することで、軟化したPTFEが膜状の形態に押しつぶされ、硬化する。この際、PTFEに繊維状導電助剤が練りこまれた状態でPTFEが硬化することで、PTFEからなる膜と繊維状導電助剤との複合体の構造が得られうる。

[0058] すなわち、本発明の一形態は、正極活物質と、固体電解質と、ポリテトラフルオロエチレンを含むバインダと、繊維状導電助剤と、を含む正極活物質層を有する全固体電池用正極の製造方法であって、前記正極活物質、前記固体電解質、前記繊維状導電助剤および繊維状の前記ポリテトラフルオロエチレンを含む混合物を40℃以上に加熱しつつ圧延する工程を含む、全固体電池用正極の製造方法である。

[0059] 好ましい実施形態において、上記製造方法は、(1)正極活物質と、繊維状導電助剤と、固体電解質と、を混合する混合工程、(2)混合工程で得られた混合物と、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)とを混練してPTFEをフィブリル化する混練工程、および(3)正極活物質、固体電解質、繊維状導電助剤および繊維状の前記ポリテトラフルオロエチレンを含む混合

物を40℃以上に加熱しつつ圧延する加熱圧延工程を有する。

[0060] (混合工程)

混合工程では、正極活物質と、繊維状導電助剤と、固体電解質と、を混合する。これらの成分の具体的な形態は上記の通りである。各成分の添加順序についても特に制限されない。混合手段についても特に制限されず、公知の手法が適宜参照されうる。

[0061] 混合工程において、必要に応じて、正極活物質、固体電解質および繊維状導電助剤以外の材料（以下、「他の材料」とも称する）を加えて、混合してもよい。他の材料としては、例えば、非繊維状導電助剤が挙げられる。

[0062] 混合条件についても特に制限されない。混合時間は、特に制限されないが、例えば、1～120分間である。

[0063] 混合工程は、溶媒非存在下で実施されることが好ましい。これにより、正極活物質層を形成する際の溶媒除去が不要となる。また、固体電解質と溶媒との反応を防止できる。また、混合工程は、不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0064] (混練工程)

本形態に係る製造方法においては、混合工程の後に、混合工程で得られた混合物と、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）とを混練する混練工程を有することが好ましい。PTFEは、混練による剪断力が加わることで、フィブリル化（繊維化）しうる。正極活物質、固体電解質および繊維状導電助剤は、フィブリル化したPTFEの繊維状組織中に絡まり保持される。ここで、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を加えるタイミングについては特に制限されず、例えば、混合工程で正極活物質、固体電解質、繊維状導電助剤を混合容器に入れる際であってもよく、混合工程の後であって混練工程の前であってもよい。中でも、混合工程の後であって混練工程の前にポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を加えることが好ましく、これにより、繊維状導電助剤の切断が抑制されうる。

[0065] 混練に用いる混練装置は、PTFEに剪断力を加えられるものであれば特

に制限されず、押出機、バンバリーミキサー、ローラー、ニーダー等が適宜採用されうる。また、乳鉢を用いて混練を行ってもよい。

[0066] 以上の工程により、正極活物質、固体電解質、繊維状導電助剤および繊維状のPTFEを含む混合物が得られる。なお、上記混合物は液体成分を実質的に含有しない粉体状の混合物であることが好ましい。当該混合物における液体成分の含有量は、混合物100質量%に対して、好ましくは5質量%以下であり、より好ましくは3質量%以下であり、さらに好ましくは1質量%以下であり、いっそう好ましくは0.5質量%以下であり、特に好ましくは0.1質量%以下であり、最も好ましくは0質量%である。

[0067] (加熱圧延工程)

加熱圧延工程では、上記の混練工程により得られた正極活物質、固体電解質、繊維状導電助剤および繊維状のPTFEを含む混合物を40℃以上に加熱しつつ圧延する。

[0068] 圧延手段としては特に制限されず、公知のローラーなどを用いることができる。また、ロールプレス機などの圧延装置を用いてもよい。加熱手段も特に限定されず、公知の加熱手段を適宜採用することができるが、ロールプレス機に加熱機構のついたものなどが好適に用いられうる。ここで、加熱温度が40℃を下回ると混合物中のPTFEが十分に軟化しないことから複合体が形成されない。加熱温度の上限値は特に制限されないが、100℃以下であれば、上記混合物を2枚のSUS箔などの基材で挟んだ状態で圧延した場合に混合物中の成分とSUS箔との反応などが生じにくいため好ましい。より好ましくは、加熱温度は40～90℃であり、さらに好ましくは50～90℃であり、さらにより好ましくは55～85℃であり、特に好ましくは60～80℃である。

[0069] 好ましい実施形態によれば、上記の混練工程により得られた粉体（混練物）を2枚のSUS箔などの基材に挟んだ状態で、加熱しながら圧延して厚さが400～800μmのシート状に成形する。その後、加熱しながらシートの厚さが段階的に小さくなるように、所望の正極活物質層の厚さになるまで

複数回の圧延処理を行うことが好ましい。例えば、シートの厚さが50～1000 μm ずつ小さくなるように圧延処理を行うことができる。シートの厚さが段階的に小さくなるように複数回の圧延処理を行うことで、正極の密度が過度に高くなることを抑制し、ハンドリング性を良好にすることができる。この加熱圧延工程により、所定の複合体の構造を有するシート状の正極活物質層が得られうる。

[0070] 正極活物質層の厚さは、目的とする全固体電池の構成によっても異なるが、例えば、0.1～1000 μm の範囲内であることが好ましく、40～100 μm であることがより好ましい。

[0071] [正極集電板および負極集電板]

集電板(25、27)を構成する材料は、特に制限されず、二次電池用の集電板として従来用いられている公知の高導電性材料が用いられうる。集電板の構成材料としては、例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼(SUS)、これらの合金等の金属材料が好ましい。軽量、耐食性、高導電性の観点から、より好ましくはアルミニウム、銅であり、特に好ましくはアルミニウムである。なお、正極集電板27と負極集電板25とは、同一の材料が用いられてもよいし、異なる材料が用いられてもよい。

[0072] [正極リードおよび負極リード]

また、図示は省略するが、集電体と集電板との間を正極リードや負極リードを介して電氣的に接続してもよい。正極および負極リードの構成材料としては、公知の二次電池において用いられる材料が同様に採用されうる。なお、外装から取り出された部分は、周辺機器や配線などに接触して漏電したりして製品(例えば、自動車部品、特に電子機器等)に影響を与えないように、耐熱絶縁性の熱収縮チューブなどにより被覆することが好ましい。

[0073] [電池外装材]

電池外装材としては、公知の金属缶ケースを用いることができるほか、図1および図2に示すように発電要素を覆うことができる、アルミニウムを含むラミネートフィルム29を用いた袋状のケースが用いられうる。該ラミネ

ートフィルムには、例えば、PP、アルミニウム、ナイロンをこの順に積層してなる3層構造のラミネートフィルム等を用いることができるが、これらに何ら制限されるものではない。高出力化や冷却性能に優れ、EV、HEV用の大型機器用電池に好適に利用することができるという観点から、ラミネートフィルムが望ましい。また、外部から掛かる発電要素への群圧を容易に調整することができることから、外装体はアルミニウムを含むラミネートフィルムがより好ましい。

[0074] 以上、本発明の全固体電池の一実施形態を説明したが、本発明は前述した実施形態において説明した構成のみに限定されることはなく、特許請求の範囲の記載に基づいて適宜変更することが可能である。

[0075] なお、以下の実施形態も本発明の範囲に含まれる：請求項2の特徴を有する請求項1に記載の全固体電池用正極；請求項3の特徴を有する請求項1または2に記載の全固体電池用正極；請求項4の特徴を有する請求項1～3のいずれか1項に記載の全固体電池用正極；請求項1～4のいずれか1項に記載の全固体電池用正極を含む全固体電池。

実施例

[0076] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。なお、以下において、グローブボックス内で用いた器具および装置等は、事前に十分に乾燥処理を行った。

[0077] <正極活物質層の作製>

[比較例1]

露点 -68°C 以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、正極活物質としてのNMC複合酸化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、平均粒子径(D_{50}): $6\mu\text{m}$)と、導電助剤としての平均繊維長 $20\mu\text{m}$ のカーボンナノチューブと、固体電解質としてのアルジロダイト型硫化物固体電解質($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、平均粒子径(D_{50}): $1\mu\text{m}$)とを、70:5:25の質量比となるように秤量し、メノウ乳鉢を用いて混合した。得られた混合粉体

100質量部に対して、バインダとしてのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）0.5質量部を加え、軽く混練したのち、乳鉢でせん断力を印加しながら2分間混練した。ここで、正極活物質層におけるPTFEの含有量は正極活物質層に含まれる全固形分に対して0.5質量%であった。PTFEがフィブリル化したことを確認した後、得られた混練物を、25℃雰囲気下でハンドローラーを用いてシート状に成形し、本比較例の正極活物質層（厚さ150 μ m）を得た。

[0078] [比較例2、3]

上記比較例1において、混合粉体100質量部に対して、PTFEの添加量をそれぞれ0.8質量部および1.0質量部としたこと以外は、比較例1と同様の手法で、比較例2、3の正極活物質層を得た。ここで、正極活物質層におけるPTFEの含有量は正極活物質層に含まれる全固形分に対して、それぞれ0.8質量%および1.0質量%であった。

[0079] [実施例1]

露点-68℃以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、正極活物質としてのNMC複合酸化物（ $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、平均粒子径（D50）：6 μ m）と、導電助剤としての平均繊維長20 μ mのカーボンナノチューブと、固体電解質としてのアルジロダイト型硫化物固体電解質（ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、平均粒子径（D50）：1 μ m）とを、70：5：25の質量比となるように秤量し、メノウ乳鉢を用いて混合した。得られた混合粉体100質量部に対して、バインダとしてのポリテトラフルオロエチレン（PTFE）0.5質量部を加え、軽く混練したのち、乳鉢でせん断力を印加しながら2分間混練した。ここで、正極活物質層におけるPTFEの含有量は正極活物質層に含まれる全固形分に対して0.5質量%であった。PTFEがフィブリル化したことを確認した後、得られた混練物を、80℃のホットプレート上で加熱しながらハンドローラーを用いてシート状に成形し、厚さ600 μ mまで延伸した。その後、加熱延伸したシート状の成形体を、卓上ロールプレス機でロール表面温度が80℃の状態、9回に分けて50 μ m

ずつギャップを小さくしながら最終的に厚さ $150\ \mu\text{m}$ になるまで展伸し、本実施例の正極活物質層を得た。

[0080] [実施例 2、3]

上記実施例 1 において、混合粉体 100 質量部に対して、PTFE の添加量をそれぞれ 0.8 質量部および 1.4 質量部としたこと以外は、実施例 1 と同様の手法で、実施例 2、3 の正極活物質層を得た。ここで、正極活物質層における PTFE の含有量は正極活物質層に含まれる全固形分に対して、それぞれ 0.8 質量%および 1.4 質量%であった。

[0081] [実施例 4]

導電助剤として平均繊維長 $16\ \mu\text{m}$ のカーボンナノチューブを用いたこと以外は実施例 2 と同様にして本実施例の正極活物質層を作製した。

[0082] [実施例 5]

導電助剤として平均繊維長 $25\ \mu\text{m}$ のカーボンナノチューブを用いたこと以外は実施例 2 と同様にして本実施例の正極活物質層を作製した。

[0083] [実施例 6]

導電助剤として平均繊維長 $2\ \mu\text{m}$ のカーボンナノチューブを用いたこと以外は実施例 2 と同様にして本実施例の正極活物質層を作製した。

[0084] [比較例 4]

導電助剤として平均繊維長 $2\ \mu\text{m}$ のカーボンナノチューブを用いたこと以外は比較例 2 と同様にして本比較例の正極活物質層を作製した。

[0085] <PTFE からなる膜と繊維状導電助剤との複合体の観察>

各実施例および比較例で作製した正極活物質層について、PTFE からなる膜と繊維状導電助剤との複合体を観察するために、正極活物質層を塩酸で処理して正極活物質および固体電解質を除去した。具体的には、正極活物質層を 35% 塩酸に 25°C で 4 時間浸漬した。その後、純水で 3 度洗い流して塩酸を除去し、風乾後に 45°C で 4 h 真空乾燥して得られた塩酸処理後の試料について、SEM 観察を実施した。

[0086] 図 3 に、(a) 比較例 2 および (b) 実施例 2 で作製した正極活物質層の

塩酸処理後の試料のSEM画像を示す。図3（a）および（b）は、それぞれ、正極活物質層の表面に対して垂直になる方向から観察した写真である。図3（a）に示すように、比較例2で作製した正極活物質層においては、繊維状導電助剤と、繊維状のPTFEとが観察される。しかしながら、比較例2で作製した正極活物質層においては、PTFEからなる膜と繊維状導電助剤との複合体はみられなかった。また、画像で暗く見える空間部分が比較的多く観察された。一方、図3（b）に示すように、実施例2で作製した正極活物質層においては、PTFEが密に、面で（膜状に）存在している。そして、PTFEからなる膜と繊維状導電助剤との複合体が確認された。同様に、実施例1、3～6で作製した正極活物質層においてもPTFEからなる膜と繊維状導電助剤との複合体が確認された。一方、比較例1、3、4で作製した正極活物質層では当該複合体は確認されなかった。

[0087] <正極活物質層の引張試験>

各実施例および比較例で作製した正極活物質層について、JIS K 6251：2017に準じて引張試験を行い、破断強度を計測した。正極活物質層をダンベル形状に打ち抜いて試験片とし、株式会社イマダ製万能試験機を用いて、引張速度を10mm/分とし、室温で引張試験を行った。試験片のダンベル部の幅、厚みを計測し、正極活物質層の破断強度を求めた。結果を下記表1に示す。

[0088] <充放電試験>

実施例4～6および比較例4で作製した正極活物質層を用いて以下のように評価用セルを作製し、充放電試験を行った。

[0089] （固体電解質層と負極集電体との積層体の作製）

露点－68℃以下のアルゴン雰囲気グローブボックス内で、固体電解質としてのアルジロダイト型硫化物固体電解質（ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ 、平均粒子径（D50）1μm）95質量部と、バインダとしてのスチレン・ブタジエンゴム（SBR）5質量部とを、溶媒として1，3，5-トリメチルベンゼンを用いて固形分が47質量%となるように分散させた。なお、上記バインダ

はあらかじめ1, 3, 5-トリメチルベンゼンを用いて6質量%の濃度になるよう調整したものを用いた。得られた分散物を自転公転ミキサーを用いて1000 rpmで3分攪拌し、スラリーを調製した。得られたスラリーを負極集電体（SUS430製、厚さ10 μ m）の上に乾燥後の膜厚が40 μ mとなるように塗布し、80℃のホットプレート上で30分間溶媒を乾燥し、固体電解質層と負極集電体との積層体を得た。

[0090] （正極集電体、正極活物質層、および固体電解質層と負極集電体との積層体の接合）

25 mm $\times$ 25 mm（角R = 1 mm）の株式会社野上技研製打抜き機を用いて、上記で作製した固体電解質層と負極集電体との積層体を25 mm $\times$ 25 mmの正方形に打ち抜いた。20 mm $\times$ 20 mm（角R = 1 mm）の株式会社野上技研製打抜き機を用いて、上記で作製した正極活物質層を20 mm $\times$ 20 mmの正方形に打ち抜いた。また、25 $\times$ 25 mm（角R = 1 mm）の株式会社野上技研製打ち抜き機を用いて、正極集電体としてのアルミニウムを25 mm $\times$ 25 mmの正方形に打ち抜いた。正極集電体上に正極活物質層を載せ、この上に固体電解質層と負極集電体との積層体を、固体電解質層と正極活物質層とが隣接するように積層し、発電要素とした。当該発電要素を35 mm $\times$ 35 mmのラミネートフィルムの袋に入れて真空シーラーで封止を行った。上記を80℃、500 MPaの条件で1分間静水圧プレス（CIP）を行った。なお、CIP後の固体電解質層の膜厚は20 μ mであった。これにより、正極集電体、正極活物質層、固体電解質層および負極集電体の界面を接合し、リチウム析出型の全固体電池である評価用セルを得た。

[0091] （充放電試験）

上記で作製した評価用セルについて、以下の充放電試験を行った。充放電試験は、加圧部材を用いて評価用セルの積層方向に3 MPaの拘束圧力を印加しながら行った。まず、評価用セルを5秒間0.01 Cで充電した後、60℃の恒温槽に5時間静置し、セルの温度を60℃にした。0.05 C相当の一定電流でセルを充電し、セル電圧が4.2 Vとなった時点で充電を一定

電圧モードに切り替えて電流値が0.01C相当になった後、0.5時間の休止を行った。その後、0.05C相当の一定電流でセルを放電し、セル電圧が2.5Vとなるまで放電を行った後、0.5時間の休止を行った。このサイクルを1サイクルとして、10サイクルの充放電を行った。10サイクルまでの放電容量を計測し、1サイクル目の放電容量に対する10サイクル時の放電容量の百分率(%)を算出し、得られた値を容量維持率とした。結果を下記表1に示す。

[0092] [表1]

表1

	正極活物質 平均粒子径 (μm)	導電助剤 平均繊維長 (μm)	PTFE 含有量 (質量%)	圧延温度 ($^{\circ}\text{C}$)	PTFEからなる膜/ 繊維状導電助剤 複合体	正極活物質層 引張強度 (MPa)	容量 維持率 (%)
比較例1	6	20	0.5	25	なし	0.08	~
比較例2	6	20	0.8	25	なし	0.17	~
比較例3	6	20	1.0	25	なし	0.26	~
実施例1	6	20	0.5	80	あり	0.32	~
実施例2	6	20	0.8	80	あり	0.45	~
実施例3	6	20	1.4	80	あり	0.85	~
実施例4	6	16	0.8	80	あり	0.40	96
実施例5	6	25	0.8	80	あり	0.52	97
実施例6	6	2	0.8	80	あり	0.32	93
比較例4	6	2	0.8	25	なし	0.15	80

[0093] 表1に示す結果から、PTFEからなる膜と繊維状導電助剤との複合体の構造を有する実施例1～6の正極は、当該複合体を含まない比較例1～4の正極と比較して高い強度を有する。また、実施例4～6の正極を用いた電池は、比較例4の正極を用いた場合と比較して電池のサイクル耐久性が向上することがわかった。また、実施例4～6の比較から、繊維状導電助剤の平均繊維長が正極活物質の平均粒子径(D50)よりも大きい実施例4、5では、実施例6よりも強度が高くサイクル耐久性により優れることがわかった。

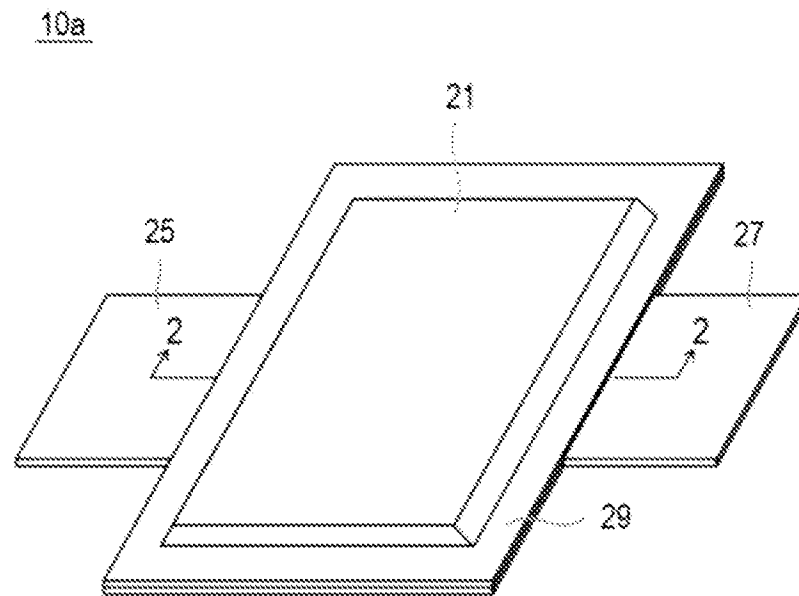
符号の説明

[0094] 10a 積層型電池、11' 負極集電体、11'' 正極集電体、13 負極活物質層、15 正極活物質層、17 固体電解質層、19 単電池層、21 発電要素、25 負極集電板、27 正極集電板、29 ラミネートフィルム。

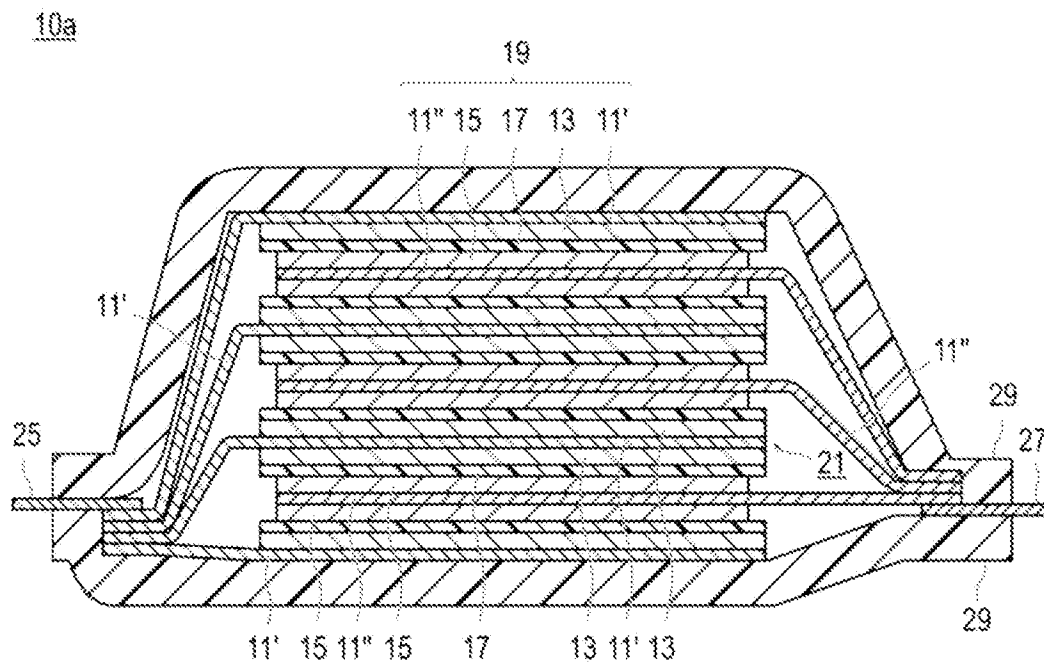
請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質と、固体電解質と、ポリテトラフルオロエチレンを含むバインダと、繊維状導電助剤と、を含む正極活物質層を有する全固体電池用正極であって、
- 前記正極活物質層は、前記ポリテトラフルオロエチレンからなる膜と前記繊維状導電助剤との複合体を含む、全固体電池用正極。
- [請求項2] 前記正極活物質および前記固体電解質の少なくとも一方が前記複合体に埋め込まれている、請求項1に記載の全固体電池用正極。
- [請求項3] 前記繊維状導電助剤の平均繊維長は、前記正極活物質の平均粒子径（D50）よりも大きい、請求項1または2に記載の全固体電池用正極。
- [請求項4] 前記正極活物質層は、非繊維状導電助剤をさらに含む、請求項1または2に記載の全固体電池用正極。
- [請求項5] 請求項1または2に記載の全固体電池用正極を含む、全固体電池。
- [請求項6] 正極活物質と、固体電解質と、ポリテトラフルオロエチレンを含むバインダと、繊維状導電助剤と、を含む正極活物質層を有する全固体電池用正極の製造方法であって、
- 前記正極活物質、前記固体電解質、前記繊維状導電助剤および繊維状の前記ポリテトラフルオロエチレンを含む混合物を40℃以上に加熱しつつ圧延する工程を含む、全固体電池用正極の製造方法。

[図1]

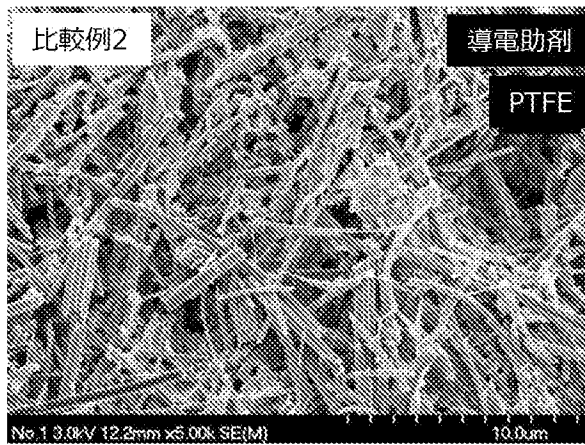


[図2]

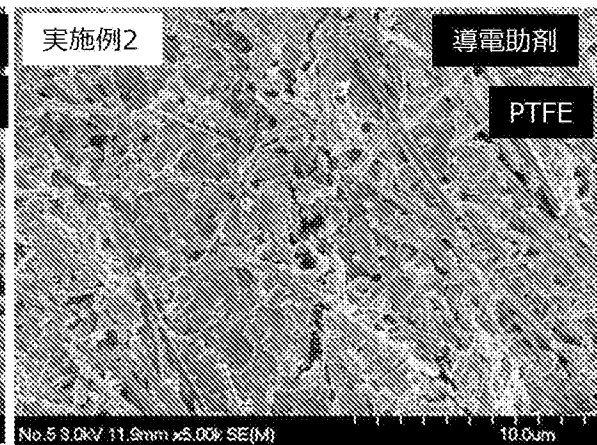


[図3]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/027441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 4/13**(2010.01)i; **H01M 4/139**(2010.01)i; **H01M 10/0562**(2010.01)i

FI: H01M4/62 Z; H01M4/13; H01M10/0562; H01M4/139

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)

H01M4/62; H01M4/13; H01M4/139; H01M10/0562

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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	JP 2022-103140 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 07 July 2022 (2022-07-07)	1-6
A	WO 2022/255307 A1 (TEIJIN LIMITED) 08 December 2022 (2022-12-08)	1-6
A	JP 2022-121547 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 19 August 2022 (2022-08-19)	1-6



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
 “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

05 October 2023

Date of mailing of the international search report

24 October 2023

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/JP2023/027441

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2022-103140	A	07 July 2022	WO 2022/138940 A1	
WO	2022/255307	A1	08 December 2022	(Family: none)	
JP	2022-121547	A	19 August 2022	WO 2022/138942 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01M4/62 Z; H01M4/13; H01M10/0562; H01M4/139										
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）） H01M4/62; H01M4/13; H01M4/139; H01M10/0562										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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	JP 2022-103140 A（ダイキン工業株式会社）07.07.2022（2022 - 07 - 07）	1-6								
A	WO 2022/255307 A1（帝人株式会社）08.12.2022（2022 - 12 - 08）	1-6								
A	JP 2022-121547 A（ダイキン工業株式会社）19.08.2022（2022 - 08 - 19）	1-6								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 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 “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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 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 “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						
* 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 “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 05.10.2023		国際調査報告の発送日 24.10.2023								
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） 結城 佐織 4X 3132 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/JP2023/027441

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2022-103140	A	07.07.2022	WO	2022/138940	A1	
WO	2022/255307	A1	08.12.2022	(ファミリーなし)			
JP	2022-121547	A	19.08.2022	WO	2022/138942	A1	